

# Upotreba Cinchona alkaloida (kinin i cinhonin) u dizajnu molekulskih feroelektrika

---

Očić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:217:267832>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marko Očić

**UPOTREBA CINCHONA ALKALOIDA  
(KININ I CINHONIN) U DIZAJNU  
MOLEKULSKIH FEROELEKTRIKA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra(e) kemije

Zagreb, 2024.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za sintezu novih materijala Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Lidije Androš Dubraja. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je prof. dr. sc. Sanda Rončević.

Diplomski rad izrađen je u okviru uspostavnog istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Metal-organski molekularni materijali kao potencijalni feroelektrici“ (UIP-2019-04-7433).



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Metalni kompleksi biološki važnih liganada.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Feroelektrici.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Molekulski feroelektrici.....	7
2.2.2. Molekule iz prirode za dizajn feroelektrika .....	8
2.2.3. Biološke primjene feroelektrika .....	8
<b>2.3. Metode karakterizacije molekularnih feroelektrika.....</b>	<b>9</b>
2.3.1. Infracrvena spektroskopija primjenom metoda prigušene refleksije .....	9
2.3.2. Rendgenska difrakcija.....	10
2.3.3. Atomska apsorpcijska spektrometrija .....	11
2.3.4. Termogravimetrija .....	13
2.3.5. Mjerenja polarizacije u ovisnosti o naponu.....	13
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Priprava spojeva .....</b>	<b>14</b>
3.1.1. Priprava spoja [QZnCl <sub>3</sub> ].....	14
3.1.2. Priprava spoja [CnZnCl <sub>3</sub> ]·MeOH.....	15
3.1.3. Priprava spoja [CnZnBr <sub>3</sub> ]·MeOH.....	15
<b>3.2. Karakterizacija priređenih spojeva.....</b>	<b>15</b>
3.2.1. Infracrvena spektroskopija primjenom metoda prigušene refleksije .....	15
3.2.2. Rendgenska difrakcija u praškastom uzorku.....	16
3.2.3. Rendgenska difrakcija u jediničnom kristalu.....	16
3.2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija .....	16
3.2.5. Termogravimetrija .....	16
3.2.6. Mjerenja polarizacije u ovisnosti o naponu.....	17
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Sinteza i karakterizacija spoja [QZnCl<sub>3</sub>].....</b>	<b>18</b>
4.1.1. Infracrveni spektri.....	18
4.1.2. Struktura spoja [QZnCl <sub>3</sub> ].....	19
<b>4.2. Sinteza i karakterizacija spoja [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH.....</b>	<b>21</b>
4.2.1. Infracrveni spektri.....	21

---

4.2.2. Struktura spoja $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ .....	22
4.2.3. Termička i elementna analiza spoja $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ .....	24
4.2.4. Feroelektrična svojstva spoja $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ .....	25
<b>4.3. Sinteza i karakterizacija spoja <math>[CnZnBr_3] \cdot MeOH</math> .....</b>	<b>26</b>
4.3.1. Infracrveni spektri.....	26
4.3.2. Struktura novog spoja $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$ .....	27
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>29</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>30</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>31</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XVII</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### UPOTREBA CINCHONA ALKALOIDA (KININ I CINHONIN) U DIZAJNU MOLEKULSKIH FEROELEKTRIKA

Marko Očić

Istražene su reakcije kationa prirodnih *Cinchona* alkaloida, kinina (Q) i cinchonina (Cn), s cink(II) kloridom i cink(II) bromidom. Sinteza je uključivala nadslojavanje polaznih spojeva otopljenih u različitim otapalima i izolaciju kristalnog produkta. Izolirana su dva literaturno poznata spoja  $[QZnCl_3]$  i  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ , i jedan novi spoj  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$ . Novodobivenom spoju  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$  struktura je određena iz podataka rendgenske difrakcije u monokristalu, a literaturno poznatim spojevima na temelju rendgenske difrakcije u prahu. Svi spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom. Elementni sastav priređenih spojeva potvrđen je apsorpcijskom atomskom spektroskopijom. Termička stabilnost priređenih spojeva ispitana je termogravimetrijskom analizom. Feroelektrični testovi provedeni mjerenjem polarizacije u ovisnosti o električnom polju na tankim pastilama spoja  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  potvrdili su postojanje remanentne polarizacije u ovom spoju.

(46 stranica, 21 slika, 2 tablice, 36 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: metaloorganski spojevi, cinchonin, kinin, cink, električna svojstva, kristalna struktura

Mentor: dr. sc. Lidija Androš Dubraja., v. zn. sur.

Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): prof. dr. sc. Sanda Rončević

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Sanda Rončević
2. Izv. prof. dr. sc. Aleksandra Maršavelski
3. Prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Zamjena: Doc. dr. sc. Ivan Nemet

Datum diplomskog ispita: 24. rujna 2024.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### CINCHONA ALKALOIDS (QUININE AND CINCHONINE) FOR THE DESIGN OF MOLECULAR FERROELECTRICS

Marko Očić

The reactions of natural *Cinchona* alkaloid cations, quinine (Q) and cinchonine (Cn), with zinc(II) chloride and zinc(II) bromide, were investigated. The synthesis included layering of the starting compounds dissolved in different solvents and isolation of the crystalline product. Two literature compounds  $[QZnCl_3]$  and  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  and a new compound  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$  were isolated. The structure of  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$  was determined from single-crystal X-ray diffraction analysis and of literature compounds from X-ray powder diffraction analysis. All compounds were characterized by infrared spectroscopy. The elemental composition was confirmed by atomic absorption spectroscopy. The thermal stability of the compounds was tested by thermogravimetric analysis. Ferroelectric tests performed by measuring polarization vs. electric field on thin pellets of the  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  compound confirmed the presence of remanent polarization.

(46 pages, 21 figures, 2 tables, 36 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: metal-organic compounds, cinchonine, quinine, zinc, electrical properties, crystal structure

Mentor: Dr. Lidija Androš Dubraja, Senior Research Associate  
Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Sanda Rončević, Professor

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Professor
  2. Dr. Aleksandra Maršavelski, Associate Professor
  3. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
- Substitute: Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor

Date of exam: 24<sup>th</sup> September 2024



## § 1. UVOD

Feroelektrici su važna klasa materijala s vrlo širokim interesom, kako s fundamentalnog tako i s aplikativnog stajališta, primjerice u elektroničkoj i medicinskoj industriji.<sup>1</sup> Njihova primarna značajka je pojava trajne i spontane polarizacije, koja se može izmijeniti primjenom vanjskog električnog polja. Razvoj informacijske tehnologije u velikoj se mjeri oslanja na sposobnosti određenih materijala da relativno lako promijene smjer polarizacije pod utjecajem napona. Među raznim elementima memorije, oni koji se oslanjaju na feroelektričnu memoriju s neposrednim pristupom, obećavajući su kandidati za uređaje s trajnom memorijom zbog njihove jedinstvene značajke da zadržavaju informacije nepromijenjene tijekom dugog vremenskog razdoblja, čak i kad su bez napajanja.<sup>2</sup> Feroelektrici su pronašli primjenu i u drugim područjima, kao što su senzori i aktuatori, mikroelektromehanički sustavi, mikromotori, akustični te uređaji za prikupljanje energije.<sup>2</sup>

Iako su do sada otkriveni različiti anorganski feroelektrici, najzastupljeniji su oksidi na bazi olova, što danas postaje sve veći ekološki problem, zbog toksičnosti olova, oskudnih elementnih resursa i visokih troškova pripreme oksidnih materijala.<sup>3</sup> Nedavna istraživanja su pokazala da postoji veliki potencijal u materijalima na bazi metaloorganskih molekula.<sup>4-6</sup> To su spojevi koji sadrže organske skupine koje djeluju kao ligand ili kation, a u kombinaciji s anorganskim jedinicama tvore koordinacijske spojeve ili druge anorgansko-organske sustave. Težnja je da takvi materijali budu pripremljeni relativno jednostavnim postupcima pri niskim temperaturama i prema načelima zelene kemije. Preduvjet za postojanje trajnog dipolnog momenta je da materijal kristalizira u prostornoj grupi s jedinstvenom osi rotacije, bez centra simetrije i ravnine simetrije okomite na os rotacije. Također, postoje određeni molekularni fragmenti koji mogu utjecati na pojavu feroelektrične polarizacije. Polarne globularne molekule, poput 1-azabicyklo[2.2.2]oktana, vrlo se lako mogu preorijentirati u električnom polju, te tako utjecati na pojavu feroelektrične polarizacije.<sup>7</sup> Osim toga, kiralnost koju određene molekule posjeduju značajna je za dizajniranje polarnih struktura, što je nužno kod feroelektrika.

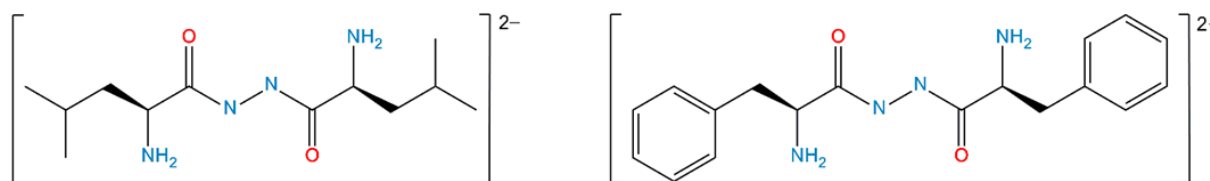
U okviru ovog diplomskog rada ispitat će se jesu li prirodni kiralni alkaloidi pogodni za dizajn polarnih spojeva alkaloida i metala cinka, sa svojstvima molekularnih feroelektrika. Budući da alkaloidi iz roda biljke *Cinchona*, kinin i cinchonin, sadrže rotirajući globularni

fragment 1-azabicyklo[2.2.2]oktan predstavljaju prikladne kandidate za dizajn i pripravu molekularnih feroelektrika. U reakcijama ovih alkaloida s anorganskim spojevima metala cinka pokušat će se prirediti metaloorganski kompleksi ili kompleksne soli. Priprema spojeva provodit će se koristeći različite laboratorijske tehnike kroz originalne postupke kemijske sinteze. Cilj je sintetizirati materijale pri lako kontroliranim uvjetima, a po potrebi koristi će se potpomognute metode sinteze, primjerice ultrazvučna kupka. Preliminarna karakterizacija će biti izvedena pomoću infracrvene spektroskopije kako bi se dobile detaljne informacije o prisutnosti različitih vezanih atoma i skupina i načinu njihovog vezanja u spojevima, te rendgenska difrakcija u prahu. Kemijski sastav spojeva određivat će se atomskom apsorpcijskom spektroskopijom, a njihova termička stabilnost termogravimetrijskom analizom. Naposljetku, ako strukturna analiza ukaže na mogućnost pojave feroelektričnosti, provest će se feroelektrični testovi pri sobnoj temperaturi mjerenjem ovisnosti polarizacije o električnom polju na praškastim uzrocima pripremljenim u kompaktne pastile.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Metalni kompleksi biološki važnih liganada

