

Mehanički potaknuta savitljivost kristala

Lovrić, Božena

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:217:797507>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Božena Lovrić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

MEHANIČKI POTAKNUTA SAVITLJIVOST KRISTALA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
Neposredni voditelj rada: Mateja Pisačić, mag. chem.

Zagreb, 2021. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. srpnja 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

10. rujna 2021.

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	7
§ 1. UVOD.....	8
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	9
2.1. Kristali.....	9
<i>2.1.1. Međumolekulske interakcije.....</i>	<i>10</i>
2.2. Dinamični kristali.....	11
<i>2.2.1. Fotoefekti</i>	<i>13</i>
<i>2.2.2. Termoefekti.....</i>	<i>16</i>
<i>2.2.3. Efekti uzrokovani mehaničkom silom.....</i>	<i>20</i>
2.3. Savitljivi kristali	23
<i>2.3.1. Mehanički savitljivi kristali organskih spojeva.....</i>	<i>23</i>
<i>2.3.2. Strukturne osobitosti</i>	<i>24</i>
<i>2.3.3. Mehanički savitljivi kristali metalo-organskih spojeva</i>	<i>26</i>
<i>2.3.4. Kvantifikacija savijanja</i>	<i>31</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	32

§ Sažetak

Pojava kristala koji pod utjecajem toplinskog, svjetlosnog ili mehaničkog podražaja postaju pokretljivi zainteresirala je širu znanstvenu javnost, s obzirom na to da je došlo do značajne promjene u opće prihvaćenoj percepciji kristala kao krutih i lomljivih tvari. Naime, u posljednjih nekoliko godina primjećuje se sve veći broj kristalnih struktura koje se mogu savijati, skakati, puzati i čak eksplodirati ukoliko se na njih djeluje bilo mehaničkom silom, vidljivim i UV zračenjem ili ih se jednostavno zagrijava. Pojava dinamičnih kristala dovela je do novog poticaja u razvoju ne samo kristalnog inženjerstva nego i supramolekulske kemije i kemije materija.

Makroskopski opažene deformacije kristala, koje su posljedica izlaganja kristala vanjskim podražajima poput ozračivanja ili povišene temperature, mogu se događati brzo i sporo, a na strukturnoj razini su posljedica faznih transformacija ili kemijskih promjena koje se događaju prilikom vanjskog djelovanja na kristal. Mehaničkim putem izazvane deformacije kristala kao što su elastično ili plastično savijanje od posebnog su interesa jer pružaju mogućnost kontrole odziva kristala. Strukturnom promjenom izravno se može utjecati na sva fizikalna svojstva pa tako i na savitljivost.

Kako bi se u budućnosti omogućila praktična primjena kristala kao fleksibilnih materijala potrebno je detaljno razumijevanje suodnosa mehaničke savitljivosti i strukturnih karakteristika. Nužan korak u toj tranziciji je razvoj eksperimentalnih metoda koje će omogućiti kvantifikaciju svih primijećenih efekata kako bi se kvalitativno i kvantitativno odredila, a potom i primijenila vrijednost dinamičnih kristala.

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je područje supramolekulske kemije koje za cilj ima dizajn i sintezu krutina željenih svojstava. Kako bi se to postiglo posebna pozornost posvećuje se razumijevanju interakcija među molekulama koje posljedično utječu na kristalno pakiranje. Mogućnost ugađanja svojstava malim strukturnim promjenama od velike je važnosti u razvoju kristalnog inženjerstva jer upravo fino dizajnirane kristalne strukture omogućuju brzi prijenos energije te kontrolirani rast kristala.¹

Kristali su već tradicionalno okarakterizirani kao krte i lomljive strukture koje svojim mehaničkim svojstvima nažalost ne mogu konkurirati po pitanju fleksibilnosti i odgovora na vanjske podražaje što kao posljedicu ima ograničenu primjenjivost u praksi i industriji u odnosu na fleksibilne materijale. Međutim, nekoliko godina u nazad, ponajviše na molekulskim kristalima, primijećeno je da kristalne strukture također pokazuju odziv na primjenu vanjskih podražaja kao što su svjetlosni, toplinski i mehanički efekti.²

Također, primijećeno je da se odziv kristala na podražaje javlja u više oblika kao što su savijanje, puzanje, uvijanje, skakanje i eksplozija.³

Kristale koji pokazuju odziv nazivamo dinamični molekularni kristali.

Kako bi se omogućila primjena dinamičnih kristala potrebno je uzrok njihove dinamičnosti potražiti u strukturnim karakteristikama svakog kristala. Upravo su osobitosti kristalnog pakiranja te međumolekulske interakcije dinamičnih kristala predmet proučavanja sve većeg broja znanstvenika čiji broj publikacija na ovu temu raste iz dana u dan. Posebnu pozornost privukli su kristali koji se pod utjecajem vanjske mehaničke sile savijaju. Savijanje može biti elastično ili plastično, a stupanj fleksibilnosti ovisi ponajviše o debljini i duljini kristala.

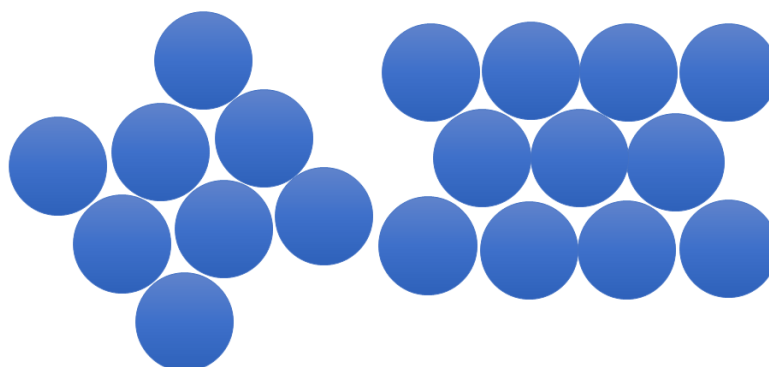
Cilj ovog rada je dati literaturni pregled uočenih mehaničkih efekta koji se pojavljuju kada na kristal djelujemo bilo svjetlom, toplinom ili mehaničkom silom s posebnom pozornosti na kristalima koji se elastično ili plastično savijaju prilikom djelovanja mehaničke sile.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Kristali

Kristali su prema definiciji čvrste tvari koje u svojoj strukturi posjeduju atome, ione i/ili molekule tvoreći u prostoru osnovni strukturni motiv koji se periodički ponavlja u prostoru. Rastom kristala u procesu kristalizacije može izrasti jedinični kristal (monokristal) koji već pod golim okom posjeduje pravilne geometrijske značajke. Kao i amorfne krutine, kristali imaju stalan oblik i volumen te se međusobni odnos i razmještaj atoma u strukturi teško mijenja. Za krutine, u njihovim stabilnim uvjetima, najčešće vežemo isključivo vibracijske pomake atoma što po vrijednosti energije nije dovoljno za bitnije narušavanje odnosa atoma u kristalu.

Monokristal je uređena pravilna struktura karakterističnih geometrijskih parametara, dok je polikristal nakupina vrlo malih monokristala u međusobno neuređenom odnosu koja na makroskopskoj razini često uopće ne podsjeća na kristal (slika 1). Ovisno o tome za koju eksperimentalnu metodu se koristi, polikristalni uzorak može biti zadovoljavajući prilikom identifikacije i kemijske analize spojeva bez obzira što ne posjeduje pravilnu geometriju.



Slika 1. Shematski prikaz polikristalnog uzorka

Fizikalna svojstva kristala kao što su boja, gustoća, tvrdoća, električna vodljivost itd. ovise o kemijskom sastavu i međumolekulskim interakcijama. Ukoliko svojstva kristala nisu jednaka u svim smjerovima njegova rasta govorimo o anizotropiji.

2.1.1. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije vrlo su važan čimbenik prilikom dizajna i sinteze odgovarajućih kristala jer njihova svojstva ovise o sastavu, ali i o jakosti i brojnosti međumolekulskih interakcija. Vodikove veze, van der Waalove interakcije, π -interakcije i halogenske veze smatraju se najčešćim interakcijama koje se javljaju u kristalnim strukturama i služe međusobnom povezivanju molekula i iona prilikom nastajanja velikih supramolekulskih arhitektura.

Općenito, međumolekulske interakcije se mogu klasificirati kao jake i slabe od kojih vodikove i halogenske veze svrstavamo u jake interkacije jer imaju veliku energiju veze (energija vodikove veze doseže vrijednost od čak 50 kcal/mol, dok su halogenske u rasponu od 1,0 kcal/mol do 20 kcal/mol). Osim jakosti, međumolekulske interakcije se mogu opisati prema njihovoj usmjerenosti i dalekosežnosti. Dalekosežnost interakcija odnosi se na radijus prostora unutar kojeg se osjeća djelovanje neke interkacije. Budući da su međumolekulske interakcije elektrostatske prirode, njihova jakost opada s r^2 za razliku od drugih neveznih interkacija gdje jakost opada s r^6 što vodikove i halogenske veze kao i druge međumolekulske interakcije čine važnima prilikom procesa nukleacije i međumolekulskog prepoznavanja.⁴

Tablica 1. Vrijednosti energija međumolekulskih interakcija.

