

Solvatomorfija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom

Ležaić, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:487286>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Katarina Ležaić

**SOLVATOMORFIJA TERNARNIH
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II)
S L-TREONINOM I 1,10-FENANTROLINOM**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2023.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom
prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i komentorstvom dr. sc. Darka Vušaka.

Zahvale

Prvenstveno se zahvaljujem mojoj mentorici prof. dr. sc. Biserki Prugovečki na svim pruženim prilikama tijekom studiranja. Zauvijek ću Vam biti zahvalna na svim vratima koja ste mi otvorili i na ukazanom povjerenju od početka našeg poznanstva. Hvala Vam za svaku minutu Vašeg vremena koju ste izdvojili za mene te na Vašoj smirenosti, beskonačnom strpljenju i srdačnosti.

Veliko hvala mome komentoru dr. sc. Darku Vušaku. Ne mogu Vam se dovoljno zahvaliti za sve što ste napravili za mene, ne samo vezano uz diplomski rad nego kroz sve ove godine koje se poznajemo. Hvala Vam na svom znanju koje nesebično dijelite sa mnom i na opsežnim odgovorima na svako moje pitanje. Hvala Vam na Vašoj dostupnosti i strpljenju. Oboma hvala na svakoj riječi ohrabrenja i podrške te na svakom udijeljenom savjetu. Hvala Vam što ste mi dali priliku da se zaljubim u znanost.

Hvala mojim pačićima – Miji, Aleksandru, Zrinku i Adriani – što su sa mnom dijelili sve uspone i padove od prvoga dana u ovih šest godina. Hvala vam na predivnim prijateljstvima i što ste mi uljepšali studentske dane. Hvala vam što ste me bodrili, motivirali i razumijeli tijekom svih izazova s kojima sam se susrela.

Hvala mojim prijateljima – Hani, Božani, Petri, Marleni, Dominiku, Pauli, Martini i Rebeki – koji su uz mene od osnovnoškolskih i srednjoškolskih dana. Hvala vam na svakoj kavi, izlasku, večeri i šetnji na kojima ste strpljivo slušali o svim mojim dobrim i lošim danima te uvijek bili uz mene sve ove godine. Također, hvala i svima ostalima koji su bili barem mali dio ovog mog putovanja i veselili se sa mnom svim mojim uspjesima.

Najveće hvala mojim roditeljima Mirjani i Zoranu. Hvala vam na svemu što ste mi pružili i učinili mogućim. Hvala vam što ste podržali svaku moju želju i ambiciju te me pratili na svakom koraku bez obzira što me niste uvijek razumijeli. Hvala vam što ste mi omogućili da ostvarim svoje snove. Bez vas ne bih bila tu gdje jesam, kakva jesam.

Hvala i ostalim članovima obitelji koji su bili uz mene, a posebno baki Anki koja je od prvog do zadnjeg dana bila uključena u apsolutno svaki trenutak mog studiranja i bila uvijek moj najveći i najglasniji navijač.

Vaša Katarina

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Bakar(II) – koordinacijska kemija	3
2.2. Aminokiseline	6
2.2.1. <i>Aminokiseline u ulozi liganada</i>	<i>7</i>
2.3. Ternarni koordinacijski spojevi prijelaznih metala s aminokiselinama i heterocikličkim bazama	9
2.4. Pretraživanje kristalografske baze podataka	11
2.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu	13
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Kemikalije.....	16
3.2. Sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva	16
3.2.1. <i>Otopinska sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom</i>	<i>17</i>
3.2.2. <i>Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.....</i>	<i>22</i>
3.3. Instrumentne metode u analizi koordinacijskih spojeva.....	24
3.3.1. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu</i>	<i>24</i>
3.3.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku</i>	<i>28</i>
3.3.3. <i>Infracrvena spektroskopska analiza.....</i>	<i>28</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom	30
4.1.1. <i>Otopinska sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.....</i>	<i>30</i>
4.1.2. <i>Mehanokemijska sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.....</i>	<i>32</i>
4.2. Kristalne strukture	34
4.2.1. <i>Koordinacija bakrovih(II) iona.....</i>	<i>35</i>
4.2.2. <i>Nekovalentne interakcije.....</i>	<i>37</i>
4.2.3. <i>Kristalno pakiranje</i>	<i>38</i>
4.2.4. <i>Kristalizacijske molekule otapala</i>	<i>41</i>

4.3. Infracrvena spektroskopija	43
§ 5. ZAKLJUČAK	45
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	48
§ 7. DODATAK.....	XIII
§ 8. ŽIVOTOPIS	XIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SOLVATOMORFIJA TERNARNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S L-TREONINOM I 1,10-FENANTROLINOM

Katarina Ležaić

Otopinskim i/ili mehanokemijskim metodama priređeno je osam novih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom. Svi spojevi dobiveni otopinskom sintezom analizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu dok su spojevi dobiveni mehanokemijskom metodom analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Neki od spojeva analizirani su dodatno infracrvenom spektroskopijom. Uspješno su određene i analizirane kristalne strukture svih osam spojeva. Bakrov(II) ion u spojevima je pentakoordiniran. U ekvatorijalnom položaju didentatno su vezani 1,10-fenantrolin te L-treoninat. Na peto koordinacijsko mjesto u apikalnom položaju vezana je molekula otapala (voda, metanol ili piridin), sulfatni ion ili karboksilatna skupina susjednog kompleksa. Osim strukturne karakterizacije te proučavanja interakcija unutar kristalne strukture spojeva, istraživani su utjecaji korištenog otapala (vode, metanola, piridina ili njihovih binarnih smjesa) na kristalizaciju i kristalne strukture.

(51+XXI stranica, 33 slike, 14 tablica, 54 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

Ključne riječi: bakar(II), 1,10-fenantrolin, porozne strukture, ternarni koordinacijski spojevi, L-treonin, utjecaj otapala na kristalizaciju

Mentor: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Komentor: dr. sc. Darko Vušak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

2. prof. dr. sc. Davor Kovačević

3. izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Datum diplomskog ispita: 28. rujna 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SOLVATOMORPHISM IN TERNARY COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH L-THREONINE AND 1,10-PHENANTHROLINE

Katarina Ležaić

Eight novel ternary coordination compounds of copper(II) with L-threonine and 1,10-phenanthroline were synthesized by solution-based and/or mechanochemical synthesis methods. All obtained compounds were analyzed by single crystal X-ray diffraction analysis, and the compounds obtained by the mechanochemical method by powder X-ray diffraction analysis. Some of the compounds were additionally analyzed by infrared spectroscopy. Crystal structures of all eight compounds were determined and analyzed. The copper(II) ion is pentacoordinated with 1,10-phenanthroline and L-threonine didentatly bound in equatorial plane whereas solvent molecule (water, methanol or pyridine), sulphate ion or carboxylate group of neighbouring complex are bound apically. In addition to structural characterization and the study of interactions within the crystal structure, the effects of the solvent (water, methanol, pyridine or their binary mixtures) on crystallization and crystal structures were investigated.

(51+XXI pages, 33 figures, 14 tables, 54 references, original in Croatian)

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

Keywords: copper(II), 1,10-phenanthroline, porous structures, solvent effect on crystallization, ternary coordination compounds, L-threonine

Mentor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Assistant mentor: Dr. Darko Vušak

Reviewers:

1. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
2. Dr. Davor Kovačević, Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Associate Professor

Substitute: Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

Date of exam: September 28th, 2023

§ 1. UVOD

Bakar ima ulogu esencijalnog elementa u ljudskom organizmu te je vrlo važan za sintezu i funkciju mnogih proteina koji nose važnu ulogu u respiracijskim procesima, metabolizmu energije ili sintezi DNA.^{1,2} Nadalje, istraživanja su pokazala da maligna i upaljena tkiva metaboliziraju veću količinu bakra u usporedbi sa zdravim tkivima što čini koordinacijske spojeve bakra(II) pogodnima za razvoj lijekova.² Prednost bakra pred drugim prijelaznim esencijalnim metalima je niža toksičnost te prisutnost u mnogim metaloproteinima što ga čini biološki kompatibilnim metalom.³

U posljednje vrijeme, sve se više u dizajnu i sintezi biokompatibilnih koordinacijskih spojeva kao ligandi koriste biološke molekule. Glavna prednost korištenja aminokiselina kao liganda jest što sadrže nekoliko potencijalnih donornih atoma koji se mogu vezati na metalni centar te tako graditi širok spektar različitih struktura. Sukladno tome, istraživanje koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s aminokiselinama nalazi se u fokusu već niz godina upravo zbog svojih potencijalnih primjena u biomedicini, industriji, zaštiti okoliša i kod razvoja novih materijala,⁴ a ponajviše zbog izražene biološke aktivnosti (antiretrovirusne,⁵ antimikrobne,⁶ antibakterijske,⁷ fungicidne⁷ i antitumorske⁴). Nakon otkrića cisplatina i njegovih antitumorskih svojstava te uspješnih kliničkih testiranja, krenuo je razvoj koordinacijskih spojeva koji bi mogli imati istu ili sličnu antitumorsku aktivnost,⁸ a posebno su zanimljivi za istraživanje u tu svrhu ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama, tzv. kasiopejine (engl. *Casiopeinas*).⁹⁻¹¹ Osim biološke aktivnosti, ovakvi spojevi su važni kao modelni spojevi za proučavanje interakcija metala i proteina,^{12,13} utjecaja bioloških liganada na oksidacijsko stanje atoma metala,¹⁴ u kristalnom inženjerstvu te kao katalizatori za industrijsku primjenu.¹⁵ Također, ovi spojevi su često porozni te se istražuju u svrhu razvoja novih funkcionalnih materijala koji sadrže pore različitih veličina i svojstava. Takvi koordinacijski spojevi mogu imati sposobnost prepoznavanja i adsorpcije molekula gosta kao što su na primjer molekule različitih otapala i plinova.^{4,16-18}

Cilj ovog rada je sinteza i strukturna karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom u svrhu istraživanja u kristalnom inženjerstvu. Ligandi su odabrani s ciljem da se u strukturi priređenih spojeva nalazi polaran i nepolaran ligand te istraži njihova sposobnost ostvarivanja različitih vrsta međumolekulskih kontakata.

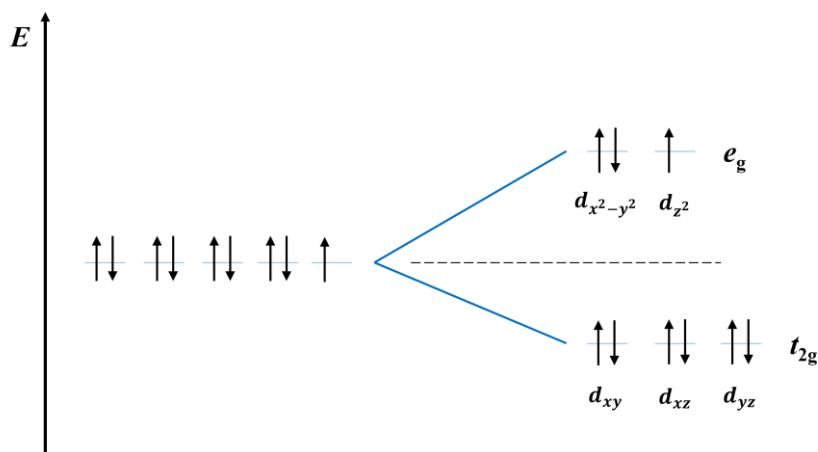
Također, istraživani su utjecaji korištenog otapala (vode, metanola, piridina ili njihovih binarnih smjesa) na kristalizaciju i kristalne strukture.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bakar(II) – koordinacijska kemija

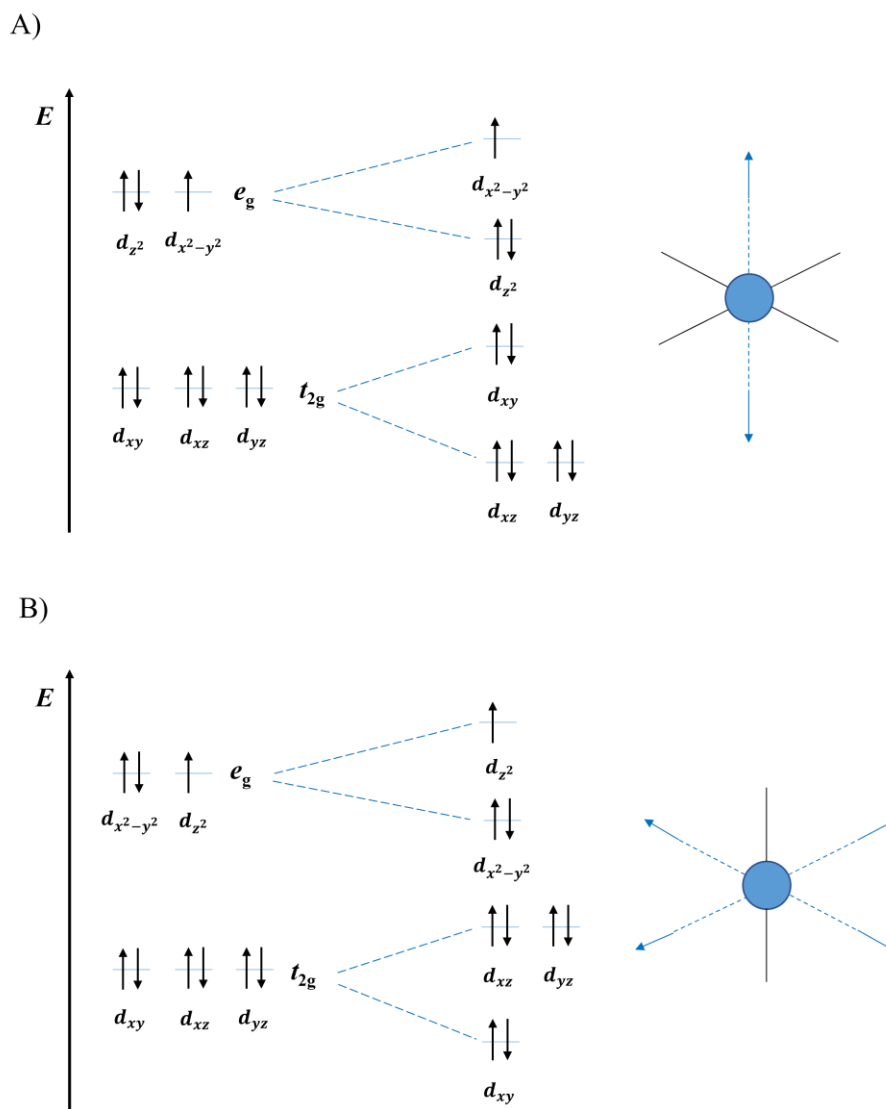
Bakar je prijelazni metal koji pripada prvoj prijelaznoj seriji elemenata d -bloka elektronske konfiguracije $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Najčešće se pojavljuje u oksidacijskim stanjima +I i +II, no može se pojaviti u svim oksidacijskim stanjima između 0 i +IV.¹ Bakar u oksidacijskom stanju +II je ion većeg naboja i manjeg radijusa u odnosu na bakar u oksidacijskom stanju +I, što ga čini tvrdom Lewisovom kiselinom.^{19,20} S obzirom na tu činjenicu, bakar(II) najčešće koordiniraju ligandi koji sadrže donirajuće dušikove i kisikove atome, a i ponekad specije koje sadrže sumpor ili klor. Nadalje, usprkos tome što je elektronska konfiguracija bakra(I) ($[\text{Ar}]3d^{10}$) stabilnija od elektronske konfiguracije bakra(II) ($[\text{Ar}]3d^9$), bakar(II) je stabilniji u vodenim otopinama.¹ Shodno navedenome, u kristalografskoj bazi podataka pohranjeno je najviše kristalnih struktura koje sadrže upravo bakar u oksidacijskom stanju +II.^{1,21}

Koordinacijski broj i geometrija bakrovih koordinacijskih spojeva variraju s oksidacijskim brojem bakra.¹ Bakrovi(II) ioni su u koordinacijskim spojevima najčešće tetra-, penta- ili heksakoordinirani, no u koordinirajućim otapalima poput vode ili otopine amonijaka, bakar će najčešće imati koordinacijski broj 6, odnosno bit će oktaedarske geometrije. Kod oktaedarskih koordinacijskih spojeva, s obzirom da se ligandi nalaze na osima x , y i z , jače djeluju na d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ orbitale koje se protežu duž tih osi, a manje na orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} , koje leže između tih osi. Iz tog razloga se pod utjecajem oktaedarskog polja d -orbitale cijepaju na dvije e_g orbitale više energije te tri t_{2g} orbitale niže energije. Takva vrsta cijepanja orbitala pod utjecajem oktaedarskog kristalnog polja prikazana je na slici 1.¹⁹



Slika 1. Shematski prikaz cijepanja d -orbitala bakrovog(II) iona pod utjecajem oktaedarskog kristalnog polja.

Ukoliko je elektronska konfiguracija nelinearnog koordinacijskog spoja orbitalno degenerirana te asimetrično popunjena, kao što to može biti slučaj kod d^9 konfiguracije koju ima bakar(II), sustav je nestabilan i podložan deformacijama. Deformacijom geometrije koordinacijskog spoja nastaje sustav niže simetrije te posljedično tome i niže energije što ga čini stabilnijim. Takva vrsta pojave naziva se Jahn-Tellerovim efektom. Posljedično Jahn-Tellerovom efektu, dolazi do tetragonske distorzije, odnosno istežanja koordinacijskih veza duž osi z (aksijalnih veza) i skraćivanja veza duž osi x i y (ekvatorijalnih veza) zbog čega oktaedarski koordinacijski spojevi poprimaju oblik izduženog oktaedra. Kod takve deformacije dolazi do smanjenja energije d_{z^2} orbitale, koja sada sadrži dva elektrona te povećanja energije $d_{x^2-y^2}$ orbitale, koja sada sadrži jedan elektron (slika 2A). Produljene aksijalne veze lako mogu puknuti tijekom kristalizacije stoga se mogu izgubiti jedan ili oba liganda zbog čega je u kristalnim strukturama bakar(II) vrlo često planarno tetrakoordiniran (kvadratna geometrija) ili pentakoordiniran (kvadratno-piramidalna odnosno trigonsko-bipiramidalna geometrija). Pod utjecajem Jahn-Tellerova efekta moguće je i skraćivanje aksijalnih koordinacijskih veza te produljivanje ekvatorijalnih što dovodi do geometrije spljoštenog oktaedra (slika 2B).^{19,22}

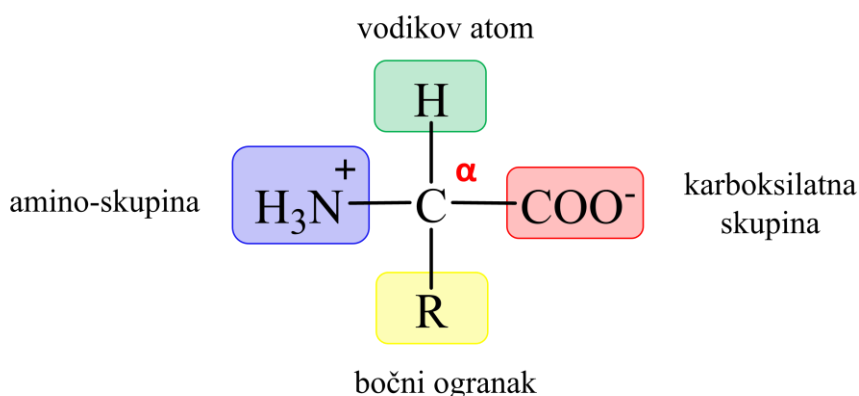


Slika 2. Shematski prikaz cijepanja orbitala u slučaju izduženog oktaedra (A) i spljoštenog oktaedra (B).