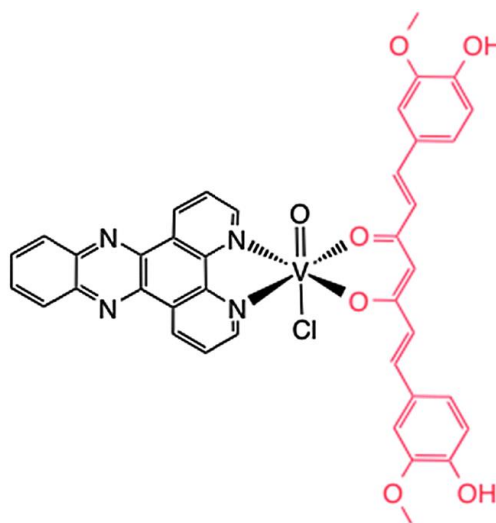
Posljednjih godina zabilježen je značajan napredak u biološkim i medicinskim primjenama metalnih koordinacijskih spojeva biološki aktivnih liganada zbog njihovih različitih fotokemijskih i fotofizičkih svojstava, sposobnosti stvaranja specifičnih interakcija s biomolekulama te kinetike izmjene liganda koja reagira na okoliš.<sup>8</sup> Metalni kompleksi pokazuju poboljšanu biološku aktivnost u usporedbi s samim ligandima, što se pripisuje koordinaciji metalnog iona i rezultirajućim strukturnim modifikacijama.<sup>9</sup> Prijelazni metali posebno su prikladni za ovu svrhu jer mogu usvojiti široku paletu koordinacijskih brojeva, geometrija i oksidacijskih stanja u usporedbi s drugim elementima glavne skupine.<sup>8</sup> Aminokiseline, peptidi i njihovih derivati jedni su od najučestalijih biološki aktivnih liganada, a vodeća ideja da se N- ili C-kraj aminokiselina zaštititi metalnim ionima ili metalnim kompleksima otvorila je zanimljiva poglavlja koja sežu od klasične koordinacije i bioanorganske kemije do moderne organometalne i bioorganometalne kemije.<sup>10</sup> Primjer derivata aminokiselina koji su korišteni za pripravu metaloorganskih koordinacijskih spojeva prikazan je na slici 1.



Slika 1. Ligandi na bazi deprotoniranih aminokiselina: *N,N'*-di-L-leucin hidrazid i *N,N'*-di-L-fenilalanin hidrazid korišetni za pripravu metalnih kompleksa bakra(II).<sup>11</sup>

Zanimljivi primjer je kompleks oksovanadija(IV) s kurkuminom, organskim spojem koji se dobiva iz biljke *Curcuma longa*, prikazan na slici 2. Fotocitotoksičnost slobodnog kurkumina zabilježena je u nizu *in vitro* i *in vivo* modela; međutim, daljnji razvoj u ovom području ograničen je lošom stabilnosti i bioraspoloživosti kurkumina. Koordinacija oksovanadija(IV) s

kurkuminom sprječava hidrolitičko cijepanje kurkumina u fiziološkim uvjetima što omogućuje daljnja antitumorska istraživanja ovog spoja.<sup>12</sup>



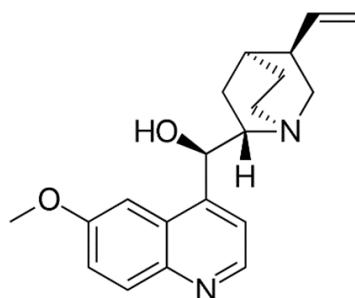
Slika 2. Spoj oksovanadija(IV) s kurkuminom. Kurkumin je označen crvenom bojom.<sup>12</sup>

Osim široko proučavanih aminokiselinskih kompleksa prijelaznih metala, zabilježen je značajan razvoj liganada na bazi 4-kinolona, te je do sada raznim modifikacijama kinolinskog prstenastog sustava priređeno više od 10000 analoga.<sup>12</sup> Kinoloni su široko korišteni lijekovi za liječenje bakterijskih infekcija a njihova interakcija s metalnim ionima može biti relevantan faktor za njihovu farmakološku aktivnost. 4-Kinolon je organski spoj izveden iz kinolina, heterocikličkog aromatskog spoja koji se također koristi za dobivanje više od 200 biološki aktivnih alkaloida. Među najučestalijima su oni koji se mogu izolirati iz biljke roda *Cinchona*, u prvom redu kinin, koji se niz godina koristi za liječenje malarije ali i pripremu tonika.<sup>13</sup> Osim kinina, poznati su i njegov kvazi-enantiomer kinidin i analozi bez metoksi-skupine u kinolinskom prstenu, cinchonidin i cinchonin.<sup>14</sup>

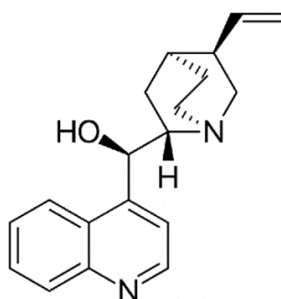
Strukturno, kinin se sastoji od atoma ugljika, kisika, dušika i vodika s kemijskom formulom  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . Cinchonin sadrži jednu metoksi-skupinu manje, te je kemijske formule  $C_{19}H_{22}N_2O$ . Struktura neutralnih molekula kinina je prikazana na slici 3, a cinchonina na slici 4. Struktura mu se može podijeliti na dva relevantna dijela: kinolin, to jest aromatski dio, te kinuklidin tj. 1-azabicyklo[2.2.2]oktan, biciklički dio. Biciklički dio molekule je nositelj polarnosti i izrazito važan za ovaj rad zbog mogućnosti pojave feroelektričnih svojstva.<sup>7</sup> Osim kao neutralne molekule kinin i cinchonin moguće je prirediti i koristiti kao katione u kojima je kinuklidinski



dušik protoniran. Kation kinina (Q) odgovara kemijskoj formuli  $(C_{20}H_{25}N_2O_2)^+$  a kation cinhonina (Cn) kemijskoj formuli  $(C_{19}H_{22}N_2O)^+$ .



Slika 3. Struktura neutralne molekule kinina.



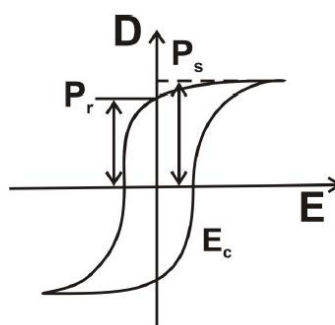
Slika 4. Struktura neutralne molekule cinhonina.

Također se kinin koristi i u fotokemiji zbog svojstva fluorescencije kao fluorescencijski standard.<sup>15</sup> Kinin i njegovi spojevi mogu se proučavati elektronskom spektroskopijom jer kinin ima jasnu apsorpciju pri valnoj duljini od 350 nm, fluorescencijski maksimum pri valnoj duljini od 460 nm, a kvantni doprinos fluorescencije mu iznosi i do 0,58 u odgovarajućim uvjetima.<sup>16</sup>

## 2.2. Feroelektrici

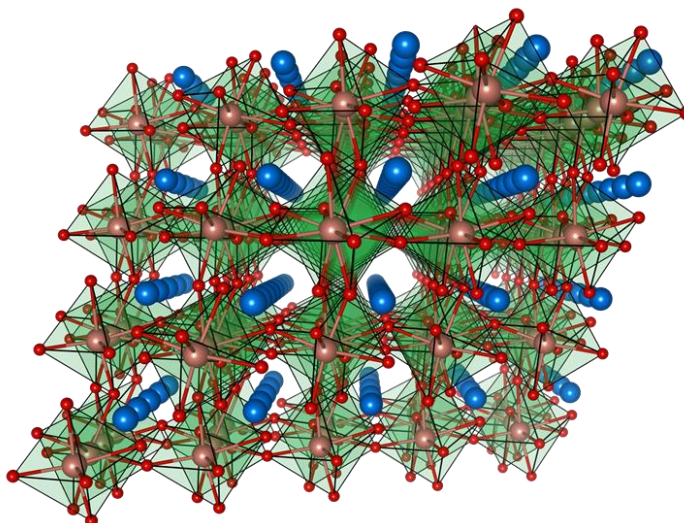
Feroelektrici su zanimljiva klasa materijala s vrlo širokim interesom, kako s temeljnog tako i s aplikativnog stajališta.<sup>1-5</sup> Njihova primarna značajka je pojava trajne i spontane polarizacije ( $P_s$ ), koja se može izmijeniti primjenom vanjskog električnog polja, tj. koercivnog polja ( $E_c$ ). Feroelektrični fenomen je, slično feromagnetizmu, obično povezan s pojavom faznog prijelaza pri karakterističnoj Curievoj temperaturi ( $T_c$ ). Spontana polarizacija se s porastom temperature

smanjuje i iščezava pri  $T_c$ . Karakteristika feroelektrika je petlja histereze na grafu ovisnosti polarizacije o električnom polju ( $P-E$ ), prikazano na slici 5.



Slika 5. Krivulja histereze tipična za feroelektrike.

Feroelektričnost je 1921. godine otkrio Joseph Valasek tijekom izrade svoje doktorske disertacije proučavajući piezo-električna svojstva kalijeve natrijeve soli L-(+)-vinske kiseline (tzv. Rochelleova sol).<sup>17</sup> Uočio je da u ovom materijalu prilikom primjene električnog polja dolazi do polarizacije koja ne iščezava nakon što se polje ugasi nego tek nakon što se primjeni polje suprotnog smjera. Otkriće feroelektrika temeljenih na materijalima poput olovo cirkonat titanata u kasnijim godinama (Sawaguchi, 1953),<sup>18</sup> izazvalo je veliki interes za ovo područje istraživanja, prvenstveno zbog značajno većih vrijednosti remanentne feroelektrične polarizacije koju posjeduju ti materijali ( $P_R \approx 50 \mu\text{C cm}^{-2}$ ), ali i njihove stabilnosti. Feroelektrični materijali poput litijevog niobata ( $\text{LiNbO}_3$ ), barijevog titanata ( $\text{BaTiO}_3$ ) i olovo cirkonat titanata ( $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ))] pripadaju perovskitnom strukturnom tipu opće formule  $\text{ABO}_3$ . Kristalna struktura  $\text{LiNbO}_3$  prikazana je na slici 6. Ovaj materijal kristalizira u trigonskom sustavu, prostornoj grupi  $R3c$  u kojem se ioni  $\text{Nb}^{5+}$  nalaze u oktaedarskim šupljinama, a ioni  $\text{Li}^+$  u šupljinama koje tvori mreža oktaedara kisika spojenih preko vrhova.

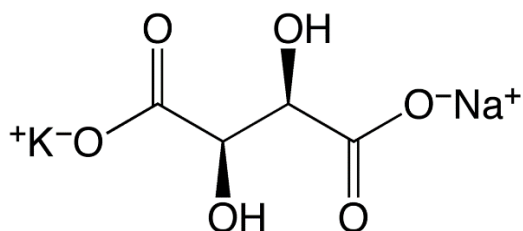


Slika 6. Perovskitna struktura  $\text{LiNbO}_3$  feroelektrika pri sobnoj temperaturi. Plave kuglice predstavljaju ione  $\text{Li}^+$ , ružičaste ione  $\text{Nb}^{5+}$ , crvene ione  $\text{O}^{2-}$ .

