

# Strukturna i magnetska analiza koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 1,10-fenantrolinom u čvrstom stanju

---

Šimunović, Marta

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:217:928826>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marta Šimunović

**STRUKTURNA I MAGNETSKA ANALIZA  
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II)  
S L-HOMOSERINOM I 1,10-  
FENANTROLINOM U ČVRSTOM STANJU**

**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 Laboratoriju za magnetske rezonancije Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod mentorstvom dr. sc. Dijane Žilić i u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Darka Vušaka.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Studija važnosti spinskih međudjelovanja kao osnova za nove pristupe u istraživanju materijala* (SPES) (HRZZ-IP-2018-01-3168) i u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Esencijalni metalni ioni u proteinima iz Helicobacter pylori i modelnim spojevima - struktura i funkcija/svojstvo* (HRZZ-IP-2014-09-4274).



## Zahvale

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Dijani Žilić što me prihvatila i omogućila da dio svoj diplomskim odradim na Institutu Ruđer Bošković i upoznam se s rijetkim instrumentom.

Veliko hvala prof. dr. sc. Biserki Prugovečki i dr. sc. Darku Vušaku na ukazanom strpljenju i pomoći u izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem svojim roditeljima i obitelji na potpori tijekom godina mog obrazovanja.  
Hvala prijateljicama i prijateljima!





## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
2.1. Koordinacijski spojevi bakra .....	2
2.2. Ternarni spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama.....	4
2.3. <i>Cis-trans</i> izomerija .....	8
2.4. Rendgenska strukturna analiza .....	11
2.5. EPR spektroskopija .....	15
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>22</b>
3.1. Priprema spojeva za strukturnu i magnetsku analizu.....	22
3.2. Rendgenska strukturna analiza .....	23
3.3. EPR magnetska analiza .....	26
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>28</b>
4.1. Rendgenska strukturna analiza .....	28
4.2. EPR magnetska analiza .....	36
4.3. Odnos magnetskih svojstava i kristalne strukture.....	41
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>43</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA</b> .....	<b>45</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>46</b>
<b>§ 8. DODATAK</b> .....	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>XXIV</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### STRUKTURNA I MAGNETSKA ANALIZA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S L-HOMOSERINOM I 1,10-FENANTROLINOM U ČVRSTOM STANJU

Marta Šimunović

Analizirani su *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**1**), [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) i {[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**3**) (L-Hser = L-homoserinat, phen = 1,10-fenantrolin). Rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu pokazano je da su **1** i **3** 1D koordinacijski polimeri s bakrovim(II) atomima premošćenim preko hidroksilne (**1**) ili karboksilatne skupine (**3**) L-homoserinata dok spoj **2** sadrži diskretne komplekse. Koordinacijski poliedar u kompleksu **1** je kvadratna piramida. Asimetrijska jedinica spojeva **2** i **3** sadrži četiri kompleksna kationa, dva sulfatna aniona i 12 kristalizacijskih molekula vode. Koordinacijski poliedar u svim kompleksnim kationima spoja **2** te u tri kompleksna kationa spoja **3** je kvadratna piramida dok je u četvrtom kompleksnom kationu spoja **3** izduženi oktaedar. Elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR) i računalnim simulacijama dobiva se za *g*-tenzor bakrovog nesparenog elektrona  $g_x \approx g_y < g_z$  što znači da je nespareni elektron lokaliziran u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali u svim kompleksima. EPR rezultati upućuju na tri moguće lokalne geometrije oko bakra(II), izduženi oktaedar, kvadratnu piramidu ili kvadratnu planarnu. Istraživani kompleksi pokazuju paramagnetsko ponašanje.

(45 stranica, 34 slika, 6 tablica, 83 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: EPR spektroskopija, kompleksi Cu(II), koordinacijski polimeri, rendgenska strukturalna analiza, ternarni koordinacijski spojevi.

Mentor: dr. sc. Dijana Žilić, viša znanstvena suradnica

Mentor: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Neposredni voditelj: dr. sc. Darko Vušak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

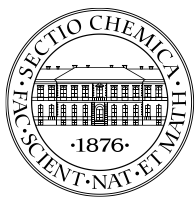
2. prof. dr. sc. Ines Primožič

3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

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

Datum diplomskog ispita: 26. veljače 2021.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### STRUCTURAL AND MAGNETIC ANALYSIS OF COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH L-HOMOSERIN AND 1,10-PHENANTHROLINE IN SOLID STATE

Marta Šimunović

Compounds *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**1**), [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) and {[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**3**) (L-Hser = L-homoserinate, phen = 1,10-phenanthroline) were analysed. Single-crystal X-ray diffraction has shown that **1** and **3** are 1D coordination polymers with copper(II) atoms bridged by the hydroxyl (**1**) or the carboxylate group (**3**) of L-homoserinate while **2** is discrete complex. Coordination polyhedron of complex **1** is square pyramid. The asymmetric unit of compounds **2** and **3** is composed of four symmetrically independent complex cations, two sulfate anions and 12 crystallization water molecules. Coordination polyhedra in all symmetrically independent complex cations in **2** and in three complex cations in **3** is a square pyramid, while the coordination polyhedron in the fourth cation in **3** is an elongated octahedron. Electron paramagnetic resonance (EPR) and computer simulations gave the **g**-tensor of the copper unpaired electron,  $g_x \approx g_y < g_z$  pointing that the unpaired electron is localized in the  $d_{x^2-y^2}$  orbital in all complexes. EPR results indicate three possible local geometries around copper(II)- an elongated octahedron, square pyramid or square planar. All complexes demonstrate paramagnetic behaviour.

(45 pages, 34 figures, 6 tables, 83 references, original in Croatian)

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

Keywords: coordination polymers, Cu(II) complexes, EPR spectroscopy, ternary coordination compounds, X-ray structural analysis

Mentor: Dr. Dijana Žilić, Senior Research Associate

Mentor: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Assistant mentor: Dr. Darko Vušak

Reviewers:

1. Dr. Biserka Prugovečki, Professor

2. Dr. Ines Primožič Professor

3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

Substitute : Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

Date of exam: February 26th, 2021.



## § 1. UVOD

Brojna znanstvena istraživanja usmjerena su na moguće primjene koordinacijskih spojeva u svakodnevnom životu kao i na samu optimizaciju strukture ovih spojeva u svrhu ciljane primjene. Istraživanje biološke aktivnosti koordinacijskih spojeva i njihova potencijalna primjena privlače veliku pažnju znanstvenika.<sup>1</sup> Jedan su takav primjer ternarni koordinacijski spojevi koji se sastoje od tri komponente, a to su metal, aminokiselina i heterociklička baza. Osim strukturnih istraživanja ternarnih spojeva, istražuju se i moguće primjene u medicini zbog potencijalnih osobina ternarnih spojeva poput antimikrobne,<sup>2</sup> antibakterijske<sup>3</sup> i citotoksične<sup>4</sup> aktivnosti.<sup>5</sup> Nadalje, istražuje se i moguća primjena ternarnih koordinacijskih spojeva u katalizi,<sup>6</sup> enantioselektivnoj sintezi<sup>7</sup> i brojnim drugim područjima zbog svojih raznolikih fizikalnih i kemijskih svojstava. Također, ovakvi koordinacijski spojevi mogu tvoriti porozne strukture na način da se povezuju vodikovim vezama u 1D lance te 2D ili 3D mreže s molekulama otapala.<sup>5,8</sup>

Metoda rendgenske difrakcije više od jednog stoljeća koristi se za identifikaciju kristalnih tvari i određivanje strukture spojeva u čvrstom stanju. Elektronska paramagnetska rezonancija spektroskopska je tehnika detektiranja paramagnetskih centara, odnosno atoma s nesparenim elektronom.

Cilj je ovoga diplomskog rada strukturna i magnetska karakterizacija koordinacijskog polimera *trans*-bis(L-homoserinato)bakra(II) te dvaju ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 1,10-fenantrolinom. Sva tri spoja okarakterizirana su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i EPR spektroskopijom. Pomoću difrakcije na jediničnom kristalu dobiven je detaljan uvid u duljine veza, kutove i međumolekulske interakcije (vodikove veze,  $\pi$ -interakcije). Također je cilj provesti magnetsku analizu navedenih koordinacijskih spojeva metodom elektronske paramagnetske rezonancije (EPR): snimiti EPR spektre kompleksa pri različitim temperaturama i napraviti računalne simulacije tih spektara. Važni parametri za analizu EPR spektra jesu: *g*-faktor, broj linija, intenzitet i širina linija kao i sam izgled spektra. Iz broja i položaja EPR linija moguće je dobiti informacije o lokalnom okruženju elektrona, dok je iz oblika i širine linija moguće izvući zaključke o spin-spin interakcijama. Krajnji je cilj korelirati rezultate rendgenske strukturne analize i magnetsku strukturu proučavanih kompleksa.

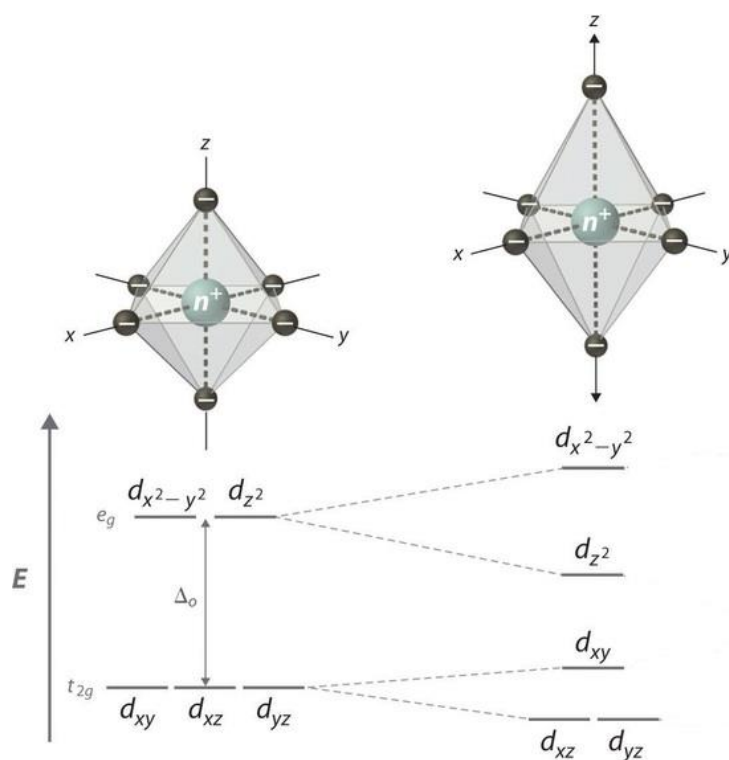
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Koordinacijski spojevi bakra

Spojevi koji nastaju koordinacijskom vezom nazivaju se koordinacijski spojevi. Počeli su se proučavati krajem 19. stoljeća, počevši od švicarskog kemičara Alfreda Wenera. Koordinacijska sposobnost središnjeg atoma mjeri se brojem atoma vezanih neposredno za središnji atom u kompleksu.<sup>9</sup> Središnji je atom akceptorska vrsta i najčešće je to metalni kation koji ima prazne orbitale, a donorska je vrsta ligand za koji je karakteristično da ima slobodne elektronske parove i najčešće je anionskog ili neutralnog tipa.<sup>9</sup> Metalni ion koordiniran je ligandom (atomom, ionom ili molekulom liganda) tako da primi od liganda elektronski par pri čemu je metal Lewisova kiselina, a ligand Lewisova baza.<sup>10</sup> Ralph G. Pearson opisao je odnos između polarizacije centralnog metalnog iona i liganda. Metalni ion manjeg radijusa koji nije sklon polarizaciji gradi stabilnije komplekse s malim ligandima. Takve metale nazvao je tvrdim kiselinama, a ligande tvrdim bazama. Nasuprot tomu, metalni ion koji je veći i skloniji polarizaciji tvori s većim ligandima stabilnije komplekse i naziva ih mekim kiselinama i bazama.<sup>11,12</sup> Prostorni razmještaj liganada oko središnjeg metalnog atoma određen je prirodom središnjeg atoma i liganada (strukturom i brojem) koji su vezani na taj atom. Vezanje liganada pomoću dva ili više donorska atoma na isto metalno središte naziva se kelacija uslijed koje nastaje kelatni prsten, što pridonosi dodatnoj energijskoj stabilizaciji kompleksnog spoja. Neki su od najčešće korištenih didentatnih kelatnih liganada oksalatni ion ( $\text{ox}^{2-}$ ), etan-1,2-diamin (en), aminokiseline poput glicina (HGly), 2,2'-bipiridin (bipy) i 1,10-fenantrolin (phen)...<sup>13</sup>

Bakar je esencijalni metal za sva živa bića i može se pronaći u raznim proteinima i enzimima, a manjak ili višak bakra u ljudskom organizmu može izazvati bolesti poput Menkesove ili Wilsonove bolesti. U neživim sustavima, interakcije metalnih iona poput Cu(II) i raznih organskih liganada daju raznolike materijale sa specifičnim svojstvima poput magnetskih.<sup>14</sup> Bakar u spojevima najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +II. Elektronska je konfiguracija vanjske ljuske bakrova(II) iona  $3d^9 S = \frac{1}{2}$ , a bakar(II) može biti tetra-, penta- i heksa- koordiniran. Pod utjecajem oktaedarskog ligandnog polja  $d$ -orbitale energijski se cijepaju na dva nivoa,  $t_{2g}$  i  $e_g$ . Zadnji je dublet i više je energije, sastoji se od dviju orbitala  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  (slika 1). U oktaedarskim strukturama dolazi do odstupanja od pravilne

oktaedarske simetrije pa tako postoji oktaedarska struktura koja ima četiri veze jednake duljine u istoj ravnini (kvadratni raspored četiriju liganada) i dvije okomite veze na ravninu koje su znatno kraće ili dulje (slika 1). Ovaj efekt pojavljuje se kod kompleksa s nejednako popunjenim  $d$ -orbitalama te se naziva Jahn-Tellerov (Hermann Jahn i Edward Teller) efekt.<sup>15</sup> Do ove pojave dolazi kako bi se uklonila degeneriranost elektronskog stanja daljnjim cijepanjem energijskih nivoa.<sup>11</sup> U bakru(II) ovaj je efekt izražen i zato dobro proučavan. Distorzija nastala ovim efektom može se manipulirati tlakom ili temperaturom, dopiranjem drugim molekulama ili jednostavno dizajnom molekule. Pokazano je da su na ove promjene u strukturi posebno osjetljivi *trans*-izomeri koordinacijskih spojeva. Jahn-Tellerov efekt daje neobična magnetska svojstva molekula koja su bitna za vodiče i supravodljivu keramiku.<sup>16</sup>



Slika 1. Cijepanje  $d$ -orbitala bakra(II) pod utjecajem ligandnog polja. Zbog Jahn-Tellerovog efekta u oktaedarskoj geometriji dolazi do izduženih aksijalnih koordinacijskih veza (slika prilagođena prema referenci 17).

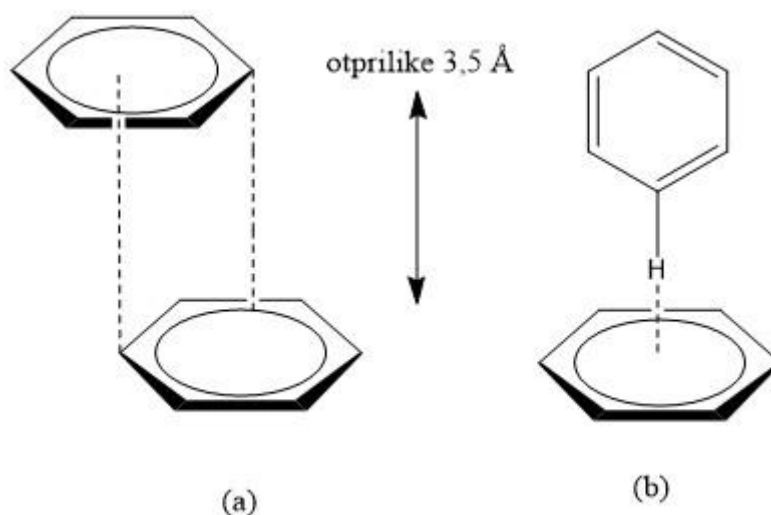
Kada je geometrija oko bakra(II) izduženi oktaedar, kvadratna piramida i kvadratna planarna, osnovno je stanje nesparenog bakrovog elektrona  $d_{x^2-y^2}$ . Osnovno je stanje za spljošteni oktaedar i trigonsku bipiramidu  $d_{z^2}$ . Pomoću EPR spektroskopije mogu se razlikovati ova dva moguća osnovna stanja na temelju eksperimentalno određenog  $g$ -tenzora.<sup>18</sup>



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

Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama uglavnom se istražuju zbog potencijalne biološke aktivnosti, a istražuju se i u druge svrhe. Ligandi poput aminokiselina, koriste se i za izradu metaloorganskih mreža u svrhu razdvajanja plinova i za brojne druge primjene.<sup>19</sup> Prednosti su im biokompatibilnost, strukturna raznolikost, kiralnost, intrinzično svojstvo samoudruživanja itd.<sup>20</sup> Otkrićem cisplatine 60-ih godina prošlog stoljeća,<sup>21</sup> lijeka koji se koristi i danas u kemoterapiji, istraživanja koordinacijskih spojeva u medicini usmjerena su upravo za tu primjenu. U novim istraživanjima cilj je smanjenje toksičnosti i povećanje efektivnosti lijeka. Korištenjem metala koji su esencijalni čovjeku smanjuje se toksičnost, a bakar je upravo takav. Bakar se može pronaći u brojnim enzimima, sudjeluje u redoks reakcijama, a nalazi se i u metaloproteinima koji služe za metabolizam ksenobiotika.<sup>22</sup> Istraživani su kelatni kompleksi bakra(II) s L-aminokarboksilatima i aromatskim *N,N* donorima poput phen i bipy ili *O,O* donorima i njihova primjena za antineoplastične lijekove (Casiopéinas®).<sup>23</sup> Lijek je testiran *in vitro* i *in vivo* te pokazuje obećavajuća antitumorska svojstva,<sup>24</sup> a za lijek Casiopeina III-ia, [Cu(acac)(dmbipy)]NO<sub>3</sub> (acac = acetilacetat, dmbipy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin), pokazano je *in vitro* da uzrokuje apoptozu HCT-15 stanica, tj. epitelne stanice raka debelog crijeva čovjeka.<sup>25</sup> Tijekom istraživanja lijeka lokalno elektronsko okruženje bakra(II) u lijeku analizirano je EPR spektroskopijom.<sup>26</sup>

Uz metal i aminokiseline, heterocikličke baze temeljne su gradivne sastavnice ternarnih spojeva. Najčešće su korištene heterocikličke baze 2,2'-bipiridin (bipy) i njegovi derivati. Ligandi poput 2,2'-bipiridina i 1,10-fenantrolina, pristupačan su izbor za vezanje metala, a svojom strukturom omogućuju  $\pi$ -slaganje aromatskih prstena. Aromatske interakcije izrazito su važne za stabilizaciju supramolekulske strukture „gost-domaćin“, dok u koordinacijskim spojevima predstavljaju veze koje su slabije i slabo usmjeravajuće, stoga ih je teško kontrolirati i predviđati, no važnost  $\pi$ -interakcija povećava se brojem aromatskih prstena. Generalno postoje dvije vrste  $\pi$ -interakcija: lice-lice i obod-lice (engl. *face-to-face* i *edge-to-face*) (slika 2).<sup>27</sup>

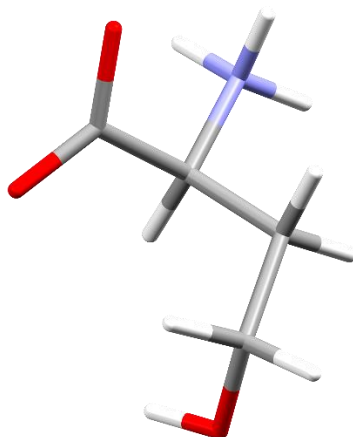


Slika 2. Način slaganja aromatskih prstena  $\pi$ -interakcijom. a) lice-lice i b) obod-lice interakcija (prilagođeno prema referenci 27).

Sve standardne aminokiseline sadrže  $\alpha$ -ugljikov atom na koji su vezane karboksilna i amino-skupina te aminokiselinski bočni ogranak koji je karakterističan za svaku aminokiselinu. Korištenje aminokiseline kao liganda prilikom sinteze ternarnih spojeva pruža brojne mogućnosti koordinacije metalnog centra te u konačnici i različita svojstva koordinacijskih spojeva. Za specifično prepoznavanje u biološkim sustavima kao što su hormon-receptor i enzim-supstrat, zaslužni su upravo bočni ogranci aminokiselina.<sup>28,29</sup> Aminokiseline su lako dostupne, a sve osim glicina posjeduju kiralni  $\alpha$ -ugljikov atom, dok treonin (HThr) i izoleucin (Hile) imaju i kiralni atom u bočnom ogranku. Nakon deprotonacije lako keliraju na metalni centar preko dušika iz amino-skupine i kisika iz karboksilatne skupine vezane na  $\alpha$ -ugljikov atom.<sup>30</sup> Najčešće korištena i istraživana aminokiselina jest glicin. Ova esencijalna aminokiselina najmanja je od svih standardnih aminokiselina, sastoji se od jednog atoma ugljika na koji su vezane karboksilatna i amino-skupina te dva vodikova atoma. Upravo zbog svoje veličine ima veliku strukturnu ulogu, kako u malim molekulama, tako i u velikim proteinskim lancima, a s malim metalima tvori stabilne komplekse.<sup>31,32</sup>

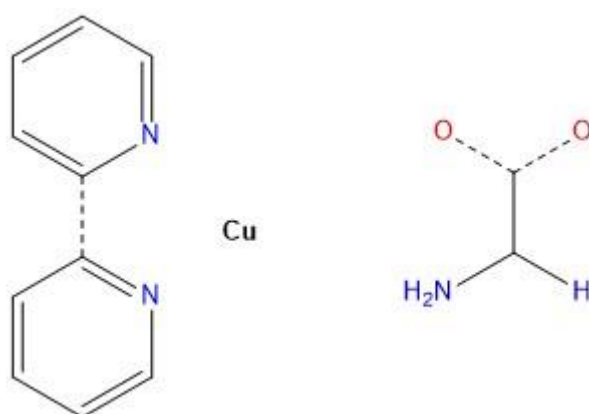
Homoserin je derivat standardne aminokiseline serina koji u odnosu na serin ima dodatni ugljikov atom u bočnom ogranku. Zbog dužeg ogranka homoserin ima veću slobodu vezanja i slaganja u kristalnoj rešetki od serina. CSD (engl. *The Cambridge Structural Database*, verzija 2020.20) baza podataka<sup>33</sup> sadrži potpuni zapis objavljenih organskih i metaloorganskih kristalnih struktura malih molekula u kojoj je obavljeno 1 112 159 skupa podataka (16. 02. 2021.). Pretraživanjem aminokiseline homoserina u CSD bazi dobiveno je samo 8 skupa podataka od kojih su dva kristalne strukture L-homoserina (slika 3).<sup>34,35</sup> Ostali

pronađeni skupovi podataka sadrže homoserin kao ligand u koordinacijskim spojevima ili derivate homoserina.



