

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Lea Čolakić

Elastičnost kristala kadmijevih(II) polimera s halogenidnim i
piridinkarboksimskim ligandima

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim vodstvom Mateje Pisačić, mag. chem. i predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta „Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom“ (IP-2019-04-1242) financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

SADRŽAJ RADA

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 5 |
| 1.1. Literaturni pregled | 7 |
| 1.1.1 Međumolekulske interakcije | 7 |
| 1.1.2 Vodikove veze..... | 8 |
| 1.1.3 Oksimi | 9 |
| 1.1.4 Halogenidi kao ligandi | 10 |
| 1.1.5 Koordinacijska kemija kadmija..... | 11 |
| 1.1.6 Koordinacijski polimeri..... | 11 |
| 1.1.7 Povezanost strukture i mehaničkih svojstava..... | 13 |
| 2. Opći i specifični ciljevi rada | 19 |
| 3. Materijali i metode | 20 |
| 3.1. Karakterizacija priređenih spojeva | 20 |
| 3.2. Strukturno istraživanje priređenih spojeva | 21 |
| 3.3. Priprava heterocikličkih liganada | 22 |
| 3.4. Priprava koordinacijskih spojeva 1–6 | 22 |
| 3.4.1 Otopinska sinteza koordinacijskih spojeva 1–6 | 22 |
| 3.4.2 Priprava jediničnih kristala spojeva 1–6 | 24 |
| 3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala | 25 |
| 3.5.1. Izvođenje mjerenja | 25 |
| 3.5.2. Kvantifikacija stupnja savitljivosti kristala | 26 |
| 4. Rezultati i rasprava | 29 |
| 4.1. Spojevi s 3-Hoxpy, $[\text{CdX}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1–3)..... | 30 |
| 4.1.1. $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1) | 30 |
| 4.1.2. $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2) | 32 |
| 4.1.3. $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (3)..... | 33 |

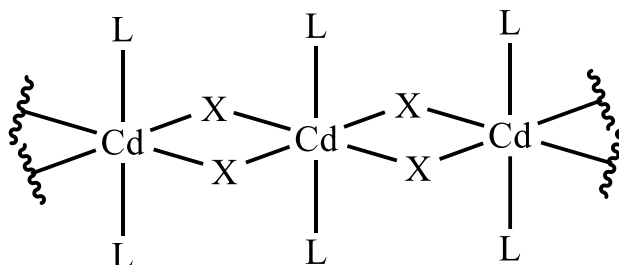
| | | |
|----------------|---|----|
| 4.2. | Spojevi s 4-Hoxpy, $[\text{CdX}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (4–6)..... | 35 |
| 4.2.1. | $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (4) | 35 |
| 4.2.2. | $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (5) | 37 |
| 4.2.3. | $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (6)..... | 39 |
| 4.3. | Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku | 41 |
| 4.4. | Termička analiza..... | 41 |
| 4.5. | Infracrvena spektroskopija | 43 |
| 4.6. | Mehanički odgovor kristala spojeva 1–6 na primjenu mehaničke sile..... | 43 |
| 4.6.1 | Ispitivanje mehaničkog odziva kristala spojeva 1–6 | 44 |
| 4.6.2 | Kvantifikacija fleksibilnog odziva kristala spojeva 1–6 | 46 |
| 4.6.3 | Povezanost strukturnih značajki i fleksibilnih svojstava priređenih spojeva 1–6 | 49 |
| 5. | Zaključak..... | 52 |
| 6. | Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu | 55 |
| 7. | Dodatak | 56 |
| 7.1. | IR spektroskopija | 56 |
| 7.2. | Kristalografski podaci..... | 59 |
| 7.3. | Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku | 62 |
| 7.4. | Termička analiza..... | 66 |
| 7.5 | Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala | 69 |
| 8. | Popis literature | 87 |
| Sažetak | | 89 |
| Summary | | 90 |
| Zahvale | | 91 |
| Životopis..... | | 92 |

1. Uvod

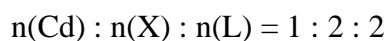
Kristalno inženjerstvo relativno je mlada znanstvena grana koja se bavi izučavanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja u svrhu dizajna i pripreve kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.¹ Upotreba kristalnih krutina u dizajnu novih materijala od velike je važnosti budući da pravilno uređenje atoma i molekula u kristalima osigurava kontroliran, brz i efikasan prijenos energije.²

Dosada se smatralo da su kristali krte i krhke tvari te je stoga njihova praktična primjena bila ograničena. No, posljednjih se godina opaža sve veći broj literaturnih navoda koji opisuju molekulske kristale s fleksibilnim odzivom na primjenu vanjskih svjetlosnih, toplinskih ili mehaničkih podražaja.^{3,4} Takvi materijali posebice se istražuju jer su neki od njih dobri vodiči svjetlosti i pokazuju potencijalnu primjenu u proizvodnji optičkih vlakana.⁵ Većina savitljivih kristala po sastavu su organske tvari, međutim postoje samo dva izvora koji navode elastične kristale metalo-organskih sustava te je na primjeru serije spojeva koordinacijskih polimera kadmija(II) s halopirazinskim ligandima pokazano da se stupanj elastičnog odziva može i kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena.^{6,7} Budući da male varijacije u molekulskoj strukturi utječu na postojeće supramolekulске interakcije, moguće je ugoditi željenu funkciju materijala.

Nadalje, nedavno je u našoj grupi, u okviru istraživanja predvidivosti supramolekulskog povezivanja molekula u kristalnom stanju, na temelju izračunatog molekulskog potencijala (MEP), uočeno da i kristali $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ daju elastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile.⁸



Slika 1. Polimerni lanac kadmijevih(II) halogenida ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) s piridinkarboksimskim ligandima ($L = 3\text{-Hoxpy}, 4\text{-Hoxpy}$). Ova struktura koristi se kao temeljna gradivna jedinica koja nastaje u stehiometrijskom odnosu metalnog kationa, halogenidnog i oksimskog liganda



Potaknuto tim prethodnim saznanjima, u ovom je radu odlučeno pomnije istražiti mehanička svojstva kadmijevih(II) polimera s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima (slika 1) te njihov odziv na primjenu vanjske mehaničke sile i kvantificirati.

Očekuje se da će rezultati ovog rada zajedno s već postojećim saznanjima dati bolji uvid u strukturne karakteristike, te poglavito pokazati važnost supramolekulskih interakcija, koje su ključne za postizanje fleksibilnosti kristala s ciljem pripreve sličnih funkcionalnih materijala točno definiranih mehaničkih svojstava.

1.1. Literaturni pregled

1.1.1 Međumolekulske interakcije

Interakcije među atomima mogu biti vezne i nevezne prirode. Vezna interakcija među atomima kemijska je veza te se njom očituju karakteristična kemijska svojstva materije. Duljina kemijske veze i njezina energija mogu dati dobar uvid u stabilnost spojeva, njihovu reaktivnost i ponašanje u određenom mediju, no za prirodu kemijske veze ključna je raspodjela elektrona u vezi (valentni elektroni). Za opis interakcija među atomima koriste se modeli kao što su kovalentna, ionska i metalna veza.⁹

Kada se promatraju molekule (višeatomske jedinice čiji su atomi u nekoj veznoj interakciji) do izražaja dolaze i nevezne, odnosno međumolekulske interakcije. Općenito se može reći da je ostvarivanje svake međumolekulske interakcije posljedica razlike parcijalnih naboja molekulskih vrsta ili njihovih dijelova. U pojednostavljenom opisu, parcijalni naboj atoma ovisi o samom atomu i o atomima s kojima je on u kovalentnoj vezi, a sama interakcija se može prikazati na vrlo jednostavan način Coulombovim zakonom:¹⁰

$$F_c = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

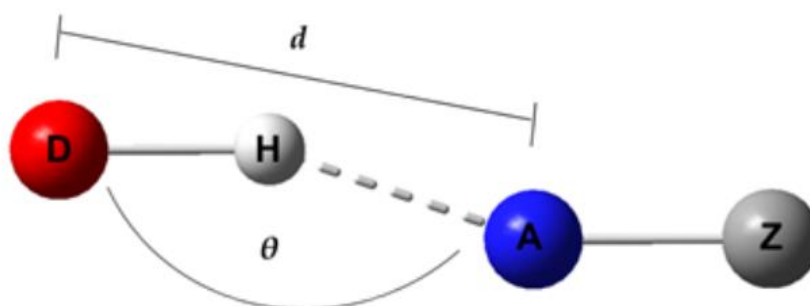
pri čemu je F_c Coulombova sila, k je Coulombova konstanta, q_1 i q_2 su parcijalni točkasti naboji (kojima aproksimirano atome), a r je udaljenost između točkastih naboja. Jakost interakcija ovisi o količini naboja na atomima koji sudjeluju u interakciji (veća količina naboja rezultira jačom interakcijom i obratno) te opada s kvadratom udaljenosti. Međumolekulske interakcije su slabe privlačne ili odbojne interakcije između molekula ili molekulskih vrsta, te je osnovna razlika između kovalentne veze i međumolekulske interakcije u njihovoj jakosti, odnosno kovalentne veze su u pravilu jače.

Tablica 1. Međumolekulske interakcije i njihove pripadajuće energije¹¹

| Interakcije | Energija interakcije/ kJ mol ⁻¹ |
|------------------|--|
| ion–ion | 200–300 |
| ion–dipol | 50–200 |
| dipol–dipol | 5–50 |
| vodikove veze | 4–120 |
| kation– π | 5–80 |
| π – π | 0–50 |
| Van der Waalsove | <5 |
| halogenske veze | 5–180 |

1.1.2 Vodikove veze

Vodikove veze ($D-H\cdots A$) specifičan su tip međumolekulskih interakcija koje pripadaju skupini jačih međumolekulskih interakcija, a definiraju se kao elektrostatske privlačne interakcije između atoma vodika neke molekule ili molekuskog fragmenta $D-H$, pri čemu je atom D elektronegativniji od H , i elektronegativnog atoma ili grupe atoma A u istoj ili drugoj molekuli za koju postoji dokaz nastanka veze.¹² Tipična se vodikova veza prikazuje kao $D-H\cdots A-Z$, gdje je $D-H$ donor vodikove veze, a A akceptor vodikove veze koji može biti elektronegativni atom kovalentno vezan na Z ili zaseban anion. Klasični akceptori vodikove veze su atomi jako elektronegativnih elemenata, kao što su kisik, fluor, klor, sumpor ili dušik, te se na njima nalazi dipol s negativnim parcijalnim nabojem. Na atomu vodika nastaje pozitivan parcijalni naboj, kao posljedica njegove kovalentne veze s elektronegativnim atomom (D), koji interagira tvoreći vodikovu vezu.



Slika 2. Opća shema vodikove veze pri čemu je d duljina vodikove veze, a θ kut vodikove veze

Parametri koji definiraju vodikovu vezu su njena duljina, kut veze i energija veze. Duljina vodikove veze se definira kao udaljenost između atoma D i A u vodikovoj vezi i ta je udaljenost manja od općenitog zbroja van der Waalsovih polumjera pojedinačnih atoma u interakciji. Kut vodikove veze prije svega ovisi o dostupnosti donora i akceptora vodikove veze, njihovoj pokretljivosti, steričkim smetnjama u sustavu kao i omjeru broja donora i akceptora u molekulskim vrstama.

Jakost vodikove veze ovisi o puno čimbenika. Energija vodikove veze je ovisna o geometriji veze, odnosno što je veza kraća i kut vodikove veze bliži 180° , to je energija veze veća. Isto tako energija ovisi i o elektronegativnosti donora i akceptora vodikove veze, što su oni elektronegativniji, to je i energija veze veća. Prema jakosti vodikove veze dijelimo na vrlo jake, jake i slabe.

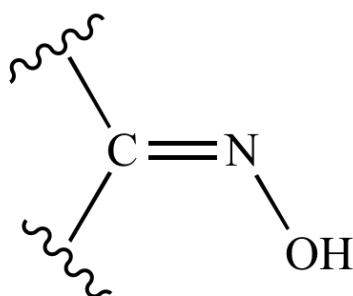
Tablica 2. Vrste vodikovih veza i njihove karakteristike¹¹

| Karakteristike | Vrlo jaka | Jaka | Slaba |
|--------------------------------------|---|--------------------------|----------------|
| D–H...A | pretežito kovalentna | pretežito elektrostatska | elektrostatska |
| Energija veze / kJ mol ⁻¹ | 60–120 | 16–60 | <12 |
| Duljina veze / Å | | | |
| H...A | 1,2–1,5 | 1,5–2,2 | 2,2–3,2 |
| D...A | 2,2–2,5 | 2,5–3,2 | 3,2–4,0 |
| Kut veze / ° | 175–180 | 130–180 | 90–150 |
| Primjer | H ₅ O ₂ ⁺ , HF | kiseline, alkoholi | D–H... π |

Vodikova veza najviše je istražena od svih međumolekulskih interakcija i do danas se smatra najvažnijom međumolekulskom interakcijom budući da je vrlo česta u različitim sustavima, od vode sve do zahtjevnih bioloških sustava.⁹

1.1.3 Oksimi

Oksimi su organski spojevi koji sadrže skupinu >C=N–OH. To su tekuće ili kristalne tvari koje nastaju reakcijom hidroksilamina s pripadajućim aldehidima ili ketonima dajući odgovarajuće aldoksime ili ketoksime.

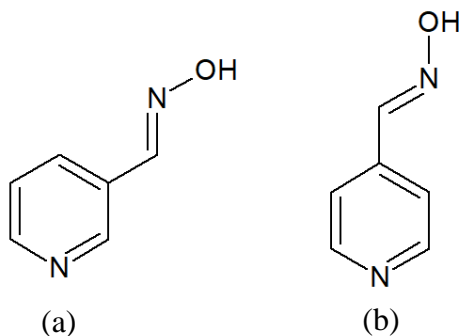


Slika 3. Oksimska funkcijska skupina

Oksimska skupina može istovremeno biti i donor i akceptor vodikove veze. Akceptori vodikove veze mogu biti atomi dušika i kisika, a donor može biti –OH skupina. Ako se u

strukturi ne pojavljuju jači donori/akceptori vodikove veze, oksimi uglavnom tvore dimerne ili lančaste motive.

U ovom radu kao oksimski ligand koristi se derivat piridina s oksimskom funkcijskom skupinom u *meta*- ili *para*- položaju (slika 4).



Slika 4. Korišteni ligandi: (a) 3-piridinkarboksim, (b) 4-piridinkarboksim

1.1.4 Halogenidi kao ligandi

Halogenidi su binarni spojevi halogenidnog iona i kationa elementa manje elektronegativnosti. Oksidacijski broj atoma halogena u halogenidima je $-I$. Metalni su halogenidi najčešće ionski spojevi, a halogenidi nemetala kovalentni spojevi.¹³ Halogenidni ioni su dobri ligandi u koordinacijskoj kemiji kadmija(II). Polarizabilnost halogenidnih iona (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) raste od fluoridnog do jodidnog iona, te je upravo zbog toga jodid najjači nukleofil za metalne centre nižih oksidacijskih stanja. Fluoridni ion je zbog svoje velike elektronske gustoće loš ligand za metalne centre nižih oksidacijskih stanja, ali zato može biti dobar ligand za metalne centre viših oksidacijskih stanja. Zbog svoje relativno visoke elektronegativnosti, halogenidi nisu dobri kao σ -donorni ligandi, već ih to ograničava na jednostavne dvoelektronske-donorne ligande. Halogenidi su najčešće terminalni ligandi, ali mogu djelovati i kao premošćujući ligandi kao što je to slučaj u ovom radu.

1.1.5 Koordinacijska kemija kadmija

Elektronska konfiguracija kadmija u osnovnom stanju je $4d^{10}5s^2$ te se u koordinacijskim spojevima najčešće javlja u oksidacijskom stanju +II, a rijetko u +I. Zbog popunjene d ljuske u stanju Cd^{2+} ne dolazi do stereospecifičnosti kao posljedice stabilizacije ligandnog polja.

Koordinacijska kemija kadmija(II) puno je sličnija koordinacijskoj kemiji žive(II) nego cinka(II) i vrlo je raznolika, odnosno podrazumjeva koordinacijske brojeve 4–7. Kadmij(II) tvori komplekse različite dimenzionalnosti, od jednostavnih monomera (0D) do različitih polimernih struktura različitih svojstava (1D, 2D, 3D). U čvrstom stanju kadmij ima tendenciju polimerizirati u komplekse tipa CdX_2L_2 , gdje je L neutralni ligand, i tada je njegova koordinacija veća od 4, a najčešće je to 6.¹⁴

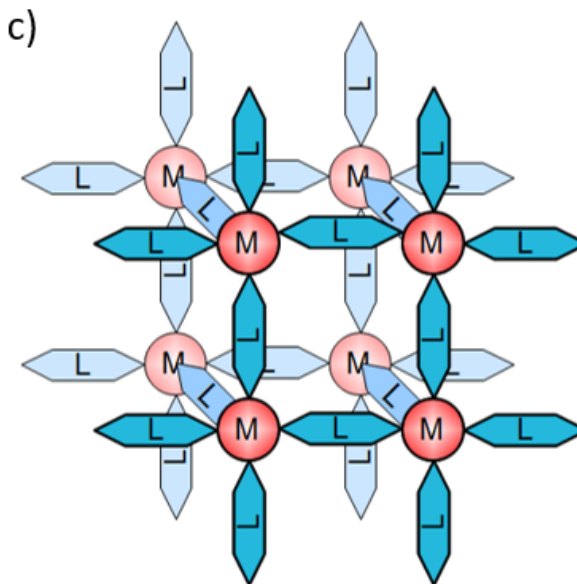
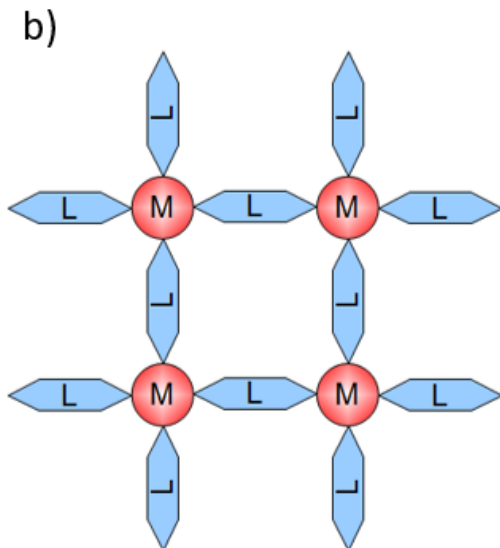
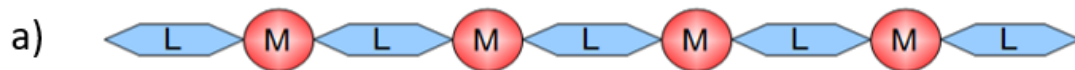
1.1.6 Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri su neprekinuti niz anorganskih ili metalo-organskih polimernih struktura koje sadrže kationske centre metala povezane ligandima.¹⁵

Nastajanje koordinacijskih veza je nužno za nastajanje koordinacijskih polimera. Koordinacijske veze su posljedica doniranja elektronskog para liganda (Lewisove baze) metalnom kationu (Lewisove kiseline) te se takva veza u konačnici ne razlikuje od tipične kovalentne veze.

Koordinacijski polimeri mogu se klasificirati na više različitih načina prema njihovoj strukturi i sastavu. Pokazalo se da je najvažnija klasifikacija po dimenzionalnosti. Struktura se može definirati kao jednodimenzijaska, dvodimenzijaska ili trodimenzijaska, ovisno o broju smjerova u prostoru kroz koji se niz proteže. Jednodimenzijaska struktura proteže se u liniji, dvodimenzijaska struktura se proteže u ravnini duž dva smjera, a trodimenzijaska struktura proteže se u sva tri smjera u prostoru (slika 5).¹⁶

Trodimenzijaska mreže pružaju najviše mogućnosti za dizajniranje pa se mogu dobiti strukture željenog oblika ili specifičnih kemijskih svojstava. Prijelazni metali najčešće se koriste kao čvorovi između organskih liganada zbog njihove često predvidljive geometrije, a ligandi se koriste da povežu metalne ione na dobro definiran način.



Slika 5. Prikaz raspodjele polimera prema dimenzionalnosti; a) jednodimenzijski, b) dvodimenzijski, c) trodimenzijski

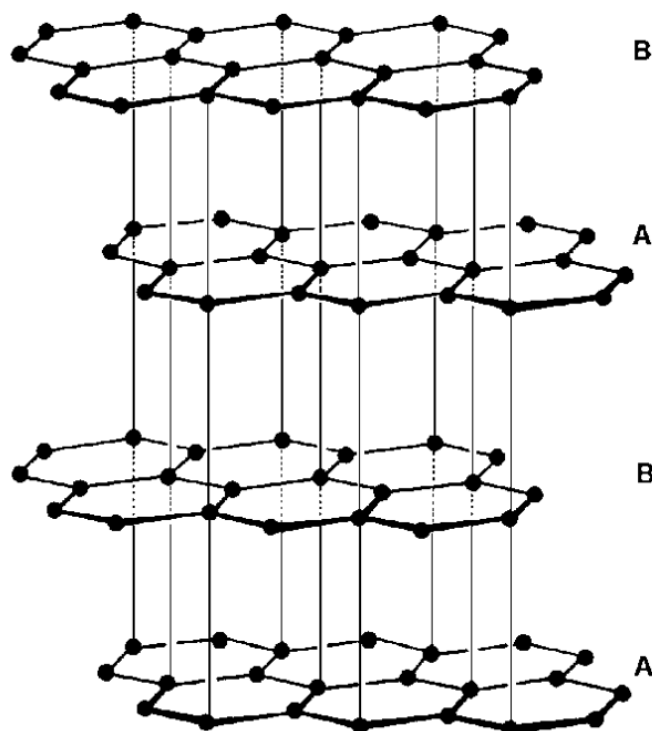
U ovom radu izabrani su kadmijevi(II) halogenidi jer je poznato da tvore 1D koordinacijske polimere s premošćujućim halogenidnim ionima.¹⁷ Osim toga, prednost je i oktaedarska geometrija metalnog centra (Cd^{2+}) koja omogućuje da se okomito na koordinacijski polimerni lanac smjeste piridinkarboksinski ligandi koji dodatno povezuju strukturu vodikovim vezama.

1.1.7 Povezanost strukture i mehaničkih svojstava

Istraživanje mehaničkih svojstava molekulskih kristala već je duže vrijeme predmet značajnog interesa kemičara. Međutim, povezanost strukture i mehaničkih svojstava, a posebno deformacija na makroskopskoj razini molekulskih kristalnih krutina vrlo su slabo istražene i tek se zadnjih nekoliko godina kreću intenzivnije istraživati. Iako još nisu u potpunosti realizirane sve mogućnosti koje ova tema pruža, jasno je da ima značajan potencijal, ne samo u kemiji materijala, već i u drugim znanostima kao što su farmaceutska industrija, biofizika, znanost o polimerima i slično. S druge strane, veza između strukture i mehaničkih svojstava u drugim vrstama materijala (metali, keramika, polimeri...) daleko je bolje razjašnjena. Mehanički odziv molekulskih kristala u nekim aspektima nalikuju odzivu pojedinih vrsta anorganskih kristala kao na primjer grafit, bakar, cink i slično. Te spoznaje omogućuju bolje razumijevanje analognog ponašanja molekulskih kristalnih materijala.¹⁸

Sile koje vežu atome u molekule i/ili molekule u kristalne krutine elektrostatske su prirode i u najširem smislu mogu se nazvati kemijskim vezama. Postoji više tipova kemijskih veza, a svaki tip karakterizira njegova specifična jakost i usmjerenost.¹⁹ Stoga struktura u velikoj mjeri određuje fizikalna i kemijska svojstva materijala pri danoj temperaturi.

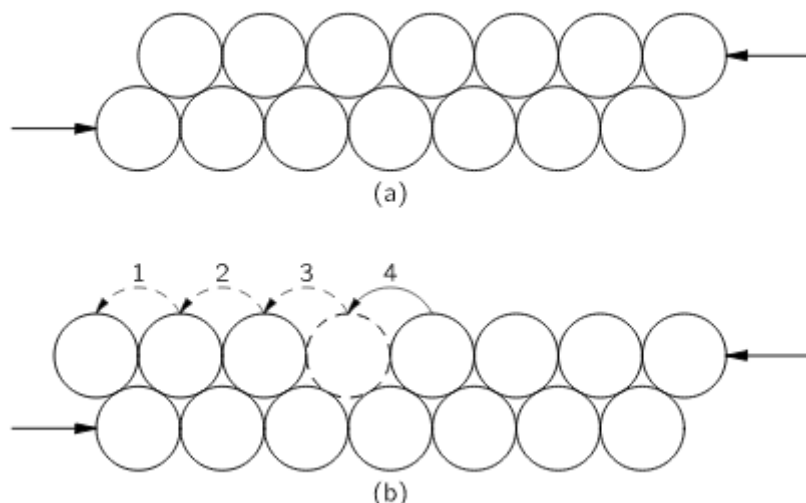
Ponajprije ćemo opisati različite materijale sa slojevitim strukturama koji sadrže snažne veze unutar slojeva i slabe van der Waalsove interakcije između slojeva kako bismo mogli povući paralelu s nekim nedavno proučavanim molekulskim kristalima. Lomovi kristala slojevitih struktura u različitim materijalima općenito su posljedica kidanja metalnih, ionskih, kovalentnih, vodikovih i/ili van der Waalsovih interakcija.²⁰ Slaganje slojeva u većini slučajeva je jednostavno zbog malog broja mogućnosti koje postoje, a zbog slabih međuslojnih interakcija javlja se klizanje slojeva ili varijacije u sloju. Dobro poznat primjer ovakvih spojeva je grafit (slika 6.), klasičan kovalentni sustav ugljika s karakterističnim slojevitom strukturom koje se formiraju preko sp^2 orbitala.



Slika 6. Slojevita struktura heksagonskog grafita¹⁸

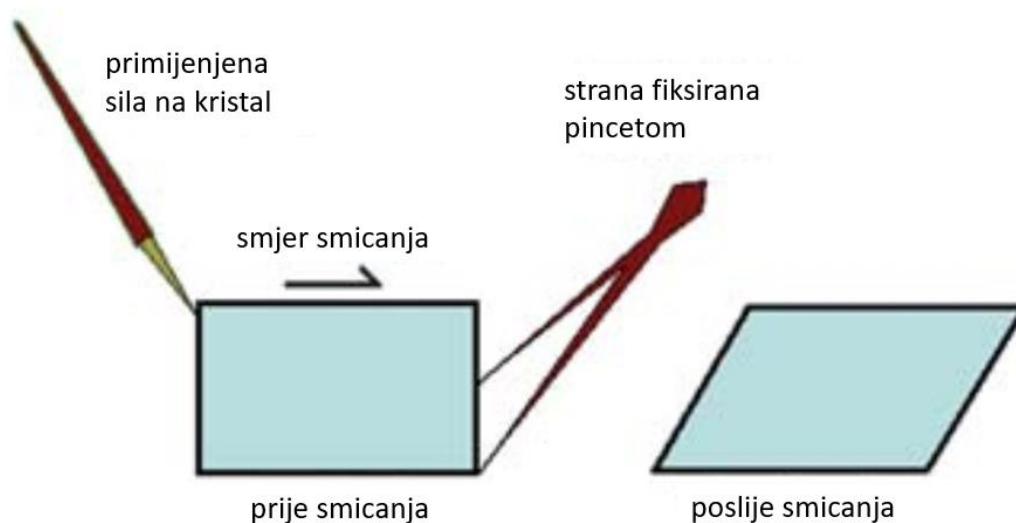
Zbog slabih međuslojnih interakcija i zanimljivog strukturnog rasporeda koji omogućuje posmak slojeva, grafit se često koristi kao mazivo ili kao sredstvo za pisanje u olovkama.

Mehanički posmak slojeva često se uočava i kod metala jer je lako smicati jedan sloj kristala u drugi sloj, a općenito je uočeno da je smicanje povezano s prisutnošću nespecifičnih interakcija u kristalima. Smicanje se događa ako su dva sloja kristala podvrgnuta naprezanju jačem od jakosti interakcija među slojevima kristala. U mehanizmu smicanja, samo jedan atom se kreće u datom trenutku, a prazan prostor nastao između dva atoma brzo se popunjava kako bi se cijeli drugi sloj pomaknuo preko atomskog razmaka (slika 7). Popunjavanje praznine „klizanjem“ je favorizirano jer je na ovaj način potrebno puno manje energije da bi se „pogurao“ jedan po jedan atom preko „izbočina“ drugih atoma nego da se „pogurne“ odjednom cijeli red atoma. Nakon što je sila jednom dovoljno jaka da pokrene cijeli proces, on se nastavlja vrlo brzo. U pravom kristalu, klizanje će se ponavljati u jednoj ravnini, a zatim će prijeći i na ostale (paralelne) ravnine.^{18,21}



Slika 7. Mehanički posmak u kristalima metala; (a) dva sloja kristala pod utjecajem vanjske mehaničke sile; (b) uzastopno klizanje atoma u procesu smicanja²¹

Mehanički posmak sličan onome u kristalima metala, vidljiv je i u nekim molekulskim kristalima, a posebno je objašnjeno na primjeru 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena. U kristalnoj strukturi toga spoja molekule su raspoređene u slojevima, a svaki sloj je gotovo paralelan s prethodnim. Interakcije koje se nalaze unutar jednog sloja su jake, dok su interakcije među slojevima relativno slabe i nespecifične, te se takav kristal može deformirati kada se na njega primjenjuje vanjska mehanička sila na nasuprotne kristalne plohe okomite na smjer izduženja kristala. Ako se pak kristal pokušava deformirati duž drugih smjerova, on će preferentno puknuti ne dopuštajući remećenje slojevite strukture.

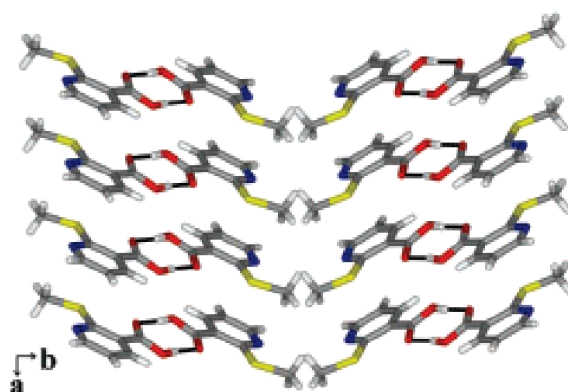


Slika 8. Mehanički posmak slojeva unutar kristala 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena (slika preuzeta i dorađena po uzoru na sliku 7. iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2010)²²

Slično 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzenu, odgovarajući halogeni i/ili metilenski derivati (npr. 1,3,5-trijod-2,4,6-trimetilbenzen, 1,3,5-tribrom-2,4,6-trimetilbenzen) također imaju slojevitú strukturu i pokazuju slične efekte smicanja, dok kod monoklinskog polimorfa 1,3,5-tribrom-2,4,6-trijodbenzena molekule se međusobno povezuju u valovite slojeve te ne dolazi do efekata smicanja prilikom primjene vanjske mehaničke sile. Iz toga se može zaključiti da je nužan uvjet za smicanje prisutnost slojevite strukture s jakim interakcijama unutar sloja i slabim, nespecifičnim interakcijama između slojeva, te da je (sterički) osiguran nesmetan posmak susjednih slojeva.²²

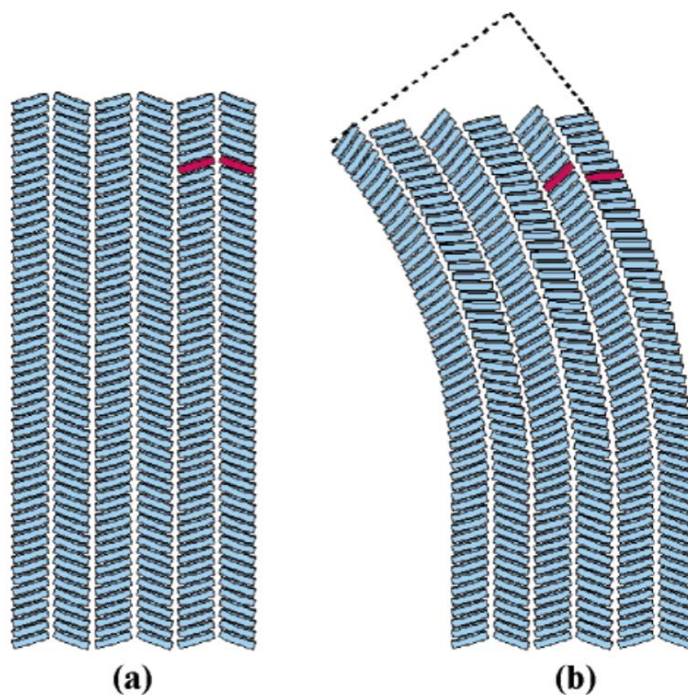
Drugi važan mehanički efekt koji pokazuju molekularni kristali jest mehaničko savijanje, koje je po prvi puta bilo uočeno na jediničnim kristalima heksaklorbenzena.^{23,24} Savijanje se događa kada je kristalno pakiranje anizotropno na način da se jake i slabe interakcije pojavljuju u gotovo okomitim smjerovima (jakost interakcija kod takvih kristala nije jednaka u svim smjerovima). Kada se kristal savija, dva paralelna sloja kristala postaju neplanarna. Takva model savijanja koji korelira mehaničko ponašanje kristala s njegovom strukturom objašnjeno je na primjeru 2-(metiltio)nikotinske kiseline (slika 9).