Kristalna struktura izuzetno je bitna za feroelektrike te se feroelektrična polarizacija može javiti samo u spojevima koji kristaliziraju u polarnim kristalografskim točkastim grupama. To podrazumijeva strukture bez centra simetrije i ravnine simetrije okomite na os rotacije, te strukture s jedinstvenom osi rotacije koje se mogu javiti u jednoj od deset točkastih grupa: 1 ( $C_1$ ), 2 ( $C_2$ ),  $m$  ( $C_s$ ),  $mm2$  ( $C_{2v}$ ), 4 ( $C_4$ ),  $4mm$  ( $C_{4v}$ ), 3 ( $C_3$ ),  $3m$  ( $C_{3v}$ ), 6 ( $C_6$ ), i  $6mm$  ( $C_{6v}$ ).<sup>4</sup>

### 2.2.1. Molekulski feroelektrici

Molekularni feroelektrici sastoje se od organskih i anorganskih iona koji su povezani bilo koordinativnim vezama ili pomoću nekovalentnih interakcija kao što su vodikove veze, elektrostatske i van der Waalsove sile. Prvi otkriveni feroelektrik ubraja se u molekulske feroelektrike jer sadrži metalne katione  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , te anione L-(+)-vinske kiseline (prikazan na slici 7), koji zajedno s četiri molekule vode kristaliziraju u polarnoj prostornoj grupi  $P2_1$ . U ovom materijalu pojava feroelektričnosti povezana je s uređenosti i neuređenosti vodikovih veza između tartaratnih aniona i molekula kristalnih voda.<sup>19</sup>



Slika 7. Prvi molekularni feroelektrik kalij natrij tartarat tetrahidrat. Molekule vode nisu prikazane.

### 2.2.2. Molekule iz prirode za dizajn feroelektrika

Biološki spojevi materijali su koji uključuju vodu, organe, tkiva, stanice, makromolekule (npr. proteine, nukleinske kiseline i polisaharide) i male organske molekule (npr. masne kiseline, šećere, aminokiseline i nukleotide). Makromolekule i male organske molekule općenito su asimetrične i mogu zadržati asimetriju kada kristaliziraju. To, međutim, ne znači nužno da će asimetrične molekule univerzalno kristalizirati u asimetričnu strukturu. Polarna asimetrična molekula može imati interakcije sa susjednom molekulom prilikom čega nastaje supramolekulski sinton koji će formirati kristalnu strukturu sa centrom inverzije, što je nepoželjno za feroelektrike. Osim toga, otkriveno je da racemične smjese asimetričnih aminokiselina kristaliziraju u asimetričnu strukturu i pokazuju polarnu prirodu.<sup>20</sup>

### 2.2.3. Biološke primjene feroelektrika

Prva naznaka feroelektriciteta u biološkom tkivu uočena je u ljušturi školjki.<sup>21</sup> Ubrzo nakon toga, otkriven je biološki feroelektricitet u stijenci aorte za koji je zaslužna molekula elastin te se smatra kako feroelektrično prebacivanje može igrati ulogu u prigušivanju povećanog pulsirajućeg protoka i krvnog tlaka.<sup>21</sup> Najzastupljenija su istraživanja feroelektrika u biomedicini, koja se protežu od stanične biologije i signalizacije do regeneracije stanica i tkiva, antitumorskog djelovanja ili staničnog bioinženjeringa.<sup>22</sup> Posljednjih godina ubrzano se razvija i nova generacija senzora temeljena na feroelektričnim sinaptičkim uređajima što se koristi za izradu elektroničke umjetne kože. Osim toga jedan od područja djelovanja feroelektrika je biooslikavanje (eng. *bioimaging*) i stimuliranje bioloških funkcija.<sup>21</sup>

### 2.3. Metode karakterizacije molekulskih feroelektrika

Karakterizacija spojeva se zasniva na metodama kojima određujemo fizikalna i kemijska svojstva tvari, a najčešće korištene su instrumentne analize. Tim metodama se određuju kvalitativna i kvantitativna svojstva tvari. Te metode su efektivne za određivanje uspješnosti eksperimenta te njegovog procesa.

#### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija primjenom metoda prigušene refleksije

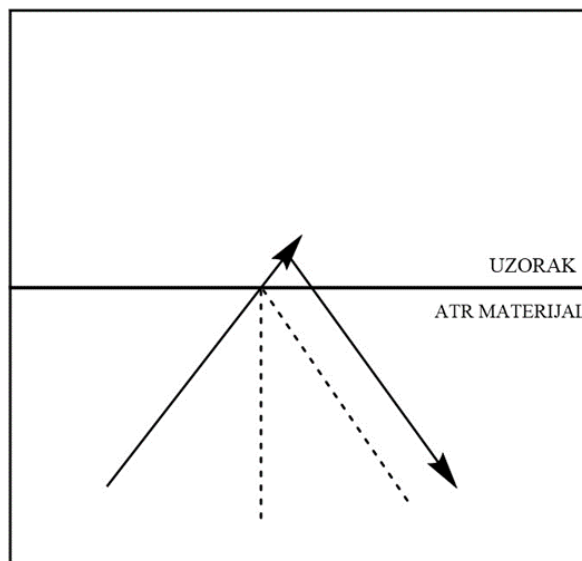
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom primjenom metode prigušene totalne refleksije (engl. *Fourier transform infrared - attenuated total reflectance*, FTIR-ATR) je spektroskopska metoda koja prati kako zračenje izvora dolazi u kontakt s materijalom velikog indeksa refrakcije koji je u optičkom kontaktu s uzorkom.<sup>23</sup> Neki od materijala velikog indeksa refrakcije (ATR-materijal) su dijamant, cinkov selenid (ZnSe), germanij i drugi. Najčešće se taj materijal nalazi na vrhu sonde, a zraka iz izvora se reflektira zrcalnim elementima do ATR materijala pa kroz njega sve do detektora, a tako prodire i u uzorka. Takav prolaz kroz ATR materijal u uzorak naziva se evanescentni val, a može doći i do nekoliko refleksija u ATR materijalu.

Slika 8 prikazuje shemu kako zraka upada u ATR-materijal pod kutom  $\theta$  i djelomično prolazi kroz uzorak te potom se reflektira do detektora. Dio zračenja se interakcijom s uzorkom apsorbira i tako dolazi do razlike zračenja koji se predočuje spektrom. Sam spektar ovisi o upadnom kutu zračenja  $\theta$ , valnoj duljini zračenja, sposobnost absorpcije uzorka, ATR-materijalu i drugo. Kritični kut  $\theta$  se može izračunati relacijom za Snell-ov zakon:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Tako da kut  $\theta_2$  bude ne postojeći, to jest da sinus tog kuta bude jednak 1. Kako bi potom došlo do totalne refleksije, upadni kut zračenja mora biti veći od kritičnog kuta danog relacijom:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$



Slika 8. Shema metode prigušene totalne refleksije (ATR).

ATR-metodom moguće je izračunati dubinu koju zraka prodire u uzorak, ali najčešće se koristi u proučavanju građe nekog kemijskog spoja. Također se može koristiti i u praćenju nekog kemijskog procesa u realnom vremenu ako se koriste Fourier-ove transformacije.<sup>24</sup> Zbog lakoće pripreme uzorka i nedestruktivne metode mjerenja, metoda se koristi u raznim poljima kemije, među kojima je značajna organska kemija i biokemija. Za ovu metodu nije potrebno odvojiti otapalo od uzorka jer je lako korigirati spektar uzorka i otapala, a nema ni velikog utjecaja samog otapala jer nema velikog prigušenja zračenja prolaskom kroz visoko-absorbirajuća otapala poput vode.<sup>24</sup>

Neki nedostaci metode su to što ovisi o ATR-materijalu, to jest da ne dođe do pucanja materijala ili ogrebotina. To dovodi do nepravilne putanje zrake kroz materijal i uzorak što rezultira nepravilnim spektrima. Također nije moguće provoditi kvantitativna mjerenja jer prilikom prolaska zrake kroz materijal i uzorak dolazi do promjene temperature, a indeks loma ovisi o temperaturi i o koncentraciji tvari.

### 2.3.2. Rendgenska difrakcija

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) je metoda koja se koristi za identifikaciju kristalnih uzoraka, njihovoj kvantitativnoj analizi, dobivanju informacije o jediničnoj ćeliji spoja i kristalnoj strukturi spoja. Materijal se

pripremi tako da se usitni, homogenizira te rasporedi na prikladni nosač za uređaj u kojem će se provoditi mjerenje.<sup>25,26</sup>

Metoda PXRD se temelji, na konstruktivnoj interferenciji rendgenskog zračenja, gdje zrake izvora moraju biti strogo monokromatske odnosno konstantne valne duljine. To se postiže koristeći monokromator ili filter zračenja kako bi se odabrala potrebna valna duljina. Važan zakon koji opisuje interakcije uzorka i zračenja je Bragg-ov zakon dan relacijom:

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

Pomoću Bragg-ovog zakona mogu se odrediti međumrežni razmaci u kristalnoj rešetci dani veličinom  $d$ , mjerenjem kuta pri kojem dolazi do refleksije na određenoj mrežnoj ravnini, uz poznatu valnu duljinu korištenog rendgenskog zračenja.<sup>25,26</sup>

Instrument za difrakciju u prahu se sastoji od tri najvažnije komponente: izvora zračenja (rendgenske cijevi), držača za uzorke i detektora zračenja. Goniometar je također jedan važan dio instrumenta jer služi kao regulator kuta i osigurava neprestanu vrtnju uzorka prilikom zračenja. Ova metoda se najčešće koristi za identifikaciju materijala.<sup>26</sup>

Neke prednosti ove metode su brza i laka identifikacija nepoznatog kristalnog uzorka, minimalna priprema uzorka te interpretacija uzorka gdje se dobiveni rezultati mogu provjeriti s bazom podataka i usporediti sličnosti.<sup>26</sup>