Slika 3. Molekulska struktura L-hososerina, formule  $C_4H_9NO_3$ , kod u CSD bazi BUHG0A01.<sup>34</sup>

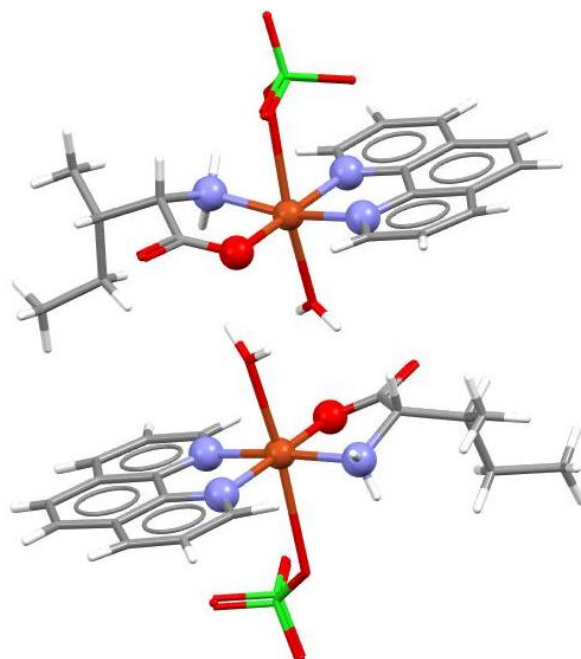
Pretraživanjem fragmenta koji sadrži atom bakra,  $\alpha$ -aminokiselinu s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“ te 2,2'-bipiridin s opcijom reda veze „Any“ između dva prstena u CSD bazi podataka (slika 4) pronađeno je 206 skupa podataka. Ove tri komponente pretraživanja predstavljaju analizu kristalnih struktura mogućih bakrovih ternarnih spojeva. Svi nacrtani fragmenti načinjeni su u programu ChemDraw.<sup>36</sup>



Slika 4. Pretraživani fragment u CSD bazi koji sadrži atom bakra,  $\alpha$ -aminokiseline s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“ te 2,2'-bipiridin s opcijom reda veze „Any“ između dva prstena.

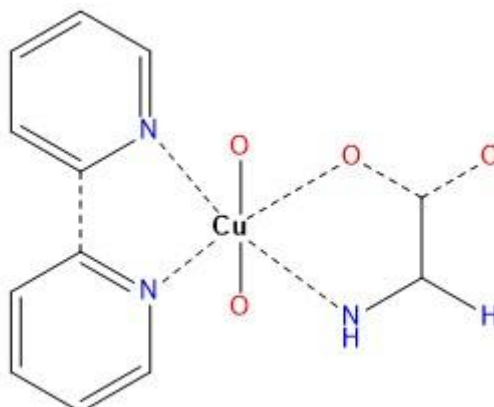
U dobivenim skupovima podataka pronađeni su spojevi različitih aminokiselina (glicin, serin, fenilalanin, izoleucin) i brojnih derivata aminokiselina vezanih na bakar(II) te različite heterocikličke baze (2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolin, 3,4,7,8-

tetrametil-1,10-fenantrolin, 5-metil-1,10-fenantrolin...). Među dobivenim rezultatima nalazi se i struktura spoja formule  $[\text{Cu}(\text{L-Ile})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$ .<sup>37</sup> U asimetričnoj jedinici navedenog spoja nalaze se dva simetrijski neovisna kompleksa koji u ekvatorijalnoj ravnini na bakar(II) imaju koordiniran L-izoleucinatni anion i molekulu 1,10-fenantrolina te u aksijalnim položajima vezanu molekulu vode i perkloratni ion (slika 7).



Slika 5. Kompleks bakra(II) s 1,10-fenantrolinom, L-Ile i koordiniranom molekulom vode i perkloratnim ionom. Formula spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Ile})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$ , kod u CSD bazi AXOQOT.<sup>37</sup>

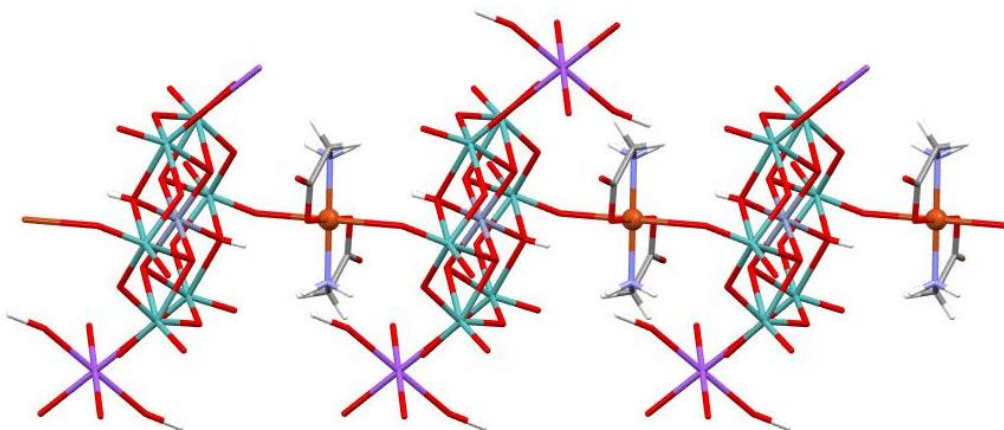
Pretraga CSD baze usmjerena na pronalazak kompleksa bakra sa šest koordinacijskih veza, učinjena je s fragmentom bakrovog atoma s dvije veze iz 2,2'-bipiridinskih derivata i dvije veze iz aminokarboksilata te dodatna dva atoma kisika (slika 6).



Slika 6. Pretraživani fragment u CSD bazi u kojoj bakar ima koordinacijski broj 6, učinjena je s fragmentom bakrovog atoma s dvije veze iz 2,2'-bipiridinskog derivata i dvije veze iz

aminokarboksilata te dodatna dva atoma kisika.  $\alpha$ -aminokiselina s karboksilnom skupinom opcije reda veze „Any“ i 2,2'-bipiridin s opcijom reda veze „Any“ između dva prstena.

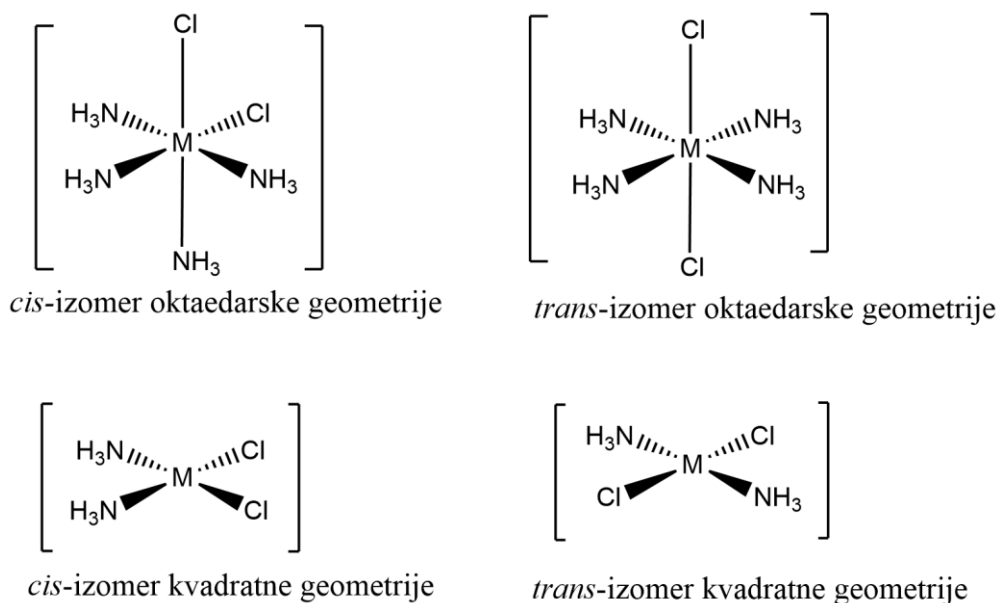
Dobiveno je ukupno 19 skupa podataka, među njima pronađene su različite aminokiseline (glicin, alanin, fenilalanin) i njihovi derivati (npr. selenij u bočnom ogranku), u različitim koordinacijskim spojevima s različitim anionima (perkloratni, nitratni ion). Koordinirani atomi kisika potječu iz molekula vode ili su pak premošćujući iz susjednog kompleksa (AYISAD).<sup>38</sup> Među njima je i kompleks  $\{[\text{Cu}(\text{Gly})_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  koji ima neobičnu dvodimenzijalnu strukturu nalik na prozor. U tom spoju bakrov(II) atom koordiniran je s dva glicinatna iona te je premošten s dva atoma kisika iz polioksomolibdatnog iona (slika 7).<sup>39</sup>



Slika 7. Prikaz kompleksa  $\{[\text{Cu}(\text{Gly})_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Kod u CSD bazi BETFIQ.<sup>39</sup>

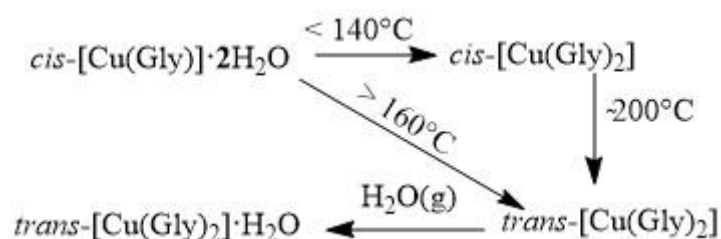
### 2.3. *Cis-trans* izomerija

Geometrijska izomerija predstavlja različiti prostorni razmještaj atoma ili skupina oko središnjeg atoma. *Cis-trans* ili geometrijski izomeri koordinacijskih spojeva razlikuju se u položaju liganada oko središnjeg metala, upućujući na prostorni raspored dviju vrsta. Prostorni raspored dvaju liganada u kvadratnoj i oktaedarskoj geometriji *cis-trans* izomera dan je na slici 8.



Slika 8. *Cis-trans* izomeri koordinacijskih spojeva oktaedarske i kvadratne geometrije (slika prilagođena prema referenci 40).

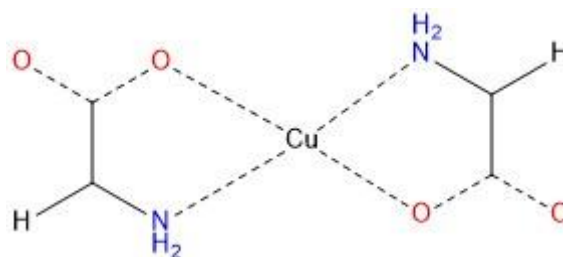
*Cis-trans* izomerizacija najviše je istraživana u otopinama jer su izomeri u ravnoteži pa je moguće dobiti nekoliko različitih kompleksnih vrsta produkta, ovisno o uvjetima sinteze i samoj stabilnosti izomera. Krajem 20. stoljeća intenzivno su istraživane strukture i izomerizacija aminokiselina s bakrom(II) u vodenim otopinama.<sup>41,42</sup> Izomerizacijom u čvrstom stanju, iako nije u potpunosti istražena i rasvijetljena, moguće je dobiti samo jednu vrstu koordinacijskog spoja. Cijela situacija postaje dodatno komplicirana ako se želi korelirati geometrija izomera nastalih u otopini i čvrstom stanju jer je u čvrstom stanju moguće dobiti spojeve koji se u otopini ne mogu pronaći. Delf i suradnici iscrpno su proučavali *cis-trans* izomere bis(glicinato)bakra(II) raznim metodama te su potvrdili, kao i znanstvenici prije, da je *trans*-izomer termodinamički stabilniji od *cis*-izomera. Također, među prvima su pronašli i dokazali *cis-trans* izomerizaciju u čvrstom stanju. Ustanovili su da izomerizacija i dehidratacija imaju dva moguća puta ovisno o temperaturi (slika 9).<sup>43</sup>



Slika 9. *Cis-trans* izomerne transformacije (slika prilagođena prema referenci 43).

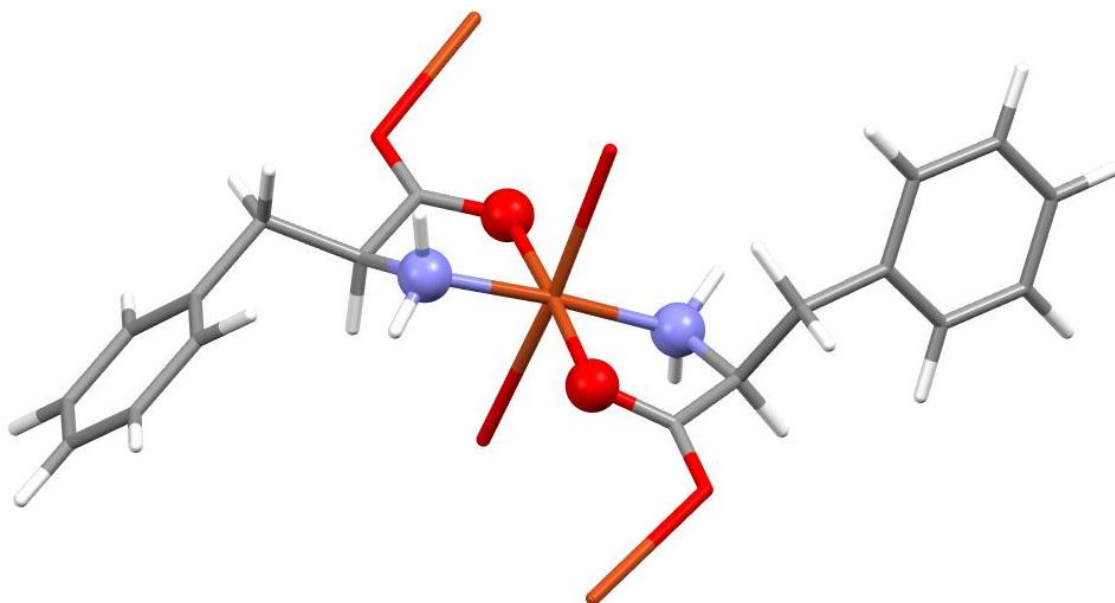
Delf i suradnici nisu pronašli točan mehanizam izomerizacije na molekularnoj razini, a Tautermann i suradnici predložili su jedan mogući mehanizam.<sup>44</sup> *Ab initio* metodom utvrdili su tijekom moguće reakcije prema kojem četiri središnja atoma ostaju vezana uz središnji atom bakra, dok se kelatni prsteni glicina uvijaju jedan prema drugome te su utvrdili da je alternativni mehanizam izomerizacije otvaranjem prstena energijski nepovoljan.

Pretraživanjem CSD baze u svrhu pretrage *cis*- i *trans*-izomera bakrovih kompleksa s aminokiselinama, odnosno pretragom isključivo *trans*-izomera bakrovih(II) koordinacijskih spojeva pronađeno je 59 skupa podataka. Pretraga je načinjena s fragmentom koji sadrži dvije  $\alpha$ -aminokiseline kojima je karboksilatna skupina opcije reda veze „Any“ vezanim na bakrov atom (slika 10). *Trans*-izomer postignut je ograničavanjem kuta između dva atoma dušika i dva atoma kisika na  $160\text{--}180^\circ$ .



Slika 10. Pretraživani fragment u CSD bazi načinjen od dvije  $\alpha$ -aminokiseline s karboksilatnom skupinom opcije reda veze „Any“ vezanim na Cu atom te ograničenim kutovima između dva koordinirana atoma dušika i dva koordinirana atoma kisika na  $160\text{--}180^\circ$ .

Skupovi sadrže različite koordinirane aminokarboksilate (fenilalaninat, alaninat, glicinat), gotovo u svim spojevima dva koordinirana aminokarboksilata su jednaka. Jedan takav primjer je spoj *trans*-bis(L-fenilalaninato)bakar(II) (slika 11).



Slika 11. Kristalna struktura bis(L-fenilalaninato)bakar(II), kod u CSD bazi PEALCU10.<sup>45</sup>

## 2.4. Rendgenska strukturalna analiza

Metode analize kristalnih tvari difrakcijskim metodama možemo podijeliti prema vrsti korištenog zračenja i prema vrsti kristalnih uzoraka. Tako zračenje može biti rendgensko, elektronsko i neutronska, a kristalni uzorci mogu biti ili jedinični kristali ili polikristalni. U praksi se puno češće susrećemo s polikristalnim uzorcima, jer je za dobivanje jediničnih kristala najčešće potrebno uložiti dodatni napor. Od svih navedenih difrakcijskih metoda za analizu kristalnih uzoraka, najčešće se koristi metoda rendgenske strukturalne analize. Rendgensko je zračenje elektromagnetsko zračenje kratke valne duljine koje je 1896. godine opazio njemački fizičar Wilhem Conrad Röntgen, otkrivši zrake koje prolaze kroz tvar i predmete neprozirne za vidljivu svjetlost.<sup>9</sup> Valnu duljinu rendgenskog zračenja moguće je odrediti pomoću sljedeće formule:

$$\lambda = \frac{hc}{eV} \quad (1)$$

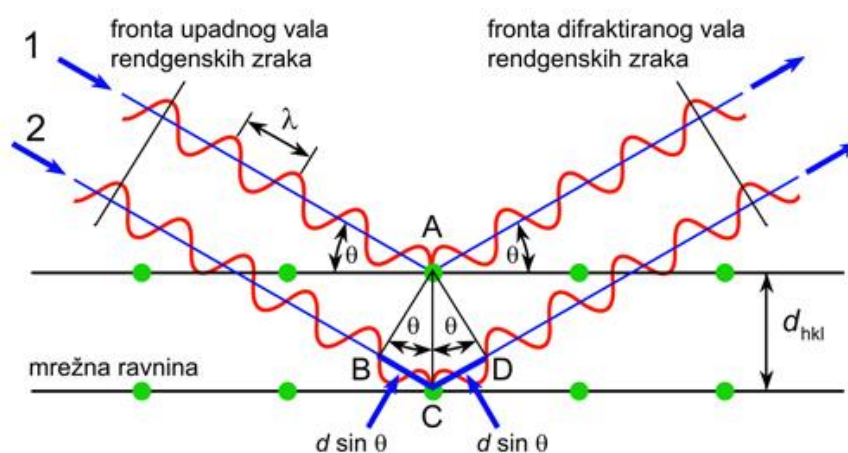
gdje je  $\lambda$  valna duljina,  $h$  Plankova konstanta,  $c$  brzina svjetlosti u vakuumu,  $e$  je naboj elektrona i  $V$  električni potencijal. Valna duljina rendgenskog zračenja kreće se u rasponu od 0,1 do 100 Å, a za rendgensku strukturalnu analizu najčešće se koriste valne duljine od 0,5 do 2,5 Å. Tako npr. korištenjem molibdenske anode ( $\text{MoK}_\alpha$  zračenje) dobiva se valna duljina od 0,7107 Å. 1914. godine William Henry Bragg objasnio je fenomen difrakcije rendgenskog



zračenja na kristalnim uzorcima, poistovjetivši difrakciju s refleksijom. Postavio je jednadžbu za uvjet refleksije rendgenskog zračenja na mrežnim ravninama u kristalu formulom:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

gdje je  $d$  razmak između mrežnih ravnina u kristalu,  $\theta$  označava upadni kut rendgenskog zračenja prema mrežnoj ravnini,  $\lambda$  predstavlja valnu duljinu rendgenskog zračenja dok je  $n$  cijeli broj ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ). Rendgensko zračenje valne duljine  $\lambda$  pada na mrežnu ravninu pod kutom  $\theta$ , a rasprši se pod kutom  $\theta$ . Razlika u putu zraka reflektiranih s prva dva sloja mrežnih ravnina, mora biti jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine upadnih zraka da bi došlo do konstruktivne interferencije (slika 12).<sup>46</sup>



Slika 12. Shematski prikaz Braggovog zakona,  $2d \sin \theta = n \lambda$ . Konstruktivnom interakcijom (valova u fazi) dolazi do refleksije (slika prilagođena prema referenci 46).

Rendgensko zračenje raspršuje se na svim elektronima nekog atoma u kristalu, odnosno centri difrakcije elektronski su oblaci. Atomski je faktor raspršenja mjera moći raspršenja pojedinog atoma, dok je strukturni faktor vektorska suma po svim atomima u jediničnoj ćeliji te se koristi prilikom računanja mape elektronske gustoće  $\rho(xyz)$ , a kvadrat strukturnog faktora proporcionalan je intenzitetu difraktiranog zračenja. Poznavanjem parametara  $a_i$ ,  $b_i$  i  $c$  pri određenom kutu i valnoj duljini moguće je izračunati atomski faktor pomoću formule 3.

$$f^0 \left( \sin \frac{\theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i (\sin \theta / \lambda)^2} + c \quad (3)$$

Strukturni je faktor kompleksni broj i može se opisati na način:

$$\mathbf{F}(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\varphi(hkl)] \quad (4)$$

gdje je  $\mathbf{F}(hkl)$  strukturni faktor,  $|F(hkl)|$  amplituda strukturnog faktora i  $[i\varphi(hkl)]$  predstavlja relativnu fazu strukturnog faktora.

Prednosti korištenja metode difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu brojne su, ali najbitnija je uvid u kristalnu strukturu tvari. Tako se dobivaju informacije o dimenzijama jedinične ćelije, o duljini veza, kutovima veza i međumolekulskim interakcijama. Glavni je nedostatak ove metode što je za skupljanje difrakcijskih podataka potreban jedinični kristal koji je često teško prirediti.

