

# Koordinacijski polimeri bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s 1,2-bis(4-piridil)etanom

---

**Petek, Monika**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:421274>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-18**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Monika Petek

**KOORDINACIJSKI POLIMERI  
BAKRA(II), KOBALTA(II) I NIKLA(II)  
S 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETANOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivice Đilovića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Kristine Smokrović.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Esencijalni metalni ioni u proteinima iz *Helicobacter pylori* i modelnim spojevima - struktura i funkcija/svojstvo (IP-2014-09-4274).



## Zahvale

*Hvala mojim roditeljima i sestrama Karli i Petri na svakoj potpori, razumijevanju i pomoći tijekom mog školovanja. Hvala vam na tome što ste bili uz mene i niste gubili vjeru.*

*Hvala baki i dedi, posebno baki koja je dobro podnijela svu brigu oko mojih uspjeha i padova.*

*Hvala mojem Jurici koji je uvijek bio tu za mene čak i kad sam ja bila miljama daleko, hvala na strpljenju i razumijevanju do sada i godinama koje slijede...*

*Hvala mentoru prof. dr. sc. Ivici Điloviću na strpljenju, savjetima i pomoći oko izrade i pisanja diplomskog rada. Također, hvala dr. sc. Kristini Smokrović i dr. sc. Darku Vušaku na pomoći oko eksperimentalnog dijela rada i u rješavanju struktura.*

*Hvala svim prijateljima, posebno Veroniki koja je uvijek bila uz mene. Također, hvala svim PMF-ovskim prijateljima, posebno Petri, Ružici, Silviji i Terezi na svakom tješnju, pomoći, strpljenju i neiscrpnim razgovorima, s vama je sve bilo lakše.*

*„ Svaki pokus,  
svaki rizik,  
svaki uspjeh,  
svaki neuspjeh,  
svaka kušnja,  
svaka žrtva,  
svaka suza,  
svaki osmijeh,  
vrijedilo je.“*

*Hvala svima!*









# Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT .....	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Koordinacijski spojevi bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) .....	2
2.2. Spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama .....	3
2.3. Izomerija .....	7
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	10
3.1. Polazni materijali .....	10
3.2. Sinteze koordinacijskih polimera bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s odabranim aminokiselinama i 1,2-bis-4-piridil-etanom .....	11
3.3. Sinteze u otopini .....	11
3.3.1. Sinteze koordinacijskih polimera bakra(II) i <i>bpe</i> (nitrati) .....	11
3.3.2. Sinteze koordinacijskih polimera Ni(II) i Co(II) i <i>bpe</i> .....	14
3.3.3. Sinteza koordinacijskih polimera Cu(II) s <i>bpe</i> (perklorati) .....	15
3.4. Mehanokemijski postupci sinteze .....	16
3.5. INSTRUMENTNE METODE .....	17
3.5.1. IR spektroskopija uz prigušenu refleksiju .....	17
3.5.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku .....	17
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
§ 5. ZAKLJUČAK .....	29
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....	30
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	31
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XVII





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOORDINACIJSKI POLIMERI BAKRA(II), KOBALTA(II) I NIKLA(II) S 1,2-BIS(4-PIRIDIL)ETANOM

Monika Petek

Istraživanje koordinacijskih polimera, kao i metalo-organskih mreža, značajno se intenziviralo u posljednjih nekoliko godina. Zbog svojih svojstava koordinacijski polimeri su pokazali izniman potencijal primjene u mnogim područjima ljudske djelatnosti. Najčešće se sastoje od metalnih iona *d*- i *f*-bloka periodnog sustava elemenata koji su premošteni pomoću drugih molekula tvoreći tako polimere u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Ovisno o svome sastavu, koordinacijski polimeri imaju specifična svojstva. Posebno su zanimljivi kiralni koordinacijski polimeri sa šupljinama u kristalnoj strukturi i koji se često koriste za razdvajanje enantiomera ili za “dostavu” lijekova u slučaju kad su izgrađeni od biokompatibilnih gradivnih jedinica.

U sklopu ovog rada priređeni su i strukturno karakterizirani koordinacijski polimeri bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s 1,2-bis(4-piridil)etanom kao premošćujućim ligandom. Sva tri koordinacijska polimera su izostrukturalni (*P*622) i sadrže nitratne anione za razliku od poznatog kompleksa bakra(II) s istim ligandom i perkloratnim anionima (*P*2<sub>1/n</sub>). Razlozi mogu biti mnogostruki, ali vjerojatno je presudan utjecaj aniona i njegovih svojstava.

(49 stranica, 22 slike, 16 tablica, 29 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, Cu(II), utjecaj aniona, anionski predlošci, 1,2-bis(4-piridil)etan, kiralnost

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović  
Neposredna voditeljica: dr. sc. Kristina Smokrović  
Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: doc. dr. sc. Jana Pisk

Datum diplomskog ispita: 15. srpnja 2021.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COPPER(II), COBALT(II) AND NICKEL(II) COORDINATION POLYMERS WITH 1,2-BIS(4-PYRIDYL)ETHANE

Monika Petek

Research on coordination polymers, as well as metal-organic networks, has intensified significantly in recent years. Due to their properties, coordination polymers have shown exceptional application potential in many areas of human activity. They usually consist of metal ions of the *d*- and *f*-blocks of the periodic table of elements that are bridged by other molecules, thus forming polymers in one, two or three dimensions. Depending on their composition, coordination polymers may have specific properties. Of particular interest are chiral coordination polymers with cavities in the crystal structure that are often used to separate enantiomers or to "deliver" drugs in the case where they are constructed from biocompatible building blocks.

Coordination polymers of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) nitrates were prepared with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane as a bridging ligand. All three complexes with nitrate anion are isostructural (*P622*) as opposed to the complex formed from perchlorate anion (*P-1*). The reasons can be multiple, but the influence of the anion and its properties is probably crucial.

(49 pages, 22 figures, 16 tables, 29 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: coordination polymers, Cu(II), anion influence, anion templates, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, chirality

Mentor: Dr. Ivica Đilović, Associate Professor

Assistant mentor: dr. sc. Kristina Smokrović

Reviewers:

1. Dr. Ivica Đilović, Associate Professor
  2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Jana Pisk, Assistant Professor

Date of exam: 15th July 2021





## § 1. UVOD

Istraživanje koordinacijskih polimera, kao i metalno-organskih mreža (eng. *metal-organic framework*, MOF) značajno se intenziviralo u posljednjih nekoliko godina. Zbog svojih su svojstava pokazali izniman potencijal primjene u mnogim područjima ljudske djelatnosti.<sup>1</sup> Koordinacijski polimeri se sastoje od metalnih iona *d- i f*-bloka periodnog sustava elemenata i molekula, liganada koji mogu premostiti metalne ione čime nastaju polimerne strukture u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Ligandi mogu biti anorganskog porijekla te se takvi spojevi nazivaju klasičnim koordinacijskim polimerima dok s ligandima organskog porijekla češće nastaju metalo-organske mreže ili MOF-ovi. Oko razlikovanja polimera i mreža vode se brojne polemike jer su MOF-ovi, prema nekim autorima, koordinacijski polimeri sa šupljinama u svojoj strukturi kojima je eksperimentalno određena poroznost.<sup>2,3</sup> Pojam koordinacijski polimer prvi je upotrijebio švicarski kemičar Alfred Werner 1823. Uz to, razvijao je koordinacijsku kemiju te postavio temelje stehiometrije i koncepcije kemijske veze, a za svoj rad je 1913. dobio Nobelovu nagradu za kemiju.

U ovom radu priređivani su koordinacijski polimeri bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s odabranim aminokiselinama (s D- i L-prolinom, L-valinom i L-treoninom) i različitim molekulama, spojnicama (eng. *linker*) te su utvrđivani utjecaji aniona na ishod kemijske reakcije i topologiju koordinacijskih polimera. Također, ispitivana je mogućnost ugradnje aminokiselina u sekundarne građevne jedinice s ciljem stvaranja kiralnih koordinacijskih polimera. Ovakvi polimeri imaju specifična svojstva kao što su mogućnost razdvajanja enantiomera, izrazita hidrofobnost ovisna o bočnom ogranku rabljene aminokiseline te biokompatibilnost nastalih mreža s mogućom primjenom u dostavi lijekova.<sup>4</sup>

Spojevi su priređivani različitim otopinskim i mehanokemijskim postupcima sinteze. Nakon toga su karakterizirani spektroskopskim i difrakcijskim metodama u čvrstom stanju, poput infracrvene spektroskopije uz prigušenu refleksiju i difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Spojevima za koje su dobiveni jedinični kristali prikladne kvalitete je određena kristalna i molekulska struktura.

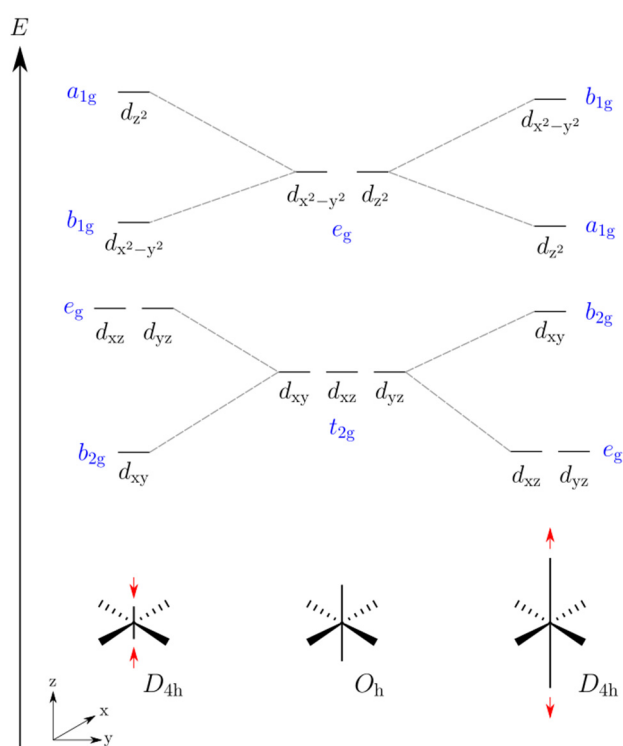


## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Koordinacijski spojevi bakra(II), kobalta(II) i nikla(II)

Bakar u spojevima može imati oksidacijske brojeve +I, +II, +III, no stanje +II je najstabilnije. Esencijalan je metal za sva živa bića i nalazi se u enzimima i proteinima uglavnom kao dio kofaktora ili proteina koji sudjeluju u prijenosu elektrona. Bakrovi ioni su uglavnom tetra-, penta- ili heksa- koordinirani. Kobalt može imati oksidacijske brojeve nula, +I, +II, +III i +IV, no stanje +II također je najstabilnije. Nikal može stvarati spojeve u kojima ima oksidacijski broj nula, +I, +II, +III i +IV, no stanje +II također je najstabilnije. Međutim, svi navedeni kationi razlikuju se u redukcijskim potencijalima što značajno utječe na njihovu ulogu u raznim sustavima.

Bakrovi(II) ioni preferiraju koordinacijski broj šest i tzv. N-donore. Često se u takvim spojevima javlja Jahn-Tellerov efekt jer dolazi do distorzije oktaedarske geometrije čime se duljine aksijalnih veza skraćuju ili produljuju (slika 1).<sup>5</sup>



**Slika 1.** Cijepanje energijskih razina d-elektrona bakra(II) pod utjecajem oktaedarskog ligandnog polja. Zbog Jahn-Tellerovog efekta u dolazi do izduženja (desno) ili skraćivanja (lijevo) u aksijalnim vezama (preuzeto i prilagođeno prema referencama 5 i 6).

