



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Antonia Vardijan

**PRIMJENA TERMIČKE ANALIZE I
RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE U
ISTRAŽIVANJU FLEKSIBILNOSTI
KRISTALA KOORDINACIJSKIH POLIMERA
KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S
HALOGENIRANIM PIRIDINIMA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2022 godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Željke Soldin i neposrednim voditeljstvom Ozane Mišure, 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

Od srca se zahvaljujem mojoj mentorici, prof. dr. sc. Željki Soldin na nesebičnoj pomoći, prenesenom znanju, strpljenju i razumijevanju koje ste imali za mene. Puno sam naučila od Vas i bolju mentoricu nisam mogla ni poželjeti.

Puno se zahvaljujem mag.chem. Ozani Mišuri na pomoći u izvođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem mom tati, mojoj mami, seki Valentini i bratu Sebastianu na ogromnoj podršci tijekom svih ovih godina. Hvala za svako sretno prije ispita. Hvala što niste nikad izgubili nadu u mene.

Hvala mojoj najboljoj prijateljici Matei što je uvijek tu za mene, moj glas razuma. Hvala na svim lijepim riječima i podršci u ključnim trenucima.

Hvala mojoj kolegici, prijateljici i cimki Petri. Hvala za svaku kavu, razgovor, utjehu u studentskim danima te za svaki nezaboravni izlazak.

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kadmij.....	3
2.1.1. <i>Kadmijevi halogenidi</i>	<i>4</i>
2.2. Piridini kao ligandi.....	6
2.2.1. <i>Kompleksi kadmija(II) s halogeniranim derivatima piridina</i>	<i>7</i>
2.3. Kristalno inženjerstvo.....	8
2.4. Međumolekulske interakcije	9
2.4.1. <i>Vodikova veza</i>	<i>10</i>
2.4.2. <i>Halogenska veza</i>	<i>11</i>
2.5. Mehanička svojstva kristalnih krutina	12
2.5.1. <i>Mehanički inducirana savitljivost kristala.....</i>	<i>13</i>
2.6. Metode karakterizacije spojeva	18
2.6.1. <i>Ramanova spektroskopija</i>	<i>18</i>
2.6.2. <i>Metode termičke analize</i>	<i>20</i>
2.6.3. <i>Mikroskopija s grijaćom pločom (HSM).....</i>	<i>23</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Materijali	24
3.2. Metode identifikacije	24
3.2.1. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku</i>	<i>24</i>
3.2.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>24</i>
3.2.3. <i>Ramanova spektroskopija</i>	<i>25</i>
3.2.4. <i>Termogravimetrijska analiza (TGA).....</i>	<i>25</i>
3.2.5. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)</i>	<i>25</i>
3.2.6. <i>Mikroskopija s grijaćom pločom (HSM).....</i>	<i>25</i>
3.3. Priprema igličastih jediničnih kristala spojeva [CdBr₂(3-Clpy)₂]_n (1), [CdI₂(3-Clpy)₂]_n (2) i [CdI₂(3-Brpy)₂]_n (3)	26
3.4. Istraživanje fleksibilnosti kristala	29
3.4.1. <i>Ramanova mikroskopija.....</i>	<i>30</i>
3.4.2. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)</i>	<i>31</i>

3.4.3. Mikroskopija grijaćom pločom (HSM)	31
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	33
4.2. IR i Ramanova spektroskopija	34
4.3. Termička analiza.....	39
§ 5. ZAKLJUČAK	46
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	48
§ 7. DODATAK	XII
7.1. IR spektri usitnjenih kristala	xii
7.2. Ramanovi spektri usitnjenih kristala	xv
7.3. Ramanovi spektri prikupljeni na tri područja ravnih kristala.....	xvi
7.4. Termogravimetrijske krivulje usitnjenih kristala	xviii
7.5. DSC krivulje ravnih i savinutih kristala	xx
§ 8. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIMJENA TERMIČKE ANALIZE I RAMANOVE SPEKTROSKOPIJE U ISTRAŽIVANJU FLEKSIBILNOSTI KRISTALA KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S HALOGENIRANIM PIRIDINIMA

Antonia Vardijan

Kristali se najčešće opisuju kao tvrdi materijali koji se lome uslijed djelovanja mehaničke sile. Fleksibilnost kao odgovor na primjenu vanjske mehaničke sile je tek u novije vrijeme opisana na kristalima metalnih koordinacijskih polimera. Da bi se ispitale mogućnosti Ramanove mikroskopije i metoda termičke analize u istraživanju plastičnog odgovora kristala sintetizirani su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s 3-klorpiridinom (3-Clpy) i 3-brompiridinom (3-Brpy). Metodom tekućinske difuzije priređeni su kristali odgovarajuće igličaste morfologije spojeva $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**). Za potvrdu fazne čistoće pripremljenih kristala korištena je difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Utjecaj jačine međumolekulskih interakcija na plastičnu savitljivost istražen je Ramanovom mikroskopijom i koreliran s rezultatima dobivenim metodama termičke analize.

(50+xxiii stranica, 35 slika, 7 tablica, 48 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: koordinacijski polimeri kadmija(II), 3-klorpiridin, 3-brompiridin, fleksibilni kristali, Ramanova spektroskopija, termička analiza

Mentor: prof. dr. sc. Željka Soldin
Neposredni voditelj: Ozana Mišura, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Željka Soldin
 2. doc. dr. sc. Adriana Kendel
 3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS AND RAMAN MICROSCOPY IN THE STUDY OF THE FLEXIBILITY OF COORDINATION POLYMERS OF CADMIUM(II) HALIDES WITH HALOGEN SUBSTITUTED PYRIDINES

Antonia Vardijan

Crystals are often described as brittle materials which can be easily broke under application of mechanical force. Flexibility as response to applied mechanical force was recently discovered for the crystals of the metal coordination polymers. In order to examine possibilities of the thermal analysis methods and Raman microscopy in the study of the crystals with plastic response, we prepared coordination polymers of the cadmium (II) halides with 3-chloropyridine (3-Clpy) and 3-bromopyridine (3-Brpy). The crystals of required morphology (needlelike) of the compounds $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**) were prepared by a liquid diffusion method. Phase purity of the crystals was proved by powder X-ray diffraction. The effect of the intermolecular interactions strength on the typical plasticity of the crystals was examined by Raman spectroscopy are correlated with results obtained by means of thermal analysis methods (TGA, DSC and Hot stage microscopy).

(50+xxiii pages, 35 figures, 7 tables, 48 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: cadmium(II) coordination polymers, 3-chloropyridine, 3-bromopyridine, flexible crystals, Raman spectroscopy, thermal analysis

Mentor: Dr. Željka Soldin, Prof
Assistant mentor: Ozana Mišura, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Željka Soldin, Prof
 2. Dr. Adrijana Kendel, Assist. Prof.
 3. Dr. Đani Škalamera, Assist. Prof.
- Substitute: Dr. Biserka Prugovečki, Prof.

Date of exam: September 30, 2022.

§ 1. UVOD

Kristalni materijali imaju potencijalnu primjenu u različitim područjima industrije. Primjena ovakvih materijala usko je povezana s njihovim mehaničkim svojstvima. Za kristale se uglavnom smatra da su tvrdi i nesavitljivi te pucaju ili se lome uslijed djelovanja mehaničke sile.¹ Izučavanjem kristala organskih spojeva ustanovljeno je da primjenom vanjske mehaničke sile može doći do plastične ili elastične deformacije kristala.² Plastični kristali savijaju se djelovanjem mehaničke sile te i nakon prestanka njenog djelovanja ostaju savijeni dok se elastični kristali nakon prestanka primjene vanjske mehaničke sile vraćaju u početni položaj. U zadnjih nekoliko godina provode se istraživanja mehaničke fleksibilnosti metalo-organskih kristala, ali su ona još uvijek, u odnosu na kristale organskih spojeva, bitno slabije zastupljena. Kao značajan doprinos do sada slabo istraženj mehaničkoj fleksibilnosti metalo-organskih kristala treba navesti najnovija istraživanja na kristalima koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida.³⁻⁶ Sustavnim izučavanjem kristala spomenutih spojeva ustanovljeno je da primjenom vanjske mehaničke sile kristali pokazuju različite mogućnosti fleksibilnog odziva, od elastičnog, elastično-plastičnog pa sve do tipičnog plastičnog odziva. Kristalna struktura koordinacijskih polimera temelji se i na koordinacijskoj vezi i na mnogo slabijim nekovalentnim interakcijama, a detaljnijim izučavanjem kristalnih pakiranja uočeno je da male razlike u jakosti i usmjerenosti nekovalentnih interakcija mogu značajno utjecati na vrstu i stupanj mehaničkog odziva kristala koordinacijskih polimera.

Od analitičkih tehnika pogodnih za izučavanje povezanosti strukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava kristalnih materijala, metode strukturne analize svakako su jedne od najvažnijih. U okviru ovog diplomskog rada istražene su mogućnosti metoda termičke analize te Ramanove mikroskopije u karakterizaciji plastičnih kristala koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida (bromid i jodid) s halogeniranim piridinima (3-klorpiridin i 3-brompiridin) kao ligandima. Za pripravu igličastih kristala pogodnih za ispitivanje mehaničkih svojstava korištena je tehnika tekućinske difuzije. Radi potvrde fazne čistoće priređenih spojeva provedena je difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD). Pripravljene kompleksi kadmija(II) okarakterizirani su IR i Ramanovom spektroskopijom, metodama termičke analize – termogravimetrijom (TGA), razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

te mikroskopijom s grijaćom pločom (eng. *Hot stage microscopy*, HSM). Dobiveni rezultati korelirani su s eksperimentalno opaženim mehaničkim odzivom kristala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kadmij

Kadmij (simbol Cd) je sivo-bijeli, sjajan metal s atomskim brojem 48 (slika 1). Kadmij pripada drugoj seriji prijelaznih metala *d*-bloka, a elektronska konfiguracija mu je $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$. Nalazi se, uz cink i živu, u 12. skupini periodnog sustava elemenata te je po svojem kemijskom ponašanju vrlo sličan cinku. Struktura stabilnog alotropa je heksagonska s prostornom grupom $P63/mmc$ i parametrima jedinične ćelije $a = 297,94$ pm, $b = 297,94$ pm, $c = 561,86$ pm, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 90,00^\circ$, $\gamma = 120,00^\circ$. Kadmij je otkriven 1817. u Njemačkoj, ali se u industriji (pigmenti temeljeni na kadmiju i sumporu) počinje primjenjivati tek u drugoj polovici 19. stoljeća. Gustoća kadmija na 20°C iznosi $8,7\text{ g cm}^{-3}$, talište mu je relativno nisko, na 321°C , a vrelište na 767°C . Najznačajnija svojstva kadmija su njegova velika otpornost na koroziju, izvrsna električna vodljivost i nisko talište. Savitljiv je i duktilan, odnosno, dobro podnosi plastičnu deformaciju bez loma.⁷



Slika 1. Kadmij (preuzeto iz literaturnog izvora⁸)

Najzastupljenije oksidacijsko stanje kadmija u njegovim spojevima je II. Kadmij(II) pokazuje značajan koordinacijski potencijal, a u spojevima su najčešće zastupljeni koordinacijski brojevi 4 (tetraedar), 5 (trigonska bipiramida) i 6 (oktaedar). Kadmij i spojevi kadmija(II) su dijamagnetični. Kadmijev(II) ion u vodenim je otopinama oktaedarski koordiniran sa šest molekula vode, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.⁹

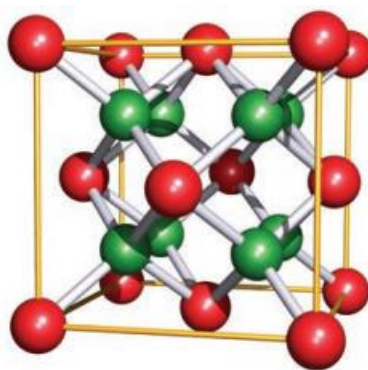
Danas kadmij i njegovi spojevi nalaze raznoliku primjenu u industriji pa se tako koriste kao elektrodni materijali u Ni-Cd baterijama i solarnim ćelijama, kao pigmenti u keramici, staklu,

papiru, plastici. U prošlosti se kadmij koristio kao toplinski i svjetlosni stabilizator za PVC (polivinil klorid) i srodne polimere, no zbog toksičnosti kadmij se u novije vrijeme zamjenjuje drugim stabilizatorima. Zbog svog relativno niskog tališta koristi se kao legirno sredstvo za snižavanje tališta različitih legura.⁷

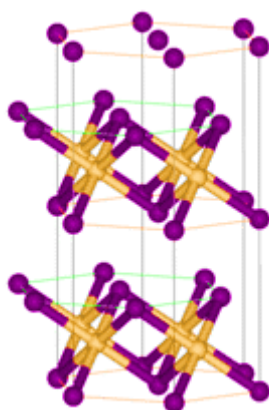
U prirodi se u malim količinama nalazi u zraku, vodi, tlu i hrani. Procjenjuje se da je prisutnost kadmija u zemljinoj kori između 0,1 i 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. Veće koncentracije nalaze se uz rude cinka, olova i bakra. Spojevi kadmija su u atmosferi prilično stabilni te se minimalno transformiraju prije taloženja u vodi i u tlu. Poznato je osam prirodnih izotopa kadmija ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{114}Cd i dva radioaktivna izotopa ^{113}Cd i ^{116}Cd . Kadmij je za ljudski organizam toksičan te već pri niskim koncentracijama može uzrokovati respiratorne probleme dok pri većim koncentracijama izaziva disfunkciju bubrega. Do izlaganja ljudi kadmiju dolazi putem prehrane zbog njegove apsorpcije u hrani biljnog i životinjskog porijekla. Osim preko hrane, većim količinama kadmija može se izložiti udisanjem dima cigareta. U industriji proizvodnje baterija i kod obrade metala (lemljenje ili zavarivanje) također je moguće izlaganje kadmiju. Najniža smrtonosna doza kadmija za čovjeka od 70 kg iznosi 5 grama.^{7, 10, 11}

2.1.1. *Kadmijevi halogenidi*

Poznata su sva četiri halogenida kadmija(II). Kadmijev(II) fluorid, CdF_2 ima strukturu fluorita, CaF_2 (slika 2). Ostali kadmijevi(II) halogenidi kristaliziraju u slojevitim strukturama. CdBr_2 i CdI_2 kristaliziraju u heksagonskom sustavu, a CdCl_2 u kubičnom. Strukturni tip CdI_2 se može opisati kao heksagonska gusta slagalina jodidnih iona u kojoj kadmijevi(II) ioni zauzimaju oktaedarske šupljine svakog drugog sloja (slika 3). Slojevi koji se sastoje od dva sloja halogenidnih (bromidnih ili jodidnih) iona i jednog sloja kadmijevih(II) iona međusobno se povezuju slabim van der Waalsovima silama. Kristalna struktura CdCl_2 je vrlo slična, ali kloridni ioni tvore gustu kubičnu slagalinu.⁹



Slika 2. Jedinična ćelija fluorita. Crvenom bojom označeni su ioni kalcija, a ioni fluora zelenom bojom (preuzeto iz literaturnog izvora⁹)



Slika 3. Prikaz slojevite strukture CdI₂ - jodidni ioni prikazani su ljubičastom bojom, a kadmijevi zlatno-žutom bojom (preuzeto iz literaturnog izvora⁹)

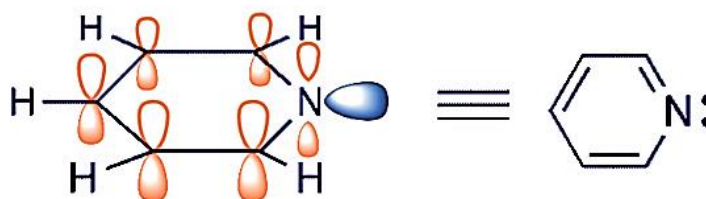
Reakcijom HF i CdCO₃ dobiva se CdF₂, dok djelovanjem plinovitog HCl na pri 720 K nastaje CdCl₂. CdBr₂ i se Cl₂ pripravlja se direktnom reakcijom kadmija i odgovarajućeg halogenog elementa. Kadmijev(II) fluorid je djelomično topljiv u vodi. CdCl₂, CdBr₂ i CdI₂ dobro su topljivi u vodi, a u dobivenim otopinama se mogu pronaći stabilni halogenidni kompleksni anioni i hidratizirani kadmijev(II) ion.

Stabilnost halogenidnih kompleksnih iona raste od fluora prema jodu (za razliku od cinkovih(II) kompleksnih iona) zbog mekšeg karaktera kadmija(II). Prema HSAB principu (eng. *hard soft acid basic*) metalni kationi (Lewisove kiseline) se dijele na tvrde i meke kiseline. Tvrde kiseline su mali kationi, velike gustoće naboja koji se teško mogu polarizirati. S druge strane meke kiseline su veći kationi, manje gustoće naboja koji se mogu lako polarizirati.

Halogenidni anioni su Lewisove baze. Tvrde baze (mali anioni, veće gustoće naboja, slabije polarizabilni poput F^-) tvorit će stabilnije komplekse s tvrdim kiselinama, dok će meke baze (veliki anioni, manje gustoće naboja, jače polarizabilni poput I^-) formirati stabilnije komplekse s mekim kiselinama.⁹

2.2. Piridini kao ligandi

Heterociklički spojevi su velika skupina organskih spojeva koji u prstenu imaju barem jedan atom različit od ugljika. Piridin (slika 4) najjednostavniji je aromatski šesteročlani heterociklički spoj formule C_5H_5N . Zbog slobodnog elektronskog para u hibridnoj sp^2 -orbitali na atomu dušika (okomita na π -sustav) piridin je elektron-donor (Lewisova baza) i prema tome dobar monodentatni ligand.¹²



Slika 4. Struktura piridina (preuzeto iz literaturnog izvora¹³)

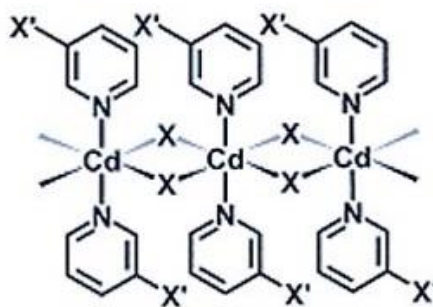
Upravo zbog ove činjenice piridin gradi koordinacijske spojeve sa svim prijelaznim metalima. Ovakvi spojevi imaju industrijsku važnost, ali su značajni i u bazičnim istraživanjima kemije prijelaznih metala. Osim formiranja veze s metalnim centrima za strukturu i stabilnost metalnih kompleksa s piridinom važne su i nekovalentne interakcije (π -interakcije, vodikove veze). Uvođenjem atoma halogena na piridinski prsten omogućava se dodatno povezivanje u kristalnoj strukturi kompleksa putem halogenskih veza.¹³

2.2.1. Kompleksi kadmija(II) s halogeniranim derivatima piridina

Za koordinacijske spojeve kadmija(II) karakteristična je sklonost polimerizaciji. Opća formula takvih polimera može se prikazati formulom $[\text{CdX}_2\text{L}_2]_n$ gdje su dva susjedna središnja kadmijeva(II) kationa dvostruko premoštena halogenidnim ionima (X^-), a oktaedarska koordinacija se postiže vezanjem dodatna dva organska liganda (L).

