Utjecaj strukturnih značajki na mehaničku savitljivost kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s derivatima piridina i pirazina

Balen, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:664386

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Luka Balen

Utjecaj strukturnih značajki na mehaničku savitljivost kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s derivatima piridina i pirazina

Diplomski rad

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

Zagreb, 2022.

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 Mateje Pisačić, mag. chem.

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

Zahvale

Puno hvala mojim mentoricama, izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i Mateji Pisačić, mag. chem. na neograničenom strpljenju, savjetima i poticajima prilikom izrade diplomskog rada. Uz Vašu pomoć sam i najteže probleme diplomskog rada uspio riješiti i za to sam neograničeno zahvalan.

Zahvaljujem se svim ostalim profesorima, docentima i asistentima na prenesenom znanju tijekom studentskog obrazovanja. Zahvaljujući njima završavam studij sa opsežnim znanjem kojim se mogu ponositi.

Također se zahvaljujem mojim roditeljima, Draženu i Marici, na njihovim beskrajnim savjetima i uputama kroz život. Znam da ste mi spremni pomoći u bilo kojem problemu u kojem se nađem i za to sam vječno zahvalan.

Isto tako se želim zahvaliti svom bratu Tomi na razgovorima i druženjima. Znam da tebe uvijek mogu gnjaviti sa bilokakvim pitanjima i to mi ostavlja osmijeh na licu.

Također se želim zahvaliti svojoj prijateljici Morani na neograničenim savjetima i razgovorima tijekom studija o svim temama koje postoje i što je uvijek strpljiva sa mojim skakanjem s teme na temu. Zahvalan sam što si mi svojom podrškom uljepšala i olakšala život.

Također se želim zahvaliti svim svojim ostalim prijateljima i kolegama koje sam tijekom studija upoznao. Učinili ste moj studij zanimljivijim i veselijim.

Sadržaj

SAŽETAK ..... **X**
ABSTRACT ..... **XII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Supramolekulska kemija **3**
2.1.1. Međumolekulske interakcije *4*
2.1.2. Vodikove veze *5*
2.1.3. Halogenske veze *8*
2.1.4. π-interakcije *9*
2.2. Mehanička svojstva kristalnih materijala **11**
2.2.1. Mehanički odziv kristala *11*
2.2.2. Organski kristali *12*
2.2.3. Metalo-organski koordinacijski polimeri *13*
2.3. Kristalografska baza podataka, CSD **14**
2.3.1. Kadmijevi halogenidi *14*
2.3.2. Heterociklički ligandi *15*
2.3.3. Pretraga baze strukturnih podataka, Cambridge Structural Database (CSD) *16*
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **17**
3.1. Materijali i metode **17**
3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva kadmija(II) **17**
*3.2.1. Otopinska sinteza spojeva **1**−**9*** *18*
*3.2.2. Priprava jediničnih kristala koordinacijskih spojeva kadmija(II) **1**−**9*** *18*
3.3. Karakterizacija pripravljenih spojeva **20**
3.3.1. Termička analiza *20*
3.3.2. Infracrvena spektroskopija *20*
3.3.3. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku *21*
3.3.4. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku *21*
3.3.5. Ispitivanje mehaničkog odaziva kristala pripravljenih spojeva *21*
3.3.6. Kvantifikacija mehaničkog odaziva kristala *22*
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **24**
4.1. Strukturne značajke priređenih koordinacijskih polimera **24**
*4.1.1. Koordinacijski spojevi s 2-metilpirazinom (**1**−**3**)* *24*

*4.1.2. Koordinacijski spojevi s 3-metilpiridinom, $[CdX_2(3\text{-}Mepy)_2]_n$ (**4−6**)* *28*
*4.1.3. Koordinacijski spojevi s 4−metilpiridinom, $[CdX_2(4-Mepy)_2]_n$ (**7−9**)* *31*
4.2. Termička analiza **34**
4.3. Infracrvena spektroskopija **36**
4.4. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku **37**
4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva **38**
4.5.1. Plastično savitljivi kristali i njihove strukturne značajke *39*
4.5.2. Elastično savitljivi kristali i njihove strukturne značajke *40*
4.5.3. Suodnos opaženih mehaničkih svojstava i strukturnih značajki kristala *45*
§ 5. ZAKLJUČAK **48**
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA **50**
§ 7. LITERATURNI IZVORI **51**
§ 8. DODATAK ..... **XV**
8.1. Termička analiza ..... **xv**
8.2. Infracrvena spektroskopija ..... **xix**
8.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku ..... **xxi**
8.4. Indeksirane plohe kristala ..... **xxvii**
8.5. Tablice savijanja ..... **xxx**
§ 9. ŽIVOTOPIS ..... **XXXIV**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Utjecaj strukturnih značajki na mehaničku savitljivost kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s derivatima piridina i pirazina

Luka Balen

U ovom diplomskom radu sintetizirani su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s 2-metilpirazinom (2-Mepz), 3-metilpiridinom (3-Mepy) i 4-metilpiridinom (4-Mepy). Devet kompleksnih spojeva ($[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**), $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**), $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**), $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**), $[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**), $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**), $[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**) i $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**)) priređeno je klasičnom otopinskom sintezom, a njihovi jedinični kristali uzgojeni su tehnikom nadslojavanja. Spojevi su analizirani metodama termičke analize (TGA, DSC), infracrvenom spektroskopijom (IR) te difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD), a metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD) analizirani su igličasti kristali. Također je ispitan i odziv igličastih kristala priređenih spojeva na primjenu vanjske mehaničke sile te je u slučaju elastično savitljivih kristala odziv i kvantificiran. U kristalnom pakiranju ustanovljene su supramolekulske interakcije, π−interakcije i vodikove veze, te su pomoću njih objašnjeni odzivi kristala na vanjsku mehaničku silu.

(85 stranica, 62 slika, 20 tablica, 35 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

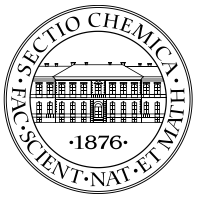
Ključne riječi: 2-metilpirazin, 3-metilpiridin, 4-metilpiridin, kadmij(II), koordinacijski polimeri, savitljivi kristali

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

Ocjenitelji:
1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Impact of structural features on mechanical flexibility of crystals of one-dimensional cadmium(II) polymers with halides and pyridine and pyrazine derivatives

Luka Balen

This diploma thesis presents synthesis of coordination polymers of cadmium(II) halides with 2-methylpyrazine (2-Mepz), 3-methylpyridine (3-Mepy) and 4-methylpyridine (4-Mepy). Nine complexes ($[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**), $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**), $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**), $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**), $[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**), $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**), $[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**) and $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**)) were synthesized using classical solution synthesis and their single crystals were grown by the solvent layering technique. The products were characterized by thermal methods (TGA, DSC), infrared spectroscopy (IR) and powder X-ray diffraction (PXRD). The molecular and crystal structure of grown single crystals were determined by single crystal X-ray diffraction analysis (SCXRD). Also, the response of needle-like crystals to external mechanical force was examined and, in the case of elastic flexibility, the elastic response was quantified. Supramolecular interactions, namely, π–interactions and hydrogen bonds, were determined in the crystal structure and were employed in rationalization of the crystals responses to external mechanical force.

(85 pages, 62 figures, 20 tables, 35 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: bendable crystals, cadmium(II), coordination polimers, 2-Methylpyrazine, 3-Methylpyridine, 4-Methylpyridine

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
Assistant mentor: Mateja Pisačić, mag. chem.

Reviewers:
1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
2. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
Substitute: Dr. Željka Soldin, Professor

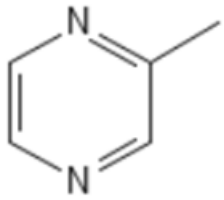
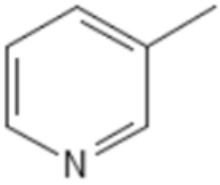
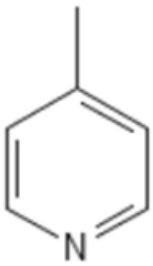
Date of exam: 25 February 2022

§ 1. UVOD

Klasično poimanje kristala opisuje ih kao lomljive, krhke i nefleksibilne materijale. Takvo je poimanje kristala do nedavno bilo opće prihvaćeno, no novija istraživanja pokazala su da se kristali mogu prilagoditi na primjenu vanjskih mehaničkih podražaja te dati elastičan ili plastičan odaziv, oponašajući tako ponašanje meke tvari pri njezinom izlaganju vanjskim podražajima. Ovom novom spoznajom fleksibilni kristali postaju privlačni raznim područjima istraživanja budući da otvaraju širok spektar raznih primjena kristalnih materijala koje prije nisu bile moguće. No, da bi do primjene fleksibilnih kristalnih materijala moglo doći, nužno je detaljno razumijevanje mehanizma i strukturnih čimbenika koji dovode do mehaničkih odziva kristala. Kristalno inženjerstvo, u čije područje ulaze istraživanja međumolekulskih interakcija s ciljem dizajna i priprave materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstva, područje je koje se danas intenzivno razvija a svoj novi zamah doživjelo je s otkrićem fleksibilnih svojstava kristalnih materijala.

U okviru ovog istraživanja priredit će se koordinacijskih polimeri kadmijevih(II) halogenida s metilnim derivatima pirazina i piridina kao ligandima, to jest 2-metilpirazinom (2-Mepz), 3-metilpiridinom (3-Mepy) i 4-metilpiridinom (4-Mepy) (tablica 1). Ciljani produkti sintetizirati će se klasičnom otopinskom sintezom, dok će se kristali zadovoljavajuće kvalitete za mehaničko savijanje prirediti tehnikom nadslojavanja. Priređeni spojevi analizirat će se infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) i termičkom analizom (termogravimetrijska analiza, TGA, i razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC). Spojevima koji nisu otprije poznati u literaturi odredit će se molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (SCXRD). Na dobivene kristale će se primijeniti vanjska mehanička sila pri čemu će se odrediti vrsta mehaničkog odziva, a dodatno će se provesti i kvantifikacija mehaničkog odziva za kristale koji pokažu elastičan odziv. Mehanički odziv kristala korelirat će se sa strukturnim značajkama.

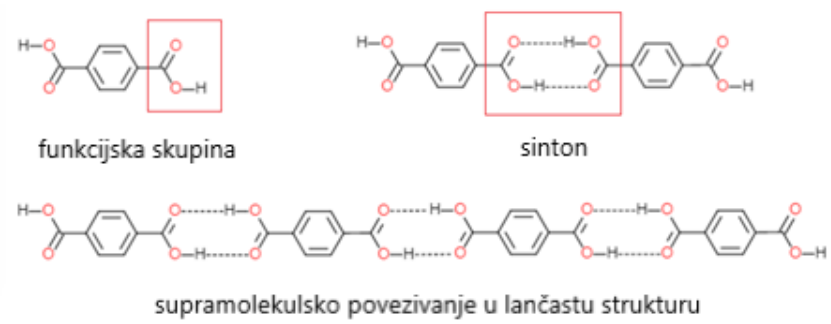
Tablica 1. Prikaz polaznih spojeva i ciljanih produkata (**1**−**9**).

Halogenidi metala / **Ligandi**	**$CdCl_2 \cdot H_2O$**	**$CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$**	**CdI_2**
2−metilpirazin 	$[CdCl_2(2-Mepz)]_n$ (**1**)	$[CdBr_2(2-Mepz)]_n$ (**2**)	$[CdI_2(2-Mepz)]_n$ (**3**)
3−metilpiridin 	$[CdCl_2(3-Mepy)_2]_n$ (**4**)	$[CdBr_2(3-Mepy)_2]_n$ (**5**)	$[CdI_2(3-Mepy)_2]$ (**6**)
4−metilpiridin 	$[CdCl_2(4-Mepy)_2]_n$ (**7**)	$[CdBr_2(4-Mepy)_2]_n$ (**8**)	$[CdI_2(4-Mepy)_2]_n$ (**9**)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija je multidisciplinarno područje u kojem se istražuju međumolekulske interakcije i supramolekulski agregati. Dok se u klasičnom pristupu istraživanju promatraju atomi i kovalentne veze između atoma, ovdje su bitne interakcije između molekula i drugih molekulskih vrsta.[1] Kristalno inženjerstvo područje je supramolekulske kemije koje se bavi proučavanjem sustava u čvrstom agregacijskom stanju. U sklopu kristalnog inženjerstva proučavaju se međumolekulske interakcije između gradivnih blokova unutar supramoleklske strukture poput vodikovih veza, halogenskih veza, π−interakcija i van der Waalsovih interakcija. Ti gradivni blokovi u supramolekulskim strukturama nazivaju se sintoni, a pojam je definirao Corey 1967. godine.[2] Cilj kristalnog inženjerstva je priprava kristalnih krutina željenih fizikalnih i kemijskih svojstava uporabom znanja prikupljenih na temelju istraživanja već poznatih kristalnih struktura. Time je cilj kristalnog inžnjerstva pripremiti nove materijale čija svojstva možemo unaprijed definirati, a sinteza se pritom temelji na korištenju sintona i znanja o njim kako bi se takva svojstva u kristalima novih spojeva i ostvarila. Zbog velikih varijacija između sintona potrebno je istražiti način na koji se uspostavljaju supramolekulska povezanost te koji faktori utječu na tu povezanost. Time je bitno spomenuti da supramolekulski sintoni posjeduju funkcionalne skupine kojima se uspostavljaju međumolekulske interakcije između tektona (tj. polaznih molekula) i time gradi supramolekulska struktura. Time je potrebno obraćati pozornost na jakost, usmjerenost i doseg takvih interakcija. Slika 1 prikazuje funkcijsku skupinu na molekuli, sinton te povezivanje molekula u supramolekulske lančaste strukture.



Slika 1. Prikaz molekule s funkcijskom skupinom i sintona ostvarenog povezivanjem dviju polaznih molekula. Funkcijska skupina i sinton su u obilježenoj zoni.

Osim jednodimenzijskog povezivanja kao što je prikazano na Slici 1 također je moguće dvodimenzijsko i trodimenzijsko povezivanje supramolekulskih sintona u odgovarajuće jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske supramolekulske strukture. Na vrstu povezivanja utječe broj funkcijskih skupina kao i njihov međusoban odnos u molekuli te mogućnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija poput prije navedenih vodikovih veza, halogenih veza, π-interakcija i niza slabih interakcija.

2.1.1. Međumolekulske interakcije

Povezivanjem molekula međumolekulskim interakcijama u kristalnom stanju ostvaruje se periodično ponavljanje strukturnih motiva što dovodi do izgradnje kristalne strukture. Međumolekulske interakcije mogu se podijeliti prema jakosti, usmjerenosti i dosegu. Iako su međumolekulske interakcije većinom slabije od kovalentnih veza, zbog velikog broja interakcija koje istovremeno djeluju u kristalnom stanju, međumolekulske interakcije su u mogućnosti znatno utjecati na strukturu molekulskih kristala. Energije međumolekulskih interakcija kreću se u širokom rasponu te su energije van der Waalsovih interakcija najčešće manje od 5 kJ/mol, dok se vrijednosti za vodikovu vezu kreću od 4 do 160 kJ / mol, a energija najjače vodikove veze, u HF_2^- ionu, iznosi oko 162 kJ / mol.[3] Halogenske interakcije imaju slične vrijednosti energija kao i vodikove veze, od 4 do 80 kJ/mol, dok energije π-interakcija imaju vrijednosti do 50 kJ / mol. Rasponi prosječnih energija uobičajenih međumolekulskih interakcija prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Međumolekulske interakcije i prosječne vrijednosti njihovih *E*.

Međumolekulske interakcije	E / kJ mol^{-1}
Van der Waalsove interakcije	< 5
π-interakcije	< 50
Slabe vodikove veze	< 20
Jake vodikove veze	20 − 60
Vrlo jake vodikove veze	60 − 160
Halogenske veze	4 – 80

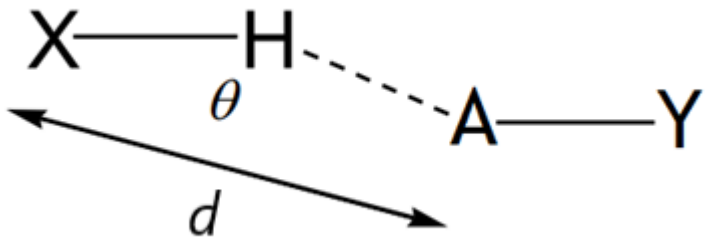
Osim jakosti međumolekulskih interakcija, također je bitna njihova usmjerenost koja uvelike utječe na konačno kristalno pakiranje. Interakcije se prema usmjerenosti mogu podijeliti na izotropne i anizotropne interakcije.[4] Izotropne interakcije imaju jednaku jakost u svim

smjerovima, dok anizotropne međumolekulske interakcije posjeduju različitu jakost (uključujući i odbojni karakter) u različitim smjerovima. Time su izotropne interakcije zbog svoje homogene jakosti neusmjeravajuće. U izotropne interakcije mogu se svrstati van der Waalsove interakcije, te većine slabih interakcija poput C···C, C···H i H···H dok se u anizotropne interakcije ubrajaju interakcije poput vodikovih i halogenskih veza.

Osim jakosti i usmjerenosti međumolekulskih interakcija također je bitan i doseg interakcija. Jakost međumolekulskih interakcija elektrostatske prirode opadaj s udaljenošću s r^{-2} prema Coulombovom zakonu. Također neke interakcije, poput vodikove veze, ne ovise samo o iznosu naboja i njihovoj međusobnoj udaljenosti prema Coulombovom zakonu, nego također ovise i o kutu veze.[5]

2.1.2. Vodikove veze

Vodikova veza je stabilna interakcija elektrostatske prirode između donora i akceptora vodikove veze. Donor vodika se obično obilježava sa X−H dok se akceptor vodikove veze obilježava sa A−Y gdje su X i A elektronegativni atomi ili elektronima bogate skupine. Udaljenost između dva elektronegativna atoma u vodikovoj vezi obilježava se sa *d*, a kut veze [∠(X–H···A)] se obilježava sa θ. Shema vodikove veze je prikazana na slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz vodikove veze.

Jakost vodikove veze može poprimati različite vrijednosti te ovisi o donornim i akceptorskim skupinama kao i o ostvarenom kutu veze. Time se vodikove veze prema jakosti mogu podijeliti na slabe, jake i vrlo jake. Raspon jakosti za slabe vodikove veze iznosi oko 5 − 20 kJ / mol, 20 − 60 kJ / mol za jake vodikove veze te 60 − 160 kJ / mol za vrlo jake vodikove veze (tablica 3).[3] S porastom jakosti vodikove veze udaljenost između donora vodikove veze i akceptora vodikove veze (*d*) se smanjuje te se raspon mogućih kutova veze (θ) smanjuje. Time

su vrlo jake veze linearne, tj. kut im iznosi približno 180°. Ako se jakost vodikove veze usporedi sa kovalentnim vezama može se uočiti da su slabe vodikove veze slabije od prosječnih kovalentnih veza, dok su jake i vrlo jake vodikove veze usporedive jakosti slabijih kovalentnih veza.

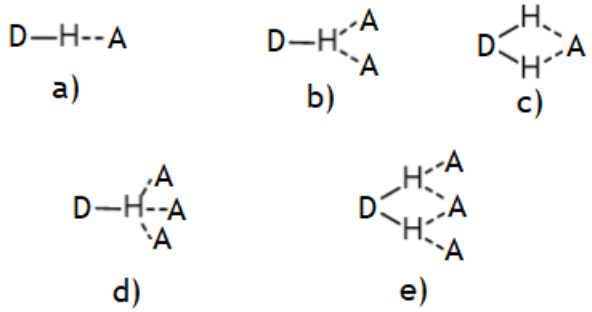
Tablica 3. Podjela vodikovih veza prema jakosti.

Vodikova veza	Duljina veze / Å	Kut / °	ΔH / kJ mol^{-1}
Slaba	3,0 – 4,5	90 − 180	< 20
Jaka	2,5 – 3,0	130 − 180	20 − 60
Vrlo jaka	2,2 – 2,5	175 − 180	60 − 160

Kod vodikove veze, elektron atoma vodika sudjeluje u ostvarivanju kovalentne veze sa atomom iz skupine na koju je vezan pri čemu na vodikovom atomu nastaje veliko elektropozitivno područje u nastavku tako ostvarene kovalentne veze. To elektropozitivno područje atoma vodika jest područje preko kojeg se ostvaruje vodikova veza s elektronegativnim atomom akceptora. Zbog jakih privlačnih sila između vodikovog atoma i elektronegativnog akceptora, dolazi do izduženja veze između donora vodika i vodika, X−H, te do skraćivanja udaljenosti između atoma vodika i elektronegativnog akceptora. Promjena izduženja veze ovisi o jakosti donornih i akceptorskih skupina. Time se slabe vodikove veze najčešće ostvaraju između nestandardnih donora i akceptora, poput π-sustava i C−H skupina. Također, kod slabih vodikovih veza uočava se veliki raspon kuteva. Jake vodikove veze ostvaruju se između skupina donora i akceptora koji sadrže elektronegativne atome, poput F, N, O. Primjer takvih skupina su karboksilna skupina, razni derivati piridina i slični spojevi. U usporedbi sa slabim vodikovim vezama, jake vodikove veze imaju manji raspon kuteva, koji su bliski 180°. Vrlo jake vodikove veze nastaju između jakih kiselina i dobrih akceptora elektrona. Njihov raspon kuteva je najuži što ih čini najjačima jer su najbliže idealnom slučaju linearne vodikove veze.

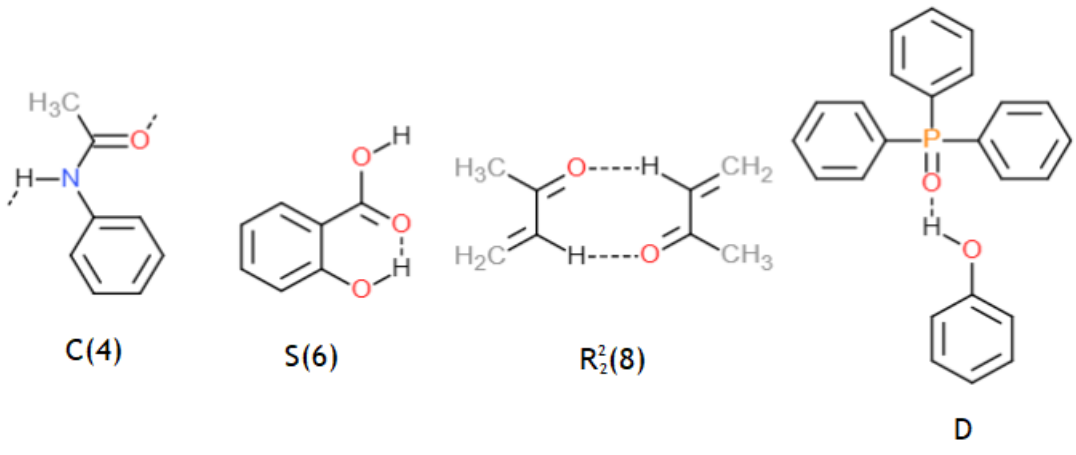
Također je bitno napomenuti da vodikove veze mogu imati više od jednog akceptora. U takvim slučajevima dolazi do interakcije vodikovog atoma sa više elektronegativnih akceptora i dolazi do tzv. račvanja vodikove veze. Taj efekt se također naziva furkiranost veze. Postoje bifurkirane veze koje imaju dva akceptora vodikove veze u interakciji sa jednim atomom vodika i trifurkirane veze u kojima je vodik iz vodikove veze u interakciji sa tri elektronegativna akceptora vodikove veze. Također su moguće kombinacije takvih sustava kao primjerice

bifurkirani sustav sa dva vodika i tri akceptora vodikove veze.[6] Ovakvi sustavi u kojima dolazi do račvanja veze su prikazani na slici 3.



Slika 3. Primjeri račvanja vodikovih veza. a) linearna vodikova veza; b) bifurkirani donor vodikove veze; c) bifurkirani akceptor vodikove veze; d) trifurkirani donor vodikove veze; e) sustav sa bifurkiranim donorima i bifurkiranim akceptorima.

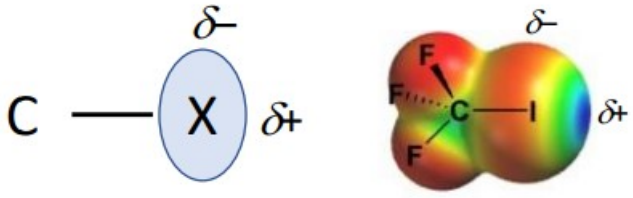
Za opis sustava vodikovih veza često se koristi *graf-set* notacija gdje je motiv koji vodikova veza ostvaruje označava s $G^a_d\,(n)$, gdje G predstavlja vrstu ostvarenog motiva, a je broj akceptora vodikove veze u sustavu, d je broj donora vodikove veze u sustavu, a n je broj atoma u sustavu. Postoje četiri različite vrste motiva: *C* za lanac koji sadrži vodikove veze, *S* za unutarmolekulsku vodikovu vezu, *R* za međumolekulski prsten i *D* za diskretni konačni sustav vodikovih veza (slika 4).[7]



Slika 4. *Graf-set* notacija sa primjerima za svaku vrstu motiva ostvarenih vodikovim vezama.

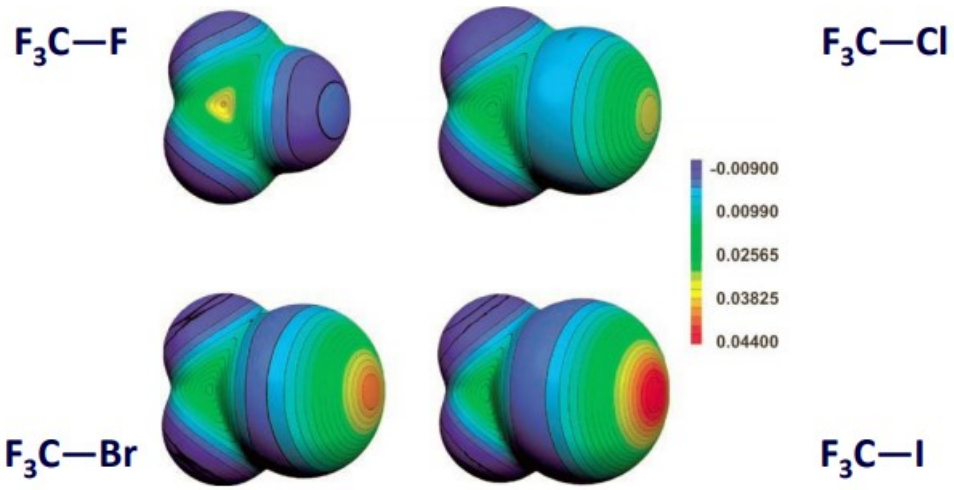
2.1.3. Halogenske veze

Halogenska veza je interakcija između pozitivne elektrofilne šupljine na halogenom atomu i nukleofila ili nukleofilnog područja neke molekule. Ta elektrofilna šupljina je poznata kao *σ*-šupljina. Taj pojam je uveden 1994. godine od dva znanstvenika, P. Politzer i J.S. Murray, prilikom istraživanja različitih nekovalentnih interakcija koje nisu uključivale vodikovu vezu.[8] Oni su objasnili tu anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće atoma halogena preko polarizabilnosti. Fragment molekule na koji je vezan halogeni atom odvlači elektronsku gustoću sa halogenog atoma te time nastaje nukleofilni prsten na halogenom atomu koji je okomit na vezu između fragmenta Y i halogenog atoma X. Također zbog nedostatka elektronske gustoće pod utjecajem molekulskog fragmenta pojavljuje se elektrofilno područje u produžetku veze Y−X. To područje naziva se *σ*-šupljina (slika 5).



Slika 5. Prikaz *σ*-šupljine i odgovarajuće raspodjele elektronske gustoće.

Zbog nedostatka elektronske gustoće *σ*-šupljina posjeduje pozitivniji elektrostatski potencijal od ostatka fragmenta. Bitna karakteristika halogenske veze je da je izrazito usmjeravajuća te je time kut između kovalentne veze Y−X i halogenske veze X···R približno 180°. Do toga dolazi zbog prije spomenute anizotropije halogenog atoma koji je donor halogenske veze te koji posjeduje *σ*-šupljinu i nehomogenu raspodjelu elektronske gustoće na tom atomu. Njegovo prostorno ograničeno područje *σ*-šupljine onemogućava veliku fleksibilnost halogenske veze te su time halogenske veze usmjerenije od vodikovih veza. Osim linearnog oblika halogenske veze bitno je spomenuti i druge karakteristike halogenskih veza, kao na primjer ovisnost jakosti halogenske veze u ovisnosti o halogenom atomu. Porastom radijusa raste polarizabilnost halogenog atoma te s porastom polarizabilnosti raste i elektropozitvno područje (*σ*-šupljina) na halogenom atomu. Tako fluor koji ima najmanji radijus u usporedbi sa ostalim halogenim elementima, rijetko stvara halogene veze dok veći atomi u nizu elemenata češće stvaraju halogenske veze. Kako pozitivni karakter *σ*-šupljine raste s porastom radijus tako i pozitivni karakter *σ*-šupljine raste u nizu F < Cl < Br < I kao što je prikazano na slici 6.