Bakar je esencijalni element koji se pojavljuje u tragovima u ljudskom organizmu. Vrlo je važan za sintezu i funkciju mnogih proteina odnosno enzima važnih u respiracijskim procesima, metabolizmu energije ili sintezi DNA, kao na primjer citokrom *c* oksidaze i Cu/Zn superoksid dismutaze.^{1,2} Ukoliko se u tijelu javi nedostatak bakra dolazi do sniženja razine krvnih stanica i osteopenije, dok kod prisutnosti u velikim količinama dolazi do nakupljanja u jetri i živčanom sustavu što dovodi do razvijanja Wilsonove bolesti.¹ Nadalje, pokazalo se da maligna i upaljena tkiva metaboliziraju veću količinu bakra u usporedbi sa zdravim tkivima što čini koordinacijske spojeve bakra(II) pogodnima za razvoj lijekova za liječenje mnogih virusnih i mikrobnih infekcija te upalnih bolesti.²

2.2. Aminokiseline

Aminokiseline pripadaju skupini malih organskih molekula koje se dijele na standardne odnosno proteinogene te neproteinogene aminokiseline. Neproteinogene aminokiseline su one aminokiseline koje nastaju kao međuprodukti sinteze, razgradnje ili posttranslacijske modifikacije proteina. U skupinu proteinogenih aminokiselina svrstano je 20 aminokiselina koje grade proteine te su one zapisane u genetskom kodu. Sve standardne aminokiseline su α -aminokiseline čije ime potječe od α -ugljikovog atoma na koji su vezani karboksilatna skupina, amino-skupina, bočni ogranak te vodikov atom (slika 3).²³



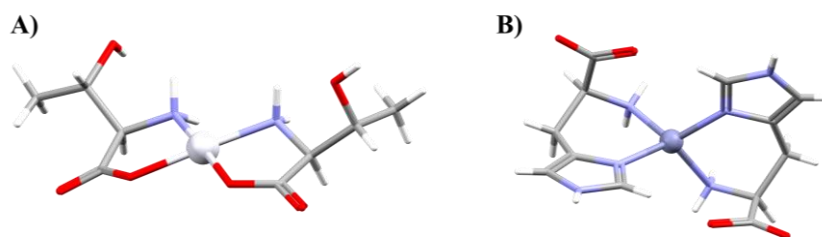
Slika 3. Zwitterionski oblik općenite strukture α -aminokiseline.

Na α -ugljikov atom u aminokiselini vezane su četiri različite skupine što ga čini kiralnim centrom. Iznimno, glicin ne posjeduje kiralni centar s obzirom da je njegov bočni ogranak vodikov atom. Također, prolin je aminokiselina čija struktura odstupa od strukture prikazane na slici 3 jer je njegova struktura ciklička pri čemu su α -ugljikov atom i amino-skupina dio prolinskog prstena. Spojevi koji sadrže kiralni centar optički su aktivni (zakreću ravninu polarizirane svjetlosti) tako da razlikujemo D- i L-stereoizomere aminokiselina, a u prirodi se javljaju isključivo L-izomeri. Aminokiseline se međusobno razlikuju prema vrsti bočnih ogranaka stoga ih dijelimo na one s nepolarnim bočnim ograncima (glicin, alanin, prolin, valin, leucin, izoleucin, metionin), polarnim nenabijenim (serin, treonin, cistein, asparagin, glutamin), odnosno pozitivno (lizin, arginin, histidin) i negativno nabijenim ograncima (aspartat, glutamat) te aromatskim bočnim ograncima (fenilalanin, tirozin, triptofan).²³

2.2.1. Aminokiseline u ulozi liganada

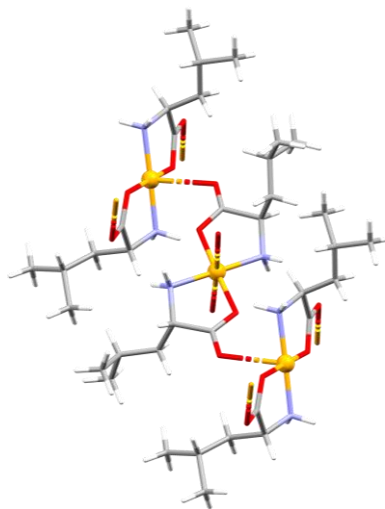
U posljednje vrijeme, sve se više u dizajnu i sintezi biokompatibilnih koordinacijskih spojeva kao ligandi koriste biološke molekule. Glavna prednost korištenja aminokiselina kao liganda jest što sadrže nekoliko potencijalnih donornih atoma koji se mogu vezati na metalni centar te tako graditi širok spektar različitih struktura. Također, jedna od većih prednosti je to što su sve standardne aminokiseline komercijalno dostupne. S obzirom da aminokiseline mogu posjedovati raznolike bočne ogranke, ovisno o njima mogu graditi porozne strukture različitih dimenzionalnosti kroz mrežu nekovalentnih interakcija poput vodikovih veza i π -interakcija. Usmjerenost različitih bočnih ogranaka prema unutrašnjosti pora u takvim strukturama daje mogućnost kontrole nad interakcijama unutar tih pora. Također, s obzirom da posjeduju donor i akceptor vodikove veze moguće je supramolekulsko povezivanje jedinica što učvršćuje strukturu poroznih spojeva s aminokiselinama te povećava stabilnost mreže nakon izlaska molekula otapala.^{24,25}

α -aminokiselinski ligandi u većini slučajeva se na metalni centar koordiniraju didentatno preko dušikovog atoma amino-skupine te kisikovog atoma karboksilatne skupine tvoreći kelatni prsten. Primjer takvog načina povezivanja je spoj [Pt(D-Thr)(L-Thr)] (kod u CSD bazi: BADIYQ) i prikazan je na slici 4A.²⁶ U nekim slučajevima, kao primjerice kod histidina, cisteina i tirozina, koordinacijska veza s metalom može se ostvariti preko heteroatoma iz bočnog ogranka (N, S ili O-atoma). Jedan od primjera koordinacije heteroatoma iz bočnog ogranka na metalni centar je spoj [Zn(D-His)(L-His)]·3H₂O (kod u CSD bazi: HISZNP01) prikazan na slici 4B.²⁷



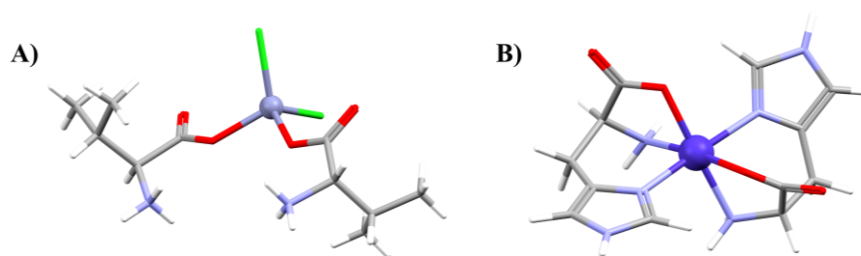
Slika 4. Asimetrične jedinice u kristalnim strukturama spojeva: A) [Pt(D-Thr)(L-Thr)] (kod u CSD bazi: BADIYQ) i B) [Zn(D-His)(L-His)]·3H₂O (kod u CSD bazi: HISZNP01) (molekule vode uklonjene su radi preglednosti).

Nadalje, aminokarboksilati mogu imati i ulogu premošćujućih liganada na način da atom dušika amino-skupine i jedan od atoma kisika karboksilatne skupine tvore kelatni prsten, a drugi atom kisika karboksilatne skupine se veže na susjedni metalni centar. Takvim načinom povezivanja u prostoru nastaju dimerni, trimerni, oligomerni ili polimerni sustavi. Predstavnik ovakve vrste spojeva je koordinacijski polimer bakra(II) s DL-leucinom molekulske formule $[\text{Cu}(\mu\text{-D-Leu})(\mu\text{-L-Leu})]_n$ (kod u CSD bazi: FUTQUJ) prikazan na slici 5.²⁸



Slika 5. Kristalno pakiranje koordinacijskog polimera $[\text{Cu}(\mu\text{-D-Leu})(\mu\text{-L-Leu})]_n$ (kod u CSD bazi: FUTQUJ).

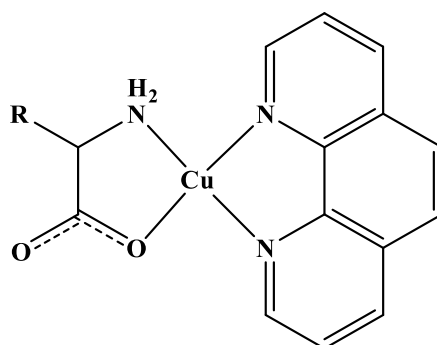
Osim didentatnog vezanja, moguće je i monodentatno vezanje aminokiseline preko jednog kisika karboksilatne skupine čiji je primjer spoj $[\text{ZnCl}_2(\text{D-HVal})(\text{L-HVal})]$ (kod u CSD bazi: ACETUX) prikazan na slici 6A.²⁹ Literaturno je potvrđeno i tridentatno vezivanje na atom metala. Primjer takvog kompleksnog spoja je $[\text{Co}(\text{L-His})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kod u CSD bazi: COHIST10) (slika 6B) u kojem je kobalt(II) koordiniran s jednim kisikovim atomom karboksilatne skupine te dva dušikova atoma od kojih jedan potječe od amino-skupine, a drugi od imidazolnog prstena bočnog ogranka histidina.³⁰



Slika 6. Asimetrične jedinice u kristalnim strukturama spojeva: A) $[\text{ZnCl}_2(\text{D-HVal})(\text{L-HVal})]$ (kod u CSD bazi: ACETUX) i B) $[\text{Co}(\text{L-His})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kod u CSD bazi: COHIST10) (molekule vode uklonjene su radi preglednosti).

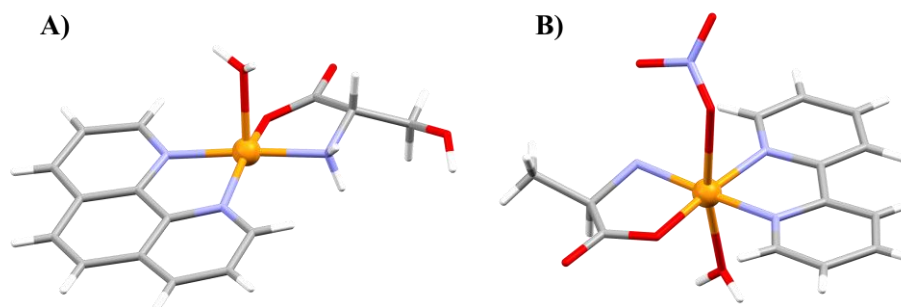
2.3. Ternarni koordinacijski spojevi prijelaznih metala s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Istraživanje koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s aminokiselinama u fokusu je već mnogo godina zbog mnogih potencijalnih primjena u biomedicini, industriji, zaštiti okoliša i kod razvoja novih materijala,⁴ a ponajviše zbog izražene biološke aktivnosti (antiretrovirusne,³¹ antimikrobne,⁶ antibakterijske,⁷ fungicidne⁷ i antitumorske⁴). Nakon otkrića cisplatina i njegovih antitumorskih svojstava te uspješnih kliničkih testiranja, krenulo je intenzivno istraživanje koordinacijskih spojeva prijelaznih metala koji bi mogli imati istu ili sličnu antitumorsku aktivnost.⁸ Posebice su zanimljivi i opširno istraživani ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama koji pripadaju skupini spojeva kasiopejina (engl. *Casiopeinas*).⁹⁻¹¹ Shematski prikaz ternarnih spojeva bakra(II) s aminokiselinom i heterocikličkom bazom 1,10-fenantrolinom prikazan je na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz ternarnog koordinacijskog spoja bakra(II) s aminokiselinom i 1,10-fenantrolinom kao primjer heterocikličke baze.

Pokazano je da su spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama ($[\text{Cu}(\text{aa})(\text{N}-\text{N})]^+$ (aa = aminokarboksilat, N–N = 2,2'-bipiridin ili 1,10-fenantrolin) stabilniji od onih koji sadrže samo bakar(II) i heterocikličku bazu ili samo bakar(II) i aminokiselinu ($[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2]^{2+}$ ili $[\text{Cu}(\text{aa})_2]$).^{32,33} Kod ovakvih tipova spojeva naglasak je do sada bio na izučavanju strukture, a rijetko na proučavanju utjecaja uvjeta kristalizacije na kristalnu strukturu. Nadalje, uobičajeno je bilo opisivati navedene spojeve isključivo strukturno bez detaljnog analiziranja interakcija unutar kristalne strukture. Anioni koji se pojavljuju u kristalnim strukturama spomenutih spojeva najčešće su kloridni, perkloratni i nitratni ion. Među do sada poznatim kristalnim strukturama prevladavaju strukture s heterocikličkim bazama 1,10-fenantrolinom i 2,2'-bipiridinom, a primjeri takvih spojeva prikazni su na slici 8.^{4,34}



Slika 8. Primjeri ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinom i heterocikličkom bazom pohranjeni u CSD bazi: A) $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (kod u CSD bazi: JEFXIE) i B) $[\text{Cu}(\text{L-Ala})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)(\text{bpy})]$ (kod u CSD bazi: CUWMOY).

Kristalizacijske molekule otapala i anioni su uklonjeni radi preglednosti.

Makoto Chikira i suradnici³⁵ istraživali su mogućnost i način vezanja kompleksa bakra, različitih aminokiselina i 1,10-fenantrolina na molekulu DNA. EPR mjerenjima pokazali su da je dodatni aromatski prsten (u usporedbi s 2,2'-bipiridinom) ključan za pojačanu biološku aktivnost. Većina spojeva koji sadrže 2,2'-bipiridin se vežu u mali utor na DNA molekuli, dok se s druge strane, kompleksi koji sadrže 1,10-fenantrolin vežu na način da se interkaliraju između parova baza. Interkalacijom dolazi do narušavanja strukture dvostruke zavojnice te dolazi do cijepanja molekule DNA.^{35,36} Ovisno o molekuli aminokiseline koja je koordinirana, moguće je i vezanje fenantrolinskih kompleksa za mali utor molekule DNA.³⁶ Prednost bakra pred drugim prijelaznim esencijalnim metalima je niža toksičnost (u usporedbi, na primjer, s platinom) te prisutnost u mnogim metaloproteinima što ga čini biološki kompatibilnim metalom

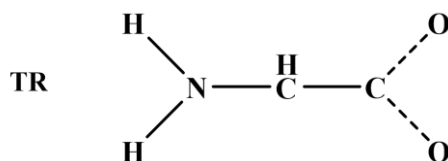
te naposljetku i najistraživanijom kemijskom nukleazom.³ Ruiz-Azuara zajedno sa suradnicima napravila je seriju istraživanja koja su uključivala koordinacijske spojeve bakra(II) s različitim *N,O* i *O,O*-ligandima (između ostaloga i aminoskielinama te njihovim derivatima), te su također patentirali nitratne soli ternarnih koordnacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama (poput glicina, alanina, izoleucina, leucina, serina ili valina) i 2,2'-bipiridinom odnosno 1,10-fenantrolinom i njihovim derivatima kao potencijalne antitumorske lijekove.³⁷ Pokazali su da je prisutnost *N,N*-liganda ključna za očuvanje antiproliferativne aktivnosti. U ovakvim ternarnim koordinacijskim spojevima aminokarboksilatni ligand odvlači elektrone i poboljšava π -interakcije s adeninom, te zbog više različitih načina vezanja utječe na plastičnost koordinacijske sfere i čini koordinacijski spoj biokompatibilnijim. Također, vrsta bočnog ogranka aminokiseline može utjecati na selektivnost prema određenim stanicama. Neki od ovih koordinacijskih spojeva mogu inducirati staničnu apoptozu *in vitro* i pokazuju antitumorsku aktivnost *in vivo*.¹¹

Osim zbog biološke aktivnosti, koordinacijski spojevi prijelaznih metala i aminokiselina povijesno su važni i zbog mogućnosti istraživanja kao modelni spojevi za proučavanje interakcija metala i proteina,^{12,13} specifičnog utjecaja bioloških liganada na postojanost oksidacijskog stanja atoma metala,¹⁴ u kristalnom inženjerstvu te kao katalizatori za industrijsku primjenu.¹⁵ Nadalje, ovakvi sustavi se istražuju i u svrhu dizajniranja poroznih funkcionalnih materijala koji sadrže pore različitih veličina i svojstava. Porozni kompleksi imaju sposobnost prepoznavanja i adsorpcije molekula gosta kao što su na primjer molekule otapala te tako mogu dati različite solvate.^{4,16-18}

2.4. Pretraživanje kristalografske baze podataka

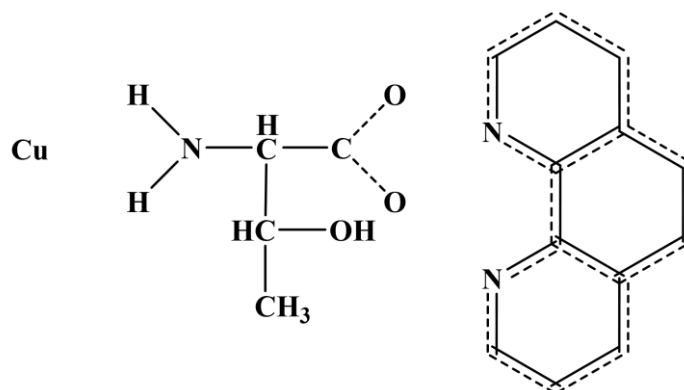
Baza podataka kristalnih struktura (engl. *Cambridge Structural Data base*, CSD) je repozitorij u kojem se mogu pronaći kristalne strukture malih organskih i metaloorganskih molekula određenih najčešće rendgenskom i neutronsom difrakcijom na jediničnom kristalu ili polikristalnim uzorcima. Do sada je u bazi pohranjeno 1 254 320 skupova podataka.³⁸ Pretraživanje baze izvršeno je pomoću programa ConQUEST.³⁹

U CSD bazi (verzija 2023.2.0) do sada je pohranjeno 2941 skupova podataka koji sadrže bilo koji prijelazni metal i općeniti motiv α -aminokiseline (slika 9).



Slika 9. Prikaz unosa tijekom CSD pretrage koja uključuje bilo koji prijelazni metal te općeniti motiv α -aminokiseline. Pune linije prikazuju jednostruke kemijske veze dok isprekidane linije označavaju bilo koju vrstu kemijske veze (opcija tipa veze „Any“).

Ukoliko se pretraga s općenitim motivom α -aminokiseline ograniči na skupove podataka koji sadrže samo prijelazni metal bakar, ona rezultira sa 689 skupova podataka od kojih 11 njih sadrži treonin. Od 689 skupova podataka koji uključuju općeniti fragment α -aminokiseline i bakar, njih 161 sadrži i 1,10-fenantrolin dok su do sada u bazi pohranjena samo 2 skupa podataka koji sadrže bakar kao metalni centar, treonin i 1,10-fenantrolin (slika 10). Oba spoja na bakrov(II) metalni centar imaju didentatno koordinirane molekule 1,10-fenantrolina i treoninata te je u apikalnom položaju vezana voda (kodovi u CSD bazi: BIMBIJ i NUNTAS).^{6,40} U ovim spojevima na bakrov(II) ion koordinirani su i D- i L-treonin. Anioni koji su prisutni u ova dva spoja su kloridni (CSD kod: NUNTAS) i perkloratni ion (CSD kod: BIMBIJ) te je spoj s kloridnim ionom solvat koji sadrži dvije kristalizacijske molekule vode.



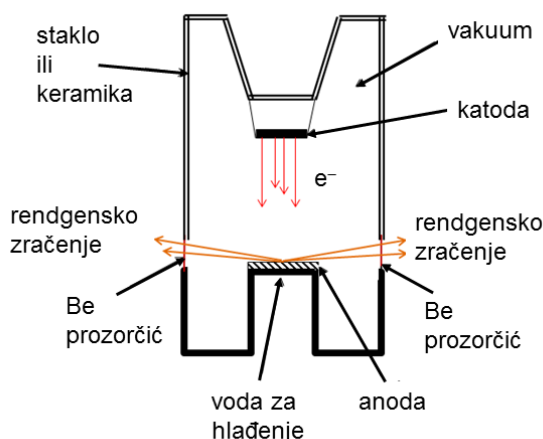
Slika 10. Prikaz unosa tijekom CSD pretrage koja uključuje prijelazni metal bakar, L-treonin i 1,10-fenantrolin. Pune linije prikazuju jednostruke kemijske veze dok isprekidane linije označavaju bilo koju vrstu kemijske veze (opcija tipa veze „Any“).