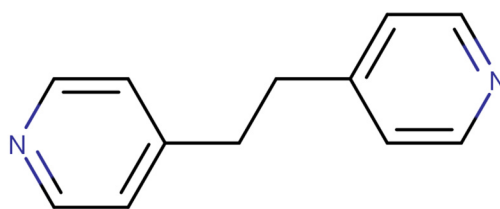
## 2.2. Spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

U ovom radu priređivani su koordinacijski polimeri bakra(II) s odabranim aminokiselinama (s D- i L-prolinom i L-valinom) i različitim spojnicama. Važno je spomenuti da upravo ovakvi kompleksi metalnih iona imaju bitnu primjenu u medicini. Jedna od najvažnijih suvremenih primjena su lijekovi za kemoterapiju. Još od svoga otkrića 60-ih godina prošlog stoljeća, cisplatin je jedan je od najčešće korištenih lijekova za liječenje različitih karcinoma poput onih testisa, jajnika, glave i vrata, mokraćnog mjehura, pluća, raka vrata maternice, melanoma, limfomi i nekoliko drugih. Cisplatin je 1845. otkrio Michele Peyrone, ali njegovo je biološko djelovanje potvrđeno tek 1965. Svojim mehanizmom djelovanja stvaranja interakcija s purinskim bazama DNA dovodi do signalne transdukcije te nakon toga do apoptoze stanica.<sup>6</sup> Međutim, nuspojave i otpornost na lijek ograničavaju njegovu primjenu i učinkovitost te se zbog toga krenulo u istraživanje lijeka sličnih svojstava na bazi metalnih iona.

Metalni centri imaju različita svojstva od kojih je najvažniji redoks potencijal čime se daje prednost donorskim atomima biomolekula i kinetici izmjene liganada.<sup>7</sup> Izbor metalnih centara zbog toga ima presudnu ulogu u biološkoj aktivnosti i mehanizmu djelovanja potencijalnih novih lijekova. Lijekovi na bazi metala i sredstva za dijagnostičku obradu imaju istaknuto mjesto u medicini jer se opsežno koriste za liječenje i dijagnosticiranje širokog spektra bolesti. Iz tog razloga se sve više ide u istraživanje takvih spojeva koji se baziraju na metalnim ionima koji su čovjeku esencijalni da bi se izbjegle nuspojave i štetne posljedice.

Spojevi bakra pokazuju širok spektar bioloških djelovanja, uključujući protuupalno, protuproliferativno, biocidno i drugo. Također nude izbor radioizotopa, pogodnih za nuklearno snimanje i radioterapiju.<sup>8</sup> Utvrđeno je da su kompleksi bakra(II) citotoksični, najčešće s ligandima kao što su Schiffove baze te mogu inducirati smrt stanica (apoptozu). Spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama su vrlo važni u biološkoj primjeni kao potencijalni lijekovi.<sup>9</sup>

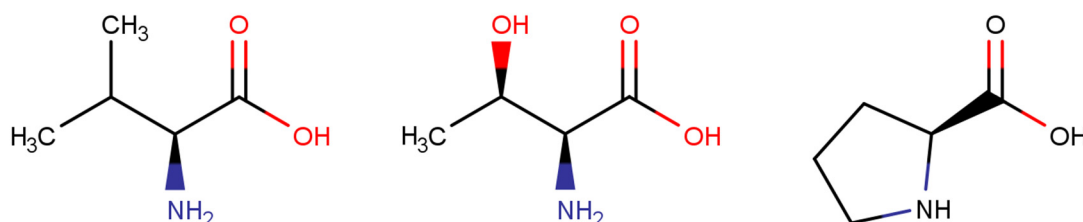
U ovom radu su istraživani kompleksi bakra(II) i aromatskim *N,N'* donorima poput 1,2-bis-4-piridil-etana (**bpe**, slika 2), uz prisustvo s L-aminokiselina u postupcima sinteze.



Slika 2. Prikaz molekule 1,2-bis-4-piridil-etana (**bpe**).

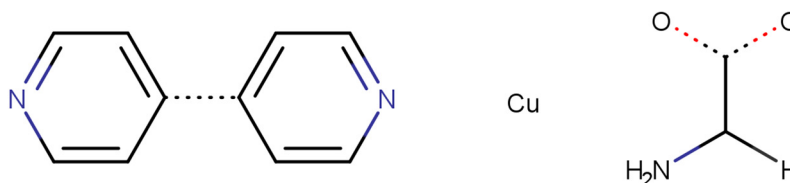
Postoji dvadeset standardnih aminokiselina koje grade proteine te su čovjeku neophodne za obavljanje velikog broja bioloških funkcija. Devet ih je esencijalno tj. čovjek ih ne može sam sintetizirati, a među njima je aminokiselina korištena u ovom radu; valin dok je prolin uvjetno esencijalan (slika 3). Kompleksi prijelaznih metala s aminokiselinama u proteinima i peptidima koriste se u brojnim biološkim procesima poput prijenosnika molekula kisika, prijenosa elektrona i oksidacije. U tim procesima, enzimsko aktivno mjesto, koje je vrlo specifično, tvori komplekse s dvovalentnim metalnim ionima kao što su bakrovi(II) ioni. Deprotonirane molekule aminokiselina lako kelatiraju metalne ione preko atoma dušika iz amino skupine i atoma kisika karboksilatne skupine te preko svojih bočnih ogranaka ako je to moguće.<sup>10</sup>

Valin je aminokiselina s hidrofobnim alifatskim bočnim lancem koji nije reaktivan, ali ima važnu ulogu u stabiliziranju proteina pomoću hidrofobnih interakcija.<sup>11</sup> Treonin je neutralna aminokiselina s polarnim bočnim lancem u kojem ima hidroksilnu skupinu te zbog toga ima dva kiralna centra. Treonin je mjesto na kojem dolazi do fosforilacije i glikolizacije što je važno za regulaciju enzima i staničnu signalizaciju.<sup>12</sup> Prolin je hidrofobna aminokiselina s alifatskim bočnim lancem cikličke strukture zbog čega ima ograničenu fleksibilnost. Uvjetno je esencijalna aminokiselina jer je ljudski organizam može sintetizirati kada je to nužno.<sup>13</sup>



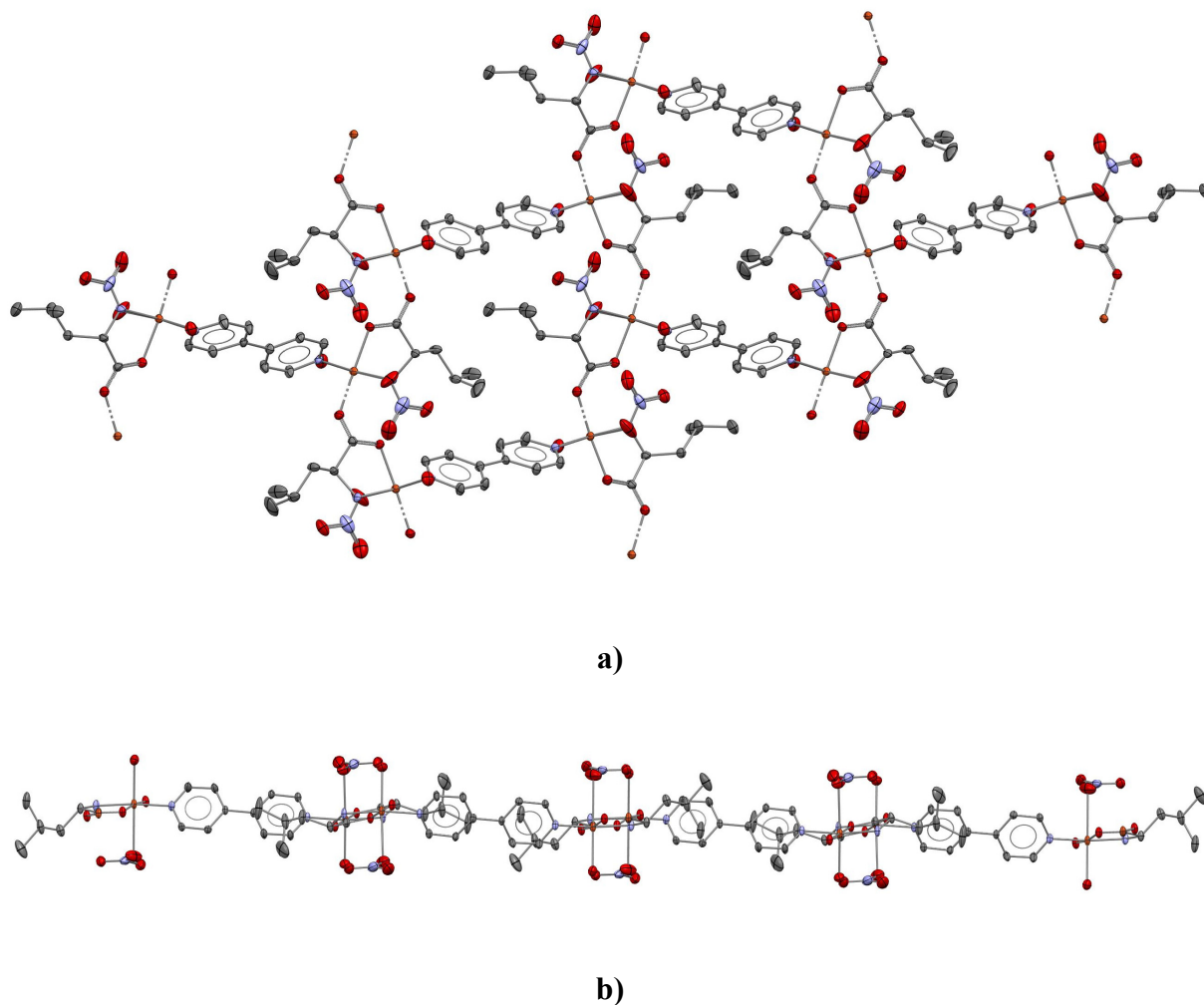
Slika 3. L-Aminokiseline korištene u radu: valin, treonin i prolin (redom kojim su prikazane).

Napravljena je pretraga baze podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*) pomoću fragmenta koji su sadržavali atom bakra,  $\alpha$ -aminokiseline s karboksilatnom skupinom te 4,4'-bipiridina s opcijom veze "Any" između prstena (slika 4). Dobiveno je 210 rezultata.



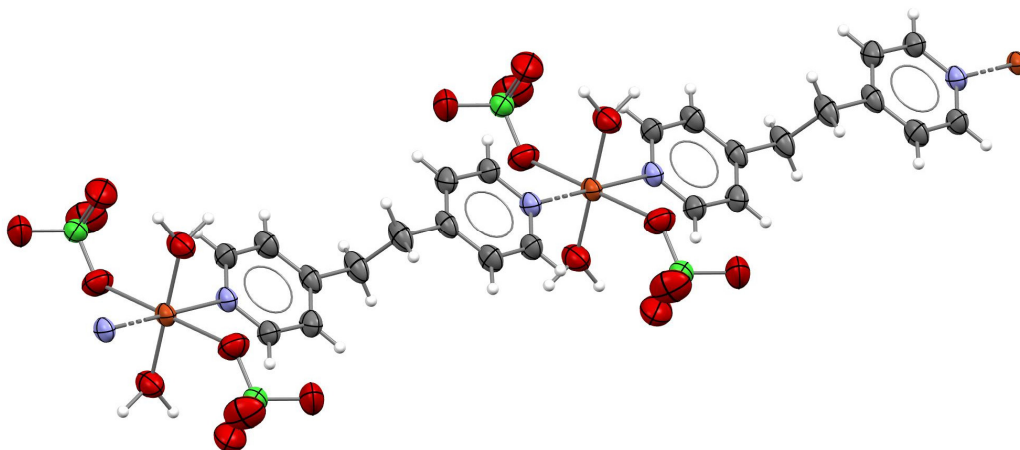
**Slika 4.** Pretraživani fragment u bazi CSD koji sadrži atom bakra,  $\alpha$ -aminokiseline s karboksilatnom skupinom opcije reda veze "Any" te 4,4'-bipiridin s opcijom reda veze "Any" između piridinskih prstena.

