



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Božena Lovrić
MEHANIČKI ODZIV KRISTALA
KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S
DIHALOGENPIRIDINSKIM LIGANDIMA

Rad predložen povjerenstvu za Rektorovu nagradu Sveučilišta u
Zagrebu

Zagreb, 2021. godina

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

Rad je izrađen u okviru projekta kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost pod nazivom „Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom“ (IP-2019-04-1242)

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD I CILJEVI.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	3
2.2. Međumolekulske interakcije.....	4
2.2.1. Vodikove veze.....	4
2.2.2. π -interakcije.....	6
2.2.3. Halogenska veza	7
2.3. Koordinacijski polimeri.....	9
2.4. Kadmij i kemija kadmija	10
2.5. Piridin kao ligand.....	11
2.6. Mehanička svojstva kristala.....	11
2.6.1. Mehanički efekti dinamičnih kristala	12
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Materijali i kemikalije	17
3.2. Karakterizacija priređenih spojeva.....	18
3.3. Strukturno istraživanje priređenih spojeva	18
3.4. Priprava koordinacijskih spojeva.....	19
3.4.1. Otopinska sinteza	20
3.4.2. Priprava jediničnih kristala	20
3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava.....	22
3.5.1. Određivanje stupnja savitljivosti (ϵ) elastično savitljivih kristala	23
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. Spojevi s 3-brom-5-jodpiridinom (1–3).....	25
4.1.1. Strukturna analiza.....	25
4.1.2. Infracrvena spektroskopija.....	29
4.1.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	29
4.1.4. Termička analiza.....	29
4.2. Spojevi s 3,5-dibrompiridinom (4–6).....	30
4.2.1. Strukturna analiza.....	30
4.2.2. Infracrvena spektroskopija.....	31
4.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	32

4.2.4. Termička analiza.....	32
4.3. Spojevi s 3-brom-5-klorpiridinom (7–9).....	33
4.3.1. Strukturna analiza.....	33
4.3.2. Infracrvena spektroskopija.....	35
4.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku.....	36
4.3.4. Termička analiza.....	36
4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava.....	37
4.4.1. Kvantifikacija svijanja kristala spojeva 1–8.....	38
§ 5. ZAKLJUČAK.....	43
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	46
§ 7. DODATAK.....	47
7.1. Kristalografski podaci.....	47
7.2. IR spektroskopija.....	51
7.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	56
7.4. Termička analiza.....	62
7.5. Mehanička ispitivanja.....	67
§ 8. LITERATURNI IZVORI.....	XV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

SAŽETAK

MEHANIČKI ODZIV KRISTALA KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S DIHALOGENPIRIDINSKIM LIGANDIMA

Božena Lovrić

Molekulski kristali s mogućnošću fleksibilnog odgovora na različite vanjske podražaje od nedavno plijene pažnju šire znanstvene zajednice ne samo što to novo svojstvo kristalne tvari ruši tradicionalno poimanje kristala kao krutih i lomljivih materijala, već što fleksibilnost omogućuje primjenu kristalnih materijala u naprednim tehnologijama koja je do sada bila nazamisliva. Koordinacijski polimeri pokazali su se kao izuzetno pogodna skupina spojeva koja omogućava sustavno izučavanje mehaničkog odziva molekulskih kristala te korelaciju odziva sa strukturnim značajkama u svrhu potpunog razumijevanja ovog nedavno otkrivenog fenomena kristalne tvari.

U okviru ovog rada sintetizirano je 9 koordinacijskih polimera: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3), $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5), $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6), $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9) vrlo slične strukture. Priređeni spojevi okarakterizirani su eksperimentima difrakcije u polikristalnom uzorku, termičkim analizama i infrcrvenom spektroskopijom, dok je novosintetiziranim spojevima (1–3, 7–9) određena molekulska i kristalna stuktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Sinteza spoja 9 nije polučila kvalitetne kristale za daljnje mehaničko ispitivanje dok su ostali (1–8) priređeni spojevi pokazali elastičan mehanički odziv s različitim stupnjem savitljivosti koji je i kvantificiran. Uočeno je da je stupanj savitljivosti kristala direktno povezan s vrstom i jakosti ostvarenih međumolekulskih interakcija. Kristali spojeva 1–3 u kojima su građevne jedinice primarno povezane halogenskim interakcijama, pokazali su se slabije savitljivima nego kristali spojeva 4–8 u kojima je kristalno pakiranje primarno definirano vodikovim vezama. Rezultati daju naslutiti da vodikove veze posjeduju veću sposobnost prilagodljivosti malim strukturnim promjenama koje su posljedica primjene mehaničke sile na kristal, nego što to omogućuju halogenske veze. Također, uočeno je da povećanjem jakosti međumolekulskih interakcija dolazi do smanjenja stupnja maksimalne savijenosti kristala uslijed povećanja rigidnosti kristalne strukture, a posljedično i povećanja krtosti kristala.

Ključne riječi: fleksibilni kristali, kristalno inženjerstvo, koordinacijski polimeri, međumolekulske interakcije, mehanički odziv



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

ABSTRACT

MECHANICALLY RESPONSIVE CADMIUM(II) HALOGENIDES WITH DIHALOGENPYRIDINE LIGANDS

Božena Lovrić

Molecular crystals capable of responding flexibly to a variety of external stimuli have recently become of paramount interest to a broader scientific community not only because they have started to change a traditional way of perceiving crystalline matter as brittle and fragile, but also because of flexibility of crystalline matter which enables the application of molecular crystals in emerging technologies. Coordination polymers have proved so far as a promising class of compounds for exploring structural prerequisites for delivery of a specific mechanical response and for the correlation of those prerequisites with the delivered mechanical response.

Within this research, 9 coordination polymers were synthesized: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (**3**), $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**5**), $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**6**), $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (**7**), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (**8**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (**9**) of similar crystal structures. The products were characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetry and infrared spectroscopy, while molecular and crystal structures of newly synthesized compounds (**1–3,7–9**) were determined by single crystal X-ray diffraction. The crystallization experiments did not yield of good quality crystals compound **9** therefore no further mechanical testing was conducted. On the other hand, compounds **1–8** showed an elastic mechanical response with various elasticity degrees that were quantified. It was observed that the degree of crystal flexibility is directly related to the type and strength of the observed intermolecular interactions. Crystals of compounds **1–3**, in which the building blocks are primarily linked by halogen interactions, have shown to be less flexible than crystals of compounds **4–8** in which the crystal packing is primarily defined by hydrogen bonds. The results suggest that hydrogen bonds have a greater ability to adapt to small structural changes that materialized as a consequence of mechanical force application to the crystal, than halogen bonds allow. Also, it was observed that increasing the strength of intermolecular interactions in crystal packing leads to a decrease in the of maximum bending degree of the crystal due to an increase in the rigidity of the crystal structure, and consequently an increase in the brittleness of the crystal.

Keywords: flexible crystals, crystal engineering, coordination polymers, intermolecular interactions, mechanical response

§ 1. UVOD I CILJEVI

Kristali su tradicionalno poimani lomljivim, statičnim i neelastičnim materijalima. Ta njihova svojstva dovela su do znatno manje primjene kristala u odnosu na fleksibilne materijale. Međutim, nedavnim istraživanjima pokazano je da i kristalne tvari mogu pokazivati fleksibilan odziv na primjenu različitih vanjskih podražaja što je ponajviše istraženo na molekulskim kristalima. Takve molekulske kristale danas često nazivamo dinamičkim molekulskim kristalima jer daju širok raspon različitih mehaničkih odziva od savijanja, uvijanja, kretanja, puzanja, pa sve do skakanja i eksplozija.¹ Odgovori kristala koji su primjećeni prilikom djelovanja vanjskih podražaja otvorili su brojne mogućnosti njihove primjene u naprednim tehnologijama, no za njihovu praktičnu primjenu potrebno je dublje razumijevanje samog fenomena, ali i strukturnih značajki i finih detalja u strukturi kristalnih materijala koji do fenomena dovode. Posljedično, to daje širu interdisciplinarnu sliku kako kristalnom inženjerstvu tako i kemiji materijala, supramolekulskoj kemiji i kristalografiji.

Ovim novim spoznajama motivirani su znanstvenici iz različitih područja znanosti, no posebno su se intenzivirala istraživanja u području kristalnog inženjerstva, kako bi se sa strukturnog stajališta pokušali objasniti čimbenici koji oplemenjuju kristalne materijale ovim važnim, novim svojstvima, tj. mogućnošću prilagođavanja na mehaničke, svjetlosne i toplinske podražaje.²

Od svih vanjskih podražaja upravo je mehanički podražaj nedavno privukao izrazitu pažnju te je pronađeno da kristali mogu pokazivati elastičan ili plastičan odziv. No, ta istraživanja uglavnom su provedena na organskim kristalima. Nedavno je ustanovljeno da i metalo-organski spojevi također mogu pokazivati fleksibilan odziv na mehaničke podražaje, da i stupanj mehaničkog odziva može biti različit te da on ovisi o različitim strukturnim čimbenicima.^{3,4,5,6,7} Mogućnost ugađanja željene funkcije predstavlja ključan parametar za primjenu ovih spojeva, a kao posebno zanimljiva skupina nedavno su se pokazali koordinacijski polimeri jer omogućavaju sustavna istraživanja.

U istraživanjima provedenima u okviru naše istraživačke grupe pokazano je da kristali koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida mogu dati mehanički odziv ukoliko se na njih primjeni mehanička sila. Tako je uočeno da polimeri kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima $[\text{CdX}_2(\text{X-pz})_2]_n$, X = Cl, Br, I daju elastičan odziv na

primjenu vanjske mehaničke sile, koji se može i kontrolirati ugađanjem jakosti međumolekulskih interakcija.⁴ Osim toga, uočeno je da ukoliko se umjesto halogenpirazina (X-pz) kao ligandi upotrijebe halogenpiridini (X-py), može se postići čitav spektar različitih mehaničkih odziva, od krto, preko elastičnog do različite plastičnosti, što je po prvi puta ikad opisano u literaturi.⁷ S ciljem da se pruži bolji uvid u strukturne karakteristike koje omogućuju kristalima koordinacijskih polimera kadmija(II) da daju mehanički odziv, u ovom radu opisan će se i kvantificirati mehanički odziv kristala kadmija(II) s halogenidnim i dihalogenpiridinskim ligandima.

Očekujemo da će rezultati ovog istraživanja još jednom potvrditi da proučavanje kristalnih koordinacijskih polimera kroz prizmu njihovog odziva na vanjske podražaje igra važnu ulogu u budućem razvoju kristalnog inženjerstva.⁸

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo relativno je novo područje istraživanja koje se bavi dizajnom i sintezom molekulskih krutina ciljanih svojstava, temeljeći se pritom na dubljem razumijevanju međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja.⁹

Danas stoga kristalno inženjerstvo obuhvaća više segmenata istraživanja koja možemo podijeliti u tri osnovne skupine: (i) detaljno proučavanje međumolekulskih interakcija, (ii) proučavanje načina povezivanja molekulskih građevnih jedinki u supramolekulske arhitekture, te (iii) ispitivanje svojstava kristala. Kako bi se postigao osnovni cilj kristalnog inženjerstva, a što je priprava željene krutine određenog i fino ugođenog svojstva, potrebno je primijentirati integrirani pristup koji uključuje poznavanje i povezivanje znanja i vještina iz više područja, kao npr. supramolekulske kemije, rendgenske kristalografije, znanosti o materijalima i kemije čvrstog stanja.



Slika 1. Prikaz interdisciplinarnosti kemijskog inženjerstva.

2.2. Međumolekulske interakcije

Najzastupljenije međumolekulske interakcije u kristalnim strukturama su vodikove veze, van der Waalsove interakcije, π -interakcije i halogenske veze. One povezuju građevne blokove, molekulske i ionske vrste, u supramolekulske arhitekture te su posljedično osnovni građevni (vezivni) alat tijekom rasta kristala i osiguravanja periodičnosti kristalne strukture. Općenito, međumolekulske interakcije mogu se podijeliti na jake i slabe, a svakoj od te dvije skupine možemo pripisati karakterističnu jakost, dalekosežnost i prostornu usmjerenost.¹⁰

Od navedenih interakcije, vodikove i halogenske veze svrstavamo u jake međumolekulske interakcije. Vodikove veze općenito se nešto jače od halogenskih, a energija najjačih vodikovih veza (50 kcal/mol) čak premašuje energiju veze slabih kovalentnih veznih interakcija (npr. C—I kovalentna veza: 30 kcal/mol). Jakost halogenske veze nešto je manja (1,0–20 kcal/mol) od vodikovih, dok su van der Waalsove interakcije jedne od najslabijih interakcija (0,5–2,0 kcal/mol).¹⁰

Drugo svojstvo međumolekulskih interakcija, dalekosežnost, važno je kod molekuskog prepoznavanja i nukleacije. Općenito, međumolekulske interakcije imaju izraženu elektrostatsku komponentu koja je kod jačih interakcija jako izražena. Stoga njihova jakost prema Colombovom zakonu opada s udaljenošću i to s r^2 , za razliku od ostalih (slabih i neusmjeravajućih) neveznih interakcija čija jakost opada s r^6 . To svojstvo čini ih presudnim interakcijama u procesima nukleacije koja prethodi kristalizaciji.¹⁰

Prema usmjerenosti, interakcije dijelimo na one usmjeravajuće (anizotropne) i neusmjeravajuće (izotropne). Ovo njihovo svojstvo važno je prilikom samog dizajniranja supramolekulskih arhitektura željenih svojstava.¹⁰ Što su interakcije više usmjeravajuće to imaju veću važnost i primjenu u kristalnom inženjerstvu.

2.2.1. Vodikove veze

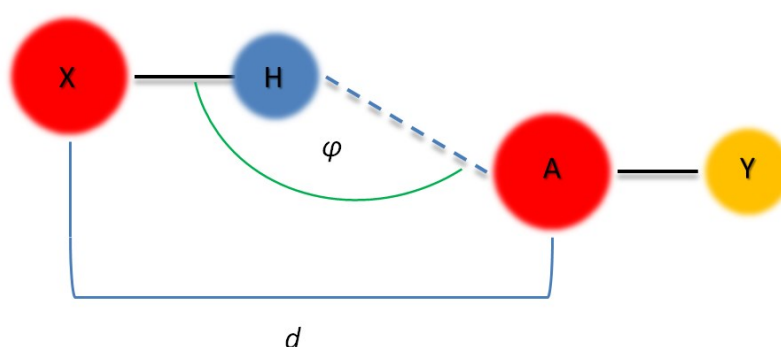
Vodikova veza je međumolekulska interakcija u kojoj vodik, koji je vezan na elektronegativniji atom (F, O, N) ostvaruje vezu s drugim elektronegativnim atomom. Ovo je klasična definicija koju su postavili Latimer i Rodebush još 1912. godine.¹¹ Iako su danas

znanja o vodikovoj vezi znatno proširena, ova možemo reći da je ova definicija još uvijek primjenjiva.

U vodikovoj vezi sudjeluju 3 atoma, elektronegativan atom na koji je vodikov atom kovalentno vezan (X), vodikov atom i drugi elektronegativni atom (A) koji sadrži slobodan elektronski par. Elektronegativan atom (X) djeluje kao elektron odvlačeća skupina što vodik čini pozitivnim i pogodnim za interakciju s drugim elektronegativnim atomom (A). Kao posljedica tog međudjelovanja dolazi do povećanja duljine kovalentne veze između vodika i elektronegativnog atoma (X–H). Skupinu X–H nazivamo donirajućom skupinom dok drugi elektronegativni atom (A), odnosno skupinu koja sadrži elektronegativan atom (A–Y), nazivamo akceptorom, odnosno akceptorskom skupinom.⁹

Ako se obje skupine koje sudjeluju u izgradnji vodikove veze, donorska (X–H) i akceptorska (A–Y), nalaze na istoj molekuli govorimo o unutarmolekularnoj vodikovoj vezi, no ako se nalaze na različitim molekulama govorimo o međumolekularnoj vodikovoj vezi.

Vodikova veza se svrstava među jače međumolekulske interakcije. Energijske vrijednosti penju se i iznad 150 kJ/mol. Po iznosu energije veze, vodikove veze možemo svrstati u 3 skupine: slabe (<12 kJ/mol), jake (16–60 kJ/mol) i vrlo jake (60–150 kJ/mol). Kako jakost veze raste, tako se njena duljina smanjuje, a kut veze (kut između donorske skupine i atoma akceptora) teži ispruženom kutu. Što je veza slabija veće je i odstupanje od linearosti veze te slabe vodikove veze poprimaju puno širi raspon X–H...A kuteva; možemo ih pronaći u cijelom rasponu kuteva od 110° i 180°.¹²



Slika 2. Parametri vodikove veze.

Vodikove veze također razlikujemo po broju atoma akceptora u interakciji. Ukoliko se veza ostvaruje između samo jednog atoma donora i akceptora riječ je o jednostavnoj (dvocentričnoj) vodikovoj vezi. Međutim, u vodikovoj vezi mogu postojati dva ili čak tri

akceptora te dolazi do račvanja. Takve (račvaste) veze zovemo bifurkiranim (trocentričnim) ili trifurkiranim (četverocentričnim) vazama. Ovakvo račvanje veze važan je alat pri sintezi i dizajnu raznolikih struktura.

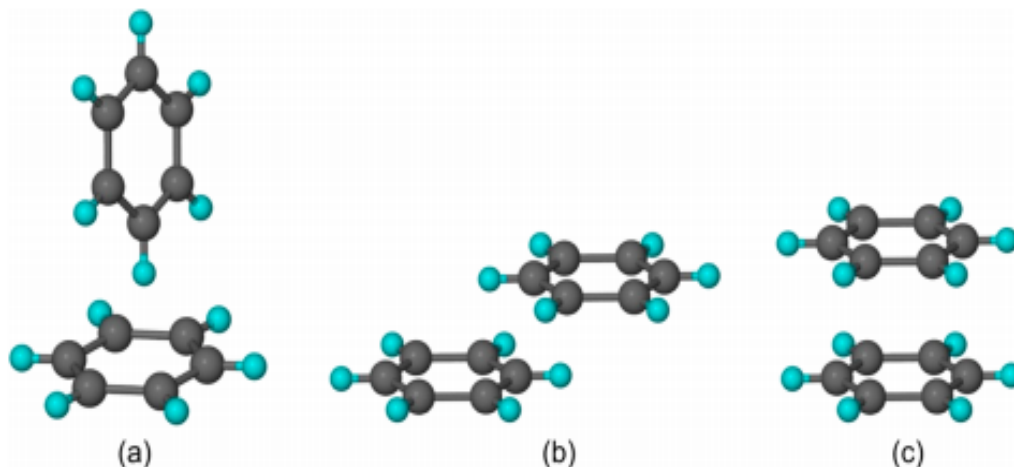
Kod vodikovih veza izraženo je još jedno važno svojstvo, a to je svojstvo kooperativnosti, što znači da se ostvarivanjem jedne vodikove veze povećava tendencija za ostvarivanjem druge vodikove veze i u konačnici dolazi do nastanka dugačkih (beskonačnih) lanaca ili beskonačnih 2D ili 3D struktura.

2.2.2. π -interakcije

π -Interakcije su međumolekulske interakcije koje susrećemo kod konjugiranih sustava. Područje konjugiranog sustava je bogato delokaliziranim elektronima i može stvarati interakcije s metalom (neutralnim ili kationom), anionom, drugom molekulom ili drugim konjugiranim sustavom koje nazivamo π -interakcijama. Razvojem kristalnog inženjerstva i difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku postaje jasno da ove interakcije predstavljaju važne interakcije u supramolekularnoj kemiji.

Obzirom na geometriju, π -interakcije možemo klasificirati u 3 skupine: T-oblik, paralelno posmaknuti i licem u lice (slika 3).^{13,14}

Energetski, najnepovoljniji je licem u lice položaj dva π sustava jer dolazi do odbijanja parcijalno negativnog naboja koji se nalazi iznad i ispod ravnine aromatskog prstena. T-oblik, kojeg najčešće susrećemo kod malih i nesupstituiranih aromatskih ugljikovodika i paralelno posmaknuti oblik kod većih i suspstituiranih aromatskih ugljikovodika su energetski povoljniji jer je dovode do manjeg odbijanje.



Slika 3. Tri vrste aromatskih π -interakcija: a) T-oblik, b) paralelno posmaknuta i c) licem u lice.

Interakcije π sustava, poglavito tri vrste π -interakcije navedene na slici 3, važan su čimbenik u kristalnom inženjerstvu. Zamjenom vodikovih atoma različitim elektron donirajućim ili elektron odvlačećim supstinentima možemo utjecati na njihovu stabilnost, a time i na stabilnost cijelog kristala.

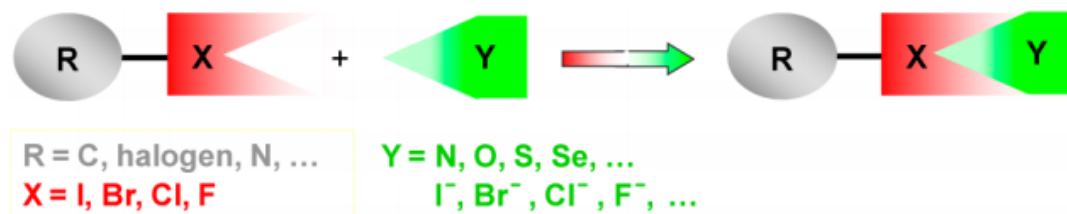
Ove međumolekulske interakcije imaju velik potencijal i primjenu u molekularnoj biologiji,^{15,16} kemiji materijala¹⁷ i supramolekularnoj kemiji.^{18,19}

2.2.3. Halogenska veza

Halogenska ili „inverzna vodikova veza“ kako je u nekim svojim tekstovima povremeno nazivao Desiraju²⁰ podrazumjeva međumolekulsku interakciju koja se ostvaruje između elektronegativnog (akceptora halogenske veze) i kovalentno vezanog halogenog elementa (donora halogenske veze).

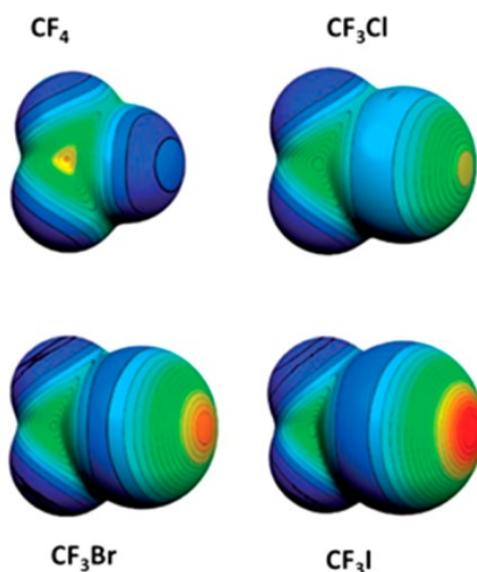
Priroda halogenske veze dugi niz godina znanstvenicima je bila neobična jer se u takvom okruženju (u okruženju ostvarivanje halogenske veze) halogeni element ponaša kao elektrofil, što je suprotno uobičajenom poimanju atoma halogena kao elektronegativnog atoma. Ovaj fenomen objasnio je Politzer teorijom tzv. sigma-šupljine.²¹ Sigma-šupljina je posljedica anizotropne raspodjele elektronske gustoće, pa tako kovalentno vezani halogeni

atom, osim svog nukleofilnog dijela, posjeduje i elektrofilni dio (u nastavku σ -veze) s kojim sudjeluje u ostvarivanju halogenske veze s elektronegativnim atomom.



Slika 4. Shematski prikaz halogenske veze; preuzeto iz rada G. Cavallo *et al.*, 2016.

Osnovne karakteristike halogenske veze su usmjerenost, mogućnost ugađanja donorskih svojstva te hidrofobnost. Usmjerenost halogenske veze znatno je izraženija od vodikove. Ova značajka posljedica je lokalizacije σ -šupljine točno u području produžetka kovalentne veze R–X (slika 4). Budući da je to područje osiromašeno elektronima i predstavlja jedino područje oko atoma halogena s kojim je u mogućnosti stupiti u interakciju s elektronegativnim atomom akceptora, kut halogenske veze, tj. koji zatvara kovalentna veza R–X i elektronegativan atom halogena, teži 180° .²² Mogućnost atoma halogena da sudjeluje kao donor u halogenskoj interakciji povećava se u skupini prema dolje. To objašnjavamo povećanjem polarizabilnosti te smanjenjem elektronegativnosti u nizu od floura prema jodu (slika 5).²³

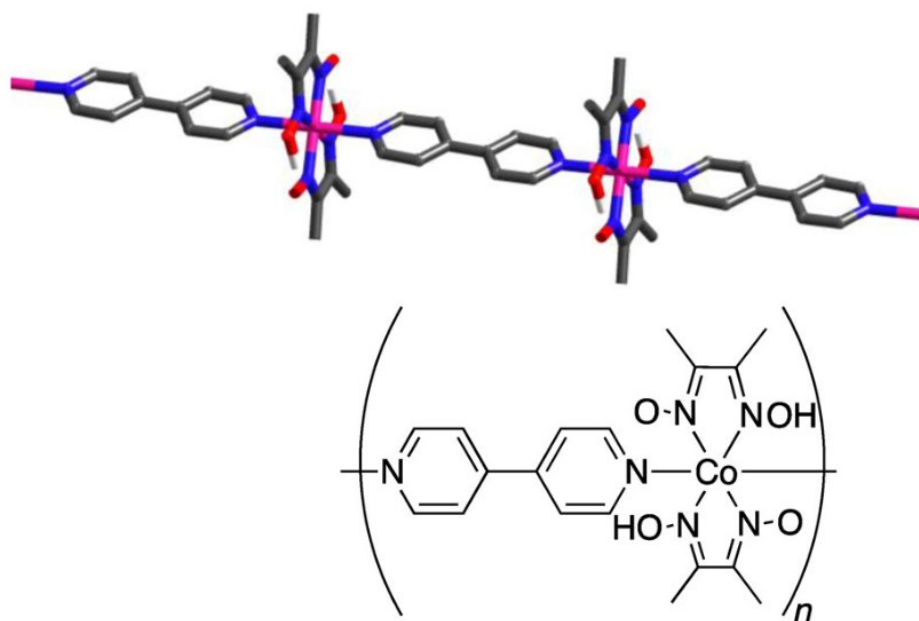


Slika 5. Elektrostatski potencijali molekula na plohi potencijalne energije; Preuzeto iz rada T. Clark *et al.*, 2007.

2.3. Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimer je beskonačni niz koordinacijskih polimernih jedinica međusobno povezanih kovalentnom vezom.²⁴ Stvaranju koordinacijskog polimera prethodi nastajanje koordinativne veze između metalnog centra i (an)organskog liganda tvoreći osnovne polimerne jedinice koje se međusobno povezuju u koordinacijsku polimernu vrstu. Nadalje, koordinacijski polimeri kao osnovni supramolekulski građevni blokovi povezuju se dalje nekovaentnim interakcijama, uglavnom vodikovim vezama, halogenskim vezama i van der Waalsovima interakcijama, uz pomoć kojih grade raznolike kristalne strukture različitih dimenzionalnosti (1d, 2d, 3d).

Dimenzionalnost samog koordinacijskog polimera jedan je od kriterija koji se uobičajeno koristi za njihovu klasifikaciju. Prema broju smjerova duž kojih se polimer širi u prostoru dijelimo ih na jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske koordinacijske polimere.²⁵



Slika 6. Prikazi dvaju 1D koordinacijskih polimera; preuzeto iz rada P. Metrangolo et al., 2013.²⁴

Iako trodimenzijski koordinacijski polimeri daju najveću širinu prilikom dizajna i sinteze materijala željenih svojstava (tzv. MOF-ovi), u ovom radu odabrani su kadmijevi(II) halogenidi koji tvore jednodimenzijske polimerne vrste.

2.4. Kadmij i kemija kadmija

Kadmij je metal d bloka, na oko bijelo-sive boje i male tvrdoće. Ovaj metal svojim kemijskim svojstvima opravdava mjesto u 12. skupini periodnog sustava elemenata. Kao i cinku, najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +II te kristalizira u heksagonskom kristalnom sustav. S druge strane, ima jako nisku vrijednost temperature taljenja u odnosu na druge prijelazne metale što upućuje na sličnost sa živom.

Zanimljivost koja svakako utječe na kemijska svojstva kadmijevih spojeva je elektronska konfiguracija kadmijevog(II) iona, odnosno popunjena d ljuska (d^{10}). Ta činjenica rezultira stereo-nespecifičnošću kadmijevog(II) ion koja, uz njegovu veličinu, čini kadmijev(II) kation prilično polarizabilnim što posljedično otvara mogućnost vezanja različitog broja liganada različite dentatnosti uz ostvarivanje velikog raspona koordinacijskih geometrija i brojeva.