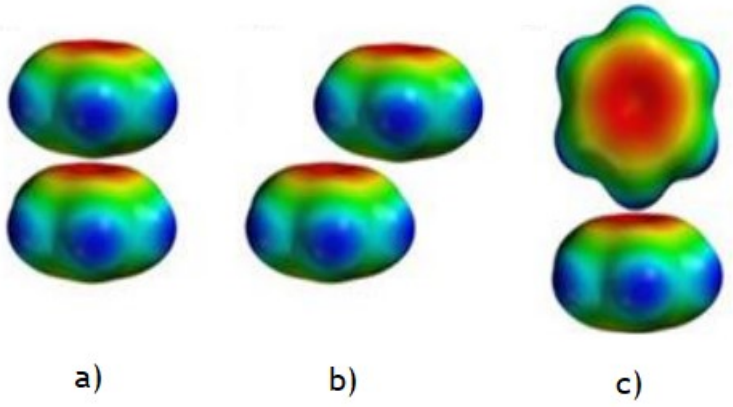
Slika 6. Prikaz povećanja elektropozitivnog područja (σ-šupljine) na halogenom atomu s porastom radijusa halogenog elementa.

Također s porastom polarizabilnosti donora halogenske veze raste i linearnost halogenske veze. Jakost halogenske veze ovisi o halogenom elementu koji je donor halogenske veze te o akceptoru halogenske veze. Najjače interakcije su između jako polarizabilnih atoma s izrazitim elektronegativnim akceptorima. Halogenske veze imaju značajan doprinos u kristalnom inženjerstvu kao jake i vrlo usmjerene interakcije kojima je moguće utjecanje na kristalnu strukturu. Zbog toga se koriste za usmjeravanje molekulskih vrsta i prilikom sinteze kompleksnih kristalnih struktura.

2.1.4. π-interakcije

π-interakcije su slabe međumolekulske interakcije koje se javljaju između π konjugiranih sustava. Ti konjugirani sustavi bogati su elektronima te su u mogućnosti gradit elektrostatske interakcije s drugim sustavim, te takve interakcije nazivamo π-interakcijama. Interakcije π-sustava dijele se na u tri skupine: interakcije u kojima su π-sustavi jedan iznad drugog te time prave strukturu sličnu „sendviču“ gdje su π konjugiranih sustavi okrenuti licem u lice, interakcije u kojima je jedan od π-sustava posmaknut paralelno te treća skupina u kojoj dolazi do interakcija između π-sustava jednog prstena i prstena koji je okomit na njegovu π-šupljinu, to jest područje unutar aromatskog prstena koje ima nedostatak elektronske gustoće. Takva

pozicija interakcija se zove π-interakcija T-oblika. Sheme navedenih sustava su prikazane na slici 7.



Slika 7. Interakcije π-sustava: a) licem u lice ili „sendvič“; b) paralelno s pomakom; c) T-oblik.

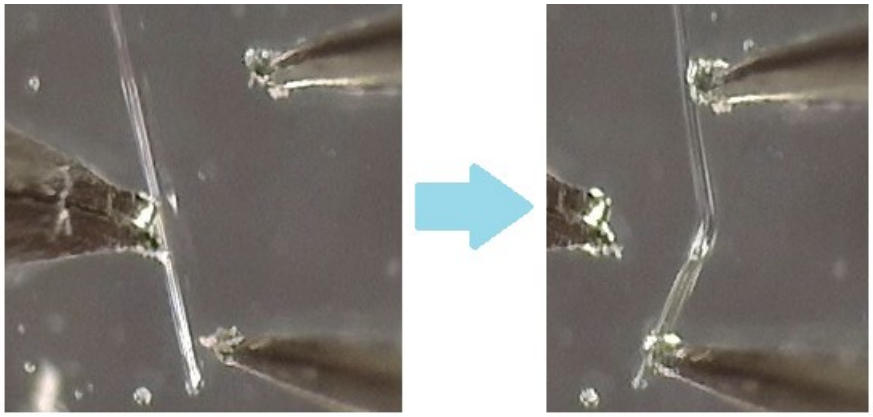
Naime, nisu sve pozicije aromatskih prstena jednako povoljne. „Sendvič“ sustavi nisu povoljni jer dolazi do odbijanja između aromatskih sustava zbog interakcija naboja istih predznaka koji se nalaze jedni iznad drugih. Sustavi sa paralelno posmaknutim aromatskim sustavima ostvaruju povoljne interakcije jer dolazi do ostvarivanja interakcija između dijela prstena jednog aromatskog sustava koji ima parcijalni negativni naboj s π-šupljinom drugog aromatskog sustava koja posjeduje parcijalno pozitivan naboj. Sustavi sa paralelno posmaknutim prstenovima stabilniji su od sustava sa paralelno posloženim prstenovima. Kod zadnje skupine, T-oblik, dolazi do interakcije između π-šupljine jednog prstena i σ-šupljine atoma koji se nalazi na prstenu koji je okomit na prvi prsten. T-oblik π-interakcija preferiraju nesupstituirani sustavi dok sustavi sa supstituentima na aromatskom prstenu preferiraju paralelno pomaknuti raspored prstena.[9]

π-interakcije su, uz vodikovu i halogensku vezu, jedne od najvažnijh interakcija u kristalnom inženjerstvu. Pažljivim odabirom supstituenata vezanih na aromatske sustave moguće je fino ugađati svojstva dobivenih materijala. Time su te interakcije izrazito bitne u planiranju priprave novih materijala, te su tako područje intenzivnog istraživanja.[10]

2.2. Mehanička svojstva kristalnih materijala

2.2.1. Mehanički odziv kristala

Klasično poimanje kristala opisuje kristale kao tvari u čvrstom stanju koje pri primjeni mehaničke sile ili drugih vanjskih utjecaja pucaju zbog njihove izrazite krtosti. Takav opis kristala karakterističan je za većinu anorganskih, organskih i metalo-organskih kristalnih sustava, ali zbog novih otkrića kristalnih materijala potrebno je taj opis dopuniti. Nedavna istraživanja kristala pokazala su da se, slično mekoj tvari, i kristali mogu prilagoditi primijenjenoj vanjskoj mehaničkoj sili te pokazati fleksibilni odziv. Jedna od važnijih otkrića koja su promijenila trenutne spoznaje o kristalima koordinacijskih spojeva bila su dva istraživanja provođena paralelno od strane dviju istraživačkih grupa, istraživanja mehaničkih svojstava kristala diskretnih (0D) koordinacijskih spojeva[11] i istraživanja mehaničkih svojstava kristala 1D koordinacijskih polimera.[12] Ta istraživanja pokazala su da mehanički odziv kristala nije privilegirano svojstvo organskih materijala već da i kristali koordinacijskih spojeva mogu, primjenom vanjskog mehaničkog utjecaja, pokazivati izrazitu elastičnost. Elastičnim savijanjem kristala se smatra proces u kojem se kristal pod utjecajem vanjskih sila deformira te nakon prestanka vanjskog učinka vraća u početno stanje. Pritom je bitno da kristal ne prijeđe svoj „kritični radijus“. Pod plastičnim savijanjem kristala se smatra proces u kojim se kristal deformira pod vanjskim utjecajem, a prilikom tog postupka dolazi do ireverzibilne deformacije kristala bez da se on slomi (slika 8.). Kako bi kristal pokazao elastičan ili plastičan odziv nužno je da dođe i do niza promjena na mikroskopskoj razini, te se kumulativan efekt tih promjena reflektira u makroskopskim promjenama kristala koje promatramo kao njegovu elastičnost i plastičnost. Promjene na mikroskopskoj razini do kojih dolazi tijekom procesa savijanja kristala još uvijek nisu razjašnjenje te su mehanički podatni kristali područje intenzivnog istraživanja u kristalnom inženjerstvu.[13]



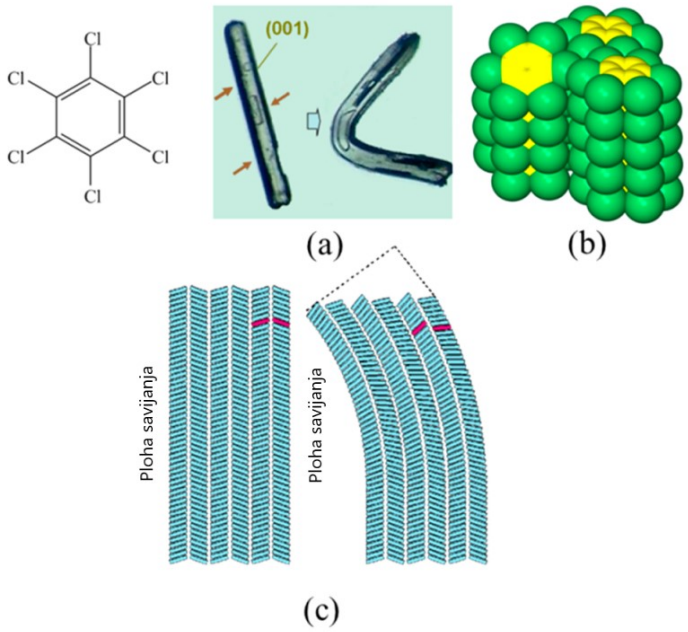
Slika 8. Prikaz plastičnog savijanja kristala. Nakon uklanjanja vanjske sile kristal i dalje ostaje u savijenom obliku.

2.2.2. Organski kristali

Prvi kristali kod kojih je primijećeno savijanje kao odziv na vanjsku mehanički silu su bili organski kristali heksaklorbenzena.[14] Prilikom primjene mehaničke sile na igličaste kristale tog spoja primijećeno je da se saviju umjesto da pucaju. Također je primijećeno da nakon prestanka primjene vanjske sile ostaju u savijenom položaju te time pokazuju plastična svojstva. Takva interesantna pojava je otvorila novi interes u mehanička svojstva kristala te je započeto intenzivno istraživanje poveznica između mehaničkih svojstva kristala (savijanje kristala i drugi odzivi) i mikroskopskih svojstva (strukturne karakteristike).

Detaljnom strukturnom analizom heksaklorbenzena istražene su strukturne značajke ovog plastično savitljivog spoja koje su se kasnije pokazale prisutnim i kod drugih spojeva čiji su kristali pokazivali plastičnu savitljivost. Heksaklorbenzen kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/n$ i te su međumolekulske interakcije u njegovoj struturi anizotropno uređene. Ta anizotropija zadovoljava nužan uvjet za savijanje kristala. Analizom međumolekulskih interakcija ustanovljene su dvije vrste interakcija, π-interakcije između aromatskih prstena i nespecifične Cl···Cl interakcije. Te interakcije su drugačije orijentirane čime je postignuta anizotropija u kristalnoj strukturi. Jače π-interakcije čine glavnu okosnicu strukture koja se proteže u smjeru protezanja kristala, dok su Cl···Cl interakcije okomite na π-interakcije i na plohu savijanja. Sam kristal se može savijati samo duž [001] plohe. Zbog prisutnosti jakih π-interakcija u jednom smjeru i slabih Cl···Cl interakcija usmjerenih okomito na njih, u kristalnoj strukturi su prisutne takozvane „klizne ravnine“ koje omogućuju posmake susjednih domena kristala jednih preko drugih a što rezultira plastičnim savijanjem prilikom primjene vanjske sile (slika 9).

Elastični kristali do sada su manje istraženi te još uvijek nisu postavljene čvrste poveznice između strukturnih karakteristika i mehaničkog odziva. No, pokazano je da kod elastičnih kristala strukture uglavnom posjeduju izotropne interakcije manje jakosti koje omogućuju apsorpciju mehaničke deformacije i povratak strukture u originalni položaj uklanjanjem vanjske sile.

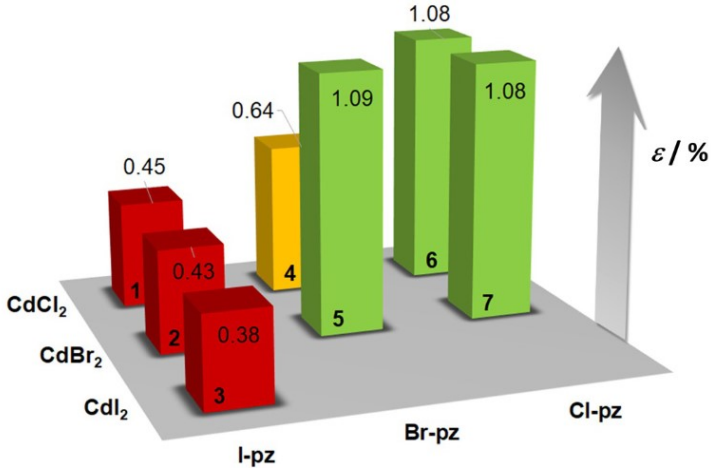


Slika 9. Plastično savijanje kristala heksaklorbenzena (a). Crvene strelice pokazuju smjer primjene vanjske mehaničke sile, a plava strelica pokazuje mjesto plastične deformacije. Pakiranje heksaklorbenzena (b) i struktura heksaklorbenzena prilikom savijanja (c).[14]

2.2.3. Metalo-organski koordinacijski polimeri

Paralelno s istraživanjem diskretnih metalo-organskih spojeva koji daju mehanički odaziv na vanjske podražaje istraženi su i metalo-organski koordinacijski polimeri, a ta istraživanja dala su značajne rezultate.[12] Naime, po prvi put je pokazano da se na mehanički odaziv kristala može utjecati promjenom strukture. U radu su korišteni koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida te je istražen utjecaj supstituenata na halogenpirazinskim ligandima i premosnih halogenidnih iona na mehanička svojstva. Zamjene halogenih atoma kao i halogenidnih iona imale su direktan utjecaj na međumolekulske interakcije, njihove geometrijske karakteristike i jakost. Priređeni spojevi klasificirani su u tri skupine prema stupnju savitljivosti (ε): slabo elastični spojevi, srednje elastični spojevi i jako elastični spojevi (slika 10).[12] U slabo elastične spojeve pripadaju spojevi halogenida sa jodpirazinom $[CdCl_2(I\text{-}pz)_2]_n$, $[CdBr_2(I\text{-}pz)_2]_n$ i

$[CdI_2(I\text{-}pz)_2]_n$, u srednje elastične spojeve pripada $[CdCl_2(Br\text{-}pz)_2]_n$, a u jako elastične pripadaju spojevi $[CdBr_2(Br\text{-}pz)_2]_n$, $[CdCl_2(Cl\text{-}pz)_2]_n$ i $[CdBr_2(Cl\text{-}pz)_2]_n$.

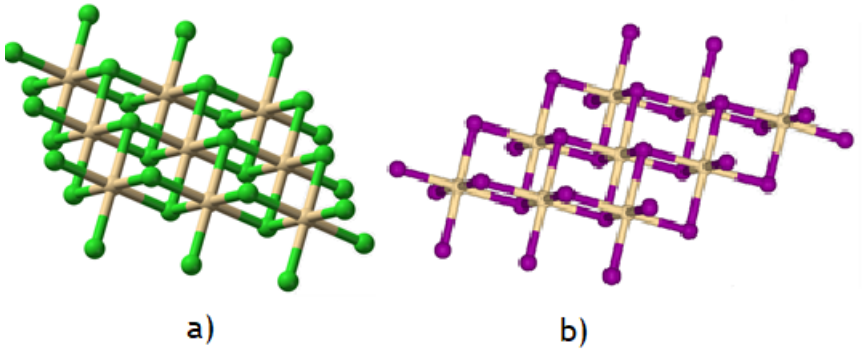


Slika 10. Podjela spojeva prema stupnju savitljivosti (ε): slabo elastični (**1**−**3**), srednje elastični (**4**) i jako elastični (**5**−**7**). Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.[12]

2.3. Kristalografska baza podataka, CSD

2.3.1. Kadmijevi halogenidi

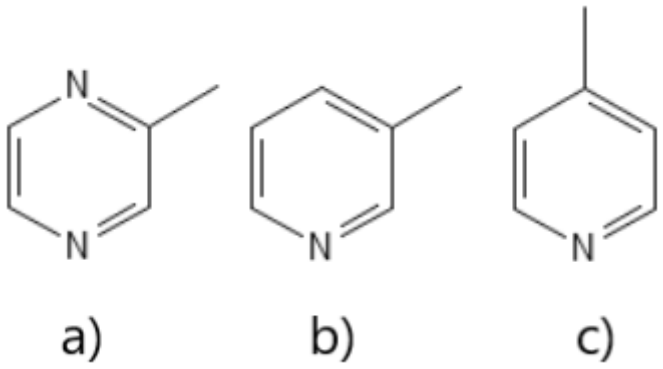
Kadmijevi halogenidi, kadmijev(II) klorid, kadmijev(II) bromid i kadmijev(II) jodid, jedni su od najčešćih reagensa pri sintezi kadmijevih(II) koordinacijskih spojeva. Kadmijev(II) klorid najčešće se nalazi u monohidratnom obliku $CdCl_2 \cdot H_2O$, kadmijev(II) bromid je u stabilan kao tetrahidrat $CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$, dok kadmijev(II) jodid nema na sebe vezane kristalne molekule vode te je u stabilan kao CdI_2. Halogenidi kadmija(II) imaju oktaedarsku koordinaciju te su metalni centri Cd^{2+} povezan preko halogenidnih iona u polimerne lance, topljivi su u vodi i slabo topljivi u etanolu. U reakciji kadmijevih(II) soli s ligandima prvo dolazi do zamjene aksijalnih halogenidnih iona s ligandima dok ekvatorijalni halogenidni ioni povezuju oktaedarske polimerne jedinice dajući formulu kompleksa CdX_2L_2, gdje je X halogenidni ion, a L ligand koji smo dodali u reakciju. Na slici 11. su prikazane strukture kadmijevih(II) halogenida.[15,16]



Slika 11. Strukture halogenida kadmija: a) kadmijev(II) klorid i b) kadmijev(II) jodid.

2.3.2. Heterociklički ligandi

Heterociklički aromatski ligandi su najčešće korišteni ligandi pri istraživanju metalo-organskih koordinacijskih spojeva. Prisutnost heteroatoma omogućava ostvarivanje koordinativne veze heteroatoma s metalnim kationom u kompleksu, dok π-sustav bogat elektronima kao i prisutnost različitih supstituenata na aromatskom sustavu omogućava ostvarivanje π-interakcija te drugih međumolekulskih interakcija (npr. vodikove veze, halogenske interakcije i dr.). Heterociklički spojevi 2-metilpirazin, 3-metilpiridin i 4-metilpiridin su tekućine topljive u polarnom etanolu te su time pogodne za sintezu kompleksa sa kadmijevim(II) halogenidima. 3-metilpiridin i 4-metilpiridin su strukturni izomeri metilpiridina. Nalaze uporabu u farmaceutskoj industriji. 2-metilpirazin može se naći i u prirodi i to u sjemenkama sezama nakon što su termički obrađeni prilikom čega dolazi do Maillardove reakcije.[17] Također se može sintetizirati u laboratoriju Staedel−Rugheimer reakcijom u kojoj se odgovarajući derivat 2−kloroacetofenona sa amonijakom pretvori u aminoketon te zatim kondenzira i oksidira u pripadajući derivat pirazina.[18] Na slici 12. prikazani su 2−metilpirazin, 3−metilpiridin i 4−metilpiridin.



Slika 12. Prikaz struktura a) 2-metilpirazina, b) 3-metilpiridina i c) 4-metilpiridina.

2.3.3. Pretraga baze strukturnih podataka, Cambridge Structural Database (CSD)

Kristalografska baza podataka, CSD (engl. *Cambridge Structural Database*)[19] je repozitorij kristalografskih podataka organskih i metalo-organskih spojeva. Uspostavljena je 1965. godine te uključuje nazive spojeva, referentne kodove struktura, strukturne parametre spoja te bibliografske podatke izvornog rada u kojem je struktura opisana. CSD je danas jedan od najvažnijih izvora strukturnih informacija i trenutno sadrži 1133626 kristalnih struktura od kojih njih 19407 sadrže kadmij. Od ukupnog broja struktura njih 65 sadrži 2-metilpirazin kao ligand, 551 sadrži 3-metilpiridin kao ligand i 1389 sadrži 4-metilpiridin kao ligand. Od tih struktura kompleksi kadmija i 2-metilpirazina čini 6 struktura, kompleksi kadmija i 3-metilpiridina čini 19 struktura dok je 21 struktura sastavljeno od kadmija i 4-metilpiridina (tablica 4). U svrhu pisanja ovog diplomskog rada korišten je program ConQuest[20] za pretragu CSD baze podataka.

Tablica 4. Broj struktura u CSD bazi podataka (Datum pretrage 07. 09. 2021.).

	Broj struktura	% CSD
Ukupan broj struktura	1133626	-
Broj struktura s kadmijem	19407	1,7119
Broj struktura s 2-metilpirazinom	65	$5{,}7338 \times 10^{-3}$
Broj struktura s 3-metilpiridinom	551	$4{,}8605 \times 10^{-2}$
Broj struktura s 4-metilpiridinom	1389	$1{,}2253 \times 10^{-1}$
Broj kompleksa kadmija s 2-metilpirazinom	6	$5{,}2928 \times 10^{-4}$
Broj kompleksa kadmija s 3-metilpiridinom	19	$1{,}6760 \times 10^{-3}$
Broj kompleksa kadmija s 4-metilpiridinom	21	$1{,}8525 \times 10^{-3}$

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Polazni spojevi i otapala korištena pri sintezi polikristalnih i monokristalnih spojeva prikazana su u tablici 5. Svi koordinacijski spojevi priređeni su na dva načina, polikristalni uzorci priređeni su otopinskom sintezom, dok su monokristalni uzorci zadovoljavajuće morfologije i kvalitete za ispitivanje mehaničkih svojstva priređeni tehnikom nadslojavanja.

Tablica 5. Polazne kemikalije i otapala korišteni za pripravu ciljanih koordinacijskih polimera.

Spoj	Formula	Molarna masa / $gmol^{-1}$	Proizvođač	Čistoća / %
Kadmijev klorid monohidrat	$CdCl_2 \cdot H_2O$	201,325	Sigma−Aldrich	98
Kadmijev bromid tetrahidrat	$CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$	344,278	Acros Organics	98
Kadmijev jodid	CdI_2	366,21	Sigma−Aldrich	99
2-metilpirazin	$C_5H_6N_2$	94,117	Acros Organics	99+
3-metilpiridin	C_6H_7N	93,129	Sigma−Aldrich	99
4-metilpiridin	C_6H_7N	93,129	Sigma−Aldrich	99
Etanol	C_2H_5OH	46,069	Alkaloid Skopje	p.a.
Acetonitril	C_2H_3N	41,053	Alkaloid Skopje	p.a.
Aceton	C_3H_6O	58,08	Alkaloid Skopje	p.a.

3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva kadmija(II)

Pripremljeno je devet koordinacijskih spojeva kadmija(II) reakcijama kadmijevih(II) halogenida, CdX_2 (X=Cl, Br, I), s organskim ligandima 2-metilpirazinom, 3-metilpiridinom i 4-metilpiridinom. Svi koordinacijski spojevi priređeni su na dva načina, otopinskom sintezom koja je polučila polikristalne (praškaste) uzorke, te tehnikom nadslojavanja i evaporacije otapala, koja je rezultirala monokristalnim produktima.

*3.2.1. Otopinska sinteza spojeva **1**−**9***

Odgovarajuća kadmijeva(II) sol ($n(CdX_2)$ = 0,5 mmol) otopljena je u 5 mL vode te je pomiješana sa otopinom odgovarajućeg liganda (n(ligand) = 1,0 mmol) u 1mL etanola. Nastala smjesa miješana je magnetskom miješalicom sljedećih pola sata. Kod svih provedenih sinteza dobiven je bijeli praškasti produkt koji je profiltriran kroz Büchnerov lijevak, ispran etanolom i vodom, te ostavljen sušiti na zraku. U tablici 6. su prikazane mase reaktanta i volumeni odgovarajućih liganda koji su korišteni u sintezi polikristalnih uzoraka.

Tablica 6. Mase i volumeni korištenih reaktanta u reakcijama sinteze polikristalnih uzoraka. Kadmijeva(II) sol ($CdX_2 \cdot y\ H_2O$; X = Cl, y = 1; X = Br, y = 4; X = I, y = 0) otopljena je u 5 mL vode, dok je ligand otopljen u 1 mL etanola.

Koordinacijski spoj	m ($CdX_2 \cdot y\ H_2O$) / mg	V (ligand) / µL
$[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**)	100,8	91
$[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**)	172,4	91
$[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**)	183,7	91
$[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**)	104,4	97
$[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**)	174,9	97
$[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**)	184,8	97
$[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**)	101,7	97
$[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**)	174,8	97
$[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**)	184,3	97

*3.2.2. Priprava jediničnih kristala koordinacijskih spojeva kadmija(II) **1**−**9***

Monokristalni produkti koordinacijskih spojeva kadmija(II) pripremljeni su tehnikom nadslojavanja i difuzije otapala. Kadmijeva(II) sol ($CdX_2 \cdot y\ H_2O$; X = Cl, y = 1; X = Br, y = 4; X = I, y = 0; 1 ekv.) otopljena je u 5 mL vode, a ligand (2-Mepz, 3-Mepy ili 4-Mepy; 2 ekv.) u 10 mL odgovarajućeg otapala (etanola, acetona ili acetonitrila). U sintezi igličastih kristala spojeva kadmijevog(II) jodida (**3**, **6**, **9**) povećana je množina reaktanta ($n(CdI_2)$ = 1,0 mmol; n(ligand) = 2,0 mmol) radi znatno veće topljivosti tih spojeva u korištenim otapalima. Također, kod sinteze $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**) za pripravu otopine liganda korišten je acetonitril dok je kod $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**) korišten aceton za pripravu otopine liganda. U ostalim sintezama je korišten etanol. Pri sintezi spojeva $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ i $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ smanjene su

koncentracije otopina soli i liganda ($n(CdCl_2)$ = 0,12 mmol; n(ligand) = 0,24 mmol) kako bi se usporilo nastajanje kristala te time pokušalo spriječiti nastajanje pahuljastih i vrlo tankih kristala (tablica 7).

Tablica 7. Omjeri množina prilikom pripreme otopina.

Koordinacijski spoj	n ($CdX_2 \cdot y\ H_2O$) / mmol	n(ligand) / mmol	Otapalo
$[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**)	0,5	1,0	etanol
$[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**)	0,5	1,0	etanol
$[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**)	1,0	2,0	etanol
$[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**)	0,12	0,24	etanol
$[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**)	0,5	1,0	etanol
$[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**)	1,0	2,0	acetonitril
$[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**)	0,12	0,24	etanol
$[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**)	0,5	1,0	etanol
$[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**)	1,0	2,0	aceton

Otopine reaktanata rasporede se u pet epruveta, odnosno postavi se pet kristalizacijskih eksperimenata (tablica 8). U svaku od epruveta dodan je po 1 mL priređene vodene otopine kadmijeve(II) soli, te su u sve epruvete, osim prve, dodani odgovarajući volumeni vode (0,5 – 2,0 mL) kako bi se postigla smanjena koncentracija otopine soli (otopine 2–5, tablica 8). Potom je u svaku epruvetu dodan međusloj od 2 mL odgovarajućeg čistog otapala korištenog u pripravi otopine liganda (etanol, acetonitril ili aceton). Međusloj otapala dalje je nadslojen otopinom liganda od kojih su četiri otopine liganda (otopine 2–5, tablica 8) dodatno razrijeđene dodatkom određenog volumena otapala (0,5 – 2,0 mL). Otvor epruvete se prekrije parafilmom te se nakon dva do tri dana probuši nekoliko rupica kako bi se omogućila evaporacija otapala te time ubrzalo nastajanje kristala ciljanog spoja.

Tablica 8. Prikaz slojeva otopina u epruveti pri sintezi igličastih kristala koordinacijskih spojeva kadmija(II).