Ustanovljeno je da kadmijevi(II) halogenidi reagiraju s derivatima piridina (Lewisove baze) te najčešće nastaju koordinacijski polimeri u kojima je kadmij(II) oktaedarski koordiniran s četiri premosna halogenidna iona u ekvatorijalnim položajima te dva piridinska liganda u aksijalnom položaju nepravilnog oktaedra.⁴⁻⁶

U ovom diplomskom radu ispitane su dodatne mogućnosti karakterizacije koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 3-klorpiridinom (3-Clpy) i 3-brompiridinom (3-Brpy) koji su pokazali plastični mehanički odziv: $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**). Spojevi su priređeni iz reakcije vodene otopine kadmijevog(II) halogenida s etanolnom otopinom odgovarajućeg liganda. Igličasti kristali pogodni za eksperimente savijanja pripremljeni su metodom difuzije preko tekuće faze.⁴ Općenita struktura dobivenih kompleksa prikazana je na slici 5 dok su osnovni kristalografski podaci navedeni u tablici 1.¹⁴



Slika 5. Struktura $[\text{CdX}_2\text{L}_2]_n$ (preuzeto iz literaturnog izvora⁴)

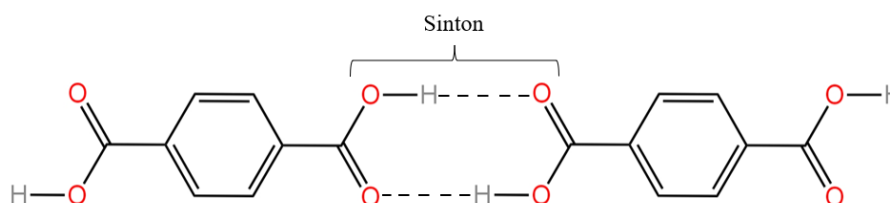
Tablica 1. Osnovni kristalografski podatci za komplekse kadmijevih(II) halogenida s 3-klorpiridinom (3-Clpy) i 3-brompiridinom (3-Brpy).⁴

Kratica	1	2	3
Kemijska formula	$[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$	$[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$	$[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$
Empirijska formula	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Cd}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Cd}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{I}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{Cd}$
M_r	499,30	593,28	682,20
Prostorna grupa, kristalni sustav	$P2_1/c$, monoklinski	$P2_1/c$, monoklinski	$P2_1/c$, monoklinski
$a(\text{Å})$	3,9079(10)	4,1332(18)	4,1429(7)
$b(\text{Å})$	14,392(4)	14,450(6)	14,657(3)
$c(\text{Å})$	12,238(3)	12,977(6)	12,946(6)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90,895(7)	89,63(1)	90,162(4)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	90
$V(\text{Å}^3)$	688,212	775,032	786,11
Z	2	2	2

2.3. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je vrlo široko, interdisciplinarno i stalno rastuće područje koje se bavi proučavanjem međumolekulskih interakcija u svrhu sinteze novih kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Kristalno inženjerstvo bavi se prvenstveno molekulskim krutinama koje se po svojim svojstvima razlikuju od beskonačnih kristalnih struktura koje su karakteristične za primjerice kamenu sol, dijamant i metalne okside. U samim počecima razvoja kristalnog inženjerstva ono je bilo ograničeno na izučavanje kristalne strukture organskih spojeva, no kasnije i molekulska priroda metalo-organskih spojeva postaje važnim predmetom istraživanja u ovom području. Molekulski kristali određenih kemijskih svojstava (reaktivnost, tautomerija, promjena boje...) nalaze primjenu kao senzori, fotoosjetljivi

materijali te u katalizi. Lakše ugodiva fizikalna svojstva vezana su uglavnom uz primjenu materijala za izmjenu plinova te uz električne, magnetske i optičke materijale. Kristalno inženjerstvo smatra se zasebnom disciplinom, ali je usko povezano s kemijom čvrstog stanja, organskom, anorganskom, fizikalnom, računalnom i supramolekulskom kemijom, te posebice rendgenskom strukturnom analizom. Supramolekulska kemija briše sve tradicijske barijere između različitih grana kemije fokusiranjem na vezu svojstava tvari i načina udruživanja molekula. Kristalno inženjerstvo predstavlja dio supramolekulske kemije usmjeren na izučavanje tvari u čvrstom stanju. Kako se kristali mogu smatrati supramolekulskim ekvivalentima molekula tako kristalno inženjerstvo možemo, na neki način, smatrati supramolekulskim ekvivalentom organske sinteze. Kod pripreve materijala željenih svojstava međumolekulske interakcije predstavljaju glavni sintetski alat. Lakše predviđanje načina povezivanja molekule u supramolekulsku strukturu olakšano je definiranjem supramolekulskog sintona. Supramolekulski sintoni su strukturne jedinice građene od funkcijskih skupina i nekovalentnih interakcija kojima se one međusobno povezuju (slika 6). Na ovakav način dolazi do nastajanja supramolekula različitih dimenzionalnosti.¹⁵⁻¹⁷



Slika 6. Sinton između dimera karboksilne kiseline

2.4. Međumolekulske interakcije

Način povezivanja u kristalnoj strukturi putem međumolekulskih (nekovalentnih) interakcija od velike je važnosti u kristalnom inženjerstvu. Mogućnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija između molekulskih sintona ključna je za predviđanje svojstava kristalnog materijala. Jakost i usmjerenost pojedine interakcije neka su od njezinih najvažnijih svojstava.

U supramolekulskim kristalnim strukturama najzastupljenije međumolekulske interakcije su vodikove i halogenske veze koje se svrstavaju u usmjeravajuće te često i jake interakcije. Za

izgradnju kristalne strukture važne su i neusmjeravajuće te slabije interakcije poput π -interakcija i van der Waalsovih interakcija. Jakost međumolekulskih interakcija ima velik utjecaj na makroskopska svojstva tvari poput tališta, vrelišta, viskoznosti, topljivosti. Poznato je da jakost većine međumolekulskih interakcija iznosi od 1 do 15 kcal/mol. Jakost vodikove veze, kao najjače od spomenutih nekovalentnih interakcija, može iznositi i 50 kcal/mol (primjerice vodikova veza u HF_2^-). Ako se ona usporedi s jakošću kovalentne veze, može se reći da jakost najslabije kovalentne veze iznosi otprilike 30 kcal/mol (primjerice C–I veza). Osim jakosti, za međumolekulske interakcije, karakteristično je još jedno važno svojstvo, a to je usmjerenost.¹⁷

Prema usmjerenosti međumolekulske interakcije mogu se podijeliti u dvije skupine: izotropne (kraćeg dometa) i anizotropne (dugog dometa). Izotropne interakcije su neusmjeravajuće, a utječu na gustoću kristalnog pakiranja i definiraju oblik molekule. Van der Waalsove sile spadaju u izotropne interakcije. Anizotropne interakcije su usmjeravajuće interakcije poput vodikovih i halogenskih veza koje karakterizira u najvećoj mjeri elektrostatska priroda i interakcije između heteroatoma. Ovakve interakcije određuju međusobnu orijentaciju molekula.¹⁸

2.4.1. Vodikova veza

Vodikove veze su jedne od najvažnijih intermolekulskih interakcija koje definiraju kristalno pakiranje mnogih spojeva te su odgovorne za reaktivnost različitih skupina unutar molekule. Ova vrsta međumolekulskih interakcija ima velik značaj u kristalnom inženjerstvu, ali i u kemiji, biokemiji, medicini, farmaciji.

Vodikova veza je privlačna interakcija između atoma vodika iz molekule ili molekulskog fragmenta X–H (u kojemu je X elektronegativniji od H) i atoma ili skupine atoma u istoj ili različitoj molekuli za koju postoji dokaz stvaranja veze. Tipična vodikova veza shematski je prikazana na slici 7 gdje tri točke ukazuju na postojanje vodikove veze. X–H je donor vodikove veze dok je akceptor vodikove veze atom ili anion Y ili fragment Y–Z. U nekim specifičnim slučajevima, kada su X i Y isti i udaljenosti X–H i Y–Z iste, nastaje simetrična vodikova veza. Akceptor je područje bogato elektronima poput slobodnog elektronskog para.¹⁹



Slika 7. Shematski prikaz vodikove veze

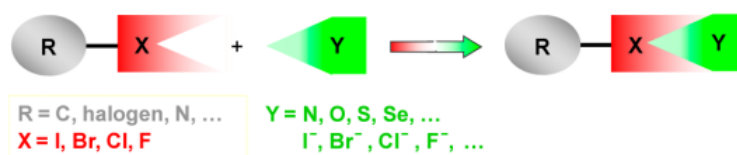
Vodikove veze se prema jakosti nalaze između kovalentnih veza i međumolekulskih interakcija kao što su van der Waalove interakcije. Općenito, karakterizira ih, kao što je već rečeno, usmjerenost, određeni prijenos elektrona između dva dijela, preferirana geometrija te značajno međusobno prožimanje izoliranih elektronskih oblaka dva dijela. Vodikove veze su to jače što je udaljenost između vodika i elektronegativnog atoma (H...Y), kraća i što je kut koji zatvaraju atomi X-H...Y bliži 180°. Još jedno važno svojstvo vodikovih veza je kooperativnost što znači da se stvaranjem jedne vodikove veze povećava mogućnost za ostvarivanjem sljedeće, a to u konačnici dovodi do stvaranja dugačkih molekula te formiranja dvodimenzijskih i trodimenzijskih struktura.^{20, 21}

2.4.2. Halogenska veza

Osim vodikovih veza, od velikog značaja u kristalnom inženjerstvu, a samim time i u supramolekulskoj kemiji su i halogenske veze. Ova vrsta interakcija poznata je još od 1814. godine kada je pripremljen prvi kompleks s takvom vrstom veze, no tek u posljednjih tridesetak godina pridani joj je veći značaj. Njezina energija, geometrija i dominantna elektrostatska priroda nalikuju vodikovoj vezi.

Halogenska veza javlja se kao posljedica privlačnih interakcija između elektrofilnog dijela jedne molekule na koji je vezan atom halogena i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule. Uspostavljanje halogenske veze prikazano je na slici 8. U navedenom prikazu R-X je donor halogenske veze gdje je X elektrofilni atom halogena kovalentnom vezom vezan na skupinu R. Oznakom Y prikazana je molekulska vrsta koja je zbog viška elektronske gustoće (nukleofil) akceptor halogenske veze. Prije detaljnog istraživanja halogenske veze atomima halogena pripisivala su se elektron donorska svojstva, dok njihova elektrofilna priroda nije uopće razmatrana. Danas je poznato da oko atoma halogena dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće. Do ovoga dolazi u slučaju kad se atom halogena kovalentnom vezom veže na jedan ili više atoma. Zbog nastanka područja manje elektronske gustoće atom halogena poprima elektrofilna svojstva. Ovo područje manje elektronske gustoće naziva se σ -šupljina

odnosno donor halogenske veze. Takva područja manje elektronske gustoće mogu stvarati privlačne interakcije s područjima veće elektronske gustoće odnosno akceptorom halogenske veze.



Slika 8. Shematski prikaz halogenske veze (preuzeto iz literaturnog izvora²³)

Halogenske veze su često linearne odnosno kut R–X•••Y iznosi otprilike 180°. Linearnost opada smanjenjem polarizibilnosti halogena. Halogensku vezu karakteriziraju hidrofobnost, usmjerenost u prostoru, mogućnost ugađanja donorskih svojstava te mogućnost prilagođavanja jakosti veze. Najjače halogenske veze stvara jod, zatim brom pa klor. Ovakav redosljed se može objasniti nastajanjem σ -šupljina. Pozitivni karakter σ -šupljina povećava se s povećanjem polarizabilnosti halogenog atoma, a smanjuje se s povećanjem njegove elektronegativnosti. Na jakost ove vrste interakcija može se utjecati na razne načine pa su zbog toga našle široku primjenu u supramolekulskoj kemiji i kemijskom inženjerstvu.^{22, 27}

2.5. Mehanička svojstva kristalnih krutina

Kristalnim materijalima su dugi niz godina pripisivane tvrdoća i lomljivost kao glavne karakteristike, te su pucanje, razbijanje ili nepovratna deformacija smatrani uobičajenim odgovorom kristalne tvari na udarac ili drugi oblik primijenjene vanjske sile. Krtost i krutost kristalnih materijala značajno je ograničilo njihovu praktičnu primjenu u različitim industrijskim granama: fleksibilnoj elektronici, optičkim uređajima, fleksibilnim sensorima i sl.^{24, 25} U drugoj polovici prošlog stoljeća, s novoopisanim dinamičnim ponašanjem kristalnih tvari uslijed izlaganja vanjskim efektima kao što su toplina, svjetlost ili mehanička sila, ta se paradigma počela mijenjati. Uočeni i opisani mehanički efekti mogu se podijeliti u dvije skupine: kontinuirane (pravilne) i stohastičke (nepravilne), ovisno o načinu relaksacije kristalne tvari nakon akumulacije stresa tijekom izloženosti vanjskom utjecaju. Ako su prisutni samo kontinuirani efekti, mehanička transformacija je relativno spora i događa se istodobno s

primijenjenim podražajem. Takva polagana relaksacija osigurava dovoljno vremena za pretvorbu nakupljenog naprezanja u elastičnu energiju što rezultira kontinuiranim mehaničkim promjenama kao što su savijanje, uvijanje, ekspanzija ili listanje kristala, pri čemu integritet kristala ostaje očuvan. Ako su prisutni stohastički efekti, zajedničko djelovanje anizotropnog toplinskog širenja i strukturne promjene tijekom faznog prijelaza doprinosi nakupljanju značajne količine naprezanja u kristalu. Povratak iz ovog metastabilnog područja je iznenađan i nepredvidiv te se razvija nepravilno na kristalnim defektima koji su uvijek prisutni u neidealnom kristalu. Uslijed toga, dolazi do skakanja, pucanja ili čak eksplozije kristala. U najvećoj mjeri ispitana klasa kristalnih materijala koji mogu odgovoriti na vanjske učinke pri čemu dolazi do spomenutih kretanja kristala (savijanja, uvijanja, skakanja, translacije, rotacije i slično) su molekularni kristali.²⁶

2.5.1. Mehanički inducirana savitljivost kristala

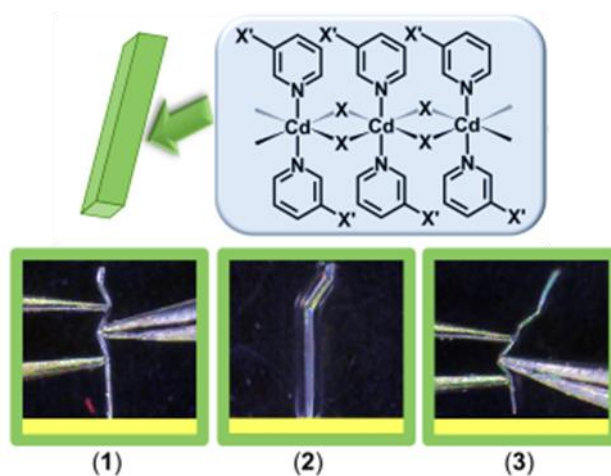
Zadnja dva desetljeća sve se više ispituju fleksibilna svojstva kristala, odnosno njihova savitljivost uslijed primjene vanjske mehaničke sile. Mehanička savitljivost je važno svojstvo materijala koje je povezano sa strukturnim karakteristikama kristalnog pakiranja odnosno vrstom, jakosti i usmjerenosti prisutnih međumolekulskih interakcija. Mehanička savitljivost može biti plastična ili elastična, a tip savitljivosti koji će kristal pokazivati povezan je sa strukturnom anizotropijom odnosno stupnjem izotropnosti prisutnim u kristalnom pakiranju. Plastično savijanje kristala je savijanje kod kojeg kristal ne povraća polazni oblik dok se kod elastičnog savijanja kristal vraća u početni položaj sve dok se ne savije preko kritičnog radijusa odnosno granice pucanja. Plastično savinuti kristali su sličniji metalima, no za razliku od metala gdje prilikom savijanja dolazi do stanjivanja, kod plastično savijenih kristala savinuti dio ostaje isti.^{27, 28}

Do sada je u literaturi opisan velik broj kristala organskih spojeva, a samo nekoliko primjera kristala metalo-organskih spojeva kod kojih je uočeno svojstvo mehaničke savitljivosti. Sustavno istraživanje mehaničkih svojstava kristala metalo-organskih spojeva provedeno je na koordinacijskim spojevima kadmija(II), s ciljem koreliranja mehaničkih odziva kristala odabranih spojeva sa strukturnim karakteristikama kristalnog pakiranja.

Istraživanje i opis mehaničkih svojstava provedeno je na kristalima spojeva kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim i halogenpiridinskim ligandima. Kristalima je ispitana morfologija te su podvrgnuti pokusima savijanja modificiranom metodom savijanja u tri točke.

Tip opaženog mehaničkog odgovora racionaliziran je analiziranjem kristalnog pakiranja. Za kadmijeve(II) koordinacijske spojeve u kojima su ligandi halogenpirazini, $[\text{CdX}_2(\text{X}'\text{pz})_2]_n$, uočen je elastičan mehanički odziv kristala različitog stupnja savitljivosti: neznatna elastičnost za kristale spojeva $[\text{CdCl}_2(\text{Ipz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Ipz})_2]_n$ i $[\text{CdI}_2(\text{Ipz})_2]_n$, umjerena elastičnost za kristale spoja $[\text{CdCl}_2(\text{Brpz})_2]_n$ i jaka elastičnost za kristale spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Brpz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{Clpz})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$. Spojevi s halogenpiridinskim ligandima, $[\text{CdX}_2(3\text{-X}'\text{py})_2]_n$, pokazali su raznolik mehanički odgovor na utjecaj primijenjene mehaničke sile. Kristali spojeva $[\text{CdCl}_2(\text{Ipz})_2]_n$ i $[\text{CdI}_2(\text{Ipz})_2]_n$ savijaju se blago elastično dok su kristali spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{Clpz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{Brpz})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{Ipz})_2]_n$ tipično plastični.

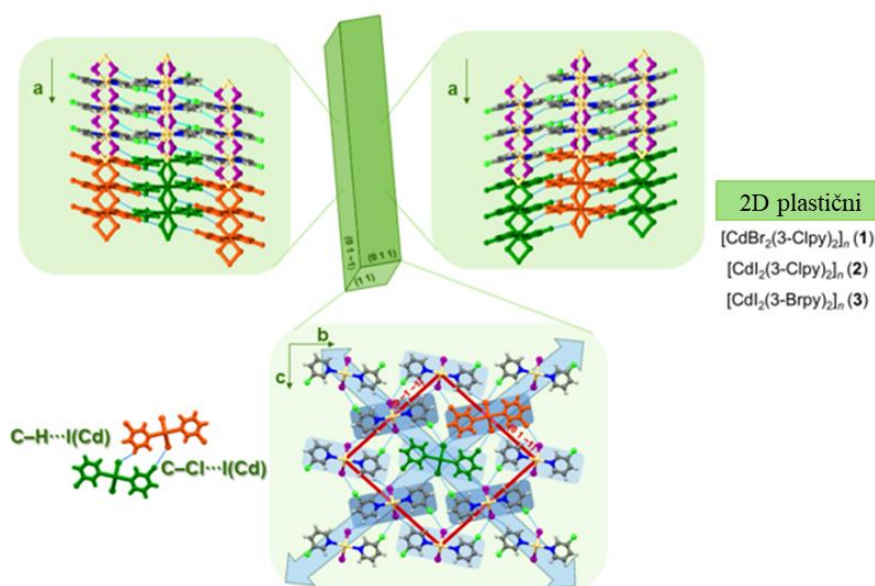
U ovom radu će najveći naglasak biti na karakterizaciji i ispitivanju plastično savijenih kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(\text{Brpz})_2]_n$ (**3**), stoga će se поближе opisati rezultati navedeni u spomenutom radu.⁴ Ispitivanjem morfologije igličastih kristala spojeva **1**, **2** i **3** pokazano je da su za kristale sva tri spoja prisutna dva para jednako razvijenih ploha (slika 9).⁴



Slika 9. Kristali spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(\text{Brpz})_2]_n$ (**3**) s dva para jednako razvijenih ploha (preuzeto iz literaturnog izvora⁴ i prilagođeno).

Ispitivanje mehaničkog odziva pokazalo je da kristali spojeva **1–3** pokazuju plastičnu deformaciju. Također, kristali spoja **2** najlakše se deformiraju, odnosno najpodatniji su dok su kristali spojeva **1** i **3** pokazali primjetnu elastičnost kada su samo malo savijeni, a kada se jače saviju tada elastična savitljivost prelazi u plastičnu deformaciju. Promjena tipa fleksibilnosti, iz

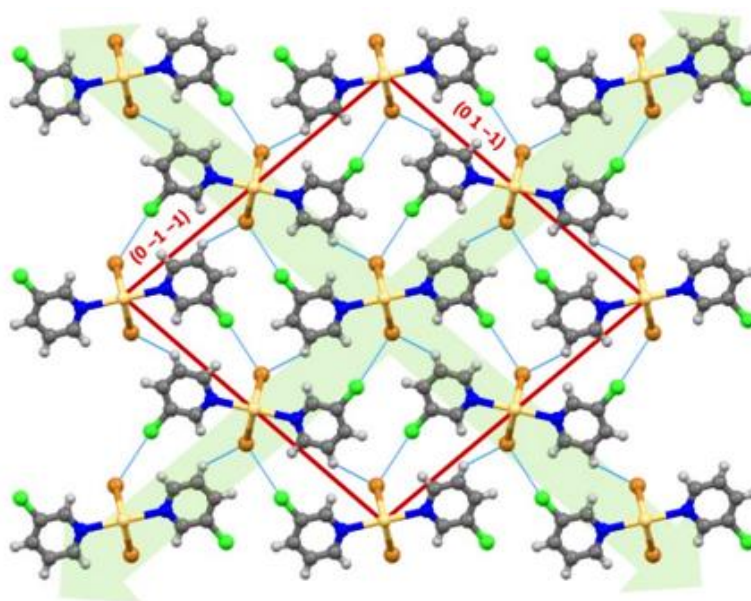
elastičnog u plastičan, kao odgovor na jaču vanjsku primijenjenu silu, po prvi je puta zabilježena za kristale metalo-organskih spojeva. S obzirom na morfologiju kristala spojeva **1**, **2** i **3**, u pokusima savijanja je sila primjenjivana na oba para kristalnih ploha: (011)/(0-1-1) i (0-11)/(01-1). Budući da nije primijećen različit tip mehaničkog odgovora kada se vanjska sila primijeni na jedan odnosno drugi par kristalnih ploha, tj. kristali su u oba slučaja pokazali plastičnu deformaciju, mogu se svrstati u dvodimenzijski savitljive (2D) kristale (slika 10).



