

# Istraživanje suodnosa morfologije i mehaničkih svojstava kristala koordinacijskih spojeva cinka(II) s tiocijanatom i derivatima piridina i pirazina

---

Šmital, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:093962>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Luka Šmital

**ISTRAŽIVANJE SUODNOSA  
MORFOLOGIJE I MEHANIČKIH  
SVOJSTAVA KRISTALA  
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA  
CINKA(II) S TIOCIJANATOM  
I DERIVATIMA PIRIDINA I PIRAZINA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2024.

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. Marijane Đaković i komentorstvom dr. sc. Mladena Borovine.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom, IP-2019-04-1242, voditeljica: prof. dr. sc. Marijana Đaković.

## Zahvale

*Ogromno hvala mojim roditeljima, obitelji, djevojci i prijateljima na bezuvjetnoj podršci tijekom ovog trnovitog puta. Iako, „hvala“ je malo...*

*Zahvaljujem se i onima koji su me usmjeravali pri izradi ovog rada svojim znanjem i savjetima: mojoj mentorici prof. dr. sc. Marijani Đaković i komentoru dr.sc. Mladenu Borovini.*

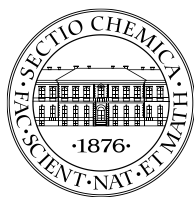
*Ps 118*

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>8</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Cink i njegovi spojevi.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Tiocijanatni kooordinacijski spojevi .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Kristalizacija.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. <i>Metoda evaporacije otapala .....</i>	<i>13</i>
2.3.2. <i>Metoda nadslojavanja.....</i>	<i>13</i>
<b>2.4. Vodikova veza.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Mehanička svojstva kristala.....</b>	<b>16</b>
2.5.1. <i>Elastični kristali i njihova kvantifikacija .....</i>	<i>19</i>
2.5.2. <i>Zašto su kristali elastični? .....</i>	<i>19</i>
2.5.3. <i>Primjeri fleksibilnih kristala .....</i>	<i>20</i>
<b>2.6. Primjene fleksibilnih kristalnih sustava.....</b>	<b>26</b>
2.6.1. <i>Primjene fleksibilnih kristala u elektronici.....</i>	<i>26</i>
2.6.2. <i>Primjene fleksibilnih kristala u farmaceutskoj industriji i medicini .....</i>	<i>26</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>27</b>
3.1.1. <i>Sinteza cinka(II) s tiocijanatom i 2-hidroksipirazinom (1) .....</i>	<i>28</i>
3.1.2. <i>Sinteza cinka(II) s tiocijanatom i 2-aminopirazinom (2) .....</i>	<i>28</i>
3.1.3. <i>Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i nikotinamidom (3).....</i>	<i>28</i>
3.1.4. <i>Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i izonikotinamidom (4) .....</i>	<i>28</i>
3.1.5. <i>Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i pikolinamidom (5).....</i>	<i>29</i>
<b>3.2. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3. Difrakcije rendgenskog zračenja.....</b>	<b>31</b>
3.3.1. <i>Difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD).....</i>	<i>31</i>
3.3.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) .....</i>	<i>32</i>
<b>3.4. Infracrvena spektroskopija .....</b>	<b>32</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1. Osvrt na sintezu koordinacijskih spojeva .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2. Rendgenska strukturna analiza .....</b>	<b>34</b>

---

4.2.1. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja $[Zn(SCN_2)(2-OHpz)_2(H_2O)_2]$ (1).....	35
4.2.2. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja $[Zn(SCN_2)(2-NH_2pz)_2]$ (2).....	37
4.2.3. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja $[Zn(SCN_2)(nia)_2]$ (3) .....	39
4.2.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku .....	41
<b>4.3. Infracrvena spektroskopija .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4. Kvantifikacije djelovanja vanjske mehaničke sile na jedinične kristale.....</b>	<b>42</b>
4.4.1. Kvantifikacija savijanja kristala spoja $[Zn(SCN)_2(nia)_2]$ (3) .....	42
4.4.2. Kvantifikacija savijanja kristala spoja $[Zn(SCN)_2(isn)_2]$ (4).....	43
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>45</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>46</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>48</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
8.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorcima .....	xv
8.2. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku - difraktogrami praha.....	xvii
8.3. Podaci izmjereni prilikom eksperimenata savijanja kristala.....	xx
8.4. Infracrveni spektri .....	xxi
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXV</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

Istraživanje suodnosa morfologije i mehaničkih svojstava kristala koordinacijskih spojeva cinka(II) s tiocijanatom i derivatima piridina i pirazina

Luka Šmital

U okviru ovog rada pripremljeni su koordinacijski spojevi cinka(II) i s tiocijanatnim ionima i derivatima piridina (nikotinamid, izonikotinamid, pikolinamid) i pirazina (2-aminopirazin i 2-hidroksipirazin) kako bi se ispitaio odziv njihovih jediničnih kristala na primjenu mehaničke sile. Spojevi su pripremljeni klasičnom otopinskom sintezom te im je struktura (molekulska i kristalna) određena iz eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom (SCXRD) uzorku. Priređeni spojevi su dodatno karakterizirani tehnikom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) i infracrvenom spektroskopijom (tehnikom ATR). Jedinični kristali produkata priređeni su metodom evaporacije iz otopine, odnosno metodom tekućinske difuzije uz primjene različitih otapala. Kristalima koji su bili odgovarajuće morfologije je istražen odziv na primjenu vanjske mehaničke sile i isti je koreliran s mehaničkim odzivom kristala, a u slučaju elastičnog odziva i kvantificiran.

(61 stranica, 48 slika, 12 tablica, 32 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: cink, elastičnost, kristali, vodikova veza

Mentor: prof. dr. sc. Marijan Đaković

Komentor: dr. sc. Mladen Borovina

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Marijana Đaković
  2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 17. srpnja 2024.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Investigating morphological feature – mechanical property correlation of crystals of zinc(II) coordination compounds with thiocyanate and pyridine and pyrazine derivatives

Luka Šmital

In this thesis, coordination compounds of zinc(II) with thiocyanate and pyridine (nicotinamide, isonicotinamide, picolinamide) and pyrazine (2-aminopyrazine, 2-hydroxypyrazine) derivatives were prepared in order to examine their single crystal behaviour after applying external mechanical force. The compounds were prepared by means of classical solution synthesis. Their structure (molecular and crystalline) was determined by employing the single-crystal X-ray diffraction method (SCXRD). The compounds were further characterised by utilising infrared spectroscopy (more precisely, attenuated total reflection (ATR)) and the powder X-ray diffraction method (PXRD). Single crystals were obtained through evaporation of the solution, i.e. by means of liquid diffusion. Crystals with specific morphological features were subjected to testing whereby external mechanical force was applied. In the case of crystals which possessed elastic features, the mechanical response of the crystals was quantified.

(61 pages, 48 figures, 12 tables, 32 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: crystals, elasticity, hydrogen bond, zinc

Mentor: prof. Marijan Đaković, Ph. D.

Assistant mentor: Mladen Borovina, Ph.D.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Professor
  2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Associate Professor
- Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

Date of exam: July 17, 2024



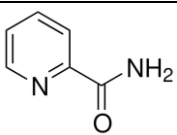
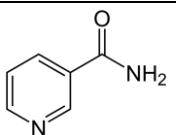
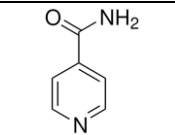
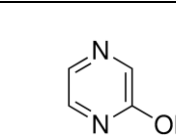
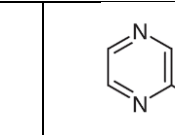
## § 1. UVOD

Dugi niz godina kristalne tvari predmet su istraživanja kemičara i fizičara zbog njihovih raznovrsnih svojstava. Ti su kristali jednostavnijeg anorganskog (soli metala i sl.), organskog sastava, složenijeg sastava poput koordinacijskih spojeva (prijelaznih) metala te organometalnih spojeva, solvata, kokristala, itd. Kristalni sustavi koordinacijskih spojeva metala istraživani su zbog raznih potencijalnih primjena u elektronici, katalizi, farmaciji i medicini, metalurgiji i kemiji materijala. U takvim je sustavima često prisutna vodikova veza kao međumolekulska interakcija koja usmjerava pakiranje molekula u kristalu i stvara određene supramolekulske motive (lance, prstene i dr.). Iako se vodikova veza tradicionalno istražuje u organskim sustavima, vidljiv je znatan pomak u vidu istraživanja vodikove veze u sustavima koordinacijskih spojeva prijelaznih metala.

Zadnjih desetljeća istraženo je djelovanje vanjskih čimbenika na kristal (temperatura, tlak, električna vodljivost) pri čemu su zabilježene promjene u kristalnim strukturama, međumolekulskim interakcijama i fizikalnim svojstvima kristala. Relativno novi vid istraživanja je djelovanje mehaničke sile na kristal i fleksibilan odziv kristala na djelovanje te sile. Takva su istraživanja za sada dala rezultate u primjenama u elektronici, medicini i farmaciji.<sup>1</sup>

U svrhu ovog rada pripravit će se koordinacijski spojevi cinka(II) s tiocijanatnim ligandom i derivatima piridina (nikotinamid, izonikotinamid, pikolinamid) i pirazina (2-aminopirazin i 2-hidroksipirazin). Spojevima će biti određene molekulske i kristalne strukture, a na kristalima odgovarajuće morfologije bit će ispitan utjecaj vanjske mehaničke sile i, u slučaju elastičnosti, kvantificiran mehanički odziv.

Tablica 1. Strukture derivata piridina i pirazina korištenih kao ligandi u ovom radu.

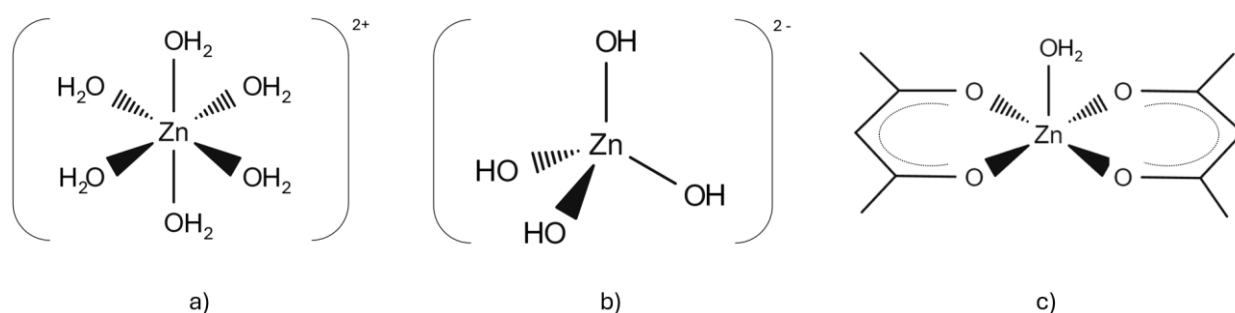
				
pikolinamid (pia)	nikotinamid (nia)	izonikotinamid (isn)	2-hidroksipirazin (2-OHpz)	2-aminopirazin (2-NH <sub>2</sub> pz)

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Cink i njegovi spojevi

Cink je prijelazni metal prve prijelazne serije i 12. skupine periodnog sustava elemenata. Pri sobnoj temperaturi ne reagira ni sa zrakom ni s vodom. Pri zagrijavanju, pak, reagira s halogenim elementima dajući halogenide  $ZnX_2$ , te sa sumporom i fosforom, dajući cinkov(II) sulfid, odnosno fosfid. Također reagira s dušičnom i sumpornom kiselinom.<sup>2</sup>

Njegov kation  $Zn^{2+}$  posjeduje elektronsku konfiguraciju  $[Ar]3d^{10}$  te su njegovi spojevi dijamagnetični i bezbojni. U koordinacijskim spojevima Zn(II) zauzima oktaedarsku ili kvadratno piramidalnu prostornu građu, dok je tetraedarska najprisutnija.<sup>2</sup>



Slika 1. Primjeri koordinacijskih spojeva cinka(II):

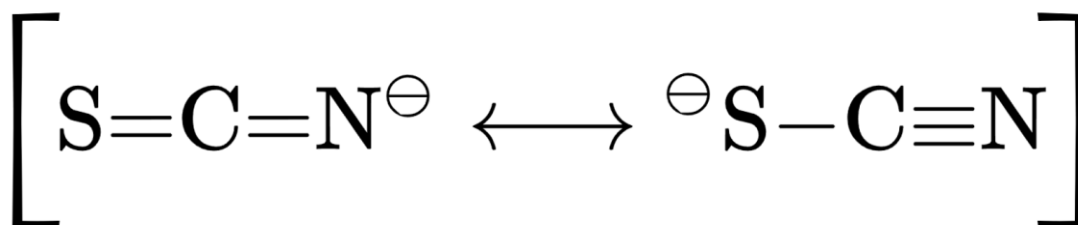
a)  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  oktaedar, b)  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  tetraedar i c)  $[Zn(acac)_2(H_2O)]$  kvadratna piramida.

Zn(II) između ostalog tvori i koordinacijske spojeve s halogenidnim i pseudohalogenidnim ionima. Velik je broj proteina i metaloenzima koji sadrže Zn(II), od kojih je najpoznatijim alkohol dehidrogenaza (ADH).<sup>3</sup> Također tvori i organometalne spojeve sa Zn–C vezom, a prvi, dietilcink, je otkriven još u 19. stoljeću. U njima je uobičajena linearna C–Zn–C veza.<sup>4</sup>

### 2.2. Tiocijanatni koordinacijski spojevi

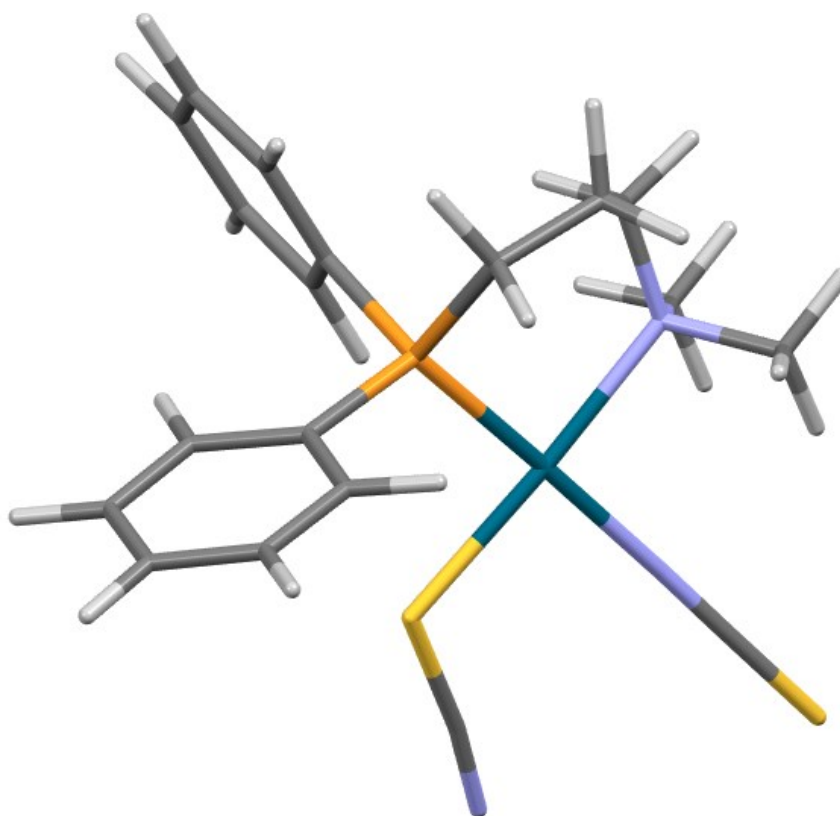
Tiocijanatni anion je pseudohalogenidni ion, što znači da se u kemijskim reakcijama ponaša slično halogenidnim ionima. Osim toga, ovaj linearni anion se ponaša i kao ambidentatni ligand – na metalni centar se može vezati ili preko dušikovog ili preko sumporovog atoma.<sup>5</sup>

Eksperimentalno je dokazano kako se tiocijanatni ion koordinira preko dušikovog atoma ako je metal tvrda, a preko sumporovog atoma ako je metal meka Lewisova kiselina.<sup>6</sup>



Slika 2. Rezonantne strukture tiocijanatnog iona.<sup>7</sup>

Primjer koordinacijskog spoja u kojem se tiocijanatni ion koordinira i preko dušikovog i preko sumporovog atoma prikazan je na slici 3.



Slika 3. Struktura paladijevog(II) koordinacijskog spoja u kojem su dva tiocijanatna liganda koordinirana preko sumporovog i dušikovog atoma.<sup>8</sup>

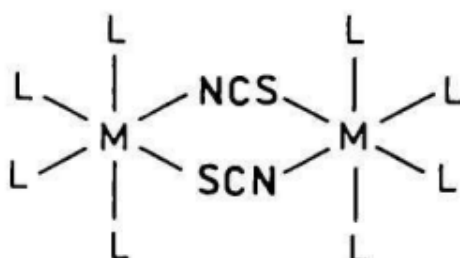
Upravo različiti načini vezanja omogućuju veliki spektar tiocijanatnih koordinacijskih spojeva. Osim što je monodentatni ligand, tiocijanat može biti i premošćujući ligand. Priređeni su spojevi u kojima tiocijanat premošćuje dva, tri, pa čak i četiri metalna kationa.<sup>9</sup>



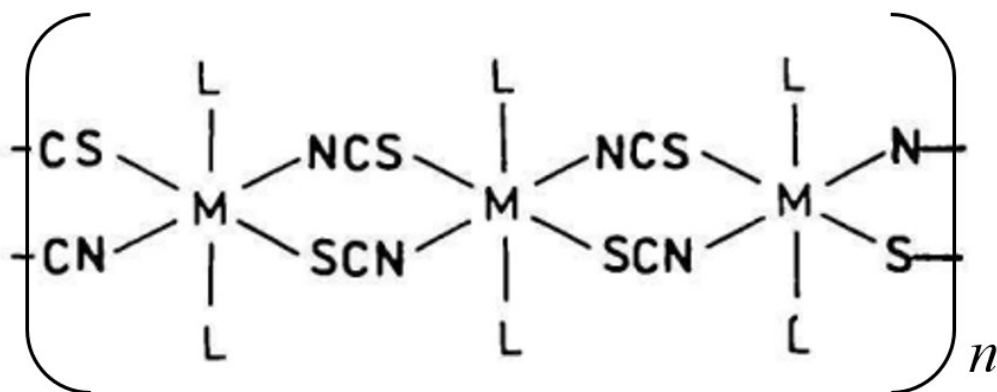
Slika 4. Različiti načini na koje tiocijanat premošćuje metalne ione.<sup>9</sup>

Primjeri takvih spojeva gdje se premošćuju dva metalna kationa su spojevi koji sadrže bakar(II), kobalt(II) ili živu(II); na primjer:  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{—NCS—})_2\text{Hg}(\text{—SCN—})_2]$ ,  $[\text{Hg}(\text{AsPh}_3)(\text{—NCS—})_2]$  i  $[\text{Co}(\text{—NCS—})_4\text{Hg}]$ , gdje je en etilendiamin, a Ph fenil. Primjeri spojeva gdje se premošćuju tri metalna kationa također sadrže bakar(II), kobalt i živu(II), ali i srebro(I); na primjer:  $[\text{Ag}(\text{—NCS—})]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{—NCS—})](\text{NCS})$ ,  $[\text{Cu}(\text{—NCS—})_4\text{Hg}]$  i  $[\text{Co}(\text{—NCS—})_6\text{Hg}_2](\text{C}_6\text{H}_6)$ .<sup>9</sup>