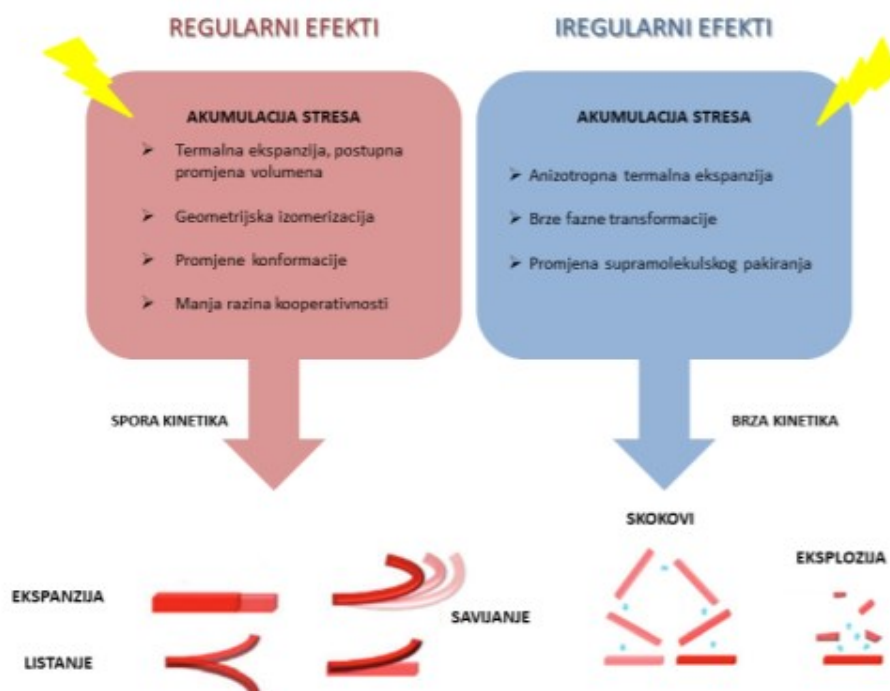
Međumolekulske interakcije	E / kcal mol ⁻¹
van der Waalove interakcije	0,5 – 2,0
vodikove veze (vrlo jake)	> 20
vodikove veze (jake)	4 – 20
vodikove veze (slabe)	1,0 – 4,0
halogene veze	1,0 – 20

2.2. Dinamični kristali

Dinamični molekularni kristali su klasa molekularnih kristala koji reagiraju na vanjske podražaje i na njih daju odgovor u vidu mehaničkog efekta. Primijenjeni podražaji najčešće su svjetlosna, toplinska i mehanička energija.

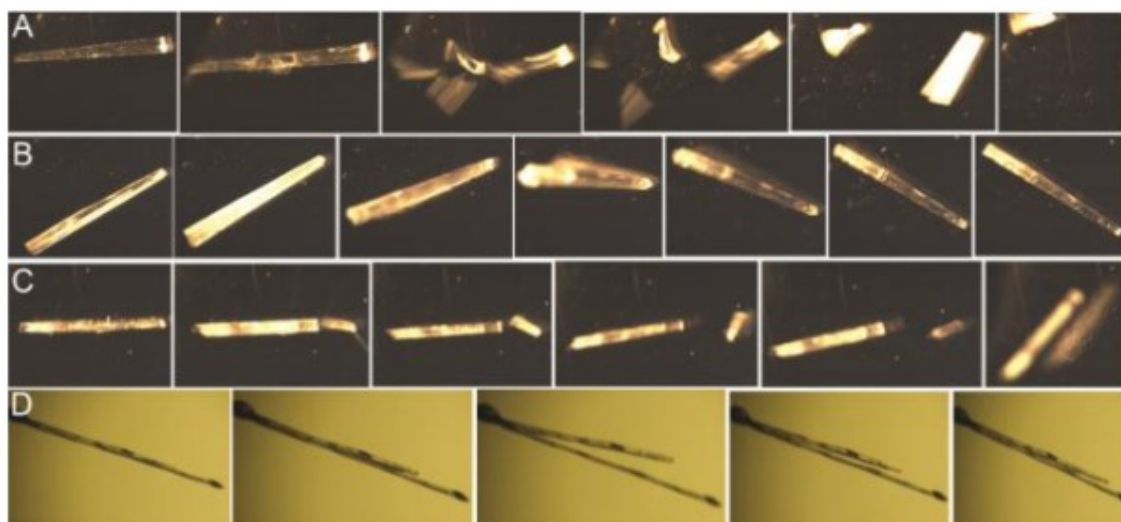
Mehanički efekti se mogu podijeliti na regularne i iregularne (stohastičke) (slika 2)². Mehanička transformacija kristala u regularnim mehaničkim efektima događa se sporo, dok je kinetika stohastičkih efekata izrazito brza. Regularni mehanički efekti uključuju promjene konformacije i geometrijsku izomerizaciju što kao posljedicu obično ima savijanje, listanje ili ekspanziju kristala opaženu na makroskopskoj razini. Spora kinetika ovog procesa omogućuje kontinuiranu pretvorbu energije, koja je posljedica nakupljanja stresa, u mehaničku energiju koja uzrokuje kretanje molekularnog kristala. U dosadašnjim literaturnim člancima na ovu temu nije opaženo narušavanje kristalne strukture tijekom regularnih mehaničkih efekata.^{Error!}

Bookmark not defined.



Slika 2. Podjela mehaničkih efekta kristala i njihove osnovne značajke.

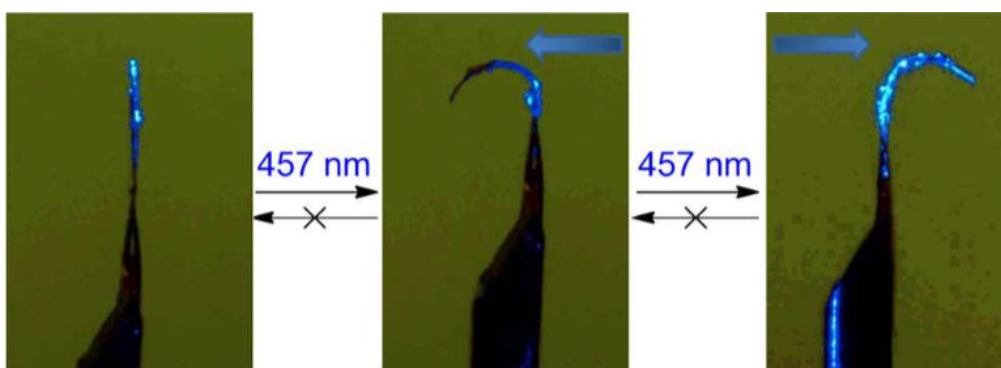
Za razliku od regularnih, za ostvarivanje stohastičkih defekata često je potreban kristalni defekt koji uzrokuje promjenu supramolekulskog pakiranja i faznu transformaciju. Stohastički efekti očituju se u kristalnim skokovima i eksploziji kristala. Skakanje kristala je posljedica vrlo brzih faznih transformacija unutar samih kristala koje se događaju čak unutar jedne mikrosekunde. Promatranje ovih procesa sugerira da se povećanjem veličine kristala povećava tendencija raspada kristala eksplozijom, što ukazuje na naglašeno stohastičko ponašanje ovih učinaka. Eksplozija kristala ovisi o plohi na koju se primjenjuje podražaj, polimorfu, ali i o jakosti vodikovih veza te drugih međumolekulskih interakcija u kristalnoj strukturi. U slučaju da u sustavu nema dovoljno energije za eksploziju, kristali se jednostavno raspadaju.⁵



Slika 3. Primjer različitih mehaničkih efekta koji kristali pokazuju prilikom termičkog djelovanja a) razdvajanje kristala na manje dijelove; b) rolanje; c) odvajanje malih dijelova kristala koje pokreće preostali dio kristala na vrtnju i d) gibanje po modelu škarica (preuzeto iz rada P. Naumov *et al.*, 2013).⁶