Kristalizacijski eksperiment	1	2	3	4	5
Otopina liganda	0,2 mmol liganda u 2 mL otapala	0,2 mmol liganda u 2 mL otapala + 0,5 mL otapala	0,2 mmol liganda u 2 mL otapala + 1,0 mL otapala	0,2 mmol liganda u 2 mL otapala + 1,5 mL otapala	0,2 mmol liganda u 2 mL otapala + 2,0 mL otapala
Međusloj	2 mL otapala	2 mL otapala	2 mL otapala	2 mL otapala	2 mL otapala
Otopina soli	0,1 mmol CdX_2 u 1 mL vode	0,1 mmol CdX_2 u 1 mL vode + 0,5 mL vode	0,1 mmol CdX_2 u 1 mL vode + 1,0 mL vode	0,1 mmol CdX_2 u 1 mL vode + 1,5 mL vode	0,1 mmol CdX_2 u 1 mL vode + 2,0 mL vode

3.3. Karakterizacija pripravljenih spojeva

Pripravljeni spojevi okarakterizirani su termičkim metodama, termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), zatim infracrvenom spektroskopijom (IR) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD). Molekulske i kristalne strukture spojeva čija struktura nije poznata u kristalografskoj bazi podataka, određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD).

3.3.1. Termička analiza

Polikristalni uzorci spojeva **1**–**9**, pripremljeni otopinskom sintezom, usitnjeni su mljevenjem u ahatnom tarioniku te je mala količina uzorka (≈ 5 – 15 mg) potom stavljena u posudice volumena 70 μL. Termogravimetrijska analiza (TGA) i razlikovna pretražna kalorimetrija provedene su u struji dušika s protokom od 50 cm^3 u minuti uz brzinu zagrijavanja od 10 °C u minuti, u rasponu temperature od 25 °C do 600 °C na simultanom TGA/DSC analizatoru *Mettler-Toledo TGA/DSC 3+*. Prikupljeni podaci analizirani su programom *STARe Software 16.20.*[21]

3.3.2. Infracrvena spektroskopija

IR spektri uzorka su snimani na FT−IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum* koristeći tehniku prigušene totalne refleksije (ATR). Uzorci su snimani u području valnih brojeva između 4000 cm^{-1} i 400 cm^{-1} uz razlučivanje od 4 cm^{-1}. Snimljeni spektri su obrađeni programom *SpectraGryph 1.2.14*.[22]

3.3.3. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provedena je na rendgenskom difraktometru *Malvern Panalytical Aeris*. Svi uzorci su usitnjeni u tarioniku te u tankom sloju naneseni na nosač od silicija. Rendgenska cijev s bakrenom katodom ($\lambda(K\alpha_1)$ = 1,54056 Å; ($K\alpha_2$) = 1,54439 Å) i korištena je kao izvor zračenja, a zračenje je propušteno kroz Ni filter. Uzorci su snimani PIXcel3D-Medipix3 detektorom, kontinuiranim načinom snimanja (brzina 0,02° u sekundi) u području 2θ vrijednosti 5° – 50° te ekspozicijom od 10 sekundi. Podaci su obrađeni programom *DiffractWD 1.3.0.1*.[23]

3.3.4. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku

Molekulske i kristalne strukture priređenih spojeva određene su metodom difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu (SCXRD, engl. *single crystal X-ray diffraction*). Kristali korišteni za snimanje uzoraka dobiveni su tehnikom nadslojavanja koja je opisana u poglavlju 3.2.2.. Jedinični kristal odgovarajuće kvalitete za određivanje strukture ovom metodom je zalijepljen u nasumičnoj orijentaciji na staklenu nit nosača kristala te je kristal centriran u snopu rendgenskog zračenja. Za prikupljanje difrakcijskih maksimuma korišten je XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometar s molibdenskim mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo) i površinskim detektorom (HyPix-6000HE). Difrakcijski maksimumi prikupljeni su uz pomoć CrysAlis^{Pro} softverskog paketa[24] pri sobnoj temperaturi te je isti softverski paket korišten za obradu (redukciju i korekciju) prikupljenih podataka. Nakon prikupljanja podataka za rješavanje kristalne strukture i utočnjavanje strukturnih parametara korišten je programski paket Olex2,[25] ShelXT[26] i ShelXS.[27] Navedeni programi su korišteni za dobivanje osnovnog strukturnog modela koji je zatim utočnjen ShelXL[28] programom. Za vizualizaciju geometrijskih parametara i strukturnog modela kristalnih struktura korišten je program *Mercury 2021.3.0*.[29] Strukturni podaci spojeva opisanih u literaturi su dobiveni pretragom kristalografske baze podataka, CSD (engl. *Cambridge Structural Database*).[19]

3.3.5. Ispitivanje mehaničkog odaziva kristala pripravljenih spojeva

Za provođenje eksperimenata ispitivanja mehaničkog odziva kristala na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja, izabrani su kristali odgovarajuće kvalitete te igličaste morfologije i

potrebne veličine (≈ 0,5 – 4 mm). Izabrano je više kristala (barem 10) za svaki od priređenih spojeva. Svaki od kristala postavljen je na predmetno staklo te uronjen u malu količinu paratonskog ulja (kako bi se smanjila količina trenja između staklene površine i kristala, ali i spriječilo oštećenje kristala uslijed primjene sile na kristal metalnim priborom). Kristal je s jedne strane pridržavan metalnom pincetom pri krajevima kristala, dok se sa suprotne strane, s drugom metalnom pincetom, na sredinu duljine kristala primjenjivala mehanička sila. Na taj način utvrđena je vrsta mehaničkog odziva kristala (elastična savitljivost, plastična savitljivost ili krtost). Eksperimenti mehaničkog odaziva kristala optički su nadzirani i snimani korištenjem mikroskopske kamere *Dino-Lite Edge Digital Microscope* (model AM4815ZT) pri povećanju od 50 puta, a video zapisi i fotografije su snimljeni i obrađeni pomoću programa *DinoCapture 2.0. v. 1.5.28*.

3.3.6. Kvantifikacija mehaničkog odaziva kristala

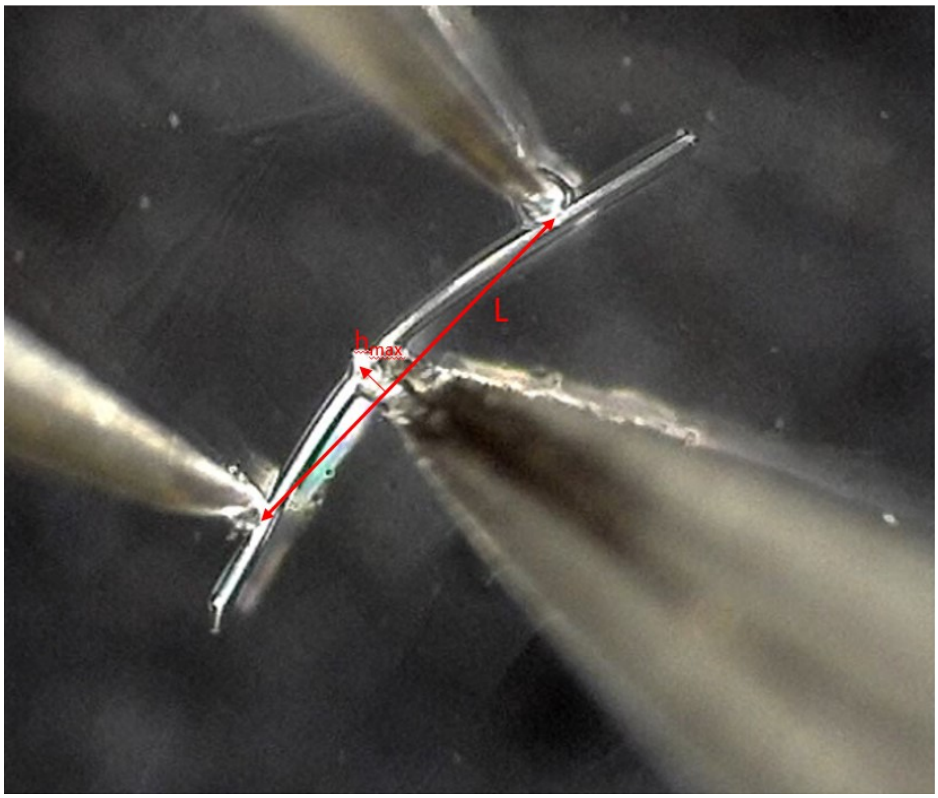
Nakon što je utvrđeno kakvu vrstu mehaničkog odaziva kristal pokazuje primjenom vanjske mehaničke sile možemo kvantificirati stupanj tok odaziva na elastičnim kristalima. Pri tome računamo stupanj savitljivosti, ε. On se računa prema Euler−Bernoullijevoj jednadži za elastične materijale koja glasi:

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

gdje je t srednja debljina kristala u milimetrima koja je izmjerena pri povećanju od 200 puta na tri mjesta na kristalu. R je radijus kružnice kojom je opisana zakrivljenost kristala kada on dosegne svoju maksimalnu savijenost neposredno prije pucanja, odnosno u trenutku kada postiže svoj „kritični radijus“. Ta vrijednost se može dobiti prema jednadžbi:

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

gdje je h_{max} maksimalna udaljenost kristala prije pucanja od svog početnog položaja, dok je L udaljenost između pinceta koje pridržavaju krajeve kristala (slika 13).



Slika 13. Parametri korišteni prilikom izračuna stupnja elastičnosti kristala (ε).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu prikazana je sinteza i karakterizacija polimernih koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s ligandima, 2-metilpirazinom (2-Mepz), 3-metilpiridinom (3-Mepy) i 4-metilpiridinom (4-Mepy). Priređeno je ukupno devet spojeva od kojih je sedam otprije poznato u literaturi. Spojevi su pripremljeni otopinskom sintezom koja je rezultirala praškastim produktima, te su tehnikom nadslojavanja priređeni njihovi kristalni produkti. Produkti su okarakterizirani termogravimetrijskom analizom (TGA), razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), infracrvenom spektroskopijom (IR) i metodom difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD). Eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD) određena je molekulska i kristalna struktura spoja **9**, čija struktura nije otprije bila poznata u literaturi, a za koji su priređeni kristali odgovarajuće kvalitete za provođenje difrakcijskih eksperimenata. Također, analizirane su molekulske i kristalne strukture priređenih spojeva, te međumolekulske interakcije koje su ostvarene u kristalnom pakiranju.

Nadalje, eksperimentom savijanja u tri točke ispitan je odziv igličastih kristala proučavanih polimernih koordinacijskih spojeva kadmija(II), koji su bili zadovoljavajuće kvalitete i morfologije, na primjenu mehaničke sile. Pritom je utvrđena vrsta mehaničkog odziva, tj. ustanovljeno je pokazuju li kristali plastičnu, elastičnu savitljivost ili pucaju (krtost). Za kristale koji kao odgovor na primjenu mehaničkog podražaja pokazuju elastičnu savitljivost, provedena je i kvantifikacija stupnja mehaničkog odziva. Opaženi mehanički odzivi korelirani su sa strukturnim značajkama, primarno jakošću i geometrijom ostvarenih međumolekulskih interakcija.

4.1. Strukturne značajke priređenih koordinacijskih polimera

*4.1.1. Koordinacijski spojevi s 2-metilpirazinom (**1**−**3**)*

Molekulske i kristalne strukture koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 2-metilpirazinom, $[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**), $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**) i $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**) otprije su poznate u literaturi.[30]

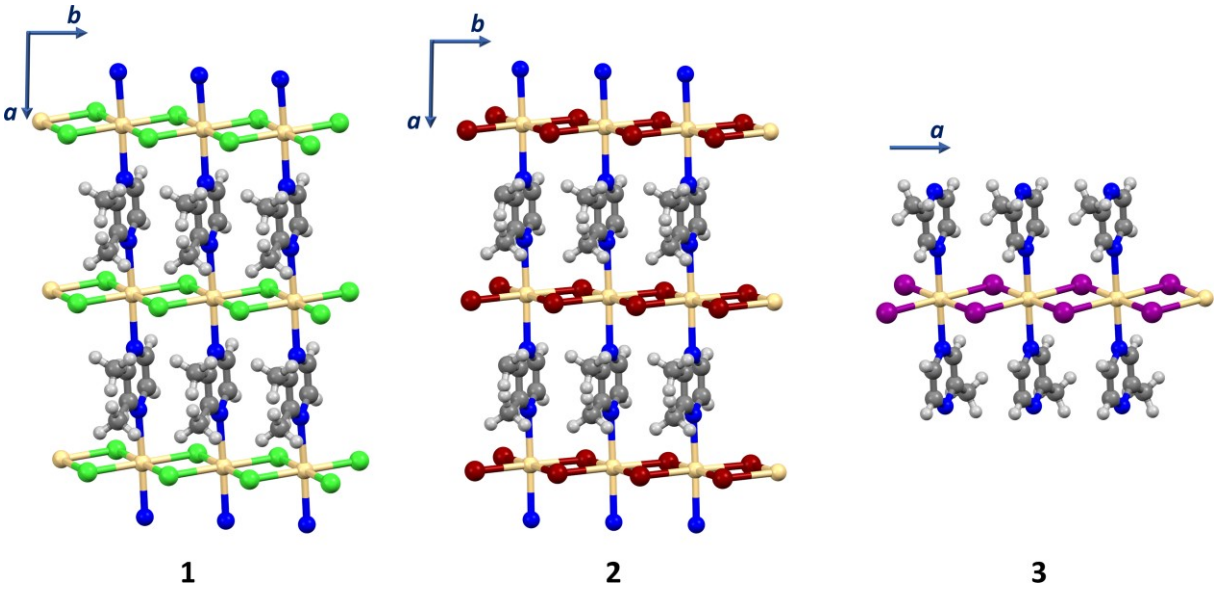
Analizom kristalnih struktura spojeva **1**–**3**, preuzetih iz kristalografske baze podataka, može se uočiti da spoj **1** kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi *P*mm*a,* dok spojevi **2** i **3** kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu, i to spoj **2** u prostornoj grupi *P*2/m, a spoj **3** u prostornoj grupi $P2_1/n$ (tablica 9).

Tablica 9. Osnovni kristalografski podaci za spojeve **1**–**3**. [30]

Spoj	**1**	**2**	**3**
Kemijska formula	$C_5H_6CdCl_2N_2$	$C_5H_6CdBr_2N_2$	$C_{10}H_{12}CdI_2N_4$
REFKOD	QAWHEE	QAWHUU	QAWHAA
Kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	*P*mm*a*	*P*2/m	$P2_1/n$
***a* / Å**	7,6365(7)	7,6982(10)	4,1314(2)
***b* / Å**	3,7700(3)	3,9218(3)	21,6435(15)
***c* / Å**	13,5973(10)	13,9987(19)	8,6617(5)
***α* / °**	90	90	90
***β* / °**	90	92,340(16)	94,265(4)
***γ* / °**	90	90	90
***V* / Å³**	391,461	422,28	772,367
Z	2	2	2

Kadmijevi(II) kationi u molekulskoj strukturi sva tri spoja (**1**–**3**) okatedarski su koordinirani. Na svaki metalni centar (kadmijev(II) kation), vezana su četiri halogenidna iona u ekvatorijalnom položaju, pri čemu su dva susjedna kationa kadmija(II) dvostruko premoštena halogenidnim anionima, stvarajući tako jednodimenzijski lanac koji se prostire u smjeru najkraće kristalografske osi (**1**, **2**: *b*; **3**: *a*). Na svaki kadmijev(II) kation su također, u aksijalnom položaju, vezana dva liganda 2-Mepz preko atoma dušika u pirazinskom prstenu. U kristalnim strukturama spojeva **1** i **2**, osim premoštenja susjednih kadmijevih(II) iona dvama halogenidnim ionima u smjeru kratke kristalografske osi *b*, dolazi i do premoštenja kadmijevih(II) kationa

molekulom liganda, 2-metilpirazina, u smjeru kristalografske osi *a*. S obzirom da se polimerni lanac proteže u smjeru kristalografske osi *a* (metalni centri premošteni pirazinskim ligandom) i kristalografske osi *b* (metalni centri premošteni halogenidnim ionima), koordinacijske spojeve **1** i **2** tvore dvodimenzijske (2D) polimere (slika 14). S druge strane, u kristalnoj strukturi spoja **3** ne dolazi do premoštenja kadmijevih kationa molekulom liganda, te se spoj **3** u čvrstom stanju tvori jednodimenzijski (1D) polimer.

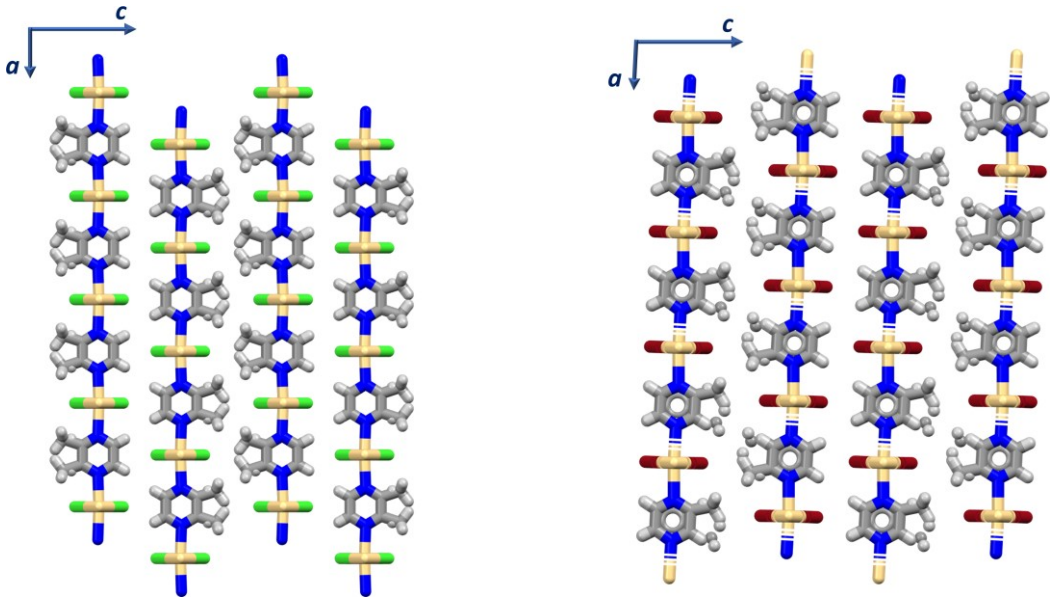


Slika 14. Strukture dvaju dvodimenzijskih (**1**, **2**) i jednodimenzijskog (**3**) koordinacijskog polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-metilpirazinom.

Tablica 10. Vodikove veze ostvarene u kristalnoj strukturi spoja **3**.

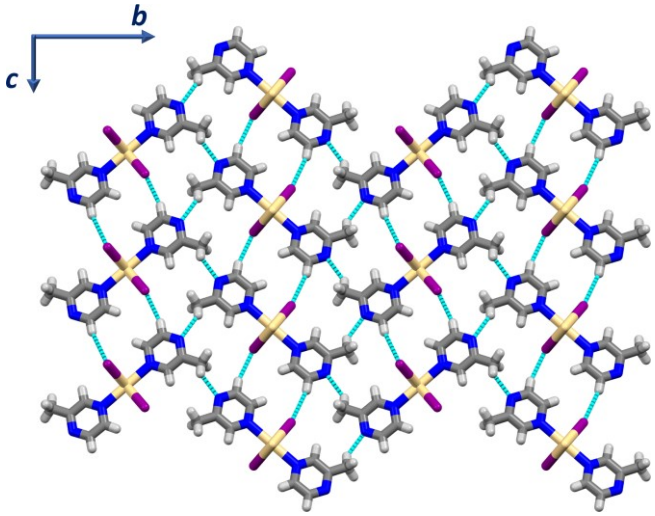
D—H···A	*d*(H···A) / Å	*d*(D···A) / Å	∠ (D—H···A) / °	R_{HX}*
3 (QAWHAA)				
C4—H3···I1^{i}	3,11	3,724(11)	124	0,98
C5—H6···N2^{ii}	2,58	3,426(16)	145	0,94

* Normalizirana udaljenost, *R*, defnirana prema Lommerse *et al.*[31] $R_{HX} = d(H\cdots A) / (r_H + r_A)$, gdje su r_H i r_A van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20, N 1,55 i I 1.98 Å).
Simetrijski operatori (*i*) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (*ii*) $½ + x, 3/2 - y, -½ + z$.



1 **2**

Slika 15. Kristalna pakiranja spojeva **1** i **2** prikazana u kristalografskoj ravnini *ac*.



Slika 16. Kristalno pakiranje spoja $[CdI_2(3\text{-}Mepz)_2]_n$ (kristalna struktura preuzeta iz kristalografske baze podataka) prikazano u kristalografskoj ravnini *bc*. Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju prikazane su plavim, isprekidanim linijama.

U kristalnom pakiranju spojeva **1** i **2** ne opaža se prisutnost relevantnih međumolekulskih interakcija između dvodimenzijskih slojeva (slika 15). S druge strane, u kristalnoj strukturi $[CdI_2(3\text{-}Mepz)_2]_n$ (**3**) (slika 16) jednodimenzijski lanci orijentirani su paralelno u smjeru kristalografske osi *c*, a antiparalelno u smjeru kristalografske osi *b*, a između njih su ostvarene C—H···I(Cd) i C—H···N međumolekulske interakcije (tablica 10).

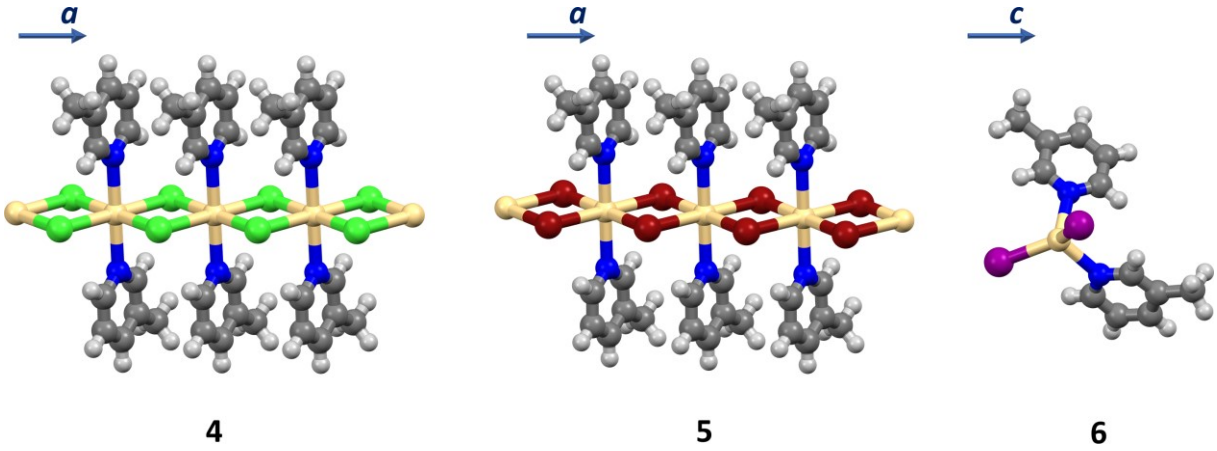
*4.1.2. Koordinacijski spojevi s 3-metilpiridinom, $[CdX_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**−**6**)*

Molekulske i kristalne strukture polimernih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 3-metilipiridinom kao ligandom (**4**–**6**) otprije su poznate u literaturi,[25,26] te su preuzete iz kristalografske baze podataka. Sva tri spoja kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu, spojevi **4** i **5** u prostornoj grupi $P2_1/c$, a spoj **6** u prostornoj grupi $P2_1/n$. U tablici 11 prikazani su osnovni kristalografski podaci za sva tri spoja (**4**–**6**).

Tablica 11. Osnovni kristalografski podaci za spojeve **4**–**6**.[32,33]

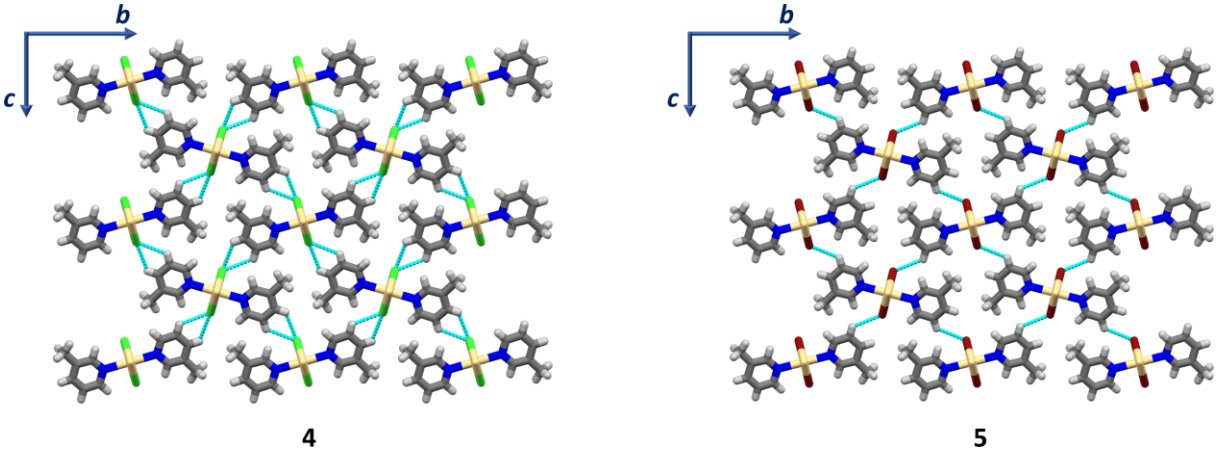
Spoj	**4**	**5**	**6**
Kemijska formula	$C_{12}H_{14}CdCl_2N_2$	$C_{12}H_{14}CdBr_2N_2$	$C_{12}H_{14}CdI_2N_2$
REFKOD	BASQOC01	IPAZOO	IPEBAG
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
***a* / Å**	3,8726(5)	3,9800(6)	9,5708(15)
***b* / Å**	14,613(2)	14,738(2)	15,222(2)
***c* / Å**	11,8992(17)	12,1051(17)	11,3480(18)
***α* / °**	90	90	90
***β* / °**	92,449(3)	91,971(3)	100,122(3)
***γ* / °**	90	90	90
***V* / Å³**	672,764	709,632	1627,52
Z	2	2	4

Spojevi **4** i **5** u čvrstom stanju nalaze se u obliku jednodimenzijskih polimera, koji se prostiru u smjeru kratke kristalografske osi *a*, a izgrađeni su od kadmijevih(II) metalnih centara premoštenih sa dva halogenidna aniona. Na svaki kadmijev(II) kation su u aksijalnim položajima vezana dva liganda, 3-metilpiridina, preko atoma dušika u piridinskom prstenu, pri čemu se ostvaruje oktaedarska koordinacija metalnog centra (slika 17).



Slika 17. Struktura jednodimenzijskih polimera spojeva **4** i **5**, te monomerne jedinice spoja **6**.

Molekulska struktura spoja **6** razlikuje se od molekulskih struktura spojeva **4** i **5**. Dok spojevi **4** i **5** u čvrstom stanju grade polimerne lance, spoj **6** izgrađen je od monomernih jedinica u kojima su na kadmijev(II) kation vezana dva jodidna aniona te dvije molekule liganda pri čemu se ostvaruje tetraedarska koordinacija (slika 17).



Slika 18. Kristalna pakiranja spojeva **4** i **5** prikazana u kristalografskoj ravnini *bc*.

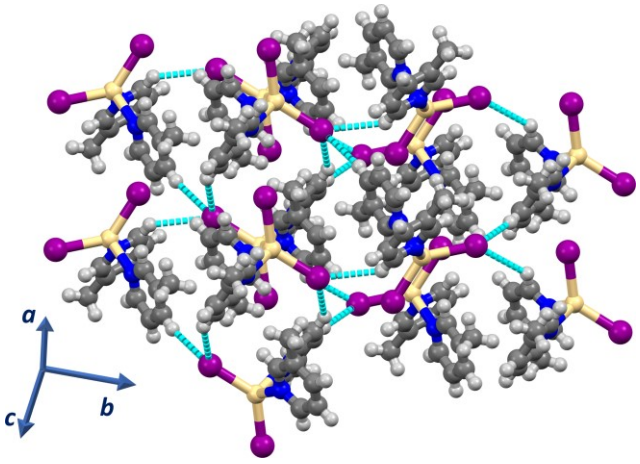
Spojevi **4** i **5** su izostrukturni, tj. položaj i orijentacija polimernih lanaca u kristalnim strukturama oba spoja su identični. Jednodimenzijski lanci slažu se paralelno u smjeru kristalografske osi *b* te antiparalelno u smjeru kristalografske osi *c* (slika 18). U kristalnom pakiranju oba spoja ostvarena je C4—H3···X(Cd) (X = Cl, Br) međumolekulska interakcija, koja je kraća u kristalnom pakiranju spoja **5**. U kristalnoj strukturi spoja **4** dodatno je ostvarena slaba vodikova veza C3—H2···Cl(Cd) (tablica 12). Osim ostvarenih vodikovih veza, zbog

položaja liganada (3-Mepy), koji su orijentirani licem u lice unutar jednodimenzijskog polimernog lanca te s udaljenošću između njih od 3,874 Å (**4**) odnosno 3,980 Å (**5**), opaža se prisutnost π-interakcija.