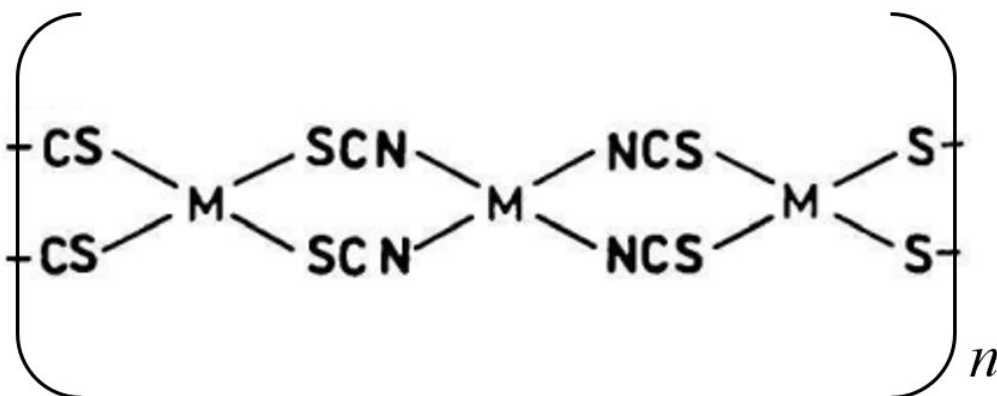
Poznato je da tiocijanatni koordinacijski spojevi mogu tvoriti i polimerne strukture. Spojeve struktura prikazanih na slici 5, odnosno dimere, tvore spojevi koji sadrže nikal(II), bakar(II), živu(II) i platinu(II); na primjer:  $[\text{Ni}_2(\text{en})_4(\text{—NCS—})_2]\text{I}_2$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}_2(\text{—NCS—})_2]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4(\text{—NCS—})_2]$  i  $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{—NCS—})_2]$ , gdje je Pr propil, a Me metil. Polimere strukture prikazane na slici 6 tvore spojevi koji sadrže nikal(II), kobalt(II), bakar(II) ili kadmij(II), a primjeri istih su:  $[\text{Ni}(\text{tam})_2(\text{—NCS—})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{—NCS—})_2]\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{etu})_2(\text{—NCS—})_2]$  i  $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{—NCS—})_2]$ , gdje je tam triacetamid, etu etilentiourea, a py piridin. Polimerne strukture sa slike 7 tvori cink(II) sa tiocijanatom:  $[\text{Zn}(\text{—NCS—})_2]_n$ .<sup>9</sup>



Slika 5. Općenita struktura dimera koje s tiocijanatom tvore nikal(II), bakar(II), živa(II) i platina(II).<sup>9</sup>



Slika 6. Općenita struktura polimernog lanca koje s tiocijanatom tvore nikal(II), kobalt(II), bakar(II) i kadmij(II).<sup>9</sup>



Slika 7. Općenita struktura polimera koji cink(II) tvori s tiocijanatom.<sup>9</sup>

### 2.3. Kristalizacija

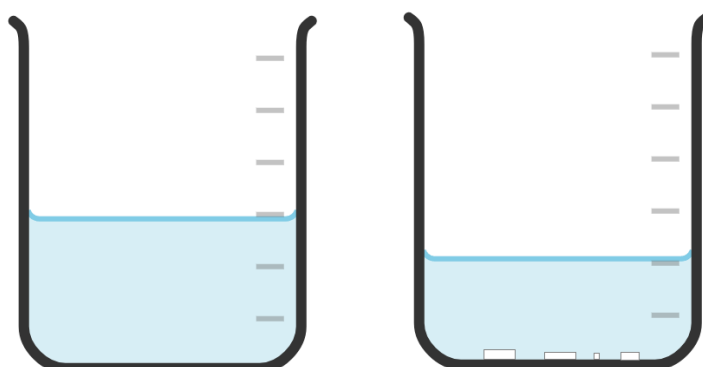
Kristalizaciju možemo definirati kao tehniku odvajanja čvrste, otopljene tvari iz otopine ili matičnice. Tvar iz otopine kristalizira kada dođe do prezasićenja. Proces je to koji valja kontrolirati kako bi se dobili kristali određene veličine, habitusa i čistoće. Dobiveni kristali lako se filtriraju od matičnice.<sup>10</sup> Kristalizacija se često koristi i kao tehnika pročišćavanja jer se pri nastajanju kristala nečistoće zaostaju u tekućoj fazi.<sup>11</sup> Kristalizacija je proces čija brzina ovisi o tvari koja kristalizira; neke tvari kristaliziraju iz otopine za nekoliko minuta, dok je nekima

potrebno i nekoliko tjedana.<sup>10</sup> Metoda je korisna za dobivanje čistih tvari/produkata, kao i za dobivanje jediničnih kristala za eksperimente određivanja molekulske i kristalne strukture metodom rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu (SCXRD).

Metode kristalizacija razlikuju se u načinu na koji dolazi do prezasićenja. Također, različite metode kristalizacije, kao i kristalizacija pri različitim uvjetima, rezultiraju kristalima različitih svojstava.<sup>11</sup> U nastavku poglavlja bit će obrađene metode kristalizacije koje će se koristiti u daljnjem dijelu ovog istraživanja.

### 2.3.1. Metoda evaporacije otapala

Najjednostavnija i najčešće korištena metoda kristalizacije je metoda evaporacije (isparavanja) otapala. Kako otapalo evaporira, tako postupno dolazi do prezasićenja i nastajanja kristala. Ovisno o odabiru otapala, odnosno njegovom vrelištu, kristali nastaju različitom brzinom. Kristali će tako brže nastajati u otopinama u kojima otapalo ima niže vrelište.



Slika 8. Shema kristalizacije metodom isparavanja otapala.

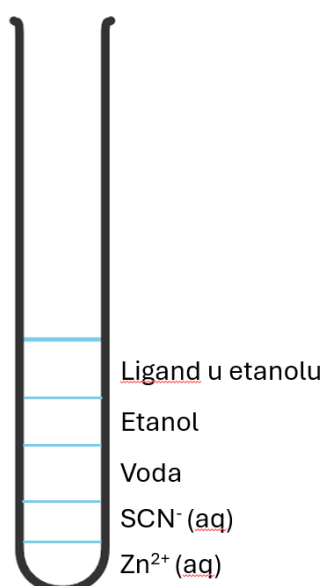
### 2.3.2. Metoda nadslojavanja

Spoj čije je kristale potrebno dobiti otopi se u otapalu veće gustoće, tako da otopina bude gotovo zasićena. Protuotapalo manje gustoće se polako dokapava na tu otopinu kako bi se spriječilo trenutno miješanje otapala što odmah može dovesti do neželjene pojave - nastajanja taloga, odnosno sitnozrnatog kristalnog produkta. Otapalo i protuotapalo trebaju imati značajno različite gustoće i poželjno je da imaju viša vrelišta kako bi se spriječila njihova evaporacija.

Ako otopina ima visoku koncentraciju poželjno je dodati srednji sloj istog otapala koji služi kao premosnica između otapala i protuotapala. Također, međusloj se dodaje kako bi se spriječilo trenutno miješanje otapala i protuotapala.<sup>12</sup>

U slučajevima kada nastaje produkt koji ima nisku topljivost moguće je koristiti alternativni pristup gdje se reaktanti otape u otapalima različite gustoće i dobivene otopine međusobno nadsloje. Do reakcije dolazi miješanjem dviju otopina reaktanata te nakon toga dolazi do kristalizacije.

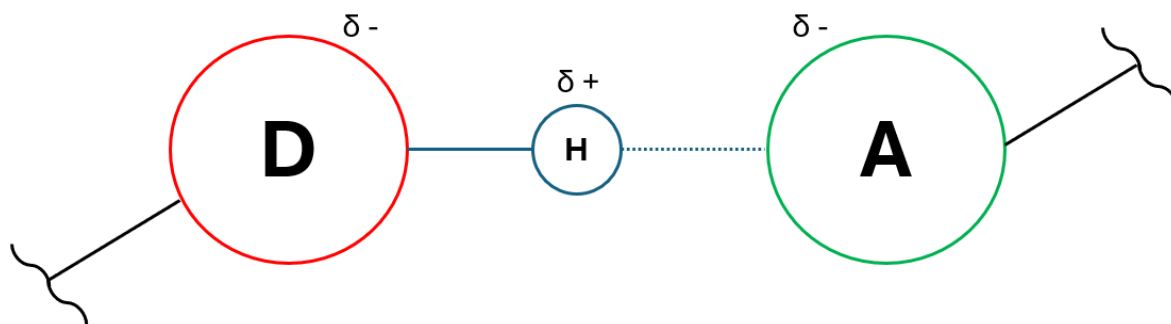
Ova je metoda uglavnom sporija od metode evaporacije otapala. Pogodno posuđe za ovu metodu su standardne epruvete ili NMR cjevčice.<sup>12</sup>



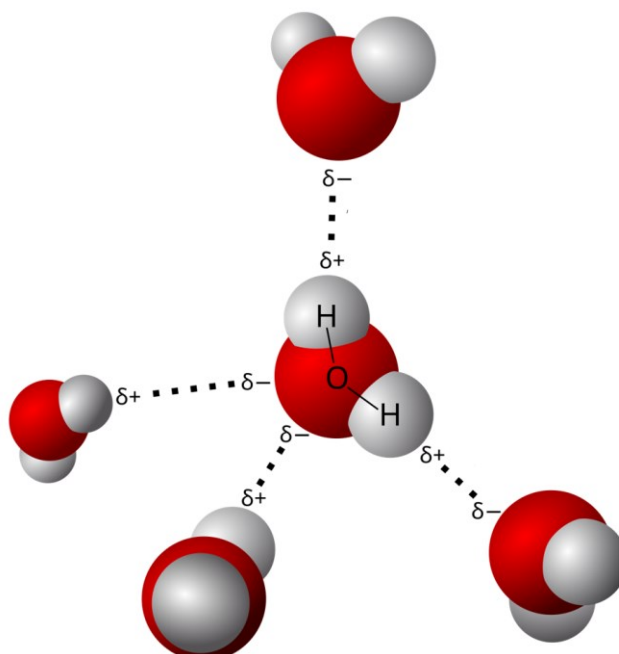
Slika 9. Shema kristalizacije metodom nadslojavanja. Reakcijom između reaktanata nastaje produkt, a voda i etanol se dodaju kao srednji sloj između otapala i protuotapala.

## 2.4. Vodikova veza

Vodikova veza definirana je kao privlačna interakcija između vodikovog atoma iz fragmenta D–H, u kojem je D elektronegativniji atom, i elektronegativnog atoma ili skupine atoma u istoj ili drugoj molekuli. Uobičajeno ju je prikazati na sljedeći način: D–H⋯A, gdje je atom D donor, a A akceptor vodikove veze.<sup>13</sup>



Slika 10. Shematski prikaz donora (D) i akceptora (A) vodikove veze.



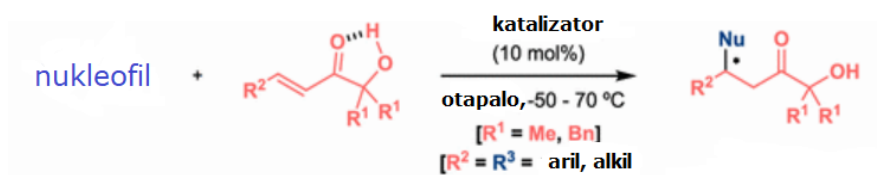
Slika 11. Primjer vodikovih veza između molekula vode.<sup>14</sup>



Razlikujemo unutar- i međumolekulska vodikova veza. Unutarmolekulska nastaje kada su donor i akceptor u istoj, a međumolekulska vodikova veza kada su donor i akceptor u različitim molekulama.

Uloge vodikove veze su: stabilizacija molekula, definiranje specifičnosti vezanja liganda, kataliza, itd.<sup>15,16</sup> Velika je uloga vodikove veze i u biokemiji: u molekulskom prepoznavanju, enzimskoj katalizi, strukturnoj stabilnosti biomolekula, itd.<sup>16</sup>

Unutarmolekulska vodikova veza može imati veliku ulogu u organskoj sintezi gdje često potiče kemijsku reakciju. Česti su takvi primjeri pri pripremi kiralnih spojeva s metaloorganskim katalizatorima.<sup>16</sup> Osim toga, molekula se kroz intramolekulska vodikova veza stabilizira.



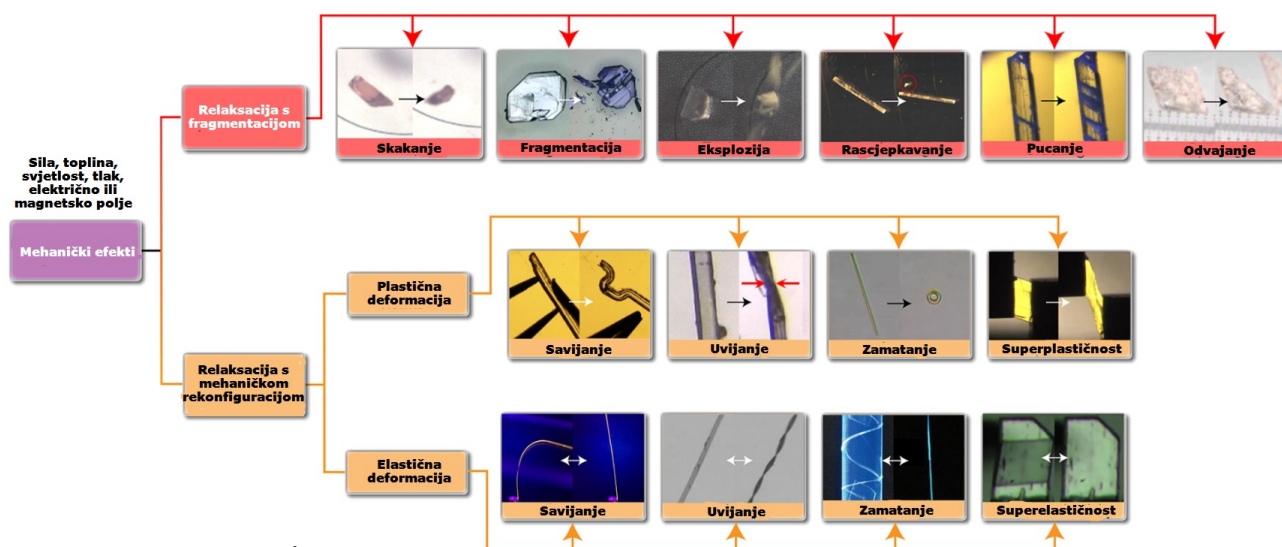
Slika 12. Primjer reakcije u kojoj intramolekulska vodikova veza potiče reakciju.<sup>16</sup>

## 2.5. Mehanička svojstva kristala

Desetljećima se na kristalima vrše ispitivanja vanjskih utjecaja. Tako su i zapažene promjene svojstava kristala, kao i promjene u kristalnoj strukturi, polimorfne izmjene, promjene vrste i svojstava međumolekulskih interakcija pod utjecajem visoke temperature, povišenog tlaka, svjetlosti, prisutnosti vanjskog električnog ili magnetskog polja i vlage na kristal.<sup>17-22</sup> Na taj se način kristalima može manipulirati u smislu toplinske i električne vodljivosti, dobivanju željenog polimorfa, postizanje određenih međumolekulskih interakcija i slično.<sup>19</sup>

Relativno novi smjer istraživanja na kristalnim sustavima je onaj gdje se na jedinične kristale primjenjuje vanjska mehanička sila.<sup>17,21</sup> Opće prihvaćena percepcija jest da su kristali čvrste tvari koje pucaju pri primjeni sile, međutim mnoga istraživanja su pokazala suprotno.<sup>18</sup> Na razne primjene vanjskih utjecaja kristali reagiraju na tri do sada opisana načina: deformacijom, pomakom ili dezintegracijom. Deformacija i pomak mogu biti povratni procesi prilikom kojih nije ugrožen integritet kristala, dok je dezintegracija nepovratan – dio kristala se

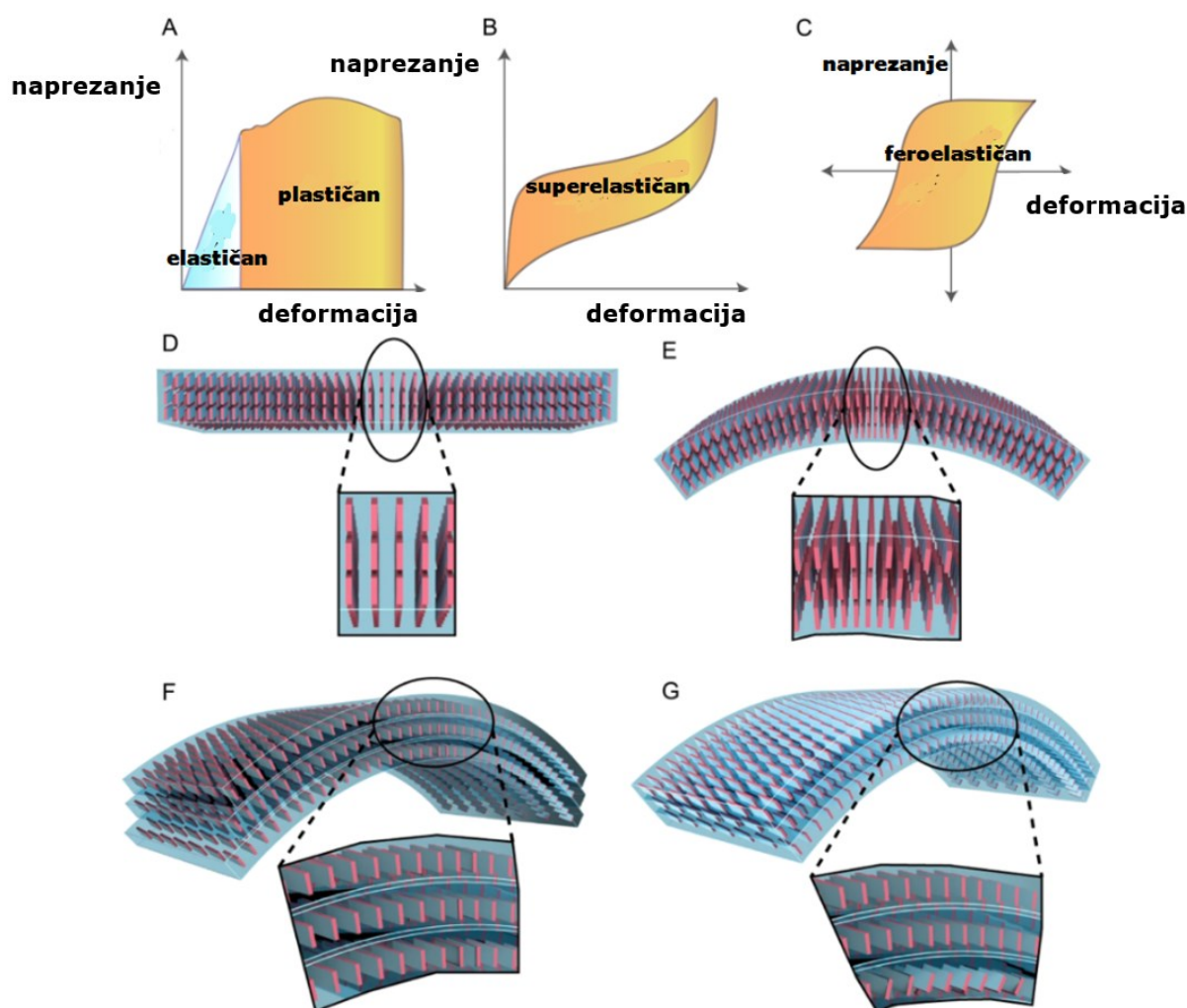
odvaja (ili eksplodira) od drugog dijela. Prilikom deformacije kristala, koja može biti elastična ili plastična te pomaka, kristal mijenja oblik, ali ostaje neraspadnut. Ipak, povratni efekt može postati nepovratni nakon višestruke primjene vanjskog utjecaja na kristal.<sup>18</sup>



Slika 13. Podjela mehaničkih efekata nastalih djelovanjem vanjskog utjecaja na kristal.<sup>18</sup>

Podjela dinamičkih kristala temeljena je mehaničkom odzivu kristala, a ovisi o molekularnoj strukturi, međumolekulskim interakcijama te veličini i obliku kristala. Deformacije u kristalu posljedica su promjene orijentacije molekula i međumolekulskih interakcija. Mnoštvo kristala pokazalo je efekt savijanja uslijed djelovanja topline, zračenja i mehaničke sile. Taj je efekt prisutan prilikom djelovanja vidljive svjetlosti na pojedine kristale. Zabilježeni su i slučajevi gdje je naprezanje u kristalu toliko jako da može uzrokovati eksploziju kristala i odvajanje krhotina. Takvi uvjeti su teški za kontrolirati.<sup>19</sup>

Ovisno o mehaničkom odgovoru, razlikujemo krte, plastične i elastične kristale. Elastični kristali zadržavaju svoj početni oblik i veličinu nakon djelovanja sile – deformira se dok se na njega primjenjuje vanjska sila i potom se vraća u prvotni oblik nakon prestanka djelovanja sile. Plastični kristal ne zadržava početni oblik, odnosno dolazi do trajne deformacije oblika kristala. Razlog tome su pomaci i drugi defekti koji uzrokuje primjena sile.<sup>18,20</sup> Uobičajeno se elastičnosti ili plastičnosti kristala određuje primjenom sile i prati se njegov odziv; hoće li kristal ostati savijen ili će se vratiti u svoj početni oblik. Treća vrsta kristala je krt kristal koji pri savijanju puca.



