

Dinamični kristali

Čolakić, Lea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:639543>

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

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



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Lea Čolakić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Dinamični kristali

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

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

Neposredni voditelj rada: Mateja Pisačić, mag. chem.

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

26. travnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

11. rujna 2020.

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

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Kristali.....	2
2.2. Dinamični kristali.....	4
<i>2.2.1. Mehanički odziv na primjenu svjetlosnog podražaja.....</i>	<i>7</i>
<i>2.2.2. Mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja</i>	<i>10</i>
<i>2.2.3. Mehanički odziv na primjenu mehaničke sile</i>	<i>12</i>
2.3. Povezanost strukture i mehaničkih svojstava.....	15
2.4. Primjena dinamičnih kristala	23
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVII

§ Sažetak

Dugo se smatralo da su kristali krte i neelastične tvari koje pod utjecajem vanjskog podražaja pucaju, međutim posljednjih se godina otkriva sve veći broj kristala koji pod utjecajem takvih vanjskih podražaja daju drugačije mehaničke odzive. Na molekulskoj razini, pokretljivost takvih dinamičnih kristala proizlazi iz faznih promjena ili kemijskih reakcija uzrokovanih mehaničkim, svjetlosnim ili pak toplinskim vanjskim podražajem. Odziv molekulskih kristala na vanjski podražaj ponajviše ovisi o njihovoj molekulskoj i kristalnoj strukturi te prirodi, smjeru i brzini primjene vanjskog podražaja.

Makroskopski se efekti mogu manifestirati na dva načina, kao spora (reverzibilna ili ireverzibilna) deformacija ili kao brza, ireverzibilna gotovo trenutna promjena koju često prati raspadanje samog kristala. Dosadašnja primjena ovakvih kristala većinom je isključivo fokusirana na one sa sporom deformacijom, poput savijanja ili uvijanja, te se koriste kao fleksibilni materijali s drugim poželjnim svojstvima (npr. svojstvo feroelektričnosti), dok se kod kristala s brzom deformacijom pokazuje potencijal za primjenu u uređajima osjetljivih na promjene tlaka ili temperature. Iako se danas već može pružiti objašnjenje za molekulske procese koji vode do povezanih dinamičkih pojava, kvantifikaciju njihove kinetike te procjenu i predviđanje njihovih mehanički odziva tek treba utvrditi. Iskorištavanje potencijala ovih materijala da brzo i učinkovito prevode toplinu ili svjetlost u kinetičku energiju pokazuje važnost daljnjeg istraživanja ove vrste kristala kao novih materijala.

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo bavi se izučavanjem međumolekulskih interakcija i načina slaganja molekula u svrhu dizajna i pripreve kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.¹ Upotreba kristalnih krutina u dizajnu novih materijala od velike je važnosti budući da pravilno uređenje atoma i molekula u kristalima osigurava kontroliran, brz i efikasan prijenos energije. Stoga kristalno inženjerstvo doživljava svoj veliki procvat jer omogućava razumijevanje i kontrolu faktora koji utječu na usmjeravanje supramolekulskog povezivanja molekula prema željenom supramolekulskom ishodu, a time i ostvarivanje ciljanih svojstava materijala.²

Krutost i krtost kristala često je ograničavajući faktor kod njihove upotrebe u praksi, međutim posljednjih nekoliko godina sve je više literaturnih navoda koji opisuju molekulske kristale s fleksibilnim odzivom na primjenu vanjskog svjetlosnog, toplinskog ili mehaničkog podražaja.^{3,4} Do danas je poznat znatan broj savitljivih kristala od kojih je za neke opaženo da su dobri vodiči svjetlosti te stoga pokazuju potencijal za primjenu u proizvodnji optičkih vlakana.⁵ Iako je već određen broj kristala koji daju mehanički odziv na svjetlosni, toplinski ili mehanički podražaj literaturno opisan, tek treba postići potpuno kvantitativno razumijevanje svojstava tih materijala. Poteškoće u potpunoj karakterizaciji takvih mehanički aktivnih kristala često su povezane s praktičnim razlozima koji uključuju nedostupnost i neprilagođenost danas dostupnih eksperimentalnih metoda za potpunu karakterizaciju lokalnih promjena u kristalima.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

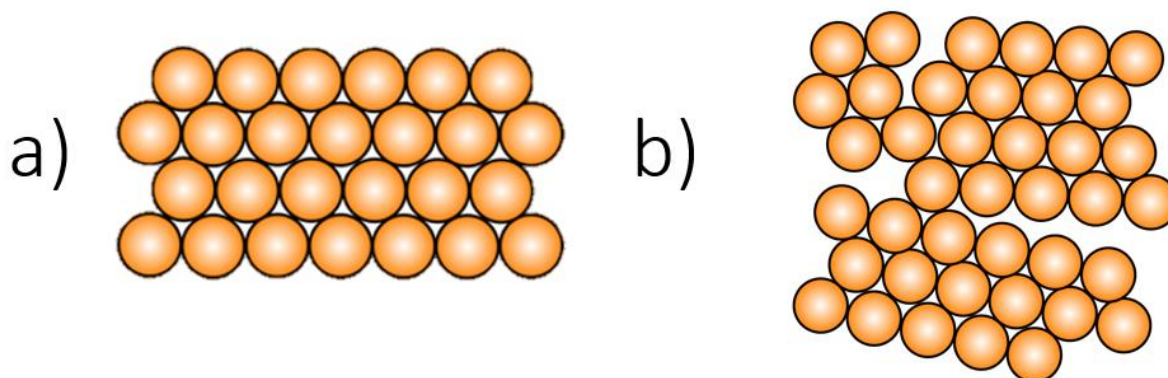
2.1. Kristali

Krutine ili čvrste tvari su tvari stalnog oblika i volumena koje čine čestice koje su međusobno tako povezane da u pravilu jedna u odnosu na drugu vrlo teško ili ne mogu mijenjati svoj položaj opirući se tako promjeni oblika i volumena. Krutine se mogu podijeliti na kristalne i amorfne tvari.

Kristali ili kristalne krutine čvrste su tvari koje se sastoje od atoma, molekula ili iona prostorno raspoređenih u visoko uređenu mikroskopsku strukturu, tvoreći kristalnu rešetku koja se periodično prostire u svim smjerovima u prostoru. Često se i makroskopski jedinični kristali mogu prepoznati po njihovom geometrijskom obliku, koji prati specifična usmjerenja i geometrijske parametre kristalne rešetke na mikroskopskoj razini. Općeniti naziv za proces stvaranja kristala iz osnovnih čestica (atoma, iona ili molekula) naziva se kristalizacija, a znanstveno područje koje se bavi proučavanjem kristala naziva se kristalografija.

Odstupanje od klasične definicije kristala pokazali su kvazikristali. Naime, kvazikristali imaju uređenu strukturu, koja nije strogo periodična kao što je to kod klasičnih monokristala. Kvazikristalni uzorak može kontinuirano ispunjavati sav raspoloživ prostor, ali mu nedostaje translacijska simetrija. Dok klasični kristali prema kristalografskom restriktivskom teoremu mogu imati samo rotacijsku simetriju drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda, kvazikristali pokazuju simetriju petog reda, što se jasno može vidjeti pokusima difrakcije u kvazikristalnim uzoraka. Otkrićem kvazikristala Međunarodna kristalografska unija (IUCr, *International Union for Crystallography*) morala je redefinirati pojam *kristala* čime bi uključila u definiciju „obične periodične kristale“ i kvazikristale, te je stoga kristal definiran kao krutina koja daje difrakcijsku sliku s diskretnim difrakcijskim maksimumima.⁶

Većina čvrstih materijala u prirodi postoje u polikristalnom obliku, a ne u obliku monokristala, tj. jediničnih kristala. Međutim, polikristalni materijal je zapravo sastavljen od milijuna malih monokristala usko spakiranih kako bi ispunili volumen takvog materijala. Posljedično, takav se materijal naizgled ne čini kristalan pošto svaki monokristal ima različitu orijentaciju od sebi susjednih monokristala, ali unatoč tome i dalje postoji pravilan raspored atoma unutar svakog monokristala koji se periodično ponavlja (slika 1). Monokristali metala često su mekani i podatni, dok su polikristalni metali tvrdi i čvršći te se zbog toga više koriste u industriji. Većina polikristalnih materijala može se pretvoriti u monokristalne nakon duge toplinske obrade. Na primjer, pri obradi metala kovači griju komad metala kako bi postao kovak (postaje pretežito monokristalan), a zatim njegovom mehaničkom obradom, kovanjem (lupanjem i udaranjem), opet pretvaraju materijal u polikristalni, povećavajući time njihovu čvrstoću.



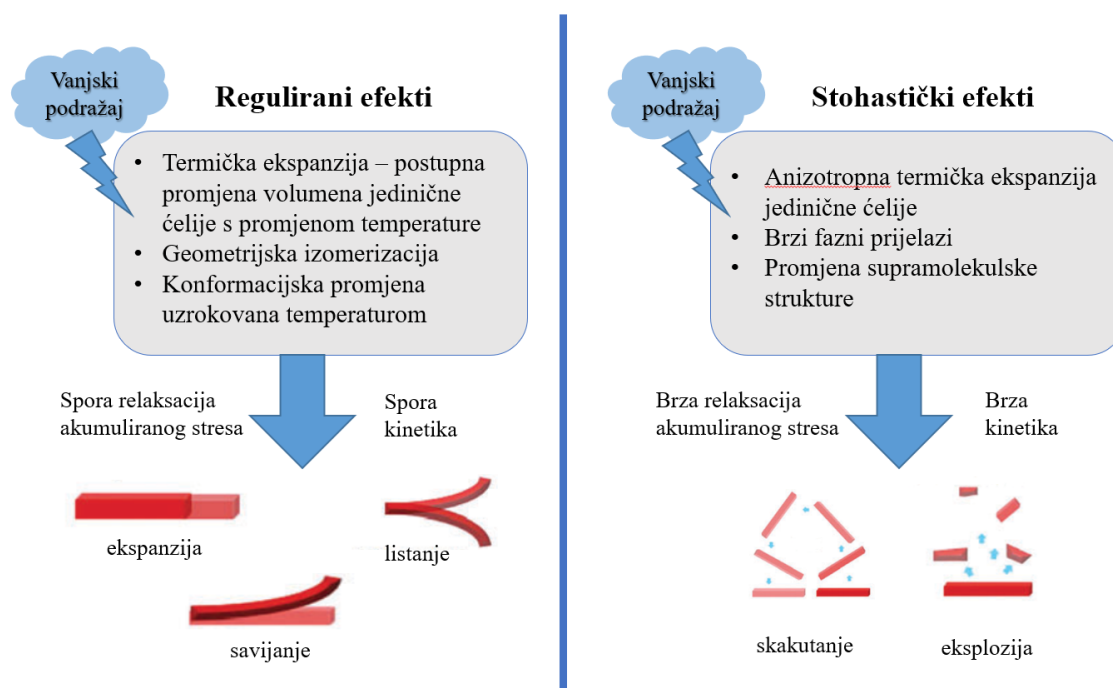
Slika 1. a) kristalni uzorak b) polikristalni uzorak