Glavni su koraci u provođenju skupljanja difrakcijskih podataka i rješavanja kristalne i molekulske strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu su:

- prikupljanje difrakcijskih podataka (odabir kristala, stavljanje i centriranje kristala na goniometar, preliminarno snimanje, pronalaženje parametara jedinične ćelije, osne oscilacijske snimke i određivanje Laueove grupe, određivanje strategije prikupljanja difrakcijskih maksimuma, snimanje filma jediničnog kristala),
- redukcija difrakcijskih podataka (pronalaženje parametara jedinične ćelije, redukcija podataka, korekcija na apsorpciju),
- izgradnja, utočnjavanje i evaluacija strukturnog modela (pronalaženje prostorne grupe, rješavanje faznog problema, izgradnja i utočnjavanje strukturnog modela i evaluacija strukturnog modela),
- interpretacija kristalne strukture.

#### *2.4.1. Instrument za prikupljanje difrakcijskih podataka, difraktometar*

Instrumenti za prikupljanje difrakcijskih podataka u svrhu rendgenske strukturne analize mogu biti laboratorijski difraktometri ili sinkrotron. Namijenjeni su za istraživanje kristalnog praha ili za istraživanje jediničnih kristala. Laboratorijski difraktometar za istraživanje jediničnog kristala sadrži ove osnovne dijelove: rendgensku cijev, četverokružni goniometar, detektor, generator visokog napona, sustav za hlađenje rendgenske cijevi i računalo. Rendgenska cijev služi za generiranje rendgenskog zračenja različite valne duljine, ovisno o materijalu anode. Princip dobivanja rendgenskog zračenja jest taj da užarena katoda emitira elektrone koji ubrzani visokim naponom bombardiraju anodu i uzrokuju emitiranje rendgenskih zraka. Mali dio kinetičke energije elektrona pretvara se u rendgensko zračenje, a veći dio prelazi u toplinsku energiju, stoga je bitno hladiti anodu npr. vodom. Goniometar služi za usmjerenje i postavljanje

jediničnog kristala u pogodan položaj za sakupljanje difrakcijskih podataka. Difraktometri za jedinični kristal koriste tro- ili četverokružni goniometar. Na četverokružnom goniometru mijenjaju se kutovi  $2\theta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  i  $\omega$  (slika 13) između kristalne rešetke uzorka, upadne zrake i detektora.



Slika 13. Osnovni dijelovi difraktometra Oxford Diffraction Xcalibur i definicija kutova goniometra i detektora (slika preuzeta s Upute za vježbu "Rentgenska strukturna analiza jediničnog kristala" u Višem praktikumu anorganske kemije na diplomskom studiju kemije (istraživački smjer) – samo za internu uporabu; autor: Dalibor Milić 2013. godina).

Kristal je pričvršćen na goniometarsku glavu i centriran, kako bi se prilikom skupljanja difrakcijskih podataka uvijek okretao oko iste središnje točke i kako ne bi izlazio iz snopa upadnog rendgenskog zračenja.<sup>47</sup> Detektor bilježi i pretvara difraktirano rendgensko zračenje u signal koji će biti proporcionalan broju fotona difraktiranog rendgenskog zračenja. Često korišteni detektor jest CCD (engl. *charge-coupled device*) detektor. Svaki snimljeni refleks odgovara valu koji se sastoji od amplitude i faze. Amplituda je proporcionalna kvadratu intenziteta refleksa, dok fazu detektor ne može bilježiti te se ona gubi. Ovaj problem u rendgenskoj strukturnoj analizi naziva se „problem faza“. Pronalazak je točne faze bitan jer faza sadržava bitne informacije za određivanje raspodjele gustoće elektrona u kristalu. Najčešće korištene metode rješavanja faznog problema jesu direktne metode i Pattersonova metoda, metoda teškog atoma,<sup>48</sup> a za samo utočnjavanje strukture koristi se metoda najmanjeg kvadrata.

Osim difraktometra za jedinični kristal, koriste se i sinkrotroni. Sinkrotronsko zračenje vrsta je zračenja koje nastaje uslijed skretanja nabijenih čestica u akceleratorima velikog promjera zakrivljene putanje. Sinkrotroni su napravljeni za generiranje podesive izvore zračenja od dalekog infracrvenog do rendgenskog područja.<sup>49</sup> Hrvatskoj najbliži sinkrotron Elettra<sup>50</sup> nalazi se u Trstu, Italiji i ima opseg prstena 260 m.

## 2.5. EPR spektroskopija

Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR), a naziva se i elektronska spinska rezonancija (ESR), spektroskopska je metoda istraživanja paramagnetskih tvari. Sve tvari koje sadrže atome, ione ili molekule s jednim ili više nesparenih elektrona, nazivaju se paramagnetima.<sup>9</sup> Za pojavu paramagnetizma potrebno je da atomi ili molekule imaju stalni magnetski moment, neovisan o vanjskom magnetskom polju ili magnetskom momentu okolnih atoma ili molekula. U takvim tvarima s nesparenim elektronima može doći do rezonancijske apsorpcije elektromagnetskog zračenja u magnetskome polju. EPR metoda kao i njoj srodna nuklearna magnetska rezonancija (NMR), otkrivene su u isto vrijeme i obje koriste magnetska svojstva tvari; dok NMR prati energijske prijelaze jezgara u atomima, EPR prati prijelaze elektrona. EPR spektroskopija je nedestruktivna metoda i može se koristiti u plinovitim, tekućim i krutim uzorcima pri čemu uzorci u krutom stanju ne moraju biti u većim količinama zahvaljujući velikoj osjetljivosti metode na lokalno okruženje nesparenog elektrona. Za razliku od drugih tehnika koje mogu samo indirektno potvrditi prisutnost nesparenih elektrona, EPR spektroskopija može njihovo prisustvo neposredno otkriti, tj. mogu se identificirati tvari koje daju signal i na taj način dobiti uvid u molekulsku strukturu oko nesparenog elektrona. Ova spektroskopija pogodna je metoda za istraživanje prijelaznih metala koji daju velike i karakteristične EPR signale, poput bakra(II).<sup>51,52</sup>

Kombinacija EPR metode i rendgenske difrakcije nije neuobičajeni način istraživanja struktura ternarnih spojeva s bakrom(II), s obzirom na to da je bakar(II) aktivan u EPR-u. Subramanian i suradnici istraživali su konformacijske promjene i slabe međumolekulske interakcije na ternarnim spojevima bakra(II) pomoću EPR i difrakcije na jediničnome kristalu.<sup>53</sup> Bukharov i suradnici istraživali su strukturne značajke i dinamička ponašanja bis(aminokarboksilato)bakrova(II) kompleksa.<sup>54</sup>

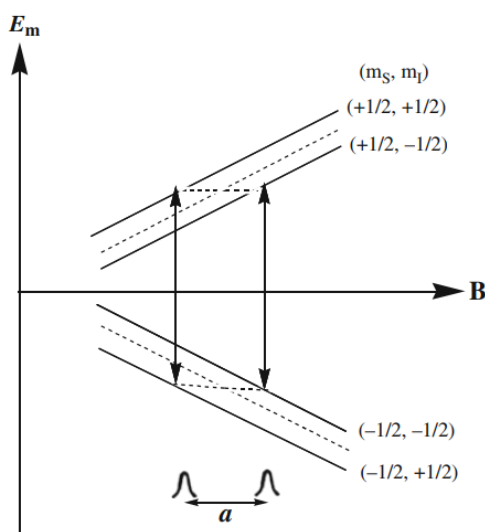
## 2.5.1. Principi EPR spektroskopije

Nespareni elektron nabijena je čestica sa svojim orbitalnim i spinskim angularnim momentom, zbog čega ima magnetski moment  $\mu$ . Elektron s orbitalnim  $L$  i spinskim angularnim momentom  $S$  možemo opisati pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\mu = -\frac{e}{2m} J \quad (5)$$

gdje je  $J = L + S$ ,  $e$  je naboj, a  $m$  masa elektrona dok se član  $-\frac{e}{2m}$  često naziva giromagnetski omjer. 1920-ih godina ova svojstva elektrona potvrđena su eksperimentima, otkrićem fine strukture vodika i Stern-Gerlachovim eksperimentom. Oba eksperimenta potvrdila su da je spinski angularni moment intrinzično svojstvo elektrona i da je neovisan o orbitalnom angularnom momentu. Analizom spektra vodika pri visokoj rezoluciji primijećen je mali rascjep koji podsjeća na dublet. Ovo cijepanje kod vodika dogodilo se u  $2p$  orbitali i nastaje  $2p_{1/2}$  i  $2p_{3/2}$ , cijepanje koje se naziva fina struktura, a posljedica je interakcije spinskog i orbitalnog momenta. Takva vrsta interakcije naziva se i cijepanje u nultom polju (engl. *zero-field splitting*). Oba eksperimenta potvrdila su kvantno-mehanička svojstva elektrona.

Proton također ima intrinzični angularni moment te postoji interakcija između angularnog momenta protona i elektrona. U osnovnom stanju  $1s$  orbitale ta interakcija uzrokuje tzv. hiperfinu strukturu.<sup>55</sup> Ovu pojavu prvi je predvidio nizozemski astronom Hendrik C. van de Hulst, a prvi su potvrdili H. I. Ewen i E. M. Purcell.<sup>56</sup> Fina i hiperfina struktura bitne su za spektroskopiju baziranu na magnetskoj rezonanciji, a prikaz hiperfinog cijepanja nalazi se na slici 14.



Slika 14. Cijepanje energijskih nivoa uslijed hiperfine interakcije (slika prilagođena prema referenci 57).

Ukoliko se atom ili molekula nalaze u vanjskom magnetnom polju indukcije  $B$ , dolazi do interakcije magnetskog momenta elektrona s vanjskim poljem. Posljedica je promjena u energiji  $\Delta E$  koja se može opisati pomoću formule 6.

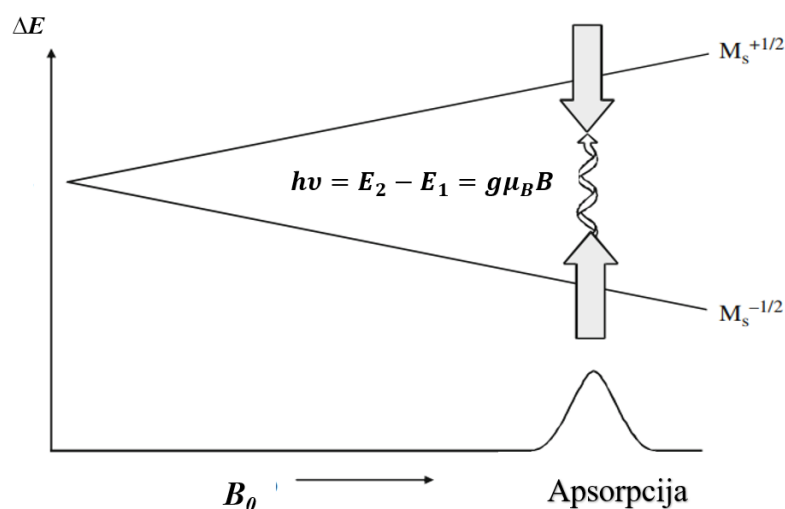
$$\Delta E = -\mu B \quad (6)$$

Cijepanje energijskih nivoa u vanjskom magnetskom polju dobilo je ime po Pieteru Zeemanu koji je prvi uočio ovu pojavu 1896. godine pa se naziva Zeemanov efekt.<sup>58</sup> Zeemanov efekt vrijedi za slaba magnetska polja dok je za jača magnetska polja koja ometaju spin-orbitalnu interakciju, karakterističan Paschen-Back efekt.

Kada promatrani sustav u magnetskom polju podvrgnemo elektromagnetskom zračenju frekvencije  $\nu$  tako da vrijedi sljedeća relacija:

$$h\nu = E_2 - E_1 = g\mu_B B \quad (7)$$

zadovoljen je uvjet rezonantne apsorpcije (slika 15). U relaciji (broj)  $g$  je  $g$ -faktor koji za slobodni elektron iznosi  $g_e = 2,0023$ ,  $\mu_B$  Bohrov magneton, a  $h$  je Planckova konstanta. Vrijednost  $g$ -faktora za elektrone u atomima i molekulama specifična je i različita od vrijednosti za slobodni elektron zbog interakcije elektrona s lokalnim magnetskim poljem u molekuli. Pomoću  $g$ -vrijednosti dobivaju se informacije o elektronskoj strukturi atoma ili molekule.<sup>59,60</sup>



Slika 15. Pri rezonantnim uvjetima, elektroni koji se nalaze u nižem stanju pobuđuju se u više stanje. Uspostavljanjem rezonancije nastaje EPR signal (slika prilagođena prema referenci 61).

Apsorpcija energije moguća je sve dok ima elektrona u osnovnome stanju, odnosno dok je broj elektrona u osnovnom stanju veći od onog u pobuđenom stanju. Ukoliko ne bi došlo do otpuštanja energije u pobuđenom stanju, broj elektrona u osnovnom i pobuđenom stanju bio bi jednak što bi dovelo do prestanka apsorpcije energije, odnosno do pojave koja se naziva zasićenje ili saturacija. Kristalna rešetka prima oslobođenu energiju spinova u pobuđenom stanju prilikom spontanog vraćanja pobuđene čestice u niži nivo. Svi pobuđeni elektroni ne ostaju jednako dugo u pobuđenome stanju, ali se može odrediti njihovo prosječno vrijeme. Vrijeme koliko dugo elektroni ostaju u pobuđenom stanju, nazivamo relaksacijsko vrijeme,  $\tau$ . Vrsta relaksacije u kojoj pobuđeni elektroni predaju energiju okolnoj rešetki kroz termičke procese zove se longitudinalna relaksacija ili spin-rešetka relaksacija  $T_1$ . Zasićenje se pojavljuje ukoliko je vrijeme relaksacije predugačko, odnosno ukoliko je brzina relaksacijskog procesa spora. Ovu neželjenu pojavu potrebno je izbjegavati, a može se izbjeći tako da se smanji snaga elektromagnetskog zračenja. Eksperimentalno zasićenje možemo primijetiti kad s povećanjem snage ne dolazi do povećanja apsorpcije ili kada dolazi do proširenja spektralnih linija. Za razliku od  $T_1$  relaksacije u kojoj se oslobođena energija pretvara u toplinu uzorka, u relaksaciji  $T_2$  ne dolazi do oslobađanja energije koja bi se prenijela na okolinu. Relaksacija  $T_2$  naziv je za spin-spin relaksaciju. Razlog zbog kojeg se ne oslobađa toplina u  $T_2$  relaksaciji jest taj što zapravo dolazi do izmjene orijentacije spina.<sup>9,57</sup>

### 2.5.2. Instrumentacija

Znanstvenici su pokušavali proučavati magnetsku rezonanciju brojnim metodama, no ni jedna nije bila dovoljno osjetljiva. Fizičar Cornelis J. Gorter pojavu je pokušao pratiti kalorimetrijski, ali neuspješno.<sup>62</sup> Za izravno proučavanje magnetske rezonancije bilo je neophodno imati osjetljiviju metodu. Tek razvojem radara u Drugom svjetskom ratu omogućeno je izravno praćenje magnetske rezonancije. Na temelju rada Gortera i njegovim eksperimentima o relaksaciji u čvrstom stanju paramagnetnih soli, sovjetski fizičar Evgenii Konstantinovich Zavoisky uspio je direktno opaziti i dobiti prvi EPR signal. Osim otkrića EPR metode, bavio se i drugim područjima fizike u kojima je također bio uspješan.<sup>63,64</sup>

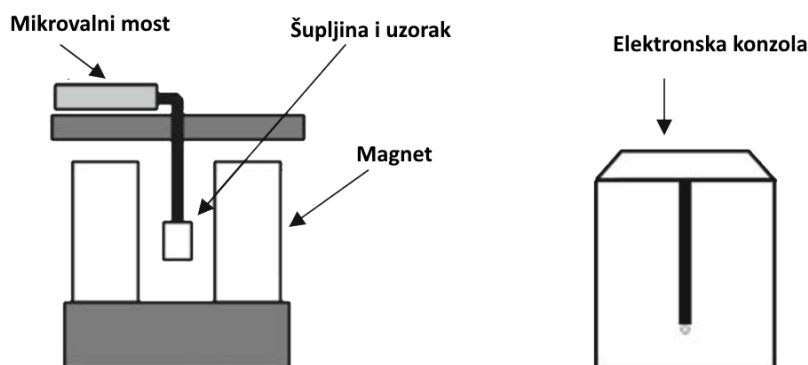
Moderni EPR instrumenti složeni su i imaju veliku osjetljivost. Na tržištu postoje različite izvedbe EPR instrumenta, a mogu se pronaći i verzije instrumenta u tzv. kućnoj

radinosti. Najčešće je korištena tehnika CW-EPR (engl. *continuous wave*). U ovoj izvedbi u uzorku se dovode mikrovalovi kontinuirano pa se ova tehnika naziva elektronska paramagnetska rezonancija kontinuiranog vala. Zbog njihove velike osjetljivosti, najčešće korišteni CW-EPR spektrometri su oni koji rade u X-području, tj. koriste mikrovalove frekvencije oko 10 GHz i klasične elektromagnete za dobivanje magnetskog polja. Tehnika koja koristi visoka magnetska polja supravodljivih magneta i visoke frekvencije (preko 100 GHz) naziva se HF-EPR (engl. *high-field / high-frequency*) spektrometrija. Neke od prednosti HF-EPR u odnosu na EPR koji radi u X-području su sljedeće:

- povećana rezolucija spektra
- pojednostavljenje spektra
- preciznije određivanje  $g$ -tenzora
- određivanje apsolutnih vrijednosti parametara spinskog hamiltonijana.<sup>52</sup>

### 2.5.3. Dijelovi CW-EPR spektrometra

Najbitniji su dijelovi EPR uređaja šupljina u koju se smješta uzorak, elektronska konzola, mikrovalni most i magnet (slika 16). Dakako, stvarni EPR uređaj koji se koristi u laboratorijima mnogo je složeniji. Svi parametri i uvjeti snimanja kontroliraju se pomoću konzole.



Slika 16. Pojednostavljeni pregled CW-EPR spektrometra (slika prilagođena prema referenci 65).

Mikrovalni most je kućište za izvor mikrovalnog zračenja i detektora. Uzorak se nalazi u šupljini, a najčešće je to metalna kutija koja pojačava nastale signale iz uzorka. Magnet služi za proizvodnju magnetskog polja koje mora biti stabilno i homogeno kroz cijeli uzorak. Esencijalni je dio mikrovalnog mosta oscilator čija je uloga proizvodnja mikrovalnog zračenja. U starijim izvedbama instrumenta u mikrovalnom mostu izvor mikrovalnog zračenja bio je klitron (vrsta vakuumske cijevi) dok je u novijim izvedbama izvor zračenja raznolik, a jedan je primjer izvora Gunnova dioda u čvrstom stanju. Snagu ulaznog mikrovalnog zračenja nije



lako kontrolirati, a bitno je imati kontrolu nad snagom zračenja zbog već spomenute pojave zasićenja. U izbjegavanju zasićenja važnu ulogu ima dio mikrovalnog mosta koji se naziva atenuator koji kontrolira protok mikrovalnog zračenja. Većina je EPR spektrometara refleksijskoga tipa, što znači da instrument detektira povratno zračenje iz šupljine u kojoj se nalazi uzorak. Kako bi detektor primao samo reflektirano zračenje koristi se cirkulator. Cirkulator je dio mosta koji služi za preusmjeravanje mikrovalnog zračenja. Sastoji se od tri otvora, ima okrugli oblik i kao što i samo ime kaže, kroz njega mikrovalno zračenje cirkulira, odnosno kruži. Položaj je cirkulatora između atenuatora, šupljine i detektora i na neki ih način povezuje. Kroz prvi otvor cirkulatora ulazi mikrovalno zračenje iz izvora zračenja, potom kruži do drugog otvora. Kada zračenje dođe do drugog otvora dolazi direktno prema uzorku u šupljini, što znači da ovo zračenje ne dolazi do detektora. Treći ulaz je povezan s detektorom i njegova je uloga da zračenje koje se reflektira u šupljini dođe isključivo do detektora i da nema povratka zračenja prema izvoru zračenja. U svrhu detektora za CW-EPR instrument, najčešće se koristi Schottky dioda. Dioda pretvara snagu mikrovalova u električnu struju. Sustav detekcije i sustav za modulaciju magnetskog polja, koji je zaseban dio instrumenta i ne nalazi se u magnetskom mostu, služi za praćenje, pojačavanje i snimanje signala. Modulator magnetskog polja dekodira informacije iz mikrovalnog signala, a detekcijski sustav koji ovisi o fazi izvlači te informacije.<sup>17</sup> Još jedan razlog zašto se koriste modulator i detekcija ovisna o fazi jest mogućnost smanjivanja šuma. Pri niskim frekvencijama EPR apsorpcija ima velik šum koji opada s povećanjem frekvencije i zbog toga se EPR signal prebacuje na više frekvencije moduliranjem magnetskog polja (obično 100 kHz) koji se onda naknadno demodulira. U kombinaciji fazno-ovisne detekcije i modulacije polja, dobiveni je signal derivacija, a ne direktno opažena apsorpcija mikrovalova od strane uzorka. Osjetljivost detektora ovisi i o temperaturi pa ukoliko se spektri žele uspoređivati, mora se obratiti pozornost da snimljeni spektri budu na istoj temperaturi.

