

Utjecaj otapala na kristalizaciju i stabilnost ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom

Štriga, Silvija

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:217:603213>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Silvija Štriga

**UTJECAJ OTAPALA NA KRISTALIZACIJU
I STABILNOST TERNARNIH
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II)
S GLICINOM I 1,10-FENANTROLINOM**

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 prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i komentorstvom dr. sc. Darka Vušaka.

Zahvale

Veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Biserki Prugovečki na razumijevanju, strpljenju, svim savjetima, prenesenom znanju, te vremenu i trudu uloženom u izradu ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i komentoru dr. sc. Darku Vušaku na ugodnoj radnoj atmosferi, susretljivosti, razumijevanju, svakom objašnjenju i savjetu te velikoj pomoći kako oko eksperimentalnog dijela, tako i oko pisanja diplomskog rada.

Također, hvala i mojim prijateljima i prijateljicama koji su uz mene još od osnovnoškolskih dana, kao i onima koje sam stekla tijekom godina studiranja. Hvala na svakoj lijepoj riječi, osmjehu te ugodno provedenom vremenu.

Hvala bratu Karlu na svakoj motivaciji, razgovoru i savjetu tijekom studiranja. Također, hvala i šogorici Mihaeli na svakoj pomoći.

Hvala mom Matiji na razumijevanju, strpljenju, velikoj podršci i ljubavi.

Najveće hvala mojim roditeljima Zvonku i Štefici koji su mi omogućili školovanje, bili moja velika podrška i utjeha svih ovih godina. Hvala vam na brizi, strpljivosti, razumijevanju i svakom uloženom trudu u mene i moje školovanje.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Koordinacijska kemija bakra(II).....	2
2.2. Aminokiseline	4
2.3. Porozni koordinacijski spojevi.....	4
2.4. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama	6
2.4.1. Pretraživanje kristalografske baze podataka.....	7
2.5. Mehanokemijska sinteza	9
2.5.1. Metode mehanokemijske sinteze	10
2.5.2. Mehanokemijska vs. otopinska sinteza.....	11
2.6. Metode karakterizacije tvari u čvrstom stanju	12
2.6.1. Infracrvena spektroskopija.....	12
2.6.2. Termičke metode	15
2.6.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku	17
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Materijali	20
3.1.1. Priprema bakrovog(II) hidroksida, bakrovog(II) sulfata trihidrata, bakrovog(II) sulfata monohidrata i bezvodnog 1,10-fenantrolina.....	21
3.2. Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom	22
3.2.1. Mehanokemijske sinteze spojeva.....	22
3.2.2. Otopinske sinteze spojeva	25
3.2.3. Solvotermalne sinteze spojeva.....	32
3.3. Instrumentne metode	33
3.3.1. Infracrvena spektroskopija.....	33
3.3.2. Termogravimetrijska analiza	33
3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	33
3.3.4. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu	34
3.4. Utjecaj relativne vlažnosti zraka na stabilnost spojeva 1·6H₂O i 4·4CH₃OH·H₂O.....	37
3.5. Izmjena vode metanolom u 1·6H₂O.....	38

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. Sinteza i karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom metodom difrakcije rendgenskog zračenja	39
4.1.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	40
4.1.2. <i>Otopinska sinteza</i>	42
4.1.3. <i>Kristalne strukture</i>	46
4.2. Karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom	48
4.3. Stabilnost 1·6H₂O i 4·4CH₃OH·H₂O pri različitim relativnim vlažnostima zraka	50
4.4. Izmjena vode metanolom u 1·6H₂O.....	52
4.5. Strukturne transformacije u spojevima 1·6H₂O i 4·4CH₃OH·H₂O	53
§ 5. ZAKLJUČAK	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	57
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	58
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UTJECAJ OTAPALA NA KRISTALIZACIJU I STABILNOST TERNARNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S GLICINOM I 1,10-FENANTROLINOM

Silvija Štriga

Mehanokemijskim, otopinskim i/ili solvotermalnim metodama sinteze dobiveni su prozorni ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom (HGly) i 1,10-fenantrolinom (phen): $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**), $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**) i $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**). Spojevi su karakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalu, te infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. U svim spojevima bakrov(II) ion je pentakoordiniran: u ekvatorijalnom položaju su koordinirana dva atoma dušika iz 1,10-fenantrolina te atom dušika i kisika iz glicinata, dok je u apikalnom položaju koordinirana molekula vode, sulfat ili karboksilat iz susjedne kompleksne vrste. Ispitan je utjecaj otapala (vode i/ili metanola) na kristalizaciju pojedinog spoja te mogućnost izmjene otapala. Ispitana je stabilnost spojeva **1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O** pri različitim relativnim vlažnostima zraka pri temperaturi 20 °C. Opisane su strukturne promjene u **1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O** koje se zbivaju u kristalu prilikom izmjene otapala.

(58+XXVIII stranica, 52 slika, 14 tablica, 45 literaturnih 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), izmjena otapala, porozne strukture, stabilnost spojeva, ternarni koordinacijski spojevi

Mentor: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Komentor: dr. sc. Darko Vušak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. prof. dr. sc. Tomica Hrenar

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

Datum diplomskog ispita: 10. prosinca 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SOLVENT INFLUENCE ON CRYSTALLIZATION AND STABILITY OF COPPER(II) TERNARY COORDINATION COMPOUNDS WITH GLYCINE AND 1,10- PHENANTHROLINE

Silvija Štriga

Porous ternary coordination compounds of copper(II), glycine (HGly) and 1,10-phenanthroline (phen) were obtained by mechanochemical, solution-based and/or solvothermal methods: $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**), $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**) and $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**). The compounds were characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The copper(II) ion is pentacoordinated in all compounds with two nitrogen atoms from 1,10-phenanthroline and nitrogen and oxygen atom from glycinate in the equatorial positions, and with a water molecule, sulfate or carboxylate from an adjacent complex species in the apical position. Solvent (water and/or methanol) influence on the crystallization of compounds and the possibility of solvent exchange were investigated. The stability of **1·6H₂O** and **4·4CH₃OH·H₂O** in atmospheres of different relative humidities at 20 °C was investigated. Effects of solvent exchange on the crystal and molecular structure of **1·6H₂O** and **4·4CH₃OH·H₂O** were described.

(58+XXVIII pages, 52 figures, 14 tables, 45 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: compounds stability, copper(II), porous structures, solvent exchange, ternary coordination compounds

Mentor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Assistant mentor: Dr. Darko Vušak

Reviewers:

1. Dr. Biserka Prugovečki, Professor

2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

3. Dr. Tomica Hrenar, Professor

Substitute: Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

Date of exam: December 10th, 2021

§ 1. UVOD

Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama intenzivno se proučavaju zbog svoje potencijale primjene u medicini, industriji i zaštiti okoliša. Primjenu u medicini u obliku raznih lijekova pronalaze zbog svoje biološke aktivnosti.¹ Posjeduju niz bioloških svojstava poput citotoksičnih,² antimikrobnih,³ antibakterijskih,⁴ vezanja DNA⁵ i nukleazne aktivnosti.⁵ U strukturi ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) na metalni centar vežu se aminokiseline i heterocikličke baze koje imaju sposobnost formiranja vodikovih veza i π -interakcija⁶ što im omogućava izgradnju različitih arhitektura, a između ostalog i poroznih struktura. U poroznim strukturama vrlo važnu ulogu imaju molekule otapala koje mogu stvarati izdvojene džepove te jednodimenzijske lance, dvodimenzijske ili trodimenzijske mreže. Budući da porozni koordinacijski spojevi mogu imati sposobnost prepoznavanja i vezanja molekula otapala i plinova moguća je njihova primjena u skladištenju plinova i otapala kao i u katalizi.⁷ Do sada je strukturno karakterizirano sedam ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s 1,10-fenantrolinom i glicinom, no nisu sustavno istraživani niti je ispitan utjecaj otapala na njihovu stabilnost.^{8,9}

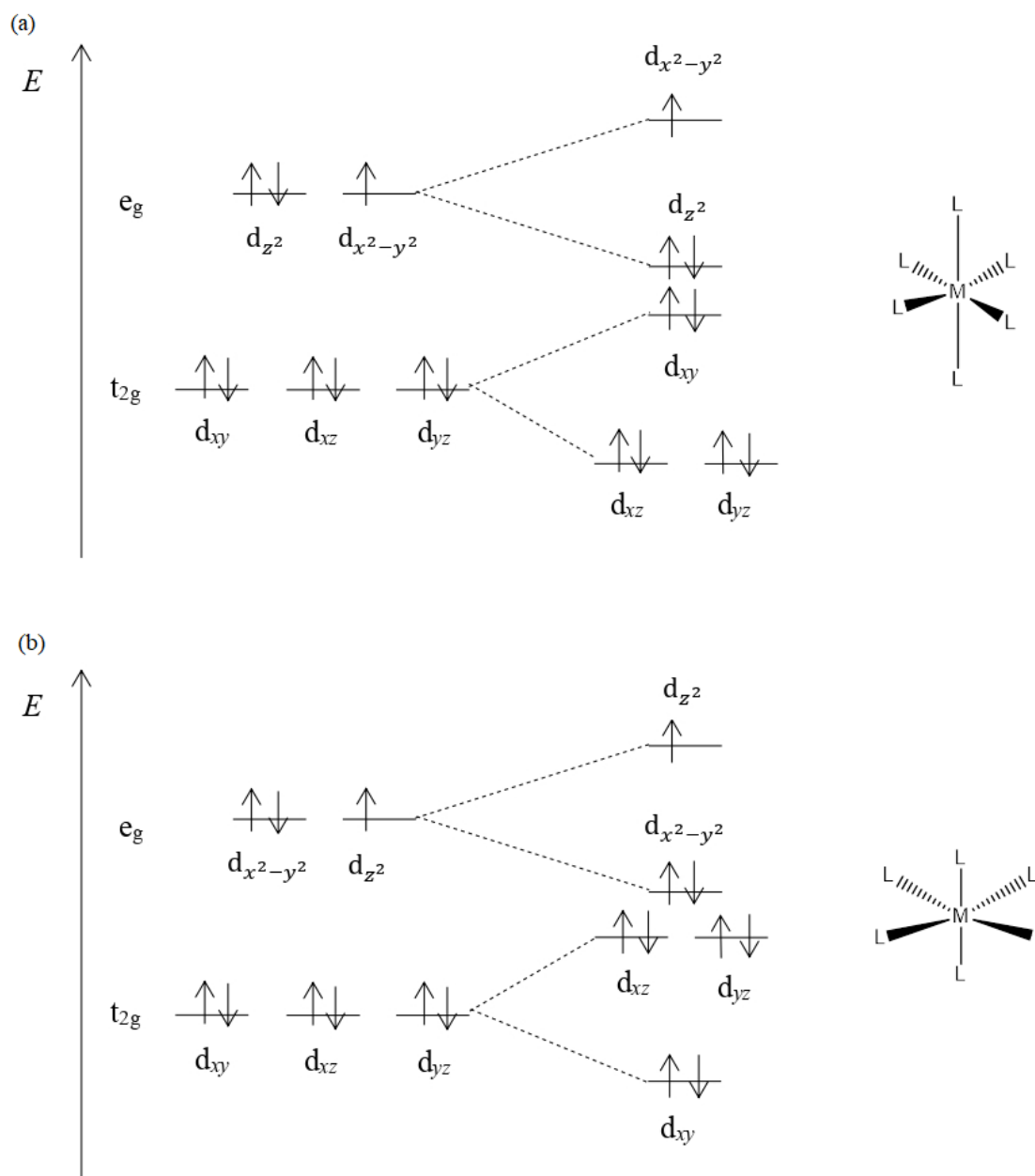
U ovome radu mehanokemijski, otopinski i/ili solvotermalno je priređeno pet ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom (HGly) i 1,10-fenantrolinom (phen). Među sintetiziranim spojevima su dva već poznata spoja ($[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**) i $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**)),⁹ a tri nova spoja su sintetizirana i strukturno karakterizirana ($[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**) i $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**)). Jedinični kristali spojeva priređeni otopinskim i/ili solvotermalnim sintezama karakterizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ispitan je utjecaj otapala (vode i/ili metanola) na kristalizaciju i stabilnost pojedinog spoja. Također, ispitana je i stabilnost kristala spojeva **1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O** pod utjecajem različite relativne vlažnosti zraka pri 20 °C, te spoja **1·6H₂O** izloženog parama metanola. Navedene promjene praćene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Spojevi stabilni na zraku karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom i termičkim metodama.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Koordinacijska kemija bakra(II)

Bakar je prijelazni metal elektronske konfiguracije $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. U prirodi se pojavljuje u tlu, stijenama i vodi, a zbog svojih dobrih svojstava (otpornosti na koroziju, električne i toplinske vodljivosti) ima vrlo široku primjenu. Također, jedan je od esencijalnih metala svih živih bića, a nalazi se u enzimima i proteinima. Odraslom čovjeku potrebno je oko 1,2 miligrama bakra dnevno,¹⁰ a manjak ili višak bakra može dovesti do raznih bolesti (različite vrste raka povezane su s porastom koncentracije bakra u serumu i ceruloplazmima). Postoje i genetske bolesti, poput Wilsonove i Menkesove bolesti koje onemogućuju pravilno korištenje bakra u organizmu.¹¹ U spojevima bakar se može pojaviti u oksidacijskom stanju +I, +II, +III i +IV. Najmanje zastupljena su oksidacijska stanja +III i +IV, a od dva stabilnija najzastupljenije je oksidacijsko stanje +II.^{12,13}

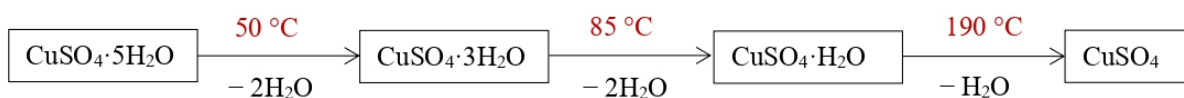
Poznat je velik broj bakrovih(II) kompleksa, u kojima bakar može biti tetra-, penta- i heksakoordiniran. Cu^{2+} ion je slaba Lewisova kiselina tako da s N- ili O-donorima stvara jaku koordinacijsku vezu.¹³ Budući da je elektronska konfiguracija Cu^{2+} iona $[\text{Ar}] 3d^9$, odnosno da ima 9 elektrona u svojoj vanjskoj d podljusci, u takvim kompleksima se često pojavljuje Jahn-Tellerov efekt. Prema Jahn-Tellerovom teoremu svi nelinearni molekularni sustavi u degeneriranom stanju bit će nestabilni i podložni deformaciji u smislu stvaranja sustava niže simetrije i niže energije. Do deformacije dolazi zbog nejednako popunjenih e_g nivoa te je takav sustav destabiliziran. Da bi se stabilizirao sustav će smanjiti simetriju i energiju tako da nastane spljošteni ili izduženi oktaedar u slučaju koordinacijskog broja 6. Ako su dva elektrona smještena u d_{z^2} orbitali, elektronsko odbijanje duž z osi je jako te dolazi do izduženja oktaedra duž z osi, odnosno izdužuju se aksijalne veze (slika 1a). Ako su pak dva elektrona smještena u $d_{x^2-y^2}$ orbitali, doći će do produljenja duž x i y osi, odnosno izdužuju se ekvatorijalne veze (slika 1b).¹⁴



Slika 1. Prikaz Jahn-Tellerovog efekta kod Cu^{2+} iona pod utjecajem oktaedarskog ligandnog polja pri čemu nastaje: a) izduženi oktaedar ili b) spljošteni oktaedar

Bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sadrži $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ion pri čemu je Cu^{2+} ion heksakoordiniran, molekule vode nalaze se u ekvatorijalnoj ravnini, dok preostala dva mjesta u izduženoj oktaedarskoj koordinacijskoj sferi popunjavaju dva atoma kisika sulfatnih iona. Zagrijavanjem plavi bakrov(II) sulfat pentahidrat gubi molekule vode u tri termička koraka, prvo nastaje bakrov(II) sulfat trihidrat, potom bakrov(II) sulfat monohidrat i na kraju bijeli,

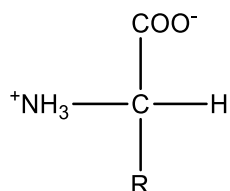
higroskopni, bezvodni bakrov(II) sulfat, CuSO_4 (slika 2). Bakrov(II) sulfat komercijalno je dostupan te se koristi kao perkursor u kemiji bakrovih(II) spojeva.¹³



Slika 2. Shematski prikaz raspada plavog bakrovog(II) sulfata pentahidrata do bezvodnog, bijelog bakrovog(II) sulfata

2.2. Aminokiseline

Postoji dvadeset osnovnih aminokiselina koje grade proteine u ljudskom organizmu, od kojih je devet esencijalnih i jedanaest onih koje organizam sam sintetizira. Radi se o α -aminokarboksilnim kiselinama i sve su kiralne molekule osim glicina (HGly) koji u bočnom ogranku sadrži samo atom vodika. Kiralni centar u zwitterionskom obliku aminokiseline je ugljikov atom na koji su vezana četiri različita supstituenta: protonirana amino-skupina, karboksilatna skupina, vodikov atom i bočni ogranak (slika 3). Bočni ogranaci aminokiselina variraju u veličini, obliku, naboju, hidrofobnom karakteru, mogućnosti stvaranja vodikovih veza i kemijskoj reaktivnosti što također utječe na svojstva ternarnih koordinacijskih spojeva. Također, u proteinima su zastupljene samo L-aminokiseline.



Slika 3. Opća formula aminokiselina u zwitterionskom obliku (R– označava bočni ogranak aminokiseline)

2.3. Porozni koordinacijski spojevi

Porozni materijali posljednjih se godina sve više proučavaju zbog svoje potencijalne primjene u medicini, skladištenju plinova i otapala te katalizi. Takvi materijali posjeduju pore (šupljine ili kanale) različitih veličina, oblika i dimenzionalnosti u koje mogu primiti molekule „gosta“ te pokazuju različita svojstva kao što su ionska izmjena, adsorpcija i kataliza. Uz zeolite dobro je istražena i poroznost metalo-organskih mreža (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) građenih od metalnih centara međusobno povezanih organskim ligandima. Velikom broju

poroznih materijala narušava se kristalna struktura prilikom izlaska molekula „gosta“ iz pora, za razliku od metalo-organskih mreža koje strukturnu stabilnost zadržavaju i po izlasku molekule „gosta“ iz pora. Razlog tome su slabije interakcije između molekula „domaćina“ i molekula „gosta“ kod MOF-ova koje omogućuju lakše otpuštanje i propuštanje molekula kroz materijal. Također, MOF-ove karakterizira i visoka kristalnost, izuzetna poroznost i velika mogućnost modifikacije strukture.^{15,16,17}

Primjena MOF-ova je raznolika, od skladištenja plinova poput vodika, metana, ugljikova dioksida, sorpcije vode pa sve do visoko selektivnih molekulskih sita, senzora i heterogenih katalizatora. Skladištenje plinova temelji se na adsorpciji, pri čemu se javlja problem kod skladištenja vodika zbog slabe adsorpcije koja je posljedica male veličine molekula vodika i slabe interakcije između molekula vodika i MOF-a. U slučaju skladištenja metana koji je veći od vodika ostvaruje se i više interakcija između molekula metana i MOF-a, a time je i adsorpcija jača. Uloga MOF-ova u skladištenju vodika i metana je vrlo važna zato što se radi o ekološki prihvatljivim izvorima energije. Za razliku od adsorpcije vodika i metana, MOF-ovi pokazuju izvanredna svojstva adsorpcije ugljikovog dioksida čime pridonose smanjenju emisije stakleničkih plinova u atmosferu.¹⁸

Upotrebom MOF-ova kao senzora dolazi do promjene optičkih, električnih, magnetskih ili drugih svojstava prilikom njihove interakcije s molekulom „gosta“ odnosno na taj način stvara se odziv senzora na temelju selektivne reakcije s odgovarajućim analitom. Za upotrebu senzora koriste se MOF-ovi koji sadrže paramagnetične prijelazne metale ili luminiscentne lantanoide.¹⁸

Za razliku od MOF-ova koji se primjenjuju za adsorpciju plinova, MOF-ovi koji se koriste za sorpciju vode iz zraka slabo su proučavani, a zbog nestašice vode koja pogađa 40 % svjetske populacije vrlo su važni. Pri odabiru MOF-a pogodnog za sorpciju vode potrebno je uzeti u obzir veličinu pora, hidrofilnost i stabilnost u prisutnosti vode. Pogodni MOF-ovi imaju sposobnost sakupljanja vode iz pustinjskog zraka te otpuštanja vode uz sunčevu energiju. Razlog njihovog slabog proučavanja bila je njihova niska stabilnost u prisutnosti vode, no do danas je sintetizirano mnogo MOF-ova s visokom vodootpornošću i sve su više proučavani.⁷

Osim polimernih materijala, u literaturi su opisani i monomerni koordinacijski spojevi bakra(II) sa serinatom (Ser) i 1,10-fenantrolinom (phen) koji imaju poroznu strukturu. Otopinski je sintetizirano šest takvih solvata kompleksa te im je određena kristalna struktura i ispitana mogućnost transformacije u čvrstom stanju u stabilni solvat. Iz kristalnih struktura sintetiziranih spojeva molekulskih formula $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4, 6$ ili 10),

$[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ i $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot y\text{CH}_3\text{OH}$ ($y = 2$ ili $2,5$) vidljivo je da su kationi, sulfatni anioni i molekule otapala povezani vodikovim vezama i π -interakcijama u trodimenzijske porozne mreže. Ta porozna struktura navedenim spojevima omogućuje jednostavnu izmjenu otapala (vode i metanola) i transformaciju svih prethodno navedenih serinskih kompleksa u stabilni solvat $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.⁸

2.4. Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama

Kompleksi metala tipa $[\text{M}(\text{aa})\text{L}]$ (gdje je M ion metala, aa aminokarboksilat, a L je N-donorski ligand) intenzivno se istražuju zbog svoje biološke aktivnosti i potencijalne primjene u biomedicini, industriji i zaštiti okoliša.¹ Ligandi poput aminokiselina i heterocikličkih baza posjeduju višestruka vezna mjesta za metal te imaju sposobnost sudjelovanja u nekovalentnim interakcijama poput vodikovih veza i π -interakcija. Na taj način takvi kompleksi mogu stvarati različite arhitekture, između ostalog i porozne.⁸ Poroznost ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama slabo je istraživana.

Metalni kompleksi mogu biti biološki aktivniji od samih liganada¹⁹ zbog čega izbor metalnog centra s obzirom na njegova svojstva ima presudnu ulogu u biološkoj aktivnosti samog kompleksa. Budući da je većina istraživanja usmjerena na potragu za potencijalnim lijekovima koji bi se mogli primjenjivati u medicini, najviše se istražuju spojevi metala koji su esencijalni za čovjeka u svrhu smanjenja toksičnih nuspojava i povećanja učinkovitosti lijeka.¹ Jedan od takvih je i bakar(II) te je poznato da kompleksi bakra(II) imaju vrlo važnu ulogu kao farmakološka sredstva.