Od kadmijevih(II) soli najzanimljiviji su kadmijevi(II) halogenidi, klasa spojeva koja ima sklonost polimeriziranju te u prisutnosti monodentatnih nepremošćujućih liganada uglavnom daje jednodimenzijske polimerne vrste. Opća formula takvog koordinacijskog polimera kadmija može se prikazati formulom $[\text{CdX}_2\text{L}_2]_n$ gdje su dva susjedna središnja kadmijeva(II) kationa dvostruko premoštena halogenidnim ionima, a oktaedarska koordinacijska sfera se ostvaruje vezanjem dodatna dva organska liganda (L), uglavnom u aksijalnim položajima.²⁶

2.5. Piridin kao ligand

Piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) je najjednostavniji šesteročlani heterocikl. Dušikov atom u benzenskom prstenu ima veliki utjecaj na rezonanciju i uzrokuje znatno drugačiju kemiju od svog ugljikovog analoga (benzena). Prisutnost dušikovog atoma i njegovog slobodnog elektronskog para u aromatskom sustavu sprječava ravnomjernu raspodjelu elektronske gustoće kroz prsten zbog negativnog induktivnog efekta atoma dušika što piridin čini dobrim elektron donorom te izrazito dobrim monodentatnim ligandom. Orbitala slobodnog para dušikovog atoma usmjerena je od kosturu prstena u prostor, te se prilikom ostvarivanja koordinativne veze preklapa s praznom orbitalom metala te stvara σ -vezu. Dobra ligandna svojstva piridina rezultiraju time da se piridin i njegovi derivati pronalaze kao ligandi kod gotovo svih prijelaznih metala.²⁷

U ovom radu korišteni su dihalogenpiridini s halogenim atomima smještenim na položajima 3- i 5- u odnosu na dušikov atom piridinskog prstena. Atomi halogena smješteni na piridinu djeluju kao elektron odvlačeće skupine čime dodatno stabiliziraju piridinsku strukturu zbog svog izrazitog elektronskog afiniteta. Osim toga, oni predstavljaju potencijalna mjesta za povezivanje molekularnih vrsta (na koje su vezani) halogenskim interakcijama.

2.6. Mehanička svojstva kristala

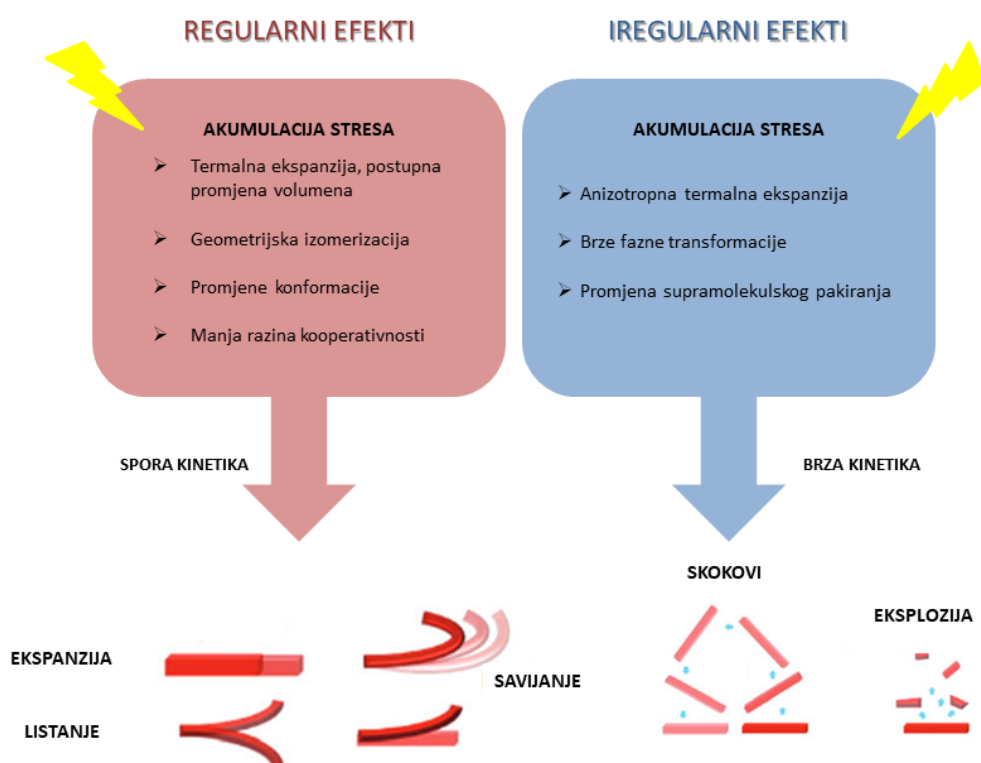
Mehanička svojstva kristala, slično ostalim fizikalnim svojstvima, u izravnoj su korelaciji s molekularnom i kristalnom strukturom spoja od kojeg je izgrađen kristal. Važna karika u izgradnji kristalne strukture svakog kristala su međumolekulske interakcije. Malim

strukturnim promjenama, kao što je npr. promjena jedne funkcionalne skupine, možemo utjecati na brojnost, dalekosežnost i usmjerenost međumolekulskih interakcija, a time i na fizikalna svojstva krutine, uključivo i njihova mehanička svojstva. Ovaj uzajamni odnos strukture i svojstava dobro je istražen u kemiji materijala (polimeri, legure, keramika), dok je u supramolekulskoj kemiji i dalje još nedovoljno poznat za velik broj svojstava molekulskih kristala. Poznavanje odnosa struktura–svojstvo omogućuje izravan dizajn i pripremu krutina ciljanjih, fino ugođenih svojstava, te se poznavanje tog odnosa nametnulo kao imperativ i kod nedavno otkrivenog fenomena *dinamičnih molekulskih kristala*. Prvi pregledni rad u kojem se objašnjavaju odgovori kristala na vanjske podražaje objavio je P. Naumov.¹ Od tada, molekulski kristali i priroda njihovog odziva postaje sve zanimljivijom sve većem broju znanstvenika kao i široj znanstvenoj javnosti, a broj publikacija na tu temu raste gotovo na dnevnoj bazi.

Dinamični molekulski kristali skupina su molekulskih kristala koji osjećaju vanjske podražaje te na njih odgovaraju različitim mehaničkim odzivima. Pod vanjskim podražajima podrazumijevamo mehaničku silu, svjetlosne i toplinske podražaje.

2.6.1. Mehanički efekti dinamičnih kristala

Mehaničke efekte možemo podijeliti na regularne i iregularne (stohastičke) (slika 7).²⁸ Ako su u sustavu prisutni isključivo regularni mehanički efekti transformacija kristala događa se sporo (elastično i plastično savijanje), dok su stohastički efekti brzi (eksplozije i skokovi). Za ostvarivanje stohastičkih defekata često su nužni kristalni defekti te stohastički defekti uglavnom rezultiraju promjenom supramolekulskog pakiranja.



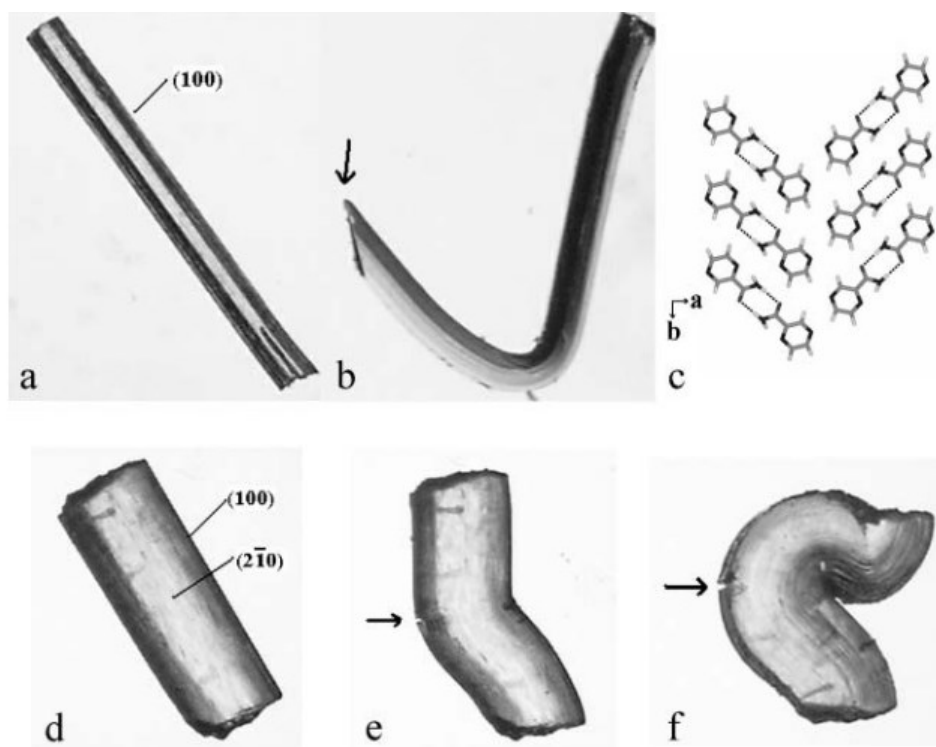
Slika 7. Podjela mehaničkih efekata kristala na njihove osnovne značajke.

Jedna vrsta regularnih mehaničkih efekata koje susrećemo kod kristala je deformacija. Pod pojmom deformacije podrazumjevamo male promjene veličine te ploha i kuteva kristala do kojih dolazi zbog promjena u unutarnjoj strukturi kristala. Promjene mogu biti i drastičnije u slučaju faznih transformacija. Općenito deformacije dijelimo na plastične deformacije (ireverzibilne) i na elastične deformacije (reverzibilne). Jedna od zamijećenih reverzibilnih deformacija je reverzibilno uvijanje kristala pod utjecajem svjetla. Ovaj efekt uvijanja opisan je na kristalima derivata antracena koji su se uvijali pod zračenjem vidljivog svjetla.²⁹

Tijekom izlaganja svjetlu, a u kombinaciji s lokalnim taljenjem, može doći i do efekta puzanja kristala, još jedne nedavno zamijećene vrste regularnih mehaničkih efekata, a koja je primjećena na kristalima 3,3-dimetilazobenzena.³⁰

Osim dvaju navedenih regularnih mehaničkih efekata, često su opaženi eksplozije i skakanja kristala kao tipični primjeri stohastičkih efekata. Skakanje kristala je posljedica vrlo brzih faznih transformacija unutar samih kristala koje se događaju čak unutar jedne

mikrosekunde. Promatranje ovih procesa sugerira da se povećanjem veličine kristala povećava tendencija raspada kristala eksplozijom, što ukazuje na naglašeno stohastičko ponašanje ovih učinaka. Eksplozija kristala ovisi o plohi, polimorfu, ali i o jakosti vodikove veze. U slučaju da u sustavu nema dovoljno energije za eksploziju, kristali se jednostavno raspadaju.³¹

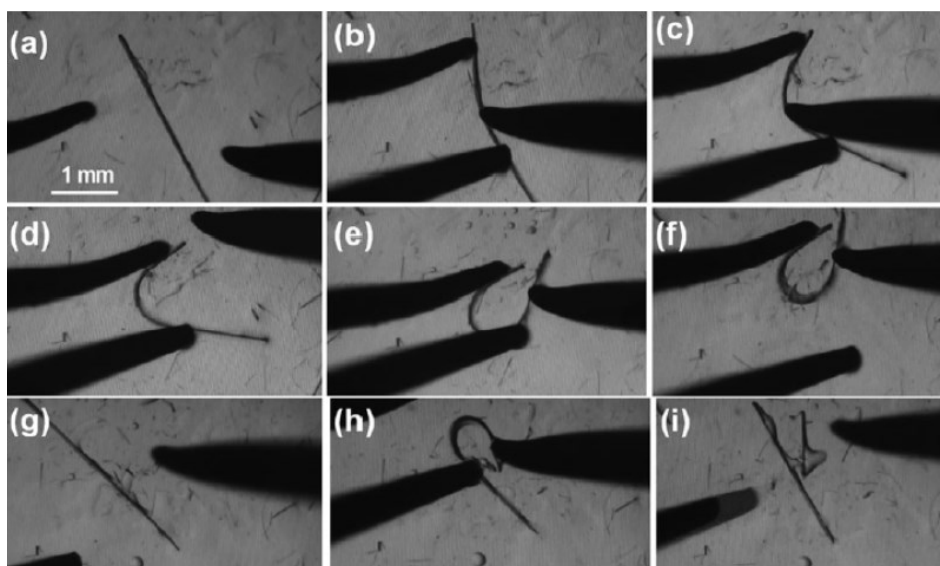


Slika 8. Primjer plastičnog savijanja na kristalima pirazinamida. Slika a) prikazuje kristal prije, a slika (b) nakon savijanja. Nas slici (c) prikazano je kristalno pakiranje dok slike (d–f) prikazuju redosljed savijanja; preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2005.³²

U ovom radu posebnu pozornost skrenut ćemo na regularne efekte, i to na one izazvane primjenom vanjske mehaničke sile. Pod utjecajem mehaničke sile kristali se mogu savijajati plastično ili elastično, pri čemu je plastičan odziv puno češće uočen. Savijanje molekulskih kristala pod primjenom mehaničke sile primjećeno je još 2005. godine na kristalima heksaklorbenzena.³² Uočeno je da je za efekt plastičnog savijanja kristala nužno postojanje anizotropnog kristalnog pakiranja te postojanja tako zvanih kliznih ravnina, odnosno područja vrlo slabih međumolekulskih interakcija. Savijanje kristala karakteriziramo kao plastično

ukoliko prilikom savijanja ne dođe do pucanja kristala, ali se nakon prestanka djelovanja mehaničke sile on ne vraća u prvobitno stanje (slika 8).

Za razliku od plastičnog, prilikom elastičnog savijanja kristal se vraća u prvobitno stanje po prestanku djelovanja sile. Elastično savijanje najbolje je opisano na kokristalima kafeina, 4-klor-3-nitrobenzenske kiseline i metanola (slika 9).³³ Za organske sustave uočeno je da ukoliko pokazuju elastičan odziv na primjenu mehaničke sile općenito imaju nešto kompleksnije kristalno uređenje od plastično savitljivih analoga, tj. u njihovim kristalnim strukturama nisu uočene ravnine klizanja već dolazi do takozvanog strukturnog zaključavanja (engl. *interlocking*).



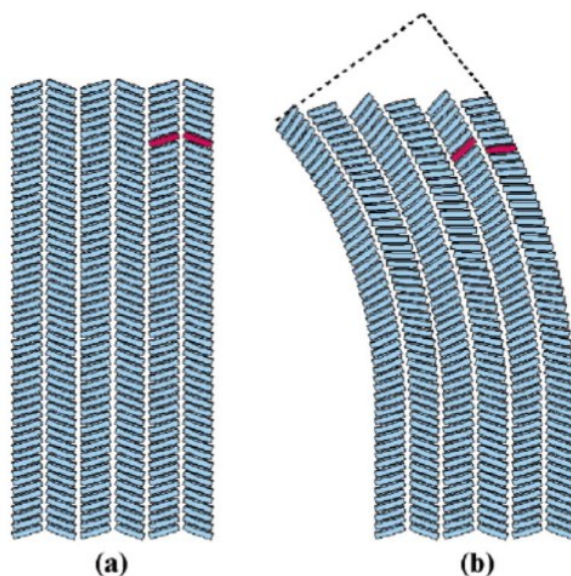
Slika 9. Elastično savijanje kokristala kafeina, 4-klor-3-nitrobenzena i metanola, redom od (a) gdje je prikazan kristal prije savijanja pa sve do (i) gdje kristal puca; preuzeto iz rada C.

M. Reddy *et al.*, 2012.³³

Model koji opisuje savijanje kristala prikazan je na slici 10. Prilikom savijanja dolazi do istezanja vanjskih a skupljanja unutarnjih slojeva kristala. Sasvim sigurno je jasno zašto ovakvo ponašanje kristala predstavlja izazov kako za područje organskih tako i za područje metalo-organskih spojeva. Iako su do sada slabije istraženi, pokazano je da i metalo-organski spojevi posjeduju mogućnost elastičnog, ali i plastičnog mehaničkog odziva na primjenu mehaničke sile ukoliko zadovoljavaju određene strukturne i morfološke kriterije.

Do sada je literaturno opisan niz polimera kadmija(II) koji pokazuju elastičan mehanički odziv.⁴⁻⁷^{Error! Bookmark not defined.} Budući da kadmij teži oktaedarskoj koordinaciji, to omogućuje

da osim premošćujućih liganada (halogenidnih iona) u svojoj koordinacijskoj sferi sadrži i dodatne, organske liganade na koje mogu biti vezane određene funkcionalne skupine s tendencijom ostvarivanja željenih međumolekulskih interakcija. S druge strane, halogenidni ioni koji premošćuju dva metalna centra uglavnom su dobri akceptori vodikovih i halogenskih interakcija te interagiraju s dobrim donorima smještenih na organskim ligandima susjednih polimernih lanaca te tako dolazi do sprječavanja međusobnog klizanja slojeva u kristalnoj strukturi, a time i do sprječavanja plastične deformacije, odnosno mogućnosti elastičnog odziva.



Slika 10. Model savijanja kristala prilikom kojeg se vanjski slojevi rastežu a unutarnji skupljaju; preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2005.³²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Sve kemikalije i otapala bili su analitičke čistoće i korišteni su bez prethodnog pročišćavanja ili su pročišćeni prema poznatim analitičkim postupcima.

Soli metala:

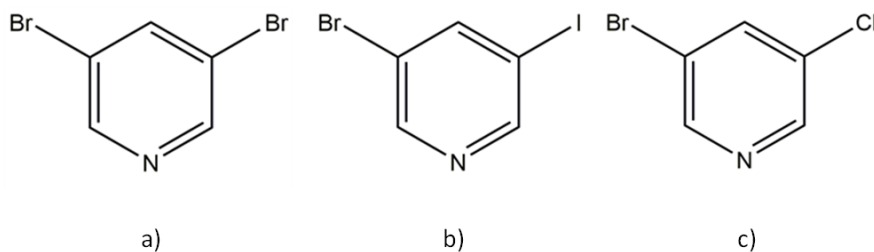
- Kadmijev (II) bromid tetrahidrat, >98%, *Acros Organics*
- Kadmijev (II) jodid, >99%, *Sigma Aldrich*
- Kadmijev (II) klorid monohidrat, >98%, *Sigma Aldrich*

Ligandi:

- 3,5-dibrompiridin, $C_5H_3NBr_2$, *Acros Organic*
- 3-brom-5-jodpiridin, C_5H_3NBrCl , *Acros Organics*
- 3-brom-5-jodpiridin, C_5H_3NBrI , *Manchester Organics*

Otapala:

- Etanol, EtOH, C_2H_5OH , 96%, *Alkaloid Ad*
- Voda, H_2O , destilirana, deionizirana



Slika 11. Korišteni ligandi u reakcijama sinteze: a) 3,5-dibrompiridin (3,5-diBrpy); b) 3-brom-5-jodpiridin (3-Br-5-Ipy); c) 3-brom-5-klorpiridin (3-Br-5-Clpy).

3.2. Karakterizacija priređenih spojeva

Karakterizacija svih priređenih spojeva napravljena je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD, engl. *powder X-ray diffraction*), infracrvenom spektroskopijom (IR, engl. *infrared spectroscopy*) te termičkim metodama, termogravimetrijom (TGA, engl. *theromgravimetry*) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*).

Prije same karakterizacije uzorci su pripremljeni otopinskom sintezom (poglavlje 3.4.1.) te potom usitnjeni tučkom u ahatnom tarioniku.

Difraktogrami tako priređenih praškastih uzoraka snimljeni su na Malvern Panalytical Aeris difraktometru za polikristalne uzorke korištenjem $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) zračenja, Ni filter i PIXcel3D-Medipix3 detektorom, kontinuiranim načinom snimanja (brzina 0,02° u sekundi) u području 2θ vrijednosti 5°–50° te ekspozicijom od 10 sekundi. Za obradu i vizualizaciju difraktograma korišten je program *DiffractWD.Ink*.

Termogravimetrijska analiza kao i razlikovna pretražna kalorimetrija napravljena je na uređaju Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ u struji dušika. Snimanje je provedeno u rasponu temperatura od 25 °C do 600 °C. Brzina zagrijavanja iznosila je 10 °C min⁻¹ uz protok plina od 50 cm³ min⁻¹. Za obradu dobivenih podataka korišten je *STARe Software 9.01*.³⁴

Infracrvene spektre dobiveni su ATR tehnikom (engl. *Attenuated total reflectance*). Korišten je FT-IR spektrometar Spectrum Two. Prethodno pripremljeni praškasti uzorci nanešeni su na dijamantni refleksijski centar. Nakon slijepe probe uzorci su snimljeni uz razlučivanje od 4 cm⁻¹ u rasponu od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹. Za analizu infracrvenih spektara korišten je program *Perkin Elmer SpectrumV10*.

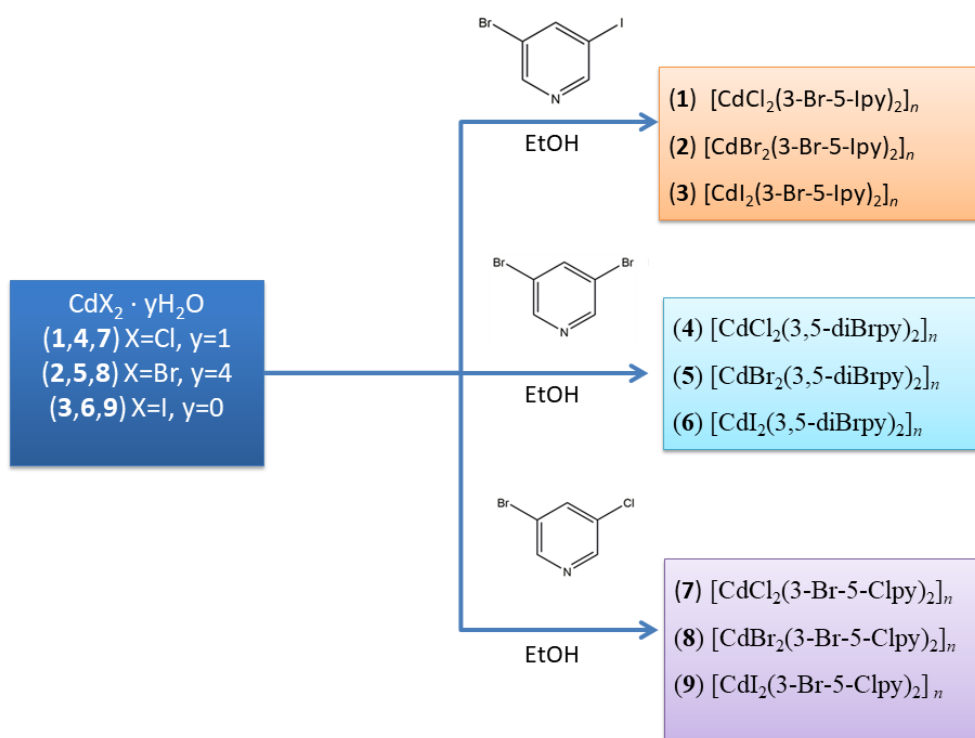
3.3. Strukturno istraživanje priređenih spojeva

Molekulske i kristalne strukture određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD, engl. *single crystal X-ray diffraction*). Uzorci su pripremljeni metodom tekućinske difuzije koja je opisana u poglavlju 3.4.2. Jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za određivanje strukture zalijepljeni su na staklenu nit nosača kristala u nasumičnoj orijentaciji. Nosač kristala smješten je na difraktometarsku glavu te je kristal centriran u snopu rendgenskog zračenja. Za prikupljanje difrakcijskih maksimuma korišten je XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometar s molibdenskim mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo) i površinskim detektorom (HyPix-6000HE). Difrakcijski

maksimumi prikupljeni su uz pomoć *CrysAlis^{Pro}171.41_64.93a*,³⁵ softverskog paketa pri sobnoj temperaturi te je isti softverski paket korišten za obradu (redukciju i korekciju) prikupljenih podataka. Kod rješavanja kristalne strukture i utočnjavanja strukturnih parametara korišten je programski paket *Olex2*.³⁶ *ShelXS*³⁷ i *ShelXT*³⁸ programi korišteni su za dobivanje osnovnog strukturnog modela, koji je potom utočnjen *ShelXL*³⁹ programom. Geometrijski parametri i strukturni modeli prikazani su pomoću Mercury 4.3.0 programa.⁴⁰ Strukturni podaci literaturno opisanih spojeva dobiveni su pretragom kristalografske baze podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*).

3.4. Priprava koordinacijskih spojeva

Koordinacijski spojevi 1–9 (shema 1) pripremljeni su otopinskom sintezom odgovarajućeg liganda i kadmijeve soli iz smjese otapala etanol–voda. Za svaki je spoj otopinska sinteza provedena pri sobnoj temperaturi, a dobiveni praškasti produkt korišten je za daljnju karakterizaciju priređenih spojeva.



Shema 1. Priprava koordinacijskih polimera 1–9 s uključenom numeracijom priređenih spojeva.

3.4.1. Otopinska sinteza

U čaši se pri sobnoj temperaturi pomiješa vodena otopina kadmijeve(II) soli ($n(\text{soli}) = 0,35$ mmol u 5 mL vode) i etanolna otopina liganda ($n(\text{liganda}) = 0,7$ mmol u 5 mL etanola) (tablica 1). Otopina se miješa na magnetskoj mješalici pola sata. Dobiveni praškasti produkt bijele boje potom se filtrira uz sniženi tlak te ispere s malo hladne vode i etanola.

Tablica 1. Mase halogenidnih soli i mase liganada korištene za otopinsku sintezu odgovarajućih koordinacijskih spojeva.*

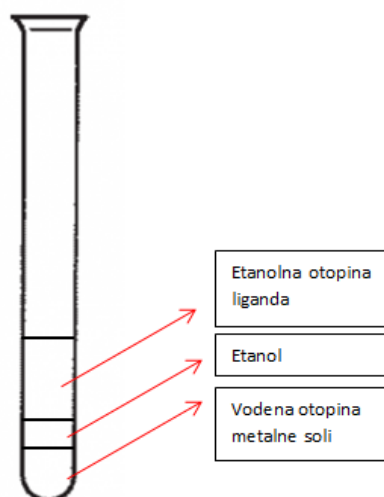
SPOJ	Masa metalne soli	Masa liganda	Iskorištenje reakcije
1	$m(\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,0648$ g	$m(3\text{-Br-5-lpy}) = 0,200$ g	64 %
2	$m(\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,0961$ g	$m(3\text{-Br-5-lpy}) = 0,200$ g	62 %
3	$m(\text{CdI}_2) = 0,1290$ g	$m(3\text{-Br-5-lpy}) = 0,200$ g	59 %
4	$m(\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,0642$ g	$m(3,5\text{-diBrpy}) = 0,1833$ g	56 %
5	$m(\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,0948$ g	$m(3,5\text{-diBrpy}) = 0,1833$ g	74 %
6	$m(\text{CdI}_2) = 0,1288$ g	$m(3,5\text{-diBrpy}) = 0,1833$ g	66 %
7	$m(\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,0650$ g	$m(3\text{-Br-5-Clpy}) = 0,1410$ g	74 %
8	$m(\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0,0960$ g	$m(3\text{-Br-5-Clpy}) = 0,1410$ g	78 %
9	$m(\text{CdI}_2) = 0,1293$ g	$m(3\text{-Br-5-Clpy}) = 0,1410$ g	77 %

*Korištene kadmijeve soli otopljene su u volumenu vode od 5 mL, a piridinski ligandi u 5 mL etanola.

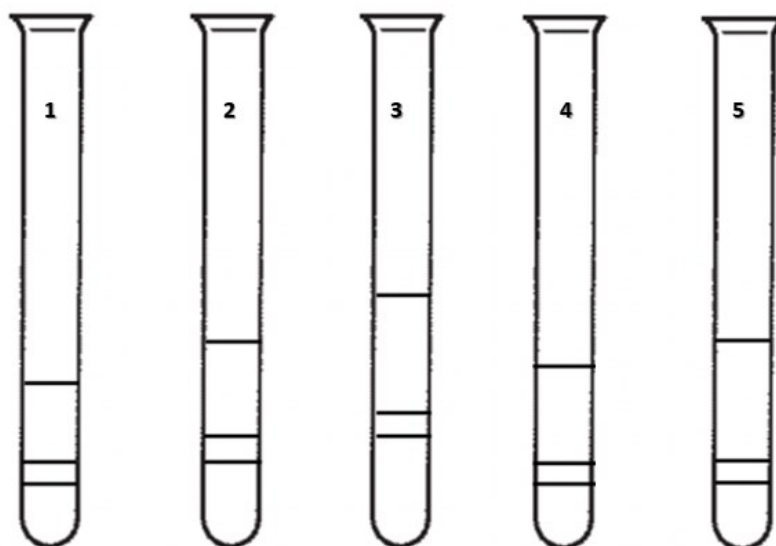
3.4.2. Priprava jediničnih kristala

Sinteza jediničnih kristala provedena je tehnikom nadslojavanja u epruveti. Priređene su početne vodene otopine kadmijeve(II) soli koncentracije $0,05$ mmol L^{-1} i početne etanolne otopine liganda iste koncentracije. U seriji od 5 kristalizacijskih pokusa prvo se u epruvetu doda vodena otopina soli odgovarajućeg volumena na koju se kapalicom precizno nadsloji 1 mL etanola te se na taj sloj etanola doda treći sloj, sloj etanolne otopine liganda (slika 12). Od prve do pete epruvete, i otopina soli i otopina liganda su razrijeđivane te je u konačnici dobiveno pet kristalizacijskih eksperimenata s različitim koncentracijskim omjerima i različitim ukupnim volumenom (slika 13, tablica 2). Ova metoda pokazala se dobrom za pripravu jediničnih kristala koordinacijskih polimera zbog spore difuzije reaktanata kroz

međusloj etanola čime se usporava nastanak produkta i rast jediničnih kristala zadovoljavajuće veličine i kvalitete.



