

Ispitivanje mehaničkog odziva kristala bakrovih(II) halogenida s metilnim derivatima piridina

Mihal, Andrea

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:458479>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Andrea Mihal

**ISPITIVANJE MEHANIČKOG ODZIVA
KRISTALA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S
METILNIM DERIVATIMA PIRIDINA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre 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 Ozane Mišura, 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

Željela bih se prvenstveno zahvaliti svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković na pruženoj prilici da pod njenim vodstvom izradim ovaj diplomski rad. Hvala Vam na razumijevanju, uloženom trudu te prenesenom znanju.

Puno hvala mojoj neposrednoj mentorici Ozani Mišuri, mag. chem. na svemu što je učinila za mene. Hvala ti za sve savjete, za strpljenje i svu pomoć koju si mi pružila.

Bez moga brata Vedrana, mame Štefice, tate Dragana i ostatka moje obitelji ovo ništa ne bi bilo moguće, jer su mi oni pružili bezuvjetnu podršku tijekom svih ovih godina i jer su uvijek bili uz mene. Neizmjerno vam hvala na tome.

I am very grateful to my ultimate love, Burhan. I am so lucky to have you as my companion and my support. Thank you for being who you are and for making me a better person.

Hvala svim mojim prijateljima koji su učinili moj život ljepšim i bogatijim.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	1
2.1. Kristalizacija.....	1
2.1.1. Metoda difuzije preko plinovite faze	1
2.1.2. Tekućinska difuzija.....	2
2.1.3. Kristalizacija u gelu.....	2
2.2. Međumolekulske interakcije	3
2.2.1. Vodikova veza	3
2.2.2. Halogenska veza	5
2.2.3. π -interakcije	6
2.3. Mehanička svojstva kristalnih materijala	7
2.3.1. Organski kristali	9
2.3.2. Metalno-organski kristali.....	9
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Materijali i metode.....	11
3.1.1. Sinteza i kristalizacija koordinacijskih polimera bakra(II)	11
3.1.2. Spektroskopska analiza.....	13
3.1.3. Termička analiza.....	13
3.1.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	14
3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku	14
3.2. Eksperimenti ispitivanja mehaničkog odziva priređenih kristala.....	14
3.2.1. Pokusi savijanja kristala plastičnog odziva.....	15
3.2.2. Pokusi savijanja kristala elastičnog odziva	15
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Koordinacijski polimeri bakrovih(II) halogenida s 3-metilpiridinom (1a, 2a).....	19
4.1.1. Habitus i morfologija kristala koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (1a) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (2a).....	22
4.1.2. Strukturna analiza $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (1a)	24
4.1.3. Strukturna analiza $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (2a).....	26
4.2. Koordinacijski polimer bakrovih(II) halogenida s 4-metilpiridinom (1b, 2b)	29

4.2.1. Habitus i morfologija kristala koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (1b) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (2b).....	32
4.2.2. Strukturna analiza $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (1b)	35
4.2.3. Strukturna analiza $[\text{CuBr}_2(4\text{-metilpiridin})_2]_n$ (2b)	38
4.3. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala.....	41
4.3.1. Plastičan odziv kristala koordinacijskih polimera bakra(II)	41
4.3.2. Elastičan odziv kristala koordinacijskih polimera bakra(II)	47
§ 5. ZAKLJUČAK	51
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	52
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	53
§ 8. DODATAK.....	XV
8.1. Difrakcijski pokusi.....	xv
8.1.1. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku.....	xv
8.1.2. 41Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku	xvii
8.2. IR spektroskopija.....	xxi
8.3. Termička ispitivanja	xxiii
8.4. Eksperimenti savijanja	xxv
8.4.1. Spoj $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (2a)	xxv
8.4.2. Spoj $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (1b).....	xxvi
8.4.3. Spoj $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (2b)	xxx
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ISPITIVANJE MEHANIČKOG ODZIVA KRISTALA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S METILNIM DERIVATIMA PIRIDINA

Andrea Mihal

U okviru ovog diplomskog rada sintetizirani su koordinacijski polimeri bakrovih(II) klorida (**1**) i bakrovih(II) bromida (**2**) s 3-metilpiridinom (3-Mepy, **a**) i 4-metilpiridinom (4-Mepy, **b**). Priređeni spojevi $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**), $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) sintetizirani su i kristalizirani metodom tekućinske difuzije uz primjenu različitih otapala, metanola, etanola i izopropanola. Nastali produkti okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), termičkim metodama (TG/DSC) i metodom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD), dok su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD) određene njihove molekulske i kristalne strukture. Ispitan je odziv igličastih kristala priređenih spojeva na primjenu vanjske mehaničke sile, te je uočeno da su kristali spojeva **1a**, **2a** i **2b** plastični, a kristali spoja **1b** elastični te je njihov mehanički odziv kvantificiran. Pokazalo se da male razlike u geometriji te posljedično i jakosti vodikovih veza ostvarenih u kristalnim strukturama priređenih spojeva imaju značajan utjecaj na vrstu mehaničkog odziva njihovih jediničnih kristala.

(86 stranica, 68 slika, 18 tablica, 36 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

Ključne riječi: elastičnost, koordinacijski spojevi bakra(II), plastičnost, vodikova veza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
Neposredni voditelj: Ozana Mišura, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 14. travnja 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

EXPLORING MECHANICAL RESPONSIVENESS OF CRYSTALS OF COPPER(II) HALIDES AND METHYL DERIVATIVES OF PYRIDINE

Andrea Mihal

This master thesis presents syntheses of coordination polymers of copper(II) chloride (**1**) and copper(II) bromide (**2**) with 3-methylpyridine (3-Mepy, **a**) and 4-methylpyridine (4-Mepy, **b**). Complexes $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**), $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) and $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) were synthesized and crystallized *via* the layering technique using different solvents, methanol, ethanol, and isopropanol. The resulting compounds were characterized by infrared spectroscopy (IR), thermal methods (TG/DCS), and powder X-ray diffraction (PXRD), while the single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) method was used to determine their molecular and crystal structures. Crystals of all prepared complexes were subjected to the application of mechanical force and their responses were mapped out. Crystals of **1a**, **2a**, and **2b** were plastically deformable, while crystals of **1b** were elastically responsive and their responses were quantified. It was observed that slight differences in the geometry and consequently the strength of the hydrogen bonds that materialized in the crystal structures of prepared compounds have a substantial impact on the type of mechanical responses.

(86 pages, 68 figures, 18 tables, 36 references, original in Croatian)

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

Keywords: copper(II) coordination compounds, elasticity, hydrogen bond, plasticity

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor

Assistant mentor: Ozana Mišura mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Professor
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Professor

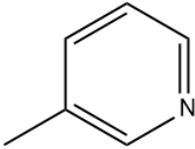
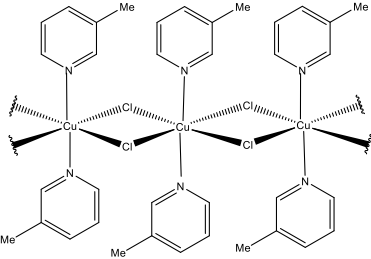
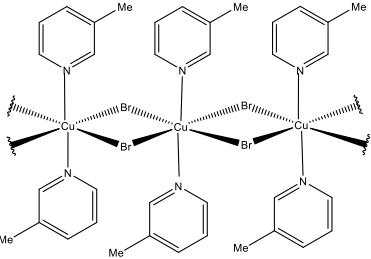
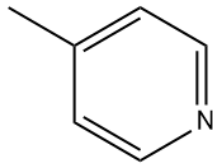
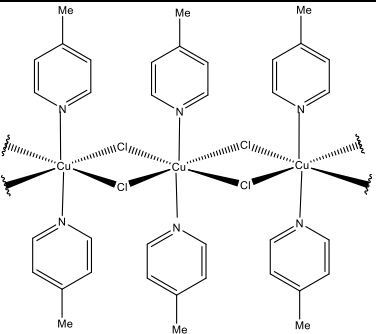
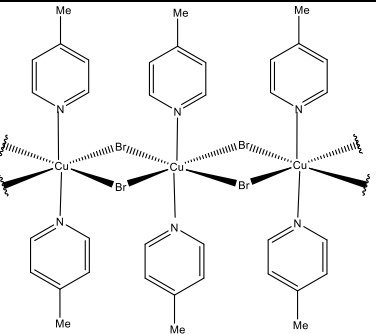
Date of exam: 14th April 2022

§ 1. UVOD

Kristali su se dugo vremena poimali kao nesavrtljive, statičke i krte tvari, no takvo poimanje kristala se novijim istraživanjima počelo mijenjati. Ustanovljeno je da se kristali molekulskih krutina mogu deformirati prilikom izlaganja vanjskim podražajima, a da pri tome i dalje zadržavaju karakteristike kristalnih materijala. Fleksibilnost molekulskih kristala prvo je uočena kod organskih spojeva i to pri primjeni vanjskih podražaja poput svjetlosti i topline. Za metalo-organske spojeve se uočilo da mogu pokazivati elastičan ili plastičan odziv kao odgovor na primjenu mehaničke sile. Ovakva saznanja otvorila su vrata detaljnijim istraživanjima u ovom području s ciljem proučavanja povezanosti strukture kristala uključivo i međumolekulskih interakcija s vrstom i stupnjem njihovog fleksibilnog odziva, ali i mogućnosti njihove primjene u naprednim tehnologijama. Bolje razumijevanje povezanosti fleksibilnog odziva i strukturnih karakteristika kristala omogućit će ciljanu sintezu kristala željenog mehaničkog odziva, a time uvelike olakšati primjenu fleksibilnih kristala u mnogim područjima znanosti kao i njihove praktične primjene.

U ovom radu sintetizirat će se te ujedno i kristalizirati spojevi bakrovog(II) klorida, **1**, i bakrovog(II) bromida, **2**, s 3-metilpiridinom, **a**, i 4-metilpiridinom, **b**, metodom nadslojavanja trima različitim otapalima (metanolom, etanolom i izopropanolom) kako bi se priredili kristali igličaste morfologije pogodni za ispitivanje odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile (tablica 1). Nastali produkti okarakterizirat će se infracrvenom spektroskopijom (IR), termičkim metodama (TG/DSC) i metodom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD) te će se metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD) odrediti molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva. Dobiveni igličasti kristali podvrgnut će se eksperimentima ispitivanja mehaničkog odziva. Uočeni mehanički odziv kristala priređenih spojeva (**1a**, **2a**, **1b** i **2b**) korelirat će se s međumolekulskim interakcijama ostvarenim u kristalnoj strukturi odgovarajućeg spoja.

Tablica 1. Odabrani polazni spojevi i ciljani produkti.

Bakrovi(II) halogenidi Ligandi	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	CuBr_2 (2)
 3-metilpiridin (a)	 $[\text{CuCl}_2(3\text{-metilpiridin})_2]_n$ (1a)	 $[\text{CuBr}_2(3\text{-metilpiridin})_2]_n$ (2a)
 4-metilpiridin (b)	 $[\text{CuCl}_2(4\text{-metilpiridin})_2]_n$ (1b)	 $[\text{CuBr}_2(4\text{-metilpiridin})_2]_n$ (2b)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalizacija

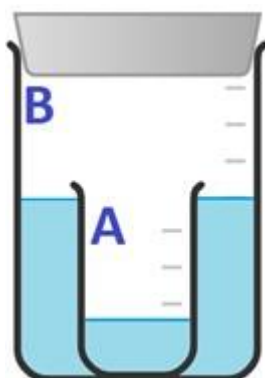
Metoda u koju se najčešće može pouzdati za točno i brzo određivanje strukture nekog materijala je difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (monokristalu). Kako bi se ta metoda mogla optimalno koristiti najvažnije je prirediti jedinični kristal odgovarajuće kvalitete. Za pripravu jediničnih kristala koristimo različite postupke kristalizacije. Kristalizacija je fizikalna, odnosno fazna transformacija tekućine, otopine ili plina u krutinu u kojoj su čestice pravilno raspoređene tako da tvore kristalnu rešetku.¹ Kako će se kristalizacija odvijati najvećim dijelom ovisi o intrinzičnim svojstvima spoja koji se kristalizira.² Prilikom odabira kristalizacijske metode potrebno je obratiti pozornost na količinu spoja koji je raspoloživ za kristalizaciju, jer u velikom broju slučajeva nije dostupna neograničena količina spoja, već su dostupne vrlo male količine uzorka čiji jedinični kristal želimo prirediti. Kristalizacija iz otopine najčešće za ciljeve ima izolaciju krutine koja je sintetizirana u otopini i/ili pročišćavanje te krutine. To se može postići na puno načina: izotermalnim isparavanjem otapala, promjenom temperature zasićene otopine, smanjivanjem topljivosti i dr.¹

Metode u kojima se griju ili hlade otopine u kojima se nalaze spojevi koji se žele prekrizalizirati su manje pogodne od izotermalnih metoda za dobivanje prikladnih jediničnih kristala. Zbog toga su najčešće korištene metode za pripravu jediničnih kristala metoda evaporacije otapala ili smjese otapala, metoda difuzije preko plinovite faze i metoda difuzije preko tekuće faze (metoda nadslojavanja) jer konstantna temperatura može imati jako važnu ulogu u nastajanju jediničnog kristala.²

2.1.1. Metoda difuzije preko plinovite faze

Metoda difuzije preko plinovite faze izvodi se pomoću dvaju spremnika, unutarnjeg i vanjskog, koji dijele istu plinovitu fazu (slika 1). U unutarnjem spremniku (A) nalazi se najčešće nekoliko miligrama tvari koja se želi kristalizirati otopljene u malom volumenu odabranog otapala (oko pola mililitra), dok se u vanjskom (B) nalazi 5 puta veća količina protuotapala (precipitanta). Nakon zatvaranja vanjskog spremnika dvije tekućine se uravnotežuju difuzijom preko plinovite faze i kao rezultat tog procesa moguće je dobiti monokristal. Unutarnji spremnik (A) se uglavnom ne zatvara, ali ponekad može biti dobro prekriti otvor unutarnjeg spremnika

parafilmom ili aluminijskom folijom i probušiti mali otvor jer se pokazalo da usporena difuzija može pogodovati kristalizaciji i rastu većih kristala. Odabir otapala i protuotapala također ima značajan utjecaj na kristalizaciju i na vrijeme potrebno da se postigne uravnoteženje para. Većina kristalizacija postiže se na sobnoj temperaturi. Ako se vanjski spremnik (B) otvori ova metoda postaje metoda evaporacije otapala.²



Slika 1. Shematski prikaz difuzije preko plinovite faze uz pomoć dva spremnika (A i B).

2.1.2. Tekućinska difuzija

Tekućinska difuzija odnosno metoda nadslojavanja vremenski uglavnom dulje traje od metode difuzije preko plinovite faze. Tvar koja se želi kristalizirati otopi se u otapalu veće gustoće tako da se dobije gotovo zasićena otopina koja tvori donji sloj. Ukoliko se ispituju spojevi koji sadrže teške elemente preporučljivo je da se doda srednji sloj (tzv. međusloj) koji se sastoji od istog otapala, ali bez otopljene tvari, jer se tako stvori neutralna zona između otapala i protuotapala koje se dodaje kao gornji sloj. Potrebno je obratiti pažnju da se otapala ne miješaju prilikom nadslojavanja kako ne bi došlo do precipitacije te se zbog toga gustoće otapala trebaju značajno razlikovati.²

2.1.3. Kristalizacija u gelu

Metoda koja je manje često korištena za kristalizaciju malih molekula je kristalizacija u gelu. Male molekule kristaliziraju u vodenim i nevodenim gelovima priređenim od polietilen glikola. Ova tehnika koristi se kod *in situ* sinteza i prilikom kristalizacije netopivih kompleksa, a za njeno korištenje potrebno je minimalno 100 mg tvari koju se želi kristalizirati. Prednost ove metode je smanjenje broja centara nukleacije što je dobro koristiti kada drugim metodama

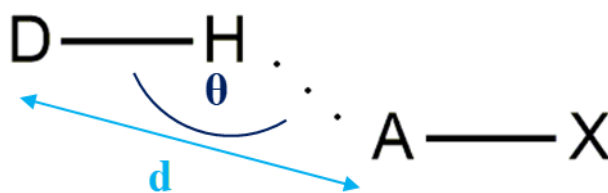
kristalizacije nastaje velik broj malih kristala. Pokazalo se da se proteini koji se ne mogu gibati u gelu uspješno kristaliziraju ovom metodom.²

2.2. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije su nekovalentne interakcije koje se pojavljuju između molekulskih i ionskih vrsta te dovode do izgradnje kristalne strukture odnosno kristala. Osim u čvrstom stanju, međumolekulske interakcije se pojavljuju i u tekućem stanju te rjeđe plinovitom stanju. Međumolekulske interakcije mogu se podijeliti na izotropne i anizotropne.³ Izotropne interakcije su interakcije kratkog do srednjeg doseg a i u tu skupinu ubrajamo van der Waalsove te niz slabih interakcija poput $C\cdots C$, $C\cdots H$, $H\cdots H$ interakcija, dok su anizotropne interakcije u pravilu dominantno elektrostatskog karaktera i dužeg doseg a. Anizotropne interakcije uključuju snažno usmjerene vodikove veze ($O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$), slabo usmjerene vodikove veze ($C-H\cdots O$, $C-H\cdots N$, $C-H\cdots X$, gdje je X halogeni element i $O-H\cdots \pi$) i ostale slabe interakcije poput halogen-halogen interakcija i dr. Izotropne interakcije obično podrazumijevaju disperzne (privlačne) i odbojne sile koje se međusobno uravnotežuju tako da se dobiju gusta kristalna pakiranja i da se ostvari maksimalan kontakt između molekula. Anizotropne interakcije su u većini slučajeva one koje uključuju međusobne interakcije heteroatoma ili interakcije heteroatoma s ugljikom ili vodikom, a najpoznatije vrste su vodikova veza, halogenska veza i π -interakcije.

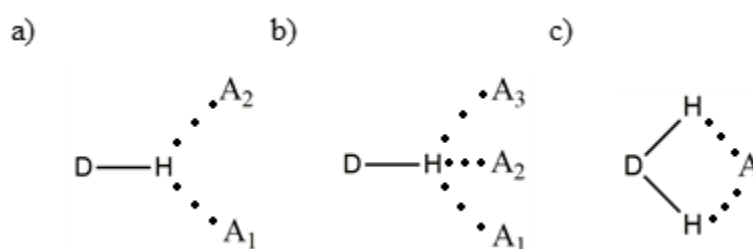
2.2.1. Vodikova veza

Vodikova veza je privlačna interakcija između elektronegativnog atoma (akceptora) i vodikovog atoma, u istoj ili različitoj molekuli, koji je kovalentno povezan s drugim atomom koji je elektronegativniji od vodikovog atoma (donor).⁴ Smatra se poglavito elektrostatskom interakcijom, izrazite jakosti i usmjerenosti koja je jedna od najvažnijih veza u kristalnom inženjerstvu, ali i ključna interakcija u molekulskom prepoznavanju. Vodikove veze pojavljuju se između atoma, molekula ili iona u plinovima, tekućinama i krutinama te, s obzirom na konektivnost, mogu biti jednostavne (kada uključuju samo jedan donor i jedan akceptor, tj. dva centra), bifurkirane (s tri centra) ili trifurkirane (s četiri centra, slika 3). Vodikove veze mogu se podijeliti i prema topologiji na međumolekulske i unutarmolekulske.⁵



Slika 2. Shematski prikaz vodikove veze.

Da bi se opisala geometrija vodikove veze oblika $D-H\cdots A$ (gdje je D atom donor, a A atom akceptor) potrebno je znati udaljenosti veze $H\cdots A$ i $D\cdots A$, udaljenost d kovalentne veze $D-H$ i kut ϑ vodikove veze $D-H\cdots A$ (slika 2). Kao udaljenost vodikove veze dogovorno se uzima duljina $D\cdots A$. Duljina $H\cdots A$ u vodikovim vezama rijetko prelazi 3 \AA , dok je kut vodikove veze $D-H\cdots A$ u većini slučajeva između 120° i 180° .⁶



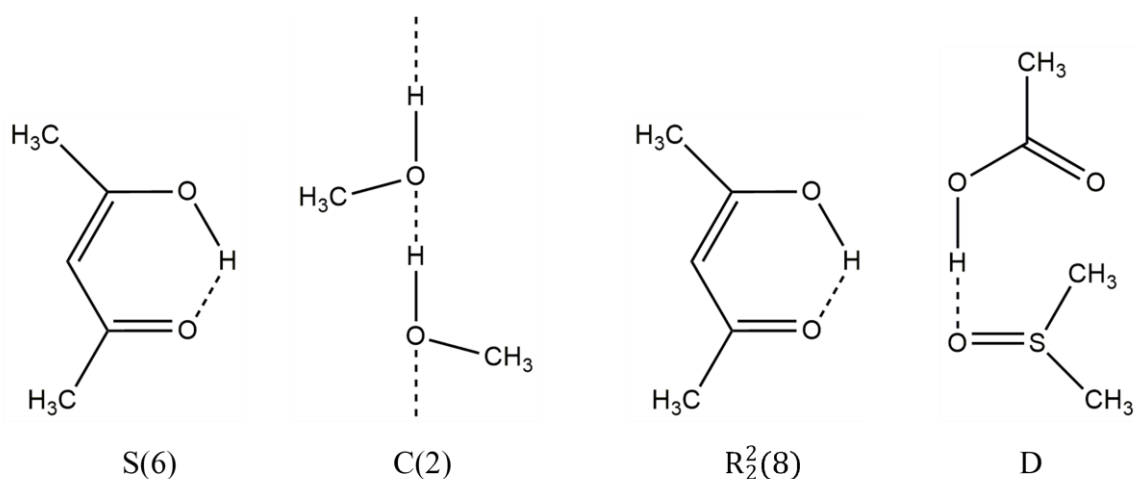
Slika 3. Podjela vodikovih veza prema konektivnosti: bifurkirana (a), trifurkirana (b) i ketatna (c).

Vodikove veze također se mogu podijeliti prema jakosti na jake, srednje i slabe vodikove veze. Jakost ovisi o donorskim i akceptorskim atomima, odnosno o njihovoj udaljenosti, te o kutu veze koji se ostvaruje.⁶ Tablica 2 prikazuje kako jakost veze raste smanjenjem duljine veze, a raste porastom kuta. Jake vodikove veze su one u kojima je atom donor jako elektronegativan (fluor, kisik i dušik) i zbog toga značajno privlači elektronsku gustoću s vodikovog atoma koji zbog toga postane jako pozitivno nabijen pa to dovodi do snažnijeg povezivanja s akceptorskim atomom te su udaljenosti između atoma kraće i kut je bliži 180° . Takve veze prevladavaju u biološkim molekulama, a vrijednost energije veze je kod jakih vodikovih veza između 60 i 160 kJ mol^{-1} . Srednje jake vodikove veze su one kod kojih je energija veze između 20 i 60 kJ mol^{-1} , dok su slabe one kod kojih je energija veze manja od 20 kJ mol^{-1} .⁷

Tablica 2. Podjela vodikovih veza prema jakosti.

vrsta vodikove veze	duljina veze (D...A) / Å	kut (D–H...A) / °	energija veze / kJ mol ⁻¹
jaka	2,2 – 2,5	175 – 180	60 – 160
srednja	2,5 – 3,0	130 – 180	20 – 60
slaba	3,0 – 4,5	90 – 180	< 20

Kako bi se opisali supramolekulski motivi ostvareni vodikovim vezama često se koristi *graf-set* notacija. Općeniti oblik takvog zapisa je $G_d^a(n)$ gdje G označava vrstu motiva, a označava broj akceptora vodikove veze, d broj donora veze, a n ukupan broj atoma uključenih u odgovarajući motiv vodikove veze. Motivi mogu biti lanci koji sadrže vodikove veze (C , engl. *chain*), prstenovi (R , engl. *ring*), diskretni motivi (D , engl. *discrete*) i unutarmolekulske vodikove veze (S , engl. *self*), (slika 4).⁸

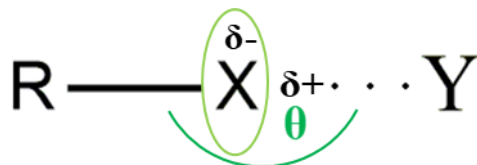


Slika 4. Graf-set notacija za svaku vrstu motiva.

2.2.2. Halogenska veza

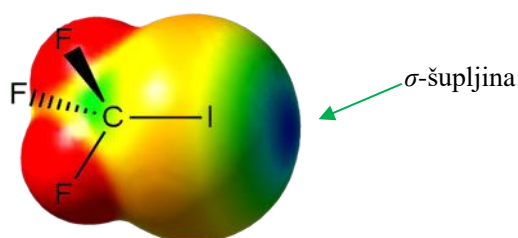
Elektronska gustoća oko jezgre halogenih atoma je anizotropna pa stoga halogeni elementi mogu biti elektron donori i elektron akceptori. Halogenska veza nastaje kada postoji dokaz privlačne interakcije između pozitivnih elektrofilnih dijelova halogenih atoma i nukleofila ili nukleofilnih dijelova iste ili neke druge molekule, te se može zapisati u općem obliku $R-X\cdots Y$ gdje je X halogeni element, a Y nukleofil (slika 5).⁹ Pozitivni elektrofilni dijelovi halogenih atoma se nazivaju σ -šupljine. One nastaju kada je na halogeni atom povezan dio molekule koji odvlači elektronsku gustoću što uzrokuje nastanak elektrofilnog područja na halogenom

atomu te se ono nalazi u produžetku veze R–X i naziva se σ -šupljina dok oko halogenog atoma nastaje nukleofilno područje u obliku prstena koji je okomit na tu vezu (slika 6). Ovakva raspodjela elektronske gustoće oko atoma halogena naziva se polarizacijom.¹⁰



Slika 5. Shematski prikaz halogenske veze.

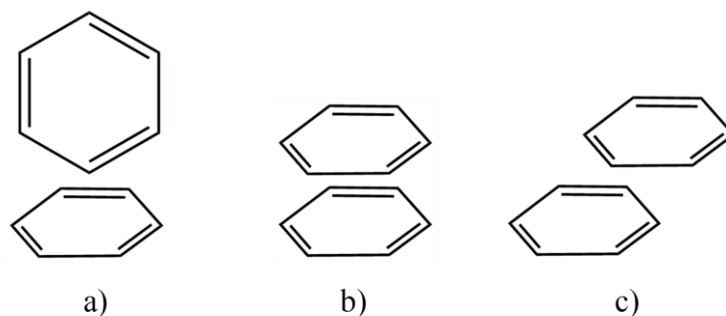
Halogenska veza je jako usmjeravajuća radi gore navedenih pojava, te kut veze R–X...Y približno iznosi 180°. Zbog svoje linearnosti halogenska veza je vrlo važna u kristalnom inženjerstvu. Jakost te veze ovisi o polarizabilnosti halogenog atoma, a ona ovisi o radijusu atoma. Halogeni elementi koji tvoje halogenske veze su klor, brom i jod, dok ih fluor zbog svog malog radijusa i posljedično male polarizabilnosti rijetko stvara. Fluor ih može tvoriti jedino ukoliko je na njega vezana jako elektron odvlačeća skupina.¹¹



Slika 6. Prikaz σ -šupljine pomoću molekuskog elektrostatskog potencijala na izoplohi elektronske gustoće.