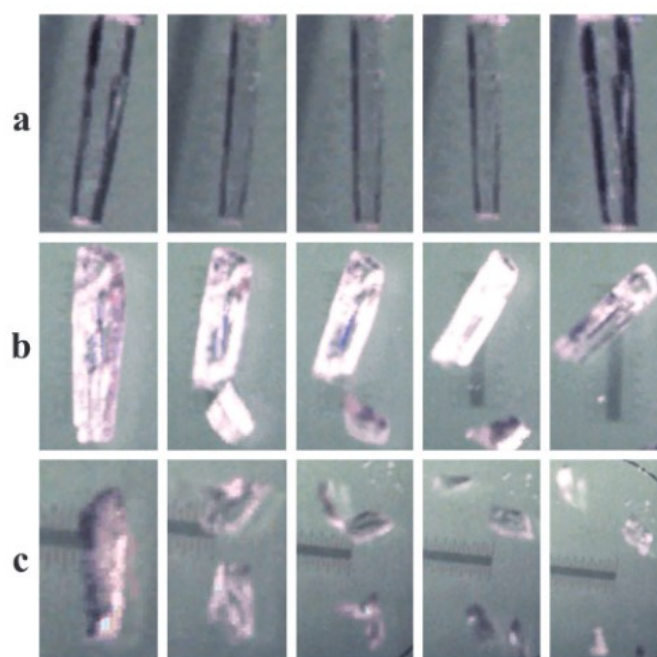
2.2.1. Fotoefekti

Jedan od zanimljivih odziva koje su kristali pokazali na primjenu svjetlosti bili su oni opisani 2013. godine. Ozračivanje kristala *cis* izomera azobenzena vidljivom svjetlošću od 457 nm potiče se izomerizacija u polikristalnu formu *trans*-izomera, uslijed čega dolazi do mehaničkog savijanja kristala. Ovo je jedan od prvih primjera ireverzibilne izomerizacije, koja je upravo zbog svoje nepovratnosti omogućila izolaciju produkata i njihovu strukturnu karakterizaciju (slika 4).⁷



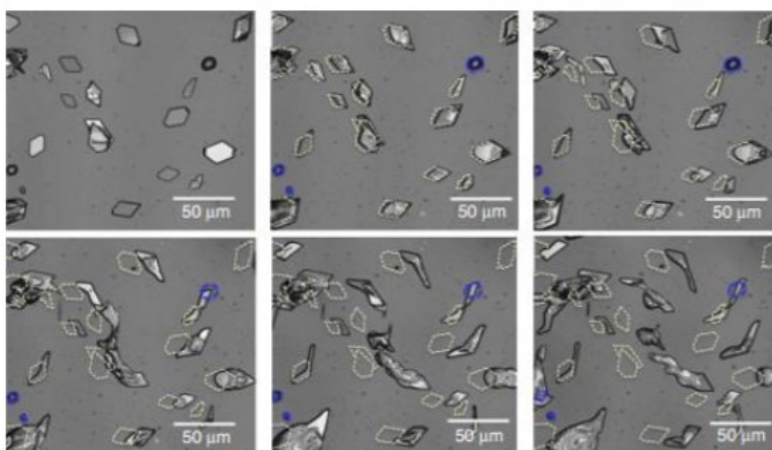
Slika 4. Nereverzibilno savijanje kristala derivata azobenzena pod utjecajem svjetlosti od 456 nm. Plavim strelicama označen je smjer zračenja (preuzeto iz rada O. S. Bushuyev *et al.*, 2013).⁵

Sljedeći opisani fotoefekt dao je P. Naumov 2014. godine kada je znanstvenu javnost izvijestio o skakanju kristala pod utjecajem UV zračenja. Sintetizirao je tri koordinacijska polimera cinka sa benzoatnim i piridinskim ligandima te ih je izložio UV zračenju prilikom čega je došlo do izrazite kristalne pokretljivosti, čak i kada se radilo o slabom zračenju. Prikazane su i opažene tri vrste gibanja kristala ovisno o njihovoj duljini. Vrlo dugi kristali su se pretežito valjali i prevrtali dok su se manji kristali raspadali na više dijelova ili je došlo do odvajanja samo jednog malog dijela kristala (slika 5). Mehaničko skakanje, prevrtanje i raspadanje koje kristali pokazuju posljedica su deformacije koja nastaje tijekom fotokemijske reakcije kao rezultat na strukturne transformacije.⁶



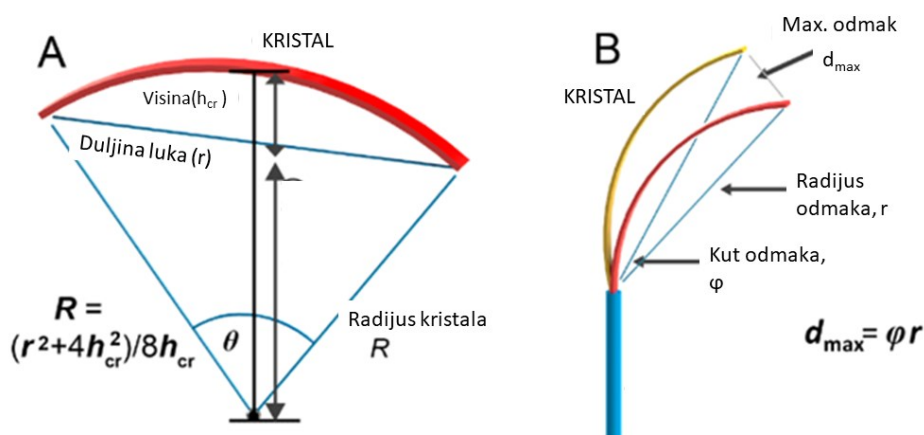
Slika 5. Različiti kinetički efekti primijećeni prilikom izlaganja kristala UV zračenju; a) rolanje kristala; b) odvajanje malih dijelova kristala i c) eksplozija kristala (preuzeto iz rada R. Medishetty *et al.*, 2014).⁸

Osim ireverzibilne deformacije, primijećeno je da pod utjecajem svjetla može doći i do reverzibilnog uvijanja kristala u dva različita smjera (u smjeru kazaljke na satu i obrnuto). Ova pojava primijećena je na kristalima 9-antracenkarboksilne kiseline koji se uslijed primjene svjetlosne energije savijaju, a nakon prestanka djelovanja UV zračenja vraćaju u prvobitno stanje.⁹ Reverzibilna deformacija primijećena je također i kod efekta puzanja koji pokazuju molekularni kristali 3,3,-dimetilazobenzena. U ovom eksperimentu kristali su zračeni s dva izvora. Prvi izvor bilo je UV zračenje, dok je s druge strane bio postavljen izvor vidljive svjetlosti što je kao rezultat uzrokovalo puzanje kristala u smjeru prema izvoru vidljive svjetlosti (slika 6).¹⁰



Slika 6. Gibanje kristala pod utjecajem svjetla (preuzeto iz rada E.Uchida *et al.*, 2015).⁸

Nakon primijećenih efekata koje kristali pokazuju pod utjecajem svjetla, bilo je jasno da se ove pojave moraju kvantificirati i da je nužan razvoj kvantitativno-mehaničkih modela koji će omogućiti usporedbu mehaničkog odziva kristala s obzirom na njihovu učinkovitost pretvorbe svjetlosne energije u mehanički rad. Prvi koji je to napravio bio je P. Naumov koji je promatrao savijanje azo kristala pod utjecajem svjetla i na tom primjeru odredio karakteristične geometrijske parametre koji opisuju takvo savijanje te u konačnici postavio dva modela kvantifikacije savijanja pod utjecajem svjetla koji se i danas koriste (slika 7).¹¹

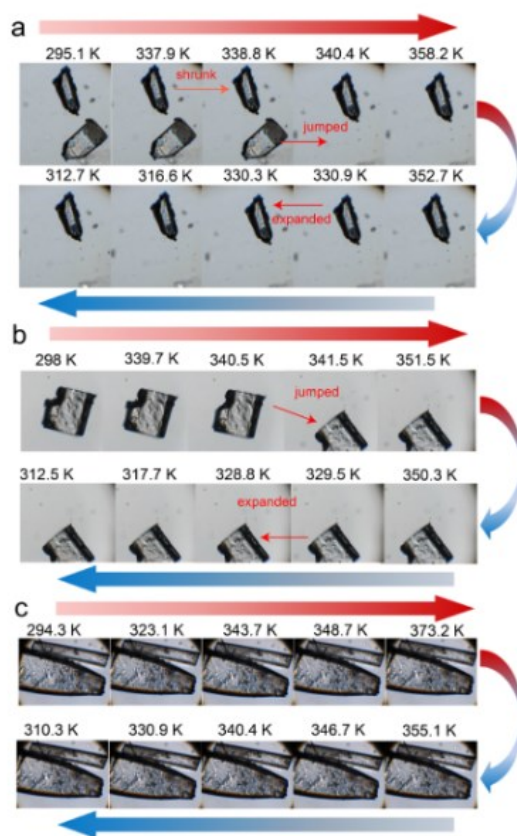


Slika 7. Shematski prikaz savijanja kristala pod utjecajem svjetla i osnovni geometrijski parametri korišteni za kvantifikaciju savijanja (preuzeto i prilagođeno iz rada N. K. Nath *et al.*, 2014).⁹

2.2.2. Termoefekti

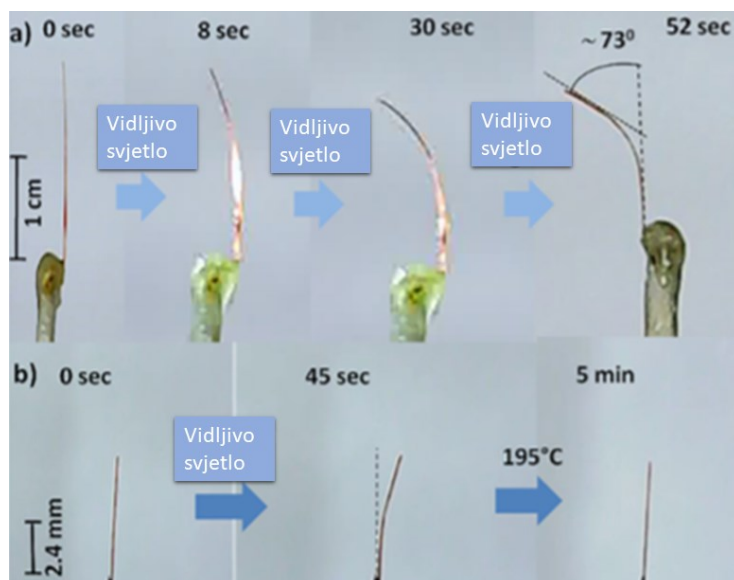
Odzivi koje kristali pokazuju uslijed termičke pobude, zasigurno su od velikog značaja jer je gotovo nemoguće s drugim podražajima postići kretanje kristala na skali duljine od čak jednog metra. Proučavani kristali su pokazali veliku pokretljivost kao posljedicu odvajanja dijela kristala koji su potom skakali i u nekim slučajevima čak eksplodirali.