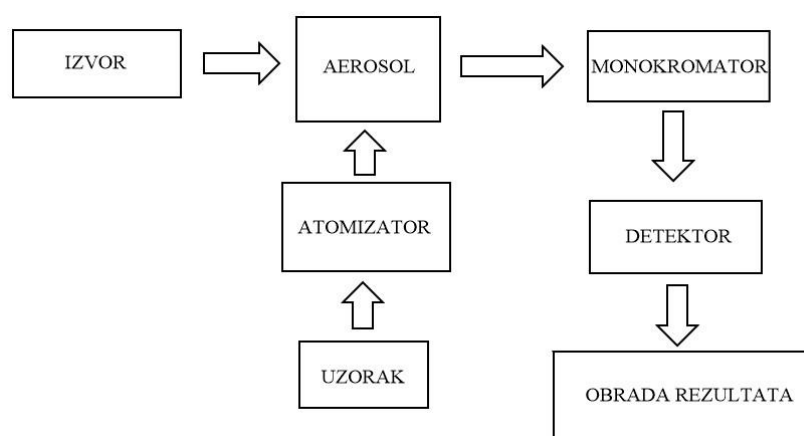
### 2.3.3. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. *Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS) je analitička metoda kojom se kvantitativno određuje kemijski element tako da se atomizira uzorak koristeći ili plamen ili nekakav drugi atomizator, primjerice elektrotermički atomizator, a temelji se na Beer-Lambert-ovom zakonu.<sup>27</sup>

$$A = \epsilon cl$$

Plameni atomizator je najčešće korišten atomizator i ujedno najstariji atomizator koji ovisi o vrsti plina koji se koristi kao gorivo. Različiti plinovi i različita smjesa plinova daju različite temperature tako da su neki plameni atomizatori bolji za određene analize. Najčešći uzorci koji se koriste s plamenim atomizatorima su tekući uzorci poput vodenih otopina. Uzorak se prvobitno nebulizira, odnosno pretvara u aerosol i pomiješa sa plinovima goriva koji ulaze u plamen. Veličina čestica je važan aspekt u ovoj metodi tako da samo čestice aerosola koje su

veliĉine ispod 10  $\mu\text{m}$  ulaze u plamen. Procesi koji se odvijaju u plamenu su desolvatacija, isparavanje te potom ionizacija uzorka. Tako ionizirani uzorci su u pobuĉenom stanju i vraćanjem u prvobitno stanje dolazi do oslobaĉanja fotona odreĉene valne duljine, karakteristiĉne za svaki element koji se moŹe odrediti ovom metodom. Fotoni se detektiraju pomoću detektora uz monokromator, kako bi se odredio toĉno odreĉeni element. Toĉno to je jedan od većih nedostataka AAS-a jer se putem procesa pobude atoma moŹe pobuditi i drugi elementi koji će stvarati interferencije pri detekciji i davati veće ili prekrivene apsorbancije.<sup>27</sup> Shematski prikaz procesa AAS-u dan je na slici 9.



Slika 9. Shema procesa u atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji

U sluĉaju atomizacije putem elektrotermiĉkih atomizatora najĉešći su oni grafitni, a pogodni su zato što se ovom metodom mogu koristiti i kruti i plinoviti uzorci. Sliĉno kao i kod atomizacije plamenom, prvo dolazi do desolvatacije, potom isparavanja, pirolize i atomizacije. Nakon ovih koraka visokom temperaturom dolazi do ĉišćenja cijevi od ostataka uzorka.<sup>27</sup> Izvori u AAS-u su oni koji zraĉe valnom duljinom u vidljivom ili ultraljubiĉastom dijelu spektra, a dijele se na linijske i kontinuirane izvore zraĉenja. Linijski izvori zraĉenja su oni koji zraĉe valnom duljinom uskih linija vrlo bliskim onima uzorka. Ti izvori su lošiji od kontinuiranih izvora jer se njima moŹe karakterizirati samo onaj element koji ima valnu duljinu blisku izvoru ili se mora koristiti razliĉiti linijski izvori za razliĉite elemente dok je za kontinuirani izvor jpotrebno imati kvalitetan monokromator koji će izdvojiti zraĉenje valne duljine potrebne za pobudu ispitivanog elementa.<sup>27</sup>



#### 2.3.4. Termogravimetrija

Termogravimetrija (eng. *thermogravimetric analysis*, TGA) metoda je kojom se mjeri promjena mase pri promjeni temperature. Ovom metodom možemo doći do mnogo informacija vezanih za termičku stabilnost i postojanost nekog spoja pri različitim temperaturama. Primjerice, mogu se pratiti promjene faze, dekompozicija, oksidacija i redukcija spoja.<sup>28</sup>

Uređaj u kojem se odvija termogravimetrija je termogravimetrijski analizator i pomoću tog uređaja se mjeri masa uzorka, vrijeme i temperatura. Podatci prikupljeni s tim analizatorom nam ukazuju na promjenu mase pri nekoj temperaturi kroz određeni vremenski to jest postotak promjene mase, maseni udio tvari, uz pomoć visoko precizne vage. Ta krivulja se zove krivulja TGA. Također se prati i prva derivacija te krivulje ili razlikovna termogravimetrijska krivulja (engl. *differential thermal analysis*, DTA) s kojom se određuju jesu li procesi priliko zagrijavanja egzotermni ili endotermni.<sup>28</sup>

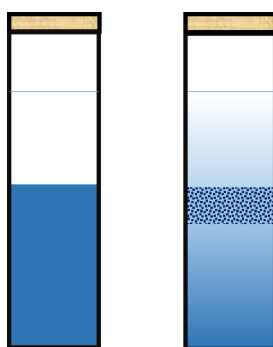
#### 2.3.5. Mjerenja polarizacije u ovisnosti o naponu

Feroelektrično ponašanje određuje se mjerenjem ovisnosti polarizacije o električnom polju ( $P-E$ ) pri različitim frekvencijama i pod različitim primijenjenim naponima. Budući da su ne-remanentna polarizacija i parazitski učinci zbog rasipnog kapaciteta uvijek sadržani u  $P-E$  podacima izmjerenim u dinamičkom modu, uzrokujući time precjenjivanje vrijednosti polarizacije, bolje je koristiti remanentne eksperimente koji bolje karakteriziraju remanentna (preklopna) polarizacijska svojstva. Ovaj princip mjerenja čini niz od dva uzastopna pozitivna (triangularna) pulsa, pa dva negativna pulsa iste amplitude i vremena odgode, čime se omogućuje oduzimanje ne-remanentne polarizacije, tj. nestalne komponente.<sup>29</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprava spojeva

Za pripremu metaloorganskih spojeva u ovom diplomskom radu koristila se metoda nadslojavanja. U tu svrhu anorganska komponenta otopi se u otapalu veće gustoće i dokapa se u užu posudu. Organska komponenta otopi se u otapalu manje gustoće te se lagano kapalicom nanese na sloj otopine anorganske komponente. Zbog razlike u gustoći u početku eksperimenta jasno su vidljivi odvojeni slojevi kako je prikazano na slici 10. S vremenom dolazi do difuzije otopine manje gustoće u otopinu veće, te zbog smanjenja topljivosti na granici dviju otopina nastaju kristali.



Slika 10. Shematski prikaz dobivanja kristalnog produkta tehnikom nadslojavanja.

#### 3.1.1. Priprava spoja [QZnCl<sub>3</sub>]

Primjenom tehnike nadslojavanja pripremljen je spoj [QZnCl<sub>3</sub>], (Q = kinin kation), tako što se metanolna otopina (2 mL; 0,095 M) cink(II) klorida (0,026 g; 0,190 mmol) prekrije acetonitrilnom otopinom (2 mL; 0,105 M) kinina (0,080 g; 0,211 mmol) kojoj je prethodno dodano 18 µL koncentrirane klorovodične kiseline. U zatvorenoj epruveti nakon nekoliko dana primjetno je nastajanje štapićastih kristala spoja [QZnCl<sub>3</sub>]. Štapićasti kristali se izdvoje i kratko suše na zraku (iskorištenje 70 %).

### 3.1.2. Priprava spoja $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$

Primjenom tehnike nadslojavanja pripremljen je spoj  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ , (Cn = cinhonin kation), tako što se metanolna otopina (2 mL; 0,095 M) cink(II) klorida (0,026 g; 0,190 mmol) prekrije acetonitilnom otopinom (2 mL; 0,105 M) cinhonin hidroklorida dihidrata (0,077 g; 0,211 mmol). U zatvorenoj epruveti nakon nekoliko dana primjetno je nastajanje štapićastih kristala spoja  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ . Štapićasti kristali se izdvoje i kratko suše na zraku (iskorištenje 70 %).

### 3.1.3. Priprava spoja $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$

Primjenom tehnike nadslojavanja pripremljen je spoj  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$ , (Cn = cinhonin kation), tako što se metanolna otopina (2 mL; 0,095 M) cink(II) bromida (0,043 g; 0,190 mmol) prekrije acetonitilnom otopinom (2 mL; 0,105 M) cinhonin hidroklorida dihidrata (0,077 g; 0,211 mmol). U zatvorenoj epruveti nakon nekoliko dana primjetno je nastajanje štapićastih kristala spoja  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$ . Štapićasti kristali se izdvoje i kratko suše na zraku (iskorištenje 70 %).

## 3.2. Karakterizacija priređenih spojeva

### 3.2.1. Infracrvena spektroskopija primjenom metoda prigušene refleksije

U ovom diplomskom radu svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom metodom prigušene totalne refleksije (FTIR-ATR). Infracrveni spektri su snimljeni pomoću spektrometra s Fourierovom transformacijom PerkinElmer FT-IR Frontier opremljenog dijamantnim dodatkom za prigušenu totalnu refleksiju, u području valnih brojeva od 4000 do 400  $cm^{-1}$  pri rezoluciji od 4  $cm^{-1}$ .

### 3.2.2. Rendgenska difrakcija u praškastom uzorku

U ovom diplomskom radu difrakcija rendgenskog zračenja u praškastim uzorcima provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Empyrean u refleksijskom načinu rada uz monokromatsko zračenje Cu-K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), u kutnom području u rasponu  $2\theta$  vrijednosti od  $5^\circ$  do  $50^\circ$ . Intenzitet difraktiranog zračenja praćen je kontinuirano s određenim pomakom (npr.  $0,001^\circ$ ) i vremenom zadržavanja (npr. 10 sekunda po koraku).

### 3.2.3. Rendgenska difrakcija u jediničnom kristalu

Kristalografski podatci za novodobiveni spoj  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  prikupljeni su na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy, korištenjem monokromatskog zračenja Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) pri sobnoj temperaturi (293 K). Za obradu izmjerenih intenziteta i numeričkih korekcija apsorpcije korišten je programski paket CrysAlis PRO. Struktura je riješena direktnim metodama koristeći program SIR2019<sup>30</sup>, a utočnjena prema metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima  $F^2$  korištenjem programa SHELXL-2014/7<sup>31</sup>. Osnovni kristalografski podatci prikazani su u tablici D2.

### 3.2.4. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Elementna analiza atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS) provedena je na uređaju PerkinElmer AAnalyst 200 za element cink.