Tablica 12. Vodikove veze ostvarene u kristalnim strukturama spojeva **4**−**6**.

D—H···A	*d*(H···A) / Å	*d*(D···A) / Å	∠ (D—H···A) / °	R_{HX}*
4 (BASQOC01)				
C3—H1···Cl1^{i}	3,15	3,752(4)	121	1,07
C4—H3···Cl1^{i}	2,97	3,671(3)	129	1,01
5 (IPAZOO)				
C4—H3···Br1^{i}	3,03	3,746(4)	131	0,99
6 (IPEBAG)				
C3—H2···I1^{iii}	3,00	3,970(4)	169	0,94
C4—H3···I1^{iv}	3,27	3,987(3)	131,0	1,03
C11—H11···I1^{v}	3,15	3,904(3)	135	0,99
C12—H14···I2^{vi}	3,21	3,875(4)	127	1,01

* Normalizirana udaljenost, *R*, defnirana prema Lommerse *et al.*[31] $R_{HX} = d(H\cdots A) / (r_H + r_A)$, gdje su r_H i r_A van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20, Cl 1,75, Br 1.86, i I 1.98 Å). Simetrijski operatori (*i*) $-x - 1, y + 1/2, -z - 1/2$; (*ii*) $-x, -y, -z$; (*iii*) $-1/2 - x, ½ + y, 3/2 - z$; (*iv*) $-x, -y, -z + 2$; (*v*) $½ - x, ½ + y, 3/2 - z$; (*vi*) $x, y, 1 + z$.

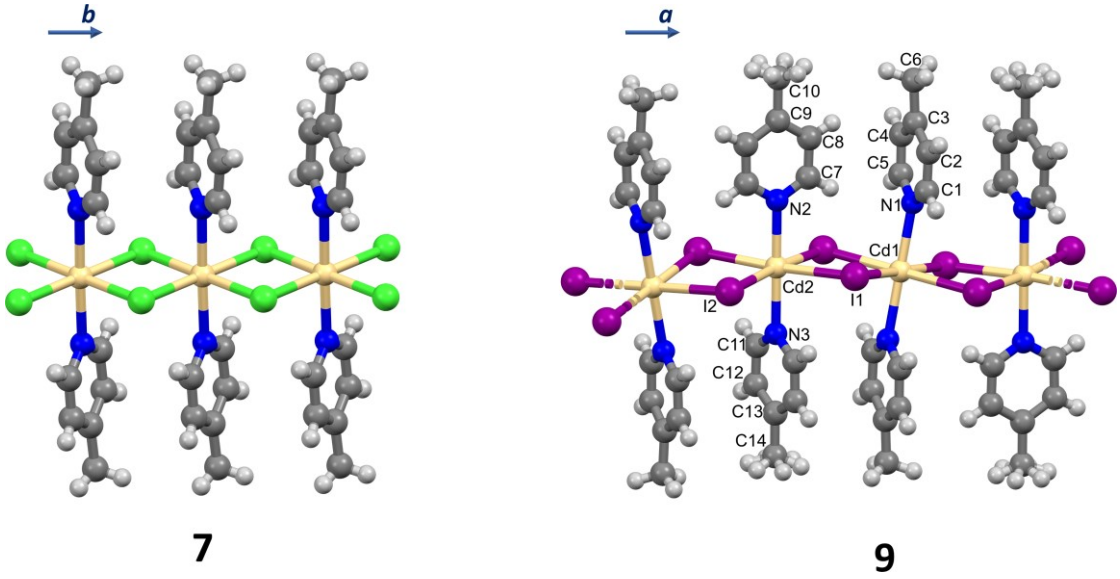


Slika 19. Kristalno pakiranje spoja **6**. Vodikove veze ostvarene u kristalnom pakiranju prikazane su plavim, isprekidanim linijama.

U kristalnoj strukturi spoja **6** ostvarena su četiri tipa C—H···I(Cd) interakcija, čime se ostvaruje kompleksno i rigidno trodimenzijsko kristalno pakiranje (slika 19, tablica 12).

4.1.3. Koordinacijski spojevi s 4−metilpiridinom, $[CdX_2(4-Mepy)_2]_n$ (7−9)

Kristalna struktura spoja **7** otprije je poznata u literaturi te je preuzeta iz kristalografske baze podataka,[32] dok kristalne strukture spojeva **8** i **9** do sada nisu literaturno opisane. Stoga je kristalna struktura spoja **9** određena iz podataka prikupljenih eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, dok priređeni kristali spoja **8** nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za provođenje difrakcijskog eksperimenta i određivanje kristalne strukture.



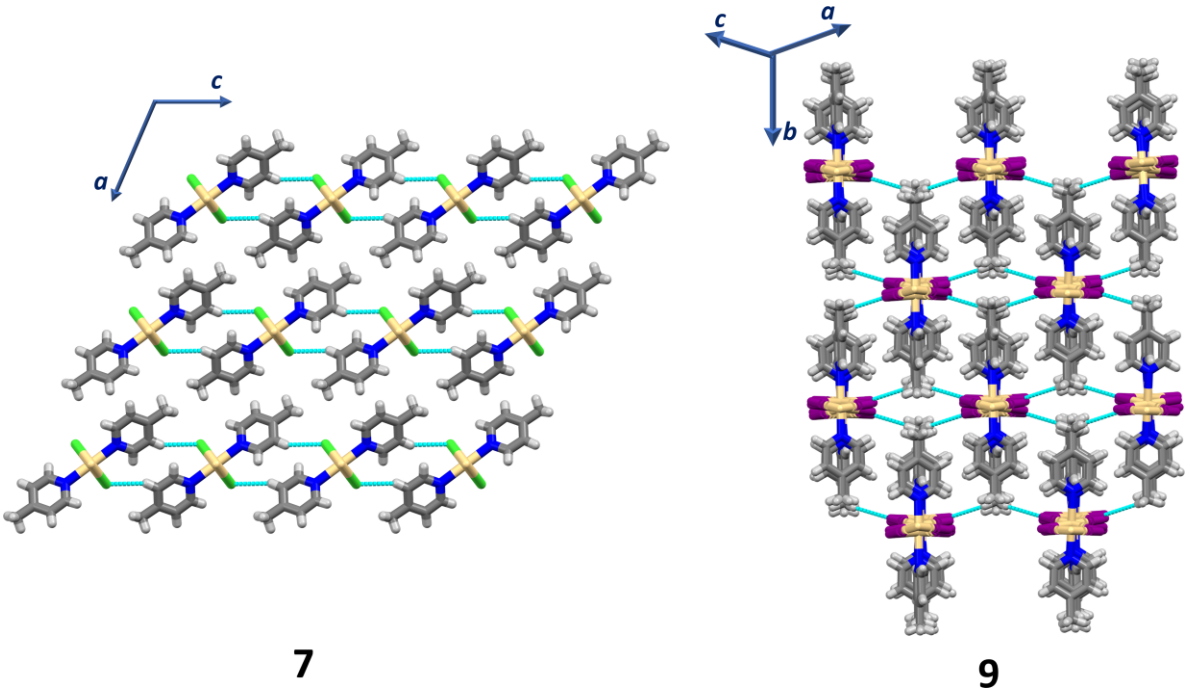
Slika 20. Struktura jednodimenzijskih polimera spojeva **7** i **9** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome C10 i C14 nalaze se u neredu (i svaki vodikov atom vezan na ta dva ugljikova atoma zauzima 50 % položaja) oko osi rotacije drugog reda koja prolazi kroz te atome.

Spojevi **7** i **9** kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi *C*2/c. Kristalne strukture oba spoja izgrađene su od jednodimenzijskih polimernih lanaca, sačinjenih od kadmijevih(II) metalnih centara premoštenih dvama halogenidnim ionima, koji se prostiru u smjeru „kratke“ kristalografske osi (**7**: *b*, **9**: *a*). Oktaedarska koordinacija kadmijevih centara ostvaruje se vezanjem dvaju molekula liganada na svaki metalni centar. U jednodimenzijskom

polimernom lancu spoja **7** ligandi (4-Mepy) su orijentirani licem u lice te je njihova udaljenost 3,888 Å, a između njih se ostvaruju π-interakcije. S druge strane, analizom novoodređene strukture spoja **9**, može se uočiti da ligandi u polimernom lancu nisu orijentirani licem u lice, već je njihova orijentacija bliža T-obliku (slika 20). Detaljnijim promatranjem polimernog lanca spoja **9** može se uočiti da se kadmijevi i jodidni ioni ne nalaze u istoj ravnini, kao što ni svi ligandi nisu orijentirani u istom smjeru, odnosno ni ligandi vezani na svaki drugi kadmijev(II) ion (Cd2, slika 20) ne leže u istoj ravnini. Također, u strukturi spoja **9** postoji i nered, odnosno vodikovi atomi vezani na ugljikove atome C10 i C14 nalaze se u neredu, a nered je definiran sa osi rotacije drugog reda koja prolazi kroz ugljikove atome C10 i C14.

Tablica 13. Osnovni kristalografski podaci za spojeve **7**[32] i **9**.

Spoj	**7**	**9**
Kemijska formula	$C_{12}H_{14}CdCl_2N_2$	$C_{24}H_{28}Cd_2I_4N_4$
REFKOD	BASQUI	–
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	*C*2/c	*C*2/c
***a* / Å**	21,091(2)	13,3756(2)
***b* / Å**	3,8884(5)	16,6690(2)
***c* / Å**	18,2317(3)	14,3952(2)
***α* / °**	90	90
***β* / °**	113,64(1)	103,140(2)
***γ* / °**	90	90
***V* / Å³**	1369,71	3125,49(14)
Z	4	4



Slika 21. Kristalne strukture spojeva **7** i **9**. Relevantne međumolekulske interakcije prikazane su svijetloplavim isprekidanim linijama.

U kristalnoj strukturi spoja **7** polimerni lanci orijentirani su paralelno u smjeru kristalografskih osi *a* i *c*. Orijentacija polimernih lanaca u smjeru kristalografske osi *c* omogućuje ostvarenje slabih C—H···Cl(Cd) vodikovih veza. U smjeru kristalografske osi *a* se ne opaža prisutnost relevantnih međumolekulskih interakcija budući da su metilne skupine liganada orijentirane jedna prema drugima. U kristalnoj strukturi spoja **9** ostvaruju se C—H···I(Cd) vodikove veze koje su izotropne kroz cijelo pakiranje (slika 21, tablica 14).

Tablica 14. Vodikove veze ostvarene u kristalnim strukturama spojeva **7** i **9**.

D—H···A	*d*(H···A) / Å	*d*(D···A) / Å	∠ (D—H···A) / °	R_{HX}*
7 (BASQUI)				
C4—H3···Cl1^{i}	3,09	3,941(6)	156	1,05
9				
C6—H00H···I2^{ii}	3,13	4,053(3)	161	0,98

* Normalizirana udaljenost, *R*, defnirana prema Lommerse *et al.*[31] $R_{HX} = d(H\cdots A) / (r_H + r_A)$, gdje su r_H i r_A van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20, Cl 1,75 i I 1.98 Å). Simetrijski operatori (*i*) $-x, -y, -z$; (*ii*) $x, -y+1, z+½$.

4.2. Termička analiza

Termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) istražena je termička stabilnost priređenih spojeva. Iz dobivenih podataka je pretpostavljen mehanizam termičkog raspada spojeva.

Promatrajući TGA krivulju spoja **1** može se primijetiti da raspad započinje pri 180 °C te se prvi endotermni korak raspada odvija do otprilike 310 °C (slika D1). Tijekom tog koraka spoj **1** gubi 35,29 % svoje mase, što odgovara gubitku jedne molekule liganda, 2-metilpirazina (teorijski maseni udio liganda u spoju, $w_{teor,}$ iznosi 33,92 %). Drugi korak endotermnog raspada započinje pri 490 °C, te ne završava u temperaturnom rasponu u kojem je provedeno mjerenje.

Iz TGA krivulje spoja **2** može se uočiti da dolazi do sličnog mehanizma raspada kao i kod spoja **1**. Raspad spoja **2** započinje pri nižoj temperaturi nego raspad spoja **1**, na oko 160 °C. Prvi korak raspada, koji je popraćen endotermnim maksimumom na DSC krivulji, završava pri 270 °C (slika D2). Prilikom toga, spoj **2** gubi 27,04 % svoje mase što otprilike odgovara masenom udjelu jedne molekule liganda ($w_{teor.}$ = 25,70 %). Drugi, endotermni korak raspada, koji ne završava u temperaturnom rasponu u kojem je proveden eksperiment (600 °C) započinje pri 440 °C.

Raspad spoja **3** počinje pri puno nižoj temperaturi nego prethodno opisana dva spoja (**1** i **2**). Prvi, endotermni korak započinje već na temperaturi od 50 °C, a završava pri otprilike 190 °C (slika D3). Tijekom prvog koraka spoj gubi 24,58 % svoje mase što odgovara otprilike jednoj molekuli liganda ($w_{teor.}$ = 20,40 %). Drugi korak raspada započinje pri otprilike 360 °C, a završava na 520 °C. Pritom spoj gubi 74,61 % svoje mase što odgovara masenom udjelu CdI_2 ($w_{teor.}$ = 79,6 %).

Promatrajući spoj $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**) može se primijetiti da u prvom koraku raspada gubi 39,65 % svoje mase (slika D4). Početak prvog koraka raspada počinje pri oko 81 °C, a završava pri oko 282 °C. Postotak izgubljene mase odgovara jednoj i pol molekuli liganda. Teoretski maseni udio molekule 3-Mepy iznosi 25,20 % dok maseni udio dvije molekule 3-Mepy iznosi 50,40 %. Drugi korak raspada započinje pri 458 °C, ali nije završen u temperaturnom rasponu u kojem je provedeno mjerenje. U tom koraku spoj **4** gubi preko 30,92% mase uzorka.

Raspad spoja **5** odvija se u četiri endotermna koraka. U prva tri uzastopna koraka raspada (slika D5), koji započinju na oko 110°C, a završavaju pri 275 °C, dolazi do gubitka mase od 39,48 % (prvi korak: 25,50 %, drugi korak: 13,98 %) što odgovara masenom udjelu dvije

molekule 3-metilpiridina ($w_{teor.}$ = 40,62 %). Posljednji korak raspada započinje pri temperaturi od 440 °C te ne završava pri konačnoj temperaturi eksperimenta.

Iz TGA krivulje spoja **6** može se vidjeti da se njegov raspad odvija u dva endotermna koraka (slika D6). Prvi korak raspada počinje pri oko 110 °C i završava pri oko 250 °C prilikom čega uzorak gubi 33,44 % svoje mase, što odgovara izlasku dvije molekule liganda iz kompleksnog spoja ($w_{teor.}$ = 33,71 %). Drugi korak raspada spoja počinje pri okvirno 370 °C i završava pri 550 °C pri čemu uzorak gubi 66,42% svoje mase što odgovara masi CdI_2 ($w_{teor.}$ = 66,29 %).

Raspad spoja **7** se odvija u tri koraka popraćena endoterminm maksimumima u DSC krivulji (slika D7). U prvom koraku, koji počinje pri oko 100 °C i završava na 160 °C, uzorak gubi 20,07 % mase. U drugom koraku, koji počinje pri oko 190 °C i završava na 300 °C uzorak gubi 26,68 % mase. Ukupni gubitak mase u prva dva koraka iznosi 46,75 % što odgovara masenom udjelu dvije molekule liganda ($w_{teor.}$ = 50,40 %). Treći korak započinje pri oko 490 °C i završava pri na konačnoj temperaturi eksperimenta, pri čemu uzorak izgubi 47,53 % mase što odgovara molekuli $CdCl_2$ ($w_{teor.}$ = 49,60 %).

Raspad spoja **8** nalikuje raspadu spoja **7**, te se također odvija u tri endotermna koraka (slika D8). Prvi korak počinje pri temperaturi od 110 °C, a završava na 180 °C pri čemu uzorak gubi 16,34 % mase. U drugom koraku koji počinje pri oko 190 °C i završava pri oko 280 °C uzorak gubi 21,24 % mase. Ukupni gubitak mase u prva dva koraka raspada iznosi 37,58 %, što odgovara izlasku dvije molekule 4-metilpiridina iz strukture spoja **8** ($w_{teor.}$ = 40,62 %). U trećem koraku raspada koji počinje pri temperaturi od 440 °C dolazi do gubitka mase od 62,37% što odgovara masenom udjelu $CdBr_2$ ($w_{teor.}$ = 59,37 %). U zadnjem koraku dolazi do sublimacije kadmijeva(II) bromida.

Spoj **9** raspada se u dva endotermna koraka (slika D9). U prvom koraku, koji počinje pri 110 °C i završava pri 250 °C uzorak gubi 33,17 % svoje mase što odgovara izlasku dvije molekule liganda. Teoretski udio mase dvije molekule liganda iznosi 33,71 %. U drugom koraku koji počinje pri oko 360 °C i završava pri oko 530 °C uzorak gubi 66,63 % svoje mase što odgovara masenom udjelu CdI_2 ($w_{teor.}$ = 66,29 %), odnosno, u drugom koraku dolazi do sublimacije kadmijeva(II) jodida.

Iz rezultata TGA uzoraka može se uočiti da se raspad svih devet uzoraka odvija na sličan način. Najprije dolazi do izlaska molekula liganada iz kristale strukture koordinacijskog spoja, a nakon toga do sublimacije kadmijeva(II) halogenida.

4.3. Infracrvena spektroskopija

IR spektri svih uzoraka snimljeni su ATR tehnikom u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1}. Usporedbom IR spektara spojeva **1–3** (slika D10), koji sadrže 2-metilpirazinski ligand, mogu se uočiti vrpce slabog intenziteta u području od 3100 cm^{-1} do 2900 cm^{-1} koje odgovaraju C−H istezanju na aromatskom prstenu, te C−H istezanje koji dolazi iz metilne skupine vezane na ligand. Nadalje, mogu se primijetiti vrpce C=N i C−C istezanja pirazinskog prstena u području između 1600 cm^{-1} i 1300 cm^{-1}. Od 1200 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} prisutne su vrpce savijanja C−H u ravnini (zibanje i striženje), dok se od 850 cm^{-1} do 700 cm^{-1} mogu opaziti vrpce savijanja C−H izvan ravnine (uvijanje i klaćenje). Vrpce istezanja Cd−X i Cd−N nalaze se u području ispod 400 cm^{-1}, te ih stoga nije moguće opaziti u spektru.

IR spektri koordinacijskih polimera **4–6**, koji sadrže ligand 3-Mepy (slika D11), vrlo su međusobno slični. Uočeno je da IR spektri sva tri spoja u području od 3100 cm^{-1} do 2850 cm^{-1} sadrže slabe vrpce C−H istezanja na aromatskom prstenu, te C−H istezanje koji dolazi iz metilne skupine vezane na ligand. Također, mogu se opaziti signali u području između 1600 cm^{-1} i 1300 cm^{-1}, koji odgovaraju istezanjima C=N i C−C u piridinskom prstenu. Od 1200 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} su prisutne vrpce savijanja C−H u ravnini (zibanje i striženje), a u području od 850 cm^{-1} do 600 cm^{-1} prisutne su vrpce savijanja C−H izvan ravnine (uvijanje i klaćenje).

Analogne vrpce mogu se opaziti i u IR spektrima spojeva **7–9**, koji sadrže 4-metilpiridin kao ligand (slika D12). Slabe vrpce C−H istezanja na aromatskom prstenu i iz metilne skupine nalaze se u području od 3200 cm^{-1} do 2850 cm^{-1}. Vrpce istezanja C=N i C−C u piridinskom prstenu nalaze se u području između 1700 cm^{-1} i 1300 cm^{-1}, dok su u području između 1250 cm^{-1} i 950 cm^{-1} prisutne vrpce savijanja C−H u ravnini (zibanje i striženje), a od 850 cm^{-1} do 650 cm^{-1} vrpce savijanja C−H izvan ravnine (uvijanje i klaćenje).

4.4. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku

Eksperimentom difrakcije rendgenskih zraka u praškastom uzorku (PXRD) analizirani su uzorci priređenih spojeva koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s ligandima 2-Mepz, 3-Mepy i 4-Mepy. Uzorcima praškastih produkata pripremljenih otopinskom sintezom snimljeni su difraktogrami te su uspoređeni s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva, ali i međusobno u seriji s istim ligandom.

Ukoliko se usporede eksperimentalno prikupljeni i izračunati difraktogrami praškastih uzoraka kadmijevih(II) halogenida s 2-metilpirazinom (**1**–**3**) može se uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma za spojeve **1** i **2** (slika D13, slika D14). S druge strane, usporedbom eksperimentalno prikupljenog i izračunatog difraktograma spoja **3** vidljivo je nepoklapanje (slika D15), čime je potvrđeno da kristalna struktura spoja **3** ne odgovara onoj otprije poznatoj u literaturi. No, međusobnom usporedbom eksperimentalnih difraktograma praha spojeva **1–3** utvrđeno je da su difraktogrami sva tri spoja jako slični (Slika D16), iz čega se može zaključiti da su i njihove kristalne strukture vrlo slične. Iz toga razloga, iako struktura spoja **3** nije uspješno određena, može se pretpostaviti da je i spoj **3** u čvrstom stanju dvodimenzijski koordinacijski polimer kao i spojevi **1** i **2**.

Eksperimentalno prikupljeni i izračunati difraktogrami praha spojeva **4**–**6** gotovo se u potpunosti preklapaju (slika D17−slika D19). Međusobnom usporedbom eksperimentalnih difraktograma praha koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 3-metilpiridinskim ligandom može se uočiti sličnost između difraktograma spojeva **4** i **5** (slika D20), čime je dodatno potvrđena njihova izostrukturnost.

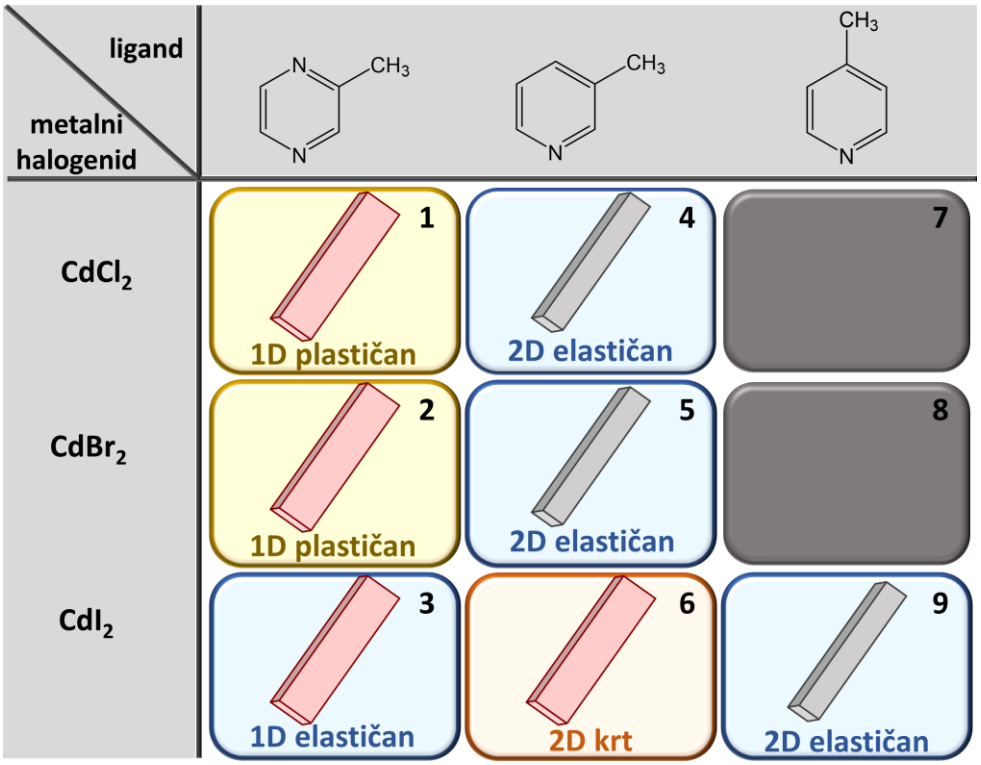
Nadalje, difraktogrami praškastih uzoraka spojeva **7** i **9** u potpunosti se preklapaju s izačunatim difraktogramima (slika D21, slika D23). Budući da kristalna struktura spoja **8** nije otprije poznata u literaturi, a priređeni kristali nisu zadovoljavajuće kvalitete za uspješno određivanje kristalne strukture eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, difraktogram praha spoja **8** uspoređen je s difraktogramima spojeva **7** i **9**. Može se uočiti potpuno preklapanje difraktograma spojeva **7** i **8**, što ukazuje na izostrukturnost tih spojeva (slika D24).

4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva

U svrhu određivanja mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva bilo je potrebno prirediti kristale zadovoljavajuće kvalitete i morfologije, uključujući i veličinu kristala, poglavito njihove dužine. U tu svrhu kristali su priređeni otopinski tehnikom nadslojavanja. Pritom su uspješno priređeni kristali spojeva s 2-metilpirazinom (**1**−**3**) i 3-metilpiridinom (**4**−**6**), te kristali spoja **9**. Kristalizacijski eksperimenti nisu polučili kristale spojeva **7** i **8** zadovoljavajuće kvalitete i morfologije za ispitivanje i kvantifikaciju mehaničkih svojstava.

Mehanička svojstva priređenih kristala ispitana su modificiranom metodom savijanja u tri točke pri čemu je određena vrsta mehaničkog odziva koju kristali pokazuju (elastična/plastična savitljivost ili pucanje). Prilikom provođenja eksperimenata savijanja, posebna je pažnja posvećena na smjer primjene mehaničke sile (odnosno na par ploha na koje se sila primjenjuje), budući da je detaljnim promatranjem morfologija priređenih igličastih kristala uočeno da kristali spojeva **4, 5** i **9** imaju jednako razvijene plohe koje se prostiru paralelno sa smjerom izduženja kristala, dok spojevi **1**–**3, 6** imaju različito razvijene plohe, odnosno, njihova morfologija može se usporediti s oblikom jako izduženih pločica (tablica 15).

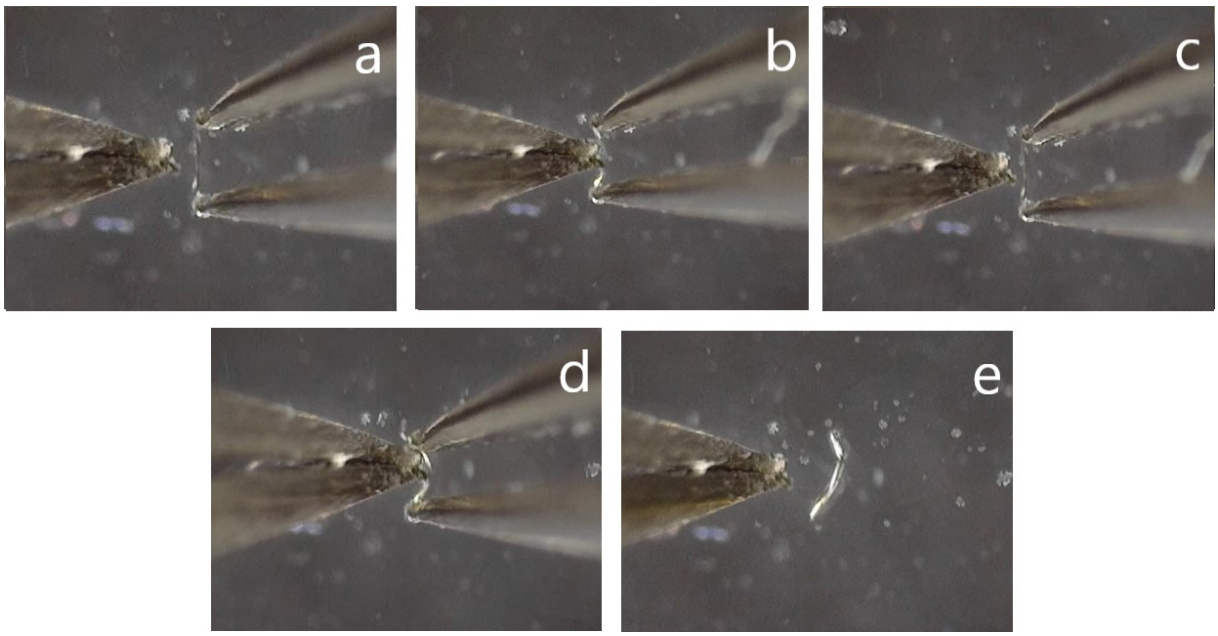
Tablica 15. Morfologija i mehanički odziv kristala priređenih spojeva



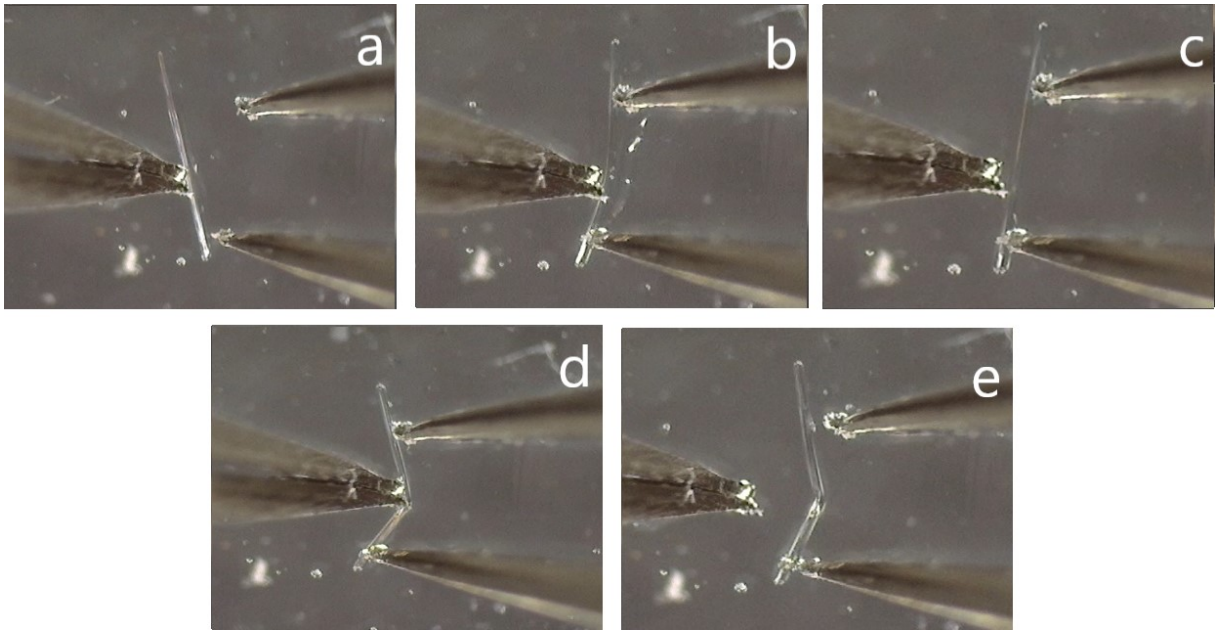
Ispitivanjem mehaničkog odziva kristala utvrđeno je da kristali spojeva **1** i **2** pokazuju plastičan, a kristali spojeva **3**–**5** i **9** elastičan odziv, dok su kristali spoja **6** krti i pucaju uslijed primjene mehaničke sile. Za kristale koji su pokazali elastičan odziv (**3**–**5**, **9**) provedena je i kvantifikacija opaženih mehaničkih odgovora izračunom stupnja savitljivosti, ε, pomoću Euler–Bernoullijeve jednadžbe (jednadžba [1]).

