



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lea Komočar

**Računalno i strukturno istraživanje savitljivosti
kristala koordinacijskih spojeva bakrovog(II) i
kadmijevog(II) bromida s 3,5-lutidinom**

**Rad predložen povjerenstvu za dodjelu Rektorove nagrade Sveučilišta u
Zagrebu**

Zagreb, 2023.

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

Rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom“ (IP-2019-04-1242); voditeljica projekta: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
1.1. Kristalno inženjerstvo.....	1
1.2. Međumolekulske interakcije	3
1.2.1. Vodikova veza	4
1.2.2. Halogenska veza	5
1.2.3. Interakcije π -slaganja	7
1.3. Koordinacijski polimeri kadmija(II) i bakra(II)	8
1.4. Dinamični kristali.....	9
1.4.1. Toplinski potaknut odziv	10
1.4.2. Mehanički potaknut odziv.....	11
1.5. Metode računalne kemije	15
1.5.1. Kvantno-mehaničko modeliranje periodičkih sustava	15
1.5.2. Kako procijeniti energije međumolekulskih interakcija	16
§ 2. CILJEVI	17
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Priprava koordinacijskih spojeva	18
3.1.1. Priprava praškastih uzoraka spojeva 1 i 2 klasičnom otopinskom sintezom	18
3.1.2. Priprava kristalnih uzoraka spojeva 1 i 2 tehnikom nadslojavanja.....	19
3.2. Određivanje molekulske i kristalne strukture	21
3.3. Karakterizacija priređenih spojeva	22
3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	22
3.3.2. Termičke metode analize (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija) ..	22
3.3.3. Infracrvena spektroskopija.....	22
3.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala priređenih spojeva.....	23
3.4.1. Modificirana tehnika savijanja u tri točke.....	23
3.4.2. Kvantifikacija elastičnog mehaničkog odziva kristala.....	24
3.4.3. Modificirani vlačni eksperiment.....	25
3.5. Ispitivanje termički potaknutog odziva kristala	26
3.5.1. Hot-stage mikroskopija	26
3.6. Računalne metode	27
3.6.1. Optimizacija periodičke strukture $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (1)	27
3.6.2. Optimizacija periodičke strukture $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (2)	27
3.6.3. Deformacija jediničnih ćelija duž <i>a</i> , <i>b</i> i <i>c</i> osi te ugađanje na Morseov potencijal	28

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Molekulska i kristalna struktura	29
4.2. Karakterizacija priređenih spojeva	34
4.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	34
4.2.2. Termičke metode analize (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija) ..	34
4.2.3. Infracrvena spektroskopija	35
4.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala priređenih spojeva	36
4.4. Ispitivanje termički potaknutog odziva kristala	40
4.5. Računalne metode: optimizacija periodičnih struktura	41
4.5.1. Proučavanje utjecaja funkcionala gustoće na geometriju na primjeru $[CdBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (2) ...	41
4.5.2. Optimizacija periodičke strukture $[CuBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (1)	43
4.6. Računalne metode: deformacija jedinične ćelije	44
4.6.1. Deformacija jedinične ćelije spoja 2	45
4.6.2. Utjecaj prostorne grupe $P1$ i više simetrije	47
4.6.3. Deformacija jedinične ćelije spoja 1	48
4.7. Korelacija opaženih mehaničkih odziva sa strukturnim karakteristikama i konstantama sile	50
§ 5. ZAKLJUČAK	53
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	54
§ 7. LITERATURNI IZVORI	55
§ 8. DODATAK	XV
8.1. Geometrijski parametri	xv
8.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	xvi
8.3. Termičke metode (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija) ..	xviii
8.4. Tablice savijanja	xix
8.5. Infracrvena spektroskopija	xx
8.6. Indeksirane plohe kristala	xx
SAŽETAK	XXII
ABSTRACT	XXIII
ZAHVALE	XXIV
ŽIVOTOPIS	XXV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Rad podastrijet na
Natječaj za Rektorovu
nagradu

§ 1. UVOD

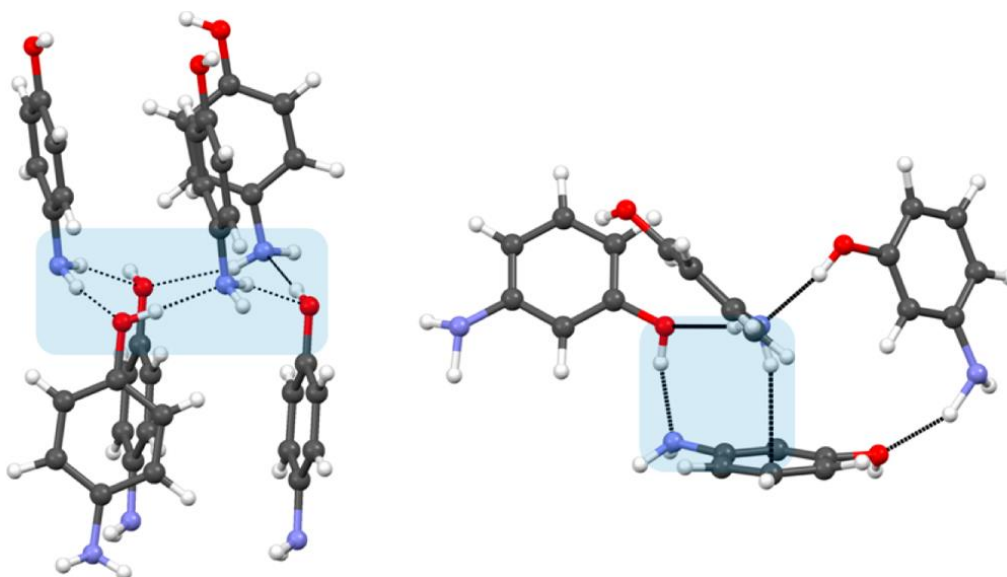
1.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo područje je znanosti koje se bavi izučavanjem tvari u čvrstom stanju, a usmjereno je prema dizajnu i pripravi novih kristalnih krutina ciljanih fizikalnih i kemijskih svojstava. Kako bi došli do odgovora na pitanje kako prirediti kristalne krutine željenih svojstava, znanstvenici ulažu iznimne napore u razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja s ciljem korištenja do sada stečenog znanja u izvođenju smjernica za direktnu sintezu kristala željenih svojstava.¹ Jedan je od osnovnih ciljeva kristalnog inženjerstva odgovoriti na pitanje: „Kakva je kristalna struktura spoja čiju poznamo samo molekulsku strukturu?“, to jest dizajnirati kristalnu strukturu spoja samo na temelju poznavanja njegove molekulske strukture, odnosno korištenjem molekule kao gradivne jedinice cijelog kristala.² Može se reći da kristalno inženjerstvo tako predstavlja most između strukture i svojstava samih molekula te strukture i svojstava njihovih supramolekulskih struktura u kristalnom stanju, to jest molekulskih kristala.

Sam termin „kristalno inženjerstvo“ povezuje se s G. M. J. Schmidtom koji je proučavajući reakcije fotodimerizacije u čvrstome stanju povezoao reaktivnost velikog broja spojeva, između ostalog i *trans*-cimetne kiseline, s njihovim kristalnim strukturama.³ Uspio je iz svojstva kristala (kristalnog pakiranja) dobiti informaciju o svojstvu koje se odnosi na samu molekulu (reaktivnost monomera). Međutim, shvatio je da stvarni napredak u ovom području nije moguć sve dok se ne razvije potpuno predvidljiv postupak dizajna i priprave molekulskih kristala na temelju poznavanja same molekulske strukture.^{2,3}

Predviđanje kristalne strukture spoja samo na temelju poznavanja njegove molekulske strukture zahtjeva potpuno razumijevanje međusobnog povezivanja molekula, od molekuskog prepoznavanja, preko nukleacije pa sve do kristalizacije i rasta kristala.² Naravno, razumjeti kako se to događa vrlo je zahtijevan i složen proces jer ponašanje funkcijskih skupina (preko

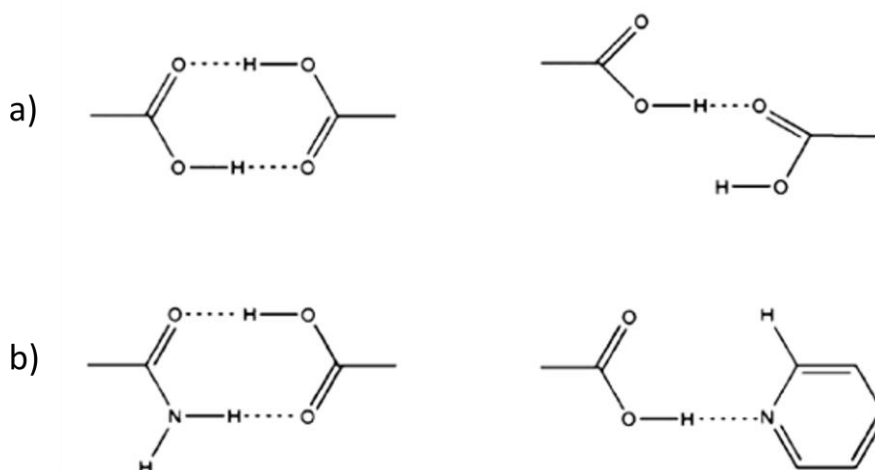
kojih se međumolekulsko povezivanje i ostvaruje) tijekom procesa prepoznavanja i kristalizacije ovisi o svim ostalim funkcijskim skupinama u molekuli, ali i drugim čimbenicima uključujući i velik broj vrlo slabih međumolekulskih interakcija.² Tako na primjer kristalna struktura 3-jodnitrobenzena ne mora uopće nalikovati strukturi 4-jodnitrobenzena.^{4,5} Nadalje, ne pojednostavljuje proces ni činjenica da je ugljikovodični dio molekule, bio on alifatski ili aromatski, također dobra supramolekulska funkcijska skupina. Vodikove veze u kojima je akceptor aromatski sustav, npr. $N-H\cdots\pi$ vodikove veze, unatoč tome što je to puno slabija interakcija, mogu vrlo značajno utjecati na strukturu uz puno jače vodikove veze $N-H\cdots O$ (slika 1).^{2,6}



Slika 1. Kristalno pakiranje u aminofenolima. Lijevo: vodikove veze $N-H\cdots O$ i $O-H\cdots N$ u 4-aminofenolu. Desno: vodikove veze $N-H\cdots O$, $O-H\cdots N$ i $N-H\cdots\pi$ u 3-aminofenolu. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)²

Dodatan problem predstavlja što još uvijek nije poznato kako se na molekularnoj razini grade molekularni kristali. Ne zna se nastaju li prvo mali klasteri koji se povećavaju nekim uređenim načinom i daju veće klastere ili je cijeli taj proces puno nepravilniji. Kako bi se pojednostavnilo razumijevanje izgradnje kristalnih struktura, uveden je pojam supramolekulskog sintona. Supramolekulski sinton kinetički je definirana strukturna jedinica koja prenosi glavne značajke kristalne strukture, to jest struktura sintona mora biti takva da se može reći da je on razumna aproksimacija cijelog kristala. U tome se slučaju kristal može graditi na organiziran način slijedeći određena pravila, to jest sama kristalna struktura može se

promatrati kao niz kinetički kontroliranih događaja. Konačan kristal može se tada lako analizirati kao skupina sintona. Na početku se sintoni ostvaruju povezivanjem jakim i umjerenim interakcijama te se oni ne raspadaju jednom kada se formiraju, a sintoni koji se formiraju sljedeći obuhvaćaju slabije i manje usmjeravajuće interakcije. Ovakvo promatranje svodi izgradnju kristala na niz kemijski logičnih i potpuno razumljivih koraka.^{2,7} Primjeri supramolekulskog sintona u različitim kristalnim strukturama prikazani su na slici 2.



Slika 2. Repräsentativni supramolekulski sintoni: (a) dimer i katemer predstavljaju molekularno povezivanje u kristalnim strukturama kiselina (b) amid...kiselina i kiselina...piridin sintoni važni su u nastanku farmaceutskih kokristala. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)²

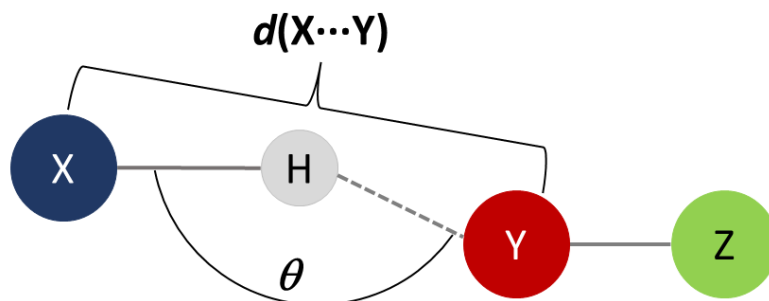
1.2. Međumolekulske interakcije

Pojam supramolekulskog sintona vrlo je bitan za predviđanje i objašnjenje kristalne strukture spoja na temelju poznavanja njegove molekulske strukture. Da bi se razumjelo koji sinton može nastati, a koji ne, potrebno je dobro razumjeti svojstva međumolekulskih interakcija kao osnovnog međumolekulskog privlačenja tijekom prepoznavanja molekula, to jest nastanka sintona.

1.2.1. Vodikova veza

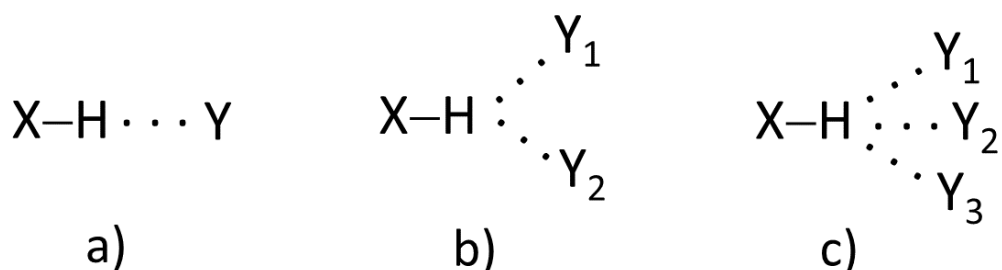
Vodikova veza privlačna je interakcija između vodikovog atoma iz molekule ili molekulskog fragmenta X–H u kojem je X elektronegativniji od H te atoma ili skupine atoma iz iste ili različite molekule, za koju postoji dokaz postojanja veze.⁸ Općenito se vodikova veza može prikazati kao X–H··Y–Z gdje tri točke označavaju vodikovu vezu, X–H je donor vodikove veze, a akceptor je atom ili anion Y ili dio molekule predstavljan kao Y–Z. Akceptor vodikove veze uvijek je područje bogato elektronima, na primjer slobodan elektronski par ili π -veza.⁸

Geometrija vodikove veze određena je duljinom ($d(X\cdots Y)$) i kutom (θ) kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz vodikove veze. Duljina vodikove veze označena je s $d(X\cdots Y)$, a kut s θ .

Prema položaju protona između donora i akceptora vodikove se veze mogu podijeliti na simetrične, u kojima su udaljenosti X–H i H–Y jednake, te asimetrične u kojima je proton bliže jednom od njih. Prema kutu, vodikove se veze dijele na savijene i linearne. Vodikova veza u kojoj su donor i akceptor istovrsni atomi naziva se homonuklearnom, dok je veza u kojoj su atomi donora i akceptora različiti heteronuklearna. Prema broju akceptorskih atoma s kojima se ostvaruje vodikova veza, razlikuju se dvocentrična, trocentrična (bifurkirana) i četverocentrična (trifurkirana) vodikova veza (slika 4). Moguće je čak i da donor preko više atoma vodika ostvaruje vezu s jednim akceptorom, ali taj je slučaj rjeđi. Donor i akceptor mogu biti dio iste molekule ili mogu pripadati različitim molekulama, to jest vodikova veza može biti unutarmolekulska ili međumolekulska.⁹

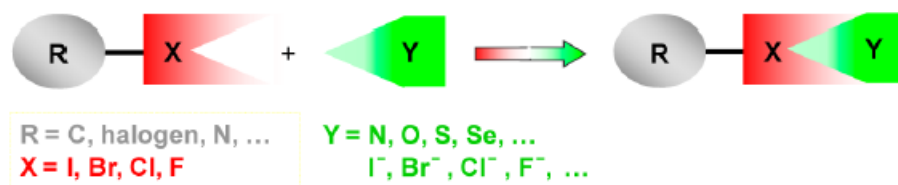


Slika 4. Račvanje vodikove veze a) dvocentrična b) trocentrična (bifurkirana) c) četverocentrična (trifurkirana) vodikova veza.

Općenito su dvocentrične vodikove veze jače od višecentričnih te su linearne jače od savijenih. Prema njihovoj energiji, vodikove se veze mogu podijeliti na slabe, umjereno jake i vrlo jake. Kao slabe su definirane one čija je energija manja od 17 kJ mol^{-1} , energija umjereno jakih nalazi se u rasponu $17\text{--}63 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok vrlo jake vodikove veze mogu imati energiju do čak 188 kJ mol^{-1} . Vodikova veza vrlo je snažna i usmjerujuća interakcija, dugog dometa te kao takva ima veliku ulogu u povezivanju molekula, to jest u izgradnji kristalne strukture.⁹

1.2.2. Halogenska veza

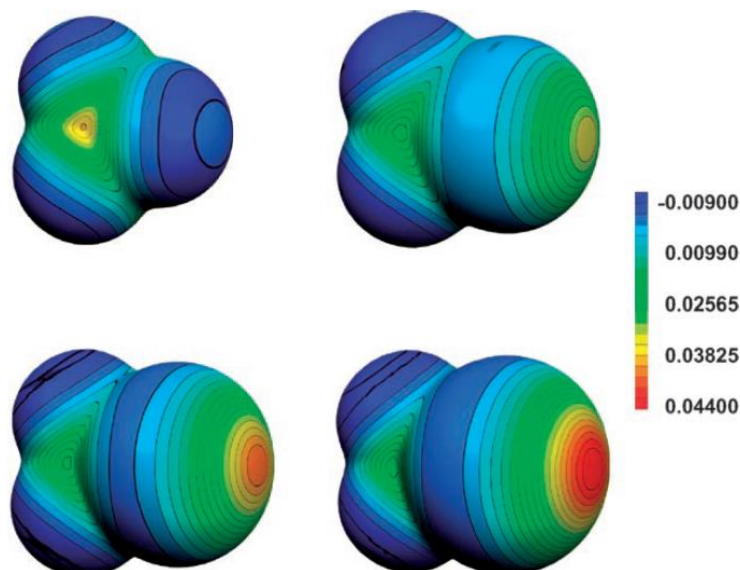
Halogenska veza nekovalentna je interakcija u kojoj su atomi halogenih elemenata elektrofilne vrste. Općenito se može zapisati kao $R-X\cdots Y$ gdje tri točke označavaju halogensku vezu. Donor halogenske veze označen je s $R-X$ gdje je X elektrofilni halogen (Lewisova kiselina) kovalentno vezan na R. Akceptor halogenske veze Y Lewisova je baza, odnosno donor elektronske gustoće (slika 5). Donori halogenske veze mogu biti brom i jod, a rjeđe i klor.^{10,11}



Slika 5. Shematski prikaz halogenske veze. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)¹⁰

Ovakva interakcija možda je na prvi pogled neobična jer se atomi halogenih elemenata obično smatraju atomima velike elektronske gustoće te uobičajeno stvaraju interakcije nalazeći se u ulozi nukleofila, odnosno donora elektronske gustoće. Međutim, elektronska gustoća

anizotropno je raspodijeljena oko halogenih atoma koji su kovalentno vezani na ostatak molekule. U spojevima gdje atom halogena tvori kovalentnu vezu, postoji područje velike elektronske gustoće, gdje je elektrostatski potencijal negativan, koja tvori „pojas“ ortogonalno na kovalentnu vezu te područje manje elektronske gustoće, gdje je potencijal pozitivan, koje se pruža duž osi kovalentne veze. Ovo područje manje elektronske gustoće, to jest pozitivnog elektrostatskog potencijala, naziva se σ -šupljina i ono može stvarati privlačne interakcije sa područjima velike elektronske gustoće, to jest tvoriti halogensku vezu.¹⁰ Što je halogeni element polarizabilniji, veće je područje pozitivnog elektrostatskog potencijala. Dakle, ono se povećava od fluora prema jodu kao što je prikazano na slici 6. U ovome slučaju na atomu fluora ni ne postoji područje pozitivne elektronske gustoće.



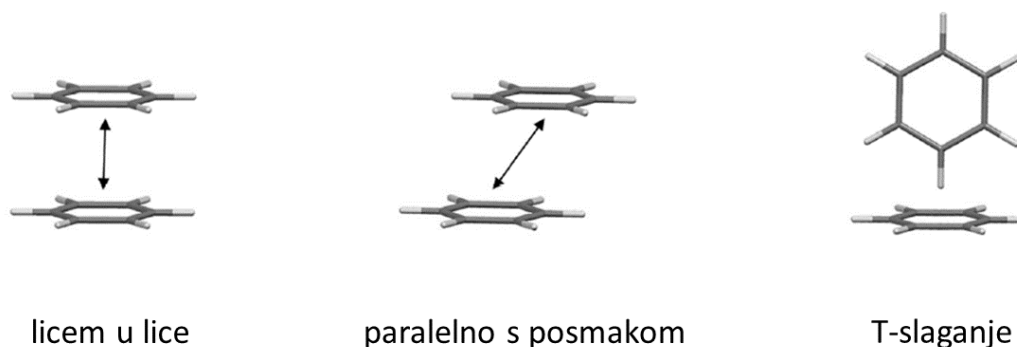
Slika 6. Molekulski elektrostatski potencijal (u Hartreejima) na plohi jednake elektronske gustoće sa $0,001 \text{ e/Bohr}^3$: CF_4 (gore lijevo), CF_3Cl (gore desno), CF_3Br (dolje lijevo), CF_3I (dolje desno). (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru).¹¹

Raspon jakosti halogenske veze proteže se od 10 do 200 kJ mol^{-1} .¹² Ona je dovoljno jaka da može nadmašiti vodikovu vezu u procesu kokristalizacije što je pokazano na primjeru derivata s dva dušikova atoma koji radije kristaliziraju s donorima halogenske veze, nego s donorima vodikove veze.¹³ Zbog toga što je elektronska gustoća anizotropno raspodijeljena oko atoma halogena, kut između kovalentne i nekovalentne veze oko njega otprilike je 180° . Halogenska veza stoga je vrlo usmjeravajuća interakcija (više od vodikove veze) i zato je vrlo moćan alat u kristalnome inženjerstvu.¹¹

1.2.3. Interakcije π -slaganja

π -sustav bogat elektronima može stvarati interakcije s kationima, neutralnim metalima, anionima, molekulama i molekulskim fragmentima, ili čak drugim π -sustavima. Takve nekovalentne interakcije koje uključuju π -sustave nazivaju se π -interakcijama.¹⁴ Ove su interakcije vrlo bitne u supramolekulskom slaganju, pogotovo π -interakcije između više π -sustava (interakcije π -slaganja), C–H $\cdots\pi$ interakcije te π -kation interakcije.