### 3.2.5. Termogravimetrija

Termogravimetrijska analiza i razlikovna termogravimetrijska analiza provedene su na termičkom analizatoru Shimadzu DTG-60H, u posudicama od platine u struji sintetskog zraka uz brzinu protoka od  $50 \text{ mL min}^{-1}$  i brzinom zagrijavanja od  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

### 3.2.6. Mjerenja polarizacije u ovisnosti o naponu

Feroelektrični testovi pri sobnoj temperaturi načinjeni su mjerenjem ovisnosti polarizacije o električnom polju pri frekvenciji 10 Hz i pod naponom 450 V koristeći feroelektrični analizator TF1000 tvrtke AixACCT.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

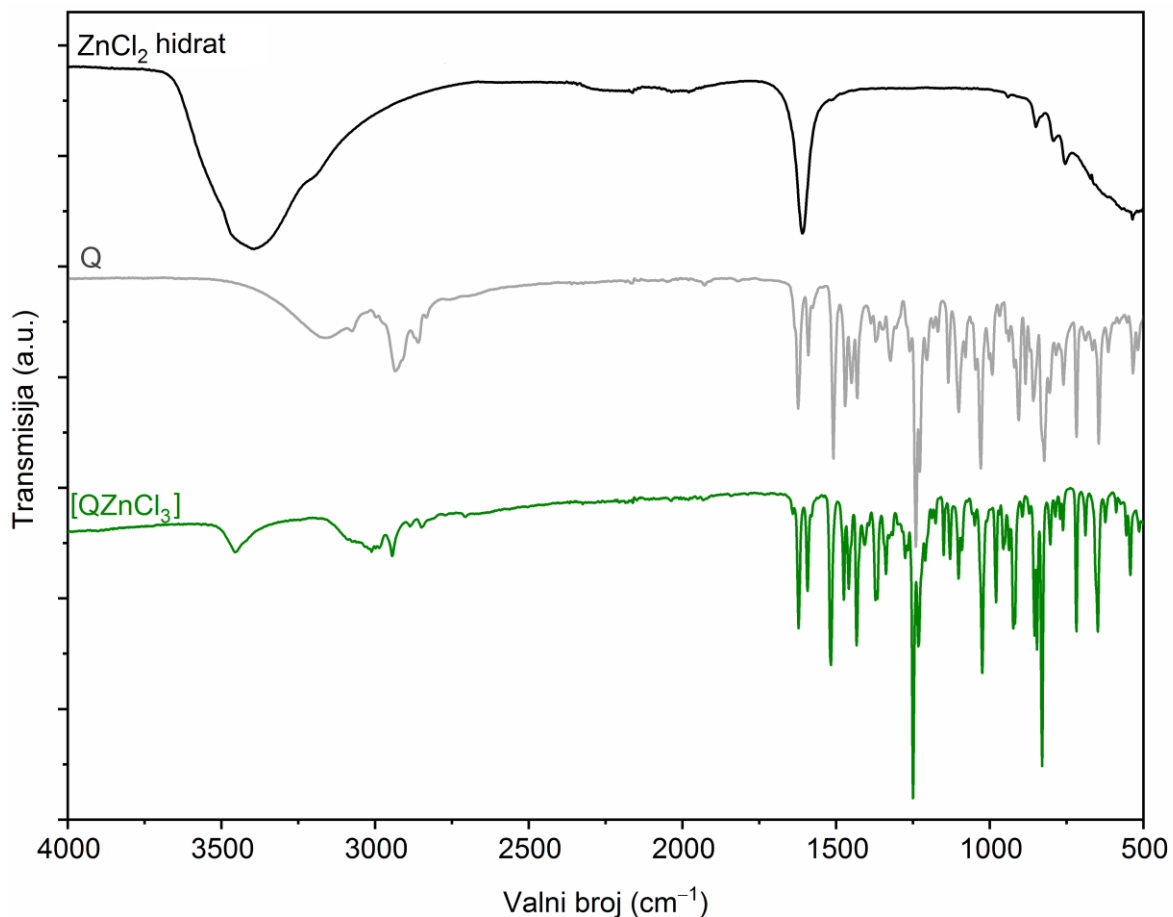
### 4.1. Sinteza i karakterizacija spoja [QZnCl<sub>3</sub>]

U cilju pripremanja polarnih kristalnih struktura s kiralnim molekulama alkaloida iz biljke roda *Cinchona* istražene su reakcije kinina i cink(II) klorida. Dobiven je mononuklearni koordinacijski spoj kinina s cink(II) kloridom, [QZnCl<sub>3</sub>], koji je literaturno poznati spoj.<sup>29</sup> Kompleksni spoj [QZnCl<sub>3</sub>] prema literaturnom postupku nastaje reakcijom metanolnih otopina cink(II) klorida i kinina u omjeru 1 : 1 miješanjem pri 50°C te uz dodatak vodene otopine klorovodične kiseline.<sup>32</sup> U ovom istraživanju spoj [QZnCl<sub>3</sub>] priređen je izmijenjenim postupkom tehnikom nadslojavanja metanolne otopine cink(II) klorida s acetonitrilnom otopinom kinina kojoj je dodana koncentrirana klorovodična kiselina. U ovoj reakciji klorovodična kiselina služi kao reagens za protonaciju kvinuklidinskog dušika u molekuli kinina, te kao izvor dodatnih atoma klora u koordinacijskoj sferi cinka(II).

U ispitivanju svojstava priređenog spoja korištena je FTIR-ATR-spektroskopija i difrakcija rendgenskih zraka u prahu.

#### 4.1.1. Infracrveni spektri

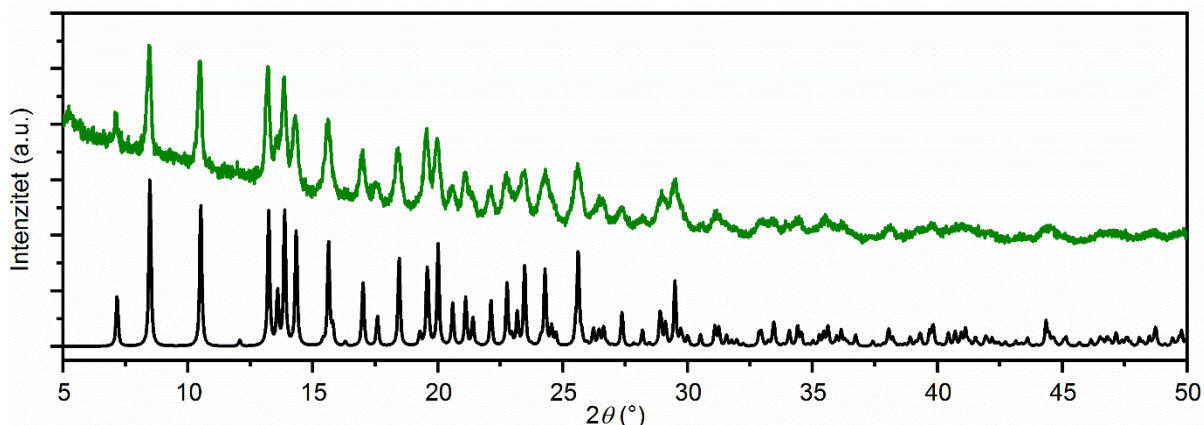
Infracrveni spektar spoja [QZnCl<sub>3</sub>] prikazan je na slici 11, a za usporednu su prikazani spektri polaznih spojeva kinina (Q) i cink(II) klorida hidrata. Spektar kinina i kompleksnog spoja kinina [QZnCl<sub>3</sub>] imaju vrpce pri sličnim vrijednostima valnih brojeva. Vrpca pri 3454 cm<sup>-1</sup> povezana je s vibracijom rastezanja veze O–H hidroksilne skupine kinina [ $\nu(\text{O–H})$ ], dok vrpca pri 2944 cm<sup>-1</sup> odgovara rastezanju veze N–H protoniranog kinuklidinskog dušika [ $\nu(\text{N–H})$ ]. Najintenzivnija vrpca u spektru pojavljuje se pri 830 cm<sup>-1</sup>, te se povezuje s deformacijom kinolonske skupine.<sup>33</sup>



Slika 11. Infracrveni spektri polaznih spojeva cink(II) klorida hidrata, kinina i priređenog kompleksnog spoja  $[QZnCl_3]$ .

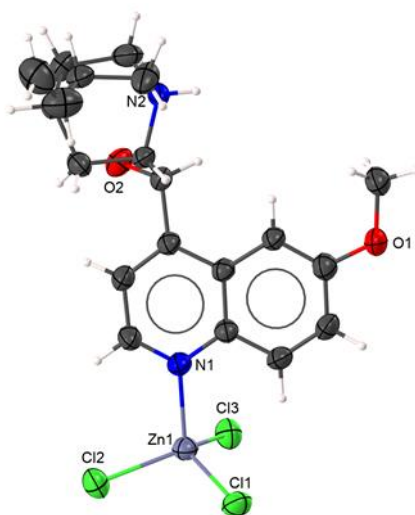
#### 4.1.2. Struktura spoja $[QZnCl_3]$

Struktura spoja  $[QZnCl_3]$  poznata je u literaturi,<sup>32</sup> te je deponirana u bazu podataka Cambridge Structural Database<sup>34</sup> (CSD) pod oznakom AFIGAA. Strukturi podatci sadržani u datoteci CIF-oblika (eng. CIF = *Crystallographic Information File*) preuzeti su iz baze podataka CSD. Spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi  $P2_12_12_1$ . Parametri jedinične ćelije prikazani su u tablici D1. Usporedbom snimljenog difraktograma praha priređenog kompleksa i difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom (slika 12) kristalu može se zaključiti da priređeni spoj  $[QZnCl_3]$  odgovara strukturi prikazanoj u tablici D1.



Slika 12. Usporedba difraktograma priređenog kompleksnog spoja  $[QZnCl_3]$  (zeleno linija) i difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu (crna linija).

U strukturi spoja  $[QZnCl_3]$  atom Zn(II) tetraedarski je koordiniran s tri atoma klora i jednim atomom dušika iz molekule kinina. Prikaz molekulske strukture spoja  $[QZnCl_3]$  dan je na slici 13. Kristalno pakiranje spoja  $[QZnCl_3]$  posredovano je slabim međumolekulskim interakcijama koje pripadaju uglavnom vodikovim vezama između atoma klora i vodikovih atoma hidroksilne skupine i protonirane kvinuklidinske skupine.



Slika 13. Molekulska struktura kompleksnog spoja  $[QZnCl_3]$ . Atomi ugljika prikazani su sivim elipsoidima, a vodika bijelim kuglicama. Nacrtano pomoću programa Mercury.<sup>35</sup>



Budući da priređeni spoj  $[QZnCl_3]$  ne kristalizira u polarnoj prostornoj grupi nije dalje razmatran kao potencijalni kandidat za molekulske feroelektrike.