2.2.3. π -interakcije

π -konjugirani sustavi su sustavi bogati elektronima. π -interakcije ili interakcije π -slaganja su slabe nekovalentne međumolekulske interakcije koje se javljaju između π -konjugiranih sustava. Takve interakcije se mogu podijeliti na sustave koji su međusobno okomiti (T-oblik), međusobno paralelni („sendvič“ oblik, ili licem u lice) ili posmaknuti (slika 7).¹²



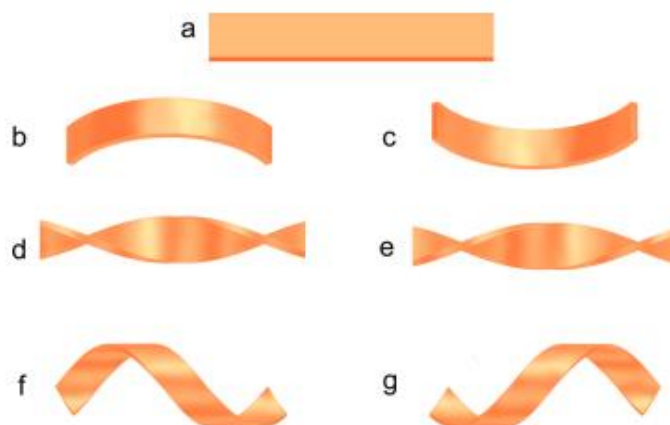
Slika 7. Podjela π -interakcija: (a) T-oblik, (b) „sendvič“ oblik, (c) paralelno slaganje s posmakom.

Energetski nestabilni i nepovoljni sustavi su sustavi „sendvič“ oblika, jer u njima dolazi do obijanja među prstenovima zbog interakcija naboja istih predznaka. Posmaknuti sustavi su povoljniji jer u njima dolazi do ostvarivanja interakcija pozitivnih dijelova aromatskih prstenova s negativnim dijelovima i ovakve sustave preferiraju supstituirani aromatski sustavi. Sustavi T-oblika su također povoljni jer se u njima ostvaruju interakcije između pozitivno dijela jednog prstena i negativnog dijela drugog te ovakve sustave preferiraju nesupstituirani aromatski sustavi.¹³

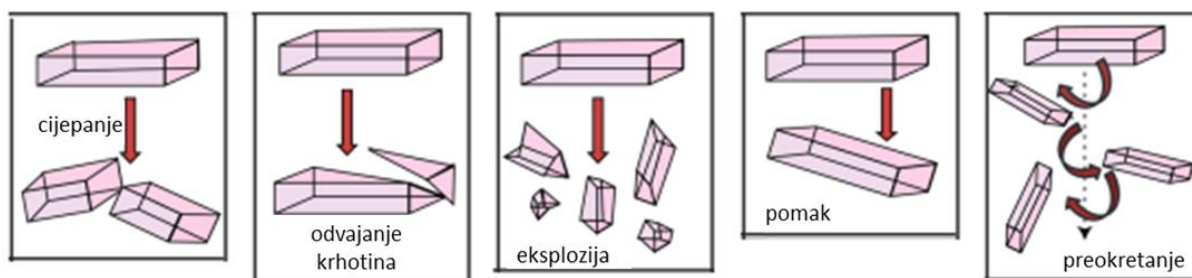
2.3. Mehanička svojstva kristalnih materijala

Kristali su tvari čija se difrakcijska slika sastoji od oštih difrakcijskih maksimuma.¹⁴ Dugo su se vremena opisivali kao nesavitljive tvari koje pod utjecajem mehaničke sile pucaju. U drugoj polovici prošlog stoljeća prvi puta je zabilježena pojava kristala koji su se pod utjecajem svjetlosti ili topline počeli deformirati skakanjem, uvijanjem, eksplozijom i dr. te su kasnije dobili naziv dinamički kristali.¹⁵

Proučavanjem kretanja dinamičkih kristala zaključeno je da se njihova kretanja mogu podijeliti na kontinuirana i stohastička kretanja. Kristal prilikom utjecaja nekog vanjskog podražaja nakupi napetost, a kakvo će biti njegovo kretanje ovisi o načinu relaksacije. Ukoliko je relaksacija kontinuirana i spora kristali se savijaju, uvijaju te mijenjaju dimenzije, te se takav način kretanja zove normalno kretanje (slika 8). Stohastičko (neuređeno) kretanje se događa ukoliko je relaksacija nagla te nastaje metastabilno stanje pa kretanja kristala postaju nepredvidiva, često u obliku skakanje ili eksplozije (slika 9).¹⁶



Slika 8. Primjeri dinamičkih kristala: ravan kristal (a), savijeni kristali (b,c), uvijeni kristali (d,e), zavijeni kristal (f,g). Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.¹⁶



Slika 9. Primjeri stohastičkog kretanja kristala: cijepanje (a), odvajanje krhotina (b), eksplozija (c), pomak (d), preokretanje (e). Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.¹⁶

Početna saznanja potaknula su proučavanje dinamičkih kristala te je uočeno te da postoje dvije vrste kristala s obzirom na odgovor koji daju na primjenu mehaničke sile.¹⁶ Krti kristali prilikom primjene mehaničke sile pucaju dok se fleksibilni kristali prilagođavaju na podražaje i pritom deformiraju elastično ili plastično. Plastična deformacija kristala podrazumijeva ireverzibilnu deformaciju kristala pod utjecajem mehaničke sile i to tako da se kristal ne slomi već unatoč fleksibilnoj deformaciji i dalje zadržava karakteristike kristalnog materijala. Elastična deformacija kristala podrazumijeva da se kristal deformira pod utjecajem mehaničke sile, ali da se nakon prestanka djelovanja sile vrati u početno stanje. Takvi kristali imaju tzv. „kritični radijus“. Ukoliko se takav kristal pokuša savinuti preko tog radijusa, kristal puca.¹⁷

2.3.1. *Organski kristali*

Fleksibilni kristali su prvo uočeni kod kristala organskih molekula (heksaklorbenzen)¹⁸, te su oni i trenutno najproučavanija vrsta fleksibilnih kristala. Znanstvenici su primijetili da se većina savitljivih kristala organskih molekula plastično deformira te su zaključili da je savitljivost takvih kristala povezana s njihovom strukturom, a ne s njihovom morfologijom.¹⁹ Kristali organskih spojeva kod kojih su molekule pakirane anizotropno, i to tako da se slabe i jake interakcije javljaju u gotovo okomitim smjerovima u kristalu, pokazivali su većinom plastičnu savitljivost. Pretpostavljeno je da jake i specifične interakcije djeluju unutar jednog sloja, dok se slabije i nespecifične interakcije pojavljuju između slojeva i okomite su na jake interakcije, te je tako postignuta anizotropnost koja je nužna za savitljivost kristala.²⁰

Prvi elastični organski kristal je kokristal pripremljen iz metanolne otopine kafeina (CAF) i 4-klor-3-nitrobenzojeve kiseline (CAB). Još nema jasnog zaključka o povezanosti kristalne strukture spojeva i njihove savitljivosti, ali se pokazalo da većina kristala elastičnog odziva posjeduje izotropnost međumolekulskih interakcija i kristalnog pakiranja u svim smjerovima okomitim na smjer izduženja kristala iz čega se može zaključiti da takve strukturne karakteristike, poglavito međumolekulske interakcije, omogućavaju vraćanje kristala u početno stanje, tj. da imaju takvo kristalno pakiranje koje onemogućuje plastične deformacije.²¹

2.3.2. *Metalo-organski kristali*

Osim organskih molekula primijećeno je da i metalo-organski spojevi pokazuju savitljiva svojstva. Paralelno su provedena istraživanja na dva različita metalo-organskih sustava: sustavima diskretnih koordinacijskih spojeva (0D)²² i sustavima jednodimenzijskih koordinacijskih polimera (1D)²³ te su oba sustava pokazala izuzetnu elastičnost istraženih spojeva. Istraženi su kristali koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima te je utvrđeno da odabir halogenida kao i halogenog atoma na halogenpirazinskom ligandu ima direktan utjecaj na jakost i geometrijske karakteristike međumolekulskih interakcija, što posljedično kontrolira stupanj elastičnog odziva ove skupine koordinacijskih polimera. Ovo je prvi primjer gdje je pokazano da elastičan odziv kristala može biti različit i da je svojstven određenom spoju, tj. njegovo intrinzično svojstvo.

Nadalje, istraženi su i izostrukturalni koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s 3-halogenpiridinima te je također pokazano kako su za mehaničke odgovore na primjenu sile prvenstveno odgovorne specifične i usmjeravajuće reakcije, te da su i gotovo neznatne razlike

u snazi i utjecaju međumolekulskih interakcija vrlo značajne kada se promatra savitljivost kristala.²⁴

Jedan od novijih radova iz ovog područja se bavi koordinacijskim polimerima kadmija(II) s cijanopiridinskim ligandima. Kod svih sintetiziranih kristala koji su bili fleksibilni vidljiva je korelacija s njihovim morfologijama. Kristali koji su imali jednako razvijene kristalne plohe koje se pružaju paralelno sa smjerom izduženja igličastog kristala bili su 2D izotropno fleksibilni, dok su kristali koji su bili pločastog oblika pokazali 2D anizotropnu fleksibilnost kristala, odnosno prilagodljivost kristala ovisnu o smjeru primjene mehaničkog podražaja. Prilikom daljnjeg proučavanja uočeno je da takvi kristali mogu pokazivati standarda elastična svojstva, ali i elastično-plastična svojstva što znači da su kristali elastični na samom početku savijanja, ali postaju plastični prilikom veće primjene sile, odnosno većeg zakrivljenija.²⁵

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Polazni spojevi i otapala korišteni za sintezu i kristalizaciju komercijalno su dostupni i korišteni su bez prethodnog pročišćavanja (tablica 3). Tekućinskom difuzijom pri sobnoj temperaturi priređeni su svi koordinacijski spojevi te su pripremljeni jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za difrakcijske pokuse i prikladne morfologije za ispitivanje mehaničkog odgovora.

Tablica 3. Polazne kemikalije korištene u sintetskim postupcima i kristalizacijskim pokusima.

Kemikalija		Proizvođač	Čistoća / %	$M / \text{g mol}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$ (25 °C)
Formula	Naziv				
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bakrov(II) klorid dihidrat	Scharlau	99	170,48	2,53 pri 20 °C
CuBr_2	bakrov(II) bromid	Alfa Aesar	99	223,36	4,71
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_3$	3-metilpiridin	Sigma–Aldrich	99	93,13	0,956
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_3$	4-metilpiridin	Sigma–Aldrich	98	93,13	0,957
CH_3OH	metanol	Lach-ner	99,5	32,04	0,79
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol	Alkaloid Skopje	96	46,08	0,789
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	izopropanol	T.T.T. d.o.o.	99,7	60,1	0,78

3.1.1. Sinteza i kristalizacija koordinacijskih polimera bakra(II)

Tehnikom difuzije preko tekuće faze provedena je sinteza koordinacijskih polimera iz odgovarajuće halogenidne soli bakra(II), CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) i odabranog organskog liganda, 3-metilpiridina (3-Mepy) i 4-metilpiridina (4-Mepy). Osim sinteze, navedena metoda (*metoda nadslojavanja*) služila je ujedno kao metoda kristalizacije produkata. Variranje otapala i koncentracija polaznih otopina soli i liganda korelirano je s habitusom nastalih kristala te su izdvojeni kristalni produkti pogodni za difrakcijske pokuse kao i kristali prikladni za pokuse

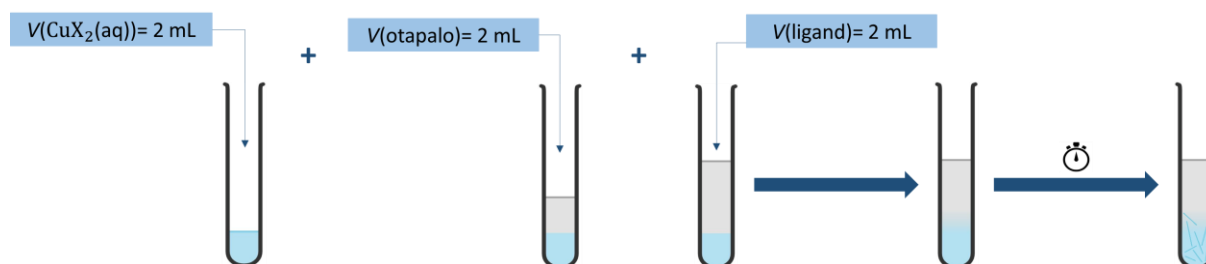
savijanja. Kristalizacije svih spojeva pokušane su iz tri različita otapala, metanola, MeOH; etanola, EtOH i izopropanola, *i*-PrOH te pri različitim kombinacijama koncentracija vodene otopine metalne soli i metanolne, etanolne odnosno izopropanolne otopine liganda (tablica 4).

Tablica 4. Koncentracije priređenih polaznih otopina za sinteze i kristalizacije koordinacijskih polimera bakra(II) (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) metodom tekućinske difuzije.

KRISTALIZACIJSKI POKUS	1	2	3	4	5
OTOPINA LIGANDA	0,2 mmol liganda + 2 mL otapala*	0,2 mmol liganda + 2,5 mL otapala*	0,2 mmol liganda + 3 mL otapala*	0,2 mmol liganda + 3,5 mL otapala*	0,2 mmol liganda + 4 mL otapala*
c (ligand) / mmol cm ⁻³	0,100	0,080	0,067	0,057	0,050
MEĐUSLOJ	2 mL otapala*	2 mL otapala*	2 mL otapala*	2 mL otapala*	2 mL otapala*
OTOPINA SOLI	0,1 mmol CuX ₂ + 1 mL H ₂ O	0,1 mmol CuX ₂ + 1,5 mL H ₂ O	0,1 mmol CuX ₂ + 2 mL H ₂ O	0,1 mmol CuX ₂ + 2,5 mL H ₂ O	0,1 mmol CuX ₂ + 3 mL H ₂ O
c (sol) / mmol cm ⁻³	0,100	0,067	0,050	0,040	0,033

* otapalo = etanol; metanol; izopropanol

Sol bakrovog(II) halogenida ($n(\text{CuX}_2) = 0,5$ mmol; , X = Cl, Br) otopi se u 5 mL vode. Organski ligand ($n(\text{Y-Mepy}) = 1$ mmol; , Y = 3, 4) otopi se u 10 mL odabranog otapala (metanol, MeOH; etanol, EtOH; izopropanol, *i*-PrOH). Postavi se pet epruveta za kristalizacijske pokuse te se u svaku doda po 1 mL priređene otopine bakrovog(II) halogenida. Otopina soli u kristalizacijskim epruветama 2, 3, 4 i 5 razrijedi se dodatkom 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL odnosno 2 mL vode. Tako priređene otopine soli nadsloje se s 2 mL otapala (*međusloj*) odabranog za pripravu otopine liganda. Na međusloj se dokapa otopina liganda (*gornji sloj*) koja se dodatno razrijedi u kristalizacijskim epruветama 2, 3, 4 i 5 dodatkom 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL odnosno 2 mL istog otapala. Epruvete se zatvore parafilmom na kojem se probuši nekoliko rupica kako bi se omogućila postupna evaporacija otapala (slika 10).



Slika 10. Shema sinteze koordinacijskih polimera $[\text{CuX}_2(\text{Y-Mepy})_2]_n$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y} = 3, 4$) metodom tekućinske difuzije iz nekoliko otapala: metanola (MeOH), etanola (EtOH) i izopropanola (*i*-PrOH). U sintezi su korištene halogenidne soli bakra(II) i organski ligandi kao polazni spojevi.

Svi pripremljeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) i difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*; PXRD) te im je molekulska i kristalna struktura određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (engl. *single-crystal X-ray diffraction*; SCXRD). Uz to, spojevi su ispitani termičkim metodama; razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*; DSC) i termogravimetrijski (engl. *thermogravimetric analysis*; TGA).

3.1.2. Spektroskopska analiza

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su ATR tehnikom na *PerkinElmer Spectrum Two* spektrometru s *Diamond UATR* dodatkom, u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , uz rezoluciju od 4 cm^{-1} . Dobiveni spektri analizirani su programom *SpectraGryph* verzija 1.2.13.²⁶

3.1.3. Termička analiza

U okviru termičkih ispitivanja provedene su termogravimetrijska analiza (TGA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC). Prije analize, uzorci su usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku te potom stavljeni u posudice od aluminijevog oksida zapremnine $70 \mu\text{L}$. Simultana TGA i DSC analiza provedena je na *Mettler-Toledo TGA/DSC3+* instrumentu u rasponu temperatura od 25 do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ te u struji dušika uz protok plina od $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Za obradu dobivenih termičkih krivulja korišten je program *STARe Evaluation Software 16.20*.²⁷

3.1.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Polikristalni uzorci usitnjeni su i homogenizirani u ahatnom tarioniku te postavljeni na silicijevu pločicu za eksperimente difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) koji su izvedeni na Malvern Panalytical Aeris difraktometru s bakrenom anodom ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) u Bragg-Brentano geometriji s PIXcel^{1D} detektorom. Napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a struja 15 mA te su svi difrakcijski maksimumi prikupljeni pri sobnoj temperaturi, u području kuteva od 4° do 60° (2θ) uz korake od $0,02^\circ$ i ekspoziciju 150,45 s. Dobiveni difraktogrami obrađeni su u programu *Diffra*ct WD.²⁸

3.1.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku

Kristali zadovoljavajuće kvalitete za pokuse rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku izdvojeni su iz matičnice i zalijepljeni pomoću dvokomponentnog ljepljiva na staklenu nit u nasumičnoj orijentaciji te su pozicionirani tako da se tijekom snimanja u potpunosti nalaze unutar snopa rendgenskih zraka. Prikupljanje podataka izvedeno je na XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometru s mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo) i hibridnim površinskim detektorom (HPC; HyPix-6000HE) pri temperaturi 295(2) K.

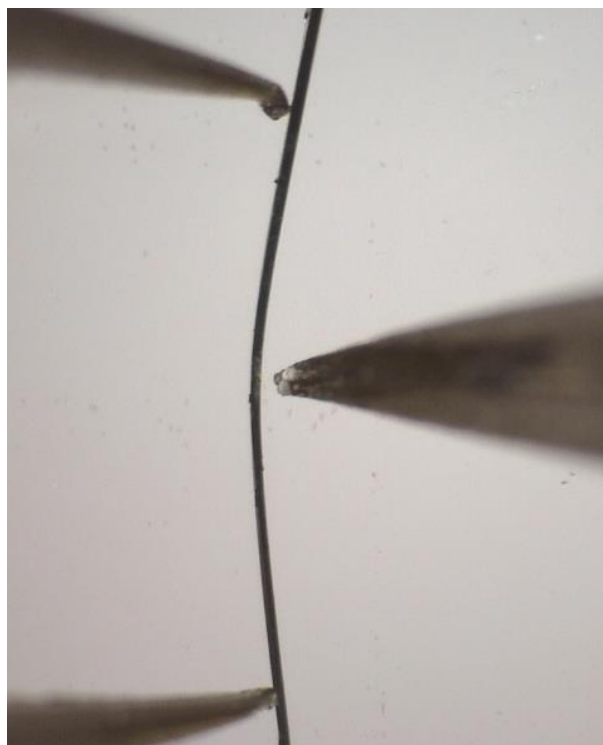
Podaci su prikupljeni i obrađeni programom *CrysAlis*^{PRO} 171.39.46,²⁹ a rješavanje kristalne strukture i utočnjavanje strukturnih parametara provedeno je koristeći programski paket *Olex2*.³⁰ Za rješavanje faznog problema i određivanje strukture korišteni su programi *ShelXS*³¹ i *ShelXT*³², a za utočnjavanje strukture je korišten program *ShelXL*³³. Za prikaz kristalne strukture korišten je program Mercury 4.3.0.³⁴

3.2. Eksperimenti ispitivanja mehaničkog odziva priređenih kristala

Korištenjem optičkog mikroskopa odabrani su tanki igličasti kristali te su položeni na predmetno stakalce u maloj količini paratonskog ili mineralnog ulja. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala provedeno je modificiranom metodom savijanja kristala u tri točke. Kristal je s jedne strane na svojim krajevima bio pridržavan metalnom pincetom, dok je sa suprotne strane na njega drugom pincetom djelovano kontroliranom mehaničkom silom. Ovi eksperimenti provedeni su korištenjem Dino-Lite Edge USB mikroskop kamere (model AM4815ZT) za čije je upravljanje i analizu eksperimenata upotrijebljen DinoCapture 2.0 softverski program (verzija 1.5.40.B)

3.2.1. Pokusi savijanja kristala plastičnog odziva

Kristali koji su pokazivali plastičan odziv (slika 11) savijani su modificiranom metodom savijanja kristala u tri točke. Savijani su nekoliko puta za redom i to tako da se svaki put povećavala sila kojom je djelovano na njih. Nakon svakog savijanja pincete su odvojene od kristala kako bi se lakše moglo uočiti vraća li se kristal u početno stanje ili ostaje savinut.



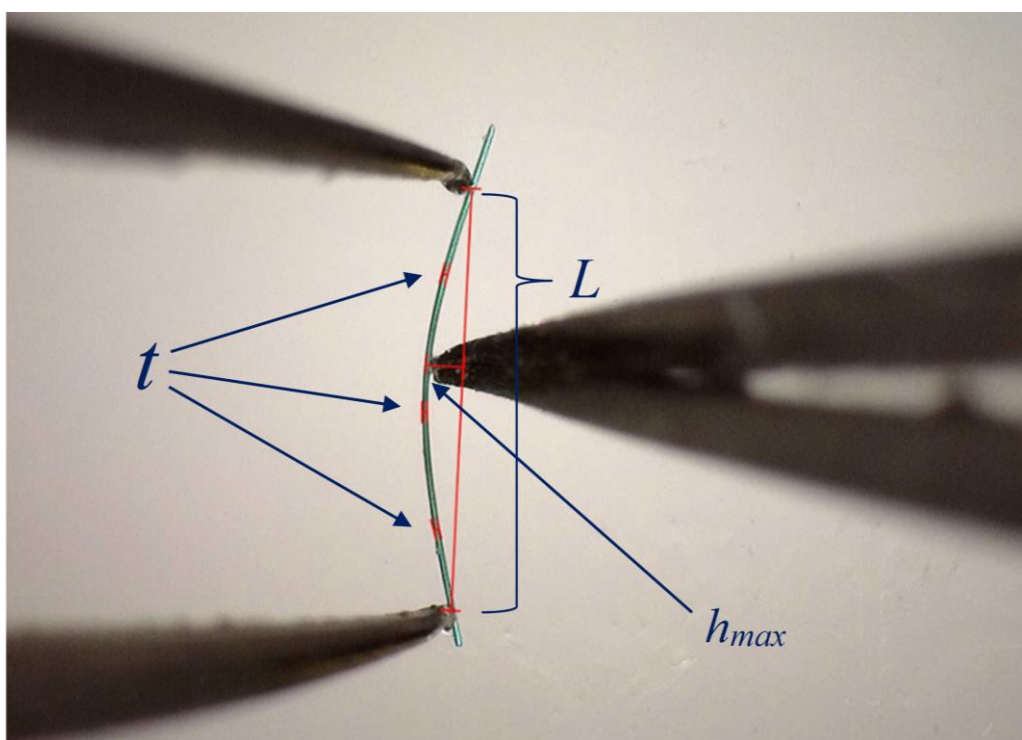
Slika 11. Plastično deformiran kristal.

3.2.2. Pokusi savijanja kristala elastičnog odziva

Kristali koji su pokazivali elastičan odziv također su savijani modificiranom metodom savijanja kristala u tri točke. Savijani su nekoliko puta, te su nakon svakog savijanja pincete odvajane od kristala kako bi se uočilo vraćaju li se kristali u početno stanje. Na samom kraju eksperimenta kristali su savijani do točke pucanja. Za kvantifikaciju su očitani i izračunati sljedeći geometrijski parametri neposredno pred točku pucanja: debljina kristala (t) mjerena 3 puta na tri različita mjesta istog kristala, duljina hvata pincete (L), te odmak kristala od dužine L (h_{max}). Mehanički odzivi elastičnih kristala (slika 12) kvantificirani su korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe (jednadžba 2) da bi se kvantificirao stupanj savitljivosti kristala (ϵ).

$$R = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{L}{2}\right)^2 + h_{max}^2}{h_{max}} \quad [1]$$

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



Slika 12. Prikaz elastičnog kristala neposredno prije pucanja te izmjerenih parametara korištenih za kvantifikaciju elastičnog odziva: debljina kristala (t), duljina hvata pincete (L) i odmak kristala od dužine L (h_{max}).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tehnikom difuzije preko tekuće faze pripravljena su četiri koordinacijska spoja bakra(II): $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**), $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**), (tablica 5). Variranje otapala i koncentracija polaznih otopina soli i liganda korelirano je s habitusom nastalih kristala te su izdvojeni kristalni produkti pogodni za difrakcijske pokuse i kristali prikladni za pokuse savijanja.

Tablica 5. Prikaz priređenih spojeva iz polaznih bakrovih(II) soli i odgovarajućih liganada.

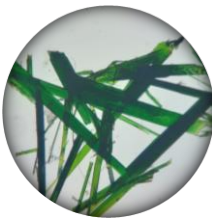

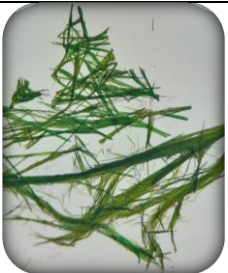
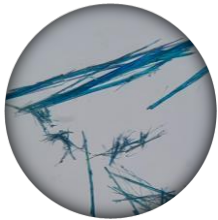


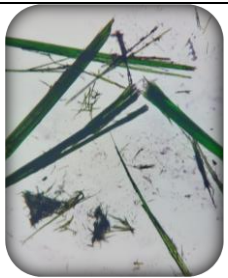
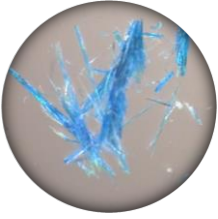
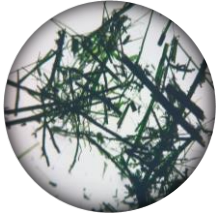


POLAZNA SOL	POLAZNI LIGAND			
	3-metilpiridin, 3-Mepy (a)		4-metilpiridin, 4-Mepy (b)	
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	$[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$	1a	$[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$	1b
CuBr_2 (2)	$[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$	2a	$[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$	2b

Izbor otapala za kristalizacijske pokuse provedene tekućinskom difuzijom imao je značajan utjecaj na morfologiju priređenih kristala (tablica 6) te su kristalizacije provedene tekućinskom difuzijom iz svakog pojedinog otapala, metanola, etanola i izopropanola, rezultirale kristalima različitih dimenzija te oblika. Etanol i izopropanol pokazali su se najboljim otapalima za pripremu kristala tekućinskom difuzijom s obzirom na to da su nastali jedinični kristali bili igličasti, transparentni, podjednake dimenzije u dva smjera i dovoljno dugački za pokuse ispitivanja mehaničkih svojstava, ali i zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijske pokuse. Najboljom koncentracijom polaznih spojeva pokazala se najveća koncentracija liganada i halogenida (tablica 5, kristalizacijski pokus 1), jer je u njoj nastala najveća količina kvalitetnih igličastih kristala. Kristali priređenih koordinacijskih spojeva bakrovog(II) klorida (**1a**, **1b**) bili su plave boje, dok su kristali spojeva bakrovog(II) bromida (**2a**, **2b**) bili zelene boje.

Kristalna struktura priređenih spojeva određena je difrakcijom rendgenskih zraka u jediničnom kristalu. Za karakterizaciju infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD) te termičku analizu (TGA), dobiveni

jedinični kristali usitnjeni su u ahatnom tarioniku kako bi se dobio homogeni polikristalan (praškasti) uzorak.

