

Priprava i karakterizacija koordinacijskih spojeva cinka s derivatima imidazola

Šćulac, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:799254>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-26**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Petra Šćulac

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA CINKA S
DERIVATIMA IMIDAZOLA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dubravke Matković-Čalogović i neposrednim voditeljstvom mr. sc. Marine Tašner.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta *Sinteza i strukturna karakterizacija organskih kompleksnih spojeva; struktura proteina*, Sveučilište u Zagrebu; voditeljica prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Zahvale

Hvala mentorici prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na razumijevanju, strpljenju, svim savjetima, prenesenom znanju, te vremenu i trudu uloženom u izradu ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem neposrednoj voditeljici mr. sc. Marini Tašner na korisnim savjetima, nesebičnom pružanju vremena, podršci i ugodnoj radnoj atmosferi. Također se želim zahvaliti i izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek na iznimnoj susretljivosti te svom vremenu koje je posvetila ovom radu.

Želim zahvaliti svim životnim i PMF-ovskim prijateljima koji su moje fakultetske dane učinili predivnim životnim poglavljem. Hvala mojim prijateljicama Karli, Magdaleni, Moniki, Ružici, Silviji, Terezi i Valentini na svakom osmjehu, strpljenju i riječima podrške kada je to bilo najpotrebnije.

Najveću zahvalu upućujem svojim roditeljima i bratu koji su mi omogućili školovanje, bili moja najveća podrška, utjeha i motivacija. Hvala Vam na svim odricanjima radi kojih sam danas tu gdje jesam, kao i na svim savjetima, razgovorima, ljubavi i brizi. Hvala Vam što se vjerovali u mene kada ja to nisam.

Hvala ti dragi Bože na ovome danu.

Petra

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Cink	2
2.1.1. <i>Fizikalna i kemijska svojstva.....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Koordinacijski spojevi cinka.....</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Spojevi cinka</i>	<i>3</i>
2.1.3.1. <i>Halogenidi cinka</i>	<i>3</i>
2.1.3.2. <i>Cinkov nitrat.....</i>	<i>4</i>
2.1.4. <i>Biološka uloga cinka.....</i>	<i>4</i>
2.2. Imidazol.....	5
2.2.1. <i>2-etil-4-metilimidazol.....</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>1-metilimidazol.....</i>	<i>6</i>
2.2.3. <i>Koordinacijski spojevi Zn(II) s imidazolom i derivatima imidazola.....</i>	<i>7</i>
2.3. Organske kiseline GRAS skupina.....	10
2.3.1. <i>Sukcinska kiselina</i>	<i>11</i>
2.3.2. <i>Adipinska kiselina</i>	<i>11</i>
2.3.3. <i>Pimelinska kiselina</i>	<i>11</i>
2.3.4. <i>Koordinacijski spojevi Zn(II) s derivatima imidazola i organskim kiselinama GRAS skupine ...</i>	<i>12</i>
2.4. Metode sinteze	14
2.4.1. <i>Otopinska sinteza</i>	<i>14</i>
2.4.2. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	<i>14</i>
2.5. Metode karakterizacije.....	15
2.5.1. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku.....</i>	<i>15</i>
2.5.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>17</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Materijali	19
3.2. Sintaza koordinacijskih spojeva cinka(II) s derivatima imidazola.....	20
3.2.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	<i>20</i>
3.2.1.1. <i>Sinteza spoja [ZnCl₂(1-Meim)₂] (1a).....</i>	<i>20</i>
3.2.1.2. <i>Sinteza spoja [ZnBr₂(1-Meim)₂] (1b)</i>	<i>20</i>

3.2.1.3. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja cinkova(II) jodida s 1-metilimidazolom (1c)	20
3.2.1.4. Sinteza spoja $[ZnCl_2(2-Et-4-Meim)_2]$ (2a)	21
3.2.1.5. Sinteza spoja cinkova(II) bromida s 2-etil-4-metilimidazolom (2b).....	21
3.2.1.6. Sinteza spoja cinkova(II) jodida s 2-etil-4-metilimidazolom (2c)	21
3.2.2. Otopinska sinteza	21
3.2.2.1. Sinteza spoja $[ZnCl_2(1-Meim)_2]$ (1a).....	21
3.2.2.2. Sinteza spoja $[ZnBr_2(1-Meim)_2]$ (1b)	21
3.2.2.3. Sinteza spoja $[ZnBr_2(1-Meim)]_n$ (3a) i (3b)	22
3.2.2.4. Sinteza koordinacijskog spoja cinkova(II) jodida s 1-metilimidazolom (3c)	22
3.3. Sinteza koordinacijskih spojeva cinka(II) s imidazolom i odabranim organskim kiselinama GRAS skupine	22
3.3.1. Sinteza koordinacijskog spoja cinka(II) s imidazolom i sukcinom kiselinom (4a)	23
3.3.2. Sinteza koordinacijskog spoja cinka(II) s imidazolom i adipinskom kiselinom (4b)	23
3.3.3. Sinteza spoja $[Zn(im)_2(pim)]_n$ (4c)	23
3.4. Metode karakterizacije.....	24
3.4.1. Spektroskopske metode	24
3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	24
3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku	24
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Karakterizacija spoja $[ZnBr_2(1-Meim)_2]$ (1b)	26
4.2. Strukturna karakterizacija spoja $[ZnCl_2(2-Et-4-Meim)_2]$ (2a).....	26
4.3. Strukturna karakterizacija spoja $[ZnBr_2(1-Meim)]_n$ (3a).....	29
4.4. Strukturna karakterizacija spoja $[ZnBr_2(1-Meim)]_n$ (3b).....	31
4.5. Strukturna karakterizacija spoja $[Zn(im)_2(pim)]_n$ (4c)	33
§ 5. ZAKLJUČAK	37
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	39
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	40
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA CINKA S DERIVATIMA IMIDAZOLA

Petra Šćulac

U okviru ovog diplomskog rada istražena je mogućnost nastajanja koordinacijskih spojeva cinka(II) s derivatima imidazola i halogenidima te s imidazolom i jednom od odabranih organskih kiselina (sukcinska, adipinska, pimelinska). U tu svrhu proveden je niz otopinskih i mehanokemijskih sintetskih reakcija. Dobiveni produkti, $[\text{ZnX}_2(1\text{-Meim})_2]$ (1-Meim = 1-metilimidazol; X = Cl, Br (**1a,b**)); $[\text{ZnX}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ (2-Et-4-Meim = 2-etil-4-metilimidazol; X = Cl, Br, I (**2a-c**)); dva polimorfa $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_n]$ (**3a** i **b**); spoj cinka(II) s imidazolom (im) i sukcinom (**4a**), adipinom (**4b**) i pimelinom (H_2pim), $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})_n]$ (**4c**) analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i infracrvenom spektroskopijom. Za četiri spoja su priređeni kvalitetni jedinični kristali i određena je kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Mehanokemijskom sintezom priređen je **2a**, dok su otopinskom sintezom dobiveni **3a**, **3b** i **4c**.

(40+xxvi stranica, 54 slike, 14 tablica, 46 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

Ključne riječi: cink(II), imidazol, koordinacijski spojevi, mehanokemijska sinteza, organske kiseline, rendgenska strukturalna analiza

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

Neposredni voditelj: mr. sc. Marina Tašner

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Datum diplomskog ispita: 13. travnja 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC WITH IMIDAZOLE DERIVATIVES

Petra Šćulac

Within this thesis, the possibility of the formation of coordination compounds of zinc(II) with imidazole derivatives and halide ions, and with imidazole and one of the selected organic acids (succinic, adipic, pimelic) was investigated. For this purpose, a series of solution and mechanochemical reactions were performed. The obtained products, $[\text{ZnX}_2(1\text{-Meim})_2]$ (1-Meim = 1-methylimidazole; X = Cl, Br (**1a,b**)); $[\text{ZnX}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ (2-Et-4-Meim = 2-ethyl-4-methylimidazole; X = Cl, Br, I (**2a-c**)); two polymorphs of $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_n]$ (**3a, b**); complex of zinc(II) with imidazole (im) and succinic (**4a**), adipic (**4b**) and pimelic acid (H_2pim), $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$ (**4c**), were analyzed by powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. For four compounds single crystals were prepared and the crystal and molecular structure was determined by X-ray diffraction. **2a** was synthesized by the mechanochemical method while **3a, 3b** and **4c** were obtained by solution synthesis.

(40+xxvi pages, 54 figures, 14 tables, 46 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, imidazole, mechanochemical synthesis, organic acids, X-ray structural analysis, zinc(II)

Mentor: Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

Assistant mentor: Mr. sc. Marina Tašner

Reviewers:

1. Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
3. Dr. Davor Kovačević, Professor

Substitute: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Date of exam: April 13th 2022.

§ 1. UVOD

Koordinacijski spojevi imidazola i njegovih derivata s ionima cinka imaju važnu ulogu u medicinskoj kemiji jer pokazuju značajnu biološku aktivnost kao antibakterijska, analgetička, antikancerogena i terapijska sredstva. Kao bočni ogranak aminokiseline histidin, imidazol koordinira metalne ione mnogih metaloenzima. Primjenu pronalazi i u biokemijskim istraživanjima te biotehnologiji gdje se koristi za pročišćavanje proteina obilježenih histidinskim privjeskom (niz uzastopnih histidinskih ostataka) afinitetnom kromatografijom uz imobilizirani metalni ion. Derivati imidazola primjenjuju se kao inhibitori korozije bakra i željeza. Biološka uloga kompleksa koji sadrže imidazolni prsten može se povezati s dva atoma dušika u njegovoj građi koji imaju različita svojstva: deprotonirani atom dušika može koordinirati atom prijelaznog metala, dok protonirani atom dušika sudjeluje u vodikovoj vezi. Koordinacijski spojevi Zn(II) s derivatima imidazola i organskim kiselinama iz skupine „općenito prepoznate kao sigurne“ (GRAS, engl. *Generally Regarded As Safe*) slabo su istraženi.¹⁻³

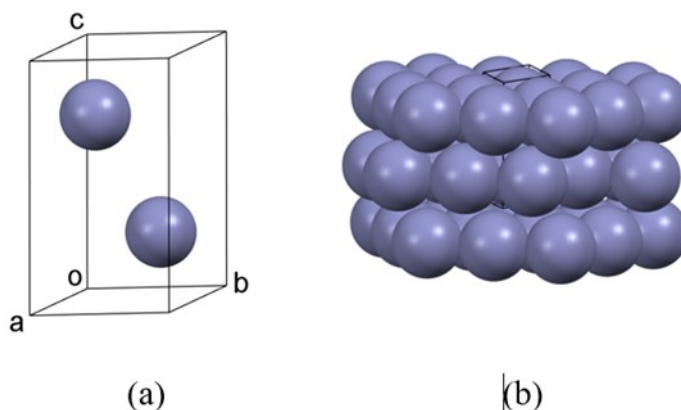
Tijekom rada pokušat će se sintetizirati i karakterizirati dvije skupine koordinacijskih spojeva: (i) koordinacijski spojevi halogenida cinka(II) s derivatima imidazola te (ii) cinka s imidazolom i nekim organskim kiselinama GRAS skupine (sukcinska, adipinska i pimelinska kiselina) s ciljem određivanja povoljnih uvjeta sinteze i preferiranog koordinacijskog okruženja iona. Koristit će se otopinska i mehanokemijska sinteza (NG (engl. *neat grinding*) – suho mljevenje i LAG (engl. *liquid assisted grinding*) – mljevenje potpomognuto tekućinom). Kao polazne supstancije koristit će se cinkov(II) klorid i cinkov(II) nitrat. Ispitat će se utjecaj omjera reaktanata na ishod reakcija. Priređeni spojevi analizirat će se metodom IR (ATR) spektroskopije i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) odnosno na jediničnom kristalu (SCXRD) za produkte za koje se prirede pogodni jedinični kristali.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Cink

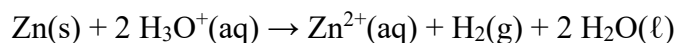
2.1.1. Fizikalna i kemijska svojstva

Cink je sivi metal koji pripada 12. skupini periodnog sustava elemenata, elektronske konfiguracije atoma $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$. Najčešće se pojavljuje u oksidacijskim stanjima I i II. Poznato je pet stabilnih izotopa cinka: Zn-64, Zn-66, Zn-67, Zn-68, Zn-70. Kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi $P6_3/mmc$ gusto pakiranoj slagalini (slika 1).^{4,5}

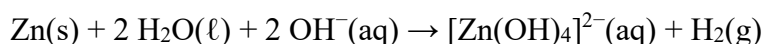


Slika 1. Prikaz jedinične ćelije Zn (a); heksagonske slagaline (b)⁶

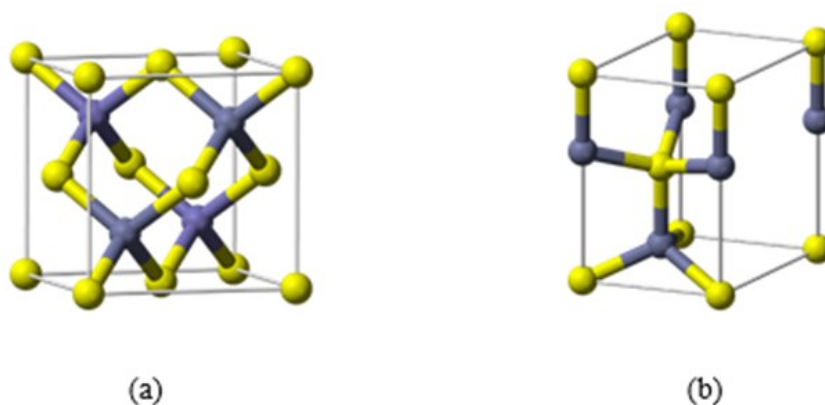
Dobar je vodič električne struje, ima nisko talište, krhak je i lomljiv. Pri temperaturi od 100–150 °C omekša i postaje rastezljiv pa se može valjati u tanke limove i izvlačiti u žicu. Na zraku je prilično stabilan jer na površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Zbog negativnog redukcijskog potencijala cink reagira s kiselinama tvoreći Zn^{2+} ione:⁴



a u lužnatim otopinama daje cinkat ione:



Budući da atomi cinka imaju ispunjenu *d* ljusku ne ubraja se među prijelazne metale, a spojevi cinka(II) su bezbojni i dijamagnetični. Glavne rude cinka su *sfalerit*, *vurcit* (ZnS) i *smitsonit* (ZnCO_3). *Sfalerit* kristalizira u kubičnom sustavu (slika 2a), a *vurcit* u heksagonskom sustavu (slika 2b).^{4,5}

Slika 2. Prikaz jedinične ćelije: (a) sfalerit; (b) vurcīt⁴

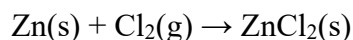
2.1.2. Koordinacijski spojevi cinka

Koordinacije koje su prisutne u spojevima cinka su tetraedarska ili oktaedarska. Primjeri spojeva s tetraedarskom koordinacijom su: cinkov sulfid (ZnS), cinkov selenid (ZnSe), i bazični cinkov acetat $[Zn_4O(OCOCH_3)_6]$, a s oktaedarskom cinkov nitrat heksahidrat $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$. Koordinacijski broj i stereokemija određeni su veličinom kationa Zn(II) i steričkim zahtjevima liganada. Tetraedarski kompleksi posebno se lako stvaraju s halogenidima i s raznim *O*-donorima. Brojni stabilni kompleksi nastaju s *N*-donorima kao što su NH_3 , amini i azaheterocikli, ali je kompleksiranje s fosfinima ograničeno. Česti su kompleksi i sa *S*-donorima.^{5,7}

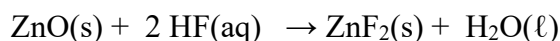
2.1.3. Spojevi cinka

2.1.3.1. Halogenidi cinka

Cinkov klorid može se prirediti izravnom sintezom u obliku bezvodne soli (slika 3):



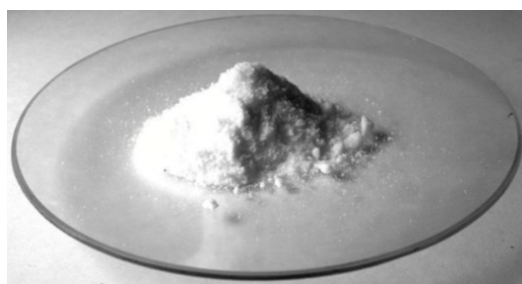
Reakcijom cinka, cinkova oksida ili cinkova sulfida s klorovodičnom kiselinom iz otopine kristalizira kao dihidrat, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$. Kristaliziranu (ili kristalnu) vodu je vrlo teško ukloniti jer nastaje $ZnOHCl$. Cinkov klorid spada među najtopljivije anorganske spojeve. Cinkov bromid, $ZnBr_2$ i cinkov jodid, ZnI_2 , dobivaju se na jednak način kao i klorid. Cinkov fluorid se priređuje reakcijom cinka i plinovitog fluora ili reakcijom cinkova oksida i fluorovodične kiseline:⁴



Slika 3. Uzorak cinkova (II) klorida⁸

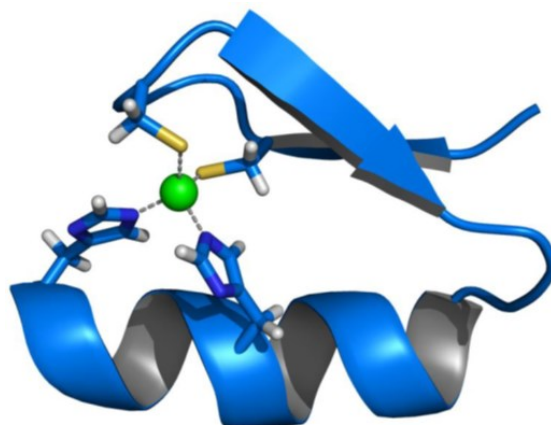
2.1.3.2. Cinkov nitrat

Cinkov nitrat priređuje se reakcijom cinka ili cinkova oksida s dušičnom kiselinom. Postoji u mnogim hidratiziranim oblicima, ali je najčešći kao heksahidrat, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (slika 4). Bezvodna se sol ne može dobiti zagrijavanjem, već se dobiva reakcijom cinka i N_2O_4 .⁷