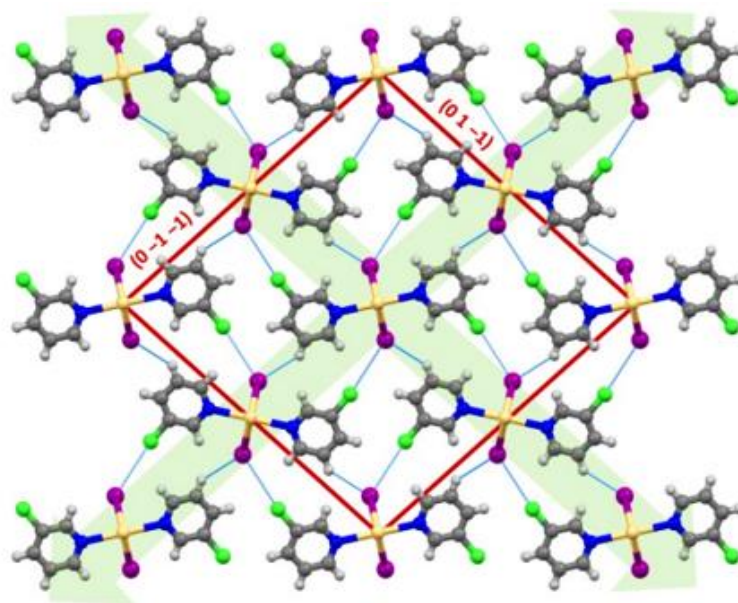
Slika 10. Kristalno pakiranje spoja **2**, prikazano duž osi *b* (gore lijevo) i duž osi *c* (gore desno) te duž osi *a* (dolje) s upisanim jednakim parovima kristalnih ploha (crvene linije) na koje je primijenjena mehanička sila (plave dvostruke strelice označavaju smjer savijanja, preuzeto iz literaturnog izvora⁴ i prilagođeno).

U kristalnom pakiranju spoja **2**, polimerni lanci slažu se paralelno duž osi *a*, a antiparalelno duž osi *b* (slika 10). Takvo slaganje polimernih lanaca rezultira skoro pa jednakim strukturnim karakteristikama u dva različita smjera primjene vanjske sile. U kristalnom pakiranju sva tri spoja; **1**, **2** i **3**, prisutno je analogno slaganje jednodimenzijskih polimernih lanaca koji se međusobno povezuju vodikovim i halogenskim vezama, odnosno spojevi su izostrukturalni (slike 11–13). Halogenidni ion iz okosnice polimernog lanca ostvaruje vodikovu vezu s halogenpiridinskim ligandom jednog susjednog polimernog lanca te halogensku vezu s halogenim atomom na piridinskom ligandu drugog susjednog polimernog lanca. Tako su u

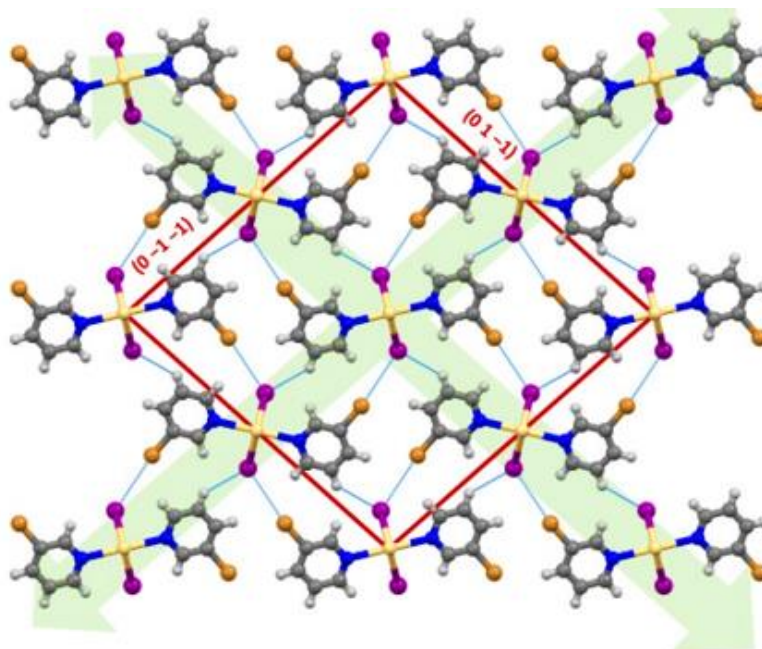
spoju **1** prisutne dvije vodikove veze, C–H⋯Br(Cd) te dvije halogenske veze, C–Cl⋯Br'(Cd) po polimernoj podjedinici. U spoju **2**, svaka polimerna podjedinica ostvaruje dvije C–H⋯I(Cd) i dvije C–Cl⋯I'(Cd) interakcije, a u spoju **3** analogne interakcije po polimernoj podjedinici su dvije C–H⋯I(Cd) i dvije C–Br⋯I'(Cd) interakcije. S obzirom da su međumolekulske interakcije ekvivalentne u oba smjera savijanja kristala (a okomito na smjer rasta kristala u iglicu), prisutna je izotropija strukturnih karakteristika te kristali pokazuju 2D plastičan mehanički odziv. S druge strane, tip fleksibilnog odziva kao i različit stupanj plastične deformacije i podatnosti kristala tijekom provođenja eksperimenata savijanja može se korelirati s vrstom i jakosti prisutnih međumolekulskih interakcija, vodikovih odnosno halogenskih veza koje se u svakoj strukturi međusobno više ili manje razlikuju u jačini. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da na tip mehaničkog odgovora kristala utječu međumolekulske interakcije prisutne u kristalu. Može se zaključiti da što su veze slabije, to je kristal plastičniji, a što su veze jače kristal će se teže plastično deformirati i dolazi do elastične deformacije.⁴



Slika 11. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), s istaknutim međumolekulskim interakcijama (plave linije) te parovima kristalnih ploha: (0-1-1)/(011) i (01-1)/(0-11) na koje je primijenjena mehanička sila (zelene strelice, preuzeto iz literaturnog izvora⁴ i prilagođeno).



Slika 12. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**), s istaknutim međumolekulskim interakcijama (plave linije) te parovima kristalnih ploha: $(0-1-1)/(011)$ i $(01-1)/(0-11)$ na koje je primijenjena mehanička sila (zelene strelice, preuzeto iz literaturnog izvora⁴ i prilagođeno).



Slika 13. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**), s istaknutim međumolekulskim interakcijama (plave linije) te parovima kristalnih ploha: $(0-1-1)/(011)$ i $(01-1)/(0-11)$ na koje je primijenjena mehanička sila (zelene strelice, preuzeto iz literaturnog izvora⁴ i prilagođeno).

2.6. Metode karakterizacije spojeva

Osnovna metoda analize okarakteriziranog mehaničkog odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile svakako je rendgenska strukturna analiza. U okviru ovog diplomskog rada ispitane su mogućnosti korištenja Ramanove mikroskopije, termičke analize te mikroskopije s grijaćom pločom (HSM) za karakterizaciju materijala koji su kod primjene vanjske mehaničke sile pokazivali plastični odziv.

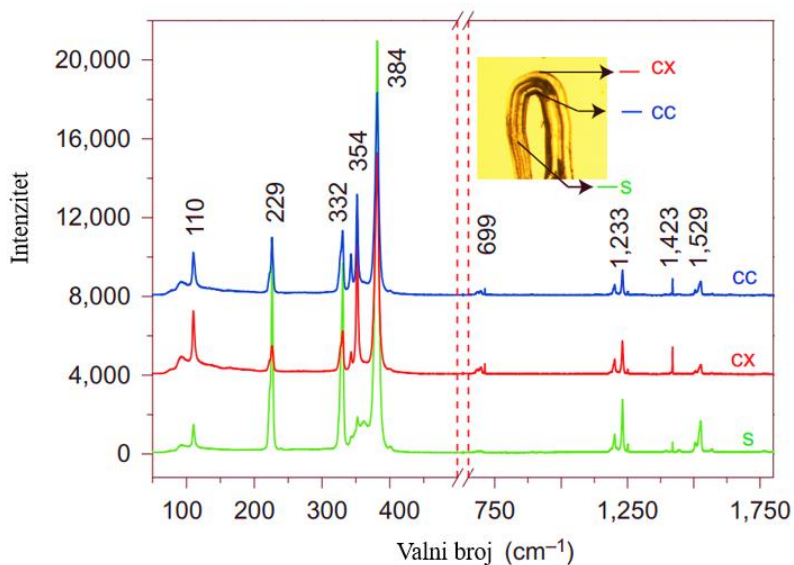
2.6.1. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je tehnika vibracijske spektroskopije temeljena na neelastičnom raspršenju zračenja do kojeg dolazi uslijed interakcije zračenja i molekule. Kada se govori o neelastičnom raspršenju razlikuju se Stokesovo i anti-Stokesovo raspršenje. Do Stokesovog raspršenja dolazi kada molekula iz osnovnog vibracijskog stanja prelazi u virtualno vibracijsko stanje te se vraća u više vibracijsko stanje (molekula prima energiju). Kod anti-Stokesovog raspršenja molekula iz višeg vibracijskog stanja prelazi u virtualno te se vraća u osnovno vibracijsko stanje (energija se prenosi na raspršeni foton). Ramanovom spektroskopijom mjeri se razlika energije između dva stanja i ona odgovara energiji vibracije pojedine veze u molekule. Do Ramanovog raspršenja dolazi ako kod vibracije dolazi do promjene polarizabilnosti molekule. Za vizualni pregled nekog uzorka te snimanje samo njegova željenog područja koristi se Ramanova spektroskopija spregnuta s optičkim mikroskopom – Ramanova mikroskopija. Osim snimanja samo točno određenog područja na uzroku, ovom tehnikom moguće je analizirati i uzorke koji su dostupni u vrlo malim količinama. Ramanova spektroskopija komplementarna je s infracrvenom spektroskopijom te se kombinacijom ovih dviju tehnika vibracijske spektroskopije može provesti potpunija karakterizacija ispitivane tvari. Infracrveno zračenje obuhvaća područje od 12500 do 20 cm^{-1} . U dalekom IR području opažaju se vibracije molekula koje sadrže teške atome što je korisno za analizu jednostavnih anorganskih i organometalnih spojeva. Pomak vibracijskih vrpca funkcijskih skupina prema nižim valnim brojevima te njihovo proširenje omogućava izučavanje međumolekulskih interakcija, a vrlo važnu ulogu ima kod karakterizacije spojeva s vodikovim vezama.³⁰

Ramanova mikroskopija korištena je za istraživanje plastične deformacije na kristalima heksaklorbenzena (HCB). Ovi kristali s jakim anizotropnim supramolekulskim interakcijama pokazali su izvrsnu savitljivost. Opažena su dva osnovna tipa nekovalentnih interakcija: π -

interakcije i Cl \cdots Cl halogenske veze. Jače π -interakcije predstavljaju strukturni kostur kristala, dok slabiji Cl \cdots Cl kontakti grade takozvane „klizne ravnine“ te do savijanja upravo dolazi u smjeru tih ploha. Mikroskopska i spektroskopska analiza te rendgenska strukturna analiza savijenog kristala pokazale su da integritet kristalne strukture ostaje očuvan kada se mehanička sila primijeni na plohu (001) pri čemu dolazi do klizanja slojeva, pucanja i ponovnog formiranja halogenskih interakcija. Primjenom mehaničke sile na plohu (100), odnosno u smjeru jačih π -interakcija dolazi do pucanja kristala.³¹

Korištenjem Ramanovog mikroskopa snimljeni su spektri na ravnom području kristala (oznaka s) te na unutarnjem (oznaka cc) i vanjskom (oznaka cx) području svinutog dijela kristala heksaklorbenzena (slika 13). Savijanjem kristala na vanjskom dijelu (cx) dolazi do rastezanja kristalnog pakiranja i slabljenja Cl \cdots Cl halogenskih veza. Na halogenske veze među slojevima na unutarnjem dijelu svinutog kristala (cc) zbog kompresije molekula savijanje ima znatno manji utjecaj. Slabljenje halogenskih veza uzrokovano savijanjem kristala ima najveći utjecaj na deformacijske vibracije δ C–Cl opažene pri 332 i 229 cm⁻¹ te se može uočiti značajno smanjenje njihova intenziteta (slika 14). Na Ramanovim spektrima svinutog dijela kristala nije opažen porast pozadinskog zračenja što isključuje mogućnost nastajanja amorfne faze u ispitivanom kristalu.



Slika 14. Ramanov spektar jako savijenog kristala (preuzeto iz literaturnog izvora³¹ i prilagođeno).

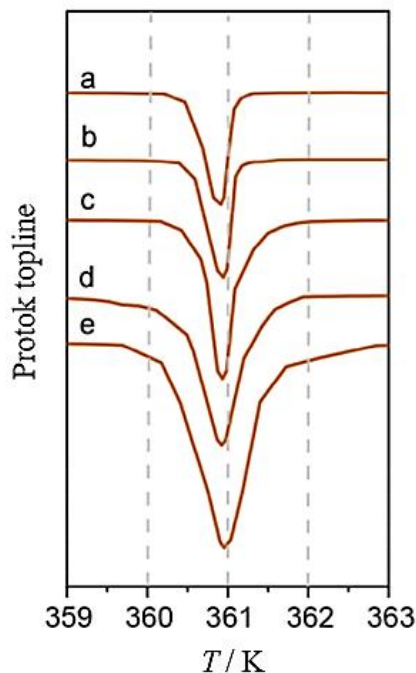
Dobiveni rezultati potpunije objašnjavaju mehanizam savijanja i daju detaljnije opise strukturnih promjena u savijenom području kristala. Potvrđeno je da savijanje ima različite učinke na halogen-halogen interakcije na vanjskoj i unutarnjoj strani savijenog kristala.³¹

2.6.2. Metode termičke analize

Metode termičke analize koje su korištene za određivanje fleksibilnosti ovih kompleksa kadmija(II) su razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) kojom se izmjerena razlika u temperaturi između uzorka i referentnog materijala prevodi u razliku u tokovima topline što omogućava određivanje entalpije pojedinog procesa. Termogravimetrijska analiza (TGA) koja prati promjenu mase uzorka koristi se za ispitivanje termičke stabilnosti tvari. Tehnike termičke analize su izrazito važne kod proučavanja fizikalnih i kemijskih svojstava tvari u funkciji vremena i/ili temperature, pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi.³²

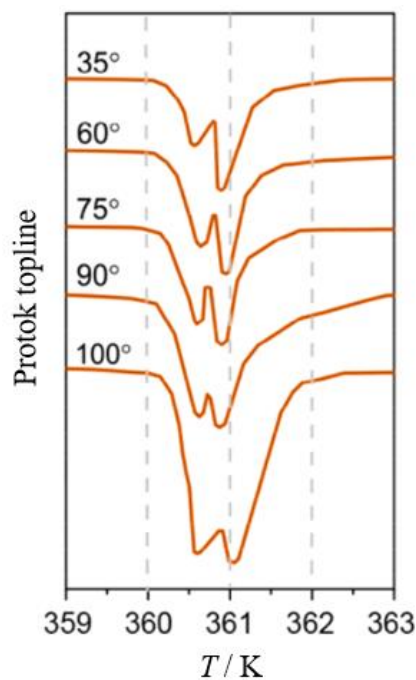
Talište čistog kristalnog materijala pri konstantnom tlaku jedno je od njegovih najosnovnijih fizikalnih svojstava, a često se koristi za identifikaciju organskih spojeva ili provjeru kemijske ili fazne čistoće. U okviru diplomskog rada od interesa je bilo ispitati kako plastičan fleksibilni odziv uslijed primjene vanjske mehaničke sile utječe na talište ili temperaturu termičkog raspada kristala.

Utjecaj plastične deformacije na temperaturu taljenja plastičnih kristala 1,4-dibrombenzena (DBB) detaljno je istražen korištenjem razlikovne pretražne kalorimetrije. Na slici 15 prikazani su signali tališta za pet ravnih monokristala DBB-a. Svaka DSC krivulja prikazuje jedan endotermni signal pri prosječnoj temperaturi maksimuma signala od $360,93 \pm 0,02$ K.

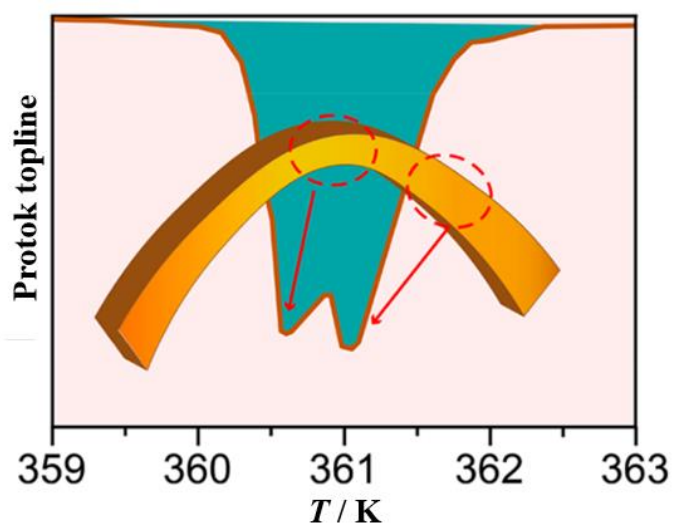


Slika 15. Signali tališta na DSC krivuljam pet ravnih kristala DBB (a – e) (preuzeto iz literaturnog izvora³³ i prilagođeno)

Nakon provedene DSC analize kristala savijenih pod različitim kutevima (od 35° do 100°) opaženo je da dolazi do cijepanja signala tališta s temperaturama maksimuma signala pri $360,61 \pm 0,03$ K i $360,95 \pm 0,07$ K (slika 16). Signal tališta pri višoj temperaturi odgovara talištu ravnog kristala dok signal pri nižoj temperaturi odgovara talištu savinutih dijelova (slika 17). Što je stupanj savijanja bio veći to se signal tališta savinutog dijela nalazio pri nižim temperaturama. Za jedinične kristale DBB je na temelju rezultata provedenih istraživanja da mehanička deformacija dovodi do defekata u strukturi što rezultira snižavanjem tališta savinutih područja u odnosu na ravne dijelove kristala za 0,3-0,4 K. Unutar savijenog područja vanjski dio (konveksni) tali se pri nižoj temperaturi, a unutarnji dio (konkavni) pri višoj temperaturi.³³



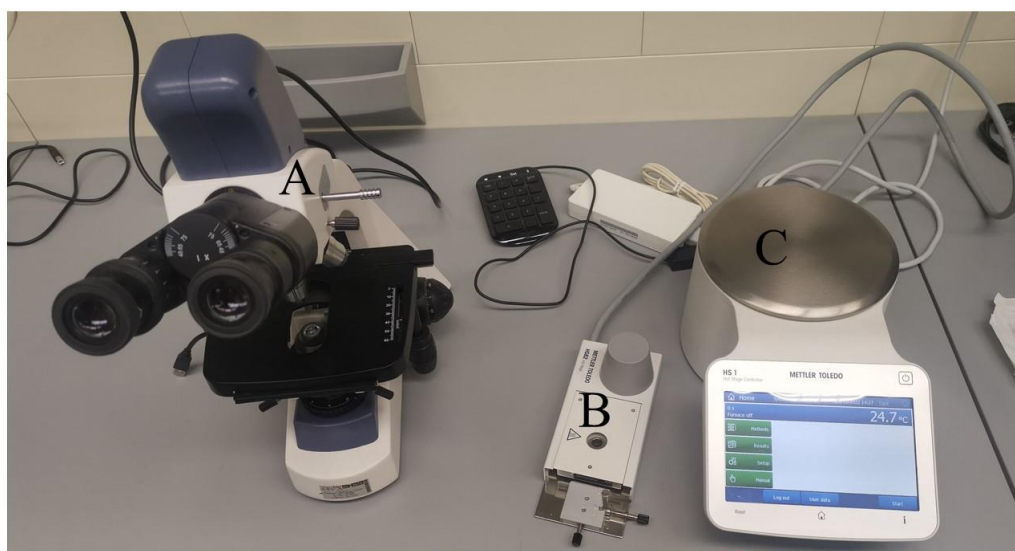
Slika 16. DSC krivulje oko tališta pet savijenih kristala s kutom savijanja između 35° i 100° (preuzeto iz literaturnog izvora³³ i prilagođeno)



Slika 17. DSC krivulja savijenog kristala i savijeni kristal. Signal pri sniženoj temperaturi odgovara savijenom dijelu, a signal pri višoj temperaturi odgovara ravnom dijelu kristala (preuzeto iz literaturnog izvora³³ i prilagođeno)

2.6.3. Mikroskopija s grijaćom pločom (HSM)

Metoda HSM je kombinacija mikroskopije i termičke analize pri kojoj se prati ponašanje uzorka uz programski određenu promjenu temperature u jedinici vremena. Sustav za mjerenje (slika 18) sastoji se od optičkog mikroskopa i kamere (A), peći koja uzorak zagrijava s gornje i donje strane (B) i upravljačke jedinice (C). Kamera omogućava praćenje ponašanja uzorka na računalu te snimanje i pohranjivanje snimke radi lakše detekcije događaja do kojeg dolazi kod zagrijavanja uzorka. Ovom metodom može se odrediti kakvo je ponašanje takvih tankih kristala u određenim temperaturnim intervalima, dolazi li do njihovog gibanja (savijanja, uvijanja, skakanja, translacije i rotacije) taljenja ili samo do termičkog raspada.³⁴ Kod izučavanja tališta savijenih kristala moguće je vizualno uočiti na kojim dijelovima mehanički fleksibilnog kristala dolazi do taljenja pri nižim temperaturama.