Unatoč tome što se polikristalni i amorfni materijali i dalje puno više koriste u industriji, monokristali pokazuju jedinstvena svojstva kakva je ili vrlo teško ili nemoguće postići u polikristalnim materijalima. Njihova mehanička, optička i električna svojstva čine ih gotovo nezamjenjivima u određenim tehnološkim primjenama, kao što je optika ili elektronika. Ograničavajući faktor u njihovoj široj primjeni je taj što entropijski učinci pogoduju prisutnosti nekih nesavršenosti, poput nečistoća, nehomogenih slojeva i sličnih kristalografskih defekata, te su savršeni monokristali značajnije veličine izuzetno rijetki u prirodi i vrlo ih je teško sintetizirati u laboratoriju čak i u strogo kontroliranim uvjetima. S druge strane nesavršeni monokristali mogu se u prirodi vrlo često naći, međutim njihove nesavršenosti ograničavaju njihovu potencijalnu primjenu.

2.2. Dinamični kristali

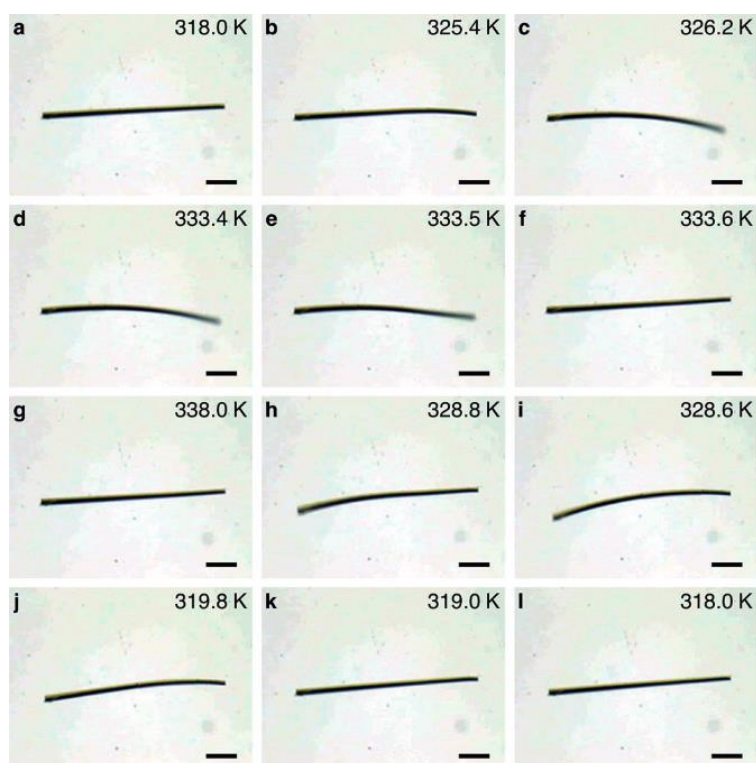
Dinamični kristali klasa su molekulskih kristala koji reagiraju na vanjske podražaje, kao što su svjetlost, toplina, mehanička sila i slično, s mehaničkim odzivom koji se opaža na nano-, mikro- ili makroskopskoj razini. Vremenske skale u kojima se događaju ovakvi efekti u molekulskim kristalima uglavnom su reda veličine mikro- ili milisekunde, odnosno mnogo su brži nego uobičajne promjene koje se događaju u molekulskim kristalima. Dosadašnje istraživanje procesa koji se događaju na makroskopskoj razini u molekulskim kristalima sugerira da se s povećanjem veličine kristala povećava i njihova sklonost raspadanju ili pucanju čak i pri neznatnom i kratkom utjecaju vanjskog podražaja.⁷

Kakva će biti vrsta opaženog mehaničkog odziva molekulskih krutina određuju faktori, koji se mogu općenito podijeliti na dvije vrste, *regulirane* i *stohastičke*⁷, čime uzrokuju mehaničke odzive regulirane, odnosno stohastičke prirode.



Slika 2. Regulirani i stohastički faktori i njihov utjecaj na opaženi mehanički odziv molekulskih kristala

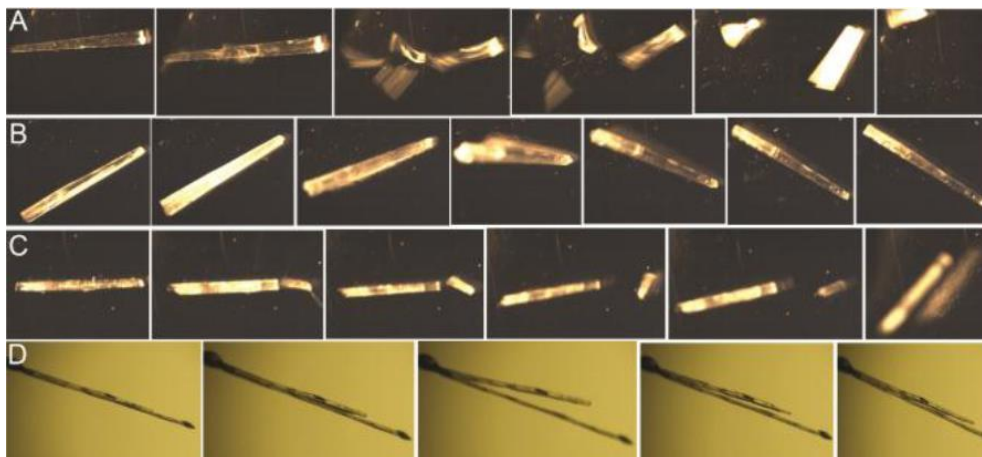
Regulirani mehanički odzivi odvijaju se sporom kinetikom i relativno su spori procesi koji se događaju istodobno ili slijede neposredno nakon primjene vanjskog podražaja. Spora relaksacija nakupljene napetosti pruža dovoljno vremena za pretvorbu energije vanjskog izvora u mehaničku energiju molekuskog kristala, te osigurava dovoljno vremena za reverzibilnost većine tih procesa. Pritom je opaženo da ne dolazi do dezintegracije, odnosno raspada kristala, a u deformiranom kristalu se ne opaža narušavanje njegove kristalne strukture, odnosno uređenosti dugog dometa.³ Tipični (regulirani) mehanički odzivi koji se javljaju su plastično ili elastično savijanje, rjeđe listanje i ekspanzija kristala, a mogu biti uzrokovani svjetlošću, toplinom, mehaničkom silom ili vlagom. Brzina procesa savijanja i njegova reverzibilnost najbolje su ilustrirani na primjeru amfipatskih kristala cikličkih derivata tetraetilen glikola koji se mogu reverzibilno savijati tijekom grijanja, odnosno hlađenja (slika 3).⁸



Slika 3. Reverzibilno savijanje jediničnih kristala a–g pri grijanju i g–l hlađenju (slika preuzeta iz rada T. Shima *et al.*, 2014)⁸

S druge strane, mehanički odzivi kristala određeni stohastičkim učincima događaju se brzom kinetikom. U tom slučaju, gotovo uvijek dolazi do anizotropne termičke ekspanzije zajedno sa strukturnim promjenama tijekom faznog prijelaza, koji doprinose nakupljanju velike količine naprezanja unutar kristala u vrlo kratkom vremenskom periodu. Relaksacija iz tako nastalog metastabilnog stanja iznenadna je i nepredvidiva. Često se opaža raspadanje samih kristala, a ono može biti dodatno popraćeno sekundarnim događajima raspada. Vanjskim podražajima potiče se dodatno stvaranje defekata (uz uobičajeno prisutne defekte) u kristalu te tijekom brze relaksacije dolazi do stvaranja pukotina ili pak oslobađanja akumulirane energije u vidu kinetičke energije koja pokreće gibanje kristala. Najčešći vanjski podražaji koji pokreću stohastičke efekte povezani su s izlaganjem kristala vidljivoj ili UV svjetlosti te zagrijavanjem kristala.⁷

Iako regulirani i stohastički efekti često isključuju jedni druge, u nekim slučajevima, kontrolom uvjeta, moguće je postići da kristal istog spoja, pokazuje i regulirane i stohastičke efekte (pri različitim uvjetima). Recimo, umjesto brzog, naglog i jednolikog grijanja kristala (uslijed kojeg kristal pokazuje odziv stohastičke prirode) može se primijeniti sporo i lokalizirano grijanje. Lokalizirano grijanje inducira lokalizirani fazni prijelaz u kristalu, dovoljno spor da se kristal može deformirati bez raspada nakon završetka zagrijavanja, odnosno kristal pokazuje odziv regulirane prirode. Takvo ponašanje pokazuje kristal 1,2,4,5-tetrabrombenzena. Ukoliko se kristal lokalizirano zagrijava točkastim izvorom grijanja, jedan dio kristala (na koji se primjenjuje toplinska energija) expandira se zbog mehaničkog naprezanja koje nastaje unutar kristala, što posljedično uzrokuje savijanje, odnosno rezultira laganom deformacijom kristala nalik gibanju bimetalne trake. Nakon što se dosegne prag maksimalnog naprezanja, odnosno temperatura se znatnije povisi, komponente nalik na bimetalnu traku se počnu međusobno odvajati jedna od druge u suprotnim smjerovima. Hlađenjem može doći do ponovnog spajanja komponenti (slika 4D).