Slika 4. Uzorak cinkova(II) nitrata heksahidrata⁹

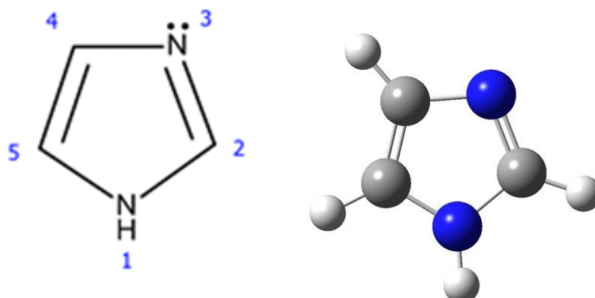
2.1.4. Biološka uloga cinka

Cink ima veliki biološki značaj budući da je po zastupljenosti drugi metal (nakon željeza) u ljudskom tijelu i nedostatak može uzrokovati razne bolesti. Esencijalni je oligoelement i ima trostruku ulogu u mehanizmu djelovanja enzima i metabolizmu općenito: katalitičku, kokatalitičku i strukturnu. Sastavni je dio više od 80 metaloenzima. Cink se na aktivna mjesta metaloenzima veže preko atoma dušika iz histidina, atoma sumpora iz cisteina i/ili atoma kisika iz glutamata i aspartata. Kao kofaktor mnogih enzima sudjeluje u sintezi i razgradnji ugljikohidrata, lipida, proteina, a važan je i za sintezu nukleinskih kiselina. U proteinima cinkovih prstiju Zn(II) je vezan za cistein i histidin (slika 5). Prisutan je i u mehanizmima djelovanja ugljične anhidraze, karboksipeptidaze i alkohol dehidrogenaze.^{5,10}

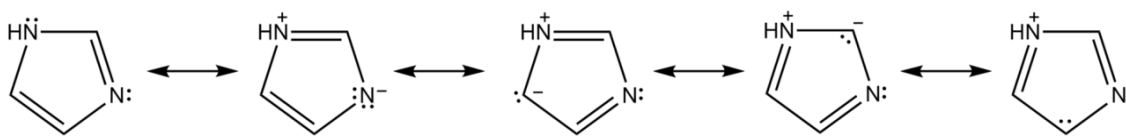
Slika 5. Prikaz modela strukture cinkova prsta¹¹

2.2. Imidazol

Imidazol (1,3-diaza-2,4-ciklopentadien, $C_3H_4N_2$) je peteročlani, aromatski heterociklički spoj koji sadrži dva dušikova atoma u molekularnoj strukturi, jedan pirolnog (N-1), a drugi piridinijskog tipa (N-3) (slika 6). Postoji u dvije ekvivalentne tautomerne forme, *1H*-imidazol i *3H*-imidazol, budući da atom vodika može biti smješten na jednom od dva atoma dušika.¹²

Slika 6. Strukturna formula i kalotni model molekule imidazola¹²

Imidazol je aromatičan spoj zbog prisutnosti šesteta π elektrona u prstenu koji postoji zbog para elektrona iz protoniranog dušikovog atoma i po jednog elektrona iz svakog od ostala četiri atoma u prstenu. Molekula imidazola može se prikazati odgovarajućim rezonantnim strukturama (slika 7).¹²

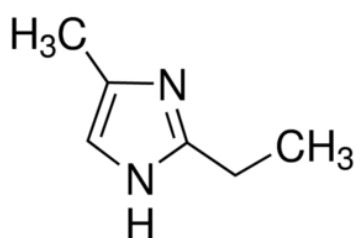
Slika 7. Prikaz rezonantnih struktura molekule imidazola¹²

Imidazol je amfoterna molekula tj. može se ponašati i kao kiselina i kao baza. Kao kiselina ima pK_a vrijednost 14,5 i nešto je kiseliji od alkohola, ali znatno manje od fenola i imida. Ako djeluje kao baza pK_a konjugirane kiseline iznosi 6,9 i oko šest puta je bazičniji od piridina. Polarna je molekula, dobro je topljiv u vodi i polarnim organskim otapalima kao što su metanol, etanol i propan-1,2-diol.¹²

Imidazolni prsten nalazi se u mnogim prirodnim spojevima (histidin, purinske baze, hemoglobin, alkaloidi...) te raznim sintetskim farmaceutskim supstancama. Imidazol i neki od njegovih derivata pokazuju značajnu biološku aktivnost kao analgetička, antibakterijska i terapijska sredstva. Biološka uloga kompleksa koji sadrže imidazolni prsten može se povezati s dva atoma dušika koji imaju različita svojstva: deprotonirani atom dušika može koordinirati atom prijelaznog metala, dok protonirani atom dušika sudjeluje u vodikovoj vezi.¹⁻³

2.2.1. 2-etil-4-metilimidazol

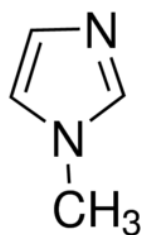
2-etil-4-metilimidazol (slika 8) je svijetložuti prah molekulske formule $C_6H_{10}N_2$ i molarne mase $110,16 \text{ g mol}^{-1}$. Dobro je topljiv u vodi, alkoholima, kiselinama, ketonima i većini ugljikovodika. Koristi se kao sredstvo za pripremu epoksidnih smola, kao međuprodukt pri proizvodnji boja, pomoćnih materijala za tekstil i pigmente. 2-etil-4-metilimidazol se koristi za sintezu polimera s poboljšanom toplinskom otpornošću i fizikalnim svojstvima.^{13,14}



Slika 8. Strukturna formula molekule 2-etil-4-metilimidazola¹³

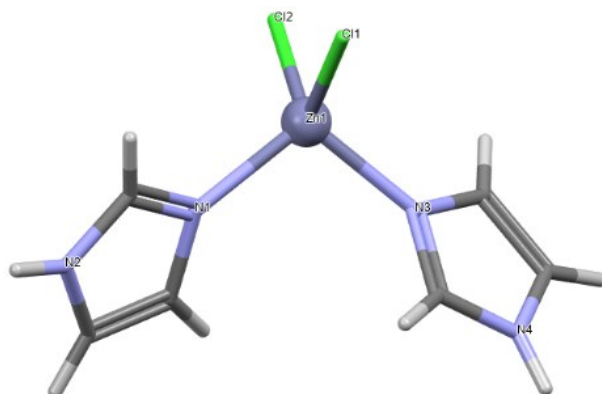
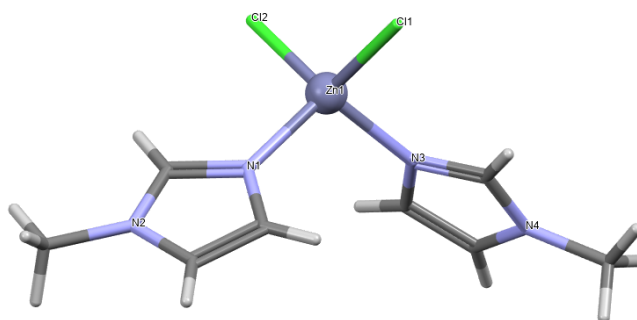
2.2.2. 1-metilimidazol

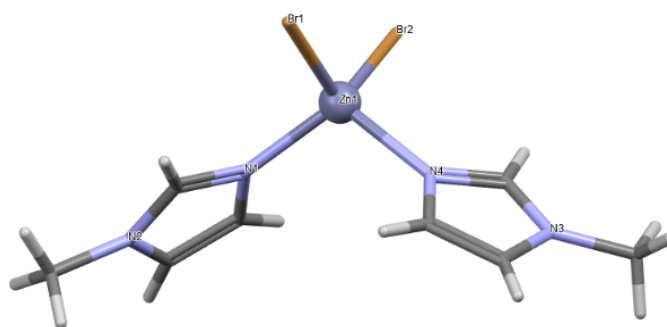
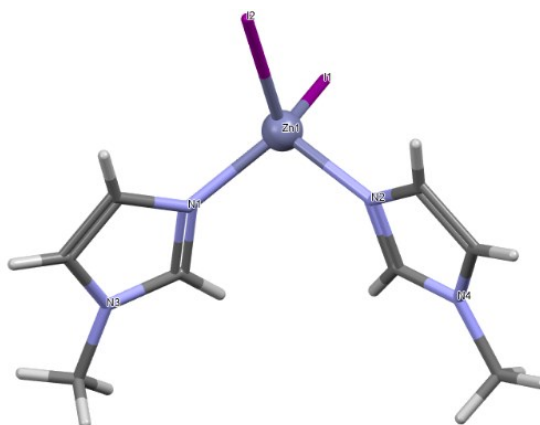
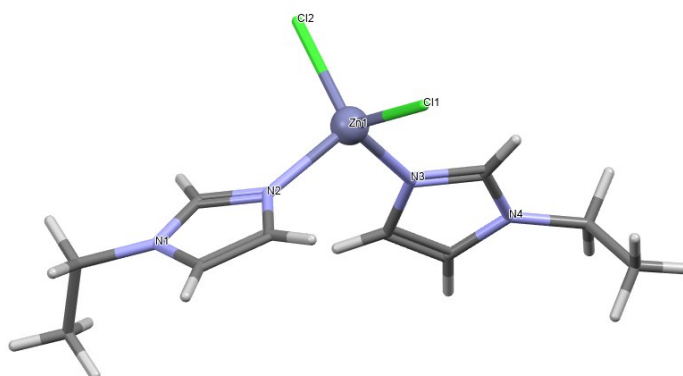
1-metilimidazol ili *N*-metilimidazol je aromatski heterociklički organski spoj molekulske formule $C_4H_6N_2$ (slika 9). Njegova *N*-metilacija uklanja mogućnost tautomerizacije koja se javlja u imidazolu i njegovim derivatima. Bezbojna je tekućina koja se koristi kao posebno otapalo i baza. Također tvori adukte s Lewisovim kiselinama.^{15,16}

Slika 9. Strukturna formula molekule 1-metilimidazola¹⁵

2.2.3. Koordinacijski spojevi Zn(II) s imidazolom i derivatima imidazola

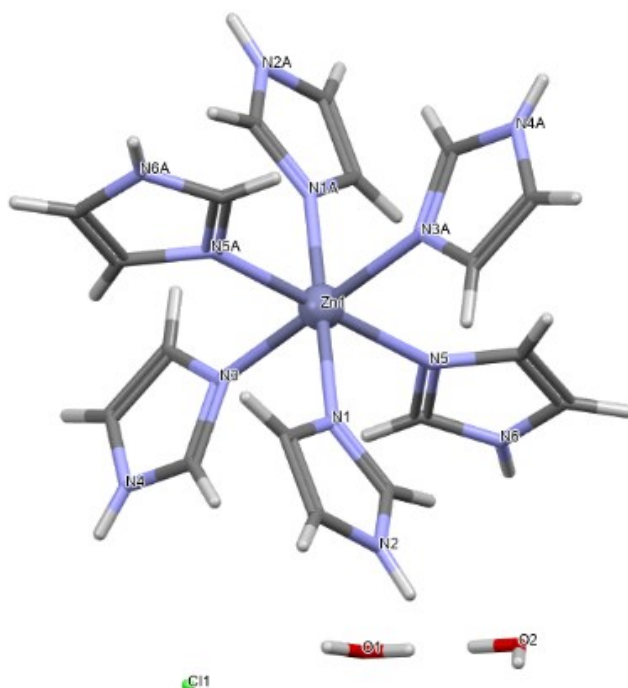
Poznat je niz koordinacijskih spojeva Zn(II) s imidazolom (im) (slika 10)¹⁷ i njegovim derivatima, npr. 1-metilimidazol (1-Meim), 2-metilimidazol (2-Meim), 1-etilimidazol (1-Etim), 2-etil-4-metilimidazol (2-Et-4-Meim) koji se koriste kao strukturni model za određene metaloenzime. U navedenim spojevima cinkov(II) ion ima nepravilnu tetraedarsku koordinaciju koja se ostvaruje preko dva halogena atoma (Cl, Br, I) i dva atoma dušika iz liganda (slike 11–14).^{18–21} Prosječne duljine veza i vrijednosti vevnih kutova za odabrane strukture prikazane su u tablici 1 i 2.

Slika 10. Prikaz molekulske strukture [ZnCl₂(im)₂], (CSD kod ZNCIMA)¹⁷Slika 11. Prikaz molekulske strukture [ZnCl₂(1-Meim)₂], (CSD kod MUVJUI02)¹⁸

Slika 12. Prikaz molekulske strukture $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_2]$, (CSD kod YADPIF)¹⁹Slika 13. Prikaz molekulske strukture $[\text{ZnI}_2(1\text{-Meim})_2]$; (CSD kod YADQUS01)²⁰Slika 14. Prikaz molekulske strukture $[\text{ZnCl}_2(1\text{-Etim})_2]$, (CSD kod VICZOX)²¹

Oktaedarska geometrija je također moguća za Zn(II), kao što je slučaj u spoju $[\text{Zn}(\text{im})_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.²² Navedeni spoj sastoji se od heksaimidazol-cink(II) iona, kloridnih iona i molekula vode. Cinkov atom je oktaedarski koordiniran sa šest dušikovih atoma iz šest imidazolnih liganada (slika 15). Duljine veza Zn–N u navedenom kompleksu nalaze se u

rasponu od 2,15 do 2,26 Å (tablica 2). Povećanje duljine veza Zn–N je očekivanog reda veličine u usporedbi s onima kod tetraedarski koordiniranog cinka (1,99–2,02 Å).



Slika 15. Prikaz molekulske strukture $[Zn(im)_6]Cl_2 \cdot 4H_2O$, (CSD kod HIMZZN)²²

Tablica 1. Duljine veza (Å) i vrijednosti veznih kutova (°) u koordinacijskom poliedru cinkova iona u navedenim kompleksima.^{17–19}

	$[ZnCl_2(im)_2]$	$[ZnCl_2(1-Meim)_2]$	$[ZnBr_2(1-Meim)_2]$
CSD kod	ZNCIMA	MUVJUI02	YADPIF
Kristalni sustav	Monoklinski	Monoklinski	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zn–X	2,258(1) 2,239(2)	2,2429(7) 2,2400(8)	2,3794(4) 2,3739(4)
Zn–N	1,995(1) 2,020(3)	2,011(2) 2,007(2)	2,007(2) 2,014(2)
N–Zn–N	105,20(2)	108,75(9)	110,20(9)
X–Zn–X	111,46(2)	118,15(3)	118,40(2)

Tablica 2. Duljine veza (Å) i vrijednosti veznih kutova (°) u koordinacijskom poliedru cinkova iona u navedenim kompleksima.^{20–22}

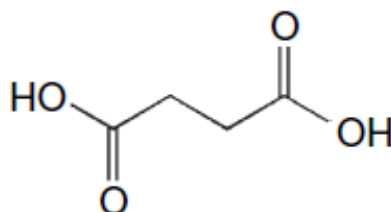
	[ZnI ₂ (1-Meim) ₂]	[ZnCl ₂ (1-Etim) ₂]	[ZnCl ₂ (im) ₆ ·4H ₂ O]
CSD kod	YADQUS01	VICZOX	HIMZZN
Kristalni sustav	Rompski	Monoklinski	Triklinski
Prostorna grupa	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P1</i>
Zn–X	2,5699(8) 2,5747(8)	2,2519(2) 2,253(2)	
Zn–N	2,018(5) 2,023(5)	1,9998(7) 2,008(7)	2,210(2); 2,214(2); 2,264(2) 2,153(2); 2,193(2); 2,192(2)
N–Zn–N	104,10(2)	108,5(3)	87,2(2); 92,9(2); 176,0(1) 91,0(2); 88,0(2); 90,6(1) 90,5(2); 178,0(1); 89,3(1) 90,4(2); 90,0(1); 179,1(1) 91,4(2); 88,8(2); 90,1(1)
X–Zn–X	114,42(3)	114,74(9)	

2.3. Organske kiseline GRAS skupina

Alifatske i aromatske kiseline koje sadrže dvije karboksilne (–COOH) skupine nazivaju se dikarboksilne kiseline. Dikarboksilne kiseline su krute tvari na sobnoj temperaturi i imaju tališta veća od tališta monokarboksilnih kiselina koje sadrže isti broj atoma ugljika, budući da postoji jača veza među molekulama uglavnom kao rezultat stvaranja vodikovih veza. Dikarboksilne kiseline su diprotonske, stoga imaju dvije konstante disocijacije, K_{α_1} i K_{α_2} . Svaka karboksilna skupina može neovisno ionizirati, ali prva karboksilna skupina općenito je mnogo kiselija od druge (niži pK_a , lakše disocira). Razlika između K_{α_1} i K_{α_2} smanjivat će se s povećanjem duljine lanca. Između ostalih kemijskih svojstava od biološkog interesa, sve su dikarboksilne kiseline stabilne u prisutnosti oksidansa, s izuzetkom oksalne kiseline, koja se može oksidirati u CO₂ pa stoga djeluje kao redukcijsko sredstvo. Učinak topline na ove kiseline ovisi o položaju karboksilnih skupina u lancu. Tako se kiseline u kojima je druga karboksilna skupina u položaju α ili β dekarboksiliraju pod utjecajem topline. Kiseline s drugom karboksilnom skupinom na položajima γ ili δ stvaraju cikličke anhidride.^{23,24}

2.3.1. Sukcinska kiselina

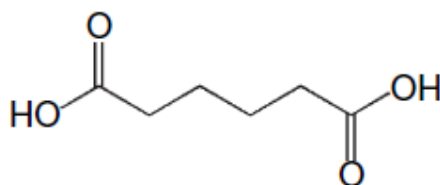
Sukcinska kiselina (etan-1,2-dikarboksilna kiselina, $C_4H_6O_4$) je simetrična dikarboksilna kiselina koja tvori bezbojne kristale (slika 16). Topljiva je u vodi i slabo topljiva u etanolu, eteru, acetonu i glicerolu. Ima značajnu ulogu u posrednom metabolizmu (tj. u Krebsovom ciklusu i glioksilatnom putu). Sintetizira se kao međuprodukt Krebsovog ciklusa, koji djeluje u aerobnim uvjetima, iz ketoglutarne kiseline pomoću ketoglutarat dehidrogenaze. Također je međuprodukt i u glioksilatnom ciklusu. Sukcinska kiselina proizvodi se katalitičkim hidrogeniranjem maleinske ili fumarne kiseline.^{24,25}



Slika 16. Strukturna formula molekule sukcijske kiseline²⁵

2.3.2. Adipinska kiselina

Adipinska kiselina (butan-1,4-dikarboksilna kiselina, $C_6H_{10}O_4$) (slika 17) je bijeli kristalni prah. Slabo je topljiva u vodi, a topljiva je u alkoholu i acetonu. Gotovo sva komercijalna adipinska kiselina se proizvodi iz cikloheksana dobivenog hidrogeniranjem benzena kroz dva procesa uzastopne oksidacije. Biološka alternativa može biti oksidacija cikloheksanola ili cikloheksanona u adipinsku kiselinu. Druge mogućnosti za biološku proizvodnju uključuju proizvodnju malih količina kiseline iz alifatskih amina ili diamina i pretvaranje monokarboksilnih kiseline u dikarboksilne kiseline.²⁴⁻²⁸

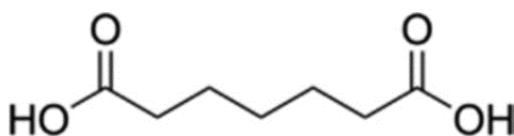


Slika 17. Strukturna formula molekule adipinske kiseline²⁵

2.3.3. Pimelinska kiselina

Pimelinska kiselina (pentan-1,5-dikarboksilna kiselina, $C_7H_{12}O_4$) je organski spoj, bijeli kristalni prah (slika 18). Najčešće korišteni put sinteze je iz cikloheksanona i salicilne kiseline.