2.5. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Analitička metoda temeljena na difrakciji rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima je nedestruktivna metoda koja se koristi za izučavanje kristalnih uzoraka na način da daje informacije o molekulskoj i kristalnoj strukturi kao što su parametri jedinične ćelije, vrste i položaji atoma u jediničnoj ćeliji, duljine veza i veličine kutova između atoma te međumolekulske interakcije. Kada se monokromatsko rendgensko zračenje usmjeri na jedinični kristal, dolazi do difrakcije zračenja na elektronima atoma u strukturi. Valna duljina zračenja mora biti približno jednaka redu veličine razmaka između atoma u kristalnoj rešetci. Zakon koji povezuje valnu duljinu elektromagnetskog zračenja s razmakom između mrežnih ravnina u kristalnoj rešetci i kutom difrakcije naziva se Braggovim zakonom:

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

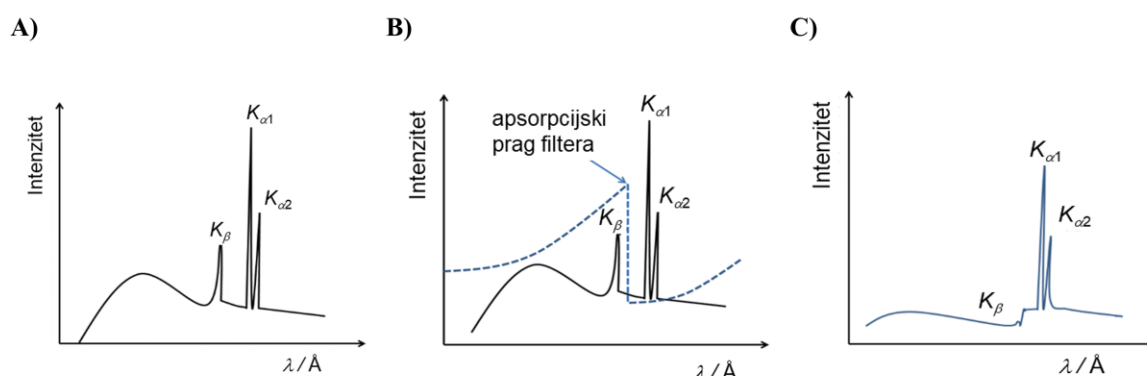
Svaki difraktometar se sastoji od tri ključna elementa: izvora rendgenskog zračenja, goniometra i detektora rendgenskog zračenja. Postoje različiti izvori rendgenskog zračenja, a za strukturalna istraživanja najčešće se koriste rendgenska cijev ili sinkrotron. Rendgenska cijev može biti s fiksnom anodom (klasična rendgenska cijev), s rotirajućom anodom ili “metal jet” rendgenska cijev koja umjesto krute anode sadrži rastaljeni galij ili indij. Rendgensko se zračenje generira u rendgenskoj cijevi, koja je evakuirana cijev i sadrži katodu, anodu i berilijeve prozorčice (slika 11). Na katodi se generiraju elektroni koji se ubrzavaju prema anodi. Kada ubrzani elektroni usmjereni prema anodi dosegnu dovoljnu količinu energije da istisnu elektrone iz unutarnje ljuske atoma anode, ta se praznina popuni elektronima iz više ljuske te dolazi do emitiranja zračenja karakteristične valne duljine kroz berilijeve prozorčice.



Slika 11. Shematski prikaz klasične rendgenske cijevi. Slika je preuzeta iz literaturnog izvora.⁴¹

Emitirani spektar se sastoji od karakterističnog i kontinuiranog spektra prikazanih na slici 12A. K_α i K_β zračenja dio su karakterističnog dijela spektra. Valne duljine tih zračenja karakteristične su za svaki materijal od kojeg anoda može biti napravljena. Kontinuirani dio spektra nastaje uslijed emisije zakočnog zračenja koje je posljedica usporavanja elektrona prolaskom pored jezgre.

Za većinu eksperimenata najčešće se koristi monokromatsko rendgensko zračenje. Monokromatsko zračenje postiže se korištenjem filtera čiji je apsorpcijski prag veći od valne duljine zračenja koje se želi ukloniti. U ovome slučaju poželjno je da apsorpcijski prag bude između valne duljine K_α i K_β zračenja kako bi došlo do apsorpcije kontinuiranog dijela spektra i K_β zračenja (slika 12B), a propuštanja i smanjenja intenziteta K_α karakterističnog zračenja (slika 12C). Filteri se odabiru ovisno o metalu od kojeg je napravljena anoda. Obično se koriste filteri s rednim brojem $Z-1$ ili $Z-2$ ukoliko je Z redni broj elementa od kojeg je napravljena anoda.

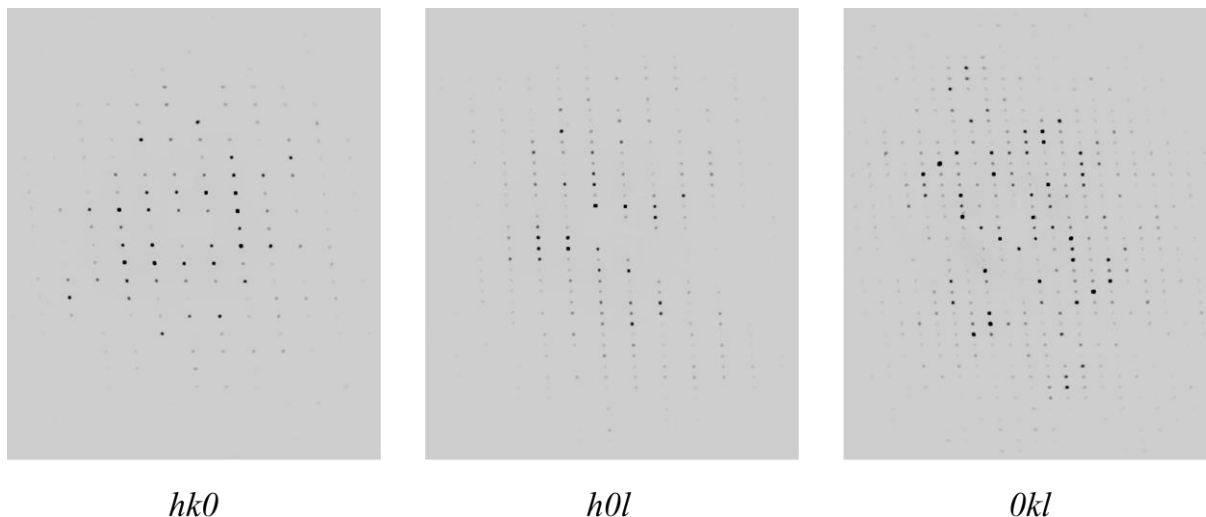


Slika 12. Emisijski spektar rendgenskog zračenja: A) spektar rendgenskog zračenja bez filtera, B) apsorpcijski prag filtera i C) spektar rendgenskog zračenja nakon filtriranja.

Slika je preuzeta iz literaturnog izvora.⁴¹

U trenutku kada snop rendgenskog zračenja prolazi kroz kristal, dolazi do difrakcije (raspršenja i interferencije) zračenja na elektronskom omotaču atoma. Difraktirano zračenje upada na detektor te nastaje niz difrakcijskih slika (slika 13) koje predstavljaju izravan prikaz pripadne recipročne rešetke. Matematičkom operacijom Fourierovom transformacijom iz recipročne rešetke može se dobiti realna slika kristalne rešetke i jedinične ćelije koja je zapravo trodimenzijska slika elektronske gustoće unutar kristala. Iz maksimuma elektronske gustoće

moгуće je odrediti približan položaj svakog atoma unutar jedinične ćelije. Nakon tog koraka, dobiveni strukturni model utočnjava se metodom najmanjih kvadrata.



Slika 13. Difrakcijske slike jediničnog kristala koji kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu.

S obzirom da mnogi materijali mogu formirati kristale, ova metoda pronašla je primjenu u brojnim područjima. Osim u određivanju kristalne strukture malih molekula poput soli, minerala, poluvodiča, metala i ostalih brojnih anorganskih i organskih molekula, uspješno se i pokazala u određivanju strukture i funkcije mnogih bioloških molekula poput vitamina, lijekova, proteina te nukleinskih kiselina (DNA).

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Za otopinsku i mehanokemijsku sintezu ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom korištene su sljedeće kemikalije bez prethodnog pročišćavanja:

- bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Gram-Mol)
- bezvodni bakrov(II) sulfat, CuSO_4 (Acros)
- 1,10-fenantrolin monohidrat, $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- L-treonin, L-HThr (Fisher Scientific)
- metanol, CH_3OH / MeOH (Alkaloid)
- piridin, py (Fisher Scientific)

Bakrov(II) hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) sintetiziran je u laboratoriju Agtinom metodom.^{42,43}

Bakrov(II) sulfat trihidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pripremljen je zagrijavanjem bakrova(II) sulfata pentahidrata na 100 °C, a bakrov(II) sulfat monohidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zagrijavanjem bakrova(II) sulfata pentahidrata na 150 °C. Bezvodni 1,10-fenantrolin (phen) je pripremljen zagrijavanjem 1,10-fenantrolina monohidrata na 130 °C.

3.2. Sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva

Sintetizirano je osam novih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom:

- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·**10H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·**4,3H₂O**)
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Thr})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1b**·**3,5H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1c**·**4H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1c**·**2H₂O**·**CH₃OH**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1d**·**H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{L-Thr})(\text{phen})]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**1e**·**H₂O**·**3CH₃OH**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{phen})(\text{py})]\text{SO}_4$ (**1f**)

3.2.1. Otopinska sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom

Svih osam koordinacijskih spojeva pripravljeno je metodom otopinske sinteze. U sintezi spojeva **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O** i **1f** polazni reaktanti bili su bakrov(II) sulfat pentahidrat, bakrov(II) hidroksid, L-treonin i 1,10-fenantrolin monohidrat. Navedeni reaktanti pomiješani su u množinskom omjeru 1:1:2:2 te otopljeni u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala. U sintezama spoja **1a·10H₂O** kao otapala korišteni su voda (10 mL), metanol (10 mL) ili binarna smjesa metanola i vode (10 mL; v:v = 1:9 ili 7:3). Spoj **1a·4,3H₂O** dobiven je iz smjese u kojoj je kao otapalo korištena voda (10 mL), dok je u slučaju spoja **1c·2H₂O·CH₃OH** upotrijebljen metanol (10 mL), a za sintezu spoja **1f** binarna smjesa metanola i piridina (10 mL; v:v = 1:9 ili 3:7). Spoj **1b·3,5H₂O** dobiven je iz smjese u kojoj je otapalo bila binarna smjesa vode i piridina (10 mL; v:v = 1:9) ili binarna smjesa metanola i piridina (10 mL; v:v = 7:3). Za pripravu spoja **1d·H₂O** korišten je metanol (10 mL) ili binarna smjesa metanola i piridina (10 mL; v:v = 7:3 ili 9:1). Dobivene reakcijske smjese zagrijavane su 45 minuta na temperaturi vrenja otopine. Tamnoplavi igličasti kristali spojeva **1a·10H₂O** i **1a·4,3H₂O** te kristali u obliku prizmica spoja **1c·2H₂O·CH₃OH** su nestabilni izvan matičnice dok su se tamnoplave iglice spoja **1b·3,5H₂O** i prizmice spojeva **1d·H₂O** i **1f** pokazale stabilnima izvan matične otopine.

Nadalje, miješanjem bakrova(II) sulfata monohidrata, bakrova(II) hidroksida, bezvodnog 1,10-fenantrolina i L-treonina u množinskom omjeru 1:1:2:2 te njihovim otapanjem u metanolu (10 mL) i zagrijavanjem na temperaturi vrenja otopine u trajanju od 45 minuta dobivena je otopina iz koje su u konačnici kristalizirali spoj **1c·4H₂O** u obliku tamnoplavih prizmica i/ili vrlo nestabilne van matičnice, tamnoplave iglice spoja **1e·H₂O·3CH₃OH**.

Spojevi **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH** također su pripremljeni miješanjem bezvodnog bakrovog(II) sulfata, bakrovog(II) hidroksida, bezvodnog 1,10 fenantrolina i L-treonina u množinskom omjeru 1:1:2:2 s metanolom (10 mL). Reakcijska smjesa je zagrijavana 45 minuta na temperaturi vrenja otopine.

Sve pripređene otopine bile su tamnoplave boje te je njihova evaporacija na sobnoj temperaturi rezultirala nastankom jediničnih kristala pogodnih za rendgensku strukturnu analizu. Detalji sinteza prikazani su u tablicama 1–7.

Tablica 1. Mase i množine reaktanata te volumen otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1a·10H₂O** i **1a·4,3H₂O**.

	1a·10H₂O	1a·4,3H₂O
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	64,1	
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	25,5	
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	101,1	
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	60,2	
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	
$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	10	

Tablica 2. Mase i množine reaktanata te volumen otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1a·10H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1d·H₂O**.

	1a·10H₂O	1c·2H₂O·CH₃OH	1d·H₂O
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	64,1		
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25		
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,7		
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25		
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,2		
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5		
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	59,3		
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5		
$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	10		

Tablica 3. Mase i množine reaktanata te volumen i volumni omjeri otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1b·3,5H₂O** i **1d·H₂O**.

	1b·3,5H₂O	1d·H₂O
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	63,0	
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,5	
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,8	
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	59,6	
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	
$V(\text{otapala}) = 10 \text{ mL}$	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{py}) = 7:3$	

Tablica 4. Mase i množine reaktanata te volumen i volumni omjeri otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1a·10H₂O** i **1b·3,5H₂O**.

	1a·10H₂O		1b·3,5H₂O
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	64,6	63,1	66,0
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	25,2	24,1	24,5
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	100,3	102,3	101,2
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	61,3	62,9	61,5
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
$V(\text{otapala}) = 10 \text{ mL}$	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})$ = 7:3	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})$ = 1:9	$V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{py})$ = 1:9

Tablica 5. Mase i množine reaktanata te volumen i volumni omjeri otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1d·H₂O** i **1f**.

	1d·H₂O	1f	
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	66,1	64,7	66,9
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,8	26,4	26,7
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,5	100,7	102,7
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	62,3	63,6	62,4
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
$V(\text{otapala}) = 10 \text{ mL}$	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{py})$ = 9:1	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{py})$ = 3:7	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{py})$ = 1:9

Tablica 6. Mase i množine reaktanata te volumen otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1c·4H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH**.

	1c·4H₂O	1e·H₂O·3CH₃OH
$m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$		46,8
$n(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$		0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$		24,9
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$		0,25
$m(\text{phen}) / \text{mg}$		90,9
$n(\text{phen}) / \text{mmol}$		0,5
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$		62,3
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$		0,5
$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$		10

Tablica 7. Mase i množine reaktanata te volumen otapala korištenih u otopinskoj sintezi koordinacijskih spojeva **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH**.

	1d·H₂O	1e·H₂O·3CH₃OH
<i>m</i> (CuSO ₄) / mg	40,0	
<i>n</i> (CuSO ₄) / mmol	0,25	
<i>m</i> (Cu(OH) ₂) / mg	24,3	
<i>n</i> (Cu(OH) ₂) / mmol	0,25	
<i>m</i> (phen) / mg	90,1	
<i>n</i> (phen) / mmol	0,5	
<i>m</i> (L-HThr) / mg	60,3	
<i>n</i> (L-HThr) / mmol	0,5	
<i>V</i> (CH ₃ OH) / mL	10	

Spojevi **1a·10H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1f** analizirani su ATR-IR spektroskopskom metodom. U IR spektrima analiziranih spojeva detektirane su sljedeće vrpce:

- spoj **1a·10H₂O**: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3600\text{--}2900$ (m), 3341 (s), 3255 (s), 3120 (s), 3060 (m), 2976 (m), 2935 (m), 2806 (w), 1658 (s), 1603 (s), 1519 (m), 1494 (w), 1430 (m), 1402 (m), 1367 (m), 1345 (w), 1298 (w), 1262 (w), 1224 (w), 1185 (m), 1142 (m), 1099 (m), 1059 (s), 1035 (s), 1005 (m), 976 (m), 911 (m), 874 (m), 856 (s), 813 (w), 783 (w), 736 (w), 722 (s), 681 (w), 645 (w), 605 (w), 576(w), 556 (w), 474 (w), 428 (m).
- spoj **1b·3,5H₂O**: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3600\text{--}2900$ (m), 3294 (m), 3089 (s), 3062 (m), 3044 (m), 3023 (m), 2972 (w), 2933 (m), 2830 (w), 1623 (s), 1603 (s), 1519 (m), 1492 (m), 1448 (m), 1430 (m), 1400 (m), 1387 (m), 1349 (w), 1315 (w), 1267 (w), 1260 (w), 1224 (w), 1162 (m), 1144 (m), 1072 (s), 1050 (s), 1043 (s), 1013 (m), 903 (m), 873 (m), 851 (s), 807 (w), 779 (m), 761 (m), 739 (m), 719 sw), 700 (s), 637 (w), 616 (w), 599 (m), 558 (w), 540 (w), 534 (w), 523 (w), 510 (w), 500 (w), 490 (w), 482 (w), 466 (w), 446 (m), 430 (m), 416 (m).
- spoj **1c·2H₂O·CH₃OH**: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3600\text{--}2900$ (m), 3206 (s), 3114 (s), 2978 (m), 2935(m), 2906 (m), 2832 (m), 1630 (s), 1610 (s), 1518 (m), 1496 (w), 1429 (m), 1386 (m), 1361 (m), 1347 (m), 1260(w),1228(w),1196(m),1140(m),1084(m),1054 (s),1044 (s),1027 (s), 1002 (s), 968 (m), 902 (m), 867 (m), 853 (s), 808 (w), 783 (w), 741 (m), 722 (s), 686 (w), 650 (w), 611 (w), 556 (s), 490 (w), 466 (w), 431 (m).

- spoj **1f**: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3550\text{--}2900$ (m), 3226 (s), 3154 (m), 3058 (s), 3008 (m), 2965 (m), 2930 (m), 2873 (w), 1630 (s), 1600 (s), 1586 (s), 1520 (m), 1492 (w), 1432 (m), 1416 (w), 1371 (m), 1348 (m), 1325 (m), 1277 (w), 1221 (m), 1145 (m), 1095 (m), 1064 (m), 1032 (s), 1009 (m), 958 (m), 938 (m), 921 (w), 909 (w), 873 (m), 863 (s), 847 (s), 780 (m), 761 (m), 739 (m), 722 (s), 706 (s), 648 (m), 623 (w), 600 (s), 582 (m), 562 (w), 509 (w), 499 (w), 490 (w), 460 (w), 445 (m), 429 (m), 417 (m), 408 (m).

3.2.2. *Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom*

Osim otopinskom metodom sinteze, spojevi **1a**·**10H₂O**, **1a**·**4,3H₂O**, **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH** i **1d**·**H₂O** uspješno su pripremljeni i tekućinom potpomognutom metodom mehanokemijske sinteze (engl. *liquid assisted grinding*, LAG). Mljevenje reakcijske smjese provedeno je pomoću vibracijskog mlina Retsch MM200 u trajanju od 15 minuta na frekvenciji od 25 Hz. Za mljevenje su korištene teflonske posudice (volumena 14 mL) te po jedna kuglica od nehrđajućeg čelika (promjera 8 mm). Sinteze su izvođene na način da su bezvodni ili različiti hidrati bakrovog(II) sulfata ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1, 3$ ili 5), bakrov(II) hidroksid, bezvodni 1,10-fenantrolin (phen) ili monohidrat (phen·H₂O) te L-treonin pomiješani u množinskom omjeru 1:1:2:2 uz dodatak tekućine (metanola ili vode). η -parametar,¹ definiran kao omjer volumena tekućine i ukupne mase krutih reaktanata u sintezi, bio je za sve sinteze 0,2 $\mu\text{L mg}^{-1}$. Detalji svih sinteza prikazani su u tablicama 8 i 9.

Tablica 8. Mase, množine reaktanata, i volumeni tekućina korištenih u mehanokemijskim sintezama spojeva **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O** i **1d·H₂O**.

	1a·10H₂O		1a·4,3H₂O	1d·H₂O
	$x = 5$	$x = 0$	$x = 5$	$x = 0$
CuSO ₄ ·xH ₂ O	$x = 5$	$x = 0$	$x = 5$	$x = 0$
$m(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	62,1	40,2	62,4	40,2
$n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,2	24,7	24,1	24,8
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
phen·yH ₂ O	$y = 0$	$y = 0$	$y = 1$	$y = 0$
$m(\text{phen} \cdot y\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	90,3	91,1	101,0	90,9
$n(\text{phen} \cdot y\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	61,7	59,9	59,3	59,7
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
$\eta / \mu\text{L mg}^{-1}$	0,2	0,2	0,2	0,2
otapalo	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CH ₃ OH
$V(\text{otapalo}) / \mu\text{L}$	47,6	43,2	49,4	43,2

Tablica 9. Mase, množine reaktanata, i volumeni tekućina korištenih u mehanokemijskim sintezama spojeva **1a·10H₂O** i **1c·2H₂O·CH₃OH**.