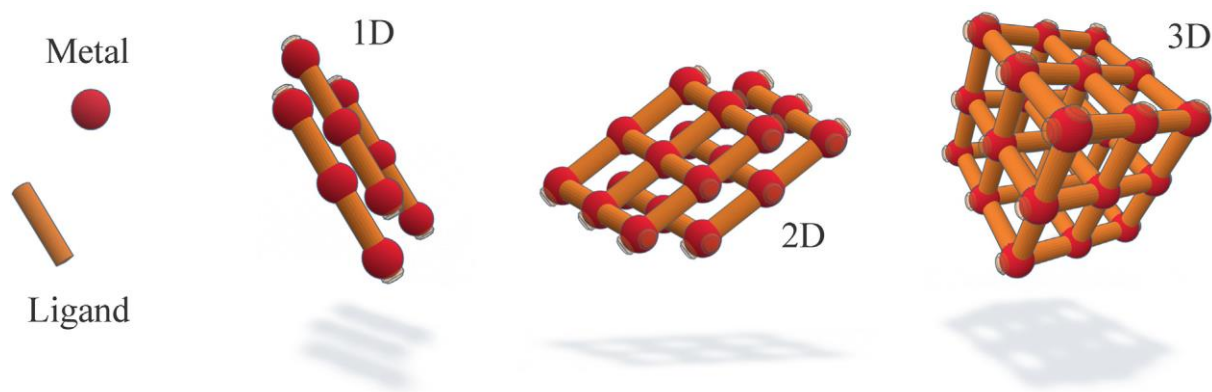
Interakcije π -slaganja konjugiranih malih molekula pod utjecajem su ostalih međumolekulskih i unutarmolekulskih interakcija te je π -slaganje stoga moguće kontrolirati i ugađati.¹⁵ Zbog toga su one vrlo vrijedan alat kristalnog inženjerstva za dobivanje kristala željene strukture i svojstava. Glavne vrste π -slaganja molekula uključuju slaganje licem u lice, paralelno s posmakom i T-slaganje kao što je prikazano na slici 7. Slaganjem π -sustava paralelno s posmakom ostvaruju se povoljnije interakcije od slaganja licem u lice jer u interakciju dolazi dio aromatskog prstena koji je bogat elektronima s parcijalno pozitivnim dijelom drugog π -sustava, dok kod interakcije licem u lice u kontakt dolaze dva područja bogata elektronima.



Slika 7. Osnovne geometrije π -slaganja na primjeru dimera benzena. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)¹⁵

1.3. Koordinacijski polimeri kadmija(II) i bakra(II)

Koordinacijski polimeri važna su podskupina koordinacijskih spojeva za koje je karakteristično da su izgrađeni od niza metalnih centara povezanih premošćujućim ligandima u beskonačni slijed. Ligandi mogu biti razne organske i anorganske vrste, na primjer cijanidni ioni, ioni halogenih elemenata, polikarboksilati, dipiridini i slično. Koordinacijski polimeri mogu biti takvi da im se lanci molekula protežu u jednom ili u više smjerova pa se tako razlikuju jednodimenzijski (1D), dvodimenzijski (2D) i trodimenzijski (3D) polimeri (slika 8). Bitno svojstvo koordinacijskih polimera naravno je i koordinacijski broj metalnog centra. Postoje koordinacijski polimeri u kojima su metalni centri okruženi različitim brojem liganada, pri čemu geometrija ovisi o samom metalnom centru i ligandima koji ga okružuju.^{16–19} Uređenost strukture koja je prisutna u kristalnim koordinacijskim polimerima omogućava precizno povezivanje strukture i svojstava kakvo nije moguće kod nekih organskih polimernih materijala s puno manjom uređenošću. Također, koordinacijska veza može omogućiti dobru elektronsku i magnetsku komunikaciju između metalnih centara. Još jedno dobro svojstvo koordinacijske veze je i da je usmjeravajuća s predvidljivom geometrijom oko metalnih centara.²⁰



Slika 8. Shematski prikaz jednodimenzijskog (1D), dvodimenzijskog (2D) i trodimenzijskog (3D) koordinacijskog polimera. (Slika preuzeta iz rada M. Lippi i M. Cametti, 2021.)¹⁹

Istraživanje koordinacijskih polimera različitih dimenzionalnosti posljednjih je godina zaokupilo interes znanstvenika iz različitih područja znanosti zbog potencijalne primjene u područjima kao što su adsorpcija, kataliza, senzori, elektronika i magnetski materijali.^{20–22}

Uloga prijelaznih metala u svakodnevnome životu vrlo je velika, od biološke u ljudskome tijelu do one u industriji i raznim materijalima. Kemija prijelaznih materijala dobro je poznata što omogućuje njihovo relativno jednostavno uvođenje u koordinacijske polimere. Odabirom metala može se utjecati na geometriju koordinacijskog polimera i tako dizajnirati željena strukturna mreža. Tipične koordinacijske geometrije prijelaznih metala u koordinacijskim polimerima uključuju linearnu, kutnu, trigonsku planarnu, kvadratnu, tetragonsku i oktaedarsku, a za svaki se metal u određenom oksidacijskom stanju najčešće mogu predvidjeti moguće koordinacijske geometrije pa je zato i moguće promjenom metala utjecati na geometriju koordinacijskog polimera. Osim zbog utjecaja na geometriju, metali se mogu odabrati i zbog njihovih električnih i magnetskih svojstava ili redukcijskog potencijala. Najčešći prijelazni metali u koordinacijskim spojevima oni su koji tvore labilne veze s ligandima ili imaju fleksibilnu koordinacijsku sferu. Toj skupini pripadaju i bakar te kadmij.²⁰

Kadmij se u koordinacijskim spojevima najčešće nalazi u oksidacijskom stanju +II, dok je oksidacijsko stanje +I vrlo rijetko. Elektronska konfiguracija d^{10} omogućava kadmiju(II) različite koordinacijske geometrije. Tako su poznati koordinacijski spojevi u kojima je kadmij u tetraedarskom, oktaedarskom i pentakoordiniranom okruženju, a veliki radijus i elektronska gustoća omogućuju mu čak da u koordinacijskim spojevima ostvaruje koordinaciju 7 i 8. Poznati su mnogi jednodimenzijski, dvodimenzijski pa čak i trodimenzijski koordinacijski polimeri kadmija(II). Kadmijevi polimeri imaju veliki potencijal za primjenu u adsorpciji, kationsko-anionskoj izmjeni i katalizi, a vrlo su dobro istražena i njihova luminescencijska svojstva.²³

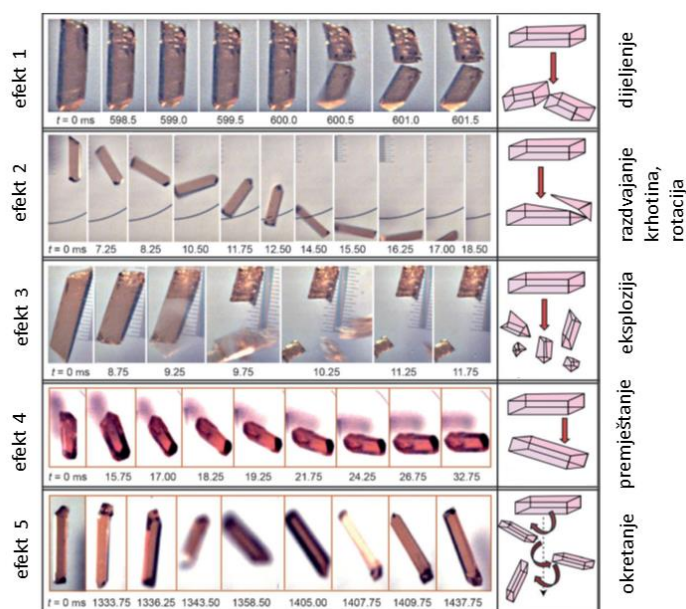
Bakar u oksidacijskom stanju +II često se u koordinacijskim polimerima pronalazi u različitim geometrijama: kvadratnoj, tetraedarskoj, oktaedarskoj. Koordinacijski polimeri bakra(II) posebno su zanimljivi zbog odličnih fizikalnih i kemijskih svojstava, pogotovo za potencijalnu primjenu u elektrokemijskim i magnetskim materijalima te u katalizi.^{20,24}

1.4. Dinamični kristali

Kada se govori o kristalima, obično se misli na lako lomljive i statične krutine. Međutim, takva predodžba o kristalima promijenjena je otkrićem dinamičnih kristala, čije je ponašanje usporedivo s ponašanjem bioloških sustava. Uočeno je da takvi kristali mogu puzati, skakati, savijati se te čak i eksplodirati, a sve pod utjecajem nekog vanjskog podražaja. Taj vanjski

podražaj može biti mehanički, svjetlosni ili toplinski te on u kristalima uzrokuje pomake na molekularnoj razini koji se iskazuju fizičkim pomacima kristala na makroskopskoj razini.²⁵

Postavlja se pitanje zašto se kristali ponašaju na ovakav način? Vanjski podražaj uzrokuje stvaranje napetosti u kristalima. Njen je nastanak posljedica fizikalnih ili kemijskih promjena u samim kristalima. Oni ne mogu dugo držati tu napetost u sebi, već ju moraju otpustiti na određeni način. O načinu na koji se napetost otpušta ovisi i mehanički odgovor kristala. Napetost se može otpustiti kontrolirano i postupno pri čemu dolazi do deformacije kristala, često reverzibilne, ali ne i njegove dezintegracije. Tako može doći do ekspanzije, listanja te plastičnog ili elastičnog savijanja kristala. Naglo i brzo otpuštanje velike količine napetosti uzrokuje skakanje, fragmentaciju ili eksploziju kristala.²⁵ Primjeri različitog odgovora kristala na svjetlosni podražaj prikazani su na slici 9.

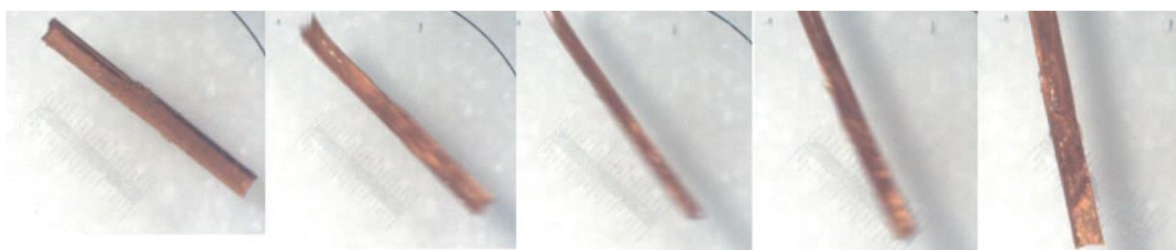


Slika 9. Ponašanje kristala $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ pod utjecajem UV zračenja. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)²⁶

1.4.1. Toplinski potaknut odziv

Kristali koji se kreću pod utjecajem promjene temperature nazivaju se termoodskočnim kristalima.²⁵ Gibanje kristala proteže se od jedva vidljivog do preskakanja udaljenosti čak do stotinu puta većih od vlastite veličine.²⁵ Kod većine je takvih kristala kretanje objašnjeno kao posljedica anizotropne ekspanzije jedinične ćelije uslijed promjene temperature. Izduživanje jedinične ćelije duž jedne i sabijanje duž drugih osi uzrokuje nastanak napetosti u kristalu koja

se otpušta vrlo brzo i uzrokuje skakanje kristala, odnosno pretvara se u kinetičku energiju.²⁵ Termoodskočni efekt vrlo je dobro objašnjen na primjeru kristala (fenilazofenil)heksafluoroacetilacetonatopaladija(II) (slika 10).²⁷ Ti kristali mogu prelaziti između pet različitih kristalnih formi, ali samo je onaj fazni prijelaz u kojem se jedinična ćelija proširuje izraženo duž samo jedne osi termoodskočan. Napetost koja se nakuplja uslijed deformiranja jedinične ćelije u jednom trenutku nadmaši kohezivne interakcije i dolazi do promjene kristalne forme. Ovakav fazni prijelaz čak je 10 000 puta brži od visokotemperaturnog prijelaza koji nije termoodskočni. Brzo napredovanje faznog prijelaza kroz kristal i nagla ekspanzija kristala omogućuju termoodskočni efekt.

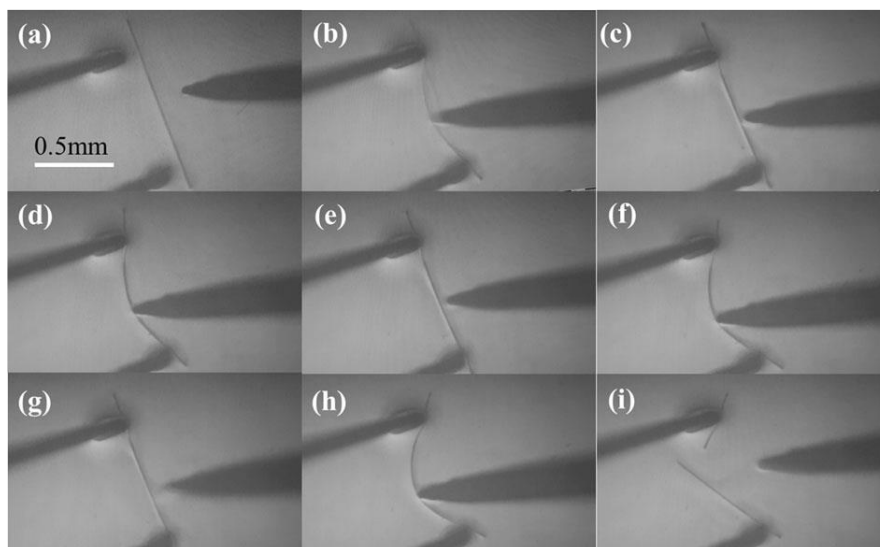


Slika 10. Skakanje kristala (fenilazofenil)heksafluoroacetilacetonatopaladija(II) uzrokovano zagrijavanjem. (Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.)²⁷

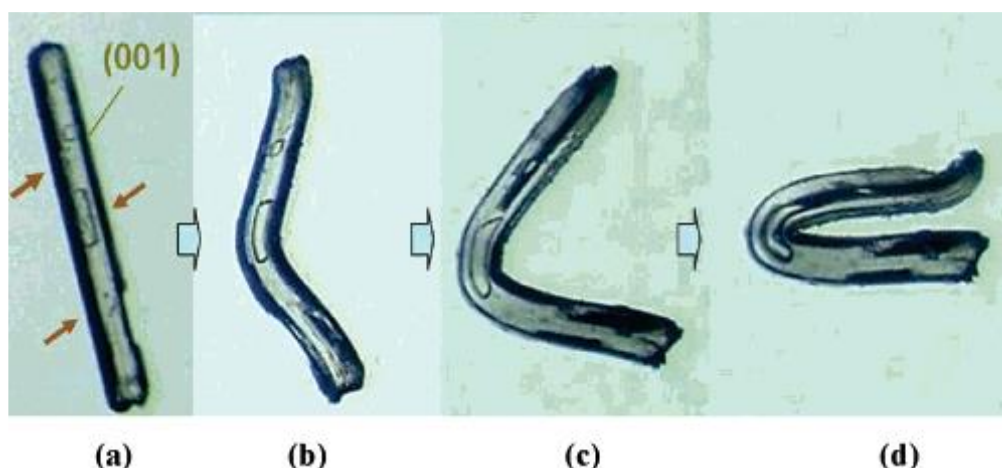
Ovakvi kristali, kao spojevi vrlo uređene strukture i mehaničkih svojstava koja se mogu kontrolirati, odlični su kandidati za primjenu kao termalni aktuatori, to jest dijelovi stroja koji omogućavaju njegovo gibanje. Osobito se izdvajaju od ostalih aktuatorskih materijala za primjenu u sustavima za koje je nužno da budu lagani i maleni.²⁸

1.4.2. Mehanički potaknut odziv

Pod utjecajem vanjskog mehaničkog podražaja, kristali se mogu elastično (slika 11) ili plastično (slika 12) savijati. Elastično savijanje je reverzibilan proces, odnosno, kristal se pod utjecajem mehaničke sile savije, ali se nakon prestanka djelovanja sile vraća u početni položaj. Plastično savijanje kristala je ireverzibilan proces i podrazumijeva da se pod utjecajem vanjske sile kristal savije te ostane tako savijen nakon uklanjanja sile. U elastično savitljivim kristalima nakon prestanka djelovanja sile dolazi do obnavljanja početnih međumolekulskih interakcija te se zato kristal vraća u svoj izvorni oblik, dok kod plastično savitljivih kristala uslijed deformacije dolazi do klizanja molekulskih slojeva jednih preko drugih, to jest djelovanje sile uzrokuje nastanak trajnih deformacija.²⁹

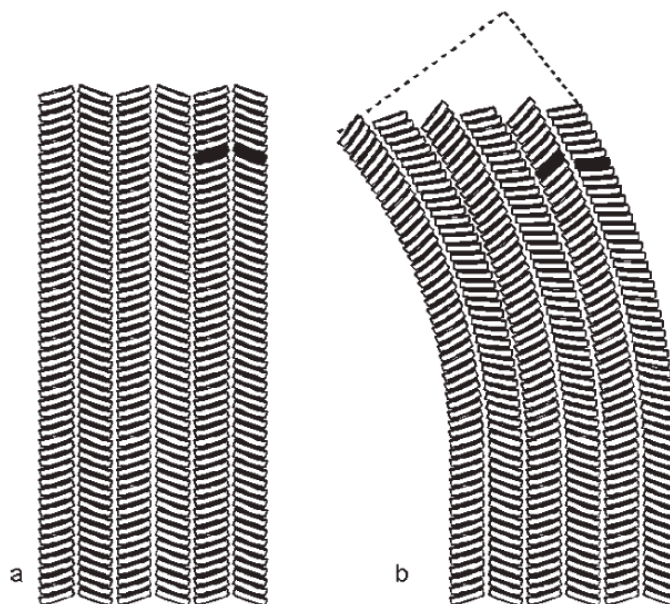


Slika 11. Elastično savijanje kristala pod utjecajem mehaničke sile. Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa. (Slika preuzeta iz rada S. Ghosh i sur., 2015.)³⁰



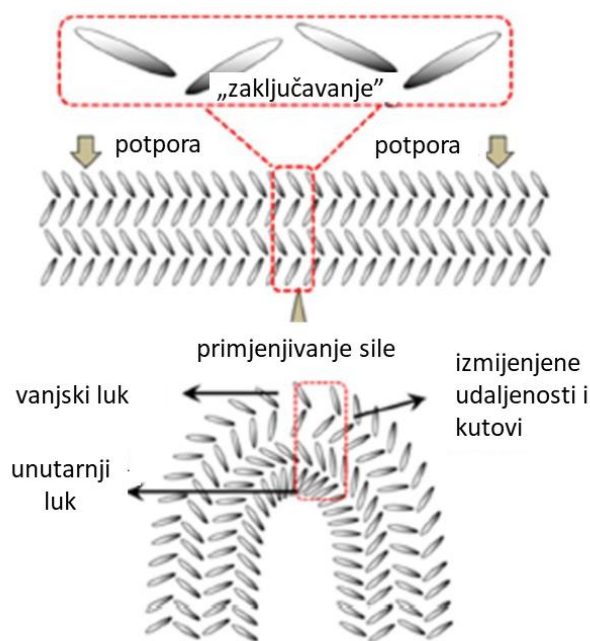
Slika 12. Plastično savijanje kristala heksaklorbenzena. (a) Prije savijanja. Strelice pokazuju točku i smjer primjene sile. (b–d) Slike tijekom procesa savijanja. (Slika preuzeta iz rada C. M. Reddy, 2006.)³¹

Primijećeno je da je kristalno pakiranje plastično savitljivih organskih kristala anizotropno, to jest jake međumolekulske interakcije protežu se u jednom, a slabe u drugome smjeru koji je gotovo okomit na smjer protezanja jakih interakcija. Slabe međumolekulske interakcije između susjednih domena omogućuju klizanje slojeva jednih preko drugih (slika 13).^{31,32}



Slika 13. Model plastičnog savijanja kristala. Početni oblik, te raspored građevnih jedinki u (a) ravnom, nedeformiranom i (b) plastično savijenom kristalu. (Slika preuzeta iz rada C.M. Reddy i sur., 2005.)³²

U kristalnom pakiranju elastično savitljivih organskih spojeva, molekule su u smjerovima okomitim na smjer izduženja kristala povezane slabim međumolekulskim interakcijama slične jakosti. Također, kod nekolicine elastično savitljivih kristala primijećeno je da kristalno pakiranje omogućuje „zaključavanje“ strukturnih značajki te tako sprječava klizanje molekulskih slojeva u kristalu.^{30,33} Pokazano je i da molekule u kristalnom pakiranju moraju moći reverzibilno rotirati i posložiti se tako da omoguće kompresiju duž unutarnjeg luka i ekspanziju duž vanjskog luka savijenog kristala da bi došlo do elastičnog savijanja^{34,35} (slika 14).



Slika 14. Model elastičnog savijanja kristala. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁵

Važnost međumolekulskih interakcija u određivanju mehaničkog odziva kristala pokazana je na seriji jednodimenzijskih kristalnih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida gdje je mijenjanjem jakosti i geometrije međumolekulskih interakcija kontroliran stupanj elastičnog^{36,37} te plastičnog³⁸ savijanja kristala. Pokazano je da su specifične i usmjeravajuće međumolekulske interakcije najutjecajnije u određivanju vrste mehaničkog odgovora.³⁸

1.5. Metode računalne kemije

1.5.1. Kvantno-mehaničko modeliranje periodičkih sustava

Računalna kemija vrlo je moćna grana znanosti koja omogućava bolje razumijevanje ponašanja materijala na atomskoj i molekulskoj razini. Metodama računalne kemije moguće je predvidjeti svojstva spojeva prije nego su oni sintetizirani i produbiti razumijevanje osnovnih kemijskih principa. Zbog toga računalna kemija može uvelike ubrzati otkriće i razvoj novih materijala.

