

# Priprava kompleksnih spojeva s kinazolinskim derivatom dipikolinske kiseline

---

**Dimitarević, Rea**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:843239>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-30**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Rea Dimitarević

**Priprava kompleksnih spojeva s kinazolinskim derivatom  
dipikolinske kiseline**

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2022. godina

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Rea Dimitarević

**Priprava kompleksnih spojeva s kinazolinskim derivatom  
dipikolinske kiseline**

Završni rad

Osijek, 2022. godina

## SAŽETAK

Dipikolinsku kiselinu pronalazimo u različitim prirodnim spojevima, a najčešće se koristi kao kelatni ligand u kompleksnim spojevima zbog svoje velike biološke aktivnosti, niske toksičnosti i amfofilne prirode. Derivati kinazolina tijekom proteklih godina pokazuju značajnu antitumorsku terapijsku učinkovitost. U ovom završnom radu sintetizirani su bakrov (II), željezov (III) i cinkov (II) kompleks s kinazolinskim derivatom dipikolinske kiseline kao ligandom. Dobiveni produkti analizirani su FT-IR i TGA analizom u svrhu dobivanja uvida u njihov sastav i strukturu. Rezultat analize je pretpostavljena struktura bakrovog (II) kompleksa ( $C_{26}H_{23}Cl_2CuN_7O_5$ ) i željezova (III) kompleksa ( $C_{25}H_{19}Cl_3FeN_7O_4$ ).

Ključne riječi: koordinacijski broj, piridin-2,6-dipikolinska kiselina, kelati, ligand, biološka svojstva

## ABSTRACT

Dipicolinic acid is found in various natural compounds and it is mostly used as a chelating ligand in complex compounds because of its great biological activity, low toxicity and amphiphilic nature. Quinazoline derivatives showed significant antitumor therapeutic activity over the past few years. In this thesis copper (II), iron (III) and zinc (II) complex compounds were prepared with quinazoline derivative of dipicolinic acid as a ligand. Analysis of prepared products was conducted by means of FT-IR and TGA, so that insight into their composition and structure could be obtained. As a result, a structure of copper (II) complex ( $C_{26}H_{23}Cl_2CuN_7O_5$ ) and iron (III) complex ( $C_{25}H_{19}Cl_3FeN_7O_4$ ) has been presumed.

Key words: coordination number, pyridin-2,6-dipicolinic acid, chelate, ligand, biological properties

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI.....	2
2.2. KOMPLEKSNI SPOJEVI S DIPIKOLINSKOM KISELINOM.....	4
2.2.1. TITANIJ.....	4
2.2.2.MANGAN.....	5
2.2.3. GALIJ.....	5
2.2.4. ŽELJEZO .....	6
2.2.5. BAKAR.....	6
2.3. HETEROCIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI .....	8
2.3.1. KINAZOLINI.....	9
2.4. SPEKTROSKOPSKE METODE I METODE TERMIČKE ANALIZE .....	10
2.4.1. INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FT-IR).....	11
2.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA).....	12
2.4.3. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA (DSC).....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. MATERIJALI I METODE .....	13
3.2. SINTEZA LIGANDA (kinazolinskog derivata dipikolinske kiseline (L) ).....	13
3.3. SINTEZA BAKROVA(II) KOMPLEKSA (CuL).....	14
3.4. SINTEZA ŽELJEZOVA (III) KOMPLEKSA (FeL).....	15
3.5. SINTEZA CINKOVA (II) KOMPLEKSA (ZnL).....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	16
4.1. FT-IR SPEKTAR LIGANDA (L).....	16
4.1. BAKROV (II) KOMPLEKS (CuL) .....	17
4.1.1. FT-IR.....	17
4.1.2. TGA.....	18
4.2. ŽELJEZOV (III) KOMPLEKS (FeL) .....	20
4.2.1. FT-IR.....	20
4.2.2. TGA.....	22
4.3. CINKOV (II) KOMPLEKS, ZnL.....	23
4.3.1. FT-IR.....	23
4.3.2. TGA.....	24
5. ZAKLJUČAK .....	26
6. LITERATURA.....	27

## 1. UVOD

Kompleksni spojevi su spojevi u kojima se skupine atoma povezane u stabilne jedinice među kojima postoji koordinacijska kovalentna veza, a sastoje se od središnjeg iona ili atoma metala koji je koordiniran određenim ligandima. Dipikolinska kiselina, poznata još i kao piridin-2,6-dikarboksilna kiselina, kelatni je ligand koji formira stabilne komplekse s metalnim ionima te pokazuje različite načine koordiniranja kao što su bidentantni, tridentantni ili premoštavajući. [1] [2] Zbog svoje velike biološke aktivnosti koristi se za modeliranje potencijalno farmakološki aktivnih spojeva. [2] Uz to, kompleksni spojevi dipikolinske kiseline odlikuju se i time što nisu toksični te što su amfofilni. Kinazolinski su skupina heterocikličkih spojeva građenih od jednog benzenskog i jednog pirimidinskog prstena. Derivati kinazolina tijekom zadnjih nekoliko godina sve češće se koriste za antitumorsku kliničku upotrebu. [3]

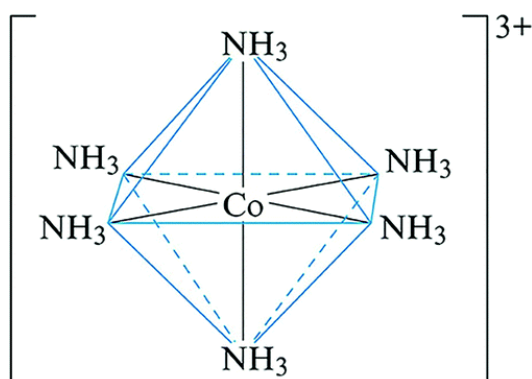
Cilj ovoga rada je sintetizirati kompleksne spojeve bakra, željeza i cinka s kinazolinskim derivatom dipikolinske kiseline kao ligandom. Nakon sinteze provest će se infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) i termogravimetrijska analiza (TGA) s ciljem dobivanja uvida u strukturu i sastav dobivenih produkata.

Rad se može podijeliti u nekoliko cjelina. U cjelini literaturnog pregleda dan je pregled strukture kompleksnih spojeva te karakteristike spojeva korištenih u sintezi poput dipikolinske kiseline. Također u ovoj cjelini opisana je i teorijska osnova korištenih metoda. U eksperimentalnom dijelu provedena je sinteza tri različita kompleksa s kinazolinskim derivatom dipikolinske kiseline. U cjelini rezultata i rasprave protumačeni su dobiveni FT-IR i TGA spektri te su pretpostavljene molekulske formule dobivenih kompleksa.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI

Kompleksni spojevi su spojevi u kojima su ligandi povezani sa središnjim atomom. Može se reći da su to spojevi u kojima su skupine atoma povezane u stabilne jedinice u tekućem ili čvrstom stanju, a kemijska veza među njima je koordinacijska kovalentna, nastala iz elektronskog para samo jednog od atoma, pa se nazivaju i koordinacijski spojevi. No, najčešće se govori o kompleksnim solima kao kompleksnim spojevima. [1] Kompleksni ion zajedno s ionima suprotnog naboja koji ga okružuju čini sastavni dio kompleksne soli. Ligandi su ioni, atomi ili molekule koji su povezani sa središnjim atomom i kao takvi ulaze u sastav kompleksnih iona. Atom ili ion prijelaznog metala (Ni, Fe, Mn, Zn, Co, Pd) se nalazi u središtu kompleksa, tj. on je centralni atom, a anioni ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), rijetko kationi, i manje molekule ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) okružuju središte kao ligandi. Prema Lewisovoj teoriji kiselina i baza gdje su Lewisove kiseline elektron akceptori, a Lewisove baze elektron donori, ligandi predstavljaju elektron donor, a centralni atom elektron akceptor. Primjer kompleksnog spoja je heksaaminkobaltov (III) klorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , u kojem je  $\text{Co}^{3+}$  centralni ion okružen ligandima  $\text{NH}_3$ . Kompleksni ion heksaaminkobaltov (III) ion,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (Slika 1.), je okružen s kloridnim ionima,  $\text{Cl}^-$ . [4]

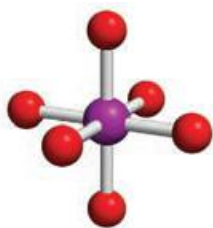


Slika 1. Struktura heksaaminkobaltovog (III) iona [5]

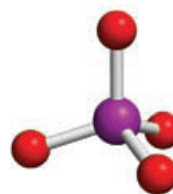
Kemijska formula kompleksa u uglatoj zagradi prikazuje centralni atom ili ion koji je okružen s određenim brojem molekula liganda te takav kompleksni ion zajedno s ionom ili anionom koji se pišu izvan zagrade čini potpuni kompleksni spoj. Koordinacijski broj je broj liganda okruženih oko središnjeg atoma. On može biti od 1 do 12, ali su najčešći 6, 4 i 2.