Uvođenjem kiralnosti putem aminokiseline mogu se poboljšati farmakološka svojstva kompleksa bakra(II) formiranjem određene konformacije, kao i omogućiti selektivno vezanje DNA.³ Građevne jedinice ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) uz aminokiseline su i N-donorski ligandi odnosno heterocikličke baze. Najčešće korištene heterocikličke baze su 2,2'-bipiridin (bipy) i njegovi derivati te 1,10-fenantrolin (phen). Kao što je već i spomenuto heterocikličke baze stabiliziraju strukturu π -interakcijama čija se jakost povećava s brojem aromatskih prstenova.

Do danas je sintetizirano i strukturno okarakterizirano niz ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s različitim aminokarboksilatima i heterocikličkim bazama te je ispitana i potvrđena

njihova biološka aktivnost. Tako je mehanokemijski i otopinski sintetiziran te strukturno okarakteriziran kompleks $[\text{Cu}(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ser = serinat i phen = 1,10-fenantrolin). Kation kompleksa sadrži bakrov(II) ion pentakoordiniran s N,O-donirajućim serinatnim ligandom i N,N-donirajućim fenantrolinskim ligandom u kvadratnoj ravnini te molekulom vode u apikalnom položaju. Biološka aktivnost kompleksa ispitana je na stanicama tumora ljudske dojke (MCF-7) i pluća (H 460) te je dokazano da se radi o snažnom antiproliferativnom i citotoksičnom sredstvu.⁸ Proučavana su i svojstva vezanja i cijepanja DNA drugih ternarnih kompleksa bakra(II) metodom elektronske apsorpcije, emisije i mjerenjem viskoznosti. Važnost proučavanja ovih svojstava je u tome da su molekule koje oštećuju DNA bolji kandidati za razvoj antikancerogenih reagensa. Kompleks $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Gly = glicinat i phen = 1,10-fenantrolin) pokazao je učinkovitu aktivnost cijepanja DNA pri mikromolarnoj koncentraciji u prisutstvu askorbata kao reducensa.⁵ Za ternarni kompleks $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})(\text{phen})(\text{TSC})]\text{ClO}_4$ (Tyr = tirozinat i TSC = tiosemikarbazid) osim svojstva vezanja DNA, dokazano je i da ima dobru antimikrobnu aktivnost protiv gram-pozitivnih, gram-negativnih bakterija i gljivica.³

2.4.1. Pretraživanje kristalografske baze podataka

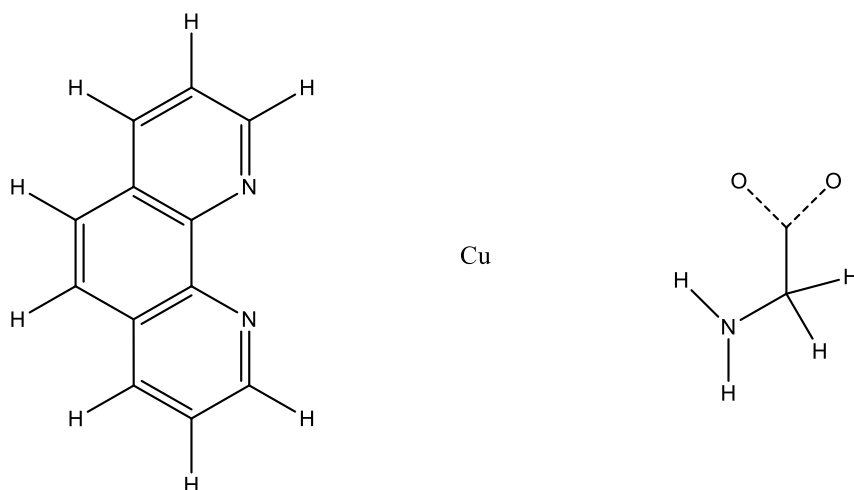
Kristalografska baza podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*)²⁰ sadrži strukture svih prethodno navedenih spojeva kao i više od milijun skupova podataka kristalnih struktura. CSD je baza organskih i organometalnih kristalnih struktura malih molekula određenih rendgenskom i neutronsom difrakcijom, a pretraživana je programom *ConQUEST*.

Pretragom CSD baze podataka pomoću fragmenta koji sadrži atom bilo kojeg prijelaznog metala (TR), α -aminokiselinu s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“ te 2,2'-bipiridin bez vodikovih atoma i s opcijom veze „Any“ između prstenova (slika 4) dobiveno je 327 skupova podataka.



Slika 4. Pretraživani fragment u CSD bazi koji sadrži 2,2'-bipiridin s opcijom veze „Any“ između prstenova bez vodikovih atoma, bilo koji prijelazni metal (TR) i α -aminokiselinu s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“

Pretragom CSD baze podataka pomoću fragmenta koji sadrži atom bakra, glicin s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“ i 1,10-fenantrolin s vodikovim atomima (slika 5) dobiveno je 11 skupova podataka. U dobivenim skupovima podataka su spojevi u kojima je metalni centar bakra pentakoordiniran. Uglavnom se radi o kloridima odnosno u pet struktura na atom bakra u apikalnom položaju vezan je klor. U ostalim strukturama prisutni su bromidni, nitratni ili perkloratni anion, a u tri strukture prisutne su i poliooksovanadatne ili poliooksovolframatna vrsta. Također, sve pretraživane strukture sadrže koordinirane molekule vode i/ili kristalizacijske molekule vode.

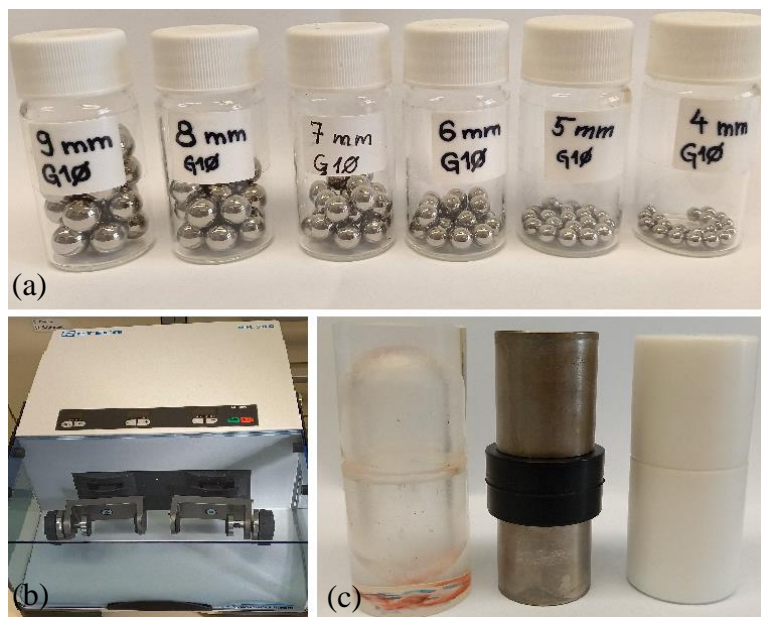


Slika 5. Pretraživani fragment u CSD bazi koji sadrži 1,10-fenantrolin s vodikovim atomima, atom bakra i glicin s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“

2.5. Mehanokemijska sinteza

Prema IUPAC-u sve kemijske reakcije koje su inducirane mehaničkom silom mogu se smatrati mehanokemijskim reakcijama. Mehanokemija je poznata još od davnina, a prva zabilježena reakcija je mljevenje minerala rumenice s octenom kiselinom u bakrenoj posudi pri čemu je dobivena živa.²¹ Korištena je i u srednjem vijeku u rudarstvu i metalurgiji te u obradi trava i začina ručnim mljevenjem. M. Faraday je 1820. godine opisao redukciju srebrova klorida mljevenjem s cinkom, kadmijem, kositrom i željezom u tarioniku s tučkom te se to smatra prvim istraživanjem mehanokemije. Za prvu klasifikaciju mehanokemije kao jedne od četiri discipline kemije (uz termokemiju, fotokemiju i elektrokemiju) koja se bazira na vrsti energije kojom je potaknuta kemijska reakcija zaslužan je W. Ostwald. Daljnji razvoj mehanokemije bio je usporen s obzirom na to da je bila rijetko korištena metoda odnosno primjenjivala se samo za netopljive reaktante dok je otopinska sinteza bila široko korištena. U posljednjih dvadesetak godina razvojem „zelene kemije“ i potrebom farmaceutske i kemijske industrije za čistijom, sigurnijom i učinkovitijom sintezom naglo je porastao i ponovni interes za proučavanje mehanokemijske sinteze.^{22,23}

Za razliku od klasičnih sintetskih postupaka, mehanokemijske sinteze najčešće se izvode u automatiziranim kugličnim mlinovima (od kojih su najpopularniji planetarni i vibracijski) u posudicama koje sadrže kuglice za mljevenje (slika 6a). Također, za razliku od ručnog mljevenja u tarioniku s tučkom koje je osjetljivo na niz vanjskih čimbenika, kuglični mlinovi omogućuju zatvoreno reakcijsko okruženje s dobro definiranim parametrima za optimizaciju reakcijskih uvjeta. Najznačajniji parametri su vibracijska (ili rotacijska) frekvencija, gustoća i promjer kuglica za mljevenje te veličina posudice u kojoj se provodi mljevenje.²⁴ U vibracijskom mlinu (slika 6b) posudica se kreće naprijed-nazad određenom frekvencijom koja određuje jačinu mljevenja. Energija se na čestice reaktanata prenosi sudarom kuglica u posudici koje uzrokuju kretnje posudice unutar mlina. Kuglice većeg promjera ili veće gustoće mogu osigurati i veću energiju sudara tijekom reakcije, a njihov broj ovisi o volumenu posudice. Kuglice za mljevenje i posudice obično su izrađene od nehrđajućeg čelika, cirkonija, politetrafluoretilena (teflona) ili volframovog karbida, a koriste se i posudice od prozirnog poli(metil-metakrilata) (PMMA) odnosno pleksiglasa (slika 6c). Najčešće korišteni materijal je čelik, no nakon dugotrajnog mljevenja može doći do onečišćenja metalom. Da bi se to izbjeglo upotrebljava se cirkonij koji ima gustoću sličnu čeliku a time je i njegov utjecaj usporediv s čelikom.²⁵



Slika 6. Prikaz: a) kuglice za mljevenje različitih promjera, b) automatiziranog kugličnog vibracijskog mlina c) posudica za mljevenje od poli(metil-metakrilata), PMMA (lijevo), nehrđajućeg čelika (u sredini) i teflona (desno)

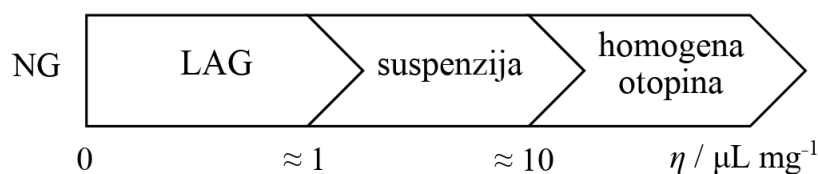
2.5.1. Metode mehanokemijske sinteze

Najčešća metoda mehanokemijske sinteze je sinteza „bez prisutnosti tekućine“ (engl. *neat grinding*, NG) odnosno suho mljevenje krutih reaktanata. U ovom slučaju „bez prisutnosti tekućine“ ne znači nužno da se sinteza odvija bez tekućine već da nije dodana nikakva tekućina u reakciju. Većina mehanokemijskih sinteza odvija se u prisutnosti male količine tekućine čiji su izvori hidratizirane soli ili molekularni solvati ili pak reaktanti koji su navukli vlagu iz zraka.

Razvoj mehanokemijske sinteze ubrzan je razvojem novih metoda koje su omogućile aktivaciju inertnih reaktanata, a jedna od njih je tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. *liquid assisted grinding*, LAG). LAG metoda koristi malu količinu tekućine koja izaziva katalitički efekt na reakciju i omogućava transformacije do kojih ne dolazi prilikom suhog mljevenja.²⁵ Radi bolje kontrole parametara sinteze, za opis reakcijskih uvjeta koristi se η -parametar odnosno omjer tekućine dodane u sintezu i mase svih reaktanata:

$$\eta = \frac{V(\text{tekućine}) / \mu\text{L}}{m(\text{reaktanata}) / \text{mg}}$$

pri čemu vrijednost parametra η u slučaju LAG metode poprima vrijednost između 0 i 1 $\mu\text{L}/\text{mg}$ (slika 7).²⁵

Slika 7. Skala parametra η (prilagođeno prema ref. 25)

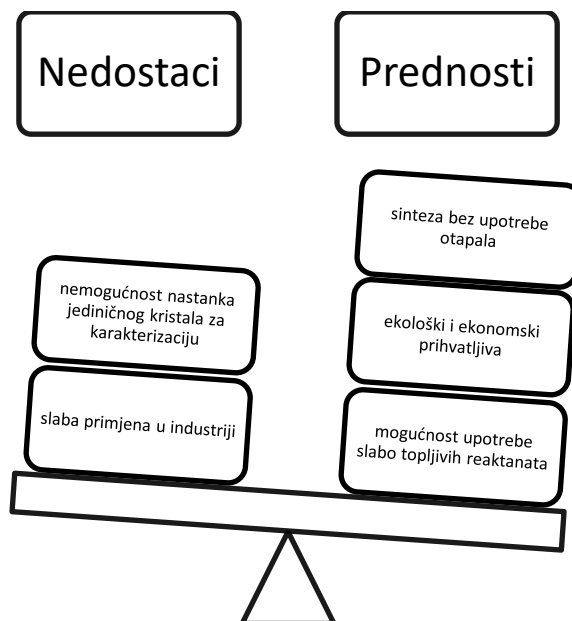
Druga metoda koja je ubrzala razvoj mehanokemijske sinteze je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *ion-liquid assisted grinding*, ILAG), no ona nije korištena u radu pa se neće ni detaljno opisivati.

2.5.2. Mehanokemijska vs. otopinska sinteza

Posljednjih godina sve se više brine o očuvanju okoliša, pa se upravo zbog toga i u farmaceutskoj i kemijskoj industriji nastoje poštovati principi „zelene kemije“. „Zelena kemija“ je mlada znanstvena disciplina koja inzistira na učinkovitoj uporabi ishodnih supstanci, izbjegavanju opasnih i štetnih kemikalija te stvaranju što manje količine otpada u industriji.

U otopinskoj sintezi koriste se velike količine otapala čime se stvaraju i velike količine otpada kojeg je potrebno zbrinuti. Za razliku od otopinske sinteze, mehanokemija nudi sintezu željenih produkata bez tekućine ili uz vrlo male (zanemarive) količine tekućine čime se isključuje problem pojave nepoželjnih nusprodukata i zbrinjavanja otpada. Vrijeme koje je potrebno za dobivanje željenog produkta uglavnom je kraće mehanokemijskom nego otopinskom sintezom te u mehanokemijskoj sintezi u većini slučajeva nije potrebno zagrijavati reakcijsku smjesu zbog čega se troši i manje energije. Još jedna važna prednost mehanokemijske pred otopinskom sintezom je mogućnost korištenja slabo topljivih rektanata poput metalnih oksida bez primjene visokog tlaka i temperature, kao i nastanak produkata koji ne mogu nastati otopinskom sintezom.^{25,26}

Glavni nedostatak mehanokemijske u odnosu na otopinsku sintezu je nemogućnost nastanka jediničnog kristala za karakterizaciju produkta metodom difrakcije rendgenskog zračenja. Također, ponekad je potrebno pročititi produkt od reaktanata i nusprodukata, a postoji i problem primjene mehanokemije u industriji odnosno teško je mehanokemijski sintetizirati velike količine željenog produkata. Usprkos navedenim nedostacima mehanokemija i dalje ima više prednosti nego nedostataka (slika 8).²⁷



Slika 8. Usporedba prednosti i nedostataka mehanokemijske sinteze

2.6. Metode karakterizacije tvari u čvrstom stanju

2.6.1. Infracrvena spektroskopija

Spektroskopske metode temelje se na interakciji elektromagnetskog zračenja i materije pri čemu se zračenje može apsorbirati, emitirati ili raspršiti. Apsorpcijom elektromagnetskog zračenja molekule prelaze u pobuđeno stanje te se apsorpcijske spektroskopske tehnike temelje na mjerenju smanjenja intenziteta upadnog zračenja zbog njegove apsorpcije na uzorku. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR spektroskopija) jedna je od često korištenih tehnika u identifikaciji spojeva jer različiti spojevi daju različite FT-IR spektre. FT-IR spektar je posljedica promjene vibracijske (i rotacijske) energije molekula uslijed apsorpcije IR zračenja.

IR spektroskopija detektira vibracije odnosno gibanja cijele molekule koje uključuju pomake atoma uz određene uvjete. Ovisno o energiji apsorbiranog kvanta zračenja u molekuli će se pobuditi točno određene vibracije pojedinih funkcionalnih skupina, a u IR spektru bit će opažene samo one vibracije kod kojih dolazi do vremenski periodične promjene dipolnog momenta. IR spektar pokazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o valnoj duljini ili o valnom broju. Intenzitet vrpci u IR spektru ovisi o promjeni dipolnog momenta (što je promjena dipolnog momenta uslijed vibracije veća, vrpca je intenzivnija). Što se tiče položaja vrpci u IR spektru, on ovisi o jačini veze i masi atoma sa svake strane veze prema formuli:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gdje je $\tilde{\nu}$ valni broj, c brzina svjetlosti, k konstanta sile, a μ reducirana masa atoma. Prema tome, što je veza među atomima jača vrpce se nalaze pri višim valnim brojevima, a što je veća masa atoma u vezi to se vrpce nalaze pri nižim valnim brojevima.

Ovisno o broju atoma u molekuli, višeatomne molekule mogu imati više temeljnih ili osnovnih vibracija. Broj temeljnih ili osnovnih vibracija za nelinearne molekule je $3N-6$, a za linearne molekule $3N-5$ pri čemu je N jednak broju atoma. Razlog tome je što je broj stupnjeva slobode rotacije i translacije za nelinearne molekule šest, dok linearne molekule imaju jedan stupanj slobode manje jer se rotacija oko internuklearne osi ne smatra gibanjem. Uz osnovne vibracije postoje i skupinske vibracije čija se vrpca nalazi u spektru molekule koja sadrži dotičnu skupinu te se nalazi u uskom području spektra. Skupinske vibracije karakteristične su za skupine poput $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$ itd. Frekvencija odnosno valni broj skupinske vibracije je približno isti za svaku molekulu koja sadrži tu skupinu zbog načina gibanja atoma.

Područje IR zračenja obuhvaća valne brojeve od približno 14000 cm^{-1} do 20 cm^{-1} , a može se podijeliti na bliski, srednji i daleki IR.²⁸ Najzanimljivije je područje srednjeg IR-a u kojemu se mogu vidjeti temeljne vibracije. Područje srednjeg IR-a može se podijeliti na područje funkcionalnih skupina u kojem se nalaze vrpce koje se pripisuju pojedinim dijelovima molekule i na područje otiska prsta. Područje otiska prsta se pak koristi pri identifikaciji usporedbom IR spektara analizirane tvari i poznate tvari, te se u tom području mogu opaziti deformacijske vibracije molekula i vibracije kostura molekule. U području bliskog IR-a opažaju se viši tonovi i kombinacije temeljnih vibracija, a spektroskopija bliskog IR-a koristi se uglavnom za kvantitativnu analizu. U području dalekog IR-a opažaju se vibracije molekula koje sadrže teške atome zbog čega je to područje korisno za analizu jednostavnih anorganskih i organometalnih spojeva.

Infracrveni spektrometar je uređaj koji omogućava snimanje IR spektara, a postoji u dvije izvedbe. Jedna od izvedbi je disperzivni infracrveni spektrometar koji bilježi spektar u frekvencijskoj domeni, a temelji se na disperziji upadnog zračenja prilikom refleksije na optičkoj rešetki. Druga izvedba je infracrveni spektrometar s Fourierovim transformacijama (FT-IR spektrometar prikazan na slici 9) koji bilježi spektar u vremenskoj domeni, a zatim ga postupcima Fourierove transformacije pretvara u frekvencijsku domenu. Zbog veće

osjetljivosti, brzine snimanja i točnosti u suvremenoj IR spektroskopiji primjenjuje se FT-IR spektrometar.

IR spektroskopija pogodna je za analizu uzoraka u svim agregacijskim stanjima. Uobičajene tehnike za pripremu čvrstih uzoraka su tehnika KBr pastile i priprava suspenzije u mineralnom ulju. Uzorak u obliku KBr pastile priprema se usitnjavanjem smjese uzorka i kalijevog bromida u omjeru 1:100 u tarioniku te prešanjem u hidrauličnoj preši. Suspenzija u mineralnom ulju se pak priprema miješanjem usitnjenog uzorka s nekoliko kapi mineralnog ulja te se postavlja između dvije pločice od natrijevog klorida ili kalijevog bromida. Plinski uzorci snimaju se u plinskim kivetama šireg spremnika (5–10 cm) zbog male gustoće plinova. Tekući uzorci snimaju se u rastavljivim kivetama za tekućine s dva prozora izrađena od alkalijskih ili zemnoalkalijskih halogenida.

Vrlo važna tehnika snimanja IR spektara bez prethodnog razaranja i pripreme uzorka je spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju (engl. *attenuated total reflectance*, ATR). ATR tehnika zahtijeva unutarnji refleksijski element koji je načinjen od materijala koji ima vrlo visoki indeks loma i ne apsorbira IR zračenje u promatranom području valnih brojeva. Kao ATR kristali najčešće se koriste cinkov selenid i germanij, ali najbolji materijal je zbog svoje tvrdoće i robusnosti dijamant, no njegov najveći nedostatak je visoka cijena. Uzorak koji se snima stavlja se na ATR te se uz pomoć preše na instrumentu osigurava dobar kontakt koji je vrlo važan za dobar ATR spektar. Ova tehnika posebno je korisna kod kompleksnih spojeva, zato što omogućava snimanje čistih uzoraka za razliku od tehnike KBr pastile, gdje se uzorak kompleksa utiskuje s KBr pa može doći do kemijske reakcije kompleksa s bromidima. Osim što je moguće snimanje bez prethodne pripreme uzorka odnosno snima se čisti uzorak, velika prednost ATR tehnike je i mogućnost snimanja tekućih uzoraka i male količine uzorka koje se nakon snimanja mogu pokupiti i iskoristiti za neko drugo mjerenje.²⁸



Slika 9. SpectrumTwo FT-IR spektrometar s dijamantnim ATR dodatkom

2.6.2. Termičke metode

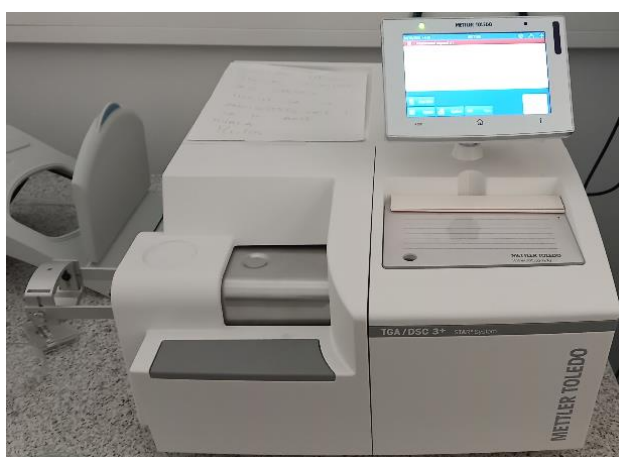
Metode termičke analize obuhvaćaju skupinu metoda kojima se prati neko svojstvo uzorka u funkciji vremena i/ili temperature pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Najčešće praćena svojstva metodama termičke analize su promjena mase uzorka (termogravimetrijska analiza, TGA), razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka (diferencijalna termička analiza, DTA) te tok topline prema uzorku i od njega (diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC). Navedene metode mogu se koristiti za ispitivanje niza svojstava neke tvari. TGA metoda pogodna je za određivanje vrelišta, sublimacije, temperaturne stabilnosti, istraživanje reakcijske kinetike te za kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzorka. DTA i DSC metode omogućuju određivanje tališta, vrelišta, temperature polimornog prijelaza te razlikovanje egzotermnih od endotermnih promjena. DSC metoda pogodna je i za mjerenje toplinskog kapaciteta te entalpije pojedinih faznih prijelaza.

