

Solvotermalna i mehanokemijska sinteza dipeptidnih i imidazolatnih metaloorganskih mreža

Puškaric, Andreas

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:207168>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Andreas Puškarić

**SOLVOTHERMAL AND MECHANOCHEMICAL
SYNTHESIS OF DIPEPTIDE AND IMIDAZOLATE
METAL ORGANIC FRAMEWORKS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2020



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Andreas Puškarić

**SOLVOTERMALNA I MEHANOKEMIJSKA SINTEZA
DIPEPTIDNIH I IMIDAZOLATNIH
METALOORGANSKIH MREŽA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Josip Bronić

Zagreb, 2020



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Andreas Puškarić

**SOLVOTHERMAL AND MECHANOCHEMICAL
SYNTHESIS OF DIPEPTIDE AND IMIDAZOLATE
METAL ORGANIC FRAMEWORKS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Josip Bronić

Zagreb, 2020

Predgovor

[npr. zahvale i sl.; može se nasloviti i drugačije]

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže	3
2.1.1. Zeolitne imidazolatne mreže	8
2.1.2. ZIF-8	11
2.1.3. Koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže s aminokiselinama i peptidima	13
2.2. Sinteza metaloorganskih mreža	16
2.2.1. Solvotermalna sinteza	16
2.2.2. Mehanokemijska sinteza	17
2.2.3. Praćenje tijekom mehanokemijske reakcije	20
2.3. Rendgenska difrakcija u prahu	21
2.3.1. Određivanje kristalne strukture iz podataka dobivenih difrakcijom u polikristalnom uzorku – kratki pregled	24
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Materijali i metode.....	26
3.2. Sinteza	27
3.2.1. Solvotermalna sinteza dipeptidnih metaloorganskih mreža.....	27
3.2.2. Mehanokemijska sinteza dipeptidnih metaloorganskih mreža.....	28
3.2.3. Solvotermalna sinteza imidazolatnih metaloorganskih mreža.....	29
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Solvotermalna sinteza Zn(Gly-L-Phe)₂	30
4.1.1. Solvotermalna sinteza spoja <i>Ia</i>	40
4.2. Solvotermalna sinteza Cd(Gly-L-Phe)₂	43
4.3. Solvotermalna sinteza s ostalim metalima	50
4.4. Mehanokemijska sinteza Zn(Gly-L-Phe)₂.....	50
4.5. Mehanokemijska sinteza Cd(Gly-L-Phe)₂	55
4.6. Mehanokemijska sinteza ZIF-8 i praćenje tijekom reakcije	59
§ 5. ZAKLJUČAK	63
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	66
§ 7. DODATAK	73
§ 8. ŽIVOTOPIS	83



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SOLVOTERMALNA I MEHANOKEMIJSKA SINTEZA DIPEPTIDNIH I IMIDAZOLATNIH METALOORGANSKIH MREŽA

Andreas Puškarić
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

U okviru ovog rada, solvotermalnom metodom sintetizirana su dva nova koordinacijska polimera s dipeptidnim ligandom, glicil-L-fenilalaninom (Gly-L-Phe) te cinkom i kadmijem kao metalnim centrima $M(\text{Gly-L-Phe})_2$ ($M=\text{Zn,Cd}$). Struktura spojeva je riješena difrakcijom na polikristalnom uzorku te je ustanovljeno da se sastoji od dvije međusobno prožete dvodimenzijske mreže. To je prvi takav primjer u klasi spojeva metal-dipeptidnih metaloorganskih mreža. Sintetizirani spojevi su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom, termičkom i elementnom analizom. Parametri sinteze su sustavno istraženi i optimizirani. Solvotermalna sinteza isprobana je i s raznim drugim metalima no bez pozitivnih rezultata. Sinteza je provedena i mehanokemijskim putem te su također dobiveni isti spojevi $M(\text{Gly-L-Phe})_2$ ($M=\text{Zn,Cd}$) no u kraćem vremenu. U drugom dijelu rada, u realnom vremenu *in situ* je praćen tijek sinteze metaloorganske mreže ZIF-8 pomoću difrakcije sinkrotronskog rendgenskog zračenja. Ustanovljeno je da mljevenjem reaktanata (ZnO i 2-metilimidazola) uz dodatak vodene otopine octene kiseline dolazi do brzog nastanka ZIF-8. Dobivena faza zatim amorfizira, a potom rekristalizira u novi, dosad nepoznati polimorf koji daljnjim mljevenjem prelazi u treći polimorf. Novootkriveni polimorf se ne pojavljuje svaki put, što govori o stohastičkom ponašanju reakcije. Dodatkom silicija kao unutarnjeg difrakcijskog standarda reakcija je kvantificirana.

(94 stranice, 71 grafički prilog, 3 tablice, 90 bibliografskih referenci; izvornik na hrvatskom jeziku)

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

Ključne riječi: difrakcija na polikristalnom uzorku/ mehanokemija/ metaloorganske mreže/ solvotermalna sinteza/ ZIF-8

Mentor: dr. sc. Josip Bronić, znanstveni savjetnik

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Jana Pisk
2. dr. sc. Josip Bronić, znanstveni savjetnik
3. dr. sc. Ivan Halasz, viši znanstveni suradnik.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SOLVOTHERMAL AND MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF DIPEPTIDE AND IMIDAZOLATE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Andreas Puškarić
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

Two new coordination polymers composed of dipeptide ligand, glycyl-L-phenylalanine (Gly-L-Phe) and zinc or cadmium ions were synthesized, $M(\text{Gly-L-Phe})_2$ ($M=\text{Zn, Cd}$). Their structures were determined from powder diffraction data and it was found that they are composed of two interpenetrated coordination networks. It is the first example of such structures within the metal-dipeptide class of metal-organic frameworks (MOFs). Synthesized compounds were characterized with infrared spectroscopy, thermal and elemental analysis. Parameters of synthesis were systematically investigated and optimized. Solvothermal synthesis was tried with other metals but without positive outcome. Synthesis was also done by mechanochemical method and it gave the same compounds $M(\text{Gly-L-Phe})_2$ ($M=\text{Zn, Cd}$) but in much shorter time. In second part of thesis, mechanochemical synthesis of ZIF-8 (porous MOF) was monitored by *in situ* real time synchrotron X-ray diffraction. It was found that milling of ZnO and 2-methylimidazole, with addition of solution of acetic acid, produces ZIF-8 in very short time. By further milling, ZIF-8 becomes amorphous and then recrystallizes into new metastable intermediate phase which, on further milling, transforms to third ZIF-8 polymorph. New polymorph doesn't appear in every repeated reaction which is due to stochastic processes of nucleation from amorphous matrix. Added crystalline silicon as internal diffraction standard makes possible to quantify mechanochemical reaction.

(94 pages; 71 figures; 3 Tables; 90 references; original in Croatian)

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

Keywords: mechanochemistry/ metal-organic frameworks/ powder diffraction/ solvothermal synthesis/ ZIF-8/

Supervisor: Dr. Josip Bronić, senior scientist

Thesis accepted:

Reviewers:

Dr. Jana Pisk, docent

Dr. Josip Bronić, senior scientist

Dr. Ivan Halasz, senior research associate

§ 1. UVOD

U današnje vrijeme velika je potreba za raznim funkcionalnim materijalima. Jedni od takvih su porozni materijali čija struktura, prožeta šupljinama i kanalima, pruža mogućnosti za primjenu npr. u sorpciji ili katalizi. Zadnjih par desetljeća, nova klasa spojeva, metaloorganske mreže, su u fokusu mnogih istraživanja zbog nekih zanimljivih svojstava (fleksibilnost, mogućnost dizajna, magnetizam, vodljivost, luminiscencija, itd.). Glavni cilj u sintezi metaloorganskih mreža je racionalni dizajn u čijoj je biti priprava spojeva određenih fizikalno-kemijskih svojstava (npr. poroznost, kemijska i termička stabilnost) koji su temelj za potencijalnu primjenu materijala.

Sinteza metaloorganskih mreža temelji se na klasičnom povezivanju liganda i metalnog centra (ili klustera) tj. koordinacijom liganda na metal. Samo povezivanje, odnosno sintezu metaloorganskog spoja ponekad nije lagano kontrolirati zbog utjecaja raznih faktora koji uključuju međusobne interakcije reaktanata i otapala (vodikove veze, interakcije između aromatskih sustava, van der Waalsove sile). Stoga je nužno za temeljito istraživanje sinteze sustavno ispitati reakcijske parametre kako bi se ispitaio cjelokupni „reakcijski prostor“.

Biološke molekule, poput aminokiselina, peptida, ugljikohidrata ili nukleobaza se počinju sve više koristiti kao ligandi u dizajnu i sintezi biokompatibilnih metaloorganskih materijala. Glavna prednost biomolekula je da mogu imati raznolike strukture, s više različitih koordinacijskih mjesta dok su mnoge kiralne i komercijalno dostupne. Kiralnost je jedno bitno svojstvo koje može inducirati selektivnu interakciju s gostujućom vrstom od interesa. Metaloorganski materijali s kiralnim ligandima bi se mogli koristiti npr. u enantioselektivnom odvajanju ili asimetričnoj katalizi).

U sklopu ove disertacije istražena je solvotermalna i mehanokemijska sinteza koordinacijskih polimera koji sadrži dipeptidni ligand, glicil-L-fenilalaninom. Kao metalni centri ispitani su razni metali (Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La, Ce, Al i Pb) s kojima se pokušalo pripremiti nove spojeve zanimljivih svojstava. S obzirom da se ligand sastoji od hidrofobne aminokiseline s velikim bočnim lancem (fenilalanin) pretpostavljeno je da će ta skupina povećati kemijsku i termičku stabilnost pripremljenog materijala te da će moguće aromatske interakcije imati određenu ulogu u usmjeravanju strukture.

U ispitivanju svojstava pripremljenih spojeva korištena je infracrvena spektroskopija, termička analiza, difrakcija rendgenskih zraka u praškastim uzorcima te elementna analiza.

U drugom dijelu disertacije, naglasak će biti na mehanokemijskoj metodi i sintezi porozne metaloorganske mreže ZIF-8. Iako su mehanokemijske pretvorbe poznate još od 4. stoljeća, tek su posljednjih desetak godina dobile na važnosti zbog ekonomskih i ekoloških prednosti nad klasičnom otopinskom sintezom. Naime, u mehanokemijskim sintezama se troši zanemarivo mala količina otapala, a većom brzinom i učinkovitosti reakcije troši se manje energije uz mogućnost korištenja jeftinijih reaktanata.

Novorazvijenom metodom difrakcije sinkrotronskog rendgenskog zračenja pratit će se mehanokemijska reakcija sinteze porozne metaloorganske mreže ZIF-8 (iz cinkovog oksida i 2-metilimidazola) u realnom vremenu i *in situ*. Istražit će se utjecaj dodane tekućine (vodena otopina octene kiseline i voda) na sintezu te će se identificirati mogući međuprodukti. Reakcija će se kvantitativno pratiti Rietveldovom metodom uz dodatak kristalnog silicija kao unutarnjeg (difrakcijskog) standarda.

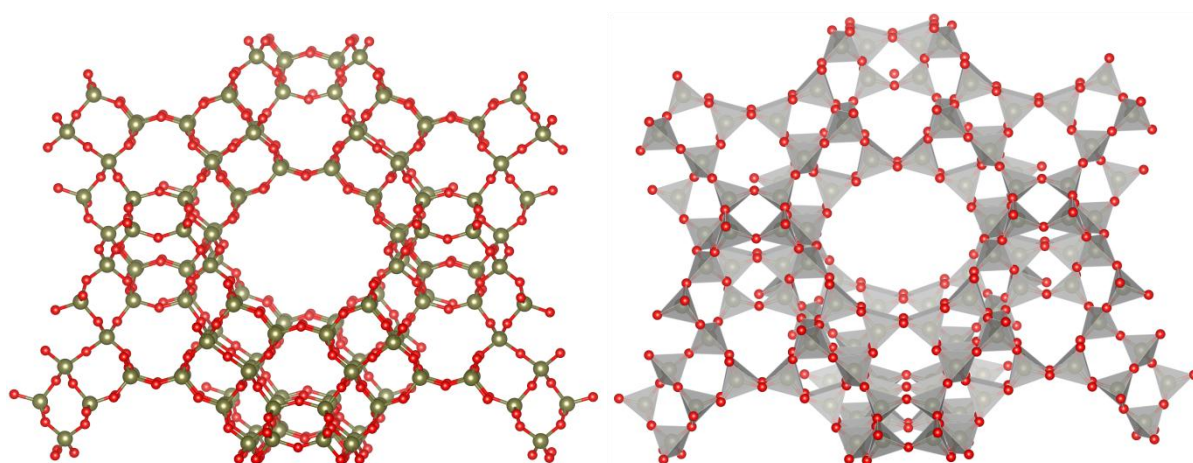
Očekivani doprinos disertacije su nove spoznaje i novi spojevi iz područja solvotermalne i mehanokemijske sinteze metal-dipeptidnih koordinacijskih polimera te bolje razumijevanje svojstava ovisno o strukturnim značajkama. Na temelju tih saznanja postići će se bolja kontrola reakcijskih parametara u sintezi novih metal-peptidnih koordinacijskih sustava čime se može ciljano pripremiti spoj određenih svojstava.

Nadalje, istraživanje će dati fundamentalne spoznaje o mehanokemijskim pretvorbama i o samom tijeku tih reakcija. *In situ* praćenjem mehanokemijske sinteze ZIF-8 difrakcijom sinkrotronskog rendgenskog zračenja povećat će se razumijevanje tog načina pripreme te bitne metaloorganske mreže. Razvoj metode praćenja mehanokemijskih reakcija vrlo je važan za samu mehanokemiju koja time postaje još zanimljivija i popularnija kao alternativa klasičnoj otopinskoj sintezi.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže

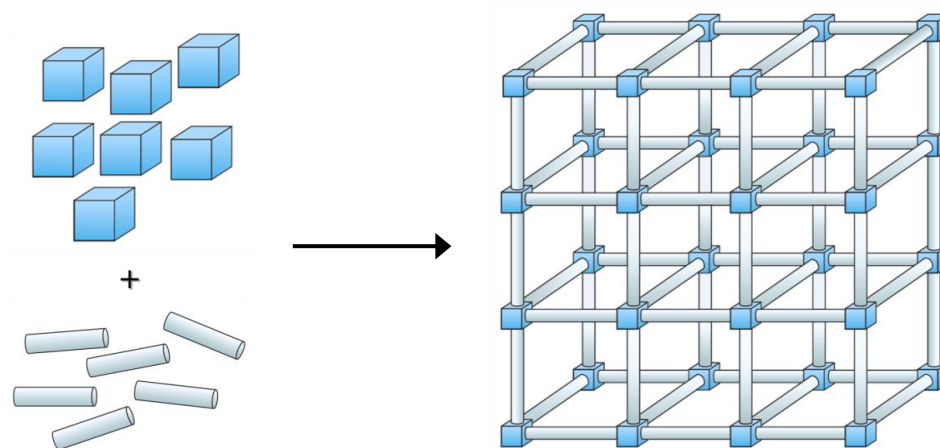
Porozni (grčki *πόρος* – prolaz) materijali su vrsta krutih sustava koji su zbog svojih jedinstvenih svojstava bitni u mnogim industrijskim procesima i tehnologijama u katalizi, ionskoj zamjeni, odjeljivanju, pročišćavanju itd. Oni mogu biti prirodni ili sintetski, anorganski ili organski te kristalni ili amorfni, a prema veličini pora razlikuju se tri skupine: mikroporozni ($d \leq 2$ nm), mezoporozni ($d = 2\text{--}50$ nm) i makroporozni ($d > 50$ nm).¹ Jedni od najznačajnijih anorganskih poroznih materijala su zeoliti – kristalni alumosilikati sastavljeni od međusobno povezanih SiO_4 i AlO_4^- tetraedara koji čine čvrstu prostornu mrežu sa šupljinama i kanalima (slika 1). U njih se mogu smjestiti gustujuće molekule i kompenzacijski kationi koji neutraliziraju negativni naboj mreže, nastao na mjestima gdje se nalaze AlO_4^- tetraedri. Zeoliti se u velikim količinama, preko milijun tona godišnje, koriste u industriji gdje imaju bitnu ulogu u petrokemiji (katalitička prerada nafte) i proizvodnji deterdženata (omekšavanje vode).



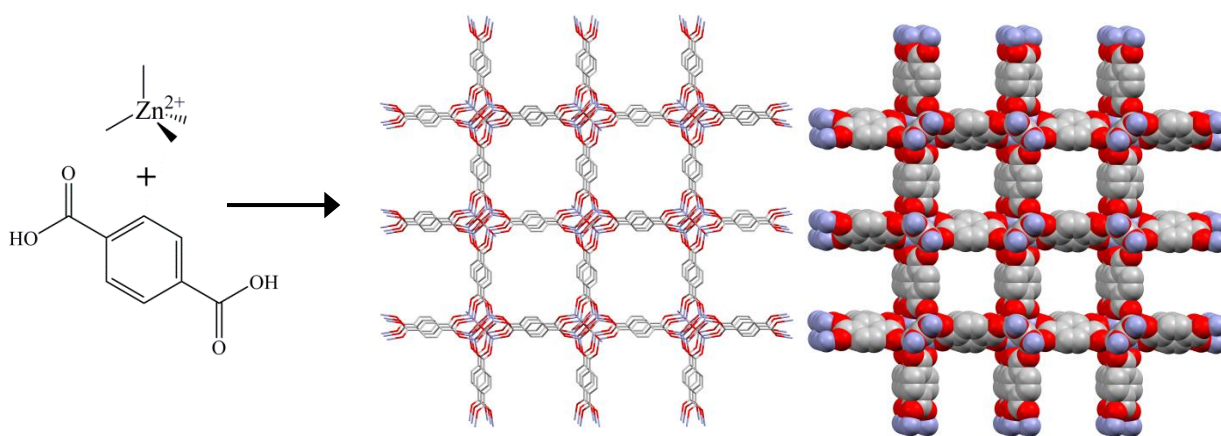
Slika 1. Struktura zeolita FAU (*faujasite*) prikazana pomoću kuglica i štapića (lijevo) i tetraedara (desno). Crveno – atomi kisika, maslinasto zeleno – Si, Al. Sivom bojom označeni su tetraedri oko atoma Si i Al.

S obzirom na potrebu za što boljim, učinkovitijim i raznovrsnijim materijalima, odnedavno, odnosno početkom 1990-ih, započelo je intenzivno istraživanje „nove“ klase spojeva – metaloorganskih mreža (*metal organic frameworks* – *MOF*). Metaloorganske mreže

su koordinacijski polimeri koji su definirani kao dvo- ili trodimenzijske koordinacijske slagaline (slika 2) koje mogu biti porozne.^{2,3} Koordinacijski polimeri građeni su od metalnih iona ili klustera (čvorišta) povezanih polidentatnim organskim ligandima, a njihova struktura ovisi o vrsti, koordinacijskom broju i geometriji metalnog kationa/klustera te o strukturi i usmjerenosti koordinacijskih skupina organskog liganda (slika 3).



Slika 2. Shema nastajanja metaloorganske mreže. Metalne ione/klustere predstavljaju plave kocke, a ligande sivi valjci. Slika preuzeta iz reference 3.

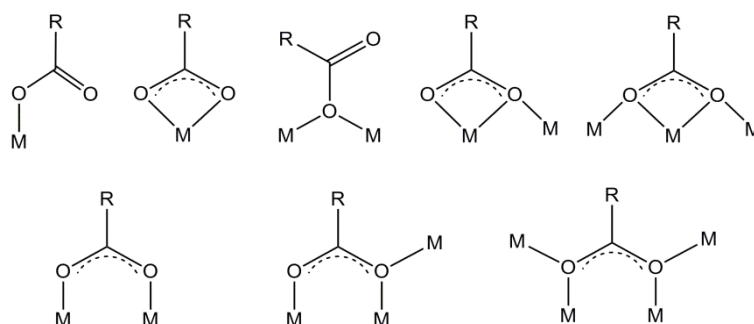


Slika 3. Arhetipska metaloorganska mreža MOF-5 prikazana pomoću štapića (lijevo) i kuglica (desno).

Zbog iznimnih svojstava, točnije, zbog velike specifične površine i volumena pora te male gustoće, ova klasa spojeva pobudila je veliko zanimanje znanosti i industrije.^{4,5} Nakon početnih istraživanja vezanih većinom uz sintezu i strukturalna svojstva koordinacijskih polimera⁶, prepoznate su velike mogućnosti za potencijalnu primjenu na temelju kemijskih svojstava.^{7,8} Glavni cilj je tako postala sinteza trodimenzijskih mreža sa šupljinama i kanalima jer je poroznost temeljno svojstvo nekog materijala za sorpciju, molekulsko sisanje i ionsku zamjenu. Ako materijal posjeduje takva svojstva, moguće ga je koristiti za skladištenje

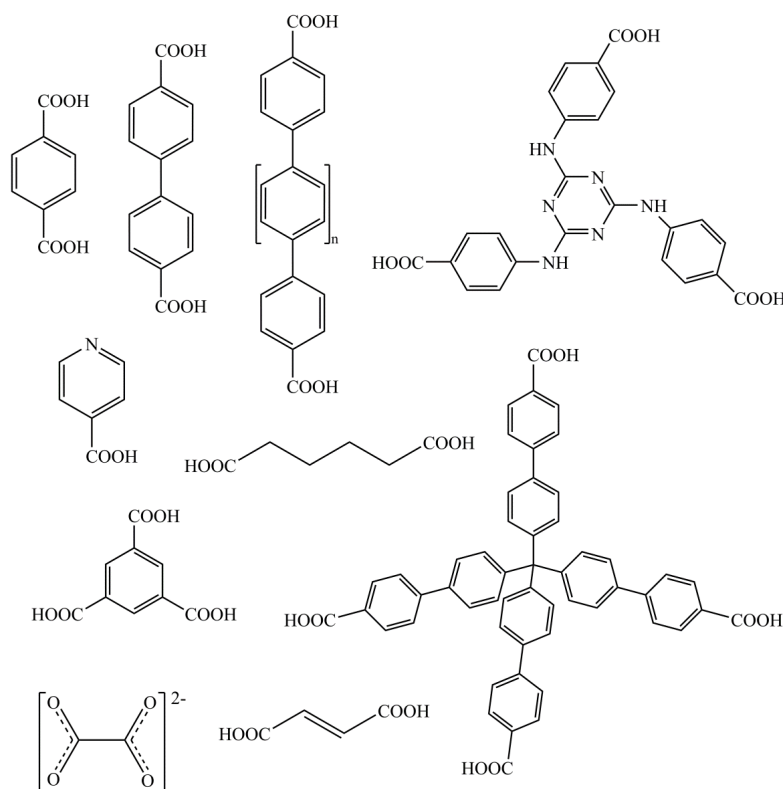
plinova i selektivnu heterogenu katalizu, kao npr. kod zeolita. Osim poroznosti, metaloorganske mreže mogu imati i druga zanimljiva svojstva poput luminiscencije, magnetizma, vodljivosti, feroelektričnosti, kiralnosti, itd. Metaloorganske mreže s navedenim svojstvima se također intenzivno istražuju zbog potencijalne primjene u transferu energije, sensorima, baterijama, itd.^{9,10} No za razliku od zeolita, čije su čvrste i inertne $-Si-O-Si(Al)-$ veze zaslužne za termičku i kemijsku stabilnost, slabije koordinacijske veze između metala i liganda ograničavaju stabilnost koordinacijskih polimera. Nestabilnost je glavni nedostatak metaloorganskih mreža i otežava realnu primjenu te ograničava na uvjete pri kojima neće doći do raspada materijala, a to su niža temperatura, umjeren pH, povoljno kemijsko okruženje, suha atmosfera, itd. Od mnogih sintetiziranih metaloorganskih mreža samo rijetke pokazuju zadovoljavajuću stabilnost^{11,12}, stoga je jedan od ciljeva poboljšati termička, kemijska i mehanička svojstva.¹³ Prednost metaloorganskih mreža nad drugim materijalima je njihova raznovrsnost i mogućnost „dizajna“ strukture; dimenzionalnost, kemijsko okruženje, veličina pora i ostala svojstva se mogu podesiti odabirom građevnih jedinica i načina njihovog povezivanja.¹⁴ Time se otvara mogućnost sinteze spojeva specifičnih svojstava za određenu namjenu. Vrlo veliki broj spojeva različitih struktura i svojstava koji se mogu sintetizirati predstavlja ujedno i izazov u istraživanju ovih materijala.

Gotovo svi metali periodnog sustava, od litija do neptunija, mogu činiti metaloorganske mreže dok su najčešći prijelazni metali (dodatak, slika D1). Ovisno o vrsti i oksidacijskom stanju, metalni kationi mogu imati koordinacijske brojeve od dva do dvanaest te činiti razne koordinacijske poliedre. Da bi organski ligand bio pogodan za sintezu koordinacijskih polimera mora biti polidentatan tj. mora imati barem dva donorska atoma koji trebaju biti međusobno dovoljno udaljeni, odnosno tako orijentirani da mogu premostiti metalne centre. Ligandi mogu biti alifatske, aromatske i poli(hetero)cikličke molekule koje mogu sadržavati različite kompleksirajuće i funkcionalne skupine. U sintezi koordinacijskih polimera od najvećeg značaja i najistraživaniji su ligandi s donorskim atomima kisika i dušika. Karboksilatna skupina ($R-COO^-$) je najznačajnija koordinacijska skupina s atomima kisika kao donorima. Osim što može biti monodentatna ili kelatirajuća, karboksilatna skupina omogućuje premoštenje metalnih kationa na više mogućih načina (slika 4).



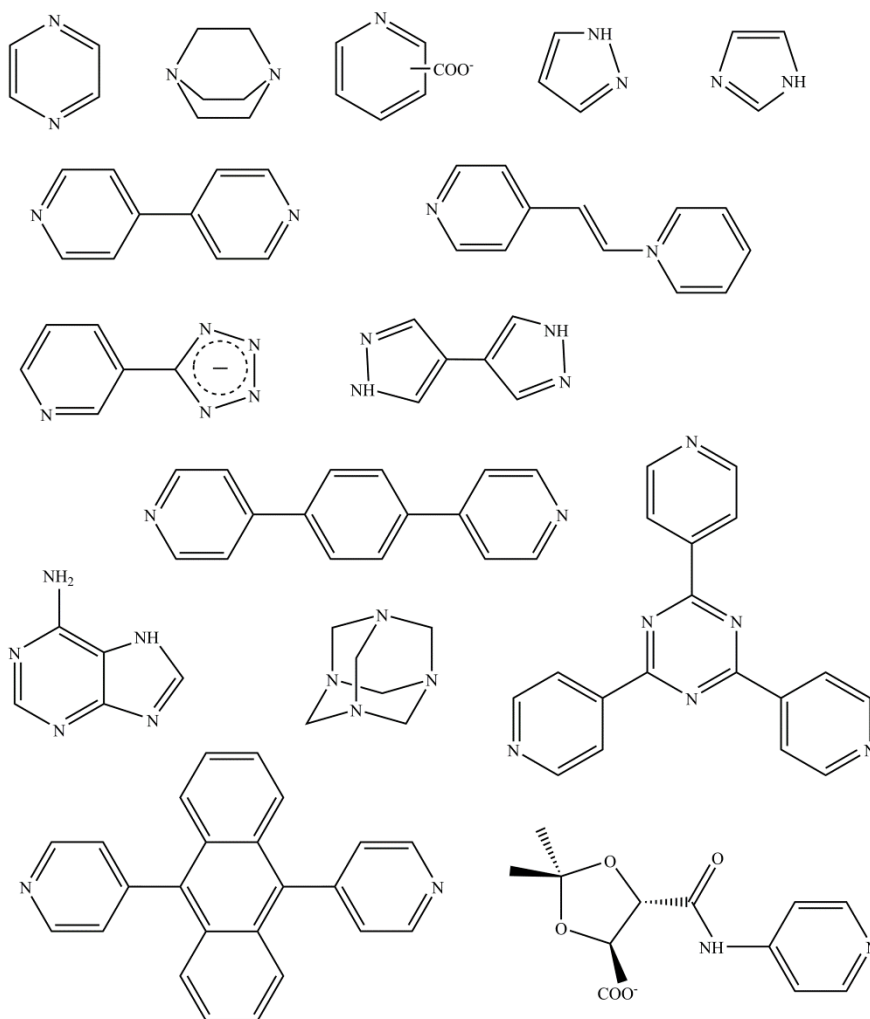
Slika 4. Načini koordiniranja karboksilatne skupine na metalne centre.

Metaloorganske mreže sastavljene od kationa metala višeg oksidacijskog stanja, kao npr. Zr^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , V^{3+} i benzen-1,4-dikarboksilne kiseline, pokazuju veću termičku i kemijsku stabilnost naspram drugih sličnih spojeva.¹³ Ta povećana stabilnost je posljedica snažnije veze između metala i liganda koja ima veći ionski karakter. Zbog svoje krute konformacije, što daje mogućnost dizajna i predviđanja strukture koordinacijskog polimera te relativno dobre stabilnosti, ligandi s barem jednom benzenskom jezgrom i više karboksil(at)nih skupina su vrlo česti strukturni motivi u izgradnji metaloorganskih mreža.^{14,15} Neki od liganada s karboksilnom skupinom prikazani su na slici 5.



Slika 5. Neki polidentatni ligandi s karboksilnim skupinama.

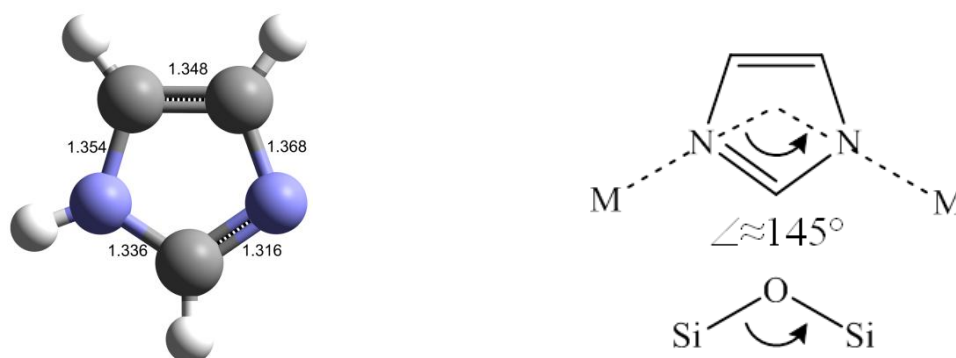
Najznačajniji ligandi s dušikovim donorskim atomima u kemiji koordinacijskih polimera su (poli)piridinske/(poli)azabenzenske i (poli)azolne molekule (slika 6). Arhetipski ligand je 4,4'-bipiridin (4,4'-bpy) čiji su se koordinacijski polimeri intenzivnije počeli istraživati u drugoj polovici 1990-ih.¹⁶ 4,4'-bipiridin je pogodna molekula za sintezu koordinacijskih polimera jer ima dva koordinacijska mjesta koja su orijentirana jedno nasuprot drugog („prema van“), dovoljno je dugačka da može dati porozne strukture te je „rigidna“ unatoč rotaciji oko središnje C–C veze. Postoji velik broj različitih metal-bipiridinskih koordinacijskih polimera s raznolikim strukturnim uređenjima koje se mogu protezati u jednoj do tri dimenzije. Strukturna raznolikost je posljedica različite geometrije metalnih centara i zauzetosti koordinacijskih mjesta molekulama otapala, protuionima ili drugim terminalnim ligandima.



Slika 6. Ligandi s dušikovim donorskim atomima.