Među dobivenim rezultatima su strukture bakra(II) s različitim aminokiselinama od kojih se najčešće ponavljaju arginin, valin i fenilalanin te njihovi derivati. Također, spojevi sadrže različite heterocikličke baze među kojima su najzanimljivije one strukture s derivatima 4,4'-bipiridina (**bipy**) Takvih struktura ima deset. Među strukturama uočena je ona molekulske formule  $[\text{Cu}_2(\mathbf{aa})_2(\text{NO}_3)_2(\mathbf{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (refcode: TUCXAT), pri čemu je **aa** oznaka za deprotoniranu molekulu aminokiseline.<sup>4</sup> Ovakav dvodimenzijski polimer sadrži molekule otapala unutar praznina u kristalnoj strukturi, a dobiven je sintezom u otopini iz bakrova(II) nitrata trihidrata s L-leucinom ili L-izoleucinom i **bipy** u vodi i alkoholima (metanol i etanol). Bakrovi(II) ioni su oktaedarski koordinirani (slika 5).

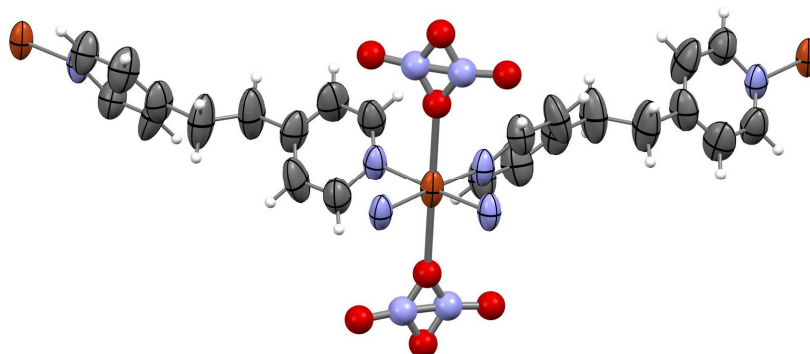


**Slika 5.** Dvodimenzijski koordinacijski polimer  $[\text{Cu}_2(\text{L-Leu})_2(\text{NO}_3)_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (refcode TUCXAT).<sup>2</sup> **a)** Bakrovi ioni su premošteni karboksilatnim skupinama i **bipy**-jem tvoreći tako podjedinice od šest bakrovih iona. Prikaz je projiciran duž kristalografske osi *a*. **b)** Dvodimenzijski sloj prikazan sa strane. Prikaz je projiciran duž kristalografske osi *b*.

Zatim je napravljena pretraga CSD baze sa linkerom **bpe** – derivatom 4,4'-bipiridina i atomom bakra. Dobiveno je 162 rezultata. Među najzanimljivijim strukturama su ona s ligandom **bpe** i perkloratnim anionom (refcode: EXOHUU) te druga koja ima mrežastu strukturu s **bpe** i nitratnim anionom (refcode: IRAYAC).



**Slika 6.** Bakrovi(II) ioni su premošteni molekulama **bpe** tvoreći tako jednodimenzijnski koordinacijski polimer. Koordinacijsku sferu bakrovih(II) iona upotpunjuju perkloratni anioni i molekule vode (refcode EXOHUU).

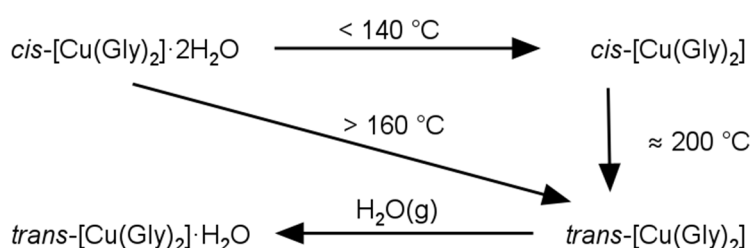


**Slika 7.** Dvodimenzijnski polimer kojemu su **bpe**-om premošteni Cu(II) ioni apikalno koordinirani nitratnim ionima koji se nalaze u pozicijskom neredu (refcode IRAYAC).

### 2.3. Izomerija

Izomerija podrazumijeva postojanje dvaju ili više spojeva iste molekulske formule koji imaju različita svojstva zbog različitog rasporeda atoma u molekuli. Česta je u organskim spojevima koje, prema se tome, dijele na konstitucijske i stereoizomere. Konstitucijski izomeri se razlikuju u redosljedju veza između atoma dok se stereoizomeri razlikuju u rasporedu atoma u prostoru. U ovom radu su najbitniji geometrijski ili *cis-trans* izomeri koordinacijskih polimera

koji pripadaju skupini stereoizomera. Takvi stereoizomeri se označavaju sa *cis*- ili *trans*-ovisno imaju li iste supstituente na istoj ili suprotnoj strani neke veze. Izomeriju je opisao 1827. švedski kemičar Jöns Jacob Berzelius, no krajem 20. stoljeća počela su istraživanja pojave izomerije u spojevima bakra(II) na primjeru kompleksa bis-( $\alpha$ -alaninato)bakra(II).<sup>14,15</sup> Uglavnom su se istraživanja temeljila na reakcijama u otopinama gdje je moguće kontrolirati nastanak određenog izomera prilagodbom uvjeta sinteze. Nekoliko godina kasnije pokušala se utvrditi pojava izomerije u čvrstom stanju najprije na kompleksima rodija(I) s aminskim ligandima,<sup>16</sup> a kasnije i na kompleksima bakra(II) s aminokiselinama.<sup>17</sup> Istraživan je kompleks bis(glicinato)bakra(II) te je utvrđeno da su *trans*-izomeri stabilniji od *cis*-izomera. Također, Delf i suradnici su otkrili da izomerizacija kvadratno-planarnih kompleksa ovisi o temperaturi.<sup>18</sup> To su pripisali međumolekulskim procesima na što im je ukazala kataliza izomerizacije glicinom i sama kinetika izmjene.

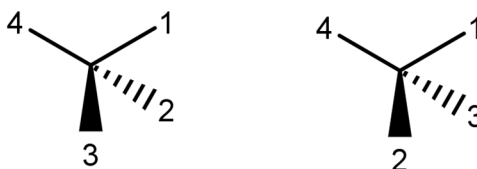


**Slika 8.** Izomerizacija kvadratno-planarnog kompleksa bis(glicinato)bakra(II) u čvrstom agregacijskom stanju.<sup>18</sup>

Nedavno istraživanje izomerije kompleksa bakra(II) s valinom je potvrdilo da su metalni ioni prvenstveno koordinirani na *trans*-način što je potvrđeno pomoću FTIR-spektroskopije i DFT računalnom metodom.<sup>19</sup> Također, istraživanje iz 2018. je utvrdilo ssNMR kao izvrsnu tehniku detekcije stereoizomera.<sup>20</sup>

Kiralne molekule, odnosno drugim nazivom enantiomeri, su optički izomeri s jednim kiralnim središtem koje zakreću ravninu polariziranog svjetla. Par kiralnih molekula se odnose kao predmet i njegova zrcalna slika koja se ne može preklopiti. Kiralne molekule imaju uglavnom slična fizikalna svojstva, ali imaju različito biološko djelovanje i optičku aktivnost. Kiralnost je česta u spojevima koji se nalaze u živim organizmima (aminokiseline, bjelančevine, nukleinske kiseline, šećeri, hormoni). William Thomson Kelvin je 1884. uveo pojam kiralnosti u jednom od svojih baltimorskih predavanja. Taj se pojam smatrao “viškom

u kemiji“ pa se nije upotrebljavao sve do 1965. kada ga je Kurt Mislow ponovno upotrijebio. Godinu dana kasnije, 1966. naš znanstvenik Vladimir Prelog je u suradnji s Robertom Cahnom i Christopherom Ingoldom uveo tzv. *CIP* pravila, pravila prioriteta prema kojima se određuje apsolutna (*R*- ili *S*-) konfiguracija enantiomera (slika 9).



**Slika 9.** Klinasti prikaz *R*- i *S*-konfiguracije spoja prema *CIP* pravilima.

Upravo koordinacijski polimeri koji u strukturi imaju aminokiseline ih predstavljaju kao ligande koji mogu inducirati kiralnost. Takvi spojevi se onda mogu koristiti za razdvajanje enantiomera. Utjecaj takvih liganada na strukturu polimera se još uvijek istražuje. Postoji jako mali broj istraživanja koordinacijskih polimera bakra, kobalta i nikla s aminokiselinama i pomoćnim ligandima kao što je **bpe**. Uglavnom se takva istraživanja temelje na istraživanju utjecaja izomerije aminokiselina na strukturu i fizikalna svojstva koordinacijskih polimera.<sup>21</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Polazni materijali

Polazni spojevi i otapala za sinteze koji su korišteni, bez naknadnog pročišćavanja, navedeni su u Tablici 1.

**Tablica 1.** Pregled odabranih svojstava korištenih kemikalija za sinteze.

Spoj	Proizvođač	$M_r$	$t_t/ ^\circ\text{C}$	$t_v/ ^\circ\text{C}$
L-prolin	Alfa Aesar	115,13	225	*
L-valin	Alfa Aesar	117,15	315	*
L-treonin	Alfa Aesar	119,12	255	*
1,2-bis-(4-piridil)-etan ( <b>bpe</b> )	Sigma- Aldrich	184,24	110-112	*
natrijev hidroksid	Sigma Aldrich	40,00	318	1388
metanol	Alkaloid	32,04	-97,6	64,7
bakrov(II) nitrat trihidrat	Sigma Aldrich	241,60	1083	2567
bakrov(II) perklorat heksahidrat	Acros Organics	370,52	82	120
niklov(II) nitrat heksahidrat	Kemika	290,79	56,7	137
kobaltov(II) nitrat heksahidrat	Kemika	291,03	57	74

\*nema podataka;  $t_t$  – talište,  $t_v$  – vrelište

### 3.2. Sinteze koordinacijskih polimera bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s odabranim aminokiselinama i 1,2-bis-4-piridil-etanom

U ovom radu priređivani su koordinacijski polimeri bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s različitim spojnicama (engl. *linker*) od 4,4'-bipiridina (**bipy**) pa do 1,2-bis-4-piridil-etana (**bpe**) u prisustvu odabranih aminokiselina (L-prolinom, valinom i treoninom). Pripremljeni su otopinskim i mehanokemijskim postupcima sinteze uz različite uvjete. Nakon toga su okarakterizirani spektroskopijom IR i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Spojevima za koje su dobiveni prikladni kristali je difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena kristalna i molekulska struktura.

### 3.3. Sinteze u otopini

#### 3.3.1. Sinteze koordinacijskih polimera bakra(II) i **bpe** (nitrati)

Sinteze su izvedene prema sličnom postupku uz blage modifikacije reakcijskih uvjeta. Najprije su aminokiseline (prolin, valin i treonin) otopljene u određenom volumenu vode, dodan je natrijeva lužina, a zatim bakrov(II) nitrat trihidrat te metanolna otopina **bpe** (50 %-tni metanol). Reakcijske smjese se ostave stajati nekoliko dana pri sobnoj temperaturi pokrivene parafilmom u kojem je izbušeno par rupica. Eksperimentalni podaci navedeni su u tablicama 2-7. Ovisno o nastanku produkata, povoljni reakcijski uvjeti su označeni kvačicom, a nepovoljni simbolom x.