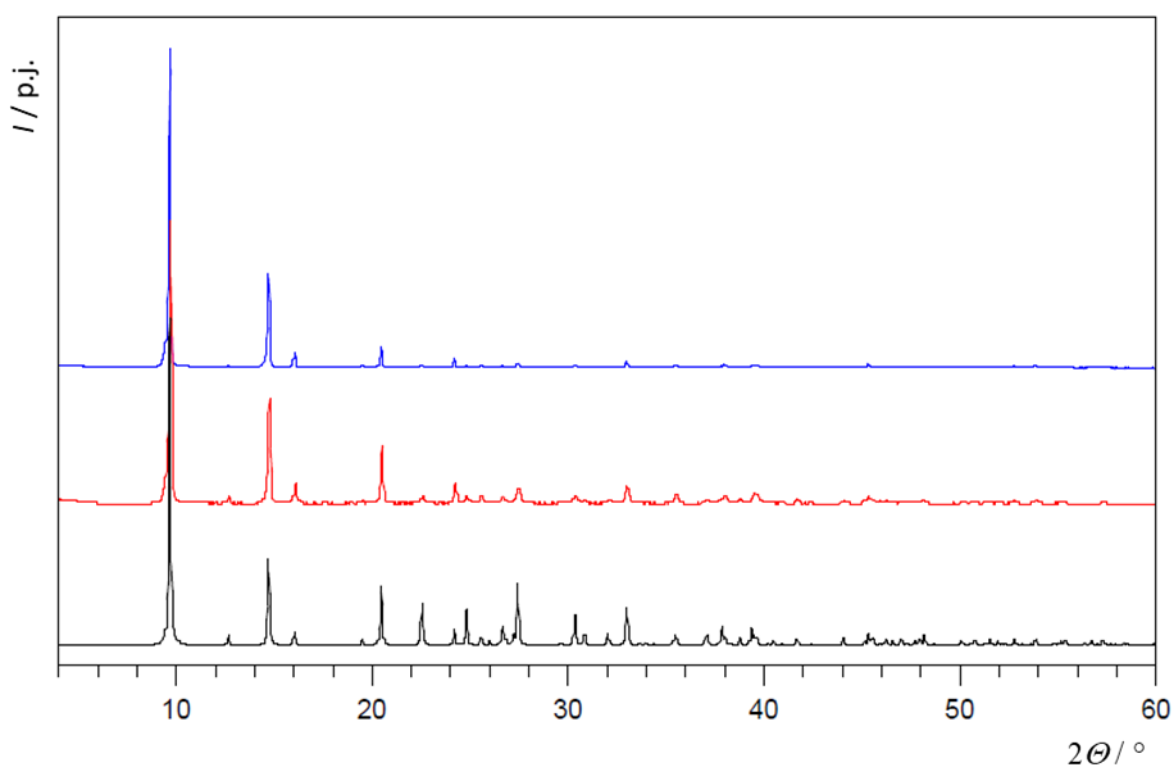
Tablica 6. Kristalni produkti različitih habitusa ovisno o otapalu korištenom za kristalizacijske pokuse: (i) kristali izdvojeni za pokuse difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, (ii) igličasti kristali izdvojeni za pokuse savijanja.

Spoj	1a	2a	1b	2b
Otapalo				
MeOH	Ne nastaju kristali tehnikom nadslojavanja.			
			(i)	
EtOH				
	(i), (ii)	(i)	(i), (ii)	(i), (ii)
<i>i</i> -PrOH				
		(ii)	(ii)	(ii)

4.1. Koordinacijski polimeri bakrovih(II) halogenida s 3-metilpiridinom (1a, 2a)

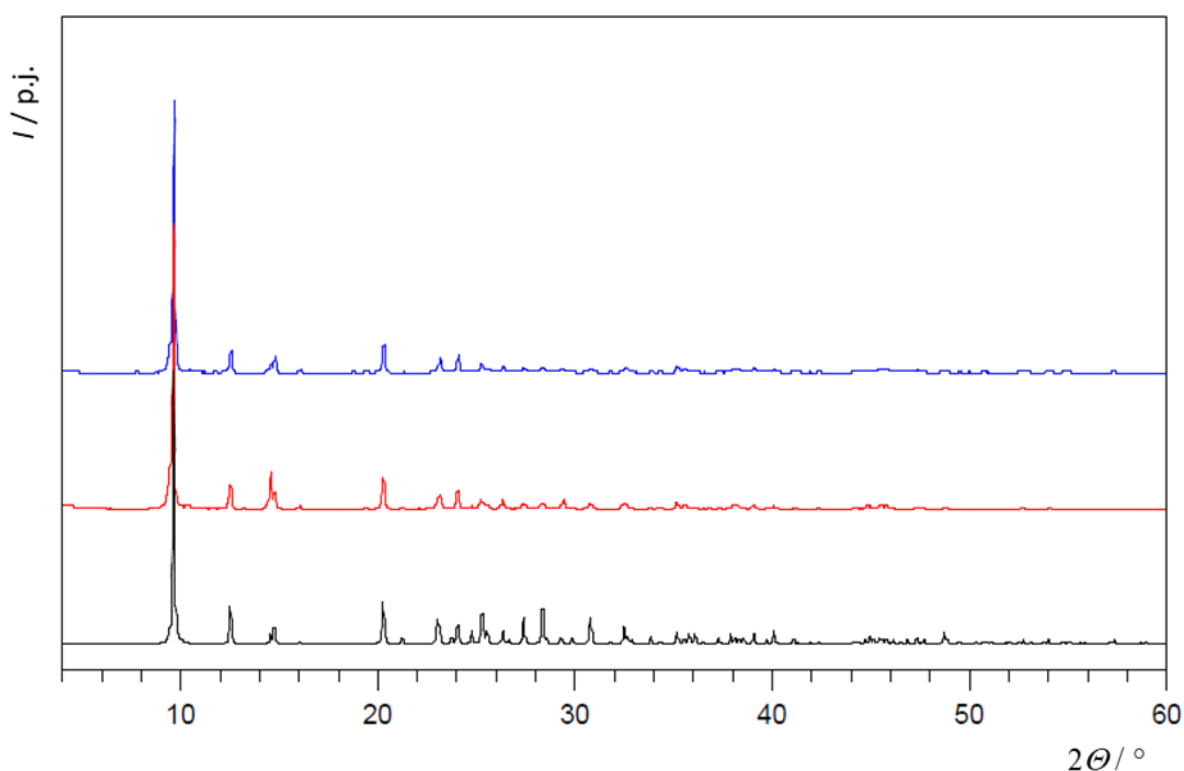
Spojevi **1a** i **2a** okarakterizirani su usporedbom difraktograma praha priređenih produkta s difraktogramima izračunatim na temelju određene kristalne strukture (slika 13, slika 14, Slika D1). Uspoređivanje difraktograma produkata i polaznih reaktanata nije bilo moguće zbog toga što je ligand 3-metilpiridin kapljevina (I).

Usporedbom eksperimentalno prikupljenih difraktograma praha spoja **1a** priređenog iz etanola i izopropanola s izračunatim difraktogramom (slika 13) vidljivo je da se oni jako dobro poklapaju čime je utvrđena fazna čistoća uzoraka priređenih iz etanola i izopropanola odnosno dobivanje iste kristalne forme iz oba korištena otapala. Izračunati difraktogram praha izračunat je na temelju kristalne strukture spoja **1a** koja je određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom iz etanola.



Slika 13. Usporedba izračunatog difraktograma praha spoja **1a** (crno) s eksperimentalnim difraktogramima prahova spoja **1a** priređenog iz različitih otapala, etanola (plavo) i izopropanola (crveno).

Na temelju usporedbe eksperimentalno prikupljenih difraktograma praha spoja **2a** priređenog iz različitih otapala, metanola, etanola i izopropanola, s izračunatim difraktogramom (slika 14, Slika D1) vidljivo je da se difraktogrami vrlo dobro poklapaju što ukazuje na faznu čistoću uzoraka priređenih iz svih navedenih otapala te da odabir otapala u ovom slučaju nije utjecao na kristalnu strukturu spoja – iz svih otapala dobivena je ista kristalna forma. Izračunati difraktogram praha izračunat je na temelju kristalne strukture spoja **2a** koja je određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom iz etanola.



Slika 14. Usporedba izračunatog difraktograma praha spoja **2a** (crno) s eksperimentalnim difraktogramima prahova spoja **2a** priređenog iz različitih otapala, etanola (plavo) i izopropanola (crveno).

Proučavanjem IR spektara spojeva **1a** i **2a** (Slika D4, Slika D5, tablica 7) mogu se primijetiti karakteristične apsorpcijske vrpce pri oko 800 cm^{-1} koje ukazuju na C–Cl istezanje kod spoja **1a** i C–Br istezanje kod spoja **2a**. Ostale vrpce kod oba spoja se podudaraju, što je i za očekivati s obzirom da je korišten isti ligand za pripravu oba spoja. Pri oko 1610 cm^{-1} i 1485 cm^{-1} vidljive vrpce koja ukazuje na C=C istezanje koja se može pripisati vezi u aromatskom prstenu, a pri 1111 cm^{-1} vidljiva je vrpca koja ukazuje na C–N istezanje u aromatskom prstenu. Oko

vidljiva je C–H istežanje karakteristično za metilne skupine koje ukazuje na antisimetričnu deformaciju. Ove se vrpce mogu pripisati ligandu 3-metilpiridinu koji je korišten za pripremu spojeva. Kod spoja **2a** vidljiva je široka vrpca pri 3050 cm^{-1} koja je karakteristična O–H istežanjima u molekulama vode što ukazuje na moguću vlažnost uzorka.

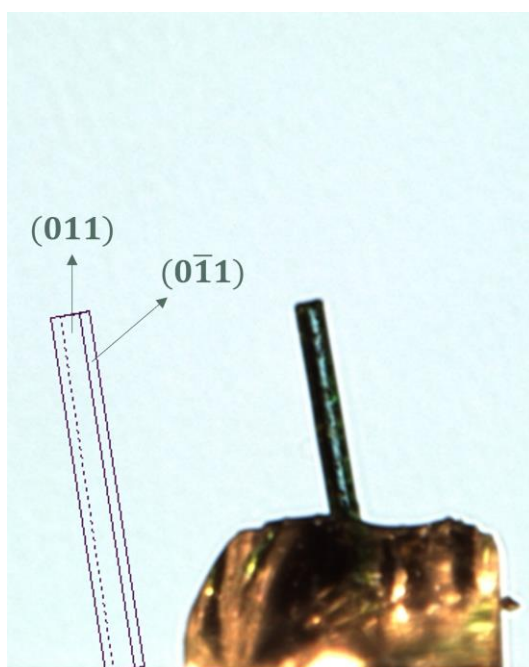
Tablica 7. Izdvojene apsorpcijske vrpce prisutne u IR spektrima priređenih spojeva: $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**).

Koordinacijski polimer	valni broj, ν/cm^{-1}	opis
$[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$, 1a	1611, 1485	C=C istežanje
	1111	C–N istežanje (aromatsko)
	804	C–Cl istežanje
$[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$, 2a	1607, 1486	C=C istežanje
	1111	C–N istežanje (aromatsko)
	806	C–Br istežanje

Priređeni spojevi **1a** i **2a** termički su istraženi te im je ispitana stabilnost pri čemu nije bilo moguće izračunati udio bakra u pojedinom spoju iz termograma dobivenih TGA analizom budući da korak termičkog raspada nije završio do krajnje temperature provođenja eksperimenta (Slika D6, Slika D7). Prvi korak raspada u termogramu spoja **1a** obuhvaća raspon temperatura od 160 °C do 320 °C u kojem masa uzorka kontinuirano opada u više manjih endotermnih procesa, te gubitak mase u tom temperaturnom intervalu odgovara izlasku dviju molekula liganda, 3-Mepy ($w_{\text{teor.}} = 58,08\%$, $w_{\text{eksp.}} = 60,45\%$), dok se kod spoja **2a** raspad događa u dva uzastopna endotermna koraka u temperaturnim intervalima: od 173 °C do 230 °C i od 230 °C a 340 °C , a mogu se pripisati izlasku po jedne molekule liganda, 3-Mepy ($w_{\text{teor.}} = 22,74\%$, $w_{\text{eksp,1}} = 22,79\%$, $w_{\text{eksp,2}} = 33,29\%$).

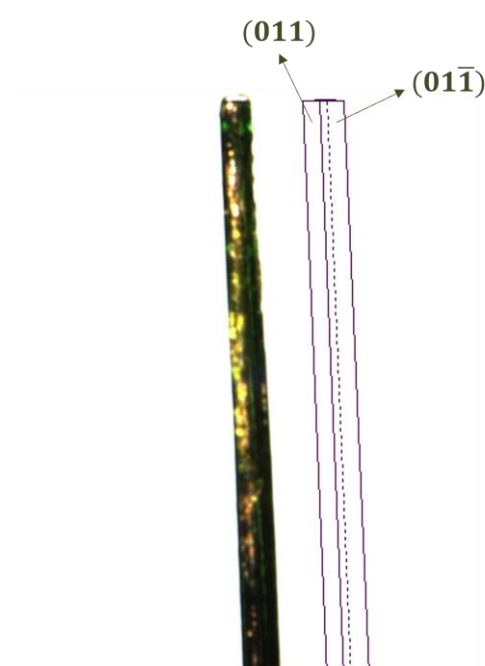
4.1.1. Habitus i morfologija kristala koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**) i $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**)

Kristali spoja **1a** priređeni su metodom tekućinske difuzije iz dvaju otapala, etanola i izopropanola. Kristali zadovoljavajuće kvalitete izrasli su tek nakon četiri mjeseca kristalizacijskog pokusa u kojem je epruveta s nadslojenim otopinama ostavljena stajati bez ometanja, uz omogućenu sporu evaporaciju otapala. Kristale spoja **1a** nije bilo moguće prirediti iz metanola. Kristali izolirani iz etanolne i izopropanolne matičnice igličaste su morfologije i plave boje. Većina kristala bila je međusobno sraštena što je otežavalo izolaciju jediničnih kristala (tablica 6).

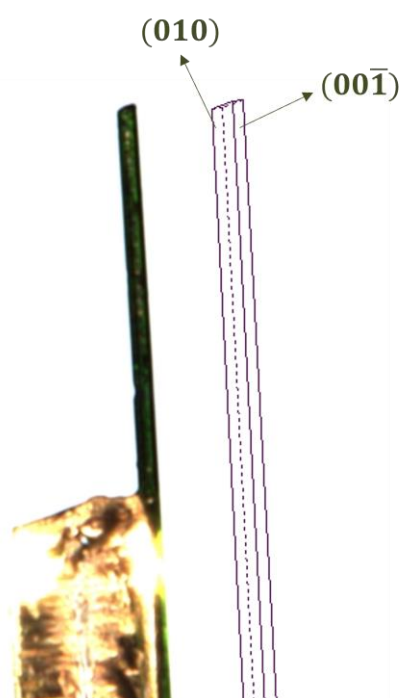


Slika 15. Kristal spoja **1a** izoliran iz etanolne matičnice zaljepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(011)/(0\bar{1}1)$ i $(0\bar{1}1)/(01\bar{1})$.

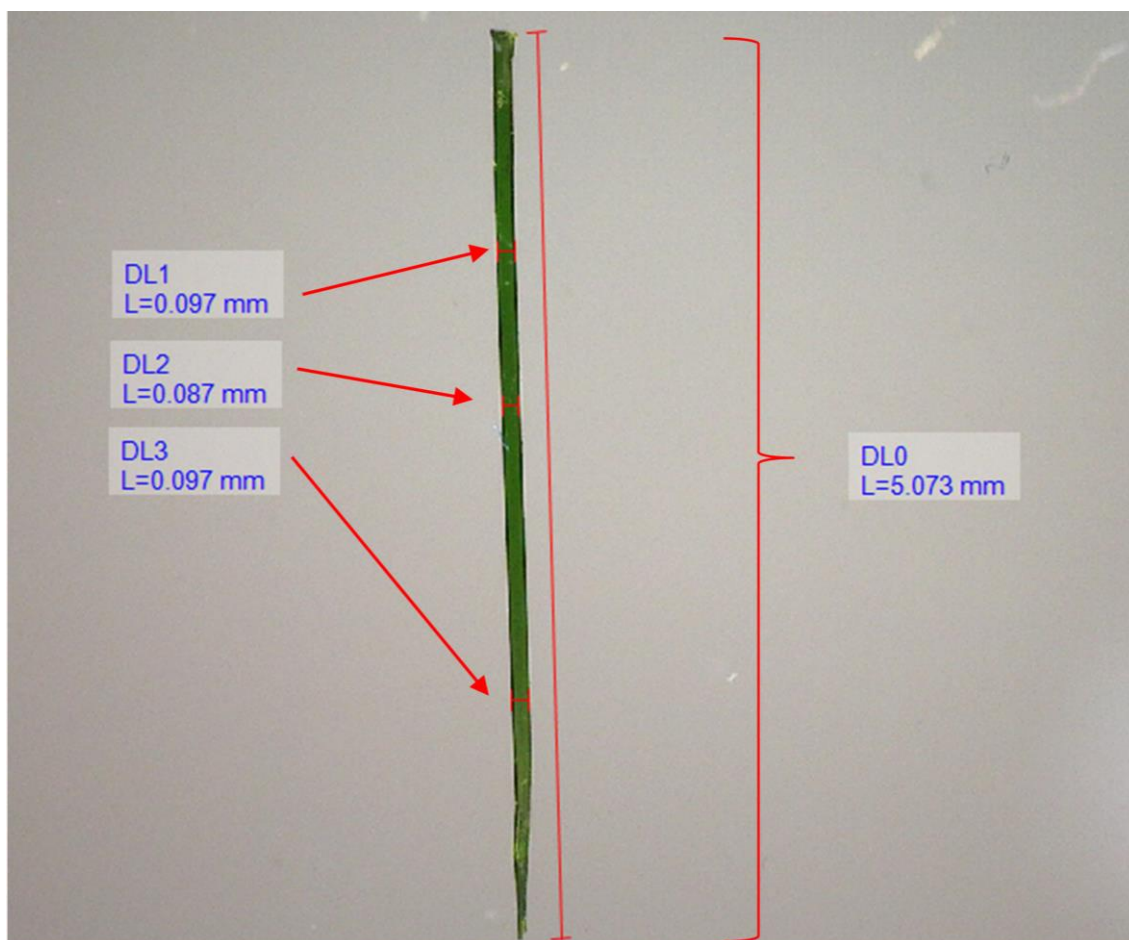
Kristali spoja **2a** priređeni su iz sva tri otapala, metanola, etanola i izopropanola te su igličaste morfologije i zelene boje (tablica 6). Najkvalitetniji kristali (dugački i igličasti) dobiveni su iz izopropanola (slika 18). Iako je iz etanola nastala znatna količina sraslih kristala, puno se lakše izoliraju samostalni, jedinični kristali nego je to slučaj kod spoja **1a**.



Slika 16. Kristal spoja **2a** izoliran iz etanolne matičnice zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(011)/(0\bar{1}\bar{1})$ i $(01\bar{1})/(0\bar{1}1)$.



Slika 17. Kristal spoja **2a** izoliran iz izopropanolne matičnice zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(010)/(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})/(001)$.



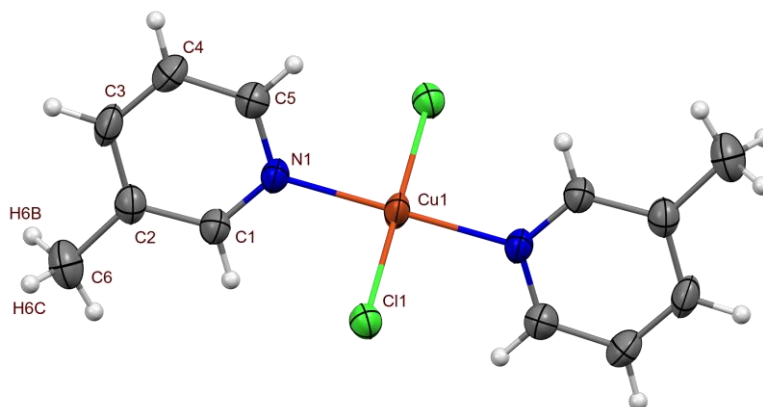
Slika 18. Fotografija igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) priređenog sintezom iz izopropanola s izmjerenom duljinom ($DL0$) i debljinom kristala ($DL1$, $DL2$, $DL3$) pri povećanju od 50 puta. Slika je izrađena u programu DinoCapture 2.0, pomoću kojeg je kristal slikan i izmjeren.

4.1.2. Strukturna analiza $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**)

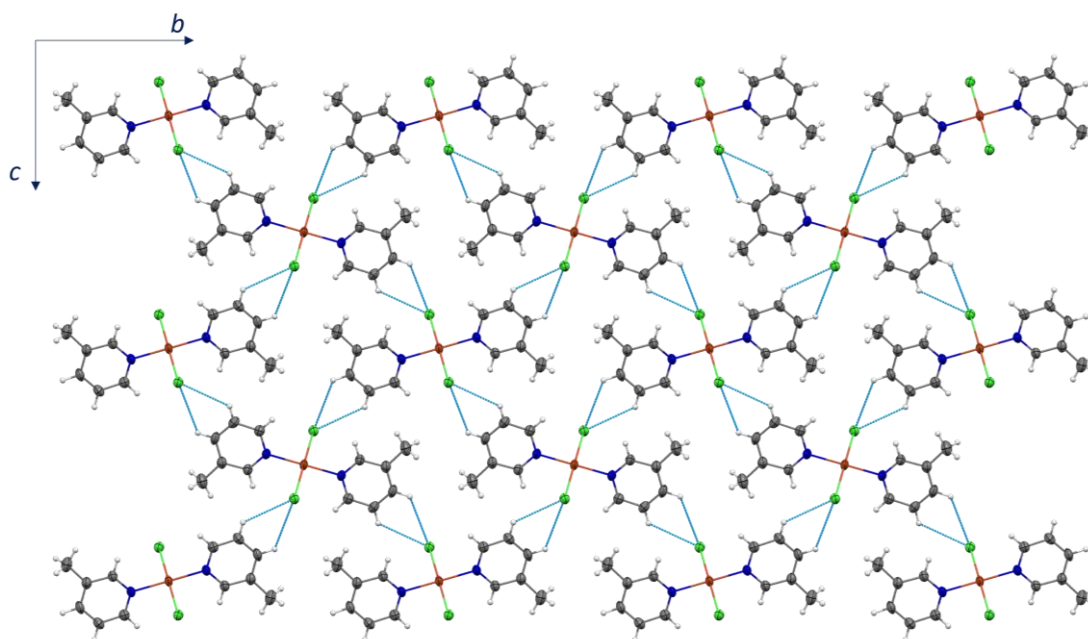
Jedinični kristali pogodni za provođenje difrakcijskog eksperimenta i određivanje molekulske i kristalne strukture spoja dobiveni su tekućinskom difuzijom iz etanola (Tablica D1).

Spoj $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**) kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/c$ s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Bakrov(II) kation i četiri kloridna iona leže u istoj ravnini, a na peto i šesto koordinacijsko mjesto bakrovog(II) iona, u aksijalnim položajima, nalaze se molekule liganda, 3-metilpiridina (slika 19). Kloridni ioni iz okosnice polimernog lanca sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima kao bifurkirani akceptori, dok su ugljikovi atomi iz piridinskog prstena liganda donori dodatne četiri vodikove.

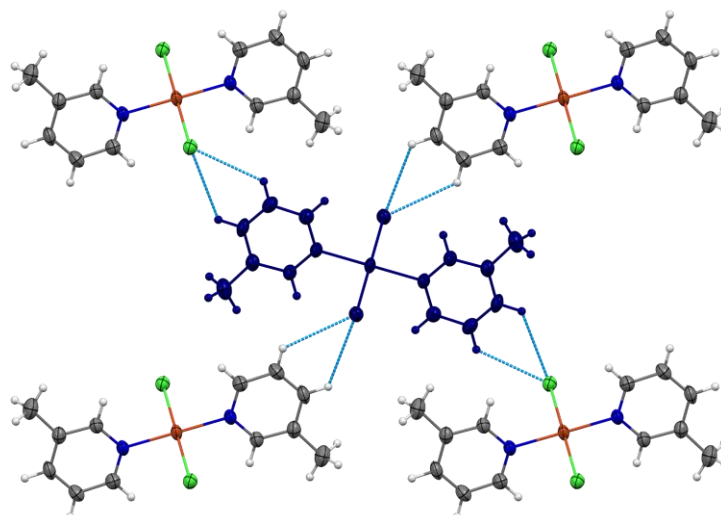
Na taj način, jedna polimerna jedinica ostvaruje ukupno osam $C_{py}-H \cdots Cl(Cu)$ vodikovih veza sa susjednim polimernim jedinicama (slika 21, tablica 8).



Slika 19. ORTEP strukturalni prikaz spoja **1a** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Elipsoidi svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika 20. Kristalno pakiranje spoja **1a** prikazano u kristalografskoj ravnini *cb*.



Slika 21. Kristalno pakiranje spoja **1a** s naznačenim bifurkiranim vodikovim vezama koje jedan polimerni lanac (označen plavim) ostvaruje s četiri susjedna polimerna lanca.

Tablica 8. Geometrijski parametri međumolekulskih vodikovih veza ostvarenih između atoma vodika na metilnim skupinama i atoma klora u kristalnoj strukturi spoja **1a**.

C–H \cdots X	$d(\text{C}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$\angle (\text{C–H}\cdots\text{X}) / ^\circ$	R_{HX}^*
C3–H3 \cdots Cl1 ^{<i>i</i>}	3,686(2)	3,09	124	1,05
C4–H4 \cdots Cl1 ^{<i>i</i>}	3,616(2)	2,94	130	1,00

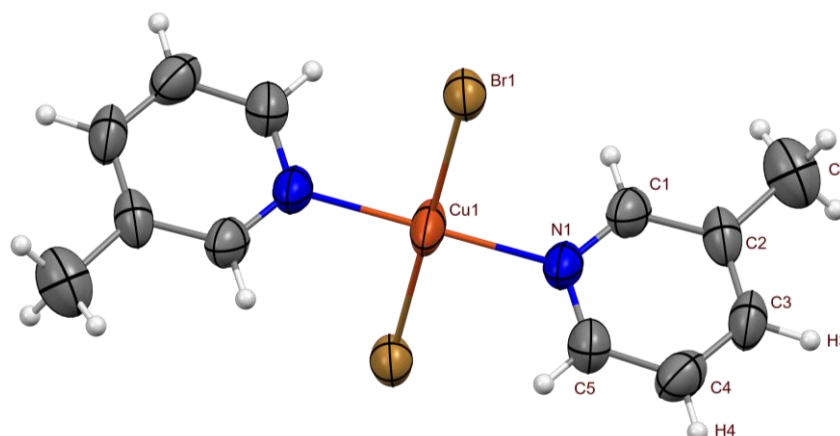
* Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *et al.*³⁵ $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 i Cl 1,75 Å).
Simetrijski operatori (*i*) $x, 1/2 - y, -1/2 + z$.

4.1.3. Strukturna analiza $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**)

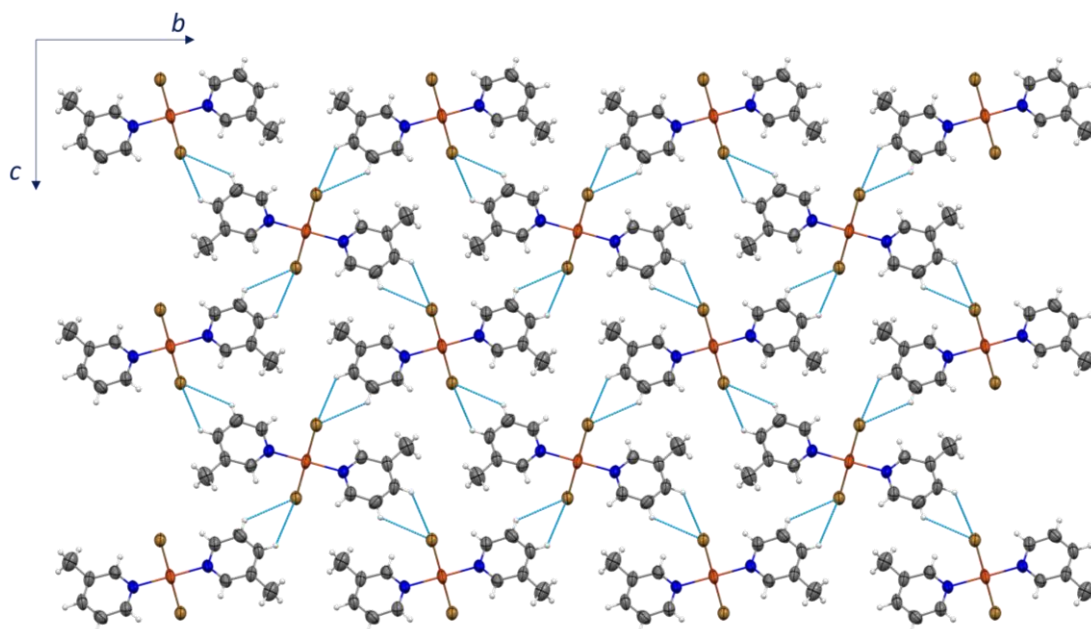
Jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za određivanje molekulske i kristalne strukture spoja **2a** metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređeni su tekućinskom difuzijom iz etanola. Molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) otprije je poznata u literaturi (referentni kod: LERTEJ), a podaci za njezino određivanje prikupljeni su pri 85 K.³⁶ Za potrebe ovog istraživanja, rendgenska difrakcija u monokristalnom uzorku spoja **2a** ponovljena je pri 295 K (Tablica D2) budući da su pokusi savijanja provedeni pri sobnoj temperaturi.