	1c·2H₂O·CH₃OH			1a·10H₂O + 1c·2H₂O·CH₃OH
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 3$	$x = 5$
CuSO ₄ ·xH ₂ O				
$m(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	40,4	44,6	53,5	62,4
$n(\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	25,0	24,9	24,9	24,7
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
phen·yH ₂ O	$y = 1$	$y = 0$	$y = 0$	$y = 0$
$m(\text{phen} \cdot y\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	100,8	91,2	90,4	90,5
$n(\text{phen} \cdot y\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HThr}) / \text{mg}$	60,3	61,1	60,0	59,5
$n(\text{L-HThr}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
$\eta / \mu\text{L mg}^{-1}$	0,2	0,2	0,2	0,2
otapalo	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH
$V(\text{otapalo}) / \mu\text{L}$	45,4	44,4	45,8	46,0

3.3. Instrumentne metode u analizi koordinacijskih spojeva

3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Jedinični kristali ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom dobiveni otopinskom sintezom podvrgnuti su strukturnoj analizi pomoću metode difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*, SCXRD). Difrakcijski podaci spojeva **1a·10H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1c·4H₂O** i **1f** su prikupljeni pomoću difraktometra Rigaku XtaLAB Synergy-S HyPix6000HE detektorom. Izvor zračenja bila je mikrofokusna rendgenska cijev s bakrenom anodom (CuK_α, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Podaci su prikupljeni pri temperaturi od 170 K (**1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1c·4H₂O** i **1f**) odnosno 180 K (**1a·10H₂O**). Difrakcijski podaci spoja **1d·H₂O** prikupljeni su na sobnoj temperaturi pomoću Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD difraktometra koristeći MoK_α zračenje ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Za spojeve **1a·4,3H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH** difrakcijski podaci prikupljeni su na sinkrotronu Elettra u Trstu koristeći

sinkrotronsko zračenje ($\lambda = 0,70000 \text{ \AA}$) pri temperaturi od 100 K. Podaci su obrađeni pomoću programskog paketa CrysAlisPRO.⁴⁴ Za određivanje kristalnih struktura spojeva korišteno je sučelje WinGX.⁴⁵ Sve kristalne strukture određene su pomoću programa SHELXT,⁴⁶ osim kristalne strukture spoja **1b·3,5H₂O** koja je određena programom SHELXS direktnim metodama.⁴⁷ Svi strukturni modeli su utočnjeni metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL.⁴⁸ Strukture spojeva vizualizirane su programskim paketom Mercury,⁴⁹ te je za izračun geometrijskih parametara korišten program PLATON.⁵⁰ Svi nevodikovi atomi utočnjeni su anizotropno. Većina vodikovih atoma utočnjena je na izračunatim položajima s obzirom na pripadajuću funkcijsku skupinu. Vodikovi atomi koji pripadaju molekulama vode, metanola ili hidrogensulfatnom ionu su pronađeni u Fourierovoj diferentnoj mapi i postavljeni na položaje prema idealiziranoj geometriji odgovarajuće skupine kojoj pripadaju ili su im koordinate fiksirane. Detaljni kristalografski podaci za kristalne strukture svih spojeva prikazani su u tablicama 10 i 11. U spoju **1a·4,3H₂O** struktura jednog od simetrijski neovisnih L-treoninata je neuređena preko dva položaja s okupancijama 0,52 odnosno 0,48. U položaju s većom okupancijom prisutna je molekula vode s istim okupancijskim faktorom, dok u drugom položaju izostaje. Prema tome, uz ostale prisutne kristalizacijske molekule vode, prosječan broj kristalizacijskih molekula vode po formulskoj jedinki je 4,3. Nadalje, u spoju **1b·3,5H₂O** jednom od simetrijski neovisnih sulfatnih iona struktura je neuređena preko dva položaja oko jedne S–O veze, tako da su ostala tri kisikova atoma podijeljena na dva položaja s okupancijama 0,67 i 0,33. Detaljni kristalografski podaci svih spojeva prikazani su u tablicama 10 i 11.

Tablica 10. Kristalografski podaci za spojeve **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1b·3,5H₂O** i **1c·4H₂O**.

Oznaka spoja	1a·10H₂O	1a·4,3H₂O	1b·3,5H₂O	1c·4H₂O
Empirijska formula	C ₃₂ H ₅₆ Cu ₂ N ₆ O ₂₂ S	C ₃₂ H ₄₄ Cu ₂ N ₆ O _{16,26} S	C ₆₄ H ₇₈ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₇ S ₂	C ₃₃ H ₄₆ Cu ₂ N ₆ O ₁₆ S
Relativna molekulska masa	1035,99	932,31	1765,70	941,92
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Trikliniski	Trinklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> / Å	6,93221(5)	7,0531(4)	7,2863(1)	6,9535(3)
<i>b</i> / Å	25,2897(2)	25,5724(8)	12,1935(2)	11,6845(4)
<i>c</i> / Å	12,5778(1)	20,8207(12)	20,1043(2)	13,5791(3)
α / °	90	90	84,186(1)	66,397(3)
β / °	96,914(1)	97,561(5)	85,868(1)	89,462(3)
γ / °	90	90	83,227(2)	74,672(4)
<i>V</i> / Å ³	2189,02(3)	3722,7(3)	1761,32(4)	969,19(7)
<i>T</i> / K	180	100	170	170
Valna duljina zračenja / Å	1,54184	0,70000	1,54184	1,54184
Faktor neslaganja (<i>R</i>) ¹	0,0413	0,1019	0,0696	0,0521
Težinski faktor neslaganja (<i>wR</i>) ²	0,1023	0,2877	0,1892	0,1753
Prikladnost modela (<i>S</i>) ³	1,05	1,06	1,06	1,04
Minimum /maksimum rezidualne elektronske gustoće / e Å ⁻³	-0,58; 0,46	-1,08; 0,94	-1,28; 0,94	-0,85; 0,87

$$^1 R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^2 wR = \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$^3 S = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]}{N_{\text{obs}} - N_{\text{param}}} \right]^{1/2}$$

Tablica 11. Kristalografski podaci za spojeve **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O**, **1e·H₂O·3CH₃OH** i **1f**.

Oznaka spoja	1c·2H₂O·CH₃OH	1d·H₂O	1e·H₂O·3CH₃OH	1f
Empirijska formula	C ₃₄ H ₄₆ Cu ₂ N ₆ O ₁₅ S	C ₃₄ H ₄₂ Cu ₂ N ₆ O ₁₃ S	C ₅₂ H ₅₉ Cu ₃ N ₉ O ₂₃ S ₂	C ₃₇ H ₃₉ Cu ₂ N ₇ O ₁₁ S
Relativna molekulska masa	937,93	901,87	1442,93	916,89
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	11,9942(2)	14,1648(6)	11,9221(2)	11,8449(4)
<i>b</i> / Å	13,3495(2)	7,4443(3)	20,0492(5)	14,6341(3)
<i>c</i> / Å	12,7098(2)	17,9276(6)	12,9510(3)	12,3881(4)
α / °	90	90	90	90
β / °	110,037(2)	99,547(4)	110,115(2)	117,215(4)
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	1911,87(6)	1864,23(13)	2906,84(12)	1909,63(12)
<i>T</i> / K	170	293	100	170
Valna duljina zračenja / Å	1,54184	0,71073	0,70000	1,54184
Faktor neslaganja (<i>R</i>) ¹	0,0276	0,0520	0,0639	0,0639
Težinski faktor neslaganja (<i>wR</i>) ²	0,0769	0,1092	0,1677	0,1781
Prikladnost modela (<i>S</i>) ³	1,07	1,00	1,06	1,07
Minimum/maksimum rezidualne elektronske gustoće / e Å ⁻³	-0,42; 0,29	-0,43; 0,45	-1,45; 1,53	-0,73; 1,10

$$^1 R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^2 wR = \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$^3 S = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]}{N_{\text{obs}} - N_{\text{param}}} \right]^{1/2}$$

3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Mehanokemijskom sintezom dobiveni su polikristalni uzorci **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1d·H₂O** koji su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) pomoću difraktometra Malvern Panalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji. Za prikupljanje podataka korišteno je CuK α zračenje ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Difraktirano zračenje uzorka koji se nalazio na nosaču od silicija prikupljano je pri sobnoj temperaturi pomoću PIXcel^{1D} detektora u području 2θ kuta od 5° do 40° s rezolucijom $0,022^\circ$ i vremenom mjerenja od 15,0 sekundi po koraku. Difrakcijski eksperiment je trajao dvije minute. Dobiveni difraktogrami su vizualizirani i analizirani pomoću programa DataViewer⁵¹ te su uspoređeni s difraktogramima izračunatim iz kristalne strukture.

3.3.3. Infracrvena spektroskopska analiza

Uzorcima priređenih koordinacijskih spojeva **1a·10H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1f** snimljeni su infracrveni spektri Thermo ScientificTM NicoletTM iS50 FTIR spektrometrom opremljenim s ATR modulom (engl. *attenuated total reflectance*). Kristalni uzorci su nanešeni na dijamantni prozorčić te su snimani u rasponu valnog broja od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} s rezolucijom od 4 cm^{-1} . IR spektri su vizualizirani i analizirani u programu SpectraGryph.⁵²

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome radu opisana je sinteza i karakterizacija osam novih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom prikazanih u tablici 12. Svi spojevi uspješno su sintetizirani otopinskom metodom sinteze čiji su produkti bili jedinični kristali pogodni za određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spojevi **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1d·H₂O** dodatno su sintetizirani i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom metodom sinteze. Dobiveni praškasti uzorci analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku tako da su eksperimentalni difraktogrami uspoređeni s difraktogramima izračunatim na temelju kristalnih struktura tih spojeva u svrhu određivanja fazne čistoće. Također, spojevi **1a·10H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1f** analizirani su i spektroskopski IR-ATR metodom.

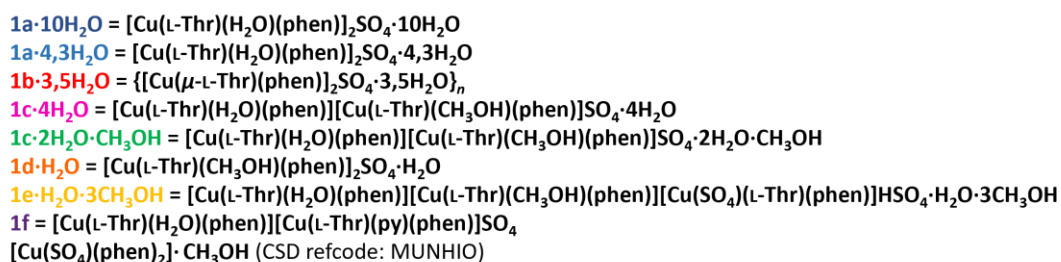
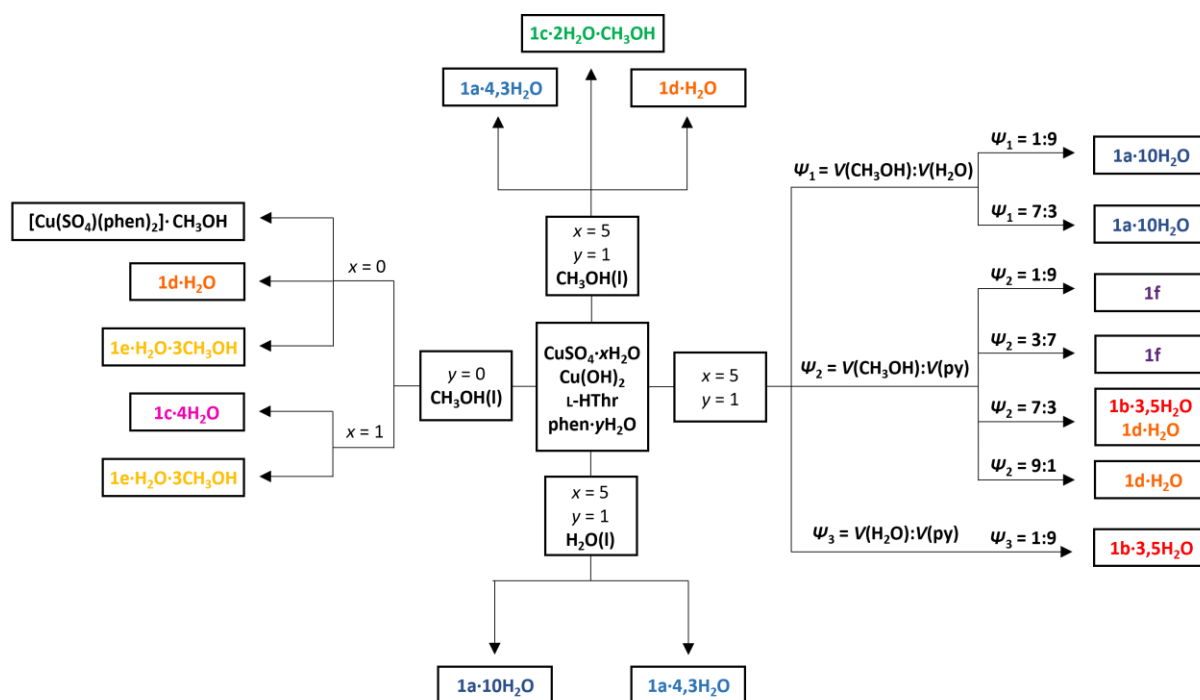
Tablica 12. Formule i oznake ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.

Oznaka spoja	Formula spoja
1a·10H₂O	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)] ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
1a·4,3H₂O	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)] ₂ SO ₄ ·4,3H ₂ O
1b·3,5H₂O	{[Cu(μ-L-Thr)(phen)] ₂ SO ₄ ·3,5H ₂ O} _n
1c·4H₂O	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)][Cu(L-Thr)(CH ₃ OH)(phen)]SO ₄ ·4H ₂ O
1c·2H₂O·CH₃OH	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)][Cu(L-Thr)(CH ₃ OH)(phen)]SO ₄ ·2H ₂ O·CH ₃ OH
1d·H₂O	[Cu(L-Thr)(CH ₃ OH)(phen)] ₂ SO ₄ ·H ₂ O
1e·H₂O·3CH₃OH	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)][Cu(L-Thr)(CH ₃ OH)(phen)][Cu(SO ₄)(L-Thr)(phen)]HSO ₄ ·H ₂ O·3CH ₃ OH
1f	[Cu(L-Thr)(H ₂ O)(phen)][Cu(L-Thr)(phen)(py)]SO ₄

4.1. Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom

4.1.1. Otopinska sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom

Svih osam koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom sintetizirano je metodom otopinske sinteze na način da su korišteni bezvodni bakrov(II) sulfat ili različiti hidrati bakrovog(II) sulfata ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x = 1$ ili 5), bakrov(II) hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), L-treonin (L-Thr/L-HThr) te bezvodni 1,10-fenantrolin (phen) ili njegov monohidrat ($\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$) u množinskom omjeru 1:1:2:2. Navedeni reaktanti su otopljeni u različitim otapalima (voda, metanol) ili binarnim smjesama otapala različitih volumnih omjera (metanol:voda, voda:piridin, metanol:piridin) te zagrijavani na temperaturi vrenja otopine u trajanju od 45 minuta. Pripravljene tamnoplave otopine su u konačnici rezultirale formiranjem kristala u obliku tamnoplavih iglica (spojevi **1a**·10H₂O, **1a**·4,3H₂O, **1b**·3,5H₂O i **1e**·H₂O·3CH₃OH) i tamnoplavih prizmica (spojevi **1c**·4H₂O, **1c**·2H₂O·CH₃OH, **1d**·H₂O i **1f**). Kristali spojeva **1b**·3,5H₂O, **1c**·4H₂O, **1d**·H₂O i **1f** su stabilni izvan matičnice, dok su kristali spojeva **1a**·10H₂O, **1a**·4,3H₂O, **1c**·2H₂O·CH₃OH i **1e**·H₂O·3CH₃OH izrazito nestabilni izvan matične otopine. Pregled provedenih otopinskih sinteza svih osam koordinacijskih spojeva prikazan je na slici 14.



Slika 14. Otopinske sinteze svih osam koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.

Prema slici 14 može se uočiti da često isti sintetski uvjeti rezultiraju s više različitih produkata. Ukoliko se u reakciji koriste hidrati reaktanti s najviše kristalizacijskih molekula vode (bakrov(II) sulfat pentahidrat i 1,10-fenantrolin monohidrat) u kombinaciji s čistom vodom ili binarnom smjesom otapala s visokim udjelom vode, u većini slučajeva formiraju se kristali spoja $1\mathbf{a} \cdot 10\mathbf{H}_2\mathbf{O}$, dok u nekim slučajevima nastaje spoj $1\mathbf{a} \cdot 4,3\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ ili oboje nastaju u smjesi. S druge strane, ukoliko se s istim reaktantima umjesto vode kao otapalo koristi metanol kristaliziraju tri različita produkta: $1\mathbf{a} \cdot 4,3\mathbf{H}_2\mathbf{O}$, $1\mathbf{c} \cdot 2\mathbf{H}_2\mathbf{O} \cdot \mathbf{CH}_3\mathbf{OH}$ i/ili $1\mathbf{d} \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$. Nadalje, koristeći hidrate reaktanata koji sadrže manje kristalizacijskih molekula vode ili su u bezvodnom obliku kao što su bezvodni bakrov(II) sulfat ili bakrov(II) sulfat monohidrat i bezvodni 1,10-fenantrolin uz čisti metanol kao otapalo, također nastaje spoj $1\mathbf{d} \cdot \mathbf{H}_2\mathbf{O}$, te spojevi

1c·4H₂O i/ili **1e·H₂O·3CH₃OH**. U smjesi sa spojevima **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH** nastaje i literaturno poznati spoj molekulske formule [Cu(SO₄)(phen)₂]**·CH₃OH** (kod u CSD bazi: MUNHIO).

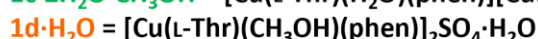
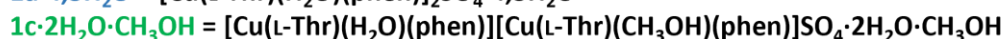
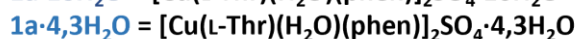
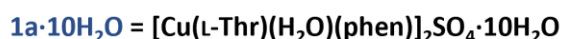
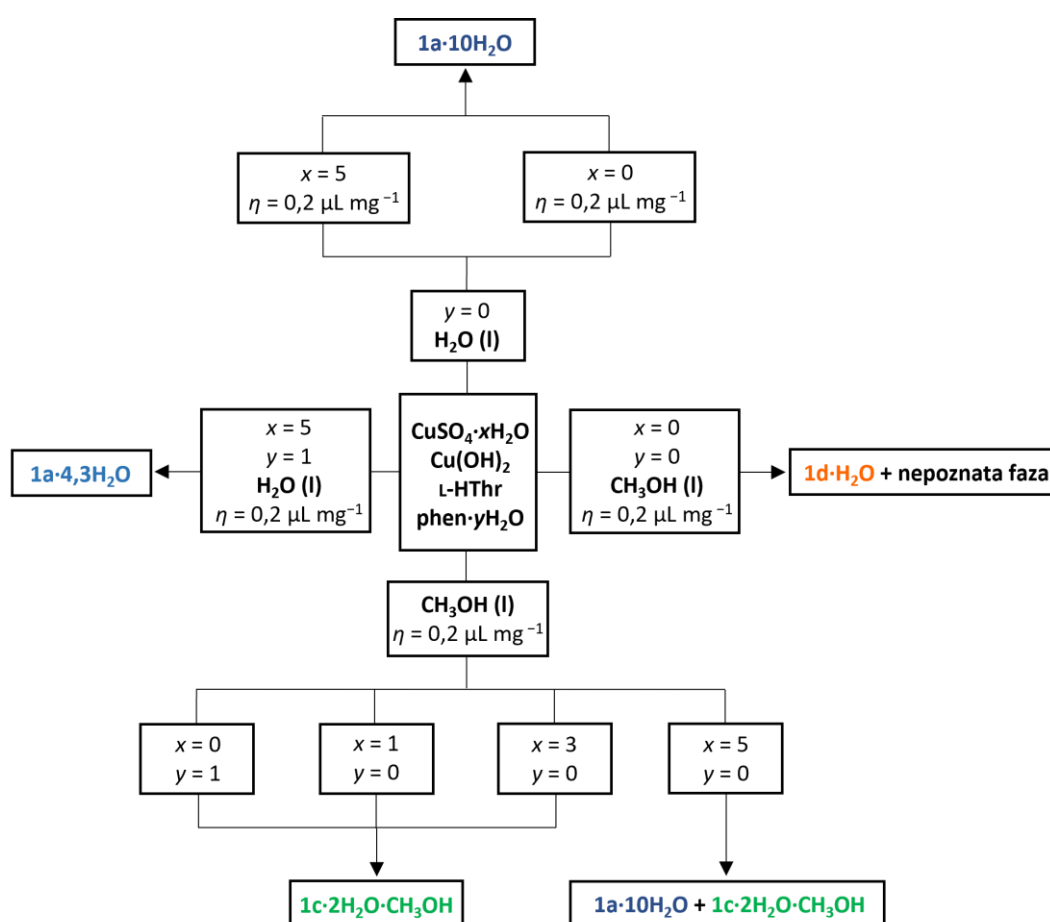
Kristali spoja **1b·3,5H₂O** nastaju iz otopine u kojoj je prisutna binarna smjesa otapala vode i piridina volumnog omjera 1:9. Spoj **1d·H₂O** kristalizira iz smjese otapala metanola i piridina u volumnom omjeru 9:1. Oba spoja **1b·3,5H₂O** i **1d·H₂O** nastaju u smjesi iz binarne smjese otapala metanola i piridina volumnog omjera 7:3. Iz navedenoga se može pretpostaviti da piridin ima utjecaj na formiranje polimernog spoja **1b·3,5H₂O**. Pri visokom omjeru piridina prema metanolu kristalizira spoj **1f** u vrlo maloj količini zbog slabe topljivosti reaktanata. Također, u nekim slučajevima nastaju produkti koji sadrže kristalizacijske i/ili koordinirane molekule vode (**1b·3,5H₂O**, **1d·H₂O**, **1e·H₂O·3CH₃OH** i **1f**) unatoč tome što voda nije dodana prilikom sinteze u obliku otapala. Prisutnost vode u ovim slučajevima mogu biti posljedica korištenja posuđa i otapala koja nisu suha, izloženosti zraku, a također je voda i jedan od produkata kemijske reakcije.