Provođenje termičkog eksperimenta sastoji se od nekoliko koraka (odabir tehnike, priprava uzorka, odabir posudice, temperaturnog programa i atmosfere, evaluacija nakon izvršenog mjerenja i validacija metode) koji su usko povezani. Odabir tehnike ovisi o svojstvu materijala koje nas zanima kao i o specifičnostima pojedinih tehnika. Uzorak može biti čista tvar ili smjesa tvari. Općenito, ako treba detektirati veći efekt za analizu će biti potrebne manje mase uzorka, a suprotno tome, za detekciju slabih efekata trebat će veće mase uzorka te će pri tome i rezolucija biti lošija. Uzorak koji se podvrgava analizi uvijek mora biti reprezentativan i suh. Čvrste uzorke potrebno je što više usitniti radi ostvarivanja boljeg kontakta uzorka i posudice, ali pri tome je potrebno paziti da ne dođe do promjene u strukturi uzorka ili do njegova onečišćenja. Posudice u kojima se izvodi snimanje štite uređaj od direktnog kontakta s uzorkom, a na izbor posudice utječe niz faktora od kojih su najvažniji temperaturno područje, atmosfera, metoda analize, priroda uzorka, tlak te volumen i materijal posudice. Također, ovisno o zahtjevima termičkog eksperimenta posudica može biti otvorena, hermetički zatvorena ili s otvorom u poklopcu. Odabir temperaturnog programa obuhvaća odabir temperaturnog intervala (početne i konačne temperature eksperimenta), brzine zagrijavanja (ili hlađenja) te programirane temperature (zagrijavanje ili hlađenje uz stalnu promjenu temperature, mjerenje pri stalnoj temperaturi, izotermni koraci). Plin koji tijekom mjerenja prolazi instrumentom naziva se plin nosioc, a njegova uloga je kontrola atmosfere i odnošenje plinovitih raspadnih produkata van instrumenta. Pri termičkoj analizi mogu se koristiti razni suhi plinovi koji moraju

biti visoke čistoće, a ovisno o korištenom plinu atmosfera može biti inertna ili reaktivna. Kod korištenja inertne atmosfere ne očekuje se reakcija uzorka i plina nosioca, a najčešće korišteni inertni plin je dušik. Za razliku od inertne atmosfere, korištenjem reaktivne atmosfere očekuje se reakcija uzorka i plina nosioca te se najčešće koristi zrak ili kisik. Osim plina nosioca kroz instrument prolazi i zaštitni plin koji je najčešće dušik.

Termička metoda koja je korištena u ovome radu za analizu produkata je spregnuta TGA-DSC analiza. TGA je metoda kojom se prati promjena mase uzorka (smanjenje ili povećanje) u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Rezultat TGA analize je termogram odnosno termogravimetrijska krivulja na kojoj se na temelju gubitka mase mogu odrediti pojedini koraci termičkog raspada. Iz tih gubitka mase u pojedinom koraku može se dobiti informacija o prirodi i sastavu uzorka, a određivanjem karakteristične temperature za svaki korak informacija o termičkoj stabilnosti ispitivane tvari.

Instrument za termogravimetrijsku analizu sastoji se od termovage, peći i računala za upravljanje, pohranjivanje i obradu podataka (slika 10).



Slika 10. Uređaj za termogravimetrijsku analizu

Uzorak je smješten na zdjelicu vage koja je spojena s procesorom preko kojeg se podaci pohranjuju u računalo i kojim se istovremeno i kontrolira rad peći. Kroz peć cijelo vrijeme cirkulira plin nosioc, a osim njega cirkulira i zaštitni plin (najčešće dušik) koji štiti vagu od nagrizaćućih plinova termičkog raspada.

Pod osjetljivošću TGA uređaja smatra se najmanja masa koju je u određenim uvjetima moguće izmjeriti, dok se rezolucija odnosi na mogućnost razdvajanja bliskih koraka termičkog raspada. Osjetljivost se može povećati povećanjem mase uzorka i povećanjem brzine zagrijavanja, a suprotno tome rezolucija se može poboljšati smanjenjem brzine zagrijavanja i

smanjenjem mase uzorka. Također, na rezultat mjerenja utječu i volumen i oblik uzorka (što je uzorak sitniji, to je reakcija brža odnosno izmjerena temperatura raspada niža).²⁹

2.6.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku

Tvari u čvrstom stanju mogu biti amorfne ili kristalne. Kristalne tvari su one koje daju oštru difrakcijsku sliku, a njihove sastavne čestice (atomi, ioni ili molekule) su pravilno raspoređene. Najčešće korištena metoda za proučavanje kristalnih tvari je rendgenska strukturna analiza, a s obzirom na vrstu kristalnog uzorka za analizu se koristi difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu).

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu vrlo je korisna jer daje detaljnu sliku molekulske i kristalne strukture (parametre jedinične ćelije, položaje i vrstu atoma unutar ćelije, duljine veza, kutove među vezama, međumolekulske interakcije), no veliki problem metode je što jedinični kristal nije uvijek dostupan.

Rezultat difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku je difraktogram koji sadrži informacije o položaju, obliku i intenzitetu difrakcijskih maksimuma te rasporedu difrakcijskih maksimuma u širokom području Braggovog kuta. Navedeni parametri sadrže informacije o kristalnoj strukturi materijala. Iz položaja difrakcijskih maksimuma moguće je identificirati svaku fazu prisutnu u uzorku (kvalitativna fazna analiza) i odrediti parametre jedinične ćelije, iz intenziteta je moguće odrediti maseni udio faze (kvantitativna fazna analiza) te dobiti informacije o kristalnoj strukturi. Iz širine difrakcijske linije na polovici visine (engl. *full width at half maximum*, FWHM) može se izračunati prosječna veličina i raspodjela veličina kristalita, dok se iz intenziteta i oblika pozadinskog šuma može izračunati udio eventualno prisutne amorfne faze u uzorku.³⁰

Uređaj za mjerenje difraktiranog rendgenskog zračenja na kristalu naziva se difraktometar (slika 11). Osnovni dijelovi uređaja su rendgenska cijev, goniometar, generator visokog napona, sustav za hlađenje rendgenske cijevi, detektor i računalo.

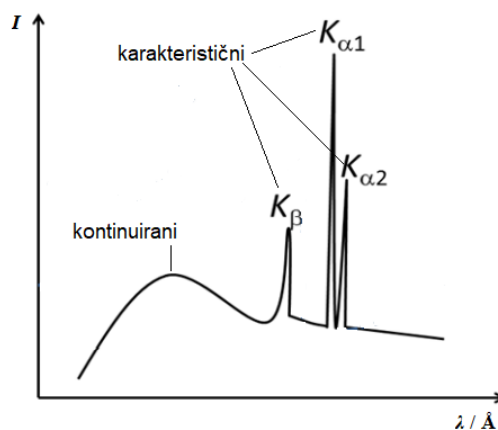


Slika 11. Difraktometar za jedinični kristal (gore) i difraktometar za polikristal (dolje)

Kao izvor rendgenskog zračenja u difraktometru najčešće se koristi klasična rendgenska cijev, a može se koristiti i cijev s rotirajućom anodom ili „metal jet“ rendgenska cijev. Klasična rendgenska cijev građena je od stakla ili keramike, vakumirana je, a sastoji se od katode, anode i berilijevih prozorčića. Katoda je najčešće volframova nit i služi kao izvor elektrona, dok anoda koja može biti od različitih materijala čini metalnu prepreku odnosno metu za elektrone. Emitirani elektroni ubrzavaju se razlikom potencijala između katode i anode i udaraju u anodu pri čemu nastaje rendgensko zračenje koje iz cijevi izlazi kroz berilijeve prozorčiće. Budući da se jako mali dio kinetičke energije elektrona pretvara u rendgensko zračenje, a veliki dio u toplinu, cijev je potrebno hladiti. Za rendgensku difrakcijsku analizu koristi se monokromatsko rendgensko zračenje. Rendgensko zračenje određene valne duljine može se dobiti odabirom određenog metala za anodu i filtriranjem.

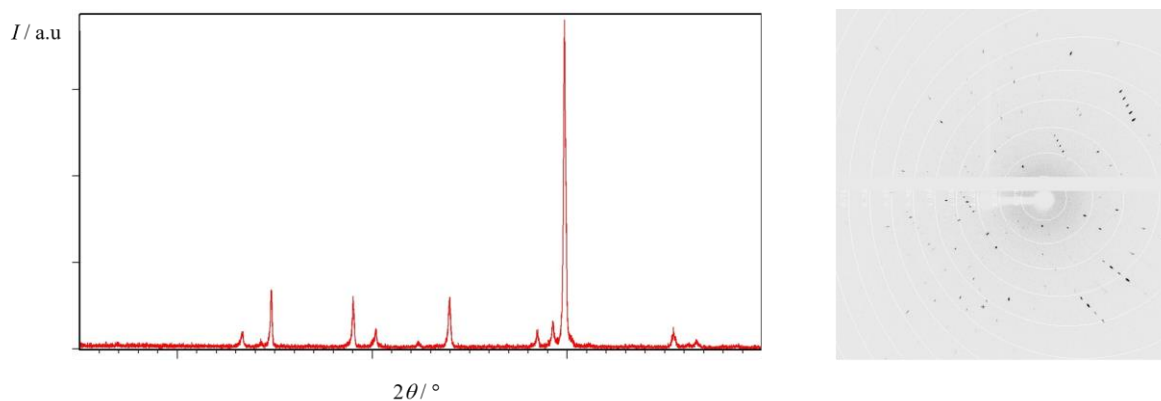
Za filtriranje rendgenskog zračenja, tj. za monokromatizaciju koriste se filteri koji apsorbiraju svo zračenje čija je valna duljina ispod apsorpcijskog praga filtera ili pak monokromatori. Apsorpcijski prag filtera mora biti između K_{β} i $K_{\alpha 1}$ tako da apsorbira kontinuirani dio spektra i K_{β} komponentu, a propušta $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ komponentu (slika 12) pri čemu

se njihov intenzitet zračenja smanjuje. Filteri se biraju ovisno o materijalu anode, obično od materijala elemenata koji su u periodnom sustavu elemenata za $Z-1$ ili $Z-2$ udaljeni od elementa od kojeg je anoda.



Slika 12. Shematski prikaz tipičnog rendgenskog emisijskog spektra

Prolaskom snopa rendgenskog zračenja kroz kristal dolazi do difrakcije odnosno raspršenja i interferencije zračenja na elektronskim oblacima atoma. Pomoću detektora čija je funkcija pretvoriti difraktirano rendgensko zračenje u signal proporcionalan broju fotona difraktiranog zračenja bilježi se difrakcijska slika (slika 13). Obradom difrakcijskih slika i korištenjem različitih računskih metoda i programa dobivaju se željene informacije o kristanim tvarima.



Slika 13. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka (lijevo) i jediničnog kristala (desno)

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za sintezu ternarnih koordinacijski spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom, te za ispitivanje stabilnosti spojeva u atmosferama različite relativne vlažnosti zraka korištene su bez prethodnog pročišćavanja kemikalije navedene u tablici 1.

Tablica 1. Pregled korištenih kemikalija za sinteze (1–6) i ispitivanje utjecaja relativne vlažnosti zraka na stabilnost kompleksa (7–16).

	Kemikalija	Proizvođač
1	Otopina amonijaka, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$	Gram-Mol
2	Metanol, CH_3OH	Alkaloid
3	1,10-fenantrolin monohidrat, $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
4	Glicin, Hgly	Scharlau
5	Bakrov(II) sulfat, CuSO_4	Acros Organics
6	Bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gram-Mol
7	Fosforov(V) oksid, P_4O_{10}	Acros Organics
8	Natrijev hidroksid, NaOH	Carlo Erba Reagents
9	Kalijev acetat, KOAc	Kemika Zagreb
10	Magnezijev klorid heksahidrat, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kemika Zagreb
11	Kalijev karbonat, K_2CO_3	Fisher Chemical
12	Magnezijev nitrat heksahidrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
13	Kobaltov(II) klorid heksahidrat, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kemika Zagreb
14	Natrijev klorid, NaCl	Alkaloid
15	Amonijev klorid, NH_4Cl	Kemika Zagreb
16	Kalijev klorid, KCl	Zorka Šabac

Uz navedene kemikalije u sintezama je korišten i akvatetraamminbakrov(II) sulfat, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ prethodno pripremljen prema propisu iz literature.³¹ Također, pripremljeni

su još i bakrov(II) hidroksid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), bakrov(II) sulfat trihidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bakrov(II) sulfat monohidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i bezvodni 1,10-fenantrolin (phen).

3.1.1. Priprava bakrovog(II) hidroksida, bakrovog(II) sulfata trihidrata, bakrovog(II) sulfata monohidrata i bezvodnog 1,10-fenantrolina

Za pripravu bakrovog(II) hidroksida vodenoj otopini bakrovog(II) sulfat pentahidrata prethodno zagrijavanoj pri $70\text{ }^\circ\text{C}$ dodana je otopina amonijaka ($w(\text{NH}_3) = 10\%$) i otopina natrijevog hidroksida ($w(\text{NaOH}) = 10\%$).

Budući da su poznate termogravimetrijske krivulje bakrovog(II) sulfata pentahidrata i 1,10-fenantrolina monohidrata, poznato je i pri kojoj temperaturi se koliko molekula vode otpusti iz navedenih spojeva, tako da se njihovim kontroliranim zagrijavanjem lako mogu dobiti bakrov(II) sulfat trihidrat, bakrov(II) sulfat monohidrat i bezvodni 1,10-fenantrolin. Za pripravu bakrovog(II) sulfata trihidrata u kristalizirki koja je smještena u pješčanoj kupelji zagrijavan je bakrov(II) sulfat pentahidrat 20 minuta pri $100\text{ }^\circ\text{C}$. Bakrov(II) sulfat monohidrat dobiven je zagrijavanjem u pješčanoj kupelji pri $150\text{ }^\circ\text{C}$. Za pripravu bezvodnog 1,10-fenantrolina zagrijavan je 1,10-fenantrolin monohidrat 5 minuta u kristalizirki pri temperaturi od $130\text{ }^\circ\text{C}$ do $150\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je nastala tekućina žućkaste boje, a hlađenjem krutina žućkaste boje koja je potom stavljena u eksikator.

Pripremljeni spojevi podvrgnuti su difrakciji rendgenskog zračenja na prahu, a njihova čistoća potvrđena je usporedbom eksperimentalnih difraktograma s onim izračunatim na temelju kristalnih struktura prema podacima difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.^{31,32}

3.2. Sinteza i kristalizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom

Mehanokemijskom, otopinskom i/ili solvotermalnom sintezom priređeno je pet ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom (HGly) kao odabranom aminokiselinom i 1,10-fenantrolinom (phen) kao heterocikličkom bazom:

- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**).

Također, prilikom sinteza ispitan je i utjecaj otapala (vode, metanola ili smjese vode i metanola) na samu kristalizaciju i stabilnost navedenih spojeva.

3.2.1. Mehanokemijske sinteze spojeva

Sve mehanokemijske sinteze izvedene su na isti način, a razlikuju se ili u pojedinim reaktantima ili dodanoj tekućini (voda, metanol ili smjesa vode i metanola) kao što je prikazano u tablicama 2–4 i na slici 16. Radi se o mehanokemijskim sintezama potpomognutim tekućinom ($\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$), a jedna sinteza je provedena i bez dodatka tekućine (mehanokemijska sinteza 13 opisana u tablici 4). Reaktanti $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HGly, $\text{phen} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ / $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (pri čemu $x = 0$ ili 1, a $y = 0, 1, 3$ ili 5) su pomiješani u teflonskoj posudici ($V = 14 \text{ mL}$) u stehiometrijskom omjeru 1:2:2:1, dodana je tekućina i čelična kuglica promjera 8 mm, a potom je provedeno mljevenje u vibracijskom mlinu 15 minuta pri frekvenciji 25 Hz.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci mehanokemijskih sinteza u kojima je kao tekućina korištena voda.

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA				
BROJ SINTEZE	1	2	3	4
$\eta/\mu\text{L mg}^{-1}$	0,2			
<i>n</i> (Cu(OH) ₂) / mmol	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>m</i> (Cu(OH) ₂) / mg	24,9	24,4	24,4	24,2
<i>n</i> (HGly) / mmol	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>m</i> (HGly) / mg	37,3	37,7	37,6	37,7
<i>n</i> (phen) / mmol	0,5	-	-	-
<i>m</i> (phen) / mg	90,3			
<i>n</i> (phen·H ₂ O) / mmol	-	0,5	0,5	0,5
<i>m</i> (phen·H ₂ O) / mg		99,7	99,4	99,1
<i>n</i> (CuSO ₄) / mmol	-	0,25	-	-
<i>m</i> (CuSO ₄) / mg		39,9		
<i>n</i> (CuSO ₄ ·5H ₂ O) / mmol	-	-	-	0,25
<i>m</i> (CuSO ₄ ·5H ₂ O) / mg				62,6
<i>n</i> ([Cu(H ₂ O)(NH ₃) ₄]SO ₄) / mmol	0,25	-	0,25	-
<i>m</i> ([Cu(H ₂ O)(NH ₃) ₄]SO ₄) / mg	61,3		61,1	
<i>V</i> (H ₂ O) / μL	42,8	40,3	44,5	44,7
PRODUKTI	? ^a	1·6H ₂ O ^b	1·6H ₂ O ^b	1·6H ₂ O ^b
			+	? ^a

^anepoznati produkti sinteze, ^b[Cu(Gly)(H₂O)(phen)]₂SO₄·6H₂O.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci mehanokemijskih sinteza u kojima je kao tekućina korišten metanol.

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA							
BROJ SINTEZE	5	6	7	8	9	10	
$\eta/\mu\text{L mg}^{-1}$	0,2						
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,5	24,5	24,4	24,6	24,3	24,7	
$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,3	37,8	37,8	37,8	37,9	37,8	
$n(\text{phen}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	-	-	-	-	
$m(\text{phen}) / \text{mg}$	90,0	90,2					
REAKTANTI	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$			99,2	99,7	99,7	89,9
	$n(\text{CuSO}_4) / \text{mmol}$	0,25	-	0,25	-	-	-
	$m(\text{CuSO}_4) / \text{mg}$	39,1		39,8			
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	0,25	-	0,25	-	-
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$		44,2		44,9		
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	-	-	0,25	-
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$					53,3	
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	-	-	-	0,25
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$						62,9
TEKUĆINA	$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \mu\text{L}$	38,2	39,3	40,2	41,4	43,0	43,1
PRODUKTI	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^b$	
			+	+			
			$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$			

^a $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$,

^b $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tablica 4. Eksperimentalni podaci mehanokemijskih sinteza u kojima je kao tekućina korištena smjesa metanola i vode te mehanokemijska sinteza bez dodatka tekućine.

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA				
BROJ SINTEZE	11	12	13	
$\eta/\mu\text{L mg}^{-1}$		0,2		
REAKTANTI	$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
	$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,7	24,4	24,6
	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,9	38,2	37,4
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	98,9	99,2	99,7
	$n(\text{CuSO}_4) / \text{mmol}$	0,25	0,25	-
	$m(\text{CuSO}_4) / \text{mg}$	39,3	39,5	
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	0,25
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$			62,5
TEKUĆINA	$V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})$	1:1	7:3	NG ^a
	$V(\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	40,1	40,3	-
PRODUKTI	1·6H₂O^b	1·6H₂O^b	1·6H₂O^b	

^asuho mljevenje (engl. *neat grinding*), ^b $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.2.2. Otopinske sinteze spojeva

Redom izvagani reaktanti pomiješani su i otopljeni u 10 mL otapala. Otopina je zatim zagrijavana 15 minuta pri temperaturi 100 °C, nakon čega je i profiltrirana. Matičnica je ostavljena nekoliko dana u kristalizirki pokrivena parafilmom pri sobnoj temperaturi sve do pojave kristala. Eksperimentalni podaci o reaktantima i otapalima korištenim u sintezama dani su u tablicama 5–10.

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i bakrov(II) sulfat pentahidrat u metanolu te pri različitim volumnim omjerima metanola i vode (9:1 i 7:3).

OTOPINSKA SINTEZA				
BROJ SINTEZE	14	15	16	17
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,3	24,8	24,8	24,2
REAKTANTI	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,1	37,5	37,8
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,2	98,9	99,2
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	62,5	62,7	62,9
OTAPAL	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	0	0	1
	$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	10	10	9
PRODUKTI	β -MUNHIO ^a	$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^b$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^c$	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^d$

^a $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (novi polimorf strukture objavljene u CSD bazi pod kodom **MUNHIO**²⁰),

^b $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, ^c $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

^d $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i bakrov(II) sulfat pentahidrat u vodi te pri različitim volumnim omjerima metanola i vode (5:5, 3:7 i 1:9).

OTOPINSKA SINTEZA						
BROJ SINTEZE	18	19	20	21		
REAKTANTI	$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25	
	$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	21,4	24,4	24,4	24,4	
	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5	
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,3	37,6	37,6	37,2	
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5	
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	98,8	99,6	98,7	99,1	
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25	
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	61,7	62,1	61,8	62,6	
	OTAPALO	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	5	7	9	10
		$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	5	3	1	0
PRODUKTI	1·6H₂O^a	x^b	x^b	1·6H₂O^a		

^a[Cu(Gly)(H₂O)(phen)]₂SO₄·6H₂O, ^btijekom eksperimentalnog dijela rada nije došlo do kristalizacije produkta u sintezi.

Otopinska sinteza pod brojem 21 (tablica 6) provedena je tri puta da se ispita utjecaj temperature na kristalizaciju produkta. Nakon jedne sinteze matičnica je ostavljena pri sobnoj temperaturi da iskristalizira produkt, zatim je matičnica od druge sinteze stavljena u hladnjak (brzo hlađenje), a ona od treće sinteze je uparena pri povišenoj temperaturi. U sva tri slučaja dobiven je isti produkt, tj. [Cu(Gly)(H₂O)(phen)]₂SO₄·6H₂O (**1·6H₂O**).

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i akvatetraamminbakrov(II) sulfat u metanolu te pri različitim volumnim omjerima metanola i vode (9:1 i 7:3).

OTOPINSKA SINTEZA					
BROJ SINTEZE	22	23	24		
REAKTANTI	$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	
	$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,1	24,1	24,4	
	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,6	37,5	37,4	
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,1	99,0	98,9	
	$n([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	
	$m([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) / \text{mg}$	61,0	61,6	61,1	
	OTAPALO	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	0	1	3
		$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	10	9	7
PRODUKTI	$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	$2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$		
			+ CUGLYM^d		

^a $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$,

^b $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ^c $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ^d kod u CSD bazi $[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ²⁰.