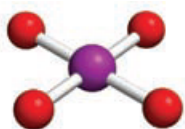
Upravo zbog njega i postoje različite strukture kompleksnih spojeva. Najviše kompleksnih spojeva ima koordinacijski broj 6 i oni se nazivaju oktaedarskim kompleksima (Slika 2.) pri čemu se njihovi ligandi nalaze na vrhovima pravilnog oktaedra s metalnim ionom u središtu. Ukoliko je koordinacijski broj 4 mogu postojati dva različita oblika. Jedan oblik je tetraedarski (Slika 3.) i u njemu se 4 liganda nalaze na vrhovima tetraedra dok je drugi oblik kvadratno-planarni (Slika 4.) u kojem su ligandi smješteni na uglovima kvadrata. Najjednostavniji kompleksi su oni s koordinacijskim brojem 2, linearni (Slika 5.). [6] Postoje spojevi koji koriste kelate kao ligande i nazivaju se kelatnim agensima, a često se smatra da su to organski spojevi poput aminokiselina, etilendiaminotetraoctene kiseline, polifosfata itd. U kelatima (Slika 6.), kompleksnim spojevima, ligand kojeg čine dva ili više atoma iste molekule okružuje atom metala ili ion pa nastaju prstenaste strukture. [7]



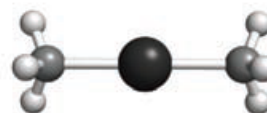
Slika 2. Oktaedarski kompleks [6]



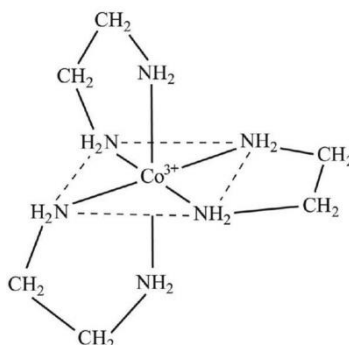
Slika 3. Tetraedarski kompleks [6]



Slika 4. Kvadratno-planarni kompleks [6]



Slika 5. Dimetil-živa, linearni kompleks [6]



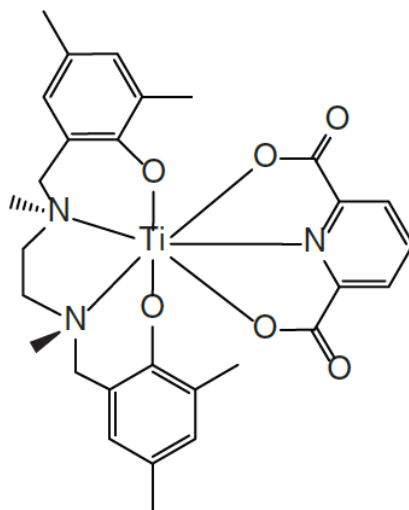
Slika 6. Kompleksni spoj s kelatnim ligandom (etilendiamin) [7]

## 2.2. KOMPLEKSNI SPOJEVI S DIPIKOLINSKOM KISELINOM

Dipikolinsku kiselinu pronalazimo u različitim prirodnim spojevima kao produkt oksidativne razgradnje vitamina, koenzima i alkaloida te je sastavni dio fulvinskih kiselina. Dipikolinska kiselina poznata je još i kao piridin-2,6-dikarboksilna kiselina, a najčešće se koristi kao ligand za modeliranje potencijalno farmakološki aktivnih spojeva zbog svoje velike biološke aktivnosti, niske toksičnosti i amfofilne prirode. Piridin-2,6-dikarboksilna kiselina je kelatni ligand koji formira stabilne komplekse s metalnim ionima i okso-metalnim kationima. Može vezati metalne ione kao bidentantni, tridentantni i prenosni ligand. Farmakološka aktivnost kompleksnih spojeva ovisi o prirodi metalnih iona kao i o donorskoj sekvenci liganda. [2]

### 2.2.1. TITANIJ

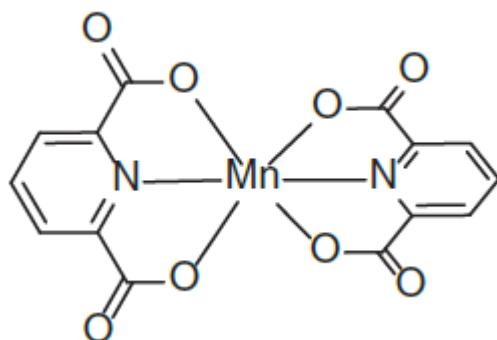
Kelatna stabilizacija titanija(IV), ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ )-salan alkoksida s dipikolinskom kiselinom, stvara redoks neaktivni heptakoordinirani kompleks (Slika 7.). [8] Istraživanje [9] je pokazalo visoku toksičnost ovog kompleksa prema staničnim linijama raka vrata maternice i jetre. U istraživanju je zabilježena i antitumorska učinkovitost u pokusnim miševima s rakom vrata maternice. Osim što je ligand dipikolinske kiseline pomogao u stabilizaciji ovog kompleksa, pokusni miševi s njim, su pokazali bolju toleranciju i povećanu učinkovitost pri nižim dozama u odnosu na Ti (IV)-halo-salan alkoksid. [9]



Slika 7. Heptakoordinirani kompleks titanija(IV), ( $\text{Ti}^{\text{IV}}$ )-salan alkoksida i dipikolinske kiseline [8]

## 2.2.2.MANGAN

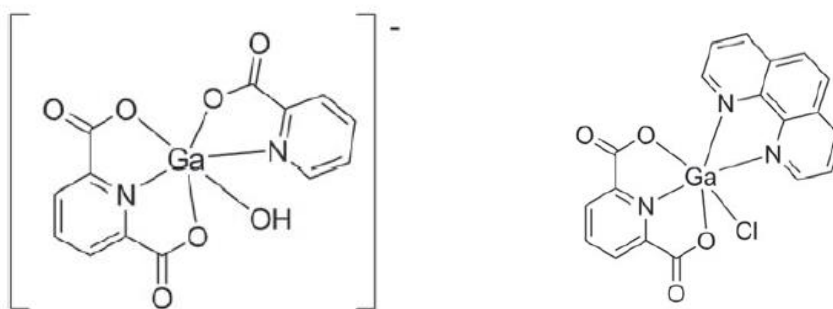
Tolga Çolak *et al.* (2009) su testirali *in vitro* antimikrobnu i antifungalnu aktivnost  $[\text{Mn}(\text{dipic})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kompleksa (Slika 8.). Navedeni kompleks je pokazao veliku učinkovitost na Gram-pozitivne bakterije i gljivice, ali ne i protiv Gram-negativnih bakterija. [10]



Slika 8.  $[\text{Mn}(\text{dipic})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  kompleks [10]

## 2.2.3. GALIJ

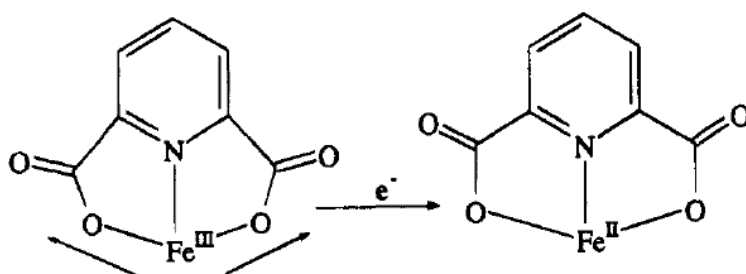
Dva galij (III) kompleksa (Slika 9. ) imaju antimikrobno djelovanje protiv *S.aureus*, *E. coli* i *B. subtilis*. Najveći inhibicijski učinak, oba kompleksa, pokazala su protiv *S. aureus*, a posebno u usporedbi s aktivnošću slobodnih liganada. [11]



Slika 9. Kompleksi galija (III) s dipikolinskom kiselinom [10]

#### 2.2.4. ŽELJEZO

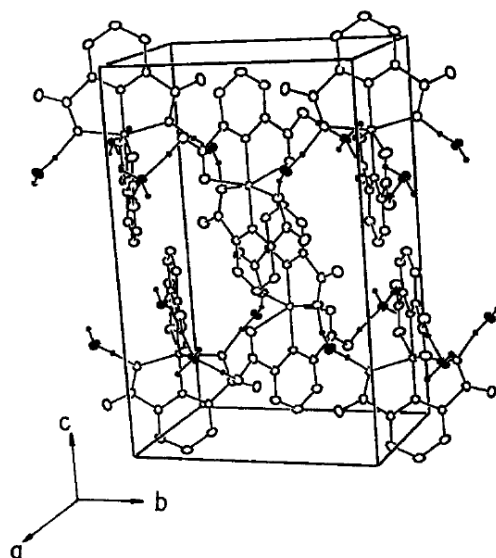
Kompleksni spojevi željeza koriste se kao prenositelji elektrona u modelnim biološkim sustavima, ali također se koriste i kao molekularni alati prilikom cijepanja DNA. Lainé *et al.* (1995) sintetizirali su Fe (II) i Fe (III) kompleksne spojeve s dipikolinskom kiselinom (Slika 10.). Usporedbom struktura otkrivena je kombinacija u dužini veza koje su izazvane promjenama u oksidacijskom stanju. Te promjene omogućuju procjenu intervalentne energije vrpce u kompleksima željeza i dipikolinske kiseline u kojima su prisutne miješane valencije. [12]



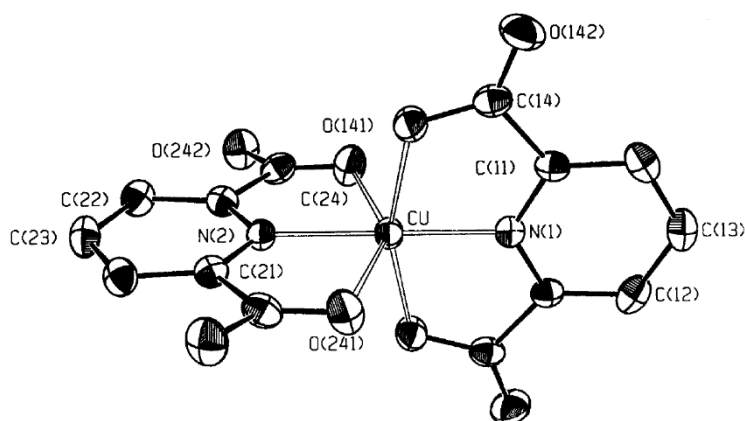
Slika 10. Usporedba strukture Fe (III) i Fe (II) kompleksa s dipikolinskom kiselinom. [12]