4.5.1. Plastično savitljivi kristali i njihove strukturne značajke

Za kristale spojeva **1** i **2** utvrđeno je da im se morfologija najbolje može opisati oblikom izduženih pločica (tablica 15, slika D25–D26), te se stoga mehanička sila može primijeniti u dva smjera, na par ploha većih dimenzija (Müllerovih indeksa: (001)/(00$\bar{1}$)), te na par ploha manjih dimenzija (Müllerovih indeksa: ($\bar{1}$01)/(10$\bar{1}$)). Uslijed primjene mehaničke sile na par ploha većih dimenzija dolazi do savijanja kristala (slika 22, slika 23) koji i nakon prestanka primjene mehaničke sile ostaju trajno savijeni, odnosno pokazuju plastičan odziv. S druge strane, kada se mehanička sila primjeni na par ploha manjih dimenzija dolazi do pucanja kristala. S obzirom na to da su kristali spojeva **1** i **2** prilagodljivi samo kad se mehanička sila primjeni na jedan par kristalnih ploha (ploha većih dimenzija) spadaju u skupinu *jednodimenzijskih plastično savitljivih* kristala (1D plastično savitljivi).



Slika 22. Elastično savijanje kristala spoja **1** (a−c). Kristal je plastično savijen iznad kritičnog radijusa (d) čime postaje trajno plastičan (e).



Slika 23. Fotografije elastičnog savijanja kristala spoja **2** (a−c). Kristal je plastično savijen iznad kritičnog radijusa (d) čime postaje trajno plastičan (e).

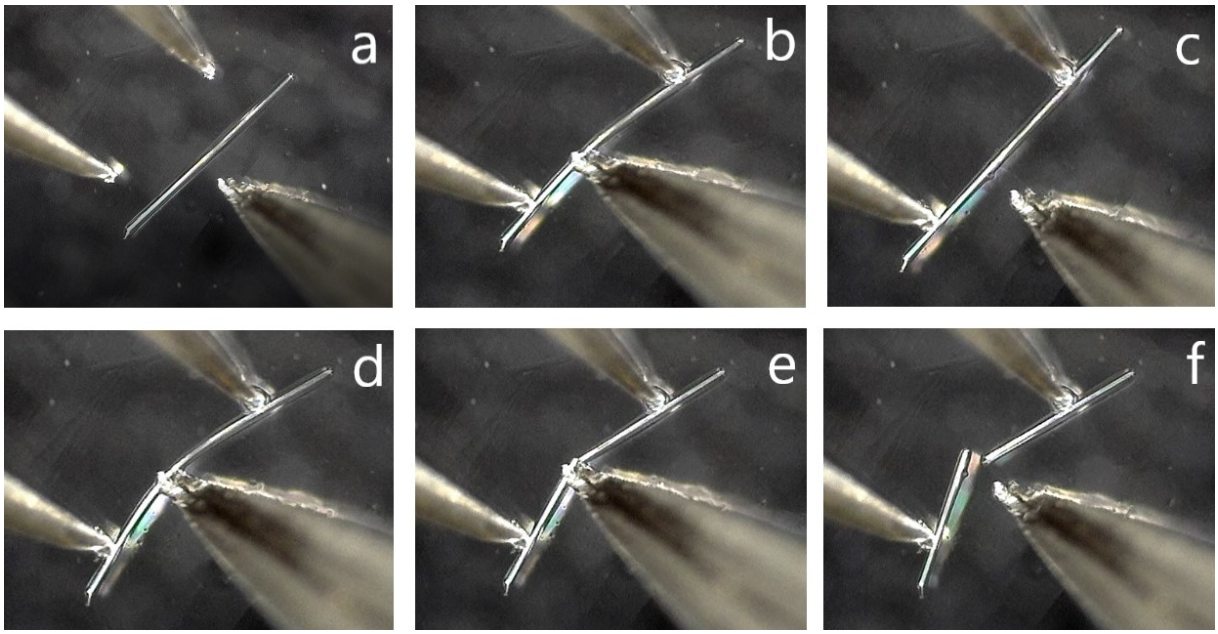
4.5.2. Elastično savitljivi kristali i njihove strukturne značajke

Za kristale spojeva **3–5** i **9** uočeno je da daju elastičan odziv uslijed primjene mehaničke sile, odnosno, prilikom primjene mehaničke sile kristali se savijaju, a prestankom primjene mehaničke sile vraćaju se u prvobitni, nedeformirani (ravni) položaj. Kristale je moguće savijati više puta, bez nanošenja ikakve vidljive štete, sve dok se kristal ne savije preko takozvanog „kritičnog radijusa“ koji je karakterističan za svaki kristal. Ukoliko se kristal savije preko kritičnog radijusa, dolazi do njegovog pucanja.

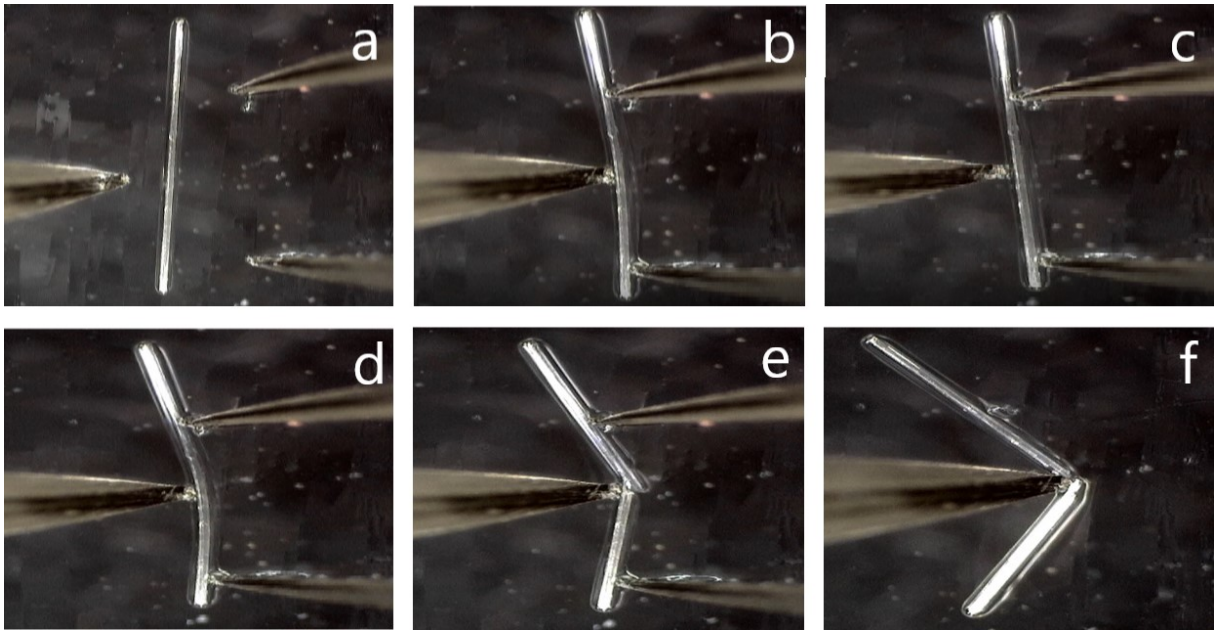
Među elastično savitljivim kristalima uočene su dvije vrste morfologija kristala. Kristali spojeva **4**, **5** i **9** imaju jednako razvijene kristalne plohe koje se pružaju paralelno s izduženjem kristala (kristalne plohe preko kojih se kristal može saviti), dok s druge strane, kristali spoja **3** posjeduju različito razvijene parove dominantnih kristalnih ploha.

Uočeno je da se kristali spojeva **4**, **5** i **9** savijaju elastično bez obzira na koji par (jednako razvijenih) kristalnih ploha (Müllerovih indeksa; **4, 5**: $(\bar{1}01)/(10\bar{1})$ i $(101)/(\bar{1}0\bar{1})$ (slika D28, slika D29); **9:** $(\bar{1}11)/(1\bar{1}\bar{1})$ i $(11\bar{1})/(\bar{1}\bar{1}1)$, slika D31) se mehanička sila primjenjuje (slika 24, slika 25). Kvantifikacijom opaženih mehaničkih odziva, izračunom stupnja savitljivosti (ε), utvrđeno je da je i stupanj elastične savitljivosti jednak kad se mehanička sila primjenjuje na oba para kristalnih ploha, što te kristale svrstava u skupinu *dvodimenzijskih izotropno elastično*

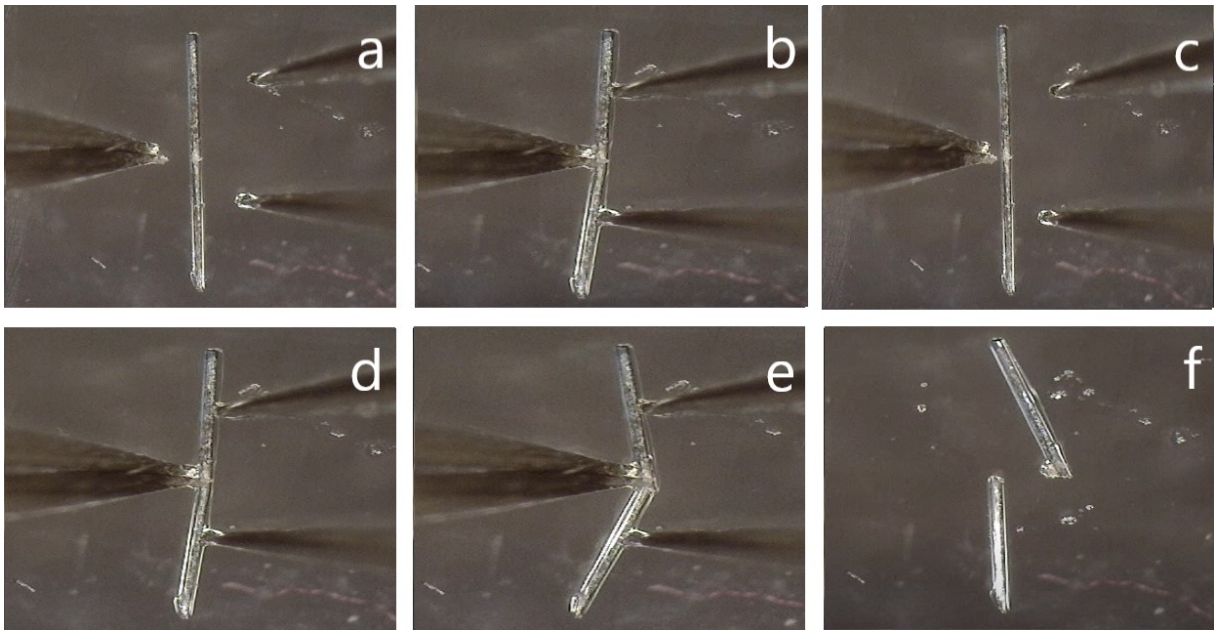
savitljivih kristala. Jednako ponašanje nedavno je uočeno i kod kristala sličnih koordinacijskih polimera kadmija(II).[12,34,35] Također, uočeno je da je kristale spoja **4** (kloridni analog) moguće saviti više nego kristale spoja **5** (bromidni analog) prije nego dosegnu kritični radijus (nakon kojeg pucaju). To opažanje potvrđeno je i kvantifikacijom mehaničkih odziva, budući da je i stupanj elastične savitljivosti veći za spoj **4** i iznosi 0,79 % (tablica D1), nego za spoj **5**, za koji iznosi 0,47 % (tablica D2). Najslabije savitljivima pokazali su se kristali spoja **9**, budući da ih je bilo moguće saviti relativno malo prije pucanja (slika 26). Njihova slaba savitljivost potvrđena je i kvantifikacijom gdje je utvrđeno da stupanj savitljivosti iznosi 0,25 % (tablica D4).



Slika 24. Elastično savijanje igličastog kristala spoja **4** (a−c). Kristal je savijen do kritičnog radijusa (d), a daljnjom primjenom mehaničke sile kristal puca (e−f).



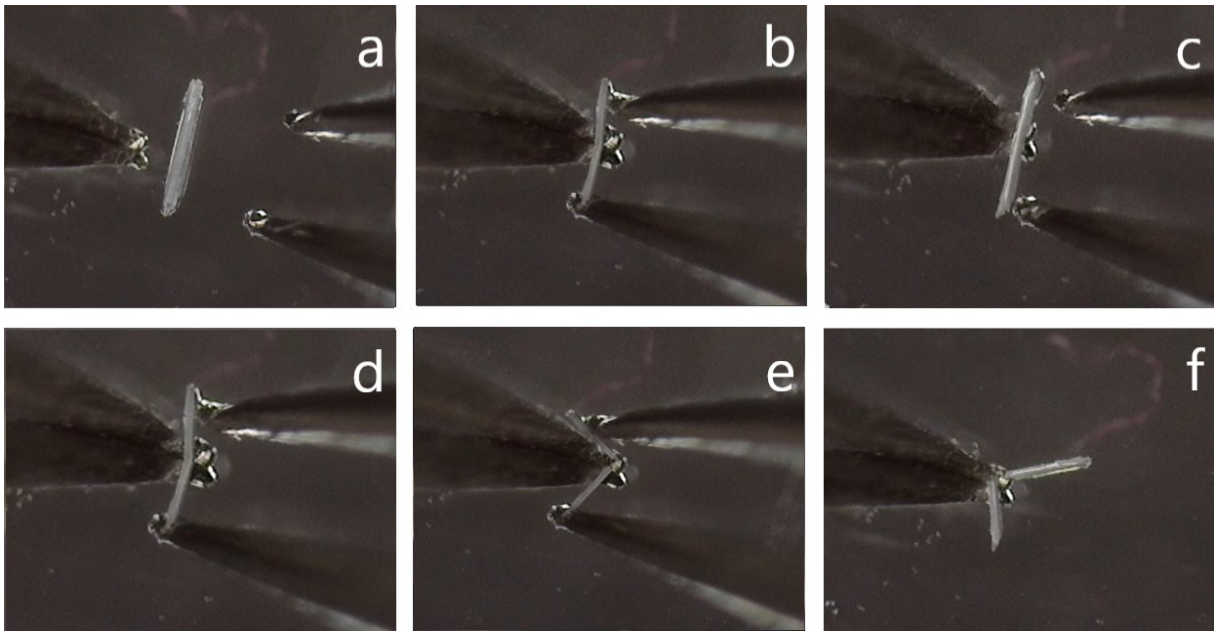
Slika 25. Fotografije elastičnog savijanja igličastog kristala spoja **5** (a−c). Kristal je savijen do kritičnog radijusa (d), a daljnjom primjenom mehaničke sile kristal puca (e−f).



Slika 26. Elastično savijanje kristala spoja **9** (a−c). Kristal je savijen do kritičnog radijusa (d), a daljnjom primjenom mehaničke sile kristal puca (e−f).

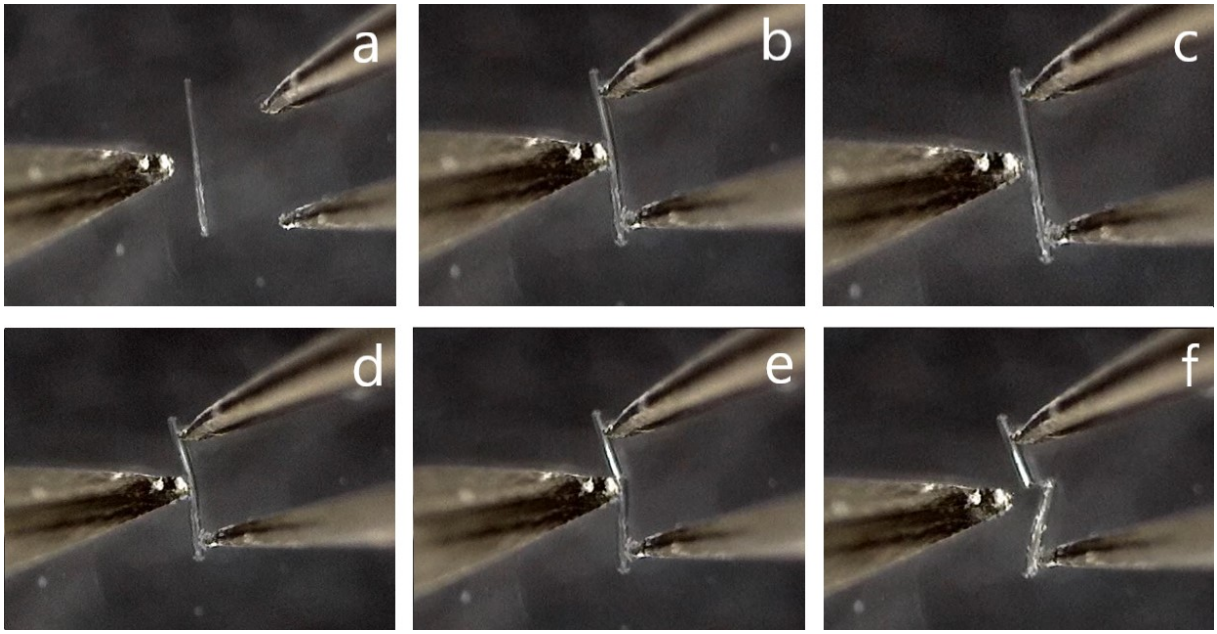
Za kristale spoja **3** utvrđeno je da im se, kao i kristalima spojeva **1** i **2,** morfologije najbolje može opisati izduženim pločicama, odnosno, da postoji razlika u dimenzijama dominantnih kristalnih ploha na koje se može primjenjivati mehanička sila. Ukoliko se mehanička sila

primjeni na par ploha većih dimenzija (Müllerovih indeksa: (00$\bar{1}$)/(001)) (slika D27) opaža se elastičan odziv, ali relativno niskog stupnja savitljivosti, što je potvrđeno i kvantifikacijom gdje je ustanovljen stupanj savitljivosti od 0,40 % (tablica D5). No, ukoliko se mehanička sila primijeni na plohe manjih dimenzija (Müllerovih indeksa: (100)/($\bar{1}$00)), kristal odmah puca. Budući da kristali spoja **3** daju mehanički odziv ukoliko se mehanička sila primjenjuje samo u jednom smjeru, može ih se svrstati u skupinu *jednodimenzijskih elastično savitljivih* kristala (slika 27).

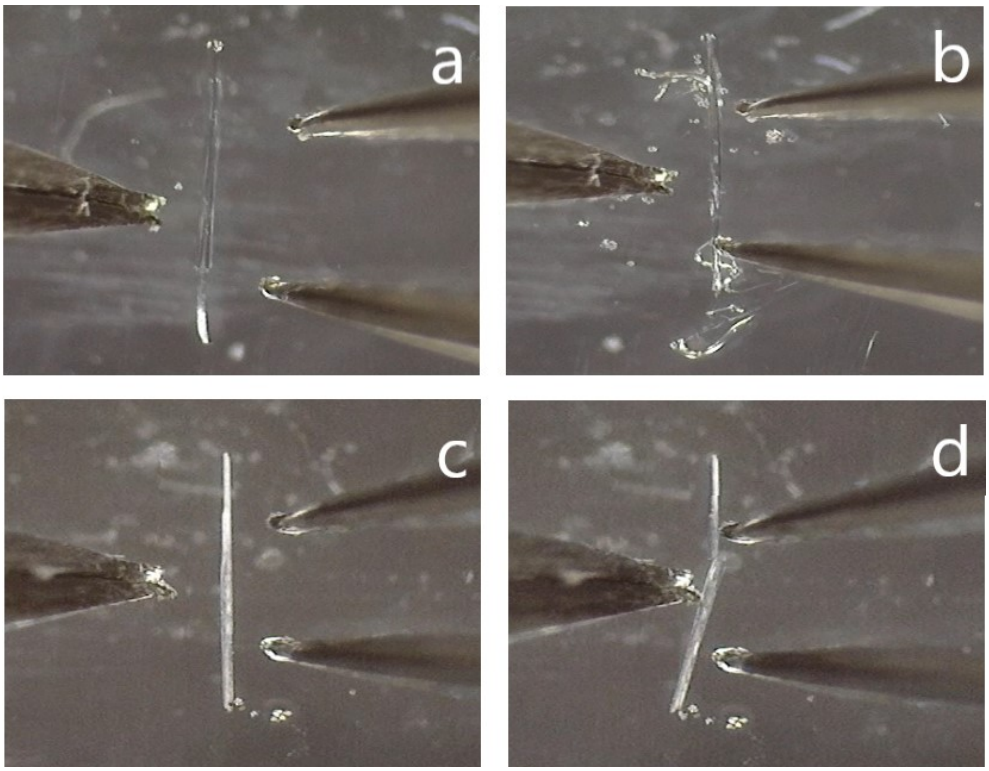


Slika 27. Kristal spoja **3** (a) i elastično savijanja preko plohe većih dimenzija (b−c). Kristal je savijen do kritičnog radijusa (d), a naknadnim savijanjem kristal puca (e−f).

Kristali spoja **8** pokazuju sličnu elastičnu savitljivost (slika 28) kao i kristali spoja **5,** sa stupnjem savitljivosti koji iznosi 0,50 % (tablica D3). Razlog slične savitljivosti najvjerojatnije leži u sličnosti struktura tih spojeva. Osnovna sličnost uočena je u istom halogenom elementu vezanom na kadmijev(II) kation te sličnoj strukturi liganada koji posljedično rade i slične interakcije u oba spoja. Spoj **6** puca pri primjeni minimalne vanjske mehaničke sile dok se spoj **7** (slika D31) raspada pri primjeni vanjske mehaničke sile (slika 29).



Slika 28. Fotografije elastičnog savijanja igličastog kristala spoja **8** (a−c). Kristal je savijen do kritičnog radijusa (d), a naknadnim savijanjem kristal puca (e−f).

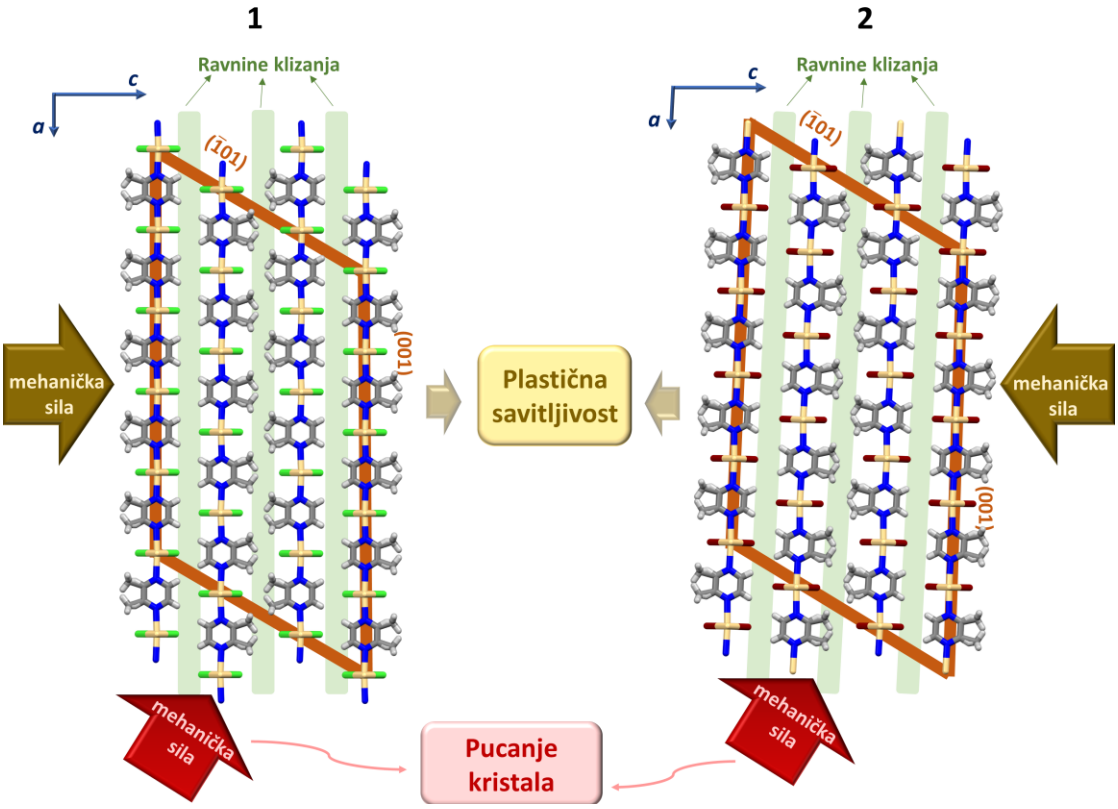


Slika 29. Fotografije raspada kristala spoja **7** (a−b). Pucanje krhkog kristala spoja **6** pri primjeni minimalne vanjske sile (c−d).

4.5.3. Suodnos opaženih mehaničkih svojstava i strukturnih značajki kristala

Svojstva svih materijala proizlaze iz njihove strukture. Stoga, da bi se objasnio odziv kristala spojeva proučavanih u ovom radu, potrebno je detaljnije promotriti njihovu kristalnu strukturu.

Kristali spojeva **1** i **2** pokazuju 1D plastičan odziv. Kristalne strukture spojeva **1** i **2** vrlo su slične, a mogu se predstaviti dvodimenzijskim slojevima (ravninama) koji se pružaju paralelno kristalografskoj ravnini *ab,* te su paralelni s kristalnim plohama veće dimenzije ((001)/(00$\bar{1}$)). Između dvodimenzijskih molekulskih slojeva ne postoje značajnije međumolekulske interakcije, te se na tim područjima mogu definirati ravnine slabih interakcija, takozvane *ravnine klizanja* (slika 30, zeleno osjenčana područja). Upravo su to područja kod kojih najvjerojatnije dolazi do klizanja dvodimenzijskih slojeva jednih preko drugih uslijed primjene mehaničke sile na plohu veće dimenzije, čime je omogućena plastična deformacija kristala.



Slika 30. Kristalne strukture jednosmjerno plastično savitljivih kristala spojeva **1** i **2**. Narančastim linijama naznačene su plohe na koje se primjenjuje mehanička sila. Žuto-smeđim i crvenim strelicama naznačeni su smjerovi primjene mehaničke sile.