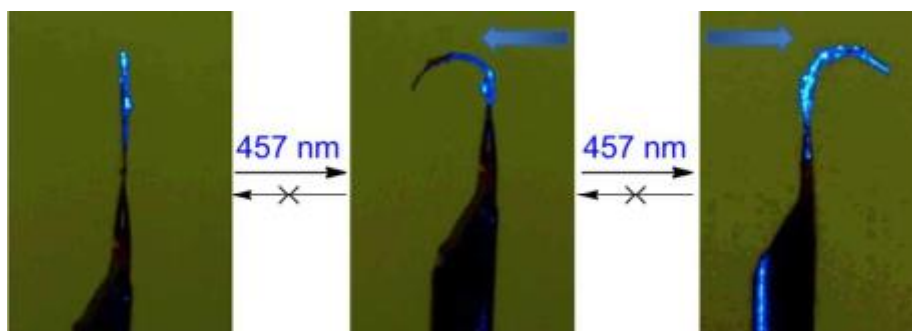


Slika 4. Mehanički odziv jediničnih kristala 1,2,4,5-tetrabrombenzena na toplinski vanjski podražaj; A) Raspad kristala B) i C) poskakivanje kristala D) Razdvajanje komponenti kristala (slika preuzeta iz rada S. C. Sahoo *et al.*, 2013)⁹

Kada se pak kristali 1,2,4,5-tetrabrombenzena zagriju naglo do temperature od 46 °C uočeno je da dolazi do brzog faznog prijelaza koji uzrokuje eksploziju ili poskakivanje molekulskih kristala (slika 4A–C).⁹

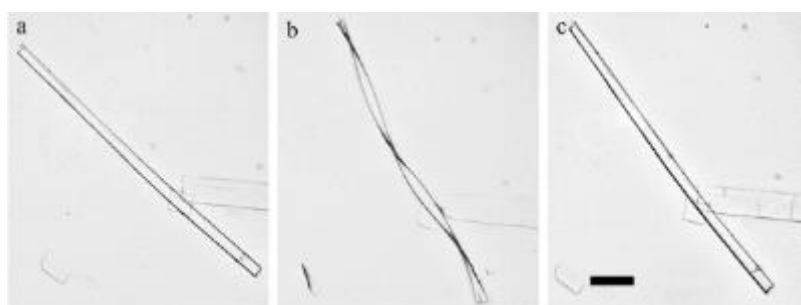
2.2.1. Mehanički odziv na primjenu svjetlosnog podražaja

Prvi uočeni mehanički efekti molekulskih kristala izazvani vanjskim podražajem bili su uočeni na primjenu svjetlosnog podražaja iako je njih, za razliku od efekata izazvanih mehaničkom silom, teže proučavati u kontroliranom okruženju, a time i teže kvantificirati. Unatoč tome, ovakvi mehanički efekti izazvali su velik interes nedavnih istraživanja molekulskih kristala i njihovih kemijskih reakcija. Na primjeru azobenzenskog kromofora istražena je ireverzibilna izomerizacija, odnosno pokazano je savijanje kristala potaknuto vidljivom svjetlošću. Sintetiziran je *cis*-oblik azobenzena, te je izoliran (njegov) kristal i podvrgnut plavoj vidljivoj svjetlosti valne duljine 457 nm. Podražaj vidljivom svjetlošću rezultirao je mehaničkim savijanjem kristala u smjeru od izvora svjetlosti i ireverzibilnu izomerizaciju u *trans*-izomer (slika 5). Ovakav fotomehanički učinak je nepovratan, što omogućuje bolju izolaciju produkata reakcije nego što je to bilo moguće otprije poznatim postupcima temeljenim na reverzibilnoj izomerizaciji.¹⁰



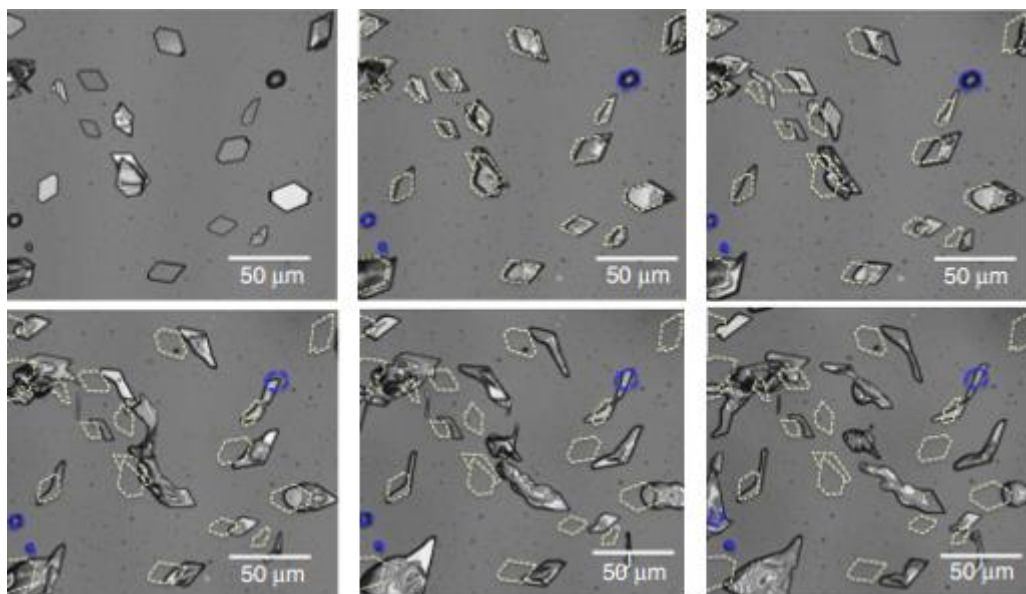
Slika 5. Ireverzibilno savijanje kristala derivata azobenzena potaknuto svjetlosnim podražajem (457 nm; strelicom na vrhu označen je smjer pružanja plave svjetlosti); slika preuzeta iz rada O. S. Bushuyev *et al.*, 2013 ¹⁰

Uočeno je da pod utjecajem svjetlosnog podražaja molekularni kristali mogu pokazati i mehanički efekt uvijanja u smjeru kazaljke na satu i smjeru suprotnom od kazaljke na satu.¹¹ Takvo uvijanje može biti ireverzibilno, ali i reverzibilno, odnosno može doći i do vraćanja kristala u prvobitni oblik nakon uklanjanja svjetlosnog podražaja. Efekt reverzibilnog uvijanja uočen je na primjeru 9-antracenkarkoboksilne kiseline, gdje se jedinični kristal uvijao pod utjecajem UV zračenja (slika 6.b) te se nakon prestanka izlaganja zračenju, nakon nekog vremena vratio u prvobitni oblik (slika 6.c). Također se na slici 6. može uočiti kako je kristal u donjem desnom kutu popucao pod utjecajem UV zračenja zbog veće debljine jediničnog kristala, što dokazuje kako je debljina kristala od ključne važnosti za ovakve mehaničke efekte.¹²



Slika 6. Uvijanje 9-antracenkarkoboksilne kiseline; a) prije UV zračenja, b) tijekom izlaganja UV zračenju, c) 9 minuta nakon izlaganja UV zračenju (slika preuzeta iz rada L. Zhu *et al.*, 2011) ¹²

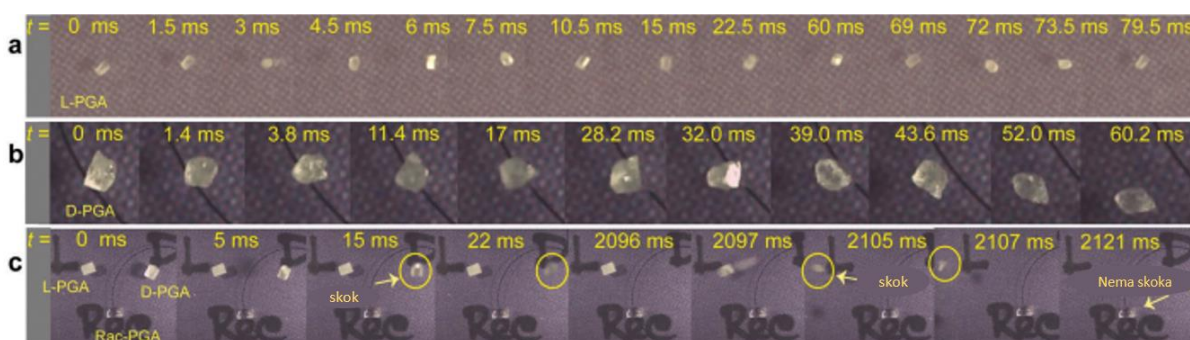
Reverzibilna izomerizacija se pak može koristiti i u svrhu izazivanja još jednog mehaničkog efekta, tzv. „puzanja“ (*engl.* crawling) molekulskih kristala. Naime, pokazalo se da obasjavanje jediničnih kristala 3,3'-dimetilazobenzena (postavljenih na staklenu podlogu) s jedne strane ultraljubičastim zračenjem, a s druge strane vidljivom svjetlošću rezultira usmjerenim gibanjem kristala u smjeru prema izvoru vidljivog zračenja. To usmjereni gibanje kristala nazvano je „puzanje“ molekulskih kristala. Dvije korištene valne duljine zračenja odgovaraju valnim duljinama koje induciraju izomerizaciju *trans*-izomera u *cis*-izomer (UV zračenje), odnosno izomerizaciju *cis*-izomera u *trans*-izomer (VIS zračenje). Također se smatra da promjena uzorkovana ultraljubičastim zračenjem zapravo odgovara djelomičnom prelasku molekulskog kristala iz čvrstog u tekuće stanje tijekom fazne transformacije, odnosno izomerizacije u *cis*-izomer, dok vidljivo zračenje uzrokuje ponovnu kristalizaciju tijekom prelaska u *trans*-izomer što u konačnici na makroskopskoj razini izgleda kao translacijsko pomicanje kristala po staklenoj podlozi (slika 7).¹³



Slika 7. Svjetlošću potaknuto gibanje kristala 3,3'-dimetilazobenzena (slika preuzeta iz rada E. Uchida *et al.*, 2015)¹³

