

Utjecaj središnjeg donorskog atoma na stereokemiju metalnih kompleksa s bis(piridin-2-ilmetil)aminskim i 2,2'-iminodiacetamidnim ligandima

Logožar, Aleks

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:380234>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Aleks Logožar

**UTJECAJ SREDIŠNJEG DONORSKOG
ATOMA NA STEREOKEMIJU
METALNIH KOMPLEKSA S
BIS(PIRIDIN-2-ILMETIL)AMINSKIM I
2,2'-IMINODIACETAMIDNIM LIGANDIMA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra kemije

Zagreb, 2023.

Ovaj diplomski rad je izrađen u Laboratoriju za kemiju čvrstog stanja i kompleksnih spojeva Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Srećka Kirina i dr. sc. Roberta Vianella, te neposrednim voditeljstvom dr. sc. Natalije Pantalon Juraj. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je doc. dr. sc. Đani Škalamera.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Instituta Ruđera Boškovića pod nazivom *Inovativna rješenja u katalitičkim proizvodnim procesima za potrebe farmaceutske industrije* (KK.01.1.1.04.13). Projekt je sufinancirala Europska unija iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

Zahvale

Prvenstveno se zahvaljujem mentorima Srećku Kirinu i Robertu Vianellu na vodstvu, savjetima, prenesenom znanju i podršci tijekom izrade ovoga rada, te izlaženju u susret kada je to bilo potrebno.

Hvala Daniju Škalameri, mojem prvom mentoru, na uvodu u rad u labosu, savjetima te pomoći tijekom studiranja.

Zahvaljujem se Nataliji Pantalon Juraj na prenesenom znanju, mnogim savjetima, strpljenju i pomoći. Hvala Mariji, Saši, Zoranu i Ernestu, koji su također uskočili sa svojim savjetima i pomoći kad je bilo potrebno. Hvala cijeloj ekipi iz labosa na ugodnoj atmosferi. Hvala Berislavu Periću za pomoć prilikom rješavanja kristalnih struktura.

Hvala svima koji su na razne načine doprinijeli mojem radu i studiranju.

Puno hvala ekipici s faksa, Luciji, Miji, Robertu, Ivni, Petri, Moniki, Ani i Toniju, na svim druženjima i nezaboravnim trenucima tijekom studiranja. Hvala vam što ste mi uljepšali proteklih 5 - 6 godina života. Bez vas definitivno ne bi bio ovdje gdje sam sada.

Hvala Heleni na društvu i podršci svih ovih godina. Hvala ti na slušanju svakog mog problema. Hvala Graciji i Sari na podršci i nezamjenjivim trenucima još od prvih dana u srednjoškolskom labosu.

Hvala Davorki, mojoj dragoj profesorici iz gimnazije na usmjeravanju i pomoći da pronađem svoj smjer života u kemiji.

Hvala cijeloj obitelji na konstantnoj i nezamjenjivoj podršci tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Cilj istraživanja	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Izomeri kompleksa $[M(A-B-A)_2]$	4
2.2. Ligandi	6
2.2.1. Fleksibilni tridentatni ligandi	6
2.2.2. Bis(piridil-2-ilmetil)aminski (bpa) ligandi.....	8
2.2.3. Iminodiacetamidni (imda) ligandi.....	10
2.3. Utjecaji na stereokemiju $[M(A-B-A)_2]$ kompleksa.....	11
2.3.1. Utjecaj metalnog iona.....	11
2.3.2. Utjecaj liganda.....	14
2.3.3. Utjecaj aniona.....	17
2.3.4. Skupni pregled.....	19
2.4. Osnove teorije funkcionala gustoće	21
2.4.1. M05-2X funkcional.....	23
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali i metode.....	25
3.2. DFT računi.....	26
3.3. Priprava liganada.....	26
3.3.1. Priprava <i>N,N</i> -bis(piridin-2-ilmetil)anilina (L1)	26
3.3.2. Priprava bis(piridin-2-ilmetil)-etera (L2).....	28
3.3.3. Priprava bis(piridin-2-ilmetil)-tioetera (L3)	28
3.3.4. Priprava 2,2'-feniliminobis(<i>N</i> -fenilacetamida) (L4).....	29
3.3.5. Priprava 2,2'-oksibis(<i>N</i> -fenilacetamida) (L5).....	30
3.3.6. Priprava 2,2'-tiobis(<i>N</i> -fenilacetamida) (L6).....	31
3.3.7. Pokušaj pripreve fenil- <i>N,N</i> -bis(piridin-2-ilmetil)fosfina (L7).....	32
3.4. NMR probe metalnih kompleksa.....	35
3.5. Priprava metalnih kompleksa – kristalizacijski eksperimenti.....	38
3.6. Kristalografija	44

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	47
4.1. Kratki pregled	47
4.2. Stereokemija kompleksa bis(piridin-2-ilmetil)aminskih liganada.....	48
4.2.1. Modelirane strukture bpa liganada	48
4.2.2. Modelirane strukture bpa kompleksa.....	50
4.2.3. Sinteza derivata bpa liganada i njihovih kompleksa.....	57
4.2.4. Karakterizacija bpa kompleksa u čvrstom stanju	61
4.2.5. Karakterizacija bpa kompleksa u otopini	66
4.3. Stereokemija kompleksa iminodiacetamidnih liganada	70
4.3.1. Modelirane strukture imda liganada	70
4.3.2. Modelirane strukture imda kompleksa.....	73
4.3.3. Sinteza derivata imda liganada i njihovih kompleksa.....	77
4.3.4. Karakterizacija imda kompleksa u čvrstom stanju	80
4.3.5. Karakterizacija imda kompleksa u otopini	85
4.4. Analiza stereokemije bpa i imda metalnih kompleksa	86
4.4.1. Računalni vs. eksperimentalni pristup	86
4.4.2. Utjecaj središnjeg donorskog atoma na stereokemijski ishod	88
§ 5. ZAKLJUČAK	94
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	97
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	99
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ SREDIŠNJEG DONORSKOG ATOMA NA STEREOKEMIJU METALNIH KOMPLEKSA S BIS(PIRIDIN-2-ILMETIL)AMINSKIM I 2,2'-IMINODIACETAMIDNIM LIGANDIMA

Aleks Logožar

U okviru ovog diplomskog rada proučavana je stereokemija ML_2 kompleksa analoga bis(piridin-2-ilmetil)amina i 2,2'-iminodiacetamida. Ispitan je utjecaj središnjeg donorskog atoma na stabilnost izomera putem eksperimentalnog i računskog pristupa. U računalnom dijelu modelirani su sustavi dvanaest odabranih liganada i četiriju dvovalentnih metalnih iona [Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II)]. Dobiveno je ukupno 111 mogućih konformacija liganada, te 153 ML i 293 ML_2 struktura kompleksa. Određena je relativna stabilnost izomera kao i pripadajuće energije kompleksiranja za sve primjere. Sintetizirano je šest liganada, po 3 od svakog ligandnog sustava. Kristalizacijskim eksperimentima dobiveno je ukupno dvanaest kristalnih struktura; dva liganda, *mer*- ML kompleks, *cis-fac*- ML_2 , dva *mer*- ML_2 i četiri *trans-fac*- ML_2 kompleksa, kao i dva kokristala liganda sa solvatiranim metalnim ionima. U strukturama kokristala uočen je zanimljiv motiv vodikovih veza. Rezultati istraživanja su uspoređeni i iznesene su preference središnjih donorskih atoma ka određenim ML_2 izomerima. Pokazano je da kod sumpora i fosfora kao središnjih donorskih atoma *mer*- ML_2 izomeri nisu stabilni.

(102 stranice, 52 slika, 28 tablica, 6 shema, 71 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: bpa, imda, izomeri, metalni kompleksi, stereokemija, tridentatni ligandi

Mentor: dr. sc. Srećko Kirin, zn. savj.

Neposredni voditelj: dr. sc. Natalija Pantalon Juraj

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): doc. dr. sc. Đani Škalamera

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Đani Škalamera
 2. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
 3. doc. dr. sc. Ivan Nemet
- Zamjena: doc. dr. sc. Željka Car

Datum diplomskog ispita: 23. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE CENTRAL DONOR ATOM ON THE STEREOCHEMISTRY OF METAL COMPLEXES WITH BIS(2-PYRIDINE-2-YLMETHYL)AMINE AND 2,2'-IMINODIACETAMIDE LIGANDS

Aleks Logožar

In this master thesis, the stereochemistry of ML_2 metal complexes of bis(2-pyridine-2-ylmethyl)amine and 2,2'-iminodiacetamide analogues was examined. The influence of the central donor atom on the stability of ML_2 isomers was studied using both computational and experimental techniques. In the computational modelling, combinations of twelve chosen ligands and four divalent metal ions [Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II)] were examined. In total, structures of 111 ligand conformers and 153 ML and 293 ML_2 metal complexes were calculated. Relative stability of isomers and the corresponding complexation energies were determined. In the experimental part, six ligands were prepared, three from each of the chosen ligand families. Crystallization experiments afforded crystal structures of twelve compounds: two ligands, one *mer*-ML complex, one *cis-fac*- ML_2 , two *mer*- ML_2 and four *trans-fac*- ML_2 complexes, as well as two cocrystals of ligands and solvated metal ions. In the crystal structures of the two cocrystals, an interesting motif of hydrogen bonding was observed. The results were compared and preferences of the central donor atoms towards specific ML_2 isomers were revealed. It was also shown that *mer*- ML_2 isomers of phosphorus and sulfur containing ligands are not stable.

(102 pages, 52 figures, 28 tables, 6 schemes, 71 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: bpa / imda / isomers / metal complexes / stereochemistry / tridentate ligands

Mentor: Dr. Srećko Kirin, Senior Scientist

Assistant mentor: Dr. Natalija Pantalon Juraj

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

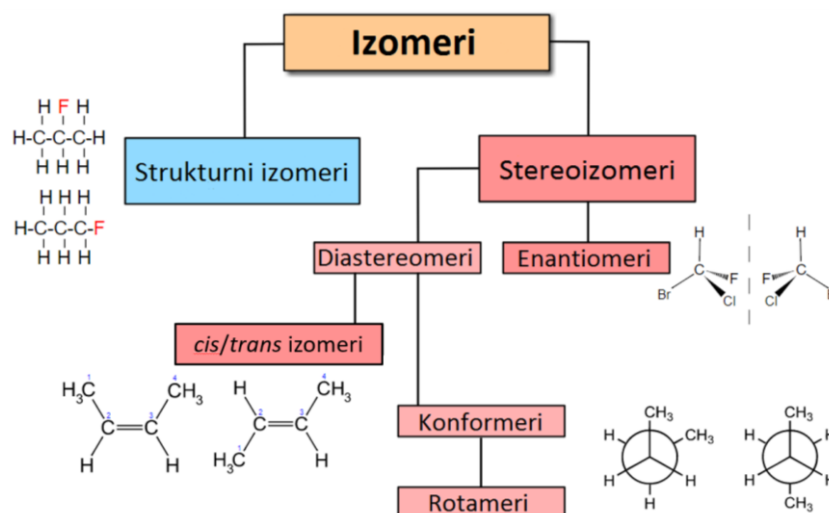
Reviewers:

1. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
 2. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor
 3. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Željka Car, Assistant Professor

Date of exam: 23 February 2023

§ 1. UVOD

Stereokemija kao grana kemije bavi se relativnim prostornim razmještajem atoma u molekulama kao i načinima na koje iste možemo pripremiti. Na spomen stereokemije odmah pomislimo na stereokemiju organskih molekula, granu koja je jako dobro istražena (shema 1).¹



Shema 1. Stereokemija ugljikovih spojeva.²

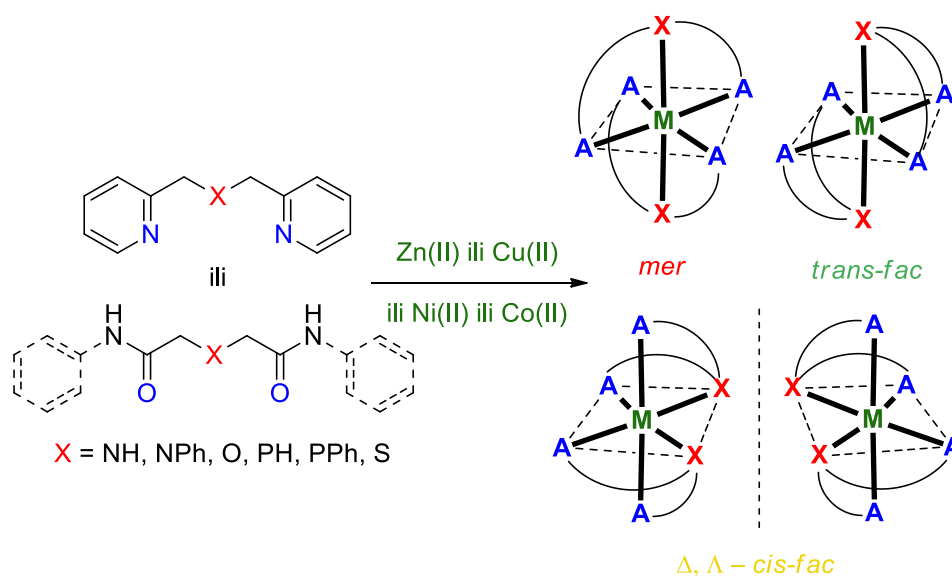
Čimbenici koji upravljaju anorganskom stereokemijom do danas nisu dobro istraženi, posebice jer priprava i identifikacija stereoizomera kod metalnih kompleksa često nije trivijalan zadatak.^{3,4} Stereokemija metalnih kompleksa postala je poznata već sa strukturama prvih koordinacijskih spojeva, uglavnom kompleksa kobalta(III) opisanih od strane Alfreda Wernera.⁴ No problemom priprave, izolacije i identifikacije izomera u heksakoordiniranim ML_2 (M = metalni ion, L = ligand) kompleksima znanstvenici su se krenuli zanimati tek tijekom dvadesetog stoljeća.⁵⁻⁷ Stereokemija spojeva, odnosno trodimenzionalan raspored atoma u molekuli (ili metalnom kompleksu) određuje konačna svojstva spoja, što uključuje reaktivnost i stabilnost u kemijskim ili biološkim sredinama. Poznavanje utjecaja različitih čimbenika na stereokemijski ishod priprave metalnih kompleksa omogućuje pripremu spojeva željenih svojstava i reaktivnosti.

Fleksibilni tridentatni ligandi mogu tvoriti heksakoordinirane ML_2 komplekse različite stereokemije. Ti kompleksi mogu biti u obliku *mer*, *cis-fac* ili *trans-fac* izomera. Kako se kombinacijom istih komponenata, u načelu, mogu pripremiti spojevi različitih geometrija i svojstava, razumijevanje utjecaja svake pojedine komponente na ishod sinteze je od presudnog

značaja. Do danas je već pokazana uloga supstituenata, ligandnog sustava, metalnog iona, protuiona, nekovalentnih interakcija i drugih na stereokemiju ML_2 sustava s dušikom kao središnjim donorskim atomom,⁸ dok u literaturi nedostaje detaljni studij sustava s drugim središnjim atomima. Navedeno poprima još veći značaj kada se uzme u obzir da su bis-tridentatni kompleksi do danas pronašli primjenu kao katalizatori, modelni spojevi bioanorganskih sustava, fluorescentni senzori, kao materijali s određenim magnetskim svojstvima, ali i kao građevne jedinice supramolekulskih struktura.^{4,8-13}

1.1. Cilj istraživanja

Svrha ovog diplomskog rada je opisati utjecaj središnjeg donorskog atoma na stereokemiju i stabilnost heksakoordiniranih kompleksa ML_2 stehiometrije. Za ligande odabrani su derivati, odnosno analozi bis(piridin-2-ilmetil)amina i 2,2'-iminodiacetamida, kao modelni primjeri ligandnih sustava koje srećemo u *mer*, *trans-fac* i *cis-fac* izomerima ML_2 metalnih kompleksa. Kao središnji donorski atomi liganada odabrani su kisik i sumpor, NH i NPh, te PH i PPh funkcijske skupine. Odabrani su dvovalentni metalni ioni prve prijelazne serije, točnije Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Konformacije liganada, te izomeri i konformacije ML i ML_2 kompleksa su modelirane metodama računalne kemije. Cilj računalnog dijela je bio pretražiti širi skup metalnih kompleksa (ukupno 48 kombinacija liganada i metalnih iona), te dobiti uvid u stabilnost i odrediti energetske najstabilnije izomere svakog sustava (slika 1). U sintetskom dijelu pripravljena su po tri liganda iz svakog ligandnog sustava. Središnji atomi sintetiziranih liganada bili su kisik, sumpor, te NPh skupina. Kristalizacijskim eksperimentima pripremljeni su njihovi metalni kompleksi i određene im strukture u čvrstom stanju. Ligandi i kompleksi karakterizirani su spektroskopskim metodama. Rezultati eksperimentalnog dijela uspoređeni su s računatim strukturama i energijama kako bi se odredila valjanost metode, te uz poznate literaturne strukture iznijeli zaključci o utjecaju središnjeg donorskog atoma.¹⁴



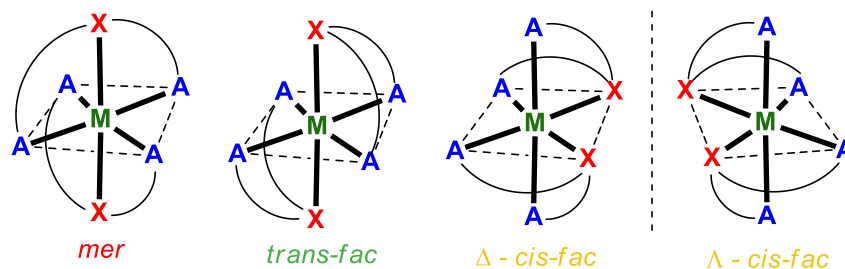
Slika 1. Utjecaj središnjeg donorskog atoma na stabilnost izomera ML_2 kompleksa.

Radna hipoteza ovog rada bila je da se promjenom središnjeg donorskog atoma tridentatnog liganda može utjecati na stabilnost i stereokemijski ishod pripreve njegovih ML_2 kompleksa. Razumijevanje utjecaja svakog čimbenika dovodi nas korak bliže ka ciljanoj pripremi izomera. Jedan od motiva ovog rada bio je i ispitati preferencu fosforovih liganada ka ML_2 izomerima kao osnovu za budući dizajn novih selektivnih katalitazora.^{8,15}

§ 2. LITERATURNI PREGLED

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

Bis-tridentatni metalni kompleksi $[M(A-X-A)_2]$ strukture pronalaze se u obliku tri geometrijska izomera: *mer*, *trans-fac* i *cis-fac* (slika 2). *Cis-fac* izomeri su dodatno i koordinacijski kiralna vrsta, prilikom čega se enantiomeri označavaju deskriptorima Δ i Λ .

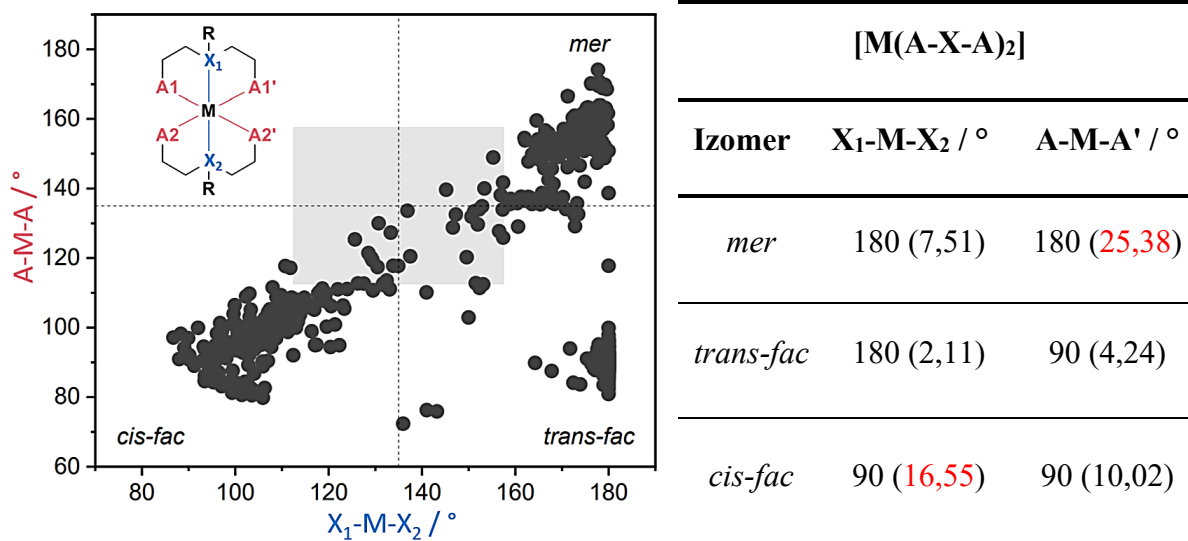


Slika 2. Geometrijski izomeri $[M(A-X-A)_2]$ kompleksa: *mer*, *trans-fac*, te dva enantiomera (Δ i Λ) *cis-fac* izomera.

Prilikom analize izomeri se klasificiraju prema kutovima koje donorski atomi liganada zatvaraju s centralnim metalnim ionom. Najčešća klasifikacija koristi kutove A-M-A', te X_1 -M- X_2 (Slika 3). U slučaju necentrosimetričnih struktura kutovi A-M-A' označuju se i kao A1-M-A1', odnosno A2-M-A2'. Prilikom kvalitativne analize se tada uobičajeno koristi srednja vrijednost navedenog kuta. Kut A-M-A' opisuje tip koordinacije liganada, *mer* ili *fac*, prilikom čega vrijednosti blizu 180° odgovaraju onima meridijanske, a one blizu 90° facijalne koordinacije. Slijedeći kut, X_1 -M- X_2 , opisuje položaj središnjih donorskih atoma dvaju liganada, gdje idealne vrijednosti od 180° predstavljaju *trans-fac*, a one od 90° *cis-fac* koordinaciju. Važno je napomenuti da kut X_1 -M- X_2 i u idealnog *mer* izomera iznosi 180° . Stoga su potrebna oba kuta kako bismo opisali geometriju ovih spojeva. Postoje i druge klasifikacijske metode poput upotrebe torzijskog kuta A_1 - X_1 - X_2 - A_1 , prilikom čega idealne vrijednosti za izomere iznose: *mer* (180°), *trans-fac* (90°), te za *cis-fac* ($54,7^\circ$).¹⁶ Navedena klasifikacijska metoda uz geometriju ne daje dodatan, direktan uvid u izomeriju kompleksa pa stoga nije korištena u ovom radu.

Za heksakoordinirane ML_2 komplekse najčešće je opažena oktaedarska geometrija. Očekivane vrijednosti A-M-A' i X_1 -M- X_2 kutova za oktaedarsku koordinaciju su blizu 90° ili 180° . Oktaedarska koordinacija karakteristična je za ionske komplekse. U kompleksa s

kovalentnim karakterom veze metal-koordinirani atom dolazi do iskrivljenja koordinacijske geometrije od oktaedarske prema trigonsko prizmatskoj. Iskrivljenjem oktaedarske geometrije smanjuje se razlika između izomera. Vrijednosti spomenutih kutova blizu 135° prikazuju trigonsko prizmatšku koordinaciju (sivi pravokutnik, Slika 3.).

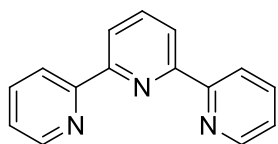


Slika 3. Analiza geometrije za 844 strukture $[M(A-X-A)_2]$ kompleksa iz CSD uz navedena prosječna odstupanja od oktaedarske geometrije, prikazano kao idealna vrijednost (odstupanje). Oktaedarske strukture nalaze se pri rubovima, crtkane linije označavaju aproksimativnu granicu izomera, dok središnji, sivi kvadrat predstavlja strukture trigonsko prizmatške geometrije. Preuzeto i prilagođeno.⁸

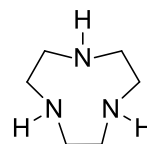
Slikom 3. prikazan je ukupan broj ML_2 struktura fleksibilnih liganada iz CSD¹⁷ (engl. Cambridge Structural Database) baze podataka. Strukture spojeva preuzete iz CSD baze podataka označene su odgovarajućim referentnim kodom. Vidljivo je da su *trans-fac* izomeri koncentrirani u užem području kutova koji odgovaraju vrijednostima idealne oktaedarske geometrije. U *mer* i *cis-fac* izomerima prisutan je veći rasap vrijednosti kutova prema onima trigonsko prizmatške geometrije. Rasap se očituje u velikom prosječnom odstupanju X_1-M-X_2 kuta kod *cis-fac*, odnosno $A-M-A'$ kutova kod *mer* geometrijskih izomera.

Sagledajmo izomere ML_2 sustava s pogleda simetrije. *Mer-ML₂* izomeri spadaju u točkinu grupu C_2 i prema svojoj koordinaciji nisu kiralni, ali prema konformaciji jesu. Konformacijska kiralnost *mer* izomera prvi puta je opisana na *mer*-[Co(dien)₂]³⁺ kationu. Ova zanimljiva činjenica je posljedica konformacije ligandne okosnice kao i supstituenata vezanih na središnji donorski atom. Navedena skupina, bila ona atom vodika ili složenija, zauzima položaj koji relativno prema ekvivalentnoj skupini drugog liganda tvori kiralnu konformaciju ML_2

fleksibilna, tada je moguć nastanak samo jednog (*mer*) ili dvaju (*cis-* ili *trans-fac*) izomera, ovisno o tipu rigidnog liganda. Klasični primjeri liganada rigidnih struktura prikazani su slikom 5.^{15,25,26}



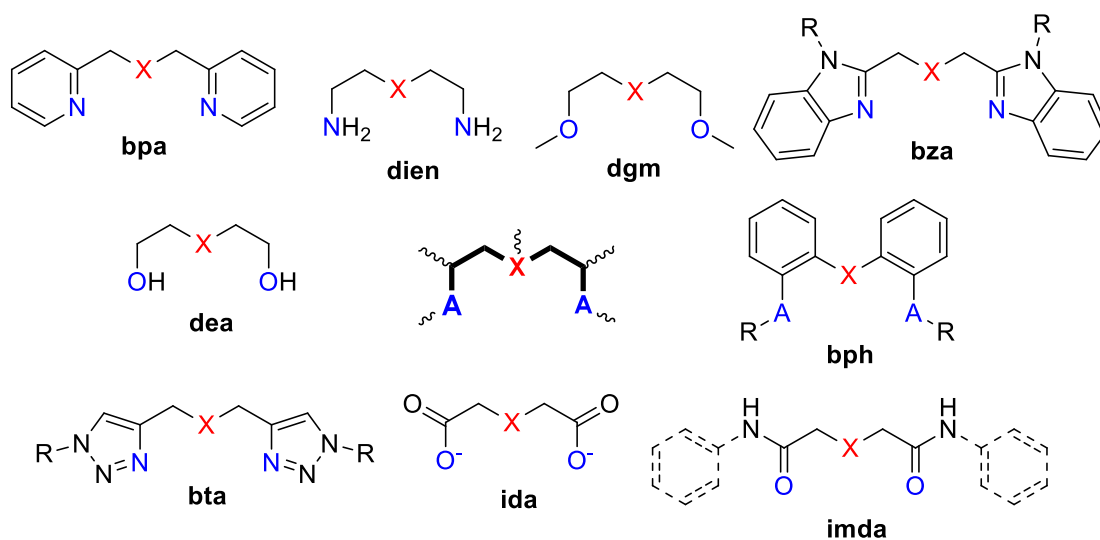
2,2':6',2''-terpiridin (terpy)



1,4,7-triazaciklononan (tacn)

Slika 5. Ligandi rigidnih struktura. Terpy koordinira metalne ione tvoreći *mer* izomere, a tacn one *fac* stereokemije (*fac*, *cis-fac* ili *trans-fac*).

Fleksibilni ligandi su, naprotiv, mnogo zanimljiviji pošto mogu koordinirati metal tvoreći bilo koji od tri opisana izomera. Fleksibilni tridentatni ligandi su široka skupina spojeva, a primjeri ligandnih „obitelji“ prikazani su na slici 6.



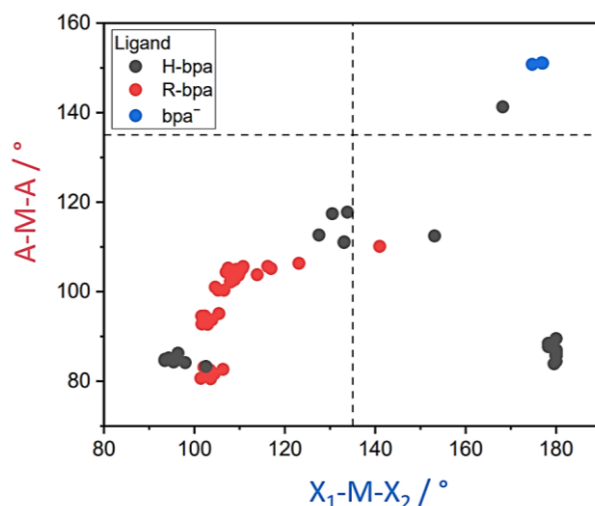
Slika 6. Fleksibilni tridentatni ligandi, prikazani primjeri liganada s više od 10 kristalnih struktura ML_2 kompleksa iz CSD. Struktura ligandne okosnice koja je zajednička svim ligandima prikazana u sredini slike, X i A su bilo koji atomi (ili skupine) koje ostvaruju ulogu donorskih atoma, najčešće N-H ili N-R skupine.

Imena ligandnih obitelji sa slike 6. potječu od spojeva gdje je središnji donorski atom dušik, u obliku NH ili NR skupine. Dušik je ujedno i najčešći na toj poziciji u navedenih primjera, pa su spojevi (bili) klasificirani kao derivati sekundarnog ili tercijarnih amina. Osim navedenih, postoji još tridentatnih liganda fleksibilnih struktura. Oni se nalaze u malom broju kristalnih struktura, slabo su istraženi i nisu razmatrani u opsegu ovog rada.

Središnji donorski atom ostvaruje vezu s dvije metilenske skupine, po jednom sa svake strane, osim u slučaju bph liganada. Na navedene metilenske skupine su dalje vezane ili nove dvije metilenske skupine (gdje su dalje vezane funkcijske skupine koje koordiniraju metal) ili funkcijske skupine (poput karboksilatnih ili amidnih) ili pak heterociklički sustavi (derivati piridina, triazola, benzimidazola i sličnih). Strukture izoliranih primjera fleksibilnih tridentatnih liganada često sadrže druge derivate heterocikličkih sustava na navedenim mjestima ligandne strukture, poput oksazolnih, pirazolnih ili pirazinskih prstenova. Iznimka od opisane strukture fleksibilnih tridentatnih liganada su bph ligandi. Isti umjesto fleksibilnih metilenskih skupina na središnji atom imaju vezana dva rigidna arilna sustava. Kako bi bph sustavi bili fleksibilni u pogledu koordinacije metalnog iona, središnji donorski atom ne smije biti deprotoniran i/ili konjugiran sa susjednim arilnim sustavima. U tom slučaju gubi se fleksibilnost, bph sustav postaje planaran i tvori *mer* metalne komplekse. Prednost konjugacije s arilnim sustavima bph liganada očituje se u sporednim donorskim atomima (A_{donor}). Konjugacija s elektron odvlačućim arilnim sustavom stabilizira donorske atome poput fosfora(III), što se očituje u većoj otpornosti prema oksidaciji u prisustvu kisika. Stoga u bph liganada susrećemo rjeđe zastupljene A_{donor} , a i središnje X_{donor} atome nego u ostalim ligandnim sustavima, poput silicija, fosfora, simpora ili selenija. Razliku u koordinaciji na metal možemo uočiti i u *ida*, *dea* i *dien* ligandima. U *ida* ligandima sporedni donorski atomi su deprotonirani prilikom vezanja metalnog iona, dok se isto može opaziti i u primjerima *dea* i *dien* liganada.^{8,15,27}

2.2.2. Bis(piridil-2-ilmetil)aminski (bpa) ligandi

Bpa ligandi su, nakon *dien* liganada, skupina s najviše pripremljenih spojeva. Strukturno, sastoje se od dvije 2-pikolilne (piridin-2-ilmetilne) skupine vezane na središnji donorski atom. Bpa ligandni sustav je zbog svoje koordinirajuće sposobnosti (veliki afinitet za metale prijelazne serije) često dio većih struktura koje su već pronašle svoju primjenu. Jedna od takvih primjena su fluorescentne probe za detekciju cinkovih iona.²⁸ Velika većina primjera bpa liganada sadrži NH(R) kao središnje skupine. Od ostalih X_{donor} atoma pripremljeni su derivati s kisikom, sumporom, te PPh središnjom skupinom. Analiza geometrije ML_2 kompleksa bpa liganada iz literature dana je slikom 7. Strukture kompleksa bpa liganada s donorskim atomima i metalnim ionima proučavanim u sklopu eksperimentalnog dijela, a poznatih iz literature, navedeni su u tablici 1.



Slika 7. Raspodjela izomera ML_2 bpa kompleksa s dušikom kao X_{donor} . Naglašeno je deprotoniranje središnjeg dušikova atoma (NH ili N^-) ili prisustvu funkcijske skupine (NR). Preuzeto i prilagođeno.⁸

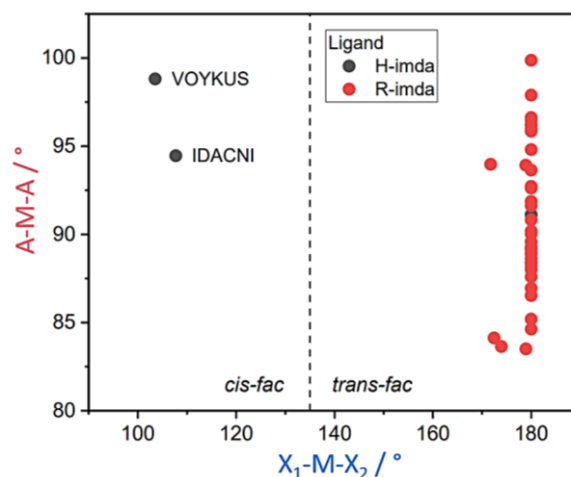
Tablica 1. Odabrani ML_2 kompleksi bpa liganada iz CSD baze podataka. Sustavi prikazanih središnjih donorskih atoma i metalnih iona proučavani su u eksperimentalnom dijelu ovog rada.^{29–38}

Bpa	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
	KUTNES (<i>cis-fac</i> + <i>trans-fac</i>)	ZOQCAJ (<i>trans-fac</i>)		
NH	ULUBOT (<i>cis-fac</i> + <i>trans-fac</i>) ULUBEJ (<i>trans-fac</i>) GOJSAA (<i>trans-fac</i>) GOJRUT (<i>trans-fac</i>) KUTNIW (<i>trans-fac</i>)	KAYQOQ (<i>cis-fac</i>) KAYQUV (<i>trans-fac</i>)	FALQEO (<i>cis-fac</i>)	QAMBIQ (<i>trans-fac</i>)
NPh	/	/	XAFTAZ (<i>cis-fac</i>)	/
O	VAYCEH (<i>mer</i>)	/	/	/
PH	/	/	/	/
PPh	/	/	/	/
S	FEYCES (<i>trans-fac</i>)	/	/	/

Velik broj priređenih struktura odnosi se na ligand s NH kao X_{donor} . Navedeni ligand tvori (pretežito) *trans-fac*, te *cis-fac* strukture s navedena 4 metalna iona. No, ako sagledamo širu sliku (slika 7) vidi se jasna preferenca ka *cis-fac* izomerima.^{8,33,39–41}

2.2.3. Iminodiacetamidni (*imda*) ligandi

Imda ligandi jedan su od manje istraženih sustava u smislu njihovih ML_2 kompleksa. Strukturno, imda ligandi sastoje se od dvije acetamidne skupine povezane sa središnjim donorskim atomom preko C_2 ugljikova atoma. Na dušikovim atomima amidnih skupina često se nalaze i dodatne skupine, poput fenilnih. Istraživanje ML_2 kompleksa imda liganada u literaturi se u pravilu svodi na karakterizaciju njihovih kristalnih struktura i pripadajućih stereokemijskih obilježja. U nedavnom preglednom radu analizirani su postojeći $[M(imda)_2]$ kompleksi te su rezultati prikazani slikom 8.



Slika 8. Imda ML_2 kompleksi su *trans-fac* geometrije, uz dvije poznate *cis-fac* strukture. Preuzeto i prilagođeno.⁸

Kako je jasno vidljivo slikom 8, imda ligandni sustav ima preferenciju ka *trans-fac* izomerima. Jedine dvije *cis-fac* strukture, iz VOYKUS i IDACNI, sadrže vodikove veze središnjih NH skupina ka odgovarajućim protuionima, SiF_6^{2-} (slika 16), te ClO_4^- . Vodikove veze stabiliziraju *cis-fac* izomere u navedenim primjerima. Prema tablici 2. vidljivo je da osim triju struktura s NH skupinom kao X_{donor} , postoji još samo jedna pripravljena struktura sa sumporom na središnjoj poziciji. Navedeno se naravno odnosi na odabrani set središnjih donorskih atoma i metalnih iona koji su detaljno proučavani u sklopu ovoga rada.^{21,23,42,43}

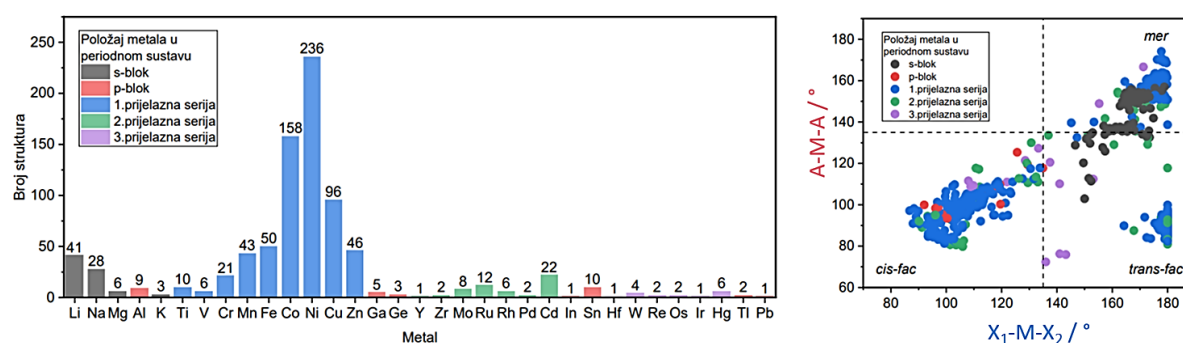
Tablica 2. Odabrani ML_2 kompleksi imda liganada iz CSD baze podataka. Sustavi prikazanih središnjih donorskih atoma i metalnih iona proučavani su u eksperimentalnom dijelu ovog rada.^{21,23,44,45}

Imda	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
NH	VOYKUS (<i>cis-fac</i>)	IMACUP (<i>trans-fac</i>)	IDACNI (<i>cis-fac</i>)	/
NPh	/	/	/	/
O	/	/	/	/
PH	/	/	/	/
PPh	/	/	/	/
S	/	YUVXEV (<i>trans-fac</i>)	/	/

2.3. Utjecaji na stereokemiju $[M(A-B-A)_2]$ kompleksa

2.3.1. Utjecaj metalnog iona

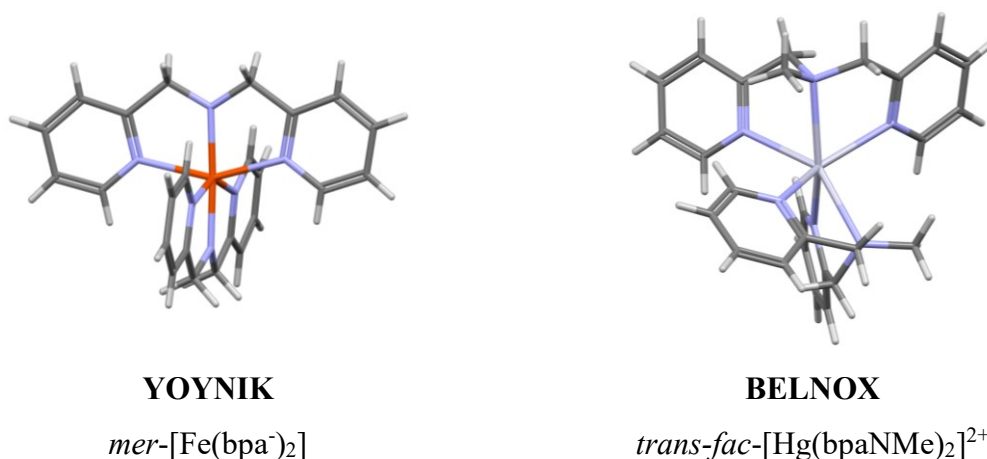
Utjecaj metalnog iona na stereokemiju ML_2 kompleksa postaje jasan već iz uvodnog poglavlja ovoga rada kada je spomenuto da ligandi s mekim metalima daju komplekse trigonsko-prizmatskih geometrija. No, metalni ion ima veći učinak od navedenog. Slika 9. prikazuje broj struktura u CSD za svaki od iona metala te analizu pripadajućih geometrija.



Slika 9. Broj ML_2 kompleksa različitih metalnih kationa od ukupno 844 strukture iz CSD (lijevo), te analiza pripadajućih geometrija uz dodatnu klasifikaciju metalnih iona prema bloku ili prijelaznoj seriji (desno). Preuzeto i prilagođeno.⁸

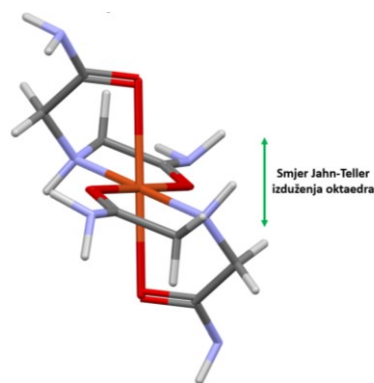
Teorija tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB) koristi se u tumačenju vezanja donorskih atoma liganada i metala. Prema HSAB teoriji metalni ioni su kiseline, bilo tvrde ili meke. Tvrde kiseline predstavljaju ioni metala lokaliziranog naboja (mali kationi velikog naboja), dok su meke kiseline ioni u kojima je naboj raspršenog karaktera (veliki ioni malog naboja). Donorski

atomi liganada predstavljaju baze prema HSAB teoriji, prilikom čega vrijede isti principi. HSAB teorija nam govori da se tvrde kiseline preferencijalno vežu s tvrdim bazama, tvoreći pritom komplekse ionskog karaktera i oktaedarskih geometrija. Jednako vrijedi i u slučaju mekih kiselina i mekih baza prilikom čega nastaju kompleksi s određenim udjelom kovalentnog karaktera veze metal-donorski atom. Kompleksi s kovalentnim karakterom veze poprimaju trigonsko prizmatske geometrije, prilikom čega se razlika između izomera bis-tridentatnih kompleksa smanjuje (slika 10). Kompleksi s-bloka su ionskog karaktera, te poprimaju *mer* ili izvijene *trans-fac* geometrije (bliske onima *mer*). Izvijeni *trans-fac* kompleksi su posljedica deformacije *mer* izomera kako bi se smanjila duljina veza M - A_{donor}. Nastala deformacija tada se može opisati i kao *trans-fac* kompleks izvijene ekvatorijalne ravnine. Kompleksi metala s-bloka su uglavnom s ligandima eterskog tipa, kao što je dgm. Metali p-bloka preferencijalno tvore *cis-fac* komplekse, što je u skladu s HSAB teorijom. Navedena teorija govori o tvrdoći geometrija oko metalnog iona, koja se potom može povezati s određenim ML₂ izomerima. Za najtvrdje kombinacije metalnog iona i liganda najprikladniji su *mer*, a u slučaju onih najmekših *cis-fac* izomeri. *Trans-fac* izomere uočavamo u kombinacijama srednje tvrdih metalnih iona i donorskih atoma liganada. Metale prijelaznih serija možemo svrstati u dvije kategorije: prvu prijelaznu seriju u kojoj prevladavaju tvrde kiseline, te drugu i treću prijelaznu seriju s ionima mekših kiselina. Komplekse s metalima druge i treće serije d-bloka nalazimo u obliku svih triju izomera, iako ih se najviše nalazi u području *cis-fac* kutova. U prvoj seriji d-bloka metali postaju mekši niz periodu. Najveći broj kompleksa identificiran je u nikla, pa kobalta i bakra. Velik broj kompleksa (oko 50 po metalu) pripremljen je i za željezo, mangan, te cink.



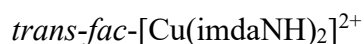
Slika 10. Oktaedarska geometrija *mer*-[Fe(bpa⁻)₂] izomera u YOYNIK uz deformaciju A-M-A' kuta, te *trans-fac*-[Hg(bpaNMe)₂]²⁺ izomer trigonsko prizmatske geometrije u BELNOX. ^{46,47}

Kompleksi prve serije su ionskog karaktera, uglavnom prateći oktaedarsku geometriju. Iznimka su pritom kompleksi mangana te cinka. Divalentni ion cinka ima potpuno popunjene d-orbitale, ne dolazi do cijepanja nivoa istih, te je najmekšeg karaktera od svih divalentnih iona prve prijelazne serije. Presudnu ulogu u geometriji u ML_2 kompleksima Zn(II) često preuzima ligand i njegova sterička zahtjevnost. Spojevi Ni(II) često su nađeni u literaturi zbog dobro definirane oktaedarske geometrije i lakog vezanja širokog spektra liganada. ML_2 spojevi kobalta odmah su nakon nikla po zastupljenosti. Posebna karakteristika u kobalta je mogućnost oksidacije iz Co(II) u Co(III), te se ista i koristi u pripravi kompleksa kobalta(III). Kompleksi Co(III) su iznimno stabilni zbog popunjenosti t_{2g} energetske nivoa prema teoriji kristalnog polja, te je moguće razdvajanje i izolacija nastalih izomera kao čistih spojeva. Mogućnost razdvajanja i izolacije izomera od velike je koristi posebice s gledišta anorganske stereokemije. Posljednji od važnih divalentnih iona u proučavanju ML_2 sustava je bakar(II). Karakteristika bakra(II) jest značajna deformacija oktaedra, poznata pod imenom Jahn-Tellerov efekt. Izduživanjem ili spljoštenjem oktaedra dolazi do narušavanja oktaedarske simetrije, kao i pripadajućih energetske razina d^9 popunjenog kristalnog polja bakra(II). Ukupni efekt je stabilizacijski. U kompleksima Co(II) elektronske konfiguracije (d^7) također dolazi do Jahn-Tellerove deformacije. U navedenom slučaju Jahn-Tellerova deformacija ovisi o spinskom stanju kompleksa, gdje je jača promjena geometrije uočena u niskospinskih Co(II) spojeva naspram visokospinskih. U ML_2 kompleksima bakra(II) opaženo je izduživanje oktaedra. U *mer* i *trans-fac* izomera dolazi do izduživanja u smjeru dvaju X_{donor} atoma, ali efekt nije jednako izražen. U rijetkim primjerima uočeno je produljenje oktaedra i u smjeru terminalnih donorskih skupina *trans-fac* izomera (slika 11). U *trans-fac* izomerima veza M - X_{donor} može se produljiti, načelno, do potpune dekoordinacije, a da pritom A_{donor} atomi ostanu koordinirani na metal. Kod *mer* izomera veće udaljavanje X_{donor} povezano je s dekoordinacijom svih veznih mjesta s metalom, što narušava stabilnost kompleksa. *Cis-fac* izomer ne može kompenzirati Jahn-Tellerov efekt, ali je uočeno produljenje veza u *cis-fac* kompleksima trigonsko-piramidalnih geometrija. Izduženje oktaedra kod bakrovih(II) kompleksa u najboljem je skladu s *trans-fac* izomerom ML_2 sustava.^{15,20,21,27,33,39,48-50}



Parametri Jahn-Teller deformacije	
Atomi	$d / \text{Å}$
Cu – N _{donor}	2,022
Cu – O _{donor}	1,951
Cu – O _{donor} (smjer J.-T. deformacije)	2,471

IMACUP

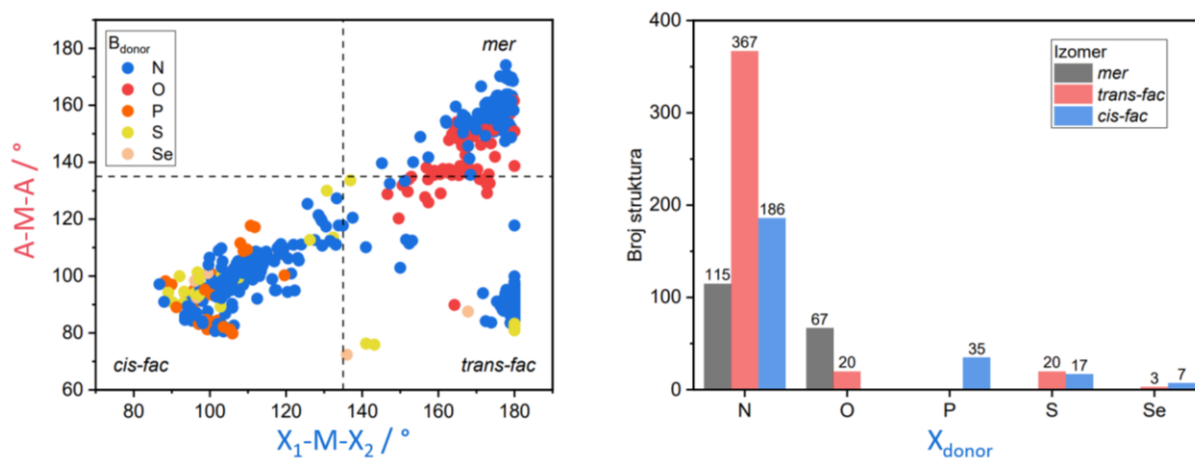


Slika 11. Jahn-Tellerova deformacija u $\text{trans-fac-}[\text{Cu}(\text{imdaNH})_2]^{2+}$ (IMACUP) ostvaruje se u smjeru terminalnih donorskih skupina, što je rijedak primjer gdje se deformacija ne iskazuje duž smjera X_{donor} atoma trans-fac-ML_2 izomera.⁴⁴

2.3.2. Utjecaj liganda

Uz metani ion struktura liganda ima najveći utjecaj na geometriju i stereokemiju. Struktura liganda nije jednoznačan pojam niti mjerljiva veličina, pa se isti tumači putem različitih doprinosa. U ovom kontekstu utjecaj strukture liganda možemo podijeliti na efekt donorskih atoma, prilikom čega se stavlja naglasak na središnji donorski atom, efekt supstituenata na središnjem atomu te na efekte koji proizlaze iz strukture liganda/ligandnog sustava.