Tablica 8. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i akvatetraamminbakrov(II) sulfat u vodi te pri različitim volumnim omjerima metanola i vode (5:5, 3:7 i 1:9).

OTOPINSKA SINTEZA					
BROJ SINTEZE		25	26	27	28
REAKTANTI	$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
	$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,4	24,3	24,8	24,4
	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,7	37,2	37,8	37,3
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,4	99,7	99,4	99,0
	$n([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
	$m([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) / \text{mg}$	61,7	61,4	61,9	61,5
OTAPALO	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	5	7	9	10
	$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	5	3	1	0
PRODUKTI		$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	x^{b}	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$	$1 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$
+					
DIVGAQ^d					

^a $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ^btijekom eksperimentalnog dijela rada nije došlo do kristalizacije produkta u sintezi, ^c $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nastao na stijenkama kristalizirke, ^dkod u CSD bazi $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{20}$ (ox = okasalat).

Tablica 9. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima je kao otapalo korišten metanol ($V = 10$ mL), a kao reaktanti $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HGly, $\text{phen} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1$; $y = 0, 1, 3$).

OTOPINSKA SINTEZA				
BROJ SINTEZE	29	30	31	32
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,5	24,4	24,2	24,3
$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,9	39,8	39,8	37,8
$n(\text{phen}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	-	-
$m(\text{phen}) / \text{mg}$	90,9	90,6		
$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	0,5	0,5
$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$			99,5	99,6
$n(\text{CuSO}_4) / \text{mmol}$	0,25	-	-	-
$m(\text{CuSO}_4) / \text{mg}$	39,6			
$n(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	0,25	0,25	-
$m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$		44,1	44,3	
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	-	-	-	0,25
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$				53,8
$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$		10		
OTAPALO				
PRODUKTI	$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^a$		$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	
	+			
	$\beta\text{-MUNHIO}^b$			

^a $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\}_n$, ^b $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (novi polimorf strukture objavljene u CSD bazi pod kodom **MUNHIO**²⁰).

Tablica 10. Eksperimentalni podaci za otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i bakrov(II) sulfat pentahidrat, dok je kao otapalo korišten metanol ($V = 10$ mL) uz dodatak male količine vode ($50 - 863$ μ L).

OTOPINSKA SINTEZA					
BROJ SINTEZE	33	34	35	36	37
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,2	24,2	24,2	24,6	24,5
REAKTANTI	$n(\text{HGly}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{HGly}) / \text{mg}$	37,5	37,7	37,5	37,7
	$n(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$m(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	99,7	99,4	99,4	99,5
	$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25	0,25	0,25	0,25
	$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	62,4	62,1	62,5	62,9
OTAPALO	$V(\text{CH}_3\text{OH}) / \text{mL}$	10	10	10	10
	$V(\text{H}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	50	140	230	411
PRODUKTI	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^c$	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	x^c
	+			+	
	CUGLYM^b			$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^d$	

^a $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ^bkod u CSD bazi strukture $[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]_n^{20}$, ^c $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, ^dprvo nastaju kristali spoja $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, a potom kristali spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ^etijekom eksperimentalnog dijela rada nije došlo do kristalizacije produkta u sintezi.

3.2.3. Solvotermalne sinteze spojeva

Redom izvagani reaktanti pomiješani su u autoklavu s otapalom metanolom ($V = 10$ mL). Autoklav je zagrijavan 30 minuta pri 120 °C, nakon hlađenja otopina je profiltrirana, a matičnica pokrivena parafilmom i ostavljena na sobnoj temperaturi da iskristalizira produkt. Mase reaktanata solvotermalnih sinteza dane su u tablici 11.

Tablica 11. Eksperimentalni podaci za solvotermalne sinteze. U sintezi 39–41 kao otapalo korišten je metanol ($V = 10$ mL), a u sintezi 38 suhi metanol ($V = 10$ mL).

SOLVOTERMALNA SINTEZA					
BROJ SINTEZE	38	39	40	41	
<i>n</i> (Cu(OH) ₂) / mmol	0,25	0,25	0,25	0,25	
<i>m</i> (Cu(OH) ₂) / mg	24,1	24,3	24,4	24,1	
<i>n</i> (HGly) / mmol	0,5	0,5	0,5	0,5	
<i>m</i> (HGly) / mg	37,5	37,6	37,3	37,8	
REAKTANTI	<i>n</i> (phen) / mmol	0,5	0,5	0,5	0,5
	<i>m</i> (phen) / mg	90,5	90,0	90,6	90,2
	<i>n</i> (CuSO ₄) / mmol	0,25	0,25	-	-
	<i>m</i> (CuSO ₄) / mg	39,5	39,8		
	<i>n</i> (CuSO ₄ ·H ₂ O) / mmol	-	-	0,25	-
	<i>m</i> (CuSO ₄ ·H ₂ O) / mg			44,5	
	<i>n</i> ([Cu(H ₂ O)(NH ₃) ₄]SO ₄) / mmol	-	-	-	0,25
	<i>m</i> ([Cu(H ₂ O)(NH ₃) ₄]SO ₄) / mg				61,6
	OTAPAL	<i>V</i> (CH ₃ OH) / mL		10	
		PRODUKTI	x^a	4·4CH₃OH·H₂O^b	x^a

^atijekom eksperimentalnog dijela rada nije došlo do kristalizacije produkta u sintezi, ^b{[Cu(μ -Gly)(phen)]₂SO₄·4CH₃OH·H₂O}_{*n*}.

3.3. Instrumentne metode

3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Čvrsti uzorci neraspadljivih produkata analizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR spektroskopijom) na instrumentu PerkinElmer Spectrum Two koji je opremljen dijamantnim UATR dodatkom. Spektri su snimani u području valnih brojeva $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, rezolucija je bila 4 cm^{-1} , broj skenova četiri, dok je za obradu IR spektara korišten programski paket Perkin Elmer Spectrum³³ uz korekcija na ATR.

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Provedena je termička analiza neraspadljivih novosintetiziranih spojeva. Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+. Mjerenja su provedena pri protoku kisika 50 mL min^{-1} u posudicama od aluminijevog(III) oksida, uzorci su zagrijavani brzinom 10 °C min^{-1} u temperaturnom rasponu od 25 do 800 °C , a za obradu rezultata korišten je program Mettler STARe.³⁴

3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Pri sobnoj temperaturi provedena je analiza difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) svih produkata mehanokemijskih sinteza te produkata stabilnih na zraku dobivenih otopinskim sintezama. Snimanje uzoraka provedeno je na difraktometru Malvern PANalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji uz monokromatsko $\text{CuK}\alpha$ zračenje, pri sobnoj temperaturi na nosaču od silicija. Kutno područje snimanja u rasponu 2θ bilo je vrijednosti od 5 do 40° uz kutni pomak $0,0027^\circ$ i vremenom mjerenja 1 s po koraku.

Također, snimljeni su i difraktogrami nestabilnih uzoraka na nosaču od silicija, ali uz prekrivanje uzorka (prethodno natopljenog matičnicom) Kapton folijom u svrhu sprečavanja brzog isparavanja otapala i raspada kristala. Kutno područje snimanja nestabilnih uzoraka u rasponu 2θ bilo je vrijednosti od 5 do 30° uz kutni pomak $0,04^\circ$ i vremenom mjerenja $7,1\text{ s}$ po koraku. Difrakcijski podaci su obrađeni programskim paketom Malvern Panalytical HighScore Software Suite.³⁵

3.3.4. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

U slučaju dobivanja produkata u obliku pogodnih jediničnih kristala provedena je analiza metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijski podaci prikupljeni su pri 170 K ili 100 K na Rigaku XtaLAB Synergy uređaju uz CuK_α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) zračenje te detektorom hibridnim brojačem fotona (engl. *Hybrid Photon Counting Detector*) HyPix 6000HE. Difrakcijski podaci reducirani su i obrađeni u programskom paketu CrysAlisPRO,³⁶ a za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišteni su programi iz programskog paketa WinGX.³⁷ Kristalne strukture riješene su direktnim metodama pomoću programa SHELXS,³⁸ a utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL-2014/7.³⁹ Geometrijski parametri kristalnih struktura, vodikovih veza i π -interakcija izračunati su u programu PLATON,⁴⁰ dok je za vizualizaciju dobivenih struktura korišten program MERCURY.⁴¹

Tablica 12. Opći kristalografski podaci za spojeve $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Spoj	$1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Empirijska formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{13}\text{S}$
$M / \text{g mol}^{-1}$	875,81	923,92
Prostorna grupa	<i>P1</i>	<i>P1</i>
Kristalni sustav	Trikliniski	Trikliniski
$a / \text{Å}$	6,89580(1)	21,2283(2)
$b / \text{Å}$	11,6115(2)	21,8174(2)
$c / \text{Å}$	22,2823(2)	7,79770(10)
$\alpha / ^\circ$	78,0650(10)	90
$\beta / ^\circ$	86,4820(10)	90
$\gamma / ^\circ$	81,5490(10)	90
$V / \text{Å}^3$	1725,75(4)	3611,48(7)
Z	2	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,477	1,615
T / K	170	170
$\lambda / \text{Å}$	1,54184	1,54184
Faktor neslaganja, R^a	0,0365	0,0482
Težinski faktor neslaganja, wR^b	0,1191	0,1521
Faktor dobrote slaganja, S^c	1,044	1,022

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad ^b wR = [\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}; \quad ^c S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})^{1/2}}$$

Tablica 13. Opći kristalografski podaci za spojeve $1 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i $3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Spoj	$1 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Empirijska formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}$
$M / \text{g mol}^{-1}$	911,84	839,78	785,72
Prostorna grupa	$P1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Kristalni sustav	Trikliniski	Monoklinski	Monoklinski
$a / \text{Å}$	12,3977(4)	21,2962(3)	11,5989(4)
$b / \text{Å}$	12,6284(5)	6,98260(10)	6,5361(2)
$c / \text{Å}$	14,10743(3)	23,8805(4)	19,4342(7)
$\alpha / ^\circ$	103,023(3)	90	90
$\beta / ^\circ$	112,112(3)	112,588(2)	98,192(3)
$\gamma / ^\circ$	101,166(3)	90	90
$V / \text{Å}^3$	1896,37(13)	3278,69(10)	1458.30(9)
Z	22	4	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	2,671	1,555	1,789
T / K	170	100	170
$\lambda / \text{Å}$	1,54184	0,71073	1,54184
Faktor neslaganja, R^a	0,0590	0,0292	0,0922
Težinski faktor neslaganja, wR^b	0,1752	0,1038	0,2886
Faktor dobrote slaganja, S^b	0,951	0,888	1,511

^a $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; ^b $wR = [\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$; ^c $S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}}$

3.4. Utjecaj relativne vlažnosti zraka na stabilnost spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ispitana je stabilnost spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka (RH) pri 20 °C. Uzorci spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ raspodijeljeni su u 11 komora različitih vlažnosti zraka (slika 14). Priređene su komore različitih vlažnosti zraka od 0 % do 100 %. U jednu komoru je stavljen prah fosforovog(V) oksida ($RH = 0\%$), u jednu čista voda ($RH = 100\%$), a u preostalih 9 komora nalazile su se zasićene otopine određenih anorganskih spojeva odnosno zasićene otopine natrijevog hidroksida ($RH = 8,90\%$), kalijevog acetata ($RH = 23,11\%$), magnezijevog klorida ($RH = 33,07\%$), kalijevog karbonata ($RH = 43,16\%$), magnezijevog nitrata ($RH = 54,38\%$), kobaltovog(II) klorida ($RH = 64,92\%$), natrijevog klorida ($RH = 75,47\%$), amonijevog klorida ($RH = 79,23\%$) i kalijevog klorida ($RH = 85,11\%$).⁴² Nakon 10 dana prikupljeni su difrakcijski podaci na polikristalnim uzorcima spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ iz svake komore.



Slika 14. Uzorci spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u komorama različitih relativnih vlažnosti zraka (0 %, 64,92 %, 75,47 % i 100 %)

3.5. Izmjena vode metanolom u $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Uzorku spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dodana je kap metanola, a potom je analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Difrakcijski podaci prvo su prikupljeni programom uz koji je snimljeno 30 uzastopnih difracijskih eksperimenata u trajanju od 28 s, no nisu uočene nikakve promjene. Difrakcijski podaci dalje su prikupljeni svakih sat vremena uz dodatak jedne kapi metanola prije početka snimanja, a nakon nekoliko sati je ustanovljeno da reakcija sporo napreduje. Uzorak je potom ostavljen u parama metanola odnosno stavljen je na silicijski nosač s nekoliko kapi metanola te je prekriven Kapton folijom, a cijeli nosač nalazio se u atmosferi metanola unutar kalote koja je prekrivena parafilmom (slika 15). Difrakcijski podaci dalje su prikupljeni svakih 5 do 7 dana u sljedeća dva mjeseca.



Slika 15. Uzorak spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u parama metanola

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

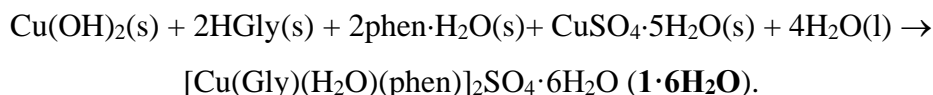
Za sintezu ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom su kao reaktanti korišteni spojevi bakra(II), glicin te 1,10-fenantrolin (bezvodni i monohidrat). Od bakrovih(II) spojeva korišteni su hidrati bakrovog(II) sulfata (bezvodni, monohidrat, trihidrat te pentahidrat) ili akvatetraamminbakrov(II) sulfat te bakrov(II) hidroksid koji osim što služi kao izvor bakrovih iona, služi i kao baza za deprotonaciju glicina. Kao otapala korišteni su voda i metanol zbog dobre topljivosti bakrovih(II) spojeva.¹ Mehanokemijski, otopinski i/ili solvotermalno sintetizirano je pet ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom:

- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**).

Od pet sintetiziranih spojeva dva su već poznata (**1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O**),⁹ a tri su nova (**1·8H₂O**, **2·5H₂O** i **3·2H₂O**).

4.1. Sinteza i karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom metodom difrakcije rendgenskog zračenja

Prilikom sinteze ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) iz pet različitih reaktanata nastaje jedan produkt prema primjeru jednadžbe kemijske reakcije u kojoj nastaje **1·6H₂O**:

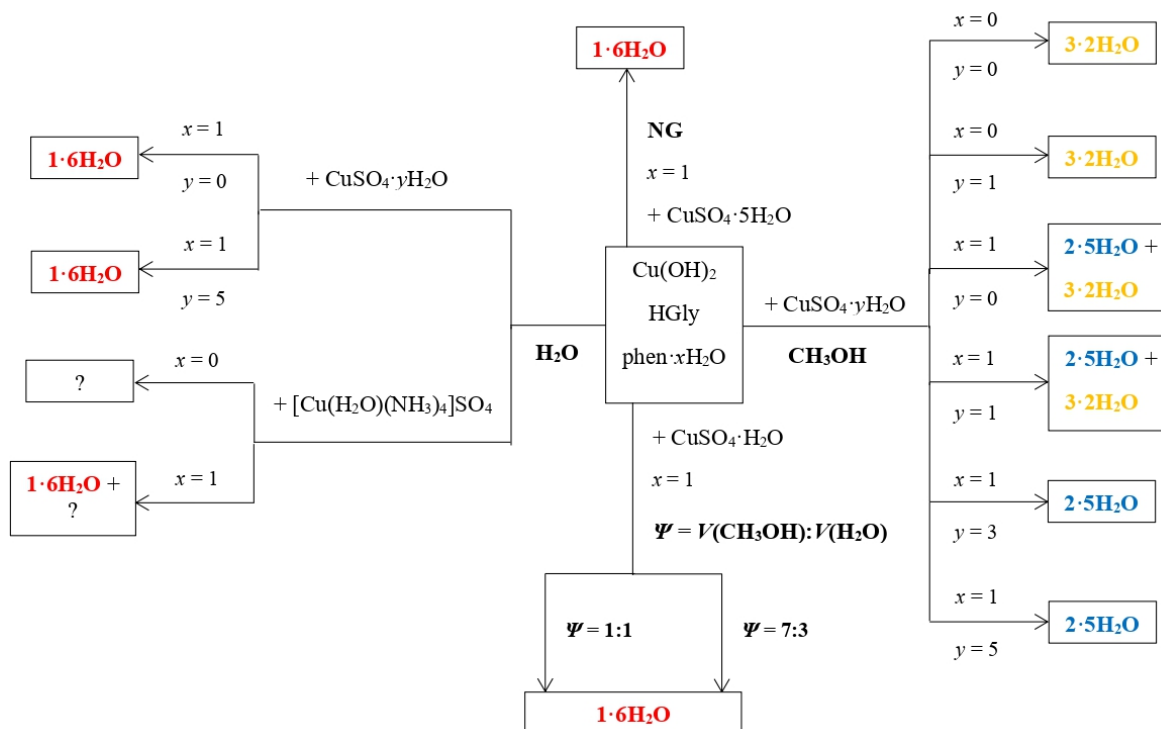


U takvim sintezama uz produkt nema nastajanja dodatnih nusprodukata što je u skladu s principima „zelene kemije“.

¹ hidrati bakrovog(II) sulfata već u etanolu nisu topljivi, kao ni u ostalim alifatskim alkoholima

4.1.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijskom sintezom priređena su tri spoja, već poznati $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, te novi $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ovisno o korištenom otapalu i reaktantima (slika 16).

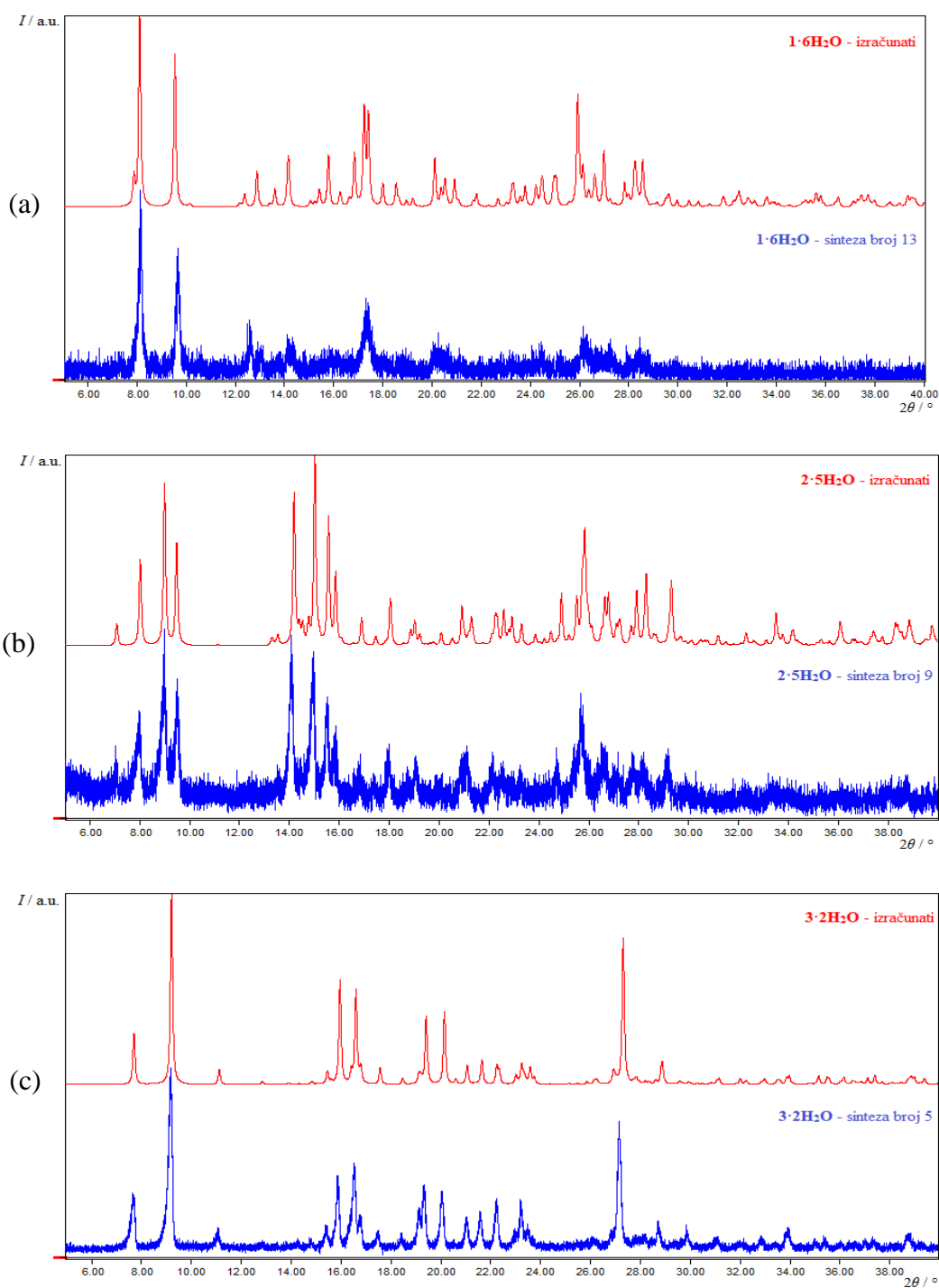


Slika 16. Shematski prikaz mehanokemijskih sintetskih postupaka u kojima su dobiveni

sljedeći spojevi: $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

$[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dok su upitnikom su označeni nepoznati produkti sinteza

U većini slučajeva, u sintezama u kojima su korišteni hidratizirani reaktanti ($\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i voda nastao je spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dok je u sintezama u kojima su korišteni manje hidratizirani reaktanti (phen , $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ pri čemu $y = 0, 1$ ili 3) i metanol nastao spoj $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ odnosno spoj $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili njihova smjesa (slika 16). Sintetizirani spojevi karakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu, a njihova čistoća potvrđena je preklapanjem eksperimentalno dobivenog difraktograma s onim izračunatim iz kristalne strukture spojeva (slika 17).