4.1.2. *Mehanokemijska sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom*

Od ukupno osam koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom, četiri spoja su uspješno sintetizirana tekućinom potpomognutom mehanokemijskom metodom sinteze. LAG sinteze spojeva **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1d·H₂O** provedene su na način da su pomiješani različiti hidrati bakrova(II) sulfata (CuSO₄·xH₂O; x = 1, 3 ili 5) ili bezvodni bakrov(II) sulfat, bakrov(II) hidroksid, L-treonin te bezvodni 1,10-fenantrolin (phen) odnosno njegov monohidrat (phen·H₂O) u množinskom omjeru 1:1:2:2. Navedenim reaktantima dodani su voda ili metanol pri čemu je η -parametar bio 0,2 $\mu\text{L mg}^{-1}$. Provedene sinteze prikazane su na slici 15. Dobiveni produkti bili su potpuno suhi tamnoplavi polikristalni uzorci koji su dalje analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

U provedenim sintezama korišteni su bezvodni bakrov(II) sulfat i 1,10-fenantrolin ili različiti hidrati navedenih iz razloga što, slično kao i kod otopinske sinteze, male razlike u količini prisutne vode tijekom sinteze utječu na nastanak krajnjeg produkta. Spoj **1a·10H₂O** dobiven je korištenjem bezvodnog 1,10-fenantrolina i bezvodnog bakrova(II) sulfata ili bakrova(II) sulfata pentahidrata uz dodatatak male količine vode (slika D1 i D2). Ukoliko je dodano otapalo metanol uz bakrov(II) sulfat pentahidrat i bezvodni 1,10-fenantrolin produkt je smjesa spojeva **1a·10H₂O** i **1c·2H₂O·CH₃OH** (slika D3). Spoj **1a·4,3H₂O** nastaje mljevenjem

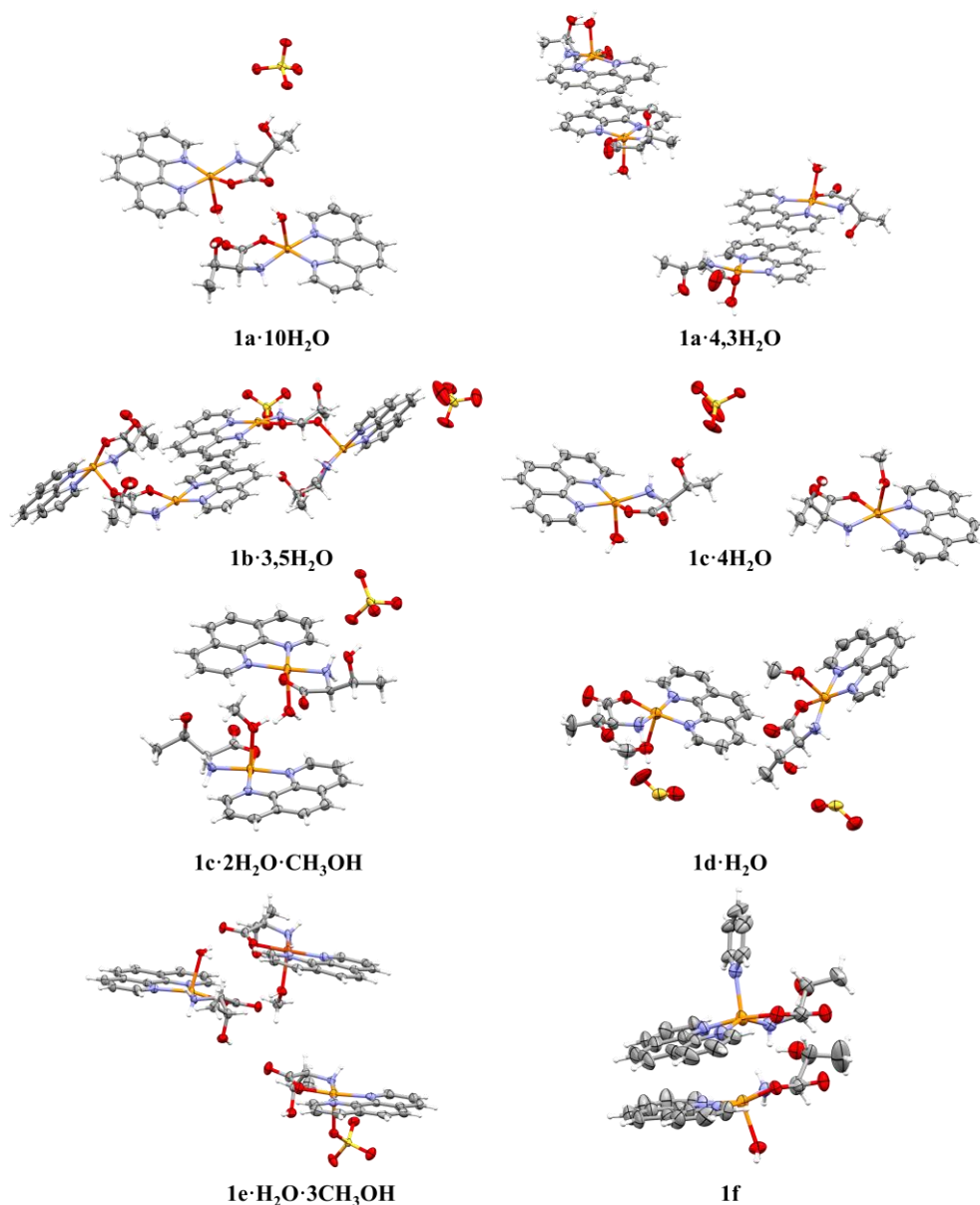
reakcijske smjese koja, uz L-treonin, sadrži bakrov(II) sulfat pentahidrat, 1,10-fenantrolin monohidrat te vodu (slika D4). Nadalje, upotrebom bakrova(II) sulfata trihidrata ili monohidrata umjesto pentahidrata uz dodatak male količine metanola nastaje čisti spoj $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ (slike D5 i D6). Također, isti produkt daje sinteza s bezvodnim bakrovim(II) sulfatom i 1,10-fenantrolinom monohidratom (slika D7). Spoj $1d \cdot H_2O$ u smjesi s nepoznatom fazom nastaje iz bezvodnog bakrova(II) sulfata u kombinaciji s bezvodnim 1,10-fenantrolinom i malom količinom metanola (slika D8). Iz priloženih difraktograma može se zaključiti da su eksperimentalno dobiveni i izračunati difraktogrami na temelju kristalnih struktura analiziranih spojeva u dobrom slaganju.



Slika 15. Mehanokemijske sinteze spojeva $1a \cdot 10H_2O$, $1a \cdot 4,3H_2O$, $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ i $1d \cdot H_2O$.

4.2. Kristalne strukture

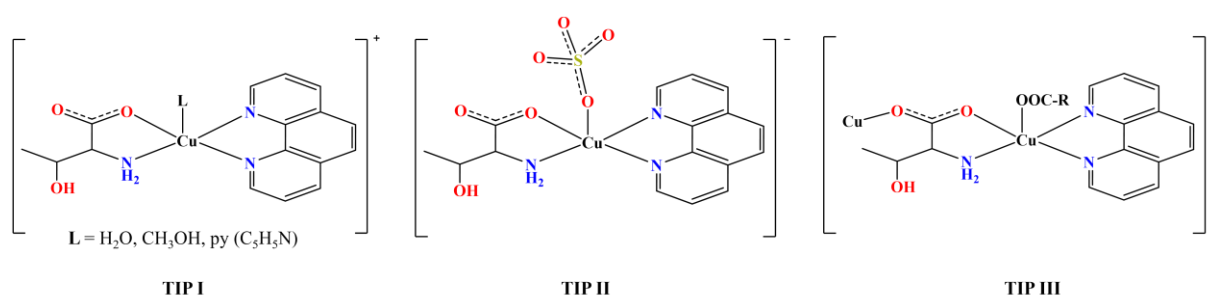
Svi dobiveni ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom kristaliziraju u necentrosimetričnim prostornim grupama u monoklinskom ili trinklinskom kristalnom sustavu (tablice 10 i 11). Prikazi asimetričnih jedinica za spojeve **1a·10H₂O**, **1a·4,3H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·4H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O**, **1e·H₂O·3CH₃OH** i **1f** prikazani su na slici 16.



Slika 16. Prikazi asimetričnih jedinica svih ternarnih koordinacijskih spojeva s bakrom(II), L-treoninom i 1,10-fenantrolinom. Kristalizacijske molekule otapala u svim spojevima, SO_4^{2-} ion u spojevima **1a·4,3H₂O** i **1f** te HSO_4^- ion u spoju **1e·H₂O·3CH₃OH** uklonjeni su radi preglednosti.

4.2.1. Koordinacija bakrovih(II) iona

Svi sintetizirani spojevi kvadratno-piramidalne su geometrije te se njihove kristalne strukture sastoje se od tri tipa kompleksnih iona – tipa I, tipa II i/ili tipa III prikazanih na slici 17. Kod svih tipova kompleksnih iona bakrov(II) ion koordiniran je didentatno u ekvatorijalnom položaju s L-treoninom preko kisikovog atoma karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine te didentatno s molekulom 1,10-fenantrolina preko dušikovih atoma. Tipovi iona razlikuju se prema vrsti molekule ili iona koordiniranih u apikalnom položaju na bakrov(II) ion. Osim navedenih kompleksnih iona u svim strukturama priređenih spojeva su prisutni sulfatni anioni osim u strukturi spoja **1e·H₂O·3CH₃OH** koja sadrži hidrogensulfatni ion.



Slika 17. Tri tipa kompleksnih iona ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom (L = H₂O, CH₃OH ili py, R-COO = monodentatno vezani L-treoninat iz susjednog kompleksa).

U kompleksnom kationu tipa I je, uz L-treoninat i 1,10-fenantrolin, u apikalnom položaju vezana molekula otapala (vode, metanola ili piridina) tvoreći tako [Cu(L-Thr)(L)(phen)]⁺ (L = H₂O, CH₃OH ili py) kation. Ovakva kompleksna vrsta prisutna je u svim spojevima osim u spoju **1b·3,5H₂O**. Dva različita hidrata istoga spoja, **1a·10H₂O** i **1a·4,3H₂O**, u svojoj strukturi sadrže dva kompleksna kationa tipa I u kojima je bakrov(II) ion u apikalnom položaju koordiniran s molekulom vode. Hidrati **1c·4H₂O** i **1c·2H₂O·CH₃OH** sadrže po jedan kation u kojem je na bakrov(II) ion apikalno vezana molekula vode i jedan kompleksni kation koji u apikalnom položaju ima vezanu molekulu metanola. Kod spoja **1f** u jednom kompleksnom kationu apikalno je vezana molekula vode, a u drugom kationu je apikalno vezana molekula piridina. U spoju **1d·H₂O** prisutna su dva identična kompleksna kationa u kojima su apikalno koordinirane molekule metanola.

Kompleksni ion tipa II, [Cu(SO₄)(L-Thr)(phen)]⁻, sastoji se od bakrova(II) iona na koji je, osim L-treoninata i 1,10-fenantrolina, vezan sulfatni ion u apikalnom položaju. Takav

kompleksni anion se, uz katione tipa I s apikalno koordiniranim molekulama vode i metanola, pojavljuje u spoju $1\mathbf{e}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}\cdot\mathbf{3CH}_3\mathbf{OH}$. To je ujedno i jedini spoj koji se sastoji od tri različita kompleksna iona.

Tip III kompleksnog kationa u apikalnom položaju ima na bakrov(II) ion vezanu karboksilatnu skupinu koja potječe iz susjednog kompleksnog kationa formirajući tako kationski polimerni lanac $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Thr})(\text{phen})]^+\}_n$. Jedini spoj koji sadrži ovakvu vrstu kompleksne jedinice je $1\mathbf{b}\cdot\mathbf{3,5H}_2\mathbf{O}$.

Sve navedene kompleksne vrste, prisutne u svih osam koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom, sadrže pentakoordinirani bakrov(II) ion formirajući tako geometriju četverostrane piramide s koordiniranim molekulama L-treoninata i 1,10-fenantrolina u ekvatorijalnoj ravnini. Zbog prisutnosti Jahn-Tellerovog efekta karakterističnog za koordinaciju bakrova(II) iona uočeno je da su Cu–X (X = O ili N) veze u apikalnim položajima produljene. Rasponi duljina koordinacijskih veza koje se javljaju u svim spojevima nalaze se u tablici 13. Ukoliko se usporede duljine Cu–O_{voda} i Cu–N_{piridin} veza s ostalim koordinacijskim vezama koje se javljaju u apikalnim položajima (Cu–O_{metanol}, Cu–O_{karboksilat} i Cu–O_{sulfat}) može se uočiti da su duljine veza Cu–O_{voda} i Cu–O_{piridin} kraće.

Tablica 13. Rasponi duljina svih tipova koordinacijskih veza koji se javljaju u svim sintetiziranim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom.

Tip veze	Raspon duljine veze / Å
Cu–N _{ekvatorijalno}	1,971(2)–2,039(6)
Cu–O _{ekvatorijalno}	1,899(16)–1,974(14)
Cu–O _{voda}	2,181(4)–2,257(6)
Cu–N _{piridin}	2,175(9)
Cu–O _{metanol}	2,244(7)–2,347(3)
Cu–O _{karboksilat}	2,282(7)–2,338(3)
Cu–O _{sulfat}	2,382(6)

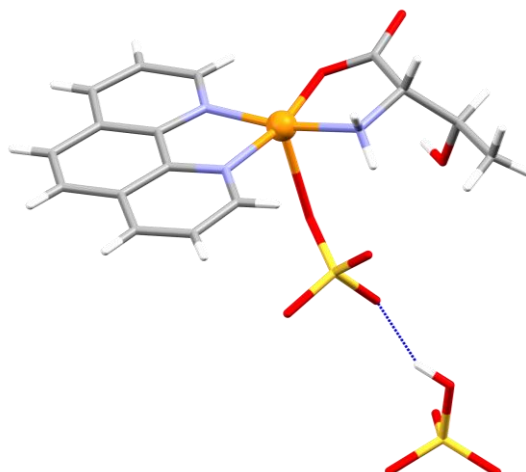
4.2.2. Nekovalentne interakcije

Svih osam spojeva bakra(II) s L-treoninatom i 1,10-fenantrolinom u svojim strukturama sadrže brojne potencijalne donore i akceptore vodikovih veza kao što su molekule otapala (voda, metanol, piridin), zatim hidroksilna-, karboksilatna- i amino-skupina L-treonina te sulfatni ili hidrogensulfatni ioni. Posljedično tome, svi spojevi sadrže kompleksnu mrežu vodikovih veza.

Zajedničko svim spojevima je da barem jedna amino- i jedna hidroksilna skupina L-treoninata sudjeluje u $N-H\cdots O_{\text{sulfat}}$ i $O-H\cdots O_{\text{sulfat}}$ vodikovim vezama. Takvim vodikovim vezama u spojevima su premošćena dva susjedna kompleksna iona. Iznimno, kod spoja **1e·H₂O·3CH₃OH** uz spomenute javljaju se i $N-H\cdots O_{\text{sulfat}}$ i $O-H\cdots O_{\text{sulfat}}$ vodikove veze koje su intramolekulske.

Također je u spoju **1e·H₂O·3CH₃OH** prisutna vrlo rijetka vodikova veza između hidrogensulfatnog i sulfatnog iona prikazana na slici 18. Ukoliko se CSD baza podataka (verzija 2023.2.0) pretraži na način da se bliski kontakt između hidrogensulfatnog i sulfatnog iona definira kao intermolekulski kontakt u kojem je udaljenost $H\cdots O$ kraća od zbroja van der Waalsovih radijusa, dobije se da je do sada pohranjeno takvih 298 setova podataka. Ako se pretraživanje ograniči na setove podataka koji sadrže i prijelazni metal, pretraga rezultira 51 setom podataka pohranjenim u bazi.

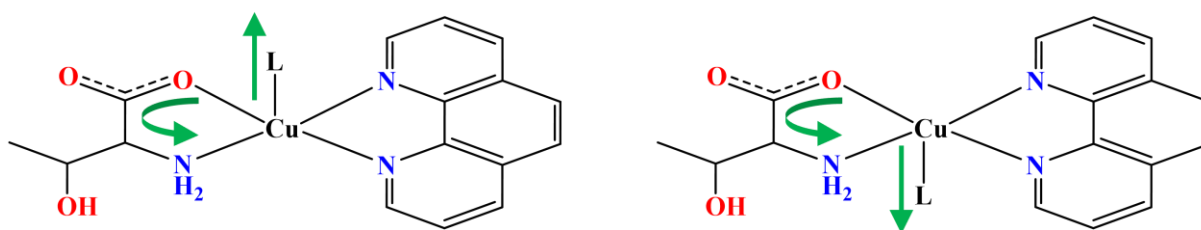
U spoju **1e·H₂O·3CH₃OH** na jednom simetrijski neovisnom bakrovom(II) ionu apikalno je koordiniran sulfatni ion koji se ponaša kao akceptor vodikove veze potpomognute nabojem s hidrogensulfatnim ionom ($d(O_{\text{hidrogensulfat}}-H\cdots O_{\text{sulfat}}) = 2,574(8) \text{ \AA}$). Duljine veza S–O koordiniranog sulfata su u rasponu 1,463(7)–1,481(5) \AA , a duljine neprotoniranih veza S–O hidrogensulfatnog iona su u rasponu 1,435(6)–1,472(7) \AA . Usporedbom tih duljina veza s duljinom protonirane veze S–O hidrogensulfatnog iona ($d(S-O_{\text{protonirani}}) = 1,568(6) \text{ \AA}$) je značajno veća, što se slaže s literaturnim podacima.^{53,54}



Slika 18. Nabojem potpomognuta veza između hidrogensulfatnog iona i koordiniranog sulfatnog iona u spoju $1e \cdot H_2O \cdot 3CH_3OH$ prikazana plavom isprekiranom linijom.