U svojoj kristalnoj strukturi gotovo planarne molekule stvaraju centrosimetrične dimere putem jakih vodikovih veza ($O-H\cdots O$), a ti se dimeri dalje slažu duž kratke kristalografske osi a . U drugim smjerovima nalaze se dominantno $C-H\cdots O$ interakcije (u kristalografskom smjeru $[101]$) te $Me\cdots Me$ interakcije koje ostvarju susjedni dimeri (u kristalografskom smjeru $[010]$). U toj strukturi aromatske π -interakcije znatno su jače od $Me\cdots Me$, te se te dvije vrste interakcija pružaju gotovo okomito jedne u odnosu na druge.



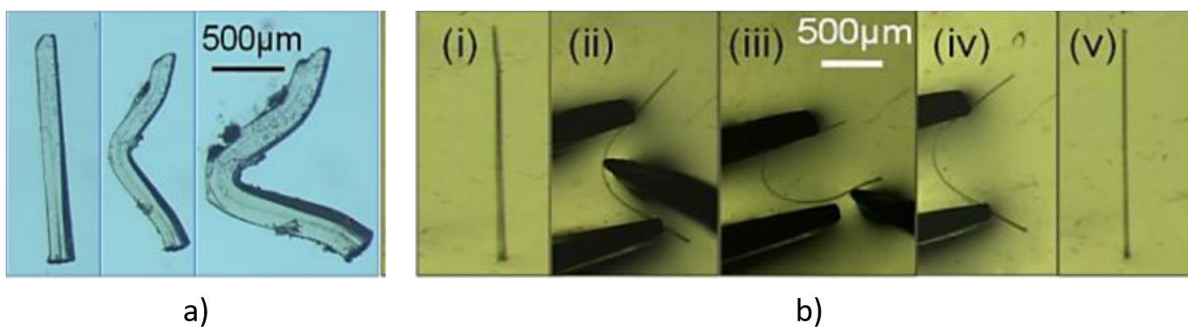
Slika 9. Slaganje dimera 2-(metiltio)nikotinske kiseline duž najduže osi kristala (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2006)²⁴

Primjena vanjske mehaničke sile na kristal tada dovodi do posmaka slojeva u kristalu te posljedično dolazi do jasno uočljive promjene kuta na rubnim dijelovima savijenog kristala. Slični pokusi savijanja bili su ponovljeni i na drugim parovima kristalnih ploha te su rezultirali lomom kristala, što pruža jasne dokaze o njegovom anizotropnom kristalnom pakiranju (slika 10).^{23,24}



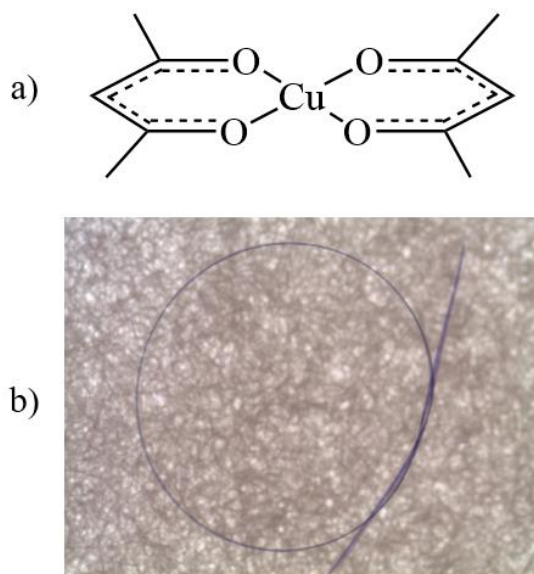
Slika 10. a) nedeformirani kristal, b) deformirani kristal; diskovi označeni crveno prikazuju promjenu relativnih položaja molekula kao posljedicu savijanja kristala (bijeli prostori između redova predstavljaju najslabije interakcije); preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2006²⁴

Postoje dvije vrste mehaničkog savijanja: plastično (slika 11.a)) i elastično (slika 11.b)).²⁵ U slučaju 2-(metiltio)nikotinske kiseline mehaničko savijanje ostavlja trajnu, nepovratnu deformaciju u kristalu u kojem se kutevi na samom kristalu bitno mijenjaju kako bi se zadržao konstantan volumen kristala. Također pri takvom savijanju unutarnji i vanjski luk kristala ostaje gotovo identičan kao i njegova debljina. Takvo savijanje naziva se plastično savijanje. Nasuprot tome, elastično savijanje karakterizira relaksacija u prvobitni, izvorni oblik nakon otklanjanja vanjske mehaničke sile. Kod elastičnog savijanja molekule u vanjskom luku se istežu, dok se one u unutarnjem luku sabijaju. Tijekom elastičnog savijanja događaju se vrlo male promjene na molekulskoj, te je struktura isprepletana, odnosno zaključana (engl. *interlocked*) s mnoštvom slabih i disperznih interakcija što omogućava gotovo potpunu reverzibilnost procesa.²⁶



Slika 11. a) plastično savijanje, b) elastično savijanje (preuzeto iz rada R. Devarpalli *et al.*, 2019)²⁵

Fenomen savijanja kristala većinom je proučavan na organskim spojevima, te su se tek nedavno pojavila istraživanja na metalo-organskim sustavima, što je omogućilo pristup brojnim svojstvima koja često u organskoj sredini nije moguće postići. U jednom su radu opisani izrazito elastični kristali koordinacijskog spoja bakrova(II) acetilacetona koji su se mogli saviti u kružne omče (slika 12). Pokazano je da se pod deformacijom molekule u kristalnoj strukturi reverzibilno rotiraju i reorijentiraju kako bi omogućile mehaničku kompresiju i ekspanziju potrebnu za elastičnost, a da istodobno zadrže integritet kristalne strukture.⁶



Slika 12. Elastični kristali bakrova(II) acetilacetona (preuzeto iz rada A. Worthy *et al.*, 2018)⁶
 Na primjeru pak kadmijevih(II) halogenida s halopirazinskim ligandima pokazano je da se stupanj elastičnosti kristala može kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena u koordinacijske spojeve. Sintetiziran je niz koordinacijski polimera kadmija(II) koji su se međusobno razlikovali po halogenidnom ionu u premoštenju između dva metalna centra i halogenskom atomu na pirazinskom prstenu, te su pokazivali različit stupanj mehaničkog odziva na primjenu vanjske mehaničke sile.⁷

2. Opći i specifični ciljevi rada

Cilj ovog rada je istražiti mehanička svojstva kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksinskim ligandima te ih korelirati sa strukturnim značajkama u kristalnoj strukturi, prvenstveno međumolekulskim interakcijama.

Specifični ciljevi rada su utvrditi prirodnu mehaničkog odziva priređenih spojeva na primjenu vanjske mehaničke sile, kvantificirati je i proučiti utjecaj liganada kao i položaj supstituenta na ligandu na stupanj mehaničkog odziva. Također utvrditi utječe li jakost i usmjerenost međumolekulskih interakcija na stupanj mehaničkog odziva. Isto tako, istražiti i potencijalnu razliku u mehaničkom odzivu u ovisnosti o primjeni vanjske mehaničke sile na različite parove ploha kristala.

Pretpostavka je da će stupanj mehaničkog odziva kristala ovisiti o korištenom halogenidnom ionu kao i o položaju supstituenta na piridinkarboksinskom ligandu. Također, očekuje se da će se stupanj mehaničkog odziva razlikovati ovisno o paru kristalnih ploha na koje se primjenjuje mehanička sila.

3. Materijali i metode

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima ili su korištena bez dodatnih pročišćavanja. Za pripravu ciljanih spojeva i njihovu kristalizaciju korištene su sljedeće kemikalije:

- kadmijev(II) klorid monohidrat (Sigma Aldrich, 98%)
- kadmijev(II) bromid tetrahidrat (Acros Organics, 98%)
- kadmijev(II) jodid (Sigma Aldrich, 99%)
- natrijev acetat trihidrat (Sigma Aldrich, 99%)
- hidrosilamonijev klorid (Sigma Aldrich, 99%)
- 3-piridinkarboksaldehid (Acros Organics, 98%)
- 4-piridinkarboksaldehid (Acros Organics, 98%)
- etanol (Alkaloid Ad, 96%)

3.1. Karakterizacija priređenih spojeva

Svi priređeni spojevi okarakterizirani su eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD, engl. *powder X-ray diffraction*), infracrvenom spektroskopijom (IR, engl. *infrared spectroscopy*), te termičkim metodama, termogravimetrijskom analizom (TGA, engl. *theromgravimetry*) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC, engl. *Differential Scanning Calorimetry*).

Infracrveni spektri snimljeni su ATR tehnikom (engl. *Annuated total reflectance*) FT-IR spektrometrom Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer. Uzorci su pripremljeni usitnjavanjem u tarioniku, nakon čega su nanoseni na dijamantni refleksijski element. Spektri su snimljeni uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} u intervalu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Za analizu i obradu infracrvenih spektara korišten je programski paket *Perkin Elmer SpectrumV10*.

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*.²⁷ Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je takav nanesen na nosač uzorka (silicijevu pločicu). Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom, valne duljine rendgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kuteva 2θ od 4° do 40° . Za analizu i obradu difraktograma korišten je program *DiffraX*.²⁸

Termička istraživanja obavljena su termogravimetrijskim analizatorom Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25°C do 600°C , brzinom zagrijavanja $10^\circ\text{C min}^{-1}$ uz protok plina od $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Uzorci ($\sim 2 \text{ mg}$) su usitnjeni u ahatnom tarioniku i uneseni u standardnu posudicu od aluminijevog oksida (zapremnine $70 \mu\text{L}$). Za prikupljanje i obradu korišten je program *STARe Software 9.01*.²⁹

3.2. Strukturno istraživanje priređenih spojeva

Kristalima priređenih ciljanih spojeva određena je molekulska i kristalna struktura eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD, engl. *Single crystal X-ray diffraction*). Intenziteti difrakcijskih maksimuma za priređene koordinacijske spojeve prikupljeni su pomoću četverokružnog difraktometra *Oxford Diffraction Xcalibur2* sa *Sapphire 3 CCD* detektorom pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Za prikupljanje podataka korišten je programski paket *CrysAlis^{PRO} 171.39.46*, a prilikom rješavanja kristalne strukture i utočnjavanja strukturnih parametara korišten je programski paket *Olex2*. Za rješavanje strukture korišten je *ShelXT*, a za utočnjavanje strukturnog modela *ShelXL* algoritam. Geometrijski parametri i strukturni modeli prikazani su pomoću programskog paketa *Mercury 2020.1*.³⁰

3.3. Priprava heterocikličkih liganada

Sinteza heterocikličkih liganada, 3-piridinkarboksima (**3-Hoxy**) i 4-piridinkarboksima (**4-Hoxy**) provedena je prema literaturno opisanim postupcima³¹ uz određene modifikacije. Otopi se 1,630 g (0,012 mol) natrijevog acetata trihidrata, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, i 0,610 g (0,01 mol) hidroksilamonijeva hidroklorida, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, u 10 mL vode. Nakon otapanja postupno se dodaje 0,94 mL (0,01 mol) piridin-3-karbaldehida, odnosno piridin-4-karbaldehida uz stalno miješanje. Nastali talog se odvoji i suši filtracijom pri sniženom tlaku.⁸ Izolirani su bijeli praškasti produkti. Iskorištenje reakcije pripreve 3-piridinkarboksima iznosilo je 74 %, odnosno 68 % za pripravu 4-piridinkarboksima.

3.4. Priprava koordinacijskih spojeva 1–6

Ciljani polimerni koordinacijski spojevi kadmija(II) (**1–6**) priređeni su reakcijom odgovarajuće halogenidne soli kadmija(II), CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), i odabranog heterocikličnog liganda (**3-Hoxy** ili **4-Hoxy**) u množinskom omjeru 1:2. Produkti **1–6** pripremljeni su na dva načina: klasičnom otopinskom sintezom, koja je rezultirala nastankom praškastog produkta, i tehnikom nadslojavanja, odnosno metodom difuzije reaktanata u tekućoj fazi kojom su pripremljeni jedinični kristali.

3.4.1 Otopinska sinteza koordinacijskih spojeva 1–6

Priredi se vodena otopina kadmijevog(II) halogenida otapanjem odgovarajuće halogenidne soli kadmija(II) (0,25 mmol) u 5 mL vode. U tako priređenu otopinu postupno se uz miješanje dodaje etanolna otopina oksimskog liganda (0,5 mmol u 10 mL etanola). Ubrzo dolazi do nastanka bijelog praškastog taloga. Nastali talog se odvoji i suši filtracijom pri sniženom tlaku. U tablici 3. prikazane su mase korištene ishodne halogenidne soli kadmija(II) te iskorištenja opisanih reakcija.

Tablica 3. Mase odgovarajućih halogenidnih soli kadmija(II) korištenih za otopinsku sintezu koordinacijskih spojeva **1–6** uz iskorištenja pripadnih reakcija. Masa liganda u svim reakcijama bila je ista i iznosila je 0,01221 g.

| Koordinacijski spoj | Mase polaznih halogenidnih soli kadmija(II) | Iskorištenje reakcije |
|---|--|-----------------------|
| $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1) | $m(\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}) = 0,0503 \text{ g}$ | 74 % |
| $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2) | $m(\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = 0,0860 \text{ g}$ | 72 % |
| $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (3) | $m(\text{CdI}_2) = 0,0916 \text{ g}$ | 58 % |
| $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (4) | $m(\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}) = 0,0503 \text{ g}$ | 81 % |
| $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (5) | $m(\text{CdBr}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}) = 0,0860 \text{ g}$ | 76 % |
| $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (6) | $m(\text{CdI}_2) = 0,0916 \text{ g}$ | 67 % |

Pripremljenim praškastim uzorcima koordinacijskih spojeva **1–6** snimljeni su infracrveni spektri ATR tehnikom te su cjeloviti spektri prikazani u dodatku (slika D3–slika D8).

3.4.1.1 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1)

Karakteristične vrpce: 3479 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$), 3075 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$), 1426 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C, aromatski})$), 1193 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H, aromatski})$), 953 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O, oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D3.

3.4.1.2 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2)

Karakteristične vrpce: 3486 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$), 3076 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$), 1424 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C, aromatski})$), 1191 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H, aromatski})$), 951 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O, oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D4.

3.4.1.3 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (3)

Karakteristične vrpce: 3481 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$), 3070 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$), 1628 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$), 1424 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C, aromatski})$), 1189 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H, aromatski})$), 951 cm^{-1} ($\nu(\text{N-O, oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D5.

3.4.1.4 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[CdCl_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (4)

Karakteristične vrpce: 3368 cm^{-1} ($\nu(-O-H)$), 1614 cm^{-1} ($\nu(-C=N)$), 1424 cm^{-1} ($\nu(-C=C, \text{aromatski})$), 979 cm^{-1} ($\nu(-N-O, \text{oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D6.

3.4.1.5 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[CdBr_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (5)

Karakteristične vrpce: 3394 cm^{-1} ($\nu(-O-H)$), 1615 cm^{-1} ($\nu(-C=N)$), 1412 cm^{-1} ($\nu(-C=C, \text{aromatski})$), 971 cm^{-1} ($\nu(-N-O, \text{oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D7.

3.4.1.6 ATR-FTIR analiza koordinacijskog spoja $[CdI_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (6)

Karakteristične vrpce: 3402 cm^{-1} ($\nu(-O-H)$), 1613 cm^{-1} ($\nu(-C=N)$), 1400 cm^{-1} ($\nu(-C=C, \text{aromatski})$), 960 cm^{-1} ($\nu(-N-O, \text{oksim})$), cjeloviti IR spektar prikazan je na slici D8.

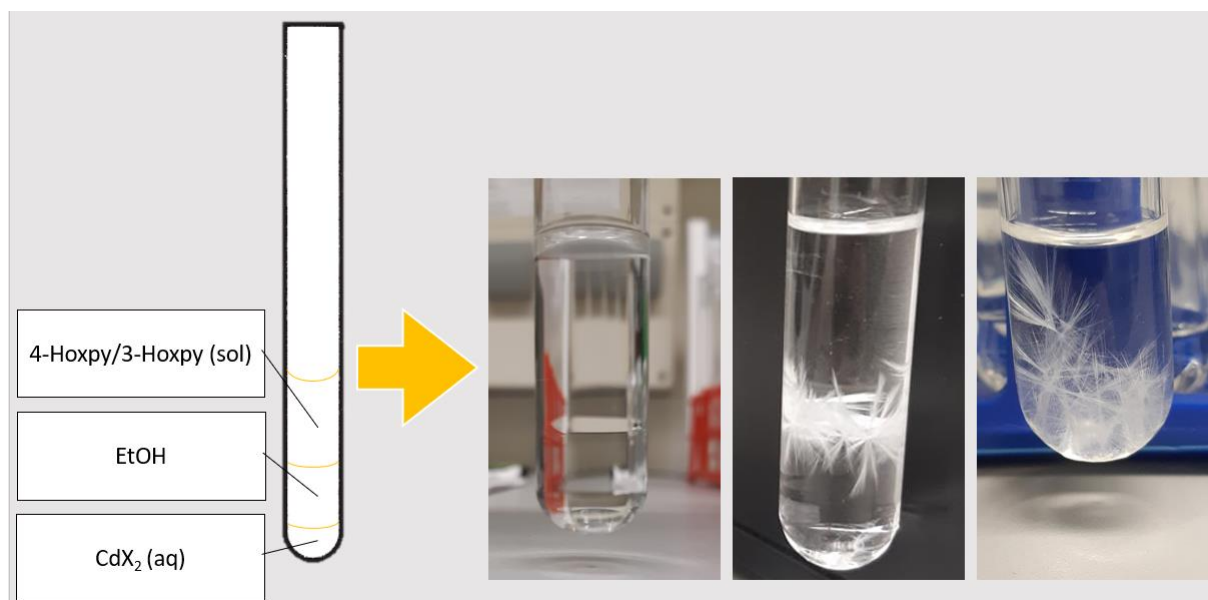
3.4.2 Priprava jediničnih kristala spojeva 1–6

Korištena je metoda sinteze sporom difuzijom reaktanata u tekućoj fazi s dodatnim međuslojem etanola kako bi se priredili jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za provođenje eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu u svrhu određivanja molekulske i kristalne strukture priređenih spojeva, ali i za ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala. Kristalizacijski eksperimenti provedeni su u epruveti; prvo je stavljena vodena otopina kadmijeve soli koja je zatim pažljivo nadslojena međuslojem etanola te je potom međusloj etanola nadslojen etanolnom otopinom liganda. Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa za svaki od ciljanih koordinacijskih spojeva s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeve soli i otopinama piridinkarbonske kiseline dodani određeni volumeni čistih otapala (tablica 4, slika 13). Epruvete se začepile parafilmom i ostave stajati nekoliko tjedana / mjeseci dok ne izrastu jedinični kristali prikladne veličine i kvalitete. Navedene sinteze rezultirale su bezbojnim, tankim, igličastim kristalima.

Tablica 4. Volumeni polaznih otopina kadmijeve soli i liganada te otapala korištenih za pripremu jediničnih kristala metodom difuzije u tekućoj fazi za pet kristalizacijskih pokusa. Volumen etanola u međusloju u svim kristalizacijskim pokusima je 2,0 mL.

| Broj kristalizacijskog pokusa | $V(\text{CdX}_2)^*$ / mL | $V(\text{H}_2\text{O}, \text{dodano})$ / mL | $V(\text{ligand})^{**}$ / mL | $V(\text{EtOH}, \text{dodano})$ / mL | $V(\text{ukupno})$ / mL |
|-------------------------------|--------------------------|---|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 1 | 1,0 | 0,5 | 2,0 | 0,5 | 4,0 |
| 2 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 5,0 |
| 3 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 1,5 | 6,0 |
| 4 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 7,0 |
| 5 | 1,0 | 2,5 | 2,0 | 2,5 | 8,0 |

* $c(\text{CdX}_2) = 0,05 \text{ mol / L}$; ** $c(\text{ligand}) = 0,05 \text{ mol / L}$



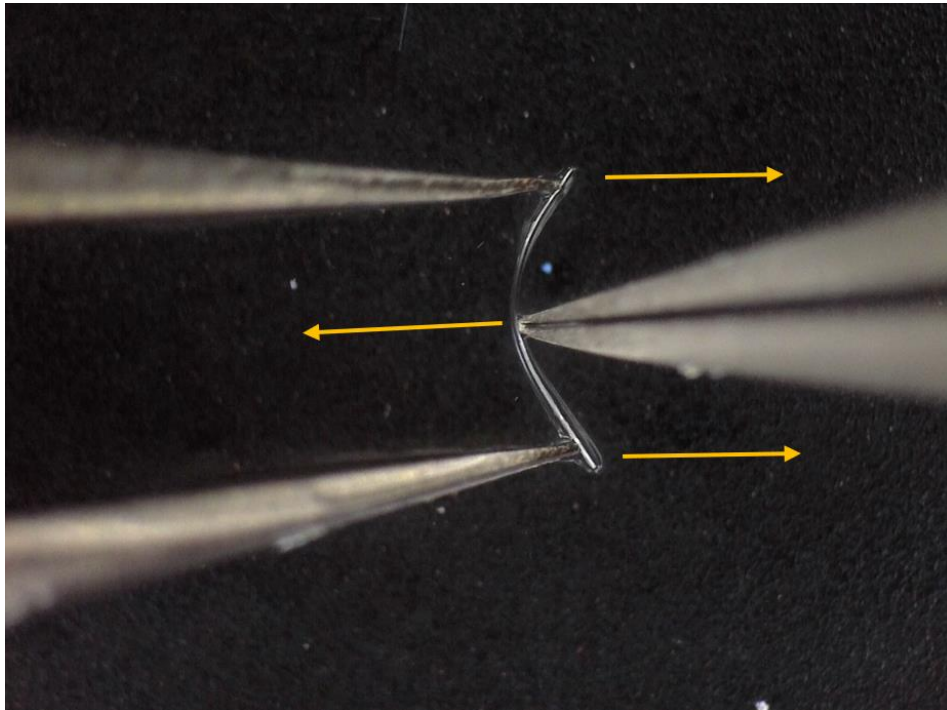
Slika 13. Sinteza koordinacijskih spojeva metodom difuzije reaktanata u tekućoj fazi
(X = Cl, Br, I)

3.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala

3.5.1. Izvođenje mjerenja

Ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala provedeno je modificiranom metodom savijanja u tri točke kako bi se utvrdila priroda i stupanj mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva. Najprije je korištenjem svjetlosnog mikroskopa odabran kristal zadovoljavajuće morfologije i dimenzija nakon čega je stavljen na predmetno stakalce u malu količinu paratonskog ulja kako bi se kristal zaštitio od oštećenja prilikom upotrebe metalnog i staklenog pribora. Jednom

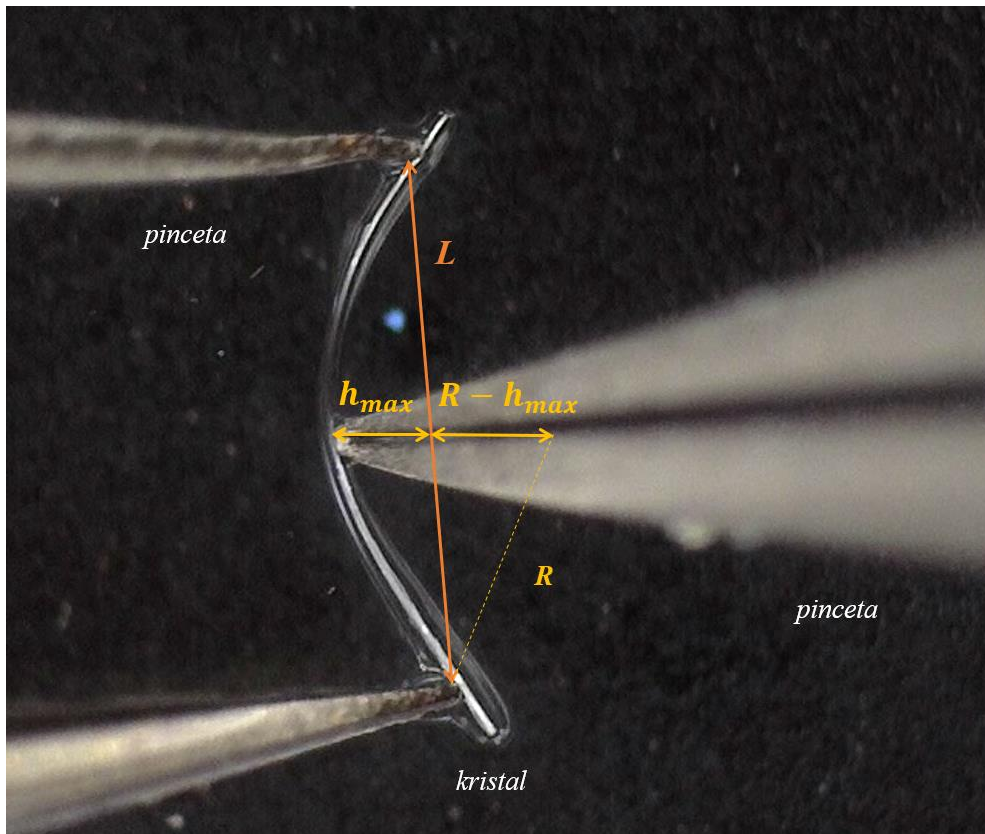
pincetom pridržavani su krajevi kristala, dok je drugom pincetom primjenjivana mehanička sila na sredinu kristala u smjeru suprotnom od prve pincete (slika 14). Kristal se polagano savija sve dok do točke pucanja. Cijeli postupak sniman je korištenjem Dino-Lite digitalnog mikroskopa (modelAM413ZT), a obrada provedenih mjerenja izvodi se u programu DinoCapture 2.0. (verzija 1.5.25.D)



Slika 14. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala metodom savijanja u tri točke. Strelice označavaju smjer primjene sile te kretanja pinceta

3.5.2. Kvantifikacija stupnja savitljivosti kristala

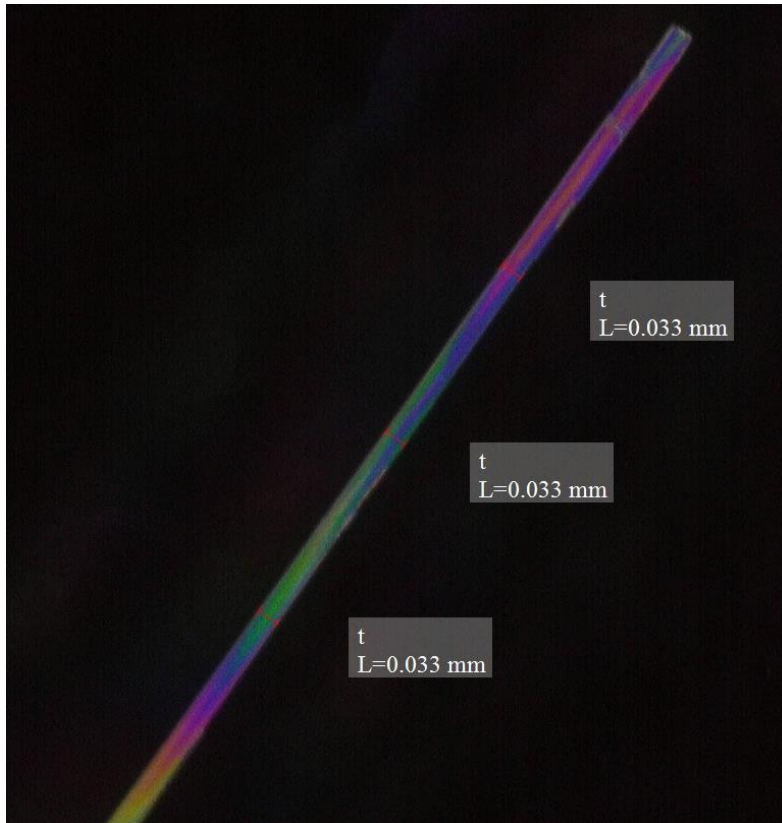
Kristalima koji su dali elastičan odziv na primjenu mehaničke sile kvantificiran je stupanj savitljivosti. U tu svrhu izmjereni su geometrijski parametri, prikazani na slici 15, u trenutku maksimalne savijenosti kristala, odnosno netom prije pucanja kristala.



Slika 15. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti kristala

Udaljenost između vrhova pincete kojima se pridržava kristal (L) i maksimalni odmak kristala od linije L (h_{max}) izmjereni su u točki maksimalne zakrivljenosti, neposredno prije nego što kristal pukne, pri povećanju mikroskopa od 50 puta.⁷

Debljina kristala (t) određuje se prije savijanja kristala pri povećanju mikroskopa od 200 puta (slika 16). Kristalima je mjerena debljina na tri različita mjesta i zatim uzeta aritmetička sredina tih triju mjerenja.



Slika 16. Debljina kristala potrebna za računanje stupnja savitljivosti kristala

Polumjer zakrivljenosti, odnosno kružnice kojom se aproksimira savijeni kristal, računa se kao što je prikazano na slici 15, odnosno prema sljedećim formulama:

$$R^2 = (R - h_{max})^2 + (L/2)^2 \quad [1]$$

$$R = \frac{h_{max}^2 + L^2/4}{2h_{max}} \quad [2]$$

Stupanj savitljivosti (ε) izračunat je korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe, uzimajući u obzir samo komponentu čistog savijanja, odnosno ne uzimajući u obzir komponentu smicanja susjednih domena u kristalu:³²

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

4. Rezultati i rasprava

U ovom radu prikazana je priprava i karakterizacija polimernih koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 3-piridinkarboksimskim (**3-Hoxpy**) i 4-piridinkarboksimskim (**4-Hoxpy**) ligandom te je ispitana i kvantificirana elastičnost kristala priređenih spojeva kao njihov odziv na primjenu vanjske mehaničke sile.

Priređeno je ukupno šest spojeva, tri nova (**1–3**) i tri čija je priprava otprije prikazana u literaturi (**4–6**).⁸ Svi su spojevi priređeni na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom pri čemu su izolirani praškasti produkti, te tehnikom nadslojavanja u svrhu pripreme kristalnih produkata zadovoljavajuće kvalitete za provođenje daljnjih eksperimenata. Svi priređeni produkti (**1–6**) okarakterizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD), infracrvene spektroskopije (IR) te termički, termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Novopriređenim spojevima (**1–3**) je iz podataka prikupljenih eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD) određena molekulska i kristalna struktura te su proučene međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju.

Nadalje, ispitana je prilagodljivost kristala priređenih spojeva (**1–6**) na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja. Pritom je istražena priroda mehaničkog odgovora na primjenu mehaničkog podražaja u ovisnosti o primijeni podražaja na različite kristalne plohe te je fleksibilni odziv kristala kvantificiran izračunom stupnja savitljivosti, ε . Stupanj savitljivosti svih priređenih kristala (**1–6**) uspoređen je unutar svake skupine zasebno (**1–3**, **4–6**) te je uspoređen sa stupnjem savitljivosti literaturno dostupnih vrijednosti.^{7,33}

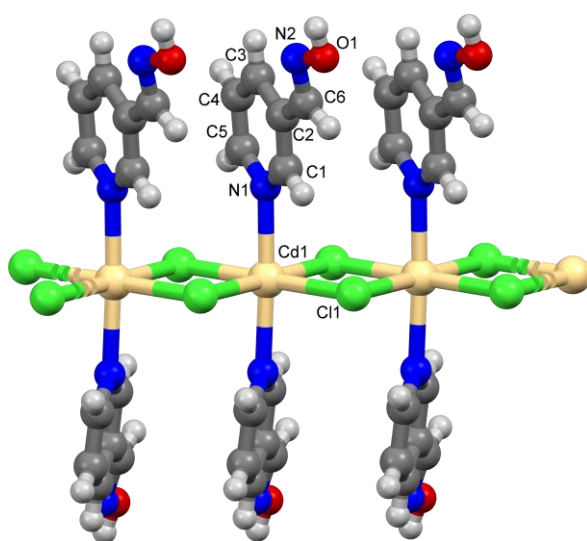
Kako bi se razjasnila ova vrlo rijetka pojava kristalnih materijala (savitljivost izazvana mehaničkim putem) te kako bi se postavili temelji za ciljanu pripravu kristalnih materijala ovakvih karakteristika, opaženi mehanički odzivi kristala priređenih spojeva korelirani su sa supramolekulskim interakcijama u kristalnim pakiranjima.

4.1. Spojevi s 3-Hoxpy, $[\text{CdX}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1–3)

Spojevi **1–3** pripremljeni su reakcijama odgovarajućeg kadmijevog(II) halogenida, CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), Br (**2**), I (**3**)) i 3-piridinkarboksima (**3-Hoxpy**). Uz klasičnu otopinsku sintezu, kojom su priređeni praškasti produkti, provedena je i sinteza tehnikom nadslojavanja koja je kao rezultat polučila višebrojne kristale igličaste morfologije za sva tri spoja. Tako priređeni kristali bili su zadovoljavajuće kvalitete za provedbu daljnjih eksperimenata. Provedbom eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i određena je molekulska i kristalna struktura spojeva **1–3** te je dobiven uvid u geometriju i glavne značajke supramolekulske strukture priređenih spojeva.