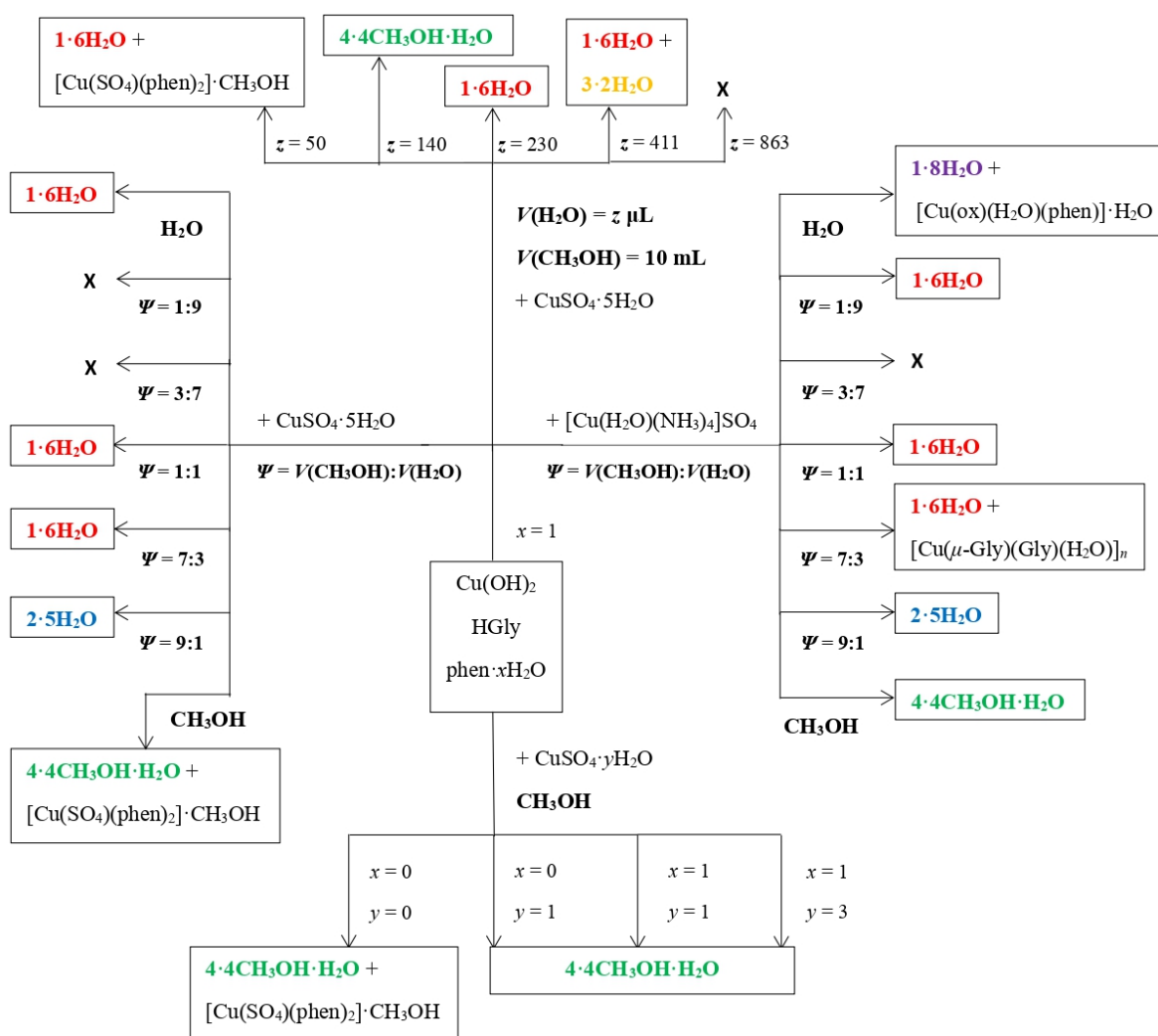
Slika 17. Usporedba izračunatih i eksperimentalno dobivenih difraktograma prahova mehanokemijski sintetiziranih spojeva: a) $[Cu(Gly)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ($1 \cdot 6H_2O$) (tablica 4, sinteza broj 13), b) $[Cu(Gly)(H_2O)(phen)][Cu(Gly)(SO_4)(phen)] \cdot 5H_2O$ ($2 \cdot 5H_2O$) (tablica 3, sinteza broj 9) i c) $\{[Cu(Gly)(H_2O)(phen)][Cu(\mu-Gly)(phen)]SO_4 \cdot 2H_2O\}_n$ ($3 \cdot 2H_2O$) (tablica 3, sinteza broj 5). Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K ($1 \cdot 6H_2O$ i $3 \cdot 2H_2O$) i 100 K ($2 \cdot 5H_2O$)

Usporedbom difraktograma praha produkta mehanokemijske sinteze u kojoj su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, bezvodni 1,10-fenantrolin, akvatetraamminbakrov(II) sulfat te je kao tekućina dodana voda s difraktogramima izračunatim iz kristalnih struktura svih sintetiziranih spojeva ustanovljeno je da se radi o nepoznatom spoju (slika D1). Također, nisu sve mehanokemijske sinteze rezultirale čistim spojevima. Rezultat pojedinih mehanokemijskih sinteza su smjese, a koji spojevi se nalaze u smjesama određeno je usporedbom izračunatih difraktograma i eksperimentalno dobivenih difraktograma praha pojedinih spojeva s eksperimentalno dobivenim difraktogramima praha tih smjesa.

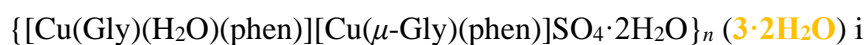
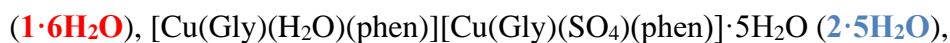
Mehanokemijskom sintezom u metanolu i uz manje hidratizirane reaktante ($\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $y = 0$ ili 1) nastala je smjesa spoja $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i spoja $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika D2). U mehanokemijskoj sintezi u kojoj su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat, akvatetraamminbakrov(II) sulfat te voda kao tekućina nastala je smjesa spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i nepoznate faze, odnosno difraktogram sadrži premalo difrakcijskih maksimuma i premalog su intenziteta da bi se moglo reći da li se uz $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ radi o nekom poznatom ili nepoznatom spoju (slika D3).

4.1.2. Otopinska sinteza

Otopinskom sintezom uz spojeve $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ priređena su još dva ternarna koordinacijska spoja bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom: $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ovisno o reaktantima te o korištenom otapalu nastali su i različiti produkti (slika 18).



Slika 18. Shematski prikaz otopinskih sinetskih postupaka u kojima su dobiveni sljedeći koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom:



Sinteze u kojima nije došlo do kristalizacije produkta u trenutku pisanja ovog rada označene su s **X**

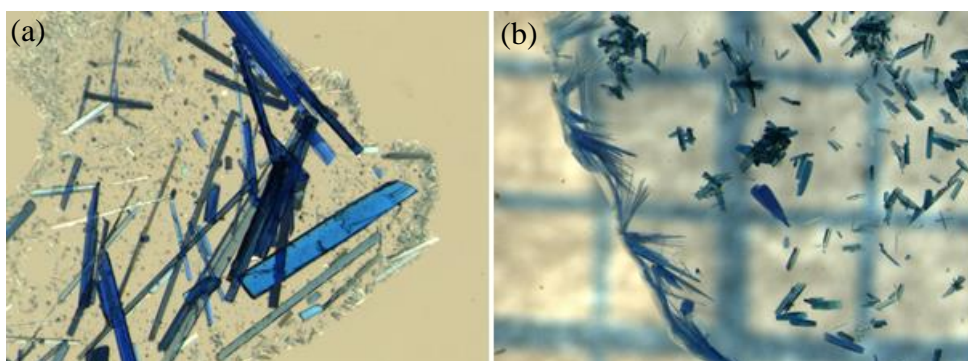
Korištenjem metanola kao otapala sintetizirani su kristali spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, korištenjem vode kristali spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i spoja $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dok je u smjesi metanola i vode (pri čemu je udio metanola bio puno veći od udjela vode) kristalizirao spoj $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Također, u otopinskim sintezama osim prethodno navedenih spojeva nastali su već otprije u literaturi opisani kristali

spojeva $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}^{43}$ (svijetloplavi sitni kristali), $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{44}$ (zeleno-plavi kristali, ox = oksalat) te $[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]_n^{45}$ (svijetloplavi igličasti kristali).

Da bi se ispitala mogućnost kristalizacije spoja koji bi u svojoj strukturi imao manje vode od $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ spoja, provedene su otopinske sinteze u kojima su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i bakrov(II) sulfat pentahidrat te metanol uz dodatak male količine vode. Kristalni produkti sinteza podvrgnuti su difrakciji rendgenskog zračenja na monokristalu. Ustanovljeno je da su nastali kristali spojeva $[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]_n$ i $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pri dodatku 50 μL vode), kristali spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pri dodatku 140 μL vode), kristali spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pri dodatku 230 μL vode), te kristali spoja $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a potom i kristali spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pri dodatku 411 μL vode).

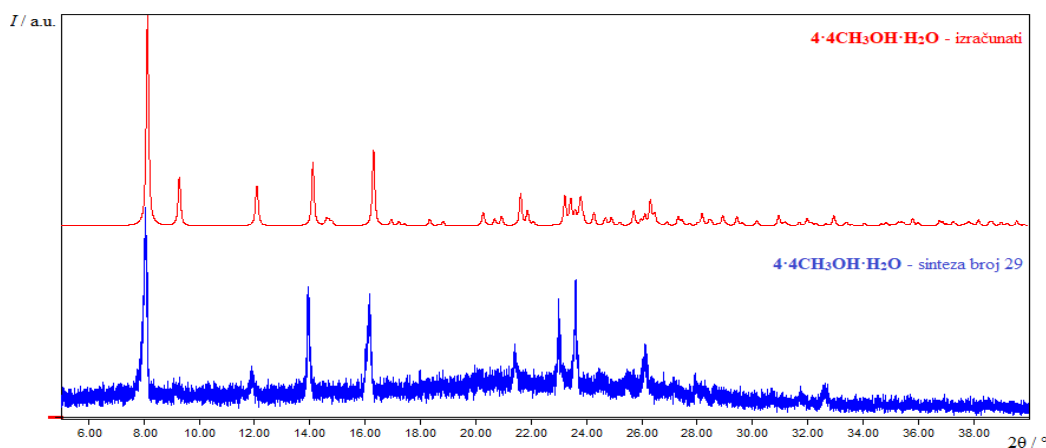
Osim utjecaja otapala na rezultat sinteze, ispitan je i utjecaj različitih soli bakra(II) na produkte sinteze. Ustanovljeno je da uz akvatetraamminbakrov(II) sulfat pretežno nastanu isti spojevi kao i u sintezama u kojima sudjeluje $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (pri čemu $y = 0, 1, 3$ ili 5). Jedina razlika je da u sintezi u kojoj je kao otapalo korištena voda, kao produkt ne nastaje spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, već $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Oksalat u kompleksu $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ posljedica je oksidacije glicina, a spoj $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nastao je na stijenkama kristalizirke (njegova kristalizacija je snimljena i prikazana u filmu D1 u dodatku).

U otopinskim sintezama u kojima su nastale dvije morfologije kristala, radi se ili o kristalima različitih spojeva ili o kristalima istog spoja ali različite morfologije (slika 19). Kristali iste molekulske formule, a različite morfologije nastali su u sintezama u metanolu te pri omjerima metanola i vode 9:1 i 1:1, dok su kao reaktanti korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, 1,10-fenantrolin monohidrat i bakrov(II) sulfat pentahidrat. Fotografije ostalih otopinski sintetiziranih kristala nalaze se u dodatku (slika D4).



Slika 19. Prikaz kristala: a) spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ različite morfologije (iglice i pločice) i b) spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ različite morfologije (plave iglice i pločice) i $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (zeleno-plavi kristali)

Kristali otopinski sintetiziranih spojeva ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) podvrgnuti su difrakciji rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, a dobiveni difraktogrami uspoređeni su s onim eksperimentalno dobivenim u mehanokemijskim sintezama te izračunatim difraktogramima iz kristalnih struktura (slika D5). Također, prikupljeni su i difrakcijski podaci nestabilnih kristala spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ uz primjenu Kapton folije, a dobiveni difraktogram uspoređen je s izračunatim iz kristalne strukture (slika 20).



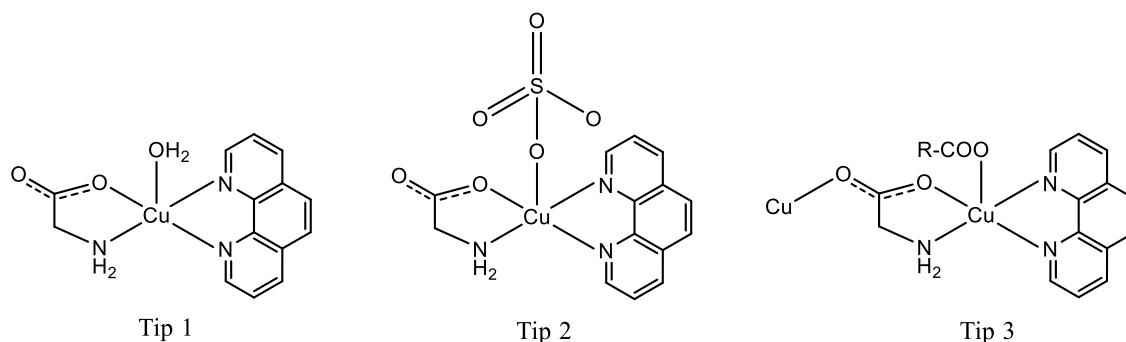
Slika 20. Usporedba izračunatog i eksperimentalno dobivenog difraktograma praha otopinski sintetiziranog spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n (4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})\}$ (tablica 9, sinteza broj 29). Izračunati difraktogram dobiven je na temelju podataka o kristalnoj strukturi na temperaturi 170 K

Spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ je nestabilan na zraku, a snimljen je i njegov raspad u spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (film D2). Isparavanjem otapala spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se otapa, a daljnjim isparavanjem otapala, na položaju ishodnog kristala započinje kristalizacija $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spoja.

Solvotermalnom sintezom odnosno sintezom u autoklavu priređen je samo jedan spoj. Kristali su nastali u sintezi u kojoj su korišteni bakrov(II) hidroksid, glicin, bezvodni 1,10-fenantrolin, bezvodni bakrov(II) sulfat te metanol kao otapalo, a difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu potvrđeno je da se radi o kristalima spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. U ostalim solvotermalnim sintezama nije došlo do kristalizacije produkta u trenutku pisanja ovog rada.

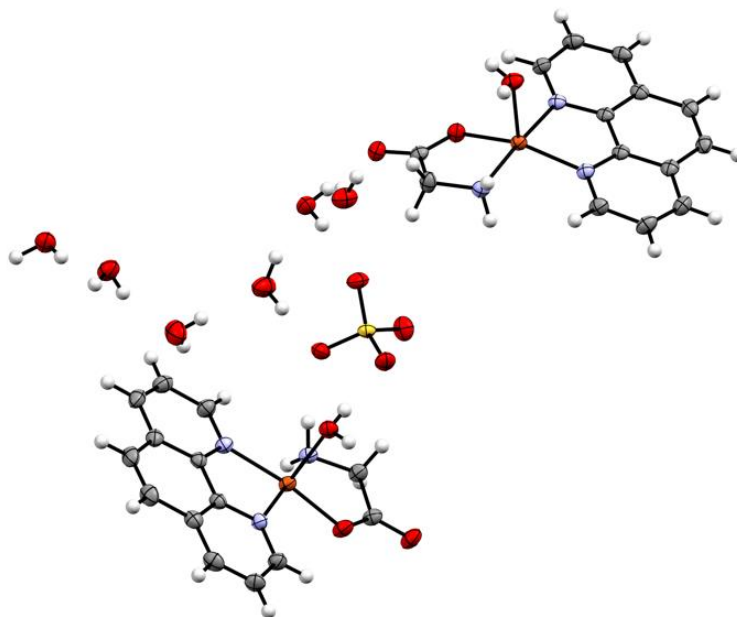
4.1.3. Kristalne strukture

U svim sintetiziranim spojevima ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) koordinacija oko bakrovih(II) iona je kvadratno-piramidalna, no deformirana zbog Jahn-Tellerovog efekta. Na bakrov(II) ion u ekvatorijalnom položaju su koordinirana dva atoma dušika iz 1,10-fenantrolina te atom dušika i kisika iz glicinata u sva tri tipa kompleksnih vrsta koje se nalaze u spojevima (slika 21). Komplekse vrste se razlikuju po koordinaciji bakrovog(II) iona u apikalnom položaju. Tako je u kompleksnoj vrsti tipa 1 na bakrov(II) ion u apikalnom položaju koordinirana molekula vode, te se radi o kationskoj kompleksnoj vrsti. U kompleksnoj vrsti tipa 2 na bakrov(II) ion u apikalnom položaju koordiniran je sulfat preko jednog kisikovog atoma, te se radi o anionskoj kompleksnoj vrsti. U kompleksnoj vrsti tipa 3 na bakrov(II) ion u apikalnom položaju je koordiniran karboksilat iz susjednog kompleksa te se radi o polimernoj kompleksnoj vrsti.



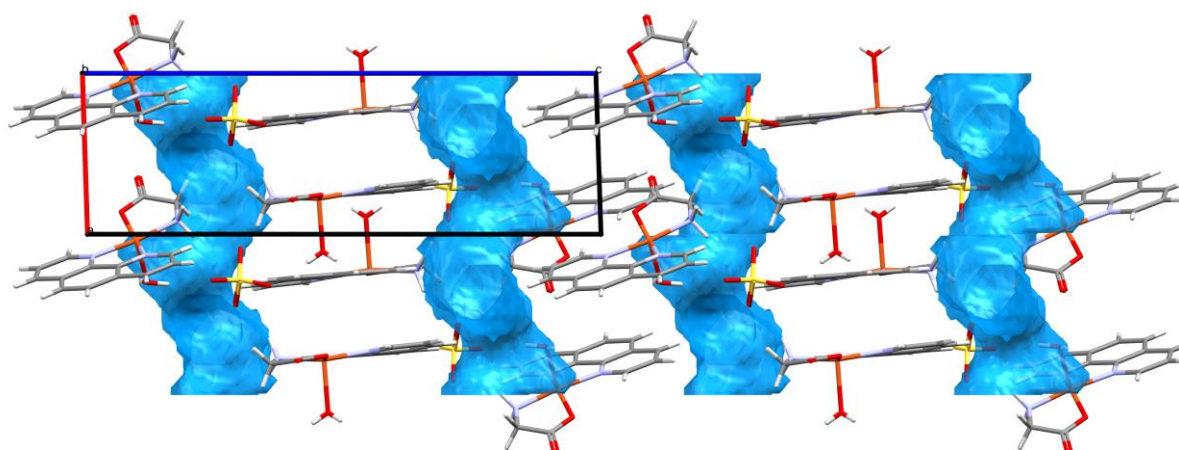
Slika 21. Tri tipa kompleksnih vrsta u spojevima $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ s obzirom na koordinaciju bakrovog(II) iona u apikalnom položaju (u kompleksnoj vrsti tipa 3 $\text{R}-\text{COO} = \text{Gly}$)

Osim različitih tipova kompleksnih vrsta, ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom u svojoj strukturi sadrže i različit broj kristalizacijskih molekula otapala. Tako spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u svojoj strukturi sadrži komplekse tipa 1 i šest kristalizacijskih molekula vode (slika 22), spoj $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ komplekse tipa 1 i osam kristalizacijskih molekula vode (slika D6). Spoj $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sadrži komplekse tipa 1 i 2 te pet kristalizacijskih molekula vode (slika D7), spoj $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekse tipa 1 i 3 te dvije kristalizacijske molekule vode (slika D8), a spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekse tipa 3 te četiri kristalizacijske molekule metanola i jednu kristalizacijsku molekulu vode (slika D9).



Slika 22. ORTEP molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Budući da ligandi koordinirani na bakrov(II) ion sadrže akceptore i donore vodikovih veza, kao i aromatske prstenove, kompleksi se međusobno povezuju nekovalentnim interakcijama vodikovim vezama i π -interakcijama. U svim strukturama su ostvarene vodikove veze između amino-skupine glicinata i sulfata ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{sulfat}}$), te $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ vodikove veze između fenantrolina i sulfata, fenantrolina i molekula otapala ili karboksilata susjednog kompleksa. Također su prisutne vodikove veze između molekula otapala. Na taj način ovisno o broju kristalizacijskih molekula otapala stvaraju se porozne sturkture u kojima molekule otapala mogu tvoriti izdvojene džepove, jednodimenzijske ili dvodimenzijske kanale. Kristalizacijske molekule vode u spojevima $1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (slika D10) i $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (slika 23) stvaraju jednodimenzijske kanale, u spoju $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ uz jednodimenzijske kanale stvaraju još i izdvojene džepove (slika D11), a u spoju $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ samo izdvojene džepove (slika D12). U spoju $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pak kristalizacijske molekule metanola i vode stvaraju dvodimenzijske kanale (slika D13).



Slika 23. Prikaz supramolekulskog povezivanja spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u jednodimenzijske lance. Plavom bojom su označeni 1D kanali kristalizacijskih molekula vode

4.2. Karakterizacija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom i 1,10-fenantrolinom infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom

Uzorak mehanokemijski sintetiziranog spoja $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kao i uzorci otopinski sintetiziranih spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom. Osim navedenih spojeva infracrvenom spektroskopijom karakterizirani su i produkti raspada spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u suhoj komori odnosno komori s P_4O_{10} ($RH = 0\%$). U IR spektrima sintetiziranih spojeva ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, produkti raspada $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ iz suhe komore, $RH = 0\%$; slike D14–D18) mogu se opaziti široke vrpce u području od $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ koje su karakteristične za simetrično i asimetrično istezanje O–H veze. Te vrpce upućuju na postojanje vodikovih veza koje su posljedica kristalizacijskih i koordinacijskih molekula vode u kristalnim strukturama spojeva. Vrpce karakteristične za amino-skupinu glicinata odnosno istezanje N–H veze u glicinatu može se opaziti u području od $3380\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$, a vrpce istezanja C–H veze iz glicinata pri $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Vrpce asimetričnog istezanja C–N veze iz fenantrolinskog prstena mogu se opaziti na 1586 cm^{-1} , a vrpce istezanja C–C veza iz fenantrolinskog prstena na oko 1520 cm^{-1} . Vrpce karakteristične za asimetrično istezanje karbonilne skupine pojavljuju se u rasponu $1670\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$.

Također, provedena je i termogravimetrijska analiza otopinski sintetiziranih spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ te mehanokemijski sintetiziranog $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spoja u svrhu ispitivanja njihove

stabilnosti. Osim navedenih spojeva termogravimetrijskoj analizi su podvrgnuti i uzorci produkta raspada spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u suhoj komori ($RH = 0\%$). Svi spojevi u nekoliko koraka se raspadaju do bakrovog(II) oksida (CuO), a krivulje termičkog raspada nalaze se u dodatku (slika D19–D23). S obzirom na temperature prvog koraka raspada (tablica 14) najstabilniji je produkt raspada spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u suhoj komori, a najnestabilniji $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Također, prema podacima iz tablice 14 produkti raspada spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ iz suhe komore su različiti. Na temelju termogravimetrijske analize izračunate su molarne mase dva spomenuta spoja te je utvrđeno da u svojoj strukturi i dalje sadrže molekule vode unatoč jakom dehidrationskom sredstvu u suhoj komori (P_4O_{10} , $RH = 0\%$)

S obzirom na izračunati teorijski udio molekula vode u strukturama i eksperimentalni udio molekula vode koje u prvom koraku izlaze iz strukture, kod spoja $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u prvom koraku dolazi do izlaska molekula vode, dok u slučaju spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ osim izlaska molekula vode u prvom koraku dolazi i do raspada spojeva. U prvom koraku dolazi do raspada spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zbog suhe atmosfere unutar TGA uređaja (suhi kisik i dušik), tj. spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stabilan je na zraku, ali ne i pri niskim relativnim vlažnostima zraka što je opisano u sljedećem poglavlju.

