

Fleksibilnost jediničnih kristala koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom

Badurina, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:274987>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Valentina Badurina

**FLEKSIBILNOST JEDINIČNIH KRISTALA
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA
BAKROVIH(II) HALOGENIDA S
3-NITROPIRIDINOM**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Mladena Borovine.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehničkim odzivom (IP-2019-04-1242).

Zahvale

Hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković na strpljenju, volji i spremnosti za rješavanjem svih problema koji su nailazili te na ohrabrujućim razgovorima.

Hvala neposrednom voditelju dr. sc. Mladenu Borovini na ukazivanju na bitne stvari kako u vezi diplomskog rada, tako i izvan njega te na prikazivanju stresnih situacija manje stresnima.

Hvala timu iz labosa 111 na ugodnoj radnoj atmosferi i opuštajućim razgovorima uz koje se kristali bolje svijaju.

Hvala mami Draženki na nesebičnosti, trudu i dopiranjem do mene na način kako samo mama zna.

Hvala tati Tomislavu na razumijevanju za koje nisu potrebne riječi, na pronalaženju ljepote u svakodnevici i našim glazbenim izletima.

Hvala bratu Marinu na entuzijastičnim znanstvenim razgovorima, promišljanjima i iskrenosti.

Hvala baki Mandi na sponzorstvu te pruženoj ljubavi, razumijevanju i podršci tijekom studiranja.

Hvala Filipu, mojem dečku i najboljem prijatelju na konstantnom bodrenju i energiji dok je ja više nisam imala.

Hvala cimerici Tajni na naizgled malim mudrostima spoznanim iz zanimljivih razgovora uz manikure i na finoj hrani.

Hvala Ani i Amandi na vedrini i poduzetnosti koja je i mene gurala naprijed, ali i na opuštajućoj tišini kad je ona bila potrebna.

Hvala Dubravki, Matei i Loreni na unošenju veselja u studiranje i na brojnim anti-stres terapijama uz čajeve i kave.

Hvala Nataliji i Sonji na dugogodišnjem prijateljstvu koje, protezanjem kroz naše raznolike interese, oplemenjuje moj pogled na svijet.

Sadržaj

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kristalno inženjerstvo	3
2.1.1. Vodikova veza	4
2.2. Bakar	6
2.2.1. Bakrovi(II) halogenidi	7
2.2.2. Jahn-Tellerova deformacija	8
2.3. Mehanička svojstva kristala	9
2.3.1. Organski kristali	10
2.3.2. Metalo-organski kristali	12
2.4. CSD baza	14
2.4.1. 3-nitropiridin	14
2.4.2. Spojevi bakrova(II) iona s kloridnim i bromidnim ionima	15
2.4.3. Vodikove veze nitro skupine	16
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali i metode	18
3.2. Otopinska sinteza	20
3.2.1. Sinteza dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II) $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1)	20
3.2.2. Sinteza dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2)	20
3.3. Priprava monokristala diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1), metodom tekućinske difuzije	20
3.4. Priprava monokristala dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2), metodom tekućinske difuzije	23
3.5. Ispitivanje odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile	26
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Osvrt na sintezu	28
4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku i određivanje kristalne strukture	31
4.2.1. Struktura $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1)	31
4.2.2. Struktura $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2)	33
4.3. Infracrvena spektroskopija	36

4.4. Termička analiza.....	36
4.5. Odziv jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile	37
4.5.1. <i>Kvantifikacija svijanja</i>	37
4.5.2. <i>Korelacija kristalne strukture i fleksibilnosti kristala.....</i>	43
§ 5. ZAKLJUČAK.....	48
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	49
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	50
§ 8. DODATAK	XV
8.1. Rendgenska strukturna analiza.....	xv
8.2. Infracrvena spektroskopija	xvii
8.3. Termička analiza.....	xviii
8.4. Odziv jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile	xix
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

FLEKSIBILNOST JEDINIČNIH KRISTALA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S 3-NITROPIRIDINOM

Valentina Badurina

Većina danas poznatih kristala je nesavjetljiva, no neki molekularni kristali ipak pokazuju svojstvo savjetljivosti. Po uzoru na njih sintetizirani su koordinacijski polimerni spojevi $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) iz odgovarajućih bakrovih(II) halogenida i 3-nitropiridina otopinskom sintezom i metodom tekućinske difuzije uz variranje otapala: metanola, etanola, izopropanola i acetona. Priređeni spojevi su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom, metodama termičke analize i difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, te im je određena je molekularna i kristalna struktura difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku. Ispitan je odziv igličastih monokristala na primjenu vanjske mehaničke sile te je ustanovljeno da se kristali spoja **1** i **2** mogu elastično saviti po dva različita para nasuprotnih ploha koji se pružaju u smjeru izduženosti kristala. Elastičan odziv kristala oba spoja je kvantificiran. Uspoređene su međumolekularne interakcije te je ustanovljeno da jače međumolekularne interakcije kao i njihova tendencija izotropiji u smjerovima ortogonalnim na smjer izduženja kristala pogoduju elastičnoj fleksibilnosti istraženih spojeva.

(70 stranica, 40 slika, 10 tablica, 36 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

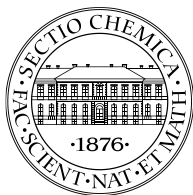
Ključne riječi: bakrovi(II) halogenidi, fleksibilni kristali, koordinacijski polimeri, 3-nitropiridin

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
Neposredni voditelj: dr. sc. Mladen Borovina

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
 2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 24. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

FLEXIBILITY OF SINGLECRYSTALS OF COPPER(II) HALOGENIDE COORDINATION COMPOUNDS WITH 3-NITROPYRIDINE

Valentina Badurina

The majority of crystals known today are inflexible but some cases show otherwise. Having in mind the structural characteristics of those crystals, coordination polymers of $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) and $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) were synthesized via solvent-layering using different solvents: methanol, ethanol, isopropanol, and acetone. Molecular and crystal structures of compounds **1** and **2** were determined by singlecrystal X-ray diffraction analysis. The compounds were further analyzed using infrared spectroscopy, thermal methods, and powder X-ray diffraction. Acicular singlecrystals of both compounds were subjected to mechanical force upon which they gave different elastic responses. Compound **1** and **2** crystals have two-dimensional flexibility that differs. The elasticity of both flexible crystals was quantified. Intermolecular interactions, which are an important feature when it comes to elastic crystals, were compared between both crystal structures. The observed difference in hydrogen bonding is potentially the reason behind the different elastic properties of the crystals of **1** and **2**.

(70 pages, 40 figures, 10 tables, 36 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: copper(II) halogenides, coordination polymers, flexible crystals, 3-nitropyridine

Mentor: Dr. sc. Marijana Đaković, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. sc. Mladen Borovina

Reviewers: :

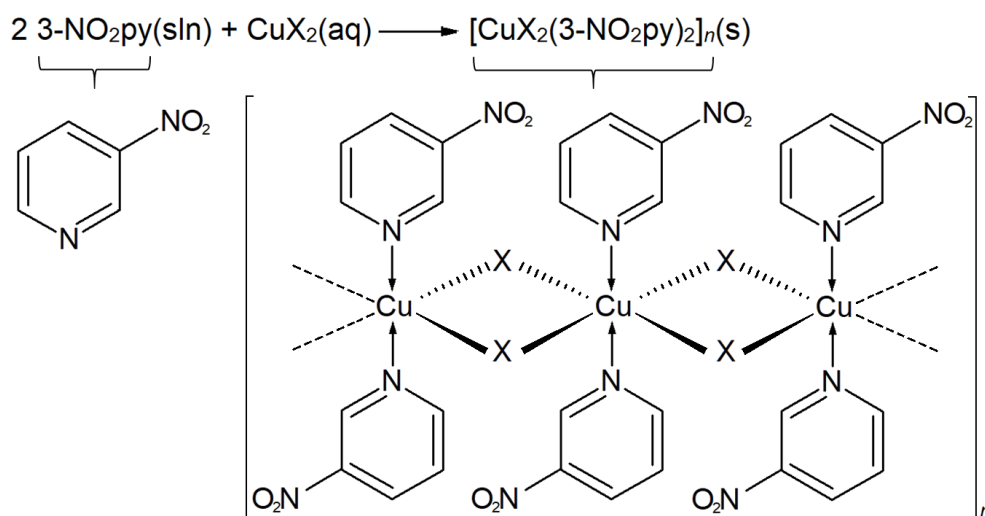
1. Dr. sc. Marijana Đaković, Associate Professor
 2. Dr. sc. Sanda Rončević, Associate Professor
 3. Dr. sc. Ivan Kodrin, Assistant Professor
- Substitute: Dr. sc. Željka Soldin, Professor

Date of exam: February 24th 2020

§ 1. UVOD

Kristali su dugo smatrani nesavrtljivima, no u slučaju nekih molekulskih kristala je ipak ustanovljeno da mogu pokazivati svojstvo plastičnog ili elastičnog savijanja. Kod organskih kristala do sada je opisano više takvih primjera,^{1,2} dok su metalo-organski spojevi čiji kristali pokazuju fleksibilan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile za sada malobrojni. Svojstvo elastične savitljivosti kristala je pronađeno i opisano kod 0D spoja bakrova(II) acetylacetonata kod kojeg su molekule povezane jakim anizotropnim međumolekulskim interakcijama stvarajući 1D supramolekulske strukture koje se dalje povezuju međusobno slabim disperzijskim interakcijama.³ Pronađeno je da fleksibilne kristale tvore i koordinacijski spojevi kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima. Kod njih je, kao moguća strukturna karakteristika odgovorna za fleksibilan odziv kristala, istaknuto postojanje kratke „4 Å“ osi između monomernih jedinica, okomito na koju se protežu slabije međumolekulske interakcije koje stabiliziraju strukturu.⁴

U okviru ovog rada bit će sintetizirani jedinični kristali polimernih koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ i $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ metodom tekućinske difuzije, iz odgovarajućih bakrovih(II) halogenida i 3-nitropiridina (Slika 1). Da bi se na kristalima učinkovito ispitala elastičnost, potrebno je pripremiti kristale igličastog habitusa. Kristal izraste takav kad je relativna brzina rasta kristala u jednom smjeru puno veća od brzine rasta u ostala dva smjera, što ovisi o kristalnoj strukturi.⁵ Na habitus kristala se može utjecati i vanjskim uvjetima pa će biti isprobane sinteze pri različitim temperaturama i u više otapala. Bakrovi(II) halogenidi (klorid i bromid), koji su osnova sinteze željenih spojeva, tvore polimerne 1D lančaste strukture.⁶ Po uzoru na polimerne lance kadmijevih(II) halogenida, u kojima su na kadmijev(II) ion koordinirana dva halogenpirazinska liganda, bit će sintetizirani strukturno slični polimerni spojevi bakrova(II) halogenida s 3-nitropiridinskim ligandima. Bit će ispitana mogućnost 3-nitropiridina za stvaranjem slabih vodikovih veza i njihov utjecaj na prisustvo fleksibilnosti.

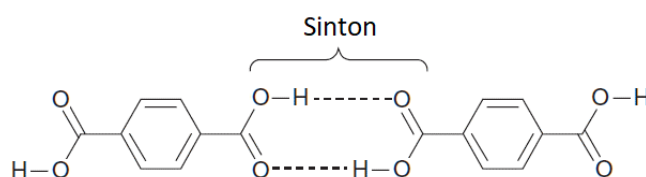


Slika 1. Sinteza polimernih koordinacijskih spojeva $[\text{CuX}_2(\text{3-NO}_2\text{py})_2]_n$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) iz odgovarajućeg bakrova(II) halogenida (CuX_2) i 3-nitropiridina (3- NO_2py), pri čemu su isprobana različita otapala (sln) za 3-nitropiridin: metanol, etanol, izopropanol i aceton.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je znanstvena disciplina koja se bavi dizajnom i sintezom molekulskih krutina iz neutralnih ili ionskih građevnih jedinica koristeći međumolekulske interakcije.⁷ Razne tehnike koje pritom koristi uključuju određivanje kristalne strukture, analizu postojećih kristalnih struktura, izvlačenje relevantnih informacija o kristalnim strukturama iz prikupljenih podataka, osmišljavanje novih kristalnih struktura i sam kristalizacijski eksperiment.⁸ Kristalno inženjerstvo je od velike važnosti za supramolekulsku kemiju, jer obuhvaća znanja i alate potrebne za izgradnju supramolekula (kristala) željenih svojstava. Srž supramolekule čine supramolekulski sintoni, motivi koji obuhvaćaju fragmente molekula i međumolekulske interakcije između njih (Slika 2). Molekule se preko sintona mogu povezivati u jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske strukture pri čemu je važna postojanost sintona u različitim supramolekulskim okruženjima, odnosno njegova robusnost.⁹ Dovoljno robusni sintoni moći će se prepoznati u jednoj strukturi i dizajnirati u drugoj strukturi po uzoru na prethodnu te će na taj način omogućavati predviđanje kristalne strukture.¹⁰ U kristalnom inženjerstvu, gdje se želi dobiti struktura određene geometrije, važno je utvrditi koji prekursori će ući u reakciju kako bi se ostvarile željene međumolekulske interakcije i dobili prikladni supramolekulski sintoni. Supramolekulska retrosinteza napredovala je zbog mogućnosti pretrage načina na koje se međumolekulska veza ostvaruje u kristalima te je njeno planiranje moguće uvidom u kristalografske baze, poput Cambridge Structural Database (CSD), u kojima su takva znanja pohranjena. Ukoliko sličnost na molekulskoj razini dovodi do sličnosti u kristalnom pakiranju, u smislu stvaranja sličnih sintona, mogu se predvidjeti kristalne strukture koje tvore ostale slične molekule.¹¹

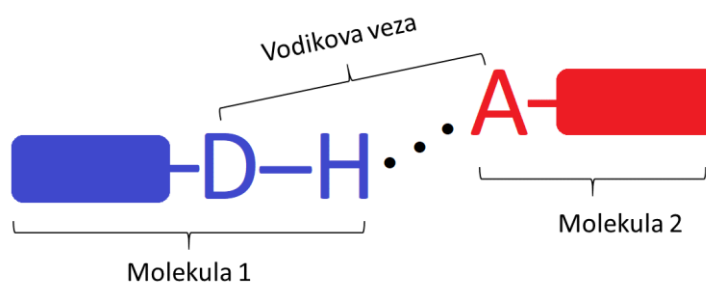


Slika 2. Sinton između dimera karboksilne kiseline.

Kod izgradnje supramolekule važan je 3D izgled molekule i sve interakcije koje bi ta molekula mogla ostvarivati. Međumolekulske interakcije mogu se podijeliti na neusmjeravajuće (izotropne) i usmjeravajuće (anizotropne), a njihov kombinirani doprinos je važan za cjelokupnu strukturu. Izotropne interakcije su kratkog doseg i odgovorne su za gusto pakiranje. To su primjerice van der Waalove interakcije, slabe C···C, C···H i H···H interakcije. Anizotropne interakcije su dugog doseg i često su jače od izotropnih. Prioizlaze iz specifične elektronske distribucije oko atoma koji u njima sudjeluju i važne su za izgradnju supramolekulskih sustava pa se često koriste u kristalnom inženjerstvu.¹² Tipični primjeri anizotropnih interakcija su vodikova i halogenska veza te π - π interakcije.

2.1.1. Vodikova veza

Vodikova veza je jaka i usmjeravajuća interakcija pretežito elektrostatske prirode, koja može biti međumolekulska ili unutarmolekulska. Njom je obuhvaćena udaljenost između dva elektronegativna atoma (ili skupine bogate elektronima) između kojih se nalazi atom vodika kovalentno vezan za jednog od njih (Slika 3). Jačina vodikove veze ovisi o duljini veze, kutu i elektronegativnosti atoma te se tako vodikove veze mogu podijeliti na slabe, jake i vrlo jake (Tablica 1). Vodikove veze su uglavnom slabije od kovalentnih veza, s nekoliko izuzetaka gdje su donor i akceptor vodikove veze izrazito elektronegativni atomi (fluor, kisik i klor) ili je jedna od komponenata vodikove veze ionska (energija interakcije do 190 kJ mol⁻¹). Slabe vodikove veze su jače od van der Waalovih interakcija (< 8 kJ mol⁻¹).¹³ Duljina vodikove veze obrnuto je proporcionalna kutu kojeg opisuje. Atom vodika koji se nalazi između donorskog i akceptorskog atoma (ili skupine bogate elektronima) zasjenjuje utjecaj elektronskog omotača jednog elektronegativnog atoma na drugi elektronegativni atom i omogućuje tim atomima da budu postavljeni što bliže. Jake vodikove veze koje imaju kut blizu ili jednako 180 ° tako mogu imati duljinu manju od zbroja van der Waalovih radijusa prisutnih atoma, dok slabe vodikove veze veće duljine mogu dosta odstupati od linearnosti. Vodikova veza utječe i na duljinu kovalentne veze koju obuhvaća tako da se kovalentna veza produljuje jer akceptorski atom odvlači vodikov atom od donorskog atoma.

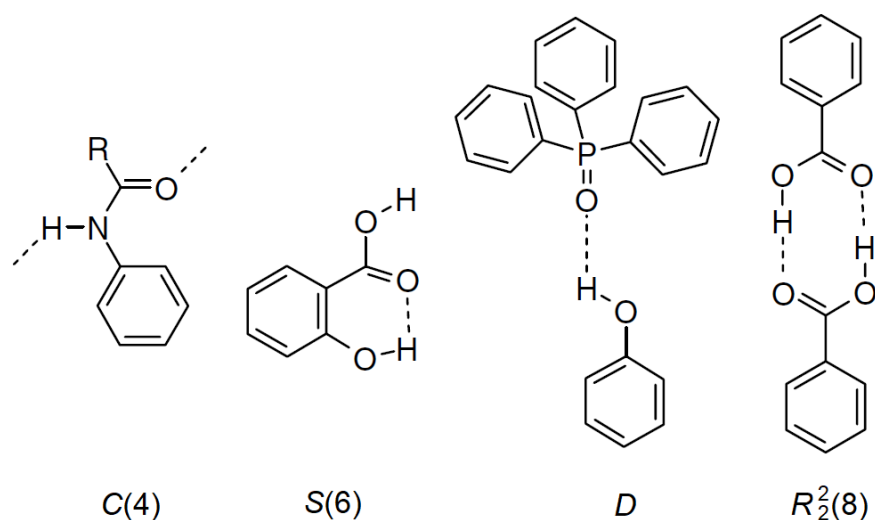


Slika 3. Shema vodikove veze. Donor (D) i akceptor (A) su elektronegativni atomi.

Tablica 1. Okvirni parametri vodikovih veza različite jakosti.

Vodikova veza	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$d(\text{D-H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$
Slaba	10–50	3,0–4,5	90–180
Jaka	50–100	2,5–3,0	130–180
Vrlo jaka	>100	2,2–2,5	175–180

Pri opisivanju ponašanja vodikovih veza, važno je spomenuti njihov kooperativni utjecaj. Nastajanje jedne vodikove veze dovodi do polarizacije susjednih molekula, čime se stimulira nastajanje sljedeće vodikove veze što rezultira stvaranjem agregata različite dimenzionalnosti. Ponavljajući motivi koji nastaju se opisuju *graf-set* oznakama tipa $G_d^a(n)$, u kojima je opisana vrsta motiva (G) broj akceptora (a), donora (d) i ukupan broj atoma koji sudjeluju u pojedinom motivu (n). Vrste motiva mogu biti prstenaste strukture (R), beskonačni lanci (C), unutarmolekulske vodikove veze (S) i aciklički dimeri ili ostale diskretne strukture (D). Ukoliko je broj akceptora (a) i donora (d) vodikove veze jednak jedan, te se oznake ne bilježe. Također se ne bilježi ukupan broj atoma koji sudjeluju u pojedinom motivu (n) za slučajeve diskretnih struktura (D) sa samo jednom vodikovom vezom (Slika 4).¹⁴ U tako nastalim agregatima, zbog prijenosa naboja kroz vodikove veze, energija vezanja svih vodikovih veza veća je od zbroja energija pojedinačnih vodikovih veza i stabilizacija supramolekulske strukture je veća.



Slika 4. Primjeri različitih sintona s pripajućim *graf-set* oznakama. Slika je preuzeta iz: J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, str. 477.

2.2. Bakar

Bakar (Cu) je element prve prijelazne serije, atomskog broja 29 i relativne atomske mase 63,546 g mol⁻¹. Ubraja se u 11. skupinu periodnog sustava elemenata i ima elektronsku konfiguraciju [Ar]4s¹3d¹⁰. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s prostorno centriranom rešetkom. Bakar je savitljiv i kovak metal crveno-smeđe boje gustoće 8,96 g cm⁻³ i tališta 1085 °C. U prirodi ga se može naći raspršenog u elementarnom stanju, no rijetko, stoga se pretežito dobiva iz ruda, kojih je poznato oko 240. Uobičajeni mineral iz kojeg se dobiva bakar je halkopirit (CuFeS₂), no ima ga i u ostalim sulfidnim (kovelit, halkozin, bornit), oksidnim (kuprit) i karbonatnim (malahit, azurit) rudama.