2.1.1. Zeolitne imidazolatne mreže

Početak 21. stoljeća počelo je intenzivnije istraživanje koordinacijskih polimera i metaloorganskih mreža u kojima je ligand imidazol. Imidazol je peteročlani, nezasićeni heterociklički spoj, koji na položajima 1 i 3 sadrži dva neekvivalentna dušikova atoma: piridinski i pirolni (slika 7). Imidazolni prsten se nalazi u mnogim prirodnim spojevima (histidin, hemoglobin, purinske baze, alkaloidi...) te raznim sintetskim farmaceutskim i biocidnim supstancama.^{17,18}

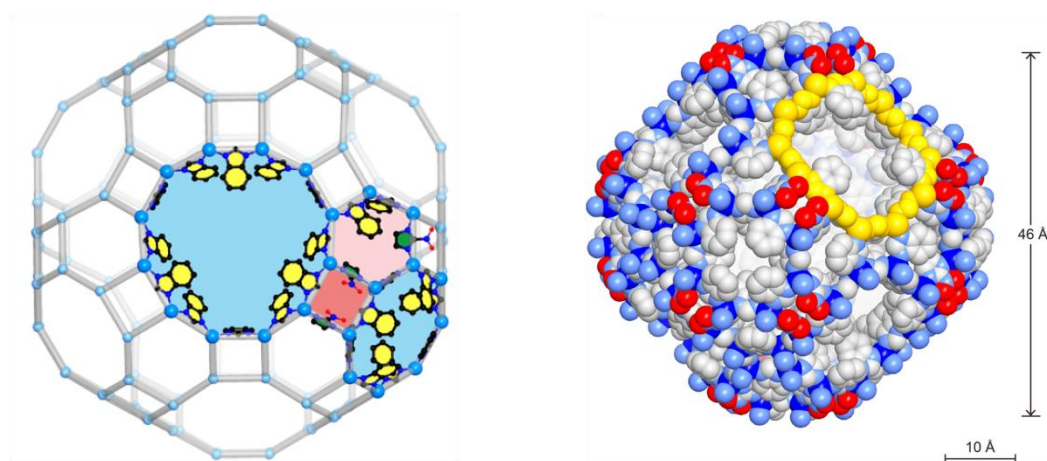


Slika 7. Lijevo: struktura imidazola (IMAZOL04, preuzeto iz baze Cambridge Structural Database – CSD) s duljinama veza u Å. Sivim kuglicama prikazani su ugljikovi, plavim dušikovi, a bijelom vodikovi atomi. Desno: usporedba kutova M–Im–M (M=Zn, Co, Cd) i Si–O–Si u zeolitima.

Deprotoniranjem imidazola pomoću baze i/ili povišene temperature, dobiva se simetrični anion s dva ekvivalentna koordinacijska mjesta čime se otvara mogućnost premoštavanja metalnih kationa. Kao i kod piridina, svaki se dušikov atom azolatnog aniona koordinira samo na jedan metalni centar u smjeru elektronskog para. Reakcijom s kationima metala (u pravilu) tetraedarske koordinacije (npr. Zn, Co, Cd) mogu nastati koordinacijski polimeri općenite formule ML_2 koji se nazivaju zeolitne imidazolatne mreže (*eng. zeolitic imidazolate framework – ZIF*). Kut veze metal–imidazol–metal u ovim spojevima iznosi oko 140° što je slično kutu Si–O–Si u zeolitima. S obzirom na tetraedarsku koordinaciju i podudaranje veznih kutova, ZIF-ovi imaju iste topologije kao i zeoliti. Štoviše, strukture nekih ZIFova nemaju zeolitnih analoga što je poznato kao „zeolitni problem“ – postoje milijuni hipotetskih struktura zeolita, a sintetizirano je tek 248 jedinstvenih topologija.

S obzirom da ligandi teže zaposjedanju svih slobodnih koordinacijskih mjesta prilikom samoudruživanja pri nastajanju koordinacijskih polimera, geometrija i struktura se

Tako na primjer, nesupstituirani imidazol s kationima Fe(II), Co(II), Cu(II) i Zn(II) daje „guste“ odnosno neporozne spojeve ili pak porozne strukture koje se urušavaju uklanjanjem otapala.²⁰ Korištenjem dva ili više različitih imidazolnih liganada, također je moguće dobiti nove strukture ili pak mijenjati fizičko-kemijska (strukturna, sorpcijska, specifična površina itd.) i čestična svojstva (npr. morfologija, veličina čestica).^{21,22,23,24} Iznimno je zanimljiv rad u kojem su Yaghi i suradnici, kombiniranjem različitih imidazola i benzimidazola, uspjeli dobiti ZIF-ove povećanog otvora i volumena pora, koji pokazuju hijerarhijsku poroznost i izvrsnu učinkovitost u uklanjanju hlapljivih organskih spojeva iz zraka.²⁵ Iz tog rada, kao primjer valja spomenuti ZIF-412 koji je sastavljen od cinkovog iona i tri različita liganda: imidazola (IM), benzimidazola (bIM) i 4-nitroimidazola (nIM), formule $Zn(bIM)_{1.13}(nIM)_{0.62}(IM)_{0.25}$. Ovaj spoj kristalizira u kubnom sustavu ($Fm\bar{3}m$) s parametrima jedinične ćelije $a = 72 \text{ \AA}$ i $V = 376000 \text{ \AA}^3$ što predstavlja jedan od najvećih volumena jedinične ćelije zabilježen za sintetske kristale (slika 9).



Slika 9. Lijevo: kavez topologije *ucb* u ZIF-412. Veći osmero- i dvanesteročlani prsteni (plavo) povezani su manjim četvero- i šesteročlanim prstenovima (crveno i rozo). Desno: *ucb* kavez prikazan pomoću kuglica: Zn–plavo; N–svijetlo-plavo; C–sivo; O–crveno. Dvanaesteročlani prsten je označen žutom bojom. Preuzeto iz reference 25.

Osim samog liganda i drugi čimbenici mogu utjecati na nastanak produkta određene strukture.²¹ Vrlo bitnu ulogu u otopinskoj sintezi ima otapalo koje utječe na interakcije među ligandima, a također može i na sterički način „usmjeravati strukturu“ popunjavanjem prostora.²⁶ Nadalje, temperatura i način sinteze, kao i vrsta metalnog kationa, također mogu utjecati na strukturu zeolitne imidazolne mreže.²² Tako je mehanokemijskom metodom

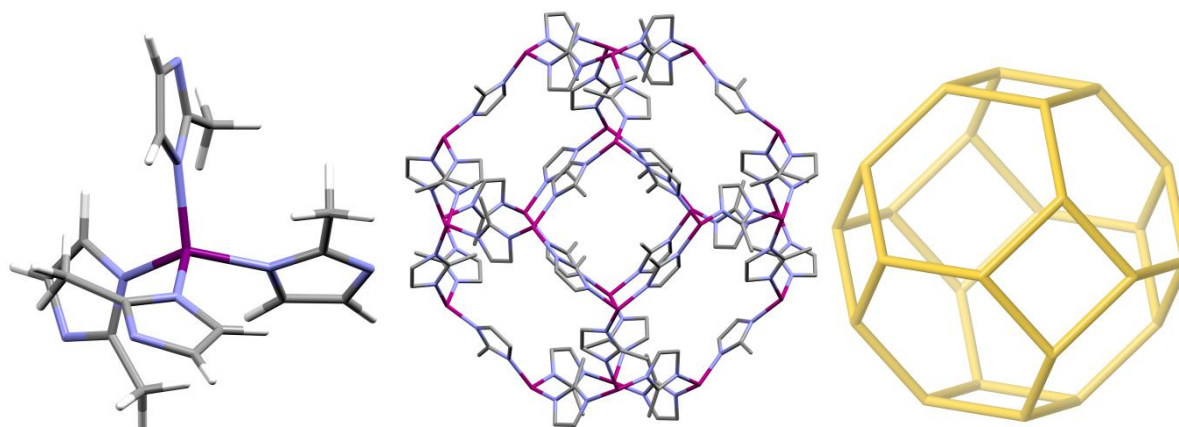
dobiven novi polimorf ZIF-8 kojeg nije bilo moguće niti uočiti u klasičnim otopinskim ili solvotermalnim reakcijama.²⁷

U bazičnim reakcijskim otopinama, ZIF-ovi mogu lagano taložiti te nastaju kao netopljivi, praškasti produkti. Monokristalne produkte moguće je dobiti solvotermalnim reakcijama ili tekućinskom difuzijom,²⁸ dok se mikrokristalni produkti mogu vrlo brzo i jednostavno dobiti miješanjem reakcijskih otopina pri sobnoj temperaturi ili pak mehanokemijskim putem.^{29–31}

Navedena fizikalna i kemijska svojstva te potencijalna mogućnost primjene opravdavaju znatan interes za ovom klasom spojeva. Stoga nije neobično da se u bazi podataka CSD već nalazi gotovo 300 kristalnih struktura zeolitnih imidazolatnih mreža s preko 50 različitih topologija. Znanstvena istraživanja zeolitnih imidazolatnih mreža trenutačno je usmjereno k primjeni tako da je broj novih spojeva i struktura u stagnaciji. No s obzirom na popularnost materijala, dinamiku istraživanja te relativno velik broj kombinacija imidazolnih liganda i metala, moguće je povećanje broja novih zeolitnih imidazolatnih mreža.

2.1.2. ZIF-8

Reakcijom cinkovih iona s 2-metilimidazolom (MeIm), pri određenim uvjetima dobiva se jedan od najznačajnijih predstavnika zeolitnih imidazolatnih mreža {*catena-tetrakis*(μ_2 -imidazolato-*N,N'*)dicink}, poznatiji kao ZIF-8.^{28,32} ZIF-8 je spoj formule $[\text{Zn}(\text{MeIm})_2]$ koji kristalizira u kubičnom sustavu (*I43m*; $a=16,991 \text{ \AA}$; $V=4905 \text{ \AA}^3$) i ima strukturu sodalita s trodimenzionalnim sustavom kanala (volumen dostupan molekulama otapala iznosi oko 50 %). Njegova porozna struktura sačinjena je od većih šupljina promjera 11,4 Å povezanih manjim otvorima promjera 3,2 Å (slika 10). Kation cinka je tetraedarski okružen s 2-metilimidazolatnim ligandima koji su orijentirani tako da je površina (pora) hidrofobna dok su metilne skupine postavljene na taj način da „štite“ metalni ion od „napada“ gostujućih vrsta, što doprinosi stabilnosti materijala.



Slika 10. Lijevo: tetraedarska koordinacija oko cinkovog iona u ZIF-8. Sredina: dio kristalne strukture ZIF-8. Desno: struktura sodalitnog kaveza – sodalitna topologija (SOD).

ZIF-8 pokazuje veću termičku i kemijsku stabilnost naspram velike većine ostalih metaloorganskih mreža. Veći kristali ($\approx 10 \mu\text{m}$) ZIF-8 stabilni su do $420 \text{ }^\circ\text{C}$ na zraku i $550 \text{ }^\circ\text{C}$ u dušiku,³⁵ dok nanokristali dimenzija 40-70 nm pokazuju stabilnost na zraku u rasponu od 200 do $400 \text{ }^\circ\text{C}$.³³ Yaghi i suradnici pokazali su da grijanjem sedam dana u benzenu, metanolu ili vodi te jedan dan u otopini NaOH koncentracije 8 mol dm^{-3} ne dolazi do raspada ZIF-8.³⁵ Za razliku od dobre stabilnosti u lužnatom mediju, ZIF-8 ne podnosi kisele uvjete. Nakon tri dana u kiseloj sredini ($\text{pH}=4$) dolazi do smanjenja specifične površine (prema Langmuirskoj izotermi), dok se pri ekstremnom $\text{pH}=0$ otapa odmah. Nakon dva mjeseca u vodi dolazi do djelomične hidrolize i nastanka složenih karbonata uslijed reakcije s CO_2 prisutnim u zraku.¹¹ Novija istraživanja stabilnosti ZIF-8 pak pokazuju kako stajanjem u velikom suvišku vode ($w(\text{ZIF-8}) = 0,02$ do 6%) dolazi do njegovog djelomičnog otapanja.³⁴ Termička i kemijska stabilnost ZIF-8 se može objasniti doprinosom dvaju faktora: povoljnom orijentacijom imidazolnih skupina koje štite kation Zn^{2+} od napada molekula otapala i gostujućih vrsta; te relativno snažnim koordinacijskim vezama između cinka i imidazolnih aniona. Prema principu tvrdih i mekih kiselina i baza, između Lewisovih kiselina i baza sličnih karakteristika dolazi do nastanka snažnih međudjelovanja. Kation cinka i imidazolni anion se mogu klasificirati kao granična Lewisova kiselina odnosno baza te njihovom interakcijom nastaje relativno snažna veza s većim kovalentnim karakterom.

Volumen pora u ZIF-8 iznosi od $0,3\text{--}0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a specifična površina $1000\text{--}1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET) odnosno $1200\text{--}1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Langmuir), ovisno o načinu i uvjetima sinteze.³⁶ Navedena svojstva, zajedno s relativno dobrom kemijskom, termičkom i mehaničkom

stabilnosti, omogućuju potencijalnu primjenu ZIF-8 u raznim područjima: za skladištenje i odvajanje plinova, katalitičke reakcije, napredne i funkcionalne materijale (membrane, hibride/kompozite, nelinearne optičke materijale, senzore), nosače djelatnih farmaceutskih tvari, itd.³⁵ S obzirom na prednosti u vidu stabilnosti te jednostavnosti i cijene sinteze, ZIF-8 je iznimno zanimljiv materijal koji je komercijalno relevantan i dostupan te se i dalje intenzivno istražuje i unaprjeđuje kako bi se iskoristio njegov puni potencijal.

2.1.3. Koordinacijski polimeri i metaloorganske mreže s aminokiselinama i peptidima

Biološki spojevi, kao npr. aminokiseline, peptidi, nukleobaze (dušikove baze), ugljikohidrati, itd., su interesantni ligandi za sintezu koordinacijskih polimera. Oni imaju zanimljiva svojstva i određene prednosti nad drugim ligandima jer u kombinaciji s određenim metalima mogu dati biološki kompatibilne spojeve, imaju raznolike strukture s više različitih koordinacijskih mjesta, a mnoge su kiralne, uz činjenicu da su relativno lako dostupni. Aminokiseline su molekule općenite formule $\text{NH}_2\text{CHR}\text{CO}_2\text{H}$ gdje je R bočni ogranak ili lanac. Bočni ogranci aminokiselina razlikuju se u veličini, obliku i kemijskim svojstvima – mogu biti nepolarne (hidrofobne), polarne, te pozitivno ili negativno nabijene. S obzirom na amino i karboksilnu skupinu te bočni lanac, aminokiseline se dobro vežu na metalne ione i čine kelate ili diskretne polinuklearne komplekse. Kompleksni spojevi aminokiselina s metalima su vrlo dobro istraženi zbog biološke važnosti te neki od takvih spojeva imaju bitnu ulogu, npr. u prijenosu metalnih iona u krvi.³⁶ Iako je poznato da neki od kompleksnih spojeva metal-aminokiselina imaju strukturu koja se proteže u više dimenzija, to strukturno svojstvo i potencijalna poroznost nisu ispitani sve do intenzivnijeg napretka u istraživanju koordinacijskih polimera, odnosno do prije desetak godina.³⁷ Dok su jedno- i dvodimenzijski aminokiselinski koordinacijski polimeri česti i relativno se lagano mogu pripremiti, sinteza trodimenzijskih mreža predstavlja izazov. Aminokiseline bez dodatnih koordinirajućih funkcionalnih skupina nisu idealni ligandi zbog amino skupine koja nema tendenciju premošćivanja već sudjeluje u stvaranju peteročlanog kelatnog prstena (slika 11). Za protezanje koordinacije u dodatnu dimenziju, mogu se koristiti dodatni premošćujući ligandi (npr. 4,4-bipiridin) ili se aminokiselina može modificirati npr. ubacivanjem dodatne koordinacijske skupine ili pretvorbom $-\text{NH}_2$ skupine.³⁸

Prva istraživanja kompleksnih spojeva kratkih peptida s metalnim kationima počela su 1960-ih godina. U tim istraživanjima, kao metalni kation većinom je korišten bakar(II), zbog njegove biološke važnosti, koordinacijske raznolikosti (koordinacijski brojevi četiri, pet ili šest) te stabilnosti u širokom području pH. Neki od kompleksa bakra i dipeptida su se protezali u jednoj ili dvije dimenzije dajući koordinacijske polimere s naglaskom na geometriji, duljini i kutevima veza te intra- i intermolekulskim interakcijama. U većini dosad sintetiziranih metal-peptidnih koordinacijskih polimera, peptidni ligandi se sastoje uglavnom od dvije aminokiseline. Iako su komercijalno dostupni razni oligo- i polipeptidi, njihova cijena je relativno visoka te se zato rjeđe koriste kao ligandi.

Posljednjih nekoliko godina, sintetizirani su metal-peptidni koordinacijski polimeri vrlo zanimljivih svojstava. Rosseinsky i suradnici su sintetizirali $[\text{Zn}(\text{Gly-L-Ala})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, dvodimenzijsku koordinacijsku mrežu koja može apsorbirati polarne molekule: CO_2 , CH_3OH i H_2O , a permeabilna je za H_2 i N_2 .⁴⁰ Naime, pri određenom tlaku CO_2 ili CH_3OH dolazi do konformacijskih promjena u alaninskom dijelu dipeptida gdje se metilne skupine pomiču te utječu na konformaciju glicinskog dijela otvarajući prostor za smještanje gostujućih molekula. Ista istraživačka skupina je 2012. sintetizirala spoj $[\text{Zn}(\text{Gly-L-Thr})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ - dvodimenzijsku mrežu trajne poroznosti koja posjeduje svojstvo selektivne adsorpcije CO_2 naspram CH_4 te veću kemijsku stabilnost spram $[\text{Zn}(\text{Gly-L-Ala})_2]$.⁴¹ Nadalje, ista skupina je 2014. upotrijebila dipeptid karnozin ($\beta\text{-Ala-L-His}$) i kation cinka, a rezultat je mikroporozna trodimenzijska mreža još veće kemijske stabilnosti.⁴² S ciljem povećanja termičke i kemijske stabilnosti, Puškarić i suradnici su upotrijebili dipeptid s velikom, hidrofobnom bočnom skupinom, Gly-L-Phe⁴³. U reakciji s cinkovim ili kadmijevim ionima dobiven je spoj formule $[\text{M}(\text{Gly-L-Phe})_2]$ (M=Zn ili Cd) čija se kristalna struktura sastoji od dvije međusobno prožete (interpenetrirane) dvodimenzijske mreže. U tim spojevima, cink ima tetraedarsku dok kadmij nepravilnu trigonsko-prizmatsku koordinaciju.

Iz ovih nekoliko primjera, vidljivo je kako promjenom sastavnih dijelova dipeptida dolazi do znatnih promjena u svojstvima metal-peptidnih mreža. Na temelju tih saznanja i kemije aminokiselina, odnosno „dizajniranjem“ peptida, mogli bi se sintetizirati koordinacijski polimeri specifičnih fizičko-kemijskih svojstava. Upravo su dizajn i sinteza među najbitnijim ciljevima u području metalorganskih mreža, a upotrebom odabranih kombinacija peptidnih liganada mogu se i ostvariti.

2.2. Sinteza metaloorganskih mreža

2.2.1. Solvotermalna sinteza

Metaloorganske mreže mogu se sintetizirati na mnoge načine: klasičnim grijanjem uz refluks ili u peći, potpomognute upotrebom mikrovalnog zračenja, elektrokemijskim, mehanokemijskim ili ultrazvučnim putem te difuzijom ili miješanjem reaktanata pri sobnoj temperaturi.⁴⁴ Najčešće se sinteza provodi grijanjem otopine reaktanata u zatvorenim posudama kao što su teflonski autoklavi ili staklene posudice s navojnim čepom (slika 13) pri temperaturama do otprilike 200 °C. Reakcije koje se odvijaju u zatvorenim posudama pri čemu dolazi do povećanja tlaka u sustavu, u široj definiciji se nazivaju solvotermalnim reakcijama.⁴⁵



Slika 13. Teflonski autoklavi raznih veličina s aluminijskim, čeličnim i mjedenim plaštevima i staklene posudice s navojnim čepovima.

Solvo/hidrotermalna metoda je dobro poznata iz sinteze zeolita, a pokazala se prikladnom i za sintezu koordinacijskih polimera. Pri solvotermalnim uvjetima dolazi do znatne promjene svojstava otapala. Tako se povećanjem temperature i tlaka, smanjuju viskoznost, gustoća i dielektrična konstanta vode čime se poboljšava difuzija odnosno mobilnost otopljenih vrsta. Osim toga, povećava se topljivost nepolarnih vrsta koje se teško otapaju u polarnim otapalima.

Na kemijske reakcije u otopinama utječu razni faktori: temperatura, vrijeme reakcije, otapalo, koncentracija reaktanata, pH, kemijski aditivi. Svaki od navedenih faktora može utjecati na vrstu produkta koji će nastati, brzinu reakcije te veličinu i oblik čestica produkta. Često puta je utjecaj reakcijskih parametara specifičan tj. karakterističan za sustav te ih je

stoga potrebno sustavno istražiti. Primjerice, pH utječe na: (de)protoniranost liganda te direktno na način vezanja na metalni centar; koncentraciju OH⁻ iona; *in situ* transformacije liganda; kinetiku reakcije i koordinaciju dodatnog liganda.⁴⁶ Uz sudjelovanje drugih parametara sinteze, dolazi do složenog međudjelovanja gdje nije jednostavno razlučiti doprinos pojedinog parametra. Kao primjer može poslužiti istraživanje reakcije Co(OH)₂ i jantarne kiseline (butanska dikiselina),⁴⁷ odnosno CdCl₂ i fosfonokarboksilne kiseline⁴⁸, gdje su Stock i suradnici našli da odnos temperature, pH, koncentracije i vremena reakcije igra ključnu ulogu u nastanku neke od sedam mogućih kristalnih faza.

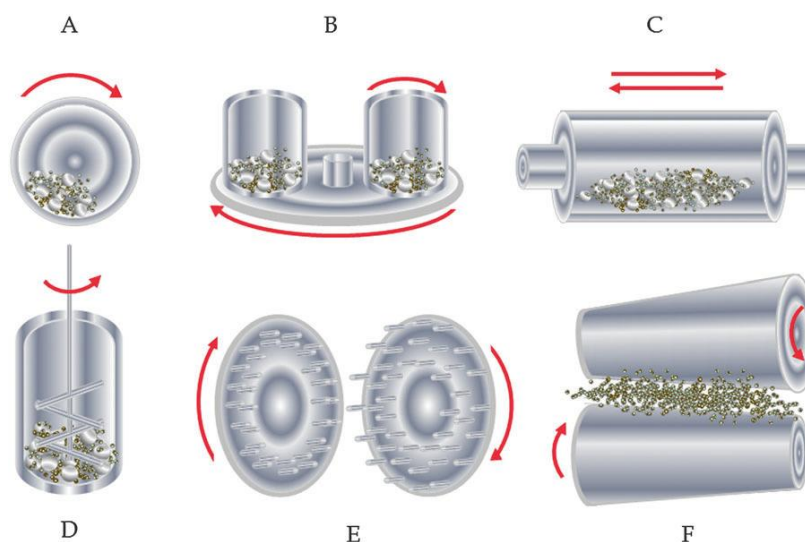
Otapalo također može imati izniman utjecaj na sintezu što su pokazali Zheng i suradnici koji su istražili utjecaj otapala u reakciji Cu²⁺ i 4,4-dikarboksifenilamina te su našli da se kontrolom omjera otapala (H₂O-DMF-CH₃CN) može utjecati na nastanak pojedine strukture različite topologije, interpenetracije i poroznosti.⁴⁹ Dodatkom aditiva u reakcijsku smjesu može se, primjerice, utjecati na veličinu i oblik kristalnog produkta. Ako se u solvotermalnoj sintezi ZIF-8, upotrijebi mala količina površinski aktivne tvari CTAB (heksadeciltrimetilamonijev bromid) može se kontrolirano pripremiti produkt određene morfologije i veličine kristala od 100 nm do nekoliko μm.⁵⁰

Iz ovih primjera vidljivo je da sinteza metaloorganskih mreža iz otopina može biti složena zbog utjecaja velikog broja parametara koji su često specifični za određeni sustav. Tako promjenom samo jednog parametra može doći do promjene fizikalno-kemijskih svojstava produkta ili nastanka novog spoja.

2.2.2. Mehanokemijska sinteza

Za razliku od otopinske sinteze, mehanokemijski pristup je potpuno drukčiji način izvođenja reakcije. Mehanokemijske reakcije su one reakcije koje su potaknute mehaničkom energijom, primjerice mljevenjem ili drobljenjem. Iako su mehanokemijske pretvorbe poznate još od antičkog vremena, mehanokemija je tek nedavno dobila na važnosti zbog ekonomskih i ekoloških prednosti nad klasičnom otopinskom sintezom. Naime, u mehanokemijskim reakcijama se troši bitno manja, mala količina otapala, a zbog veće brzine reakcije troši se manje energije uz mogućnost korištenja jeftinijih reaktanata. Sama reakcija se može provesti ručno, tučkom i tarionikom, no uvjete (osoba koja vrši eksperiment, temperatura, vlažnost, atmosferski sastav) takvih reakcija je ponekad teško definirati i reproducirati te se stoga za

sustavno istraživanje koriste komercijalni mlinovi različitih tipova (slika 14). Jedan od takvih uređaja je vibracijski mlin gdje se uzorak nalazi u zatvorenoj valjkastoj posudi zajedno s kuglicama koje služe za mljevenje (slika 15). Posudice osciliraju paralelno u odnosu na svoju os, frekvencijom do 30 Hz, pri čemu se uzorak melje i miješa pomoću kuglica. Posudica i kuglice su najčešće izrađene od čelika, no mogu biti i od drugih inertnih materijala poput volframovoga karbida, ahata, rubina, silicijevoga nitrida, sinteriranoga korunda, stakloplastike itd.



Slika 14. Vrste mlinova.⁵² Crvene strelice označavaju smjer gibanja odnosno rotacije dijelova mlina. A – kuglični mlin, B – planetarni mlin, C – vibracijski mlin, D – zakretni kuglični mlin, E – mlin s klinovima i F – valjkasti mlin.



Slika 15. Vibracijski mlin, posudice i kuglice za mljevenje.

Povijesno gledajući, mehanokemijski postupci su tradicionalno (industrijski) korišteni u metalurgiji te za pripremu raznih anorganskih materijala: cementa, slitina, oksida te raznih soli (npr. halidi, sulfidi, nitridi). Posljednjih desetak godina mehanokemija je postala popularna i počela se intenzivno koristiti u istraživanjima iz drugih područja kemije, npr. u sintezi organskih spojeva, kompleksnih spojeva, koordinacijskih polimera, kokristala, farmaceutski djelatnih tvari, nanočestica, naprednih materijala, itd.⁵¹

Unatoč sve većoj popularnosti i primjeni, samo razumijevanje mehanizma mehanokemijskih pretvorbi je nedovoljno jasno. Razlog tomu je manjak metoda kojima se tijek reakcije može pratiti u realnome vremenu te raznolikosti vrsta reakcija, uvjeta i materijala. Postoji nekoliko modela i teorija mehanizma mehanokemijskih reakcija.⁵² U teoriji „*hot spot*“ predložena je hipoteza da na mjestima udara kuglice, uslijed trenja može doći do kratkotrajnog ($10^{-4} - 10^{-3}$ s) povećanja temperature (>1000 K) na površinama oko $1 \mu\text{m}^2$. Prema modelu „*magma-plasma*“, može doći do oslobađanja velike količine energije pri kontaktnoj površini čestica (kuglice i reaktant(i)) koje se sudaraju. Ta energija je okidač za nastajanje posbenog stanja sličnog plazmi u kojem lokalna temperatura može doseći temperaturu 10000 K. Nasuprot tome, poznate su reakcije između čvrstih tvari koje se odvijaju već samim kontaktom i miješanjem reaktanata.⁵³ Činjenica je da, neovisno o mehanizmu, mljevenjem krutih kristalnih tvari/reaktanata dolazi do određenih fizičko-kemijskih promjena. Prvenstveno dolazi do smanjenja veličine čestica (što dovodi do povećanja specifične površine i povećanja površinske energije), intenzivnog miješanja, pojave defekata i amorfizacije strukture te povećanja temperature. Iako je teško jednoznačno odrediti mehanizam mehanokemijske reakcije, navedeni efekti mogu imati određen utjecaj na neki od mehanizama.

Na mehanokemijske reakcije može utjecati znatan broj čimbenika: tip mlina, vrsta materijala od kojeg su izgrađene posudice i kuglice, broj i veličina kuglica, omjer masa kuglica i uzorka, volumen posudica te vrijeme, temperatura, atmosfera i frekvencija mljevenja. Osim fizičkih parametara, moguće je kontrolirati i kemijsko okruženje dodatkom tekućine i/ili ionskih spojeva. Pri mljevenju potpomognutim tekućinom (eng. *LAG – liquid assisted grinding*), mala količina dodane tekućine potiče ili ubrzava reakciju, a također može služiti kao templat ili usmjeravati reakciju prema određenom produktu.⁵⁴ U *ILAG* (eng. *ion and liquid assisted grinding*) postupku, osim tekućine dodaje se i mala količina (5–10 % množine reaktanata) ionske soli čime se dodatno poboljšava reaktivnost, a dodana sol može

utjecati na tijek reakcije tj. na nastanak određenoga produkta. Ta je pojava posebno izražena u sintezi ZIF-8 gdje su Friščić i suradnici ustanovili kako se odabirom tekućine i soli može kontrolirati nastanak određenog polimorfa uz brzu i kvantitativnu reakciju.⁵⁵ Trenutačno još nije sasvim poznato na koji način dodana tekućina i/ili sol utječu na reakcije, no činjenica je da se brzina nekih mehanokemijskih reakcija znatno povećava dodatkom katalitičke količine aditiva.

2.2.3. Praćenje tijeka mehanokemijskih reakcija

S obzirom na način odvijanja mehanokemijskih reakcija u mlinovima, njihov tijek i kinetika mogu se pratiti periodičkim zaustavljanjem mljevenja, uzorkovanjem i karakterizacijom. Takav (*ex situ*) pristup ima određene nedostatke budući da mogu nastati međuprodukti čije je vrijeme postojanja kratko pa ih je stoga teško ili nemoguće detektirati i analizirati s obzirom da se za uzorkovanje i analize treba utrošiti određena količina vremena. Nadalje, *ex situ* metoda nije prikladna za sustave kod kojih dolazi do gubitaka reakcijske smjese te kod onih sustava koji su osjetljivi na atmosferske uvjete (npr. vlaga ili CO₂). Friščić i suradnici su nedavno razvili metodu u kojoj se difrakcijom sinkrotronskog rendgenskog zračenja *in situ* može pratiti mehanokemijska reakcija u vibracijskom mlinu.^{56,57} Metoda se temelji na iznimnoj energiji sinkrotronskog rendgenskog zračenja ($E \approx 90$ keV) koje ima sposobnost prolaza kroz stijenke posudica i međudjelovanja s uzorkom koji se melje. Difraktirano zračenje je dovoljno intenzivno i prodorno da se detektira na dvodimenzijском detektoru. Ovom metodom moguće je pratiti nestanak i pojavu kristalnih i amorfnih faza u realnom vremenu bez zaustavljanja mljevenja čime se izbjegavaju nedostaci stupnjevite *ex situ* analize. Difrakcijski podaci mogu se upotrijebiti za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu, određivanje kinetike reakcije ili za praćenje veličine kristalita.^{29,58–62} Ograničena mogućnost pristupa sinkrotronu i neprikladnost metode difrakcije na prahu za amorfne sustave i sustave s tekućinama potaknuli su unaprijeđenje metode. Užarević, Halasz i suradnici su prvo nadogradili metodu Ramanovom spektroskopijom čime se može dobiti uvid u procese na molekularnoj razini neovisno o kristalnosti uzorka,^{63,64} a zatim su uključili i praćenje temperature reakcijske smjese.^{65–68} Nadalje, Halasz i suradnici su upotrijebili izotopno obilježene reaktante uz *in situ* praćenje Ramanovom spektroskopijom i difrakcijom na prahu, što daje mogućnost istraživanja kinetičkog izotopnog efekta.⁶⁹

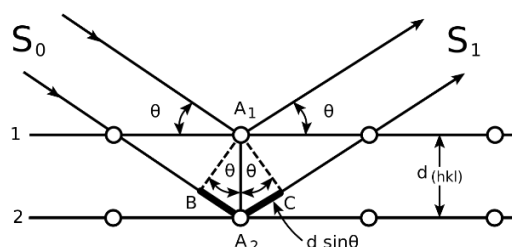
U relativno kratkom razdoblju, mehanokemija je postala vrlo popularna metoda sinteze jer prati neke od principa zelene (održive) kemije. Zelena kemija je polje kemije u kojem se kemijski procesi i produkti osmišljavaju tako da se smanjuje ili uklanja korištenje i nastanak štetnih kemikalija.⁷⁰ Intenzivan razvoj *in situ* postupaka praćenja tijekom reakcije koji se dogodio u posljednjih par godina uvelike doprinosi razumijevanju događaja na molekularnoj i kristalnoj razini. Daljnji napredak i razvijanje mehanokemijske sinteze mogao bi potaknuti još i veći dio industrijske i znanstvene zajednice na korištenje ove ekološki i ekonomski prihvatljive metode.

