

# Utjecaj acetilacetonatnih supstituenata na koordinaciju i supramolekulsko povezivanje amidnih koordinacijskih spojeva bakra(II)

---

Gregorović, Ingrid

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:322697>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Ingrid Gregorović

**UTJECAJ ACETILACETONATNIH  
SUPSTITUENATA NA KOORDINACIJU I  
SUPRAMOLEKULSKO POVEZIVANJE  
AMIDNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA  
BAKRA(II)**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom Mateje Pisačić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta CRYSTIN pod nazivom „Inženjering kristalnih materijala pomoću metalnih kompleksa i nekovalentnih interakcija” (UIP-11-2013-1809).

## Zahvale

Na početku, htjela bih se zahvaliti svima onima bez kojih ne bih uspjela doći do završetka studija i napisati ovaj rad.

Prije svega, bezuvjetno sam zahvalna mami, tati i bratu na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i vjeri u mene tijekom cijelog mog života. Bez tolike podrške i ljubavi nikada ne bih bila tu gdje jesam.

Isto tako, hvala mojoj mentorici doc. dr. sc. Marijani Đaković što mi je još prije tri godine pružila priliku da se u njenom laboratoriju upoznam sa znanstvenim radom. Više od toga, htjela bih se zahvaliti na prenesenom znanju, iskustvu, pozitivnom stavu, toplini i lijepoj riječi.

Jedno neizmerno hvala želim uputiti mag. chem. Mateji Pisačić na strpljenju, prenesenom znanju i idejama te također veselju, toplini i lijepoj riječi. Hvala Mateji na svim ispravcima koje sam morala pisati, ovaj rad ne bi bio ni upola ovoliko kvalitetno sastavljen bez njenog znanja i motivacije.

Hvala mojim dragim kolegama iz labosa 111. Vi ste najveće face i bez vas, laboratorij bi bio samo hladna soba bez duše. :)

Hvala mom dragom Luki i mojim Baranašićima na pruženoj podršci i ljubavi proteklih nekoliko godina. Hvala Oliveru i Kokiju koji su svojim prisustvom i najtmurnije dane učinili vedrima.

Veliko hvala prvenstveno mojim prijateljima, a onda i kolegama Karolini, Kristini Č., Ani M., Luciji, Kristini S., Martinu i Marku za sva zajednička druženja i zabave, ali i za sve podijeljene bilješke tijekom studiranja. Hvala vam što ste patili zajedno sa mnom. :)

Hvala mojim Cresanima Marini, Ani T., Kristini N., Lini i Antoniju koji se nisu prestali družiti sa mnom nakon odlaska sa Cresa. Najbolji ste i volim vas puno!

Hvala svim profesorima i osoblju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na prenesenom znanju tijekom studiranja te također hvala mojoj srednjoškolskoj profesoricu Lovorki Tomović koja je prva potaknula moju zainteresiranost i ljubav prema kemiji.

Na kraju, htjela bih svoj diplomski rad posvetiti baki Stani, noni Mariji i nonu Miku jer su mi bili najdraži ljudi tijekom odrastanja i oblikovali su me u osobu kakva sam danas te su mi pružili veliku podršku i ljubav od mojeg najranijeg djetinjstva pa sve do njihove smrti.

# Sadržaj

SAŽETAK.....	VII
ABSTRACT .....	1
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. Supramolekulska kemija i kristalno inženjerstvo.....	3
2.1.1. Međumolekulske interakcije .....	4
2.1.2. Vodikove veze .....	5
2.1.3. Supramolekulski sinton vodikovih veza .....	8
2.1.4. Graf-set analiza motiva vodikovih veza .....	9
2.1.5. Amidni sinton .....	11
2.2. Bakar .....	12
2.2.1. Acetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra.....	13
2.3. CSD baza podataka.....	16
2.3.1. Pretraga CSD baze prema amidnom sintonu .....	17
2.3.1.1. Organski sustavi .....	18
2.3.1.2. Metal-organski sustavi .....	19
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
3.1. Materijali i metode.....	21
3.2. Karakterizacija pripremljenih spojeva .....	21
3.2.1. Infracrvena spektroskopija .....	22
3.2.2. Instrumentne metode rendgenske difrakcije.....	22
3.2.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku.....	22
3.2.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu .....	22
3.2.3. Termička istraživanja.....	23
3.3. Priprava derivata acetilacetonatnih kompleksa bakra(II) s amidnim derivatima piridina i pirazina .....	23
3.3.1. Otopinska sinteza .....	23
3.1.1.1. Priprava <i>cis</i> -bis(pirazinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakra (II) ( <b>1a</b> ) ...	23
3.1.1.2. Priprava <i>trans</i> -bis(nikotinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakra(II) ( <b>1b</b> )	24
3.1.1.3. Priprava pirazinamid-bis( <i>cis</i> -trifluoracetilacetonato)bakra(II) metanol solvata ( <b>2a</b> ).....	25

3.1.1.4. Priprava <i>trans</i> -bis(nikotinamid)-bis( <i>trans</i> -trifluoracetilacetonato)bakra(II) (2b).....	26
3.1.1.5. Priprava izonikotinamid-bis( <i>cis</i> -trifluoracetilacetonato)bakra(II) (2c).....	26
3.3.2. <i>Mehanokemijska sinteza</i> .....	26
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Heksafluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II) s pirazinamidom i nikotinamidom .....</b>	<b>29</b>
4.1.1. <i>Cis-bis(pirazinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakar(II), [Cu(hfac)<sub>2</sub>(pza)<sub>2</sub>] (1a)</i> .....	30
4.1.2. <i>Trans-bis(nikotinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakar(II), [Cu(hfac)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>] (1b)</i> .....	32
<b>4.2. Trifluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II) s pirazinamidom, nikotinamidom i izonikotinamidom .....</b>	<b>34</b>
4.2.1. <i>Pirazinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakar(II) metanol solvat, [Cu(tfac)<sub>2</sub>(pza)] · MeOH (2a)</i> .....	35
4.2.2. <i>Trans-bis(nikotinamid)bis(trans-trifluoracetilacetonato)bakar(II), [Cu(tfac)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>] (2b)</i> .....	37
4.2.3. <i>Izonikotinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakar(II), [Cu(tfac)<sub>2</sub>(isn)<sub>2</sub>] (2c)</i> .....	40
<b>4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4. Infracrvena spektroskopija (IR).....</b>	<b>44</b>
4.4.1. <i>IR spektri polaznih spojeva</i> .....	44
4.4.2. <i>Infracrvena spektroskopija pripremljenih Cu(II) koordinacijskih spojeva</i> .....	45
4.4.3. <i>Usporedba IR spektara spojeva 1a-2c</i> .....	45
<b>4.5. Termička analiza.....</b>	<b>45</b>
4.5.1. <i>Termogravimetrijska analiza (TGA)</i> .....	46
4.5.2. <i>Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)</i> .....	47
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>49</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>51</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>52</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
8.1. <i>Kristalografski podaci</i> .....	xv
8.2. <i>Difraktogrami praškastih uzoraka</i> .....	xvii
8.3. <i>Infracrveni spektri</i> .....	xxii
8.4. <i>TGA krivulje</i> .....	xxxii
8.5. <i>DSC krivulje</i> .....	xxxiv
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXVII</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### UTJECAJ ACETILACETONATNIH SUPSTITUENATA NA KOORDINACIJU I SUPRAMOLEKULSKO POVEZIVANJE AMIDNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II)

Ingrid Gregorović

U sklopu ovog rada priređeni su heksafluoracetilacetilacetatni i trifluoracetilacetilacetatni kooordinacijski spojevi bakra(II) s pirazinamidom, nikotinamidom i izonikotinamidom,  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1a**),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{nia})_2]$  (**1b**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})] \cdot \text{MeOH}$  (**2a**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$  (**2b**) i  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{isa})]$  (**2c**). Svi spojevi pripremljeni su otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi te mehanokemijskom sintezom uz dodatak katalitičke količine otapala (LAG). Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) te spektroskopskim (IR) i termičkim (TGA/DTA i DCS) metodama. Svim spojevima određena je molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD). Ustanovljeno je da heksafluoracetilacetatni spojevi bakra(II) (**1a**, **1b**) čine spojeve oktaedarske koordinacije neovisno o vezanom heterocikličkom ligandu. U slučaju s trifluoracetilacetatnih spojeva bakra(II) (**2a**, **2c**) ustanovljeno je da preferirano nastaju pentakoordinirani spojevi kvadratno-piramidalne geometrije, osim u slučaju nikotinamida (**2b**) kada nastaje spoj oktaedarske koordinacije. Analizom supramolekulskih interakcija u kristalnim strukturama priređenih spojeva uočeno je da je u slučaju nikotinamidnih spojeva (**1b**, **2b**) amidni supramolekulski motiv lanca,  $C(4)$ , uspješno prenesen iz organske u metalo-organsku sredinu, dok je supramolekulski amidni motiv prstena uočen kod trifluoracetilacetatnog koordinacijskog spoja bakra(II) s pirazinamidom (**2a**).

(86 stranica, 57 slika, 24 tablica, 40 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: koordinacijski spojevi bakra (II), pirazinamid, nikotinamid, izonikotinamid, heksafluoroacetilacetat, trifluoroacetilacetat, supramolekulski amidni sintoni

Mentor: doc. dr. sc. Marijana Đaković  
Neposredni voditelj: Mateja PISAČIĆ, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Marijana Đaković, PMF, Zagreb
2. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković, PMF, Zagreb
3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF, Zagreb

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF, Zagreb

Datum diplomskog ispita: 21. rujna 2018.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### IMPACT OF ACETYLACETONATE SUBSTITUENTS ON COORDINATION AND SUPRAMOLECULAR CONNECTIVITY IN THE AMIDE COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II)

Ingrid Gregorović

This diploma thesis presents synthesis of hexafluoro- and trifluoroacetylacetonate complexes of copper(II) with pyrazinamide, nicotinamide and isonicotinamide, namely  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1a**),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{nia})_2]$  (**1b**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})]\cdot\text{MeOH}$  (**2a**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$  (**2b**) i  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{isa})]$  (**2c**). The complexes were prepared *via* two synthetic routes, solution synthesis at room temperature and liquid-assisted mechanochemical grinding (LAG). The products were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), as well as spectroscopic (IR) and thermal (TGA/DTA and DSC) methods. The crystal structures of all compound were determined by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD).

Octahedral coordination geometry has regularly been observed for hexafluoroacetylacetonato copper(II) complexes (**1a**, **1b**) regardless of the heterocyclic ligand used, while for trifluoroacetylacetonato copper(II) complexes (**2a**, **2c**), pentacoordination with square-pyramidal geometry was preferred. The only exception was the trifluoroacetylacetonato copper(II) complex with nicotinamide (**2b**) where the octahedral geometry was established.

Analysis of supramolecular interactions showed that the amide catemeric motif C(4) was successfully transferred from organic to metalo-organic environment for all nicotinamide complexes (**1b**, **2b**), while the amide ring motif has been observed for trifluoroacetylacetonate complexes of copper(II) with pyrazinamide (**2a**).

(86 pages, 57 figures, 24 tables, 40 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 compounds of copper (II), pyrazinamide, nicotinamide, isonicotinamide, hexafluoroacetylacetonate, trifluoroacetylacetonate, supramolecular amide synthons

Mentor: Dr. Marijana Đaković., Assistant Professor

Assistant mentor: Mateja PISAČIĆ, mag. chem.

Reviewers:

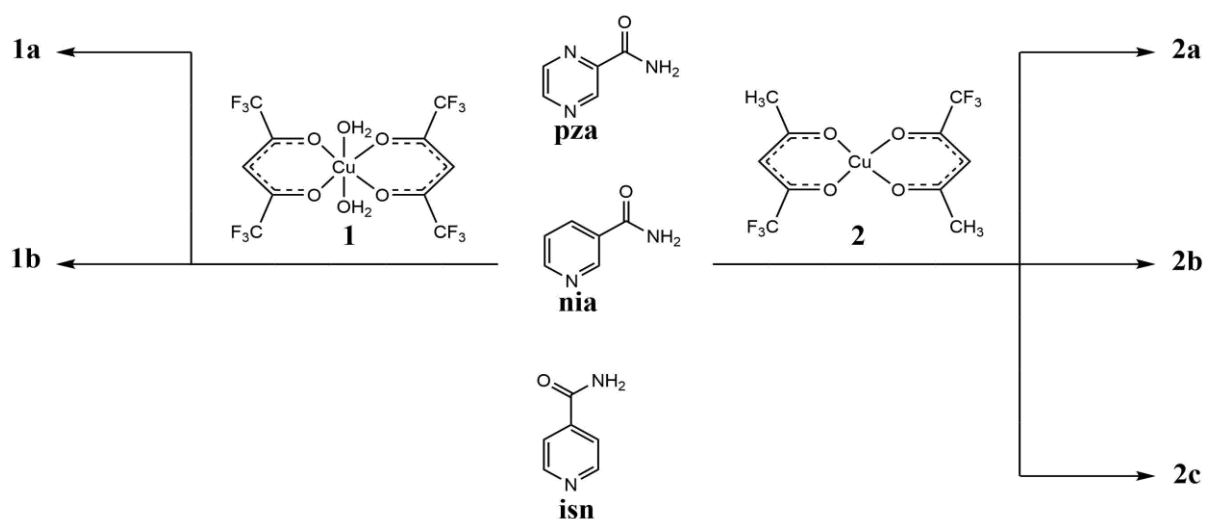
1. dr. Marijana Đaković, Assistant Professor, Faculty of Science, University of Zagreb
  2. dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor, Faculty of Science, University of Zagreb
  3. dr. Sanda Rončević, Associate Professor, Faculty of Science, University of Zagreb
- Substitute: dr. Željka Soldin, Associate Professor, Faculty of Science, University of Zagreb

Date of exam: 21<sup>st</sup> September 2018

## § 1. UVOD

Posljednjih godina velika se pažnja pridaje dizajnu novih materijala definiranih svojstava zbog njihove potencijalne široke primjene. Stoga dolazi do naglog razvoja supramolekulske kemije, budući da ona nudi mogućnosti sinteze funkcionalnih materijala koji posjeduju moguća katalitička<sup>1</sup>, magnetska<sup>2</sup> i optička svojstva<sup>3</sup>. Pokazano je da veliku ulogu u izgradnji supramolekulskih sustava imaju međumolekulske interakcije. Kristalno inženjerstvo bavi se konstruiranjem takvih sustava u kojima se velika pažnja daje proučavanju nekovalentnih interakcija i njihovog utjecaja na svojstva i pakiranje samih kristala. Zbog jake elektrostatske i usmjeravajuće prirode, vodikove veze, ali u posljednje vrijeme i halogene veze, glavni su alat u sintezi novih materijala i kao takve glavno područje istraživanja kako supramolekulske kemije, tako i kristalnog inženjerstva.<sup>4, 5, 6</sup>

Cilj ovog diplomskog rada jest sinteza i karakterizacija novih fluoriranih derivata acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s amidnim derivatima piridina i pirazina. Priredit će se dva koordinacijska spoja (heksafluoracetilacetonato)bakra(II) (**1**) s pirazinamidom (**pza**) te nikotinamidom (**nia**) kao ligandima (**1a** i **1b**), te tri koordinacijska spoja (trifluoracetilacetonato)bakra(II) (**2**) s pirazinamidom (**pza**), nikotinamidom (**nia**) i izonikotinamidom (**isn**) kao ligandima (**2a**, **2b** i **2c**) (slika 1).



Slika 1. Shema pripremljenih spojeva **1a–2c**.

Svi spojevi bit će pripremljeni na dva načina, klasičnom sintezom iz otopine, te mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (LAG, *liquid assisted grinding*). Priređeni spojevi bit će karakterizirani infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku i termičkim metodama, diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu prikupit će se podaci iz koji će se odrediti njihove molekulske i kristalne strukture, te ustanoviti utjecaj liganada na koordinaciju bakra i supramolekulske interakcije u kristalima priređenih spojeva. Također, vodeći se činjenicom da su u organskim sustavima određeni amidni supramolekulski motivi ostvareni povezivanjem gradivnih blokova vodikovim vezama znatno učestalije zastupljeni od ostalih, promotrit će se jesu li amidni supramolekulski motiv prstena i lanca prevedeni u ove metalo-organske sustave.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Supramolekulska kemija i kristalno inženjerstvo

Prema francuskom kemičaru J. M. Lehn supramolekulska kemija je kemija međumolekulskih interakcija i temelji se na međusobnom prepoznavanju i povezivanju pojedinih molekulskih vrsta u složenije (kompleksnije) supramolekulske vrste.<sup>7</sup> Iako su se začeci supramolekulske kemije javili još 30-ih godina 20. stoljeća, opažanjem visoko organiziranih molekulskih sustava nazvanih “*übermoleküle*”, tek je 60-ih godina po prvi puta J. M. Lehn dao poveznicu između *supramolekule* i molekule rekavši da je odnos između *supramolekule*, molekule i međumolekulskih interakcija analogan odnosu između molekule, atoma i kovalentnih veza.

Primjenom supramolekulskih principa na čvrsto stanje govorimo o kristalnom inženjerstvu koje posljednjih godina doživljava svoj pravi procvat. Gutam R. Desiraju je još 1989. godine naglasio važnost dubljeg i potpunijeg razumijevanja međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja kako bi se iste mogle primijeniti kod dizajna molekulskih krutina. Proučavanjem međumolekulskih interakcija na velikom broju kristalnih struktura uočeni su određeni ponavljajući obrasci povezivanja molekulskih vrsta preko nekih funkcijskih skupina, kao što su amidne skupine, karboksilne ili hidroksilne skupine. Posljedično, kao jedan od osnovnih principa kristalnog inženjerstva, takvi uočeni ponavljajući obrasci povezivanja željeli su se upotrijebiti za ciljano povezivanje molekulskih vrsta u kristalne krutine određene topologije.<sup>7</sup>

Stoga, možemo reći da kristalno inženjerstvo ujedinjuje cjelovito razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja te primjenu tih znanja kod dizajna kristalnih krutina točno definirane unutarnje strukture, odnosno topologije, s ciljem priređivanja kristalnih materijala željenih svojstava.<sup>8-10</sup> Stoga se glavni interesi kristalnog inženjerstva mogu podijeliti u tri dijela:

- 1) razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja
- 2) razvoj strategija za povezivanje molekulskih vrsta u kristalne krutine predvidivih topologija
- 3) dizajn kristalnih krutina ciljanih, točno određenih svojstava.<sup>9</sup>

Nadalje, važno je također moći razlikovati što jest, a što nije supramolekulski sustav. Glavna razlika tih dvaju sustava jest da se, u pravilu, *supramolekulu* može pocijepati na veći broj jednostavnijih molekulskih vrsta (bez kidanja kovalentnih veza), pri čemu je svaka of tih vrsta sposobna za samostalno postojanje, dok kod velikih molekula takvo što nije moguće izvesti bez kidanja kovalentnih veza.<sup>9,10</sup>

### 2.1.1. Međumolekulske interakcije

Poznavanje prirode i jakosti međumolekulskih interakcija glavni je temelj za razumijevanje osnovnih principa supramolekulske kemije i kristalnog inženjerstva.<sup>9,10</sup> Kristalno pakiranje u uskoj je vezi s prirodom međumolekulskih interakcija i one djeluju kao „supramolekulsko ljepilo“ koje povezuje molekule u kristale čija svojstva ovise o jakosti, usmjerenosti i duljini međumolekulskih interakcija. Molekulski kristali, možemo reći da sačinjavaju strukturni motivi koji se periodički ponavljaju (u sve tri dimenzije u prostoru), a takve motive povezuju međumolekulske interakcije koje su bitno slabije od kovalentnih veza koje drže na okupu atome u molekuli.<sup>9</sup> Međumolekulske interakcije imaju veliku važnost za izgradnju supramolekulskih sustava kao što su molekulski kristali, a odlikuju ih tri važna svojstva: jakost, usmjerenost u prostoru i dalekosežnost.<sup>9</sup>

Ukoliko se promatra jakost međumolekulskih interakcija, kao što je već spomenuto, to su slabe interakcije, slabije od kovalentnih veza. Energije većine takvih interakcija niže su od kovalentnih veza i iznose između 1 i 15 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup> Zanimljivu iznimku čini najjača vodikova veza, simetrična interakcija koja se opaža kod [HF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> aniona, a čija energija veze iznosi oko 50 kcal mol<sup>-1</sup> čime ova veza postaje jača od najslabije kovalentne veze, veze C-I (30 kcal mol<sup>-1</sup>). Međutim, uočeno je da radi svoje brojnosti važnu ulogu u pakiranju molekula u kristalu imaju i slabije interakcije s energijama veze u rasponu vrijednosti od 0,5 do 5 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>9</sup>

Svojstvo usmjerenosti međumolekulskih interakcija u prostoru vrlo je značajno u kontekstu dizajna kristala upravo zbog mogućnosti planiranja specifične orijentacije molekula u kristalu.<sup>9</sup> Međumolekulske interakcije mogu biti izotropne (neusmjeravajuće) ili anizotropne (usmjeravajuće) od kojih su prve primjerice odgovorne za gusto pakiranje molekula u kristalu, a druge su usmjeravajuće jer posjeduju posebnu raspodjelu elektronske gustoće oko donorskih/akceptorskih atoma. Upravo anizotropne interakcije omogućuju predlaganje strategija dizajniranja molekulskih kristala željenih svojstava.<sup>8-10</sup>

Treće svojstvo međumolekulskih interakcija jest njihova ovisnost o udaljenosti između donorskih i akceptorskih atoma u molekulama. Mnogim neusmjeravajućim stabilizirajućim interakcijama snaga interakcije opada sa šestom potencijom udaljenosti ( $r^{-6}$ ). Međutim, vodikovim vezama, koje poseduju izraženi elektrostatski karakter, jakost interakcije opada s prvom potencijom udaljenosti ( $r^{-1}$ ). Ovakva ovisnost udaljenosti između donorskih i akceptorskih atoma ima veliki značaj kod procesa koji prethode nukleaciji i kristalizaciji.<sup>8, 10</sup>

### 2.1.2. Vodikove veze

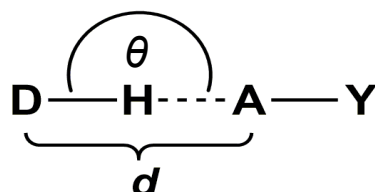
Vodikove veze jedne su od najpoznatijih usmjeravajućih nekovalentnih interakcija u supramolekulskoj kemiji. Iako je njihovo postojanje poznato već dugi niz godina, definicija vodikovih veza kontinuirano se proširuje i nadograđuje. Jednu od prvih definicija dao je Pauling, 1939. godine te ju je definirao kao vezu koja je velikim dijelom ionskog karaktera i nastaje isključivo između najelektronegativnijih atoma (primjerice F, N, O). Atkins je Paulingovu definiciju vodikove veze proširio dodajući dio koji govori da je vodikova veza ona veza u kojoj atom vodika „leži“ između dva elektronegativna atoma. Pauling i Atkins su predložene definicije vodikovih veza objasnili na primjerima O–H···O, N–H···N te F–H···F veza koje su tada bile jedine poznate vodikove veze zbog čega su tadašnji znanstvenici došli do zaključka da samo takve vodikove veze postoje. U današnje vrijeme znamo da one predstavljaju samo najjače vodikove veze, a postoji još čitav niz primjera vodikovih veza različite jakosti.<sup>10</sup>

Tek su Pimentel i McCallan predložili općenitiju definiciju vodikove veze te ona glasi da ta veza postoji u slučaju postojanja interakcije koja sterički uključuje atom vodika vezan na neki drugi atom. Ovom definicijom čak i slabe interakcije poput C–H···O, C–H···N, O–H··· $\pi$  i C–H··· $\pi$  definirane su kao vodikove veze.<sup>8-10</sup>

Steiner i Saenger dodatno pojednostavljuju i poopćuju definiciju vodikove veze tako što su vodikovom vezom prozvali bilo koju privlačnu interakciju oblika D–H···A u kojoj je atom vodika, H, nositelj pozitivnog parcijalnog naboja, a akceptor, A, je nositelj parcijalno negativnog naboja. Isto tako, valja naglasiti da je u ovoj definiciji atom donora, D, elektronegativniji od atoma vodika.<sup>10</sup>

Upravo je današnja definicija vodikovih veza nastavak na definiciju koju su predložili Steiner i Saenger te ona glasi da se vodikova veza najjednostavnije može definirati kao interakcija između donora (D–H) i akceptora (A–Y) vodikove veze. Ona je elektrostatske prirode jer atom vodika, zbog razlike u elektronegativnosti između atoma donora i atoma

vodika, nosi pozitivan parcijalni naboj, dok atom akceptora nosi negativan parcijalni naboj. Takva veza označuje se s tri točkice između atoma vodika i akceptora, odnosno D–H···A–Y. Duljina same vodikove veze ( $d$ ) definira se kao udaljenost od atoma donora, D, do atoma akceptora, A (slika 2).<sup>10</sup> Vodikova veza ima dobro istraženu energijsku preferenciju za linearnom geometrijom i kao takva smatra se jednom od najjačih i najusmjeravajućih nekovalentnih interakcija.<sup>11</sup>



**Slika 2.** Opća shema vodikove veze. D označuje atom donora, a A atom akceptora vodikove veze. Duljina vodikove veze označena je s  $d$ , a kut vodikove veze je označen s  $\theta$ .<sup>8</sup>

Upravo zbog tih svojstava, uz neka druga kao što je dobra fleksibilnost veza, ove interakcije imaju važnu ulogu u kristalnom inženjerstvu kao moćan alat u konstruiranju novih kristalnih struktura željenih svojstava.<sup>8, 10</sup>

S obzirom na svojstva (duljina i jakost), vodikove veze se najčešće dijele na vrlo jake, jake i slabe vodikove veze (**tablica 1**).<sup>8-10</sup>

**Tablica 1.** Parametri za određivanje jakosti vodikovih veza<sup>10</sup>

Vodikove veze	Vrlo jake veze	Jake veze	Slabe veze
Energija veze (kcal/mol)	15 – 40	4 – 15	< 4
Primjeri	[F–H···F] <sup>–</sup> [N–H···N] <sup>+</sup> P–OH···O=P	O–H···O=C N–H···O=C O–H···O–H	C–H···O N–H···F–C O–H··· $\pi$
$d / \text{Å}$	D–H $\approx$ H···A	D–H < H···A	D–H $\ll$ H···A
D···A	2,2–2,5	2,5–3,0	3,0–4,5
H···A	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,5
D–H···A $\theta / ^\circ$	175–180	130–180	90–180
Efekt na pakiranje kristala	jaki	značajan	varijabilni

Vrlo jake vodikove veze su one u kojima su atomi donora i akceptora vrlo velike elektronegativnosti (primjerice atomi fluora, kisika i dušika). Takve interakcije teže k tome da budu što linearnije (kut veze  $\theta$  između  $175^\circ$  i  $180^\circ$ ) te je duljina takve vodikove veze ( $D-H\cdots A$ ) vrlo kratka i iznosi između  $2,2$  i  $2,5$  Å. Pritom često dolazi do izduženja  $D-H$  veze kao posljedice jakog privlačenja atoma vodika od strane vrlo elektronegativnog atoma akceptora, a to rezultira približno jednakom udaljenosti atoma vodika od atoma donora ( $D-H$ ) i atoma akceptora ( $H\cdots A$ ).<sup>8, 10</sup> U ovom slučaju, vodikove veze poprimaju kovalentni karakter zbog toga što je udaljenost između atoma donora i akceptora veze kraća od sume njihovih van der Waalsovih radijusa.<sup>10</sup>

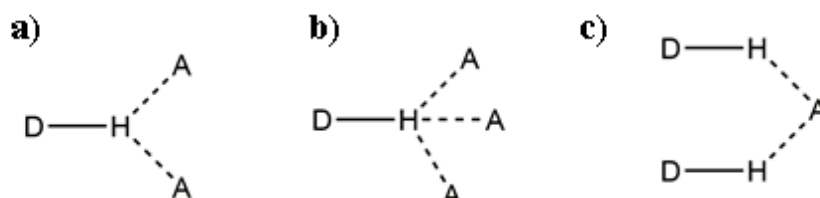
Nešto slabije, ali ipak još relativno jake vodikove veze, najčešće su prisutne u kristalnim strukturama anorganskih i organskih spojeva. Kod takvih jakih vodikovih veza, atomi donora i akceptora najčešće su atomi kisika i/ili dušika. Duljina ovih veza ima vrijednost u rasponu od  $2,5$  do  $3,0$  Å, a kut veze varira između  $130$  i  $180^\circ$ .<sup>8, 10</sup>

Iako vodikove veze teže postizanju linearnosti geometrije, u kristalnim strukturama to često nije moguće zbog utjecaja okolnih međumolekulskih interakcija i funkcionalnih skupina. Zato je kristalna struktura zapravo kompromis između većeg broja međumolekulskih interakcija koje se razlikuju u jakosti i geometrijskim preferencijama. Međutim, kod jakih i vrlo jakih vodikovih veza, kao što su primjerice  $N-H\cdots O$  i  $O-H\cdots O$ , utjecaj okolnih interakcija u kristalu je umanjen te u tom slučaju nema većeg odstupanja od linearne geometrije ( $\theta \approx 180^\circ$ ).<sup>8, 10</sup>

Kod slabih vodikovih veza atomi donora i akceptora vodikove veze manje su elektronegativnosti nego kod jakih vodikovih veza. Pritom je donor vodikove veze najčešće atom ugljika, a akceptor može biti aromatski prsten ili nekoliko  $C=C$  ili  $C\equiv C$  veza.<sup>8</sup> Za razliku od jakih vodikovih veza, slabe veze su podložnije utjecaju okolnih interakcija u kristalnoj strukturi te su zbog toga često deformirane, odnosno imaju veće odstupanje od linearne geometrije, a atomi donora i akceptora su na većoj udaljenosti.<sup>6, 8</sup> Slabe  $C-H\cdots O$  veze prisutne su u mnogim kristalnim strukturama organskih molekula te imaju i značajnu ulogu u pakiranju kristala.<sup>10</sup> Sama duljina takve interakcije može biti veća od sume van der Waalsovih radijusa atoma donora i akceptora, a vrijednosti duljine veze iznose od  $3,0$  do  $4,5$  Å. Međuvezni kut slabe veze, kao što je već spomenuto, može više odstupati od linearnosti te on iznosi od  $90$  do  $180^\circ$ .