Slika 14. Svojstva plastičnih i elastičnih kristala. Krivulja naprezanje-deformacija za elastične i plastične (A), superelastične (B) te feroelastične (C) kristale. Na slici D prikazana je struktura kristala prije savijanja. Slika E prikazuje mehanizam elastičnog, F mehanizam plastičnog s djelomičnim raslojavanjem i slika G mehanizam plastičnog savijanja gdje dolazi do međusobnog pomaka susjednih slojeva.<sup>18</sup>

Fenomen superelastičnosti nastaje uslijed djelovanja tlaka na kristal pri čemu dolazi do elastične deformacije. Početni oblik kristala može se postići uklanjanjem tlaka. Feroelastičnost nastaje uslijed djelovanja sile uz promjenu strukture. Feroelastična deformacija je povratna uz primjenu sile u suprotnom smjeru.<sup>18</sup> Utvrđeno je kako je savijanje slojeva kooperativno – savija se jedan sloj i uzrokuje defekt koji potiče ostale slojeve da se saviju. To rezultira raslojavanjem i klizanjem slojeva.<sup>18</sup>

### 2.5.1. *Elastični kristali i njihova kvantifikacija*

Kao što je ranije rečeno, elastični kristal se vraća u prvobitni oblik nakon djelovanja vanjske sile. Iako neki kristal smatramo plastičnim ili krtim, čak i on pokazuje neki, barem minimalan stupanj elastičnosti. Sve veća pojava elastičnih kristala dovela je do potrebe za njihovim kvantitativnom opisom izvedenim iz Hookeovog zakona opruge.

Relativna deformacija  $\varepsilon$  definira se kao promjena duljine kristala:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0$$

Ta deformacija uzrokovana je naprezanjem  $\sigma$  koje se definira kao omjer sile  $F$  i površine  $A$  na koje je sila primijenjena:

$$\sigma = F / A$$

Kristal je elastičan kada je omjer naprezanja i relativne deformacije konstantan, a tu konstantu zovem Youngov ili elastični modul  $Y$  i naprezanje izražavamo kao:

$$\sigma = Y\varepsilon$$

Nije svaki kristal elastičan do te mjere da ne postane plastičan. Nakon određene vrijednosti naprezanja odziv kristala postaje ireverzibilan, odnosno kristal postaje plastičan.

### 2.5.2. *Zašto su kristali elastični?*

Logično je za pretpostaviti da je za elastičnost kristala potrebna određena promjena u kristalnoj strukturi, a po definiciji, i obliku kristala. Isto tako je za pretpostaviti da te promjene trebaju biti reverzibilne. Sve hipoteze o elastičnosti kristala su međusobno povezane, ali svaka donosi svoju interpretaciju. Njima se opisuje na koji način zbog djelovanja vanjske sile dolazi do promjene unutar kristala.<sup>20</sup>

Hipoteza o isprepletenom kristalnom pakiranju i izotropnim interakcijama kaže da se molekule u kristalu trebaju 'ispreplesti' i da trebaju biti prisutne slabe međumolekulske interakcije. Prisutnost slabih interakcija koje se protežu duž kristala omogućuje širenje naprezanja s reverzibilnom deformacijom. Isprepletenost molekulskih slojeva sprječava klizanje molekulskih slojeva, što bi rezultiralo plastičnošću kristala. Prisutnost izotropnih interakcija podrazumijeva da su iznosi energija tih interakcija jednaki u svim smjerovima.<sup>20</sup>

Hipoteza slojevite strukture izgrađene iz „molekulskih vlakana“ navodi da su kriterij za elastičnost kristala cik-cak molekule koje vode do anizotropije energija interakcija. Kristali takve strukture mogu se lagano slomiti na tanje kristale.<sup>20</sup>

Hipoteza o gibanju molekula donosi jednostavan kriterij za elastičnost kristala; molekule trebaju biti sposobne se reverzibilno reorganizirati, tako da je to energetski povoljnije od klizanja ravnina molekula prilikom savijanja.<sup>20</sup>

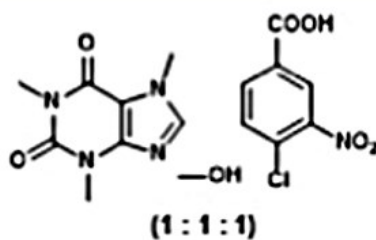
Predloženo je nekoliko općenitih uvjeta koje kristal treba zadovoljiti kako bi bio elastičan:

- Kristal (prije savijanja) treba biti jedinični.
- Treba imati kristalna svojstva nakon primjene vanjske sile.
- Treba imati elastičan modul  $Y < 30$  GPa na mjestima pristupačnim za savijanje.
- Elastičan odziv na savijanje treba biti ponovljiv.
- Savijanje treba biti oku vidljivo.

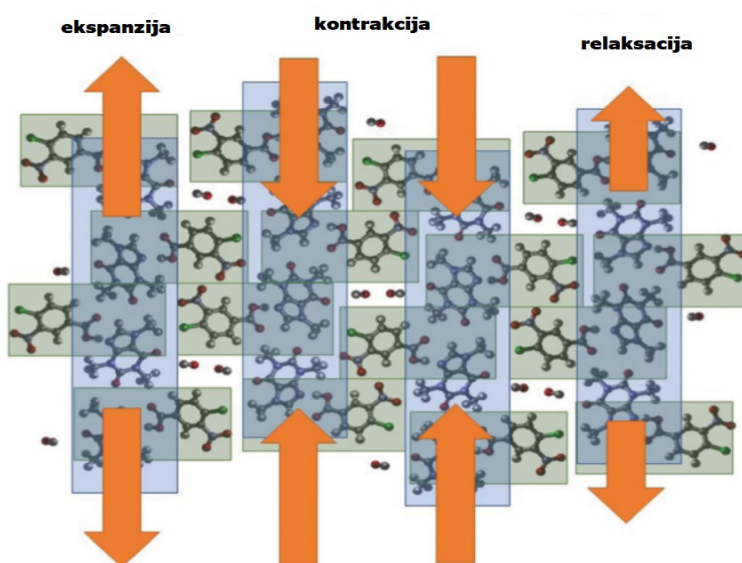
Važno je za napomenuti kako su ovi uvjeti za sada samo prijedlog te je potreban još veliki broj kvantifikacije elastičnosti kristala kako bi se mogla donijeti empirijska pravila za iste.<sup>20</sup>

### 2.5.3. *Primjeri fleksibilnih kristala*

Prvi elastični kristal otkriven je 2012. godine i bio je solvat metanola s kafeinom i 4-klor-3-nitrobenzojevom kiselinom. Plastična deformacija kristala ovog solvata je, kako autori navode, bila spriječena zbog nepostojanja kliznih ravnina, to jest ravnina u kojima leže slabe međumolekulske interakcije i koje omogućuju klizanje slojeva molekula jednih preko drugih.<sup>20</sup>

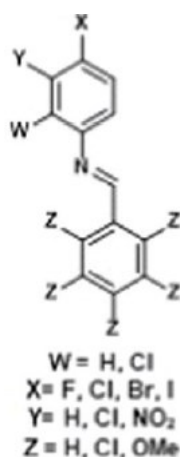


Slika 15. Struktura prvog elastičnog kristala – solvat metanola s kafeinom i 4-klor-3-nitrobenzojevom kiselinom.<sup>20</sup>

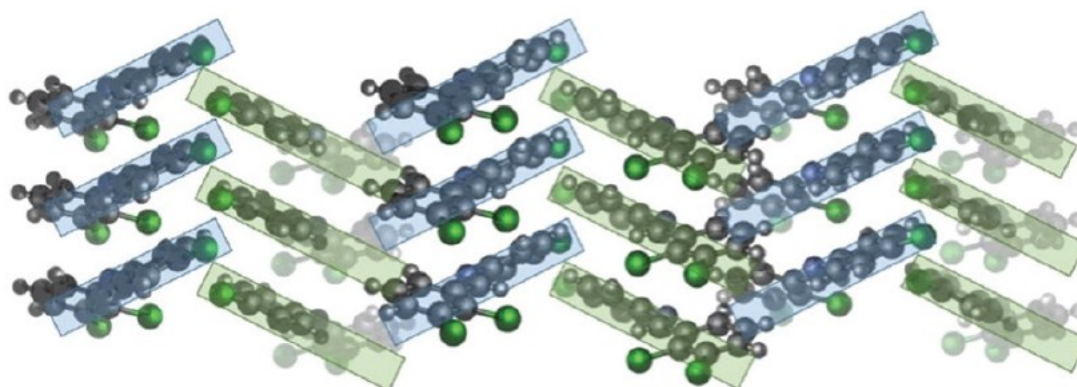


Slika 16. Shematski prikaz strukturnih promjena nastalih savijanjem kristala solvata strukture sa slike 15.<sup>20</sup>

Nadalje, istražena je i serija spojeva polihalogeniranih *N*-benzilidenanilina od kojih su većina bili fleksibilni. Njihova općenita molekulska struktura prikazana je na slici 17. Prilikom istraživanja njihove potencijalne elastičnosti uočeno je da slabe interakcije koje uključuju i halogensku vezu lako pucaju i ponovno nastaju prilikom savijanja kristala te da valoviti slojevi mogu spriječiti klizanje ravnih molekulskih slojeva.<sup>20</sup>

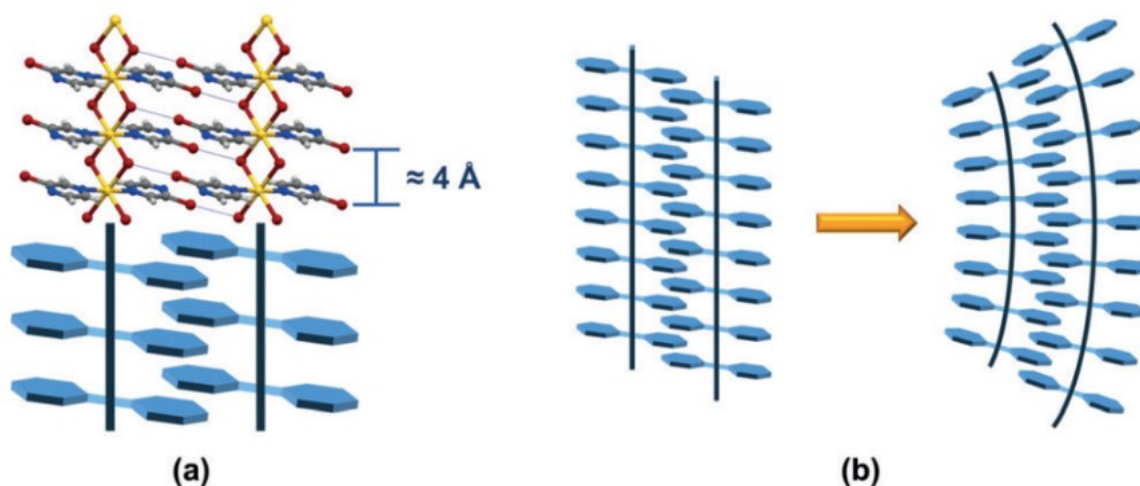


Slika 17. Općenita molekulska struktura polihalogeniranih *N*-benzilidenanilina, čija je elastičnost ispitivana.<sup>20</sup>



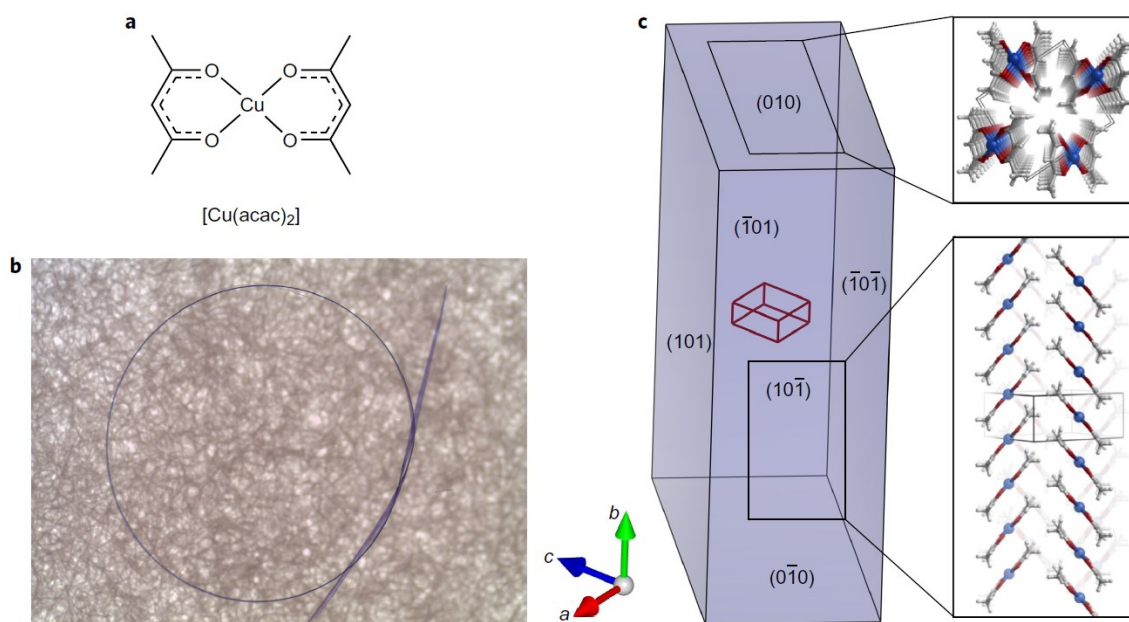
Slika 18. Shematski prikaz kristalne strukture polihalogeniranih *N*-benzilidenanilina i valovitih slojeva u njima koji sprječavaju klizanje ravnih slojeva.<sup>20</sup>

Dakako da su se u ispitivanja elastičnosti kristala našli i kristali metaloorganskog sastava. Primjeri istih su kristali polimera kadmijevih halogenida  $\text{CdX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) s 2-halopirazinima ( $\text{Cl, Br, I}$ ). Najelastičnijima su se pokazali kristali spojeva  $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ ,  $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$  i  $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ . Savijanje se na tim kristalima moglo vršiti više puta bez pucanja kristala. Kada se kristali saviju nakon tzv. „kritičnog radijusa“ oni pucaju.<sup>17</sup>



Slika 19. a) Kristalna struktura jednodimenzijskih polimera kadmijevih halogenida čija je elastičnost ispitivana; b) model elastičnog savijanja: kristalna struktura nesavijenog i savijenog kristala.<sup>17</sup>

Sljedeći primjer elastičnih kristala metaloorganskog sastava je koordinacijski spoj bakra(II) s acetilacetonom (2,4-pentandion),  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Ispitivanje elastičnosti kristala vršilo se metodom savijanja u tri točke, čime je potvrđena njegova elastičnost.<sup>21</sup>



Slika 20. a) Molekulska struktura spoja bakra(II) s acetilacetonom, b) savijeni kristal spoja, c) kristalna struktura nesavijenog kristala prikazana duž  $[010]$  smjera (gore) te  $[101]$  smjera (desno).<sup>21</sup>

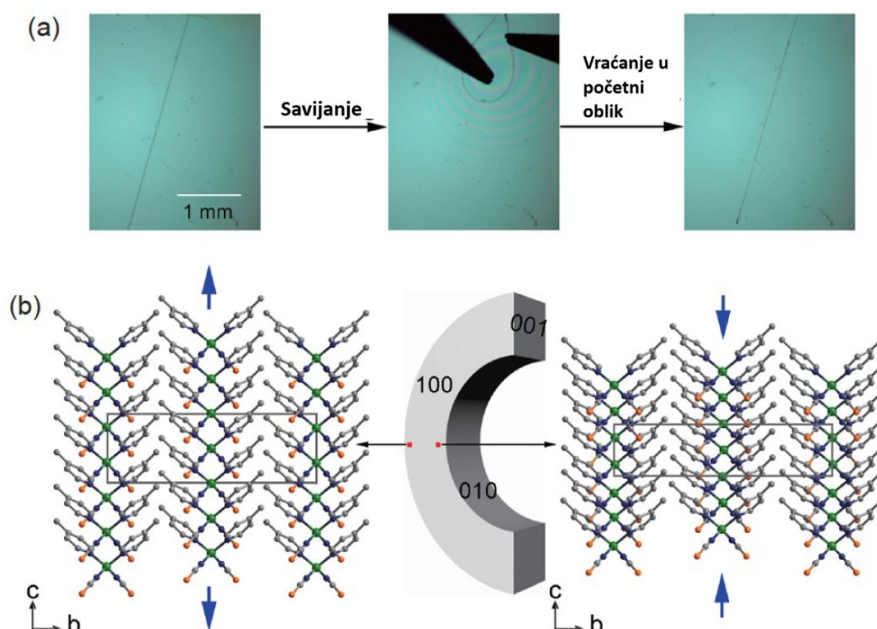


Također je ispitna skupina spojeva cinka(II) s tiocijanatom i derivatima piridina (4-metilpiridin, 4-etilpiridin, 4-izopropilpiridin i 4-*tert*-butilpiridin). Spoj  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-metilpiridin})_2]$  je pokazao elastična svojstva prilikom savijanja. Zamjenom metilne skupine etilnom, odnosno izopropilnom i *tert*-butilnom, došlo je do reorganizacije molekula i povećavanja udaljenosti između molekulskih slojeva. U tim su kristalima zbog tog razloga prisutna plastična svojstva.<sup>22</sup>