#### 2.2.5. BAKAR

Jedinična ćelija monoklinskog  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksnog spoja sadrži četiri molekule. Cu (II) koordinirani poliedar je iskrivljeni oktaedar u kojem je ligand tridentantni. Metalni ion vezan je s dušikom i dva atoma kisika dipikolinske skupine te molekulom vode. U strukturi triklinskog  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksnog spoja metalni atom je pentakoordiniran dipikolinskim ionom i dvije molekule vode. Koordinacijski poliedar u  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  spoju je iskrivljeni oktaedar u kojem je metalni ion koordiniran s dipikolinskim ionom i tri molekule vode. Jedinična ćelija  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksnog spoja sadrži četiri molekule (Slika 11.). U svakoj molekuli metalni ion koordiniran je s dipikolinskim anionom i molekulom dipikolinske kiseline (Slika 12.). U  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksnom spoju metalni ion bakra je dikoordiniran. [13]



Slika 11. Jedinčna ćelija  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksnog spoja [13]

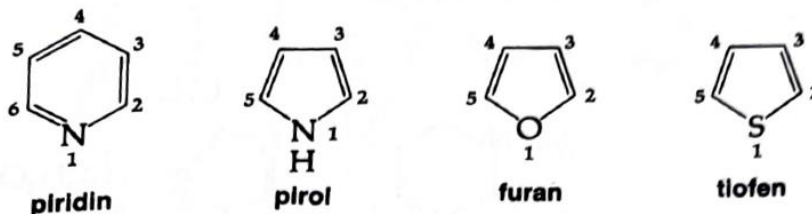


Slika 12. Prikaz strukture  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  molekule [13]

### 2.3. HETEROCIKLIČKI AROMATSKI SPOJEVI

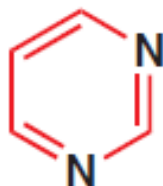
Ciklički spojevi koji imaju veliku energiju rezonancije jer sadržavaju konjugirane dvostruke veze nazivaju se aromatskim spojevima. Ukoliko bi neki spoj bio aromatski mora slijediti određene uvjete:

- 1) struktura mora imati određeni broj konjugiranih  $\pi$ - veza, ali mora biti ciklička
- 2) u prstenu, svaki atom mora sadržavati nehibridiziranu p-orbitalu pa je riječ o  $sp^2$ -hibridizaciji ili rjeđe,  $sp$ -hibridizaciji
- 3) kako bi mogle tvoriti kontinuirani prsten paralelnih orbitala , nehibridzirane  $p$ -orbitale se moraju prekrivati
- 4) elektronska energija se mora smanjiti delokalizacijom  $\pi$ -elektrona. Osim aromatskih spojeva postoje i antiaromatski spojevi kod kojih se elektronska energija povećava delokalizacijom  $\pi$ -elektrona. Ako su uvjeti zadovoljeni, može se primijeniti Hückelovo pravilo pri čemu je:
  - a) sustav aromatski kada je broj  $\pi$ -elektrona cikličkog sustava  $4N+2$
  - b) sustav antiaromatski kada je broj  $\pi$ -elektrona cikličkog sustava  $4N$ ,  $N$  je cijeli broj, najčešće 0, 1, 2 ili 3. Prsteni spojeva koji sadrže  $sp^2$ -hibridizirane atome i drugih elemenata mogu biti aromatični. Kisik, dušik i sumpor su najviše prisutni kao heteroatomi u aromatskim spojevima. [14] Heterociklički spojevi su spojevi u kojima različite vrste atoma tvore prsten. [15] U prirodi su vrlo rasprostranjeni. Predstavnici heterocikličkih aromatskih spojeva su furan, pirol, piridin i tiofen (Slika 13.) , a mogu se dobiti iz katrana kamenog ugljena. [16]



Slika 13. Strukture predstavnika heterocikličkih aromatskih spojeva [16]

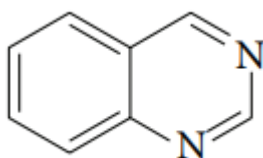
Pirimidin ( Slika 14. ),  $C_4H_4N_2$ , je najvažniji šesteročlani heterociklički aromatski spoj s dva dušikova atoma koji ulazi u sastav DNA i RNA. Uz to, mnogi protuvirusni lijekovi, poput onog protiv HIV-a, zapravo su modificirani dijelovi DNA koji sadrže pirimidine. [17]



Slika 14. Struktura pirimidina [17]

### 2.3.1. KINAZOLINI

Kinazolini su grupa spojenih heterocikličkih spojeva s velikim rasponom bioloških svojstava. [18] Građeni su od dva spojena šesteročlana prstena i to benzenskog u kombinaciji s pirimidinskim prstenom. (Slika 15.) [3]



Slika 15. Struktura kinazolina [18]

U hladnim razrijeđenim kiselinama i lužnatim otopinama pokazuju stabilnost, ali nakon točke vrenja dolazi do njihovog raspada. Prilikom zagrijavanja kinazolina s klorovodičnom kiselinom kao produkti nastaju amonijak, mravlja kiselina i *o*-aminobenzaldehid. Oksidacijom kinazolina u razrijeđenim kiselinama s dva ekvivalenta vodikova peroksida pri sobnoj temperaturi nastaje 3,4-dihidro-4-okso kinazolin. U lužnatom mediju bezvodni neutralni spojevi kinazolina oksidiraju se s  $KMnO_4$  pri čemu nastaje 3,4-dihidro-6-4-okso kinazolin. Osim oksidacije, kinazolini podliježu redukciji, nukleofilnoj i elektrofilnoj

supstituciji, alkiliranju i reakcijama adicije. Mnogi supstituirani kinazoloni imaju različite aktivnosti u biološkim sustavima kao što su protugljivična, protuvirusna, diuretska, antidepressivna, protuupalna i dr. Spojevi kinazolona se koriste u pripremi različitih materijala za kemijske sinteze, ali su prisutni i u mnogim lijekovima. [18] Derivati kinazolona, tijekom proteklih nekoliko godina, su pokazali značajnu terapijsku učinkovitost te su mnogi odobreni za antitumorsku kliničku upotrebu. Brojnim putevima se pokazuju antitumorski učinci kinazolona, a jedan od njih je inhibicija fosfatidilinozitol-3-kinaze (PI<sub>3</sub>K). Dokazano je da se mnoge kancerogene bolesti razvijaju aktivacijom signalnog puta koji uključuje PI<sub>3</sub>K te bi inhibicija ovog puta mogla biti korisna u liječenju raka. Također se koristi derivat aminopirimidinil-4-morfolino-piridinilkinazolin-7-amina kao učinkoviti inhibitor PI<sub>3</sub>K. [3]

#### 2.4. SPEKTROSKOPSKE METODE I METODE TERMIČKE ANALIZE

Spektroskopske metode su eksperimentalne tehnike kojima se dobiva uvid u molekulske strukture tvari pomoću elektromagnetskog zračenja. [14] Molekulu na različite načine pobuđuje apsorpcija energije različitih područja elektromagnetskog zračenja. Energija koja izaziva molekulske vibracije odgovara zračenju u infracrvenom području. [16] Molekulske vibracije su titranja atoma, u pravcu međunuklearne osi, oko ravnotežnih položaja u molekulama. [19] Infracrvena spektroskopija (IR) obuhvaća područje valnih duljina od 0.8-100  $\mu\text{m}$ , a spektar je grafički prikaz energije, koja je apsorbirana, kao funkcije valnog broja ili frekvencije zračenja. Uređaji koji snimaju spektar se nazivaju spektrometrima, a infracrveni spektrometri djeluju u rasponu područja od 2.5-25  $\mu\text{m}$ . Infracrveni fotoni mogu uzrokovati vibracije veza, ali ne mogu uzrokovati elektronske prijelaze jer nemaju dovoljnu energiju. U infracrvenom spektru, položaj vrpce se može karakterizirati valnom duljinom iako je uobičajena fizikalna veličina valni broj. Područje otiska prsta je područje IR spektra kojeg čine većina složenih vibracija, a nalazi se u rasponu od 600 do 1400  $\text{cm}^{-1}$ . [14] Dio infracrvenog spektra koji je koristan za određivanje prisutnosti funkcionalnih skupina organskih spojeva naziva se područjem funkcionalnih skupina s rasponom od 1200 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . [16] Skup tehnika u kojima se mjere fizikalna i kemijska svojstva kemijskih spojeva i/ili tvari u funkciji temperature, kada je ispitivana tvar, tj. kemijski spoj izložen kontroliranim temperaturnim uvjetima, naziva se termička analiza. Najprimjenjivije metode termičke analize su:

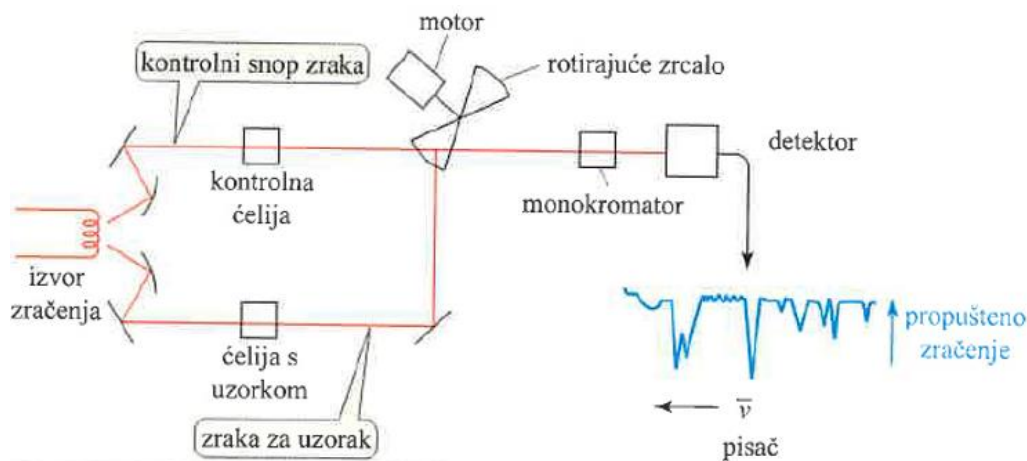


- a) Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)
- b) Termomehanička analiza (TMA)
- c) Razlikovna termička analiza (DTA)
- d) Termogravimetrijska analiza (TGA). [20]