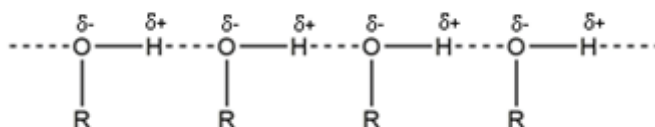


Često dolazi do interakcije više od jednog akceptorskog atoma s vodikovim atomom te na taj način nastaju bifurkirane (trocentrične interakcije s uključena dva atoma akceptora) ili čak trifurkirane veze (tri akceptorska atoma u interakciji s jednom atomom vodika) (slika 3). Takvi bifurkirani i trifurkirani sustavi vodikovih veza uobičajeniji su za organske sustave u kojima se češće nalazi više dobrih akceptorskih mjesta.<sup>12</sup>



**Slika 3.** Multicentrične vodikove veze: a) bifurkirani i b) trifurkirani donori, c) bifurkirani akceptor.<sup>12</sup>

Vodikove veze također pokazuju jedno vrlo zanimljivo i nadasve korisno svojstvo, a to je svojstvo kooperativnosti. Polarizabilnost i prijenos naboja duž vodikovih veza u molekulskim tvorevinama dovode do toga da je energija vezanja svih vodikovih veza u agregate veća od sume energija pojedinačnih vodikovih veza. Na taj način, svojstvom kooperativnosti, stvaraju se stabilnije vodikove veze tvoreći pritom dimere, trimere, lance i beskonačne 2D ili 3D strukture (slika 4).<sup>12</sup>



**Slika 4.** Kooperativnost vodikovih veza među molekulama alkohola.<sup>12</sup>

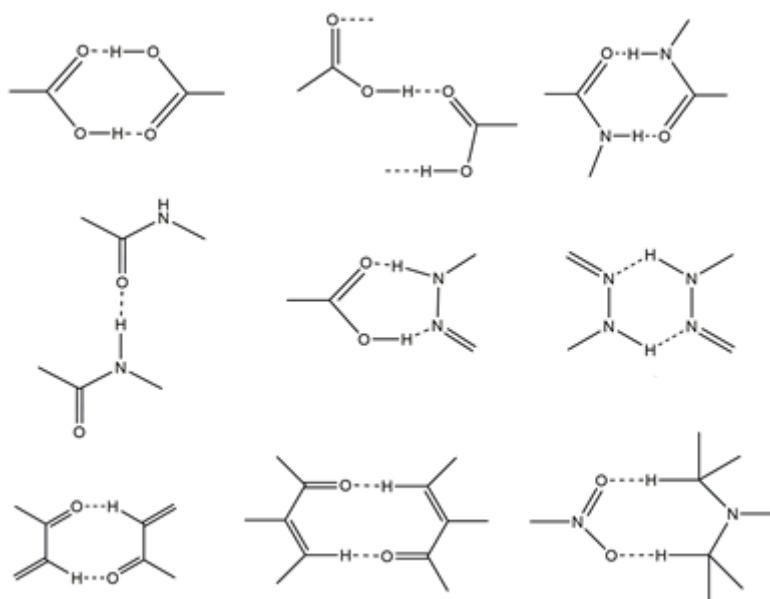
### 2.1.3. Supramolekulski sinton vodikovih veza

Sintoni su strukturne jedinice unutar (supra)molekula koje se mogu ostvarivati prihvatljivim sintetskim operacijama koje uključuju međumolekulske interakcije. Upravo je Corey 1967. uveo pojam „sinton“ u organskoj kemiji, a njegova gore navedena definicija koristi se i danas, ali u kontekstu supramolekulskog sintona.<sup>9</sup>

U kristalnom inženjerstvu vodikove veze, kao i ostale nekovalnetne interakcije, imaju jednu od glavnih uloga u kontroliranom udruživanju i povezivanju molekula u kristalnim strukturama. Različite funkcijske skupine u ciljnim molekulama, poput primjerice karboksilnih,

amidnih i fenolnih skupina, povezuju se međumolekulskim interakcijama ponavljajućim obrascima tvoreći vrlo prepoznatljive motive unutar kristalne strukture (**slika 5**).<sup>12, 13</sup>

Pakiranje molekula u kristalu usko je povezano s prirodom prisutnih međumolekulskih interakcija koje su glavna poveznica između molekula u kristalnoj strukturi. Međumolekulske interakcije od najvećeg značaja u kristalnom pakiranju su vodikove veze, halogene veze te van der Waalsove interakcije.<sup>13, 14</sup>



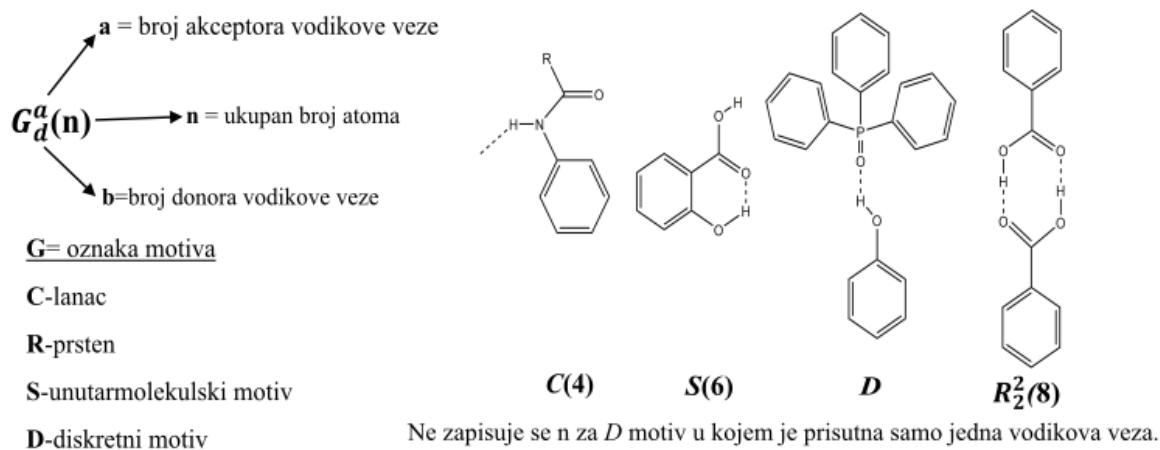
**Slika 5.** Primjeri supramolekulskih sintona vodikovih veza.<sup>9</sup>

#### 2.1.4. Graf-set analiza motiva vodikovih veza

Povezivanjem molekula i/ili molekularnih fragmenata vodikovim vezama u kristalnoj strukturi nastaju različiti dobro prepoznatljivi supramolekulski motivi. Upravo zbog svoje prepoznatljivosti i važnosti u različitim supramolekulskim sustavima prepoznata je njihova korist u opisivanju konektivnosti i topologije mnogih spojeva. Stoga se javila potreba za uvođenjem specifične nomenklature za opisivanje takvih motiva vodikovih veza.<sup>10, 14</sup> Upravo je M. C. Etter prva uvela, a J. Bernstein i R. Davis proširili, jednu takvu nomenklaturu mreža koje nastaju povezivanjem molekula i/ili molekularnih fragmenata vodikovim vezama, tzv. *graf-set* oznake.<sup>14, 15</sup>

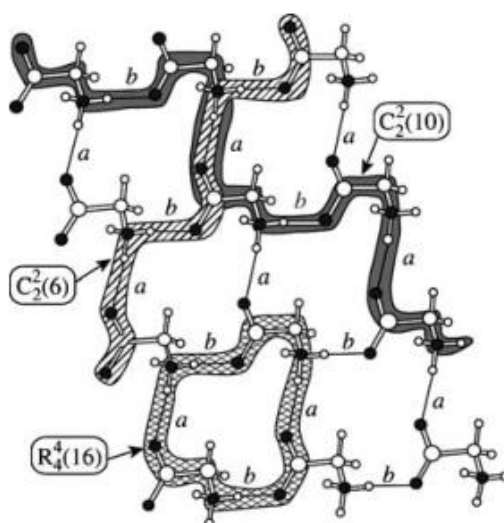
Etter je uočila da se takvi načini povezivanja molekula vodikovim vezama mogu podijeliti u četiri osnovna motiva: motiv lanca (*C*), motiv prstena (*R*), međumolekulski motiv (*S*) te diskretni motiv (*D*). Osim oznake osnovnog motiva, *graf-set* oznaka sadrži i broj atoma

donora u subskriptu ( $d$  = donor) te broj atoma akceptora u superskriptu ( $a$  = akceptor). Uz brojeve atoma donora i akceptora vodikove veze, u zagradi se navodi i ukupan broj atoma ( $n$ ) koji sudjeluju u stvaranju motiva vodikovih veza. Stoga, opća *graf-set* oznaka takvih motiva izgleda  $G_d^a(n)$  (slika 6).<sup>14, 15</sup>



**Slika 6.** Prikaz *graf-set* oznaka različitih motiva.<sup>14</sup>

Bitno je naglasiti da je u jednostavnim strukturama prisutan samo jedan tip osnovnog motiva ( $C$ ,  $R$ ,  $S$  ili  $D$ ) koji se opisuje samo jednom *graf-set* oznakom. Odnosno, motiv je uzorak koji sadrži samo jednu vrstu vodikove veze. U slučaju složenijih struktura može postojati veći broj različitih osnovnih motiva te se oni trebaju pisati pojedinačno odgovarajućom *graf-set* oznakom kao da ostali motivi ne postoje (slika 7).<sup>14, 15</sup>

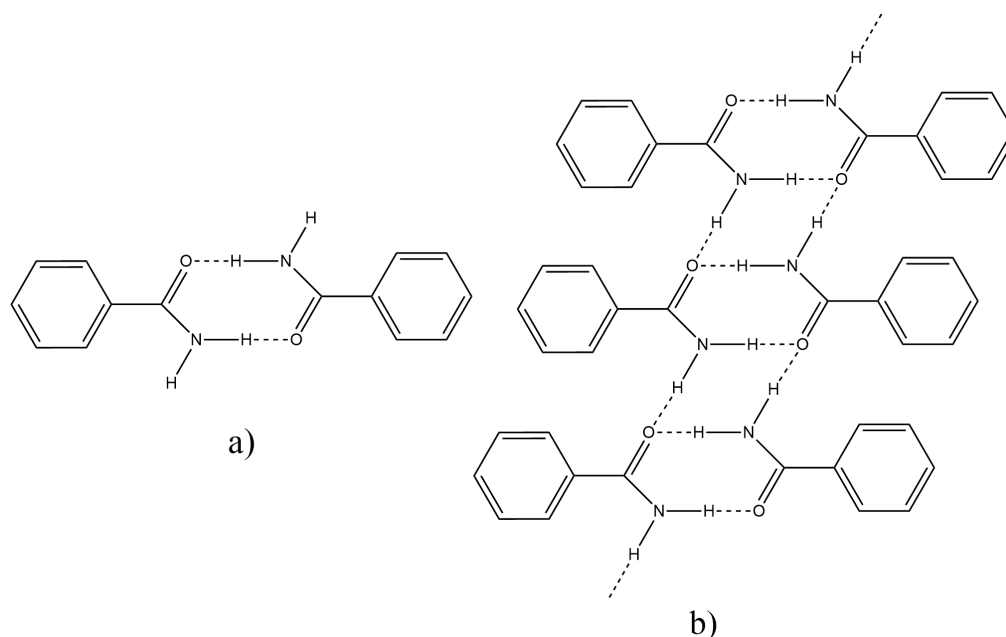


**Slika 7.** Primjer opisivanja motiva graf-set oznakama u  $\alpha$ -glicinu.<sup>14, 15</sup>

### 2.1.5. Amidni sinton

Jedan od prepoznatljivih supramolekulskih sintona je amidni sintoni. Amidi su zbog prisutnosti –CONH<sub>2</sub> funkcijske skupine vrlo dobri donori i akceptori vodikovih veza. Upravo zbog toga, dobro je poznato da amidne skupine u organskim sustavima često tvore jedan od dva supramolekulska motiva, motiv prstena  $R_2^2(8)$  te motiv beskonačnih ljestvi (**slika 8**).<sup>14, 16</sup>

$R_2^2(8)$  supramolekulski sinton nastaje interakcijom dviju N–H...O vodikovih veza između atoma vodika jedne amidne skupine i atoma kisika druge amidne skupine (**slika 8a**). Kod motiva ljestvi uz dvije vodikove veze koje su prisutne i kod motiva prstena, dolazi do ostvarivanja dodatnih N–H...O vodikovih veza kojim dolazi do povezivanja dva susjedna  $R_2^2(8)$  prstena u  $R_4^4(8)$  ljestve.<sup>17</sup> Zapravo,  $R_4^4(8)$  motiv je kombinacija  $R_2^2(8)$  motiva prstena i  $C(4)$  lanaca. Ovakav način povezivanja kod motiva ljestvi zadovoljava i donorska i akceptorska svojstva amidne skupine.<sup>14, 16</sup>



**Slika 8.** Prikaz supramolekulskih sintona amida: a)  $R_2^2(8)$  motiv i b)  $R_4^2(8)$  motiv.<sup>16</sup>

## 2.2. Bakar

Bakar je prijelazni metal koji se nalazi u jedanaestoj skupini periodnog sustava elemenata i ima elektronsku konfiguraciju valentne ljuske  $3d^{10}4s^1$ . Elementarni bakar je metal karakterističnog metalnog sjaja i crveno-smeđe boje. Kristalizira u kubičnom sustavu u prostornoj grupi  $Fm\bar{3}m$ . Odlikuje se dobrom električnom i termičkom vodljivošću. Poznato je ukupno jedanaest njegovih izotopa, od kojih se samo dva,  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ , nalaze u prirodi, a ostalih devet su priređeni u laboratoriju.<sup>4</sup>

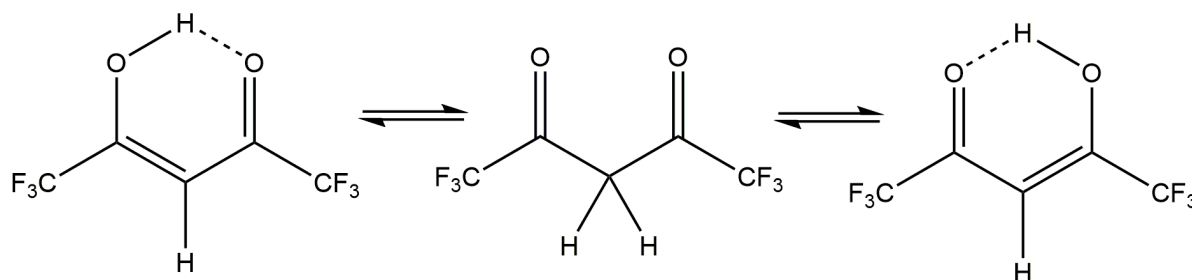
Poznato je pet oksidacijskih stanja bakra, od 0 do +IV, međutim bakar se u spojevima najčešće javlja u obliku dva oksidacijska stanja, +I ili +II.<sup>18</sup> Spojevi bakra(I) su, zbog elektronske konfiguracije vanjske ljuske bakra(I) koja iznosi  $3d^{10}$ , dijamagnetični i u pravilu nisu obojani. Pojava obojenja kod ovih spojeva, u pravilu je posljedica prijenosa naboja zbog kojeg dolazi do apsorpcije u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja.<sup>18</sup> Bakar(I) u vodenoj otopini postoji u obliku heksaakvabakrovog(I) iona,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^+$ , koji se zbog svoje nestabilnosti brzo disproporcionira na elementarni bakar i bakar(II).<sup>1</sup> Da bi se spriječilo da bakar(I) prijeđe u bakar(II), potrebno je stabilizirati bakrov(I) ion. Stabilizacija Cu(I) iona u vodenim otopinama može se provesti nastajanjem netopljivih spojeva, poput CuCN, ili kompleksiranjem, primjerice nastajanjem kompleksnog iona  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ .<sup>3,4,5</sup>

Bakar u spojevima najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +II, elektronske konfiguracije vanjske ljuske  $3d^9$ . Pritom je bakar najčešće oktaedarske koordinacije te je u mnogo slučajeva ta oktaedarska koordinacija deformirana zbog pojave Jahn-Tellerovog efekta. Kod Jahn-Tellerovog efekta dolazi do nejednolikog popunjavanja  $e_g$  razina za oktaedarsku koordinaciju što za posljedicu najčešće ima da su četiri veze u ekvatorijalnom položaju nešto kraće od dviju veza u aksijalnom položaju što dovodi do pojave izdužene oktaedarske koordinacije. Osim češće prisutne izdužene koordinacije, spojevi bakra mogu imati, kao posljedicu Jahn-Tellerovog efekta, duže četiri veze u ekvatorijalnom položaju te dvije kraće veze u aksijalnom položaju što dovodi do pojave spljoštene oktaedarske koordinacije.<sup>4, 5</sup>

U vodenim otopinama bakar(II) je prisutan u obliku stabilnog heksaakvabakrovog(II) iona,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Za razliku od spojeva bakra(I), spojevi bakra(II) u pravilu su plave ili zelene boje što je posljedica apsorpcije zračenja u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja.<sup>4, 5, 18</sup> Spojevi bakra(II) su brojni, a jedan od jednostavnijih i poznatijih je svakako modra galica, tetraakvabakrov(II) sulfat monohidrat,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , koji je česti prekursor u sintezi drugih spojeva bakra(II).<sup>4, 5</sup>

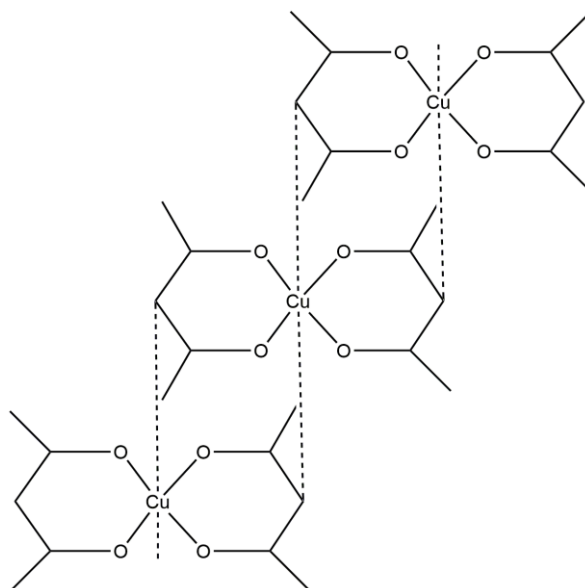
### 2.2.1. Acetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra

Beta-diketonu podliježu brzom keto-enolnoj tautomerizaciji te je opaženo da se acetilaceton i njegovi derivati, pri sobnoj temperaturi, nalaze uglavnom u enolnoj formi (**slika 9**).<sup>19</sup> Enolna forma stabilizirana je formiranjem jake intramolekulske vodikove veze  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (2,38 – 2,55 Å) koja dovodi do nastanka šesteročlanog prstena. Deprotonacijom enolne forme  $\beta$ -diketonata, nastaje enolatni anion rezonantno stabiliziran delokalizacijom elektrona kroz  $\pi$ -sustav molekule. U koordinacijskim spojevima  $\beta$ -diketonu su na metalni centar najčešće vezani bidentantno, preko dvije O–M veze koje se ostvaruju između kisikovih atoma enolatnog aniona i metalnog centra. Tako vezani tvore kvadratne ili oktaedarske,  $\text{M}(\text{acac})_2$ , koordinacijske spojeve.<sup>20, 21, 22</sup>



**Slika 9.** Prikaz keto-enolne tautomerije kod heksafluoracetilacetona.<sup>21</sup>

Poznat je veliki broj koordinacijskih spojeva bakra(II) s  $\beta$ -diketonima,  $\beta$ -ketoesterima i sličnim ligandima te je njihova kemija dobro istražena. Pošto je bakar(II) nositelj +2 naboja, za nastanak neutralne molekule, potrebno je koordinirati dva enolatna aniona  $\beta$ -diketona. Takvi spojevi najčešće su neutralne molekule, netopljivi u vodi, a topljivi u raznim organskim otapalima te su obično plave do zelene boje. Prilikom koordinacije  $\beta$ -diketonatnih liganada na bakrov(II) metalni centar, ovi ligandi se koordiniraju preko četiri atoma kisika stvarajući stabilne šesteročlane prstenove s Cu(II) centrom, a u vodenim otopinama uobičajeno je da se koordiniraju i dvije molekule vode rezultirajući oktaedarskom koordinacijom bakra(II).<sup>20, 23</sup> . Mnogi od njih su izuzetno stabilni, a najpoznatiji je bis(acetilacetato)bakar(II) ([Cu(acac)<sub>2</sub>]).<sup>23</sup> U kristalnoj strukturi Cu(acac)<sub>2</sub> molekule su planarne i posložene na način da dolazi do ostvarivanja slabih interakcija između bakrovog atoma jedne molekule i središnjeg ugljikovog atoma kelatnog prstena susjedne molekule (**slika 10**). Ovakav način slaganja molekula u kristalu prisutan je i kod većine drugih  $\beta$ -diketonatnih spojeva bakra(II).<sup>23</sup>

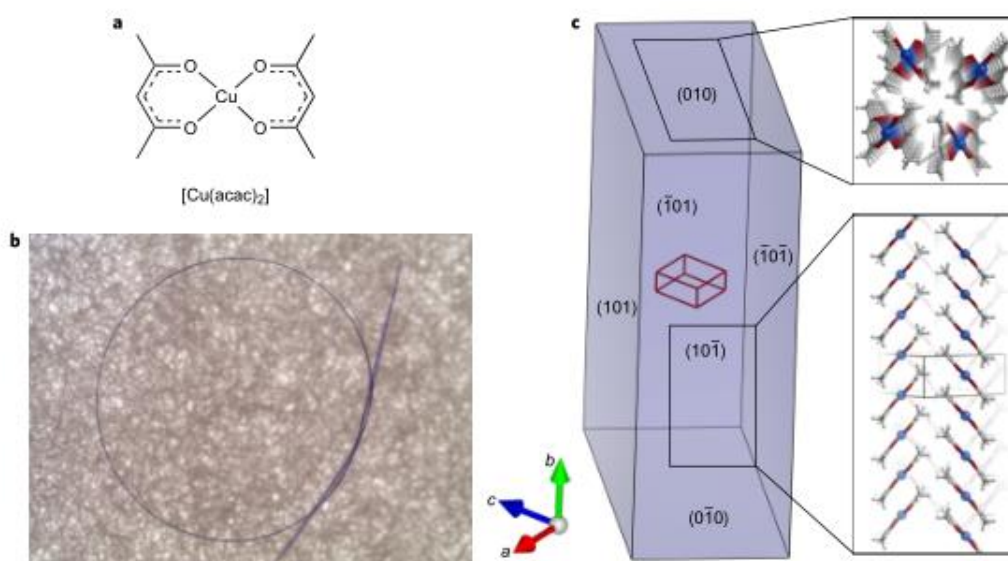


**Slika 10.** Slaganje molekula  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  u kristalu.<sup>23</sup>

Nedavno je uočeno da izduženi, igličasti kristali  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  pokazuju vrlo zanimljivo neuobičajeno svojstvo za kristalne tvari, svojstvo savitljivosti kristala. Ovo svojstvo inače se uobičajeno se pripisuje “mekim materijalima”, a ne kristalnim tvarima, stoga su kristali koji se mogu savijati vrlo interesantni raznim granama znanosti i tehnologije zbog moguće primjene u dizajnu materijala čija se svojstva mogu fino ugađati vanjskim podražajima.<sup>24</sup>

Kristali  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  pokazuju vrlo značajnu savitljivost, toliku da se čak mogu vezati i u čvorove bez gubitka kristalinog karaktera (**slika 11b**).  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  te se kristal savija duž  $[010]$  smjera, tj. okomito na  $(101)$  i  $(10\bar{1})$  plohe. Nakon prestanka djelovanja mehaničke sile, kristal se vraća u svoj početni položaj (**slika 11c**).<sup>24</sup>





**Slika 11.** Kristalna struktura  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ; a) prikaz molekulske strukture  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , b) savijanje kristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  vezanjem u čvor, c) kristalna struktura nesavinutog  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  s prikazom duž  $[010]$  (gore) i  $[10\bar{1}]$  (dolje) smjerova.<sup>24</sup>