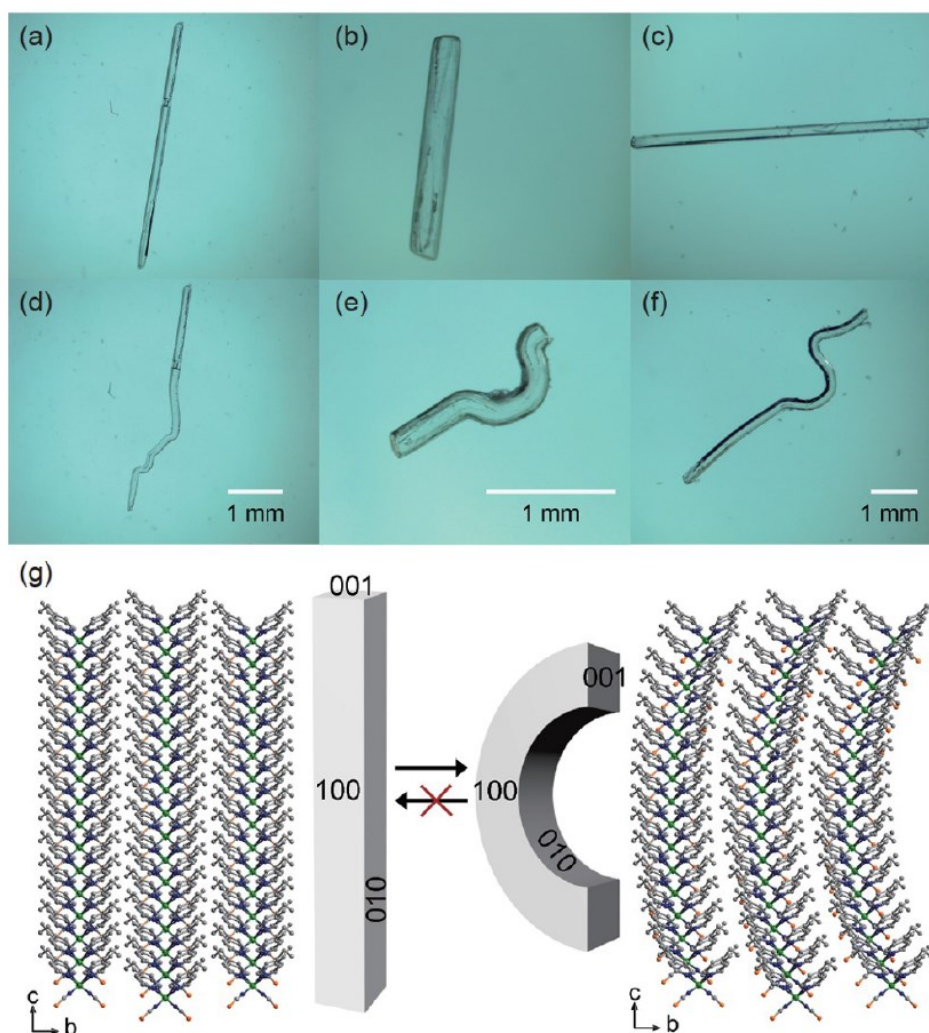


Slika 21. Molekulska struktura spojeva  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-Rpiridin})_2]$

(R = - Me, - Et, - iPr, - *t*-Bu).<sup>22</sup>



Slika 22. Elastična deformacija spoja  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-metilpiridin})_2]$ ; (a) deformacija kristala i vraćanje u početni oblik; (b) predloženi mehanizam elastične deformacije.<sup>22</sup>



Slika 23. Plastična deformacija kristala spojeva: (a) i (d)  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-etilpiridin})_2]$ , (b) i (e)  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-izopropilpiridin})_2]$ , (c) i (f)  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-}t\text{-butilpiridin})_2]$ .<sup>22</sup>

## 2.6. Primjene fleksibilnih kristalnih sustava

Fleksibilni kristali imaju svoju potencijalnu primjenu u elektronici, medicini i farmaciji te kao optički vodiči.<sup>18</sup> Važno je naglasiti da su ovakva istraživanja tek u tijeku.

### 2.6.1. Primjene fleksibilnih kristala u elektronici

Zbog njihovih svojstava smatraju se alternativom materijalima u malim aktuatorskim uređajima i kristalnoj adaptivnici. Za sada je primjena organskih fleksibilnih kristala rijetka. Do sada su takvi fleksibilni kristali pokazali svrhu za primjenu kao npr. aktuatori u malim uređajima. Zbog svog visokog indeksa loma i niskog dvostrukog loma razmatraju se za upotrebu u optici: kao uskladivi filteri te kao optička ljepljiva i kapsule za antirefektivne spojnice.<sup>18</sup>

### 2.6.2. Primjene fleksibilnih kristala u farmaceutskoj industriji i medicini

Razumijevanje plastičnosti kristalnih materijala korisna je u farmaceutskoj industriji kod tabletatiranja (sposobnost praškastog materijala da se transformira u tabletu uslijed djelovanja tlaka) i formulaciju tablete. Problematičnom se pokazala visoka elastičnost nekih farmaceutskih aktivnih tvari, to jest njihovih kristala, zbog čega je do sada poznata mala upotreba istih. Ako se lomljiv kristal na neki način transformira u višekomponentni kristal koji pokazuje plastična svojstva tada će se povećati tabletabilnost, a na isti način se mogu promijeniti i svojstva aktivne tvari.<sup>18</sup>

Razmatra se i upotreba u prostetici, biomaterijalima, mekoj robotici, nosivoj tehnologiji i inženjerstvu tkiva u biomedicini.<sup>18,19</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Sve kemikalije, polazni spojevi i otapala, korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. Koordinacijski spojevi cinka(II) s tiocijanatom i nikotinamidom, izonikotinamidom te pikolinamidom sintetizirani su tekućinskom difuzijom pri sobnoj temperaturi. Jedinični kristali spojeva također su dobiveni tekućinskom difuzijom. Spojevi cinka(II) s tiocijanatom i 2-aminopirazinom te 2-hidroksipirazinom dobiveni su metodom zagrijavanja uz povratno hlađenje otapala, a njihovi jedinični kristali metodom evaporacije otapala.

Dobiveni spojevi karakterizirani su difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD) te infracrvenom spektroskopijom (ATR-IR). Molekulska i kristalna struktura određena im je difrakcijom rendgenskih zraka u jediničnom kristalu (SCXRD).

Tablica 2: Kemikalije korištene za eksperimente sinteze i kristalizacije ciljanih spojeva.

Naziv i kemijska formula	$M_r$
Cinkov nitrat heksahidrat, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,49
Kalijev tiocijanat, KSCN	97,18
Nikotinamid, $C_6H_6N_2O$	122,13
Izonikotinamid, $C_6H_6N_2O$	122,13
Pikolinamid, $C_6H_6N_2O$	122,13
2-aminopirazin, $C_4H_5N_3$	95,10
2-hidroksipirazin, $C_5H_5NO$	96,09
Etanol, $C_2H_6O$	46,07

### 3.1.1. *Sinteza cinka(II) s tiocijanatom i 2-hidroksipirazinom (1)*

Spoj je pripravljen metodom zagrijavanja uz povratno hlađenja otapala. Cinkov nitrat heksahidrat (0,297 g, 1 mmol) otopi se u 5 mL vode. Kalijev tiocijanat (0,194 g, 2 mmol) također se otopi u 5 mL vode. 2-hidroksipirazin (0,244 g, 2 mmol) otopi se u 17,5 mL etanola. Reakcijska smjesa se zagrijava 4 sata i ostavi hladiti. Jedinični kristali spojeva dobiju se evaporacijom otapala.

### 3.1.2. *Sinteza cinka(II) s tiocijanatom i 2-aminopirazinom (2)*

Spoj je pripravljen metodom zagrijavanja uz povratno hlađenja otapala. Cinkov nitrat heksahidrat (0,297 g, 1 mmol) otopi se u 5 mL vode. Kalijev tiocijanat (0,194 g, 2 mmol) također se otopi u 5 mL vode. 2-aminopirazin (0,244 g, 2 mmol) otopi se u 10 mL etanola. Reakcijska smjesa se zagrijava 4 sata i ostavi hladiti. Jedinični kristali spojeva dobiju se ispravljanjem otapala.

### 3.1.3. *Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i nikotinamidom (3)*

Spoj je priređen tekućinskom difuzijom iz vodenih otopina cinkovog(II) nitrata i kalijevog tiocijanata te etanolne otopine nikotinamida. Cinkov(II) nitrat heksahidrat (0,297 g, 1 mmol) otopi se u 5 mL vode. Kalijev tiocijanat (0,194 g, 2 mmol) također se otopi u 5 mL vode. Nikotinamid (0,244 g, 2 mmol) otopi se u 7,5 mL etanola. Vodene otopine se pomiješaju u epruveti te nadsloje određenom količinom deionizirane vode te zatim s 0,5 mL etanola i 1,5 mL etanolne otopine nikotinamida.

### 3.1.4. *Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i izonikotinamidom (4)*

Spoj je priređen tekućinskom difuzijom iz vodenih otopina cinkovog(II) nitrata i kalijevog tiocijanata te etanolne otopine izonikotinamida. Cinkov nitrat heksahidrat (0,297 g, 1 mmol) otopi se u 5 mL vode. Kalijev tiocijanat (0,194 g, 2 mmol) također otopi u 5 mL vode. Izonikotinamid (0,244 g, 2 mmol) otopi se u 7,5 mL etanola. Vodene otopine se pomiješaju u epruveti te nadsloje određenom količinom demineralizirane vode te zatim s 0,5 mL etanola i 1,5 mL etanolne otopine izonikotinamida.

### 3.1.5. Sinteza spoja cinka(II) s tiocijanatom i pikolinamidom (5)

Spoj je priređen tekućinskom difuzijom iz vodenih otopina cinkovog(II) nitrata i kalijevog tiocijanata te etanolne otopine pikolinamida. Cinkov nitrat heksahidrat (0,297 g, 1 mmol) otopi se u 5 mL vode. Kalijev tiocijanat (0,194 g, 2 mmol) također otopi u 5 mL vode. Pikolinamid (0,244 g, 2 mmol) otopi se u 7,5 mL etanola. Vodene otopine se pomiješaju u epruveti te nadslloje određenom količinom demineralizirane vode te zatim s 0,5 mL etanola i 1,5 mL etanolne otopine pikolinamida.

Tablica 3. Volumeni otopina cinkovog(II) nitrata, kalijevog tiocijanata, deionizirane vode, etanola i etanolne otopine odgovarajućeg liganda korištenih za pripravu i kristalizaciju iljanih spojeva. Dodavanjem različitih količina vode postignuta je različita koncentracija otopina.

Epruveta		1	2	3	4	5
V / mL	Zn <sup>2+</sup> (aq)			1,0		
	SCN <sup>-</sup> (aq)			1,0		
	H <sub>2</sub> O(l)	0	0,25	0,5	0,75	1,0
	EtOH(l)			0,5		
	L(sln)			1,5		

## 3.2. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala

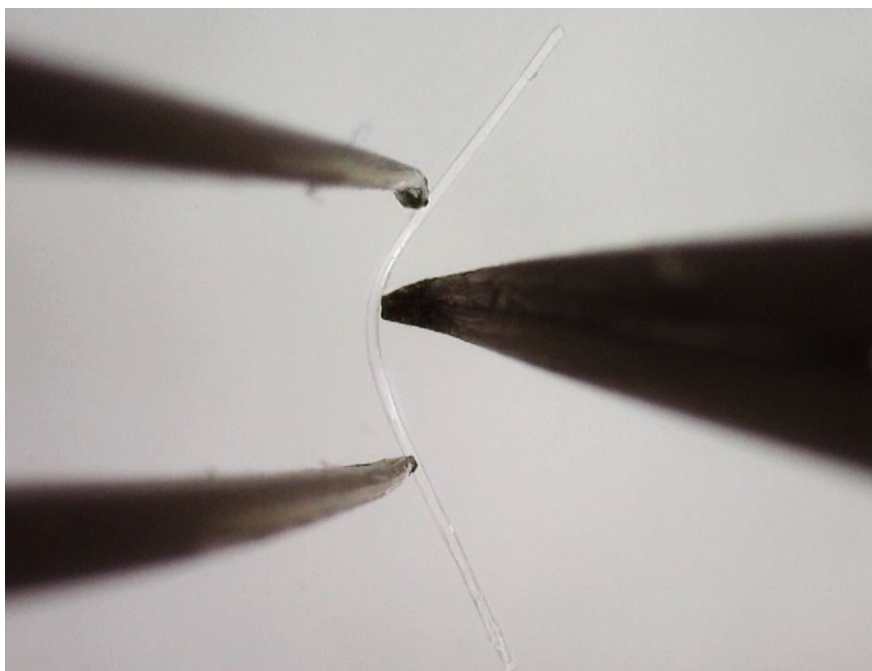
Jedinični kristali igličaste morfologije podvrgnuti su eksperimentima savijanja, odnosno ispitivanja odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile. Kristali zadovoljavajuće morfologije odabrani su pomoću svjetlosnog mikroskopa nakon izdvajanja iz matičnice. Savijanje kristala obavljeno je modificiranom metodom savijanja u tri točke. Nakon izdvajanja kristala iz matičnice isti je stavljen u minimalnu količinu (okvirno jednu kap) parafinskog ulja na predmetnom stakalcu. Dvije periferne točke u savijanju su vrhovi jedne pincete, dok se drugom pincetom (treća točka) kristal pomiče u smjeru druge pincete. Kristal se podvrgava

utjecaju mehaničke sile sve dok ne pukne ili dok ne ostane u svinutom stanju. Pri tome se mjere debljina kristala,  $t_n$ , duljina između vrhova pincete,  $L$  i duljina između dužine  $L$  i točke kristala u kojoj je kristal maksimalno svinut,  $h_{max}$ . Potom se izračuna radijus zakrivljenosti,  $R$ , iz sljedećeg izraza:

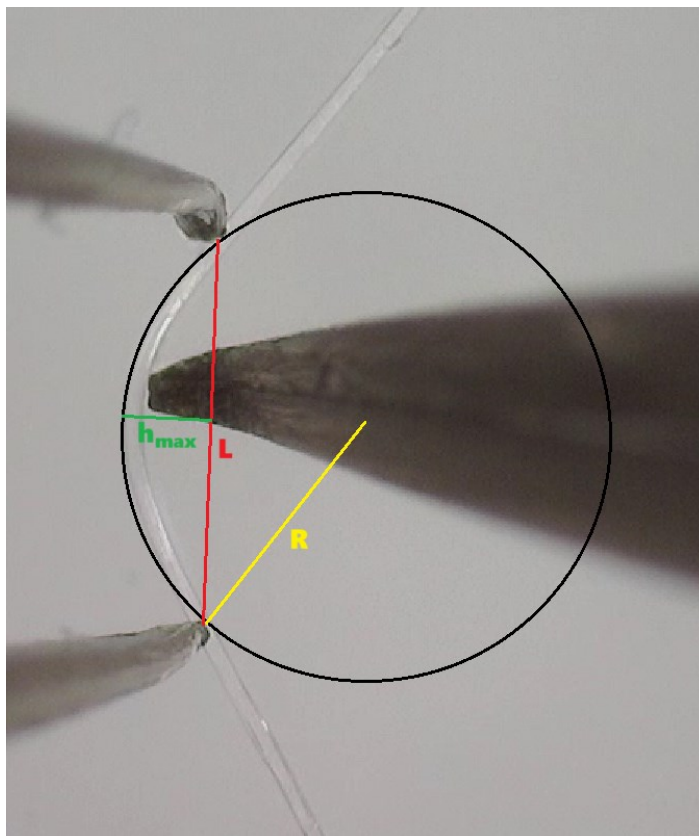
$$R = \frac{h_{max}^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2}{2 h_{max}}$$

Izračuna se i deformacija savijanja,  $\varepsilon$ , iz Euler–Bernoulijeve jednadžbe:

$$\varepsilon = \frac{\bar{\varepsilon}}{2R}$$



Slika 24. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke.



Slika 25. Parametri koje je potrebno izmjeriti prilikom eksperimenta savijanja.

### 3.3. Difrakcije rendgenskog zračenja

#### 3.3.1. Difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD)

Kristali zadovoljavajuće kvalitete za pokuse rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku izdvojeni su iz matičnice i zalijepljeni pomoću dvokomponentnog ljepljiva na staklenu nit u nasumičnoj orijentaciji. Prikupljanje podataka izvedeno je na XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometru s mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo) i hibridnim površinskim detektorom (HPC; HyPix-6000HE) pri temperaturi 293(2) K.

Podaci su prikupljeni i obrađeni programom *CrysAlisPRO 1.171.42.81a*,<sup>23</sup> a rješavanje kristalne strukture i utočnjavanje strukturnih parametara provedeno je koristeći programski paket *Olex2-1.5*.<sup>24</sup> Za rješavanje faznog problema i određivanje strukture korišteni su programi *ShelXT*,<sup>25</sup> a za utočnjavanje strukture je korišten program *ShelXL*.<sup>26</sup> Za prikaz kristalne strukture korišten je program Mercury 2024.1.0.<sup>27</sup>



### 3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD)

Difraktogrami rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima prikupljeni su Malvern Panalytical Aeris difraktometrom u Bragg-Brentano geometriji s bakrenom anodom ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) i PIXcel<sup>1D</sup> detektorom. Uzorci su pripremljeni na način da su usitnjeni i homogenizirani prije snimanja te nanoseni na silicijske nosače. Svi difrakcijski maksimumi prikupljeni su pri sobnoj temperaturi u  $2\theta$  rasponu od 5 do 50°. Dobiveni difraktogrami obrađeni su u programu *Diffra*ct WD.<sup>28</sup> Izračunati difraktogrami praha dobiveni su korištenjem programa Mercury<sup>27</sup> na temelju literaturno poznatih ili eksperimentalno određenih kristalnih struktura.

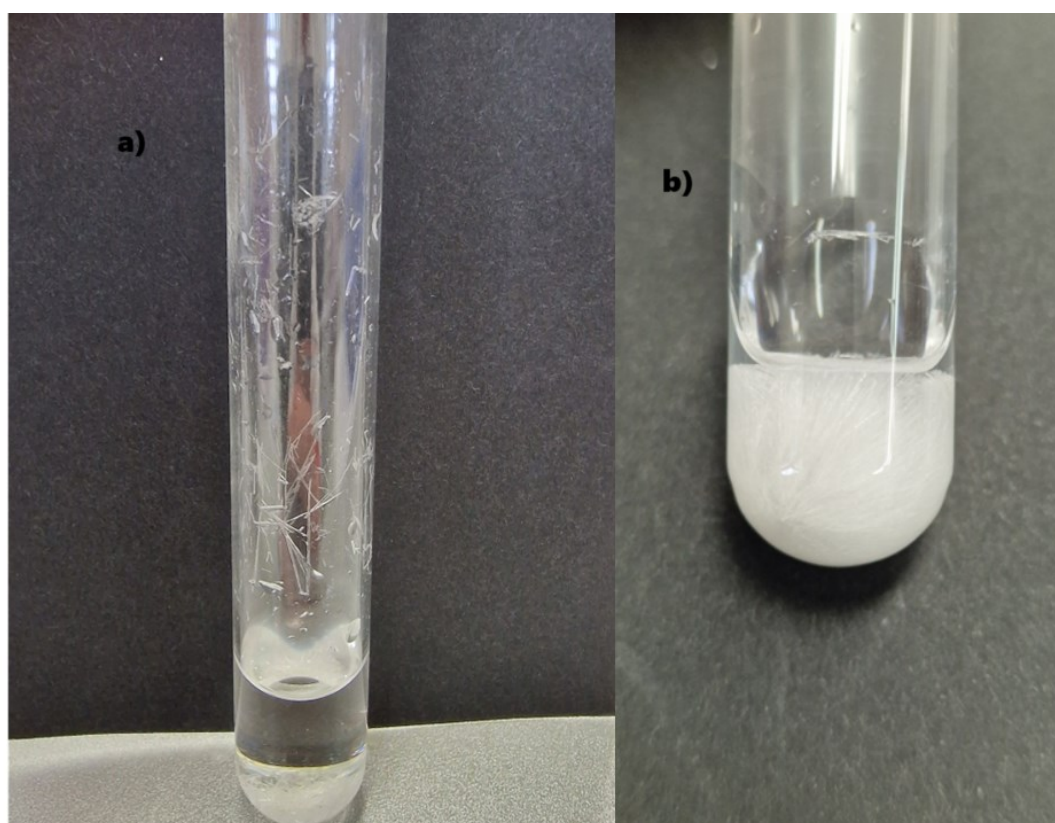
## 3.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri (IR) spojeva snimljeni su ATR tehnikom na *PerkinElmer Spectrum Two* spektrometru s *Diamond UATR* dodatkom, u rasponu valnih brojeva od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ , uz rezoluciju od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Spektri su obrađeni u programu *SpectraGryph* verzija 1.2.16.1.<sup>29</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Osvrt na sintezu koordinacijskih spojeva

Sinteza i kristalizacija koordinacijskih spojeva cinka(II) s tiocijanatom i nikotinamidom i izonikotinamidom rezultirala je tvorbom bijelih ili prozirnih kristala igličastog habitusa, dok je u nekim otopinama nastao prah. Kombinacija vodene otopine cinkove(II) soli, vodene otopine kalijevog tiocijanata i etanolne otopine odgovarajućeg liganda pokazala se uspješnom za dobivanje čistog produkta željene (igličaste) kristalne forme.