Osjetljivost EPR spektrometra pojačava se rezonatorom koji pohranjuje mikrovalnu energiju i mikrovalnu snagu prema uzorku. U EPR instrumentu koristi se šupljina kao najčešći oblik rezonatora. Šupljina je metalna kutija najčešće pravokutnog ili cilindričnog oblika u koju se uzorak stavlja direktno. Šupljina je u rezonanciji s mikrovalnim zračenjem poput orguljaških cijevi sa zvučnim valovima. Rezonancija znači da šupljina posprema mikrovalove i ne dolazi do refleksije valova. Efikasnost skladištenja mikrovalova šupljine definira se pomoću vrijednosti  $Q$  ili faktora kvalitete. Faktor  $Q$  pokazuje koliko efikasno šupljina može spremati

mikrovalove, a povećanjem faktora  $Q$  povećava se i osjetljivosti EPR spektrometra. Faktor  $Q$  definira se kao omjer rezonantne frekvencije šupljine i širine rezonancije. Prilikom uspostavljanja rezonancije u šupljini, elektromagnetski valovi postaju statični. Magnetske i električne komponente stojnog vala prostorno su odvojene jedna od druge što je za EPR spektroskopiju pogodno. Većina uzorka apsorbira mikrovalno zračenje samo kroz komponentu magnetskog polja. Za veću osjetljivost i jači signal uzoraka, optimalno je da uzorak bude izložen mikrovalovima s maksimalnim magnetskim poljem i minimalnim električnim poljem. Kako bi se postigli navedeni uvjeti, potrebno je uzorak staviti na odgovarajuće mjesto u šupljini. Sam dizajn šupljine napravljen je tako da se uzorak nalazi na optimalnom mjestu.<sup>13</sup> Podešavanje mikrovalnog zračenja unutar i izvan šupljine, postiže se pomoću male rupe u zidu šupljine koja se naziva iris. Veličinom rupe kontrolira se koliko mikrovalnog zračenja ulazi i izlazi iz šupljine.

#### 2.5.4. Spinski Hamiltonijan

Paramagnetski centri, kao što su prijelazni metali, posjeduju ukupni angularni moment  $J$  koji se sastoji, kako je ranije spomenuto, od spinskog momenta  $S$  i orbitalnog momenta  $L$ . Doprinos orbitalnog momenta  $L$  kod prijelaznih metala je minimalan, odnosno orbitalna komponenta je „zamrznuta“. Orbitalni moment je „zaključan“ kristalnim poljem i ne može se preorijentirati u magnetskom polju.<sup>52,57</sup> Najbolju korelaciju spektroskopskih podataka i fizikalnih svojstava daje spinski Hamiltonijan koji se oslanja na magnetska svojstva elektrona. Pomoću odgovarajućeg spinskog Hamiltonijana moguće je opisati dobivene eksperimentalne rezultate. Jedan od oblika spinskog Hamiltonijana jest:

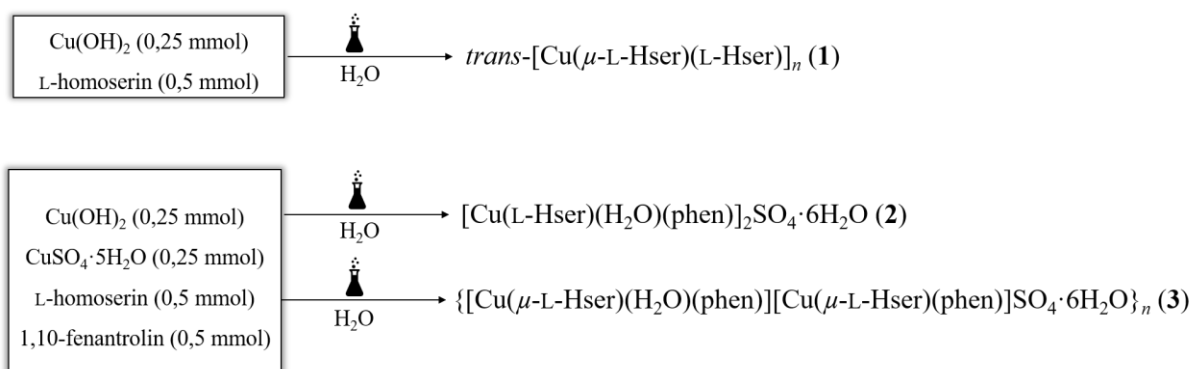
$$H = \mu_B B \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S \quad (8)$$

gdje je  $g$   $g$ -tenzor,<sup>2</sup> a  $S$  je spinski operator.  $D$  je simetričan, realan tenzor koji opisuje cijepanje u nultom polju i koji ima tri ortogonalna svojstvena vektora.<sup>66</sup> Spinski Hamiltonijan poveznica je između eksperimenta i kvantne mehanike.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

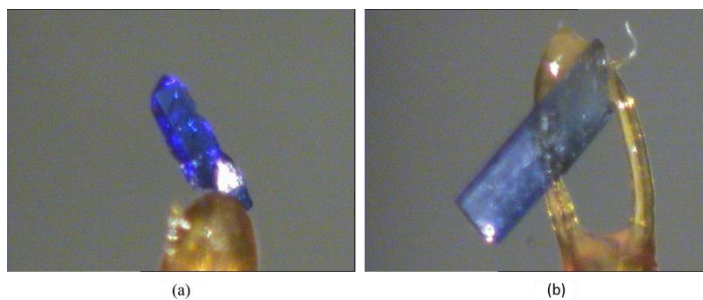
### 3.1. Priprema spojeva za strukturnu i magnetsku analizu

U ovom diplomskom radu istražena su tri različita kristalna uzorka spojeva bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) i 1,10-fenantrolinom (phen). Uzorke je sintetizirao dr. sc. Darko Vušak.<sup>67</sup> Spojevi *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**1**), [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) i {[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**3**) priređeni su otopinskom sintezom. Spojevi **2** i **3** ternarni su spojevi i sintetizirani otapanjem u vodi reaktanata: Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, L-homoserinom i 1,10-fenantrolinom monohidratom. Spoj **1** sintetiziran je otapanjem početnih reaktanata: Cu(OH)<sub>2</sub> i L-homoserin (slika 17).

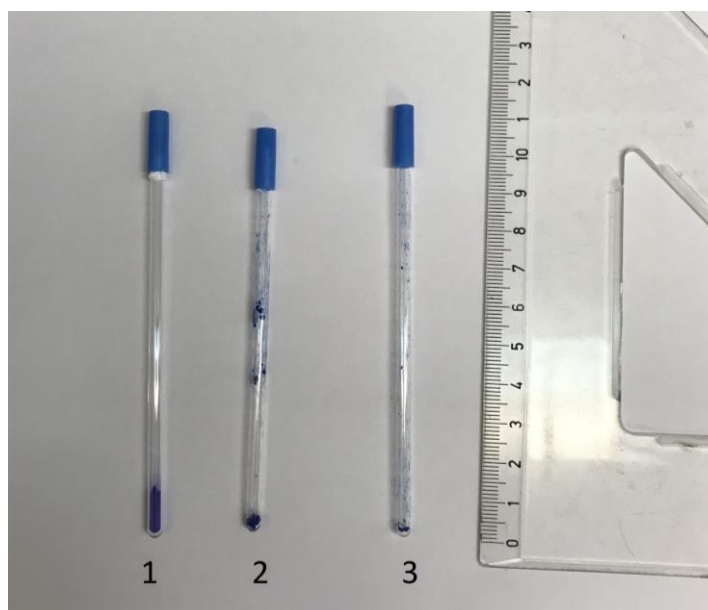


Slika 17. Shema sinteze spojeva **1**, **2** i **3**.

Uzorci **2** i **3** čuvani su na hladnom i tamnom mjestu u zatvorenom spremniku kako se ne bi raspali uslijed isparavanja otapala dok je spoj **1** stabilan. Za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu izdvojeni su jedinični kristali, zadovoljavajuće veličine i kvalitete (slika 18). Za EPR eksperimente veći kristali smrvljeni su u prah, pri čemu nije došlo do promjene boje. Na slici 19 nalaze se sva tri uzorka u EPR cjevčicama.



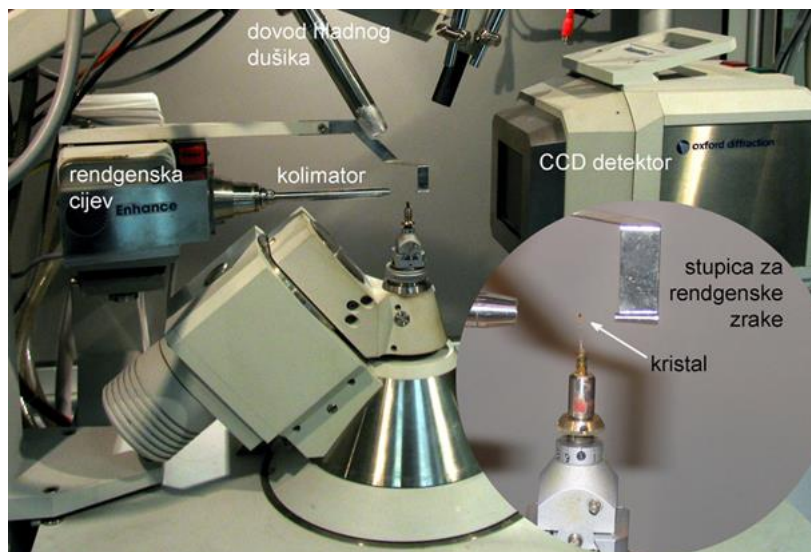
Slika 18. (a) Jedinični kristal  $trans\text{-}[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{L-Hser})]_n$  (**1**), (b) jedinični kristal  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**).



Slika 19. Spojevi **1**, **2** i **3** u EPR cjevčicama.

### 3.2. Rendgenska strukturna analiza

Kristalna i molekulska struktura spojeva **1**, **2** i **3** određena je pomoću difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Odabirom pogodnog jediničnog kristala za svaki od navedenih spojeva, pristupilo se skupljanju difrakcijskih podataka. Skupljanje podataka za spojeve **1** i **3** izvedeno je na laboratorijskom difraktometru *Oxford Diffraction Xcalibur* s rendgenskom cijevi koja sadrži anodu od molibdena ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$ ) i grafitnim monokromatorom te CCD-detektorom *Sapphire3* (slika 20).



Slika 20. Difraktometar za jedinični kristal koji se nalazi na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, PMF (prilagođeno prema referenci 46).

Prije skupljanja cijelog seta podataka, jedinični kristal potrebno je centrirati, nakon čega se prikupljaju preliminarni difrakcijski maksimumi i pronalaze se parametri jedinične ćelije i Laueove simetrije difrakcijske slike. Podatci za spoj 2 skupljeni su na sinkrotronu u Trstu, Elettra Sincrotrone Trieste<sup>50</sup> pri temperaturi 100 K i valnoj duljini zračenja podešenoj na 0,70000 Å, XRD1 linija. Difrakcijski podatci obrađeni su i reducirani pomoću programa CrysAlisPRO.<sup>68</sup> Rješavanje, utočnjavanje i analiza kristalnih struktura načinjeni su pomoću programskog paketa WinGX.<sup>69</sup> Sve tri kristalne strukture riješene su direktnim metodama pomoću programa SHELXS<sup>70</sup> i utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću SHELXL<sup>71</sup> programa. Svi atomi, osim vodikovih, utočnjeni su anizotropno, dok su vodikovi atomi smješteni na izračunate položaje na temelju geometrije molekule i rezidualne elektronske gustoće. Vodikovi atomi u kristalizacijskim i koordiniranim molekulama vode fiksirani su pomoću naredbe DANG koja fiksira udaljenosti između dva vodikova atoma na udaljenosti od 1,39 Å i pomoću DFIX naredbe koja fiksira duljinu veze kisik–vodik na 0,85 Å, vodeći računa o usmjerenosti i načinu slaganja vodikovih veza. Grafički prikazi svih molekula napravljeni su u programu Mercury.<sup>72</sup> Računi geometrijskih parametara kristalne strukture i nekovalentnih interakcija izvedeni su u programu PLATON.<sup>73</sup> Opći kristalografski podatci za analizirane spojeve nalaze se u tablici 1.

Tablica 1. Opći kristalografski podatci za spojeve **1**, **2** i **3**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Empirijska formula	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub> S	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>17</sub> S
$M_r$	299,78	963,91	944,88
Dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,54×0,18×0,12	0,11×0,20×0,69	0,84×0,10×0,23
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Kristalni sustav	Monoklinski	Triklinski	Triklinski
$a / \text{Å}$	7,7540(5)	7,05190(10)	6,9948(2)
$b / \text{Å}$	8,4880(5)	12,4681(3)	11,8686(3)
$c / \text{Å}$	8,4265(5)	22,4779(4)	23,1231(5)
$\alpha / ^\circ$	90	82,744(2)	99,143(2)
$\beta / ^\circ$	98,338(6)	89,0990(10)	93,052(2)
$\gamma / ^\circ$	90	84,595(2)	92,136(2)
$V / \text{Å}^3$	548,736	1951,783	1890,538
$Z$	2	1	1
$\rho / \text{g/cm}^3$	1,814	1,640	1,994
$F(000)$	155	1000	1152
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,005	1,119	2,509
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,70000	0,71073
$T / \text{K}$	150	100	150
Ukupan broj prikupljenih refleksa	6474	40959	32276
Broj neovisnih refleksa	3568	37942	16367
Broj neovisnih parametara	162	1191	1145
Broj neovisnih refleksa s [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	3264	20632	15623
Faktor neslaganja, $R^a$	0,0385	0,0341	0,0248
Faktor neslaganja, $wR2^b$	0,0728	0,1002	0,0984
Faktor dobrote slaganja, $S^c$	1,029	1,041	1,055
Flackov parametar	-0,030(17)	0,019(6)	0,014(10)
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}/\text{eÅ}^{-3}$	0,934 – 0,525	2,684 – 1,912 <sup>d</sup>	1,807 – 0,670 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_d|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR = [\sum(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ; <sup>c</sup>  $S = \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$ ; <sup>d</sup> u spojevima **2** i **3** dijelovi strukture su u neredu, koji nije utočnjavao

Uzorci spojeva **1**, **2** i **3** analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu kako bi se potvrdila čistoća uzoraka prije snimanja EPR spektroskopijom.<sup>67</sup>

### 3.3. EPR magnetska analiza

Sva magnetska snimanja spojeva napravljena su na EPR spektrometru *Bruker Elexsys 580 FT/CW EPR*<sup>74</sup> u Laboratoriju za magnetske rezonancije, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu (slika 21). Uzorci spojeva snimljeni su pri tri različite temperature: 296 K, 150 K i 78 K. Niske temperature postignute su pomoću temperaturne jedinice *Oxford Instruments DTC2* korištenjem tekućeg dušika. Frekvencija mikrovalova iznosila je oko 9,7 GHz, modulacija amplitude magnetskog polja 0,5 mT i modulacija frekvencije 100 kHz.

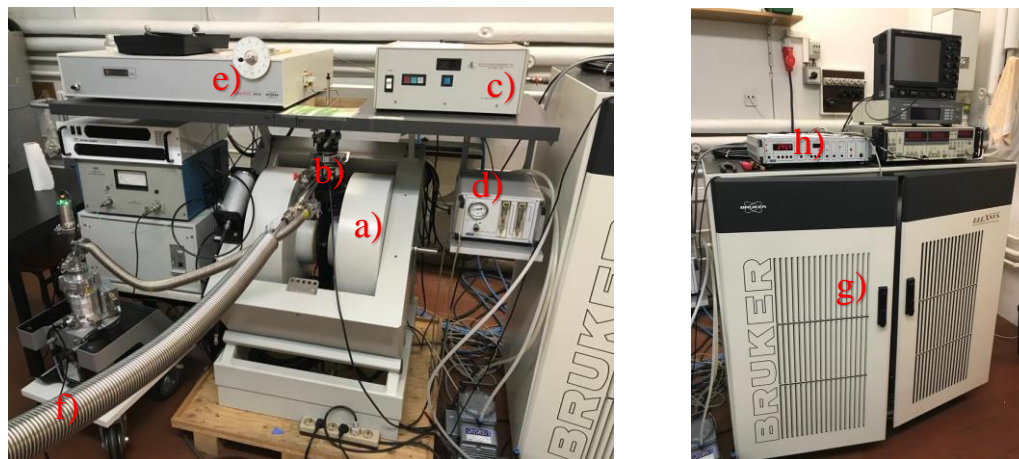


Slika 21. *Bruker Elexsys 580 FT/CW EPR* spektrometar (slika preuzeta s reference 75).

Za EPR snimanja nije potrebna velika količina uzorka zbog velike osjetljivosti metode (dovoljno je par mg uzorka). Naime, EPR može detektirati oko 1 ppm paramagnetskih centara/čestica u nekom materijalu. Uzorke ne treba posebno pripremati za EPR snimanje, no ukoliko su kristali veliki poželjno ih je usitniti. Spoj **3** bio je vlažan i bilo je potrebno paziti da se ne osuši u potpunosti do samog izvođenja eksperimenta. Uzorke koji su vlažni ili nestabilni moguće je ohladiti na temperaturu tekućeg dušika ili neku drugu željenu temperaturu kako bi se osigurala stabilnost uzorka.

Uzorci se stavljaju u kvarcne cjevčice (slika 19) koje se pomoću nosača postavljaju i izvlače iz šupljine uređaja. Vrh same cjevčice potrebno je zatvoriti pomoću teflonske trake kako bi se dodatno šupljina zaštitila od onečišćenja i kako bi se spriječio izlazak uzorka iz cjevčice.

Prije početka samog postavljanja uzorka u spektrometar i samog snimanja, potrebno je izvršiti kalibraciju uređaja. Šupljina može imati svoj pozadinski EPR signal koji se mora uzeti u obzir. Uvjete snimanja instrumenta potrebno je prilagoditi svakom uzorku kako bi signal bio maksimalan. Na slikama 21 i 22 prikazani su glavni dijelovi EPR spektrometra.



Slika 22. Dijelova EPR spektrometra prikazani pojedinačno: a) elektromagnet (magnetsko polje do 1 T), b) kriostat u središtu magnetskog polja u kojem je smješten uzorak, c) pojačalo mikrovalova pri impulsnim mjerenjima, d) pumpa koja vuče helij iz Dewarove posude u kriostat, e) mikrovalni most, f) transfer cijev za dotok tekućeg dušika ili helija, h) temperaturna jedinica (temperatura 4–295 K) i g) upravljačka konzola.

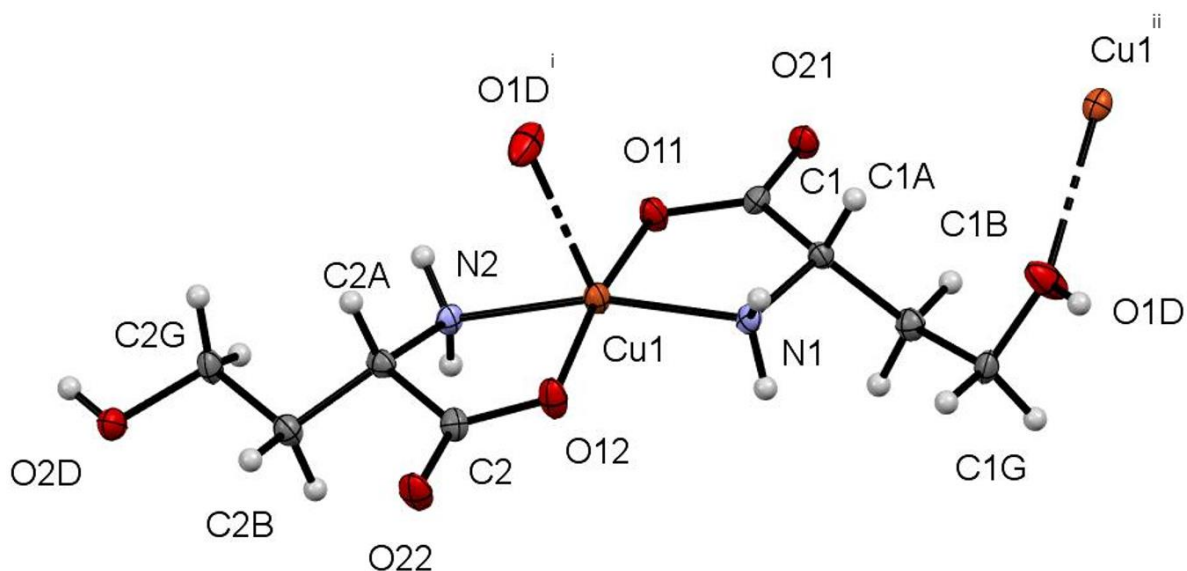


## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rendgenska strukturna analiza

#### 4.1.1. Kompleks $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$ (**1**)

Spoj  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$  (**1**) je 1D koordinacijski polimer, a polimerizacija se ostvaruje preko kisikovog atoma iz hidroksilne skupine L-homoserinata susjednog kompleksa. Spoj **1** kristalizira u monoklinskoj necentrosimetričnoj prostornoj grupi  $P 2_1$ , vrijednosti parametra utočnjavanja kristalne strukture: faktor neslaganja ( $R$  faktor), prikladnost modela ( $S$  faktor) i Flackov parametar ukazuju na točno riješenu i utočnjenu kristalnu strukturu. Osnovni kristalografski podatci nalaze se u tablici 1. Kompleks **1** ima geometriju kvadratne piramide. U ekvatorijalnoj ravnini bakar(II) je koordiniran atomom kisika (iz karboksilatne skupine) i dušika (iz amino-skupine) iz dva L-homoserinata u  $trans$ -konfiguraciji uz nastajanje dvaju peteročlanih kelatnih prstena (slika 23). Najdulja veza u ekvatorijalnoj ravnini Cu1–N2 i iznosi 1,982(3) Å. U apikalnom položaju koordiniran je atom kisika iz hidroksilne skupine bočnog ogranka L-homoserinata iz susjednog kompleksa, duljina veze Cu1–O1D iznosi 2,401(3) Å. Udaljenosti i vezni kutovi u koordinacijskoj sferi bakrovog(II) atoma nalaze se u tablici 2.