Budući da metalni centar posjeduje još dva slobodna koordinacijska mjesta, na  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  i njegove fluorirane derivate,  $\text{Cu}(\text{tfac})_2$  i  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , mogu se vezati N-donorski ligandi (primjerice derivati piridina i pirazina). Uočeno je da je koordinacija bakra u koordinacijskim spojevima povezana s kiselosti korištenih liganada. Ukoliko se kao koordinirajući ligand koristi acetilaceton, vezanjem N-donorskih liganada dolazi do nastanka koordinacijskog spoja u kojem je bakar pentakoordiniran.<sup>11</sup> S druge strane, ukoliko se umjesto acetilacetona koristi jača Lewisova kiselina, heksafluoracetilaceton, obično dolazi do nastajanja koordinacijskog spoja u kojem je bakar heksakoordiniran.<sup>6, 25</sup>

### 2.3. CSD baza podataka

Cambridge Structural Database (CSD) je baza strukturnih podataka osnovana 1965. godine.<sup>26</sup> Od tada je postala glavni repozitorij za kristalne strukture malih organskih molekula i metalo-organskih spojeva. Sadrži više od 900 000 različitih kristalnih struktura određenih, najčešće, metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, ali i metodom difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te neutronsom difrakcijom. Zbog toliko velikog broja upisa, ova baza postala je jedan od glavnih alata u radu znanstvenika diljem svijeta.<sup>26</sup>

Bitno je naglasiti da svaka kristalna struktura prije upisa u *CSD* bazu prolazi detaljne provjere valjanosti i unakrsno se ispituje od strane stručnjaka, kemičara i kristalografa, time održavajući visoki standard kvalitete podataka unesenih u bazu. Uz to, svaki spoj uz prikaz i informacije o kristalnoj strukturi sadrži bibliografske i druge kemijske informacije.<sup>26</sup> *CSD* baza podataka neprestano se ažurira novim strukturama te se također unaprijeđuju informacije o već unesenim strukturama. Svake godine *CSD* baza podataka na svojim internetskim stranicama daje statističke podatke o do tada prikupljenim strukturama (**tablica 2**).<sup>26</sup>

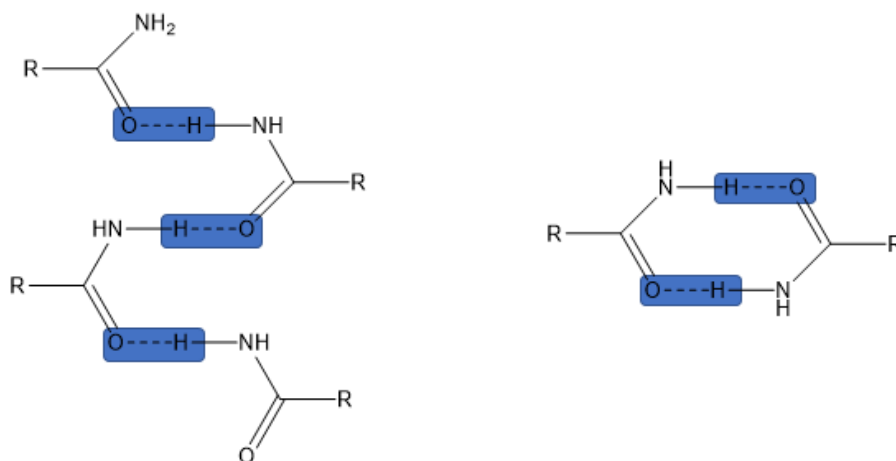
**Tablica 2.** Statistika *CSD* baze, 05. siječnja 2018<sup>26</sup>

	<b>Broj struktura</b>	<b>CSD</b>
<b>Ukupno struktura</b>	931 333	100 %
<b>Različiti spojevi</b>	848 492	-
<b>Organski spojevi</b>	402 533	43,2 %
<b>Prisutnost prijelaznih metala</b>	454 079	48,8 %
<b>Prisutnost alkalijskih i zemnoalkalijskih metala</b>	96 590	10,4 %
<b>Određene 3D koordinate</b>	880 576	94,6 %
<b>Spojevi određeni difrakcijom X-zraka u polikristalu</b>	4619	0,5 %
<b>Polimorfne strukture</b>	27 998	3,0 %
<b>Broj literaturnih izvora</b>	1717	-

### 2.3.1. Pretraga *CSD* baze prema amidnom sintonu

Amidni derivati pirazina (**pza**) i piridina (**nia**, **isn**) su heterociklički spojevi. Zbog svoje cikličke strukture i prisutnosti amidne funkcijske skupine, za očekivati je da će takvi spojevi stvarati već otprije poznate supramolekulske motive svojstvene amidnoj skupini, motiv prstena,  $R_2^2(8)$  te motiv lanca,  $C(4)$  (**slika 12**). Stoga se pretraga baze podataka ovdje temeljila na pronalasku

spojeva, organskih i metalo-organskih, koji sadrže amidnu funkcijsku skupinu te je promatrana učestalost ostvarivanja amidnih motiva,  $R_2^2(8)$  i  $C(4)$ .

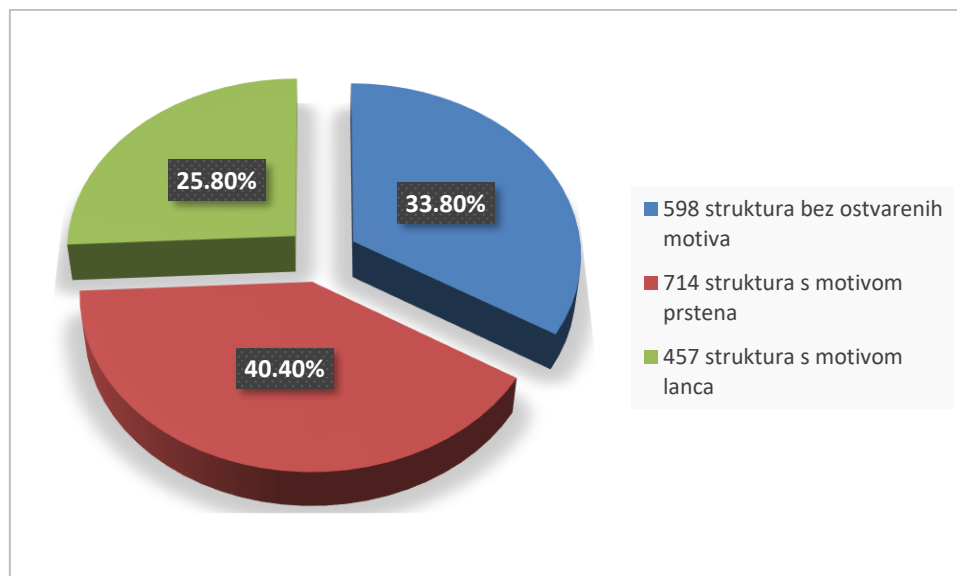


**Slika 12.** Očekivani amidni strukturni motivi: motiv lanca (lijevo) i prstena (desno).

Parametri pretrage *CSD* baze postavljeni su na način da se promatraju spojevi u čijim kristalnim strukturama dolazi do nastanka jakih vodikovih veza između amidnih funkcijskih skupina, odnosno one u kojima je udaljenost između atoma donora (D) i akceptora (A) vodikove veze manja od sume van der Waalsovih radijusa ( $d = 3 \text{ \AA}$ ). Ograničenje za kut  $D-H\cdots A$  postavljeno je između  $130$  do  $180^\circ$ . Također, u pretragu su uključeni samo oni spojevi čije su kristalne strukture dobivene metodom difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu te su im određene 3D koordinate. Iz rezultata su isključeni polimerni spojevi i oni koji sadrže pogreške. Pretraga baze podataka izvršena je za obje skupine spojeva prema navedenim motivima u programu *ConQuest 1.21*,<sup>26</sup> a podatci dobiveni pretragom analizirani su programom *Mercury 3.9*.<sup>27</sup>

### 2.3.1.1. Organski sustavi

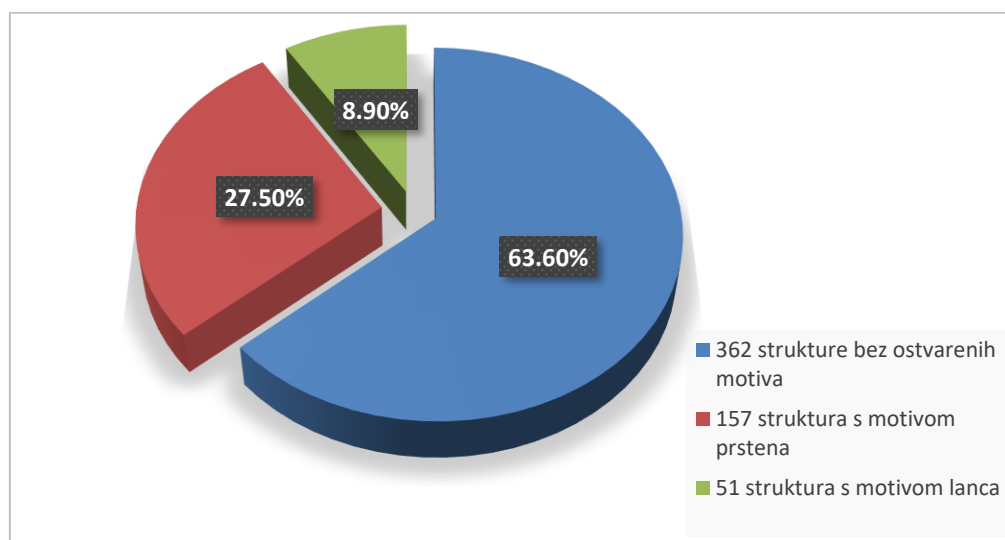
Pretragom *CSD* baze za organske spojeve pronađeno je ukupno 1769 organskih spojeva s amidnom funkcijskom skupinom. Motiv lanca,  $C(4)$ , ostvaren je kod 457 (25,8 %) spoja, dok je motiv prstena,  $R_2^2(8)$ , prisutan u 714 (40,4 %) struktura (**slika 13**). Iz ovih podataka može se zaključiti da je u slučaju malih organskih molekula motiv prstena učestaliji od motiva lanca.



**Slika 13.** Prikaz raspodjele amidnih motiva, motiva prstena,  $R_2^2(8)$  i motiva lanca,  $C(4)$  u organskim sustavima.

### 2.3.1.2. Metalo-organski sustavi

Da bi se dobio uvid u supramolekulsko povezivanje molekula, te učestalost ostvarivanja željenih amidnih motiva ( $R_2^2(8)$  i  $C(4)$ ) u metalo-organskim sustavima provedena je pretraga CSD baze podataka. Ustanovljeno je da ukupni broj metalo-organskih spojeva koji sadržavaju amidinu funkcijsku skupinu iznosi 570. Od toga, njih 51 (8,9 %) tvori motiv lanca ( $C(4)$ ), a 157 (27,5 %) tvori motiv prstena ( $R_2^2(8)$ ) (slika 14).



**Slika 14.** Prikaz raspodjele motiva u metalo-organskim sustavima.

Usporedbom rezultata pretrage CSD baze za organske i metalo-organske sustave vidljivo je da od dva navedena motiva, u oba slučaja dolazi do učestalijeg ostvarivanja motiva prstena. Međutim, za razliku od organskih sustava, kod metalo-organskih sustava motiv prstena nije najučestaliji prisutan motiv, već su kod metalo-organskih sustava strukture u kojima nisu ostvareni motivi od interesa zastupljeniji od motiva prstena i to sa čak 63,6 % učestalosti.<sup>2</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima ili su korištena bez pročišćavanja. Svi spojevi priređeni su otopinskom te mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (LAG, eng. *Liquid Assisted Grinding*).

#### 3.1.1. Priprava polaznih acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II)

Za reakcije priprave polaznih kompleksnih spojeva  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1) i  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$  (2) opisanih u ovom radu korištene su slijedeće komercijalno dostupne kemikalije: bakrov(II) nitrat trihidrat (p.a. Kemika), heksafluoracetilaceton (p.a. TCI), natrijev acetat (p.a. Gram-mol), bakrov(II) klorid (p.a. Scharlau), amonijev hidroksid (p.a. Sigma-Aldrich), trifluoracetilaceton (p.a. TCI) te toluen (p.a. Gram-mol).

#### 3.1.2. Priprava acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s amidnim derivatima pirazina i piridina, 1a–2c

Prilikom priprave spojeva **1a–2c**, osim prethodno pripremljenih polaznih kompleksnih spojeva **1** i **2**, korištene su i slijedeće komercijalno dostupne kemikalije: pirazinamid (p.a. Acros organics), nikotinamid (p.a. Alta Aesar), izonikotinamid (p.a. Alta Aesar), metanol (p.a. Carlo Erba Reagents) i etanol (p.a. Gram-mol).

### 3.2. Karakterizacija pripremljenih spojeva

Pripremljeni koordinacijskim spojevima karakterizirani su pomoću FT-IR spektroskopije (ATR tehnika), difrakcijom rendgenskih zraka u praškastom uzorku te termičkim metodama, TGA i DSC metodom. Svim priređenim koordinacijskim spojevima određena je kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom.

### 3.2.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su tehnikom prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*; ATR) na FT-IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum, te analizirani pomoću programskog paketa *SpectraGryph 1.2*.<sup>30</sup> Spektri su snimani uz spektralno razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$  u području od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Instrumentne metode rendgenske difrakcije

#### 3.2.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *X'Pert Data Collector 1.3e*.<sup>31</sup> Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrovom anodom, valne duljine rendgenskog zračenja  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056\text{ \AA}$  i  $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439\text{ \AA}$ . Omjer inteziteta  $K\alpha_1/K\alpha_2$  iznosio je 0,5. Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kuteva  $2\theta$  od  $4^\circ$  do  $40^\circ$ .

Prije snimanja, praškasti uzorak je usitnjen u fini prah i u tankom sloju nanesen na nosač od silicija. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma prahova učinjena je programom *DiffractWD.Ink*.<sup>32</sup>

#### 3.2.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Jedinični kristali pripremljenih spojeva zalijepljeni su na staklenu nit pomoću dvokomponentnog ljepila te zajedno s nosačem postavljeni na goniometar glavu *Xcalibur 3 Kappa CCD*, četverokružnog difraktometra tvrtke Oxford diffraction. Pri provedbi eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kao izvor rendgenskog zračenja korištena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom i grafitnim monokromatorom (valna duljina rendgenskog zračenja:  $\lambda(\text{Mo-}K\alpha) = 0,7107\text{ \AA}$ ) te CCD detektorom *Sapphire3*. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je program *CrysAlis<sup>PRO</sup> 171.34.41*.<sup>33</sup>

Prilikom rješavanja kristalne strukture i utočnjavanja podataka korišten je programski paket *Olex2*. Strukture su riješene direktnim metodama u okviru kristalografskog programa *SHELXL*<sup>34</sup>, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjeni su programom *SHELXL*<sup>34</sup>. Za prikaz

molekulskih i kristalnih struktura korišten je program Mercury v3.8.<sup>27</sup> Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka za sve priređene spojeve opisane u ovom radu.

### 3.2.3. Termička istraživanja

Termička analiza konačnih produkata provedena je razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler-Toledo DSC 823<sup>e</sup>* u rasponu od 25 do 500 °C, a termogravimetrijski pokusi provedeni su na TG analizatoru *Mettler-Toledo TGA/SDTA 850<sup>e</sup>* u rasponu od 25 do 600 °C. Sva termička istraživanja provedena su u dinamičkoj struji dušika uz protok 100 cm<sup>3</sup> / min, brzinom zagrijavanja od 10 °C / min. Uzorci su usitnjeni i snimani u posudicama od aluminijske zapremine 40 µL. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je *STAR<sup>e</sup> Software 10.00*.<sup>35</sup>

## 3.3. Priprava derivata acetilacetonatnih kompleksa bakra(II) s amidnim derivatima piridina i pirazina

Kao što je već napomenuto, svi spojevi u ovom radu priređeni su na dva načina: klasičnom otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi te mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (LAG).

### 3.3.1. Otopinska sinteza

#### 3.1.1.1. Priprava *cis*-bis(pirazinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakra (II) (**1a**)

#### Priprava bis(acetilacetonato)bakra(II) (**1**)

Bis(heksafluoracetilacetonato)bakar(II) (**1**) pripravi se prema postupku ranije opisanom u literaturi.<sup>28</sup>

U vodenu otopinu bakrova(II) nitrata trihidrata (0,09 mol u 200 cm<sup>3</sup>; 21,744 g) doda se vodene otopine heksafluoracetilacetonata (0,18 mol u 20 cm<sup>3</sup>; 37,451 g;  $\rho = 1,47$  g / mL) i natrijeva acetata (0,18 mol; 14,765 g) uz stalno miješanje. Nastali zeleni produkt profiltrira se i osuši na zraku ( $\eta = 90$  %). Dobiveni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom i metodom difrakcije rendgenskom zračenja u praškastom uzorku radi kasnije usporedbe dobivenih podataka sa rezultatima dobivenim za konačne spojeve.



**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3681,6  $\nu(\text{O-H})$ ; 1642,1  $\nu(\text{C=O})$ ; 1562,6-1465,46  $\nu(\text{C-O})$ ; 804,91  $\nu(\text{C-F})$ ; 595,86-517,66  $\nu(\text{Cu-O})$

#### Priprava *cis*-bis(pirazinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakra(II) (**1a**)

Pirazinamid (**pza**) (0,4158 mmol; 0,051 g) se otopi u etanolu (5 cm<sup>3</sup>). U tako priređenu otopinu, uz stalno miješanje na magnetskoj mješalici, polako se kapalicom dodaje etanolna otopina spoja **1** (0,2079 mmol u 5 cm<sup>3</sup> etanola; 0,103 g). Nakon dodatka cjelokupne količine otopine bakrovog kompleksa, otopina se ostavi miješati na magnetskoj mješalici 30 minuta. Tako priređena otopina prekrije se parafilmom u kojem se izbuši nekoliko rupica iglicom na način da se omogući spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana dobiveni su pravilni svijetlozeleni kristali spoja **1a** ( $\eta = 70\%$ ). Dobivenom produktu okarakteriziran je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te mu je riješena struktura rendgenskom strukturnom analizom.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3504,96–3388,83  $\nu(\text{N-H})$ ; 3106,49  $\nu(\text{=C-H})$ ; 1681,71  $\nu(\text{C=O})$ ; 1624,29  $\nu(\text{C=N})$ ; 1543,71–1371,53  $\nu(\text{C=C})$ ; 1253,07–1139,96  $\nu(\text{C-C})$ ; 798,38  $\nu(\text{C-F})$ ; 592,26–525,69  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 449,80  $\nu(\text{Cu-N})$ .

#### *3.1.1.2. Priprava trans-bis(nikotinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakra(II) (**1b**)*

Otopina spoja **1** (0,0629 mmol; 0,031 g) u etanolu (2,5 cm<sup>3</sup>) dokapava se, uz stalno miješanje, u bistru etanolnu otopinu nikotinamida (**nia**) (0,1886 mmol u 5 cm<sup>3</sup> etanola; 0,023 g). Nakon dodatka cjelokupne količine otopine polaznog kompleksa **1** dobivena bistra zelena otopina nastavi se miješati 30 minuta. Tako priređenu otopinu prekrije se parafilmom te se iglicom izbuši rupica da se omogući spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana dobiveni su tamnozeleni kristali spoja **1b** ( $\eta = 74\%$ ). Priređeni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te mu je riješena struktura rendgenskom strukturnom analizom.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3439,44–3191,85  $\nu(\text{N-H})$ ; 2924,3  $\nu(\text{=C-H})$ ; 1649,80  $\nu(\text{C=O})$ ; 1609,58  $\nu(\text{C=N})$ ; 1555,8–1392,82  $\nu(\text{C=C})$ ; 1257,96–1133,48  $\nu(\text{C-O})$ ; 793,43  $\nu(\text{C-F})$ ; 584,50–525,48  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 525,48–443,43  $\nu(\text{Cu-N})$ .

*3.1.1.3. Priprava pirazinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakra(II) metanol solvata (2a)**Priprava bis(trifluoracetilacetonato)bakra(II) (2)*

Bis(trifluoracetilacetonato)bakar(II) (**2**) pripravi se prema postupku ranije opisanom u literaturi.<sup>29</sup>

Koncentrirana otopina amonijeva hidroksida (0,55 cm<sup>3</sup>) doda se u vodenu suspenziju trifluoracetilacetona (1,25 g;  $\rho = 1,27$  g / mL). Zatim, dodatkom vodene otopine bakrova(II) klorida (4,083 mmol; 0,549 g) u reakcijsku smjesu, dolazi do trenutačnog taloženja plavog kompleksa. Kompleks se prekrystalizira iz vrućeg toluena i osuši na zraku ( $\eta = 84$  %).<sup>29</sup> Priređeni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom i metodom difrakcije rendgenskom zračenja u praškastom uzorku radi kasnije usporedbe dobivenih podataka s rezultatima dobivenim za konačne spojeve.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 1607,23  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1585,1–1367,86  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1304,14–1135,87  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 796,18  $\nu(\text{C}-\text{F})$ ; 599,85–517,53  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ .

*Priprava pirazinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakar (II) metanol solvata (2a)*

Spoj **2** (0,2185 mmol; 0,081 g) otopi se u metanolu (5 cm<sup>3</sup>). Dobivena bistra plavozelena otopina kapalicom se dodaje u bistru metanolnu otopinu pirazinamida (0,4370 mmol u 5 cm<sup>3</sup> metanola; 0,054 g) uz stalno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon dodatka cjelokupne količine otopine početnog kompleksa, dobivena bistra svijetloplava otopina nastavi se miješati na magnetskoj mješalici 30 minuta. Tako priređena otopina prekrije se parafilmom te se iglicom izbuše rupice da se omogući spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana izoliran je spoj **2a** u obliku pravilnih plavozelenih kristala ( $\eta = 68$  %). Priređeni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te mu je rješena struktura rendgenskom strukturnom analizom.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3473,17–3262,65  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ; 3158,0–3104,71  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1693,63  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1607,54  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1527,81–1361,89  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 1294,29–1134,4  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; 825,93  $\nu(\text{C}-\text{F})$ ; 592,19–515,35  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ ; 482,40–436,73  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ .

#### 3.1.1.4. Priprava trans-bis(nikotinamid)-bis(trans-trifluoracetilacetonato)bakra(II) (**2b**)

Spoj **2** (0,0947 mmol; 0,035 g) otopi se u metanolu (2,5 cm<sup>3</sup>) te se uz stalno miješanje dokapava u bistru metanolnu otopinu nikotinamida (**nia**) (0,2840 mmol u 5 cm<sup>3</sup> metanola; 0,035 g). Nakon dodatka cjelokupne količine otopine spoja **2**, dobivena bistra svijetloplava otopina nastavi se miješati na magnetskoj mješalici 30 minuta. Tako priređenu otopinu prekrije se parafilmom te izbuše iglicom rupice da se omogući spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Nakon 5 dana dobiveni su pravilni zeleni kristali spoja **2b** ( $\eta = 72\%$ ). Dobiveni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te mu je rješena struktura rendgenskom strukturnom analizom.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3382,89–3193,62  $\nu(\text{N-H})$ ; 1673,51  $\nu(\text{C=O})$ ; 1616,67  $\nu(\text{C=N})$ ; 1531,98–1398,0  $\nu(\text{C=C})$ ; 1294,3–1130,35  $\nu(\text{C-O})$ ; 822  $\nu(\text{C-F})$ ; 587,96–523,73  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 453,67  $\nu(\text{Cu-N})$ .

#### 3.1.1.5. Priprava izonikotinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakra(II) (**2c**)

Spoj **2** (0,1287 mmol; 0,048 g) otopi se u metanolu (3 cm<sup>3</sup>) te se kapalicom dodaje u bistru metanolnu otopinu izonikotinamida (**isn**) (0,3860 mmol u 4 cm<sup>3</sup> metanola; 0,047 g) uz stalno miješanje na magnetskoj mješalici. Dodatkom cjelokupne količine otopine spoja **2**, dobivena bistra svijetloplava otopina nastavi se miješati 30 minuta. Tako priređenu otopinu prekrije se parafilmom te se izbuše rupice da se omogući spora evaporacija otapala pri sobnoj temperaturi. Zeleni kristali spoja **2c** izolirani su iz otopine nakon 5 dana ( $\eta = 73\%$ ). Dobiveni spoj okarakteriziran je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te mu je rješena struktura rendgenskom strukturnom analizom.

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3434,93–3172,7  $\nu(\text{N-H})$ ; 3072,38  $\nu(=\text{C-H})$ ; 1692,8  $\nu(\text{C=O})$ ; 1604,39  $\nu(\text{C=N})$ ; 1556,56–1385,65  $\nu(\text{C=C})$ ; 1289,43–1125,61  $\nu(\text{C-O})$ ; 786,95  $\nu(\text{C-F})$ ; 587,79  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 519,79  $\nu(\text{Cu-N})$ .

#### 3.3.2. Mehanokemijska sinteza

Koordinacijski spojevi **1a**, **1b**, **2a**, **2b** i **2c** pripremljeni su mljevenjem uz dodatak katalitičke količine otapala (LAG). U ahatnom tarioniku pomiješaju se odgovarajući bakrov kompleks (polazni kompleks **1** ili **2**) i ligand (**pza**, **nia**, **isn**) u molarnom omjeru 1:2, dodaju se dvije kapi

metanola, te se provede mljevenje uz pomoć tučka u trajanju od 5 minuta. Dobiveni produkti se sastružu, izvažu i okarakteriziraju IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku te se dobiveni rezultati usporede s rezultatim za produkte pripravljene otopinskom sintezom (**tablica 3**).

**Tablica 3.** Produkti, uvjeti i iskorištenja mehanokemijskih sinteza

polazni kompleks	ligand	iskorištenje	produkt
<b>1</b> $n = 0,0625$ mmol $m = 0,0311$ g	<b>pza</b> $n = 0,1305$ mmol $m = 0,0161$ g	92 %	<b>1a</b> svijetlozeleni prah $m = 0,0284$ g
<b>1</b> $n = 0,0674$ mmol $m = 0,0335$ g	<b>nia</b> $n = 0,1550$ mmol $m = 0,0189$ g	84 %	<b>1b</b> svijetlozeleni prah $m = 0,0279$ g
<b>2</b> $n = 0,0609$ mmol $m = 0,0225$ g	<b>pza</b> $n = 0,1407$ mmol $m = 0,0173$ g	85 %	<b>2a</b> svijetloplavi prah $m = 0,0190$ g
<b>2</b> $n = 0,0816$ mmol $m = 0,0302$ g	<b>nia</b> $n = 0,2044$ mmol $m = 0,0249$ g	74 %	<b>2b</b> svijetlozeleni prah $m = 0,0223$ g
<b>2</b> $n = 0,0976$ mmol $m = 0,0361$ g	<b>isn</b> $n = 0,2050$ mmol $m = 0,0250$ g	90 %	<b>2c</b> svijetlozeleni prah $m = 0,0325$ g

**Spoj 1a:**

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3505,77–3413,99  $\nu(\text{N-H})$ ; 3107,15  $\nu(\text{=C-H})$ ; 1694,12  $\nu(\text{C=O})$ ; 1645,21  $\nu(\text{C=N})$ ; 1574,15 –1376,76  $\nu(\text{C=C})$ ; 1249,67–1141,81  $\nu(\text{C-O})$ ; 798,14  $\nu(\text{C-F})$ ; 586,95–502,40  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 431,84  $\nu(\text{Cu-N})$ .