Slika 26. Primjer produkta reakcija cinka(II) s tiocijanatom i:

a) nikotinamidom i b) izonikotinamidom.

Prašasti uzorak produkta je nastao u epruveti 3 sinteze i kristalizacije s nikotinamidom. Kristali produkta reakcije s pikolinamidom nisu bili igličaste forme.

Sinteza spojeva cinka(II) s tiocijanatom i 2-hidroksipirazinom i 2-aminopirazinom zagrijavanjem reakcijske smjese uz povratno hladilo dala je čiste produkte. Kristalizacija metodom evaporacije otapala dala je kristale forme prizme ili kocke. U slučaju produkta reakcije s 2-hidroksipirazinom dobivena je smeđa smola u kojoj su ostali neizreagirani reaktanti.



Slika 27. Kristali spojeva dobivenih reakcijom cinka(II) s tiocijanatom i  
a) 2-hidroksipirazinom te b) 2-aminopirazinom.

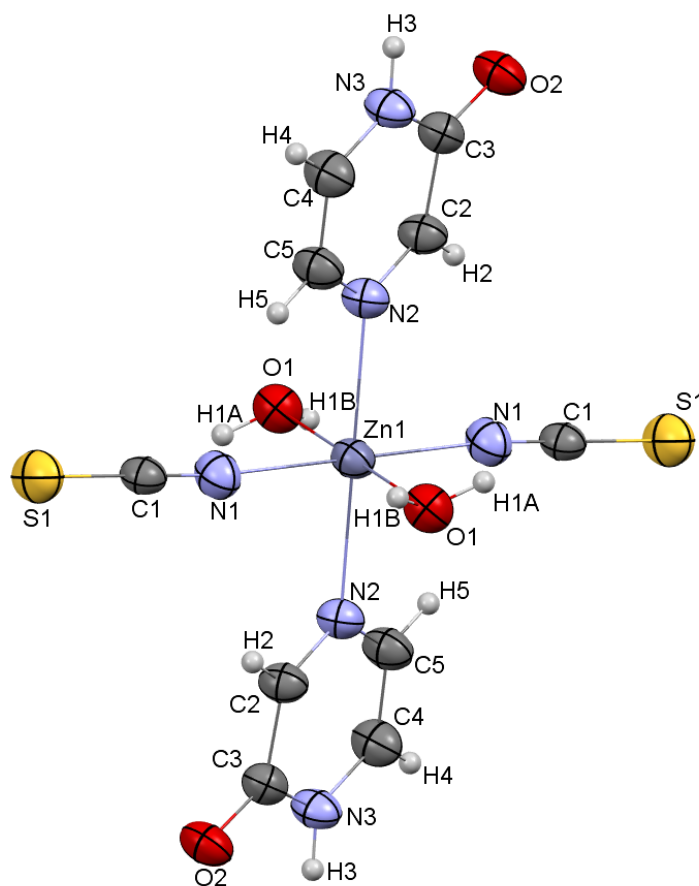
Kristali ovih spojeva nisu pogodni za eksperimente savijanja, tj. ispitivanja primjene mehaničke sile i stoga nisu podvrgnuti istim te je njima određena molekulska i kristalna struktura.

#### 4.2. Rendgenska strukturna analiza

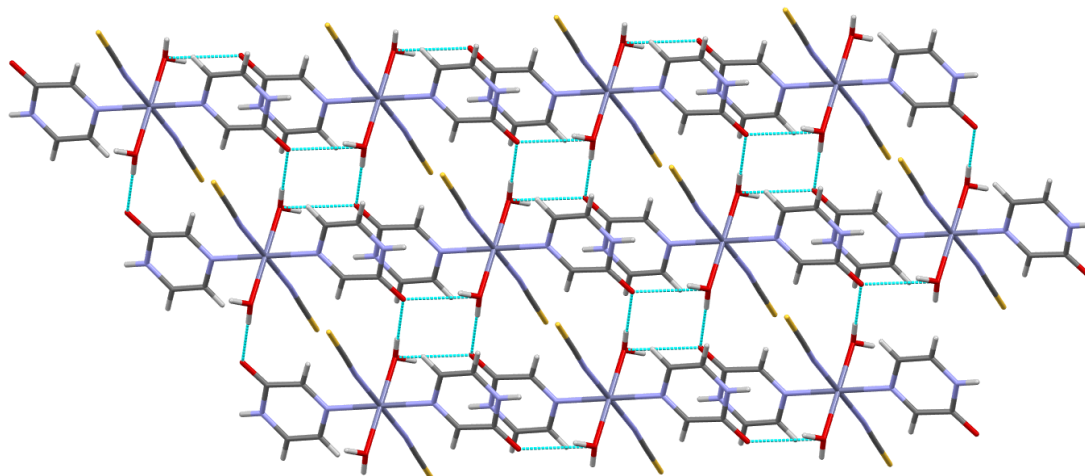
Spojevima  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-OHpz})_2]$  (**1**) i  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (**2**) su određene molekulske i kristalne strukture metodom rendgenske difrakcije u monokristalnom uzorku. Kristalna i molekulska struktura spojeva  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{nia})_2]$ <sup>30</sup> (**3**),  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{isn})_2]$ <sup>22,31</sup> (**4**) i  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{pia})_2]$ <sup>32</sup> (**5**) i su literaturno poznate. Spoju  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{nia})_2]$  (**3**) je također određena struktura istom metodom pri sobnoj temperaturi zbog eksperimenata savijanja jediničnog kristala.

4.2.1. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja  $[Zn(SCN_2)(2-OHpz)_2(H_2O)_2]$  (1)

Rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da su na cinkov kation, osim polaznih liganada, koordinirane i dvije molekule vode. Spoj kristalizira u triklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Prostorna građa molekule je oktaedarska. Tiocijanat je koordiniran preko dušikovog atoma. Istovrsni ligandi, voda, tiocijanat i 2-hidroksipirazin se međusobno nalaze u *trans*- položaju.



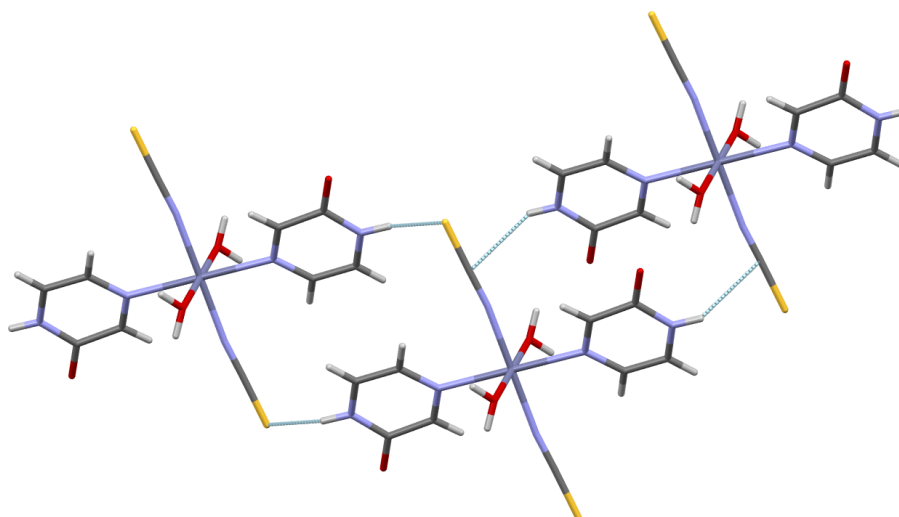
Slika 28. Molekulska struktura spoja  $[Zn(NCS_2)(2-OHpz)_2(H_2O)_2]$  (1) određena iz eksperimenta rendgenske difrakcije na monokristalnom uzorku spoja, u ORTEP prikazu na razini vjerojatnosti od 50% pri 293(2) K.



Slika 29. Prikaz povezivanja molekula spoja **1** vodikovim vezama. Vodikove veze prikazane su crtkanim linijama.

Molekule spoja povezane su bifurkiranom vodikovom vezom koja se tvori između molekule 2-hidroksipirazina i molekule vode, gdje je kisik iz molekule vode donor, a kisik na 2-hidroksipirazu akceptor vodikove veze ( $O1-H1A\cdots O2$  i  $O1-H1B\cdots O2$ ). Ova interakcija prema *graf-set* notaciji tvori  $R_2^2(8)$  motiv. Povezivanjem ovom vodikovom vezom molekule spoja se u kristalu slažu u 2D mrežu.

Osim relativno jakih vodikovih veza u kristalnom pakiranju su prisutne i slabe bifurkirane interakcije, odnosno slabije vodikove veze koje se ostvaruju između N–H skupine 2-hidroksipirazina i sumpora s tiocijanatnog liganda, te između N–H skupine 2-hidroksipirazina i ugljika s tiocijanatnog liganda ( $N3-H3\cdots S1$  i  $N3-H3\cdots C1$ ).

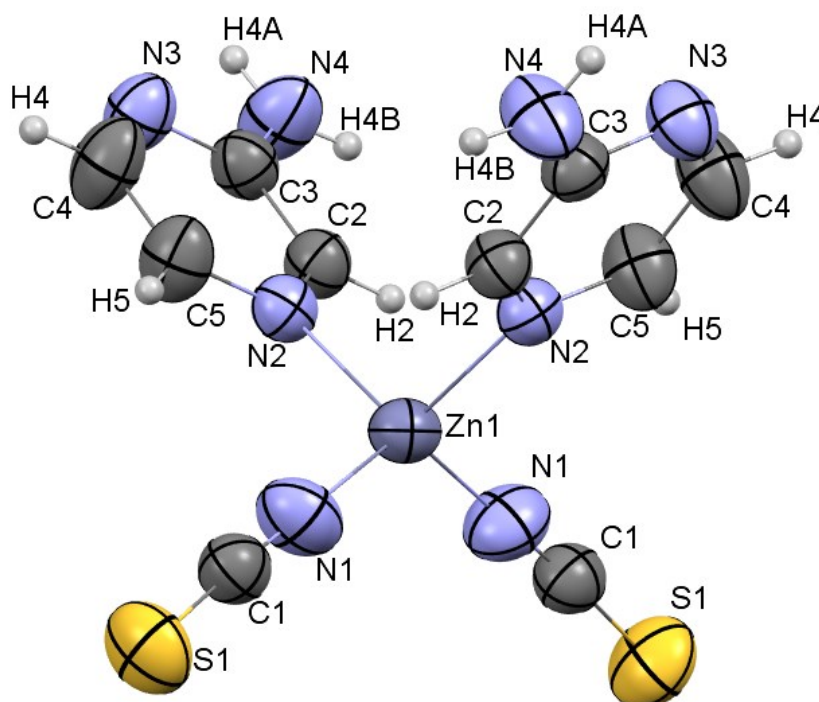


Slika 30. Slabe interakcije N–H $\cdots$ C i N–H $\cdots$ S između molekula spoja **1** u kristalnom pakiranju.

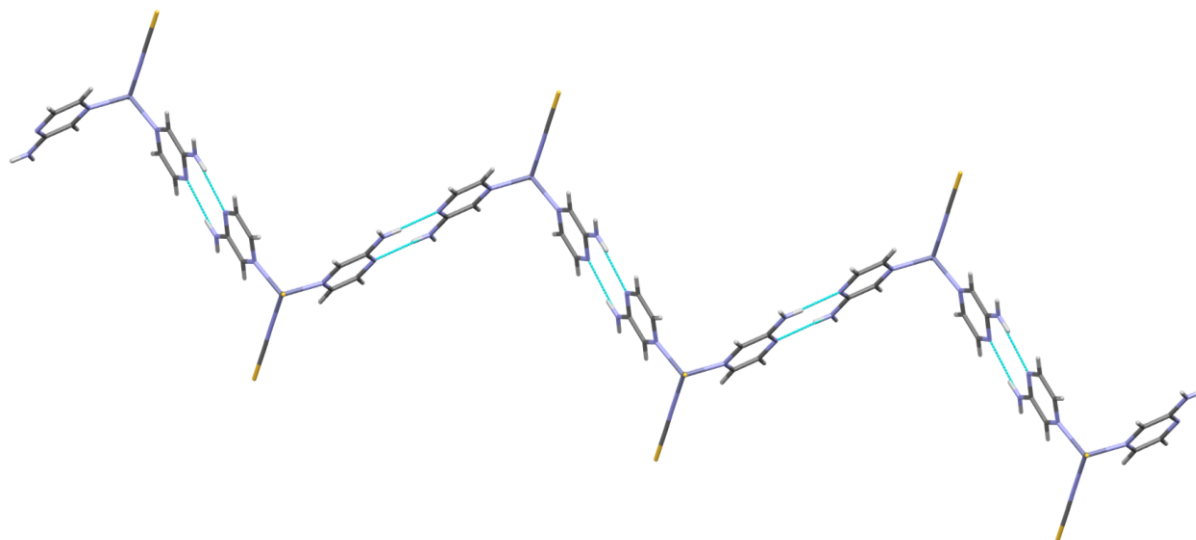
4.2.2. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja  $[Zn(SCN_2)(2-NH_2pz)_2]$  (2)

Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je kako ovaj spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostorna grupa  $C2/c$ . Prostorna građa molekule je tetraedarska. Tiocijanat je koordiniran preko dušikovog atoma.

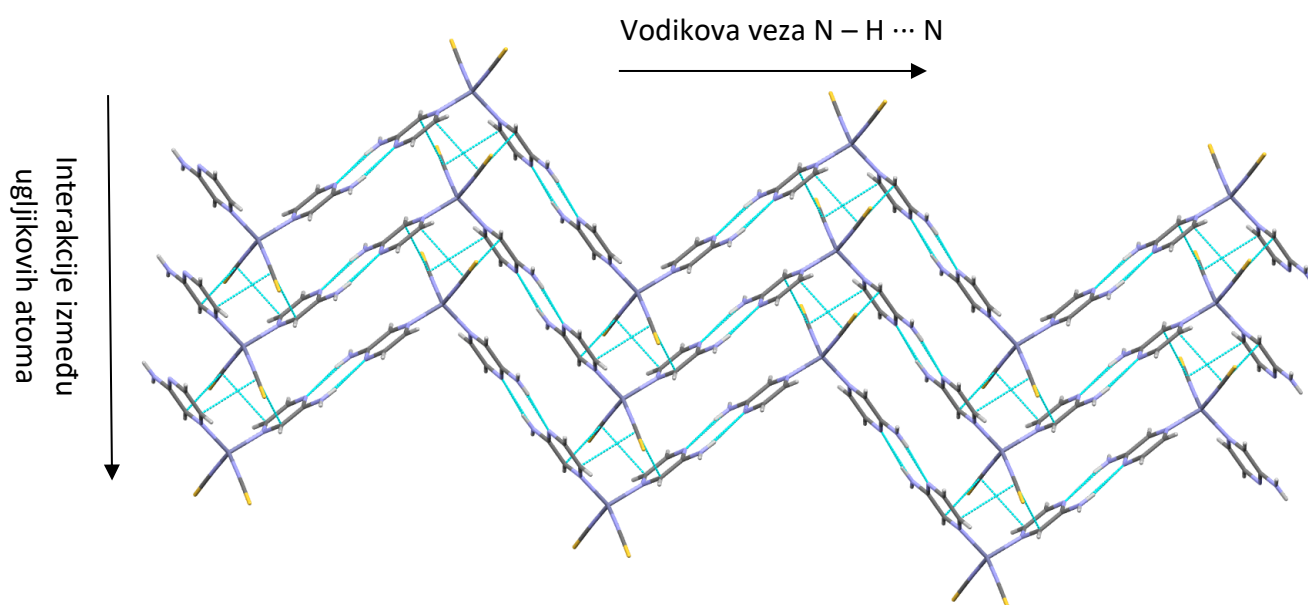
Vodikova veza u ovom sustavu ostvarena je između dvaju pirazinskih prstenova susjednih molekula. Donor vodikove veze je dušikov atom iz amino skupine, a akceptor je slobodni dušikov atom ( $N4-H4A \cdots N3$ ). Time je ostvaren prstenasti motiv  $R_2^2(8)$ . Ostvarivanjem ove interakcije molekule spoja se slažu u jednodimenzijske, paralelne cik-cak lance. Ti jednodimenzionalni lanci dodatno su povezani slabim interakcijama između ugljika iz tiocijanata i ugljika pored koordiniranog dušikovog atoma pirazinskog prstena ( $C2 \cdots C1$  i  $C5 \cdots C1$ ).



Slika 31. Molekulska struktura spoja  $[Zn(NCS_2)(2-NH_2pz)_2]$  (2) dobivena iz eksperimenta rendgenske difrakcije u monokristalnom uzorku, prikazom ORTEP, na razini vjerojatnosti od 50% pri 293(2) K.