#### 2.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FT-IR)

Tehnika mjerenja koja koristi snimanje infracrvenog spektra se naziva FT-IR. [20] Primjenom tekućih, čvrstih i plinovitih uzoraka koji se smještaju u snop infracrvenog zračenja mogu se snimiti infracrveni spektri. Između dviju pločica načinjenih od NaCl ili KBr, može se smjestiti kap tekućine, a kroz njih prolazi infracrveno zračenje promatranih frekvencija. U snop zraka se smješta čvrsti uzorak koji može biti usitnjen i pomiješan s KBr te isprešan u tabletu. Dva snopa zraka se upotrebljavaju u disperzijskom infracrvenom spektru (Slika 16.). Kroz kontrolnu ćeliju koja sadržava samo otapalo prolazi kontrolna zraka, a kroz ćeliju za uzorak prolazi zraka za uzorak. Ulazak dvaju snopova zraka u monokromator omogućuje naizmjenično rotirajuće zrcalo. Infracrveni spektrometri temeljeni na Fourierovoj transformaciji zamjenjuju disperzijske infracrvene spektrometre. FT-IR se, za dobivanje spektra, koristi interferometrom. Od izvora do razdjelnika, obično namještenog pod kutom od  $45^{\circ}\text{C}$  i načinjenog od poliranog KBr-a, prolazi infracrveno zračenje. Kroz razdjelnik prolazi jedan dio snopa dok se drugi dio snopa reflektira pod pravim kutom. Na nepomično zrcalo pada reflektirani snop zračenja, a propušteni snop zračenja pada na pokretno zrcalo i prevaljuje različit put. Zbog toga se dva snopa interferiraju i tako tvore interferogram koji prolazi kroz ćeliju za uzorak i dolazi do detektora. Smatra se da je interferogram u vremenskoj domeni pri čemu odgovara energiji koja tijekom pomicanja zrcala dolazi u detektor. Fourierova transformacija, standardni računalni algoritam, prevodi vremensku domenu u frekvencijsku i tako spektar prikazuje jakosti apsorpcija kao funkciju valnog broja ili frekvencije. U odnosu na disperzijski instrument, uočene su prednosti FT-IR spektrometra. Sve frekvencije se mjere istovremeno pa je zbog toga i osjetljivost veća. Iz izvora zračenja je potrebna manja energija, a u krećem vremenu snimanja se može dobiti nekoliko snimaka. Uz IR zračenje se primjenjuje snop laserskog zračenja koji nadzire brzinu

pomičnog zrcala i vremenske intervale za prikupljanje podataka pa su zbog toga povećane rezolucija i točnost. [14]



Slika 16. Shema disperzijskog infracrvenog spektrometra [14]

#### 2.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

TGA je jedna od metoda termičke analize koja se zasniva na neprekidnom praćenju promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili/i vremenu. [21] Praćenje promjene se izvodi u atmosferi koja može biti inertna (argon, dušik) ili oksidacijska (zrak ili kisik). [22] Promjena mase, tj. njezino smanjenje ili povećanje je ono što se detektira. Time je omogućena kvantitativna i kvalitativna analiza uzorka. Svaki korak u kojem dolazi do promjene mase uz određivanje temperature karakteristične za njega, potrebno je odrediti tijekom analize. Od početne mase uzorka, uzima se postotni udio i tako izražava promjena mase. Termovaga je uređaj koji se koristi u svrhu termogravimetrijskih mjerenja. S računalom i prilagođenim programom za prikupljanje i analizu podataka, povezane su elektronska mikrovaga i peć. Termovaga s uzorkom se mora nalaziti u kontroliranoj atmosferi kako se ne bi promijenila točnost dobivenih podataka zbog utjecaja sastava i tlaka atmosfere tijekom ove analize. Termogravimetrijska krivulja koja može biti jednostupanjska ili višestupanjska prikazuje ovisnost promjene mase uzorka o vremenu i/ili temperaturi. Jednostupanjska krivulja se dobiva ako je brzina snimanja prevelika ili ako do raspada dolazi

pri vrlo bliskim temperaturama. Ukoliko se snimanje ponovi uz manje brzine zagrijavanja, moguće je bolje razlučiti korake termičkog raspada, ali ne i uvijek. [21]

#### 2.4.3. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

DSC je metoda koja prati ovisnost toplinskih utjecaja o temperaturi. Analizira relativno malu količinu uzorka, ali bez obzira na to omogućava dobru karakterizaciju ispitivanog materijala. Njome se mogu odrediti prijelazi poput taljenja polimera, oksidacijske stabilnosti, kinetike, čistoće, entalpije i dr. Pomoću nje se proučavaju promjene koje se događaju u uzorku tijekom zagrijavanja. DSC krivulja se pojavljuje kao rezultat DSC analize i iz nje se mogu iščitati promjene do kojih je došlo u uzorku prilikom izvođenja eksperimenta. Simultani TGA/DSC analizatori olakšavaju interpretaciju krivulja i objedinjuju dvije različite tehnike za dobivanje komplementarnih informacija. [21]

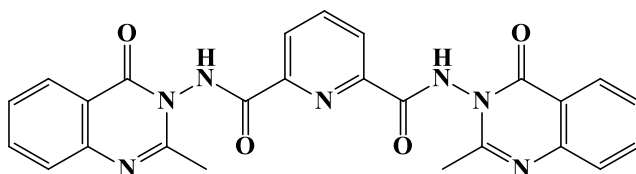
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI I METODE

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , metodom difuzne refleksije pomoću DRS-8000 nastavka. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30. Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo. Uzorci su ispitani u reaktivnoj struji kisika. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 30 do 800 °C s korakom snimanja od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200  $\text{cm}^3$  u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STAR<sup>e</sup> Software 10.0.

#### 3.2. SINTEZA LIGANDA (kinazolinskog derivata dipikolinske kiseline (L) )

Ligand je sintetiziran prema prethodno objavljenoj literaturi [23], a pretpostavljena molekulska struktura spoja prikazana je na Slici 17.



Slika 17. Pretpostavljena molekulska struktura liganda L

### 3.3. SINTEZA BAKROVA(II) KOMPLEKSA (CuL)

Izvagano je 0,0128 g bakrova (II) klorida dihidrata i 0,024 g liganda. Bakrov (II) klorid dihidrat, kristal plave boje, se otopi u 5 ml metanola. Otopina je u početku svijetlozelene boje. Svijetložuti praškasti ligand se otopi u 10 ml metanola i nastane svijetložuta otopina. Oba spoja se zagrijevaju na električnom grijačem tijelu kako bi se ubrzao sam proces otapanja. Dodavanjem otopine soli otopini liganda nastaje tirkizna otopina (Slika 18.) i stvaranja kristala. Nastala smjesa se prekrije parafilmom, a nakon stajanja približno 2 tjedna nastaju tamnozeleni kristali (Slika 19.) koji su odvagani (0,0186 g) i analizirani pomoću TGA i FT-IR metoda. Sintezom soli i liganda pretpostavlja se da je riječ o bakru koji je koordiniran ligandom i kloridnim ionima.



Slika 18. Otopina bakrove soli i liganda



Slika 19. Kristali kompleksnog spoja (CuL)

### 3.4. SINTEZA ŽELJEZOVA (III) KOMPLEKSA (FeL)

Izvagano je 0,0203 g žutog kristala željezo (III) klorida heksahidrata i 0,024 g svijetložutog liganda. Željezo (III) klorid heksahidrat se otapa laganim zagrijavanjem na električnom grijačem tijelu u 5 ml metanola i nastaje otopina žute boje. Dodatkom 10 ml metanola na ligand uz zagrijavanje na električnom grijačem tijelu nastaje svijetložuta otopina. Nakon otapanja oba spoja, otopina soli se doda u otopinu liganda pri čemu nastane zeleno obojenje (Slika 20.) , ali i zeleni kristali. Nastala smjesa se prekrije parafilmom, a nakon stajanja približno 2 tjedna suhi kristali su odvagani ( 0,0189 g ) i analizirani pomoću FT-IR i TGA metoda. S obzirom da je došlo do stvaranja kristala, pretpostavka je da je riječ o koordinaciji željeza s ligandom i kloridnim ionima.



Slika 20. Otopina željezove soli i liganda

### 3.5. SINTEZA CINKOVA (II) KOMPLEKSA (ZnL)

Izvagano je 0,024 g svijetložutog liganda i 0,0223 g bezbojnog cinkova (II) nitrata heksahidrata. Otapanjem navedene metalne soli u 10 ml metanola i zagrijavanjem na električnom grijačem tijelu nastaje svijetlonarančasta otopina. Ligand se kao i u prethodne dvije sinteze (3.3. i 3.4.) uz zagrijavanje otapa u 10 ml metanola. Nastane svijetložuta otopina. Dodatkom otopljene metalne soli u otopinu liganda nastaje svijetložuto obojenje

(Slika 21.). Nastala smjesa se prekrije parafilmom, a nakon stajanja približno 2 tjedna kristali (Slika 22.), su odvagani ( 0, 0148 g ) analizirani pomoću pomoću FT-IR i TGA metoda. Koordinacija cinka s ligandom i nitratnim ionima je jedna od pretpostavki.