**Spoj 1b:**

**IR**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  3440,5–3192,26  $\nu(\text{N-H})$ ; 3074,1  $\nu(\text{=C-H})$ ; 1650,69  $\nu(\text{C=O})$ ; 1609,92  $\nu(\text{C=N})$ ; 1556,2–1394,23  $\nu(\text{C=C})$ ; 1258,95–1134,24  $\nu(\text{C-O})$ ; 794,07  $\nu(\text{C-F})$ ; 585,26–526,26  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 526,26–443,21  $\nu(\text{Cu-N})$ .

**Spoj 2a:**

**IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  :** 3472,56–3315,23  $\nu(\text{N-H})$ ; 3157,73  $\nu(=\text{C-H})$ ; 1694,10  $\nu(\text{C=O})$ ; 1607,76  $\nu(\text{C=N})$ ; 1526,26–1378,19  $\nu(\text{C=C})$ ; 1291,64–1132,07  $\nu(\text{C-O})$ ; 826,15  $\nu(\text{C-F})$ ; 591,89–515,37  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 480,54–432,62  $\nu(\text{Cu-N})$ .

**Spoj 2b:**

**IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  :** 3382,68–3193,18  $\nu(\text{N-H})$ ; 1673,91  $\nu(\text{C=O})$ ; 1613,52  $\nu(\text{C=N})$ ; 1532,58–1398,18  $\nu(\text{C=C})$ ; 1295,13–1130,52  $\nu(\text{C-O})$ ; 822,04  $\nu(\text{C-F})$ ; 588,63–523,93  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 436,54–409,66  $\nu(\text{Cu-N})$ .

**Spoj 2c:**

**IR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  :** 3436,8–3175,9  $\nu(\text{N-H})$ ; 3074,1  $\nu(=\text{C-H})$ ; 1694,43  $\nu(\text{C=O})$ ; 1614,51  $\nu(\text{C=N})$ ; 1556,78–1386,3  $\nu(\text{C=C})$ ; 1289,71–1125,19  $\nu(\text{C-O})$ ; 787,70  $\nu(\text{C-F})$ ; 588,34–524,20  $\nu(\text{Cu-O})$ ; 524,20–412,77  $\nu(\text{Cu-N})$ .

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu prikazana je priprava i karakterizacija novih heksafluoracetilacetonatnih i trifluoracetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s pirazinamidom (**pza**), nikotinamidom (**nia**) te izonikotinamidom (**isn**). Svi spojevi priređeni su na dva načina, otopinski i mehanokemijski te su međusobno uspoređeni rezultati njihovih postupaka karakterizacije, IR spektri i difraktogrami praškastih uzoraka. Kristalizacijom iz otopine uspješno su pripremljeni jedinični kristali spojeva **1a–2c**, te su eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu dobiveni podaci iz kojih su određene njihove molekulske i kristalne strukture. Također, proučene su nekovalentne interakcije u kristalnim strukturama priređenih spojeva, te njihov utjecaj na koordinaciju bakra(II) i supramolekulsko povezivanje koordinacijskih vrsta (građevnih jedinki). Također je istražena i mogućnost ostvarivanja amidnog sintona u proučavanim metalo-organskim sustavima, odnosno njihova prenosivost iz organskog u metalo-organske sustave, a dobiveni rezultati uspoređeni su s dosada već poznatim strukturnim informacijama dostupnim iz baze strukturnih podataka, *Cambridge Structural Database*, CSD.<sup>36</sup>

Koordinacijski spojevi **1a–2c** (priređeni otopinski i mehanokemijski) identificirani su difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku, a dobiveni difraktogrami uspoređeni su s difraktogramima polaznih spojeva te difraktogramima izračunatim na temelju strukturnih podataka dobivenih određivanjem strukture difrakcijom rendgenskih zraka u jediničnim kristalima. Također, snimljeni su i uspoređeni IR spektri polaznih spojeva i konačnih produkata. Dobiveni produkti okarakterizirani su i termički, TGA i DSC metodom.

### 4.1. Heksafluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II) s pirazinamidom i nikotinamidom

Heksafluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II), **1a** i **1b**, pripremljeni su otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi, te mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (LAG). Otopinska sinteza provedena je reakcijom bis(heksafluoracetilacetonato)bakra(II) dihidrata (**1**) i odgovarajućeg liganda (**pza**, **nia**) u množinskom omjeru 1:3, u etanolu kao otapalu. Mehanokemijska priprava spojeva **1a** i **1b** provedena je u ahatnom tarioniku

mljevenjem spoja **1** s ligandom **pza (1a)** ili **nia (1b)** u množinskom omjeru 1:2, uz dodatak dvije kapi metanola kao otapala. Na oba sintetska postupka i u slučaju spoja **1a** i spoja **1b** priređeni su analogni spojevi molekulskih formula  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1a**) i  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1b**).

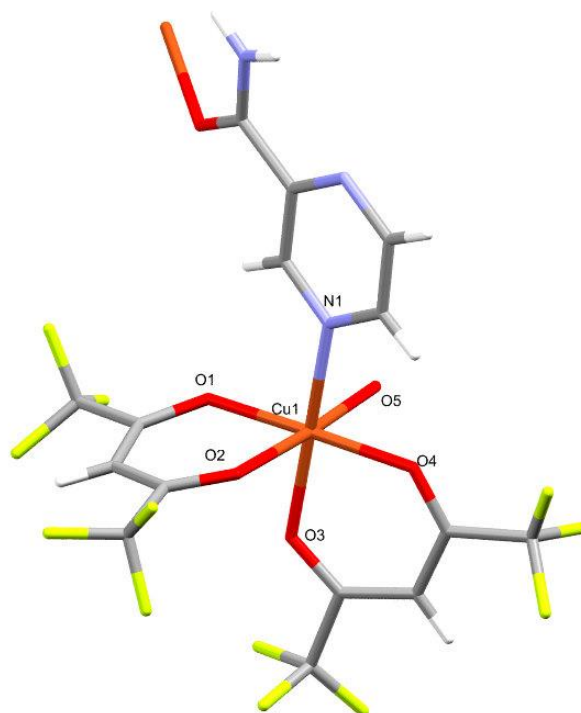
#### 4.1.1. Cis-bis(pirazinamid)bis(heksafluoracetilacetonato)bakar(II), $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$ (**1a**)

Evaporacijom etanolne otopine spoja **1a** nakon nekoliko dana dobiveni su svijetlozeleni kristali zadovoljavajuće kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Rješavanjem strukture utvrđeno je da spoj **1a** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $I2/a$  s parametrima jedinične ćelije prikazanim u **tablici 4**.

**Tablica 4.** Osnovni kristalografski podaci spoja **1a**

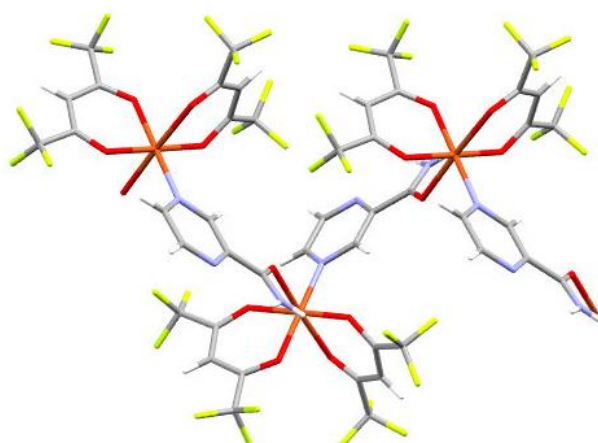
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/a$
$a / \text{Å}$	23,4215(10)
$b / \text{Å}$	9,7578(5)
$c / \text{Å}$	19,0509(11)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	93,476(4)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	4345,93
$Z$	4

Kristalana struktura spoja **1a** sastoji se od 1D polimernih vrsta, kod kojih je svaki metalni centar heksakoordiniran (**slika 15**). Iz vrijednosti veznih udaljenosti i kutova koji uključuju metalni centra (**tablica D1**) vidljivo je da je riječ o deformiranoj oktaedarskoj geometriji koordinacijskog poliedra kao posljedici Jahn-Tellerovog efekta.



**Slika 15.** Prikaz monomerne jedinice spoja  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1a**)

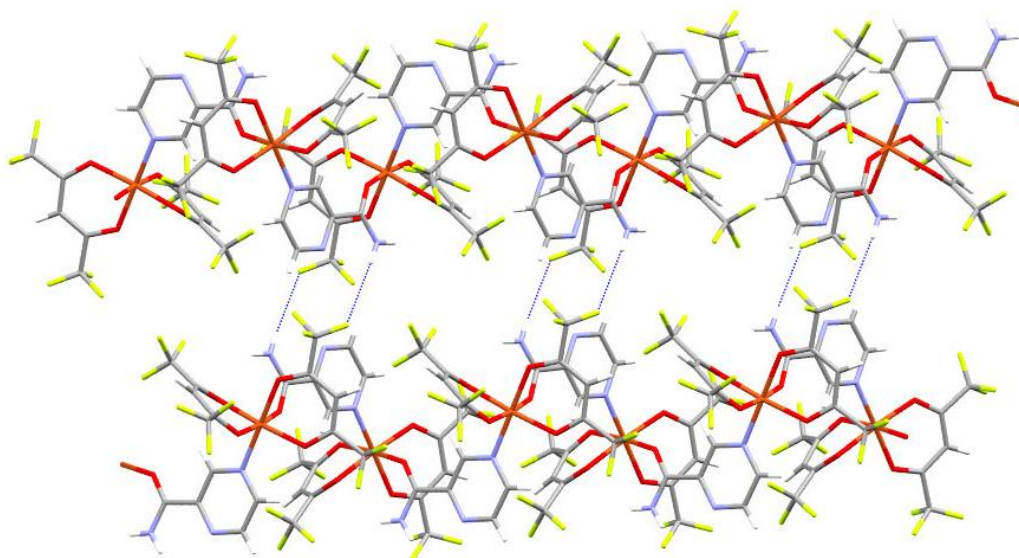
Na metalni centar bidentatno su vezane dvije molekule heksafluoroacetilacetatnog liganda (**hfac**) u *cis* položaju preko dvaju kisikovih atoma, te dvije molekule **pza** koje premošćuju  $\text{Cu}^{\text{II}}$  centre (**slika 16**). Jedna molekula **pza** vezana je na bakar preko pirazinskog dušikovog atoma, u položaju 3 u odnosu na amidnu skupinu, dok druga koordinira susjedni metalni centar preko kisikovog atoma amidne skupine.



**Slika 16.** Prikaz povezivanja monomernih jedinica spoja **1a** u jednodimenzijnski polimerni lanac.



Takvi polimerni lanci međusobno se povezuju u 2D slojeve slabim N—H···F ( $d(\text{N}\cdots\text{F}) = 3,412$  Å) vodikovim vezama (**slika 17**). Interakcije nastaju između vodikovog atoma amidne skupine, kao donora i atoma fluora heksafluoracetilacetatnog liganda kao akceptora vodikove veze. U kristalnoj strukturi spoja **1a** nije ostvaren ni jedan od željenih amidnih motiva, što se može pripisati koordinaciji jakog akceptora (amidnog kisikovog atoma) na susjedni metalni centar, zbog čega dolazi do premoštenja metalnih centara i konačno polimerizacije.



**Slika 17.** Povezivanje polimernih lanaca spoja **1a** N—H···F interakcijama.

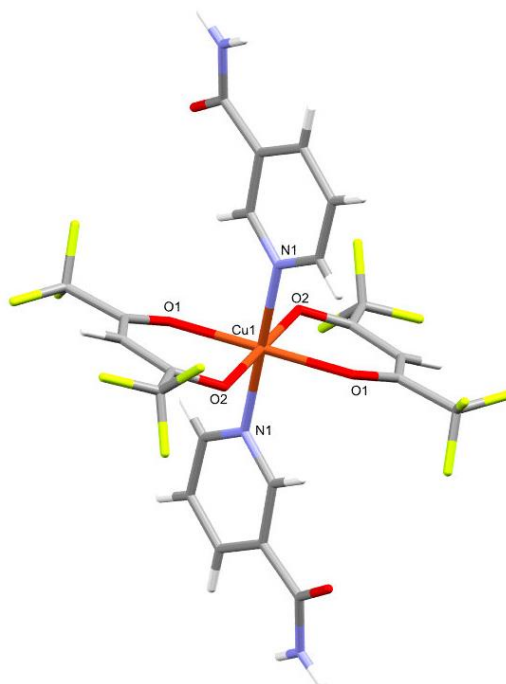
#### 4.1.2. *Trans-bis(nikotinamid)bis(heksafluoracetilacetato)bakar(II), [Cu(hfac)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>]* (**1b**)

Kristalizacijom iz otopine uspješno su dobiveni tamnozeleni kristali spoja **1b** zadovoljavajuće kvalitete za provedbu eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Iz prikupljenih podataka određena je molekulska i kristalna struktura spoja **1b**, te je utvrđeno da spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $I2/a$  s parametrima jedinične ćelije prikazanim u **tablici 5**. Analizom molekulske strukture opaža se da je metalni centar heksakoordiniran, a iz iznosa veznih udaljenosti oko metalnog centra (**tablica D2**) može se zaključiti da kompleksni spoj ima geometriju izduženog oktaedra (**slika 18**). U ekvatorijalnoj ravnini na metalni centar bidentatno su vezane dvije molekule heksafluoracetilacetatnog liganda preko kisikovih atoma, a u aksijalnim položajima koordinirane su dvije molekule N-donorskog liganda **nia** preko dušikovih atoma piridinskog prstena. U kristalnoj strukturi,

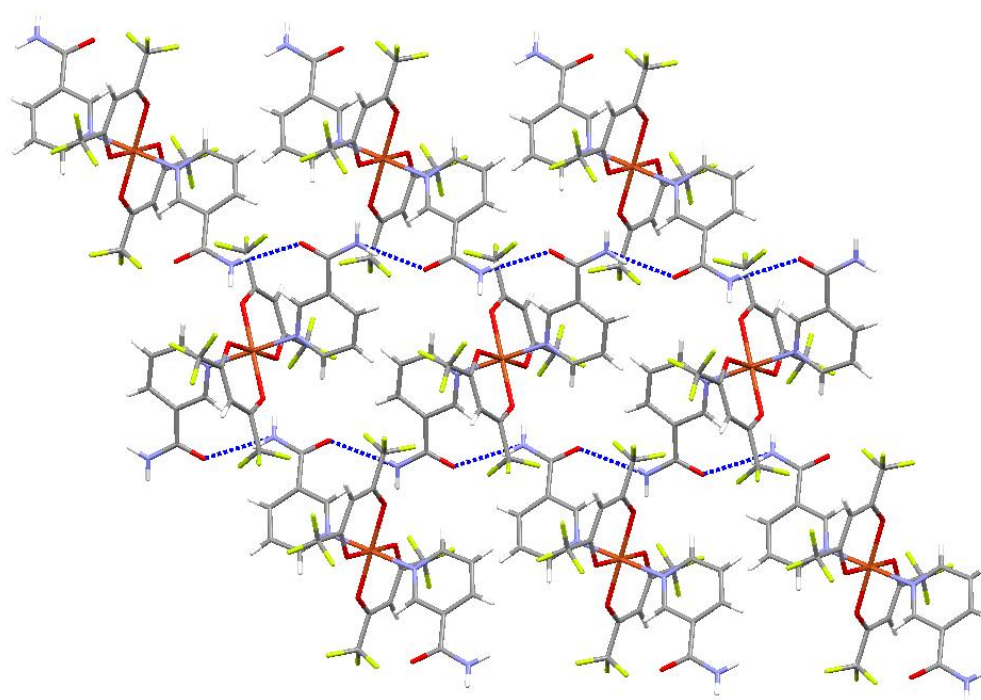
susjedne molekule spoja **1b** međusobno se povezuju vodikovim vezama između amidnih skupina liganada ( $N-H\cdots O$ ;  $d(N\cdots O) = 2,951 \text{ \AA}$ ) te čine motiv lanca, *graf-set* notacije  $C(4)$ . Takvi lanci potom se slažu u slojeve prikazane na **slici 19**.

**Tablica 5.** Osnovni kristalografski podaci za spoj **1b**

Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I 2/a$
$a / \text{Å}$	10,0001(5)
$b / \text{Å}$	15,7049(7)
$c / \text{Å}$	17,4616(8)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	91,368(4)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	2741,57
$Z$	3



**Slika 18.** Prikaz molekulske strukture spoja **1b**.



Slika 19. Prikaz povezivanja molekula spoja **1b**.

#### 4.2. Trifluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II) s pirazinamidom, nikotinamidom i izonikotinamidom

Trifluoracetilacetonatni koordinacijski spojevi bakra(II), **2a**, **2b** i **2c**, pripremljeni su reakcijom početnog koordinacijskog spoja **2** i odgovarajućeg liganda (**pza**, **nia**, **isn**) u množinskom omjeru 1:3 otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi uz metanol kao otapalo. Uz otopinsku sintezu, spojevi su pripremljeni mehanokemijskom sintezom u ahatnom tarioniku mljevenjem početnog koordinacijskog spoja **2** i odgovarajućeg liganda u množinskom omjeru 1:2 dodatkom dvije kapi metanola kao otapala.

Rendgenskom strukturnom analizom spoja **2a**, spoja **2b** i spoja **2c** utvrđeno je da se oni međusobno razlikuju u koordinaciji metalnog centra te različitoj geometriji koordinacijskog poliedra. Spoj **2a** i spoj **2c** pokazuju međusobnu sličnost zbog jednakog broja, iste vrste te vrlo sličnog razmještaja donornih atoma oko središnjeg bakrovog(II) kationa, dok je spoj **2b** po geometriji i koordinaciji metalnog centra sličniji spojevima **1a** i spoju **1b**.

**4.2.1. Pirazinamid-bis(cis-trifluoracetilacetonato)bakar(II) metanol solvat,  
[Cu(tfac)<sub>2</sub>(pza)] · MeOH (2a)**

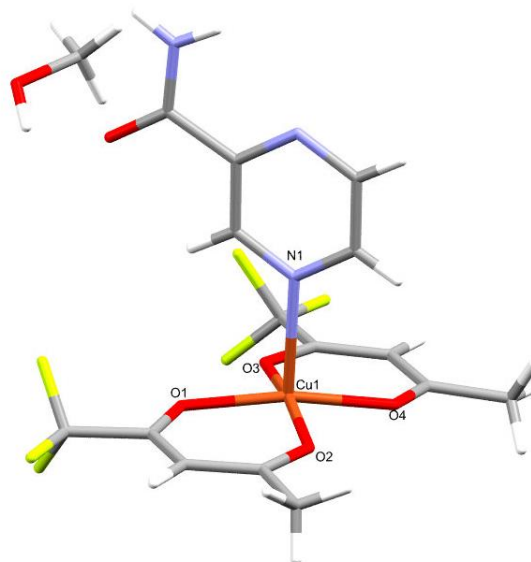
Kristalizacijom iz otopine spoja **2a** dobiveni su plavozeleni kristali dvije različite kristalne forme, svjetlije i tamnije boje. Kristali tamnije forme pokazali su se odgovarajuće kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, dok se kristali svjetlije forme, ukoliko se izvade iz matičnice, relativno brzo raspadaju. Kasnije je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno postojanje molekula otapala, metanola (**MeOH**), u kristalnoj strukturi spoja **2a** te je upravo to mogući razlog velike osjetljivosti kristala druge forme (svjetlije zelene boje) spoja **2a**. Molekulska struktura spoja **2a** prikazana je na **slici 19**. Spoj **2a** kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Osnovni kristalografski podaci dobiveni difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu prikazani su u **tablici 6**. Također, određene vezne udaljenosti oko metalnog centra prikazane su u **tablici D3** u dodacima.

**Tablica 6.** Osnovni kristalografski podaci za spoj **2a**

Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	6,9778(3)
$b / \text{Å}$	9,3283(4)
$c / \text{Å}$	17,6834(8)
$\alpha / ^\circ$	92,465(4)
$\beta / ^\circ$	93,120(4)
$\gamma / ^\circ$	93,433(3)
$V / \text{Å}^3$	1146,03
$Z$	2

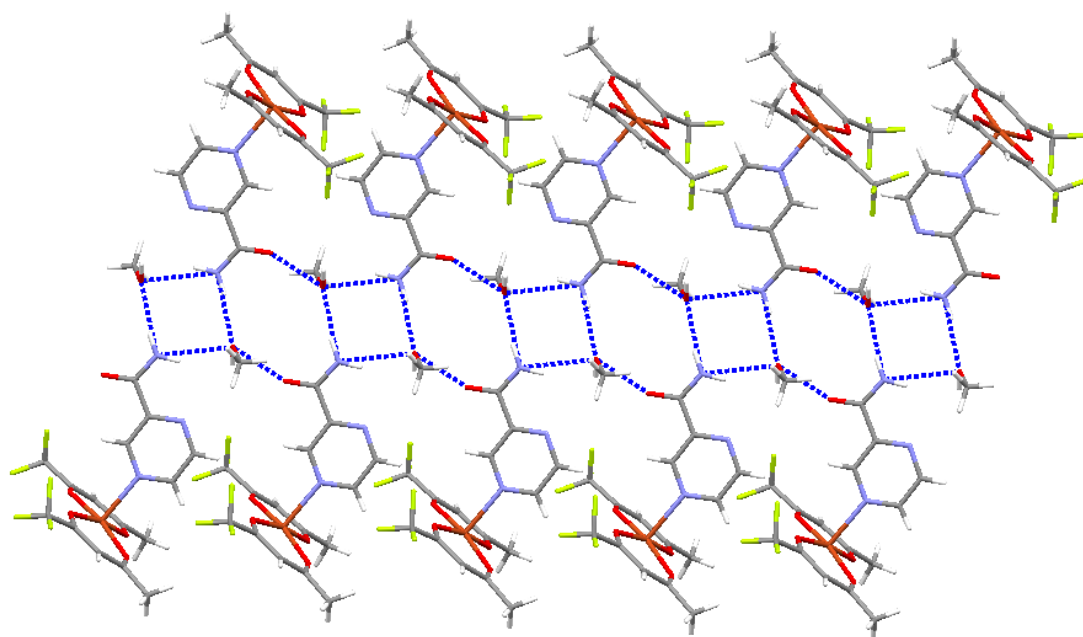
U strukturi spoja **2a** Cu(II) ion je pentakoordiniran s kvadratno-piramidalnom geometrijom (**slika 19**). Na metalni centar koordinirane su dvije molekule trifluoracetilacetonatnog liganda u ekvatorijalnoj ravnini s trifluormetilnim skupinama u *cis* položaju te jedna molekula **pza** u aksijalnom položaju preko dušikovog atoma pirazinskog prstena udaljenijeg od amidne

skupine. U kristalnoj strukturi spoja **2a** nalazi se molekula metanola smještena u neposrednoj blizini amidne skupine liganda.



**Slika 19.** Prikaz molekulske strukture spoja **2a**.

Molekule otapala sudjeluju u povezivanju susjednih koordinacijskih vrsti u dvodimenzijске slojeve. Ukupan supramolekulski motiv koji je pri tome ostvaren možemo reći da je kombinacija dvaju motiva, motiva  $R_4^2(8)$  i motiva  $R_4^4(12)$ . Ostvareni motiv podsjeća na amidni motiv ljestvi, često prisutan u čisto organskim sustavima amidnim sustavima.  $R_4^2(8)$  motiv, kao jednostavniji od dva uočena prstenasta motiva, nastaje povezivanjem dvaju koordinacijskih jedinki i dvije molekule metanola N–H···O vodikovim vezama između vodikovih atoma amidnih skupina pirazinamidnih liganada i kisikovih atoma molekule metanola (N–H···O,  $d(\text{N} \cdots \text{O}) = 3,063 \text{ \AA}$ ) (**slika 20**). Motiv  $R_4^4(12)$  također uključuje dvije molekule metanola i amidne skupine dviju molekula spoja **2a** (**slika 20**), no ovaj motiv je uz već navedene N–H···O vodikove veze ostvaren i s dvije O–H···O koje nastaju povezivanjem vodikovih atoma hidroksilne skupine molekula metanola i karbonilnog kisikovog atoma amidne skupine pirazinamida (O–H···O;  $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 2,757 \text{ \AA}$ ).



Slika 20. Nekovalentne interakcije u kristalu spoja **2a**.

#### 4.2.2. *Trans-bis(nikotinamid)bis(trans-trifluoracetilacetonato) bakar(II), [Cu(tfac)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>]* (2b)

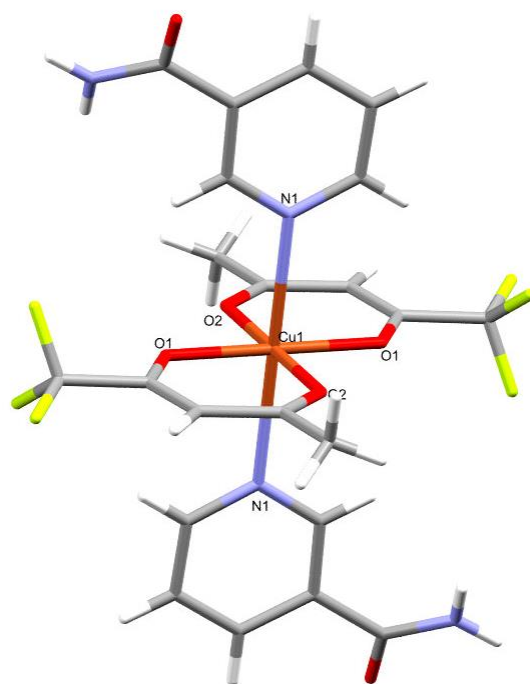
Provedbom eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu spoja **2b** određena je njegova molekulska (slika 21) i kristalna (slika 22) struktura. Utvrđeno je da kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u u prostornoj grupi  $P2_1/n$ , s parametrima jedinične ćelije prikazanim u tablici 7.

Tablica 7. Osnovni kristalografski podaci za spoj **2b**

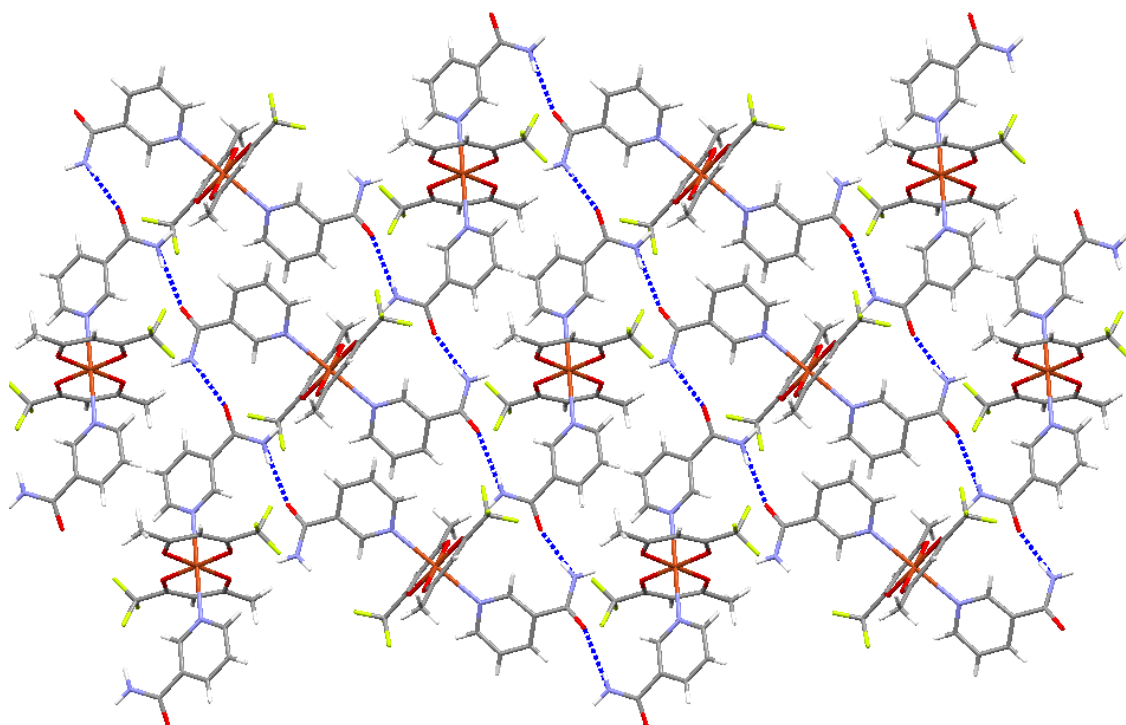
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	8,453(3)
$b / \text{Å}$	9,587(3)
$c / \text{Å}$	15,724(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1274,26
$Z$	2

U strukturi spoja **2b** utvrđeno je da je centralni bakrov(II) ion heksakoordiniran. Na metalni centar u ekvatorijalnom položaju koordiniraju se dva trifluoracetilacetatna liganda, s trifluormetilnim skupinama u *trans* položajima te dvije molekule **nia** u aksijalnom položaju preko dušikovih atoma piridinskog prstena. Određivanjem veznih udaljenosti oko  $\text{Cu}^{\text{II}}$  centra (**tablica D4**) utvrđeno je da je koordinacijski spoj **2b** izdužene oktaedarske geometrije koja je posljedica Jahn-Tellerovog efekta.