Slika 18. Prikaz sustava HSM.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripravu koordinacijskih polimera kadmija(II) korištene su bez dodatnog pročišćavanja sljedeće kemikalije:

Kadmijeve(II) soli:

- ❖ Kadmijev(II) bromid tetrahidrat, CdBr_2 (*Sigma-Aldrich*)
- ❖ Kadmijev(II) jodid, CdI_2 (*Sigma-Aldrich*)

Ligandi:

- ❖ 3-klorpiridin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$ (*Tokyo Chemical Industry*)
- ❖ 3-brompiridin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{NBr}$ (*Tokyo Chemical Industry*)

Otapala:

- ❖ Voda, H_2O , deionizirana
- ❖ Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 % (*Alkaloid Ad*)

3.2. Metode identifikacije

3.2.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Uzorci su prije snimanja usitnjeni i homogenizirani. Snimanje difraktograma svih uzoraka provedeno je na Malvern Panalytical Aeris s $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) zračenjem, Ni filterom i PIXcel1D-Medipix3 detektorom. Područje snimanja bilo je u rasponu 2θ vrijednosti 5° – 50° . Način pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina pretraživanja $0,02^\circ$ u sekundi, a brojač se u pojedinoj točki zadržavao 10 sekundi. Za obradu podataka korišten je program *DiffraCTWD v1.3.0.1*.³⁵

3.2.2. Infracrvena spektroskopija

Uzorke igličastih kristala bilo je potrebno najprije usitniti pomoću tarionika s tučkom. IR spektri snimljeni su na Thermo Scientific Nicolet iS 50 FTIR spektrometru opremljenim s dijamantnim

ATR dodatkom u području 3500–80 cm^{-1} . Dobiveni spektri analizirani su u programu *Spectragryph v1.2.14*.³⁶

3.2.3. Ramanova spektroskopija

Za snimanje Ramanovih spektara korišten je *inVia* Ramanov spektrometar tvrtke *Renishaw* spregnut s konfokalnim optičkim mikroskopom *Leica* i opremljen laserima koji emitiraju zračenje pri 532 i 785 nm. Prilikom snimanja spektra snaga lasera podešavana je ovisno o uzorku. Za snimanje Ramanovih spektara kristala korišten je objektiv povećanja $\times 20$, spektri usitnjenih kristala i uzorak ulja snimljeni su s objektivom povećanja $\times 5$. Spektri su snimani u području 100–3200 cm^{-1} uz vrijeme izlaganja zračenju lasera od 10 s. Dobiveni spektri analizirani su u programu *Spectragryph v1.2.14*.³⁶

3.2.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza pripremljenih spojeva provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ zagrijavanjem u struji dušika u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min^{-1} te uz protok plina od 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Uzorci (oko 4,5 mg) su usitnjeni u ahatnom tarioniku i prebačeni u posudicu od aluminijevog oksida (volumena 70 μL). Prikupljeni podatci su obrađeni u programu *STARe Software 16.00 MettlerToledo GmbH*.³⁷

3.2.5. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Razlikovna pretražna kalorimetrija savinutih i ravnih kristala provedena je na Mettler-Toledo DSC823e uređaju. Mjerenja su provedena u struji dušika uz brzinu zagrijavanja 10 °C min^{-1} te uz protok plina od 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Mjerenja su provedena u standardnim aluminijskim posudicama (volumena 40 μL) i u temperaturnom području od 25 °C do 300 °C. Masa kristala korištenih za analizu bila je od 1 do 2 miligrama. Prikupljeni podaci obrađeni su u programu *STARe Software 16.00 MettlerToledo GmbH*.³⁷

3.2.6. Mikroskopija s grijaćom pločom (HSM)

Mjerenja su provedena na uređaju MettlerToledo koji se sastoji od HS1 upravljačke jedinice i HS82 mikroskopa s grijaćom pločom. Korištene su različite brzine zagrijavanja kristala koordinacijskih polimera i to 5, 10 i 15 °C/min u temperaturnom području od 30 °C do 160 °C. Kao nosač za uzorke korišteno je predmetno stakalce.

3.3. Priprava igličastih jediničnih kristala spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{3-Clpy})_2]_n$ (1), $[\text{CdI}_2(\text{3-Clpy})_2]_n$ (2) i $[\text{CdI}_2(\text{3-Brpy})_2]_n$ (3)

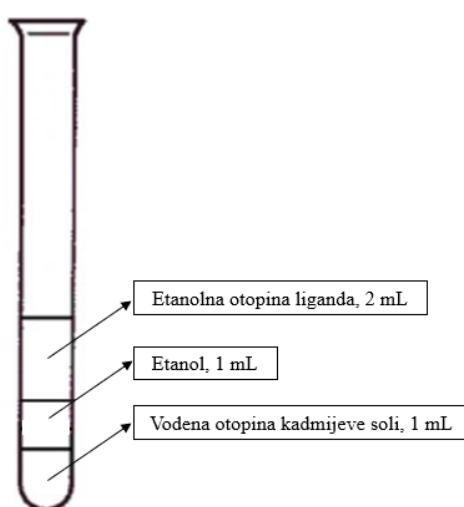
U svrhu priprave jediničnih kristala koordinacijskih polimera kadmija(II), pogodnih za ispitivanje mehaničkog odziva, korištena je tehnika nadslojavanja odnosno difuzija reaktanata u tekućoj fazi (slike 19 i 20). Da bi difuzija bila što sporija kod eksperimenta je u epruveti između slojeva otopina reaktanata stavljen međusloj etanola. Stehiometrijski omjer kadmijeve(II) soli i liganda uvijek je bio 1:2.

Kod prvog seta kristalizacijskih eksperimenata korištene su otopine kadmijeve soli i liganda približno jednakih koncentracija (tablica 2). Nakon pripreme otopina odgovarajućih koncentracija u epruvete se otpipetira 1 mL otopine kadmijeve(II) soli na koju se pažljivo nadsloji 1 mL etanola te se na sloj etanola doda 2 mL etanolne otopina liganda (slika 19). Za drugi set eksperimenata pripremljene su nove otopine liganada koncentracije dvostruko veće od koncentracije otopine kadmijeve soli (tablica 3). U epruvetu se doda 1 mL vodene otopine kadmijeve(II) soli, koja se pažljivo nadsloji s 1 mL etanola. Na sloj etanola doda se 1 mL etanolne otopine liganda (slika 20). Epruvete se zatim zatvore parafilmom te ostave stajati na sobnoj temperaturi, bez protresanja. Nakon dva tjedna probušene su tri rupice na parafilmu kako bi se ubrzao rast kristala.

Ova metoda pokazala se dobrom za pripravu igličastih jediničnih kristala koordinacijskih polimera zbog toga što dolazi do spore difuzije reaktanata kroz sloj etanola. Igličasti kristali pogodni za ispitivanje mehaničke savitljivosti dobiveni su u periodu od tri tjedna do mjesec dana. Dobiveni su bezbojni, igličasti monokristali (slika 21) koji su metalnom, akupunktornom iglicom prebačeni na satno stakalce netom prije savijanja, a oni koji nisu iskorišteni za savijanje spremljeni su u plastične posudice s poklopcem.

Tablica 2. Koncentracije kadmijevih(II) soli i liganada za provođenje 1. kristalizacijskog eksperimenta.

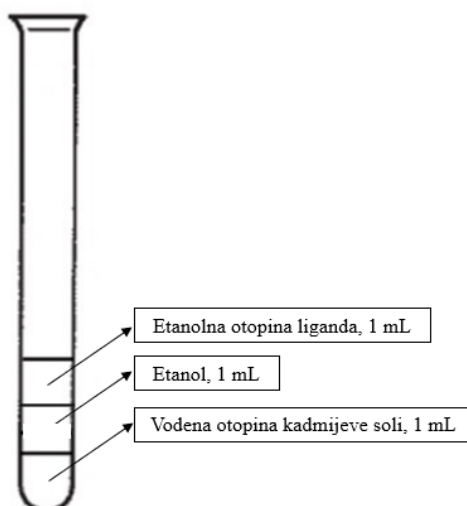
Broj kristalizacije	$c(\text{CdX}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{ligand}) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,0167	0,0183
2	0,025	0,275
3	0,050	0,055



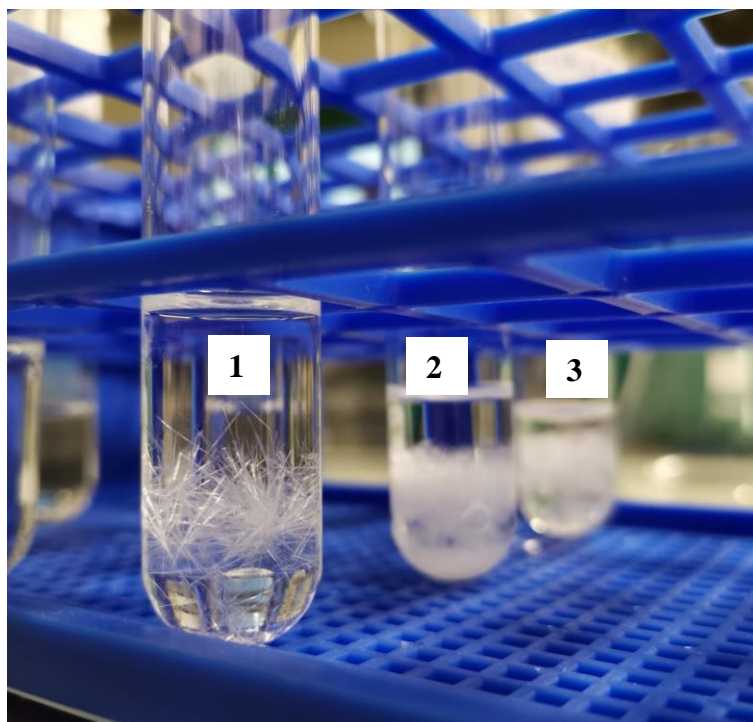
Slika 19. Sinteza monokristala metodom difuzije prema podacima iz tablice 2.

Tablica 3. Koncentracije kadmijevih(II) soli i liganada za provođenje 2. kristalizacijskog eksperimenta.

Broj kristalizacije	$c(\text{CdX}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{ligand}) / \text{mol dm}^{-3}$
4	0,0167	0,0367
5	0,025	0,055
6	0,050	0,110



Slika 20. Sinteza igličastih monokristala metodom difuzije prema podacima iz tablice 3.

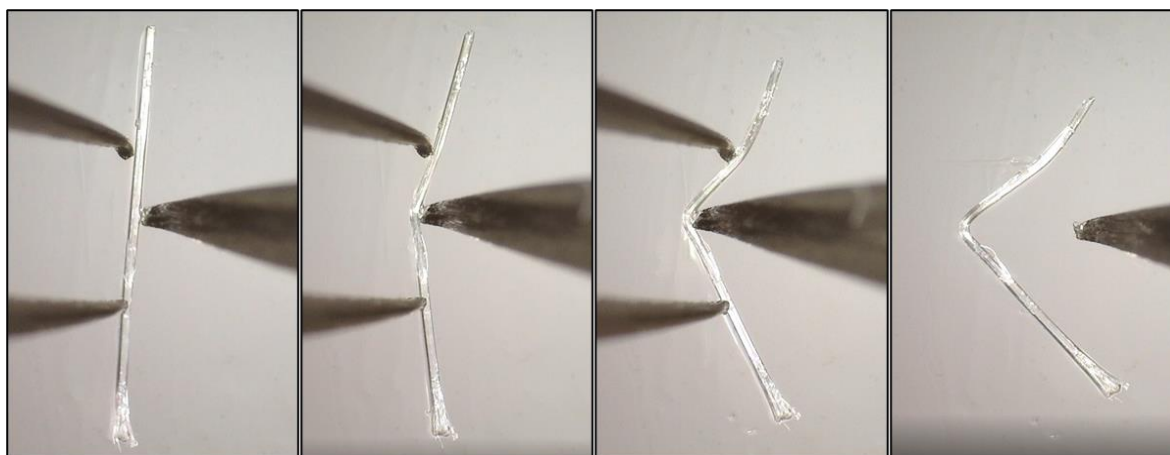


Slika 21. Igličasti kristali spojeva 1, 2 i 3.

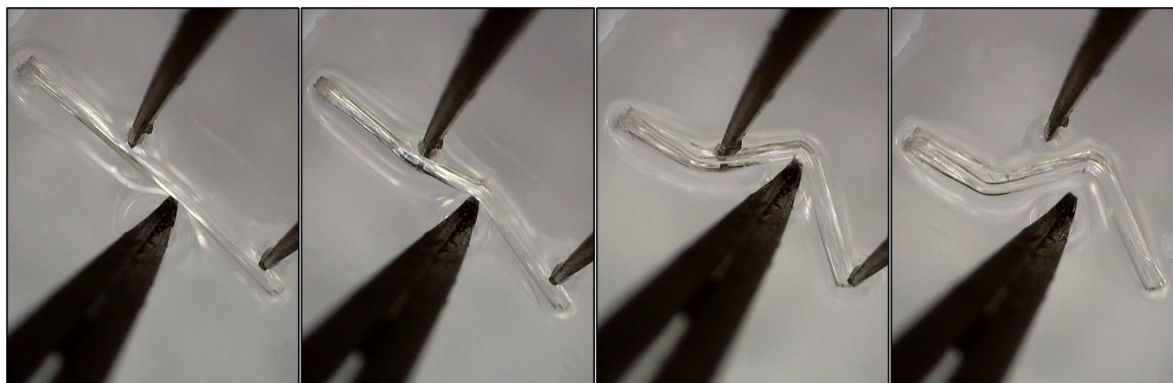
3.4. Istraživanje fleksibilnosti kristala

Dobiveni kristali koordinacijskih polimera $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**) daju plastičan odgovor uslijed primjene mehaničke sile.⁴ Plastična svojstva kristala spojeva **1**, **2** i **3** su u okviru ovog diplomskog rada dodatno ispitana korištenjem Ramanove mikroskopije, metoda termičke analize (TGA, DSC) i mikroskopije s grijaćom pločom (HSM).

Za sva ispitivanja uzorci su pripremljeni i savijani na isti način. Prije savijanja su pod svjetlosnim mikroskopom iz epruvete izabrani kristali koji su bili homogeni cijelom dužinom, te približno jednake duljine i debljine u svrhu dobivanja usporedivih podataka. Savijanje je provedeno modificiranom metodom savijanja u tri točke. Savijanje se provodilo na predmetnom stakalcu tako da su s jedne strane krajevi kristala bili naslonjeni na dva vrha metalne pincete, a sa suprotne strane nalazila se skupljena metalna pinceta usmjerena u sredinu kristala koja se pomicala konstantnom brzinom od $30 \mu\text{m/s}$ te primjenjivala mehaničku silu na kristal. Stabilni kristali spoja **1** savijani su na zraku (slika 22) dok je savijanje kristala spoja **2** provedeno u parafinskom ulju (slika 23) zbog njihovog raspadanja na zraku. Kristali spoja **3** također su se pokazali nestabilnima u slučaju dužeg stajanja na zraku te je njihov odabir i savijanje za DSC mjerenja također provedeno u parafinskom ulju.



Slika 22. Fotografije savijanja kristala spoja 1.



Slika 23. Fotografije savijanja kristala spoja 2.

Kristali se savijaju uzastopnom primjenom mehaničke sile, a po uklanjanju primjene mehaničke sile ostaju savijeni čime se potvrđuje plastičnost ovih spojeva. Postupak savijanja sniman je korištenjem Dino-Lite digitalnog mikroskopa (modelAM413ZT) s povećanjem od 50 puta. Slike i snimke obrađene su programom *DinoCapture 2.0* (verzija 1.5.25.D).³⁸

3.4.1. Ramanova mikroskopija

Za analizu kristala Ramanovom mikroskopijom kristali spojeva **1**, **2** i **3** su savinuti i prebačeni u aluminijsku posudicu (slika 24). Za snimanje Ramanovih spektara kristala odabrano je nekoliko mjesta na ravnom i savinutom dijelu kristala. Snimanja su provedena pri valnim duljinama pobude 532 nm i 785 nm. Za analizu su odabrani spektri pri valnoj duljini pobude od 532 nm (snaga lasera 0,43 mW) kod kojih su opaženi maksimalni intenziteti vrpci.



Slika 24. Kristal spoja A pripremljen za snimanje Ramanovom mikroskopijom

3.4.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Od termičkih metoda za ovaj rad najznačajnija je razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC). Za ovaj eksperiment bilo je potrebno pripremiti, u posudicu od aluminijske, približno jednak broj (oko 20) kristala spojeva **1**, **2** i **3** (masa uzorka oko 1-2 mg). Pod svjetlosnim mikroskopom odabrani su kristali približno jednake debljine i duljine (3,5-5 mm). Kristali su savijani više puta pod što većim kutom, kako bi se što više razlikovali od ravnih kristala. Prema profilu signala termičkog raspada koordinacijskih polimera pokušao se utvrditi utjecaj jačine međumolekulskih interakcija na deformaciju kristala na te na temperaturni interval termičkog raspada spojeva.