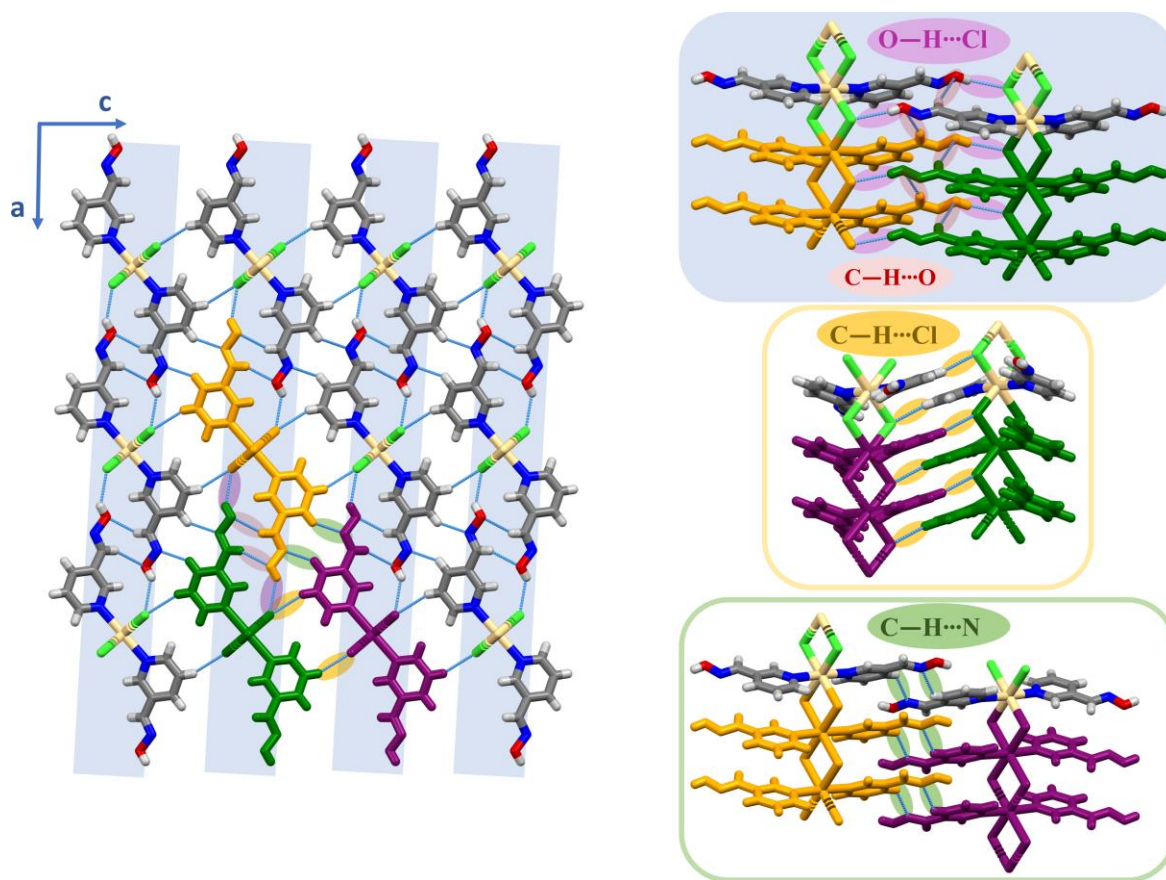
4.1.1. $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**)

Spoj $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**) kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $C2/c$. Osnovni kristalografski podatci navedeni su u dodatku (tablica D1, D3). Molekulsku strukturu spoja **2** karakterizira jednodimenzijski polimerni lanac izgrađen od kadmijevih(II) metalnih centara premoštenih bromidnim anionima. Kako bi se postigla oktaedarska koordinacija metalnog centra na svaki kation vezana su i dva 3-piridinkarboksimska liganda međusobno u *trans*-orientaciji (slika 17). Polimerni lanci šire se u smjeru kristalografske osi b što rezultira kratkom kristalografskom osi (4 Å) za koju je primjećeno da je prisutna u velikom broju kristalnih pakiranja organskih molekulskih kristala koji pokazuju fleksibilna mehanička svojstva.^{4,5}



Slika 17. Prikaz molekulske strukture spoja **1** s numeriranom asimetričnom jedinkom

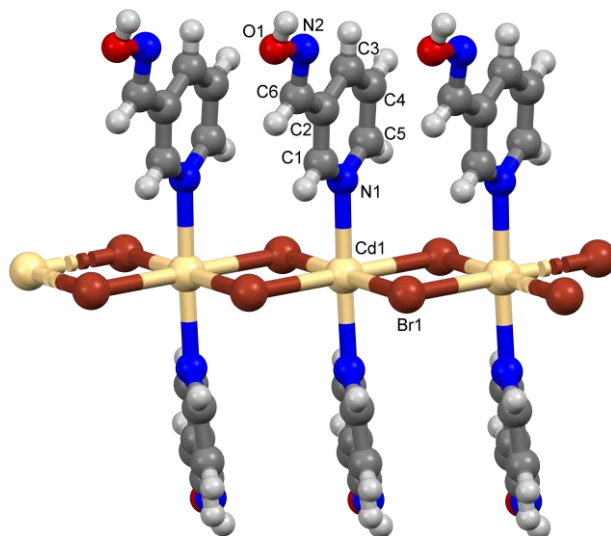
U kristalnoj strukturi spoja **1** (slika 18, desno gore) dominantna i najjača interakcija među polimernim lancima jest O–H⋯Cl vodikova veza, koja se proteže u smjeru kristallografske osi *a*, a u kojoj je kisikov atom oksimske skupine liganda vezanog na jedan polimerni lanac donor, a halogenidni (kloridni) ion u premoštenju drugog polimernog lanca akceptor vodikove veze. Između tako povezanih polimernih lanaca, u smjeru elongacije polimernih lanaca ostvaruje se i slaba C–H⋯O interakcija između ugljikovog atoma u susjedstvu oksimske funkcijske skupine kao donora i kisikovog atoma oksimske skupine kao akceptora vodikove veze. Polimerni lanci, povezani O–H⋯Cl i C–H⋯O interakcijama, čine dvodimenzijske slojeve (slika 18, osjenčano plavom bojom). Takve dvodimenzijske slojeve u kristalnoj strukturi međusobno povezuje C–H⋯Cl vodikova veza koja se ostvaruje između ugljikovog atoma liganda na položaju 4 kao donora vodikove veze i kloridnog iona kao akceptora vodikove veze te C–H⋯N vodikova veza u kojoj je ugljikov atom piridinskog prstena na položaju 3 donor, a dušikov atom oksimske skupine akceptor vodikove veze. S obzirom na to da kloridni ion sudjeluje u ostvarivanju dvije vodikove veze (O–H⋯Cl i C–H⋯Cl) bifurkirani je akceptor vodikove veze.



Slika 18. Međumolekulske interakcije u ostvarene u kristalnoj strukturi spoja **1**

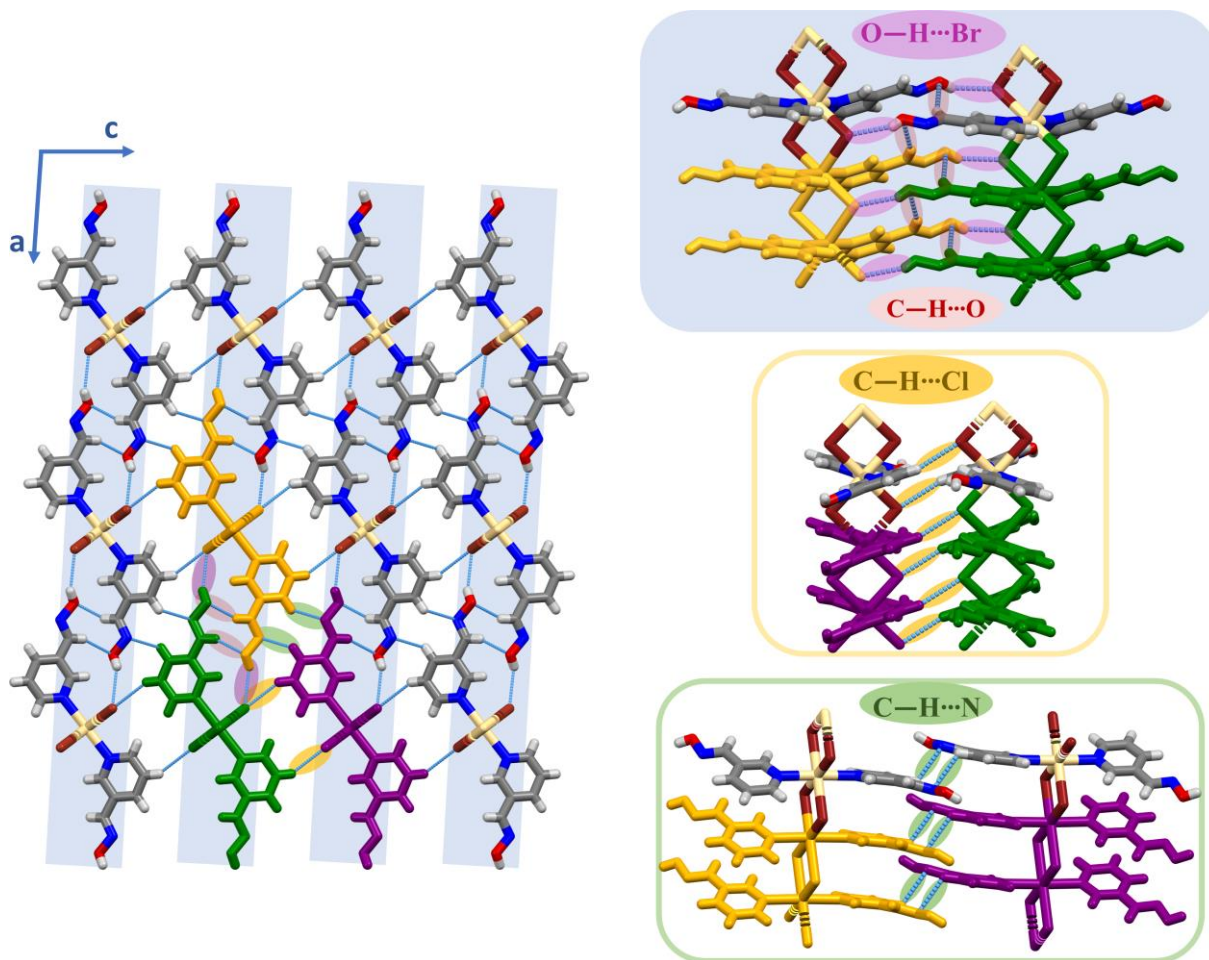
4.1.2. $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**)

Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da je spoj $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**) izostrukturnan spoju **1** te također kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $C2/c$ (tablica D1, D3). Kadmijevi metalni centri premošteni bromidnim anionima tvore polimerni lanac koji se pruža u smjeru kratke kristalografske osi b kao i u slučaju spoja **1**. Pritom su na svaki kadmijev kation i u ovom slučaju vezana dva 3-piridinkarboksimska liganda u *trans*-orijentaciji, čime je ostvarena oktaedarska koordinacija metalnog centra (slika 19).



Slika 19. Prikaz molekulske strukture spoja **2** s numeriranom asimetričnom jedinkom

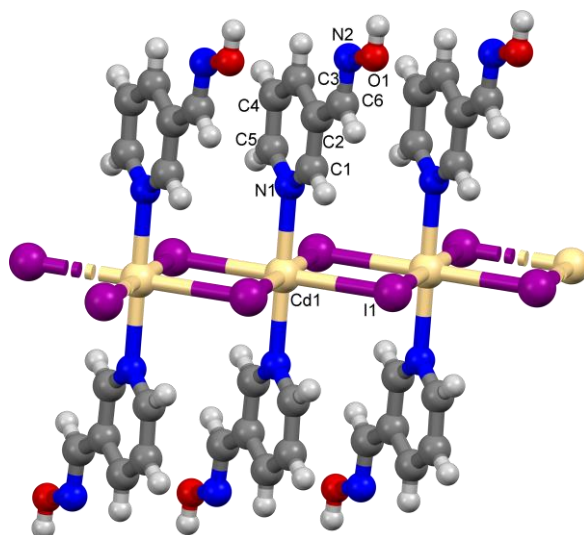
Jednodimenzijски polimerni lanci u kristalnoj strukturi međusobno se povezuju međumolekulskim interakcijama (slika 20), primarno $\text{O-H}\cdots\text{Br}$, $\text{C-H}\cdots\text{Br}$, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{N}$ vodikovim vezama, pri čemu tvore trodimenzijску supramolekulsku strukturu (tablica D5). Kao i u slučaju spoja **1**, u kristalnoj strukturi spoja **2** mogu se opaziti dvodimenzijски slojevi nastali povezivanjem susjednih polimernih lanaca jakim $\text{O-H}\cdots\text{Br}$ te slabijim $\text{C-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama. Dvodimenzijске slojeve u kristalnoj strukturi međusobno drže $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ i $\text{C-H}\cdots\text{N}$ interakcije. Svaki premošćujući bromidni anion sudjeluje u ostvarivanju dvije vrste vodikovih veza s dva susjedna polimerna lanca te je on bifurkirani akceptor vodikove veze.



Slika 20. Međumolekulske interakcije u kristalnoj strukturi spoja **2**

4.1.3. $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**)

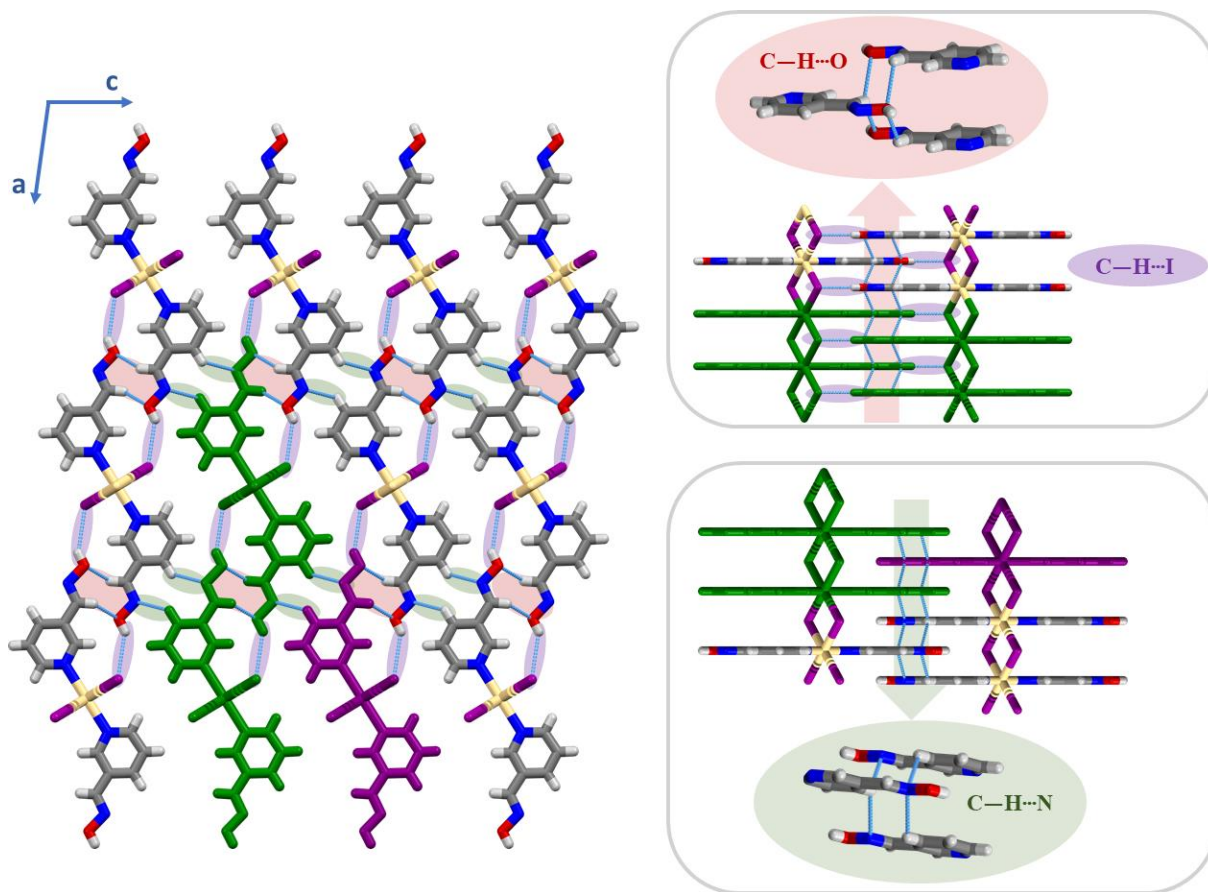
Spoj $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**) kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $C2/m$ (tablica D1, D3). Kao i kod prethodna dva spoja, kristalnu strukturu spoja **3** karakterizira kratka (4 Å) kristalografska os b u smjeru koje se pružaju jednodimenzijski polimerni lanci izgrađeni od kadmijevih(II) metalnih centara premoštenih halogenidnim, u ovom slučaju jodidnim, anionima (slika 21). Oktaedarska koordinacija metalnog centra postignuta je vezanjem još dva 3-piridinkarboksimska (3-Hoxpy) liganda na svaki kation preko piridinskih dušikovih atoma. Ligandi se nalaze u istoj ravnini te su međusobno u *trans*- položaju.



Slika 21. Prikaz molekulske strukture spoja **3** s numeriranom asimetričnom jedinkom

U kristalnoj strukturi spoja **3** polimerni lanci se pakiraju na način da se između njih ostvaruju vodikove veze (slika 22). Između susjednih polimernih lanaca, u smjeru kristalografske osi *a*, ostvaruju se O–H···I vodikove veze. Kisikov atom oksimske skupine jednog polimernog lanca ima ulogu donora, dok jodidni ion susjednog polimernog lanca ima ulogu akceptora vodikove veze. Tako povezani susjedni polimerni lanci dodatno se povezuju C–H···O vodikovim vezama koje se ostvaruju između ugljikovog atoma u susjedstvu oksimske funkcijske skupine kao donora i kisikovog atome oksimske skupine kao akceptora vodikove veze. Pritom su 3-piridinkarboksinski ligandi orijentirani na takav način da svaki kisikov atom oksimske skupine sudjeluje u ostvarivanju dvije vodikove veze čineći ga bifurkiranim akceptorom vodikove veze. Na ovakav način, u kristalnoj strukturi spoja **3**, može se uočiti mreža C–H···O vodikovih veza koja podsjeća na motiv „ljestvi“ (slika 22, desno gore).

Polimerni lanci povezani O–H···I i C–H···O međumolekulskim interakcijama tvore dvodimenzijske slojeve između kojih se ostvaruju vrlo slabe C–H···N interakcije. Pritom svaki ugljikov atom na položaju 3 piridinskog prstena i svaki dušikov atom oksimske skupine sudjeluje u ostvarivanju dvije C–H···N vodikove veze, te su stoga bifurkirani donori odnosno akceptori vodikove veze. I u ovom slučaju ostvaruje se mreža vodikovih veza koja podsjeća na motiv ljestvi (slika 22, desno dolje).



Slika 22. Međumolekulske interakcije u kristalnoj strukturi spoja **3**

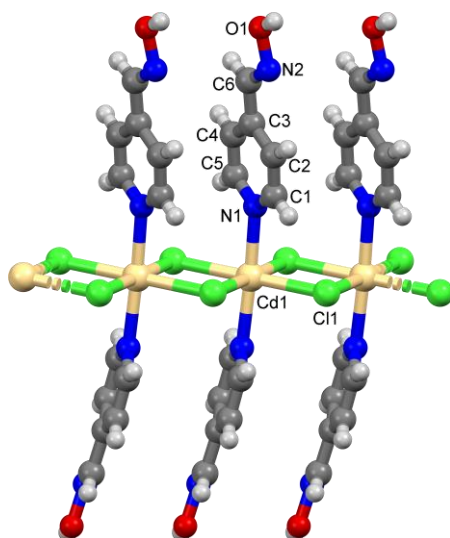
4.2. Spojevi s 4-Hoxpy, $[\text{CdX}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4–6**)

Spojevi **4–6** pripremljeni su reakcijama odgovarajućeg kadmijevog(II) halogenida, CdX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$ (**4**), Br (**5**), I (**6**)) s 4-piridinkarboksom (**4-Hoxpy**) kao što je ranije opisano u literaturi.⁸ Klasična otopinska sinteza rezultirala je bijelim, praškastim produktima, dok su sintezom uz tehniku nadslojavanja priređeni vrlo bojni kristali igličaste morfologije pogodni za daljnje proučavanje. Glavne značajke kristalnih struktura spojeva **4–6**, važne za razumijevanje mehaničkog odziva njihovih kristala, prikazane su u nastavku teksta.

4.2.1. $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**)

Spoj $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**) kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $I2/c$, te su njegovi kristalografski podatci navedeni u dodatku (tablica D2, D4). U molekularnoj strukturi spoja **3** može se uočiti oktaedarsko okruženje oko metalnog centra; svaki kadmijev(II) kation koordiniran je s četiri kloridna iona i dva 4-piridinkarboksimska (4-Hoxpy) liganda u *trans*-orijentaciji. Dva oksimska liganda vezana na isti metalni kation nisu smještena u istoj

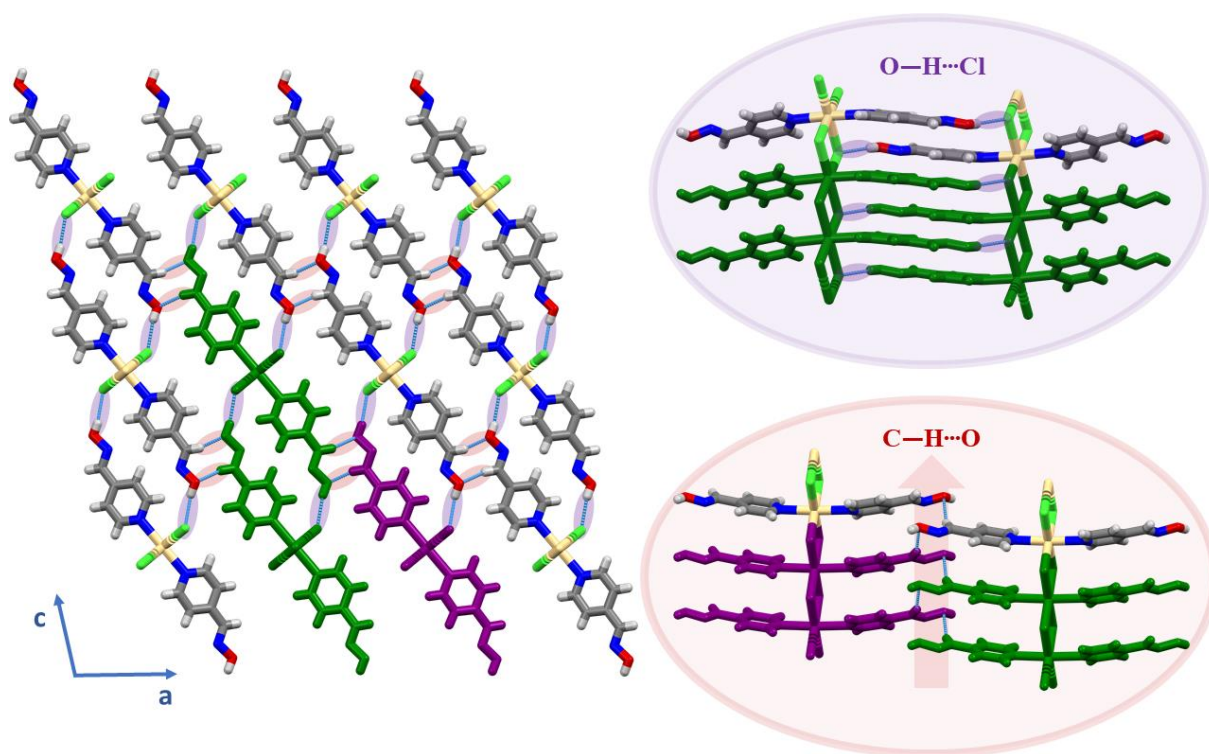
ravnini, već su međusobno zatvaraju kut od 177° . Susjedni metalni centri premošteni su kloridnim anionima te tako tvore jednodimenzijski polimerni lanac koji se pruža duž b kristalografske osi (slika 23) što rezultira kratkom (4 \AA) kristalografskom osi b .



Slika 23. Prikaz molekulske strukture spoja **4** s numeriranom asimetričnom jedinkom

Kristalna struktura spoja **4** vrlo je slična kristalnim strukturama spojeva **1–3**. Trodimenzijska struktura spoja ostvaruje se međumolekulskim interakcijama u smjerovima okomitim na smjer pružanja jednodimenzijskog polimernog lanca (slika 24). Susjedni polimerni lanci u kristalnoj strukturi spoja **4** u jednom smjeru povezani su jakim $\text{O–H}\cdots\text{Cl}$ vodikovim vezama. Pritom je kisikov atom oksimske skupine liganda vezan za jedan polimerni lanac donor, a kloridni ion u premoštenju susjednog polimernog lanca akceptor vodikove veze (slika 24, desno gore).

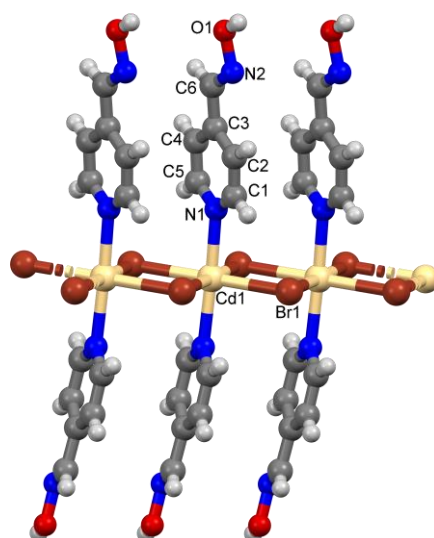
U drugom smjeru ostvaruju se $\text{C–H}\cdots\text{O}$ vodikove veze između oksimskih skupina dvaju susjednih polimernih lanaca; ugljikov atom u susjedstvu oksimske funkcijske skupine ima ulogu donora, a atom kisika oksimske skupine ima ulogu akceptora vodikove veze (slika 24, desno dolje).



Slika 24. Trodimenzijska struktura spoja 4

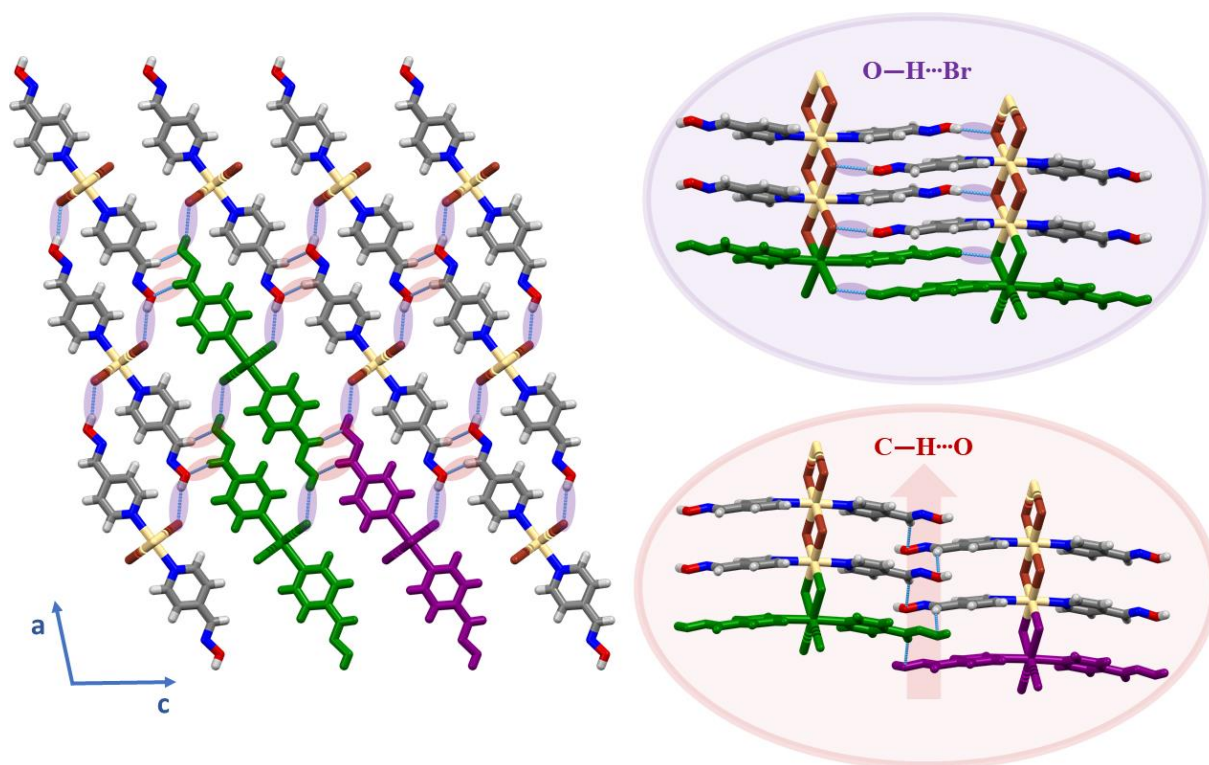
4.2.2. $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (5)

Spoj $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (5) kristalizira u prostornoj grupi $I2/a$, te su njegovi kristalografski podatci navedeni u dodatku (tablica D2, D4). Usporedbom kristalnih struktura spojeva 4 i 5 uočeno je da su oni izostrukturalni. Stoga i molekulska strukturu spoja 5 karakterizira prisutnost jednodimenzijskih polimernih lanca izgrađenih od kadmijevih(II) kationa premoštenih bromidnim ionima. Na svaki kadmijev centar vezana su i dva 4-piridinkarboksimska liganda koja se čime se ostvaruje oktaedarsko okruženje oko kationa (slika 25). Slično spoju 4, dva oksimska liganda vezana na isti metalni centar ne nalaze u istoj ravnini već su međusobno zatvaraju kut od 177° .



Slika 25. Prikaz molekulske strukture spoja **5** s numeriranom asimetričnom jedinkom

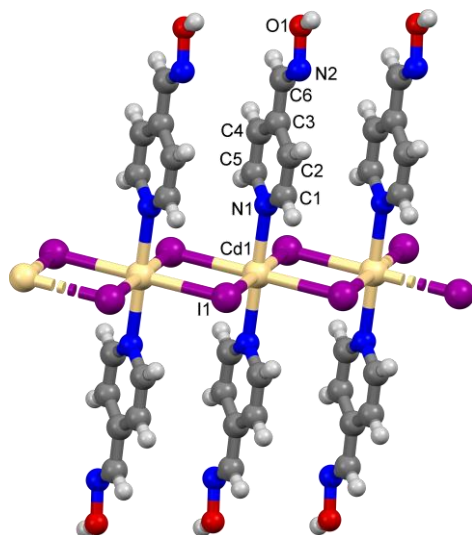
Trodimenzijska struktura spoja ostvaruje se u jednom smjeru preko polimernih $(\text{CdBr}_2)_n$ lanaca, u drugom smjeru preko $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ vodikovih veza te u trećem smjeru preko $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ interakcija, analogan kao i kod spoja **4** (slika 26).



Slika 26. Međumolekulske interakcije u kristalnoj strukturi spoja **5**

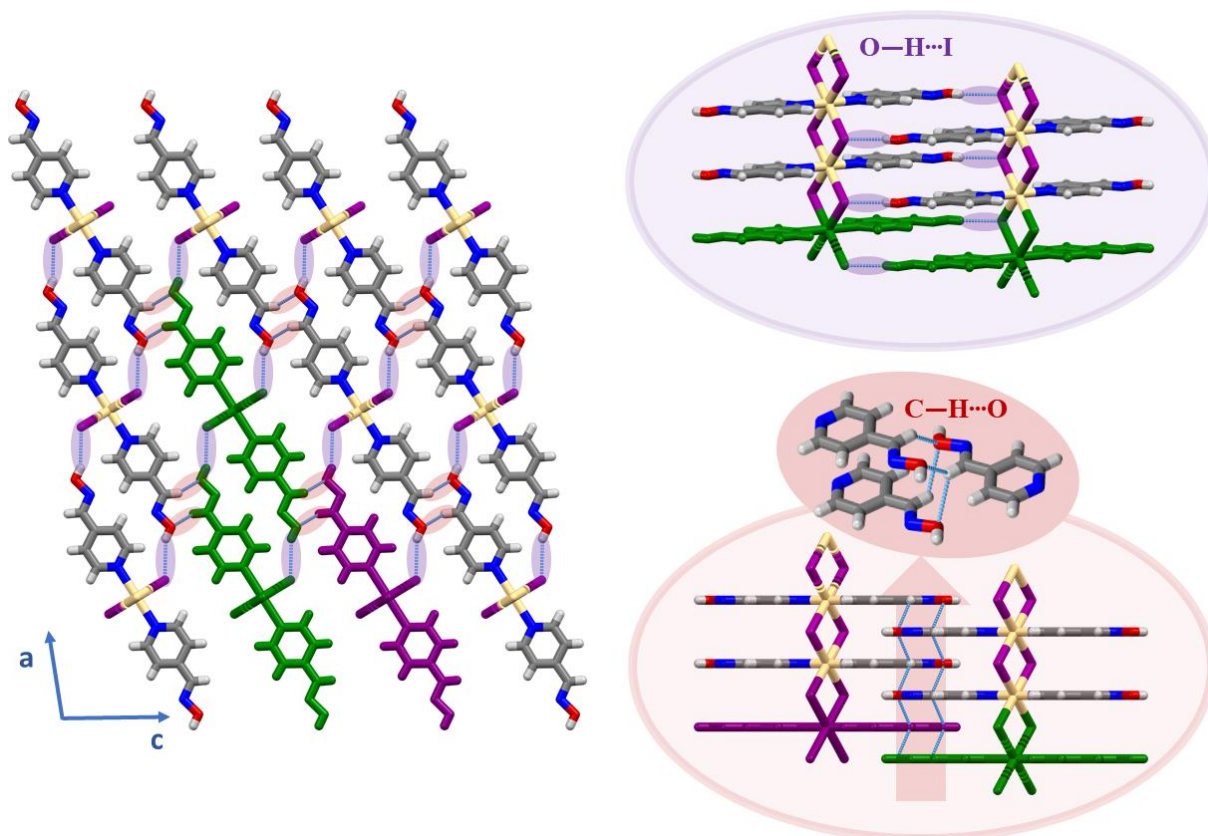
4.2.3. $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**)

Spoj $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**), kao i spoj **3**, kristalizira u prostornoj grupi $C2/m$, te su njegovi kristalografski podatci navedeni u dodatku (tablica D2, D4).