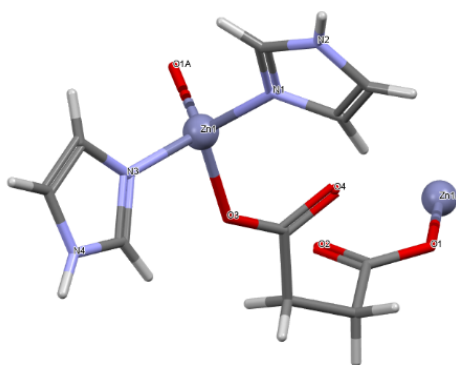
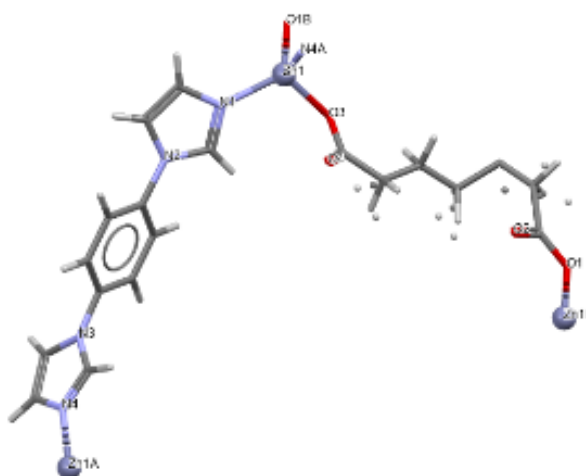
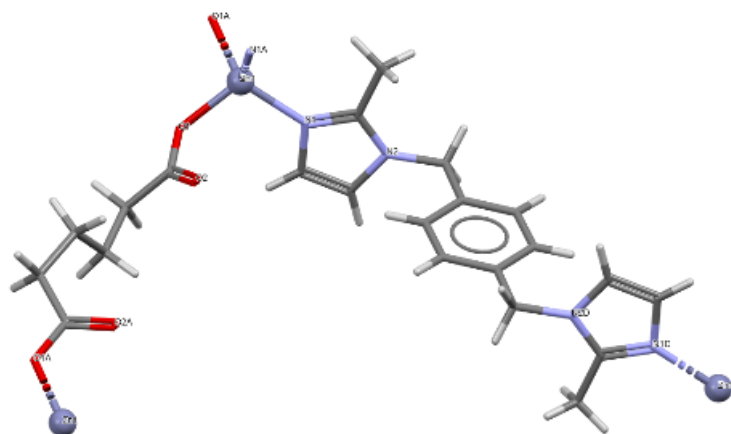
Koristi se kao preteča mnogih poliestera, poliamida i kao inhibitor korozije. Derivati pimelinske kiseline sudjeluju u biosintezi aminokiseline lizin. Neophodna je za sintezu biotina (vitamin B7). Pimelinska kiselina (koja je preteča pimeloil-CoA) sintetizira se u mnogim bakterijama ugradnjom acetatnih jedinica putem modificiranog sintetskog puta masnih kiselina pomoću O-metilnih estera. Neke bakterije i kvasac sintetiziraju pimelinsku kiselinu cijepanjem dugolančanih masnih kiselina (poput linolenske kiseline) pomoću enzima sličnog citokromu P450. Izlučuje se u povišenim količinama urinom kod osoba s poremećajima mitohondrijske i peroksisomalne β -oksidacije masnih kiselina.^{29,30}

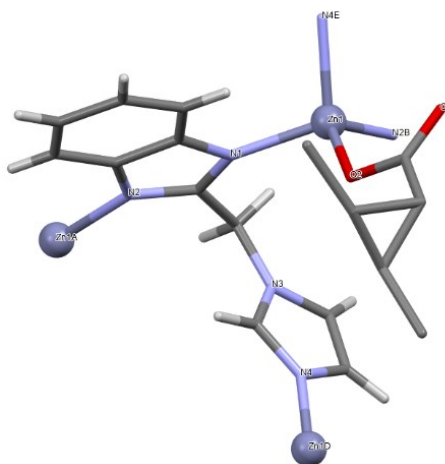


Slika 18. Strukturna formula pimelinske kiseline²⁹

2.3.4. Koordinacijski spojevi Zn(II) s derivatima imidazola i organskim kiselinama GRAS skupine

Priredjen je niz kompleksnih spojeva Zn(II) s imidazolom (im), derivatima imidazola i odabranim organskim kiselinama GRAS skupine, pimelinskom (pim), adipinskom (adi) i sukcijskom (suc): $[Zn(im)_2(suc)]_n$, $[Zn(pim)(L)] \cdot H_2O$ (L = 1,4-bis(1-imidazolil)-benzen), $\{[Zn(adi)(bmix)] \cdot (H_2O)_2\}_n$ (bmix = 1,4-bis(2-metilimidazol-1-ilmetil)benzen); $[Zn(adi)_{0.5}(imb)]_n$ (imb = 2-(1H-imidazolil-1-metil)-1H-benzimidazol), slike 19–22.^{31–34} U navedenim spojevima ligand koji sadrži imidazolnu podjedinicu je na metalni ion koordiniran pomoću dušikovog atoma imidazolnog prstena, a organska kiselina se može koordinirati *monodentatno*, *didentato* (kelatno) i *premosno*. Spomenute spojeve obilježava nepravilna tetraedarska geometrija i stvaranje koordinacijskih polimera. Duljine veza Zn–N nalaze se u rasponu od 1,955 do 2,040 Å, a duljine veza Zn–O od 1,966 do 2,018 Å.

Slika 19. Prikaz molekulske strukture $[Zn(im)_2(suc)]_n$, (CSD kod CIJWID)³¹Slika 20. Prikaz molekulske strukture $[Zn(pim)(L)] \cdot H_2O$, (CSD kod HAWDEQ)³²Slika 21. Prikaz molekulske strukture $\{[Zn(adi)(bmix)] \cdot (H_2O)_2\}_n$, (CSD kod OYOSUS)³³



Slika 22. Prikaz molekulske strukture $[Zn(adi)_{0.5}(imb)]_n$, (CSD kod WIVSOL)³⁴

2.4. Metode sinteze

2.4.1. Otopinska sinteza

Otopinska sinteza je klasična metoda sinteze koordinacijskih spojeva. Provodi se zagrijavanjem reakcijske posude s vanjskim izvorom topline pri čemu se toplinska energija prenosi s izvora na stjenke posude, a tek nakon toga na otapalo i reaktante. Otopinska sinteza, najčešće zahtijeva ekološki neprihvatljiva otapala, a nerijetko je i dugotrajna. Kod ove metode potrebno je odabrati otapalo u kojem su svi reaktanti dobro topljivi kako bi se dobila prezasićena otopina. Nastajanje produkta u otopini ovisi o brojnim parametrima: pogodnom stehiometrijskom omjeru reaktanata, vrsti otapala, različitoj topljivosti reaktanata, pH-vrijednosti otopine i dr. Taloženje (kristalizacija) produkta iz otopine postiže se isparavanjem otapala, zagrijavanjem ili hlađenjem otopine, dodatkom otapala u kojemu je produkt manje topljiv i sl.^{35,36}

2.4.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza je vrsta sinteze u čvrstom stanju kojom se u sustav dovodi mehanička energija, koja kao pokretačka sila kemijske reakcije uzrokuje povećan kontakt između čestica i povećanje specifične površine tvari. Upravo zbog toga mehanokemijska sinteza omogućuje pripremu spojeva bez korištenja ekološki neprihvatljivih otapala (npr. N,N-dimetilforamid) te bez velike količine otpada koji zaostaje nakon samog postupka sinteze. Tri su metode koje se koriste u mehanokemijskoj sintezi koordinacijskih polimera. Kod sinteze bez prisutnosti otapala (NG, engl. *neat grinding*) kruti se reaktanti melju u suhim uvjetima (u tarioniku s tučkom ili kugličnom ili vibracijskom mlinu) (slika 23). Druga metoda mehanokemijske sinteze je tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG, engl. *liquid assisted grinding*) koja koristi malu

količinu tekuće faze prilikom mljevenja ishodnih tvari da bi se ubrzala reakcija. Treća je metoda mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, engl. *ion and liquid assisted grinding*) koja uz tekuću fazu koristi i katalitičku količinu pogodne soli (najčešće neke slabo reaktivne metalne okside) koja omogućava pravilno pakiranje koordinacijskih polimera.³⁷

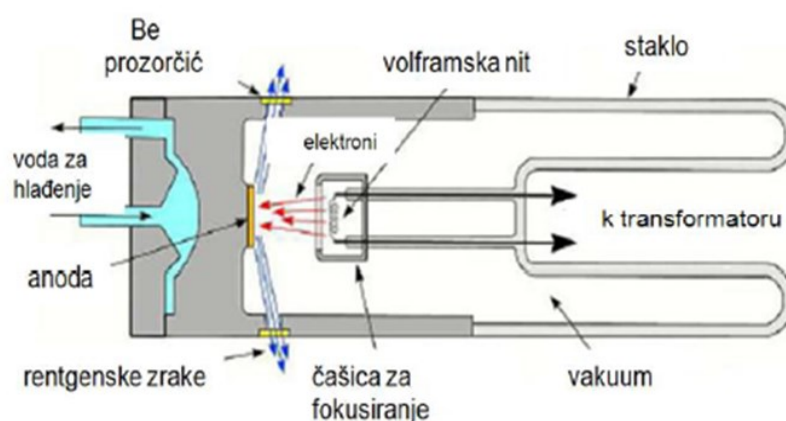


Slika 23. Prikaz vibracijskog mlina, posudica i kuglica za mljevenje³⁸

2.5. Metode karakterizacije

2.5.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku

Rendgenske zrake su elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 100 do 0,1 Å i energija od 0,125 do 125 keV. Valne duljine zračenja za rendgensku strukturnu analizu kreću se od 0,5 do 2,0 Å što odgovara razmacima između centara raspršenja u kristalu. Centri raspršenja rendgenskih zraka su elektroni atoma. Rendgensko zračenje dobiva se bombardiranjem anode pogodnog materijala s fokusirajućim elektronima ili skretanjem visoko energetskih elektrona pomoću elektromagnetskog polja. Kao izvor rendgenskog zračenja koristi se rendgenska cijev (klasična ili s rotirajućom anodom). Rendgenska cijev je stakleni ili keramički cilindar koji se sastoji od katode koja je najčešće volframska nit, anode koja može biti od različitih metala (bakar, srebro, molibden) i četiri berilijeva prozorčića kroz koje izlazi rendgensko zračenje (slika 24). Interakcijom rendgenskog zračenja s uzorkom dolazi do difrakcije koju bilježi detektor. Detektor mjeri intenzitet difraktiranog zračenja. Difrakciju opisujemo Braggovim zakonom.³⁹

Slika 24. Shematski prikaz rendgenske cijevi³⁹

Rendgenski emisijski spektar sastoji se od karakterističnih spektralnih linija i kontinuiranog dijela spektra. Iz spektra se uklanja neželjeno zračenje (kontinuirani dio zračenja i K_{β} komponenta) kako bi se dobila što jednostavnija difrakcijska slika. U tu svrhu koristimo filtere ili monokromatore.³⁹

Ovisno o vrsti uzorka koji se analizira rendgensku strukturu analizu možemo podijeliti na difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom i monokristalnom uzorku.

Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu uzorka, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine, orijentacije i veličine kristalita, za proučavanje naprezanja i deformacija u materijalu. Polikristalni uzorak sadrži velik broj kristalića s nasumičnom orijentacijom. Za mjerenje difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku koristi se difraktometar koji se sastoji od: rendgenske cijevi, goniometra s optičkim komponentama, elektroničke komponente za analogno-digitalnu pretvorbu, računala s pripadajućim programima za sakupljanje i obradu podataka (slika 25). Uređaj sadrži niz optičkih elemenata koji omogućavaju što preciznije i točnije prikupljanje podataka, a to su: sustavi proreza, Sollerov prorez, prorez za divergenciju, prorez koji sprječava raspršenje, prijemni prorez i monokromator. Difraktogram polikristalnog uzorka prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja u ovisnosti o difrakcijskom kutu. Svaki od parametara koji možemo iščitati iz difraktograma sadrži informacije o kristalnoj strukturi materijala, karakteristikama uzorka i parametrima instrumenta.³⁹



Slika 25. Prikaz goniometra suvremenog difraktometra³⁹

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku je metoda kojom se određuje kristalna struktura tj. dobije se detaljna slika molekulske i kristalne strukture odnosno parametri jedinične ćelije, položaji atoma u jediničnoj ćeliji, duljine veza, kutovi među vezama i međumolekulske interakcije. Pravilan vanjski izgled kristala rezultat je pravilnog unutrašnjeg rasporeda. Tvar je kristal ako daje oštru difrakcijsku sliku. Većina intenziteta difraktiranog zračenja koncentrirana je u relativno ostrim Bragg-ovim maksimumima. Jedinični kristali pogodni za analizu dobivaju se kristalizacijom. Tipični koraci u strukturalnoj analizi jediničnog kristala uključuju: odabir prikladnog jediničnog kristala za difrakcijski pokus, stavljanje i centriranje kristala na difraktometru, preliminarno prikupljanje difrakcijskih maksimuma, pronalaženje parametara jedinične ćelije, prikupljanje i obradu (redukcija) difrakcijskih podataka, rješavanje faznog problema, utočnjavanje i evaluaciju kristalne strukture i interpretaciju kristalne strukture.³⁹

2.5.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je analitička instrumentalna metoda koja se primjenjuje za određivanje funkcijskih skupina prisutnih u molekuli. Temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja u području valnih duljina od 0,8 do 1000 μm , odnosno valnih brojeva od 12 800 cm^{-1} do 10 cm^{-1} . Infracrveno zračenje dijeli se na tri područja: blisko (12 800–4000 cm^{-1}), srednje (4000–400 cm^{-1}) i daleko (400–10 cm^{-1}). Dva su osnovna načina vibriranja molekule: vibracije istezanja veza (simetrične i antisimetrične) i vibracije savijanja veza, odnosno promjene veznih kutova (u ravnini i izvan ravnine). U infracrvenom spektru,

koji se dobiva bilježenjem apsorpcije zračenja, vide se samo one molekulske vibracije koje su IR aktivne. Najčešće se koristi srednji IR i to od 4000 do 400 cm^{-1} . U tom području nalaze se najvažnije frekvencije molekulskih vibracija. Područje od 1400–400 cm^{-1} naziva se područje ‘otiska prsta’ u kojem se javljaju vibracije deformacije veznih kutova.⁴⁰

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za otopinsku i mehanokemijsku sintezu kompleksnih spojeva cinka(II) s derivatima imidazola i organskim kiselinama GRAS skupine korišteni su, bez pročišćavanja, polazni spojevi navedeni u tablici 3.

Tablica 3. Polazni spojevi navedenih proizvođača i čistoća.

NAZIV SPOJA	KEMIJSKA FORMULA	M_r	PROIZVOĐAČ	ČISTOĆA
Cinkov(II) klorid	ZnCl ₂	136,286	Acros Organics	98 %
Cinkov(II) bromid	ZnBr ₂	225,198	Acros Organics	98 %
Cinkov(II) jodid	ZnI ₂	319,22	Acros Organics	98 %
Cinkov(II) nitrat heksahidrat	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297,51	Sigma Aldrich	99 %
Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂	68,077	Sigma Aldrich	99 %
1-Metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	82,1	Sigma Aldrich	99 %
2-Etil-4-metilimidazol	C ₆ H ₁₀ N ₂	110,16	Sigma Aldrich	99 %
Sukcinska kiselina	C ₄ H ₆ O ₄	118,08	Acros Organics	99 %
Adipinska kiselina	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14	Acros Organics	99 %
Pimelinska kiselina	C ₇ H ₁₂ O ₄	160,16	Acros Organics	98 %
Natrijev hidroksid	NaOH	39,99	Scarlab S. L.	97 %
Trietilamin	C ₆ H ₁₅ N	101,19	Sigma Aldrich	> 99 %
Metanol	CH ₃ OH	32,04	Carlo Erba reagents	99 %
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	Carlo Erba reagents	99 %
Demineralizirana voda	H ₂ O	18,01		

3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva cinka(II) s derivatima imidazola

Za pripravu koordinacijskih spojeva cinkova(II) halogenida (X = Cl, Br, I) s 1-metilimidazolom provedene su: (a) mehanokemijska sinteza (LAG-mljevenje, 1-metilimidazol je tekućina) korištenjem vibracijskog mlina *Retch MM200*, uz frekvenciju 25 Hz, u teflonskim posudicama volumena 14 mL s po jednom čeličnom kuglicom promjera 8 mm; (b) otopinska sinteza – zagrijavanjem reakcijske smjese uz refluks.

Priprava koordinacijskih spojeva cinkova(II) halogenida (X = Cl, Br, I) s 2-etil-4-metilimidazolom provedena je miješanjem reaktanata u različitim stehiometrijskim omjerima u ahatnom tarioniku (NG-suho mljevenje).

3.2.1. Mehanokemijska sinteza

3.2.1.1. Sinteza spoja $[ZnCl_2(1-Meim)_2]$ (**1a**)

Pomiješani su cinkov(II) klorid (340 mg; 2,5 mmol) i 1-metilimidazol (5 mmol, 40 μ L) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reaktanti su miješani LAG metodom u vibracijskom mlinu. Dobivena je ljepljiva pasta koja je sušena u eksikatoru. Prekristalizacijom iz metanola nastaje spoj već poznate strukture MUVJUI02¹⁸, što je potvrđeno PXR D metodom (difraktogram praha u dodaku, slika D1).

3.2.1.2. Sinteza spoja $[ZnBr_2(1-Meim)_2]$ (**1b**)

Pomiješani su cinkov(II) bromid (563 mg; 2,5 mmol) i 1-metilimidazol (5 mmol, 40 μ L) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reaktanti su miješani LAG metodom u vibracijskom mlinu. Dobivena je svijetložuta ljepljiva pasta koja je sušena u eksikatoru. Prekristalizacijom iz etanola dobiveni su svijetložuti kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu. Nađeno je da je to već poznata struktura YADPIF¹⁹, što potvrđuje i difraktogram praha u dodatku, slika (D2).

3.2.1.3. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja cinkova(II) jodida s 1-metilimidazolom (**1c**)

Pomiješani su cinkov(II) jodid (798 mg; 2,5 mmol) i 1-metilimidazol (5 mmol, 40 μ L) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reaktanti su miješani LAG metodom u vibracijskom mlinu. Dobiven je bijeli praškasti produkt za koji se PXR D metodom pokazalo da nije nastao novi spoj već su i dalje prisutni samo reaktanti (difraktogram praha u dodatku, slika D3).