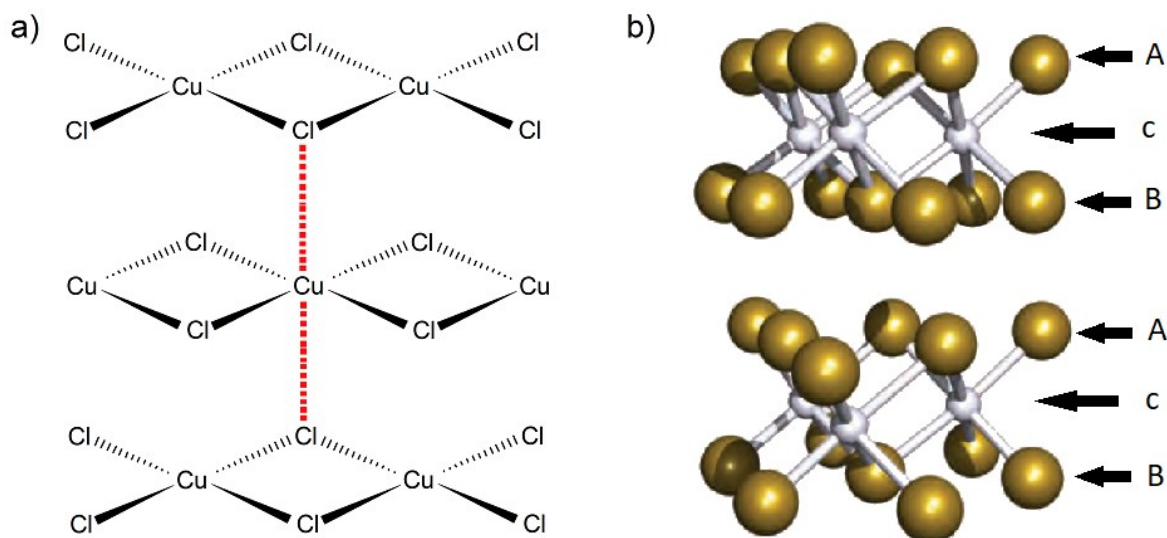
Bakar je najmanje reaktivan metal prve prijelazne serije. Zbog visokog standardnog redukcijskog potencijala otapa se samo u oksidirajućim kiselinama: dušičnom kiselinom svih koncentracija i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom te u kalijevom cianatu ili otopini amonijaka uz prisustvo kisika. U spojevima je bakar uglavnom prisutan u obliku iona bakra(I) (dijamagnetični, d¹⁰) i bakra(II) (paramagnetični, d⁹), no postoje još i spojevi iona bakra(III) (paramagnetični ili dijamagnetični, d⁸) i bakra(IV) (paramagnetični, d⁷) koji se rijetko nalaze. Razmještaj liganada oko bakrova(I) iona je tetraedarski ili kvadratni, oko bakrova(II) iona

oktaedarski, oko bakrova(III) iona oktaedarski ili kvadratni te oko bakrova(IV) iona također oktaedarski.⁶

2.2.1. Bakrovi(II) halogenidi

Zagrijavanjem elementarnog bakra uz prisustvo elementarnog fluora, klora ili broma nastaje odgovarajući bakrov(II) halogenid. Bakrov(II) jodid neće moći nastati jer je jodidni anion dovoljno jak reducens da reducira bakrov(II) ion do bakrovog(I) iona pa se obrnuta reakcija neće događati. Bakrovi(II) halogenidi su ionske krutine koje otapanjem u vodi daju hidratizirane bakrove(II) ione.¹⁵

Bakrov(II) fluorid je bijela krutina strukture rutila koja je deformirana na način da su CuF_6 -jedinice izdužene. Koordinacijski broj bakrova(II) iona je 6, a fluoridnog iona 3. U prisustvu vlage se na bakrov(II) ion koordiniraju dvije molekule vode i nastaje dihidrat te kristali spoja postaju plavo obojeni. Bakrov(II) klorid također postoji u bezvodnom, obliku koji u prisustvu vlage postaje dihidrat i poprima svjetloplavu boju. Bezvodni, smeđi, tvori lančastu strukturu u kojoj su dva bakrova(II) iona povezana s dva premošćujuća kloridna iona, a struktura je toliko zbijena da kloridni ioni dvaju susjednih lanaca prodiru u koordinacijsku sferu bakrova(II) iona prvog lanca koji je tako smješten u oktaedarskom ligandnom okruženju (Slika 5). Svjetloplavi dihidrat je, s druge strane, u obliku kvadratnih molekula u kojoj su istovrsni atomi u *trans*-položaju, a molekule su orijentirane tako da kloridni ioni susjedne molekule tvore slabe međumolekulske interakcije s bakrovim(II) ionom postavljajući ga tako opet u oktaedarsko ligandno okruženje. Bakrov(II) bromid ima deformiranu strukturu kadmijeva(II) jodida. Ta struktura je slojevita i stabilizirana je slabim van der Waalsovima interakcijama. Bromidni ioni čine heksagonsku gustu slagalinu (slaganje tipa ABAB), a bakrovi(II) ioni popunjavaju polovicu oktaedarskih šupljina na način da je prvi sloj oktaedarskih šupljina u potpunosti popunjen bakrovim(II) ionima, dok je idući sloj intersticijskih šupljina nepopunjen. Takva dva tipa slojeva alterniraju, a oktaedarske CuBr_6 -jedinice u njima su spojene bridovima (Slika 5).⁶



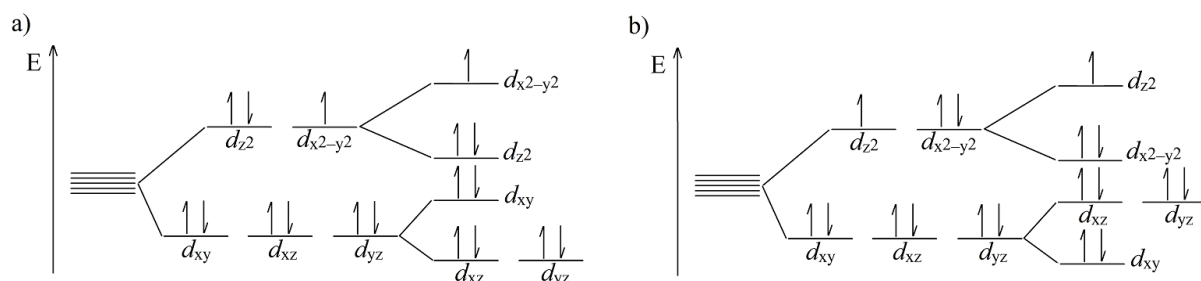
Slika 5. Kristalne strukture bakrovih(II) halogenida različite dimenzionalnosti: (a) lanaca bezvodnog bakrova(II) klorida; (b) slojeva kadmijeva(II) jodida, čijoj je strukturi AcB_AcB... analogna struktura bakrova(II) bromida. A i B su slojevi aniona, c je sloj kationa. Slika b) je preuzeta i prilagođena prema C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, Harlow, 2005, str 151.

2.2.2. Jahn-Tellerova deformacija

Najučestaliji koordinacijski broj nađen u kemiji koordinacijskih spojeva bakrova(II) iona je 6, odnosno, najpovoljniji je oktaedarski razmještaj donorskih atoma oko metalnog centra. Prema teoriji kristalnog polja se, pod utjecajem odbijanja elektrona oktaedarski raspoređenih liganda od elektrona metalnog centra, cijepaju d orbitale bakrovog atoma na način da e_g orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ imaju višu energiju od t_{2g} orbitala d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} .

Kada su e_g nivoi metalnog centra oktaedarskog kristalnog polja nejednoliko popunjeni, kao što je slučaj kod bakrova(II) iona elektronske konfiguracije $[\text{Ar}]3d^9$, javlja se Jahn-Tellerova deformacija. Do nje dolazi jer su nelinearni sustavi molekula u degeneriranom elektronskom stanju nestabilni i podložni deformaciji uslijed koje nastaje sustav niže energije, što se očituje kao snižavanje simetrije. Ako je elektronska gustoća više koncentrirana u d_{z^2} orbitali, odnosno, dva elektrona se nalaze u d_{z^2} orbitali a jedan u $d_{x^2-y^2}$ orbitali, odbijanje elektrona liganda i metalnog centra će biti veće duž z osi, odnosno, d_{z^2} orbitala će biti niže energije. Koordinacijski poliedar je tada izduženi oktaedar. S druge strane, budu li dva elektrona u $d_{x^2-y^2}$ orbitali, a jedan u u d_{z^2} orbitali, odbijanje elektrona liganda i metalnog centra će biti veće duž osi x i y , i $d_{x^2-y^2}$ orbitala će biti niže energije pa će koordinacijski poliedar biti spljošteni oktaedar (Slika 6).

Upravo se tip deformacije izduženog oktaedra može naći u velikom broju kompleksa bakrova(II) iona, na primjer u bakrovim(II) halogenidima (Tablica 2).¹⁶



Slika 6. Cijepanje d orbitala bakrova(II) kationa u oktaedarskom ligandnom polju uz Jahn-Tellerovu deformaciju koja rezultira geometrijom (a) izduženog i (b) spljoštenog oktaedra.

Tablica 2. Udaljenost ekvatorijalnih (X_e) i aksijalnih (X_a) halogenidnih liganada od središnjeg bakrova(II) iona u kompleksu geometrije izduženog oktaedra.¹⁶

	$d(\text{Cu}-X_e) / \text{Å}$	$d(\text{Cu}-X_a) / \text{Å}$
X = F	1,93	2,27
X = Cl	2,30	2,95
X = Br	2,40	3,18

2.3. Mehanička svojstva kristala

Klasična kristalografska definicija kristala kaže da je neki materijal kristal ako se njegova difrakcijska slika sastoji od oštih difrakcijskih maksimuma.¹⁷ Često se pod pojmom kristala podrazumijeva krut, lomljiv i nesavitan materijal, no pokazano je da to nije uvijek slučaj i da kristali mogu davati različite mehaničke odzive na primjenu vanjskih podražaja. Postoje kristali koji reagiraju na uređen ili neuređen način na različite vanjske podražaje: mehaničku silu, toplinu, svjetlost ili vlagu. Uređeni oblici reagiranja na nakupljeni stres su spori i događaju se kad se stres akumulira kao termalna ekspanzija s gradijentnom promjenom volumena jedinične ćelije, geometrijska izomerizacija, konformacijska promjena ili kao kooperativnost malog doseg. Otpuštanje stresa se tada očituje kao savijanje, uvijanje, ekspanzija ili listanje kristala.

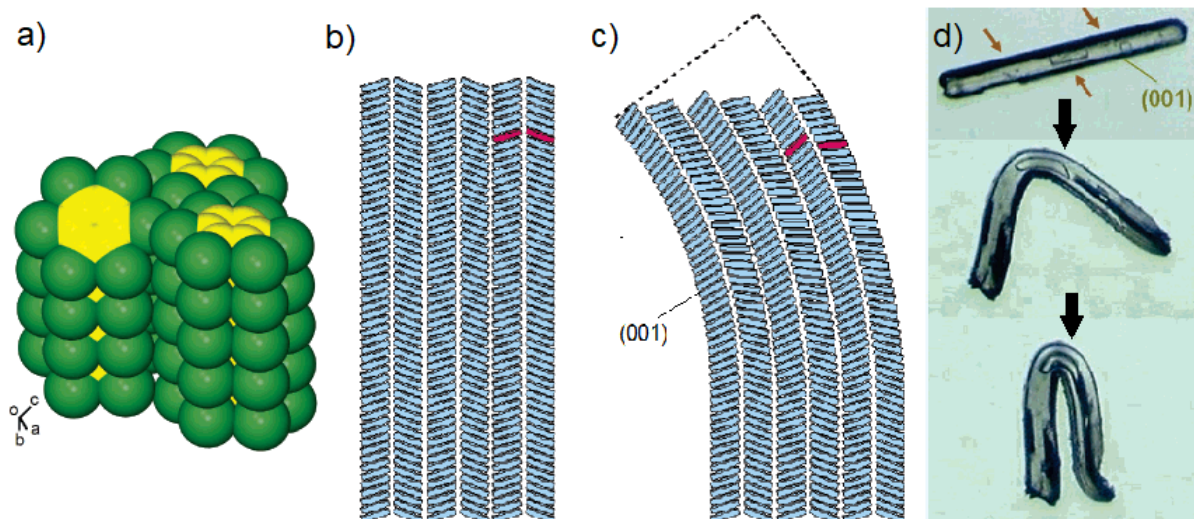
Neuređeni, stohastički načini reagiranja na nakupine stresa se odvijaju brzo (ms – μ s) jer pod utjecajem vanjskog podražaja nastaje metastabilno stanje koje reagira nepredvidivo, u vidu eksplozije ili skakanja. Brzo otpuštanje stresa je povezano s vrlo brzim faznim prijelazima, anizotropnom termalnom ekspanzijom jedinične ćelije ili promjenom supramolekulskog pakiranja.¹⁸

S otkrićem novih svojstava kristala, javljaju se i nove potencijalne primjene kako plastičnih, tako i elastičnih kristala, na primjer za izradu krutih farmaceutskih pripravaka,¹⁹ optoelektroničkih komponenti i senzora.²⁰ Plastični kristali hidrata kafeina bi tako mogli biti primjenjivi u tabletiranju, gdje bi služili kao punilo tableta zbog svojstva plastičnog uvijanja koje uvelike olakšava sabijanje kristala u tabletu.²¹

2.3.1. Organski kristali

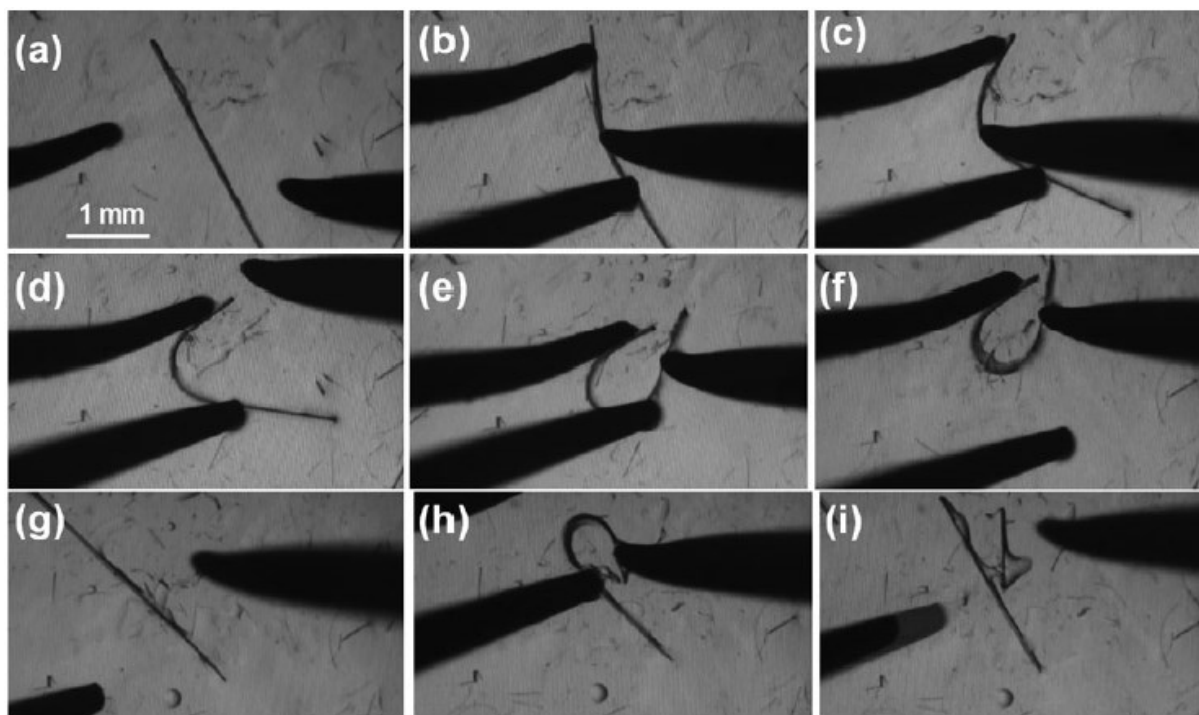
Između svojstva savitljivosti kristala i kristalne strukture postoji korelacija. Svijanje molekularnih kristala se može provesti kad postoji znatna razlika u jakosti međumolekulskih interakcija u ortogonalnim smjerovima kristalne strukture.² Uočeno je da se kristali s isprepletenim interakcijama podjednake jakosti u sva tri ortogonalna smjera ne svijaju, ali čim se radi o samo dva smjera u kojima se nalaze interakcije podjednake jakosti dok su interakcije u trećem smjeru bitno različite, moguće je da molekularni kristal ima svojstvo svijanja.^{19,21}

Plastično savitljivi molekularni kristali su u savitljivosti i lomljivosti slični metalima, no za razliku od metala kod kojih se na svinutom mjestu može vidjeti suženje, a rubovi ostaju nepromijenjeni, kod plastično savitljivih molekularnih kristala poprečni presjek istog dijela kristala prije svijanja i u svinutom dijelu ostaje isti, a na rubovima se vidi deformacija jer unutarnji i vanjski luk svinutog kristala ostaju jednaki duljini kristala na tim dijelovima prije svijanja. Primjer takvog kristala tvori heksaklorbenzen,^{2,22} u kojem su molekule heksaklorbenzena međusobno povezane π - π interakcijama koje dominiraju strukturom i povezuju molekule u 1D motiv. Slojevi su međusobno povezani Cl \cdots Cl slabim interakcijama koje drže strukturu na okupu, a ujedno i omogućavaju smicanje π - π stabiliziranih slojeva čime je omogućeno svojstvo plastičnosti (Slika 7). Zbog ireverzibilne deformacije smicanja slojeva, difrakcijske slike kristala prije i nakon svijanja se razlikuju.



Slika 7. Heksaklorobenzen tvori plastične kristale; (a) slaganje molekula heksaklorobenzena u 1D strukturu; (b) model strukture ravnog i (c) savijenog kristala; (d) plastično svijanje. Slika je preuzeta i prilagođena prema: C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.

Kod elastičnih kristala je deformacija reverzibilna i difrakcijska slika kristala prije i nakon završetka primjene mehaničke sile ostaje ista, a na difrakcijskoj slici svinutog dijela kristala su difrakcijski maksimumi izduženi. Primjer organskog elastičnog kristala je kokristal kafeina (CAF), 4-klor-3-nitrobenzojeva kiseline (CNB) i metanola čije je elastično svijanje prikazano na Slici 8.¹ Struktura kokristala je stabilizirana vodikovim vezama između CAF i CNB, a u šupljine nastale supramolekulskim povezivanjem su ugrađene molekule metanola. Kristali pokazuju izuzetnu elastičnost i dovoljno dugi kristali se mogu saviti u petlju, nakon čega se mogu vratiti u prvobitan, ravan oblik. Ovdje je zanimljiv utjecaj metanola na elastičnost. Ukloni li ga se zagrijavanjem iz strukture, struktura CAF i CNB s interakcijama ostaje ista, ali se gubi elastičnost i primjenom mehaničke sile na takav, desolvatizirani kristal, dolazi do njegovog lakog pucanja. U kakvom se obliku kristal podvrgne desolvataciji, ravnom ili svinutom, u takvom obliku ostaje i kruti, lomljivi kristal. Primijećeno je da kod svinutog elastičnog kristala nema deformacije rubova, već se stres uniformno rasporedi kroz strukturu kroz perturbacije vodikovih veza, što je kompenzirano jačanjem π - π interakcija između CAF-CAF i CNB-CNB parova.²³

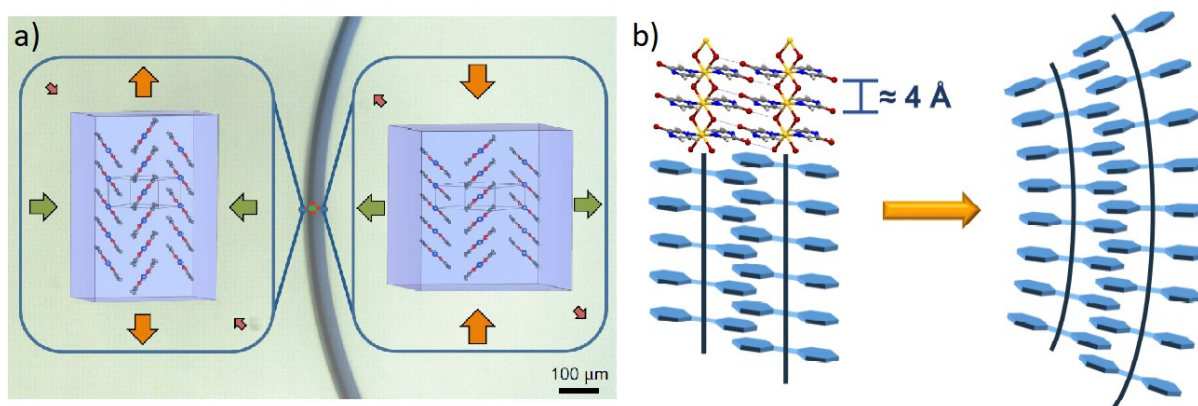


Slika 8. Odziv kokristala CAF, CNB metanola na primjenu vanjske mehaničke sile. (a) – (g) Elastično svijanje; (h) drugi ciklus svijanja; (i) lom kristala, nakon čega zaostaju ravni dijelovi kristala. Slika je preuzeta iz rada: S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.

2.3.2. Metalo-organski kristali

Postoji mali broj pronađenih metalo-organskih spojeva koji imaju elastične kristale. Prvi od njih je bakrov(II) acetilacetonat $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$.³ Supramolekulsko pakiranje planarnih molekula $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ je stabilizirano π - π interakcijama i relativno jakim Cu- π interakcijama koje se protežu u jednom smjeru povezujući molekule u 1D strukturu. U ostalim smjerovima se protežu samo slabe disperzijske interakcije tako da su 1D lanci održani na okupu. Pod utjecajem mehaničke sile, molekule u kristalu se reverzibilno zarotiraju i reorganiziraju tako da se događa deformacija jedinične ćelije kako bi kristal izdržao primijenjenu silu i, nakon prestanka primjene sile, mogao vratiti u svoj prvobitan oblik (Slika 9). Prisutna strukturna karakteristika, postojanje anizotropno stabiliziranih 1D struktura međusobno povezanih slabijim interakcijama, se pokazala važnom i u ostalim elastičnim metalo-organskim kristalima nađenim nakon $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$. Analози acetilacetonata, benzoilacetonat i 3-kloro-2,4-pentandion kao ligandi, također tvore s bakrom koordinacijske komplekse koji grade elastične kristale, a dobivena su i dva koordinacijska spoja paladijevog(II) iona, *bis*(2,4-pentandion)paladij(II) i *bis*(3-kloro-2,4-pentandion)paladij(II),³ čiji kristali također imaju svojstvo elastičnog svijanja.

Pronađen je i niz koordinacijskih spojeva kadmijeva(II) iona s kombinacijom halogenidnih aniona i halogenpirazina (X-pz) kao ligandima koji tvore elastične kristale.⁴ Kadmijevi(II) ioni su premošteni s dva halogenidna iona, pružajući se tako u 1D polimerne lance u kojima je svaki kadmijev(II) ion koordiniran s ukupno četiri halogenidna i dva halogenpirazinska liganda. Strukturna karakteristika koja se ovdje navodi kao važna, a koja je prisutna i u mnoštvu organskih savitljivih kristala je kratka „4 Å“ os kroz koju se protežu relativno jake interakcije koje omogućuju vezanje u 1D lance, a okomito na koju se pružaju slabije intermolekulske interakcije. Tako su ovdje lanci međusobno povezani vodikovim i halogenskim vezama usmjerenim okomito na smjer pružanja lanca, koje stabiliziraju kristalnu strukturu i sprječavaju klizanje susjednih polimernih lanaca, osiguravajući njegovu elastičnost. Demonstrirana je i mogućnost ugađanja elastičnog odziva variranjem spomenutih liganada. Sintetizirani su slijedeći koordinacijski spojevi različite elastičnosti: jako elastični ($[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$), umjereno elastični ($[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$) i neznatno elastični ($[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$).