2.2.2. Mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja

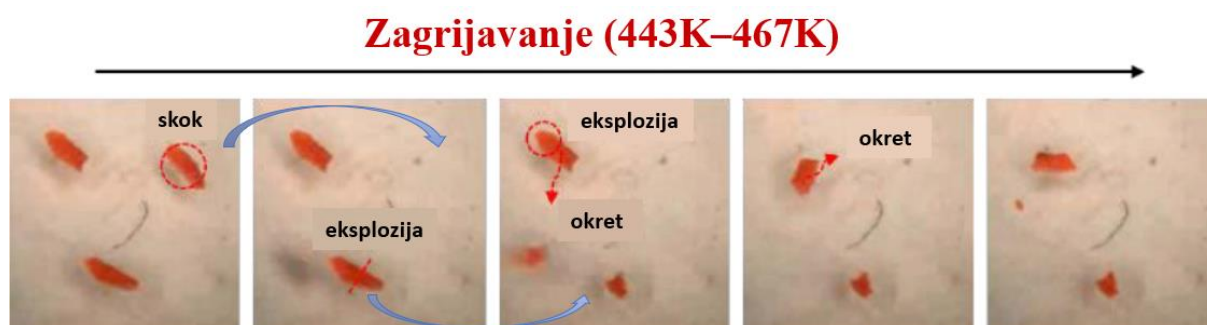
Molekulski kristali koji pokazuju mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja od vrlo su velikog značaja jer daju uvid u neke mehaničke efekte koje je vrlo teško postići bilo kojim drugim načinom vanjskog podražaja. Neki od proučavanih molekulskih kristala mogu se kretati nekoliko desetaka centimetara pa sve do jednog metra. Ova impresivna pokretljivost postiže se okretanjem ili skakanjem kristala, koje može nastati uz odvajanje krhotina početnog kristala ili čak eksplozije.⁷ Mehanički odziv skakanja kristala, postignut zagrijavanjem, pokazuju kristali kiralnog spoja, piroglutaminske kiseline, koji mogu skočiti do nekoliko milimetara. Uočeno je da zagrijavanjem dolazi do faznog prijelaza (slika 8).¹⁴



Slika 8. Kiralni kristali piroglutaminske kiseline (PGA) koji skaču na primjenu vanjskog toplinskog podražaja; a) skokovi L-PGA b) skokovi D-PGA c) usporedba s racemičnim kristalom PGA (slika preuzeta i prilagođena iz rada M. K. Panda *et al.*, 2015)¹⁴

Kada se zagrijavaju, enantiomerno čisti kristali L- i D-piroglutaminske kiseline sposobni su ponavljati ovakve skokove koji se događaju zbog brzog oslobađanja energije uslijed relaksacije napetosti uzrokovane toplinom potaknutim faznim prijelazom. Pokazano je daje racemat mehanički inaktivan. Suprotno drugim sličnim materijalima, gdje je ovakav učinak popraćen eksplozijom kristala uslijed izbacivanja krhotina (tj. propadanjem materijala), kiralni kristali piroglutaminske kiseline reagiraju na unutarnje strukturno naprezanje vrlo nepredviđeno, ali mogu opetovano izvoditi ovakve efekte bez propadanja materijala.¹⁴ Ovakav sustav daje izvrstan primjer za razumijevanje odnosa između makroskopskih promjena i molekulskih perturbacija.

Međutim u nekim slučajevima nakupljeno naprezanje uzrokovano vanjskim podražajem, koje se razvija unutar kristala, dovoljno je veliko da pokrene eksploziju samog kristala ili raspršivanje njegovih krhotina. Takav mehanički odziv kristala teško je kontrolirati i ovisi o mnogo faktora kao što su volumen i poprečni presjek kristala, plohe kristala na kojoj kristal leži, jakosti međumolekulskih interakcija i slično.⁷ U nedavnom radu Martinha i suradnika opisan je kristalni sustav u kojem se tijekom zagrijavanja jedinična ćelija kristala mijenja dok simetrija kristala ostaje očuvana. To potiče snažne eksplozije pri čemu se kristali raspadaju na komadiće. S druge strane ako je akumulirana energija nedovoljna da kristalni eksplodiraju, jednostavno se raspadnu.¹⁵ Da je proučavanje i kvantifikacija ovakvih efekata izuzetno komplicirana, pokazano je i na primjeru spojeva diketopirolopirola koji su zagrijavani na staklenoj podlozi te su isti kristali pokazali dvojak mehanički odziv, i skakanje i eksploziju (slika 9). Pri nižim temperaturama kristali prvo poskakuju po podlozi, zatim dolazi do eksplozije većeg kristala na dva manja komadića, te potom slijedi eksplozija i poskakivanje manjeg kristala.¹⁶

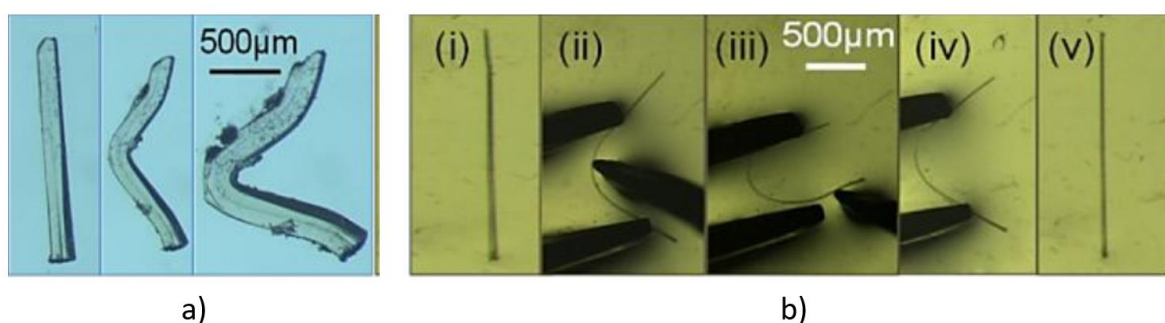


Slika 9. Mehanički odziv molekularnih kristala diketopirolopirola uz kontinuirano zagrijavanje od 443K do 467 K (slika preuzeta i prilagođena iz rada H.-S. Soo *et al.*, 2018)¹⁶

2.2.3. Mehanički odziv na primjenu mehaničke sile

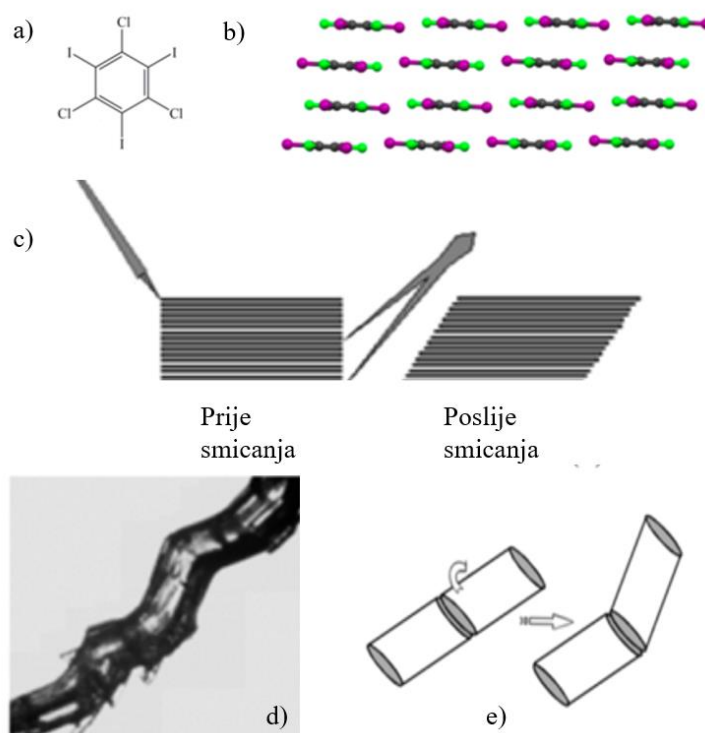
Mehanički podražaj je uobičajen, ako ne i najčešći, podražaj u prirodi te je stoga važno razumjeti utjecaj mehanički izazvanog naprezanja u molekulskim kristalima. Dugo se smatralo, a i pokazalo da većina molekulskih kristala vrlo lako puca pod utjecajem čak i neznatne vanjske mehaničke sile, pošto ona ne mijenja samo njihov vanjski oblik već i unutrašnju, molekulsku i kristalnu strukturu. Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na stupanj savitljivosti kristala su dimenzije, a posebno debljina kristala, odnosno plohe kristala na koju se primjenjuje vanjska mehanička sila. Primijećeno je da su debljina kristala i stupanj savitljivosti kristala obrnuto proporcionalni.¹⁷

Do sad je opaženo da je najčešći mehanički odziv do kojeg dolazi prilikom primjene vanjske mehaničke sile na kristal savijanje za koje je uočeno da može biti plastično (slika 10.a)) ili elastično (slika 10.b)).¹⁸ Plastična savitljivost podrazumijeva ireverzibilnu deformaciju kristala, odnosno kristal se uslijed primjene mehaničke sile savija i ostaje trajno savijen čak i nakon prestanka primjene mehaničke sile. S druge strane, elastično savijanje karakterizira relaksacija u prvobitni oblik nakon otklanjanja vanjske mehaničke sile. Na primjeru 2-(metiltio)nikotinske kiseline pokazano je da mehaničko savijanje ostavlja trajnu, nepovratnu deformaciju u kristalu. Na kristalu dolazi do uočljive promjene kuteva između ploha kristala kako bi se zadržao konstantan volumen kristala. Također pri takvom savijanju unutarnji i vanjski luk kristala ostaje gotovo identičan kao i njegova debljina. Kod elastičnog savijanja dolazi do produljenja međumolekulskih interakcija u vanjskom luku, dok se one u unutarnjem luku skraćuju. Tijekom elastičnog savijanja događaju se vrlo male molekulske promjene, te je kod kristala koji pokazuju elastičan mehanički odziv struktura isprepletana s mnoštvom slabih i disperzivnih interakcija što omogućava gotovo potpunu reverzibilnost procesa i vraćanje kristala u gotovo identičan oblik kao i prije savijanja.¹⁹



Slika 10. a) plastično savijanje, b) elastično savijanje (slika preuzeta iz rada R. Devarapalli *et al.*, 2019)¹⁸

Uz plastično savijanje postoji još jedan ireverzibilan proces koji se događa prilikom primjene vanjske mehaničke sile, a to je smicanje slojeva u molekulskim kristalima. Kod takvih molekulskih kristala vrlo je važna slojevita struktura, međutim njezina prisutnosti nije dovoljan uvjet da bi došlo do smicanja susjednih domena u kristalu. Naime, nužno je da se vanjska mehanička sila primjenjuje okomito u odnosu na interakcije među slojevima kristala kako bi došlo do smicanja (slika 11).⁴



Slika 11. a) i b) struktura 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena c) shema smicanja planarnih slojeva pri mehaničkom podražaju d) višestruko smicanje kristala e) smicanje kristala pod kutom od 60° (slika preuzeta i prilagođena iz rada S. Saha *et al.*, 2018)⁴

Promatranjem strukturnih značajki kristala dinamičnih organskih spojeva definiran je skup smjernica, koje omogućuju predviđanje određenog mehaničkog odziva s obzirom na strukturne karakteristike pojedinog spoja (Tablica 1).