U kristalnoj strukturi susjedne molekule spoja **2b** međusobno su povezane vodikovim vezama ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ;  $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2,892 \text{ Å}$ ) ostvarujući pritom supramolekulski amidni motiv beskonačnog lanca *graf-set* notacije  $C(4)$  (**slika 22**). Sudjelovanjem obiju amidnih skupina u ovakvom povezivanju nastaju dvodimenzijske supramolekulske mreže.



Slika 21. Prikaz molekulske strukture spoja 2b.

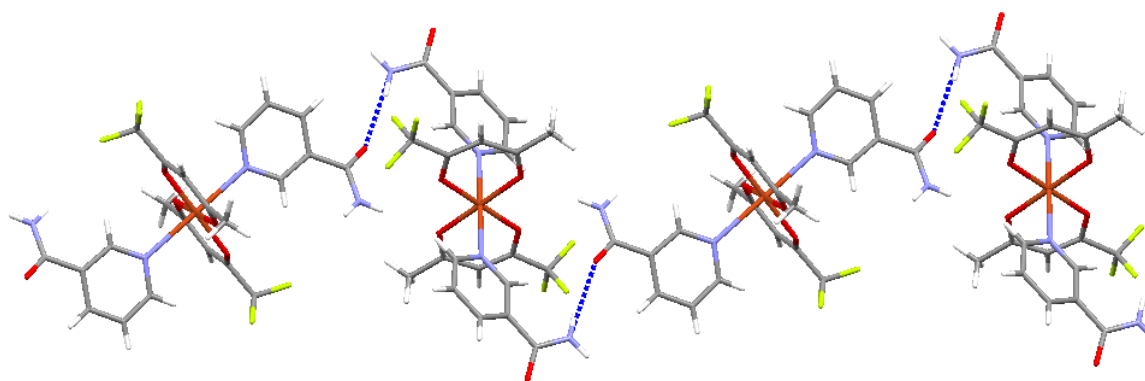


Slika 22. Prikaz povezivanja molekula u kristalu spoja 2b.



Sam  $C(4)$  uzorak nastaje povezivanjem dviju amidnih skupina susjednih molekula spoja **2b** na način da se kisikov atom amidne skupine liganda (**nia**) jedne koordinacijske jedinice povezuje s vodikovim atomom amidne skupine liganda (**nia**) susjedne koordinacijske jedinice. Također je uočeno da se molekule koordinacijskog spoja **2b** u  $C(4)$  lancu međusobno slažu u zig-zag uzorak što je pobliže prikazano na **slici 23**.

Takav  $C(4)$  uzorak često je prisutan kod koordinacijskih spojeva koji sadrže amidnu skupinu u strukturi, a u ovom radu je do sada uočen kod spoja **1b** i spoja  $[Cu(\text{hfac})_2(\text{isn})_2]$  koji je otprije poznat i čija je struktura preuzeta iz *CSD* baze podataka.<sup>16</sup>



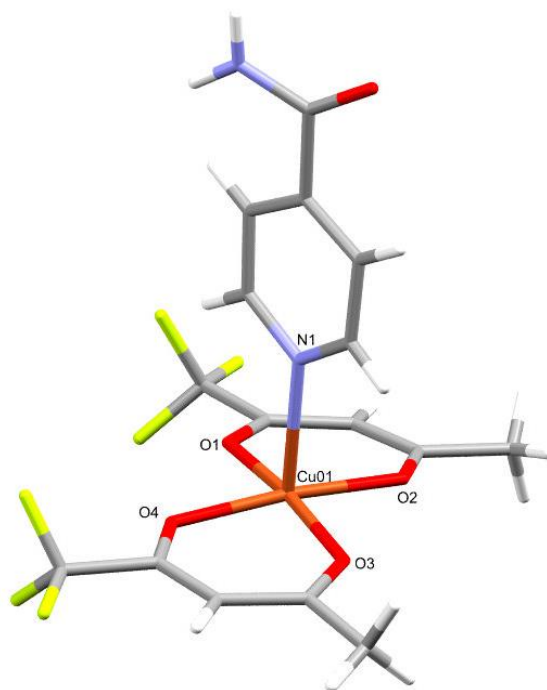
**Slika 23.** Prikaz zig-zag uzorka molekula spoja **2b** u  $C(4)$  lancu.

#### 4.2.3. Izonikotinamid-bis(*cis*-trifluoroacetilacetonato)bakar(II), $[Cu(\text{tfac})_2(\text{isn})_2]$ (**2c**)

Eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura spoja **2c**, te je pronađeno da kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  (**tablica 8**). U kristalnoj strukturi spoja **2c** utvrđeno je da je metalni centar pentakoordiniran te da je kvadratno-piramidalne geometrije (**slika 24**). Na metalni centar bidentatno se koordiniraju dvije molekule trifluoroacetilacetonatnog liganda s trifluormetilnim skupinama u *cis* položaju te jedna molekula izonikotinamida (**isn**) u aksijalnom položaju, preko dušikovog atoma piridinskog prstena. Vezne udaljenosti koje uključuju  $\text{Cu}^{\text{II}}$  centar dane su **tablici D5**.

Tablica 8. Osnovni kristalografski podaci za spoj 2c

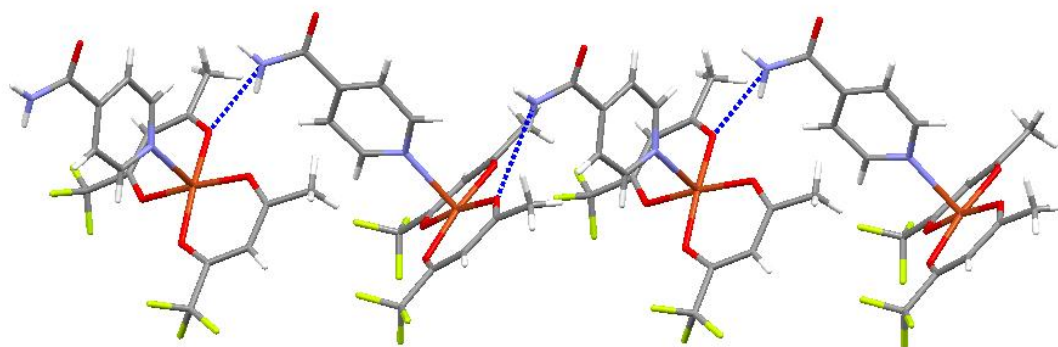
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	7,1610(5)
$b / \text{Å}$	17,8304(11)
$c / \text{Å}$	15,404(11)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	96,816(6)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1957,55
$Z$	4



Slika 24. Molekulska struktura spoja 2c.

Zanimljivo je da u kristalu spoja **2c** nije uočeno ostvaranje ni motiva prstena,  $R_2^2(8)$ , niti motiva lanaca,  $C(4)$ , koji su uobičajeni kod ove vrste spojeva, već se susjedne molekule spoja **2c** međusobno povezuju  $N-H \cdots O_{acac}$  vodikovim vezama čija duljina iznosi 2,892 Å (slika 25). Vodikove veze ostvaruju se preko kisikovog atoma trifluoracetilacetonatnog liganda i to preko onog kisikovog atoma koji nije u susjedstvu  $-CF_3$  skupina vezanih na acetilacetonatni ligand.

Usporedbom veličina  $-CH_3$  i  $-CF_3$  skupina, način ostvarivanja vodikovih veza preko kisikovog atoma koji u susjedstvu ima  $-CH_3$  skupine može se pripisati steričkim smetnjama te također prirodi  $-CF_3$  skupine kao electron-odvlačeće skupine. Zbog toga kisikov atom u blizini  $-CF_3$  skupine ne posjeduje kvalitete dobrog akceptora vodikove veze, odnosno zbog osiromašenja elektronskog oblaka takvog kisikovog atoma, drugi kisikov atom postaje pogodniji akceptor vodikove veze.



Slika 25. Nekovalentne interakcije u kristalu spoja **2c**.

### 4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku korištena je u svrhu utvrđivanja čistoće i homogenosti pripremljenih spojeva. Uspoređeni su difraktogrami prahova spojeva pripremljenih na dva načina, otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom, s izračunatim difraktogramima prahova. Također su snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka početnih spojeva koji su uspoređeni s difraktogramima produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom.

Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka spoja **1a** uočeno je dobro poklapanje difraktograma praha uzorka dobivenog otopinskom sintezom s izračunatim difraktogramom. Usporedbom difraktograma praškastog uzorka dobivenog mehanokemijskom sintezom su

uočena blaga neslaganja u području kuteva  $2\theta$  u rasponu od  $15$  do  $16^\circ$  i  $25$  do  $27^\circ$  (**slika D 1**). Ukoliko se difraktogram praha uzorka pripremljenog mehanokemijskom sintezom usporedi s difraktogramima praškastih uzoraka polaznih spojeva može se zaključiti da je mljevenjem u reakcijskoj smjesi, osim produkta **1a**, zaostalo neizreagiranog liganda, **pza**, budući da položaji tih difrakcijskih maksimuma odgovaraju položajima difrakcijskih maksimuma u difraktogramu čistog **pza** (**slika D2**).

Kao i kod spoja **1a**, usporedbom izračunatog difraktograma praha spoja **1b** i difraktograma praha uzorka dobivenog otopinskom sintezom i uočeno je jako dobro preklapanje dok je neslaganje u difraktogramima uočeno usporedbom difraktograma praškastog uzorka spoja **1b** pripremljenog mehanokemijskom sintezom te izračunatog difraktograma (**slika D3**). I u ovom slučaju pokazalo se da je u reakcijskoj smjesi zaostalo neizreagiranog liganda **nia**, budući da difrakcijski maksimumi u području kuteva  $2\theta$  u rasponu od  $15$  do  $16^\circ$  i  $25$  do  $27^\circ$  odgovaraju položajima difrakcijskih maksimuma u difraktogramu praha čistog **nia** (**slika D4**).

Difraktogrami prahova spoja **2a** uspoređeni su s izračunatim difraktogramom te je uočeno međusobno dobro preklapanje eksperimentalnih difraktograma praškastih uzoraka spoja **2a** pripremljenog na dva načina (**slika D5**). Međutim, eksperimentalni difraktogrami praškastih uzoraka spoja **2a** pokazuju tek djelomično preklapanje s izračunatim difraktogramom. Daljnjom usporedbom difraktograma praškastih uzoraka spoja **2a** s difraktogramima praškastih uzoraka početnih spojeva nije pronađeno podrijetlo tih neslaganja u difraktogramima početnih spojeva (**slika D6**). Moguće objašnjenje neslaganja izračunatog i eksperimentalnih difraktograma leži u činjenici da su prilikom sinteze spoja **2a** nastale dvije faze od kojih se jedna pokazala nestabilnom te je prilikom pripreme uzorka za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku došlo do miješanja navedenih faza. Zbog svoje nestabilnosti, druga faza spoja **2a** nije identificirana.

Difraktogrami praškastih uzoraka spoja **2b** dobivenih otopinskom i mehanokemijskom sintezom pokazuju potpuno preklapanje s izračunatim difraktogramom (**slika D7**). Usporedbom difraktograma praškastog uzorka spoja **2b** dobivenog mehanokemijskom sintezom s difraktogramima polaznih spojeva uočeno je da nema zaostalih neizreagiranih početnih spojeva te se ovdje može zaključiti sigurno da su obje metode pripreme spoja **2b** rezultirale željenim konačnim produktom (**slika D8**).

Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka spoja **2c** i izračunatog difraktograma uočeno je djelomično preklapanje difrakcijskih maksimuma i kod uzoraka dobivenih otopinskom i mehanokemijskom sintezom spoja **2c** (**slika D9**). U difraktogramu praškastog uzorka spoja **2c** pripremljenog otopinskom sintezom uočeno je postojanje dodatnog pika koji se usporedbom sa difraktogramima praškastih uzoraka početnih spojeva ne može pripisati nijednom polaznom spoju. Stoga se pojava tog difrakcijskog maksimuma može pripisati nečistom uzorku što se kasnije potvrdilo DSC analizom. Za difraktogram praškastog uzorka spoja **2c** pripremljenog mehanokemijskom sintezom uočeno je bolje slaganje s izračunatim difraktogramom, ali također je uočeno i postojanje dodatnih difrakcijskih maksimuma u području  $2\theta$  kuteva u iznosu od  $10^\circ$  do  $12^\circ$  te nedostatak difrakcijskog maksimuma pri  $22^\circ$ . Usporedbom s difraktogramima praškastih uzoraka početnih spojeva (**slika D10**) zaključeno je da se ti dodatni pikovi u difraktogramu mogu pripisati zaostalom neizreagiralom početnom koordinacijskom spoju **2**.

#### 4.4. Infracrvena spektroskopija (IR)

Prije karakterizacije pripremljenih spojeva metodama rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu i rendgenske difrakcije u prahu, snimljeni su IR spektri polaznih i pripremljenih spojeva u svrhu preliminarnе karakterizacije. Svi IR spektri snimani su ATR tehnikom u rasponu valnih brojeva od  $4000$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ . Snimljeni IR spektri obrađeni su te su u tablicama prikazane karakteristične IR vrpce, a karakteristične vrpce spomenute su u nastavku.

##### 4.4.1. IR spektri polaznih spojeva

U IR spektrima polaznih koordinacijskih spojeva **1** i **2** (**slike D11, D12**) uočene su vrpce karakteristične za istezanje Cu–O veze u području oko  $590\text{ cm}^{-1}$ . Uočene su i karakteristične oštre vrpce za istezanje veza C=O (oko  $1607,20\text{ cm}^{-1}$ ) i C–O (oko  $1304,1\text{ cm}^{-1}$ ) te i oštra vrpca koja se može pripisati istezanju C–F veze ( $796,18\text{ cm}^{-1}$ ) (**tablice D6, D7**).

U IR spektrima heterocikličkih liganada (**slike D13, D14, D15**), **pza, nia, isn**, uočeno je istezanje N–H ( $3409,6\text{ cm}^{-1}$  i  $3287,8\text{ cm}^{-1}$ ) i C=O veza ( $1697,80\text{ cm}^{-1}$ ) amidne skupine. Također su vidljive vrpce istezanja C=N i C=C veza heterocikličkog prstena (**tablice D8, D9, D10**).

#### 4.4.2. Infracrvena spektroskopija pripremljenih Cu(II) koordinacijskih spojeva

Osim polaznih spojeva, snimljeni su i okarakterizirani IR spektri konačnih spojeva **1a–2c**. Snimljeni su i uspoređeni IR spektri konačnih spojeva dobivenih na dva različita načina – mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine. U spektrima konačnih spojeva, osim prije spomenutih vrpca liganada i polaznih kompleksnih spojeva, očekuje se uočavanje novih istezanja Cu–N veza u području otiska prsta, kao i istezanja Cu–O veza, te je iz tog razloga teže razlučiti pripada li navedena vrpca istezanju Cu–O veza ili Cu–N veza.

#### 4.4.3. Usporedba IR spektara spojeva 1a–2c

Usporedbom IR spektara **1a–2c** (slike **D16, D17, D18, D19, D20**) pripremljenih na dva načina uočeno je dobro međusobno podudaranje vrpce prisutnih u spektrima.

U IR spektrima svih priređenih spojeva uočene su široke vrpce slabijeg intenziteta oko  $3450\text{ cm}^{-1}$  koje se posljedica istezanja N–H vrpce, a samo proširenje linija može biti posljedica stvaranja vodikovih veza unutar kristala spojeva **1a–2c**. Isto tako oko  $1700\text{ cm}^{-1}$  i  $1620\text{ cm}^{-1}$  uočene su intenzivne vrpce istezanja C=O i C=N veza koje su vidljive i u IR spektrima polaznih kompleksnih spojeva (**tablice D11–D15**).

Osim očekivanih vrpce za istezanje C=O, N–H i C=N veza, uočeno je postojanje širokih i uskih vrpce manjeg intenziteta u području otiska prstiju koje se pripisuju istezanju Cu–O i Cu–N veza.

Pošto su vrpce oko  $590\text{ cm}^{-1}$  prisutne i u polaznim Cu(II) spojevima, vrpce u rasponu od  $600$  do  $525\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati istezanju Cu–O veza, a vrpce u rasponu od  $520$  –  $480\text{ cm}^{-1}$  mogu se stoga pripisati istezanju Cu–N veza u spojevima **1a–2c** (**tablice D11–D15**).

### 4.5. Termička analiza

Termičkom analizom pripremljenih kompleksnih spojeva ispitana je njihova termička stabilnost i čistoća. Termogravimetrijskim eksperimentima (TGA) dobiven je uvid u termičku stabilnost spojeva, a čistoća i talište spojeva analizirani su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

#### 4.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijske krivulje pokazuju način raspada kompleksnih spojeva. Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih udjela kemijskih vrsta u kompleksnom spoju mogu se predložiti najvjerojatnije kemijske vrste koje nastaju tijekom raspada spoja.

Iz TGA krivulje spoja **1a** (slika D21) vidljivo je da se raspad spoja **1a** odvija u dva endotermna koraka. U prvom endotermnom koraku, koji počinje pri 100 °C i završava pri 260 °C, dolazi do gubitka mase od 61,29 % što približno odgovara gubitku dvije molekule heksafluoracetilacetonatnog liganda (**hfac**) za koje teorijski udio iznosi 57,60 %. U drugom endotermnom koraku gubitak mase iznosi 18,06 % te taj iznos odgovara gubitku jedne molekule pirazinamida za koju teorijski udio iznosi 16,96 %. Drugi korak započinje odmah nakon završetka prvog koraka te završava konačnim raspadom spoja **1a** pri 444,84 °C.

Iz TGA krivulje spoja **1b** utvrđeno je da se raspad odvija u jednom endotermnom koraku kojim dolazi do gubitka mase od 83 % (slika D22). Sam proces započinje pri 90 °C, a završava pri 433 °C i može se pripisati potpunom raspadu spoja **1b**. Usporedbom teorijskog udjela, koji iznosi 74,34 %, sa eksperimentalnim udjelom, odnosno gubitkom mase od 83,24 %, pretpostavljeno je da navedeni proces uključuje gubitak dviju molekula heksafluoracetilacetonata (**hfac**) i jedne molekule nikotinamida (**nia**).

TGA krivulja spoja **2a** pokazuje da se raspad odvija u dva endotermna koraka (slika D23). U prvom endotermnom koraku, koji započinje pri 105 °C i završava pri 240 °C, dolazi do gubitka mase u iznosu od 51,28 % te takav gubitak odgovara gubitku čak triju kemijskih vrsta. Naime, usporedbom teorijskog udjela (58,73 %) i eksperimentalnog udjela, odnosno zabilježenog gubitka mase od 51,28 %, zaključeno je da se ovaj korak najvjerojatnije može pripisati gubitku po jedne molekule metanola, pirazinamida (**pza**) i acetilacetonatnog liganda (**tfac**). Drugi endotermni korak uključuje gubitak mase od 30,95 % što odgovara gubitku jedne molekule acetilacetonatnog liganda (**tfac**) čiji teorijski udio iznosi 29,16 %. U ovom koraku, koji se događa u temperaturnom rasponu od 240 °C do 590 °C, dolazi do konačnog raspada spoja **2a**.

Iz TGA krivulje spoja **2b** ustanovljeno je da se raspad spoja odvija u dva endotermna koraka. Iz oblika TGA krivulje, kao i slučaju spoja **1a**, može se zaključiti da prilikom raspada ne nastaju termički stabilni međuprodukti (slika D24). Prvi endotermni proces započinje pri oko 105 °C, a završava pri oko 250 °C prilikom kojeg dolazi do gubitka mase u iznosu od

39,78 %. Usporedbom teorijskog udjela ( $w(\mathbf{nia}, \mathbf{2b}) = 39,78 \%$ ) koji odgovara gubitku dviju molekula nikotinamida sa eksperimentalnim udjelom ( $w(\mathbf{nia}, \mathbf{2b}) = 39,78 \%$ ), gubitak mase u ovom koraku može se pripisati upravo gubitku tih dviju molekula liganda. Drugi korak započinje odmah nakon završetka prvog koraka te završava potpunim raspadom spoja **2b** pri 550 °C. Gubitak mase od 44,48 %, nakon usporedbe s teorijskim udjelom ( $w(\mathbf{tfac}, \mathbf{2b}) = 49,87 \%$ ), može se protumačiti kao gubitak dviju molekula **tfac** liganda.

TGA krivulja spoja **2c** pokazuje da se raspad odvija u dva endotermna koraka pri čemu prilikom procesa raspada nastaju termički nestabilni međuproducti (**slika D25**). U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 42,84 %, a navedeni proces se događa u temperaturnom rasponu od 105 °C do 240 °C. Usporedbom teorijskog udjela ( $w(\mathbf{isn}+\mathbf{tfac}, \mathbf{2c}) = 55,96 \%$ ) sa eksperimentalnim podacima zaključeno je da dolazi do gubitka jedne molekule liganda izonikotinamida te jedne molekule **tfac** liganda, a sami iznosi eksperimentalnog i teorijskog udjela pokazuju veće odstupanje. U drugom koraku dolazi do manjeg gubitka mase u iznosu od 36,04 % što se može prepisati gubitku jedne molekule **tfac** liganda. Usporedbom eksperimentalnog udjela **tfac** liganda (36,04 %) sa teorijskim udjelom ( $w(\mathbf{tfac}, \mathbf{2c}) = 31,13 \%$ ) uočeno je međusobno nepodudaranje u vrijednostima udjela u iznosu od oko 5 %. Drugi korak raspada spoja **2c** započinje odmah pri završetku prvog koraka, a završava pri oko 560 °C pri čemu dolazi do konačnog raspada spoja.

#### 4.5.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (**DSC**) je termoanalitička metoda kojom se mjeri tok topline prema i od uzorka što omogućava karakterizaciju toplinskih svojstava ispitivanih spojeva.<sup>37</sup>

Talište je karakteristika same kristalne tvari i to je fazni prijelaz prvog reda kod kojeg dolazi do porasta entalpije. Talište čiste tvari određuje se iz ekstrapolirane temperature početka signala (engl. *onset temperature*), a u slučaju uzoraka koji sadrže nečistoće talište se određuje iz maksimuma signala.<sup>37</sup>

U sklopu ovog rada, **DSC** analiza koristila se za utvrđivanje čistoće i tališta uzorka. Ova metoda ukazala je na prisutnost nečistoća u uzorcima pripremljenih spojeva. Prisutnost nečistoća utvrđuje se iz oblika i intenziteta signala u **DSC** krivulji te iz prisutnosti signala malih intenziteta koji se ne mogu pripisati nijednom procesu koji se odvija tijekom termičke obrade uzorka. DSC analiza vrlo je osjetljiva metoda za određivanje prisutstva nečistoća u uzorku te



zbog toga ukazuje i na najmanju prisutnost nečistoća u uzorku tako je i u ovom slučaju iz oblika signala u DSC krivulji određeno da uzorci sadržavaju tragove nečistoća u obliku primjerice neizreagiranih polaznih spojeva čija je prisutnost utvrđena usporedbom difraktograma prahova polaznih spojeva i konačnim produktata.

Također, usporedbom TGA i DSC krivulja određene su temperature raspada pripremljenih spojeva za one spojeve kod kojih je to bilo moguće, odnosno za one spojeve kod kojih je došlo do taljenja prije potpunog raspada spojeva **1a–2c**. Pošto je riječ o uzorcima koji sadržavaju nečistoće, za određivanje tališta u obzir su uzete vrijednosti maksimuma signala. Temperature taljenja pripremljenih spojeva **1a–2c** prikazani su u **tablici 9**, a DSC krivulje priložene su u dodacima (**slike D26–D30**).

**Tablica 9.** Talište pripremljenih spojeva (**1a–2c**)

Naziv spoja	Temperatura taljenja/ °C
<b>1a</b>	–
<b>1b</b>	128,42
<b>2a</b>	–
<b>2b</b>	–
<b>2c</b>	178,24

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada priređeno je pet novih acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s amidnim derivatima pirazina i pirimidina:  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$  (**1a**),  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{nia})_2]$  (**1b**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})] \cdot \text{MeOH}$  (**2a**),  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$  (**2b**) te  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{isn})]$  (**2c**). Svi koordinacijski spojevi pripremljeni su na dva načina: otopinskom sintezom pri sobnoj temperaturi i mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (LAG). Priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (ATR tehnika), difrakcijom rentgenskih zraka u praškastom uzorku te termički, termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Iz otopina pripremljenih spojeva uspješno su dobiveni jedinični kristali, te su metodom rentgenske difrakcije u jediničnom kristalu određene molekulske i kristalne strukture svih pripremljenih spojeva.

Kod spojeva **1a**, **1b** i **2b** opaženo je da je bakar(II) oktaedarski koordiniran, dok je kod spojeva **2a** i **2c** bakrov(II) centar pentakoordiniran, a koordinacijski spojevi zauzimaju kvadratno-piramidalnu geometriju. Kod spojeva **1a**, **1b** i **2b** uočena je deformacija oktaedarske geometrije što je posljedica Jahn-Tellerovog efekta. Oktaedarska koordinacija metalnog centra u pripremljenim heksafluoracetilacetonatnim koordinacijskim spojevima, **1a** i **1b**, može se pripisati Lewisovoj kiselosti heksafluoracetilacetona koji potiče nastajanje koordinacijskih oktaedarskih spojeva.

Ukoliko se promotre supramolekulske interakcije u kristalima pripremljenih spojeva može se uočiti da je kod heksafluoracetilacetonatnog i kod trifluoracetilacetonatnog koordinacijskog spoja bakra(II) s nikotiamidom kao ligandom, **1b** i **2b**, ostvaren amidni supramolekulski motiv lanca,  $C(4)$ . Budući da je motiv  $C(4)$  lanca prisutan i u kristalima nikotinamida, može se zaključiti da je u ovim slučajevima amidni supramolekulski motiv uspješno prenesen iz organskog u metalo-organsko okruženje.