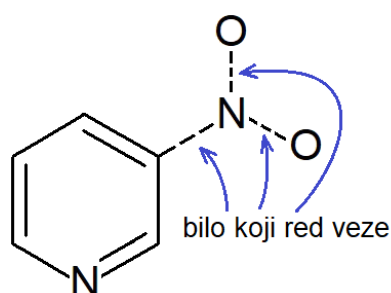
2.4. CSD baza

Kristalografska baza podataka CSD (Cambridge Structural Database) je repozitorij pohranjenih kristalnih struktura malih organskih i metaloorganskih molekula. Osnovana je 1965. godine i od tada je broj struktura pohranjenih u nju u velikom porastu, a u 2019. godini je broj pohranjenih struktura dosegao milijun.²⁴ Korisna je kao jedan od alata kako istražiti postojeće strukture spojeva i interakcija kao i učestalost pojave sintona od interesa u svrhu planiranja novih sinteza.

U svrhu planiranja sinteze i boljeg razumijevanja interakcija koje nastanu u novim strukturama, u CSD bazi su napravljene pretrage vezane za 3-nitropiridin, spojeve bakrova(II) iona s koordiniranim halogenidnim (kloridnim i bromidnim) ligandima i derivatima piridina te su proučavane vodikove veze koje tvori nitro skupina, pri čemu su kriteriji pretrage bili usmjereni na specifične motive koji su dobiveni u kristalnim strukturama u ovom radu. U svim slučajevima su pretraživane samo kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

2.4.1. 3-nitropiridin

Kristalna struktura samog 3-nitropiridina nije pohranjena u CSD bazi. Nacrtna je molekula 3-nitropiridina, s time da je za sve tri veze prema dušikovom atomu nitro skupine postavljena opcija da je moguć bilo koji red veze (Slika 10). Parametri pretrage su postavljeni tako da su iz rezultata izuzete ionske strukture. Nije pronađena ni jedna organska struktura, ali pronađene su tri strukture u kojima je 3-nitropiridin koordiniran na metalni centar. 3-nitropiridin nije dobro istražen kao ligand.

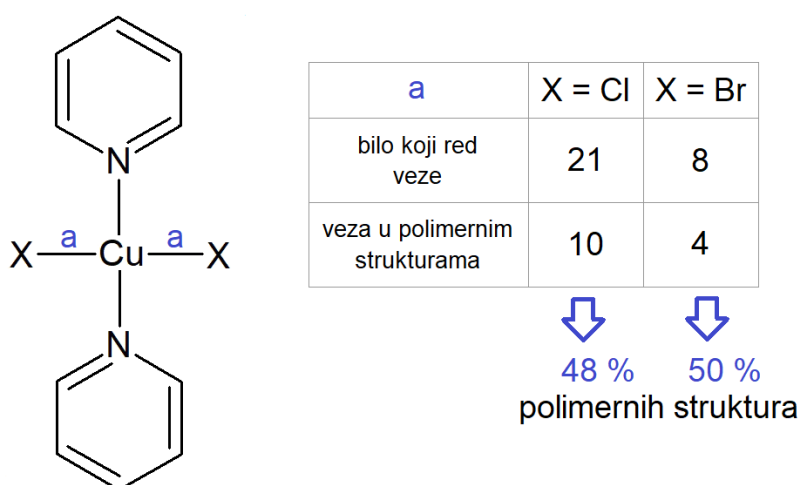


Slika 10. Uvjeti pretrage 3-nitropiridina u CSD bazi.

2.4.2. Spojevi bakrova(II) iona s kloridnim i bromidnim ionima

Pretražene su strukture u kojima su na bakrov(II) ion koordinirana dva halogenidna iona i dva analoga piridina čime se htjela ispitati učestalost polimerizacije takvih spojeva. Veza piridinskih atoma ugljika s atomima izvan piridinskog prstena je specificirana tako da su heterociklički i biciklički ligandi izuzeti iz liste pronađenih struktura (*acyclic*). Uzimale su se u obzir pronađene strukture koji su sadržavali jednostavne male ligande te su se izuzele istovjetne strukture riješene pri različitoj temperaturi. Parametri pretrage su postavljeni tako da se spojevi s formalnim nabojem izuzmu iz broja pronađenih jedinstvenih struktura.

Napravljene se po dvije pretrage za spojeve s kloridnim, odnosno s bromidnim ligandima. U prvoj pretrazi je postavljeno da veze bakrova(II) iona s ligandima mogu biti bilo kojeg reda (*any bond*) i za kloridne ione kao ligande je pronađena 21 jedinstvena struktura, dok je za bromidne ione pronađeno 8 jedinstvenih struktura. Druga pretraga je provedena s promijenjenim tipom veze bakrova(II) iona s halogenidnim anionom, iz veze bilo kojeg reda u veze u polimernim strukturama (*polymeric*) te je u slučaju kloridnih liganada pronađeno 10 jedinstvenih struktura, a za bromidne ione su pronađene 4 jedinstvene strukture. Iz tih pretraga je utvrđeno da bakrov(II) ion na kojeg su koordinirana dva halogenidna iona i dva derivata piridina tvori polimerne strukture u 48 % struktura u slučaju kloridnih i 50 % struktura u slučaju bromidnih iona kao liganada (Slika 11). U svim pronađenim strukturama je koordinacijski broj bakrova(II) iona jednak 6.



Slika 11. Uvjeti i rezultati pretrage koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s analogima piridina u CSD bazi.

2.4.3. Vodikove veze nitro skupine

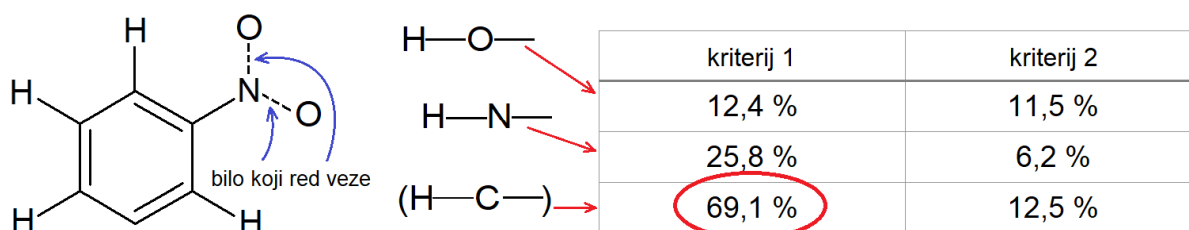
Proučavano je kakve vodikove veze preferirano tvori nitro skupina koja je vezana na benzenski prsten. U strukturi koja je pretraživana je izostavljen vodikov atom vezan na treći ugljikov atom nitrobenzena jer su se htjele naći strukture analogne 3-nitropiridinu, koji na tom mjestu aromatskog prstena ima dušikov atom. Postavljeno je da na dušikov atom nitro skupine mogu biti vezana samo tri atoma: dva atoma kisika vezana bilo kojim redom veze i jedan atom ugljika benzenskog prstena vezan jednostrukom vezom. Pretraživane su interakcije koje tvori definirana nitro skupina s dva jaka donora vodikove veze, kisikom i dušikom, pri čemu su kraj nitro skupine nacrtani fragmenti -O-H i -N-H , te sa slabim donatorom vodikove veze, ugljikom, u slučaju kojeg nije nacrtan dodatan fragment jer je isti već sadržan u molekuli nitrobenzena. Parametri pretrage su postavljeni tako da se prikažu strukture organskih molekula koje ne sadrže formalne naboje.

Napravljene su po tri pretrage za svaki od tri navedena donora. Prva je provedena bez dodatnih kriterija. Druga sadrži kriterij u kojem su obuhvaćena ograničenja da udaljenost između akceptora i vodikovog atoma bude manja od zbroja van der Waalsovih polumjera akceptorskog i vodikovog atoma te da kut kojeg zatvaraju redom atomi akceptora, vodika i donora bude unutar raspona od 110° i 180° (kriterij 1). Treća pretraga sadrži sve obuhvaćeno kriterijem 1 s dodatnim ograničenjem da udaljenost između donorskog i akceptorskog atoma mora biti manja od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa (kriterij 2). Brojevi rezultata pretraga dani su u Tablici 3.

Tablica 3. Broj rezultata pretrage vodikovih veza ($\text{D-H}\cdots\text{A}$) koje tvori nitro skupina nitrobenzena sa sljedećim donorima vodikove veze: kisikom, dušikom i ugljikom, prema različitim kriterijima: kriteriju 1 ($d(\text{A-H}) < r_{\text{vdW}}(\text{A}) + r_{\text{vdW}}(\text{H})$; $110^\circ < \angle(\text{D-H}\cdots\text{A}) < 180^\circ$) i kriteriju 2 (kriterij 1 i $d(\text{A-D}) < r_{\text{vdW}}(\text{A}) + r_{\text{vdW}}(\text{D})$).

vodikova veza	bez dodatnih kriterija	kriterij 1	kriterij 2
$\text{C-H}\cdots\text{O}$	1212	838	151
$\text{O-H}\cdots\text{O}$	209	26	24
$\text{N-H}\cdots\text{O}$	470	121	29

Utvrđeno je da je za ugljik kao donor pronađeno 69,1 % struktura uz kriterij 1 i 12,5 % struktura uz kriterij 2, za kisik kao donor pronađeno je 12,4 % struktura uz kriterij 1 i 11,5 % struktura uz kriterij 2 a za dušik kao donor pronađeno je 25,8 % struktura uz kriterij 1 i 6,2 % struktura uz kriterij 2. Najveći postotak pronađenih struktura se opaža kod ugljika kao slabog donora vodikove veze, iz čega se da zaključiti da je nitro skupina akceptor preferirano slabih vodikovih veza (Slika 12). To podržava i podatak da je bitno veći postotak struktura dobivenih uz kriterij 1, koji je važnija karakteristika slabih vodikovih veza od kriterija 2 jer su slabe vodikove veze dulje i više nelinearne od jakih. U sintezi kompleksa bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom se stoga očekuju slabe vodikove veze u kojima sudjeluje nitro skupina 3-nitropiridina.



Slika 12. Uvjeti i rezultati pretrage vodikovih veza koje tvori nitro skupina analoga nitrobenzena s različitim donorima vodikove veze (kisikom, dušikom i ugljikom) u CSD bazi prema dva kriterija: kriteriju 1 ($d(A-H) < r_{vdw}(A) + r_{vdw}(H)$; $110^\circ < \angle(D-H \cdots A) < 180^\circ$) i kriteriju 2 (kriterij 1 i $d(A-D) < r_{vdw}(A) + r_{vdw}(D)$). Najučestalije su slabe vodikove veze s ugljikom kao donorum.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Polazni spojevi i otapala za sintezu i kristalizaciju korišteni su bez prethodnog pročišćavanja:

- bakrov(II) klorid dihidrat, >99 %, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 170,48$ (Scharlau)
- bakrov(II) bromid, 99 %, CuBr_2 , $M_r = 223,36$ (Alfa Aesar)
- 3-nitropiridin, 3- NO_2py , $M_r = 124,10$ (Aldrich)
- etanol, 96 % (Gram Mol)
- metanol, >99,5 % (Alkaloid Skopje)
- izopropanol, >99,7 % (T.T.T.doo)
- aceton, >99,5 % (Alkaloid Skopje)

3.1.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku i određivanje kristalne strukture

Intenziteti difrakcijskih maksimuma za dobivene komplekse u radu su prikupljeni pomoću difraktometra *Oxford Diffraction Xcalibur2* sa *Sapphire 3* CCD detektorom pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) kao izvora zračenja. Za prikupljanje podataka korišten je program *CrysAlis^{PRO}*, verzija 171.39.45.²⁵ Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II) i dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II). Za rješavanje kristalnih struktura korišten je program *SHELXT*,²⁶ a za njihovo utočnjavanje *SHELXL*²⁷ u sklopu programa *Olex2*.²⁸ Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišten je program *Mercury*.²⁹

3.1.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Podatci iz svih polikristalnih uzoraka prikupljeni su na rendgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je program *Philips X'Pert Data Collector*.³⁰ Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na nosač od silicija. Za obradu podataka je korišten program *Diffraction.Ink*.³¹

3.1.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom *Perkin Elmer Spectrum* tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR). Područje snimanja obuhvaćalo je interval od 4000 cm^{-1} do 450 cm^{-1} uz razlučivanje od 4 cm^{-1} . Snimljeni spektri su obrađeni programom *SpectraGryph 1.2*.³²

3.1.4. Termička analiza

Uzorci za termičku analizu su prije mjerenja usitnjeni u tarioniku i stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je provedena razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler-Toledo DSC 823^e* u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 °C do 500 °C , brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} uz protok plina od $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Termogravimetrijska (TG) analiza obavljena je termogravimetrijskim analizatorom *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e* u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 °C do 600 °C , brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} uz protok plina od $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Za prikupljanje i obradu korišten je program *STARe Software 9.01*.³³

3.1.5. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Priređeni jedinični kristali diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II) i dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II) su svijani uz promatranje pod digitalnim mikroskopom *Dino-Lite Edge Digital Microscope* (model AM4815ZT), a dobivene fotografije i video zapisi su obrađeni programom *DinoCapture 2.0. v. 1.5.28*.³⁴

3.2. Otopinska sinteza

3.2.1. Sinteza dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II) $[CuCl_2(3-NO_2py)_2]_n$ (1)

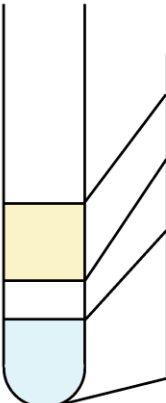
Priređene su etanolne otopine bakrova(II) klorida (45 mg, 0,26 mmol, 4 mL) i 3-nitropiridina (65 mg, 0,52 mmol, 4 mL) koje su zatim pomiješane te je miješanje nastavljeno 30 minuta. Nakon 5–6 minuta nastaje svjetloplavi praškasti produkt koji se izolira filtracijom pod sniženim tlakom i ostavi sušiti na zraku ($m = 96$ mg; $n = 0,25$ mmol; $\eta = 95\%$).

3.2.2. Sinteza dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[CuBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2)

Priređene su etanolne otopine bakrova(II) bromida (48 mg, 0,21 mmol, 4 mL) i 3-nitropiridina (53 mg, 0,42 mmol, 4 mL) koje su zatim pomiješane te je miješanje nastavljeno 30 minuta. Nakon okvirno 10 minuta nastaje svjetlomaslinastozeleni praškasti produkt koji se izolira filtracijom pod sniženim tlakom i osuši na zraku ($m = 91$ mg; $n = 0,19$ mmol; $\eta = 90\%$).

3.3. Priprava monokristala diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[CuCl_2(3-NO_2py)_2]_n$ (1), metodom tekućinske difuzije

Da bi se ustanovio utjecaj otapala i koncentracije na habitus nastalih kristala, korištena su različita otapala: etanol, aceton, metanol i izopropanol, te je u svakom od odabranih otapala provedeno pet sintetskih pokušaja s variranom koncentracijom bakrova(II) klorida dihidrata i/ili 3-nitropiridina (Slika 13). U 5 epruveta se ulije jednak volumen jednake koncentracije vodene otopine odgovarajućeg bakrova(II) halogenida te se otopina u svakoj od epruveta razrijedi dodatkom različitog volumena vode. Otopina u svakoj epruveti se zatim kapalicom, polako uz stijenku epruvete nadsloji s po 1 mL etanola, to jest, nanese se međusloj otapala koji će usporiti miješanje otopina bakrova(II) halogenida i 3-nitropiridina. Otopina u svakoj epruveti se zatim na isti način nadsloji otopinom 3-nitropiridina u jednom od odabranih nevodjenih otapala. Sažeti ishodi svih pokušaja sinteza dani su u Tablici 4.



	Sinteza 1	Sinteza 2	Sinteza 3	Sinteza 4	Sinteza 5
$V(3\text{-NO}_2\text{py,sln}) / \text{mL}$	2	2	2	2	2
$V(\text{međusloj otapala}) / \text{mL}$	1	1	1	1	1
$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0
$V(\text{CuX}_2,\text{aq}) / \text{mL}$	1	1	1	1	1

Slika 13. Shema sinteze igličastih kristala $[\text{CuX}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$, ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) metodom tekućinske difuzije. Zasebno se provede po pet pokušaja opisanih sinteza (Sinteza 1 – Sinteza 5) s 3-nitropiridinom otopljenim u svakom od sljedećih otapala (sln): etanolu, acetonu, metanolu i izopropanolu.

3.3.1. Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (I) u etanolu, manje množinske koncentracije

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,25 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (0,50 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13. Epruvete se zatvore parafilmom i ostave stajati na sobnoj temperaturi. Nakon dva tjedna nastaju plavozeleni razgranati igličasti kristali u otopini najveće koncentracije.

3.3.2. Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (I) u etanolu, veće množinske koncentracije

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13. Epruvete se zatvore parafilmom i ostave stajati na sobnoj temperaturi. Nakon tjedan dana nastaju plavozeleni igličasti kristali s velikim stupnjem sekundarne nukleacije u tri sinteze s većom koncentracijom bakrova(II) klorida. Nakon deset dana u svim otopinama nastaju kristali. Stupanj sekundarne nukleacije opada sa smanjenjem koncentracije bakrova(II) klorida u otopini.

3.3.3. *Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), [CuCl₂(3-NO₂py)₂]_n (I) u etanolu, s variranjem koncentracije 3-nitropiridina*

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13 te se redom u svaku epruvetu doda po još 0 mL, 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL i 2,0 mL etanola i epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije bakrova(II) klorida se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaju plavozeleni razgranati igličasti kristali u dvije otopine veće koncentracije, nakon deset dana nastaju kristali u slijedeće dvije otopine veće koncentracije, dok su nakon dva mjeseca u svim otopinama uzgojeni kristali.

3.3.4. *Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), [CuCl₂(3-NO₂py)₂]_n (I) u acetonu*

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL acetona. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaje praškasti produkt u otopinama ostavljenim na sobnoj temperaturi, dok u onim hlađenim nastaju kristali, no presitni su i neupotrebljivi za ispitivanje mehaničkih svojstava.

3.3.5. *Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), [CuCl₂(3-NO₂py)₂]_n (I) u metanolu*

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL metanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana produkt kristalizira samo u dvije otopine veće koncentracije, dok nakon deset dana nastaju igličasti kristali u svih pet pripremljenih otopina te je uočeno da veća koncentracija i niža temperatura pogoduju rastu kristala.

3.3.6. *Sinteza diklorobis(3-nitropiridin)bakra(II), [CuCl₂(3-NO₂py)₂]_n (I) u izopropanolu*

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL izopropanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano na Slici 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaju

igličasti kristali u svih pet pripremljenih otopina. Nakon deset dana kristali su manje srasli nego oni nastali u etanolnoj i metanolnoj otopini. U otopini najniže koncentracije, čuvanoj na sobnoj temperaturi imaju najmanji stupanj sekundarne nukleacije i najpogodnije su morfologije za svijanje.

Tablica 4. Ishodi pokušaja sinteze (Sinteza 1 – Sinteza 5) $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1). Znakom „+“ su označene sinteze koje su rezultirale nastajanjem jediničnih kristala igličastog habitusa, znakom „/“ sinteze u kojima nisu dobiveni kristali željene veličine (dugi barem 2 mm), habitusa ili s prevelikim stupnjem sekundarne nukleacije, a znakom „-“ sinteze u kojima nije nastao kruti produkt unutar mjesec dana.

otapalo za 3-nitropiridin		Sinteza 1	Sinteza 2	Sinteza 3	Sinteza 4	Sinteza 5
etanol	manja $c(\text{CuCl}_2)$	+	-	-	-	-
	veća $c(\text{CuCl}_2)$	+	+	+	/	/
	variranje $c(3\text{-NO}_2\text{py})$	+	+	/	/	-
acetone		/	/	/	/	/
metanol		+	+	/	/	/
izopropanol		+	+	+*	+	+

* Nastali kristali su najdulji i najmanje srasli.

3.4. Priprava monokristala dibromobis(3-nitropiridin)bakra(II), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2), metodom tekućinske difuzije

Da bi se proučio utjecaj otapala i koncentracije na morfologiju nastalih kristala, varirane su koncentracije bakrova(II) klorida dihidrata i 3-nitropiridina te su korištena razna otapala: etanol, acetone, metanol i izopropanol. Shema provedenih pokušaja sinteza u pojedinom otapalu je prikazana na Slici 12, a sažeti ishodi svih pokušaja sinteza dani su u Tablici 5.

3.4.1. Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2) u etanolu, manje množinske koncentracije

Bakrov(II) bromid (0,25 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (0,50 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13. Epruvete se zatvore parafilmom i ostave stajati na sobnoj temperaturi. Nakon dva tjedna u otopini najveće

i najmanje koncentracije nastaju maslinastozeleni igličasti kristali, a nakon mjesec dana nastaju sitni kristali i uz površinu ostalih otopina.

3.4.2. Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), $[CuBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2) u etanolu, veće množinske koncentracije

Bakrov(II) bromid (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13. Epruvete se zatvore parafilmom i ostave stajati na sobnoj temperaturi. Pošto topljivost opada s hlađenjem, dvije sinteze s manjom koncentracijom su nakon tjedan dana stavljene na nižu temperature (4 °C) da bi se inducirala nukleacija. Nakon tjedan dana u otopini najveće koncentracije, koja je stajala na sobnoj temperaturi nastaju tamnozeleni uski, pločasti kristali dugi oko 1,5 cm te u slijedećoj otopini najveće koncentracije nastaju sitni maslinastozeleni igličasti kristali na stijenci epruvete. U otopinama koje su se hladile, nakon deset dana nastaju kristali, dok je u trećoj otopini ostavljenoj na sobnoj temperaturi kristalizacija još uvijek odsutna, iz čega se može zaključiti da sniženje temperature pogoduje kristalizaciji.

3.4.3. Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), $[CuBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2) u etanolu, s variranjem koncentracije liganda

Bakrov(II) bromid (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL etanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13 te se redom u svaku epruvetu doda po još 0 mL, 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL i 2,0 mL etanola. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaju tamnozeleni široki i kratki kristali u otopini najveće koncentracije, dok uz stijenk epruvete iznad iste otopine nastaju sitni igličasti kristali.

3.4.4. Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), $[CuBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2) u acetonu

Bakrov(II) bromid (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL acetona. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaje malo praškastog produkta. Boja otopina ostavljenih na sobnoj temperaturi nakon još tjedan dana stajanja prelazi iz prozirne i zelene u smeđu, što ukazuje na moguću oksidaciju bromidnih i redukciju

bakrovih(II) iona, što onemogućava daljnje nastajanje željenog produkta. U otopinama ostavljenima na 4 °C ne dolazi do promjene boje te u hladenoj otopini veće koncentracije nakon deset dana nastaju sitni kristali neupotrebljivi za svijanje.