Na kiralno čistim D i L izomerima piroglutaminske kiseline pokazano je da zagrijavanjem dolazi do fazne transformacije koja se može ponavljati bez narušavanja kristalne strukture. Također je pokazano, da racemična smjesa ovog spoja nije mehanički aktivna (slika 8). Prilikom zagrijavanja prioglutaminske kiseline dolazi do faznog prijelaza koji uzrokuje brzo oslobađanje energije uslijed relaksacije napetosti, što kao posljedicu ima skakanje kristala. Pokazano je da se pokretljivost kristala postiže učinkovitom akumulacijom unutarnjih deformacija koje u konačnici daju pogon kristalu bez da se on raspadne.¹²

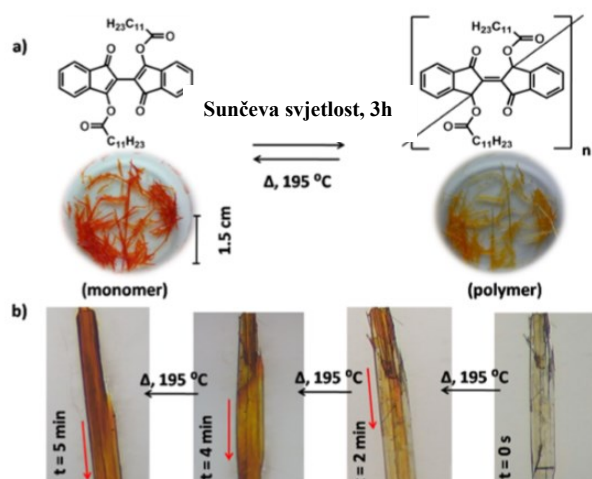


Slika 8. Usporedba prisutnog termoefekta kod a) *L*-izomera, b) *D*-izomera i c) racemične smjese na kristalima piroglutaminske kiseline (preuzeto iz rada M. K. Panda *et al.*, 2015).¹⁰

Zanimljiv primjer kombinacije fotoefekta i termoefekta pokazan je na monokristalima jednog diindenskog spoja koji uslijed primjene vidljive svjetlosti fotopolimerizira, dok uslijed primjene toplinske energije dolazi do reverzibilne termičke depolimerizacije. Sintetizirani monomerni kristal, kada se izloži zračenju vidljivog svjetla u trajanju od 3 sata prelazi u polimerni oblik, koji se pod utjecajem temperature od 195 °C reverzibilno vraća u prvobitno stanje. Cijeli proces polimerizacije i depolimerizacije popraćen je reverzibilnim savijanjem kristala. Prilikom polimerizacije kristal se savija te se potom vraća u prvotni oblik djelovanjem termičkog podražaja (slika 9 i 10).¹³



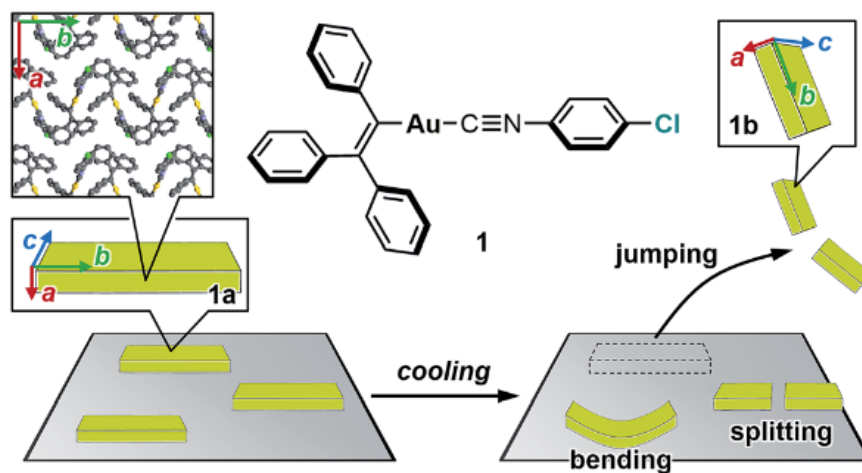
Slika 9. a) Savijanje kristala potaknuto svjetlom i b) reverzibilno vraćanje u početni položaj pod utjecajem temperature (preuzeto i prilagođeno iz rada R. Samanta *et al.*, 2018).¹¹



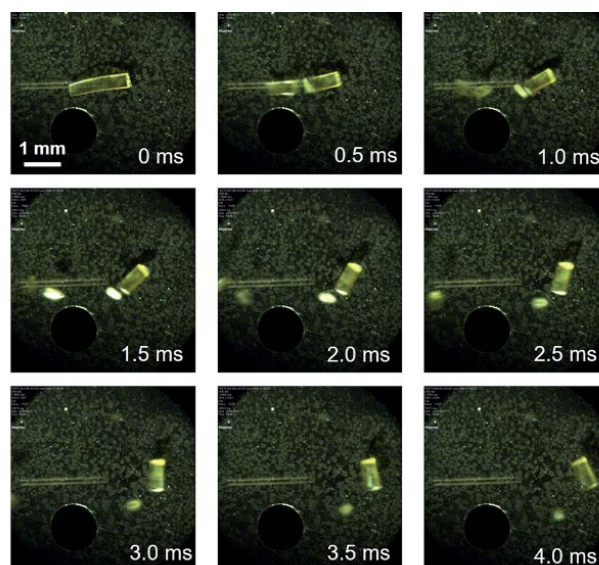
Slika 10. a) prikaz reverzibilne polimerizacije diindenskog spoja pod utjecajem svjetla i b) popratni mehanički odziv kristala na vremenskoj skali prilikom depolimerizacije spoja pod utjecajem temperature (preuzeto i prilagođeno iz rada R. Samanta *et al.*, 2018).¹¹

Osim zagrijavanja, uzrok mehaničkog odgovora kristala može biti i fazna transformacija prilikom hlađenja kristala. Takav primjer opisan je na kristalima zlata koji su koordinirani s tetrafeniletlenilom i 4-klorofenilizocijanidom. Strukturna karakterizacija sugerira pojavu toplinskog faznog prijelaza na temperaturi od $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ukoliko se kristal hladi brzinom od $50 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, osim što dolazi do strukturnih promjena, na makroskopskoj razini vidljive su i

promjene u u oblikukristala koje se mogu opaziti kao savijanje ili cijepanje kristala (slika 11 i 12).¹⁴



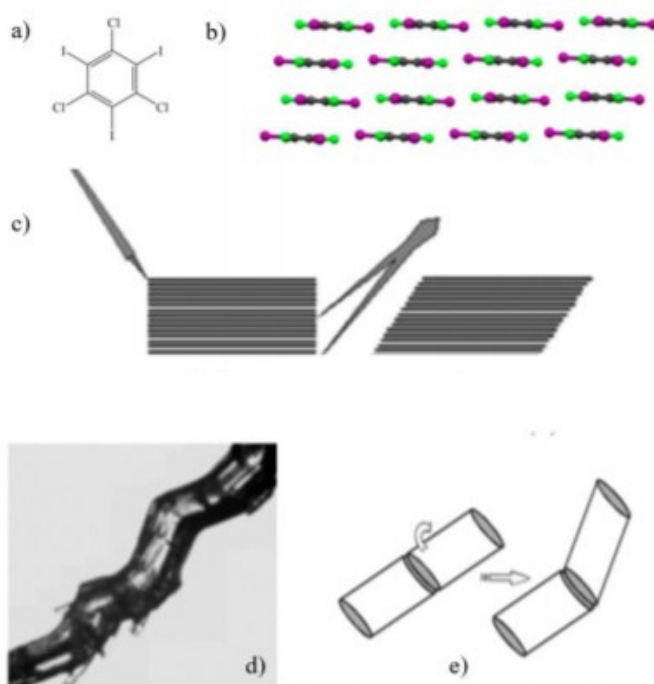
Slika 11. Shematski prikaz odziva kristala prilikom hlađenja. Obojane strelice prikazuju kristalografske osi (preuzeto iz rada T. Seki *et al.*, 2019).¹²