Slika 21. Otopina cinkove soli i liganda

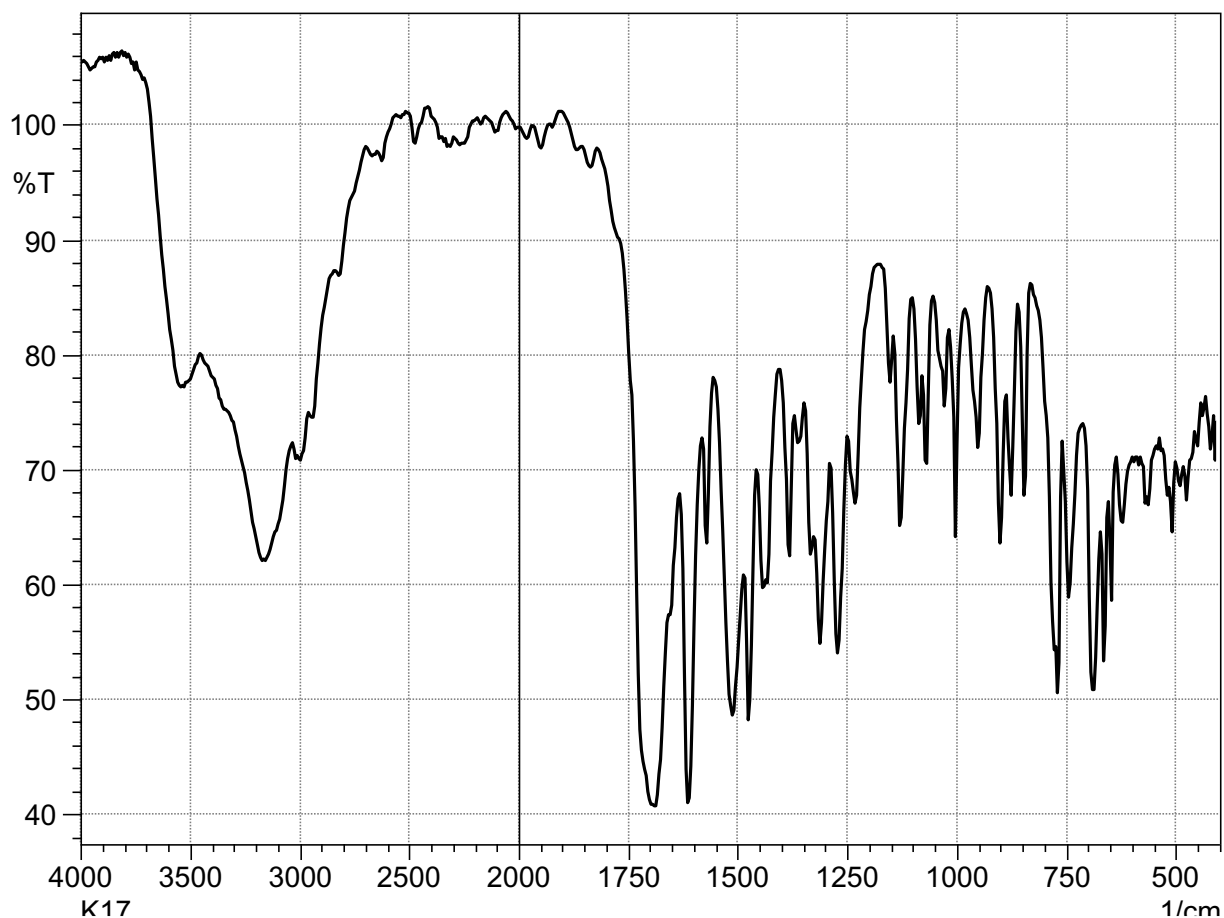


Slika 22. Kristali pretpostavljenog ZnL

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. FT-IR SPEKTAR LIGANDA (L)

Na Slici 23. prikazan je FT-IR spektar liganda. U dobivenom spektru moguće je odrediti nekoliko vibracija karakterističnih za spoj L. Vibracija pri  $3531\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati N-H vibracijama hidrazidne skupine. Vibracije u rasponu  $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  mogu se prepisati C-H vibracijama metilnih skupina i aromatskih sustava. Vrlo snažna vibracija pri  $1689\text{ cm}^{-1}$  te nešto slabija pri  $1654\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se isteznim vibracijama C=O skupine. Vibracija pri  $1612\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati C=C vibracijama aromatskih sustava, dok se vibracije pri  $1570\text{ cm}^{-1}$  i  $1510$  mogu se pripisati C=N isteznim vibracijama u kinazolnom i piridinskom prstenu. Deformacijska vibracija pri  $761\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost *m*-supstituiranog aromatskog sustava (dipikolinski sustav). Također, u spektru su prisutne brojne vibracije u području od  $1500$  do  $800\text{ cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati C-N, N-N isteznim i C-C isteznim vibracijama.



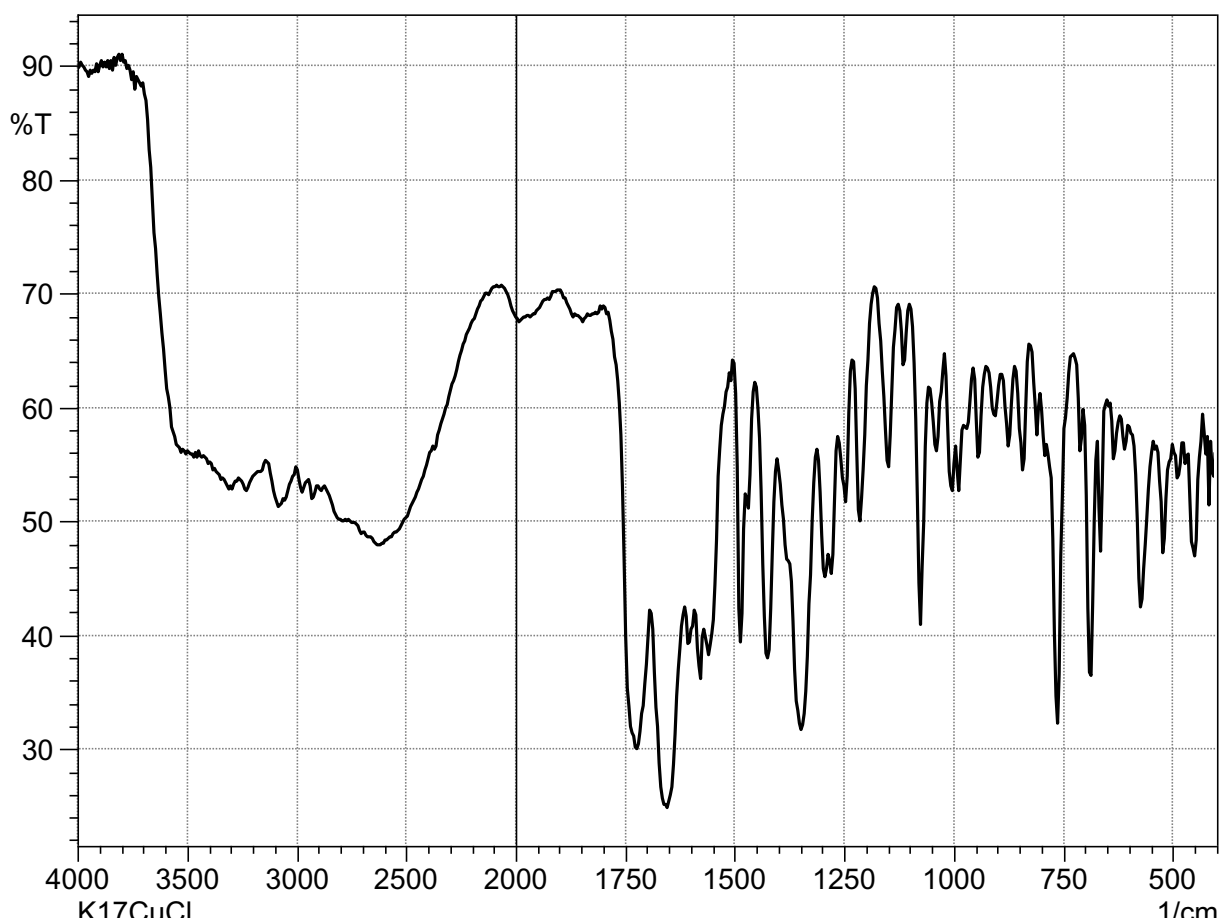
Slika 23. FT-IR spektar liganda L

#### 4.1. BAKROV (II) KOMPLEKS (CuL)

##### 4.1.1. FT-IR

FT-IR spektar bakrova kompleksa (Slika 24.) značajno se razlikuje od opisanog spektra liganda. U spektru se može uočiti široki maksimum pri  $3000\text{ cm}^{-1}$  te vrlo jaki maksimumi pri  $1348\text{ cm}^{-1}$  i  $1074\text{ cm}^{-1}$  za koje je pretpostavljeno da potiču od molekula metanola prisutnih u kompleksu. Prethodno opisane istežne C=O vibracije pokazuju značajne pomake u spektru kompleksa što ukazuje na koordinaciju metalnog kationa na karbonilne skupine. Također C=N vibracije piridinskog prstena pomaknute su prema nižim valnim brojevima što ukazuje na nastanak  $N_{\text{piridin}}\text{-Cu}$  veze u kompleksu. Prema podacima dobivenim FT-IR spektroskopijom može se zaključiti da je Cu kation koordiniran na karbonilni kisik liganda te dušikov atom piridinskog prstena. Takav način koordinacije (*O,N,O* kelatni način) uobičajeno se opaža kod kompleksnih spojeva dipikolinske kiseline i derivata dipikolinske

kiseline [24]. Također, u spektru kompleksa se mogu uočiti vibracije pri niskim valnim brojevima ( $400\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ ) koje se mogu pripisati Cu-O, Cu-N i Cu-Cl vibracijama. Pretpostavljena molekulska struktura spoja je prikazana na slici 25.