Slika 12. Sinteza monokristala tehnikom nadslojevanja.



Slika 13. Shema kristalizacijskog pokusa s 5 epruveta različitih koncentracija (tablica 2).

Tablica 2. Volumeni metalnih soli i liganda dodani u odgovarajuće epruvete prilikom sinteze koordinacijskih spojeva.

Broj epruvete	1	2	3	4	5
V(CdX ₂) / mL	1	1	1	1	1
V(H ₂ O, dodano) / mL	0	0,5	1	0	0
V(EtOH, međusloj) / mL	1	1	1	1	1
V(ligand) / mL	2	2	2	2	2
V(EtOH, dodano) / mL	0	0,5	1	0,5	1

3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Prirednim spojevima određen je stupanj savitljivosti pomoću prilagođenog eksperimenta savijanja kristala u tri točke. Prije samog izvođenja eksperimenta kristali koji su rasli u epruvetama preneseni su u Petrijeve zdjelice nakon čega su izabrani samo oni zadovoljavajuće veličine, kvalitete i morfologije. Izabrani kristali, zadovoljavajuće veličine, kvalitete i morfologije, postave se predmetno stakalce te im se doda mala količina mineralnog ili paratonskog ulja kako bi kristal bio zaštićen od mehaničkih oštećenja prouzrokovanih metalnim priborom prilikom izvođenja pokusa. Eksperiment se izvodi pomoću dvije pincete pri čemu je jedna fiksirana i pridržava kristal na njegovim krajevima, dok je druga sa suprotne strane, skupljena i pomiče se konstantnom brzinom $v = 100 \mu\text{m/s}$, pri čemu se primjenjuje mehanička sila na kristal. Eksperimenti savijanja optički se nadgledaju i snimaju korištenjem mikroskopske kamere Dino-Lite (modelAM413ZT) pri povećanju od 50 puta. Ciklusi primjene mehaničke sile na kristal i prestanka primjene sile, provode se nekoliko puta kako bi se utvrdila priroda njegovog odziva, a potom do točke pucanja kako bi se odredio stupanj maksimalne savijenosti kristala.

3.5.1. Određivanje stupnja savitljivosti (ε) elastično savitljivih kristala

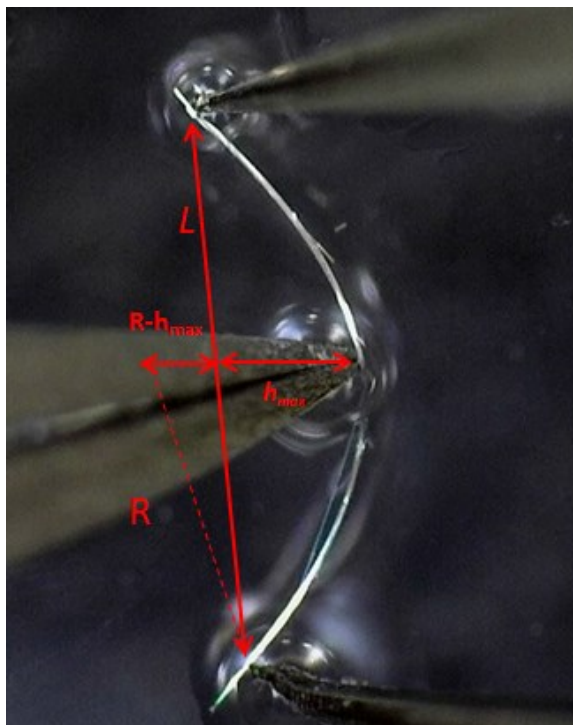
Kristalima koji su dali elastični odziv na primjenu vanjske mehaničke sile kvantificiran je stupanj mehaničkog odziva izračunom stupnja savitljivosti (ε). Stupanj elastičnosti se izračuna se prema Euler-Bernoullijevoj jednadžbi za elastičnost materijala:

$$\varepsilon(\%) = \frac{t/2}{R} * 100\% \quad [1]$$

pri čemu je t debljina kristala (koja se izmjeri pri povećanju od 200 puta), a R radijus kružnice koja opisuje zakrivljenost kristala u trenutku maksimalne savijenosti kristala (trenutak prije pucanja kristala). Radijus (R) kružnice koja opisuje savijeni kristal izračuna se prema formuli:

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

pri čemu je L udaljenost između vrhova pincete kojima se pridržava kristal, a h_{max} maksimalni odmak kristala od početnog položaja. Geometrijski parametri za izračun stupnja savitljivosti prikazani su na slici 14.



Slika 14. Geometrijski parametri za određivanje stupnja savitljivosti.

Provedeni su eksperimenti savijanja u 3 točke na velikom broju kristalnih uzoraka svakog od priređenih spojeva, različite duljine i debljine. Za obradu slika i snimki korišten je program Dino Capture 2.0. (verzija 1.5.25.D).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U svrhu istraživanja suodnosa strukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava kristalnih materijala, te utjecaja uvođenja malih strukturnih promjena na prirodu i stupanj mehaničkog odziva, odabrana je serija koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida (CdX_2 , $X=Cl$, Br , I) s dihalogenpiridinskim ligandima, 3-brom-5-jodpiridinom, 3,5-dibrompiridinom i 3-brom-5-klorpiridinom. Priređeno je ukupno devet koordinacijskih polimera, od čega je šest novih (1–3, 7–9), kojima je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, dok su tri (4–6) otprije poznata iz literature. Svi spojevi priređeni su klasičnom otopinskom sintezom, a okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te termički (termogravimetrijom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom). Kristali ciljanih koordinacijskih polimera, priređeni su tehnikom nadslojavanja, te je kristalima zadovoljavajuće kvalitete ispitan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile, koji je i kvantificiran. Opaženi mehanički odzivi korelirani su sa strukturnim karakteristikama, te uspoređeni s mehaničkim odzivima do sada poznatih savitljivih kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera.

4.1. Spojevi s 3-brom-5-jodpiridinom (1–3)

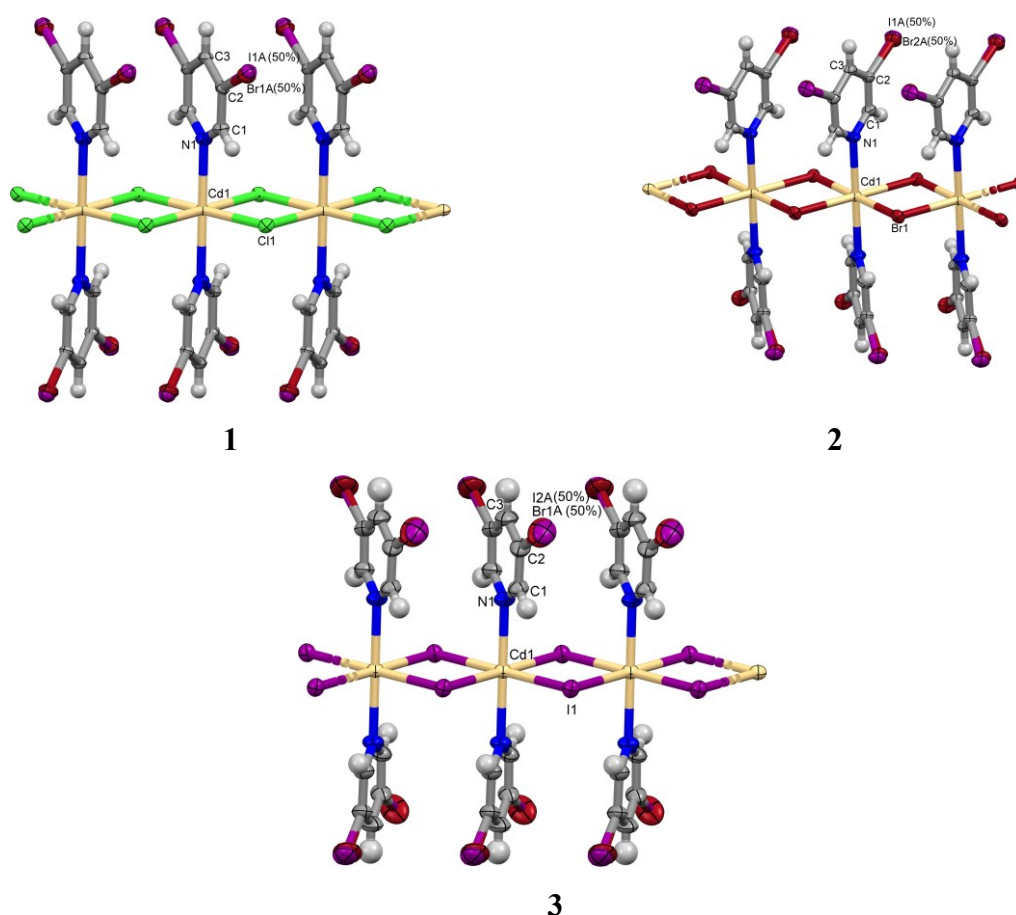
Reakcijom odgovarajuće kadmijeve(II) soli i 3-brom-5-jodpiridina (3-Br-5-Ipy) priređena su tri nova koordinacijska polimera, $[CdCl_2(3-Br-5-Ipy)_2]_n$ (1), $[CdBr_2(3-Br-5-Ipy)_2]_n$ (2) i $[CdI_2(3-Br-5-Ipy)_2]_n$ (3). Klasična otopinska sinteza rezultirala je praškastim produktima, dok su tehnikom nadslojavanja priređeni kristalni produkti zadovoljavajuće kvalitete za provođenje eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, čime je omogućeno određivanje molekulske i kristalne strukture novo priređenih spojeva. Tehnikom nadslojavanja priređeni su i kristali željene morfologije i zadovoljavajuće kvalitete za ipitivanje mehaničkog odziva kristala.

4.1.1. Strukturna analiza

Iz podataka prikupljenih provođenjem eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu riješena je molekulska i kristalna struktura sva tri ciljana produkta s 3-

brom-5-jodpiridinom kao ligandom (1–3). Pritom je utvrđeno da su kloridni (1) i bromidni (2) analog izostrukturni, kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi $P\bar{4}b2$, dok se struktura jodidnog analoga, spoja 3, malo razikuje. Spoj 3 kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi $Pban$ (osnovni kristalografski podaci za spojeve 1–3 prikazani su u dodatku, tablica D1).

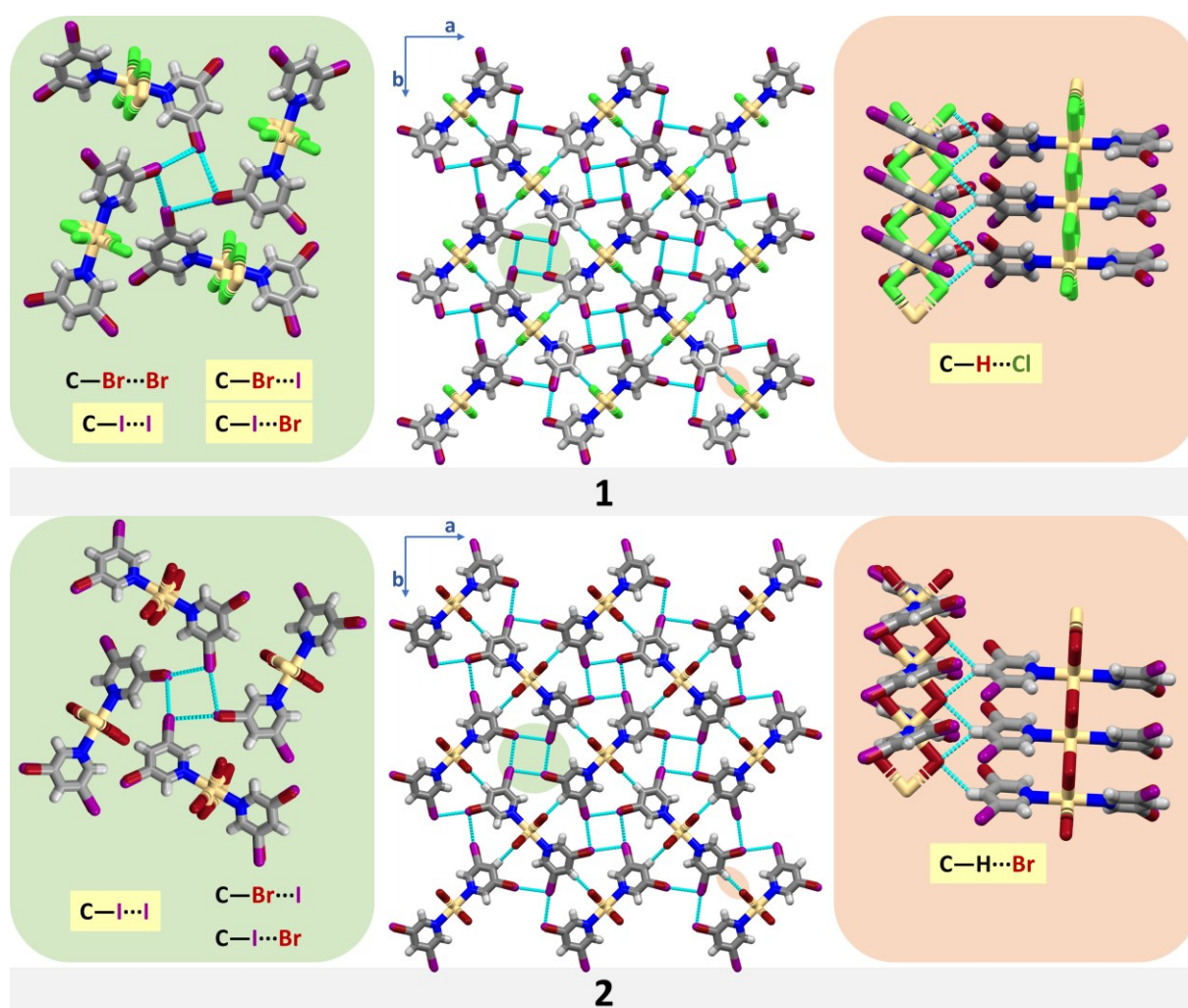
Kristalna struktura sva tri priređena spoja sačinjena od kadmijevih metalnih centara dvostruko premoštenih halogenidnim ionima, čineći tako jednodimenzijski polimerni lanac koji se pruža u smjeru „kratke“ kristalografske osi c . Na svaki kadmijev(II) ion vezane su dvije molekule liganda, u aksijalnim položajima čime se ostavljuje oktaedarska koordinacija metalnih centara (slika 15). U kristalnoj strukturi postoji nered halogenih atoma liganada na položajima 3 i 5. Pritom je svaki od ta dva položaja 50 % zauzet atomima joda, a ostalih 50 % zauzimaju atomi broma.



Slika 15. Ortep prikaz molekularnih struktura spojeva 1–3 s numeriranom asimetričnom jedinkom (elipsoidi su postavljeni na 50% vjerojatnosti).

Građevne jedinice, odnosno jednodimenzijски polimerni lanci u kristalnom pakiranju spojeva 1–3 međusobno su povezane međumolekulskim interakcijama, primarno vodikovim i halogenskim vezama različite jakosti i geometrije, te pi interakcijama ostvarenim među molekulama liganada.

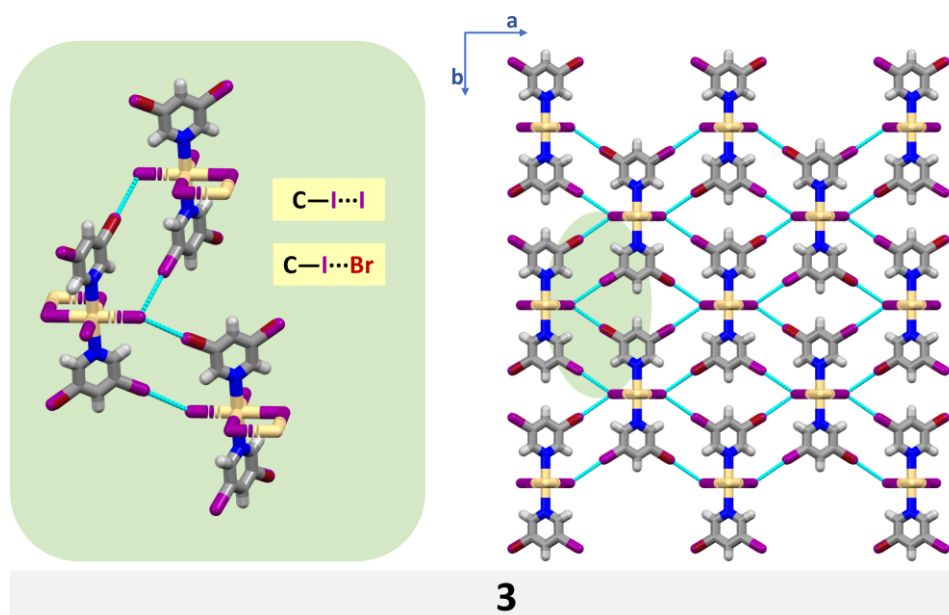
Ukoliko se promotri kristalno pakiranje spojeva 1 i 2 može se uočiti da je ono gotovo jednako (slika 16). Polimerni lanci u kristalnoj strukturi organizirani su paralelno u smjeru kristallografske osi *a* te antiparalelno u smjeru kristallografske osi *b*.



Slika 16. Kristalno pakiranje i međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnoj strukturi spoja 1 (gore) i spoja 2 (dolje). Ispisane su halogenske i vodikove interakcije ostvarene u strukturi, dok su one kraće od sume Van der Waalsovih radijusa osjenčane žutom bojom.

U kristalnim strukturama oba spoja (**1**, **2**) ostvarena je $C-H\cdots X(Cd)$ vodikova veza ($X = Cl$ (**1**), Br (**2**)), između vodikovog atoma vezanog na ugljikov atom na položaju 3 liganda i premošćujućeg halogenidnog iona. Pritom je vodikov atom bifurkirani donator vodikove veze, dok je svaki halogenidni ion bifurkirani akceptor vodikove veze (slika 16, desno gore i dolje).

Osim vodikovih veza, u kristalnim strukturama spojeva **1** i **2** ostvarene su i halogenske interakcije između halogenih atoma liganada. S obzirom na nered halogenih atoma liganada u strukturi, moguće su četiri vrste halogenskih veza, $C-Br\cdots Br$, $C-Br\cdots I$, $C-I\cdots I$ te $C-I\cdots Br$. U kristalnoj strukturi spoja **1** uočeno je da su prisutne sve navedene halogenske interakcije (slika 16, lijevo gore) te je pritom $C-Br\cdots Br$ interakcija nešto dulja, odnosno najslabija od ostvarenih interakcija. S druge strane, u kristalnoj strukturi spoja **2** ne uočava se prisutnost $C-Br\cdots Br$, dok su ostale interakcije ostvarene. Međutim, od ostvarenih halogenskih interakcija u kristalnoj strukturi spoja **2** jedino je $C-I\cdots I$ kraća od sume van der Waalsovih radijusa dvaju atoma u kontaktu (slika 16, lijevo dolje).



Slika 17. Kristalno pakiranje spoja **3** s naznačenim halogenskim interakcijama.

Ukoliko se promotri kristalno pakiranje spoja **3** i usporedi s kristalnim pakiranjima spojeva **1** i **2** može se uočiti jasna razlika u organizaciji polimernih jedinki i ostvarenim međumolekulskim interakcijama. U kristalnom pakiranju spoja **3** polimerni lanci posloženi su paralelno u smjeru a i b kristalografске osi, te su međusobno povezani isključivo $C-I\cdots I(Cd)$ i $C-Br\cdots I(Cd)$ halogenskim interakcijama. Halogenske interakcije ostvaruju se između

halogenih atoma liganda kao donora te premošćujućih jodidnih iona kao akceptora halogenske veze.

4.1.2. Infracrvena spektroskopija

Snimljeni su IR spektri priređenih spojeva u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} te su uočene karakteristične vibracijske vrpce koje odgovaraju sljedećim istežanjima i to za:

Spoj 1: 3051 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{aromatski}})$), 1406 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1535 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$),
660 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 667 cm^{-1} ($\nu(\text{C-I})$), 1305 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$),

Spoj 2: 3000–3100 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{aromatski}})$), 1405 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1533 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$),
658 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 676 cm^{-1} ($\nu(\text{C-I})$), 1303 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$),

Spoj 3: 3051 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{aromatski}})$), 1404 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1539 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$),
657 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 679 cm^{-1} ($\nu(\text{C-I})$), 1297 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$),

što potvrđuje koordiniranje organskog liganda 3-brom-5-jodpiridina na kadmijeve(II) katione u priređenim spojevima 1–3.

4.1.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Snimljeni su difraktogrami polikristalnih uzoraka spojeva 1–3 te su uspoređeni međusobno i svaki pojedinačno s izračunatim difraktogramima iz podataka dobivenih određivanjem kristalnih struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Usporedbom difraktograma spojeva 1–3, može se uočiti da su difraktogrami spojeva 1 i 2 vrlo slični, što potvrđuje njihovu izostrukturnost. Ukoliko se usporede eksperimentalni i izračunati difraktogrami za sva tri spoja 1–3, može se uočiti da se oni u potpunosti preklapaju što potvrđuje faznu čistoću priređenih uzoraka.

4.1.4. Termička analiza

Priređeni spojevi okarakterizirani su i termički, termogravimetrijom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Kontrolirano su zagrijavani u struji dušika, u temperaturnom rasponu od 30 do 600 $^{\circ}\text{C}$ te je promatrana njihova termička stabilnost i pretpostavljen je mehanizam njihovog raspada.

Zagrijavanjem spoja **1** uočeno je da njegov raspad započinje pri otprilike 200 °C i odvija se u jednom endotermnom koraku u temperaturnom intervalu od 200 do 300 °C. Prilikom tog koraka dolazi do gubitka mase od 75,61 % što odgovara izlasku obje molekule piridinskog liganda ($w_{\text{teor.}} = 76,35 \%$). Drugi korak raspada započinje pri otprilike 550 °C ali pri konačnoj temperaturi snimanja još uvijek nije završen (slika D22).

Termički raspad spoja **2** odvija se u tri koraka i prikazan je na slici D23. Raspad započinje s dva uzastopna endotermna koraka i odvija se u temperaturnom intervalu od 80 °C pa sve do 300 °C gdje dolazi do ukupnog gubitka mase od 71,79 % (10,87 % + 60,92 %) što odgovara izlasku 2 skupine piridinskog liganda ($w_{\text{teor.}} = 68,49 \%$). Drugi korak raspada počinje pri otprilike 420 °C do otprilike 550 °C pri čemu dolazi do potpunog gubitka mase što predstavlja krajnji korak u termičkom raspadu ovog spoja.

Termički raspad spoja **3** odvija se u 2 koraka (slika D24). Prvi korak započinje pri temperaturi od otprilike 150 °C te završava na 250 °C. Prilikom prvog koraka dolazi do gubitka mase od 60,97 % što odgovara izlasku dvije molekule piridinskog liganda ($w_{\text{teor.}} = 61,77 \%$). Drugi korak odvija se u temperaturnom intervalu od 370 °C do 520 °C s gotovo potpunim gubitkom mase, što predstavlja krajnji korak u termičkom raspadu ovog spoja.

4.2. Spojevi s 3,5-dibrompiridinom (4–6)

Jednodimenzijски polimerni koordinacijski spojevi kadmijevih(II) halogenida s 3,5-dibrompiridinom (3,5-diBrpy), $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**5**) i $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (**6**) otprije su poznati iz literature.⁴¹ U okviru ovog rada priređeni su klasičnom otopinskom sintezom te su nastali produkti okarakterizirani, a kristali zadovoljavajuće veličine i morfologije za ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređeni su tehnikom nadslojavanja.

4.2.1. Strukturna analiza

Proučavanjem kristalnih struktura jednodimenzijских polimernih koordinacijskih spojeva **4–6** (slika 18), preuzetih iz kristalografske baze podataka (CSD), utvrđeno je da je organizacija građevnih jedinki u kristalnom pakiranju sva tri spoja vrlo slična onoj, prethodno opisanoj kod spojeva **1** i **2**. Spojevi **4** i **5** izostrukturalni su sa spojevima **1** i **2**, također kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{4}b2$. Jodidni analog (**6**), iako kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, posjeduje gotovo jednak raspored polimernih lanaca u

4.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Ekspérimentom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku analizirani su produkti dobiveni otopinskom sintezom, kako bi se utvrdila fazna čistoća priređenih spojeva te potvrdio nastanak željenih produkata. Difraktogrami praškastih uzoraka uspoređeni su s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva 4–6. Pritom se može uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma u svim slučajevima (slike D14-D16), te se može utvrditi da su dobiveni produkti zadovoljavajuće čistoće i sastava. Također, usporedbom difraktograma polikristalnih uzoraka spojeva 4, 5 i 6 možemo zaključiti da su njihove strukture izrazito slične (slika D17).

4.2.4. Termička analiza

Promatranjem TGA i DSC krivulje može se uočiti da raspad spoja 4 započinje na oko 150 °C i završava na 300 °C što je popraćeno endotermnim maksimumom na DSC krivulji (slika D25). U tom intervalu dolazi do gubitka mase u iznosu od 72,27 % što odgovara teorijski izračunatoj vrijednosti masenog udjela dva 3,5-dibrompiridinska liganda ($w_{\text{teor}} = 73,08 \%$). Raspad se nastavlja s novim endotermnim korakom koji započinje na oko 500, °C no ne završava u temperaturnom rasponu u kojem je provedeno mjerenje.

Termički raspad spoja 5 odvija se u dva endotermna koraka. Prvi korak započinje pri temperaturi od 160 °C i traje do temperature od 270 °C. U prvom koraku dolazi do gubitka 64,23 % mase što odgovara gubitku dva piridinska liganda ($w_{\text{teor}} = 64,65 \%$). Drugi korak, koji započinje pri 450 °C, ujedno predstavlja i krajnji korak u termičkom raspadu budući da dolazi do potpunog gubitka mase. Krivulja termičkog raspada zajedno s DSC krivuljom prikazana je na slici D26.

Termički raspad spoja 6 također se odvija se u dva endotermna koraka (slika D27). Prvi korak događa se u temperaturnom intervalu od 130 °C do 230 °C uz gubitak mase od 56,36 % što odgovara masenom udjelu dvije molekule liganda ($w_{\text{teor}} = 57,61 \%$). Drugi korak se odvija u temperaturnom intervalu od 370 °C do 550 °C uz potpuni gubitak mase što nam ukazuje na konačni termički raspad spoja.