Metodama računalne kemije moguće je modelirati interakcije unutar molekula te među različitim molekulama. U računalnim simulacijama periodičkih struktura, kakve su kristalne strukture, nije dovoljno koristiti klasične kvantno-mehaničke račune, već je potrebno koristiti algoritme koji uzimaju u obzir periodičnost te svojstva i defekte takvih struktura.³⁹ Jedino tako se rezultati dobiveni računalnim metodama mogu usporediti s eksperimentalnim podacima. U ovome su radu simulirane cijele kristalne strukture korištenjem programa CRYSTAL17⁴⁰ koji je pogodan za simulacije periodičkih sustava.

Program CRYSTAL17⁴⁰ temelji se na *ab initio* principu, to jest provodi kvantnomehaničke Hartree-Fock i DFT izračune. On prikazuje kristalne orbitale $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ kao linearne kombinacije Blochovih funkcija $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ koje su izražene preko lokalnih funkcija (atomske orbitale):

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}).$$

Blochove funkcije vrsta su periodičkih funkcija korištenih za opisivanje elektronske valne funkcije u kristalnoj rešetci i temelje se na Blochovom teoremu.⁴¹ Blochov teorem objašnjava ponašanje elektrona u kristalnoj rešetci. On kaže da se valna funkcija elektrona u periodičnom potencijalu (kakav je i u kristalnoj rešetci) može izraziti kao umnožak ravnog vala i periodične funkcije sa istom periodičnošću kakva je i u kristalnoj rešetci. Ovaj teorem objašnjava zašto se elektroni u kristalu mogu naći samo u određenim energijskim razinama. Do nastajanja energijskih vrpca dolazi jer zbog periodičnosti kristalne rešetke i valna funkcija elektrona mora biti periodična. Unutar svake vrpce elektroni imaju slične energije i mogu se slobodno gibati kroz kristal, no postoje i energetske praznine između tih vrpca gdje elektroni ne mogu postojati. U periodičkim se izračunima koristi simetrija točkine grupe kako bi se smanjio broj jednačbi koje moraju biti riješene i time se ubrzali računi. Simetrija točkine grupe koristi se i u rekonstrukciji Hamiltonijana.⁴²

1.5.2. Kako procijeniti energije međumolekulskih interakcija

Eksperimentalno opaženo elastično ili plastično savijanje kristala te njihove strukturne značajke moguće je povezati s podacima dobivenim metodama računalne kemije. Računanjem energijskih profila koji opisuju proces produljivanja i skraćivanja osi jedinične ćelije kristala moguće je dobiti podatke o konstantama sile koje se odnose na deformiranje jedinične ćelije kristala duž pojedine osi.⁴³ Mijenjanjem samo jednog parametra jedinične ćelije u pravilnim pomacima (duljina osi a , b ili c), dok su ostali parametri držani konstantnima, dobivaju se energijski profili koji izgledom odgovaraju krivulji Morseovog potencijala. Ugađanjem podataka na krivulju Morseovog potencijala, dobivaju se vrijednosti konstanti sila koje odgovaraju deformaciji duž pojedine osi jedinične ćelije kristala. Ovako dobivene vrijednosti konstanta sila jednodimenzijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s cijanopiridinima dobro se slažu s eksperimentalno uočenim ponašanjem kristala pod djelovanjem mehaničke sile.⁴³ Najveće vrijednosti konstanta sila kod svih promatranih spojeva bile su one koje su odgovarale deformaciji duž najkraće kristalografske osi gdje su dominantne kovalentne interakcije. Konstante duž druge dvije osi, gdje je snaga povezivanja molekula određena međumolekulskim interakcijama, bile su značajno manje. Vrijednosti tih konstanti spoja koji se savijao potpuno elastično bile su veće od konstanti spojeva čije je savijanje opisano kao elastično prema plastičnome (*elastično* → *plastično*). To odražava da se spoj koji se savija potpuno elastično najbolje odupire klizanju susjednih molekulskih slojeva jednih preko drugih, odnosno kod njega je teže postići deformacije duž pojedinih osi i stoga su konstante sile veće.⁴³

§ 2. CILJEVI

Cilj ovog rada jest utvrditi utjecaj metalnog kationa na mehanička i termička svojstva kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevog(II) i bakrovog(II) bromida s 3,5-lutidinom. Osnovni zadatak bio je utvrditi vrstu mehaničkog odziva priređenih spojeva na primjenu vanjske mehaničke sile, kvantificirati ju, računalno simulirati ponašanje kristala tijekom primjene vanjske sile te opažanja i dobivene podatke povezati sa strukturom ispitivanih kristala te tako razjasniti utjecaj metalnog kationa na mehanički odziv koordinacijskih polimera. Ovo istraživanje još je jedan korak do boljeg razumijevanja utjecaja različitih čimbenika u kristalnoj strukturi, prvenstveno međumolekulskih interakcija, na ponašanje dinamičnih kristala koji su vrlo poželjni kandidati za primjenu u pametnim materijalima. Također, ovo istraživanje doprinosi i razvoju računalnih modela kristala s elastičnim ili plastičnim mehaničkim odzivom na primjenu vanjske mehaničke sile.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava koordinacijskih spojeva

Pripravljene su koordinacijski spojevi bakrovog(II) bromida i kadmijevog(II) bromida s 3,5-dimetilpiridinom (3,5-lutidinom, **3,5-lut**): dibromobis(3,5-dimetilpiridin)bakar(II), $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) i dibromobis(3,5-dimetilpiridin)kadmij(II), $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**). Oba su spoja pripravljena na dva načina: klasičnom otopinskom sintezom i tehnikom nadslojavanja. Svi upotrijebljeni polazni spojevi i otapala korišteni za pripravu koordinacijskih spojeva bili su analitičke čistoće. Korišteni reagensi i otapala te njihove osnovne karakteristike navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Polazni spojevi i otapala korištena za pripravu koordinacijskih spojeva.

naziv spoja	molekulska formula	molarna masa / g mol^{-1}	proizvođač	čistoća / %
kadmijev(II) bromid tetrahidrat	$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	344,28	ACROS ORGANICS	98,0
bakrov(II) bromid	CuBr_2	223,36	Alfa Aesar	99,0
3,5-dimetilpiridin	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	107,16	TCI	>98,0
etanol, 96%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	Alkaloid Skopje	p.a.
acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	41,06	Lach-Ner, s. r. o.	p.a.

3.1.1. Priprava praškastih uzoraka spojeva **1** i **2** klasičnom otopinskom sintezom

Prašasti uzorci koordinacijskih polimera **1** i **2** pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom. Metalna sol (bakrov(II) bromid, odnosno kadmijev(II) bromid tetrahidrat; ~ 0,5 mmol) otopljen je u deioniziranoj vodi (5 mL) te je ligand (3,5-lutidin; ~1 mmol) otopljen u etanolu (10 mL). Otopina metalne soli i otopina liganda pomiješane su u staklenoj čaši te su miješane

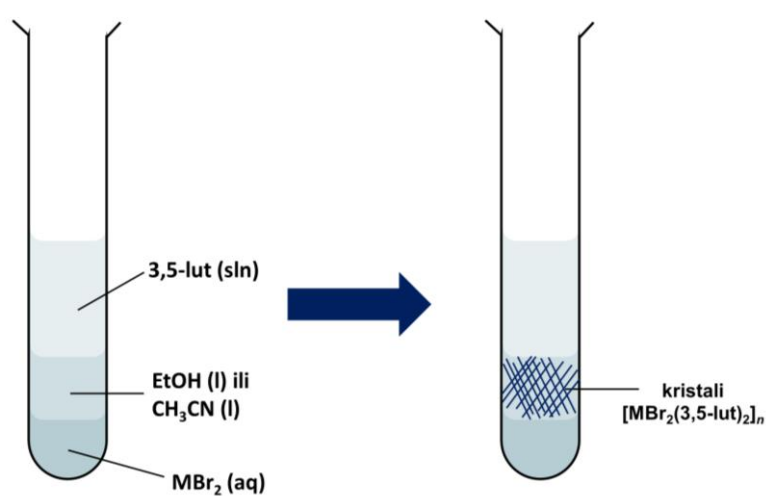
na magnetskoj miješalici otprilike 30 minuta. Nastali produkt izoliran je filtracijom pri sniženom tlaku, ispran malom količinom vode i etanola te posušen.

3.1.2. Priprava kristalnih uzoraka spojeva **1** i **2** tehnikom nadslojavanja

Za pripravu kristalnih uzoraka spojeva **1** i **2**, najprije je 0,5 mmol metalne soli ($MBr_2 = CuBr_2$ ili $CdBr_2 \cdot 4 H_2O$) otopljeno u 5 mL deionizirane vode. Tako pripravljena otopina raspodijeljena je na pet jednakih dijelova. U svaki je dio zatim dodana određena količina deionizirane vode kako je navedeno u tablici 2. Nakon toga je u 10 mL organskog otapala (etanola, EtOH ili acetonitrila, CH_3CN) otopljeno 1 mmol liganda 3,5-dimetilpiridina (**3,5-lut**). Pripravljena otopina raspodijeljena je na 5 jednakih dijelova i u svaki je dio dodana određena količina otapala (EtOH ili CH_3CN), prema tablici 2. Postavljeno je pet kristalizacijskih eksperimenata (tablica 2, slika 15) na način da je u svaku epruvetu najprije stavljena pripremljena otopina metalne soli. Na sloj otopine metalne soli polagano je kapalicom, uz stijenku epruvete, tako da ne dođe do miješanja novog sloja s prethodnim, dodan 1 mL organskog otapala (etanola, EtOH ili acetonitrila, CH_3CN). Na taj je sloj zatim dodana pripravljena otopina liganda. Za pripremu uzoraka spoja **1** kao organsko otapalo korišten je etanol, dok su uzorci koordinacijskog polimera **2**, osim u etanolu, pripremljeni i korištenjem acetonitrila kao organskog otapala da bi se priredili kristali bolje kvalitete i zadovoljavajuće morfologije.

Tablica 2. Sastav kristalizacijskih eksperimenata.

broj eksperimenta	1	2	3	4	5
sastav prvog sloja, M = Cu, Cd	1 mL MBr ₂ (aq)	1 mL MBr ₂ (aq)	1 mL MBr ₂ (aq)	1 mL MBr ₂ (aq)	1 mL MBr ₂ (aq)
	0,0 mL H ₂ O	0,5 mL H ₂ O	1,0 mL H ₂ O	1,5 mL H ₂ O	2,0 mL H ₂ O
sastav međusloja, otapalo = EtOH, CH ₃ CN	1 mL otapala	1 mL otapala	1 mL otapala	1 mL otapala	1 mL otapala
sastav sloja liganda, otapalo = EtOH, CH ₃ CN	2 mL 3,5-lut (sln)	2 mL 3,5-lut (sln)	2 mL 3,5-lut (sln)	2 mL 3,5-lut (sln)	2 mL 3,5-lut (sln)
	0,0 mL otapalo	0,5 mL otapalo	1,0 mL otapalo	1,5 mL otapalo	2,0 mL otapalo



Slika 15. Shematski prikaz sinteze uzoraka spojeva 1 i 2 tehnikom nadslojevanja.

3.2. Određivanje molekulske i kristalne strukture

Molekulska i kristalna struktura spoja **1** određena je iz podataka prikupljenih eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Izabran je kristal odgovarajuće kvalitete i morfologije te je zalijepljen pomoću trenutnog ljepila na staklenu nit nosača uzoraka, koji je potom stavljen na goniometarsku glavu. Podaci su prikupljeni pri sobnoj temperaturi na XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometru korištenjem PhotonJet (Mo) microfokusnog izvora rendgenskih zraka i hibridnog površinskog detektora HyPix-6000HE. Prikupljanje i redukcija podataka provedeni su korištenjem programskog paketa *CrysAlis^{PRO}* v1.171.42.81a.⁴⁴

Struktura je određena i utočnjena korištenjem programskog paketa *Olex2* v1.5.⁴⁵ Početni strukturni model dobiven je korištenjem SHELXT⁴⁶ algoritma, a strukturni parametri utočnjeni su SHELXL⁴⁷ algoritmom. Za vizualizaciju kristalne strukture korišten je program *Mercury* 2022.3.0.⁴⁸

3.3. Karakterizacija priređenih spojeva

3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provedeni su na rendgenskom difraktometru *Malvern Panalytical Aeris*. Uzorci su usitnjeni u tarioniku i nanoseni u tankom sloju na nosač od silicija. Korišteno je zračenje rendgenske cijevi s bakrenom katodom ($\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$) propušteno kroz Ni filter. Difraktirano rendgensko zračenje snimljeno je detektorom PIXcel3D-Medipix3, kontinuiranim načinom snimanja (kutni pomak $0,02^\circ$ u sekundi) u kutnom području 2θ vrijednosti: 5° – 50° . Vrijeme ekspozicije na svakoj točki pretraživanja iznosilo je 10 sekundi. Dobiveni difrakcijski podaci obrađeni su i vizualizirani u programu *DiffraX 1.3.0.1*.⁴⁹

3.3.2. Termičke metode analize (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija)

Polikristalni uzorci ispitivanih spojeva priređeni klasičnom otopinskom sintezom usitnjeni su u tarioniku te je mala količina uzorka (5 – 15 mg) stavljena u posudice od aluminijevog oksida zapremine 70 μL . Simultano termogravimetrijsko mjerenje i razlikovna pretražna kalorimetrija provedeno je u struji dušika čiji je protok iznosio $50 \text{ cm}^3 / \text{min}$. Mjerenje je provedeno u temperaturnom području od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ na uređaju *Mettler-Toledo TGA/DSC 3+*. Dobiveni podaci analizirani su programom *STARe Evaluation Software 16.20*.⁵⁰

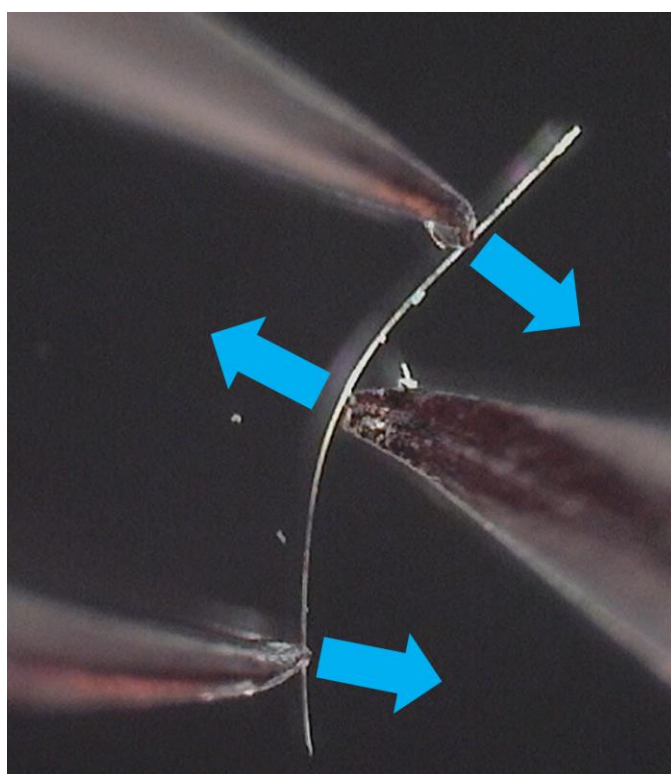
3.3.3. Infracrvena spektroskopija

IR-spektri uzorka snimljeni su tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR-IR) na FT-IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum* u području valnih brojeva $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ uz razlučivanje 4 cm^{-1} . Snimljeni spektri su vizualizirani i obrađeni u programu *SpectraGryph 1.2.14*.⁵¹

3.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala priređenih spojeva

3.4.1. Modificirana tehnika savijanja u tri točke

Mehanička savitljivost kristala ispitana je modificiranom tehnikom savijanja u tri točke. Kristali zadovoljavajuće morfologije odabrani pod svjetlosnim mikroskopom stavljeni su na predmetno stakalce u malu količinu paratonskog ulja koje je služilo kao zaštita kristala od mehaničkog oštećenja metalnim priborom. Kristal je zatim na predmetnom stakalcu postavljen okomito na raširene vrhove jedne pincete koja je bila statična tijekom ispitivanja. Drugom pincetom (skupljenih vrhova) primjenjivana je sila na sredinu kristala suprotne orijentacije od orijentacije sile kojom vrhovi statične pincete djeluju na kristal (slika 16). Kristal je djelovanjem sile savinut do određenog radijusa, a zatim je sila uklonjena. Taj je postupak ponavljan više puta, uz povećanje radijusa zakrivljenosti kristala svaki put, sve do puknuća kristala. Savijanje je snimano Dino-Lite digitalnim mikroskopom (modelAM413ZT) uz povećanje 50 puta. Slike kristala prije i nakon savijanja snimljene su uz povećanje 200 puta. Snimke i slike kristala obrađene su u programu DinoCapture 2.0. (verzija 1.5.25.D).⁵²



Slika 16. Modificirana tehnika savijanja u tri točke. Strelice prikazuju smjer djelovanja sile na kristal.

3.4.2. Kvantifikacija elastičnog mehaničkog odziva kristala

Kristalima koji su pokazali elastičnu savitljivost uslijed primjene mehaničke sile, kvantificiran je mehanički odziv. Izmjerena je udaljenost između vrhova statične pincete (L) te najveći odmak kristala od dužine određene vrhovima statične pincete (h_{\max}) u trenutku netom prije pucanja kristala. Izmjerena je i debljina kristala (t) na tri mjesta pri povećanju 200 puta te je u računima korištena aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti. Kristal je aproksimiran kružnicom kojoj je radijus (R) određen prema jednadžbama:

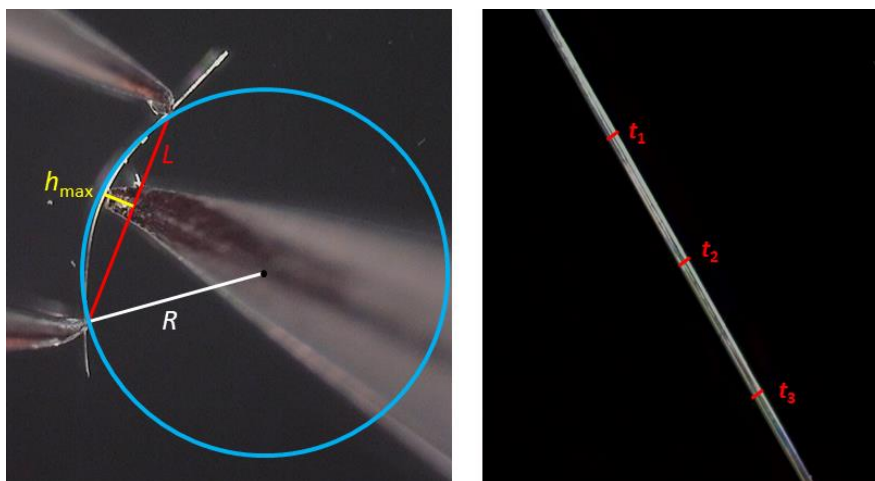
$$R^2 = (R - h_{\max})^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \quad (1)$$

$$R = \frac{h_{\max}^2 + \frac{L^2}{4}}{2h_{\max}} \quad (2)$$

Korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe izračunat je stupanj savitljivosti⁵³ (ε):

$$\varepsilon = \frac{t/2}{R} \cdot 100 \% \quad (3)$$

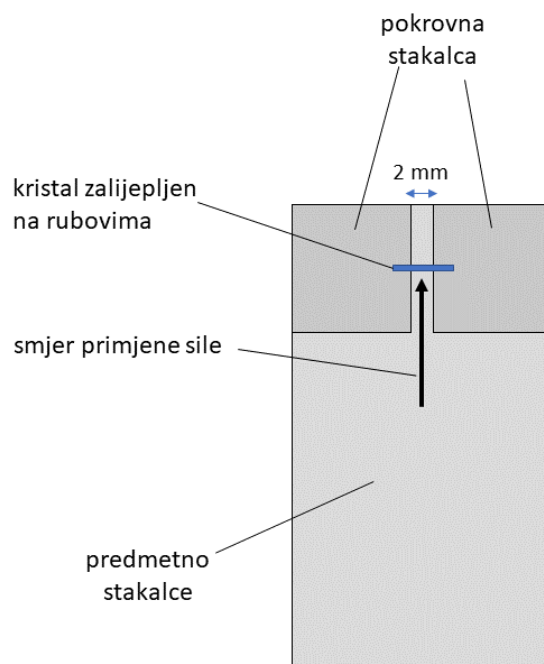
Mjerene veličine prikazane su na slici 17.



Slika 17. Veličine korištene pri kvantificiranju elastičnog mehaničkog odziva kristala koordinacijskog polimera **2**: L – udaljenost između vrhova statične pincete, h_{\max} – najveći odmak kristala od dužine određene vrhovima statične pincete u trenutku neto prije pucanja kristala, t – debljina kristala, R – radijus kružnice kojom je aproksimiran savijeni kristal.

3.4.3. Modificirani vlačni eksperiment

Na predmetno stakalce nalijepljena su dva manja i tanja pokrovna stakalca jednake veličine, tako da je razmak između malih stakalaca bio otprilike 2 mm. Kristal je postavljen na pokrovna stakalca tako da mu se jedan kraj nalazi na jednom, a drugi na drugom stakalcu, te su mu krajevi zalijepljeni trenutnim ljepilom za pokrovna stakalca (slika 18). Ovime je osigurano da je dio kristala na koji se primjenjuje sila u zraku čime se uklanja utjecaj medija te trenja između površine stakla i kristala. Sila je primjenjivana kontrolirano na sredinu duljine kristala pomicanjem metalne pincete stalnom brzinom ($100 \mu\text{m s}^{-1}$), u jednakim pomacima ($15 \mu\text{m}$). Sila je primjenjivana sve dok kristal nije puknuo. U svim su pokusima birani kristali otprilike jednake debljine.



Slika 18. Shematski prikaz modificiranog vlačnog eksperimenta.