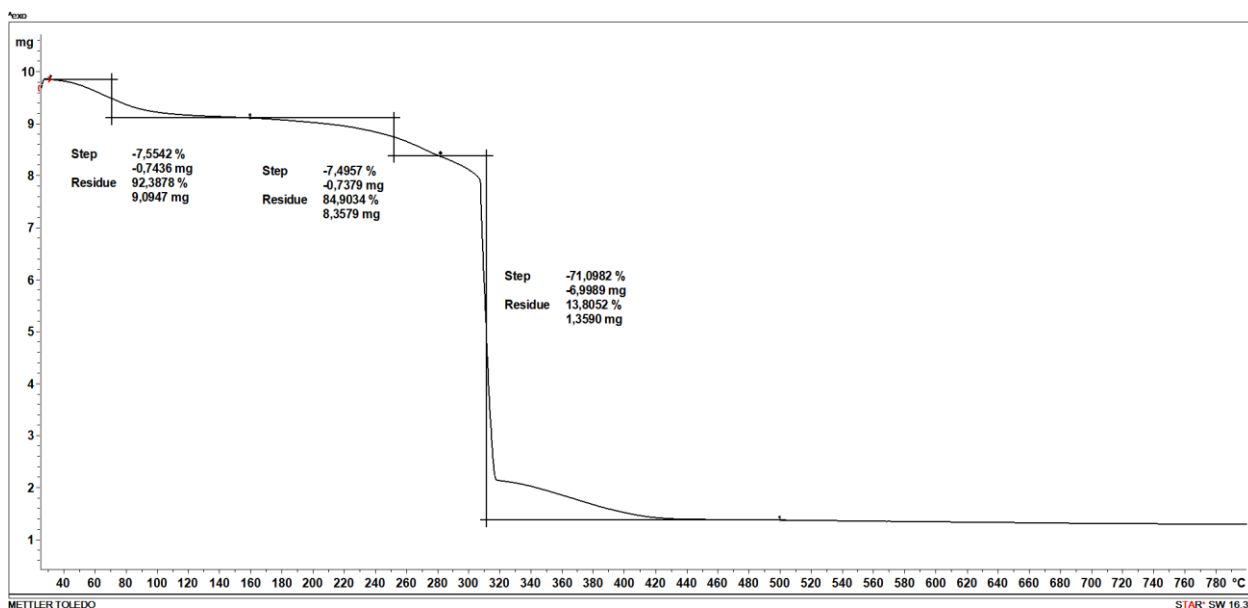
Slika 24. FT-IR spektar kompleksa CuL

#### 4.1.2. TGA

Prema rezultatima TG analize može se vidjeti da se spoj raspada u 3 koraka. Prvi korak raspada popraćen je gubitkom mase od 7,5 %, a odvija se u širokom temperaturnom intervalu od  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Drugi korak nastavlja se na prvi te se odvija se u temperaturnom intervalu od  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  s gubitkom mase od 7,4 %. Pretpostavljamo da u prva dva koraka termičkog raspada dolazi do termičkog raspada 1 molekule metanola te dva kloridna

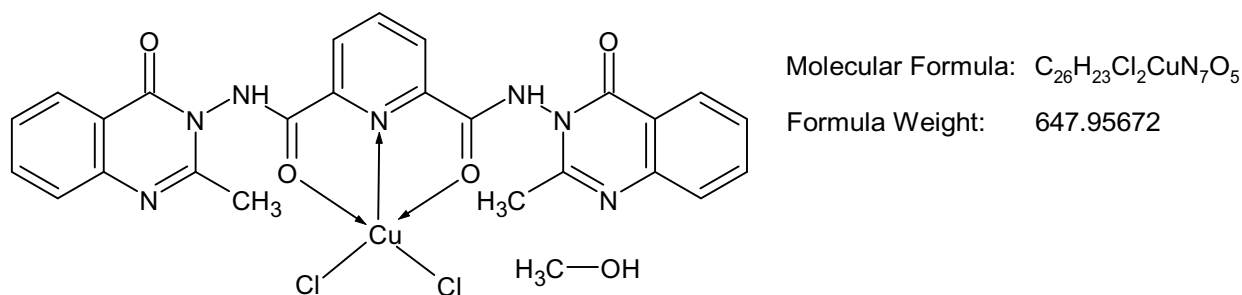


aniona koji su koordinirani na Cu(II) kation (računati gubitak mase je 15,6 %). U posljednjem koraku dolazi do gubitka mase od 71 % te se može pretpostaviti da je taj gubitak uzrokovan termičkim raspadom liganda. Preostala masa (13,8 %) predstavlja CuO, od čega je 11 % Cu.



Slika 26. TG krivulja spoja CuL

Prema rezultatima FT-IR i TG analize može se pretpostaviti molekulska struktura spoja prikazana na slici 25. Spoj je prikazan kao penta-koordinirani bakrov (II) kompleks u kojem u koordinacijskoj sferi postoji 1 molekula liganda, 2 iona Cl<sup>-</sup> koji neutraliziraju naboj Cu(II) metalnog centra te 1 molekula metanola. Računati udio bakra u pretpostavljenoj strukturi iznosi 9,8 % što je vrlo dobro poklapanje s rezultatom dobivenim termičkom analizom (11 %).