3.4.5. *Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), [CuBr₂(3-NO₂py)₂]_n (2) u metanolu*

Bakrov(II) bromid (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL metanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon deset dana nastaju kratki kristali u otopini najveće koncentracije, no oni nisu upotrebljivi za svijanje.

3.4.6. *Sinteza dibromobis(3-nitropiridino)bakra(II), [CuBr₂(3-NO₂py)₂]_n (2) u izopropanolu*

Bakrov(II) bromid (0,50 mmol) se otopi u 5 mL vode, a 3-nitropiridin (1,00 mmol) se otopi u 10 mL izopropanola. U 5 epruveta se nadsloje otopine kao što je prikazano Slikom 13. Epruvete se zatvore parafilmom. Tri otopine veće koncentracije se ostave stajati na sobnoj temperaturi, dok se dvije otopine manje koncentracije čuvaju na 4 °C. Nakon tri dana nastaju kristali u dvije najkoncentriranije otopine. U otopini veće koncentracije isprva nastaju kratki i široki kristali, a u otopini manje koncentracije iznad otopine na stijenci epruvete nastaju igličasti kristali pogodni za svijanje.

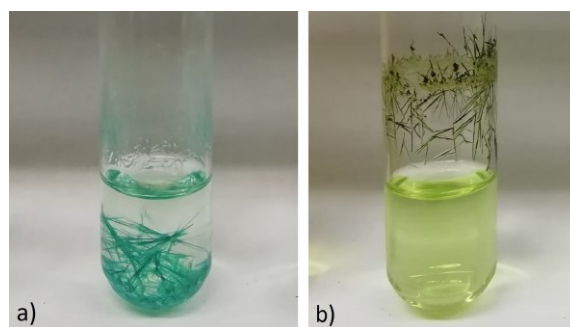
Tablica 5. Ishodi pokušaja sinteze (Sinteza 1 – Sinteza 5) $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**). Znakom „+“ su označene sinteze koje su rezultirale nastajanjem jediničnih kristala igličastog habitusa, znakom „/“ sinteze u kojima nisu dobiveni kristali željene veličine (dugi barem 1,5 mm), habitusa ili s prevelikim stupnjem sekundarne nukleacije, a znakom „–“ sinteze u kojima nije nastao kruti produkt unutar mjesec dana.

otapalo za 3-nitropiridin		Sinteza 1	Sinteza 2	Sinteza 3	Sinteza 4	Sinteza 5
etanol	manja $c(\text{CuBr}_2)$	+	–	–	–	–
	veća $c(\text{CuBr}_2)$	+	+	–	/	/
	variranje $c(3\text{-NO}_2\text{py})$	+	–	–	–	–
acetone		–	–	–	/	–
metanol		/	–	–	–	–
izopropanol		/	+*	–	–	–

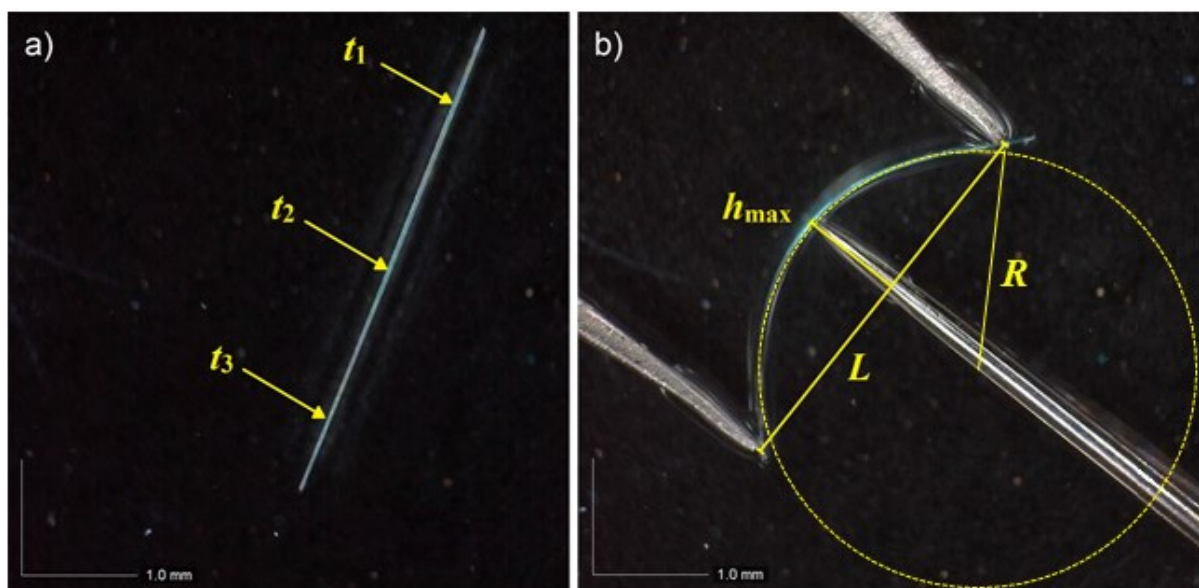
* Nastali kristali su najdulji i najmanje srasli.

3.5. Ispitivanje odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile

Za ispitivanje mehaničkog odziva uzeti su igličasti kristali uzgojeni metodom tekućinske difuzije u izopropanolu jer su u slučaju spoja **1** ondje nastali najdulji kristali s najmanjim stupnjem sekundarne nukleacije, dok su u slučaju spoja **2** ondje nastali najdulji i najmanje srasli kristali (Slika 14). Savijanje je provedeno modificiranom metodom savijanja u tri točke. Pojedini jedinični kristal je svijan u paratonskom ulju na predmetnom staklu na način da su s jedne strane krajevi kristala naslonjeni na pincetu dok se sa suprotne strane metalnom iglom primjenjuje mehanička sila na središnji dio kristala (Slika 15).



Slika 14. Kristali (a) $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) i (b) $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) dobiveni metodom tekućinske difuzije.



Slika 15. Fotografija (a) ravnog i (b) svinutog kristala $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ s označenim veličinama potrebnim za izračun stupnja savitljivosti (ε).

Za kvantifikaciju elastičnosti kristala potrebno je izmjeriti širinu ravnog kristala prije svijanja na tri mjesta (t_1 , t_2 i t_3), na krajevima i pri sredini, te izračunati srednju vrijednost širine (\bar{t}). Kristal se maksimalno savije do neposredno pred pucanje, te se na tako savijenom cijelom kristalu izmjeri udaljenost između dijelova kristala pridržavanih pincetom (L) i, okomito na dužinu L , udaljenost između dužine L i točke na kristalu u kojoj je kristal najviše svinut (h_{max}). Iz izmjerenih vrijednosti se izračuna radijus zakrivljenosti (R) izrazom:

$$R = \frac{h_{\text{max}}^2 + L^2/4}{2h_{\text{max}}}$$

Stupanj savitljivosti (ε) se zatim izračuna koristeći Euler-Bernoullijevu jednadžbu:³⁵

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

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

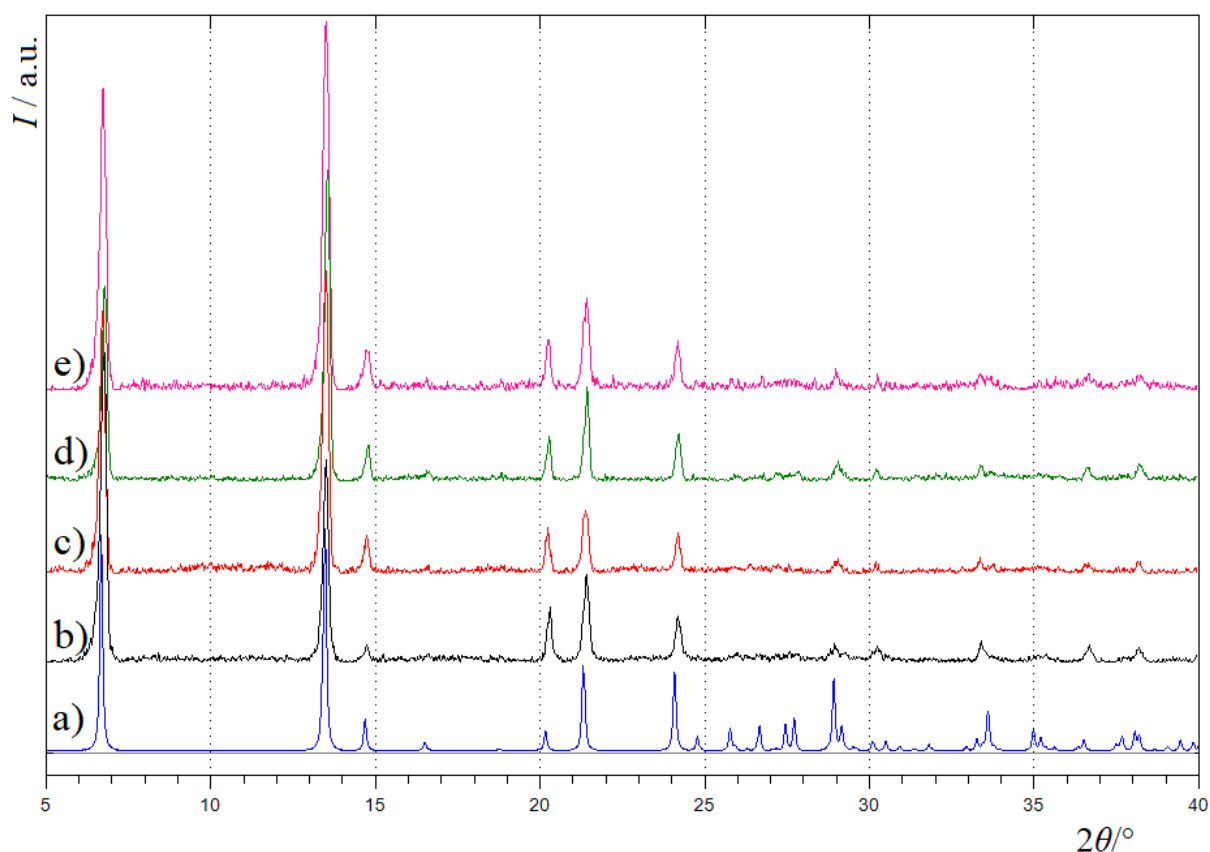
Sintezom provedenom metodom tekućinske difuzije u etanolu, metanolu i izopropanolu uspješno su uzgojeni jedinični kristali $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**). Sintetiziranim kristalima određena je kristalna struktura difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku, te im je kvantificirana savitljivost. Ispitivanje odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile provedeno je na jediničnim kristalima spojeva **1** i **2** uzgojenim u izopropanolnim otopinama budući da su ondje u slučaju spoja **1** nastali najdulji igličasti kristali s najmanjim stupnjem sekundarne nukleacije, a u slučaju spoja **2** nastali su najdulji i najmanje srasli kristali. Produkti otopinskih sinteza okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, tehnikama termičke analize i infracrvenom spektroskopijom. Produkti priređeni metodom tekućinske difuzije odgovaraju spojevima priređenim otopinskom sintezom.

4.1. Osvrt na sintezu

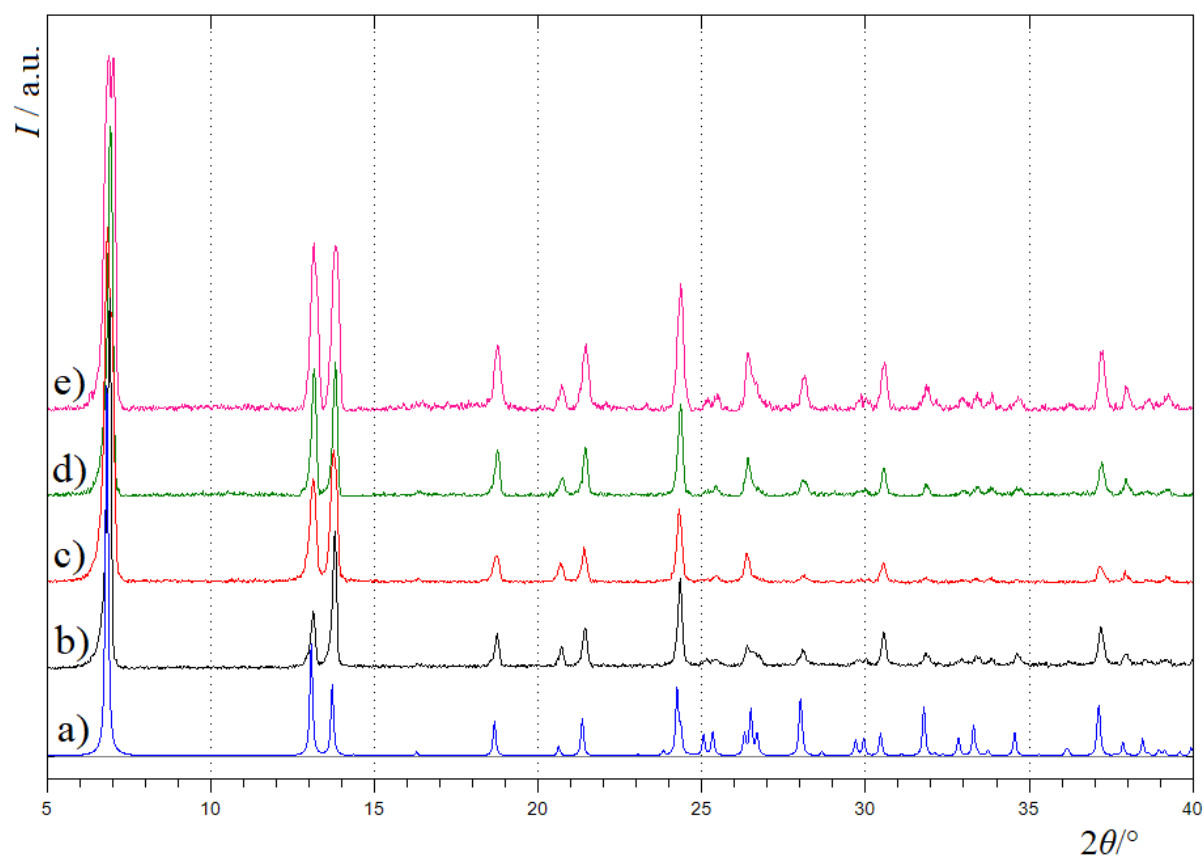
Klasična otopinska sinteza provedena pri sobnoj temperaturi i uz miješanje je unutar deset minuta rezultirala nastankom velike količine praškastog produkta, stoga je za potrebe ispitivanja mehaničkih svojstava na jediničnim kristalima trebalo usporediti sintezu i posljedično kristalizaciju željenih produkata. To se postiglo metodom tekućinske difuzije. Polaganim dodatkom međusloja čistog otapala između otopina odgovarajućeg bakrova(II) halogenida i 3-nitropiridina usporena je reakcija i tako je pospješeno nastanak većih kristala željene igličaste morfologije. Prva sinteza je provedena u etanolu, čime su dobiveni igličasti kristali, no problem je bila sekundarna nukleacija koju se nastojalo izbjeći korištenjem drugih otapala: acetona, metanola i izopropanola. U slučaju spoja **1**, u acetonu su nastali praškasti produkti, a u slučaju spoja **2** pri sobnoj temperaturi bila je spriječena reakcija zbog oksidacije bromidnih i redukcije bakrovih(II) iona te su pri temperaturi od 4 °C nastali premali kristali, stoga su sve sinteze u acetonu izuzete iz daljnjih analiza. U slučaju oba spoja, spoja **1** i spoja **2**, u metanolu su nastali kristali slične kvalitete kao i u etanolu, a u izopropanolu su nastali najdulji kristali, najmanje srasli, s najmanjim stupnjem sekundarne nukleacije pa su za ispitivanje mehaničkih svojstava

oba spoja uzeti upravo kristali dobiveni u izopropanolu. Sinteze manjih koncentracija bakrovih(II) halogenida ostavljene su hladiti (do 4°C), no nisu davale kristale bolje kvalitete od onih priređenih na sobnoj temperaturi.

U svim provedenim sintezama pojedinog spoja, osim u acetonu gdje je nastao uglavnom praškast produkt pa nisu rađene daljnje analize, nastao je isti kristalni oblik, odnosno, nema nastanka polimorfa. Difraktogrami praha produkata otopinske sinteze spojeva **1** i **2** odgovaraju difraktogramima praha izračunatih na temelju struktura dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku, što je potvrda da je struktura riješena iz monokristalnog uzorka karakteristika cijelog polikristalnog uzorka. Potvrđeno je, također, da ne nastaju polimorfi, to jest da se radi o istom kristalnom obliku kao i kod sinteza metodom tekućinske difuzije u etanolu, metanolu i izopropanolu te da su u svim slučajevima dobiveni kristali zadovoljavajuće čistoće (Slike 16 i 17).



Slika 16. Difraktogram praha spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) (a) računat iz strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom metodom tekućinske difuzije u etanolu; (b) dobiven iz produkta otopinske sinteze; (c) dobiven iz usitjenih kristala priređenih metodom tekućinske difuzije u etanolu; (d) metanolu te (e) izopropanolu.



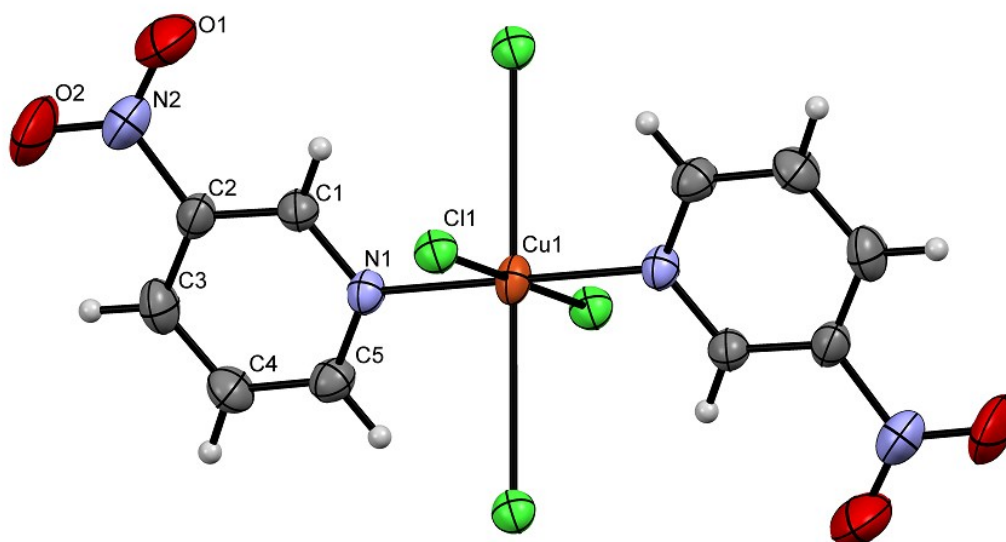
Slika 17. Difraktogram praha spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2) (a) računat iz strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom metodom tekućinske difuzije u etanolu; (b) dobiven iz produkta otopinske sinteze; (c) dobiven iz usitnjenih kristala dobivenih metodom tekućinske difuzije u etanolu; (d) metanolu te (e) izopropanolu.

4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku i određivanje kristalne strukture

Određene su molekulske i kristalne strukture koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) pripremljenih sintezom tekućinske difuzije u etanolu.

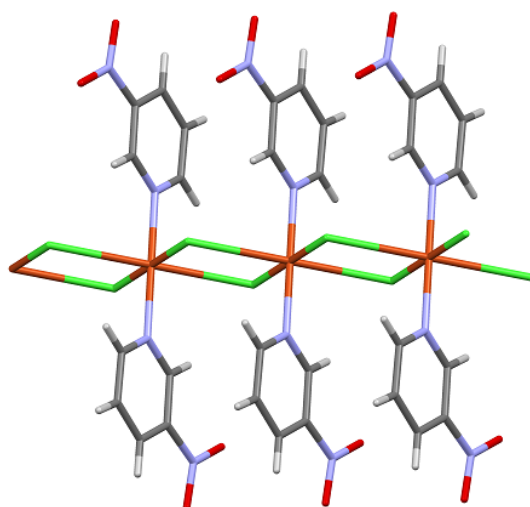
4.2.1. Struktura $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**)

Spoj **1** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/n$. Kristalografski podatci i detalji rendgenske strukturne analize dani su u Tablici D1. Spoj je polimeran, a monomerna jedinica je sastavljena od kationa bakra(II) na kojeg su koordinirana dva kloridna iona te dva 3-nitropiridinska liganda, oba u međusoboj *trans* orijentaciji. U kristalnoj strukturi su na isti kation bakra(II) koordinirana još dva kloridna iona koji potječu od dvije susjedne monomerne jedinice te je time postignuta oktaedarska koordinacijska sfera oko bakrova(II) kationa (Slika 18). U njoj je vidljiva izražena Jahn-Tellerova deformacija oktaedarske geometrije u vidu produljenja veze bakrova(II) kationa s kloridnim anionom u aksijalnom položaju, to jest onim koji potječe od susjedne monomerne jedinice ($d(\text{Cu}-\text{Cl}_a) = 2,9533(6) \text{ \AA}$) naspram veza s atomima u ekvatorijalnim položajima ($d(\text{Cu}-\text{Cl}_e) = 2,2835(6) \text{ \AA}$; $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2,0317(18) \text{ \AA}$) (Tablica D2).



Slika 18. Koordinacijska sfera bakrova(II) kationa spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) s oznakama atoma asimetrične jedinice. Struktura je prikazana ORTEP prikazom s konturnom razinom elipsoida atomskog pomaka postavljenom na 50% vjerojatnosti.