3.5. Ispitivanje termički potaknutog odziva kristala

3.5.1. Hot-stage mikroskopija

Kako bi se ispitaio njihov termički potaknut odziv, kristali su proučeni *hot-stage* mikroskopijom (mikroskopijom na grijaćoj ploči). Nekoliko uzoraka kristala, različitih debljina i duljina, stavljeni su na predmetno stakalce i zagrijavani u *Mettler-Toledo HS82 hot-stage* sustavu koji se sastoji od HS1 kontrolne jedinice i HS82 jedinice s grijaćom pločom. Brzina zagrijavanja iznosila je $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ te $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a raspon temperatura bio je $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 30 – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ za spoj **1** te 30 – $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ za spoj **2**. Postupak zagrijavanja i hlađenja optički je nadziran i sniman pod svjetlosnim mikroskopom programom *TCapture*. Promatrano je ponašanje ravnih kristala spoja **2** te ravnih i plastično savijenih kristala **1**.

3.6. Računalne metode

3.6.1. Optimizacija periodičke strukture $[CuBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (**1**)

Na kristalnoj strukturi koordinacijskog polimera **1** provedeni su periodički DFT izračuni koristeći PBE funkcional⁵⁴ uz Grimmeovu D3 korekciju za uključivanje slabih disperzijskih interakcija⁵⁵ te osnovni skup pob-TZVP-rev2.⁵⁶ Izračuni su provedeni u programu CRYSTAL17.⁴⁰ Ulazna datoteka s početnom geometrijom dobivena je programom cif2cell⁵⁷ iz cif datoteka dobivenih na način opisan u poglavlju 3.2. Za SCF proračune kriteriji konvergencije povećani su na 10^{-7} za ukupnu energiju, odnosno na 8 8 8 8 16 za računanje Coulombovih i izmjenskih integrala. Recipročni prostor uzorkovan je koristeći $8 \times 2 \times 2$ Pack-Monkhorstovu mrežu. Budući da bakar(II) može postojati u više spinskih stanja, bilo je potrebno istražiti stabilnost svakog pojedinog stanja. Različita spinska stanja modelirana su korištenjem ključnih riječi MODISYMM kojom su uklonjeni simetrijski operatori među atomima bakra kojima je mijenjan spin te SPINLOCK (0, 2 ili 4) koja definira vrijednost ukupne spinske gustoće. Kako bi se modelirao sustav koji se sastoji od dvije jedinične ćelije, to jest superćelija, korištena je riječ SUPERCEL koja definira novu jediničnu ćeliju kao linearnu kombinaciju vektora primitivne ćelije. Nakon optimizacije, geometrije su prikazane programom Vesta 3.5.8.⁵⁸ i GaussView 6.0.16.⁵⁹

3.6.2. Optimizacija periodičke strukture $[CdBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (**2**)

Na kristalnoj strukturi koordinacijskog polimera **2** provedeni su periodički DFT izračuni u programu CRYSTAL17⁴⁰. Uspoređeni su rezultati dobiveni korištenjem različitih funkcionala: B3LYP, M06, PBE te PBE0. U svim je izračunima korištena Grimmeova D3 korekcija za uključivanje slabih disperzijskih interakcija⁵⁵ te osnovni skup pob-TZVP-rev2.⁵⁶ Ulazna datoteka s početnom geometrijom dobivena je programom cif2cell⁵⁷ iz cif datoteke preuzete iz kristalografske baze podataka CSD. Za SCF proračune kriteriji konvergencije povećani su na 10^{-7} za ukupnu energiju, odnosno na 8 8 8 8 16 za računanje Coulombovih i izmjenskih integrala. Recipročni prostor uzorkovan je koristeći $2 \times 2 \times 8$ Pack-Monkhorstovu mrežu. Reoptimizacija atomskih koordinata i parametara jedinične ćelije izvedena je na već optimiziranim geometrijama uz povećane kriterije konvergencije za energiju (10^{-8}) i RMS vrijednostima za gradijent (6×10^{-5}) i pomak ($1,2 \times 10^{-4}$). Nakon optimizacije, geometrije su prikazane programom Vesta 3.5.8.⁵⁸

3.6.3. Deformacija jediničnih ćelija duž a , b i c osi te ugađanje na Morseov potencijal

U svrhu boljeg objašnjenja mehaničkog ponašanja spojeva **1** i **2**, modelirane su krivulje potencijalne energije povezane s deformacijom u smjeru jedne osi jedinične ćelije (a , b ili c). Kao početne geometrije uzete su potpuno optimizirane strukture, a početna geometrija svake točke na energetskom profilu napravljena je deformacijom jedne osi jedinične ćelije (a , b ili c), to jest rastezanjem ili sabijanjem osi u pomacima od 0,5 Å uz konstantne ostale parametre jedinične ćelije. Tako dobivene početne geometrije zatim su djelomično optimizirane tako da su parametri jedinične ćelije fiksirani, a dozvoljena je samo promjena položaja atoma. Dozvoljeno je 15 optimizacijskih koraka kako bi se dobile realističnije vrijednosti energije od onih za nerelaksirane početne deformirane geometrije. Izračunate energije zatim su ugađane na funkciju Morseovog potencijala $D_e[1 - e^{-a(X-R_e)}]$, a konstanta sile izračunata je kao $k = 2D_e a^2$.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Molekulska i kristalna struktura

Kristali koordinacijskih polimera $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**) uspješno su priređeni tehnikom nadslojavanja (slika 19). Kristali oba spoja igličaste su morfologije.



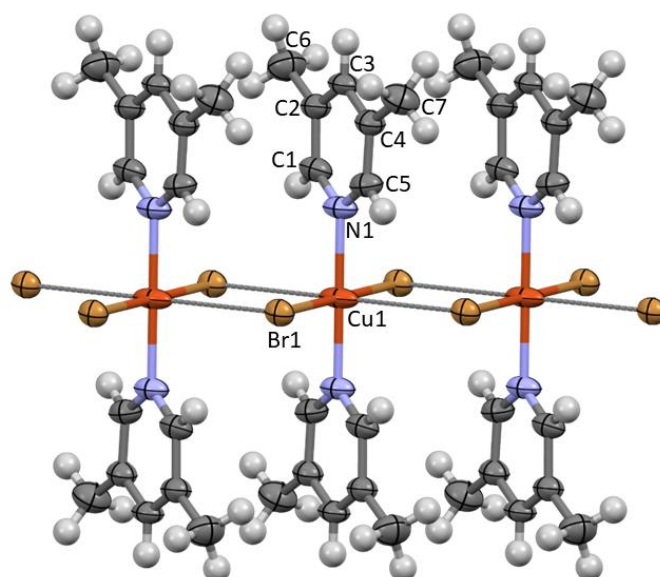
$[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$



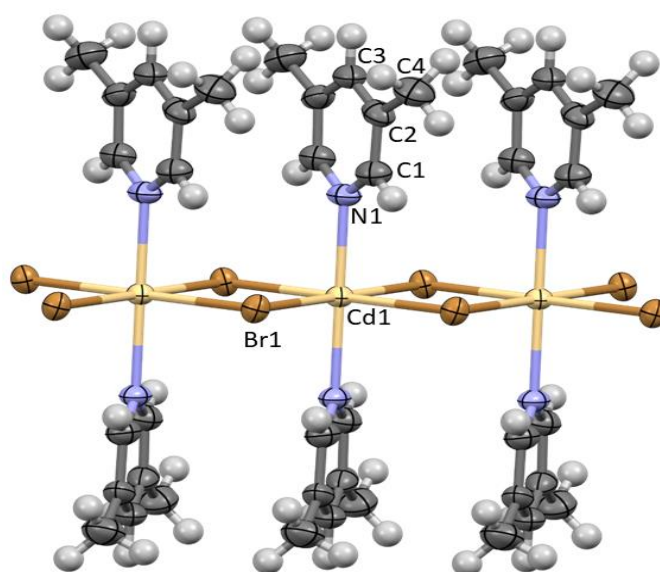
$[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$

Slika 19. Slika kristala spojeva **1** (lijevo) i **2** (desno) dobivenih tehnikom nadslojavanja.

Molekulska i kristalna struktura koordinacijskog polimera **2** otprije su poznate u literaturi⁶⁰ te su preuzete iz kristalografske baze podataka CSD⁶¹ (engl. *Cambridge Structural Database*). Kristalna struktura koordinacijskog polimera **1** nije bila otprije poznata u literaturi te je stoga određena iz podataka prikupljenih difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku kao što je objašnjeno u poglavlju 3.2. Molekulske strukture oba spoja s asigniranim asimetričnim jedinkama prikazane su na slikama 20 i 21.



Slika 20. Prikaz molekulske strukture $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) s assigniranim atomima asimetrične jedinice.



Slika 21. Prikaz molekulske strukture $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**) s assigniranim atomima asimetrične jedinice.

Zeleni kristali spoja **1** kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$, dok bijeli kristali spoja **2** kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{4}b2$. Osnovni kristalografski parametri spojeva **1** i **2** prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Osnovni kristalografski podaci spojeva **1** i **2**⁶⁰

spoj	1	2
<i>refcode</i>	–	ODEQIX
molekulska formula	C ₁₄ H ₁₈ Br ₂ CuN ₂	C ₁₄ H ₁₈ Br ₂ CdN ₂
kristalni sustav	monoklinski	tetragonski
prostorna grupa	<i>P2₁/c</i>	<i>P4̄b2</i>
<i>a</i> / Å	4.09281(5)	14,5412(11)
<i>b</i> / Å	14.4083(2)	14,5412(11)
<i>c</i> / Å	13.89636(18)	3,9776(4)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	93,4671(11)	90
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	817,974	841,05
<i>Z</i>	2	2

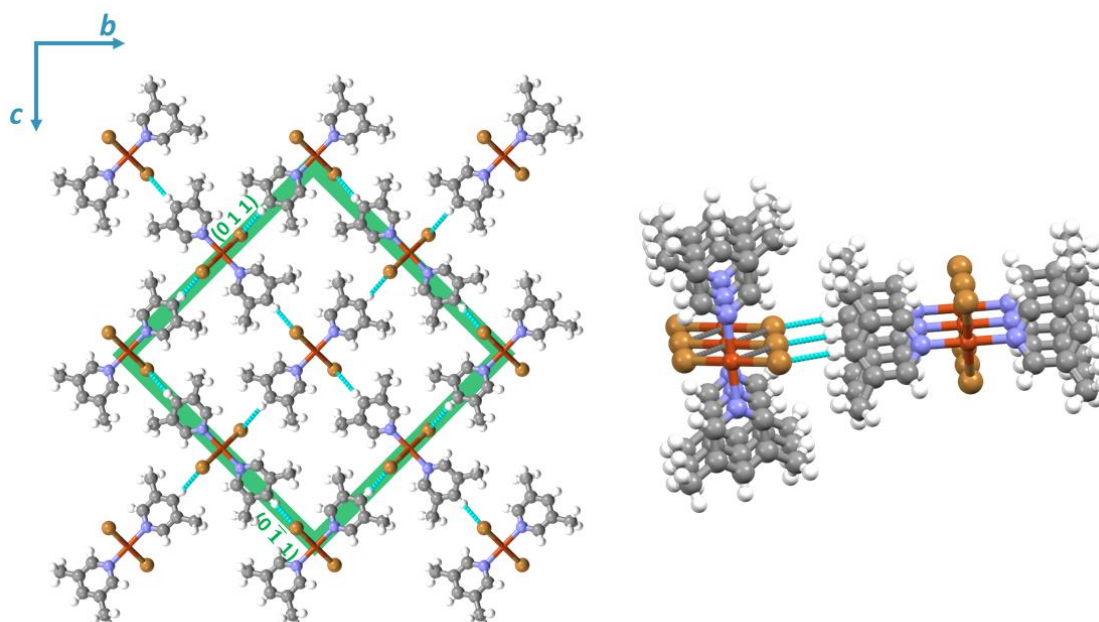
Metalni centri u spojevima **1** i **2** koordinirani su oktaedarski. U spoju **1** se u ekvatorijalnoj ravnini nalaze dva bromidna iona i dvije molekule liganda 3,5-lut, dok aksijalne položaje zauzimaju dva iona broma iz susjednih molekula. U spoju **2**, kadmij je okružen s četiri bromidna iona u ekvatorijalnim i dvije molekule liganda 3,5-lut u aksijalnim položajima. Ligand 3,5-lut je na metalne centre spojeva **1** i **2** koordiniran preko atoma dušika piridinskog prstena. Duljine veza između metalnog centra bakra i bromidnih iona u spoju **1** nisu sve jednake, već se dijele na dvije kraće (2,439 Å), ekvatorijalne, i dvije dulje veze (3,292 Å), aksijalne (tablica D1). Dva piridinska prstena iz 3,5-lut liganda koordinirana na isti metalni centar kod spoja **1** nalaze se u ravnini, dok su u spoju **2** međusobno zakrenuta i ne leže u istoj ravnini. U oba su spoja dva susjedna metalna centra međusobno premoštena s dva bromidna iona. Na taj način tvore jednodimenzijske polimerne lance koji se protežu u smjeru najkraće kristalografske osi (**1**: *a*, **2**: *c*). Jednodimenzijski lanci međusobno su povezani vodikovim vezama C–H⋯Br(Cd/Cu) okomito na smjer pružanja lanaca. Geometrijski parametri vodikovih veza u spojevima **1** i **2** navedeni su u tablici 4. Vodikova veza u kristalnome pakiranju polimera **1** je dvocentrična, dok su polimerni lanci spoja **2** povezani trocentričnom (bifurkiranom) vodikovom vezom, to jest jedan atom vodika ostvaruje vodikovu vezu s dva atoma broma. Kutovi vodikovih veza u spojevima **1** i **2** otprilike su jednaki, ali je duljina vodikove veze, a ujedno i normirana

udaljenost u spoju **2** manja. Prema tome, može se reći da su međumolekulske vodikove veze u kristalnom pakiranju polimera **2** jače od onih u pakiranju polimera **1**. Kristalna pakiranja spojeva **1** i **2** prikazana su na slikama 22, odnosno 23.

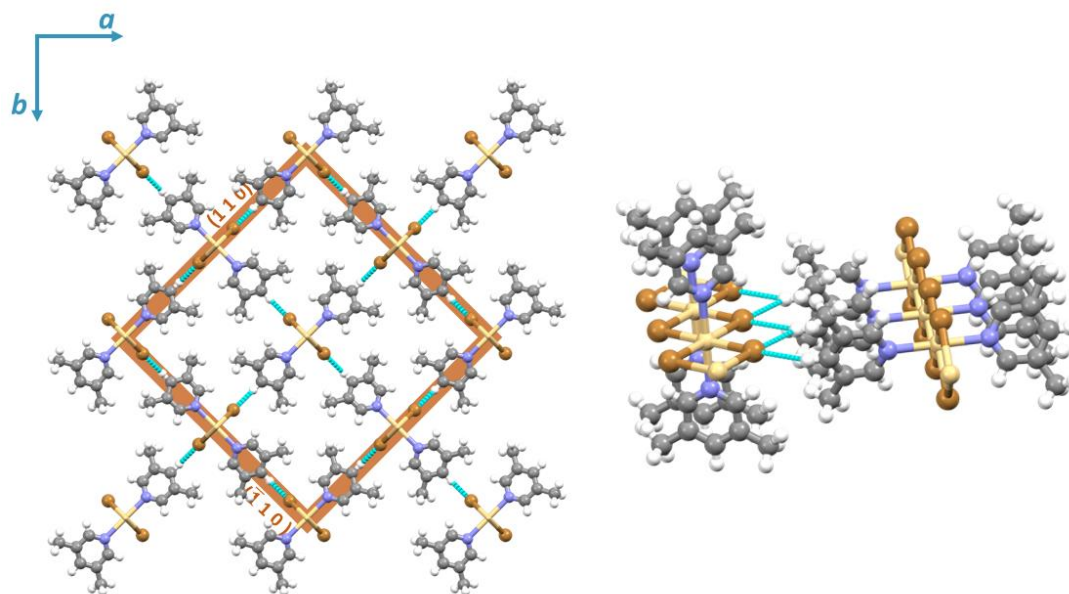
Tablica 4. Geometrijski parametri vodikovih veza (\AA , $^\circ$) ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva **1** i **2**.

	D–H \cdots A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	$\angle (\text{D}–\text{H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	R_{HX}^a
1					
	C3–H3 \cdots Br1 ⁱ	3,07	3,818(2)	138	1,01
2					
	C3–H2 \cdots Br1 ⁱⁱ	3,01	3,796(2)	139	0,99
	C3–H2 \cdots Br ⁱⁱⁱ	3,01	3,796(2)	139	0,99

^a Normirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *i sur.* $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} Bondi van der Waals radijusi pripadajućih atoma donora i akceptora vodikove veze (H 1,20 \AA ; Br 1,86 \AA) u C–H \cdots X vodikovoj vezi. Simetrijski operatori: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$; (ii) $x, 1 - y, -z$; (iii) $x, 1 - y, 1 - z$.



Slika 22. Kristalno pakiranje spoja **1**.



Slika 23. Kristalno pakiranje spoja 2.

4.2. Karakterizacija priređenih spojeva

4.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provjeren je identitet i čistoća sintetiziranih praškastih produkata spojeva **1** i **2**.

Položaji maksimuma u difraktogramu sintetiziranog praškastog uzorka spoja $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) potpuno se poklapaju s položajima maksimuma u izračunatom difraktogramu praha dobivenom iz određene strukture monokristala (slika D1). Poklapanje položaja maksimuma ukazuje na to da klasičnom otopinskom sintezom i tehnikom nadslojavanja nastaje isti produkt, odnosno ista forma spoja **1**.

Svi položaji maksimuma u difraktogramima praškastog uzorka spoja $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**) sintetiziranog u etanolu te onog sintetiziranog u acetonitrilu poklapaju se s položajima maksimuma u teorijskom (izračunatom) difraktogramu koji je dobiven iz podataka o strukturi⁶⁰ preuzetom iz kristalografske baze podataka CSD⁶¹ (slika D2). Time je pokazano da klasičnom otopinskom sintezom i tehnikom nadslojavanja, u etanolu i acetonitrilu, nastaje isti produkt, odnosno ista forma spoja **2**.

4.2.2. Termičke metode analize (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija)

Termička stabilnost priređenih spojeva **1** i **2** istražena je metodama termogravimetrijske analize (TGA) i razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Na temelju tih analiza pretpostavljen je mehanizam raspada ispitanih spojeva.

Koordinacijski polimer **1** (slika D3) stabilan je do otprilike 160 °C kada kreće prvi korak raspada u kojem dolazi do gubitka mase od 42,78 %. Raspad se odvija do otprilike 240 °C. U tom je području na DSC krivulji vidljiva endotermna promjena pri temperaturi od otprilike 225 °C. Ovaj korak raspada odgovara gubitku jedne molekule liganda 3,5-lutidina te pola molekule broma (teorijski maseni udio pola molekule broma i jedne molekule 3,5 lutidina iznosi 42,74 %). Nakon prvog koraka raspada, spoj kontinuirano gubi masu i gubitak se odvija sve do prestanka mjerenja (600 °C).

Koordinacijski polimer **2** (slika D4) stabilan je do približno 150 °C. Kada temperatura prijeđe 150 °C, slijedi korak u kojem dolazi do gubitka od otprilike 43,99 % mase. Raspad se odvija do 280 °C. U tom su području na DSC krivulji vidljive čak tri endotermne promjene, pri temperaturama od otprilike 204 °C, 227 °C te 271 °C. Ovaj korak raspada točno odgovara izlasku dvije molekule liganda 3,5-lutidina iz strukture (teorijski maseni udio dvije molekule

3,5-lutidina u spoju iznosi 44,05 %). Tri endotermna koraka na DSC krivulji sugeriraju da prilikom izlaska molekule liganda dolazi do privremene kratke stabilizacije strukture pa se ukupni gubitak mase odvija u više koraka koji nisu jasno razlučeni na TGA krivulji. Nakon ovog raspada koji odgovara izlasku dvije molekule liganda, spoj je stabilan do 450 °C nakon čega opet dolazi do gubitka mase, ovaj puta od 55,91 %. Raspad se odvija sve do 590 °C. U tom području DSC krivulja pokazuje endotermnu promjenu pri temperaturama 564 °C te 594 °C. Ovaj korak odgovara sublimaciji molekule CdBr_2 (teorijski maseni udio CdBr_2 u spoju iznosi 55,95 %).

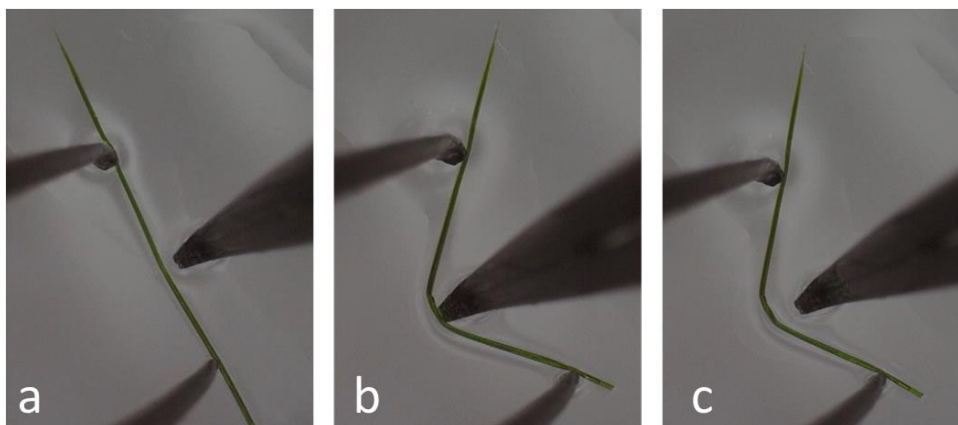
4.2.3. Infracrvena spektroskopija

IR spektri uzoraka spojeva **1** i **2** snimljeni su ATR tehnikom u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . U oba IR spektara (slika D5) mogu se uočiti vrpce slabog intenziteta u području 3100 – 2850 cm^{-1} koje odgovaraju C–H istezanjima na piridinskom prstenu liganda 3,5-lutidina te C–H istezanjima metilnih skupina vezanih na piridinski prsten. U području 1600 – 1330 cm^{-1} prisutna su istezanja C=C i C=N piridinskog prstena. Vrpce koje odgovaraju zibanju i striženju =C–H (savijanje u ravnini) prisutne su u području 1250 – 1000 cm^{-1} , dok se u području od 860 cm^{-1} do 700 cm^{-1} mogu uočiti vrpce koje odgovaraju savijanju =C–H izvan ravnine (klačenje i uvijanje). Vrpce koje odgovaraju vibracijama u kojima sudjeluje atom metala (Cd–Br, Cd–N, Cu–Br i Cu–N) nije moguće uočiti u spektrima jer se nalaze u području ispod 400 cm^{-1} .