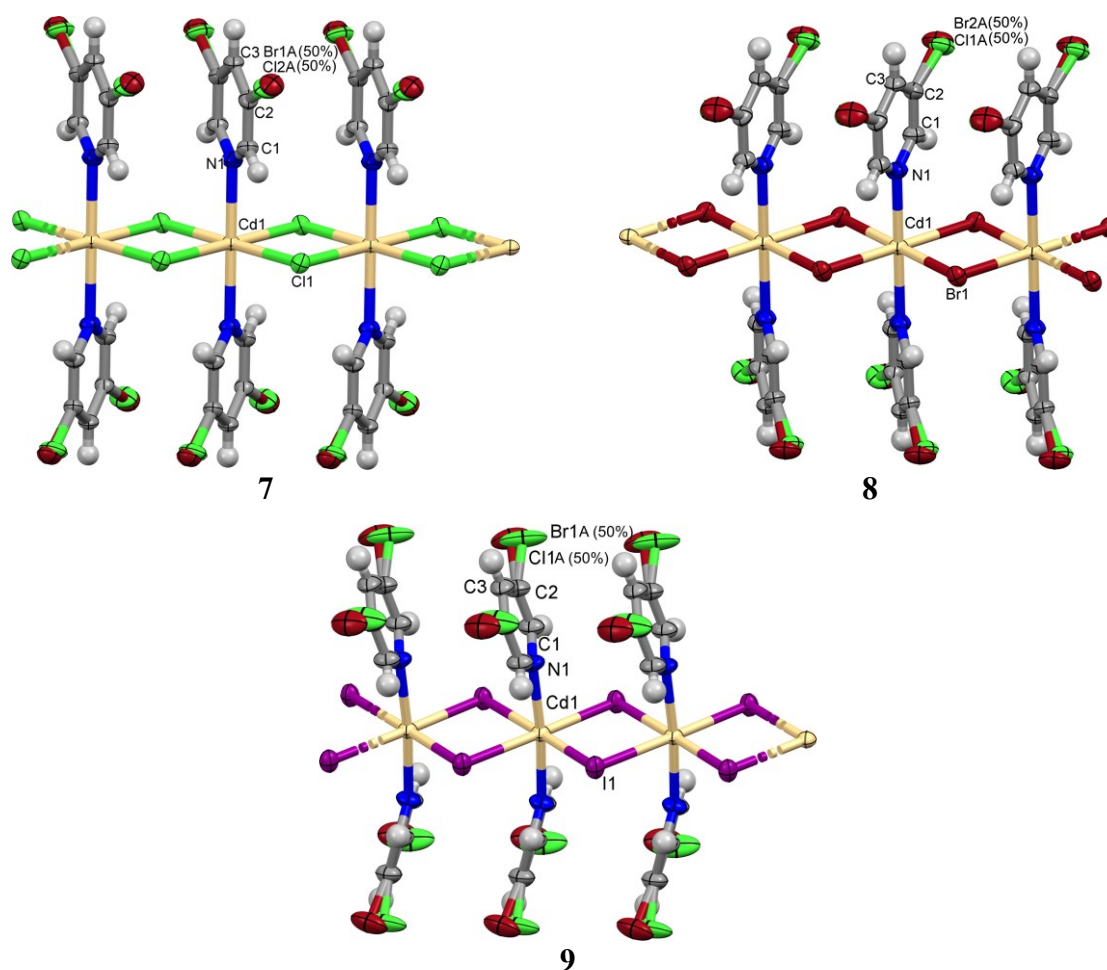
4.3. Spojevi s 3-brom-5-klorpiridinom (7–9)

Spojevi 7–9 priređeni su sintezom odgovarajućeg kadmijevog halogenida ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8) i CdI_2 (9)) s 3-brom-5-klorpiridinom (3-Br-5-Clpy). Sva tri spoja, $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9), priređena su otopinskom sintezom koja je polučila praškasti produkt dok je tehnika nadslojavanja korištena za pripremu kristala. Uspješno su priređeni kristali spojeva 7 i 8 zadovoljavajuće kvalitete, odnosno veličine i morfologije za daljnje mehaničko ispitivanje. Kristali spoja 9 nisu bili zadovoljavajuće veličine i na njima nisu provedena mehanička ispitivanja. Budući da molekulske i kristalne strukture spojeva 7–9 nisu od prije poznate, rendgenskom strukturnom analizom (difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku) određena je geometrija i glavne značajke kristalnih struktura.

4.3.1. Strukturna analiza

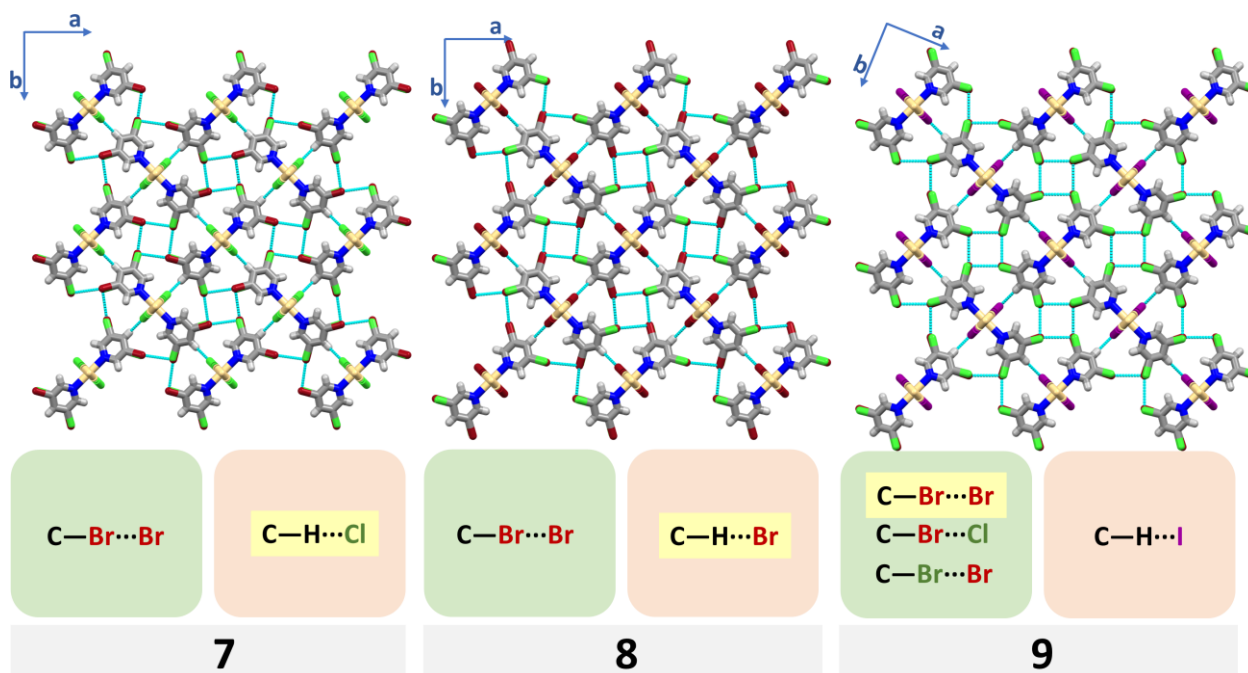
Tehnikom nadslojavanja priređeni su jedinični kristali spojeva 7–9 što je omogućilo provođenje eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu te određivanje kristalnih struktura kadmijevih(II) halogenida s 3-brom-5-klorpiridinom kao ligandom. Kristalnu strukturu spojeva 7–9 karakteriziraju polimerni lanci koji se pružaju duž kristalografske osi c , a izgrađeni su od kadmijevih(II) kationa dvostruko premoštenih halogenidnim ionima. Na svaki kadmijev kation vezana su dva liganda, 3-brom-5-klorpiridina, u aksijalnim položajima, čime se ostvaruje oktaedarska koordinacija oko metalnog centra (slika 19). Halogeni atomi, klor i brom, vezani na piridinski ligand u kristalnim strukturama spojeva 7–9 nalaze se u položajnom neredu. Položaj 3, odnosno položaj 5 piridinskog liganda 50 % je zauzet atomom klora, dok ostalih 50 % otpada na atom broma.

Detaljnim proučavanjem kristalnih struktura novo priređenih spojeva utvrđeno je da su spojevi 7 i 8 izostrukturalni s kloridnim i bromidnim analogima koordinacijskih polimera s 3-brom-5-jodpiridinom (1 i 2) i 3,5-dibrompiridinom (4 i 5) kao ligandima. Kao i spojevi 1, 2, 4 i 5, koordinacijski polimeri 7 i 8 kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{4}b2$. Spoj 9 kristalizira također u tetragonskom kristalnom sustavu, ali u prostornoj grupi $I4_1md$. Unatoč tome, kristalno pakiranje spojeva 7–9 vrlo je slično, jednak je raspored polimernih lanaca te su među njima ostvareni jednake vrste međumolekulskih interakcija.



Slika 19. Ortep prikaz molekularnih struktura spojeva 7–9 s numeriranim asimetričnim jedinkama (elipsoidi su postavljeni na 50% vjerojatnosti).

Dominantne međumolekulske interakcije prisutne u kristalnim pakiranjima promatranih spojeva jesu vodikove i halogenske veze. Građevne jedinice u kristalnom pakiranju spojeva 7 i 8 dominantno su povezane C—H \cdots X(Cd) vodikovim vezama gdje je vodikov atom bifurkirani donor, a halogenidni ion bifurkirani akceptor vodikove veze, te slabom C—Br \cdots Br halogenskom interakcijom. S druge strane, u kristalnom pakiranju spoja 9 opažaju se C—Br \cdots Br, C—Br \cdots Cl i C—Cl \cdots Br halogenske interakcije, od kojih je najkraća i najdominantnija C—Br \cdots Br. Osim halogenskih, u kristalnom pakiranju spoja 9 opaža se i slaba C—H \cdots I(Cd) vodikova veza.



Slika 20. Kristalno pakiranje spojeva 7–9. Medumolekulske interakcije ostvarene u kristalnim pakiranjima prikazane su plavim isprekidanim linijama i ispisane ispod kristalnih pakiranja (one kraće od sume van der Waalsovih radijusa osjenčane su žuto).

4.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri spojeva 7–9, snimljeni su u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . U IR spektrima uočene su karakteristične vibracijske vrpce čime je potvrđen nastanak željenih produkata (slike D7-D9), i to za:

Spoj 7: 3052 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1418 cm^{-1} ($\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1551 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$), 677 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 794 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Cl})$), 1303 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$),

Spoj 8: 3057 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1416 cm^{-1} ($\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1553 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$), 681 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 797 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Cl})$),

Spoj 9: 3052 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1417 cm^{-1} ($\nu(-\text{C}=\text{C}_{\text{aromatski}})$), 1551 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{H}_{\text{aromatski}})$), 677 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Br})$), 795 cm^{-1} ($\nu(\text{C-Cl})$), 1302 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$).

4.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Snimljeni su difraktogrami polikristalnih uzoraka spojeva 7–9. Usporedbom difraktograma utvrđeno je da su oni vrlo slični što ukazuje na činjenicu da su i kristalne strukture proučavanih spojeva vrlo slične (slika D21). Osim toga, uočeno je jako dobro preklapanje eksperimentalno dobivenih difraktograma s izračunatim difraktogramima čime je potvrđeno da su i otopinskom sintezom dobiveni produkti željenog sastava i fazne čistoće (slike D18-D20).

4.3.4. Termička analiza

Analizom prikupljenih podataka uočeno je da se termički raspad spoja 7 odvija u jednom koraku u temperaturnom intervalu od otprilike 150 °C do 270 °C uz gubitak mase od 60,12 %. Navedeni postotak odgovara izlasku dvije molekule piridinskog liganda ($w_{\text{teor}} = 67,74 \%$). Krivulja termičkog raspada i DSC krivulja prikazane su na slici D28.

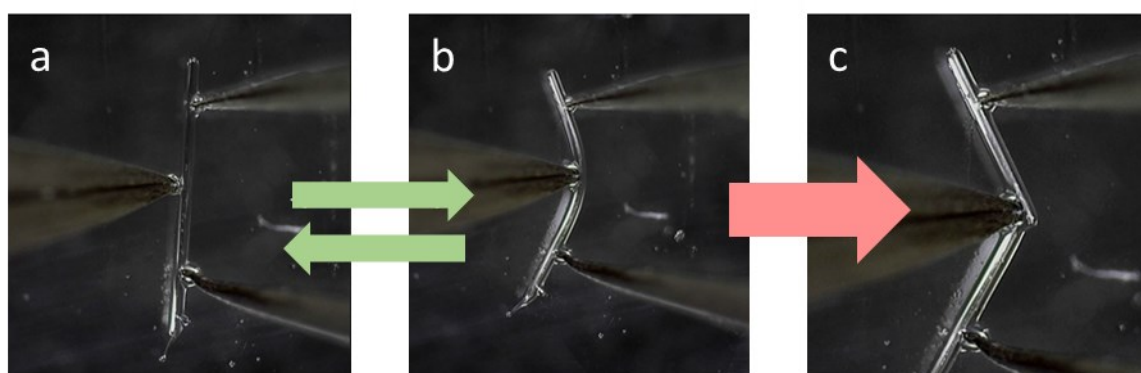
Termički raspad spoja 8 događa se u dva koraka. Prvi korak raspada događa se u temperaturnom intervalu od 150 °C do 250 °C uz gubitak mase od 59,35 % što odgovara masenom udjelu piridinskog liganda u spoju ($w_{\text{teor}} = 58,57 \%$). Drugi korak kreće pri temperaturi od 430 °C i predstavlja krajnji korak u raspadu spoja jer dolazi do potpunog gubitka mase (slika D29).

Termički raspad spoja 9 odvija se u 2 koraka. Prvi korak počinje pri 120 °C i završava se otprilike 220 °C sa gubitkom mase od 51,40 %. Eksperimentalna vrijednost poklapa se sa masenim udjelom dva piridinska liganda ($w_{\text{teor}} = 51,24 \%$). Drugi korak raspada započinje pri temperaturi od 400 °C i to je konačni korak u raspadu spoja 9 jer dolazi do potpunog gubitka mase. Krivulja raspada zajedno s DSC krivuljom prikazana je na slici D30.

4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva priređenih kristalnih produkata, odnosno odziv kristala na primjenu vanjske mehaničke sile, ispitan je provođenjem modificiranog eksperimenta savijanja u 3 točke. Uspješno su priređeni kristali spojeva 1–8 zadovoljavajuće veličine, kvalitete i morfologije za provođenje ispitivanja mehaničkog odziva, dok kristalizacijski eksperimenti nisu polučili kristale spoja 9 zadovoljavajuće veličine za provođenje eksperimenata savijanja. Uočeno je da uslijed primjene mehaničke sile na kristale spojeva 1–8 dolazi do savijanja kristala, dok se prestankom primjene mehaničke sile kristali vraćaju u prvobitni, nedeformirani položaj. Stoga se može reći da kristali spojeva 1–8 daju elastičan mehanički odziv. Kristale priređenih spojeva moguće je savijati više puta, bez da dođe do njihovog vidljivog trajnog oštećenja, sve dok se ne saviju preko takozvanog kritičnog radijusa, odnosno maksimalne savijenosti kristala (slika 21a i b). Ukoliko se kristali saviju preko kritičnog radijusa, dolazi do pucanja kristala (slika 21c). Također, uočeno je da kristali daju jednak odziv neovisno o tome na koji par dominantnih kristalnih ploha, tj. ploha koje se pružaju paralelno sa smjerom elongacije kristala, se primjeni mehanička sila. Shodno tome, kristali spojeva 1–8 mogu se svrstati u skupinu dvosmjernih (elastično) savitljivih kristala.

Na slici 21 prikazan je mehanički odziv spoja 5 koji predstavlja tipčan odziv ispitivanih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile. Mehanički odzivi svih ostalih kristala prikazani su na slikama u dodatku (slike D32, D34, D36, D38, D40, D42, D44 i D46).

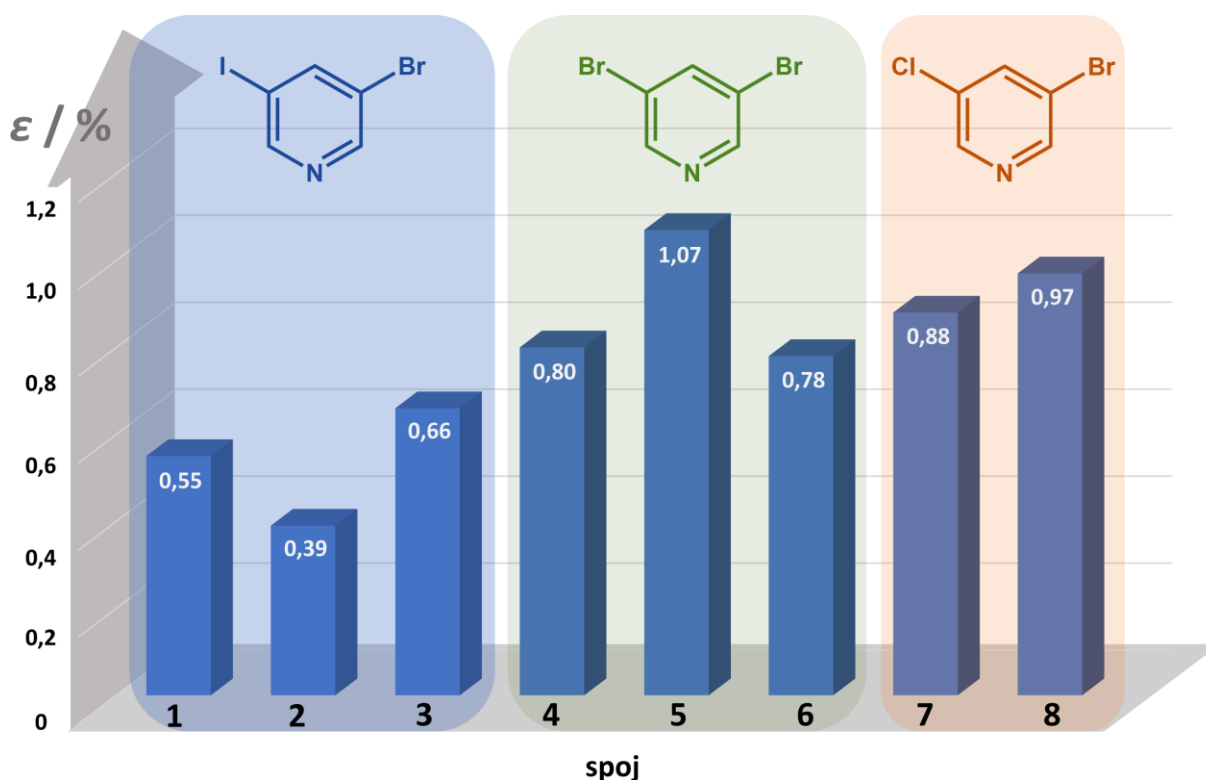


Slika 21. Prikaz izvođenja eksperimenta savijanja kristala spoja 5. Kristal je moguće reverzibilno savijati više puta (a–b), ukoliko se kristal savije preko maksimalne savijenosti (b), kristal puca (c).

4.4.1. Kvantifikacija svijanja kristala spojeva 1–8

Provođenjem eksperimenata savijanja kristala proučavanih spojeva uočeno je da se kristali istog spoja, ukoliko su dulji i tanji, mogu saviti više nego kraći i deblji kristali. Kako bi se otklonio utjecaj dimenzija kristala na savitljivost, odnosno kako bi se promatrao samo utjecaj sastava kristala, to jest strukture na mehanička svojstva, provedena je kvantifikacija opaženih mehaničkih odziva računanjem stupnja elastičnosti kristala, ε , pomoću Euler-Bernoullijeve formule (poglavlje 3.5.1., jednadžba [3]). Za svaki od proučavanih spojeva 1–8 izabran je veći broj kristala različitih duljina i debljina, te su provedeni eksperimenti savijanja u tri točke iz kojih je izračunat stupanj elastičnosti. Za svaki pojedini spoj je kao konačna vrijednost stupnja elastičnosti dana aritmetička sredina nekoliko izabranih reprezentativnih mjerenja (slika 22, tablice D7–D14).

Osim toga, opaženo je da se kristali svakog pojedinog spoja mogu različito saviti prije pucanja, odnosno, da imaju različit stupanj savitljivosti (ε), što navodi na zaključak da stupanj savitljivosti ovisi o kemijskom sastavu kristala, odnosno o kristalnoj strukturi.



Slika 22. Usporedba stupnja elastičnosti (ε) spojeva 1–8.

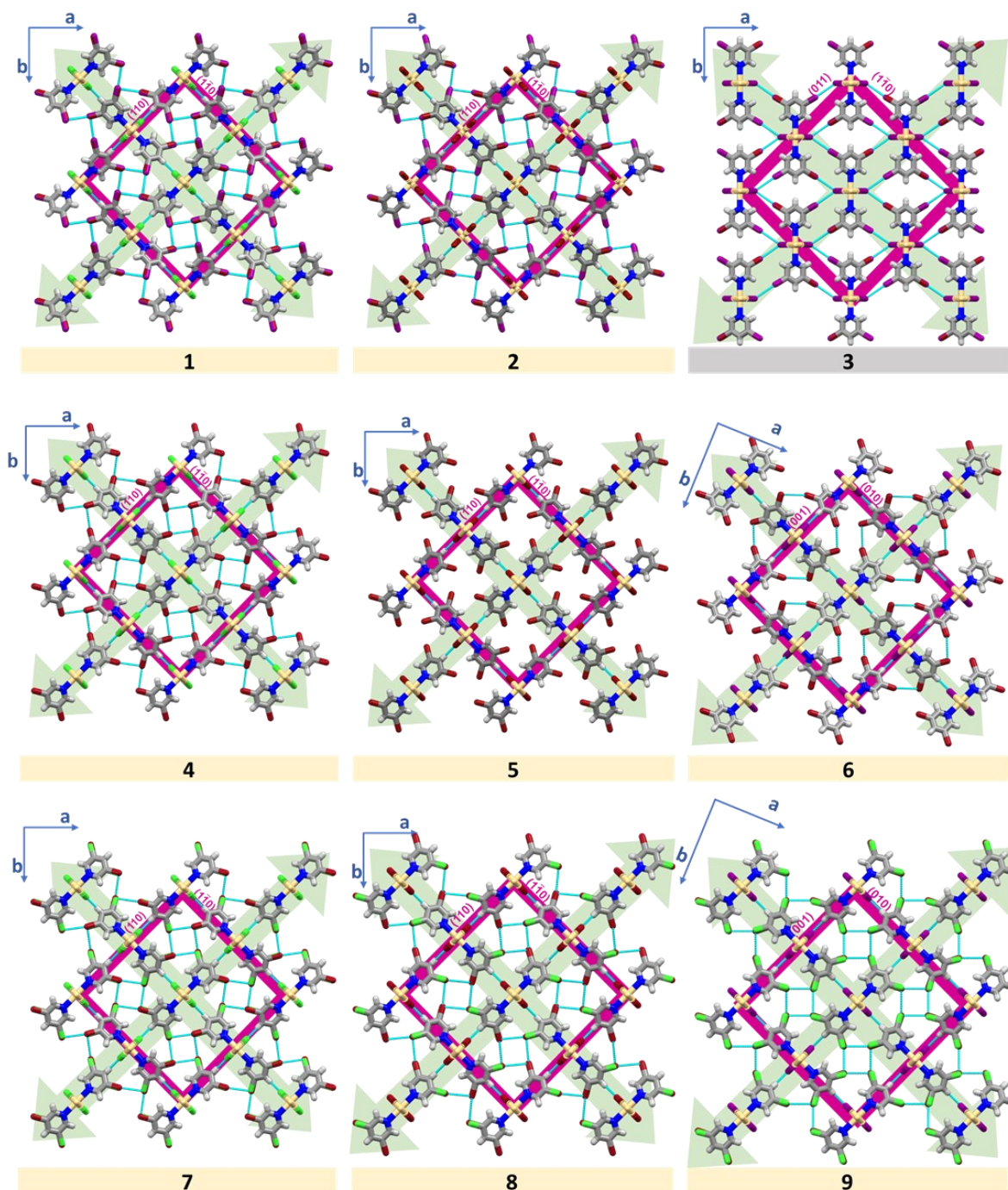
Iz dobivenih rezultata može se uočiti da savitljivost kristala priređenih spojeva ovisi o korištenom ligandu, te je uočeno da su najmanje savitljivi kristali spojeva kadmijevih(II) halogenida sa 3-brom-5-jodpiridinom kao ligandom (1–3), dok je savitljivost kristala priređenih spojeva s ostala dva liganda nešto veća (4–8).

Također, promatrajući mehanički odziv kristala spojeva unutar skupine sa svakim pojedinim dihalogenpiridinskim ligandom, uočeno je da postoji razlika u stupnju savitljivosti ako se promjeni samo jedan strukturni parametar – premošćujući halogenidni ion (Cl^- , Br^- , I^-). Ukoliko se promotri stupanj savitljivosti unutar prve skupine spojeva, s 3-brom-5-jodpiridinom (1–3) kao organskim ligandom, može se opaziti da su se najsavitljivijima pokazali kristali spoja 3, dok su kristali spoja 2 najmanje savitljivi. Obrnut trend uočava se u kod preostale dvije skupine spojeva, sa 3,5-dibrompiridinom (4–6) i 3-brom-5-klorpiridinom (7, 8). Kristali bromidnih analoga (5 i 8) pokazuju najveću savitljivost unutar svake pojedine skupine, dok su kloridni (4 i 7) i jodidni (6) analozi nešto slabije savitljivi. Također, uočljivo je da svi priređeni spojevi sa 3,5-dibrompiridinom i 3-brom-5-klorpiridinom imaju veći stupanj elastičnosti od spojeva prve skupine gdje je ligand 3-brom-5-klorpiridin.

4.4.2. Korelacija mehaničkih odziva i strukturnih karakteristika kristala spojeva 1–8

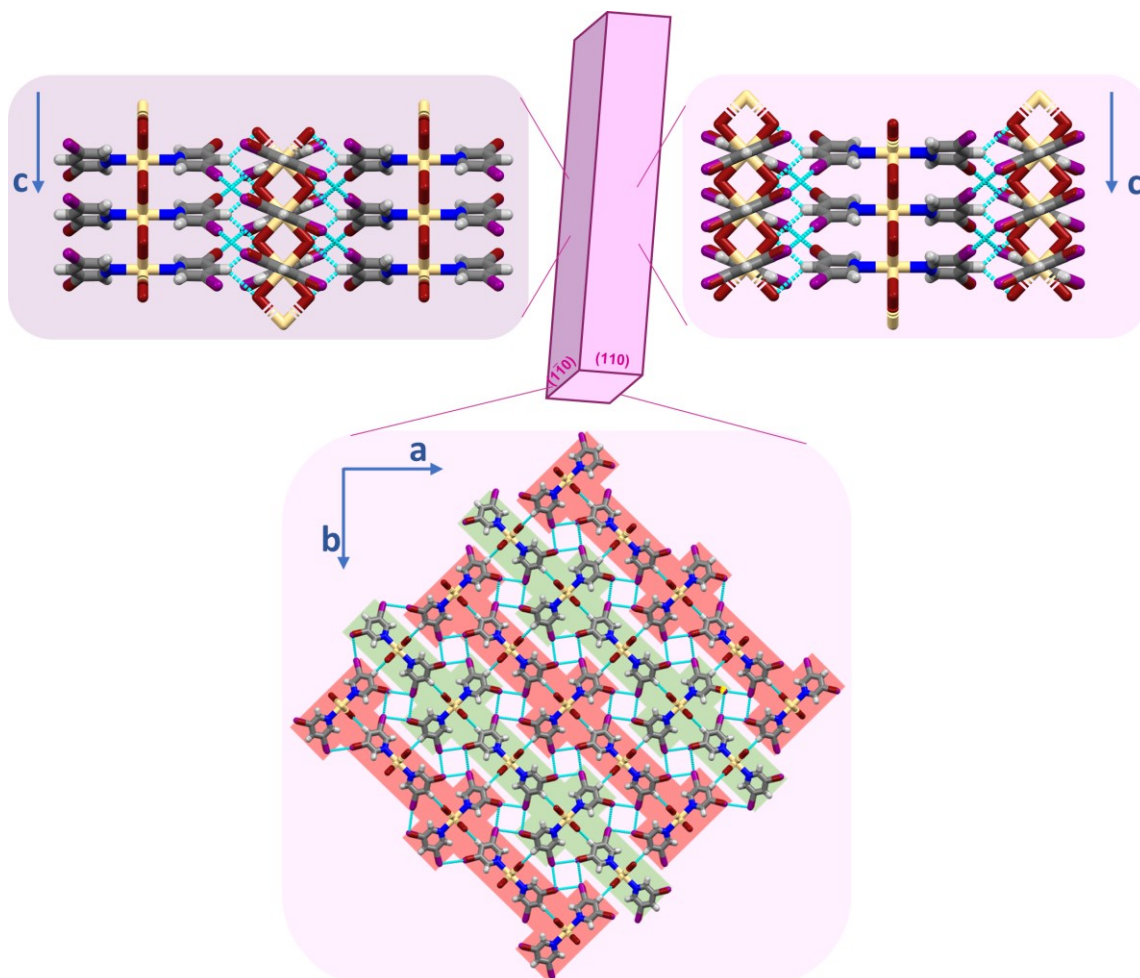
Kako bi se objasnila opažena priroda i stupanj odziva kristala uslijed primjene vanjskog mehaničkog podražaja promotrena su kristalna pakiranja, odnosno organizacija građevnih jedinki i međumolekulskih interakcija u kristalnim strukturama spojeva 1–8.

Usporedbom kristalnih pakiranja priređenih spojeva može se utvrditi da je kristalna struktura osam (1, 2, 4–9) od devet priređenih spojeva gotovo identična (slika 23). Strukturna sličnost čini ih izvrsnim kandidatima za postavljanje poveznice između strukture i mehaničkih svojstava, odnosno utjecaja uvođenja malih strukturnih promjena na makroskopski mehanički odziv. Ukoliko se promotri kristalno pakiranje priređenih spojeva okomito na kristalne plohe, može se uočiti jednak raspored polimernih lanaca i međumolekulskih interakcija u smjerovima naznačenim zelenim strelicama, tj. smjerovima okomitim na dominantne kristalne plohame koje se pružaju u smjeru elongacije kristala (odnosno plohama na koje se primjenjuje mehanička sila).



Slika 23. Kristalna pakiranja spojeva 1–9. Svjetloplavim isprekidanim linijama označene su međumolekulske interakcije prisutne u kristalnim pakiranjima spojeva, ružičastim linijama označene su plohe kristala koje se pružaju okomito na ravninu prikaza, a na koje se može primjenjivati mehanička sila (tzv. dominantne plohe), a zelenim strelicama označeni su mogući smjerovi primjene mehaničke sile.

Jednako pakiranje u dva naznačena mjera rezultira jednakom razvijenošću, odnosno dimenzijama dominantnih kristalnih ploha, a posljedično i jednakim mehaničkim odzivom kad se mehanička sila primjeni na te parove kristalnih ploha (slika 24).