Tablica 1. Korelacija strukture i svojstva za različite mehaničke reakcije organskih molekularnih kristala⁴

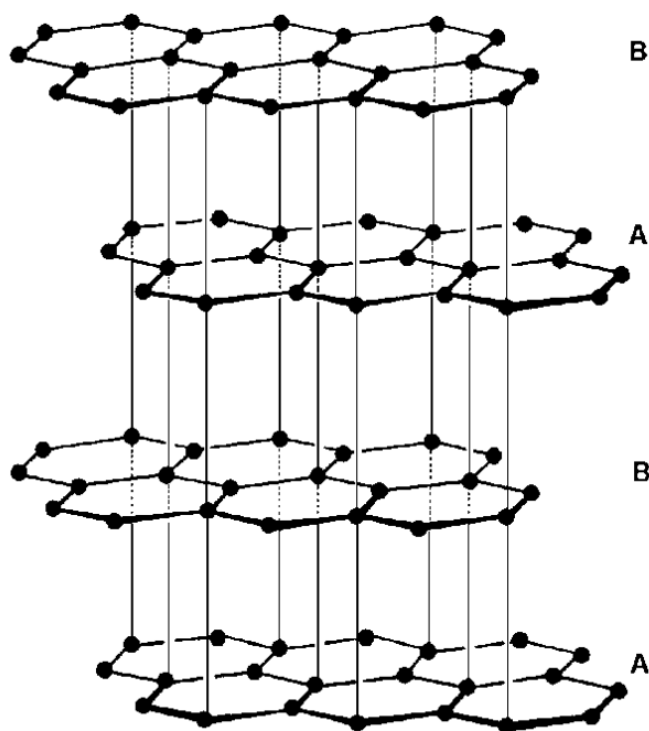
Tip mehaničkog odziva	Karakteristike strukture
Smicanje	<ul style="list-style-type: none"> • Anizotropna kristalna struktura (većinom s jakim interakcijama u dva smjera i slabim interakcijama u trećem smjeru) • Jače interakcije unutar jednog sloja nego između slojeva • Pomicanje slojeva u smjeru okomitom na smjer interakcija među slojevima
Plastično savijanje	<ul style="list-style-type: none"> • Stupčasto kristalno pakiranje • Anizotropna kristalna struktura (jake interakcije u jednom smjeru, dok su u druga dva smjera slabe) • Ireverzibilno pomicanje molekula paralelno sa stupčastim pakiranjem
Elastično savijanje	<ul style="list-style-type: none"> • Isprepletana, ali ne potpuno kruta kristalna struktura • Gotovo izotropno molekulsko pakiranje u okomitim smjerovima • Prisutnost slabih interakcija; podliježu mehaničkoj sili bez trajne promjene u molekulskoj strukturi • Reverzibilno kretanje paralelnih domena koje uzorkuje promjene u međumolekulskim udaljenostima od vanjskog do unutarnjeg luka
Pucanje	<ul style="list-style-type: none"> • Odsutnost slojevite anizotropne strukture • Prisutnost rigidne strukture • Odsutnost kliznih ravnina

Opisani mehanički efekti koji se uočavaju na makroskopskoj razini posljedica su strukturnih promjena koje se događaju unutar molekulske strukture potaknute vanjskim podražajem. Međutim, postoje i slični mehanički efekti koji se događaju u kristalima uslijed dehidracije ili ispuštanja plinovitih produkata iz kristala te kod klasifikacije takvih mehaničkih efekata valja biti izrazito oprezan iz razloga što u tim procesima dolazi do znatnije promjene u strukturi polaznih spojeva gdje nije moguće sa sigurnošću utvrditi zbog čega je došlo do opaženog mehaničkog odziva.

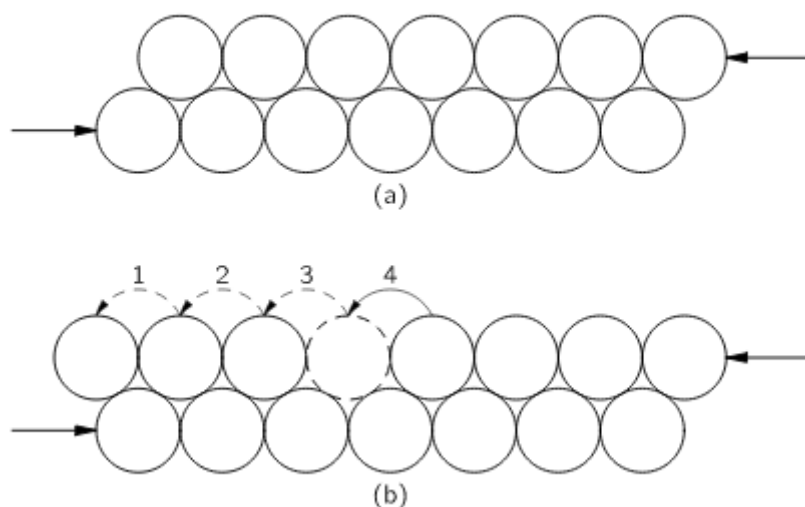
2.3. Povezanost strukture i mehaničkih svojstava

Povezanost molekulske strukture i mehaničkih svojstava ključno je u razumijevanju odziva ovakvih materijala kako bi se oni mogli potencijalno iskoristiti u raznim industrijama. Iako je istraživanje mehaničkih svojstava predmet od značajnog interesa, još uvijek je povezanost molekulske strukture i mehaničkih svojstava poprilično neistraženo područje i tek se posljednjih godina počelo intenzivnije istraživati. S druge strane, veza između strukture i mehaničkih svojstava kod drugih vrsta materijala, kao što su metali ili keramika, daleko su bolje istraženi te se zato još uvijek znatno više primjenjuju u industriji. Unatoč tome, mehanički odziv molekulskih kristala u nekim aspektima ipak nalikuje odzivu pojedinih poznatih vrsta anorganskih kristala, kao što su grafit, cink, bakar i slično, te se takva sličnosti između tih materijala i molekulskih kristala može iskoristiti za razumijevanje istovrsnog mehaničkog ponašanja.²⁰

Sile koje povezuju atome u molekule, odnosno molekule u kristalne krutine najčešće su elektrostatske prirode i mogu se, u najširem smislu, nazvati kemijskim vezama.²¹ Postoji više vrsta kemijskih veza, a svaki tip karakteriziran je specifičnom usmjerenošću i jakošću, te je stoga struktura u velikoj mjeri ta koja je odgovorna za većinu fizikalnih i kemijskih svojstava materijala pri danoj temperaturi. Ponajprije treba opisati razne materijale koji imaju slojevite strukture s jakim vezama unutar slojeva i slabim van der Waalsovima interakcijama između slojeva, kako bi se mogla povući paralela s nekim nedavno proučavanim dinamičnim molekulskim kristalima organskih i metalo-organskih spojeva. Lomovi kristala slojevitih struktura u različitim materijalima općenito nastaju kidanjem metalnih, ionskih, kovalentnih, vodikovih i/ili van der Waalsovih interakcija, dok je slaganje slojeva u većini slučajeva vrlo jednostavno zbog malog broja mogućnosti koje postoje za raspoređivanje molekula/atoma u strukturi.²² Najčešća primjena takvih materijala upravo proizlazi iz činjenice da su interakcije među slojevima vrlo slabe, te se zato lako kidaju i moguće je javljanje klizanja među slojevima ili varijacija u sloju. Dobro poznat primjer ovakvih vrsta spojeva je grafit – klasičan kovalentni spoj ugljika s karakterističnom slojevitom strukturom gdje su za nastajanje slojeva odgovorne sp^2 orbitale (slika 12). Zbog slabih interakcija među slojevima i strukturnog rasporeda koji omogućuje „rasipanje“ slojeva, grafit se lako raslojava i upravo se iz tog razloga često koristi kao mazivo ili materijal za izradu grafitnih olovaka koje se koriste za pisanje.

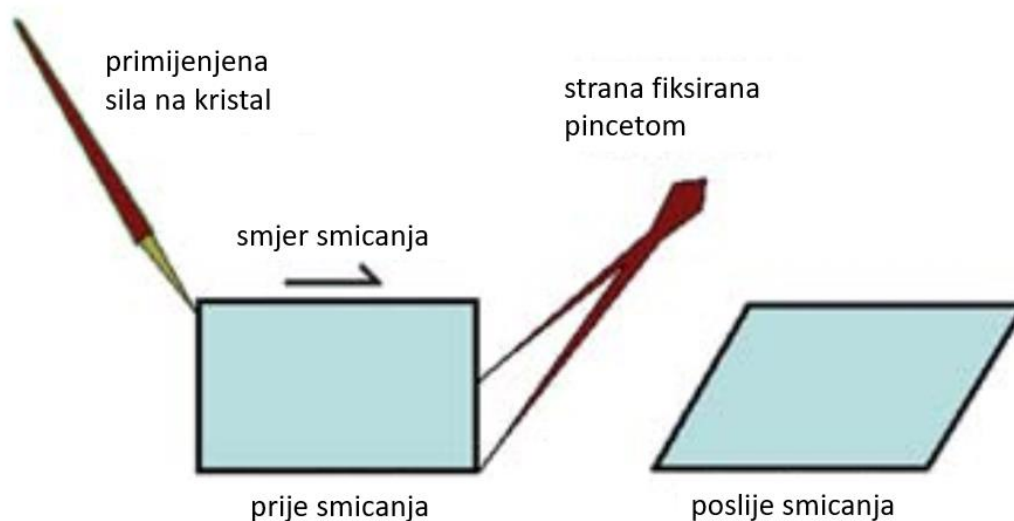
Slika 12. Slojevita struktura heksagonskog grafita¹⁸