4.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala priređenih spojeva

4.3.1. Modificirana tehnika savijanja u tri točke

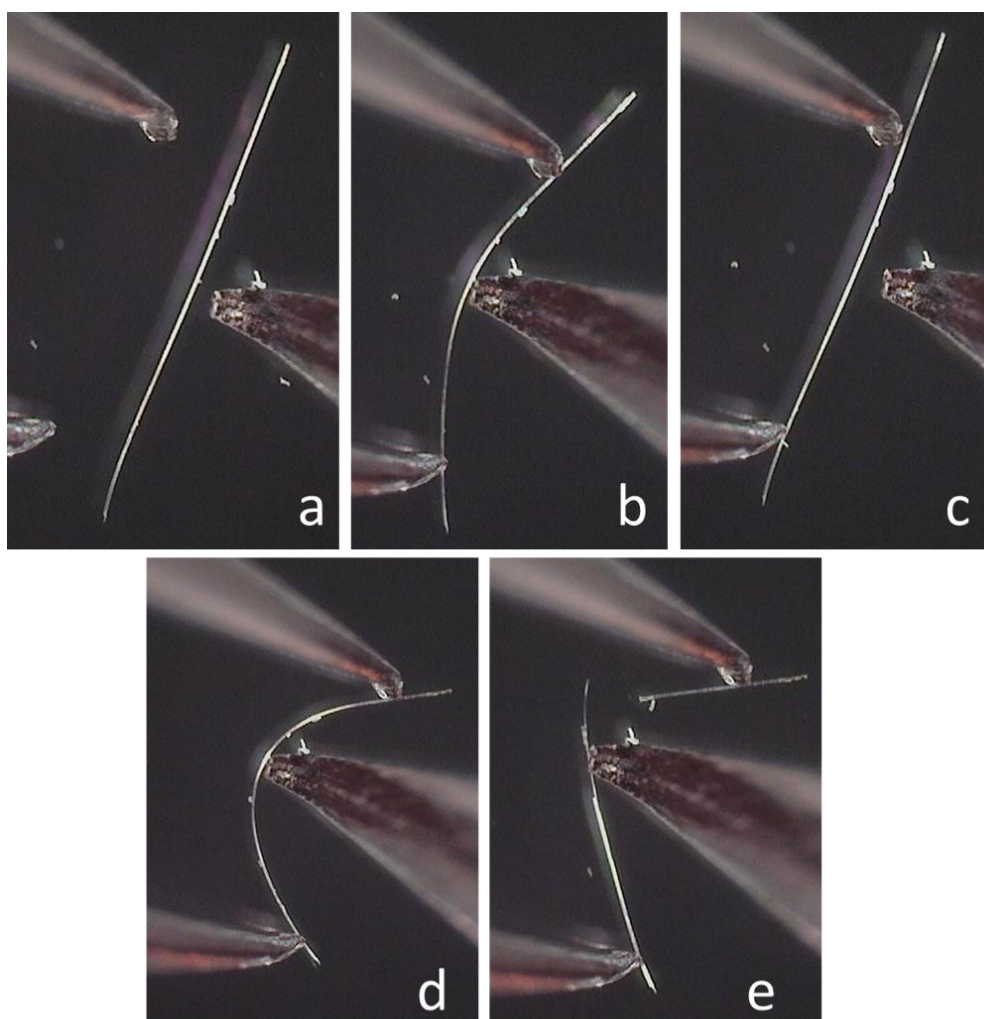
Kako bi se ispitala prilagodljivost kristala na primjenu mehaničke sile, provedeni su eksperimenti modificiranog savijanja u tri točke kristala oba spoja. Primjenom mehaničke sile na kristale bakrovog(II) polimera $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) uočeno je da se kristal savije primjenom mehaničke sile u smjeru okomitom na smjer izduženja kristala, a nakon uklanjanja sile kristal ostaje savijen kao što je prikazano na slici 24. Obje kristalne plohe paralelne sa smjerom izduženja kristala jednako su razvijene te je primijećen jednak odziv kristala (plastično savijanje) bez obzira na koji par kristalnih ploha je primijenjena mehanička sila. Zbog toga su ovi kristali svrstani u skupinu kristala s dvodimenzijskim izotropnim plastičnim odzivom (2D izotropno plastično savitljivi).



Slika 24. Plastično savijanje kristala spoja **1**. a) Prije primjenjivanja sile. b) Tijekom primjenjivanja sile. c) Nakon primjenjivanja sile.

Ispitivanjem mehaničkog odziva kristala spoja $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**) utvrđeno je da pokazuju potpuno drugačiji mehanički odziv od kristala bakrovog(II) polimera. Naime, primjenom sile na kristal u smjeru okomitom na smjer izduženja kristala, kristal se savija, a prestankom djelovanja mehaničke sile kristal se vraća u prvobitni položaj, odnosno pokazuje elastičnu savitljivost. Postupak savijanja i vraćanja u prvobitni položaj može se ponoviti više puta. Kristal puca tek kada se savije preko takozvanog kritičnog radijusa koji je specifičan za svaki kristal. Nakon pucanja, kristal na samim krajevima kod mjesta puknuća ostaje plastično deformiran (slika 25). Zbog toga je mehanički odziv kristala definiran kao elastičan prema plastičnome (*elastično* \rightarrow *plastičan*). Kristalne plohe paralelne sa smjerom izduženja kristala jednako su razvijene (odnosno, jednakih su dimenzija), a uočeno je i da se ponašanje kristala

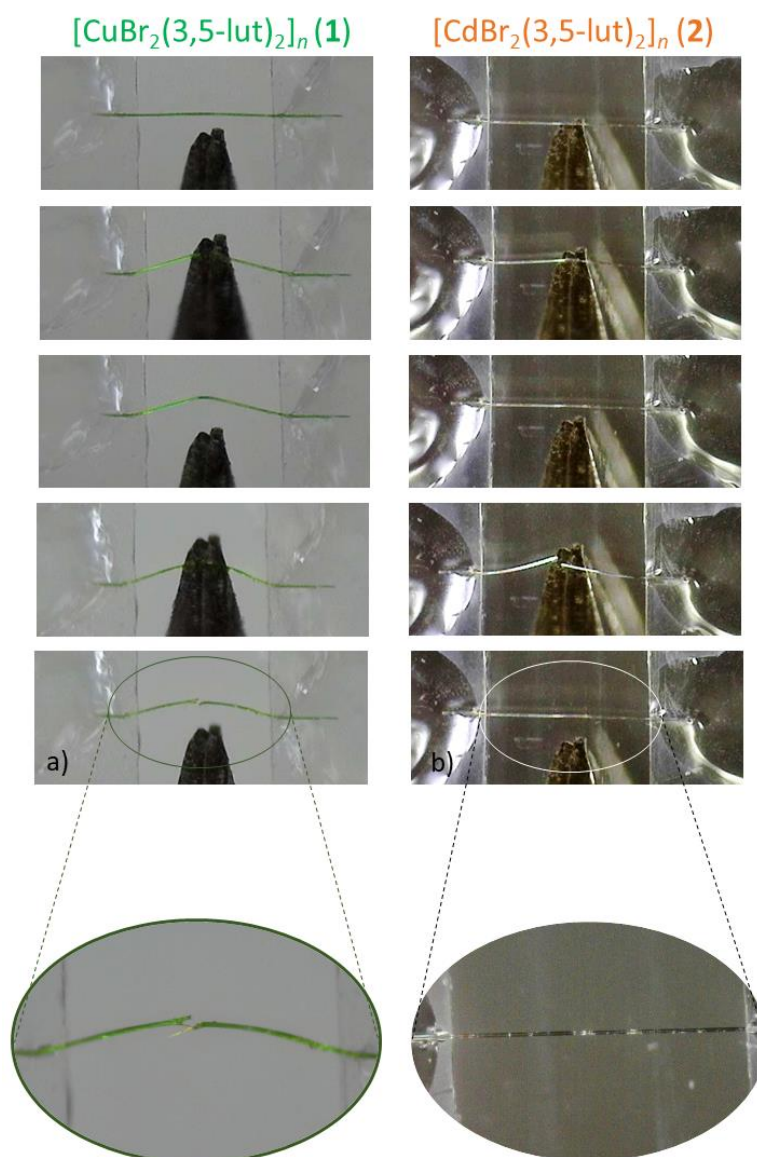
ne razlikuje bez obzira na koji od ta dva para kristalnih ploha se primjenjuje mehanička sila. Zbog toga su ovi kristali svrstani u skupinu dvodimenzijskih izotropno *elastično* → *plastičnih* kristala. Elastičan odziv kristala kvantificiran je korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe kao što je opisano u poglavlju 3.4.2., kako bi se uklonio utjecaj dimenzija kristala (debljine i duljine) na savitljivost kristala, te je određen stupanj elastičnosti (odnosno maksimalno naprezanje u kristalu prije samog pucanja kristala; engl. *bending strain*) $\varepsilon = (0,57 \pm 0,07) \%$ prema podacima u tablici D2.



Slika 25. Elastično savijanje kristala $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**). a) Prije primjene sile. b) Tijekom primjenjivanja sile. c) Nakon uklanjanja sile. d) Kristal savinut do kritičnog radijusa. e) Nakon savijanja preko kritičnog radijusa dolazi do pucanja kristala.

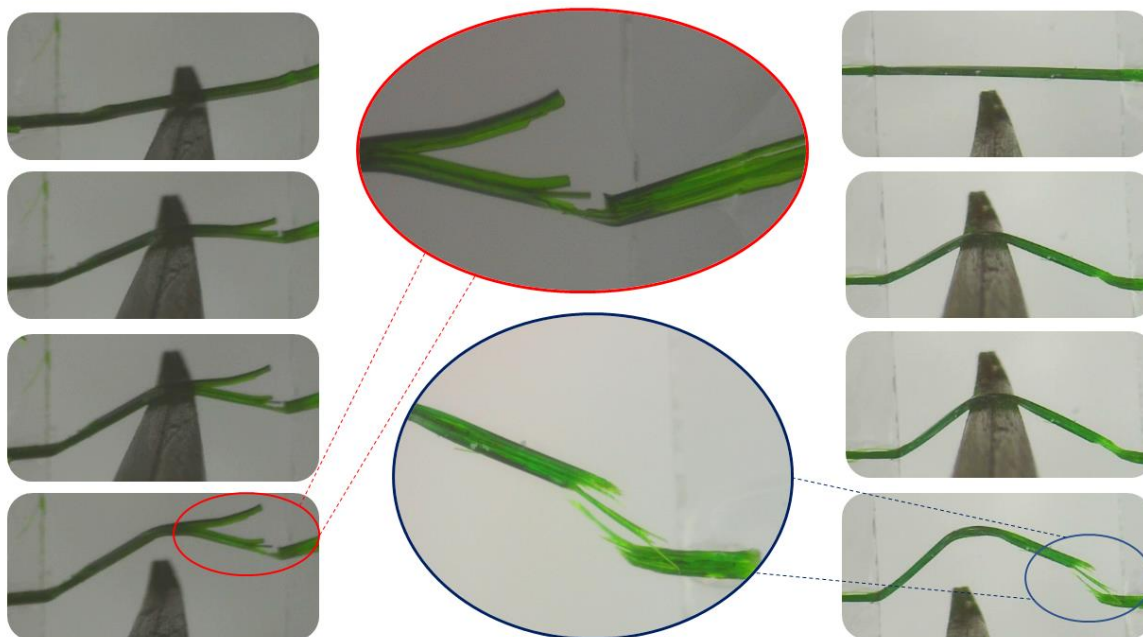
4.3.2. Modificirani vlačni eksperiment

Kako bi se dublje istražila mehanička svojstva ispitivanih kristala, na njima je proveden i modificirani vlačni eksperiment. Pritom su kod provođenja ove vrste eksperimenta birani kristali oba proučavana spoja (1 i 2) otprilike jednakih dimenzija kako bi se dobiveni rezultati za dva ispitivana spoja mogla usporediti. Provođenje vlačnog eksperimenta na kristalima spojeva 1 i 2 debljine otprilike 20 μm prikazano je na slici 26.



Slika 26. Modificirani vlačni eksperiment na kristalima 1 – lijevo te 2 – desno. Debljina oba kristala otprilike je 20 μm .

Kristali spoja **1** tijekom primjene mehaničke sile na sredinu duljine kristala kojem su krajevi bili fiksirani, kontinuirano su se plastično deformirali (slika 26a). Tijekom provođenja eksperimenata primijećeno je da kristali ne puknu jednoliko (tj. u isto vrijeme) duž cijele širine kristala, već se doima kao da puca sloj po sloj kristala. Prije potpunog pucanja plastično deformiranog kristala pinceta kojom se primjenjivala mehanička sila prošla je otprilike put od 100 μm .



Slika 27. Prikaz pucanja kristala spoja **1** po domenama tijekom razvlačenja.

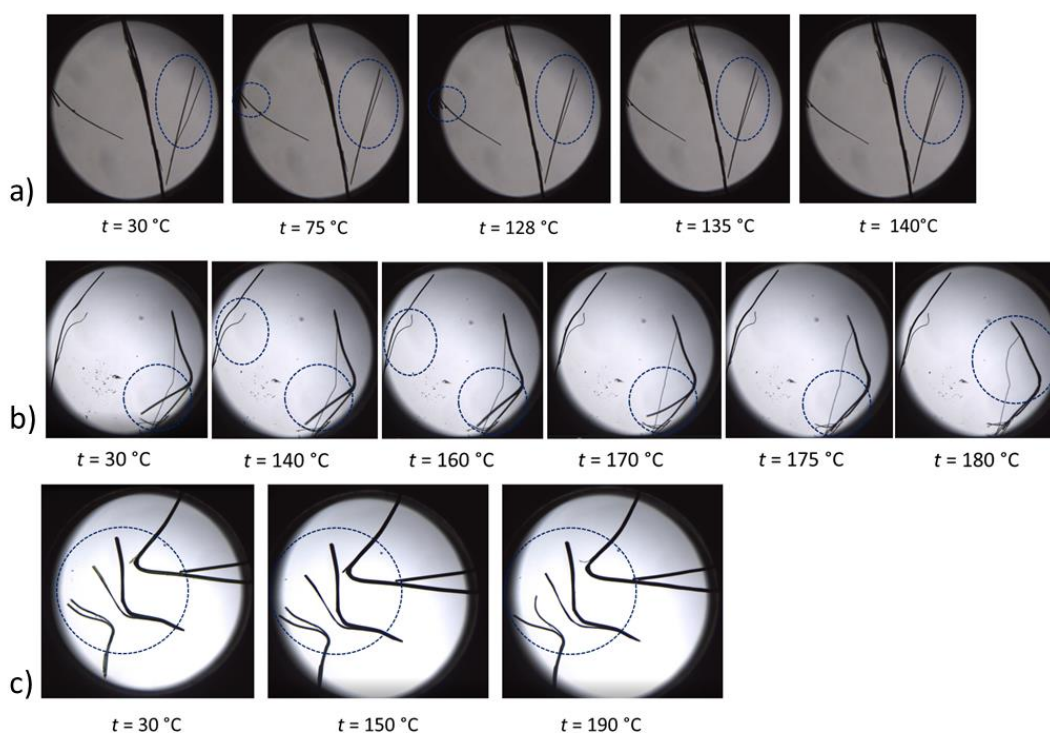
Primjenom mehaničke sile na kristale spoja **2** uočeno je razvlačenje kristala, no nakon svakog prestanka djelovanja sile kristali su se vratili u početni, nedeformirani položaj. To je bilo i očekivano s obzirom na elastično ponašanje pokazano u modificiranom eksperimentu savijanja u tri točke. Kristali su pucali pri pomacima pincete većim od otprilike 40 μm . Primijećeno je pucanje kristala na mjestu primjenjivanja sile, ali je kod nekolicine kristala uočeno pucanje i u blizini područja gdje je kristal zaljepljen na predmetno stakalce. Nakon puknuća, polovice kristala bi se vratile u početni položaj (slika 26b).

Budući da je primijećeno da kristali spoja **1** ne pucaju odjednom duž cijele širine kristala, već pucaju u slojevima, eksperiment je ponovljen na debljim kristalima kako bi se bolje istražio taj efekt. Zaista, na debljim kristalima spoja **1** bilo je jasno vidljivo da se tijekom razvlačenja kristali kontinuirano plastično deformiraju i stanjuju prije nego se kristalni materijal u potpunosti pokida (slika 27). Može se uočiti da primjena sile uzrokuje pomicanje susjednih

domena unutar kristala jedne preko druge, to jest klizanje susjednih domena. Izgled kristala nakon pucanja mogao bi se usporediti s izgledom užeta nakon puknuća. Ovakvo ponašanje plastičnih kristala prilikom modificiranog vlačnog eksperimenta, to jest pucanje po domenama, već je uočeno u literaturi za kristalni koordinacijski polimer $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$.³⁸

4.4. Ispitivanje termički potaknutog odziva kristala

Ponašanje kristala pod utjecajem promjene temperature ispitano je mikroskopijom na grijaćoj ploči (*hot-stage* mikroskopija). Uočeno je da se kristali spoja **1** gibaju pri određenim vrijednostima temperature, dok kristali spoja **2** ne pokazuju nikakav pomak tijekom provođenja eksperimenta (odnosno, tijekom cijelog vremena zagrijavanja i hlađenja). Primijećeno je da je gibanje izraženije kod tanjih kristala, nego kod debljih. Kod ravnih kristala početak gibanja uočen je već pri 75 °C te su se pomaci mogli zamijetiti i u rasponu temperature od 128 °C do 140 °C (slika 28a), dok je gibanje plastično savijenih kristala uočeno tek pri 140 °C i moglo se zamijetiti sve do 190 °C (slike 28b i c). Gibanje je izgledalo tako da su se neki savijeni kristali izravnavali, a neki su se dodatno uvili.



Slika 28. Mikroskopija na grijaćoj ploči (*hot-stage*) kristala spoja **1**. Kretanje kristala može se opaziti u naznačenim područjima. a) Ponašanje ravnih kristala. b) i c) Ponašanje plastično savijenih kristala.

4.5. Računalne metode: optimizacija periodičnih struktura

Kako bi se bolje objasnilo eksperimentalno uočeno ponašanje ispitivanih spojeva i pokušalo ih se kategorizirati i usporediti s već poznatim spojevima čija su svojstva ispitana na sličan način, strukture su proučene i metodama računalne kemije korištenjem metoda teorije funkcionala gustoće.

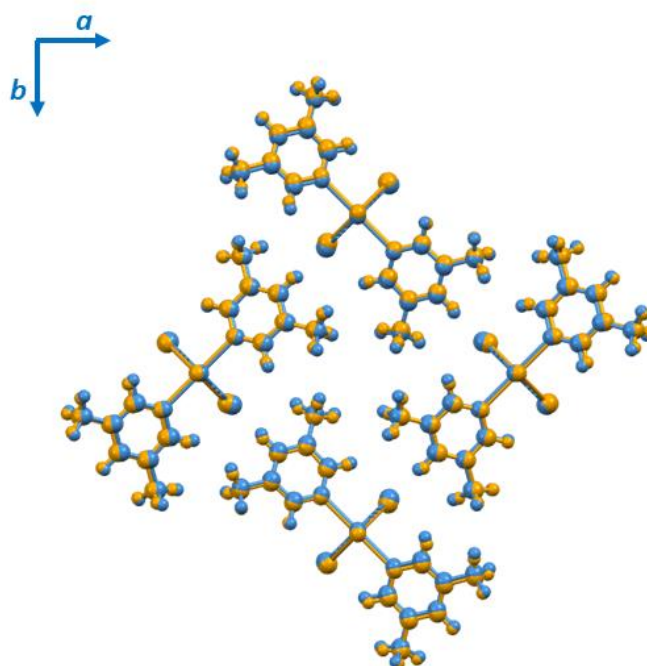
4.5.1. Proučavanje utjecaja funkcionala gustoće na geometriju na primjeru $[CdBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (2)

Kako bi se utvrdilo koji je funkcional elektronske gustoće najprimjereniji za korištenje u promatranim periodičkim sustavima, na strukturi polimera **2** provedeni su izračuni sa nekoliko odabranih funkcionala: B3LYP, PBE, PBE0 te M06. U svim je računima korištena Grimmeova D3 korekcija za bolji opis disperznih interakcija. Kako bi se odredilo koji je funkcional prikladniji, uspoređene su vrijednosti parametara jedinične ćelije optimiziranih geometrija sa eksperimentalnim vrijednostima parametara jedinične ćelije (dobiveni iz kristalografske baze podataka). Također, napravljena je superpozicija optimiziranih struktura s eksperimentalnom strukturom u programu Mercury⁴⁸ te je očitana srednja kvadratična vrijednost preklapanja struktura (RMS vrijednost). Najbolji funkcional je onaj koji daje geometriju koja najmanje odstupa od eksperimentalne jer je cilj da simulirana geometrija bude što sličnija stvarnoj. Također, poželjno je i da vrijeme trajanja računa bude što kraće.

Prema podacima prikazanim u tablici 5, može se zaključiti da se optimizirana geometrija dobivena korištenjem funkcionala PBE najbolje poklapa s eksperimentalnom geometrijom. Svi parametri jedinične ćelije najmanje odstupaju od eksperimentalnih te i najmanja RMS vrijednost pokazuje da je preklapanje te geometrije s eksperimentalnom najbolje. Superpozicija geometrije optimizirane korištenjem funkcionala PBE s eksperimentalnom geometrijom prikazana je na slici 29. Prema utrošenom računalnom vremenu funkcional PBE se pokazao najboljim jer je ukupno vrijeme trajanja računa po SCF ciklusu bilo najmanje za taj funkcional. Zbog najmanjeg odstupanja od eksperimentalno određene geometrije, a ujedno i najkraćeg trajanja računa, u daljnjim je računima korišten isključivo PBE funkcional.