Slika 24. Kristalno pakiranje spoja **2** prikazano okomito na dominantne kristalne plohe $(011/0\bar{1}\bar{1})$ i $(0\bar{1}1/01\bar{1})$, te kristalografsku ravninu ab .

Ukoliko se promotre kristalna pakiranja priređenih spojeva okomito na kristalografsku ravninu ab , može se uočiti identično slaganje polimernih lanaca međusobno povezanih vodikovim i halogenskim vezama različitih jakosti (slika 23, slika 24, dolje) kod spojeva **1**, **2**, **4–9**. Analogno pakiranje uočeno je i kod kristala jednodimenzijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima, $[\text{CdX}_2(\text{X-pz})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), koji daju elastičan odziv na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja,⁴ ali i kod jednodimenzijskog polimera cinkovog(II) klorida sa diklorpiridinskim ligandom, $[\text{ZnCl}_2(3,5\text{-diClpy})_2]_n$, koji daje plastičan odgovor.⁴² U oba slučaja u kristalnom pakiranju uočeno je ispreplitanje strukturnih značajki (engl. *interlocking*), a prirodu mehaničkog odziva određuje jakost ostvarenih

međumolekulskih interakcija. U kristalnom pakiranju kadmijevih(II) polimera ostvarene su jače međumolekulske interakcije nego u kristalnom pakiranju cinkovog(II) polimera. Gotovo identično ispreplitanje strukturnih značajki može se uočiti i kod spojeva **1**, **2**, **4–9**. Ukoliko se promotre molekularni slojevi koji su paralelni s plohama na koje se primjenjuje mehanička sila, može se vidjeti da su oni međusobno strukturno zaključani, odnosno, opaža se pakiranje koje podsjeća na ispreplete zupce češlja (slika 24, dolje, crveno i zeleno osjenčana područja). Za pretpostaviti je da takvo kristalno pakiranje, u kombinaciji s međumolekulskim interakcijama koje su dovoljne jakosti da „izdrže“ napetost uzrokovanu primjenom mehaničke sile, omogućuju elastičnu savitljivost kristala.

Ukoliko se promotre međumolekulske veze u kristalima spojeva kadmijevih(II) halogenida sa 3-brom-5-jodpiridinom (**1–3**), koji su se pokazali slabije savitljivima u odnosu na kristale spojeva s ostala dva liganda, može se uočiti da su halogenske veze u tim spojevima dominantne međumolekulske interakcije, dok su slabe vodikove veze prisutne samo u kristalnim pakiranjima spojeva **1** i **2**. S druge strane, u kristalnim pakiranjima ostalih promatranih spojeva (**4–8**), koji su se pokazali savitljivijima u odnosu na spojeve **1–3**, dominantno su prisutne C—H···X(Cd) vodikove veze, dok su halogenske veze (ukoliko su prisutne u kristalnom pakiranju) znatno slabije. Stoga se može naslutiti da postoji korelacija između mehaničkog odziva te vrste i jakosti međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju. S obzirom na to da kristali spojeva u kojima su halogenske interakcije dominantne u kristalnom pakiranju (**1–3**) pokazuju manju prilagodljivost na primjenu mehaničkog podražaja, može se naslutiti da i same halogenske interakcije imaju manju sposobnost akumulacije unesenog stresa i prilagodbe na strukturne promjene. Odnosno, za pretpostaviti je da je jakost ostvarenih halogenskih interakcija izravno povezana s rigidnošću strukture, a posljedično i samih kristala. Što su jače halogenske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju, manji je stupanj savitljivosti kristala, odnosno kristal prije puca. S druge strane, kristali spojeva (**4–8**) u kojima su vodikove veze dominantne interakcije u kristalnom pakiranju pokazuju veći stupanj savitljivosti. Stoga se može naslutiti da vodikove veze imaju veću sposobnost podnošenja napetosti i prilagodbe (kroz blagu promjenu geometrije i moguću reorganizaciju vodikovih veza) na blage strukturne promjene nastale uslijed primjene mehaničkog podražaja, čime je omogućena znatna mehanička deformacija kristala. Također, uočeno je da što su međumolekulske interakcije (vodikove i halogenske) jače, manji je stupanj savitljivosti kristala.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja uspješno je sintetizirano i okarakterizirano devet koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s tri dihalogenpiridinska liganda. Reakcijom kadmijevih(II) halogenida (CdX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) s 3-brom-5-jodpiridinom (3-Br-5-Ipy) i 3-brom-5-klorpiridinom (3-Br-5-Clpy) priređeno je šest novih spojeva: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3), $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8), $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9) te je eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD) određena njihova kristalna i molekulska struktura. Reakcijom kadmijevih(II) halogenida s 3,5-dibrompiridinom (3,5-diBrpy) priređena su tri spoja otprije poznata u literaturi: $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5), $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6).⁴¹ Priprema spojeva 1–9 provedena klasičnom otopinskom sintezom koja je rezultirala bijelim praškastim produktima. Kristalizacijski eksperimenti provedeni su tehnikom nadslojavanja u mediju etanol–voda, te su izolirani kristali igličaste morfologije i zadovoljavajuće kvalitete za ispitivanje mehaničkim putem izazvanog odziva kristala. Svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) te termičkim metodama (razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, DSC, i termogravimetrijom, TG).

Kristalnu strukturu priređenih spojeva 1–9 karakterizira kratka kristalografska os c u smjeru koje se pružaju jednodimenzijski polimerni lanci izgrađeni od kadmijevih(II) centara premoštenih halogenidnim ionima. Na svaki kadmijev(II) centar vezane su još dvije molekule dihalogenpiridinskog liganda, čime se ostvaruje oktaedarsko okruženje oko metalnog centra. U kristalnim strukturama spojeva s 3-brom-5-jodpiridinom (1–3) i 3-brom-5-klorpiridinom (7–9) postoji položajni nered u strukturi. Halogeni atomi, jod i brom (kod spojeva 1–3), odnosno klor i brom (kod spojeva 7–9) vezani na piridinski ligand u kristalnim strukturama su u neredu. Položaj 3, odnosno položaj 5 piridinskog liganda 50 % je zauzet atomom jednog halogenog atoma, dok ostalih 50 % otpada na drugi halogeni atom.

Jednodimenzijski polimerni lanci organizirani su u trodimenzijsku kristalnu strukturu međusobnim povezivanjem međumolekulskim interakcijama, primarno vodikovim vezama koje uključuju premošćujuće halogenidne ione (kao akceptore vodikovih veza) te

halogen...halogen interakcije ostvarene između halogenih atoma liganada koji potječu sa susjednih polimernih vrsta.

Priređeni kristali spojeva **1–9** igličaste su morfologije s jednakim dimenzijama dominantnih kristalnih ploha, tj. ploha koje se pružaju okomito na smjer elongacije kristala, a na koje se primjenjuje mehanička sila. Kristali spoja **9** nisu bili zadovoljavajuće veličine za ispitivanje mehaničkog odziva. Mehanička svojstva kristala spojeva **1–8** ispitana su provođenjem eksperimenta savijanja u tri točke pri čemu je proučena priroda mehaničkog odziva (krtoš, plastična ili elastična savitljivost). Kristali priređenih spojeva **1–8** pokazali su se elastično savitljivima uslijed primjene mehaničkog podražaja. Kad se na kristale primjenjuje mehanička sila dolazi do njihovog savijanja, dok se prestankom primjene mehaničke sile vraćaju u prvobitan položaj. Kristali se elastično savijaju neovisno o paru dominantnih kristalnih ploha na koje se primjenjuje mehanička sila, te se stoga mogu svrstati u skupinu dvosmjerno elastično savitljivih kristala. Opaženi elastičan odziv kristala kvantificiran je izračunom stupnja savitljivosti (ϵ) korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe.

Uočeno je da postoji razlika u savitljivosti kristala priređenih spojeva ovisno o premošćujućem halogenidnom ionu (Cl^- , Br^- , I^-) te ligandu (3-Br-5-Ipy, 3,5-diBrpy i 3-Br-5-Clpy) vezanom na strukturnu okosnicu, što je potvrđeno i kvantifikacijom. Povezivanjem polimernih lanaca međumolekulskim interakcijama mogu se definirati slojevi u kristalnoj strukturi (paralelni kristalnim ploham). Kod svih kristala uočeno je ispreplitanje strukturnih značajki, odnosno zaključavanje navedenih slojevima. Zaključavanje slojeva podržano međumolekulskim interakcijama omogućuje da kristal podnese napetost uzrokovanu primjenom mehaničke sile što posljedično rezultira elastičnom deformacijom kristala prije njegovog pucanja.

Uočeno je da su vrsta i jakost ostvarenih međumolekulskih interakcija, u prvom redu vodikovih $\text{C—H}\cdots\text{X}$ (Cd) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), te halogenskih $\text{C—X}_1\cdots\text{X}_2$ ($\text{X}_1/\text{X}_2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) veza, najvjerojatnije odgovorne za uočene razlike u stupnju savitljivosti unutar svake skupine spojeva te među skupinama spojeva. Kristali spojeva **1–3** u kojima su građevne jedinice primarno povezane halogenskim interakcijama, slabije su savitljivi nego kristali spojeva **4–8** u kojima je kristalno pakiranje primarno definirano vodikovim vezama. Stoga se može zaključiti da halogenske intrerakcije imaju vjerojatno manju sposobnost tolerancije strukturnih promjena nastalih uslijed primjene mehaničke sile na kristal, dok su vodikove veze puno prilagodljivije te time omogućuju znatnu deformaciju kristala prije pucanja. Također je uočena i korelacija

između jakosti ostvarenih međumolekulskih interakcija i stupnja savitljivosti. Uočeno je da što su međumolekulske interakcije (vodikove i halogenske veze) u kristalnom pakiranju jače to je kristale moguće manje saviti prije nego što puknu.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

py	piridin
EtOH	etanol
SCXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i>)
IR	infracrveno zračenje (engl. <i>Infrared radiation</i>)
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
Spoj 1	$[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$
Spoj 2	$[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$
Spoj 3	$[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$
Spoj 4	$[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$
Spoj 5	$[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$
Spoj 6	$[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$
Spoj 7	$[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$
Spoj 8	$[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$
Spoj 9	$[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$

§ 7. DODATAK

7.1. Kristalografski podaci

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci za spojeve 1–3.

Spoj	1	2	3
Formula	$C_{10}H_6CdBr_2Cl_2I_2N_2$	$C_{10}H_6CdBr_4I_2N_2$	$C_{10}H_6CdBr_2I_4N_2$
M_r	751,09	840,01	933,99
Boja i morfologija	bezbojan, igličast	bezbojan, igličast	bezbojan, igličast
Kristalni sustav, prostorna grupa	Tetragonski, $P\bar{4}b2$	Tetragonski, $P\bar{4}b2$	Rompski, $Pban$
Dimenzije kristala (mm^3)	0,332 x 0,049 x 0,046	0,32 x 0,05 x 0,03	0,43 x 0,04 x 0,03
a (Å)	14,2880(5)	14,5305(5)	15,3705(6)
b (Å)	14,2880(5)	14,5305(5)	14,9269(5)
c (Å)	3,9221(2)	4,0017(2)	4,1803(2)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	800,68(7)	844,90(7)	959,10(7)
Z	2	2	2

Tablica D2. Kristalografski podaci za spojeve 7–9.

Spoj	7	8	9
Formula	$C_{10}H_6CdBr_2Cl_4N_2$	$C_{10}H_6CdBr_4Cl_2N_2$	$C_{10}H_6CdBr_2Cl_2I_2N_2$
M_r	568,19	657,11	751,09
Boja i morfologija	bezbojan, igličast	bezbojan, igličast	bezbojan, igličast
Kristalni sustav, prostorna grupa	Tetragonski, $P\bar{4}b2$	Tetragonski, $P\bar{4}b2$	Tetragonski, $I4_1md$
Dimenzije kristala (mm^3)	0,33 x 0,05 x 0,05	0,65 x 0,04 x 0,03	0,31 x 0,04 x 0,04
a (Å)	14,1419(3)	14,4706(5)	20,9492(5)
b (Å)	14,1419(3)	14,4706(5)	20,9492(5)
c (Å)	3,81280(10)	3,9148(2)	4,1348(2)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	762,53(4)	819,75(7)	1814,64(12)
Z	2	2	4

Tablica D3. Odabrane duljine kemijskih veza (Å) i kutevi (°) u kristalima spojeva 1–3.

Spoj	1	2	3
Cd1–N1	2,392(4)	2,423(8)	2,434(4)
Cd1–X1	2,6465(8)	2,7590(6)	2,9497(2)
N1–Cd1–X1	90	90	90
X1–Cd1–X1 ⁱ	84,37(4)	87,03(3)	89,757(8)
X1–Cd1–X1 ⁱⁱ	95,63(4)	92,97(3)	90,243(8)
X1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ	180	180	180

Simetrijski operatori: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$ X = Cl (1)

(i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; X = Br (2)

(i) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $-x+1/2, -y+1/2, z-1$; X = I (3)

Tablica D4. Odabrane duljine kemijskih veza (Å) i kutevi (°) u kristalima spojeva 7–9.

Spoj	7	8	9
Cd1–N1	2,377(5)	2,407(4)	2,429(5)
Cd1–X1	2,6243(9)	2,7448(3)	2,9065(6)
N1–Cd1–X1	90	90	91,88(12)
X1–Cd1–X1 ⁱ	86,82(4)	87,020(14)	89,248(8)
X1–Cd1–X1 ⁱⁱ	93,18(4)	90,980(14)	88,07(12)
X1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ	180	180	178,532(18)

Simetrijski operatori: (i) $-x, -y-1, -z$; (ii) $x, y, z-1$ (iii) $-x, -y-1, -z-1$; X = Cl (7)

(i) $-x+1, -y+2, -z$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; X = Br (8)

(i) $x, y, z+1$; (ii) $x, y, z+1$; (iii) $-x-3, -y-1, z+1$; X = I (9)

Tablica D5. Geometrijski parametri vodikovih veza (Å, °) ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva 1–9.

D—H···A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle (\text{D—H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	R_{HX}^a
1				
C3—H3···C11 ⁱ	2,96	3,713(3)	139	1,00
C3—H3···C11 ⁱⁱ	2,96	3,713(3)	139	1,00
2				
C3—H3···Br1 ⁱⁱⁱ	3,02	3,763(6)	138	0,99
C3—H3···Br1 ^{iv}	3,02	3,763(6)	138	0,99
4				
C3—H2···C11 ^v	2,84	3,617(4)	137	0,96
C3—H2···C11 ^{vi}	2,84	3,617(4)	137	0,96
5				
C3—H2···Br1 ^{vii}	2,90	3,680(4)	137	0,95
C3—H2···Br1 ^{viii}	2,90	3,680(4)	137	0,95
6				
C3—H2···I2 ^{ix}	3,06	4,018(7)	165	0,96
C3—H2···I2 ^x	3,06	4,018(7)	165	0,96
7				
C3—H3···C11 ^{xi}	2,83	3,577(4)	138	0,96
C3—H3···C11 ^{xii}	2,83	3,577(4)	138	0,96
8				
C3—H3···Br1 ^{xiii}	2,95	3,699(2)	138	0,96
C3—H3···Br1 ^{xiv}	2,95	3,699(2)	138	0,96
9				
C3—H3···I1 ^{xv}	3,12	3,999(7)	159	1,01
C3—H3···I1 ^{xvi}	3,12	3,999(7)	159	1,01

^a Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *i sur.*⁴³ $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} Bondi van der Waals radijusi pripadajućih atoma donora i akceptora vodikove veze (H 1,20 Å; O 1,52 Å; Cl 1,75 Å; Br 1,86 Å; I 1,98 Å) u C—H···X vodikovoj vezi.

Simetrijski operatori: (i) $-x, y, -z$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z$; (iii) $-x, y, -z+1$; (iv) $-x, y, -z+2$; (v) $x, -y+1, -z$; (vi) $x, -y+1, -z+1$; (vii) $x, -y+1, -z$; (viii) $x+1/2, -y+1/2, z$; (ix) $x+1/2, y-1/2, z$; (x) $x+1/2, -y+1/2, z$; (xi) $x-1, -y-1, -z-1$; (xii) $x-1, -y-1, -z$; (xiii) $-x+1, y, -z$; (xiv) $-x+1, y, -z+1$; (xv) $x+1/2, -y-2, z+1/4$; (xvi) $x+1/2, -y-2, z+5/4$.

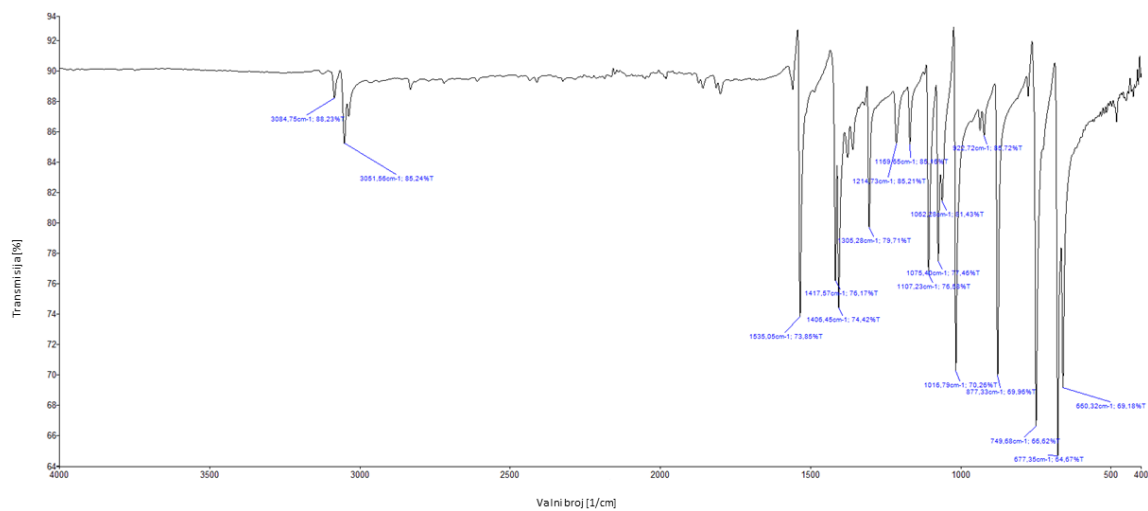
Tablica D6. Geometrijski parametri (Å, °) halogenskih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva 1–9.

D—X1…X2	$d(X1…X2) / \text{Å}$	$\angle (D—X…A) / ^\circ$	R_{X1X2}^a
1			
C2—Br1…Br1 ⁱ	3,786(10)	170,8(4)	1,02
C2—Br1…I1 ⁱ	3,826(8)	173,1(4)	0,99
C2—I1…I1 ⁱ	3,689(7)	176,5(3)	0,93
C2—I1…Br1 ⁱ	3,645(9)	174,2(3)	0,95
2			
C2—Br1…I1 ⁱⁱ	3,932(16)	176,1(8)	1,02
C2—I1…I1 ⁱⁱ	3,758(14)	169,8(6)	0,95
C2—I1…Br1 ⁱ	3,835(19)	168,2(6)	1,04
3			
C2—I2…I1 ⁱⁱⁱ	3,583(3)	175,80(15)	0,90
C2—Br1…I1 ⁱⁱⁱ	3,765(5)	177,6(3)	0,98
4			
C2—Br2…Br2 ⁱ	3,7819(9)	171,29(14)	1,02
6			
C2—Br1…Br2 ^{iv}	3,7363(11)	162,30(13)	1,00
7			
C2—Br1…Br1 ^v	3,786(11)	170,4(4)	1,02
8			
C2—Br2…Br2 ^{vi}	3,855(10)	136,2(4)	1,04
9			
C2—Br1…Br1 ^{vii}	3,600(6)	161,7(2)	0,97
C2—Br1…Cl1 ^{viii}	3,666(10)	161,1(3)	1,02
C2—Cl1…Br1 ^{vii}	3,792(11)	154,8(6)	1,05

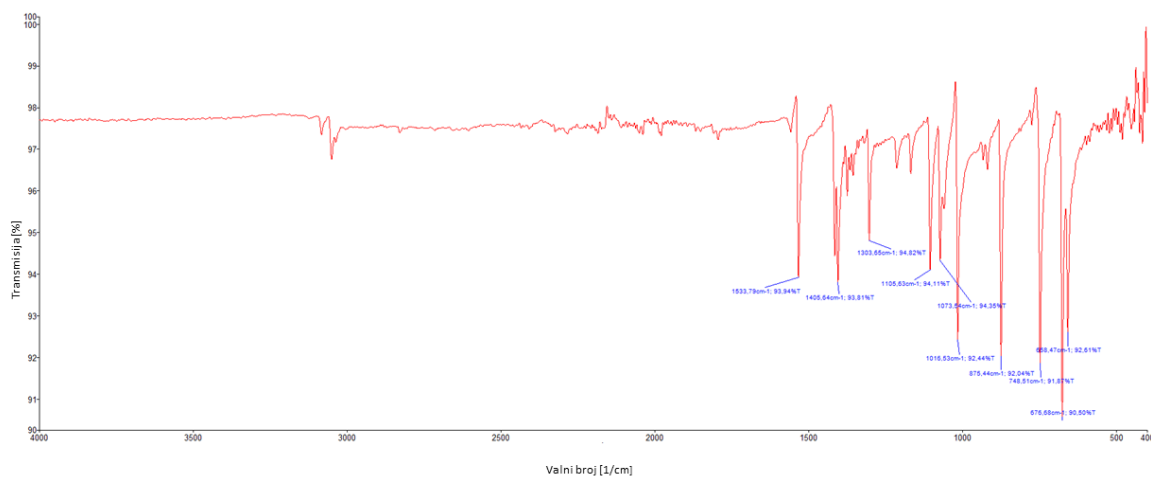
^a Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *i sur.*⁴⁴, $R_{X1X2} = d(X1…X2) / (r1 + r2)$, gdje su $r1$ i $r2$ Bondi van der Waalsovi radijusi odgovarajućih halogenih atoma (Cl 1,75 Å; Br 1,86 Å; I 1,98) Å u D—X1…X2 halogenskoj vezi.

Simetrijski operatori: (i) $x, -y+1, -z+2$; (ii) $x, -y+1, -z+1$; (iii) $x+1/2, y+1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (v) $-x-1, y, -z-2$; (vi) $-x+1, y, -z+1$; (vii) $-1+y, -5/2-x, 1/4+z$.

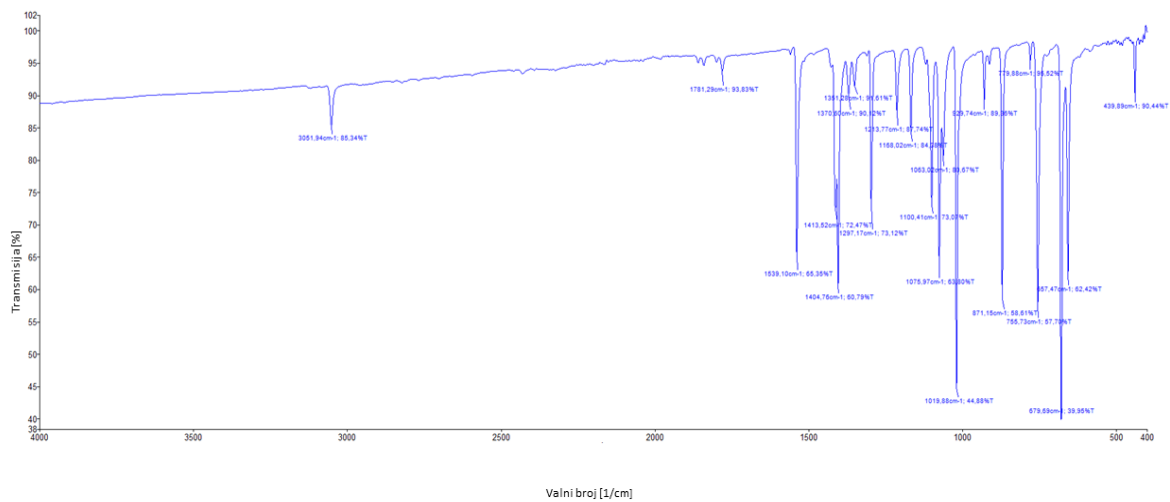
7.2. IR spektroskopija



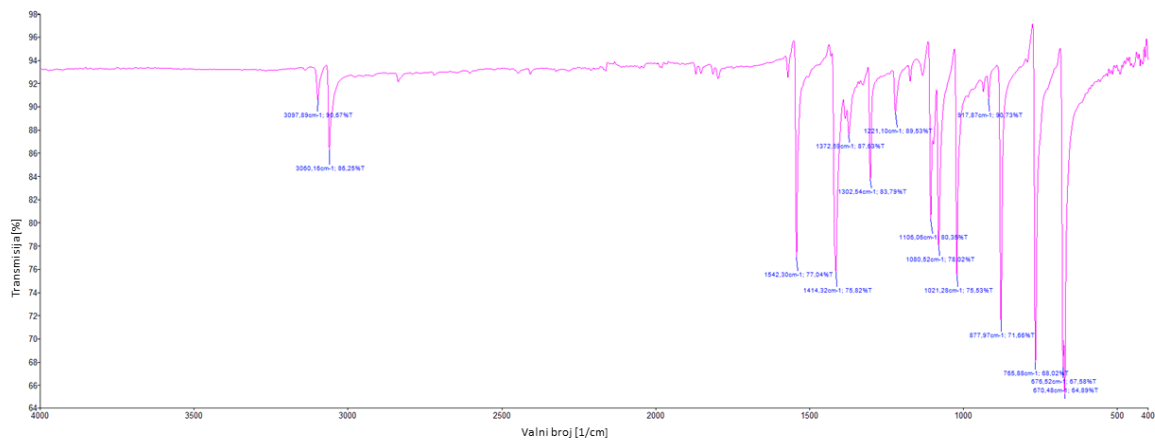
Slika D1. IR spektar $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1).



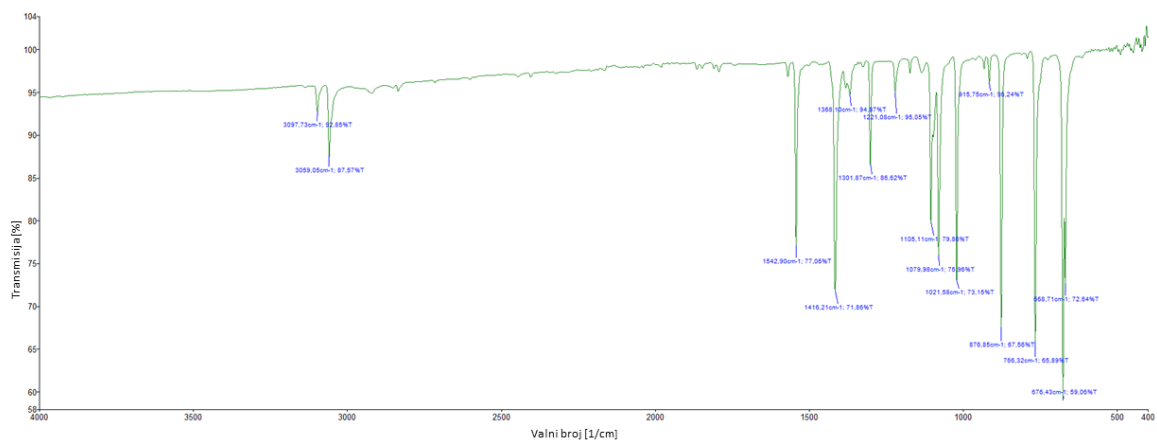
Slika D2. IR spektar $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2).



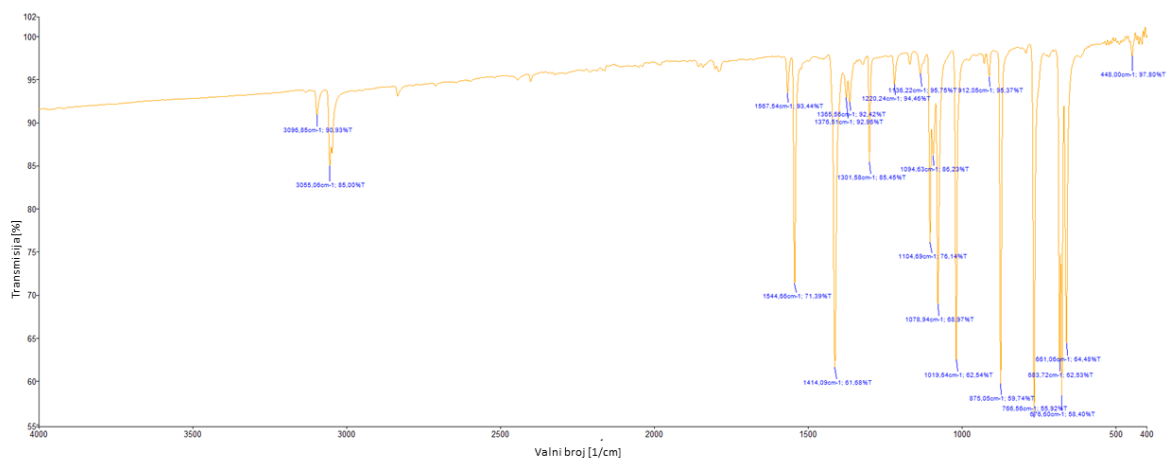
Slika D3. IR spektar $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3).