3.2.1.4. *Sinteza spoja [ZnCl₂(2-Et-4-Meim)₂] (2a)*

Cinkov(II) klorid (340 mg; 2,5 mmol) i 2-etil-4-metilimidazol (551 mg; 5 mmol) miješani su u ahatnom tarioniku bez dodatka otapala u stehiometrijskom omjeru 1:2. Dobiven je žuti praškasti produkt. Prekristalizacijom iz metanola dobiveni su igličasti kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu.

3.2.1.5. *Sinteza spoja cinkova(II) bromida s 2-etil-4-metilimidazolom (2b)*

Cinkov(II) bromid (563 mg; 2,5 mmol) i 2-etil-4-metilimidazol (551 mg; 5 mmol) miješani su u ahatnom tarioniku bez dodatka otapala u stehiometrijskom omjeru 1:2. Dobiven je žuti praškasti produkt za koji je PXRD metodom pokazano da nastaje novi spoj (difraktogram praha u dodatku, slika D5). Prekristalizacijom dobivenog praha nisu dobiveni pogodni kristali za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu.

3.2.1.6. *Sinteza spoja cinkova(II) jodida s 2-etil-4-metilimidazolom (2c)*

Cinkov(II) jodid (798 mg; 2,5 mmol) i 2-etil-4-metilimidazol (551 mg; 5 mmol) miješani su u ahatnom tarioniku bez dodatka otapala u stehiometrijskom omjeru 1:2. Dobiven je žuti praškasti produkt za koji je PXRD metodom pokazano da nastaje novi spoj (difraktogram praha u dodatku, slika D6). Prekristalizacijom dobivenog praha nisu dobiveni pogodni kristali za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu.

3.2.2. *Otopinska sinteza*

3.2.2.1. *Sinteza spoja [ZnCl₂(1-Meim)₂] (1a)*

Cinkov(II) klorid (44 mg; 0,323 mmol) je otopljen u 12 mL metanola i dodan otopini 1-metilimidazola (51,1 µL; 0,646 mmol u 12 mL metanola) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reakcijska smjesa zagrijavana je uz refluks tri sata. Dobivena je bistra, bezbojna otopina. Nakon nekoliko dana dobiven je bijeli praškasti produkt. Prekristalizacijom iz metanola nastaje spoj već poznate strukture MUVJUI02¹⁸, identičan spoju dobivenom mehanokemijskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.1.1. U prilog navedenom dani su rezultati dobiveni PXRD metodom (slika D1 u dodatku).

3.2.2.2. *Sinteza spoja [ZnBr₂(1-Meim)₂] (1b)*

Cinkov(II) bromid (73 mg; 0,323 mmol) je otopljen u 12 mL metanola i dodan otopini 1-metilimidazola (51,1 µL; 0,646 mmol u 12 mL metanola) u stehiometrijskom omjeru 1:2.

Reakcijska smjesa zagrijavana je u okrugloj tikvici uz povratno hladilo tri sata. Dobivena je bistra, bezbojna otopina. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastali su kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu. Nađeno je da je to već poznata struktura YADPIF¹⁹, identična i spoju dobivenom mehanokemijskom sintezom opisanom u poglavlju 3.2.1.2. U prilog navedenom govore i rezultati dobiveni PXRD metodom (slika D2 u dodatku).

3.2.2.3. Sinteza spoja $[ZnBr_2(1-Meim)]_n$ (**3a**) i (**3b**)

Cinkov(II) bromid (73 mg; 0,323 mmol) je otopljen u 12 mL suhog metanola i dodan otopini 1-metilimidazola (51,1 μ L; 0,646 mmol u 12 mL suhog metanola) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reakcijska smjesa zagrijavana je u okrugloj tikvici uz povratno hladilo tri sata. Dobivena je bistra, bezbojna otopina. Nakon nekoliko dana na sobnoj temperaturi nastali su kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu (**3a**). Iz iste otopine je nakon otprilike mjesec dana izdvojen kristal koji je bio drugačijeg habitusa te je izdvojen za difrakciju na monokristalu (**3b**). Rendgenskom strukturnom analizom je nađeno da su nastala dva polimorfa spoja $[ZnBr_2(1-Meim)]_n$.

3.2.2.4. Sinteza koordinacijskog spoja cinkova(II) jodida s 1-metilimidazolom (**3c**)

Cinkov(II) jodid (103 mg; 0,323 mmol) je otopljen u 12 mL metanola i dodan otopini 1-metilimidazola (51,1 μ L; 0,646 mmol u 12 mL metanola) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Reakcijska smjesa zagrijavana je uz refluks tri sata. Dobivena je bistra, bezbojna otopina. Nakon 20 dana na sobnoj temperaturi otapalo je isparilo i nastala su dva velika žuta kristala koja su se nakon kraćeg vremena raspala.

3.3. Sinteza koordinacijskih spojeva cinka(II) s imidazolom i odabranim organskim kiselinama GRAS skupine

Za pripravu koordinacijskih spojeva cinka(II) s imidazolom i odabranim organskim kiselinama GRAS skupine kao polazni spojevi, korištene su vodene otopine cinkova(II) nitrata heksahidrata i imidazola, te natrijev hidroksid (ili trietilamin), a od organskih kiselina vodene otopine sukcinjske, adipinske i pimelinske kiseline. Provedena je otopinska sinteza miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata.

3.3.1. *Sinteza koordinacijskog spoja cinka(II) s imidazolom i sukcijskom kiselinom (4a)*

Cinkov(II) nitrat heksahidrat (298 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Imidazol (68 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Sukcijska kiselina (118 mg; 1 mmol) je otopljena u 10 mL demineralizirane vode. Vodene otopine imidazola i sukcijske kiseline su pomiješane i potom je dodan trietilamin (0,3 mL; 2 mmol) kako bi došlo do deprotoniranja molekula imidazola. Otopina cinkove(II) soli dodavana je kap po kap uz miješanje na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Dokapavanjem otopine soli dolazi do zamućenja reakcijske smjese i nastajanja bijelog taloga. Analizom rezultata dobivenih PXRD metodom (slika D8 u dodatku) za pretpostaviti je da nastaje novi, djelomično kristaliničan produkt, jer se difrakcijski maksimumi reaktanata više ne uočavaju.

3.3.2. *Sinteza koordinacijskog spoja cinka(II) s imidazolom i adipinskom kiselinom (4b)*

Cinkov(II) nitrat heksahidrat (298 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Imidazol (68 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Adipinska kiselina (146 mg; 1 mmol) je otopljena u 10 mL demineralizirane vode. Vodene otopine imidazola i adipinske kiseline su pomiješane i potom je dodan natrijev hidroksid (80 mg; 2 mmol), a pH-vrijednost otopine iznosila je 9. Otopina cinkove(II) soli dodavana je kap po kap uz miješanje na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Dokapavanjem otopine soli dolazi do zamućenja reakcijske smjese i nastajanja bijelog taloga za koji je PXRD metodom potvrđeno da sadrži novi produkt, ali ostaje i dio neizreagiranih komponenti (slika D9 u dodatku).

3.3.3. *Sinteza spoja $[Zn(im)_2(pim)]_n$ (4c)*

Imidazol (68 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Pimelinska kiselina (160 mg; 1 mmol) je otopljena u 10 mL demineralizirane vode. Vodene otopine imidazola i pimelinske kiseline su pomiješane i potom je dodan trietilamin (0,3 mL; 2 mmol) kako bi došlo do deprotoniranja molekula imidazola. Otopina cinkova(II) nitrata (298 mg; 1 mmol, 5 mL) je dodavana kap po kap, iz lijevka za dokapavanje, uz miješanje na magnetskoj mješalici na sobnoj temperaturi četiri sata. Dokapavanjem otopine cinkove(II) soli dolazi do zamućenja reakcijske smjese i nastajanja bijelog taloga. Dobivena otopina je profiltrirana i filtrat je ostavljen stajati na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana nastali su bijeli kristali iz kojih je izdvojen jedinični kristal za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu.

3.4. Metode karakterizacije

3.4.1. Spektroskopske metode

Priređeni spojevi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom na uređaju *Perkin Elmer FT-IR Spectrofotometer Spectrum Two* uz totalnu refleksiju (ATR). IR spektri snimani su u rasponu 4000–400 cm^{-1} uz rezoluciju 4 cm^{-1} . Za obradu IR spektara korišten programski paket Perkin Elmer Spectrum⁴¹ uz korekciju na ATR.

3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Mjerenje difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) provedeno je na difraktometru Malvern PANalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji uz monokromatsko $\text{CuK}\alpha$ zračenje, pri sobnoj temperaturi na nosaču od silicija. Kutno područje snimanja u rasponu 2θ bilo je vrijednosti od 5 do 40°. Difrakcijski podaci su obrađeni programskim paketom Malvern Panalytical HighScore Software Suite.⁴²

3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Analiza produkata u obliku pogodnih jediničnih kristala provedena je metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijski podaci prikupljeni su na Oxford Diffraction XtaLAB Synergy-S difraktometru s bakrenom anodom (1,54184 Å) i HyPix–6000HE detektorom. Kristalne strukture su riješene direktnim metodama pomoću programa SHELXT⁴³ i utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL u sklopu programskog paketa OLEX2.⁴⁴ Dobiveni podaci vizualizirani su pomoću programa MERCURY.⁴⁵ Kristalografski podaci analiziranih spojeva prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Kristalografski podaci za spojeve [ZnCl₂(2-Et-4-Meim)₂] (**2a**), [ZnBr₂(1-Meim)]_n (**3a**), [ZnBr₂(1-Meim)]_n (**3b**) i [Zn(im)₂(pim)]_n (**4c**).

	2a	3a	3b	4c
Kemijska formula	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₄ H ₆ Br ₂ N ₂ Zn	C ₄ H ₆ Br ₂ N ₂ Zn	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₄ Zn
<i>M_r</i>	356,59	307,30	307,30	359,68
Kristalni sustav	rompski	monoklinski	rompski	triklinski
Prostorna grupa	<i>Pbca</i>	<i>Cc</i>	<i>Pbcm</i>	<i>P-1</i>
Parametri jedinične ćelije:				
<i>a</i> / Å	9,9295(7)	9,2884(4)	7,8830(11)	7,8361(5)
<i>b</i> / Å	14,2437(10)	13,5564(5)	14,8316(19)	8,1108(4)
<i>c</i> / Å	24,0085(16)	6,7201(3)	7,3538(10)	11,8729(5)
<i>α</i> / °	90	90	90	90,926(4)
<i>β</i> / °	90	101,888(4)	90	97,133(5)
<i>γ</i> / °	90	90	90	95,335(5)
Volumen jedinične ćelije, <i>V</i> / Å ³	3395,6(4)	828,03(6)	859,8(2)	745,23(7)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	8	4	4	2
Gustoća, <i>D_{calc}</i> / g cm ⁻³	1,395	2,465	2,374	1,603
Zračenje	CuK _α	MoK _α	CuK _α	Cu K _α
Valna duljina, <i>λ</i> / Å	1,54184	0,71073	1,54184	1,54184
Linearni apsorpcijski koeficijent, <i>μ</i> / mm ⁻¹	4,843	12,535	14,236	2,517
Temperatura / K	170,15	170,15	295,15	169,99(10)
<i>F</i> (000)	1472,0	576,0	576,0	372,0
Min. i maks. vrijednost indeksa sakupljenih refleksa (<i>hkl</i>)	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Min. i maks. vrijednost kuta snimanja, <i>θ</i> / °	7,364; 139,918	7,49; 67,65	11,224; 159,16 4	7,506; 162,012
Broj opaženih refleksa	13104	9221	3011	9670
Broj neovisnih refleksa	3173	2750	987	3141
<i>R</i> -faktor (svi podaci) ^a	0,0571	0,0331	0,0438	0,0509
<i>R</i> -faktor za [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] ^b	0,0472	0,0286	0,0405	0,0482
<i>R_w</i> -faktor (svi podaci) ^a	0,1393	0,0661	0,1216	0,1463
<i>R_w</i> -faktor za [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] ^b	0,1276	0,0645	0,1189	0,1428
Prikladnost modela, <i>S</i> ^c	1,107	1,022	1,149	1,158
Δρ _{min} / Δρ _{max} / eÅ ⁻³	-0,38/0,67	-0,79/0,83	-0,63/0,61	-0,51/0,71
Flackov parametar	–	-0,013(11)	–	–

$$^{(a)}R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|; ^{(b)}wR = \left[\frac{\sum (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{1/2}; ^{(c)}S = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(N_{obs} - N_{param})} \right]^{1/2}$$

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija spoja $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_2]$ (**1b**)

Produkt sinteze **1b** analiziran je difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (slika D2) i utvrđeno je da se radi o već poznatom spoju, kojeg su Hobbollahi i sur. priredili otapanjem bezvodnog cinkova(II) bromida i *N*-metilimidazola u metanolu, uz refluks u stehiometrijskom omjeru 1:2.¹⁹ Usporedbom s izračunatim difraktogramom praha navedenog spoja cinka(II) i 1-metilimidazola pohranjenog u CSD pod kodom YADPIF¹⁹ može se uočiti da difraktogram praha dobivenog spoja **1b** sadrži sve difrakcijske maksimume izračunatog difraktograma. To potvrđuje da je i mehanokemijskom sintezom moguće prirediti koordinacijski spoj $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_2]$.

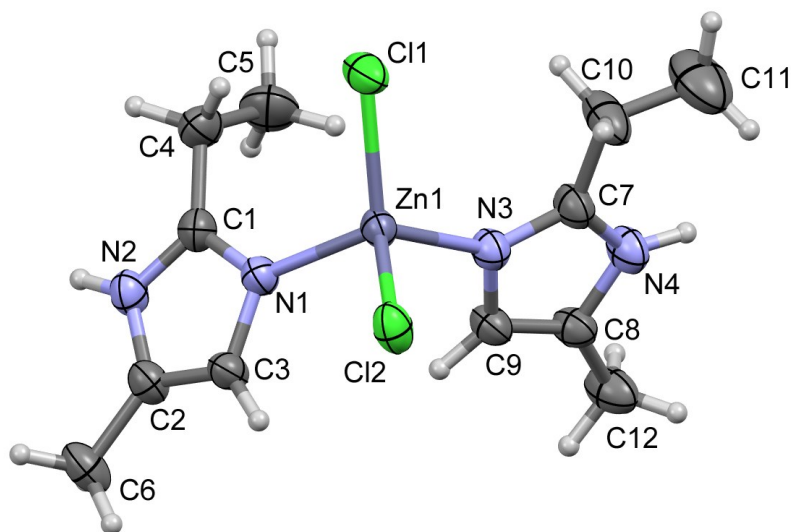
Spoj $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_2]$ kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Iz prikaza molekulske strukture (slika 12) može se uočiti da je atom cinka koordiniran s dva atoma broma i dva atoma dušika iz 1-metilimidazola. Koordinacijsko okruženje oko cinkovog iona ima nepravilnu tetraedarsku geometriju što potvrđuju odabrane duljine veza i vezni kutovi navedeni u tablici 1.

U svrhu potpunije identifikacije snimljen je IR spektar koordinacijskog spoja **1b** (slika D11 u dodatku) u kojem je vidljiva široka vrpca pri 3390 cm^{-1} koja se pripisuje vibraciji istežanja N–H veze iz 1-metilimidazola. Pri 3130 cm^{-1} prisutna je vrpca koja odgovara C–H istežanju imidazolnog prstena. Vrpce simetričnog i asimetričnog istežanja CH_3 skupine prisutne su pri 2979 cm^{-1} i 2939 cm^{-1} .

4.2. Strukturna karakterizacija spoja $[\text{ZnCl}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ (**2a**)

Analizom produkta sinteze **2a** difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (slika D4) ustanovljeno je da je kod miješanja reaktanata u stehiometrijskom omjeru 1:2 i prekrizacijom iz metanola došlo do vezanja 2-etil-4-metilimidazola i nastajanja novog spoja čija je molekulska struktura određena difrakcijom na monokristalu. Spoj $[\text{ZnCl}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi $Pbca$. Iz prikaza molekulske strukture (slika 26) može se uočiti da je atom cinka koordiniran s dva atoma klora i dva atoma dušika iz 2-etil-4-metilimidazola. Koordinacijsko okruženje oko cinkovog iona ima nepravilnu tetraedarsku geometriju što potvrđuju duljine veza i vezni kutovi koji su navedeni u tablici 5 i u skladu su s literaturnim navodima za kompleksne spojeve cinka i derivata imidazola.^{17–22}

Geometrija imidazolnih podjedinica vezanih na metalni centar u skladu je s delokalizacijom π -elektrona u prstenu.

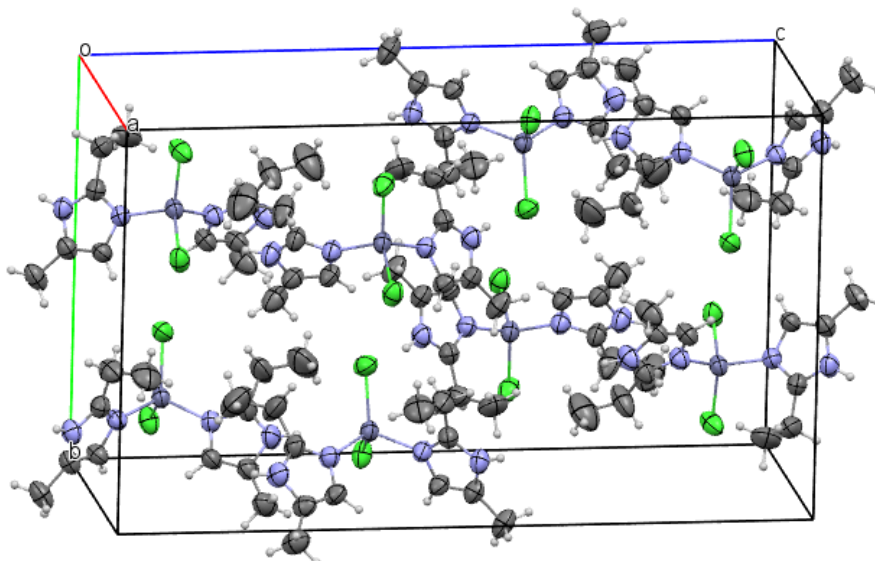


Slika 26. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksnog spoja **2a**

Tablica 5. Duljine veza (Å) i vrijednosti veznih kutova (°) u spoju **2a**.

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Zn1–Cl2	2,2560(11)	Cl1–Zn1–Cl2	111,88(5)
Zn1–Cl1	2,2416(11)	N1–Zn1–Cl2	103,62(9)
Zn1–N1	2,006(3)	N1–Zn1–Cl1	112,59(9)
Zn1–N3	2,004(3)	N3–Zn1–Cl2	108,90(10)
		N3–Zn1–Cl1	112,24(9)
		N3–Zn1–N1	107,15(14)
		C1–N1–Zn1	130,6(3)
		C3–N1–Zn1	123,1(2)
		C9–N3–Zn1	121,5(2)
		C7–N3–Zn1	132,6(3)

Pakiranje molekula spoja **2a** u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 27.