Spoj $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/c$ s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Četiri bromidna iona, zajedno s bakrovim(II) kationom leže u istoj ravnini dok su u aksijalnim položajima, u petom i šestom koordinacijskom

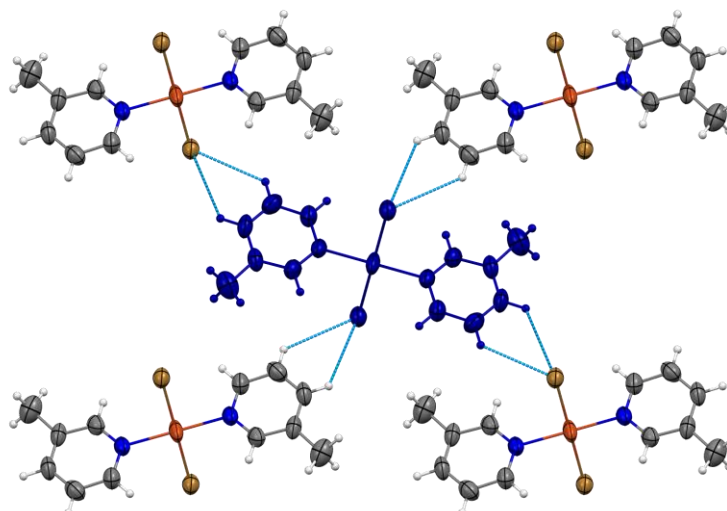
mjestu, koordinirane još dvije molekule 3-metilpiridina tj. liganda (slika 22). Bromidni ioni iz okosnice polimernog lanca sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima kao bifurkirani akceptori, dok su ugljikovi atomi iz piridinskog prstena liganda donori dodatne četiri vodikove. Jedan polimerni lanac tako ostvaruje ukupno osam $C_{py}-H\cdots Br(Cu)$ vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima (slika 24, tablica 9).



Slika 22. ORTEP strukturalni prikaz spoja **2a** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Elipsoidi svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika 23. Kristalno pakiranje spoja **2a** prikazano u kristalografskoj ravnini *cb*.



Slika 24. Kristalno pakiranje spoja **2a** s naznačenim bifurkiranim vodikovim vezama koje jedan polimerni lanac ostvaruje s četiri susjedna polimerna lanca.

Tablica 9. Geometrijski parametri međumolekulskih kvodikovih veza ostvarenih između atoma vodika na metilnim skupinama i atoma broma u kristalnoj strukturi spoja **2a**.

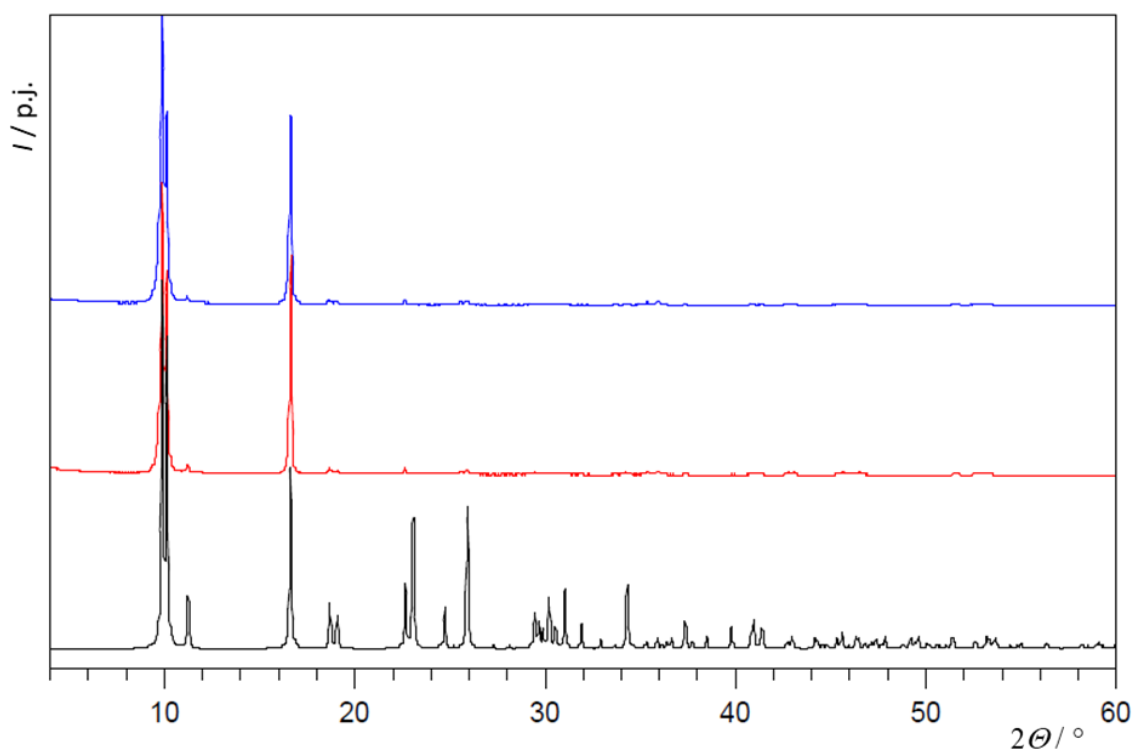
C–H \cdots X	$d(\text{C}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$\sphericalangle (\text{C–H}\cdots\text{X}) / ^\circ$	R_{HX}^*
C3–H3 \cdots Br1 ^{<i>i</i>}	3,842(8)	3,28	121	1,08
C4–H4 \cdots Br1 ^{<i>i</i>}	3,712(8)	3,02	133	0,99

* Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *et al.*³⁵ $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 i Br 1,85 Å). Simetrijski operatori (*i*) $x, 3/2 - y, 1/2 + z$.

4.2. Koordinacijski polimer bakrovih(II) halogenida s 4-metilpiridinom (1b, 2b)

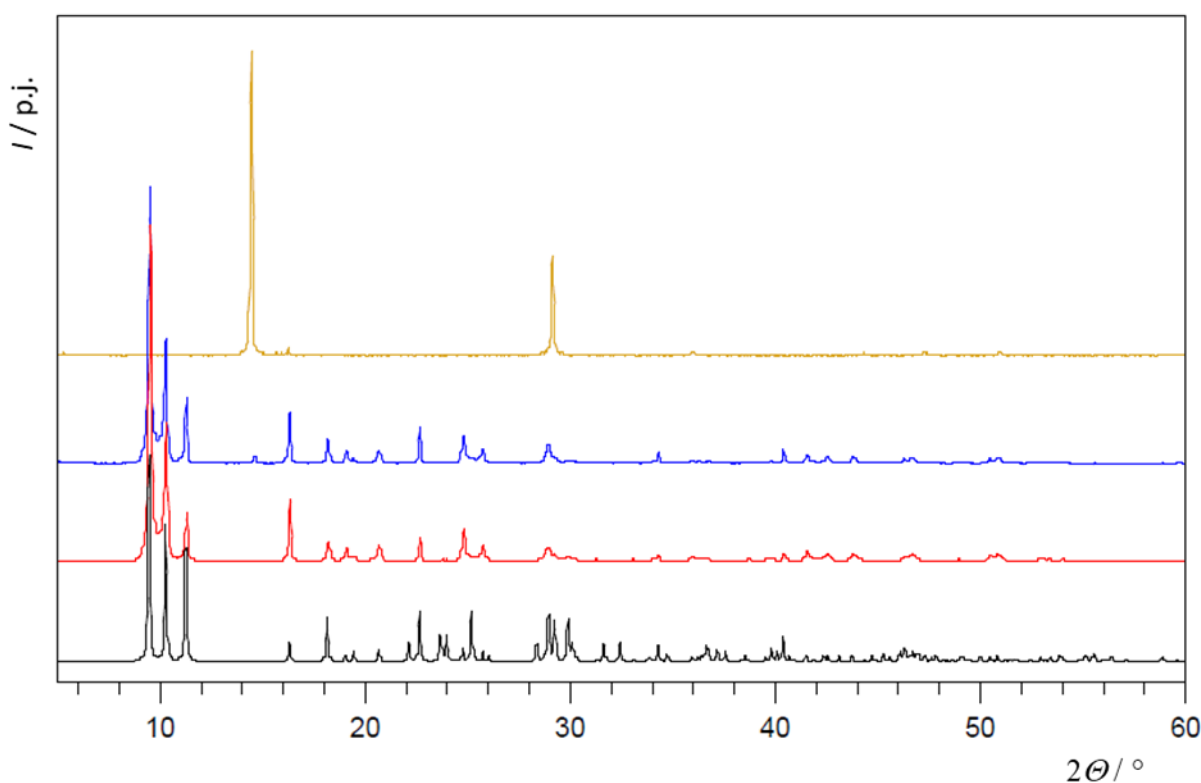
Spojevi **1b** i **2b** također su okarakterizirani usporedbom difraktograma praha produkata s izračunatim difraktogramom dobivenim iz kristalnih struktura produkata (slika 25, slika 26, Slika D2, Slika D3). Uspoređivanje difraktograma produkata i reaktanata nije bilo moguće zbog toga što je ligand 4-metilpiridin kapljevina (I).

Uspoređivanjem eksperimentalno prikupljenih difraktograma praha spoja **1b** priređenog iz različitih otapala, metanola, etanola i izopropanola, s izračunatim difraktogramom (slika 25, Slika D2) vidljivo je da se vrlo dobro poklapaju što ukazuje na faznu čistoću uzoraka priređenih iz sva tri navedena otapala te da odabir otapala ni u ovom slučaju nije utjecao na strukturu spoja – sinteza iz svakog otapala rezultirala je istom kristalnom formom. Izračunati difraktogram praha izračunat je na temelju kristalne strukture produkta **1b** koja je određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom iz metanola.



Slika 25. Usporedba izračunatog difraktograma praha spoja **1b** (crno) s eksperimentalnim difraktogramima prahova spoja **1b** priređenog iz etanola (plavo) i izopropanola (crveno).

Uspoređivanjem eksperimentalno prikupljenih difraktograma prahova spoja **2b** priređenog iz različitih otapala, metanola, etanola i izopropanola, s izračunatim difraktogramom može se primijetiti dobro poklapanje istih. Ipak, kod difraktograma spoja **2b** priređenog iz metanola vidljiv je dodatan pik pri $2\theta \approx 15^\circ$ koji se ne pojavljuje u izračunatom difraktogramu spoja **2b**. Proučavanjem difraktograma praha polaznih spojeva **2** i **b** uočeno je da taj pik potječe od polaznog reaktanta **2**, bakrovog(II) bromida, te se iz toga može zaključiti da se prilikom izolacije kristala produkta **2a** iz metanola i njihovog usitnjavanja za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) dio kristala raspao na polazne reaktante (slika 26, Slika D3). Osim toga, ostali dijelovi difraktograma se dobro poklapaju što ukazuje na istu kristalnu formu dobivenu iz različitih otapala. Izračunati difraktogram praha izračunat je na temelju kristalne strukture spoja **2b** koja je određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku priređenom iz etanola.



Slika 26. Usporedba izračunatog difraktograma praha spoja **2b** (crno) s eksperimentalnim difraktogramima prahova spoja **2b** priređenog iz različitih otapala, etanola (plavo) i izopropanola (crveno) te s eksperimentalnim difraktogramom praha polaznog spoja **2**, CuBr₂ (smeđe).

Proučavanjem IR spektara spojeva **1b** i **2b** (Slika D6, Slika D7, tablica 10) mogu se primijetiti karakteristične apsorpcijske vrpce pri oko 800 cm^{-1} koje ukazuju na C–Cl istežanje kod spoja **1b** i C–Br istežanje kod spoja **2b**. Ostale vrpce se, i kod ova dva spoja, podudaraju, jer su isti ligandi korišteni u sintezama. Ovdje se može primijetiti da su prisutne karakteristične vrpce kao i u IR spektrima spojeva **1a** i **2a** (pri oko 1610 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1110 cm^{-1}) što je vjerojatno posljedica strukturne sličnosti dvaju liganada, 3-metilpiridina i 4-metilpiridina. Kod produkta **1b** vidljiva je široka vrpca pri 3050 cm^{-1} koja je karakteristična za istežanje O–H skupine u molekulama vode što ukazuje na moguću vlažnost uzorka.

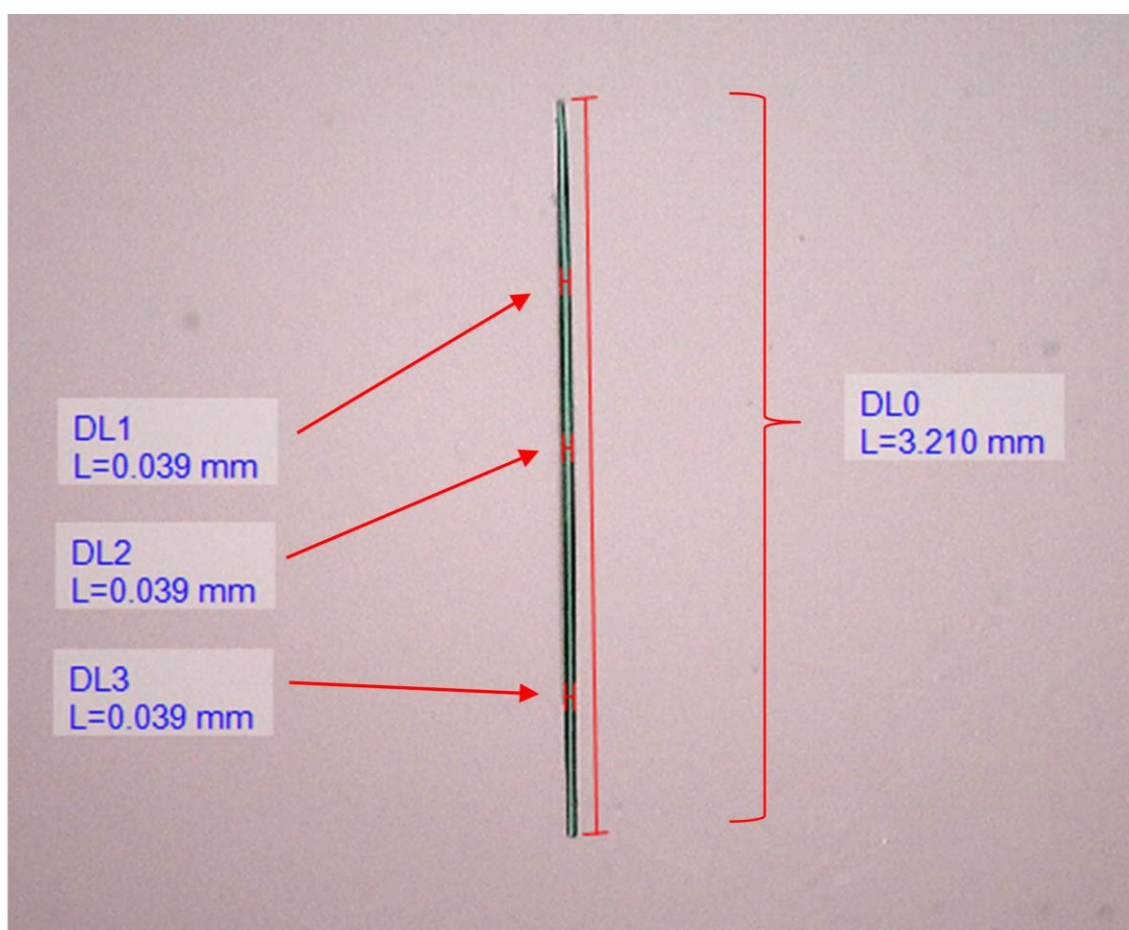
Tablica 10. Izdvojene apsorpcijske vrpce prisutne u IR spektrima priređenih spojeva: $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**).

Koordinacijski polimer	valni broj, n / cm^{-1}	opis
$[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (1b)	1616	C=C istežanje
	1451	(C–H) _{metil} antisimetrična deformacija
	1107	C–N istežanje (aromatsko)
	810	C–Cl istežanje
$[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (2b)	1623	C=C istežanje
	1436	(C–H) _{metil} antisimetrična deformacija
	1204	C–N istežanje (aromatsko)
	814	C–Br istežanje

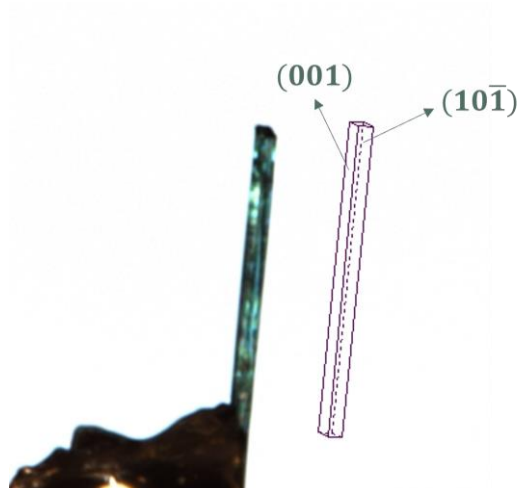
Termičkom analizom ispitana je stabilnost priređenih spojeva **1b** i **2b**. Na temelju termograma spojeva **1b** i **2b** (Slika D10, Slika D11) nije bilo moguće izračunati udio bakra u pojedinom spoju jer raspad u temperaturnom rasponu provedenog eksperimenta nije bio potpun. Kod spoja **1b** raspad započinje pri 173 °C i odgovara izlasku dvije molekule liganda, 4-Mepy ($w_{\text{teor.}} = 58,08\%$, $w_{\text{eksp.}} = 56,37\%$). Raspad spoja **2b** kreće oko 150 °C i kontinuirani gubitak mase u temperaturnom intervalu od 200 °C do 475 °C može se također pripisati izlasku dvije molekule liganda, 4-Mepy ($w_{\text{teor.}} = 45,48\%$, $w_{\text{eksp.}} = 44,70\%$).

4.2.1. Habitus i morfologija kristala koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**)

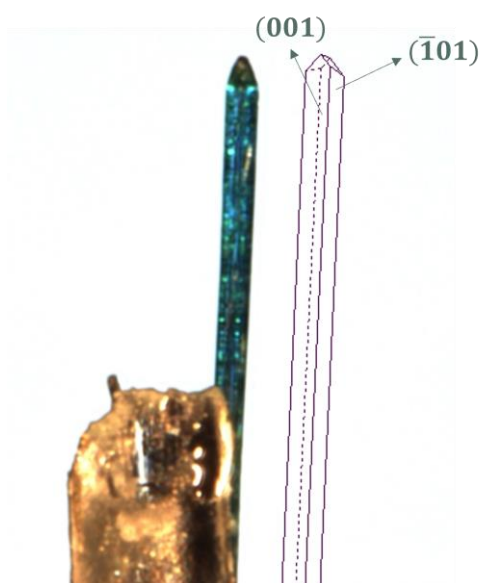
Kristali spoja **1b** priređeni su metodom tekućinske difuzije iz tri otapala, metanola, etanola i izopropanola. Kristali izolirani iz metanolne matičnice su sitni i dosta ih je sraslo dok su kristali izolirani iz etanolne i izopropanolne matičnice igličasti, a svi kristali su plave boje (tablica 6). Kao i u kristalizacijama spoja **1a**, najviše kvalitetnih, igličastih kristala nastalo je kristalizacijom iz etanola (slika 27) te ih je u odnosu na sve ostale dobivene kristale bilo najjednostavnije manevrirati, a u epruveti u kojoj je provedena sinteza nije bilo puno sraslih kristala.



Slika 27. Fotografija igličastog kristala spoja $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) dobivenog u sintezi iz etanola s izmjerenom duljinom ($DL0$) i debljinom kristala ($DL1$, $DL2$, $DL3$) pri povećanju od 50 puta. Slika je izrađena u programu DinoCapture 2.0, pomoću kojeg je kristal slikan i izmjeren.

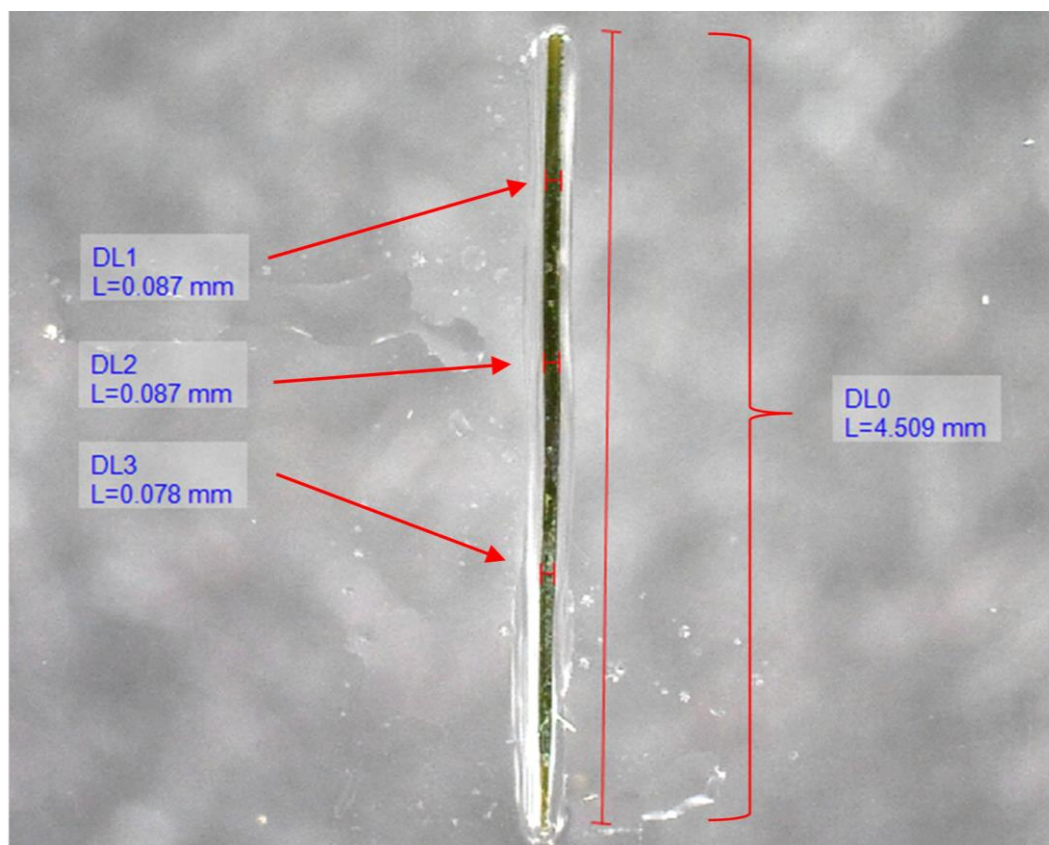


Slika 28. Kristal spoja **1b** izoliran iz etanolne matičnice zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(001)/(00\bar{1})$ i $(10\bar{1})/(\bar{1}01)$.

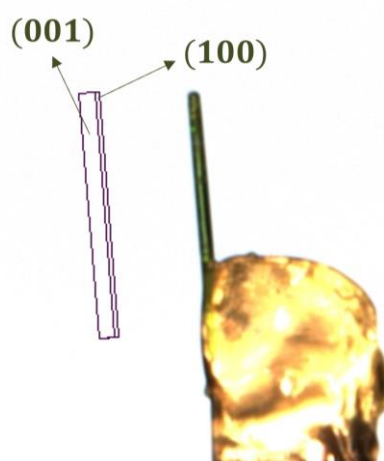


Slika 29. Kristal spoja **1b** izoliran iz izopropanolne matičnice i zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(001)/(00\bar{1})$ i $(\bar{1}01)/(10\bar{1})$.

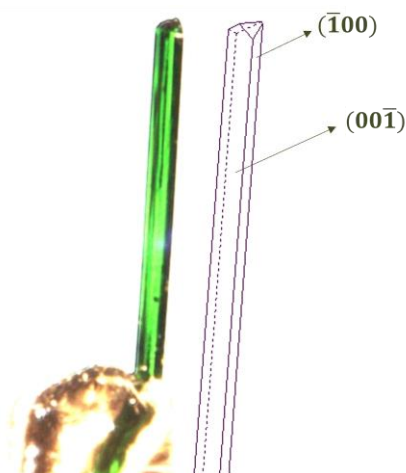
Priređeni kristali spoja **2b** su igličasti i zelene boje (slika 30) te su kristalizirali iz svih korištenih otapala (MeOH, EtOH, *i*-PrOH; tablica 6). Kristali izolirani iz metanolne matičnice su puno sitniji od kristala izoliranih iz etanolne matičnice, dok se najboljim otapalom pokazao izopropanol.



Slika 30. Fotografija igličastog kristala spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) dobivenog u sintezi iz izopropanola s izmjerenom duljinom ($DL0$) i debljinom kristala ($DL1$, $DL2$, $DL3$) pri povećanju od 50 puta. Slika je izrađena u programu DinoCapture 2.0, pomoću kojeg je kristal slikan i izmjeren.



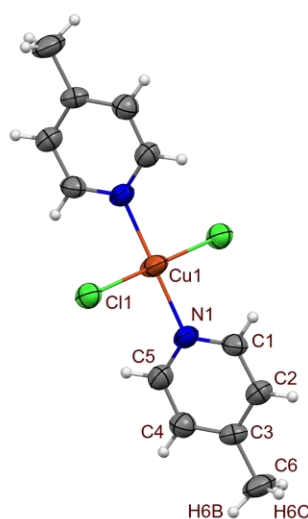
Slika 31. Kristal spoja **2b** izoliran iz etanolne matiĉnice zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(001)/(00\bar{1})$ i $(100)/(\bar{1}00)$.



Slika 32. Kristal spoja **2b** izoliran iz izopropanolne matičnice zalijepljen na staklenu nit. Na prikazu morfolologije kristala lijevo na slici istaknuta su dva para dominantnih kristalnih ploha s pripadajućim Millerovim indeksima, $(\bar{1}00)/(100)$ i $(00\bar{1})/(001)$.