Tablica 5. Usporedba parametara jedinične ćelije spoja **2** geometrija dobivenih optimizacijom korištenjem različitih funkcionala sa eksperimentalnim podacima. Srednja kvadratična vrijednost preklapanja struktura (RMS) odnosi se na superpoziciju pojedine geometrije s eksperimentalnom strukturom.

funkcional	B3LYP-D3	PBE-D3	PBE0-D3	M06-D3	eksperimentalni podaci
$a / \text{Å}$	14,228	14,252	14,214	14,065	14,541
$b / \text{Å}$	14,228	14,252	14,214	14,065	14,541
$c / \text{Å}$	3,857	3,894	3,856	3,817	3,978
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	780,684	790,964	779,148	754,980	841,050
RMS	0,157	0,144	0,164	0,238	

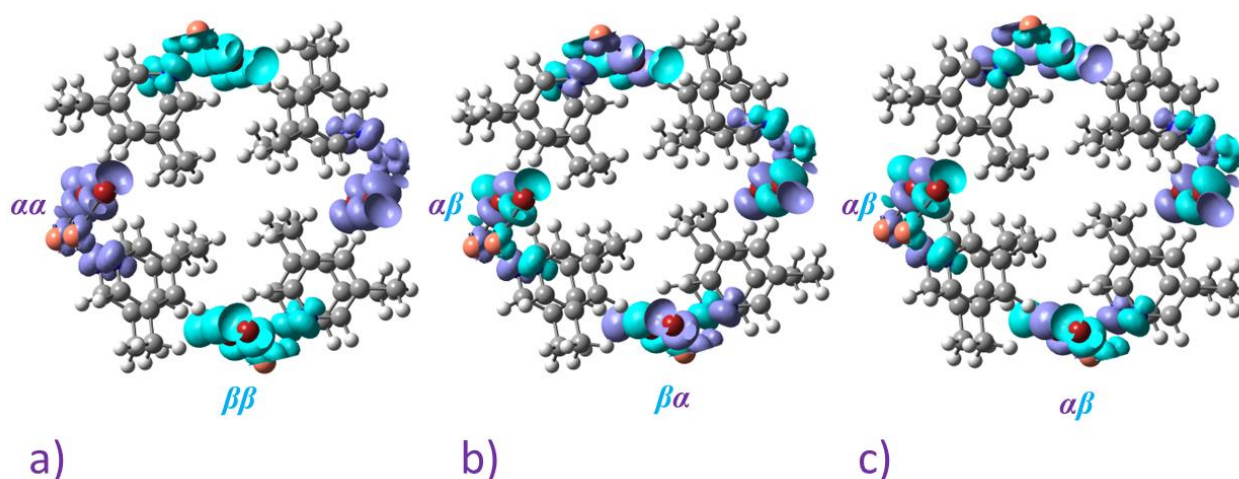


Slika 29. Superpozicija kristalne strukture spoja **2** iz kristalografske baze podataka (žuto) i one dobivene optimizacijom korištenjem funkcionala PBE (plavo). Pogled duž kristalografske osi c .

4.5.2. Optimizacija periodičke strukture $[CuBr_2(3,5-lut)_2]_n$ (**1**)

Elektronska konfiguracija bakra u oksidacijskom stanju +II u kojem se nalazi u spoju **1** je sljedeća: $[Ar] 3d^9$. Zbog takve elektronske konfiguracije, odnosno neparnog broja elektrona u valentnoj ljusci, bakar(II) može postojati u više spinskih stanja, to jest ovaj jedan nespareni elektron može biti u spinskom stanju α ili β . Dok promatramo jedan izolirani kation svejedno je o kojemu se stanju radi jer su oba stanja jednake energije, no u kristalnome sustavu dolazi do interakcije nesparenih elektrona sa više metalnih centara i stoga je potrebno proučiti kakav je sustav najpovoljniji. Pretpostavka je da je orijentacija spinova u sustavu za koji je izračunata najniža energija onakva kakva je i u stvarnosti te je daljnje račune potrebno provoditi na toj geometriji da bi se sustav najvjerođostojnije prikazao.

Na strukturi koja prikazuje jednu jediničnu ćeliju kristala spoja **1** provedeni su računi u kojima je definirana ukupna spinska gustoća takva da odgovara singletnom ili tripletnom spinskom stanju. Razlika između dobivenih energija takva dva sustava bila je vrlo mala pa je zato proučavanje prošireno na dvije jedinične ćelije. Takvim proučavanjem izolirana su tri moguća singletna sustava prikazana na slici 30. U singletnim sustavima manje energije (tablica 6, slika 30b i 30c) spinovi elektrona na susjednim metalnim centrima svakog polimernog lanca su alternirali ($\alpha\beta\alpha\beta$), dok su u sustavu veće energije (slika 30a) raspoređeni na način da svaki polimerni lanac sadrži samo elektrone istoga spina ($\alpha\alpha\alpha\alpha$ ili $\beta\beta\beta\beta$).



Slika 30. Prikaz različitih spinskih gustoća superćelije spoja **1** u singletnom spinskom stanju.

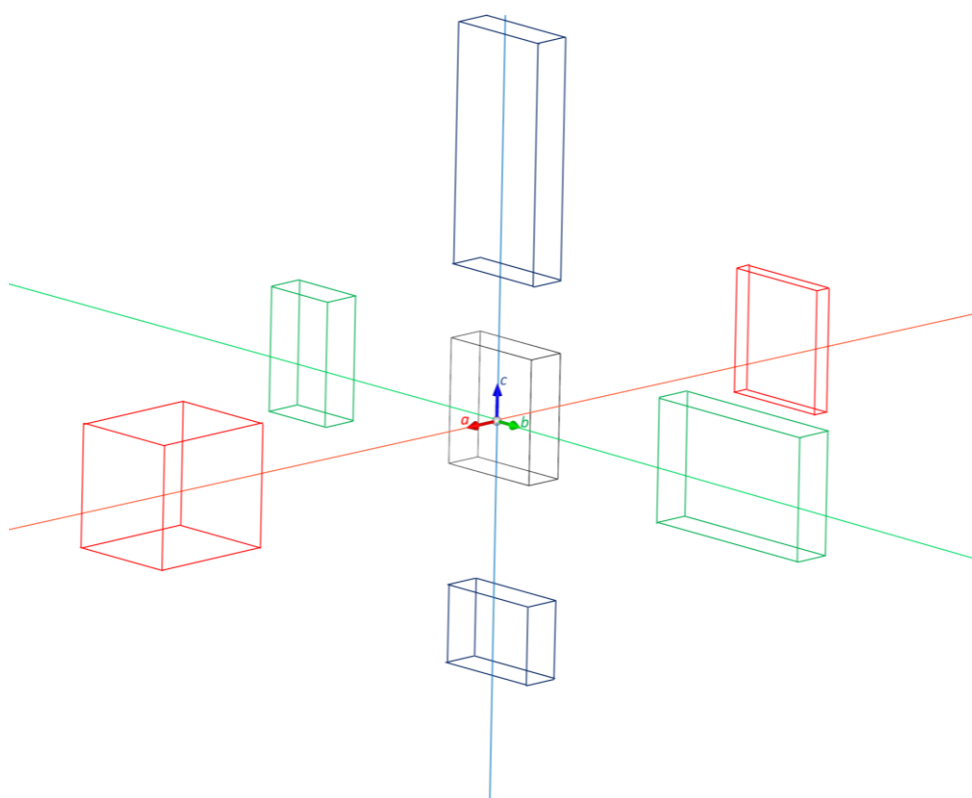
Spinske gustoće vizualizirane su u programu GassView 6.0.⁵⁹

Tablica 6. Vrijednosti energija različitih spinskih stanja sustava superćelije sastavljene od dvije jedinične ćelije spoja 1.

sustav	$E/ \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E/ \text{kJ mol}^{-1}$
a) $\alpha\alpha\beta\beta$	-78146711,75	5,38
b) $\alpha\beta\beta\alpha$	-78146717,06	0,06
c) $\alpha\beta\alpha\beta$	-78146717,12	0,00

4.6. Računalne metode: deformacija jedinične ćelije

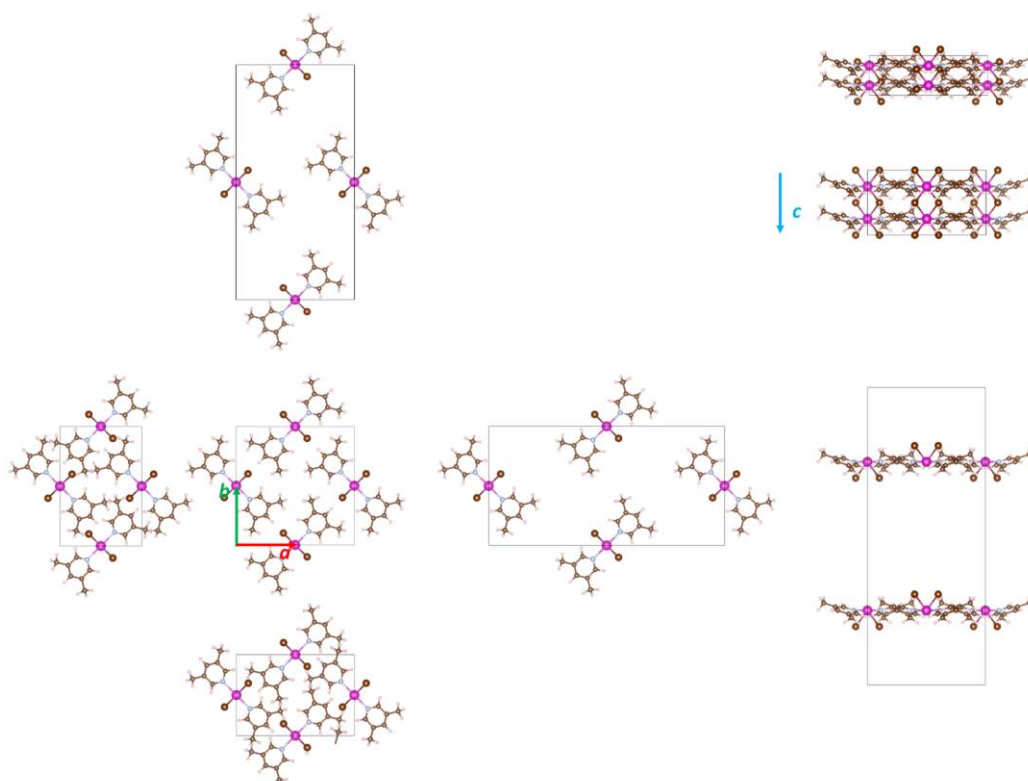
Kako bi se pokušalo objasniti ponašanje kristala tijekom savijanja, modelirana je deformacija jedinične ćelije spojeva na način da su pojedine kristalne osi deformirane uz održavanje konstantnih vrijednosti ostalih parametara jedinične ćelije. Parametri koji su mijenjani bile su duljine pojedinih kristalografskih osi kao što je shematski prikazano na slici 31. Dakle, duljina jedne osi je mijenjanja u pravilnim pomacima dok su vrijednosti svih ostalih parametara jedinične ćelije (preostale dvije kristalografske osi i tri kristalografska kuta) držane konstantnima.



Slika 31. Shematski prikaz deformacije jedinične ćelije duž kristalografskih osi. Vrijednost duljine jedne osi jedinične ćelije mijenjana je u pravilnim pomacima, dok su vrijednosti svih ostalih parametara jedinične ćelije držane konstantnima.

4.6.1. Deformacija jedinične ćelije spoja 2

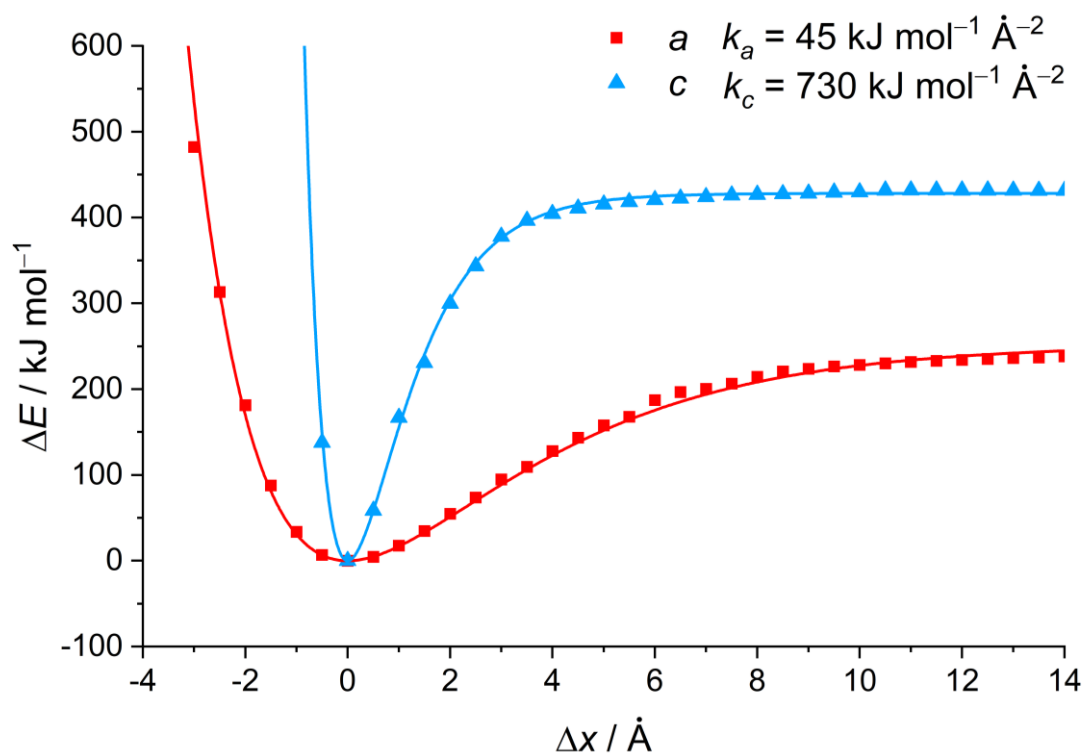
Deformacija jedinične ćelije spoja 2 prikazana je na slici 32. Spoj 2 kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu i prema tome su mu duljine dviju kristalografskih osi (a i b) jednake. Duž tih je osi jednaka i geometrija, to jest kristalno pakiranje, što je vidljivo i na prikazu na slici 32. Zbog toga daljnje izračunate vrijednosti nisu prikazivane za os b , već samo za os a . Najkraća kristalografska os ovoga spoja je os c . Deformacijom duž te osi dolazi do razdvajanja, odnosno sabijanja polimernih lanaca, to jest mijenjanja duljina kovalentnih veza (slika 32). Duž ostalih osi jedinične ćelije, monomerne jedinice povezane su samo nekovalentnim međumolekulskim interakcijama. Stoga je očekivano da je vrijednost konstante sile duž osi c značajno veća od vrijednosti duž ostalih osi.



Slika 32. Prikaz deformacije jedinične ćelije spoja 2 duž triju kristalografskih osi. Strukture su vizualizirane programom Vesta 3.5.8.⁵⁸

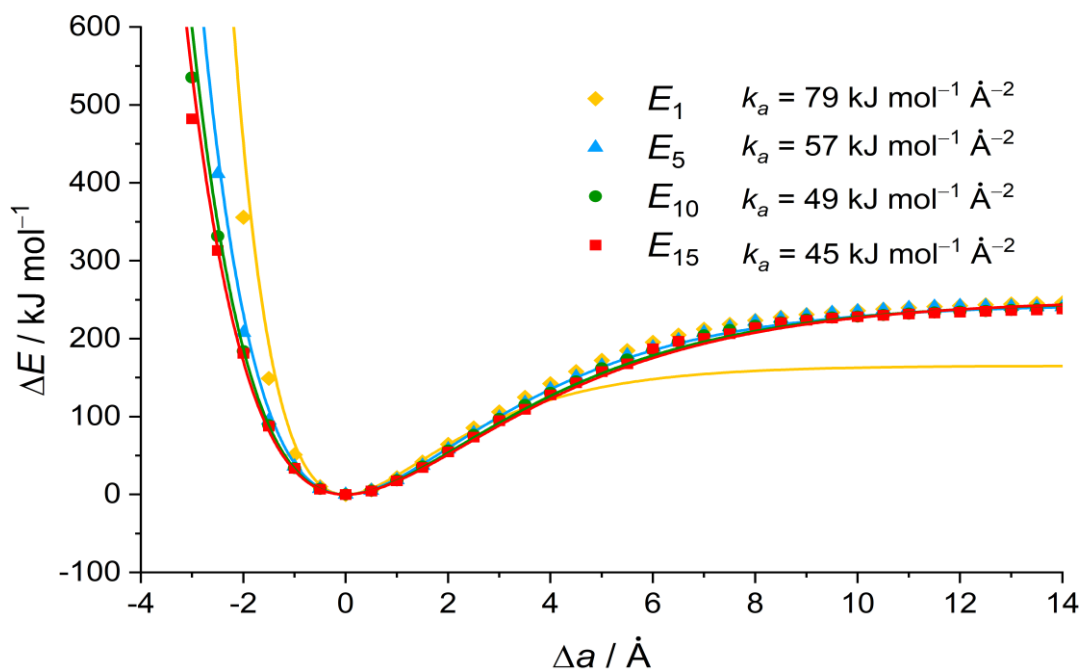
Kao što je prikazano na slici 33, krivulja potencijalne energije deformacije jedinične ćelije spoja 2 duž kraće kristalografske osi (c) uža je od krivulje koja odgovara deformaciji duž dulje kristalografske osi (a), odnosno konstanta sile duž osi c ($k_c = 730 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$) veća je od konstante sile duž osi a ($k_a = 45 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$). Ove vrijednosti upućuju na to da je strukturu puno teže deformirati duž kraće kristalografske osi, što je u skladu s očekivanjima. Duž osi

kraće osi a protežu se polimerni lanci, to jest monomerne jedinice međusobno su povezane kovalentnim vezama, dok duž dulje osi b molekule povezuju samo međumolekulske interakcije.



Slika 33. Krivulje potencijalne energije deformacije jedinične ćelije spoja **2** duž kristalografskih osi a i c s pripadnim konstantama sile.

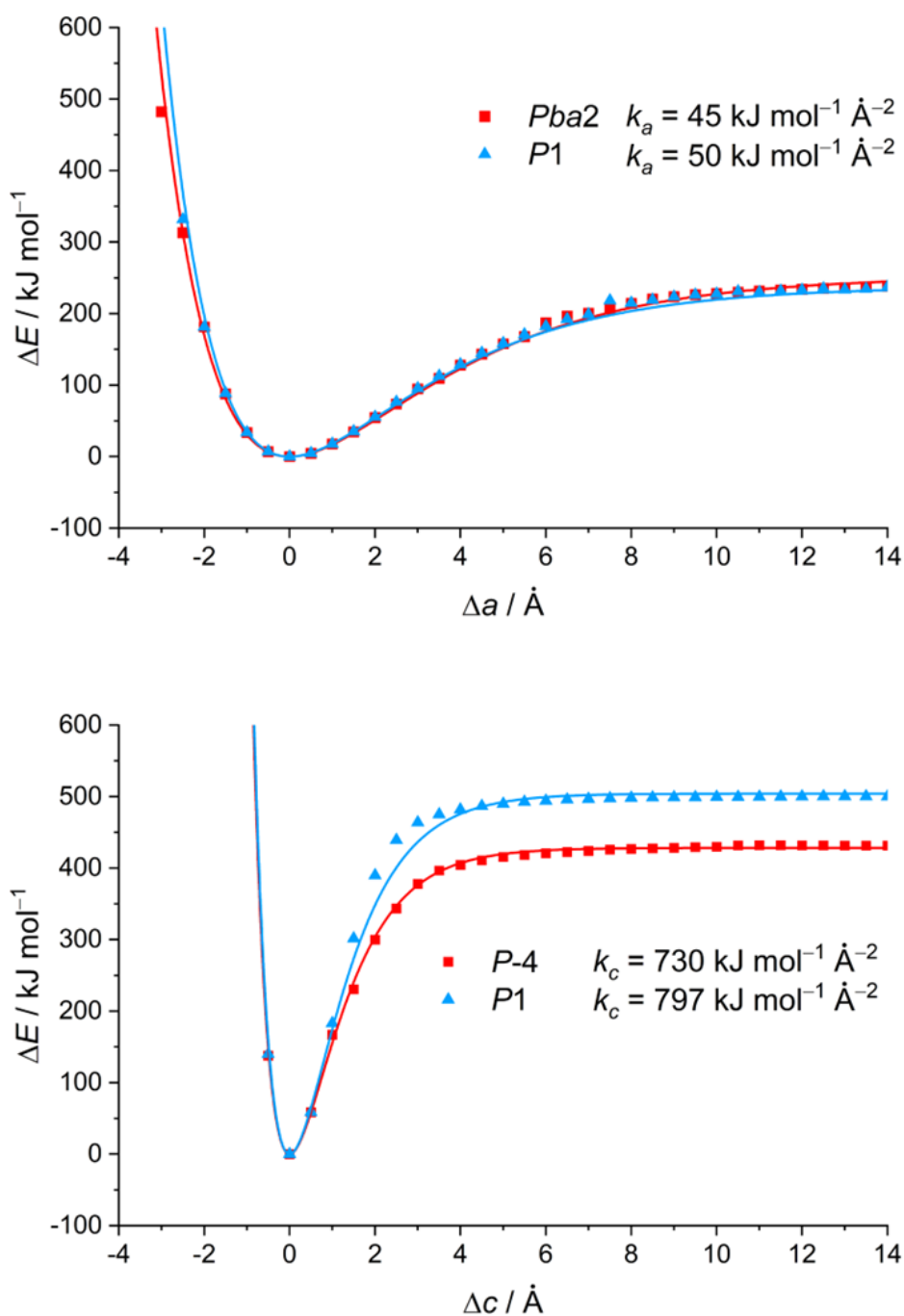
Geometrija dobivena deformacijom jedne osi jedinične ćelije optimizirana je u nekoliko optimizacijskih koraka na način da nije dopuštena promjena parametara jedinične ćelije već samo promjena položaja atoma kako bi se dobile realističnije vrijednosti energija od onih dobivenih tzv. *single-point* računima na neoptimiziranoj geometriji, odnosno u prvom „optimizacijskom“ koraku. Na slici 34 prikazane su vrijednosti energija u prvom, petom, desetom i petnaestom optimizacijskom koraku za deformaciju jedinične ćelije spoja **2** duž osi a s pripadnim vrijednostima konstanti sile k_a . Može se uočiti da se vrijednost konstante sile ne razlikuje puno između kasnijih koraka optimizacije, dok je na samome početku ona poprilično veća. Podaci dobiveni iz kasnijih koraka optimizacije puno bolje se poklapaju s krivuljom Morseovog potencijala. Sve ovo je pokazatelj da je potrebno dopustiti da se geometrija optimizira barem u nekoliko koraka kako bi se dobile realističnije vrijednosti konstanti sile. Upravo zbog toga su sve konstante sile izračunate iz krivulja dobivenih na temelju energija u petnaestom optimizacijskom koraku što je bio kompromis između kvalitete izračunatih energija i vremena trajanja računa.