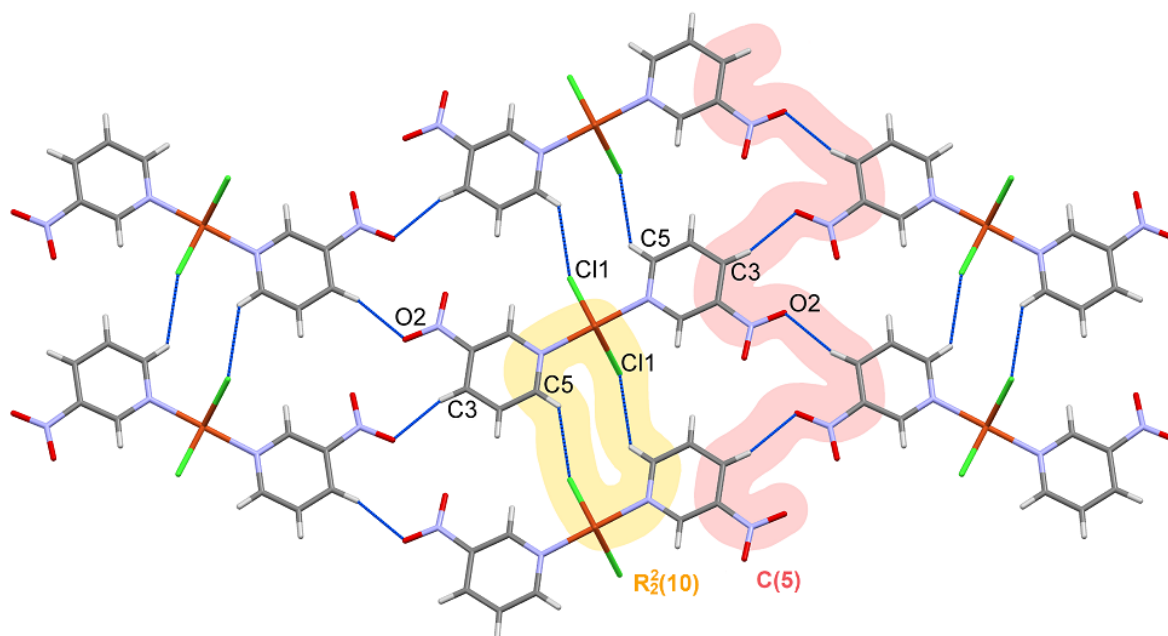
Monomerne jedinice su povezane preko bakrovih(II) kationa i po dva premošćujuća kloridna iona između susjednih kationa. Od dvaju premošćujućih kloridnih aniona, jedan je smješten u ekvatorijalnom položaju i pripada istoj asimetričnoj jedinici kao bakrov(II) kation s kojim ostvaruje kraću vezu, dok drugi premošćujući kloridni anion zauzima aksijalan položaj, te pripada asimetričnoj jedinici susjednog bakrovog(II) kationa. Kratku kristalografsku os predstavlja udaljenost dva susjedna bakrova(II) kationa povezana premošćujućim kloridnim ionima u polimerni 1D lanac i ona u spoju **1** iznosi 3,756 Å (Slika 19).



Slika 19. Trimerom prikazana 1D struktura polimernog lanca spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**).

3D supramolekulska struktura je građena od antiparalelnih 1D polimernih lanaca koji su međusobno povezani vodikovim vezama C–H \cdots O lančastog motiva s ukupno 5 ponavljajućih atoma među kojima je jedan atom donor i jedan atom akceptor vodikove veze, što se može zapisati *graf-set* oznakom $C(5)$. Promatra li se prikaz strukture okomito na kratku os, uviđa se 2D *zig-zag* motiv dodatno stabiliziran međumolekulskim vodikovim vezama C–H \cdots Cl koje čine prstenasti motiv s ukupno 10 ponavljajućih atoma među kojima su dva atoma donora i dva atoma akceptora vodikove veze, što se može zapisati *graf-set* oznakom $R_2^2(10)$ (Slika 20). Svaka monomerna jedinica iz 1D polimernog lanca povezana je sa šest monomernih jedinica susjednih polimernih lanaca s ukupno osam vodikovih veza. Jedna monomerna jedinica tvori četiri vodikove veze C–H \cdots O s četiri susjedne monomerne jedinice te je u vezi s pojedinom susjednom molekulom samo jednom donor ili akceptor vodikove veze, te četiri vodikove veze

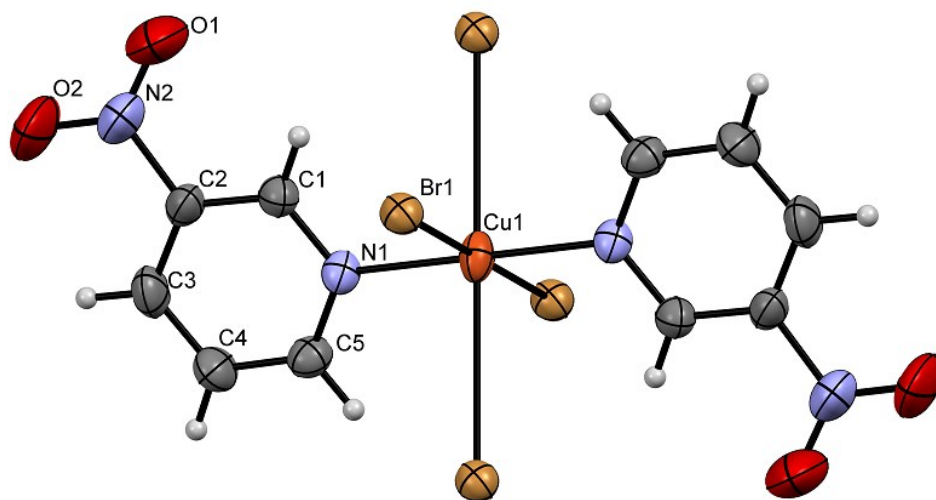
C–H···Cl u kojima je s jednom susjednom molekulom povezana preko dvije vodikove veze u kojima je jedan put donor, a drugi put akceptor vodikove veze. Detaljniji opis vodikovih veza dan je u Tablici D3.



Slika 20. 2D struktura okomita na smjer pružanja 1D lanca spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) stabilizirana je C–H···O vodikovim vezama motiva C(5) i C–H···Cl vodikovim vezama motiva $R_2^2(10)$. Na središnjoj molekuli su označeni atomi koji u njima sudjeluju.

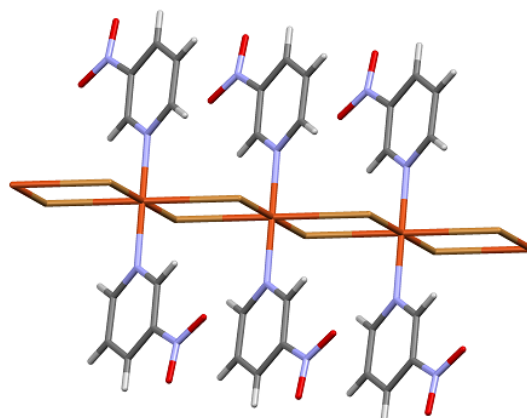
4.2.2. Struktura $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**)

Struktura spoja **2** je analogna strukturi spoja **1**, a kristalografski podatci i detalji rendgenske strukturne analize navedeni su u Tablici D1. Također je prisutna Jahn-Tellerova deformacija oktaedarske geometrije oko bakrova(II) iona. Veza bakrova(II) iona s bromidnim ionom ($d(\text{Cu}-\text{Br}_a) = 3,142 \text{ \AA}$) je dulja od veza s atomima u ekvatorijalnom položaju ($d(\text{Cu}-\text{Br}_e) = 2,4233(4) \text{ \AA}$; $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2,029(3) \text{ \AA}$), što rezultira geometrijom izduženog oktaedra (Slika 21). Koordinacijska sfera bakrova(II) iona je detaljnije opisana Tablicom D2.



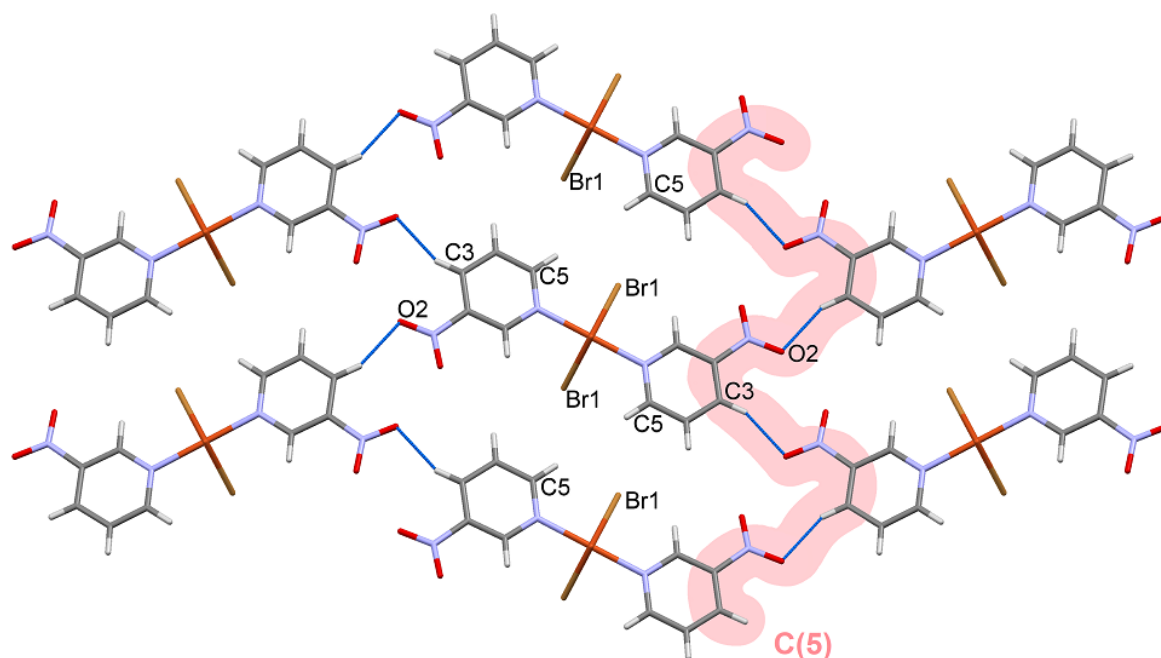
Slika 21. Koordinacijska sfera bakrova(II) kationa spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) s oznakama atoma asimetrične jedinice. Struktura je prikazana ORTEP prikazom s konturnom razinom elipsoida atomskog pomaka postavljenom na 50% vjerojatnosti.

U kristalnoj strukturi su na isti kation bakra(II) koordinirana četiri bromidna iona te se preko po dva bromidna iona, jednog u aksijalnom i drugog u ekvatorijalnom položaju, sa svake strane bakrova(II) iona, monomerne jedinice povezuju u 1D polimerni lanac (Slika 22) koji se pruža duž osi a . Kratka kristalografska os spoja **2** iznosi 3,941 Å.



Slika 22. 1D struktura polimernog lanca spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) prikazana trimerom.

1D polimerni lanci međusobno su povezani međumolekulskim vodikovim vezama u supramolekulsku strukturu tako da svaka monomerna jedinica tvori po četiri vodikove veze C–H···O motiva C(5) sa susjedne četiri monomerne jedinice. Promatra li se prikaz strukture okomit na kratku od polimernog lanca, polimerni antiparalelni lanci su povezani C–H···O vodikovim vezama u 2D listove, dok između paralelnih lanaca postoje dodatne stabilizirajuće interakcije između vodikovih atoma (H5) i bromidnih iona (Br1) koji su na prevelikoj udaljenosti da bi ih se moglo svrstati u slabe vodikove veze, no još uvijek imaju velik stabilizacijski utjecaj na strukturu (Slika 23). Međumolekulske interakcije su pobliže opisane u Tablici D3.



Slika 23. 2D struktura okomita na smjer pružanja 1D lanca spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2) koji su povezani C–H···O vodikovim vezama motiva C(5) i stabilizirani slabijim elektrostatskim interakcijama. Na središnjoj molekuli su označeni atomi koji u njima sudjeluju.

4.3. Infracrvena spektroskopija

IR spektri spojeva **1** i **2** snimljeni su u srednjem infracrvenom području, u rasponu valnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1} . Većina vrpce u tom području odgovara istezanjima koja potječu od 3-nitropiridina. Vrpce koje nastaju uslijed vibracija dijela molekule koji sadrži teški atom, u ovom slučaju bakrov(II) ion, nalaze se u području valnih brojeva ispod 450 cm^{-1} , stoga se ne mogu opaziti u snimljenom spektru (Slika D1). Kod svih navedenih spojeva u području od 3100 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} javljaju se slabe vrpce aromatskog C–H istezanja. Vrpce u području od 1620 cm^{-1} do 1565 cm^{-1} potječu od istezanja C=N i C=C veza piridinskog prstena. Područje od 1540 cm^{-1} do 1500 cm^{-1} obuhvaća asimetrično, a područje od 1370 cm^{-1} do 1330 cm^{-1} simetrično istezanje nitro skupine u aromatskim spojevima.

Usporedbom IR spektara spojeva **1**, **2** i 3-nitropiridina utvrđeno je da iste vibracijske vrpce istezanja postoje u spektrima sva tri spoja, no da su vrpce u spektrima spojeva **1** i **2** pomaknute prema većim valnim brojevima u odnosu na vrpce 3-nitropiridina, što je prikazano u Tablici D3.

4.4. Termička analiza

Produkti otopinske sinteze u etanolu podvrgnuti su tehnikama termičke analize, termogravimetrijskoj (TG) analizi i razlikovnoj pretražnoj kalorimetriji (DSC) da bi se ispitala njihova termička postojanost i pretpostavio mehanizam termičkog raspada.

Napravljena je TG analiza spoja **1** za koju je uzeto 8,755 mg. Raspad spoja se događa u dva koraka. U temperaturnom rasponu od 188 °C do 316 °C dolazi do gubitka mase uzorka od 66,31 %, što odgovara izlaženju dvije molekule 3-nitropiridina iz spoja ($w_{\text{teor}} = 64,87$ %). U temperaturnom rasponu od 368 °C do 466 °C se gubi masa od 9,608 %, za koju se pretpostavlja da odgovara izlaženju pola molekule Cl_2 ($w_{\text{teor}} = 9,265$ %). 21.98 % mase koja zaostaje zaostaje u posudici nakon raspada približno odgovara masenom udjelu bakrova(I) klorida ($w_{\text{teor}} = 25,87$ %).

Za provođenje DSC tehnike je uzeto 4 mg spoja **1**. Uzorak je stabilan do temperature od 188 °C, nakon koje se raspada te nije moguće odrediti talište. Redukcija bakrova(II) iona do bakrova(I) oksida se može potvrditi egzotermnim signalom koji je vidljiv pri temperaturi početka drugog koraka raspada. (Slika D2)

Za TG analizu spoja **2** uzeto je 8,276 mg spoja. Raspad se također odvija u dva koraka. U temperaturnom rasponu od 181 °C do 273 °C dolazi do gubitka mase uzorka od 58,78 %, što odgovara izlaženju dvije molekule 3-nitropiridina iz spoja ($w_{\text{teor}} = 52,63 \%$). U temperaturnom rasponu od 373 °C do 570 °C se gubi masa od 13,89 %, za koju se pretpostavlja da odgovara izlaženju molekule broma ($w_{\text{teor}} = 16,95 \%$). Maseni udio od 25,21 % koji nakon raspada zaostaje u posudici približno odgovara masenom udjelu bakrova(I) bromida ($w_{\text{teor}} = 30,42 \%$). Moguć je složeniji mehanizam raspada spoja **2** nakon gubitka dvije molekule 3-nitropiridina.

Za provođenje DSC tehnike je uzeto 3 mg spoja **2**. Spoj je stabilan do temperature od 181 °C, nakon koje se raspada te nije moguće odrediti talište. Na temperaturi početka drugog koraka raspada može se vidjeti egzotermni signal koji je potvrda redukcije bakrova(II) iona u bakrov(I) ion koji zaostaje u posudici u obliku bakrova(I) bromida (Slika D3).

4.5. Odziv jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile

Kristali spoja **1** za ispitivanje odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile uzeti su iz sinteze 3 koja je provedena u izopropanolu jer su iz tog otapala uzgojeni su najdulji kristali te je ondje i stupanj sekundarne nukleacije najmanji. Kristali spoja **2** uzeti su iz sinteze 2 koja je provedena u izopropanolu, gdje su kristali najmanje srasli. Prilikom rada s kristalima primijećeno je da kristali oba spoja imaju svojstvo kalavosti te da kristali spoja **2** lakše pucaju od kristala spoja **1**. Kristali se mogu saviti primjenom vanjske mehaničke sile, no vraćaju se u početni oblik čim se na njih prestane djelovati silom. Elastično svijanje je moguće provoditi uzastopno na jednom kristalu bez njegova oštećenja sve dok se ne prijeđe kritični radijus zakrivljenosti (R). Nakon toga dolazi do puknuća kristala, a nastala dva dijela trenutačno opet postaju ravna i moguće ih je i dalje elastično savijati.

4.5.1. Kvantifikacija svijanja

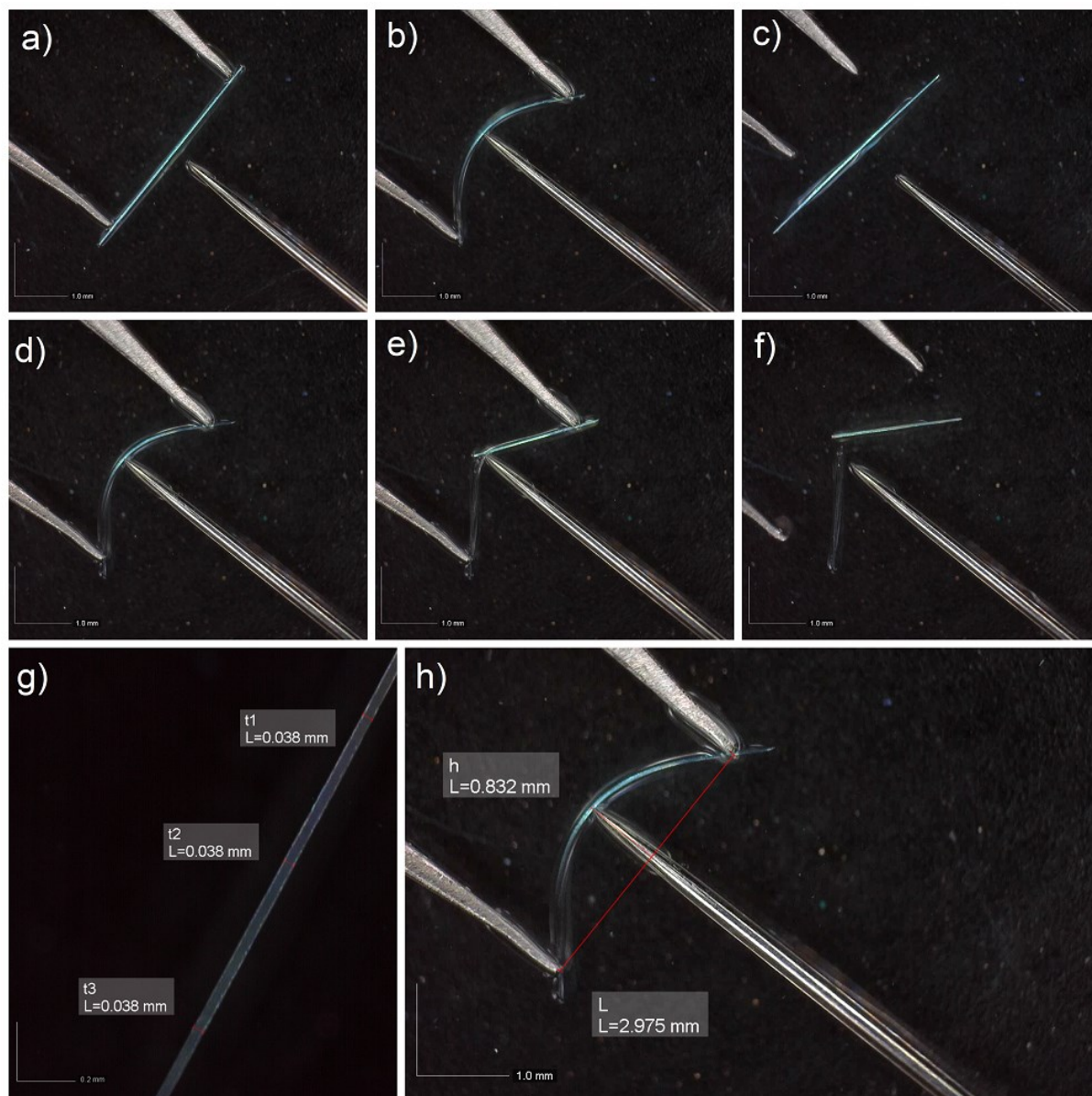
Kristal najbrže raste u smjeru najjače interakcije, što je u slučaju spojeva **1** i **2** kratka kristalografska os koja se pruža duž 1D polimernog lanca, odnosno u smjeru kristalografske osi a . Pošto su međumolekulske interakcije duž preostale dvije kristalografske osi različite, očekuju se i različite brzine rasta kristala i u tim smjerovima. Promatranjem pod mikroskopom vidi se da se kod većine kristala dvije duge plohe kristala malo razlikuju, da postoji široka i uska ploha, a primijećeno je i da se kristali oba spoja drugačije svijaju primjenom mehaničke sile okomito

na svaku od tih dviju ploha. Kristal stavljen u paratonsko ulje preferirano se pozicionira tako da leži na široj plohi te ga se može tako svijati, no kad je stavljeno malo više paratonskog ulja, kristal se pod utjecajem mehaničke sile okrene na užu plohu te ga se može pokušati svijati i primjenom sile na širu plohu. Svijanje kristala spoja **2** okomito na širu plohu bilo je problematično, stoga nije kvantificirano. Kristali su uspješno elastično svijani okomito na širu plohu, no nije ih se uspjelo dovesti do puknuća uslijed eksperimentalnih poteškoća. Sami kristali spoja **2** koji su svijani su sitniji od kristala spoja **1**, a k tome im je i uža ploha značajno uža nego kod spoja **1** pa se kristali spoja **2** puno teže daju okrenuti tako da leže na užoj plohi, odnosno da ih se može svijati okomito na širu plohu. Dodatkom više paratonskog ulja se uspjelo utvrditi da kristali daju elastičan odziv i svijanjem okomito na širu plohu, no zbog veće količine paratonskog ulja i opisane morfologije se često događalo klizanje kristala pod pribor za svijanje.