**Tablica 2.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s L-prolinom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{L-Pro})/\text{mg}$	115,1	115,2	114,6	114,9	115,7
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5,00	3,75	2,50	1,25	0,00
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	246,7	246,2	246,4	251,2	257,7
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	91,8	90,6	93,3	91,2	92,0
produkt	x	x	✓ 1	x	✓ 2

**Tablica 3.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s D-prolinom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{D-Pro})/\text{mg}$	116,4	117,8	114,1	117,9	115,3
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5,00	3,75	2,50	1,25	0,00
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	244,9	244,0	246,6	243,7	243,1
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	93,6	90,6	93,3	91,2	92,0
produkt	x	x	x	✓ 3	✓ 4

**Tablica 4.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s L-valinom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{L-Val})/\text{mg}$	115,9	117,3	118,9	119,8	117,2
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5,00	3,75	2,50	1,25	0,00
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	241,4	246,4	240,6	248,7	243,8
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	92,2	88,9	92,1	90,2	93,6
produkt*	x	x	✓	✓	✓

\* Produkti nisu naknadno analizirani.

**Tablica 5.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s D-valinom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{D-Val})/\text{mg}$	119,8	120,2	116,7	116,9	118,7
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5	3,75	2,5	1,25	0
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22	22	22	22	22
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	239,3	246,2	243,6	248,6	248,6
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	93,6	97,4	93,3	89,8	92,7
produkt*	x	x	✓	✓	✓

\* Produkti nisu naknadno analizirani.

**Tablica 6.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s L-treoninom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{L-Thr})/\text{mg}$	119,4	120,6	121,2	118,1	117,8
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5,00	3,75	2,50	1,25	0,00
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	239,6	244,2	238,2	243,3	240,2
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	90,3	90,8	92,2	92,0	92,9
produkt	x	x	x	x	x

**Tablica 7.** Sinteza koordinacijskih spojeva Cu(II) provedena je pri sobnoj temperaturi s D-treoninom i **bpe** u različitim udjelima metanola uz dodatak natrijeve lužine ( $\gamma = 1 \text{ g mL}^{-1}$ ).

$\varphi(\text{MeOH})/\%$	0	25	50	75	100
$m(\text{D-Thr})/\text{mg}$	117,5	122,9	121,0	121,9	120,8
$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	5	3,75	2,5	1,25	0
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22	22	22	22	22
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	240,1	239,1	242,8	239,6	241,2
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	91,8	91,9	91,6	91,4	92,3
produkt*	x	x	x	x	x

### 3.3.2. Sinteze koordinacijskih polimera Ni(II) i Co(II) i **bpe**

Sinteze su izvedene prema sličnom postupku uz blage modifikacije reakcijskih uvjeta. Najprije je L-prolin otopljen u određenom volumenu vode, dodana je natrijeva lužina, zatim niklov(II) nitrat heksahidrat odnosno kobaltov(II) nitrat heksahidrat te metanolna otopina **bpe** (50 %-tni metanol). Reakcijske smjese se ostave stajati nekoliko dana pri sobnoj temperaturi pokrivena parafilmom u kojem je izbušeno par rupica. Eksperimentalni podaci navedeni su u tablicama 8 i 9. Ovisno o nastanku produkata, povoljni reakcijski uvjeti su označeni kvačicom, a nepovoljni simbolom x.

**Tablica 8.** Sinteza koordinacijskog spoja Co(II) i **bpe**.

Reaktanti		$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{MeOH})/\text{mL}$
$m(\text{L-Pro})/\text{mg}$	119,4	15	/
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22	/	/
$m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	296,5	/	/
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	92,2	/	15
produkt		✓ 5	

**Tablica 9.** Sinteza koordinacijskog spoja Ni(II) i **bpe**.

Reaktanti		$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{MeOH})/\text{mL}$
$m(\text{L-Pro})/\text{mg}$	118,6	15,0	/
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22	/	/
$m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	290,8	/	/
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	89,7	/	15,0
produkt		6	

### 3.3.3. Sinteza koordinacijskih polimera Cu(II) s **bpe** (perklorati)

Sinteza je izvedena na sličan način kao i prije navedene sinteze. Najprije je aminokiselina L-prolin otopljena u određenom volumenu vode, dodana je natrijeva lužina, a zatim i bakrov(II) perklorat heksahidrat te metanolna otopina **bpe** (50 %-tni metanol). Reakcijska smjesa se ostavi stajati nekoliko dana pri sobnoj temperaturi pokrivena parafilmom u kojem je izbušeno par rupica. Eksperimentalni podaci navedeni su u tablici 10. Ovisno o nastanku produkata, povoljni reakcijski uvjeti su označeni kvačicom.

**Tablica 10.** Sinteza koordinacijskog spoja Cu(II), perklorata i **bpe**.

Reaktanti		$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{MeOH})/\text{mL}$
$m(\text{L-Pro})/\text{mg}$	118,1	15,0	/
$V(\text{NaOH})/\mu\text{L}$	22	/	/
$m[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	371,5	/	/
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	90,1	/	15,0
produkt		✓ 7	

### 3.4. Mehanokemijski postupci sinteze

Mehanokemijski postupci sinteze su provedeni korištenjem tzv. LAG metode (eng. *liquid assisted grinding*), odnosno mljevenja potpomognutog korištenjem male količine otapala. U lončiću od nehrđajućeg čelika ( $V = 14 \text{ mL}$ ) pomiješani su reaktanti u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 te je 1-2 kapi 50 %-tnog metanola (također, dodana je jedna kuglica od nehrđajućeg čelika). Sinteza se provodi u vibracijskom mlinu u trajanju od 45 minuta na frekvenciji od 25 GHz (tablica 11). Ovisno o nastanku produkata, povoljni reakcijski uvjeti su označeni kvačicom, a nepovoljni simbolom x.

**Tablica 11.** Reakcijski uvjeti mehanokemijske sinteze s **bpe**.

Reaktanti		Reaktanti	
$m(\text{L-Pro})/\text{mg}$	21,0	$m(\text{L-Val})/\text{mg}$	38,2
$m(\text{bpe})/\text{mg}$	25,2	$m(\text{bpe})/\text{mg}$	27,4
$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	37,2	$m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]/\text{mg}$	43,0
$V(\text{MeOH})$	1-2 kapi	$V(\text{MeOH})$	1-2 kapi
produkt	x	produkt	x

### 3.5. Instrumentne metode

#### 3.5.1. IR spektroskopija uz prigušenu refleksiju

Određeni spojevi priređeni u ovom radu su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR). Spektri su snimljeni u rasponu 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  na spektrometru Perkin-Elmer Spectrum Two s dijamantnom ćelijom. Dobiveni podaci su obrađeni programskim paketom Spectrum (verzija 10.5.3.738, 2016.)

#### 3.5.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

Polikristalni uzorci su snimani metodom difrakcije rentgenskog zračenja (PXRD) na difraktometru PANalytical Aeris uz Bragg-Brentano geometriju s držačem uzorka bez pozadinskog signala. Snimanja su provedena u rasponu od 3 do 40° u trajanju od 3 do 5 minuta.

Monokristalnim uzorcima je kristalna i molekulska struktura određena difrakcijom rentgenskog zračenja na Oxford Diffraction XtaLAB Synergy-S difraktometru s bakrenom anodom (1,54184 Å) i HyPix-6000HE detektorom pri 170 K. Pogodni jedinični kristali snimljeni su u nosaču s omčama. Oni se koriste za kristale koji se raspadaju na zraku uslijed gubitka otapala. Kristali se prebace u inertno viskozno ulje Paratone<sup>®</sup> N koje prekriva površinu kristala te ga štiti od raspadanja. Također, kristalima se doda jako malo njegove matičnice te se uhvate pomoću omče. Kristalne strukture su riješene direktnim metodama pomoću programa SHELXT<sup>22</sup> i utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL u sklopu programskog paketa OLEX.<sup>23</sup> Dobiveni podaci vizualizirani su pomoću programa MERCURY.<sup>24</sup>



**Tablica 12.** Osnovni kristalografski podatci za spojeve **2**, **5** i **6**.\*

spoj	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Empirijska formula	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Co	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4.5</sub> Ni <sub>0.5</sub>
<i>Mr</i>	588,03	351,19	223,93
Prostorna grupa	<i>P</i> 6 <sub>5</sub> 22	<i>P</i> 6 <sub>1</sub> 22	<i>P</i> 6 <sub>1</sub> 22
Kristalni sustav	heksagonski	heksagonski	heksagonski
<i>a</i> / Å	9,9970(2)	10,0775(3)	10,0272(2)
<i>b</i> / Å	9,9970(2)	10,0775(3)	10,0272(2)
<i>c</i> / Å	49,8842(8)	50,6940(8)	50,4677(6)
<i>α</i> / °	90	90	90
<i>β</i> / °	90	90	90
<i>γ</i> / °	120	120	120
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4317,50	4458,5	4394,44
<i>Z</i>	6	20	12
<i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>	1,357	2,616	1,015
<i>F</i> (000)	1818,0	3580,0	1335,0
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	1,544	15,565	1,117
Ukupan broj prikupljenih refleksa	34003	154871	69611
Broj neovisnih refleksa	2948	2615	3181
Broj neovisnih parametara	222	145	156
Broj neovisnih refleksa <i>s</i> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	2948	2615	3181
Faktor neslaganja, <i>R</i> <sub>1</sub>	0,1392	0,1166	0,1574
Težinski faktor neslaganja, <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,3093	0,3666	0,3962
GooF, <i>S</i>	1,479	1,720	3,321
Flackov parametar	-0,015(17)	0,105	0,037(15)

\* Vrijednosti statističkih parametara kojima se procjenjuje kvaliteta modelâ nisu idealni, ali to je najbolje što se moglo dobiti s trenutnom kvalitetom difrakcijskih podataka.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Pripremljeni su i karakterizirani koordinacijski polimeri Cu(II), Ni(II) i Co(II) s ligandom 1,2-bis-4-piridil-etanom i nitratima. Također, priređen je i već poznati koordinacijski spoj Cu(II) s **bpe** i perkloratima. Spojevi su pripremljeni iz sustava koji su sadržavali odabrane aminokiseline (prolin, valin i treonin). Važno je napomenuti da se molekule aminokiselina nisu ugradile u priređene produkte. Također, ispitani su i utjecaji različitih reakcijskih uvjeta u otopinskim i mehanokemijskim postupcima sinteze. Za otopinske sinteze kao otapalo su korištena voda za aminokiseline i metanol za ligande, a za mehanokemijske sinteze samo metanol (kao tekućina kojom je potpomognuto mljevenje). Iako su bili očekivani spojevi su tipa polimera  $[\text{Cu}_2(\text{aa})_2(\text{NO}_3)_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  do njihove izolacije nije došlo – u odabranim sustavima nastali su termodinamički stabilniji spojevi. Korištenjem različitih nitrata dobiveni su izostrukturalni spojevi, a korištenjem različitih bakrovih(II) soli dobiveni su različiti spojevi. Čini se da su ipak geometrija aniona i njegova gustoća naboja presudni za ishod kemijske reakcije te da anioni imaju ulogu predložaka ili templata. Svi su priređeni spojevi karakterizirani infracrvenom spektroskopijom uz prigušenu refleksiju te difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Za spojeve **2**, **5** i **6** koji su dali kristale prikladne kvalitete provedena je difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnim uzorcima (tablica 12).