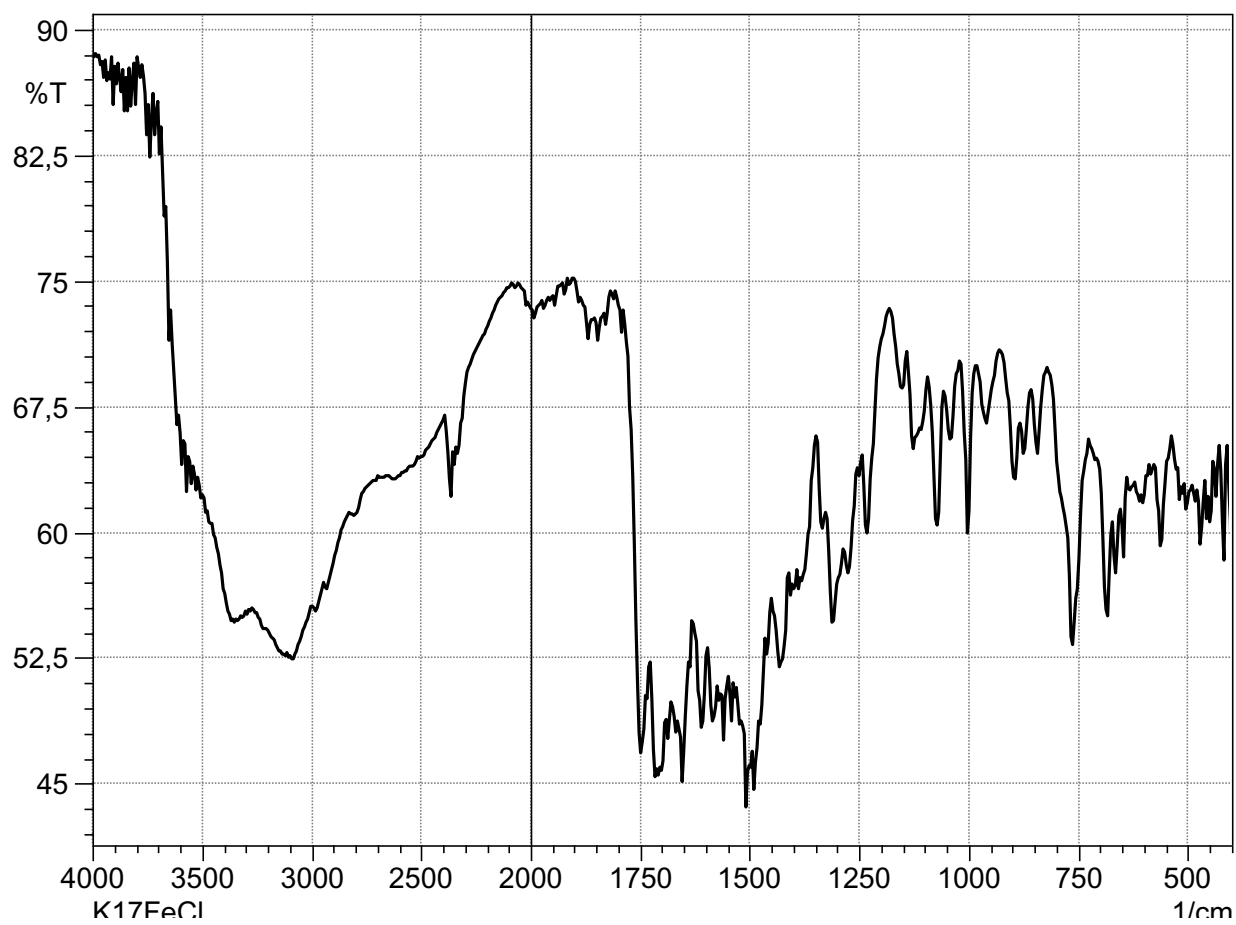


Slika 25. Pretpostavljena molekulska struktura spoja Cu(II)L

## 4.2. ŽELJEZOV (III) KOMPLEKS (FeL)

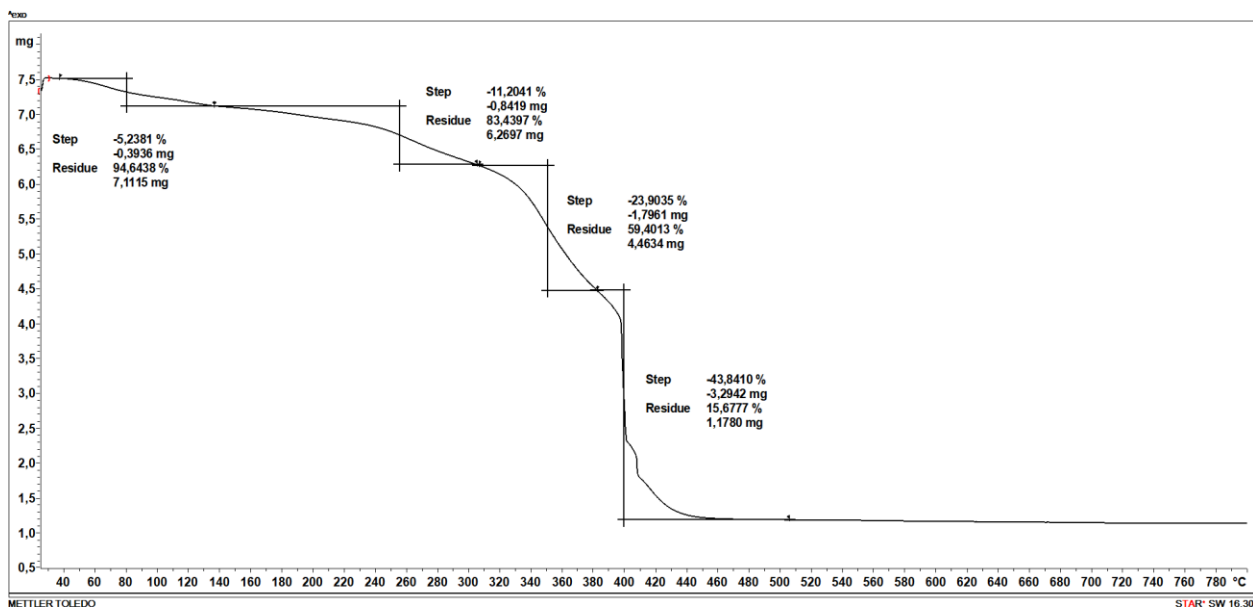
### 4.2.1. FT-IR

FT-IR spektar kompleksnog spoja sa željezom (Slika 27.) vrlo je sličan spektru CuL kompleksa. Određene razlike mogu se uočiti u pomacima C=N vibracija (piridinskog prstena) i C=O vibracija (dipikolinskog karbonila) u odnosu na spektar bakrova kompleksa. Najveća razlika u odnosu na spektar bakrova kompleksa je u izostanku vibracija pripisanih molekulama metanola ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1348\text{ cm}^{-1}$  i  $1074\text{ cm}^{-1}$ ). U spektru ovog spoja jasno se može uočiti vrlo slaba vibracija pri približno  $3520\text{ cm}^{-1}$ , tipična za N-H vibraciju sekundarne amino skupine, što sugerira da je ligand u aaminskoj formi kako je prikazano na slici 17. Kao i kod prethodnog kompleksa i ovdje se mogu uočiti vrlo slabe vibracije u području od  $400\text{ cm}^{-1}$  –  $500\text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na prisutnost prethodno opisanih vibracija. Za pretpostaviti je da je i kod ovog kompleksa došlo do koordiniranja liganda na *O,N,O* kelatni način.



Slika 27. FT-IR spektar kompleksa FeL

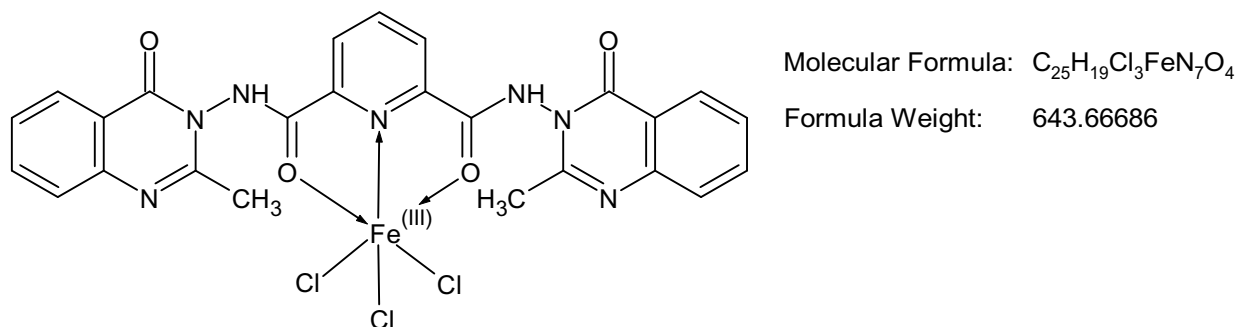
## 4.2.2. TGA



Slika 28. TG krivulja spoja FeL

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se spoj raspada u više koraka. U prva dva koraka dolazi do postepenog gubitka mase od 16,5 %, u temperaturnom intervalu od 50 °C do 320 °C. Pretpostavljamo da se u prva dva koraka odvija isparavanje zaostalih molekula otapala (metanol i voda) te termički raspad koordiniranih aniona klorida. Obzirom da je kao početni reaktant u sintezi korišten željezov(III) klorid za pretpostaviti je da će zbog neutralizacija naboja Fe(III) iona doći do koordinacije 3 Cl<sup>-</sup> aniona. Prema pretpostavljenoj strukturi (Slika 29.) udio kloridnih aniona je 15,5 % što je vrijednost koja približno odgovara gubitku mase u prva dva koraka termičkog raspada. U naredna dva koraka u temperaturnom intervalu od 300 °C do 500 °C dolazi do gubitka mase od 67 % koji se može pripisati termičkom raspadu 1 molekule liganda. Preostala masa (15 %) vrlo vjerojatno se sastoji od smjese željeznih oksida i elementarnog željeza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe). Eksperimentalno određeni udio Fe u spoju iznosi 12,3 % (ukoliko je zaostali produkt čisti FeO), dok je računati udio prema pretpostavljenoj formuli 8,3 %. Pretpostavljamo da je neslaganje uzrokovano nastankom smjese željeznih oksida i elementarnog željeza u konačnom produktu termičkog

raspada. Slično termičko ponašanje opaženo je kod kompleksnih spojeva željeza(III) sa karboksilatnim ligandima. [25]

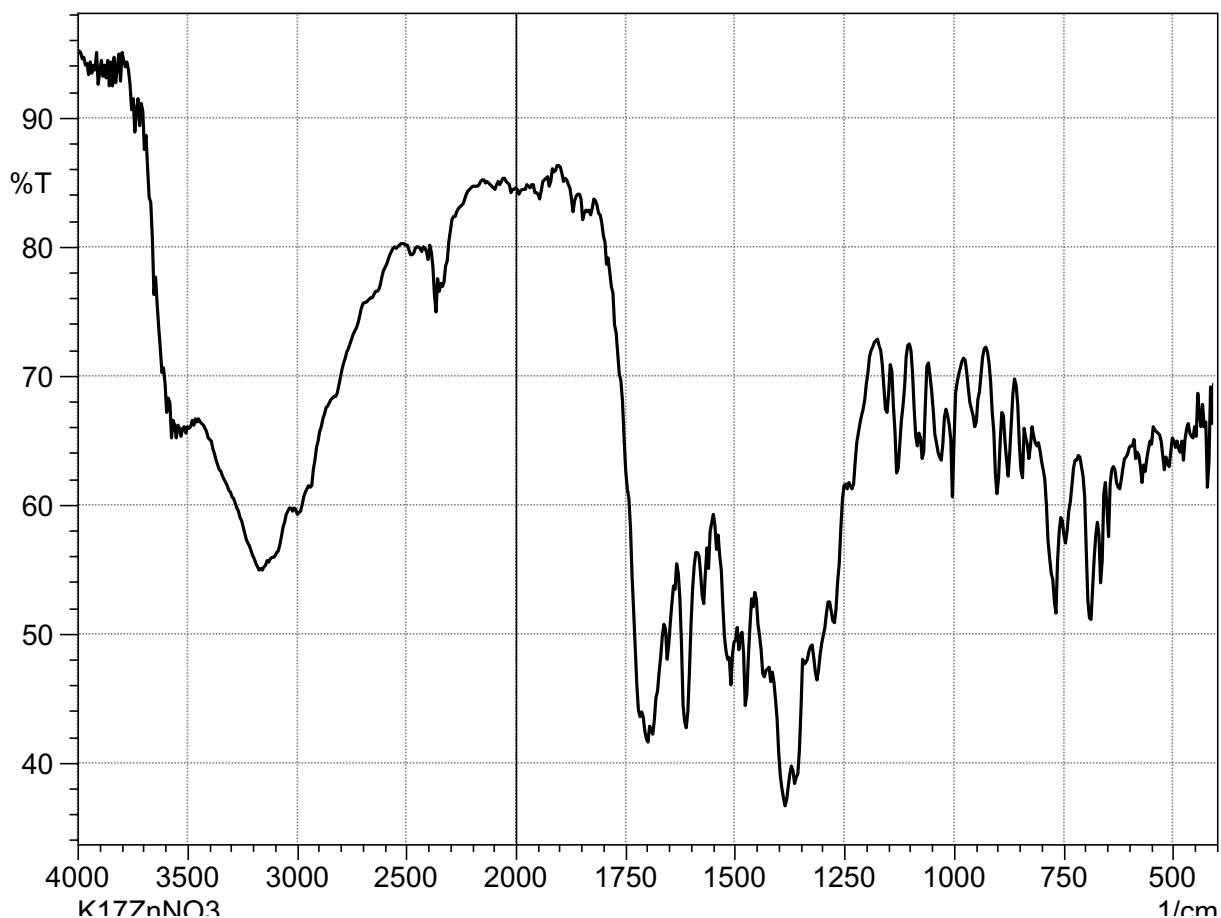


Slika 29. Pretpostavljena struktura FeL

### 4.3. CINKOV (II) KOMPLEKS, ZnL

#### 4.3.1. FT-IR

Spektar spoja ZnL vrlo je sličan spektru čistog liganda. Ne uočavaju se značajni pomaci u vibracijama C=N i C=O skupina što ukazuje na činjenicu da u ovom spoju ne dolazi do koordinacije Zn(II) kationa na središnji dipikolinatni dio molekule liganda. U spektru se jasno mogu uočiti vrlo jake vibracije pri  $1385\text{ cm}^{-1}$  i  $1360\text{ cm}^{-1}$  koje su tipične za nekoordinirani i koordinirani nitratni anion. [26] Obzirom da se u spektru ne uočavaju promjene u vibracijama tipičnim za ligande pretpostavljamo da nije došlo do koordinacije liganda na kation već bi se nastali spoj mogao sastojati od molekule liganda i molekula  $ZnNO_3$  povezanih putem različitih intramolekulskih interakcija.