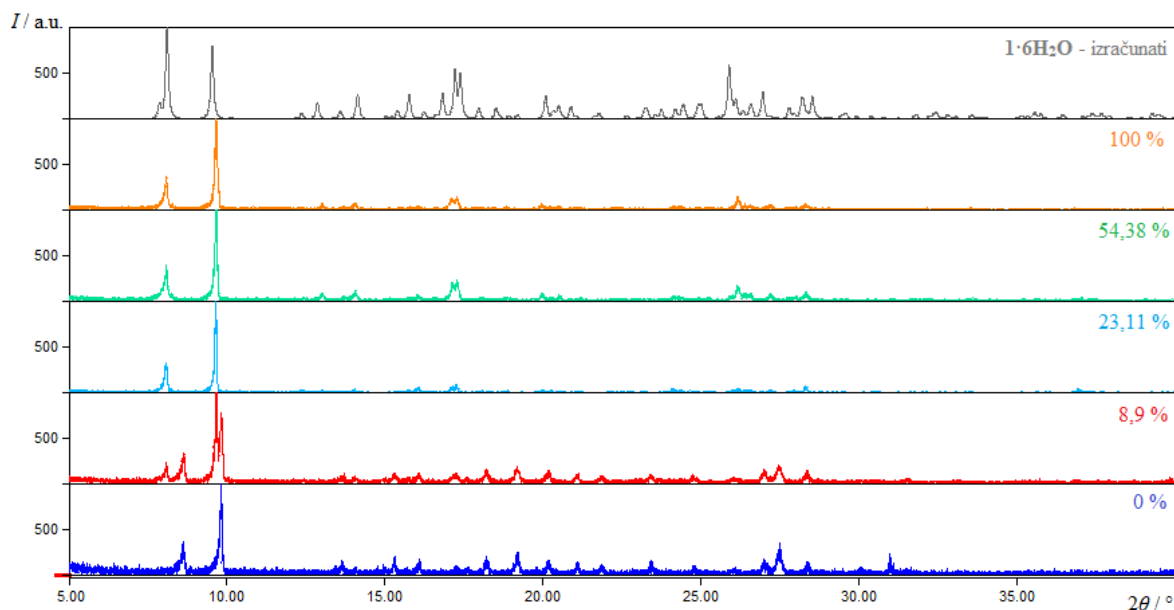
Tablica 14. Termogravimetrijska analiza spojeva $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**), $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})\text{SO}_4(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**), $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**) i $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**) iz suhe komore.

SPOJ	M_{exp}^a / g mol^{-1}	M_t / g mol^{-1}	$w_{\text{exp}}(\text{H}_2\text{O})$ / %	$w_t(\text{H}_2\text{O})$ / %	T_{raspad}^b / °C
1·6H₂O	900,58	876,08	11,28	16,45	25,0
2·5H₂O	855,84	840,06	12,82	12,87	57,2
3·2H₂O	818,23	786,01	20,50 ^d	6,88	94,5
1·6H₂O iz suhe komore	777,37 ^c	/	18,15 ^d	/	137,9
4·4CH₃OH·H₂O iz suhe komore	782,64 ^c	/	6,22 ^e	/	91,3

^a Eksperimentalna molarna masa izračunata iz $m(\text{CuO})$, ^b Temperatura početka prvog koraka raspada, ^c molarna masa formulske jedinice $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4$ iznosi $731,694 \text{ g mol}^{-1}$, ^d izlazak H_2O i raspad kompleksa, ^e izlazak H_2O i/ili CH_3OH

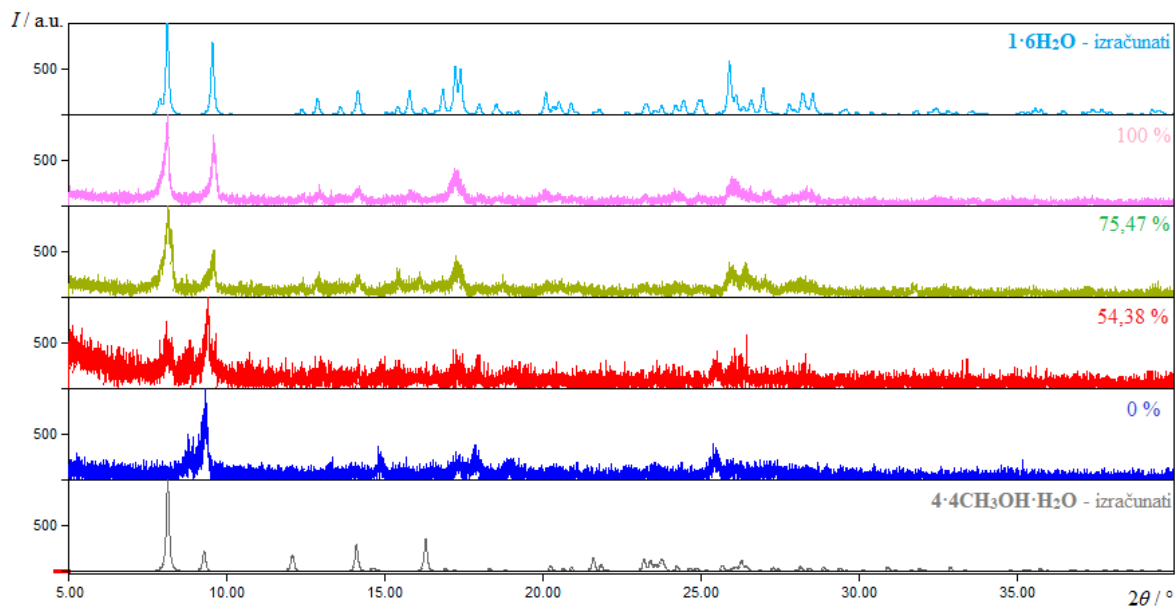
4.3. Stabilnost 1·6H₂O i 4·4CH₃OH·H₂O pri različitim relativnim vlažnostima zraka

Uzorci otopinski sintetiziranih kristala spojeva **1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O** raspoređeni su u komore različitih relativnih vlažnosti zraka pri temperaturi 20 °C, te su prikupljeni difrakcijski podaci nakon 10 dana (slika 24 i slika 25).



Slika 24. Usporedba difraktograma praha spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ snimljenih nakon 10 dana pri sobnoj temperaturi i različitim relativnim vlažnostima zraka (100 %, 54,38 %, 23,11 %, 8,9 % i 0%) s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dobivene pri temperaturi 170 K

Difraktogrami praha kristala $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ snimljeni pri sobnoj temperaturi te relativnim vlažnostima zraka od 100 % do 23,1 % dobro se preklapaju s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Difraktogrami praha kristala $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ snimljeni pri sobnoj temperaturi te relativnim vlažnostima zraka 8,9 % i 0 % razlikuju se od difraktograma izračunatog iz kristalne strukture spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ te difraktograma izračunatih iz kristalnih struktura ostalih sintetiziranih spojeva. To znači da je spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stabilan pri većim relativnim vlažnostima zraka odnosno pri relativnim vlažnostima zraka od 100 % do 23,1 %. Prema slici 24 pri relativnoj vlažnosti zraka 8,9 % prisutna je smjesa spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i nepoznate faze prisutne i pri relativnoj vlažnosti zraka 0 %. Nije ustanovljeno o kojem se spoju radi pri relativnoj vlažnosti zraka 0 %, no uzorak spoja podvrgnut je termogravimetrijskoj analizi (slika D22), a rezultati analize su opisani u poglavlju 4.2. (tablica 14). Difraktogrami praha spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ snimljeni pri ostalim relativnim vlažnostima zraka prikazani su na slici D24.

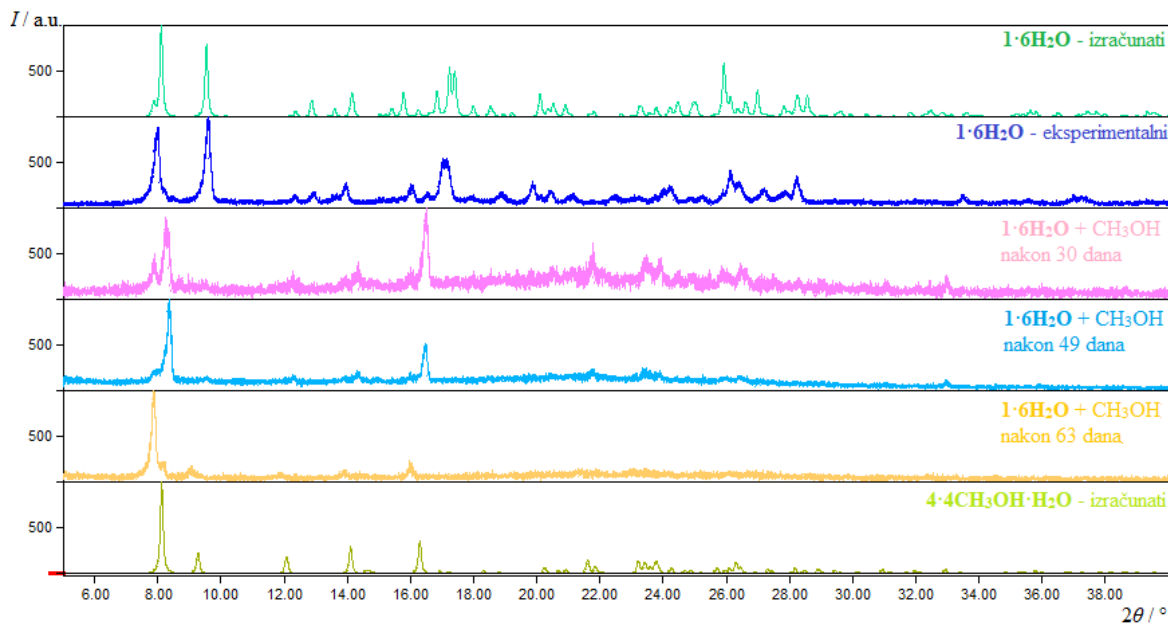


Slika 25. Usporedba difraktograma praha spoja $4\cdot4\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pri sobnoj temperaturi i različitim relativnim vlažnostima zraka (100 %, 75,47 %, 54,38 % i 0 %) s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture spoja $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$ dobivene pri temperaturi 170 K

Kristali spoja $4\cdot4\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nisu stabilni izvan otopine (raspadnu se u manje od 1 s) niti pri različitim relativnim vlažnostima zraka. Difraktogram praha snimljen pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka 100 % posjeduje većinu difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju difrakcijskim maksimumima spoja $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$, ali su širi (slika 25). Do prelaska u spoj $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$ dolazi pri relativnoj vlažnosti zraka 54,4 % pri kojoj je prisutno više amorfne faze, dok se pri relativnoj vlažnosti zraka 75,5 % jasnije vidi da se radi o spoju $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$ uz neke neidentificirane faze. Nije ustanovljeno o kojem se spoju radi pri relativnoj vlažnosti zraka manjoj od 54,4 % (slika D25), ali je uzorak spoja iz suhe komore ($RH = 0$ %) podvrgnut termogravimetrijskoj analizi (slika D24), a rezultati analize su opisani u poglavlju 4.2. (tablica 14).

4.4. Izmjena vode metanolom u $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$

Otopinski sintetiziran uzorak spoja $1\cdot6\text{H}_2\text{O}$ bio je izložen parama metanola kao što je objašnjeno u poglavlju 3.5. Difrakcijski podaci su prikupljeni svakih 28 s, a potom svakih sat vremena. Usporedbom tih difraktograma praha ustanovljeno je da reakcija jako sporo napreduje i difrakcijski podaci dalje su prikupljeni svakih pet do sedam dana kroz naredna dva mjeseca.



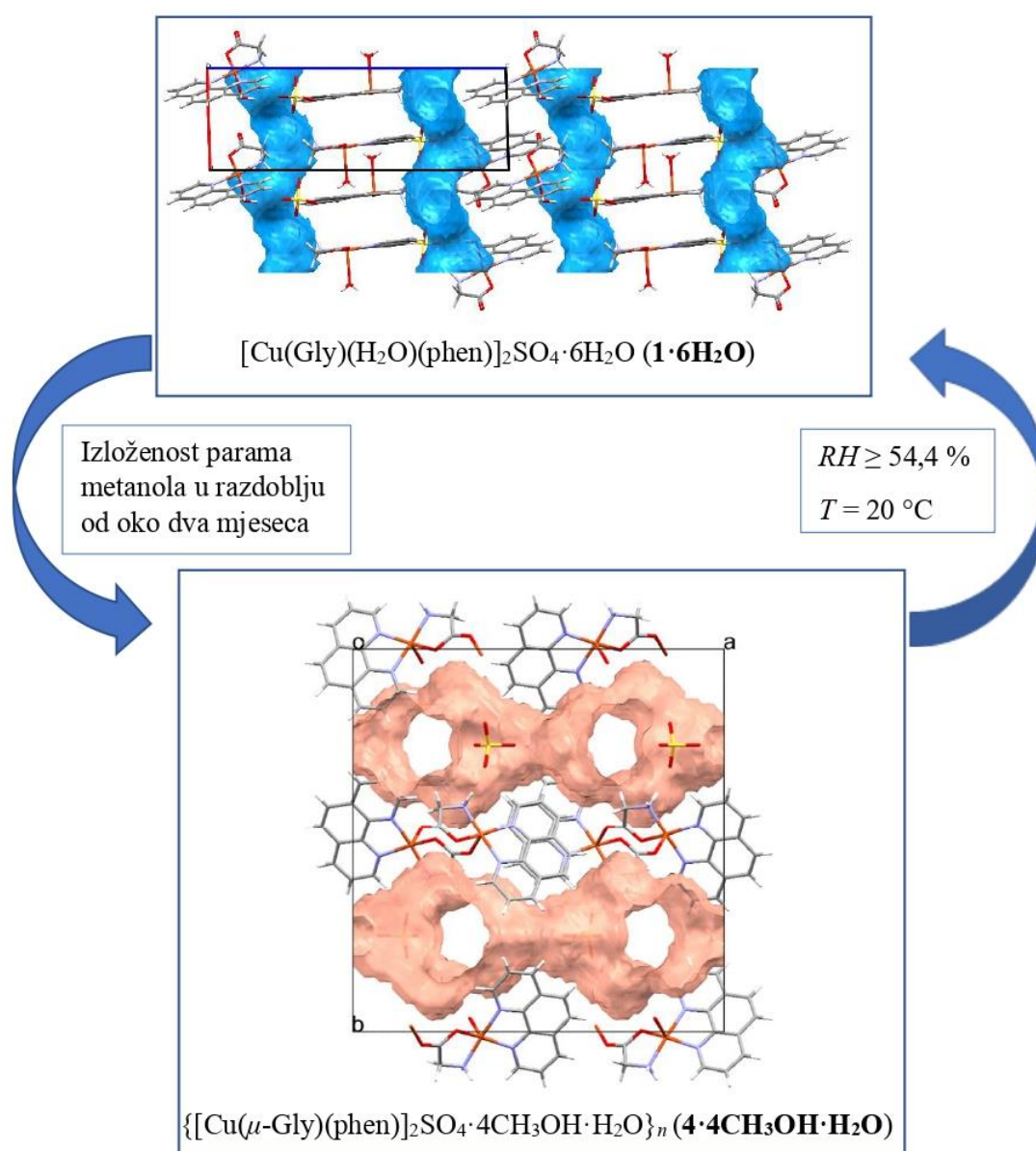
Slika 26. Usporedba difraktograma praha spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prikupljenih tijekom njegove izloženosti parama metanola s eksperimentalnim difraktogramom spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i izračunatim difraktogramima spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K

Difraktogram praha spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ izloženog parama metanola nakon 49 i 63 dana posjeduje većinu difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju difrakcijskim maksimumima spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ali sadrži i neidentificiranu fazu. Budući da su difrakcijski podaci prikupljeni pri sobnoj temperaturi, a izračunati difraktogrami su dobiveni na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K izračunati difrakcijski maksimumi malo su pomaknuti u odnosu na eksperimentalne.

4.5. Strukturne transformacije u spojevima $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na temelju gore opisanih rezultata zaključeno je da je došlo do strukturnih transformacija u čvrstom stanju pri različitim uvjetima (slika 27). Spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nakon izloženosti parama metanola u periodu od 49 dana pri sobnoj temperaturi prešao je u spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dok je spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri temperaturi 20 °C i relativnoj vlažnosti zraka većoj od 54,4 % prešao u spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ovu izmjenu otapala i preslagivanje molekula unutar spoja omogućuje im i olakšava njihova porozna struktura. Spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u svojoj strukturi sadrži komplekse tipa 1 opisane u poglavlju 4.1.3. (slika 21) odnosno u apikalnom položaju na bakrov(II) ion vezana

je molekula vode. Također, u svojoj strukturi sadrži i šest kristalizacijskih molekula vode koje stvaraju jednodimenzijske kanale. Za razliku od njega, spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u svojoj strukturi sadrži polimerne komplekse tipa 3 također opisane u poglavlju 4.1.3. (slika 21). U svojoj strukturi sadrži jednu kristalizacijsku molekulu vode te četiri kristalizacijske molekule metanola koje stvaraju dvodimenzijske kanale. Prema tome prilikom strukturne transformacije između spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dolazi do izmjene otapala, promjene koordinacije u kompleksnim vrstama te promjene iz monomera u polimer i obratno.



Slika 27. Prikaz strukturnih transformacija u čvrstom stanju u spojevima $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i uvjeta pri kojima do njih dolazi

§ 5. ZAKLJUČAK

Mehanokemijski, otopinski i/ili solvotermalno sintetizirano je pet ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s glicinom (HGly) i 1,10-fenantrolinom (phen):

- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1·8H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1·6H₂O**),
- $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2·5H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3·2H₂O**),
- $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4·4CH₃OH·H₂O**).

Od pet sintetiziranih spojeva dva su već poznata (**1·6H₂O** i **4·4CH₃OH·H₂O**), a tri su nova (**1·8H₂O**, **2·5H₂O** i **3·2H₂O**). Sintetizirani spojevi karakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na jedničnom kristalu i polikristalu, infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskim analizom. Svi sintetizirani spojevi sastoje se od kompleksnih vrsta u kojima je koordinacija oko bakrovih(II) iona kvadratno-piramidalna te različitog broja kristalizacijskih molekula otapala. Ovisno o spoju, na bakrov(II) ion koordinirana su dva atoma dušika iz 1,10-fenantrolina te atom dušika i kisika iz glicinata u ekvatorijalnom položaju, a u apikalnom položaju na bakrov(II) ion koordinirana je molekula vode, sulfat ili karboksilat iz susjednog kompleksa. Kompleksi su međusobno povezani nekovelelnim interakcijama odnosno vodikovim vezama i π -interakcijama, a ovisno o broju kristalizacijskih molekula otapala stvaraju se različite porozne sturkture. Ispitan je i utjecaj otapala (vode i/ili metanola) na kristalizaciju i stabilnost spojeva. Ustanovljeno je da otopinskom sintezom pri velikim udjelima vode u reakcijskoj smjesi uglavnom kristalizira spoj **1·6H₂O**, a pri velikim udjelima metanola spoj **4·4CH₃OH·H₂O**. Spoj **1·8H₂O** kristalizira otopinskom sintezom u kojoj su uz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i HGly korišteni $\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ te voda, ali na rubovima kristalizirke. Spoj **2·5H₂O** kristalizira mehanokemijskim i otopinskim sintezama u kojima su korišteni hidratizirani reaktanti ($\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u metanolu ili smjesi vode i metanole ($V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$). Spoj **3·2H₂O** također je sintetiziran mehanokemijski i otopinski. **3·2H₂O** kristalizira u mehanokemijskim sintezama u kojima su korišteni manje hidratizirani reaktanti (phen , $\text{CuSO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) te metanol, dok je u otopinskoj sintezi kristaliziran uz korištenje hidratiziranih reaktanata ($\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u metanolu uz dodatak 411 μL vode. Ispitana je i stabilnost spojeva **1·6H₂O** i

$4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka pri temperaturi $20\text{ }^\circ\text{C}$. Spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stabilan je izvan otopine, kao i pri relativnoj vlažnosti zraka od 23,1 do 100 %, dok pri 8,9 % i manje prelazi u neki nepoznati spoj čija molekulska i kristalna struktura nije određena. Spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nije stabilan ni izvan otopine ni pri različitim relativnim vlažnostima zraka. Pri relativnoj vlažnosti zraka od 54,4 % navlači vodu iz zraka i prelazi u spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da unatoč jako niskoj relativnoj vlažnosti zraka, čak i pri 0 % oba spoja i dalje sadrže molekule vode u svojoj kristalnoj strukturi. Stabilnost ostala tri spoja ($1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pri različitim relativnim vlažnostima zraka nije ispitana, ali je ustanovljeno da su stabilni na zraku.