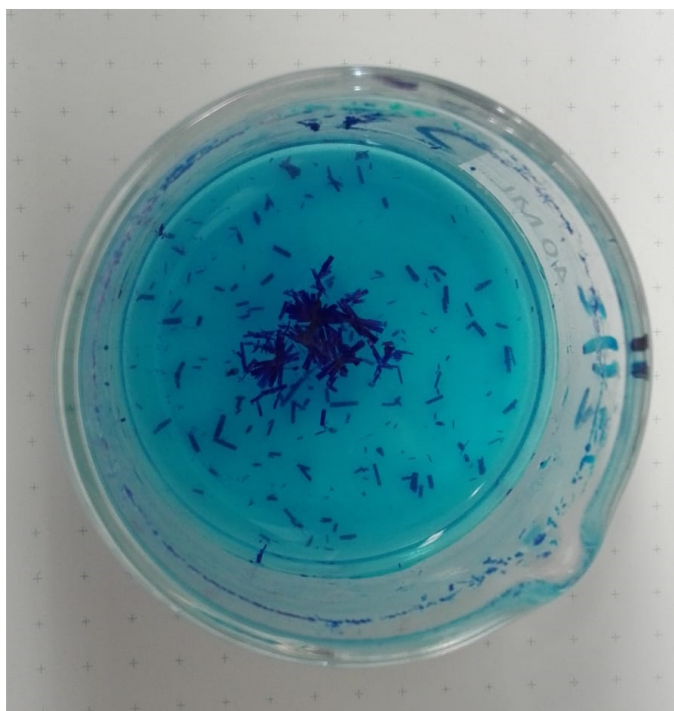
Infracrvenom spektroskopijom su karakterizirani spojevi **1**, **2**, **3** i **4** koji su dobiveni prilikom otopinskih sinteza koordinacijskih polimera bakra(II) s odabranim aminokiselinama i **bpe** (tablica 13., IR spektri u dodatku). IR spektri su snimljeni u području od 4000 do 450  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce vibracija Cu–O padaju u područje ispod 400  $\text{cm}^{-1}$  te ih nije bilo moguće opaziti. Vrpce istezanja veze C–H su slabog intenziteta te se u IR spektrima bakrovih(II) spojeva pojavljuju u području od 3100 do 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Područje od 1600-1350  $\text{cm}^{-1}$  karakteristično je za skeletne vibracije piridinskog prstena iz **bpe**.

Određena je kristalna i molekulska struktura spojeva **2**, **5** i **6**. Sva tri spoja su metalni koordinacijski polimeri u čijim se šupljinama nalaze anioni tj. nitrat. Kristaliziraju u heksagonskom sustavu u prostornim grupama  $P6_322$  i  $P6_122$ . Koordinacija metalnog iona je u sva tri slučaja oktaedarska. Spojevi su izostrukturalni pa će dalje u Rezultatima i raspravi biti

korišten spoj bakra(II) kao njihov primjer. Kristali bakra(II) koji su se analizirali su na Slici 10.

**Tablica 13.** Odabrane vrpce iz IR spektara priređenih spojeva **1**, **2**, **3** i **4**.

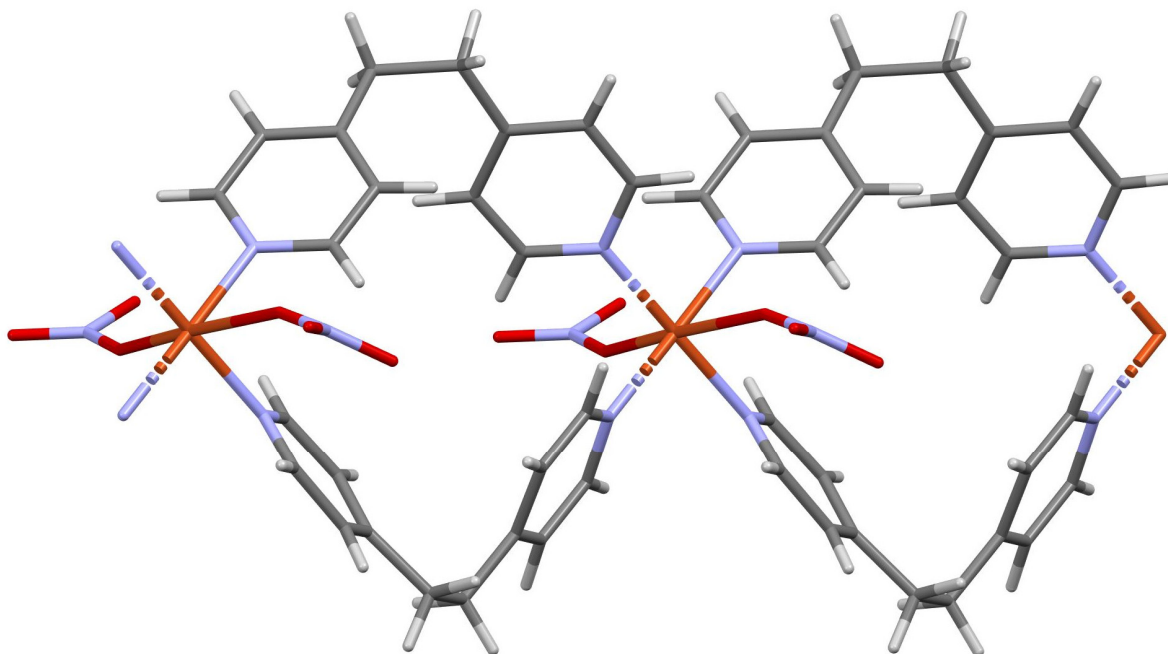
produkt	$\nu(\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	vibracije heterocikličkog prstena - $\nu(\text{CC}) / \text{cm}^{-1}$
Spoj 1	3078	1623,1505,1401
Spoj 2	3078	1633, 1504, 1405
Spoj 3	3079	1633, 1502, 1402
Spoj 4	3077	1634, 1507, 1406



**Slika 10.** Jedinični kristali spoja bakra(II) (spoj **2**) kojemu se određivala kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalu.

Kao što je već spomenuto, koordinacija oko bakrovih(II) iona je oktaedarska. Na bakrov(II) ion vezana su četiri atoma dušika iz dvaju molekula **bpe** i dva atoma kisika iz nitratnih iona (slika 11). Očekivano, kao posljedica Jahn-Tellerovog efekta, koordinacija je deformirana, odnosno može se opisati kao izduženi oktaedar (točnije, četverostrana bipiramida). Duljine veza u ekvatorijalnoj ravnini iznose 2,016(5) Å i 2,021(6) Å. U aksijalnim položajima Cu(II)

ion je koordiniran dvama atomima kisika iz dvaju nitrata, a duljina veze Cu1–O4 iznosi 2,397(18) Å. Udaljenosti i vezni kutovi u koordinacijskoj sferi bakrovog(II) atoma nalaze se u Tablici 14.

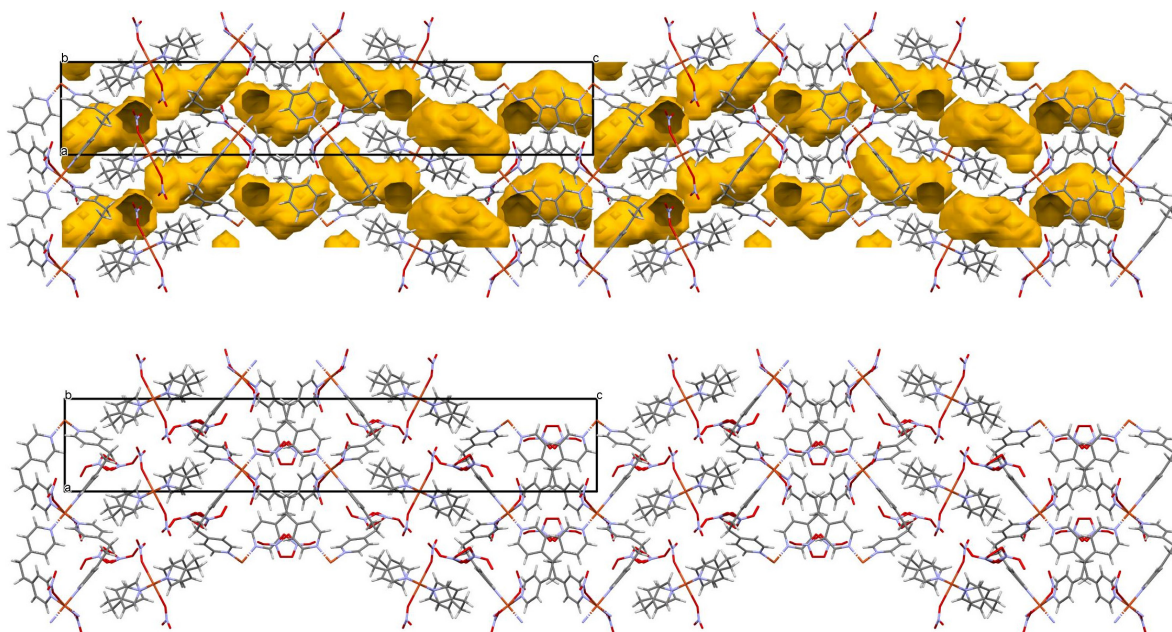


**Slika 11.** Prikaz dijela kristalne strukture spoja **2**. Iz prikaza je vidljiva i propagacija lanca koordinacijskog polimera.

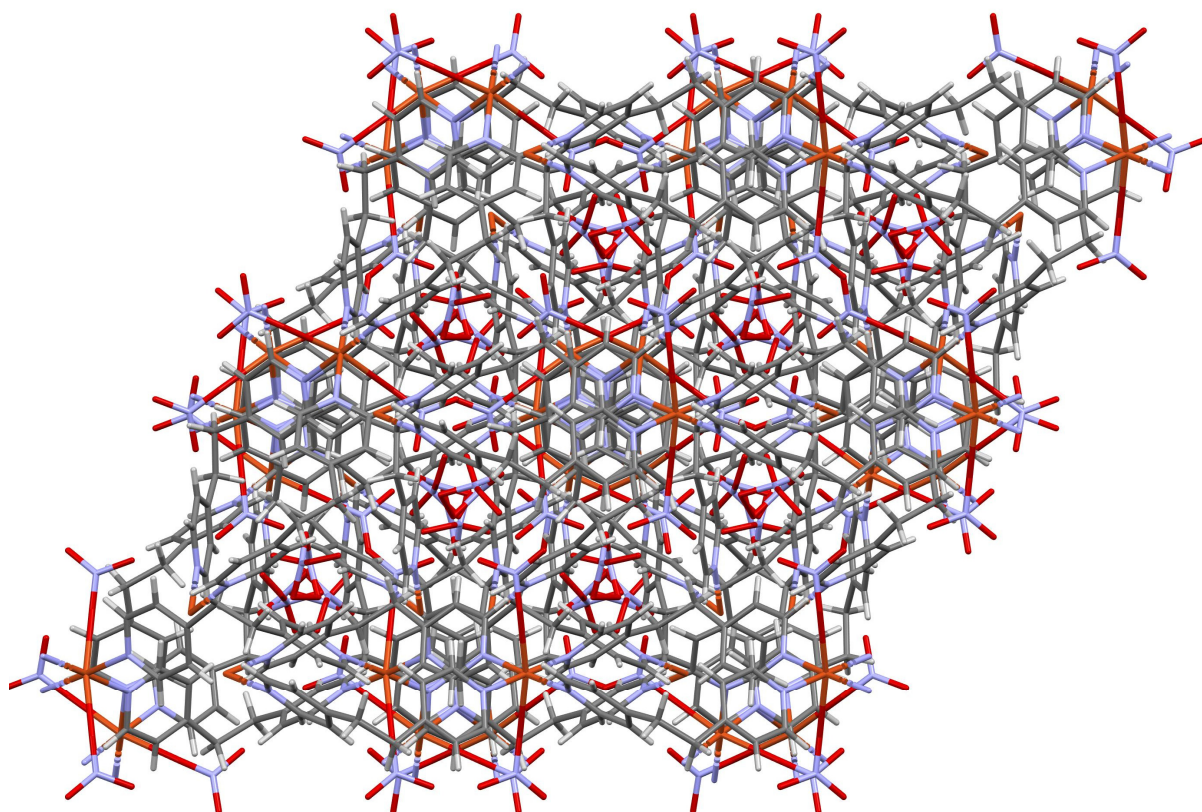
**Tablica 14.** Duljine veza i vrijednosti kutova u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju **2**.