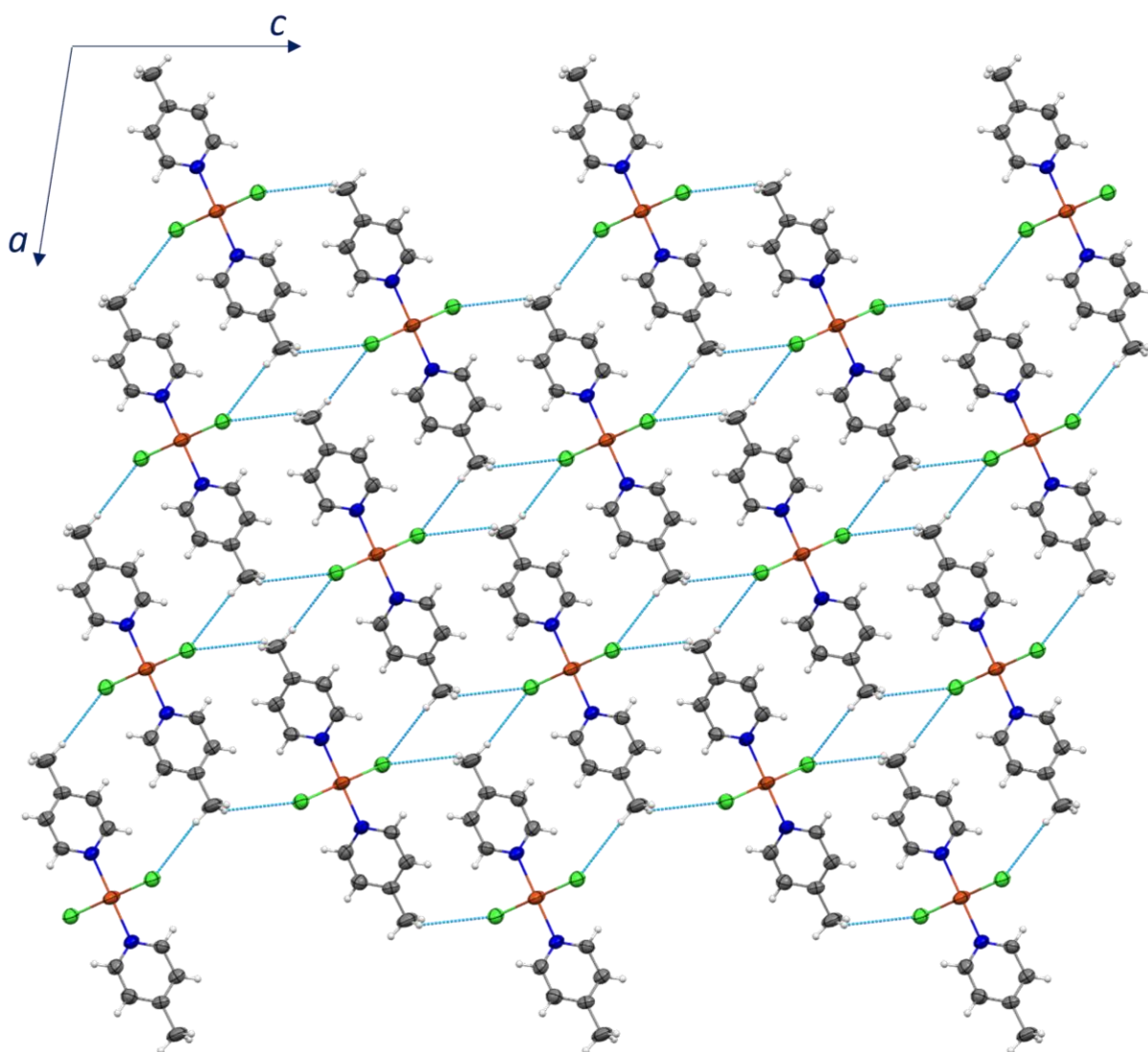
4.2.2. Strukturna analiza $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**)

Tekućinskom difuzijom iz metanola dobiveni su jedinični kristali spoja **1b** odgovarajuće kvalitete koji su podvrgnuti pokusima difrakcije rendgenskog zračenja te je određena molekulska i kristalna struktura spoja (Tablica D3).

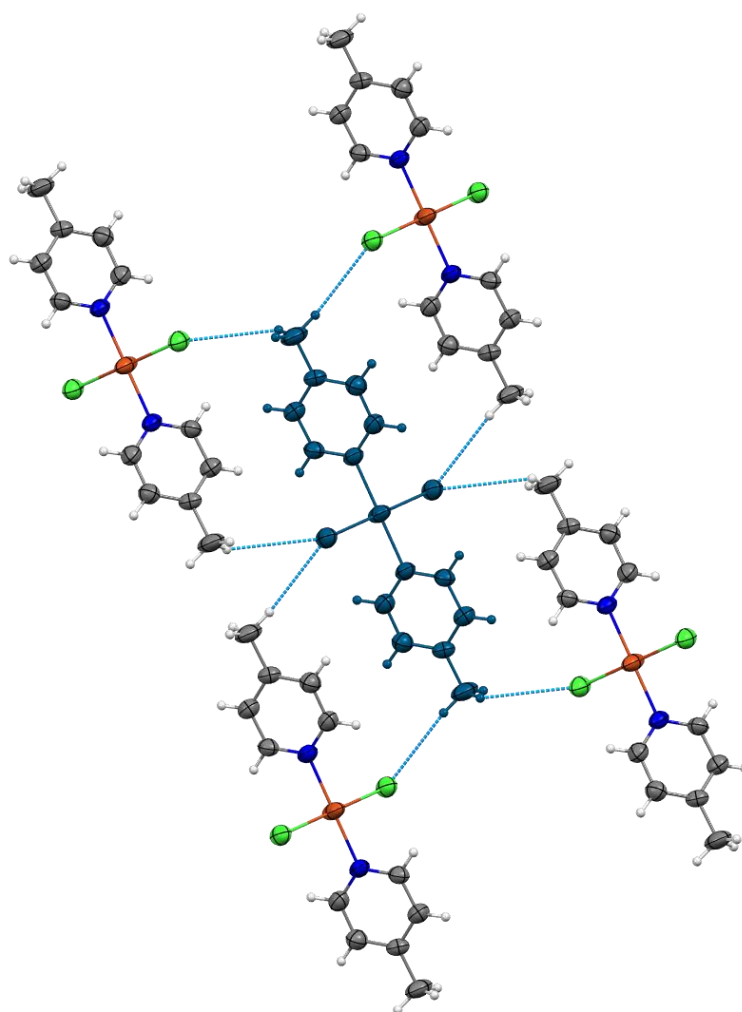


Slika 33. ORTEP strukturni prikaz spoja **1b** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Elipsoidi svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Spoj $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/n$ s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Četiri kloridna iona, zajedno s bakrovim(II) kationom leže u istoj ravnini dok su u aksijalnim položajima, u petom i šestom koordinacijskom mjestu, koordinirane još dvije molekule 4-metilpiridina tj. liganda (slika 33). Kloridni ioni iz okosnice polimernog lanca sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima kao bifurkirani akceptori, dok su metilni ugljikovi atomi iz piridinskih liganada donori dodatne četiri vodikove. Jedna polimerna jedinica tako ostvaruje ukupno osam $\text{C}_{\text{Me}}\text{-H}\cdots\text{Cl}(\text{Cu})$ vodikovih veza sa susjednim polimernim jedinicama (slika 35, tablica 11).



Slika 34. Pakiranje spoja **1b** prikazano u kristalografskoj ravnini ac .



Slika 35. Kristalno pakiranje spoja **1b** s naznačenim vodikovim vezama koje jedan polimerni lanac ostvaruje s četiri susjedna polimerna lanca: preko dva bifurkirana akceptora i četiri donora vodikove veze.

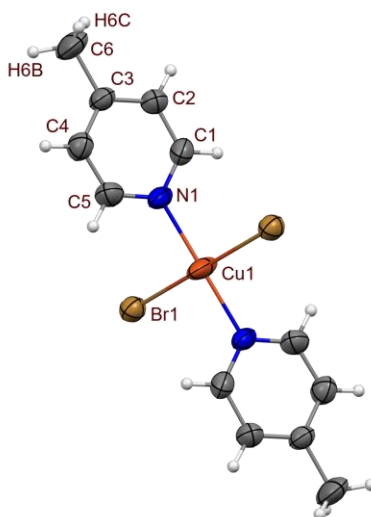
Tablica 11. Geometrijski parametri međumolekulskih vodikovih veza ostvarenih između atoma vodika na metilnim skupinama i atoma klora u kristalnoj strukturi spoja **1b**.

C–H \cdots X	$d(\text{C}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$\angle (\text{C}–\text{H}\cdots\text{X}) / ^\circ$	R_{HX}^*
C6–H6B \cdots Cl1 ⁱ	4,028(8)	3,08	171	1,05
C6–H6C \cdots Cl1 ⁱⁱ	3,826(7)	3,20	124	1,08

* Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *et al.*³⁵ $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 i Cl 1,75 Å). Simetrijski operatori (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$.

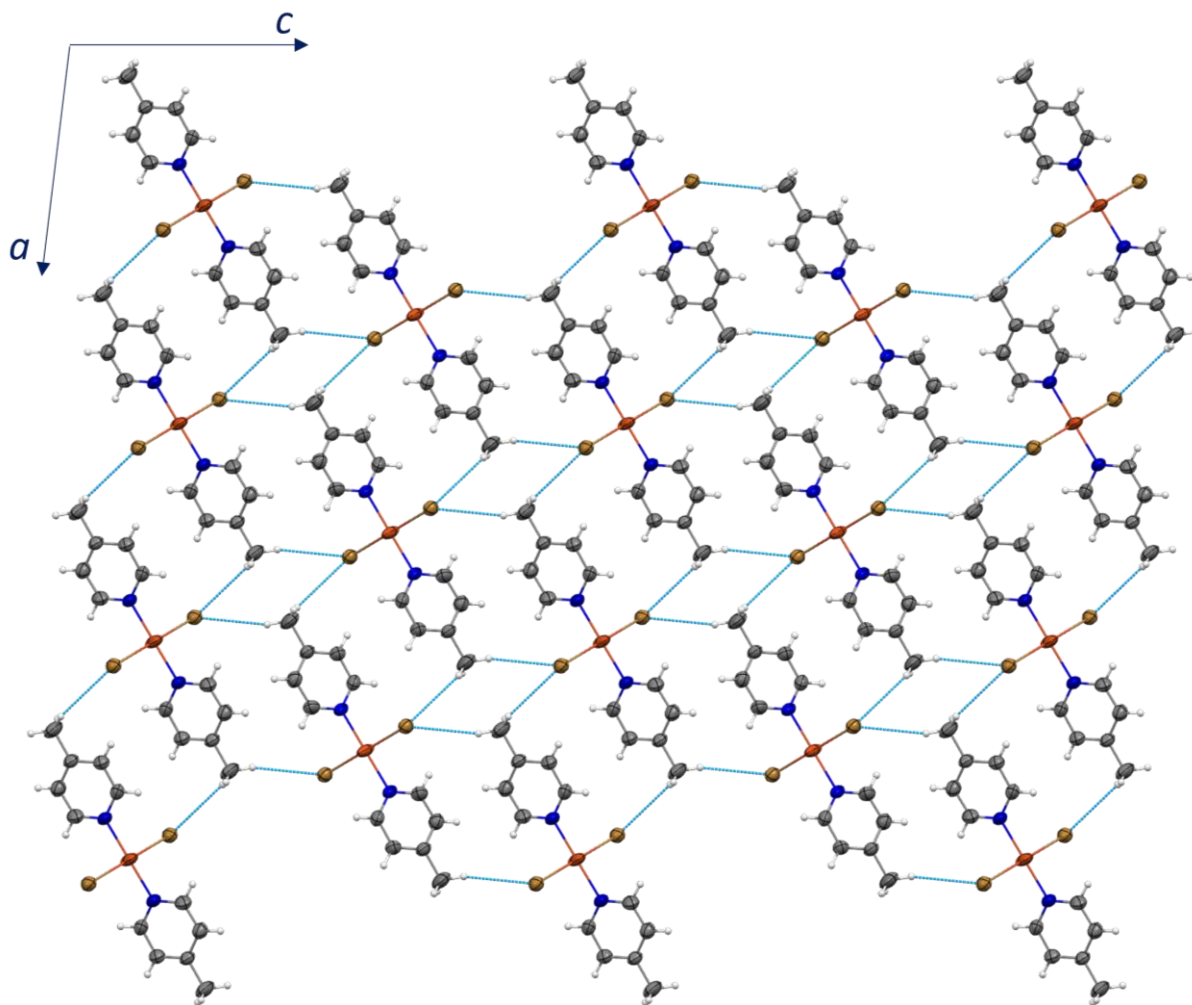
4.2.3. Strukturna analiza $[CuBr_2(4\text{-metilpiridin})_2]_n$ (**2b**)

Tekućinska difuzija iz etanola rezultirala je jediničnim kristalima odgovarajuće kvalitete za provedbu pokusa difrakcije rendgenskog zračenja te određivanja molekulske i kristalne strukture spoja **2b** (Tablica D4).

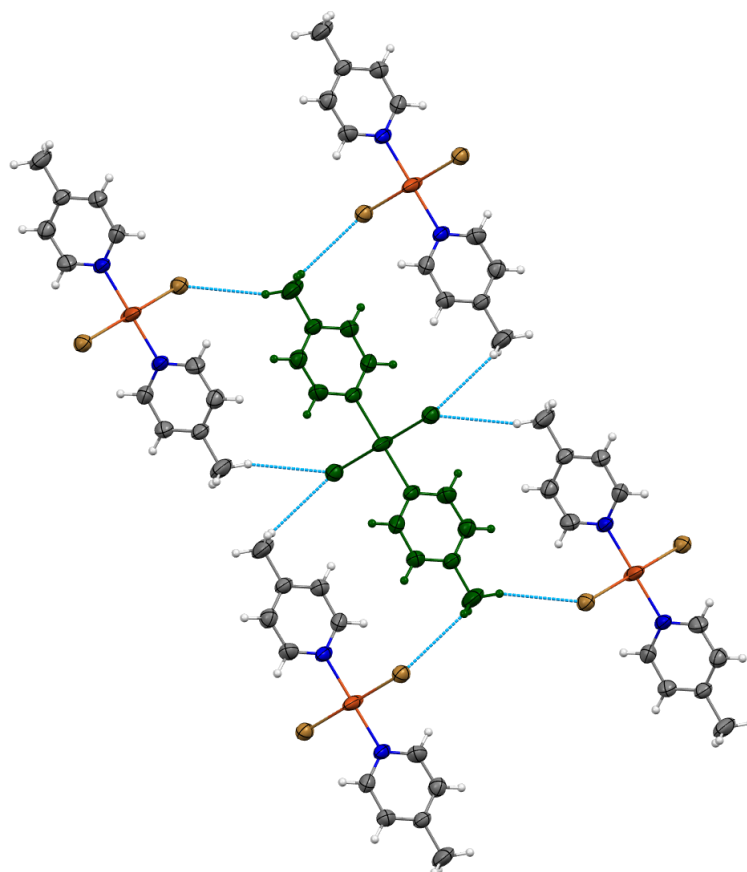


Slika 36. ORTEP strukturni prikaz spoja **2b** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Elipsoidi svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Spoj $[CuBr_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/n$ s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Četiri bromidna iona, zajedno s bakrovim(II) kationom leže u istoj ravnini dok su u aksijalnim položajima, u petom i šestom koordinacijskom mjestu, koordinirane još dvije molekule liganda, 4-metilpiridina (slika 36). Bromidni ioni iz okosnice polimernog lanca sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima kao bifurkirani akceptori, dok su metilni ugljikovi atomi iz piridinskih liganada donori dodatne četiri vodikove veze prema susjednim polimernim lancima. Jedan polimerni lanac tako ostvaruje ukupno osam $C_{Me}-H\cdots Br(Cu)$ vodikovih veza sa susjednim polimernim lancima (slika 38, tablica 12).



Slika 37. Pakiranje spoja **2b** prikazano u kristalografskoj ravnini *ac*.



Slika 38. Kristalno pakiranje spoja **2b** s naznačenim vodikovim vezama koje jedan polimerni lanac ostvaruje s četiri susjedna polimerna: dva bifurkirana akceptora i četiri donora vodikove veze.

Tablica 12. Geometrijski parametri međumolekulskih vodikovih veza ostvarenih između atoma vodika na metilnim skupinama i atoma broma u kristalnoj strukturi spoja **2b**.

C–H \cdots X	$d(\text{C}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X}) / \text{Å}$	$\angle (\text{C–H}\cdots\text{X}) / ^\circ$	R_{HX}^*
C6–H6B \cdots Br1 ⁱ	4,022(10)	3,12	156	1,02
C6–H6C \cdots Br1 ⁱⁱ	3,943(10)	3,15	141	1,03

* Normalizirana udaljenost, R , definirana prema Lommerse *et al.*³⁵ $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, gdje su r_{H} i r_{A} van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 i Br 1,85 Å).
Simetrijski operatori (i) $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (ii) $-1 + x, y, z$.

4.3. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala

Igličasti kristali priređenih spojeva (**1a**, **2a**, **1b**, **2b**) podvrgnuti su eksperimentima savijanja kako bi se ispitaio njihov mehanički odziv na primjenu vanjske mehaničke sile. Mehanički odziv ispitan je modificiranom metodom savijanja u tri točke. Pokus je proveden tako da je kristal s jedne strane pridržavan metalnom pincetom u dvije točke dok je na njega s druge strane primjenjivana sila u jednoj točki. Proces primjene sile na kristal proveden je u nekoliko ciklusa, sve do njegovog pucanja. Za kristal koji je pokazao elastična svojstva stupanj savitljivosti kvantificiran je izračunom stupnja elastičnosti (ε) primjenom Euler-Bernoulli jednadžbe:

$$\varepsilon = \frac{t/2}{R}$$

gdje je t debljina kristala, a R je dan jednadžbom:

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

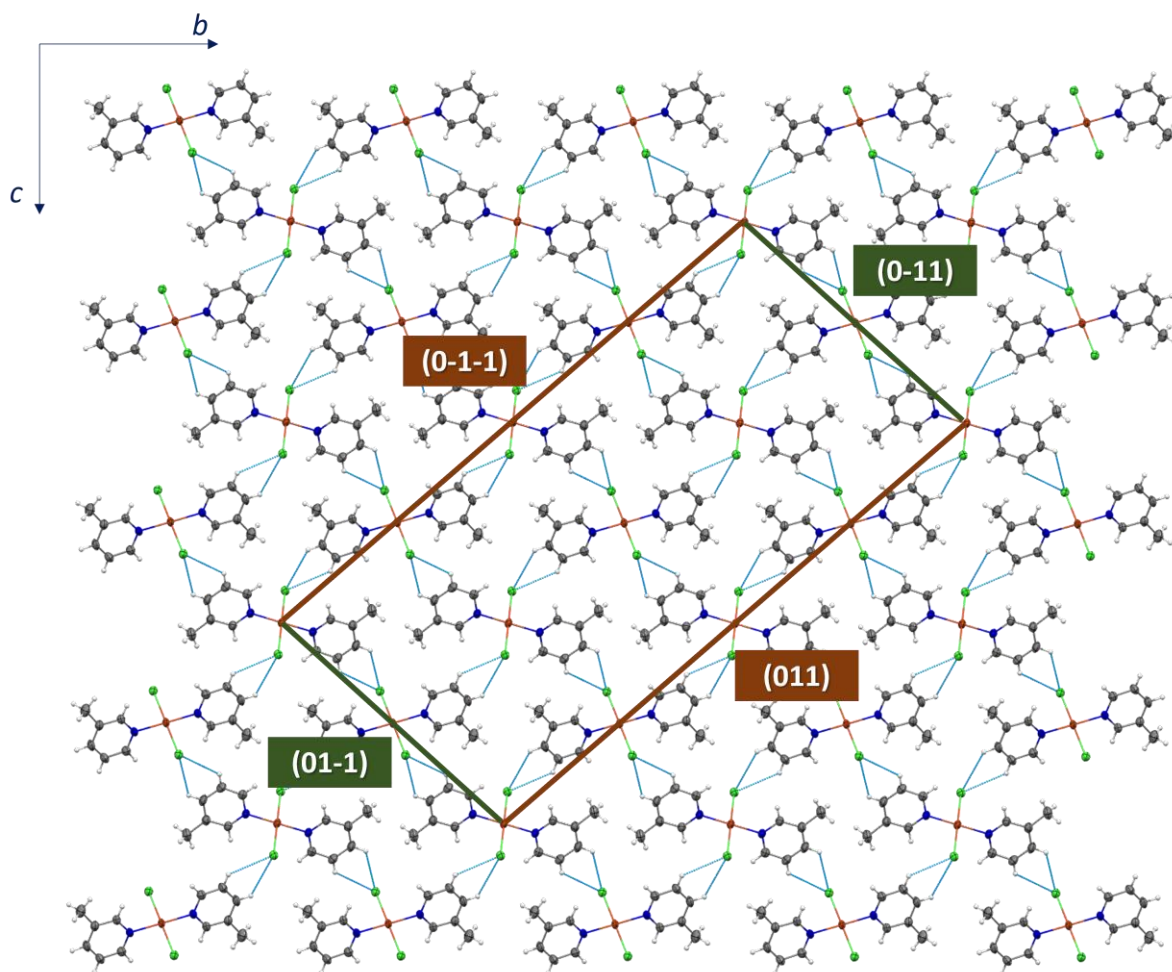
gdje je L duljina hvata pincete, a h_{\max} odmak kristala od dužine L .

4.3.1. Plastičan odziv kristala koordinacijskih polimera bakra(II)

Od svih ispitanih kristala (**1a**, **2a**, **1b**, **2b**), kristali spojeva **1a**, **2a** i **2b** su dali plastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile. Kristali se nakon primijenjene sile nisu vraćali u početni oblik već su ostali djelomično savijeni. Plastičan odziv kristala **1a**, **2a** i **2b** nije bio kvantificiran već je plastičnost kristala kvalitativno ispitana.

Kristalizacijom spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**), za koju je bio potreban vremenski period od četiri mjeseca, nije nastala znatna količina kristala. Uz to, velik broj kristala je međusobno srastao pa ih je bilo znatno teže izdvojiti iz matičnice kako bi se podvrgli pokusima savijanja. Tek na nekoliko uspješno izoliranih kristala, preliminarno je opaženo da pokazuju plastična svojstva pri primjeni mehaničke sile. Kristalima spoja **1a** uspješno su određeni parovi razvijenih kristalnih ploha (slika 39).

Kristale spojeva $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) odgovarajuće kvalitete za ispitivanje vrste odziva na primjenu mehaničke sile bilo je znatno jednostavnije izolirati iz matičnice te su kod kristala oba spoja uočena plastična svojstva, a detaljnijim ispitivanjem opažena je i prisutnost elastično→plastične savitljivosti.

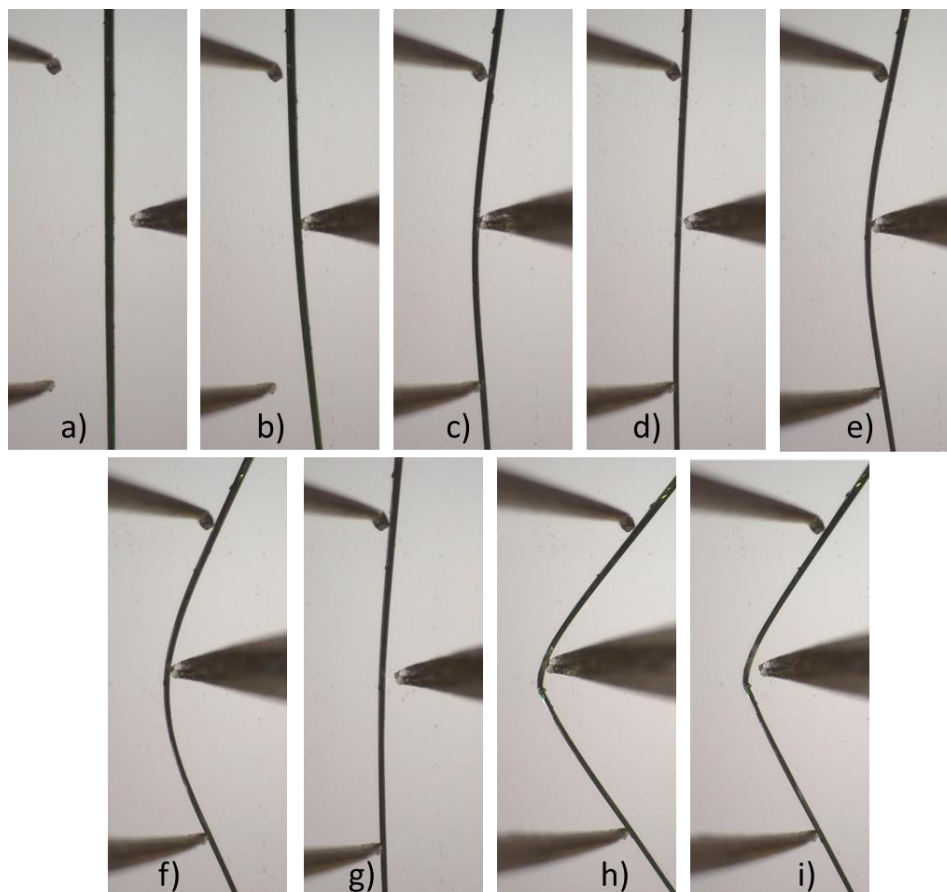


Slika 39. Pakiranje spoja **1a** prikazano u kristalografskoj ravnini ac . Različiti parovi kristalnih ploha okomitih na ravninu prikaza naznačeni su linijama različitih boja (smeđe i zelene pune linije).

Najkvalitetniji igličasti kristali spoja **2a** nastali su sintezom iz izopropanola te su isti izolirani i pripremljeni za pokuse savijanja. Preliminarnim ispitivanjem mehaničke fleksibilnosti, uočena je plastičnost kod svih ispitanih kristala spoja **2a** (Slika D12, Slika D13). No, provođenjem pokusa savijanja kristala u više uzastopnih koraka na način da se u svakom koraku primjeni sve veća sila, a nakon primjene sile slijedi period potpunog uklanjanja primijenjene sile na kristal, uočen je elastičan odziv koji je prisutan samo u prvim ciklusima savijanja kada se kristal ne savija jako (tj. radijus savijenosti kristala je velik), dok jačim savijanjem kristala u narednim ciklusima savijanja, kristal ostaje plastično savijen (slika 40).

Nadalje, uočeno je da kristali spoja **2a** imaju različito razvijene parove kristalnih ploha pripadajućih Millerovih indeksa $(010)/(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})/(001)$, slika 17. Na slika 41 prikazano je kristalno pakiranje spoja **2a** u kojem su obojenim, punim linijama prikazane kristalne plohe

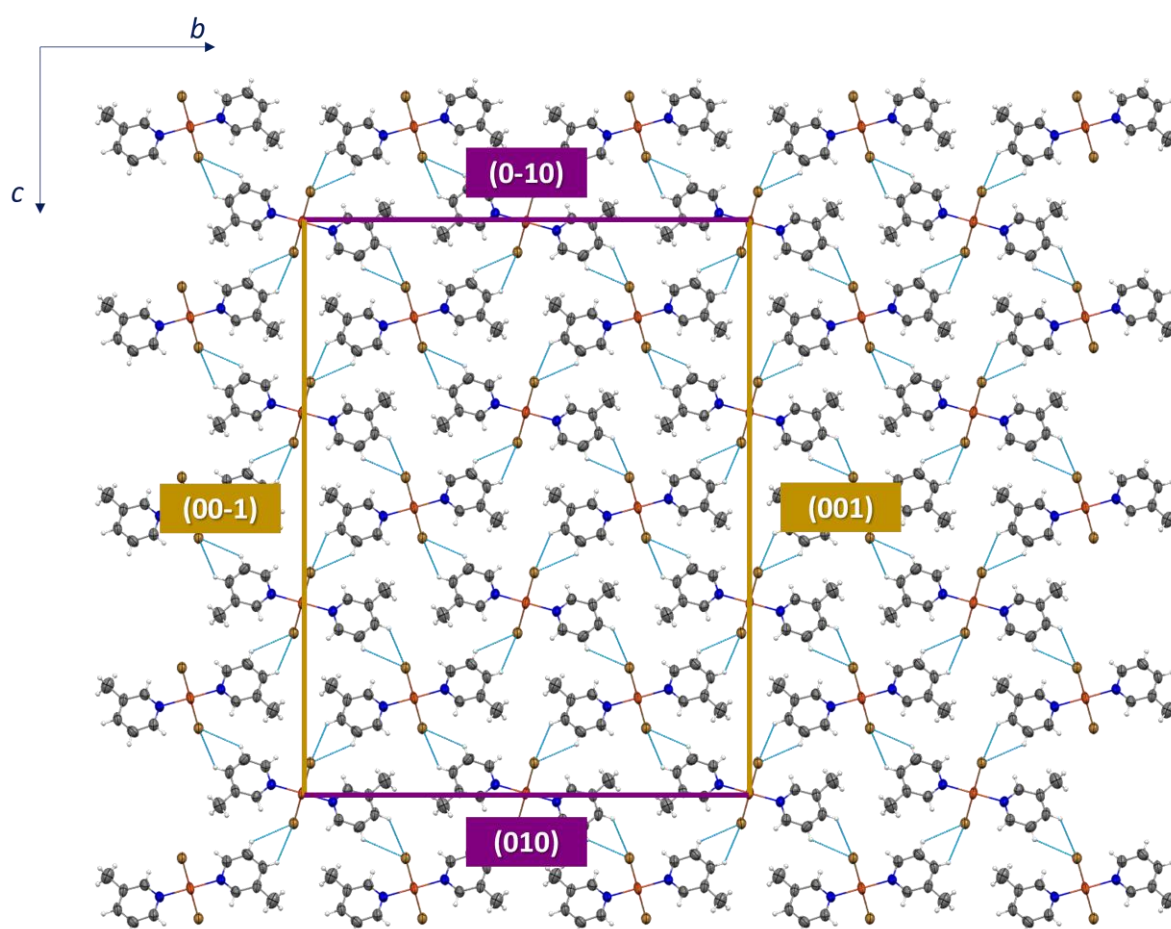
okomite na ravninu prikaza, tj. plohe koje se pružaju paralelno sa smjerom izduženja igličastog kristala. Budući da je jedan par ploha veći od drugog, kristali su u pravilu savijani preko veće plohe, odnosno sila je primijenjena na kristal okomito na jednu od većeg para ploha $(00\bar{1})/(001)$.