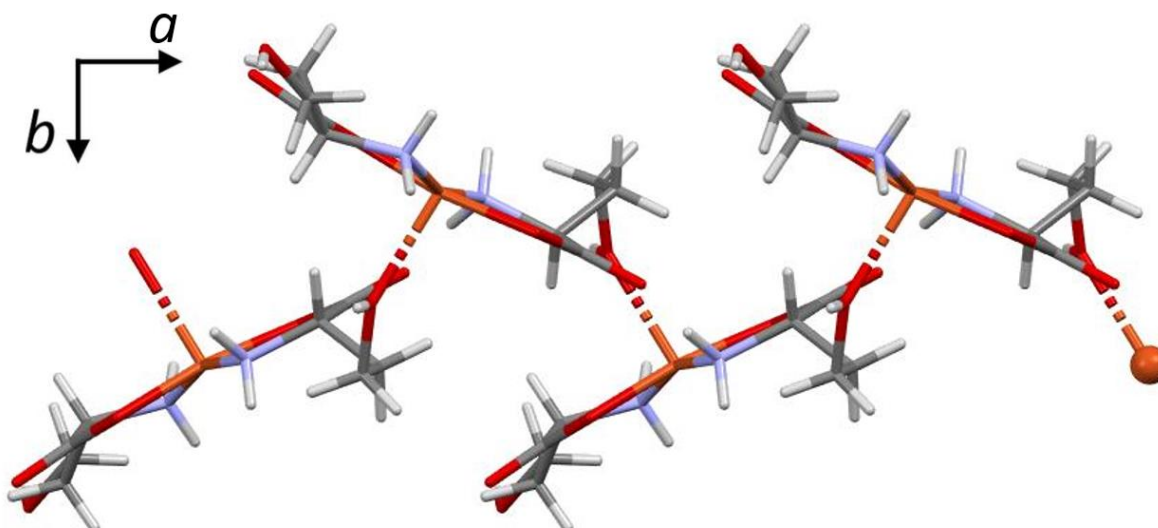


Slika 23. Shema numeriranja koordinacijskog polimera  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$  (**1**).  
Simetrijski operatori <sup>i</sup>  $1-x, -1/2+y, -z$ , <sup>ii</sup>  $1-x, 1/2+y, -z$ .

Tablica 2. Duljine veza i kutovi u koordinacijskoj sferi bakrovog(II) atoma u spoju **1**

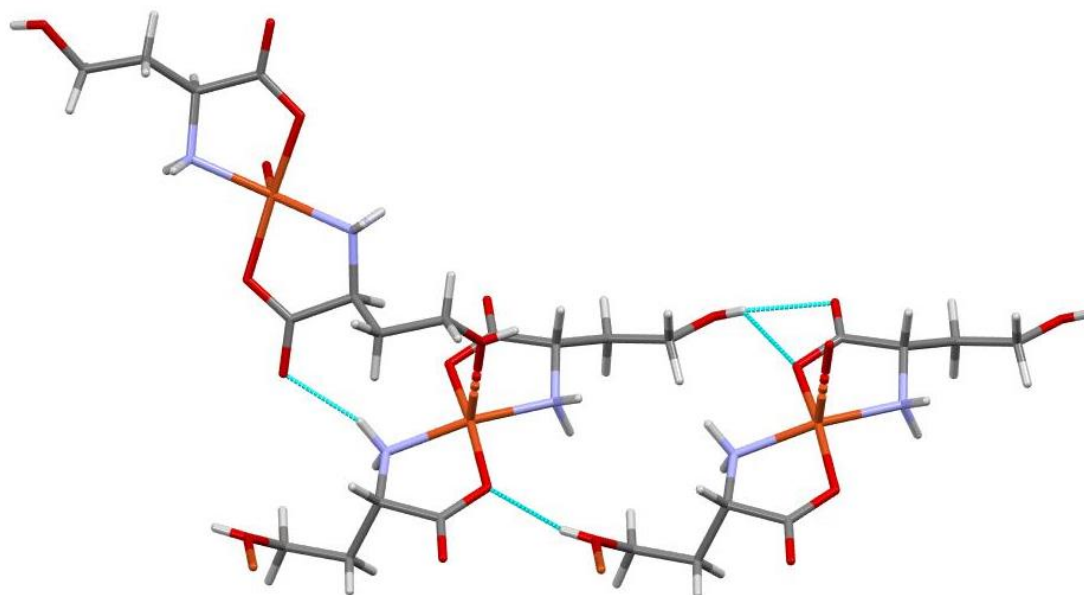
Atomi	Duljine veza/Å	Atomi	Kutovi veza/°
Cu1–N1	1,976(3)	N1–Cu1–O1D	109,98(12)
Cu1–N2	1,982(3)	N1–Cu1–N2	163,44(14)
Cu1–O1D	2,401(3)	O11–Cu1–O1D	94,58(11)
Cu1–O12	1,939(3)	O12–Cu1–N1	90,69(11)
Cu1–O11	1,969(3)	O12–Cu1–O11	171,30(12)

Na slici 24 vidi se povezivanje kompleksa uz formiranje 1D cik-cak koordinacijskog polimera spoja **1**



Slika 24. Povezivanje kompleksa pomoću kisika O1D iz hidroksilne skupine bočnog ogranka L-Hser uz nastajanje koordinacijskog polimera *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**1**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar.

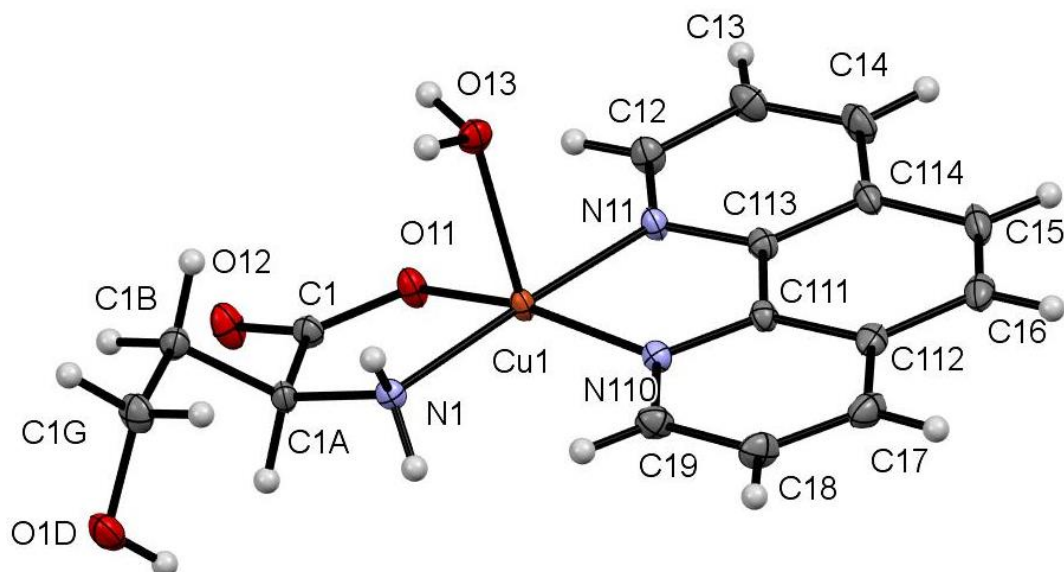
Lanci se međusobno povezuju vodikovim vezama tvoreći 3D supramolekulsku strukturu (slika D1). Duž kristalografske osi *a* koplarni kompleksi susjednih lanaca povezuju se bifurkiranim O–H<sub>hidroksid</sub>⋯O vodikovim vezama, dok amino-skupine ostvaruju tri vodikove veze, dvije sa susjednim lancima (N<sub>amin</sub>–H⋯O<sub>hidroksid</sub> i N<sub>amin</sub>–H⋯O<sub>karboksilat</sub>) i jednu intramolekulsku N<sub>amin</sub>–H⋯O<sub>karboksilat</sub> vodikovu vezu (slika 25, tablica D1).



Slika 25. Prikazane vodikove veze  $O-H_{\text{hidroksid}} \cdots O$  i intramolekulska  $N_{\text{amin}}-H \cdots O$  koordinacijskog polimera strukture  $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$  (**1**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika.

#### 4.1.2. Kompleks $[Cu(L-Hser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (**2**)

Spoj  $[Cu(L-Hser)(H_2O)(phen)]_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (**2**) kristalizira u triklinskom sustavu, u necentrosimetričnoj prostornoj grupi  $P 1$ . Vrijednosti parametra utočnjavanja kristalne strukture: faktor neslaganja ( $R$  faktor), prikladnost modela ( $S$  faktor) i Flackov parametar ukazuju na točno riješenu i utočnjenu kristalnu strukturu. Osnovni kristalografski podatci nalaze se u tablici 1. U asimetričnoj jedinici nalaze se četiri simetrijski neovisna diskretna kompleksna kationa bakra(II), dva sulfatna aniona i 12 kristalizacijskih molekula vode. Metalni centar bakra(II), u sva četiri simetrijski neovisna kompleksna kationa, koordiniran je s pet atoma koji čine kvadratnu piramidu. U ekvatorijalnoj ravnini bakar(II) je koordiniran s dva atoma dušika iz 1,10-fenantrolina te karboksilatnim atomom kisika i atomom dušika iz L-homoserinata, čineći dva peteročlana kelatna prstena. U apikalnom položaju koordinirana je molekula vode (slike 26 i D1). Najveća udaljenost u ekvatorijalnoj ravnini kompleksnog kationa je  $Cu4-N410$  koja iznosi  $2,017(3)$  Å, a u apikalnoj ravnini  $Cu4-O43$  i iznosi  $2,313(3)$  Å (shema numeriranja na slici 27). Duljine koordinacijskih veza u sva četiri simetrijski neovisna kompleksna kationa navedena su u tablici 3.



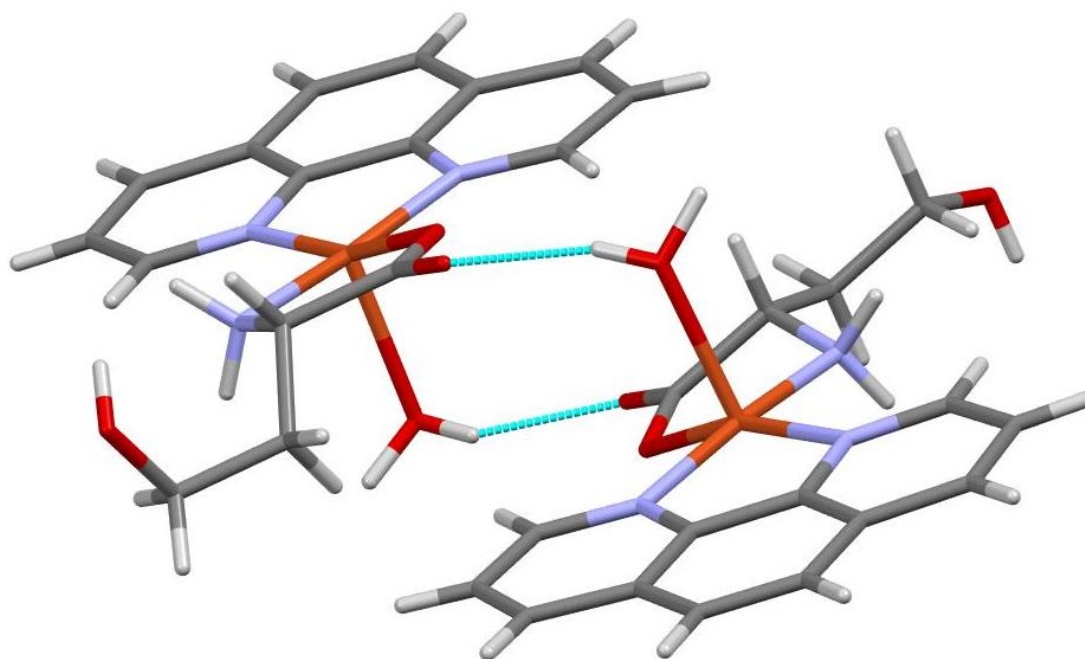
Slika 26. Shema numeriranja jednog kompleksnog kationa u asimetričnoj jedinici spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**), atomi u ostalim simetrijski neovisnim kompleksnim kationima numerirani su na ekvivalentan način.

Tablica 3. Duljine veza u četiri simetrijski neovisna kompleksna kationa spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

	<b>Cu1</b>	<b>Cu2</b>	<b>Cu3</b>	<b>Cu4</b>
$\text{Cu}^{\text{a}}-\text{N}_{\text{amin}}/\text{Å}$	2,000(3)	1,998(3)	1,986(3)	1,998(3)
$\text{Cu}^{\text{a}}-\text{N10}_{\text{fenantrolin}}/\text{Å}$	2,009(3)	2,016(3)	2,017(3)	2,017(3)
$\text{Cu}^{\text{a}}-\text{N1}_{\text{fenantrolin}}/\text{Å}$	2,014(3)	2,005(3)	1,996(3)	2,002(3)
$\text{Cu}^{\text{a}}-\text{O1}_{\text{karboksilat}}/\text{Å}$	1,944(3)	1,941(3)	1,967(3)	1,964(2)
$\text{Cu}^{\text{a}}-\text{O}_{\text{voda}}/\text{Å}$	2,260(3)	2,298(3)	2,231(3)	2,313(3)

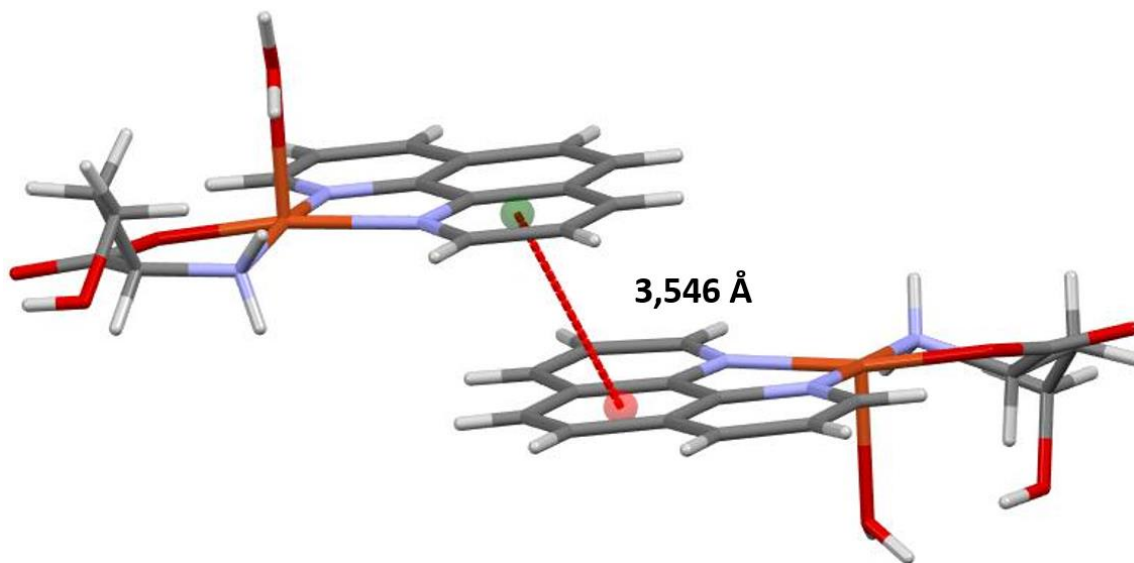
<sup>a</sup> Cu atomi u kompleksnim kationima su označeni kao Cu1, Cu2, Cu3 i Cu4

Lanci se međusobno povezuju vodikovim vezama između koordiniranih molekula vode i kisikova atoma iz karboksilatne skupine udaljenosti  $d(\text{D}\cdots\text{A})$  iznose 2,764(4) i 2,713(4) Å (slika 27). Dodatno amino-skupine tvore dvije vodikove veze sa susjednom molekulom kristalizacijske vode i sulfatnim anionom. Kompleksna mreža vodikovih veza između kationa, aniona i molekula vode tvori 3D supramolekulsku strukturu (tablica D3). Spoj **2** je porozan i sadrži 1D kanale međusobno povezanih molekula vode (slika D3). U spoju **2** pronađen je bliski kontakt Cu4 i kisika iz susjedne karboksilatne skupine udaljenosti 2,857 Å i Cu2 sa susjednom karboksilatnom skupinom udaljenosti 3,063 Å (slika D4).



Slika 27. Vodikove veze  $O_{\text{voda}}-\text{H}\cdots O_{\text{karboksilat}}$  spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika.

Također važne elektrostatske interakcije između fenantrolinskih prstena su  $\pi$ -interakcije zbog kojih dolazi do slaganja prstena u lance (slika D5). Najkraća interakcija između centroida aromatskih prstena N210–C29–C28–C27–C212–C211 i C45–C46–C412–C413–C414 iznosi 3,546 Å, aromatski prsteni se slažu načinom „lice-lice“ (slika 29). Posmak između N210–C29–C28–C2–C212–C211 i C45–C46–C412–C413–C414 prstena je 1,437 Å (slika 28).



Slika 28. Najkraća udaljenost centroida aromatskih prstena N210–C29–C28–C27–C212–C211 i C45–C46–C412–C413–C414 u spoju  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

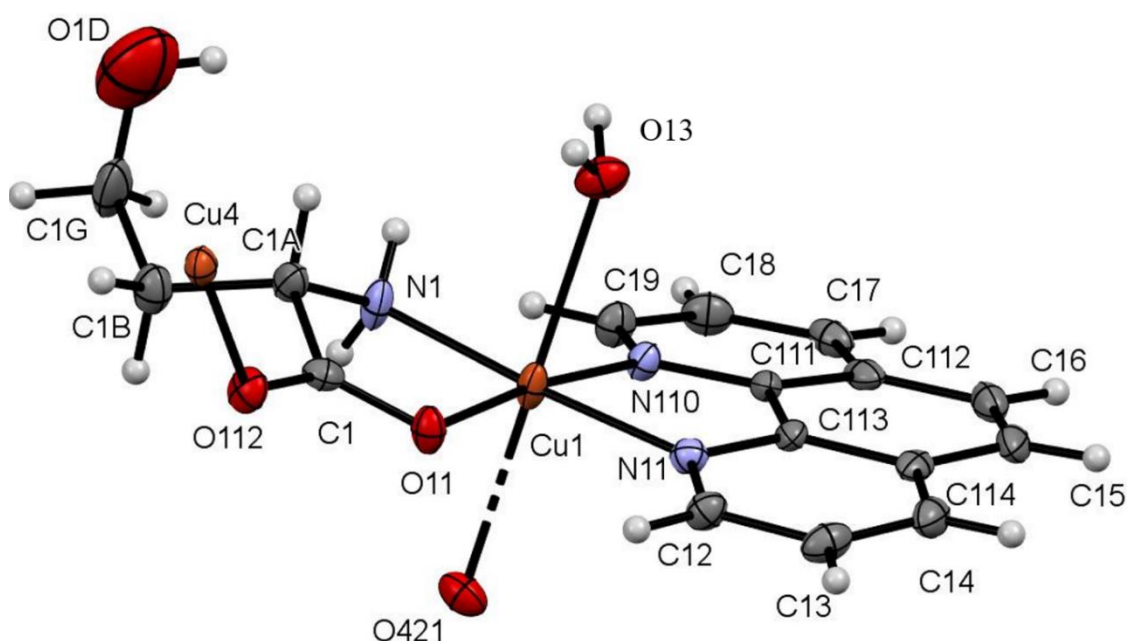
#### 4.1.3. Kompleks $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)

Kompleks  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**) je 1D koordinacijski polimer i kristalizira u  $P1$  necentrosimetričnoj prostornoj grupi, triklinskog sustava. Vrijednosti parametra utočnjavanja kristalne strukture: faktor neslaganja ( $R$  faktor), prikladnost modela ( $S$  faktor) i Flackov parametar ukazuju na točno riješenu i utočnjenu kristalnu strukturu. Osnovni kristalografski podatci nalaze se u tablici 1. U asimetričnoj jedinici nalaze se četiri simetrijski neovisna kompleksna kationa, dva sulfatna aniona i 12 kristalizacijskih molekula vode. Bakrovi(II) atomi u tri su kompleksna kationa pentakoordinirani, a u jednom kompleksnom kationu bakrov(II) atom je heksakoordiniran.

Od tri pentakoordinirana kompleksna kationa, u dva je na apikalnom mjestu koordiniran atom kisika karboksilatne skupine, a u trećem molekula vode. U kvadratno piramidalnim kompleksnim kationima udaljenosti  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$  iznose 2,347 Å, a udaljenost  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{voda}}$  iznosi 2,231(3) Å (tablica 4). Najdulja veza u ekvatorijalnoj ravnini u pentakoordiniranim kompleksnim kationima iznosi 2,024(4) Å ( $\text{Cu4}-\text{N11}$ ), a najkraća veza iznosi 1,932(4) Å ( $\text{Cu2}-\text{O21}$ ). Simetrijski neovisan kompleksni kation koji sadrži  $\text{Cu3}$  atom u aksijalnom položaju ima koordiniranu vodu, uz udaljenost  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{voda}}$  2,349 Å te u drugom aksijalnom položaju bliski kontakt s atomom kisika iz susjedne karboksilne skupine na udaljenosti  $\text{Cu3}-$

$O_{\text{karboksilat}}$  2,961 Å. Sve duljine veza nalaze se u tablicama 5 i D4, a na slikama 29 i D5 nalazi se shema numeriranja.

Metalni je centar kompleksnog kationa koji sadži atom Cu1 koordiniran sa šest atoma, a duljine veza su u skladu s očekivanim za izduženu oktaedarsku geometriju. U tom heksakoordiniranom kompleksnom kationu na aksijalnim položajima je na Cu1 atom vezan karboksilat iz susjednog kompleksnog kationa i molekula vode (slika 29). Primjetan je *trans*-utjecaj te su Cu1–O udaljenosti nešto veće i iznose: Cu1–O<sub>voda</sub> 2,503(3) Å i Cu1–O<sub>karboksilat</sub> 2,574 Å.



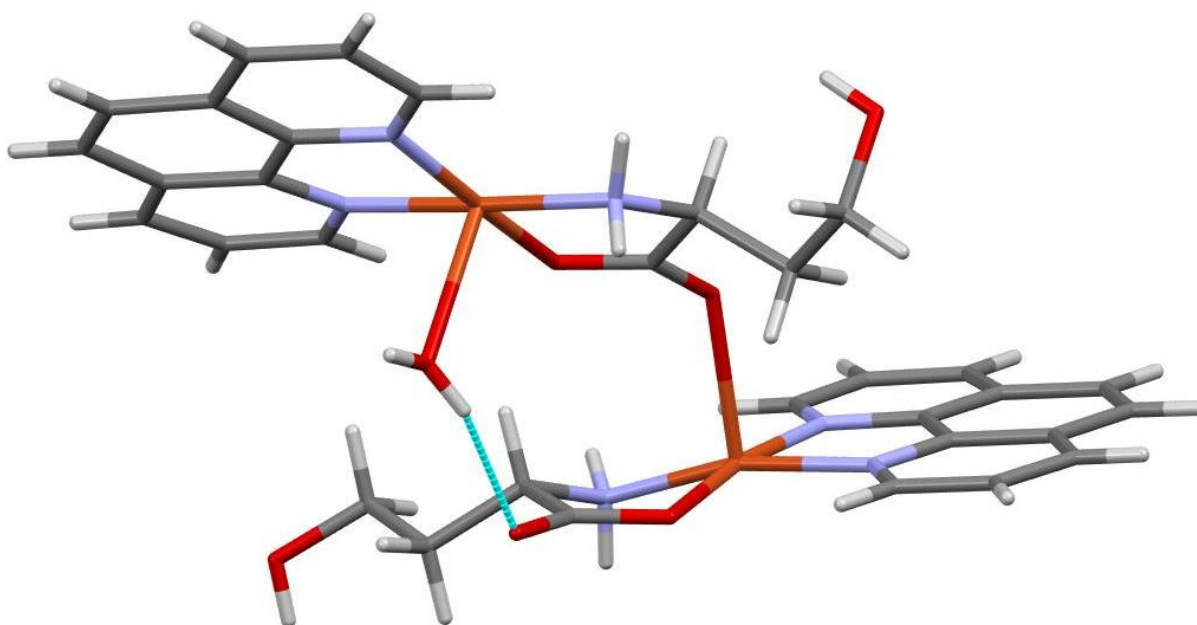
Slika 29. Shema numeriranja jednog kompleksnog kationa u asimetričnoj jedinici spoja  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**), atomi u ostalim simetrijski neovisnim kompleksnim kationima numerirani su na ekvivalentan način.