S druge strane, ukoliko se mehanička sila primjeni na plohe manjih dimenzija dolazi do pucanja kristala. Razlog tome jest nepovoljna orijentacija 2D polimernih slojeva u odnosu na smjer primjene mehaničke sile (2D slojevi pružaju se pod kutem od otprilike 45 stupnjeva u odnosu na plohe manjih dimenzija ($(\bar{1}01)/(10\bar{1})$). Stoga kristal ne može podnijeti napetost koja nastaje primjenom mehaničke sile na plohe manjih dimenzija, te dolazi do pucanja kristala.

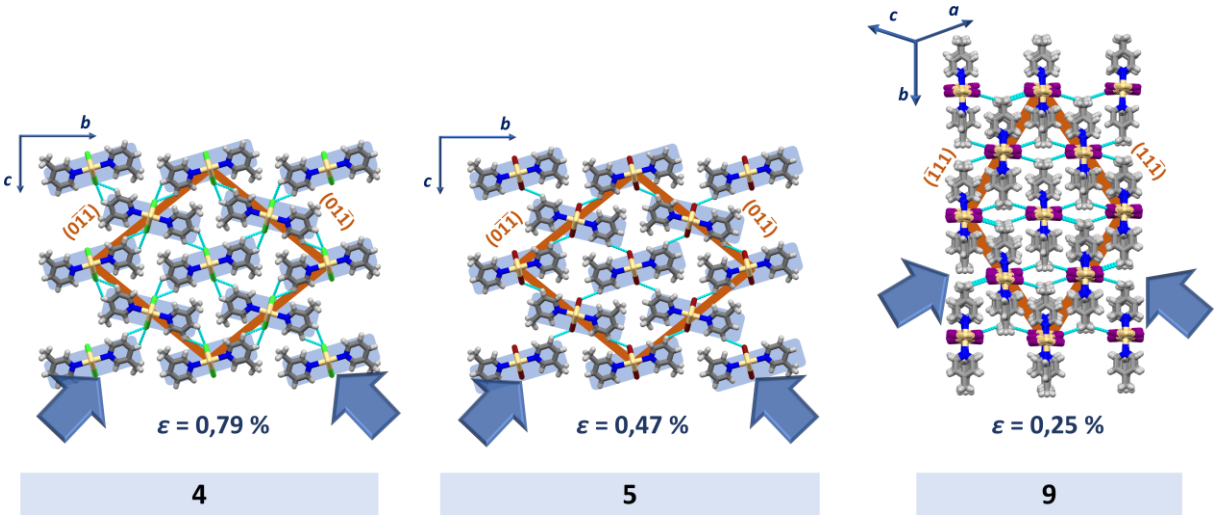
Za kristale spojeva **3**–**5** i **9** utvrđeno je da pokazuju elastičan odziv na primjenu mehaničke sile. Pritom je utvrđeno da su kristali spoja **3** elastično savitljivi samo u jednoj dimenziji, dok su kristali spojeva **4**, **5** i **9** izotropno elastično savitljivi u obje dimenzije ortogonalne na izduženje samog kristala.

Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka utvrđeno je da je kristalna struktura spoja **3** vrlo slična kristalnim strukturama spojeva **1** i **2**, iz čega se može zaključiti da je spoj **3** u čvrstom stanju najvjerojatnije također dvodimenzijski polimer (slika 14). I kristali spoja **3** daju mehanički odziv kad se mehanička sila primjeni na par ploha većih dimenzija, no ne plastičan kao kristali spojeva **1** i **2**, već *elastičan*. Stoga se da naslutiti da su međumolekulske interakcije između dvodimenzijskih slojeva u kristalu spoja **3** znatno jače nego u kristalima spojeva **1** i **2** čime je omogućeno vraćanje kristala u početni, ravni položaj prilikom prestanka primjene mehaničke sile, a istovremeno onemogućeno klizanje susjednih slojeva jednih preko drugih. Kristali spoja **3** pucaju ukoliko se mehanička sila primjeni na parove ploha manjih dimenzija najvjerojatnije zbog nepovoljnog kristalnog pakiranja u smjeru okomitom na plohe manjih dimenzija.

Za kristale spojeva **4**, **5** i **9** utvrđeno je da pokazuju *dvodimenzijski izotropni elastični odziv*, odnosno, podjednako su elastično savitljivi bez obzira na koji se par dominantnih kristalnih ploha primijeni mehanička sila (slika 31). Razlog jednakog mehaničkog odziva u oba smjera primjene mehaničke sile jest u jednakom kristalnom pakiranju (orijentaciji polimernih lanaca i međumolekulskih interakcija) u ravninama paralelnim, odnosno u smjerovima ortogonalnim na, dva para dominantnih kristalnih ploha. Jednoliko razvijene dominantne kristalne plohe također su posljedica jednakog kristalnog pakiranja u dva istaknuta smjera.

Kristali spojeva **4** i **5** su izostrukturni, te je stoga moguće usporediti stupnjeve njihovog elastičnog odziva, te ih korelirati s jakosti međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju. Pokazano je da su kristali spoja **4** savitljiviji (ε = 0,79 %) nego kristali spoja **5** (ε = 0,47 %). Razlog takvog mehaničkog odziva može se pronaći u jakosti ostvarenih vodikovih veza. S obzirom da postoji korelacija jakosti vodikovih veza sa skraćenjem duljine veze, za

pretpostaviti je da su vodikove veze u kristalnoj strukturi spoja **4** nešto slabije nego one u kristalnoj strukturi spoja **5**. Budući da s povećanjem jakosti međumolekulskih interakcija raste i rigidnost sustava, koja posljedično ima utjecaj na smanjenu mogućnost prilagodljivosti kristala na mehaničke podražaje, dolazi se do zaključka da su kristali spoja **5**, zbog jačih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju, rigidni i slabije savitljivi nego kristali spoja **4.**



Slika 31. Kristalne strukture dvodimenzijskih izotropno elastično savitljivih kristala spojeva **4**, **5** i **9** s određenim stupnjevima savitljivosti. Narančastim linijama označene su kristalne plohe koje se pružaju paralelno s izduženjem kristala, a plavim strelicama mogući smjerovi primjene mehaničke sile.

Kristali spoja **8** također su se pokazali dvodimenzijski izotropno elastično savitljivima, ali s obzirom na to da njihova struktura nije poznata u bazi, niti ju je bilo moguće odrediti difrakcijskim eksperimentom, ne može se korelirati elastičan odziv sa strukturnim značajkama.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja sintetizirano je devet koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s tri liganda. Svi produkti priređeni su klasičnom otopinskom sintezom, a njihovi jedinični kristali uzgojeni su tehnikom nadslojavanja. Priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) i termičkim metodama (termogravimetrijom, TG, i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, DSC). Reakcijama kadmijevih(II) soli (CdX_2, X = Cl, Br, I) s 2-metilpirazinom (2-Mepz), 3-metilpiridinom (3-Mepy) i 4-metilpiridinom (4-Mepy) priređeno je devet spojeva za koje je utvrđeno da ih je šest otprije poznato u literaturi: $[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**), $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**), $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**), $[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**) i $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**), dok je za tri spoja: $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**) $[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**) i $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**), utvrđeno da do sada još nisu literaturno poznati. Samo za spoj **9** uspješno je određena kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Za spoj **3** je usporedbom difraktograma praha (PXRD) utvrđeno da je izostrukturan sa spojevima **1** i **2**, dok je za spoj **8** utvrđeno da je izostrukturan sa spojem **7**.

Analizom kristalnih struktura spojeva **1**–**9** utvrđeno je da je spojevima **1**–**3** kristalna struktura izgrađena od dvodimenzijskih polimera, dok su kristalne strukture spojeva **4**–**9** izgrađene od jednodimenzijskih polimera. Kod svih devet spojeva osnovna strukturna okosnica sastoji se od kadmijevih(II) centra dvostruko premoštenih odgovarajućim halogenidnim ionima tvoreći tako 1D lančaste strukture. Osim premošćujućih halogenidnih iona na svaki kadmijev(II) metalni centar vezana su i dva pirazinska, odnosno piridinska liganda preko aromatskih dušikovih atoma. U dvodimenzijskim strukturama **1**–**3** ligandi 2-Mepz dodatno premošćuju dva kadmijeva(II) kationa iz susjednih osnovnih 1D okosnica. U svih devet spojeva metalni centri kadmija(II) ostvaruju oktaedarsku koordinaciju sa dva liganda u aksijalnim položajima i četiri premošćujuća halogenidna iona.

Jednodimenzijski, odnosno dvodimenzijski građevni blokovi dalje su uređeni u trodimenzijske supramolekulske strukture povezivanjem međumolekulskim interakcijama, prvenstveno vodikovim vezama.

Priređenim kristalima istražena je morfologija te je ustanovljeno da su četiri igličaste morfologije (**4**, **5**, **8**, **9**), četiri pločaste morfologije (**1**–**3**, **6**) dok je jedan kristal bio izrazito

tanak poput vlasi (**7**) te nije bio pogodan za ispitivanje mehaničkih svojstava. Uočeno je da se kristali spojeva **1** i **2** mogu svrstati u skupinu *jednodimenzijskih plastično savitljivih* kristala budući da daju plastičan odziv uslijed primjene mehaničke sile samo na jedan par ploha, par ploha većih dimenzija, dok prilikom primjene mehaničke sile na plohe manjih dimenzija one pucaju. Plastičan odziv kristala posljedica je postojanja 2D područja s vrlo slabim interakcijama, tzv. ravnina klizanja između dvodimenzijskih molekulskih slojeva koje omogućuju klizanje slojeva jednih preko drugih i posljedično plastičnu deformaciju kristala. Pucanje kristala, s druge strane, posljedica je nepovoljne orijentacije polimernih lanaca u odnosu na smjer primjene mehaničke sile.

Za kristale spojeva **3**–**5**, **8** i **9** utvrđeno je da daju elastičan odziv uslijed primjene mehaničke sile. Prilikom primjene mehaničke sile ti kristali se reverzibilno savijaju do svog „kritičnog radijusa“ nakon čega pucaju. Takvo elastično savijanje se može ponoviti više puta te je također i kvantificirano. Pritom je utvrđeno da su kristali spoja **3** *jednodnodimenzijski elastično savitljivi*, budući da daju elastičan odziv (stupnja savitljivosti, ε = 0,40 %) samo kad se mehanička sila primjeni na jedan par ploha, plohe većih dimenzija, dok uslijed primjene mehaničke sile na plohe manjih dimenzija one pucaju. Kristali spojeva **4**, **5**, **8** i **9** mogu se svrstati u skupinu *dvodimenzijskih izotropno elastično savitljivih* kristala, s obzirom na to da daju elastičan odziv jednakog stupnja savitljivosti bez obzira na koji par dominantnih kristalnih ploha se mehanička sila primijeni.

Od kristala koji su pokazali elastičan odziv, najsavitljivijim su se pokazali kristali spoja **4** sa stupnjem savitljivosti koji iznosi 0,79 %. Spoj vrlo slične strukture, spoj **5**, pokazuje slabiju savitljivost, sa stupnjem savitljivosti 0,47 %. Takva razlika u savitljivosti kristala izostrukturnih spojeva može se pripisati jakosti interakcija ostvarenih u kristalnim pakiranjima. Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnoj strukturi spoja **5** kraće su nego u kristalnoj strukturi spoja **4**, iz čega se može zaključiti da su i jače, te da to što čini strukturu spoja **5** rigidnijom i posljedično kristale spoja **5** manje savitljivima. Kristali spoja **8** (ε = 0,50 %) pokazuju sličnu savitljivost kao i kristali spoja **5** , što ukazuje na sličnu jakost interakcija u oba spoja. Jodidni analozi sa 3-metilpiridinom i 4-metilpiridinom su jako slabo savitljivi, spoj **6** puca, a spoj **9** se jako slabo savija (ε = 0,25 %). Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnim strukturama jodidnih analoga su jače nego one ostvarene u kristalnim strukturama savitljivijih spojeva, što čini te kristale slabo prilagodljivima na primjenu mehaničke sile.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Me	metil
pz	pirazin
py	piridin
EtOH	etanol
IR	infracrveno zračenje (engl. *Infrared radiation*)
TGA	termogravimetrijska analiza
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential scanning calorimetry*)
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)
SCXRD	difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (engl. *Single crystal X-ray diffraction*)
Spoj (**1**)	$[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$
Spoj (**2**)	$[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$
Spoj (**3**)	$[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$
Spoj (**4**)	$[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$
Spoj (**5**)	$[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$
Spoj (**6**)	$[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$
Spoj (**7**)	$[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$
Spoj (**8**)	$[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$
Spoj (**9**)	$[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$

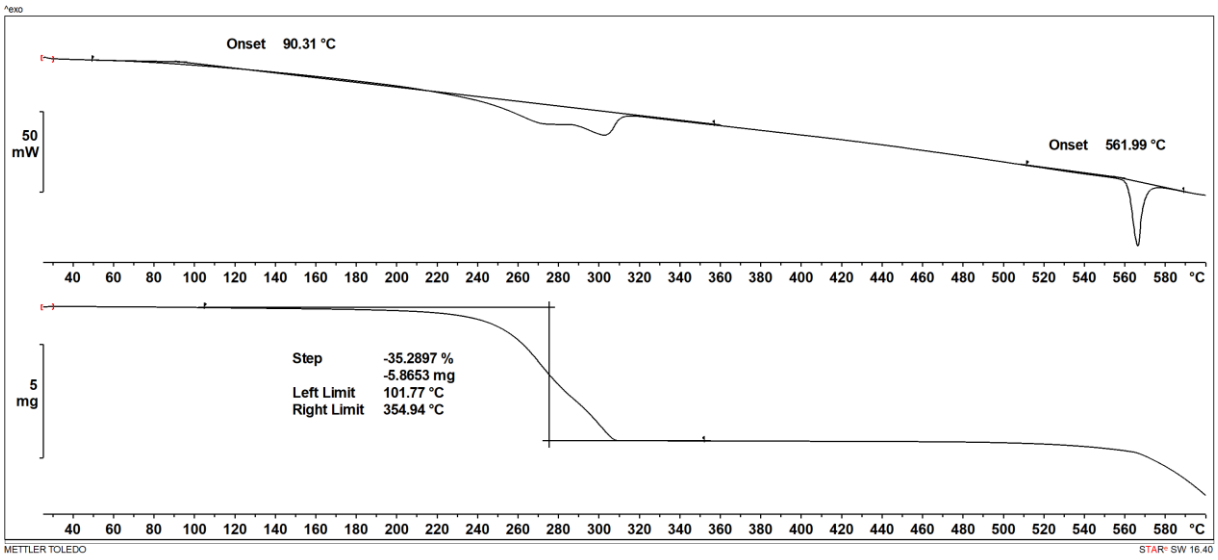
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.,* **33** (2000) 601–608.
2. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* **34** (1995) 2311–2327.
3. J. Emsley, *Chemical Society Reviews* **9** (1980) 91–124.
4. G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996
5. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.,* **35** (2002) 565–573.
6. M. Baron, S. Giorgi-Renault, J. Renault, P. Mailliet, D. Carré, J. Etienne, *Canadian Journal of Chemistry*, **62(3)** (1984) 526–530.
7. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120−120.
8. J.S. Murray, K. Paulsen, P. Politzer, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **106** (1994) 267–275.
9. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.
10. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Cryst. Growth. Des.* **18** (2018) 7–15.
11. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nature Chem*. **10** (2018) 65–69.
12. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801−14805.
13. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chemical Communications*, **52(97)** (2016) 13941–13954.
14. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res*. **51** (2018) 2957–2967.
15. David R. Lide, u *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90th ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009
16. F. Wagenknecht, R. Juza, u G. Brauer (ur.), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1963, str. 1096.
17. M. Shimoda, H. Shiratsuchi, Y. Nakada, Y. Wu, Y. Osajima, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44 (12)** (1996) 3909–3912.
18. W. Staedel, L. Rügheimer, *Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol*, Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **9(1)** (1876) 563−564.

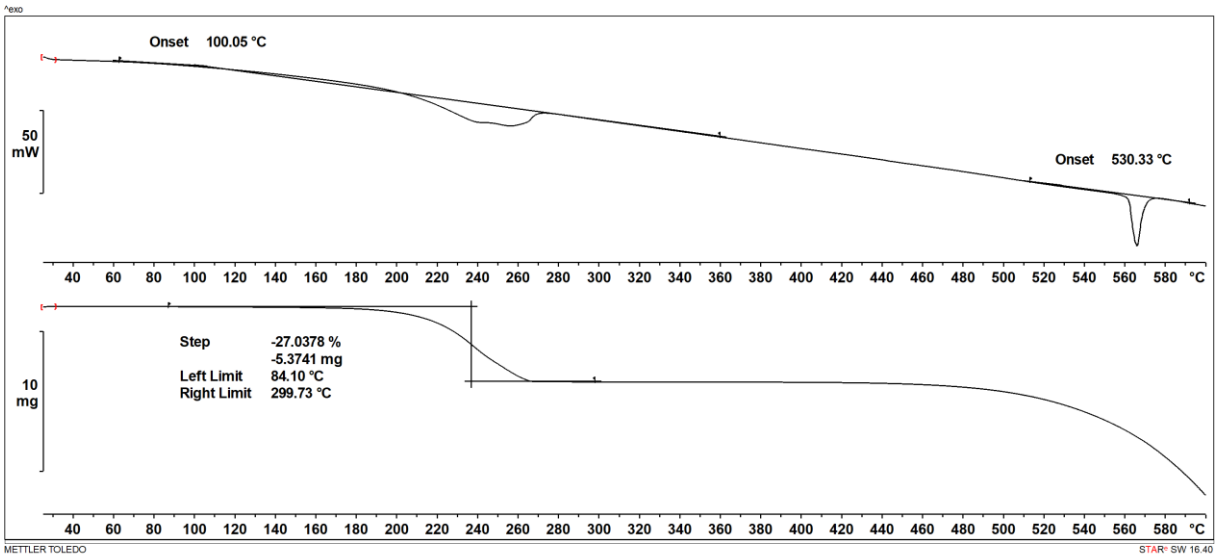
19. C.R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst*. B**72** (2016) 171−179.
20. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.* B**58** (2002) 389−397.
21. STAReSoftware 16.20, MettlerToledoGmbH, 2006
22. F. Menges "*Spectragryph - optical spectroscopy software*", Version 1.2.14, 2020, http://www.effemm2.de/spectragryph/ (Datum pristupa 12.01.2022.)
23. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
24. Agilent (2014). CrysAlisPRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
25. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst. 42 (2009) 339−341.
26. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A71 (2015) 3−8.
27. G. M. Sheldrick, D. Sayre (ur.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, str. 506–514.
28. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A**64** (2008) 112−122.
29. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
30. C. Näther, I. Jess, L. S. Germann, R. E. Dinnebier, M. Braun, H. Terraschke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017** (2017) 1245–1255.
31. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
32. K. Satoh, T. Suzuki, K. Sawada, *Monatshefte fuer Chemie* **132** (2001) 1145–1155.
33. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.
34. M. Pisačić, I. Kodrin, I. Biljan, M. Đaković, *CrystEngComm* **23** (2021) 7072–7080.
35. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem.Mater.* **33** (2021) 3660–3668.

§ 8. DODATAK

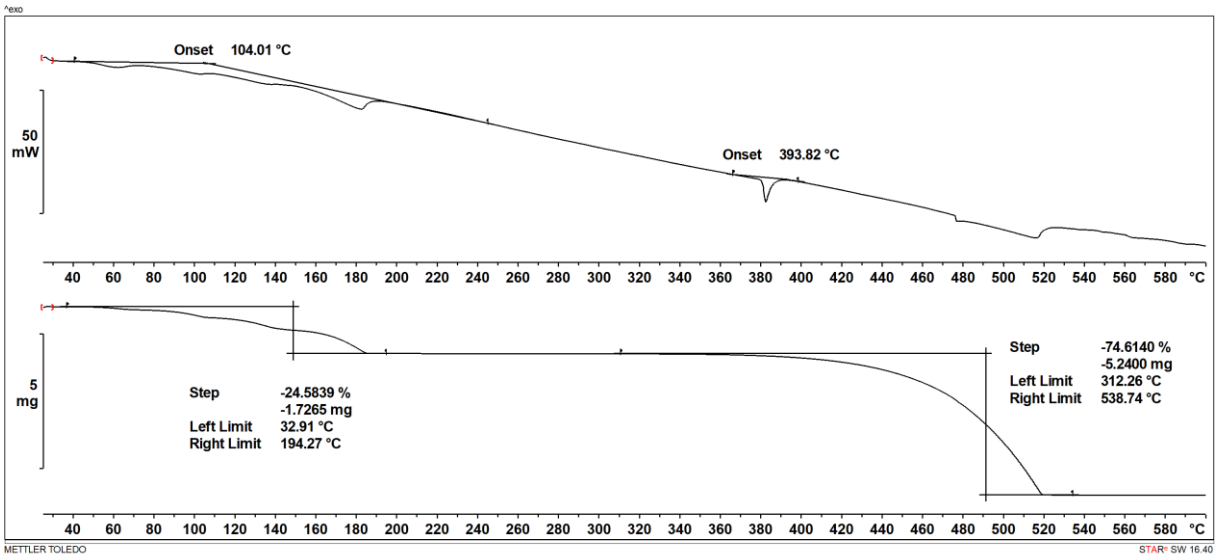
8.1. Termička analiza



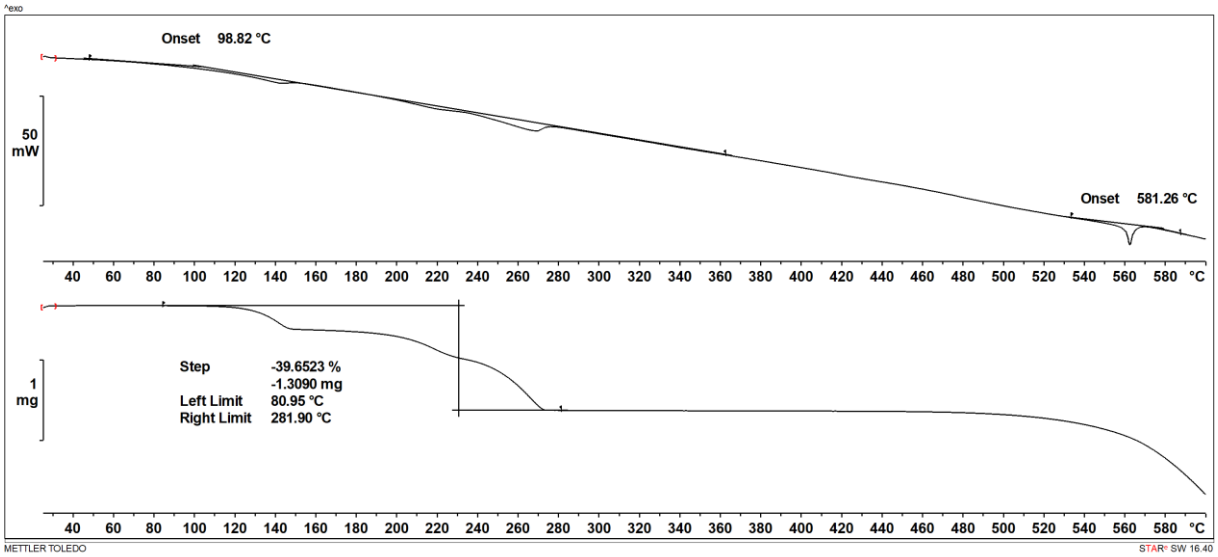
Slika D1. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**).



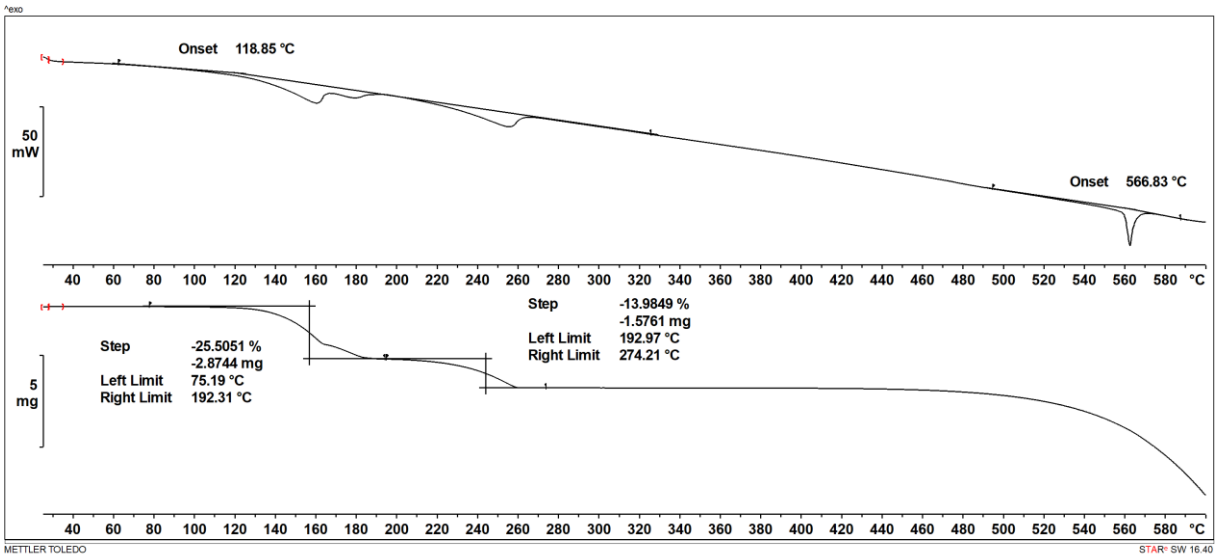
Slika D2. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**).



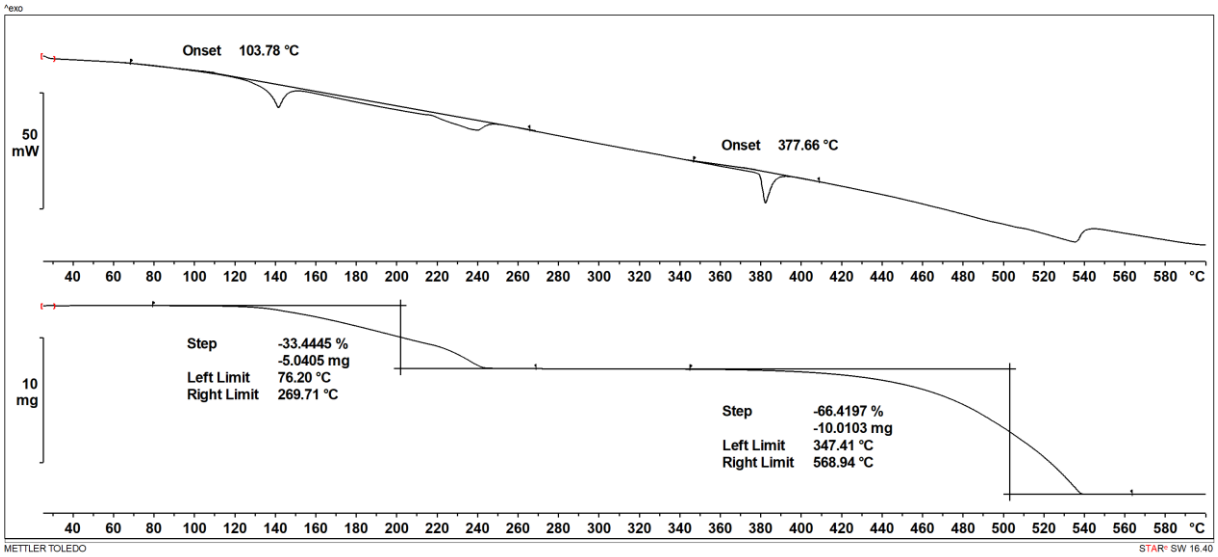
Slika D3. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**).