4.2.3. Kristalno pakiranje

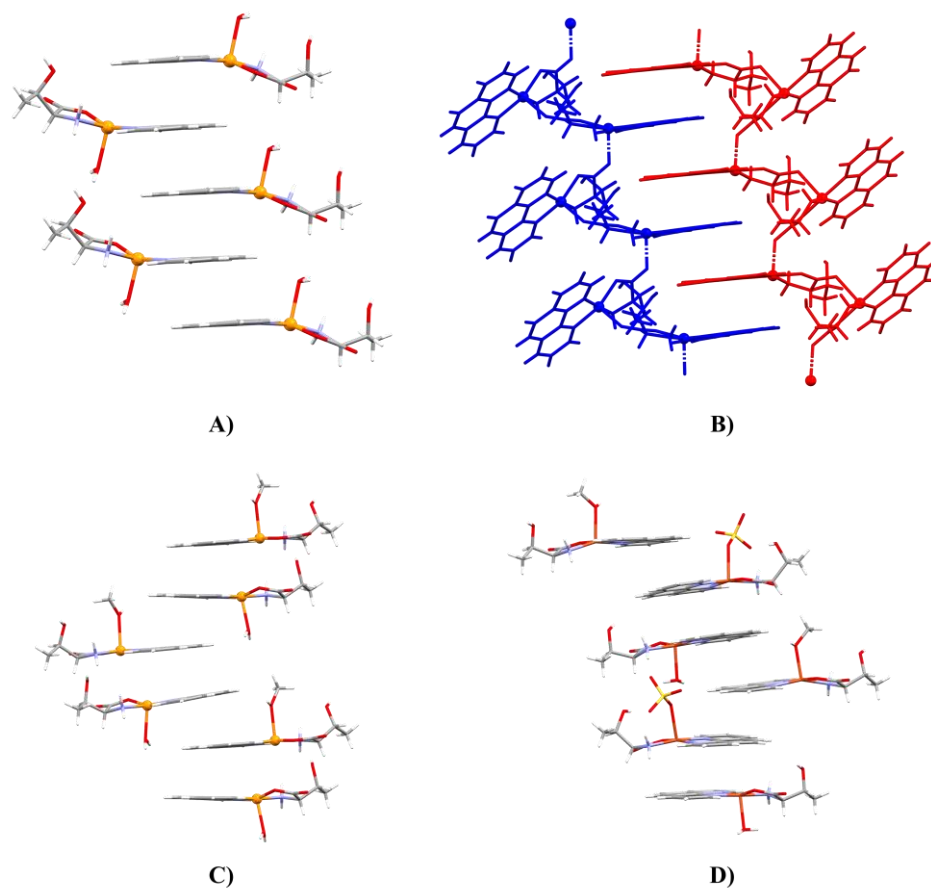
U svim kristalnim strukturama spojeva pojavljuju se optički izomeri asimetrično koordiniranih bakrovih(II) iona koji se razlikuju prema orijentaciji atoma koji je koordiniran u apikalnom položaju na bakrov(II) ion. Izomeri su definirani pomoću pravila desne ruke prema kojem se rotira od težeg (O-atom) prema lakšem (N-atom) u L-treoninatu te prema tome razlikujemo dva izomera: „apikalno koordiniran prema gore“, \uparrow , i „apikalno koordiniran prema dolje“, \downarrow (slika 19).



Slika 19. Optički izomeri asimetrično neovisnih bakrovih(II) iona u ternarnim koordinacijskim spojevima s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom definirani pravilom desne ruke: „apikalno koordiniran prema gore“ (\uparrow , lijeva slika) i „apikalno koordiniran prema dolje“ (\downarrow , desna slika).

Kristalne strukture spojeva u kojima je samo jedna vrsta molekula koordinirana u apikalnom položaju bakrovih(II) iona (spojevi **1a**·**10H₂O**, **1a**·**4,3H₂O**, **1b**·**3,5H₂O** i **1d**·**H₂O**) sadrže smjesu ↑ i ↓ izomera. U kristalnim strukturama spojeva **1c**·**4H₂O**, **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH**, **1e**·**H₂O**·**3CH₃OH** i **1f** svi kompleksni kationi tipa I koji imaju koordinirane molekule vode u apikalnom položaju su ↓ izomeri. Kationi tipa I koji apikalno imaju vezanu molekulu metanola ili piridina te anioni tipa II koji imaju koordinirane sulfatne ione (iznimno spoj **1e**·**H₂O**·**3CH₃OH**) su ↑ izomeri.

U kristalnim strukturama svih spojeva molekule 1,10-fenantrolina imaju tendenciju povezivanja π -interakcijama formirajući jednodimenzijske supramolekulske lance. Unutar tih lanaca molekule 1,10-fenantrolina su gotovo koplanarne. Vrste supramolekulskih lanaca prisutnih u kristalnim strukturama spojeva ovise o vrsti vezanog liganda u apikalnom položaju kompleksnih kationa odnosno aniona. U kristalnim pakiranjima spojeva **1a**·**10H₂O**, **1a**·**4,3H₂O**, **1b**·**3,5H₂O**, **1c**·**4H₂O** i **1d**·**H₂O** kompleksni ioni se slažu jedni iznad drugih s naizmjeničnim ↑ i ↓ izomerima povezanim međusobno π -interakcijama. ↑ izomeri se nalaze na jednoj strani supramolekulskog lanca, a ↓ izomeri se nalaze na drugoj strani lanca (slika 20A). U spojevima **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH** i **1f** ↑ i ↓ izomeri kompleksnih kationa formiraju dimere nalik sendviču koji se slažu u cik-cak uzorku (slika 20C), dok se spoj **1e**·**H₂O**·**3CH₃OH** koji sadrži tri različite kompleksne vrste pakira na način da slaganjem izomera kompleksnih vrsta redom \uparrow_{MeOH} \uparrow_{SO_4} $\downarrow_{\text{H}_2\text{O}}$ nastaju jednodimenzijski supramolekulski lanci (slika 20D). Iznimno, kod spoja **1b**·**3,5H₂O** prisutni su jednodimenzijski polimerni lanci koji se međusobno povezuju π -interakcijama tvoreći dvodimenzijsku ploču (slika 20B).



Slika 20. Prikaz kristalnih pakiranja: A) izmjenjujući $\uparrow_{\text{H}_2\text{O}}$ i $\downarrow_{\text{H}_2\text{O}}$ izomeri kompleksnih kationa u spoju **1a**·**10H₂O**, B) jednodimenzijski polimerni lanci koji formiraju dvodimenzijsku ploču u spoju **1b**·**3,5H₂O**, C) cik-cak dimeri $\uparrow_{\text{H}_2\text{O}}$ i \downarrow_{MeOH} izomeri kompleksnih kationa u spoju **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH** i D) izmjenjujući \uparrow_{MeOH} \uparrow_{SO_4} $\downarrow_{\text{H}_2\text{O}}$ izomeri kompleksnih kationa u spoju **1e**·**H₂O**·**3CH₃OH**.

4.2.4. Kristalizacijske molekule otapala

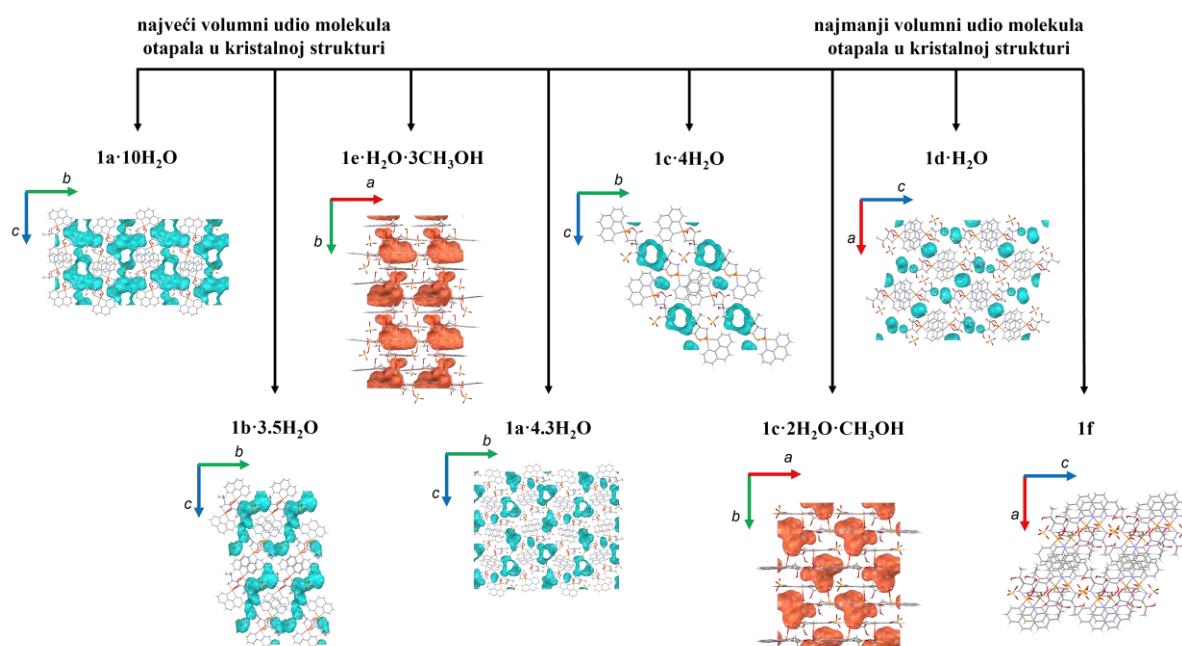
Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom imaju kristalnu strukturu u kojoj je jedan dio kompleksnog spoja hidrofilan i okrenut prema vanjskoj strani jednodimenzijskog lanca, dok je drugi dio spoja hidrofoban i orijentiran prema unutrašnjoj strani lanca. Ovo svojstvo može biti razlog nastanka nekoliko različitih solvata uz korištenje istih sintetskih uvjeta. Kristalizacijske molekule otapala se smještaju između hidrofilnih dijelova dva susjedna paralelna jednodimenzijaska lanca ili u slučaju spoja **1b·3,5H₂O** između dvodimenzijaskih ploča, tvoreći jednodimenzijске beskonačne kanale, džepove ili kanale i džepove. Na formiranje jednodimenzijaskih kanala ispunjenih molekulama otapala utječu vrsta i broj molekula otapala te vrsta koordinirane specije u apikalnom položaju na bakrov(II) ion. Spoj **1a·10H₂O** sadrži samo jednodimenzijске beskonačne kanale, a molekule vode zauzimaju 25,2 % volumena jedinične ćelije što ga čini spojem s najvećim udjelom kristalizacijskog otapala. U spojevima **1b·3,5H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH** molekule otapala pakiraju se tako da formiraju džepove, dok spojevi **1a·4,3H₂O** i **1c·4H₂O** sadrže i jednodimenzijске beskonačne kanale i džepove. Beskonačni jednodimenzijски kanali i džepovi u svim spojevima prikazani su na slici 21. Volumni udio molekula otapala u jediničnim ćelijama spojeva **1a·4,3H₂O**, **1b·3,5H₂O**, **1c·4H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH** i **1e·H₂O·3CH₃OH** je u rasponu 11,2–14,1 %, u spoju **1d·H₂O** je nešto manji odnosno 5,2 % (tablica 14). Na kraju se može opaziti da spojevi u čijim sintezama je prisutna manja količina vode u otapalu, kristalizacijske molekule otapala formiraju džepove dok kod spojeva u čijim sintezama su korištene veće količine otapala sadrže kanale ispunjene kristalizacijskim molekulama otapala.

Tablica 14. Vrsta pakiranja kristalizacijskih molekula otapala i volumni udio molekula otapala u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s L-treoninom i 1,10.fenantrolinom.

Oznaka spoja	Vrsta pakiranja molekula otapala	$V_{\text{otapala}} / V_{\text{j.č.}}$
1a·10H₂O	1D kanali	25,7 %
1a·4,3H₂O	1D kanali i džepovi	12,1 %
1b·3,5H₂O	Džepovi	14,1 %
1c·4H₂O	1D kanali i džepovi	11,3 %
1c·2H₂O·CH₃OH	Džepovi	11,2 %
1d·H₂O	Džepovi	5,2 %
1e·H₂O·3CH₃OH	Džepovi	14,1 %
1f	/	0 %

Kod spoja **1f** vidljiv je utjecaj vrste apikalno koordinirane molekule na bakrovom(II) ionu na kristalno pakiranje kod kojeg u kristalnoj strukturi nisu prisutne kristalizacijske molekule otapala. Jedan simetrijski neovisan bakrov(II) ion ima koordiniranu molekulu piridina u apikalnom položaju koja onemogućuje ostvarivanje vodikovih veza zbog svoje veličine i činjenice da ne posjeduje slobodni akceptor ili dobar donor vodikove veze. Također, drugi simetrijski neovisan bakrov(II) ion ima koordiniranu molekulu vode koja ostvaruje vodikove veze s karboksilatnom skupinom i sulfatnim ionom zbog čega također nema slobodnih donora.

Spojevi **1c·4H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH** u kristalnoj strukturi sadrže i molekule vode i molekule metanola koje mogu biti koordinirane na bakrove(II) ione ili imati ulogu kristalizacijskih molekula otapala. Iz toga se može opaziti da je pri visokim volumnim omjerima metanola prema vodi mala razlika u stabilnostima spojeva. Iz tog razloga najmanja promjena uvjeta kristalizacije kao što su temperatura okoline, brzina isparavanja i/ili veličina i oblik kristalizacijske posudice može utjecati na nastajanje kristalnog produkta te je prema tome moguća kristalizacija bilo kojeg od navedenih spojeva (slika 21).



Slika 21. Kristalna pakiranja svih ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom poredanih prema volumnom udjelu kristalizacijskih molekula otapala u jediničnoj ćeliji. Plavom bojom su vizualizirani jednodimenzijski beskonačni kanali odnosno džepovi ispunjeni kristalizacijskim molekulama vode, a crvenom bojom džepovi ispunjeni kristalizacijskim molekulama vode i metanola.

Nadalje, u kristalnim strukturama svih spojeva prisutne su koordinirane i/ili kristalizacijske molekule vode unatoč tome što u nekim sintetskim putevima sudjeluju vrlo male količine vode. Razlog tomu je sposobnost molekula vode da imaju ulogu donora i akceptora vodikovih veza koje sudjeluju u stabilizaciji kristalne strukture ovakvih ternarnih koordinacijskih spojeva.

4.3. Infracrvena spektroskopija

Spojevi **1a**·10H₂O, **1b**·3,5H₂O, **1c**·2H₂O·CH₃OH i **1f** su analizirani metodom infracrvene spektroskopije uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR) te su na taj način dodatno uspoređeni. Izmjereni spektri pokazali su da su navedeni spojevi vrlo slični strukturno i načinom koordinacije liganada. U spektrima svih spojeva (slike D9–D12) može se uočiti prisutnost široke vrpce na području valnih brojeva 3600–2900 cm⁻¹ koja odgovara istežanju O–H veze što upućuje na prisutnost mreže vodikovih veza u kristalnim strukturama. S obzirom na prisutnost

više simetrijski neovisnih molekula L-treoninata u strukturama spojeva, u spektrima je uočeno preklapanje nekoliko vrpce koje odgovaraju asimetričnom istežanju karboksilatnih skupina. Kod svih analiziranih spojeva mogu se razlučiti barem dvije vrpce od kojih se jedna nalazi u rasponu valnih brojeva od 1658 cm^{-1} do 1623 cm^{-1} i odgovara nekoordiniranim ili premošćujućim kisikovim atomima dok se druga nalazi na nižim valnim brojevima u rasponu od 1610 cm^{-1} do 1600 cm^{-1} odgovarajući koordiniranim kisikovim atomima.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada sintetizirano je i strukturno okarakterizirano osam novih ternarnih koordinacijski spojeva bakra s L-treoninatom i 1,10-fenantrolinom:

- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·**10H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$ (**1a**·**4,3H₂O**)
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Thr})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1b**·**3,5H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1c**·**4H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1c**·**2H₂O**·**CH₃OH**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1d**·**H₂O**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{L-Thr})(\text{phen})]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**1e**·**H₂O**·**3CH₃OH**)
- $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{phen})(\text{py})]\text{SO}_4$ (**1f**).

Svi opisani spojevi su dobiveni u obliku jediničnih kristala otopinskom sintezom. Kristali su bili dobre kvalitete za analizu metodom rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu. Takva vrsta analize omogućila je određivanje kristalnih struktura svih dobivenih spojeva i detaljniju strukturnu analizu. Spojevi **1a**·**10H₂O**, **1a**·**4,3H₂O**, **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH** i **1d**·**H₂O** uspješno su dobiveni i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom metodom sinteze u obliku polikristalnih uzoraka koji su dalje analizirani metodom rendgenske difrakcije na praškastom uzorku. Spojevi **1a**·**10H₂O**, **1b**·**3,5H₂O**, **1c**·**2H₂O**·**CH₃OH** i **1f** analizirani su dodatno i IR-ATR spektroskopijom.

Nakon niza eksperimenata, tijekom kojih su korišteni bezvodni ili različiti hidrati reaktanata (bakrova(II) sulfata i 1,10-fenantrolina) te različita otapala (voda, metanol i piridin) ili njihove binarne smjese, uočeno je da često isti sintetski uvjeti rezultiraju s više različitih produkata. Svi priređeni spojevi su monomerni koordinacijski spojevi dok je iznimno spoj **1b**·**3,5H₂O** koordinacijski polimer. Spoj **1b**·**3,5H₂O** nastaje prilikom korištenja binarne smjese metanola i piridina u volumnom omjeru 7:3, dok na primjer koordinacijski spoj **1d**·**H₂O** nastaje iz binarne smjese metanola i piridina u omjeru 9:1. Iz toga se može zaključiti da veći volumni udio piridina pogoduje nastanku koordinacijskog polimera pri čemu je piridin samo prisutan u

otopini, a ne i u kristalnoj strukturi. Ukoliko se prilikom sinteze koristi binarna smjesa otapala s još većim omjerom piridina prema metanolu (7:3 ili 9:1) nastaje spoj **1f**. Prilikom sinteze pri kojoj se koristi visoki udio vode prema metanolu, kristalizacija se usmjerava prema nastanku spoja **1a·10H₂O**, dok korištenjem čistog metanola i čvrstih reaktanata s manjim udjelom vode, nastaju različiti spojevi s koordiniranim i/ili kristalizacijskim molekulama vode i/ili metanola (**1a·4,3H₂O**, **1c·4H₂O**, **1c·2H₂O·CH₃OH**, **1d·H₂O** i **1e·H₂O·3CH₃OH**).

Svi dobiveni ternarni koordinacijski spojevi kristaliziraju u necentrosimetričnim prostornim grupama u monoklinskom ili triklinskom kristalnom sustavu. U dobivenim spojevima postoje tri različita tipa kompleksnih iona: $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{L})(\text{phen})]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ili py) (tip I), $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{L-Thr})(\text{phen})]^-$ (tip II) i $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Thr})(\text{phen})]^+\}_n$ (tip III). Kod svih tipova kompleksnih iona bakrov(II) centar je pentakoordiniran. U ekvatorijalnom položaju didentatno je koordiniran L-treoninom preko kisikovog atoma karboksilatne skupine i dušikovog atoma amino-skupine te didentatno s molekulom 1,10-fenantrolina preko dušikovih atoma. Tipovi kompleksnih iona razlikuju se međusobno prema vrsti molekule ili iona koji su koordinirani u apikalnom položaju na bakrov(II) ion. Osim spomenutih kompleksnih iona, u kristalnim strukturama su prisutni i sulfatni ioni te dodatno, u strukturi spoja **1e·H₂O·3CH₃OH**, hidrogensulfatni ion. Kod svih kompleksnih vrsta uočena je prisutnost Jahn-Tellerova efekta. Osim različitih tipova kompleksnih iona, pojavljuju se i dva tipa optičkih izomera. Optički izomeri razlikuju se prema orijentaciji atoma koji je koordiniran u apikalnom položaju na bakrov(II) ion (apikalno koordiniran prema dolje ili prema gore).

Svi priređeni ternarni koordinacijski spojevi imaju kristalnu strukturu gdje je hidrofilan dio kompleksnog spoja okrenut prema vanjskoj strani jednodimenzijuskog lanca, dok je hidrofoban dio orijentiran prema unutrašnjoj strani. Posljedično tome, kristalizacijske molekule otapala smještaju se između hidrofilnih dijelova dva susjedna paralelna jednodimenzijuska lanca (ili u slučaju spoja **1b·3,5H₂O** između dvodimenzijuskih ploča) tvoreći tako jednodimenzijske beskonačne kanale i/ili džepove (volumni udio otapala u jediničnoj ćeliji proteže se od 0 do 25,7 %). Nadalje, čak i u slučajevima kada prilikom sinteze nije dodana voda kao otapalo nastali su produkti koji sadrže kristalizacijske i/ili koordinirane molekule vode. Prisutnost vode u tim slučajevima objašnjava se korištenjem nedovoljno suhih otapala te je također voda jedan od produkata kemijske reakcije. Iznimno, kod spoja **1f** nije prisutna niti jedna kristalizacijska molekula otapala. Razlog tome je što molekula piridina koordinirana na jedan simetrijski neovisan bakrov(II) ion u apikalnom položaju onemogućuje ostvarivanje vodikovih veza zbog

svoje veličine te činjenice da ne posjeduje niti jedan slobodni akceptor ili dobar donor vodikove veze.