3.4.3. Mikroskopija grijaćom pločom (HSM)

Za ovaj eksperiment bilo je potrebno na predmetno stakalce odvojiti jedan ravni i jedan savinuti kristal sva tri koordinacijska polimera kadmija(II). Birani su što tanji kristali da bi se eventualna promjena mogla lakše detektirati. Eksperimenti su provedeni pri temperaturama zagrijavanja od 5 °C, 10 °C i 15 °C po minuti. Uzorci su grijani u području od 30 °C do 160 °C i promatrani pomoću optičkog mikroskopa s povećanjem objektiva 16x. Kamera sustava omogućila je praćenje uzorka te pohranjivanje snimke na računalo.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Igličasti kristali pogodni za ispitivanje mehaničkog odziva pripremljeni su tehnikom difuzije reaktanata u tekućoj fazi. Radi postizanja što sporije difuzije koja omogućava dobivanje dugačkih i tankih kristala pogodnih za ovakve eksperimente u epruvetu je između slojeva otopina reaktanata stavljen međusloj etanola. Uspješno su priređeni kristali zadovoljavajuće kvalitete za sva tri koordinacijska spoja:

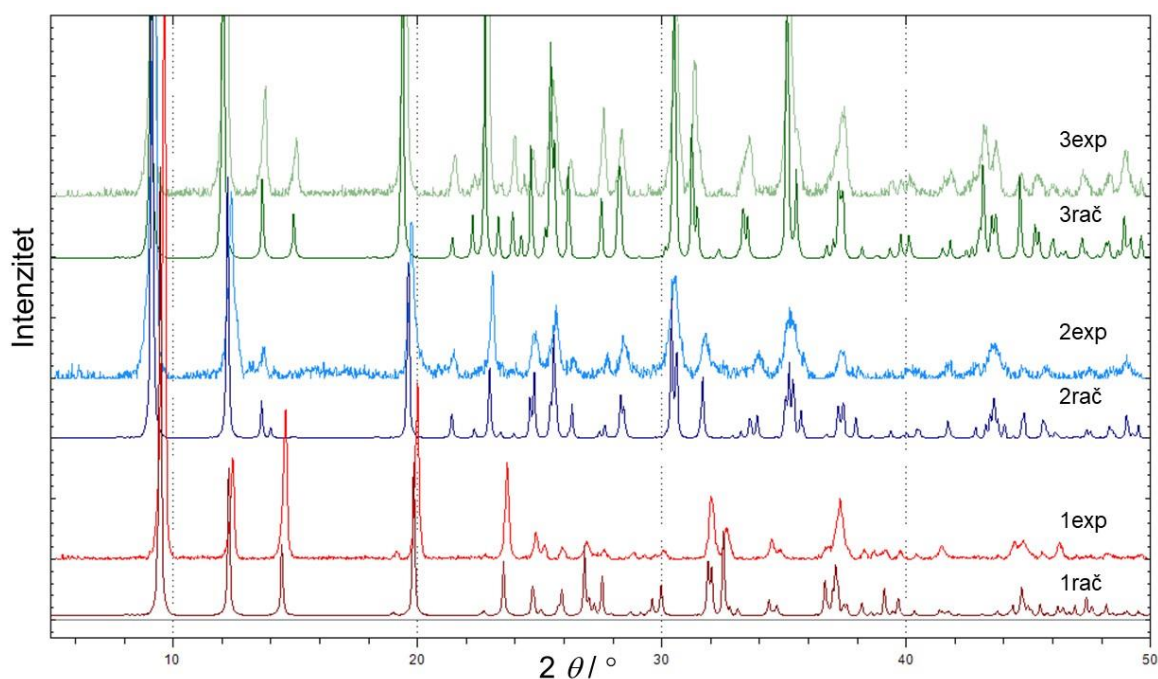
- $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**)
- $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**)
- $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**).

Koncentracije liganada korištene za eksperimente navedene su u tablicama 2 i 3. Kristali najbolje kvalitete za provođenje željenih eksperimenata priređeni su iz kristalizacijskih eksperimenata u kojima su korištene sljedeće koncentracija reaktanata: **1** ($c(\text{CdBr}_2)=0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(3\text{-Clpy})=0,055 \text{ mol dm}^{-3}$), **2** ($c(\text{CdI}_2)=0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(3\text{-Clpy})=0,055 \text{ mol dm}^{-3}$) i **3** ($c(\text{CdI}_2)=0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(3\text{-Brpy})=0,055 \text{ mol dm}^{-3}$).

Pripremljeni kristalni produkti su usitnjeni i karakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te IR i Ramanovom spektroskopijom. Termička stabilnost spojeva i mehanizam njihova termičkog raspada određen je korištenjem termogravimetrijske analize (TGA). Iz literature je poznato da spojevi **1**, **2** i **3** primjenom vanjske mehaničke sile pokazuju izuzetan plastični odziv.⁴ U okviru ovog diplomskog rada ispitane su mogućnosti korištenja Ramanove mikroskopije, razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) i mikroskopije s grijaćom pločom (HSM) kao potencijalnih tehnika za dodatno pojašnjenje uočenog plastičnog odziva kristala.

4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) korištena je za potvrdu da su pripremljeni upravo kristali ciljanih koordinacijskih spojeva. Na temelju dobrog preklapanja eksperimentalnih difraktograma priređenih spojeva s difraktogramima generiranim iz podataka dostupnih u kristalografskoj bazi podataka (CSD) ustanovljeno je da su priređena sva tri željena koordinacijska polimera (slika 25). Iz eksperimentalnih difraktograma spojeva **2** i **3** vidljivo je da dolazi do djelomičnog urušavanja kristalne strukture. Zbog raspada kristala na zraku difraktogrami imaju jače izražen šum što ukazuje na nastajanje amorfne faze.



Slika 25. Usporedba eksperimentalnih (exp) difraktograma praha spojeva **1**, **2** i **3** s difraktogramima računatim (rač) iz podataka dostupnih u kristalografskoj bazi podataka

4.2. IR i Ramanova spektroskopija

Snimljeni su i asignirani IR i Ramanovi spektri svih pripremljenih spojeva (tablice 4–6, slike D1–D9). Kristali koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida su za mjerenje usitnjeni u ahatnom tarioniku. Ramanovi spektri snimljeni su pri valnoj duljini pobude 532 nm, snage lasera 1 mW. Mjerenja su provedena odmah po izolaciji kristala iz otopine ne bi li se pokušao spriječiti raspad spojeva **2** i **3**. Asignacija je provedena na temelju podatka koji su iz literature dostupni za 3-Clpy i 3-Brpy.³⁹⁻⁴¹ U području ispod 200 cm⁻¹ nalaze se vrpce povezane s vibracijama veza Cd–X (X=Br⁻, I⁻).⁴²⁻⁴⁴ Od posebnog je interesa asignirati vrpce povezane s vibracijama veza koje sudjeluju u ostvarivanju međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju spojeva.^{31, 45, 46}

Tablica 4. Asignacija IR i Ramanovih spektara spoja [CdBr₂(3-Clpy)₂]_n (**1**).

Valni broj / cm ⁻¹		VIBRACIJA
Ramanov spektar	IR spektar	
3089, 3078, 3064	3087, 3059, 3025	v C–H
1589, 1564	1587, 1564, 1471, 1416	v prsten
1201, 1112	1321, 1193, 1167, 1112, 1092	δ C–H
1040	1041	v prsten
1028	1032	δ C–H (Cl-osjetljiva)
	991	δ prsten
	946, 803	δ C–H
740	743	v C–Cl + δ prsten (Cl-osjetljiva)
637	690, 635	δ prsten
428	428	δ prsten + v C–Cl (Cl-osjetljiva)
310	313	δ C–Cl (Cl-osjetljiva)
150, 125	151, 129	v Cd–Br

Kratice: v – istezanje; δ – deformacija

U tablicama 4 i 5 posebno su izdvojene vrpce (Cl-osjetljivo ili Br-osjetljivo) kojima značajno doprinosi vibracija veze C–X (X= Cl, Br) iz halogenpiridinskog liganda. Ove vrpce osjetljive su na promjenu jakosti veze C–X do koje može doći promjenom jačine halogenskih veza u kristalnom pakiranju spojeva. Osim navedenih vrpce od interesa će biti razmotrene i vrpce vezane uz vibracije veza C–H koje su uključene u relativno slabe vodikove veze. Za očekivati je da savijanjem kristala dođe do promjene jakosti međumolekulskih interakcija što može dovesti do promjene u intenzitetima, širini i položaju vrpce povezanih s C–X i C–H vibracijskim modovima.

Tablica 5. Asignacija IR i Ramanovih spektara spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**).

Valni broj / cm^{-1}		VIBRACIJA
Ramanov spektar	IR spektar	
3089, 3061, 3021	3084, 3071, 3056, 3019	ν C–H
1587, 1564, 1470, 1420	1587, 1564, 1471, 1419	ν prsten
1321, 1235, 1198, 1111, 1090	1321, 1192, 1165, 1111, 1089	δ C–H
1039	1040	ν prsten
1029	1030	δ C–H (Cl-osjetljiva)
	984	δ prsten
941, 796	942, 795	δ C–H
738	742	ν C–Cl + δ prsten (Cl-osjetljiva)
634	689, 633	δ prsten
426	427	δ prsten + ν C–Cl (Cl-osjetljiva)
309	313	δ C–Cl (Cl-osjetljiva)
130	133, 122	ν Cd–I

Kratice: ν – istezanje; δ – deformacija

Tablica 6. Asignacija IR i Ramanovih spektara spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**).

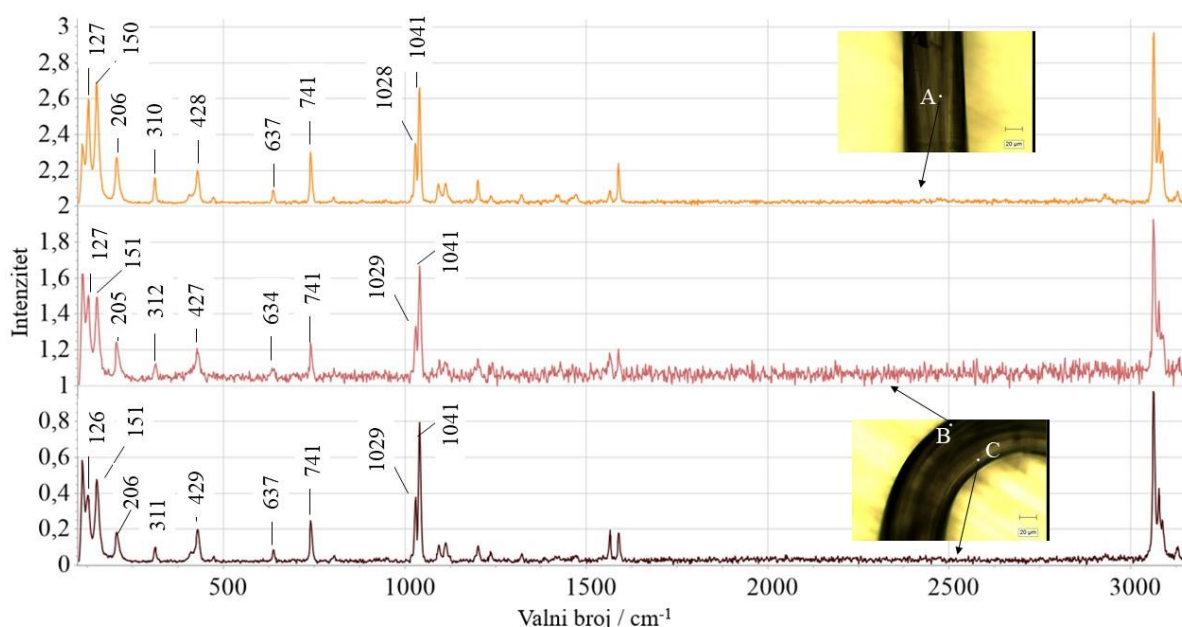
Valni broj / cm^{-1}		VIBRACIJA
Ramanov spektar	IR spektar	
3116, 3059, 3008	3081, 3052, 3027	ν C–H
1586, 1556, 1466, 1417	1585, 1557, 1466, 1416	ν prsten
1321, 1230, 1198, 1116, 1085	1320, 1192, 1114, 1098, 1085	δ C–H
	1040	ν prsten
1032	1023	δ C–H (Br-osjetljiva)
	983	δ prsten
794	942, 792	δ C–H
710	713	ν C–Br + δ prsten (Br-osjetljiva)
633	688, 631	δ prsten
458	398	δ prsten + ν C–Br (Br-osjetljiva)
320	275	δ C–Br (Br-osjetljiva)
129	132, 124	ν Cd–I

Kratice: ν – istezanje; δ – deformacija

Ranija istraživanja ova tri koordinacijska polimera pokazuju da međumolekulske interakcije utječu na različit stupanj plastične deformacije kristala.⁴ Ustanovljeno je da se u kristalnom pakiranju sva tri spoja (**1**, **2** i **3**) jednodimenzijski polimerni lanaci međusobno povezuju vodikovim i halogenskim vezama (slika 11–13). Halogenidni ion iz kostura polimernog lanca ostvaruje slabe vodikove veze s halogenpiridinskim ligandom jednog susjednog polimernog lanca (spoj **1**: C–H \cdots Br(Cd); spojevi **2** i **3**: C–H \cdots I(Cd)). Osim navedenih interakcija u kristalnom su pakiranju sva tri spoja prisutne usmjeravajuće halogenske veze između halogenidnog iona i halogenog atoma piridinskog liganda iz drugog susjednog polimernog lanca (spoj **1**: C–Cl \cdots Br'(Cd); spoj **2**: C–Cl \cdots I'(Cd); spoj **3**: C–Br \cdots I'(Cd)). U okviru ovog diplomskog rada ispitana je mogućnost korištenja Ramanove mikroskopije u koreliranju plastične deformacije kristala i jačine međumolekulskih interakcija. U tu su svrhu za sva tri spoja analizirani Ramanovi spektri na tri odabrana područja ravnog dijela kristala (slike D10–D12) te Ramanovi spektri na dva odabrana područja na savinutom dijelu (točke B – vanjski dio i C – unutarnji dio) i jednog područja na sredini ravnog dijela (točka A) istog kristala (slike 26–

28). Savijanjem kristala može se pretpostaviti rastezanje molekula (slabljenje međumolekulskih interakcija između polimernih lanaca) na vanjskom (konveksnom) dijelu kristala (točka B) i sabijanje molekula na unutarnjem (konkavnom) dijelu kristala (točka C). Osim pomaka vrpce od interesa u Ramanovom spektru zbog promjene jačine međumolekulskih interakcija i smanjenja simetrije u kristalnoj strukturi može se očekivati i promjena intenziteta odgovarajućih vrpce.^{29, 45, 46} Slična istraživanja do sada nisu provedena na kristalima metalo-organskih spojevima, ali može se zaključiti da će se zbog rastezanja kostura polimernog lanca uočiti i promjene vrpce istezanja veze Cd–X (X=Br⁻, I⁻).

Na slici 26 prikazani su Ramanovi spektri izdvojenih područja (prikazana bijelim točkama A, B i C) kristala spoja [CdBr₂(3-Clpy)₂]_n (**1**).



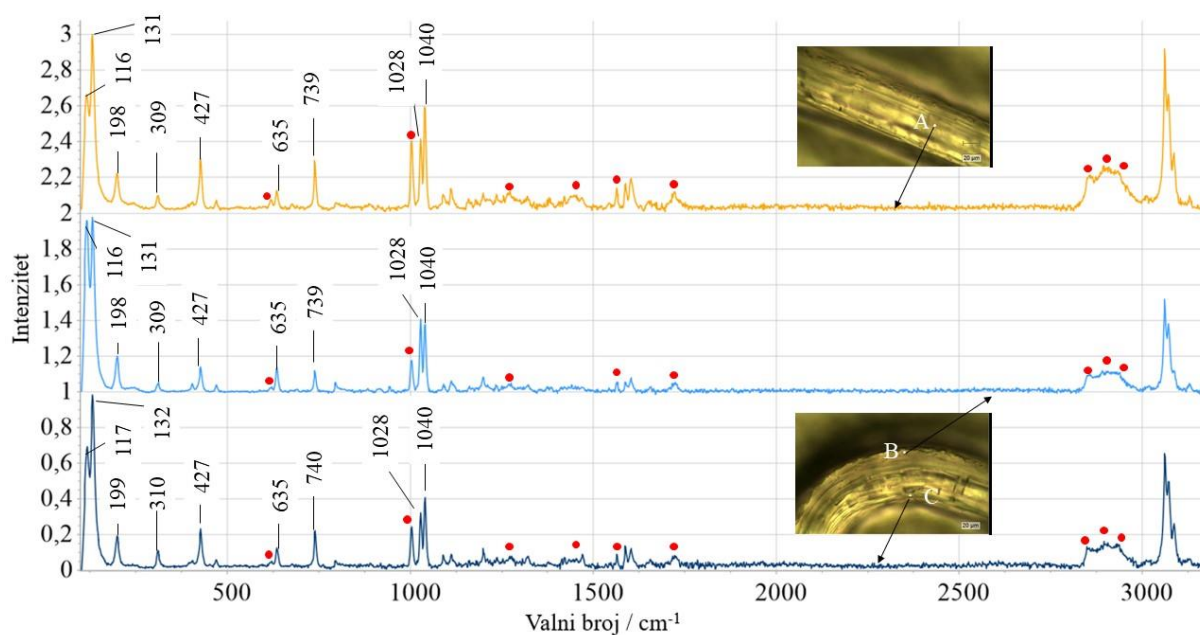
Slika 26. Ramanovi spektri prikupljeni s tri područja kristala spoja [CdBr₂(3-Clpy)₂]_n (**1**).

Spektar točke A prikazan je gore, spektar točke B u sredini, a spektar točke C na dnu.

Analizom prikazanih spektara može se uočiti minimalna promjena u položaju vrpce kojima značajnije doprinose vibracije C–Cl veze iz 3-Clpy liganda. Za vrpce pri 310 (δ C–Cl), 741 (ν C–Cl + δ prsten), 1028 (δ C–H) cm⁻¹ te za vrpce u području 3080–3060 cm⁻¹ (ν C–H) opažena je promjena u intenzitetima. Promjena intenziteta je uočena i za vrpce koje potječu od istezanja

veze Cd–Br. Porast šuma u spektru prikupljenom s točke B (najveće rastezanje molekula) ukazuje na djelomično narušavanje kristalne strukture i nastajanje amorfne faze.

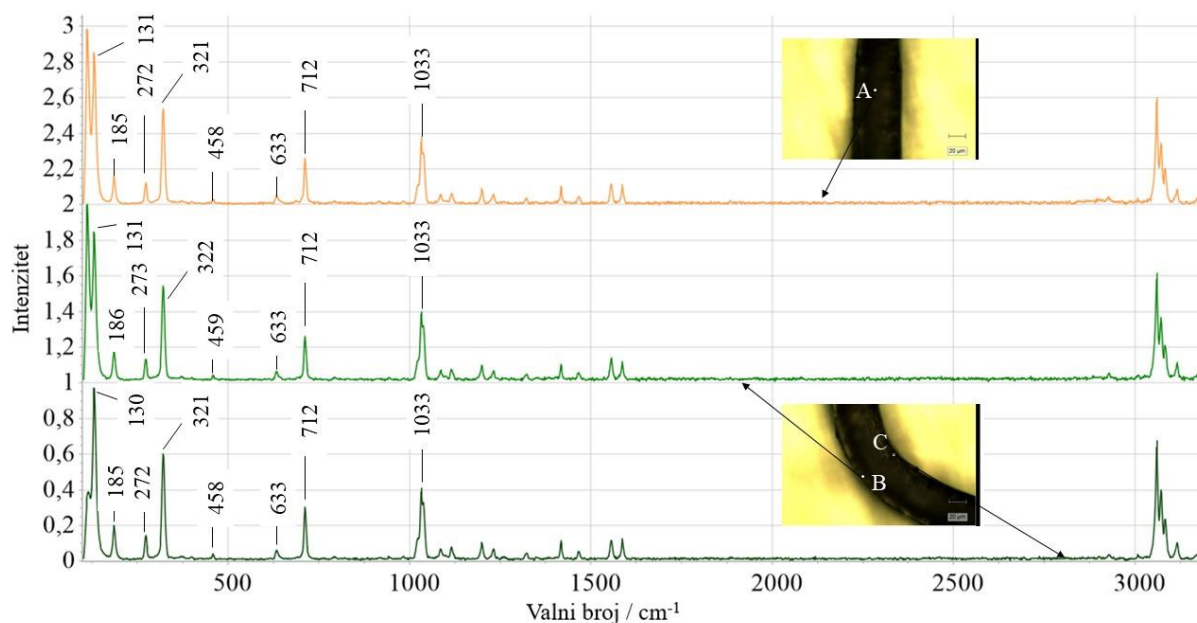
Manipulacija kristalima spoja **2** (izolacija, savijanje i provođenje snimanja) bila je znatno otežana zbog njihova ubrzanog raspada na zraku. Radi usporavanja raspada kristali su savijani i snimani u parafinskom ulju. Na slici 27 prikazani su Ramanovi spektri izdvojenih područja (prikazana bijelim točkama A, B i C) kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**). Vrpce parafinskog ulja su na spektrima označene crvenim točkama. Na spektrima se može uočiti promjena u intenzitetima vrpce 309 (δ C–Cl), 427 (δ prsten+ ν C–Cl), 739 (ν C–Cl + δ prsten), 1028 (δ C–H) cm^{-1} te vrpce u području 3090–3060 cm^{-1} (ν C–H). Izostanak pojačanog šuma u spektru s područja B ukazuje da je kristalna struktura očuvana i u najviše savinutom dijelu kristala.



Slika 27. Ramanovi spektri prikupljeni s tri područja kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**).