Slika 27. Prikaz molekulske strukture spoja **5** s numeriranom asimetričnom jedinkom

Spoj je jednodimenzijski koordinacijski polimer u kojem su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko dva jodidna aniona. Kako bi se postigla oktaedarska koordinacija metalnog centra na svaki kation vezana su, dakle, ukupno četiri jodidna aniona i dva 4-piridinkarboksimska liganda koji su preko piridinskih dušikovih atoma vezani na svaki metalni centar polimernog lanca. Dva oksimska liganda vezana na isti kadmijev kation nalaze se u istoj ravnini, kao i kod spoja **3**, te su međusobno u *trans*-orijentaciji (slika 27).



Slika 28. Međumolekulske interakcije u kristalnoj strukturi spoja **6**.

Između susjednih polimernih lanaca ostvaruju se O–H···I vodikove veze. Kisikov atom oksimske skupine jednog polimernog lanca jest donor, dok je jodidni ion susjednog polimernog lanca akceptor vodikove veze (slika 28, desno gore).

U drugom smjeru polimerni lanci povezuju se C–H···O vodikovim vezama koje se ostvaruju između ugljikovog atoma u susjedstvu oksimske funkcijske skupine kao donora i kisikovog atoma oksimske skupine kao akceptora vodikove veze. Pritom su 4-piridinkarboksinski ligandi orijentirani na takav način da svaki kisikov atom oksimske skupine sudjeluje u ostvarivanju dvije vodikove veze čineći ga bifurkiranim akceptorom. Na ovakav način, u kristalnoj strukturi spoja **6**, može se uočiti mreža C–H···O vodikovih veza koja podsjeća na motiv „ljestvi“ kao i kod spoja **3** (slika 28, desno dolje).

4.3. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku

Eksperimentom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku analizirani su uzorci dobiveni klasičnom otopinskom sintezom kako bi se utvrdila kemijska i fazna čistoća spojeva te potvrdio nastanak željenih produkata. U tu svrhu snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka uspoređeni su s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva; difraktogrami su računati na temelju podataka određivanja kristalne strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, SCXRD. Pritom se može uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma (eksperimentalnog i izračunatog difraktograma) u svim slučajevima, te se može zaključiti da su dobiveni produkti zadovoljavajuće čistoće i sastava. Također, usporedbom difraktograma svih priređenih spojeva može se uočiti da su njihove kristalne strukture vrlo slične (slika D9–slika D16).

4.4. Termička analiza

Termička stabilnost priređenih spojeva proučena je termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) pri čemu je pretpostavljen mehanizam njihovog termičkog raspada. Čistoća uzoraka prethodno je potvrđena PXRD metodom.

Zagrijavanjem uzorka spoja **1** uočeno je da njegov raspad započinje pri temperaturi od otprilike 180 °C te se odvija u nekoliko endotermnih koraka. U prvom koraku, u temperaturnom rasponu od 180 do 250 °C dolazi do gubitka mase od 28,32 %, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (3-Hoxpy; $w_{teor.} = 28,55 \%$). Potom, u temperaturnom intervalu od 250 °C do 360 °C, slijede dva uzastopna, nedovoljno razlučiva koraka te dolazi do ukupnog gubitka mase od 28,40 % (20,17 % + 8,23 %) što bi odgovaralo izlasku druge molekule liganda (3-Hoxpy). Posljednji opaženi korak raspada započinje pri 460 °C, ali pri konačnoj temperaturi snimanja (600 °C) raspad spoja **1** još uvijek nije završen (slika D17).

Ukoliko se promotre TGA i DSC krivulje spoja **2** (slika D18) može se opaziti da njegov raspad započinje pri temperaturi od 160 °C. U prvom koraku raspada, koji je popraćen endotermnim maksimumom pri 241 °C, dolazi do gubitka mase od 23,40 %, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (3-Hoxpy; $w_{teor.} = 23,63 \%$). Raspad se nastavlja u temperaturnom rasponu od 250 °C do 300 °C, s dva uzastopna endotermna koraka prilikom kojih dolazi do ukupnog gubitka mase od 23,87 % (9,87 % + 14,00 %) što odgovara izlasku druge molekule liganda. U temperaturnom intervalu od 420 °C do 600 °C u jednom koraku dolazi do gubitka mase od 51,37%, što odgovara sublimaciji zaostalog kadmijevog(II) bromida ($w_{teor} = 52,7\%$).

Zagrijavanjem spoja **3** u temperaturnom rasponu od 250 °C do 300 °C, u dva uzastopna koraka dolazi do ukupnog gubitka mase od 37,90 % (7,74% + 30,16 %) što bi odgovaralo izlasku obje molekule liganda (3-Hoxy; $w_{teor.} = 40,03$ %). U temperaturnom intervalu od 330 °C do 600 °C u jednom koraku dolazi do gubitka mase od 60,30 %, što odgovara procesu evaporacije polazne kadmijeve soli, CdI₂ ($w_{teor.} = 59,97$ %) (slika D19).

Dekompozicija spoja **4** započinje pri temperaturi od oko 180 °C, a nalik je raspadu spoja **1** te se odvija u nekoliko endotermnih koraka. Najprije, u tri uzastopna koraka dolazi do izlaska obje molekule liganda (4-Hoxy); u prvom od tri endotermna koraka dolazi do gubitka mase od 27,03 %, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (4-Hoxy; $w = 28,55$ %) dok u sljedeća dva, nedovoljno razlučena koraka, u temperaturnom rasponu od 250 °C do 350 °C, dolazi do ukupnog gubitka mase od 29,42 % (21,79 % + 7,63%) što odgovara izlasku druge molekule liganda. Sljedeći korak raspada započinje pri temperaturi od 480 °C, ali pri konačnoj temperaturi snimanja (600 °C) raspad spoja još uvijek nije završen (slika D20).

Zagrijavanjem [CdBr₂(4-Hoxy)₂]_n pri temperaturi od 259 °C dolazi do gubitka mase od 23,15 %, što odgovara izlasku jedne molekule liganda (4-Hoxy; $w = 23,63$ %). U temperaturnom rasponu od 250 °C do 320 °C, u dva uzastopna nedovoljno razlučena koraka dolazi do ukupnog gubitka mase od 22,89 % (22,81 % + 0,08 %) što odgovara izlasku druge molekule liganda. U temperaturnom intervalu od 420 °C do 600 °C u jednom koraku dolazi do gubitka mase od 51,86 %, što odgovara sublimaciji kadmijevog(II) bromida ($w_{teor.} = 52,7$ %) (slika D21).

Termički raspad spoja **6** započinje pri temperaturi od otprilike 160 °C te u temperaturnom rasponu do 360 °C, u tri uzastopna nedovoljno razlučena koraka dolazi do ukupnog gubitka mase od 40,68 % (17,49 % + 16,49 % + 6,70 %) što bi odgovaralo izlasku obje molekule liganda (4-Hoxy; $w_{teor.} = 40,03$ %). Gubitak mase se nastavlja te u temperaturnom intervalu od 360 °C do 600 °C u jednom endotermnom koraku dolazi do gubitka mase od 59,48 % što odgovara procesu evaporacije kadmijevog(II) jodida ($w_{teor.} = 59,97$) (slika D22).

Iz svih navedenih eksperimenata ispitivanja termičke stabilnosti može se opaziti da su svi spojevi slične termičke stabilnosti te da je njihov mehanizam raspada vrlo sličan budući da zagrijavanjem najprije dolazi do gubitka koordiniranih molekula heterocikličkih liganada, a potom započinje i evaporacija samih polaznih halogenidnih soli kadmija(II).

4.5. Infracrvena spektroskopija

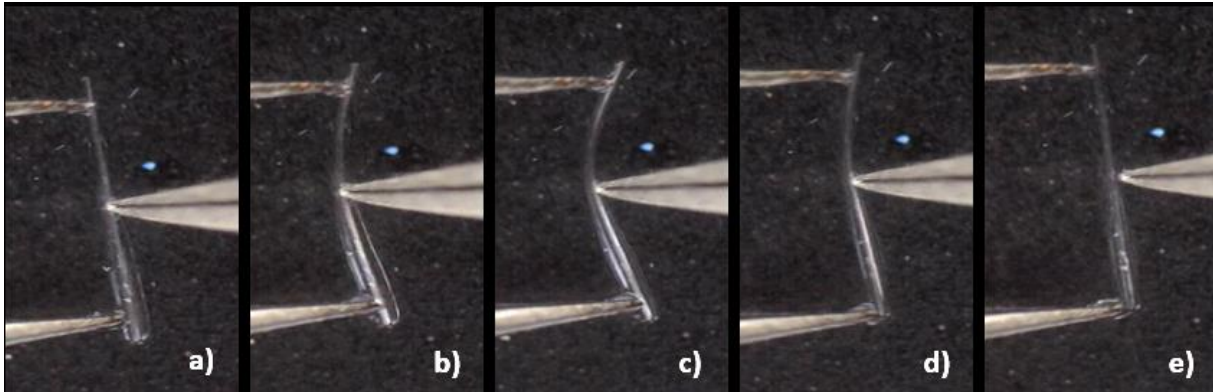
IR spektri spojeva **1–6** snimljeni su ATR tehnikom u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . U infracrvenim spektrima svih priređenih spojeva (**1–6**) uočene su vrpce svojstvene za vibracije piridinskog prstena ($=\text{C}-\text{H}$ i $-\text{C}=\text{C}$ istežanja) u području između 1600 cm^{-1} i 1300 cm^{-1} . Također, uočene su široke vrpce $-\text{O}-\text{H}$ istežanja, u području valnih brojeva 3300–3500 cm^{-1} , karakteristične za oksimsku funkcionalnu skupinu koja sudjeluje u ostvarivanju vodikovih veza te $-\text{N}-\text{O}$ vrpca ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) koja također karakterizira oksimsku skupinu. Vrpce istežanja $\text{Cd}-\text{X}$ i $\text{Cd}-\text{N}$ nalaze se u području ispod 400 cm^{-1} te ih nije moguće opaziti u spektrima (slika D3 – slika D8). Snimljeni su spektri i samih oksimskih liganada te se iz njih može uočiti da su vrpce karakteristične za ligande identične onima koje se vide u koordinacijskim spojevima, međutim vrpce su oštrije i jačeg intenziteta kod priređenih spojeva nego u samim ligandima što ukazuje na drugu vrstu vodikovih veza koje nastaju povezivanjem koordinacijskih spojeva i preko oksimskih liganada (slika D1 i slika D2).

4.6. Mehanički odgovor kristala spojeva **1–6** na primjenu mehaničke sile

Posljednjih nekoliko godina u literaturi je opažen rastući broj primjera molekulskih kristala, većinom igličaste morfologije i pretežno organskog te znatno rjeđe metalo-organskog sastava, koji pokazuju fleksibilan odziv uslijed primjene mehaničke sile. S obzirom da su otopinskom sintezom uz tehniku nadslojavanja priređeni igličasti kristali svih koordinacijskih spojeva **1–6** (čime zadovoljavaju jedan od vjerojatnih preduvjeta za pokazivanje fleksibilnosti), te da je ranije uočeno da spoj **5** daje elastičan odziv na primjenu mehaničke sile,⁸ dublje su istražena mehanička svojstva priređenih spojeva. Provedeni su eksperimenti savijanja u tri točke kojima se proučio mehanički odziv (krutost ili fleksibilnost) kristala gdje se eksperimentom utvrdila priroda fleksibilnog odziva (plastična ili elastična savitljivost), te je elastičan odziv kristala i kvantificiran izračunom stupnja savitljivosti (ϵ).

4.6.1 Ispitivanje mehaničkog odziva kristala spojeva 1–6

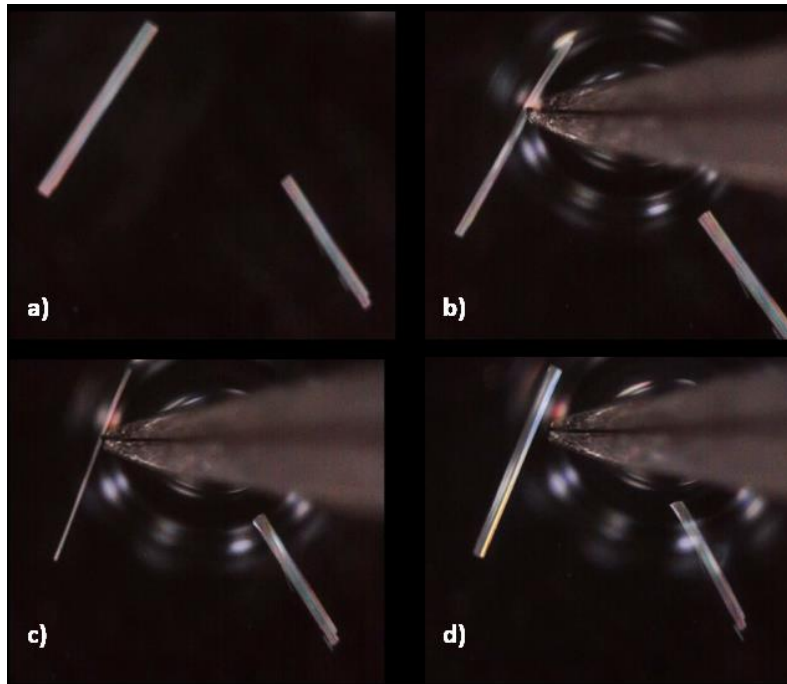
Provođenjem eksperimenata savijanja u tri točke uočeno je da kristali svih priređenih koordinacijskih spojeva (1–6) daju *elastičan* odziv uslijed primjene mehaničke sile (slika 29). Kada se na kristale primjeni mehanička sila oni se saviju dok se prestankom djelovanja sile vraćaju u izvorni, nedeformirani položaj.



Slika 29. Elastični odziv kristala spoja 5 (savijanje a–c, relaksacija d–e)

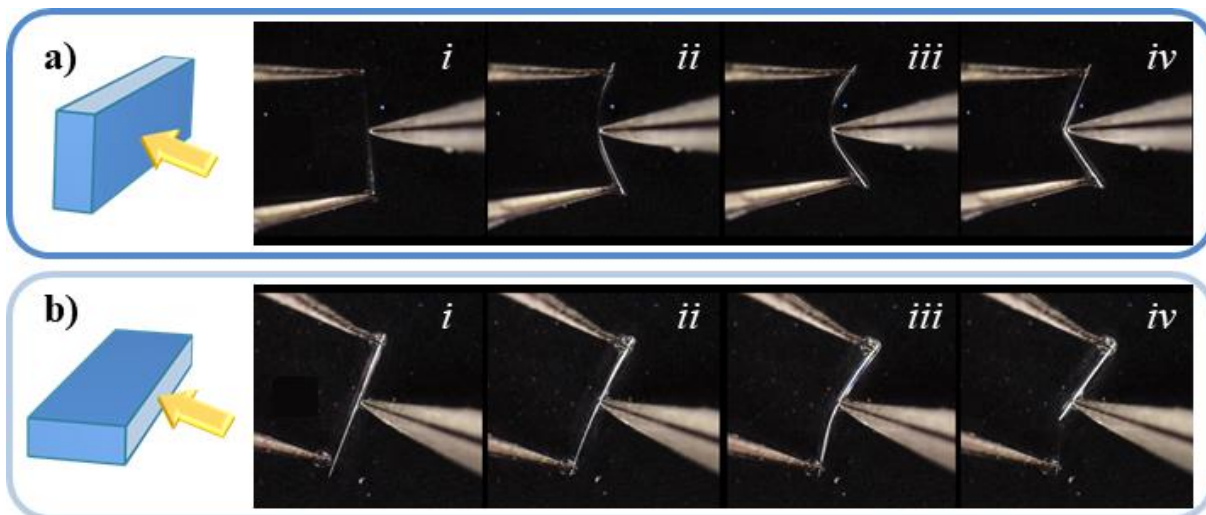
Opaženo je da se kristali priređenih spojeva mogu reverzibilno (elastično) savijati mnogo puta, sve dok se ne prijeđe takozvani *kritični radijus*, odnosno stupanj maksimalne savijenosti kristala (neposredno prije pucanja kristala). Ukoliko se kristal savije preko kritičnog radijusa, puca. Uočeno je da je kritični radijus, a posljedično i stupanj savitljivosti kristala, svojstven za svaki od priređenih spojeva 1–6, odnosno, moguće ih je saviti do različitih stupnjeva prije nego što puknu.

Pomnijim proučavanjem morfologije kristala koordinacijskih spojeva 1–6, uočeno je da postoji razlika u dimenzijama dominantnih kristalnih ploha (slika 30), tj. ploha koje se protežu paralelno izduženju samog kristala. Budući da su te plohe (tj. parovi nasuprotnih ploha) različitih dimenzija, morfologija kristala 1–6 može se opisati kao vrlo izdužene pločice. Osim na slici 30, morfologija kristala jasno je vidljiva na slikama indeksiranja ploha u privitku (slika D23, D26, D29, D32, D35, D38).



Slika 30. Prikaz dva različita para ploha kristala spoja **5** pri povećanju od 200 puta; a) dva dijela istog kristala položena na plohi veće dimenzije $(100)/(\bar{1}00)$. Na slikama b) do c) prikazano je okretanje kristala na plohu manje dimenzije $(001)/(00\bar{1})$ pomoću pincete. Na slici d) prikazano je vraćanje kristala na plohu veće dimenzije uslijed odmicanja pincete

Provedbom velikog broja eksperimenata savijanja kristala priređenih spojeva (**1–6**), uočeno je da, osim razlike u stupnju savitljivosti kristala među spojevima, postoji i razlika u stupnju savitljivosti kristala svakog pojedinog spoja ovisno o paru ploha na koje se primjenjuje mehanička sila. Odnosno, kristal svakog pojedinog spoja može se saviti na dva načina, tako da se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije (slika 31a) ili na plohu manje dimenzije (slika 31b), te ti stupnjevi maksimalne savijenosti kristala nisu jednaki. Stoga je jasno da za svaki kristal postoje i dva različita kritična radijusa, ovisno o paru ploha na koji je primjenjena mehanička sila, pa samim time i dva različita stupnja elastične savitljivosti. Iz eksperimenata se pokazalo da su svi kristali elastičniji, odnosno mogu se jače saviti, ukoliko se mehanička sila primjeni na plohu veće dimenzije (kristal leži na plohi manje dimenzije) nego obrnuto (slika 31).



Slika 31. Savijanje kristala spoja 5 primjenom mehaničke sile na (a) plohu veće dimenzije (100)/(100) i (b) na plohu manje dimenzije (001)/(001). Kristal se savija (i–iii) do kritičnog radijusa (iii), nakon čega daljnjom primjenom mehaničke sile puca (iv)

4.6.2 Kvantifikacija fleksibilnog odziva kristala spojeva 1–6

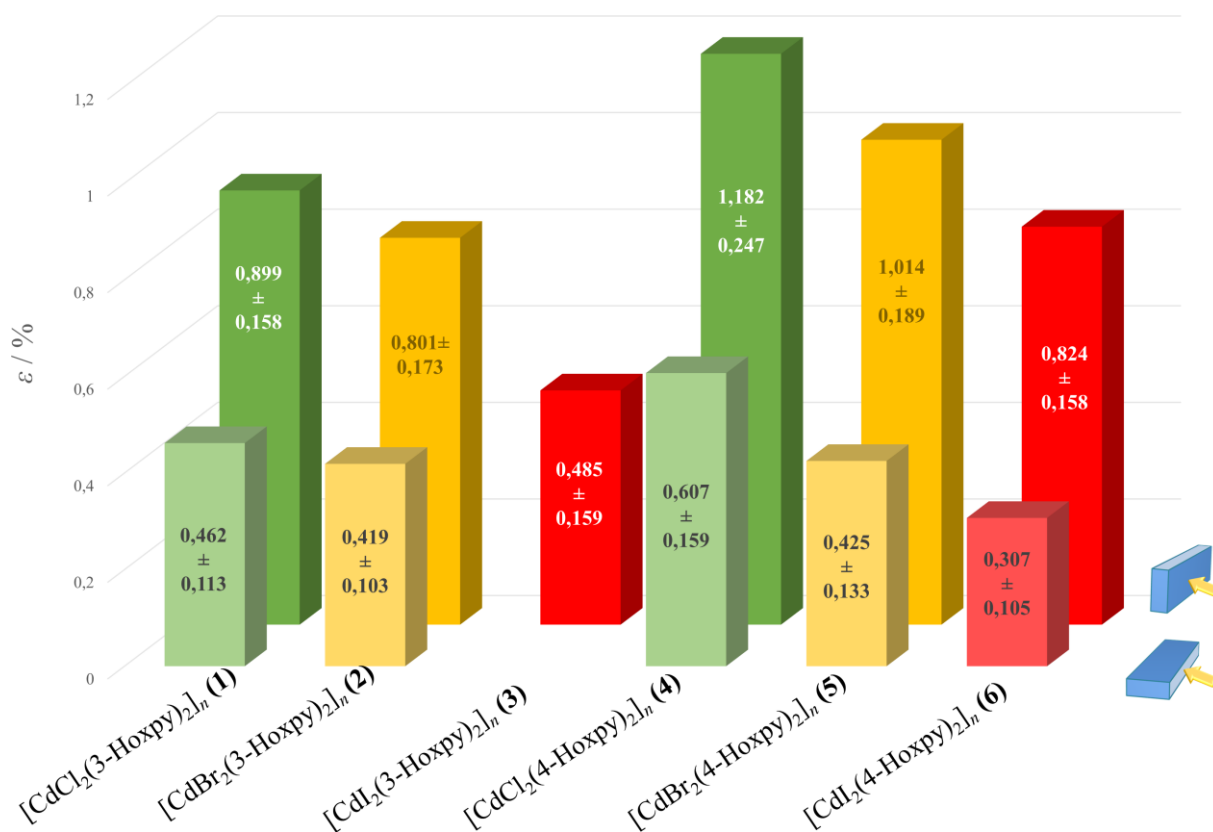
Uočeno je da kritični radijus, osim o kemijskom sastavu kristala i paru ploha na koje se mehanička sila primjenjuje, ovisi i o debljini te duljini kristala. Drugim riječima, kristale istog spoja, a različitih dimenzija nije moguće jednako saviti, odnosno što je kristal dulji i tanji bit će ga moguće jače saviti, nego kraći i deblji kristal. Stoga, da bi se mogla usporediti savitljivost kristala različitih spojeva bez utjecaja dimenzija kristala na savitljivost, potrebno je ukloniti utjecaj tih čimbenika što se postiže kvantifikacijom.

Kvantifikacija mehaničkih odziva kristala provedena je računanjem stupnja savitljivosti (ϵ) pomoću Euler-Bernoullijeve jednadžbe [3]. Za svaki od koordinacijskih spojeva 1–6 proveden je znatan broj eksperimenata savijanja u tri točke (te je izračunata srednja vrijednost svih mjerenja) pri čemu je posebno obraćena pažnja na koji par kristalnih ploha se primjenjuje mehanička sila (tablica 5, tablica D6–tablica D10). Rezultati pokazuju da je stupanj savitljivosti za sve spojeve veći ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije nego kad se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije (slika 32, slika D24, D25, D27, D28, D30, D31, D33, D34, D36, D37, D39, D40).

Tablica 5. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε) kristala spoja **5**. Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na 20 različitih kristala, devet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije, (100/ $\bar{1}00$) (**5-K01** – **5-K09**), i jedanaest uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije, (001/ $00\bar{1}$) (**5-K10** – **5-K20**).

| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | ε / % |
|--------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------------|
| 5-K01 | 0,021 | 1,421 | 0,105 | 2,456 | 0,434 |
| 5-K02 | 0,024 | 2,013 | 0,195 | 2,695 | 0,445 |
| 5-K03 | 0,022 | 1,672 | 0,108 | 3,290 | 0,334 |
| 5-K04 | 0,024 | 1,706 | 0,084 | 4,373 | 0,271 |
| 5-K05 | 0,016 | 1,310 | 0,114 | 1,939 | 0,413 |
| 5-K06 | 0,020 | 2,175 | 0,193 | 3,160 | 0,322 |
| 5-K07 | 0,033 | 1,539 | 0,061 | 4,884 | 0,334 |
| 5-K08 | 0,023 | 1,668 | 0,201 | 1,831 | 0,628 |
| 5-K09 | 0,027 | 1,372 | 0,116 | 2,086 | 0,647 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,424 ± 0,154 |
| 5-K10 | 0,032 | 2,055 | 0,310 | 1,858 | 0,852 |
| 5-K11 | 0,030 | 1,751 | 0,274 | 1,536 | 0,988 |
| 5-K12 | 0,017 | 0,904 | 0,170 | 0,686 | 1,215 |
| 5-K13 | 0,025 | 1,311 | 0,216 | 1,103 | 1,119 |
| 5-K14 | 0,019 | 1,687 | 0,367 | 1,153 | 0,824 |
| 5-K15 | 0,017 | 1,182 | 0,182 | 1,051 | 0,809 |
| 5-K16 | 0,026 | 1,136 | 0,161 | 1,082 | 1,216 |
| 5-K17 | 0,022 | 1,154 | 0,117 | 1,481 | 0,754 |
| 5-K18 | 0,028 | 1,982 | 0,407 | 1,410 | 0,993 |
| 5-K19 | 0,033 | 1,982 | 0,407 | 1,410 | 1,158 |
| 5-K20 | 0,012 | 0,991 | 0,362 | 0,520 | 1,122 |
| srednja vrijednost | | | | | 1,014 ± 0,189 |

Nadalje, uočeno je da se stupanj mehaničke savitljivosti među spojevima razlikuje ovisno o halogenidnom ionu koji se koristi u premoštenju dvaju metalnih centara. Kloridni analozi priređenih spojeva (**1** i **4**) pokazali su se najelastičnijima, a jodidni analozi najmanje elastičnima (**3** i **6**). Iz rezultata je također vidljivo da stupanj mehaničkog odziva ovisi i o korištenom piridinkarboksimskom ligandu. Kristali koordinacijskih spojeva s 4-piridinkarboksimskim (**4–6**) ligandom elastičniji su od kristala analognih spojeva s 3-piridinkarboksimskim ligandom (**1–3**), slika 32.



Slika 32. Stupanj savitljivosti kristala (ϵ) koordinacijskih spojeva **1–6**

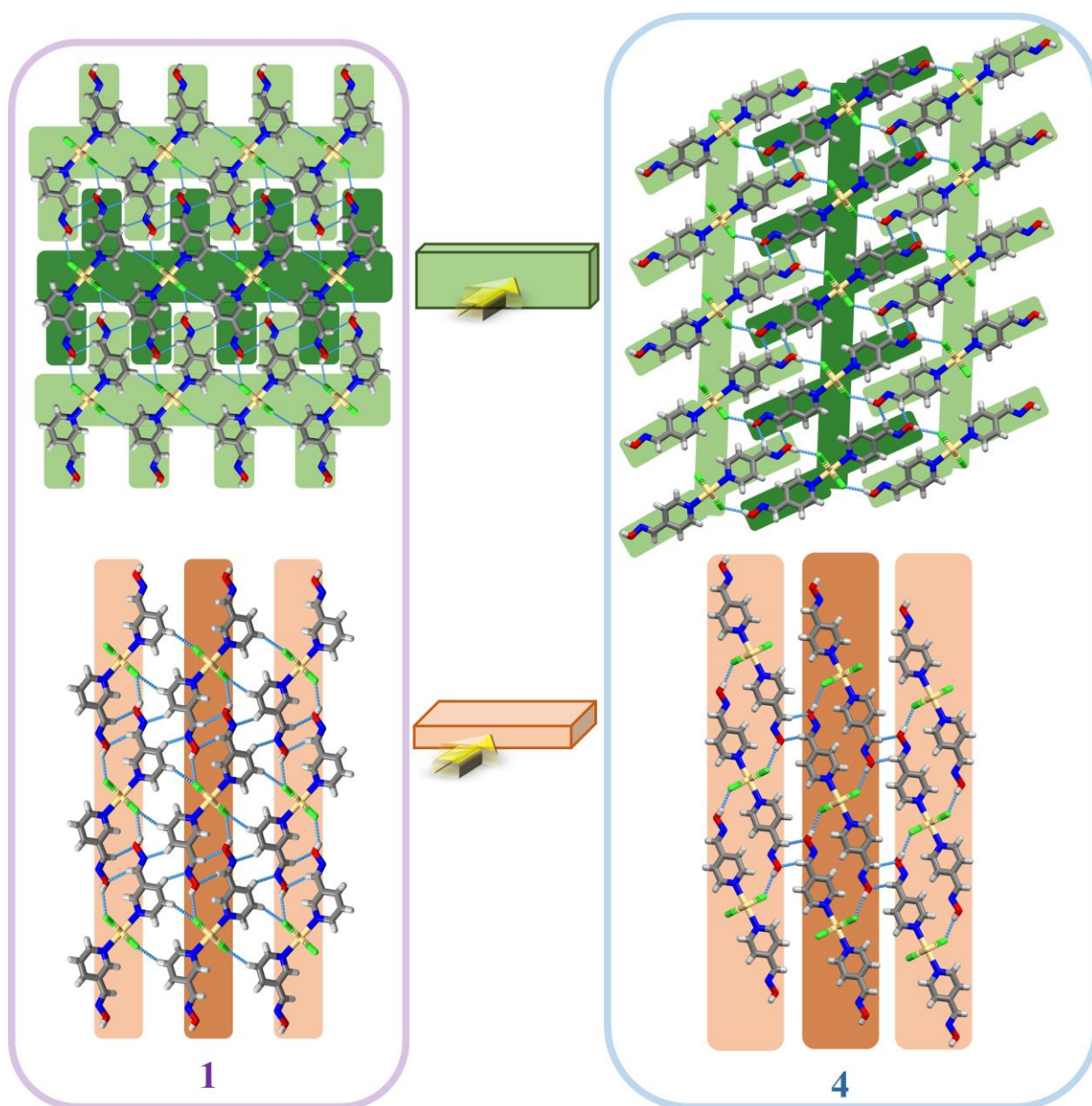
4.6.3 Povezanost strukturnih značajki i fleksibilnih svojstava priređenih spojeva 1–6

Kako bi se pojasnili opaženi mehanički odzivi kristala proučeno je kristalno pakiranje priređenih spojeva 1–6. Pokazano je da se svi spojevi jače savijaju ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije, nego u slučaju kada se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije. Kod spojeva 1 i 2 polimerni lanci međusobno se povezuju C–H···X vodikovim vezama u dvodimenzijske slojeve u kristalografskoj ravnini *bc*, a koja je paralelna s plohom veće dimenzije. Takvi dvodimenzijski slojevi međusobno se povezuju jakim O–H···X, te slabijim C–H···O i C–H···N vodikovim vezama, a među slojevima se istovremeno može uočiti i znatno ispreplitanje strukturnih značajki, odnosno takozvano „zaključavanje“ slojeva (slika 33, lijevo gore). Zaključavanje onemogućuje klizanje slojeva jednih preko drugih uslijed primjene mehaničke sile te shodno tome i plastičnu deformaciju. Sinergijski doprinos ta dva utjecaja, jakosti međumolekulskih interakcija unutar i između dvodimenzijskih slojeva te „zaključavanja“ među slojevima, vjerojatno omogućuje znatnu elastičnu deformaciju kristala prilikom primjene mehaničke sile na plohu veće dimenzije.

S druge strane, povezivanje polimernih lanaca u kristalografskoj ravnini *ab*, tj. paralelno s plohom manje dimenzije, također pokazuje postojanje slojevite strukture. Unutar slojeva, između polimernih lanaca ostvaruju se jake O–H···X te slabije C–H···O vodikove veze, dok se između slojeva ostvaruju C–H···X i C–H···N vodikove veze (slika 33, lijevo dolje). U ovom slučaju, međusobno ispreplitanje strukturnih značajki među slojevima se ne uočava. Vrlo vjerojatno su te slabije interakcije između slojeva, te izostanak ispreplitanja strukturnih značajki, odgovorni za slabiju elastičnu savitljivost kristala; kristali prije pucaju jer međumolekulske interakcije ne mogu podnijeti napetost unesenu savijanjem.