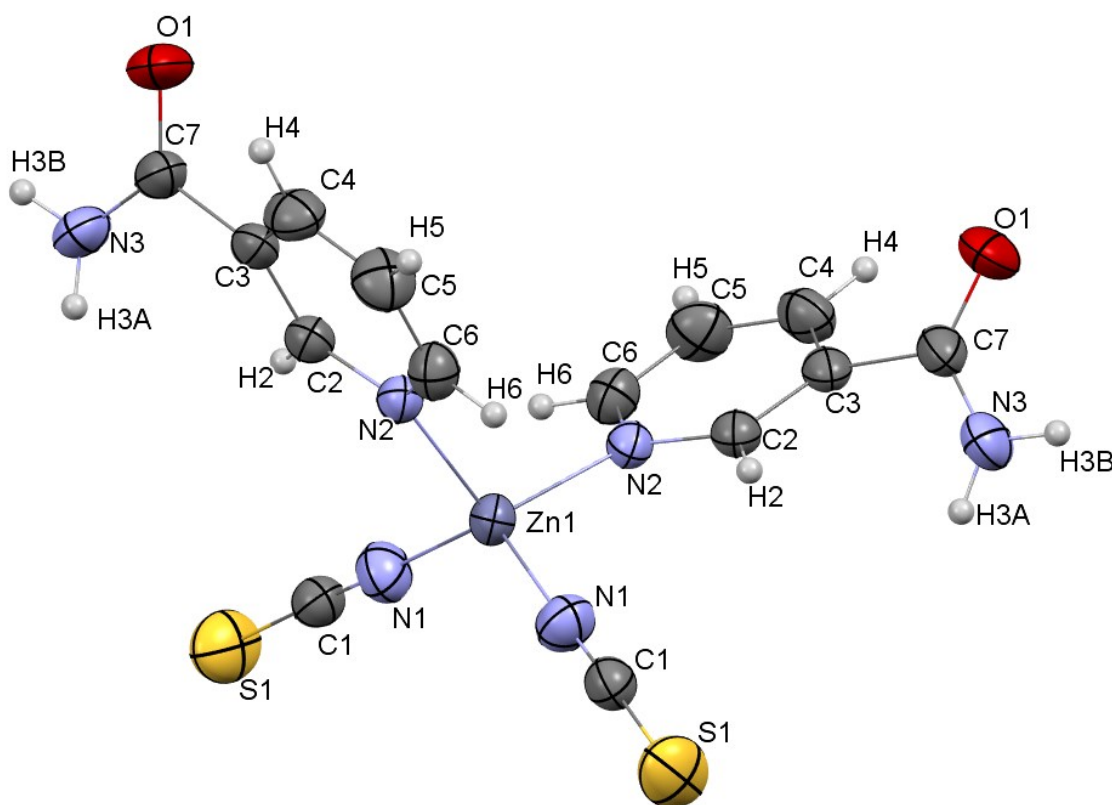
Slika 32. Vodikova veza N–H...N i jednodimenzionalan lanac u kristalnoj strukturi spoja  $[\text{Zn}(\text{NCS}_2)(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (2).



Slika 33. Vodikova veza N–H...N u smjeru lanca i slaba interakcija između ugljikovih atoma C2...C1 i C5...C1 okomita na smjer širenja lanca.

4.2.3. Analiza molekulske i kristalne strukture spoja  $[Zn(SCN_2)(nia)_2](3)$ 

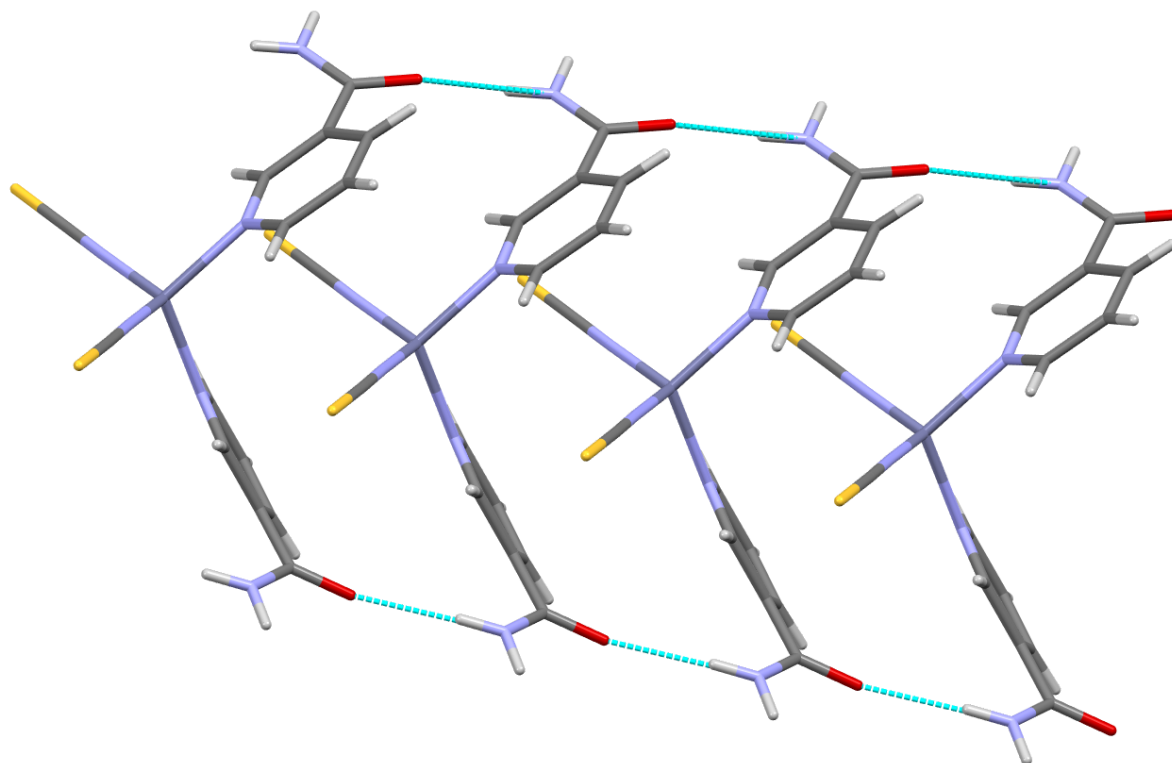
Struktura ovog spoja već je određena eksperimentom pri niskoj temperaturi,<sup>30</sup> ali za potrebe ovog rada određena je molekulska i kristalna struktura pri sobnoj temperaturi.



Slika 34. Molekulska struktura spoja  $[Zn(SCN_2)(nia)_2]$  (**3**) dobivena eksperimentom pri sobnoj temperaturi prikazom ORTEP prikazu na razini vjerojatnosti od 50% pri 293(2) K.

Prostorna građa molekule je također tetraedarska. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorna grupa  $C2/c$ . Tiocijanat je koordiniran preko dušikovog atoma.

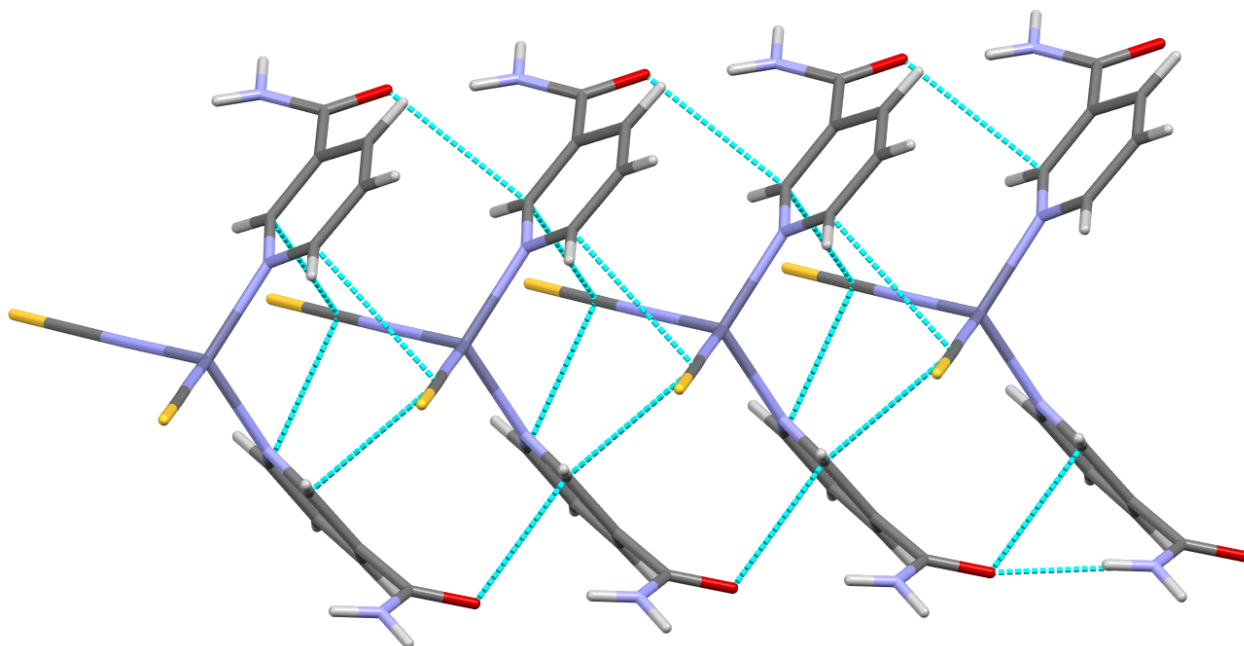




Slika 35. Vodikova veza N–H $\cdots$ O između molekula spoja **3** koja ostvaruje lančasti motiv  $C(4)$ .

Vodikova veza u ovom sustavu ostvarena je između dvije amidne skupine susjednih molekula, gdje je donor dušikov atom iz amidne skupine, a akceptor kisikov atom iz amidne skupine (N3–H3A $\cdots$ O1). Ostvarivanjem ove interakcije nastao je sinton motiva lanca  $C_1^1(4)$ . Molekule se u kristalu slažu u jednodimenzionalne lance (Slika 36.).

Osim vodikovih veza, u sustavu su prisutne i druge (slabije) interakcije: amidni kisik interagira C2 ugljikovim atomom pirazina susjedne molekule (O1 $\cdots$ C1), isti taj ugljikov atom s ugljikovim atomom susjednog tiocijanata (C1 $\cdots$ C2), dok C6 ugljikov atom pirazina interagira s drugim tiocijanatom susjedne molekule (C6 $\cdots$ C1).



Slika 36. Slabe međumolekulske interakcije između molekula spoja **3**.

#### 4.2.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Produktima je snimljen difraktogram praha i uspoređen s teorijskim (izračunatim) difraktogramom praha. Usporedbama teorijskog i eksperimentalnih prahova uočeno je da se difraktogrami poklapaju uz neznatna odstupanja (kod spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (**4**) zbog različite temperature eksperimenta te kod spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) zbog zaostalih reaktanata), čime je dokazana fazna čistoća i postojanost kristalne i molekulske strukture produkata (Slike D1-D5).

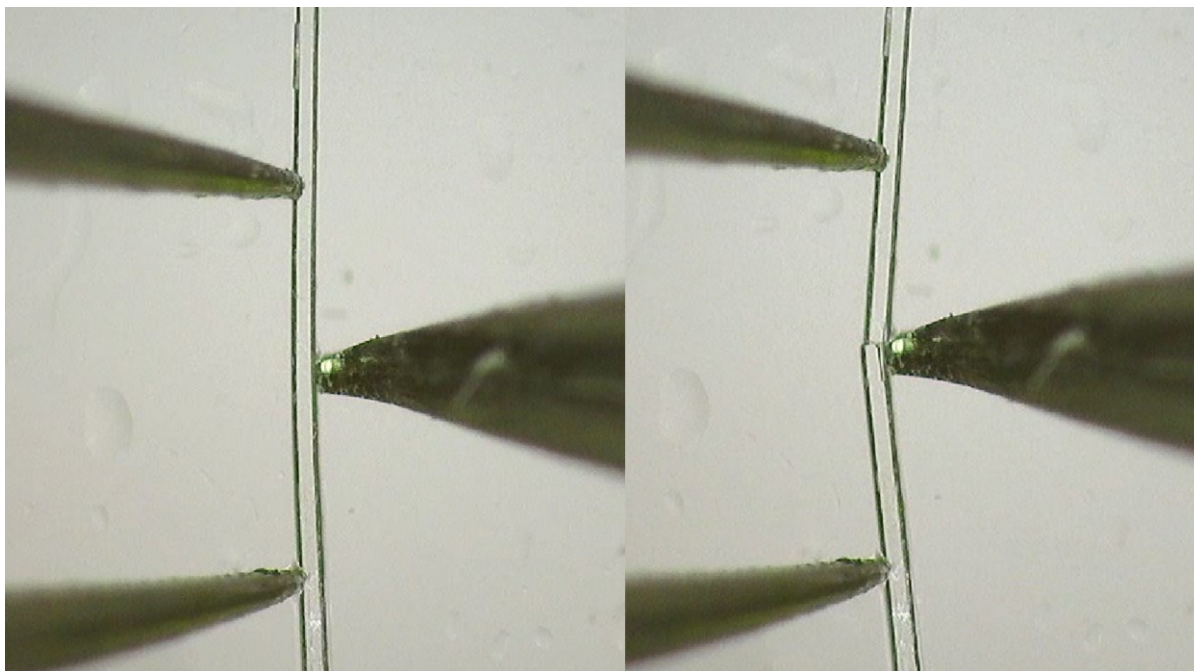
### 4.3. Infracrvena spektroskopija

IR spektri produkata (Slike D6 – D10) snimljeni su u čvrstom stanju u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  i uspoređeni s tabličnim podacima. U svakom produktu dokazana je prisutnost karakterističnih skupina: karbonilne, tiocijanatne, hidroksilne i amino skupine. Pošto prilikom snimanja spektara ATR tehnikom zračenje intereagira s površinom uzorka, vrpce pri većim valnim brojevima (koje su inače intenzivnije) su slabije, dok su intenzivnije one pri manjim valnim brojevima. Karakteristične vrpce nalaze se pri uobičajenim valnim brojevima. Vrpce srednjeg intenziteta na valnim brojevima od oko 3400  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju N–H veze. Uske vrpce jakog intenziteta pri otprilike 2100  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju –SCN skupine. U području od 2000 do 1800  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovara istezanjima u aromatskom prstenu, prisutni su tek šumovi. Istezanje C=O skupine opaženo je na 1700–1640  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce Zn–N i Zn–O nalaze se u području otiska prsta, odnosno ispod 400  $\text{cm}^{-1}$  i nije ih moguće egzaktno odrediti.

### 4.4. Kvantifikacije djelovanja vanjske mehaničke sile na jedinične kristale

#### 4.4.1. Kvantifikacija savijanja kristala spoja $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$ (3)

Za eksperimente savijanja izabrani su kristali koji su bili najmanje slijepljeni i pogodnog igličastog oblika. Uslijed djelovanja mehaničke sile svi kristali podvrgnuti ovom eksperimentu su vrlo brzo puknuli. Pošto kristali u maksimalno svinutom obliku nisu posjedovali oblik koji se može aproksimirati kružnicom, istima se mehanički odziv nije kvantificirao.

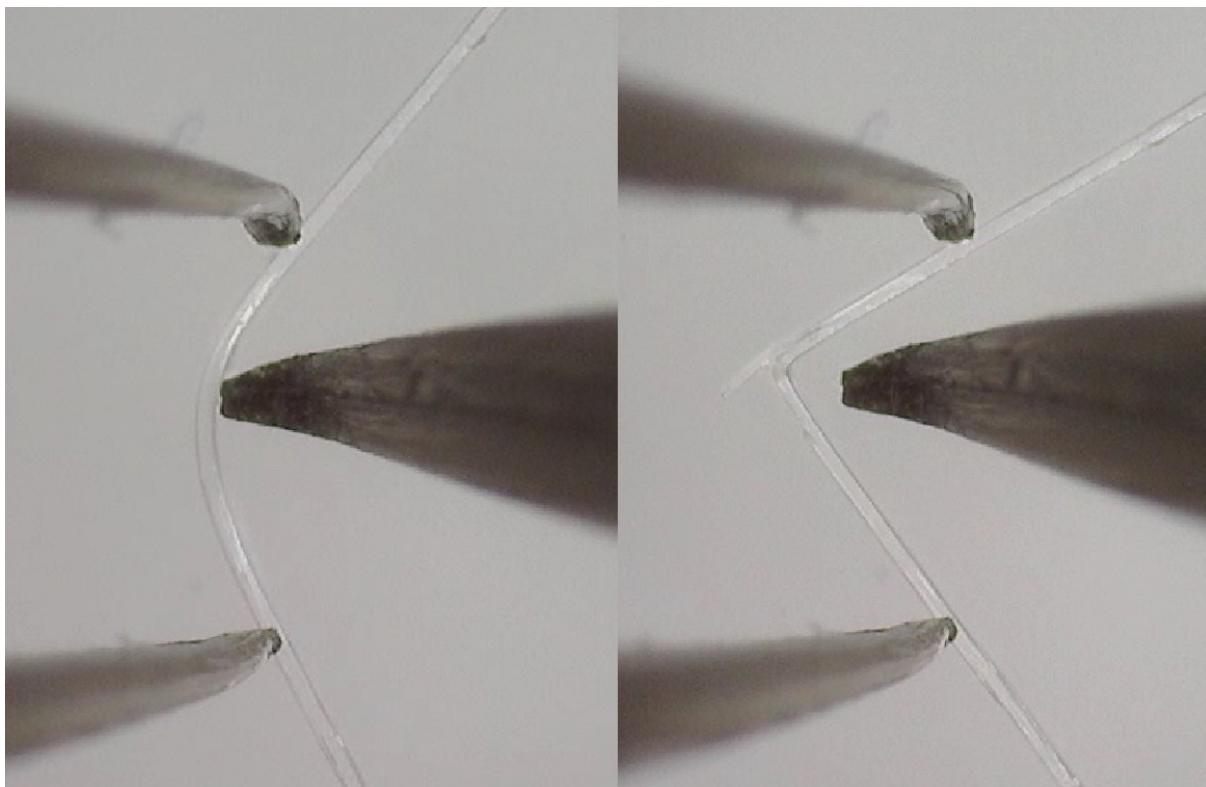


Slika 37. Postupak savijanja kristala spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$  (3) i njegovo pucanje, pod mikroskopskim povećanjem od 50 puta.

#### 4.4.2. Kvantifikacija savijanja kristala spoja $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$ (4)

Uslijed djelovanja mehaničke sile, kristali su se značajno savili te na kraju puknuli. Za ove kristale mehanički odziv kristala na primijenjenu silu je i kvantificiran. Izračunate su prosječne vrijednosti deformacije savijanja koja iznosi  $\bar{\epsilon}_1 = 3,13 \%$  za savijanje kristala primjenom sile na veću plohu, odnosno  $\bar{\epsilon}_2 = 1,03 \%$  za savijanje kristala primjenom sile na manju plohu kristala.