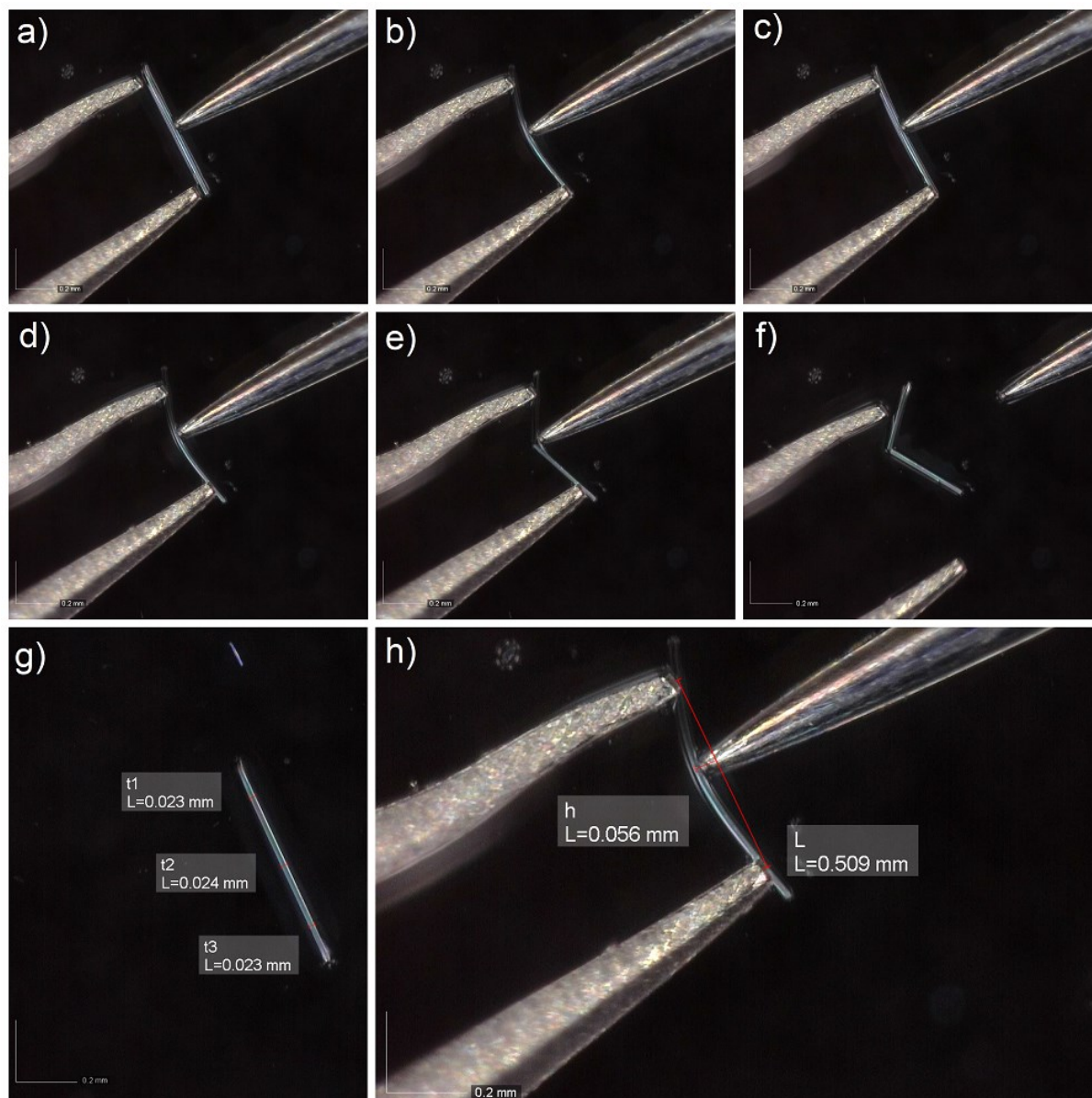
Kristali spoja **1** svijaju se po dvije dimenzije, odnosno po dvije duge plohe i to s različitim stupnjem svijanja: $\bar{\varepsilon} = 1,072\%$ za svijanje okomito na širu plohu (Slike 24, D4 i D5) i $\bar{\varepsilon} = 2,137\%$ za svijanje okomito na užu plohu (Slike 25, D6 i D7). Za kristale spoja **2** je kvantificirano svijanje samo okomito na užu plohu, i to sa stupnjem svijanja $\bar{\varepsilon} = 1,093\%$ (Slike 26, D8 i D9) (Tablica 6). Usporedbom kristalnih struktura je primijećeno da spoj **2** ima jedan tip vodikove veze manje nego spoj **1**, što bi moglo biti objašnjenje njihovog različitog svijanja okomito na užu plohu, unatoč izostrukturalnosti spojeva.

Tablica 6. Srednja vrijednost debljine ravnog kristala (\bar{t}), duljina (L) i maksimalni pomak (h_{\max}) u trenutku maksimalne zakrivljenosti kristala. Parametri su izmjereni za šest različitih kristala spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**), pri čemu su tri mjerenja provedena za svijanje okomito na širu plohu (kristali 1_1, 1_2 i 1_3), a tri za svijanje okomito na užu plohu (kristali 1_4, 1_5 i 1_6). Za kristale spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) provedena su tri mjerenja na tri različita kristala (2_1, 2_2 i 2_3). Radijus zakrivljenosti (R) i stupanj svijanja (ε) izračunati su iz prethodno navedenih vrijednosti.

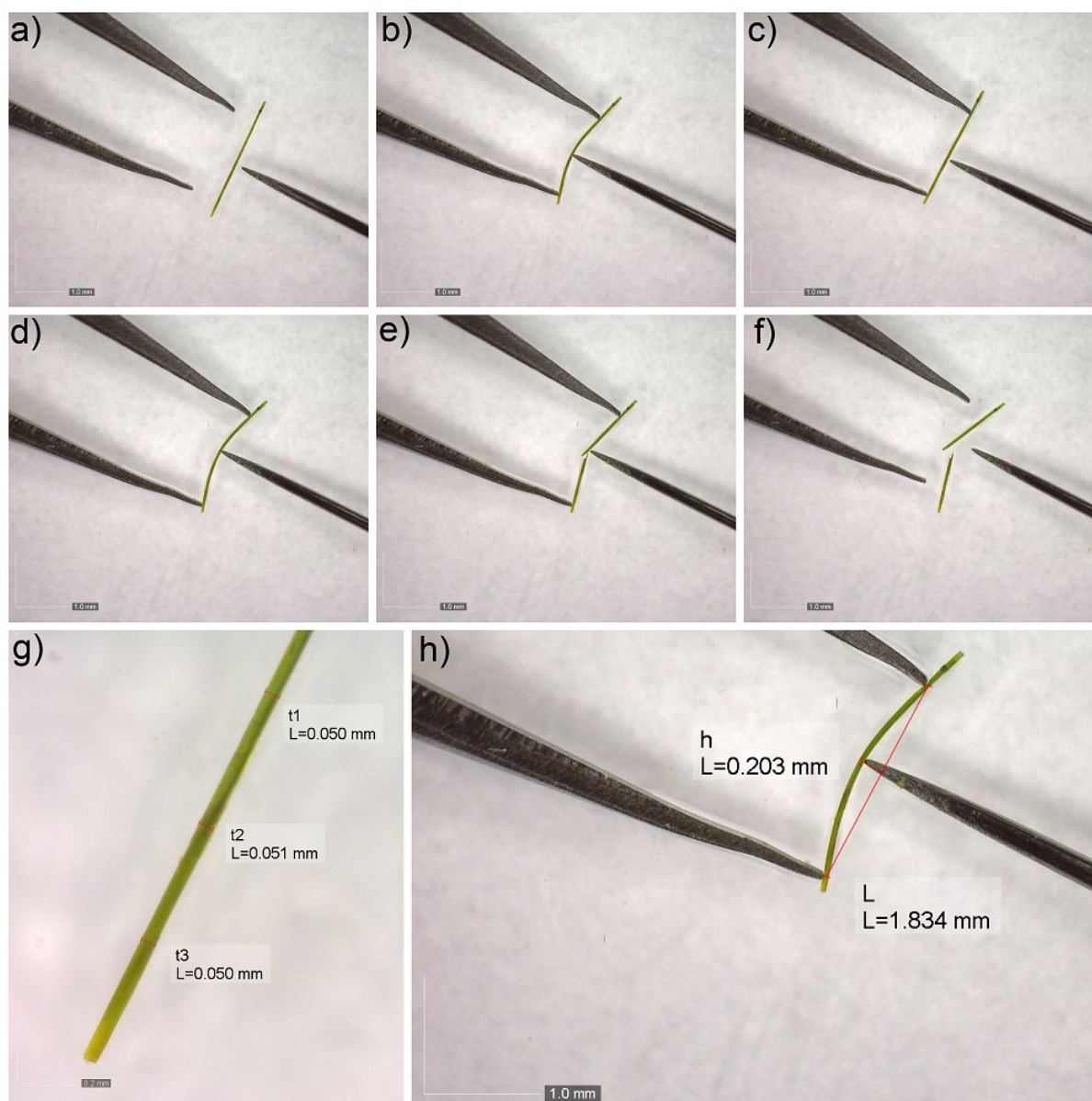
Spoj	Kristal	\bar{t} / mm	L / mm	h_{\max} / mm	R / mm	ε / %	$\bar{\varepsilon}$ / %
1	1_1	0,038	2,974	0,832	1,745	1,089	1,072
1	1_2	0,018	1,768	1,005	0,891	1,028	
1	1_3	0,021	1,766	0,588	0,957	1,097	
1	1_4	0,023	0,509	0,056	0,606	1,924	2,137
1	1_5	0,040	1,690	0,573	0,910	2,181	
1	1_6	0,025	1,082	0,505	0,542	2,305	
2	2_1	0,050	1,834	0,203	2,173	1,158	1,093
2	2_2	0,017	0,624	0,056	0,897	0,929	
2	2_3	0,013	0,664	0,109	0,560	1,190	



Slika 24. Svijanje kristala 1_1 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (f), (h) je 50 puta, a (g) 200 puta.



Slika 25. Svijanje kristala 1_4 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (h) je 200 puta.



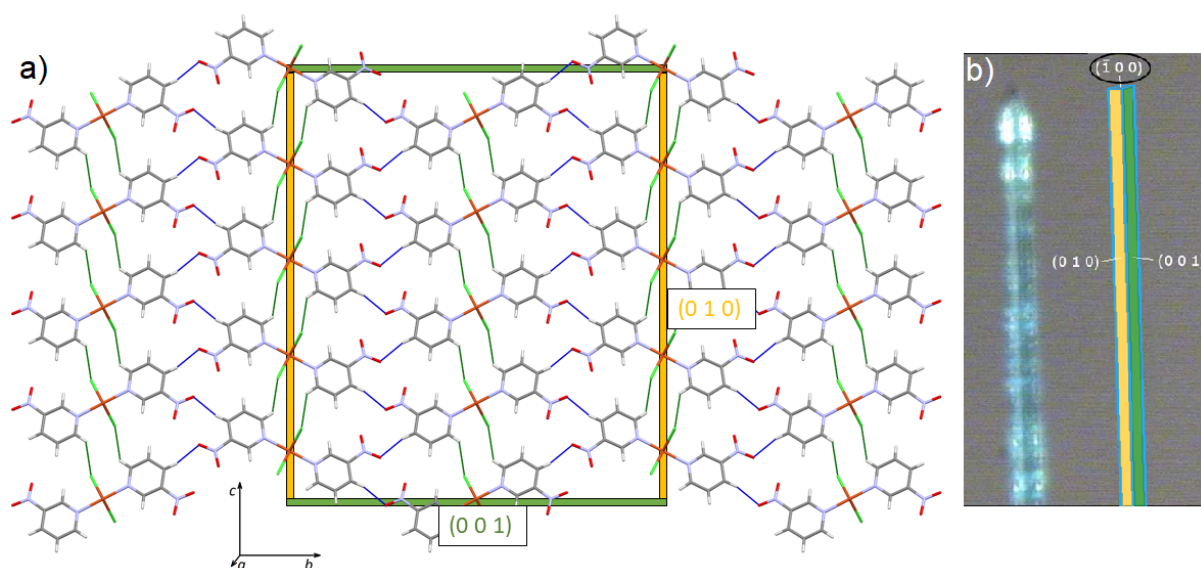
Slika 26. Svijanje kristala 2_1 spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (f), (h) je 50 puta, a (g) 200 puta.

4.5.2. Korelacija kristalne strukture i fleksibilnosti kristala

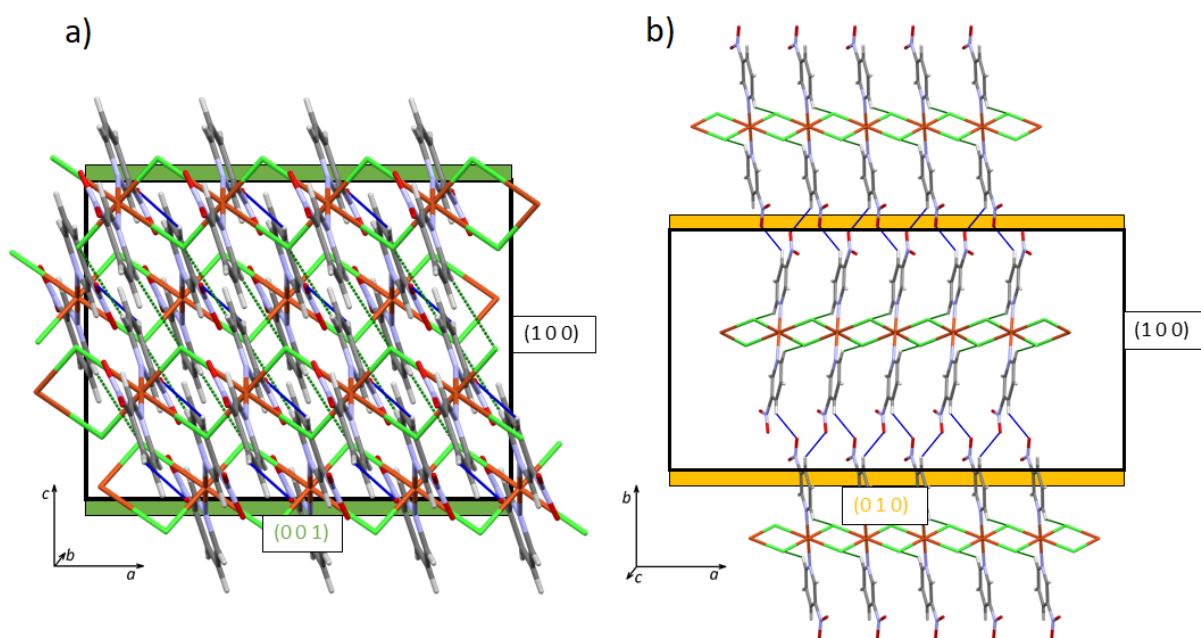
Promatrajući međumolekulske interakcije koje se u različitim smjerovima šire kroz kristalnu strukturu, može se pretpostaviti relativna brzina rasta kristala duž različitih kristalografskih osi. Prethodno je spomenuto da kristali rastu najbrže duž osi *a*, no može se razlikovati i rast kristala u preostala dva smjera.

U spoju **1** C–H···O vodikove veze ne utječu mnogo na različit rast kristala u smjerovima osi *b* i *c* jer podjednako doprinose stabilizaciji strukture u oba smjera, dok su vodikove veze C–H···Cl motiva usmjerenije duž osi *c* i pretpostavlja se da će brži rast kristala biti u smjeru osi *c*. Šira ploha kristala će onda također narasti duž osi *c*, odnosno, bit će okomita na os *b*. (Slika 27).

Kristal spoja **1** podnosi manje naprezanje tijekom svijanja savija li ga se okomito na širu plohu (010). To bi se moglo objasniti usporede li se strukture gledane duž dvije duge osi kristala. Pogleda li se struktura duž osi *b*, vidi se struktura šire plohe kristala koja je više zbijena nego struktura duž osi *c* (Slika 28). Djeluje li se silom okomito na širu plohu, moguće je da će se 3-nitropiridinski ligandi prema vanjskom luku svinutog kristala odmicati jedni od drugih, a primicati prema unutrašnjem luku. Uz ionako zbijenu strukturu, dodatno primicanje liganada bi naposljetku dovelo do pucanja kristala.

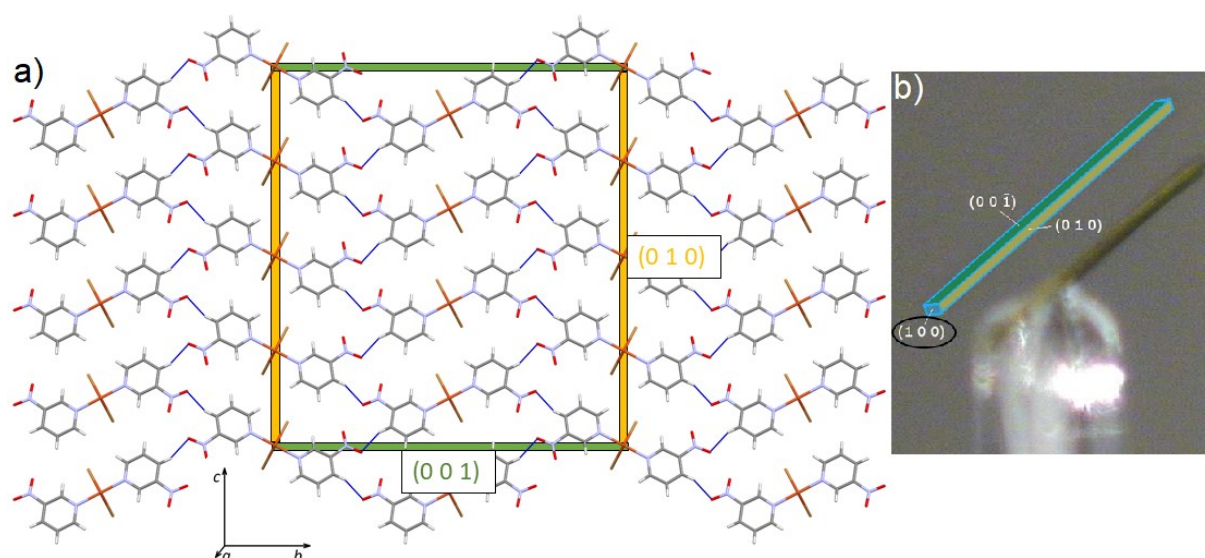


Slika 27. (a) Pogled na kristalnu strukturu spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) u smjeru osi a (okomito na plohu (100)). C–H···O vodikove veze su označene tamnoplavo, a C–H···Cl zeleno. Ploha okomita na os b i paralelna s osi c ((010), obojana žuto) je šira pa je pretpostavljen brži rast kristala u smjeru osi c . (b) Indeksirane plohe kristala spoja **1**.



Slika 28. Struktura spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) gledana (a) duž osi b (010); (b) duž osi c (001).

U strukturi spoja **2** nisu primijećene C–H···Br vodikove veze motiva $R_2^2(10)$ i stabilizacija strukture u odnosu na spoj **1** bi zato mogla biti manja, što bi mogao biti uzrok većoj krhkosti kristala spoja **2**. Spojevi **1** i **2** su izostrukturalni pa se različita stabilizacija može objasniti time što je bromidni anion veći pa će polimerni lanci biti razmaknutiji. Time bi same interakcije bile slabije, no i dalje bi doprinosile stabilizaciji strukture, pa bi relativne brzine rasta u smjerovima b i c bile u istom odnosu kao u spoju **1** (Slika 29), to jest, ploha okomita na os b bi narasla šira. Iz podataka u Tablici 7 se može vidjeti da su sve navedene vodikove veze slabe jer su im duljine veće od zbrojeva van der Waalsovih radijusa³⁶ donorskog i akceptorskog atoma i kutovi su daleko manji od 180° . Pošto se radi o slabim vezama, za njihovu daljnju međusobnu usporedbu se može promatrati udaljenost akceptorskog atoma i njemu najbližeg vodikovog atoma molekule susjednog polimerog lanca. Kod C–H···O vodikovih veza oba spoja, udaljenost vodikovog i akceptorskog atoma, kisika, manja je od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa. U slučaju halogenog akceptorskog atoma, kod spoja **1** je opisana udaljenost tek malo veća od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma vodika i klora (za $0,03 \text{ \AA}$), dok je kod spoja **2** ta udaljenost znatno veća od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma vodika i broma (za $0,18 \text{ \AA}$) (Tablica 7). U prilog tome, da na opisanom mjestu spoja **1** postoji vodikova veza, a u spoju **2** ne postoji, ide i podatak da je klor elektronegativniji od broma te će vodikova veza, koja je pretežito elektrostatske prirode, iz tog razloga biti dodatno ojačana u spoju **1**.



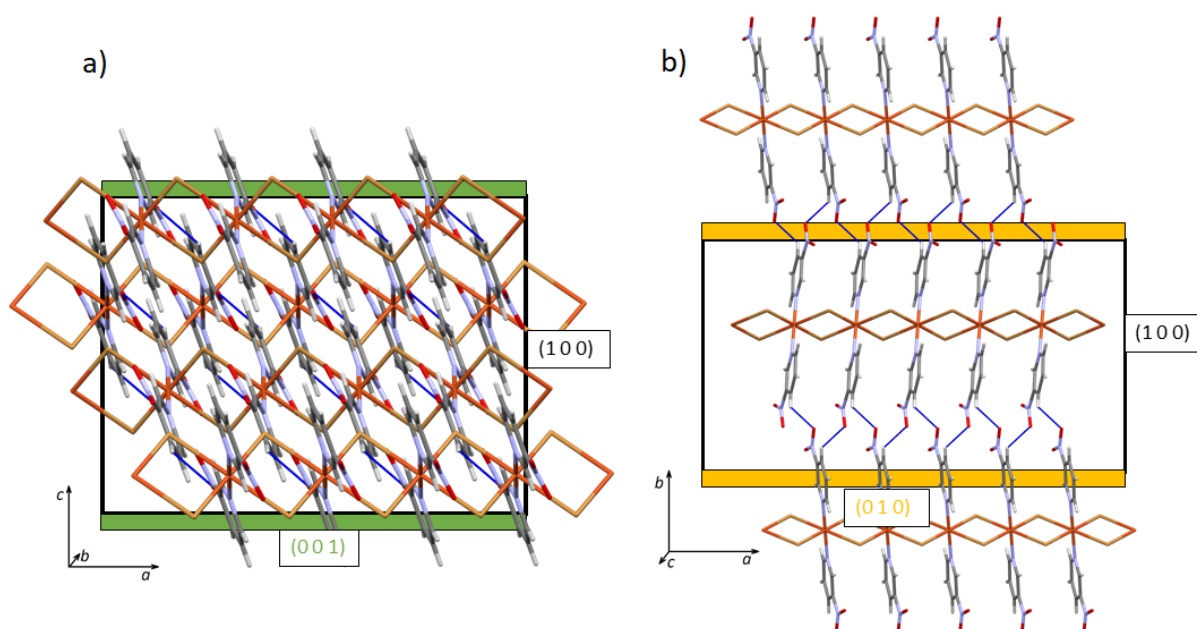
Slika 29. (a) Pogled na kristalnu strukturu spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) duž osi a . Ploha okomita na os b i paralelna s osi c (010), obojana žuto bi mogla biti šira jer se pretpostavlja da je brži rast kristala u smjeru osi c . (b) Indeksirane plohe kristala spoja **2**.

Tablica 7. Geometrijski parametri vodikovih veza (a) i ostalih stabilizirajućih elektrostatskih interakcija (b) kristalnih struktura spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) s prikazom zbrojeva van der Waalsovih radijusa atoma od interesa.³⁶ $r_{\text{vdW}}(\text{C}) = 1,70 \text{ \AA}$, $r_{\text{vdW}}(\text{H}) = 1,20 \text{ \AA}$.