Na geometrije te izomeriju ML_2 kompleksa utječe vrsta središnjeg donorskog atoma liganda (slika 12).



Slika 12. Raspodjela izomera u ovisnosti o vrsti središnjeg donorskog atoma (X_{donor}) liganada ML_2 kompleksa. Kompleksi s drugim donorskim atomima nisu prikazani zbog malog broja izoliranih primjera. Preuzeto i prilagođeno.⁸

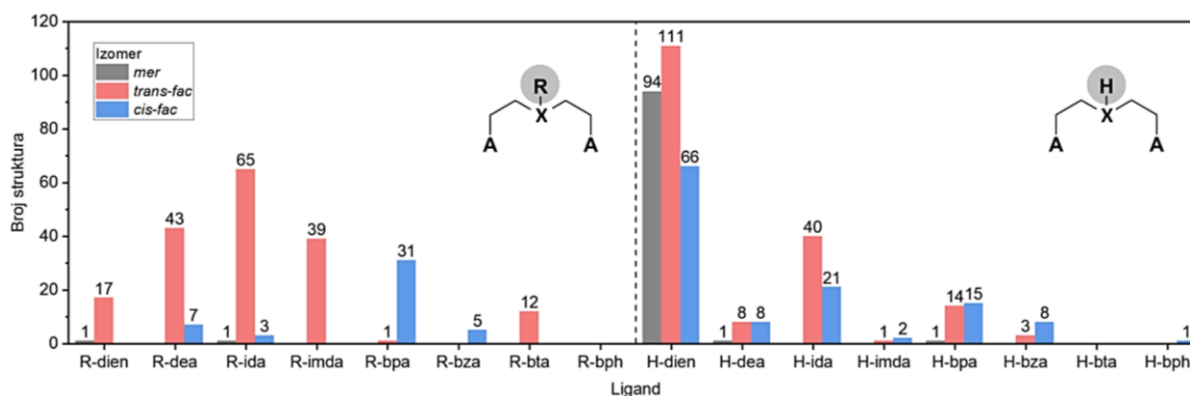
Iz perspektive HSAB teorije, za kisik kao najtvrdi od prikazanih X_{donor} atoma pronađene su *mer*, te manji broj deformiranih *trans-fac* geometrija. Najveći broj struktura sadrži dušik kao središnji donorski atom. Prema HSAB principu, on je srednje tvrdoće, tvori komplekse karakteristične za tvrde (*mer*) i meke (*cis-fac*), ali najviše je njegovih kompleksa *trans-fac* geometrije. Preostali prikazani X_{donor} spadaju u meke atome, s porastom mekoće $P < S < Se$. Kod fosfora kao X_{donor} atoma prisutni su isključivo *cis-fac-ML₂* kompleksi, dok kod selenija postoji i par *trans-fac* struktura. Oba atoma imaju preferencu tvoriti *cis-fac* komplekse, dok kod sumpora postoji gotovo podjednak broj *cis-fac* i *trans-fac* struktura. Za S kao X_{donor} može se pretpostaviti podjednak afinitet prema oba izomera. Nastanak izomera u ovisnosti o tvrdoći donorskih atoma u skladu je s pretpostavkom HSAB principa. Razlika između kisika i dušika, te ostalih triju donorskih atoma sa slike 12, jest i iz perspektive teorije ligandnog polja. N i O su isključivo σ -donori, dok su S, P i Se σ -donori i π -akceptori. π -akceptorska svojstva karakteristična su za meke atome, te imaju ulogu u stabilizaciji trigonsko-prizmatskih kompleksa s kovalentnim karakterom veze. A_{donor} atomi koji su dio rigidnih ili polurigidnih sustava imaju smanjenu σ -donorsku sposobnost, pa π -akceptorska svojstva dolaze do izražaja. Tada je prisutna veća stabilizacija *facijalnih* izomera. Geometrijski parametri (duljine veza i kutovi) koje X_{donor} ostvaruje sa svojim susjednim atomima mogu imati presudan utjecaj na stabilnost izomera. Pogledom na kutove pet analiziranih X_{donor} sa slike 12, vidljiva je razlika između donorskih atoma druge i treće/četvrtre periode (tablica 3). Veće udaljenosti $X_{\text{donor}} - C$ i uži kutovi mogu destabilizirati ponaviše *mer* izomer. U tom slučaju porastom atoma dolazi do deformacije geometrije koja se očituje izvijanjem X_{donor} van ravnine definirane ostatkom ligandne strukture ili dekoordinacijom središnjeg donorskog atoma i prelaskom liganda u didentatno koordinirani. U prilog navedenom ide da niti jedan *mer* izomer nije uočen u X_{donor} atoma treće ili četvrtre periode p-bloka. Porast X_{donor} atoma se kompenzira porastom veze prema metalu u facijalnim izomerima i ne narušava strukturu kompleksa.

Tablica 3. Prosječni kutovi koje X_{donor} zatvaraju sa susjednim ugljikovim atomima prema slici 12. Preuzeti podaci.⁸

X_{donor}	N	O	P	S	Se
$\angle(C - X_{\text{donor}} - C) / ^\circ$	114,0	116,0	105,1	104,0	102,3

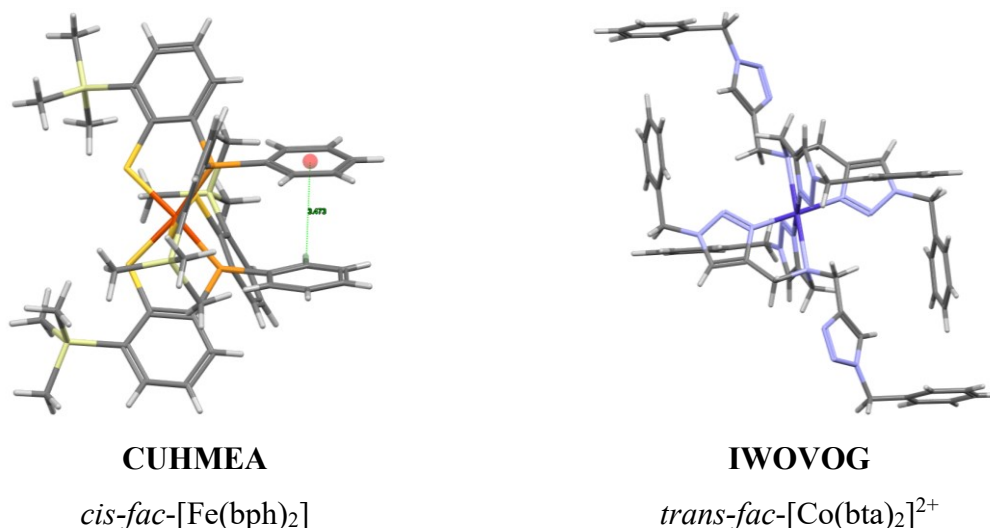
Prilikom razmatranja utjecaja supstituenata na središnjem donorskom atomu najčešća je usporedba X-H i X-R sustava (slika 13). X-H sustavi najbolja su aproksimacija X radi

usporedbe s X_{donor} atomima koji ne posjeduju treću skupinu (O, S i Se). X-H skupine kompleksa mogu ostvarivati vodikove veze s drugim elementima (poput aniona), biti pH ovisne (mogu se deprotonirati) i slično, pa i te informacije treba uzeti u obzir prilikom razmatranja stereokemijske preference. Uvođenje supstituenta omogućuje dodatnu funkcionalizaciju liganada i u pojedinim slučajevima stabilizaciju izomera. To se očituje u skupina koje međusobno mogu interagirati, pa na primjer vodikovim vezama ili π -interakcijama mogu dovesti do stabilizacije pojedinog izomera (slika 14). Uvođenjem posebno odabranih R skupina moguće je utjecati i na geometriju X_{donor} slobodnog liganda, na primjer trigonska za $X_{\text{donor}} = \text{NMe}$ ili planarna za $X_{\text{donor}} = \text{NPh}$. Promjena geometrije liganda očitovat će se i na geometrijske parametre ML_2 kompleksa. Funkcionalizacija liganda preko supstituenta X_{donor} atraktivna je metoda u dizajnu senzora za ione ili pak u dizajnu novih (makro)struktura.



Slika 13. Izomerne preference bis-tridentatnih metalnih kompleksa u ovisnosti o prisustvu N-H ili N-R središnje skupine liganda. Preuzeto i prilagođeno.⁸

U prisustvu supstituenta izražena je jaka preferenca liganada dien, dea, ida, imda i bta serije prema *trans-fac* izomerima, te bpa i bza serije prema *cis-fac* izomerima. Kada je prisutan atom vodika umjesto R skupine, nema izraženog trenda prema određenom izomeru, već su zastupljeni svi izomeri u različitim omjerima. Navedeno može biti odraz sposobnosti X-H skupina ka ostvarivanju nekovalentnih interakcija u različitim vrstama liganada, kao i mogućnosti deprotoniranja i stvaranja neutralnih kompleksa.



Slika 14. π -interakcije u bis-tridentatnim kompleksima. Slaganje dvaju fenilnih π -sustava (centroida jednog fenila nalazi se u paralelnoj ravnini iznad C-atoma druge skupine) u CUHMEA stabilizira *cis-fac*-[Fe(bph)₂], te π -H interakcija u IWOVOG koja stabilizira *trans-fac*-[Co(bta)₂]²⁺.^{51,52}

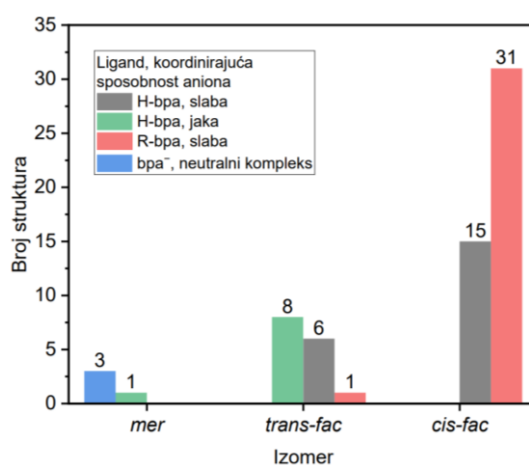
Utjecaj strukture liganada vidljiv je indirektno i putem same pripreve čvrstih faza. Rezultati kristalnih struktura odnose se na najmanje topljivu fazu pri uvjetima svakog od eksperimenata. Prva faza koja taloži iz otopine ne mora biti ona najstabilnija, nego je dovoljno da postoji ravnoteža u otopini koja uključuje i nju. Taloženjem najmanje topljive faze kontinuirano se pomiče kemijska ravnoteža i u konačnici će biti određena stereokemija te kristalne strukture. Ligandi s funkcijskim skupinama koje su dobro topljive u vodi (dien, dea, ida i imda) obično se i pripremaju iz iste. U X_{donor}-R liganada najmanju topljivost u teoriji ima centrosimetričan *trans-fac* izomer, putem najmanjeg dipolnog momenta kojeg možemo povezati s topljivošću. Isto vrijedi i u obrnutom slučaju prilikom pripreve kompleksa liganada koji su topljivi u organskim otapalima (X_{donor} dio heterocikličkih sustava; bpa, bza, bta i bph). Tada je za očekivati sklonost *cis-fac* izomera k taloženju iz reakcijske smjese, pošto isti posjeduju najveći dipolni moment od triju izomera. Podatci slike 13 idu u prilog navedenom.^{8,15,21,27,39,41,49,50,53-56}

2.3.3. Utjecaj aniona

Utjecaj aniona na stereokemijski ishod pripreve ML₂ kompleksa možda nije očit na prvi pogled. Učinak se ostvaruje putem nekovalentnih interakcija koje anion može ostvarivati s ligandima ili metalom prilikom nastanka kompleksa. Proučavajući komplekse [Co(dien)₂]³⁺ uočen je nastanak različitog omjera izomera prilikom dodatka malih, jakih i koordinirajućih aniona

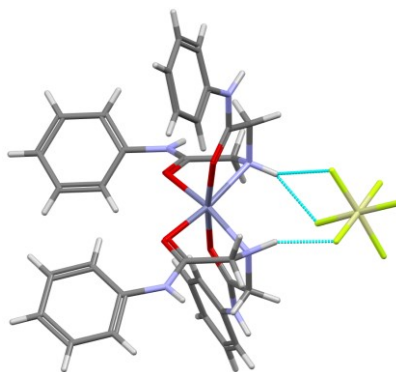
(poput Cl^-) te većih oksoaniona manje koordinacijske moći (poput ClO_4^-). Omjer izomera dodatkom oksoaniona mijenja se u korist *trans-fac*, na račun onih *mer*, dok se udio *cis-fac* izomera značajno ne mijenja. Isti efekt, ali izraženiji uočen je u slučaju oksoaniona većeg naboja (poput SO_4^{2-} ili PO_4^{3-}). Ovaj specifični efekt pripisan je vodikovim vezama dien liganada u *trans-fac* izomeru s oksoanionskim vrstama. Vodikova veza se tada ostvaruje putem dvaju vodikovih atoma terminalnih skupina jednog i središnjeg vodikova atoma drugog liganda istog ML_2 kompleksa ka jednoj oksoanionskoj vrsti.

Efekt aniona na stabilnost izomera vidljiv je i u bpa sustavima s $X_{\text{donor}} = \text{NH}$ (slika 15).



Slika 15. Koordinirajuća moć aniona kao jedan od parametara koji utječu na stabilnost bpa ($X_{\text{donor}} = \text{NH}$) ML_2 kompleksa. Preuzeto i prilagođeno.⁸

Prilikom upotrebe slabokoordinirajućih aniona u sintezi, gdje je najčešći primjer ClO_4^- , sustav se usmjeruje k nastanku ML_2 kompleksa, a ne onih ML stehiometrije s vezanim ligandima direktno na metalni ion. Iako slabokoordinirajući anioni nisu vezani na metal, oni utječu na stereokemiju kompleksa indirektno, jer djeluju kao akceptori vodikovih veza (slika 16). S oksoanionskom vrstom (ili analognim anionom složenije strukture) najjača interakcija se u sustavima s $X_{\text{donor}} = \text{NH}$ ostvaruje u slučaju *cis-fac* kompleksa. Tada se ostvaruju vodikove veze obiju NH središnjih skupina liganada i protuiona.^{6,10,15,21,33,57}



VOYKUS



Slika 16. Vodikove veze N-H središnjih donorskih skupina imda liganda prema $[SiF_6]^{2-}$ anionu stabiliziraju $cis-fac-[Zn(NH-imda)_2]^{2+}$ izomer, VOYKUS struktura iz CSD. Isti anion ostvaruje interakcije s još jednim kompleksnim kationom, ali prikazan je samo dio strukture radi preglednosti.²¹

2.3.4. Skupni pregled

U prethodnim poglavljima ukratko su izneseni utjecaji različitih komponenata na stabilnost izomera ML_2 kompleksa koji najčešće imaju presudnu ulogu u određivanju ishoda reakcije. No, to je daleko od potpunog skupa parametara. Osim navedenog utjecaja metalnog iona, strukture liganada (putem vrsta i pripadajućih geometrija središnjeg i terminalnih donorskih atoma, skupina na X_{donor} i funkcijskih skupina koja utječu na topljivost), te interakcija s protuionima u otopini i/ili čvrstom stanju pokazano je da na istu utječe i temperatura, pH sustava i otapalo (tablica 4). Svi navedeni učinci su međusobno ovisni i promjenom jednog može doći do potpuno izmijenjenog utjecaja drugog parametra. Kao takvi ne mogu se koristiti za apsolutno predviđanje geometrije izomera u novih spojeva, ali su dobar polazni alat za dizajn novih sustava.

Tablica 4. Pregled opisanih utjecaja na stereokemiju ML_2 kompleksa.

Izomer	Geometrija	Karakter M-L veza	HSAB karakter M^{n+}	HSAB karakter X_{donor}	Karakter skupine A_{donor}	Supstituent
<i>mer</i>	oktaedarska (deformacija A-M-A' kuta)	ionski	tvrdi	tvrdi	jednostavne, (npr. eterske u dgm)	R = H ili deprotonirani X_{donor}
<i>trans-fac</i>	oktaedarska	ionski ili kovalentan	srednji	srednji	funkcijska	$R \neq H$
<i>cis-fac</i>	oktaedarska (deformacija X_1-M-X_2 kuta)	kovalentan	meki	meki	heterociklička	varijabilna

Mer- ML_2 izomere najčešće pronalazimo u spojevima tvrdih metalnih kationa i tvrdih središnjih donoskih atoma tridentatnih liganada. Oktaedarske geometrije *mer* kompleksa posjeduju deformaciju A-M-A' kuta koja je posljedica ograničenja geometrije peteročlanih kelatnih prstenova koje zatvara metalni ion sa središnjim i terminalnim donorskim atomima liganda. U kompleksima s ionskim karakterom veze čest je *mer* izomer, s vodikom na X_{donor} ili deprotoniranim središnjim donorskim atomom. *Trans-fac*- ML_2 izomere pronalazimo u pravilnijim oktaedarskim geometrijama, najčešće u slučajevima srednje tvrdih metalnih kationa i X_{donor} srednje tvrdoće prema HSAB principu. Iste geometrije karakteristične su za terminalne donorske atome koji su dio funkcijskih skupina. Za središnje donorske atome sa $R \neq H$, *trans-fac* izomeri su najčešći u dien, dea, ida, imda i bta ligandnim sustavima, dok su u bpa i bza liganada *cis-fac* izomeri. Ligandi s $X_{donor}-H$ nalaze se u različitim omjerima ovisno o ligandnom sustavu, te nema izražene preference. Pretpostavlja se da je to posljedica nekovalentnih interakcija u koje mogu stupati navedene središnje donorske skupine. Za kombinacije mekih metalnih iona i mekih X_{donor} očekivani su *cis-fac* izomeri. Terminalni donorski atomi u *cis-fac* izomerima su najčešće dio heterocikličkih sustava. *Cis-fac* izomeri najčešći su kod kompleksa sa kovalentnim karakterom veze, te se pronalaze u obliku oktaedarskih kompleksa s deformacijom X_1-M-X_2 kuta ili pak onima trigonsko-prizmatskih geometrija.^{15,20,21,27,49,57,58}

2.4. Osnove teorije funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće ili DFT (*engl.* Density Functional Theory) jedna je od najčešće korištenih metoda u računalnoj kemiji, fizici i srodnim poljima. Teorija se temelji na činjenici da je osnovno stanje elektronske energije danog sustava u potpunosti određeno elektronskom gustoćom (dva Hohenberg–Kohn teorema). Energija je tada dana kao jedinstven funkcional elektronske gustoće. Izvorna DFT teorija potekla je od cilja smanjenja broja varijabli o kojima ovisi valna funkcija u Hartree-Fock metodi (HF), čije bi posljedice bile kraće vrijeme računanja i/ili manji zahtjev za računalnim resursima. Valna funkcija HF metode ovisi o $4N$ varijabli (tri prostorne koordinate i jednoj spinskoj), gdje N predstavlja broj elektrona sustava. DFT teorija ovisi o elektronskoj gustoći (kvadrat valne funkcije integriran preko $N-1$ elektronske koordinate) koja pa ovisi samo o tri prostorne varijable (neovisno o broju elektrona sustava). Prema navedenom, vidljivo je da složenost sustava koji uključuje valne funkcije raste eksponencijalno s porastom broja elektrona, dok izvorna DFT teorija uvijek ovisi o samo tri varijable. Cilj dizajna DFT metoda jest pronalazak prikladnog funkcionala koji će povezati elektronsku gustoću i energiju sustava. Funkcional energije jednak je zbroju kinetičke energije (T), energiji privlačenja elektrona i jezgara (E_{ne}) i energiji odbijanja elektrona (E_{ee}), izraz (1). Energija odbijanja elektrona može se odvojiti na dio koji odgovara Coulombovom potencijalu (J), te izmjenski doprinos (K), izraz (1). Članovi E_{ne} i J mogu se zapisati putem klasičnog izraza, a odgovarajući oblik T i K je potrebno pronaći. Navedene članove moguće je izraziti uz pretpostavku homogenog elektronskog plina (Thomas-Fermijeva teorija). Model opisuje interagirajuće elektrone u krutini s homogenom elektronskom gustoćom, te je prikladan za određene izračune u fizici čvrstog stanja. U modeliranju molekula navedena pretpostavka nije valjana jer ne predviđa vezanje atoma. Neovisno o poboljšanjima izvorne DFT metode temeljene na modelu homogenog elektronskog plina, rezultati iste su neusporedivi s eksperimentalnim u slučaju kemijskih sustava.

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]; E_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (1)$$

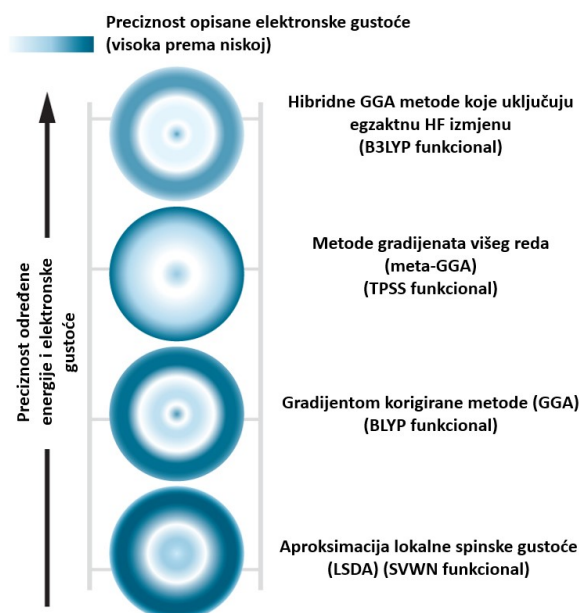
$$E_{\text{DFT,KS}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (3)$$

DFT metoda postaje praktično primjenjiva s Kohn-Shamovom izmjenom Hohenberg–Kohn teorema. Umjesto promatranja interagirajućih elektrona u statičkom vanjskom potencijalu, problem je sagledan iz perspektive neinteragirajućih elektrona u promjenjivom efektivnom potencijalu. U Kohn-Shamovom pristupu (KS DFT) energija DFT metode odgovara izrazu (2),

gdje član T_s predstavlja kinetičku energiju neinteragirajućih elektrona, a E_{xc} izmjenjensko-korelacijsku energiju. Izraz (3) opisuje izmjenjensko-korelacijsku energiju putem člana kinetičke korelacijske energije i člana koji sadrži informacije o potencijalnoj korelacijskoj energiji i energiji izmjene. U KS DFT metodi ponovno su uvedene orbitale i sustav varijabli raste na $3N$. Prema broju varijabli, a time i računalnoj zahtjevnosti, KS DFT sustav je otprilike jednak HF metodi, ali uključuje i elektronsku korelaciju. Ako bi istu usporedili s ostalim metodama koje uključuju elektronsku korelaciju, KS DFT je računalno najmanje zahtjevna. Važno je pritom napomenuti da KS DFT teorija koja uključuje orbitale nije izvorna DFT teorija temeljena isključivo na elektronskoj gustoći.

Za izračun „pravih“ energija sustava je potrebno pronaći zadnji dio slagalice, odnosno izraz za izmjenjensko-korelacijsku energiju. Različite aproksimacije zapisa E_{xc} člana temelje se ili na teorijskim ili na empirijskim podacima. Aproksimacija lokalne gustoće (*engl.* Local Density Approximation, LDA) promatra elektronsku gustoću kao homogeni elektronski plin koji je podložan sporim promjenama. U slučaju sustava otvorenih ljuski riječ je o aproksimaciji lokalne spinske gustoće (LSDA). Ova DFT metoda je prigodna za modeliranje metala i ostalih sustava sa sporom promjenom elektronske gustoće. Metode koje uključuju derivaciju elektronske gustoće kao varijablu spadaju u skupinu gradijentom korigiranih DFT metoda (*engl.* Generalized Gradient Approximation, GGA). Temelj GGA DFT i naprednijih metoda jest nehomogen elektronski plin. Metode u kojima izmjenjensko-korelacijski član ovisi i o višim derivacijama elektronske gustoće, npr. Laplacianu elektronske gustoće, spadaju u meta-GGA, odnosno metode gradijenata višeg reda. Slijedeći koraci u unaprjeđivanju DFT metoda koriste više doprinosa u aproksimaciji E_{xc} . Hibridne GGA metode (hyper-GGA) koriste doprinose egzaktno izračunate energije izmjene (rješenje HF metode) i doprinose ostalih članova, često empirijski ugođenih za pojedini skup kemijskih elemenata ili spojeva. Do sada opisane metode ovise samo o popunjenim KS DFT orbitalama. Povećanje točnosti dolazi i uključivanjem ovisnosti i o nepopunjenim orbitalama, što uzimaju u obzir dvostruko hibridne GGA metode. Sa svakim stupnjem povećanja točnosti DFT metode raste i njezina složenost, a time i potrebni računalni resursi (slika 17).



Slika 17. Razvoj funkcionala DFT metoda. Naprednije metode bolje opisuju energiju i elektronsku gustoću. Veću točnost hibridnih GGA metoda dobivamo uzimajući ovisnost i o nepopunjenim orbitalama sustava. Preuzeto i prilagođeno.⁵⁹

Problem koji nose DFT metode jest nemogućnost provjere i sistematiziranog poboljšanja rezultata, kao što je to u višedeterminantnih HF metoda, pošto ovise samo o odabranom funkcionalu. HF metoda neopravdano favorizira viša spinska stanja sustava, te se u istoj javlja spinska kontaminacija. Izvorna DFT metoda favorizira niskospinska stanja sustava. U hibridnim DFT funkcionalima udio energije HF izmjene jako varira, što se može odraziti na neopravdano stabilna visokospinska stanja sustava na uštrb onih niskospinskih.^{14,60–64}

2.4.1. M05-2X funkcional

M05-2X funkcional odabran je temeljem dosljednosti s prijašnjim radovima na sličnu tematiku. U navedenim radovima M05-2X pokazao se odličnim za modeliranje kompleksa Zn(II) i Cu(II) s bpa i imda ligandima.^{21,40,48} M05-2X dolazi iz obitelji Minnesota funkcionala. Prvi Minnesota funkcionali (M05 i M05-2X, Minnesota 05) objavljeni su 2005. godine te su dio danas široke skupine funkcionala parametriziranih posebno za nekovalentne interakcije (vodikove veze, interakcije π -slaganja i slične). M05-2X funkcional je dizajniran i za proučavanje sustava metalnih kompleksa. Prema aproksimaciji izmjenjensko korelacijskog člana, M05-2X spada u hibridne meta-GGA funkcionalne. Izmjenjensko korelacijski član sadrži 56 % HF energije izmjene, 44 % DFT lokalne energije izmjene, te lokalni DFT korelacijski član. Energija lokalne DFT

elektronske izmjene, te lokalni DFT korelacijski član reprezentirani su putem 22 optimizirana empirijska parametra.^{14,62,63}

$$E_{XC}^{hyb} = 0,56E_X^{HF} + 0,44E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (4)$$

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

U svim reakcijama korištene su komercijalne kemikalije bez daljnjeg pročišćavanja. Upotrijebljena otapala bila su *p.a.* čistoće. Suha otapala su pripravljena prema standardnim postupcima sušenja. Suhi dietil-eter pripremljen je destilacijom preko natrija i čuvan u boci iznad natrija. Suhi tetrahidrofuran pripremljen je destilacijom preko natrija u atmosferi argona i čuvan u inertnoj atmosferi u boci pod septumom. Reakcije su bile provedene u standardnom kemijskom posuđu.

Tijek reakcije je praćen tankoslojnom kromatografijom (*engl.* TLC) na silika-gelu ili neutralnom aluminijskom oksidu 60 F254. Izolirani spojevi detektirani su pomoću UV svjetlosti valne duljine 254 nm ili bojanjem pomoću para joda. Pročišćavanje spojeva kromatografijom obavljeno je na uređaju za automatiziranom *flash* kromatografiju uz unaprijed pakirane kolone (silika-gel ili neutralni aluminijski oksid) *ISCO Combiflash 75* uz odgovarajuću smjesu otapala.

^1H i ^{13}C spektri NMR snimljeni su na spektrometrima *Bruker Avance 300* i/ili *Bruker Avance 600* MHz (300,13 ili 600,13 MHz za ^1H , 75,47 ili 150,92 MHz za ^{13}C jezgre, te 243 MHz za ^{31}P jezgre). Svi uzorci otopljeni su u naznačenim deuteriranim otapalima i mjereni pri naznačenim temperaturama. Kemijski pomaci (δ) u ^1H , ^{13}C NMR i ^{31}P spektrima izraženi su prema unutarnjem standardu (TMS) ili prema signalu otapala.

ESI-MS spektri snimljeni su na HPLC-MS sustavu *Agilent Technologies 1200* s 6410 *Triple-Quadrupole* masenim spektrometrom. UV-Vis spektri snimljeni su na *Cary 100* uređaju. UV-Vis titracije su provedene dodavanjem otopine liganda u otopini Cu(II) u otopinu Cu(II) iste koncentracije liganda kako bi se izbjegao efekt razrjeđenja. Izvor Cu(II) iona bio je bakrov(II) triflat, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Infracrveni spektri (IR) snimljeni su ATR tehnikom na *PerkinElmer UATR Two* spektrofotometru u području valnih brojeva $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. IR spektri vizualizirani su putem *SpectraGryph 1.2* programa.

Kristalne strukture spojeva određene su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu na uređaju *Oxford Diffraction Xcalibur Nova R*, korišteno je $\text{Cu K}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) uz grafitni monokromator pri sobnoj ili sniženim temperaturama. Za prikupljanje podataka, utočnjavanje jedinične ćelije i redukciju podataka korišten je program *CrysAlis PRO*,

Oxford Diffraction Ltd. Za rješavanje kristalnih struktura korišten je programski paket *Olex2* (programi *ShelXT* za rješavanje i *ShelXL* za utočnjavanje kristalnih struktura). Difraktogrami rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku snimljeni su na *PANalytical Aeris* instrumentu. Uvjeti snimanja bili su: Bragg-Brentano geometrija (θ - 2θ), mjerenje 5° do 70° brzinom $5,2^\circ \text{ min}^{-1}$ uz Cu K_α zračenje ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Strukture spojeva crtane su pomoću *GaussView 6.0*, *Mercury 2021.1.0* ili *ChemDraw Ultra 12.0* programskog paketa.

3.2. DFT računi

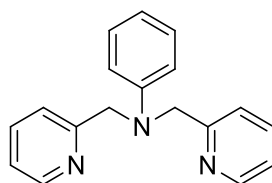
Sustav je modeliran pomoću DFT računa. Modelirane su diskretne strukture slobodnih liganada, $[\text{ML}]^{2+}$ i $[\text{ML}_2]^{2+}$ kompleksa. Razmatrani su mogući konformeri slobodnih liganada, te stereoizomeri i konformeri $[\text{ML}]^{2+}$ i $[\text{ML}_2]^{2+}$ kompleksnih spojeva. Protuioni kompleksa nisu modelirani. Korišten je programski paket *Gaussian 09W*⁶⁵ i razina teorije bila je DFT M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP model.¹⁴ Utjecaj otapala (acetonitrila) modeliran je pomoću implicitnog SMD modela solvatacije ($\epsilon = 35,688$). Svakoj strukturi najprije je optimizirana geometrija, koja je potom bila podvrgnuta frekvencijskoj analizi. Tako dobivene energije sustava (elektronska energija + termička korekcija) dane su pri 298,15 K i normalnom tlaku od 1 atm. Računi su sprovedeni na računalnom klasteru Isabella Sveučilišnog računalnog centra Sveučilišta u Zagrebu.

3.3. Priprava liganada

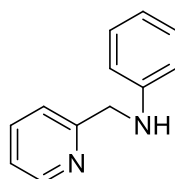
3.3.1. Priprava N,N-bis(piridin-2-ilmetil)anilina (L1)

Spoj je pripremljen modificiranim postupkom iz literature.¹³ U epruveti je u 1,0 mL destilirane vode otopljen 2-klormetilpiridin hidroklorid (760 mg, 4,6 mmol, 3 ekv.), heksadeciltrimetilamonijev klorid (20 mg), te je dodan anilin (139 μL , 1,5 mmol, 1 ekv.). Smjesa je snažno miješana pomoću magnetske miješalice nekoliko minuta nakon čega je dodana otopina NaOH (750 mg, 18,7 mmol, 12 ekv.) u 2,0 mL destilirane vode. Reakcijska smjesa je bila ostavljena na sobnoj temperaturi 5 dana uz snažno miješanje, a tijekom reakcije je bio praćen pomoću tankoslojne kromatografije. Smjesa se sastojala od tamno-smeđeg organskog i mutnog vodenog sloja. Smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje i dodan je etil-acetat (20 mL). Organski sloj je odvojen, a vodeni dodatno ekstrahiran s etil-acetatom ($2 \times 10 \text{ mL}$). Spojeni organski ekstrakti isprani su zasićenom vodenom otopinom NaHCO_3 ($3 \times 10 \text{ mL}$) te za zasićenom otopinom NaCl (15 mL). Organski ekstrakt sušen je na

bezvodnom Na₂SO₄, sredstvo za sušenje je potom odfiltrirano i filtrat je uparen do suha na rotacijskom uparivaču. Pokušaj pročišćavanja sirovog produkta automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni od aluminijevog oksida (48 g) u sustavu heksan : etil-acetat (volumni udio heksana: 5 % → 25 %) nije bilo uspješno. Smjesa produkta **L1** i mono supstituiranog međuprodukta (*N*-(piridin-2-ilmetil)anilina, **L1m**) je potom odvojena pomoću kromatografije na stupcu punjene silika-gelom u sustavu 3 % metanol u etil-acetatu. Dobiveno je 143,2 mg (0,52 mmol, 34 %) čistog spoja **L1** u obliku blijedo smeđe krutine. Izolirano je i 40,0 mg (0,20 mmol) mono supstituiranog spoja **L1m** u obliku smeđeg ulja.

**L1**

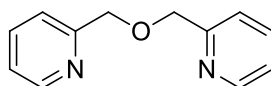
R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, neutralni aluminijev oksid) = 0,50. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 8,56 – 8,52 (m, 2H, Py), 7,67 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,29 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,23 – 7,18 (m, 2H), 7,11 – 7,06 (m, 2H), 6,69 – 6,64 (m, 2H), 6,65 – 6,59 (m, 1H), 4,82 (s, 4H, CH₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,63 – 8,55 (m, 2H, Py), 7,61 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,30 – 7,23 (m, 2H), 7,23 – 7,10 (m, 4H), 6,77 – 6,64 (m, 3H), 4,83 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158,93, 149,78, 148,27, 136,87, 129,36, 122,08, 120,87, 117,28, 113,80, 112,58, 57,38, 37,71. ESI-MS: m/z 276,2 (M+H⁺, 100 %). IR (ATR, cm⁻¹): 3060, 3010,2, 2918,1, 2874,5, 1589, 1503,4, 1432,9, 1350,7, 1274, 1222,1, 1175,7, 1090,5, 1046,8, 991,68, 950,3, 872,28, 747,61, 692,81, 613,77, 515,01, 468,13.

**L1m**

R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, neutralni aluminijev oksid) = 0,65. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 8,56 – 8,51 (m, 1H, Py), 7,68 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 1H), 7,38 – 7,33 (m, 1H, Py), 7,25 – 7,18 (m, 1H), 7,13 – 7,06 (m, 2H), 6,65 – 6,59 (m, 3H), 5,18 (s, 1H, NH), 4,40 (d, $J = 6,0$ Hz, 2H, CH₂).

3.3.2. Priprava bis(piridin-2-ilmetil)-etera (**L2**)

Spoj je pripravljen izmijenjenim postupkom iz literature.⁵⁵ U tikvici je u 10 mL acetonitrila otopljen 2-klormetilpiridin hidroklorid (752 mg, 4,6 mmol, 1 ekv.) i kalijev hidroksid (1,03 g, 18,3 mmol, 4 ekv.), te je dodana otopina piridin-2-ilmetanola (442 μ L, 4,6 mmol, 1 ekv.) u 6 mL acetonitrila. Miješanjem otopina nastaje bijeli talog. Reakcijska smjesa je zagrijavana u mikrovalnom reaktoru 1 h (50 W, 70 °C) pri refluksu otapala. Dobivena je smeđa otopina i sitan bijeli talog koji je ofiltriran i ispran acetonitrilom. Smeđa otopina i matičnica od ispiranja su spojene i uparene do suha na rotacijskom uparivaču. Dobivenom smeđem ulju dodano je 40 mL diklormetana (DCM-a). Organski sloj je ispran zasićenom otopinom NaHCO₃ (3×10 mL) pa zasićenom otopinom NaCl (10 mL) te sušen na bezvodnom Na₂SO₄. Sredstvo za sušenje je ofiltrirano. Otopina je uparena do uljastog ostatka koji je potom pročišćen automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni aluminijske oksida (48 g) u izokratnom sustavu heksan : etil-acetat = 1 : 1. Dobiveno je 518 mg (2,6 mmol, 57 %) čistog spoja **L2** u obliku smeđeg ulja.

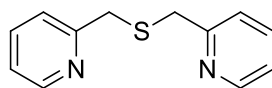
**L2**

R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, neutralni aluminijski oksid) = 0,40. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 8,55 – 8,50 (m, 2H, Py), 7,77 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,54 – 7,47 (m, 2H, Py), 7,29 – 7,21 (m, 2H, Py), 4,70 (s, 4H, CH₂). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8,57 (ddd, $J = 4,8, 1,8, 0,9$ Hz, 2H, Py), 7,71 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,56 – 7,48 (m, 2H, Py), 7,25 – 7,16 (m, 2H, Py), 4,79 (s, 4H, CH₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,57 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H, Py), 7,71 (td, $J = 7,7, 1,8$ Hz, 2H, Py), 7,52 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, Py), 7,25 – 7,14 (m, 2H, Py), 4,79 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158,21, 149,22, 136,71, 122,50, 121,51, 73,80. ESI-MS: m/z 226,9 (M+Na⁺, 100 %), 201,2 (M+H⁺, 100 %). IR (ATR, cm⁻¹): 3012,6, 2858,8, 1590,6, 1434,0 1352,2, 1253,5, 1111,1, 992,6, 839,8, 754,2, 617,4, 468,1.

3.3.3. Priprava bis(piridin-2-ilmetil)-tioetera (**L3**)

Ligand **L3** pripravljen je prema postupku iz literature.⁶⁶ U 50 mL vode otopljen je 2-klormetilpiridin hidroklorid (1,100 g, 6,7 mmol, 4 ekv.) i tiosemikarbazid (0,154 g, 1,7 mmol, 1 ekv.). U minimalnoj količini vode otopljen je NaOH (2,70 g, 67,5 mmol) te je otopina dodana u reakcijsku smjesu. Smjesa je miješana na sobnoj temperaturi preko noći. Nastala mutna,

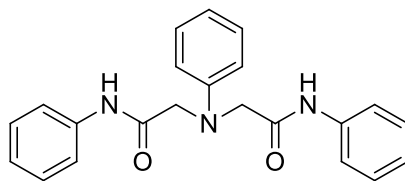
smeđa smjesa prebačena je u lijevak za odjeljivanje te je ekstrahirana DCM-om (3×20 mL). Organski sloj je ispran zasićenom otopinom NaCl (15 mL), pa sušen na bezvodnom Na₂SO₄. Nakon uklanjanja sredstva za sušenje otapalo je upareno pri sniženim tlakom. Sirovi produkt pročišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni aluminijeva oksida (48 g) u sustavu heksan : etil-acetat (volumni udio heksana: 20 % → 45 %). Dobiveno je 313 mg (1,45 mmol, 86 %) čistog spoja **L3** u obliku žuto-zelenog ulja.

**L3**

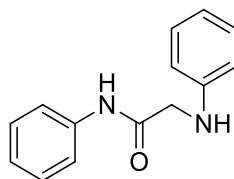
R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, neutralni aluminijev oksid) = 0,38. ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ 8,48 (ddd, J = 4,9, 1,8, 1,0 Hz, 2H, Py), 7,69 (td, J = 7,7, 1,8 Hz, 2H, Py), 7,37 (dt, J = 7,8, 1,1 Hz, 2H, Py), 7,20 (ddd, J = 7,5, 4,9, 1,2 Hz, 2H, Py), 3,81 (s, 4H, CH₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,58 – 8,50 (m, 2H, Py), 7,63 (td, J = 7,7, 1,8 Hz, 2H, Py), 7,41 – 7,32 (m, 2H, Py), 7,20 – 7,09 (m, 2H, Py), 3,83 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158,49, 149,42, 136,66, 123,31, 121,94, 38,04. ESI-MS: m/z 226,9 (M+Na⁺, 100%), 217,15 (M+H⁺, 100 %). IR (ATR, cm⁻¹): 3383,8, 3007,5, 2923,7, 1589,2, 1433,6, 1306,3, 1207,6, 1149,9, 1048,3, 994,02, 899,57, 746,24, 626,73, 578,82, 482,12.

3.3.4. Priprava 2,2'-feniliminobis(*N*-fenilacetamida) (**L4**)

U tikvici je u 5 mL *N,N*-dimetilformamida (DMF-a) otopljen *N*-fenilkloracetamid (340 mg, 2,0 mmol, 2 ekv.), kalijev jodid (340 mg, 2,0 mmol, 2 ekv.), natrijev hidrogenkarbonat (200 mg, 2,0 mmol, 2 ekv) i anilin (91,3 μ L, 1,0 mmol, 1 ekv.).⁶⁷ Smjesa je miješana na sobnoj temperaturi 11 dana. Po završetku reakcije (praćeno TLC metodom) reakcijska smjesa je prelivena u lijevak za odjeljivanje u kojem se nalazilo 40 mL destilirane vode. Dobivena smjesa ekstrahirana je etil-acetatom (4×15 mL). Spojene organske frakcije su potom isprane zasićenom otopinom NaHCO₃ (15 mL) i sušene na bezvodnom Na₂SO₄. Dobiveni sirovi produkt pročišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni silika-gela (12 g) u sustavu heksan : etil-acetat (volumni udio heksana: 25 % → 48 %). Dobiveno je 226 mg (0,6 mmol, 63 %) čistog spoja **L4** u obliku bijelih kristalića. Kromatografijom je odijeljen i mono supstituirani međuprodukt reakcije 2-fenilamino(*N*-fenilacetamid) (**L4m**) (102 mg, 0,5 mmol).

**L4**

R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, silika-gel) = 0,38. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 10,00 (s, 2H, NH), 7,73 – 7,63 (m, 4H, Ph), 7,40 – 7,28 (m, 4H, Ph), 7,28 – 7,17 (m, 2H, Ph), 7,17 – 7,05 (m, 2H, Ph), 6,76 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H, Ph), 6,64 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, Ph), 4,26 (s, 4H, CH_2). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9,23 (s, 2H, NH), 7,66 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, Ph), 7,40 – 7,19 (m, 5H, Ph), 7,13 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, Ph), 6,83 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H, Ph), 6,65 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, Ph), 4,23 (s, 4H, CH_2). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 169,05, 146,07, 137,76, 129,74, 129,12, 124,69, 120,06, 119,00, 111,92, 58,59. ESI-MS: m/z 360,25 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %). IR (ATR, cm^{-1}): 3664,6, 3271, 3127,4, 3060,2, 2922,2, 2785,8, 1652, 1592,1, 1533,5, 1440,5, 1314,2, 1187,5, 1072,8, 947,27, 740,66, 690,82, 481,55.

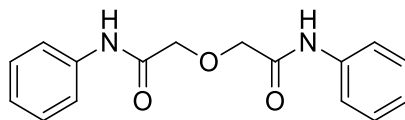
**L4m**

R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, silika-gel) = 0,63. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ 8,68 (s, 1H, NH), 7,60 – 7,49 (m, 2H, Ph), 7,37 – 7,24 (m, 2H, Ph), 7,23 – 7,13 (m, 2H, Ph), 7,13 – 7,03 (m, 1H, Ph), 6,76 – 6,60 (m, 2H, Ph), 3,84 (s, 2H, CH_2), 2,14 (s, 1H, NH).

3.3.5. Priprava 2,2'-oksibis(*N*-fenilacetamida) (**L5**)

U 20 mL DMF-a otopljena je diglikolna kiselina (250 mg, 1,85 mmol, 1 ekv.), anilin (340 μL , 3,7 mmol, 2 ekv.) i *N,N*-diizopropiletilamin (DIPEA) (2,57 mL, 14,9 mmol, 8 ekv.). Reakcijska tikvica je smještena u ledenu kupelj i ohlađena na 0 °C. Nakon 10 minuta na toj temperaturi u malim porcijama je dodavan COMU reagens (1,585 g, 3,70 mmol, 2 ekv.) kroz 15 minuta. Po dodatku COMU reagensa smjesa je miješana na ledenoj kupelji 1 h, a potom na sobnoj temperaturi 20 sati. Reakcijska smjesa je prebačena u lijevak za odjeljivanje i dodano je 40 mL etil-acetata. Smjesa je najprije ekstrahirana destiliranom vodom (4×20 mL), a organski sloj je potom ispran zasićenom otopinom NaHCO_3 (2×15 mL) i zasićenom otopinom NaCl (10 mL). Organski ekstrakt je sušen na bezvodnom Na_2SO_4 , uklonjeno je sredstvo za sušenje te je otapalo

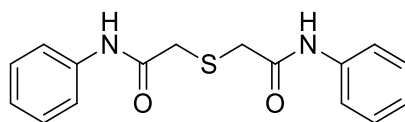
upareno pomoću rotacijskog uparivača. Uzorak je pročišćen automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni silika-gela (12 g) u sustavu heksan : etil-acetat (volumni udio heksana: 50 % → 95 %). Dobiveno je 458 mg (1,6 mmol, 87 %) čistog produkta **L5** u obliku bijelih igličastih kristalića.