Slika 12. Prikaz odziva kristala tijekom hlađenja na vremenskoj skali (preuzeto iz rada T. Seki *et al.*, 2019).^{12,14}

2.2.3. Efekti uzrokovani mehaničkom silom

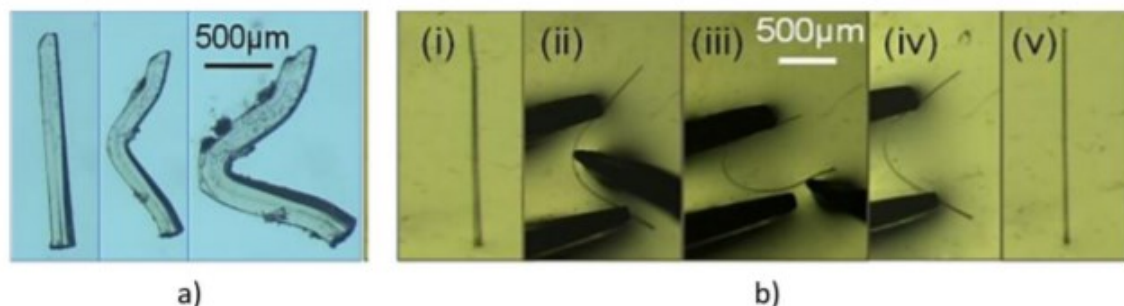
Prilikom djelovanja mehaničke sile na kristal opaženo je da kod nekih molekulskih kristala može doći do smicanja slojeva kristala. Ovaj je proces ireverzibilan što znači da se po prestanku djelovanja sile, kristal ne vraća u početni položaj nego dolazi do trajne deformacije kristala. Osim što je za efekt smicanja nužno postojanje slojevite strukture, potrebno je mehaničku silu primjenjivati okomito na plohe kristala jer se upravo okomito na plohe može najefikasnije utjecati na međumolekulske interakcije koje međusobno drže slojeve. Primjer rada u kojem je opisano smicanje slojeva datira iz 2018. godine, a autor opisuje djelovanje mehaničke sile s jedne strane kristala 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena prilikom čega se slojevita kristalna struktura ne narušava u potpunosti, nego se slojevi pomiču u smjeru pružanja sile. Također je pokazano da je na istom uzorku moguće višestruko smicanje u različitim smjerovima.¹⁵



Slika 13. a) strukturna formula 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena, b) prikaz slojevite structure, c) smicanje paralelnih slojeva kristala, d) višestruko smicanje i e) smicanje kristala pod kutem od 60 ° (preuzeto iz rada S. Saha *et al.*, 2018).¹⁵

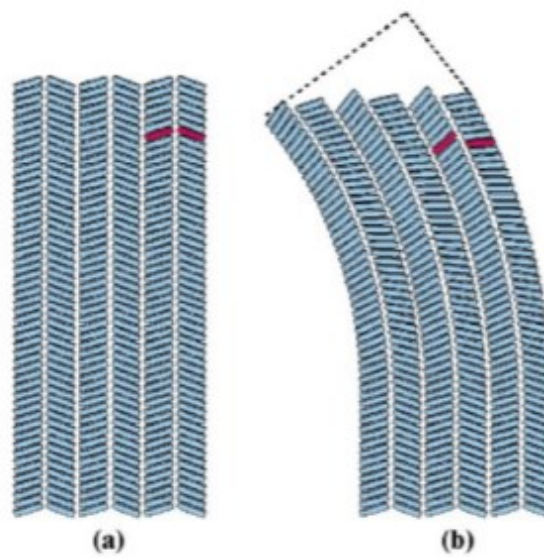
Drugi važni mehanički efekt na kojeg ćemo posebno obratiti pozornost i koji je do sad najbolje ispitan je savijanje kristala pod utjecajem mehaničke sile. Upravo zbog činjenice da se

deformacije kristala najčešće događaju zbog vanjskih mehaničkih čimbenika, efekti koje kristali pokazuju nakon što na njih djelujemo silom su od iznimne važnosti. Uočeno je da savijanje kristala može biti elastično ili plastično (slika 14).¹⁶



Slika 14. a) plastično savijanje, b) elastično savijanje (preuzeto iz rada R. Devarapalli *et al.*, 2019).¹⁶

Ukoliko je riječ o plastičnom savijanju, kristal se savija, ali nakon što se prestane djelovati silom na njega on se ne vraća u prvobitno stanje već ostaje savinut. Model koji to opisuje govori da tijekom plastičnog savijanja sustav nastoji održati stalan volumen kristala, a unutarnji i vanjski kut koji kristal zatvara dok se savija je jednak što kao rezultat ima nefleksibilnost međumolekulskih interakcija i u krajnjoj liniji trajnu deformaciju kristala. Međutim, tijekom elastičnog savijanja kristal se vraća u prvobitno stanje jer se međumolekulske interakcije koje se nalaze u vanjskom luku produljuju a one koje se nalaze u unutarnjem luku skraćuju te su na neki način fleksibilne (slika 15).

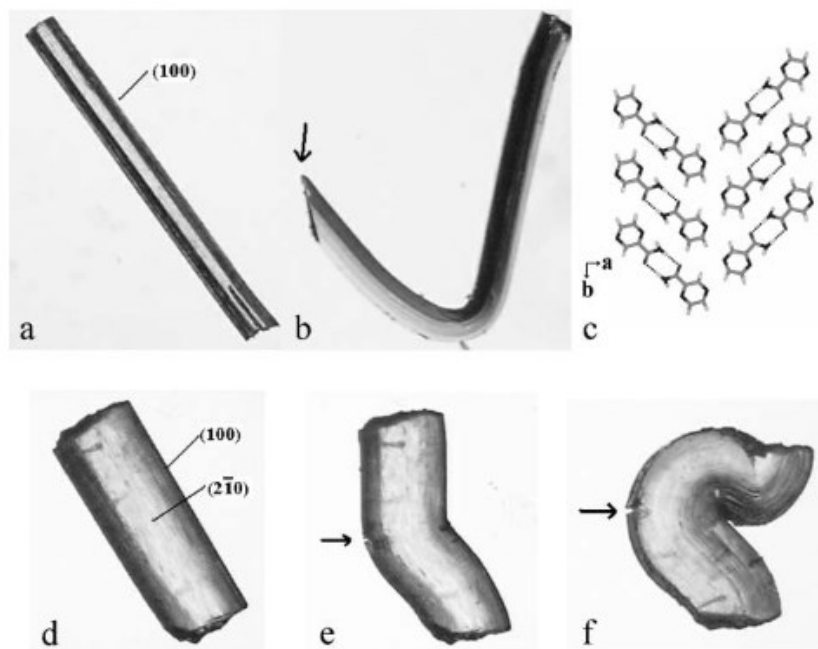


Slika 15. Model savijanja kristala prilikom kojeg se vanjski slojevi rastežu a unutarnji skupljaju (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2005).¹⁷

2.3. Savitljivi kristali

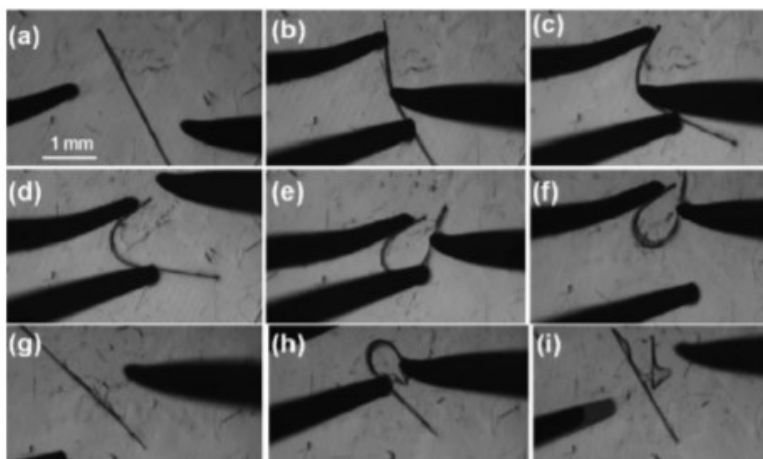
2.3.1. Mehanički savitljivi kristali organskih spojeva

Među prvim opisanim kristalima koji su pokazali sposobnost savijanja prilikom djelovanja mehaničke sile bili su kristali organskog sastava. Kristali heksklorbenzena pokazali su plastični mehanički odziv, a također je uočeno da je za postojanje takvog odziva nužna anizotropija kristalnog pakiranja te da međumolekulske interakcije između susjednih domena u kristalu moraju biti vrlo slabe kako bi došlo do klizanja (slika 16).¹⁶



Slika 16. Prikaz plastičnog savijanja piraznimida. a) prije savijanja, b) poslje savijanja, c) kristalno pakiranje, d), e) i f) prikazuju različite etape savijanja. Strelice ukazuju na mjesto gdje kristal puca (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2005).¹⁷

Elastični mehanički odziv prvi puta je uočen i najbolje opisan na kokristalima kafeina, 4-klor-3-nitrobenzenske kiseline i metanola koji su pokazali iznimno velik stupanj savitljivosti (slika 17).¹⁸ Pokazano je da nakon što se na kristal prestane djelovati mehaničkom silom on se vrlo brzo vrati u početni položaj. Također, osim organskih kristala uočeno je da i metalo-organski kristali posjeduju elastična svojstva ako zadovoljavaju morfološke i strukturne kriterije.