2.3. Rendgenska difrakcija u prahu

Difrakcija rendgenskog zračenja je jedna od najvažnijih metoda u istraživanju tvari u čvrstom stanju. Njome se može odrediti kristalna struktura malih i velikih molekula, kvalitativno i kvantitativno analizirati uzorak te odrediti mikrostrukturna svojstva. Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje valne duljine otprilike od 10^{-8} do 10^{-11} m što je razmjerno veličini atoma i razmaku atoma u kristalnim tvarima. Ako se kristalna tvar ozrači rendgenskim zračenjem dolazi do složene interakcije koja se sastoji od raspršenja i interferencije zračenja. Pojednostavljeno objašnjenje tog fenomena opisano je Braggovim zakonom:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

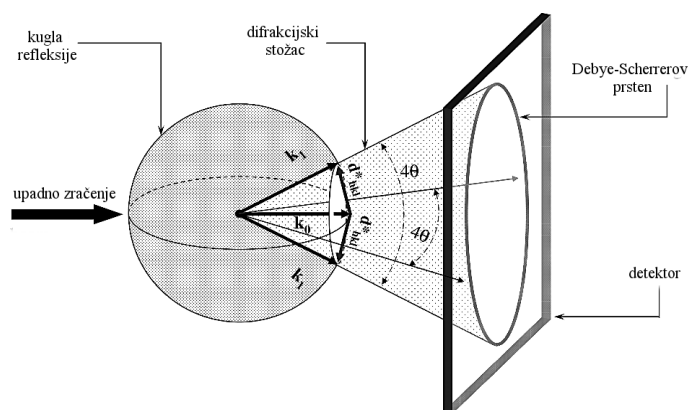
gdje d označava međumrežni razmak, odnosno, razmak između kristalografskih ravnina, θ je kut između upadne zrake i reflektirajuće ravnine, n je cijeli broj, a λ valna duljina upadnog zračenja. Upadno zračenje S_0 dolazi pod kutem θ te se pod istim kutem reflektira na mrežnim ravninama (slika 16).



Slika 16. Geometrijski prikaz Braggovog zakona.

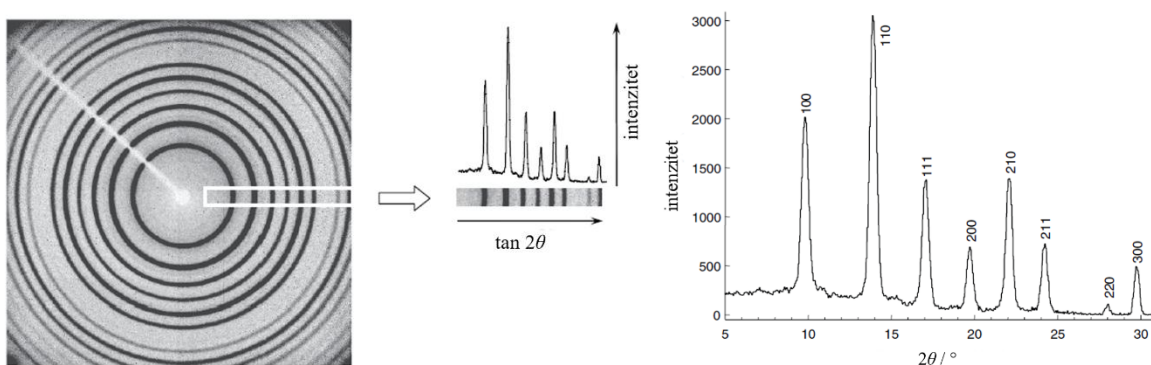
Ako su nakon refleksije obje zrake u fazi, doći će do konstruktivne interferencije tj. do povećanja amplitude difraktiranog zračenja. Braggov zakon kaže da do difrakcije dolazi samo na onim mrežnim ravninama međumrežne udaljenosti d koje s upadnim rendgenskim snopom

zatvaraju kut θ za koji je razlika u putu između zraka reflektiranih s dviju susjednih međumrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina $n\lambda$. U polikristalnome materijalu nalazi se veliki broj kristalića čija je orijentacija nasumična tako da niz kristalita zadovoljava Braggovu jednadžbu za zadani skup mrežnih ravnina. Kada se uzorak ozrači, zadani skup mrežnih ravnina daje difrakcijski maksimum u obliku stošca s otvorom 4θ što se na detektoru vidi kao Debye-Scherrerov prsten (slika 17).



Slika 17. Shema nastanka difrakcijskoga stošca i Debye-Scherrerovog prstena difrakcijom rendgenskoga zračenja u polikristalnome materijalu. \mathbf{k}_0 je vektor upadnoga zračenja, \mathbf{k}_1 difraktiranoga zračenja, a \mathbf{d}^*_{hkl} vektor recipročne rešetke.

Difrakcijska slika (difraktogram) uzorka se može prikazati kao ovisnost intenziteta difraktiranoga zračenja o Braggovom kutu (slika 18).



Slika 18. Lijevo – Debye-Scherrerovi prsteni polikristalnog uzorka. Desno – difrakcijska slika polikristalnog uzorka dobivena integracijom pravokutnika označenog bijelom linijom na slici lijevo.

Integrirani intenzitet zračenja, I_{hkl} , proporcionalan je kvadratu modula strukturnog faktora, $|F_{hkl}|^2$ no također ovisi i o svojstvu uzorka te parametrima instrumenta:

$$I_{hkl} = SG(\theta)|F_{hkl}|^2,$$

gdje je S faktor skale, a $G(\theta)$ grupirani parametri instrumenta i uzorka. Strukturni faktor sadrži informacije o vrsti i koordinatama atoma u jediničnoj ćeliji, odnosno, mrežnim ravninama:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

gdje je f_j atomski faktor raspršenja, a x_j, y_j, z_j koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji.

Atomski faktor raspršenja pokazuje međudjelovanje rendgenskih zraka i elektrona te je definiran izrazom:

$$f_j = f_0 \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2),$$

gdje je B Debye-Wallerov (temperaturni) faktor koji pokazuje količinu vibracija atoma oko ravnotežnog položaja.

Difrakcijska slika se sastoji od pozadine (šuma) i difrakcijskih maksimuma koje imaju svoje položaje, intenzitete i oblike. Svako od svojstava difrakcijske linije sadrži podatke o kristalnoj strukturi materijala, svojstvima uzorka i parametrima instrumenta. U tablici 1 je prikazan utjecaj kristalne strukture, karakteristike uzorka i instrumentnih parametara na komponente difraktograma.

Tablica 1. Utjecaj kristalne strukture, uzorka i instrumenta na difrakcijsku sliku. Podebljano su označeni faktori s najvećim utjecajem, a kosim slovima oni koji mogu imati znatan utjecaj.

Komponenta difraktograma	Kristalna struktura	Svojstvo uzorka	Parametri instrumenta
Položaj difrakcijskog maksimuma	Parametri jedinične ćelije ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)	<i>Apsorpcija</i> Poroznost	Valna duljina zračenja <i>Podešenost instrumenta</i> Osna divergencija zrake
Intenzitet difrakcijskog maksimuma	Atomski parametri (x, y, z, B, \dots)	<i>Preferirana orijentacija</i> Apsorpcija <i>Poroznost</i>	Geometrija i konfiguracija uređaja Lorendzov i polarizacijski faktor
Oblik difrakcijskog maksimuma	<i>Kristalnost</i> Nered Defekti	<i>Veličina kristalnog zrna</i> <i>Naprezanje, deformacije</i>	Spektralna čistoća zračenja Geometrija uređaja

2.3.1. *Određivanje kristalne strukture iz podataka dobivenim difrakcijom u polikristalnom uzorku – kratki pregled*

Prilikom sinteze novih spojeva, često puta se produkt dobije u obliku polikristalnog, odnosno praškastog uzorka mikronske veličine. Takav uzorak nije pogodan za određivanje strukture difrakcijom na monokristalu no struktura se može probati riješiti iz podataka dobivenim difrakcijom polikristalnog uzorka. Određivanje strukture „iz praha“ znatno je složenije od rješavanja „iz monokristala“, a to je posljedica projekcije trodimenzijskih kristalografskih podataka na jednu dimenziju difrakcijske slike. Glavne poteškoće proizlaze iz slučajnog i sistematskog preklapanja difrakcijskih maksimuma koji se posebno iskazuju pri visokim difrakcijskim kutovima te kod složenih struktura. Unatoč složenosti, pojavom modernih instrumenata, računala i algoritama, moguće je odrediti relativno komplicirane strukture manjih i većih molekula.

Osnovni i nužni uvjet za određivanje strukture jest kvalitetan, dobro definiran kristalni uzorak. Iznimno bitan je i sljedeći korak: prikupljanje difrakcijskih podataka visoke rezolucije i točnosti. Svi sljedeći koraci u postupku rješavanja strukture ovise o kvaliteti uzorka i difrakcijske slike te je bez dobrih podataka vrlo teško ili nemoguće doći do rješenja. Nakon prikupljanja podataka, prvi korak u analizi je pridjeljivanje Millerovih indeksa odgovarajućim difrakcijskim maksimumima čime se dobivaju potencijalno dobre jedinične ćelije. Nakon što se odabere prikladna jedinična ćelija, treba odrediti i prostornu grupu na temelju sistematskih pogašenja, odnosno odsutnosti difrakcijskih maksimuma zbog određenih simetrijskih elemenata. Sljedeći korak je utočnjavanje cjelokupne difrakcijske slike što služi kao provjera odabrane ćelije. Postupak je poznat kao i „ekstrakcija intenziteta“, a može se provesti Pawleyevom ili Le Bailevom metodom. Nakon ekstrakcije intenziteta, rješavanje strukture može se provesti pomoću direktnih (klasičnih) metoda, koje su preuzete i prilagođene iz difrakcije na monokristalu, ili metodama u direktnom prostoru. U metodama direktnog prostora, iz poznatih informacija konstruira se strukturni model (kruto tijelo) čija se teorijska (izračunata) difrakcijska slika uspoređuje s eksperimentalnom. Optimiziranjem položaja (translacija, rotacija) i torzijskih kuteva krutog tijela, usklađuju se eksperimentalna i teorijska difrakcijska slika. Nakon što se dobije kemijski smisljeno rješenje, strukturni model se dopuni atomima koji nedostaju (ako je potrebno) i utočni Rietveldovom metodom.

Rietveldova metoda se sastoji u usklađivanju teorijske difrakcijske slike praha materijala, koja je izračunata na temelju modela kristalne strukture, s eksperimentalnom difrakcijskom slikom.⁷¹

Metodom najmanjih kvadrata minimizira se funkcija:

$$M = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2,$$

gdje je $w_i = [Y_i^{\text{obs}}]^{-1}$, a Y_i^{obs} i Y_i^{calc} eksperimentalni (opaženi) i teorijski intenziteti i -te točke difrakcijske slike. Rietveldovom metodom može se izračunati maseni udio neke kristalne faze p u višekomponentnom sustavu pomoću:

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_i S_i (ZMV)_i,$$

gdje je S faktor skale, Z broj jedinki u jediničnoj ćeliji, M masa, a V volumen jedinične ćelije. Moguće je odrediti i maseni udio amorfne faze za što je potrebno dodati poznatu količinu unutarnjeg standarda.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Korištene su komercijalne kemikalije *p.a.* čistoće koje nisu dodatno pročišćavane. Upotrijebljena otapala bila su *p.a.* čistoće.

Difrakcijski podaci za dipeptidne metaloorganske mreže prikupljeni su na difraktometrima PW 3710 (Philips) i APD 2000 (Italstructures) uz zračenje dobiveno bakrenom anodom ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Korišteni su nosači od Al_2O_3 i silicija.

Kristalne strukture spojeva **1** i **2** određene su pomoću programa TOPAS. Oblik difrakcijskih maksimuma opisan je fundamentalnim parametrima gdje konačna veličina čestica doprinosi proširenju maksimuma.⁷⁶ Položaji prvih 20 difrakcijskih maksimuma su utočnjeni te su iskorišteni za indeksiranje jedinične ćelije. Prema odsutnosti difrakcijskih maksimuma, pronađene su najvjerojatnije prostorne grupe: *C2*, *Cm* i *C2/m*. Polazeći od činjenice da je početni dipeptid čisti kiralni spoj, odabrana je prostorna grupa *C2*. Pozadinski šum opisan je Čebiševljevim polinomima te su potom parametri jedinične ćelije utočnjeni Pawleyovom metodom. Nakon utočnjavanja, dobivene vrijednosti parametara pozicije i oblika maksimuma te pozadine su fiksirani. Rješavanju strukture pristupilo se metodom simuliranog kaljenja (eng. *simulated annealing*) u kojoj je dipeptidni ligand aproksimiran krutim tijelom s translacijskim i rotacijskim stupnjevima slobode uz torzijske kuteve kao varijable. Položaj metalnog atoma neovisan je o ligandu i posjeduje translacijske stupnjeve slobode. Nakon nekog vremena dobiveno je kemijski smisljeno rješenje, odnosno strukturni model u kojem su metalni kation i dipeptid povezani. Dobivena struktura utočnjena je Rietveldovom metodom te je dobiveno vrlo dobro slaganje izračunate i eksperimentalne difrakcijske slike.

Infracrveni spektri snimljeni su na spektrofotometrima Perkin Elmer 2000, Bruker Tensor 37 i Perkin Elmer Frontier u području $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, s rezolucijom 4 cm^{-1} . Uzorci su snimljeni kao KBr pastile te tehnikom ATR (eng. *Attenuated total reflectance* – prigušena totalna refleksija). Za analizu su korišteni programi OPUS, SpectraGryph i Spekwin32.

Sadržaj ugljika, vodika, dušika i sumpora za pojedine uzorke određen je mikroanalitičkim analizatorom tvrtke Perkin Elmer 2400. Sadržaj cinka i kadmija određen je atomskom apsorpcijskom spektroskopijom na spektrometru PerkinElmer AAnalyst 200.

Termogravimetrijska analiza provedena je analizatorom Shimadzu DTG-60H s brzinom grijanja $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u struji zraka ili dušika u temperaturnom području do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Korišteni su platinski lončići. Podaci su analizirani programom TA-60.

Eksperimenti praćenja tijeka mehanokemijske sinteze ZIF-8 izvršeni su ESRF-u (European Synchrotron Research Facility, Grenoble, Francuska) na liniji ID15B s izvorom zračenja energije $\approx 90\text{ keV}$ i valne duljine $0,14202\text{ \AA}$. Mljevenje je provedeno pomoću modificiranog vibracijskog mlina Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija 30 Hz .⁶¹ U pokusima su korištene posudice izrađene od pleksiglasa volumena 14 cm^3 i debljine stijenki 3 mm i dvije čelične kuglice mase $\approx 1,3\text{ g}$ i promjera 7 mm . Takve posudice su prikladne za ukupnu masu reaktanata od $200\text{--}600\text{ mg}$. Difrakcijske slike prikupljene su na dvodimenzijском CCD detektoru koji omogućuje skupljanje podataka visoke vremenske razlučivosti. Tipična difrakcijska slika predstavlja zbroj 10 difrakcijskih snimki dobivenih ekspozicijom $0,9\text{ sekundi}$ čime se dobiva vremensko razlučivanje od 9 sekundi . Prikupljene difrakcijske slike su integrirane pomoću računalnog programa Fit2D,⁷³ a nakon toga i normalizirane uz pomoć računalnog programa Powder3D.⁷⁴ Pawleyeve i Rietveldove analize provedene su pomoću računalnog programa TOPAS Academic 4.2.⁷⁵

U jednu polovicu posudice izvažu se kruti reaktanti: $0,8\text{ mmol ZnO}$ ($66,3\text{ mg}$), $1,6\text{ mmol 2-metilimidazola}$ ($133,7\text{ mg}$) dok se u drugu doda vodena otopina octene kiseline ($c = 2,5$ ili $1,25\text{ mol dm}^{-3}$) i kuglice za mljevenje. U nekim eksperimentima dodano je 5% kristalnog silicija kao unutarnjeg standarda. Polovice posudice se pažljivo spoje tako da se dodana tekućina ne miješa s krutim reaktantima. Vrijeme mljevenja iznosilo je $60\text{--}90$ minuta.

3.2. Sinteza

3.2.1. Solvotermalna sinteza dipeptidnih metaloorganskih mreža

Solvotermalna sinteza spojeva $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (**1**) i $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (**2**) provedena je jednostavnim postupkom u kojem se pomiješaju otopine dipeptidnog liganda i soli metala te se dobivena reakcijska smjesa, u staklenoj posudici s navojnim čepom, grije u peći određeno

vrijeme pri određenoj temperaturi. U sljedeća dva odlomka navedeni su tipični primjeri sinteza koji su dali kvalitetne kristalne produkte spojeva **1** i **2** koji su korišteni za određivanje kristalne strukture iz podataka dobivenim difrakcijom na prahu.

Solvotermalna sinteza Zn(Gly-L-Phe)₂ (**1**)

Gly-L-Phe (0,3 mmol) se suspendira u 3 mL vode i 3 mL metanola te se doda 3 mL NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Ligand se otopi uz miješanje pa se potom doda 3 mL metanolne otopine cinkovog nitrata ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) i reakcijska smjesa se stavi u peć na 85 °C. Nakon određenog vremena dobiveni produkt se izdvoji filtracijom, ispere vodom i osuši na zraku.

Solvotermalna sinteza Cd(Gly-L-Phe)₂ (**2**)

Gly-L-Phe (0,3 mmol) se suspendira u 6 mL vode i te se doda 3 mL NaOH ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Ligand se otopi uz miješanje te mu se potom doda 3 mL vodene otopine kadmijevog nitrata ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) i reakcijska smjesa se stavi u peć na 100 °C. Nakon određenog vremena dobiveni produkt se izdvoji filtracijom, ispere vodom i osuši na zraku.

3.2.2. Mehanokemijska sinteza dipeptidnih metaloorganskih mreža

Mehanokemijske sinteze Zn(Gly-L-Phe)₂ i Cd(Gly-L-Phe)₂ provedene su pomoću vibracijskog mlina Retsch MM 400 u stakloplastičnim (Plexiglas) posudicama volumena 4,3 mL, uz čeličnu kuglicu mase $\approx 1,3 \text{ g}$. Frekvencija vibracija iznosila je 25 Hz, a vrijeme reakcije do 120 minuta. Reakcije su provedene i uz dodatak tekućine (25 % vodena otopina amonijaka ili voda). Količina dodane tekućine opisana je parametrom η koji se definira kao omjer volumena (mase) dodane tekućine [μL] i mase krutih reaktanata [mg]. U ovim eksperimentima η je iznosio $0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$. Reakcija je zaustavljena u vremenskim intervalima od 15 minuta te je uzeta minimalna količina reakcijske smjese koja je analizirana infracrvenom spektroskopijom.

Mehanokemijska sinteza Zn(Gly-L-Phe)₂ (**1**)

U posudicu se izvaže 0,3 mmol Gly-L-Phe i 0,15 mmol cinkove soli (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, ZnCl₂ ili ZnO) te se doda kuglica za mljevenje. U slučaju LAG reakcije doda se određena količina tekućine određena parametrom koji je η iznosio $0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$.

Mehanokemijska sinteza Cd(Gly-L-Phe)₂ (**2**)

U posudicu izvaže se 0,3 mmol Gly-L-Phe i 0,15 mmol kadmijeve soli ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 ili CdO) te se doda kuglica za mljevenje. U slučaju LAG reakcije doda se određena količina tekućine određena parametrom koji je η iznosio $0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$.

3.2.3. Solvotermalna sinteza imidazolnih metaloorganskih mreža

Metaloorganska mreža ZIF-8 i polimorf *dia*-ZIF pripravljeni su postupcima poznatima iz literature uz malu modifikaciju.^{35,72} Difrakcijske slike ovih produkata su iskorištene za usporedbu s difrakcijskim slikama produkata dobivenih tijekom praćenja mehanokemijske sinteze ZIF-8.

ZIF-8

0,240 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,81 mmol) i 0,060 g (0,73 mmol) 2-metilimidazola se otope u 15 mL DMF i dobivena otopina se grije 24 h pri 150 °C. Dobiveni kristalni produkt se izdvoji filtracijom, ispere DMF-om i metanolom i suši 24 h na 80 °C

dia-ZIF

0,205 g (2,5 mmol) 2-metilimidazola, 0,109 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,37 mmol) i 0,041 g NaCH_3COO (0,6 mmol) se otope u 6 mL vode i dobivena otopina se grije 2 dana pri 80 °C. Dobiveni kristalni produkt se izdvoji filtracijom, ispere vodom i suši na zraku.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Solvotermalna Sinteza Zn(Gly-L-Phe)₂

Reakcijom otopina cinkovih soli ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , ZnBr_2 i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i dipeptidnog liganda, uz prisustnost baze, nastaje bijeli, kristalni produkt **1** čiji difraktogram ne odgovara niti jednom spoju u kristalografskoj bazi podataka CSD. S obzirom da dobiveni kristali nisu pogodni za analizu difrakcijom na jediničnom kristalu, kristalna struktura je određena iz podataka dobivenih difrakcijom u polikristalnom uzorku i uz pomoć informacija dobivenih infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom i elementnom analizom.

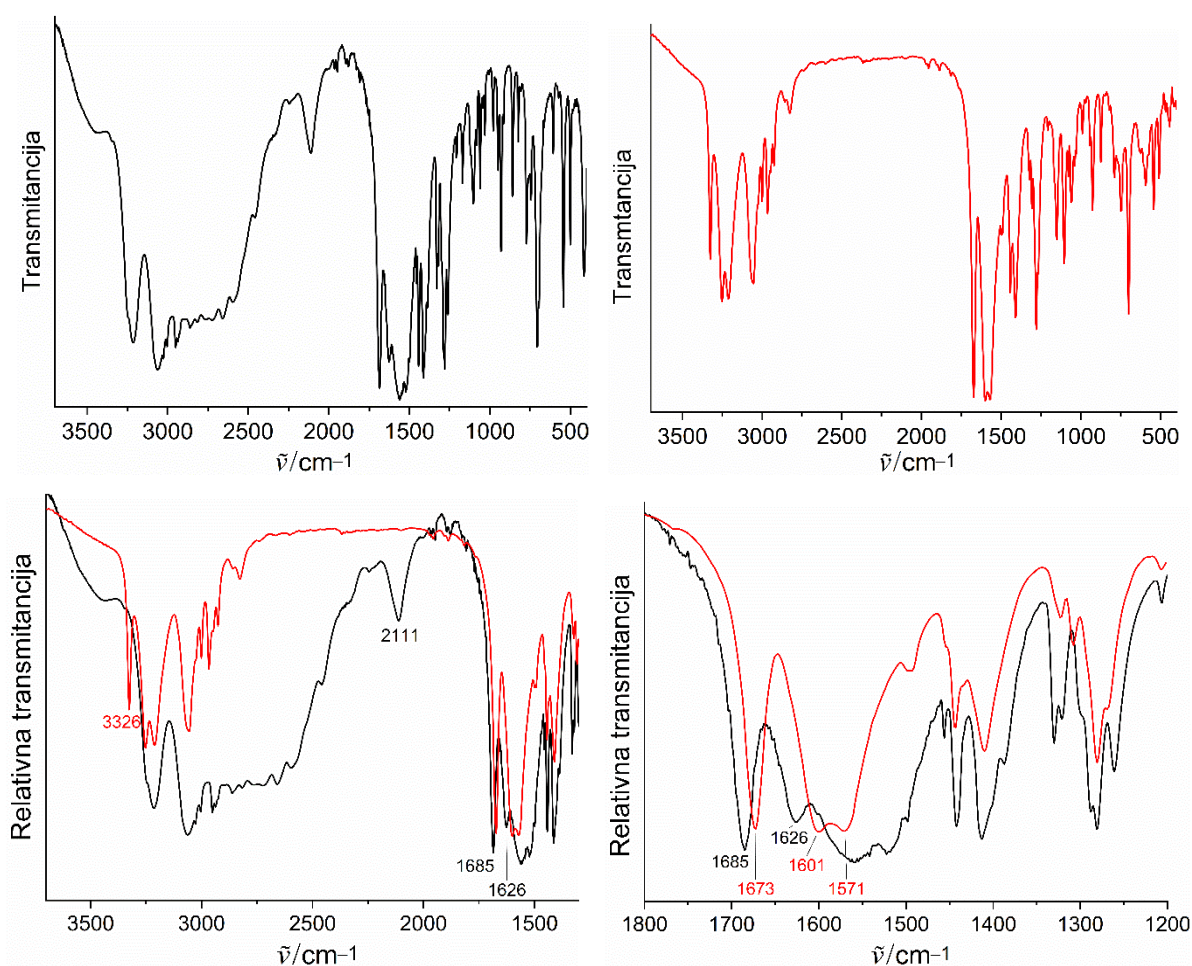
Reakcijom otopina $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i dipeptidnog liganda, neovisno o prisutnosti baze, nastaje bijeli, kristalni produkt **1a** čiji difraktogram ne odgovara niti jednom spoju u kristalografskoj bazi podataka CSD. Spoju **1a** nije bilo moguće odrediti molekulsku formulu niti kristalni sustav u kojem kristalizira.

Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektar spoja Gly-L-Phe prikazan je na slici 19 (gore lijevo). U području $3500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ prisutna je široka i intenzivna vrpca koja potječe od N–H istezanja terminalne amino i amidne skupine te C–H istezanja iz alifatskog i aromatskog dijela molekule. Širina i složenost vrpce posljedica je postojanja intermolekulskih vodikovih veza između --NH_3^+ i COO^- i vodikove veze između N–H_{amid} i --COO^- (Dodatak, slika D2) Također, moguć je doprinos i adsorbirane vlage. Vrpca pri 2111 cm^{-1} je karakteristična za slobodne aminokiseline i oligopeptide, a pripisuje se kombinaciji asimetrične deformacije i torzijskog titranja --NH_3^+ grupe.⁷⁷ Karakteristična vrpca istezanja C=O_{amid} skupine nalazi se pri 1685 cm^{-1} dok se položaj vrpce savijanja N–H_{amid} (amid I) nalazi pri 1626 cm^{-1} .⁷⁸ U području $1600\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ nalaze se vrpce istezanja karboksilatne skupine te vrpce N–H savijanja amino skupine čije položaje nije moguće točno odrediti uslijed preklapanja s drugim vrpčama.

U infracrvenom spektru produkta **1** vidljive su određene promjene (slika 19, gore desno). Prvenstveno, u području od $3500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ spektar je jednostavniji, odnosno uži i bolje definiran nego kod slobodnog liganda. Smanjenje širine vrpce može se povezati s nestankom vodikovih veza te odsutnošću eventualno adsorbirane vlage. Značajna je nova,

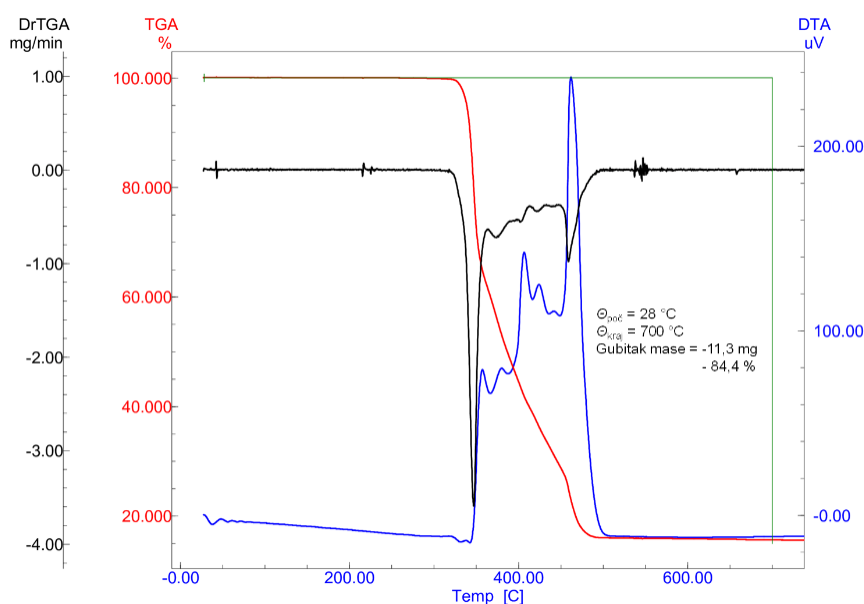
oštra vrpca koja se pojavljuje pri 3326 cm^{-1} , a odgovara istežanju N–H amidne skupine (amid A).⁷⁹ Odustnost te vrpce u slobodnom ligandu može se objasniti sudjelovanjem u vodikovoj vezi (N–H_{amid} i –COO[–]) uslijed koje se položaj pomiče prema nižim valnim brojevima gdje je dio široke vrpce. Dublet vrpce pri 3254 i 3212 cm^{-1} , koje odgovaraju N–H istežanju amino skupine, je oštiji što je karakteristično kod koordinacije –NH₂ skupine na metalni kation.^{80,81} Vrpca istežanja C=O_{amid} pomaknuta je sa 1685 na 1673 cm^{-1} dok je vrpca savijanja N–H_{amid} pomaknuta s 1624 na 1601 cm^{-1} . Položaje vrpce asimetričnog i simetričnog istežanja COO[–] skupine nije jednostavno odrediti zbog preklapanja s drugim vrpcama i sprežanja vibracija. Usporedbom IR spektara sličnih spojeva, za vrpcu pri 1571 cm^{-1} može se pretpostaviti da vrlo vjerojatno odgovara asimetričnom istežanju COO[–].



Slika 19. Infracrveni spektar Gly-L-Phe (gore lijevo), produkta **1** (gore desno) te preklapljeni spektri Gly-L-Phe (crno) i produkta **1** (crveno) u području 3750–1400 (dolje lijevo) i 1800–1200 cm^{-1} (dolje desno).

Termogravimetrijska analiza

Spoj **1** je stabilan do otprilike 300 °C nakon čega dolazi do raspada u jednom koraku koji se završava pri oko 500 °C (slika 20). Gubitak mase iznosi 84,4 % što odgovara dvije molekule Gly-L-Phe. Ostatak nakon žarenja je cinkov oksid te je iz toga izračunat udio cinka koji u spoju **1** iznosi 12,9 %. Na temelju ove analize, izračunat je stehiometrijski omjer Zn:Gly-L-Phe koji iznosi 1:2.



Slika 20. Krivulja termičkog raspada spoja **1** (crveno). DTG je prikazan crnom, a DTA plavom krivuljom.