**L5**

R_f (etil-acetat, silika-gel) = 0,55. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ 10,08 (s, 2H, NH), 7,71 – 7,61 (m, 4H, Ph), 7,40 – 7,27 (m, 4H, Ph), 7,15 – 7,03 (m, 2H, Ph), 4,27 (s, 4H, CH₂). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD₃CN): δ 9,00 (s, 2H, NH), 7,68 – 7,62 (m, 4H, Ph), 7,39 – 7,33 (m, 4H, Ph), 7,14 (tt, $J = 7,5, 1,1$ Hz, 2H, Ph), 4,24 (s, 4H, CH₂). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl₃): δ 8,38 (s, 2H, NH), 7,58 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, Ph), 7,35 (t, $J = 8,0$ Hz, 4H, Ph), 7,16 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, Ph), 4,24 (s, 4H, CH₂). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl₃): δ 166,62, 136,89, 129,22, 125,06, 120,22, 71,78. ESI-MS: m/z 312,8 (M+Na⁺, 9,6 %), 285,15 (M+H⁺, 100 %). IR (ATR, cm⁻¹): 3385,3, 3279,1, 3135,3, 3061, 2930,7, 2851,8, 1671,5, 1594,7, 1498,9, 1442,7, 1322,1 1129,7, 1052,1, 907,01, 841,88, 753,61, 692,51, 612,58, 502,37.

3.3.6. Priprava 2,2'-tiobis(*N*-fenilacetamida) (**L6**)

U tikvici je u 50 mL smjese voda : etanol = 1 : 1 otopljen *N*-fenilkloracetamid (1135 mg, 6,7 mmol, 4 ekv.) i tiosemikarbazid (154 mg, 1,7 mmol, 1 ekv.). U reakcijsku smjesu je dodana otopina NaOH (2,70 g, 67,5 mmol) dobivena otapanjem istog u minimalnoj količini smjese otapala (voda : etanol = 1 : 1). Reakcijska smjesa je miješana na sobnoj temperaturi preko noći. Po završetku reakcije, smeđa nehomogena smjesa ekstrahirana je DCM-om (3×20 mL). Skupljeni organski sloj ispran je zasićenom otopinom NaCl (15 mL) i sušen na bezvodnom Na₂SO₄. Sredstvo za sušenje je ofiltrirano i otapalo je upareno pri sniženom tlaku. Sirovi produkt pročišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni silika-gela (12 g) u sustavu heksan : etil-acetat (volumni udio heksana: 15 % → 85 %). Dobiveno je 76,0 mg (0,25 mmol, 15 %) čistog spoja **L6** u obliku bijelih igličastih kristalića.

**L6**

R_f (etil-acetat : heksan = 1 : 1, silika-gel) = 0,38. ^1H NMR (300 MHz, DMSO): δ 10,13 (s, 2H, NH), 7,63 – 7,53 (m, 4H, Ph), 7,36 – 7,24 (m, 4H, Ph), 7,11 – 6,99 (m, 2H, Ph), 3,50 (s, 4H, CH_2). ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,96 (s, 2H, NH), 7,58 – 7,55 (m, 4H, Ph), 7,33 – 7,29 (m, 4H, Ph), 7,13 – 7,07 (m, 2H, Ph), 3,47 (s, 4H, CH_2). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8,57 (s, 2H, NH), 7,58 – 7,53 (m, 4H, Ph), 7,35 – 7,29 (m, 4H, Ph), 7,15 – 7,11 (m, 2H, Ph), 3,45 (s, 4H, CH_2). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ 167,17, 137,43, 129,13, 124,94, 120,17, 37,41. ESI-MS: m/z 301,15 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %). IR (ATR, cm^{-1}): 3287,2, 3196,2, 3146,7, 2945,3, 2552,2, 1650,5, 1596, 1549,4, 1497,8, 1444,4, 1331,4, 1144,4, 956,5, 902,15, 828,57, 748,3, 689,08, 602,35, 504,18.

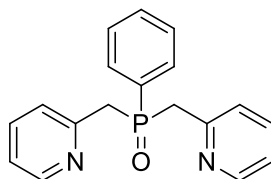
3.3.7. Pokušaj pripreve fenil-N,N-bis(piridin-2-ilmetil)fosfina (**L7**)

Sinteze u ovom poglavlju su provedene u inertnim uvjetima. Svo posuđe je prije korištenja u reakciji sušeno u sušioniku na temperaturi od 200 °C i ohlađeno u eksikatoru. Kemikalije i otapala su sušene prethodno opisanim postupkom te je rukovano s njima na način kako bi se osigurala inertna atmosfera.

Metoda A

Pripravi liganda **L7** pristupljeno je prema postupku iz literature.⁴¹ Suha tikvica pod septumom je 3 puta naizmjenice vakuumirana i ispunjena dušikom, potom je podešen kontinuiran protok dušika kroz tikvicu tijekom cijelog trajanja reakcije. U tikvicu je dodano 10 mL tetrahidrofurana (THF-a) te 2-metilpiridin (400 μL , 4,0 mmol, 2 ekv.). Sustav je ohlađen na temperaturu od -41 °C uranjanjem u kupelj od tekućeg dušika/acetonnitrila. U smjesu je potom dodana otopina *n*-butil-litija u heksanu (2,5 mL, $c = 1,6 \text{ mol dm}^{-3}$, 4,0 mmol, 2 ekv.) tijekom 15 minuta. Nastala tamno crveno obojena smjesa miješana je na sniženoj temperaturi sat vremena. U drugoj suhoj tikvici postignuta je inertna atmosfera na jednak način kao u prethodnom slučaju. U istoj je pripravljena otopina *P,P*-diklorfenilfosfina na način da je u 10 mL suhog THF-a dodan *P,P* diklorfenilfosfin (272 μL , 2,0 mmol, 1 ekv.). Smjesa je ohlađena na -84 °C u kupelji od tekućeg dušika/etil-acetata. Cijeli sadržaj prve reakcijske tikvice je tijekom 20 minuta sporo dodavan, postupnim prebacivanjem pomoću igle, u otopinu *P,P*-diklorfenilfosfina na -84 °C

pazeći da pri tome ne dođe do naglog porasta temperature. Smjesa je miješana dodatnih 30 minuta, izvađena iz kupelji za hlađenje te je dodano 10 mL degazirane destilirane vode. Aparatura je rastavljena te je reakcijska smjesa prebačena u lijevak za odjeljivanje u kojemu se nalazilo 30 mL otopine klorovodične kiseline koncentracije $c = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Vodeni sloj je odvojen, a organski ostavljen sa strane. Vodeni sloj je prebačen natrag u lijevak, dodano je 40 mL DCM-a te zasićena otopina NaHCO_3 (ukupno 20 mL u malim dodacima). Organski sloj je potom odvojen, ispran s zasićenom otopinom NaCl (10 mL) i sušen na bezvodnom Na_2SO_4 . Otapalo je upareno pri sniženom tlaku i dobiveno je žuto viskozno ulje. Višestrukim ispiranjem sirovog produkta heksanom, kako je opisano u radu, čisti produkt nije pripremljen. Usporedbom TLC pločica sirove reakcijske smjese i žutog produkta uočen je nestanak spoja R_f vrijednosti slične kao **L1**. Sirovi, žuti produkt počišćen je automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni silika-gela (12 g) u sustavu metanol : DCM (volumni udio metanola: 2 % → 10 %). Dobiveno je 95,0 mg (0,33 mmol, 16,5 %) čistog spoja fenil-*N,N*-bis(piridin-2-ilmetil)fosfin-oksida (**L7o**) u obliku blijedo žute krutine.

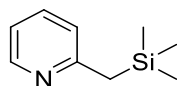
**L7o**

R_f (diklormetan : metanol = 9:1, silika-gel) = 0,25. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8,46 (ddt, $J = 5,0, 1,6, 0,7$ Hz, 2H, Py), 7,61 – 7,52 (m, 4H, Py), 7,44 (tdd, $J = 6,9, 2,9, 1,4$ Hz, 1H, Ph), 7,38 – 7,33 (m, 2H, Py), 7,33 – 7,27 (m, 2H, Ph), 7,10 (ddt, $J = 7,7, 4,9, 1,5$ Hz, 2H, Ph), 3,77 – 3,65 (m, 4H, CH_2). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152,90, 152,80, 149,51, 149,48, 136,54, 136,51, 131,83, 131,80, 131,02, 130,90, 128,37, 128,22, 125,01, 124,96, 121,87, 121,84, 100,06, 41,03, 40,21. ^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3): δ 35,22. ESI-MS: m/z 309,2 ($\text{M}+\text{H}^+$, 100 %). IR (ATR, cm^{-1}): 3055,9, 3009,7, 2892,4, 1584,3, 1431,4, 1312, 1239, 1181,8, 1118,1, 1049,3, 994,21, 868,91, 804,24, 746,48, 691,09, 591,92, 489,46.

Metoda B

Priprava liganda **L7** je provedena i prema postupku iz literature.⁵³ Sinteza se odvija u dva koraka.

Suha tikvica pod septumom je 3 puta naizmjenice vakuumirana i ispunjena dušikom, potom je podešen kontinuiran protok dušika kroz tikvicu tijekom cijelog trajanja reakcije. U tikvicu je dodan suhi THF (16 mL) i 2-metilpiridin (1,48 mL, 15 mmol, 1 ekv.) i smjesa je ohlađena na -78 °C uranjanjem u kupelj za hlađenje (sustav aceton i suhi led). U smjesu je dokapavana otopina *n*-butil-litija u heksanu (9,38 mL, $c = 1,6 \text{ mol dm}^{-3}$, 15 mmol, 1 ekv.) tijekom 20 minuta. Nastala tamno crvena smjesa miješana je dodatnih sat vremena na niskoj temperaturi. Potom je u malim porcijama dodan klorotrimetilsilan (TMSCl) (1,9 mL, 15 mmol, 1 ekv.) tijekom 10 minuta. Smjesa je miješana u inertnoj atmosferi preko noći prilikom čega je došlo do zagrijavanja iste na sobnu temperaturu. Smjesa je prebačena u okruglu tikvicu i otapalo je uklonjeno pri sniženom tlaku. Sirovi produkt je je pročišćen destilacijom pri vrlo niskom tlaku (< 10 mbar) u posebnoj aparaturi. Dobiveno je 1,55 g (9,4 mmol, 63 %) čistog spoja **L7a** u obliku bistre i bezbojne tekućine.

**L7a**

$R_f = /$ (uzorak se raspada na silika-gelu i neutralnom aluminijevom oksidu). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,46 – 8,40 (m, 1H, Py), 7,50 (td, $J = 7,7, 1,9 \text{ Hz}$, 1H, Py), 7,00 – 6,91 (m, 2H, Py), 2,34 (s, 2H, CH_2), 0,02 (s, 9H, CH_3).

U inertnim uvjetima, u suhoj tikvici u atmosferi argona, dodano je 9,0 mL smjese suhog THF-a i suhog dietil-etera (Et_2O) 1 : 1. Smjesi otapala dodan je (piridin-2-ilmetil)trimetilsilan (**L7a**) (498 mg, 3 mmol, 2 ekv.) i smjesa je ohlađena na -78 °C uranjanjem u kupelj za hlađenje (sustav aceton i suhi led). Potom je polako dokapavan *P,P*-diklorofenilfosfin (204 μL , 1,5 mmol, 1 ekv.) kroz 10 minuta. Smjesa je miješana na sniženoj temperaturi 30 minuta, izvađena iz sustava za hlađenje te miješana dodatnih sat vremena na sobnoj temperaturi. Smjesa je prebačena u drugu tikvicu i otapalo je uklonjeno pri sniženom tlaku. Dobiven je sirovi produkt u obliku žutog ulja kao i u prethodno opisanoj metodi. Željeni fosfinski ligand nije dobiven, no automatiziranom *flash* kromatografijom na prethodno pakiranoj koloni silika-gela (12 g) u sustavu metanol : DCM (volumni udio metanola: 3 % \rightarrow 10 %) dobiveno je 183,0 mg (0,63 mmol, 42 %) čistog spoja fenil-*N,N*-bis(piridin-2-ilmetil)fosfin-oksida (**L7o**) u obliku blijedo žute krutine.

Pokušaj redukcije fenil-N,N-bis(piridin-2-ilmetil)fosfin-oksida (L7o)

Redukcijom dobivenog fosfin-oksida, u odgovarajući fosfin, pokušana je priprava liganda **L7**. U suhu tikvicu, u atmosferi argona, stavljen je fosfin-oksid **L7o** (90 mg, 0,3 mmol, 1 ekv.) te je dodano 4 mL otapala metilcikloheksana. U smjesu je dodan tetrametildisiloksan (TMDS) (68 μ L, 0,38 mmol, 1,25 ekv.) te titanijev(IV) izopropoksid (Ti(*i*-Pr)₄) (114 μ L, 0,38 mmol, 1,25 ekv.). Smjesa je refluksirana preko noći. TLC analizom reakcijske smjese uočena je mrlja za koju se pretpostavlja da je fosfin **L7**. Različitim pokušajima izolacije (taloženje dodatkom heksana i metodama ekstrakcije) promatrani spoj nije uspješno izoliran.

3.4. NMR probe metalnih kompleksa

Opći propis: Ligand (**L1** – **L6**) i cinkov triflat (Zn(OTf)₂) izvagani su u omjerima 1 : 1 i 2 : 1, otopljeni u deuteriranom acetonitrilu i snimljeni su njihovi ¹H NMR spektri pri različitim temperaturama (tablica 5).

Tablica 5: ¹H NMR probe cinkovih kompleksa s ligandima **L1-L6** pri različitim temperaturama, (Zn(OTf)₂) kao izvor cinkovih iona, otapalo CD₃CN.

Uzorak	Ligand	Omjer M : L	<i>m</i> (Zn(OTf) ₂) (mg)	<i>n</i> (Zn(OTf) ₂) (mmol)	<i>m</i> (L) (mg)	<i>n</i> (L) (mmol)	<i>T</i> (snimanja) (°C)
K1	L1	1 : 1	2,58	0,007	1,92	0,007	25
K2	L1	1 : 2	1,64	0,004	2,35	0,009	-40, 25, 50, 70
K3	L2	1 : 1	3,58	0,010	1,96	0,010	25
K4	L2	1 : 2	2,50	0,007	2,75	0,014	-40, 25
K5	L3	1 : 1	2,05	0,006	1,20	0,006	25
K6	L3	1 : 2	1,26	0,004	1,55	0,007	-40, 25
K7	L4	1 : 1	1,49	0,004	1,43	0,004	25
K8	L4	1 : 2	1,48	0,004	2,88	0,008	-40, 25
K9	L5	1 : 1	2,09	0,006	1,60	0,006	25
K10	L5	1 : 2	1,20	0,003	1,84	0,006	-40, 25
K11	L6	1 : 1	1,25	0,003	1,00	0,003	25
K12	L6	1 : 2	0,95	0,003	1,54	0,005	-40, 25

K1:

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 8,66 (s, 2H, Py), 8,30 – 8,19 (m, 2H, Py), 7,80 – 7,67 (m, 3H), 7,21 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,07 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,73 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 4,83 (d, $J = 50,2$ Hz, 4H, CH_2).

K2 (-40 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,57 (d, $J = 5,3$ Hz, 4H, Py), 8,23 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,78 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, Py), 7,70 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H), 7,13 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 6,98 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 6,56 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 4,86 (dd, $J = 152,2, 17,0$ Hz, 8H, CH_2).

K2 (25 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,65 (s, 4H, Py), 8,23 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 7,80 – 7,67 (m, 8H), 7,20 (t, $J = 7,9$ Hz, 4H), 7,06 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 6,72 (s, 4H), 4,84 (d, $J = 123,5$ Hz, 8H, CH_2).

K2 (50 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,70 (s, 4H, Py), 8,30 – 8,18 (m, 4H), 7,81 – 7,67 (m, 8H), 7,31 – 7,18 (m, 4H), 7,15 – 7,05 (m, 2H), 6,79 (s, 4H), 4,83 (s, 8H, CH_2).

K2 (70 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,80 – 8,67 (m, 4H, Py), 8,33 – 8,16 (m, 4H), 7,87 – 7,65 (m, 8H), 7,25 (s, 4H), 7,18 – 7,06 (m, 2H), 6,91 – 6,79 (m, 4H), 4,84 (s, 8H, CH_2).

K3:

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,72 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H, Py), 8,20 – 8,14 (m, 2H, Py), 7,71 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, Py), 7,61 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, Py), 5,17 (s, 4H, CH_2).

K4 (25 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,18 (s, 4H, Py), 7,98 (s, 4H, Py), 7,61 – 7,57 (m, 4H, Py), 7,35 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, Py), 5,53 (s, 8H, CH_2).

K4 (-40 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,16 (d, $J = 5,4$ Hz, 4H, Py), 7,98 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H, Py), 7,59 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, Py), 7,33 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, Py), 5,51 (s, 8H, CH_2).

K5:

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,64 (s, 2H, Py), 8,00 – 7,94 (m, 2H, Py), 7,54 – 7,49 (m, 4H, Py), 4,29 (s, 4H, CH_2).

K6 (25 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,49 – 8,45 (m, 4H, Py), 7,86 – 7,81 (m, 4H, Py), 7,46 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H, Py), 7,37 – 7,32 (m, 4H, Py), 4,14 (s, 8H, CH_2).

K6 (-40 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8,65 – 8,33 (m, 4H, Py), 7,97 – 7,71 (m, 4H, Py), 7,55 – 7,23 (m, 8H, Py), 4,06 (d, $J = 346,1$ Hz, 8H, CH_2).

K7:

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,90 (s, 2H, NH), 7,67 – 7,62 (m, 4H, Ph), 7,41 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H, Ph), 7,37 – 7,30 (m, 2H, Ph), 7,25 – 7,18 (m, 2H, Ph), 6,91 (d, $J = 92,7$ Hz, 3H, Ph), 4,32 (s, 4H, CH_2).

K8 (25 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,93 (s, 4H, NH), 7,67 – 7,62 (m, 8H, Ph), 7,39 (t, $J = 7,8$ Hz, 8H, Ph), 7,36 – 7,28 (m, 4H, Ph), 7,23 – 7,18 (m, 4H, Ph), 6,96 (s, 2H, Ph), 6,81 (s, 4H, Ph), 4,31 (s, 8H, CH_2).

K8 (-40 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 10,32 (s, 4H, NH), 7,73 – 7,68 (m, 8H, Ph), 7,34 (t, $J = 7,8$ Hz, 9H, Ph), 7,23 – 7,18 (m, 3H, Ph), 7,10 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H, Ph), 6,73 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, Ph), 6,57 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, Ph), 4,24 (s, 8H, CH_2).

K9:

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,32 (s, 2H, NH), 7,63 – 7,58 (m, 4H, Ph), 7,44 – 7,38 (m, 4H, Ph), 7,26 – 7,20 (m, 2H, Ph), 4,48 (s, 4H, CH_2).

K10 (25 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,19 (s, 4H, NH), 7,65 – 7,59 (m, 8H, Ph), 7,42 – 7,36 (m, 8H, Ph), 7,23 – 7,17 (m, 4H, Ph), 4,39 (s, 8H, CH_2).

K10 (-40 °C):

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,38 (s, 4H, NH), 7,66 – 7,62 (m, 8H, Ph), 7,39 – 7,33 (m, 8H, Ph), 7,17 – 7,11 (m, 4H, Ph), 4,28 (s, 8H, CH_2).

K11:

^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,32 (s, 2H, NH), 7,55 – 7,49 (m, 4H, Ph), 7,41 – 7,35 (m, 4H, Ph), 7,24 – 7,18 (m, 2H, Ph), 3,78 (s, 4H, CH_2).

K12 (25 °C):

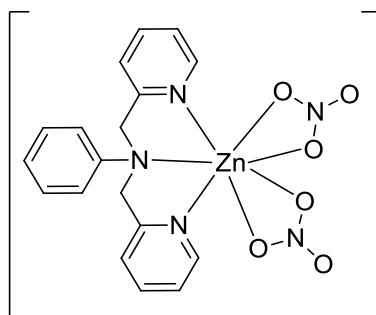
^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,18 (s, 4H, NH), 7,57 – 7,51 (m, 8H, Ph), 7,38 – 7,31 (m, 8H, Ph), 7,19 – 7,14 (m, 4H, Ph), 3,66 (s, 8H, CH_2).

K12 (-40 °C):

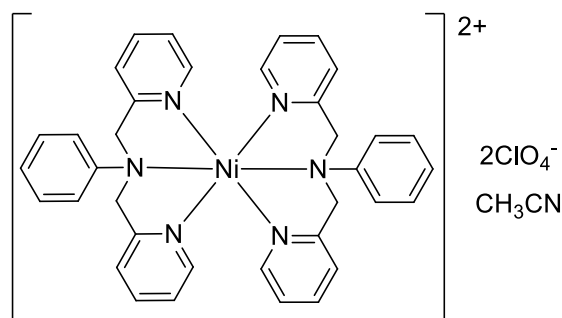
^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 9,44 (s, 4H, NH), 7,57 – 7,54 (m, 8H, Ph), 7,34 – 7,30 (m, 8H, Ph), 7,13 – 7,08 (m, 4H, Ph), 3,50 (s, 8H, CH_2).

3.5. Priprava metalnih kompleksa – kristalizacijski eksperimenti**Opći propis:**

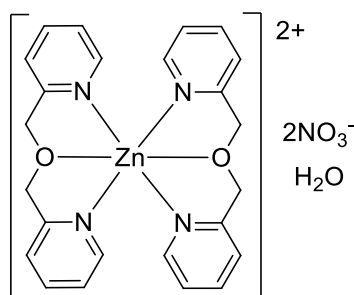
Pripremljena je otopina metalne soli u acetonitrilu koncentracije $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$. Zasebno je pripremljena otopina liganda u acetonitrilu. Pomiješano je $100 \mu\text{L}$ otopine metalne soli i odgovarajući volumen otopine liganda, tako da je molarni omjer metalna sol : ligand = 1 : 2. Nastala otopina ostavljena je da polako isparava na sobnoj temperaturi. Ukoliko kompleksi nisu kristalizirali na opisan način, kristalizacijska posuda stavljena je u zatvoreni spremnik koji sadrži dietil-eter. Ako ni metoda difuzija para dietil-etera u otopinu kompleksa u acetonitrilu nije bila uspješna, kompleks je dobiven na drugačiji način, što je opisano za svaki takav primjer.⁸



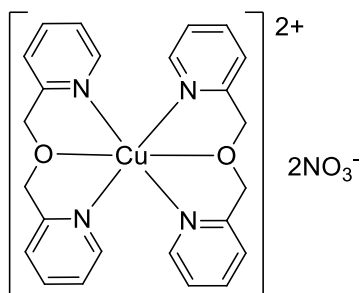
mer-[Zn(L1)(NO₃)₂], ZnL1₁. Zn(NO₃)₂ (9,47 mg, 0,05 mmol) i L1 (27,54 mg, 0,10 mmol). Otopina cinkova nitrata u acetonitrilu ($100 \mu\text{L}$, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L1 ($200 \mu\text{L}$, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Unutar minute nastaje sitan bijeli talog. Dodano je $900 \mu\text{L}$ acetonitrila i zagrijano dok se sva krutina nije otopila. Otopina je sporo isparavana na sobnoj temperaturi. Kroz 24 sata nastaju bezbojni kvadrasti kristalići pogodni za difrakciju rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Prinos 19,3 mg, $\eta = 83 \%$.



***cis-fac*-[Ni(L1)₂](ClO₄)₂·CH₃CN, NiL1₂.** Ni(ClO₄)₂ (12,87 mg, 0,05 mmol) i L1 (27,54 mg, 0,10 mmol). Otopina niklova nitrata u acetonitrilu (100 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L1 (200 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Sporim isparavanjem na sobnoj temperaturi nastaju naslage krutine na stijenkama posude. Ispareno do suhog ostatka. Dodano je 400 μL acetonitrila i nastala otopina smještena je u zatvorenu posudu s dietil-eterom. Nakon 2 dana difuzije para etera dobiveni su indigo plavi, romboidni kristalići. Prinos 31,1 mg, $\eta = 71 \%$.

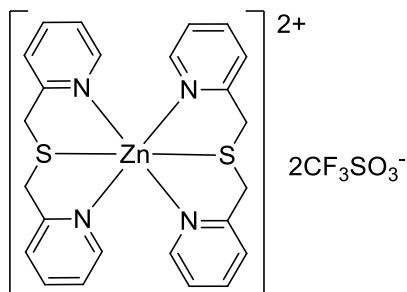


***mer*-[Zn(L2)₂](NO₃)₂·H₂O, ZnL2₂.** Zn(NO₃)₂ (18,94 mg, 0,10 mmol) i L2 (40,04 mg, 0,20 mmol). Otopina cinkova nitrata u acetonitrilu (200 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L2 (200 μL, $c = 200 \text{ mmol dm}^{-3}$). Otopina je ostavljena na sobnoj temperaturi. Unutar sat vremena nastaju bezbojni kockasti kristali pogodni za difrakcijski eksperiment. Prinos 45,1 mg, $\eta = 74 \%$.

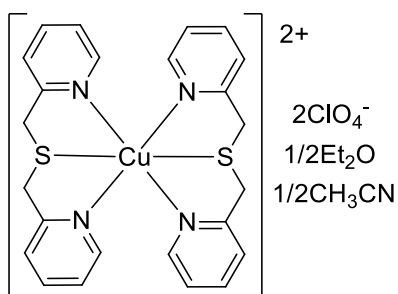


***mer*-[Cu(L2)₂](NO₃)₂, CuL2₂.** Cu(NO₃)₂ (18,56 mg, 0,10 mmol) i L2 (40,04 mg, 0,20 mmol). Otopina bakrova(II) nitrata u acetonitrilu (200 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L2 (200 μL, $c = 200 \text{ mmol dm}^{-3}$). Otopina je ostavljena da sporo isparava na sobnoj

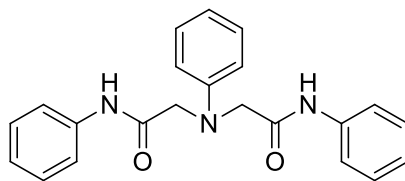
temperaturi. Nastaje sitan plavi talog kroz 24 sata. Dodano je 1 mL acetonitrila i zagrijano dok se sva krutina nije otopila. Uzorak je vrlo sporo isparavan na sobnoj temperaturi. Nakon mjesec dana dobiveni su plavi pločasti kristali pogodni za difrakciju rendgenskog zračenja. Prinos 27,2 mg, $\eta = 46\%$.



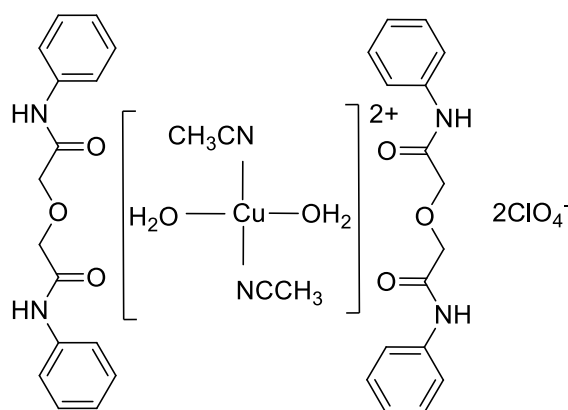
***trans-fac*-[Zn(L3)₂](OTf)₂, ZnL3₂.** Zn(OTf)₂ (18,18 mg, 0,05 mmol) i L3 (21,63 mg, 0,10 mmol). Otopina cinkova triflata u acetonitrilu (100 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L3 (200 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Otopina je ostavljena da sporo isparava na sobnoj temperaturi. Nakon 2 tjedna nastaju bezbojni prizmatski kristali. Prinos 19,5 mg, $\eta = 50\%$.



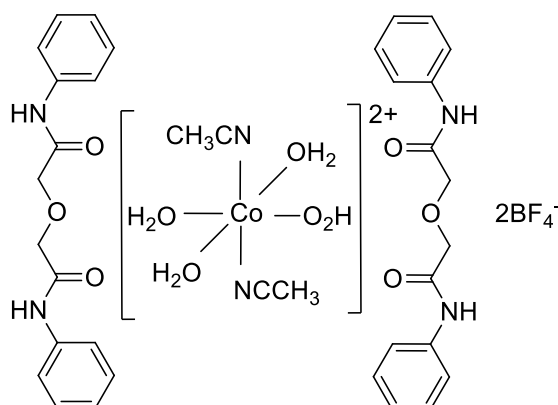
***trans-fac*-[Cu(L3)₂](ClO₄)₂·0,5Et₂O·0,5CH₃CN, CuL3₂.** Cu(ClO₄)₂ (13,12 mg, 0,05 mmol) i L3 (21,63 mg, 0,10 mmol). Otopina bakrova(II) perklorata u acetonitrilu (100 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom L3 (200 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Nastaje indigo plava otopina. Sporim isparavanjem na zraku uzorak se raspada pa je potrebno koristiti drugačiju metodu. Novo pripremljena otopina kompleksa stavljena je u zatvoren spremnik s dietil-eterom. Nakon 24 sata nastaju veliki plavi prizmatski kristali. Prinos 31,0 mg, $\eta = 82\%$.



L4. Zn(OTf)₂ (18,18 mg, 0,05 mmol) i **L4** (35,94 mg, 0,10 mmol). Otopina cinkova triflata u acetonitrilu (100 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom **L4** (300 μL, $c = 67 \text{ mmol dm}^{-3}$). Otopina je ostavljena da sporo isparava na sobnoj temperaturi. Nakon 2 dana nastaju bezbojni igličasti kristali. Iz otopine je kristalizirao ligand.

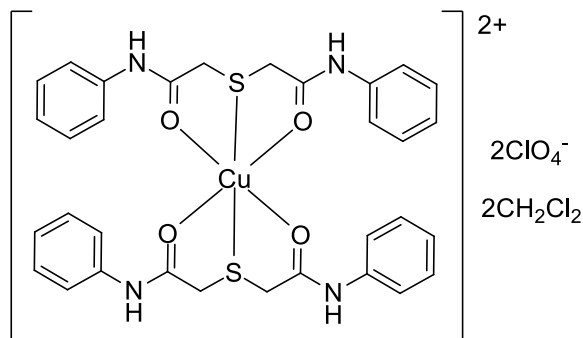


[Cu(H₂O)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ · 2L5 · CH₃CN, CuL5z. Cu(ClO₄)₂ (13,12 mg, 0,05 mmol) i **L5** (28,43 mg, 0,10 mmol). Otopina bakrova(II) perklorata u acetonitrilu (100 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom **L5** (200 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Nastala svijetlo zelena otopina raspada se sporim isparavanjem otapala na zraku. Novi uzorak je pripremljen i stavljen u spremnik s dietil-eterom. Nakon 2 mjeseca nastaje vrlo mala količina svijetlo zelenih, igličastih kristalića pogodnih za difrakcijski eksperiment. Svijetlo zeleni kristalići se stajanjem na zraku brzo raspadnu. Prinos 8,0 mg, $\eta = 17 \%$.

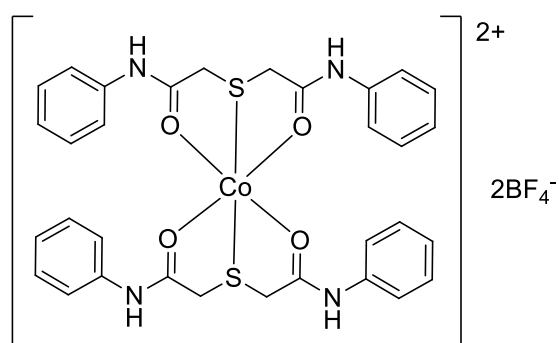


[Co(H₂O)₄(CH₃CN)₂](BF₄)₂ · 2L5, CoL5z. Co(BF₄)₂ (11,63 mg, 0,05 mmol) i **L5** (28,43 mg, 0,10 mmol). Otopina kobaltova(II) tetrafluorborata u acetonitrilu (100 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$)

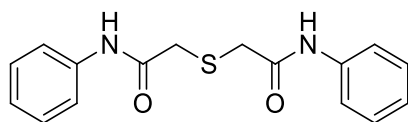
pomiješana je s otopinom **L5** (200 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$). Svijetlo ružičasta otopina sporo je isparavana na sobnoj temperaturi. Nastaju naslage blijedo ružičaste krutine na stijenka posude. Dodano je 400 μL acetonitrila i uzorak je smješten u spremnik s dietil-eterom. Nakon 2 dana difuzije para dietil-etera nastaju sitni, kockasti i blijedo ružičasti kristalići pogodni za difrakcijski eksperiment. Prinos 35,4 mg, $\eta = 74 \%$.



trans-fac-[Cu(L6)₂](ClO₄)₂ · 2CH₂Cl₂, CuL6₂. Cu(ClO₄)₂ (13,12 mg, 0,05 mmol) i **L6** (30,04 mg, 0,10 mmol). Otopina bakrova(II) perklorata u acetonitrilu (100 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom **L6** (300 μL , $c = 67 \text{ mmol dm}^{-3}$). Nastaje maslinasto zelena otopina koja se sporim isparavanjem na sobnoj temperaturi uparava u uljni ostatak i bijele igličaste kristale liganda **L6**. Dodano je 300 μL acetonitrila, 600 μL diklormetana i zagrijano do vrenja. Hlađenjem i stajanjem preko noći nastaju zeleno-žuti pločasti kristalići pogodni za difrakciju rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Stajanjem na zraku kristalići se brzo raspadnu. Prinos 15,6 mg, $\eta = 30 \%$.



trans-fac-[Co(L6)₂](BF₄)₂, CoL6₂. Co(BF₄)₂ (11,63 mg, 0,05 mmol) i **L6** (30,04 mg, 0,10 mmol). Otopina kobaltova(II) tetrafluorborata u acetonitrilu (100 μL , $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom **L6** (300 μL , $c = 67 \text{ mmol dm}^{-3}$). Dobivena otopina odmah je stavljena u spremnik s dietil-eterom. Nakon 2 dana u komori s dietil-eterom nastaju ružičasti prizmatski kristali. Prinos 28,7 mg, $\eta = 69 \%$.



L6. Zn(OTf)₂ (18,18 mg, 0,05 mmol) i **L6** (30,04 mg, 0,10 mmol). Otopina cinkova triflata u acetonitrilu (100 μL, $c = 100 \text{ mmol dm}^{-3}$) pomiješana je s otopinom **L6** (500 μL, $c = 40 \text{ mmol dm}^{-3}$). Otopina je ostavljena da sporo isparava na sobnoj temperaturi. Nakon 8 dana nastaju bezbojni i tanki igličasti kristali. Iz otopine je kristalizirao ligand.

3.6. Kristalografija

Tablica 6. Kristalografski podaci za **ZnL1₁**, **NiL1₂**, **ZnL2₂** i **CuL2₂**.

	ZnL1₁	NiL1₂	ZnL2₂	CuL2₂
Molekulska formula	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₆ Zn	C ₃₈ H ₃₇ Cl ₂ N ₇ NiO ₈	C ₂₄ H ₂₆ N ₆ O ₉ Zn	C ₂₄ H ₂₄ CuN ₆ O ₈
<i>M_w</i> (g mol ⁻¹)	464,73	849,34	607,91	588,00
Temperatura (K)	296,26(10)	293,(2)	293,(2)	283,3(3)
Boja	bezbojna	indigo plava	bezbojna	plava
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	tetragonski	tetragonski
Prostorna grupa	P-1	P2 ₁ /n	P-4	P-4
<i>a</i> (Å)	7,9640(4)	12,48670(10)	8,6829(2)	8,6831(2)
<i>b</i> (Å)	8,6608(5)	23,6816(2)	8,6829(2)	8,6831(2)
<i>c</i> (Å)	16,0703(7)	13,85680(10)	19,0014(7)	9,2933(4)
<i>α</i> (°)	74,886(4)	90	90	90
<i>β</i> (°)	83,877(4)	109,6020(10)	90	90
<i>γ</i> (°)	66,251(5)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	979,48(9)	3860,06(6)	1432,57(8)	700,68(4)
<i>Z</i>	2	17	6	8
<i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1,576	1,462	1,409	1,394
<i>F</i> (000)	476,0	1760,0	628,0	303,0
Prikupljeni refleksi	7665	22195	7118	2269
Neovisni refleksi	3577	7995	2821	1196
<i>R</i> _{init}	0,0679	0,0174	0,0219	0,0211
Opaženi refleksi	3577	7995	2729	1150
Parametri	272	506	219	107
<i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0511	0,0476	0,0975	0,0649
w <i>R</i> ₂ (svi podaci)	0,1283	0,1500	0,2616	0,1670
Goof, <i>S</i>	1,045	1,004	1,277	1,130
Maks./Min. rez. el. gust.	+0,50/-0,34	+0,91/-0,51	+0,88/-2,21	+1,21/-0,38

Tablica 7. Kristalografski podaci za ZnL3₂, CuL3₂, L4 i CuL5₂.

	ZnL3 ₂	CuL3 ₂	L4	CuL5 ₂
Molekulska formula	C ₂₆ H ₂₄ F ₆ N ₄ O ₆ S ₄ Zn	C ₅₄ H ₆₁ Cl ₄ Cu ₂ N ₉ O ₁₇ S ₄	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂	C ₃₆ H ₄₂ Cl ₂ CuN ₆ O ₁₆
<i>M_w</i> (g mol ⁻¹)	796,10	1505,26	359,431	949,19
Temperatura (K)	297,24(10)	268,(40)	185,(17)	296,8(2)
Boja	bezbojna	plava	bezbojna	blijedo zelena
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	P2 ₁ /c	Pbcn	P2 ₁ /c	P1
<i>a</i> (Å)	19,1133(3)	16,3932(4)	10,02525(18)	8,1762(6)
<i>b</i> (Å)	9,22941(12)	22,9742(6)	21,0641(4)	10,0782(6)
<i>c</i> (Å)	18,2908(2)	34,2712(9)	9,02201(18)	15,4321(15)
<i>α</i> (°)	90	90	90	103,746(7)
<i>β</i> (°)	102,0450(14)	90	100,9710(19)	94,171(7)
<i>γ</i> (°)	90	90	90	113,819(7)
<i>V</i> (Å ³)	3155,55(8)	12907,3(6)	1870,39(6)	1109,45(16)
<i>Z</i>	4	18	4	1
<i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1,676	1,545	1,276	1,421
<i>F</i> (000)	1616,0	6176,0	762,5	491,0
Prikupljeni refleksi	24108	55791	13317	13884
Neovisni refleksi	6592	13218	3836	5531
<i>R</i> _{init}	0,0347	0,0409	0,0308	0,0814
Opaženi refleksi	6592	12912	3836	5526
Parametri	420	908	245	558
<i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0564	0,0535	0,0394	0,1119
w <i>R</i> ₂ (svi podaci)	0,1644	0,1730	0,1120	0,3209
Goof, <i>S</i>	1,056	1,053	1,041	1,151
Maks./Min. rez. el. gust.	+1,06/-0,52	+0,54/-0,52	+0,18/-0,16	+1,42/-1,14

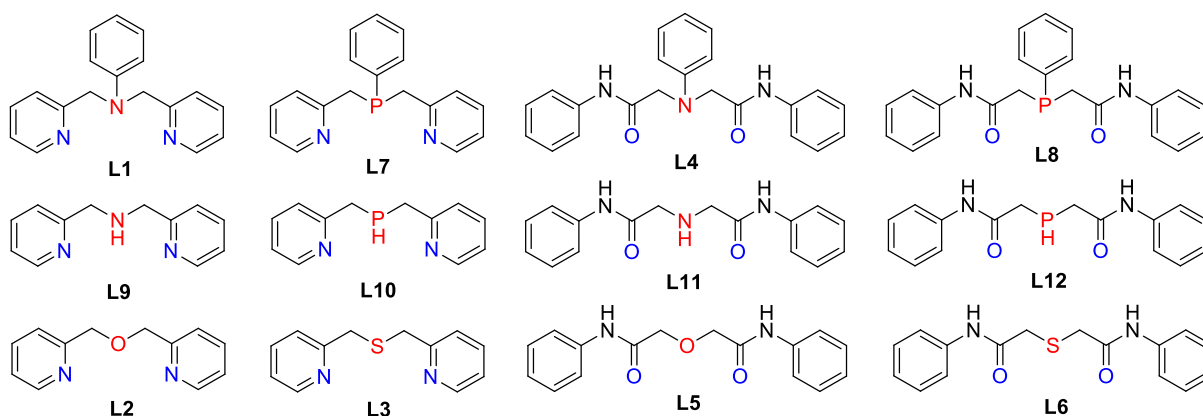
Tablica 8. Kristalografski podaci za CoL5₂, CuL6₂, CoL6₂ i L6.

	CoL5 ₂	CuL6 ₂ ,	CoL6 ₂	L6
Molekulska formula	C ₃₆ H ₄₆ B ₂ CoF ₈ N ₆ O ₁₀	C ₃₄ H ₃₆ C ₁₆ CuN ₄ O ₁₂ S ₂	C ₃₂ H ₃₂ B ₂ CoF ₈ N ₄ O ₄ S ₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S
M_w (g mol ⁻¹)	955,34	1033,08	833,28	300,37
Temperatura (K)	297,35(10)	227,(6)	293,(2)	288,(4)
Boja	ružičasta	zelena	ružičasta	bezbojna
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	P-1	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	8,0301(3)	9,4294(2)	11,7472(2)	4,6610(3)
b (Å)	10,0850(3)	10,2474(2)	9,59170(10)	13,1064(7)
c (Å)	15,3038(5)	11,8695(3)	16,7574(2)	24,3513(13)
α (°)	73,878(3)	87,642(2)	90	90
β (°)	87,387(2)	75,047(2)	100,4370(10)	92,351(5)
γ (°)	67,209(3)	89,922(2)	90	90
V (Å ³)	1094,97(7)	1107,09(4)	1856,91(4)	1486,34(15)
Z	2	2	2	4
ρ (g cm ⁻³)	1,449	1,550	1,490	1,342
$F(000)$	493,0	529,4	850,0	632,0
Prikupljeni refleksi	12525	13238	8718	2806
Neovisni refleksi	4466	4533	3824	2806
R_{init}	0,0410	0,0380	0,0156	/
Opaženi refleksi	4464	4533	3824	2806
Parametri	293	268	241	194
$R[I > 2\sigma(I)]$	0,0776	0,0578	0,0615	0,0974
w R_2 (svi podaci)	0,2285	0,1764	0,1982	0,2808
Goof, S	1,076	1,008	1,048	1,252
Maks./Min. rez. el. gust.	+0,72/-0,73	+0,66/-0,81	+1,33/-0,54	+0,87/-0,41

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kratki pregled

U ovom radu istražen je utjecaj središnjeg donorskog atoma tridentatnih liganada na stereokemiju heksakoordiniranih bis-tridentatnih metalnih kompleksa. Izučavani su strukturni analozi dva ligandna sustava, bis(piridin-2-ilmetil)amina (bpa) i iminodiacetamida (imda). Kao središnji donorski atomi proučavani su dušik, kisik, fosfor i sumpor. Kako dušik i fosfor nose i treću funkcijsku skupinu, razmatrani su derivati s vodikom ili fenilnom skupinom na središnjem položaju. Centralni atomi metalnih kompleksa bili su dvovalentni ioni kasne prve prijelazne serije, Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Promatrani sustav je modeliran koristeći DFT metodu računalne kemije. Optimizirane su strukture 6 bpa i 6 imda liganada koje se razlikuju po središnjem donorskom atomu/skupini (slika 18).



Slika 18. Analozi 6 bpa i 6 imda liganada razmatranih u opsegu ovog rada, naglašeni donorski atomi (plavo), te središnji donorski atomi koji se variraju (crveno).

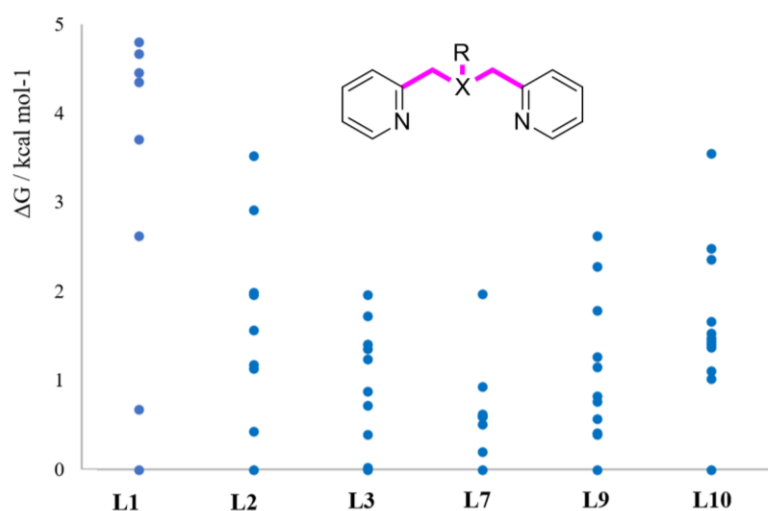
Po istraživanju konformacijskog prostora slobodnih liganada optimizirani su ML i ML₂ kompleksni kationi svih kombinacija metalnih iona i 12 liganada. Upotrebom frekvencijske analize i implicitnog modela otapala (acetonitrila) određeni su najstabilniji stereoizomeri/konformer metalnih kompleksa u otopini pri 25 °C. Po završetku simulacija uspješno su sintetizirani i okarakterizirani ligandi L1-L6, dok pokušaj pripreve fosforovog(III) derivata bpa liganada (L7) nije bio uspješan. Pripravljene ligande kombinirani su s različitim solima dvovalentnih metalnih iona cinka, bakra, nikla i kobalta. Uspješno je kristalizirano 10 koordinacijskih spojeva i 2 slobodna liganda, čije su strukture u čvrstom stanju određene metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Uzorci u čvrstom stanju

dodatno su karakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Karakterizacija otopinskih uzoraka izvedena je pomoću spektroskopije NMR i UV-Vis spektroskopije. Rezultati računalnog i eksperimentalnog pristupa dali su uvid u stereokemiju i stabilnost promatranih kompleksa.

4.2. Stereokemija kompleksa bis(piridin-2-ilmetil)aminskih liganada

4.2.1. Modelirane strukture bpa liganada

Strukture bpa liganada (**L1**, **L2**, **L3**, **L7**, **L9** i **L10**) u acetonitrilu, pri 25 °C, određene su DFT metodom. Bpa ligandni sustav je fleksibilan i sadrži četiri rotabilne kemijske veze. U slučaju liganada **L1** i **L7** dodatna veza središnjeg atoma ka fenilnoj skupini je također rotabilna. Navedeno ukazuje na postojanje više stabilnih konformacija. Pretragom konformacijskog prostora svakog liganda pronađene su najstabilnije geometrije pri danim uvjetima, kao i druge manje stabilne konformacije (slika 19).



Slika 19. Energije konformera bpa liganada, naznačene rotabilne kemijske veze (ljubičasto), relativne Gibbsove slobodne energije određene su za svaki ligand zasebno prema energiji najstabilnijeg konformera, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda, acetonitril, 25 °C.