Spektar točke A prikazan je gore, spektar točke B u sredini, a spektar točke C na dnu.

Na slici 28. prikazani su Ramanovi spektri izdvojenih područja (prikazana bijelim točkama A, B i C) kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**). Na spektrima prikupljenim s kristala spoja **3** uočene su najmanje promjene u intenzitetima vrpce osjetljivih na promjenu jakosti međumolekulskih interakcija. Male promjene intenziteta uočene su za vrpce pri 321 cm^{-1} (δ C–Br), vrpce u području 3085–3060 cm^{-1} (ν C–H) te vrpce pri 131 cm^{-1} (ν Cd–I).



Slika 28. Ramanovi spektri prikupljeni s tri područja kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**3**).

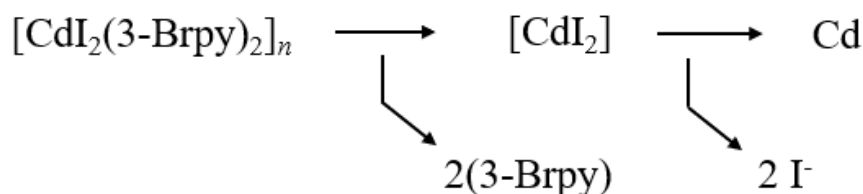
Spektar točke A prikazan je gore, spektar točke B u sredini, a spektar točke C na dnu.

Promjene intenziteta vrpce koje se mogu povezati s jačinom međumolekulskih interakcija vidljive su kod svih kristala, no najizraženije su kod kristala spoja **2** što upućuje na najizraženije širenje molekula polimernih lanaca kod savijanja. Navedeno, uz činjenicu da nije došlo do narušavanja kristalne strukture (izostaje pojava amorfne faze) ukazuje na najbolju plastičnu fleksibilnost kristala spoja **2**.

4.3. Termička analiza

Ispitana su termička svojstva priređenih koordinacijskih polimera **1**, **2** i **3**. Termogravimetrijska analiza (tablica 7, D14-D16) provedena je u dinamičkoj atmosferi dušika i u temperaturnom intervalu od 25 do 600 °C. Sva tri spoja se do temperature završetka eksperimenta raspadaju u tri koraka. DTGA krivulje su korištene za lakše razlikovanje 1. i 2. koraka termičkog raspada, U 1. koraku dolazi do eliminacije jedne molekule liganda iz kristalne strukture iza koje se odmah u 2. koraku eliminira druga molekula halogenpiridinskog liganda. Gubitci mase u 1. i 2. koraku termičkog raspada dobro odgovaraju masenom udjelu liganda u spoju (tablica 7). Raspad na zraku nestabilnog spoja **2** započinje pri najnižoj temperaturi. Kod spojeva **1** i **2** u 3. koraku dolazi do gotovo potpunog gubitka mase. U 3. koraku termičkog raspada spoja **3** dolazi

do eliminacije jodidnih iona i na temperaturi od 600 °C zaostaje elementarni kadmij. Ostatak od 17,75 % početne mase uzorka odgovara računatom masenom udjelu kadmija (16,48 %) u spoju **3**. Termički raspad spoja **3** je shematski prikazan na slici 29.



Slika 29. Shema raspada spoja **3**

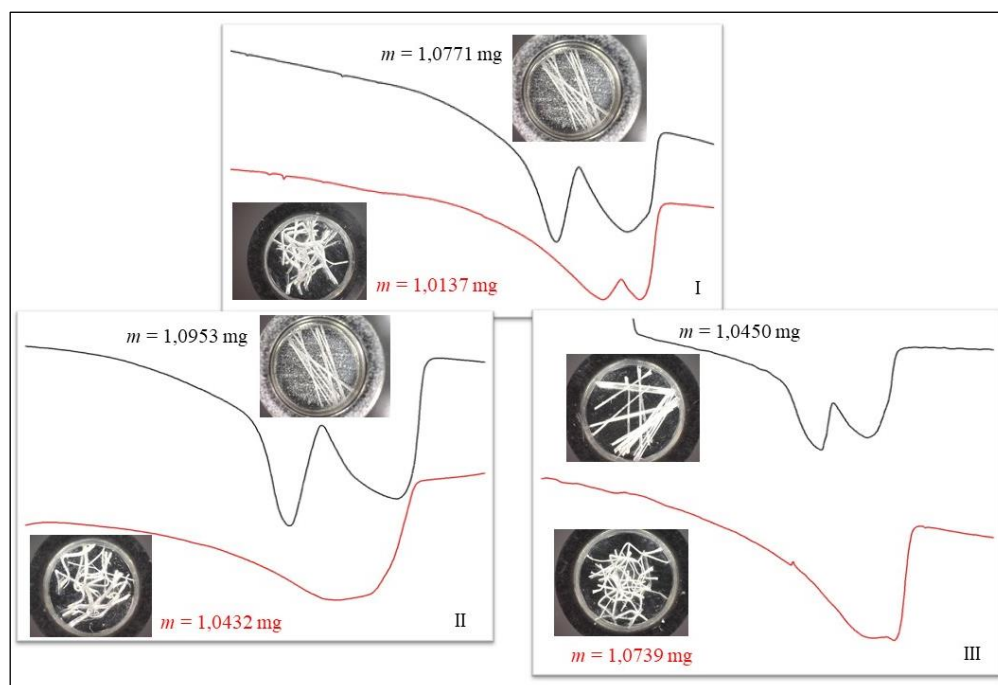
Tablica 7. Rezultati termogravimetrijske analize za pripravljene koordinacijske polimere **1**, **2** i **3**

Spoj	Temperaturni područje / °C	Gubitak mase / %	Računati udio 1 molekule liganda / %
[CdBr ₂ (3-Clpy) ₂] _n (1)	138 – 182	22,8	22,7
	183 – 220	22,5	
	439 – 600	52,7	
[CdI ₂ (3-Clpy) ₂] _n (2)	89 – 144	18,4	19,1
	145 – 170	18,4	
	370 – 600	60,7	
[CdI ₂ (3-Brpy) ₂] _n (3)	134 – 192	22,6	23,2
	192 – 218	22,6	
	383 – 600	38,4	

S obzirom da je temperatura taljenja čistog kristalnog materijala jedno od njegovih najvažnijih fizikalnih svojstava razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) ima izuzetno važno veliku ulogu u izučavanju tališta. Iz literature su poznata istraživanja vezana uz utjecaj mehaničke deformacije plastičnih kristala na njihovo talište.^{30,47,48} Kod zagrijavanja metaloorganskih spojeva najčešće dolazi do termičkog raspada bez prethodnog taljenja što onemogućava povezivanje tališta spoja s mehanički potaknutim plastičnim odzivom. Profil DSC krivulje je u ovom diplomskom radu korišten za ispitivanje termičkog raspada (početak i temperaturno područje termičkog raspada) ravnih i savinutih kristala spojeva **1**, **2** i **3**. Kristali su grijani u atmosferi dušika i u temperaturnom području od 25 do 300 °C. DSC krivulje su uspoređivane s

fotografijama i snimkama kristala koji su dobiveni korištenjem mikroskopije s grijaćom pločom (od 30-160 °C). Ova tehnika korištena je radi eventualne detekcije toplinom uzrokovanog gibanja (kontinuiranog ili stohastičkog)^{26,29} kristala te vizualnog pregleda promjena do kojih dolazi na kristalima na početku termičkog raspada.

Termički raspad spoj sva tri koordinacijska polimera započinje eliminacijom jedne molekule liganda iza koje odmah slijedi gubitak druge molekule liganda (tablica 7, slike D14-D16). Navedeni termički događaji su na DSC krivulji popraćeni odgovarajućim endotermnim signalima. Profil DSC krivulja ravnih i savnutih kristala spoja **1** (slike 30, D17-D19) se značajno razlikuje.

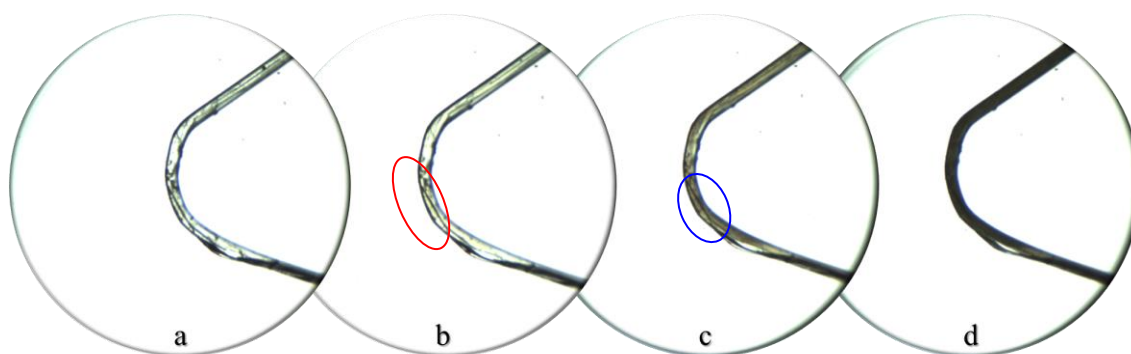


Slika 30. Dijelovi DSC krivulje ravnih (dolje, crveno) i svinutih (gore, crno) kristala spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**) za tri provedena snimanja (I, II i III). Fotografije kristala koji su uzeti za analizu s pripadajućim masama.

Na DSC krivuljama ravnih kristala (prikazane crnom bojom) mogu se uočiti dva jasno razlučena signala vezana uz eliminaciju dviju molekula 3-Clpy liganda. Na DSC krivuljama savijenih kristala dva signala su slabo razlučena ili nisu uopće razdvojena. Savijanjem kristala dolazi do promjene u jakosti međumolekulskih interakcija što dovodi do termičkog raspada u

širem temperaturnom intervalu te do preklapanja dvaju signala na DSC krivuljama. Može se pretpostaviti da će termički raspad ranije započeti na savinutim dijelovima kristala. O udjelu svinutih dijelova na kristalima koji se snimaju će ovisiti koliko će se njihova DSC krivulja razlikovati od DSC krivulje ravnih kristala. Na slici 30 su prikazane posudice s pripremljenim uzorcima te mase koje su uzete za analizu.

Potvrdu zaključaka dobivenih DSC analizom nalazimo i u rezultatima HSM. Tijekom kontinuiranog zagrijavanja plastično savinutog kristala spoja **1**, u dijelu gdje je kristal najviše savinut dolazi do promjene transparentnosti kristala i promjene boje u svjetlosmeđu (slika 31b, crveno označeno). Daljnjim zagrijavanjem, boja prelazi iz svjetlosmeđe u tamnosmeđu te cijeli kristal poprima tamnosmeđu boju (slika 31c, plavo označeno). Nakon daljnjeg zagrijavanja kristal u potpunosti pocrni i postane netransparentan (slika 31d). Temperatura pri kojoj je uočen početak promjene boje u savinutom dijelu kristala je 130 °C, a temperatura pri kojoj je kristal u potpunosti taman je 148 °C. Za ravne kristale spoja **1** je pri temperaturi iznad 130 °C opaženo plesanje kristala.

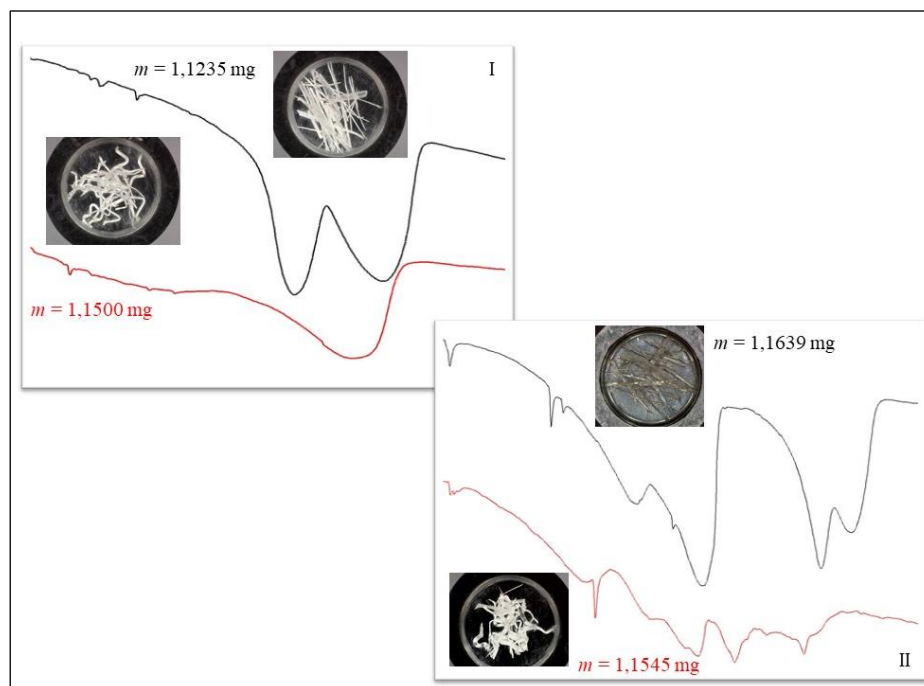


Slika 31. Fotografije plastično savinutog kristala spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), podvrgnutog kontinuiranom zagrijavanju pomoću grijaće ploče u rasponu 30–160 °C brzinom 10 °C min⁻¹.

Fotografije su zabilježene prije početka zagrijavanja (a) te kumulativno nakon 1230 s (b), 1320 s (c) i 1410 s (d).

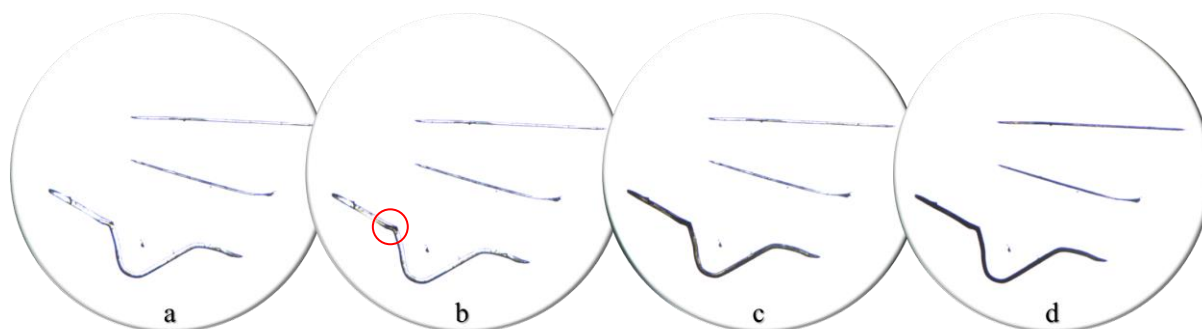
Na DSC krivuljama spoja **2** također se može uočiti razlika u profilu krivulje za ravne i savinute kristale (slike 32 - I, D20). Zbog ubrzanog raspada spoja na zraku bilo je izuzetno teško pripremiti uzorke za DSC analizu. Na DSC krivulji ravnih kristala (prikazane crnom bojom) mogu se uočiti dva jasno razlučena signala vezana uz eliminaciju dviju molekula 3-Clpy

liganda, dok na DSC krivulji savinutih kristala uočavamo da termički raspad započinje ranije i karakteriziran je samo jednim proširenim signalom. DSC krivulja ravnih i savinutih kristala koji su se raspali tijekom pripreme prikazana je na slikama 33-II i D21.



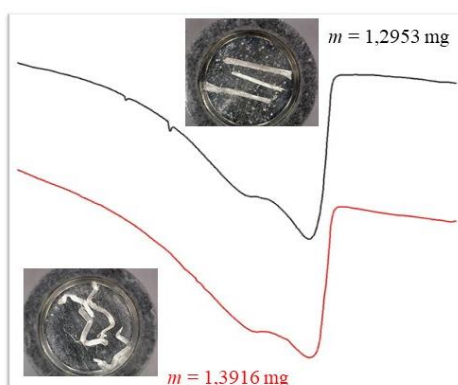
Slika 32. Dijelovi DSC krivulja ravnih (dolje, crveno) i svinutih (gore, crno) kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) – I; dijelovi DSC krivulja raspadnutih ravnih (dolje, crveno) i svinutih (gore, crno) kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) – II. Fotografije kristala koji su uzeti za analizu s pripadajućim masama.

Rezultati DSC analize su u skladu onima dobivenim mikroskopijom s grijaćom pločom. Istovremenim zagrijavanjem kristala spoja **2** (dva ravna i jednog plastično savinutog, slika 33), vidi se razlika u temperaturi pri kojoj dolazi do tamnjenja odnosno raspada kristala. Savinuti kristal kreće tamniti od dijela u kojem je najviše savinut (slika 33b, crveni označeno) te se tamnjenje propagira kroz ostatak savinutog kristala. U trenutku kada je savinuti kristal u potpunosti zatamnjen, ravni kristali su tek djelomično zatamnjeni (slika 33d). Kristal na svojem najsvinutijem počinje tamniti pri temperaturi od $105 \text{ }^\circ\text{C}$, dok ravni kristali kreću tamniti odnosno raspadati se pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Za savinute kristale spoja **2** je pri temperaturi iznad $150 \text{ }^\circ\text{C}$ opaženo plesanje kristala.



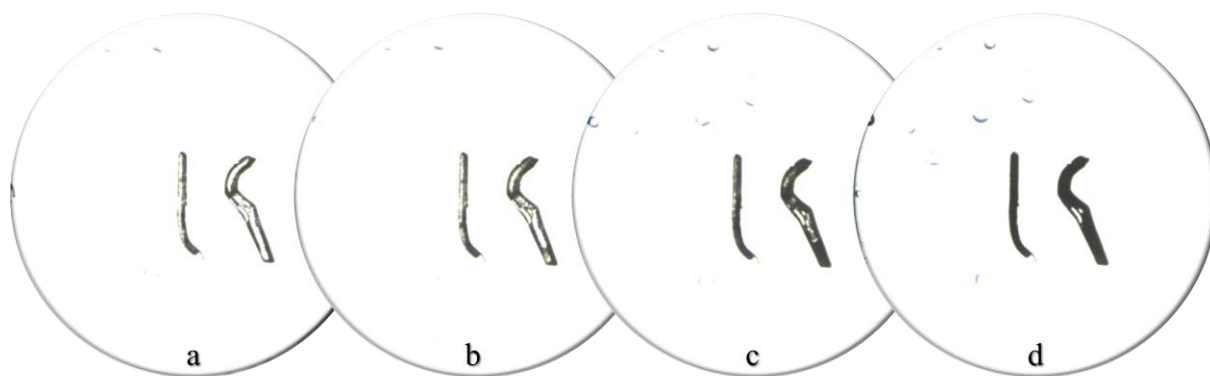
Slika 33. Slike dvaju ravnih i jednog savinutog kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**), podvrgnutih kontinuiranom zagrijavanju pomoću grijaće ploče u rasponu 30-160 °C brzinom 15 °C min⁻¹, zabilježene prije početka zagrijavanja (a) te kumulativno nakon 360 s (b), 450 s (c) i 540 s (d).

DSC krivulje ravnih i svinutih kristala spoja **3** imaju vrlo sličan profil, odnosno do raspada dolazi na vrlo sličan način (slike 34 i D22). Eliminacija liganada iz kristalne strukture karakterizirana je s dva slabo razlučena signala. Sličan mehanizam termičkog raspada u skladu je s rezultatima dobivenim Ramanovom mikroskopijom i HSM. U Ramanovim spektrima su za spoj **3** uočene najmanje razlike u promjeni intenziteta i pomaka vrpci kod ravnih i savinutih kristala.



Slika 34. Dijelovi DSC krivulja ravnih (dolje, crveno) i svinutih (gore, crno) kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**2**). Fotografije kristala koji su uzeti za analizu s pripadajućim masama.

HSM tehnikom se kontinuiranim zagrijavanjem ravnog i plastično savinutog kristala spoja **3**, uočava tamnjenje dijela kristala; prvotno u dijelu gdje su kristali najviše savinuti (slika 35, a–b), a zatim se tamnjenje propagira kroz ostatak ravnog i savinutog kristala (slika 35, c–d). Temperatura pri kojoj počinje raspad oba kristala (što se vizualno očituje kao tamnjenje kristala) je 60 °C, a temperatura pri kojoj su kristali (skoro) u potpunosti potamnili je 120 °C.



Slika 35. Fotografije ravnog i savinutog kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**), podvrgnutih kontinuiranom zagrijavanju pomoću grijaće ploče u rasponu 30–160 °C brzinom 15 °C min⁻¹, te zabilježene prije početka zagrijavanja (a) te kumulativno nakon 210 s (b), 300 s (c) i 480 s (d).