Slično kristalno pakiranje može se uočiti i po plohama kristala spojeva 3–6. Kao i kod spojeva 1 i 2 polimerni lanci uređeni su u dvodimenzijske slojeve, no u ovom slučaju polimerni lanci unutar tih slojeva nisu direktno povezani dominantnim međumolekulskim interakcijama. Slaganjem dvodimenzijskih slojeva dolazi do njihovog povezivanja međumolekulskim interakcijama značajnije jakosti, te u velikoj mjeri do ispreplitanja strukturnih značajki, odnosno zaključavanja među dvodimenzijskim slojevima (slika 33, desno gore). Zaključavanje slojeva, u kombinaciji s O–H···X i C–H···O (i C–H···N kod spoja 3) vodikovim vezama ostvarenim između slojeva, omogućuju da kristal podnese napetost uzrokovanu primjenom mehaničke sile, uz izrazitiju elastičnu deformaciju prije pucanja kristala. Manji stupanj savitljivosti kristala spojeva 3–6, ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije, može se i ovdje pripisati drugačijoj organizaciji polimernih lanaca i

međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju po toj plohi (slika 33, desno dolje). Polimerni lanci povezani jakim $O-H\cdots X$ (te u slučaju spoja **3** i $C-H\cdots O$) vodikovim vezama čine dvodimenzijske slojeve između kojih se ostvaruju slabije $C-H\cdots O$ (u slučaju spoja **3** $C-H\cdots N$) interakcije. Takva organizacija polimernih lanaca u kombinaciji sa slabim međumolekulskim interakcijama između slojeva onemogućuju podnošenje veće količine stresa u kristale priređenih spojeva, te se stoga i opaža slabiji elastični odziv.



Slika 33. Prikaz slojevitog pakiranja polimernih lanaca u spojevima **1** i **4** duž kristalografske osi *b*

Razlika u stupnju savitljivosti unutar svake skupine spojeva, s 3-piridinoksimskim ligandom (**1–3**) i s 4-piridinoksimskim ligandom (**4–6**), najvjerojatnije leži u jakosti ostvarenih vodikovih veza, u prvom redu najjače vodikove veze. Unutar svake skupine (**1–3** i **4–6**), uočen je trend opadanja stupnja savitljivosti kristala u nizu $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, odnosno **1** > **2** > **3** i **4** > **5** > **6**. Uzrok takvom opažanju može se objasniti na temelju jakosti $\text{O-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vodikovih veza, koja se smanjuje u nizu $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (tablica D5). U kristalnim pakiranjima spojeva u kojima je ta vodikova veza najjača (**1** i **4**, tj. kloridni analozi), kristali se savijaju najjače. Sličan trend opisan je nedavno u literaturi na seriji izostrukturalnih halogenidnih spojeva kadmija(II) s halopirazinskim ligandima, gdje razlika u savitljivost kristala povezana s jakošću međumolekulskih interakcija. Polimerne građevne jedinice najsavitljivijih kristala povezuju se najjačim međumolekulskim interakcijama.⁷

Nadalje, na skupini spojeva izučavanoj u okviru ovog rada uočena jača savitljivost spojeva s 4-piridinkarboksimskim ligandom u usporedbi s analognim spojevima s 3-piridinkarboksimskim ligandom može se objasniti drugačijim prostornim rasporedom supstituenata na piridinskom prstenu koji posljedično utječe i na prostorni raspored, jakost i usmjerenost vodikovih veza odgovornih za povezivanje susjednih slojeva koordinacijskih spojeva. Oksimska skupina u položaju četiri daje puno povoljniji prostorni raspored, a samim time usmjerenije i jače vodikove veze između koordinacijskih polimera te kristali mogu podnijeti veću vanjsku mehaničku silu. Dakle, zajednički utjecaj svih međumolekulskih interakcija, njihove jakosti i geometrije, te samog kristalnog pakiranja, uvelike utječu na savitljivost kristala priređenih spojeva.

5. Zaključak

U okviru ovog istraživanja uspješno je sintetizirano i okarakterizirano šest koordinacijskih spojeva kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksinskim ligandima. Reakcijom kadmijevih(II) halogenida (CdX_2 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) i 3-piridinkarboksima (3-Hoxpy) priređena su tri nova spoja: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**) kojima je eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD) određena kristalna i molekulska struktura, dok su reakcijom kadmijevih(II) halogenida s 4-piridinkarboksinom (4-Hoxpy) priređena su tri spoja otprije poznata u literaturi: $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**) i $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**).⁸ Priprava ciljanih spojeva provedena je na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom koja je rezultirala bijelim praškastim produktima, te otopinskom sintezom uz tehniku nadslojavanja, u mediju etanol – voda, čime su priređeni kristali igličaste morfologije te zadovoljavajuće kvalitete za provođenje daljnjih eksperimenata. Svi priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) te termičkim metodama (razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, DSC, i termogravimetrijom, TG).

Kristalnu strukturu priređenih spojeva **1–6** karakterizira kratka (4 Å) kristalografska os *b* u smjeru koje se pružaju jednodimenzijски polimerni lanci izgrađeni od kadmijevih(II) metalnih centara premoštenih halogenidnim ionima. Tako izgrađeni polimerni lanci tvore strukturnu okosnicu koja se dalje nadograđuje vezanjem oksimskih derivata piridina (**3-Hoxpy** / **4-Hoxpy**) na kadmijeve ione, pri čemu se ostvaruje oktaedarska koordinacija metalnog centra. Jednodimenzijски polimerni lanci organizirani su u trodimenzijску kristalnu strukturu međusobnim povezivanjem međumolekulskim interakcijama, primarno vodikovim vezama koje uključuju halogenidne ione (kao akceptore vodikovih veza) i oksimsku skupinu (gdje su iskorištena njena donorsko/akceptorska svojstva). U kristalnim pakiranjima svih priređenih spojeva (**1–6**) prisutna je dominantna $\text{O-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) vodikova veza u kojoj je kisikov atom oksimske skupine donor, a halogenidni ion u premoštenju susjednog polimernog lanca akceptor vodikove veze, te slabija $\text{C-H}\cdots\text{O}$ vodikova veza između oksimskih skupina susjednih lanaca. U kristalnim strukturama spojeva **1–3**, zbog povoljne orijentacije i položaja oksimske funkcijske skupine na piridinskom prstenu, dodatno se ostvaruje $\text{C-H}\cdots\text{N}$ vodikova veza, a u slučaju spojeva **1** i **2**, uz prethodno navedene interakcije ostvaruje se i $\text{C-H}\cdots\text{X}$ vodikova veza.

Priređeni kristali spojeva **1–6** igličaste su morfologije koja se dodatno može opisati oblikom jako izduženih pločica, odnosno, postoji razlika u dimenzijama dominantnih kristalnih ploha koje se pružaju okomito na smjer elongacije kristala. Igličasta morfologija kristala općenito je značajka većine do sada poznatih fleksibilnih organskih kristala. Također, u literaturi je pokazano da kristal spoja **5** daje mehanički odziv uslijed primjene mehaničkog podražaja,⁸ a isto ponašanje uočeno je i kod kristala slične klase spojeva.⁷ Stoga su dublje istražena mehanička svojstva svih priređenih spojeva (**1–6**) provođenjem eksperimenta savijanja u tri točke. Proučen je odziv kristala na primjenu vanjske mehaničke sile pri čemu se utvrdila njegova priroda (krtoost, plastična ili elastična savitljivost). Kristali priređenih spojeva **1–6** pokazali su se prilagodljivima na primjenu mehaničkog podražaja. Uslijed primjene sile kristali ne pucaju već se savijaju, dok se nakon prestanka primjene pritiska vraćaju u svoj izvorni oblik, odnosno pokazuju *elastičan* odziv. Opaženi elastičan odziv kristala kvantificiran je izračunom stupnja savitljivosti (ϵ) korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe.

Uočeno je da postoji razlika u savitljivosti kristala priređenih spojeva ovisno o premošćujućem halogenidnom ionu (Cl^- , Br^- , I^-), ligandu (**3-Hoxpy**, **4-Hoxpy**) vezanom na strukturnu okosnicu, ali i o paru dominantnih kristalnih ploha na koje se primjenjuje mehanički podražaj, što je potvrđeno i kvantifikacijom. Pokazano je da se kristali svih priređenih spojeva jače savijaju ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu većih dimenzija, nego u slučaju kad se mehanička sila primjenjuje na plohu manjih dimenzija. Takav mehanički odgovor kristala najvjerojatnije je posljedica razlike u kristalnom pakiranju u smjerovima različitih kristalografskih ploha koje se poklapaju s ploham kristala. Povezivanjem polimernih lanaca vodikovim vezama mogu se definirati slojevi u kristalnoj strukturi (paralelni kristalnim ploham). Kod svih kristala uočeno je da su slojevi, paralelni s plohom veće dimenzije, povezani jakim međumolekulskim interakcijama uz što se opaža i značajno ispreplitanje, odnosno zaključavanje među slojevima. Takvo kristalno pakiranje omogućuje da kristal podnese napetost uzrokovanu primjenom mehaničke sile, uz izrazitiju elastičnu deformaciju prije pucanja samog kristala. S druge strane manji stupanj savitljivosti kristala, ukoliko se mehanička sila primjeni na plohu manje dimenzije, posljedica je ostvarenih slabijih međumolekulskih interakcija uz izostanak zaključavanja među slojevima paralelnim ploham manje dimenzije.

Jakost ostvarenih međumolekulskih interakcija, u prvom redu najjače vodikove veze $O-H \cdots X$ ($X = Cl, Br, I$), najvjerojatnije je odgovorna za razliku u stupnju saviljivosti unutar svake skupine spojeva, s 3-piridinoksimskim ligandom (**1–3**) i s 4-piridinoksimskim ligandom (**4–6**), ali i za jaču savitljivost spojeva s 4-piridinkarboksinskim ligandom u odnosu na one s 3-piridinkarboksinskim ligandom. Unutar svake skupine (**1–3** i **4–6**), uočen je trend opadanja stupnja savitljivosti kristala u nizu $Cl > Br > I$, odnosno **1 > 2 > 3** i **4 > 5 > 6**, što se može objasniti s jakosti vodikovih veza, koja se smanjuje u nizu $Cl > Br > I$. Također, vodikove veze ostvarene u kristalnim strukturama spojeva s 4-piridinkarboksinskim ligandom su, zbog povoljnijeg položaja oksimske funkcijske skupine, usmjerijenije i jače te samim time i odgovorne za jaču savitljivost kristala tih spojeva.

Istraživanje mehaničkih svojstava molekulskih krutina odnedavno je predmet značajnijeg interesa, ne samo organske kemije, već i metalo-organske kemije. Iako njihov puni potencijal nije još u potpunosti realiziran, fleksibilni kristali pokazali su se kao materijali pogodni za korištenje u mnogim drugim disciplinama kao što su farmaceutska tehnologija, biofizika pa i optika. S druge strane, strukturno-mehanički odnosi svojstava u drugim vrstama materijala kao što su kovine, keramika i polimeri daleko su bolje istraženi i razumljivi te je i dalje njihovo korištenje za sada isplativije. Koordinacijski polimeri kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksinskim ligandima pokazali su se kao mehanički prilagodljivi anorganski materijali čiji se mehanički odziv može kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena što daje temelj za detaljno razumijevanje, još uvijek dosada nedovoljno poznatih, mehanizama deformacija u metalo-organskim molekulskim krutinama.

Kako bi ovakvi materijali bili iskoristivi, ne samo u stručnoj, već i u široj primjeni, krajnji znanstveni cilj budućeg rada je sjecanje detaljnog razumijevanja temeljnih pravila strukturno-mehaničkih svojstava i mehanizama deformacije, čime će se osmisliti i kontrolirati mehanička svojstva funkcionalnih materijala za različite primjene. Istraživanja također imaju veliki potencijal otkriti preciznu prirodu intermolekulskih interakcija u složenim kristalnim sustavima. Ovo područje vrlo je interdisciplinarno i dobra koordinacija među znanstvenicima iz disciplina poput kristalnog inženjeringa, nanotehnologije, teorijske kemije i farmaceutske znanosti bit će nužna za sustavnu evoluciju ove teme.

6. Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

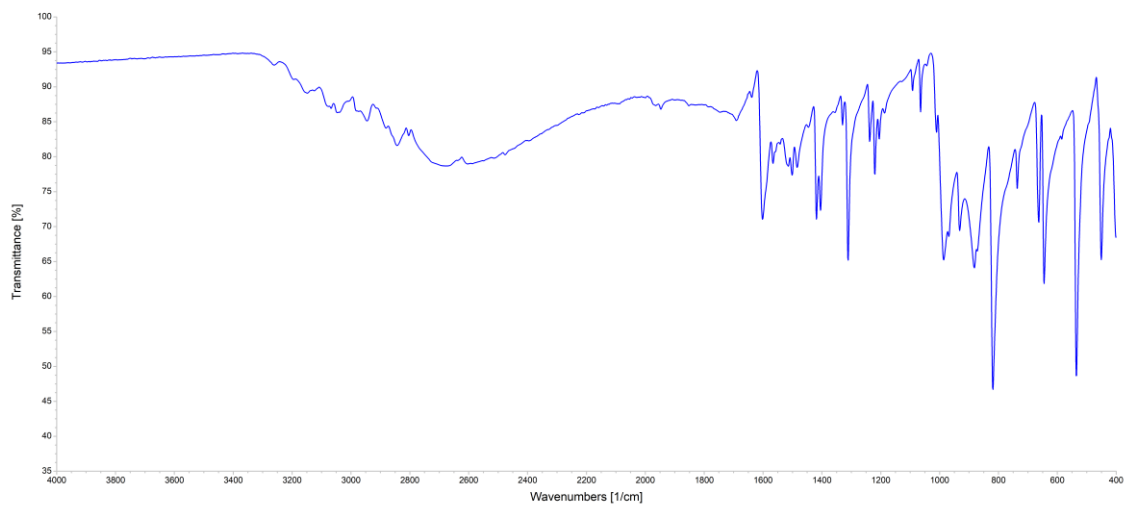
| | |
|---------|--|
| py | piridin |
| ox | oksim |
| 4-Hoxpy | 4-piridinkarboksim |
| 3-Hoxpy | 3-piridinkarboksim |
| EtOH | etanol |
| ATR | prigušena totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i>) |
| SCXRD | difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>) |
| PXRD | difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>) |
| TGA | termogravimetrijska analiza |
| DSC | razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i>) |
| IR | infracrveno zračenje (engl. <i>Infrared radiation</i>) |
| FTIR | infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>) |

7. Dodatak

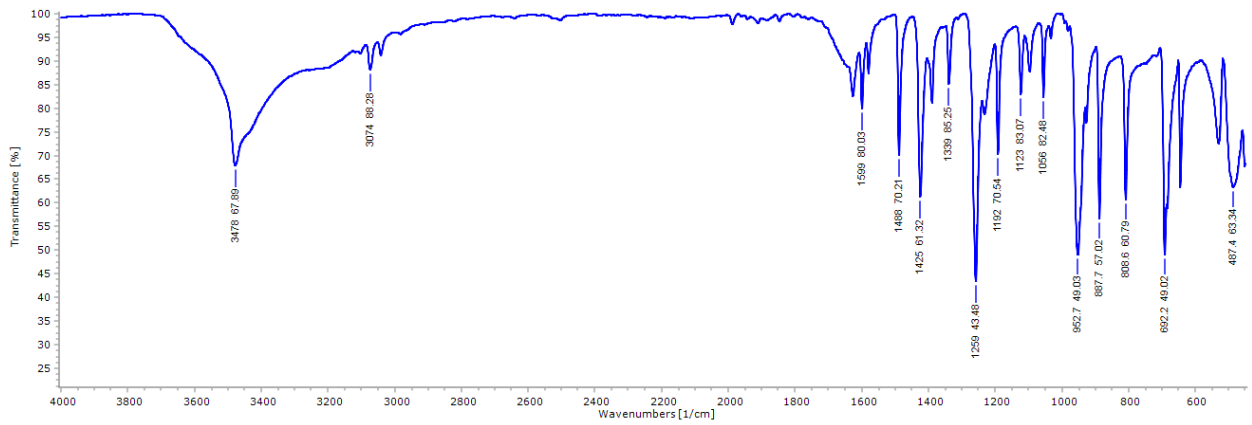
7.1. IR spektroskopija



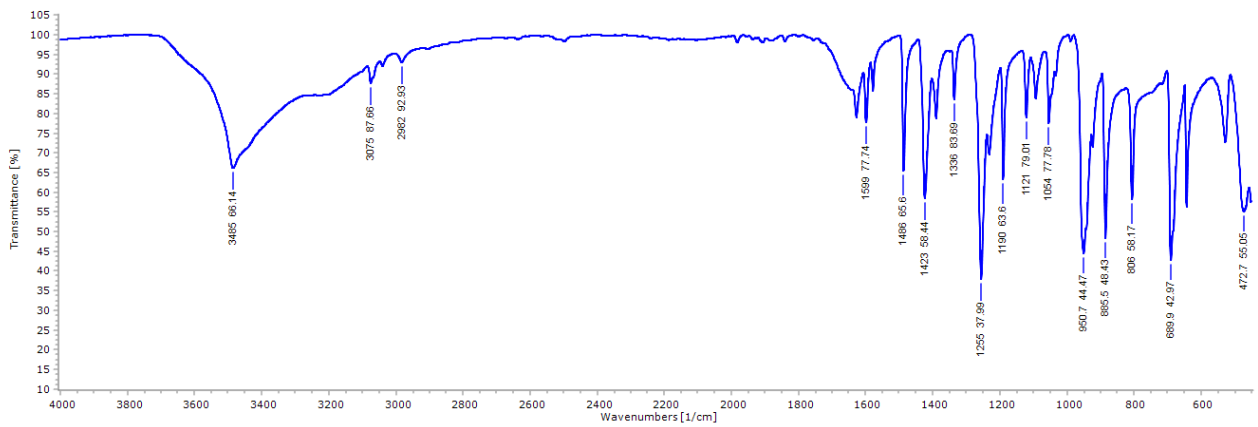
Slika D1. IR spektar 3-piridinkarboksima (**3-Hoxpy**)



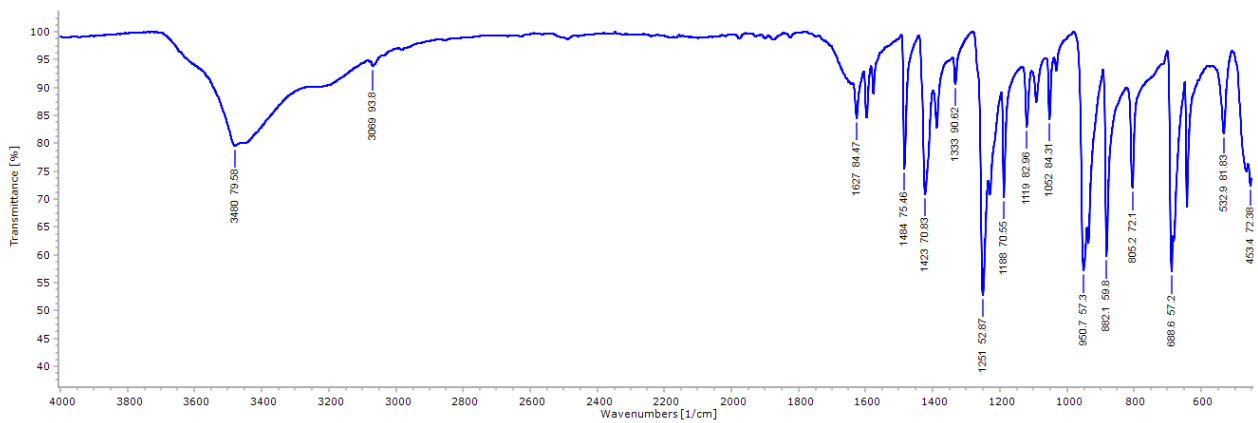
Slika D2. IR spektar 4-piridinkarboksima (**4-Hoxpy**)



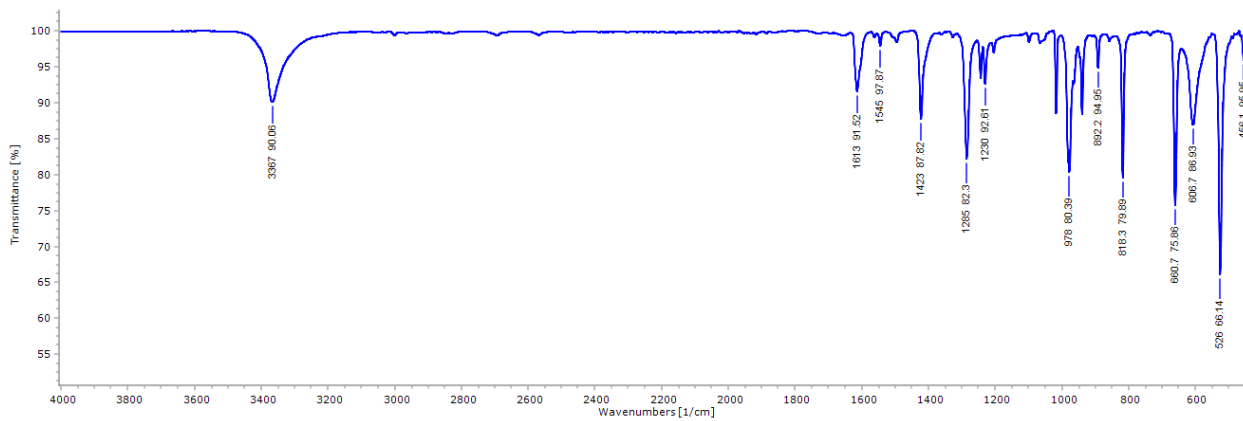
Slika D3. IR spektar $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1)



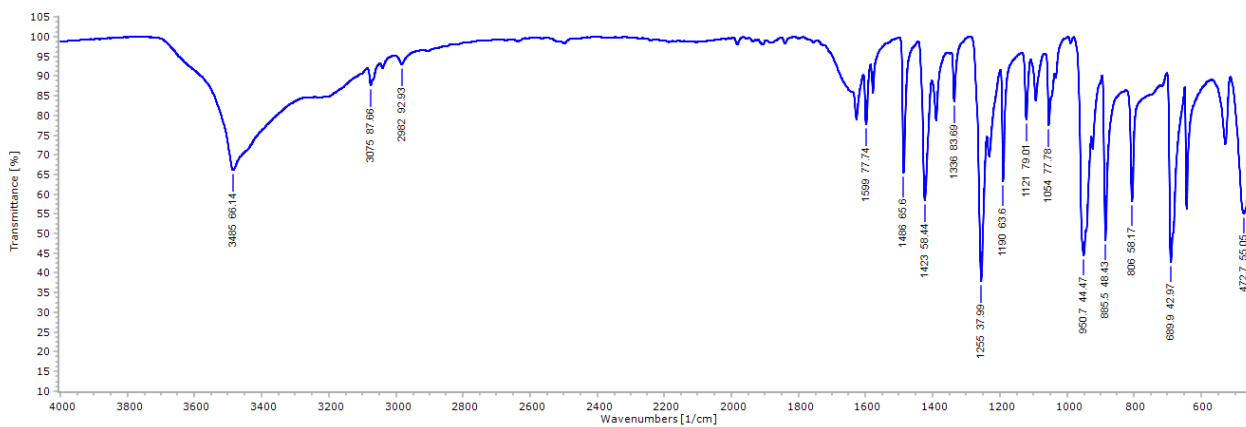
Slika D4. IR spektar $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2)



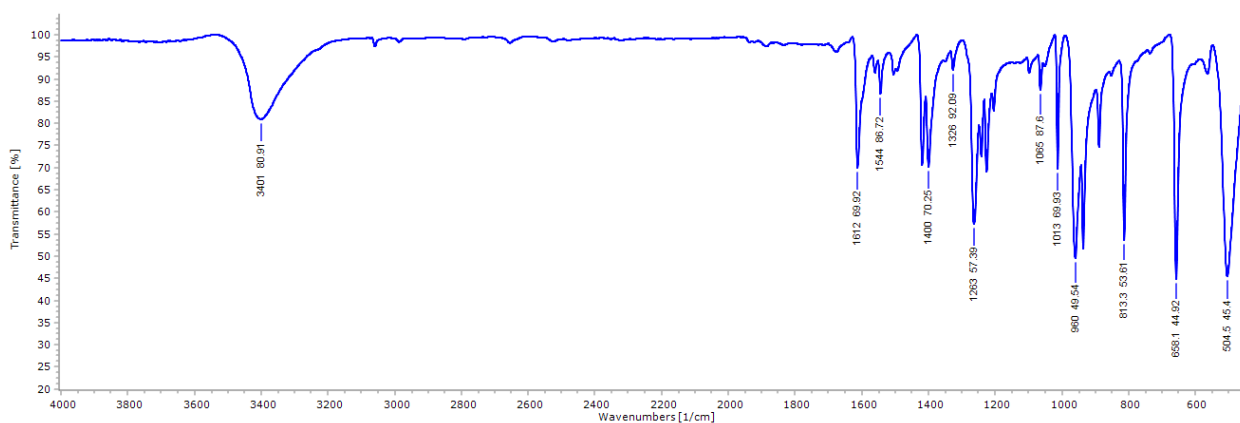
Slika D5. IR spektar $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (3)



Slika D6. IR spektar $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (4)



Slika D7. IR spektar $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (5)



Slika D8. IR spektar $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (6)

7.2. Kristalografski podaci

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

| Spoj | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|-------------|--------------|-------------|
| Kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| Prostorna grupa | <i>C2/c</i> | <i>C2/c</i> | <i>C2/m</i> |
| <i>a</i> (Å) | 23,830(2) | 24,3650 (14) | 25,060(2) |
| <i>b</i> (Å) | 3,8035(4) | 3,9102(2) | 4,1477(6) |
| <i>c</i> (Å) | 16,181(2) | 16,2031(11) | 8,0622(12) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 91,789(11) | 94,076(5) | 98,087(11) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1465,9(3) | 1539,80(16) | 829,68(19) |

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci za spojeve 4–6.⁸

| Spoj | 4 | 5 | 6 |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| Prostorna grupa | <i>I2/c</i> | <i>I2/a</i> | <i>C2/m</i> |
| <i>a</i> (Å) | 17,254(3) | 24,026(2) | 24,8440(17) |
| <i>b</i> (Å) | 3,8302(6) | 3,9266(3) | 4,1731(3) |
| <i>c</i> (Å) | 23,405(4) | 16,9514(14) | 8,2522(6) |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 102,381(15) | 100,831(8) | 98,397(7) |
| γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> (Å ³) | 1510,8(4) | 1570,7(2) | 846,39(11) |

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

| Spoj | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------|------------|------------|-----------|
| Cd1–N1 | 2,336(3) | 2,365(7) | 2,352(10) |
| Cd1–X1 | 2,6515(11) | 2,7760(12) | 2,9803(7) |
| Cd1–X1 ⁱ | 2,6629(11) | 2,7906(12) | 2,9803(7) |
| N1–Cd1–X1 | 91,41(9) | 90,22(16) | 90,84(18) |
| N1–Cd1–X1 ⁱ | 89,37(9) | 88,81(17) | 90,84(18) |
| N1–Cd1–X1 ⁱⁱ | 88,59(9) | 89,77(16) | 89,16(18) |
| N1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ | 90,63(9) | 91,19(17) | 89,16(18) |
| X1–Cd1–X1 ⁱ | 91,40(3) | 89,24(2) | 88,19(3) |
| X1–Cd1–X1 ⁱⁱ | 179,76(4) | 179,70(4) | 180,0 |
| X1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ | 88,84(5) | 91,06(5) | 91,81(3) |

Simetrijski operatori: (i): x, y-1, z; (ii): -x+1, y-1, -z+1/2; (iii): -x+1, y, -z+1/2; X = Cl (1)
 (i): x, y+1, z; (ii): -x+1, y+1, -z+3/2; (iii): -x+1, y, -z+3/2; X = Br (2)
 (i): x, y-1, z; (ii): -x+1, y+1, -z+1; (iii): -x+1, y+2, -z+1; X = I (3)

Tablica D4. Odabrane duljine kemijskih veza (Å) i kutevi (°) u kristalima spojeva 4–6.

| Spoj | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------|------------|------------|-----------|
| Cd1–N1 | 2,320(5) | 2,330(5) | 2,358(3) |
| Cd1–X1 | 2,6903(12) | 2,7734(10) | 2,9980(2) |
| Cd1–X1 ⁱ | 2,6562(13) | 2,8194(10) | 2,9980(2) |
| N1–Cd1–X1 | 89,33(10) | 91,55(13) | 89,04(6) |
| N1–Cd1–X1 ⁱ | 91,51(10) | 89,70(13) | 90,96(6) |
| N1–Cd1–X1 ⁱⁱ | 90,65(10) | 88,45(13) | 90,96(6) |
| N1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ | 88,48(10) | 90,27(13) | 90,96(6) |
| X1–Cd1–X1 ⁱ | 91,51(4) | 89,185(19) | 88,212(9) |
| X1–Cd1–X1 ⁱⁱ | 179,29(3) | 179,04(4) | 180,0 |
| X1–Cd1–X1 ⁱⁱⁱ | 87,77(5) | 91,77(4) | 91,788(9) |

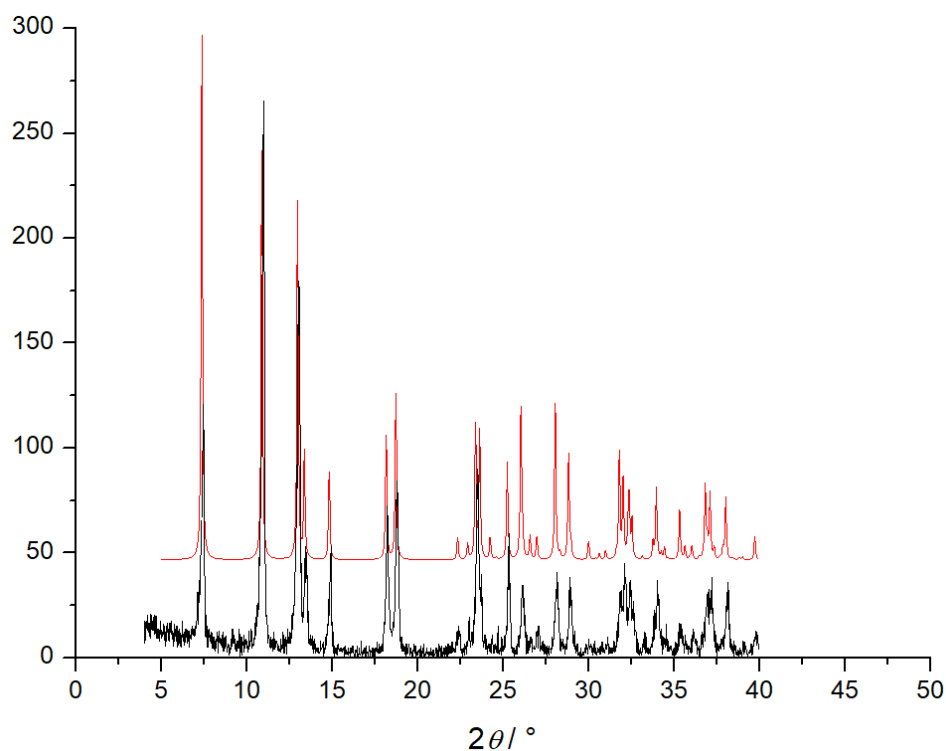
Simetrijski operatori: (i): x, y+1, z; (ii): -x+1, y+1, -z+1/2; (iii): -x+1, y, -z+1/2; X = Cl (4)
 (i): x, y+1, z; (ii): -x+1/2, y+1, -z+1; (iii): -x+1/2, y, -z+1; X = Br (5)
 (i): x, y-1, z; (ii): -x+1, -y+2, -z+1; (iii): -x+1, -y+3, -z+1; X = I (6)

Tablica D5. Geometrija vodikovih veza (Å, °) ostvarenih u kristalima spojeva **1–6**.