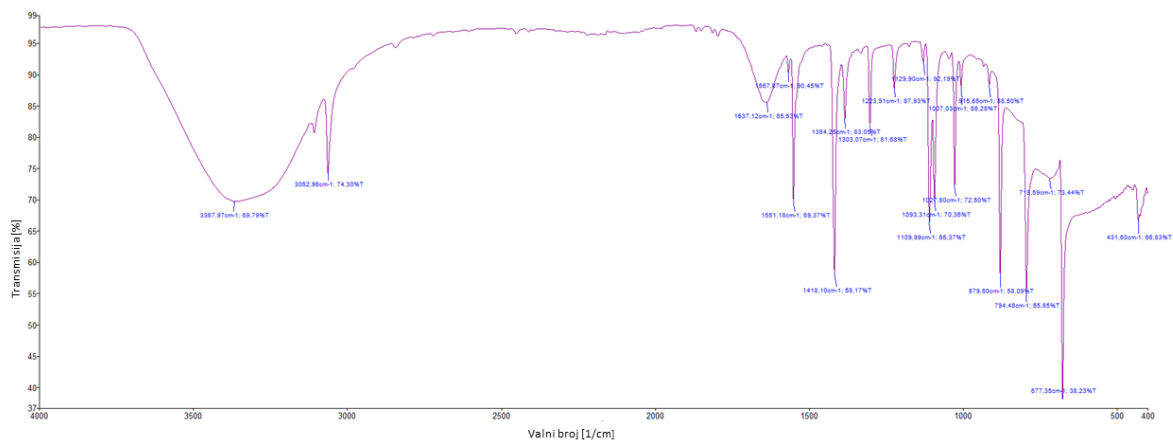
Slika D4. IR spektar $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4).



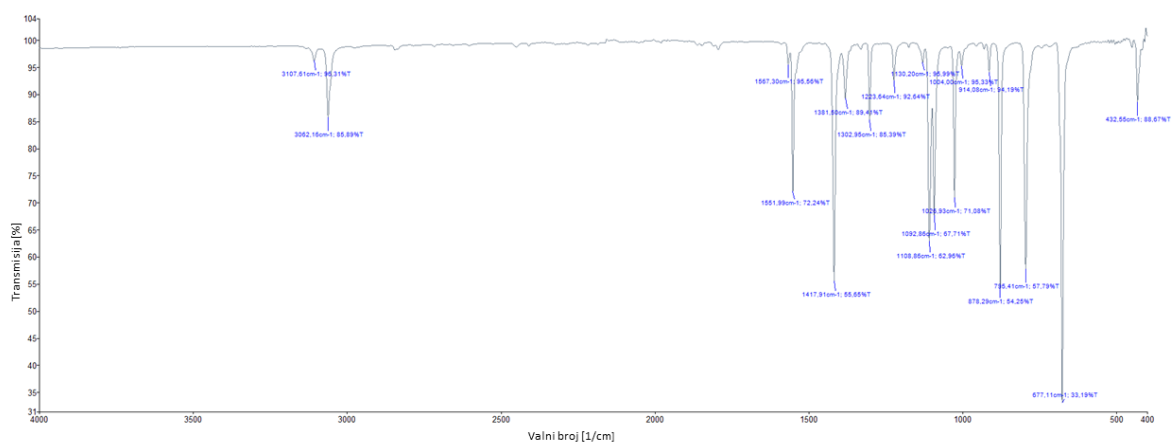
Slika D5. IR spektar $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5).



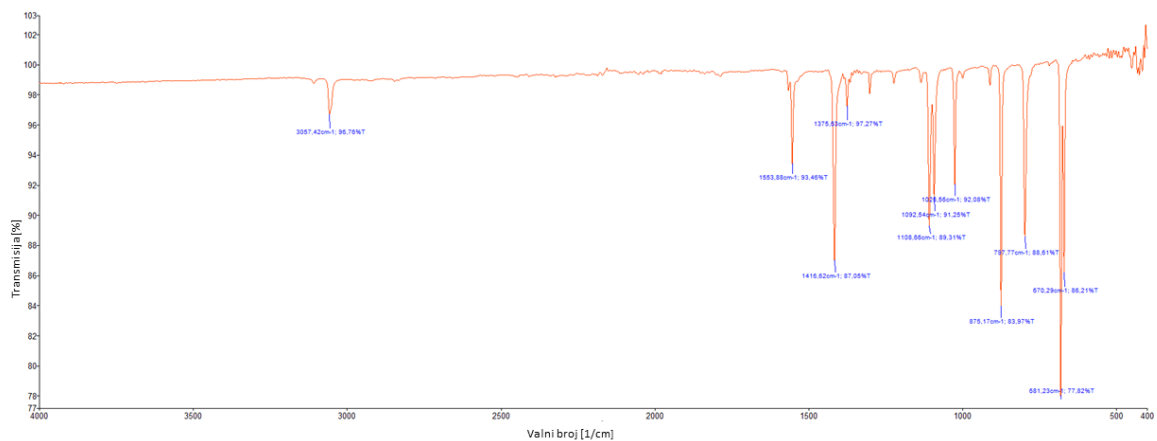
Slika D6. IR spektar $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6).



Slika D7. IR spektar $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7).

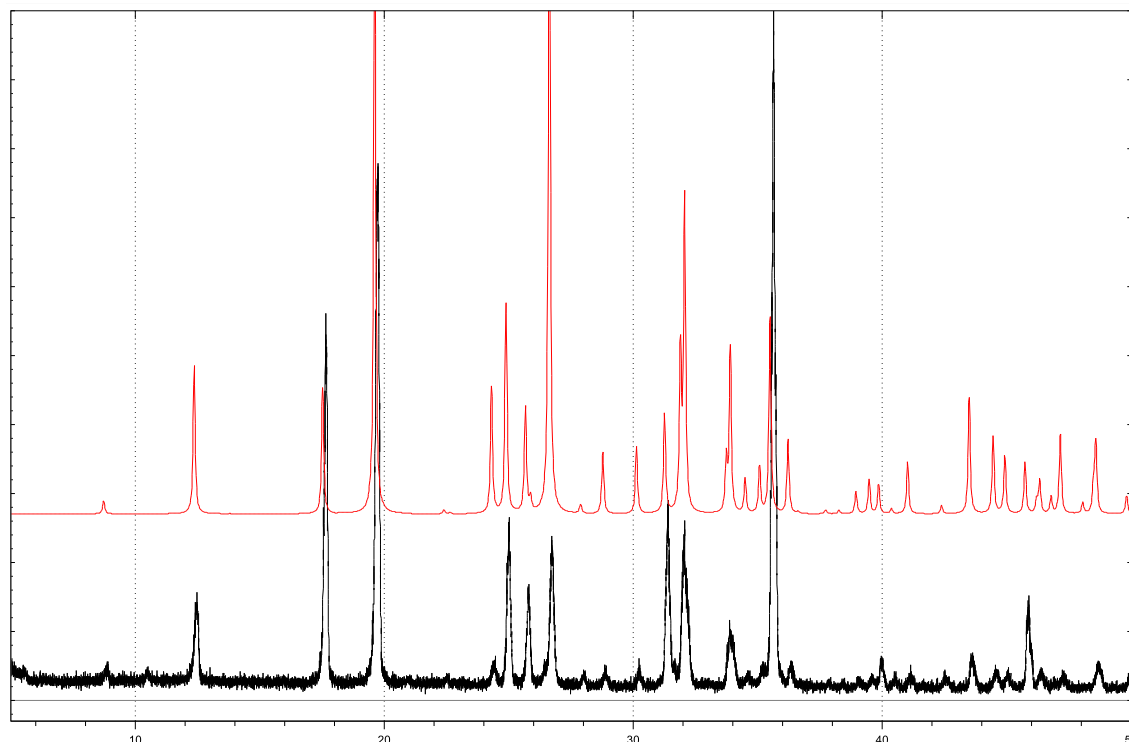


Slika D8. IR spektar $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8).

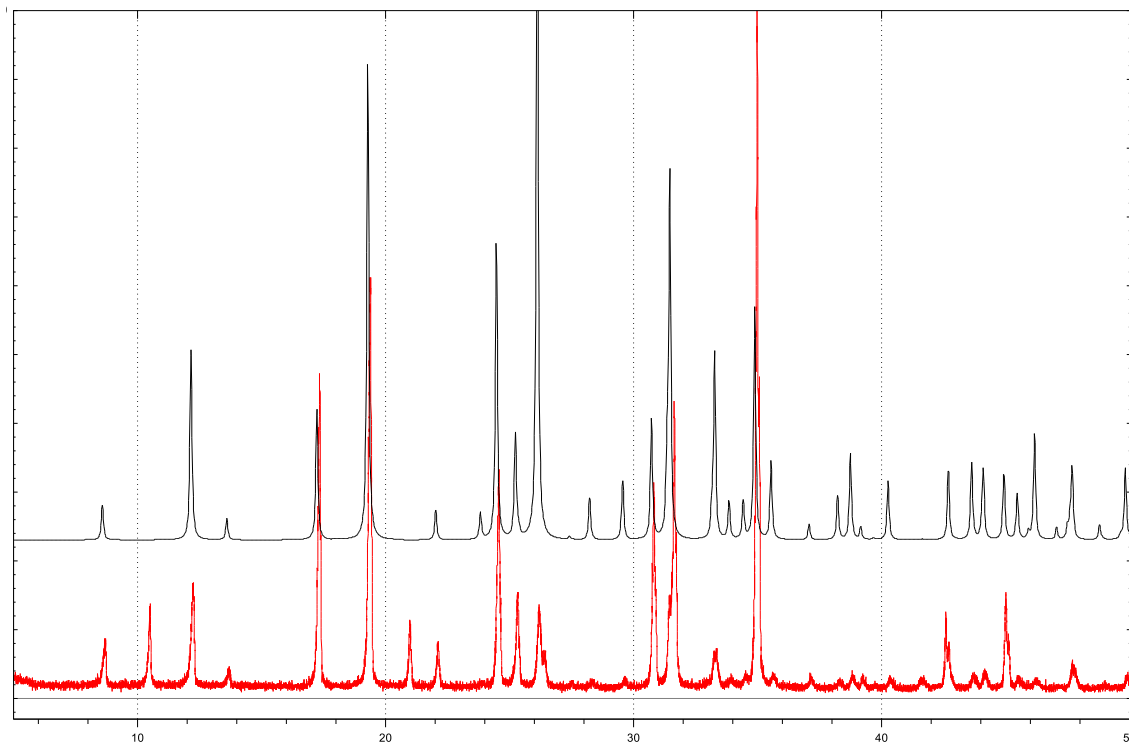


Slika D9. IR spektar $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9).

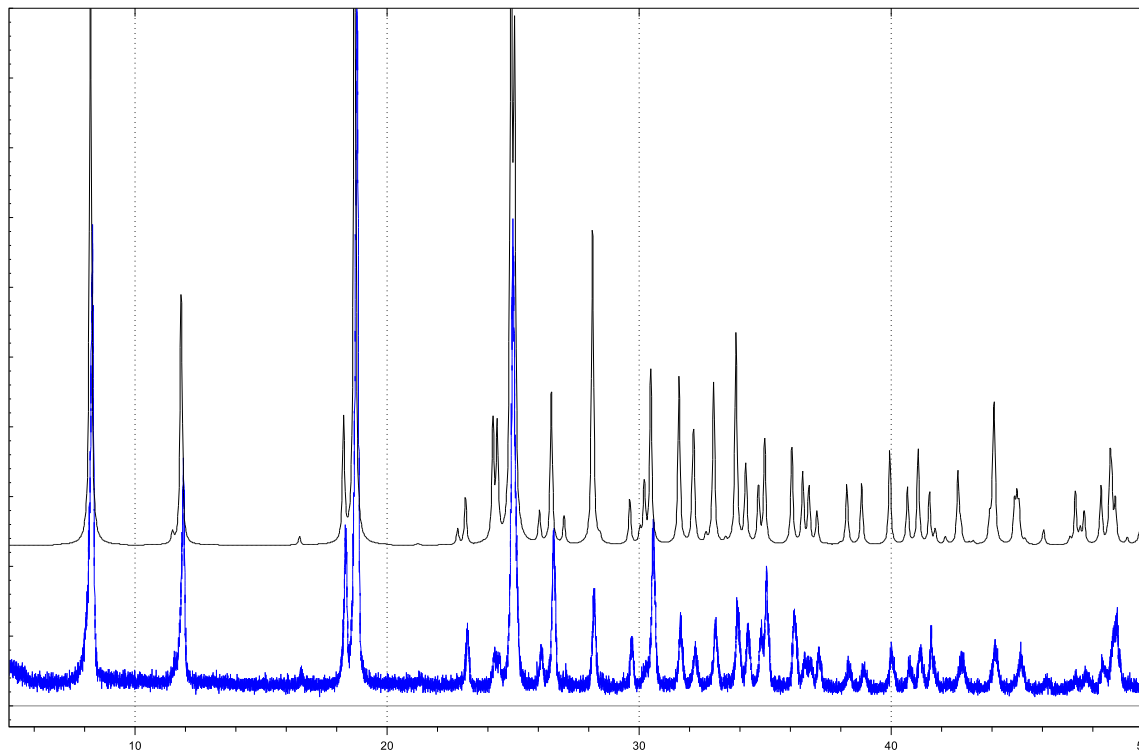
7.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku



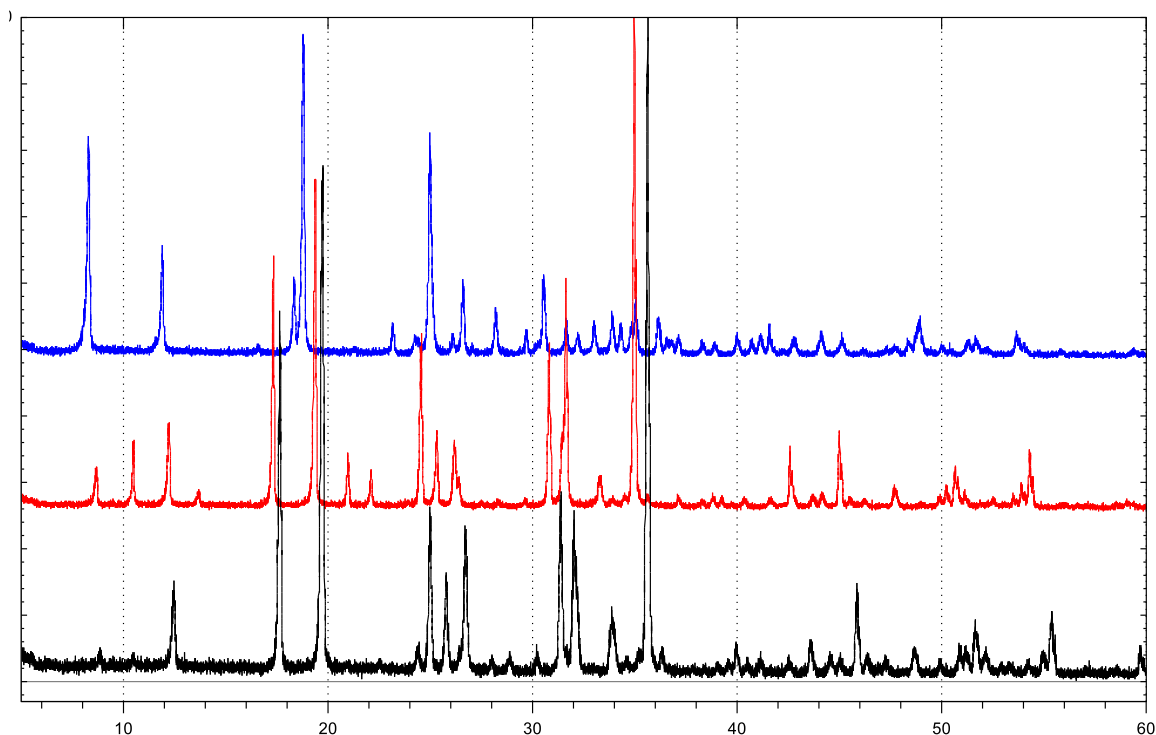
Slika D10. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1), eksperimentalno (crno) i teorijski (crveno).



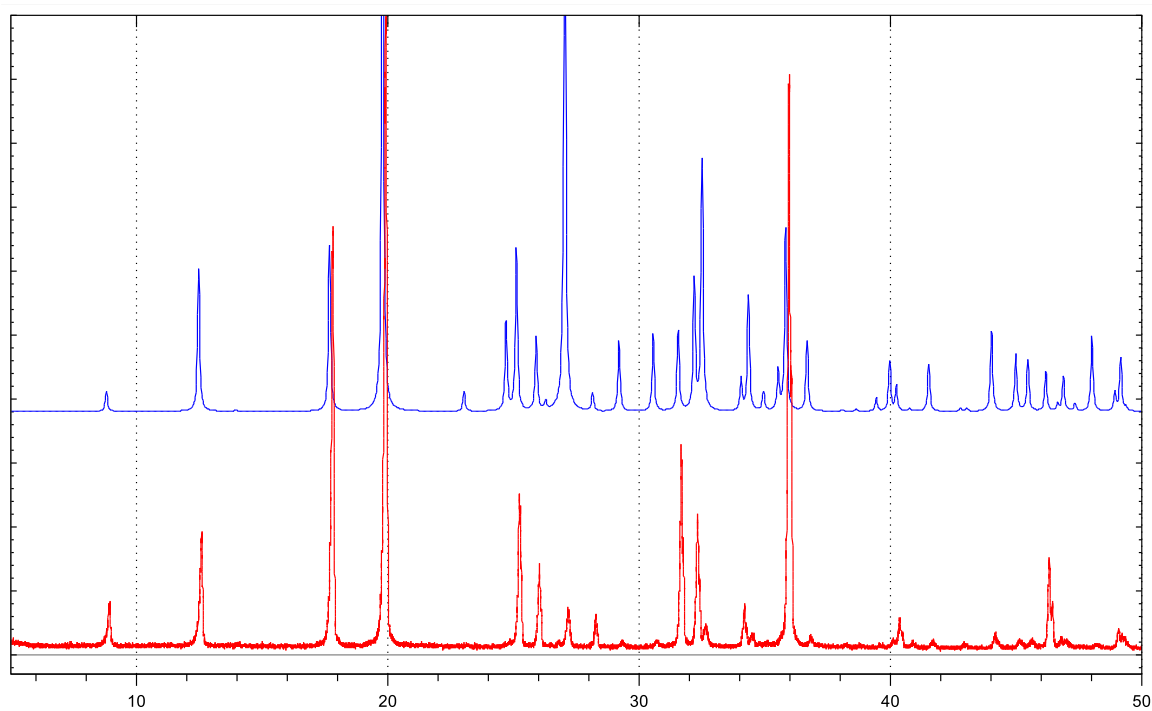
Slika D11. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2), eksperimentalno (crveno) i teorijski (crno).



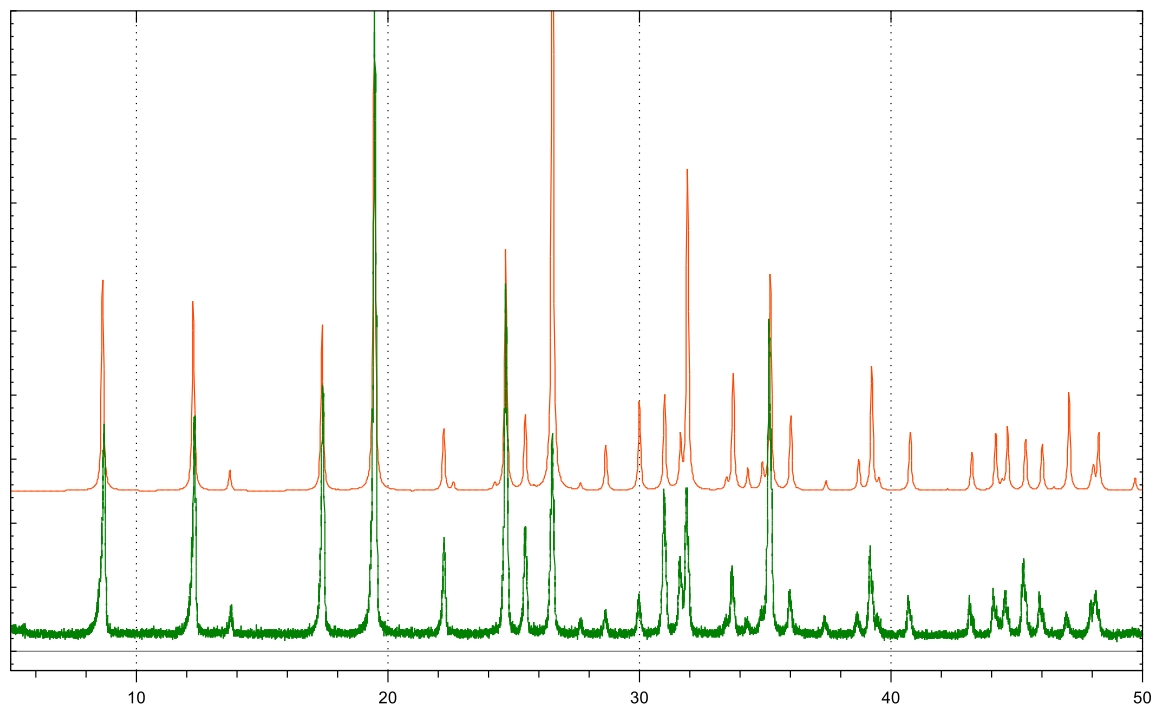
Slika D12. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3), eksperimentalno (plavo) i teorijski (crno).



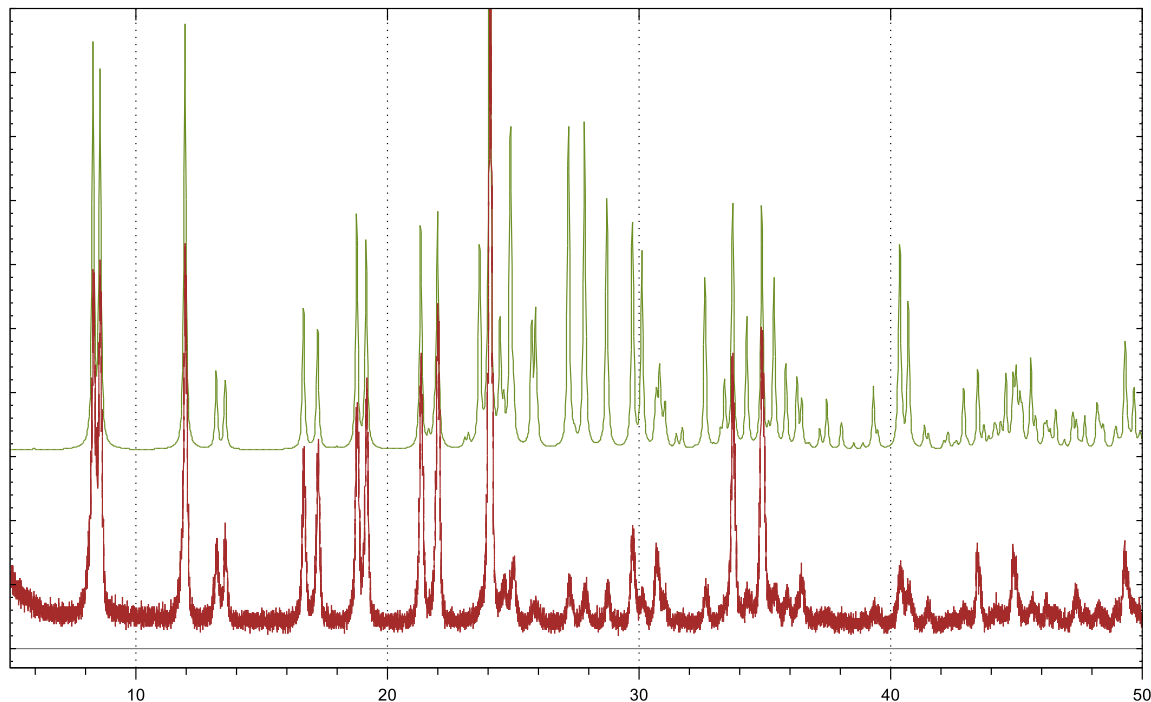
Slika D13. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1) (crno), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2) (crveno) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3) (plavo).



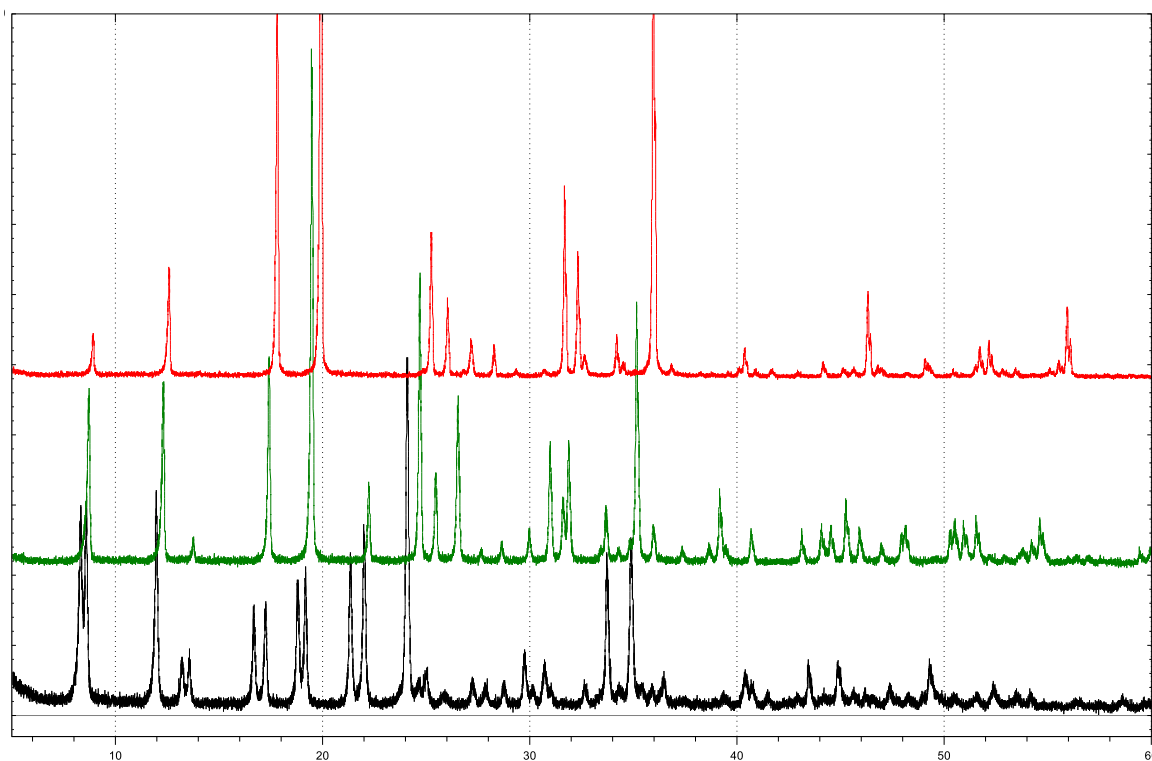
Slika D14. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4), eksperimentalno (crveno) i teorijski (plavo).



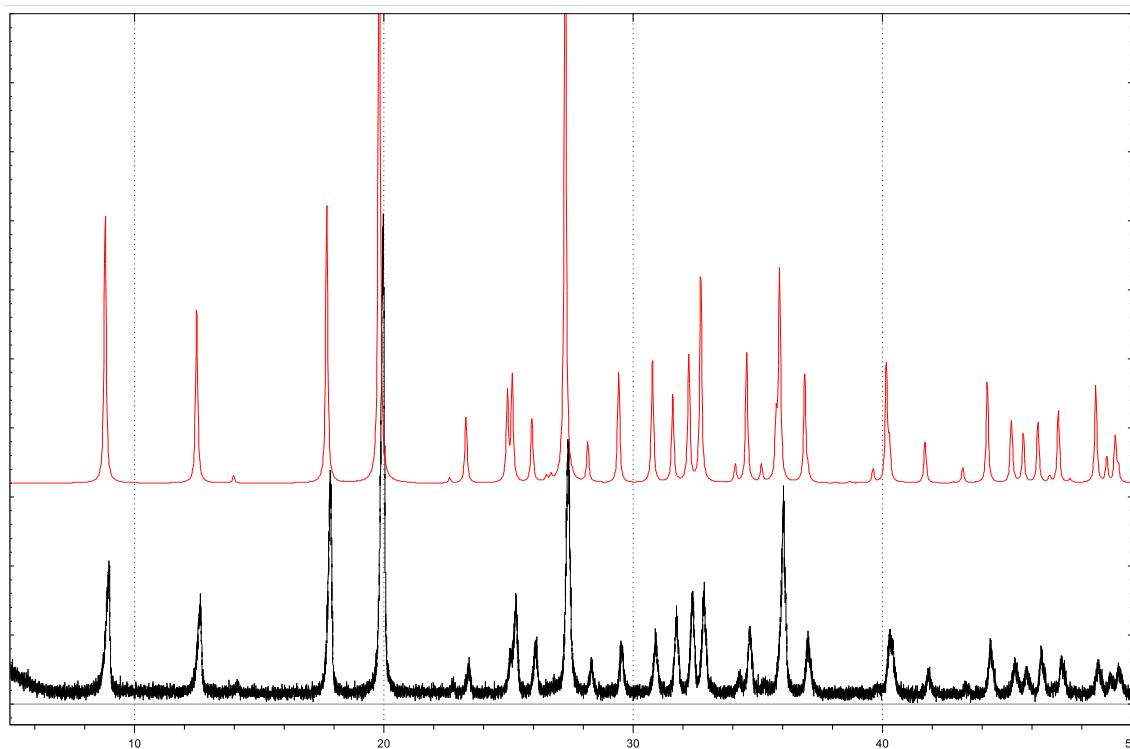
Slika D15. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5), eksperimentalno (zeleno) i teorijski (crveno).