Svih osam spojeva bakra(II) s L-treoninatom i 1,10-fenantrolinom u svojim strukturama sadrže brojne potencijalne donore i akceptore vodikovih veza kao što su molekule otapala (voda, metanol, piridin) koje ispunjavaju šupljine u kristalnoj strukturi ili mogu biti koordinirane, zatim hidrosilna-, karboksilatna- i amino-skupina L-treoninata te sulfatni ili hidrogensulfatni ioni. Posljedično tome, svi spojevi sadrže kompleksnu mrežu vodikovih veza u svojoj kristalnoj strukturi. Također je u spoju $1 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ prisutna vrlo rijetka vodikova veza između hidrogensulfatnog i sulfatnog iona.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

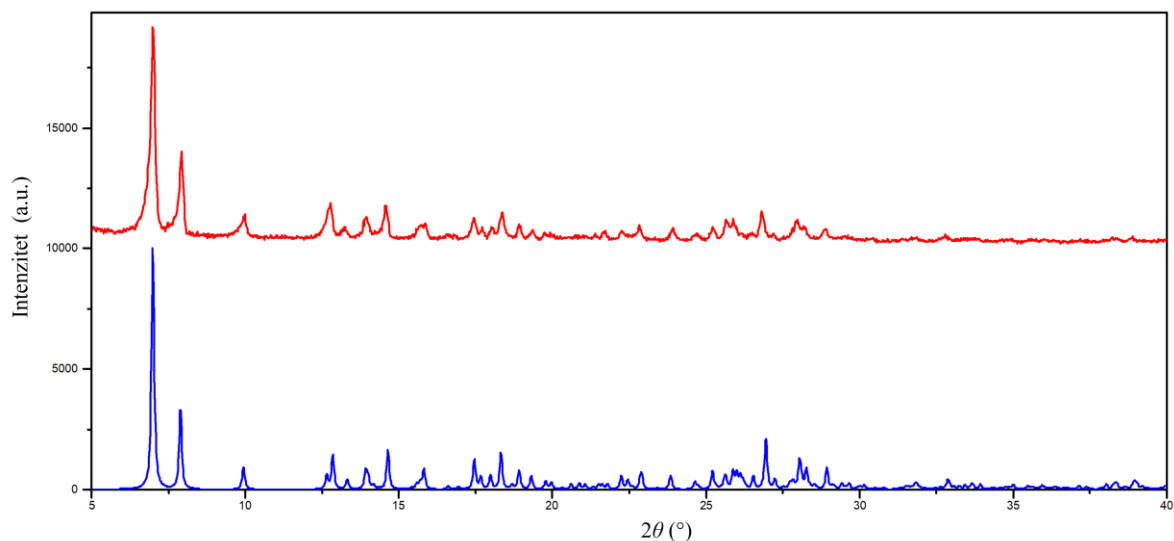
1. R. R. Conry, *Encycl. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2006
2. O. Krasnovskaya, A. Naumov, D. Guk, P. Gorelkin, A. Erofeev, E. Beloglazkina i A. Majouga, *Int. J. Mol. Sci.* **21** (2020) 3965.
3. I. Correia, S. Roy, C. P. Matos, S. Borovic, N. Butenko, I. Cavaco, F. Marques, J. Lorenzo, A. Rodríguez, V. Moreno i J. C. Pessoa, *J. Inorg. Biochem.* **147** (2015) 134–146.
4. D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj i D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049–6061.
5. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Đilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović i D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 21637–21645.
6. S. Zhang, Y. Zhu, C. Tu, H. Wei, Z. Yang, L. Lin, J. Ding, J. Zhang i Z. Guo, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 2099–2106.
7. Z. H. Chohan, M. Arif, M. A. Akhtar i C. T. Supuran, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2006** (2006) 1–13.
8. B. Rosenberg i L. VanCamp, *Cancer Res.* **30** (1970) 1799–802.
9. A. Marín-Hernández, J. C. Gallardo-Pérez, S. Y. López-Ramírez, J. D. García-García, J. S. Rodríguez-Zavala, L. Ruiz-Ramírez, I. Gracia-Mora, A. Zentella-Dehesa, M. Sosa-Garrocho, M. Macías-Silva, R. Moreno-Sánchez i S. Rodríguez-Enríquez, *Arch. Toxicol.* **86** (2012) 753–766.
10. C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato i C. Marzano, *Chem. Rev.* **114** (2014) 815–862.
11. L. Ruiz-Azuara i M. E. Bravo-Gómez, *Copper Compounds in Cancer Chemotherapy, Curr. Med. Chem.* **17** (2010) 3606–3615.
12. T. Murakami i K. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3675–3677.
13. C. R. K. Rao, N. Arulsamy, P. S. Zacharias i D. J. Hodgson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3581.
14. N. Judaš, *Geometrijska izomerija bis L-aminokiselinskih bakrovih(II) kompleksa. Mogućnosti termičke cis-trans izomerizacije u čvrstoj fazi.*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2004, str. 20.

15. I. Imaz, M. Rubio-Martínez, J. An, I. Solé-Font, N. L. Rosi i D. Maspoch, *Chem. Commun.* **47** (2011) 7287.
16. B.-Y. Lou, R.-H. Wang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, F.-L. Jiang i M.-C. Hong, *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 971–974.
17. A. Wojciechowska, A. Gaĝor, W. Zierkiewicz, A. Jarzab, A. Dylong i M. Duczmal, *RSC Adv.* **5** (2015) 36295–36306.
18. M. L. Low, C. W. Chan, P. Y. Ng, I. H. Ooi, M. J. Maah, S. M. Chye, K. W. Tan, S. W. Ng i C. H. Ng, *J. Coord. Chem.* **70** (2017) 223–241.
19. P. W. Atkins, *Shiver & Atkins Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2010, str. 138.
20. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581.
21. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
22. T. E. Jahn H. A., *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **161** (1937) 220-235.
23. D. L. Nelson i M. M. Cox, *Lehninger: Principles of Biochemistry*, W. H. Freeman and company, New York, 2013, str. 75–85.
24. C.-X. Ren, M. Ji, Q.-X. Yao, L.-X. Cai, B. Tan i J. Zhang, *Chem. - A Eur. J.* **20** (2014) 14846–14852.
25. D. Vušak, *Strukturne transformacije u kompleksima kobalta, nikla i bakra s odabranim α -aminokiselinama i njihovim derivatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 33.
26. L. F. Krylova, L. M. Kovtunova, G. V. Romanenko i L. A. Sheludyakova, *J. Struct. Chem.* **51** (2010) 1152–1163.
27. S. D. Dalosto, R. Calvo, J. L. Pizarro i M. I. Arriortua, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 1074–1085.
28. D. Vušak, J. Pejić, M. Jurković, G. Szalontai i J. Sabolović, *CrystEngComm* **22** (2020) 5587–5600.
29. M. S. Nandhini, R. V. Krishnakumar i S. Natarajan, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **57** (2001) m498–m500.
30. M. M. Harding i H. A. Long, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* (1968) 2554.
31. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Đilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović i D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 21637–21645.

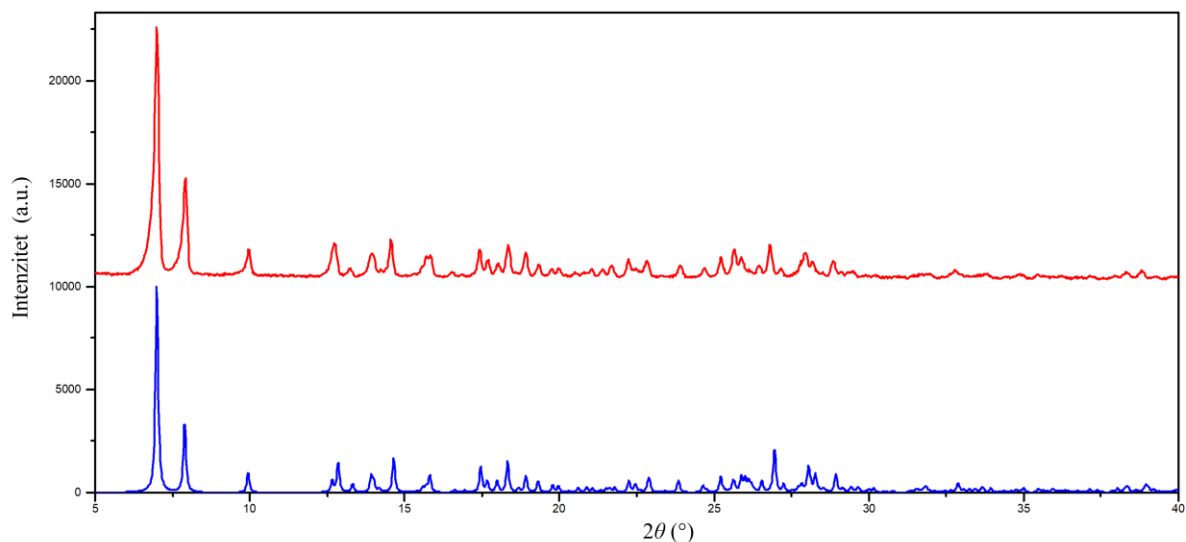
32. J. E. Letter i J. E. Bauman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 437–442.
33. L. Gasque, R. Moreno-Esparza i L. Ruiz-Ramírez, *J. Inorg. Biochem.* **48** (1992) 121–127.
34. W. C. Zhang i X. Lu, *RSC Adv.* **5** (2015) 101155–101161.
35. M. Chikira, Y. Tomizawa, D. Fukita, T. Sugizaki, N. Sugawara, T. Yamazaki, A. Sasano, H. Shindo, M. Palaniandavar i W. E. Antholine, *J. Inorg. Biochem.* **89** (2002) 163–173.
36. M. E. Bravo-Gómez, J. C. García-Ramos, I. Gracia-Mora i L. Ruiz-Azuara, *J. Inorg. Biochem.* **103** (2009) 299–309.
37. A. Espinoza Guillen, D. Garcia Conde, F. Garcia Conde, I. Fuentes Noriega, L. Ruiz-Azuara, *Casiopaina Parental Composition and Uses of the Same*, MX2017016444A, 2019
38. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (datum pristupa 10. rujan 2023.)
39. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **58** (2002) 389–397.
40. Y.-H. Tan, S.-G. Teoh, K.-L. Sek, W.-S. Loh i H.-K. Fun, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **66** (2010) m595–m596.
41. M. Cindrić, Z. Popović, B. Prugovečki i V. Vrdoljak, *Priprava i karakterizacija anorganskih spojeva*, Alfa, Zagreb, 2022
42. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, 1965
43. A. N. Agte i N. S. Golyenko, *Tr. Leningr. Khim.-Tekh. Inst.* **8** (1940) 140–149.
44. CrysAlisPRO Software System, Oxford Diffraction / Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Engleska, 2018
45. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
46. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **71** (2015) 3–8.
47. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
48. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
49. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler i P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
50. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.

51. DataViewer, Verzija 1.9a, PANalytical, Almelo, Nizozemska, 2018
52. F. Menges, *Spectragryph - optical spectroscopy software*, Verzija 1.2.16, 2022, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>
53. G. K. Kole, G. K. Tan i J. J. Vittal, *Org. Lett.* **12** (2010) 128–131.
54. M.-L. Tong, S.-L. Zheng i X.-M. Chen, *Chem. - A Eur. J.* **6** (2000) 3729–3738.

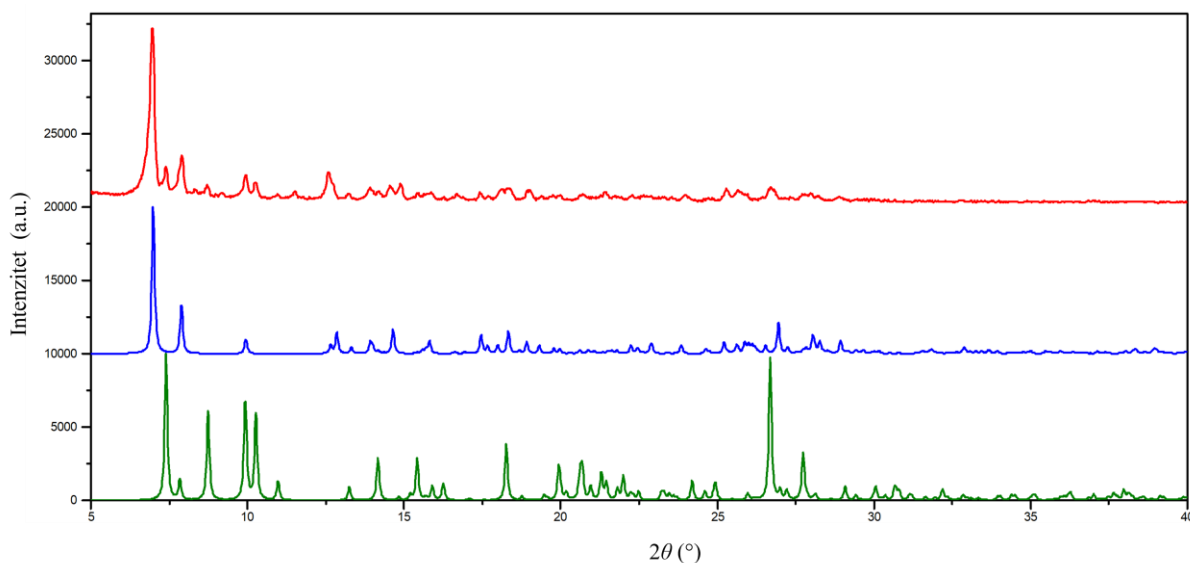
§ 7. DODATAK



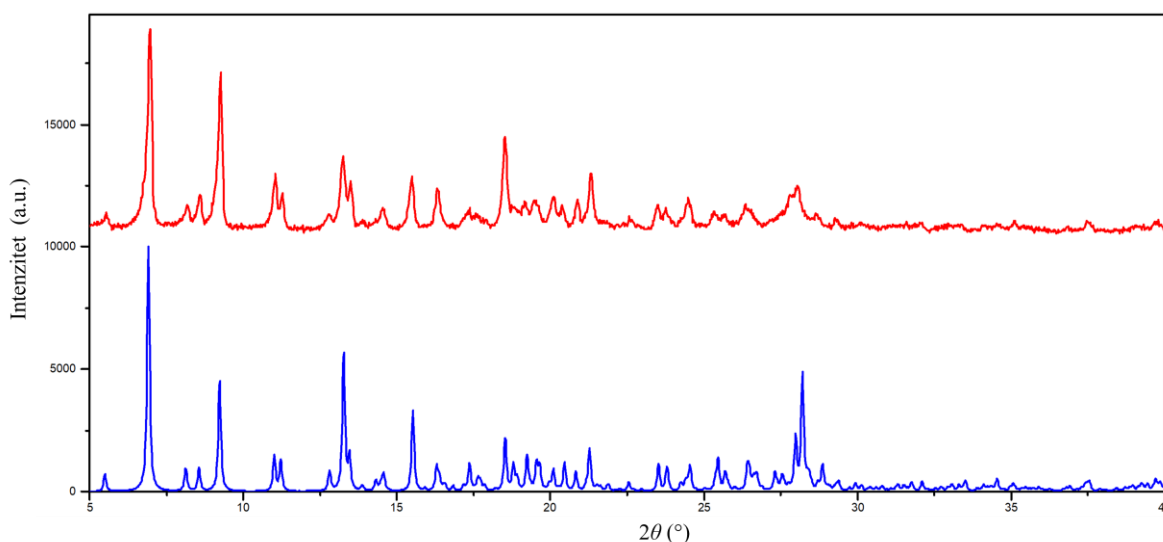
Slika D1. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja **1a·10H₂O** dobivenog mehanokemijskom sintezom korištenjem bezvodnog bakrova(II) sulfata (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 8).



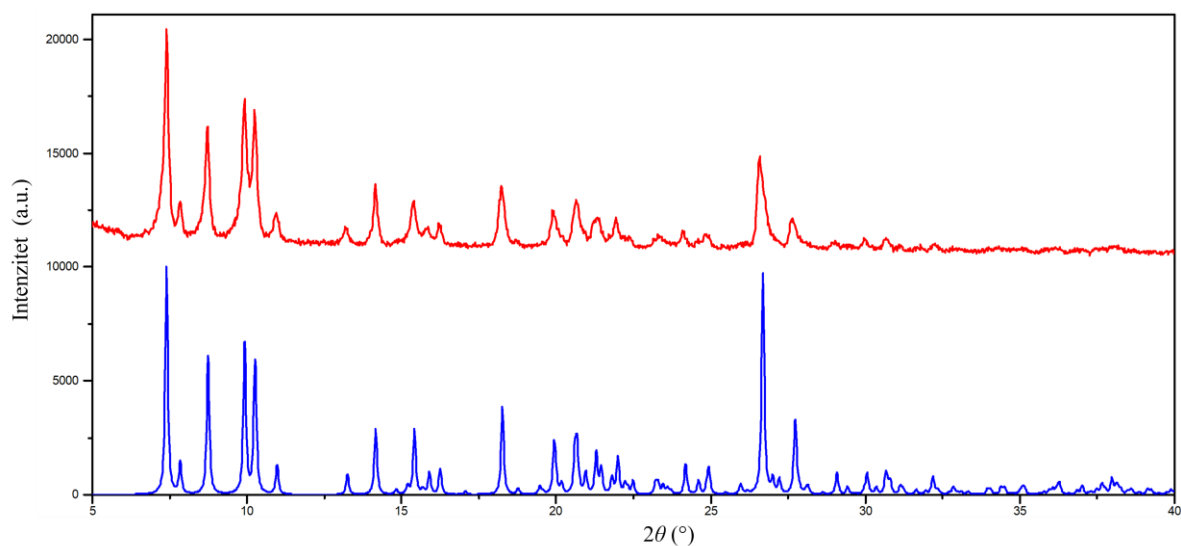
Slika D2. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja **1a·10H₂O** dobivenog mehanokemijskom sintezom korištenjem bakrova(II) sulfata pentahidrata (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 8).



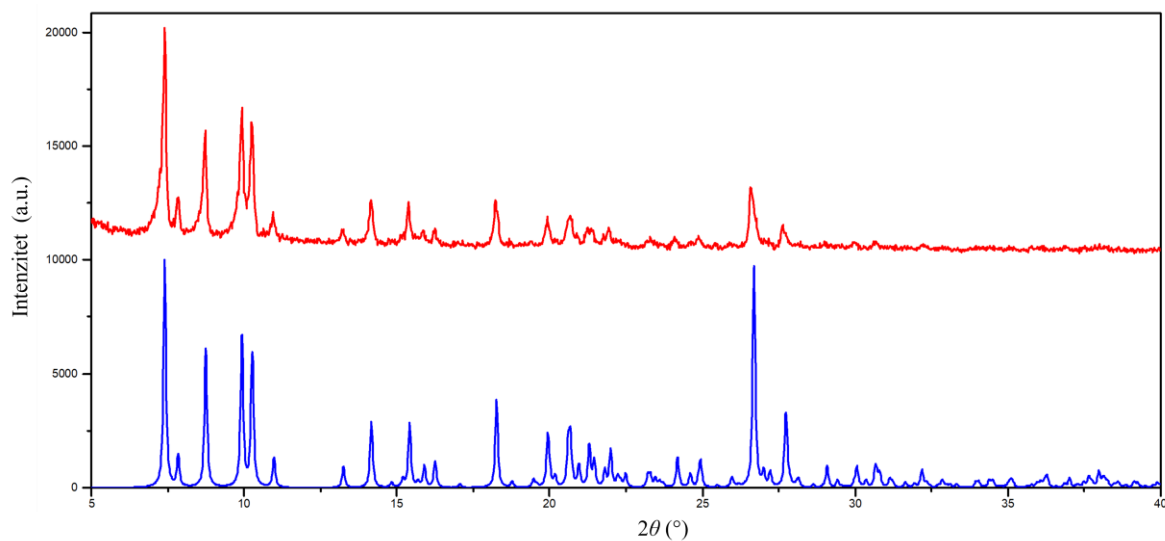
Slika D3. Usporedba eksperimentalnog difraktograma smjese spojeva $1a \cdot 10H_2O$ i $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ dobivenog mehanokemijskom sintezom (crvena linija) i izračunatih difraktograma spoja $1a \cdot 10H_2O$ (plava linija) i spoja $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ (zelena linija) na temelju kristalne strukture (detalji sinteze prikazani u tablici 9).