Atomi	Duljine veza/Å	Atomi	Kutovi veza/°
Cu1–N2	2,021(6)	N4(1)–Cu1–N2	89,8(2)
Cu1–N4	2,016(5)	N4(1)–Cu1–N2(3)	178,8(3)
Cu1–O4	2,397(19)	N4–Cu1–O4	85,1(5)

**Bpe** se zbog fleksibilnosti središnjeg dijela konformacijski prilagodio zahtjevima bakrovih(II) iona stvarajući tako manje šupljine u kristalnoj strukturi u kojima se nalaze nitratni ioni i molekule vode (u neredu i sa stupnjem zauzetosti < 1). Također, vrijednosti torzijskih kuteva u središnjem, etanskom dijelu molekule **bpe** su neuobičajene za tu vrstu spojeva. Analiza je provedena alatom Mogul u sklopu kristalografske baze podataka CSD.

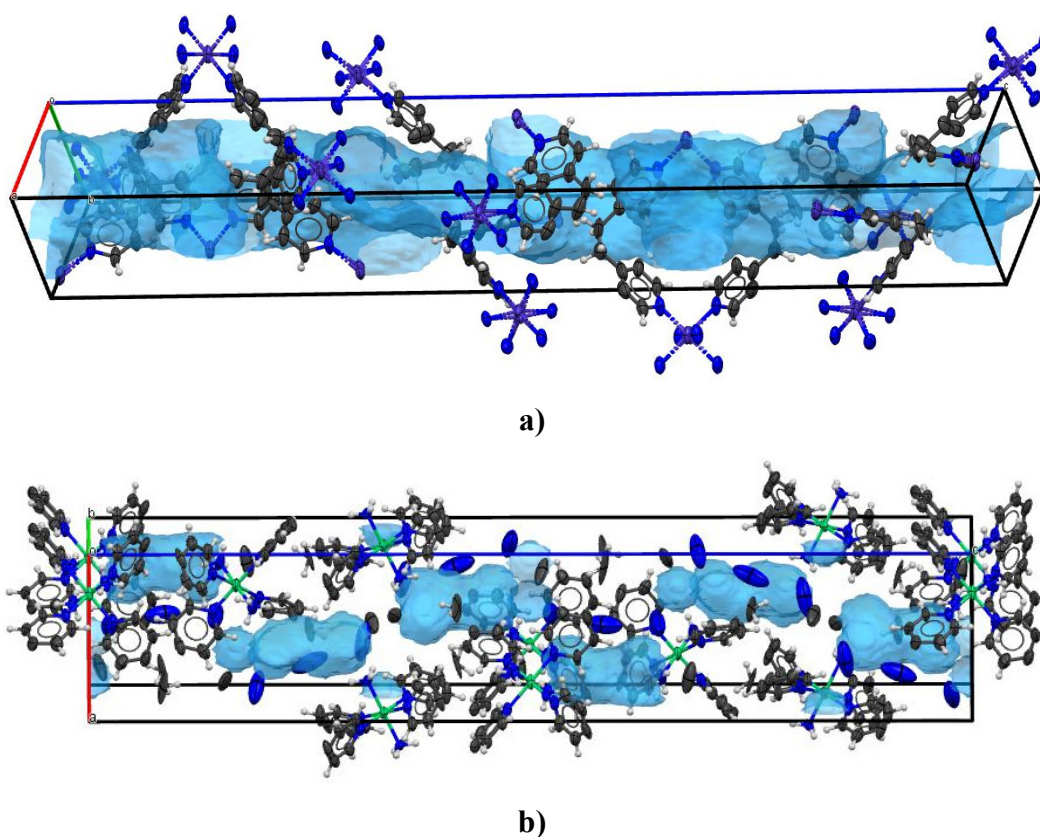


**Slika 12.** Kristalna struktura spoja 2. Pogled je projiciran duž kristalografske osi *a*. U donjem prikazu žutom su bojom naznačene šupljine u kojima se nalaze nekoordinirani nitratni ioni i molekule otapala.



**Slika 13.** Kristalna struktura spoja 2. Pogled je projiciran duž kristalografske osi *c*.

Polimerni lanci se u kristalnim strukturama spojeva **2**, **5** i **6** međusobno povezuju nekovalentnim interakcijama u trodimenzijsku mrežu. Nastali koordinacijski polimer bakra(II) pa tako i kobalta(II) i nikla(II) u svojim šupljinama sadrže nitratne anione bez vezanih aminokiselina. Kompleksi kristaliziraju u kiralnim prostornim grupama iako niti jedna građevna jedinica sama po sebi nije kiralna. To se može objasniti na barem dva moguća načina. Jedno je da kiralnu prostornu grupu određuje samo pakiranje polimera,<sup>27,28</sup> a drugo da je za nastajanje takve kristalne strukture bio potreban kiralni predložak, u ovom slučaju L- ili D-aminokiselina.<sup>29,30</sup> Također, valja napomenuti da u svim slučajevima ukupni volumen šupljina u kristalnoj strukturi oko 15 %.



**Slika 14.** Prikaz jedinične ćelije polimernog kompleksa **a**) kobalta(II) i **b**) nikla(II). Plavom su bojom označene šupljine koje su dostupne anionima i molekulama otapala.

Prilikom istraživanja utjecaja aniona na ishod kemijske reakcije i topologiju nastalih koordinacijskih polimera pogodni kristalni za određivanje kristalne i molekulske strukture spojeva dobivenih su iz sinteza s perkloratnim anionom i **bpe** (spoj **7**). Spoj **7** kristalizira u

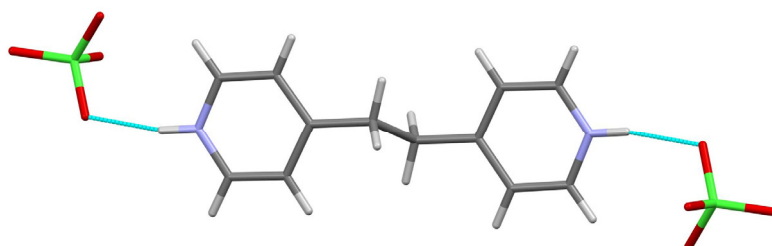
triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P-1$  (tablici 15). Pretragom literature i baze podataka CSD nađeno je da postoji spoj bakra(II) s perkloratnim anionom i linkerom **bpe** kojemu je određena struktura. On kristalizira u centrosimetričnoj prostornoj grupi  $P2_1/n$  (pohranjena je pod kodom EXOHUU).

**Tablica 15.** Osnovni kristalografski podaci za spoj 7.

spoj	7
Empirijska formula	$(C_{12}H_{14}N_2)(ClO_4)_2$
$M_r$	385,15
Prostorna grupa	$P-1$
Kristalni sustav	triklinski
$a / \text{Å}$	11,6729(8)
$b / \text{Å}$	16,5165(7)
$c / \text{Å}$	20,2299(7)
$\alpha / ^\circ$	90,022(3)
$\beta / ^\circ$	98,640(5)
$\gamma / ^\circ$	96,910(5)
$V / \text{Å}^3$	3827,3(3)
$Z$	10
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,671
$F(000)$	1980,0
$\mu / \text{mm}^{-1}$	4,271
$\lambda / \text{Å}$	1,54184
$T / \text{K}$	169,99(10)
Ukupan broj prikupljenih refleksa	53893
Broj neovisnih refleksa	13403
Broj neovisnih parametara	1081
Broj neovisnih refleksa s $[I \geq 2\sigma(I)]$	13403
Faktor neslaganja, $R_1$	0,0644
Faktor neslaganja, $wR_2$	0,2093

GooF, <i>S</i>	0,815
----------------	-------

U asimetričnoj jedinici spoja **7** nalaze se protonirane molekule **bpe** i perkloratni ioni. U molekuli **bpe** svaki je atom dušika iz piridinskog prstena protoniran te sudjeluje u vodikovim vezama N–H···Cl tipa sa susjednim perkloratima (slika 15).



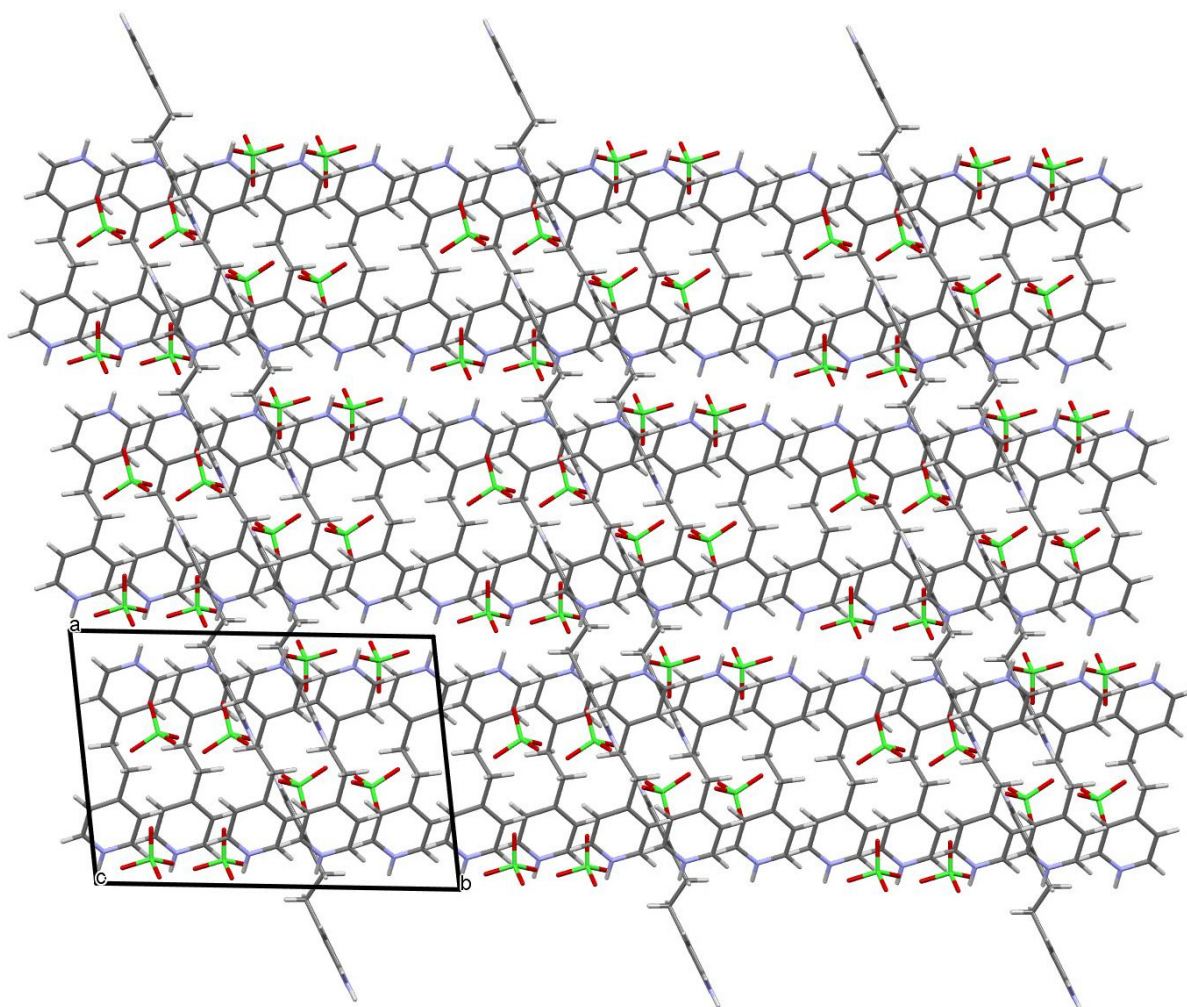
Slika 15. Jake vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **7**.