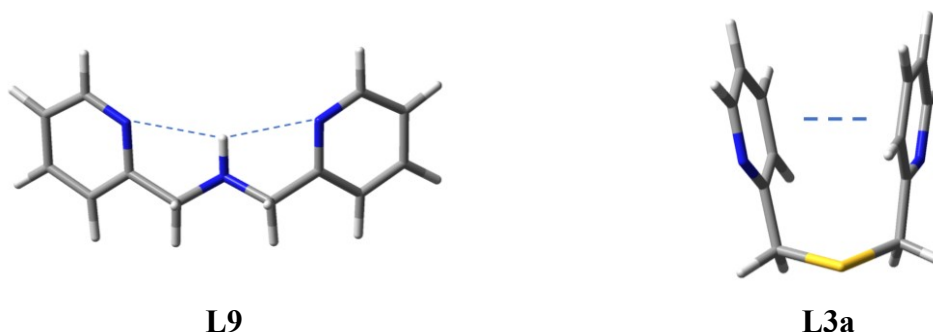
Na energiju diskretne strukture liganda utječe mogućnost ostvarivanja intramolekulskih interakcija. U promatranom sustavu opažene su dvije vrste intramolekulskih interakcija: π -interakcije dvaju piridin-2-ilnih funkcijskih skupina liganda, te vodikove veze između središnje NH skupine **L9** liganda ka dušikovim atomima piridinskog sustava (tablica 9).

Tablica 9. Opažene intramolekulske interakcije u modeliranim bpa ligandima, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda, acetonitril, 25 °C.

	L1	L2	L3	L7	L9	L10
Strukture s intramolekulskom vodikovom vezom	0	0	0	0	5	0
Strukture s interakcijom π-tipa	3	3	3	4	3	3
Ukupan broj struktura	8	9	10	8	11	12

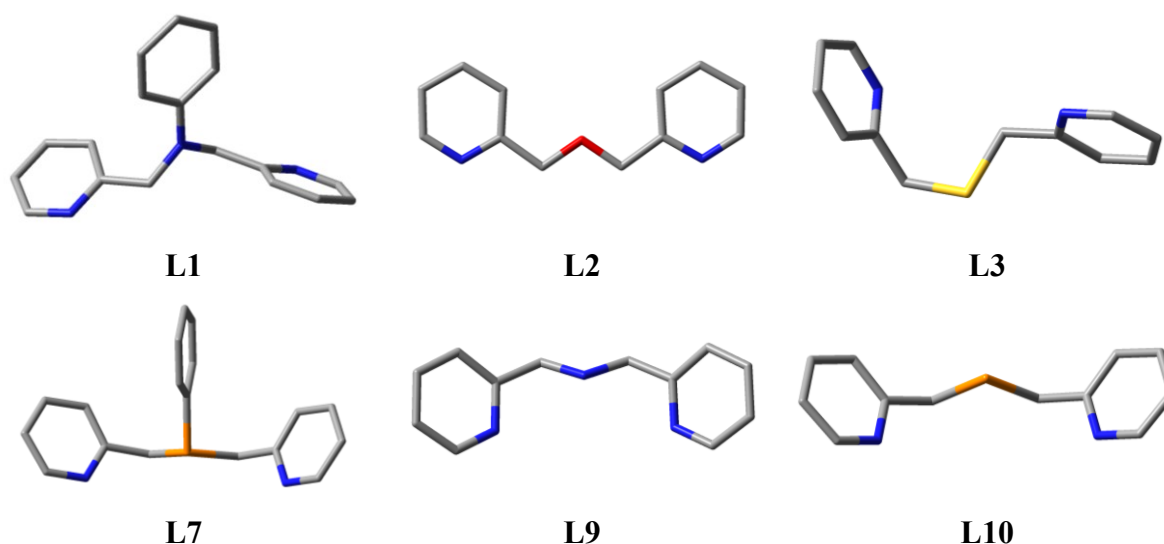
Strukture bpa liganada u kojima se uočava π -interakcija piridin-2-ilnih skupina su visoke u energiji i gotovo da niti u jednom slučaju nisu prisutne u otopini. π -interakcije u modeliranim sustavima ne pridonose stabilnosti, što odgovara odbijanju elektron bogatih piridinskih sustava (s maksimumom elektronske gustoće na dušikovima atomima). Solvatacija cijele strukture liganda otapalom se pokazala energetski povoljnijom opcijom.

Slabe vodikove veze uočene su samo u strukturama **L9** liganda (slika 20). Donor vodikove veze je središnja NH skupina, a akceptor dušikov/dušikovi atomi piridinskog prstena. Kratka poveznica između središnjeg donorskog atoma liganda i dušikova atoma piridinskog sustava (3 kemijske veze, 5-teročlani prsten) onemogućuje povoljnu orijentaciju skupina i nastanak jake vodikove veze. U liganda **L10** intramolekulske vodikove veze nisu uočene, iako se od **L9** razlikuje u samo jednom atomu (fosfor umjesto dušika). Slabije polarizirana P-H veza ne ostvaruje dovoljno jaku interakciju s piridinskim dušikom da bi došlo do savijanja strukture i nastanka vodikove veze.



Slika 20. Trocentrična vodikova veza u najstabilnijoj strukturi **L9**, $\angle(\text{N-H} \cdots \text{N}) = 100,58^\circ$, $d(\text{N-H} \cdots \text{N}) = 2,881 \text{ \AA}$, te π -interakcija u iznimno malo zastuljenoj strukturi **L3a**, $\Delta G = 1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $d(\text{centroida}) = 3,756 \text{ \AA}$, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda, 25 °C, acetonitril.

Pojednostavljeni prikaz najstabilnijih struktura bpa liganada dan je na Slici 21. **L1** nalazi se u izvijenoj konformaciji gdje su slobodni elektronski parovi piridinskih dušika najudaljeniji. Središnji dušikov atom je planarne geometrije (odgovara sp^2 hibridizaciji). Geometrija središnjeg dušikovog atoma je posljedica delokalizacije slobodnog elektronskog para kroz direktno vezanu fenilnu skupinu putem π -sustava. Najstabilnija struktura **L2** liganda je ona potpuno planarne prirode. **L3** je najstabilniji u svom svinutom konformeru, dok su u strukturi liganda **L7** svi nepodijeljeni elektronski parovi orijentirani u istom smjeru. Strukture liganada **L9** i **L10** su slične. Razlika između njih jest svijanje piridin-2-ilnih supstituenata ka središnjoj NH skupini u **L9**, što je posljedica intramolekulske vodikove veze. Prikazane strukture najmanjih energija nisu jedine u kojima se ti spojevi nalaze u otopini. Konformeri s razlikom slobodne Gibbsove energije $\Delta G < 1,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ također su zastupljeni. Njihova zastupljenost u otopini tada prati Boltzmannov zakon raspodjele čestica u ovisnosti o energiji.



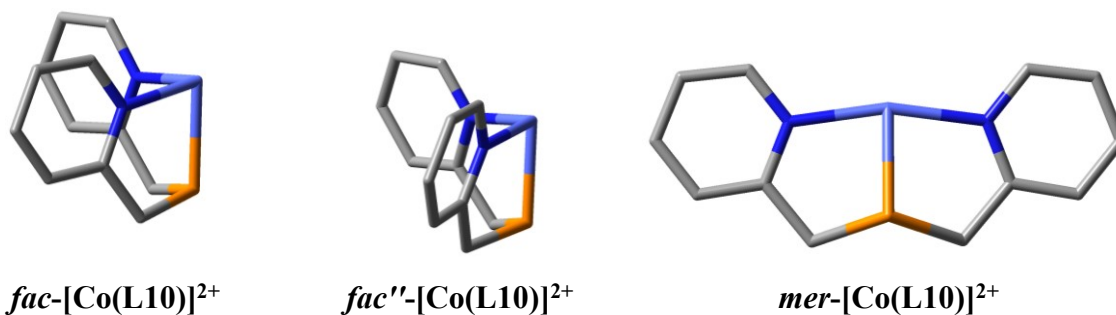
Slika 21. Najstabilniji konformeri bpa liganada u acetonitrilu pri 25 °C, vodikovi atomi i vrste kemijskih veza su zanemareni radi preglednosti, vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metodom.

4.2.2. Modelirane strukture bpa kompleksa

Optimizirane su strukture i određene energije diskretnih $[\text{ML}]^{2+}$ i $[\text{ML}_2]^{2+}$ kompleksa bpa liganada (**L1**, **L2**, **L3**, **L7**, **L9** i **L10**) s divalentnim ionima cinka, bakra, nikla i kobalta. Protuioni kompleksa nisu modelirani jer su prethodna istraživanja pokazala da njihova uključenost u izračune ne utječe na relativnu stabilnost konformera.^{8,21,40,48,68} Prilikom određivanja trikoordiniranih ML kompleksa neokupirana vezna mjesta na središnjem metalnom

ionu ostavljena su prazna. Vezanje molekula otapala ili aniona na preostale položaje na trikoordiniranom metalnom ionu nije modelirano, kao što je slučaj u pojedinim prethodnim radovima.⁶⁸ Sustav je opisan koristeći DFT M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP model. U sklopu navedenog modela atomi nemetala tretirani su istim setom parametara kao i prilikom optimizacije struktura slobodnih liganada. Atomi metala tretirani su na način da su vanjski elektroni modelirani skupom parametara razvijenim posebno za metale, dok su unutarnji elektroni uzeti u obzir putem efektivnog potencijala jezgre. Sve strukture su računane uz implicitni SMD model otapala i podvrgnute frekvencijskoj analizi, kako bi se najbolje približili realnom sustavu: otopini u acetonitrilu pri 25 °C.

Uvođenjem metalnog iona u sustav jednog liganda značajno se smanjuje konformacijska sloboda novo dobivenog sustava. Kod slobodnih liganada broj mogućih struktura bio je određen brojem rotabilnih veza i skupina koje mogu stupati u interakciju. U kompleksima ion metala određuje moguće konformacije, odnosno izomere. Fleksibilni tridentatni ligandi, u koje spadaju bpa i imda sustavi, vežu se *mer* ili *fac* načinom na metalni ion. Dodatno, pronađeno je da su prilikom *fac* načina vezanja liganda moguće dvije konformacije ligandne okosnice u otopini (slika 22). Kompleksi s facijalnim vezanjem liganda koji posjeduju više elemenata simetrije označeni su s *fac*, dok su oni izvijenih okosnica označeni s *fac''*. Isto vrijedi i u izomera ML₂ metalnih kompleksa.

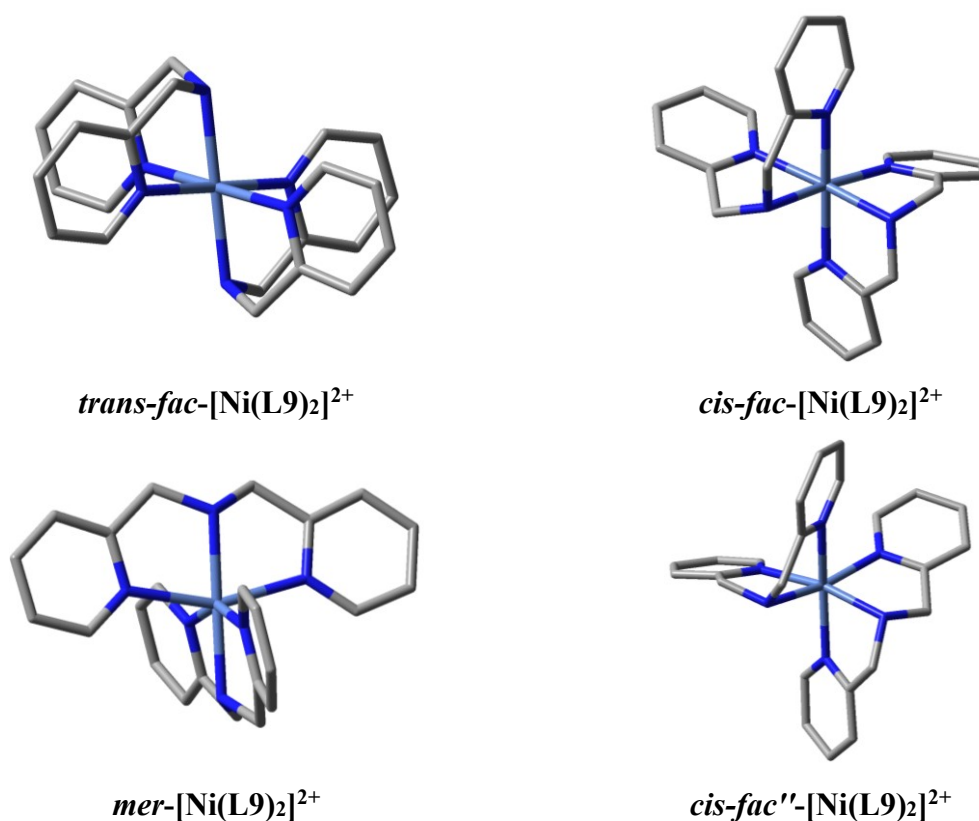


Slika 22. Niskospinski ML kompleksi kobalta(II) i L10 liganda. Prikazan je skelet kompleksa bez vodikovih atoma radi preglednosti. Vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metodom.

Konformacije *fac*-ML kompleksa (*fac* i *fac''*) razlikuju se prema relativnom položaju metilenskih skupina i središnjeg donorskog atoma. U simetričnim *fac*-ML strukturama postoji ravnina simetrije koja prolazi kroz središnji atom/skupinu, dok izvijene *fac''*-ML strukture posjeduju samo trivijalne elemente simetrije. Izvijene strukture se najlakše prepoznaju prema položajima metilenskih vodika. Usporedbom facijalnih i meridijalnih izomera u modeliranim

ML i ML_2 kompleksima opažena je veća konformacijska sloboda u ML kompleksa kao posljedica neokupiranih veznih mjesta na metalnom ionu.

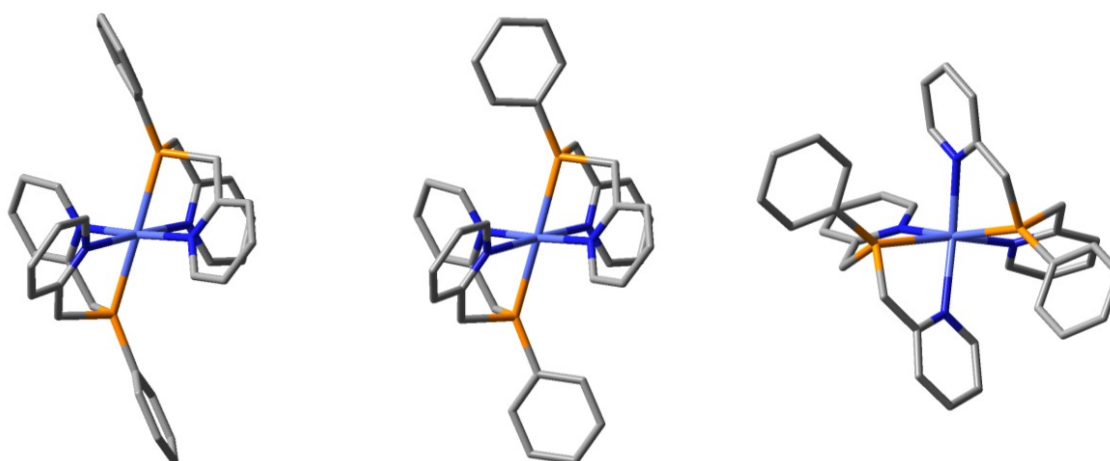
Heksakoordinirani kompleksi ML_2 stehiometrije se pronalaze u obliku tri različita stereoizomera: *mer*, *trans-fac* i *cis-fac*. Prilikom modeliranja spomenutih sustava u otopini pronađeni su i dodatni konformeri kompleksnih kationa. Riječ je o izvijenim ligandnim okosnicama u *cis-fac* i *trans-fac* strukturama, koje su označene analogno kao u *fac''*-ML sustavima (slika 23).



Slika 23. Izomeri ML_2 sustava nikla(II) i liganda L9. *Cis-fac* kation u otopini može biti u dva moguća konformera odgovarajućih energija. Prikazani su skeleti kompleksa bez vodikovih atoma radi preglednosti. Vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metodom.

Strukture izvijenih ligandnih okosnica u *cis-fac''* izomera odmiču se od oktaedarske geometrije prema trigonsko prizmatskoj. Izvijene ligandne okosnice najčešće se javljaju u *cis-fac''* izomerima računatih bpa kompleksa. *Trans-fac''* izomeri izvijenih okosnica gube simetrijske elemente (centrosimetričan *trans-fac* izomer posjeduje elemente simetrije C_{2h} točkine grupe), te se nalaze u C_2 točkinim grupama. Izvijenost ligandne okosnice očituje se i u deformaciji ekvatorijalne ravnine *trans-fac* izomera. U računatim strukturama kompleksa L1 i L7 liganda

prevladavaju strukture izvijenih ligandnih okosnica kako bi se kompenzirao dodatni sterički utjecaj fenilne skupine na središnjem donorskom atomu (slika 24). U modeliranim *mer*-ML₂ kompleksima ligandi i središnji donorski atomi nalaze se pod kutom (< 90° prema ekvatorijalnoj ravnini oktaedra) i time tvore kiralne konformacije. U *cis-fac* kompleksima fenilni supstituenti su u većini računatih struktura bili udaljeni jedan od drugog, dok su samo u ponekim slučajevima bili u π -interakciji, analogno stabilizirajućoj interakciji u CUHMEA (slika 14). Ako ne dođe do uspostave stabilizirajućih interakcija između fenilnih supstituenata, oni se izbjegavaju a strukture poprimaju deformiranije geometrije. U ostalim izomerima (*mer* i *trans-fac*) nije moguće uočiti interakciju fenilnih skupina prilikom računa jer su modelirani diskretni ML₂ kompleksni kationi. U realnim sustavima se interakcija fenilnih supstituenata i u tih izomera može ostvarivati, ali između više kompleksnih kationa.



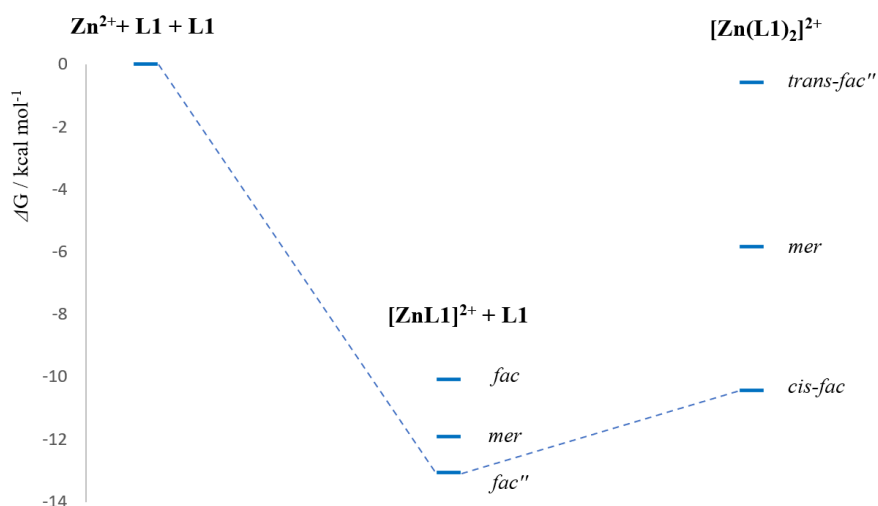
trans-fac''-[Co(L7)₂]²⁺

trans-fac''-[Co(L7)₂]²⁺

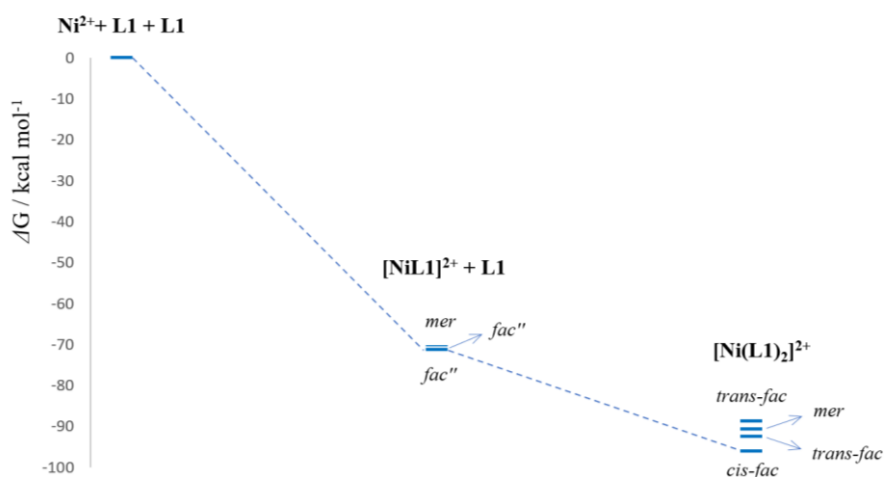
cis-fac''-[Co(L7)₂]²⁺

Slika 24. Visokospinske strukture kobalta(II) i L7 liganda. *Mer* izomer je visok u energiji i nije pronađen kao stabilna struktura. Motiv izvijenih ligandnih okosnica i različitih položaja fenilnih skupina čest je u ML₂ kompleksima L1 i L7 liganada. Prikazani su skeleti kompleksa bez vodikovih atoma radi preglednosti. Vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metodom.

Radi usporedbe eksperimentalnih rezultata i računatih struktura u nastavku su dani podatci za one sustave koji su uspješno sintetizirani. Sustavi L1 liganda dani su putem dvaju dijagrama (slika 25 i slika 26), dok oni koji uključuju L2 i L3 ligande putem tablice 10.



Slika 25. Dijagram promjene slobodne Gibbsove energije prilikom vezanja liganda **L1** na ion cinka(II). (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.



Slika 26. Dijagram promjene slobodne Gibbsove energije prilikom vezanja liganda **L1** na ion nikla(II). (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

Računate energije vezanja dvovalentnih metalnih iona i liganada jako variraju ovisno o promatranoj kombinaciji. Na slici 25 energije vezanja liganda su relativno male. U ovako modeliranom sustavu ne možemo dobiti jasan uvid u stabilnost, jer je vjerojatno da i molekule otapala utječu na energiju. Za konačan sud potrebno je uključiti i eksplicitno vezane molekule otapala na metalne ione, kako bismo sa sigurnošću mogli tvrditi je li ML ili ML_2 kompleks minimum Gibbsove slobodne energije. U NiL_2 to nije slučaj jer su energije kompleksiranja vrlo velike. Energetske razlike između izomera mogu biti zanemarivo male do relativno velike s obzirom na promatrane sustave. Najstabilniji izomeri ML i ML_2 kompleksnih kationa navedeni su u tablicama 11 i 12.

Tablica 10. Relativna stabilnost izomera i energije vezanja liganda **L2** i **L3** na izabrane metalne ione, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

Kompleksni kation	Izomer	Energija kompleksiranja (kcal mol ⁻¹)	Relativna stabilnost (kcal mol ⁻¹)
[Zn(L2)] ²⁺	<i>mer</i>	-12,6	0,0
	<i>fac''</i>	-11,8	0,7
	<i>fac</i>	-9,4	3,2
[Zn(L2) ₂] ²⁺	<i>mer</i>	-17,2	0,0
	<i>cis-fac''</i>	-16,3	1,0
	<i>cis-fac</i>	-15,9	1,4
	<i>cis-fac</i>	-15,6	1,7
	<i>trans-fac''</i>	-13,7	3,6
	<i>trans-fac''</i>	-13,5	3,7
[Cu(L2)] ²⁺	<i>mer</i>	-28,1	0,0
[Cu(L2) ₂] ²⁺	<i>cis-fac</i>	-40,0	0
	<i>mer</i>	-39,6	0,4
	<i>trans-fac</i>	-38,9	1,1
	<i>trans-fac''</i>	-38,8	1,2
[Zn(L3)] ²⁺	<i>fac''</i>	-5,2	0,0
	<i>fac</i>	-4,7	0,5
	<i>mer</i>	-3,4	1,7
[Zn(L3) ₂] ²⁺	<i>cis-fac</i>	-3,2	0,0
	<i>trans-fac''</i>	-1,7	1,5
	<i>trans-fac''</i>	-1,0	2,1
	<i>cis-fac''</i>	0,2	3,3
	<i>mer</i>	7,9	11,1
	[Cu(L3)] ²⁺	<i>mer</i>	-22,6
[Cu(L3) ₂] ²⁺	<i>mer</i>	-21,9	0,7
	<i>fac''</i>	-17,0	5,6
	<i>trans-fac''</i>	-31,6	0,0
	<i>cis-fac''</i>	-26,6	5,0
	<i>mer</i> (koord. br. = 5)	-20,3	11,3
<i>mer</i> (koord. br. = 5)	-18,1	13,5	

Tablica 11. Najstabilniji izomeri ML kompleksa bpa liganada i izabranim metalnih iona, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

ML	Središnji atom / skupina	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ niskospinski	Co ²⁺ visokospinski
L1	NPh	<i>fac</i> "	<i>mer</i>	<i>fac</i> "	<i>mer</i>	/
L2	O	<i>mer</i>	<i>mer</i>	<i>mer</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i> "
L3	S	<i>fac</i> "	<i>mer</i>	<i>fac</i> "	<i>mer</i>	<i>fac</i> "
L7	PPh	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	/
L9	NH	<i>fac</i> "	<i>mer</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i> "	<i>fac</i> "
L10	PH	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>

Tablica 12. Najstabilniji izomeri ML₂ kompleksa bpa liganada i izabranim metalnih iona, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

ML ₂	Središnji atom / skupina	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ niskospinski	Co ²⁺ visokospinski
L1	NPh	<i>cis-fac</i>	*	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>
L2	O	<i>mer</i>	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>mer</i>
L3	S	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i> "	<i>trans-fac</i> "	<i>trans-fac</i> "	<i>trans-fac</i> "
L7	PPh	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i> "	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i> "
L9	NH	<i>cis-fac</i> "	<i>cis-fac</i> "	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>
L10	PH	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i> "	<i>trans-fac</i> "	<i>trans-fac</i> "	<i>cis-fac</i>

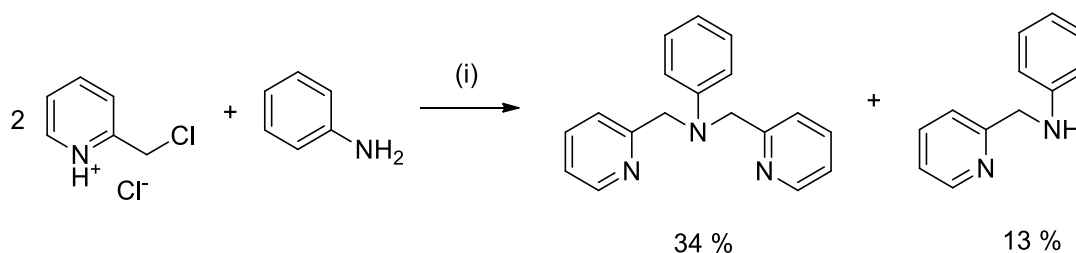
U ML kompleksima bpa liganada vidljivo je da kisik kao središnji donorski atom preferira *mer* geometrije, dok za ostale slučajeve nema jasne preferencije. Cinkovi(II) i visokospinski kobaltovi(II) ioni preferiraju *fac*, dok bakrovi(II) ioni *mer* geometrije kompleksa. Visokospinski kompleksi kobalta(II) niži su u energiji od niskospinskih, te su pripadajuće energije kompleksiranja negativnijih vrijednosti. To upućuje na nastanak isključivo visokospinskih kompleksa Co(II) u otopini.

Prema tablici 12 vidljivo je da u slučaju dušika kao središnjeg donorskog atoma očekivana *cis-fac* stereokemija bpa kompleksa, neovisno o vodiku ili fenilnoj skupini na X_{donor} . Kombinacija **L1** liganda i bakra(II) dala je kao najstabilniji izomer pentakoordiniranu strukturu nastalu raspadom *mer* izomera uslijed sterički zahtjevnog sustava. U slučaju kisika u središnjoj ulozi ligandne strukture, očekivani su *mer*-ML₂ kompleksni spojevi. Iako to nije vidljivo iz tablice 12, *mer* geometrije su vrlo bliske u energiji onoj najstabilnijoj, a ligand je najzastupljeniji u otopini u svojoj planarnoj konformaciji. Oboje upućuje na vjerojatniji nastanak *mer* spoja, osobito ako je kristalizacija kinetički kontrolirana. Ligandi koji sadrže sumpor kao središnji donorski atom preferiraju *trans-fac* metalne komplekse, dok u slučaju fosfora očekivana je ili *cis-fac* ili *trans-fac* stereokemija.

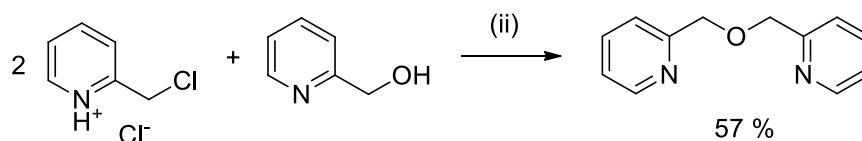
4.2.3. Sinteza derivata bpa liganada i njihovih kompleksa

Uspješno su pripravljena tri strukturalna analoga bis(piridin-2-ilmetil)aminskih liganada: **L1**, **L2** i **L3**. Kratak opis sinteze dan je shemom 2.

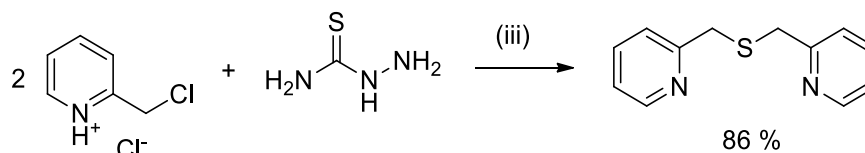
Sinteza L1: (i) NaOH / H₂O / C₁₆H₃₃NMe₃⁺Cl⁻ / 5 dana / sobna temperatura



Sinteza L2: (ii) KOH / CH₃CN / mikrovalna sinteza / 1 h



Sinteza L3: (iii) NaOH / H₂O / 24 h / sobna temperatura

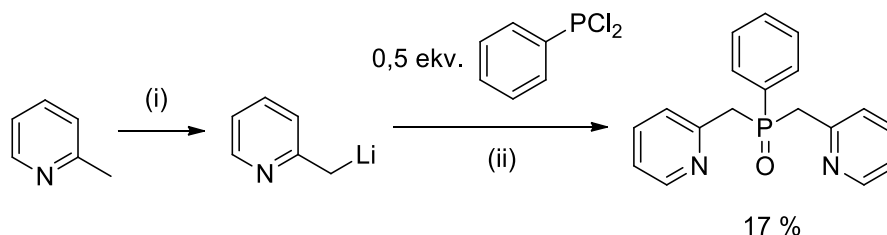


Shema 2. Priprava bpa liganada reakcijama nukleofilne supstitucije.

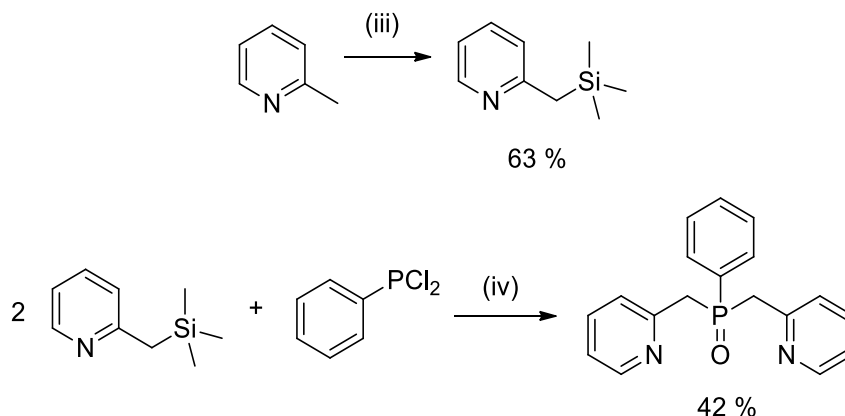
Bpa ligandi pripremljeni su reakcijama nukleofilne supstitucije.^{37,39,66} Sinteza **L1** oslanjala se na slabu nukleofilnost anilinskog dušika, što je vidljivo prema dugom vremenu reakcije. Dušikov atom anilina je sp^2 hibridiziran i elektronski par spomenutog atoma je delokaliziran kroz elektron-odvlačeću fenilnu skupinu. Reakcija napreduje sporo, preko mono-supstituiranog međuprodukta **L1m**, te nakon 5 dana daje prinos od 34 %. Ista se odvija u dvofaznom sustavu, pa je stoga bilo potrebno snažno miješanje te *phase-transfer* katalizator, heksadeciltrimetilamonijev klorid. Priprema **L1** je iskušana i u uvjetima mikrovalne sinteze, no prinos tih reakcija je bio ispod 10 %. Nizak prinos reakcija moguće je pripisati slaboj nukleofilnosti anilinskog dušika. Ligand **L2** pripremljen je reakcijom nukleofila generiranog iz piridin-2-ilmetanola i elektrofila, 2-klormetilpiridina. Reakcija u uvjetima mikrovalne sinteze daje zadovoljavajući prinos od 57 % unutar sat vremena. **L3** nastaje u dva koraka nukleofilne supstitucije. *In situ* se generira sulfidni anion raspadom tiosemikarbazida u lužnatom mediju. Sulfidni anion potom u dva koraka zamjenjuje dva atoma klora na molekulama 2-klormetilpiridina. **L3** je izoliran u vrlo dobrom iskorištenju od 87 %.

Ligand **L7** nije uspješno pripremljen. Metoda A i metoda B sastoje se od dva zasebna koraka (shema 3). U prvom koraku generira se sintetski ekvivalent karbaniona iz 2-metilpiridina. U metodi A to je organolitijev spoj, piridin-2-ilmetilitij, dok u metodi B je riječ o 2-trimetilsililmetilpiridinu. Glavna razlika između ta dva reagensa jest mogućnost izolacije 2-trimetilsililmetilpiridina kao čistog spoja. Neovisno o metodi, sintetski ekvivalent karbaniona reagiran je u slijedećem koraku s *P,P*-diklorofenilfosfinom u reakciji nukleofilne supstitucije na fosforu(III). U oba slučaja izolirana je mala količina oksida željenog liganda, **L7o**. Pretpostavljamo da zbog vrlo male skale reakcije, u odnosu na navedene radove, nisu bili osigurani dovoljno inertni uvjeti kako bi se spriječila oksidacija reaktivnih fosforovih(III) međuprodukata ili liganda **L7**.

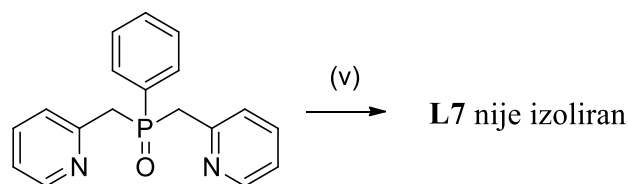
Metoda A: (i) *n*-BuLi / suhi THF / -84 °C, (ii) suhi THF / -84 °C



Metoda B: (iii) *n*-BuLi / suhi THF / -78 °C / TMSCl, (iv) suhi THF / -78 °C



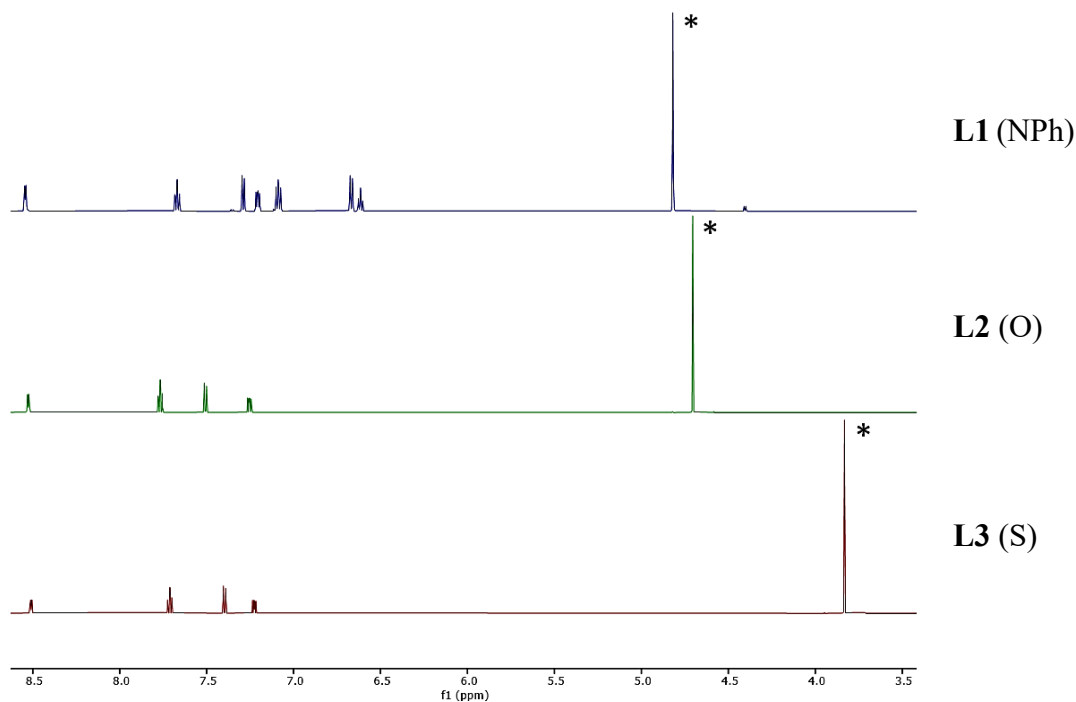
Redukcija L7o: (v) metilcikloheksan / TMDS / Ti(*i*-PrO)₄ / 110 °C / 18 h



Shema 3. Pokušaji pripreve liganda **L7** reakcijama nukleofilne supstitucije i redukcije.

Dobiveni fosfin-oksid, **L7o**, reduciran je u sustavu prema shemi 2. U reakcijskim uvjetima (refluks metilcikloheksana u inertnoj atmosferi) redukcija odgovarajućeg fosfin-oksida odvija se pomoću reducensa tetrametildisiloksana uz titanijev(IV) izopropoksid kao katalizator. TLC analizom vidljiv je signal na istoj poziciji kao i u liganda **L1** (strukturni analog, razlika samo $X_{\text{donor}} = \text{N} / \text{P}$), no fosfin nije uspješno izoliran iz navedene smjese.^{41,53,54}

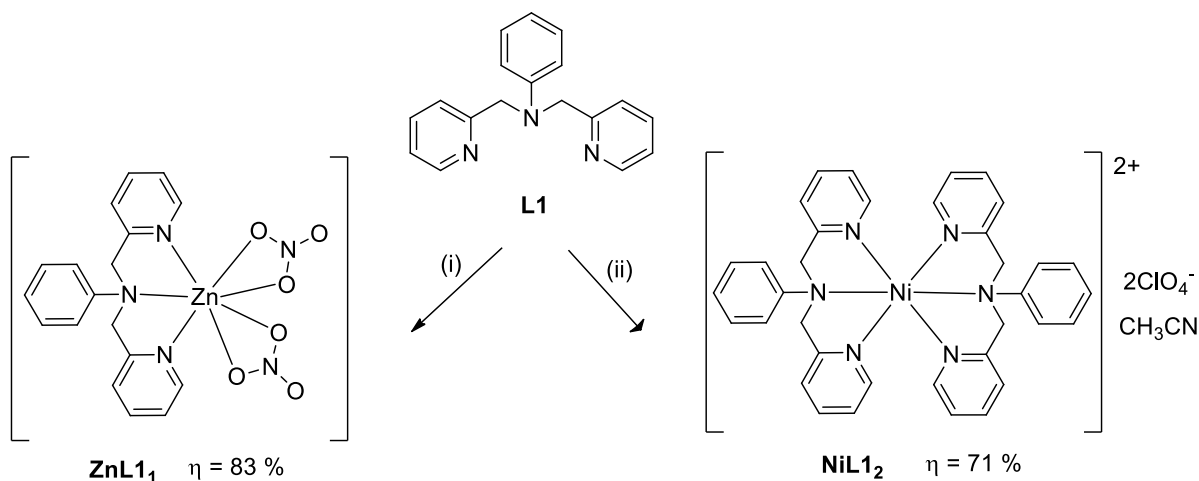
Ligandi **L2** i **L3** razlikuju se samo u središnjem donorskom atomu, dok u **L1** je prisutna i fenilna skupina na X_{donor} . Utjecaj središnjeg atoma na signale metilenskih protona u protonskim NMR spektrima vidljiv je na slici 27.



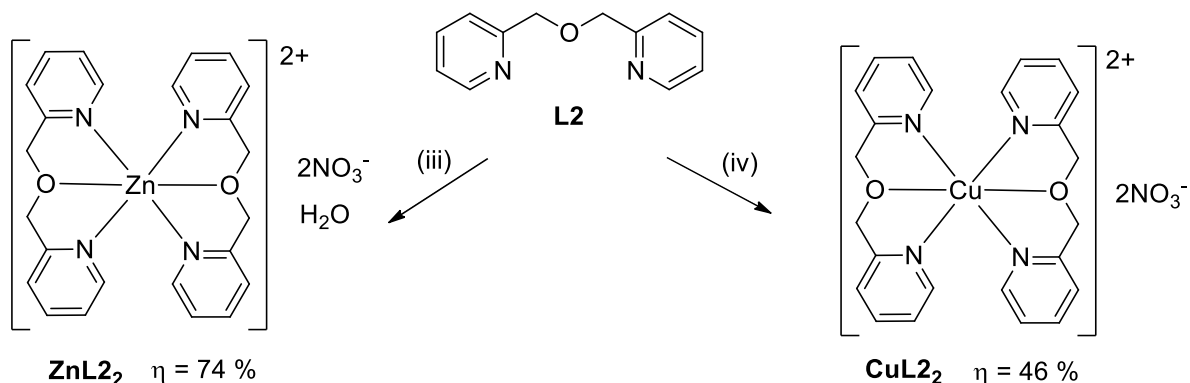
Slika 27. Pomaci metilenskih protona (*) bpa liganada u ^1H NMR spektrima, naglašen je središnji donorski atom na koji su vezane metilenske skupine, CD_3CN , 25°C , 600 MHz.

Kristalizacijskim eksperimentima uspješno je pripremljeno 6 spojeva bpa liganada (shema 4). Od navedenih, pet ih je ML_2 stehiometrije, dok je jedan ML spoj s protuionima vezanim na preostala koordinacijska mjesta (**ZnL1**). Četiri spojeva dobiveni su sporim uparavanjem otopine u acetonitrilu (**ZnL1**, **ZnL2**, **CuL2** i **ZnL3**), dok su preostala dva, **NiL1** i **CuL3**, dobiveni metodom difuzije para dietil-etera u acetonitrilnu otopinu kompleksa.

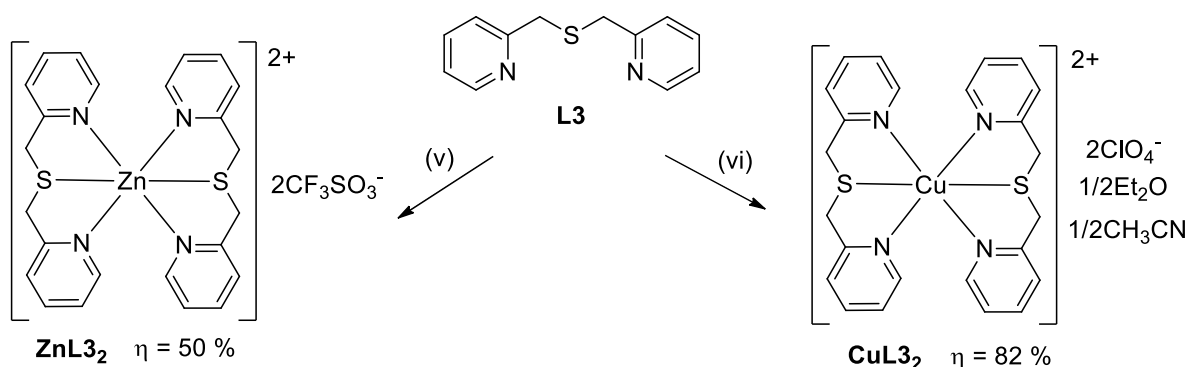
L1: (i) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{CH}_3\text{CN}$, (ii) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{Et}_2\text{O}$.



L2: (iii) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{CH}_3\text{CN}$, (iv) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / \text{CH}_3\text{CN}$.



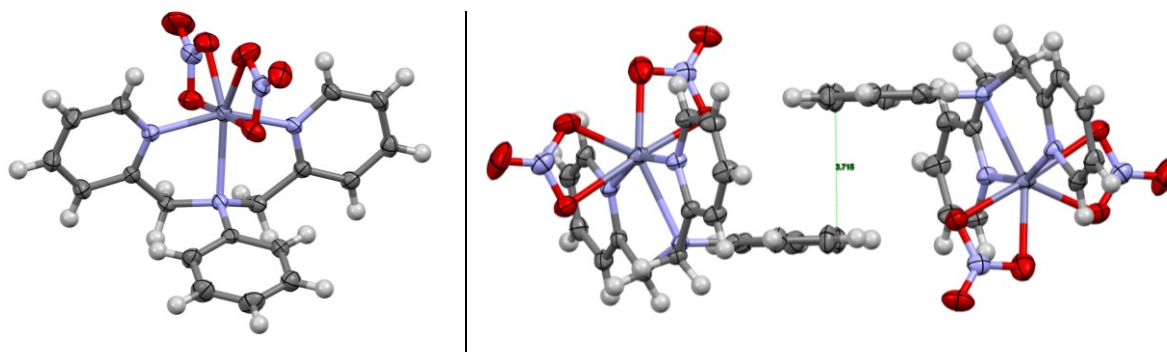
L3: (v) $\text{Zn}(\text{OTf})_2 / \text{CH}_3\text{CN}$, (vi) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{Et}_2\text{O}$.



Shema 4. Pripravljeni kompleksni spojevi bpa liganada.

4.2.4. Karakterizacija bpa kompleksa u čvrstom stanju

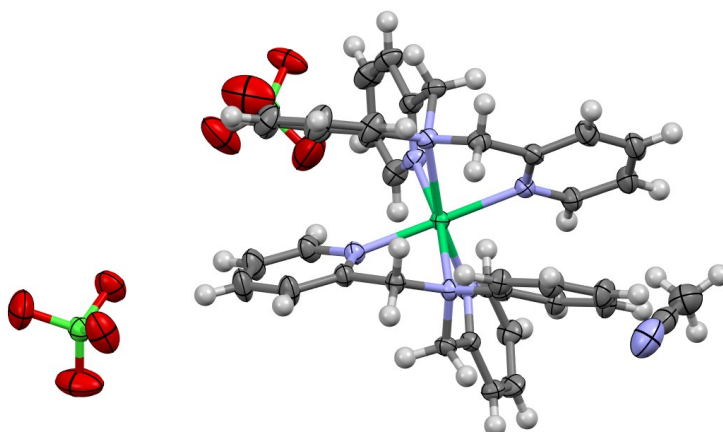
Strukture u čvrstom stanju za šest kompleksa bpa liganada određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spoj **ZnL1** jedini je pripravljeni kompleks ML stehiometrije (slika 28).



Slika 28. Kristalna struktura *mer*-ML kompleksa **ZnL1** (lijevo), te π -interakcija fenilnih skupina dvaju ML kompleksa (desno).

Iako je stehiometrija komponenata kristalizacijske otopine ($M : L = 1 : 2$) odgovarala ML_2 kompleksnom spoju, kristalizirao je heptakoordinirani ML spoj. **L1** je vezan na ion cinka tridentatno, u obliku *mer* izomera. Preostala vezna mjesta okupiraju nitratni ioni, od koji se oboje vežu didentatno na metal. Nitratni ioni su nukleofilni i često se nalaze vezani na metalne ione u kristalnim strukturama. Ako se tome pridoda sterička zahtjevnost dvaju **L1** liganda prilikom vezanja na metal može se objasniti nastanak ML kompleksa. Najvjerojatiji razlog njegove kristalizacije je ipak njegova najniža topljivost u kristalizacijskoj otopini. Između fenilnih skupina dvaju kompleksna spoja ostvaruje se π -interakcija u kojoj se dvije C-C veze fenilnog prstena nalaze jedna iznad druge u paralelnim ravninama udaljenim 3,715 Å (slika 28, desno).