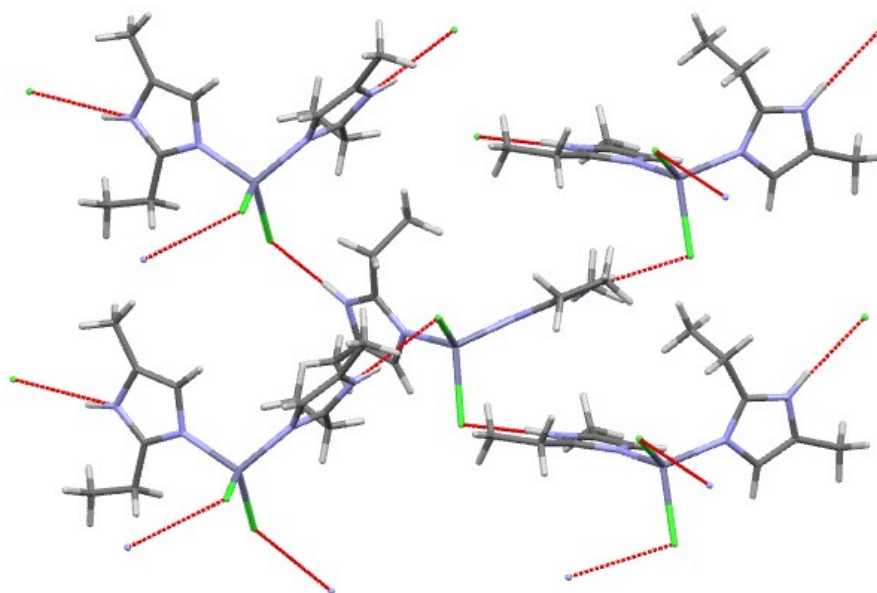
Slika 27. ORTEP prikaz pakiranja molekula u kristalnoj strukturi koordinacijskog spoja **2a**

U kristalnoj strukturi molekule su međusobno povezane mrežom vodikovih veza (slika 28). Donori u vodikovim vezama su: protonirani dušikovi atomi imidazolnog prstena (N4) i (N2). Dušikov atom imidazolnog prstena (N4) stvara vodikovu vezu u kojoj je akceptor atom klora (Cl2), a dušikov atom imidazolnog prstena (N2) stvara vodikovu vezu u kojoj je akceptor atom klora (Cl1). Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **2a** prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Geometrijski parametri vodikovih veza u kompleksnom spoju **2a**.

D–H···A	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °
N2–H2···Cl1 ⁽ⁱ⁾	0,88	2,32	3,187(3)	167
N4–H4···Cl2 ⁽ⁱⁱ⁾	0,88	2,34	3,175(4)	159

Simetrijski operator:(i) $1/2+x, 3/2-y, 1-z$; (ii) $1/2+x, +y, 3/2-z$

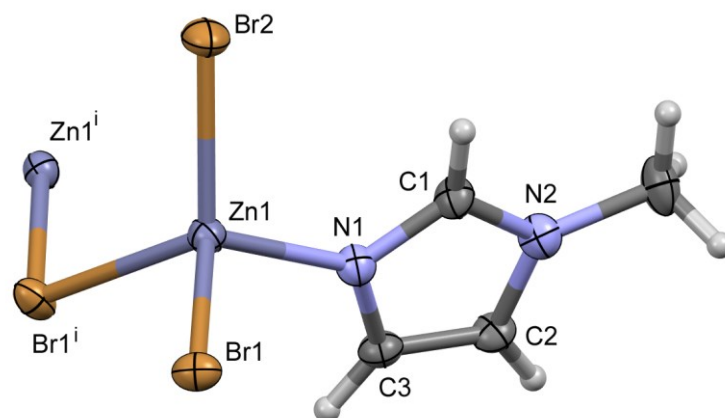
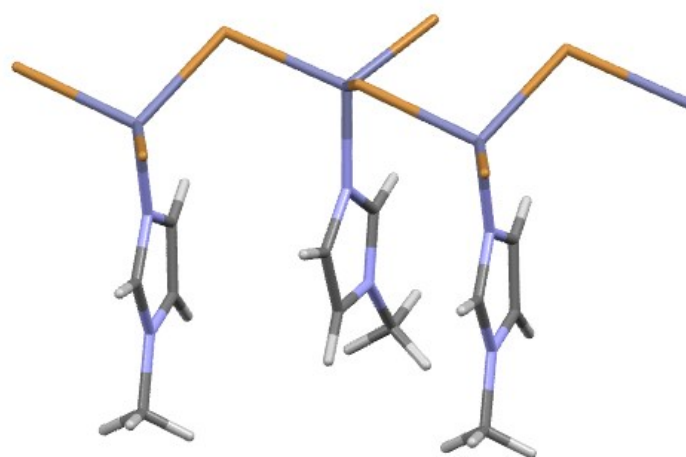


Slika 28. Prikaz pakiranja spoja **2a**; motiv vodikovih veza označen je crveno

U IR spektru koordinacijskog spoja **2a** (slika D13 u dodatku) prisutna je vrpca pri 3191 cm^{-1} koja se pripisuje C–N isteznim vibracijama imidazolnog prstena. Dok su u području od $1644\text{--}1453\text{ cm}^{-1}$ vidljive vrpce koje se pripisuju C=C i C=N istezanju imidazolnog prstena.

4.3. Strukturna karakterizacija spoja $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$ (**3a**)

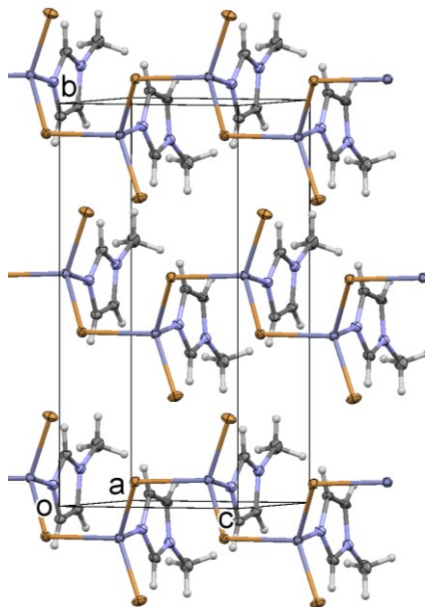
Analizom spoja **3a** difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (slika D7) ustanovljeno je da je otopinskom sintezom došlo do vezanja 1-metilimidazola i nastajanja novog spoja čija je molekulska struktura određena difrakcijom na monokristalu. Spoj $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$ kristalizira u monoklinskom sustavu u necentrosimetričnoj prostornoj grupi *Cc*. Iz prikaza molekulske strukture (slika 29) može se uočiti da je atom cinka koordiniran s tri atoma broma i jednim atomom dušika iz 1-metilimidazola. Jedan bromov atom je premošćujući te nastaju 1D polimeri duž osi *c* (slika 30, slika 31). Koordinacijsko okruženje oko cinkovog iona ima nepravilnu tetraedarsku geometriju. Duljine veza i vrijednosti veznih kutova u molekuli spoja **3a** navedeni su u tablici 7 i u skladu su s literaturnim navodima za koordinacijske spojeve cinka i derivata imidazola.^{17–22}

Slika 29. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksnog spoja **3a**Slika 30. Prikaz dijela polimerne strukture spoja **3a**Tablica 7. Duljine veza (Å) i vrijednosti vevnih kutova (°) u spoju **3a**.

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi vevnog kuta	Kut / °
Br1–Zn1	2,4542(6)	Zn1–Br1–Zn1 ⁽ⁱ⁾	104,92(2)
Br1–Zn1 ⁽ⁱ⁾	2,4739(6)	Br1–Zn1–Br1 ⁽ⁱⁱ⁾	102,73(2)
Br2–Zn1	2,3363(6)	Br2–Zn1–Br1	116,56(3)
Zn1–N1	1,973(4)	Br2–Zn1–Br1 ⁽ⁱⁱ⁾	108,83(3)
		N1–Zn1–Br1	109,55(11)
		N1–Zn1–Br1 ⁽ⁱⁱ⁾	109,64(12)
		N1–Zn1–Br2	109,25(12)
		C1–N1–Zn1	123,6(3)
		C3–N1–Zn1	130,0(3)

Simetrijski operator: (i) $x, 1-y, 1/2+z$; (ii) $x, 1-y, -1/2+z$

Pakiranje molekula spoja **3a** u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 31. Svi 1-metilimidazolni ligandi su usmjereni prema istoj strani jedinične ćelije. Među lancima su prisutne slabe van der Waalsove sile.

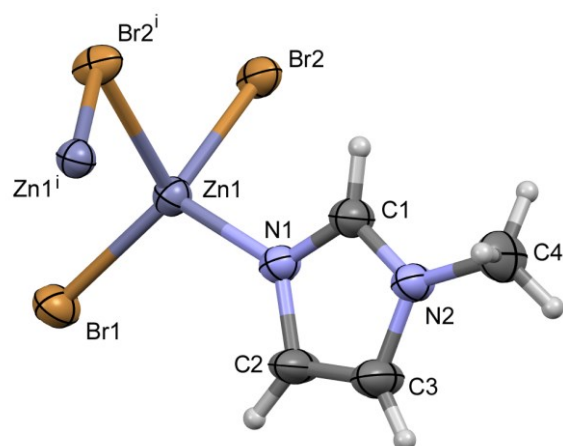
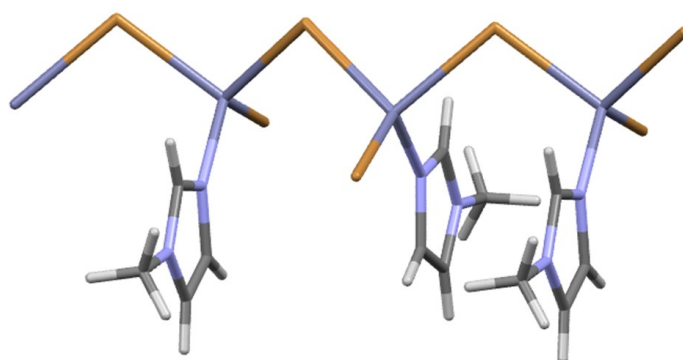


Slika 31. ORTEP prikaz pakiranja molekula u kristalnoj strukturi koordinacijskog spoja **3a**

U IR spektru koordinacijskog spoja **3a** (slika D14 u dodatku) vidljiva je vrpca pri 3121 cm^{-1} koja odgovara C–H isteznim vibracijama imidazolnog prstena. U području od $1597\text{--}1537\text{ cm}^{-1}$ uočene su vrpce koje se pripisuju C=C i C=N istezanju imidazolnog prstena.

4.4. Strukturna karakterizacija spoja $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$ (**3b**)

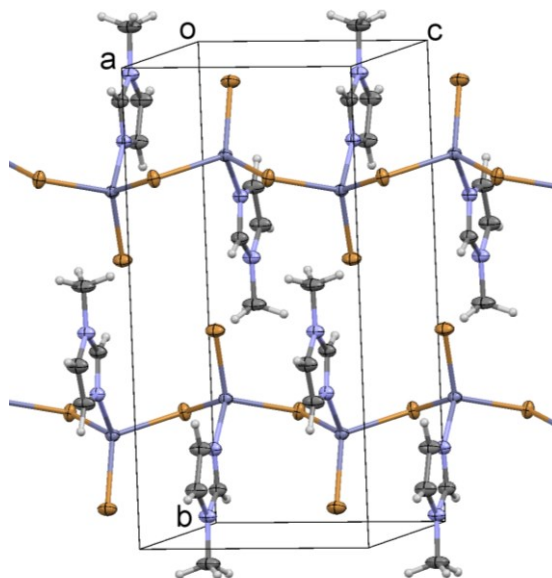
Analizom spoja **3b** ustanovljeno je da je otopinskom sintezom došlo do vezanja 1-metilimidazola i nastajanja novog spoja čija je molekulska struktura određena difrakcijom na monokristalu. Spoj **3b** je novi polimorf jer ima jednaku kemijsku formulu kao i **3a**, ali kristalizira u rompskom sustavu u centrosimetričnoj prostornoj grupi *Pbcm*. Iz prikaza molekulske strukture (slika 32) može se uočiti da je atom cinka koordiniran s tri atoma broma i jednim atomom dušika iz 1-metilimidazola. Jedan bromov atom je premošćujući te nastaju 1D polimeri duž osi *c* (slika 33, slika 34). Koordinacijsko okruženje oko cinkovog iona ima nepravilnu tetraedarsku geometriju. Duljine veza i vezni kutovi u molekuli spoja **3b** navedeni su u tablici 8 i u skladu su s literaturnim navodima za kompleksne spojeve cinka i derivata imidazola.^{17–22}

Slika 32. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksnog spoja **3b**Slika 33. Prikaz dijela polimerne strukture spoja **3b**Tablica 8. Duljine veza (Å) i vrijednosti veznih kutova (°) u spoju **3b**.

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Br2–Zn1 ⁽ⁱ⁾	2,4678(7)	Zn1 ⁽ⁱ⁾ –Br2–Zn1	102,12(4)
Br2–Zn1	2,4678(7)	Br2 ⁽ⁱⁱ⁾ –Zn1–Br2	96,31(4)
Zn1–Br1	2,3343(11)	Br1–Zn1–Br2 ⁽ⁱⁱ⁾	115,37(2)
Zn1–N1	1,982(5)	Br1–Zn1–Br2	115,37(2)
		N1–Zn1–Br2 ⁽ⁱⁱ⁾	106,49(10)
		N1–Zn1–Br2	106,49(10)
		N1–Zn1–Br1	114,86(16)
		C1–N1–Zn1	125,0(5)
		C2–N1–Zn1	128,6(5)

Simetrijski operator: (i) $+x, 3/2-y, -1/2+z$; (ii) $+x, +y, 3/2-z$

Pakiranje molekula spoja **3b** u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 34. Struktura ima visok stupanj simetrije jer svi atomi (osim vodikovih atoma metilne skupine) leže na ravninama simetrije koje su paralelne s (001). Među lancima su prisutne slabe van der Waalsove sile.



Slika 34. ORTEP prikaz pakiranja molekula u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja **3b**

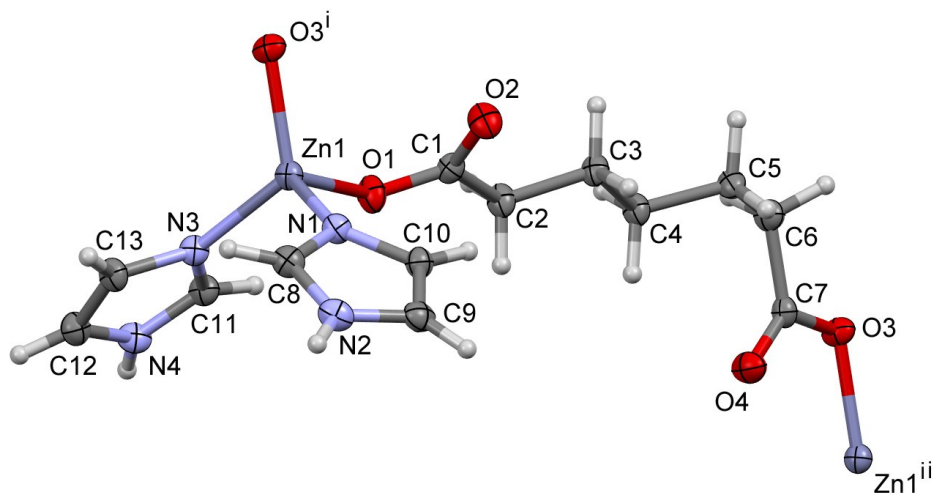
4.5. Strukturna karakterizacija spoja $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$ (**4c**)

Spoj **4c** analiziran je metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Usporedbom rendgenskih difraktograma (slika D10) praškastih uzoraka spoja **4c** i polaznih spojeva (imidazol i pimelinska kiselina) moglo se pretpostaviti da je došlo do vezanja imidazola, pimelinske kiseline i nastajanja novog spoja.

U prilog potpunijoj identifikaciji priređenog produkta snimljen je IR spektar imidazola, pimelinske kiseline i spoja **4c** (slike D15, D16, D17 u dodatku). Kod slobodne pimelinske kiseline u valnom području na približno 3000 cm^{-1} uočava se široki maksimum O–H istežne vibracije zajedno s istežnim vibracijama C–H skupine alifatskog lanca. Vrpca antisimetričnog istežanja karboksilatne skupine pojavljuje se pri 1685 cm^{-1} dok se vrpca simetričnog istežanja karboksilatne skupine javlja pri 1471 cm^{-1} i 1430 cm^{-1} . U IR spektru koordinacijskog spoja **4c** uočava se vrpca pri valnom broju 3040 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost vrpce O–H skupine. Vrpce antisimetričnog i simetričnog istežanja karboksilatne skupine pomaknute su prema nižim valnim brojevima (1615 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1452 cm^{-1}). U IR spektru imidazola prisutne su vrpce pri 3128 cm^{-1} i $1541\text{--}1448\text{ cm}^{-1}$, koje odgovaraju vibracijama istežanja odnosno vibracijama deformacije slobodne N–H, što je u skladu s literaturnim navodima.⁴⁶ U

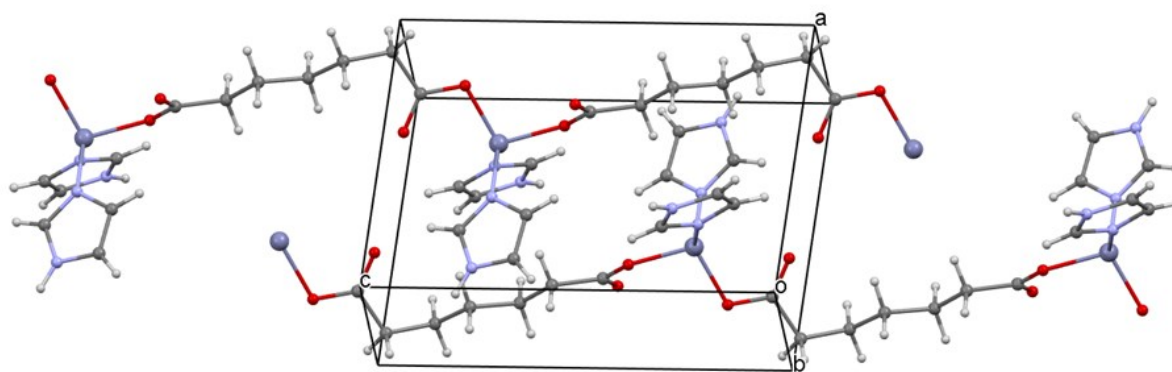
IR spektru koordinacijskog spoja **4c** vidljiv je pomak kod vrpce istezanja (3121 cm^{-1}) i vrpce deformacije (1422 cm^{-1}) N–H veze. Vezanjem liganda i nastajanjem metal–dušik veze slabi N–H veza pa se odgovarajuće vibracijske vrpce pomiču u područje nižih valnih brojeva.