§ 5. ZAKLJUČAK

- ❖ Istražene su mogućnosti Ramanove mikroskopije i metoda termičke analize (DSC i HSM) kod istraživanja plastičnog odgovora kristala na primjenu vanjske mehaničke sile.
- ❖ U svrhu istraživanja pripremljeni su plastični kristali koordinacijskih polimera: $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) i $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**).
- ❖ Tehnikom tekućinske difuzije priređeni su kristali pogodne igličaste morfologije te su pronađeni optimalni uvjeti kristalizacija za pripremu kvalitetnih kristala pogodnih za ispitivanje mehaničke fleksibilnosti.
- ❖ Zbog ubrzanog raspada kristala spoja **2** na zraku eksperimenti savijanja provedeni su u parafinskom ulju. Do raspada kristala spoja **3** dolazi tek duljim stajanjem na zraku.
- ❖ Ramanovom mikroskopijom ustanovljeno je da se kod sva tri spoja vrpce, koje je moguće povezati s jačinom međumolekulskih interakcija, razlikuju po intenzitetu ovisno o tome jesu li spektri snimljeni na ravnim ili na savinutim dijelovima kristala. Najizraženije promjene opažene su u Ramanovim spektrima kristala spoja **2** što uz činjenicu da nije došlo do narušavanja kristalne strukture (izostaje pojava amorfnе faze) ukazuje na najbolju plastičnu fleksibilnost kristala ovog spoja.
- ❖ Termogravimetrijskom analizom je istražen mehanizam raspada pripremljenih spojeva. Sva tri spoja se termički razlažu u tri koraka. U prva dva koraka eliminiraju se dvije molekule halogenpiridinskih liganada. U trećem koraku je kod spojeva **1** i **2** opažen gotovo potpuni gubitak mase, dok kod spoja **3** na temperaturi završetka eksperimenta zaostaje elementarni kadmij.
- ❖ DSC i HSM metodama istražene su razlike u termičkom ponašanju ravnih i savijenih kristala.
- ❖ Na DSC krivuljama ravnih kristala spojeva **1** i **2** uočavaju se dva endotermna signala koja odgovaraju eliminaciji dviju molekula liganada. Profil DSC krivulja savijenih kristala se značajno razlikuje. Na krivuljama se mogu uočiti dva slabo razlučena signala ili jedan široki signal. Savijanjem kristala dolazi do promjene u jakosti međumolekulskih interakcija što dovodi do termičkog raspada u širem temperaturnom intervalu i do preklapanja dva signala na DSC krivuljama. HSM metodom je dokazano

da termički raspad najprije započinje na najviše zakrivljenim dijelovima savijenih kristala.

- ❖ DSC krivulje ravnih i savijenih kristala spoja **3** su gotovo identične. Signali povezani s procesima eliminacije liganada su na obje DSC krivulje slabo razlučeni i jednake širine što je u skladu s provedenim HSM mjerenjem prema kojemu raspad ravnih i savijenih kristala počinje istovremeno.
- ❖ Korištene tehnike analize potvrđuju da male razlike u jakosti međumolekulskih interakcija u kristalnim pakiranjima izostrukturalnih spojeva utječu na različit stupanj plastične deformacije.
- ❖ Ramanova mikroskopije i metode termičke analize (DSC i HSM) predstavljaju dobru nadopunu rendgenskim metodama kod istraživanja plastičnog odgovora kristala

§ 6. LITERATURNI IZVORI

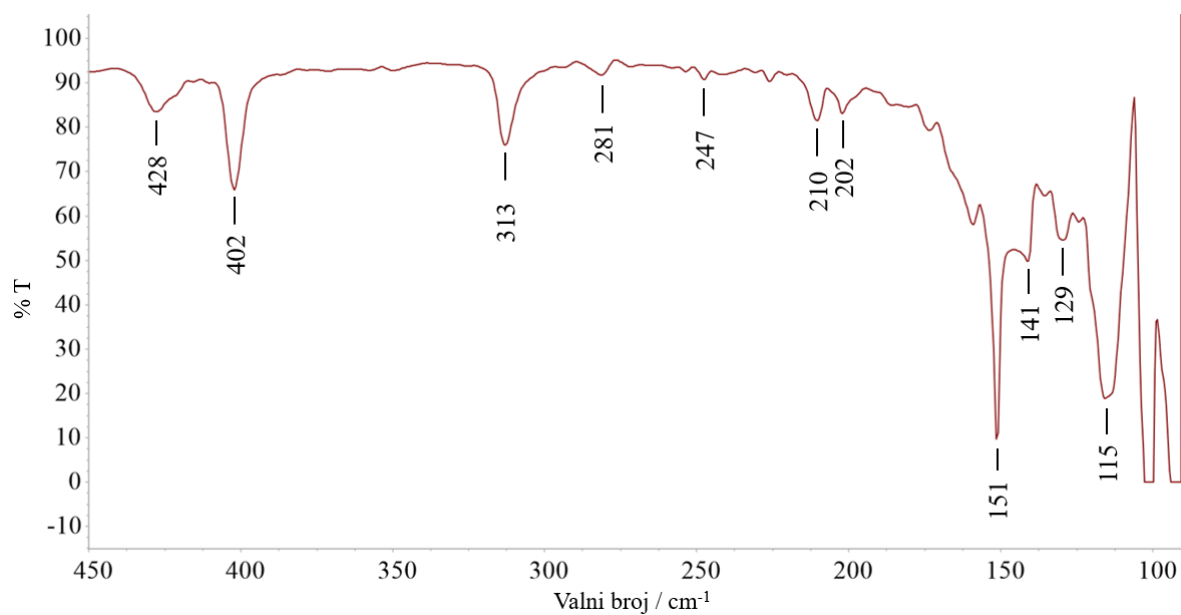
1. W. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nature Chem.* **10** (2018) 65–69.
2. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
3. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
4. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3360–3368.
5. M. Pisačić, I. Kodrin, I. Biljan, M. Đaković, *CrystEngComm.* **23** (2021) 7072–7080.
6. M. Pisačić, I. Kodrin, A. Trinić, M. Đaković, *Chem. Mater.* **34** (2022) 2439–2448.
7. M. Borsari, *Cadmium: Coordination Chemistry, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2014.
8. <https://www.agrolab.com/en/news/food-news/3525-eu-maximum-content-lead-cadmium.html> (datum pristupa 4. kolovoza 2022.)
9. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, Essex, 2005, str. 131–840.
10. M. R. Rahimzadeh, M. R. Rahimzadeh, S. Kazemi, A. Moghadamnia, *Caspian J. Intern. Med.* **8** (2017) 135–145.
11. https://www.cdc.gov/biomonitoring/Cadmium_FactSheet.html (datum pristupa 4. kolovoza 2022.)
12. S. Pal, u P. P. Pandey (ur), *Pyridine*, Vol. 5, IntechOpen, London, 2018, str. 58–74.
13. J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons, Westchester, 2010, str. 7.
14. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm.* **5** (2003) 519–529.
15. D. Braga, *Chem. Commun.* **22** (2003) 2751–2754.
16. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering A Textbook*, Cambridge University Press India Pvt. Ltd., New Delhi, 2011, str. 1–3.
17. V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **3** (1996) 401–402.
18. G. R. Desiraju, *Nature* **412** (2001) 397–400.

19. E. Aruan, 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 and D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
20. G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, 2009, str. 23–64.
21. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
22. 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.
23. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
24. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *ChemComm* **52** (2016) 13941–13954.
25. H. Souri, H. Banerjee, A. Jusufi, N. Radacsi, A. A. Stokes, I. Park, M. Sitti, M. Amjadi, *Adv. Intell. Syst.* **2** (2020) 2000039–2000065.
26. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12490.
27. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
28. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
29. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.
30. Ž. Soldin, *Vibracijska spektroskopija*, prezentacija iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju, PMF, Zagreb, 2021.
31. P. Naumov, M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, C. M. Reddy, G. D. Mukherjee, *Nat. Chem* **7** (2015) 65–72.
32. Ž. Soldin, *Termička analiza*, prezentacija iz kolegija Instrumentne metode izučavanja tvari u čvrstom stanju, PMF, Zagreb, 2021.
33. P. Naumov, E. Ahmed, Lj. Pejov, D. P. Karothu, P. Commins, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 11219–11231.
34. O. Stepančić, *Kristali u pokretu: ugađanje temperature termoodskočnog efekta i dielektrična svojstva sustava tetrabromobenzen – tetraklorobenzen*, Rektorova nagrada, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 12.

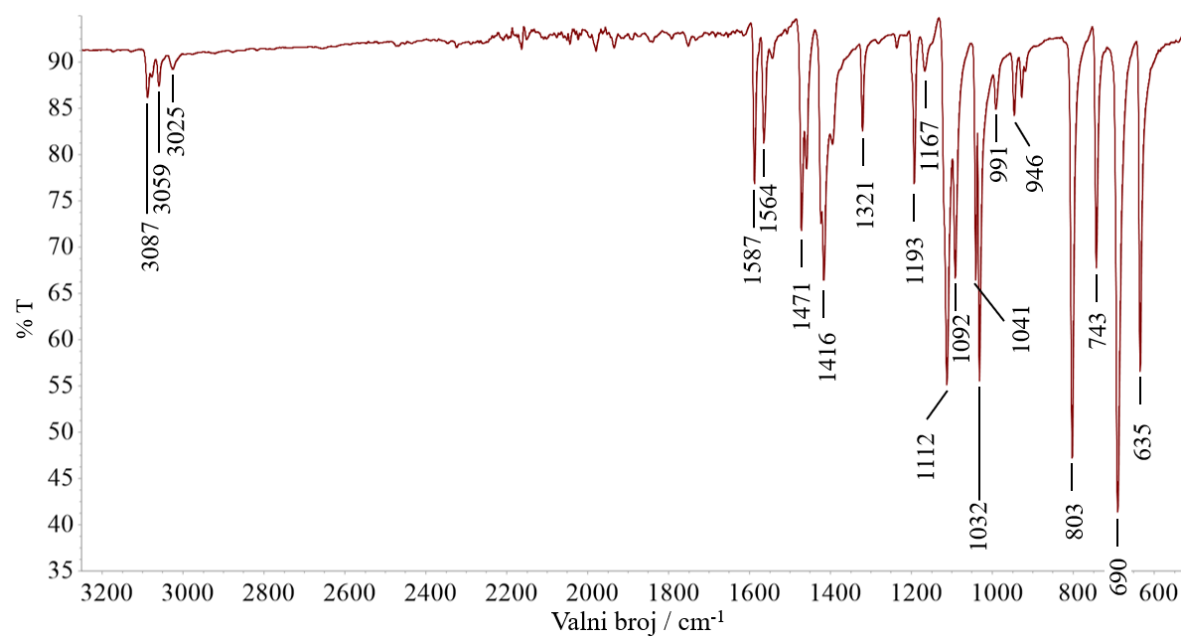
35. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
36. <https://www.effemm2.de/spectragryph/contact.html> (datum preuzimanja 27. veljače 2019.)
37. STARe Software v.9.01., MettlerToledo GmbH, 2006.
38. <https://dinocapture.software.informer.com/download/?fbclid=IwAR1UwKAvGW6ZICnmyd3zrgi3kEu6EtjddY3weLY9pKVBaBb6FMV1t01zLYM> (preuzeto 14. siječnja 2022.)
39. J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley, *Spectrochim. Acta* **19** (1963) 549–564.
40. P. Boopalachandran, H.-L. Sheu, J. Laane. *J. Mol. Struct.* **1023** (2012) 61–67.
41. M. Bakiler, I. V. Maslov, S. Akyüz, *J. Mol. Struct.* **482–483** (1998) 379–383.
42. Y. Inomata, Y. Arai, T. Yamakoshi, F. S. Howell, *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 2149–2159.
43. G. A. Bowmaker, Effendy, Fariati, S. I. Rahajoe, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** (2011) 1361–1370.
44. M. H. Abraham, F. W. Parrett, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 181–184.
45. A. Paikar, D. Podeer, S. R. Chowdhury, S. Sasmal, D. Haldar, *CrystEngComm* **21** (2019) 589–593.
46. B. Bhattacharya, D. Roy, S. Dey, A. Puthuvakkal, S. Bhunia, S. Mondal, R. Chowdhury, M. Bhattacharya, M. Mandal, K. Manoj, P. K. Mandal, C. M. Reddy, *Angew. Chem.* **132** (2020) 1–7.
47. P. P. Bag, *Eng. Sci.* **13** (2021) 98–105.
48. L. O. Alimi, P. Lama, V. J. Smith, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **54** (2018) 2994–2997.

§ 7. DODATAK

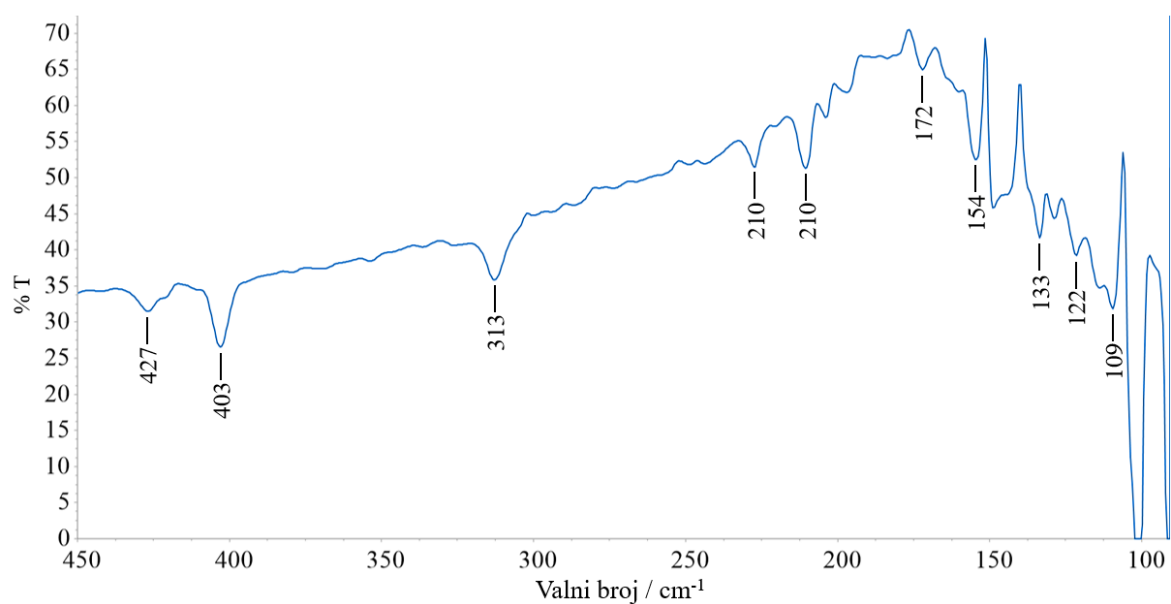
7.1. IR spektri usitnjenih kristala



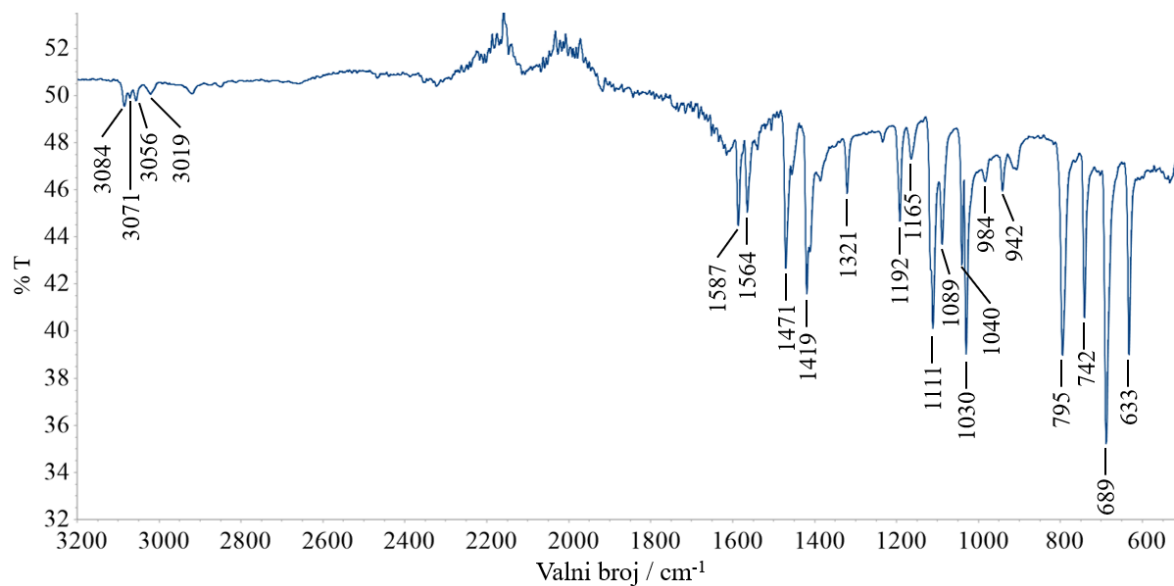
Slika D1. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (1) snimljen u dalekom IR području.



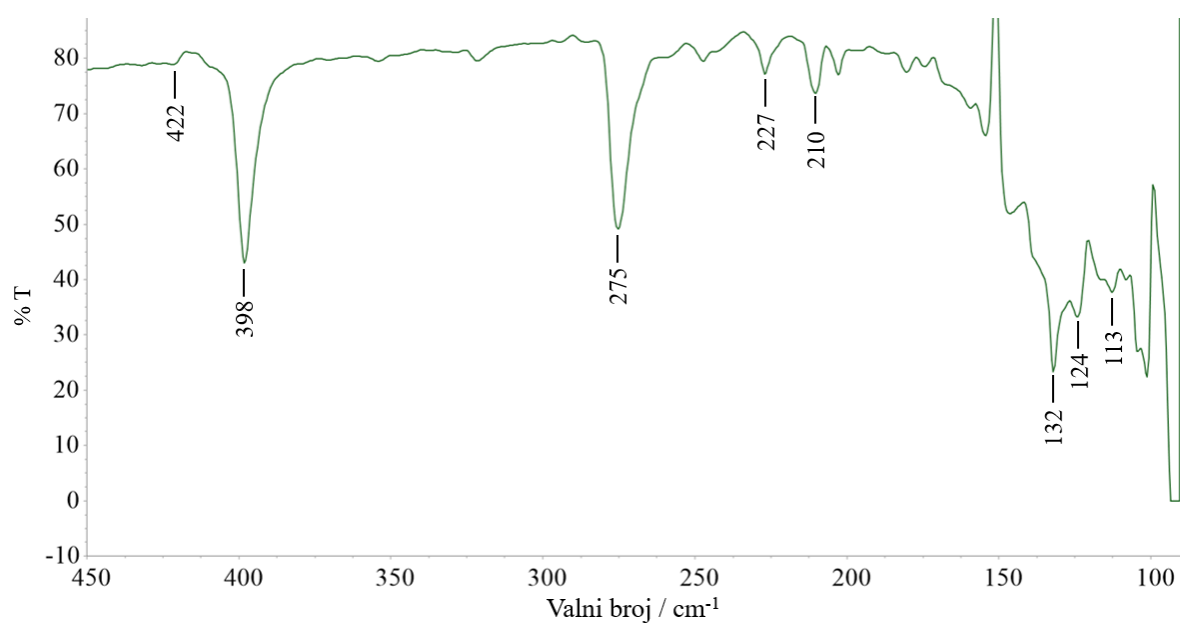
Slika D2. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (1) snimljen u srednjem IR području.