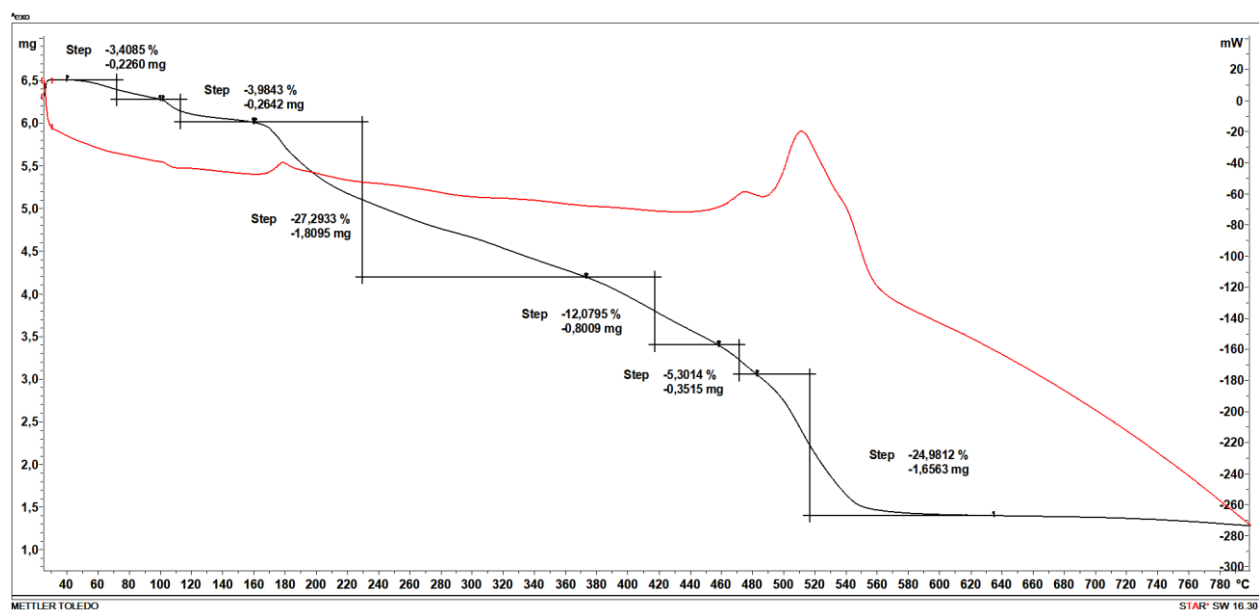


Slika 30. FT-IR spektar kompleksa ZnL

#### 4.3.2. TGA

U termogramu spoja moguće je uočiti više koraka termičkog raspada (Slika 31.). Kao i kod prethodno opisanih kompleksa, 1. korak odvija se pri intervalu od 50 °C do 110 °C te se može pripisati desolvataciji spoja. Drugi i treći korak termičkog raspada koji se odvijaju se u širokom temperaturnom rasponu od 120 °C do 360 °C. Treći korak temperaturnog raspada popraćen je egzotermnim maksimumom pri 180 °C na DSC krivulji (crvena krivulja na slici 31.) te se može pripisati termičkom raspadu  $\text{NO}_3^-$  aniona. Slična pojava prethodno je opisana kod srebrnih kompleksa s makrocikličkim ligandima i nitratnim anionima kao protuionima.[27] Preostali koraci termičkog raspada predstavljaju raspad molekula liganada. Prema zaostaloj masi za koju se može pretpostaviti da je čisti ZnO određeno je da je u spoju prisutno 17,4 % cinka, što je ujedno i najveći udio metala u ispitivanim kompleksima. Prema dobivenom rezultatu može se pretpostaviti da je metal: ligand (M:L) omjer u ovom spoju

2:1. Na žalost dostupni podaci nisu dostatni za određivanje molekulske formule spoje kao u prethodnim slučajevima te su potrebne dodatne analize.



Slika 31. TG (crno) i DSC (crveno) krivulja spoja CuL

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog istraživanja FT-IR spektar pokazuje sličnosti između bakrova (II) i željezova (III) kompleksa dok se oba navedena spektra značajno razlikuju od opisanog FT-IR spektra liganda. Može se pretpostaviti da je kod oba kompleksa došlo do koordinacije liganda na *O,N,O* kelatni način. Razlike u FT-IR spektru ova dva kompleksa ukazuju na to da je u bakrov (II) kompleksu Cu kation koordiniran na karbonilni kisik liganda te dušikov atom piridinskog prstena, dok je u željezov (III) kompleksu ligand u aminskoj formi. Za razliku od toga, FT-IR spektar cinkov (II) kompleksa vrlo je sličan spektru čistog liganda što ukazuje na činjenicu da u ovom spoju ne dolazi do koordinacije Zn(II) kationa na središnji dipikolinski dio molekule liganda. TG krivulja bakrov (II) kompleksa pokazuje da se spoj raspada u tri koraka. U prva dva koraka dolazi do raspada molekule metanola i kloridnih aniona dok se u zadnjem koraku termički raspada ligand. TGA krivulja željezov (III) kompleksa pokazuje termički raspad spoja u nekoliko koraka dok se kao i kod bakrov (II) kompleksa raspad liganda odvija u završnim koracima. Podaci dobiveni TGA analizom bili su dostatni za određivanje molekulske formule bakrov (II) kompleksa ( $C_{26}H_{23}Cl_2CuN_7O_5$ ) i željezov (III) kompleksa ( $C_{25}H_{19}Cl_3FeN_7O_4$ ). TGA krivulja cinkova (II) kompleksa također pokazuje raspad spoja u nekoliko koraka međutim dostupni podaci nisu bili dovoljni za određivanje molekulske formule spoja te su potrebne dodatne analize.



## 6. LITERATURA

- [1] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [2] M. Khalid , M. Shahid , S. Kumar , S. Noor, Z. A. Siddiqi, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45** (2009), 264-269.
- [3] E. Niezabitowska, J. Matysiak, K. Czarnek, P. Kuszta, P. Wdowiak, T. Baj, *Frontiers in Chemistry*, **9** (2021), 1-14.
- [4] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32653> (26.6.2022.)
- [5] B. Sreenivasulu, R. Subramaniam, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **20** (2019), 468-483.
- [6] L. E. Laverman, L. L. Jones, , P. W. Aktins, *Chemical principles : The quest for insight*, W.H. Freeman, New York, 2013.
- [7] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31111> (27.6.2022.)
- [8] A. A. Holder, , J. L. Bullock, M. J. Celestine, S. Boodram , V.H. Rambaran, *Reviews in Inorganic Chemistry*, **35** (2015), 57-67.
- [9] A.-K. Späte, M. Grützke, P. Öhlschläger, T. A. Immel, Thomas Huhn and U. Groth, *Chem. Commun.*, **48** (2012) , 5790 – 5792.
- [10] A. Tolga Colak, F. Colak, O. Büyükgüngör, O. Zafer Yesilel, *J. Coord. Chem.*, **62** (2009), 1650– 1660.
- [11] X. Kong, Y. Sun, *Chem. Res. Appl.*, **21** (2009), 1274-1278.
- [12] A. Gourdon, J.-P. Launay, P. Lainé, *Inorg. Chem*, **34** (1995), 5129-5137.
- [13] B. E. Rivero, E. E. Castellano, E. E. Sileo, G. Rigotti, M. A. Blesa, *Polyhedron*, **15** (1996), 4531-4540.
- [14] L. G. Wade, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
- [15] C.R. Noller, *Kemija organskih spojeva*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1957.

- [16] S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- [17] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2012.
- [18] M. Asif, *International Journal of Medicinal Chemistry*, **2014** (2014), 1-27.
- [19] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69919> (2.7.2022.)
- [20] M. Kopriva, *Termičke i spektroskopske karakteristike metalnih kompleksa s amonijakom*, Završni rad, 2013.
- [21] M. Jandrić, *Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja*, Završni rad, 2017.
- [22] M. Erceg, *Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe*, Sveučilište u Splitu, 2015.
- [23] A. Konjarević, M. Komar, M. Molnar, *Croat. Chem. Acta*, **92** (2019), 511-518.
- [24] A. Blagus Garin, D. Rakarić, E. Kovač Andrić, F. Perdih, M. Medvidović Kosanović, T. Balić, , *Polyhedron*, **166** (2019), 226-232.
- [25] D. Baabe, D. Gašo-Sokač, E. Sadrollah, E. Kovač-Andrić, F. Jochen Litterst, I. Đerđ, J. Bijelić, M. Počkaj, T. Balić, Z. Jagličić, *Inorganica Chimica Acta*, **520** (2021), 1-9.
- [26] F. Perdih, I. Balić, T. Balić , T. Mršo, *Polyhedron*, **190** (2020), 1-10.
- [27] B. Marković, D. Matković-Čalogović, J. Jaźwiński, T. Balić, *Inorganica Chimica Acta*, **435** (2015), 283-291.