Promatranjem supramolekulskih interakcija u spojevima s pirazinamidom kao ligandom, **1a** i **2a**, može se uočiti da je amidni supramolekulski motiv ostvaren samo u slučaju koordinacijskog spoja s trifluoracetilacetonatnim ligandom, **2a**. Opaženi motiv kombinacija je dva supramolekulska motiva prstena,  $R_4^2(8)$  i  $R_4^4(12)$ . Također, uočeno je da u ostvarivanju motiva sudjeluju molekule otapala, metanola. S druge strane, spoj **1a** postoji u obliku polimernog lanca kod kojeg su susjedni bakrovi(II) ioni premošteni molekulama pirazinamida.

Takvi polimerni lanci međusobno su povezani N–H···F vodikovim vezama koje nastaju između amidne skupine jednog lanca i fluora iz trifluormetilne skupine drugog lanca.

U kristalima spoja **2c** nije uočeno ostvarivanje amidnih supramolekulskih motiva prstena ni lanca. Opaženo je međusobno povezivanje molekula N–H···O vodikovim vezama s dušikom amidne skupine izonikotinamida kao donora i kisika trifluoracetilacetonatnog liganda kao akceptora vodikove veze.

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

**acac** – acetilaceton

**CSD** – Cambridge Structural Database

**DSC** – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

**hfac** – heksafluoracetilaceton

**isn** – izonikotinamid

**IR** – infracrvena spektroskopija

**MeOH** – metanol

**nia** – nikotinamid

**pza** – pirazinamid

**tfac** – trifluoracetilaceton

**TGA** – termogravimetrijska analiza

**X** – halogeni atom

**1** – spoj  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

**2** – spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$

**1a** – spoj  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pza})_2]$

**1b** – spoj  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{nia})_2]$

**2a** – spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})]$  MeOH

**2b** – spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$

**2c** – spoj  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{isa})]$

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. a) Y. Aoyama, *Topics Curr. Chem.* **198** (1998) str.131.  
b) D. M. Bassani, V. Darcos, S. Mahony, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) str. 8795.
2. a) O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) str. 1.  
b) J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **39** (2000) str. 4392.
3. a) M. Muthuraman, R. Masse, J. F. Nicoud, G. R. Desiraju, *Chem. Mater.* **13** (2001) str. 1473.  
b) O. König, H.-B. Bürgi, T. Armbruster, J. Hulliger, T. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) str. 10632.
4. C. E. Housecroft, A. L. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Person Education Limited, Essex, 2005, str. 634–639.
5. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980, str. 798–822.
6. D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, C. Zanchini, *Am. Chem. Soc.* **26** (1987) 938–943.
7. a) J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) str. 89.  
b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
8. R. G. Desiraju (ur.) *Crystal Design: Structure and Fuction*, Vol. 7, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2003, str. 1–54.
9. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 231–2327.
10. R. G. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engieering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company Inc., New Jersey, 2011, str. 7– 40.
11. W. R. Walker, *Aust. J. Chem.* **14** (1961) str. 161.
12. G. R. Desiraju (ur.), *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996, str. 1–31.
13. D. Braga, F. Gregoni, *Making Crystals by Design*, WILEY-VCH Verlay GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, str. 25–54.
14. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Spns, Ltd., West Sussex, 2009, str. 476–517.

15. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555 – 1573.
16. C. B. Aackeröy, B. M. T. Scott, J. Desper, *New J. Chem.* **31** (2007) 2044 – 2051.
17. S.S. Kudwva, D. Bläser, R. Boese, G. R. Desiraju, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 1621.
18. R. R. Corny, *Encycl. Inorg. Chem.* **8** (1994) 1–13.
19. H. Nakanishi, H. Morita, S. Nagakura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2255–2261.
20. G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1023–1028.
21. S. Engmann, B. Ómarsson, M. Lacko, M. Stano, Š. Matejčík, O. Ingólfsson, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 234–309.
22. J. Emsley, *Struct. Bond.* **57** (1984) 147 – 191.
23. D. P. Graddon, *Coordin. Chem. Rev.* **4** (1969) 1–28.
24. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Natur. Chem.* **10** (2018) 65–69.
25. J. M. Germán-Acacio, S. Hernández-Ortega, C. B. Aackeröy, J. Valdés-Martinez, *Inorg. Chem. Acta.* **362** (2009) 4087–4090.
26. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/> (preuzeto 07. kolovoza 2018.)
27. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453-457.
28. J. A. Bertrand, R. I. Kaplam, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 489 – 491.
29. M.R. Kidd, R. S. Sager, W. H. Watson, *Inorg. Chem.* **6**(5) (1967) 946 – 951.
30. <https://www.effemm2.de/spectragryph/contact.html> (preuzeto 05. rujna 2018.)
31. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, *Philips Analytical B. V. Nizozemska*, 2001
32. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219 – 220.
33. CrysAlis CCD V171.34, *Oxford Diffraction*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK, 2003.
34. G. M. Sheldrich, *Acta. Cryst.* **C71** (2015) 3-5.
35. STARe Software 10.00, *Mettler Toledo GmbH*, 2006
36. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171-179.

37. A.Paić, *Određivanje toplinskih karakteristika mješavine poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida)*, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010, str. 17–19.

## § 8. DODATAK

### 8.1. Kristalografski podaci

Tablica D1. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **1a**

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O1	1,969(2)
Cu1–O2	2,268(2)
Cu1–O3	1,979(2)
Cu1–O4	1,953(2)
Cu1–O5	2,302(2)
Cu1–N1	2,037(2)

(i)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$

Tablica D2. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **1b**

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O1	2,053
Cu1–O3	2,248
Cu1–O1	2,053
Cu1–O2	2,248
Cu1–N1	2,014
Cu1–N1	2,014

(i)  $-x+3/2, -y+1/2, -z+3/2$



**Tablica D3.** Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **2a**

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O1	1,926(4)
Cu1–O2	1,940(3)
Cu1–O3	1,940(3)
Cu1–O4	1,938(3)
Cu1–N1	2,306(4)

**Tablica D4.** Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **2b**

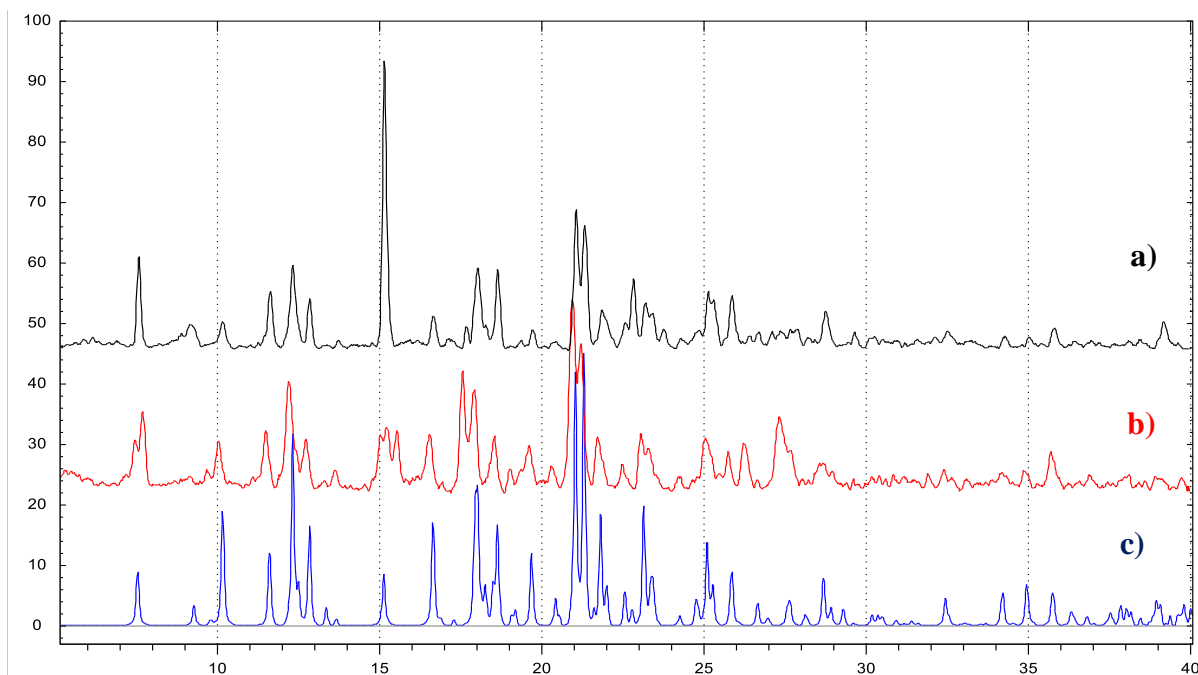
Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O1	1,937
Cu1–O2	2,005
Cu1–O1	1,937
Cu1–O2	2,005
Cu1–N1	2,455
Cu1–N1	2,455

(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

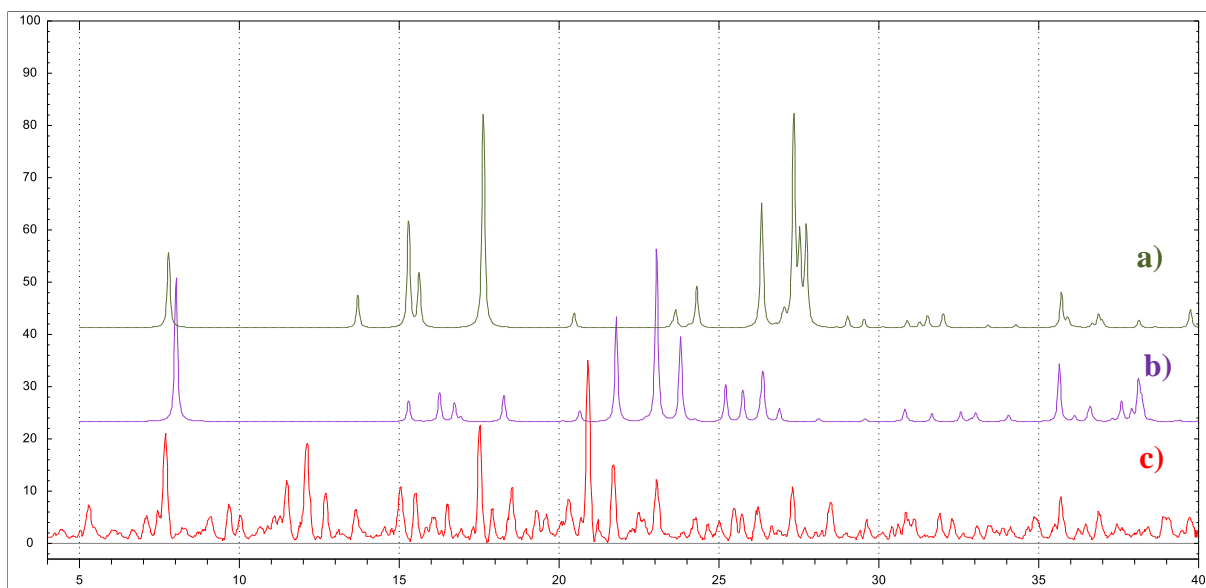
**Tablica D5.** Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **2c**

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O1	1,928(3)
Cu1–O2	1,947(3)
Cu1–O3	1,956(3)
Cu1–O4	1,956(3)
Cu1–N1	2,349(4)

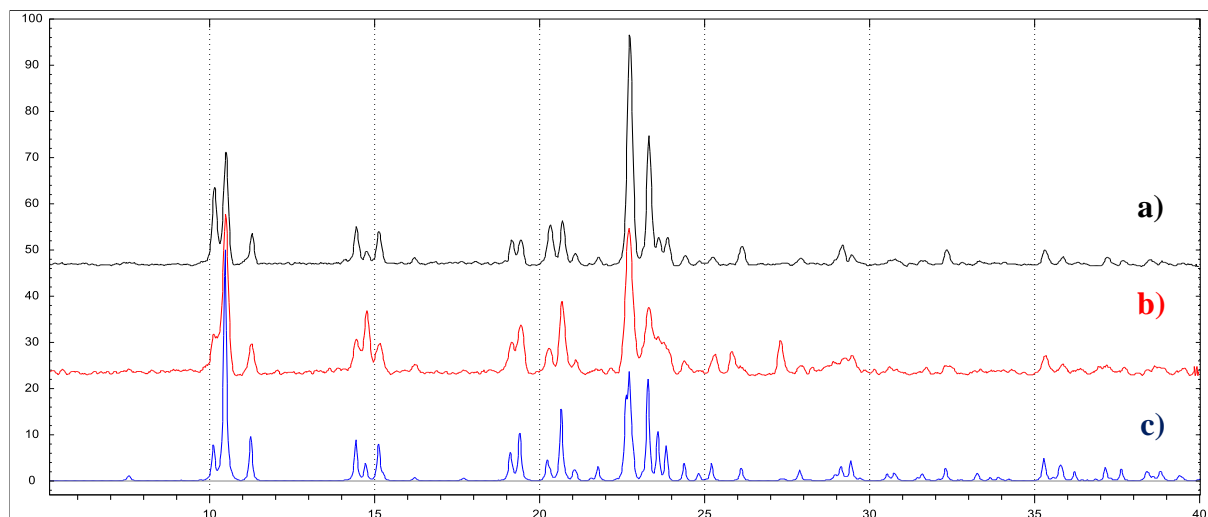
## 8.2. Difraktogrami praškastih uzoraka



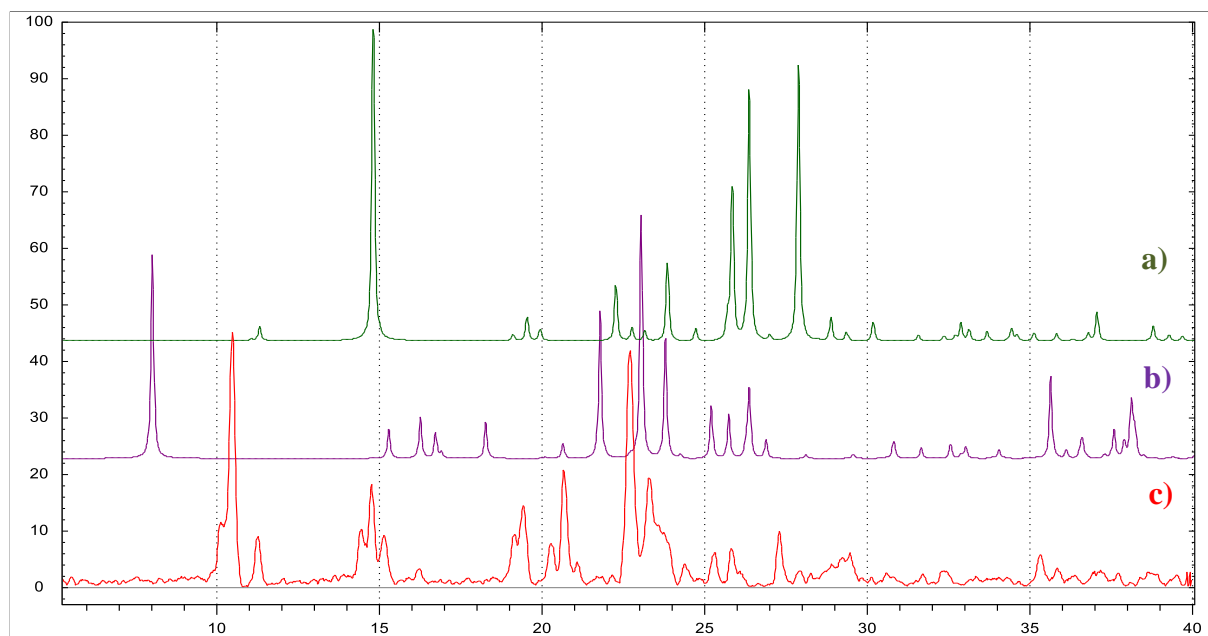
**Slika D1.** Difraktogrami prahova spoja **1a**; a) sinteza iz otopine (**crno**), b) mehonakemijska sinteza (**crveno**), c) izračunati difraktogram praha (**plavo**)



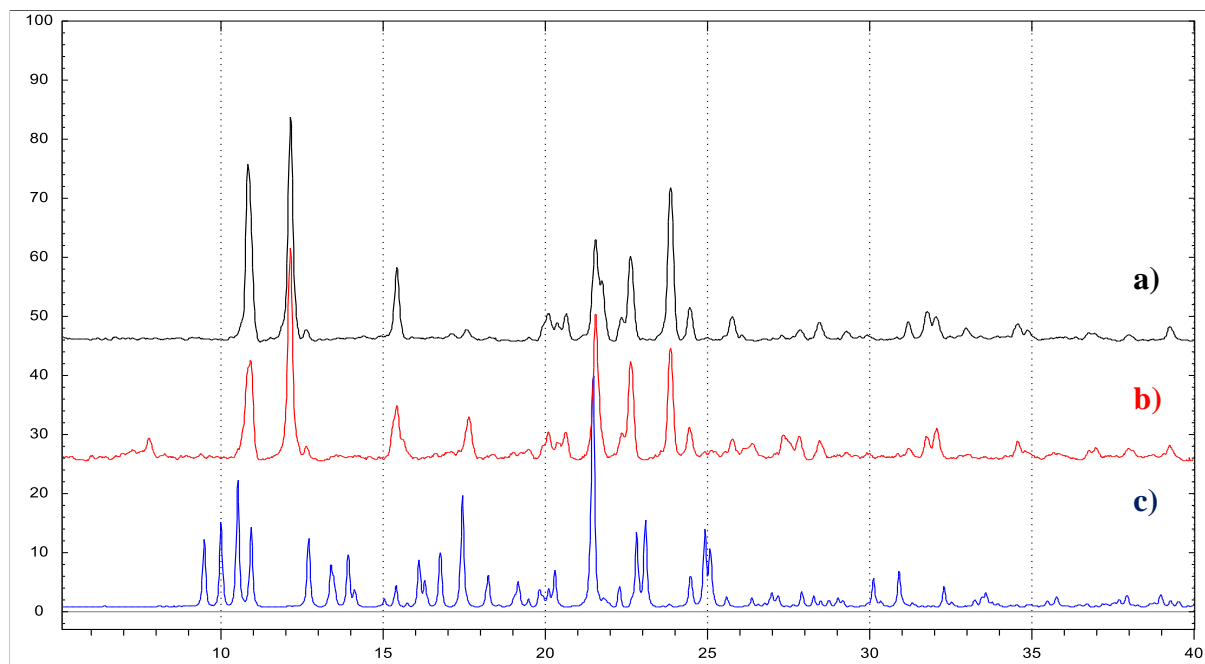
**Slika D2.** Usporedba difraktograma prahova spoja **1a** i polaznih spojeva; a) pirazinamid (**zeleno**), b)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**ljubičasto**), c) spoj **1a**, mehanokemijska sinteza (**crveno**)



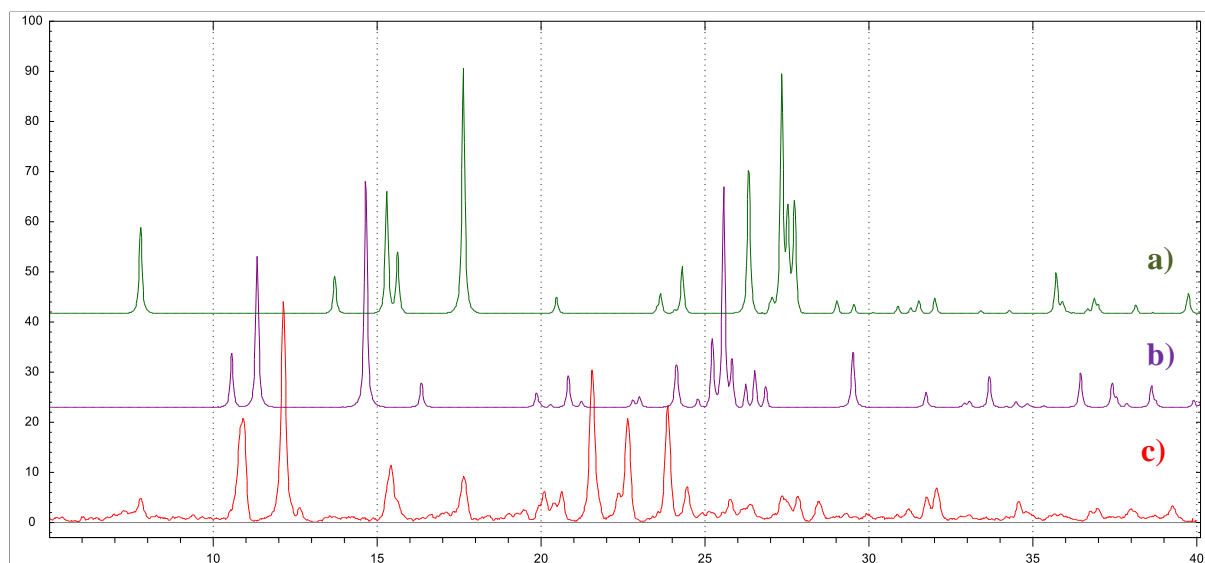
Slika D3. Difraktogrami prahova spoja **1b**; a) otopinska sinteza (**crno**), b) mehanokemijska sinteza (**crveno**), c) izračunati difraktogram praha (**plavo**)



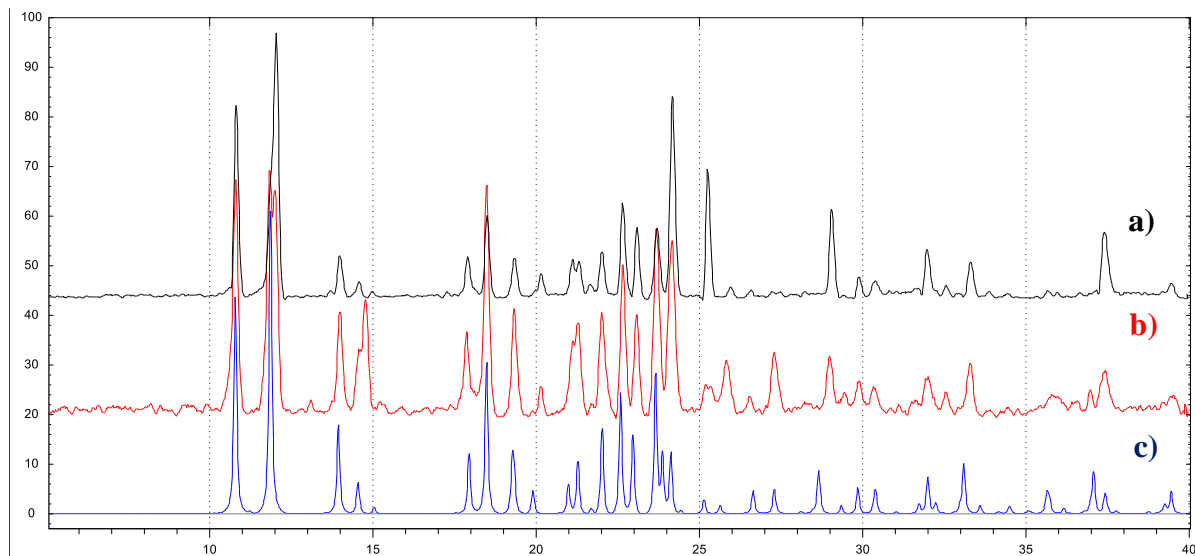
Slika D4. Usporedba difraktograma spoja **1b** i polaznih spojeva; a) nikotinamid (**zeleno**), b)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**ljubičasto**), c) mehanokemijska sinteza spoja **1b** (**crveno**)



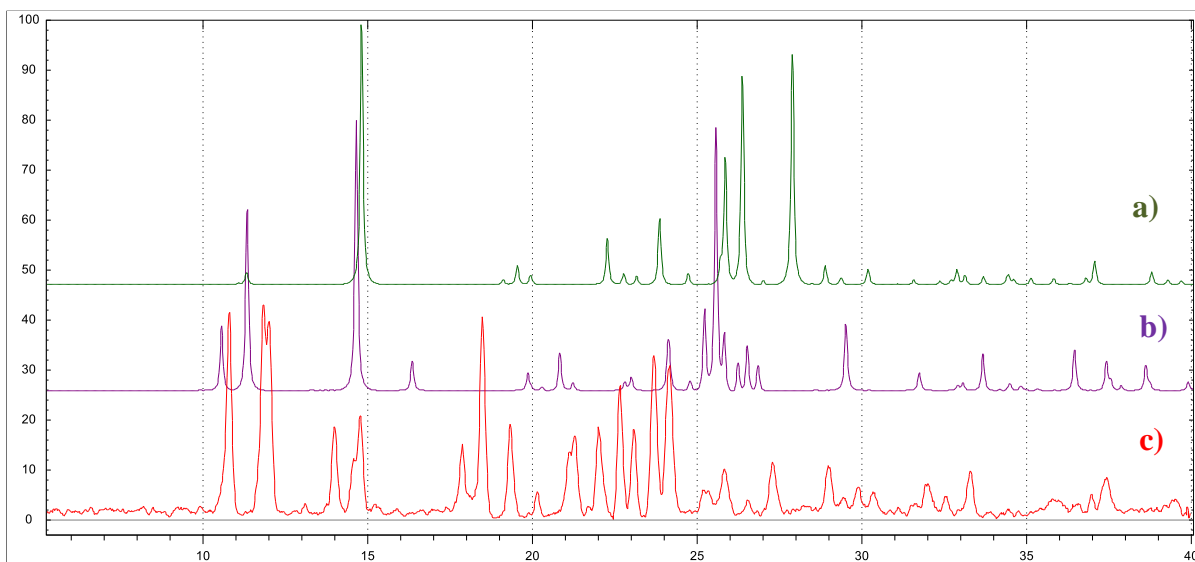
**Slika D5.** Difraktogrami prahova spoja **2a**; a) sinteza iz otopine (**crno**); b) mehanokemijska sinteza (**crveno**), c) izračunati difraktogram praha (**plavo**)



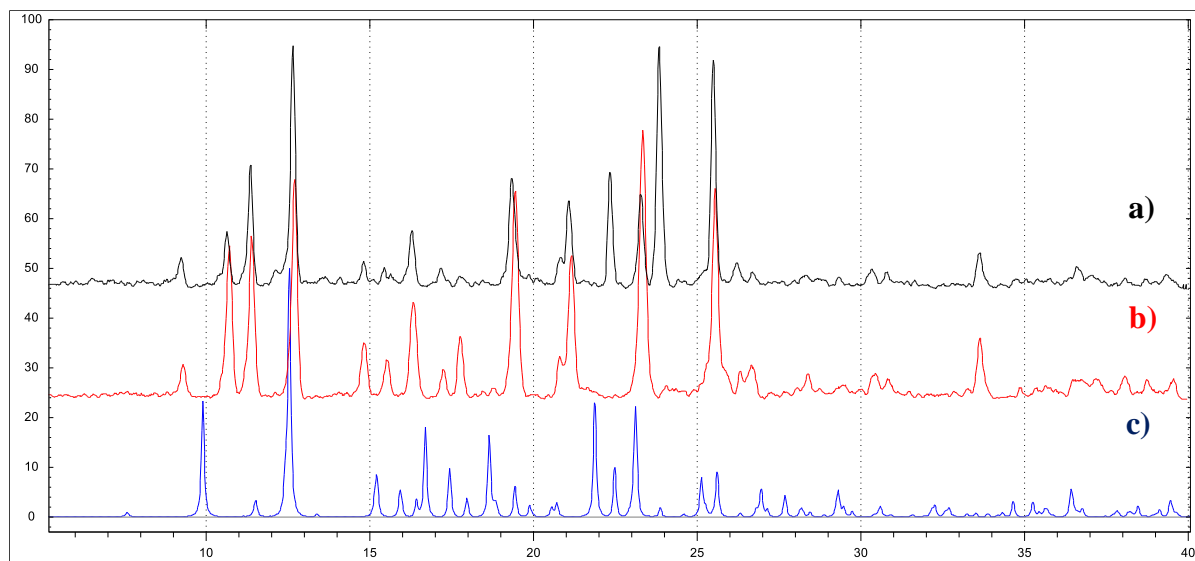
**Slika D6.** Usporedba difraktograma prahova spoja **2a** i polaznih spojeva; a) pirazinamid (**zeleno**), b) [Cu(tfac)<sub>2</sub>] (**ljubičasto**), c) spoj **2a**, mehanokemijska sinteza (**crveno**)