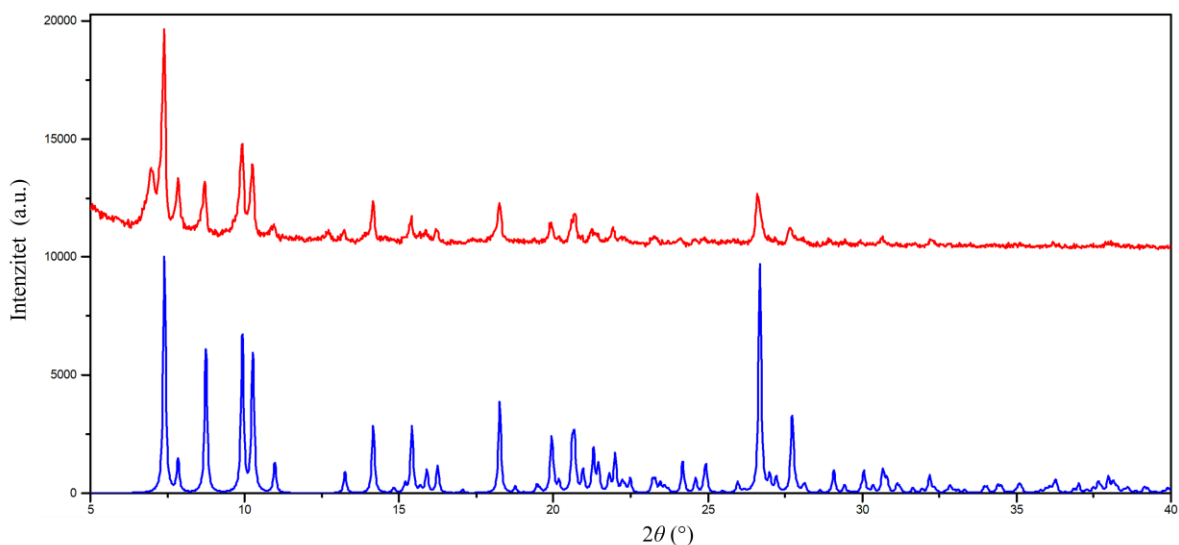
Slika D4. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja $1a \cdot 4,3H_2O$ dobivenog mehanokemijskom sintezom (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 8).



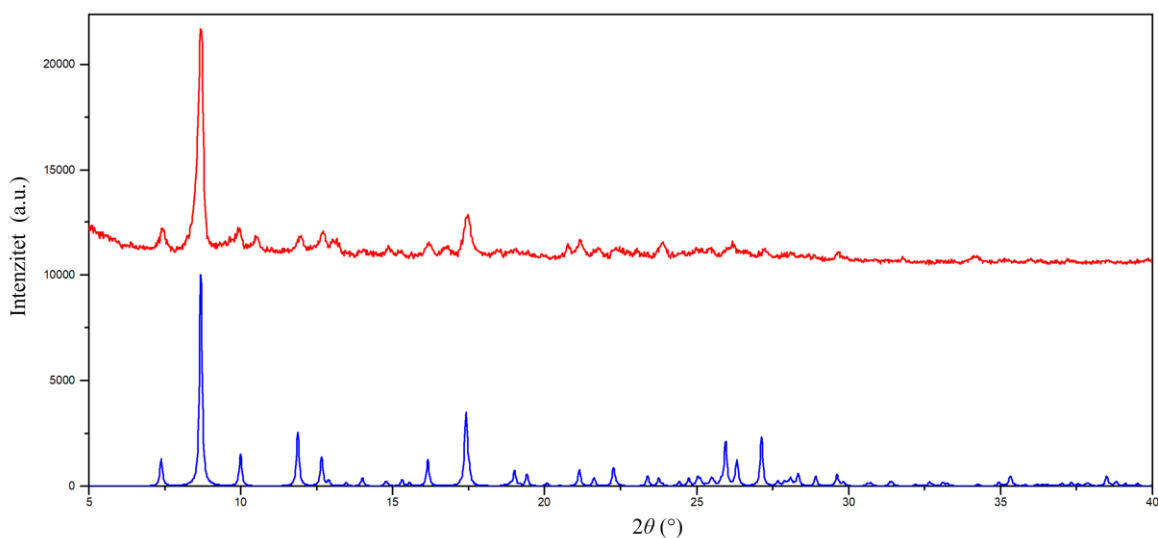
Slika D5. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ dobivenog mehanokemijskom sintezom korištenjem bakrova(II) sulfata monohidrata (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 9).



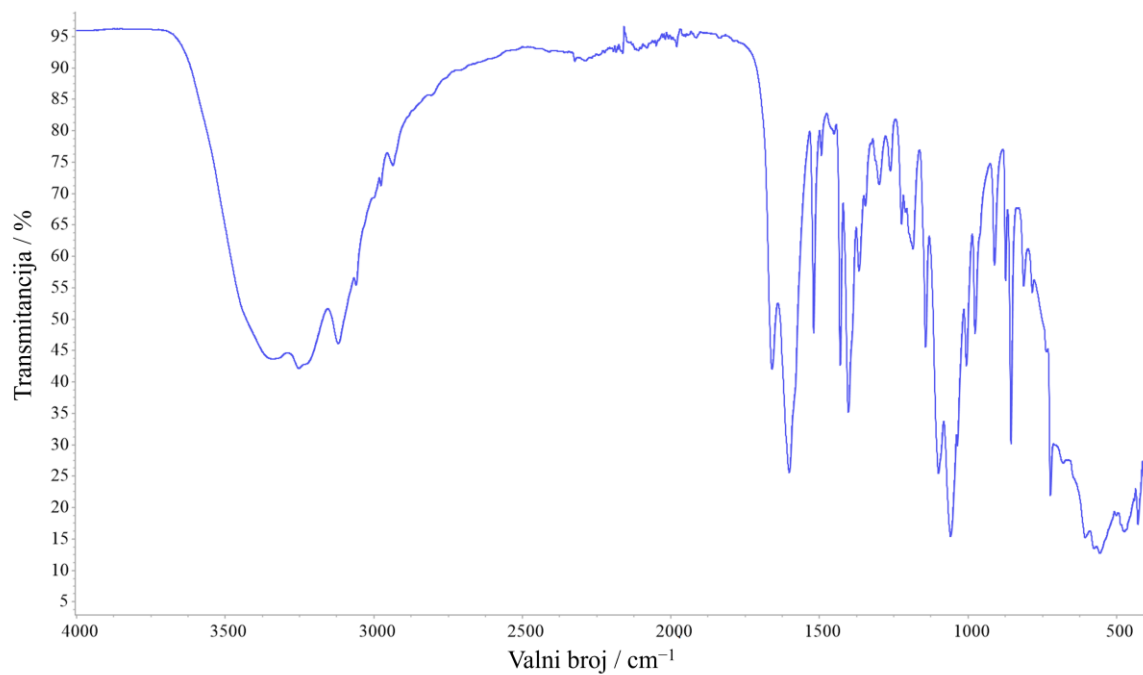
Slika D6. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja $1c \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$ dobivenog mehanokemijskom sintezom korištenjem bakrova(II) sulfata trihidrata (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 9).



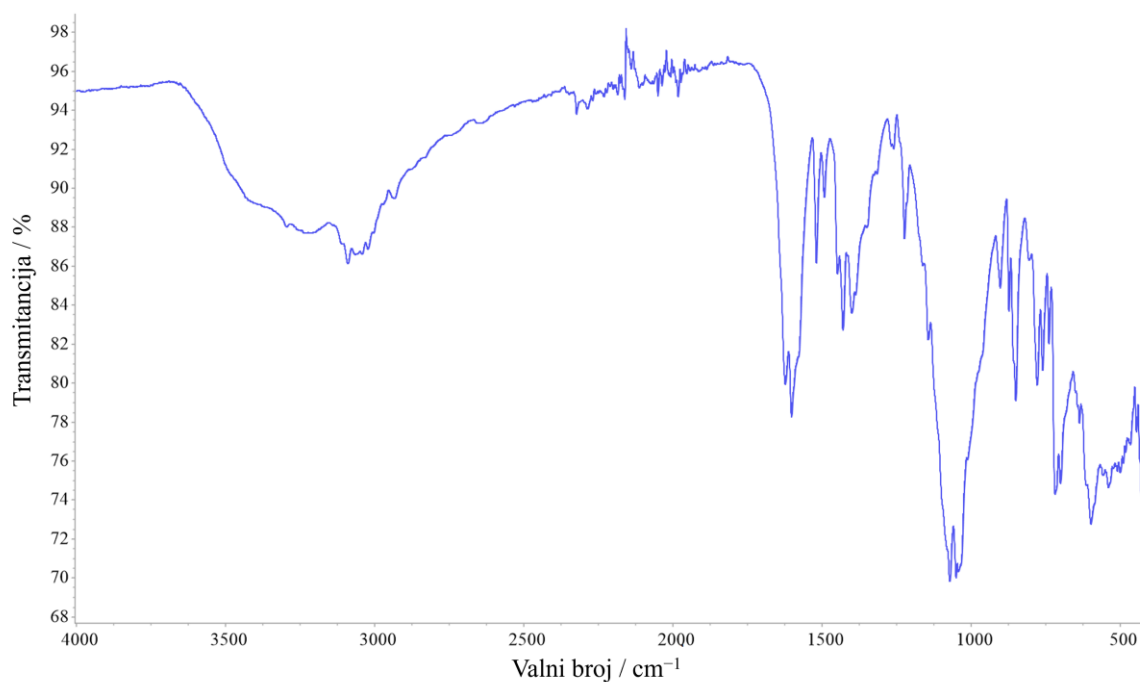
Slika D7. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja **1c·2H₂O·CH₃OH** dobivenog mehanokemijskom sintezom korištenjem bezvodnog bakrova(II) sulfata (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 9).



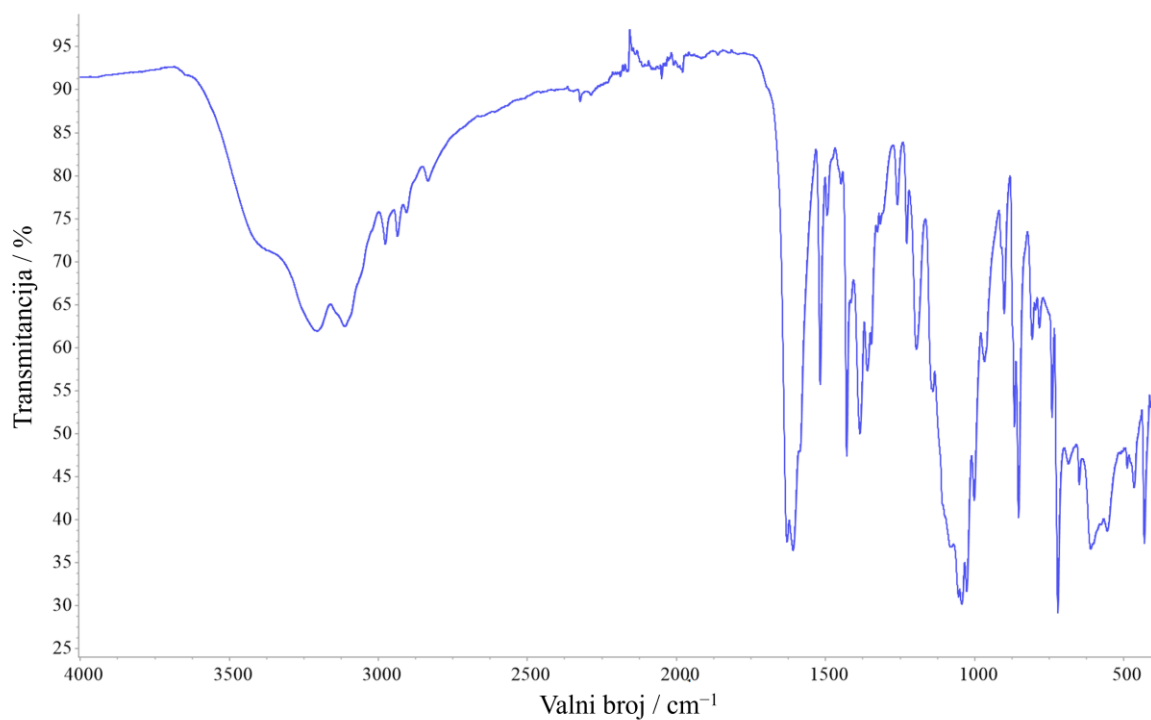
Slika D8. Usporedba eksperimentalnog difraktograma spoja **1d·H₂O** dobivenog u smjesi s nepoznatom fazom mehanokemijskom sintezom (crvena linija) i izračunatog difraktograma na temelju kristalne strukture (plava linija) (detalji sinteze prikazani u tablici 8).



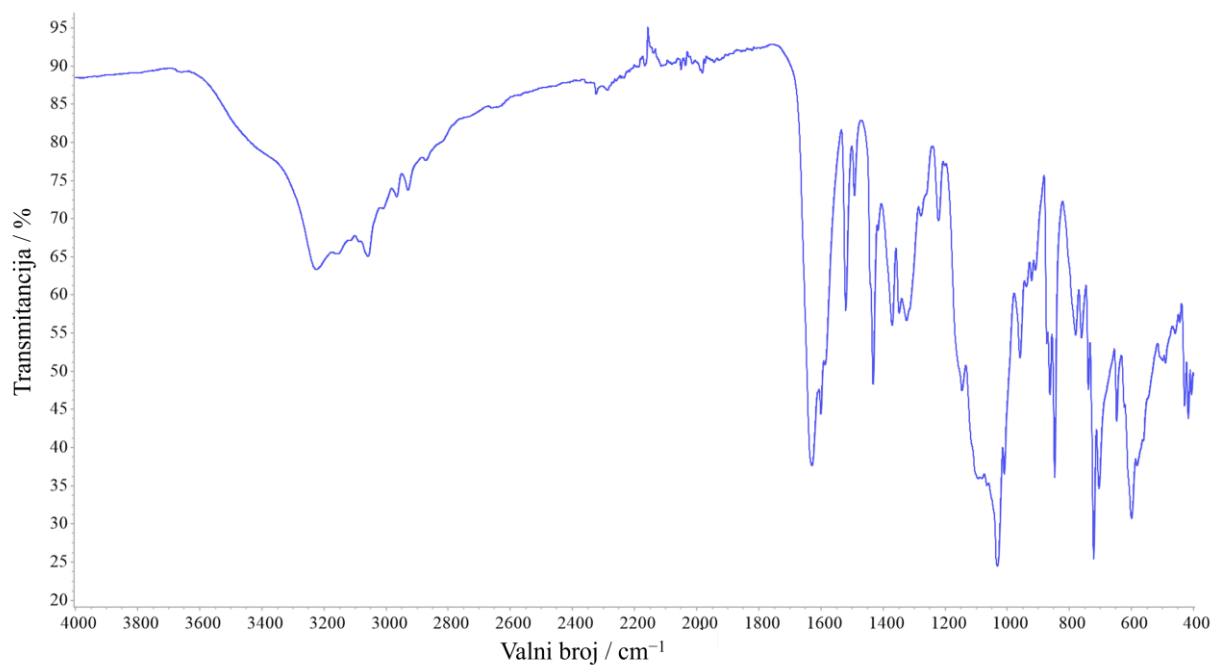
Slika D9. IR spektar spoja **1a·10H₂O**.



Slika D10. IR spektar spoja **1b·3,5H₂O**.



Slika D11. IR spektar spoja **1c·2H₂O·CH₃OH**.



Slika D12. IR spektar spoja **1f**.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Katarina Ležaić

Datum rođenja: 20. kolovoza 1998.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

- | | |
|-----------|---|
| 2005–2013 | Osnovna škola Bogumila Tonija, Samobor |
| 2013–2017 | Srednja škola XI. Gimnazija, Zagreb |
| 2017–2020 | Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb |
| 2023 | Erasmus+ stručna praksa, Faculty of Science, Leiden University, Nizozemska |
| 2020–2023 | Diplomski sveučilišni studij Anorganska kemija i Biokemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb |

Nagrade i priznanja

- | | |
|-----------|---|
| 2017/2018 | STEM stipendija za izvrsnost |
| 2019/2020 | STEM stipendija za izvrsnost |
| 2021 | Rektorova nagrada (za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici) |
| 2021/2022 | Stipendija Zagrebačke županije za izvrsnost |
| 2022 | Rektorova nagrada (za individualni znanstveno-istraživački rad) |
| 2022 | Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenata |
| 2022 | Priznanje Grada Samobora za ostvarene vrhunske rezultate na znanstvenom području kemije i popularizaciju znanosti |
| 2022/2023 | Stipendija Zagrebačke županije za izvrsnost |

Volontiranja

2018–2021	Otvoreni dan kemije
2020	Smotra Sveučilišta u Zagrebu
2021	Znanstveni piknik u Gornjoj Stubici
2022	Radionica znanstveno-edukativnog programa – „Suvremena znanost kroz postav muzeja“ u Samoboru
2020–2023	Znanstvene čarolije
2023	Konferencijski asistent na IUPAC CHAINS 2023 konferenciji u Hagu u Nizozemskoj

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. D. Vušak, **K. Ležaić**, B. Prugovečki i D. Matković-Čalogović, *Coordination polymers and solvatomorphs-copper complexes with amino acids and 2,2'-bipyridine* // 32nd European Crystallographic Meeting 2019, Beč, Austrija, 2019. (poster)
2. **K. Ležaić**, D. Vušak, B. Prugovečki i D. Matković-Čalogović, *Sinteza i strukturna karakterizacija bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama* // Šesti simpozij studenata kemičara, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek; Hrvatsko kemijsko društvo, 2019. (poster)
3. **K. Ležaić**, D. Vušak, B. Prugovečki i D. Matković-Čalogović, *Utjecaj otapala na kristalizaciju u čvrstom stanju bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama* // XIII Meeting of Young Chemical Engineers, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2020. (poster)
4. B. Prugovečki, D. Vušak, **K. Ležaić** i M. Jurković, *Ternary coordination compounds of copper with amino acids and 1,10-phenanthroline—structural insight and biological activity* // XXV IUCr Congress, Prag, Češka, 2021. (poster)
5. **K. Ležaić**, D. Vušak i B. Prugovečki, *Ternary coordination compound of copper(II), 1,10-phenanthroline and L-threonine: interplay of coordination and protonation* // XIV Meeting of Young Chemical Engineers, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022. (poster)

6. M. Jurković, **K. Ležaić**, D. Vušak i B. Prugovečki, *Syntheses and structures of copper(II) coordination polymers with N-methylglycinate and 4,4'-bipyridine* // 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2022.
7. **K. Ležaić**, M. Jurković, D. Vušak i B. Prugovečki, *A new copper(II) metal–organic frameworks constructed from N-alkyl glycinate and 3,3'-bipyridine: synthesis, structure and thermal behavior* // 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2022. (usmena prezentacija)
8. **K. Ležaić**, M. Jurković, D. Vušak i B. Prugovečki, *Sinteza i strukturna karakterizacija 3D metaloorganskih mreža bakra(II) s N-propilglicinatom i 4,4'-bipiridinom* // Sedmi simpozij studenata kemičara, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek; Hrvatsko kemijsko društvo, 2022. (usmena prezentacija)
9. M. Jurković, **K. Ležaić**, D. Vušak i B. Prugovečki, *Kationske metaloorganske mreže bakra(II) s 4,4'-bipiridinom i N-etilglicinatom: otopinska sinteza i rendgenska strukturna analiza* // Sedmi simpozij studenata kemičara, Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek; Hrvatsko kemijsko društvo, 2022.
10. **K. Ležaić**, P. H. van Langevelde i D. G. H. Hetterscheid, *Electrochemical study of the influence of electron-donating groups on the ORR activity of copper(II) catalysts relevant for eATRP* // Kroese-Duijsters Symposium, Leiden University, Nizozemska, 2023. (poster)

Publikacije

1. D. Vušak, **K. Ležaić**, J. Jurec, D. Žilić i B. Prugovečki, Solvent effects on the crystallization and structure of ternary copper(II) coordination compounds with L-threonine and 1,10-phenanthroline, *Heliyon* **8** (2022) e09556.