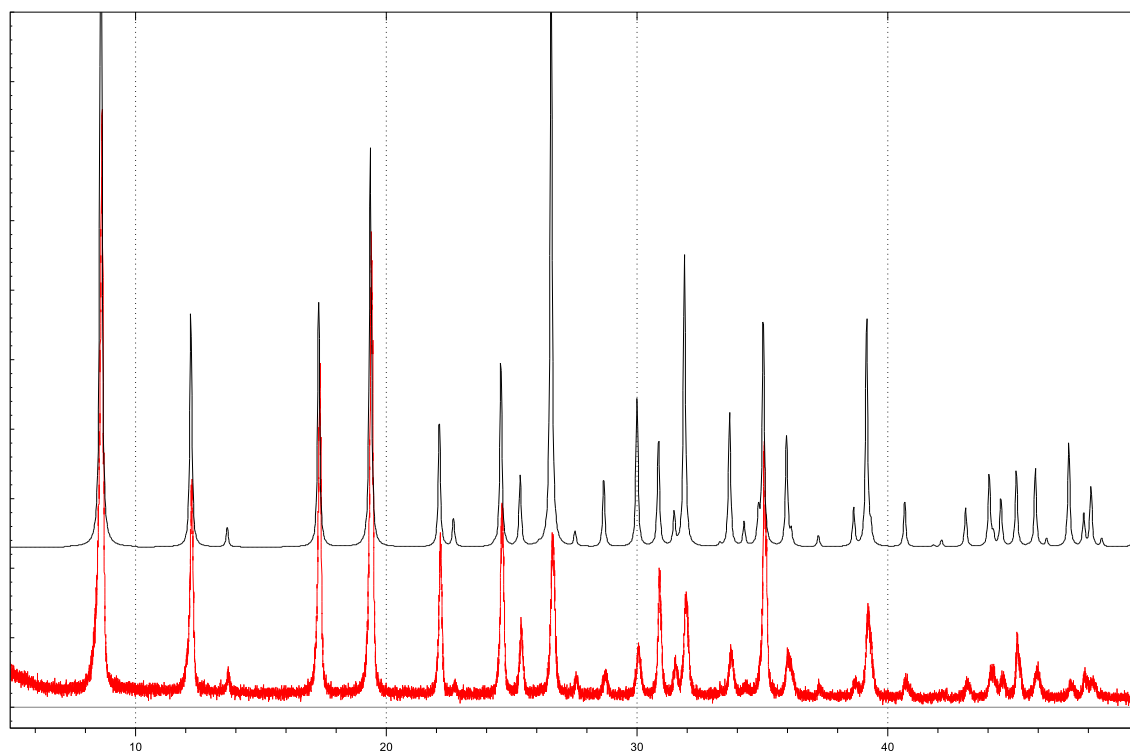
Slika D16. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6), eksperimentalno (crveno) i teorijski (zeleno).



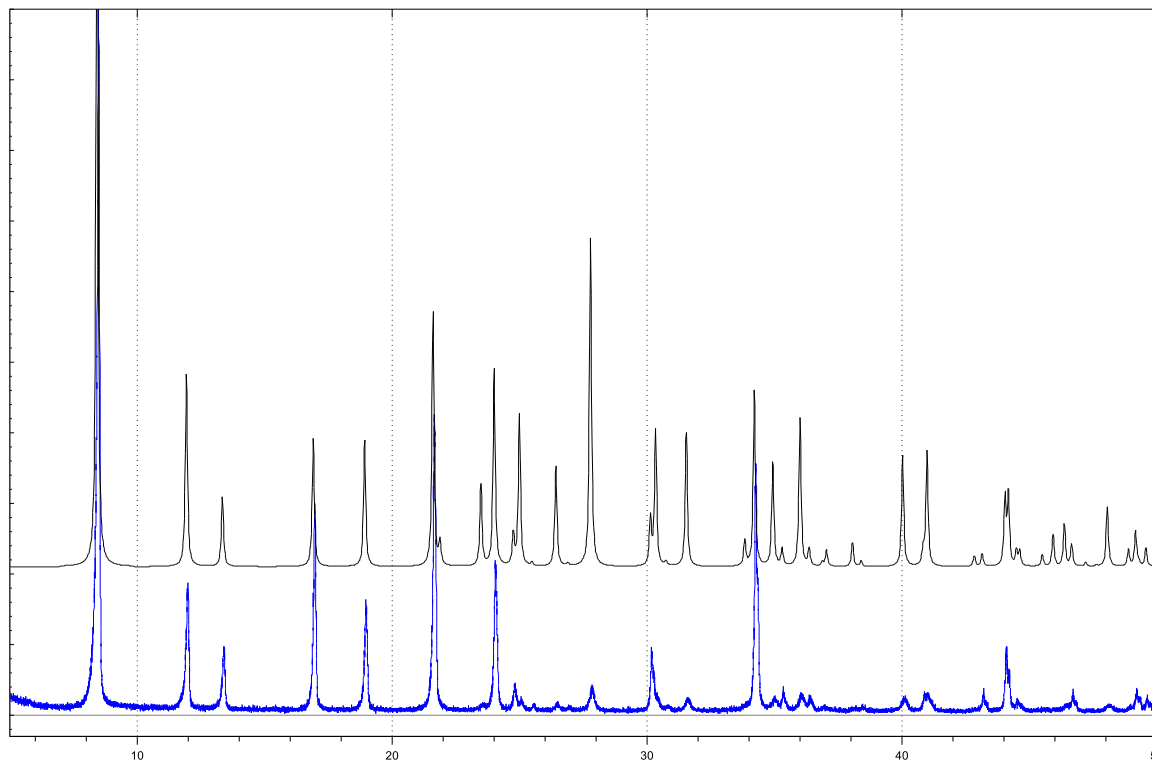
Slika D17. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4) (crveno), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5) (zeleno) i $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6) (crno).



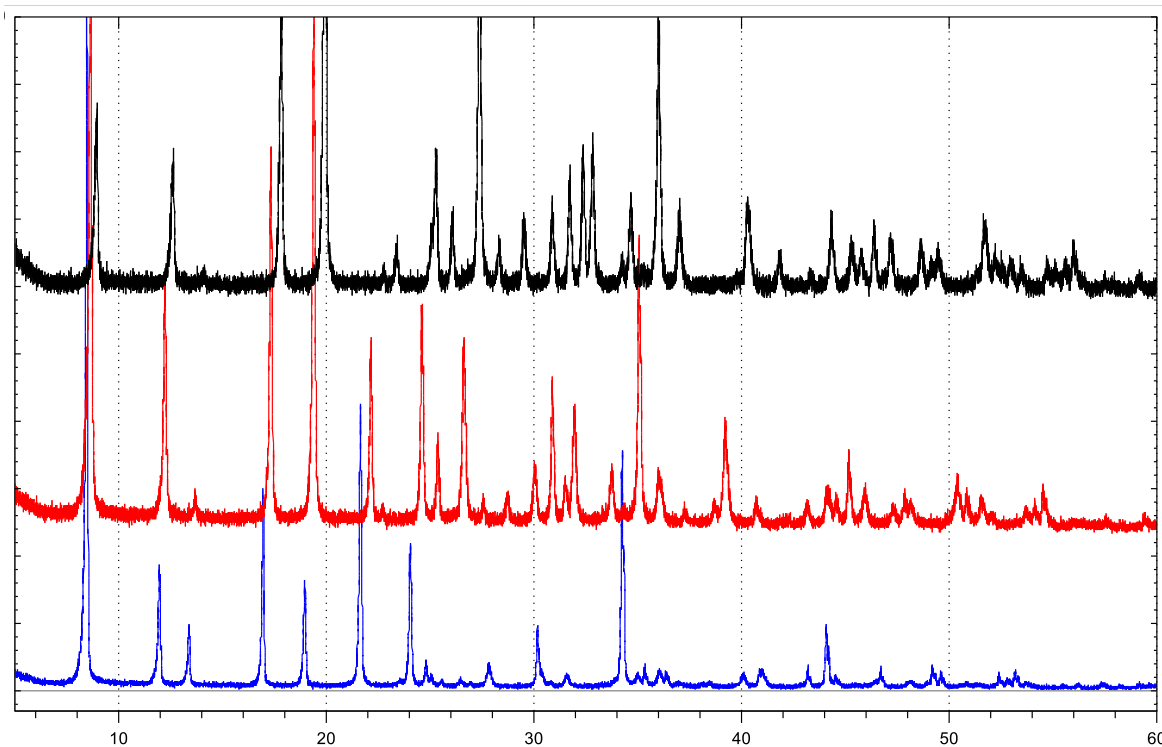
Slika D18. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7), eksperimentalno (crno) i teorijski (crveno).



Slika D19. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8), eksperimentalno (crveno) i teorijski (crno).

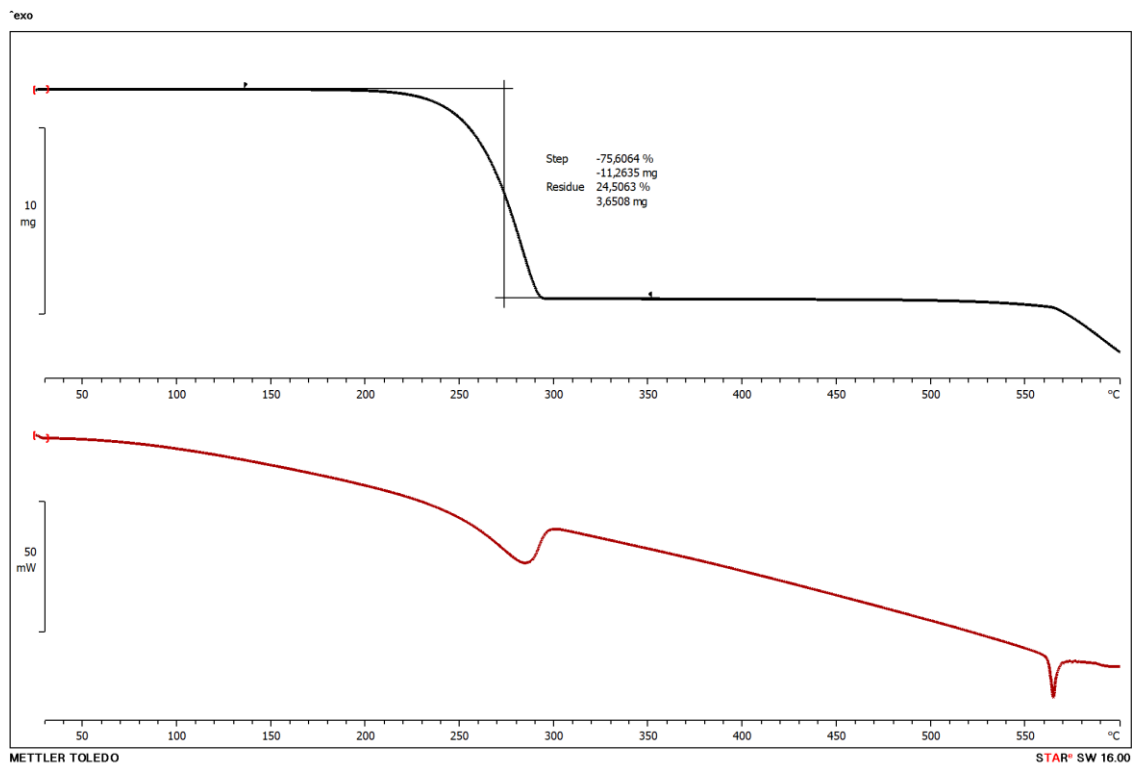
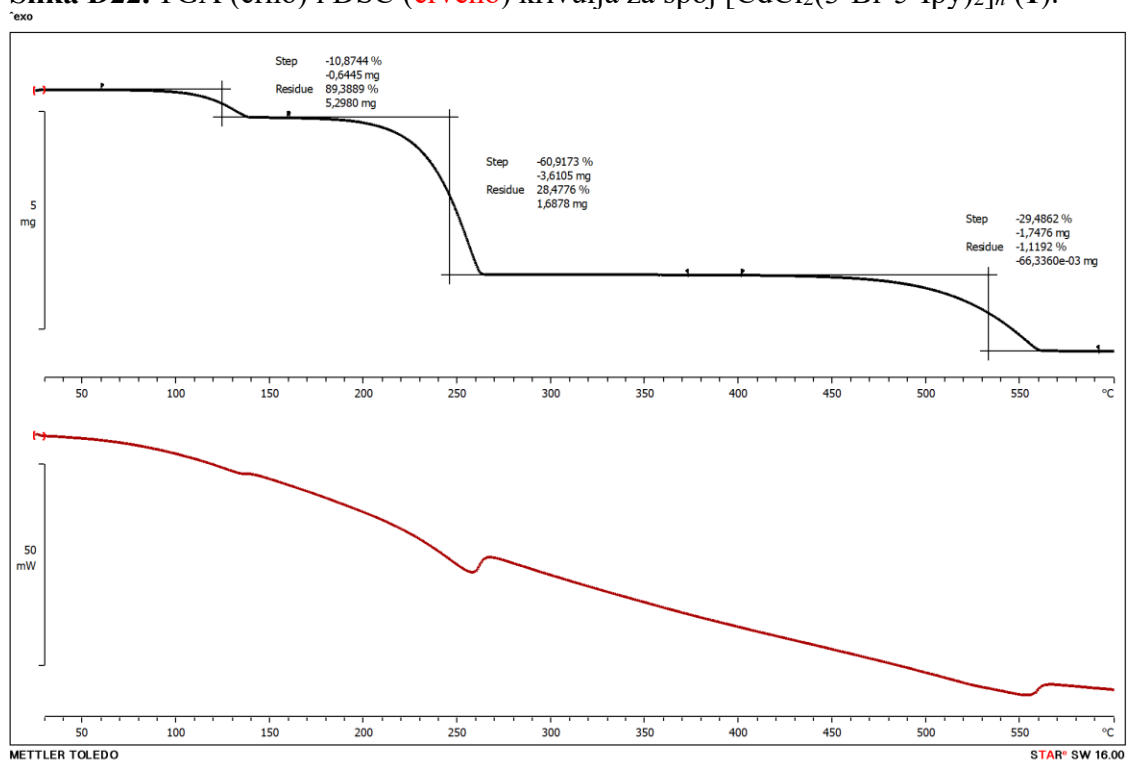


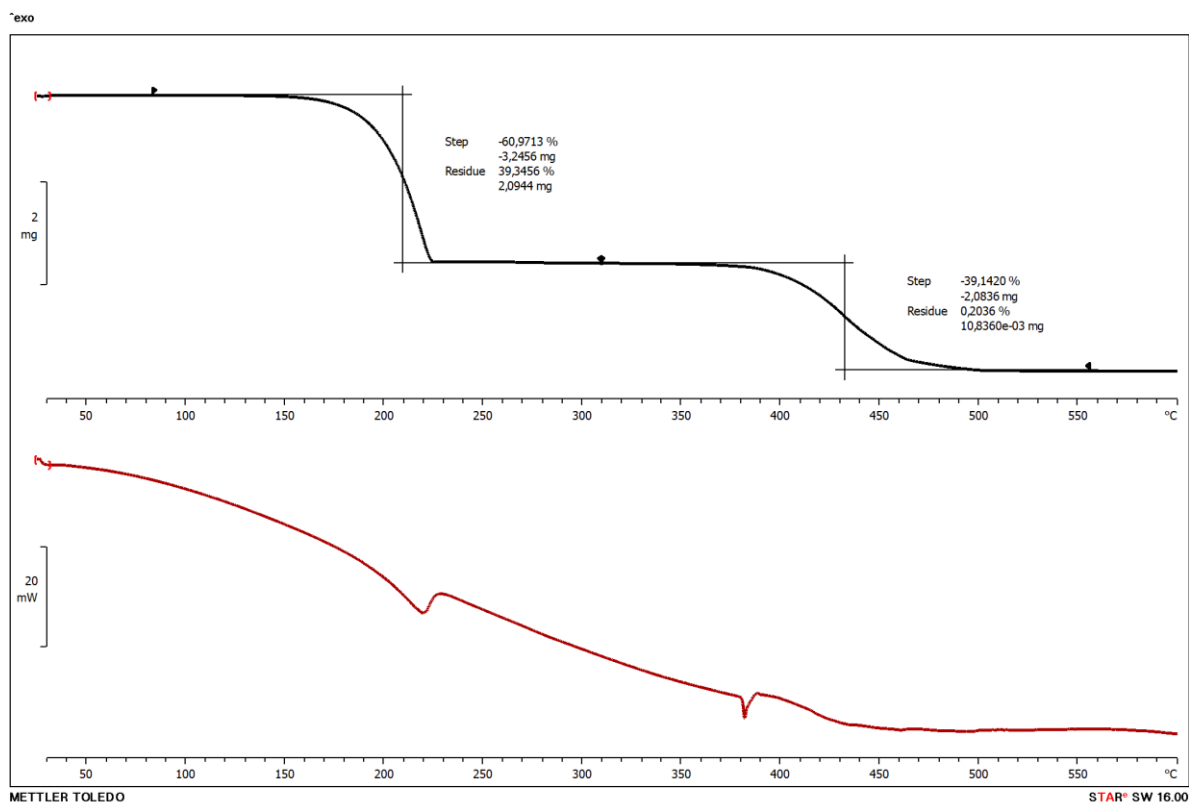
Slika D20. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9), eksperimentalno (plavo) i teorijski (crno).



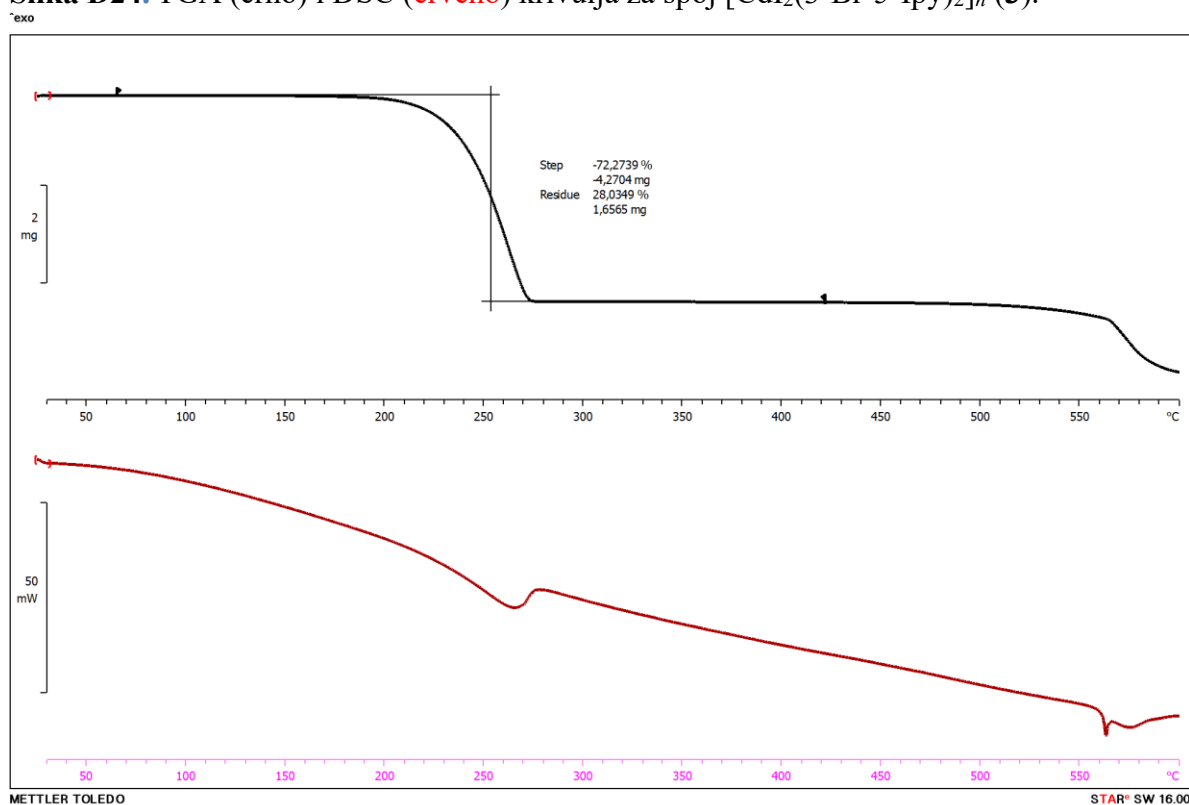
Slika D21. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka spojeva $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7) (crno), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8) (crveno) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9) (plavo).

7.4. Termička analiza

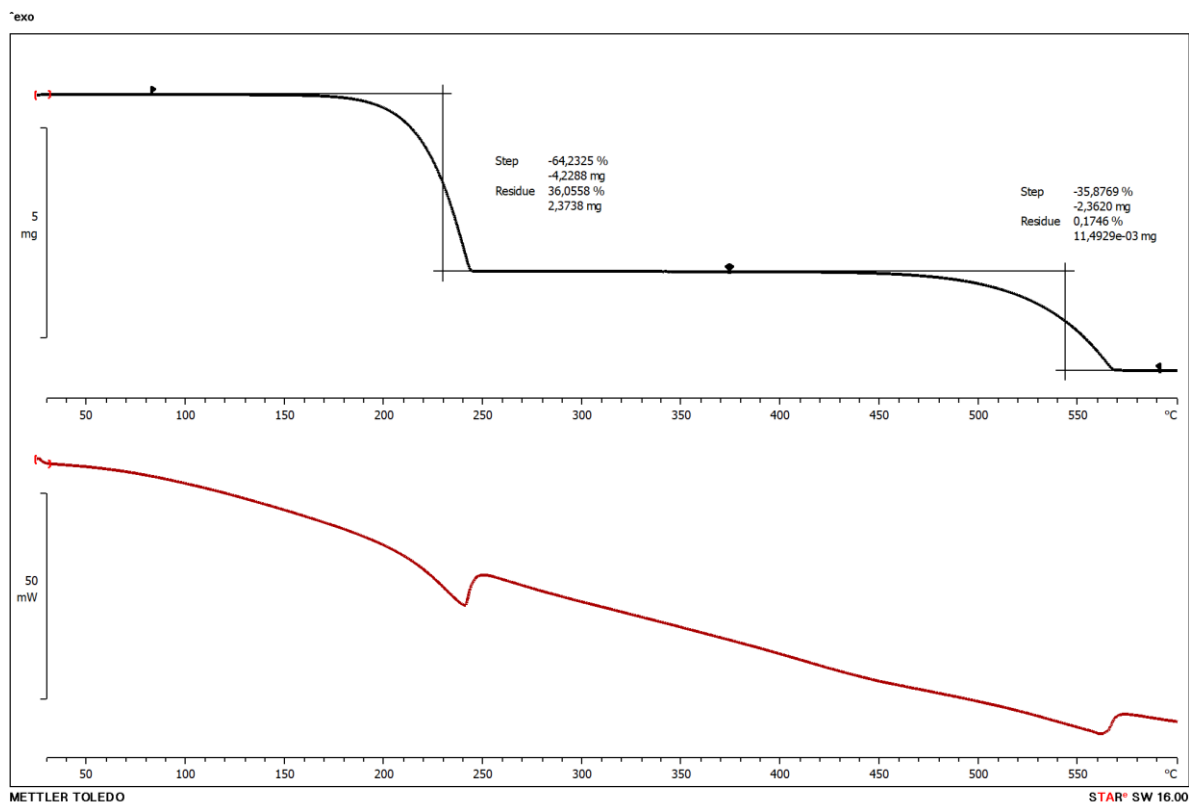
Slika D22. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (1).Slika D23. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (2).



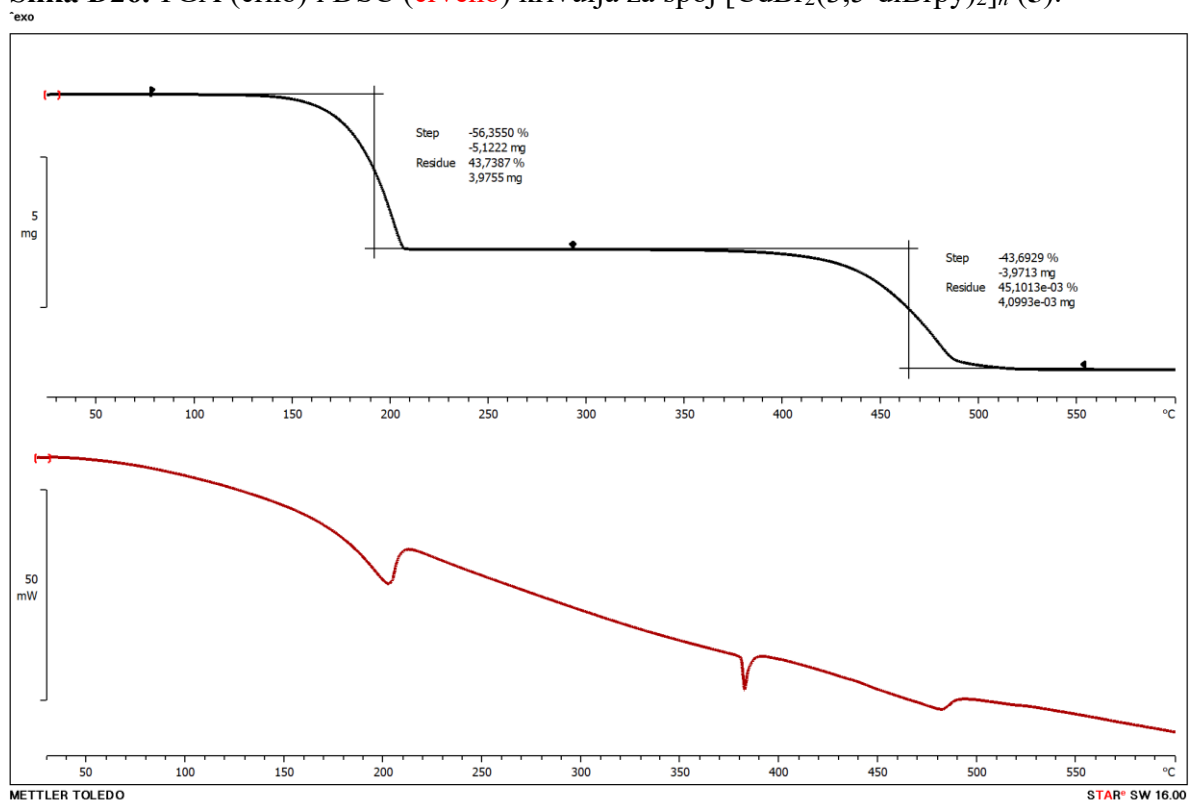
Slika D24. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Ipy})_2]_n$ (3).