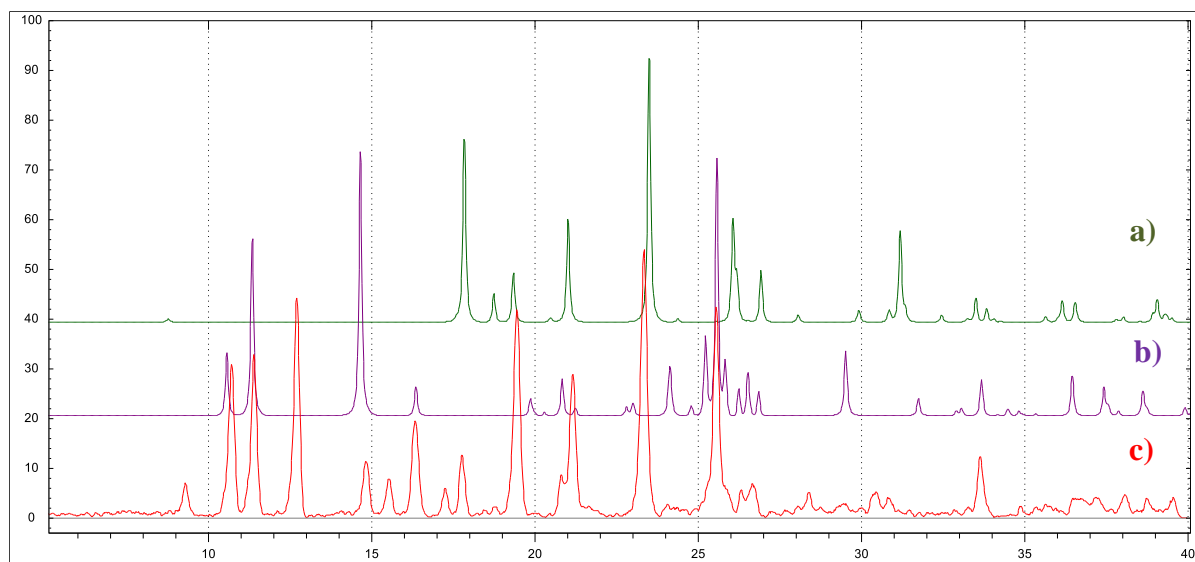
Slika D7. Difraktogram prahova spoja **2b**; a) sinteza iz otopine (**crno**), b) mehanokemijska sinteza (**crveno**), c) izračunati difraktogram praha (**plavo**)



Slika D 8. Usporedba difraktograma prahova spoja **2b** i polaznih spojeva; a) nikotinamid (**zeleno**), b)  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$  (**ljubičasto**), c) spoj **2b**, mehanokemijska sinteza (**crveno**)

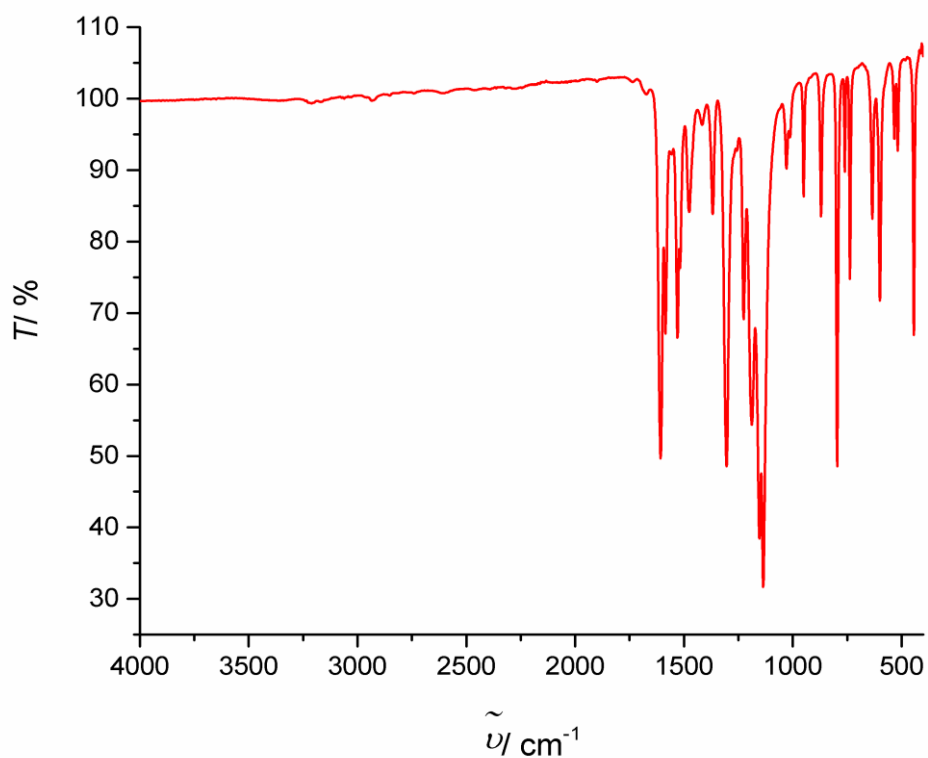


Slika D9. Difraktogrami prahova spoja **2c**; a) sinteza iz otopine (**crno**), b) mehanokemijska sinteza (**crveno**), c) izračunati difraktogram praha (**plavo**)



Slika D10. Usporedba difraktograma prahova spoja **2c** i polaznih spojeva; a) izonikotinamid (**zeleno**), b) [Cu(tfac)<sub>2</sub>] (**ljubičasto**), c) spoj **2c**, mehanokemijska sinteza (**crveno**)

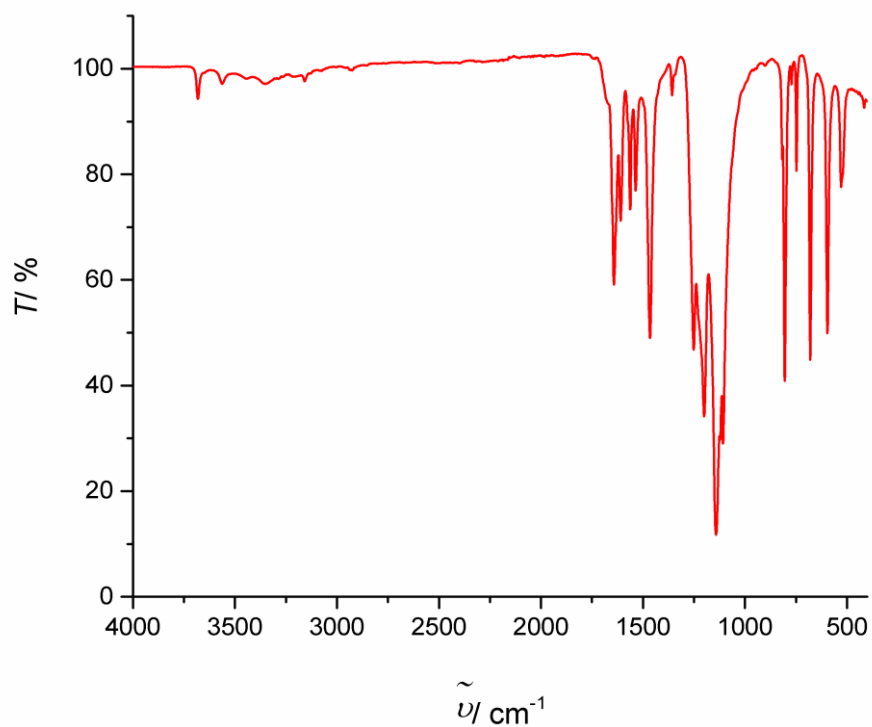
### 8.3. Infracrveni spektri



Slika D11. IR spektar [Cu(tfac)<sub>2</sub>]

Tablica D6. Karakteristične vrpce u IR spektru prikazanog na slici D11

Valni broj / cm <sup>-1</sup>	Istezanje
1607,23	<b>C=O</b>
1585,1 – 1367,86	<b>C=C</b>
1304,14 – 1135,87	<b>C–O</b>
796,18	<b>C–F</b>
599,85 – 517,53	<b>Cu–O</b>

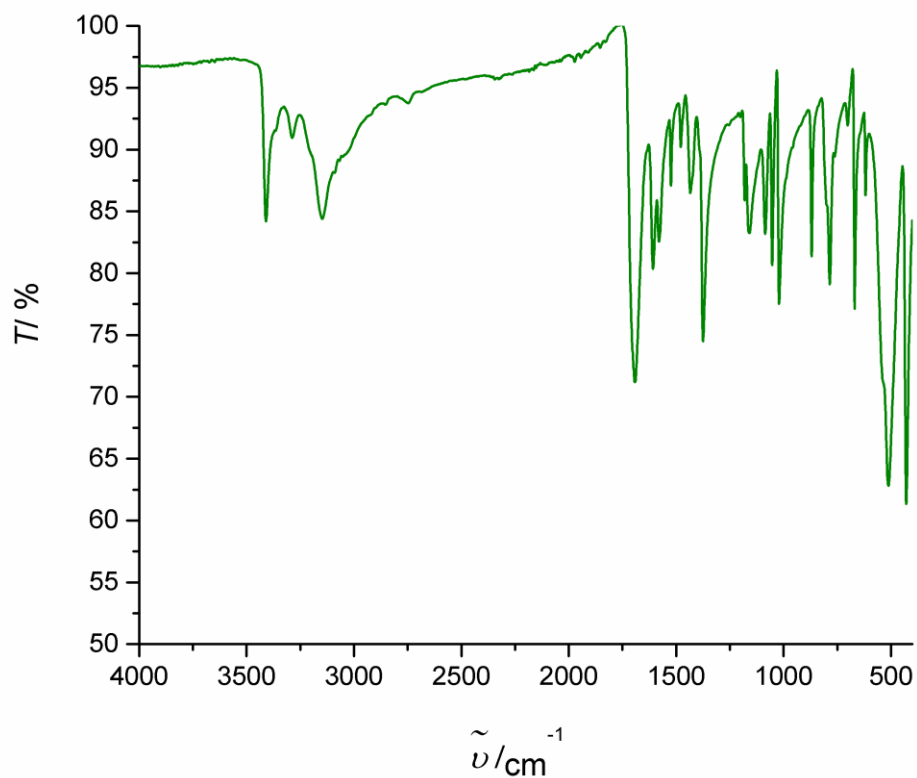


**Slika D12.** IR spektar polaznog spoja  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**)

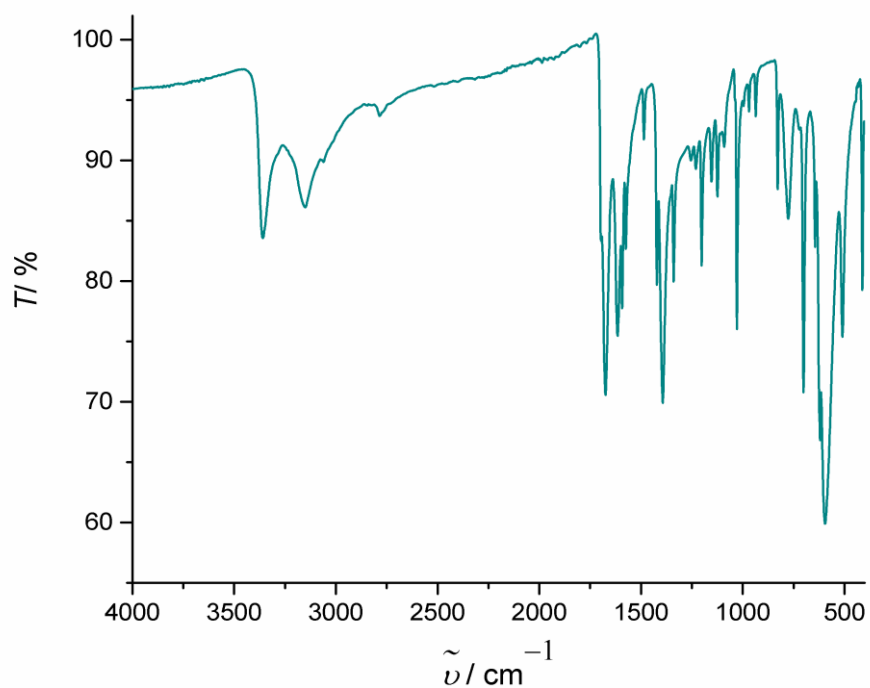
**Tablica D7.** Karakteristične vrpce IR spektra spoja **1** (slika D12)

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Istezanje
3681,6	<b>O–H (<math>\text{H}_2\text{O}</math>)</b>
1642,1	<b>C=O</b>
1562,6 – 1465,46	<b>C=C</b>
1251,47 – 1141,78	<b>C–O</b>
804,91	<b>C–F</b>
595,86 – 528,69	<b>Cu–O</b>



**Slika D13.** IR spektar pirazinamida (**pza**)**Tablica D8.** Karakteristične vrpce IR spektra pirazinamida (**slika D13**)

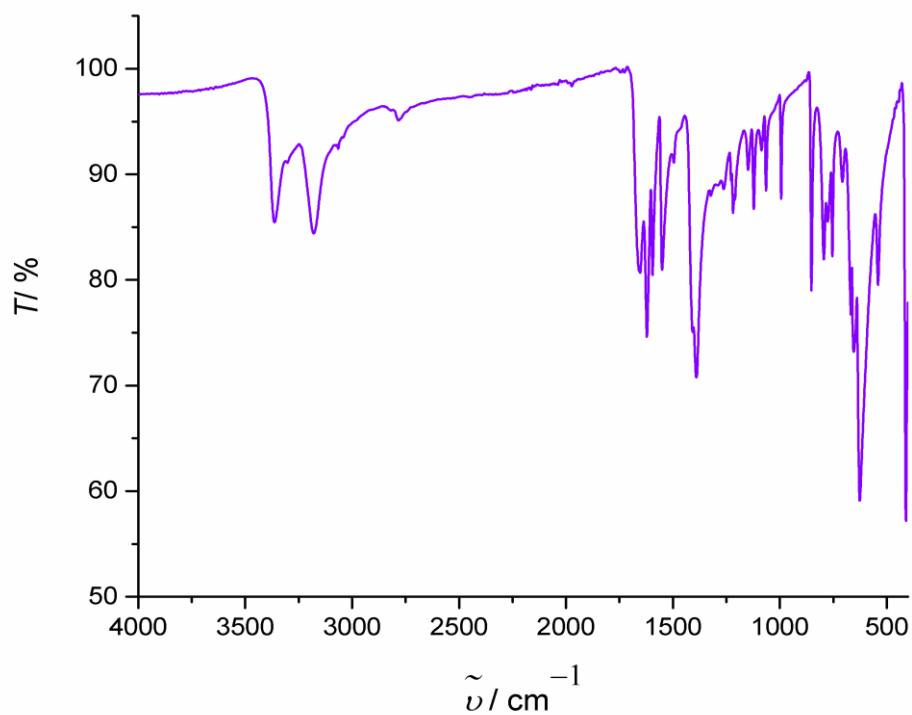
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Istezanja
3409,62; 3288,90	<b>N-H (amidna)</b>
3147,73	<b>C-H (aromatsko)</b>
1691,8	<b>C=O</b>
1607,68; 1580	<b>C=N</b>
1524,21 – 1374,95	<b>C=C</b>



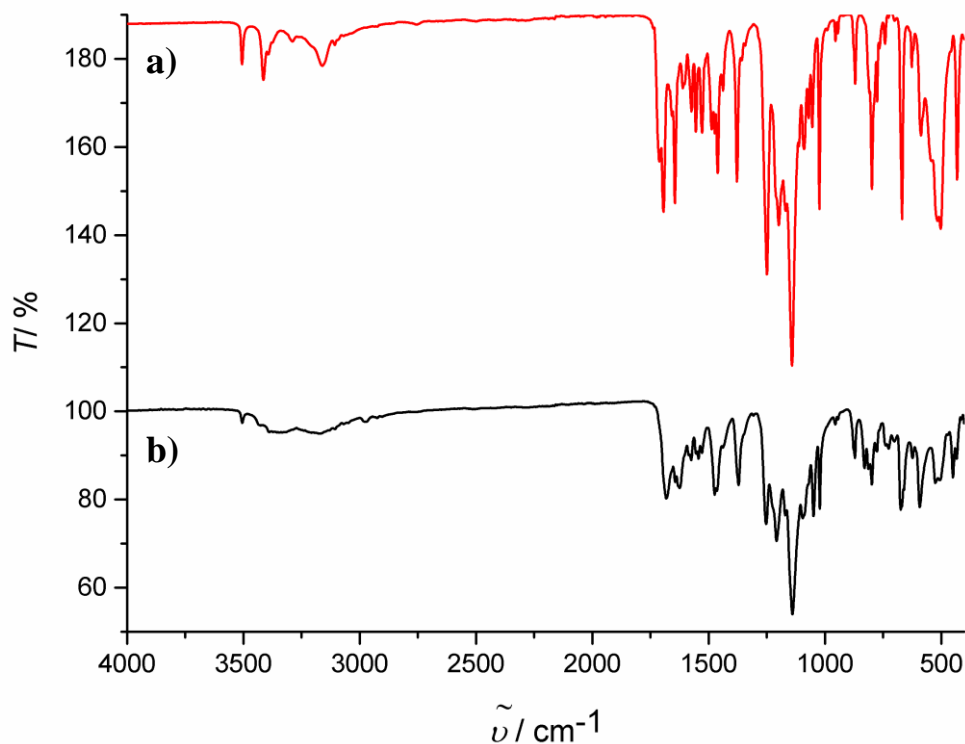
**Slika D14.** IR spektar nikotinamida (**nia**)

**Tablica D9.** Karakteristične vrpce IR spektra nikotinamida (**slika D14**)

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Istezanje
3358,88	<b>N–H (amidna)</b>
3150,41	<b>C–H (aromatsko)</b>
1674,24	<b>C=O</b>
1615,14	<b>C=N</b>
1592,73 – 1393,59	<b>C=C</b>

**Slika D 15.** IR spektar izonikotinamida (**isn**)**Tablica D10.** Karakteristične vrpce IR spektra izonikotinamida (**slika D15**)

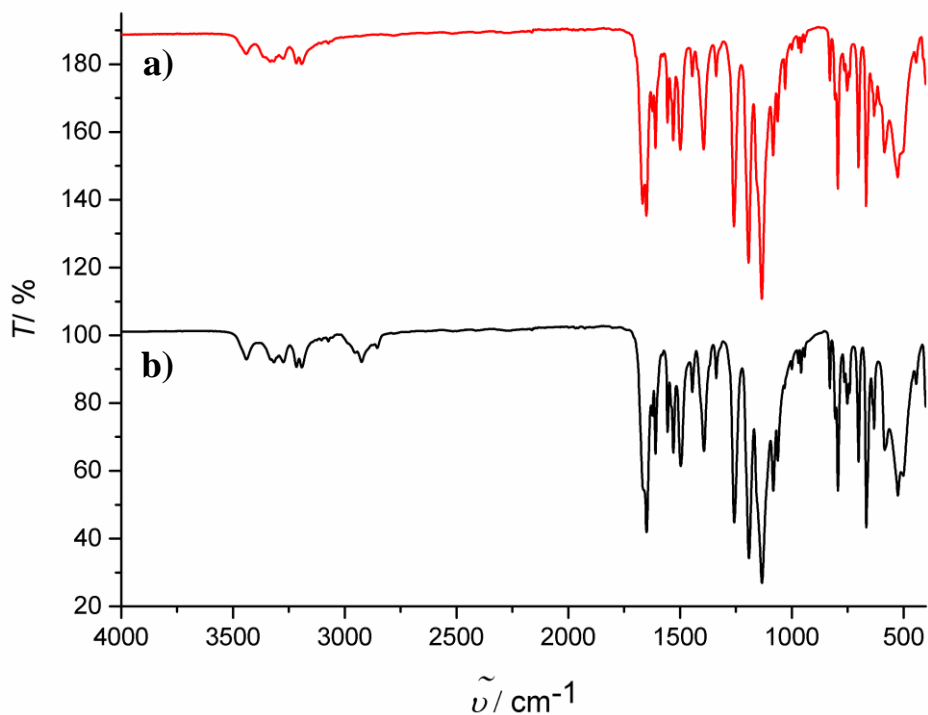
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Istezanje
3362,96	<b>N-H (amidno)</b>
3179,43	<b>C-H (aromatsko)</b>
1652,48	<b>C=O</b>
1621,6	<b>C=N</b>
1595,17 – 1390,33	<b>C=C</b>



**Slika D16.** Usporedba IR spektara spoja **1a**; a) mehanokemijska sinteza (**crveno**) i b) otopinska sinteza (**crno**)

**Tablica D11.** Karakteristične vrpce IR spektara spoja **1a** (slika D16)

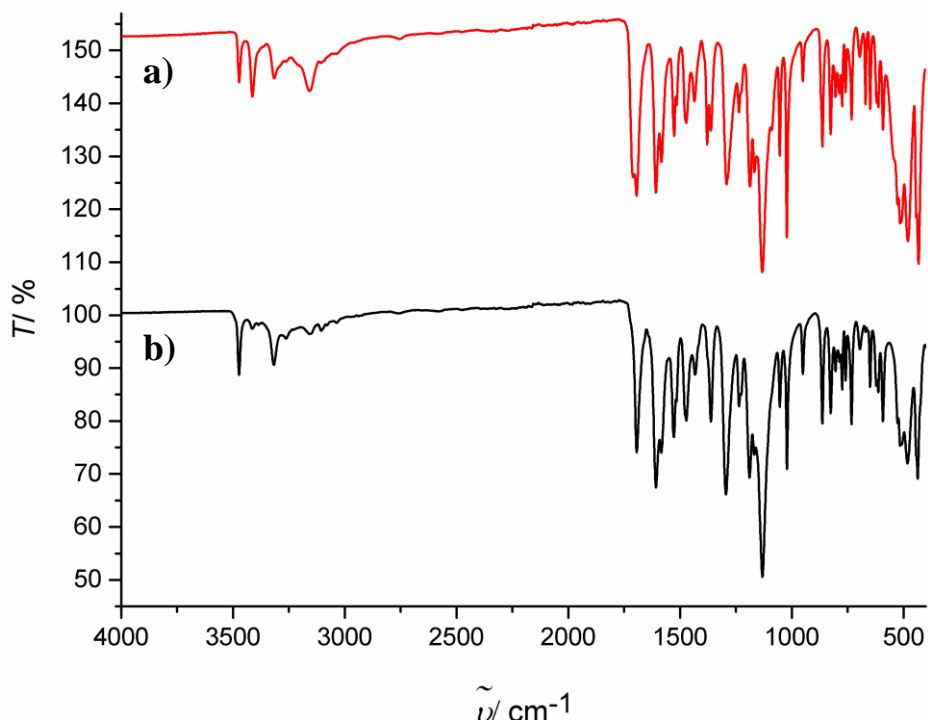
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$		Istezanje
otopinska sinteza	mehanokemijska sinteza	
3504,96; 3388,83	3505,77; 3413,99	<b>N-H (amidno)</b>
3106,49	3107,15	<b>C-H (aromatsko)</b>
1681,71	1694,12	<b>C=O</b>
1624,29	1645,21	<b>C=N</b>
1543,71 – 1371,53	1574,15 – 1376,76	<b>C=C</b>
1253,07 – 1139,96	1249,67 – 1141,81	<b>C-O</b>
798,38	798,14	<b>C-F</b>
592,26; 525,69	586,95; 502,40	<b>Cu-O</b>
449,80	431,84	<b>Cu-N</b>



**Slika D17.** Usporedba IR spektara spoja **1b**; a) mehanokemijska sinteza (**crveno**) i b) otopinska sinteza (**crno**)

**Tablica D12.** Karakteristične vrpce IR spektara spoja **1b** (Slika D17)

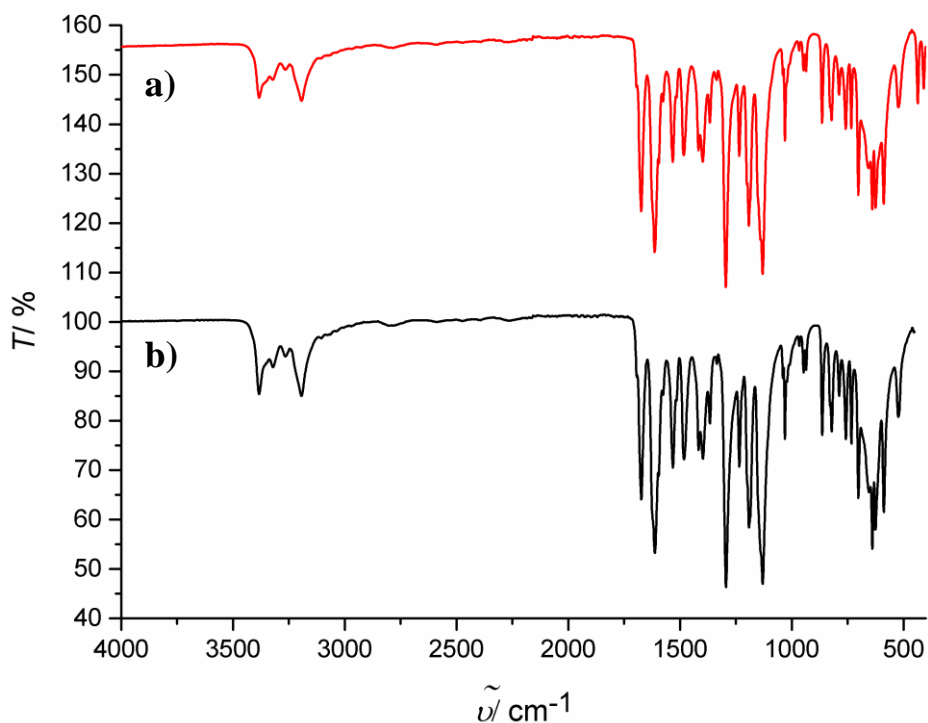
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$		Istezanje
otopinska sinteza	mehanokemijska sinteza	
3439,44 – 3191,85	3440,5 – 3192,26	<b>N–H (amidno)</b>
2924,3	3074,1	<b>C–H (aromatsko)</b>
1649,80	1650,69	<b>C=O</b>
1609,58	1609,92	<b>C=N</b>
1555,8 – 1392,82	1556,2 – 1394,23	<b>C=C</b>
1257,96 – 1133,48	1258,95 – 1134,24	<b>C–O</b>
793,43	794,07	<b>C–F</b>
584,50; 525,48	585,26; 526,26	<b>Cu–O</b>
525,48; 443,43	526,26; 443,21	<b>Cu–N</b>