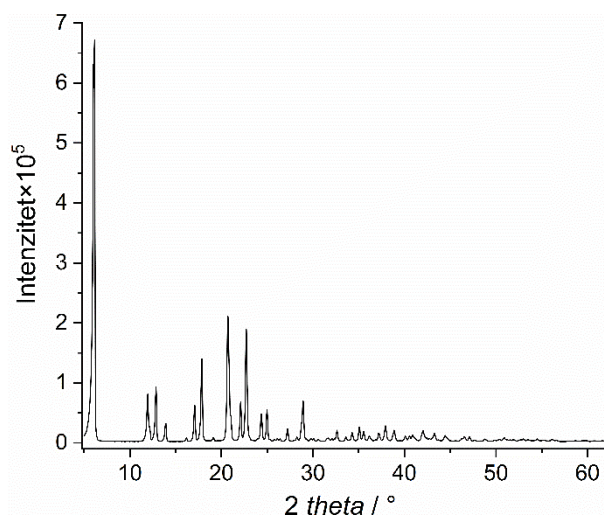
Elementna analiza atomskom apsorpcijskom spektrometrijom

Spoj **1** je analiziran atomskom apsorpcijskom spektrometrijom iz čega je dobiven maseni udio cinka koji iznosi 12,7 %. Dobivena vrijednost je u odličnom slaganju s termogravimetrijskom analizom i teorijskom vrijednošću masenog udjela cinka (12,8 %) za spoj formule $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$

Kristalna struktura spoja **1**

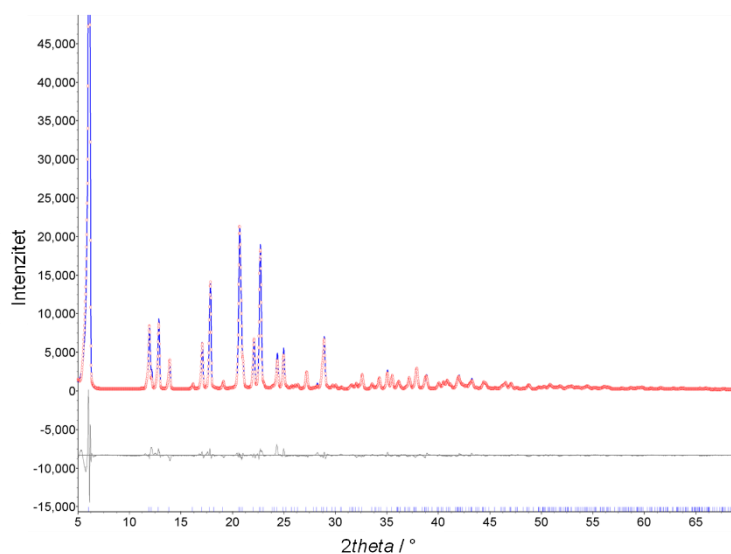
Na temelju podataka dobivenih termogravimetrijskom i elementnom analizom te infracrvenom spektroskopijom, određena je molekulska struktura spoja **1** i ona se sastoji od jednog kationa (atoma) cinka i dvije molekule Gly-L-Phe. Nakon što je utvrđena molekulska formula spoja **1**, pristupilo se određivanju njegove kristalne strukture. Prikupljena je

kvalitetna difrakcijska slika (slika 21) pa su za indeksiranje jedinične ćelije iskorišteni položaji prvih 20 difrakcijskih maksimuma.



Slika 21. Difrakcijska slika spoja **1**.

Indeksiranjem su pronađene potencijalno dobre prostorne grupe $C2$, Cm i $C2/m$. Polazeći od činjenice da je početni dipeptid čisti kiralni spoj, odabrana je prostorna grupa $C2$. Nakon što se utočnjavanjem utvrdilo da se odabrana jedinična ćelija i difrakcijska slika izvrsno slažu, pristupilo se rješavanju strukture u direktnom prostoru. Dipeptidni ligand aproksimiran je krutim tijelom koje posjeduje translacijske i rotacijske stupnjeve slobode dok su torzijski kutevi varijable. Cinkov ion je u rješavanje ubačen neovisno o ligandu i posjeduje translacijske stupnjeve slobode. Nakon nekog vremena dobiveno je rješenje, odnosno struktura u kojoj je cinkov ion povezan s Gly-L-Phe. Nakon što su ubačeni vodikovi atomi koji su nedostajali, struktura je utočnjena Rietveldovom metodom (slika 22). Kristalografski podaci dani su u tablici 2.

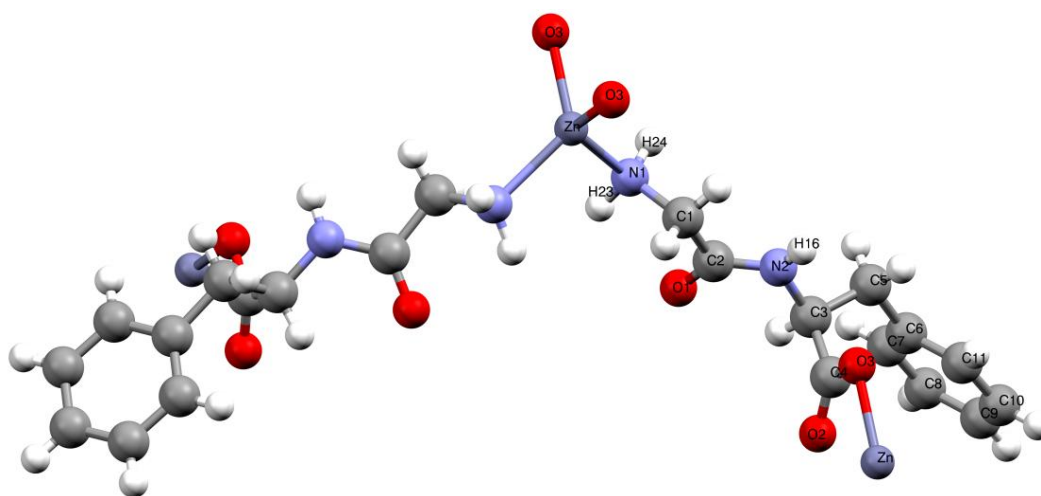


Slika 22. Rietveldovo utočnjavanje $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Plava krivulja: eksperimentalna difrakcijska slika, crveno: teorijska (računata) difrakcijska slika, sivo: razlika između teorijske i eksperimentalne difrakcijske slike. y os je prikazana do otprilike 45000 radi preglednosti.

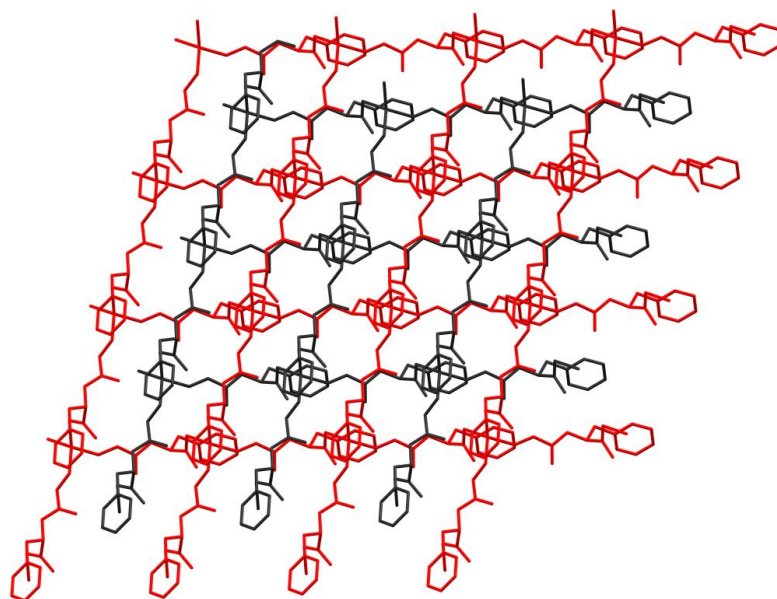
Tablica 2. Kristalografski i Rietveldovi podaci za $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$

Molekulska formula	$\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$
Relativna molekulska masa	507,86
Prostorna grupa	$C2$
$a / \text{Å}$	29,4247
$b / \text{Å}$	5,29675
$c / \text{Å}$	7,49392
$\beta / ^\circ$	95,59
$V / \text{Å}^3$	1162,39
Z	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,45
T / K	293
λ / nm	1,54060
R_p	7,64
R_{wp}	10,76
Gof	3,55
Broj utočnjavanih parametara	49

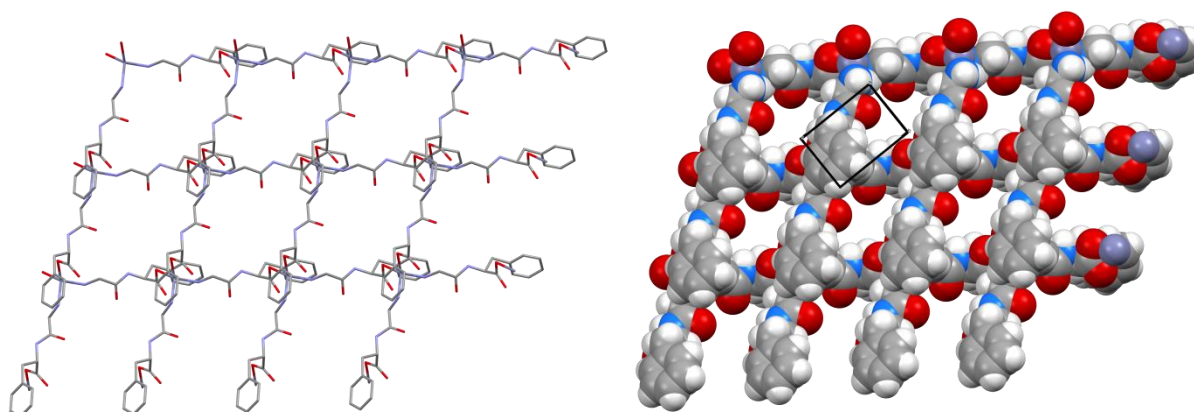
$\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ je dvodimenzijski koordinacijski polimer koji kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $C2$. Cinkov ion tetraedarski je koordiniran četirima ligandima preko dvije N-terminalne amino skupine ($\text{Zn-N} = 2,128 \text{ \AA}$) glicilnog dijela i dvije karboksilatne skupine fenilalaninskog dijela liganda (slika 23). Karboksilatna skupina je monodentatna s duljinom veze $\text{Zn-O3} = 2,128 \text{ \AA}$. Dvodimenzijski koordinacijski polimeri (mreže) nastaju premoštavanjem cinkovih atoma preko amino i karboksilne skupine. Kristalna struktura $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ se sastoji od dvije međusobno isprepletene (interpenetrirane) koordinacijske mreže (slika 24). Općenito, u poroznim materijalima energija sustava se minimizira popunjavanjem šupljina gostujućim molekulama. U koordinacijskim polimerima i metaloorganskim mrežama, do interpenetracije dolazi zbog postojanja velikih šupljina prilikom slaganja strukture pri čemu onda „prazan prostor“ može popunjavati druga (ili n -ta) koordinacijska mreža.⁸¹ Takav je slučaj u strukturi spoja **1**, gdje se slaganjem mreže dobiva potencijalno porozna struktura no šupljine potom popunjava druga koordinacijska mreža (slika 25). U dosad poznatim koordinacijskim polimerima gdje su dipeptidne molekule jedini ligandi, $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ je prvi spoj s interpenetriranom strukturom.



Slika 23. Molekulska struktura $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$.

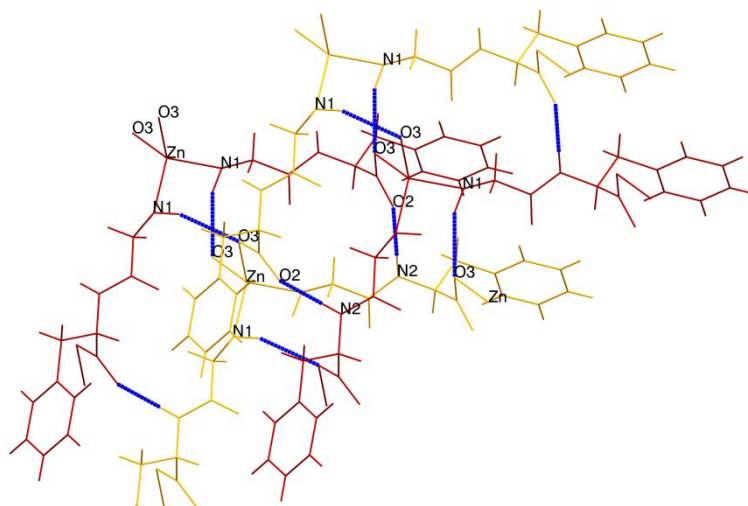


Slika 24. Prikaz interpenetrirane strukture $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Crvenom i crnom bojom označene su koordinacijske mreže.



Slika 25. Prikaz koordinacijske mreže $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ u hipotetskom slučaju bez interpenetracije. Lijevo: prikaz modela pomoću štapića, desno: kalotni model.

U kristalnoj strukturi $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ postoje dvije vrste vodikovih veza koje povezuju susjedne mreže (slika 26): vodikova veza u kojoj sudjeluju nekoordinirani kisikov atom iz COO^- (O2) i amidna skupina $\{\text{O2}\cdots\text{H}_{\text{amid}}-\text{N} (\text{O}\cdots\text{N} = 2,708 \text{ \AA}, \angle 161,1^\circ)\}$ te ona u kojoj sudjeluju koordinirani kisikov atom iz COO^- (O3) i amino skupina $(\text{O}\cdots\text{N} = 3,244 \text{ \AA}, \angle 162,9^\circ)$. Vodikove veze su vrlo sličnih kuteva no vodikova veza $\text{O2}\cdots\text{H}_{\text{amid}}-\text{N}$ je kraća i snažnija što je za očekivati obzirom da kisik O3 vezan na cink.



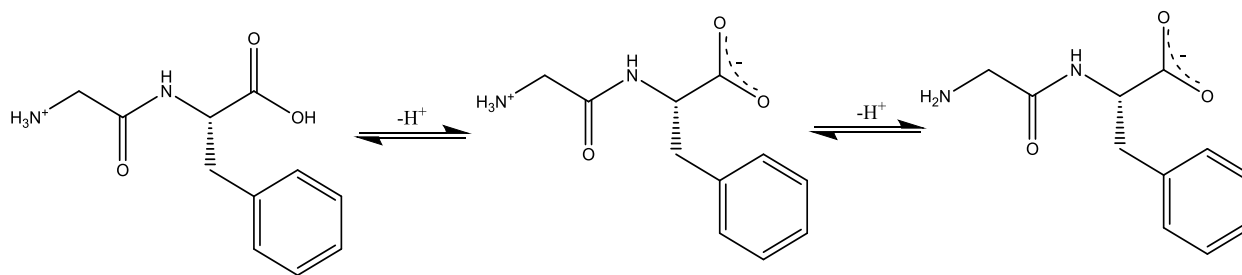
Slika 26. Vodikove veze (označene plavim linijama) u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Crvenom i žutom bojom označene su susjedne mreže.

Sustavno istraživanje parametara solvotermalne sinteze $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$

S obzirom da na reakcije u otopinama može utjecati više čimbenika, u reakciji cinkovih soli s Gly-L-Phe istraženi su određeni reakcijski parametri. Ispitan je utjecaj količine baze, vrste soli metala (utjecaj aniona), temperature reakcije, otapala, stehiometrijskog omjera reaktanata i dodataka aditiva.

Količina baze i vrsta cinkove soli

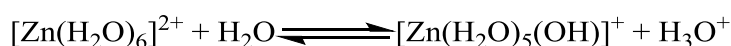
Prvi parametar koji je ispitan u reakciji Zn^{2+} i dipeptidnog liganda je količina baze. S obzirom da dipeptidni ligand postoji u *zwitterionskom* obliku, dodatkom baze ravnoteža se pomiče prema negativno nabijenoj vrsti (slika 27). Kao baza, korištena je vodena otopina natrijevog hidroksida čija je količina varirana od nula do dva množinska ekvivalenta. Pretpostavka da bez prisutnosti NaOH neće doći do reakcije pokazala se točnom u reakcijama s otopinama $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 i ZnBr_2 . U tim reakcijama ne nastaje nikakav produkt već reakcijska otopina ostaje bistra. Ako se upotrijebi otopina $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nakon dva dana nastaje mala količina kristalnog produkta u obliku pločica koji je identificiran kao spoj **1** (Dodatak, slika D3).



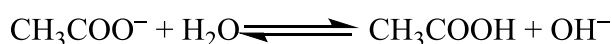
Slika 27. Deprotoniranje Gly-L-Phe.

U reakcijama otopina $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , ZnBr_2 i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s otopinom Gly-L-Phe uz dodatak jednog ekvivalenta NaOH, nastaje **1** (Dodatak, slika D4) u obliku tankih pločica, agregiranih štapića, pravokutnika i nakupine štapića/poliedara. U reakciji otopina ZnCl_2 i ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uz dva ekvivalenta NaOH, također nastaje spoj **1** kao jedini produkt (Dodatak, slika D5). Daljnjim povećanjem količine NaOH (2,4 množinska ekvivalenta), osim $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nastaje i još jedna kristalna faza – cinkov oksid koji je identificiran na temelju karakterističnih linija u difrakcijskoj slici (slika D6).

Na temelju ovih opažanja može se zaključiti kako je za nastanak $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ neophodna prisutnost baze u reakciji s nitratnim, kloridnim i bromidnim solima cinka. Otopine tih soli predominantno sadrže heksaakva vrstu $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i blago su kisele uslijed hidrolize⁸³:



Otopina cinkovog acetata pak pokazuje bazičniji karakter zbog hidrolize acetatnog aniona:



Pri nižem pH, i amino i karboksilna skupina Gly-L-Phe su protonirane te stoga ne dolazi do reakcije s otopinama cinkovog nitrata, klorida i bromida. S druge strane, otopina cinkovog acetata je dovoljno bazična da deprotonira dio liganda pri čemu dolazi do reakcije i nastanka $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. U suvišku NaOH, uz $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, pojavljuje se ZnO (Dodatak, slika D6) čiji je nastanak pri bazičnim uvjetima i povišenoj temperaturi i očekivan. Prema tome, može se zaključiti kako je za sintezu $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ optimalna količina baze jedan do dva množinska ekvivalenta.

Temperatura

Povećanjem temperature reakcije na 120 °C, uz dva ekvivalenta NaOH, dolazi do nastanka igličastog/štapicačastog produkta. Analizom IR spektra uočeno je znatno manje vrpce nego u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ što ukazuje na velike promjene u strukturi te vjerojatni raspad liganda (Dodatak, slika D7). Analizom difrakcijske slike identificiran je cinkov oksid dok ostali difrakcijski maksimumi pripadaju nepoznatom produktu ili produktima (Dodatak, slika D8). Pri povišenim temperaturama i u lužnatom mediju dolazi do hidrolize peptidne veze i razlaganja na neidentificirane komponente.

Reakcija je izvedena i pri $\approx 5^\circ\text{C}$, difuzijom reakcijskih otopina pri nižim koncentracijama reaktanata. Ovim postupkom pokušalo se pripremiti kristale $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ pogodne za rendgensku analizu difrakcijom na monokristalu. Međutim, ponovno je dobiven polikristalni produkt $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ uz nešto nečistoća (Dodatak, slika D9, crno). Reakcijom pri sobnoj temperaturi uz miješanje na magnetskoj miješalici, brzo dolazi do zamućenja i pojave bijelog taloga. Nakon dva dana miješanja, izoliran je produkt koji je sastavljen od sitnih nitastih, odnosno vlaknastih tvorevina. PXRD analizom je utvrđeno je da je nastao spoj **1** (Dodatak, slika D9, crveno)

Stehiometrijski omjer reaktanata

Početni stehiometrijski omjer reaktanata postavljen je na 1:2. Povećanjem množine Zn^{2+} ($\text{Zn}:\text{Gly-L-Phe}:\text{NaOH} = 0,2:0,1:0,2$) nakon dva dana pri 85 °C nastaje veoma mala količina bijelog, kristalnog produkta oblika pravokutnika. Analizom IR spektra i difrakcijske slike (Dodatak, slika D10, crno) utvrđeno je da je to spoj **1**. U reakciji gdje je dvostruko veća količina Gly-L-Phe i NaOH ($\text{Zn}:\text{Gly-L-Phe}:\text{NaOH} = 0,1:0,4:0,4$) nastaju kristalni produkti u obliku nakupina heksagonskih pločica, „poliedarskih štapića“ i nakupina uskih, dugačkih iglica. Analizom rendgenske difrakcijske slike, uz $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, uočeni su refleksi koji pripadaju neizreagiranom ligandu (Dodatak, slika D10, crveno).

Otapalo

Često puta izbor otapala ima veliku ulogu sintezi kemijskih spojeva. Fizikalna svojstva otapala znatno se mogu razlikovati i mogu utjecati na tijek, mehanizam i kinetiku reakcije. U sintezi $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ kao početni sustav otapala korišten je voda/metanol u volumnom omjeru 1:1. Osim čiste vode, isprobani su binarni i tercijarni sustavi sa sljedećim sastavima:

- voda/etanol (1:1), voda/propanol (1:1), voda/butanol (2:1), voda/dioksan (2:1), voda/acetonitril (2:1);
- voda/metanol/benzilni alkohol (1:1:1) i etanol/dimetilformamid/dimetilsulfoksid (4:1:1).

U svim slučajevima nastaje $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ s malim promjenama u morfologiji, a u reakciji u sustavu voda/metanol/benzilni alkohol zaostaje i neizreagirani ligand (Dodatak, slika D11, crno).

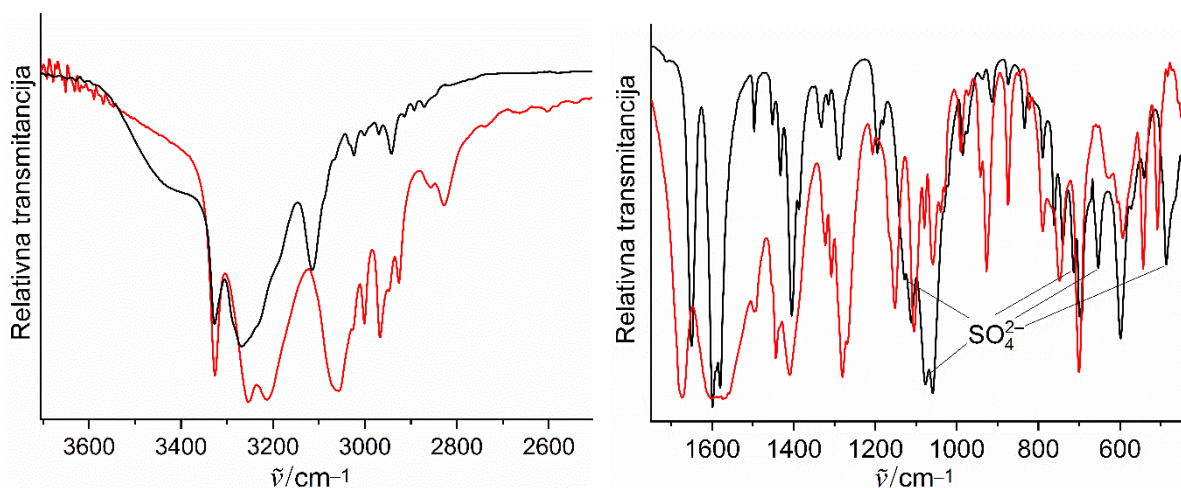
Aditivi

Da bi se pokušao dobiti porozni, odnosno neinterpenetrirani $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, isprobane su sinteze uz dodatak aditiva koji bi popunili potencijalno prazan prostor i stabilizirali strukturu sa šupljinama. Tako su istraženi tetrapropilamonijev hidroksid (TPAOH), DABCO (1,4-diazabicyklo[2.2.1]oktan) i 2-metilimidazol, koji osim što su relativno velike molekule, ujedno su i baze. Kao i prije, dobiven je polikristalni $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (Dodatak, slike D12 i D13) u obliku štapića agregiranih u kuglice (TPAOH, DABCO) i pločica (2-metilimidazol). Sinteze su potom izvedene uz prisutnost „većih“ anorganskih aniona: perklorata i fosfata (Dodatak, slika D12). Uz dodana dva množinska ekvivalenta KClO_4 nastaje polikristalni $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ kao smjesa kristala različitih oblika i veličina: nakupina pločica, poliedara i štapića. Uz dodatak K_3PO_4 , brzo dolazi zamućenja i nastanka taloga koji je identificiran kao $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

4.1.1. Solvotermalna sinteza spoja 1a

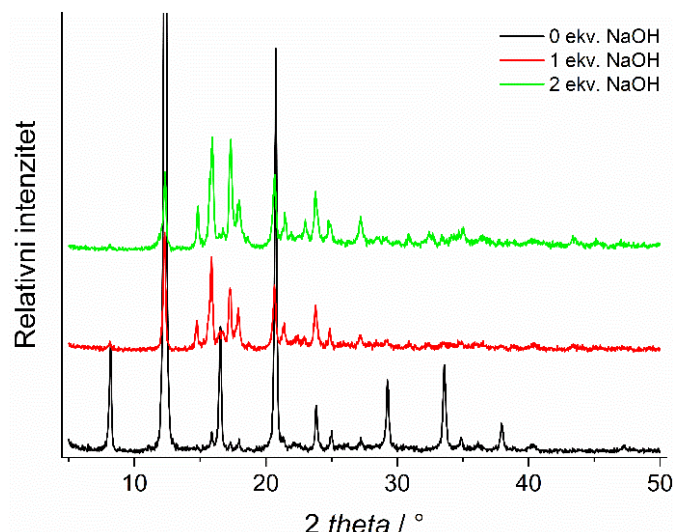
Prilikom istraživanja utjecaja vrste cinkove soli na sintezu $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, uočeno je kako već samim miješanjem otopina $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe, neovisno o količini NaOH, trenutačno nastaje zamućenje, a zatim i bijeli talog (spoj **1a**). Bez dodane baze, nastaje bijeli, pahuljasti produkt u obliku vrlo tankih iglica dok s jednim ili dva ekvivalenta NaOH nastaje bijeli produkt u obliku štapića i/ili nakupina štapića. Infracrveni spektri spoja **1a** dobivenog s nula, jednim ili dva ekvivalenta NaOH su identični i pokazuju određene razlike naspram $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. U području $3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ vidljive su promjene vezane uz istežanje terminalne $-\text{NH}_2$ skupine čije vrpce nisu oštre i razlučene kao u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 28 lijevo). Također, dio vrpce u području $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ je pomaknut uz smanjenje intenziteta. U području od 1700 cm^{-1} pa prema nižim valnim brojevima također postoje jasne razlike

(slika 28 desno). Oštra vrpca pri 1650 cm^{-1} vjerojatno odgovara istežanju $\text{C}=\text{O}_{\text{amid}}$ čiji je položaj pomaknut s 1673 cm^{-1} u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Takav pomak može biti posljedica vodikove veze koja vrpcu istežanja $\text{C}=\text{O}_{\text{amid}}$ pomiče prema nižim valnim brojevima za 20–30 cm^{-1} .⁸² Prisutnost sulfatnog aniona u produktu **1a** može se utvrditi iz pojave novih vrpca pri 1129, 1078, 1059, 694, 654 i 487 cm^{-1} .⁸² Navedene razlike u IR spektrima ukazuju na različitu strukturu spoja **1a** naspram $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$.



Slika 28. Infracrveni spektri $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (crveno) i spoja **1a** (crno). Lijevo: područje od $3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$. Desno: područje $1700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

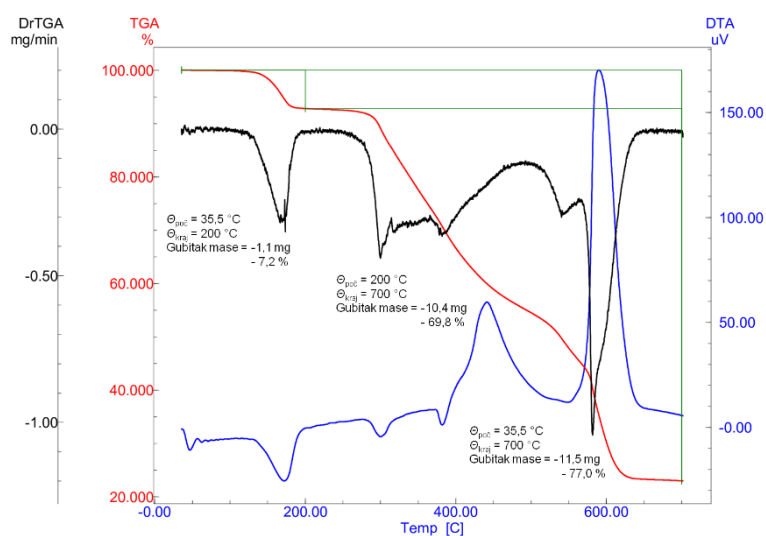
Difrakcijske slike spoja **1a** prikazane su na slici 29. Difrakcijski maksimumi produkata dobivenih u reakciji s jednim ili dva ekvivalenta NaOH su slabijeg intenziteta što može predstavljati ili lošije definiranu kristalnu strukturu ili postojanje preferirane orijentacije kristalnog produkta u reakciji bez dodatka NaOH. S obzirom da spoj **1a** u reakciji bez dodane baze kristalizira u obliku tankih niti, razlika u difrakcijskim slikama može se pripisati preferiranoj orijentaciji.



Slika 29. Difrakcijske slike produkata reakcije otopina $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe bez i s NaOH.

Termogravimetrijska krivulja spoja **1a** prikazana je na slici 30. Za razliku od $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, raspad se sastoji od dva koraka. U prvom koraku, u području do $200\text{ }^\circ\text{C}$ gubitak mase iznosi 7,2 % što vrlo vjerojatno odgovara dehidraciji. Spoj je zatim stabilan do otprilike $260\text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega slijedi raspad organskog dijela spoja koji završava pri $650\text{ }^\circ\text{C}$ uz gubitak mase od 69,8 %. Ostatak mase nakon analize iznosi 23,0 %, a difrakcijom je utvrđeno da je to cinkov oksid (Dodatak, slika D14). Iz toga slijedi da je maseni udio cinka u spoju **1a** 19,0 %.

Maseni udjeli ugljika, vodika, dušika i sumpora dobiveni su elementnom (CHNS) analizom i iznose: $w(\text{C})=36,94\%$, $w(\text{H})=4,44\%$, $w(\text{N})=7,81\%$ i $w(\text{S})=3,86\%$. Iz podataka termičke i elementne analize nije bilo moguće odrediti molekulsku formulu spoja **1a**.



Slika 30. Krivulja termičkog raspada spoja **1a** (crveno). DTG je prikazan crnom, a DTA plavom krivuljom.

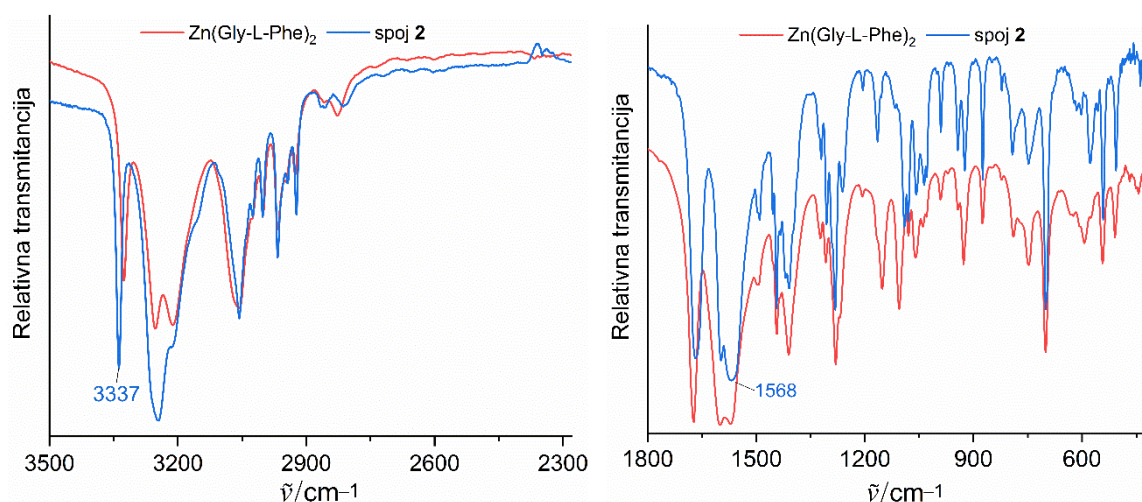
U reakciji otopina $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe, sulfatni ion znatno utječe na reakciju pri čemu dolazi do nastanka novog produkta **1a**. Za razliku od ostalih aniona (NO_3^- , Cl^- , Br^- , CH_3COO^-), SO_4^{2-} posjeduje veći afinitet prema Zn^{2+} , snažnije s njime međudjeluje i natječe se s Gly-L-Phe za koordinaciju. Osim toga, SO_4^{2-} može međudjelovati, odnosno činiti vodikove veze i s Gly-L-Phe čime se dodatno komplicira međusobni odnos reagirajućih vrsta. Utjecaj sulfatnog iona na reakciju između Zn^{2+} i Gly-L-Phe, dodatno je istražen eksperimentom gdje je u reakcijsku otopinu cinkovog nitrata i dipeptidnog liganda dodana otopina Na_2SO_4 (dva množinska ekvivalenta). Dodatkom otopine Na_2SO_4 dolazi do zamućenja otopine i nastajanja male količine bijelog taloga čiji je infracrveni spektar identičan onome spoja **1a** (dodatak, slika D15).