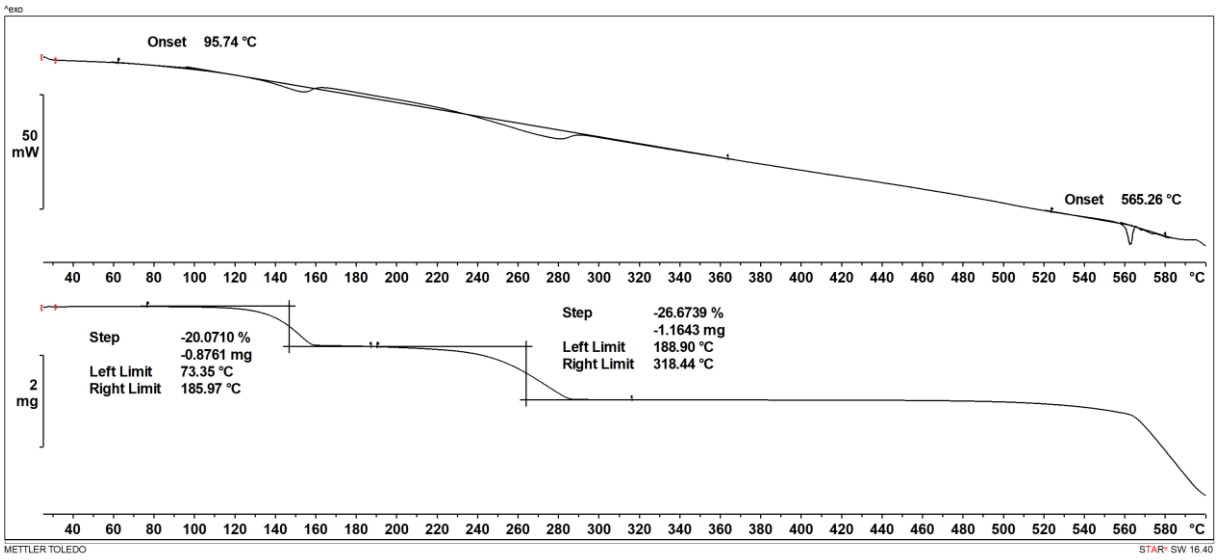
Slika D4. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**).



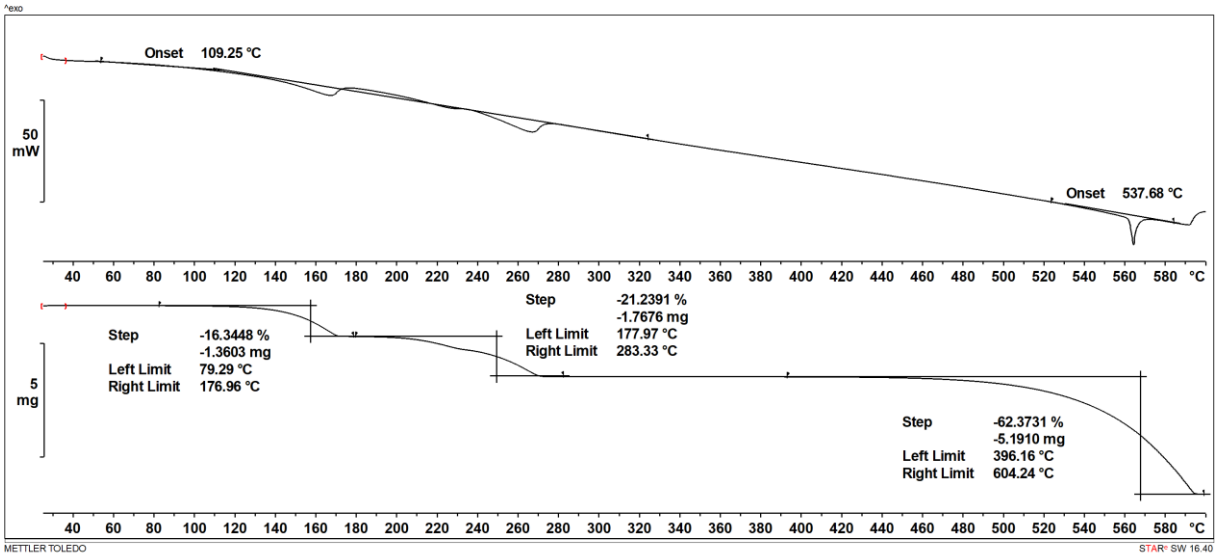
Slika D5. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**).



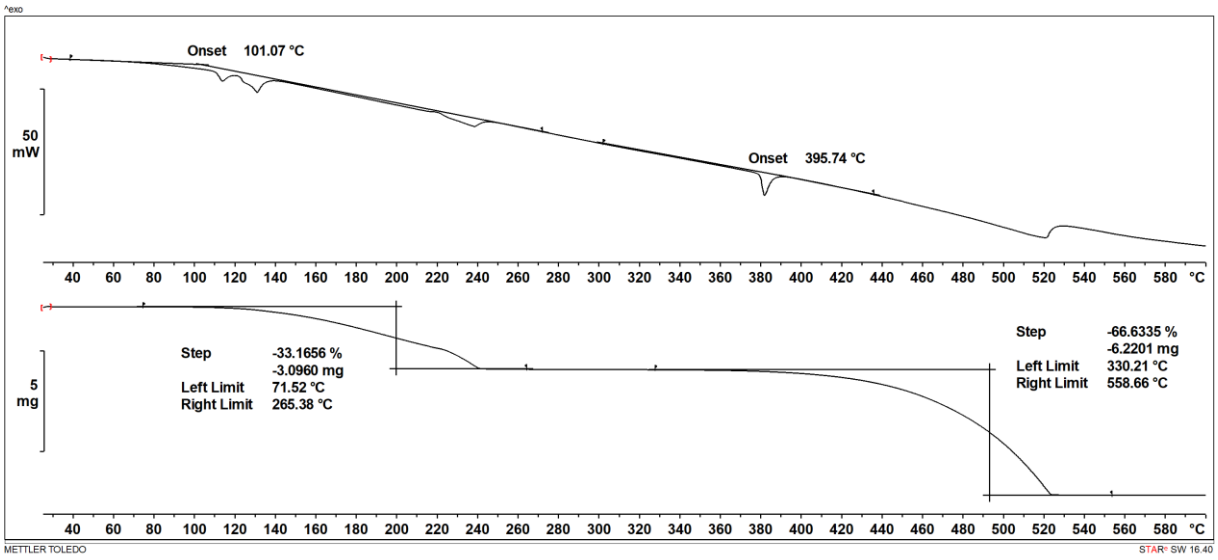
Slika D6. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**).



Slika D7. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**).

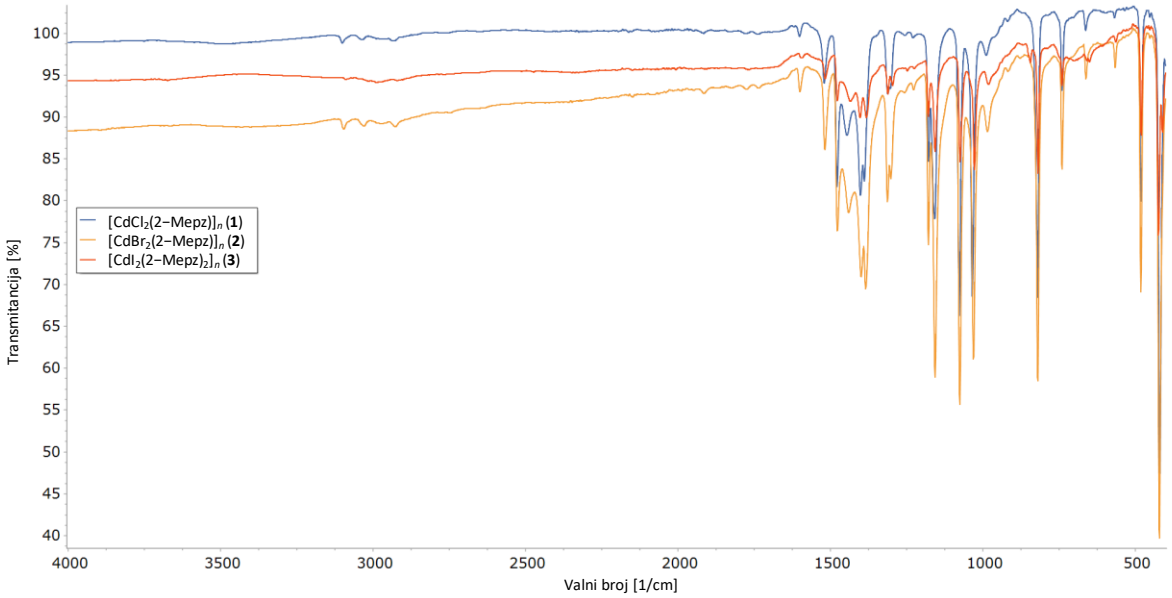


Slika D8. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**).

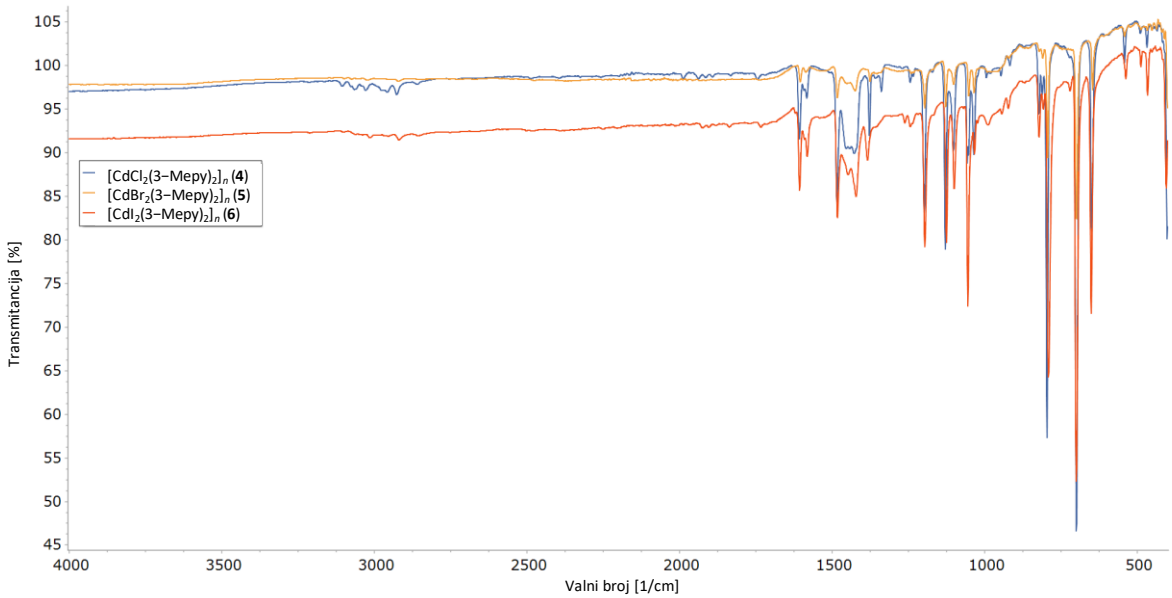


Slika D9. DSC (gore) i TGA (dolje) krivulje spoja $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**).

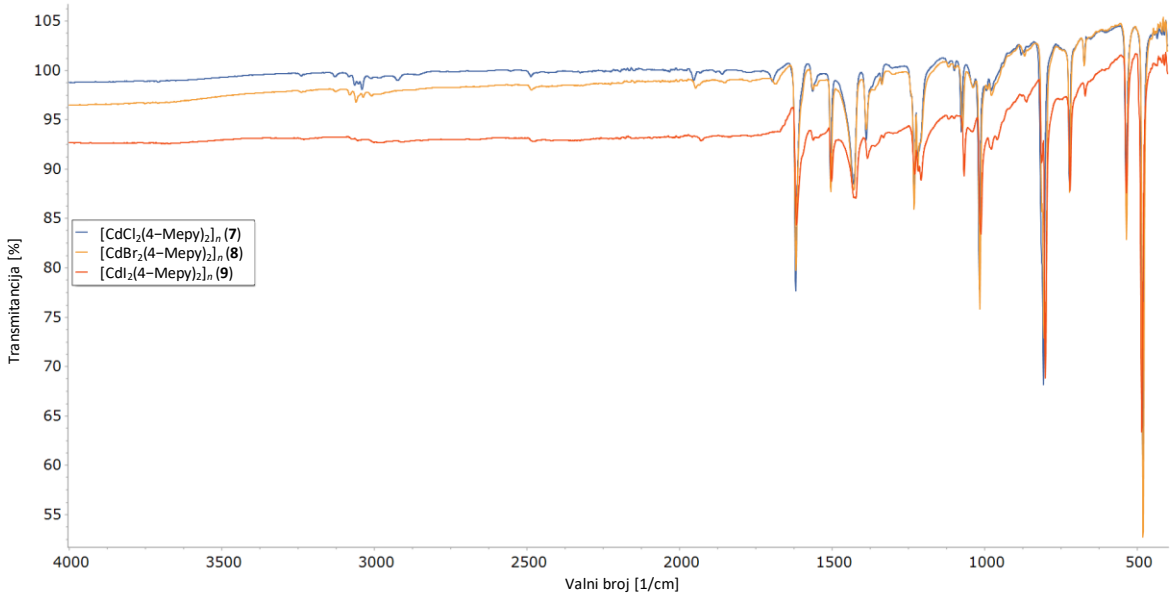
8.2. Infracrvena spektroskopija



Slika D10. IR spektri spojeva $[CdCl_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**1**), $[CdBr_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**2**) i $[CdI_2(2\text{-Mepz})]_n$ (**3**).

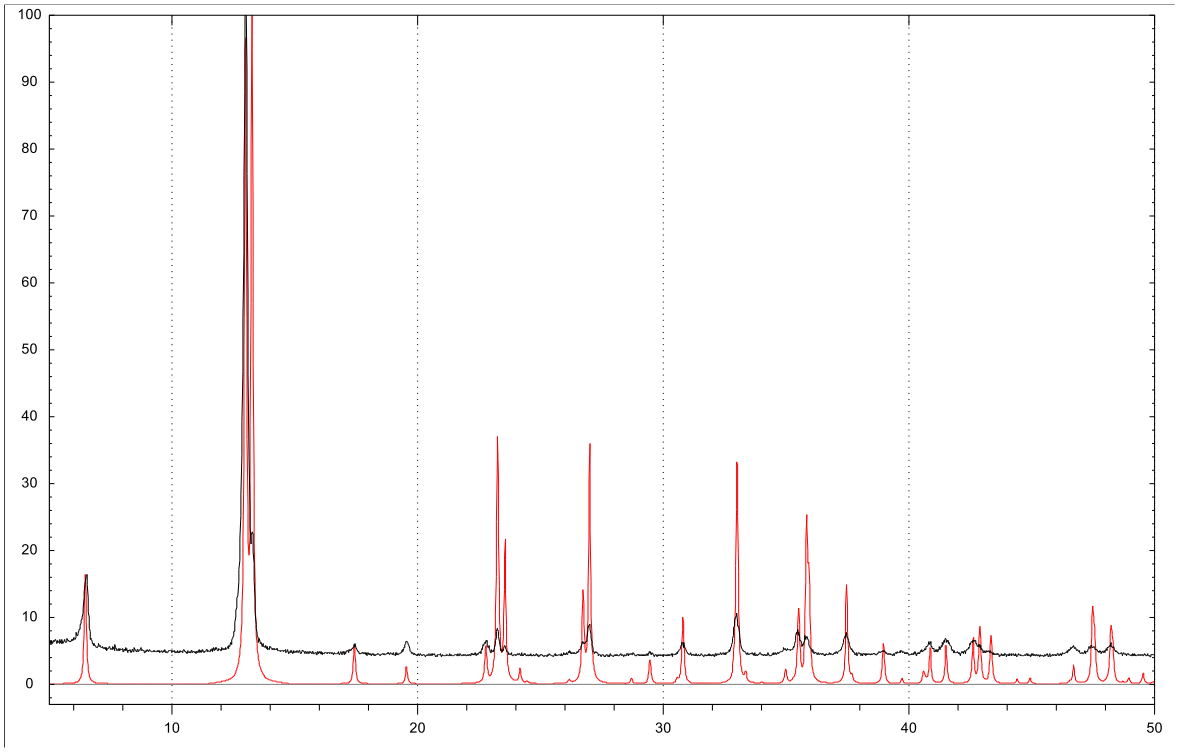


Slika D11. IR spektri spojeva $[CdCl_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**4**), $[CdBr_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**5**) i $[CdI_2(3\text{-Mepy})_2]$ (**6**).

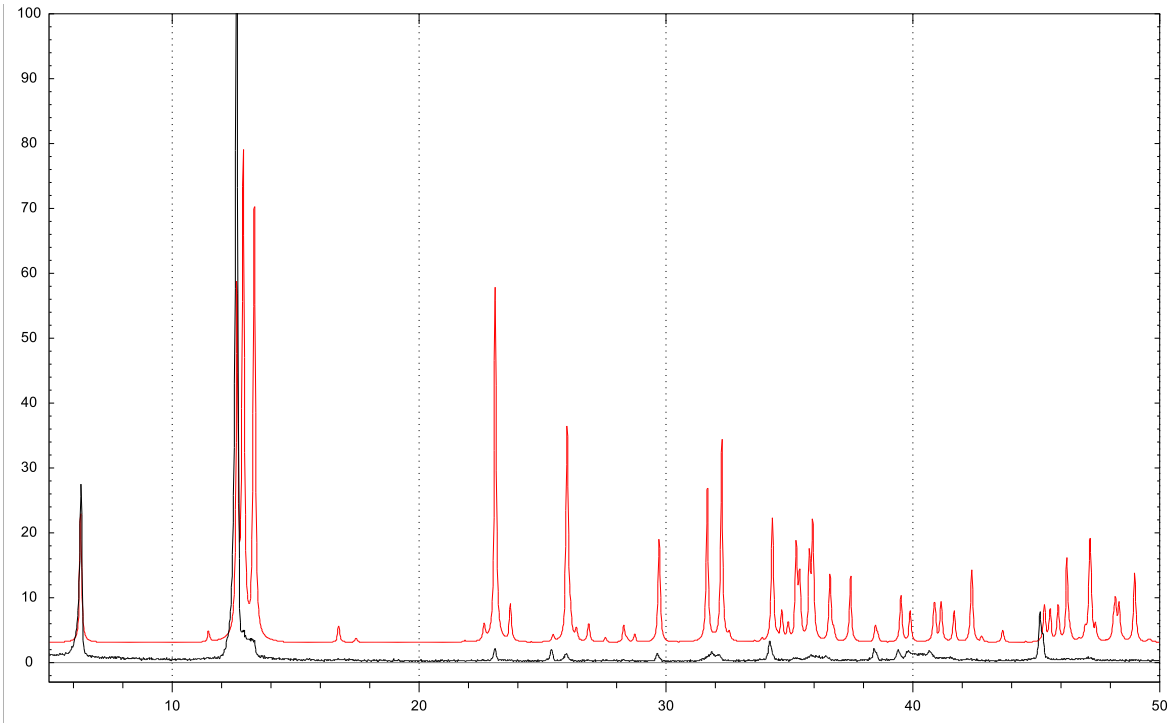


Slika D12. IR spektri spojeva $[CdCl_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**7**), $[CdBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**8**) i $[CdI_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**9**).

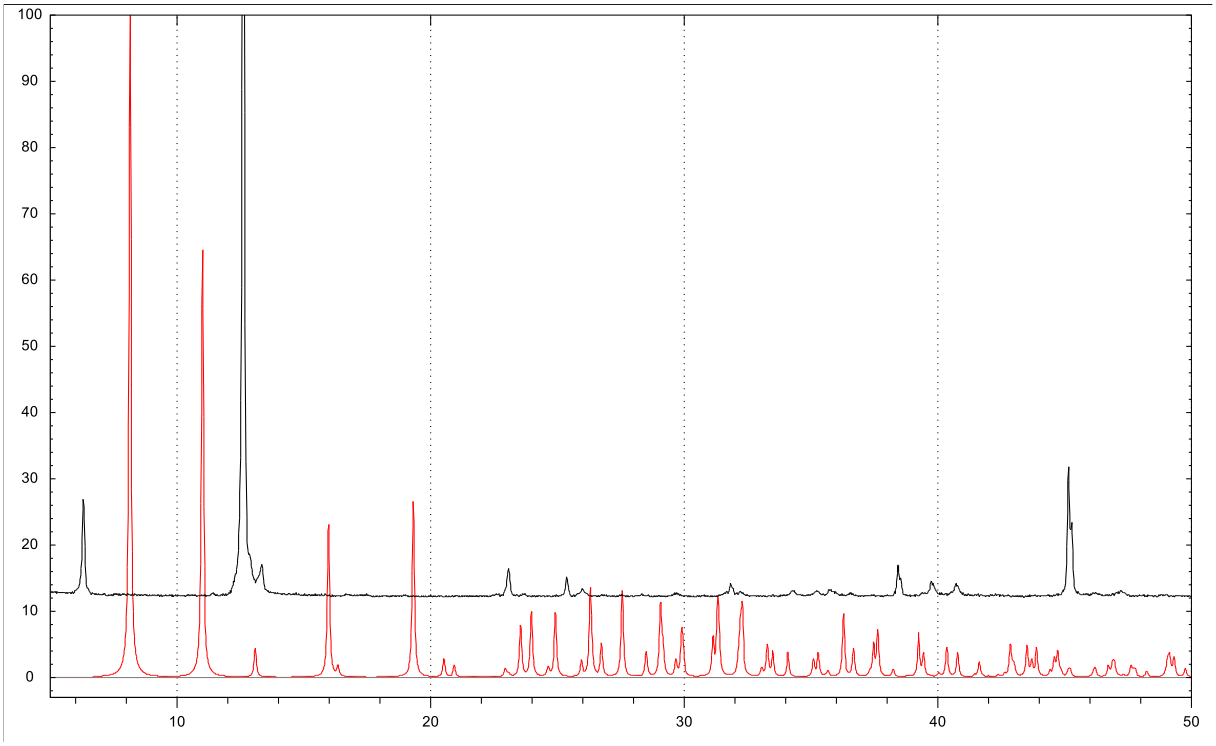
8.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku



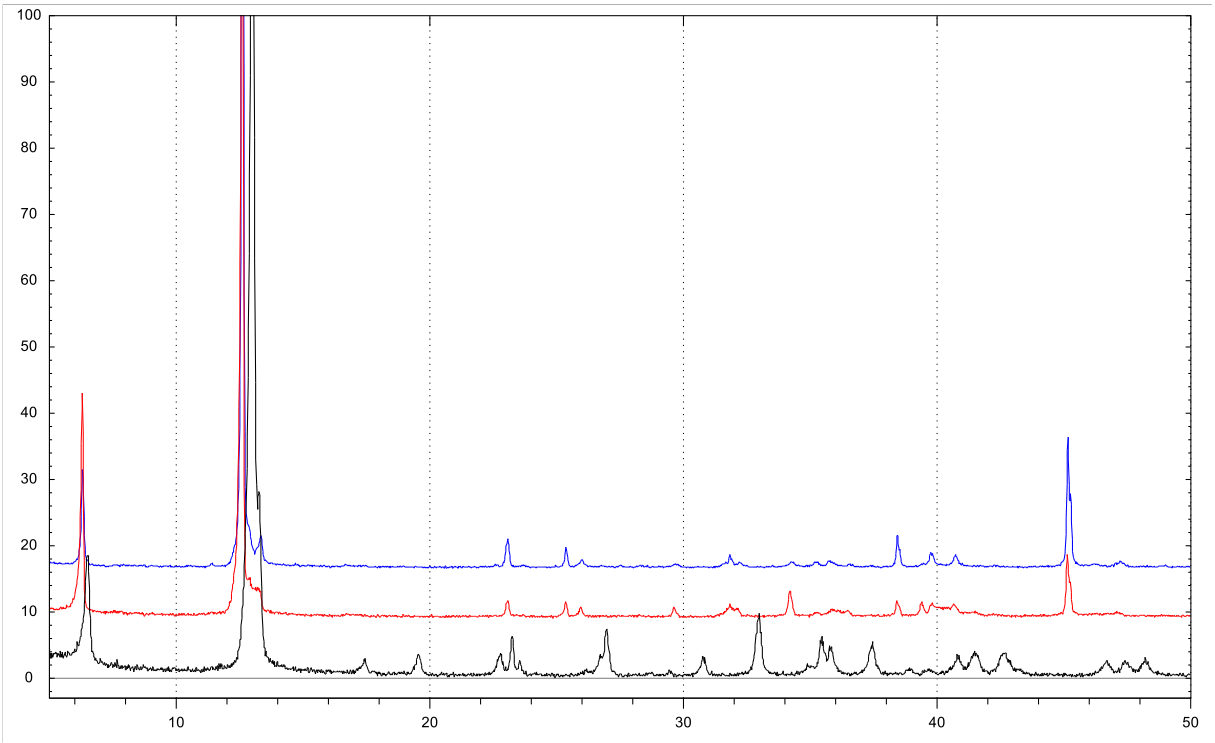
Slika D13. Izračunati (crveno) i eksperimentalni (crno) difraktogram praha spoja **1**.



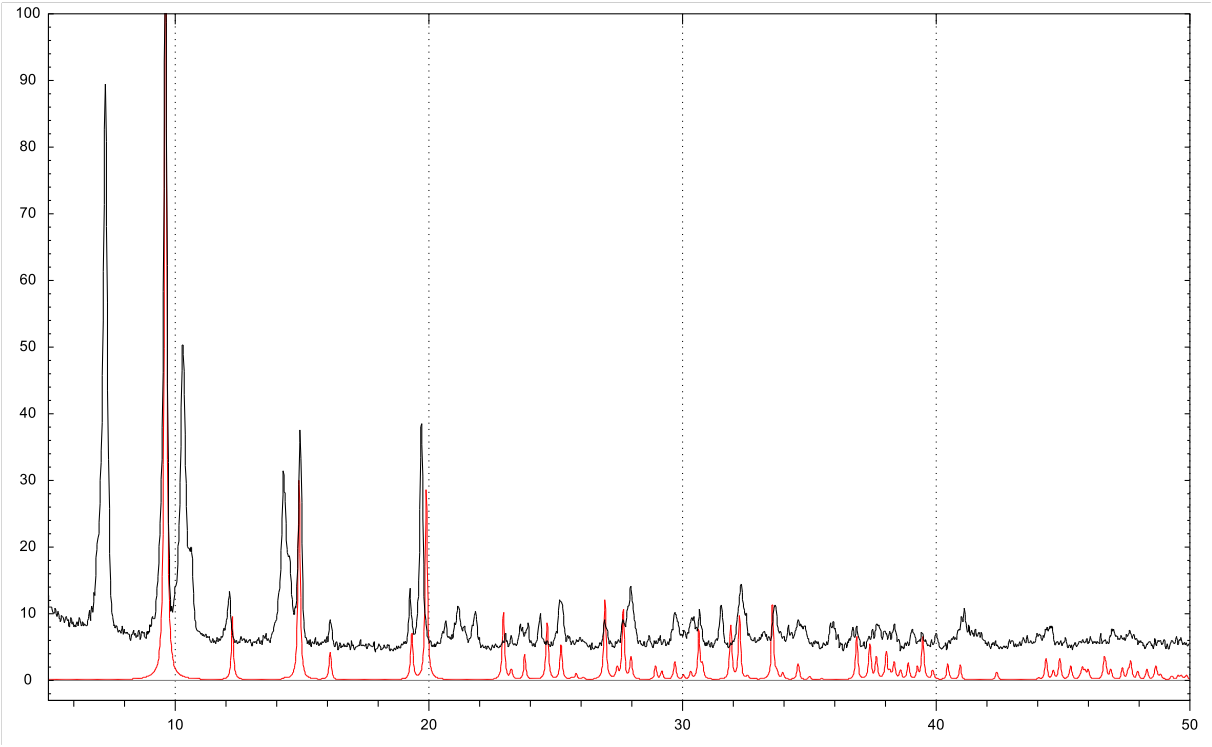
Slika D14. Izračunati (crveno) i eksperimentalni (crno) difraktogram praha spoja **2**.



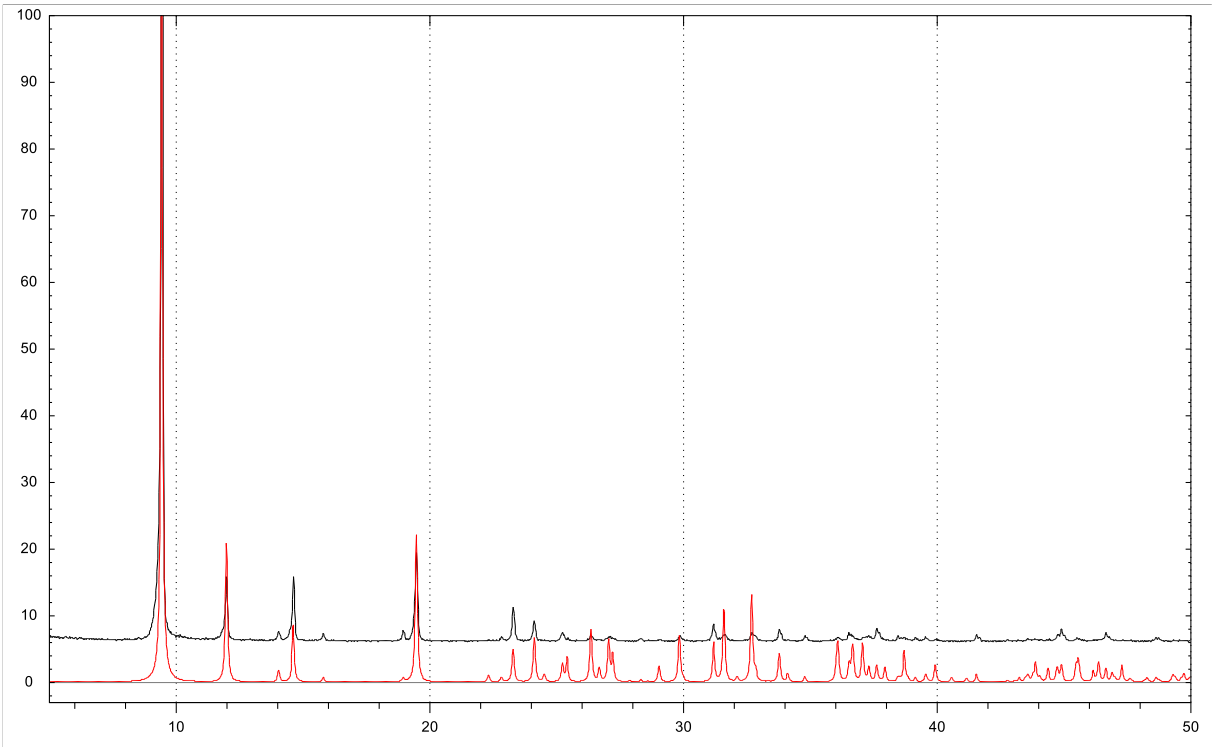
Slika D15 Izračunati difraktogram praha spoja **3** (crveno) i eksperimentalni difraktogram praha spoja **3** (crno).