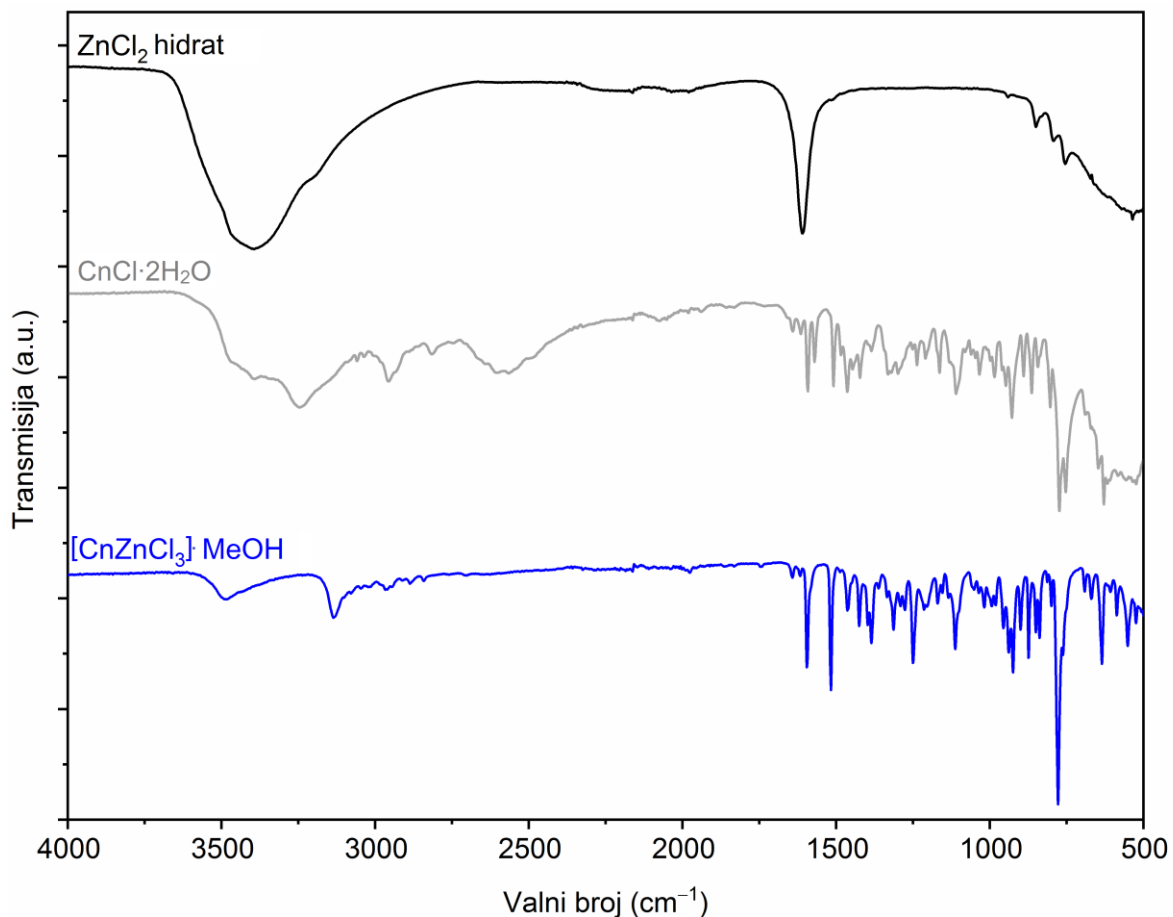
## 4.2. Sinteza i karakterizacija spoja $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$

Osim reakcija kinina istražene su i reakcije sličnog spoja iz skupine *Cinchona* alkaloida, cinhonina, i cink(II) klorida, također u svrhu nastanka polarnih kristalnih struktura s potencijalnom primjenom kao molekulskih feroelektrika. Dobiven je mononuklearni koordinacijski kompleks cinhonina (Cn) s cink(II) kloridom,  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ , koji je literaturno poznati spoj.<sup>36</sup> Kompleksni spoj cinhonina i cink(II) klorida prema literaturnom postupku nastaje miješanjem metanolnih otopina 1,90 mmol cink(II) klorida i 2,11 mmol cinhonina u trajanju od jedan sat. Nastaje bijeli produkt koji prekrizacijom iz smjese metanola i acetonitrila daje kristale formule  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$ .<sup>36</sup> Spoj kristalizira kao solvat s molekulom metanola u kristalnoj strukturi.

U provedenom istraživanju spoj  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  priređen je izmijenjenim postupkom u odnosu na upute iz literature, tehnikom nadslojavanja metanolne otopine cink(II) klorida s acetonitrilnom otopinom cinhonin hidroklorida. U ispitivanju svojstava priređenog spoja korištena je FTIR-ATR-spektroskopija, difrakcija rendgenskih zraka u prahu, termička analiza, atomska apsorpcijska spektroskopija i mjerenja polarizacije u ovisnosti o električnom polju.

### 4.2.1. Infracrveni spektri

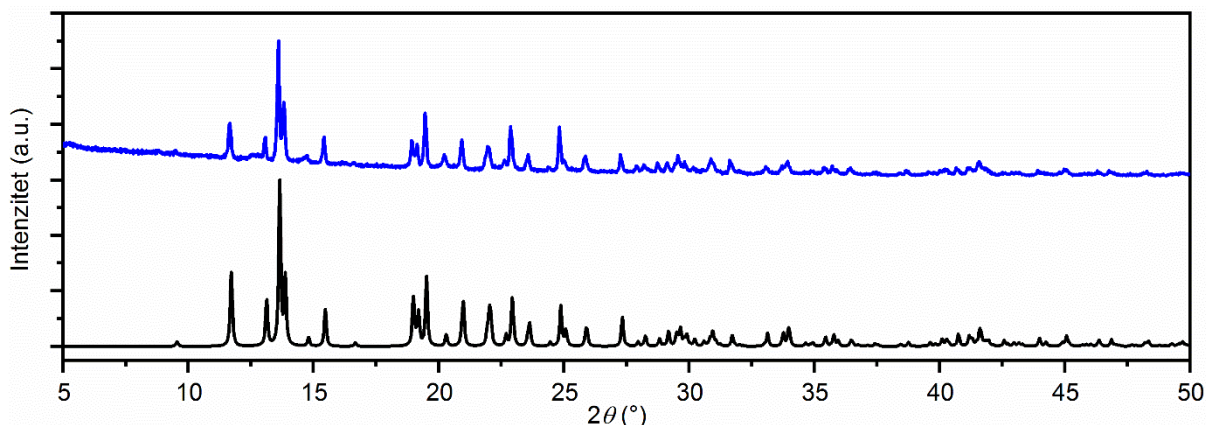
Infracrveni spektar spoja  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  prikazan je na slici 14, a za usporednu su prikazani spektri polaznih spojeva cinhonin hidroklorida (CnCl) i cink(II) klorida hidrata. Spektar cinhonina hidroklorida i kompleksnog spoja  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  imaju vrpce pri sličnim vrijednostima valnih brojeva. Vrpca pri  $3490 \text{ cm}^{-1}$  povezana je s vibracijom rastezanja veze O–H hidroksilne skupine cinhonina i metanola [ $\nu(O-H)$ ], dok vrpca pri  $3134 \text{ cm}^{-1}$  odgovara rastezanju veze N–H protoniranog kinuklidinskog dušika [ $\nu(N-H)$ ]. Najintenzivnija vrpca u spektru pojavljuje se pri  $778 \text{ cm}^{-1}$ , te se povezuje s deformacijom kinolonske skupine.<sup>34</sup>



Slika 14. Infracrveni spektri polaznih spojeva cink(II) klorida hidrata, cinhonina hidroklorida dihidrata i priređenog kompleksnog spoja [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH.

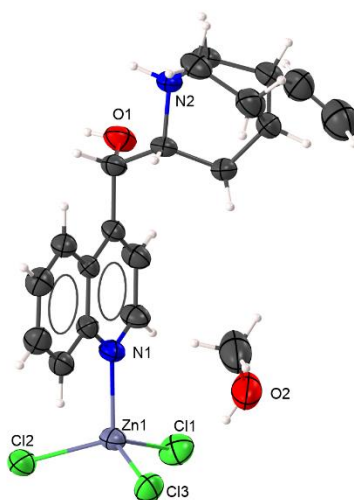
#### 4.2.2. Struktura spoja [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH

Struktura spoja [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH poznata je u literaturi,<sup>33</sup> te je deponirana u bazu podataka CSD-bazu pod oznakom JORQIQ. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi  $P2_1$ . Parametri jedinične ćelije prikazani su u tablici D1. Usporedbom snimljenog difraktograma praha priređenog kompleksa i difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom (slika 15) kristalu može se zaključiti da priređeni spoj [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH odgovara strukturi prikazanoj u tablici D1.

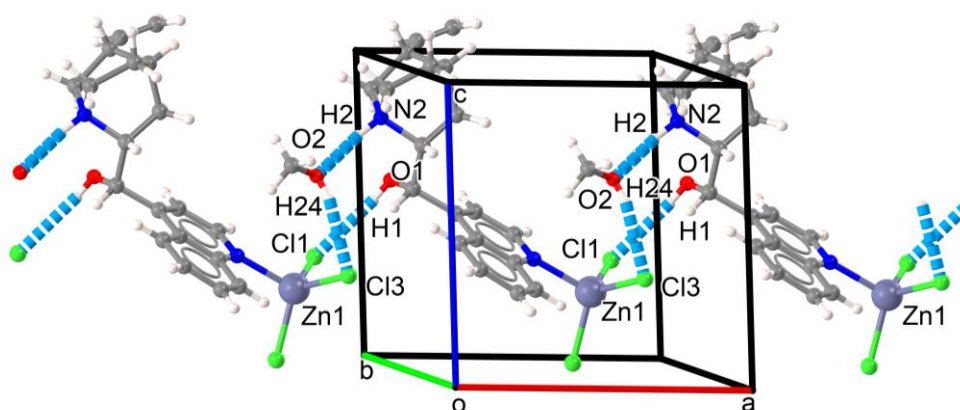


Slika 15. Usporedba difraktograma priređenog kompleksnog spoja  $[\text{CnZnCl}_3]\cdot\text{MeOH}$  (plava linija) i difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu (crna linija).

U strukturi spoja  $[\text{CnZnCl}_3]\cdot\text{MeOH}$  atom Zn(II) tetraedarski je koordiniran s tri atoma klora i jednim atomom dušika iz molekule cinhonina. Prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{CnZnCl}_3]\cdot\text{MeOH}$  dan je na slici 16. Kristalno pakiranje posredovano je međumolekulskim interakcijama koje pripadaju uglavnom vodikovim vezama između atoma klora i vodikovih atoma hidroksilne skupine cinhonina i protonirane kvinuklidinske skupine, prikazanim na slici 17.



Slika 16. Molekulska struktura kompleksnog spoja  $[\text{CnZnCl}_3]\cdot\text{MeOH}$ . Atomi ugljika prikazani su sivim elipsoidima, a vodika bijelim kuglicama. Nacrtano pomoću programa Mercury.<sup>35</sup>

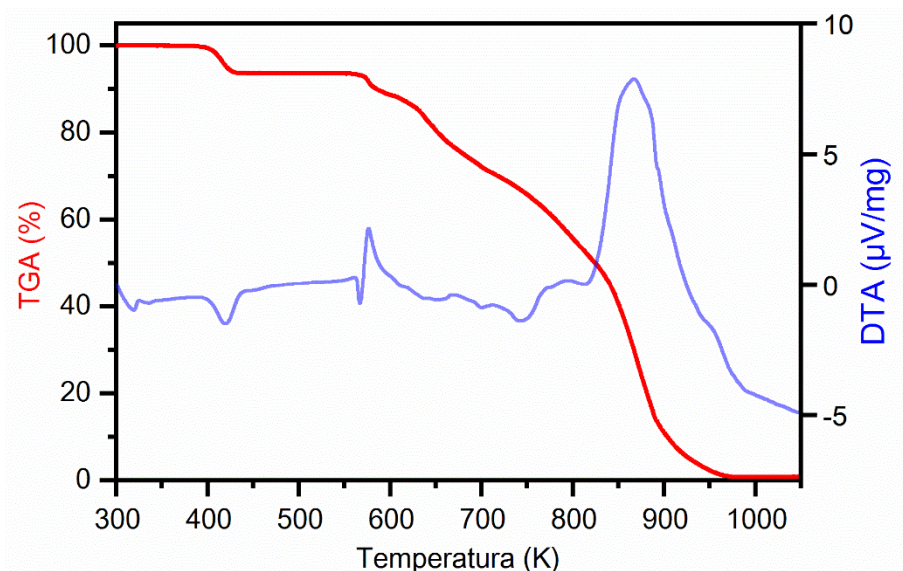


Slika 17. Mreža vodikovih veza (plavo obojane crtice) u spoju  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$ . Nacrtno pomoću programa Mercury.<sup>35</sup>

Budući da spoj  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$  pripada polarnoj prostornoj grupi ispitana su mu termička i električna svojstva.