Spoj	interakcija	$d(\text{D-H}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$
1	a) C3-H3...O2 ⁱ	0,93	2,60	3,39(1)	143,5
	a) C5-H5...Cl1 ⁱⁱ	0,93	2,98	3,68(1)	133,8
2	a) C3-H3...O2 ⁱ	0,93	2,66	3,39(1)	137,1
	b) C5-H5...Br1 ⁱⁱ	0,93	3,23	3,89(1)	130,5
		$r_{\text{vdW}}(\text{A}) / \text{Å}$	$r_{\text{vdW}}(\text{H}) + r_{\text{vdW}}(\text{A}) / \text{Å}$	$r_{\text{vdW}}(\text{D}) + r_{\text{vdW}}(\text{A}) / \text{Å}$	
1	a) C3-H3...O2 ⁱ	1,52	2,72	3,22	
	a) C5-H5...Cl1 ⁱⁱ	1,75	2,95	3,45	
2	a) C3-H3...O2 ⁱ	1,52	2,72	3,22	
	b) C5-H5...Br1 ⁱⁱ	1,85	3,05	3,55	

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

Pogleda li se kristalna struktura spoja **2** duž osi b , može se uočiti manje stabilizacijskih interakcija nego u kristalu spoja **1** (Slika 30). Nedostaje vodikova veza $C-H \cdots X$ motiva $R_2^2(10)$ (Slika D10) koja ima najjači utjecaj u smjeru osi c i upravo je to razlika između struktura koja bi mogla biti odgovorna za različitu savitljivost kristala spojeva **1** i **2** primjenom sile okomito na užu plohu. Moguće objašnjenje zašto je svijanje okomito na užu plohu (001) slabije nego u spoju **1**, ali još uvijek se može provesti je to da $C-H \cdots O$ vodikove veze motiva $C(5)$ dovoljno stabiliziraju strukturu, dok stabilizacijske komponente duž osi c imaju ionako manji utjecaj na svijanje u tom smjeru.



Slika 30. Struktura spoja $[CuBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (**2**) gledana (a) duž osi b (010); (b) duž osi c (001).

§ 5. ZAKLJUČAK

Metodom tekućinske difuzije su uspješno sintetizirani monokristali polimernih koordinacijskih spojeva **1** i **2** elastičnog odziva na primjenu vanjske mehaničke sile. Svojstvo povezivanja u lančaste strukture bakrovih(II) halogenida se preslikalo i na metalo-organske komplekse pri čemu je bakar zadržao oktaedarsku koordinaciju s izraženim Jahn-Tellerovim efektom. 3-Nitropiridin kao slabo istražen ligand se pokazao dobrim prekursorom u građenju supramolekulskih struktura koje uključuju slabe vodikove veze. Sinteze provedene u različitim otapalima pri različitim uvjetima su davale različite rezultate, a najpovoljnija morfologija monokristala za ispitivanje elastičnosti je nađena u sintezi u izopropanolu, za oba spoja. Ondje su nastali najdulji i najuži kristali s najmanjim stupnjem sekundarne nukleacije, no dosta uspješne su bile i sinteze u metanolu i etanolu. Preklapanjem difraktograma praha svih uspješnih sinteza je utvrđeno da ne nastaju polimorfi. Termička analiza je pokazala da je spoj **1** stabilan do 188 °C, a spoj **2** do 181 °C, nakon čega slijedi njihov raspad. Molekule, to jest, 1D lanci spojeva **1** i **2** su izostrukturni i pakiranje u kristalnoj strukturi im je vrlo slično: polimerni lanci se međusobno povezuju C–H···O slabim vodikovim vezama motiva C(5). Unatoč tome su uočene neke razlike. Najznačajnija od njih je ta da je struktura spoja **1** dodatno stabilizirana C–H···X (X = Cl) slabim vodikovim vezama motiva $R_2^2(10)$, na čijem su mjestu u spoju **2** (X = Br) prisutne slabije elektrostatske interakcije. Pretpostavlja se da različita supramolekulska konektivnost dovodi do različitog odziva monokristala na primjenu vanjske mehaničke sile. U spoju **1** je primijećena izuzetna 2D elastičnost sa stupnjem elastičnosti od 1 % svijanjem okomito na širu plohu i 2 % svijanjem okomito na užu plohu, dok je kod kristala spoja **2**, zbog eksperimentalnih poteškoća, kvantificirano samo svijanje okomito na užu plohu, pri čemu je stupanj elastičnosti manji nego u slučaju spoja **1** i iznosi 1 %.

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

1 – diklorobis(3-nitropiridin)bakar(II), $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

2 – dibromobis(3-nitropiridin)bakar(II), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

3-NO₂py – 3-nitropiridin

1D – jednodimenzionalni

2D – dvodimenzionalni

3D – trodimenzionalni

CAF – kafein

CNB – 4-klor-3-nitrobenzojeva kiselina

CSD – *Cambridge Structural Database*

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ - bakrov(II) acetilacetonat

CuX₂ – bakrov(II) halogenid

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija

TG – termogravimetrija

X-pz – halogenpirazin

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
2. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
3. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.
4. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem.* **130** (2018) 15017–15021.
5. W. Borchardt-Ott, *Crystallography*, Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, str 30–33.
6. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, Harlow, 2005, str 635.,636.
7. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
8. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering. A Textbook*, Cambridge University Press India Pvt. Ltd., New Delhi, 2011, str. 1–3.
9. V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **3** (1996) 401–402.
10. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
11. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
12. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
13. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
14. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, str. 476–478.
15. P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, Oxford, New York, 2010, str. 460.
16. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, inc., New York, 1995, str. 538–540.
17. <https://dictionary.iucr.org/Crystal> (datum pristupa 10. veljače 2020.)
18. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.

19. U. B. R. Khandavilli, B. R. Bhogala, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Chem. Commun.* **53** (2017) 3381–3384.
20. A. K. Saini, K. Natarajan, S. M. Mobin, *Chem. Commun.* **53** (2017) 9870–9873.
21. S. Hu, M. K. Mishra, C. C. Sun, *Chem. Matter.* **31** (2019) 3818–3822.
22. C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2222–2234.
23. S. Dey, S. Das, S. Bhunia, R. Chowdhury, A. Mondal, B. Bhattacharya, R. Devarapalli, N. Yasuda, T. Moriwaki, K. Mandal, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy, *Nat. Commun.* **10** (2019) 3711–3720.
24. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/blog/2020-01-07-everybody-wants-to-be-a-millionaire/#extended> (datum pristupa 8. veljače 2020.)
25. CrysAlis CCD V171.39, *Oxford Diffraction*, Oxford Diffraction td., Abingdon, Oxfordshire, UK, 2003.
26. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
27. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3–5.
28. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
29. C. F. Macrae, P.R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
30. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, *Philips Analytical* B. V. Netherlands, 2001.
31. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
32. <https://www.ffmpeg2.de/spectragryph/contact.html> (preuzeto 19. srpnja 2018.)
33. STARe Software v.9.01., MettlerToledo GmbH, 2006.
34. <https://dinocapture.software.informer.com/download/?fbclid=IwAR1UwKAvGW6Zlcnmyd3zrgi3kEu6EtjddY3wely9pKVBaBb6FMV1t01zLYM> (preuzeto 12. siječnja 2020)
35. S. Timoshenko, *Strength of materials*, D. Van Nostrand Company, New York, 1940.
36. <https://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html> (datum pristupa 2. veljače 2020.)

§ 8. DODATAK

8.1. Rendgenska strukturna analiza

Tablica D1. Kristalografski podatci spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2).

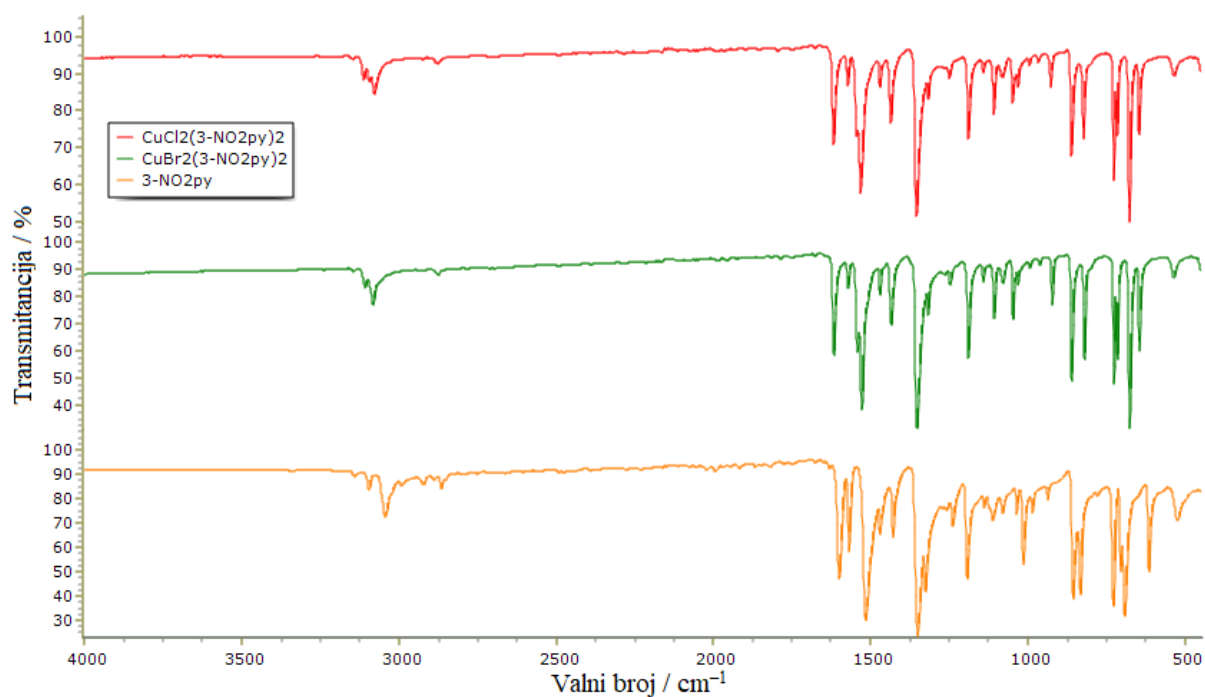
Spoj	1	2
Formula	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$
M_r	382,64	471,56
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	3,7560(3)	3,9411(3)
$b / \text{Å}$	26,376(2)	25,797(2)
$c / \text{Å}$	6,8211(4)	7,0920(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	97,178(6)	98,718(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	670,45(7)	712,71(9)
Z	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,895	2,197
μ / mm^{-1}	2,048	7,158
$R (I \geq 2\sigma(I))$	0,0301	0,0280
wR (svi podatci)	0,0670	0,0559

Tablica D2. Vezne udaljenosti (Å) i vezni kutevi (°) u koordinacijskoj sferi bakrova(II) iona spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**) (X = Cl) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) (X = Br).

	1	2
Cu1–X1	2,284(2)	2,423(1)
Cu1–X1 ⁱⁱ	2,953(1)	3,142(1)
Cu1–N1	2,032(2)	2,029(3)
X1–Cu1–X1 ⁱⁱⁱ	89,27(2)	90,79(2)
X1–Cu1–X1 ⁱⁱ	90,73(2)	89,21(2)
N1–Cu1–X1 ⁱⁱⁱ	90,19(5)	90,04(8)
N1–Cu1–X1	89,73(6)	89,62(7)
N1–Cu1–X1 ⁱⁱ	89,81(5)	89,96(8)
N1–Cu1–X1 ⁱ	90,27(6)	90,38(7)

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$ (**1, 2**); (ii) $x+1, y, z$ (**1**), $x-1, y, z$ (**2**); (iii) $-x, -y+1, -z+1$ (**1**), $-x+2, -y+1, -z+1$ (**2**).

8.2. Infracrvena spektroskopija

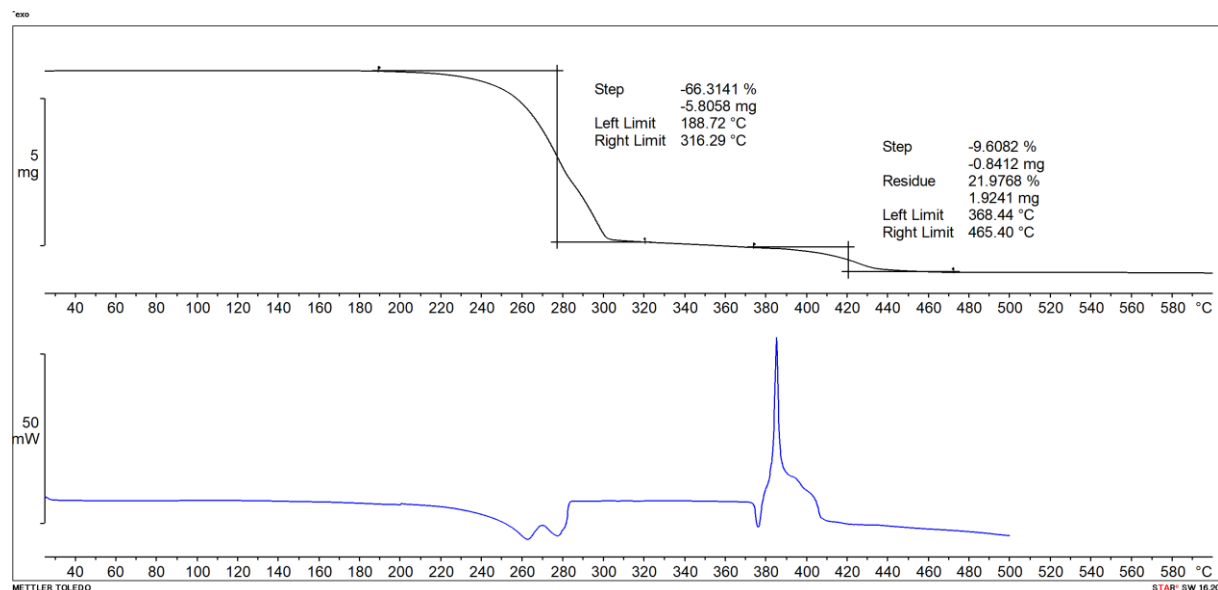
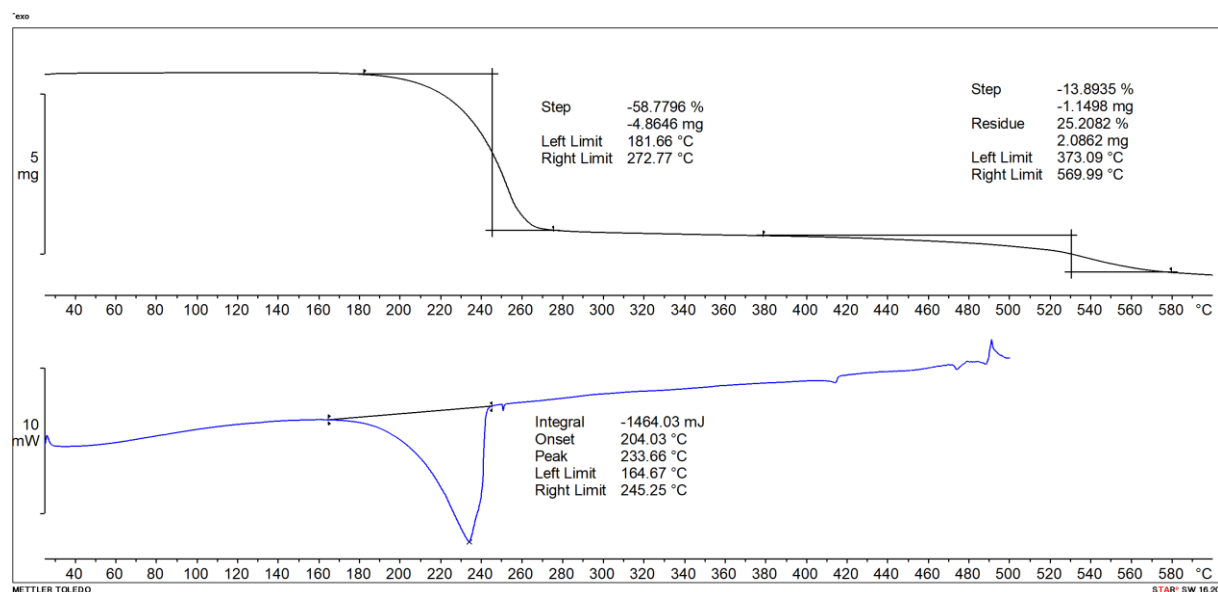


Slika D1. IR spektri spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) i 3-nitropiridina.

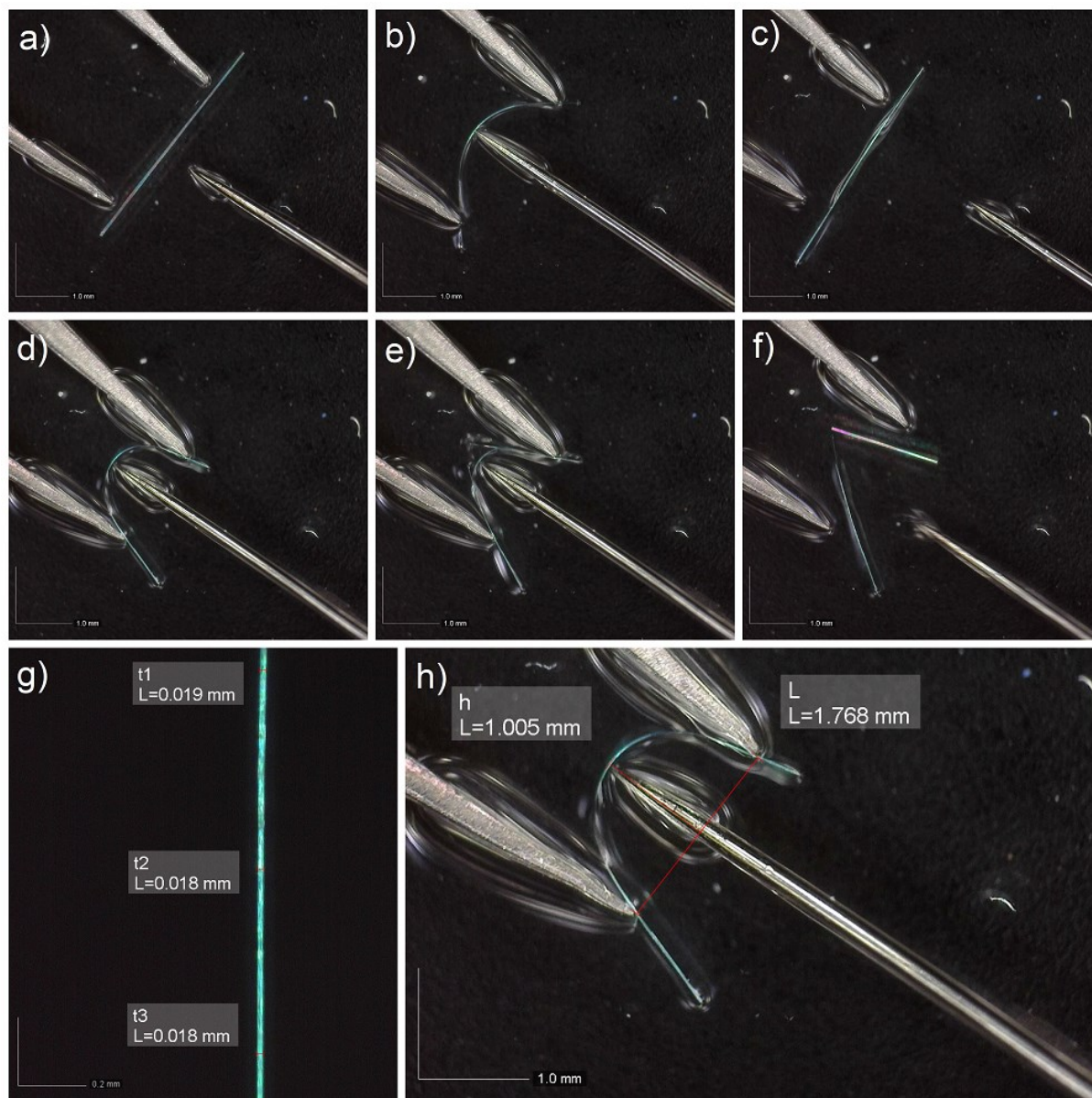
Tablica D3. Asignacija IR spektara spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) i 3-nitropiridina u području funkcionalnih skupina.

Vibracija	1	2	3-nitropiridin
	Valni broj / cm^{-1}	Valni broj / cm^{-1}	Valni broj / cm^{-1}
ν ($=\text{C-H}$)	3110 – 3076	3107 – 3079	3093 – 3041
ν (C=N), ν (C=C)	1618, 1573	1617, 1571	1601, 1569
ν_{as} (NO_2)	1532	1528	1516
ν_{s} (NO_2)	1355	1353	1350

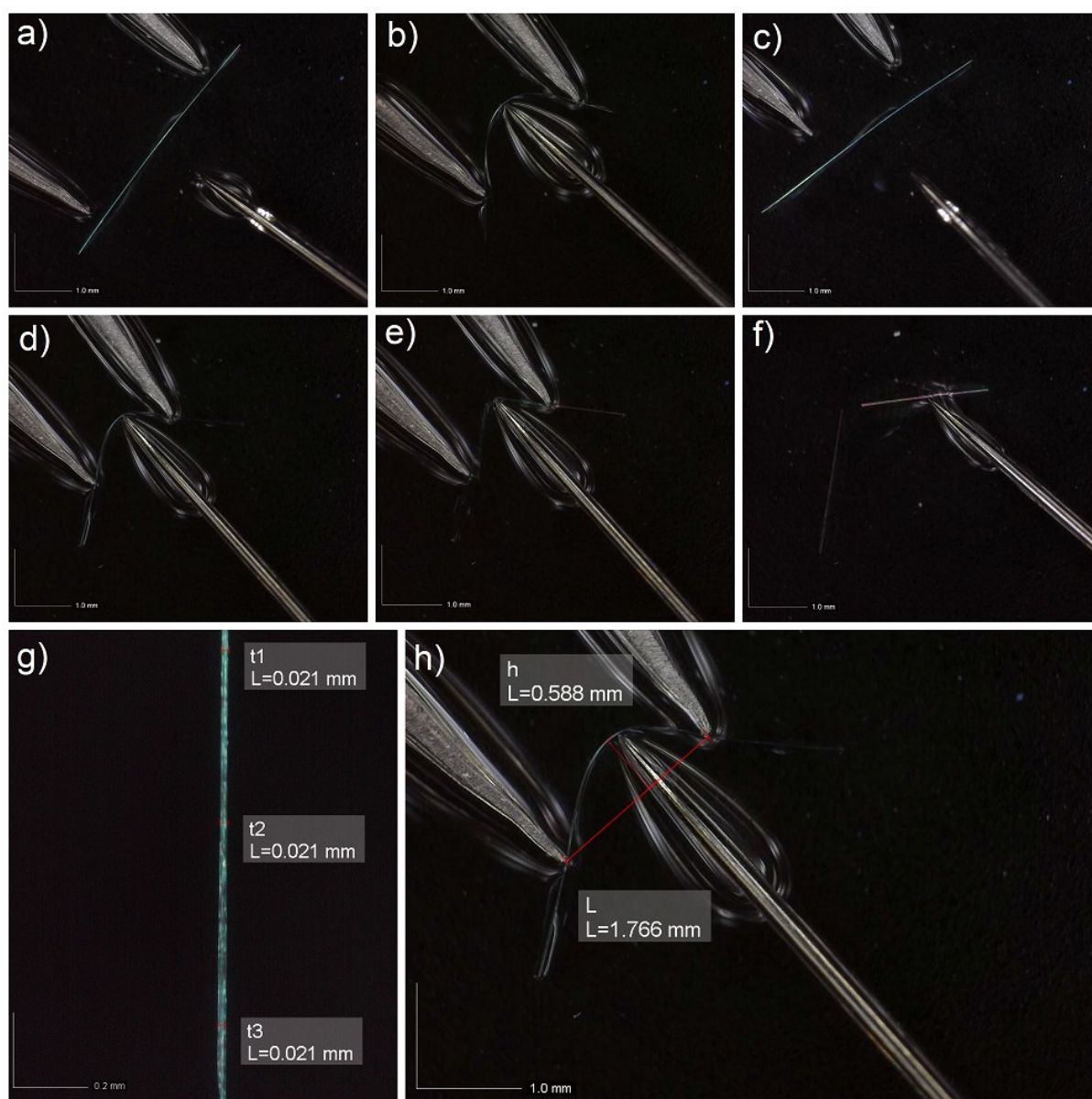
8.3. Termička analiza

Slika D2. TG i DCS krivulja termičkog raspada spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1).Slika D3. TG i DCS krivulja termičkog raspada spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2).