4.2. Solvotermalna sinteza $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$

U reakciji otopina kadmijevih soli ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 , i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i Gly-L-Phe nastaje bijeli, kristalni produkt (spoj **2**) čija difrakcijska slika ne odgovara niti jednom spoju u kristalografskoj bazi podataka CSD. Isto kao i kod $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, dobiveni kristali nisu pogodni za analizu difrakcijom na jediničnom kristalu te je kristalna struktura određena iz podataka dobivenih difrakcijom u polikristalnom uzorku i uz pomoć informacija dobivenih infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom i elementnom analizom.

Infracrvena spektroskopija

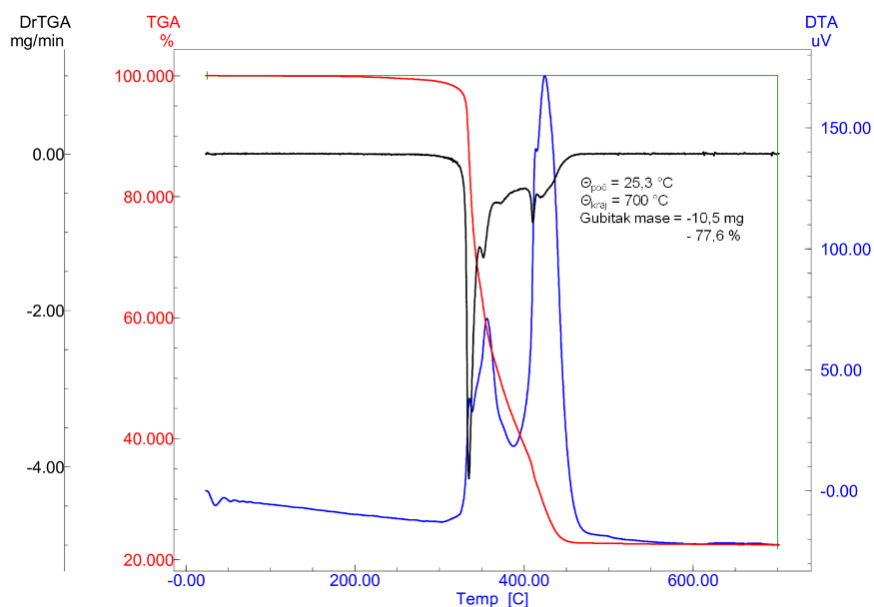
Usporedbom infracrvenog spektra spoja **2** s IR spektrom $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ vidljivo je kako su spektri vrlo slični uz manje pomake određenih vrpca (slika 31). Vrpca N–H_{amid} u spoju **2** se nalazi pri 3337 cm^{-1} dok je u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ na 3326 cm^{-1} . Vrpce koje odgovaraju N–H istezanju amino skupine nalazi se pri 3245 i 3212 cm^{-1} no nisu u obliku simetričnog dubleta već je vrpca pri 3245 cm^{-1} izraženija. Pri 1666 cm^{-1} nalazi se vrpca istezanja C=O_{amid} dok je maksimum vrpce savijanja N–H_{amid} pri 1597 cm^{-1} . Asimetrično istezanje COO⁻ može se okvirno pripisati vrpca pri 1568 cm^{-1} . Veliki broj maksimuma u IR spektrima $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i spoja **2** nalazi se na istim ili bliskim položajima što ukazuje na njihovu međusobno vrlo sličnu strukturu.



Slika 31. IR spektri $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i spoja **2** u području $3500\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (lijevo) i $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (desno).

Termogravimetrijska analiza

Spoj **2** je stabilan do otprilike $300\text{ }^\circ\text{C}$, slično kao i $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$, a zatim se raspada u jednom koraku (slika 32). Ostatak nakon žarenja (CdO) iznosi $22,4\%$ mase što odgovara udjelu kadmija od $19,6\%$. Ukupni gubitak mase od $77,6\%$ odgovara dvije molekule Gly-L-Phe iz čega proizlazi da stehiometrijski omjer Cd:Gly-L-Phe u spoju **2** iznosi 1:2.



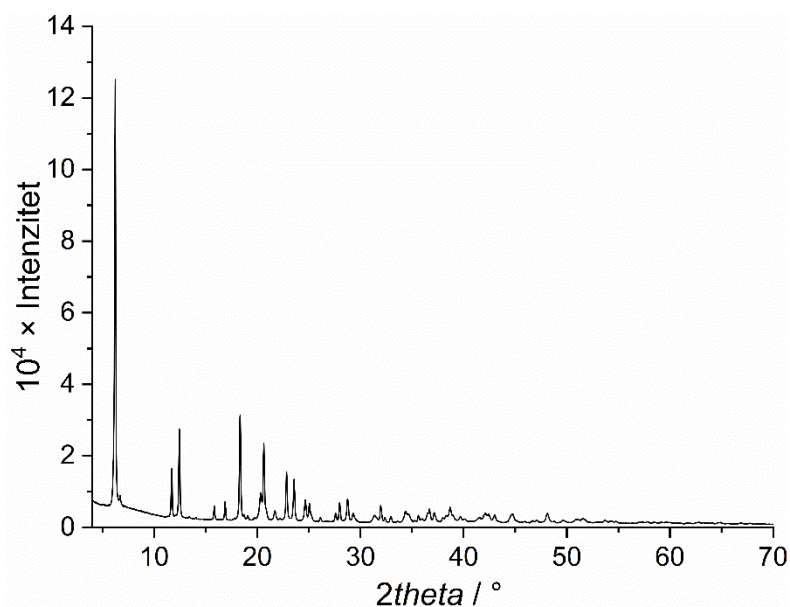
Slika 32. Krivulja termičkog raspada spoja **2**. DTG je prikazan crnom, a DTA plavom krivuljom.

Elementna analiza atomskom apsorpcijskom spektrometrijom

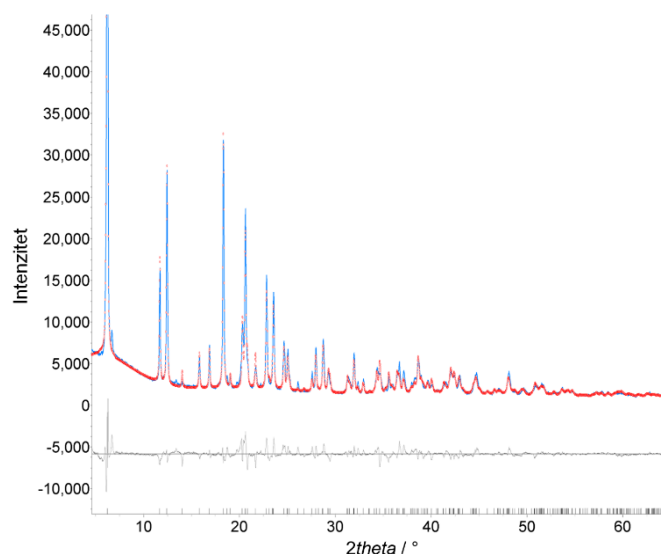
Spoj **2** je analiziran atomskom apsorpcijskom spektrometrijom te je dobiven maseni udio kadmija od 20,4 % što je u dobrom slaganju s termogravimetrijskom analizom (19,6 %) i teorijskom vrijednošću (20,2 %) za spoj formule $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$.

Kristalna struktura spoja 2

Na temelju podataka dobivenih termogravimetrijskom i elementnom analizom te infracrvenom spektroskopijom, određena je molekulska struktura spoja **2** i ona se sastoji od jednog kationa (atoma) kadmija i dvije molekule Gly-L-Phe. Nakon što je utvrđena molekulska formula spoja **2**, pristupilo se određivanju njegove kristalne strukture analogno kao i za $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Difrakcijska slika prikazana je na slici 33, Rietveldovo utočnjavanje na slici 34, a kristalografski podaci dani su u tablici 3



Slika 33. Difrakcijska slika spoja **2**.

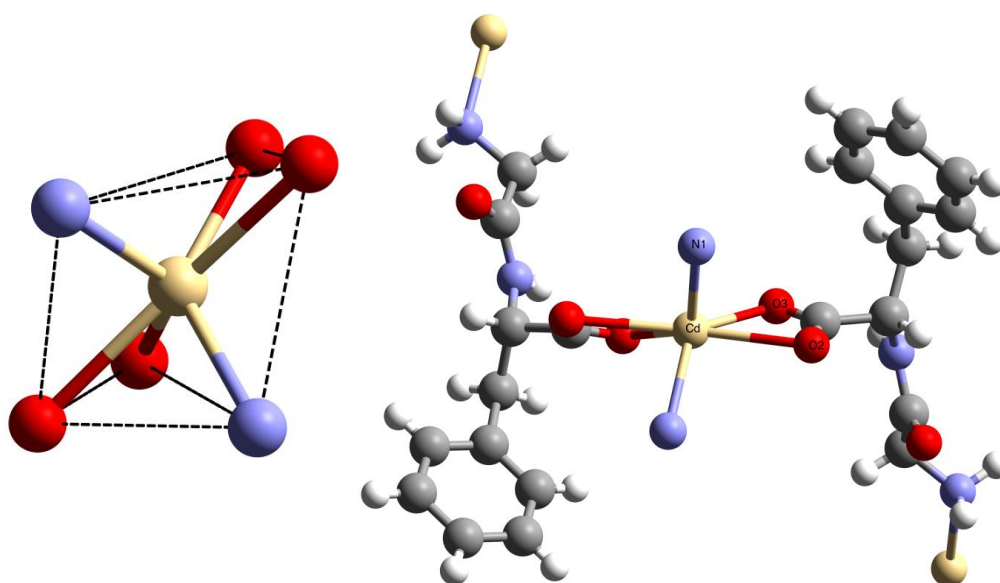


Slika 34. Rietveldovo utočnjavanje $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$: Plava krivulja: eksperimentalna difrakcijska slika, crveno: teorijska (računata) difrakcijska slika, sivo: razlika između teorijske i eksperimentalne difrakcijske slike. Intenzitet najintenzivnijeg difrakcijskog maksimuma je na oko 130000, a y os je prikazana do 45000 radi preglednosti.

Tablica 3. Kristalografski i Rietveldovi podaci za $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$

Molekulska formula	$\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$
Relativna molekulska masa	556,89
Prostorna grupa	$C2$
$a / \text{Å}$	30,4985
$b / \text{Å}$	5,3409
$c / \text{Å}$	7,6372
$\beta / ^\circ$	111,37
$V / \text{Å}^3$	1158,49
Z	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,55
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1,54060
$R_p / \%$	6,46
$R_{wp} / \%$	8,68
Gof	4,561
Broj utočnjavanih parametara	42

$\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $C2$. Na kadmij su vezana četiri liganda preko dvije amino skupine iz glicilnog dijela te preko dvije kelatirajuće karboksilatne skupine fenilalaninskog dijela liganda (slika 35). Koordinacija oko kadmija može se opisati deformiranom trostranom (trigonskom) prizmom (slika 35). Dva atoma kisika karboksilatne skupine i dušik amino skupine čine baze prizme koje međusobno nisu paralelne već zatvaraju kut od $11,1^\circ$. Veze $\text{Cd}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$ su asimetrične s duljinama 2,288 i 2,603 Å. Slične Cd-O veze postoje, primjerice, u koordinacijskim polimerima kadmijevog glutamata monohidrata⁸⁴ (CSD: CDLGLU12) i kadmijevog L-alanil-L-alaninata⁸⁵ (CSD: MITRAJ). U tim spojevima, duljine veza $\text{Cd}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$ iznose 2,310 i 2,449 Å za glutamatni te 2,312 i 2,537 Å za L-alanil-L-alaninatni kompleks.

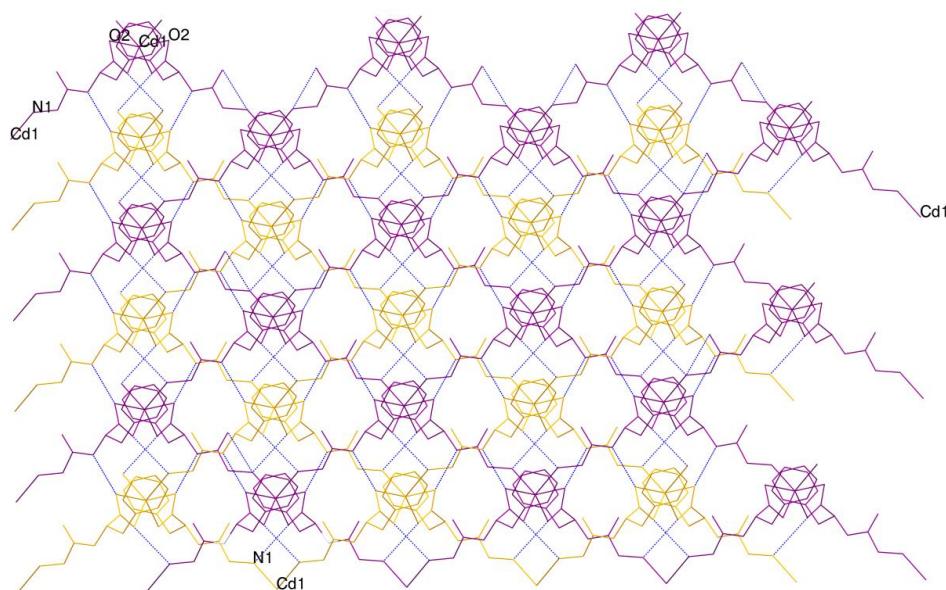


Slika 35. Lijevo: trigonsko-prizmatska geometrija kadmijevog iona. Desno: struktura $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$

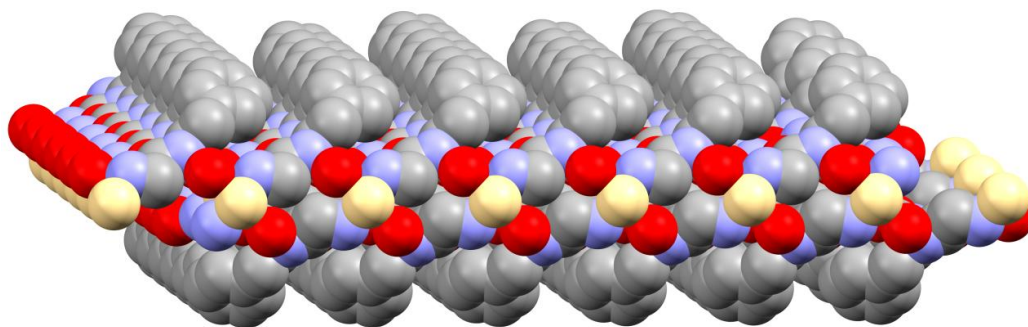
U $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ postoje dvije vodikove veze te slično kao i u $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ povezuju susjedne koordinacijske lance/mreže:

- $\text{O2}\cdots(\text{H-N})_{\text{peptid}}$ ($\text{O}\cdots\text{N} = 2,824 \text{ \AA}$, $\angle 165,4^\circ$),
- $\text{O3}\cdots(\text{H-N})_{\text{amino}}$ ($\text{O}\cdots\text{N} = 3,024 \text{ \AA}$, $\angle 150,9^\circ$).

Glicil-L-fenilalanin premošćuje kadmijeve ione preko amino i karboksilatne skupine te uz sudjelovanje vodikovih veza dolazi do nastanka dvostruko interpenetriranih koordinacijskih mreža (slika 36). Mreže su orijentirane tako da se s vanjskih strana slažu nepolarne bočne skupine fenilalanina dok su u sredini hidrofilni dijelovi (slika 37).



Slika 36. Prikaz interpenetrirane strukture. Žutom i ljubičastom bojom označene su mreže, plavom crtkanom linijom označene su vodikove veze.



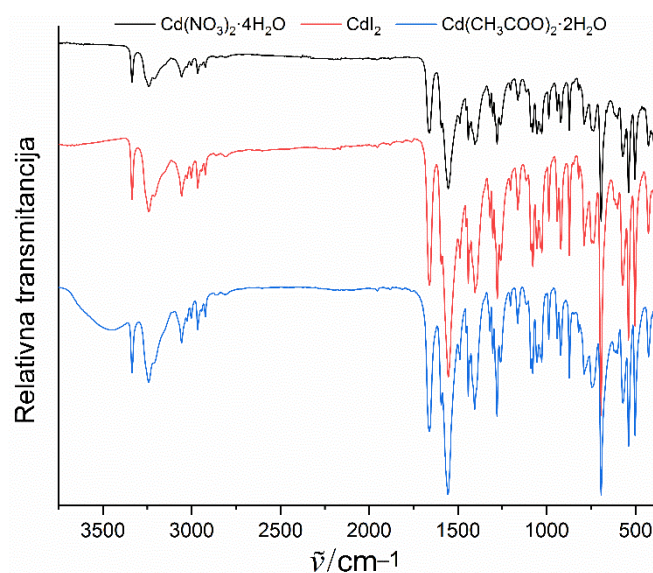
Slika 37. „Sendvič“ slaganje $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Sive kuglice predstavljaju atome ugljika, crvene kisika, plave dušika, a žute kadmija.

Sustavno istraživanje parametara solvotermalne sinteze $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$

Ispitan je utjecaj nekoliko reakcijskih parametara na sintezu $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$: količina NaOH, vrsta kadmijeve soli i temperatura. S obzirom da variranjem raznih parametara u sintezi $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nije došlo do značajnijih promjena, manji broj parametara je istražen u slučaju $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$.

Količina baze i izvor Cd

U reakciji je korištena vodena otopina NaOH čija je količina varirana od nula do tri množinska ekvivalenta. U reakcijama Gly-L-Phe s vodenim otopinama $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bez dodatka NaOH nastaje $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 38). S nitratnom soli, iskorištenje je iznimno malo, a kristalni produkt je u obliku štapića. Uz jodid, nastaje mekani produkt u obliku niti, također uz slabo iskorištenje. Difrakcijska slika tog produkta ukazuje na preferiranu orijentaciju gdje su zastupljeni skupovi ravnina $(2n\ 0\ 0)$, $(2n\ 0\ 1)$, i $(2n\ 0\ -1)$ (Dodatak, slika D16). Miješanjem otopina $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe dolazi do zamućenja i taloženja, a nakon jednog dana u peći nastaju sitni kristali u obliku štapića i/ili iglica uz vrlo dobro iskorištenje.



Slika 38. Produkti reakcije otopina Gly-L-Phe i različitih kadmijevih soli bez dodatka NaOH.

U reakciji otopine kadmijevih soli ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i Gly-L-Phe uz dodatak jednog ekvivalenta NaOH nastaje $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (Dodatak, slika D16). Uz suvišak NaOH ($\text{Cd}:\text{Gly-L-Phe}:\text{NaOH}=1:2:3$), nastaje $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ no oštra vrpca u infracrvenom spektru (Dodatak, slika D16, zelena krivulja) pri $3607\ \text{cm}^{-1}$ ukazuje na moguće postojanje još jednog produkta. Analizom difrakcijske slike, pronađeni su maksimumi koji odgovaraju kristalnoj fazi $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Dodatak, slika D17).

Za razliku od cinkovih soli (osim sulfata), kadmijeve pokazuju veću reaktivnost prema Gly-L-Phe u odsutnosti baze. Poznato je da kadmij, živa i olovo imaju veliki afinitet prema aminokiselinama, (oligo)peptidima i proteinima.⁸⁶ U sličnom biološkom, koordinacijskom

okruženju, Cd^{2+} se znatno jače veže od Ca^{2+} i Mg^{2+} dok vrlo lagano može zamijeniti Zn^{2+} u proteinima. Lakoća međudjelovanja kadmijevih iona s biološkim spojevima jedan je od glavnih razloga njegove toksičnosti.

Temperatura

Ekperimenti pri temperaturi višoj od $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nisu izvođeni uslijed raspada liganda koji se događa pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ kao što je utvrđeno u sintezi s cinkovim solima. Stoga je provedena reakcija između otopina (voda:metanol=1:1) kadmijevog nitrata i Gly-L-Phe difuzijom pri sobnoj temperaturi. U reakcijsku otopinu difundirale su pare etanola s 2 % trietilamina kroz 30 dana. Dobiven je slabije kristalan $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ u obliku sitnih, nepravilnih čestica (Dodatak, slika D18).

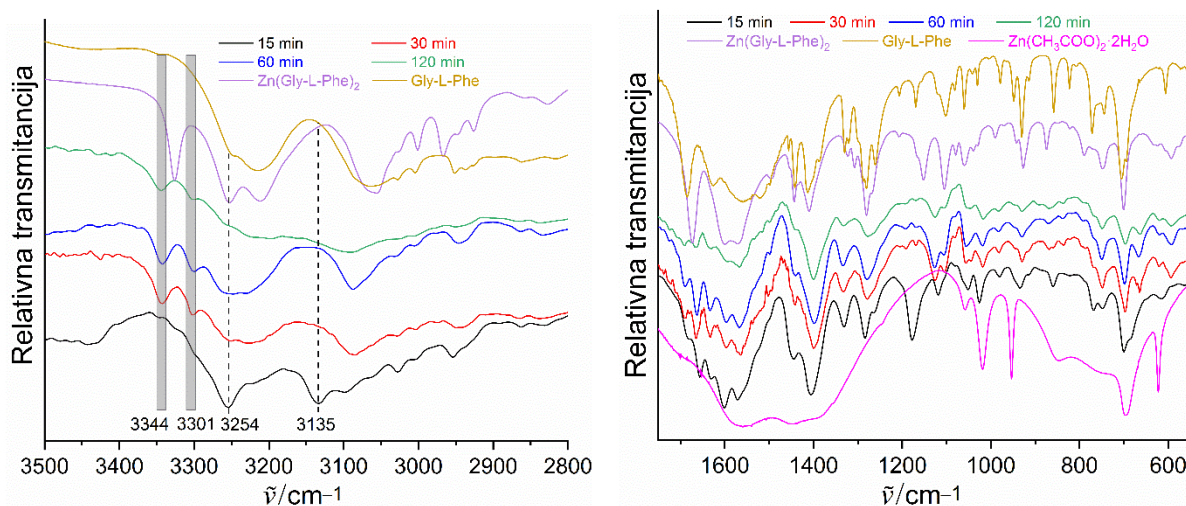
4.3. Solvotermalna reakcija Gly-L-Phe s ostalim metalima

Provedene su reakcije Gly-L-Phe sa solima raznih metala: Mg, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, La, Ce, Al i Pb. U nekim slučajevima nije došlo do reakcije, u nekima je nastalo iznimno malo produkta dok je u nekima nastao nepoznati produkt koji, prema analizi IR spektara, nije sadržavao ligand. Iako je poznato da aminokiseline i peptidi mogu dati kompleksne spojeve s raznim metalima, no u ovom slučaju, odnosno pri ovim solvotermalnim uvjetima preferirano reagiraju samo s cinkom i kadmijem.

4.4. Mehanokemijska sinteza $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$

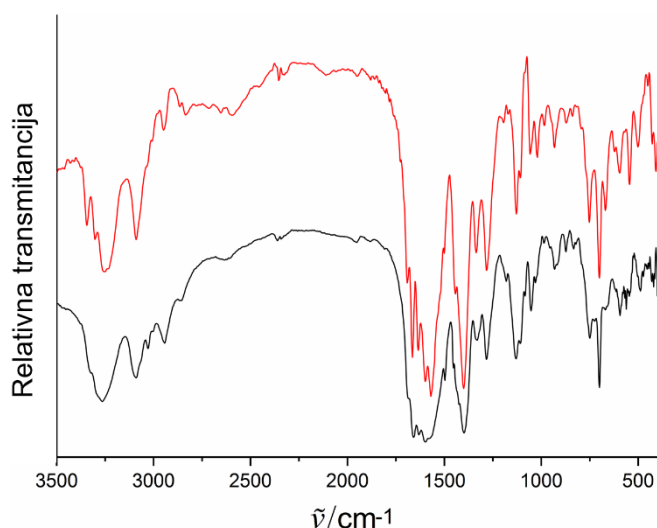
Mehanokemijska sinteza sa $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Reakcijom $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe uz dodatak $20\text{ }\mu\text{L}$ NH_3 ($w = 25\%$) nakon 15 minuta nastaje neidentificirani (među)produkt u čijem se IR spektru vide razlike u usporedbi s reaktantima i $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 39). Daljnjim mljevenjem, pojavljuju se vrpce pri 3344 i 3301 cm^{-1} od kojih se prva može pripisati N–H istežanju amonijaka.⁸⁶ Infracrveni spektri produkata mljevenja su složeni no pokazuju dosta sličnosti s IR spektrom Gly-L-Phe no manje s $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Analizom difrakcijske slike, neki difrakcijski maksimumi se mogu pridijeliti Gly-L-Phe i $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dok većina, pak, pripada nepoznatoj, slabije kristalnoj fazi (slika 41, desno, crna linija).

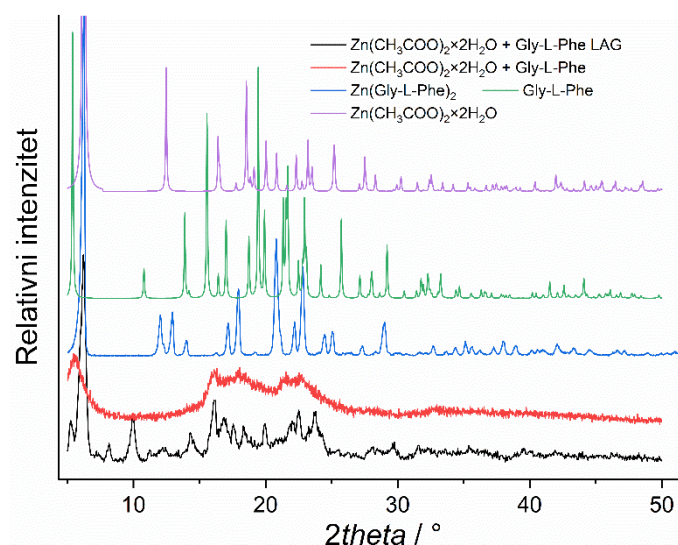


Slika 39. Infracrveni spektri mehanokemijske reakcije $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe uz $20 \mu\text{L}$ NH_3 ($w = 25 \%$) nakon 15, 30, 60 i 120 minuta. Lijevo: područje $3500\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$, desno: $1700\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$. Ljubičastom bojom označen je spektar $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ koji je pripremljen solvotermalnom metodom.

Nakon 120 min mljevenja $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe bez dodane tekućine, IR spektar produkta je vrlo sličan onome u LAG eksperimentu (slika 40). Usporedbom difrakcijskih slika produkata u reakcijama $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe s i bez dodatka tekućine (slika 41) može se zaključiti da reakcijom bez dodane tekućine nastaje znatno manje kristalan produkt od onoga dobivenog LAG metodom.



Slika 40. Infracrveni spektri (lijevo) i difrakcijske slike (desno) produkata mehanokemijskih reakcija $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe sa (crveno) i bez dodane tekućine (crno).

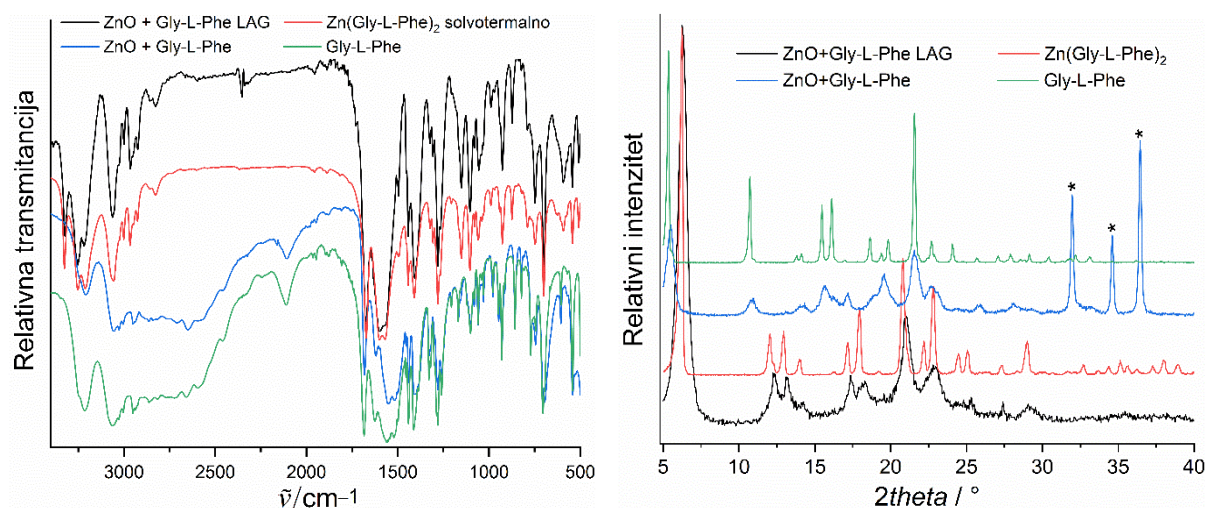


Slika 41. Difrakcijske slike produkata mehanokemijskih reakcija $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe s i bez dodane tekućine, $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ te reaktanata.

Mehanokemijska sinteza sa ZnO

Mljevenjem ZnO i Gly-L-Phe bez dodane tekućine ne dolazi do reakcije čak i nakon 120 minuta što je vidljivo iz IR spektra koji odgovara nekoordiniranom Gly-L-Phe (slika 42, lijevo, crna linija). Izostanak reakcije dodatno je potvrđen analizom difrakcijske slike u kojoj se mogu uočiti maksimumi ZnO (označeni zvjezdicom) dok su oni Gly-L-Phe slabijeg intenziteta i prošireni (slika 42, desno).

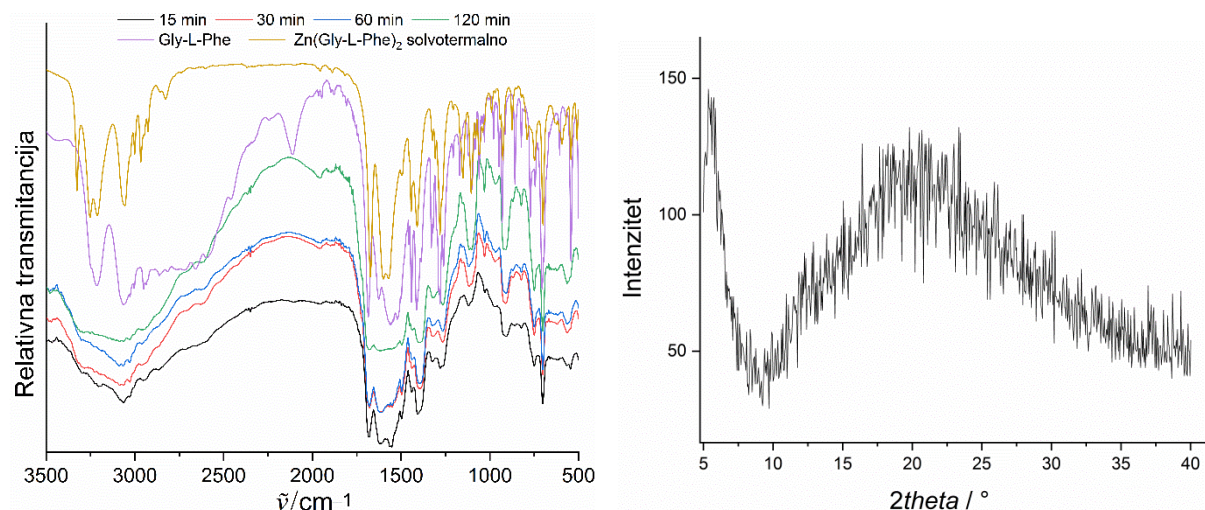
Ako se reakcija ZnO i Gly-L-Phe provede uz dodanu otopinu amonijaka, već nakon 15 minuta nastaje $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 42, lijevo, crvena linija). Nakon 60 minuta mljevenja reakcija je gotova, a proširenje linija u difraktogramu sugerira malu veličinu kristalita i eventualnu deformaciju kristalne rešetke, što je često karakteristika produkata mehanokemijskih reakcija (slika 42, desno).