Slika 40. Fotografije savijanja igličastog kristala spoja **2a** priređenog iz izopropanola pri povećanju od 50 puta. Kristal se pri blagom savijanju elastično vraća u početni oblik (a–d), dok pri postizanju veće zakrivljenosti (f) daje plastičan odziv (g–i).

Iako kristali spoja **2a** izdvojeni iz etanola nisu bili odgovarajuće kvalitete za provedbu pokusa savijanja, na nekoliko kristala je uspješno istražena morfologija u vidu kristalnih ploha te je uočeno da se razvijeni parovi kristalnih ploha razlikuju od parova ploha prisutnih kod kristala priređenih iz izopropanola, tj. Millerovi indeksi koji pripadaju razvijenim kristalnim ploham su $(011)/(0\bar{1}\bar{1})$ i $(01\bar{1})/(0\bar{1}1)$, slika 16. S obzirom na drugačije usmjerenje kristalnih ploha, moguće je da se primjenom sile na kristale priređene iz iPrOH ne bi opazila ista vrsta mehaničkog odgovora. Uočeno je također da su isti parovi kristalnih ploha $(011)/(0\bar{1}\bar{1})$ i

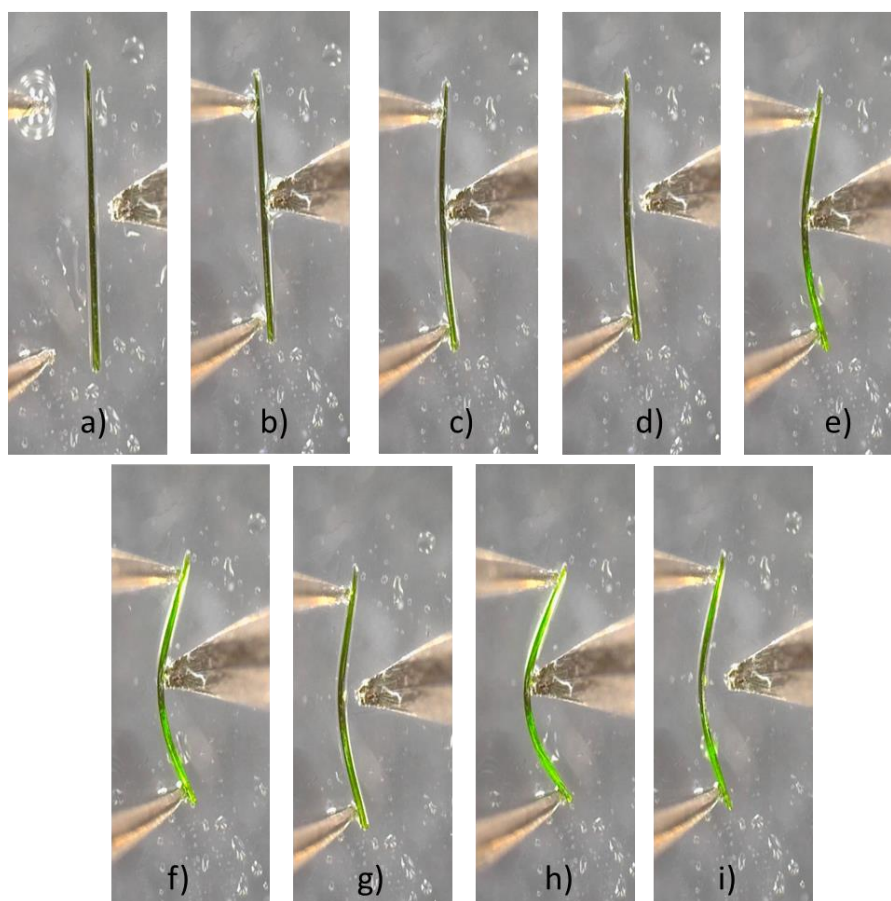
(01 $\bar{1}$)/(0 $\bar{1}$ 1) razvijeni kod kristala spoja **1a** izoliranog iz etanola (slika 15). S obzirom na ekvivalentne parove razvijenih kristalnih ploha kod kristala spojeva **1a** i **2a** izoliranih iz etanola te izostrukturnost spojeva **1a** i **2a**, moglo bi se očekivati da bi u slučaju uspješno ispitivane mehaničke fleksibilnosti kristala spoja **1a**, opaženi mehanički odziv bio analogan mehaničkom odzivu kristala spoja **2a**, odnosno da bi se u slučaju različitog mehaničkog odgovora ta razlika mogla pripisati strukturalnoj promjeni halogenidnog iona u okosnici jednodimenzijskog polimernog lanca.



Slika 41. Pakiranje spoja **2a** prikazano u kristalografskoj ravnini ac . Različiti parovi kristalnih ploha okomitih na ravninu prikaza naznačeni su linijama različitih boja (žuto-smeđe i ljubičaste pune linije).

Igličasti kristali spoja **2b** potrebni za ispitivanje savitljivosti uspješno su izolirani i iz izopropanolne i iz etanolne matičnice. Savijanjem kristala vrlo brzo se uočila njihova plastičnost, odnosno permanentna savijenost nakon uklanjanja vanjske mehaničke sile. Međutim na manjem broju kristala izdvojenih iz etanolne matičnice, savijanih u nekoliko

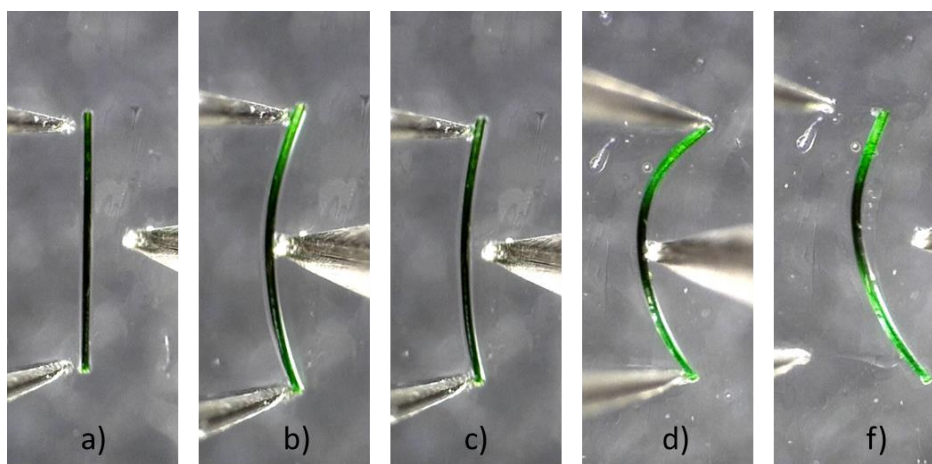
uzastopnih ciklusa, primijećeno je da se kristali u prvim ciklusima savijaju elastično dok u ciklusima jačeg savijanja kristali postaju plastični, odnosno ostanu jednako ili u manjoj mjeri savijeni nakon uklanjanja mehaničke sile (slika 43, Slika D19). Isti efekt primijećen je na nešto većem broju kristala izdvojenih iz izopropanolne matičnice (slika 42, Slika D20, Slika D21).



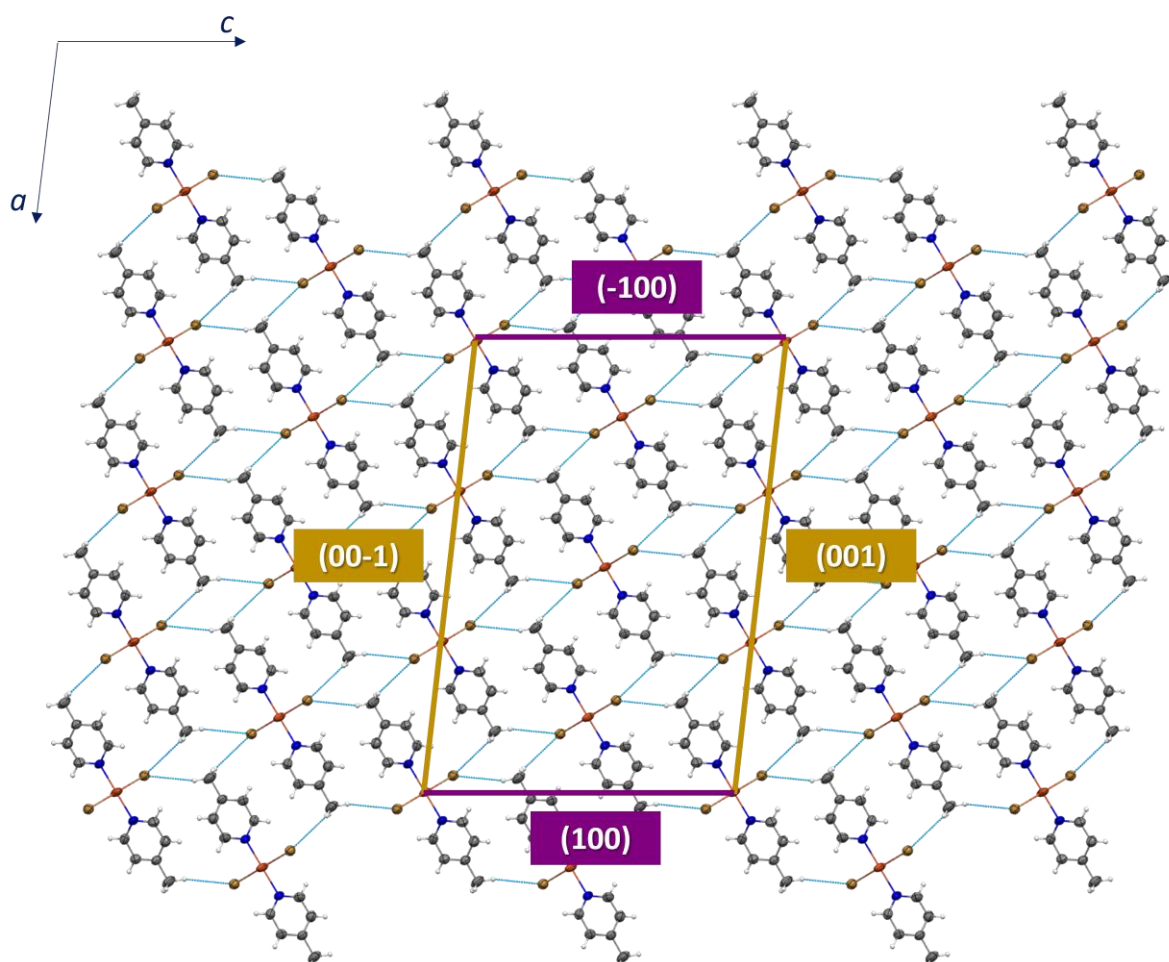
Slika 42. Fotografije plastičnog savijanja igličastog kristala spoja **2b** nastalog iz izopropanola pri povećanju od 50 puta. Kristal se pri blagom savijanju elastično vraća u početni oblik (a–d), dok pri postizanju veće zakrivljenosti (f, h) daje plastičan odziv (g, i).

Kristali izdvojeni iz etanola puno su manje veličine od kristala izdvojenih iz izopropanola, ali je kod obje vrste kristala primijećeno da sadrže dva para nejednako razvijenih kristalnih ploha; može se opaziti da je jedan par kristalnih ploha veći od drugog. Ispitivanjem nastalih kristalnih ploha na kristalima iz etanolne (slika 31) i izopropanolne matičnice (slika 32), utvrđeno je da su kod svih kristala spoja **2b** najizraženiji parovi kristalnih ploha Millerovih indeksa $(\bar{1}00)/(100)$ i $(00\bar{1})/(001)$. Budući da kristali imaju izraženiji veći par kristalnih ploha, tijekom savijanja se većina kristala okrene tako da je tanji par kristalnih ploha oslonjen na podlogu, dok

se sile primjenjuje na kristalnu plohu većih dimenzija, a indeksiranjem kristalnih ploha vidljivo je da je nešto veći par kristalnih ploha onaj Millerovih indeksa $(00\bar{1})/(001)$. Analizom kristalnih ploha s kristalnim pakiranjem (slika 44), može se vidjeti da je sila djelovala okomito na kristalografsku ravninu ab tj. okomito na polimernu okosnicu, ali u ravnini liganda. Tek je na nekoliko kristala spoja **2b** uslijed pokusa savijanja kristal ostao na podlozi sa većom plohom, odnosno pincetom je pogurivana tanja kristalna ploha kristala i također je opažen plastičan odziv kristala.



Slika 43. Fotografije plastičnog savijanja igličastog kristala spoja **2b** iz etanola pri povećanju od 50 puta. Kristal se pri blagom savijanju elastično vraća u početni oblik (a–c), dok pri postizanju veće zakrivljenosti (d) daje plastičan odziv (f).



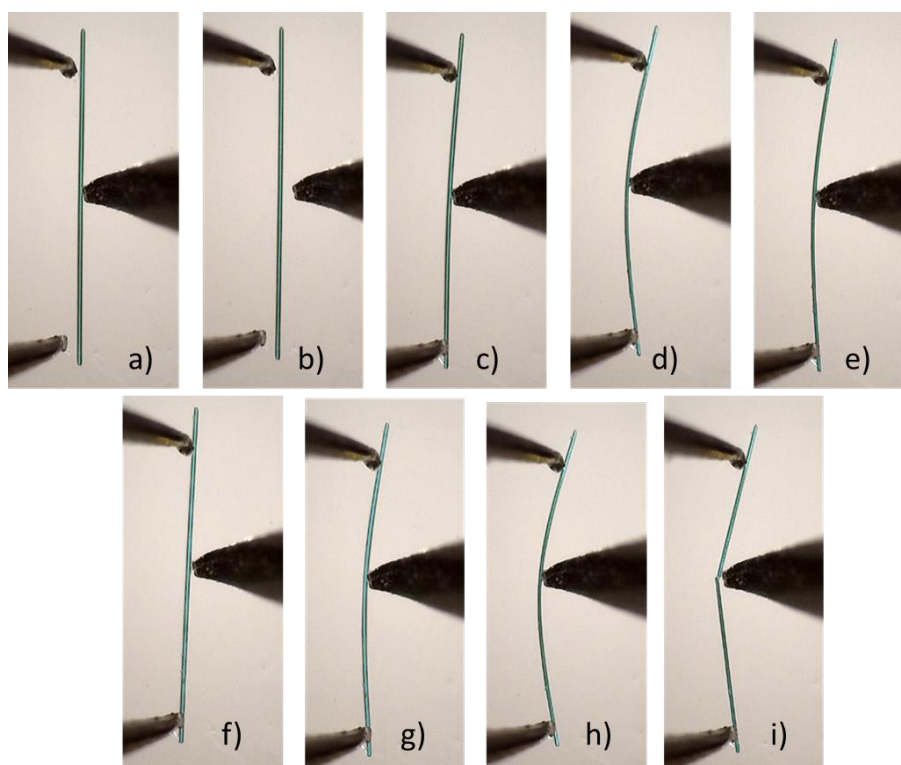
Slika 44. Pakiranje spoja **2b** prikazano u kristalografskoj ravnini ac . Različiti parovi kristalnih ploha okomitih na ravninu prikaza naznačeni su linijama različitih boja (žuto-smeđe i ljubičaste pune linije).

4.3.2. *Elastičan odziv kristala koordinacijskih polimera bakra(II)*

Kristali spoja $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) izolirani iz etanolne matičnice pokazali su se vrlo dobrima za eksperimente savijanja, jer su se jedinični kristali mogli izdvojiti vrlo jednostavno te nije bilo puno sraslih kristala. Uočeno je da se kristali prilikom primjene mehaničke sile savijaju, a prestankom primjene sile se vraćaju u prvobitni položaj. Može ih se savijati više puta bez da se kristal ošteti. Kristali pucaju ukoliko ih se savije preko „kritičnog radijusa“ tako da se moglo zaključiti da kristali **1b** pokazuju elastična svojstva te je elastičan odziv i kvantificiran.

Kristali spoja **1b** priređeni iz etanola i izopropanola imaju jednake parove razvijenih kristalnih ploha, Millerovih indeksa $(001)/(00\bar{1})$ i $(10\bar{1})/(\bar{1}01)$, pri čemu kristali iz etanola

imaju parove kristalnih ploha podjednake veličine (slika 28) dok je kod kristala iz izopropanola uočeno da je jedan par kristalnih ploha nešto veći od drugog (slika 29). Prilikom ispitivanja vrste mehaničkog odziva kristala izoliranih iz etanola (slika 45, Slika D14, Slika D15) i iz izopropanola (slika 46, Slika D16, Slika D17), sila je primjenjivana na oba para kristalnih ploha te nije uočena razlika u vrsti mehaničkog odziva, tj. kristal se preko svake plohe savijao elastično, što je u skladu s kristalnim pakiranjem koje je jednako u oba smjera, duž smjera $[001]$ i smjera $[10\bar{1}]$ (slika 47). Ipak, kvantifikacijom elastičnog savijanja i izračunom stupnja savitljivosti, ε , dobivena je različita vrijednost za kristale iz etanola, $\varepsilon \approx 0,512 \%$ (tablica 13) i kristale iz izopropanola, $\varepsilon \approx 0,797 \%$ (Tablica D5). Eksperimentima provedenima u okviru ovog diplomskog rada nije razjašnjena navedena razlika u stupnju savitljivosti te je uzročno-posljedična veza različite savitljivosti kristala priređenih iz različitih otapala još uvijek predmetom istraživanja.

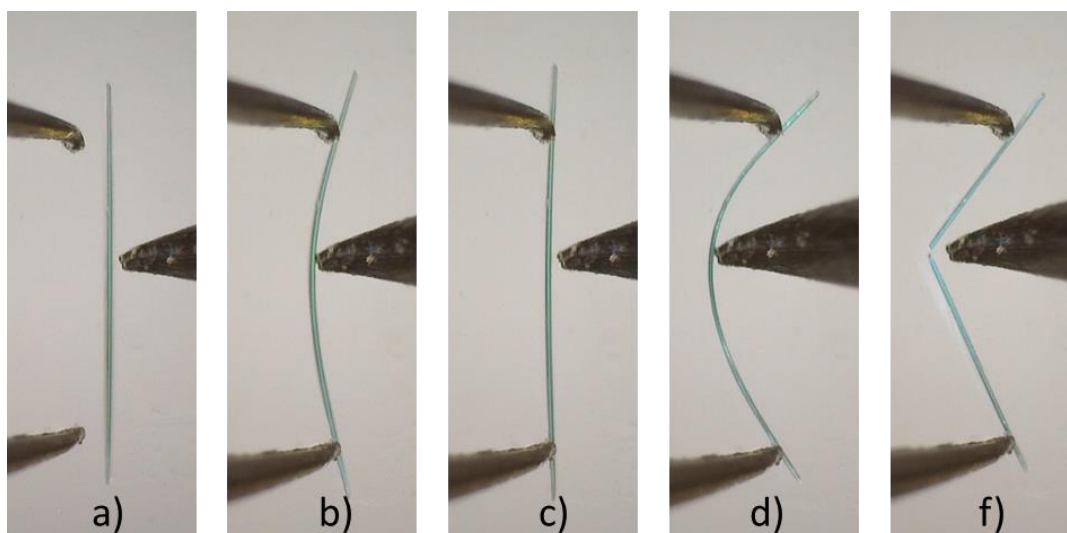


Slika 45. Eksperiment savijanja kristala **1b** nastalog iz etanola (a–h) i pucanja kristala savinutog preko kritičnog radijusa (h–i) pri povećanju od 50 puta. Iz izmjerenih dimenzija kristala (h): duljine kristala ($L = 3,743 \text{ mm}$), maksimalnog odmaka ($h_{\max} = 0,379 \text{ mm}$) i debljine kristala ($t = 0,040 \text{ mm}$) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,416 \%$).

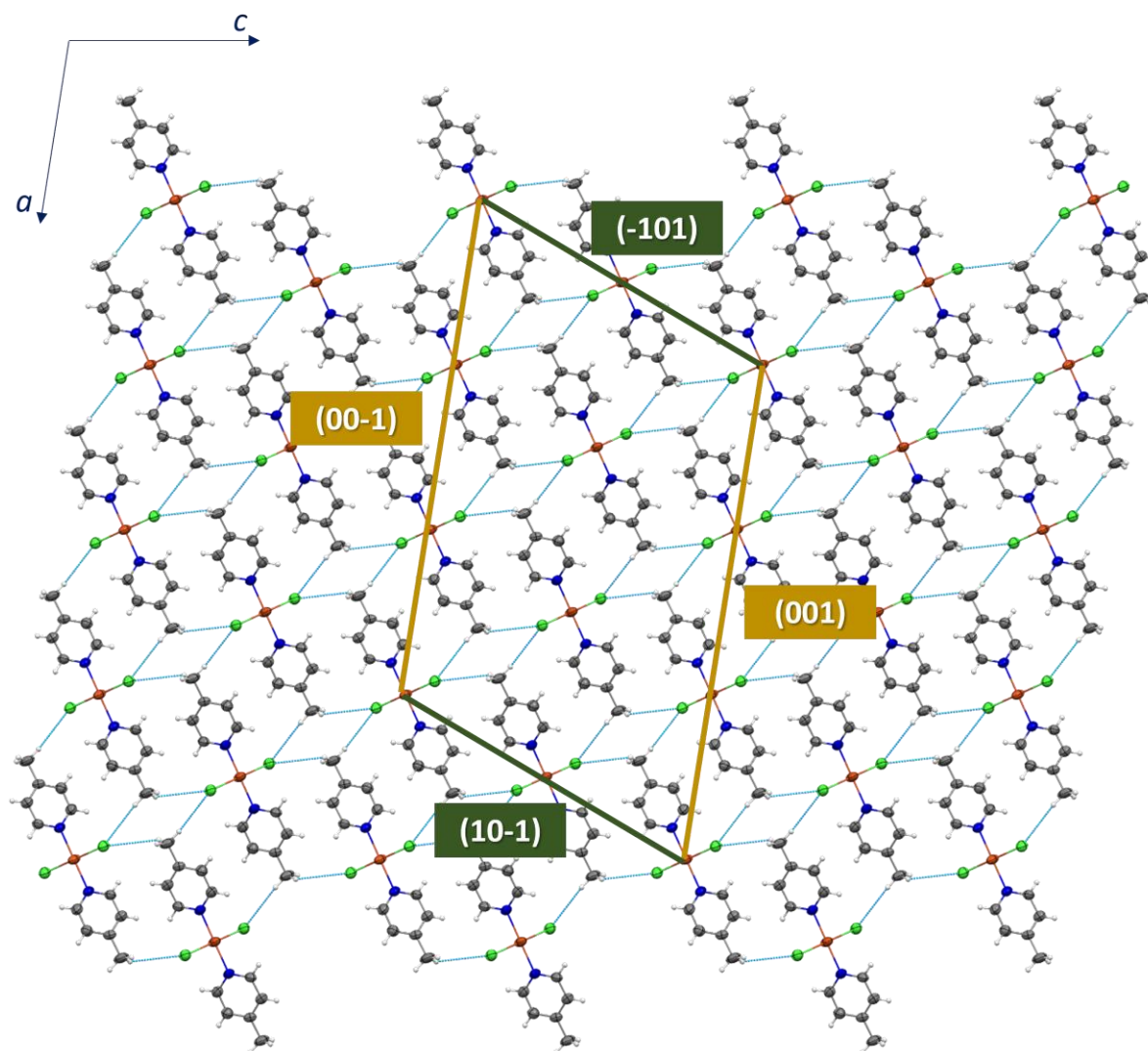
Tablica 13. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε) spoja **1b** priređenog iz etanola.

kristal 1b	t / mm	L / mm	h_{\max} / mm	ε / %
1	0,025	1,320	0,086	0,479
2	0,030	2,233	0,251	0,581
3	0,038	2,628	0,241	0,518
4	0,040	2,767	0,255	0,511
5	0,027	1,907	0,178	0,511
6	0,042	3,216	0,323	0,508
7	0,034	3,422	0,421	0,466
8	0,041	2,677	0,210	0,469
9	0,025	1,942	0,226	0,561

0,512



Slika 46. Eksperiment savijanja kristala **1b** nastalog iz izopropanola (a–c) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f) pri povećanju od 50 puta. Iz izmjerenih dimenzija kristala (h): duljine kristala ($L = 2,463$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max} = 0,531$ mm) i debljine kristala ($t = 0,031$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,915$ %).



Slika 47. Pakiranje spoja **1b** prikazano u kristalografskoj ravnini ac . Različiti parovi kristalnih ploha okomitih na ravninu prikaza naznačeni su linijama različitih boja (smeđe i zelene pune linije).

§ 5. ZAKLJUČAK

Korištenjem difuzije preko tekuće faze iz tri različita otapala, metanola (MeOH), etanola (EtOH) i izopropanola (*i*-PrOH), provedene su sinteze koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s dva različita liganda, 3-metilpiridinom (3-Mepy) i 4-metilpiridinom (4-Mepy). Priređena su četiri koordinacijska spoja bakra(II), $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**), $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**), $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**) i $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**). Sinteze spojeva **2a**, **1b** i **2b** bile su uspješne iz sva tri otapala (MeOH, EtOH, *i*-PrOH) dok su kod spoja **1a** kristalni produkti izostali tekućinskom difuzijom iz metanola. Dobiveni kristalni produkti razlikovali su se u svojim morfološkim karakteristikama ovisno o otapalu koje je odabrano za sintezu nadslojavanjem pri čemu su kristali spojeva **2a**, **1b** i **2b** nastali iz metanola morfološki značajnije odstupali od kristala istih spojeva priređenih nadslojavanjem iz etanola i izopropanola, s obzirom na duljinu, debljinu te srastanje kristala. Kristali izolirani iz metanolnih matičnica u pravilu su bili kraći te različitih debljina, a puno ih je i sraslo. Kristali spojeva **1a** i **1b** izolirani iz etanolne matičnice bili su vrlo kvalitetni u vidu duljine i ujednačene debljine, dok su kristali izolirani iz izopropanolne matičnice bili različitih duljina te u puno većoj mjeri srašteni. Nasuprot tome, kristali spojeva **2a** i **2b** izolirani iz izopropanolne matičnice bili su puno pravilnije igličaste građe za razliku od kristala izdvojenih iz etanolne matičnice, a također su nastali i u puno većoj količini.