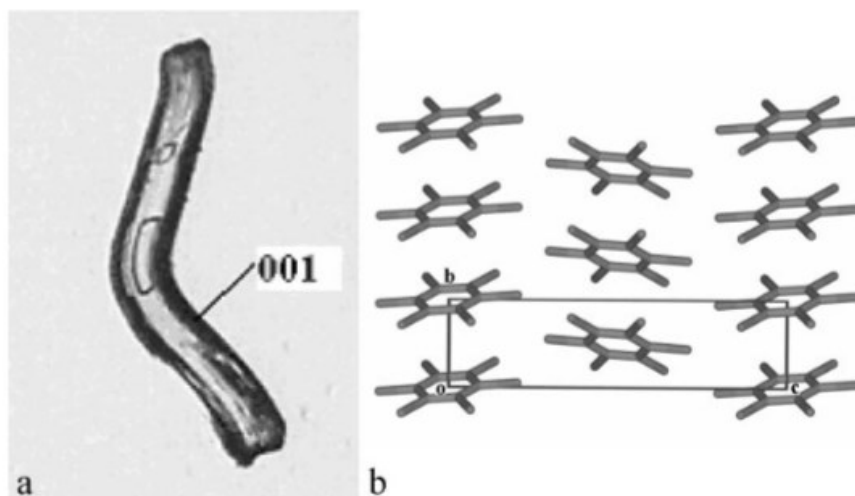


Slika 17. Prikaz elastičnog savijanja kokristala kafeiona, 4-klor-3-nitrobenzena i metanola, redom od (a) gdje je prikazan kristal prije savijanja pa sve do (i) gdje kristal puca (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2012).¹⁸

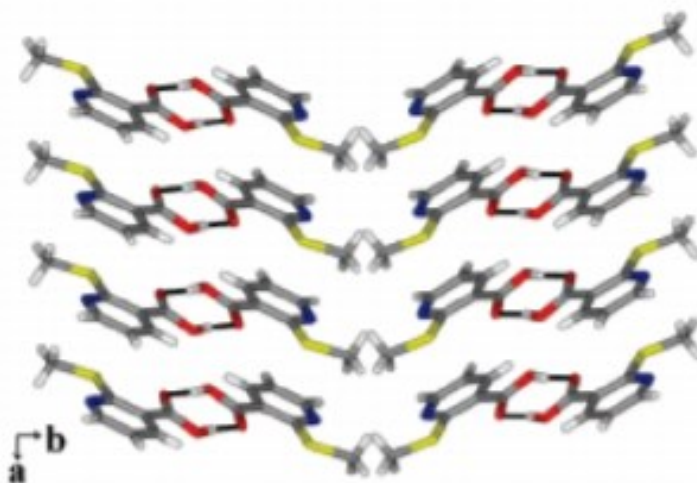
2.3.2. Strukturne osobitosti

Detaljno razumijevanje strukturnih karakteristika od iznimne je važnosti ukoliko se pokušava objasniti priroda mehaničkog odziva kristala.

Na kristalima heksaklorbenzena (slika 18) i 2-(metiltio)nikotinske kiseline (slika 19) primijećeno je da ovisno o smjeru djelovanja mehaničke sile na kristal, dolazi do pucanja ili do plastičnog savijanja. Ukoliko se na kristal djeluje silom u smjeru interakcija koje povezuju slojeve heksaklorbenzena, a ne okomito na njih, dolazi do plastičnog savijanja jer se u tom slučaju tijekom savijanja kristala veze kidaju i reorganiziraju, te dolazi do smicanja slojeva jednih preko drugih. U drugom slučaju, kad se mehanička sila primjenjuje okomito na smjer pružanja međumolekulskih interakcija, dolazi do pucanja kristala. Anizotropna svojstva heksaklorbenzena daju za posljedicu savitljivost kristala samo u jednom smjeru.^{17,19}



Slika 18. a) plastični odziv kristala heksaklorbenzena djelovanjem na plohu 001 i b) strukturna formula (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2005).¹⁷



Slika 19. Prikaz strukturne formule 2-(metiltio)nikotinske kiseline uz vidljivo slaganje dimernih jedinica u slojevima (preuzeto iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2006).^{Error! Bookmark not defined.}

U kristalima heksaklorbenzena slojevi su međusobno povezani slabijim Cl⋯Cl interakcijama u odnosu na π -interakcije koje se ostvaruju između benzenskih prstenova te s toga kidanje slabih veza omogućuje klizanje slojeva i savijanja kristala. Tijekom savijanja dolazi do promjene

položaja molekula, tj. do klizanja susjednih slojeva (domena u kristalu) jednih preko što za posljedicu ima promjenu kuta na kraju kristala. Opisanim spojevima zajedničko je svojstvo anizotropije. Nemogućnost savijanja kristala u svim smjerovima ograničava njihovu uporabnu vrijednost. Upravo to je razlog većeg zanimanja znanstvenika za kristale koji daju elastičan mehanički odziv. U posljednje vrijeme sve veću pažnju privlače elastični metalo-organski spojevi. Za razliku od organskih kristala, metalo-organski spojevi pružaju veću širinu prilikom samog dizajna krutine. Na već spomenutim kadmijevim (II) polimerima uočeno je da malim promjenama u strukturi možemo utjecati na stupanj mehaničkog odziva kristala. Ukoliko nekom koordinacijskom polimeru zamjenimo položaj supstituenta izravno utječemo na brojnost i organizaciju međumolekulskih interakcija u prostoru a stupanj elastičnosti se može smanjiti ili povećati.

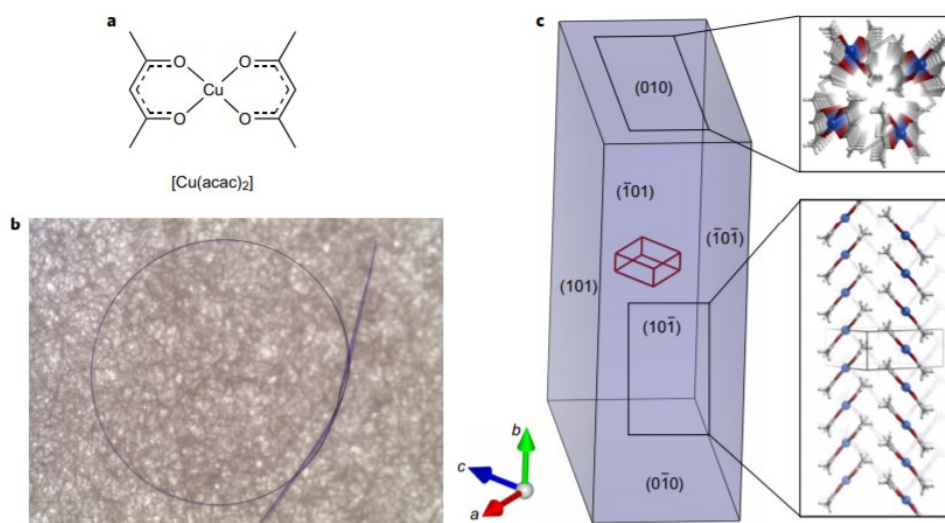
Uočena korelacija međumolekulskih interakcija sa svojstvom elastičnosti i mogućnost njihovog ugađanja u svrhu manipulacije svojstvima nedvojbeno otvara put ka primjeni dinamičnih kristala u novim tehnologijama, no da bi se takvo nešto postiglo potrebno je prvo konstruirati metode kojima će se omogućiti mjerenje mehaničkih efekta kao što je to slučaj sa tradicionalnim savitljivim materijalima koji se koriste u različitim industrijama. Tek nakon što se u potpunosti kvantificiraju svi efekti koje kristali pokazuju na vanjske podražaje moguće je takvim kristalima omogućiti praktičnu primjenu.

2.3.3. Mehanički savitljivi kristali metalo-organskih spojeva

Iako je mehanička savitljivost metalo-organskih spojeva primijećena tek nedavno, pronađen je niz struktura koje daju elastičan mehanički odziv i metalo-organske kristale čine savitljivim materijalima.