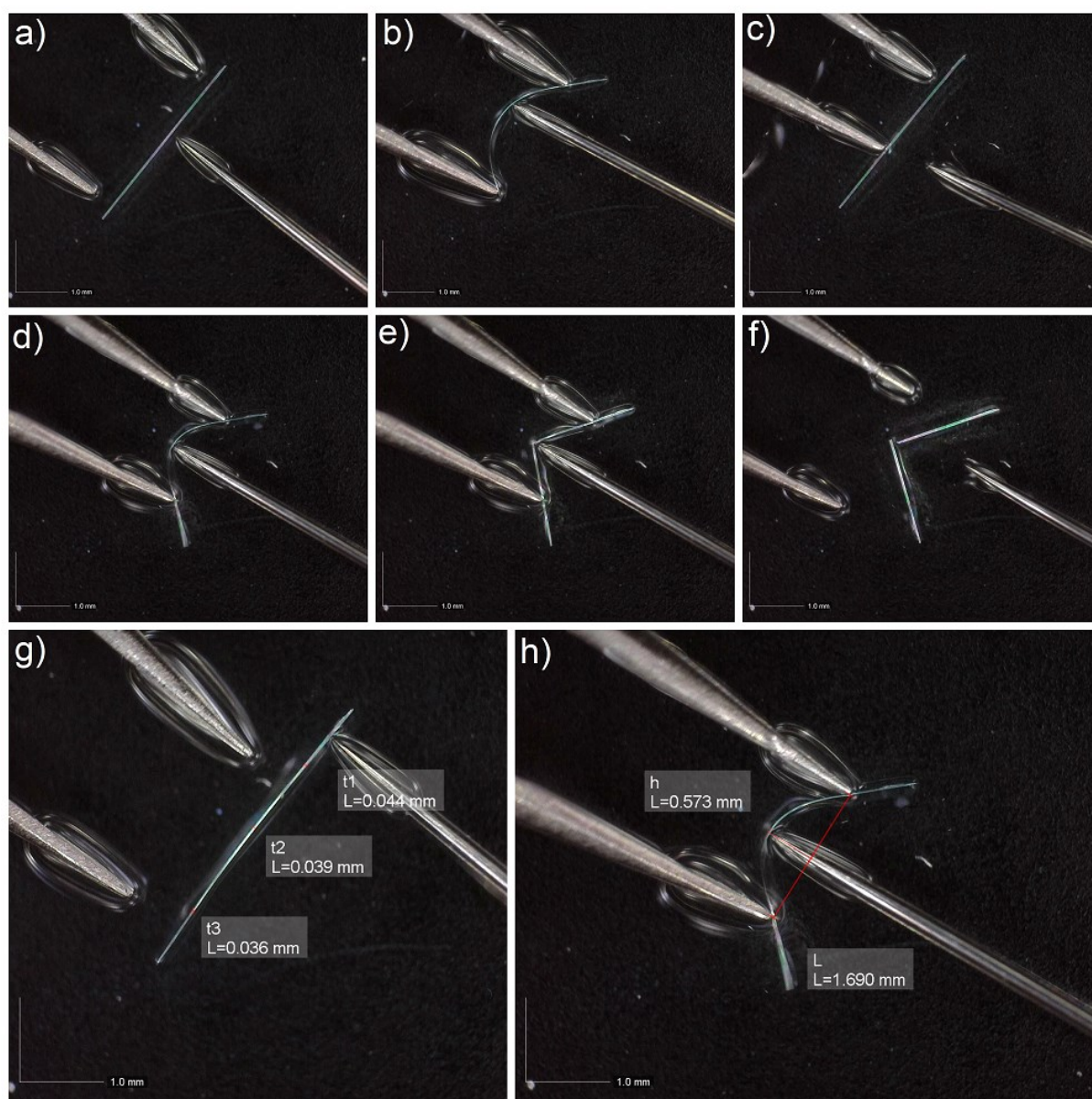
8.4. Odziv jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile



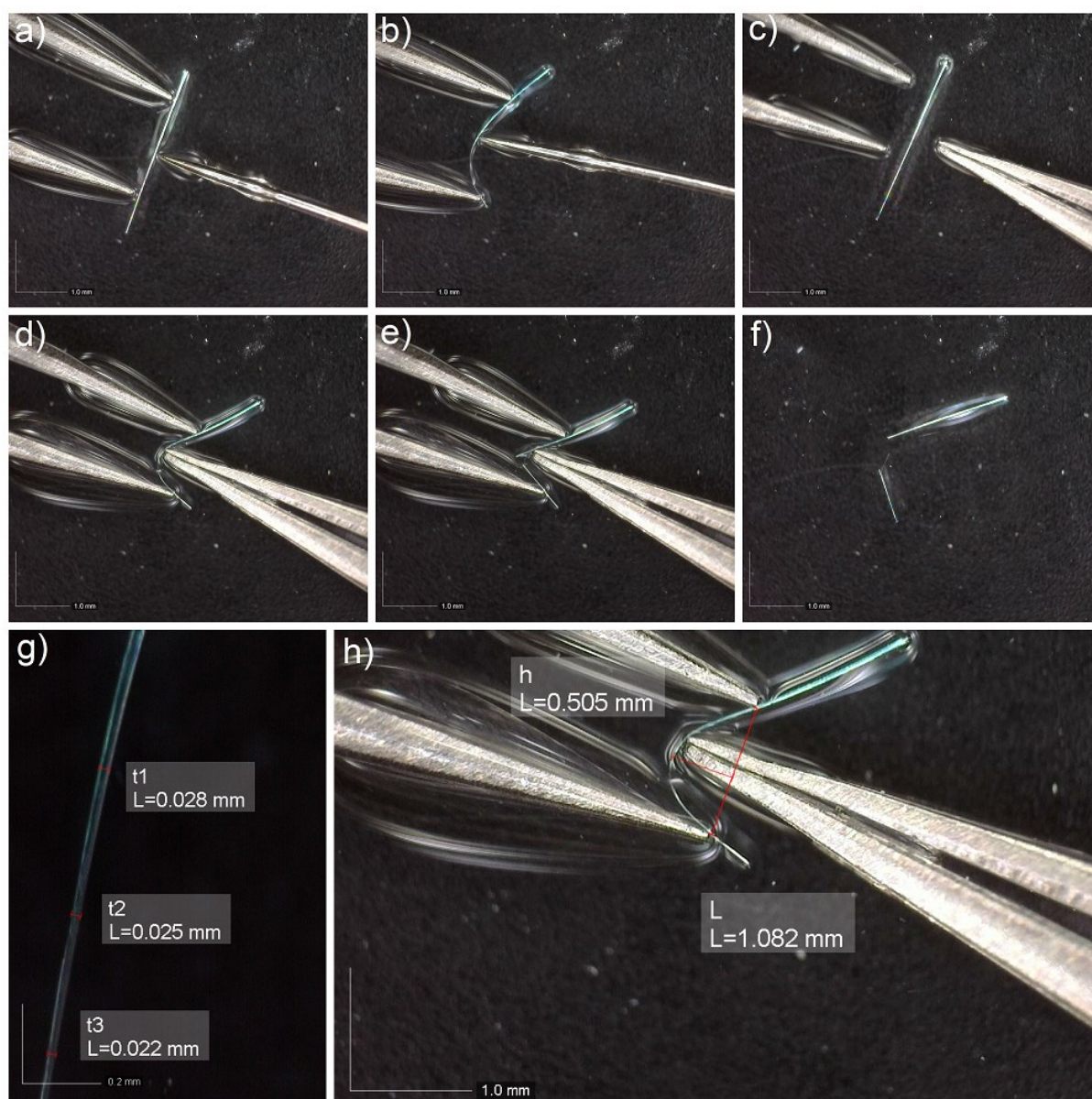
Slika D4. Svijanje kristala 1_2 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**I**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (f), (h) je 50 puta, a (g) 200 puta.



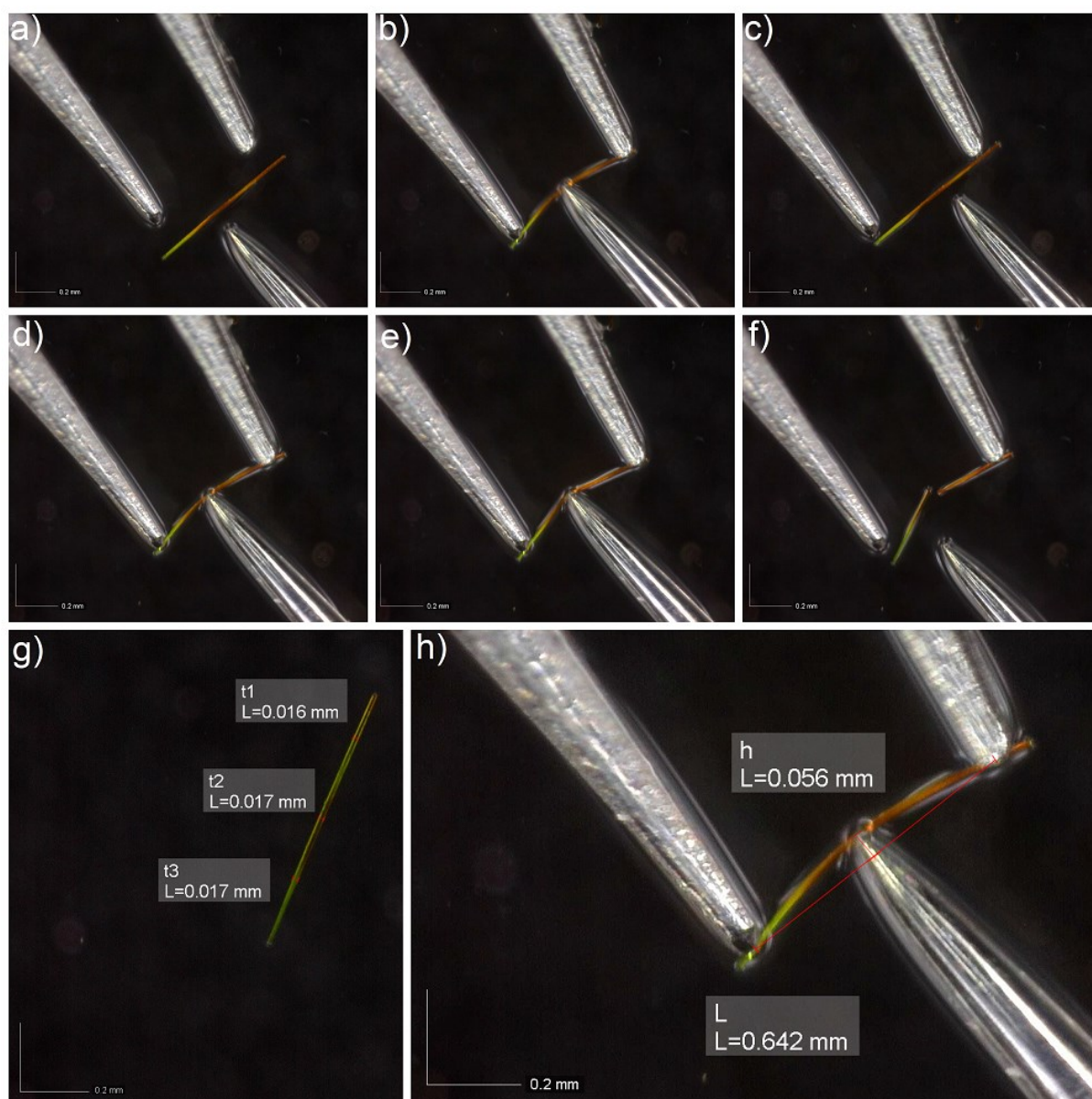
Slika D5. Svijanje kristala 1_3 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (f), (h) je 50 puta, a (g) 200 puta.



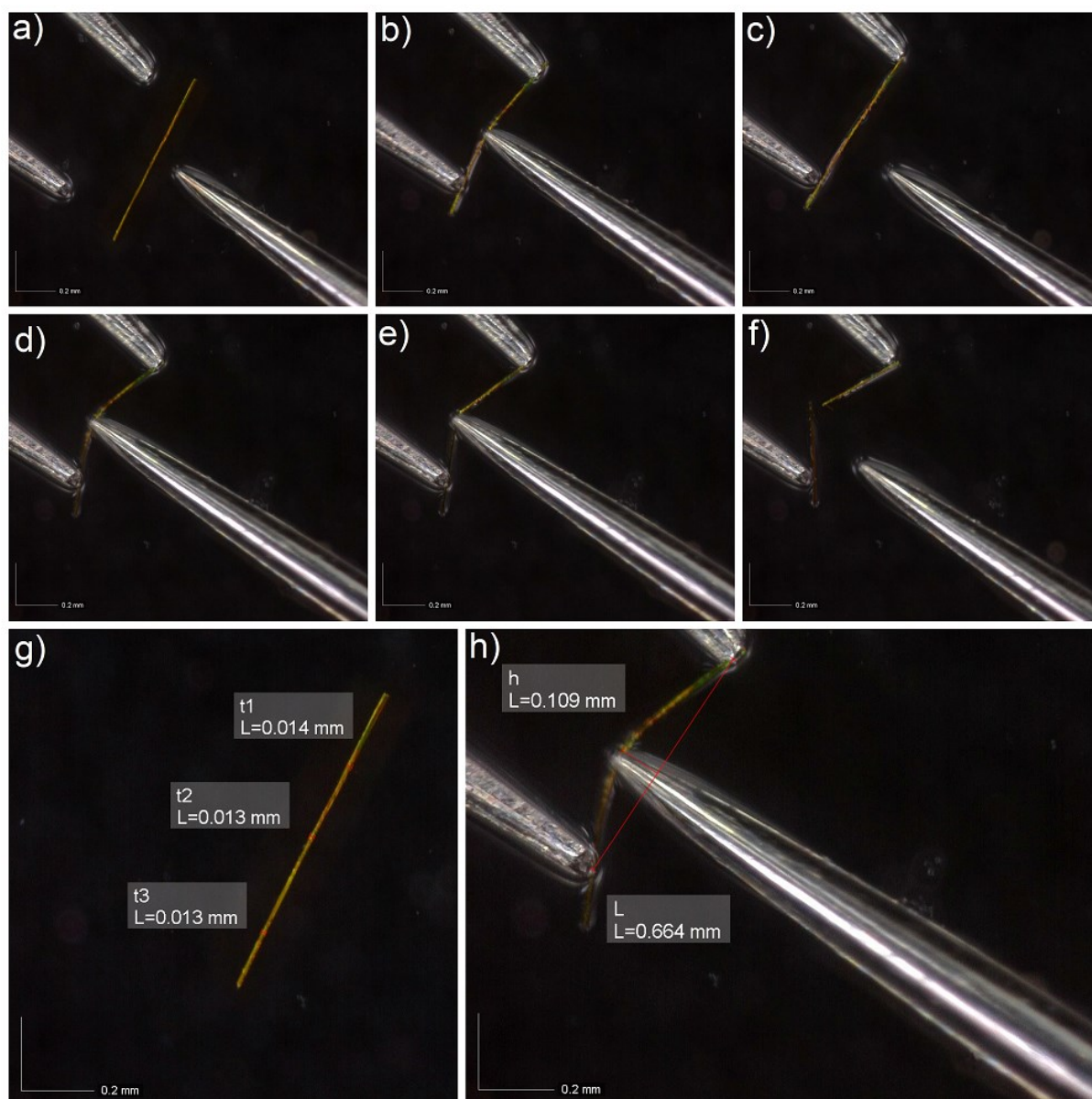
Slika D6. Svijanje kristala 1_5 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (h) je 50 puta.



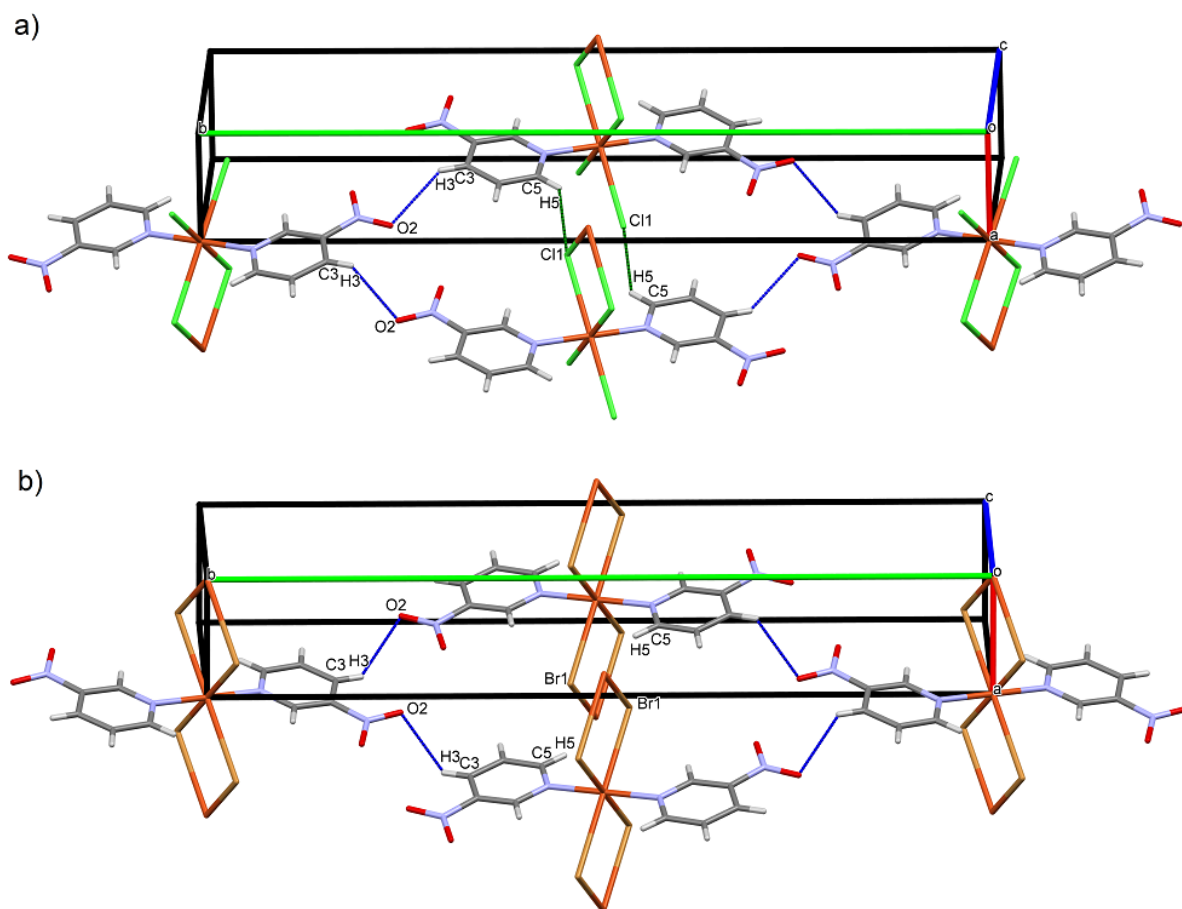
Slika D7. Svijanje kristala 1_6 spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**1**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (f), (h) je 50 puta, a (g) 200 puta.



Slika D8. Svijanje kristala 2_2 spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**) (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (h) je 200 puta.



Slika D9. Svijanje kristala 2_3 spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (**2**); (a) – (c) elastično svijanje; (d) maksimalno svinut kristal; (e) kristal u trenutku loma i (f) nakon prestanka primjene mehaničke sile; (g) i (h) kristali izmjereni za kvantifikaciju. Povećanje (a) – (h) je 200 puta.



Slika D10. Jedinična ćelija i stabilizirajuće interakcije između susjednih polimernih lanaca (a) spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (1) i (b) spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ (2).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Badurina

Datum rođenja: 25. listopada 1992.

Mjesto rođenja: Rijeka

Obrazovanje

1999–2007	Osnovna škola Ivana Rabljanina, Rab
2000–2006	Osnovna glazbena škola „Mirković“, Rab
2007–2011	Srednja škola Markantuna De Dominisa, opća gimnazija, Rab
2011–2017	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet, Zagreb

Nagrade i priznanja

2013	Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje na VI. Otvorenom danu Kemijskog odsjeka
------	---

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013, 2015	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka
2017	The Naked Scientist in Croatia
2018, 2019	Otvoreni dan kemije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. V. Badurina, M. Borovina, M. Đaković, *Synthesis and characterization of flexible copper(II) crystals*, Solid-State Science & Research 2019 meeting, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 124.
2. V. Badurina, M. Borovina, M. Đaković, *Fleksibilnost kristala bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom*, 6. Simpozij Studenata Kemičara, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 61.