#### 4.2.3. Termička i elementna analiza spoja $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$

Rezultati TGA/DTA-mjerenja spoja  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$  prikazani su na slici 18. Zagrijavanjem spoja pri 387 K, dolazi do izlaska molekule metanola iz kristalne strukture (gubitak mase za  $\text{CH}_3\text{OH}$ :  $w_{\text{calc}} = 6,41 \%$ ;  $w_{\text{eksp}} = 6,43 \%$ ). Sljedeći korak, koji odgovara eliminaciji etilenske skupine na kvinuklidinskom fragmentu cinhonina, počinje pri 550 K i završava pri 600 K (gubitak mase za  $\text{C}_2\text{H}_4$ :  $w_{\text{calc}} = 5,61 \%$ ;  $w_{\text{eksp}} = 4,77 \%$ ). Daljnjim zagrijavanjem dolazi do potpunog raspada organskog dijela molekule, kao i prelaska  $\text{ZnCl}_2$  u plinovitu fazu. Nakon raspada spoja pri 1000 K ne zaostaje nikakav ostatak.

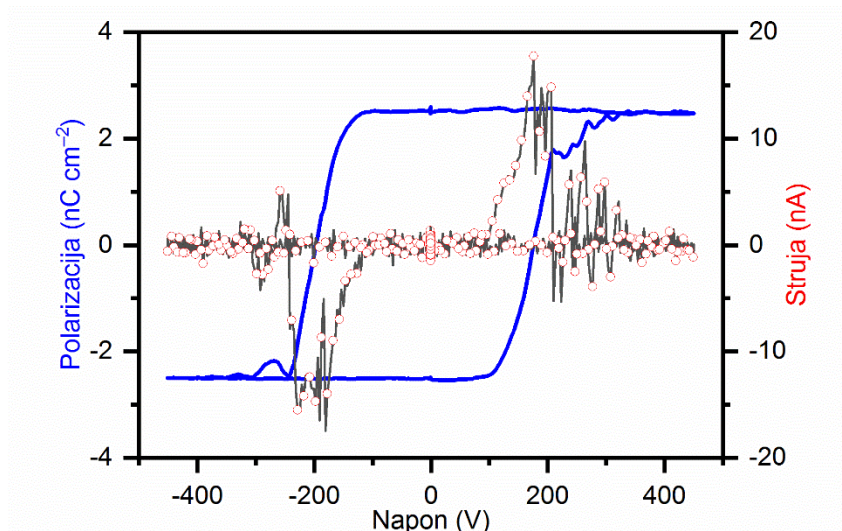


Slika 18. Krivulje TGA i DTA za spoj  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$ .

Spoj  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$  analiziran je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom iz čega je dobiven maseni udio cinka koji iznosi 12,76 %. Dobivena vrijednost u dobrom je slaganju s teorijskom vrijednošću masenog udjela cinka (13,09 %) i pokazatelj je kako bulk sastav odgovara sastavu jediničnih kristala.

#### 4.2.4. Feroelektrična svojstva spoja $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$

Mjerenja ovisnosti polarizacije o električnom polju ( $P-E$ ) pri sobnoj temperaturi (298 K) potvrdila su feroelektričnu polarizaciju u spoju  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$ . Tipična petlja histereze koja opisuje polarizaciju kao funkciju električnog polja ( $P-E$ ) prikazana je na slici 19 zajedno s maksimumima električne struje u ovisnosti o električnom polju, što potvrđuje makroskopski feroelektrični odziv zbog intrinzične spontane polarizacije. Budući da su mjerenja napravljena na kompaktnim pastilama vrijednost zasićenja spontane polarizacije ( $P_s$ ) u navedenim uvjetima izuzetno je mala i iznosi oko  $2 \text{ nC cm}^{-2}$ .



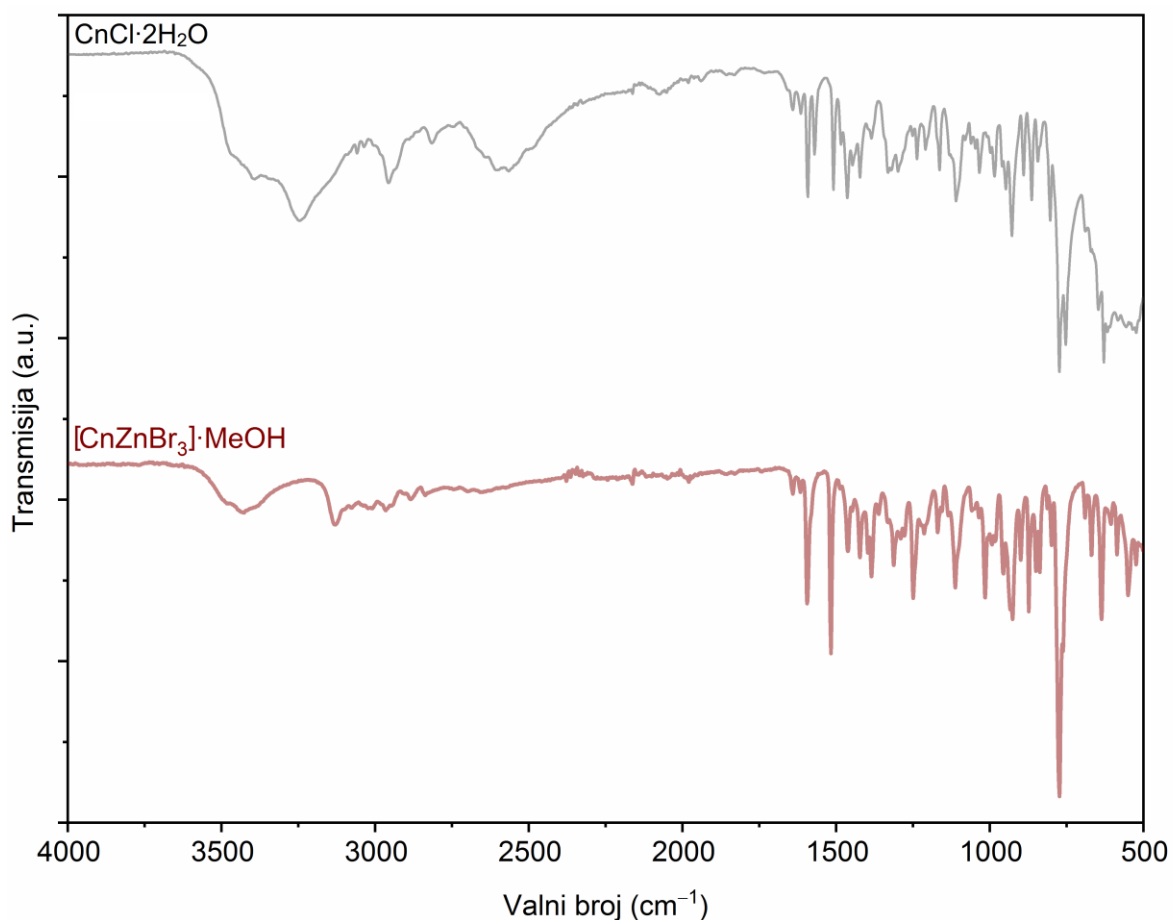
Slika 19. Petlja histereze  $P$ - $E$  feroelektrične polarizacije te odgovarajući odziv električne struje pri 298 K za spoj  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$ .

### 4.3. Sinteza i karakterizacija spoja $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$

Zamjenom cink(II) klorida s cink(II) bromidom u reakciji s cinhoninom (Cn) dobiven je novi mononuklearni koordinacijski kompleks formule  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$ . Spoj kristalizira kao solvat s molekulom metanola u kristalnoj strukturi i izostrukturnan je sa spojem  $[\text{CnZnCl}_3] \cdot \text{MeOH}$ . Spoj  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  priređen je u obliku jediničnih kristala tehnikom nadslojavanja metanolne otopine cink(II) bromida s acetonitrilnom otopinom cinhonin hidroklorida. U ispitivanju svojstava priređenog spoja korištena je FTIR-ATR-spektroskopija, difrakcija rendgenskih zraka u jediničnom kristalu i termička analiza.

#### 4.3.1. Infracrveni spektri

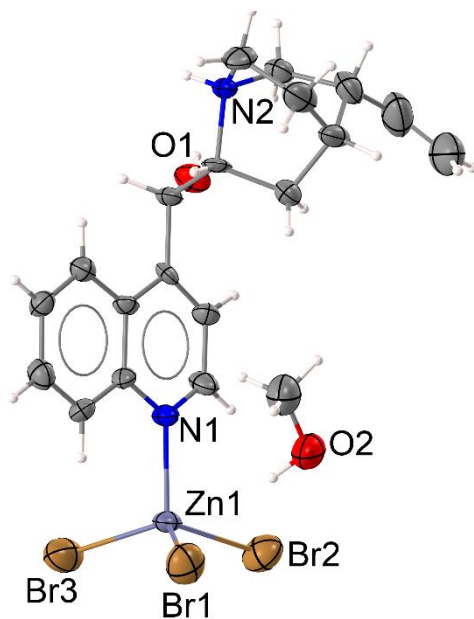
Infracrveni spektar spoja  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  prikazan na slici 19 vrlo je sličan spektru izostrukturnog spoja  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  (slika 14). Vrpce pri  $3475$  i  $3428 \text{ cm}^{-1}$  povezane su s vibracijom rastezanja veze O–H hidroksilne skupine cinhonina i metanola [ $\nu(\text{O–H})$ ]. Vrpca pri  $3128 \text{ cm}^{-1}$  može se pripisati rastezanju veze N–H protoniranog kinuklidinskog dušika [ $\nu(\text{N–H})$ ] molekule koordiniranog cinhonina. Najintenzivnija vrpca u spektru pojavljuje se pri  $773 \text{ cm}^{-1}$ , te se povezuje s deformacijom kinolonske skupine.<sup>34</sup>



Slika 20. Infracrveni spektri cinhonin hidroklorida dihidrata i priređenog kompleksnog spoja [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH.

#### 4.3.2. Struktura novog spoja [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH

Spoj [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi *P2*<sub>1</sub>. Parametri jedinične ćelije prikazani su u tablici D2. Spoj je izostrukturan sa spojem [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH. Molekulska struktura spoja [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH prikazana je na slici 21. U strukturi spoja [CnZnBr<sub>3</sub>]·MeOH atom Zn(II) tetraedarski je koordiniran s tri atoma broma i jednim atomom dušika iz molekule cinhonina. Kao i u spoju [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH kristalno pakiranje posredovano je međumolekulskim interakcijama koje pripadaju uglavnom vodikovim vezama između atoma klora i vodikovih atoma hidrosilne skupine cinhonina i protonirane kvinuklidinske skupine.