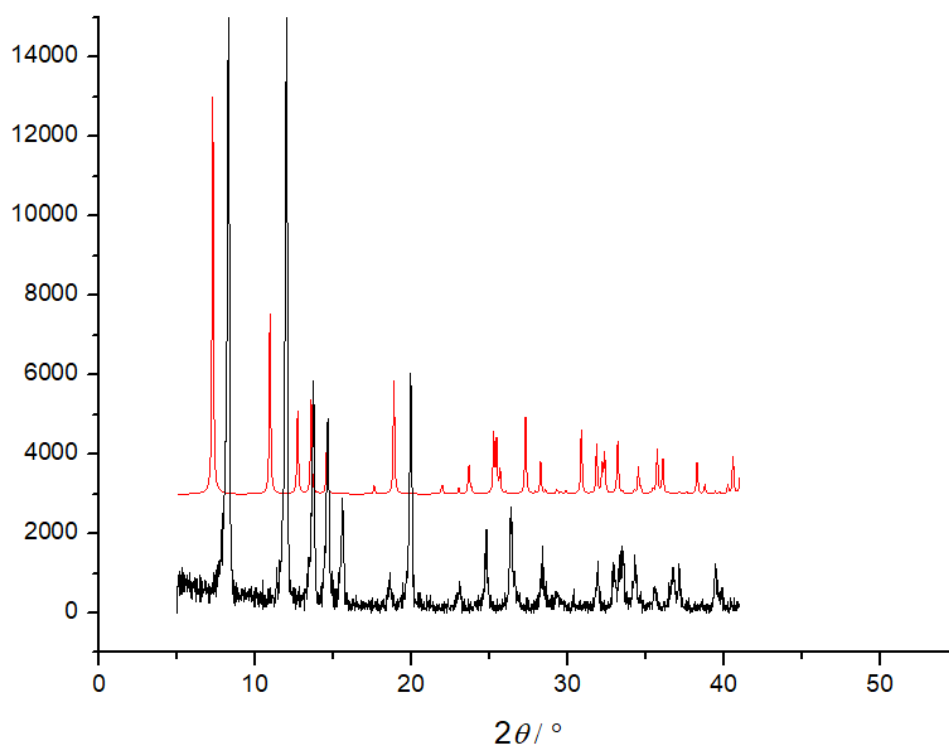
| D—H...A | $d(\text{H}\cdots\text{A})$ / Å | $d(\text{D}\cdots\text{A})$ / Å | $\angle (\text{D—H}\cdots\text{A})$ / ° | $d(\text{H}\cdots\text{A}) -$ [$r_{\text{vdW}}(\text{H}) +$ $r_{\text{vdW}}(\text{A})$] / Å | $d(\text{D}\cdots\text{A}) -$ [$r_{\text{vdW}}(\text{D}) +$ $r_{\text{vdW}}(\text{A})$] / Å | $d(\text{H}\cdots\text{A}) /$ [$r_{\text{vdW}}(\text{H}) +$ $r_{\text{vdW}}(\text{A})$] |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|---|---|---|
| 1 | | | | | | |
| O1—H1...Cl1 ⁱ | 2,54(9) | 3,225(4) | 142(6) | -0,41 | -0,045 | 0,86 |
| C4—H4...Cl1 ⁱⁱ | 2,87 | 3,748(5) | 157,4 | -0,08 | +0,298 | 0,97 |
| C3—H3...N2 ⁱⁱⁱ | 3,03 | 3,722(6) | 132,5 | +0,28 | +0,472 | 1,1 |
| C6—H6...O1 ^{iv} | 2,76 | 3,637(6) | 156,7 | +0,04 | 0,417 | 1,01 |
| 2 | | | | | | |
| O1—H1...Br1 ⁱ | 2,61 | 3,345(7) | 149,4 | -0,41 | -0,025 | 0,85 |
| C6—H6...O1 ⁱⁱ | 2,70 | 3,563(13) | 154,4 | -0,02 | +0,343 | 0,99 |
| C4—H4...Br1 ⁱⁱⁱ | 3,03 | 3,850(10) | 148,5 | -0,02 | +0,30 | 0,99 |
| C3—H3...N2 ^{iv} | 2,81 | 3,393(12) | 122 | +0,06 | +0,143 | 1,03 |
| 3 | | | | | | |
| O1—H1A...I1 ⁱ | 2,84 | 3,544(11) | 144,9 | -0,34 | +0,044 | 0,89 |
| C6—H6...O1 ⁱⁱ | 2,71 | 3,331(19) | 124,9 | -0,01 | +0,111 | 0,99 |
| C3—H3...N2 ⁱⁱⁱ | 2,93 | 3,505(18) | 121,1 | +0,18 | +0,255 | 1,07 |
| 4 | | | | | | |
| O1—H1A...Cl1 ⁱ | 2,34 | 3,154(4) | 169,0 | -0,61 | -0,116 | 0,79 |
| C6—H6...O1 ⁱⁱ | 2,52 | 3,388(7) | 156,0 | -0,20 | +0,168 | 0,93 |
| 5 | | | | | | |
| O1—H1A...Br1 ⁱ | 2,49 | 3,285(5) | 164,0 | -0,56 | -0,085 | 0,81 |
| C6—H6...O1 ⁱⁱ | 2,57 | 3,404(9) | 150,0 | -0,15 | +0,184 | 0,94 |
| 6 | | | | | | |
| O1—H1B...I1 ⁱ | 2,72 | 3,491(3) | 156,1 | -0,46 | -0,009 | 0,86 |
| C6—H6...O1 ⁱⁱ | 2,71 | 3,328(4) | 125,0 | -0,01 | +0,108 | 1,0 |

Simetrijski operatori: **(1)** (i): $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (ii): $x, -y+1, z+1/2$ (iii): $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (iv): $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$;
(2) (i): $-x-1/2, y+1/2, z$; (ii): $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ (iii): $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv): $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$;
(3) (i): $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (ii): $-x+3/2, y+1/2, -z+1$; (iii): $-x+3/2, -y+3/2, -z+2$;
(4) (i): $x-1/2, -y+1, z+1$; (ii): $-x+1, y-1/2, -z+3/2$;
(5) (i): $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii): $-x+1, y+1/2, -z+1/2$;
(6) (i): $x+1/2, y-1/2, z$; (ii): $-x+3/2, -y+3/2, -z$.

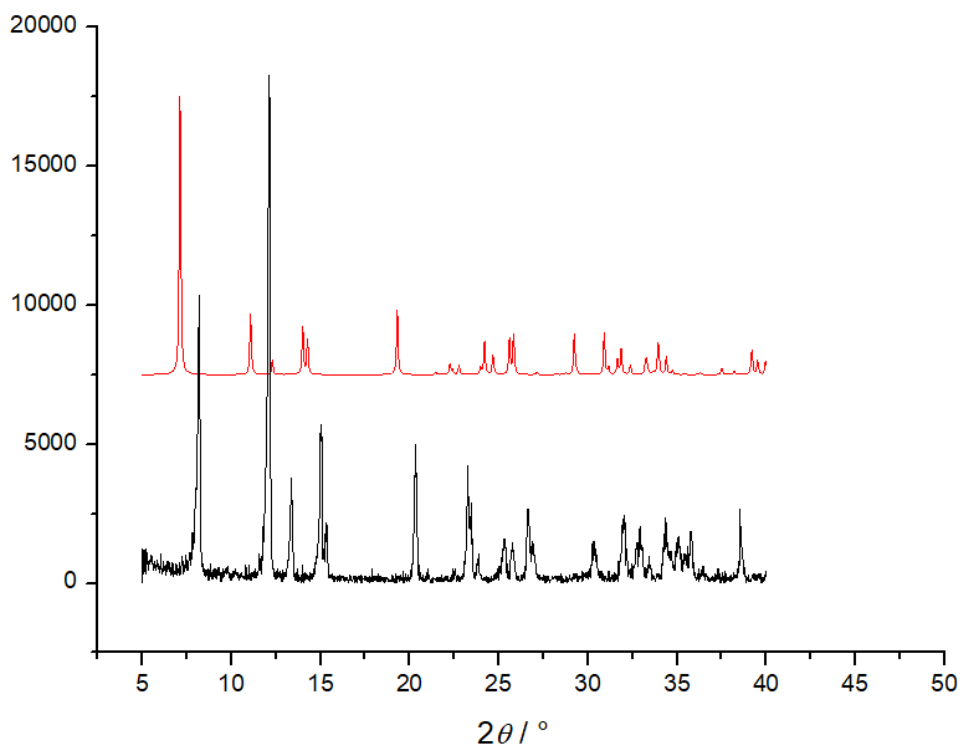
7.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku



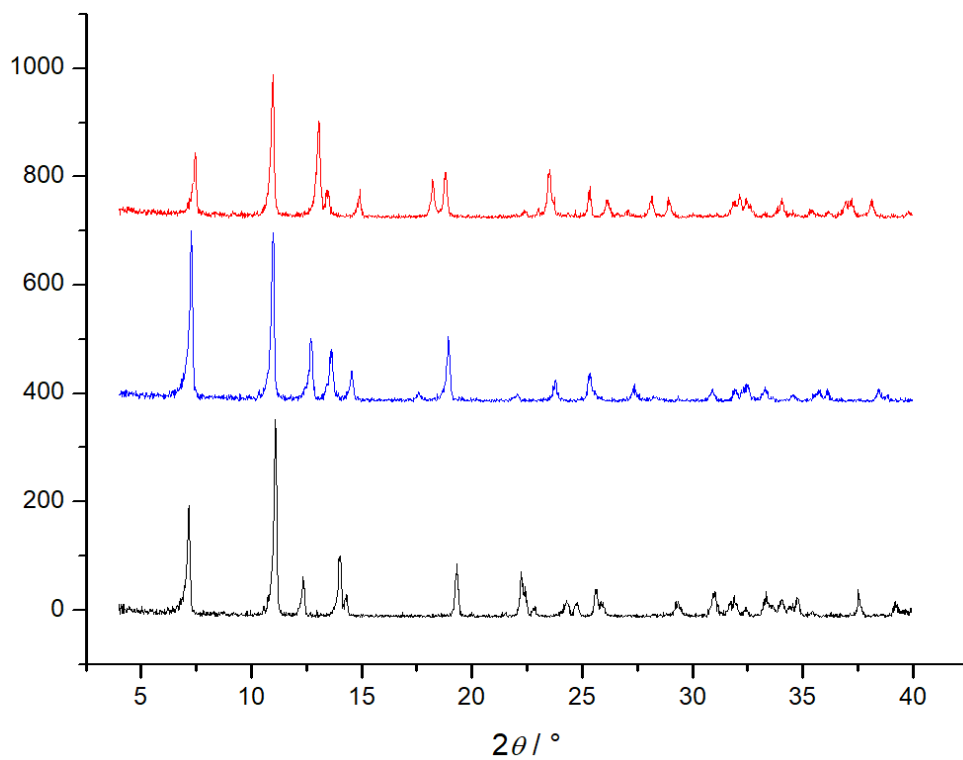
Slika D9. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)



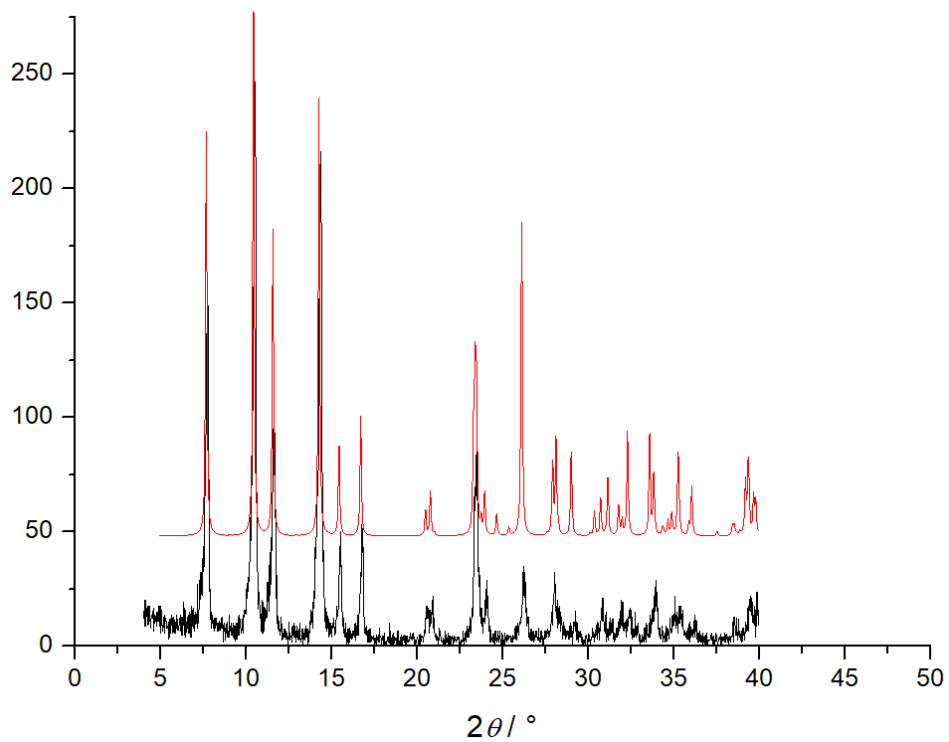
Slika D10. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)



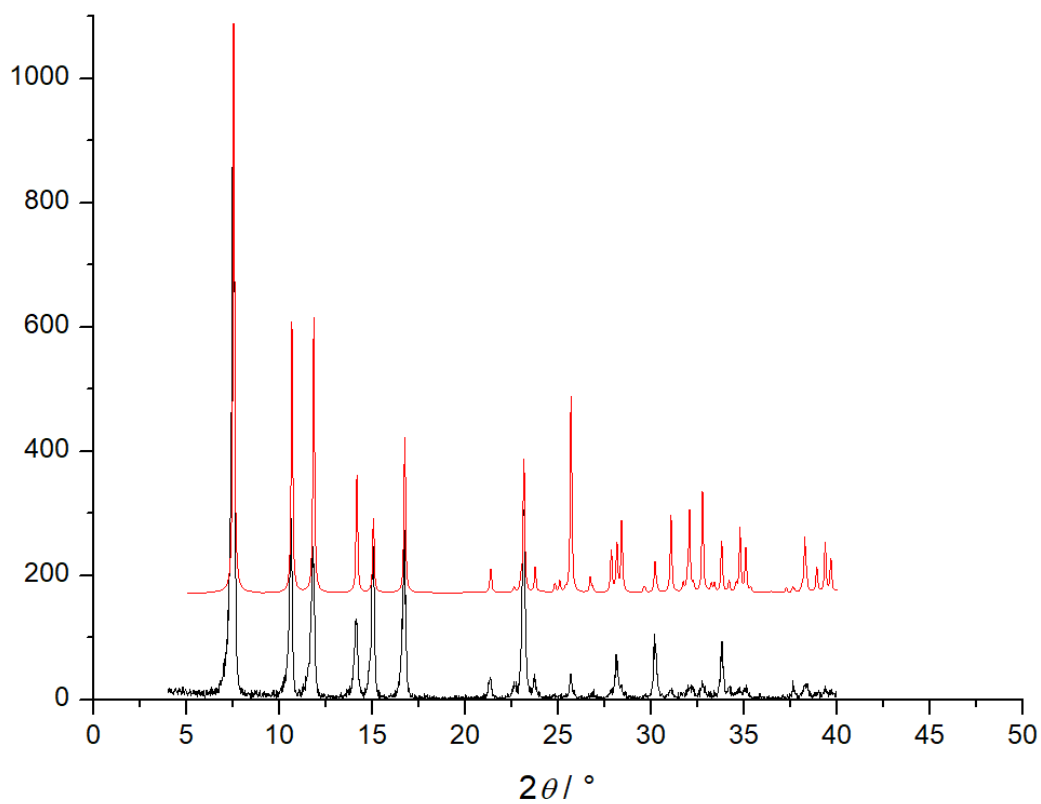
Slika D11. Difraktogram polikristalnog uzorka $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)



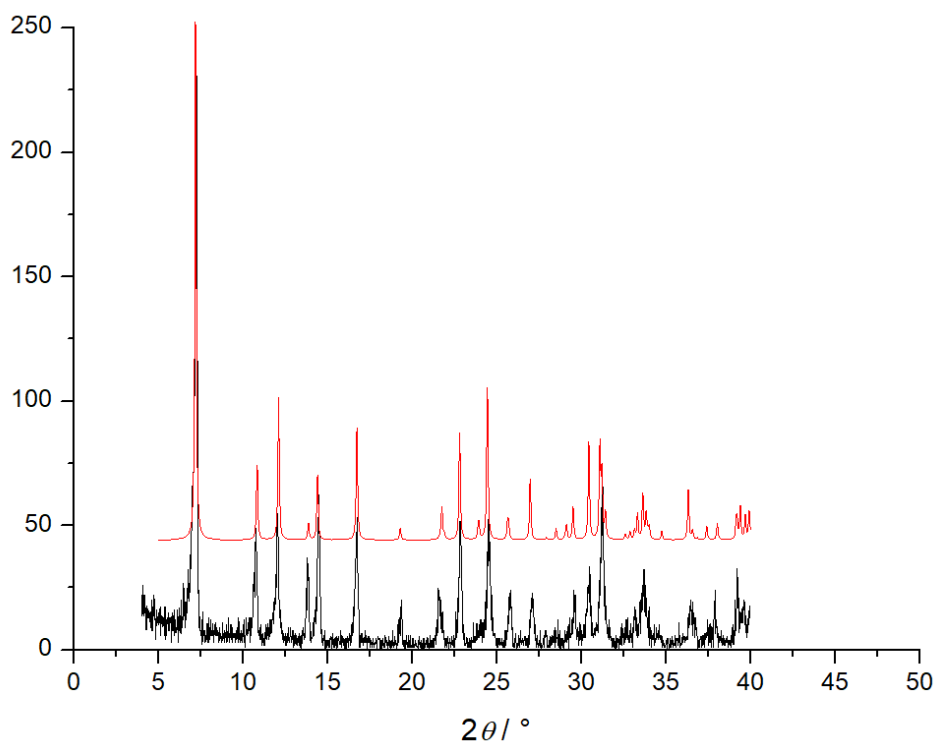
Slika D12. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka spojeva $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**) (crveno), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**) (plavo), $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**) (crno)



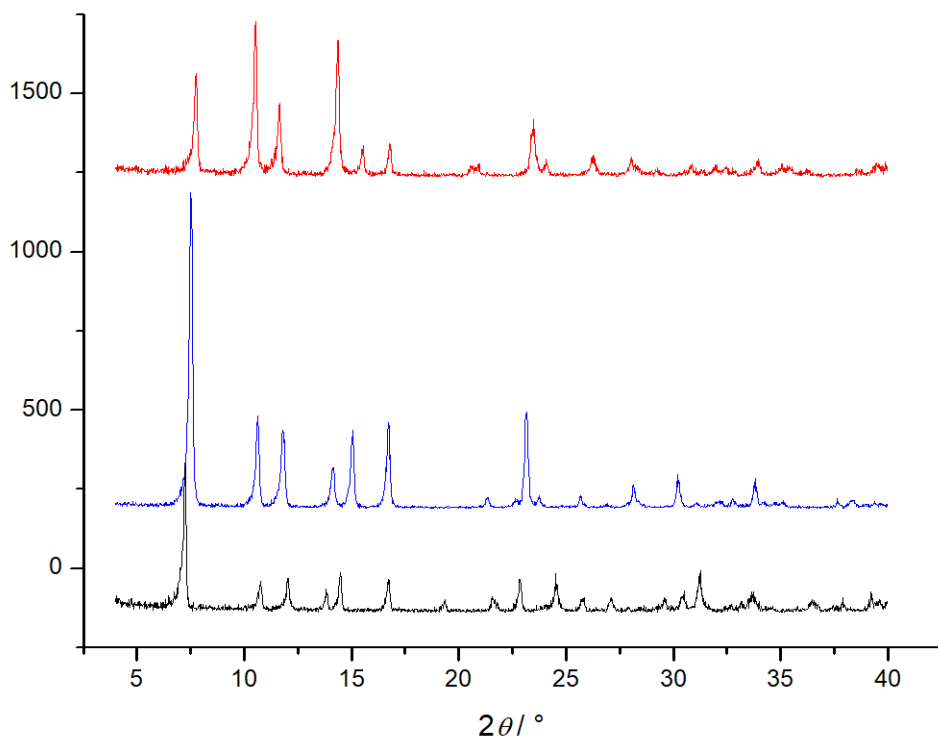
Slika D13. Difraktogram polikristalnog uzorka $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)



Slika D14. Difraktogram polikristalnog uzorka $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)

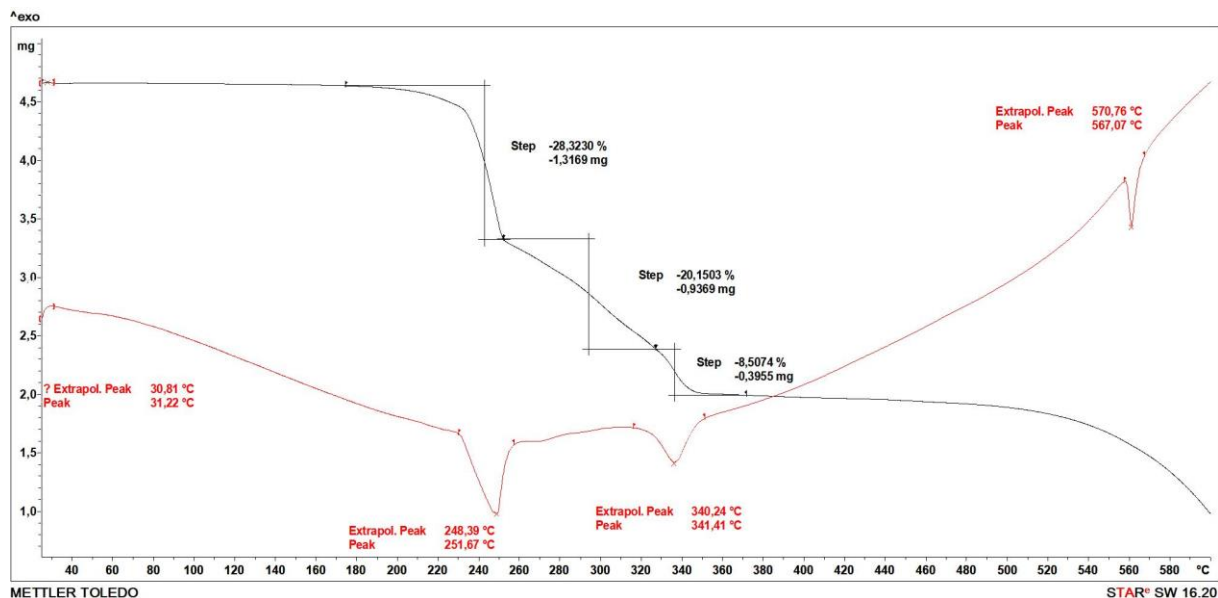


Slika D15. Difraktogram polikristalnog uzorka $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**), eksperimentalno (crno) i izračunato (crveno)

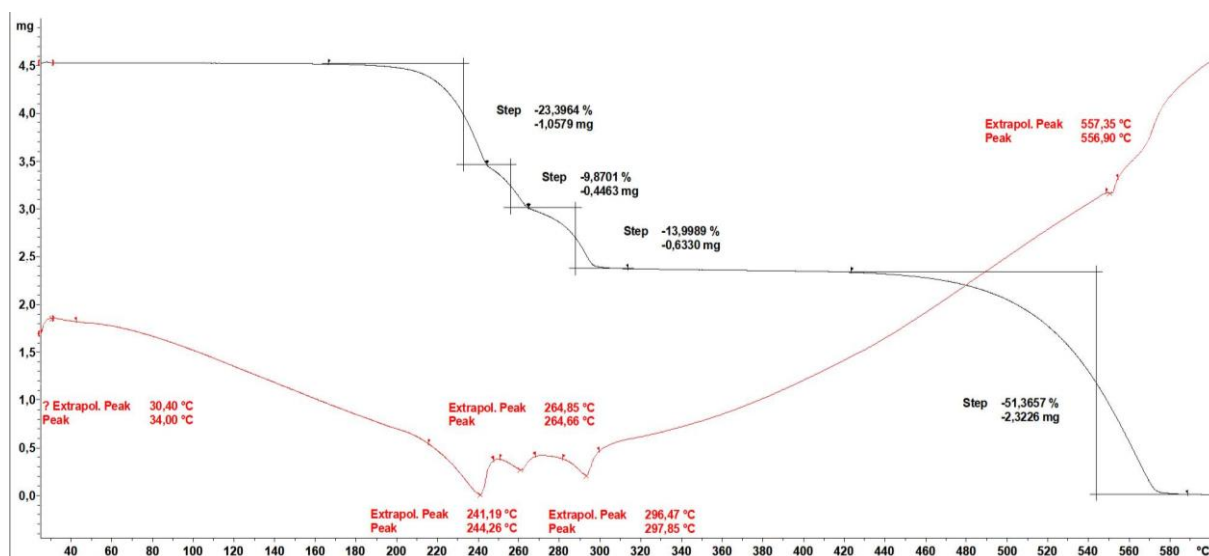


Slika D16. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka spoja $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**) (crveno), $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**) (plavo), $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**) (crno)

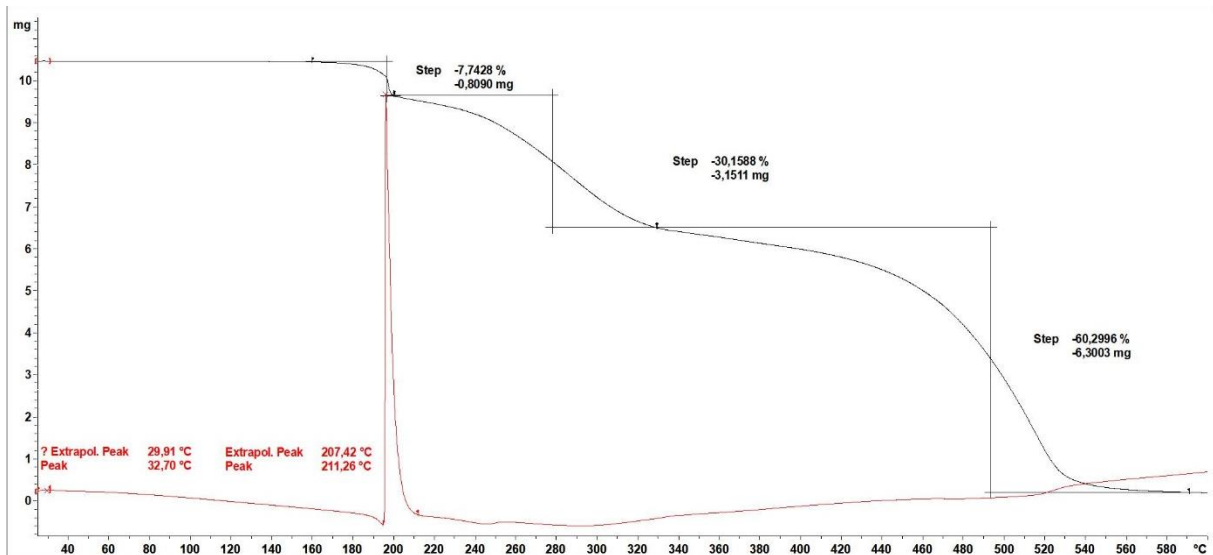
7.4. Termička analiza



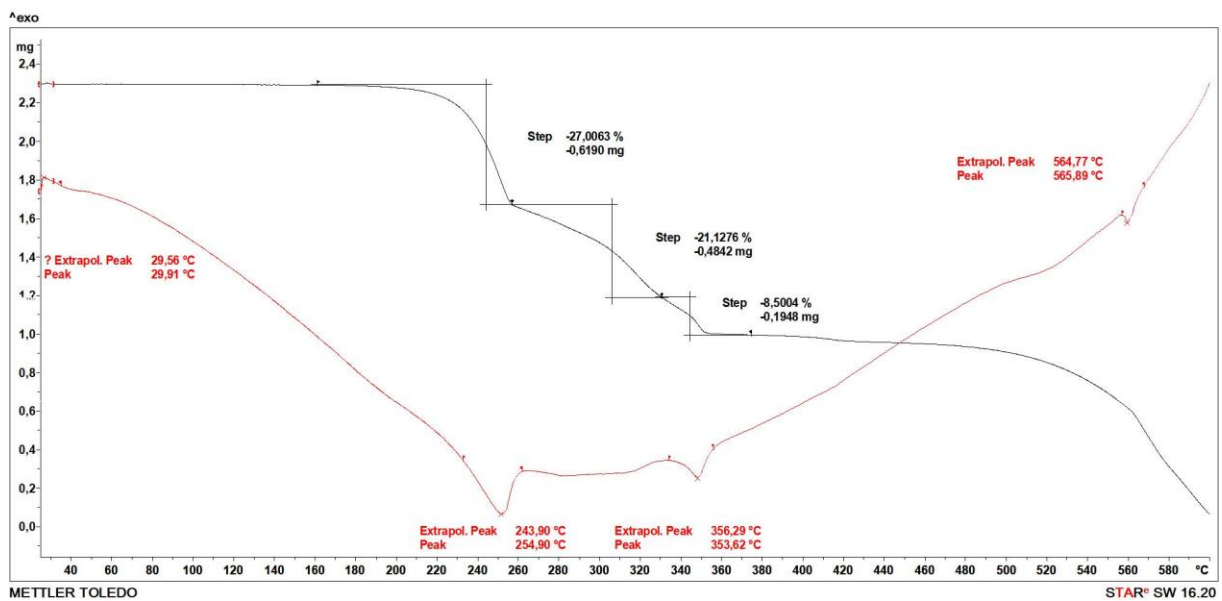
Slika D17. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za spoj $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (1)



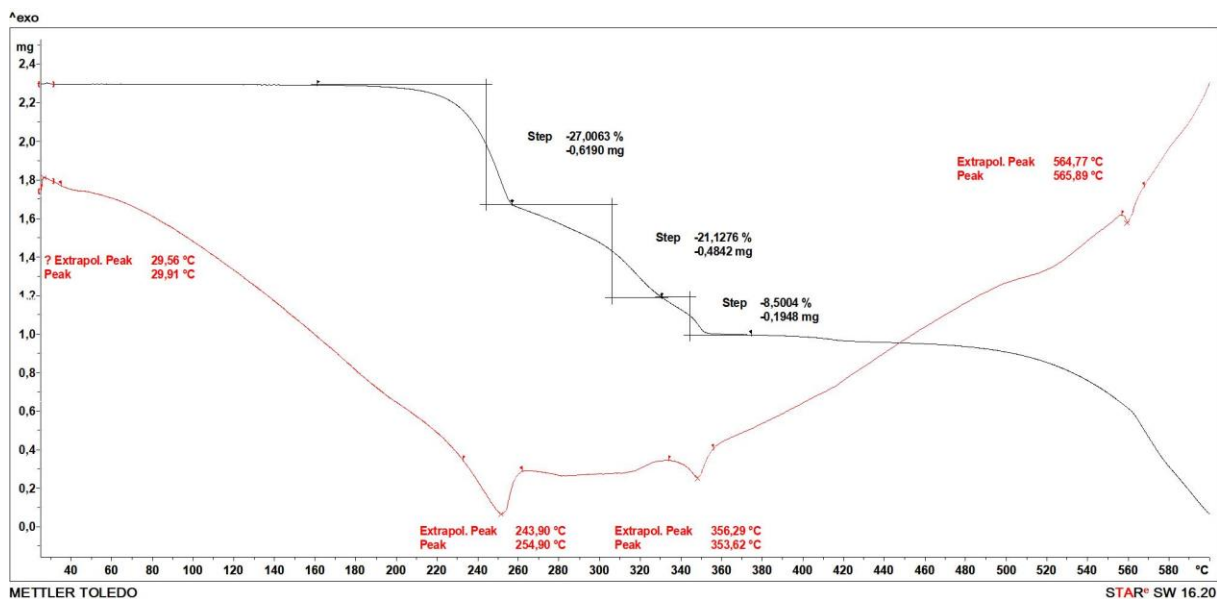
Slika D18. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (2)



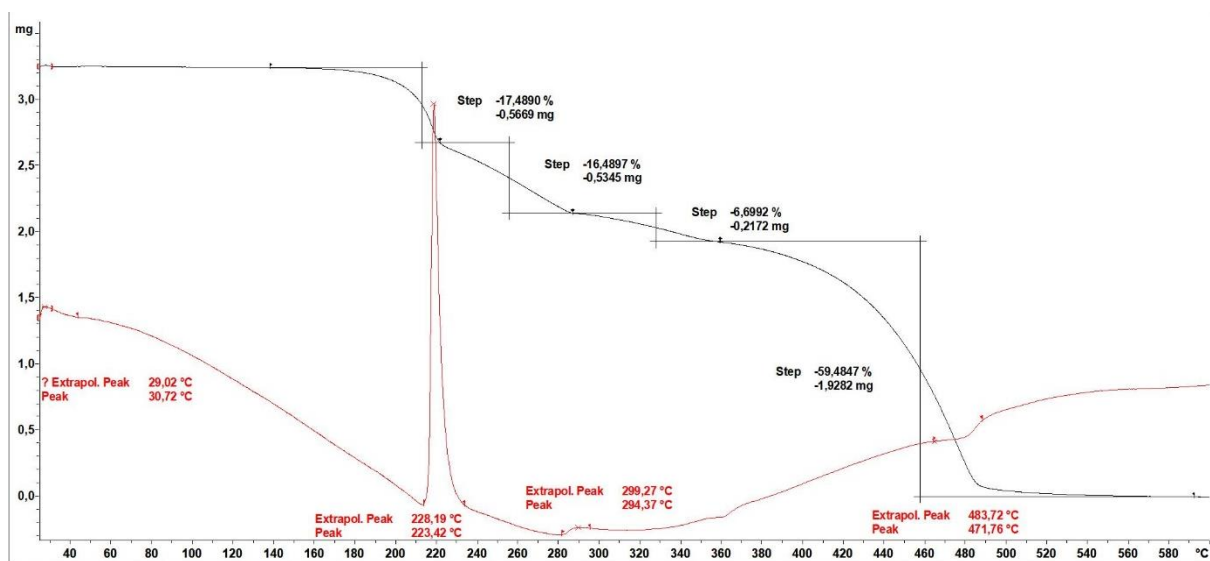
Slika D19. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (3)



Slika D20. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (4)

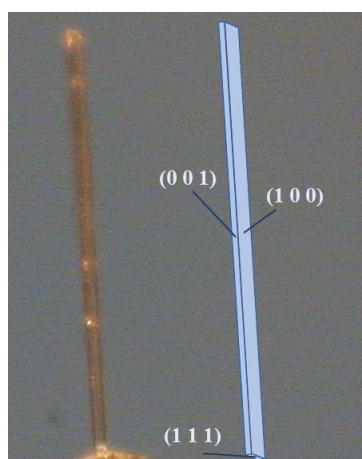


Slika D21. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za $[CdBr_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (5)