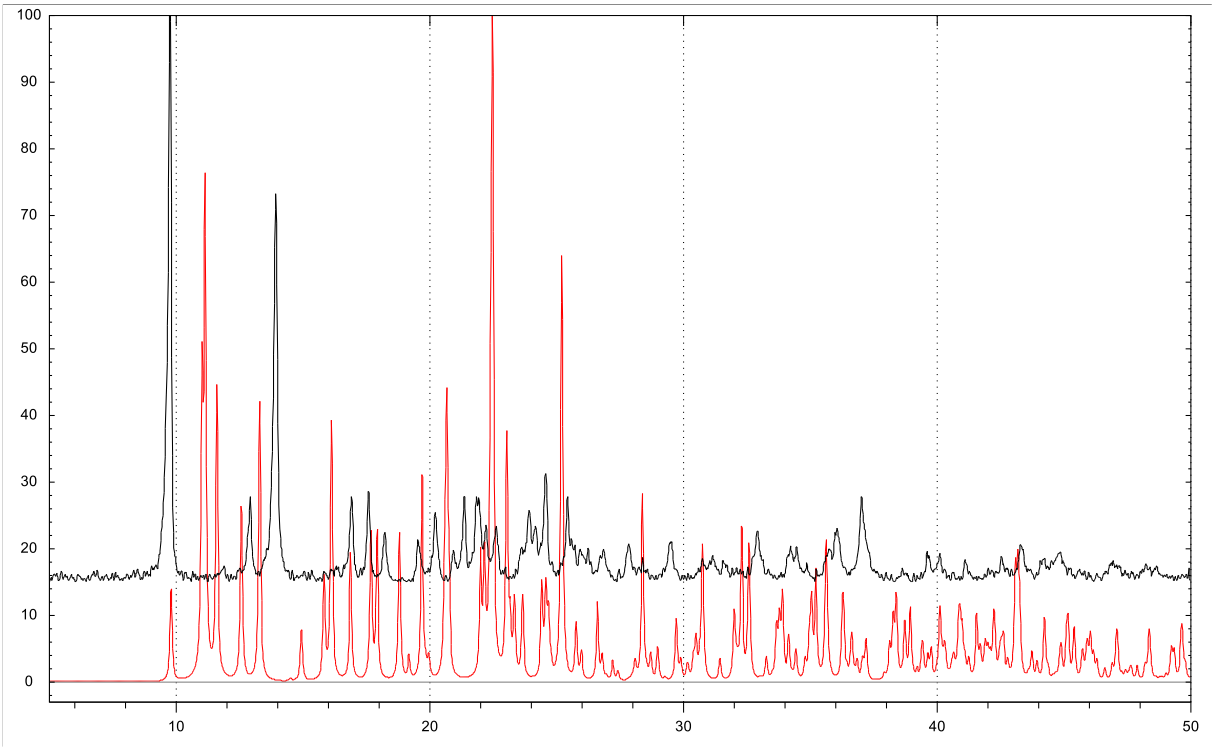
Slika D16. Usporedba eksperimentalnih difraktograma prahova **1** (crno), **2** (crveno) i **3** (plavo).



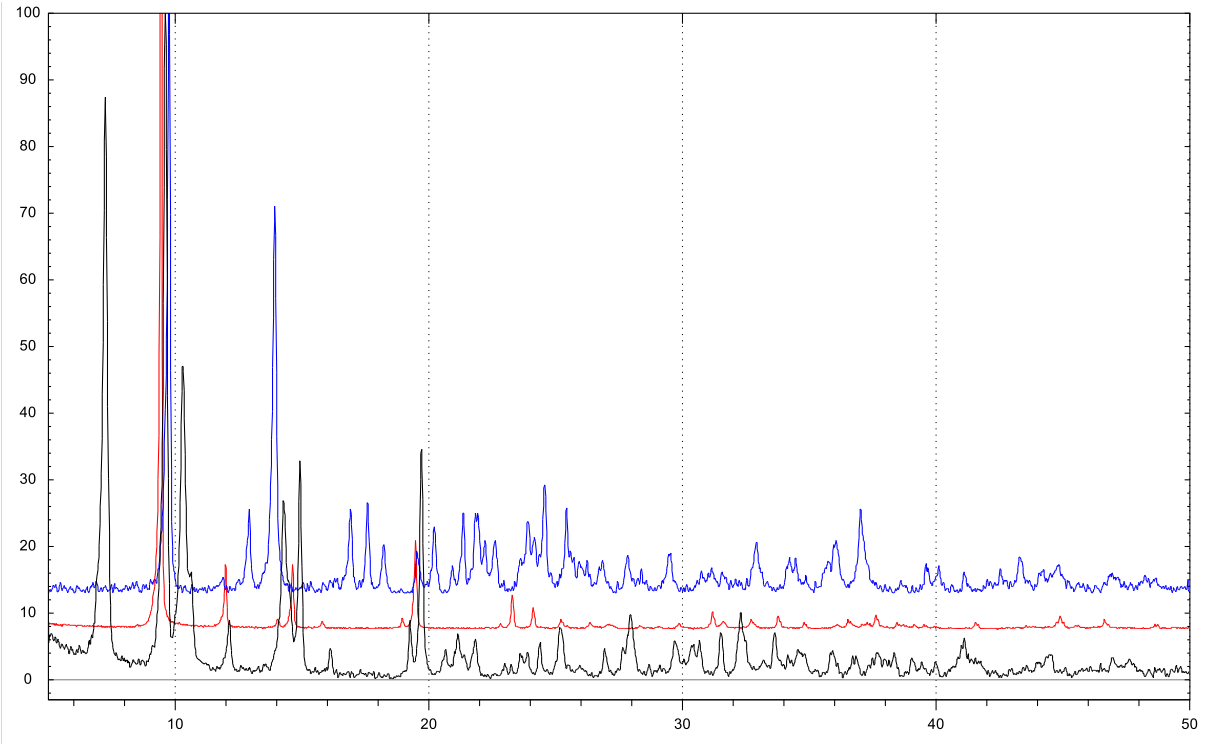
Slika D17 Izračunati difraktogram praha spoja **4** (crveno) i eksperimentalni difraktogram praha **4** (crno).



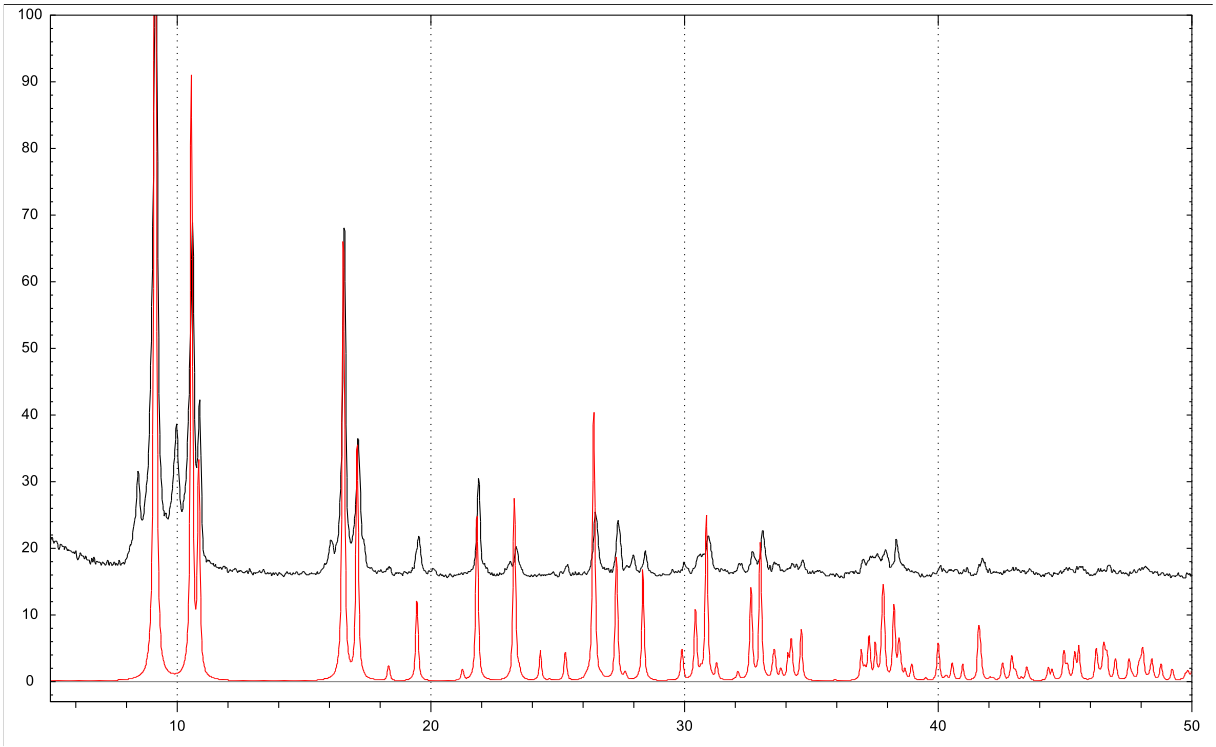
Slika D18. Izračunati difraktogram praha spoja **5** (crveno) i eksperimentalni difraktogram praha spoja **5** (crno).



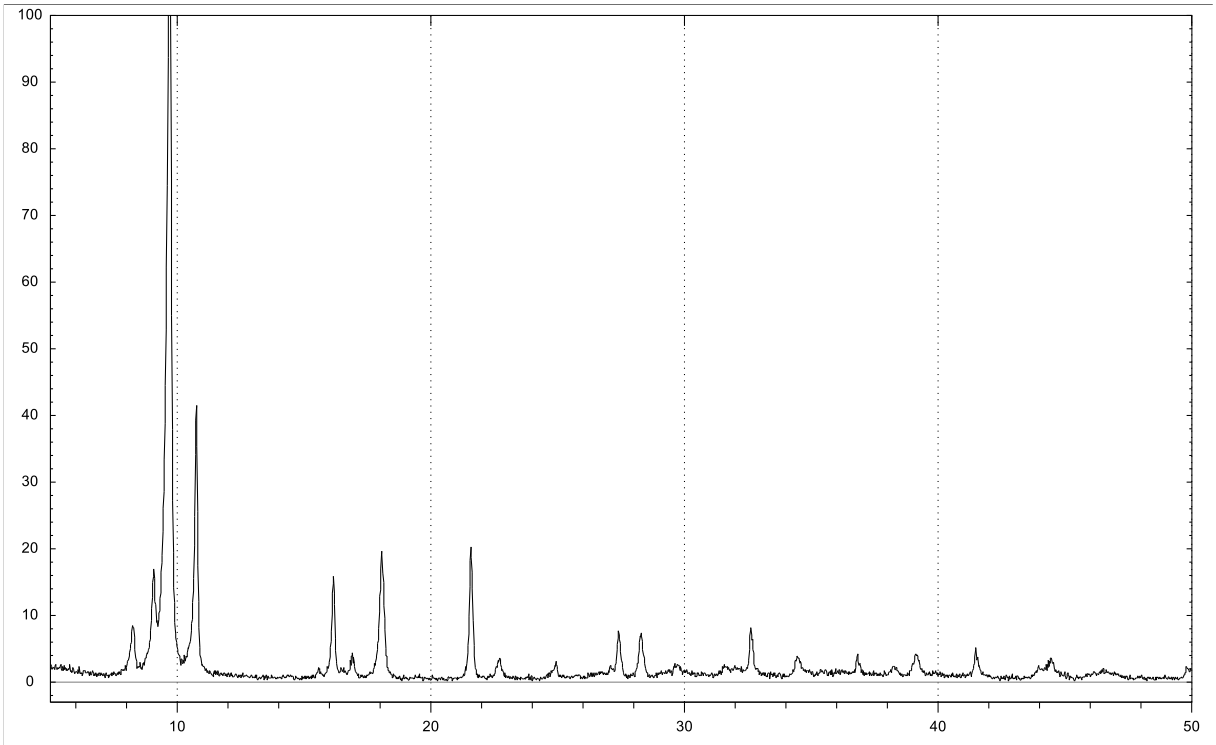
Slika D19 Izračunati difraktogram praha spoja **6** (crveno) i eksperimentalni difraktogram praha spoja **6** (crno).



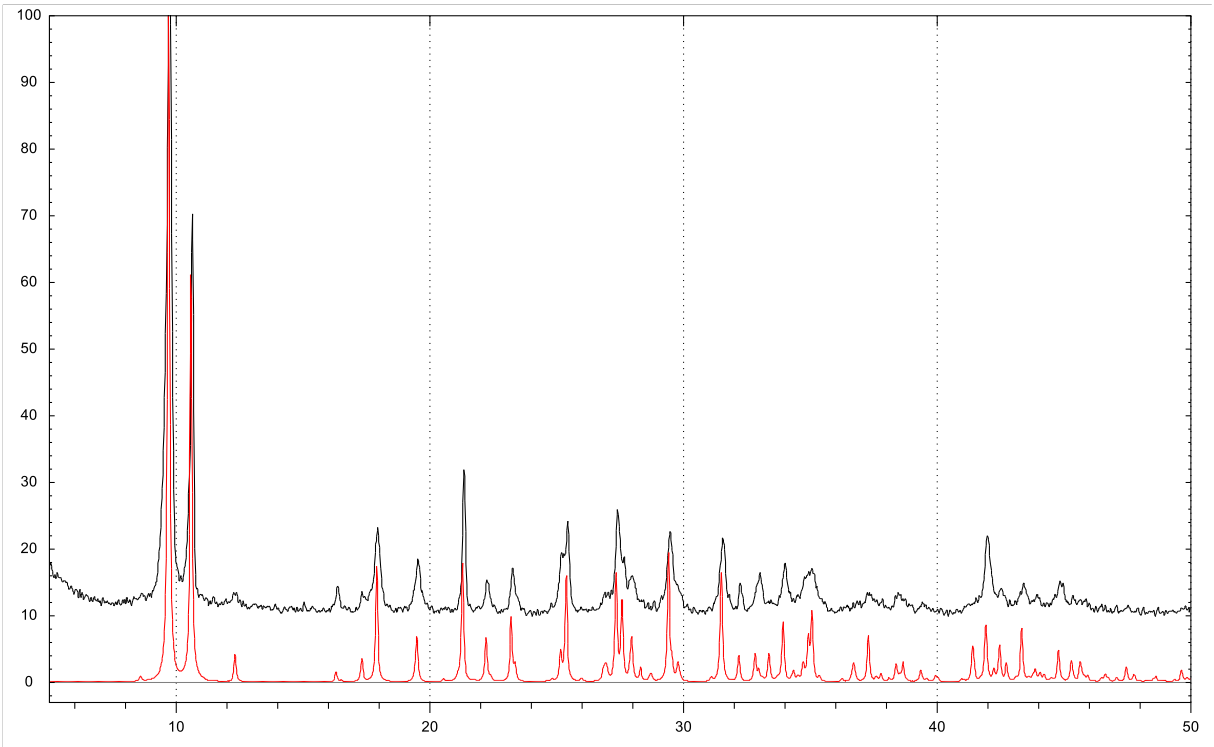
Slika D20. Usporedba eksperimentalnih prahova **4** (crno), **5** (crveno) i **6** (plavo).



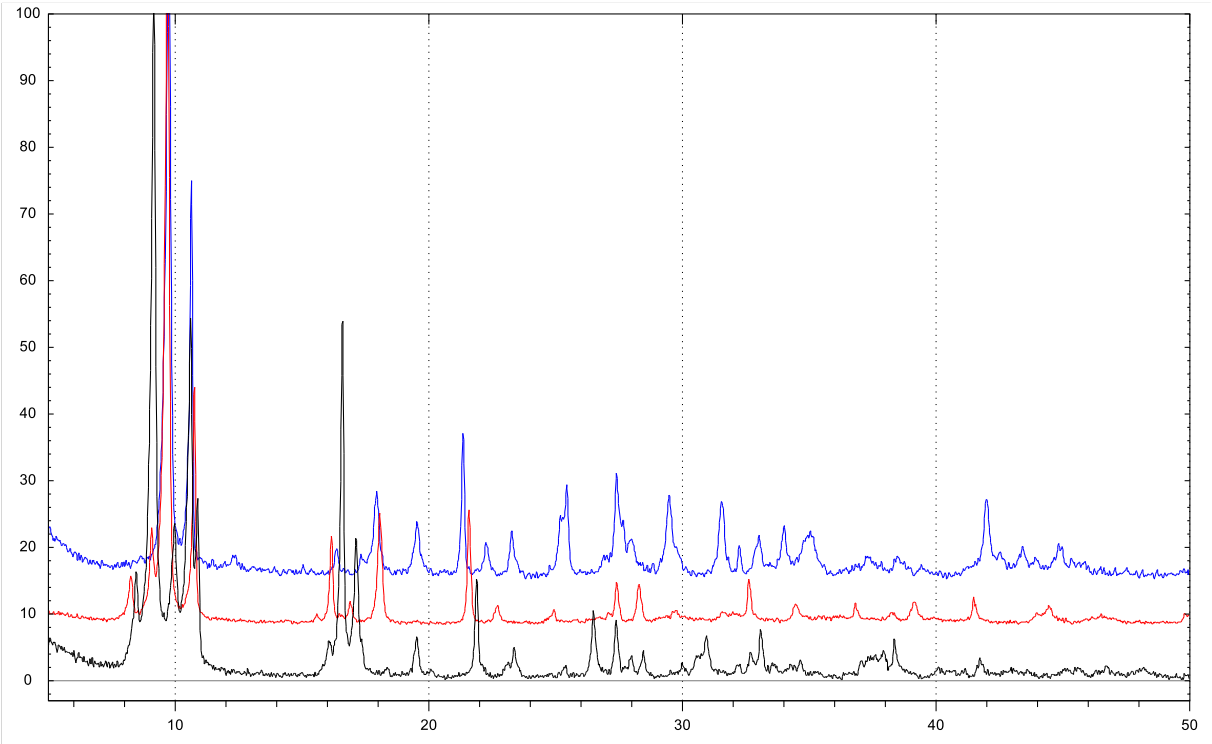
Slika D21 Izračunati difraktogram praha spoja **7** (crveno) i eksperimentalni difraktogram praha spoja **7** (crno).



Slika D22 Eksperimentalni difraktogram praha spoja **8** (crno).

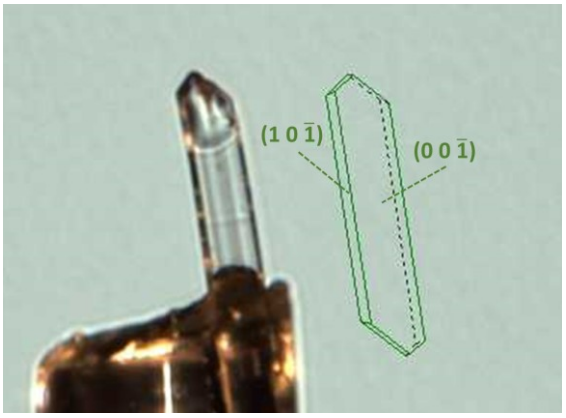


Slika D23. Eksperimentalni difraktogram praha spoja **9** (crno) i izračunati difraktogram praha spoja **9** (crveno).

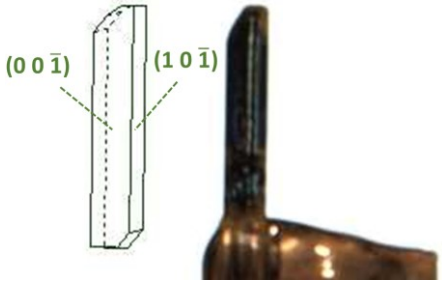


Slika D24. Usporedba eksperimentalnih prahova **7** (crno), **8** (crveno) i **9** (plavo).

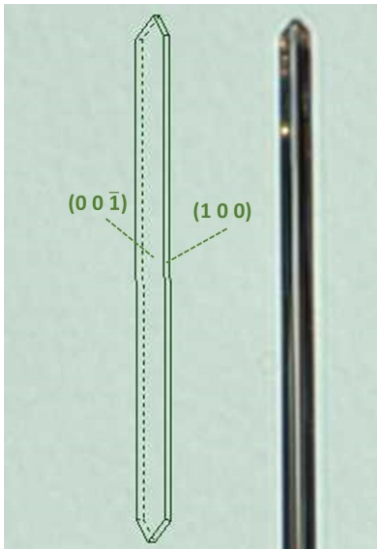
8.4. Indeksirane plohe kristala



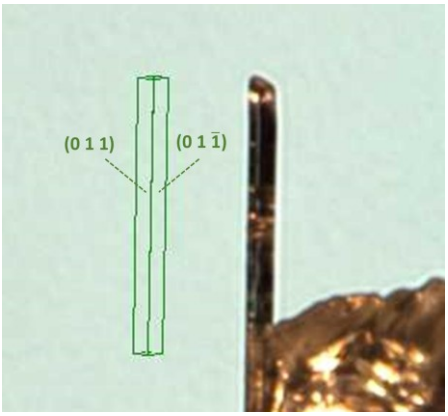
Slika D25. Indeksi ploha kristala spoja **1**.



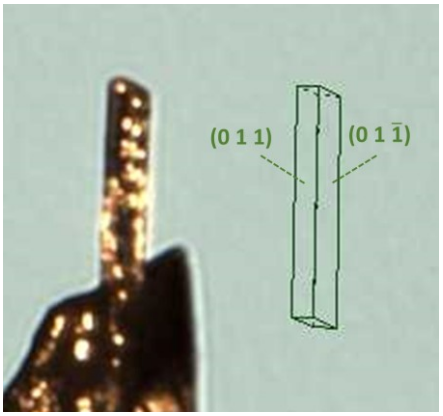
Slika D26. Indeksi ploha kristala spoja **2**.



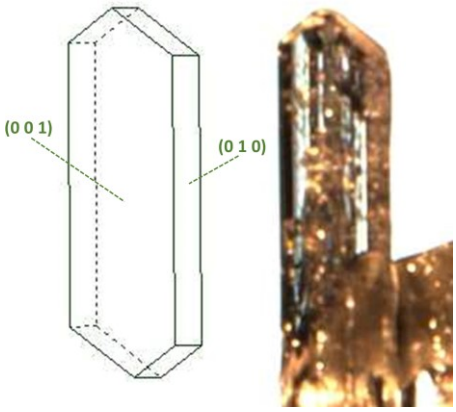
D27. Indeksi ploha kristala spoja **3**.



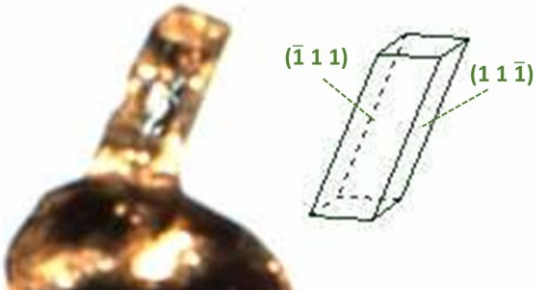
Slika D28. Indeksi ploha kristala spoja **4**.



Slika D29. Indeksi ploha kristala spoja **5**.



Slika D30. Indeksi ploha kristala spoja **6**.



Slika D31. Indeksi ploha kristala spoja **9**.

8.5. Tablice savijanja

Tablica D1. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja **4**.

Broj eksperimenta	$\bar{t}$ / **mm**	L / **mm**	h_{max} / **mm**	R / **mm**	ε / **%**
1	0,027	0,752	0,040	1,787	0,765
2	0,021	0,464	0,022	1,234	0,837
3	0,054	0,938	0,029	3,807	0,709
4	0,029	1,371	0,125	1,942	0,747
5	0,027	0,854	0,053	1,747	0,773
6	0,023	1,221	0,161	1,238	0,915
7	0,027	0,608	0,028	1,664	0,801
8	0,040	0,569	0,014	2,898	0,690
9	0,060	0,639	0,015	3,410	0,880
10	0,029	0,834	0,045	1,955	0,750
				Prosjek	**0,787**

Tablica D2. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja **5**.

Broj eksperimenta	$\bar{t}$ / **mm**	L / **mm**	h_{max} / **mm**	R / **mm**	ε / **%**
1	0,142	3,557	0,098	16,187	0,440
2	0,140	4,087	0,127	16,504	0,423
3	0,152	2,942	0,066	16,426	0,462
4	0,071	2,326	0,091	7,477	0,473
5	0,185	3,490	0,076	20,071	0,460
6	0,173	2,350	0,037	18,676	0,463
7	0,170	3,481	0,085	17,862	0,476
8	0,149	3,075	0,069	17,164	0,430
9	0,120	2,518	0,077	10,331	0,581
10	0,073	2,157	0,081	7,221	0,506
				Prosjek	**0,472**

Tablica D3. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja **8**.

Broj eksperimenta	$\bar{t}$ / **mm**	L / **mm**	h_{max} / **mm**	R / **mm**	ε / **%**
1	0,030	0,784	0,020	3,852	0,394
2	0,030	0,749	0,029	2,433	0,617
3	0,027	0,490	0,017	1,774	0,752
4	0,034	2,262	0,162	4,029	0,426
5	0,022	1,278	0,113	1,863	0,581
6	0,018	1,072	0,081	1,814	0,496
7	0,042	1,144	0,022	7,447	0,284
8	0,032	1,217	0,057	3,277	0,488
9	0,019	0,732	0,028	2,406	0,402
10	0,026	1,079	0,061	2,416	0,531
				Prosjek	**0,497**

Tablica D4. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na petnaest različitih uzoraka kristala spoja **9**.

Broj eksperimenta	$\bar{t}$ / **mm**	L / **mm**	h_{max} / **mm**	R / **mm**	ε / **%**
1	0,362	2,546	0,009	90,034	0,201
2	0,337	3,390	0,025	57,473	0,293
3	0,329	3,634	0,049	33,713	0,487
4	0,362	3,000	0,021	53,582	0,337
5	0,394	3,254	0,014	94,547	0,208
6	0,131	1,275	0,005	40,643	0,161
7	0,124	1,301	0,005	42,318	0,146
8	0,071	1,160	0,013	12,945	0,274
9	0,060	1,127	0,011	14,439	0,207
10	0,068	1,419	0,015	16,787	0,204
11	0,055	2,132	0,030	18,954	0,145
12	0,059	1,263	0,013	15,345	0,192
13	0,070	1,487	0,021	13,172	0,266
14	0,122	2,050	0,022	23,889	0,255
15	0,112	2,317	0,040	16,797	0,333
				Prosjek	**0,247**

Tablica D5. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja **3** primjenom mehaničke sile na parove ploha većih dimenzija ((001)/(00$\bar{1}$)).

Broj eksperimenta	$\bar{t}$ **/ mm**	L **/ mm**	h_{max} **/ mm**	R **/ mm**	ε **/ %**
1	0,033	1,835	0,108	3,951	0,417
2	0,030	1,064	0,036	3,949	0,384
3	0,074	1,238	0,021	9,133	0,405
4	0,044	1,019	0,022	5,911	0,372
5	0,048	1,272	0,035	5,796	0,411
6	0,049	0,878	0,015	6,432	0,384
7	0,035	0,581	0,010	4,225	0,414
8	0,044	0,841	0,016	5,534	0,398
9	0,056	0,814	0,011	7,535	0,372
10	0,047	0,658	0,009	6,018	0,391
				Prosjek	**0,395**

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Luka Balen

Datum rođenja: 16. lipnja 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2004–2012	Osnovna škola Petar Preradović, Zagreb
2012–2016	VII. gimnazija, Zagreb
2016–2019	Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015.-2016.	Otvoreni dan kemije