Mehaničko smicanje je proces koji se događa ako su dva sloja kristala podvrgnuta naprezanju koje je jače od jakosti interakcija među slojevima, a nakon što je sila jednom dovoljno jaka da pokrene cijeli proces, on se nastavlja vrlo brzo. Takvo smicanje slojeva uočava se i kod metala, jer je lako smicati jedan sloj metala preko drugog sloja, a općenito je uočeno da je takvo smicanje povezano s prisutnošću nespecifičnih interakcija u kristalima. Predloženi mehanizam smicanja je takav da se samo jedan atom kreće u nekom datom trenutku, dok se prazan prostor, nastao između dva atoma, brzo popunjava kako bi se cijeli drugi sloj pomaknuo preko atomskog razmaka (slika 13). Popunjavanje te nastale praznine „klizanjem“ je preferirano zbog toga što je potrebno puno manje energije da bi se pomaknuo jedan po jedan atom preko „izbočina“ drugih atoma, nego da se odjednom „pogura“ cijeli red atoma. U realnim sustavima, klizanje odnosno smicanje će se ponavljati u jednoj ravnini, a zatim će prijeći i na ostale ravnine u tom sustavu.^{20,23}



Slika 13. Mehaničko smicanje u metalnim kristalima; (a) dva sloja kristala po utjecajem vanjske mehaničke sile; (b) uzastopno klizanje atoma u procesu smicanja²³

Sličan fenomen koji je opažen na kristalima metala, vidljiv je i u nekim molekulskim kristalima slojevitih struktura, a posebno je objašnjen na primjeru 1,3,5-triklor-2,4,6-trijodbenzena, gdje su molekule u njegovoj kristalnoj strukturi raspoređene u slojevima te je svaki sljedeći sloj gotovo paralelan onom prethodnom. Interakcije koje se nalaze unutar jednog sloja su jake, dok su interakcije između slojeva relativno slabe i nespecifične, te takav kristal može biti podvrgnut deformaciji (smicanju) kada se kristal potiskuje sa suprotnih strana, u smjeru gotovo paralelnom sa slojevima u kristalnoj strukturi (u ovom slučaju, okomito na dužinu samog kristala). Ako se pak kristal pokuša deformirati duž drugih smjerova, on će preferirano puknuti, ne dopuštajući remećenje slojevite strukture kristala.

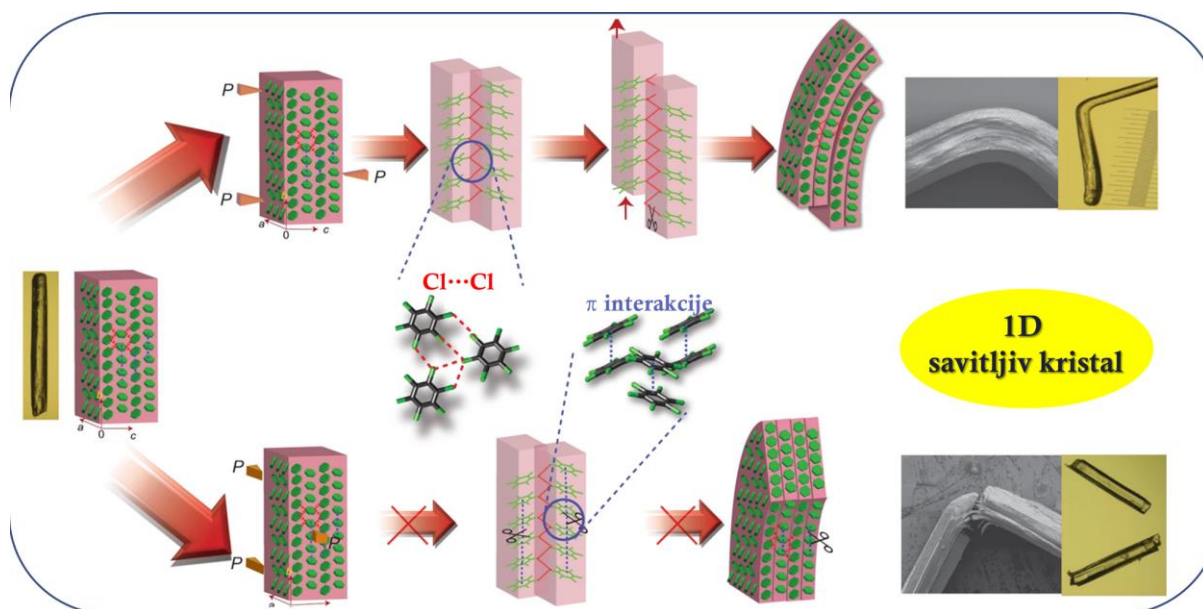


Slika 14. Mehaničko smicanje slojeva u kristalu 1,3,5-trikloro-2,4,6-trijodobenzenu (slika prilagođena po uzoru sliku 3. u radu C. M. Reddy *et al.*, 2006)²⁴

Slično 1,3,5-trikloro-2,4,6-trijodobenzenu, njegovi odgovarajući halogeni i/ili metilenski derivati (npr. 1,3,5-trijod-2,4,6-trimetilbenzen ili 1,3,5-tribrom-2,4,6-trimetilbenzen) također imaju slojevitú strukturu i pokazuju slične efekte smicanja, dok njihov monoklinski polimorf 1,3,5-tribrom-2,4,6-trijodobenzen, ima neuređenu valovitu strukturu sloja i ne pokazuje efekte smicanja na primjenu vanjske mehaničke sile.²⁴ Iz navedenog se može zaključiti da je nužan uvjet za smicanje prisutnost slojevite strukture s jakim interakcijama unutar ravnine, odnosno unutar sloja kristala i slabim, nespecifičnim interakcijama među slojevima kristala.

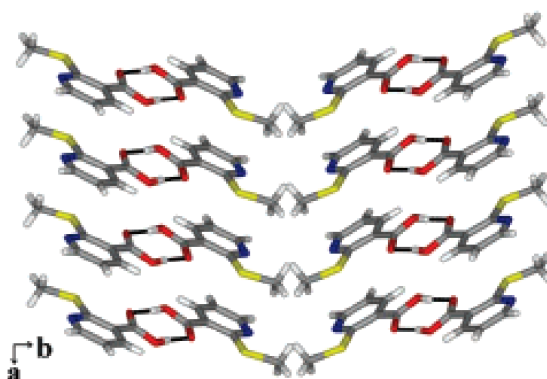
Drugi važan mehanički efekt koji pokazuju molekularni kristali jest mehanički izazvano savijanje, efekt koji je prvi puta uočen na jediničnim kristalima heksaklorbenzena.^{25,26} Kristalno pakiranje heksaklorbenzena je anizotropno, odnosno jakost interakcija nije jednaka u svim smjerovima te je kristalno pakiranje uređeno na način da se jake i slabe interakcije pojavljuju u gotovo okomitim smjerovima. Kristali heksaklorbenzena daju plastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile, no uočeno je da je par kristalnih ploha na koje se primjenjuje mehanička sila od iznimne važnosti. Plastična savitljivost opaža se ukoliko se mehanička sila primjenjuje u smjeru koji uslijed savijanja omogućuje kidanje i reorganizaciju Cl...Cl interakcija koje se ostvaruju između slojeva naslaganih heksaklorbenzenskih prstenova povezanih jakim π -intrekcijama, odnosno, dolazi do klizanja slojeva (slika 15, gore). Ukoliko se mehanički podražaj primjenjuje na smjer okomit prethodnom (na drugi par dominantnih kristalnih ploha) dolazi do pucanja kristala jer, da bi se omogućilo savijanje kristala, trebalo bi

doći do kidanja jakih π -interakcija (slika 15, dolje). S obzirom da se kristal heksaklorbenzena savija samo kad se mehanička sila primjeni na jedan par kristalnih ploha, može se reći da su ti kristali savitljivi u jednom smjeru (slika 15).



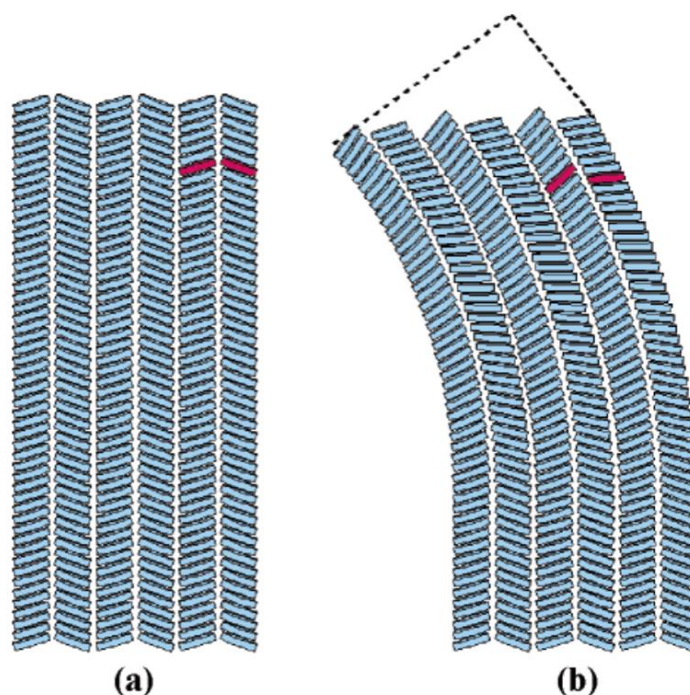
Slika 15. Kristali heksaklorbenzena savitljivi u jednom smjeru

Slično ponašanje, ali i model savijanja koji objašnjava povezanost mehaničkog ponašanja kristala s njegovom strukturom uočen je na primjeru 2-(metiltio)nikotinske kiseline (slika 16). U kristalnoj strukturi gotovo planarne molekule stvaraju centrosimetrične dimere putem jakih vodikovih veza ostvarenih preko hidroksilnih skupina ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$), a dimeri se slažu duž kratke osi. U drugim smjerovima dominantno su prisutne $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ interakcije, te susjedni dimeri ostvaruju kontakte putem $\text{Me}\cdots\text{Me}$ interakcija. U toj strukturi aromatske π -interakcije znatno su jače od $\text{Me}\cdots\text{Me}$ interakcija, koje su u odnosu na π -interakcije raspoređene u gotovo okomitom smjeru.