Porozna struktura ovim spojevima omogućuje izmjenu otapala, pa je tako spoj $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nakon što je bio izložen parama metanola u periodu od oko dva mjeseca, prešao u spoj $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Budući da se radi o spojevima poroznih struktura korisno bi bilo još ispitati i njihovu mogućnost prepoznavanja i vezanja molekula polarnih otapala i plinova (CO_2 , H_2 , N_2 ; CH_4). Time bi se ispitala njihova potencijalna primjena u skladištenju navedenih tvari.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ATR	infracrvena spektroskopija uz prigušenu totalnu refleksiju (engl. <i>attenuated total reflectance</i>)
bipy	2,2'-bipiridin
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
FT-IR	Fourier transformirani infracrveni spektrometar
Gly	glicinat
HGly	zwitterionski oblik glicina
IR	infracrvena spektroskopija
ILAG	mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. <i>ion-liquid assisted grinding</i> – ILAG)
L-	lijeva konfiguracija na kiralnom ugljikovom atomu
LAG	tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. <i>liquid assisted grinding</i> – LAG)
MOF	metalo-organske mreže (engl. <i>metal-organic frameworks</i>)
NG	suho mljevenje (engl. <i>neat grinding</i>)
ox	oksalat
phen	1,10-fenantrolin
phen·H ₂ O	1,10-fenantrolin monohidrat
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku
RH	relativna vlažnost zraka
Ser	serinat
TGA	termogravimetrijska analiza
TSC	tiosemikarbazid
Tyr	tirozinat

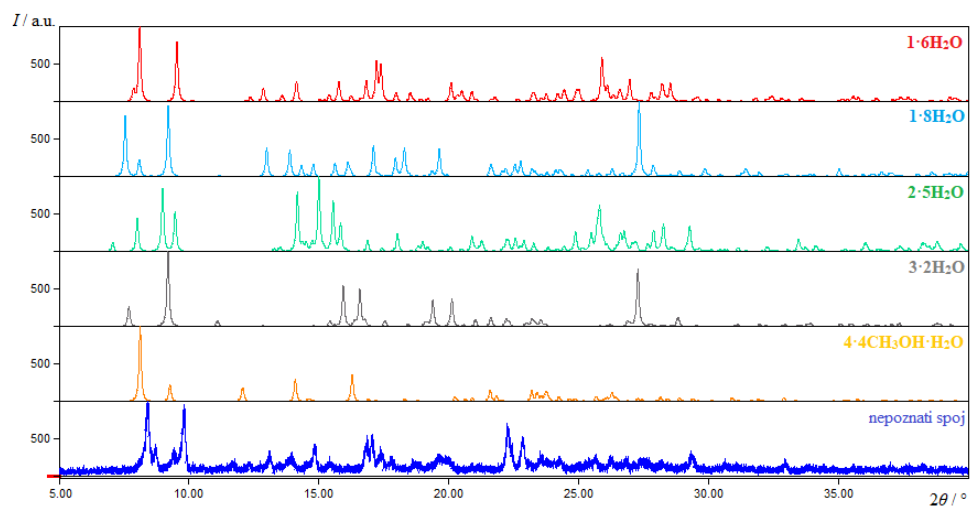
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. H. L. Seng, W. S. Wang, S. M. Kong, H. K. Alan Ong, Y. F. Win, R. N. Z. R. Raja Noor Zaliha, M. Chikira, W. K. Leong, M. Ahmad, A. S. B. Khoo, C. H. Ng, *BioMetals* **25** (2012) 1061–1081.
2. J. D. Ranford, P. J. Sadler, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3393–3399.
3. D. Kannan, M. N. Arumugam, *Elixir Appl. Chem.* **74** (2014) 27007–27014.
4. X. Liu, X. Li, Z. Zhang, Y. Dong, P. Liu and C. Zhang, *Biol. Trace Elem. Res.* **154** (2013) 150–155.
5. S. Zhang, J. Zhou, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 2488–2498.
6. T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani and O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 576–583.
7. M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks and O. M. Yaghi, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1–26.
8. D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj and D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049–6061.
9. D. Vušak, *Strukturne transformacije u kopleksima kobalta, nikla i bakra s odabranim α -aminokiselinama i njihovim derivatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
10. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper> (datum pristupa 9. kolovoza 2021.)
11. P. De Bie, P. Muller, C. Wijmenga, L. W. J. Klomp, *J. Med. Genet.* **44** (2007) 673–688.
12. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper#section=Pharmacology-and-Biochemistry> (datum pristupa 9. kolovoza 2021.)
13. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Edinburgh, 2012, str. 634–639.
14. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford University, 2010, str.481–482.
15. T. K. Maji, S. Kitagawa, *Pure Appl. Chem.* **79** (2007) 2155–2177.
16. A. C. Kathalikkattil, K. K. Bisht, P. S. Subramanian, E. Suresh, *Polyhedron* **29** (2010)

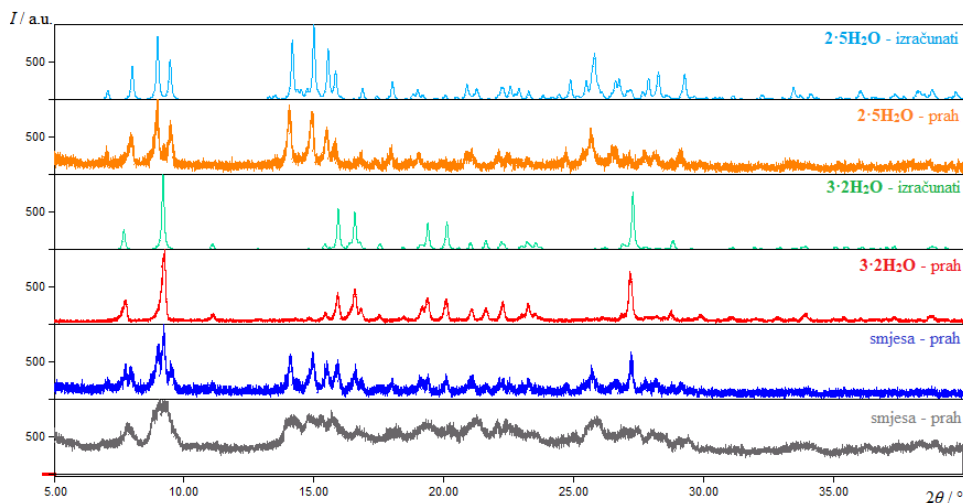
- 1801–1809.
17. S. Sen, S. Neogi, K. Rissanen, P. K. Bharadwaj, *Chem. Commun.* **51** (2015) 3173–3176.
 18. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 3–14.
 19. K. P. Deepa, K. K. Aravindakshan, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **118** (2004) 283–292.
 20. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
 21. Teofrast iz Erzosa, „O kamenju“, 315. p. n. e.
 22. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649–7659.
 23. L. Takacs, *J. Therm. Anal. Calorim.* **90** (2007) 81–84.
 24. R. Schmidt, C. F. Burmeister, M. Baláž, A. Kwade, A. Stolle, *Org. Process Res. Dev.* **19** (2015) 427–436.
 25. J. L. Do, T. Frišćić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.
 26. S. A. Baudron, *CrystEngComm* **12** (2010) 2288–2295.
 27. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Chem. Commun.* **4** (2004) 890–891.
 28. H. Günzler, H.-U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
 29. P. Gabbot, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Oxford, 2008.
 30. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*
 31. J. L. Wardell, *Compr. Organomet. Chem.* **1** (1982) 43–120.
 32. O. R. Rodig, M. Shiro, Q. Fernando, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* (1971) 1553–1554.
 33. R. P. Sperline, *Appl. Spectrosc.* **45** (1991) 1046–1047.
 34. STARE Evaluation Software, verzija 14.00 (2015), Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska
 35. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
 36. CrysAlisPRO, Agilent, *Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK* **44** (2014) 1–53.
 37. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
 38. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.

39. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
40. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
41. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
42. C. Fiorio, *Riv. Ist. Sieroter. Ital.* **23** (1948) 53–66.
43. M. L. Nisbet, Y. Wang, K. R. Poeppelmeier, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 552–562.
44. O. Castillo, A. Luque, P. Román, *J. Mol. Struct.* **570** (2001) 181–188.
45. B. M. Casari, A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **60** (2004) 1949–1951.

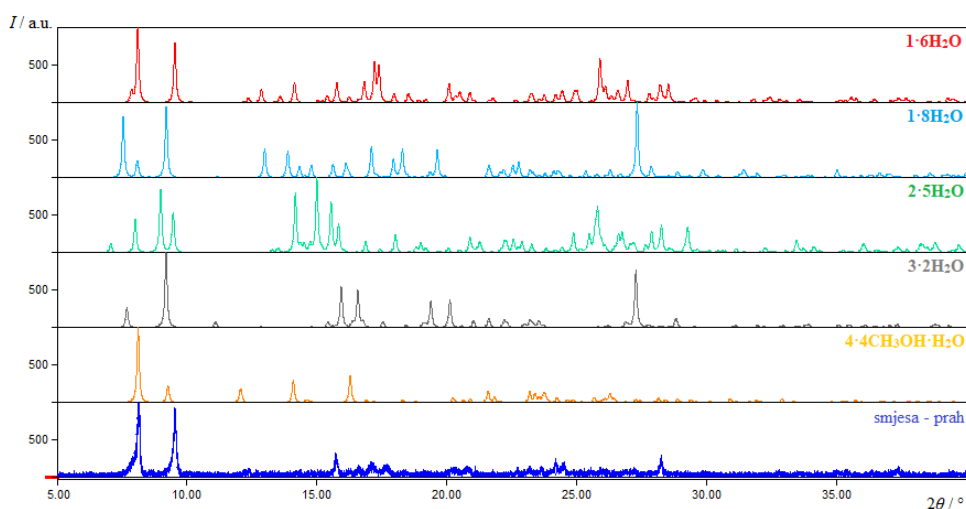
§ 8. DODATAK



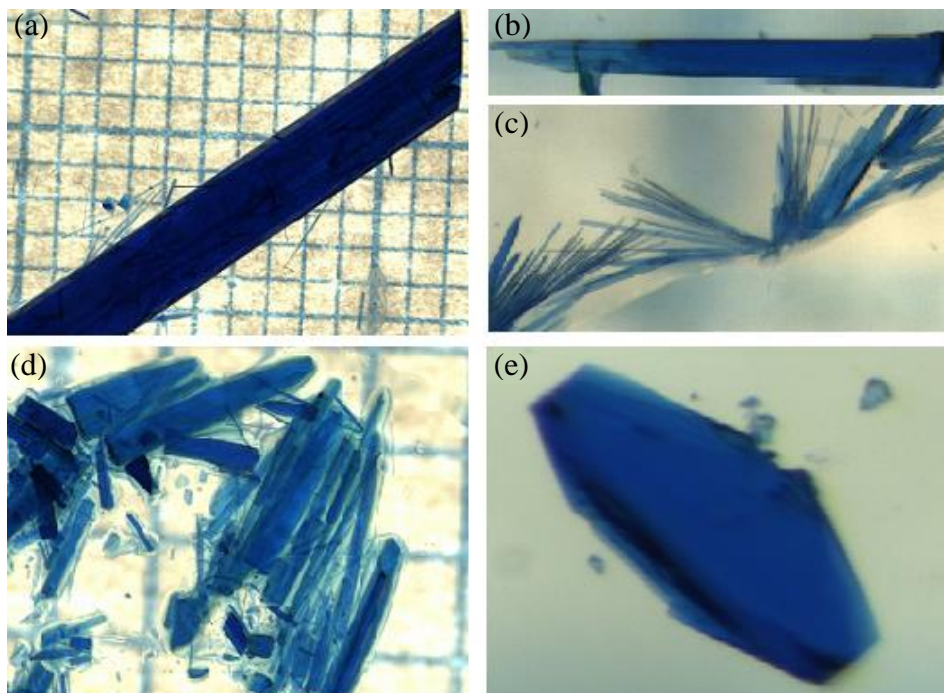
Slika D1. Usporedba difraktograma praha produkta mehanokemijske sinteze u kojoj su korišteni Cu(OH)₂, HGly, phen, [Cu(H₂O)(NH₃)₄]SO₄ i H₂O s izračunatim difraktogramima. Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K (1·6H₂O, 1·8H₂O, 3·2H₂O i 4·4CH₃OH·H₂O) i 100 K (2·5H₂O)



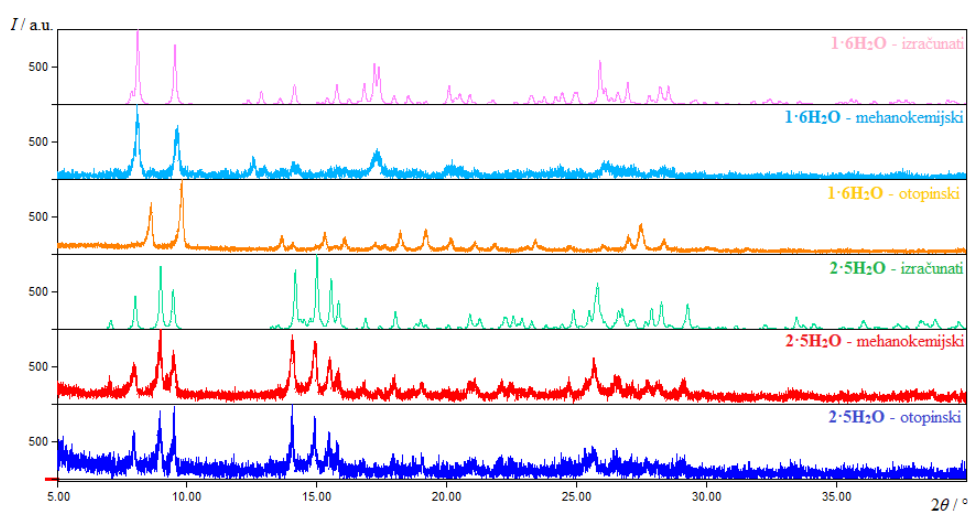
Slika D2. Usporedba difraktograma praha smjesa nastalih u mehanokemijskim sintezama u kojima su korišteni $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HGly, $\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0$ za sivi difraktogram, $y = 1$ za plavi difraktogram) i CH_3OH s izračunatim i eksperimentalno dobivenim difraktogramima spojava $2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 100 K ($2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i 170 K ($3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



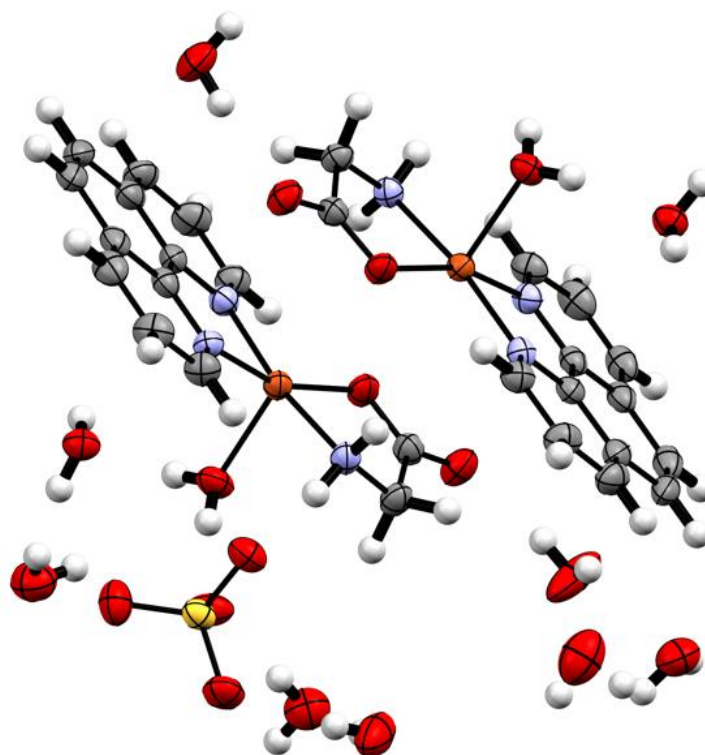
Slika D3. Usporedba difraktograma praha smjese nastale u mehanokemijskoj sintezi u kojoj su korišteni $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HGly, $\text{phen}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ i H_2O s izračunatim difraktogramima. Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K ($1\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $4\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) i 100 K ($2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



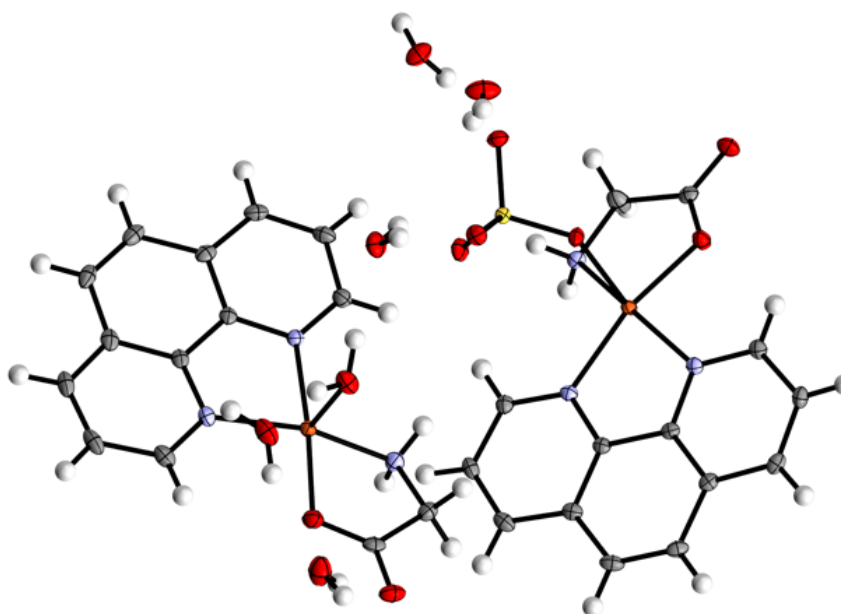
Slika D4. Kristali spojeva: a) $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),
 b) $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) (pločice),
 c) $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) (iglice),
 d) $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})\text{SO}_4(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i e) $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)



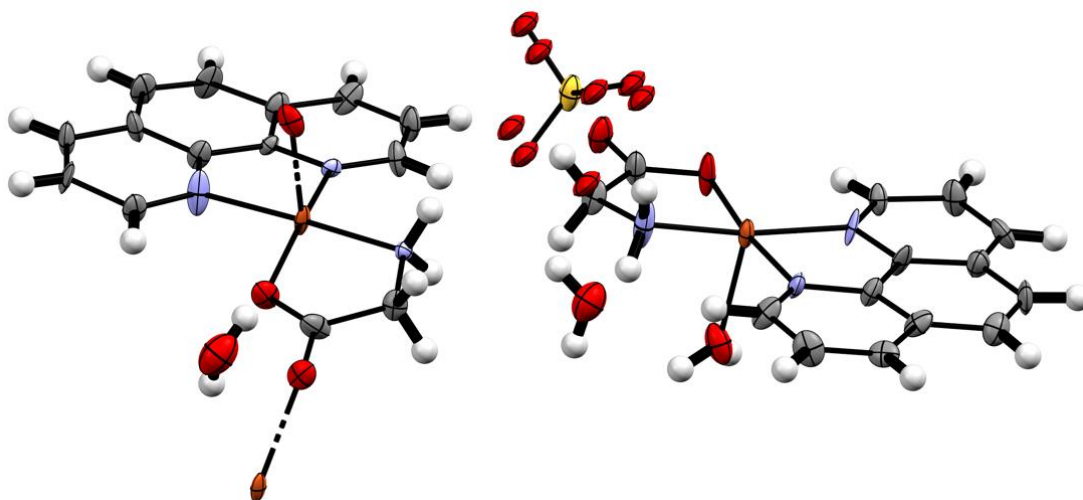
Slika D5. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma praha spojeva $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s izračunatim difraktogramima. Izračunati difraktogrami dobiveni su na temelju podataka o kristalnim strukturama na temperaturi 170 K ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i 100 K ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



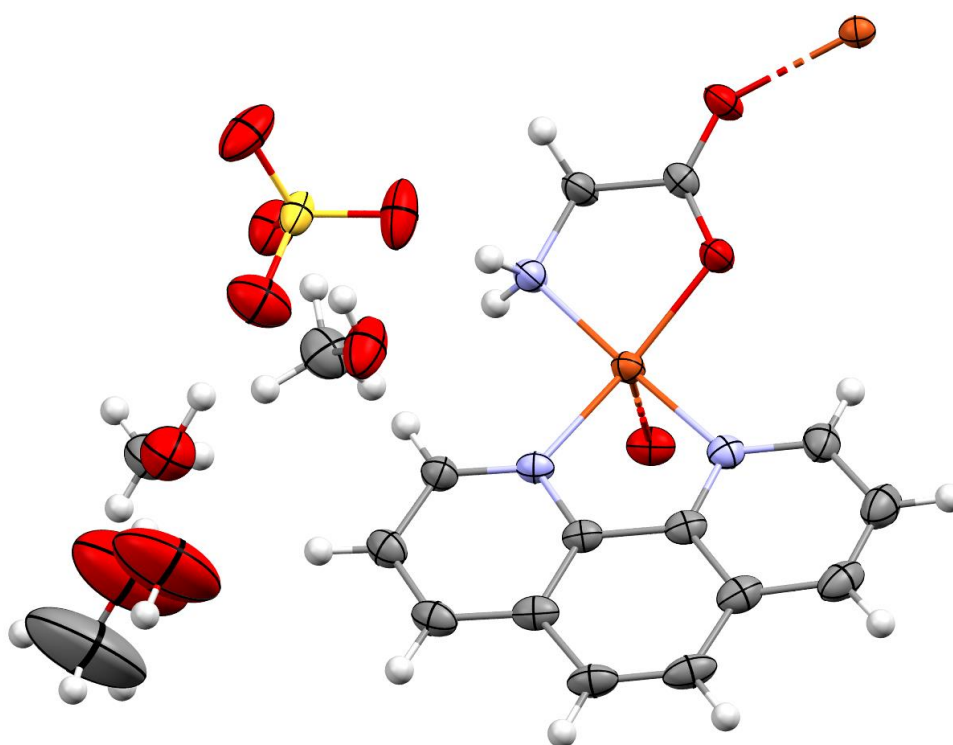
Slika D6. ORTEP molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
($1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (jedna voda u neredu – dva položaja)



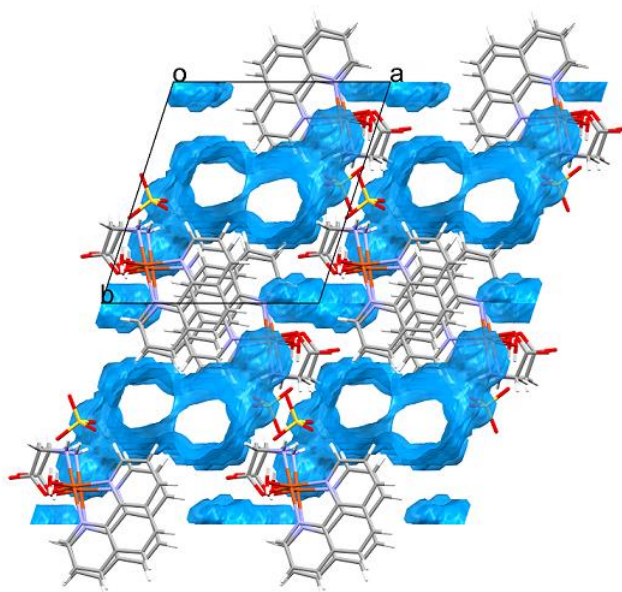
Slika D7. ORTEP molekulske strukture spoja
 $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



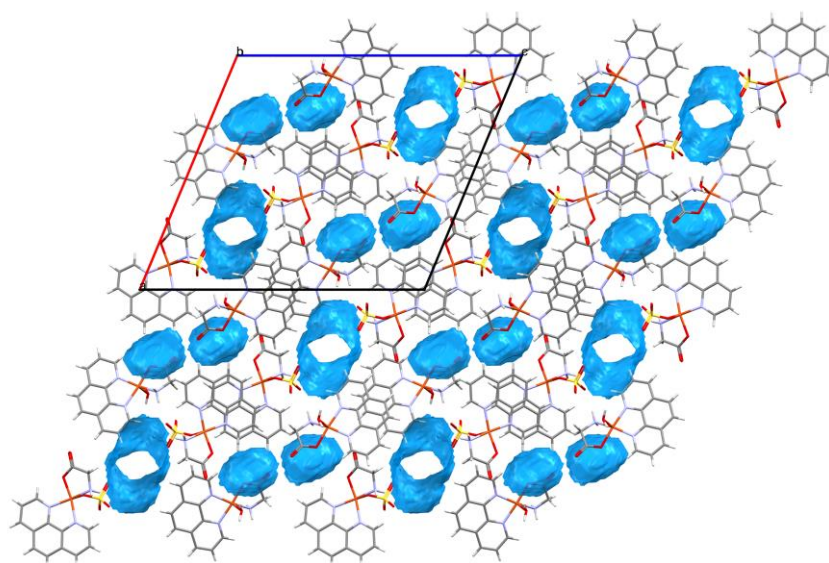
Slika D8. ORTEP molekulske strukture spoja $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (sulfat u neredu – dva položaja)



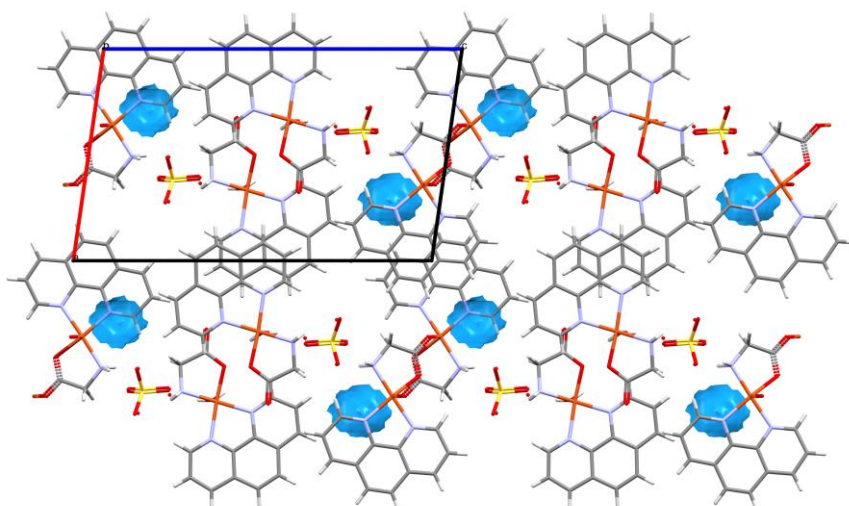
Slika D9. ORTEP molekulske strukture spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (jedna molekula metanola je u neredu pa nije prikazana na slici)