Slika 34. Usporedba vrijednosti energije u prvom, petom, desetom i petnaestom optimizacijskom koraku geometrije spoja **2** deformirane duž osi a .

4.6.2. Utjecaj prostorne grupe $P1$ i više simetrije

Kako bi se utvrdilo utječe li korištenje određene prostorne grupe u periodičkim računima na dobivene rezultate energija, a posredno i konstanti sila deformacija jedinične ćelije duž pojedine osi, provedeni su računi na geometrijama najniže (prostorna grupa $P1$) i najviših mogućih redova simetrije (korištene prostorne grupe odabrane su s obzirom na simetriju koja je prisutna tijekom deformacije jedinične ćelije duž određene osi: $Pba2$ za deformaciju duž a te $P-4$ za deformaciju duž c). Rezultati za spoj **2** prikazani su na slici 35. Iz prikazanih je podataka utvrđeno da su rezultati dobiveni pri različitim simetrijama sustava u relativno dobrome slaganju.

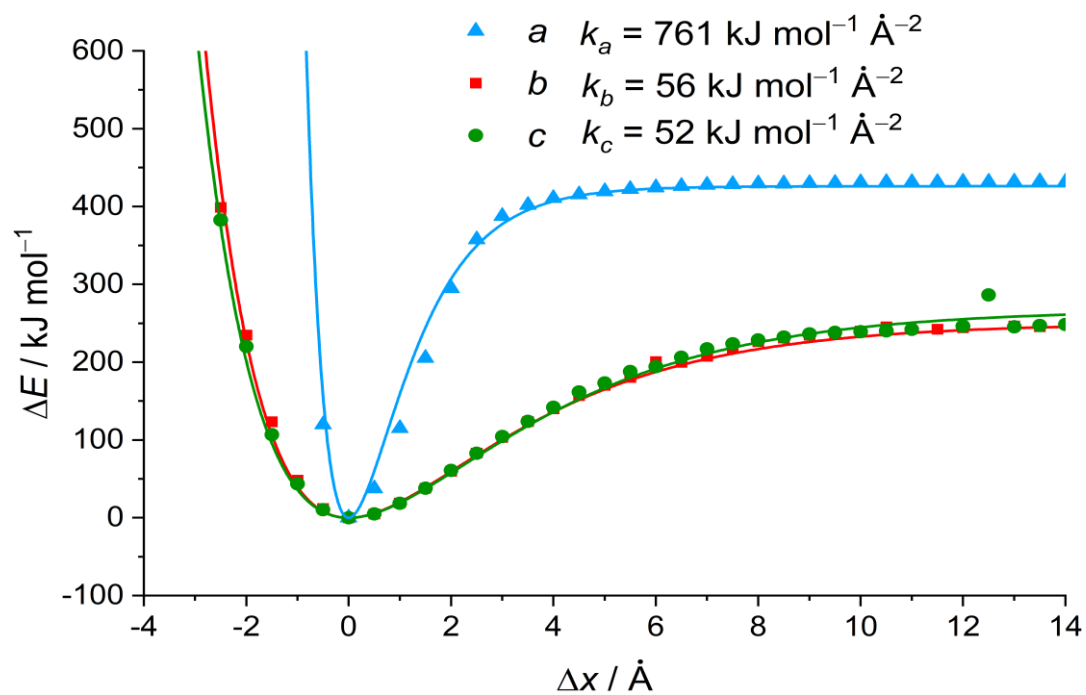


Slika 35. Krivulje potencijalne energije deformacije jedinične ćelije spoja **2** duž a i c osi za račune u kojima nije uključena simetrija ($P1$ prostorna grupa) te one pri višoj simetriji.

4.6.3. Deformacija jedinične ćelije spoja **1**

Simulacijom deformacija jedinične ćelije spoja **1** dobiveni su podaci prikazani na slici 36. Za deformaciju jedinične ćelije duž najkraće kristalografske osi a ($k_a = 761 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$) dobivena je najveća konstanta sile što je u skladu s očekivanjima jer se duž te osi protežu polimerni lanci,

dok su duž druge dvije osi molekule povezane slabijim međumolekulskim interakcijama i stoga su konstante sile manje ($k_b = 56 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $k_c = 52 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$).

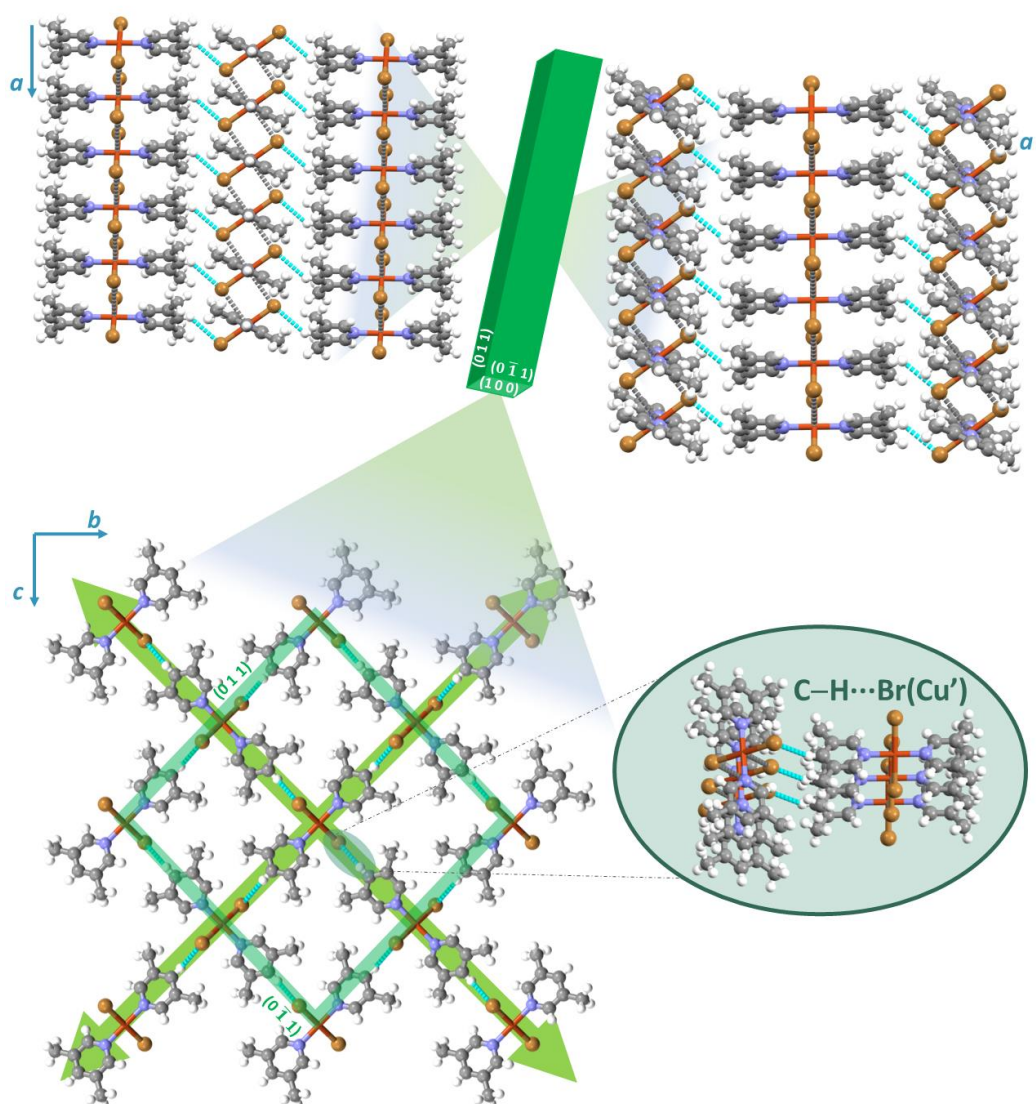


Slika 36. Krivulje potencijalne energije deformacije jedinične ćelije spoja **1** duž osi a , b i c s pripadnim konstantama sile.

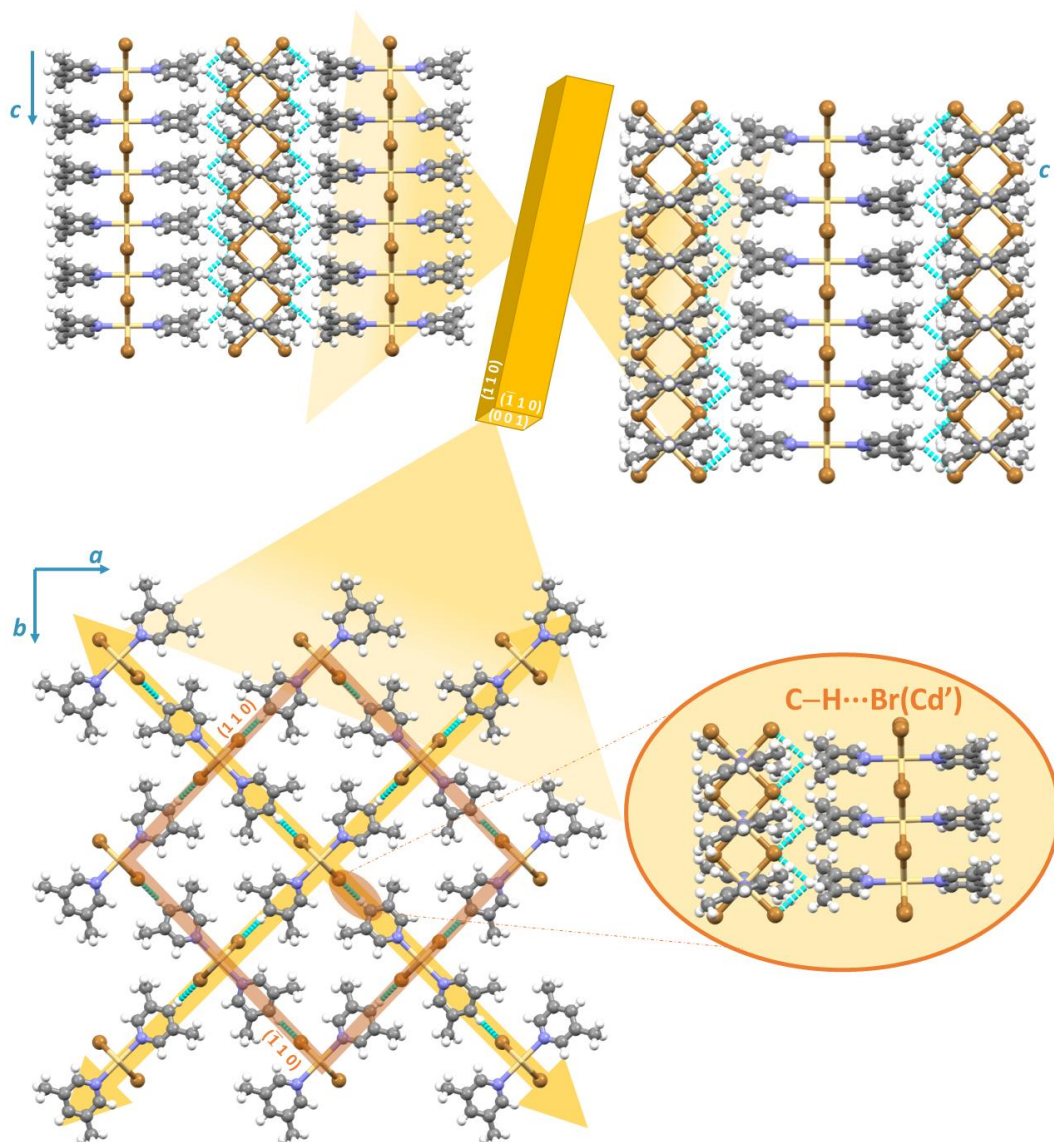
4.7. Korelacija opaženih mehaničkih odziva sa strukturnim karakteristikama i konstantama sile

Kristali spoja **1** pod utjecajem mehaničke sile pokazivali su izotropan plastičan odziv, dok su kristali spoja **2** pokazali izotropan odziv koji se može okarakterizirati kao *elastično* → *plastičan* što znači da su se kristali savijali elastično, ali nakon pucanja su rubovi kristala na mjestu puknuća ostali plastično deformirani. Ono što se u dosadašnjim istraživanjima mehanički potaknutog odziva kristala pokazalo kao opće pravilo je da uzrok i objašnjenje određenog ponašanja kristala treba potražiti u međumolekulskim interakcijama.^{36-38,43} Promatranjem kristalnog pakiranja spojeva **1** (slika 37) i **2** (slika 38) može se uočiti da su u oba promatrana spoja u smjerovima primjenjivanja sile na kristal prikazanima strelicama molekule povezane vodikovim vezama. Međutim, vodikova veza kod spoja **2** je bifurkirana, dok je ona kod spoja **1** dvocentrična. Također, normalizirana vrijednost vodikove veze spoja **2** manja je od normalizirane vrijednosti spoja **1**. Prema tome bi se moglo zaključiti da spoj **1** daje plastičan mehanički odziv, za razliku od spoja **2** čiji je odziv *elastično* → *plastičan* jer su međumolekulske interakcije koje povezuje molekule u kristalnom pakiranju spoja **1** slabije od onih koje djeluju među molekulama spoja **2** što je u skladu s dosad objavljenim rezultatima.^{36-38,43}

Vrijednosti izračunatih konstanti sila deformacija jediničnih ćelija spoja **1** iznose: $k_a = 761 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $k_b = 56 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $k_c = 52 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (najkraća kristalografska os je os a), dok su vrijednosti za spoj **2** sljedeće: $k_a = 45 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $k_c = 730 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ (najkraća kristalografska os c). Izračunate vrijednosti konstanti sila deformacija jediničnih ćelija duž duljih osi približno su jednake što je u dobrom slaganju s eksperimentalno opaženim izotropnim odzivom. Prema literaturnim podacima za slične sustave s anizotropnim odzivom za koje su izračunate različite konstante sila duž dviju duljih kristalografskih osi ($116 - 136 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, odnosno $9 - 15 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$),⁴³ konstante sila bi trebale biti veće kod spojeva koji se jače odupiru deformaciji, to jest kod spojeva koji pokazuju elastičan mehanički odziv.⁴³ Prema tome, veće vrijednosti konstanti sila očekivali bismo za spoj **2** u usporedbi sa spojem **1**. Dobiveno odstupanje izračunatih podataka bilo bi potrebno istražiti dodatnim simulacijama koje bi osim anizotropne (duže jedne osi) istovremeno obuhvatile izotropnu deformaciju (istovremeno duž dvije kristalografske osi).



Slika 37. Kristalno pakiranje spoja **1** s istaknutim najznačajnijim međumolekulskim interakcijama. Zelene strelice prikazuju smjer primjenjivanja sile na kristal.



Slika 38. Kristalno pakiranje spoja **2** s istaknutim najznačajnijim međumolekulskim interakcijama. Žute strelice označavaju smjer primjenjivanja sile na kristal.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga istraživanja uspješno su sintetizirani i okarakterizirani kristali jednodimenzijskih koordinacijskih polimera bakrovog(II) bromida i kadmijevog(II) bromida s 3,5-lutidinom (3,5-lut): $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ ⁶⁰ (**2**). Ispitan je i kvantificiran njihov mehanički odziv na primjenu vanjske mehaničke sile. Iako se kristali spojeva **1** i **2** u kemijskom sastavu razlikuju samo po metalnom kationu, njihov fleksibilan odgovor na vanjske podražaje bio je u potpunosti različit. Kristali spoja **1** su pod utjecajem vanjske mehaničke sile pokazali 2D izotropan plastičan odziv, dok su kristali spoja **2** pokazali 2D izotropan *elastično*→*plastičan* odziv te im je određen stupanj elastičnosti $\varepsilon = (0,57 \pm 0,07)$ %. Uočeni mehanički odzivi povezani su sa strukturnim značajkama, te je uočeno da jače međumolekulske interakcije usmjeravaju mehanički odziv prema elastičnom (**2**), dok slabije međumolekulske interakcije omogućuju klizanje molekulskih slojeva uslijed primjene mehaničke sile što se makroskopski uočava kao plastična savitljivost (**1**).

Razlika u ponašanju kristala uočena je i uslijed primjene toplinskog podražaja. Pod utjecajem toplinskog podražaja kristali spoja **1**, i ravni i plastično deformirani, daju odziv u vidu savijanja, dok kristali spoja **2** nisu pokazali mehanički odgovor na toplinski podražaj.

Pripravljeni koordinacijski polimeri dodatno su proučeni DFT računalnim metodama kako bi se povezao dinamični odziv kristala spojeva **1** i **2** s njihovom kristalnom strukturom. Funkcional elektronske gustoće PBE-D3 pokazao se najprikladnijim za modeliranje ispitivanih spojeva. Modeliranjem deformacije jedinične ćelije kristala duž pojedine osi, uz konstantne ostale parametre, dobivene su krivulje potencijalne energije. Ugađanjem krivulja na Morseov potencijal izračunate su konstante sile koje odgovaraju anizotropnoj deformaciji jedinične ćelije duž jedne osi pri čemu su dobivene veće vrijednosti konstanti sila za spoj **1** u usporedbi sa spojem **2**. U nastavku istraživanja simulacijama će se istražiti izotropne deformacije jediničnih ćelija duž dviju kristalografskih osi kako bi se bolje objasnili eksperimentalno uočeni trendovi.

Rezultati provedenog istraživanja pokazuju da usmjerenost i jakost međumolekulskih interakcija igraju ključnu ulogu u kontroliranju mehaničkog odziva kristala na vanjski podražaj. Uvođenje malih strukturnih promjena na molekularnoj razini očituje se u značajno različitom ponašanju na makroskopskoj razini.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

3,5-lut	3,5-lutidin (3,5-dimetilpiridin)
ATR	prigušena totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i>)
DFT	teorija funkcionala gustoće (engl. <i>density functional theory</i>)
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EtOH	etanol
FT	Fourierova transformacija (engl. <i>Fourier-transform</i>)
IR	infracrveno zračenje (engl. <i>infrared radiation</i>)
RMS	srednja kvadratična vrijednost (engl. <i>root mean square</i>)
SCF	samousklađeno polje (engl. <i>self-consistent field</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
2. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
3. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **47** (1971) 647–678.
4. K. Merz, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **59** (2003) o65–o67.
5. V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **3** (1996) 401–402.
6. F. H. Allen, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, V. R. Thalladi, G. R. Desiraju, C. C. Wilson, G. J. McIntyre, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3477–3480.
7. F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *New. J. Chem.* **23** (1999) 25–34.
8. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenber, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
9. P. Gilli, G. Gilli, *Noncovalent Interactions in Crystals*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2012, str. 1–39.
10. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
11. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
12. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
13. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
14. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006, str. 3–52
15. Z. F. Yao, J. Y. Wang, J. Pei, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 7–15.
16. T. D. Bennett, S. Horike, *Nat. Rev. Mater.* **3** (2018) 431–440.

17. S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **14** (2012) 3001–3004.
18. J.W. Steed, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2007, str. 1–29, 209–225.
19. M. Lippi, M. Cametti, *Coord. Chem. Rev.* **430** (2021), 213661: 1–31.
20. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers : Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, 2009.
21. G. E. Kostakis. (ur.), *Structural Design and Properties of Coordination Polymers*, MDPI, Basel, 2018, str. 1–115.
22. W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **111** (2011) 688–764.
23. C. P. Li, M. Du, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 502–513.
24. M. Lippi, H. Wadepohl, P. Comba, M. Cametti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022** (2022) 1–7.
25. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *ChemComm* **52** (2016) 13941–13954.
26. P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 9990–9995.
27. M. K. Panda, T. Runčevski, S. C. Sahoo, A. A. Belik, N. K. Nath, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *Nat. Commun.* **5** (2014) 1–8.
28. D. P. Karothu, J. M. Halabi, L. Li, A. Colin-Molina, B. Rodríguez-Molina, P. Naumov, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1906216: 1–11.
29. P. Naumov, D. P. Karothu, E. Ahmed, L. Catalano, P. Commins, J. M. Halabi, M.B. Al-Handawi, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 13256–13272.
30. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. B. Kadambi, U. Ramamurty, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 2674–2678.
31. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
32. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *ChemComm* **31** (2005) 3945–3947.
33. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
34. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.

35. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
36. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
37. M. Pisačić, I. Kodrin, I. Biljan, M. Đaković, *CrystEngComm* **23** (2021) 7072–7080.
38. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Daković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660–3668.
39. A. Stukowski, *JOM* **66** (2014) 399–407.
40. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8** (2018) e1360:1–36.
41. J. M. Martinez-Duart, R. J. Martín-Palma, F. Agulló-López, *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*, Elsevier, Amsterdam, 2006, str. 23–53.
42. R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. Harrison, I. Bush, M. Llunel, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rérat, S. Casassa, *CRYSTAL17 User's Manual*, 2018.
43. M. Pisačić, I. Kodrin, A. Trninić, M. Daković, *Chem. Mater.* **34** (2022) 2439–2448.
44. Agilent (2014). *CrysAlisPRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, Engleska
45. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
46. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
47. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
48. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
49. V. Vreshch, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 219–220.
50. *STAReSoftware 16.20*, MettlerToledoGmbH, 2006.
51. F. Menges, *Spectragryph - optical spectroscopy software*, Version 1.2.14, 2022.
52. www.dino-lite.com
53. S. Timoshenko, *Strength of Materials*, D. Van Nostrand Company, New York, 1940.

54. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **46** (1992) 6671–6687.
55. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104: 1–19.
56. D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **40** (2019) 2364–2376.
57. T. Björkman, *Comput., Phys. Commun.* **182** (2011) 1183–1186.
58. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272–1276.
59. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Version 6.0, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
60. C. Hu, U. Englert, *CrystEngComm* **4** (2002) 20–25.
61. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.