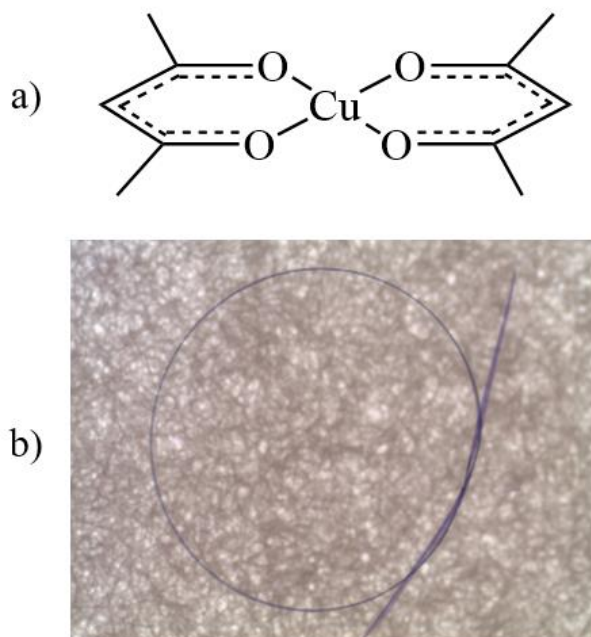
Slika 16. Slaganje dimera 2-(metiltio)nikotinske kiseline duž najduže osi kristala (slika preuzeta iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2006)²⁶

Primjena vanjske mehaničke sile na kristal tada dovodi do reorijentacije molekula u savijenom kristalu, te se kao posljedica savijanja javlja promjena kutova između građevnih jedinki u samoj strukturi kristala, a koja se na makroskopskoj razini očituje posmakom slojeva što rezultira promjenom kuta na krajevima savijenog kristala (slika 17). Slični pokusi savijanja bili su ponovljeni i na drugim parovima kristalnih ploha te su rezultirali lomom kristala, što pruža jasne dokaze o njegovom anizotropnom kristalnom pakiranju koje je važno za ovu vrstu mehanički izazvanog odziva kristala.^{25, 26}



Slika 17. a) nedeformirani kristal, b) deformirani kristal; diskovi označeni crveno prikazuju promjenu relativnih položaja molekula kao posljedicu plastičnog savijanja kristala (bijeli prostori između redova predstavljaju područja najslabijih interakcija, odnosno ravnine klizanja); slika preuzeta iz rada C. M. Reddy *et al.*, 2006²⁶

Fenomen savijanja kristala većinom je proučavan na organskim sustavima, te su se tek nedavno pojavila istraživanja na metalo-organskim sustavima što omogućuje pristup brojnim svojstvima koja često u organskoj sredini nije moguće postići. U jednom su radu opisani izrazito elastični kristali koordinacijskog spoja bakrova(II) acetilacetona koji su se mogli smotati u kružne omče (slika 18) te je također pokazano da se uslijed deformacije molekule u kristalnoj strukturi reverzibilno rotiraju i reorijentiraju kako bi omogućile mehaničku kompresiju i ekspanziju potrebnu za elastičnost, a da istodobno zadrže integritet kristalne strukture.²⁷



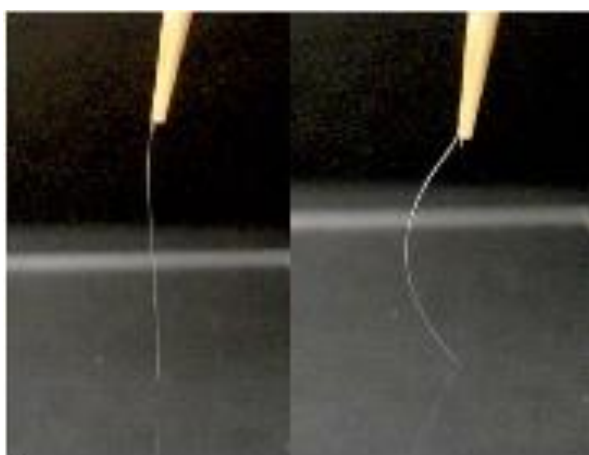
Slika 18. Elastični kristali bakrova(II) acetilacetona (slika preuzeta iz rada A. Worthy *et al.*, 2018)²⁷

Jedan od prvih primjera elastično savitljivih metalo-organskih spojeva jesu upravo jednodimenzijski koordinacijski polimeri kadmija(II). Na primjeru tih spojeva pokazano je da se stupanj elastičnosti kristala može i kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena. Sintetizirana je serija koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s halopirazinskim ligandima, koji su se međusobno razlikovali po halogenidnom ionu u premoštenju između dva metalna centra i halogenom supstituentu na pirazinskom prstenu. Uvođenjem malih strukturnih promjena posljedično se utječe na jakost međumolekulskih interakcija koje pak diktiraju stupanj elastične savitljivosti priređenih spojeva. Također, pokazano je da svi kristali imaju podjednako kristalno pakiranje (interakcije jednake jakosti i geometrije) u dva moguća smjera savijanja, te stoga daju elastičan odziv bez obzira na koji par kristalnih ploha se mehanička sila primjenjuje, što ih čini „dvodimenzijski“ savitljivim kristalima, tj. savitljivim u dva smjera.²⁸

2.4. Primjena dinamičnih kristala

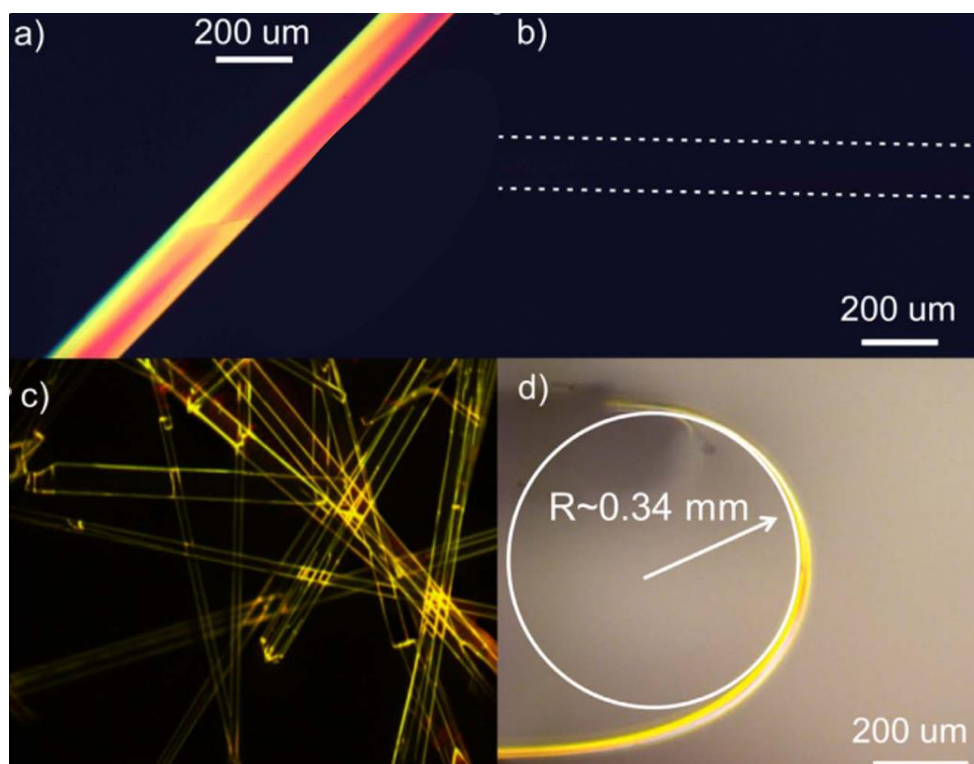
Nažalost, slaba sposobnost obrade, a osobito izražena krhkost i krtost obično su glavne zapreke primjeni molekulskih kristala u industriji.²⁹ Međutim, istraživanje mehaničkih svojstava molekulskih kristala pokazalo je da određeni kristali mogu biti izuzetno prilagodljivi na mehanički podražaj te da imaju svojstva poput elastičnosti i plastičnosti koja su usporediva s onima metalurških vodiča. Unatoč nedostacima, molekulski kristali sada se razvijaju kao materijal za elektroniku,³⁰ robotiku,³¹ pametne materijale³² i optoelektroniku. Najnovija istraživanja opisala su njihovu implementaciju u integriranim nanokrugovima, iako su istraživanja ograničena samo na primjenu elastičnih kristala.³³

Fleksibilni organski materijali koji posjeduju korisna električna svojstva, kao što je feroelektričnost, od presudne su važnosti za dizajn električnih uređaja. Budući da su i fleksibilnost i feroelektričnost iznimno rijetka svojstva, njihova kombinacija u jednom kristalnom materijalu popriličan je izazov. Međutim, pokazalo se da su kristali trisupstituiranih haloimidazola, upravo takva vrsta materijala. Oni ne samo da pokazuju feroelektričnost nego i daju kontroliran mehanički odziv, uslijed kojeg dolazi do kidanja slabih halogenskih veza između građevnih jedinica u kristalu (slika 19). Na takav način omogućena je primjena jednog jedinstvenog i vrlo poželjnog svojstva, feroelektričnosti materijala, koja ostaje održana čak i nakon savijanja kristala.³⁰ Zbog velike relativne dielektrične permitivnosti, feroelektrici nalaze mnoge primjene, posebno u industriji elektroničkih uređaja, npr. za izradu malih keramičkih električnih kondenzatora velikih električnih kapaciteta.