Ligand **L1** dao je i *cis-fac* kompleks ML_2 stehiometrije s niklovim(II) perkloratom, **NiL1₂**, (slika 29).

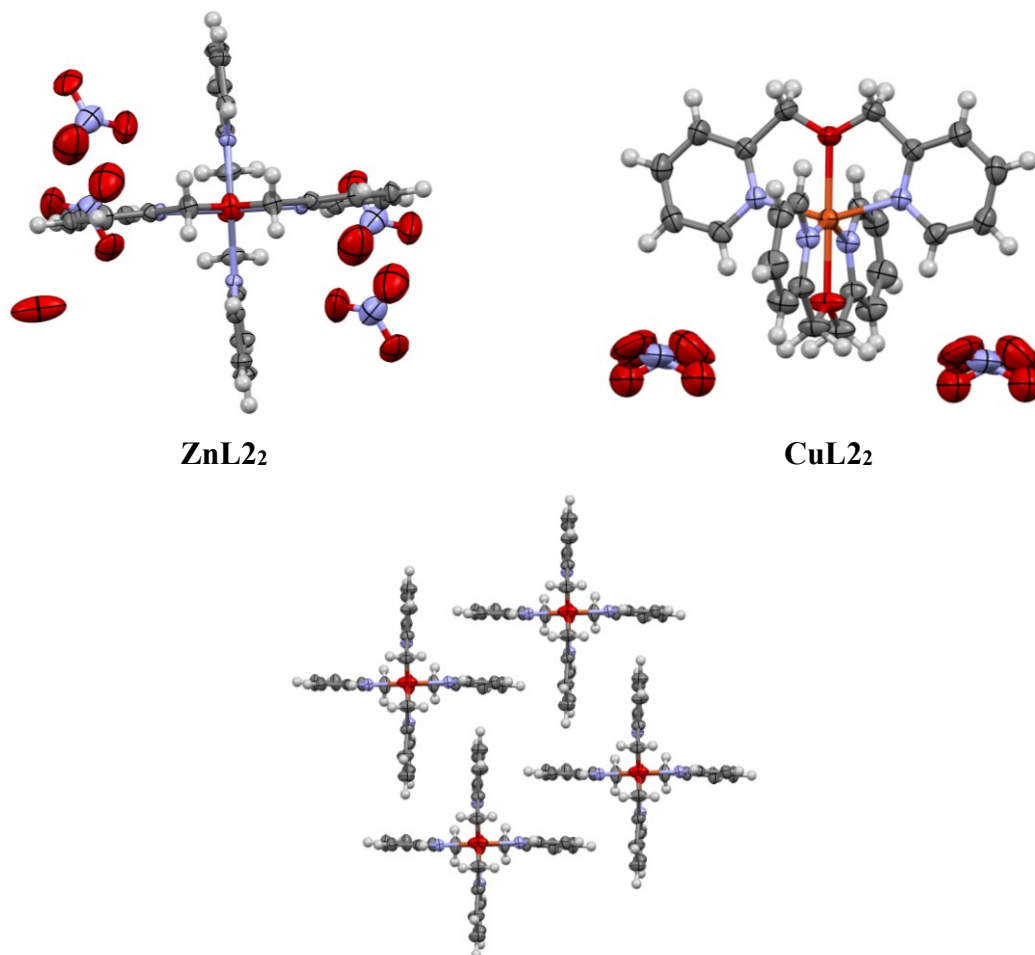


Slika 29. Kristalna struktura *cis-fac*- ML_2 kompleksa **NiL1₂**.

NiL1₂ kristalizira kao racemat (vidljivo i po centrosimetričnoj prostornoj grupi $P2_1/n$) s kutom koji definira zavojitost strukture od $\tau(C_1-N_1-N_2-C_2) = +/- 112,92^\circ$. U strukturi se osim kompleksnog kationa i dvaju perkloratnih iona nalazi i molekula otapala, acetonitrila. Vidljivo je da su dvije fenilne skupine vezane na središnje donorske atome liganada udaljene jedna od druge i nisu u direktnoj interakciji. Dvije fenilne skupine kada se nalaze vezane na središnji donoski atom *cis-fac*- ML_2 izomera mogu stupati u π -interakciju (Slika 14, CUHMEA). Ukoliko ne dođe do stabilizacijske interakcije fenilne skupine će se odbijati a struktura kompleksnog kationa dodatno zavnuti. Navedeno je vidljivo u pripremljenoj strukturi **NiL1₂** prema velikom torzijskom kutu.

Ligand **L2** tvori dvije *mer*- ML_2 kristalne strukture: **ZnL2₂** i **CuL2₂** (slika 30). Kristalne strukture dvaju ML_2 kompleksa su veoma slične, gotovo izostrukturane. Kompleksni kation u

oba slučaja odgovara C_2 točkinoj grupi, dok je kristalna struktura P-4 simetrije prostorne grupe. Oba kompleksna kationa su konformacijski kiralna i kristaliziraju kao racemati. Uz kompleksni kation dolaze i dva nitratna iona koji se nalaze na četiri moguća položaja, svakom tada pridodane okupancije od 0,5. U slučaju cinkovog kompleksa u kristalnu strukturu se smještaju i molekule vode, vidljivo prema slici 30, u obliku nepovezanog atoma kisika.

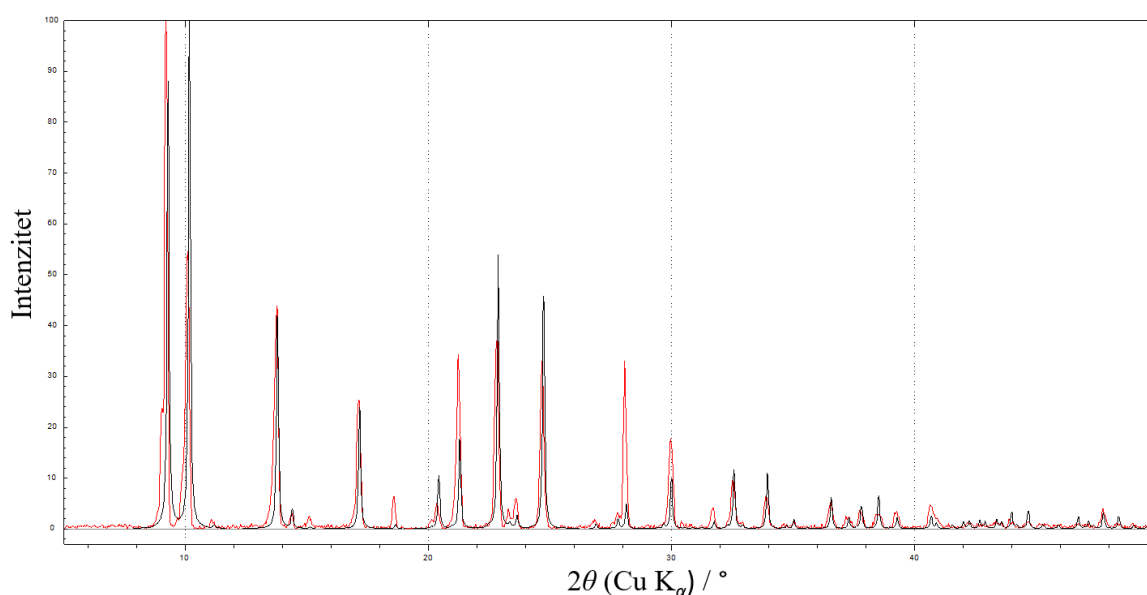


Kristalno pakiranje u **CuL₂** (pogled u smjeru O-Cu-O atoma)

Slika 30. *Mer*-ML₂ strukture **L₂** liganda s nitratnim solima cinka i bakra(II) (gore) te kristalno pakiranje u **CuL₂** s izostavljenim nitratnim ionima radi preglednosti (dolje).

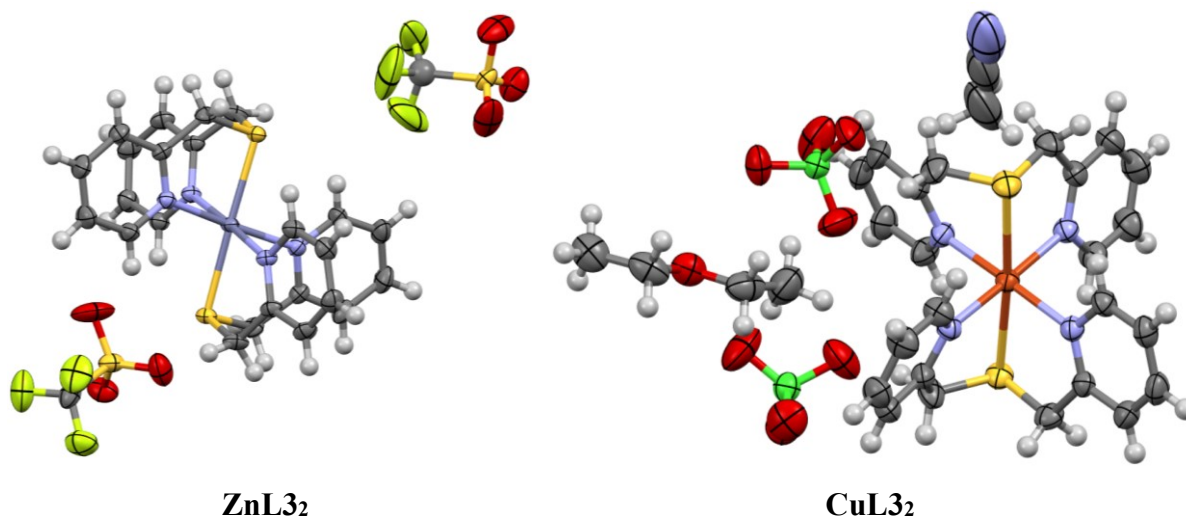
Jedinična ćelija **ZnL₂** je dvostruko veća od **CuL₂** jer se u njoj nalaze dvije jedinice kompleksnog kationa. Kristalno pakiranje jednako je u obje strukture. Piridinski ogranci kompleksa se naizmjenično slažu tako da su međusobno paralelni ili okomiti (slika 30, dolje). Nitratni ioni se smještaju u nastale šupljine. Kao potvrdu da sva dobivena krutina odgovara određenoj strukturi jediničnog kristala snimljeni su difraktogrami rendgenskog zračenja na polikristalnom (praškastom) uzorku. Takav primjer je difraktogram uzorka **ZnL₂** (slika 31,

gore). Osim snimljenog difraktograma prikazan je i simulirani difraktogram praha (slika 31, dolje). Difraktogram je simuliran temeljem poznate kristalne strukture snimljenog jediničnog kristala **ZnL₂**, koristeći *Mercury 2021.1.0* programski paket. Eksperimentalni spektar je lošije rezolucije, te je vidljiva razlika u intenzitetima signala između simuliranog i eksperimentalnog difraktograma. Razlika u intenzitetima signala posljedica je nejednakog intenziteta difrakcije s različitih ravnina kristalne strukture između simuliranog spektra i realnog uzorka. Difraktogrami su usporedivi i može se zaključiti da odgovaraju istoj fazi.



Slika 31. Eksperimentalni (crveno) i simulirani (crno) difraktogram uzorka **ZnL₂**, simulacija je napravljena pomoću *Mercury 2021.1.0* programa temeljem određene kristalne strukture.

Sumporov analog bpa liganada, **L3**, kristalizirao je s cinkovim triflatom dajući **ZnL₃**, te s bakrovim(II) perkloratom tvoreći **CuL₃**. Kristalna struktura **ZnL₃** ($P2_1/c$) i dio asimetrične jedinice **CuL₃** ($Pbcn$) dan je na slici 32. Stereokemija oba kompleksna kationa jest *trans-fac*. **ZnL₃** uz kompleksni kation sadrži samo dva triflatna aniona, dok je struktura **CuL₃** nešto složenija. U asimetričnoj jedinici **CuL₃** nalaze se dva kompleksna kationa, molekule otapala i korištenog antiotapala (acetonitril i dietil-eter), te perkloratni ioni. Perkloratni ioni se nalaze na šest mogućih pozicija, dvije s okupancijom 1 (prikazane na slici 32), te četiri s okupancijom 0,5.



Slika 32. Kristalne strukture soli cinka i bakra(II) s **L3** *trans-fac* stereokemije, radi bolje preglednosti prikazan je samo dio asimetrične jedinice **CuL₃2**.

Promatrajući seriju kompleksa **ZnL₂2**, **CuL₂2**, **ZnL₃2** i **CuL₃2** uočavaju se razlike u vezanju liganda i metalnog iona (tablica 13).

Tablica 13. Duljine veza u *mer* i *trans-fac* kompleksnim kationima cinka i bakra(II) s ligandima **L2** i **L3**.

Struktura	Izomer	$d(\text{M} - \text{X}_{\text{središnji}})$ (Å)	$d(\text{M} - \text{N}_{\text{py}})$ (Å)
ZnL₂2	<i>mer</i>	2,168	2,123
CuL₂2	<i>mer</i>	2,185	2,057
ZnL₃2	<i>trans-fac</i>	2,497	2,164
CuL₃2	<i>trans-fac</i>	2,682	2,079

Razlika u duljinama veza donorskih atoma s metalnim ionom između cinkovih i bakrovih(II) analoga posljedica je Jahn-Tellerove deformacije. U obje usporedbe, dva *mer* i dva *trans-fac* spoja, dolazi do izduženja koordinacijskog oktaedra kod spojeva bakra(II) u smjeru središnjih donorskih atoma (O ili S). Izduženje duž smjera središnjih donorskih atoma uzrokuje skraćenje veza metalnog iona prema preostalim koordiniranim skupinama (piridinske skupine). U *mer* izomerima efekt Jahn-Tellerove deformacije je značajno manje izražen nego u slučaju *trans-fac* izomera. U *mer* izomerima udaljavanjem središnjeg donorskog atoma dolazi do dekoordinacije cijelog liganda s metalnog iona. U *trans-fac* izomeru preostala koordinacijska mjesta mogu ostati vezana na ion i nakon potpune dekoordinacije središnjeg atoma. Navedeno ukazuje na veću fleksibilnost strukture prema izduženju oktaedra u *trans-fac* sustavima.

Također, na apsolutne vrijednosti navedenih pomaka u tablici 13. utječe i razlika u duljini veza kisika i sumpora prema metalnom ionu.

4.2.5. Karakterizacija bpa kompleksa u otopini

Bpa sustavi u otopini eksperimentalno su proučavani metodama UV/Vis spektroskopije i spektroskopije ^1H NMR. Računalno modeliranje također opisuje stanje u otopini, ali ne s gledišta eksperimentalne kemije.

NMR probe **K1-K12** daju nam pogled u izomeriju u otopini. Snimanje ^1H NMR spektara je moguće zbog dijamagnetične prirode cinka(II), naspram ostalih paramagnetičnih iona Cu(II), Ni(II) i Co(II) koje ne možemo proučavati ovom metodom. U određivanju stereoisomera tridentatnih i bis-tridentatnih bpa (i imda) liganada glavnu ulogu imaju signali protona metilenskih skupina vezanih na središnji donorski atom. Temeljem njihovog cijepanja možemo doći do informacije o simetriji koju pak povezujemo s određenim ML ili ML_2 izomerima. Brzina izmjene ligand-metalni ion mora biti manja od relaksacijskog vremena NMR metode kako bismo vidjeli pravilno cijepanje signala metilenskih protona. Stoga se spektri ovog tipa često snimaju pri sniženim temperaturama. Snimljeni spektri ML kompleksa (neparne **K1-K12** probe) nisu dali jednoznačnu informaciju u stereokemiji. Podatci NMR proba bpa ML_2 sustava (**K2**, **K4** i **K6**) prikazani su u tablici 14.

Tablica 14. ^1H NMR probe ML_2 sustava, uspoređeni su signali metilenskih vodikovih atoma slobodnog liganda pri 25 °C i proba ML_2 stehiometrije pri -40 °C u acetonitrilu, frekvencija 300 ili 600 MHz.

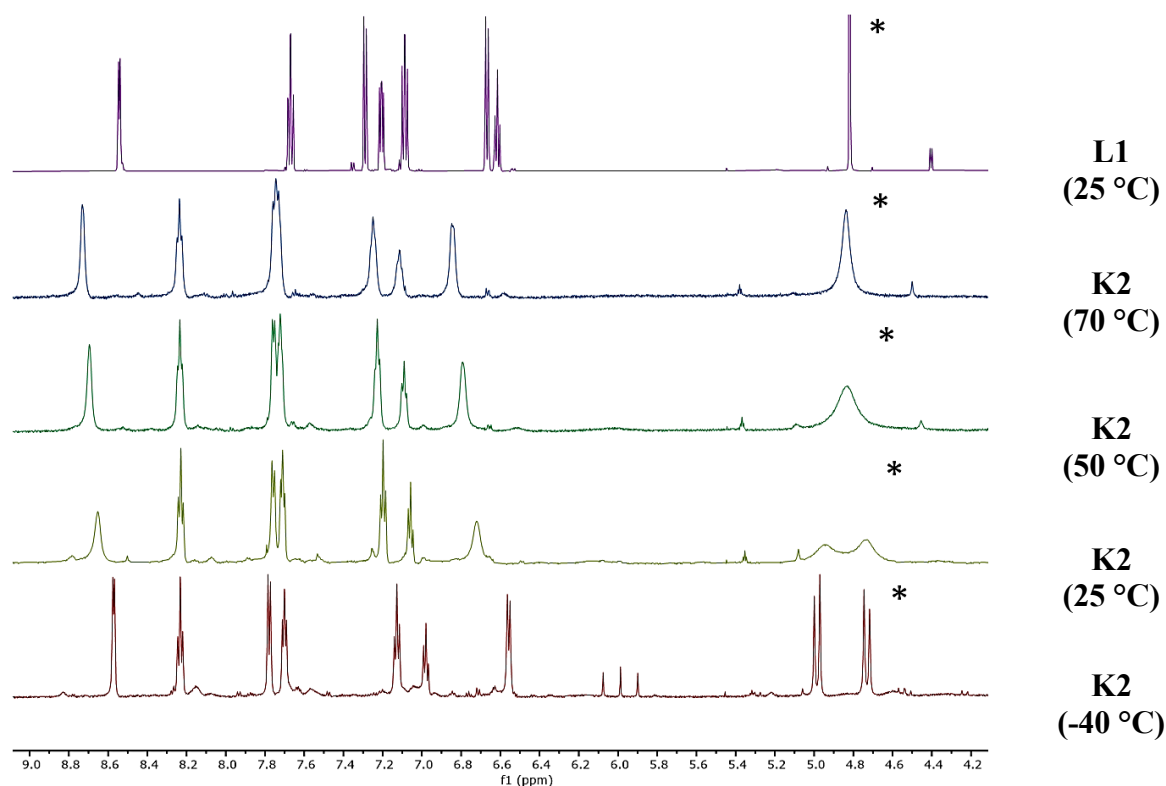
NMR proba	Kompleksni spoj (pretpostavka)	Pomak δ (ppm) *	Oblik signala H (-CH ₂ -)	Informacija	Izomer (krist. struktura ili račun)
K2	$[\text{Zn}(\text{L1})_2](\text{OTf})_2$	+0,04	dva dubleta	<i>trans-fac</i> izomer	<i>cis-fac</i> ** (račun)
K4	$[\text{Zn}(\text{L2})_2](\text{OTf})_2$	+0,81	singlet	odgovara <i>mer</i> izomeru (ali nije jedina mogućnost)	<i>mer</i> (krist. struktura)

K6	$[\text{Zn}(\text{L3})_2](\text{OTf})_2$	+0,15	vrlo široki dublet	prebrza izmjena (<i>trans-fac</i> , ako je cijepanje dva dubleta)	<i>trans-fac</i> (krist. struktura)
-----------	--	-------	--------------------	--	-------------------------------------

* u odnosu na slobodan ligand

** nedostaje simetrična *trans-fac* struktura u računima

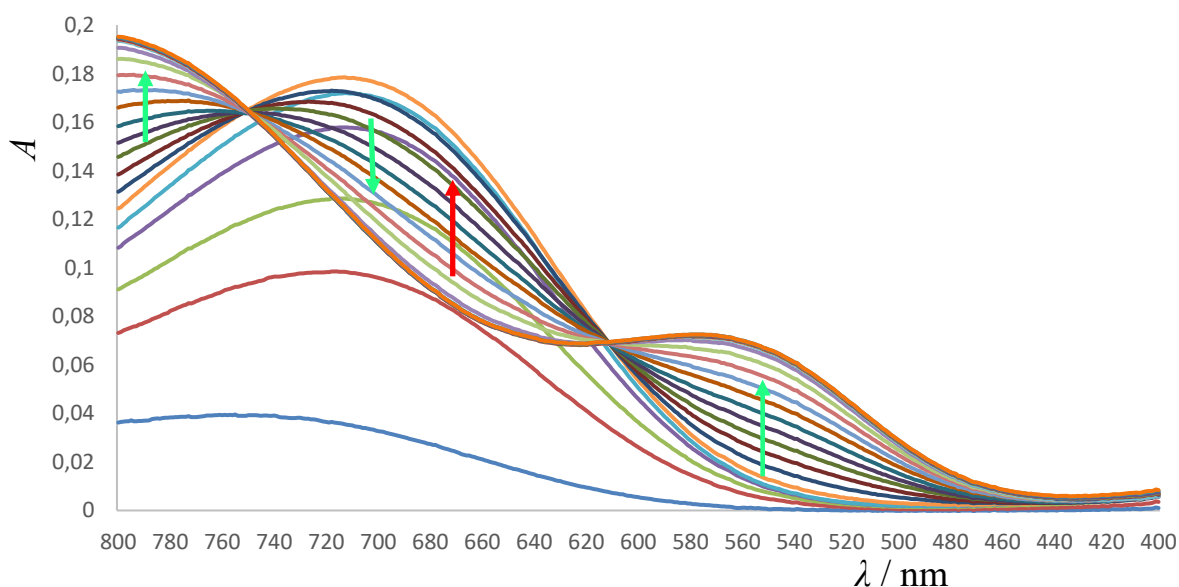
Koordinacijom središnjeg atoma liganda dolazi i do pomaka signala metilenskih protona. Pomak je u pravilu ka većim vrijednostima kemijskog pomaka δ . U probi **K2** snimljenoj pri $-40\text{ }^\circ\text{C}$ vidljivo je pravilno cijepanje signala metilenskih protona na dva dubleta. Navedeno cijepanje signala ukazuje na postojanje centrosimetričnog *trans-fac*- $[\text{Zn}(\text{L1})_2](\text{OTf})_2$ u otopini. Snimanje uzorka pri višim temperaturama uzrokuje spajanje signala metilenskih protona najprije u široki dublet, a zatim u široki singlet (slika 33). Spajanje signala porastom temperature posljedica je dekoordinacije središnje NPh skupine **L1** s cinkova iona. Koordinacija metalnog iona utječe i na signale preostalih protona u ^1H NMR spektrima, ali u manjoj mjeri.



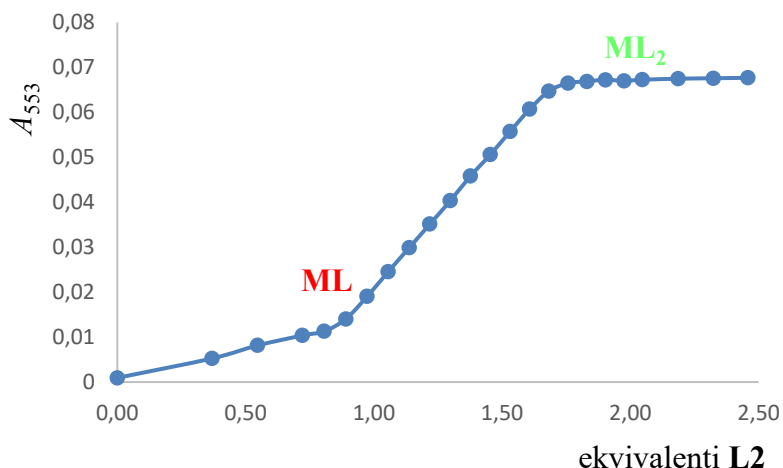
Slika 33. ^1H NMR spektri slobodnog liganda **L1** (gore) i njegovog centrosimetričnog kompleksnog spoja *trans-fac*- $[\text{Zn}(\text{L1})_2](\text{OTf})_2$ pri različitim temperaturama, označeni (*) metilenski protoni, acetonitril, 300 ili 600 MHz.

U probi **K4** cijepanje je singlet. Za *mer*-ML₂ komplekse koji gotovo da odgovaraju točkinoj grupi C_{2v} (iako su C₂ simetrije) očekivani je singletni signal u protonskom NMR spektru. Doduše, to ne isključuje druge situacije u otopini poput nevezanog liganda na metalni ion ili pre brzu izmjenu. U **K6** brzina izmjene između vezanog i nevezanog stanja metal-središnji donorski atom je i pri temperaturi od -40 °C veća od relaksacijskog vremena NMR metode. Pravilno cijepanje nije uočeno, već možemo samo nagađati da **K6** nalikuje *trans-fac* izomeru (dva dubleta).^{8,21,48,69,70}

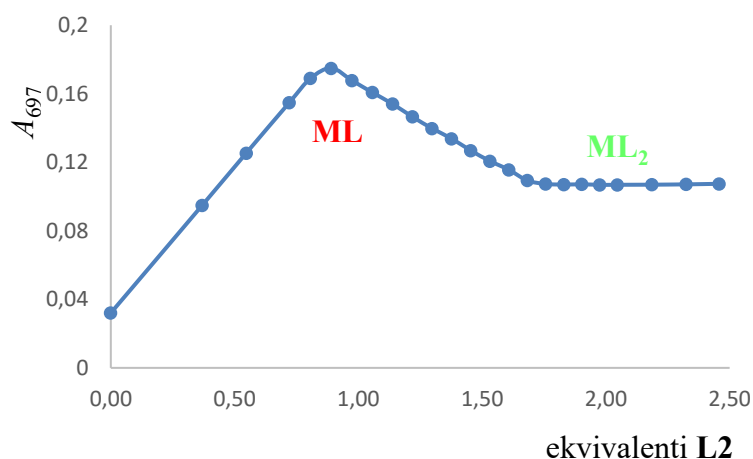
Nastanak ML i ML₂ kompleksa u otopini može se pratiti UV/Vis spektroskopijom. Ako se prati promjena u vidljivom dijelu spektra EM zračenja nužno je da kompleksi apsorbiraju u tom području, odnosno da su obojeni. U UV području može se pratiti nastanak kompleksa neovisno o boji, pošto bpa (i imda) ligandi apsorbiraju u UV području. Primjer provedene titracije u vidljivom dijelu spektra prikazan je na slici 34. Promatranjem titracije pri valnim duljinama najvećih promjena (697 nm za ML i 553 nm za ML₂) dobiju se krivulje prikazane slikama 35 i 36.⁴⁰



Slika 34. Titracija Cu(OTf)₂ L2 ligandom u vidljivom dijelu spektra EM zračenja, **crvena** strelica ukazuje na promjene prilikom nastanka ML, a **zelena** prilikom nastanka ML₂ kompleksa, 25 °C, acetonitril.



Slika 35. Titracijska krivulja $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ L2 ligandom pri 553 nm, 25 °C, acetonitril.



Slika 36. Titracijska krivulja $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ L2 ligandom pri 697 nm, 25 °C, acetonitril.

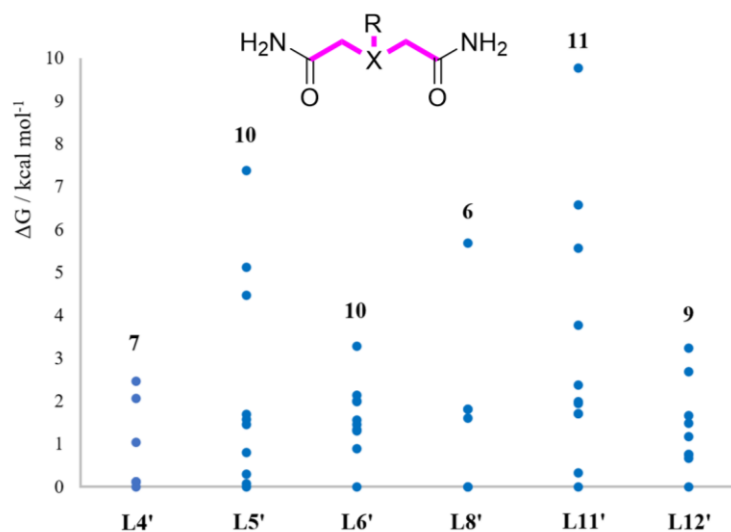
UV-Vis titracija je provedena dodavanjem otopine L2 u otopini Cu(II) u otopinu Cu(II) iste koncentracije kako bi se izbjegao efekt razrjeđenja. Promatrajući titracijske krivulje pri 553 i 697 nm vidi se nastanak ML kompleksa pri 1 ekvivalentu dodanog liganda. Daljnjim dodatkom L2 ML prelazi u kompleks ML₂ stehiometrije. ML₂ kompleks je prisutan pri 2 ekvivalenta dodanog liganda. Dodavanje otopine liganda nakon 2 ekvivalenta više ne mijenja situaciju u otopini. U obje titracijske krivulje postoji ovisnost o koncentraciji i ML i ML₂ spoja.

4.3. Stereokemija kompleksa iminodiacetamidnih liganada

4.3.1. Modelirane strukture imda liganada

Sustavi koji sadrže imda ligande i njihove komplekse opisani su računalno pojednostavljenim modelom u kojim su terminalne fenilne skupine liganada izostavljene iz DFT računa. Izostavljanje navedenih dijelova strukture značajno smanjuje vrijeme računanja kao i potrebne računalne resurse. Temeljem računa na sličnim strukturama u prethodnim radovima je utvrđeno da izostanak fenilnih skupina vrlo malo utječe na dobivene energije i stabilnost izomera.^{21,40} Računate geometrije imda liganada su zbog izostavljenih dijelova strukture označeni apostrofom (').

DFT metodom određene su strukture imda liganada (**L4'**, **L5'**, **L6'**, **L8'**, **L11'** i **L12'**) u acetonitrilu, pri 25 °C, kao i njihove pripadajuće energije. Kao i u bpa liganada modelirani imda sustav ima 4 rotabilne veze, uz dodatnu rotabilnu vezu središnjeg donorskog atoma ka fenilnim skupinama u **L4'** i **L8'**. Pretragom konformacijskog prostora svakog liganda dobivene su najstabilnije konformacije pri danim uvjetima (slika 37). U skupu imda' struktura pronađen je velik broj onih u kojima se ostvaruje jedna ili čak dvije intramolekulske vodikove veze. Donori vodikovih veza su terminalne amidne skupine, te NH skupine u **L11'**. Akceptori vodikovih veza su kisikovi atomi amidnih skupina kao i središnji donorski atomi, dušik i kisik. U dobivenim strukturama fosfor i sumpor nisu uočeni kao akceptori vodikove veze, niti PH skupina u **L12'** kao donor iste. Dulje veze sumpora i fosfora ka susjednim atomima onemogućavaju savijanje strukture u povoljan položaj za nastanak vodikovih veza sa središnjim atomom. Naravno, i manja elektronegativnost tih elemenata također ima svoju ulogu (tablica 15).

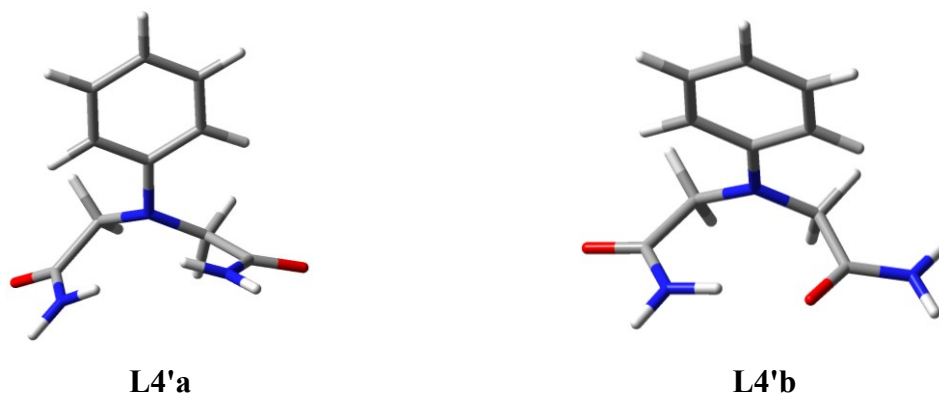


Slika 37. Računate energije konformera imda' liganada, naglašene su rotabilne kemijske veze (ljubičasto), relativne Gibbsove slobodne energije određene su za svaki ligand zasebno prema energiji najstabilnijeg, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda, acetonitril, 25 °C.

Tablica 15. Vodikove veze u strukturama imda' liganada, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda, acetonitril, 25 °C.

	L4'	L5'	L6'	L8'	L11'	L12'
Broj struktura s intramolekulskom vodikovom vezom	6	7	2	4	9	4
Ukupan broj struktura	7	10	10	6	11	9

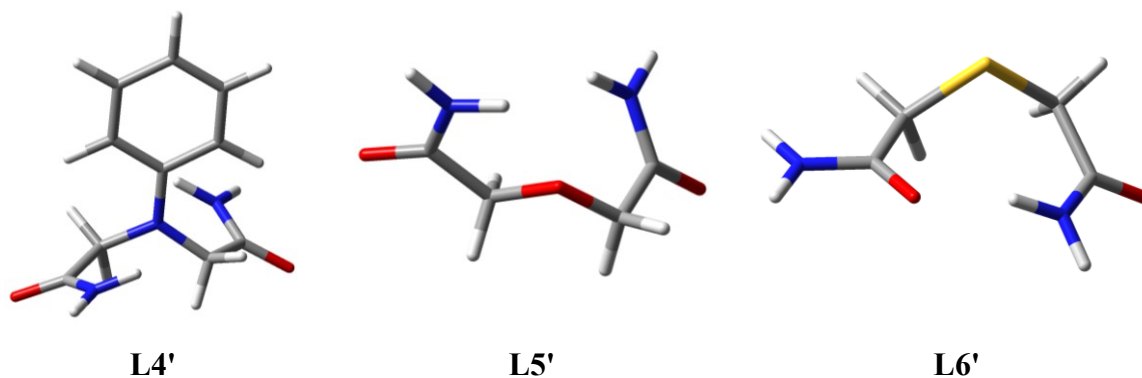
Najstabilniji konformeri modeliranih imda' liganada prikazani su na slici 39. Struktura **L4'** najniže energije sadrži dvije vodikove veze. Donori vodikove veze su vodici dviju amidnih skupina, a akceptor je u oba slučaja središnji dušikov atom. Središnji dušikov atom je u spomenutoj strukturi planarne geometrije, $\angle(\text{C-N-C}_{\text{Ph}}) = 121,14^\circ$, $\angle(\text{C-N-C}) = 117,71^\circ$. **L4'b** je samo $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ viša u energiji od spomenute, te je zastupljena u otopini uz **L4** (slika 38). Zanimljivo je spomenuti i hipotetsku strukturu **L4'a**. Amidni vodikovi atomi nalaze se u vodikovoj vezi sa središnjim atomom s iste "strane", prilikom čega dolazi do piramidalizacije središnjeg dušikovog atoma. Prema relativnoj Gibbsovoj energiji **L4'a** vidljivo je da je njena zastupljenost u otopini beznačajna.

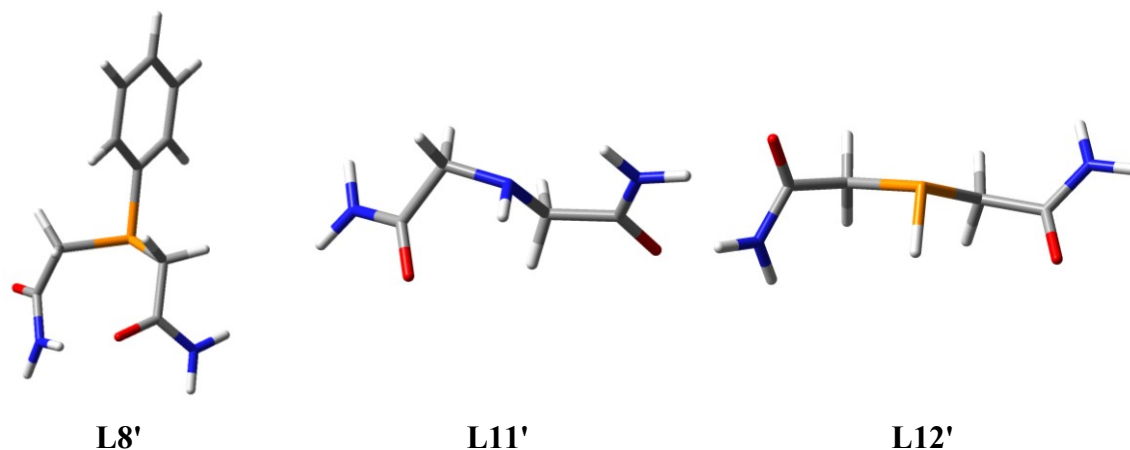


Slika 38. Strukture **L4'** liganda u acetonitrilu pri 25 °C, hipotetska struktura s trocentričnom vodikovom vezom **L4'a** ($\angle(\text{N}_1\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{središnji}}) = 104,24^\circ$, $d(\text{N}_1\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{središnji}}) = 2,784 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}_2\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{središnji}}) = 101,66^\circ$, $d(\text{N}_2\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{središnji}}) = 2,822 \text{ \AA}$, $\Delta G = 2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) i realna struktura **L4'b'** ($\angle(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 169,56^\circ$, $d(\text{N-H}\cdots\text{O}) = 2,931 \text{ \AA}$, $\Delta G = 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$), (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda.

Najstabilnija struktura **L5'** sadrži vodikovu vezu amidnog vodika ka središnjem kisikovom atomu, dok druga amidna skupina nije u interakciji s istim. U **L6'** nalazi se vodikova veza između dviju amidnih skupina, dok u strukturama s fosforom kao središnjim atomom, **L8'** i **L12'**, nisu uočene interakcije amidnih skupina. U najstabilnijoj strukturi liganda **L11'** pronađen je motiv gdje je središnji atom (NH) ujedno i donor i akceptor vodikove veze. Navedene vodikove veze se ostvaruju, naravno, prema odgovarajućim amidnim skupinama.

Prilikom razmatranja struktura imda' liganada s izostavljenim terminalnim fenilnim skupinama važno je uzeti u obzir položaj skupina koje nedostaju. Supstituenti na amidnim skupinama općenito su orijentirani u *cis* položaju prema karbonilnoj skupini amida. Strukture krnjih liganada koje ostvaruju interakciju s amidnim vodikom u *cis* položaju prema karbonilnoj skupini nisu realna aproksimacija promatranog imda sustava. Takve strukture dodatkom fenilnih skupina ne mogu postojati.

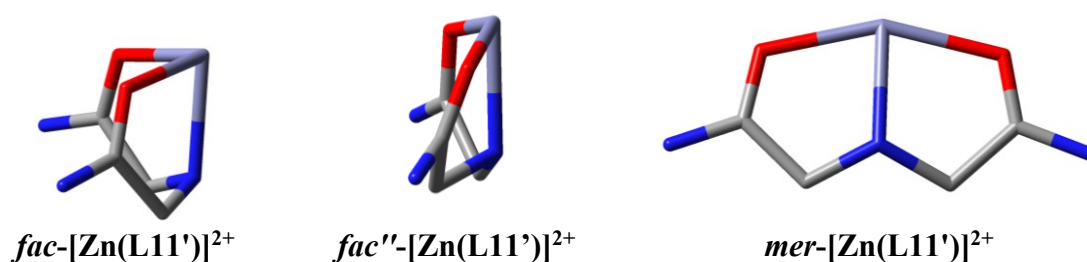




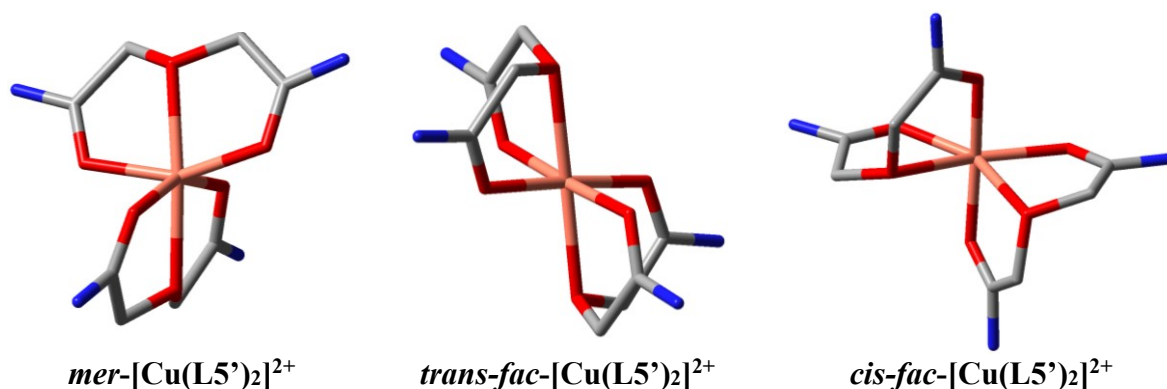
Slika 39. Najstabilnije strukture imda' liganada u acetonitrilu pri 25 °C, terminalne fenilne skupine liganda su izostavljene iz računa, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d) metoda.

4.3.2. Modelirane strukture imda kompleksa

Optimizirane su strukture i određene energije diskretnih $[ML]^{2+}$ i $[ML_2]^{2+}$ kompleksa imda' liganada (**L4'**, **L5'**, **L6'**, **L8'**, **L11'** i **L12'**) s dvovalentnim ionima cinka, bakra, nikla i kobalta. Način modeliranja struktura jednak je prethodnom poglavlju kada su opisani kompleksi bpa liganada. Općenite karakteristike (konformacijska sloboda liganada i kompleksa, načini vezanja i simetrijske karakteristike) vrijede i u ovom slučaju, te nisu ponovo navedene. Primjeri $[ML]^{2+}$ i $[ML_2]^{2+}$ kompleksnih kationa dani su na slikama 40 i 41.

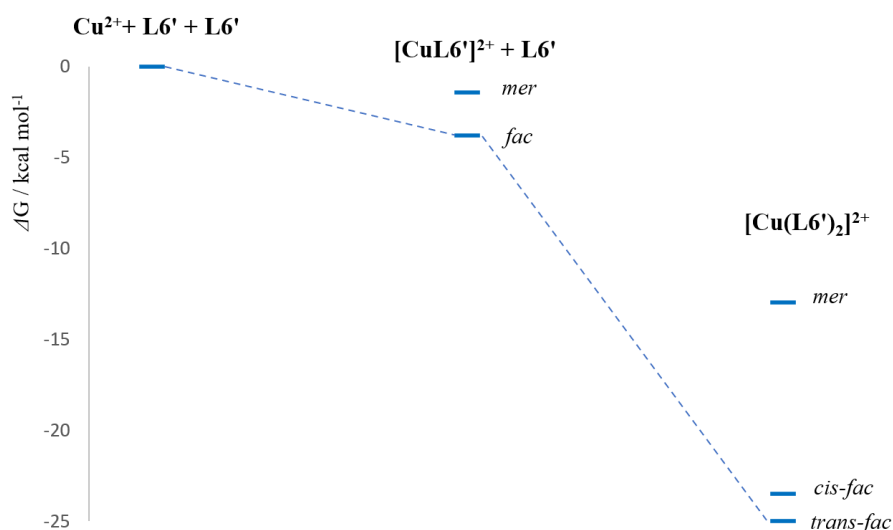


Slika 40. ML kompleksi cinka(II) i **L11'** liganda. Prikazan je skelet kompleksa bez vodikovih atoma radi preglednosti. Vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metodom.



Slika 41. ML_2 kompleksi bakra(II) i $L5'$ liganda. Prikazan je skelet kompleksa bez vodikovih atoma radi preglednosti. Vizualizirano pomoću GaussView 6.0 programa, računato (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metodom.

Značajnijih razlika u strukturama naspram bpa kompleksa nema. Opaženo je da izvijene fac'' strukture u ML spojeva često podsjećaju na mer - ML izomer. Kada se isti, izvijeni način vezanja sagleda iz perspektive ML_2 sustava vidljivo je da je zaista riječ o deformiranom fac'' izomeru. Dodatna konformacijska sloboda u ML sustava (nepopunjena koordinacijska mjesta) je vjerojatan uzrok ovakvog rezultata računa. Radi usporedbe eksperimentalnih rezultata i računatih struktura u nastavku su dani podatci za one sustave koji su uspješni sintetizirani. Sustavi $L6'$ liganda dani su putem dijagrama (slika 42 i tablica 16).



Slika 42. Dijagram promjene slobodne Gibbsove energije prilikom vezanja liganda $L6'$ na ion bakra(II). (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

Tablica 16. Relativna stabilnost izomera i energije vezanja liganda **L6'** na ion kobalta(II), prikazane su oba moguća multipliciteta spojeva, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

Kompleksni kation	Izomer	Energija kompleksiranja (kcal mol ⁻¹)	Relativna stabilnost (kcal mol ⁻¹)
[Co(L6')]²⁺ niskospinski kompleks	<i>mer</i>	38,9	0,0
	<i>fac</i>	43,0	4,0
[Co(L6')]²⁺ visokospinski kompleks	<i>fac</i>	-1,6	0,0
[Co(L6')₂]²⁺ niskospinski kompleks	<i>trans-fac</i>	-2,5	0,0
	<i>trans-fac</i>	2,0	4,5
	<i>cis-fac</i>	7,6	10,1
	<i>mer</i>	18,2	20,6
[Co(L6')₂]²⁺ visokospinski kompleks	<i>cis-fac</i>	-26,2	0,0
	<i>cis-fac''</i>	-25,2	1,0
	<i>trans-fac</i>	-24,9	1,3
	<i>mer</i>	-12,8	13,4

Energije kompleksiranja se poprilično razlikuju ovisno o kombinaciji liganda i metalnog iona. Energetske razlike između izomera istog sustava mogu biti veoma male, kao i relativno velike. *Mer* izomeri u ML₂ sustavima sa sumporom ili fosforom kao središnjim donorskim atomima su vrlo visoko u energiji (slika 42). U pojedinim slučajevima ih nije niti moguće pronaći jer se isti raspadnu na druge izomere ili nerealne strukture nižih energija tijekom optimizacijskih ciklusa. Tablica 16. opisuje jedan sustav liganda i kobaltovog metalnog iona gdje su moguća dva elektronska stanja kompleksa, dublet i kvartet. Kao i u bpa sustavima, dobiveno je da su visokospinski kompleksni kationi niži u energiji. Pripadajuće energije kompleksiranja za visokospinske komplekse Co(II) poprimaju negativnije vrijednosti, dok u niskospinskih kompleksa su iste često oko 0 kcal mol⁻¹ ili čak pozitivnih vrijednosti (tablica 16). Prema rezultatima računa očekivan je nastanak isključivo visokospinskih kompleksa. Favoriziranje visokospinskih metalnih kompleksa može biti posljedica odabrane računalne metode. Naime, M05-2X hibridni funkcional sadrži udio od 56 % Hartree-Fockove izmjene u aproksimaciji izmjensko-korelacijskog člana DFT metode. Veliki udio HF izmjene može neopravdano stabilizirati viša spinska stanja bilo kojeg sustava, te dovoditi i do spinske kontaminacije. Prilikom tumačenja energija visokospinskih kompleksa Co(II) treba uzeti u

obzir i navedenu činjenicu. Sumarni rezultati najstabilnijih izomera ML i ML₂ sustava dani su u tablici 17. i tablici 18.^{14,62,63}

Tablica 17. Najstabilniji izomeri ML kompleksa imda' liganada i izabranim metalnih iona, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

ML	Središnji atom / skupina	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ _{niskospinski}	Co ²⁺ _{visokospinski}
L4'	NPh	<i>fac''</i>	/	<i>fac''</i>	/	/
L5'	O	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>mer</i>
L6'	S	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>
L8'	PPh	<i>fac''</i>	*	<i>fac</i>	/	/
L11'	NH	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac''</i>
L12'	PH	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>	<i>fac</i>

Tablica 18. Najstabilniji izomeri ML₂ kompleksa imda' liganada i izabranim metalnih iona, (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

ML ₂	Središnji atom / skupina	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ _{niskospinski}	Co ²⁺ _{visokospinski}
L4'	NPh	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>
L5'	O	<i>mer</i>	<i>trans-fac''</i>	<i>cis-fac''</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac''</i>
L6'	S	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>
L8'	PPh	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>
L11'	NH	<i>cis-fac''</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>
L12'	PH	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	<i>trans-fac</i>

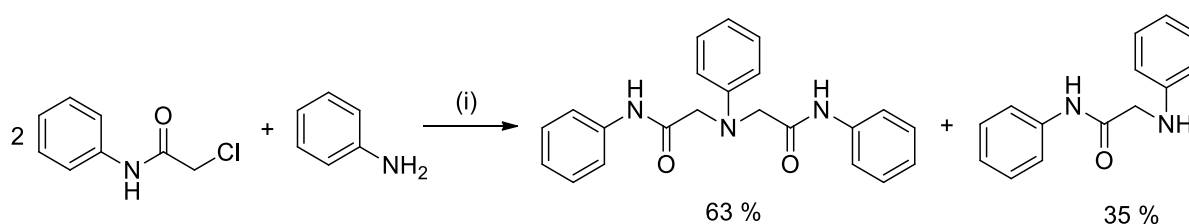
U ML kompleksima cinka(II) i nikla(II) najstabilniji su *fac* izomeri. Za ostale metalne ione nije moguće izvući jasne preference zbog nedostatka dijela podataka. Za PH skupinu kao X_{donor} u ML kompleksima vidljiv je utjecaj na nastanak *fac* izomera. U slučaju ostalih atoma/skupina podjednako se javljaju oba izomera ili pak je broj podataka premali kako bi se isti odredio.