Rendgenskom strukturnom analizom potvrđena je molekulska struktura $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$ koja je pretpostavljena na temelju vibracijske spektroskopije. Spoj $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$ kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi $P-1$. Iz prikaza molekulske strukture (slika 35) može se uočiti nepravilna tetraedarska koordinacija iona cinka koju čini s dva kisikova atoma karboksilatnih skupina pimelinske kiseline i dva dušikova atoma imidazola.



Slika 35. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksnog spoja **4c**

Pakiranje spoja u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 36. Duljine veza i vrijednosti vrnih kutova u spoju **4c** navedeni u tablici 9 u skladu su s literaturnim navodima za koordinacijske spojeve cinka s imidazolom i organskim kiselinama GRAS skupine.^{31–34}

Slika 36. ORTEP prikaz pakiranja molekula u kristalnoj strukturi kompleksnog spoja **4c**Tablica 9. Duljine veza (Å) i vrijednosti veznih kutova (°) u spoju **4c**.

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Zn1–O3 ⁽ⁱ⁾	1,969(2)	O3 ⁽ⁱ⁾ –Zn1–N3	117,41(10)
Zn1–O1	1,951(2)	O3 ⁽ⁱ⁾ –Zn1–N1	116,32(10)
Zn1–N3	2,019(2)	O1–Zn1–O3 ⁽ⁱ⁾	105,11(10)
Zn1–N1	2,006(2)	O1–Zn1–N3	95,53(10)
		O1–Zn1–N1	108,91(10)
		N1–Zn1–N3	110,90(10)
		C7–O3–Zn1 ⁽ⁱⁱ⁾	110,30(18)
		C1–O1–Zn1	126,48(19)
		C11–N3–Zn1	121,5(2)
		C13–N3–Zn1	132,2(2)
		C8–N1–Zn1	124,5(2)
		C10–N1–Zn1	126,0(2)

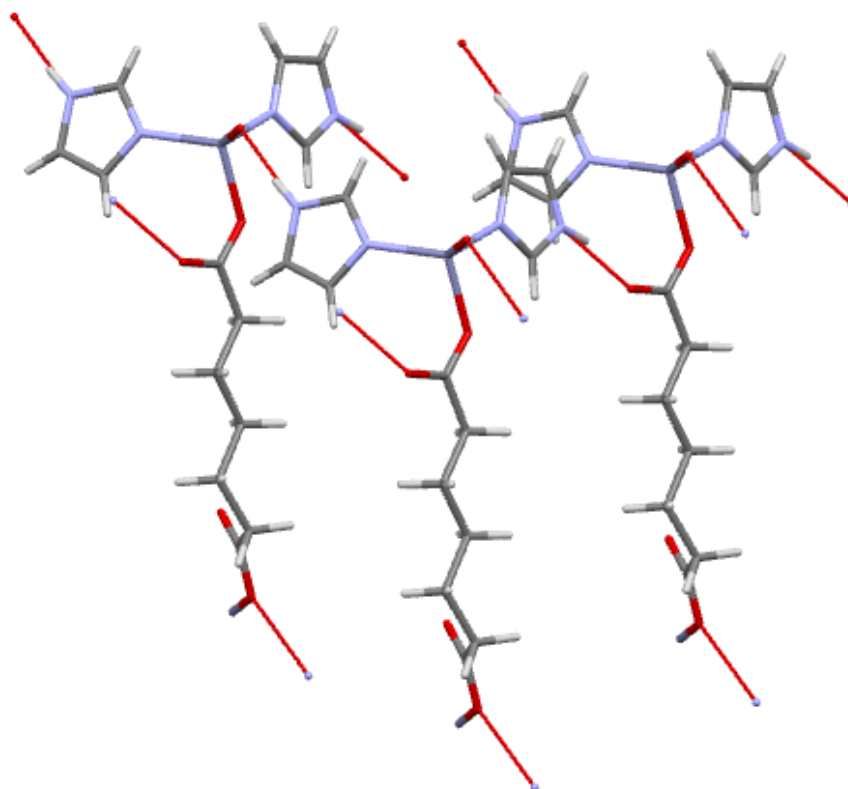
Simetrijski operator: (i) $x, +y, 1+z$; (ii) $x, +y, -1+z$

U kristalnoj strukturi molekule su međusobno povezane mrežom vodikovih veza (slika 37). Donori u vodikovim vezama su dušikovi atomi imidazolnog prstena (N2) i (N4). 1D lanci povezani su vodikovima vezama N2–H2 \cdots O3⁽ⁱ⁾ tvoreći 2D mrežu. Takva 2D struktura tvori 3D mrežu putem vodikovih veza N4–H4 \cdots O2⁽ⁱⁱ⁾. Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **4c** prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Geometrijski parametri vodikovih veza u koordinacijskom spoju **4c**.

D–H···A	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °
N2–H2···O3 ⁽ⁱ⁾	0,88	1,90	2,771(3)	168,8
N4–H4···O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0,88	1,90	2,753(3)	164,4

Simetrijski operator:(i) $-1+x, +y, 1+z$; (ii) $+x, 1+y, +z$



Slika 37. Prikaz pakiranja molekula spoja **4c** u kristalnoj strukturi; motiv vodikovih veza označen je crveno

§ 5. ZAKLJUČAK

Istražena je mogućnost nastajanja koordinacijskih spojeva cinkovih(II) halogenida s derivatima imidazola te cinka(II) s imidazolom i jednom od odabranih organskih kiselina (sukcinska, adipinska, pimelinska). U tu svrhu proveden je niz otopinskih i mehanokemijskih sintetskih reakcija. Dobiveni produkti analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i infracrvenom spektroskopijom. Za četiri spoja za koja su priređeni kvalitetni jedinični kristali određena je kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ustanovljeno je da se pojedine otopinske sinteze mogu zamijeniti mehanokemijskim sintezama. Ovaj doprinos je značajan u vidu sigurnije i čistije sinteze odnosno razvoja „zelene kemije“.

Klasičnom otopinskom sintezom cinkova(II) klorida i 1-metilimidazola u metanolu te prekrizacijom produkta iz metanola nastaje spoj $[\text{ZnCl}_2(1\text{-Meim})_2]$, **1a**, već poznate strukture MUVJUI02, identičan spoju dobivenom mehanokemijskom sintezom cinkova(II) klorida i 1-metilimidazola i prekrizacijom iz metanola. Sintezom cinkova(II) bromida i 1-metilimidazola u metanolu nastaje spoj $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})_2]$, **1b**, već poznate strukture YADPIF, identičan spoju dobivenom mehanokemijskom sintezom cinkova(II) bromida i 1-metilimidazola i prekrizacijom iz etanola. Spoj **1b** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$.

Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja cinkova(II) jodida s 1-metilimidazolom, **1c**, nije bilo uspješan jer je nastala smjesa neizreagiranih polaznih spojeva. Također ni klasična otopinska sinteza metanolnih otopina cinkova(II) jodida i 1-metilimidazola, **3c**, nije rezultirala karakterizacijom spoja jer su nastala dva velika kristala koja su se nakon kraćeg vremena raspala.

Mehanokemijskom reakcijom cinkova(II) klorida i 2-etil-4-metilimidazola te prekrizacijom iz metanola dobiven je spoj $[\text{ZnCl}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ (**2a**) koji kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi $Pbca$. Reakcijom cinkova(II) bromida i 2-etil-4-metilimidazola dobiven je produkt $[\text{ZnBr}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$ (**2b**), a reakcijom cinkova(II) jodida i 2-etil-4-metilimidazola dobiven je produkt **2c**, no prekrizacijom nisu nastali kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu.

Klasičnom otopinskom sintezom cinkova(II) bromida i 1-metilimidazola u metanolu nastala su dva polimorfa, $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$, **3a** i $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$, **3b**. Određena je kristalna i molekulska struktura i utvrđeno je da **3a** kristalizira u monoklinskom sustavu u necentrosimetričnoj prostornoj grupi *Cc*, a **3b** kristalizira u rompskom sustavu u centrosimetričnoj prostornoj grupi *Pbcm*. Oba su građena od polimernih lanaca.

Otopinskom sintezom vodenih otopina cinkova(II) nitrata heksahidrata, imidazola i sukcininske kiseline dolazi do nastajanja djelomično kristaliničnog produkta **4a**. Sintezom vodenih otopina cinkova(II) nitrata heksahidrata, imidazola i adipinske kiseline dolazi do nastajanja produkta **4b**, ali i smjese neizreagiranih polaznih spojeva. Sintezom vodenih otopina cinkova(II) nitrata heksahidrata, imidazola i pimelinske kiseline dolazi do nastajanja spoja $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$, (**4c**) kojem je određena kristalna i molekulska struktura te je utvrđeno da kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi *P-1*.

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

ATR – prigušena totalna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*)

bmix – 1,4-bis(2-metilimidazol-1-ilmetil)benzen)

CCD – *Charge Coupled Device*

1-Etim – 1-etilimidazol

2-Et-4-Meim – 2-etil-4-metilimidazol

GRAS – skupina organskih kiselina „općenito opisane kao sigurne“, engl. *Generally Regarded As Safe*

H₂suc – sukcinjska kiselina

H₂pim – pimelinska kiselina

H₂adi – adipinska kiselina

ILAG – mljevenje uz dodatak katalitičke količine tekućine i jednostavnih ionskih spojeva (engl. *ion-liquid assisted grinding*)

im – imidazol

imb – 2-(1H-imidazolil-1-metil)-1H-benzimidazol)

I – intenzitet difrakcijskog maksimuma

IR – infracrvena spektroskopija

LAG – mljevenje potpomognuto tekućinom (engl. *liquid assisted grinding*)

L – 1,4-bis(1-imidazolil)-benzen)

1-Meim – 1-metilimidazol

Mr – relativna molekulska masa

NG – suho mljevenje (engl. *neat grinding*)

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

SCXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

T – temperatura

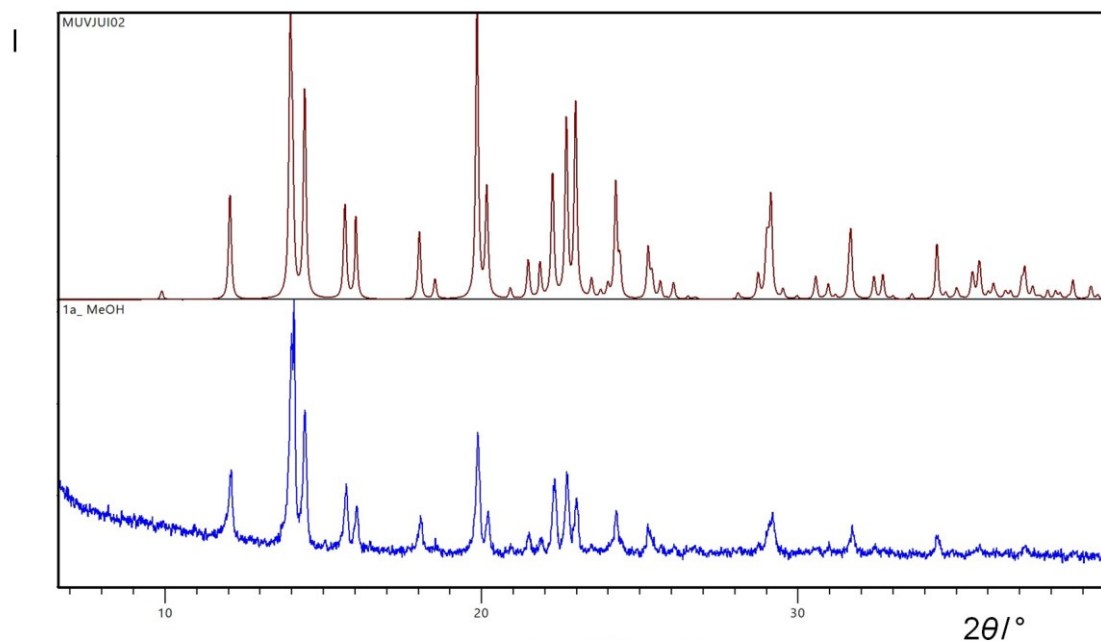
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. Y-J. Mu, J-X. Xie, Y-G. Ran, B. Han, G-F. Qin, *Polyhedron* **89** (2015) 20–28.
2. S. Rojas, T. Devic, P. Horcajada, *J. Mater. Chem. B* **5** (2017) 2560–2573.
3. Z. J. Lin, J. Lu, M. Hong, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5867–5895.
4. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
5. J. Burgess, R.H. Prince, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2006.
6. Bergerhoff, G., Brown, I.D., *Inorganic crystal structure database. Crystallographic Databases*, Bonn/Cambridge/Chester: International Union of Crystallography, 1987, Verzija ICSD-Desktop (2022).
7. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, England, 2005.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc> (datum pristupa 6. rujna 2021.)
9. K. Konopka, *Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva cinka, kobalta i kroma s miješanim ligandima*, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2018.
10. M. K. Buczkowska, *Synthesis, characterization, antitumor and antimicrobial activities of heterocyclic transition metal complexes*, Inauguraldissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2001.
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_finger (datum pristupa 6. rujna 2021.)
12. D. H. Romero, V. E. T. Heredia, O. Garcia-Barradoas, M. E. M. Lopez, E. S. Pavon, *J. Biol. Chem.* **2** (2014) 45–83.
13. <https://www.fishersci.no/shop/products/2-ethyl-4-methylimidazole-96-1/11412468> (datum pristupa 11. kolovoza 2021.)
14. https://cvcthermoset.com/chemical_group/omicure-24emi/ (datum pristupa 11. kolovoza 2021.)
15. <https://en.wikipedia.org/wiki/1-Methylimidazole> (datum pristupa 10. kolovoza 2021.)
16. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/326/2> (datum pristupa 10. kolovoza 2021.)

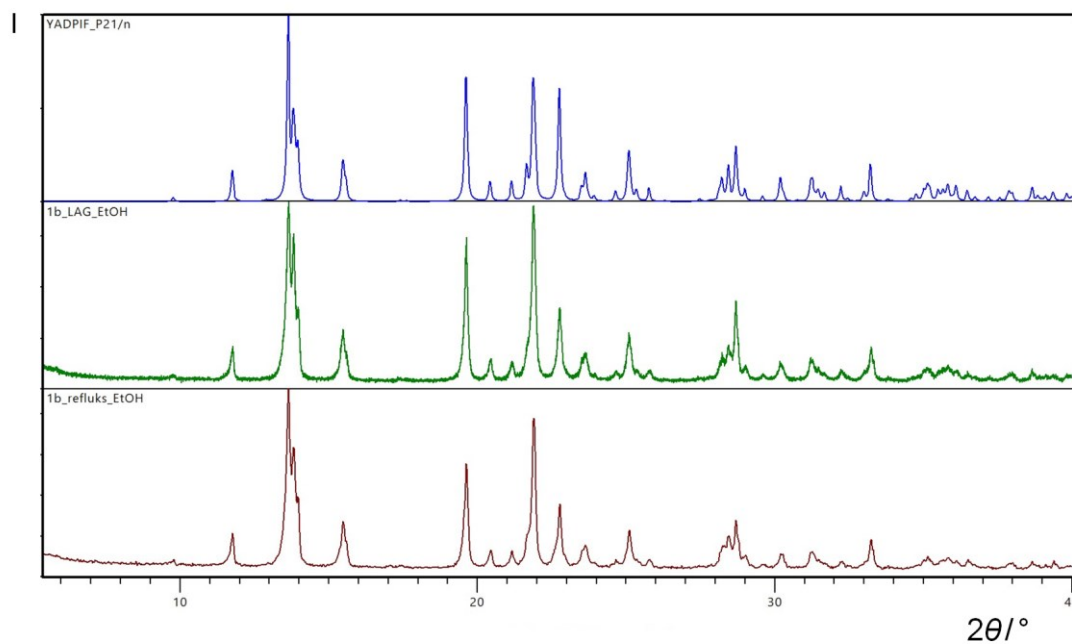
17. B. K. S. Lundberg, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 901–909.
18. A. di Santo, G. A. Echeverría, O. E. Piro, H. Pérez, A. ben Altabef, and D. M. Gil, *J. Mol. Struct.* **1134** (2017) 492–503. *J. Mol. Struct.*
19. E. Hobbollahi, B. Veselkova, M. List, G. Redhammer, and U. Monkowius, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **71** (2016) 1269–1277.
20. A. Zamani, M. Salehi, S. M. Sajjadi, M. Kubicki, G. Dutkiewicz, A. Khaleghian, *J. Coord. Chem.* **67** (2014) 1782–1793.
21. J. Li, B. C. Noll, W. R. Scheidt, *Acta Crystallogr.* **E63** (2007) m1048–m1049.
22. C. Sandmark, C. I. Brändén, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 993–999.
23. J. Moreno, R. Peinado, *Enological Chemistry*, Elsevier Inc. Academic Press, SAD 2012.
24. M.S. Parmar, *Encyclopedia of Toxicology*, Vol. **2** Elsevier Inc. Academic Press, SAD 2014.
25. I. Goldberg, J.S. Rokem, *Encyclopedia of Microbiology*, Elsevier Inc. Academic Press, 2009.
26. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/sigma/a26357> (datum pristupa 6. kolovoza 2021.)
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Adipic_acid (datum pristupa 6. kolovoza 2021.)
28. <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/a/adipic-acid.html>
29. G.F. Trindade, J.M. Ferreira, M.L. Abel, M.A. Baker, J.F. Watts, *Surface Science Spectra* **24** (2017).
30. <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000857> (datum pristupa 6. kolovoza 2021.)
31. S. Demir, G. K. Kantar, Y. Topcu, Q. Li, *Transition Met. Chem.* **37** (2012) 257–263.
32. F. H. Zhao, Y. X. Che, J. M. Zheng, *Inorg. Chem. Comm.* **17** (2012) 99–103.
33. J. C. Geng, G. H. Cui, C. H. Jiao, T. F. Liu, C. H. He, *J. Chin. Chem. Soc.* **59** (2012) 704–709.
34. X. Wang, M. Yu, T. Li, X. Meng, *Inorg. Chem. Comm.* **40** (2014) 187–189.
35. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
36. J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 143–162.
37. J. L. Do, T. Frišćić, *ACS Cent. Sci.*, **3** (2017) 13–19.
38. A. Puškarić, *Solvotermalna i mehanokemijska sinteza dipeptidnih i imidazolatnih metaloorganskih mreža*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.

39. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2011.
40. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1999.
41. R. P. Sperline, *Appl. Spectrosc.* **45** (1991) 1046–1047.
42. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
43. <https://journals.iucr.org/a/issues/2015/01/00/sc5086/index.html> (datum pristupa 11. kolovoza 2021.)
44. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
45. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
46. R. Ramasamy, Vibrational Spectroscopic Studies of Imidazole, *Arm. J. Phy.* **8** (2015) 51–55.