Kristalni produkti igličaste morfologije, izolirani te podvrgnuti pokusima savijanja pokazali su dvije vrste mehaničkog odziva, igličasti kristali spojeva **1a**, **2a** i **2b** savili su se plastično dok su kristali spoja **1b** pokazali elastičan odziv. Vrsta mehaničke savitljivosti korelirana je sa strukturnim značajkama prisutnim u kristalnom pakiranju spojeva **1a–2b** te je uočeno da svi spojevi pokazuju plastičan odziv osim spoja **1b** čiji je odziv elastičan. Razlog tome najvjerojatnije su male razlike u geometriji te posljedično i jakosti vodikovih veza ostvarenih u kristalnim strukturama priređenih spojeva.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

0D – diskretno

1 – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1a – $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$

1b – $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$

1D – jednodimenzijski

2 – CuBr_2

2a – $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$

2b – $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$

2D – dvodimenzijski

3-Mepy – 3-metilpiridin

4-Mepy – 4-metilpiridin

a – 3-metilpiridin

ATR – prigušena totalna refleksija (engl. *attenuated total reflection*)

b – 4-metilpiridin

CAB – 4-klor-3-nitrobenzojeva kiselina

CAF – kafein

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

EtOH – etanol

i-PrOH – izopropanol

IR (FTIR) – infracrvena spektroskopija (engl. (*Fourier Transform*) *Infrared Spectroscopy*)

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MeOH – metanol

PXRD – difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)

SCXRD – difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (engl. *single-crystal X-ray diffraction*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

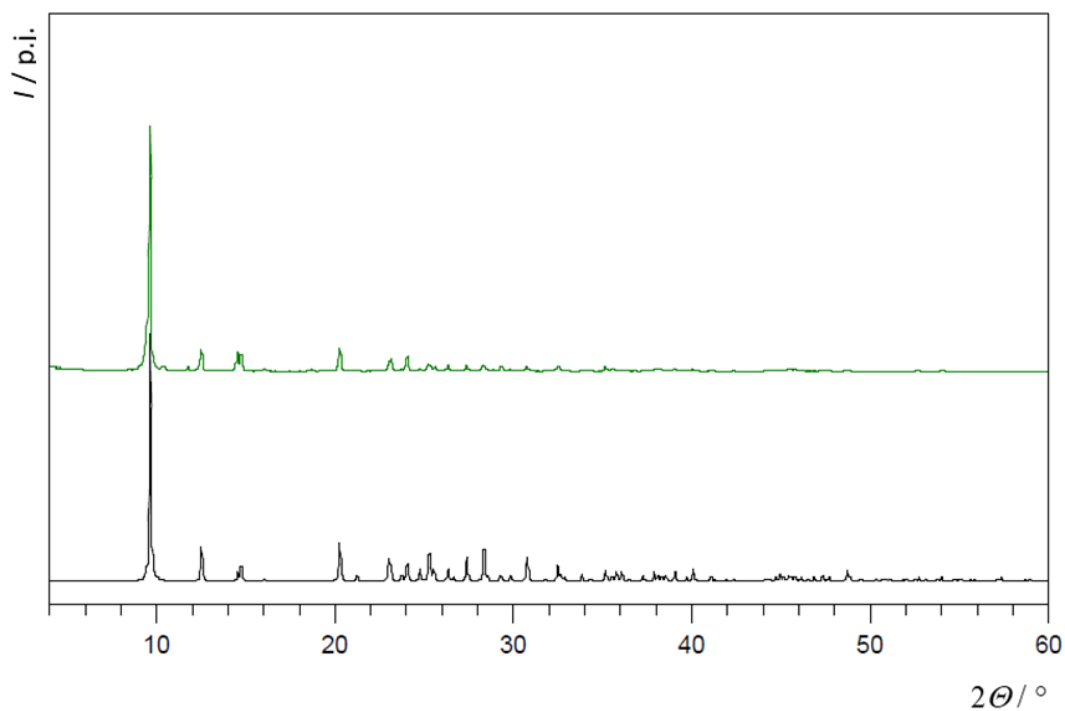
1. L. Yu, S. M. Reutzel-Edens, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Academic Press, 2003, str. 1697–1702.
2. B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm*, **14** (2012) 751–757.
3. G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996.
4. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure. Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641
5. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **22** (1993) 397–407.
6. G. A. Jeffrey, *Cryst. Rev.*, **4** (1995) 213–259.
7. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 48–76.
8. M. C. Etter *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120–120.
9. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
10. T. Clark, M. Hennemann, J. S Murray, P. Politzer, *J Mol Model*, **13** (2007) 291–296.
11. P. Metrangolo, G. Resnati, *Chemistry – A European Journal*, **7** (2001) 2511–2519.
12. P. Ballester, S. M. Biros, *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, 2012, str 79–107.
13. R. G. Huber, M. A. Margreiter, J. E. Fuchs, S. von Grafenstein, C. S. Tautermann, K. R. Liedl, T. Fox, *J. Chem. Inf. Model.*, **54** (2014) 1371–1379.
14. <https://dictionary.iucr.org/Crystal> (datum pristupa: 16. ožujka 2022.)
15. M. C. Etter, A. R. Siedle *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 641–643.
16. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, **115** (2015) 12440–12490.
17. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 13941–13954.
18. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **51** (2018) 2957–2967.

19. C. M. Readdy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 2720–2731.
20. C. M. Ressay, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **31** (2005) 3945–3947.
21. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **51** (2018) 2957–2967.
22. 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.
23. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57** (2018) 14801–14805.
24. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.*, **33** (2021) 3660–3668
25. M. Pisačić, I. Kodrin A. Trninić, M. Đaković, *Chem. Mater.*, **34** (2022) 2439–2448.
26. F. Menges "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.13, 201x, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>
27. STAReSoftware 16.20, MettlerToledoGmbH, 2006.
28. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44**(1) (2011) 219–220.
29. Agilent (2014). *CrysAlisPRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
30. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
31. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
32. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
33. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122
34. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
35. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
36. F. F. Awwadi, *Acta Cryst.* **E69** (2013) m116.

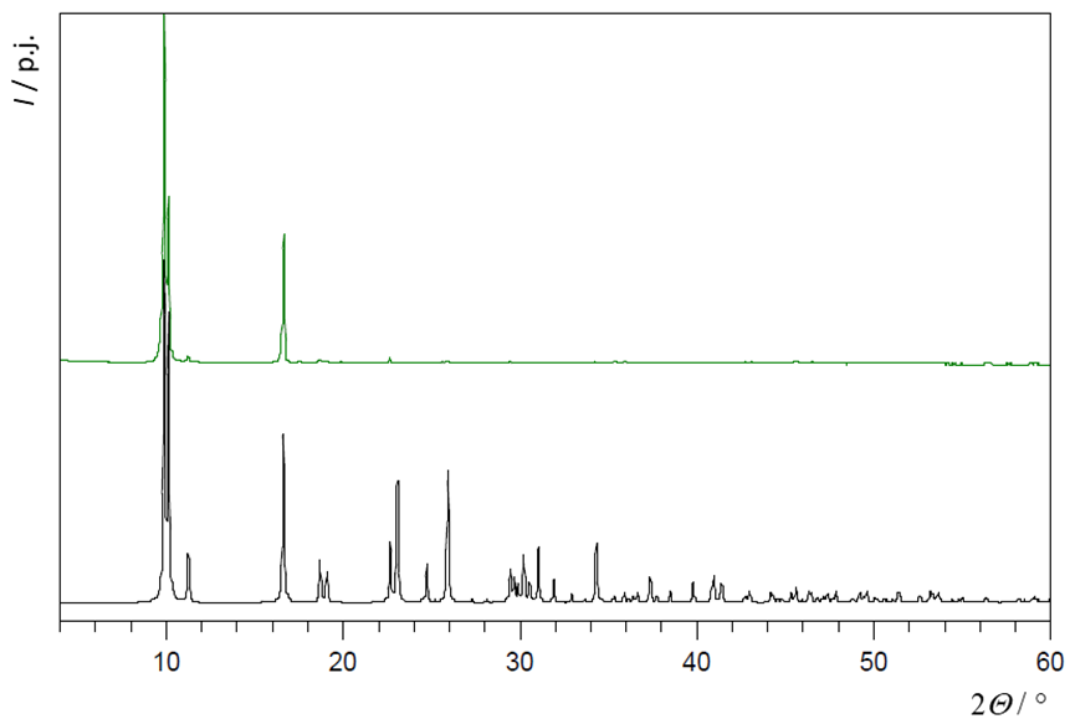
§ 8. DODATAK

8.1. Difrakcijski pokusi

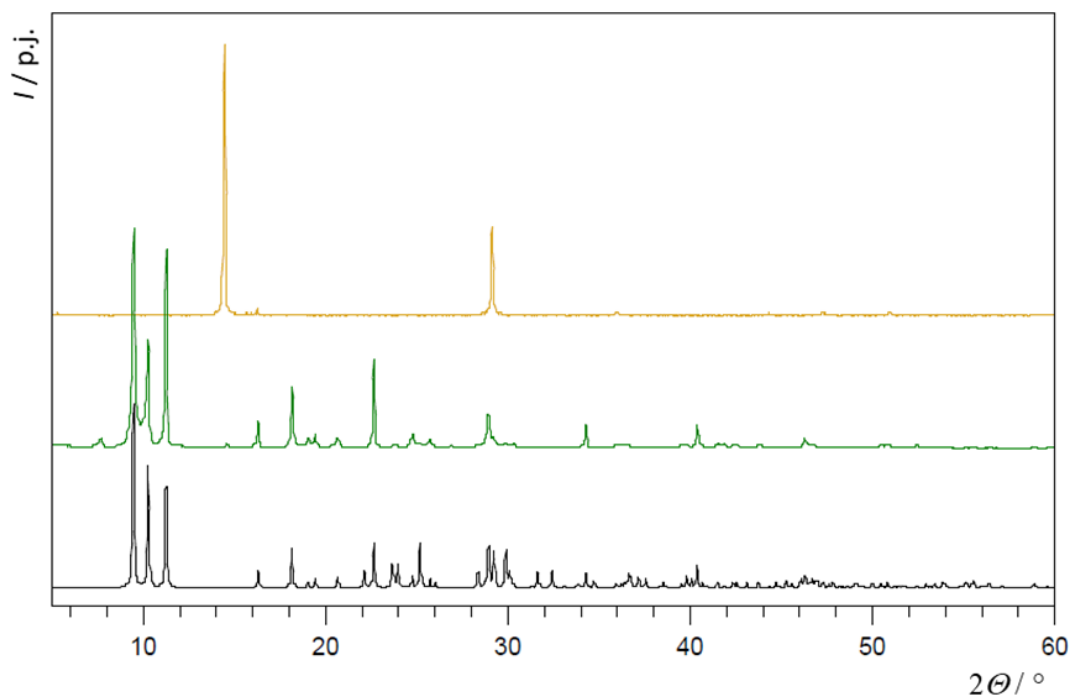
8.1.1. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku



Slika D1. Usporedba izračunatog difratograma praha spoja **2a** (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praha spoja **2a** priređenog iz metanola (zeleno).



Slika D2. Usporedba izračunatog difratograma praha spoja **1b** (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praha spoja **1b** priređenog iz metanola (zeleno).



Slika D3. Usporedba izračunatog difratograma praha spoja **2b** (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praha spoja **2b** priređenog iz metanola (zeleno) i eksperimentalnim difraktogramom praha polaznog spoja **2**, CuBr₂ (smeđe).

8.1.2. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci za spoj $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**).

kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$
relativna molekulska masa, M_r	320,69
boja i habitus	plava, iglica
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$ (br. 14)
dimenzije kristala (mm^3)	0,34 x 0,04 x 0,03
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	3,9315(2)
b (Å)	13,9084(7)
c (Å)	11,9857(6)
α (°)	90
β (°)	91,754(4)°
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	655,08(6)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,626
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	2,052
temperatura, T (K)	295
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$2,2 \leq \theta \leq 30,0$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-5 \leq h \leq 5$ $-19 \leq k \leq 19$ $-16 \leq l \leq 16$
maksimalna i minimalna elektronska gustoća ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,3; -0,2

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci za spoj $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**).

kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{CuN}_2$
relativna molekulska masa, M_r	409,61
boja i habitus	zelena, iglica
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/c$ (br. 14)
dimenzije kristala (mm^3)	0,42 x 0,04 x 0,02
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	4,1733(3)
b (Å)	14,0614(10)
c (Å)	11,9683(11)
α (°)	90
β (°)	93,097(8)
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	701,3(1)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,940
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	7,234
temperatura, T (K)	295
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$2,2 \leq \theta \leq 26,0$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-5 \leq h \leq 5$ $-17 \leq k \leq 17$ $-14 \leq l \leq 14$
maksimalna i minimalna elektronska gustoća (e Å^{-3})	0,769; -0,575

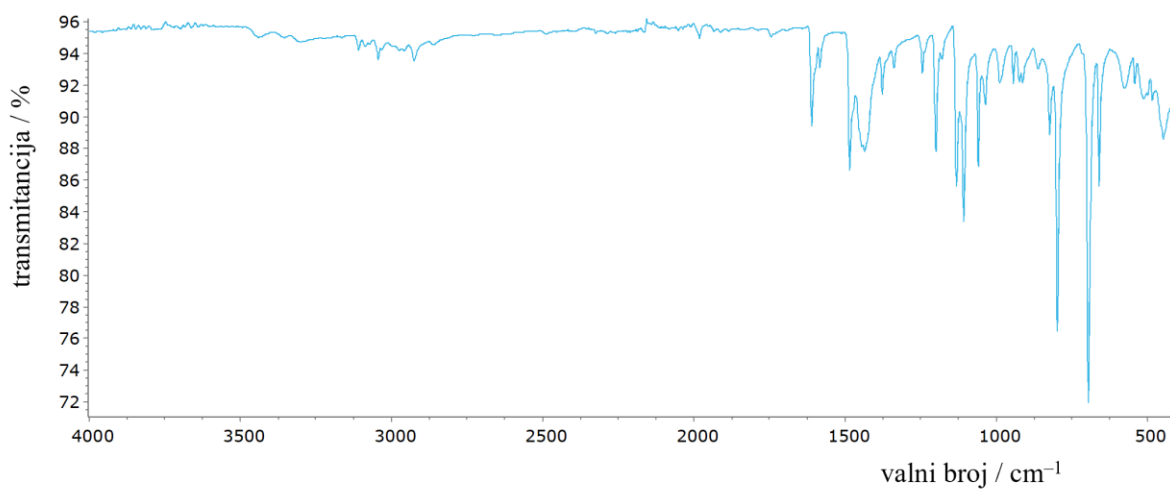
Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci za spoj $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**).

kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$
relativna molekulska masa, M_r	320,69
boja i habitus	plava, iglica
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/n$ (br. 14)
dimenzije kristala (mm^3)	0,13 x 0,03 x 0,02
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	9,571(3)
b (Å)	3,9425(10)
c (Å)	17,582(3)
α (°)	90
β (°)	98,76(2)
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	655,7(3)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,624
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	2,050
temperatura, T (K)	295(2)
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$2,3 \leq \theta \leq 32,6$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-11 \leq h \leq 9$ $-4 \leq k \leq 4$ $-20 \leq l \leq 20$
maksimalna i minimalna elektronska gustoća ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,457; -0,401

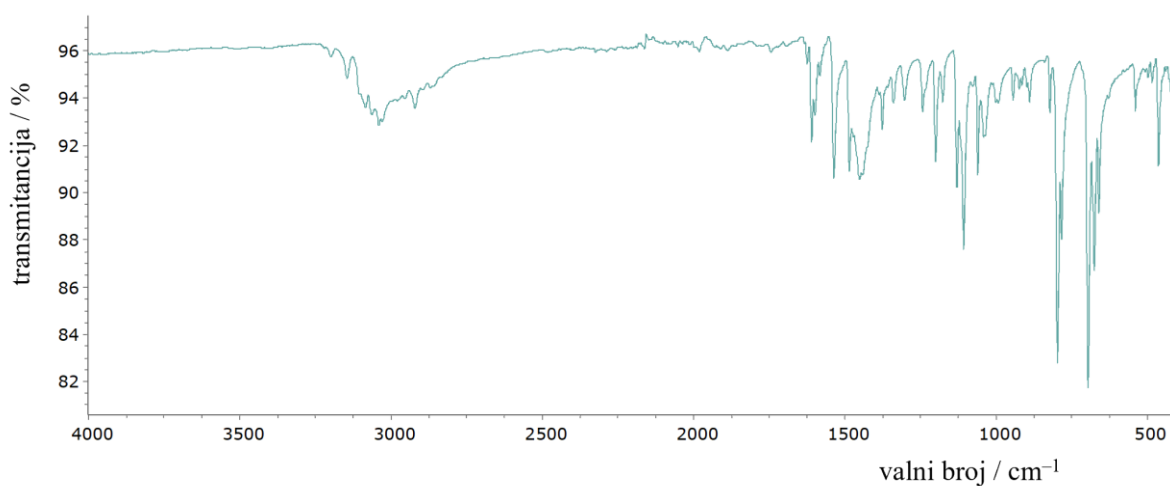
Tablica D4. Osnovni kristalografski podaci za spoj $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**).

kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{CuN}_2$
relativna molekulska masa, M_r	409,61
boja i habitus	zelena, iglica
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1/n$ (br. 14)
dimenzije kristala (mm^3)	0,47 x 0,03 x 0,02
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	9,1572(8)
b (Å)	4,1020(4)
c (Å)	18,7141(16)
α (°)	90
β (°)	96,519(8)
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	698,41(11)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm^{-3})	1,948
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm^{-1})	7.264
temperatura, T (K)	295
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$2,6 \leq \theta \leq 33,4$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-11 \leq h \leq 11$ $-4 \leq k \leq 4$ $-22 \leq l \leq 22$
maksimalna i minimalna elektronska gustoća (e Å^{-3})	1,162; -0,619

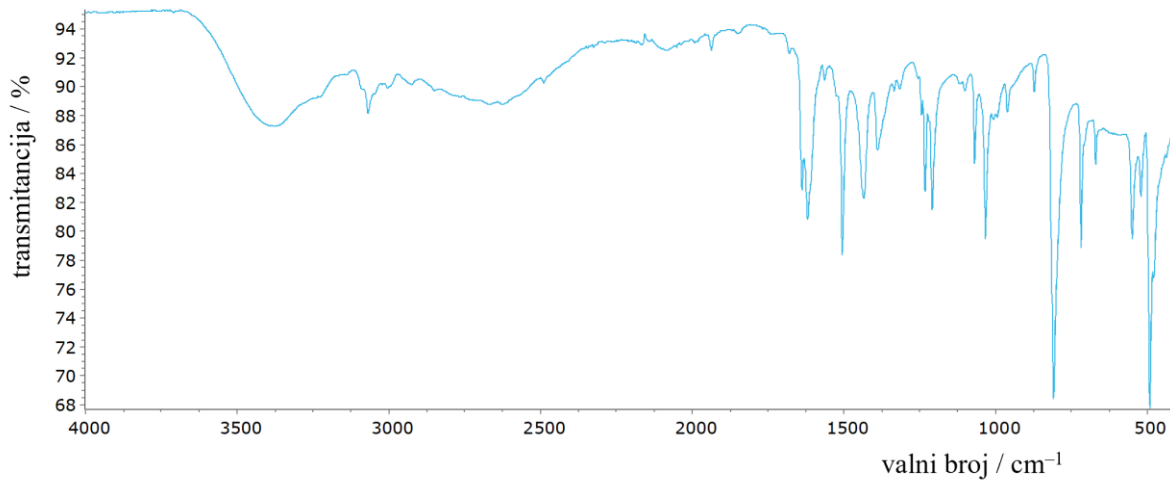
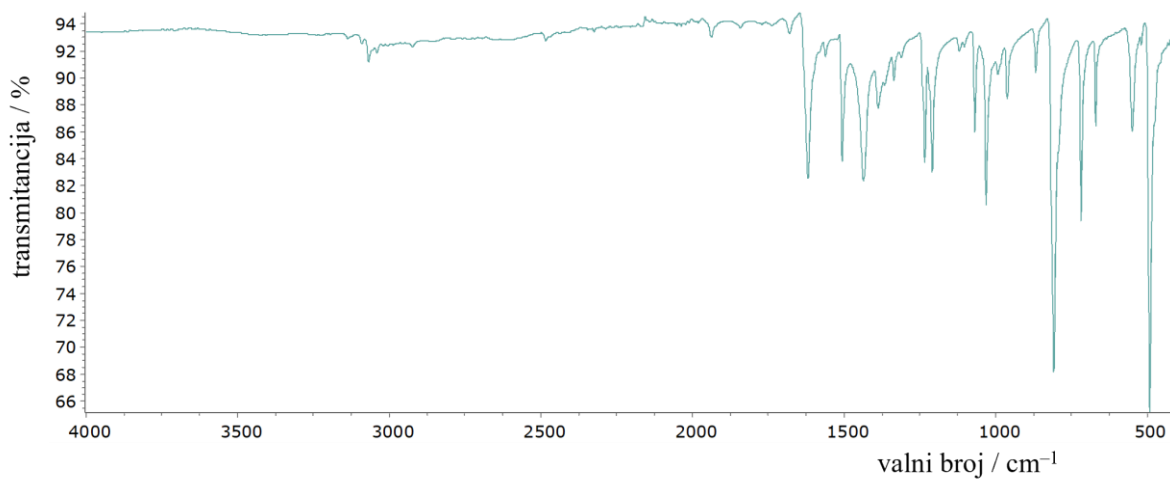
8.2. IR spektroskopija



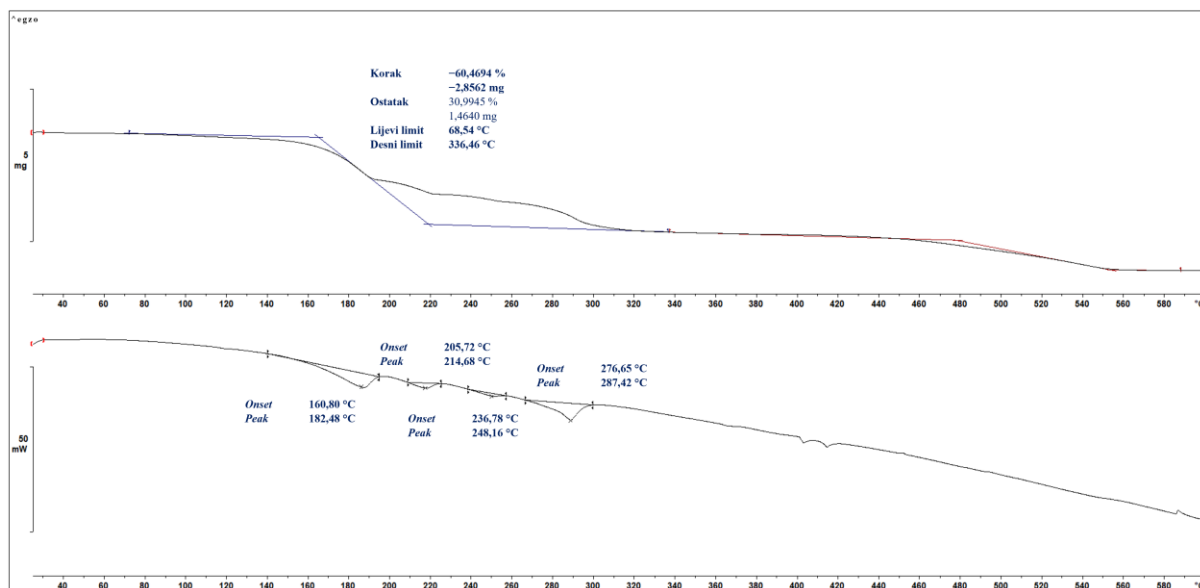
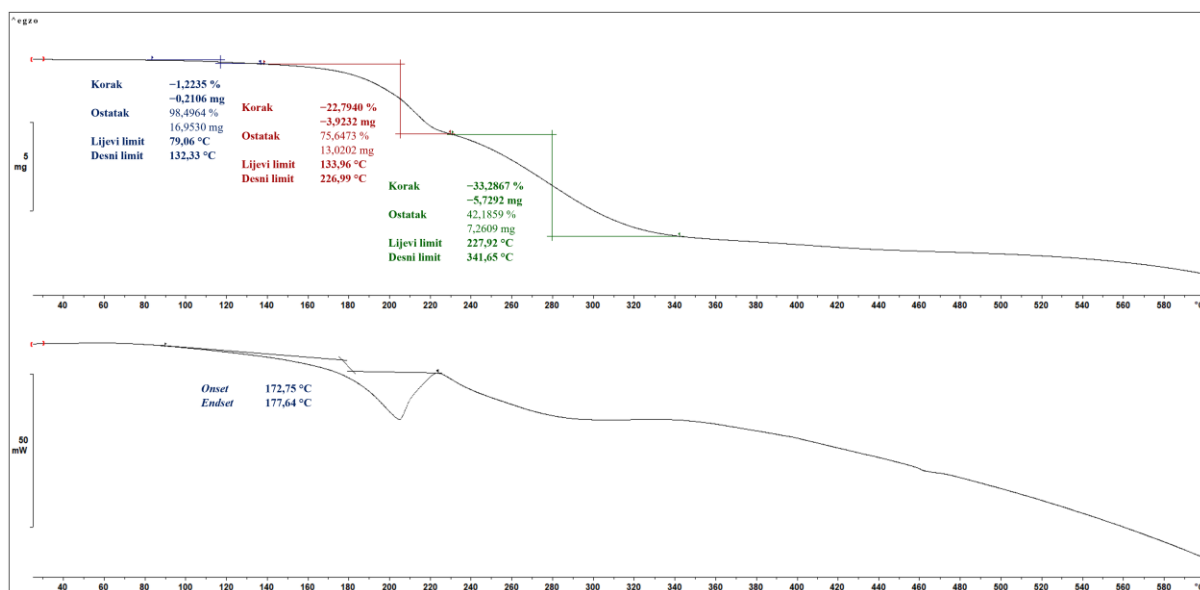
Slika D4. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**1a**).