Promotrimo sada račune ML_2 sustava. Dušik kao središnji donorski atom u imda' liganada vodi ka nastanku *trans-fac* izomera. Fosfor ili sumpor u toj ulozi preferiraju *fac* komplekse, bilo *cis-fac* ili *trans-fac*. PPh funkcijska skupina na središnjem mjestu ligandne strukture ipak daje najniže energije u slučaju kompleksa *cis-fac* stereokemije. Kisik kao središnji donorski atom liganda u modeliranim imda' kompleksima nema jasne stereokemijske preference. Promatrajući sustav s gledišta dvovalentnih iona, vidi se jasna preferenca dvaju metala. Cink(II) kao najmekši ion prema HSAB principu preferira komplekse *cis-fac* izomerije. Bakar(II) tvori najstabilnije komplekse *trans-fac* izomerije s izraženom Jahn-Tellerovom deformacijom oktaedra. Preostali metalni ioni tvore heksakoordinirane komplekse *cis-fac* ili *trans-fac* stereokemije.

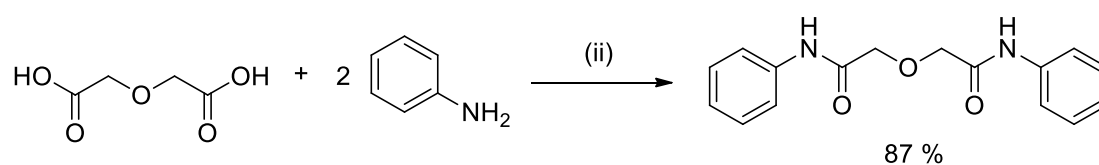
4.3.3. Sinteza derivata imda liganada i njihovih kompleksa

Tri nova liganda iz skupine iminodiacetamida pripremljena su u opsegu ovog rada: **L4**, **L5** i **L6** (shema 5). Temeljen neuspjele sinteze bpa liganda **L7** i pretpostavke da bi ligand **L8** bio još osjetljiviji na oksidaciju, odustalo se od pokušaja priprave istog.

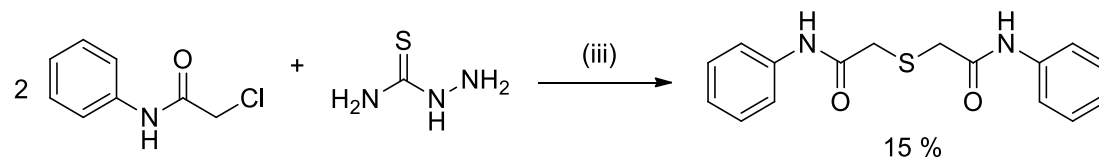
Sinteza L4: (i) $NaHCO_3$ / DMF / KI / 11 dana



Sinteza L5: (ii) COMU / DIPEA / DMF / sobna temperatura / 20 h

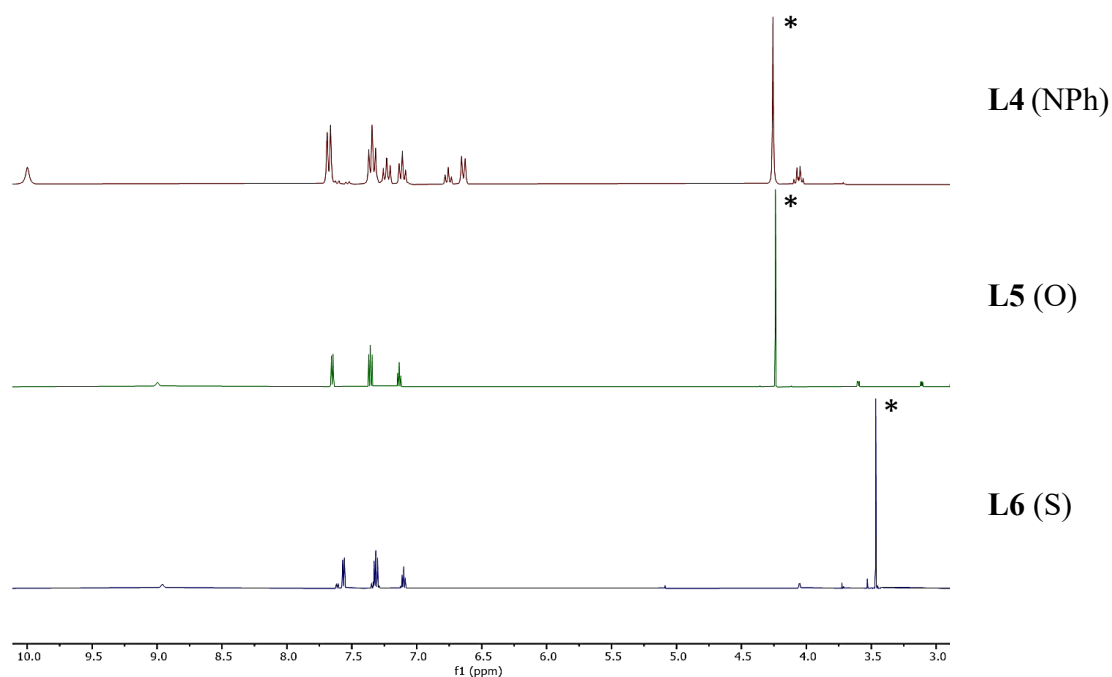


Sinteza L6: (iii) $NaOH$ / H_2O : $EtOH$ = 1 : 1 / sobna temperatura / 24 h



Shema 5. Metode priprave novih imda liganada s različitim središnjim donorskim atomima/skupinama.

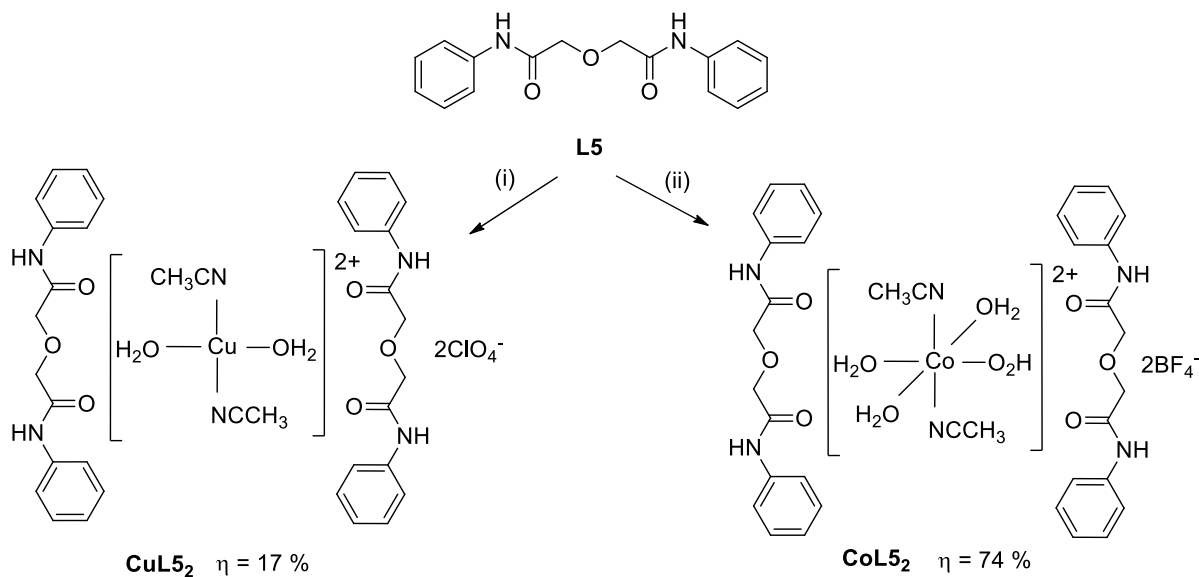
Ligand **L4** pripremljen je reakcijama nukleofilne supstitucije. Analogno s pripravom bpa liganda **L1**, reakcija traje vrlo dugo (11 dana), te ne završava u potpunosti. Odvija se u dva stupnja, gdje u prvom koraku nastaje mono-supstituirani međuprodukt **L4m**. **L4m** vrlo sporo reagira sa slijedećom molekulom *N*-fenilkloracetamida dajući konačni produkt **L4**. Kalijev jodid ima ulogu katalizatora u reakciji. U mehanizmu reakcije najprije dolazi do zamjene klora na *N*-fenilkloracetamidu jodom. Nastali jodo-derivat tada sudjeluje u reakciji nukleofilne supstitucije pošto sadrži bolju izlaznu skupinu (I^- naspram Cl^-). Iako se zamjena klora jodom odvija u maloj mjeri (ravnoteža je pomaknuta na stranu *N*-fenilkloracetamida i jodidnog iona) to je dovoljno da potiče napredak glavne reakcije. Dugo vrijeme reakcije od 11 dana se ne može ubrzati zagrijavanjem jer je zamijećen nastanak nusprodukta reakcije koji se prilikom obrade veoma teško čisti od liganda **L4**. Loša nukleofilnost anilina također može objasniti dugo reakcijsko vrijeme. **L5** je jedini spoj koji nije sintetiziran klasičnom reakcijom/reakcijama nukleofilne supstitucije. Isti je pripremljen prevođenjem diglikolne kiseline u diamidni derivat s anilinom. U reakcijama nastanka amidne veze najprije je potrebno aktivirati karboksilnu kiselinu prije nukleofilnog napada amina. Ulogu *coupling* reagensa za nastanak C-N veze u ovom slučaju ima COMU. Sinteza je pokušana i s TBTU reagensom, ali **L4** nije bio uspješno pripremljen. Reakcija s COMU reagensom ide u vrlo visokom iskorištenju od 87 %. Sintezi **L6** pristupilo se kao i u slučaju bpa liganda **L3**, uz pojedine modifikacije. Isti je uspješno pripremljen uz veoma nizak prinos od 15 %. Kako je bila pripremljena dovoljna količina **L6** za daljnje pokuse, sinteza istog nije bila optimirana.^{66,67,71} Usporedba utjecaja središnjeg donorskog atoma (N, O i S) na pomake signala protona metilenskih skupina u 1H NMR spektrima dana je i za sustav pripremljenih imda liganada (slika 43).



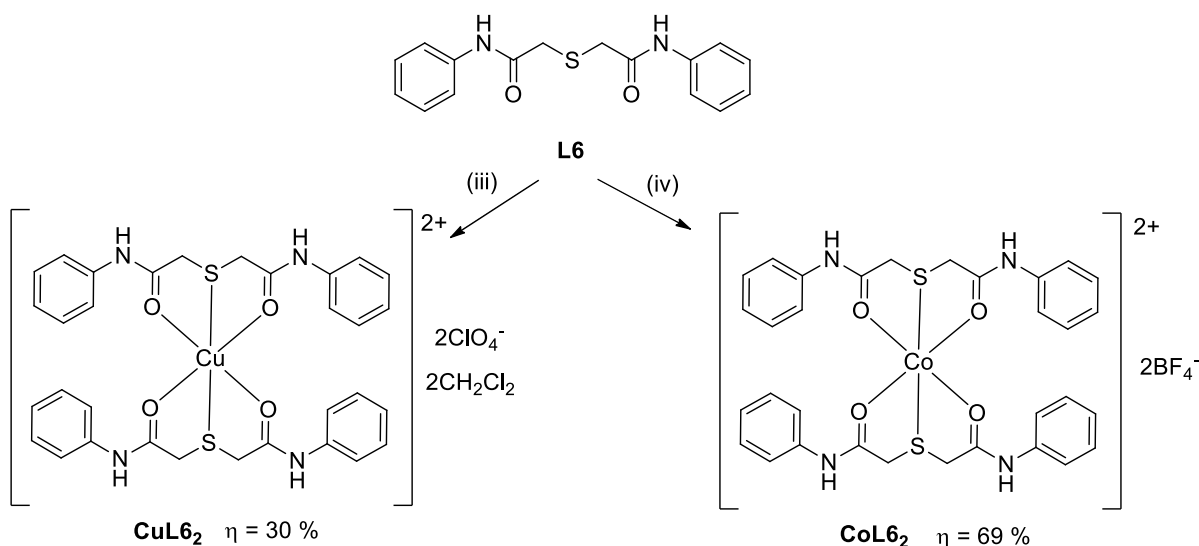
Slika 43. Pomaci metilenskih protona (*) imda liganada u ^1H NMR spektrima, naglašen je središnji donorski atom na koji su vezane metilenske skupine, CD_3CN , $25\text{ }^\circ\text{C}$, **L4** pri 300 MHz, **L5** i **L6** pri 600 MHz.

Kristalizacijskim eksperimentima su pripremljena četiri spojeva koji sadrže imda ligande. Ligand **L4** nije kristalizirao niti s jednom od isprobanih metalnih soli. Ako su se i pojavili kristalići u otopini, bilo je riječ o samom ligandu. **L5** je u samo dva slučaja kristalizirao s metalnom soli dajući spojeve **CuL5₂** i **CoL5₂**. U oba slučaja kristalizacija je bila zahtjevna. **L6** je na relativno lak način dao dva kompleksna spoja ML_2 stehiometrije, **CuL6₂** i **CoL6₂** (shema 6). Od navedenih spojeva triju je bilo dobiveno metodom difuzije para dietil-etera u pripremljenu acetonitrilnu otopinu kompleksnog spoja. Spoj **CuL6₂** dobiven je hlađenjem otopine u diklormetanu.

L5: (i) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{Et}_2\text{O}$, (ii) $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{Et}_2\text{O}$.



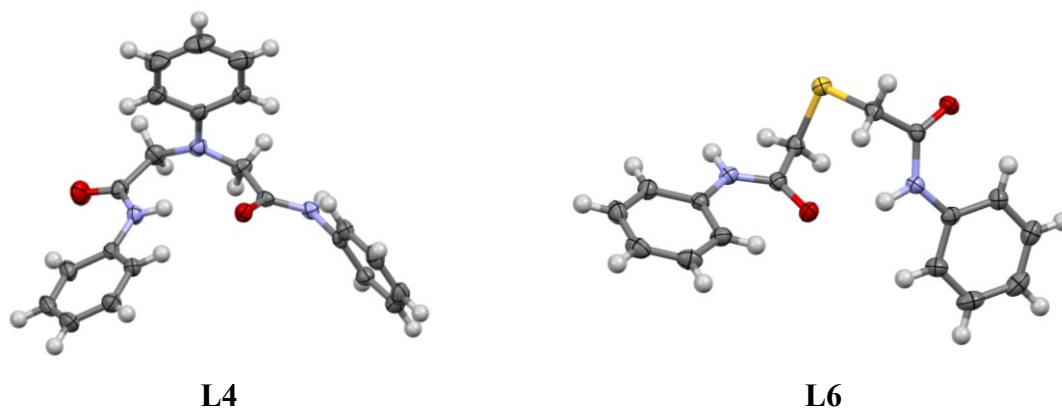
L6: (iii) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$, (iv) $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 / \text{CH}_3\text{CN} / \text{Et}_2\text{O}$.



Shema 6. Pripravljeni spojevi imda liganada.

4.3.4. Karakterizacija imda kompleksa u čvrstom stanju

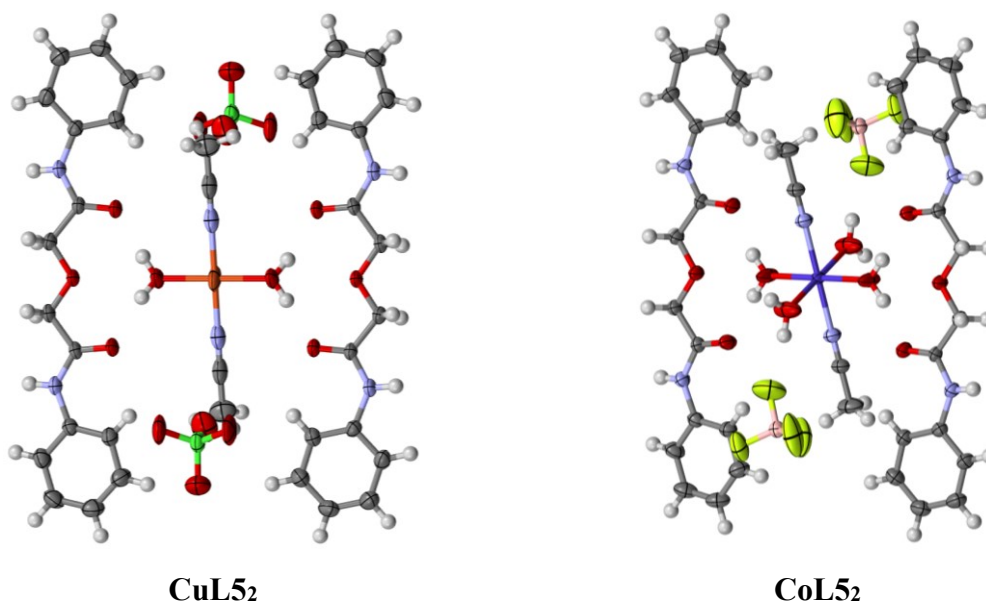
U dva kristalizacijska eksperimenta neciljano su dobiveni jedinični kristali liganada i određene su im kristalne strukture. Strukture liganada **L4** i **L6** u čvrstom stanju prikazane su na slici 44.



Slika 44. Vodikova veza u kristalnim strukturama liganada **L4** i **L6**.

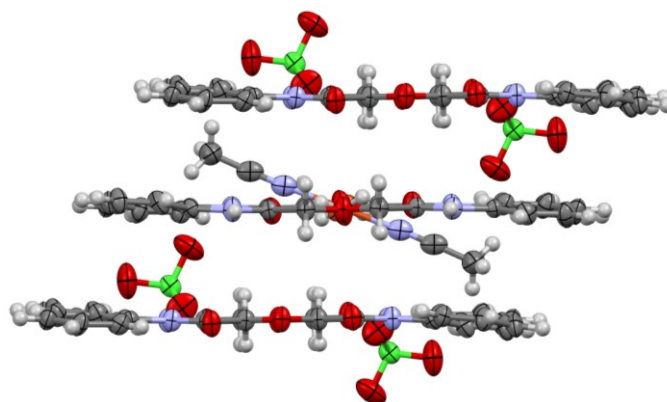
U kristalnim strukturama **L4** i **L6** uočava se motiv intramolekulske vodikove veze između vodikova atoma jedne amidne skupine i karbonilnog kisika druge. Vodikova veza u **L4** ima geometrijske parametre $\angle(\text{N-H} \cdots \text{O}) = 162,63^\circ$, $d(\text{N-H} \cdots \text{O}) = 2,302 \text{ \AA}$, dok u **L6** oni iznose $\angle(\text{N-H} \cdots \text{O}) = 159,50^\circ$ i $d(\text{N-H} \cdots \text{O}) = 2,098 \text{ \AA}$. **L4** kristalna struktura odgovara računatoj **L4'b** koja je za samo $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ viša u energiji od one najstabilnije. Modelirana struktura **L6** koja bi odgovarala rezultatu difrakcijskog eksperimenta nije bila pronađena. Između molekula u kristalnoj strukturi se također ostvaruju vodikove veze. U njima tada sudjeluju preostali karbonilni kisici te vodikovi atomi amidnih skupina (oni koji nisu u intramolekularnoj vodikovoj vezi).

Ligand **L5** s bakrovim(II) perkloratom i kobaltovim(II) tetrafluorboratom tvori spojeve **CuL5₂** i **CoL5₂** (slika 45). Oba kristaliziraju u P-1 prostornoj grupi.

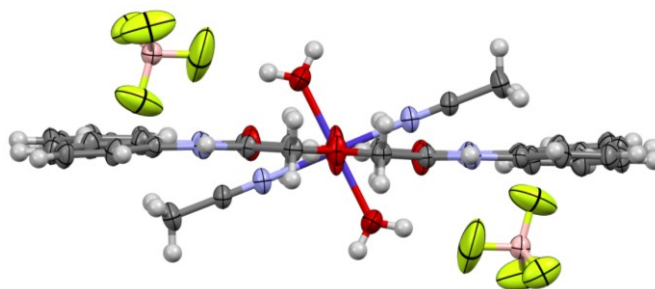


Slika 45. Kokristali **L5** liganda i solvatiranih metalnih iona bakra(II) i kobalta(II).

L5 s danim solima ne tvori bis-tridentatne komplekse već kokristale iste stehiometrije. Motiv vezanja **L5** jednak je u oba primjera kristalnih struktura. Metalni ion solvatiran je s dvije molekule acetonitrila te dvije ili četiri molekule vode, ovisno o ionu bakra(II) ili kobalta(II). Koordinacija oko iona bakra(II) je kvadratna, dok je u slučaju kobalta(II) oktaedarska. U šupljinama koje nastaju na mjestima oko kvadratno koordiniranog bakra(II) nalazi se i dodatna molekula acetonitrila čiji položaj nije jednoznačno određen u kristalnoj strukturi. Trodimenzionalnu strukturu na okupu drži mnoštvo vodikovih veza i π -slagajućih interakcija. Ligandi **L5** su vezani dviju vodikovim vezama na koordinirane molekule vode, čineći pritom zanimljiv sroliki motiv (tablica 19). U literaturi postoje slični primjeri motiva vodikovih veza, ali je skelet koji nosi tri atoma kisika u njih uvijek dio veće rigidne strukture. Ovo je prvi primjer srolikog motiva vodikovih veza u fleksibilnim sustavima, kao i u prvoj prijelaznoj seriji metalnih iona. Osim veza koje povezuju metalne ione i ligande, vodikove veze ostvaruju i vodikovi atomi amidnih dušika te koordinirane molekule vode prema prisutnim protuionima, odnosno ClO_4^- i BF_4^- . Ligandi se nalaze u gotovo planarnoj konformaciji i slažu se jedan na drugi vrstom π -interakcije (slika 46). Solvatirani ioni metala i protuioni orijentirani su pod kutom ($\sim 23^\circ$ u CuL5_2 , $\sim 24^\circ$ u CoL5_2) u odnosu na ravnine liganada (slika 47).^{56,57}

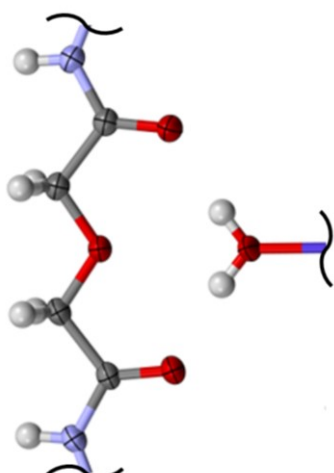


Slika 46. Kristalno pakiranje u CuL5_2 , pogled iz ravnine koju tvore slojevi **L5** liganada.



Slika 47. Orijentacija komponenata u kokristalu CoL5_2 , kut ravnina liganada – solvatirani metalni ion $\sim 24^\circ$.

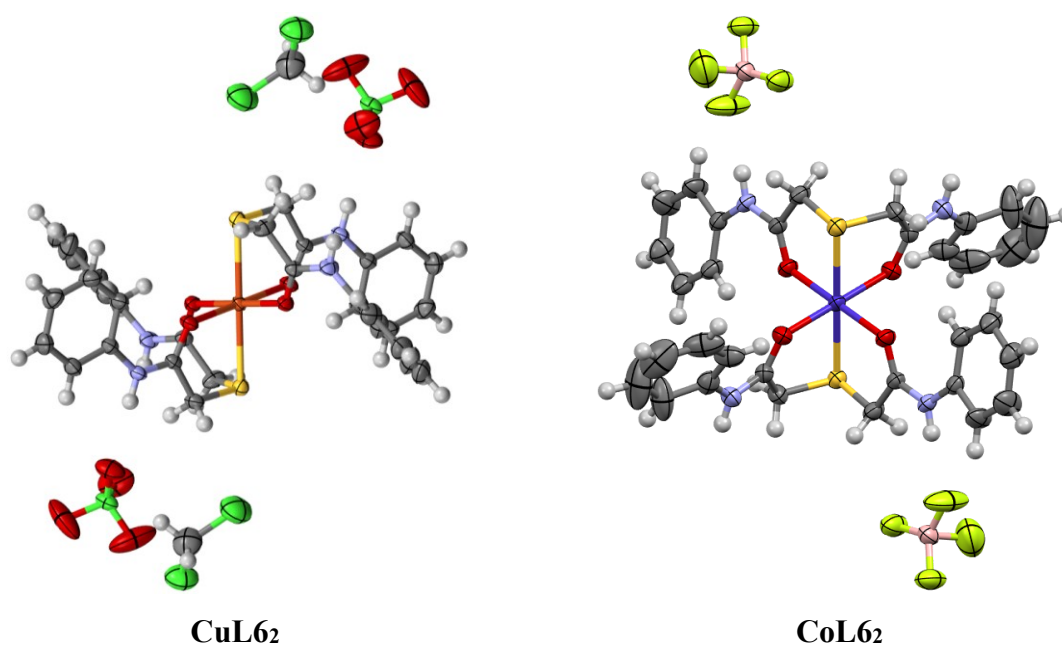
Tablica 19. Sroliki motiv vodikovih veza koji povezuje solvatirane metalne ione i **L5** ligande. Prikazani je isječak iz stukture **CoL5₂**.



Struktura	$d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ (Å)	$\angle(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ (°) *	$d(\text{O}_M - \text{O}_L)$ (Å)
CuL5₂	2,672	147,87	2,790
	2,679	160,07	
CoL5₂	2,704	166,96	2,830
	2,680	171,98	

* Vodici dodani parametarski prilikom rješavanja kristalne strukture.

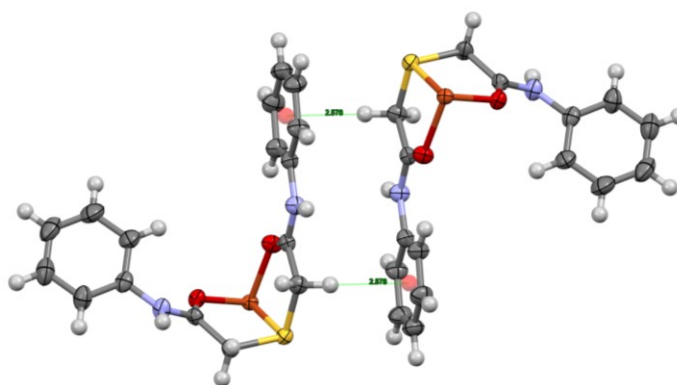
S ligandom **L6** vraćamo se u svijet klasičnih ML_2 spojeva. Pripravljena su dva *trans-fac* kompleksna spoja, **CuL6₂** i **CoL6₂**, čije su kristalne strukture prikazane na slici 48.



Slika 48. *Trans-fac* kristalne strukture **L6** liganda s bakrom(II) i kobaltom(II).

CuL6₂ je jedini kompleks pripravljen iz diklormetana, a molekule otapala su prisutne i u kristalnoj strukturi. U prikazanim kristalnim strukturama ostvaruju se vodikove veze između amidnih vodikovih atoma i protuiona, ClO_4^- ili BF_4^- . Terminalne fenilne skupine kompleksnog kationa ostvaruju interakciju s metilenskim protonima drugog kompleksnog kationa, $d(\text{C}-\text{H}\cdots\pi_{\text{centroida}}) = 2,578$ Å u **CuL6₂** (odnosno 2,804 Å u **CoL6₂**) prema slici 49. Ako usporedimo vezanje metalnog iona i liganda uvidjet ćemo da je i u ovom slučaju prisutna izražena Jahn-

Tellerova deformacija u bakrova(II) spoja (tablica 20). Produljenje oktaedra duž osi koja povezuje metalni ion i atome sumpora manje je nego u bpa ML_2 kompleksu **L3** liganda, **ZnL3₂**. Jahn-Tellerova deformacija javlja se i u kompleksima Co(II), te je različitog intenziteta ovisno o multiplicitetu koordinacijskog spoja. Za visokospinske komplekse Co(II) očekivana je manje, a za niskospinske komplekse Co(II) jače izražena deformacija koordinacijskog oktaedra. Prema tablici 20. vidljivo je da je deformacija kompleksa Co(II) manje izražena nego u kompleksu Cu(II), no povezivanje iste sa spinom kompleksnog spoja nije moguće bez dodatnih mjerenja.^{21,56,58}

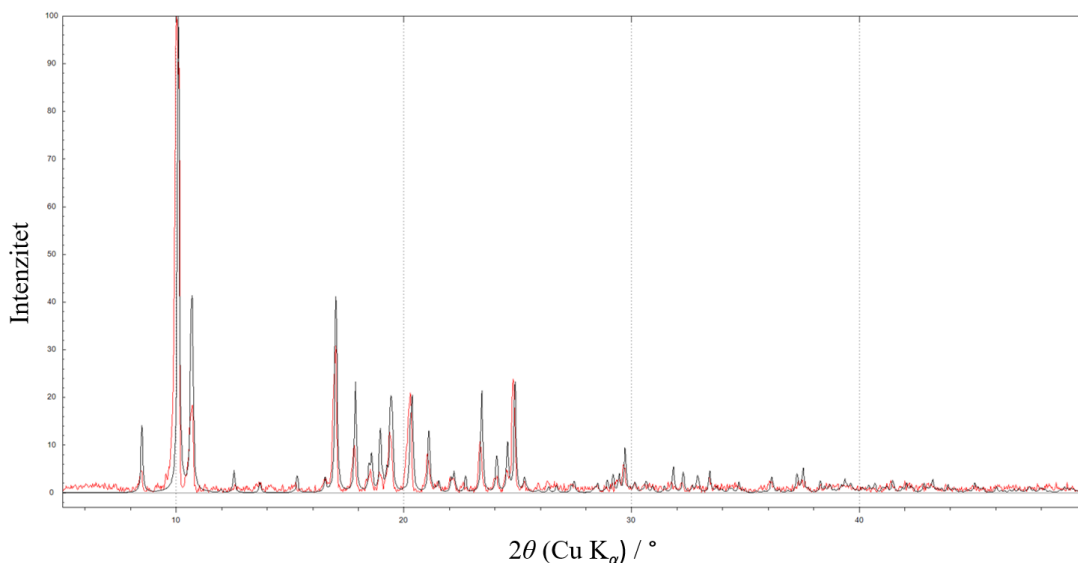


Slika 49. $\pi \cdots H$ interakcija u kristalnom pakiranju **CuL6₂**, atom vodika nalazi se iznad centroide fenilne skupine drugog kationa, prikazan je samo isječak dvaju kompleksnih kationa u interakciji radi preglednosti ($d(C-H \cdots \pi_{\text{centroida}}) = 2,578 \text{ \AA}$).

Dodatnom provjerom odgovara li sav pripremljen produkt određenoj kristalnoj strukturi snimljeni su difraktogrami praškastog uzorka i u slučaju imda liganada. Kao primjer je naveden je difraktogram praha **CoL6₂** (slika 50). U eksperimentalnom difraktogramu prisutno je amorfne krutine, ali pikovi faze podudaraju se sa simuliranim difraktogramom strukture **CuL6₂**.

Tablica 20. Jahn-Tellerova deformacija u *trans-fac* kompleksima liganda **L6**.

Struktura	Izomer	$d(M - S)$ (Å)	$d(M - O)$ (Å)
CuL6₂	<i>trans-fac</i>	2,516	1,954
CoL6₂	<i>trans-fac</i>	2,469	2,056



Slika 50. Eksperimentalni (crveno) i simulirani (crno) difraktogram za priređeni spoj **CuL62**, simulacija je napravljena pomoću *Mercury 2021.1.0* programa temeljem određene kristalne strukture.

4.3.5. Karakterizacija imda kompleksa u otopini

Kompleksi ML i ML_2 stehiometrije proučavani su putem NMR proba **K7-K12**. Probe neparnih brojevanih oznaka odgovaraju imda kompleksima ML stehiometrije. Kako navedene probe nisu dale jednoznačne informacije o izomeriji kompleksa iste nisu dalje razmatrane. NMR probe **K8**, **K10** i **K12** sadrže komponente u omjeru $M : L = 1 : 2$, a promjene u 1H NMR spektrima dane su u tablici 21. Pomaci metilenskih vodikovih atoma i cijepanje istih u probama **K8** i **K10** upućuju da središnji donorski atom nije vezan na metalni ion. Ta informacija se slaže s opažanjem da niti jedan ML_2 spoj **L4** nije dobiven kristalizacijskim tehnikama. U slučaju **L5** liganda, prema kristalnim strukturama **CoL52** i **CuL52**, dolazi do vezanja liganda s metalnim ionom preko koordiniranih molekula vode. Središnji donorski atom tada nije vezan direktno na metal i odgovara opažanju u 1H NMR spektrima. U probi **K12** uočeno je proširenje singletnog signala metilenskih protona **L6** liganda vezanog na metal. Nažalost brzina izmjene vezanog i nevezanog stanja metal-središnji donorski atom je i pri sniženoj temperaturi prevelika kako bi se odredio stereokemijski ishod nastanka kompleksa.^{21,69}

Tablica 21. NMR probe ML_2 sustava, uspoređeni su signali metilenskih protona slobodnog liganda pri 25 °C i proba ML_2 stehiometrije pri -40 °C u acetonitrilu, frekvencija 300 ili 600 MHz.

NMR proba	Kompleksni spoj (pretpostavka)	Pomak δ u odnosu na ligand (ppm)	Oblik signala	Informacija
K8	$[Zn(L4)_2](OTf)_2$	-0,02	singlet	središnji atom nije vezan
K10	$[Zn(L5)_2](OTf)_2$	+0,04	singlet	središnji atom nije vezan
K12	$[Zn(L6)_2](OTf)_2$	-0,31	široki singlet	prebrza izmjena

4.4. Analiza stereokemije bpa i imda metalnih kompleksa

4.4.1. Računalni vs. eksperimentalni pristup

U određivanju stereokemijske preference središnjih donorskih atoma tridentatnih liganada iz skupine bis(piridin-2-ilmetil)amina i iminodiacetamida korišten je eksperimentalni i računalni pristup. Računalni pristup nam omogućuje pogled u stabilnost izomera svake kombinacije odabranih metalnih iona i liganada. Time dobivamo širok skup podataka iz kojih se mogu donijeti zaključci o utjecaju središnjih donorskih atoma, ligandnih sustava i metalnih iona na stabilnost izomera i pripadajuće geometrijske parametre. Prednost računalnog pristupa jest i mogućnost modeliranja sustava koje možda nije moguće pripremiti u eksperimentalnom pristupu. Takav primjer su bis-tridentatni kompleksi L5 liganda. Računalni pristup po sebi ne nosi težinu ako njime dobiveni rezultati nisu u skladu s eksperimentalnim vrijednostima. Stoga je bitno usporediti eksperimentalne i teorijski dobivene podatke (tablica 22).

Tablica 22. Usporedba računatih [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C] i eksperimentalno dobivenih podataka kristalnih struktura.

	Izomer (eksperimentalna struktura)	Računati najstabilniji izomer	Energetska barijera (kcal mol ⁻¹)	Dodatno
ZnL1₁	<i>mer</i> (ML)	<i>fac</i> "	1,1 (<i>mer</i>)	*
NiL1₂	<i>cis-fac</i>	<i>cis-fac</i>	/	/
ZnL2₂	<i>mer</i>	<i>mer</i>	/	/
CuL2₂	<i>mer</i>	<i>cis-fac</i>	0,4 (<i>mer</i>)	vrlo mala razlika u energiji
ZnL3₂	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	1,5 (<i>trans-fac</i> "	nedostaje simetrični <i>trans-fac</i> izomer
CuL3₂	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i> "	/	/
CuL5₂	/	/	/	neusporedive strukture
CoL5₂	/	/	/	neusporedive strukture
CuL6₂	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>	/	/
CoL6₂	<i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i>	1,3 (<i>trans-fac</i>)	visokospinski izomer

* izvijeni izomer očekivan samo u otopini, minimum Gibbsove energije prema slici 25 je ML kompleks

Eksperimentalni podatci se zadovoljavajuće slažu s računatima. U sustavu cinkovog iona i **L1** računi predviđaju nastanak ML kompleksa kao minimuma Gibbsove energije (slika 25), takav kompleks (**ZnL1₁**) je i eksperimentalno pripremljen. U navedenom slučaju trebalo bi u obzir uzeti i eksplicitni utjecaj otapala kako si se dobila potpunija računalna slika proučavanog sustava. Navedeno proizlazi is bliskih energija ML i ML₂ kompleksa navedenog sustava kao i malih kompleksacijskih vrijednosti energije. Stereokemijski ishod tog slučaja je u slaganju s računima kada se u obzir uzme da izvijene strukture rijetko susrećemo u oktaedarskim kompleksima. Kod spoja **CuL2₂** računi predviđaju nastanak *cis-fac* izomera. *Mer* izomer je pritom samo 0,4 kcal mol⁻¹ viši u energiji, postoji u otopini, te zbog manje topljivosti on kristalizira.

U tri primjera prvotno je zabilježeno odstupanje od računa, u strukturi **ZnL3₂**, **CoL6₂**, te NMR probi **K2**. **ZnL3₂** je simetrični *trans-fac* izomer (kristalna struktura), a i NMR proba **K6** upućuje na to (prebrza izmjena) (tablica 14). NMR proba **K2** nam govori da je i bis-tridentatni spoj **L1** i Zn(II) simetrični *trans-fac* izomer. U oba slučaja u računima nedostaje simetrični *trans-fac* izomer tih kompleksa (i pripadajuće energije). Struktura **CoL6₂** je *trans-fac* stereokemije dok računi predviđaju visokospinski *cis-fac* izomer (predviđeni niskospinski izomer je *trans-fac*). Potpuno objašnjenje ishoda u izdvojenom slučaju je teško dati pošto ne znamo spinsko stanje pripremljene strukture, niti informaciju o utjecaju udjela HF izmjene u M05-2X funkcionalu DFT metode. No, u sva tri slučaja postojanje eksperimentalno određenog izomera je zapravo objašnjivo i putem rezultata računa. Računi predviđaju dovoljnu zastupljenost eksperimentalno pripremljenih izomera u otopini, koji zbog niže topljivosti mogu prvi kristalizirati.

U preostalim primjerima oba izvora podataka su u dobrom skladu. Izdvojen je i primjer duljina veza metalnog iona prema ligandima u sustavu Co(II) i **L6** (tablica 23). Slaganje eksperimentalnih i računatih podataka validira odabranu metodu računa, te nam daje sigurnost pri donošenju zaključaka temeljem iste.

Tablica 23. Izabrane duljine veza u računatom [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C] i eksperimentalno određenom spoju **CoL6₂**. Računata struktura Co(II) je za 1,3 kcal mol⁻¹ viša u energiji od najstabilnije.

CoL6₂	Izomer	d(M - S) (Å)	d(M - O) (Å)
Računata, <i>M</i> = kvartet	<i>trans-fac</i>	2,523	2,066
Eksperimentalna	<i>trans-fac</i>	2,469	2,056

4.4.2. Utjecaj središnjeg donorskog atoma na stereokemijski ishod

Pregledom struktura 1 : 1 ML kompleksa uočava se varijabilna preferenca X_{donor} , ligandnih sustava te metalnih iona ka nastanku izomera. Nepopunjena vezna mjesta metalnog iona uzrokuju veću konformacijsku slobodu liganada u modeliranim sustavima što se može odraziti na konformacije koje nisu očekivane. Kumulativni pregled literaturno poznatih kristalnih struktura, eksperimentalno pripremljenih u sklopu ovoga istraživanja, te podataka molekulskog modeliranja dan je tablicama 24-27.

Tablica 24. Suma literaturnih (CSD baza) i eksperimentalnih struktura kao i rezultata molekuskog modeliranja [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C], bpa ligandni sustav, Zn(II) i Cu(II).^{29–35}

Bpa	Zn(II) računato	Zn(II) literaturne ili eksperimentalne	Cu(II) računati	Cu(II) literaturne ili eksperimentalne
NH	<i>cis-fac</i> "	KUTNES (<i>cis-fac</i> + <i>trans-fac</i>)	<i>cis-fac</i> "	ZOQCAJ (<i>trans-fac</i>)
		ULUBOT (<i>cis-fac</i> + <i>trans-fac</i>)		KAYQOQ (<i>cis-fac</i>)
		ULUBEJ (<i>trans-fac</i>)		KAYQUV (<i>trans-fac</i>)
		GOJSAA (<i>trans-fac</i>)		
		GOJRUT (<i>trans-fac</i>)		
		KUTNIW (<i>trans-fac</i>)		
NPh	<i>cis-fac</i>	K2 (<i>trans-fac</i>)	/	/
O	<i>mer</i>	VAYCEH (<i>mer</i>) ZnL2 ₂ (<i>mer</i>)	<i>cis-fac</i>	CuL2 ₂ (<i>mer</i>)
PH	<i>trans-fac</i>	/	<i>cis-fac</i> "	/
PPh	<i>trans-fac</i>	/	<i>cis-fac</i>	/
S	<i>cis-fac</i>	FEYCES (<i>trans-fac</i>) ZnL3 ₂ (<i>trans-fac</i>)	<i>trans-fac</i> "	CuL3 ₂ (<i>trans-fac</i>)

Tablica 25. Suma literaturnih (CSD baza) i eksperimentalnih struktura kao i rezultata molekuskog modeliranja [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C], bpa ligandni sustav, Ni(II) i Co(II).^{36–38}

Bpa	Ni(II) računati	Ni(II) literaturne ili eksperimentalne	Co(II) računati <i>M</i> = kvartet	Co(II) literaturne ili eksperimentalne
NH	<i>cis-fac</i>	FALQEO (<i>cis-fac</i>)	<i>cis-fac</i>	QAMBIQ (<i>trans-fac</i>)
NPh	<i>cis-fac</i>	XAFTAZ (<i>cis-fac</i>) NiL1 ₂ (<i>cis-fac</i>)	<i>cis-fac</i>	/
O	<i>cis-fac</i>	/	<i>mer</i>	/
PH	<i>trans-fac</i> "	/	<i>cis-fac</i>	/
PPh	<i>trans-fac</i>	/	<i>trans-fac</i> "	/
S	<i>trans-fac</i> "	/	<i>trans-fac</i> "	/

Tablica 26. Suma literaturnih (CSD baza) i eksperimentalnih struktura kao i rezultata molekuskog modeliranja [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C], imda ligandni sustav, Zn(II) i Cu(II).^{21,44,45}

Imda	Zn(II) računato	Zn(II) literaturne ili eksperimentalne	Cu(II) računati	Cu(II) literaturne ili eksperimentalne
NH	<i>cis-fac</i> "	VOYKUS (<i>cis-fac</i>)	<i>trans-fac</i>	IMACUP (<i>trans-fac</i>)
NPh	<i>cis-fac</i>	/	<i>trans-fac</i>	/
O	<i>mer</i>	/	<i>trans-fac</i> "	/
PH	<i>trans-fac</i>	/	<i>cis-fac</i>	/
PPh	<i>cis-fac</i>	/	<i>trans-fac</i>	/
S	<i>cis-fac</i>	/	<i>trans-fac</i>	YUVXEV (<i>trans-fac</i>) CuL62 (<i>trans-fac</i>)

Tablica 27. Suma literaturnih (CSD baza) i eksperimentalnih struktura kao i rezultata molekuskog modeliranja [(SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP, acetonitril, 25 °C], imda ligandni sustav, Ni(II) i Co(II).²³

Imda	Ni(II) računati	Ni(II) literaturne ili eksperimentalne	Co(II) računati <i>M</i> = kvartet	Co(II) literaturne ili eksperimentalne
NH	<i>trans-fac</i>	IDACNI (<i>cis-fac</i>)	<i>trans-fac</i>	/
NPh	<i>trans-fac</i>	/	<i>trans-fac</i>	/
O	<i>cis-fac</i> "	/	<i>cis-fac</i> "	/
PH	<i>trans-fac</i>	/	<i>trans-fac</i>	/
PPh	<i>cis-fac</i>	/	<i>cis-fac</i>	/
S	<i>cis-fac</i>	/	<i>cis-fac</i>	CoL62 (<i>trans-fac</i>)

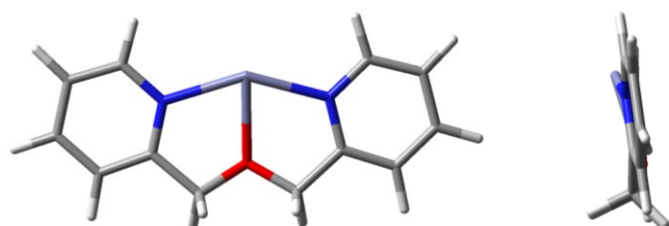
U literaturne strukture su uključeni i metalni kompleksi liganada koji nisu u potpunosti isti kao proučavani. Nužan kriterij je bio da posjeduju istu kompoziciju okosnice koja se koordinira na metalni ion. Primjer je YUVXEV struktura gdje je umjesto L6 liganda na metal vezan ligand strukture jednake L6'. Potrebno je naglasiti da su pojedine literaturne kristalne strukture pripremljene pri različitim kristalizacijskim uvjetima i s različitim anionima. Rezultati računalnog modeliranja i kumulativnog pregleda struktura se također dobro slažu. Vidljiva je velika raznolikost literaturno poznatih struktura L9 liganda. NH kao središnja donorska skupina je veoma fleksibilna, može stupati u vodikove veze, kao i biti deprotonirana. Navedeno je razlog velikog broja mogućih struktura. Temeljem iznesenih podataka dolazimo do tablice 28 u kojoj su iskazani najvjerojatniji stereokemijski ishodi nastanka ML₂ kompleksa u ovisnosti o X_{donor}.

Tablica 28. Očekivana stereokemija ML_2 kompleksa za različite središnje donorske atome bpa i imda liganada.

Središnji donorski atom	Očekivani ML_2 izomer(i) Bpa ligandni sustav	Očekivani ML_2 izomer(i) Imda ligandni sustav
NH	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>
NPh	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>
O	<i>mer</i>	<i>mer</i> *
PH	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i> *	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i> *
PPh	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i>	<i>cis-fac</i> ili <i>trans-fac</i>
S	<i>trans-fac</i>	<i>trans-fac</i>

* ne postoji eksperimentalno pripremljena niti jedna struktura u proučavanom skupu.