Slika D22. TGA (crno) i DSC krivulja (crveno) za $[CdI_2(4-Hoxpy)_2]_n$ (6)

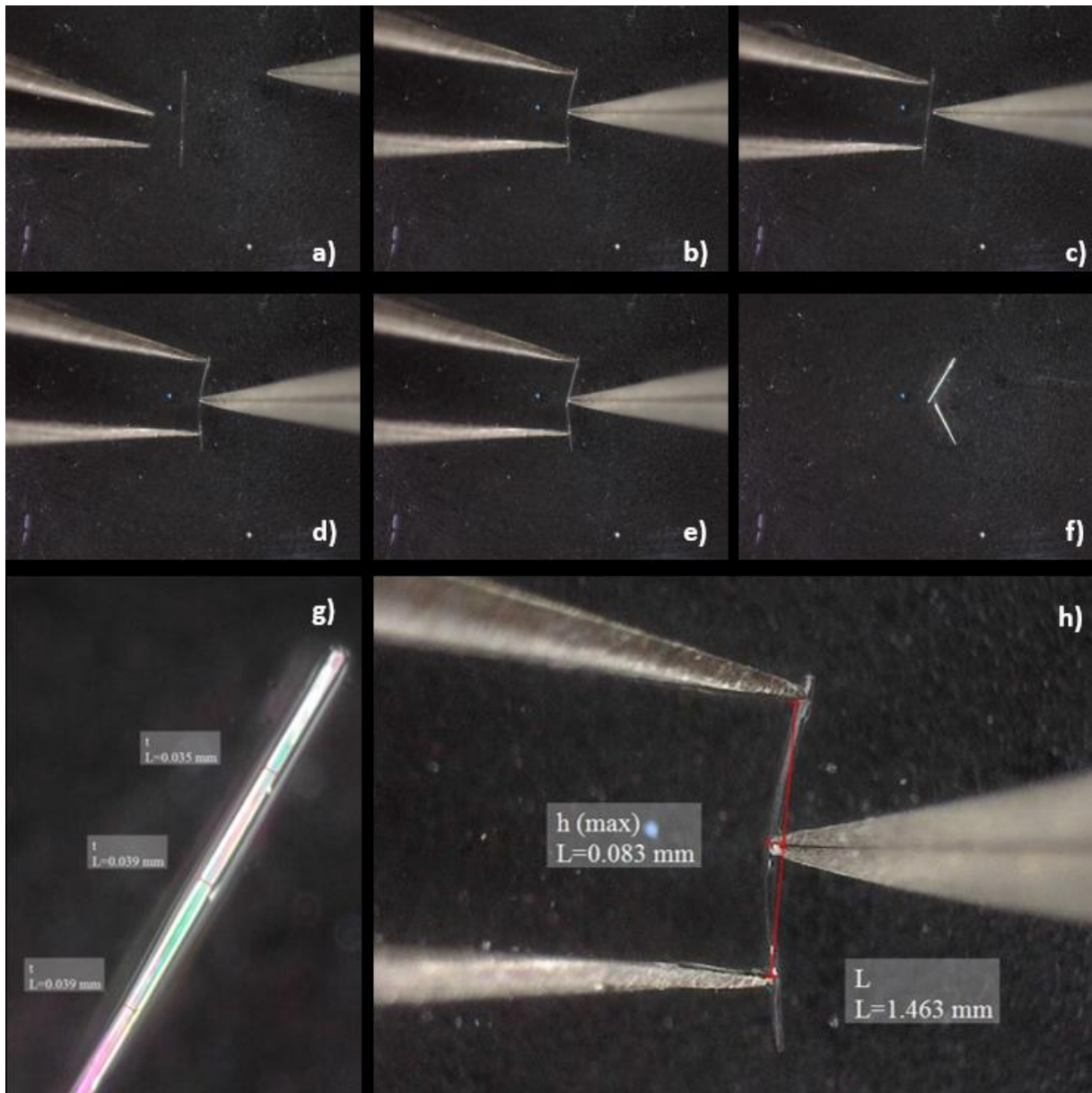
7.5 Ispitivanje mehaničkih svojstava kristala



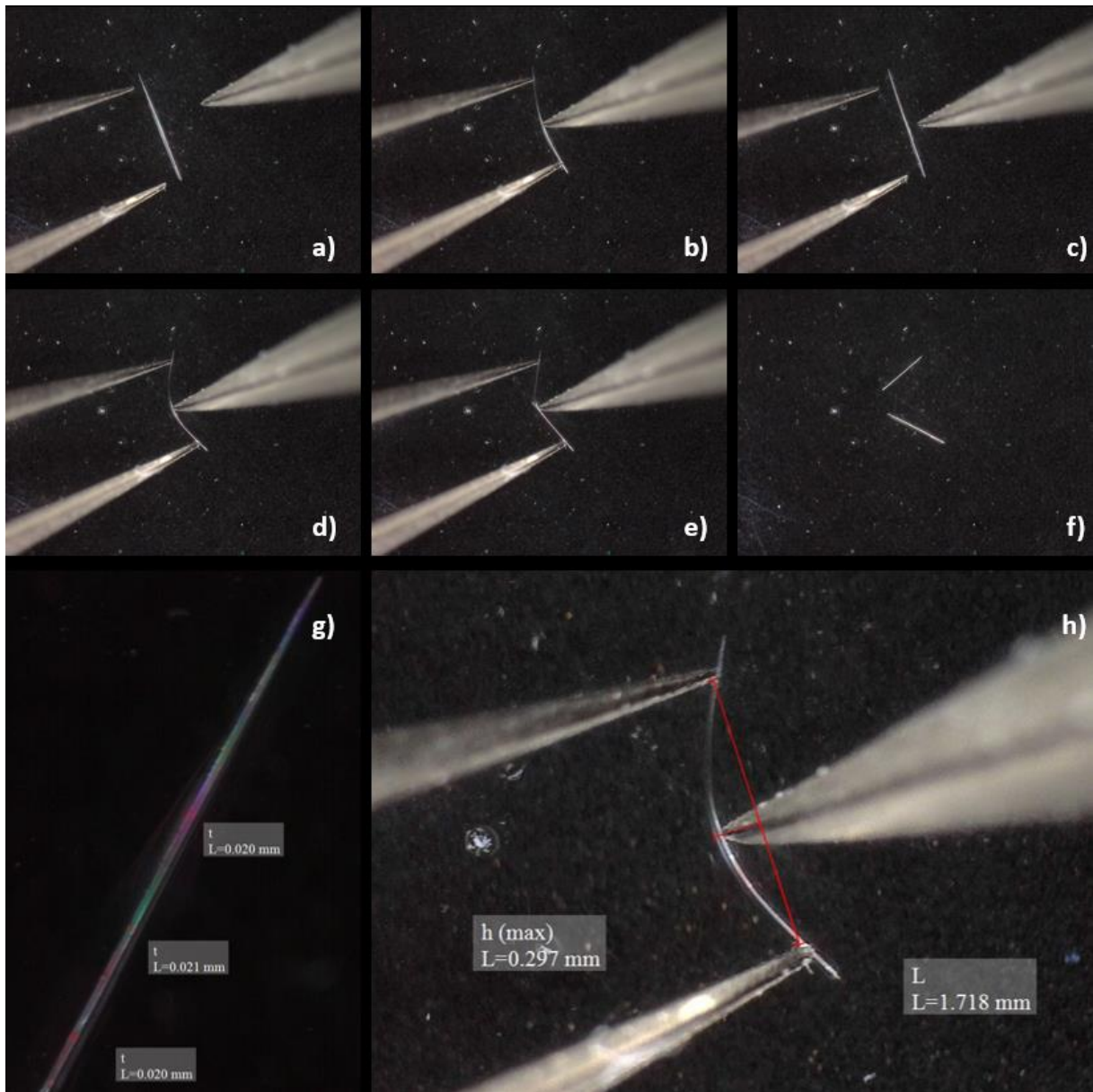
Slika D23. Indeksirane plohe kristala spoja 1.

Tablica D6. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na šesnaest različitih kristala spoja 1, šest uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ($001/00\bar{1}$) (**1-K01 – 1-K06**) i deset uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ($100/\bar{1}00$) (**1-K07 – 1-K16**).

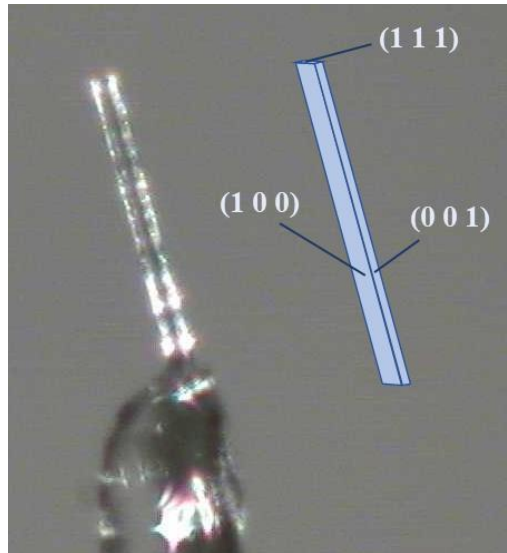
| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | ε / % |
|--------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------------|
| 1-K01 | 0,038 | 1,463 | 0,083 | 3,265 | 0,577 |
| 1-K02 | 0,024 | 1,182 | 0,173 | 2,459 | 0,488 |
| 1-K03 | 0,028 | 2,287 | 0,148 | 4,492 | 0,312 |
| 1-K04 | 0,017 | 1,011 | 0,064 | 2,028 | 0,411 |
| 1-K05 | 0,020 | 1,897 | 0,302 | 1,640 | 0,599 |
| 1-K06 | 0,028 | 1,404 | 0,069 | 3,606 | 0,384 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,462 ± 0,113 |
| 1-K07 | 0,018 | 1,080 | 0,175 | 0,921 | 0,996 |
| 1-K08 | 0,030 | 1,172 | 0,100 | 1,767 | 0,849 |
| 1-K09 | 0,023 | 1,334 | 0,227 | 1,093 | 1,052 |
| 1-K10 | 0,031 | 1,452 | 0,122 | 2,221 | 0,698 |
| 1-K11 | 0,023 | 1,119 | 0,136 | 1,219 | 0,943 |
| 1-K12 | 0,010 | 0,764 | 0,227 | 0,435 | 1,150 |
| 1-K13 | 0,014 | 1,053 | 0,151 | 0,993 | 0,721 |
| 1-K14 | 0,020 | 1,718 | 0,297 | 1,391 | 0,731 |
| 1-K15 | 0,019 | 0,944 | 0,127 | 0,941 | 1,028 |
| 1-K16 | 0,019 | 1,286 | 0,198 | 1,143 | 0,817 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,899 ± 0,158 |



Slika D24. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-K01** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije (001/00 $\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, $h(\text{max})$. Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



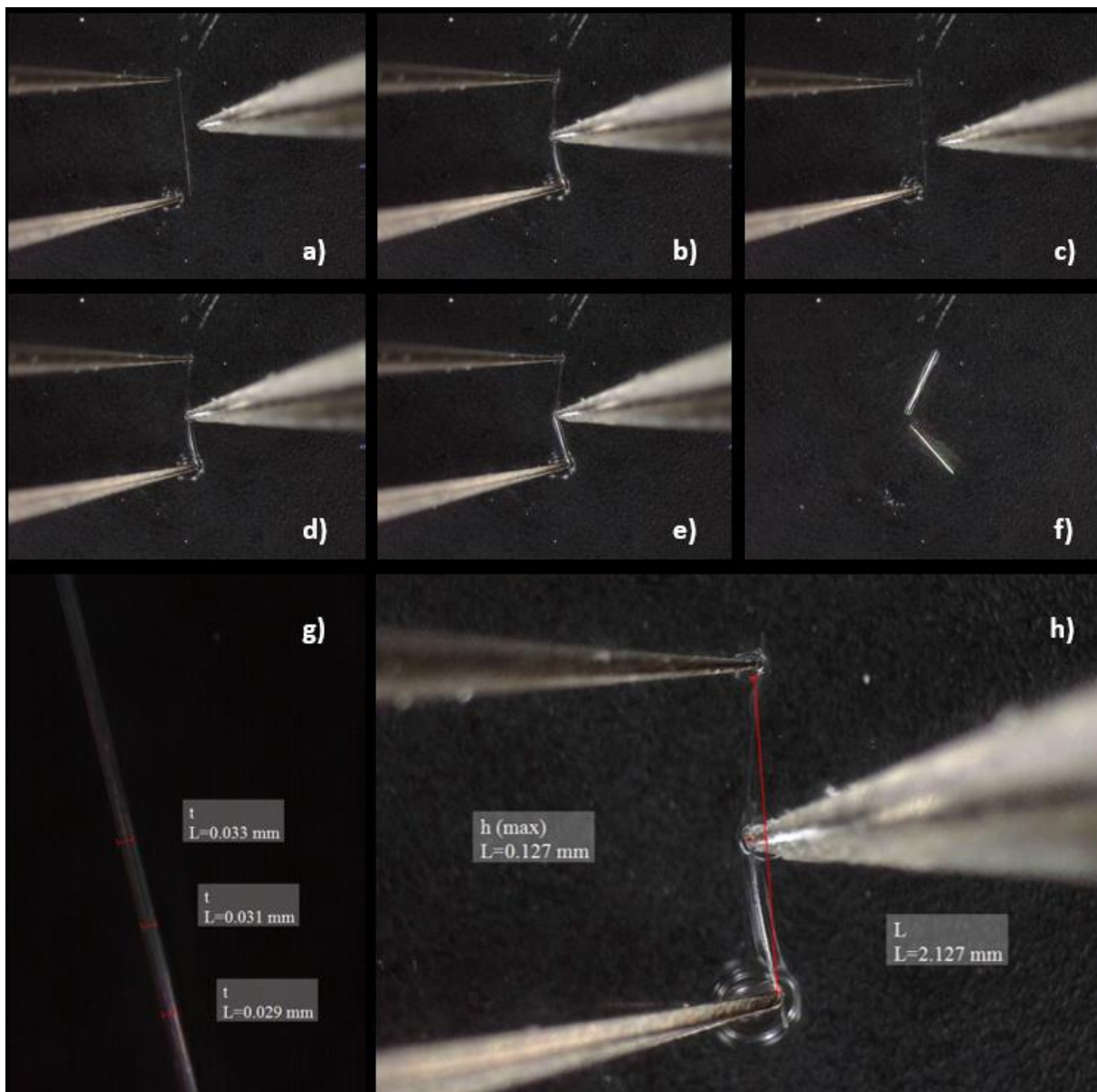
Slika D25. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-K14** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije ($100\bar{1}00$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



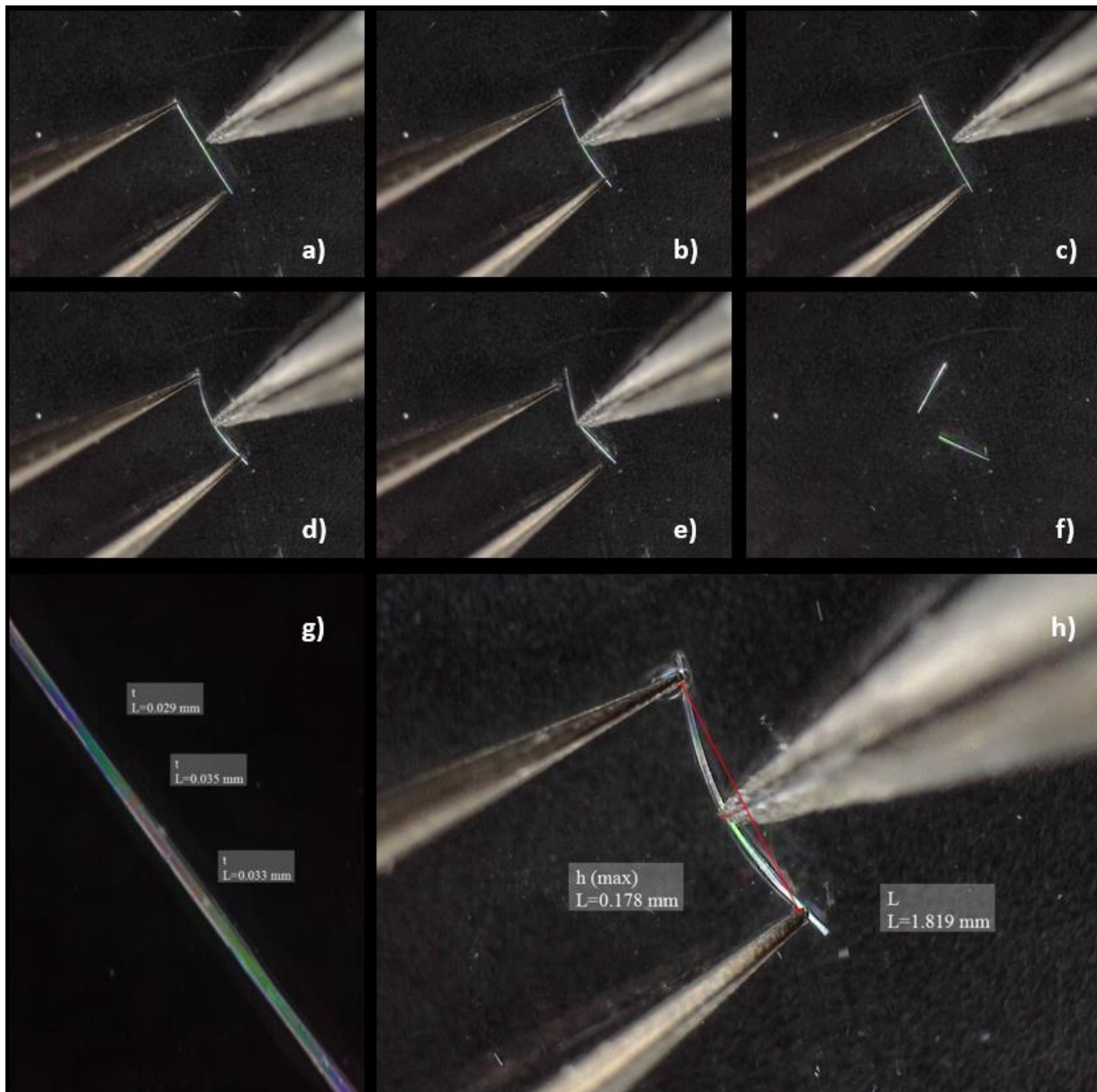
Slika D26. Indeksirane plohe kristala spoja 2

Tablica D7. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na jedanaest različitih kristala spoja 2, šest uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ($001/00\bar{1}$) (2-K01 – 2-K04) i deset uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ($100/\bar{1}00$) (2-K05 – 2-K11).

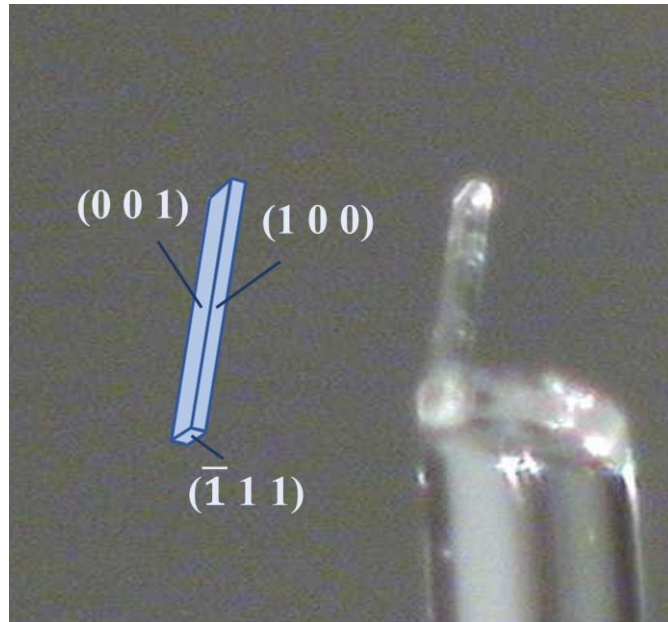
| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | ε / % |
|--------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------------|
| 2-K01 | 0,031 | 2,127 | 0,127 | 4,516 | 0,343 |
| 2-K02 | 0,059 | 2,969 | 0,119 | 9,319 | 0,318 |
| 2-K03 | 0,067 | 2,793 | 0,146 | 6,752 | 0,494 |
| 2-K04 | 0,097 | 2,130 | 0,061 | 9,327 | 0,522 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,419 ± 0,103 |
| 2-K05 | 0,023 | 1,409 | 0,152 | 1,709 | 0,663 |
| 2-K06 | 0,032 | 1,819 | 0,178 | 2,413 | 0,670 |
| 2-K07 | 0,031 | 1,112 | 0,076 | 2,072 | 0,756 |
| 2-K08 | 0,031 | 0,994 | 0,080 | 1,584 | 0,968 |
| 2-K09 | 0,021 | 1,680 | 0,276 | 1,416 | 0,753 |
| 2-K10 | 0,029 | 2,327 | 0,682 | 1,333 | 1,075 |
| 2-K11 | 0,026 | 0,898 | 0,057 | 1,797 | 0,723 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,801 ± 0,173 |



Slika D27. Eksperiment savijanja uzorka kristala **2-K01** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($001/00\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



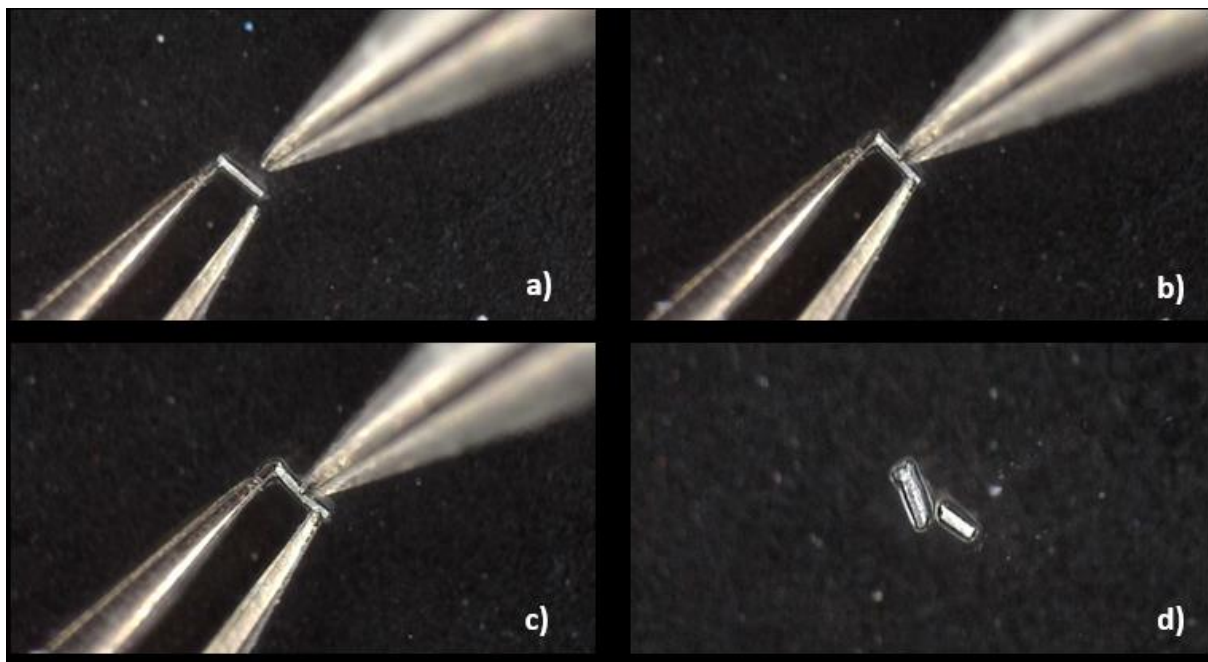
Slika D28. Eksperiment savijanja uzorka kristala **2-K06** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije ($100\bar{1}00$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



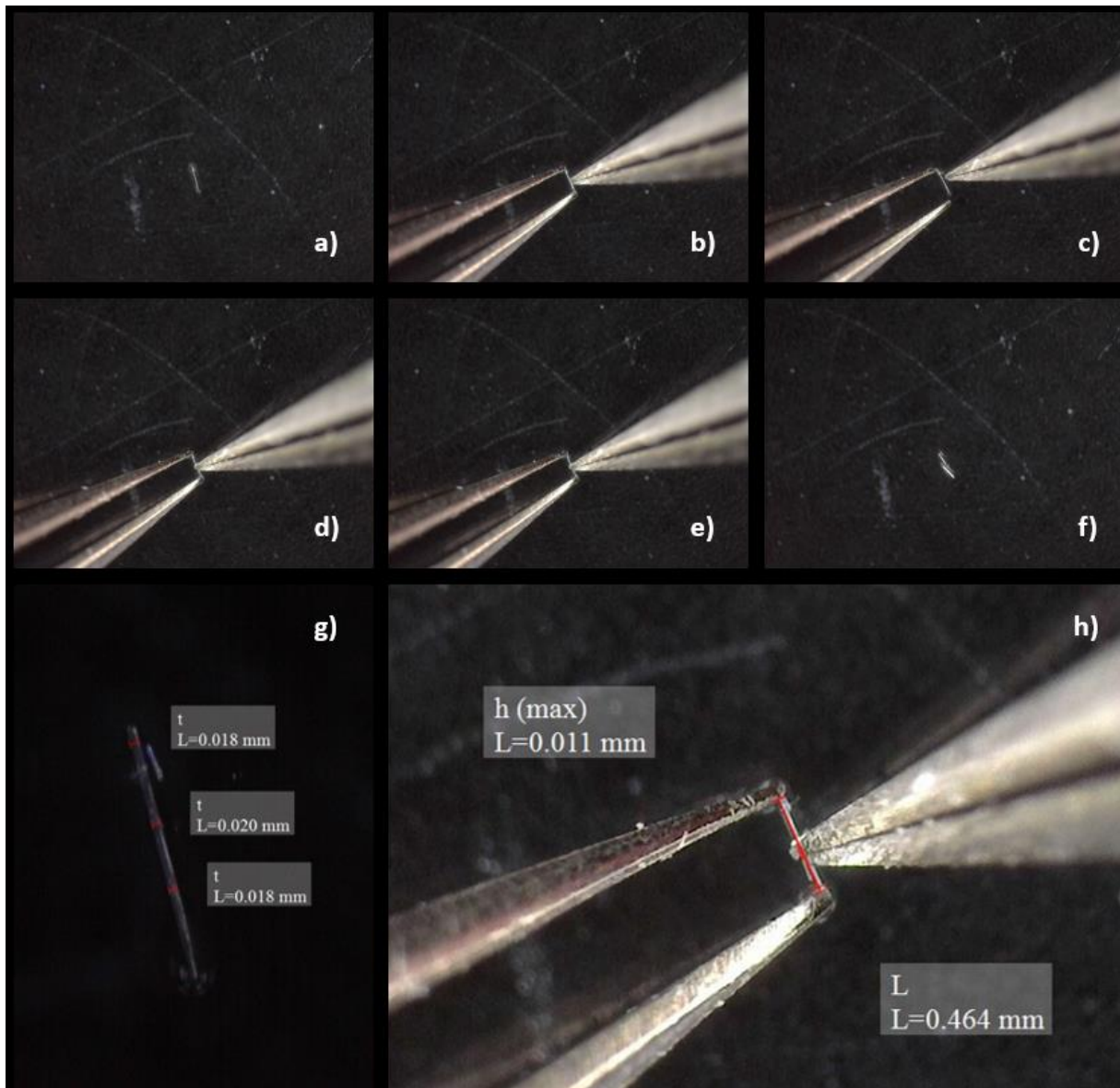
Slika D29. Indeksirane plohe kristala spoja **3**

Tablica D8. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na tri različita uzorka kristala spoja **3** gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ($001/00\bar{1}$). Primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($100/\bar{1}00$) dolazi do neznatnog elastičnog odziva, te nije bilo moguće izračunati stupanj savitljivosti.

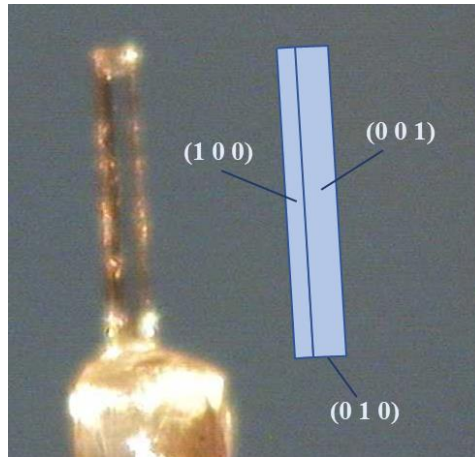
| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | $\varepsilon / \%$ |
|--------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------------------|
| 3-K01 | 0,040 | 0,787 | 0,026 | 2,991 | 0,669 |
| 3-K02 | 0,019 | 0,464 | 0,011 | 2,452 | 0,381 |
| 3-K03 | 0,110 | 1,188 | 0,013 | 13,577 | 0,405 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,485 ± 0,159 |



Slika D30. Eksperiment savijanja uzorka kristala spoja **3** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($100\bar{1}00$). Neznatno elastično savijanje (a–b) i zatim pucanje kristala (c–d). Slike su snimljene pri povećanju od 50 puta.



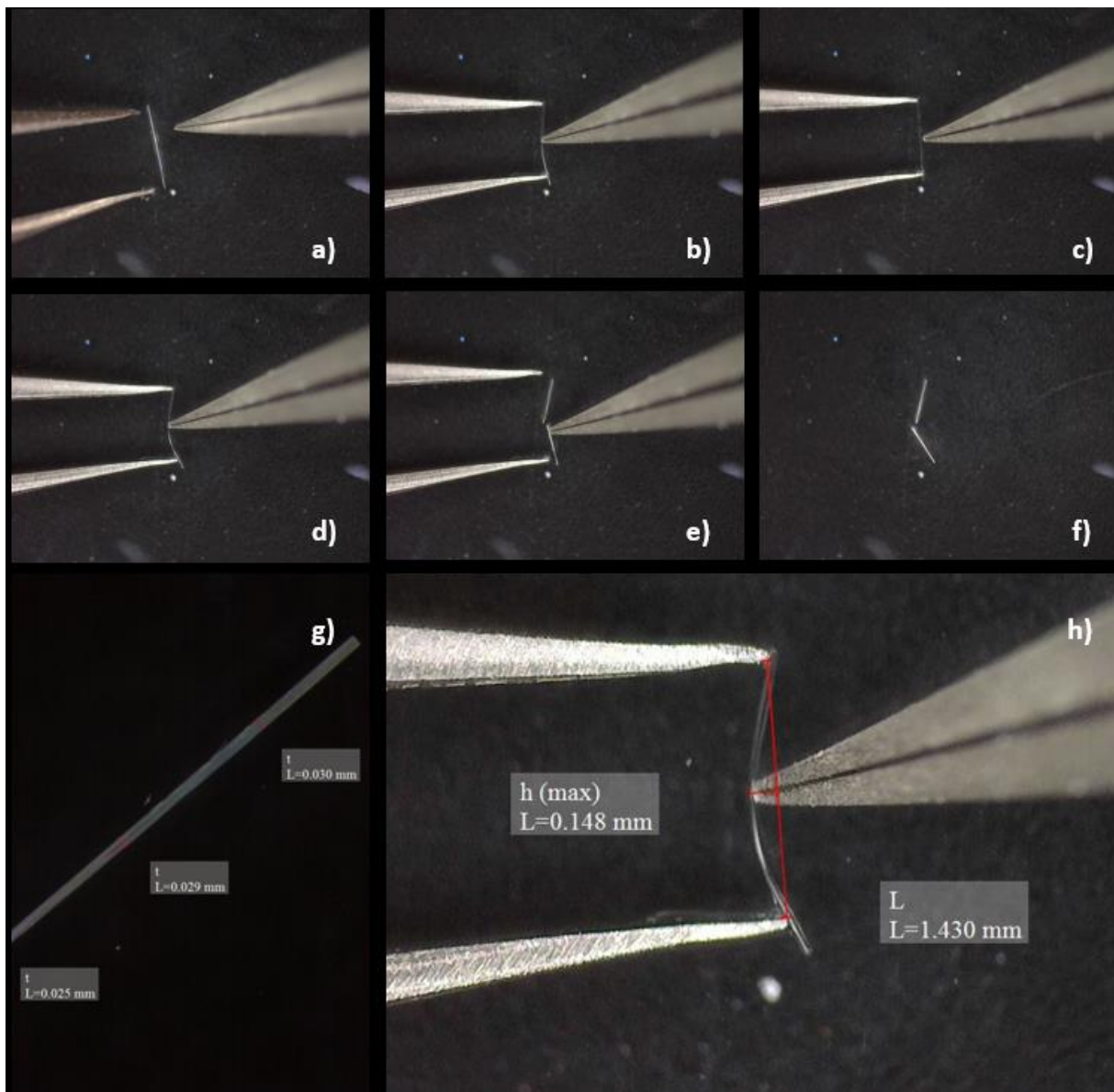
Slika D31. Eksperiment savijanja uzorka kristala **3-K02** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, $h(\text{max})$. Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



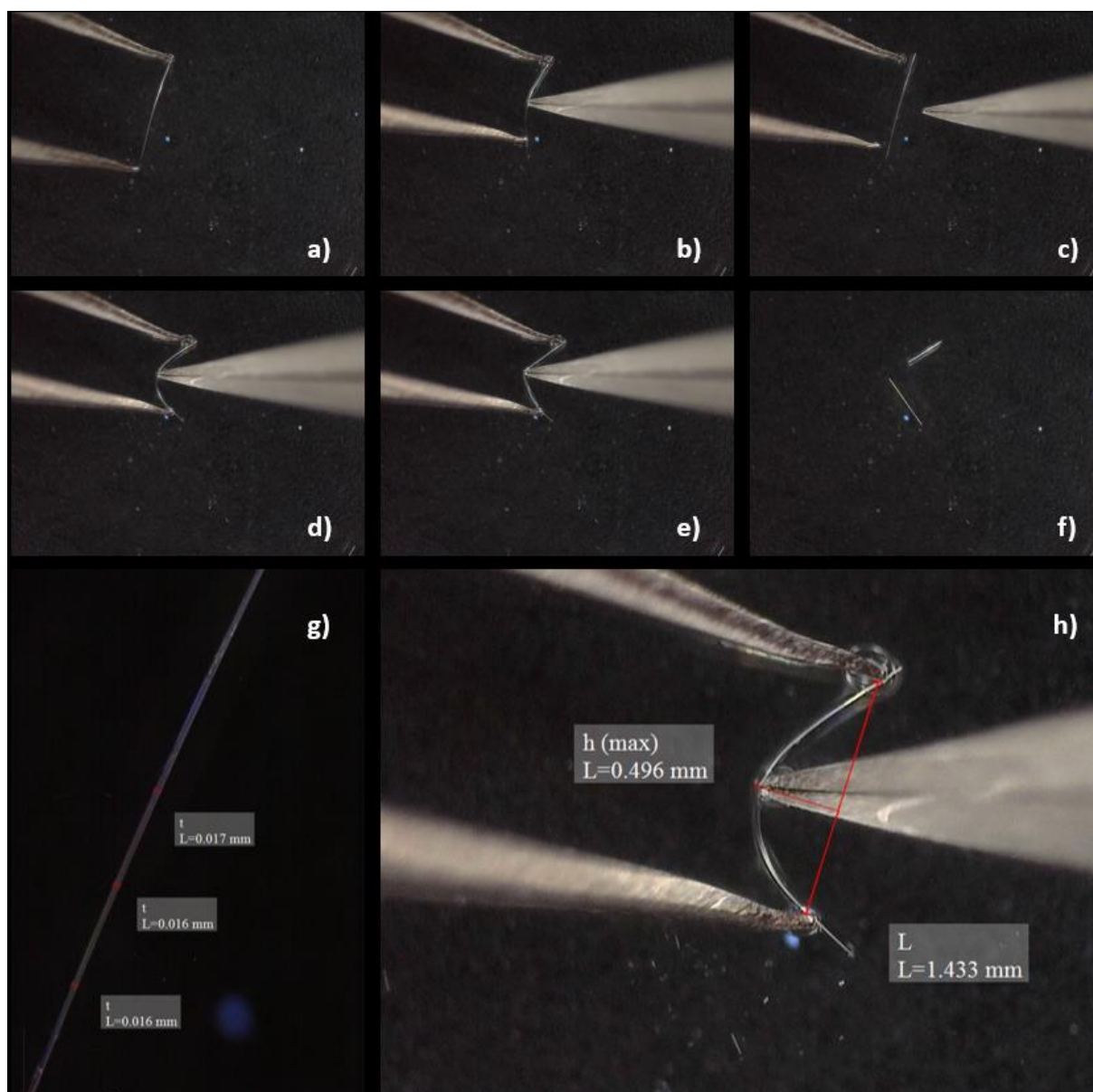
Slika D32. Indeksirane plohe kristala spoja 4

Tablica D9. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na sedamnaest različitih uzoraka kristala spoja 4, sedam uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ($100/\bar{1}00$) (4-K01 – 4-K07) i deset uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ($001/00\bar{1}$) (4-K08 – 4-K17).