Kristali bakrovog(II) acetilacetona klasificirani su 2018. godine kao jako elastični kristali koji se mogu gotovo reverzibilno vezati u čvor.²⁰ Na temelju proučavanja velikog broja mehanički savitljivih kristala organskih spojeva uočeno je da kristali koji daju elastičan mehanički odziv ispunjavaju dva kriterija. Prvi od njih je da molekule međusobno moraju biti povezane relativno slabim disperzivnim interakcijama dok drugi kriterij upućuje na kristalno pakiranje koje bi trebalo spriječiti klizanje slojeva kristala, te posljedično plastičnu deformaciju. Međutim, ovaj bakrov spoj posjeduje jake π -interakcije u jednom smjeru i slabe disperzne reakcije u drugim smjerovima (te je pakiranje promatranog spoja anizotropno), a što je odlika

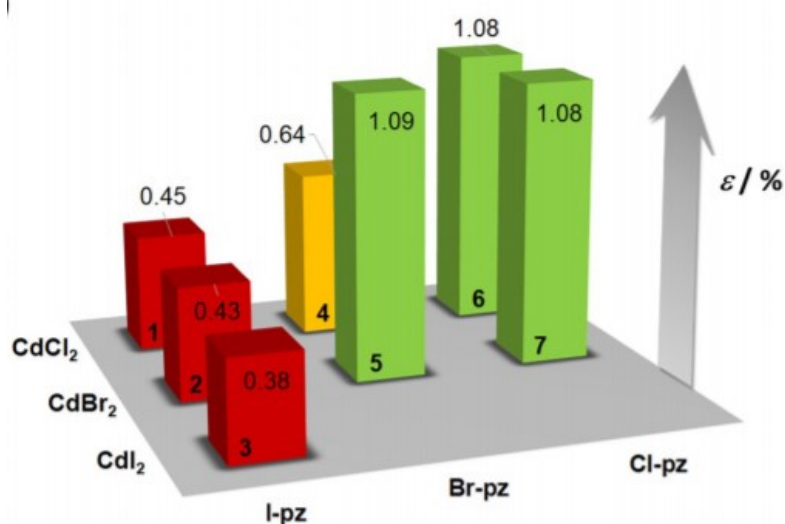
plastično savitljivih organskih kristala. Rezultati ovog istraživanja upućuju na važnost reverzibilne reorganizacije molekula prilikom savijanja, kako bi se očuvala stabilnost strukture i omogućio elastični odziv. U ovom radu su također opisane strukturne promjene koje se događaju prilikom savijanja kristala. Prilikom naprezanja, molekule u kristalu se reverzibilno reorganiziraju i okreću kako bi dopustile kompresiju kristala na unutarnjem luku i ekspanziju na vanjskom luku savijenog kristala, koja je nužna kako bi došlo do savijanja. U konačnici, atomi unutar kristala se „namjeste“ tako da se prilikom savijanja ne naruši stabilnost i integritet strukture.



Slika 20. Kristalna struktura bakrovog (II) acetilacetona, a) kemijska strukturna formula bakrovog (II) acetilacetona, b) kristal bakrovog (II) acetilacetona savijen u čvor, c) kristalna struktura spoja (preuzeto iz rada A.Worthy *et al.*, 2018.)²⁰

Iste godine, po prvi puta je kvantificiran stupanj mehaničkog odziva kristala na seriji spojeva kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima. Priređeni spojevi su 1D polimerni lanci izgrađeni od metalnih centara međusobno premoštenih halogenidnim ionima. Tako izgrađeni polimerni lanci, na koje su vezani organski ligandi, dalje su međusobno povezani vodikovim i halogenskim vezama koje su okomite na smjer pružanja lanca. Navedene strukturne osobitosti omogućile su međusobno slaganje i „zaključavanje“ strukture koje je naposljetku rezultiralo elastičnim mehaničkim odzivom. Također, pokazano je da se malim, suptilnim strukturnim promjenama mijenja jakost vodikovih i halogenskih veza u strukturi, a promjenom njihovog utjecaja mijenja se i stupanj elastičnog savijanja kristala.

Budući da su svi priređeni spojevi bili gotovo jednake molekulske i kristalne strukture, to je omogućilo usporedbu njihove elastičnosti te razumijevanja utjecaja na takovo ponašanje kristala na molekulskoj razini. Rezultati koji su dobiveni ukazuju na najveću savitljivost kristala iz serije spojeva sa klorpirazinom, dok su najmanje savitljivi kristali s jodpirazinom (slika 19).²¹



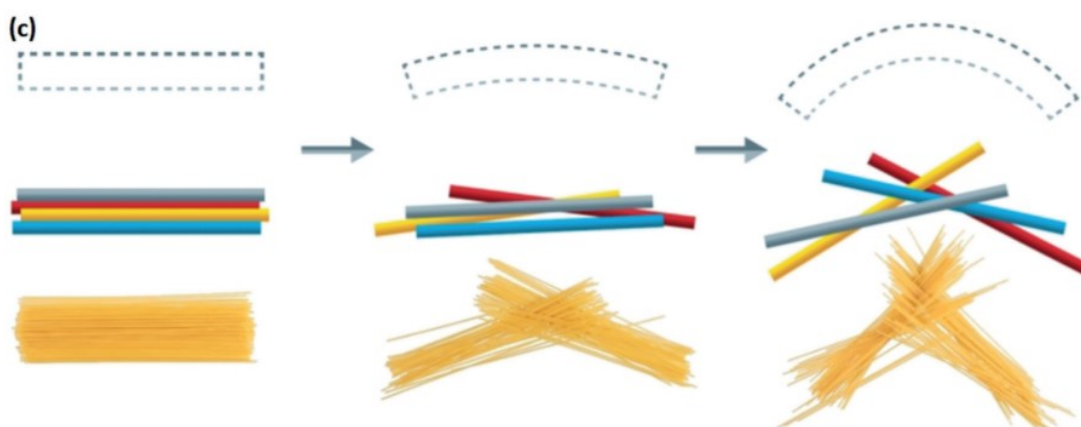
Slika 21. Dijagram relativne elastičnosti po spojevima. Spojevi 5, 6 i 7 su klasificirani kao jako elastični, spoj 4 je srednje elastičan, dok su spojevi 1-3 slabo elastični (preuzeto iz rada M. Đaković *et al.*, 2018.)²¹

Na primjeru kristalnog 2D polimernog spoja kalijeve soli heksiloksibenzojeve pokazana je važnost međumolekulskih interakcija među slojevima kristala koje utječu na prirodu mehaničkog odziva prilikom savijanja. Prilikom primjene lokalizirane mehaničke sile, ovi kristali podliježu plastičnoj deformaciji. Osim plastičnog mehaničkog odziva primijećeno je i listanje kristala, koje je posljedica postojanja slabijih interakcija. U obje priređene strukture slabe van der Waalsove interakcije doprinose stvaranju ravnine klizanja okomito na smjer pružanja sile. Tijekom klizanja slojeva dolazi do slabljenja interakcija koje su prisutne i koje povezuju slojeve te njihovim reorganiziranjem dolazi do plastičnog savijanja.²²

Plastični mehanički odziv pokazali su i kristali jednodimenzijskog koordinacijskog polimera cinkovog klorida sa 3,5-diklorpiridinom. Studije koje su provedene na ovom spoju dovele su do razvoja novog modela plastičnog savijanja kristala nazvanog „špageti model“ (slika 20). Priređeni cinkov spoj kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu gdje su metalni centri premošteni preko aniona klora tvoreći 1D polimerni lanac. Kvalitativna mehanička ispitivanja ovog spoja pokazala su da savijanjem kristala ne dolazi do vidljivog loma, odnosno dolazi do plastične deformacije. Strukturne značajke ne odgovaraju strukturnim

specifičnostima prethodno opisanih plastično savitljivih kristala organskih spojeva. Ovi kristali ne posjeduju kliznu ravninu koja je smatrana preduvjetom za plastičnu deformaciju kristala. Naprotiv, u modelu špageta zahtjeva se nastajanje isprepletene mreže prilikom savijanja koja omogućuje razdvajanje polimernih lanaca. Odvajanje kristalnih polimernih lanaca puno lakše se događa prilikom plastičnog savijanja, dok je u elastično savitljivom kristalu popraćeno s velikim energetske gubitkom. Početno naprezanje dovodi do klizanja koordinacijskih polimernih lanaca okomito na luk (smjer pružanja sile). Istodobno, lanci se pomiču i paralelno sa lukom te postaju međusobno isprepleteni. Ovaj model podrazumijeva mjestimično stvaranje polikristalnog uzorka i prekid interakcija među polimernim lancima.