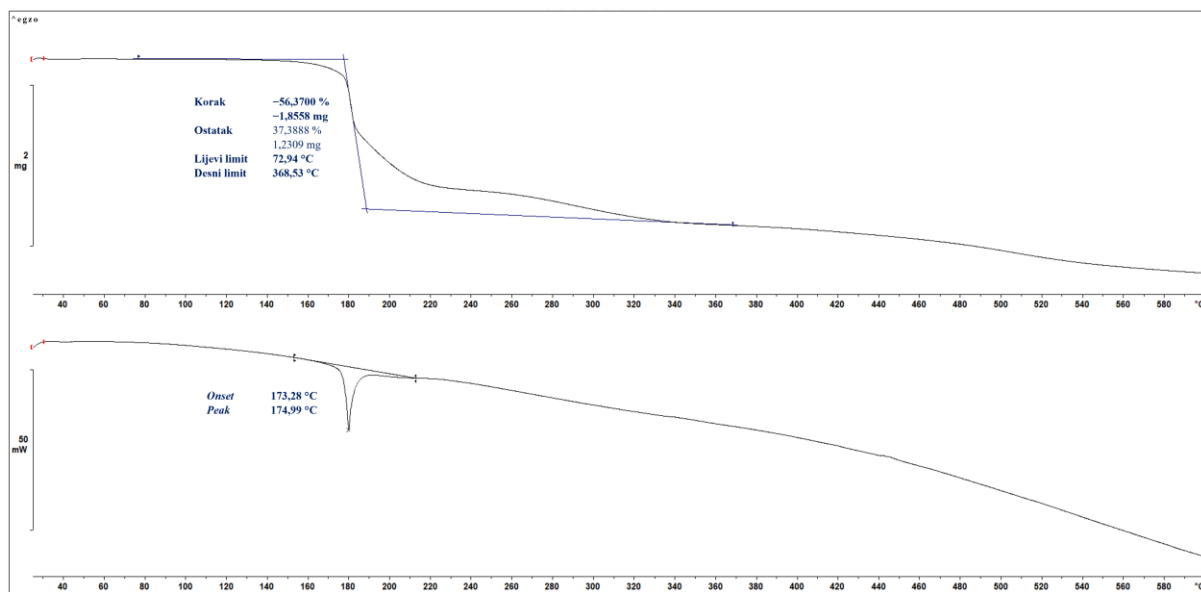
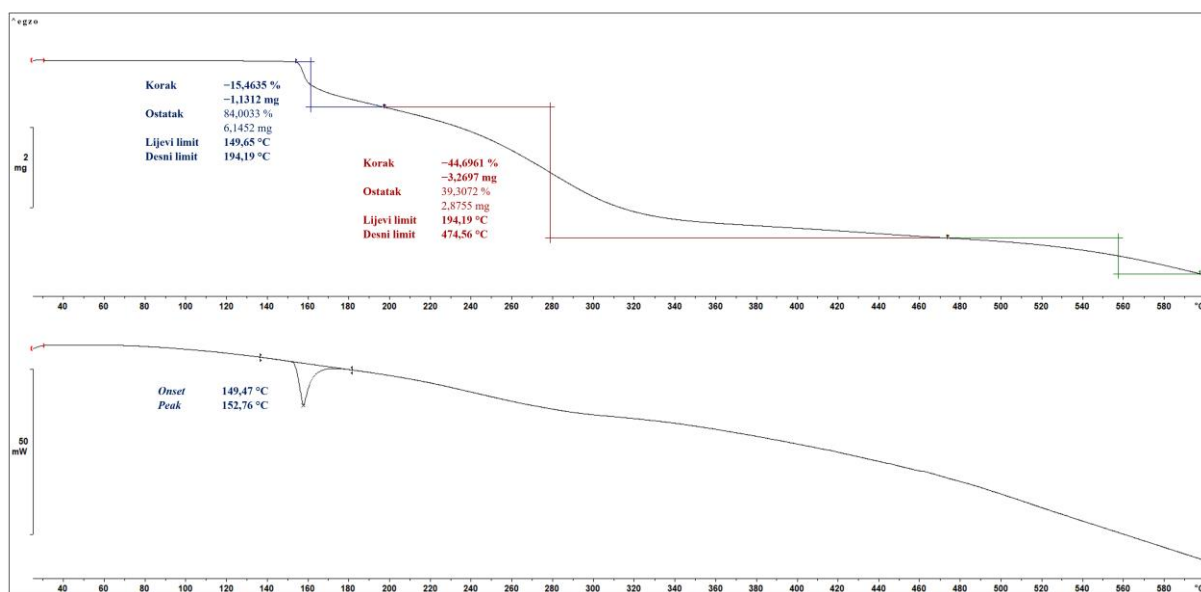


Slika D5. IR spektar spoja $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**).

Slika D6. IR spektar spoja $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**).Slika D7. IR spektar spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**).

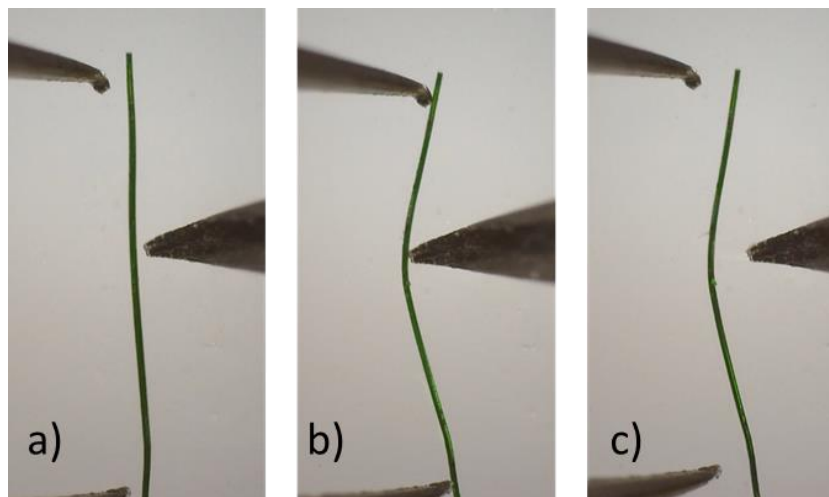
8.3. Termička ispitivanja

Slika D8. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja [CuCl₂(3-Mepy)₂]_n (1a).Slika D9. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja [CuBr₂(3-Mepy)₂]_n (2a).

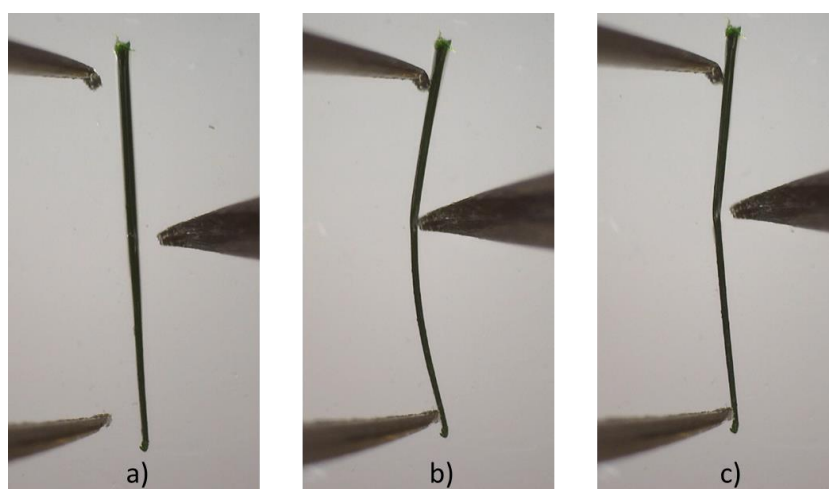
Slika D10. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**).Slika D11. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja spoja $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**).

8.4. Eksperimenti savijanja

8.4.1. Spoj $[\text{CuBr}_2(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a**)

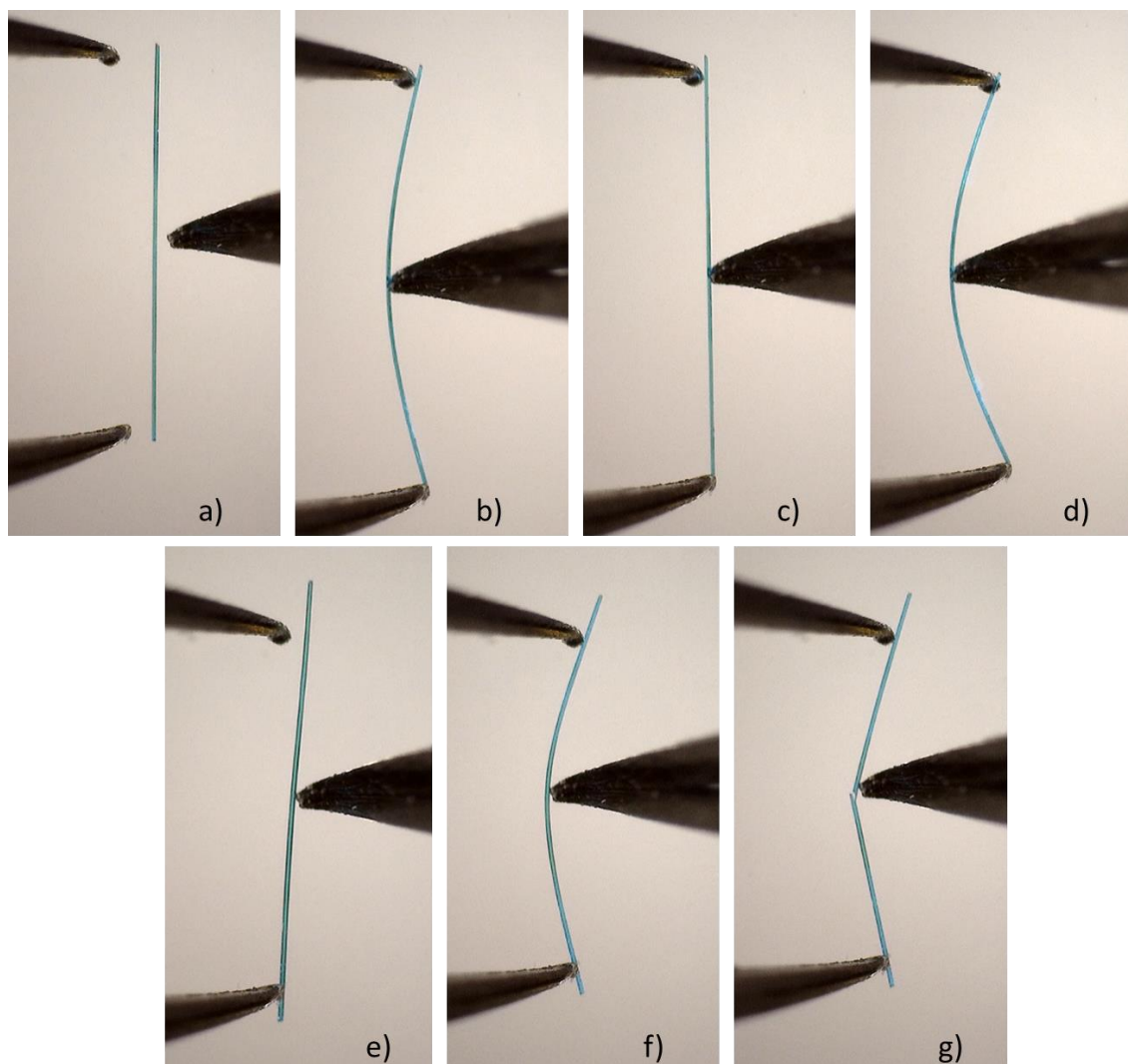


Slika D12. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a-2**) priređenog iz izopropanola. Kristal pokazuje plastičan odziv.*



Slika D13. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2a-3**) priređenog iz izopropanola. Kristal pokazuje plastičan odziv.*

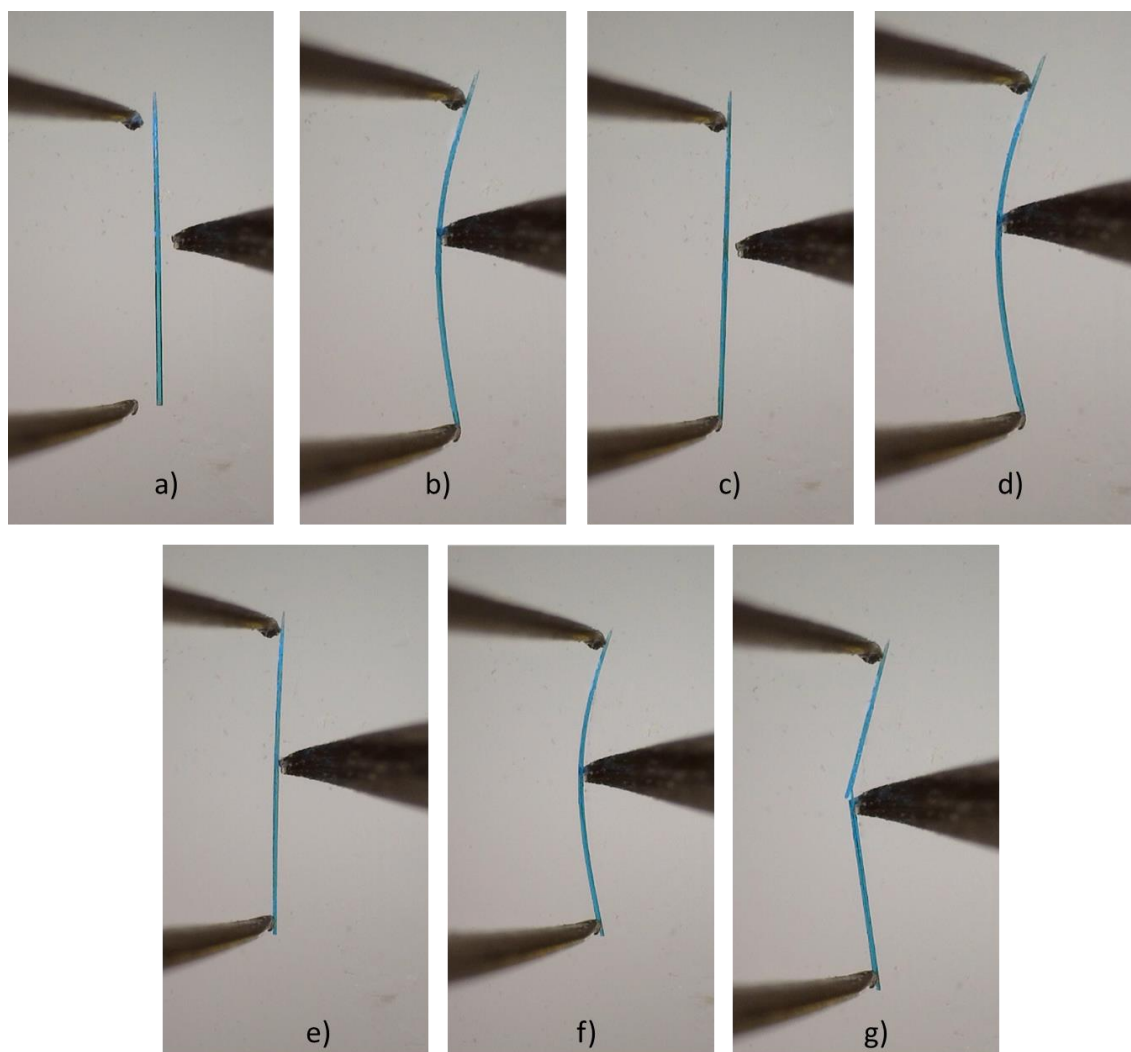
* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.

8.4.2. Spoj $[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b**)

Slika D14. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuCl}_2[(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b-6**) priređenog iz etanola.

Kristal pokazuje elastičan odziv (a–f) na primjenu mehaničke sile te dolazi do pucanja kristala ukoliko je kristal savinut preko kritičnog radijusa (f–g). Iz izmjerenih dimenzija kristala; duljine kristala ($L = 3,216$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\text{max}} = 0,323$ mm) i debljine kristala ($t = 0,042$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,508$ %).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.



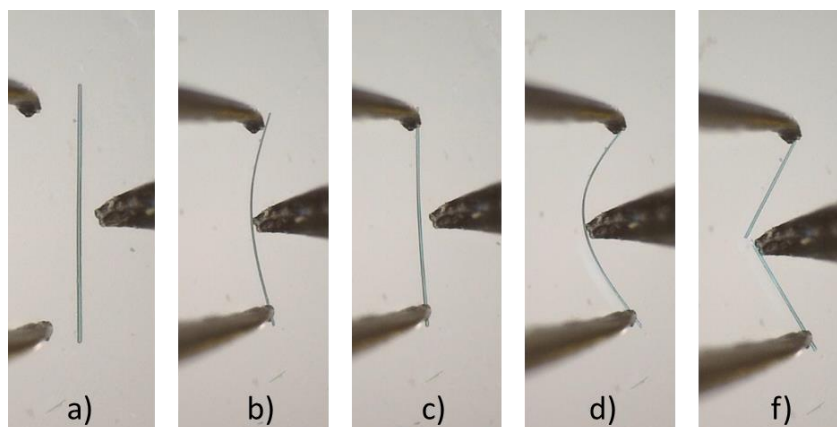
Slika D15. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuCl}_2[(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b-8**) priređenog iz etanola.

Kristal pokazuje elastičan odziv (a–f) na primjenu mehaničke sile te dolazi do pucanja kristala ukoliko je kristal savinut preko kritičnog radijusa (f–g). Iz izmjerenih dimenzija kristala; duljine kristala ($L = 2,677$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\text{max}} = 0,210$ mm) i debljine kristala ($t = 0,041$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,469$ %).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.

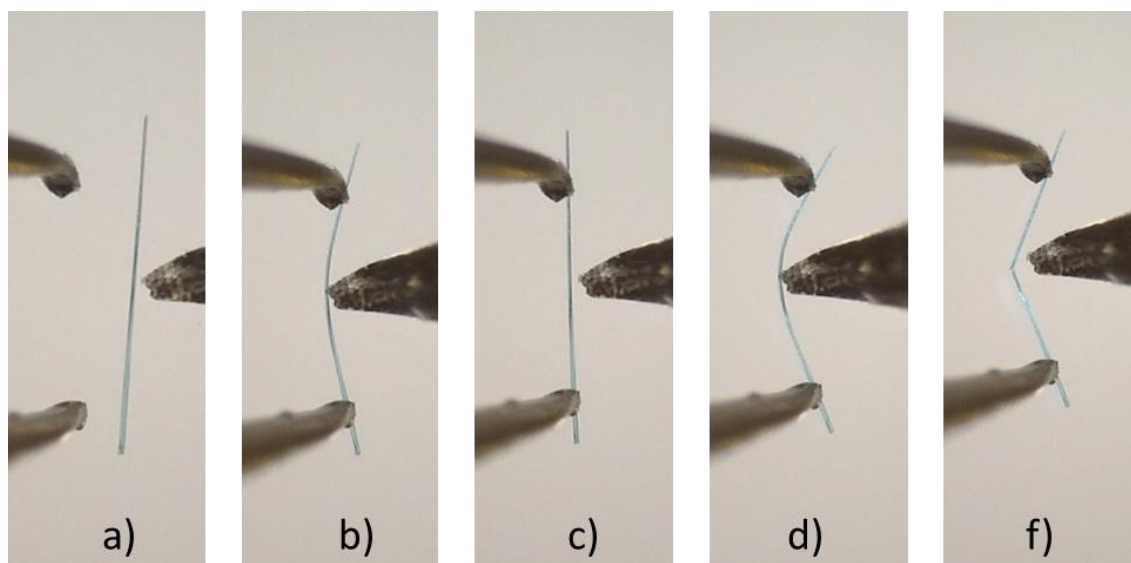
Tablica D5. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti (ε) kristala spoja **1b** priređenog iz izopropanola.

kristal 1b	t / mm	L / mm	h_{\max} / mm	ε / %
10	0,017	1,723	0,396	0,734
11	0,024	1,750	0,164	0,504
12	0,031	2,463	0,531	0,915
13	0,026	1,323	0,162	0,920
14	0,023	1,333	0,132	0,658
15	0,019	1,177	0,171	0,880
16	0,027	1,001	0,074	0,771
17	0,020	1,043	0,143	0,994
				0,797



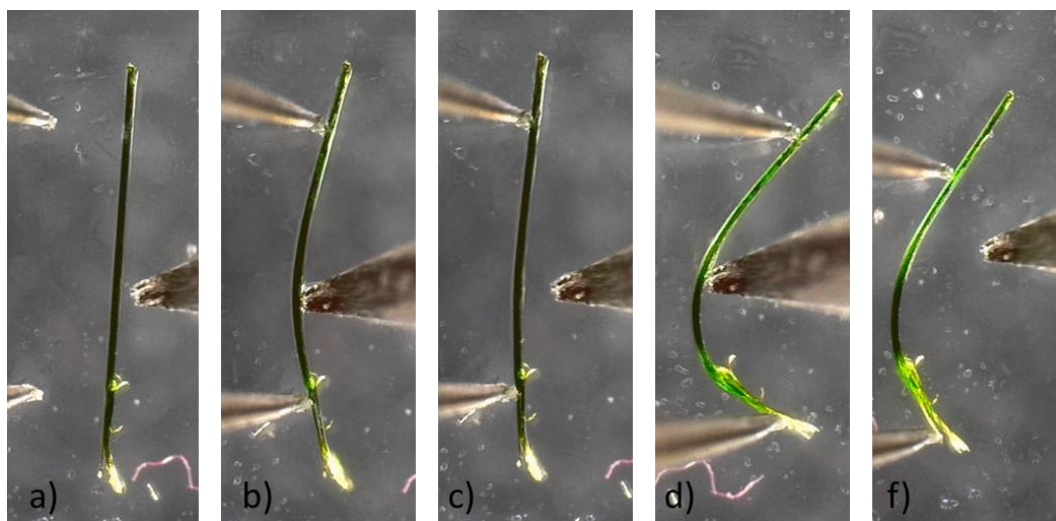
Slika D16. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuCl}_2[(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b-10**) priređenog iz izopropanola. Kristal pokazuje elastičan odziv (a–f) na primjenu mehaničke sile te dolazi do pucanja kristala ukoliko je kristal savinut preko kritičnog radijusa (f–g). Iz izmjerenih dimenzija kristala; duljine kristala ($L = 1,723$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max} = 0,396$ mm) i debljine kristala ($t = 0,017$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,734$ %).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.

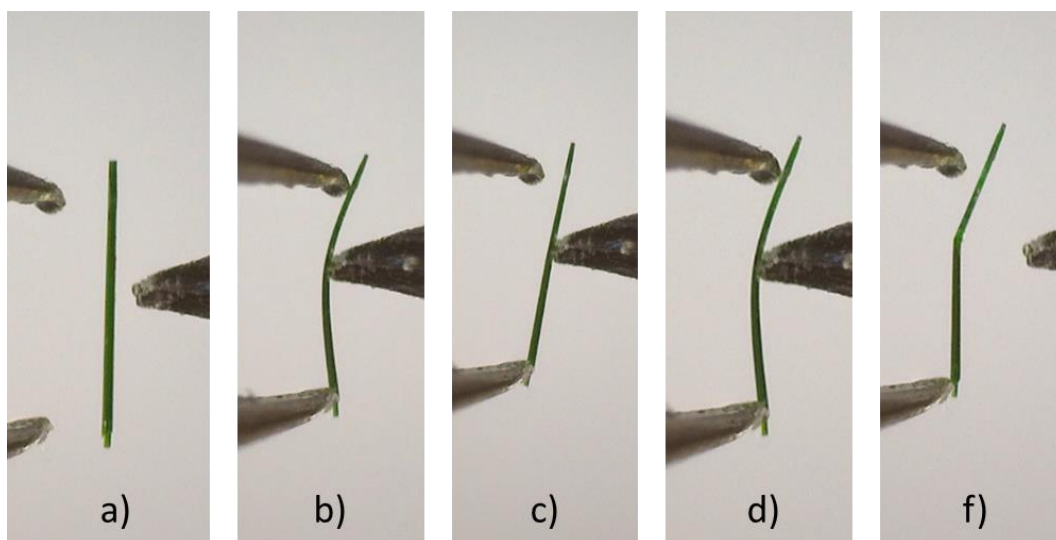


Slika D17. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuCl}_2[(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**1b-15**) priređenog iz izopropanola. Kristal pokazuje elastičan odziv (a–f) na primjenu mehaničke sile te dolazi do pucanja kristala ukoliko je kristal savinut preko kritičnog radijusa (f–g). Iz izmjerenih dimenzija kristala; duljine kristala ($L = 1,177$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\text{max}} = 0,171$ mm) i debljine kristala ($t = 0,019$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon = 0,880$ %).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.

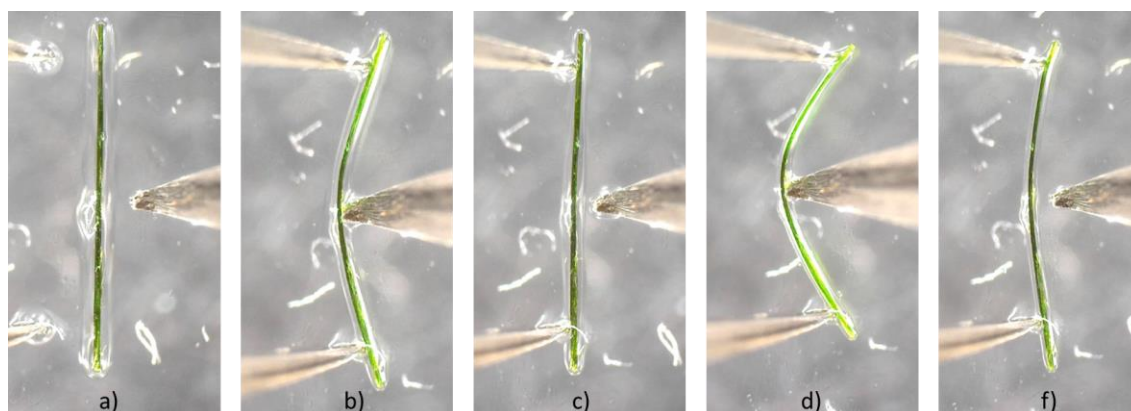
8.4.3. Spoj $[\text{CuBr}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**)

Slika D18. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) priređenog iz etanola. Kristal se već pri blagom savijanju savija plastično (a–c) te prilikom primjene većeg radijusa (d) ostaje jače savijen (f).*

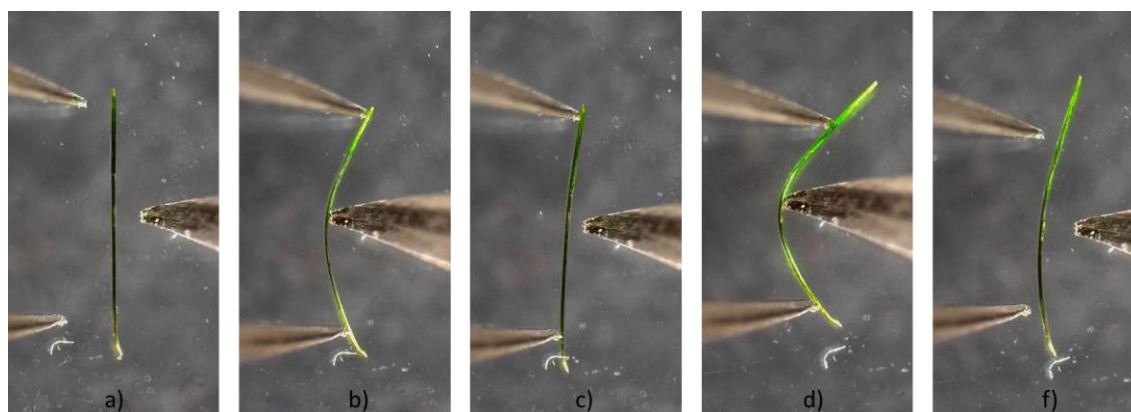


Slika D19. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) priređenog iz etanola. Kristal se pri blagom savijanju elastično vraća u početno stanje (a–c), ali čim se primijeni veći radijus (d) savija se plastično (f).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.



Slika D20. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) priređenog iz izopropanola. Kristal se pri blagom savijanju elastično vraća u početno stanje (a–c), ali čim se primijeni veći radijus (d) savija se plastično (f).*



Slika D21. Savijanje igličastog kristala spoja $\text{CuBr}_2[(3\text{-Mepy})_2]_n$ (**2b**) priređenog iz izopropanola. Kristal se već pri blagom savijanju savija elastično (a–c), a prilikom primjene većeg radijusa (d) ostaje znatno manje plastično savijen (f).*

* Pokusi savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke snimljeni su programom DinoCapture 2.0 pri povećanju od 50 puta.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Andrea Mihal

Datum rođenja: 26. siječnja 1994.

Mjesto rođenja: Slavonski Brod

Obrazovanje

2000-2008	Osnovna škola Dragutin Tadijanović, Slavonski Brod
2002-2011	Glazbena škola Slavonski Brod, Slavonski Brod
2008-2012	Gimnazija Matija Mesić, Slavonski Brod
2012-2019	Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2020	Međunarodna studentska razmjena, Erasmus+ studijski boravak, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź, Polska (Faculty of Chemistry, University of Lodz, Poland)
2021	Međunarodna stručna praksa, IASTE, Hochschule Merseburg, Merseburg, Deutschland (Merseburg University of Applied Sciences, Merseburg, Germany)

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014 Otvoreni dan kemije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. A. Mihal, O. Mišura, M. Đaković, Mechanically induced flexibility of copper(II) coordination polymers crystals, *XIV. susret mladih kemijskih inženjera*, Zagreb, Hrvatska, 2022.