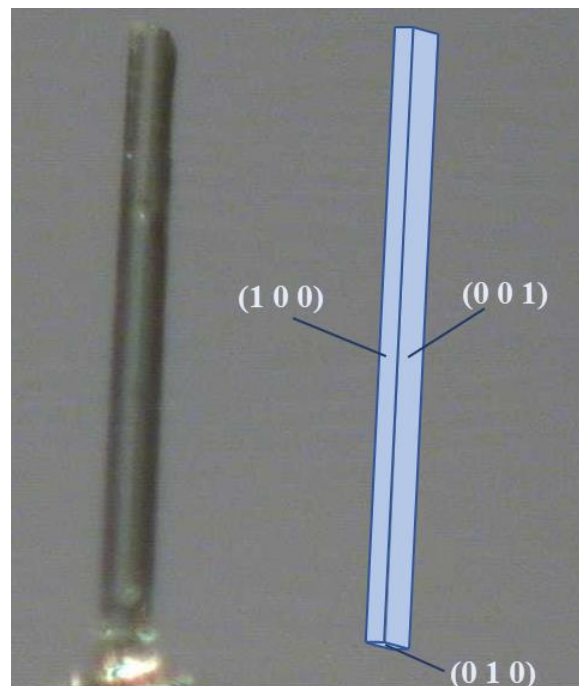
| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | ε / % |
|--------|----------------|----------|----------------|--------------------|----------------------|
| 4-K01 | 0,023 | 1,197 | 0,106 | 1,743 | 0,660 |
| 4-K02 | 0,020 | 1,421 | 0,178 | 1,507 | 0,664 |
| 4-K03 | 0,028 | 1,430 | 0,148 | 1,801 | 0,777 |
| 4-K04 | 0,024 | 1,398 | 0,121 | 2,080 | 0,569 |
| 4-K05 | 0,017 | 1,454 | 0,121 | 2,245 | 0,386 |
| 4-K06 | 0,017 | 1,164 | 0,168 | 1,092 | 0,778 |
| 4-K07 | 0,018 | 0,925 | 0,049 | 2,207 | 0,415 |
| | | | | srednja vrijednost | 0,607 ± 0,159 |
| 4-K08 | 0,016 | 0,605 | 0,063 | 0,758 | 1,056 |
| 4-K09 | 0,012 | 0,854 | 0,167 | 0,629 | 0,927 |
| 4-K10 | 0,016 | 1,061 | 0,367 | 0,567 | 1,382 |
| 4-K11 | 0,013 | 0,725 | 0,202 | 0,426 | 1,486 |
| 4-K12 | 0,019 | 0,974 | 0,154 | 0,847 | 1,122 |
| 4-K13 | 0,014 | 0,796 | 0,262 | 0,433 | 1,616 |
| 4-K14 | 0,023 | 1,054 | 0,126 | 1,165 | 0,987 |
| 4-K15 | 0,010 | 0,720 | 0,126 | 0,577 | 0,895 |
| 4-K16 | 0,011 | 0,822 | 0,282 | 0,441 | 1,286 |
| 4-K17 | 0,016 | 1,433 | 0,496 | 0,766 | 1,067 |
| | | | | srednja vrijednost | 1,182 ± 0,247 |



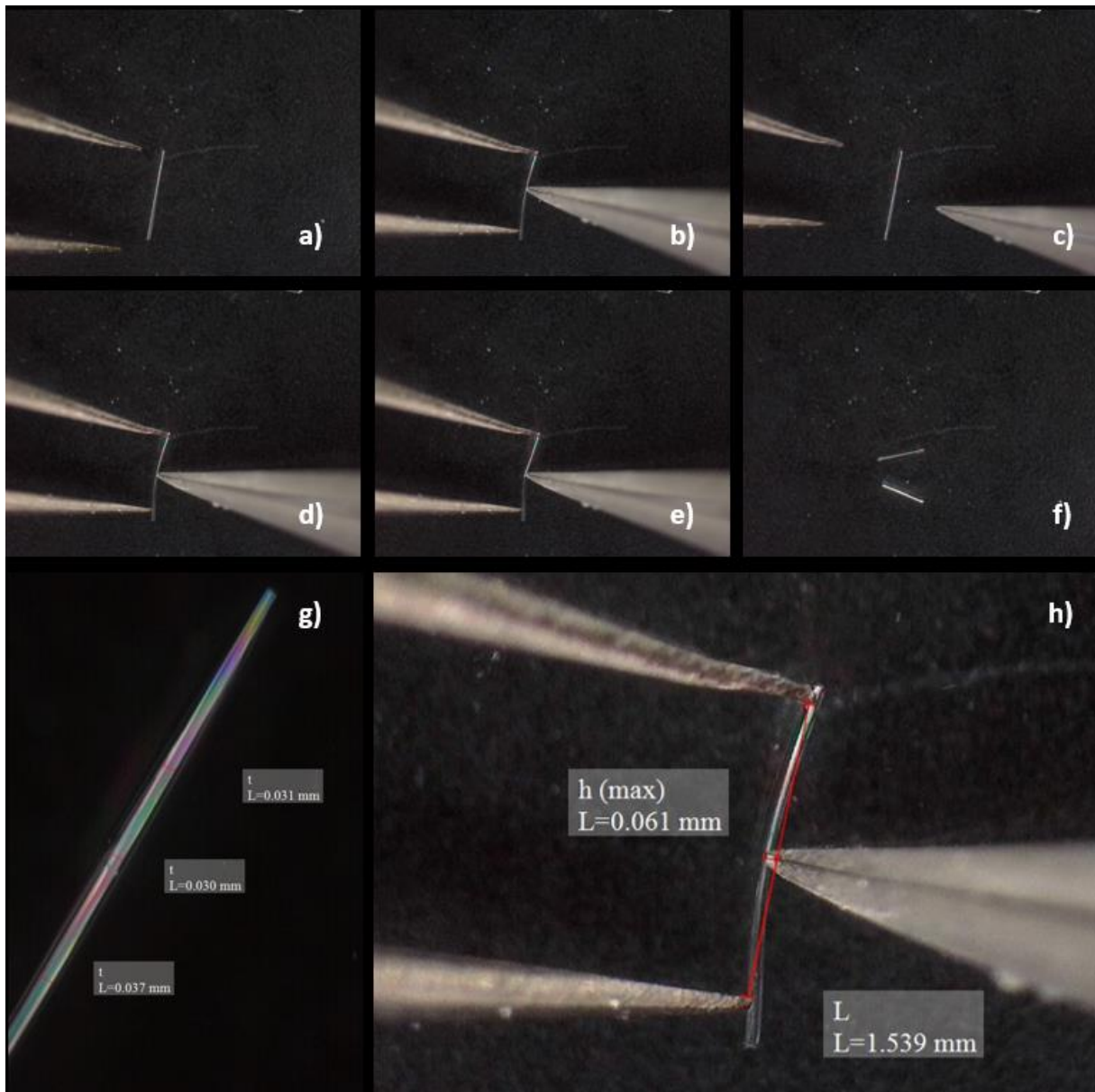
Slika D33. Eksperiment savijanja uzorka kristala **4-K03** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($100/\bar{1}00$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



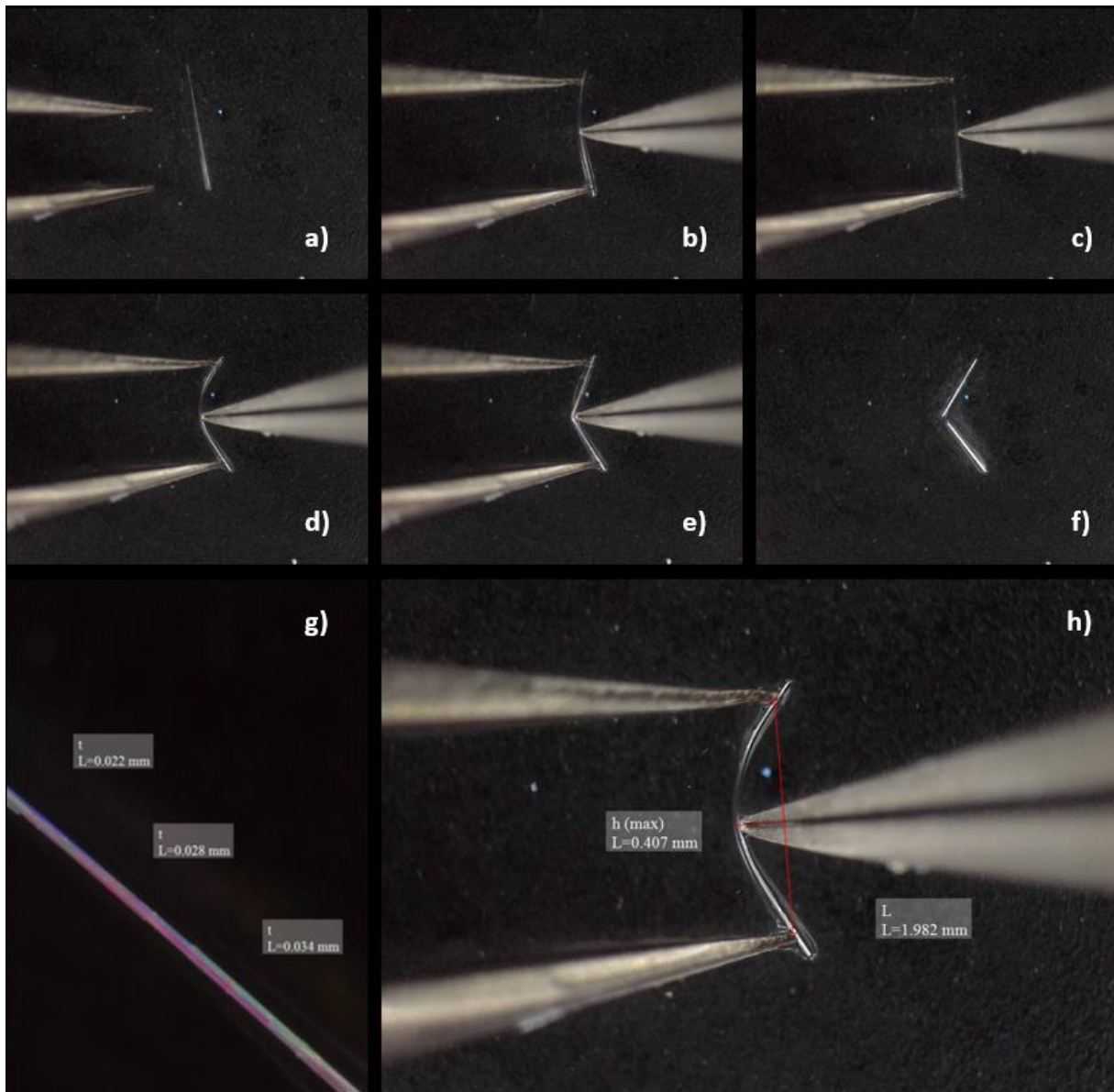
Slika D34. Eksperiment savijanja uzorka kristala **4-K17** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, $h(\max)$. Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



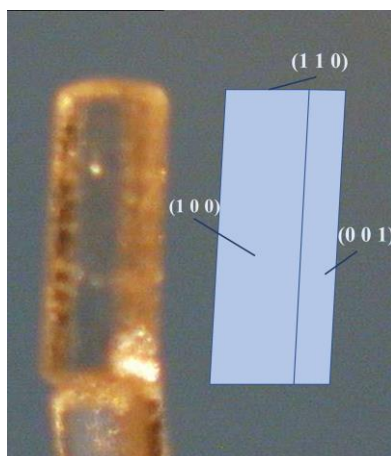
Slika D35. Indeksirane plohe kristala spoja 5



Slika D36. Eksperiment savijanja uzorka kristala **5-K07** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($100/\bar{1}00$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



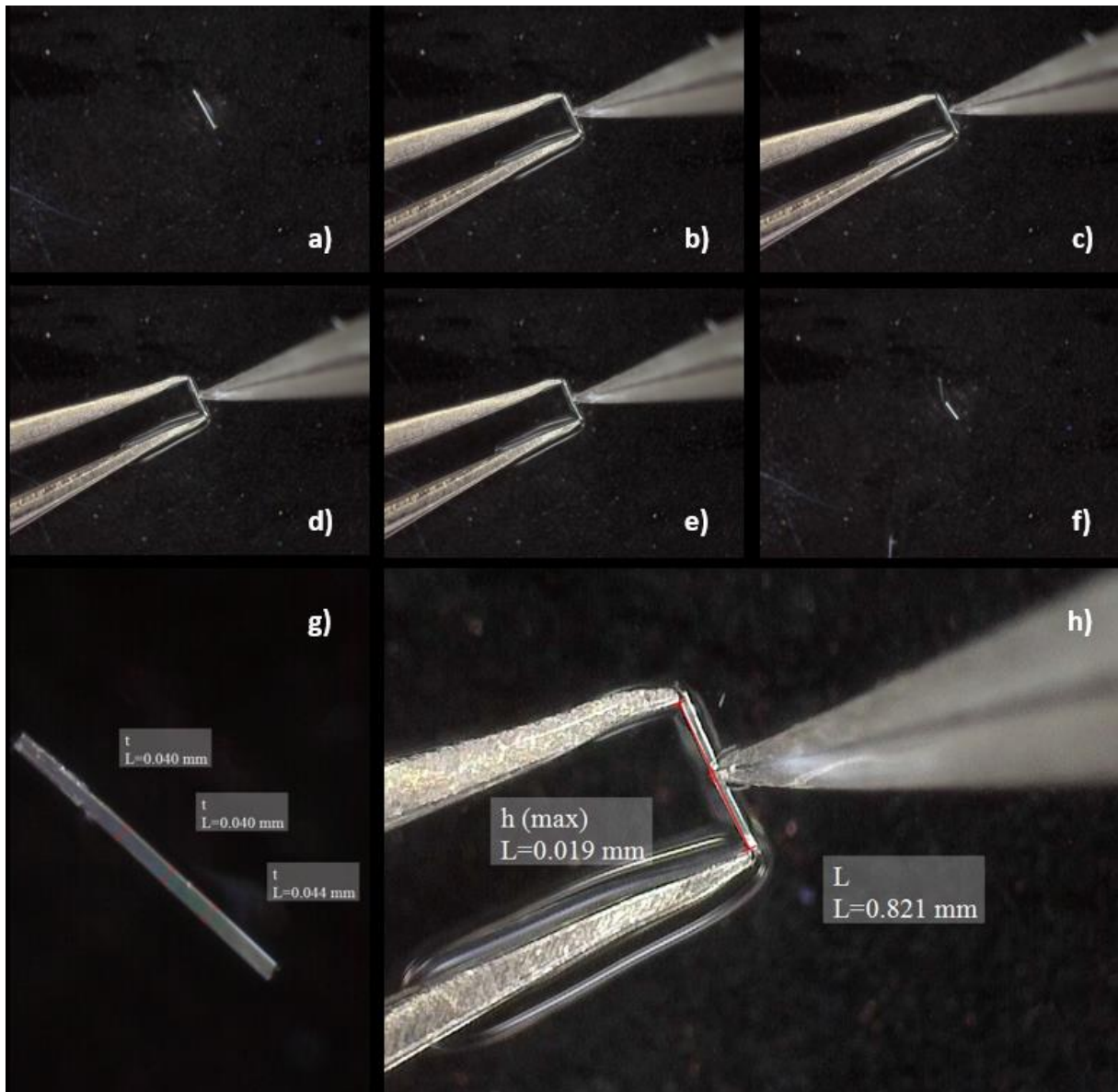
Slika D37. Eksperiment savijanja uzorka kristala **4-K18** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$). Lagano elastično savijanje i zatim relaksacija (a-c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d-f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala – t , (h) duljina kristala – L i maksimalni pomak – h (max). Slike a)-f) i h) su snimljene s povećanjem od 50 puta, slika g) je snimljena s povećanjem od 200 puta.



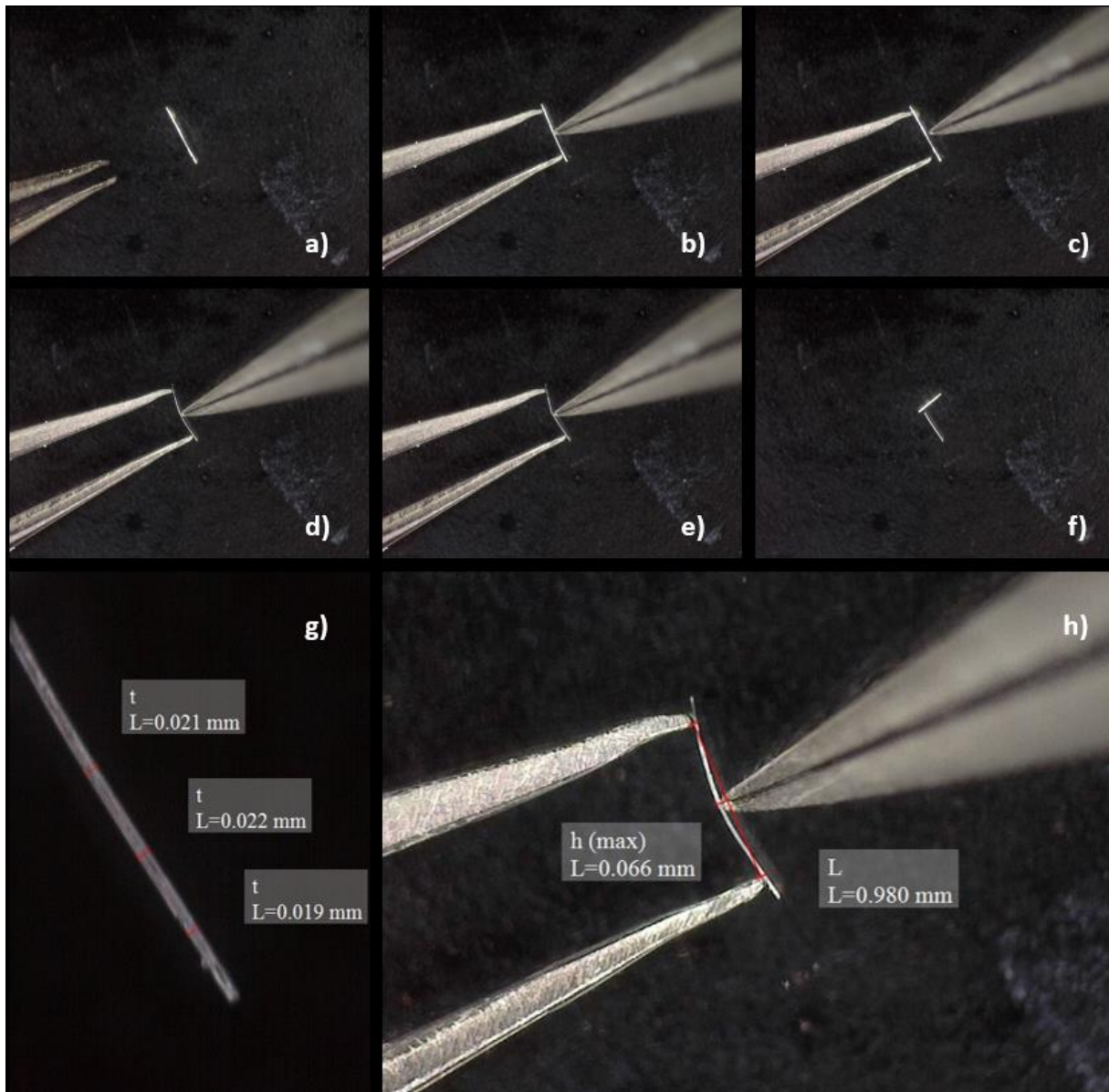
Slika D38. Indeksirane plohe kristala spoja **6**

Tablica D10. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na petnaest različitih uzoraka kristala spoja **6**, sedam uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ($001/00\bar{1}$) (**6-K01** – **6-K07**) i osam uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ($100/\bar{1}00$) (**6-K08** – **6-K15**).

| Uzorak | \bar{t} / mm | L / mm | h_{max} / mm | R / mm | ε / % |
|--------------------|----------------|----------|----------------|----------|----------------------|
| 6-K01 | 0,045 | 0,996 | 0,012 | 10,340 | 0,218 |
| 6-K02 | 0,066 | 1,259 | 0,022 | 9,017 | 0,366 |
| 6-K03 | 0,032 | 0,772 | 0,015 | 4,974 | 0,325 |
| 6-K04 | 0,037 | 1,076 | 0,014 | 10,344 | 0,179 |
| 6-K05 | 0,041 | 0,821 | 0,019 | 4,444 | 0,465 |
| 6-K06 | 0,050 | 0,726 | 0,010 | 6,593 | 0,379 |
| 6-K07 | 0,027 | 0,794 | 0,013 | 6,068 | 0,220 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,307± 0,105 |
| 6-K08 | 0,035 | 0,873 | 0,042 | 2,289 | 0,757 |
| 6-K09 | 0,022 | 0,955 | 0,094 | 1,260 | 0,886 |
| 6-K10 | 0,059 | 0,574 | 0,012 | 3,438 | 0,863 |
| 6-K11 | 0,024 | 0,816 | 0,047 | 1,794 | 0,678 |
| 6-K12 | 0,035 | 0,615 | 0,025 | 1,904 | 0,911 |
| 6-K13 | 0,017 | 0,513 | 0,042 | 0,804 | 1,078 |
| 6-K14 | 0,021 | 0,980 | 0,066 | 1,852 | 0,558 |
| 6-K15 | 0,041 | 0,617 | 0,020 | 2,389 | 0,865 |
| srednja vrijednost | | | | | 0,824 ± 0,158 |



Slika D39. Eksperiment savijanja uzorka kristala **6-K05** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ($001/00\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



Slika D40. Eksperiment savijanja uzorka kristala **6-K14** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala, t , (h) duljina kristala, L , i maksimalni pomak, h (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.

8. Popis literature

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, 1989, Amsterdam
2. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342.
3. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12400.
4. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2017) 2957-2967.
5. L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254.
6. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65.
7. M. Đaković, M. Borovina, M. PISAČIĆ, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801.
8. V. Barbarić, *Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kadmijevih(II) kompleksa s odabranim oksimima – od strukture do elastičnih svojstava*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017
9. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 108–300.
10. P. G. Huray, *Maxwell's equations*, Wiley, Hoboken, 2010, str. 57–58.
11. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Raman, *Crystal engineering*, a textbook, 3rd ed. Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011.
12. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011) 1637–1641.
13. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, 2005, str. 478.
14. M. Borsari, Cadmium: *Coordination Chemistry*, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2014, str. 1–16.
15. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
16. X. Chen, B. Ye, M. Tong, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 545–565.
17. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.
18. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **12** (2010) 2296–2314.

19. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecular Crystals*, Cornell University Press, Ithaca, 1939.
20. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1984.
21. R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, California, 1964, str. 30
22. C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem.–Eur. J.* **12** (2006) 2222–2234.
23. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005), 3945–3947.
24. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006), 2720–2731.
25. R. Devarapalli, S. B. Kadambi, C.-T. Chen, G. R. Krishna, B. Kammari, M. J. Buehler, U. Ramamurty, C. M. Reddy, *Chem. Mater.* **31** (2019) 1391-1402.
26. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. Gunguly, G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9912-9921.
27. Y. Zhang, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 10512–10518.
28. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219 – 220.
29. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, P. D. Chopade, J. Desper, *Dalton Trans.* **40** (2011) 12160–12168.
30. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
31. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Cryst. Eng. Comm.* **27** (2000) 1–6.
32. S. Timoshenko, *Strength of materials*, D. Van Nostrand Company, 1940, New York
33. B. Bhattacharya, A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reinmann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 5557 –5561.

Sažetak

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Elastičnost kristala kadmijevih(II) polimera s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima

Lea Čolakić

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno–matematički fakultet

Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvatovac 102a

Zagreb, Hrvatska

U okviru ovog rada sintetizirani su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s oksimskim derivatima piridina kao ligandima. Priređeno je 6 koordinacijskih spojeva, tri nova: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**), kojima je eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena kristalna struktura, i tri čija je struktura otprije poznata u literaturi: $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**) i $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**). Spojevi su pripremljeni na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom te sintezom uz tehniku nadslojavanja, a okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, metodama termičke analize te difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku.

Kristali priređenih spojeva pokazali su se prilagodljivima na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja uslijed kojeg daju elastičan odziv koji je i kvantificiran. Uočeno je da se stupanj elastičnosti kristala može kontrolirati promjenom halogenidnog iona, ali i promjenom piridinkarboksimskog liganda. Također je utvrđeno da stupanj savitljivosti ovisi i o tome na koji par ploha igličastog kristala se mehanička sila primjenjuje. Opaženi fleksibilni odzivi korelirani su s jakošću i usmjerenošću međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnim strukturama priređenih spojeva.

Ključne riječi: fleksibilni kristali, mehanička fleksibilnost, koordinacijski polimeri, kristalno inženjerstvo, vodikove veze

Summary

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Elasticity of cadmium(II) polymer crystals with halide and pyridinecarboxime ligands

Lea Čolakić

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry

Division of General and Inorganic Chemistry, Horvatovac 102a,

Zagreb, Croatia

This research presents synthesis of coordination polymers of cadmium(II) halides with oxime derivatives of pyridine. Six compounds were examined, three newly prepared: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**3**), whose crystal structures were determined within the scope of this work, and three already known from the literature, $[\text{CdCl}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**5**) and $[\text{CdI}_2(4\text{-Hoxpy})_2]_n$ (**6**). The compounds were prepared by classical solution synthesis and by layering technique, and characterized by infrared spectroscopy, thermal methods and powder X-ray diffraction.

Crystals of the prepared coordination polymers were found to be adaptable to the application of the external mechanical force, and the extent of the observed elastic response was quantified. Furthermore, it was found that the extent of elasticity can be controlled by the exchange the halide anions as well as the pyridinecarboxime ligand. Moreover, the extent of elasticity also depends on which pair of the crystal faces the mechanical force is applied to. The observed flexible responses were correlated with structural features, primarily the strength and direction of intermolecular interactions achieved in the crystal structures of the prepared compounds.

Keywords: flexible crystals, mechanical flexibility, coordination polymers, crystal engineering, hydrogen bonds

Zahvale

Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković na ukazanom povjerenju i prilici za provođenje ovog istraživačkog rada. Hvala Vam za sve savjete, smjernice i prijedloge pri pisanju ovog rada, te što se mladom entuzijastu omogućili da taj entuzijazam usmjeri k stjecanju kritičkog razmišljanja i istraživačkog iskustva. Iz našeg prvog razgovora bilo mi je jasno da Vam je od srca stalo da me naučite što više i što bolje, te da su sve Vaše kritike dobronamjerne. Pokazali ste mi da u životu nekada stvari teku glatko, a ponekad se dogodi nešto neočekivano, ali je važno znati kako reagirati i problem pretvoriti u priliku. Veliko Vam hvala na požrtvornosti, zbog koje niti potres, niti koronavirus nisu zaustavili naše istraživanje.

Zahvaljujem se i svojoj neposrednoj voditeljici Mateji Pisačić, mag. chem. koja mi je uvelike pomogla pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada, te me upoznala sa svim čarima Worda. Hvala na nesebičnom strpljenju, podršci i pomoći kada je god ona bila potrebna, te hvala na utješnim razgovorima oko studentskih obaveza. Hvala što ste uvijek vjerovali u mene.

Hvala cjelokupnoj obitelji što su uvijek bili uz mene te me poticali i bodrili u životu, posebno mami i baki, mojim najdražim kemičarkama. Želim se zahvaliti svojim roditeljima, koji su mi omogućili da svoje vrijeme maksimalno posvetim znanosti i fakultetu te bratu Svenu koji mi je istrenirao živce upravo za ovakve stvari. Bez vas ovo ne bi bilo moguće.

Dora, Tea i Vedrane, hvala vam za svaki smiješak koji ste izazvali. Hvala za svaku kavu, ručak i savjet u pauzu od akademskih obaveza. Zbog vas sam bolji kemičar.

Bernarde, hvala ti za svaki razgovor na kraju ulice i što si me nesvjesno uveo u online svijet.

Delornea, svaki sastanak s tobom je melem za srce i dušu. Iako se ne čujemo često, želim da znaš da ćeš uvijek imati posebno mjesto u mom srcu. Naučila si me da svaka osoba ima nešto posebno. Zbog tebe sam bolja osoba.

Anto, hvala ti za svaku suzu koju je upilo tvoje rame. Hvala ti za veliku podršku u svemu ovome. Hvala ti što si mi pokazao koliko vrijedim.

Zahvaljujem cijeloj ekipi u Plivinom Institutu za istraživanje i razvoj, odjelu fizikalne karakterizacije što su zaiskrili moju ljubav prema kemiji.

Životopis

Lea Čolakić rođena je 1998. godine u Zagrebu gdje pohađa i završava osnovnu školu. Upisuje prirodoslovno-matematički smjer Gimnazije Lucijana Vranjanina, te tijekom srednjoškolskog obrazovanja odrađuje učeničku praksu u Plivinom Institutu za istraživanje i razvoj, gdje nakon završetka gimnazije dobiva i studentski posao. Nakon završene gimnazije upisuje preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Tijekom studija sudjeluje u popularizaciji znanosti na Otvorenim danima Kemijskog odsjeka (2017.-2019.), te je tijekom cijelog preddiplomskog studija dobitnica državne STEM stipendije. Po završetku preddiplomskog studija namjerava upisati istraživački sveučilišni diplomski studij na istom fakultetu.

Tijekom studija sudjeluje u radu HRZZ projekta „*From form to function: Mechanically flexible crystalline materials with controllable responses*“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković u sklopu kojeg obavlja i radnu praksu.

Dosada je sudjelovala na 6. Simpoziju studenata kemičara (2019.) i međunarodnom skupu, XIII. susretu mladih kemijskih inženjera (2020.) s usmenim priopćenjima.