Dušik na mjestu središnjeg donorskog atoma vodi ka nastanku *cis-fac* ili *trans-fac* izomera. U bpa ligandnom sustavu postoji veća preferenca ka *cis-fac* izomerima, dok u imda sustavu ka onima *trans-fac*. Kisikovi ligandi tvore bis-tridentatne komplekse *mer* stereokemije. U slučaju fosfora i sumpora računalne simulacije su pokazale zanimljivu činjenicu. *Mer* način vezanja u ML_2 sustavima navedenih donorskih atoma je visoko destabiliziran. Duže veze i uži kutovi sumpora i fosfora sa susjednim im atomima onemogućuju postizanje optimalne *mer* konformacije (slika 51). Kako bi se postiglo *mer* vezanje u navedenih središnjih donorskih atoma dolazi do izvijanja sumpora / fosfora iz ravnine definirane ostatkom ligandne strukture. Izvijanje donorskog atoma destabilizira *mer* strukturu. Ekvivalentan rezultat sa slike 51 dobiven je i pri usporedbi vezanja dušikovih i fosforovih liganada. Destabilizacija se očituje u relativnim energijama bis-tridentatnih *mer* izomera redovito višim od 10 kcal mol^{-1} od najstabilnijeg računatog izomera. Takve strukture ne mogu postojati. Sami ligandi fosfora nemaju izraženu preferencu prema pojedinom *fac* izomeru, te ih nalazimo kao dio *cis-fac* ili *trans-fac* spojeva. Sumporovi analozi, naprotiv, imaju iskazanu preferencu tvoriti komplekse *trans-fac* stereokemije.

**Zn – L2**

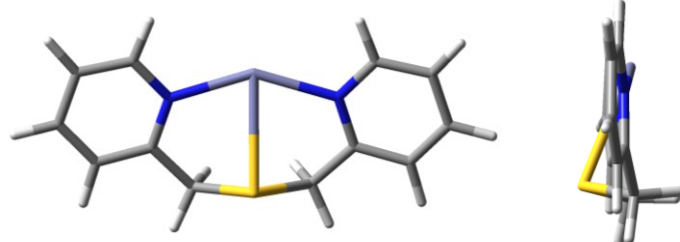
$$\angle(\text{C-O-C}) = 115,55^\circ$$

$$d(\text{C-O}) = 1,420 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Zn-O}) = 2,244 \text{ \AA}$$

$$\angle(\text{N-Zn-N}) = 145,41^\circ$$

$$\angle(\text{O-C-C-N}) = 19,96^\circ$$

**Zn – L3**

$$\angle(\text{C-S-C}) = 102,99^\circ$$

$$d(\text{C-S}) = 1,825 \text{ \AA}$$

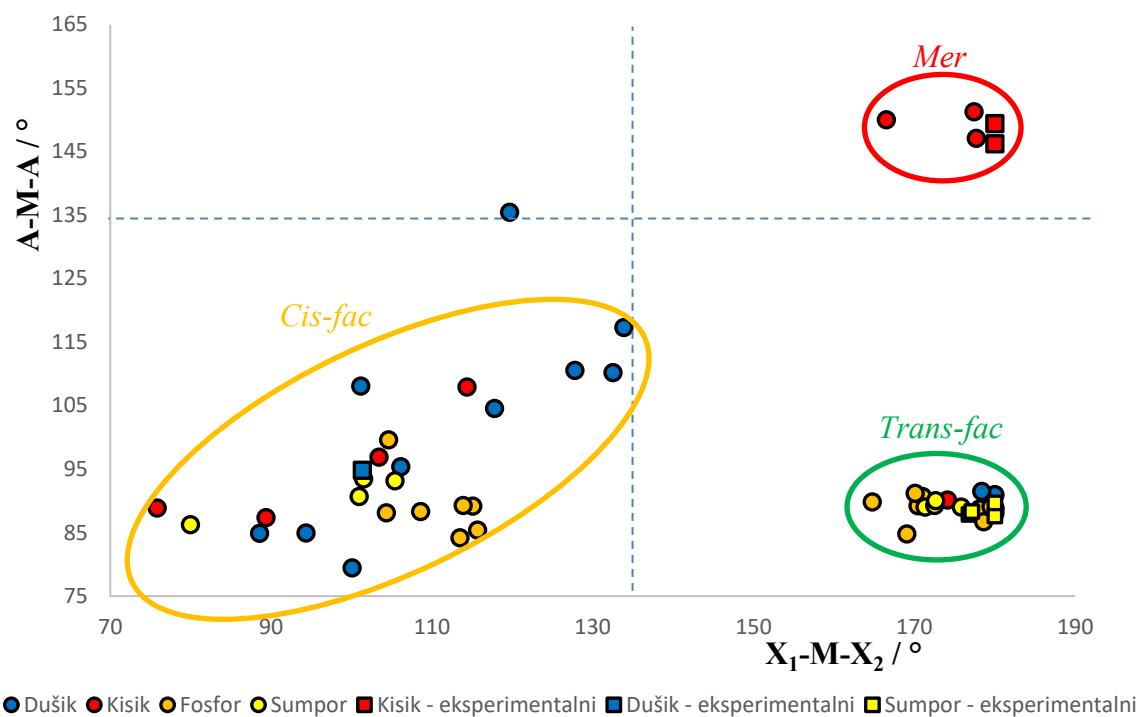
$$d(\text{Zn-S}) = 2,891 \text{ \AA}$$

$$\angle(\text{N-Zn-N}) = 147,56^\circ$$

$$\angle(\text{S-C-C-N}) = 50,62^\circ$$

Slika 51. Razlike u *mer* vezanju metalnog iona između kisika i sumpora. Pogled na ML strukture iz dva smjera. (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP metoda, acetonitril, 25 °C.

Analizirana je stereokemija sedam pripremljenih ML_2 kristalnih struktura zajedno sa 48 računski dobivenih najstabilnijih izomera svake kombinacije četiriju metalnih iona i 12 liganada (slika 52). *Mer* i *trans-fac* izomeri nalaze se u uskom području vrijednosti veznih kutova s metalnim ionom. *Cis-fac* izomeri su fleksibilnije prirode i češće su prisutni u izvijenim konformacijama kompleksa koje se približavaju trigonsko prizmatiskim geometrijama. Izvijene konformacije su u *cis-fac* izomera stabilnije pošto se ne narušavaju veze ligandnih donora s metalnim ionom prilikom izvijanja.



Slika 52. Analiza stereokemije 48 izomera minimalne energije kao i 7 eksperimentalno pripremljenih ML_2 kristalnih struktura, crtkano su označene aproksimativne granice izomera.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu istražen je utjecaj središnjeg donorskog atoma analoga bpa i imda liganada na stabilnost i stereokemiju bis-tridentatnih metalnih kompleksa s odabranim dvovalentnim ionima prve prijelazne serije koji tvore ionske komplekse oktaedarskih geometrija, Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Bpa i imda sustavi odabrani su kao reprezentativni primjer fleksibilnih tridentatnih liganada koji tvore ML_2 komplekse *mer*, *trans-fac* ili *cis-fac* stereokemije. U strukturi liganada variran je središnji donorski atom, odnosno atomi dušika, kisika, fosfora i sumpora. U slučaju dušika ili fosfora istraženi su spojevi s vodikovim atomom ili fenilnom skupinom na središnjem donorskom atomu. Sustavi su izučavani putem računalnog i eksperimentalnog pristupa.

U molekulskom modeliranju korištena je (SMD)/M05-2X/6-31+G(d)/LanL2DZ + ECP DFT metoda. Upotrebom implicitnog otapala modeliran je sustav otopine u acetonitrilu pri 25 °C. Optimizirane su geometrije i određene energije za 111 konformacija liganada, te za 153 ML odnosno 293 ML_2 izomera i konformera metalnih kompleksa. Za svaki proučavani sustav diskretnog kompleksnog kationa određene su relativne stabilnosti izomera i pripadajuće energije kompleksiranja. Konformacije liganda su proučavane kako bi se odredio najstabilniji konformer. Isti je u pravilu bio jedan od onih u kojem se ostvarivala vodikova veza. U seriji ML kompleksa analoga bpa liganada iskazana je preferenca kisikova liganda ka *mer* izomerima (neovisno o metalnom ionu), te bakrova(II) iona prema *mer* geometrijama neovisno o središnjem donorskom atomu. Serija ML_2 kompleksa bpa liganada pokazala je da za dušik u ulozi središnjeg donorskog atoma možemo očekivati *cis-fac* izomere, a za kisik one *mer* geometrije. Ligandi sa sumporom ili fosforom u središnjoj ulozi tvore jedan od *fac* izomera (*cis-fac* ili *trans-fac*). U pregledu najstabilnijih izomera ML serije imda' kompleksa uočava se preferenca cinkova i niklova(II) iona ka *fac* spojevima. U seriji ML_2 kompleksa imda' liganada i dušika kao središnjeg donorskog atoma očekivane su *trans-fac* geometrije, u kisika *mer*, dok za sumpor i fosfor ili *trans-fac* ili *cis-fac* izomeri. U oba ligandna sustava pokazano je da su *mer-ML₂* kompleksi sumporovih i fosforovih liganada vrlo visoki u energiji i nisu prisutni u otopini. Navedeno je posljedica dužih veza i užih kutova sumpora i fosfora ka susjednim atomima, što narušava optimalnu konformaciju za *mer* tip vezanja. U imda' sustavima uočena je blaga preferenca cinkovih atoma ka *cis-fac* izomerima, te bakrova(II) iona ka onima *trans-*

fac. Svi računi za komplekse kobalata(II) provedeni su u oba multipliciteta, visokospinskom i niskospinskom. Visokospinski kompleksi su niži u energiji od niskospinskih u svim sustavima. Energije kompleksiranja su također negativnijih vrijednosti za visokospinske komplekse. Potpun sud o spinskom stanju Co(II) kompleksa je temeljem sadašnjih podataka teško donijeti. Nije poznato dolazi li do prekomjerne stabilizacije računatih visokospinskih kompleksa kao posljedica odabrane DFT metode.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada sintetizirano je šest liganada (tri imda, **L4-L6** i tri bpa, **L1-L3**), identificirana su dva međuprodukta prilikom sinteze liganada (**L1m** i **L4m**) kao i oksid fosforovog bpa analoga **L7o**. Ligandi s fosforom kao središnjim atomom nisu uspješno pripremljeni. Pripremljeni ligandi su okarakterizirani ^1H , ^{13}C i ^{31}P NMR, ESI-MS i IR spektroskopijom. U protonskim NMR spektrima uočen je pomak signala metilenskih protona slobodnih liganada ovisno o središnjem atomu ligandne strukture. Ligandi su kristalizirani s različitim solima Zn(II), Cu(II), Ni(II) i Co(II). Anioni u kristalizacijama su bili NO_3^- , ClO_4^- , OTf^- , te BF_4^- . Određene su strukture kristala pogodnih za difrakciju rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Dobivene su kristalne strukture dvaju liganada (**L4** i **L6**), jednog *mer*-ML kompleksa (**ZnL11**), dvaju *mer*-ML₂ kompleksa (**ZnL22**, **CuL22**), jednog *cis-fac* (**NiL12**), četiri *trans-fac* spojeva (**ZnL32**, **CuL32**, **CuL62** i **CoL62**), te dvaju kokristala **L5** liganda i solvatiranih metalnih iona (**CuL52** i **CoL52**). Usporedbom *mer* i *trans-fac* izomera Zn(II) i Cu(II), te Co(II) i Cu(II) uočeno je karakteristično istežanje koordinacijskog oktaedra bakra(II), odnosno Jahn-Tellerova deformacija. Kokristali **L5** i solvatiranih metalnih iona sadrže interesantan sroliki motiv vodikovih veza koji, zajedno s π -slagajućim interakcijama liganada i ostatkom mreže vodikovih veza, drži trodimenzionalnu strukturu na okupu. Ovakav motiv vodikovih veza do sada nije opažen u fleksibilnih struktura niti s metalnim ionima prve prijelazne. NMR probama ispitana je stereokemija cinkovih ML i ML₂ kompleksa u otopini acetonitrila. Jednoznačan odgovor je dobiven samo u slučaju ML₂ spoja **L1** i Zn(OTf)₂. Temeljem cijepanja signala metilenskih protona određena je centrosimetrična *trans-fac* priroda kompleksa. Na istom sustavu pokazana je i temperaturna ovisnost koordinacije središnjeg donorskog atoma liganda na metal. Porastom temperature dolazi do dekoordinacije najprije središnjeg donorskog atoma i metala. Nastanak ML i ML₂ kompleksa praćen je u izabranim primjerima UV-Vis spektroskopijom, a PXRD metoda je upotrijebljena kao potvrda da pripremljena faza odgovara kristalnoj strukturi izabranog monokristala.

Eksperimentalni, računalni i literaturno poznati rezultati su uspoređeni i temeljem njih doneseni su zaključci o stabilnosti ML_2 izomera u ovisnosti o središnjem donorskom atomu. U bpa sustavu očekivani su ili *cis-fac* ili *trans-fac* izomeri, ako su središnji donorski atomi dušik (NH ili NPh) ili fosfor (PH ili PPh). Kisikove derivate liganada pronaći ćemo u *mer*, a sumporove u *trans-fac* strukturama. U imda' sustavu rezultati su usporedivi, samo je iskazana jaka preferenca dušika kao X_{donor} prema *trans-fac* izomerima. U oba slučaja ligandnih sustava heksakoordinirane *mer-ML₂* strukture nisu stabilne ako su sumpor ili fosfor središnji donorski atomi.

§ 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

Bza – bis-benzimidazol

COMU – (1-cijano-2-etoksi-2-oksoetilidenaminooksid)dimetilamino-morfolino-karbenijev
heksafluorofosfat

CSD – *engl.* Cambridge Structural Database

DCM – diklormetan

Dea – dietanoltriamin

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

Dgm – diglikol metil eter

Dien – dietilentriamin

DIPEA – diizopropiletilamin

DMF – dimetilformamid

DMSO – dimetilsulfoksid

EM – elektromagnetsko

ESI-MS – *engl.* Electrospray ionization mass spectrometry, spektrometrija masa uz ionizaciju
elektrosprejem

EtOAc – etil-acetat

Et₂O – dietil-eter

GGA – *engl.* Generalized Gradient Approximation, generalizirana aproksimacija gradijenta

HF – Hartree-Fock metoda

Ida – iminodiacetat

Imda – iminodiacetamid

IR – *engl.* Infrared spectroscopy, infracrvena spektroskopija

KS DFT – Kohn-Shamov DFT pristup

LDA – *engl.* Localized Density Approximation, aproksimacija lokalne gustoće

LSDA – *engl.* Localized Spin Density Approximation, aproksimacija lokalne spinske gustoće

meta-GGA – metode gradjenata višeg reda (u sklopu DFT teorije)

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

PXRD – *engl.* Polycrystal X-Ray Diffraction, difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalu

TBTU – *O*-(benzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetrametiluronijev tetrafluoroborat

THF – tetrahidrofuran

Ti(*i*-PrO)₄ – tetraizopropoksidotitanij(IV)

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

TMDS – tetrametildisiloksan

TMS – tetrametilsilan

TMSCl – klorotrimetilsilan

UV-Vis – ultra ljubičasto-vidljivo

§ 7. LITERATURNI IZVORI

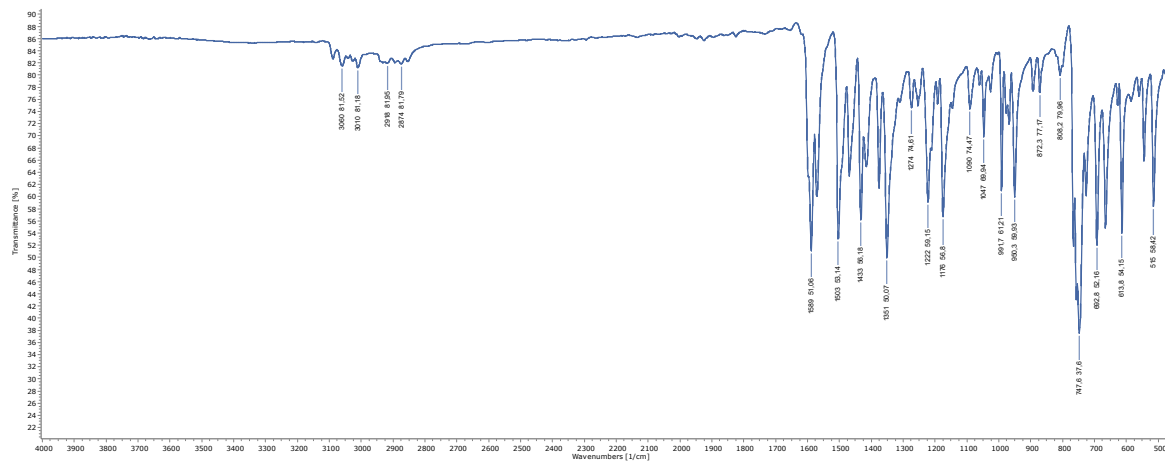
1. E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley Limited, New York, 1994, str. 11–97.
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Stereochemistry> (preuzeta shema organske stereokemije, 15.1.2023.)
3. H. Amouri, M. Gruselle, *Chirality in Transition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, str. 7–94.
4. A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, John Wiley & Sons Ltd, 1996, str. 1–73.
5. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **0** (1934) 466–474.
6. F. R. Keene, G. H. Searle, Y. Yoshikawa, A. Imai, and K. Yamasaki, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **13** (1970) 784–786.
7. F. R. Keene, G. H. Searle, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2173–2180.
8. N. Pantalon Juraj, *Stereokemija kompleksa 2,2'-iminodiacetamida i bis(piridin-2-ilmetil)amina te njihova primjena u enantioselektivnoj katalizi*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021, str. 1–27.
9. J. T. Simmons, J. R. Allen, D. R. Morris, R. J. Clark, C. W. Levenson, M. W. Davidson, L. Zhu, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5838–5850.
10. S. Anjana, S. Donring, P. Sanjib, B. Varghese, N. N. Murthy, *Dalton Trans.* **46** (2017) 10830–10836.
11. W. Liu, D. Zhong, C. L. Yu, Y. Zhang, D. Wu, Y. L. Feng, H. Cong, X. Lu, W. B. Liu, *Org. Lett.* **21** (2019) 2673–2678.
12. D. Schweinfurth, S. Demeshko, S. Hohloch, M. Steinmetz, J. G. Brandenburg, S. Dechert, F. Meyer, S. Grimme, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 8203–8212.
13. P. Kaur, D. Sareen, M. Kaur, K. Singh, *Anal. Chim. Acta* **778** (2013) 79–86.
14. Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem Theory Comput.* **2** (2006) 364–382.
15. N. Pantalon Juraj, S. I. Kirin, *Coord. Chem. Rev.* **445** (2021) 214051.
16. V. Rodríguez, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, A. Luque, P. Román, M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chim. Acta* **290** (1999) 57–63.
17. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.

18. K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 2889–2899.
19. Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 179–184.
20. R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1975) 2484–2492.
21. N. Pantalon Juraj, G. I. Miletić, B. Perić, Z. Popović, N. Smrečki, R. Vianello, S. I. Kirin, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 16445–16457.
22. F. R. Keene, G. H. Searle, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 148–156.
23. M. Sekizaki, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 1568–1570.
24. T. Yasui, Y. Nishimoto, T. Yonemura, T. Ama, H. Kawaguchi, K. Okamoto, *Mem. Fac. Sci. Kochi Univ.* **20** (1999) 1–16.
25. L. R. Gahan, T. W. Hambley, G. H. Searle, M. J. Bjerrum, E. Larsen, *Inorg. Chim. Acta* **147** (1988) 17–26.
26. P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **40** (2011) 10278–10288.
27. M. C. Favas, D. L. Kepert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **23** (1978) 793–797.
28. Y. Mikata, S. Takeuchi, E. Higuchi, A. Ochi, H. Konno, K. Yanai, S. Sato, *Dalton Trans.* **43** (2014) 16377–16386.
29. J. Glerup, P.A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, K. M. Nielsen, H. Weihe, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4611–4616.
30. Y. Kim, B. K. Park, G. H. Eon, S. H. Kin, H. M. Park, Y. S. Choi, H. G. Jang, C. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **366** (2011) 337–343.
31. B. K. Park, S. H. Lee, E. Y. Lee, H. Kwak, Y. M. Lee, Y. J. Lee, J. Y. Jun, C. Kim, S.-J. Kim, Y. Kim, *J. Mol. Struct.* **890** (2008) 123–129.
32. S. M. Berry, D. C. Bebout, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 27–39.
33. M. A. Sturner, I. J. Starr, J. E. Owusu-Koramoah, A. D. Brewster, R. D. Pike, D. C. Bebout, *Polyhedron* **217** (2022) 115727.
34. M. Palaniandavar, R. J. Butcher, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 467–471.
35. G.-S. Huang, J.-K. Lai, C.-H. Ueng, C.-C. Su, *Transit. Met. Chem.* **25** (2000) 84–92.
36. M. Velusamy, M. Palaniandavar, K. R. Justin Thomas, *Polyhedron* **17** (1998) 2179–2186.
37. A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, *Polyhedron* **19** (2000) 1333–1338.
38. C. J. Davies, G. A. Solan, J. Fawcett, *Polyhedron* **23** (2004) 3105–3114.
39. T. Misawa-Suzuki, R. Ikeda, R. Komatsu, R. Toriba, R. Miyamoto, H. Nagao, *Polyhedron* **218** (2022) 115735.

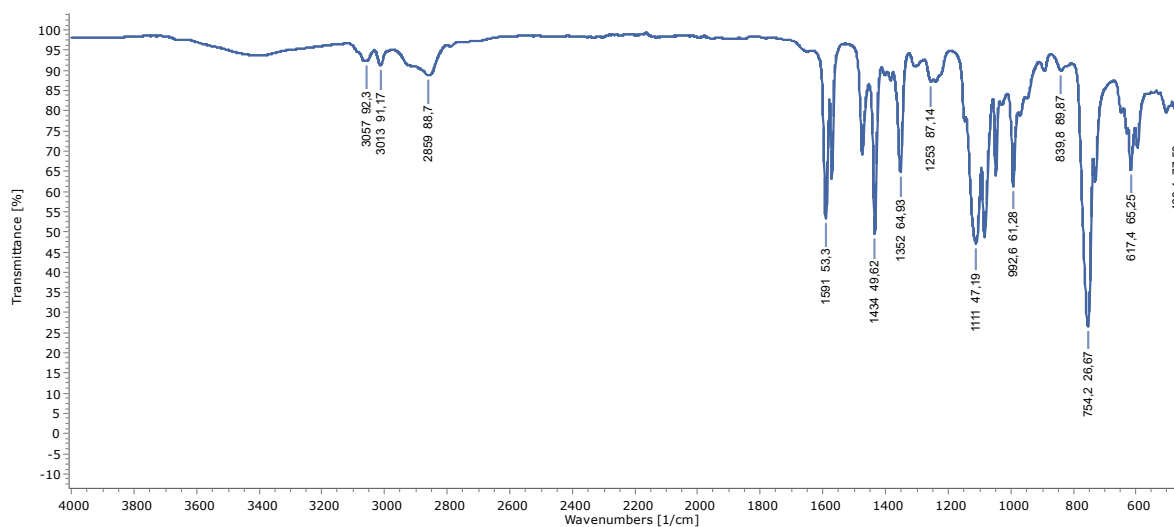
40. N. Pantalon Juraj, S. Muratović, B. Perić, N. Šijaković Vujičić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, S. I. Kirin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2440–2453.
41. F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **20** (2009) 2994–3002.
42. N. Smrečki, O. Jović, K. Molčanov, B.-M. Kukovec, I. Kekez, D. Matković-Čalogović, Z. Popović, *Polyhedron* **130** (2017) 115–126.
43. N. Pantalon Juraj, J. Le Pennec, B. Perić, S. I. Kirin, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 513–623.
44. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1447–1450.
45. I. Pinkert, N. Widhyadnyani, S. Schmidt, K. Stirnat, K. Butsch, I. Pantenburg, G. Mejer, A. Klein, *CSD Communication* (2020)
46. B. A. Frazier, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 3428–3429.
47. K. Seubert, D. Bohme, J. Kusters, W.-Z. Shen, E. Freisinger, J. Muller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638** (2012) 1761–1767.
48. N. Pantalon Juraj, M. Krklec, T. Novosel, B. Perić, R. Vianello, S. Raić-Malić, S. I. Kirin, *Dalton Trans.* **26** (2020) 9002–9015
49. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990) 403–425.
50. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
51. C.-K. Chiang, K.-T. Chu, C.-C. Lin, S.-R. Xie, Y.-C. Liu, S. Demeshko, G.-H. Lee, F. Meyer, M.-L. Tasi, M.-H. Chiang, C.-M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 8649–8661.
52. D. Schweinfurt, F. Weisser, D. Bubrin, L. Bogani, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 6114–6121.
53. A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **22** (2008) 2945–2955.
54. J. H. Downing, M. B. Smith, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Loughborough University, United Kingdom, 2003, str 253–296.
55. H.-J. Xu, X.-Y. Lu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4774–4779.
56. S. E. Howson, N. P. Chmel, G. J. Clarkson, R. J. Deeth, D.H. Simpson, P. Scott, *Dalton Trans.* **15** (2012) 4477–4483.
57. G. H. Eom, J. H. Kim, Y. D. Yo, E. Y. Kim, J. M. Bae, C. Kim, S.-J. Kim, Y. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **387** (2012) 106–116.
58. M Melnik, *Coord. Chem Rev.* **47** (1982) 239–261.

59. S. Hammes-Schiffer, *Science* **355** (2017) 28–29.
60. A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **112** (2012) 289–320.
61. R. Pevarati, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (2012) 2310–2319.
62. Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 161103.
63. D. Josa, J. Rodriguez-Otero, E. M. Cabaleiro-Lago, M Rellan-Pineiro, *Chem. Phys. Lett.* **557** (2013) 170–175.
64. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley and Sons, Ltd, Minnesota, 2004, str. 249–301.
65. M. J. Frisch, et al. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
66. S. V. Nkabinde, G. Kinunda, D. Jaganyi, *Inorg. Chim. Acta* **466** (2017) 298–307.
67. E. Loeser, K. Prasad, O. Repic, *Synth. Comm.* **32** (2002) 403–409.
68. Đ. Škalamera, E. Sanders, R. Vianello, A. Maršavelski, A. Pevec, I. Turel, S. I. Kirin, *Dalton Trans.* **45** (2016) 2845–2858.
69. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 430–431.
70. C. S. Johnson, *Adv. Magn. Res.* **1** (1965) 33–102.
71. A. M. Qandil, L. I. Faksouri, *Pharmaceuticals* **5** (2012) 591–612.

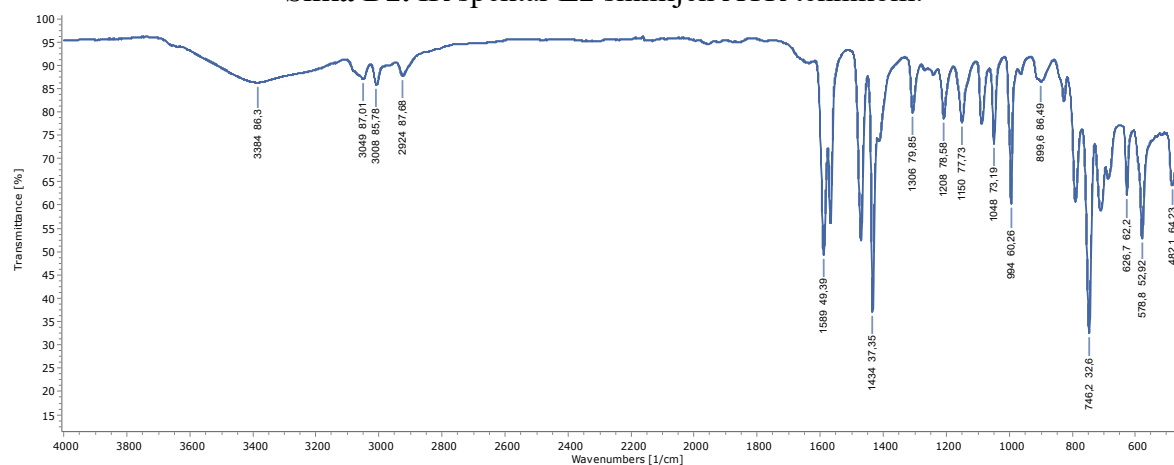
§ 8. DODATAK



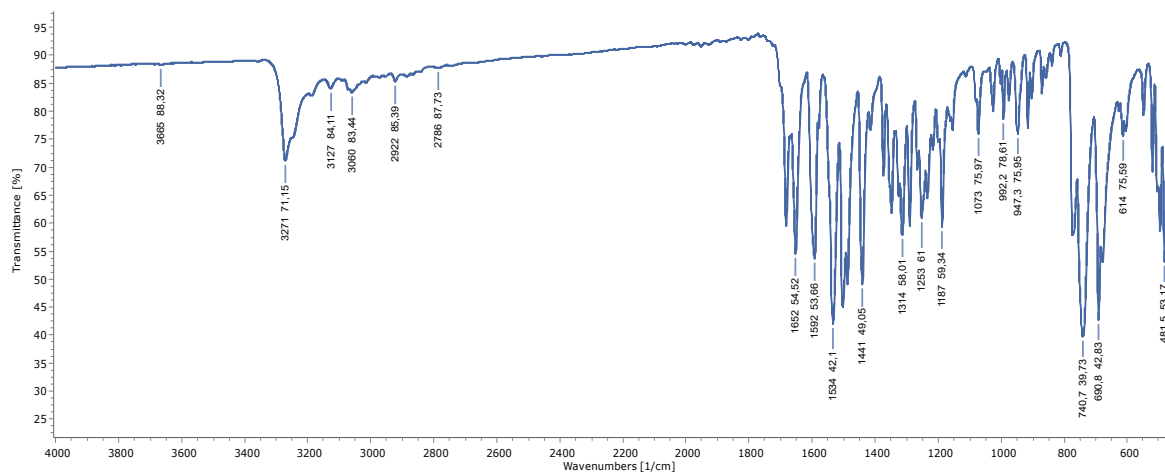
Slika D1. IR spektar L1 snimljen ATR tehnikom.



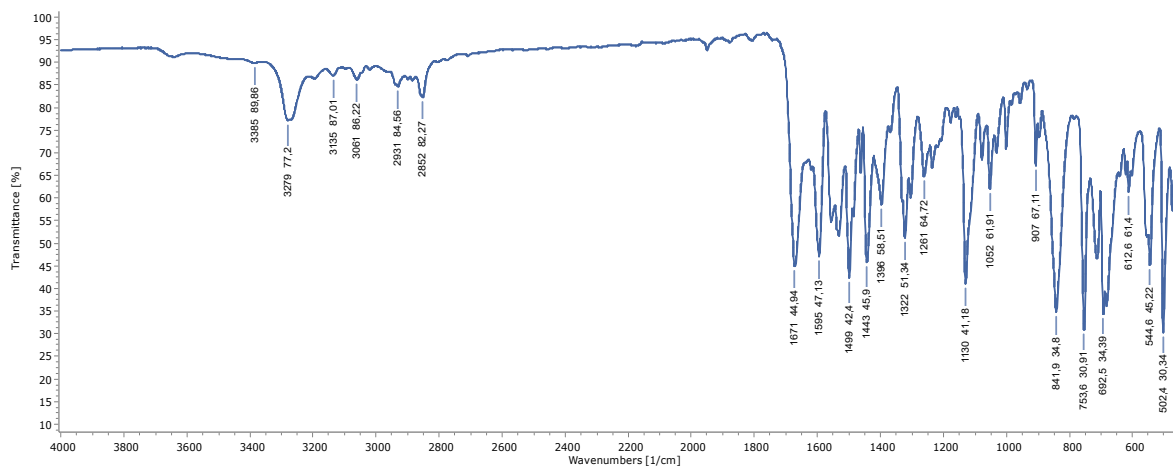
Slika D2. IR spektar L2 snimljen ATR tehnikom.



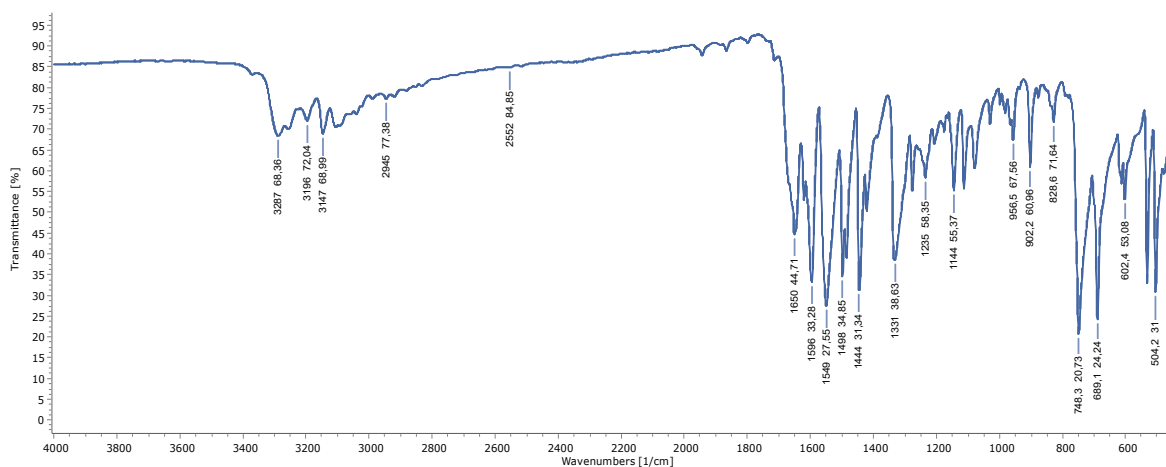
Slika D3. IR spektar L3 snimljen ATR tehnikom.



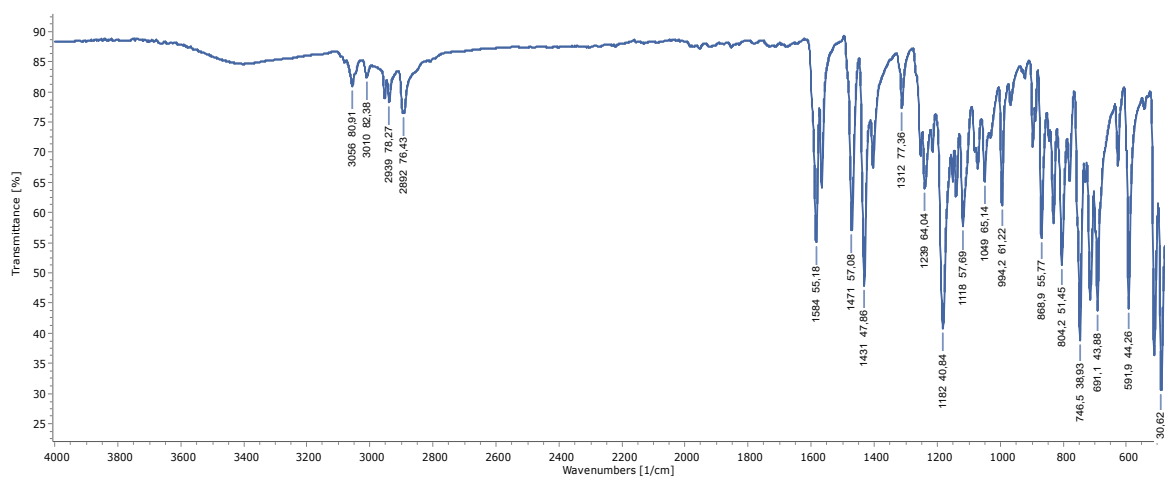
Slika D4. IR spektar L4 snimljen ATR tehnikom.



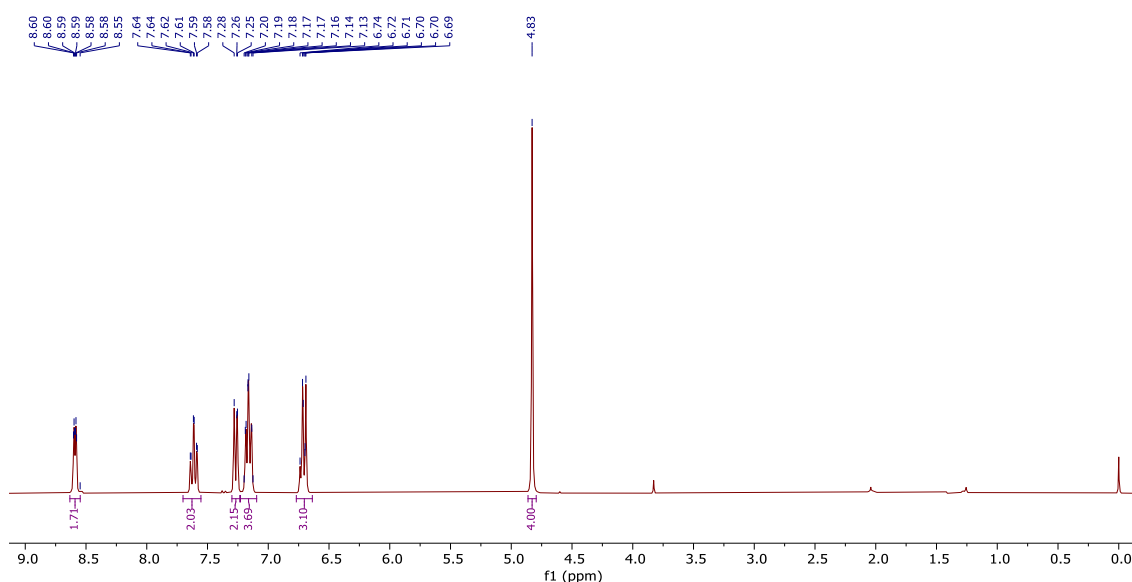
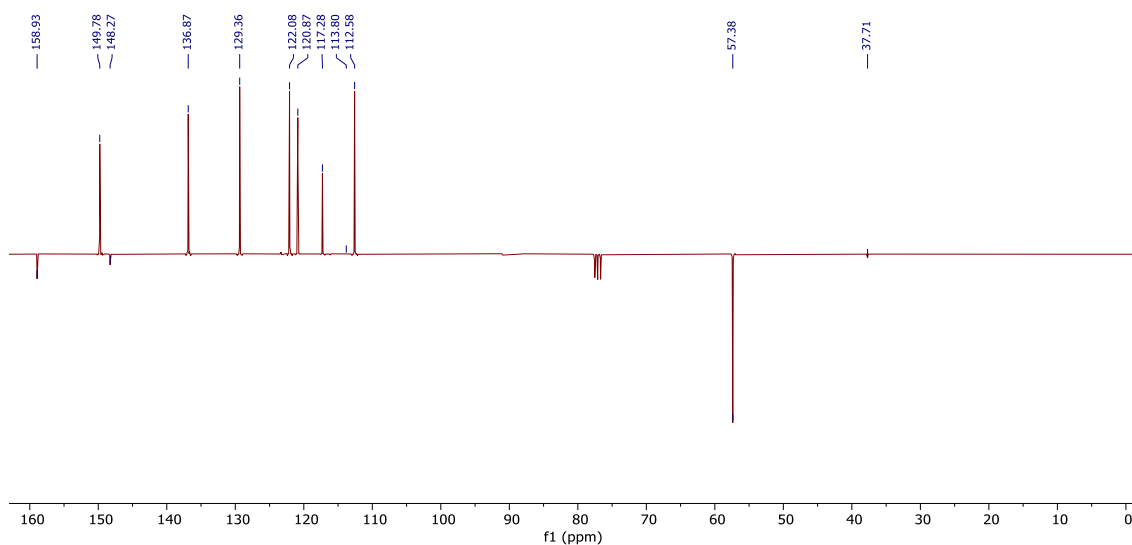
Slika D5. IR spektar L5 snimljen ATR tehnikom.

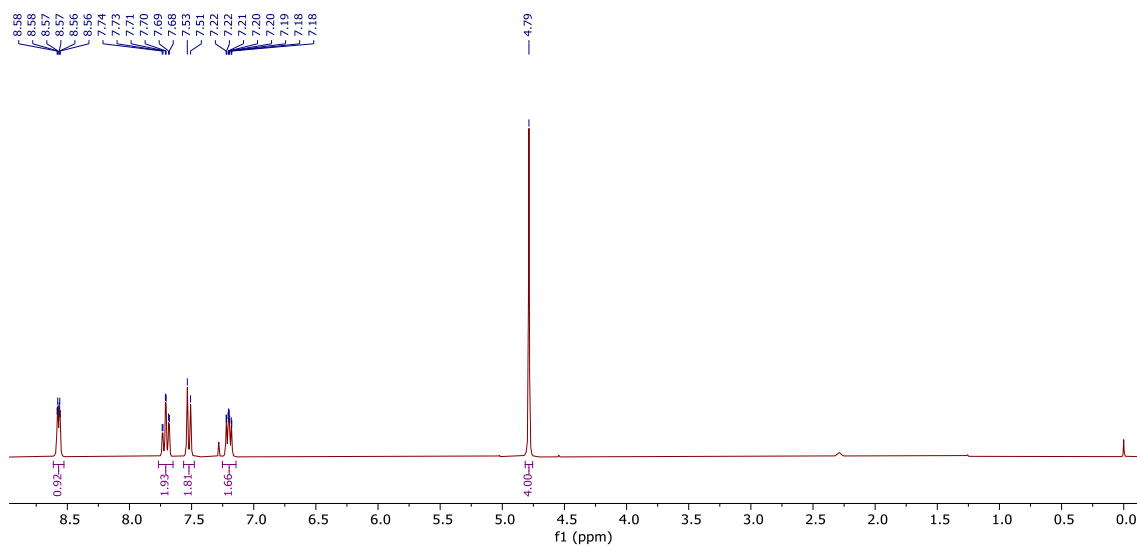
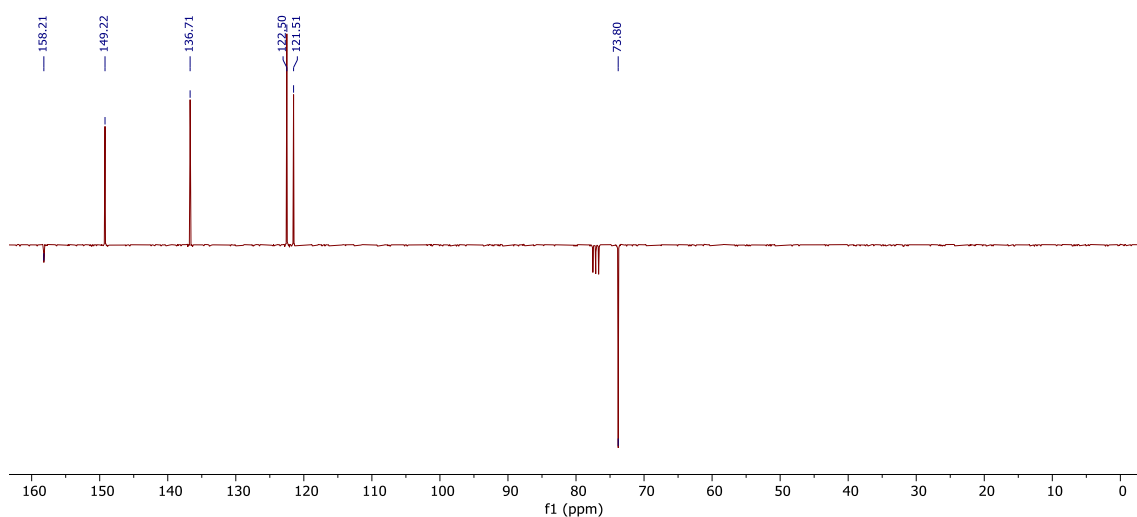
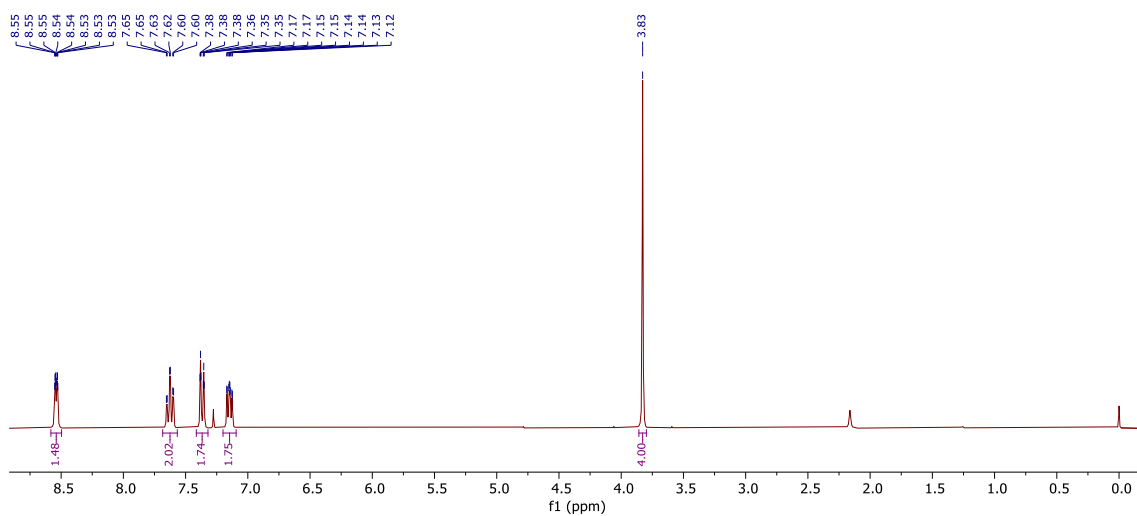


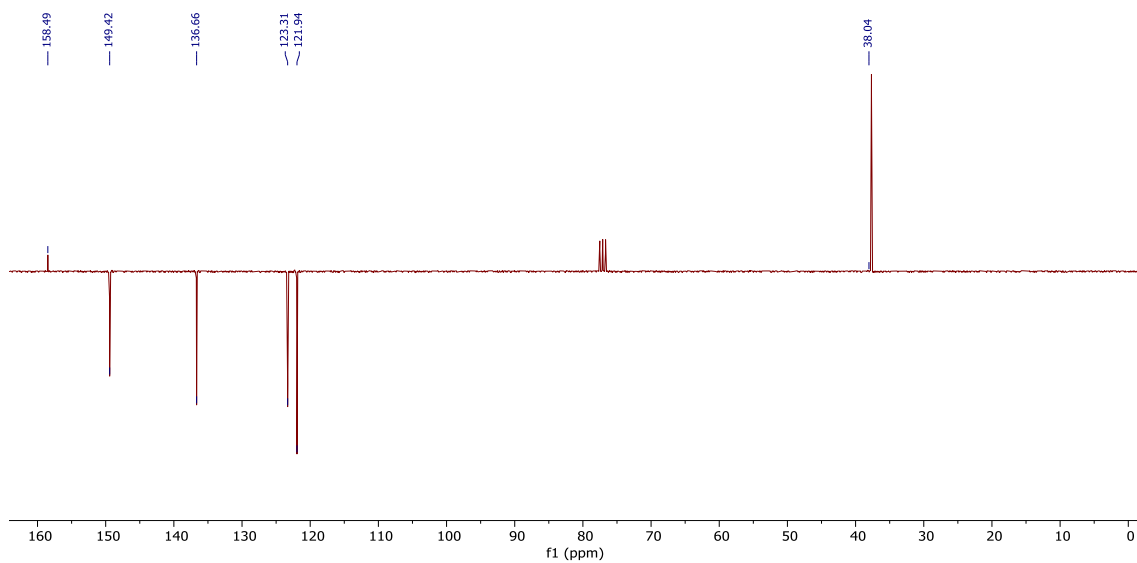
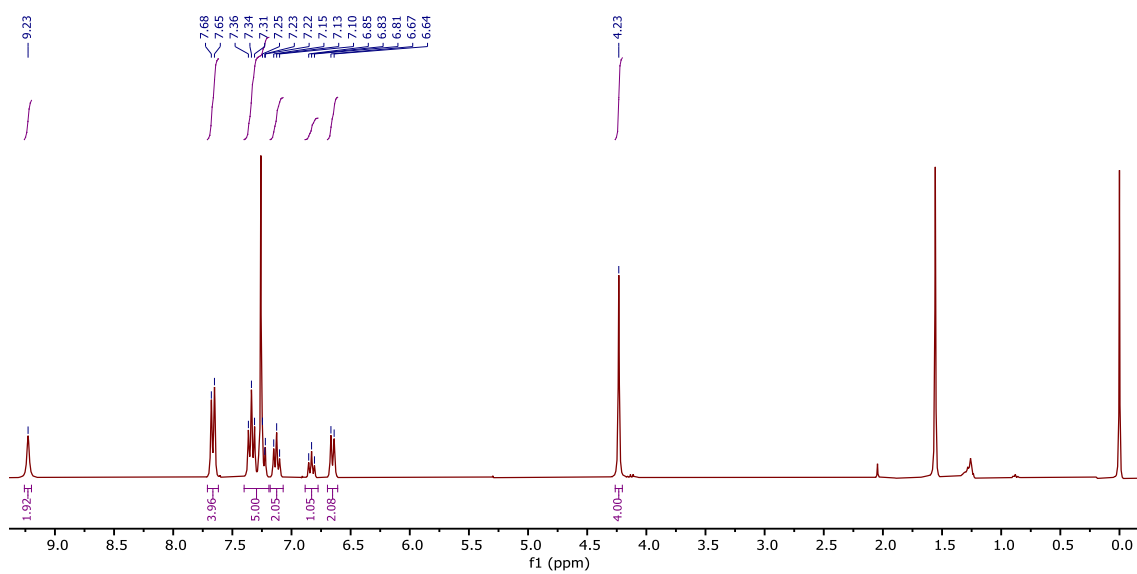
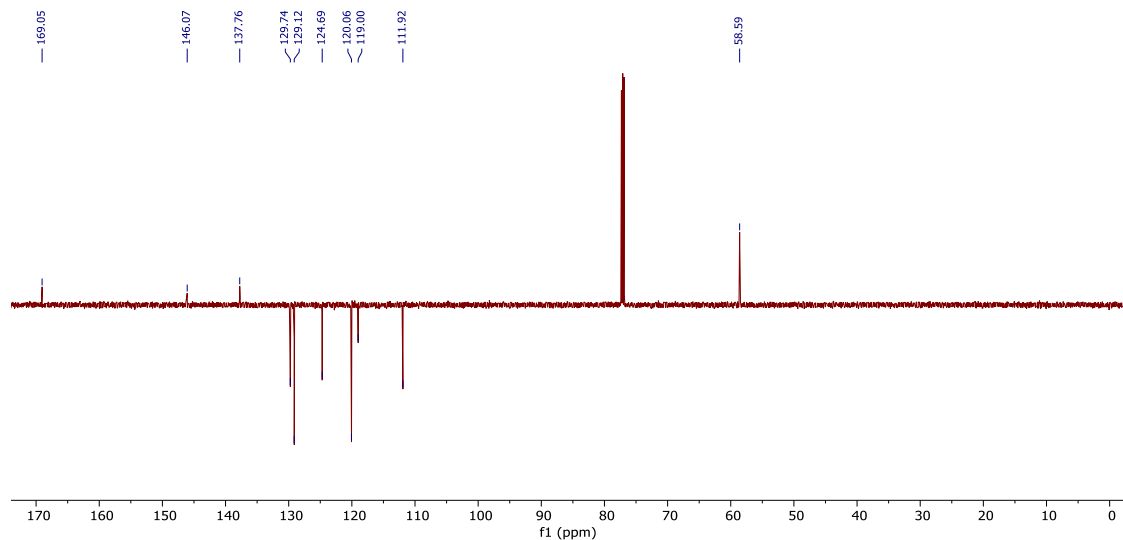
Slika D6. IR spektar L6 snimljen ATR tehnikom.