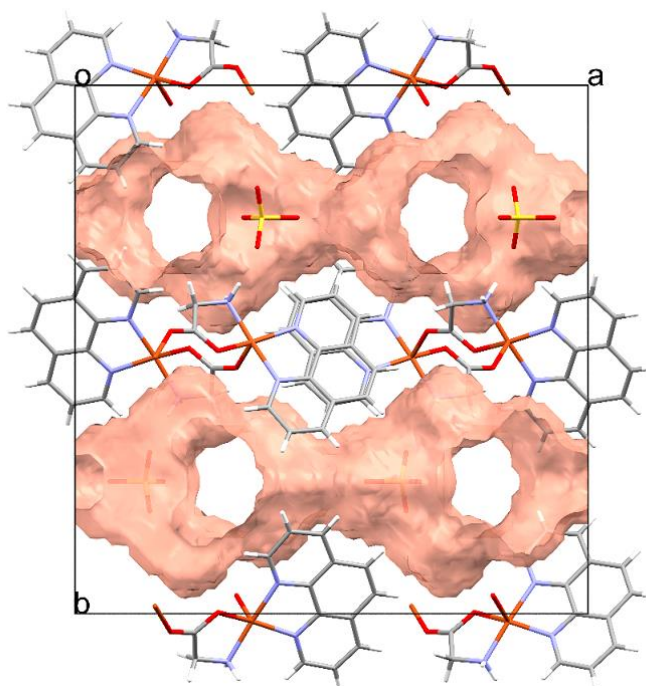
Slika D10. Prikaz supramolekulskog povezivanja spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) u jednodimenzijske lance. Plavom bojom su označeni 1D kanali kristalizacijskih molekula vode



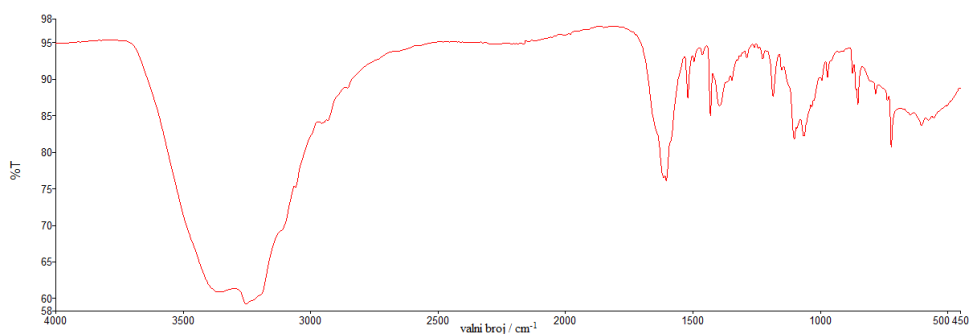
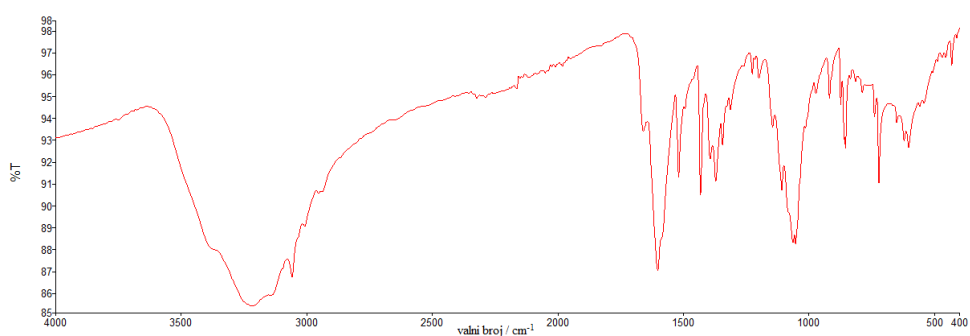
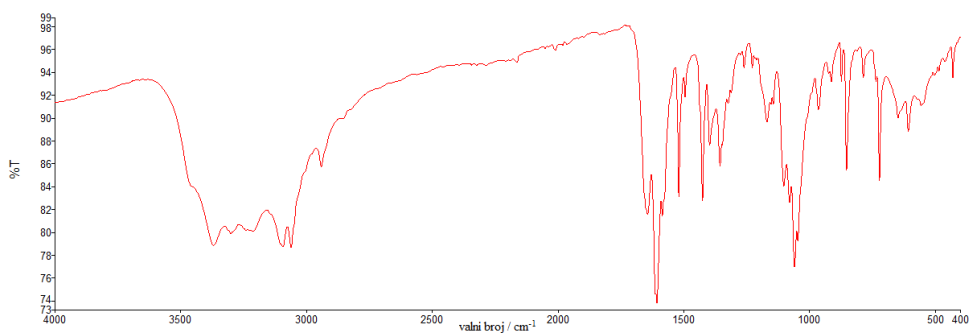
Slika D11. Prikaz supramolekulskog povezivanja spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) u dvodimenzijske mreže. Plavom bojom su označeni 1D kanali i izdvojeni džepovi kristalizacijskih molekula vode

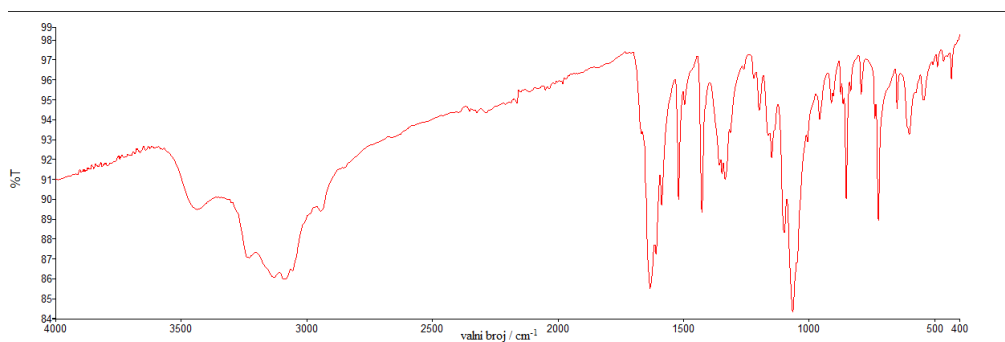


Slika D12. Prikaz supramolekulskog povezivanja spoja $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n (3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ u dvodimenzijске mreže. Plavom bojom su označeni izdvojeni džepovi kristalizacijskih molekula vode

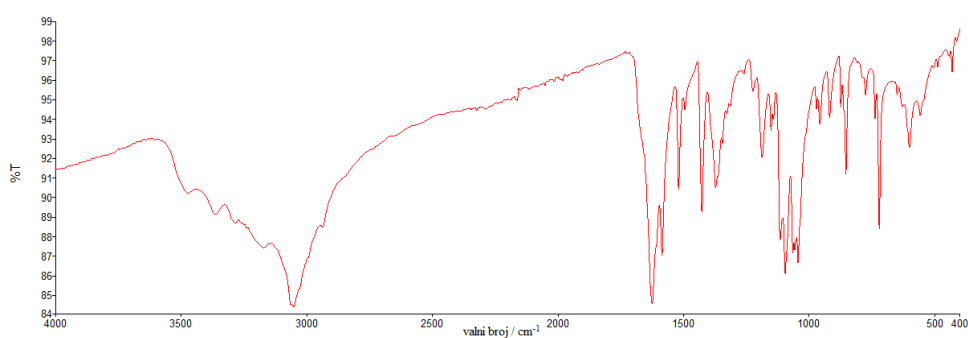


Slika D13. Prikaz supramolekulskog povezivanja spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n (4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})$ u dvodimenzijске mreže. Ružičastom bojom su označeni 2D kanali kristalizacijskih molekula metanola i vode

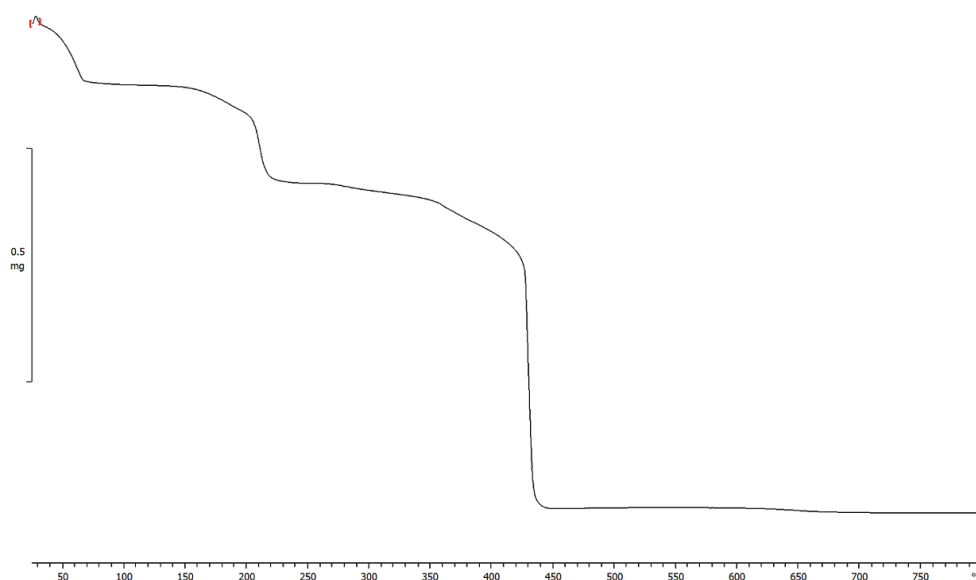
Slika D14. IR spektar spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)Slika D15. IR spektar spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})\text{SO}_4(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)Slika D16. IR spektar spoja $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



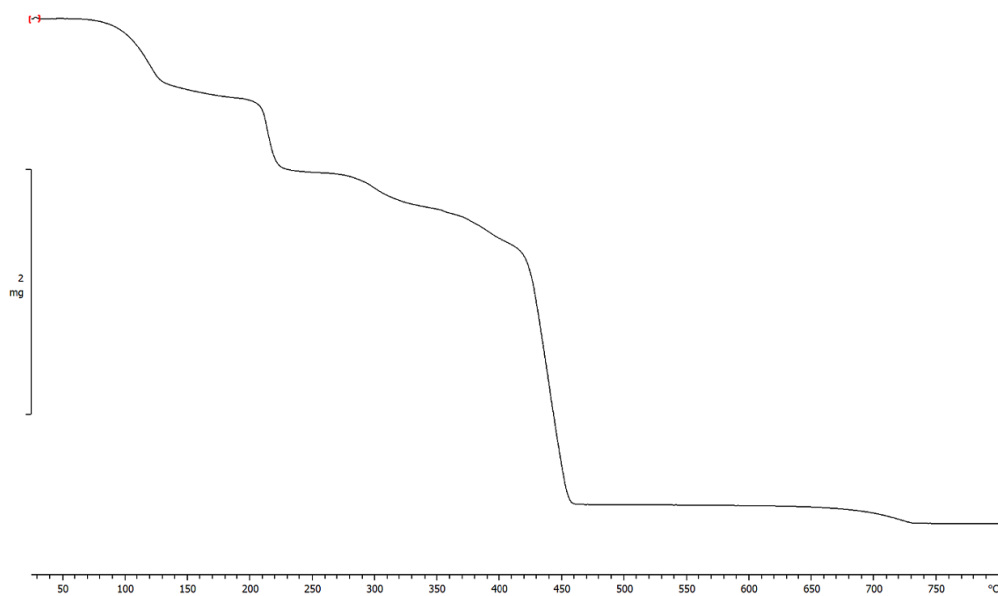
Slika D17. IR spektar produkta raspada spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u suhoj komori ($RH = 0\%$)



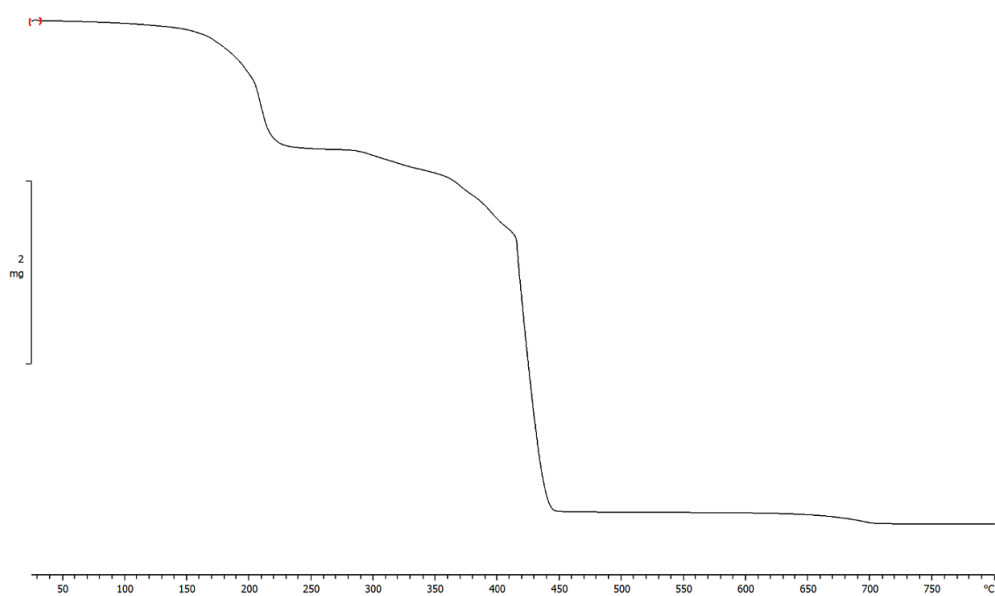
Slika D18. IR spektar produkta raspada spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) u suhoj komori ($RH = 0\%$)



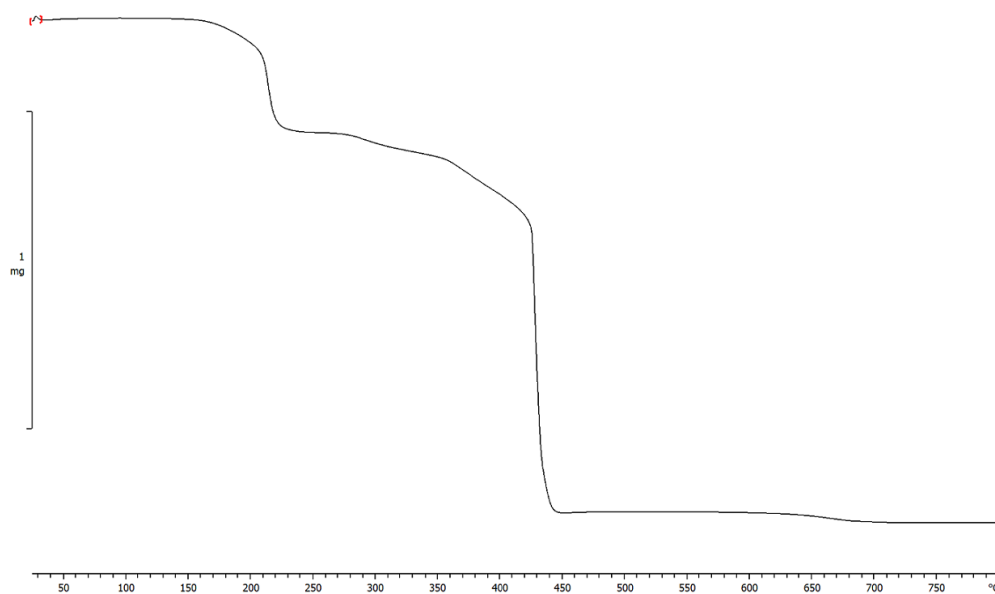
Slika D19. TG krivulja spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



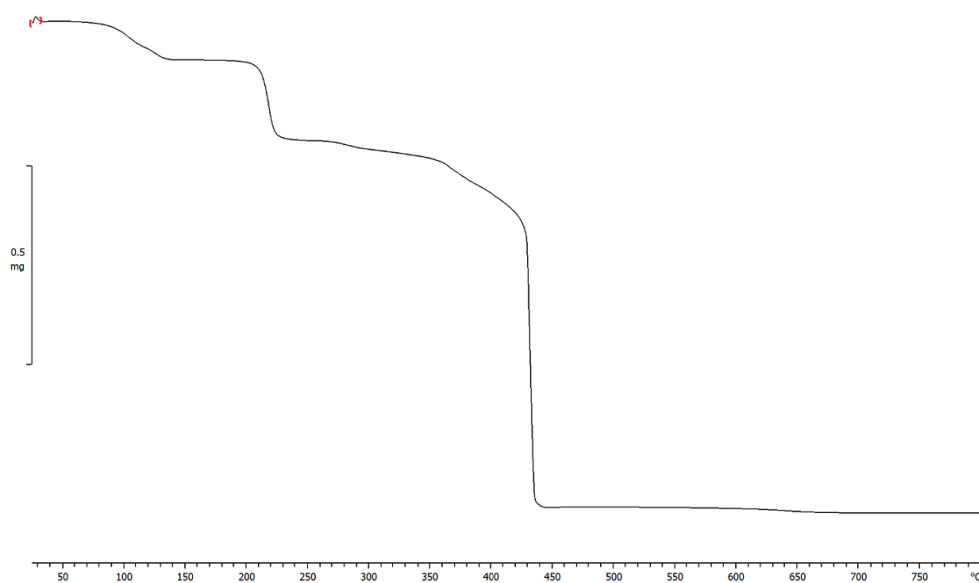
Slika D20. TG krivulja spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{Gly})\text{SO}_4(\text{phen})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
($2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



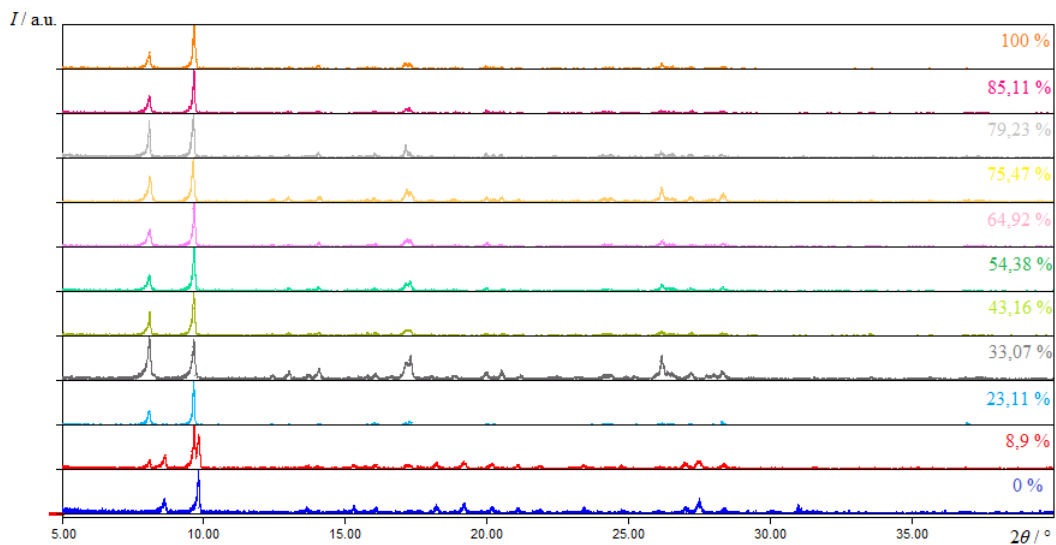
Slika D21. TG krivulja spoja $\{[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



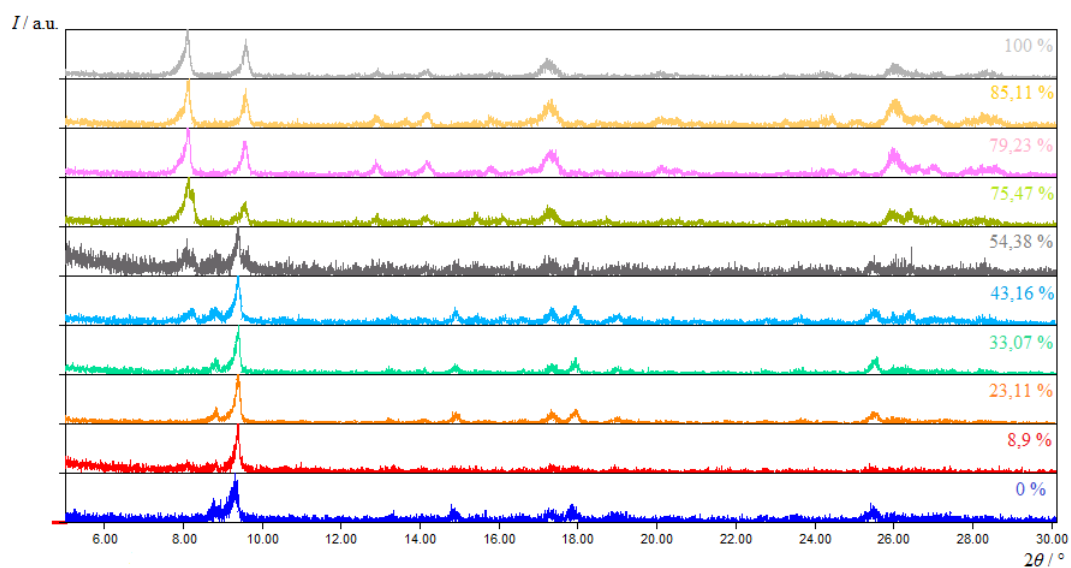
Slika D22. TG krivulja produkta raspada spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1·6H₂O) u suhoj komori ($RH = 0\%$)



Slika D23. TG krivulja produkta raspada spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (4·4CH₃OH·H₂O) u suhoj komori ($RH = 0\%$)



Slika D24. Difraktogrami praha kristala spoja $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka (100 %, 85,11 %, 79,23 %, 75,47 %, 64,92 %, 54,38 %, 43,16 %, 33,07 %, 23,11 %, 8,9 % i 0 %) snimljeni nakon 10 dana



Slika D25. Difraktogrami praha kristala spoja $4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka (100 %, 85,11 %, 79,23 %, 75,47 %, 64,92 %, 54,38 %, 43,16 %, 33,07 %, 23,11 %, 8,9 % i 0 %) snimljeni nakon 10 dana

Popis filmova

Film D1. Videozapis kristalizacije spoja $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ubrzan 10 puta.

Film D2. Videozapis raspada spoja $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Gly})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ubrzan 30 puta.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Silvija Štriga

Datum rođenja: 27. prosinca 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Sidonije Rubido Erdödy, Gornja Rijeka

2009.–2013. Srednja škola Gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga, Križevci

2013.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019.–2021. Diplomski studij kemije, smjer: istraživački, grane: Anorganska i fizikalna kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Otvoreni dan kemije

2018. Otvoreni dan kemije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Darko Vušak, Silvija Štriga, Dubravka Matković-Čalogović, Biserka Prugovečki, *Solvent influence on the crystal packing of supramolecular copper(II) ternary coordination compounds* (postersko priopćenje), Solid-State Science and Research, Zagreb, 2021.