Molekule **bpe** su izdužene, a duljine veza, vrijednosti valentnih i torzijskih kutova su uobičajene za ovaj tip spojeva (tablica 16). Poput svih aniona male gustoće naboja, ostatak okruženja perkloratnih iona osigurava im hidrofobnije okruženje (C–H donore vodikovih veza). Kristalna struktura prikazana je na slici 16.

Tablica 16. Duljine veza i kutovi u u spoju **7**.

Atomi	Duljine veza/Å	Atomi	Kutovi veza/°
C11–O3	1,451(4)	O2–C11–O3	108,5(3)
C11–O2	1,444(4)	O4–C11–O3	109,5(2)
C11–O4	1,439(4)	O4–C11–O2	110,7(3)
C11–O5	1,442(4)	O4–C11–O5	110,1(3)
N1–C1	1,341(8)	C1–N1–C2	121,6(5)



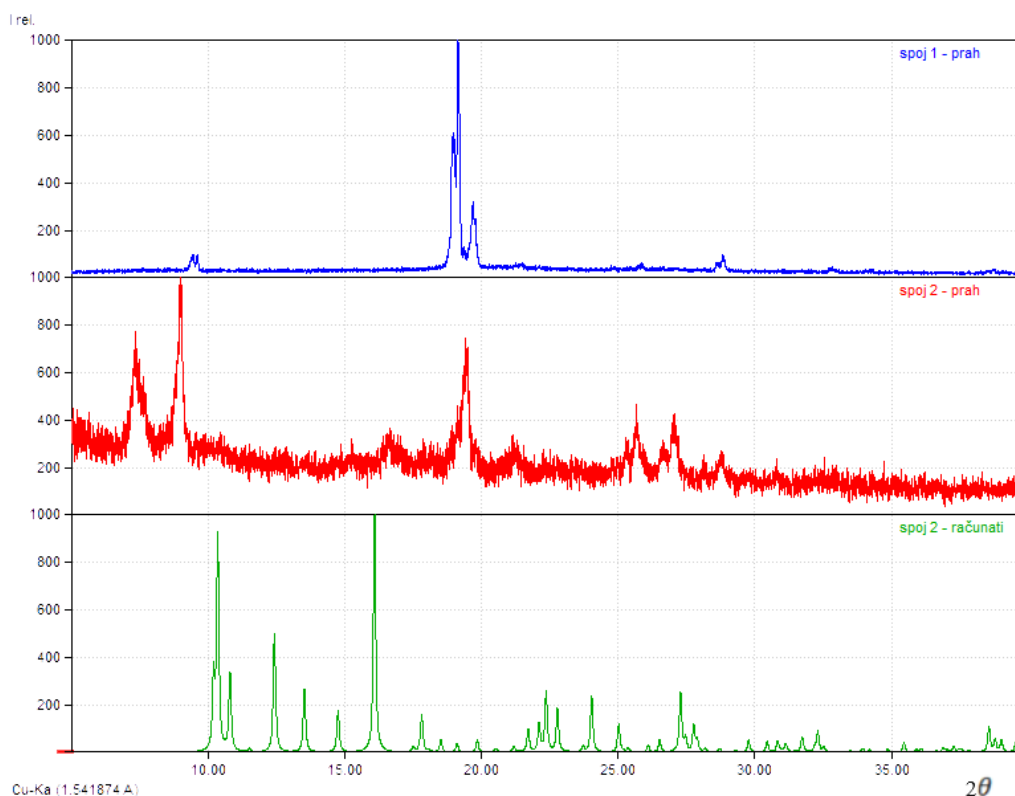


**Slika 16.** Kristalna struktura spoja 7. Pogled je projiciran duž kristalografske osi  $c$ .

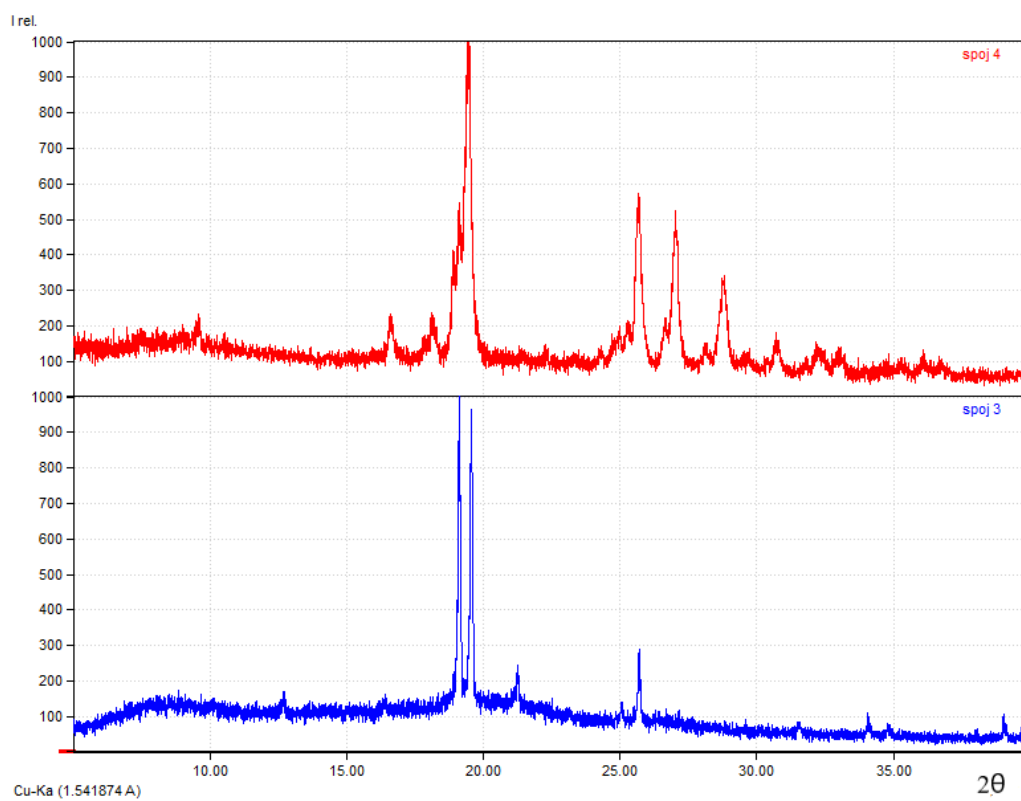
Difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku ili prahu se može provjeriti čistoća uzorka i odrediti koje su faze u njemu prisutne. Dobiveni uzorci bakra(II) (spoj 1) bili su plave boje i vrlo sitni pa ih nije bilo moguće identificirati nekom drugom metodom. Ova metoda je vrlo korisna jer se pomoću nje može napraviti usporedba difraktograma praškastih uzoraka međusobno te sa difraktogramima računatih iz podataka dobivenih difrakcijom na kristalu. Na taj način se može odrediti čistoća uzorka i dobiti informacija o njihovoj kristalnoj i molekulskoj strukturi.

Spojevi bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) dobiveni su otopinskim sintezama (sobna temperatura, solvotermalni uvjeti). Za spoj bakra(II) rađena je i mehanokemijska sinteza.

Uspoređeni su difraktogrami prahova spojeva bakra(II) dobiveni iz otopinske sinteze (spoj **1** i **2**) te računatog iz podataka (spoj **2**) dobivenih rentgenskom strukturnom analizom (Slika 17). Vidljivo je da se prahovi djelomično poklapaju zbog različite temperature pri snimanju (prah generiran iz podataka rentgenske analize je sniman na 170 K dok je prah otopinske sinteze sniman pri sobnoj temperaturi). Također, difraktogram praha spoja **2** dobiven iz otopinske sinteze sadrži više amorfne faze (i par maksimuma nepoznate faze). Usporedbom difraktograma spojeva **1** i **2** vidljivo da se oni razlikuju. Usporedbom difraktograma spojeva **3** i **4** vidljivo je da se radi o različitim spojevima (slika 18).



**Slika 17.** Difraktogrami spojeva **1** i **2**, difraktogram praha spoja **1** iz otopinske sinteze prikazan je plavom bojom, crvenom bojom je prikazan difraktogram praha spoja **2** iz otopinske sinteze te zelenom bojom difraktogram praha spoja **2** koji je generiran iz modela dobivenog rješavanjem strukture.



**Slika 18.** Eskperimentalno dobiveni difraktogrami spojeva **3** i **4**, plava boja- spoj **3**, crvena boja- spoj **4**.

## § 5. ZAKLJUČAK

Priređena su i karakterizirana tri nova koordinacijska polimera nitrata bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s **bpe**. Svi su priređeni u prisustvu odabranih aminokiselina (prolin, valin, treonin). Određene su im kristalne i molekulske strukture spojeva:  $[\text{Cu}(\text{bpe})_4(\text{NO}_3)_2]_n$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{bpe})_4(\text{NO}_3)_2]_n$  (**5**) i  $[\text{Ni}(\text{bpe})_4(\text{NO}_3)_2]_n$  (**6**). Sva tri spomenuta spoja kristaliziraju u istom kristalnom sustavu s usporedivim parametrima jediničnih ćelija u kiralnim prostornim grupama ( $P6_522$  i  $P6_122$ ). U sva tri koordinacijska polimera metalni ioni su oktaedrski koordinirani; u ekvatorijalnim ravninama s četiri atoma dušika iz dviju molekula **bpe** i u aksijalnim ravninama s dva atoma kisika iz dva nitrata aniona. Polimerni lanci se u kristalnim strukturama spojeva **2**, **5** i **6** povezuju nekovalentnim interakcijama u trodimenzijsku mrežu. Valja napomenuti da u svim koordinacijskim polimerima ukupni volumen šupljina u kristalnoj strukturi iznosi oko 15 %. Svakako bi valjalo istražiti potencijal primjene ovakvih kiralnih koordinacijskih polimera u razdvajanju enantiomera.