Slika 42. Lijevo: Infracrveni spektri (lijevo) i difrakcijske slike (desno) produkata mehanokemijskih reakcija ZnO i Gly-L-Phe sa i bez dodane tekućine.

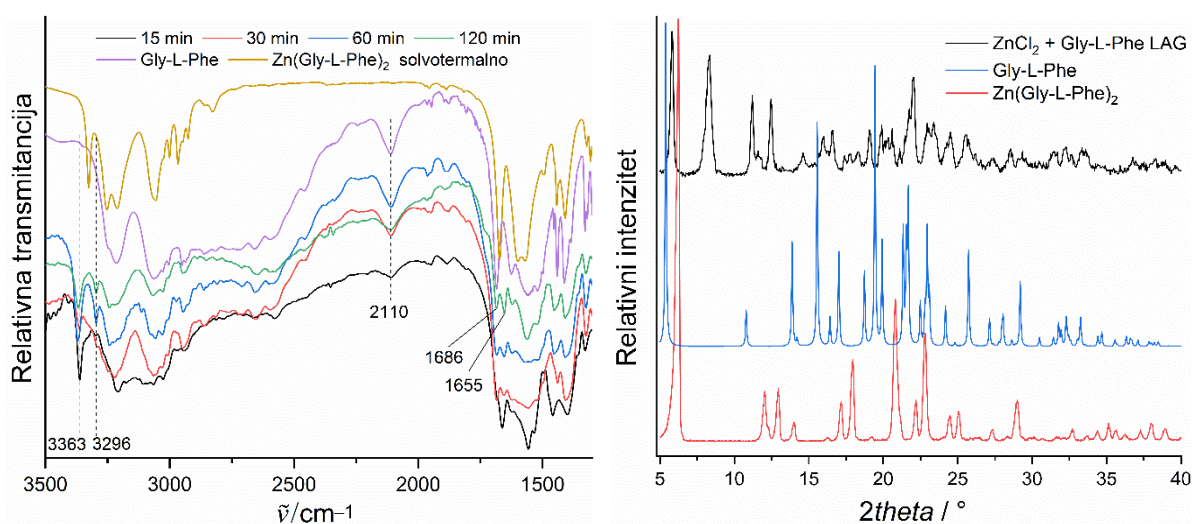
Mehanokemijska sinteza sa ZnCl_2

Mljevenjem ZnCl_2 i Gly-L-Phe bez dodane tekućine nakon 15 minuta nestaje vrpca pri 2110 cm^{-1} koja odgovara vibraciji $-\text{NH}_3^+$ skupine, karakteristične za aminokiseline i peptide. Nakon 120 minuta mljevenja, IR spektar produkta je isti kao i nakon 15 minuta, a slabo razlučene vrpce slažu se sa spektrom Gly-L-Phe dok vrpce koje odgovaraju $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nisu uočene (slika 43, lijevo). U difrakcijskoj slici vidljiva su samo dva maksimuma slabog intenziteta: prvi pri $5,5^\circ$ koji bi mogao odgovarati Gly-L-Phe i drugi čija širina, s maksimumom pri 22° , ukazuje na neuređenost kristalne strukture (slika 43 desno).



Slika 43. Infracrveni spektri (lijevo) i difrakcijske slike (desno) produk(a)ta mehanokemijskih reakcija ZnCl_2 i Gly-L-Phe bez dodane tekućine.

Mehanokemijskom reakcijom ZnCl_2 i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu nastaje produkt u čijem se infracrvenom spektru pojavljuju vrpce pri 3363 i 3296 cm^{-1} koje se vjerojatno mogu pripisati N–H istežanju molekula NH_3 (slika 44, lijevo). Kroz cijelu reakciju može se uočiti vrpca pri 2110 cm^{-1} koja odgovara vibraciji $-\text{NH}_3^+$ skupine dok vrpce koje pripadaju $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nisu vidljive. Također, prisutna je vrpca pri 1685 cm^{-1} koja odgovara $\text{C}=\text{O}_{\text{amid}}$ istežanju u nekoordiniranom ligandu. Difrakcijska slika produkta dobivenog LAG metodom pokazuje da je uzorak kristalan, no ne odgovara Gly-L-Phe niti $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 44, desno). Pretraživanjem baze kristalnih struktura, nađeno je da dio difrakcijskih maksimuma odgovara hidratiziranim solima cinkovog klorida i amonijevom kloridu dok ostatak pripada nepoznatim kristalnim fazama.

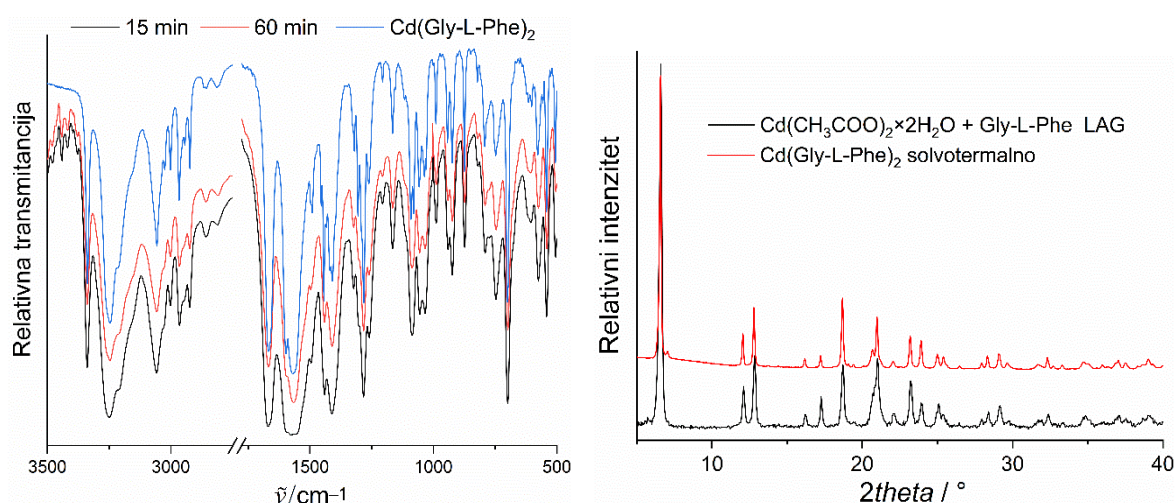


Slika 44. Infracrveni spektri (lijevo) i difrakcijske slike (desno) produkata mehanokemijskih reakcija ZnCl_2 i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu. Na slici desno crvenom je bojom označena difrakcijska slika $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ koji je dobiven solvotermalnim postupkom.

4.5. Mehanokemijska sinteza $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$

Reakcija s $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mljevenjem $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu, već nakon 15 minuta osjeti se intenzivan miris octene kiseline što je indikacija „izlaska“ octene kiseline, odnosno pretvorbe reaktanata. Infracrveni spektar reakcijske smjese nakon 15 minuta reakcije se u potpunosti poklapa s $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ koji je dobiven reakcijom u otopini (slika 45, lijevo). Reakcija je nastavljena no nakon 60 minuta nisu uočene nikakve promjene. Usporedbom difrakcijskih slika solvotermalno i mehanokemijski (60 minuta mljevenja) pripremljenog $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ vidljivo je kako je mehanokemijski uzorak izvrsne kristalnosti (slika 45, desno). Takav rezultat je donekle neočekivan s obzirom da su spojevi pripremljeni mehanokemijskim putem često slabije kristalni uslijed utjecaja mehaničke sile na kristale, to jest, drobljenja, usitnjavanja i deformiranja kristalnog materijala.

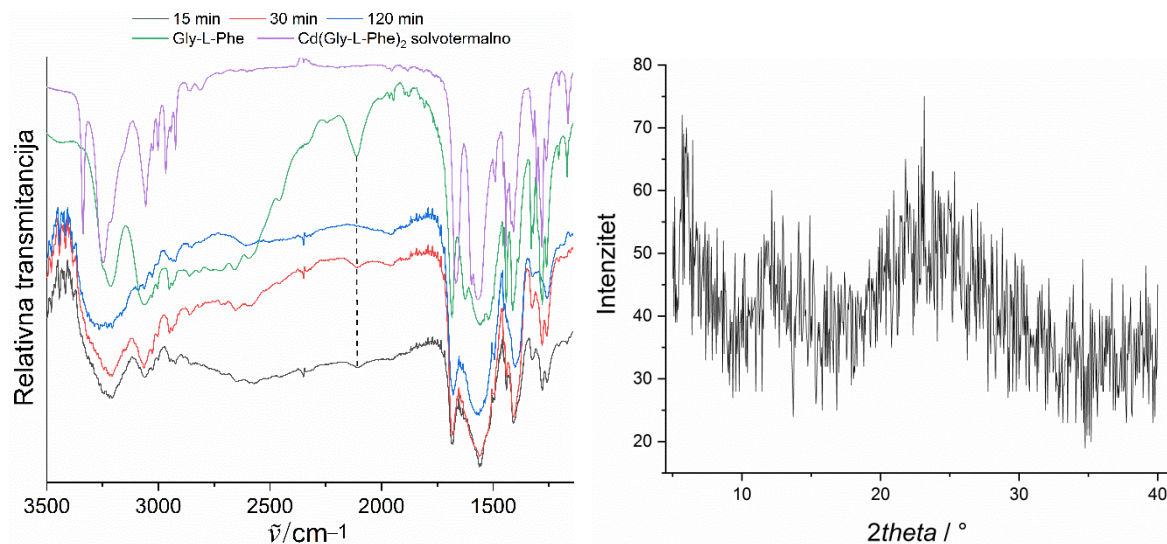


Slika 45. Lijevo: infracrveni spektri $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobiveni reakcijom $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu. Desno: difrakcijska slika $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nakon 60 minuta LAG reakcije $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe.

Reakcija s CdI_2

Mehanokemijskom reakcijom CdI_2 i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu ne dolazi do reakcije. Analizom IR spektra ustanovljeno je da se apsorpcijske vrpce, iako znatno proširene, podudaraju s vrpčama Gly-L-Phe (slika 46, lijevo). Difrakcijska slika produkta nakon 60 minuta mljevenja ukazuje na neuređenu strukturu (slika 46, desno). Ovakvo ponašanje

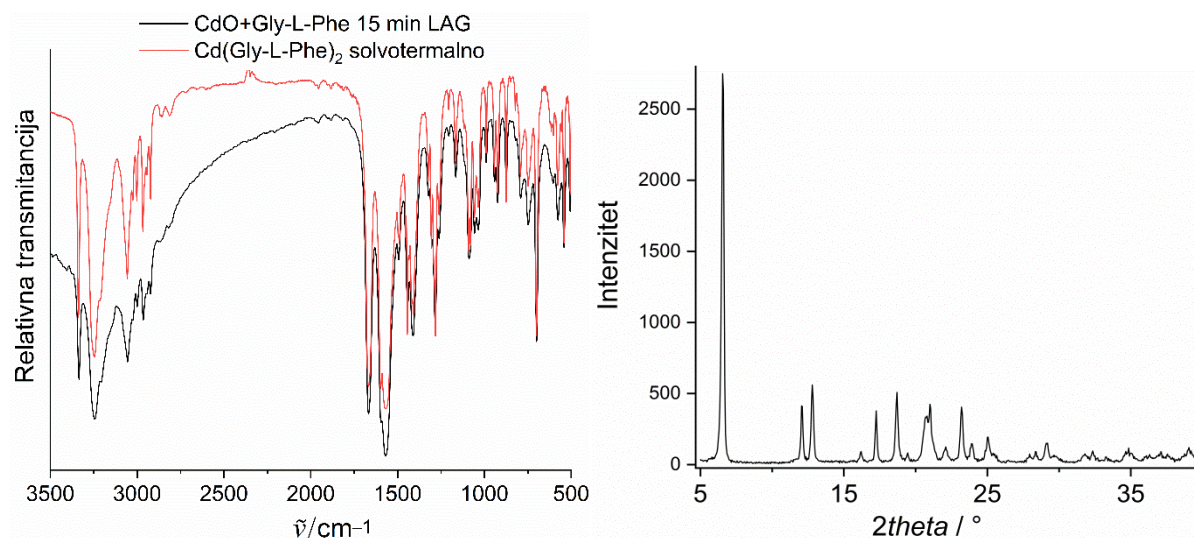
reakcije je istovjetno „suhoj“ reakciji ZnCl_2 s Gly-L-Phe gdje reaktanti također postaju amorfni. Prema rezultatima mehanokemijskih reakcija ZnCl_2 i CdI_2 s Gly-L-Phe, može se zaključiti kako halogenidi teško reagiraju s ligandom u ovim uvjetima dok u otopini reakcija ide bez poteškoća.



Slika 46. Lijevo: infracrveni spektri produkata mehanokemijske reakcije CdI_2 i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu. Crtkanom linijom označena je vrpca pri 2110 cm^{-1} . Desno: difrakcijska slika produkta nakon 120 minuta mehanokemijske reakcije CdI_2 i Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu.

Reakcija s CdO

Mljevenjem kadmijevog oksida s Gly-L-Phe uz dodanu tekućinu ($\text{NH}_3(\text{aq})$, $w = 25\%$), nakon 15 minuta dolazi do promjene boje reakcijske smjese iz crvene, koja potječe od kadmijevog oksida, u bijelu. Promjena boje, kako u reakcijama u otopini tako i u mehanokemijskima, je pokazatelj određenih kemijskih promjena gdje se događaju transformacije reaktanata. Analizom infracrvenog spektra, utvrđen je kvantitativni nastanak $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ (slika 47, lijevo). Daljnjim mljevenjem ne dolazi do promjene, a nakon 120 minuta mljevenja $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ je i dalje vrlo kristalan (slika 47, desno) slično kao i u reakciji $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s Gly-L-Phe.

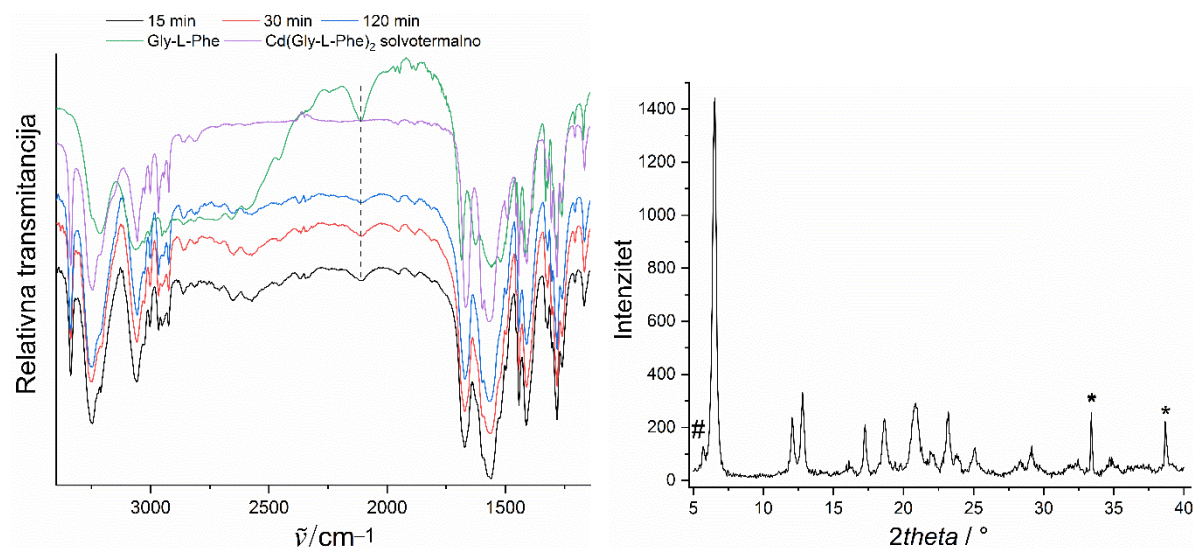


Slika 47. Lijevo: infracrveni spektri $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ pripremljen nakon 15 minuta mljevenja CdO i Gly-L-Phe uz dodatak $\text{NH}_3(\text{aq})$ ($w = 25\%$) (crno) i solvotermalnim postupkom (crveno). Desno: difrakcijska slika $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ nakon 120 minuta mljevenja CdO i Gly-L-Phe uz dodatak tekućine $\text{NH}_3(\text{aq})$ ($w = 25\%$).

Budući da su CdO i Gly-L-Phe (uz dodani $\text{NH}_3(\text{aq})$) pokazali iznimnu reaktivnost, ispitano je kako na reakciju utječe dodatak neutralne tekućine pa je zato mljevenje provedeno s dodatkom H_2O . Također, vrlo brzo dolazi do nastanka $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ no u ovom slučaju ne dolazi do potpune pretvorbe reaktanata jer se i nakon 120 minuta mljevenja mogu uočiti vrpce u IR spektru koje pripadaju Gly-L-Phe (slika 48, lijevo). Analiza reakcijske smjese difrakcijom u prahu potvrđuje rezultate analize IR spektra – vidljivi su difrakcijski maksimumi i CdO i Gly-L-Phe uz vrlo kristalni $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$.

Iz reakcije CdO i Gly-L-Phe vidljivo je kako vrsta dodane tekućine utječe na mehanokemijsku reakciju: mljevenjem s vodenom otopinom amonijaka reakcija je brza i kvantitativna dok s vodom reakcija ne ide do kraja. To se može objasniti bazičnošću vodene otopine amonijaka koja, uz povećanje mobilnosti reaktanata, deprotonira ligand. Kadmijev oksid je bazičan oksid koji je gotovo netopljiv u vodi (5 mg L^{-1} pri 20°C) no topljivost mu se povećava u prisutnosti vodene otopine amonijaka, amonijevih soli, aminokiselina i peptida.⁸⁸ S obzirom da se mehanokemijska reakcija CdO i Gly-L-Phe odvija uz pomoć, to jest, posredstvom male količine tekuće faze. S toga se lakoća nastanka $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ iz inertnog, teško topljivog oksida može time objasniti. Ovo je još jedan primjer i dokaz kako inače slabo

topljivi oksidi, uz dodatak male količine tekućine, jednostavno stupaju u mehanokemijske reakcije s ligandima dajući produkt(e) vrlo brzo i u kvantitativnom iskorištenju.^{54,55,89,90}



Slika 48. Lijevo: Infracrveni spektri reaktanata i produkta mehanokemijske reakcije kadmijevog oksida i Gly-L-Phe uz dodatak H₂O. Crtkanom linijom označena je vrpca pri 2110 cm⁻¹. Desno: difrakcijska slika produkta mehanokemijske reakcije kadmijevog oksida i Gly-L-Phe uz dodatak H₂O nakon 120 minuta reakcije. Gly-L-Phe je označen znakom #, a CdO sa *.

4.6. Mehanokemijska sinteza ZIF-8 i praćenje tijekom reakcije

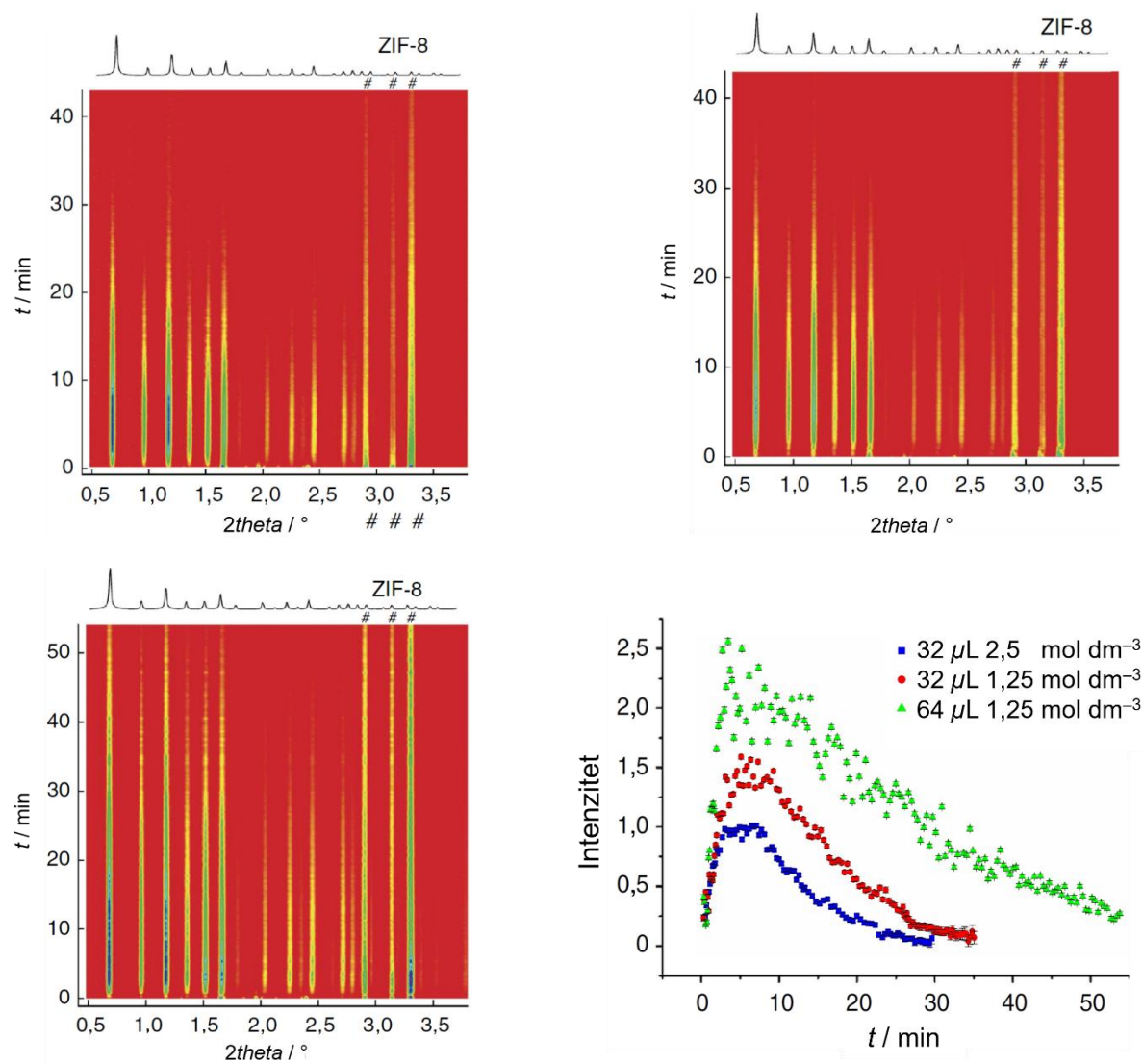
Mehanokemijska sinteza metaloorganske mreže ZIF-8 praćena je difrakcijom sinkrotronskog rendgenskog zračenja. Dobivene difrakcijske slike utočnjene su Rietveldovom metodom te je iz toga izračunat maseni udio pojedine kristalne faze čime se direktno dobiva uvid u reakciju. Maseni udio kristalne faze ZIF-8 nije bilo moguće izračunati zbog poroznosti materijala, odnosno zbog nepoznatog broja molekulskih vrsta koje se mogu nalaziti u šupljinama. U tom slučaju, promjena intenziteta refleksa (011) odgovara nastanku i nestanku kristalnog ZIF-8.

Mljevenjem cinkovog oksida i 2-metilimidazola uz dodatak 32 μL vodene otopine octene kiseline ($c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$) nastaje ZIF-8 već nakon nekoliko sekundi (slika 49, gore lijevo). Difrakcijski maksimumi 2-metilimidazola nestaju gotovo odmah dok su oni ZnO vidljivi i nakon 40 minuta mljevenja. Nakon nekoliko minuta reakcije, intenzitet difrakcijskih maksimuma ZIF-8 počinje se smanjivati te potpuno isčezava nakon gotovo 40 minuta mljevenja što označava njegovu amorfizaciju. Takvo ponašanje kristalne faze ZIF-8 nije uobičajeno jer je amorfizacija opažena samo prilikom mljevenja kristala nanometarskih veličina ili pod visokim tlakom.^{89,90}

Utjecaj količine i volumena octene kiseline ispitan je u eksperimentima s upola manjom količinom (32 μL , $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$) te dvostruko većim volumenom no istom količinom (64 μL , $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$) kiseline. Mljevenjem s 32 μL vodene otopine octene kiseline ($c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$) difrakcijski maksimumi ZIF-8 nestaju nakon otprilike 30 minuta (slika 49 gore desno). Mljevenjem s 64 μL vodene otopine octene kiseline ($c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$) vidljivi su maksimumi ZIF-8 i nakon 55 min (slika 48 dolje lijevo).

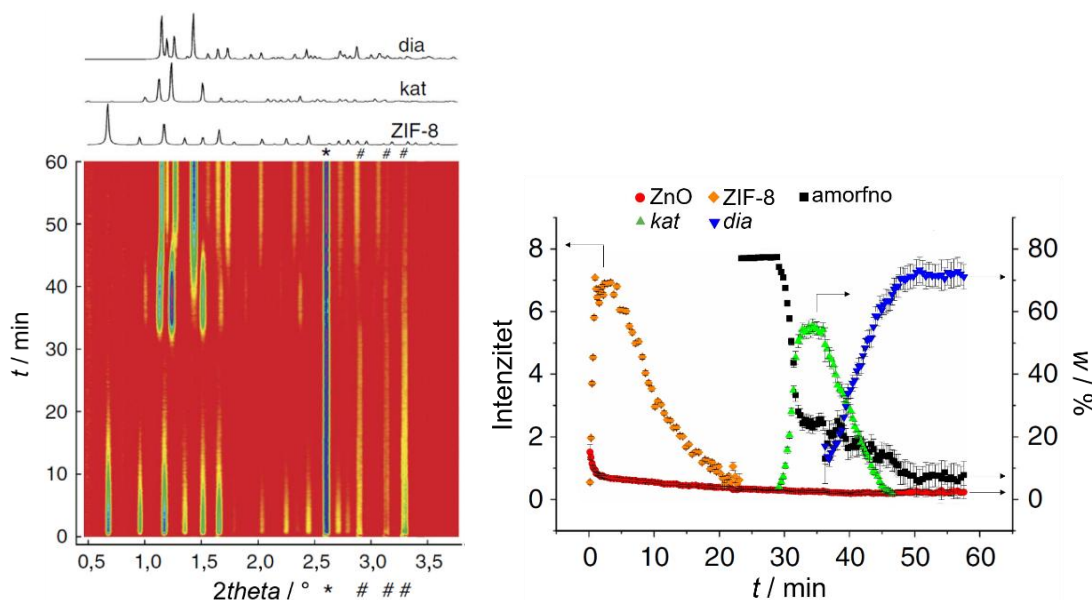
Iz ovih rezultata se može zaključiti kako na amorfizaciju više utječe volumen dodane kiseline nego količina ZIF-8. Naime, s dodana 32 μL vodene otopine octene kiseline, neovisno o koncentraciji, do amorfizacije dolazi nakon otprilike 30 minuta dok je s 64 μL difrakcijski signal ZIF-8 vidljiv i nakon 55 minuta (slika 49, dolje desno). Do polagane amorfizacije dolazi i ako se koristi voda kao dodana tekućina (Dodatak, slika D19). Prema tome, prisutnost slabe kiseline nije nužan preduvjet za raspad porozne strukture ZIF-8 uslijed djelovanja mehaničke sile.

Svojstva dobivenog amorfnog materijala opisana su u referenci²⁹ te će ovdje biti ukratko navedena. Specifična površina prema BET iznosi 49–65 m² g⁻¹ što označava raspad porozne strukture. Nadalje, ¹³C NMR spektar čvrstog stanja daje maksimume istog kemijskog pomaka kao ZIF-8, no proširenog profila što ukazuje na uređenje kratkog doseg.



Slika 49. Vremenski razlučene difrakcijske slike mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vodene otopine CH₃COOH. Gore lijevo: mljevenje s 32 μL, $c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Gore desno: mljevenje s 32 μL, $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Dolje lijevo: mljevenje s 64 μL, $c = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}$. Iznad vremenski razlučenih difrakcijskih slika nalaze se teorijska difrakcijska slika ZIF-8 i položaji maksimuma cinkovog oksida (označeni znakom #). Dolje desno: nastanak i amorfizacija ZIF-8 opisani su promjenom intenziteta refleksa (011). Preuzeto i prilagođeno iz reference 27.

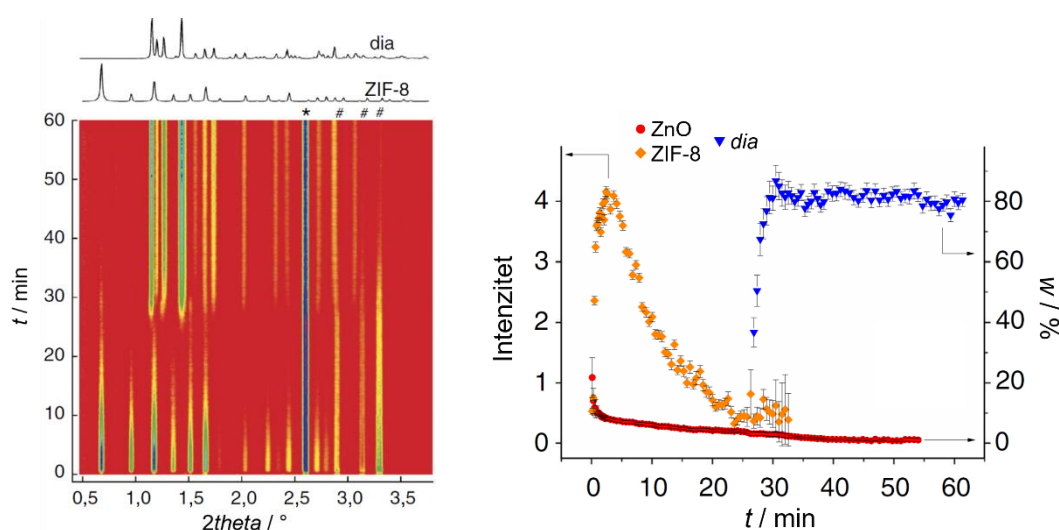
Mljevenjem reakcijske smjese uz dodani kristalni silicij (unutarnji difrakcijski standard) nakon otprilike 30 minuta dolazi do amorfizacije ZIF-8, a zatim rekristalizacije u novu, dosad nepoznatu kristalnu fazu (slika 50). Daljnjim mljevenjem, nakon 15-tak minuta nestaju refleksi nepoznate faze i pojavljuju se oni koji pripadaju strukturi *dia*-ZIF.



Slika 50. Lijevo: vremenski razlučena difrakcijska slika mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak $32 \mu\text{L}$ vodene otopine octene kiseline ($c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$) i silicij. Desno: kvantifikacija faza koje nastaju tijekom reakcije uz pojavu *kat*-ZIF. Položaji maksimuma ZnO i silicija označeni su znakom #, odnosno *. Preuzeto i prilagođeno iz reference 27.

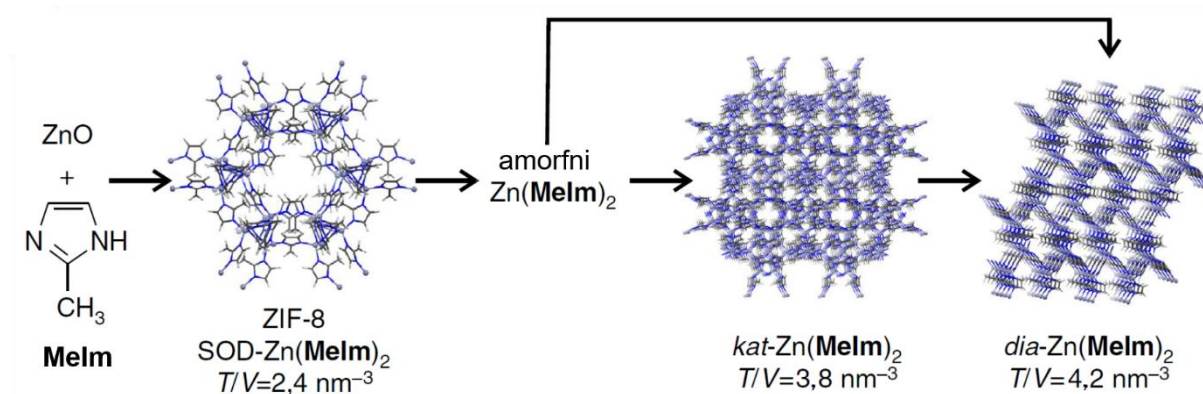
Višestrukim ponavljanjem eksperimenta utvrđeno je da reakcija nije u potpunosti reproducibilna. To znači da se nova faza ne pojavljuje svaki put u isto vrijeme te u nekim slučajevima izravno nastaje *dia*-ZIF-8 bez pojave nove faze (slika 51).