Budući da je za ovaj model potrebno stabilno isprepletanje koordinacijskih polimernih lanaca, plastična deformacija bit će ostvarena kada molekularni pomaci unutar polimernih lanaca nisu energetske zahtjevniji.²³



Slika 22. Shematski prikaz *modela špageta* kod plastičnog savijanja kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera. Svaki snop slamki predstavlja skup koordinacijskih polimernih lanaca (preuzeto iz rada B. Bhattacharya *et al.*, 2020.)²³

U klasi spojeva kadmijevih(II) halogenida s različitim halogenpiridinima primijećena je razlika u stupnju, ali i u prirodi mehaničkog odziva kristala. Sintetizirano je šest kristalnih koordinacijskih polimera ($[CdX_2(3-X'py)_2]_n$; **1**: X = Br, X' = Cl, **2**: X = I, X' = Cl, **3**: X = I, X' = Br, **4**: X = Cl, X' = I, **5**: X = Br, X' = I i **6**: X, X' = I) od kojih su spojevi **4** i **6** bili blago elastični dok su se preostala četiri spoja djelovanjem mehaničke sile plastično savijala. Također, spoj **2** pokazao je fascinantno svojstvo rastezljivosti kristalnog metalo-organskog materijala. Uočeno je da zamjena samo jednog atoma u strukturi ima utjecaj na jakost međumolekulskih interakcija, te su te razlike dovoljne da se promjeni priroda i stupanj

mehaničkog odziva kristala. Provedenim eksperimentima potvrđena je važnost međumolekulskih interakcija u prirodi mehaničkog odziva. Specifične i usmjerene međumolekulske interakcije izrazito su utjecajno strukturno obilježje prilikom određivanja vrste mehaničkog odgovora kristala dok međusobno povezivanje susjednih molekula igra samo potpurnu ulogu, te utječe na različitost plastičnih odgovora kristala kadmija(II). Po prvi puta, u ovom radu opisana je razlika u plastičnosti kristala, odnosno u lakoći kojom se kristali plastično deformiraju. Rezultati ovog istraživanja jasno ukazuju da na vrstu mehaničkog odgovora proporcionalno utječe jačina međumolekulskih interakcija koje su prisutne unutar kristala (tj. kristalne strukture). To znači da što su veze slabije, to je kristal plastičniji, a što su veze jače kristal je krutiji (pokazuje samo mali stupanj elastičnosti) i teže ga je plastično deformirati. Svi priređeni spojevi bez obzira na njihovu morfologiju i fleksibilni odgovor su se oslanjali na relativno slabe halogenske i vodikove interakcije. Detaljna analiza za dvosmjerno savitljive kristale (**1-3** i **6**) je utvrdila da interakcija koja ima najviše utjecaja u ovim strukturama je halogenska veza dok u strukturama jednosmjerno savitljivih kristala (**4** i **5**) najveću ulogu igra vodikova veza. Osim toga, primijećena je razlika u duljini vodikovih veza plastično i elastično savitljivih kristala što upućuje na to da je samo mala promjena, kao što je duljina međumolekulske veze, dovoljna za kontrolu prirode mehaničkog efekta.²⁴

Osim kod kadmijevih i cinkovih koordinacijskih polimera, mehanički odgovor opaža se i kod niklovih(II) kompleksa. Pokazano je da se kristali Ni(II) (konkretno Ni(salofenil)) mogu elastično savijati te da se priroda tog odziva može mijenjati ovisno o otapalu koje se koristi za prekrizalizaciju. Struktura kristala ovog niklovog kompleksa bila je otprije poznata u literaturi, međutim, do sada nisu bila poznata njihova mehanička svojstva. Kristali su bili prekrizalizirani iz etanola i kloroforma. Sporom evaporacijom već su na oko rasli kristali različite debljine. Oni iz etanola bili su dugi, tanki i elastični, dok su kristali nastali iz kloroforma bili veći i neelastični. Stoga, pokazano je da se ugradnjom kloroforma u strukturu kristalne rešetke mijenja priroda mehaničkog odziva.²⁵

U jeku istraživanja elastičnih metalo-organskih kristala znanstvenici B. Bibhuti Bhusan i J. J. Vittal sintetizirali su kristale koordinacijskog polimera olovo(II) bromida sa 3-flor-4-stirilpiridinom, te je isti pokazao izvanredna elastična i fotomehanička svojstva. Tanki kristali priređenog koordinacijskog polimera olova(II) mogu se saviti u krug i prestankom djelovanja sile se vratiti u prvobitni položaj. Također, fotomehanička svojstva aktivirana cikloadicijom olefinskog liganda mogu se kontrolirati varijacijom u veličini kristala. Veći kristali pokazuju

gotovo destruktivni fotoučinak, dok se oni manjih dimenzija plastično savijaju nakon upotrebe UV zračenja.²⁶

Istraživanjem metalo-organskih spojeva u posljednjih par godina primijećeno je da kristali tih spojeva nedvojbeno daju odgovor na primjenu vanjske mehaničke sile. Bilo da je riječ o plastičnoj ili elastičnoj prirodi odziva kristala, ovakva spoznaja doprinosi razvoju i primjeni metalo-organskih kompleksa u nanoindustriji i kemiji materijala gdje bi se potencijalno ovi spojevi mogli koristiti ukoliko njihova fizikalna i mehanička svojstva zadovoljavaju uvjete. Osim toga, samo saznanje da se na mehanička svojstva može utjecati samo malim strukturnim promjenama definitivno otvara put novim istraživanjima kojima je cilj u potpunosti objasniti uzrok i način na koji se kristali savijaju sa strukturnog stajališta.

2.3.4. Kvantifikacija svijanja

S porastom broja primjera elastično savitljivih kristala, rasla je i potreba za razvojem metode koja će moći opisati i kvantificirati elastični mehanički odziv. Određivanje stupnja savitljivosti (ε) trenutno je relevantna metoda koja može uzeti u obzir i eliminirati čimbenike kao što su debljina i duljina kristala za koje je primijećeno da najviše utječu na savitljivost kristala.

Sami eksperiment savijanja kristala provodi se u tri ili dvije točke, s jedne strane kristala se djeluje mehaničkom silom po sredini monokristalnog uzorka dok se druge strane kristal pridržava na dva kraja dok u slučaju eksperimenta s dvije točke se kristal zahvati na krajevima i onda se djelovanjem mehaničke sile ti krajevi skupljaju jedan prema drugom pri čemu se obuhvaćeni kristal savija. Kristal se savija sve do točke pucanja, a u trenutku netom prije nego što kristal pukne ukoliko kristali pokažu elastičan mehanički odziv moguće je izračunati stupanj elastičnosti. Potrebni geometrijski parametri određuju se u trenutku netom prije pucanja kristala jer je to trenutak u kojem je kristal maksimalno savijen i ima maksimalnu vrijednost stupnja elastičnosti.

Stupanj elastičnosti (ε) se računa prema Euler-Bernoulli-jevoj jednadžbi za elastičnost materijala:

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

pri čemu je t debljina kristala, a R je radijus kružnice kojom aproksimiramo kristal netom prije pucanja.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

- 1 G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- 2 P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12400.
- 3 P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941.
- 4 R. G. Desiraju, J. J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Hackensack, New Jersey, 2011.
- 5 M. K. Panda, T. Runčevski, A. Husain, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 1895.
- 6 S. C. Sahoo, S. B. Sinha, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, A. F. Dericioglu, C. M. Reddy, P. Naumov, *Chem. Soc.* **135** (37) (2013) 13843-13850.
- 7 O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556-12559.
- 8 R. Medishetty, A. Husain, Z. Bai, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, P. Naumov, J. J. Vittal, *Ang. Chem.* **126** (23) (2014) 6017-6021.
- 9 L. Zhu, R. O. Al-Kaysi and C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12569–12575.
- 10 E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Chem.* **6** (2015) 7310.

-
11. N. K. Nath, L. Pejov, S. M. Nichols, C. Hu, N. I. Saleh, B. Kahr, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (7) (2014) 2757-2766.
 12. M. K. Panda, T. Runčevski, A. Husain, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 1895–1902.
 13. R. Samanta, S. Ghosh, R. Devarapalli, C. M. Reddy, *Chemistry of Materials* **30** (3) (2018) 577-581.
 14. T. Seki, T. Mashimo, H. Ito, *Chemical science* **10**(15) (2019) 4185-4191.
 15. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957-2967.
 16. R. Devarapalli, S. B. Kadambi, C.-T. Chen, G. R. Krishna, B. Kammari, M. J. Buehler, U. Ramamurty, C. M. Reddy, *Chem. Mater.* **31** (2019) 1391-1402
 17. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945.
 18. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319.
 19. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 2720-2731.
 20. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. C. McMurtrie, *Nature chem.* **10**(1) (2018) 65-69.
 21. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Ang. Chem.* **57**(45) (2018) 14801-14805.

22. N. K. Nath, P. Gupta, P. J. Hazarika, N. Deka, A. Mukherjee, G. K. Dutta, *Crystal Growth & Design* **19(11)** (2019) 6033-6038.

23. B. Bhattacharya, A. A. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, F. Emmerling, *Ang. Chem.* **59(14)** (2020) 5557-5561.

24. M. PISAČIĆ, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chemistry of Materials* **33(10)** (2021) 3660-3668.

25. S. Kusumoto, A. Sugimoto, Y. Zhang, Y. Kim, M. Nakamura, S. Hayami, *Inorganic Chemistry* **60(3)** (2021) 1294-1298.

26. B. B. Rath, J. J. Vittal, *Chemistry of Materials* (2021)