Kristali ovog spoja ranije su pripremljeni u ovu svrhu, ali mehanički utjecaj na kristale nije kvantificiran, već je samo uočen elastičan odziv kristala.<sup>22</sup>



Slika 38. Postupak savijanja kristala spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (4) i njegovo pucanje, pod mikroskopskim povećanjem od 50 puta.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu pripravljena dva nova koordinacijska spojeva cinka(II) ( $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) i  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (**2**)) i tri literaturno poznata ( $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{nia})_2]$  (**3**),  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{isn})_2]$  (**4**) i  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{pia})_2]$  (**5**)). Novim je spojevima određena molekulska i kristalna struktura metodom rendgenske difrakcije u monokristalnom uzorku (SCXRD), i spoju **3**, kojem je u literaturi poznata niskotemperaturna struktura, je određena struktura pri sobnoj temperaturi. Sinteza u otopini dala je čiste i ciljane produkte spojeva **2–5**, a fazna čistoća je dokazana metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) i IR spektroskopijom (tehnika ATR), s iznimkom za spoj **1** gdje sinteza nije dala potpuno čist produkt, što je vidljivo u difraktogramu praha (Slika D1). IR spektroskopijom je dokazana prisutnost vibracija karakterističnih vrpca za spojeve (N–H, –SCN, C=O). Kristali produkata dobiveni su metodama tekućinske difuzije ili evaporacijom otapala. Samo su dva spoja kristalizirajući dala kristale pogodne igličaste morfologije za eksperimente savijanja te su stoga samo ti kristali podvrgnuti istima. Kristali spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (**4**) mogli su značajno promijeniti oblik uslijed djelovanja mehaničke sile, čime su pokazali elastični odziv koji je kvantificiran. S kristalima spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$  (**3**) nije isti slučaj, jer su puknuli neposredno nakon djelovanja mehaničke sile te su okarakterizirano kao krti. Kristali preostalih spojeva nisu bili pogodne morfologije za eksperimente savijanja. U svim kristalnim sustavima prisutna je (jaka) vodikova veza kao i slabe interakcije koje idu u istom, odnosno okomitom smjeru u odnosu na vodikove veze.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1 -  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

2 -  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$

2-NH<sub>2</sub>pz – 2-aminopirazin

2-OHpz – 2-hidroksipirazin

3 -  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{nia})_2]$

4 -  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{isn})_2]$

5 -  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{pia})_2]$

*A* – površina kristala na koju djeluje sila

acac – acetilaceton (1,5-pentadion)

ADH – alkohol-dehidrogenaza

ATR – *eng.* prigušena totalna refleksija

Bn – benzil

en - etilendiamin

EtOH – etanol

etu – etilentiourea

*F* – sila na kristal

$h_{max}$  – duljina između *L* i točke kristala u kojoj je kristal maksimalno svinut

isn – izonikotinamid

*L* – duljina kristala

Me – metil

nia – nikotinamid

Ph - fenil

pia – pikolinamid

Pr – propil

PXRD – *eng.* difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

py – piridin

pz – pirazin

*R* – radijus zakrivljenosti kristala

SCXRD – *eng.* difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku

tam – triacetamid

$t_n$  – debljina kristala

X – halogeni element

$Y$  – Youngov modul elastičnosti

$\varepsilon$  – deformacija savijanja kristala

$\sigma$  –naprezanje



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. Đaković, M. Pisačić, I. Kodrin, A. Trninić, *Chem. Mater.* **34(5)** (2022) 2439–2448.
2. C. E. Housecroft, A. G. Sharp, *Inorganic Chemistry*, Person Ed., London, 2005., str. 639–641.
3. F. D. Shriver, P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1999, poglavlje 19.
4. E. Frankland, *Quarterly J. Chem. Soc.* **2(3)** (1850) 263–296.
5. C. E. Housecroft, A. G. Sharp, *Inorganic Chemistry*, Person Ed., London, 2005, str. 549.
6. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry Of the Elements*, Elsevier Ltd., Oxford, 1997.
7. <https://wisc.pb.unizin.org/minimisgenchem/chapter/resonance-structures-and-formal-charge-m8-q3/> (datum pristupa 22. kolovoz 2023.).
8. G. J. Palenik, G.R. Clark, *Inorganic Chemistry* **9(12)** (1970) 2754–2760.
9. M. Kabešova, J. Gažo, *Chem. Zvesti* **34(6)** (1980) 800–841.
10. H. J. M. Kramer, G.M. von Rosmalen u ID Wilson, *Crystallization, Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, London, 2000., str. 64–84.
11. L. Yu, S.M. Reutzel-Edems, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Academic Press, London, 2003, str. 1697–1702.
12. B. Springler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm* **14** (2012) 751–757.
13. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt. *Pure Appl. Chem.* **83**, (2011) 1637–1641.
14. [https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\\_bond#/media/File:3D\\_model\\_hydrogen\\_bonds\\_in\\_water.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond#/media/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.svg) (datum pristupa 10. srpanj 2024).
15. J.T.S. Coimbra, R. Feghali, R.P. Ribeiro, M.J Ramos, P.A. Fernandes, *RSC Adv.* **11** (2021) 899–908.
16. A. Guerrero-Corella, A. Fraile, J. Alerman, *ACS Org. Inorg. Au* **2(3)** (2022) 197–204.
17. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C.B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.

18. P. Naumov, D.P. Karothu, E. Ahmed, L. Catalano, P. Commins, J.M. Halabi, M.B. Al-Handawi, *L. Li, J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 13256–13272.
19. P. Commins, I.T. Desta, D.P. Karothu, M.K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.
20. A. J. Thompson, A. I. Chamoro Orué, A. J. Nair, J. R. Price, J. McMurtie, J. K. Clegg, *Chem. Soc. Rev* **50** (2021) 11725–11740.
21. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10(1)** (2018) 65–69.
22. Z. Tang, X. P. Sun, S. D. Wang, X. Y. Ji, Y. Li, Z. S. Yao, J. Tao, *Sci. China: Chem* **65** (2022) 710–718.
23. CrysAlisPRO, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.
24. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
25. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
26. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
27. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **53**, (2020) 226–235.
28. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44(1)** (2011) 219–220.
29. F. Menges "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.16.1, 2022, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>.
30. M. Đaković, Z. Popović, G. Giester, M. Rajić – Linarić, *Polyhedron* **27** (2008) 465.
31. T. Neumann, I. Jess, C. Nather, *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.* **72** (2016) 922
32. M. Đaković, Z. Popović, G. Giester, M. Rajić – Linarić, *Polyhedron* **27** (2008) 210.

## § 8. DODATAK

### 8.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorcima

Tablica D1. Kristalografski podaci spojeva dobiveni eksperimentima rendgenske difrakcija u monokristalnom uzorku (SCXRD).

Spoj	1	2	3
Molekulska formula	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Zn	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Zn
$M_r$	409,76	371,76	425,80
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$C 2/c$	$C 2/c$
$Z$	1	4	4
$a/\text{Å}$	6.9810(2)	18.4631(6)	18.2356(10)
$b/\text{Å}$	7.1860(2)	5.26710(10)	18.2356(10)
$c/\text{Å}$	9.0773(3)	18.4776(6)	21.4962(11)
$\alpha/^\circ$	101.617(2)	90	90
$\beta/^\circ$	106.638(3)	118.329(4)	109.570(6)
$\gamma/^\circ$	106.836(2)	90	90
$V/\text{Å}^3$	397.028	1581.69	1775.7
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4,884	4,683	1.639
Temperatura snimanja/K	293	289	295

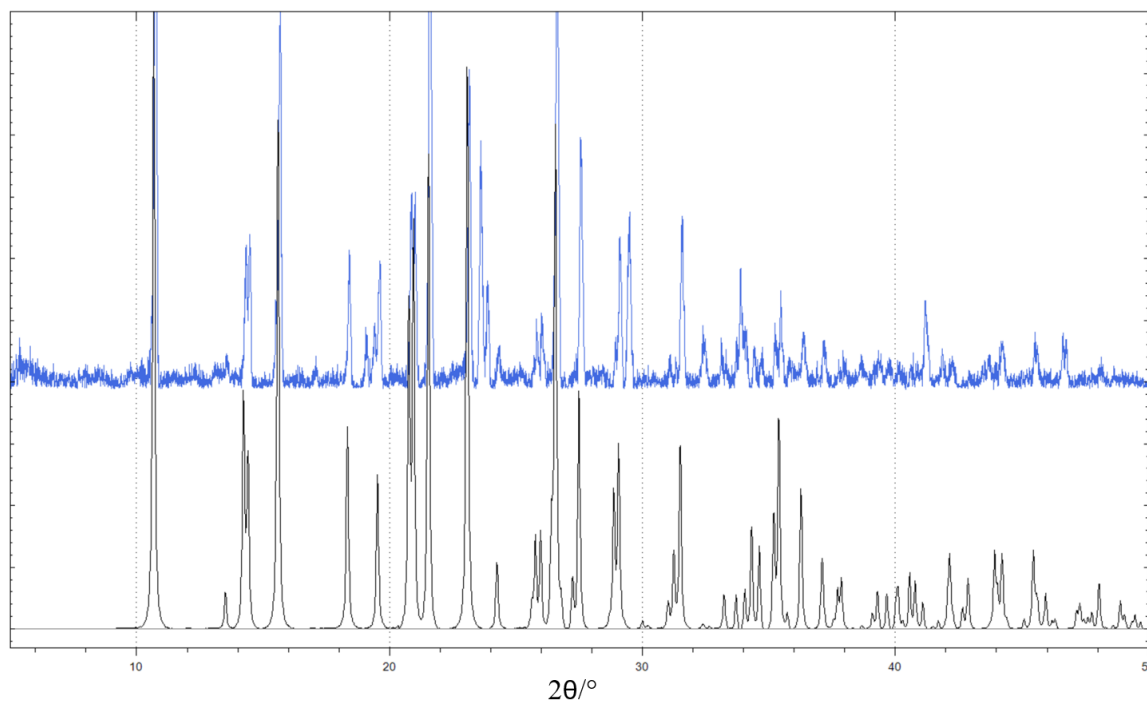
Tablica D2. Duljine karakterističnih veza u molekulama spojeva **1**, **2** i **3**.

Spoj	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$d(\text{Zn} - \text{N1})/\text{Å}$	2,058(2)	1,913(2)	1,925(2)
$d(\text{Zn} - \text{O1})/\text{Å}$	2,122(2)	-	-
$d(\text{Zn} - \text{N2})/\text{Å}$	2,269(2)	2,039(2)	2,033(2)

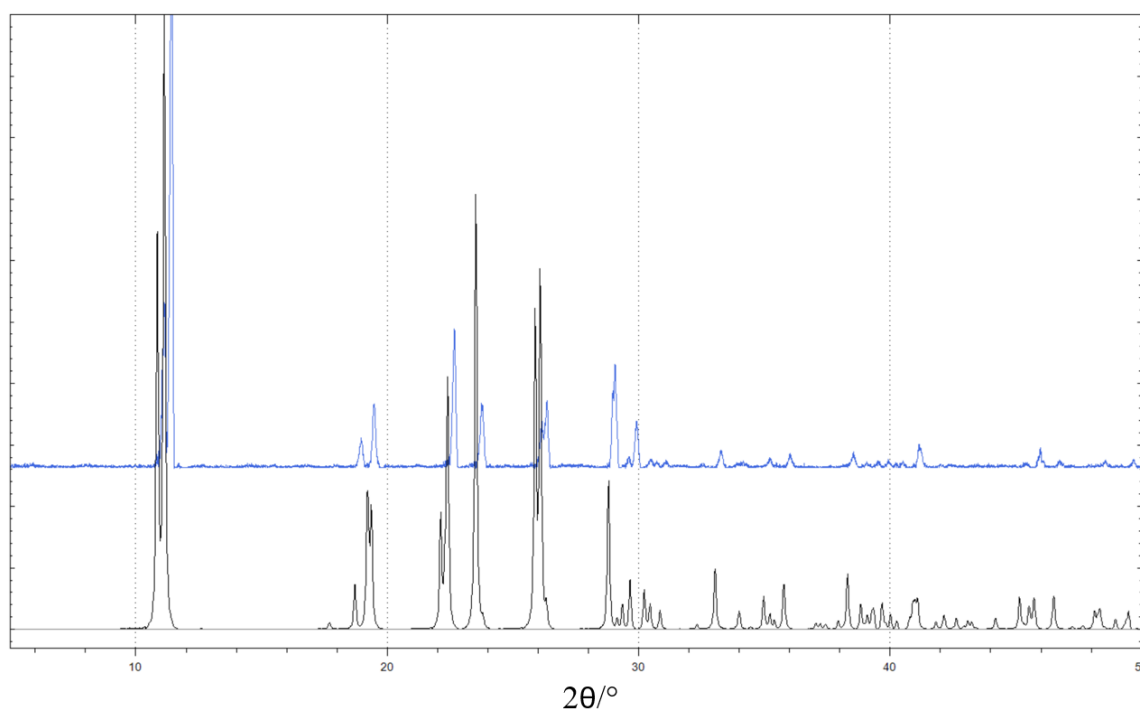
Tablica D3. Duljine i pripadajući kutevi vodikovih veza u kristalnoj strukturi spojeva **1**, **2** i **3**.

Spoj	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$d(\text{O1}-\text{H1A}\cdots\text{O2})/\text{Å}$	2,842(2)	-	-
$d(\text{O1}-\text{H1B}\cdots\text{O2})/\text{Å}$	2,745(2)	-	-
$\sphericalangle(\text{O1}-\text{H1A}\cdots\text{O2})/^\circ$	148(3)	-	-
$\sphericalangle(\text{O1}-\text{H1B}\cdots\text{O2})/^\circ$	176(3)	-	-
$d(\text{N4}-\text{H4A}\cdots\text{N3})/\text{Å}$	-	3,085(3)	-
$\sphericalangle(\text{N4}-\text{H4A}\cdots\text{N3})/^\circ$	-	172(2)	-
$d(\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{O1})/\text{Å}$	-	-	2,901(3)
$\sphericalangle(\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{O1})/^\circ$	-	-	162(2)

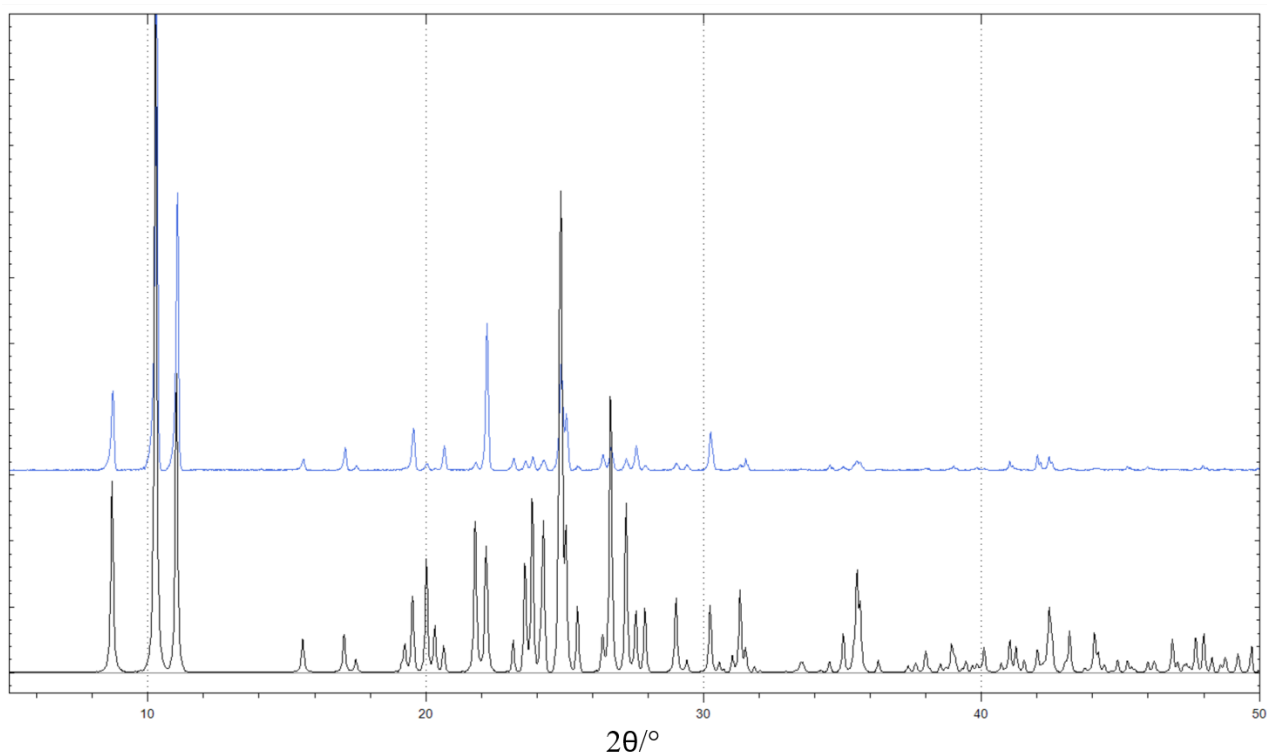
## 8.2. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku - difraktogrami praha



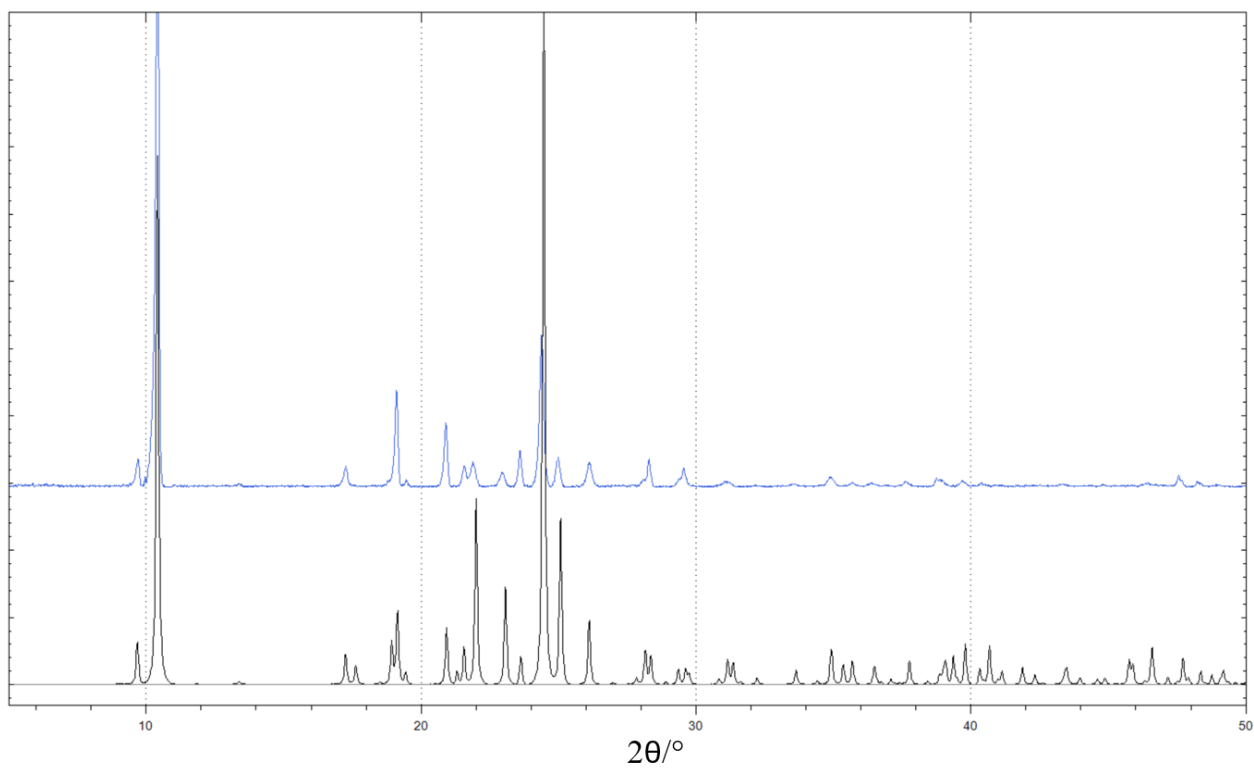
Slika D1. Izračunati (crno) i eksperimentalni (plavo) difraktogrami praha spoja  $[\text{Zn}(\text{NCS}_2)(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1).