Tablica 4. Duljine koordinacijskih veza u kristalnoj strukturi **3**

	<b>Cu1</b>	<b>Cu2</b>	<b>Cu3</b>	<b>Cu4</b>
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-N}_{\text{amin}}/\text{Å}$	2,001(5)	1,997(5)	2,014(5)	2,024(4)
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-N10}_{\text{fenantrolin}}/\text{Å}$	2,008(4)	2,022(4)	2,014(5)	2,011(5)
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-N1}_{\text{fenantrolin}}/\text{Å}$	1,983(5)	1,985(5)	2,002(5)	2,003(5)
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-O1}_{\text{karboksilat}}/\text{Å}$	1,955(4)	1,932(4)	1,949(4)	1,932(4)
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-O41}_{\text{karboksilat}}/\text{Å}$	2,574	2,372(4)	-	2,372(4)
$\text{Cu}^{\text{a}}\text{-O}_{\text{voda}}/\text{Å}$	2,503(3)	-	2,231(3)	-

<sup>a</sup> Cu atomi u kompleksnim kationima su označeni kao Cu1, Cu2, Cu3 i Cu4

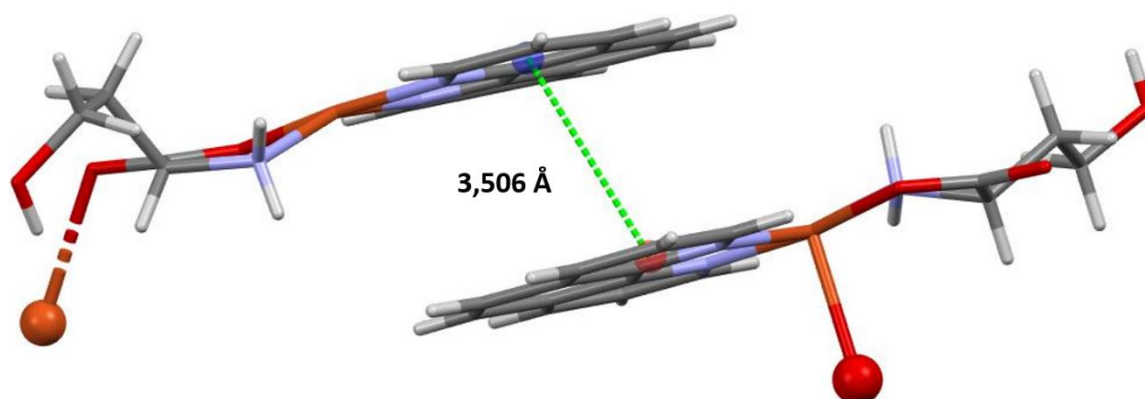
Kompleksni kationi se međusobno povezuju diskretnom vodikovom vezom između susjednih atoma kisika karboksilatne skupine i koordinirane vode,  $O_{\text{voda}}-\text{H}\cdots O_{\text{karboksilat}}$  ( $d(\text{D}\cdots\text{A})$  iznosi 2,859(6) Å). Amino-skupine ostvaruju dvije vodikove veze ( $N_{\text{amin}}-\text{H}\cdots O_{\text{voda}}$ ,  $N_{\text{amin}}-\text{H}\cdots O_{\text{sulfat}}$ ) izvan lanca sa susjednom kristalizacijskom vodom i sulfatnim ionom (tablica D5 i slika 30). Vodikovim vezama spoj **3** se povezuje u 3D supramolekulsku strukturu. Spoj **3** je porozan i tvori kanale s molekulama voda kroz strukturu (slika D9).



Slika 30. Vodikova veza  $O_{\text{voda}}-\text{H}\cdots O_{\text{karboksilat}}$  koordinacijskog polimera  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom atom bakra.

Za kristalnu strukturu spoja **3** su važne elektrostatske  $\pi$ -interakcije između fenantrolinskih prstena zbog kojih dolazi do slaganja prstena u lance (slika D8). Najkraća udaljenost između centroida aromatskih prstena N21–C23–C214–C213–C24–C22 i C42–C43–C44–N41–C413–C414 iznosi 3,506 Å, prsteni se slažu u lance, „lice-lice“ načinom (slika 31). Prsteni nisu točno jedan iznad drugoga te je posmak 1,191 Å.





Slika 31. Najkraća udaljenost centroida aromatskih prstena N21–C23–C214–C213–C24–C22 i C42–C43–C44–N41–C413–C414 spoja  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**).

## 4.2. EPR magnetska analiza

EPR spektri istraženih Cu(II) spojeva snimljeni su eksperimentalno pri tri različite temperature: pri sobnoj temperaturi, 150 K i 78 K. Spoj **3** koji je bio izrazito vlažan nije snimljen pri sobnoj temperaturi. Simulirani spektri i dobivene vrijednosti  $g$ -tenzora izrađeni su pomoću programa EasySpin<sup>76</sup> koristeći oblik spinskog Hamiltonijana prikladan za bakrove(II) ione:

$$H = \mu_B B g S + S A I \quad (9)$$

gdje je  $A$  hiperfinski tenzor koji opisuje interakciju između elektronskog i jezgrinog spina te  $I$  predstavlja nuklearni spinski operator. Prvi član opisuje elektronski Zeemanov efekt, a drugi član u hamiltonijanu predstavlja hiperfino vezanje između elektronskog ( $S = \frac{1}{2}$ ) i jezgrinog ( $I = \frac{3}{2}$ ) spina kod bakra. Tijekom simulacije spektara istih spojeva pri različitim temperaturama, korištene su iste vrijednosti spinskih parametara, mijenjajući širinu EPR linija  $l_w$ . Korišteni oblik linija u simulacijama bio je Lorentzov. U simulacijama korišteno je i tzv.  $g$ -naprezanje (engl. *g-strain*), parametar koji opisuje Gaussovu distribuciju  $g$ -faktora oko neke srednje vrijednosti. Izračunat je i parametar  $R$  koji ukazuje gdje se većinski nalazi nespareni elektron u osnovnom stanju. Tri su moguća mjesta lokalizacije nesparenog elektrona:  $d_{x^2-y^2}$  orbitala,  $d_{z^2}$  orbitala ili kombinacija obje orbitale. Za vrijednosti parametra  $R > 1$  osnovno stanje nesparenog elektrona većinski je u  $d_{z^2}$  orbitali, a ako je  $R < 1$  tada se nespareni elektron većinski nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali.<sup>18</sup> Ukoliko je nespareni elektron u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali, to ukazuje na tri moguće koordinacijske geometrije: izduženi oktaedar, kvadratnu piramidu i kvadratno planarnu geometriju. Ako je nespareni elektron lokaliziran u  $d_{z^2}$  orbitali, tada su moguće

geometrije spljošteni oktaedar ili trigonska bipiramida. Vrijednosti parametra  $R$  izračunate su formulom 10.<sup>18,77</sup>

$$R = \frac{(g_y - g_x)}{(g_z - g_y)} \quad (10)$$

Izračunat je također i Addisonov strukturni parametar  $\tau$  koji vrijedi za petakoordinirane centralne atome, pomoću parametra  $\tau$  moguće je odrediti u kakvoj se geometriji nalazi petakoordinirani atom. Dvije su moguće geometrije: kvadratna piramida ili trigonska bipiramida. Ukoliko su vrijednosti  $0 < \tau < 0,5$ , tada je geometrija kvadratna piramida. Vrijednosti  $0,5 < \tau < 1$  ukazuju da je geometrija trigonska bipiramida. Vrijednosti  $\tau$  za idealnu kvadratnu piramidu s kutovima  $\alpha = \beta = 180^\circ$  iznosi 0. Kutovi  $\beta$  i  $\alpha$  predstavljaju kutove nasuprotnih veza u ekvatorijalnoj ravnini gdje je kut  $\beta$  veći od kuta  $\alpha$ . Vrijednosti  $\tau$  moguće je izračunati pomoću formule 11.<sup>78</sup>

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)^\circ}{60} \quad (11)$$

#### 4.2.1. Kompleks $trans-[Cu(\mu-L-Hser)(L-Hser)]_n$ (**1**)

Spoj **1** s dva koordinirana L-homoserinata u ekvatorijalnoj ravnini i hidroksilnom skupinom iz susjednog bočnog ogranka L-homoserinata u apikalnom položaju ima tzv. normalni spektar bakra, spektar kojemu se  $g$  vrijednosti odnose kao  $g_{//} > g_{\perp} \cong g_e = 2,0023$  gdje je  $g_e$   $g$ -faktor slobodnog elektrona. Eksperimentalni i simulirani spektar vidljiv je na slici 32.  $g_{//}$  ili  $g_z$  predstavlja  $g$ -faktor za aksijalnu os, koji se poklapa s vezom Cu1–O1D.  $g_{\perp}$  predstavlja  $g$ -faktor u ravnini okomitoj na aksijalnu os, definiranoj vezama Cu1–O11, Cu1–N1, Cu1–O12, Cu1–N2 (slika 23). Sve vrijednosti  $g$ -tenzora mogu se pronaći u tablici 5. Parametar  $R$  za ovaj spoj iznosi 0,11 i ukazuje da je osnovno stanje nesparenog bakrovog elektrona  $d_{x^2-y^2}$ . Addisonov strukturni parametar  $\tau$  iznosi 0,13 i ukazuje da se radi o geometriji kvadratne piramide. Sve vrijednosti parametara  $R$  i  $\tau$  nalaze se u tablici 6. Sve slike EPR spektara načinjene su u programu OriginPro.<sup>79</sup>

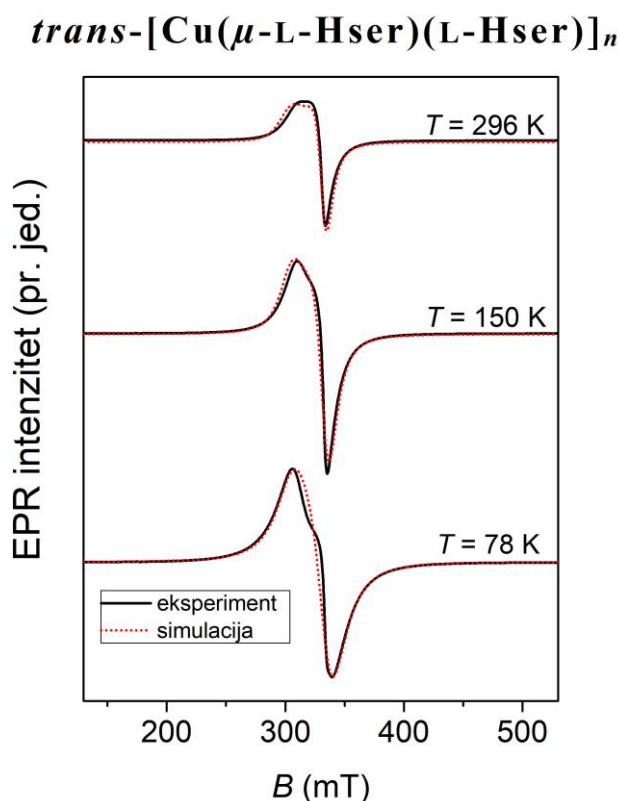
Tablica 5. Vrijednosti parametara spinskog Hamiltonijana

Kompleks	$g = [g_x \ g_y \ g_z]$	$g_{naprezanje}$	A (MHz)	$l_w / \text{mT}$	T / K
1	[2,06 2,08 2,26]	[0,0 0,0 0,1]	[0 0 0]	20	296
		[0,0 0,0 0,0]		12	150
		[0,0 0,0 0,0]		9	78
2	[2,05 2,06 2,27]	[0,0 0,0 0,15]	[0 0 270]	9,5	296
		[0,0 0,0 0,20]		8	150
		[0,0 0,0 0,20]		8	78
3	[2,05 2,08 2,22]	[0,0 0,0 0,15]	[0 0 246]	7,5	150
		[0,0 0,0 0,15]		7,5	78

Tablica 6. Vrijednosti parametra  $R$  i Addisonovog strukturnog parametra  $\tau$ 

Kompleks	$R^{18,77}$	$\tau^{78}$	Osnovno stanje	Koordinacijski poliedar
1	0,11	0,13	$d_{x^2-y^2}$	kvadratna piramida
2	0,05	Cu1 = 0,2	$d_{x^2-y^2}$	kvadratna piramida
		Cu2 = 0,029		
		Cu3 = 0,1895		
		Cu4 = 0,11		
3	0,21	Cu1 = 0,02	$d_{x^2-y^2}$	izduženi oktaedar
		Cu2 = 0,086		(Cu1) <sup>1</sup>
		Cu3 = 0,046		kvadratna piramida
		Cu4 = 0,15		(Cu2, Cu3 i Cu4)

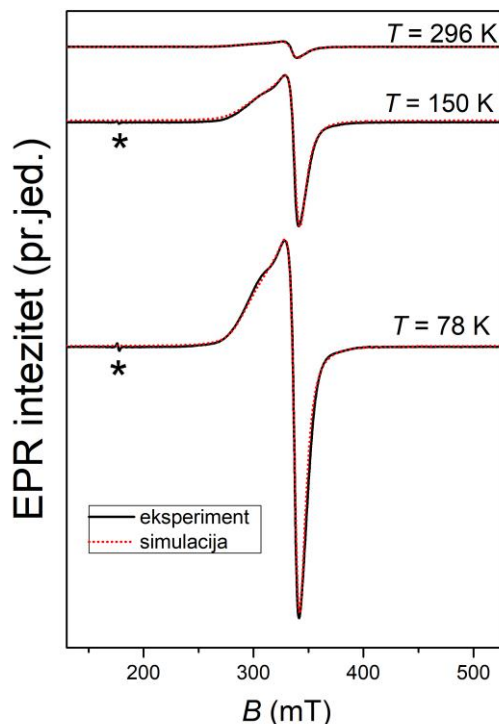
<sup>1</sup> Geometrija izvedena iz strukturnih podataka



Slika 32. Eksperimentalni (crne linije) i simulirani spektri (crvene iscrtane linije) kompleksa **1** pri različitim temperaturama.

#### 4.2.2. Kompleks [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**)

Spoj **2** ima  $g_{//} > g_{\perp} \cong g_e = 2.0023$  što znači da je spektar normalnog oblika. Vrijednosti  $g_{//}$  ili  $g_z$  najveće su, a vrijednosti  $g_{\perp}$  i  $g_e$  vrlo su slične, gotovo jednake. Sve vrijednosti  $g$ -tenzora nalaze se u tablici 5, a izgled eksperimentalnog i simuliranog spektra nalazi se na slici 33.  $g_{//}$  ili  $g_z$  predstavlja  $g$ -faktor za aksijalnu os, koji se poklapa s vezom Cu1–O13, Cu2–O23, Cu3–O33 i Cu4–O43.  $g_{\perp}$  predstavlja  $g$ -faktor u ravnini okomitoj na aksijalnu os, definiranoj vezama za kompleksni kation koji sadrži Cu1 atom Cu1–O11, Cu1–N1, Cu1–N11, Cu1–N110, (slika 26). Parametar  $R$  iznosi 0,05 i ukazuje da se nespareni elektron bakra(II) nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali. Parametar  $\tau$  iznosi 0,13 i ukazuje da se radi o kvadratnoj piramidi.  $\tau$  je izračunat za sva četiri simetrijski neovisna kompleksna kationa. Sve vrijednosti parametara  $R$  i  $\tau$  nalaze se u tablici 6.

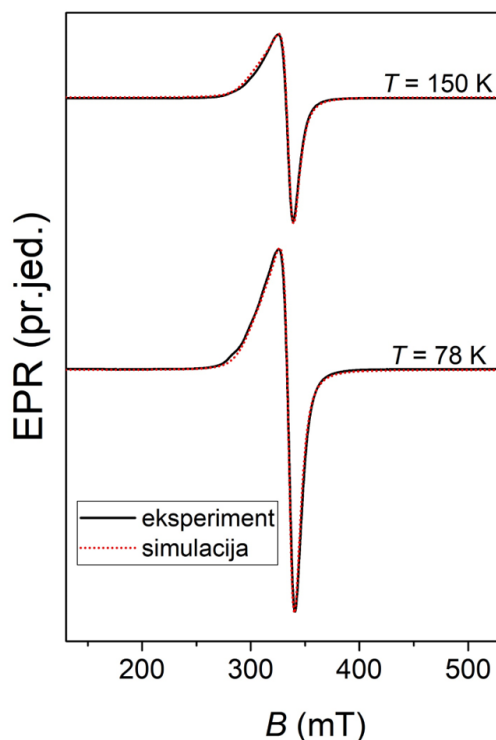
$$[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$


Slika 33. Eksperimentalni (crne linije) i simulirani spektri (crvene isctane linije) kompleksa **2** pri različitim temperaturama. Slaba linija pri temperaturi 150 i 78 K označena simbolom\* predstavlja signal šupljine u kojoj se nalazi uzorak.

#### 4.2.3. Kompleks $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)

Spoj **3** ima normalan spektar za koji vrijedi  $g_{//} > g_{\perp} \cong g_e = 2.0023$ .  $g_{//}$  ili  $g_z$  predstavlja  $g$ -faktor za aksijalnu os, koji se poklapa s vezama u četiri kompleksna kationa Cu1–O421–O13, Cu2–O312, Cu3–O33, Cu4–O112.  $g_{\perp}$  predstavlja  $g$ -faktor u ravnini okomitoj na aksijalnu os, definiranoj vezama za kompleksni kation koji sadrži Cu1 atom; Cu1–O11, Cu1–N1, Cu1–N11, Cu1–N110 (slika 29). Izgled eksperimentalnog i simuliranog spektra uzroka **3** nalazi se na slici 34, a sve vrijednosti parametara spinskog Hamiltonijana u tablici 5. Spektar i podatci dobiveni pri sobnoj temperaturi nisu priloženi zbog stanja uzorka koje je bilo izrazito vodeno. Parametar  $R$  iznosi 0,21 što znači da je nespareni elektron lokaliziran u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali. S obzirom na to da se nespareni elektron nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali, moguće su tri geometrije: izduženi oktaedar, kvadratna piramida ili kvadratno planarna. Pomoću parametra  $\tau$  moguće je suziti izbor mogućih koordinacija na jednu mogućnost. Vrijednosti  $\tau$  za spoj iznosi 0,07 što znači da je pentakoordinirani bakar(II) geometrije kvadratne piramide. Parametar je izračunat za svaki simetrijski neovisan kompleksni kation, a vrijednosti se nalaze u tablici. Vrijednost

parametara  $R$  i  $\tau$  nalazi se u tablici 6. Najkraća udaljenost između dva atoma bakra u lancu iznosi 5,661 Å.



Slika 34. Eksperimentalni (crne linije) i simulirani spektri (crvene iscrtane linije) kompleksa **3** pri različitim temperaturama.

### 4.3. Odnos magnetskih svojstava i kristalne strukture

Prema strukturnim podacima, u spojevima **1**, **2** i **3** koordinacijski poliedar oko bakra(II) je kvadratna piramida. Iznimka je jedan simetrijski neovisan kompleksni kation spoja **3** u kojem je bakrov(II) atom heksakoordiniran, geometrije izduženog oktaedra. Iz magnetskih podataka dobivenih za sva tri spektra,  $g$  vrijednosti u odnosu  $g_{//} > g_{\perp} \cong g_e = 2.0023$  što upućuje da je spektar normalan ( $g$  vrijednosti su vidljive u tablici 5). Za sva tri spoja vrijednost  $g_z$  je najveća i predstavlja aksijalnu os, koja odgovara vezi bakar–kisik u svim kristalnim strukturama. U kompleksu **1** aksijalno je koordiniran atom kisika iz hidroksilne skupine bočnog ogranka L-homoserinata susjednog kompleksa, a u spojevima **2** i **3** aksijalno su koordinirani atomi kisika iz susjednih karboksilatnih skupina ili koordiniranih molekula vode. Stoga se nespareni elektron nalazi u ekvatorijalnoj ravnini određenoj bakrovim(II) atomom i po jednim koordiniranim atomom kisika i dušika iz dva L-homoserinata u *trans*-konfiguraciji (**1**) te bakrovim(II) atomom i jednim koordiniranim atomom kisika i dušika iz L-homoserinata i dva

atoma dušika iz 1,10-fenantrolina (**2**, **3**). Magnetski rezultati  $g$  vrijednosti upućuju na to da je za očekivati geometriju izduženog oktaedra, kvadratne piramide ili kvadratnu geometriju. Računanjem parametra  $R$  koji je za sva tri spoja manji od 1 zaključujemo da se nespareni elektron nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali.<sup>18</sup> Strukturni podatci izvrsno se slažu s magnetskim podacima koji pokazuju da je koordinacijski poliedar u kompleksima **1**, **2** i **3** kvadratna piramida, osim u jednom simetrijski neovisnom kompleksnom kationu u spoju **3**, čija je geometrija izduženi oktaedar. U spoju **3**, gdje su bakrovi atomi strukturno neekvivalentni, EPR spektroskopija ne može razlikovati različite lokalne geometrije bakra(II) u jediničnoj ćeliji jer mjerenja nisu rađena na uzorku jediničnog kristala nego na prahu. Magnetski neekvivalentne bakrove(II) atome u asimetričnoj jedinici moguće je opaziti snimanjem EPR spektara jediničnog kristala koji se rotira u magnetskom polju (slike D10 i D11).<sup>80,81,82</sup>

Spoj **1** je koordinacijski polimer koji se povezuje atomom kisika iz hidroksilne skupine u bočnom ogranku L-homoserinata. Najkraća udaljenost između dva atoma bakra u lancu iznosi 6,687 Å, dok je između dva susjedna lanca najkraća Cu–Cu udaljenost 6,367 Å. Spoj **2** sadrži diskretne komplekse te najkraća udaljenost između bakrovih atoma iznosi 5,661 Å. Spoj **3** je 1D koordinacijski polimer s bakrom(II) koji je premošten atomom kisika te se u beskonačne lance povezuje preko karboksilatne skupine susjednog kompleksa. U spoju **3** najkraća udaljenost između dva atoma bakra(II) susjednih lanaca iznosi 5,157 Å. Za sva tri spoja vrijedi da udaljenost između dva najbliže udaljena atoma bakra(II) iznosi između 5,1–6,4 Å, stoga je elektron-elektron interakcija između atoma bakra(II) mala odnosno zanemariva.