§ 8. DODATAK

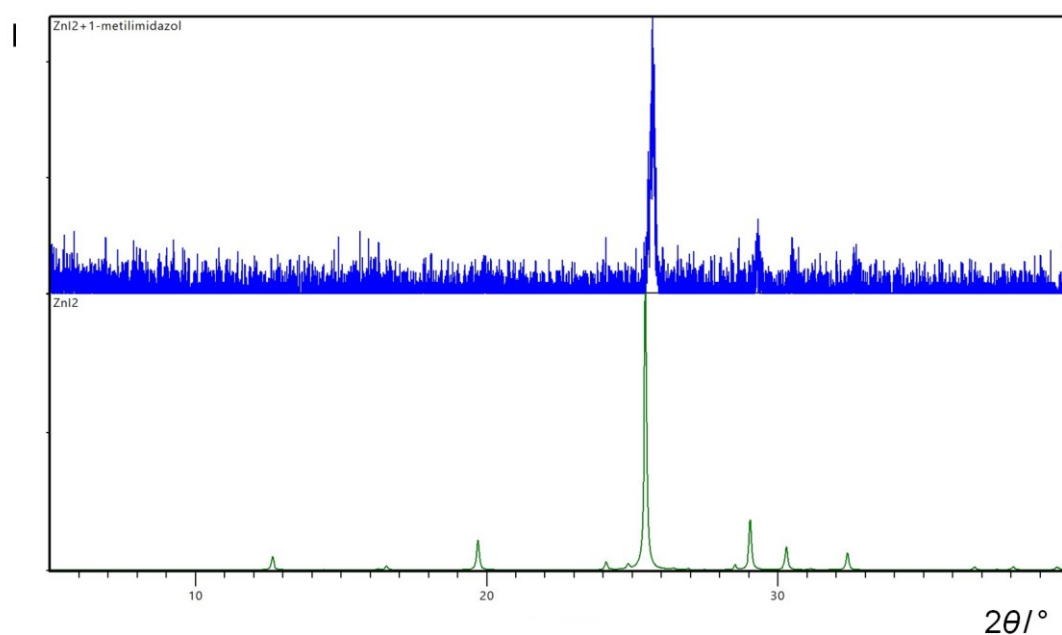


Slika D1. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**1a**), (plavo) s izračunatim difraktogramom praha iz strukture (CSD kod MUVJUI02), (smeđe)

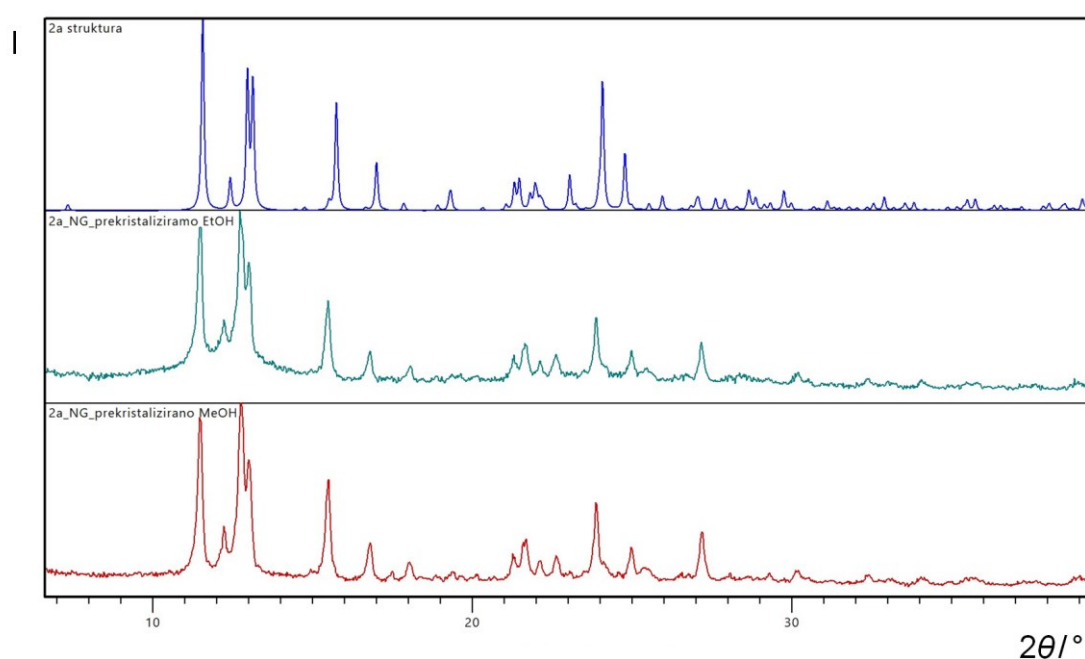


Slika D2. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**1b**, LAG, prekrizalizirano iz

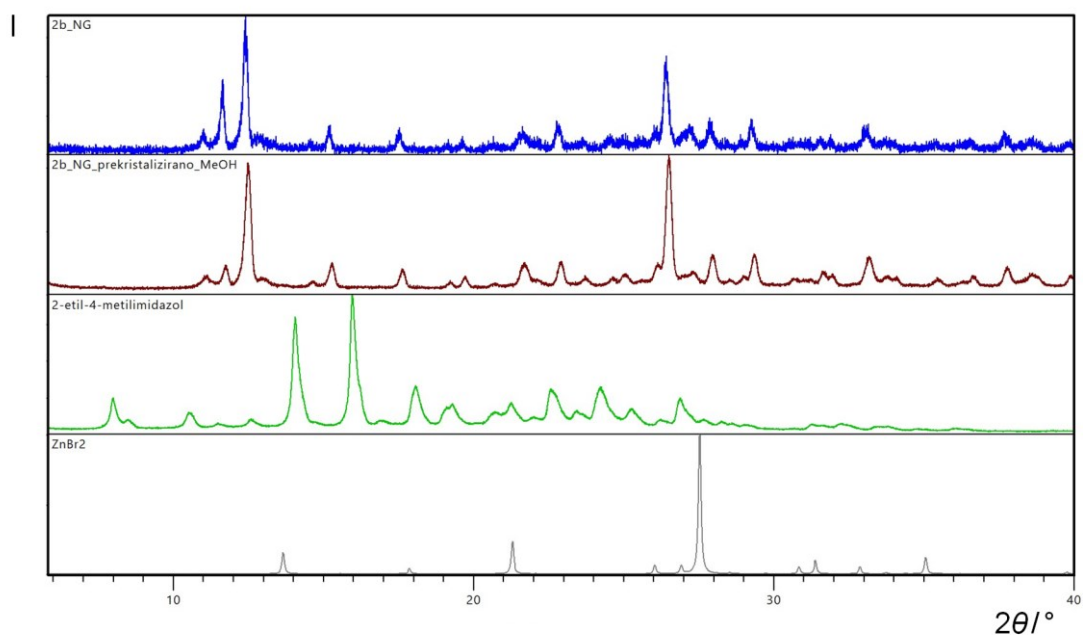
EtOH), (zeleno) i difraktograma praha produkta sinteze (**1b**, refluks, MeOH), (smeđe) s izračunatim difraktogramom praha iz strukture (CSD kod YADPIF) (plavo)



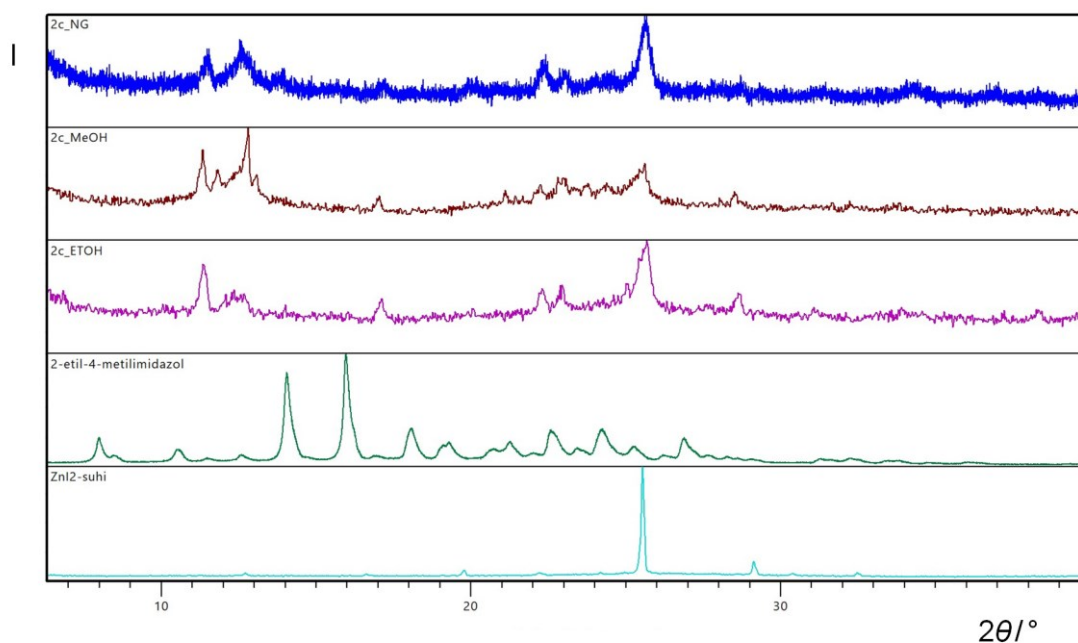
Slika D3. Usporedba difraktograma praha produkta (**1c**), (plavo) s difraktogramom praha cinkovog(II) jodida (zeleno)



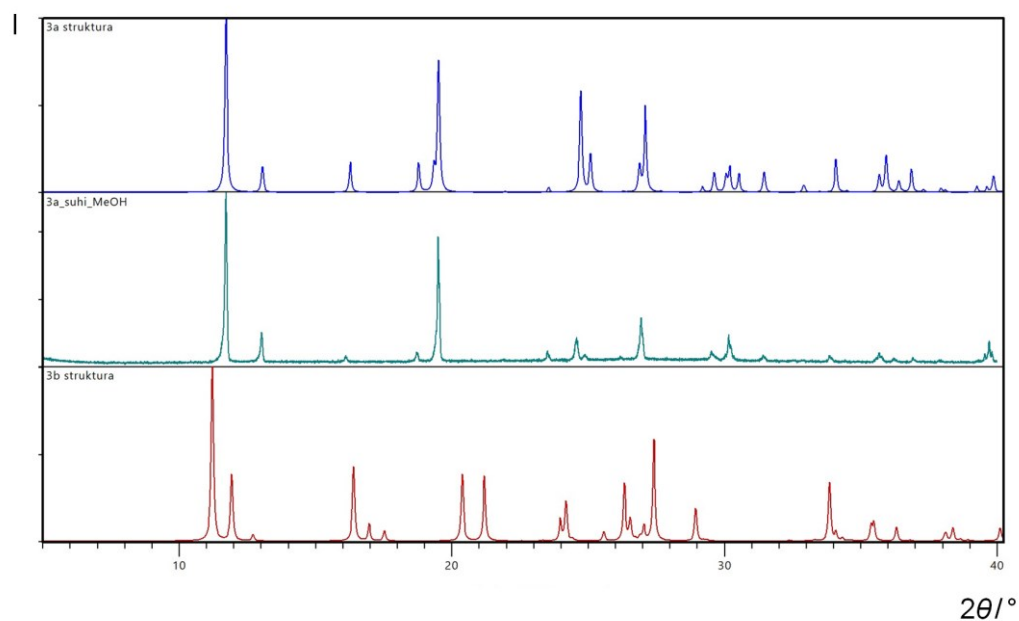
Slika D4. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**2a**, NG, prekristalizirano iz EtOH), (svjetloplavo) i difraktograma praha produkta sinteze (**2a**, NG, prekristalizirano iz MeOH), (crveno) s difraktogramom praha strukture **2a**, (plavo)



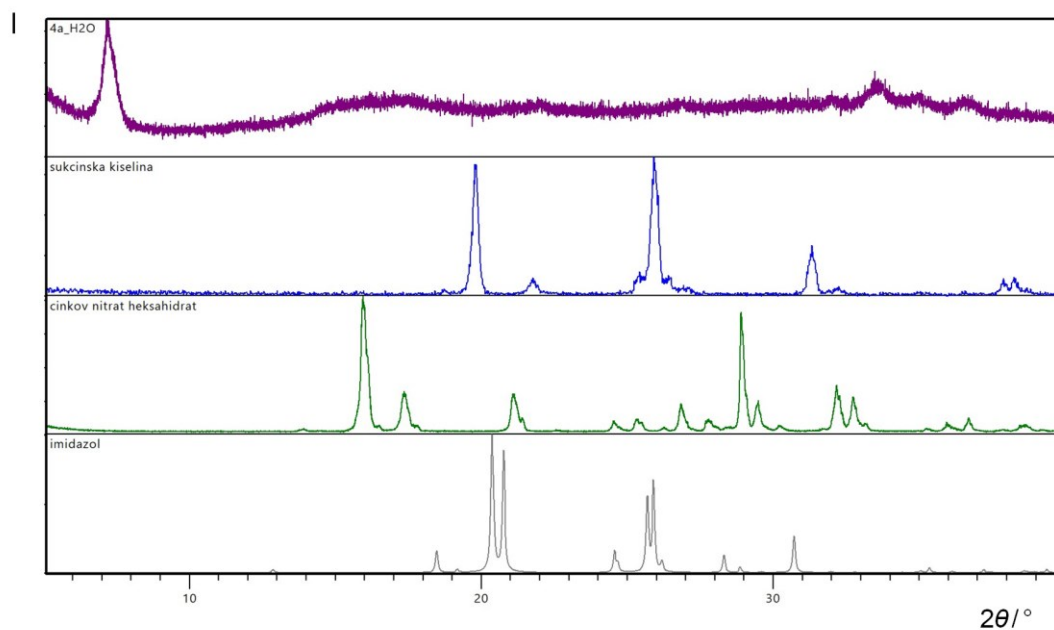
Slika D5. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**2b**, NG), (plavo) i difraktograma praha produkta sinteze (**2b**, NG, prekristalizirano iz MeOH), (smeđe) s difraktogramima praha cinkovog(II) bromida, (sivo) i 2-etil-4-metilimidazola, (zeleno)



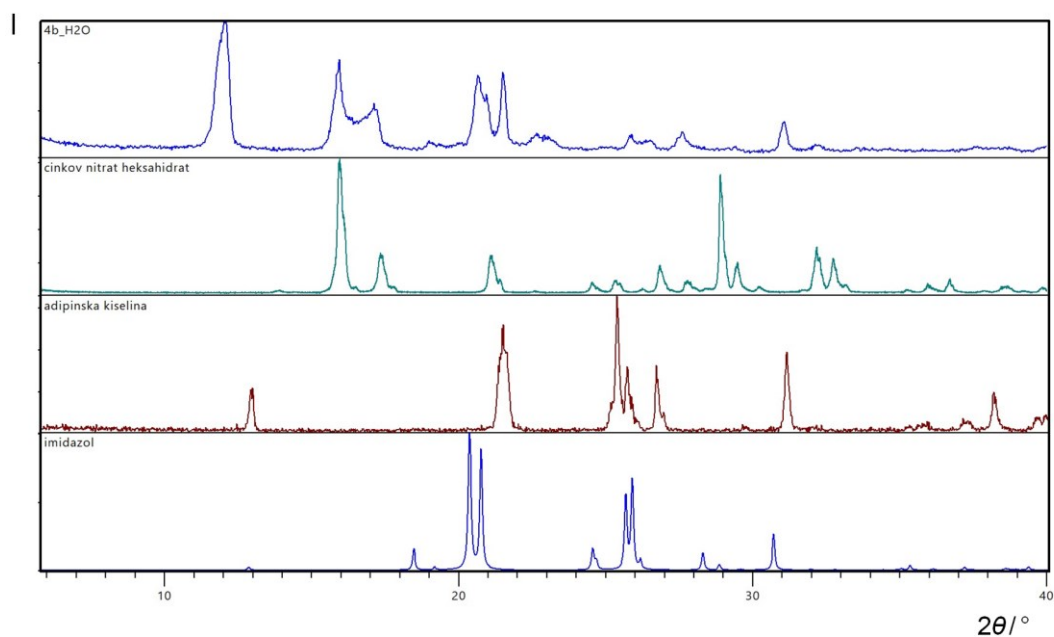
Slika D6. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**2c**, NG), (plavo), difraktograma praha produkta sinteze (**2c**, NG, prekristalizirano iz MeOH), (smeđe) i difraktograma praha produkta sinteze (**2c**, NG, prekristalizirano iz EtOH), (ljubičasto) s difraktogramima praha cinkovog(II) jodida, (svjetloplavo) i 2-etil-4-metilimidazola, (zeleno)



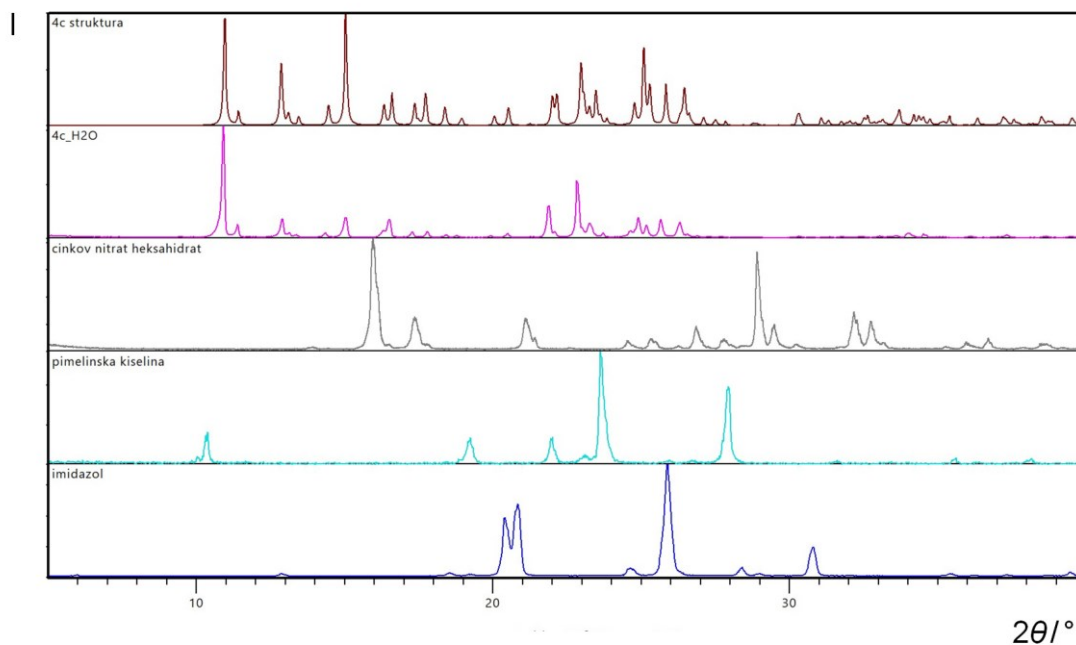
Slika D7. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**3a**, suhi MeOH), (zeleno), difraktograma praha strukture **3a**, (plavo) i difraktograma praha strukture **3b**, (crveno)