Da bi se isključila mogućnost utjecaja dodanog silicija na nastanak *kat*-ZIF-8, mljevenje je ponavljano bez silicija no s dužim vremenom reakcije (90 minuta). I u tim slučajevima opažen je nastanak i nestanak *kat*-ZIF faze (dodatak, slika D19). Nepredvidljivost tijekom mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vodene otopine octene kiseline dodatno je potvrđena mljevenjem u čeličnim posudicama gdje je *kat*-ZIF-8 faza dobivena u 9 od 17 reakcija. Može se stoga zaključiti da se ponašanje ove reakcije, odnosno nukleacija i/ili kristalizacija iz amorfne faze, može opisati stohastičkim procesom, to jest procesom koji u sebi sadržava elemente neuređenosti ili slučajnosti.



Slika 51. Vremenski razlučene difrakcijske slike mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak 32 μL vodene otopine CH_3COOH ($c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$) i silicija. Desno: kvantifikacija faza koje nastaju tijekom reakcije bez pojave *kat*-ZIF. Položaji refleksa ZnO i silicija označeni su znakom # odnosno *. Preuzeto i prilagođeno iz reference 27.

Tijek pretvorbi ZIF-8 (SOD) \rightarrow *kat* \rightarrow *dia* može se kvalitativno razjasniti pomoću gustoće rešetke, to jest, omjera broja tetraedarskih atoma (T) i jedinice volumena (V) (slika 52). Vrijednosti T/V iznose 2,4, 3,8 i 4,2 nm^{-3} za ZIF-8, *kat* i *dia*. Usporedbom T/V može se zaključiti kako fazne transformacije slijede Ostwaldovo pravilo o stupnjevitom faznom prijelazu koje kaže kako prvo nastaje nestabilniji polimorf koji zatim prelazi u stabilniji.



Slika 52. Fazne transformacije u mehanokemijskoj reakciji ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vodene otopine octene kiseline.

§ 5. ZAKLJUČAK

Ova disertacija predstavlja rezultate istraživanja solvotermalne i mehanokemijske sinteze koordinacijskih polimera u kojima je ligand glicil-L-fenilalanin, a metalni centri cink(II) i kadmij(II). Osim rezultata sinteze gore navedenih koordinacijskih polimera, prikazani su rezultati praćenja tijekom mehanokemijske sinteze metaloorganske mreže ZIF-8 iz ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vodene otopine octene kiseline.

Solvotermalnim putem priređena su dva nova spoja, $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i $\text{Cd}(\text{Gly L Phe})_2$, čije su kristalne strukture riješene iz podataka dobivenih difrakcijom u polikristalnom uzorku. Osim difrakcijske metode, za određivanje strukture i karakterizaciju, od iznimne su važnosti bile i druge metode: infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska i elementna analiza. Sintetizirani spojevi, $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i $\text{Cd}(\text{Gly L Phe})_2$, su dvodimenzijски koordinacijski polimeri s međusobno prožetom (interpenetriranom) strukturom te su prvi spojevi takve strukture u klasi koordinacijskih polimera/metaloorganskih mreža gdje je dipeptid jedini ligand. Termičkom analizom utvrđena je stabilnost spojeva $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i $\text{Cd}(\text{Gly L Phe})_2$ te je ustanovljeno kako je raspad oba spoja vrlo sličan: započinje oko 300 °C te se odvija u jednom koraku i završava pri oko 450 °C. Istraženi su reakcijski parametri sinteze spojeva te je ustanovljeno je da je maksimalna temperatura reakcije 100 °C, a količina baze od jedan do dva množinska ekvivalenta u odnosu na cink. Također, ustanovljeno je da različite metalne soli cinka i kadmija utječu na morfologiju kristalnih produkata $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$. Acetatne soli cinka i kadmija su reaktivnije naspram halogenida i nitrata. Kadmijeve soli, u usporedbi s cinkovima, pokazuju veću reaktivnost te znatno lakše daju produkt u odsutnosti baze.

Solvotermalnom reakcijom cinkovih iona i Gly-L-Phe uz prisutnost sulfatnih aniona nastaje novi spoj, **1a**, čiju molekulsku formulu i kristalnu strukturu nije bilo moguće odrediti. Infracrvenom spektroskopijom utvrđena je prisutnost sulfatnih iona dok je termička analiza pokazala je da je spoj stabilan do oko 280 °C. Za sintezu spoja **1a** nije nužna prisutnost baze s obzirom da je sulfatni anion taj koji je mjerodavan u reakciji što je dokazano dodavanjem Na_2SO_4 u bistru reakcijsku otopinu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe bez prisutnosti NaOH.

Sinteza koordinacijskih polimera solvotermalnim putem, s Gly-L-Phe kao ligandom, isprobana je i s drugim metalnim kationima: Mg(II), Ca(II), Mn(II), Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I), La(III), Ce(III), Al(III) i Pb(II). S niti jednim od navedenih metalnih kationa nije dobiven željeni produkt, odnosno nisu pronađeni povoljni reakcijski uvjeti koji bi dali koordinacijski polimer/metaloorgansku mrežu.

Mehanokemijske reakcije cinkovih i kadmijevih soli s Gly-L-Phe provedene su bez dodane tekućine i s dodanom tekućinom (LAG). Mehanokemijskom reakcijom cinkovog acetata dihidrata i Gly-L-Phe neovisno o prisutnosti dodane tekućine nastaje nepoznati spoj ili više njih. U reakciji gdje je cinkov klorid izvor cinkovih iona, uz dodanu vodenu otopinu amonijaka, nastaju hidratizirani kloridi cinka, nepoznati spoj(evi) te zaostaje neizreagirani ligand, dok u suhim uvjetima nastaje slabo kristalni nepoznati produkt. Reakcijom cinkovog oksida i Gly-L-Phe, uz dodanu vodenu otopinu amonijaka, nakon 15 minuta dolazi do nastanka $Zn(Gly-L-Phe)_2$, a reakcija završava nakon 60 minuta. Bez dodane tekućine ne dolazi do reakcije. Ovi pomalo neočekivani rezultati pokazuju kako vrsta cinkove soli ima veliki utjecaj na mehanokemijsku reakciju, odnosno na njen ishod. S druge strane, u solvotermalnoj sintezi, različite cinkove soli uvijek su davale spoj $Zn(Gly-L-Phe)_2$ uz određenu promjenu morfologije kristalnog produkta. Solvotermalna i mehanokemijska metoda ponekad daju isti produkt no nema općenitog pravila budući da postoje suštinske razlike u mehanizmu i tijeku reakcija između ta dva pristupa.

Mljevenjem kadmijevog acetata dihidrata s Gly-L-Phe uz dodanu vodenu otopinu amonijaka, kvantitativno nastaje $Cd(Gly-L-Phe)_2$ već nakon 15 minuta. Isti rezultat dobiva se i cinkovim oksidom dok s kadmijevim jodidom ne dolazi do reakcije. Reakcijom kadmijevog oksida i Gly L-Phe uz dodanu vodu, brzo nastaje $Cd(Gly-L-Phe)_2$ no reakcija ne napreduje do kraja. Ovi rezultati potvrđuju da su kadmijeve soli reaktivnije od cinkovih kao što je uočeno prilikom solvotermalnih sinteza. Osim što su kadmijeve soli reaktivnije, zanimljivo je kako $Cd(Gly-L-Phe)_2$ koji nastaje mehanokemijskim putem ostaje iznimno kristalan nakon određenog vremena mljevenja, dok je $Zn(Gly-L-Phe)_2$ slabije je kristalan. Na temelju toga može se reći kako $Cd(Gly-L-Phe)_2$ ima veću mehaničku čvrstoću od $Zn(Gly-L-Phe)_2$.

Sintetizirani $Zn(Gly-L-Phe)_2$ i $Cd(Gly L Phe)_2$ imaju zanimljivu strukturnu značajku – interpenetriranu strukturu koja je zasad jedinstvena u metal-dipeptidnim koordinacijskim polimerima. Dok u nekim metaloorganskim mrežama interpenetracija pozitivno utječe na svojstva, primjerice na količinu adsorbiranog H_2 , za potencijalnu primjenu $Zn(Gly-L-Phe)_2$ i

$\text{Cd}(\text{Gly L Phe})_2$ valjalo bi pronaći uvjete sinteze s kojima bi se dao pripremiti materijal sa slobodnim šupljinama. U tom slučaju, $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ i $\text{Cd}(\text{Gly L Phe})_2$ bi potencijalno mogli, uz povoljna svojstva kemijske i termičke stabilnosti, biti korišteni npr. kao molekulska sita za enantioselektivno odvajanje molekula. Ako bi se s Gly-L-Phe kao ligandom uspjele pripremiti mreže s aktivnim (metalnim) mjestima u šupljinama, tada bi one mogle imati određena katalitička svojstva i biti korištene u asimetričnoj katalizi. Za ciljanu dostavu farmaceutski djelatnih tvari u organizmima, mogla bi se koristiti metaloorganska mreža s Gly-L-Phe kao biološki kompatibilnim ligandom i netoksičnim metalima.

Mehanokemijska sinteza metaloorganske mreže ZIF-8 u vibracijskom mlinu, praćena je *in situ*, u realnom vremenu, difrakcijom sinkrotronskog rendgenskog zračenja. Nađeno je kako reakcijom ZnO i 2-metilimidazola, uz dodatak vodene otopine octene kiseline, nastaje ZIF-8 u vrlo kratkom vremenu, već nakon nekoliko sekundi. Daljnjim mljevenjem opaženo je neočekivano ponašanje: amorfizacija ZIF-8, nastanak nove, kratkoživuće kristalne faze *kat-ZIF* te potom nastanak stabilne, neporozne faze *dia-ZIF*. Ustanovljeno je kako tijekom reakcije nije svaki put isti već u nekim slučajevima nastaje *dia-ZIF* bez pojave međufaze *kat-ZIF*. Korištenjem kristalnog silicija kao unutarnjeg standarda, moguće je kvantitativno pratiti maseni udio kristalnih faza tijekom reakcije.

Dosada nije bilo moguće detektirati nestanak i pojavljivanje kristalnih faza tijekom mljevenja te je stoga ova metoda od iznimne važnosti za razumijevanje tijeka mehanokemijskih reakcija. Daljnjim unaprjeđenjem metode, primjerice uparivanjem s Ramanovom spektroskopijom te praćenjem promjene temperature i/ili tlaka, može se dobiti detaljniji uvid u procese mehanokemijskih reakcija svih vrsta spojeva.

Napredak i razvoj metode praćenja tijeka mehanokemijskih reakcija doprinosi popularizaciji i sve većoj uporabi mehanokemije kao metode sinteze. Korištenje „zelene“ metode sinteze, poput mehanokemije, korisno je s obzirom da se tako smanjuje ili uklanja uporaba i nastanak štetnih kemikalija što pozitivno doprinosi ekološkoj održivosti i ekonomskim aspektima unutar znanstvene zajednice i industrije koja se bavi sintezi materijala.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1739-1758
2. S. R. Batten, N. R. Champness, X-M Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85**, (2013) 1715–1724
3. S. Seth, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 4043–4048
4. A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1284–1293
5. P. Silva, S M. F. Vilela, J. P. C. Tome, F. A. Almeida Paz, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 6774–6803
6. O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 474-484
7. C. Janiak, *Dalton Trans.* (2003) 2781–280
8. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **341** (2013) 974–986
9. S. Qiu, G. Zhu, *Coordination Chemistry Reviews* **253** (2009) 2891–2911,
10. X. Zhang, W. Wang, Z. Hu, G. Wang, K. Uvdal, *Coordination Chemistry Reviews* **284** (2015) 206–235
11. K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Microporous and Mesoporous Materials* **226** (2016) 110-116,
12. A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Nature Reviews Materials* **1** (2016) 15018
13. N. Li, J Xu, R. Feng, T-L. Hu, X-H Bu, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8501–8513
14. S. Yuan, L. Feng, K Wang, J. Pang, M Bosch, C Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, H-C Zhou, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1704303

15. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 319-330.
16. K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* (2006) 4169–4179
17. L. De Luca, *Current Medicinal Chemistry* **13** (2006) 1-23
18. B. Narasimhan, D. Sharma, P. Kumar, *Medicinal Chemistry Research* **20** (2011) 1119-1140
19. B. R. Pimentel, A. Parulkar, E. Zhou, N. A. Brunelli, R. P. Lively, *ChemSusChem* **12** (2014) 3202-3240
20. K. Noh, J. Lee, J. Kim, *Isr. J. Chem.* **58** (2018) 1–15
21. R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 3875–3877
22. J. A. Thompson, C. R. Blad, N. A. Brunelli, M. E. Lydon, R. P. Lively, C. W. Jones, S. Nair, *Chem. Mater.* **24** (2012) 1930–1936
23. Y. Ban, Y. Li, X. Liu, Y. Peng, W. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* **173** (2013) 29–36
24. L. Huang, M. Xue, Q. Song, S. Chen, Y. Pan, S. Qiu, *Inorganic Chemistry Communications* **46** (2014) 9–12
25. J. Yang, Y-B. Zhang, Q. Liu, C. A. Trickett, E. Gutiérrez-Puebla, M. Ángeles Monge, H. Cong, A. Aldossary, H. Deng, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 6448–6455
26. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **43** (2010) 58-67
27. A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.-H. Pham, T.-O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz, T. Frišćić, *Nature Communications* **6** 6662
28. X. C. Huang, Y.Y. Lin, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 1557-1559

29. J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **21** (2009) 1410–1412
30. M. Tu, C. Wiktor, C. Rösler, R. A. Fischer, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 13258–13260
31. P. J. Beldon, L. Fabian, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9640–9643
32. K. Sung Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* **103** (2006) 10186–10191
33. J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1001–1033
34. H. Zhang, M. Zhao, Y. Yang, Y.S. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials* **288** (2019) 109568
35. B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 16811–16831
36. F. Wiesbrock, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*(2002) 3411–3421
37. I. Imaz, M. Rubio-Martinez, J. An, I. Sole´-Font, N. L. Rosi, D. Maspoch, *Chem. Commun.* **47** (2011) 7287–7302
38. A.D. Naik, M. M. Dîrtu, A. P. Railliet, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Polymers* **3** (2011) 1750-1775
39. S. L. Anderson, K. C. Stylianou, *Coordination Chemistry Reviews* **349** (2017) 102–128
40. J. Rabone, Y.-F. Yue, S. Y. Chong, K. C. Stylianou, J. Bacsá, D. Bradshaw, G. R. Darling, N. G. Berry, Y. Z. Khimyak, A. Y. Ganin, P. Wiper, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *Science* **329** (2010) 1053–1057
41. C. Marti-Gastaldo, J. E. Warren, K. C. Stylianou, N. L. O. Flack, M. J. Rosseinsky *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 11044–11048
42. A. P. Katsoulidis, K. Sung Park, D. Antypov, C. Marti-Gastaldo, G. J. Miller, J. E. Warren, C. M. Robertson, F. Blanc, G. R. Darling, N. G. Berry, J. A. Purton, D. J. Adams, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 193–198

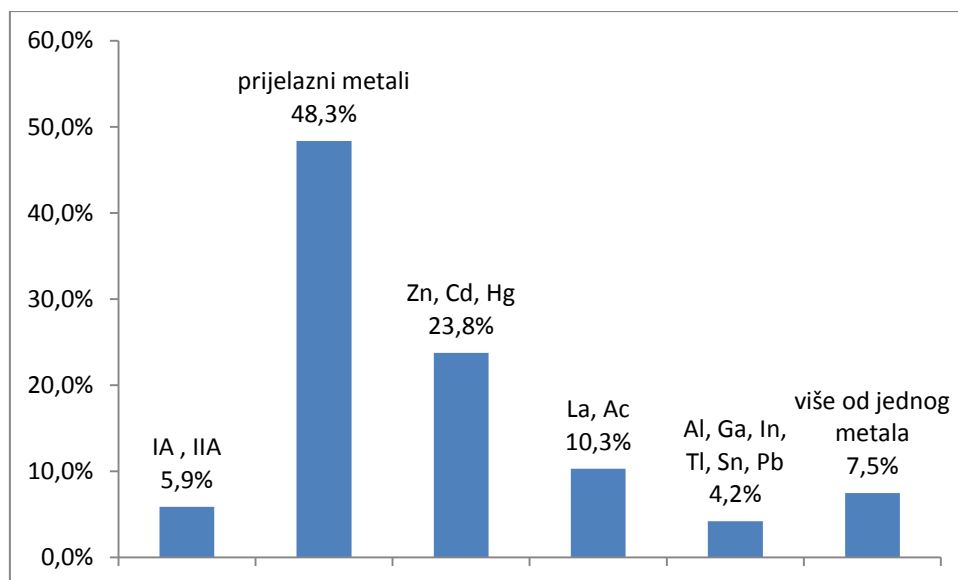
43. A. Puškarić, I. Halasz, M. Gredičak, A. Palčić, J. Bronić, *New Journal of Chemistry* **40** (2016) 4252–4257
44. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933–969
45. K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, 2. izd., Elsevier, Oxford, 2013, 1–49
46. L-S. Long, *CrystEngComm* **12** (2010) 1354–1365
47. P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7608 – 7611
48. S. Bauer, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 6857 –6860
49. Q. Yang, X. Chen, Z. Chen, Y. Hao, Y. Li, Q. Lu, H. Zheng, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10016–10018
50. Y. Pan, D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Sub, Z. Lai, *CrystEngComm* **13** (2011) 6937-6940
51. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447
52. P. Balaž, M. Achimovičova, M. Balaž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskiik, K. Wieczorek-Ciurowa *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7571—7637
53. K. Chadwick, R. Daveya, W. Cross, *CrystEngComm* **9** (2007) 732–734
54. T. Friščić, L. Fabian, *CrystEngComm* **11** (2009) 743–745
55. P. J. Beldon, L. Fabian, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9640 –9643
56. T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimaki, R. E. Dinnebier, *Nature Chemistry* **5** (2013) 66–73
57. I. Halasz, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. C. Nightingale, R. E. Dinnebier, T. Friščić, *Nature Protocols* **8** (2013) 1718–1729

58. I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A.M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimaki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 11538–11541
59. I. Halasz, T. Friščić, S. A. J. Kimber, K. Užarević, A. Puškarić, C. Mottillo, P. Julien, V. Štrukil, V. Honkimaki, R. E. Dinnebier, *Faraday Discuss.* **170** (2014) 203–221
60. P. A. Julien, K. Užarević, A. D. Katsenis, S. A. J. Kimber, T. Wang, O. K. Farha, Y. Zhang, J. Casaban, L. S. Germann, M. Etter, R. E. Dinnebier, S. L. James, I. Halasz, T. Friščić, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 2929–2932,
61. T. Stolar, L. Batzdorf, S. Lukin, D. Žilić, C. Mottillo, T. Friščić, F. Emmerling, I. Halasz, K. Užarević, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 6599–6608,
62. A. M. Fidelli, B. Karadeniz, A. J. Howarth, I. Huskić, L. S. Germann, I. Halasz, M. Etter, S-Y. Moon, R. E. Dinnebier, V. Stilinović, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, *Chem. Commun.* **54** (2018) 6999–7002
63. D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6193–6197;
64. N. Biliškov, A. Borgschulte, K. Užarević, I. Halasz, S. Lukin, S. Milošević, I. Milanović, J. Grbović Novaković, *Chemistry: a European journal* **23** (2017) 16274–16282
65. K. Užarević, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, A. Puškarić, T. Friščić, I. Halasz, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2342–2347
66. K. Užarević, N. Ferdelji, T. Mrla, P. A. Julien, B. Halasz, T. Friščić, I. Halasz, *Chem. Sci.* **9** (2018) 2525–2532
67. L. Batzdorf, F. Fischer, M. Wilke, K. J. Wenzel, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 1799–1802
68. S. Lukin, T. Stolar, M. Tireli, M. V. Blanco, D. Babić, T. Friščić, K. Užarević, I. Halasz, *Chemistry: a European journal* **23** (2017) 13941–13949
69. S. Lukin, M. Tireli, T. Stolar, D. Barišić, M. Blanco, M. di Michiel, K. Užarević, I. Halasz, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1212–1216
70. P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 301–312

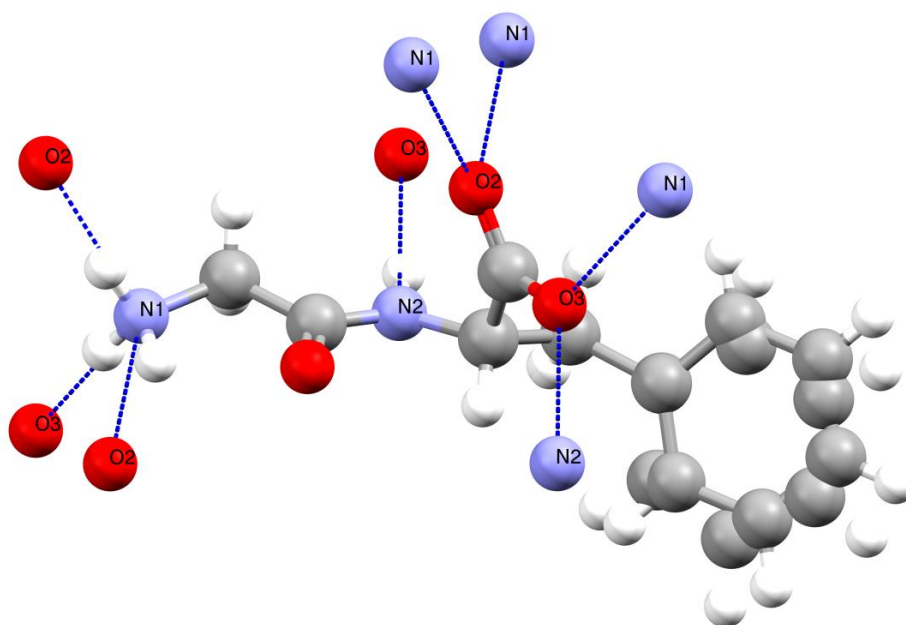
71. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71
72. A.-X. Zhu, R.-B. Lin, X.-L. Qi, Y. Liu, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* **157** (2012) 42–49.
73. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>; pristupljeno 18.12.2019.
74. https://www.fkf.mpg.de/172766/Powder_3D; pristupljeno 18.12.2019
75. Topas, version 4.2, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany
76. R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109** (2004) 1–25.
77. F. S. Parker, *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*, Springer, New York, 1971, 173–187
78. G. Facchin, M. H. Torre, E. Kremer, O. E. Piro, E. E. Castellano, E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **55b** (2000) 1157–1162
79. A. Barth, *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics* **1767** (2007) 1073–1101
80. G. Facchin, E. Kremer, E. J. Baran, E. E. Castellano, O. E. Piro, J. Ellena, A. J. Costa-Filho, M. H. Torre, *Polyhedron* **25** (2006) 2597–2604
81. H.-L. Jiang, T. A. Makal, H.-C. Zhou, *Coordination Chemistry Reviews* **257** (2013) 2232–2249
82. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6. izd., John Wiley, New York, 2009
83. A. Krężel, W. Maret, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **611** (2016) 3–19
84. M. X. Li, H.-J. Zhao, M. Shao, Z.-X. Miao, S.-W. Liang, *J. Coord. Chem.* (2007) **60** 2549–2557
85. H.-Y. Lee, J. W. Kampf, K. S. Park, E. N. G. Marsh, *Cryst. Growth Des.* (2008) **8** 296–303
86. M. Ropo, V. Blum, C. Baldauf, *Scientific Reports* **6** (2016) 35772
87. J. Schmidt, O. Marcovitch, A. Lubezky, Y. Kozirovski, M. Folman, *Journal of Colloid and Interface Science* **75** (1980) 85–94

-
88. K. Koshi, K. Homma, H. Sakabe, *Industrial Health* **16** (1978) 81–89
89. V. André, A. Hardeman, I. Halasz, R. S. Stein, G. J. Jackson, D. G. Reid, M. J. Duer, C. Curfs, M. T. Duarte, T. Friščić, *Angewandte Chemie - International Edition* **50** (2011) 7858-7861.
90. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599-7605
91. T. D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friščić, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 14546–14549
92. S. Cao, T. D. Bennett, D. A. Keen, A. L. Goodwind, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **48** 7805–7807 (2012)

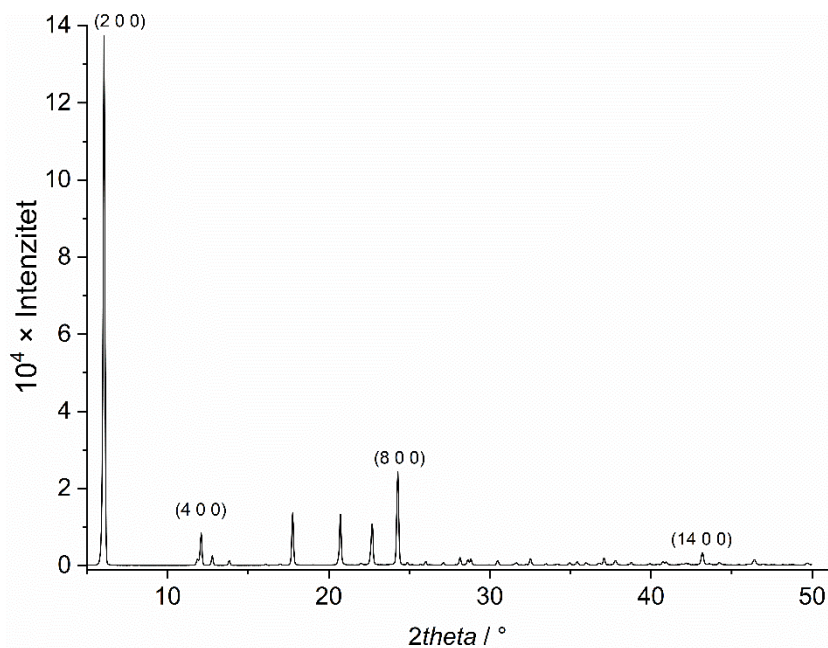
§ 7. DODATAK



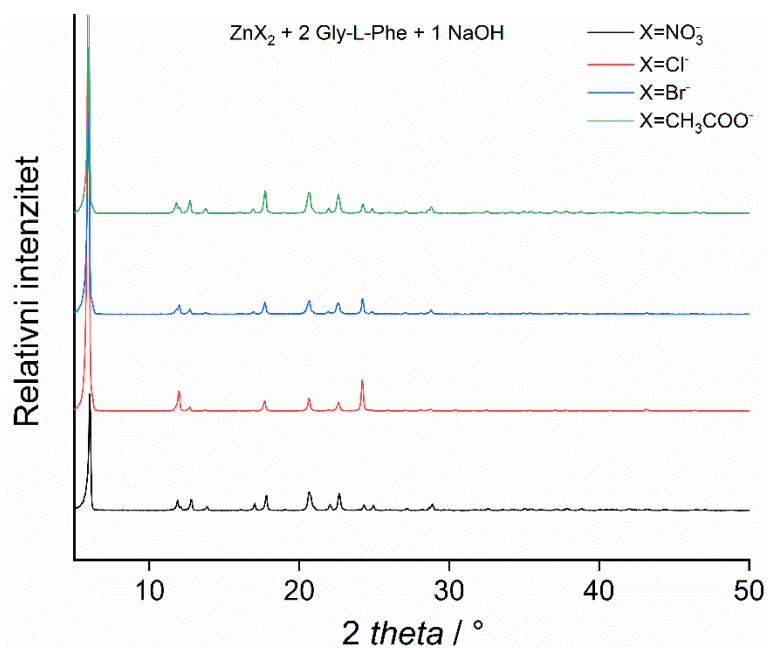
Slika D1. Raspodjela metaloorganskih mreža prema vrsti metala. Pretraživanje je izvršeno u bazi CSD u podskupini spojeva MOF (non-disordered) koja sadrži otprilike 70000 unosa (pretraživanje proveden u prosincu 2019.).



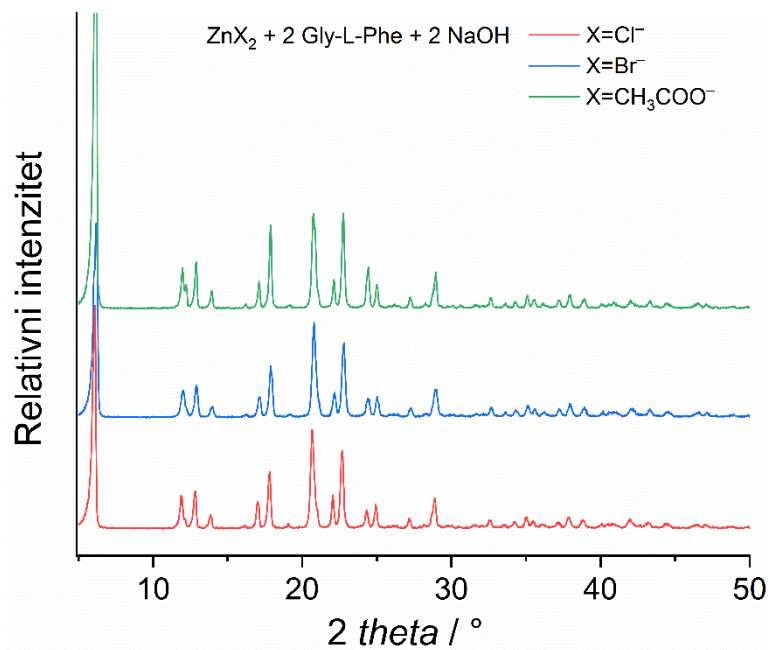
Slika D2. Struktura liganda Gly-L-Phe (CCDC kod: QQQEVJ01). Međumolekulske vodikove veze označene su plavim isprekidanim crtama.