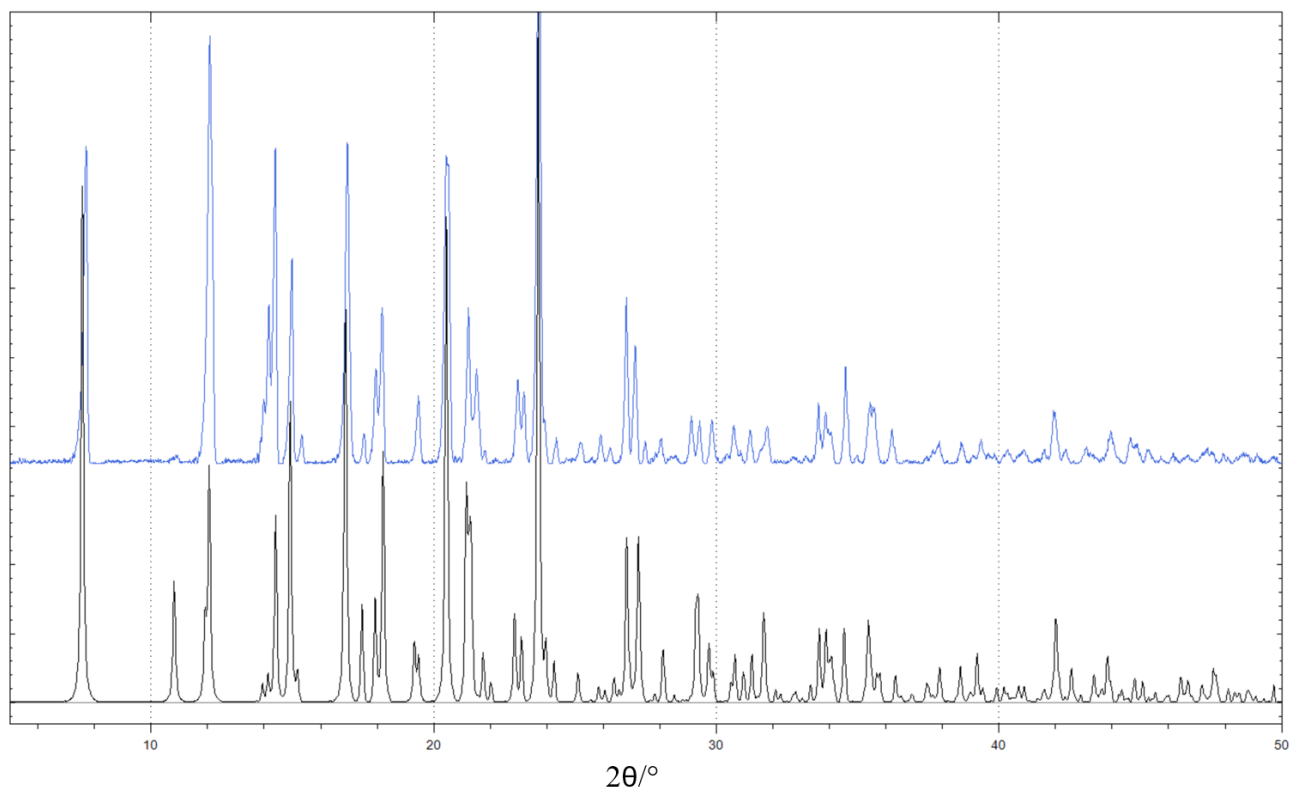
Slika D2. Izračunati (crno) i eksperimentalni (plavo) difraktogrami praha spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (2).



Slika D3. Izračunati (crno) i eksperimentalni (plavo) difraktogrami praša spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$  (3).



Slika D4. Izračunati (crno) i eksperimentalni (plavo) difraktogrami praša spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (4).



Slika D5. Izračunati (crno) i eksperimentalni (plavo) difraktogrami praha spoja  
 $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{pia})_2]$  (**5**).

### 8.3. Podaci izmjereni prilikom eksperimenata savijanja kristala

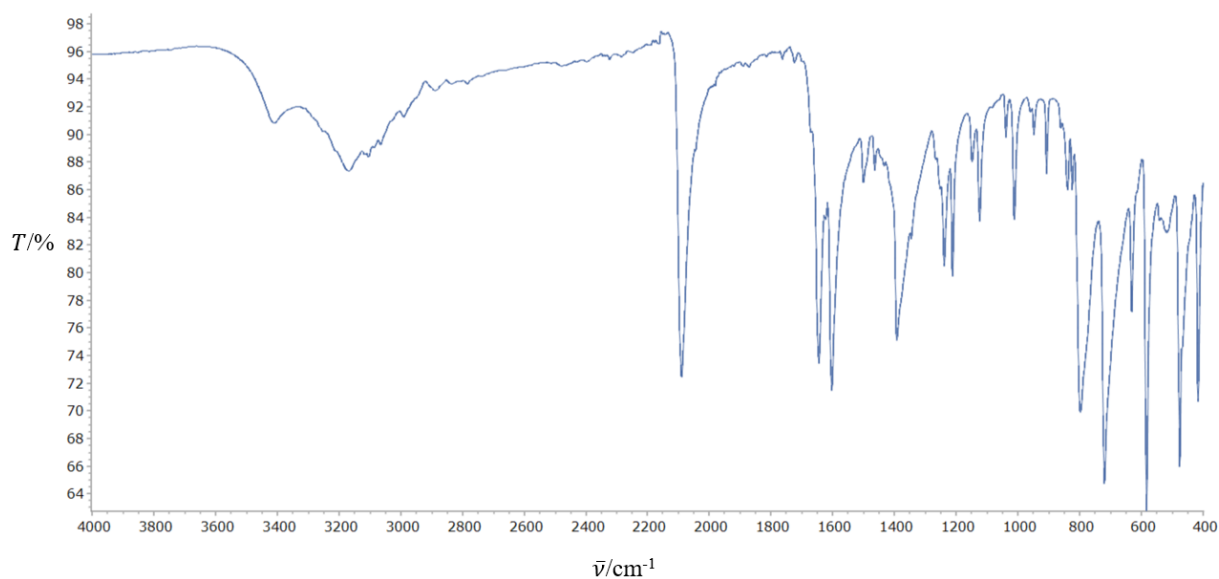
Tablica D4. Izmjerene i izračunate veličine prilikom savijanja kristala spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN}_2)(\text{isn})_2]$

(4).

R. br.	$t_1/\text{mm}$	$t_2/\text{mm}$	$t_3/\text{mm}$	$\bar{t}/\text{mm}$	$L/\text{mm}$	$h_{\text{max}}/\text{mm}$	$R/\text{mm}$	$\bar{\epsilon}/\%$
1	0,141	0,141	0,139	0,140	2,189	0,272	2,338	3,00
2	0,1	0,098	0,102	0,100	2,238	0,485	1,533	3,26
3	0,034	0,036	0,038	0,036	0,422	0,044	0,528	3,41
4	0,026	0,027	0,030	0,028	0,72	0,522	0,385	3,59
5	0,066	0,066	0,065	0,066	1,421	0,244	1,156	2,84
6	0,083	0,087	0,075	0,082	2,209	0,477	1,517	2,69
7	0,127	0,127	0,118	0,124	3,827	0,935	2,426	2,56
8	0,055	0,053	0,054	0,054	4,039	2,569	2,078	1,30
9	0,128	0,129	0,126	0,128	2,238	0,117	5,409	1,18
10	0,116	0,116	0,121	0,118	2,257	0,122	5,280	1,11



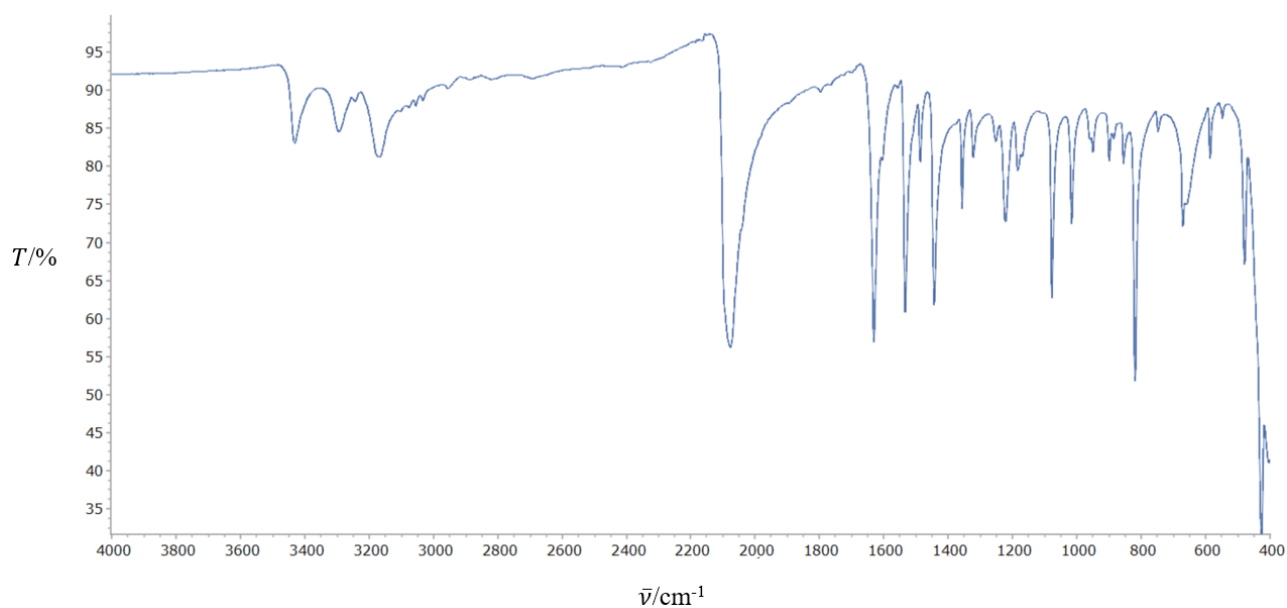
## 8.4 Infracrveni spektri



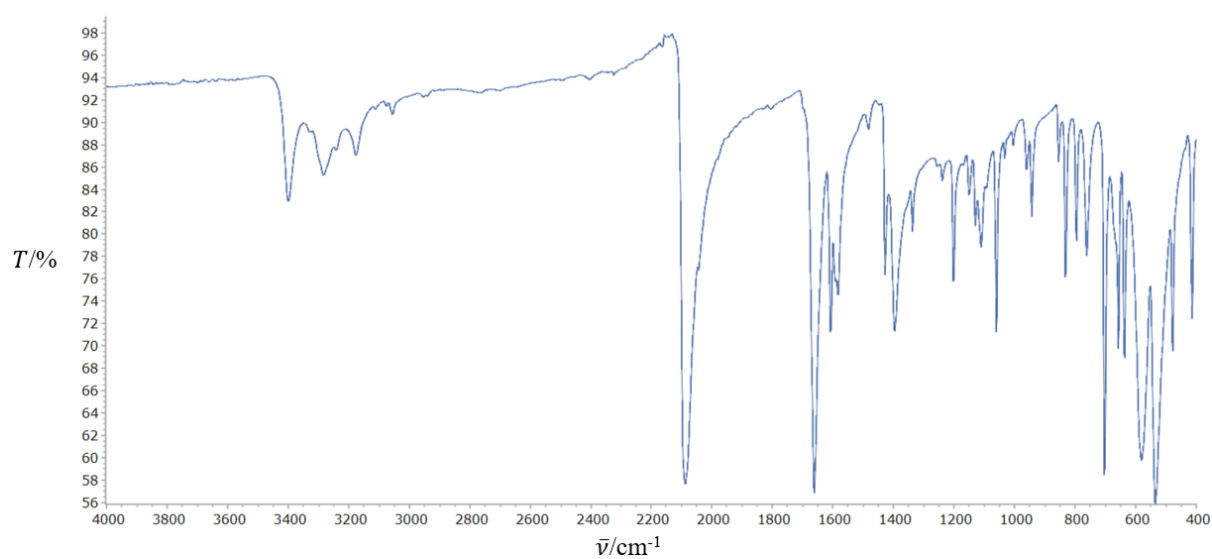
Slika D6. Infracrveni spektar spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) snimljen tehnikom ATR.

Tablica D5. Karakteristične vibracijske vrpce i pripadajući rasponi valnih brojeva u spektru spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-OHpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**).

Vrpca/vibracija	Valni broj/cm-1	Opis
N-H	3452 – 3379	Srednji intenzitet
S-C≡N	2109 - 2063	Jaki intenzitet, uska

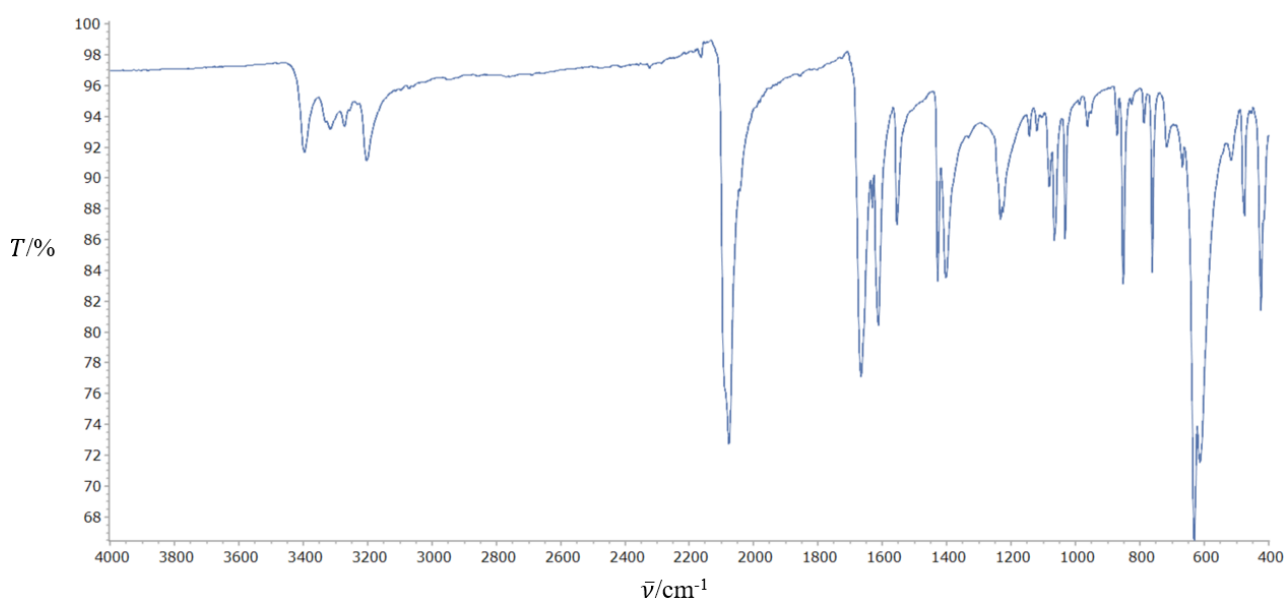
Slika D7. Infracrveni spektar spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (**2**) snimljen tehnikom ATR.Tablica D6. Karakteristične vibracijske vrpce i pripadajući rasponi valnih brojeva u spektru spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(2\text{-NH}_2\text{pz})_2]$  (**2**).

Vrpca/vibracija	Valni broj/cm-1	Opis
N-H	3455 – 3404	Srednji intenzitet
S-C≡N	2109 - 22033	Jaki intenzitet, uska

Slika D8. Infracrveni spektar spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$  (**3**) snimljen tehnikom ATR.

Tablica D7. Karakteristične vibracijske vrpce i pripadajući rasponi valnih brojeva u spektru spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{nia})_2]$  (3).

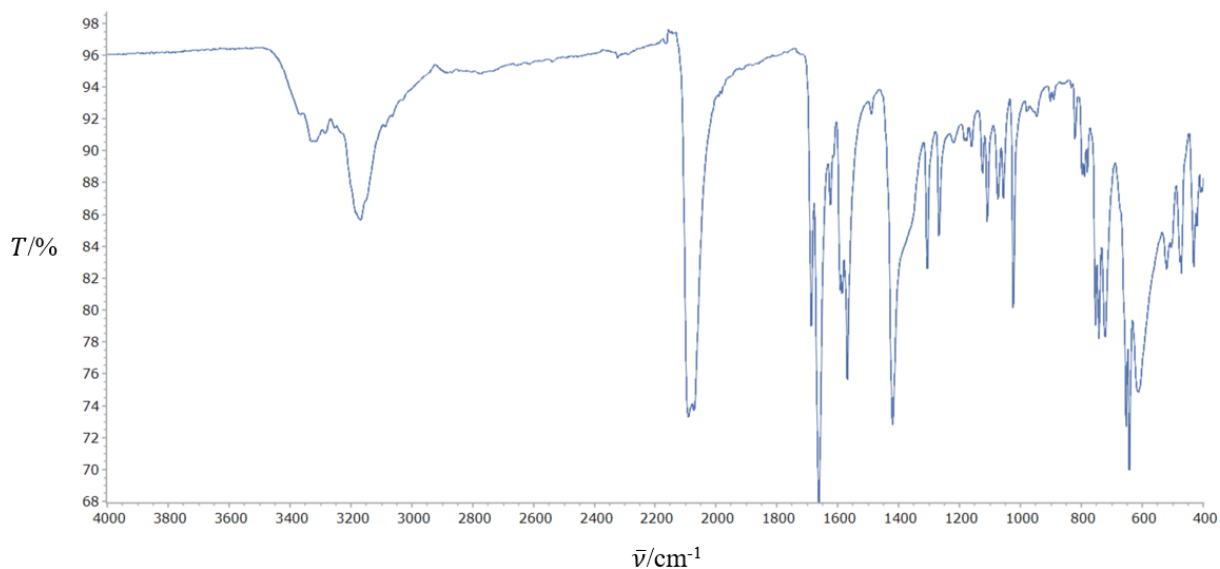
Vrpca/vibracija	Valni broj/cm-1	Opis
N–H	3423 - 3371	Srednji intenzitet
C=O	1675 - 1640	Jaki intenzitet, uska
S–C≡N	2114 - 2055	Jaki intenzitet, uska



Slika D9. Infracrveni spektar spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (4) snimljen tehnikom ATR.

Tablica D8. Karakteristične vibracijske vrpce i pripadajući rasponi valnih brojeva u spektru spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{isn})_2]$  (4).

Vrpca/vibracija	Valni broj/cm-1	Opis
N–H	3414 – 3374	Srednji intenzitet
C=O	1694 - 1648	Jaki intenzitet, uska
S–C≡N	2106 - 2049	Jaki intenzitet, uska



Slika D10. Infracrveni spektar spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{pia})_2]$  (**5**) snimljen tehnikom ATR.

Tablica D9. Karakteristične vibracijske vrpce i pripadajući rasponi valnih brojeva u spektru spoja  $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{pia})_2]$  (**5**).

Vrpca/vibracija	Valni broj/cm-1	Opis
N-H	3347 – 3303	Srednji intenzitet
C=O	1673 – 1651	Jaki intenzitet, uska
S-C≡N	2120 - 2049	Jaki intenzitet, uska

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Luka Šmital

Datum rođenja: 01.06.1995.

Mjesto rođenja: Slavonski Brod, Republika Hrvatska

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola „Antun Mihanović“, Slavonski Brod

2004. – 2010. Osnovna glazbena škola Slavonski Brod, Slavonski Brod

2010.–2014. Gimnazija „Matija Mesić“ (Prirodoslovno-matematički smjer), Slavonski Brod

2014.– 2020. Prijediplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2020. – 2024. Diplomski sveučilišni studij Kemija – istraživački (grane: Organska i Anorganska i strukturna kemija), Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015., 2016., 2017. „Otvoreni dan kemije“

2016. „Smotra Sveučilišta u Zagrebu“

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. L. Šmital, M. Borovina, M. Đaković, *Supramolekulski motivi u kompleksima bakra(II) s heksafluoroacetilacetonatom i odabranim N-piridiloksimima*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016, Knjiga sažetaka str. 22

2. L. Šmital, M. Borovina, M. Đaković, *Fine-tuning the supramolecular synthetic conditions of acac-based Cu(II) complexes with a series of pyridiloximes*, 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017, Book of Abstracts str. 31.

3. L. Šmital, M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *Computational study of hydrogen bond in systems of selected acetylacetonato complexes of Cu(II) – theory vs. Experiment*, 26th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018, Book of Abstracts str. 26.

## Publikacije

1. M. Đaković, I. Kodrin, M. Borovina, L. Šmital, J. Valdés-Martínez, C. B. Aakeröy, *Dalton Trans.* **48** (2019) 16222–16232.