## § 5. ZAKLJUČAK

Okarakterizirana su tri koordinacijska spoja bakra(II) s L-homoserinatom (L-Hser) i 1,10-fenantrolinom (phen) metodom rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu i elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR). Određene su kristalne i molekulske strukture spojeva: *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (**1**), [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (**2**) i {[Cu( $\mu$ -L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)][Cu( $\mu$ -L-Hser)(phen)]SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**3**). Rješavanjem i utočnjavanjem kristalnih struktura dobiveni su podaci za faktor neslaganja (*R* faktor) koji iznosi 0,0385 (spoj **1**), 0,0341 (spoj **2**) i 0,0248 (spoj **3**), što upućuje na točno riješene i utočnjene kristalne strukture. Flackov parametar za sve tri kristalne strukture iznosi približno nula. Svi spojevi kristaliziraju u necentrosimetričnim prostornim grupama: spoj **1** u monoklinskoj *P* 2<sub>1</sub>, a spojevi **2** i **3** u triklinskoj *P* 1. Kompleks **1** ima geometriju kvadratne piramide u kojem su na Cu(II) atom u ekvatorijalnoj ravnini vezana dva L-homoserinata, a u apikalnom položaju je koordinirana hidroksilna skupina susjednog L-homoserinata. U kompleksnim kationima spojeva **2** i **3** u kojima je bakrov(II) atom pentakoordiniran su na bakar(II) u ekvatorijalnoj ravnini koordinirani L-homoserinat i 1,10-fenantrolin, a apikalno molekula vode (u sva četiri simetrijski neovisna kationa spoja **2**, te u jednom kompleksnom kationu spoja **3**) ili karboksilat (u dva kompleksna kationa spoja **3**). Jedan kompleksni kation u spoju **3** je heksakoordiniran tako da su na bakar(II) u ekvatorijalnoj ravnini koordinirani L-homoserinat i 1,10-fenantrolin, a u aksijalnim položajima molekula vode i susjedni karboksilat. Spojevi **1** i **3** su 1D koordinacijski polimeri s bakrovim(II) atomima premošćenim preko hidroksilne skupine (u koordinacijskom polimeru **1**) ili karboksilatne skupine (u koordinacijskom polimeru **3**) L-homoserinata iz susjednog kompleksa. Spoj **2** sadrži diskretne kompleksne katione. Spojevi **2** i **3** su porozni te sadrže beskonačne 1D kanale kristalizacijskih molekula vode.

Upotrebom EPR spektroskopije dobiven je uvid u magnetsku strukturu proučavanih spojeva. Iz normalnog oblika spektra za koji vrijede odnosi *g*-tenzora  $g_{//} > g_{\perp} \cong g_e = 2,0023$  zaključuje se da se nesparni elektron bakra(II) nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali. Za bakrove(II) komplekse u spojevima **1**, **2** i **3** iz strukturnih i magnetskih podataka može se zaključiti da je njihova geometrija kvadratna piramida izuzev jednog simetrijski neovisnog kompleksnog kationa u spoju **3**. Isključivo iz strukturnih podataka za kompleks Cu1 u spoju **3**, može se reći



da ima geometriju izduženog oktaedra. Dobiveni magnetski podatci izvrsno se slažu sa strukturnim. EPR rezultati nadalje pokazuju da su sva tri kompleksa paramagnetska.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

®	registrirani zaštitni znak
acac	acetilacetonat
dmbipy	2,2-dimetil-2,2'-bipiridin
HGly	zwitterionski oblik glicina
bipy	2,2'-bipiridin
CSD	The Cambridge Structural Database
CW-EPR	continuous wave – elektronska paramagnetska rezonancija
en	etan-1,2-diamin
EPR	elektronska paramagnetska rezonancija
ESR	elektronska spinska rezonancija
HF-EPR	high-field / high-frequency – elektronska paramagnetska rezonancija
Hlle	zwitterionski oblik izoleucina
L	lijeva konfiguracija na kiralnom ugljikovu atomu
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
ox <sup>2-</sup>	oksalatni ion
phen	1,10-fenantrolin
HThr	zwitterionski oblik treonina
X-područje	područje frekvencije 9,4 GHz i rezonantnog polja 0,3

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. D. Vušak, N. Smrečki, B. Prugovečki, I. Dilović, I. Kirasić, D. Žilić, S. Muratović, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 21637–21645.
2. D. Kannan, M. N. Arumugham, *International Journal of Research in Controlled Release* **2** (2012) 10–17.
3. X. Li, Z. Zhang, C. Wang, T. Zhang, K. He, F.J. Deng, *Inorg. Biochem.* **105** (2011) 23–30.
4. J.D. Ranford, P.J. Sadler, D.A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **22** (1993) 3393–3399.
5. D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj, D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049–6061.
6. A.C. Kathalikkattil, K.K. Bisht, P.S. Subramanian, E. Suresh, *Polyhedron* **29** (2010) 1801–1809.
7. B.M. Weckhuysen, A.A. Verberckmoes, L. Fu, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 9456–9461.
8. I.J. Vitōrica-Yrezábal, S. Libri, J.R. Loader, G. Mínguez Espallargas, M. Hippler, A.J. Fletcher, S.P. Thompson, J.E. Warren, D. Musumeci, M.D. Ward, L. Brammer, *Chem. A Eur. J.* **21** (2015) 8799–8811.
9. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 268–381.
10. E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, Wiley-VCH, New York, 1992, str. 1–32.
11. I. Filipović, S. Lipanvić, *Opća i anorganska kemija*, Zagreb, Školska knjiga, 1995, str. 322–344.
12. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
13. G.A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2010, str. 1–82.
14. M. Menelaou, N. Lalioti, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, C. Mateescu, A. Salifoglou, *Polyhedron* **40** (2012) 134–144.
15. C.I. Gibson, L.J., Ashby, M.F., Schajer, G.S., Robertson, *Proc. R. Soc. A* **382** (1982) 25–42.
16. M.A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 1784–1795.
17. <https://chem.libretexts.org> (datum pristupa 29.12.2020.)
18. E. Garribba, G. Micera, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 1229–1232.

19. M. Freitag, F. Giordano, W. Yang, M. Pazoki, Y. Hao, B. Zietz, M. Grätzel, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 9595–9603.
20. I. Imaz, M. Rubio-Martínez, I. Solé-Font, N.L. Rosi, D. MasPOCH, *Chem. Commun.* **47** (2011) 7287–7302.
21. R. Alderden, M.D. Hall, T.W. Hambley, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 728–734.
22. J. Serment-Guerrero, M.E. Bravo-Gomez, E. Lara-Rivera, L. Ruiz-Azuara, *J. Inorg. Biochem.* **166** (2017) 68–75.
23. M. E. Bravo-Gómez, J.C. García-Ramos, I. Gracia-Mora, L. Ruiz-Azuara, *J. Inorg. Biochem.* **103** (2009) 299–309.
24. L. Becco, A. Rodríguez, M.E. Bravo, M.J. Prieto, L. Ruiz-Azuara, B. Garat, V. Moreno, D. Gambino, *J. Inorg. Biochem.* **109** (2012) 49–56.
25. F. Carvallo-Chaigneau, C. Trejo-Solís, C. Gómez-Ruiz, E. Rodríguez-Aguilera, L. Macías-Rosales, E. Cortés-Barberena, C. Cedillo-Peláez, I. Gracia-Mora, L. Ruiz-Azuara, V. Madrid-Marina, F. Constantino-Casas, *BioMetals* **21** (2008) 17–28.
26. A. Tovar-Tovar, L. Ruiz-Ramírez, A. Campero, A. Romerosa, R. Moreno-Esparza, M.J. Rosales-Hoz, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 1045–1053.
27. J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, str. 1–33.
28. O. Yamauchi, A. Odani, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5938–5945.
29. K. Glastonbury, *Cult. Stud. Rev.* **25** (2019) 197–199.
30. J.K. MacLaren, C. Janiak, *Inorganica Chim. Acta* **389** (2012) 183–190.
31. G. Albrecht, R.B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 1087–1103.
32. J.C. Hall, *J. Parenter. Enter. Nutr.* **22** (1998) 393–398.
33. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
34. B. Dittrich, E. Sze, J.J. Holstein, C.B. Hübschle, D. Jayatilaka, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **68** (2012) 435–442.
35. K.K. Chacko, S. Swaminathan, K.R. Veena, *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 2057.
36. K.R. Cousins, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4115–4116.
37. Xiao-Ping Liu, Chi Yang, Xue-Yi Le, Xiao-Hua Zhou, Ling-Ying Wu, Shi Chen, CCDC 217577: *Exp. Cryst. Struct. Determ.* (2004).
38. F. Gschwind, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **67** (2011).

39. H. An, Y. Guo, Y. Li, E. Wang, J. Lü, L. Xu, C. Hu, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 521–523.
40. V. Bhatt, *Essentials of Coordination Chemistry: A Simplified Approach with 3D Visuals*, Elsevier Inc., London, 2015, str. 20–28.
41. R.D. Gillard, R. Mason, N.C. Payne, G.B. Robertson, *Chem. Commun.* **6** (1966) 155–156.
42. A. Dijkstra, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 588–590.
43. P. O'Brien, R. Gillard, B.W. Delf, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **4** (1979) 1301–1305.
44. C.S. Tautermann, J. Sabolovic, A.F. Voegele, K.R. Liedl, *J. Phys. Chem. B*, **3** (2004) 2098–2102.
45. D. Van der Helm, M.B. Lawson, E.L. Enwall, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27** (1971) 2411–2418.
46. <https://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm> (datum pristupa 28.01.2021.)
47. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SXD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html) (datum pristupa 28.01.2021)
48. Donald E. Sands, *Introduction to Crystallography*, Dover Publications, Inc., New York, 1969, str.114–121.
49. P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation*, John Wiley & Sons, Chichester, 2019, str. 1–51.
50. <https://www.elettra.trieste.it/> (datum pristupa 03.02.2021)
51. A. Carrington, A. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1967, str. 1–13.
52. S.K. Misra, *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Applications*, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, 2011, str. 1–15.
53. P.S. Subramanian, E. Suresh, P. Dastidar, S. Waghmode, D. Srinivas, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 4291–4301.
54. M.S. Bukharov, V.G. Shtyrlin, A.S. Mukhtarov, G. V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A.A. Krutikov, A.N. Il'In, N.Y. Serov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9411–9421.
55. J.W. Rohlf, *Modern Physics from  $\alpha$  to  $Z^0$* , John Wiley & Sons, Inc, New York, 1994, str. 221–268.
56. H.I. Ewen, E.M. Purcell, *Nature* **168** (1951) 356.

57. A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2011, str. 3–203.
58. P. Zeoman, *The L., E., and D. Phil. Mag. and J. of Sci.*, **43** (1896) str. 266–239.
59. S. V. Bhat, *Resonance* **20** (2015) 1012–1016.
60. P. Atkins, *Atkins' Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 513–553.
61. J. N. Lalena, D. A. Cleary, O. B.M. Hardouin Duparc, *Principles of Inorganic Materials Design*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2020, str. 1–39.
62. C.J. Gorter, L.J.F. Broer, *Physica*, **9** (1936) 591–596.
63. E.K. Zavoisky, *J. Phys.* **9** (1945) 211–216.
64. K.M. Salikhov, N.E. Zavoiskaya, *Resonance*, **20** (2015) 963–968.
65. G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber, *Quantitative EPR*, Springer Vienna, Vienna, 2010 str. 1–34.
66. D. Žilić, *Magnetsko polje na površini i dinamika energijskih prijelaza jednomolekulskih magneta*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
67. D. Vušak, *Strukturne transformacije u kompleksima kobalta, nikla i bakra s odabranim  $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatim*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
68. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, *CrysAlis PRO*, 2014.
69. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
70. G.M. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
71. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
72. C.F. MacRae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
73. A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **76** (2020) 1–11.
74. <https://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/E> (datum pristupa 16. prosinac 2020.)
75. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-fizicku-kemiju> (datum pristupa 16. prosinac 2020.)
76. S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **96** (2006) 1–7.
77. N. Pantaloni Juraj, S. Muratović, B. Perić, N. Šijaković Vujičić, R. Vianello, D. Žilić, Z. Jagličić, S.I. Kirin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 2440–2453.

- 
78. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **7** (1984) 1349–1356.
79. J.G. Moberly, M.T. Bernardes, K. V Waynant, *J. Cheminform.* **10** (2018) 5.
80. A.C. Rizzi, O.E. Piro, E.E. Castellano, O.R. Nascimento, C.D. Brondino, *Inorganica Chim. Acta* **305** (2000) 19–25.
81. D. Žilić, D. Maity, M. Cetina, K. Molčanov, Z. Džolić, M. Herak, *ChemPhysChem* **18** (2017) 2397–2408.
82. N. Novosel, D. Žilić, D. Pajić, M. Jurić, B. Perić, K. Zadro, B. Rakvin, P. Planinić, *Solid State Sci.* **10** (2008) 1387–1394.
83. M.G. Debiije, W.A. Bernhard, *Radiat. Res.* **155** (2001) 687–692.

## § 8. DODATAK

Tablica D1. Duljine i kutovi vodikovih veza koordinacijskog polimera *trans*-[Cu( $\mu$ -L-Hser)(L-Hser)]<sub>n</sub> (1)

D–H···A	<i>d</i> (D–H)/Å	<i>d</i> (H···A)/Å	<i>d</i> (D···A)/ Å	$\angle$ (D–H···A)/°
N1–H1A···O21 <sup>a</sup>	0,8900	2,0400	2,900(4)	162,00
N1–H1B···O2D <sup>b</sup>	0,8900	2,0300	2,901(5)	167,00
O1D–H1D···O11 <sup>c</sup>	0,77(8)	2,09(8)	2,851(4)	167(9)
N2–H2A···O21 <sup>c</sup>	0,8900	2,0400	2,924(4)	171,00
N2–H2B···O22 <sup>d</sup>	0,8900	2,1100	3,002(4)	176,00
O2D–H2D···O12 <sup>c</sup>	0,76(7)	2,58(7)	3,143(4)	133(6)
O2D–H2D···O22 <sup>c</sup>	0,76(7)	2,09(7)	2,817(4)	162(7)

<sup>a</sup> 1–*x*, –1/2+*y*, –*z*, <sup>b</sup> –1+*x*, *y*, –1+*z*, <sup>c</sup> 1+*x*, *y*, *z*, <sup>d</sup> 2–*x*, 1/2+*y*, 1–*z*

Tablica D2. Odabrane duljine i kutovi veza spoja [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (2)

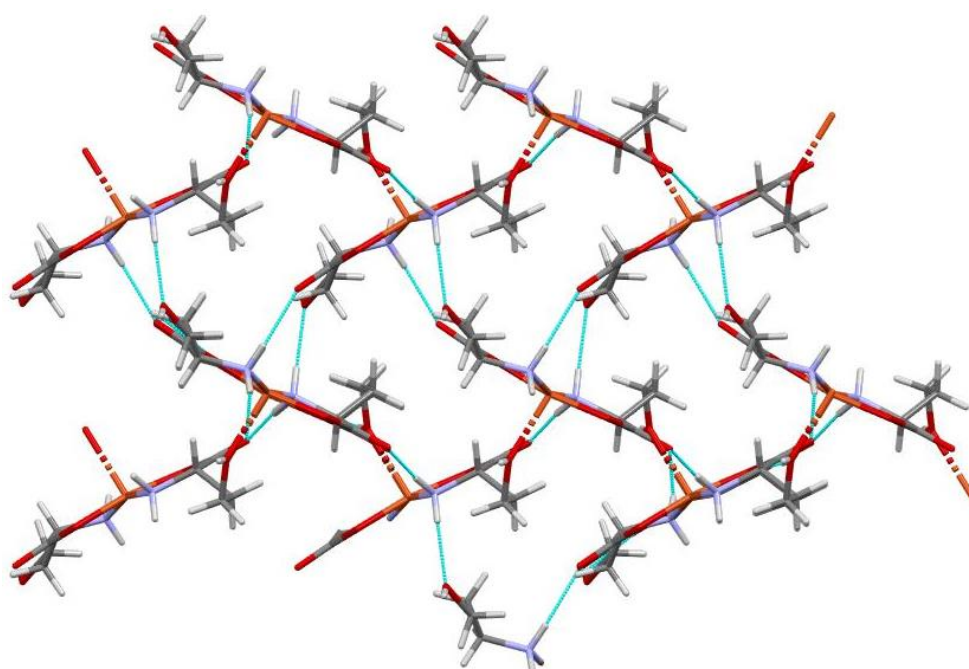
Atomi	Duljine veza/Å	Atomi	Kutovi veza/°
Cu1–O11	1,955(4)	O11–Cu1–N1	84,25(18)
Cu1–N1	1,983(5)	N1–Cu1–N11	174,8(2)
Cu1–N11	2,001(5)	O11–Cu1–N11	93,67(17)
Cu1–N110	2,008(4)	O11–Cu1–N110	173,49(17)
Cu3–O31	1,949(4)	O31–Cu3–N3	84,42(18)
Cu3–N3	2,002(5)	N3–Cu3–N31	176,55(19)
Cu3–N31	2,014(5)	O31–Cu3–N310	173,79(17)
Cu3–N310	2,014(5)	N3–Cu3–N310	99,47(19)

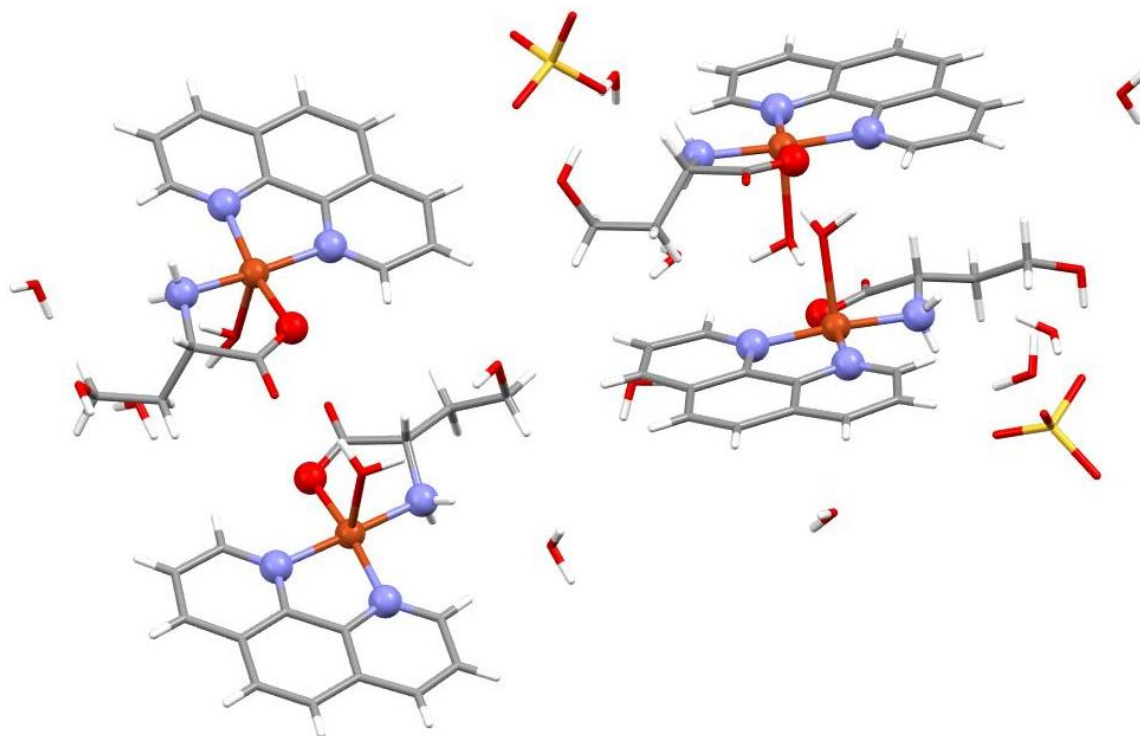


Tablica D3. Duljine i kutovi vodikovih veza spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2)

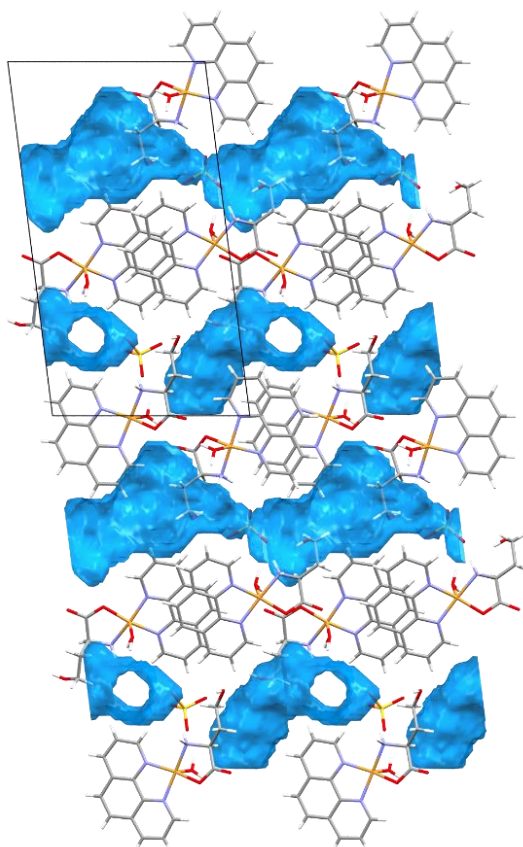
D–H···A	$d(\text{D–H}) / \text{Å}$	$d(\text{H···A}) / \text{Å}$	$d(\text{D···A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D–H···A}) / ^\circ$
N1–H1A···O12S	0,89	2,22	2,980(4)	143
O2D–H2D···O3D <sup>a</sup>	0,82	2,03	2,619(4)	128
O3D–H3D···O24S <sup>a</sup>	0,82	1,84	2,653(4)	171
O13–H132···O32	0,86(4)	1,96(6)	2,713(4)	146(6)
O33–H331···O12	0,85(4)	1,95(4)	2,764(4)	162(4)

<sup>a</sup>  $1+x, -1+y, 1+z$

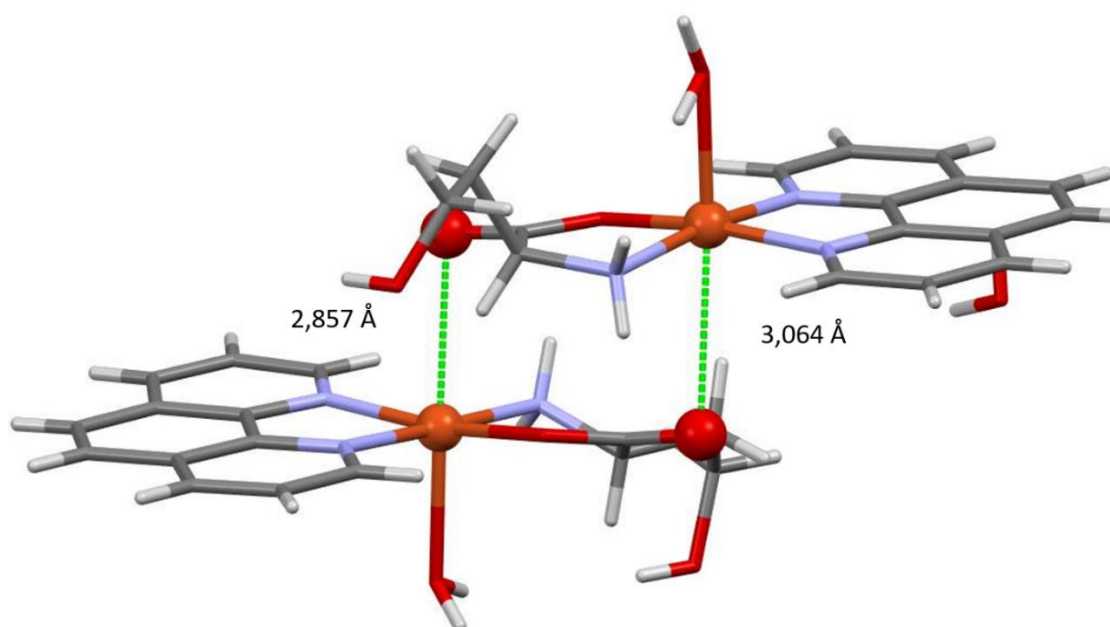
Slika D1. 3D kompleksa mreža vodikovih veza u  $\text{trans-}[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{L-Hser})]_n$  (1).