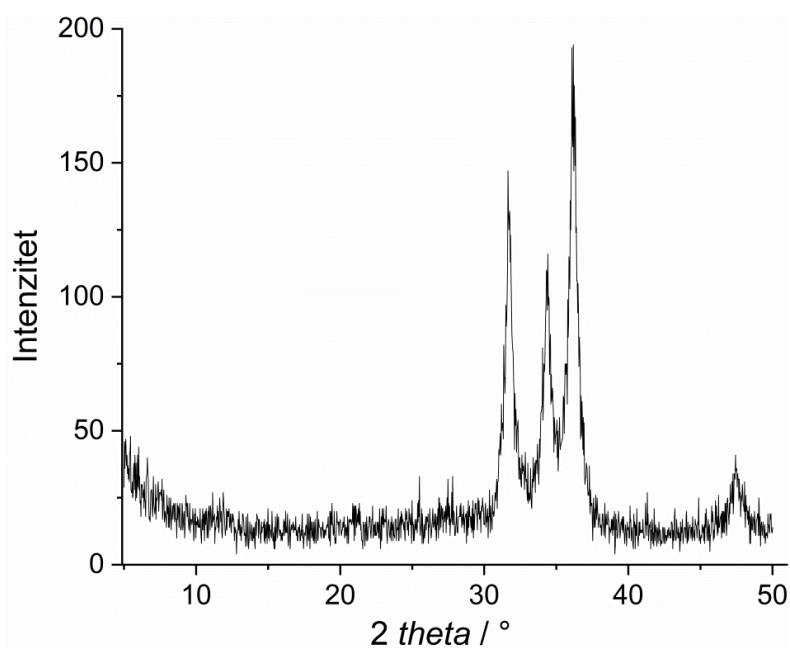
Slika D3. Difraktogram Zn(Gly-L-Phe)₂ dobiven reakcijom otopina Zn(CH₃COO)₂ i Gly-L-Phe bez dodatka NaOH



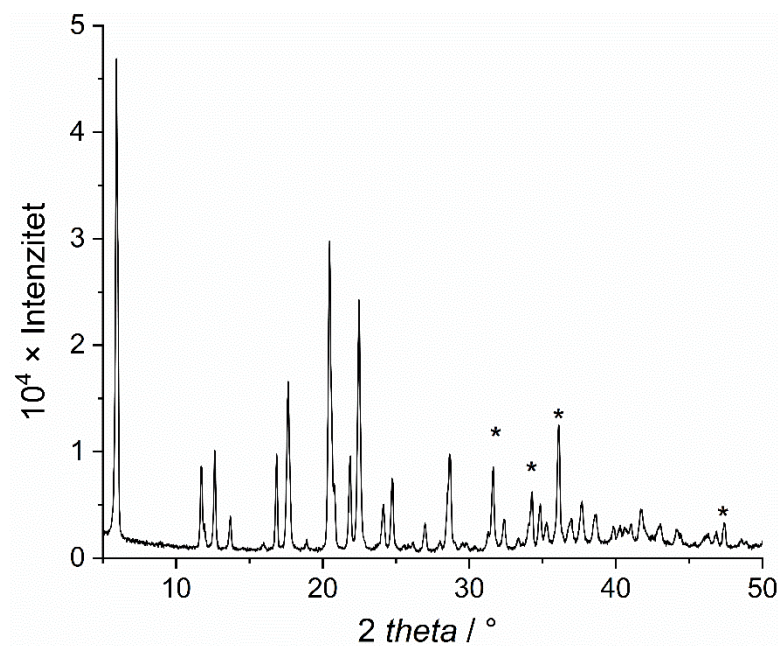
Slika D4. Difraktogrami Zn(Gly-L-Phe)₂ dobivenih reakcijama otopina različitih cinkovih soli i Gly-L-Phe s jednim ekvivalentom NaOH.



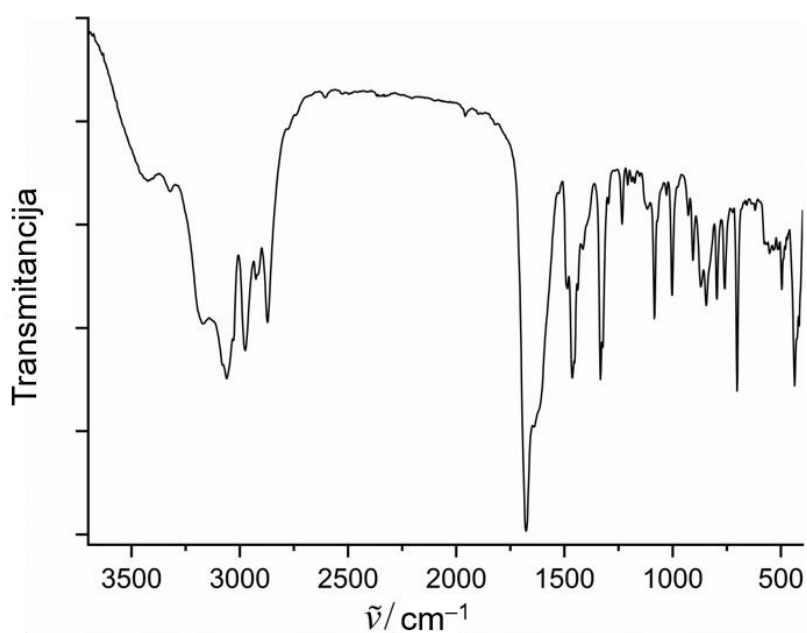
Slika D5. Difraktogrami $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenih reakcijama otopina različitih cinkovih soli i Gly-L-Phe s dva ekvivalenta NaOH.



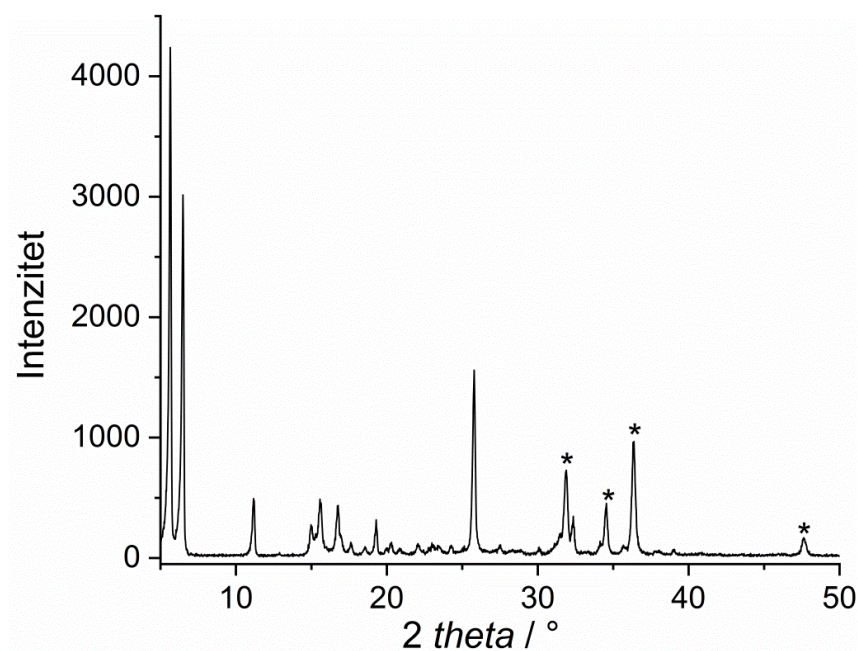
Slika D6. Difraktogram spoja **1a** nakon termogravimetrijske analize (konačna temperatura iznosila je 700°C)



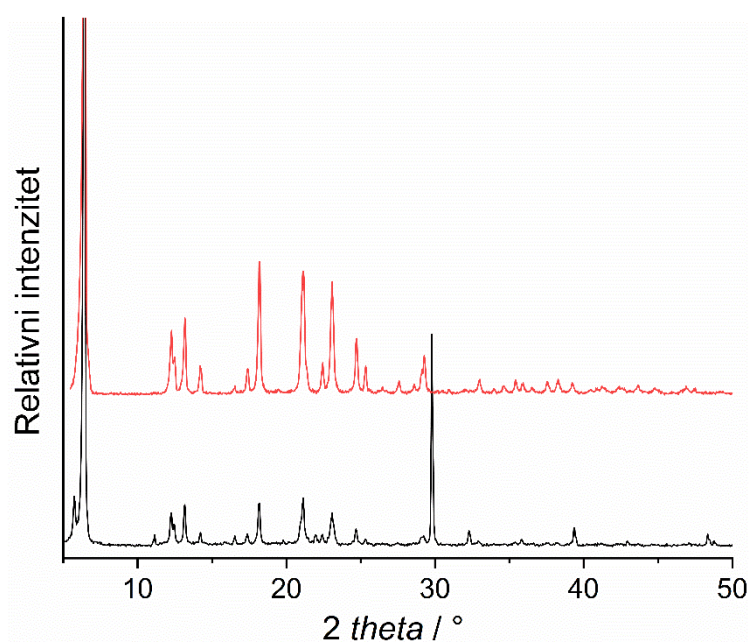
Slika D7. Difraktogram $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenog reakcijom otopina $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i Gly-L-Phe uz suvišak NaOH. Zvezdicama su označeni refleksi koji pripadaju ZnO



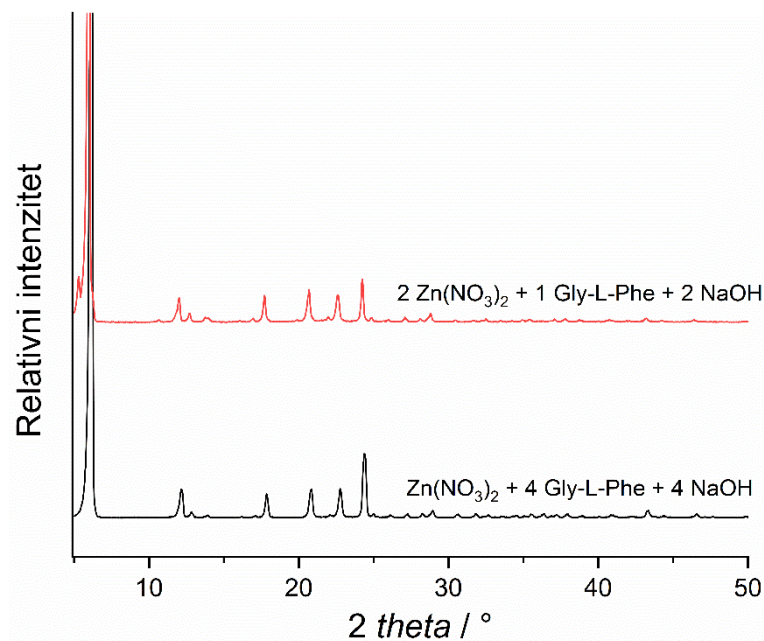
Slika D8. IR spektar $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenog reakcijom otopina $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i Gly-L-Phe uz 2 ekvivalenta NaOH pri 120 °C.



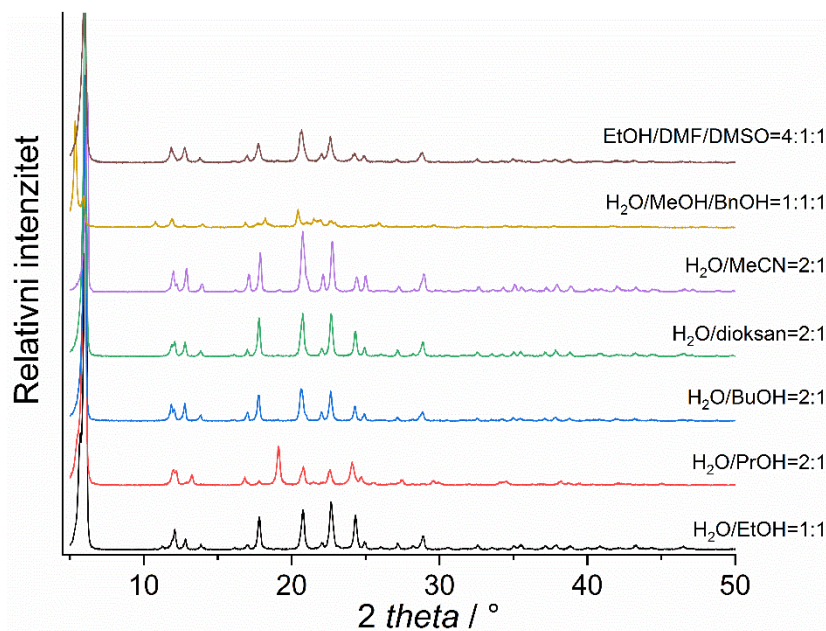
Slika D9. Difraktogram $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ pripremljenog reakcijom otopina $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ i Gly-L-Phe uz 2 ekvivalenta NaOH pri 120 °C. Zvezdicama su označeni refleksi koji pripadaju ZnO.



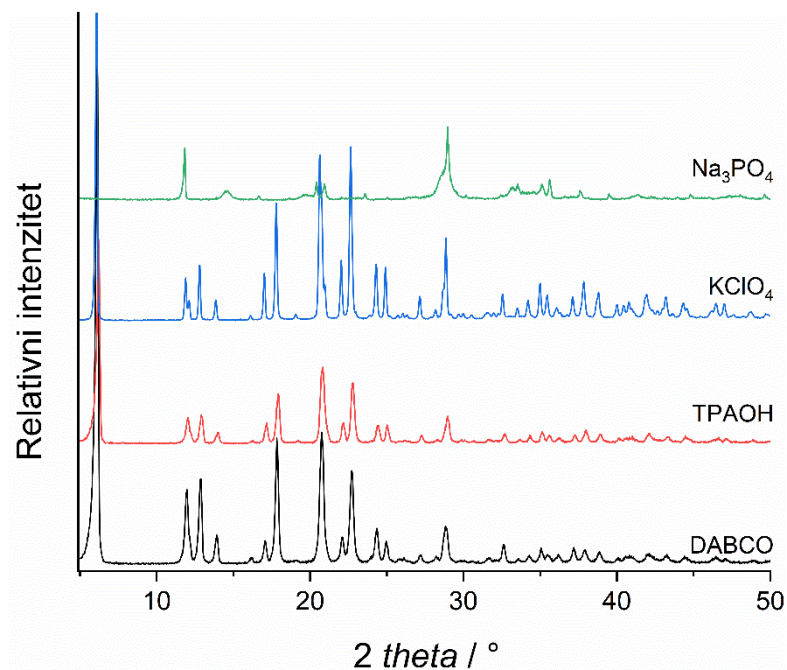
Slika D10. Difraktogrami $\text{Zn}(\text{Gly-L-Phe})_2$ koji su pripremljeni reakcijama otopina $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Gly-L-Phe uz 2 ekvivalenta NaOH difuzijom u hladnjaku (crno) i miješanjem magnetskom miješalicom dva dana pri sobnoj temperaturi (crveno).



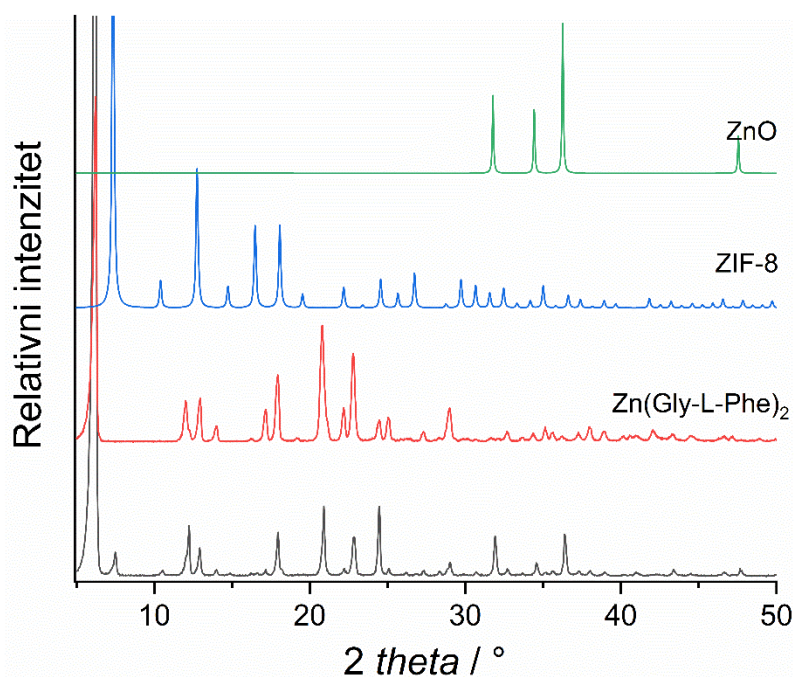
Slika D11. Difraktogrami produkata dobivenih solvotermalnim reakcijama s izmijenjenim stehiometrijskom omjerom reaktanata (početni omjer: Zn(NO₃)₂·6H₂O: 2 Gly-L-Phe: 2 NaOH)



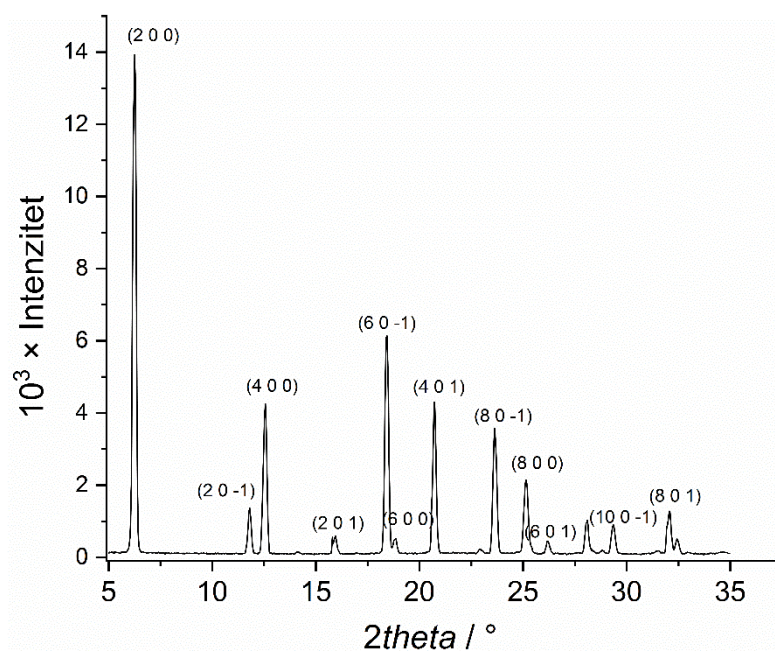
Slika D12. Difraktogrami produkata dobivenih reakcijom Zn(NO₃)₂·6H₂O + 2 Gly-L-Phe + 2 NaOH u različitim otapalima



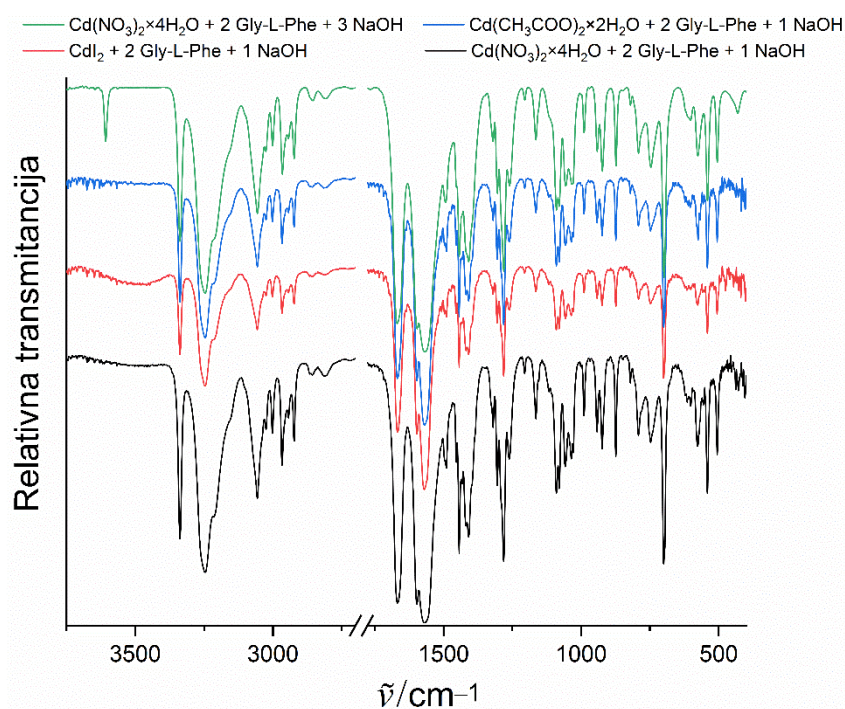
Slika D13. Difraktogrami produkata dobivenih reakcijom $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Gly-L-Phe} + 2$ aditiv. U reakcijama s KClO_4 i Na_3PO_4 dodana su dva množinska ekvivalenta otopine NaOH .



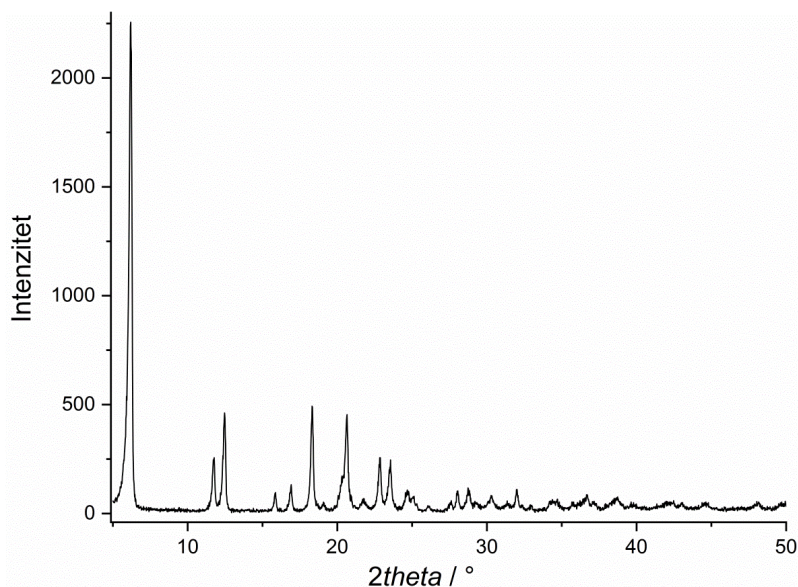
Slika D14. Difraktogram produkata (crno) dobivenih reakcijom $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Gly-L-Phe} + 2$ 2-metilimidazol + 2NH_3



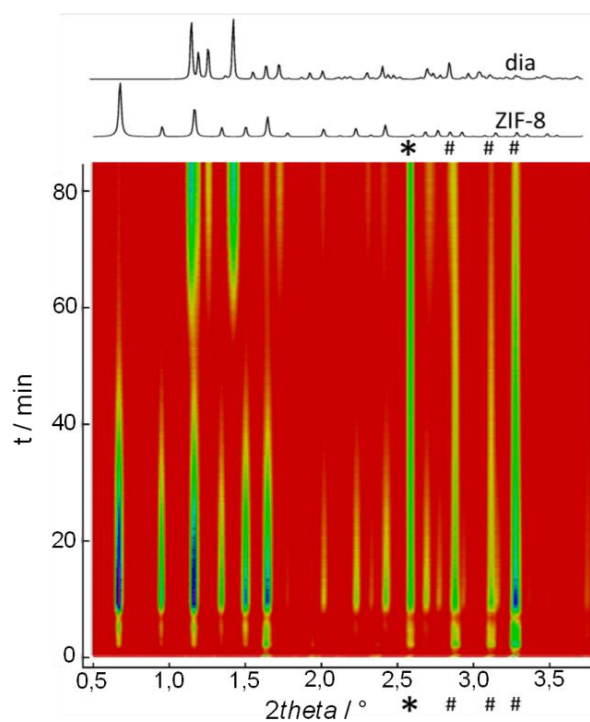
Slika D15. Difrakcijska slika $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenog reakcijom otopina CdI_2 i Gly-L-Phe bez NaOH



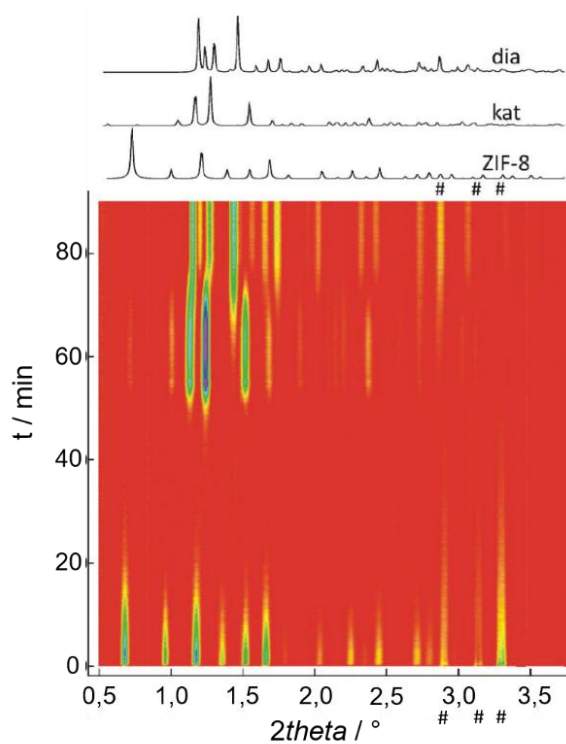
Slika D16. IR spektri $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenih reakcijama otopina različitih kadmijevih soli i Gly-L-Phe s jednim ekvivalentom NaOH te uz suvišak NaOH (zelena krivulja).



Slika D17. Difrakcijska slika $\text{Cd}(\text{Gly-L-Phe})_2$ dobivenog difuzijom otopina (voda:metanol=1:1) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i Gly-L-Phe u atmosferi etanola s 2% trietilamina.



Slika D18. Vremenski razlučena difrakcijska slika mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vode. Položaji maksimuma ZnO i silicija označeni su znakom #, odnosno *



Slika D19. Vremenski razlučena difrakcijska slika mehanokemijske reakcije ZnO i 2-metilimidazola uz dodatak vodene otopine octene kiseline bez dodanog silicija. Položaji maksimuma ZnO označeni su znakom #.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Andreas Puškarić

Datum rođenja: 10. 10. 1985.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

E-mail: apuskar@irb.hr

Obrazovanje

2011.– Poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu, polje Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija

2003.–2010. Diplomski studij kemije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu

Zaposlenje

01.06.2010. – stručni suradnik u Laboratoriju za sintezu novih materijala, Zavod za kemiju materijala, Institut Ruder Bošković

Znanstveni radovi

1. Androš Dubraja, Lidija; Jerić, Ivanka; Puškarić, Andreas; Bronić, Josip; Moreno-Pineda, Eufemio, **Coordination ability of amino acid hydrazide ligands and their influence on magnetic properties in copper(II) coordination polymers** // *Crystengcomm*, 20 (2018), 17; 2396-2403
2. Puškarić, Andreas; Halasz, Ivan; Gredičak, Matija; Palčić, Ana; Bronić, Josip. **Synthesis and structure characterization of zinc and cadmium dipeptide coordination polymers.** // *New journal of chemistry*. **40** (2016) ; 4252-4257
3. Užarević, Krunoslav; Štrukil, Vjekoslav; Mottillo, Cristina; Julien, Patrick A.; Puškarić, Andreas; Friščić, Tomislav; Halasz, Ivan, **Exploring the effect of temperature on a mechanochemical reaction by in situ synchrotron powder X-ray diffraction.** // *Crystal growth & design*. **16** (2016) , 4; 2342-2347
4. Katsenis, Athanassios D.; Puškarić, Andreas; Štrukil, Vjekoslav; Mottillo, Cristina;

- Julien, Patrick A.; Užarević, Krunoslav; Pham, Minh-Hao; Do, Trong-On; Kimber, Simon A.J.; Lazić, Predrag; Magdysyuk, Oxana; Dinnebier, Robert E.; Halasz, Ivan; Friščić, Tomislav, **In situ X-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal-organic framework.** // *Nature Communications*. **6** (2015) ; 6662-1-6662
5. Palčić, Ana; Puškarić, Andreas; Mazaj, Matjaž; Žunkovič, Emanuela; Zabukovec Logar, Nataša; Bronić, Josip, **Structural and degradation studies of a new biocompatible chiral Zn-L-tartrate metal-organic framework.** // *Journal of solid state chemistry*. **225** (2015) ; 59-64
6. Halasz, Ivan; Friščić, Tomislav; Kimber, Simon A.J.; Užarević, Krunoslav; Puškarić, Andreas; Mottillo, Cristina; Julien, Patrick; Štrukil, Vjekoslav; Honkimäki, Veijo; Dinnebier, Robert E, **Quantitative in situ and real-time monitoring of mechanochemical reactions.** // *Faraday discussions*. **170** (2014) ; 203-221
7. Halasz, Ivan; Puškarić, Andreas; Kimber, Simon A.J.; Beldon, Patrick J.; Belenguer, Ana M.; Adams, Frank; Honkimäki, Veijo; Dinnebier, Robert E.; Patel, Bhavnita; Jones, William; Štrukil, Vjekoslav; Friščić, Tomislav, **Real-Time In Situ Powder X-ray Diffraction Monitoring of Mechanochemical Synthesis of Pharmaceutical Cocrystals.** // *Angewandte Chemie. International edition*. **52** (2013) , 44; 11538-11541.
8. Užarević, Krunoslav; Rubčić, Mirta; Radić, Maja; Puškarić, Andreas; Cindrić, Marina. **Mechanosensitive metal–ligand bonds in the design of new coordination compounds.** // *Crystengcomm*. **13** (2011) , 13; 4314-4323

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Medak, Glorija; Bronić, Josip; Puškarić, Andreas; Landripet, Ivana; Marcijuš, Marijan; Mazaj, Zabukovec Logar, Nataša; Migliori, Massimo; Giordano, Girolamo, **Postsynthetic treatment of FAU type zeolite with zinc ions.** // Proceedings of the 8th Serbian-Croatian- Slovenian Symposium on Zeolites / Rakić, Vesna; Hrenović, Jasna; Ristić, Alenka (ur.) Beograd: Serbian Zeolite Association, 2019. str. 142–144

2. Landripet, Ivana; Puškarić, Andreas; Bronić, Josip; Mazaj, Zabukovec Logar, Nataša; Migliori, Massimo; Giordano, Girolamo, **The influence of the preparation method on the ratio of heteroatoms in the zeolite beta structure.** // Proceedings of the 8th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites / Rakić, Vesna; Hrenović, Jasna; Ristić, Alenka (ur.) Beograd: Serbian Zeolite Association, 2019. str. 81–84
3. Matijaković, Nives; Puškarić, Andreas; Bronić Josip; Kralj, Damir, **Mechanochemical synthesis of calcium carbonate polymorphs.** // Solid-State Science & Research - Book of Abstracts / Juribašić Kulcsár, Marina ; Halasz, Ivan (ur.). Zagreb: Institut Ruđer Bošković, 2017. str. 84-84
4. Puškarić, Andreas; Bronić, Josip, **Synthesis of Zinc and Cadmium Glycyl-L-Phenylalanine Coordination Polymers: Mechanochemical Approach.** // Proceedings of the 7th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites / Zabukovec Logar, Nataša ; Bronić, Josip ; Rajić, Nevenka (ur.). Zagreb: Croatian Zeolite Association, 2017. str. 23-26
5. Puškarić, Andreas; Gredičak, Matija; Bronić, Josip, **Synthesis of zinc glycyl-L-phenylalaninate and its characterization.** // Proceedings of the 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites / Antonić Jelić, Tatjana ; Bronić, Josip (ur.). Zagreb: Hrvatska zeolitna udruga, 2015. str. 19-22
6. Užarević, Krunoslav; Halasz, Ivan; Motillo, Cristina; Julien, Patrick; Puškarić, Andreas; Štrukil, Vjekoslav; Friščić, Tomislav, **Variable-temperature in situ powder X-ray diffraction monitoring of mechanosynthesis of metal-organic frameworks.** // 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition Boston, SAD, 2015
7. Užarević, Krunoslav; Motillo, Cristina; Julien, Patrick; Puškarić, Andreas; Štrukil, Vjekoslav; Halasz, Ivan; Friščić, Tomislav, **Exploring the effect of temperature on a mechanochemical reaction by variable-temperature in situ powder X-ray diffraction monitoring.** // 98th Canadian Chemistry Conference and Exhibition Ottawa, Kanada, 2015.
8. Puškarić, Andreas; Halasz, Ivan; Kontrec, Jasminka; Bronić, Josip **New metal-organic framework/coordination polymer synthesized from zinc and**

o-hydroxy derivative of truxillic acid. // Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites / Rajić, Nevenka ; Bronić, Josip ; Zabukovec Logar, Nataša (ur.). Beograd: Serbian Zeolite Association, 2013. str. 136-139

9. Puškarić, Andreas; Palčić, Ana; Bronić, Josip; Boris Subotić
The presence of citric acid in synthesis of some zeolites. // Proceedings of the 4th Slovenian-Croatian Symposium on Zeolites / Antonić Jelić, Tatjana ; Vukojević Medvidović, Nediljka ; Novak Tušar, Nataša ; Bronić, Josip (ur.). Zagreb: Hrvatska zeolitna udruga, 2011. str. 41-44.

Sudjelovanje u sveučilišnoj nastavi

Asistent na Praktikumumu iz anorganske kemije 2, akad. god. 2011./2012. (Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu)

Sudjelovanje u radu tijela Instituta Ruđer Bošković

Sudjelovanje na Otvorenim danima IRB-a (2013.)

Članstvo u znanstvenim i stručnim udruženjima

- Hrvatsko kemijsko društvo (2010.–)
- Hrvatska zeolitna udruga (2010.–)
- Slovensko zeolitno društvo (2013.–)