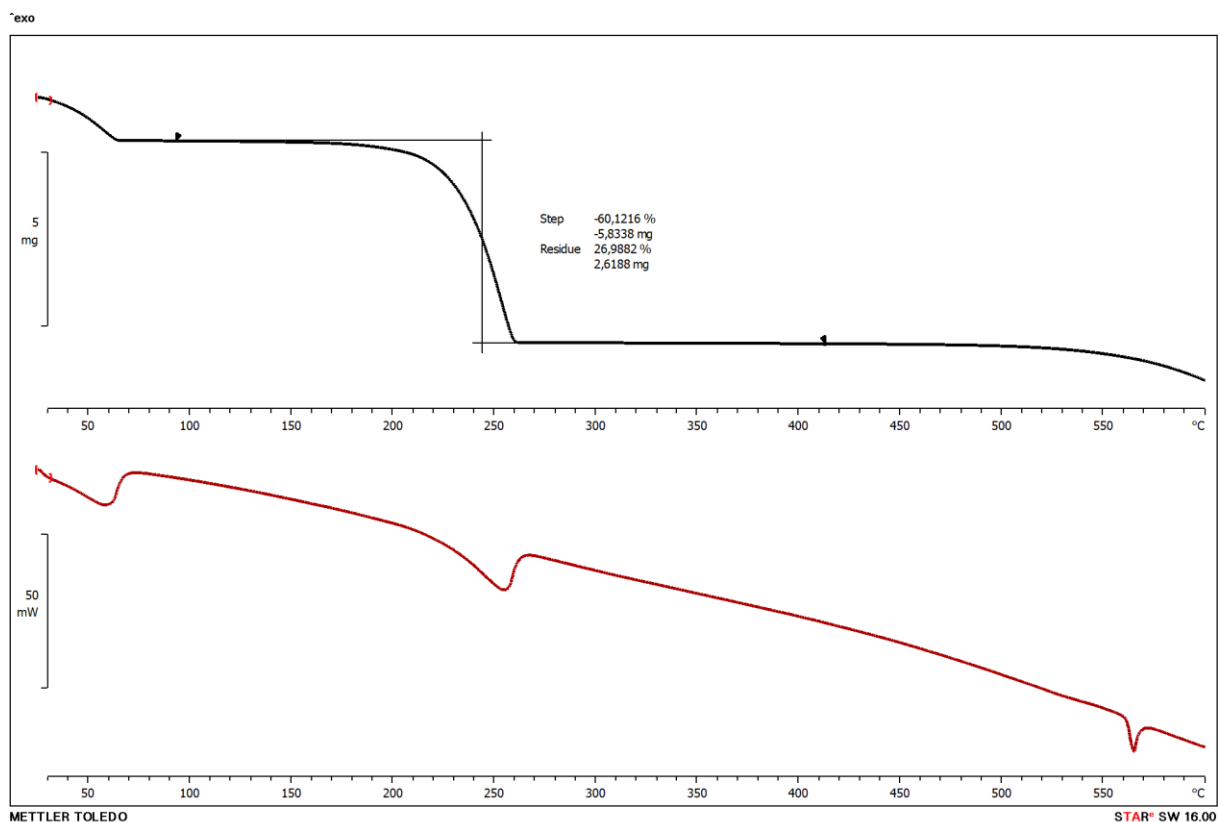
Slika D25. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdCl}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (4).



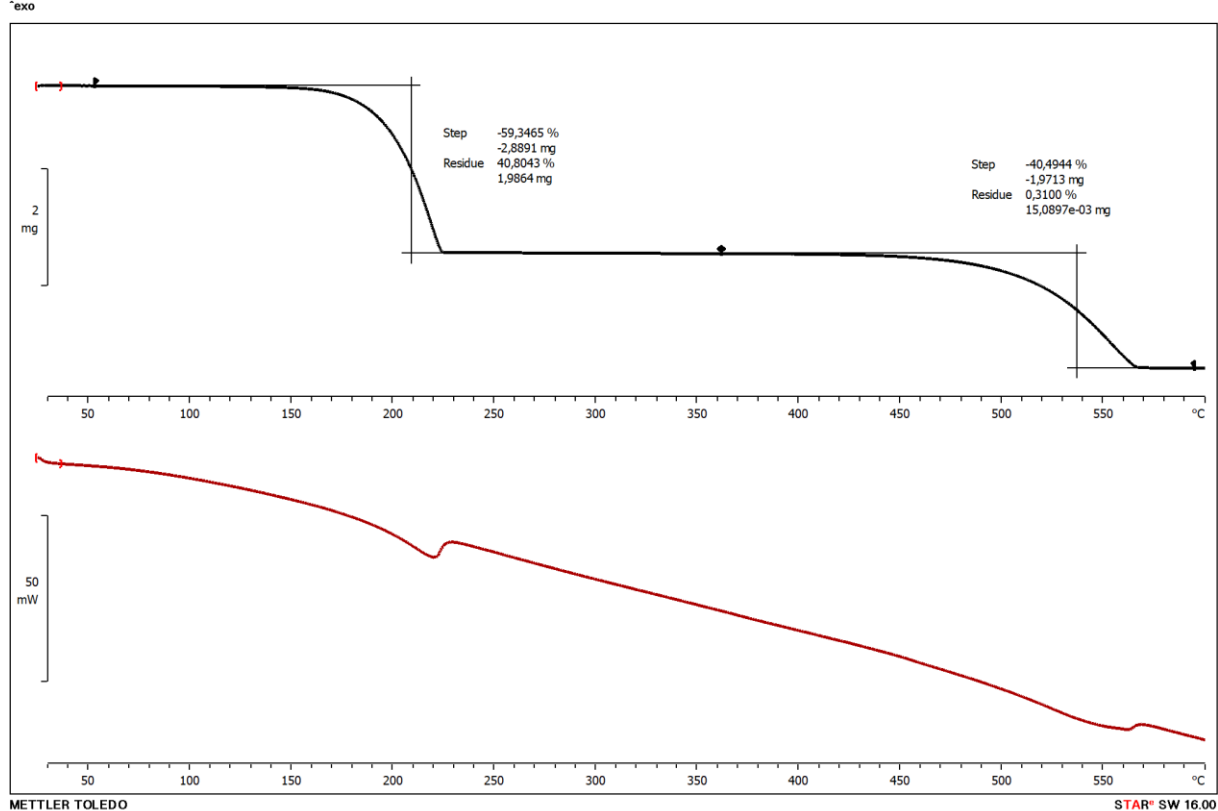
Slika D26. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (5).



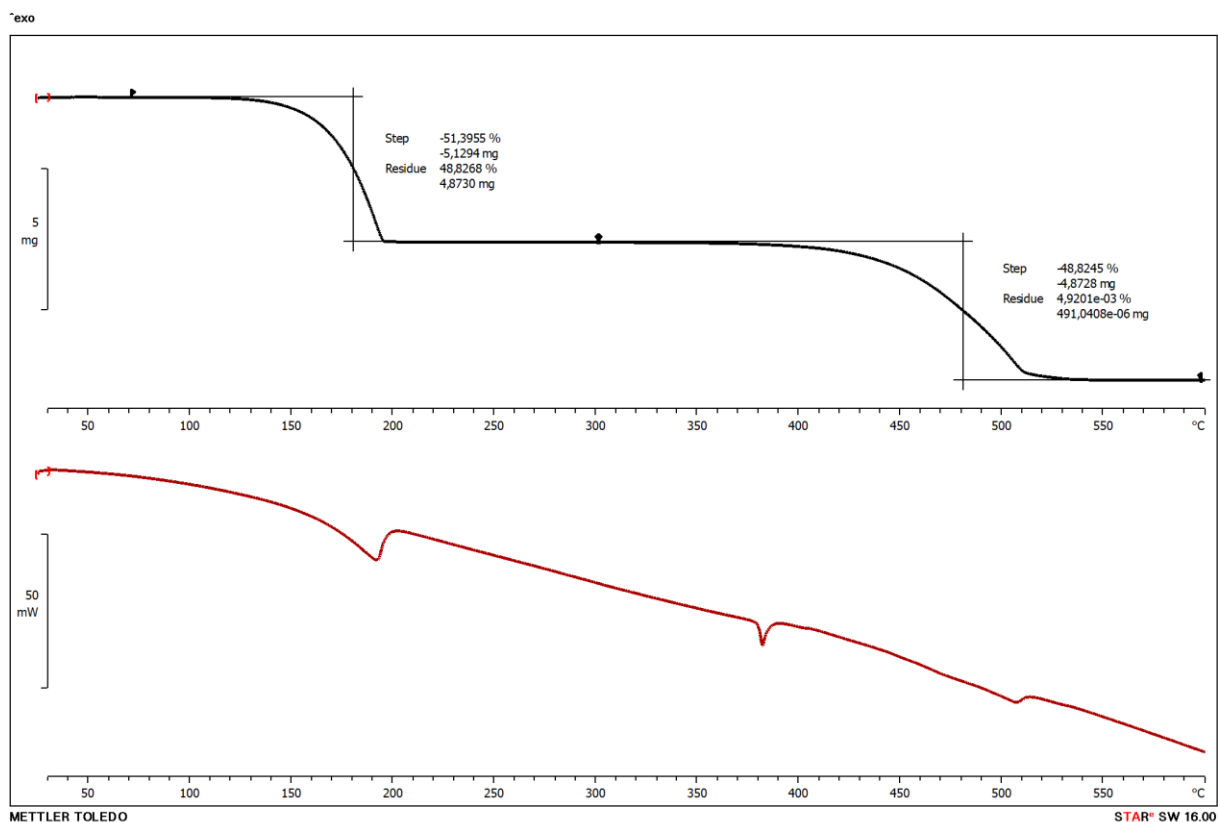
Slika D27. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdI}_2(3,5\text{-diBrpy})_2]_n$ (6).



Slika D28. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdCl}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (7).

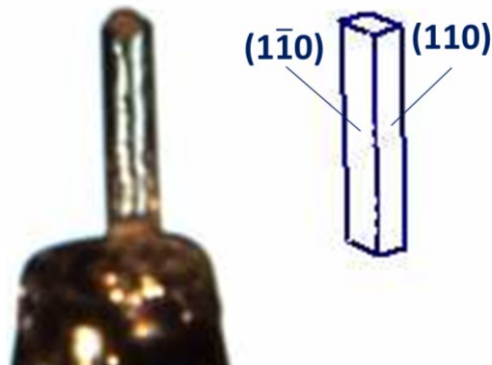


Slika D29. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdBr}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (8).

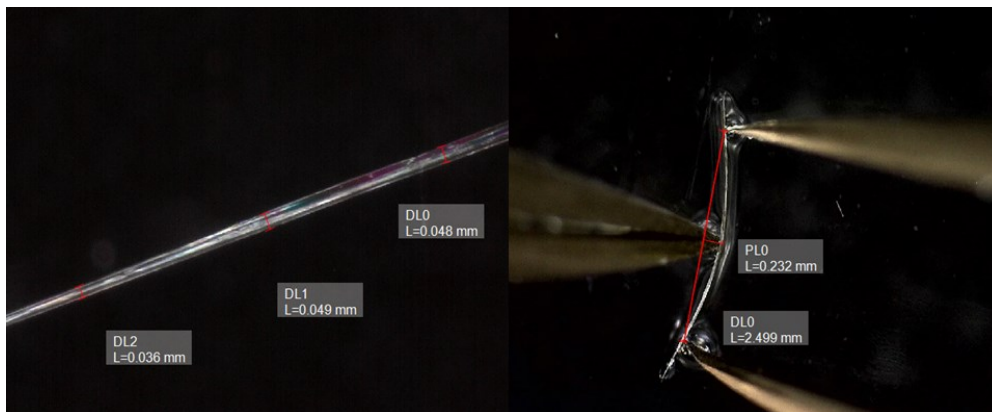


Slika D30. TGA (crno) i DSC (crveno) krivulja za spoj $[\text{CdI}_2(3\text{-Br-5-Clpy})_2]_n$ (9).

7.5. Mehanička ispitivanja



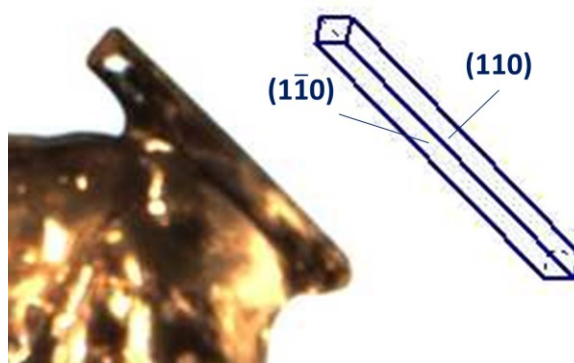
Slika D31. Morfologija kristala spoja 1 s indeksiranim kristalnim plohama.



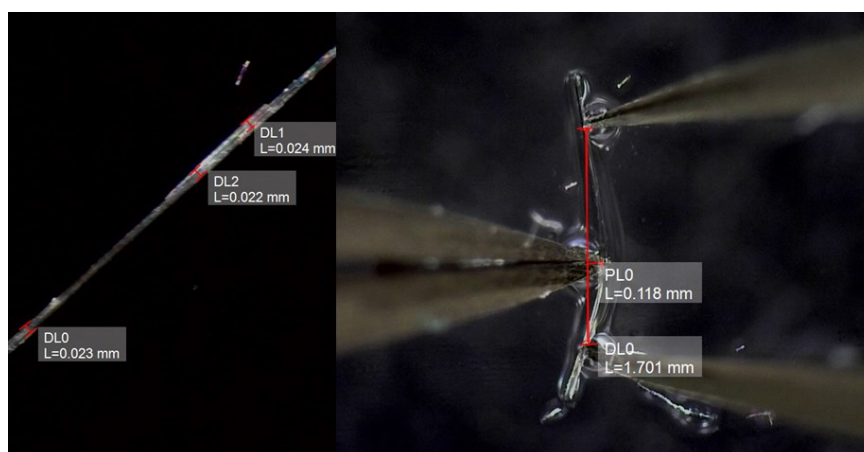
Slika D32. Eksperiment savijanja kristala spoja 1 (uzorak 4). Lijevo su prikazane vrijednosti za debljinu kristala, a desno maksimalni pomak i duljina kristala.

Tablica D7. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 1. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	1	0,075	2,414	0,098	7,482	0,499
2	1	0,039	2,990	0,328	3,571	0,546
3	1	0,072	2,072	0,079	6,833	0,524
4	1	0,043	2,499	0,232	3,481	0,618
SREDNJA VRIJEDNOST						0,547



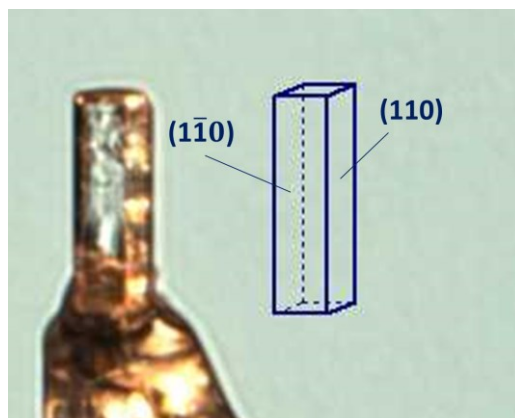
Slika D33. Morfologija kristala spoja 2 s indeksiranim kristalnim plohama.



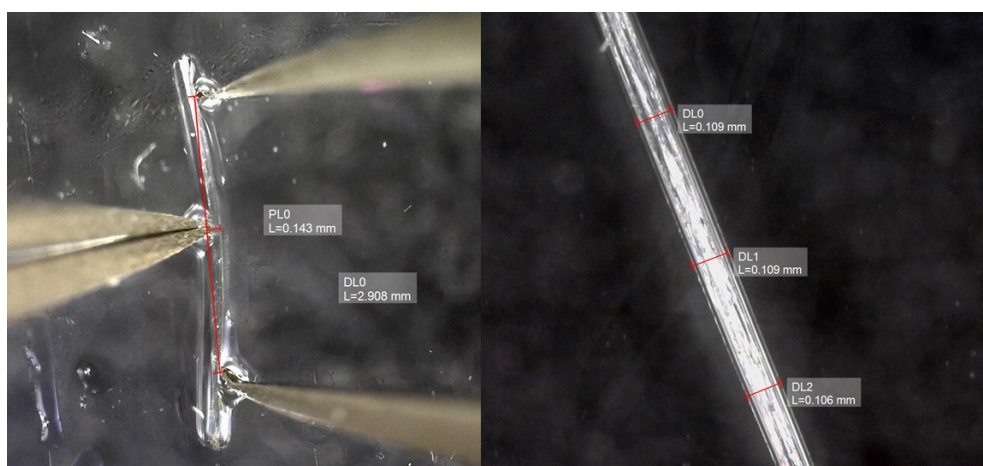
Slika D34. Eksperiment savijanja kristala spoja 2 (uzorak 2). Lijevo su prikazane vrijednosti za debljinu kristala, a desno maksimalni pomak i duljina kristala.

Tablica D8. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 2. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	2	0,033	1,473	0,081	3,389	0,487
2	2	0,023	1,701	0,118	3,124	0,368
3	2	0,048	3,189	0,193	6,683	0,359
4	2	0,027	3,105	0,439	2,965	0,455
5	2	0,025	2,167	0,186	3,249	0,385
6	2	0,038	4,238	0,335	6,869	0,277
SREDNJA VRIJEDNOST						0,388



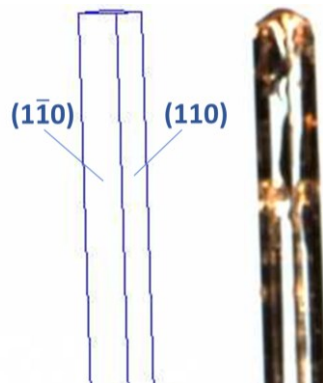
Slika D35. Morfologija kristala spoja 3 s indeksiranim kristalnim plohami.



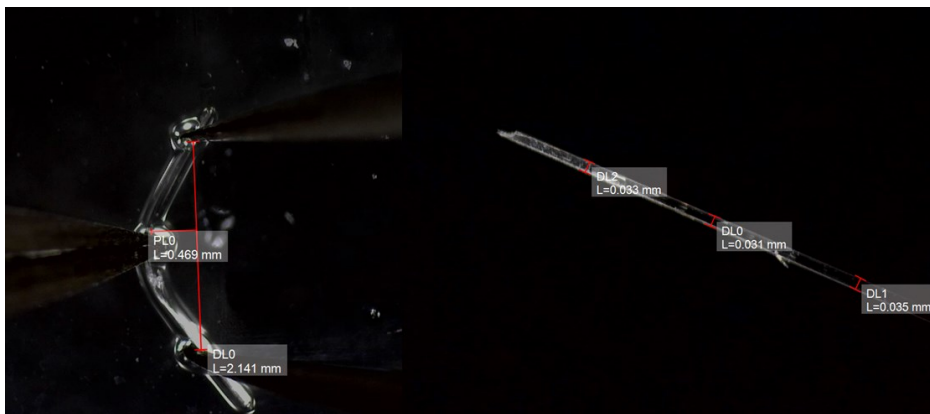
Slika D36. Eksperiment savijanja kristala spoja 3 (uzorak 4). Lijevo su prikazane vrijednosti maksimalnog pomaka i duljine kristala, a desno debljina kristala.

Tablica D9. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 3. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	3	0,090	2,049	0,079	6,683	0,676
2	3	0,089	1,695	0,051	7,067	0,630
3	3	0,096	2,061	0,072	7,411	0,648
4	3	0,108	2,908	0,143	7,464	0,672
SREDNJA VRIJEDNOST						0,656



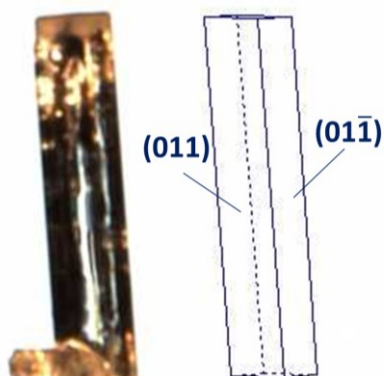
Slika D37. Morfologija kristala spoja 4 s indeksiranim kristalnim plohama.



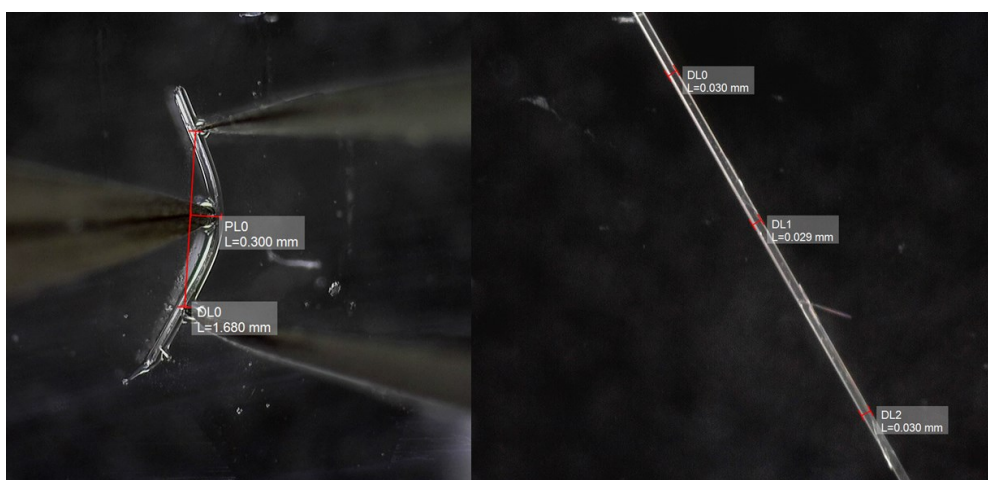
Slika D38. Eksperiment savijanja kristala spoja 4 (uzorak 2). Lijevo su prikazane vrijednosti maksimalnog pomaka i duljine kristala, a desno tri izmjerene debljine kristala.

Tablica D10. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 4. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	4	0,058	2,134	0,174	3,359	0,863
2	4	0,033	2,141	0,469	1,456	0,893
3	4	0,024	1,740	0,308	1,383	0,868
4	4	0,030	2,627	0,388	2,417	0,621
5	4	0,095	3,286	0,224	6,138	0,774
SREDNJA VRIJEDNOST						0,804



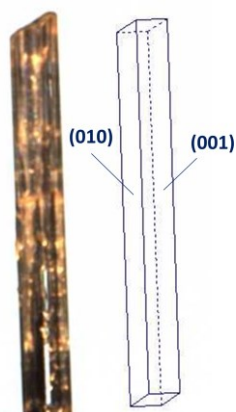
Slika D39. Morfologija kristala spoja 5 s indeksiranim kristalnim plohami.



Slika D40. Eksperiment savijanja kristala spoja 5 (uzorak 2). Lijevo su prikazane vrijednosti maksimalnog pomaka i duljine kristala, a desno tri izmjerene debljine kristala.

Tablica D11. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 5. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	5	0,033	2,024	0,509	1,261	1,309
2	5	0,030	1,680	0,300	1,326	1,119
3	5	0,011	1,034	0,324	0,574	0,957
4	5	0,099	3,823	0,346	5,453	0,911
SREDNJA VRIJEDNOST						1,074



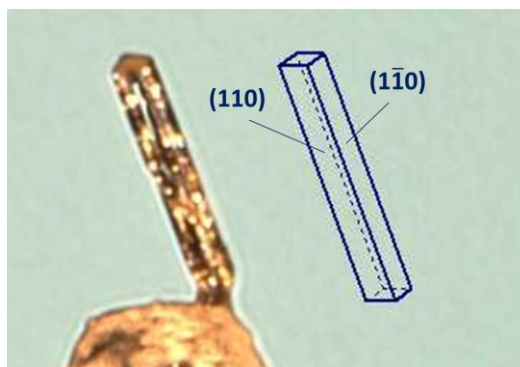
Slika D41. Morfologija kristala spoja 6 s indeksiranim kristalnim plohama.



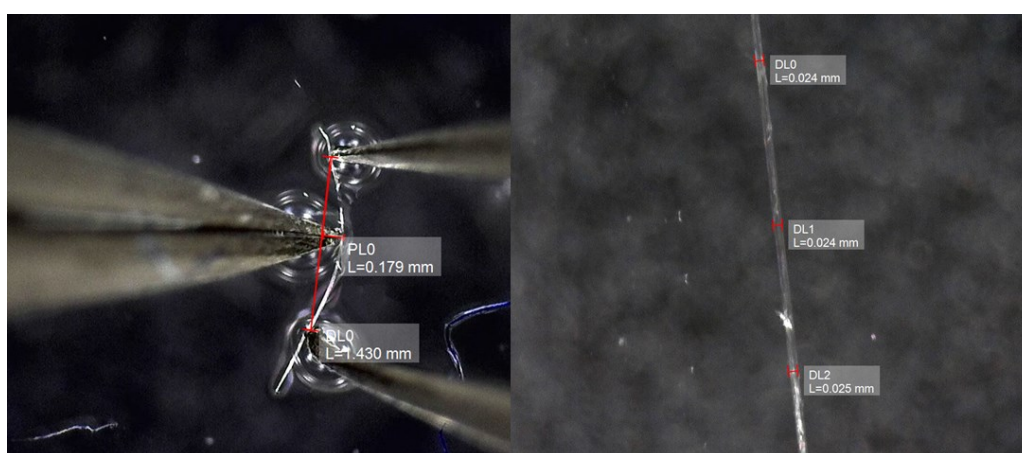
Slika D42. Eksperiment savijanja kristala spoja 6 (uzorak 5). Lijevo su prikazane vrijesnosti maksimalnog pomaka i duljine kristala, a desno debljina kristala.

Tablica D12. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 6. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	6	0,030	2,097	0,29	2,040	0,735
2	6	0,020	2,092	0,567	1,248	0,801
3	6	0,081	4,012	0,365	5,695	0,711
4	6	0,027	1,500	0,186	1,605	0,841
5	6	0,028	1,927	0,286	1,766	0,793
SREDNJA VRIJEDNOST						0,776



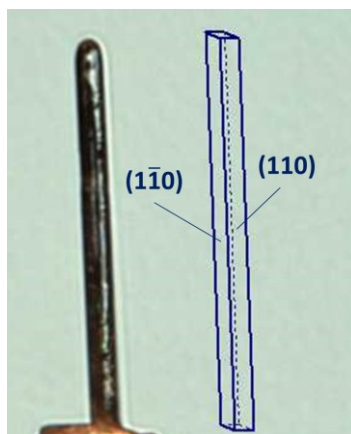
Slika D43. Morfologija kristala spoja 7 s indeksiranim kristalnim plohama.



Slika D44. Eksperiment savijanja kristala spoja 7 (uzorak 5). Lijevo su prikazane izmjerene vrijednosti za duljinu kristala i maksimalni pomak, a desno izmjerene vrijednosti debljine kristala.

Tablica D13. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 7. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	7	0,034	1,646	0,201	1,785	0,952
2	7	0,033	1,678	0,226	1,670	0,998
3	7	0,041	1,398	0,097	2,567	0,799
4	7	0,047	1,380	0,088	2,749	0,855
5	7	0,024	1,430	0,179	1,518	0,802
SREDNJA VRIJEDNOST						0,881



Slika D45. Morfologija kristala spoja 8 s indeksiranim kristalnim plohama.



Slika D46. Eksperiment savijanja kristala spoja 8 (uzorak 3). Lijevo su prikazane izmjerene vrijednosti za maksimalni pomak i duljinu kristala, a desno vrijednosti debljine kristala.

Tablica D14. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ϵ) spoja 8. Srednja vrijednost stupnja savitljivosti (ϵ) prikazana je crvenom bojom.

UZORAK	SPOJ	$t_{srednje}$ / mm	L / mm	h_{max} / mm	R / mm	ϵ / %
1	8	0,038	1,711	0,189	2,031	0,927
2	8	0,046	2,321	0,329	2,211	1,040
3	8	0,052	2,326	0,261	2,722	0,949
4	8	0,042	1,606	0,154	2,171	0,975
SREDNJA VRIJEDNOST						0,973

§ 8. LITERATURNI IZVORI

- ¹ P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12400.
- ² P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941.
- ³ A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65.
- ⁴ M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801.
- ⁵ V. Barbarić, *Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kadmijevih(II) kompleksa s odabranim oksimima – od strukture do elastičnih svojstava*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2017**.
- ⁶ L. Čolakić, *Elastičnost kristala kadmijevih(II) polimera s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2020**.
- ⁷ M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660-3666.
- ⁸ S. Ghosh, M. K. Mishra, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 2566.
- ⁹ G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- ¹⁰ R. G. Desiraju, J.J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Hackensack, New Jersey, **2011**.
- ¹¹ W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419.
- ¹² J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Johan Wiley and Sons, Wiltshire, UK, **2009**.
- ¹³ R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha, *Cryst. Growth. Des.* **19** (2019) 523.
- ¹⁴ S. E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 102624.

- 15 S. K. Burley, *Academic Press* **39** (1988) 125.
- 16 G. B. McGaughey, M. Gagne, A. K. Rappe, *J. Biol. Chem.* **273** (1998) 15458.
- 17 M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.* **111** (2011) 4833.
- 18 H. Li, X. Zhang, W. Zu, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 54510.
- 19 W. Yu, X-Y. Wang, J. Li, Z.-T. Li, Y.-K. Yan, W. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **49** (2013) 54.
- 20 G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, U.K., **1999**.
- 21 T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291.
- 22 M. Saccone, G. Cavallo, P. Metrangolo, A. Pace, I. Pibiri, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *CrystEngComm.* **15** (2013) 3102.
- 23 P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero, G. Resnati, *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 27.
- 24 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715.
- 25 X. Chen, B. Ye, M. Tong, *Chem. Rev.* **249** (2005) 545.
- 26 M. Borsari, *Cadmium: Coordination Chemistry, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2014**.
- 27 S. Pal (2018). *Pyridine: A useful ligand in transition metal complexes*, BoD–Books on Demand. **2018**.
- 28 P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *ChemComm.* **52** (2016.) 97.
- 29 L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12569.
- 30 E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Commun.* **6** (2015) 7310
- 31 M. K. Panda, T. Runcevski, A. Husain, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 1895.
- 32 C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945.
- 33 S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319.
- 34 STAReSoftware 16.20, MettlerToledoGmbH, **2006**.
- 35 Agilent (2014). CrysAlisPRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.

- ³⁶. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
- ³⁷. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
- ³⁸. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3–8..
- ³⁹. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
- ⁴⁰. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
- ⁴¹. H. Chunhua, U. Englert, *CrystEngComm.* **4** (2002) 20.
- ⁴². B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 5557.