Slika D2. Asimetrična jedinica kristalne strukture  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika, a žutom bojom sumpor.

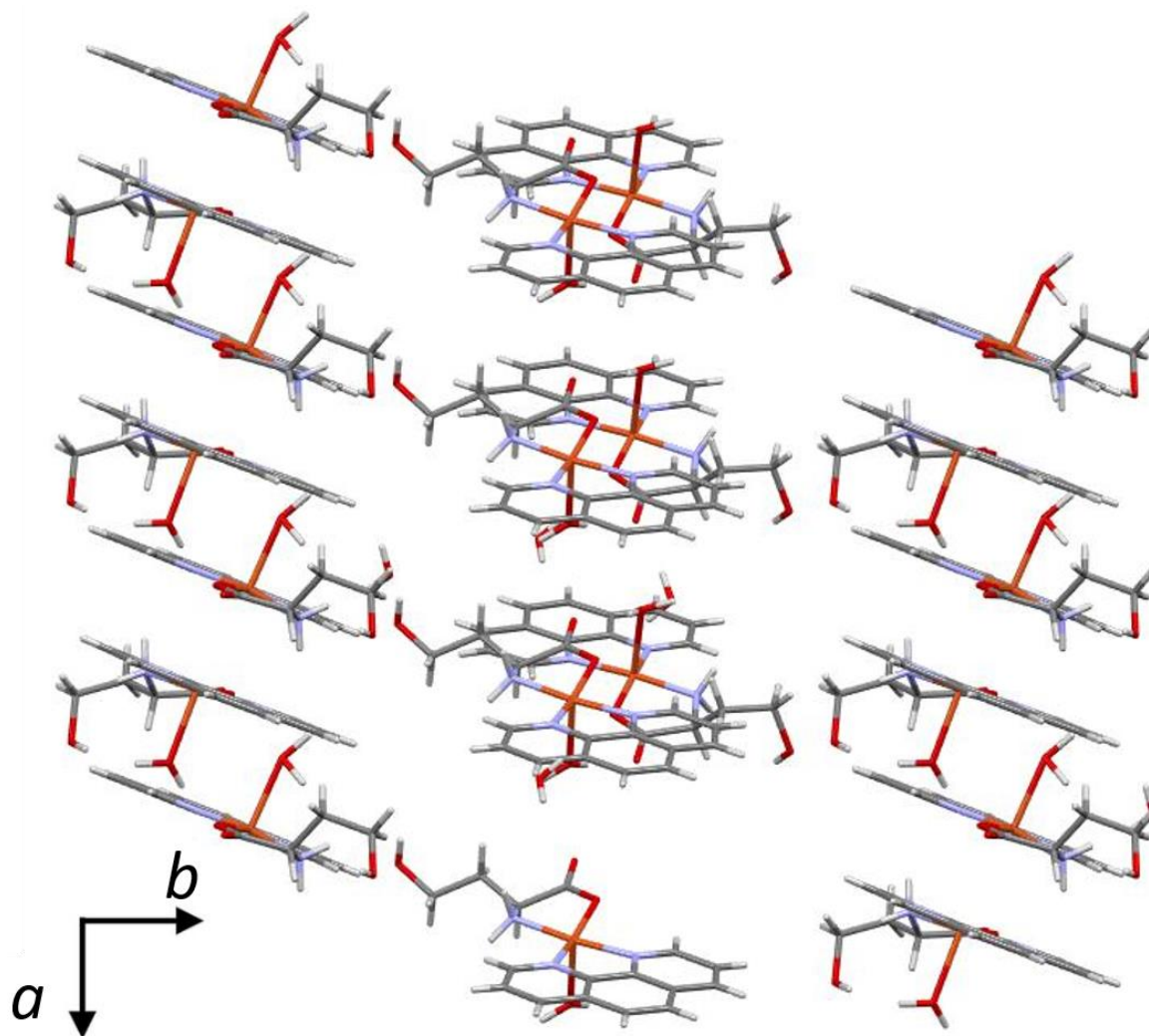


Slika D3. Kanali kristalizacijskih molekula vode u spoju [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. (2).



Slika D4. Bliski kontakt dva simetrijski neovisna kompleksna kationa (kontakt Cu4 i kisika iz susjedne karboksilatne skupine udaljenosti 2,857 Å i kontakt Cu2 sa susjednom karboksilatnom skupinom udaljenosti 3,063 Å) u spoju [Cu(L-Hser)(H<sub>2</sub>O)(phen)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (2). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi,

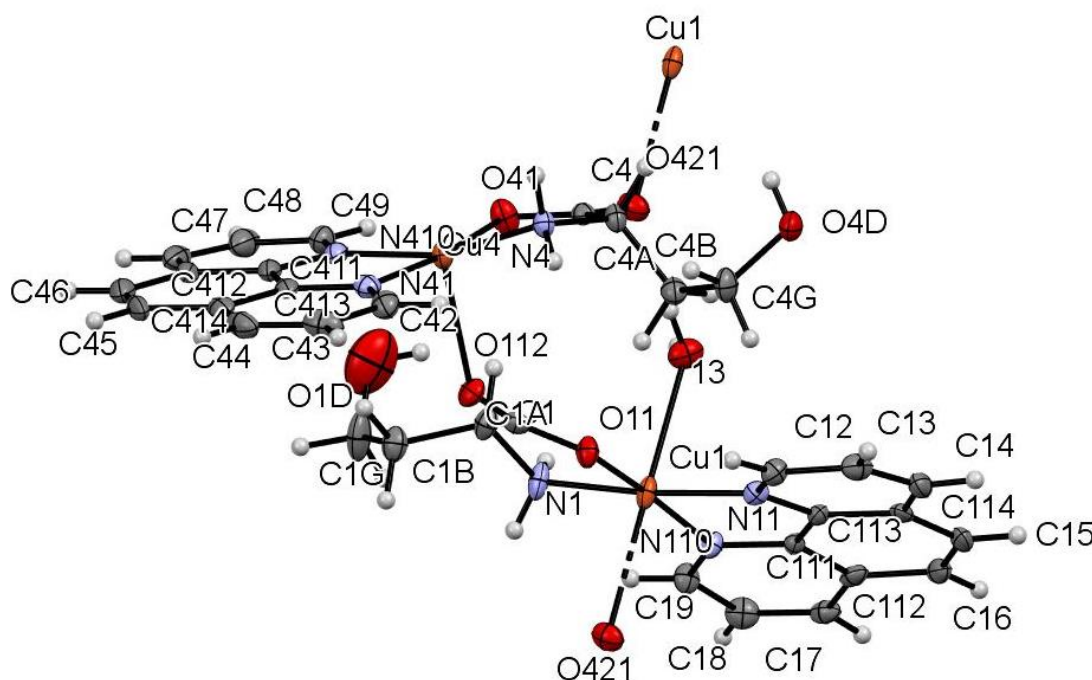
plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika.



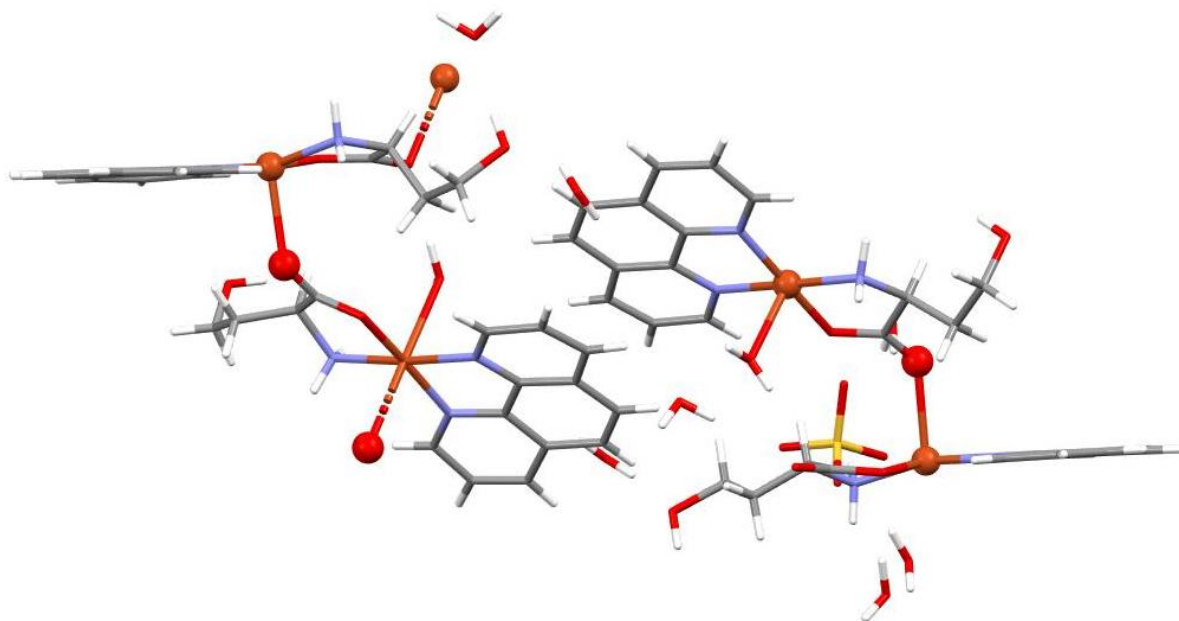
Slika D5. Slaganje aromatskih prstena u spoju  $[\text{Cu}(\text{L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika.

Tablica D4. Odabrane duljine i kutovi veza koordinacijskog polimera  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**)

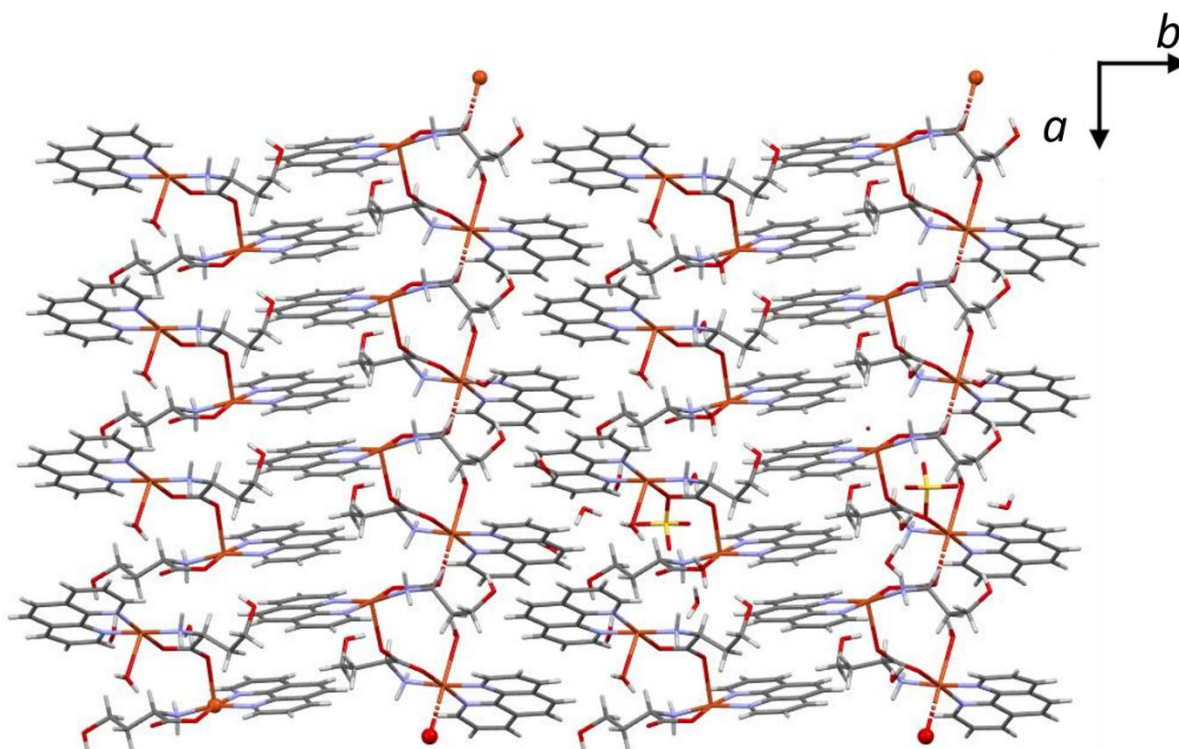
Atomi	Duljine veza/Å	Atomi	Kutovi veza/°
Cu1–O11	1,955(4)	O11–Cu1–N1	84,25(18)
Cu1–N1	1,983(5)	N1–Cu1–N11	174,8(2)
Cu1–N11	2,001(5)	O11–Cu1–N11	93,67(17)
Cu1–N110	2,008(4)	O11–Cu1–N110	173,49(17)
Cu3–O31	1,949(4)	O31–Cu3–N3	84,42(18)
Cu3–N3	2,002(5)	N3–Cu3–N31	176,55(19)
Cu3–N31	2,014(5)	O31–Cu3–N310	173,79(17)
Cu3–N310	2,014(5)	N3–Cu3–N310	99,47(19)



Slika D6. Shema numeriranja koordinacijskog polimera  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**), atomi u ostalim simetrijski neovisnim kompleksnim kationima numerirani su na ekvivalentan način.



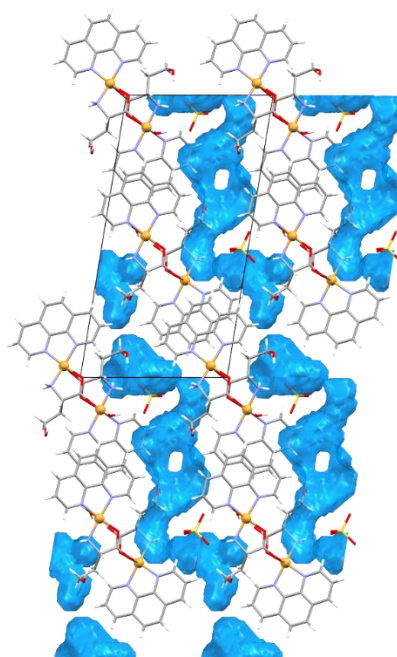
Slika D7. Asimetrična jedinica kristalne strukture koordinacijskog polimera  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika, a žutom bojom sumpor.

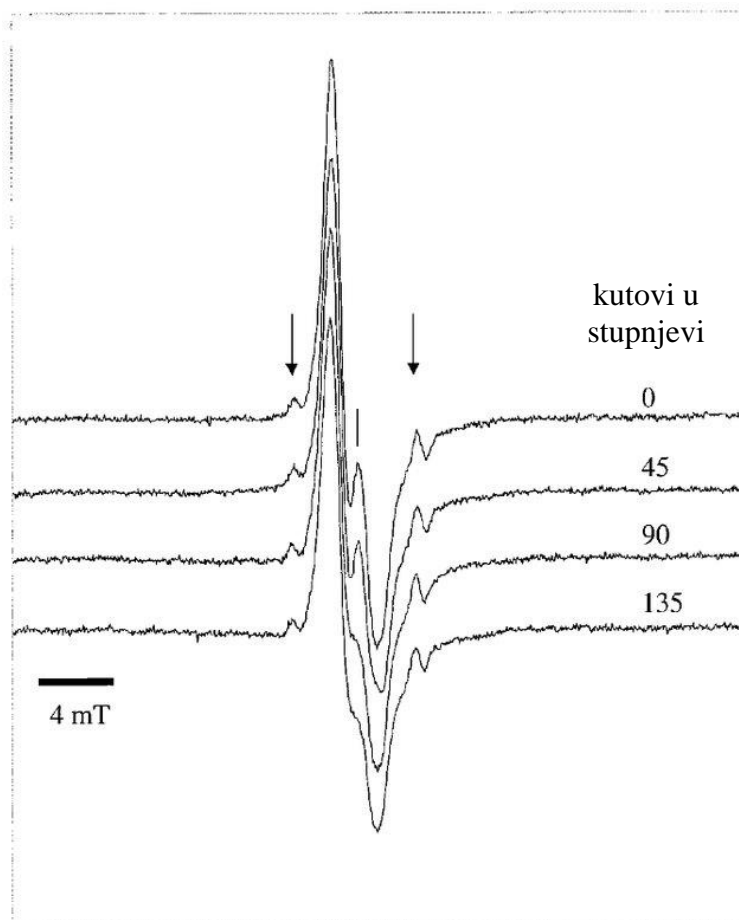


Slika D8. Slaganje aromatskih prstena koordinacijskog polimera  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**). Atomi označeni crvenom bojom su kisikovi atomi, plavom bojom označeni su dušikovi atomi, narančastom bojom bakar i sivom bojom atomi ugljika.

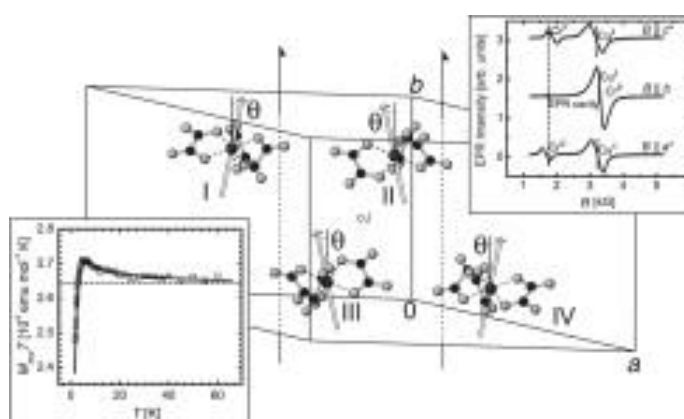
Tablica D5. Vodikove veze u  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3)

<b>D–H···A</b>	$d(\text{D–H})/\text{Å}$	$d(\text{H···A})/\text{Å}$	$d(\text{D···A})/\text{Å}$	$\angle(\text{D–H···A})^\circ$
O33–H331···O212	0,78(5)	2,14(5)	2,859(6)	151,00
N1–H1A···O22S <sup>a</sup>	0,8900	2,1700	2,970(9)	149,0
N2–H2A···O155	0,8900	2,2200	2,986(6)	144,00
O1D–H1D···O22S <sup>a</sup>	0,8200	1,9600	2,705(11)	151,00

<sup>a</sup>  $x, y, -1+z$ Slika D9. Kanali kristalizacijskih molekula vode u spoju  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{phen})]\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3).



Slika D10. EPR spektar jediničnog kristala d(CTCTCGAG) ovisno o kutu rotacije kristala u odnosu na magnetsko polje.<sup>83</sup>



Slika D11. EPR spektra jediničnog kristala pri sobnoj temperaturi s magnetskim poljem  $B$  paralelnim s osima  $a^*$ ,  $b^*$  i  $c^*$ .<sup>82</sup>



## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marta Šimunović

Datum rođenja: 30. kolovoza 1995.

Mjesto rođenja: Rijeka

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Josipa Kozarca, Vinkovci

2010.–2014. Srednja škola Gimnazija Matija Antuna Reljkovića, Vinkovci

2014.–2018. Preddiplomski studij, Završni rad: *Sinteza kitozanskih nanočestica*,  
mentor: doc. dc. sr. Aleksandar Sečenji  
[Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek]

2018.–2021. Diplomski studiji [Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu,  
Prirodoslovno-matematički fakultet]  
Istraživački smjer, grane: Anorganska i Organska kemija