§ 8. DODATAK

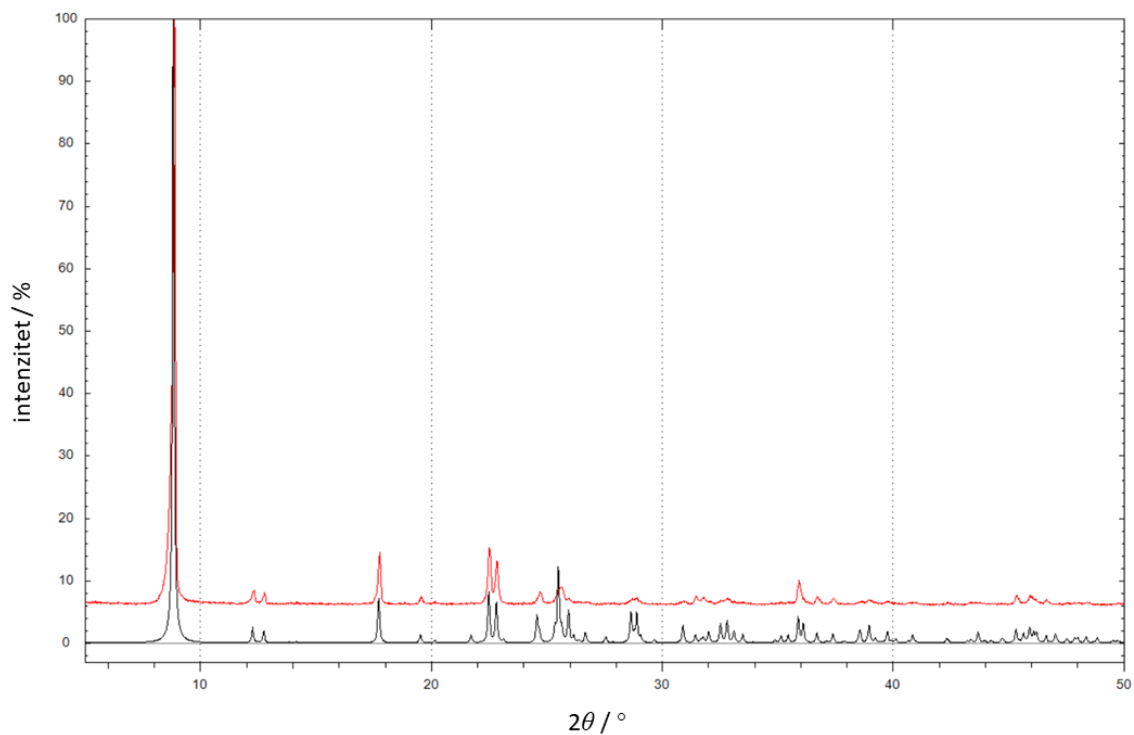
8.1. Geometrijski parametri

Tablica D1. Odabrane duljine kemijskih veza (Å) i kutovi (°) u kristalu spoja 1.

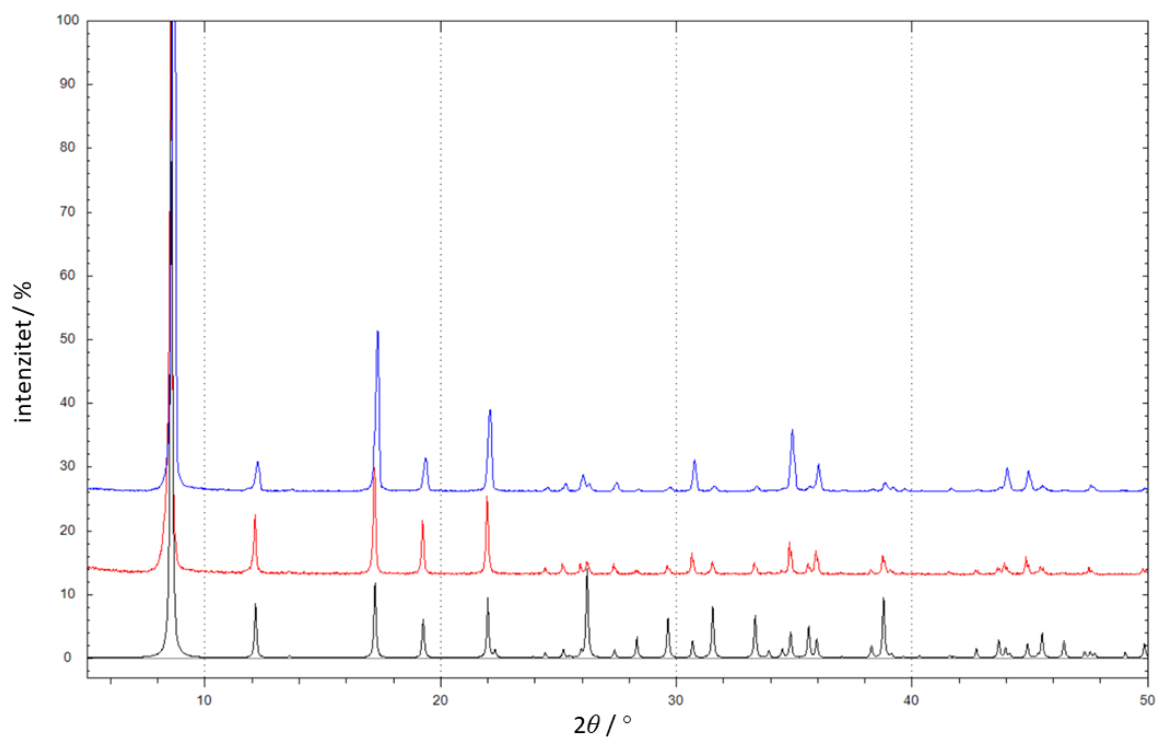
Spoj	1
Cu1—N1	2,0071(16)
Cu1—X1	2,43861(19)
Cu1—X1 ⁱ	3,292(1)
N1—Cu1—Br1	90,25(5)
N1—Cu1—Br1 ⁱⁱ	89,75(5)
N1—Cu1—N1 ⁱⁱ	180
Br1—Cu1—Br1 ⁱⁱ	180

Simetrijski operatori: (i) $-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

8.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

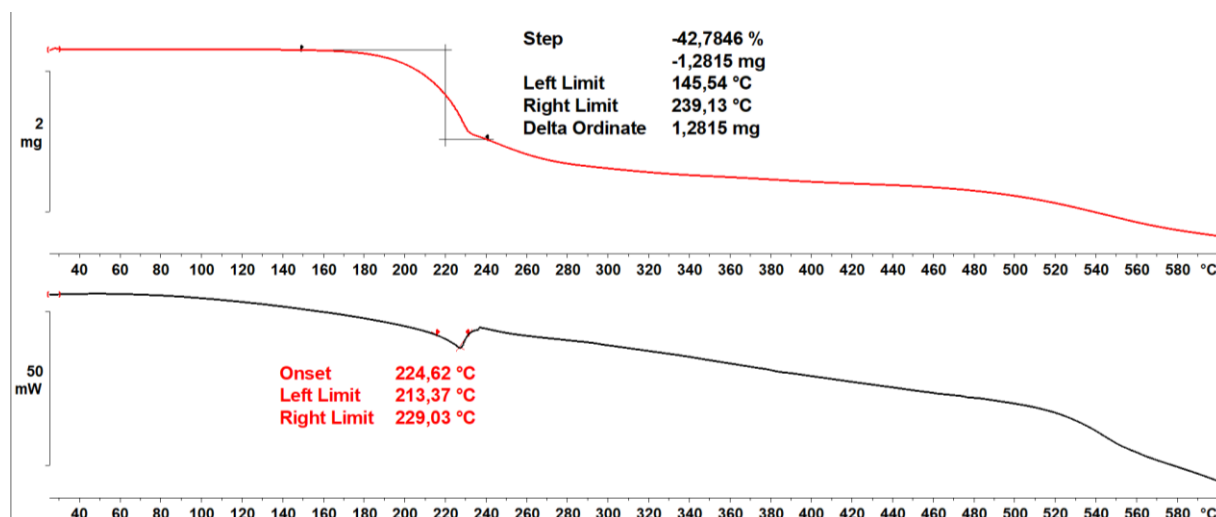


Slika D1. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka spoja **1**: teorijski difraktogram izračunat iz određene strukture monokristala (**crno**) i difraktogram praškastog uzorka sintetiziranog u etanolu (**crveno**).

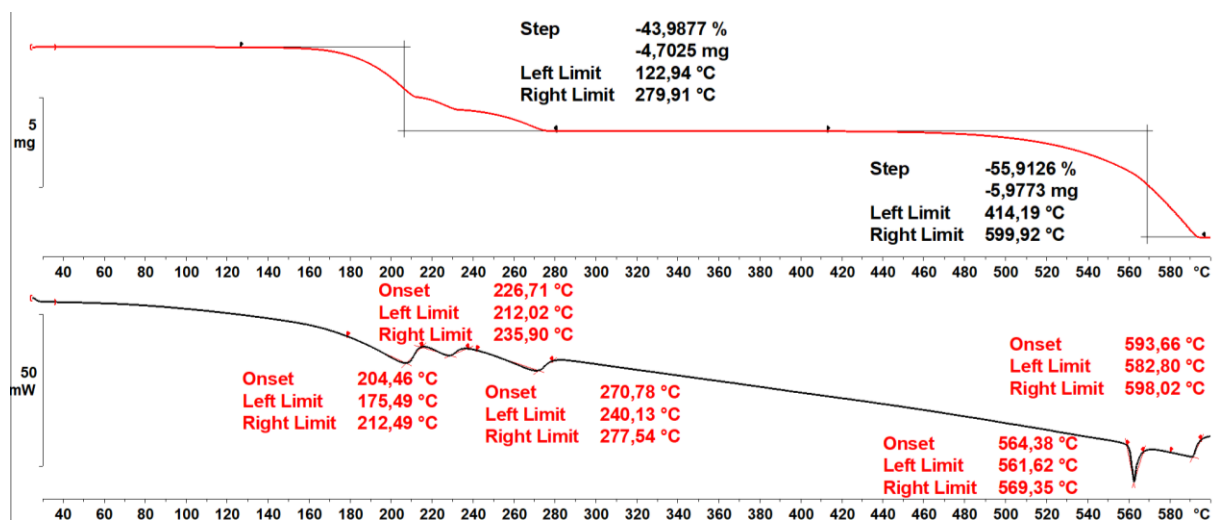


Slika D2. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka spoja **2**: teorijski difraktogram izračunat iz strukture monokristala⁶⁰ preuzete iz kristalografske baze podataka (**crno**), difraktogram praškastog uzorka sintetiziranog u etanolu (**crveno**), difraktogram praškastog uzorka sintetiziranog u acetonitrilu (**plavo**).

8.3. Termičke metode (termogravimetrijska analiza i razlikovna pretražna kalorimetrija)



Slika D3. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja 1.



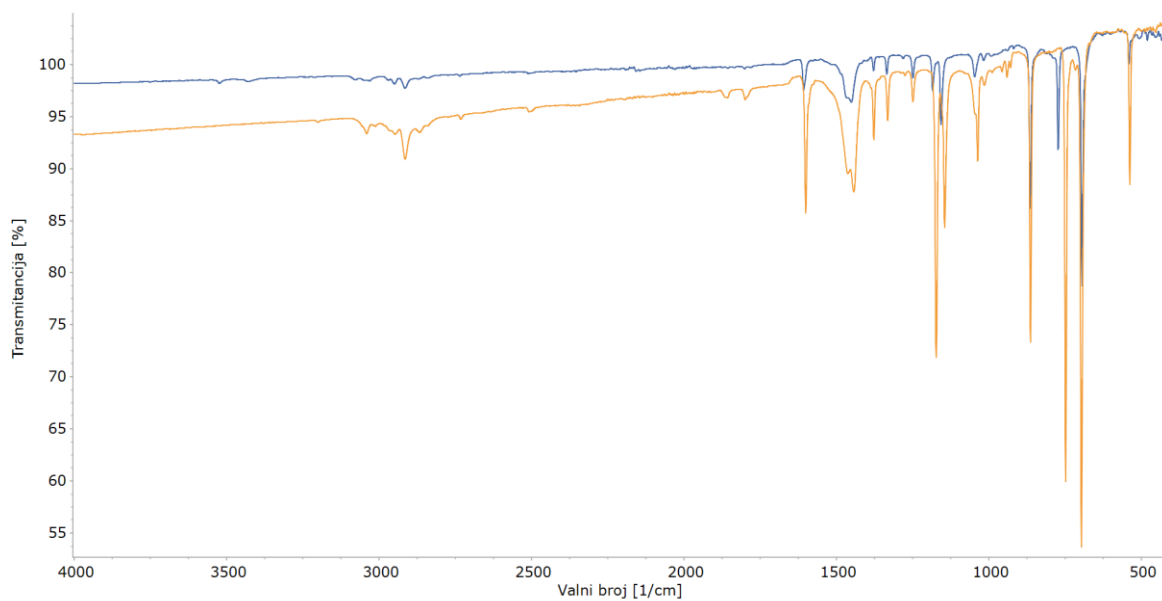
Slika D4. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja 2.

8.4. Tablice savijanja

Tablica D2. Parametri korišteni za kvantifikaciju elastičnog mehaničkog odziva kristala spoja 2. Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti ε određene su na temelju provođenja modificiranog eksperimenta savijanja u tri točke na dvanaest različitih uzoraka kristala spoja 2.

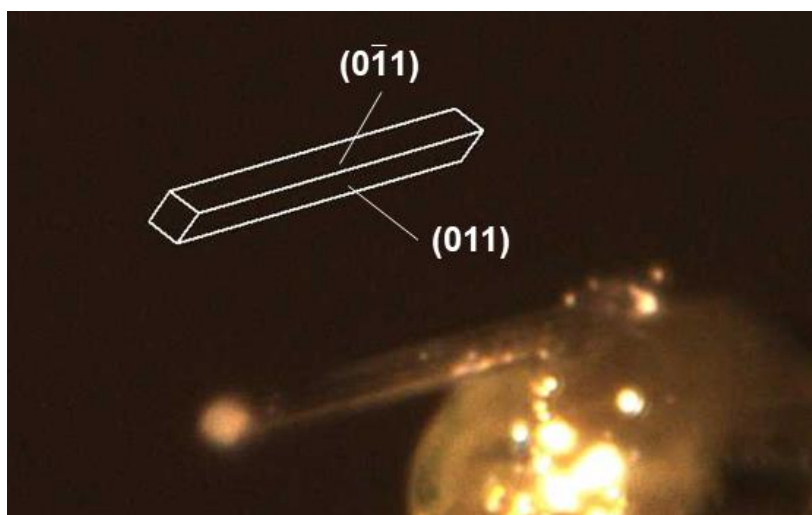
Broj eksperimenta	$t_{\text{srednje}} / \text{mm}$	L / mm	$h_{\text{max}} / \text{mm}$	R / mm	$\varepsilon / \%$
1	0,015	2,932	1,047	1,550	0,484
2	0,031	3,353	0,558	2,798	0,560
3	0,020	3,128	1,326	1,585	0,641
4	0,025	3,277	0,704	2,259	0,561
5	0,028	4,024	0,814	2,894	0,478
6	0,035	3,531	0,538	3,166	0,553
7	0,032	2,617	0,335	2,723	0,588
8	0,019	2,499	0,734	1,431	0,664
9	0,019	2,165	0,383	1,721	0,562
10	0,023	3,1876	1,111	1,699	0,667
11	0,016	3,336	1,724	1,669	0,469
12	0,024	2,318	0,387	1,929	0,631
				$\bar{\varepsilon} / \%$	0,571

8.5. Infracrvena spektroskopija

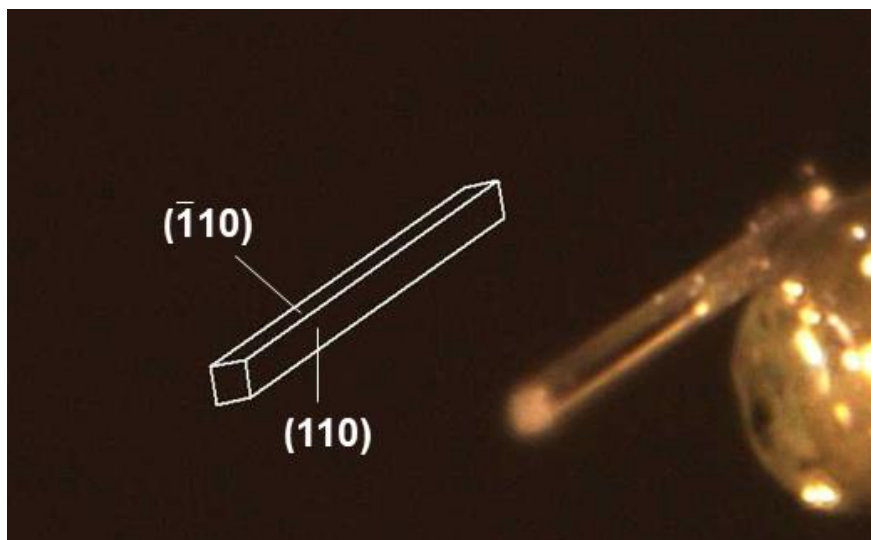


Slika D5. IR spektri spojeva $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (1) (plavo) i $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (2) (narančasto).

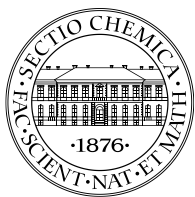
8.6. Indeksirane plohe kristala



Slika D6. Slika kristala spoja 1 s indeksiranim plohami.



Slika D7. Slika kristala spoja 2 s indeksiranim plohama.



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

SAŽETAK

Računalno i strukturno istraživanje savitljivosti kristala koordinacijskih spojeva bakrovog(II) i kadmijevog(II) bromida s 3,5-lutidinom

Lea Komočar

U okviru ovoga istraživanja, pripremljeni su kristali jednodimenzijskih koordinacijskih polimera bakrovog(II) i kadmijevog(II) bromida s 3,5-lutidinom (3,5-lut): $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**), te je proučen njihov odziv na primjenu vanjske mehaničke sile te toplinskog podražaja. Pokazano je da kristali bakrovog(II) polimera **1** pod utjecajem vanjske mehaničke sile pokazuju 2D izotropan plastičan odziv, dok je odgovor kristala kadmijevog(II) polimera **2** okarakteriziran kao 2D izotropno *elastično* \rightarrow *plastičan*. Povezivanjem opaženog mehaničkog odziva sa strukturnim karakteristikama uočeno je da jače i usmjerenije međumolekulske interakcije omogućuju elastičan odziv, dok su u strukturi plastično savitljivog kristala prisutne slabije međumolekulske interakcije. Pod utjecajem topline, kristali bakrovog(II) polimera se savijaju, dok kristali kadmijevog(II) polimera ne pokazuju gibanje.

Računalnim DFT metodama ispitan je utjecaj nekoliko funkcionala elektronske gustoće i simetrije na rezultate periodičkih DFT računa. Simulirana je anizotropna deformacija jediničnih ćelija duž pojedine kristalografske osi spojeva **1** i **2** PBE-D3 funkcionalom. Ugađanjem dobivenih krivulja potencijalne energije na Morseov potencijal, izračunate su konstante sila za anizotropnu deformaciju jedinične ćelije duž pojedine osi pri čemu su dobivene veće vrijednosti konstanti sila za spoj **1** u usporedbi sa spojem **2**.

Ključne riječi: fleksibilni kristali, koordinacijski polimeri, kristalno inženjerstvo, međumolekulske interakcije, molekulsko modeliranje, Morseov potencijal



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

ABSTRACT

Computational and structural studies of crystal flexibility of copper(II) and cadmium(II) bromide coordination compounds with 3,5-lutidine

Lea Komočar

Within this research, one-dimensional coordination polymers of copper(II) and cadmium(II) bromide with 3,5-lutidine (3,5-lut): $[\text{CuBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**1**) and $[\text{CdBr}_2(3,5\text{-lut})_2]_n$ (**2**) were prepared, and their response upon application of external mechanical force and thermal stimulus was studied. It was shown that the crystals of copper(II) polymer **1** under the influence of external mechanical force show a 2D isotropic plastic response, while the response of crystals of cadmium(II) polymer **2** is characterized as 2D isotropic *elastic* \rightarrow *plastic*. Correlation of the mechanical responses with structural characteristics showed that stronger and more directed intermolecular interactions enable an elastic response, while in the structure of plastically flexible crystals weaker intermolecular interactions are present. Under the influence of heat, copper(II) polymer crystals bend, while cadmium(II) crystals do not show any movement.

Computational DFT methods were used to examine the influence of different electron density functionals and symmetry on periodic DFT calculations. The anisotropic deformation of the unit cells along each crystallographic axis was simulated using the PBE-D3 functional. By fitting the obtained potential energy curves to the Morse potential, the values of the force constants for the deformation of the unit cell along a particular axis were obtained. Higher values of force constants were obtained for compound **1** compared to compound **2**.

Keywords: coordination polymers, crystal engineering, flexible crystals, intermolecular interactions, molecular modeling, Morse potential

ZAHVALE

Hvala mojim mentorima izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu na ukazanome povjerenju, konstruktivnim savjetima i inspiraciji tijekom ovog istraživanja te prilici da se bavim znanstvenim radom.

Hvala mojoj neposrednoj voditeljici dr. sc. Mateji Pisačić na nesebičnoj pomoći, podršci i strpljenju već od prvog dana Praktikuma opće kemije 1, a najviše na zaraznoj energiji i uvijek prisutnom osmijehu na licu.

Hvala svim mojim prijateljima i obitelji na podršci koju su mi pružili tijekom ovog istraživanja, a posebice tijekom pisanja ovoga rada.

Hvala izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na ustupljenome hot-stageu.

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Lea Komočar

Datum rođenja: 15.12.2000.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2022.–danas. Diplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2019.–2022. Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2015.–2019. Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

2007.–2015. Osnovna škola Samobor, Samobor

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2023. *Čarolije u kemiji*

2022.–danas. Voditeljica projekta SSHKD-a *Ljubičasto u kemiji*

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Lea Komočar, Mateja Pisačić, Marijana Đaković, V Symposium on Supramolecular Chemistry, Zagreb, 2022, Book of abstracts str. 41.