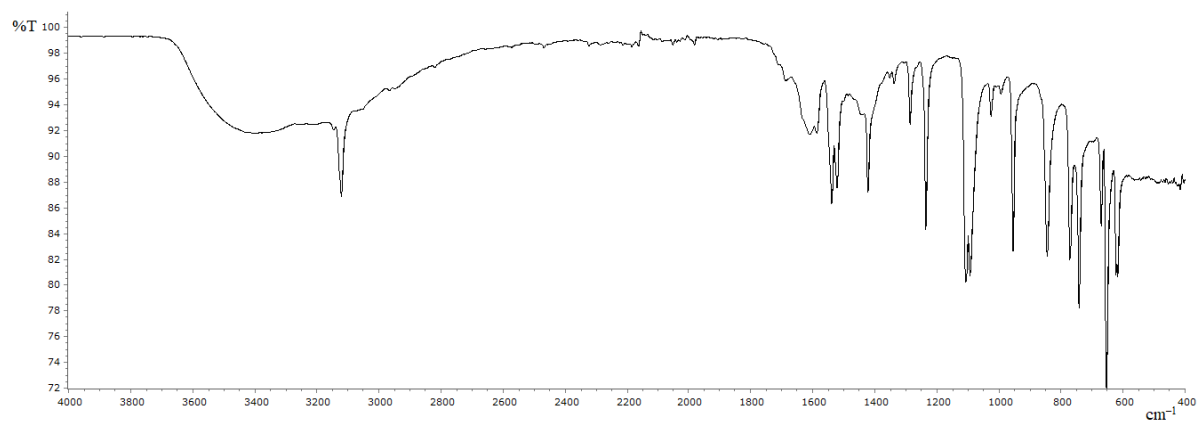
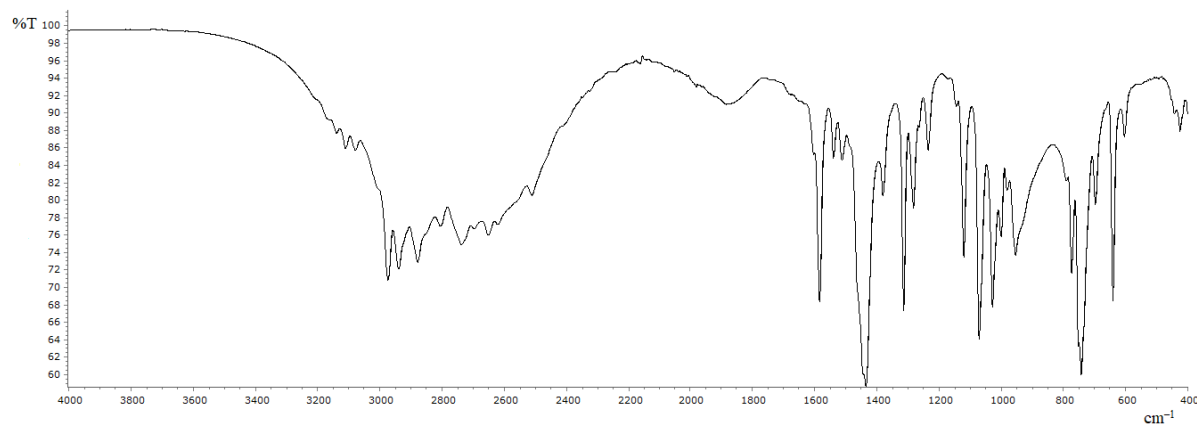
Slika D8. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**4a**), (ljubičasto), s difraktogramima praha sukcinjske kiseline, (plavo), cinkovog nitrata heksahidrata, (zeleno) i imidazola, (sivo)



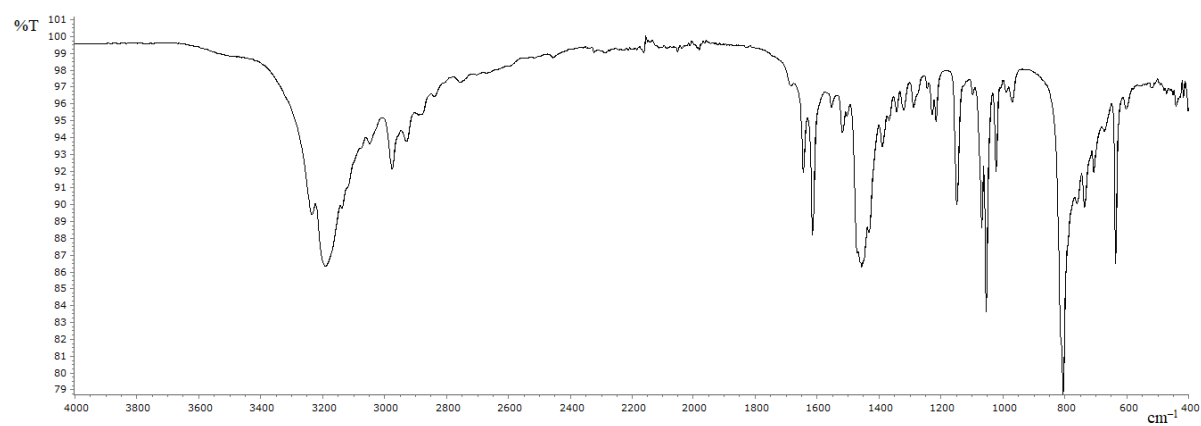
Slika D9. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**4b**), (plavo), s difraktogramima praha adipinske kiseline, (smeđe), cinkovog nitrata heksahidrata, (zeleno) i imidazola, (plavo)

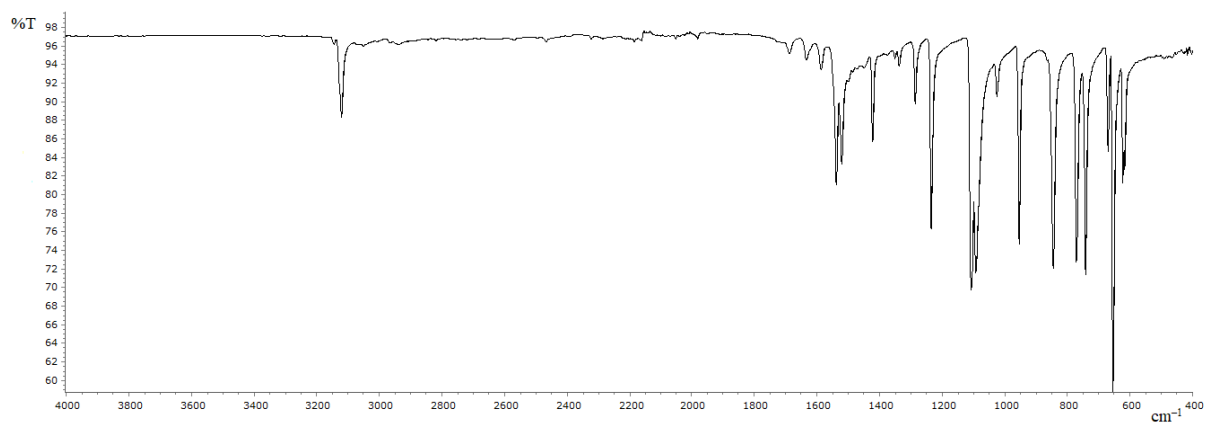


Slika D10. Usporedba difraktograma praha produkta sinteze (**4c**), (ljubičasto) i difraktograma praha strukture **4c**, (smeđe) s difraktogramima praha pimelinske kiseline, (svjetloplavo), cinkovog nitrata heksahidrata, (sivo) i imidazola, (plavo)

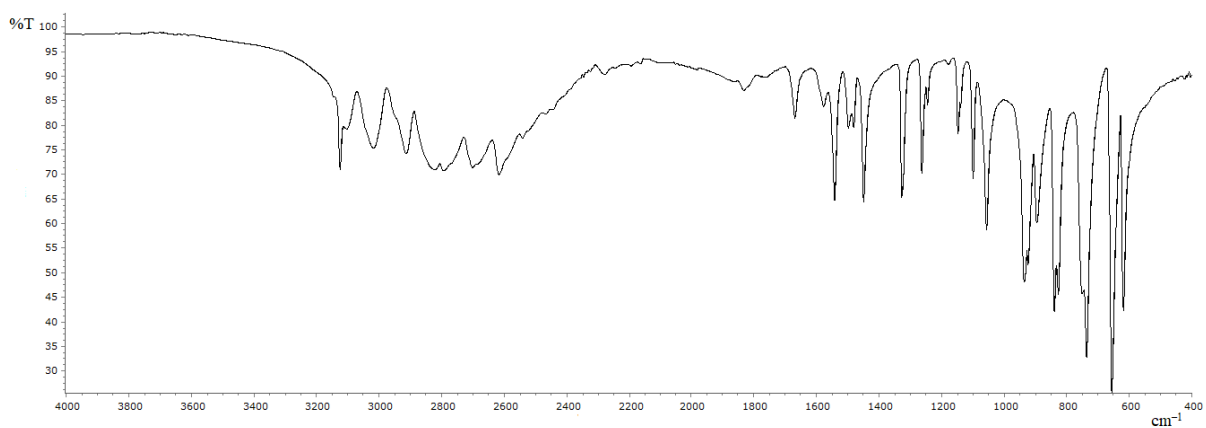
Slika D11. IR (ATR) spektar produkta sinteze **1b**

Slika D12. IR (ATR) spektar 2-etil-4-metilimidazola

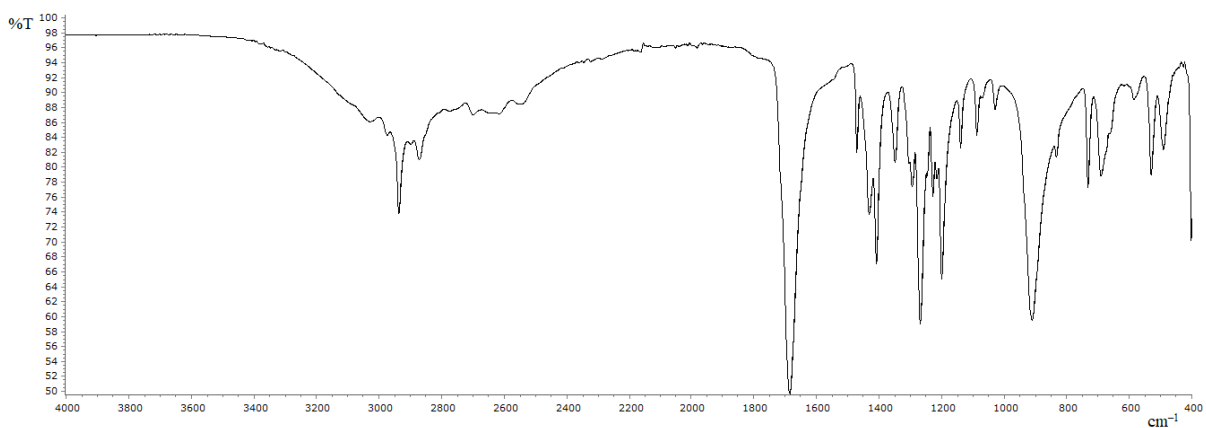
Slika D13. IR (ATR) spektar produkta sinteze **2a**



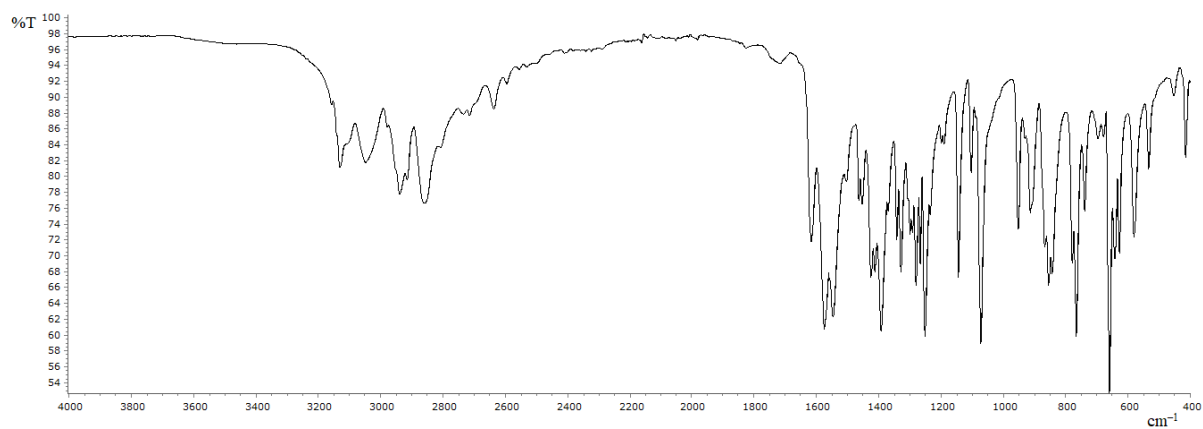
Slika D14. IR (ATR) spektar produkta sinteze 3a



Slika D15. IR (ATR) spektar imidazola



Slika D16. IR (ATR) spektar pimelinske kiseline

Slika D17. IR (ATR) spektar produkta sinteze **4c**

Tablica D1. Atomske koordinate i ekvivalentni parametri izotropnog pomaka za spoj **2a**, $[\text{ZnCl}_2(2\text{-Et-4-Meim})_2]$, $U(\text{eq})$ definira se kao trećina traga ortogonalnog U_{ij} tenzora.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn1	1615,1(5)	6777,3(3)	6173,0(2)	52,26(19)
Cl2	-238,8(11)	5863,4(9)	6138,9(4)	71,2(3)
Cl1	1090,7(13)	8306,5(7)	6212,3(4)	74,9(3)
N1	2617(3)	6438(2)	5475,7(12)	56,4(7)
N3	2757(3)	6373(2)	6817,9(12)	58,5(7)
N2	3895(3)	6403(2)	4740,3(13)	63,3(8)
N4	3723(4)	6143(2)	7621,2(14)	70,2(9)
C2	3290(4)	5539(3)	4766,1(16)	59,8(9)
C1	3480(4)	6934(3)	5170,3(16)	60,0(9)
C3	2498(4)	5569(3)	5215,4(15)	58,3(9)
C9	3617(4)	5609(3)	6779,1(16)	62,4(9)
C7	2853(5)	6670(3)	7333,0(16)	66,6(10)
C8	4220(4)	5448(3)	7265,8(17)	63,8(10)
C6	3563(5)	4791(3)	4347,1(18)	78,9(13)
C4	3954(6)	7905(3)	5282(2)	80,9(13)
C12	5226(5)	4753(3)	7449(2)	86,6(14)
C10	2138(6)	7506(4)	7576(2)	100,8(19)
C5	5030(7)	7952(4)	5710(3)	107,5(19)
C11	2369(9)	7717(6)	8147(3)	145(3)

Tablica D2. Atomske koordinate i ekvivalentni parametri izotropnog pomaka za spoj **3a**, $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$, $U(\text{eq})$ definira se kao trećina traga ortogonalnog U_{ij} tenzora.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br1	1495,4(5)	5692,8(3)	5659,6(6)	22,50(12)
Br2	2168,6(7)	2722,6(3)	5632,0(9)	29,32(13)
Zn1	2620,0(6)	4264,2(3)	4331,1(7)	18,76(12)
N1	4763(5)	4468(3)	4720(6)	21,1(8)
C1	5748(6)	3734(3)	5044(7)	21,8(9)
N2	7121(5)	4094(3)	5325(7)	23,0(8)
C2	7010(6)	5108(3)	5205(7)	22,3(9)
C4	8492(6)	3520(4)	5708(9)	32,2(11)
C3	5559(6)	5328(3)	4831(7)	21,6(9)

Tablica D3. Atomske koordinate i ekvivalentni parametri izotropnog pomaka za spoj **3b**, $[\text{ZnBr}_2(1\text{-Meim})]_n$, $U(\text{eq})$ definira se kao trećina traga ortogonalnog U_{ij} tenzora.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br2	3576,4(8)	7500	5000	51,7(3)
Zn1	5543,9(10)	7872,2(5)	7500	41,9(3)
Br1	6574,7(10)	9347,7(5)	7500	62,1(3)
N1	7315(6)	6924(4)	7500	44,7(12)
N2	8454(7)	5590(4)	7500	51,4(14)
C3	9771(10)	6197(5)	7500	71(2)
C1	7022(9)	6063(4)	7500	53,4(16)
C2	9048(9)	7024(5)	7500	67(2)
C4	8593(11)	4610(5)	7500	82(3)

Tablica D4. Atomske koordinate i ekvivalentni parametri izotropnog pomaka za spoj **4c**, $[\text{Zn}(\text{im})_2(\text{pim})]_n$, $U(\text{eq})$ definira se kao trećina traga ortogonalnog U_{ij} tenzora.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn1	6666,3(4)	4275,5(4)	7486,2(3)	22,93(17)
O3	8527(3)	3286(3)	-1565,5(18)	27,7(4)
O1	7396(3)	4377(3)	5974,2(19)	33,0(5)
O4	6866(3)	3664(3)	-227,1(19)	35,0(5)
O2	7414(3)	1682(3)	5606(2)	34,5(5)
N3	6542(3)	6738(3)	7676(2)	24,1(5)
N1	4305(3)	3048(3)	7375(2)	24,2(5)
N2	1558(3)	2714(3)	7579(2)	29,8(5)
N4	6720(3)	9329(3)	7175(2)	29,0(5)
C1	7566(4)	3148(4)	5328(2)	24,5(6)
C7	8161(4)	3142(3)	-533(2)	23,8(5)
C8	3132(4)	3325(4)	8055(3)	28,0(6)
C11	6942(4)	7778(4)	6879(3)	26,8(6)
C10	3421(4)	2217(4)	6421(3)	26,9(6)
C5	8881(4)	1590(4)	1335(2)	27,4(6)
C3	8251(4)	2224(4)	3350(2)	26,2(6)
C12	6147(4)	9298(4)	8222(3)	30,2(6)
C13	6029(4)	7683(4)	8524(3)	27,5(6)
C4	8629(4)	2910(4)	2211(3)	26,7(6)
C2	7976(4)	3619(4)	4157(3)	28,7(6)
C6	9473(4)	2308(4)	242(3)	29,2(6)
C9	1713(4)	2009(4)	6546(3)	31,4(6)

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Petra Šćulac

Datum rođenja: 28. lipnja 1995.

Mjesto rođenja: Karlovac

Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Mahično, Mahično

2010.–2014. Gimnazija Karlovac, Karlovac

2014.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2019.–2022. Diplomski studij kemije, smjer: istraživački, grane: Anorganska i fizikalna kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Otvoreni dan Kemije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Petra Šćulac, Marina Tašner, Draginja Mrvoš-Sermek, Dubravka Matković-Čalogović, *Preparation and characterization of a polymeric compound of zinc bromide with 1-methylimidazole*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022.