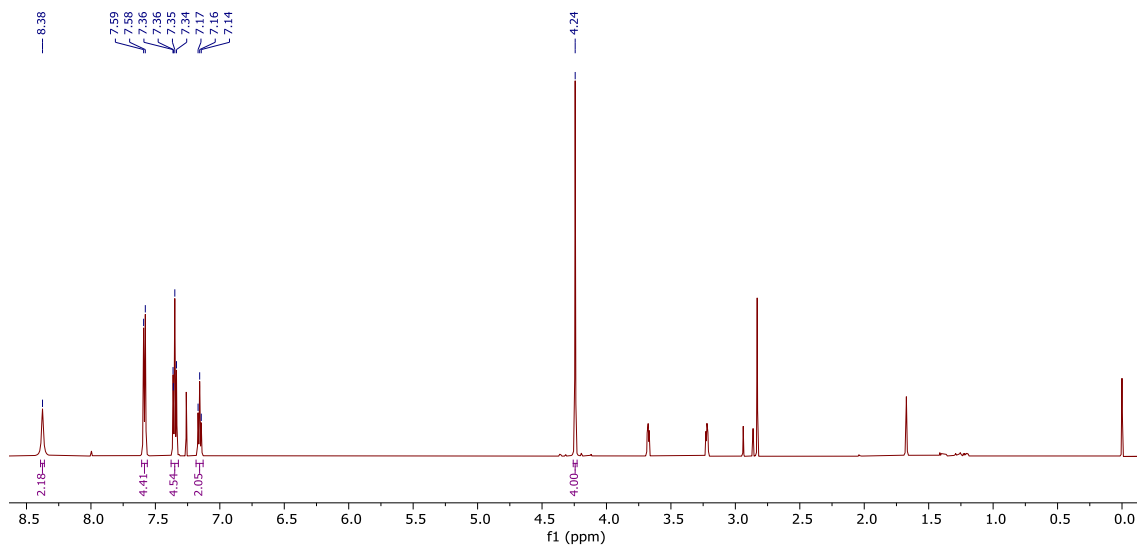
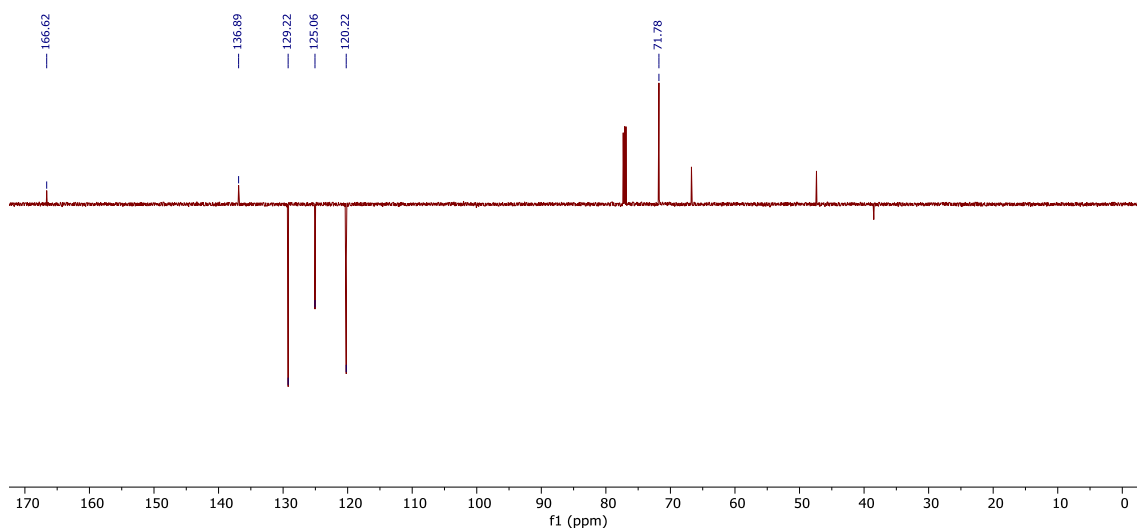
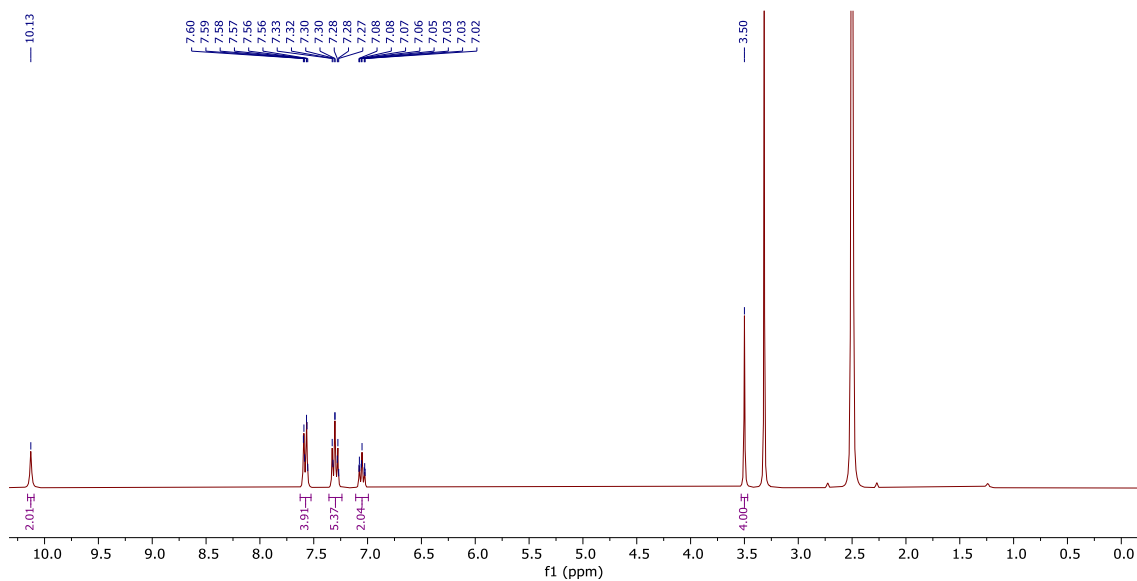


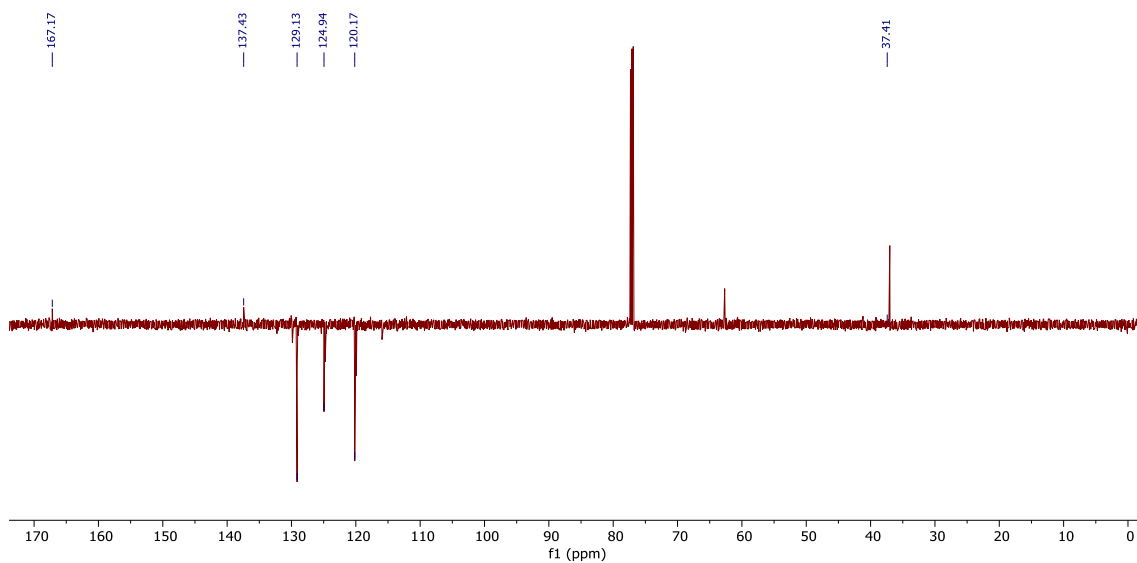
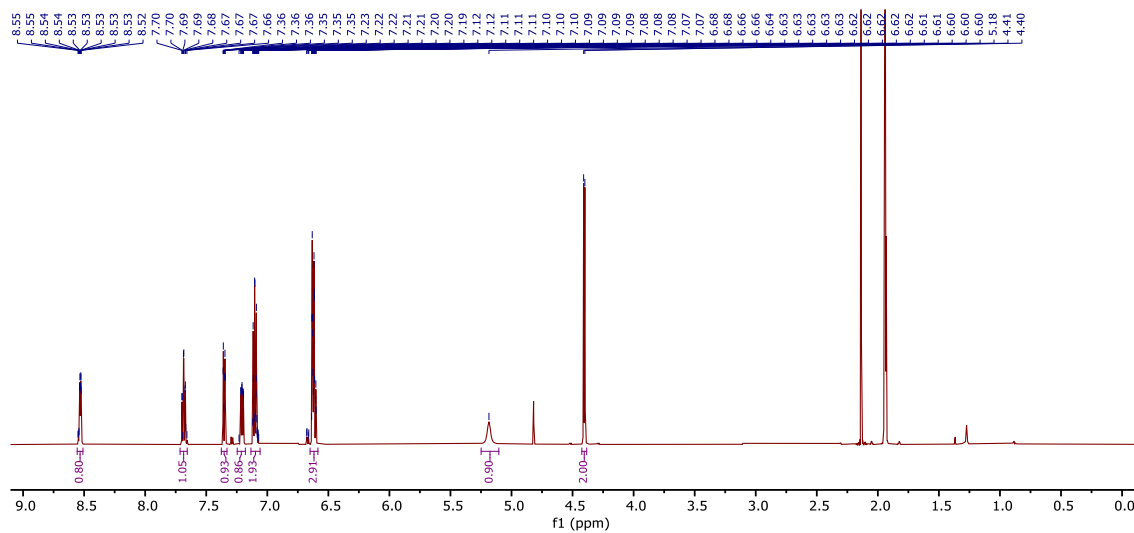
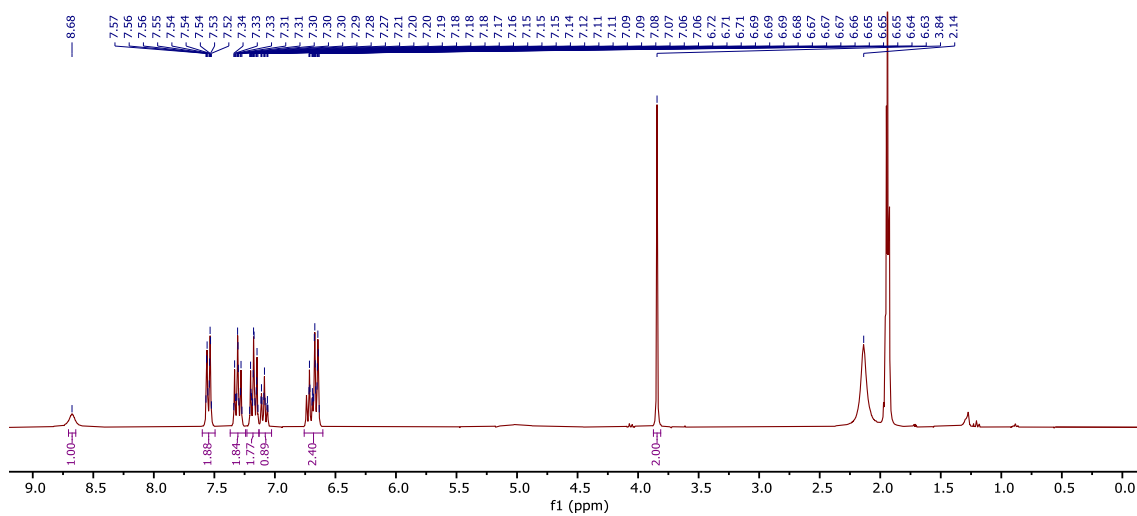
Slika D7. IR spektar L7o snimljen ATR tehnikom.

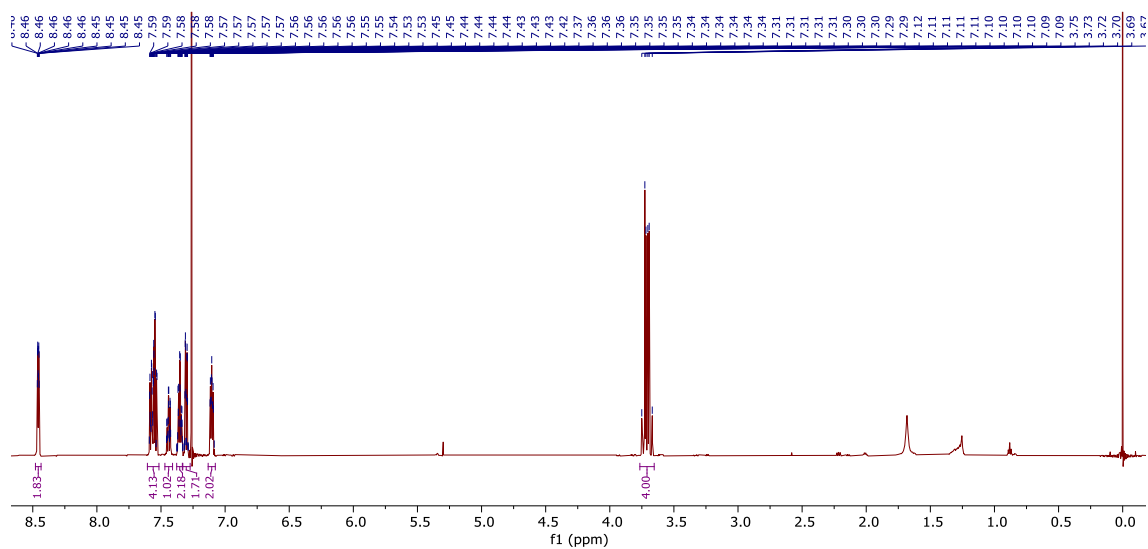
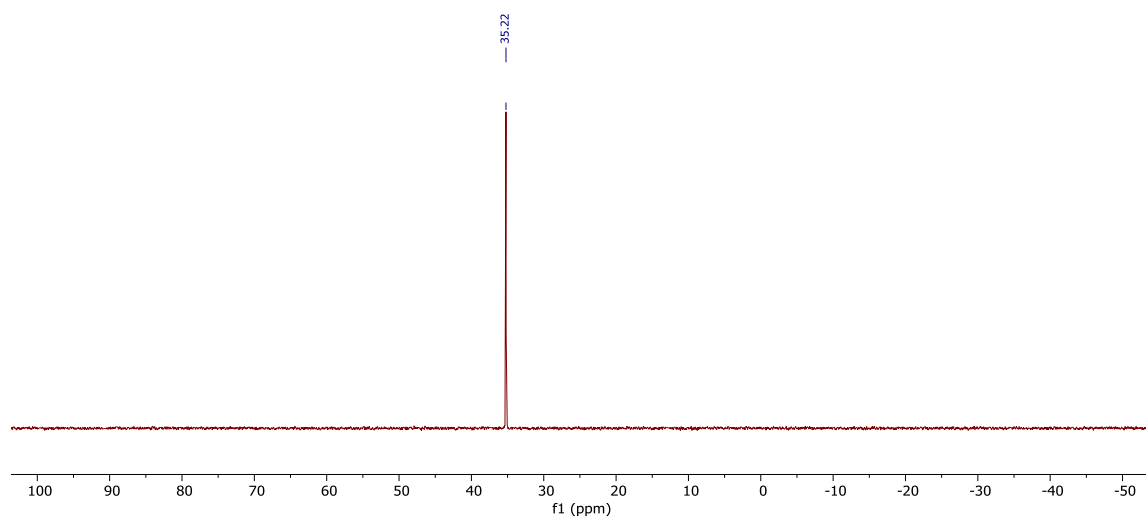
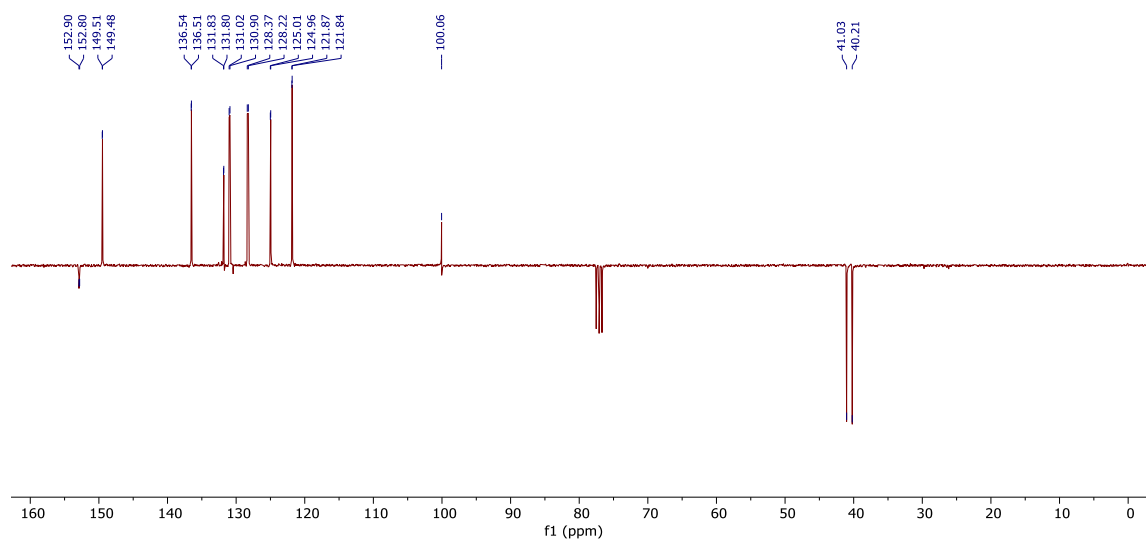
Slika D8. ¹H NMR spektar L1, CDCl₃, 300 MHz, 25 °C.Slika D9. ¹³C NMR spektar L1, CDCl₃, 75 MHz, 25 °C.

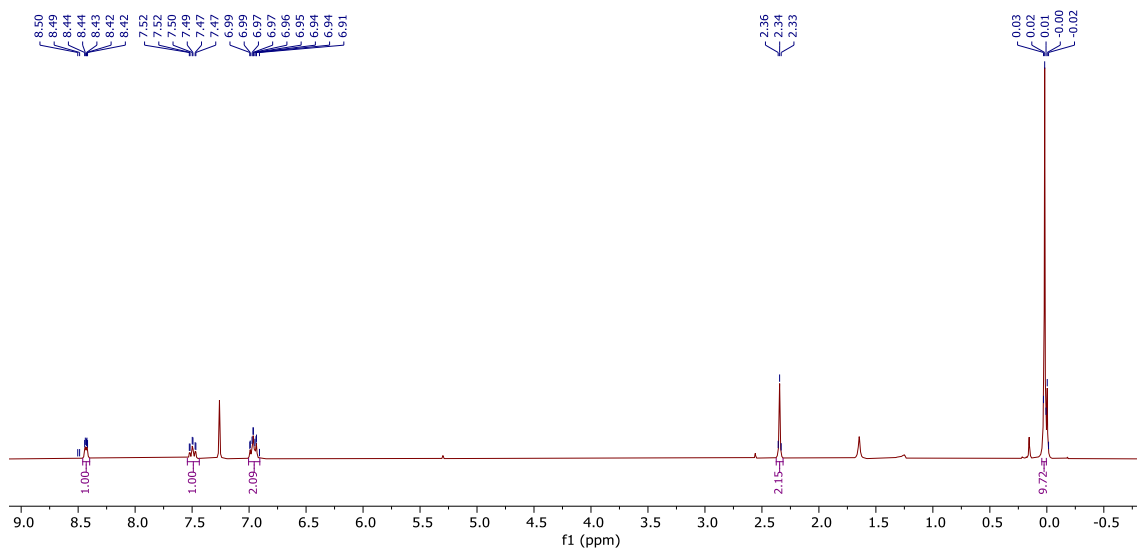
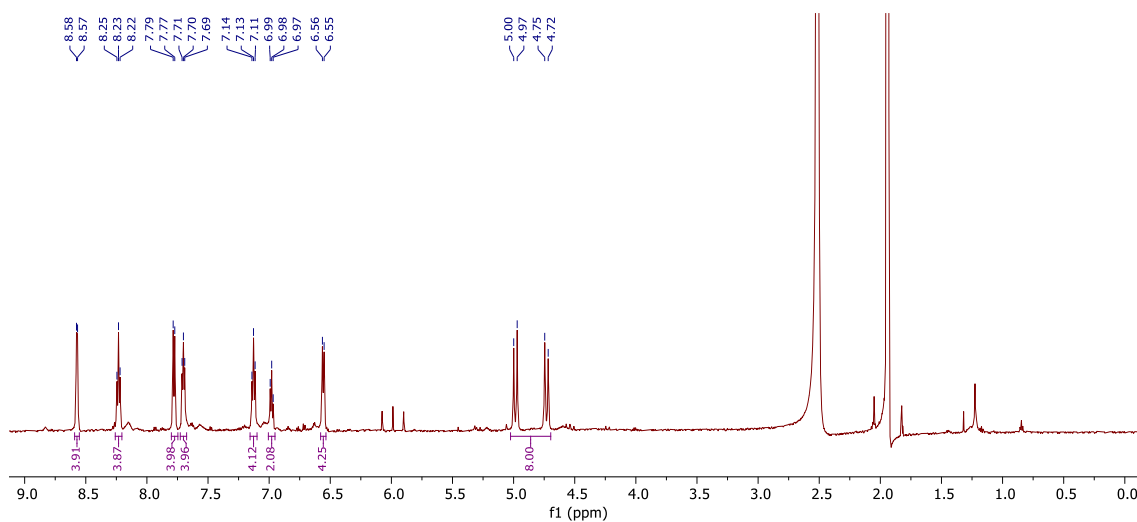
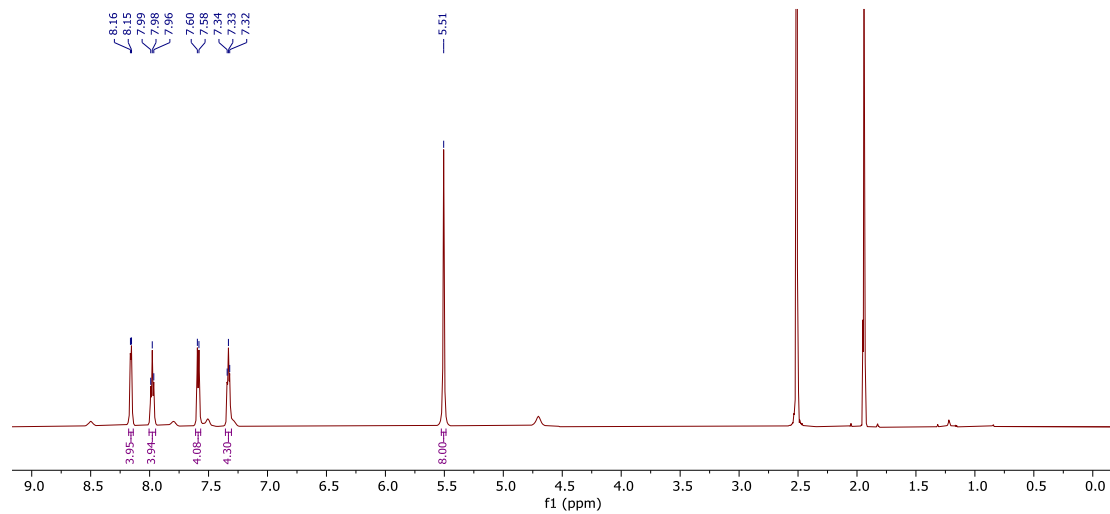
Slika D10. ^1H NMR spektar **L2**, CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C.Slika D11. ^{13}C NMR spektar **L2**, CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C.Slika D12. ^1H NMR spektar **L3**, CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C.

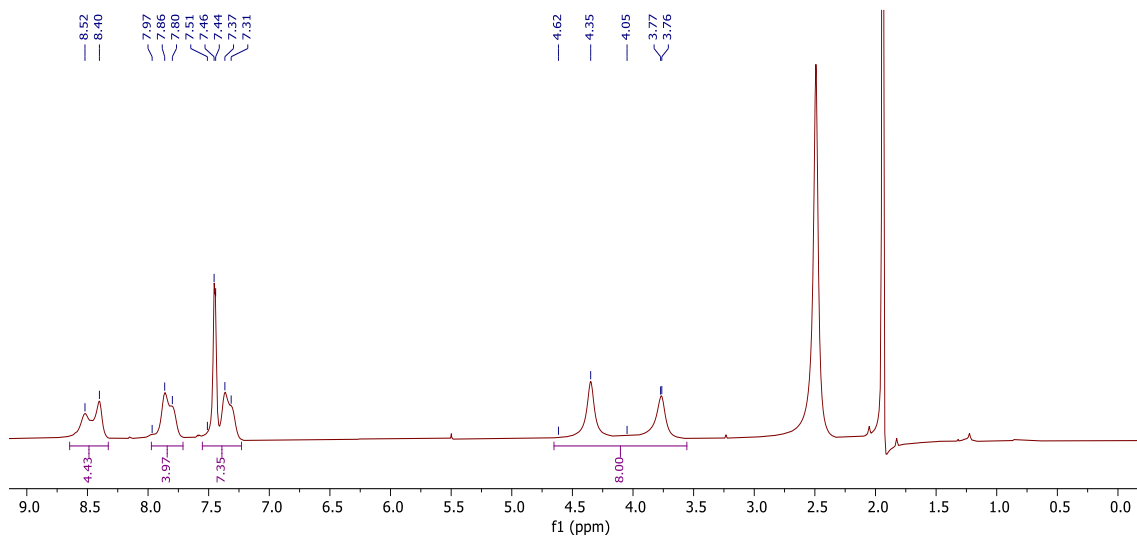
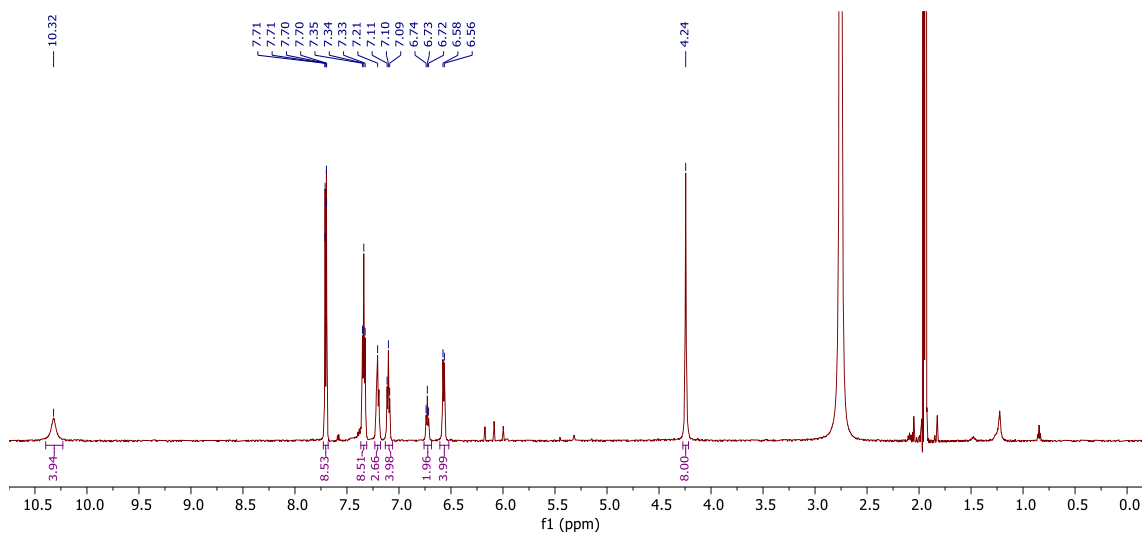
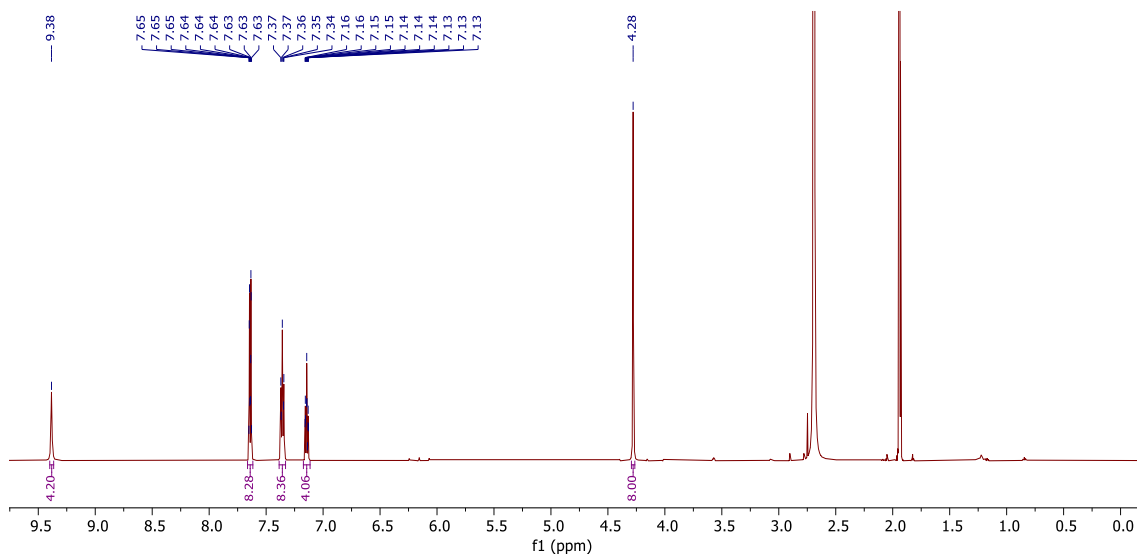
Slika D13. ^{13}C NMR spektar L3, CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C.Slika D14. ^1H NMR spektar L4, CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C.Slika D15. ^{13}C NMR spektar L4, CDCl_3 , 151 MHz, 25 °C.

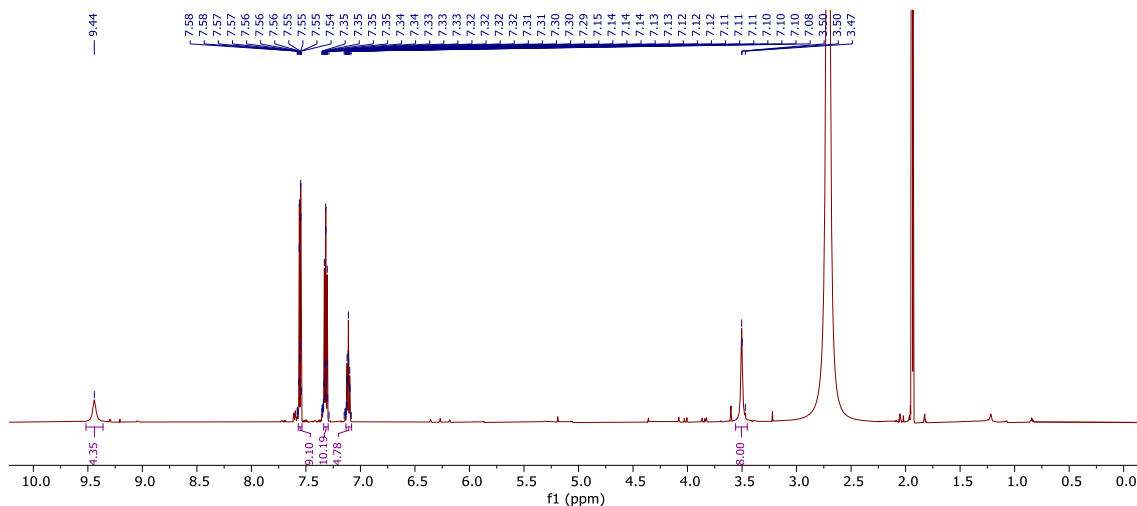
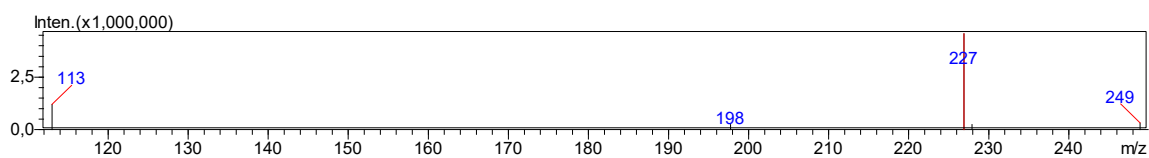
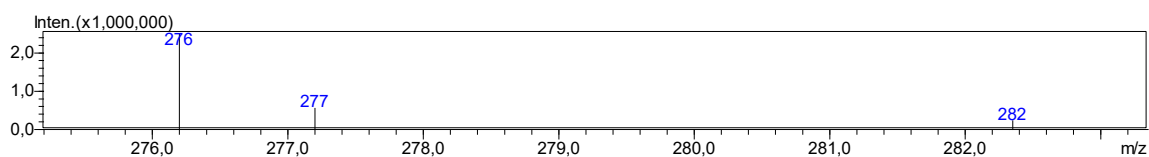
Slika D16. ^1H NMR spektar L5, CDCl_3 , 600 MHz, 25 °C.Slika D17. ^{13}C NMR spektar L5, CDCl_3 , 151 MHz, 25 °C.Slika D18. ^1H NMR spektar L6, DMSO, 300 MHz, 25 °C.

Slika D19. ^{13}C NMR spektar L6, CDCl_3 , 151 MHz, 25 °C.Slika D20. ^1H NMR spektar L1m, CD_3CN , 600 MHz, 25 °C.Slika D21. ^1H NMR spektar L4m, CD_3CN , 300 MHz, 25 °C.

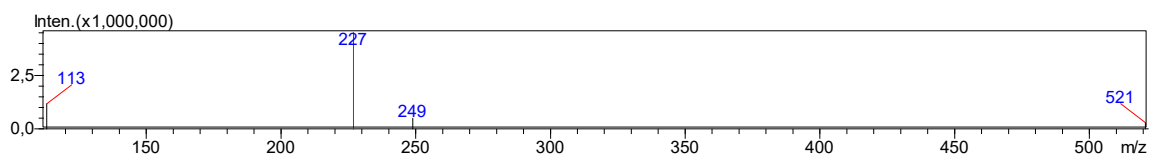
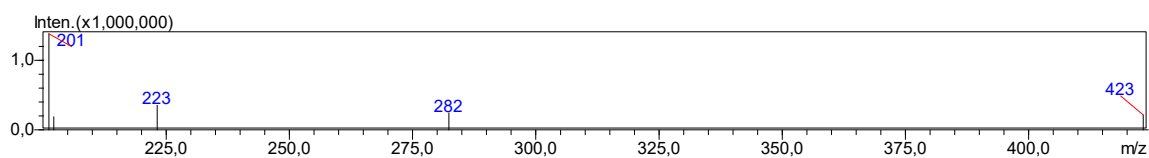
Slika D22. ^1H NMR spektar **L70**, CDCl_3 , 600 MHz, 25 °C.Slika D23. ^{31}P NMR spektar **L70**, CDCl_3 , 243 MHz, 25 °C.Slika D24. ^{13}C NMR spektar **L70**, CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C.

Slika D25. ^1H NMR spektar **L7a**, CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C.Slika D26. ^1H NMR spektar **K2**, CD_3CN , 600 MHz, -40 °C.Slika D27. ^1H NMR spektar **K4**, CD_3CN , 600 MHz, -40 °C.

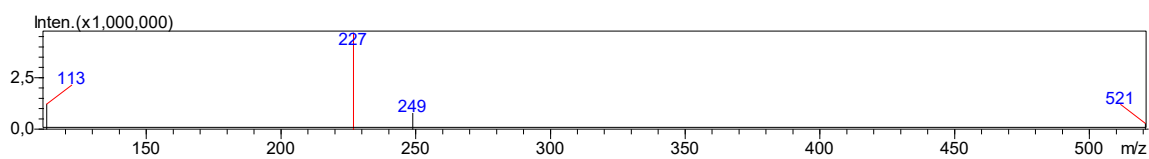
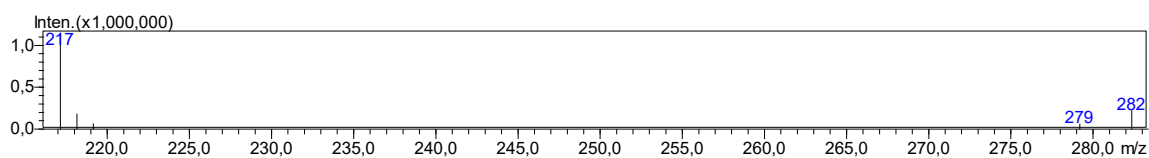
Slika D28. ^1H NMR spektar **K6**, CD_3CN , 600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$.Slika D29. ^1H NMR spektar **K8**, CD_3CN , 600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$.Slika D30. ^1H NMR spektar **K10**, CD_3CN , 600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Slika D31. ^1H NMR spektr K12, CD_3CN , 600 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

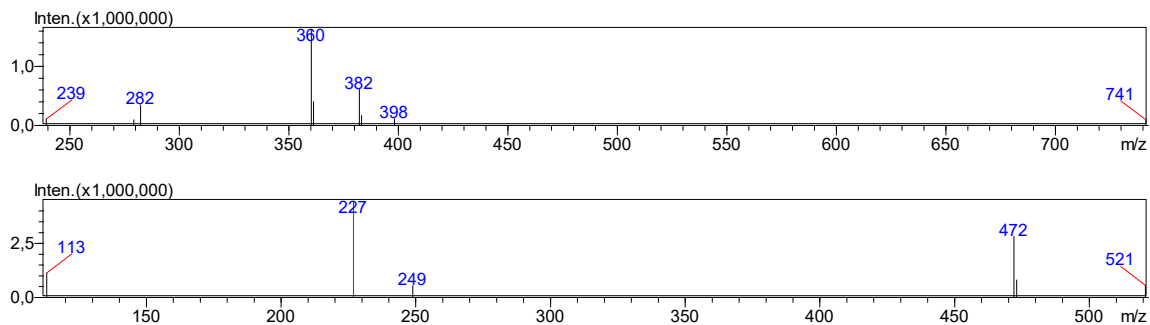
Slika D32. ESI-MS spektri L1. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



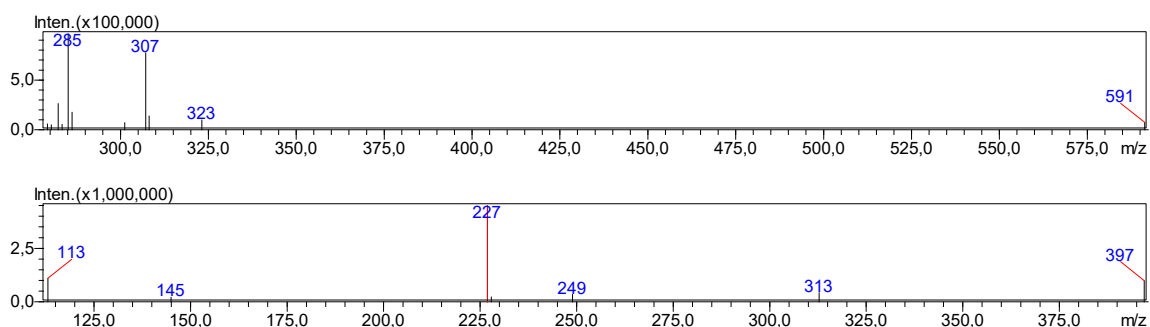
Slika D33. ESI-MS spektri L2. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



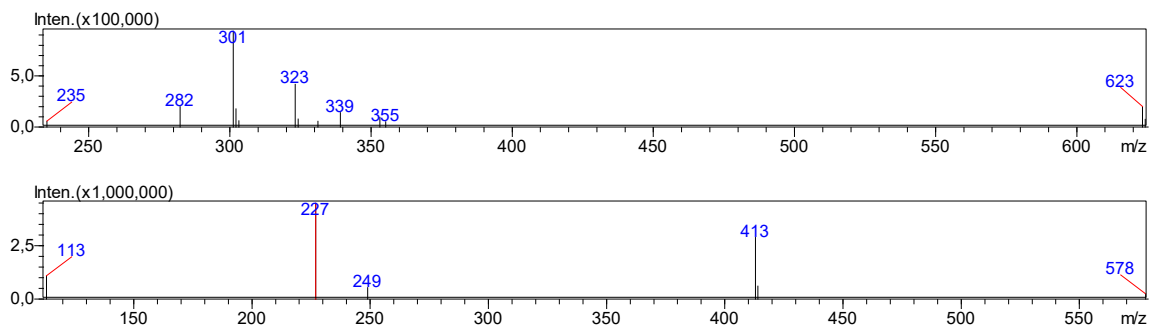
Slika D34. ESI-MS spektri L3. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



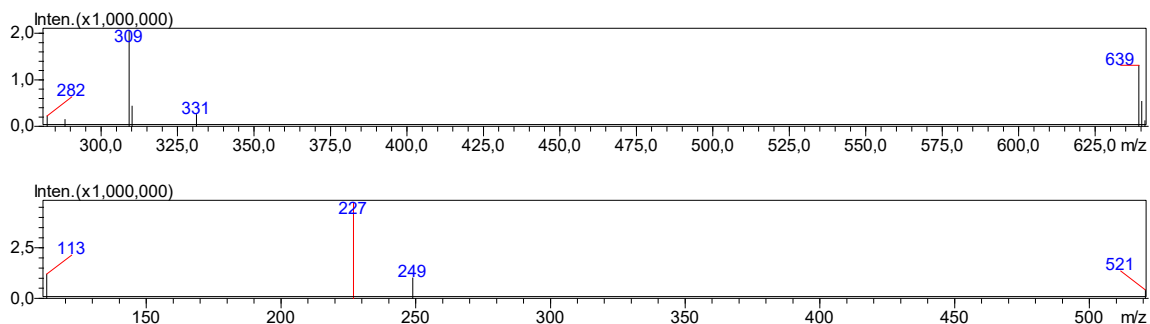
Slika D35. ESI-MS spektri L4. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



Slika D36. ESI-MS spektri L5. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



Slika D37. ESI-MS spektri L6. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.



Slika D38. ESI-MS spektri L7o. Pozitivan sken (gore) i negativan sken (dolje), metanol.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Aleks Logožar

Datum rođenja: 7. travnja 1998.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2005.–2005. Osnovna škola Lovre pl. Matačića, Zagreb

2006.–2013. Osnovna škola Nedelišće, Nedelišće

2013.–2017. Gimnazija Josipa Slavenskog Čakovec, Čakovec

2017.–2020. Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2020.– Diplomski studij Kemija, smjer: Istraživački, grane Anorganska i Organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Nagrade i priznanja

2022. Nagrada za najbolje postersko priopćenje, Sedmi simpozij studenata kemičara

2022. Medalja Kemijskog odsjeka za izvrsnost u studiju

2022. Stipendija Hrvatskog Kemijskog Društva za sudjelovanje na znanstvenom skupu Solutions in Chemistry, Sv. Martin na Muri, 8. do 11. studeni 2022.

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Dan i noć na PMF-u

2019. Dan i noć na PMF-u

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. A. Logožar, N. Pantalon Juraj, B. Perić, R. Vianello, S. I. Kirin, *Computational Analysis of the Stereochemistry of ML_2 Metal Complexes With Bpa and Imda Ligands*, Computational Chemistry Day, Zagreb, 2022, Zbornik radova str. 44.
2. A. Logožar, N. Pantalon Juraj, B. Perić, R. Vianello, S. I. Kirin, *Stereokemija ML_2 metalnih kompleksa s bpa i imda ligandima*, Sedmi simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2022, Zbornik radova str. 70.
3. A. Logožar, N. Pantalon Juraj, B. Perić, R. Vianello, S. I. Kirin, *ML_2 Metal Complexes with Bpa and Imda ligands*, Solutions in Chemistry, Sveti Martin na Muri, 2022, Zbornik radova str. 65.