Slika 19. Igličasti kristali trisupstituiranih haloimidazola i njihova elastična svojstva (slika preuzeta iz rada M. Owczarek *et al.*, 2016)³⁰

Fleksibilni organski kristali našli su svoju primjenu i kao materijali za tranzistore. Naime, sintetizirani su jedinični kristali 1,4-bis(5-heksil-2,2-bitiofen-5-il)benzena, koji su se pokazali iznimno fleksibilnima, ali uz to pokazuju poluvodičko ponašanje i luminescenciju, što su pokazatelji dobrih svojstava za korištenje u optoelektričnom uređajima.³⁴

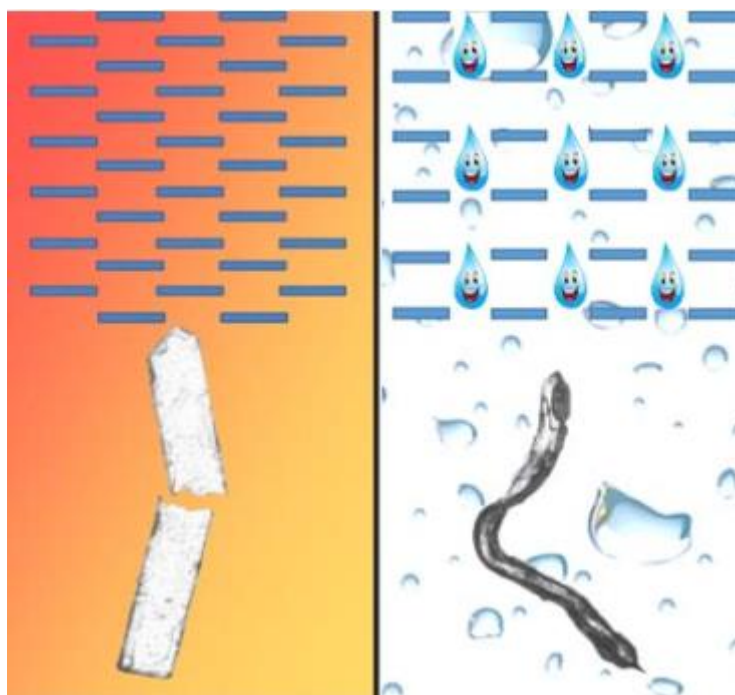


Slika 20. Optička karakterizacija monokristala. Slika kristala u propuštenoj svjetlosti kroz ukrižene polarizatore orijentirane pod 45° (a) i 90° (b) u odnosu na podlogu, pod UV zračenjem od 405 nm (c), te savijanja pri radijusu od 0,34 mm (d); slika preuzeta iz rada M. S. Kazantsev *et al.*, 2017³⁴

Opaženo je da intenzitet luminescencije kristala ostaje isti čak i nakon savijanja kristala više puta, dok se električna pokretljivost smanjuje. Izuzetna prednost ovih kristala je njihova velika fleksibilnost koja bi mogla biti posljedica slabih interakcija između slojeva koji, zahvaljujući tome, mogu lako kliziti usred naprezanja izazvanog vanjskom mehaničkom silom.³⁴

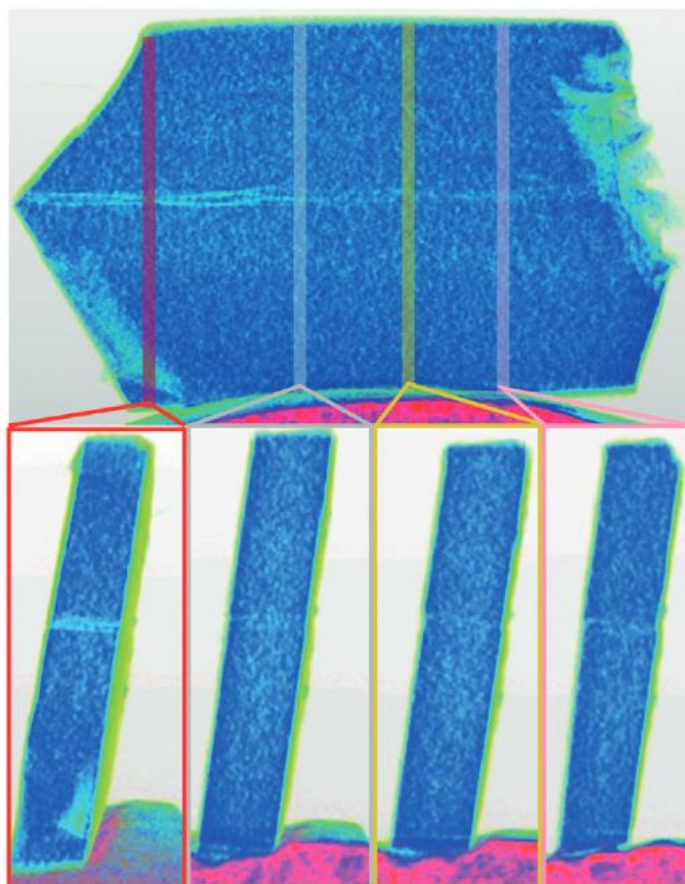
Unatoč brojnim potencijalnim primjenama u izradi različitih elektroničkih komponenti postoji i potencijal za primjenu ovih kristala u farmaceutske svrhe gdje su potrebna dobra mehanička svojstva za proizvodnju farmaceutski relevantnih tvari. Hidratni oblici dva antikonvulzivna zwitterionska lijeka, Pregabalina i Gabapentina, dva su primjera kristalnih materijala koji pokazuju plastični mehaničkog odziva. Direktna usporedba ovih struktura s njihovim bezvodnim ekvivalentima, koji su krhki, pokazuju da je prisutnost vode u kristalnoj

strukturi ključna za njihov plastični mehanički odziv, dok je pakiranje molekula i anizotropni raspored jakih i slabih interakcija u kristalnom pakiranju od manje važnosti. Pregabalin i Gabapentin biološki su aktivne aminokiseline, te bi stoga njihovo svojstvo fleksibilnosti bilo izrazito primjenjivo za široku klasu lijekova te njihovo potencijalno lakše pakiranje („tabletiranje“), a time i nižu cijenu.³⁵



Slika 21. Shematski prikaz strukture Pregabalina i Gabapentina (lijevo - bezvodni oblik, desno - hidratni oblik); slika preuzeta iz rada U. B. R. Khandavilli *et al.*, 2019³⁵

Uvijek kada se govori o materijalima javlja se jedan gotovo neizbježan problem, a to je trošenje samog materijala, odnosno njegova izloženost i sklonost mehaničkim oštećenjima, lomovima, pucanju i slično. Da bi se taj problem riješio razvijeni su kristalni materijali koji su sposobni samostalno se popraviti ili oporaviti se od nanesenih oštećenja. Prvi dokazi o kristalima koji sami popravljaju oštećenja uočeni su na primjeru dipirazoltiourea disulfidima, čijim je istraživanjem utvrđeno da je moguć stupanj popravka (tzv. zacijeljivanja) od čak 6,7%, što je pokazatelj da se svojstva samozacjeljivanja mogu proširiti s dosada poznatih mezofaznih materijala i na područje kemije čvrstog stanja.³¹ Takva svojstva molekulskih kristala omogućuju njihovu primjenu u sintezi novih pametnih materijala koji bi kada se jednom sintetiziraju, morali samo povremeno popravljati i mijenjati, te bi uz to ostavljali puno prostora za njihovo ponovno korištenje, odnosno recikliranje.



Slika 22. Presjek samozacjeljujućeg kristala dipirazoltiourea disulfida; presjeci prikazuju nestanak pukotine u smjeru s desna nalijevo (slika preuzeta iz rada P. Commins *et al.*, 2016)³¹

Ipak, prije nego što su svojstva ovih materijala posve razjašnjena, potrebno je bolje razumijevanje njihovih molekulskih procesa za njihovu upotrebu. Neki od trenutnih pravaca za razvoj temelje se na razvijanju pouzdanih matematičkih modela i korištenju računalnih pristupa kako bi se klasificirali i kvantificirali navedeni procesi te povezali s makroskopskim opažanjima. Primjena ovakvih fleksibilnih, dinamičnih kristala tek je nedavno počela dobivati na važnosti i njihovi svi mogući načini primjene tek trebaju biti otkriveni, ali jasno je da pokazuju veliki potencijal za daljnja istraživanja, ne samo u kemiji materijala, već i u drugim znanostima kao što su znanost o polimerima, farmaceutska industrija, biofizika te možda i potpuni zaokret u shvaćanju kemije čvrstog stanja.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, 1989, Amsterdam
2. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342.
3. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12400.
4. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957-2967.
5. L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254.
6. *Izveštaj Izvršnog odbora za 1991. godinu*, Međunarodna kristalografska unija, *Acta Cryst.*, 1992
7. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941-13954.
8. T. Shima, T. Muraoka, N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Kobayashi, K. Kinbara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7173–7178.
9. S. C. Sahoo, S. B. Sinha, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, A. F. Dericoglu, C. M. Reddy, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 13843–13850.
10. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556-12559.
11. D. Kitagawa, H. Nishi and S. Kobatake, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 9320–9322.
12. L. Zhu, R. O. Al-Kaysi and C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12569–12575.
13. E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Chem.* **6** (2015) 7310.
14. M. K. Panda, T. Runčevski, A. Husain, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 1895–1902.
15. A. I. Vicente, A. Joseph, L. P. Ferreira, M. de Deus Carvalho, V. H. N. Rodrigues, M. Dutine, H. P. Diogo, M. E. M. da Piedade, M. J. Calhorda, P. N. Martinho, *Chem. Sci.* **7** (2016) 4251–4258.
16. H.-S. Soo, T. Minami, T. Jindo, S. Matsumoto, *CrystEngComm* **20** (2018) 5317-5320.

17. D. Kitagawa, S. Kobatake, *Photochem. Photobiol. Sci.* **13** (2014) 764–769.
18. R. Devarapalli, S. B. Kadambi, C.-T. Chen, G. R. Krishna, B. Kammari, M. J. Buehler, U. Ramamurthy, C. M. Reddy, *Chem. Mater.* **31** (2019) 1391-1402.
19. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. Gunguly, G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9912-9921.
20. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **12** (2010) 2296-2314.
21. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecular Crystals*, Cornell University Press, Ithaca, 1939.
22. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Claredon Press, Oxford, 1984.
23. R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, California, 1964., str. 30
24. C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem.–Eur. J.* **12** (2006) 2222-2234.
25. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945-3947.
26. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 2720-2731.
27. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65-69.
28. M. Đaković, M. Borovina, M. PISAČIĆ, C.B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801.
29. M. A. Lovette, A. R. Browning, D. W. Griffin, J. P. Sizemore, R. C. Snyder, M. F. Doherty, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 9812 – 9833.
30. M. Owczarek, K. A. Hujsak, D. P. Ferris, A. Prokofjevs, I. Majerz, P. Szklarz, H. Zhang, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, R. Jakubas, S. Hong, V. P. Dravid, J. F. Stoddart, *Nat. Commun.* **7** (2016) 13108.
31. P. Commins, H. Hara, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 13028 – 13032.
32. P. Gupta, D. P. Karothu, E. Ahmed, P. Naumov, N. K. Nath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 8498 – 8502.

33. S. Hayashi, T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 2701–2704.
34. M. S. Kazantsev, V. G. Konstantinov, D. I. Dominiskiy, V. V. Bruevich, V. A. Postnikov, Y. N. Luponosov, V. A. Tafeenko, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko, D. Y. Paraschuk, *Synth. Met.* **232** (2017) 60–65.
35. U. B. R. Khandavilli, M. Lusi, P. J. Frawley, *IUCrJ.* **6** (2019) 630-634.