**Slika D 18.** Usporedba IR spektara spoja **2a**; a) mehanokemijska sinteza (**crveno**) i b) otopinska sinteza (**crno**)

**Tablica D 13.** Karakteristične vrpce IR spektara spoja **2a** (Slika D 18)

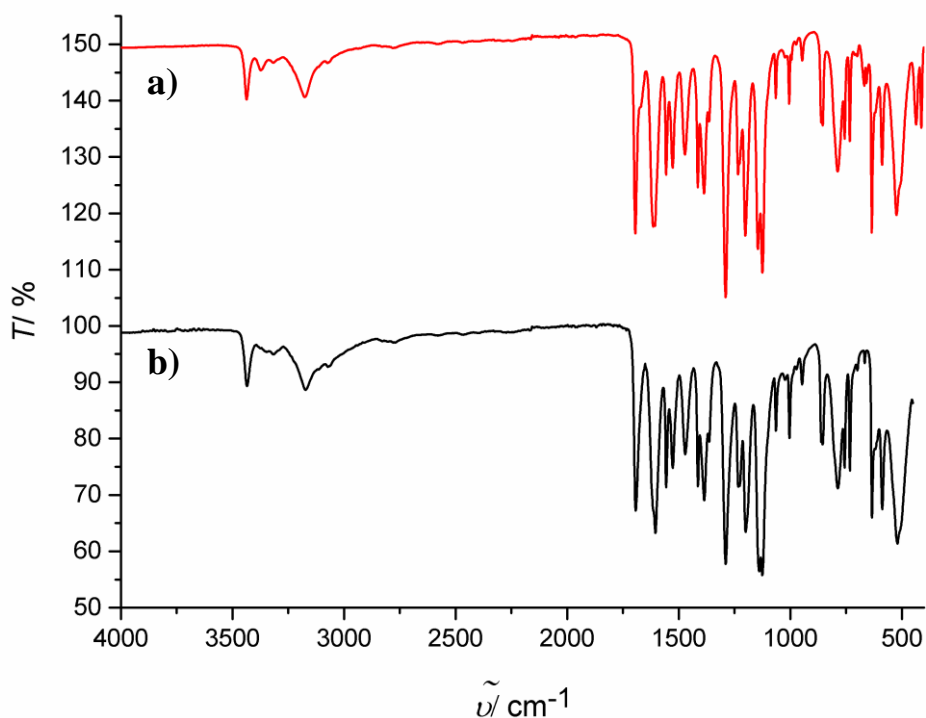
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$		Istezanje
otopinska sinteza	mehanokemijska sinteza	
3473,17 – 3262,65	3472,56 – 3315,23	<b>N–H (amidno)</b>
3158; 3104,71	3157,73	<b>C–H (aromatsko)</b>
1693,63	1694,10	<b>C=O</b>
1607,54	1607,76	<b>C=N</b>
1527,81 – 1361,89	1526,26 – 1378,19	<b>C=C</b>
1294,29 – 1131,4	1291,64 – 1132,07	<b>C–O</b>
825,93	826,15	<b>C–F</b>
592,19; 515,35	591,89; 515,37	<b>Cu–O</b>
482,40; 436,73	480,54; 432,62	<b>Cu–N</b>



**Slika D 19.** Usporedba IR spektara spoja **2b**; a) mehanokemijska sinteza (**crveno**) i b) otopinska sinteza (**crno**)

**Tablica D 14.** Karakteristične vrpce IR spektara spoja **2b** (Slika D 19)

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$		Istezanje
otopinska sinteza	mehanokemijska sinteza	
3382,89 – 3193,62	3382,68 – 3193,18	<b>N–H (amidno)</b>
1673,51	1673,91	<b>C=O</b>
1612,67	1613,52	<b>C=N</b>
1531,98 – 1398	1532,58 – 1398,18	<b>C=C</b>
1294,3 – 1130,35	1295,13 – 1130,52	<b>C–O</b>
822	822,04	<b>C–F</b>
587,96; 523,73	588,63; 523,93	<b>Cu–O</b>
453,67	436,54; 409,66	<b>Cu–N</b>



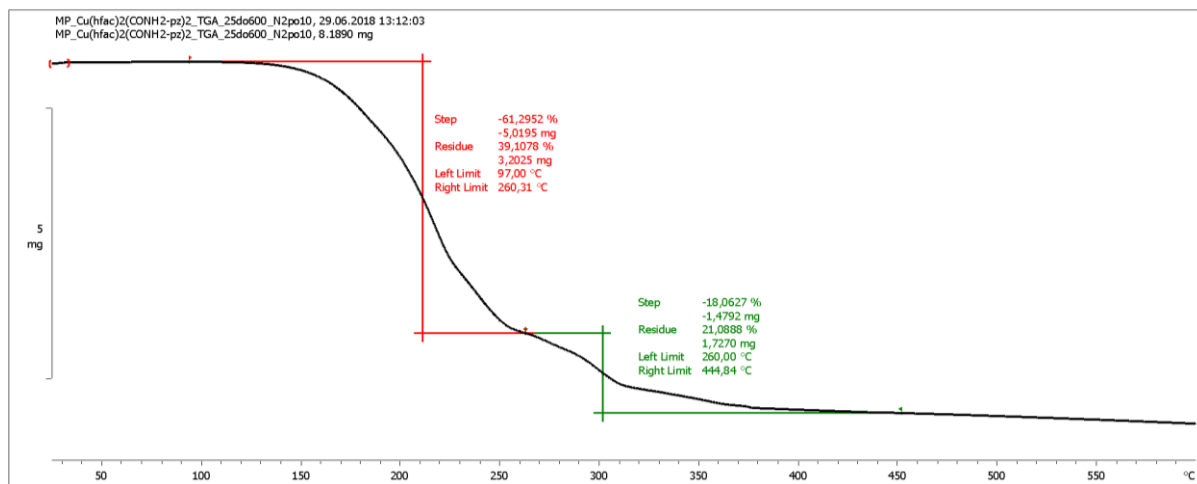
**Slika D20.** Usporedba IR spektara spoja **2c**; a) mehanokemijska sinteza (**crveno**) i b) otopinska sinteza (**crno**)

**Tablica D15.** Karakteristične vrpce IR spektara spoja **2c** (Slika D20)

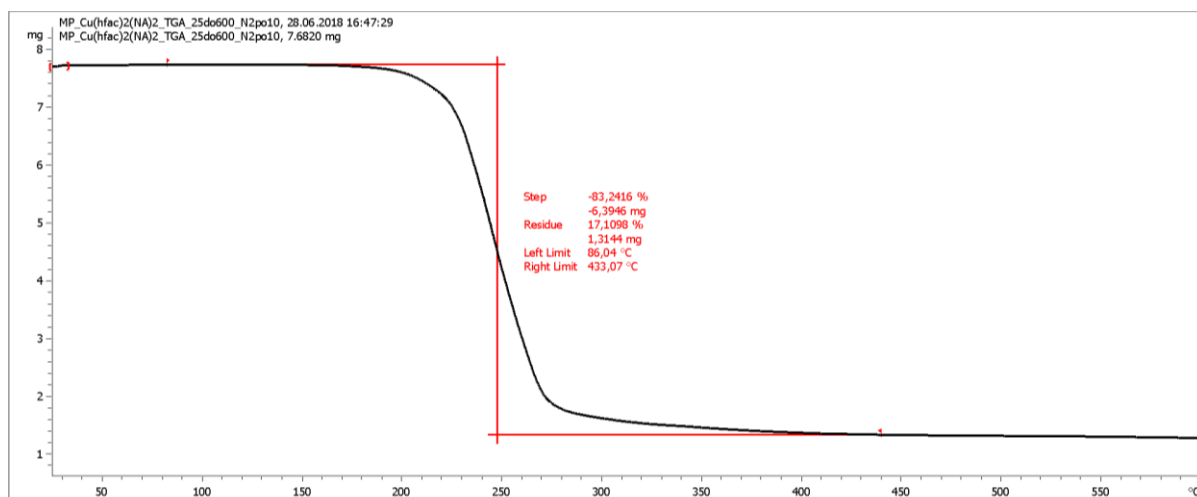
Valni broj / $\text{cm}^{-1}$		Istezanje
otopinska sinteza	mehanokemijska sinteza	
3434,93 – 3172,17	3436,8 – 3175,9	<b>N–H (amidno)</b>
3072,38	3074,1	<b>C–H (aromatsko)</b>
1692,8	1694,43	<b>C=O</b>
1604,39	1614,51	<b>C=N</b>
1556,56 – 1385,65	1556,78 – 1386,3	<b>C=C</b>
1289,43 – 1125,61	1289,71 – 1125,19	<b>C–O</b>
786,95	787,70	<b>C–F</b>
587,79	588,34	<b>Cu–O</b>
519,79	524,20 – 412,77	<b>Cu–N</b>



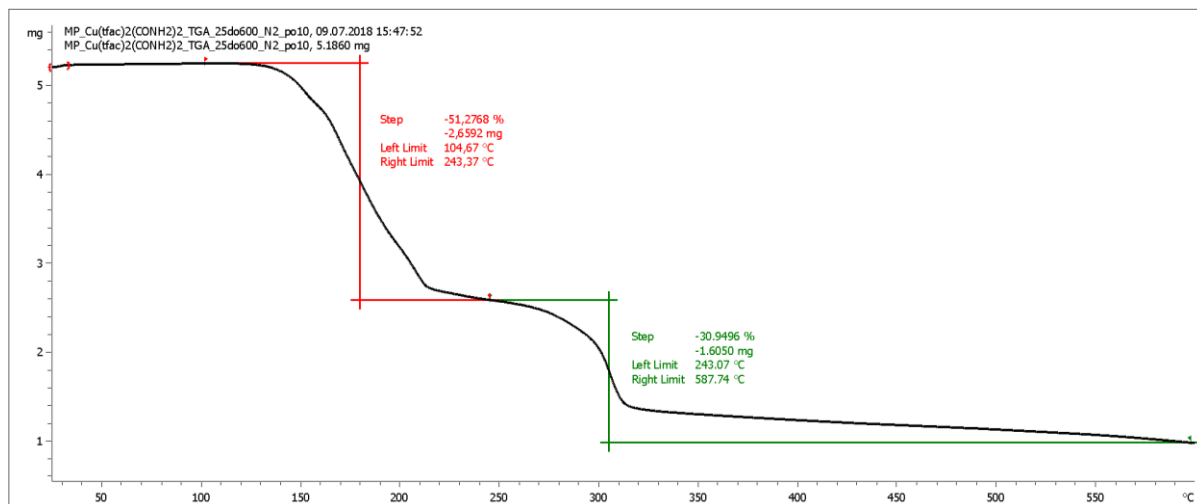
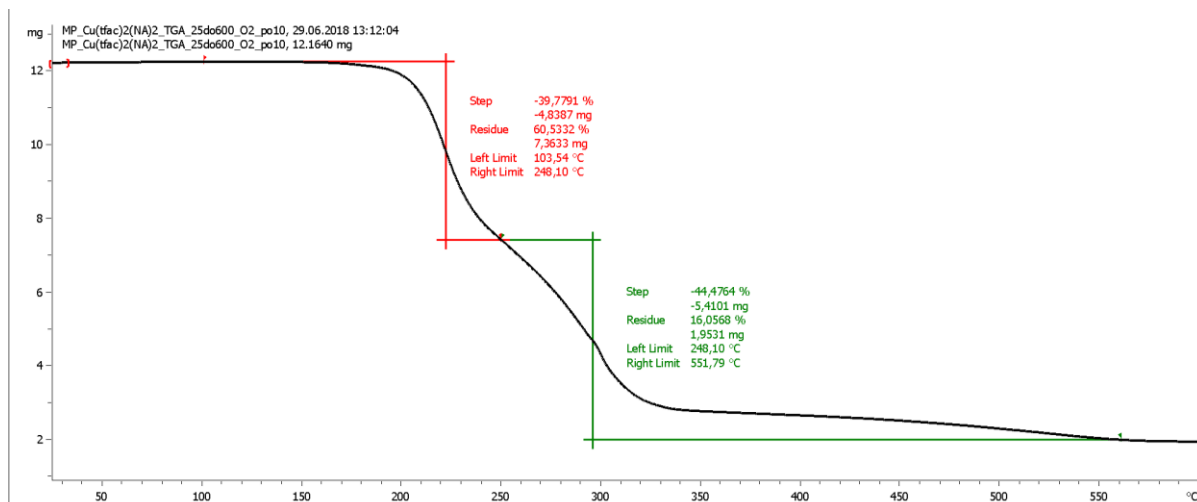
## 8.4. TGA krivulje

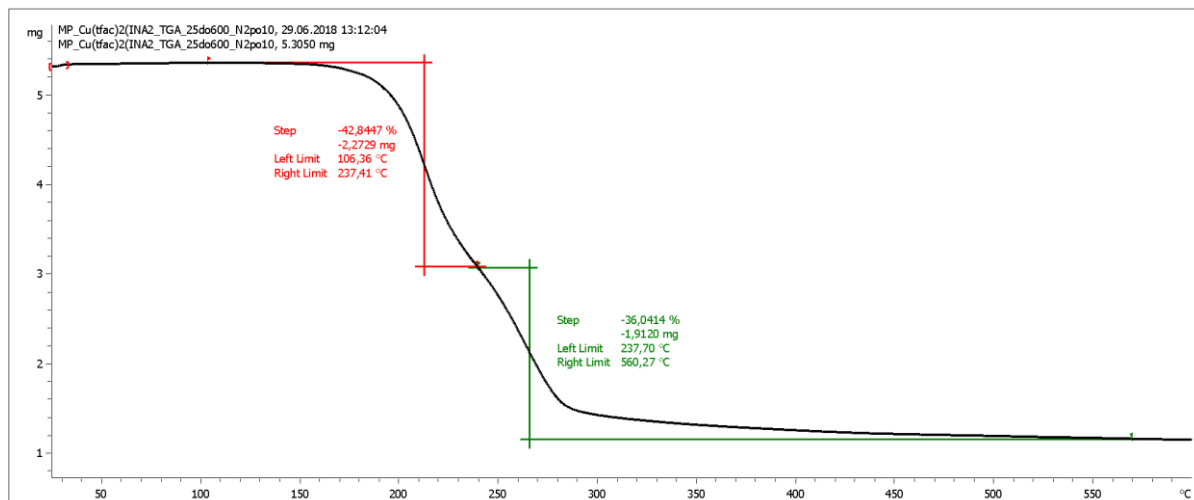


Slika D21. TGA krivulja spoja [Cu(hfac)<sub>2</sub>(pza)<sub>2</sub>] (**1a**)

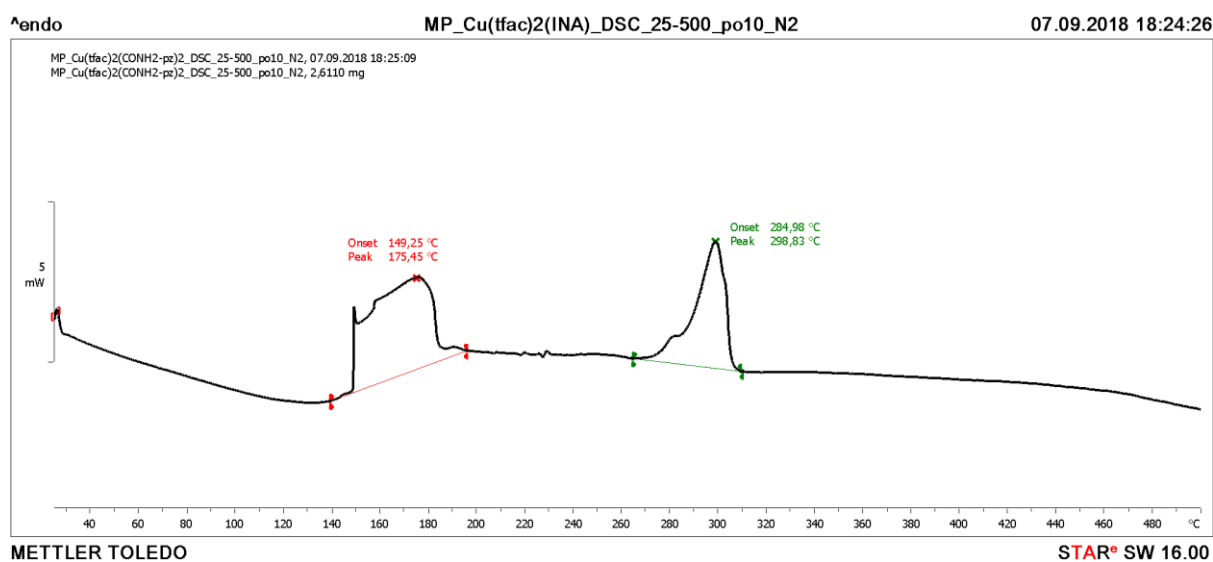


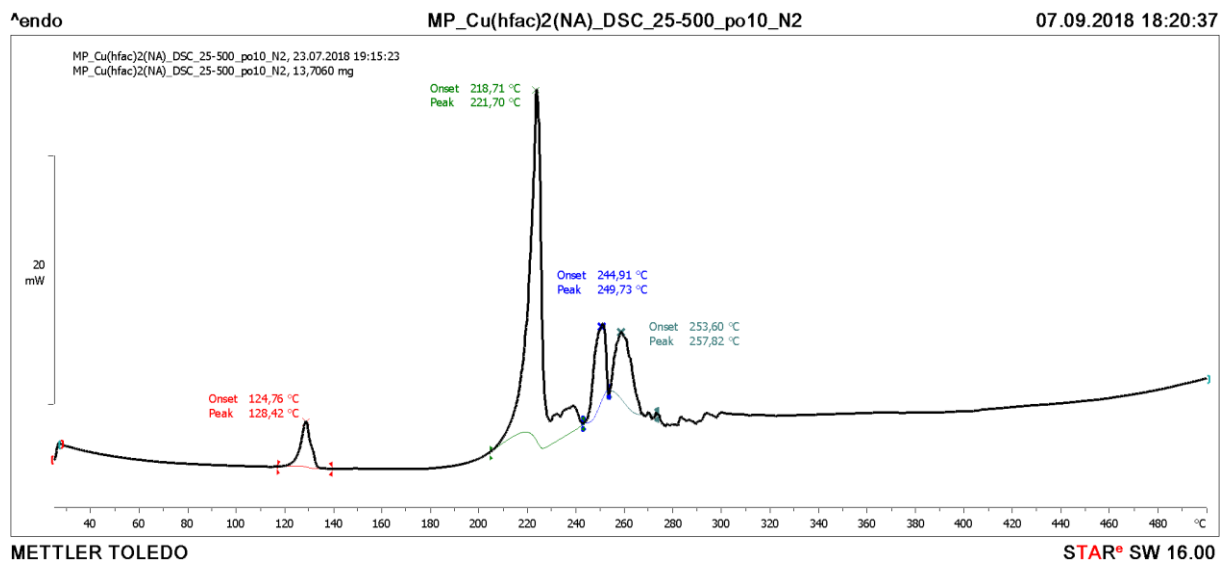
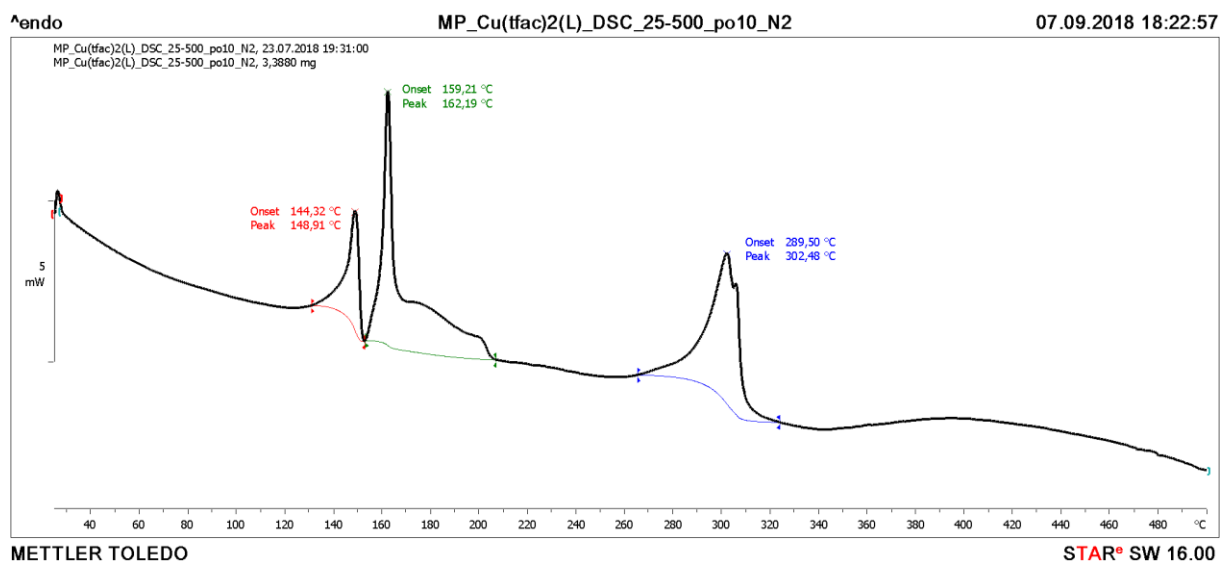
Slika D22. TGA krivulja spoja [Cu(hfac)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>] (**1b**)

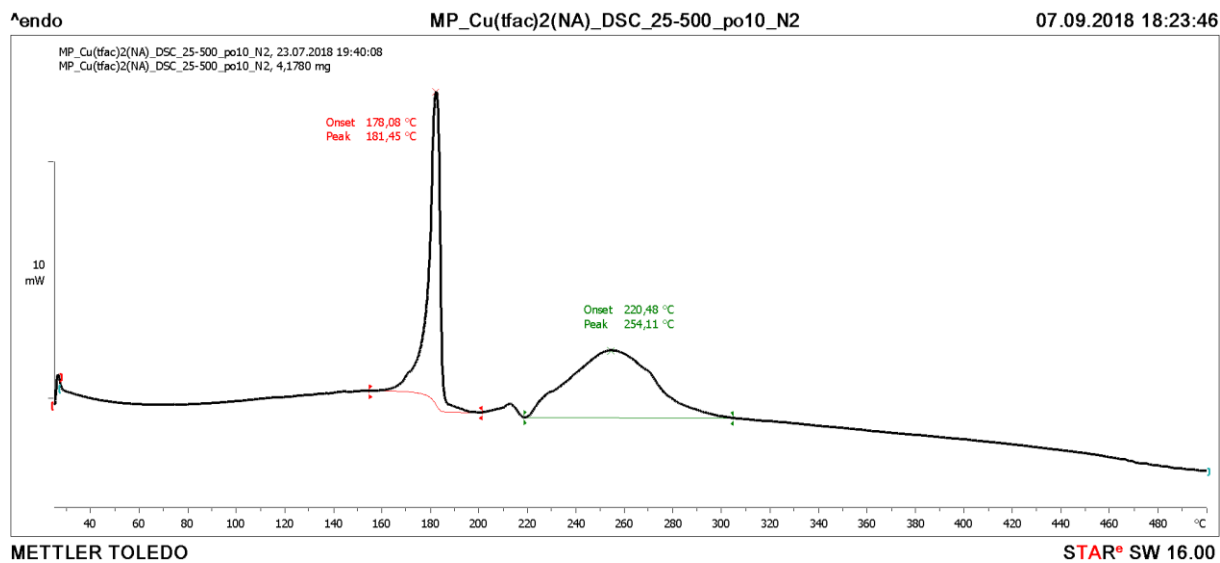
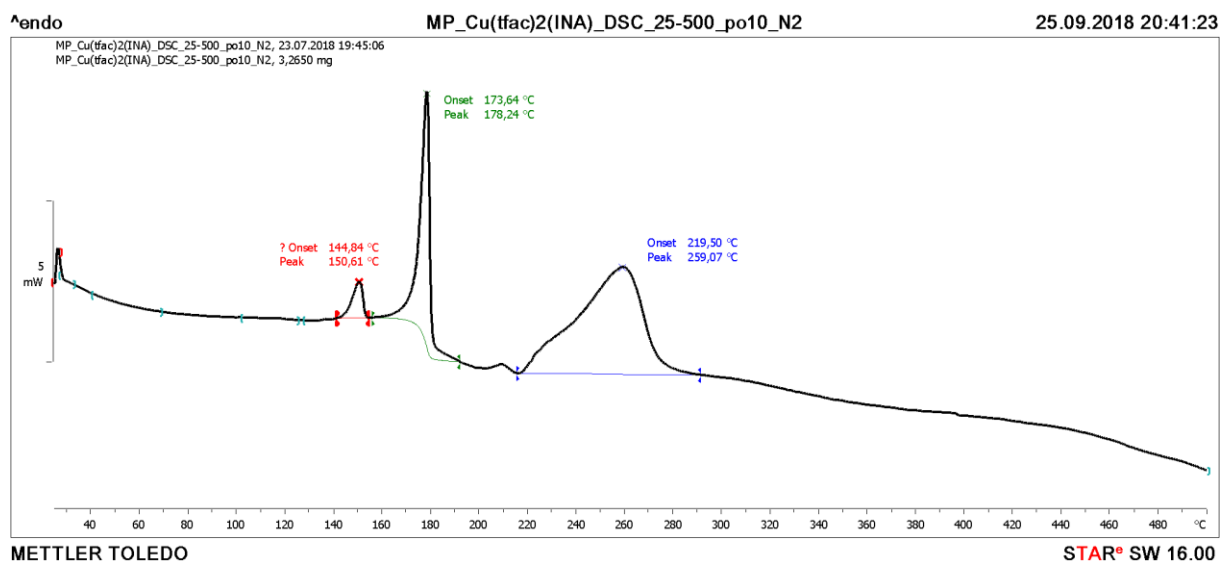
Slika D23. TGA krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})] \cdot \text{MeOH}$  (2a)Slika D24. TGA krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$  (2b)

Slika D25. TGA krivulja spoja [Cu(tfac)<sub>2</sub>(isn)] (2c)

## 8.5. DSC krivulje

Slika D26. DSC krivulja spoja [Cu(hfac)<sub>2</sub>(pza)<sub>2</sub>] (1a)

Slika D27. DSC krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{nia})_2]$  (1b)Slika D28. DSC krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{pza})] \cdot \text{MeOH}$  (2a)

Slika D29. DSC krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{nia})_2]$  (2b)Slika D30. DSC krivulja spoja  $[\text{Cu}(\text{tfac})_2(\text{isn})]$  (2c)

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ingrid Gregorović

Datum rođenja: 29. prosinca 1992.

Mjesto rođenja: Cres

### Obrazovanje

1999–2007 Osnovna škola Frane Petrića, Cres

2007–2011 Srednja škola Ambroza Haračića, Mali Lošinj, P.O. Cres

2011–2016 Preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2013 Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

2017 Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici (organizacija SISK-a)

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2011–2017 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2015, 2016 Smotra Sveučilišta u Zagrebu

2015 Čarolije u kemiji

2014–2016 sudjelovanje u organizaciji Simpozija studenata kemičara (SISK)

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. I. Gregorović, K. Kolarić, M. Borovina, M. Đaković, *Halogen interaction in selected  $\beta$ -diketonato complexes*, 24. Croatian-Slovenian crystallographic meeting, Bol, 2016, Zbornik radova str. 27

2. I. Gregorović, K. Kolarić, M. Borovina, M. Đaković, *Izučavanje halogenskih interakcija u metalo-organskoj sredini*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016, Zbornik radova str. 31