Pretragom literature nađeno je da postoji spoj bakra(II) s perkloratnim anionom i **bpe** kojemu je određena struktura. S obzirom na to da spoj kristalizira u centrosimetričnoj grupi te da se njegova dimenzionalnost polimera razlikuje od gore opisanih spojeva, moguće je da anioni imaju ulogu predložaka koji kontroliraju ishod procesa. Također, valjalo bi dodatno istražiti i utjecaj kiralnih predložaka na kiralnost kristalne strukture.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

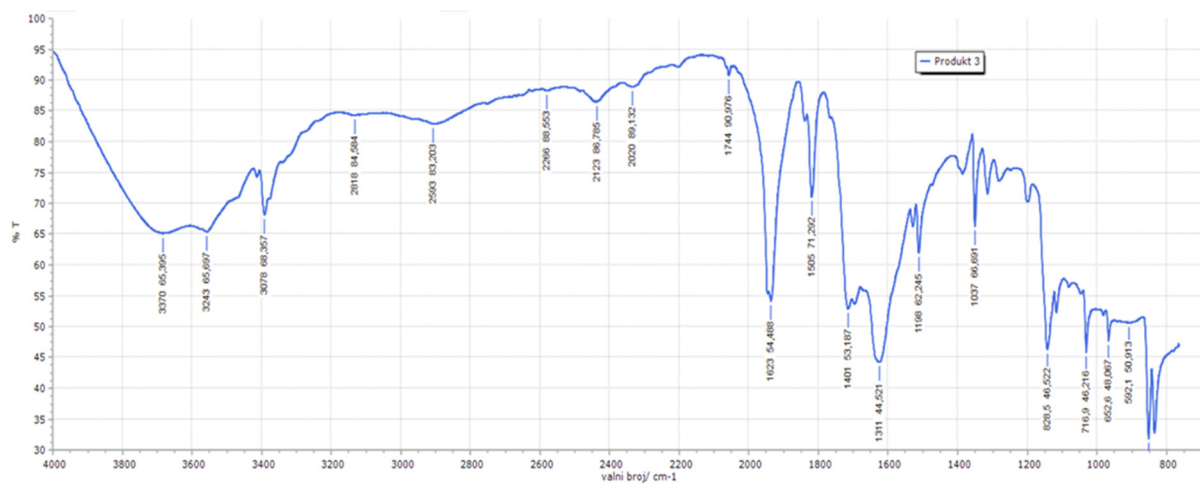
ATR	infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju
<b>bipy</b>	4,4'-bipiridin
<b>bpe</b>	1,2-bis(4-piridil)etan
CSD	Cambridge Structural Database
IR	infracrvena spektroskopija
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
MeOH	metanol
ssNMR	nuklearna magnetska rezonancija u čvrstom stanju

## § 7. LITERATURNI IZVORI

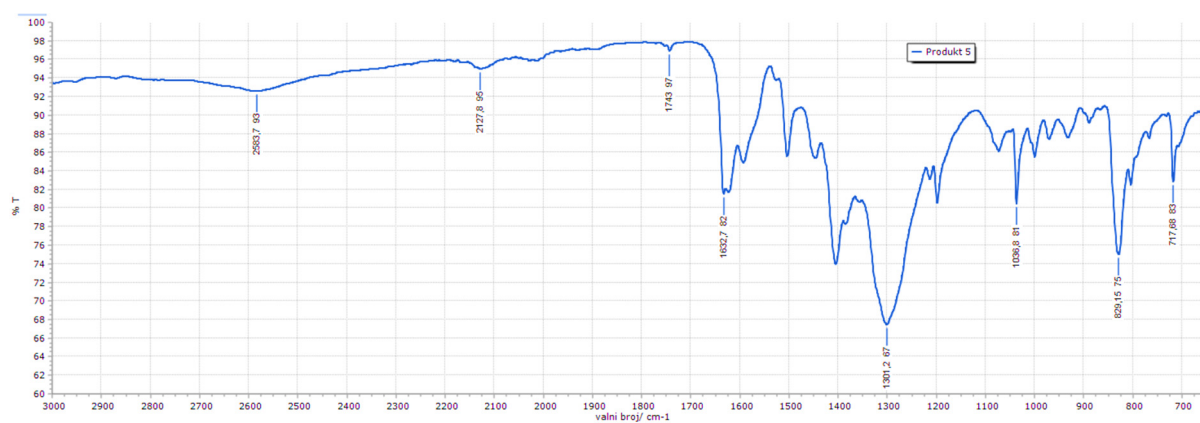
1. S. R. Batten, N. R. Champness, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **375** (2017) 2084-2090.
2. <https://www.nanowerk.com/mof-metal-organic-framework.php> (datum pristupa 8. travnja 2021.
3. H. J. Zhoua, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5415-5418.
4. K. Smokrović, S. Muratović, B. Karadeniz, K. Užarević, D. Žilić, I. Đilović, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2415-2423.
5. C. I. Gibson, L. J., Ashby, M. F. Schajer, G.S., Robertson, *Proc. R. Soc. A* **382** (1982) 25-42.
6. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jahn-Teller\\_distortion\\_in\\_octahedral\\_complexes.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jahn-Teller_distortion_in_octahedral_complexes.svg) (datum pristupa 8. srpnja 2021.)
7. S. Ghosh, *Bioorg. Chem.* **88** (2019) 102925-102946.
8. M. Hanif, C. G. Hartinger, *Future Med. Chem* **6** (2018) 10-24.
9. P. Szymański, T. Frączek, M. Markowicz, E. Mikiciuk-Olasik, *Biometals* **25** (2012) 1089-1112.
10. M. Freitag, F. Giordano, W. Yang, M. Pazoki, Y. Hao, B. Zietz, M. Grätzel, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 9595-9603.
11. J. K. Maclaren, C. Janiak, *Inorganica Chim. Acta* **389** (2012) 183-190.
12. J. Luo, L. Feng, W. D. Jiang, Y. Liu, P. Wu, J. Jiang, S. Y. Kuang, L. Tang, W. Neng Tang, Y. A. Zhang, X. O. Zhou, *PLoS One* **12** (2017) 24-56.
13. Y. Zhang, Q. Meng, H. Ma, Y. Liu, G. Cao, X. Zhang, P. Zheng, J. Sun, D. Zhang, W. Jiang, Y. Ma, *Microb Cell. Fact.* **14** (2015) 86-102.
14. A. A. Morgan, E. Rubenstein, *PLoS One.* **8** 2013 53785-53794.
15. R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne, G. B. Robertson, *Chem. Commun.* **6** (1966) 155-156.
16. A. Dijkstra, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 588-590.
17. L. M. Vallarino, S. W. Sheargold, *Inorganica Chim. Acta* **36** (1979) 243-252.
18. B. W. Delf, R. D. Gillard, P. O'Brien, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1301-1305.

19. T. V. Berestova, S. L. Khursan, A. G. Mustafin, *Spectrochimica acta. Part A* **229** (2020) 117950-117966.
20. J. Budimčić, D. Vušak, G. Szalontai, B. Prugovečki, D. Mrvoš-Sermek, D. Matković-Čalogović, J. Sabolović, *Cryst. Growth Des.* **22** (2020) 5587-5600.
21. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor.php3?sif=1566> (datum pristupa 4. svibnja 2021.)
22. <https://journals.iucr.org/a/issues/2015/01/00/sc5086/index.html> (datum pristupa 5. svibnja 2021.)
23. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339-341.
24. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453-457.
25. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:665493> (datum pristupa 21. lipnja 2021.)
26. X.-X. Cheng, T.-F. Miao, L. Yin, W. Zhang, X.-L. Zhu, *Chinese J. Polym. Sci.* **42** (2013) 2930-2963.
27. G. Yang, S. Zhang, J. Hu, M. Fujiki, G. Zou, *Symmetry* **11** (2019) 474-486.
28. K. Kano, H. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (2001) 10616–10627.
29. N. Pantalon Juraj, M. Krklec, T. Novosel, B. Perić, R. Vianello, S. Raić-Malić, S. I. Kirin, *Dalton Trans.* **49** (2020) 9002-9015.

## § 8. DODATAK

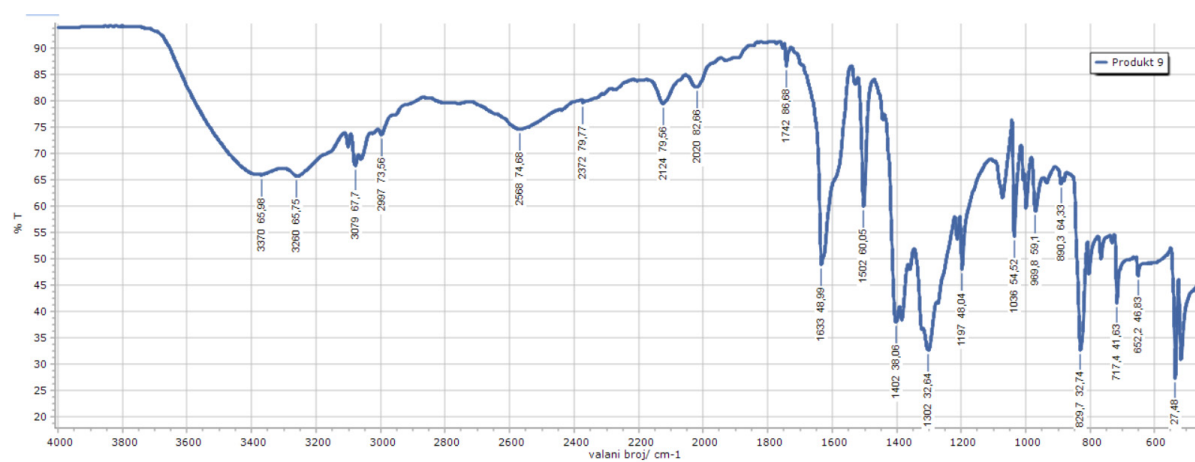


Slika D1. IR Spektar produkta 1.

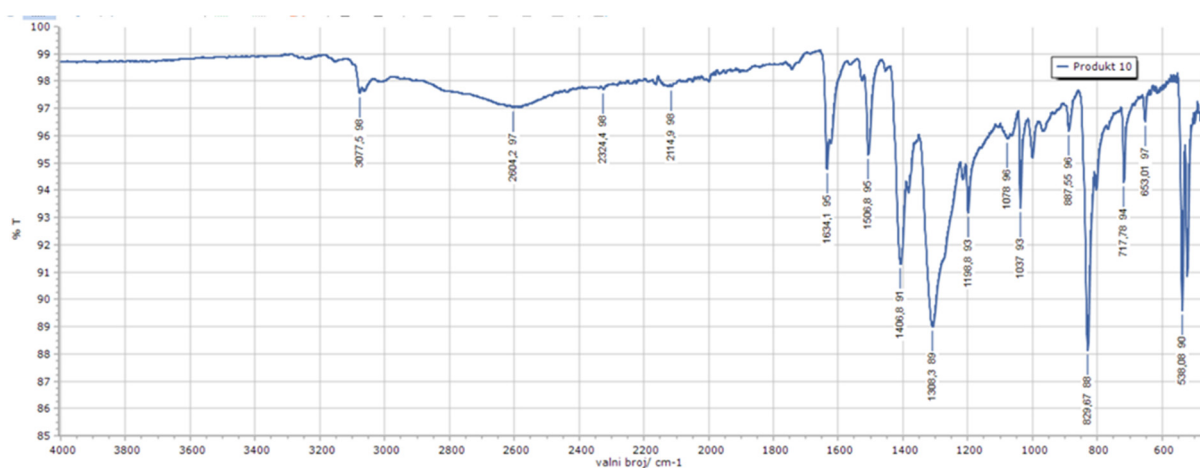


Slika D2. IR Spektar produkta 2.





Slika D3. IR Spektar produkta 3.



Slika D4. IR Spektar produkta 4.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Monika Petek

Datum rođenja: 28.08.1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2003.-2011. Osnovna škola Augusta Cesarca, Krapina

2011-2014. Srednja škola Krapina, Krapina

2014.-2019. Preddiplomski studij Kemije, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu,  
Prirodoslovno-matematički fakultet

2019.-2021. Diplomski studij, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu,  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Istraživački smjer, grane: Anorganska kemija i biokemija

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. Otvoreni dan Kemije

2015. Otvoreni dan Kemije

2017. Otvoreni dan Kemije

2018. Otvoreni dan Kemije