Slika 21. Molekulska struktura kompleksnog spoja  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$ . Atomi ugljika prikazani su sivim elipsoidima, a vodika bijelim kuglicama. Nacrtano pomoću programa Mercury.<sup>35</sup>

S obzirom da izostrukturalni spoj  $[\text{CnZnBrCl}_3] \cdot \text{MeOH}$  pokazuje remanentnu polarizaciju može se očekivati da bi spoj  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  također mogao biti molekularni feroelektrik.



## § 5. ZAKLJUČAK

Rezultati predstavljeni u ovom diplomskom radu obuhvaćaju pripravu i karakterizaciju metaloorganskih spojeva temeljenih na prirodnim alkaloidima iz *Cinchona* skupine, kininu i cinhoninu, i halogenometalata, triklorocinku i tribromocinku. Tehnikom nadslojavanja metanolnih i acetonitrilnih otopina priređena su dva literaturno poznata spoja, kinin-triklorocink(II),  $[QZnCl_3]$  (Q = kinin kation) i cinhonin-triklorocink(II) metanol  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  (Cn = cinhonin kation) i jedan novi spoj, cinhonin-tribromocink(II) metanol  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$ . Priređeni spojevi su neutralne mononuklearne jedinice čija je molekulska struktura načelno ista. Atom cinka nalazi se u tetraedarskoj geometriji u kojoj jedno koordinacijsko mjesto zauzima atom dušika kinolona, dok je kinuklidin protoniran, a ostala tri koordinacijska mjesta zauzeta su halogenim anionima ( $Cl^-$  ili  $Br^-$ ). Kinuklidinske skupine N-H i hidroksilne skupine O-H donori su vodikovih veza prema halogenim anionima tetraedra cinka(II). Spoj  $[QZnCl_3]$  kristalizira u nepolarnoj prostornoj grupi  $P2_12_12_1$ , a izostrukturalni spojevi  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  i  $[CnZnBr_3] \cdot MeOH$  kristaliziraju u polarnoj prostornoj grupi  $P2_1$ .

Hipoteza da bi prirodni alkaloidi iz *Cinchona* skupine mogli biti pogodni za dizajn molekularnih feroelektrika pokazala se točnom, pa je tako u spoju  $[CnZnCl_3] \cdot MeOH$  na temelju feroelektričnih testova izmjerena vrijednost feroelektrične polarizacije od  $\sim 2 \text{ nC cm}^{-2}$ . Relativno niska vrijednost remanentne polarizacije mogla bi biti posljedica nemogućnosti točne primjene električnog polja duž polarne osi, jer je mjerenje napravljeno na prešanoj pastili, ali i raznim defektima i depolarizacijskim poljima, koji su uvijek prisutni u takvim (*bulk*) uzorcima.

Prednost metaloorganskih spojeva u odnosu na konvencionalne feroelektrike jest da definitivno nude više mogućnosti za podešavanje strukturalnih svojstava i mogu se proizvesti jednostavnim sintetskim protokolima pri niskim temperaturama. Ipak, zadržavanje feroelektrične polarizacije u ovim materijalima vrlo je izazovno zbog čega je potrebno dodatan trud uložiti u izradu materijala priklanijih morfologija za feroelektrično testiranje (tanki film, odgovarajući jedinični kristali), kao i razvoj kompatibilnijih električnih kontakata na takve mekane molekulske materijale.

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

AAS	atomska apsorpcijska spektrometrija
ATR	prigušena totalna refleksija
CSD	Cambridge Structural Database
Cn	kation cinhonina, (C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>
DTA	razlikovna termogravimetrijska analiza
<i>E<sub>c</sub></i>	koercivno polje
<i>E</i>	električno polje
FTIR-ATR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom mjerena metodom prigušene totalne refleksije
MeOH	metanol
<i>P<sub>R</sub></i>	remanentna polarizacija
<i>P<sub>S</sub></i>	spontana polarizacija
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja u prahu
<i>T<sub>C</sub></i>	Curieova temperatura
TGA	termogravimetrijska analiza
Q	kation kinina, (C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. N. Nuraje, K. Su, *Nanoscale* **5** (2013) 8752–8780.
2. M. Lallart, *Ferroelectrics – Applications*, IntechOpen, 2011.
3. A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S. I. Stupp, *Nat. Chem.* **7** (2015) 281–294.
4. J.-C. Liu, W.-Q. Liao, P.-F. Li, Y.-Y. Tang, X.-G. Chen, X.-J. Song, H.-Y. Zhang, Y. Zhang, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 3495–3499.
5. P. González-Izquierdo, O. Fabelo, L. Cañadillas-Delgado, G. Beobide, O. Vallcorba, J. Salgado-Beceiro, M. Sánchez-Andújar, C. Martín, J. Ruiz-Fuentes, J. E. García, M. T. Fernández-Díaz, I. de Pedro, *J. Mater. Chem. C* **9** (2021) 4453–4465.
6. J.-Y. Li, Q.-L. Xu, S.-Y. Ye, L. Tong, X. Chena, L.-Z. Chen, *Chem. Commun.* **57** (2021) 943–946.
7. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nat. Chem.* **8** (2016) 946–952.
8. I. Kostova, S. Balkansky, *Curr Med Chem.* **20** (2013), 4508–4539.
9. M. Kumar, A. Kumar Singh, V. K. Singh, R. K. Yadav, A. P. Singh, S. Singh, *Coord. Chem. Rev.* **505** (2024) 215663.
10. W. Beck, *Z. Naturforsch.* **64b** (2009) 1221–1245.
11. A. Puškarić, M. Dunatov, I. Jerić, I. Sabljčić, L. Androš Dubraja, *New J. Chem.* **46** (2022) 3504–3511.
12. S. Banerjee, P. Prasad, A. Hussain, I. Khan, P. Kondaiah, A. R. Chakravarty, *Chem. Commun.* **48** (2012) 7702–7704.
13. S. E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.* **196** (2000) 3–30.
14. H. Martin, R. Hoffmann, J. Frackenpohl, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 4293–4312.
15. I. Hisaki, E. Hiraishi, T. Sasaki, H. Orita, S. Tsuzuki, N. Tohnai, M. Miyata, *Chem. Asian J.* **7** (2012) 2607–2614.
16. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Singapur, 2011.
17. J. Valasek, *Phys. Rev.* **17** (1921) 475–481.
18. E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8** (1953) 615–629.
19. E. Suzuki, Y. Shiozaki, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **53** (1996) 5217.
20. Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Y. Zhang, H.-Y. Ye, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 13903–13908.
21. W. Wang, J. Li, H. Liu, S. Ge, *Adv. Sci.* (2020) 2003074

22. A. Blázquez-Castro, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, *Appl. Phys. Rev.* **5** (2018) 041101.
23. N. J. Harrick, K. H. Beckmann, *Internal Reflection Spectroscopy*, Springer, 215–245. *Internal Reflection Spectroscopy*. In: Kane, P.F., Larrabee, G.B. (eds) *Characterization of Solid Surfaces*. Springer, Boston (1974).
24. H. Li, J. Ga, H. Tang, J. Li, T. Zhang, X. Yang, *Anal. Methods* **7** (2015) 4152–4158.
25. D. L. Bish, J. E. Post, *Modern Powder Diffraction*, 20, Mineralogical Society of America, 1989
26. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley. 1956.
27. S. R. Koirtiyohann, *Anal. Chem.* **63** (1991) 1024A–1031A.
28. X. Liu, W. Yu, *J. Appl. Polymer Sci.* **99** (2006) 937–944.
29. J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, W. F. Oliver, *J. Appl. Phys.* **4** (1988) 787–792.
30. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **48** (2015) 306–309.
31. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **71** (2015) 3–8.
32. J. Gu, A. Q. Jia, Q. F. Zhang, *Russ. J. Coord. Chem.* **44** (2018) 52–58.
33. A. E. Özel, Y. Büyükmurat, S. Akyüz, *J. Mol. Struct.* **565–566** (2001) 455–462.
34. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
35. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
36. R. Hubel, K. Polborn, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 471–482.

## § 8. DODATAK

Tablica D1. Kristalografski podatci za spojeve [QZnCl<sub>3</sub>] i [CnZnCl<sub>3</sub>]·MeOH.

Spoj	[QZnCl <sub>3</sub> ]*	[CnZnCl <sub>3</sub> ]·MeOH*
Referentni kod u bazi podataka CSD	AFIGAA	JORQIQ
Temperatura snimanja/K	298	298
Boja kristala, oblik	bijela, štapićast	bijela, štapićast
Molekulska formula	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn
Relativna molekulska masa, $M_r/g\ mol^{-1}$	497,16	499,17
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_12_12_1$	$P2_1$
Parametri jedinične ćelije		
$a/\text{Å}$	7,665(<1)	9,251(1)
$b/\text{Å}$	11,492(<1)	12,957(3)
$c/\text{Å}$	24,653(2)	9,298(1)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	93,15(1)
$\gamma/^\circ$	90	90
Volumen jedinične ćelije, $\text{Å}^3$	2171,674	1112,778
Broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	4	2
Izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/g\ \text{cm}^{-3}$	1,521	1,490

\* podatci preuzeti iz baze podataka CSD

Tablica D2. Kristalografski podatci za spoj  $[\text{CnZnBr}_3] \cdot \text{MeOH}$  dobiveni rendgenskom difrakcijskom analizom u jediničnom kristalu.

Temperatura snimanja/K	293
Boja kristala, oblik	bijela, štapićast
Molekulska formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$
Relativna molekulska masa, $M_r/\text{g mol}^{-1}$	632,53
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$
Parametri jedinične ćelije	
$a/\text{Å}$	9,3262(1)
$b/\text{Å}$	13,1230(2)
$c/\text{Å}$	9,3436(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92,709(1)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $\text{Å}^3$	1142,26(4)
Broj asimetričnih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	2
Izračunata gustoća, $\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,84
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu/\text{mm}^{-1}$	7,784
Područje snimanja, $\theta/^\circ$	4,73–79,62
Ukupni broj prikupljenih difrakcijskih maksimuma	8820
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4059
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3948
Broj parametara, broj fiksiranih parametara	264, 5
Faktor nepouzdanosti, $R_{\text{int}}$	0,0409
Težinski faktor nepouzdanosti, $R, wR$ [za sve podatke]	0,0842, 0,2623
Faktor slaganja	1,266
Maksimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{max}}/e \text{ Å}^{-3}$	4,103
Minimalna rezidualna gustoća $\Delta\rho_{\text{min}}/e \text{ Å}^{-3}$	-1,788
Flack-ov parametar	0,005(5)

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marko Očić

Datum rođenja: 22. ožujka 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

### Obrazovanje

2015.–2020. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2011.–2015. Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. "Otvoreni dani PMF kemijskog odsjeka"