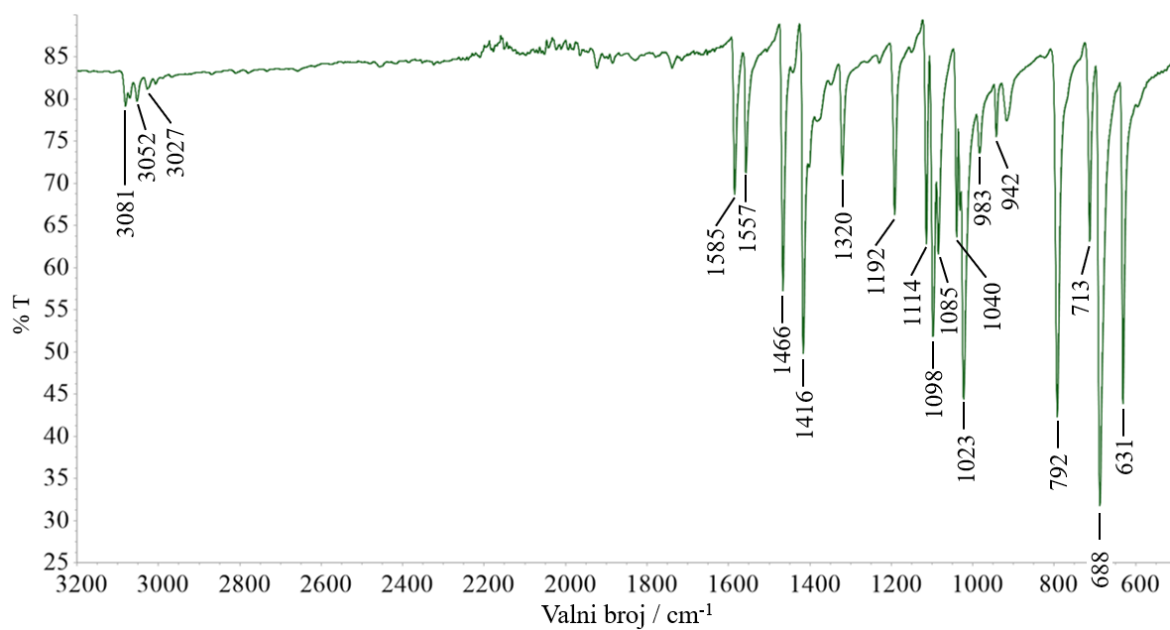
Slika D3. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) snimljen u dalekom IR području.



Slika D4. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**2**) snimljen u srednjem IR području.

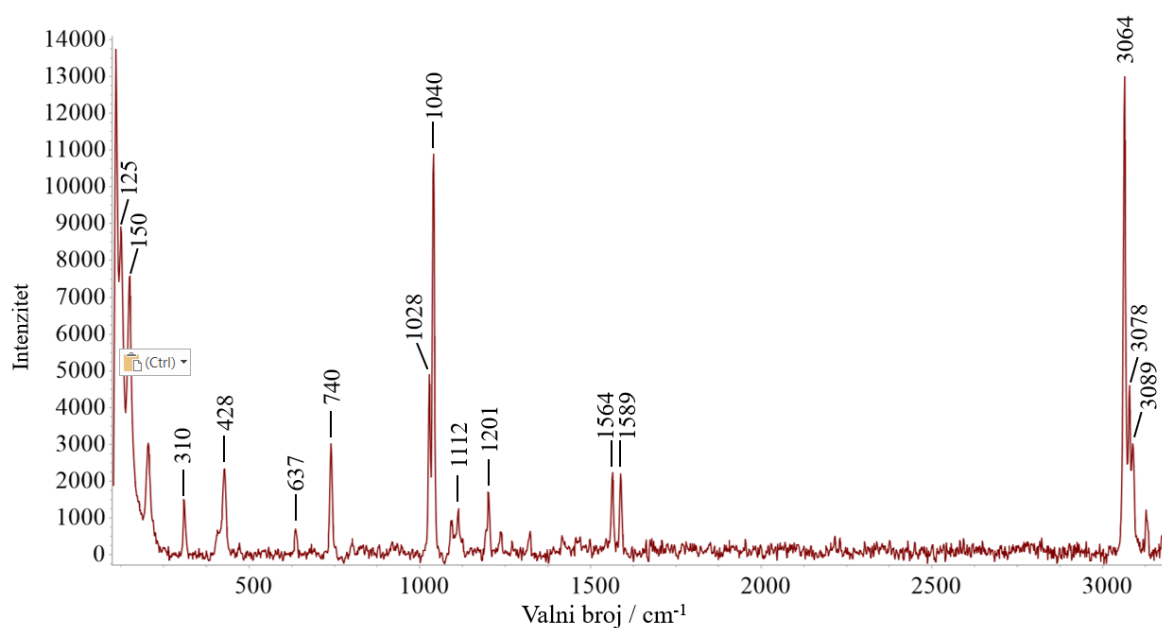


Slika D5. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (3) snimljen u dalekom IR području.

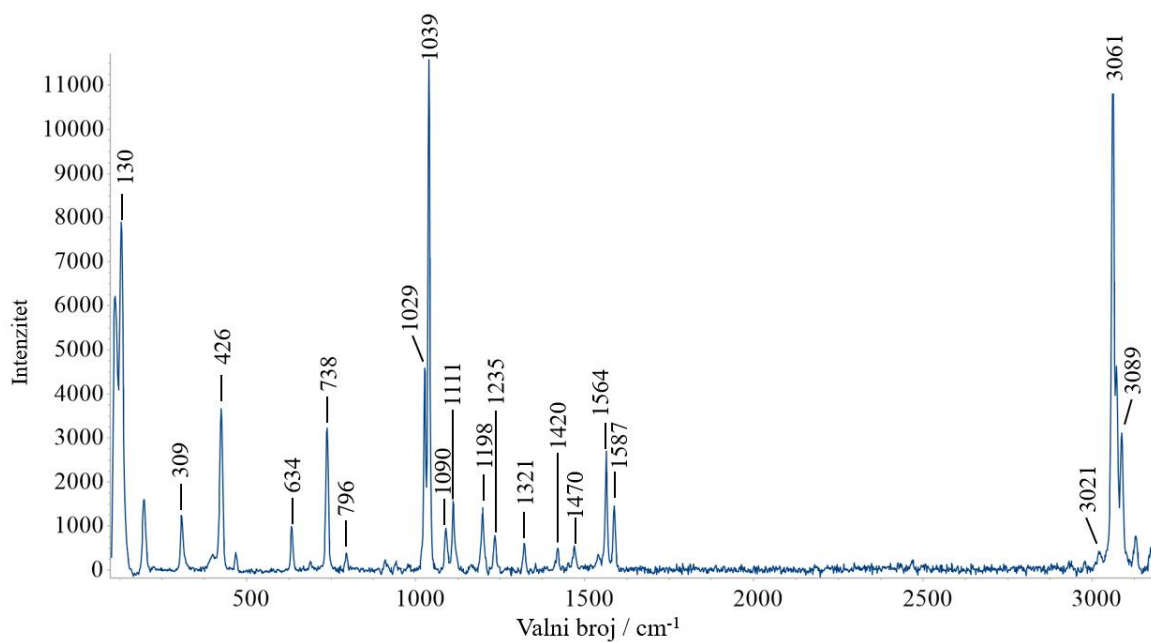


Slika D6. IR spektar usitnjenih kristala $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (3) snimljen u srednjem području valnih brojeva.

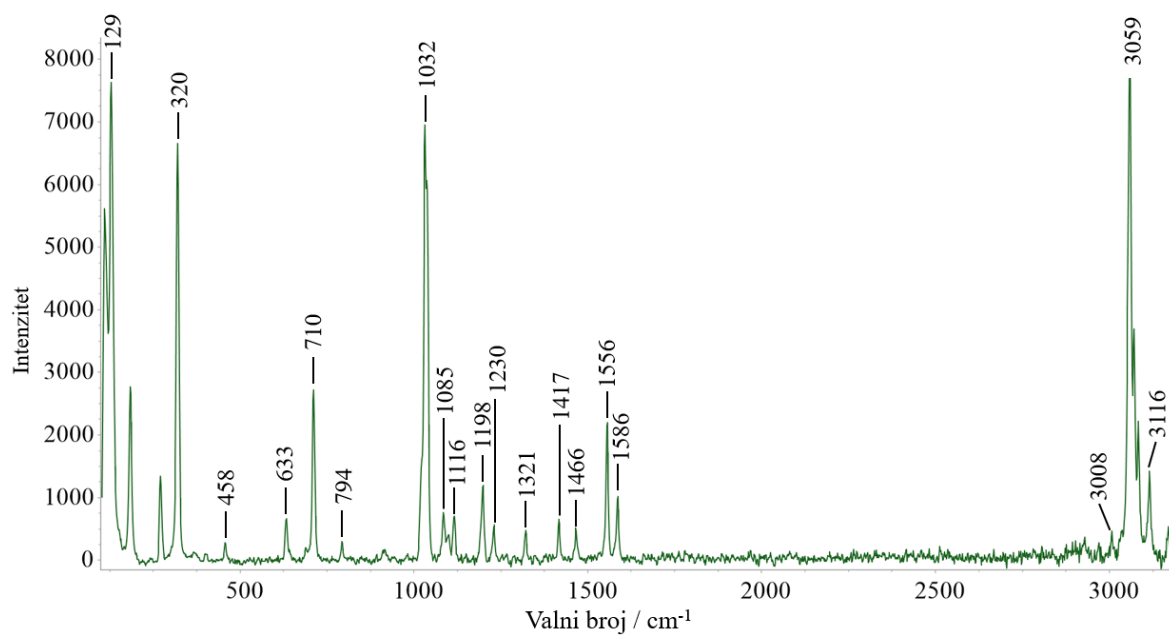
7.2. Ramanovi spektri usitnjenih kristala



Slika D7. Ramanov spektrar usitnjenih kristala [CdBr₂(3-Clpy)₂]_n (1).

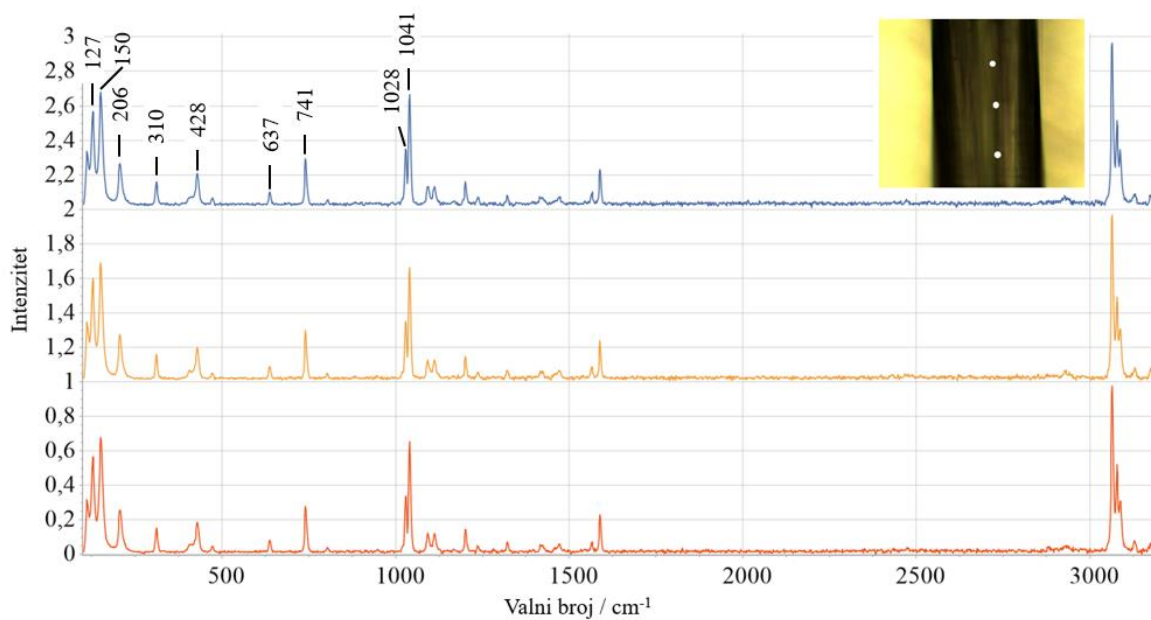


Slika D8. Ramanov spektrar usitnjenih kristala [CdI₂(3-Clpy)₂]_n (2).

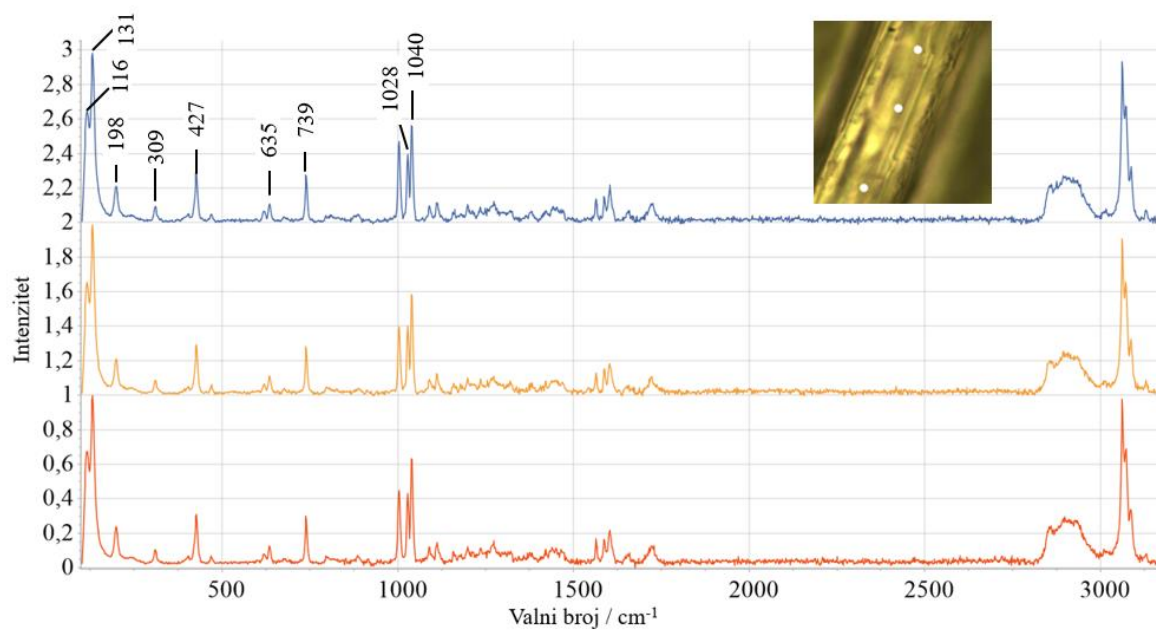


Slika D9. Ramanov spektar usitnjenih kristala $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (**3**).

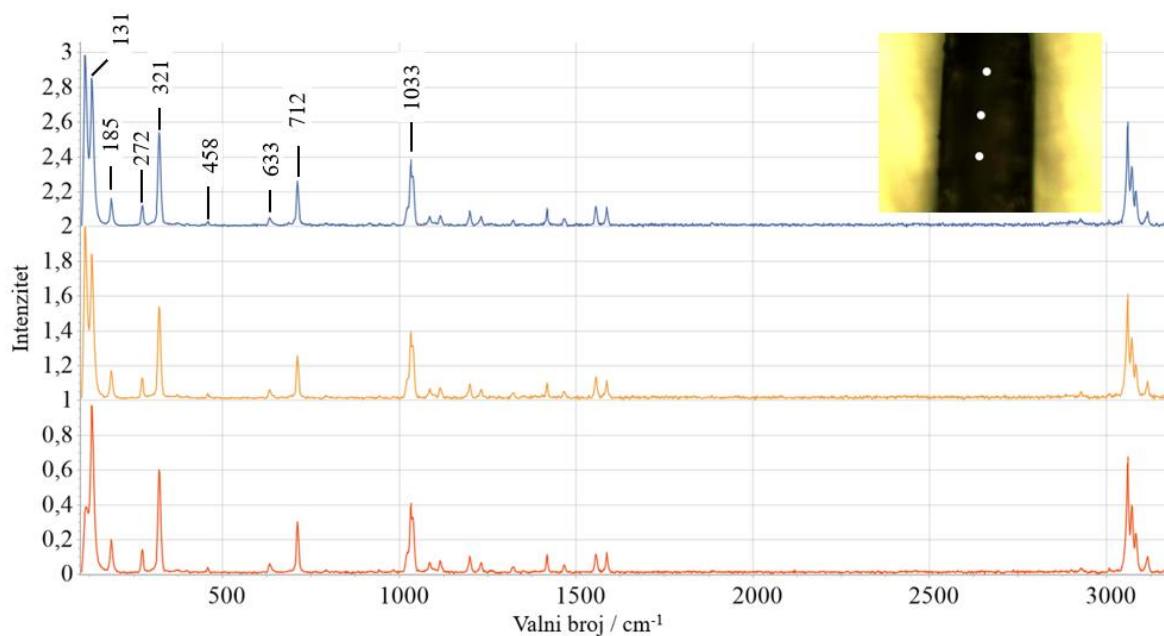
7.3. Ramanovi spektri prikupljeni na tri područja ravnih kristala



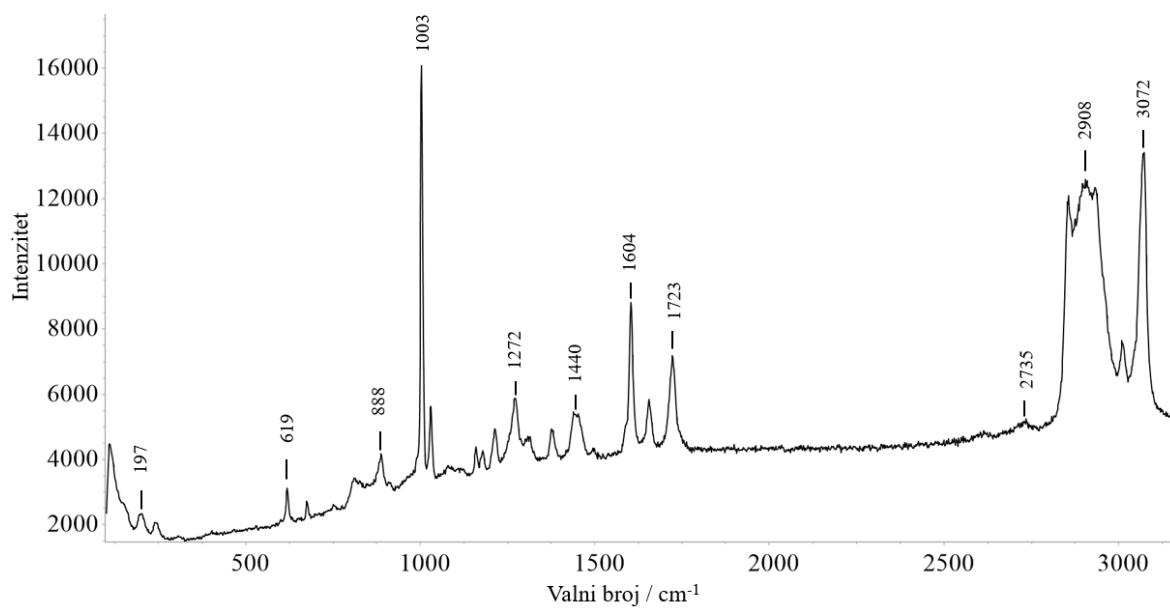
Slika D10. Ramanovi spektri prikupljeni s tri područja kristala spoja $[\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (**1**).



Slika D11. Ramanovi spektri prikupljeni s ravnog područja kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ (2).

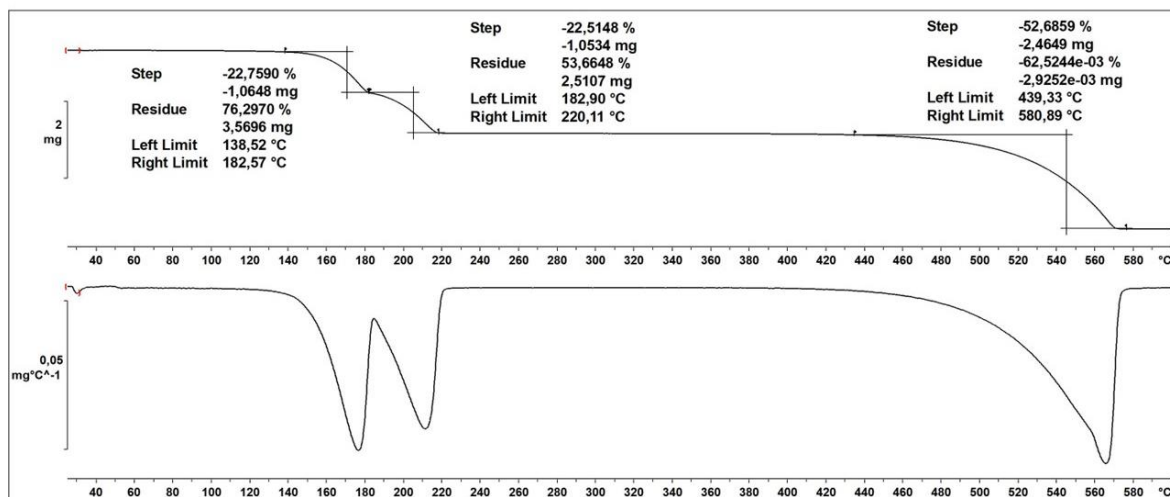


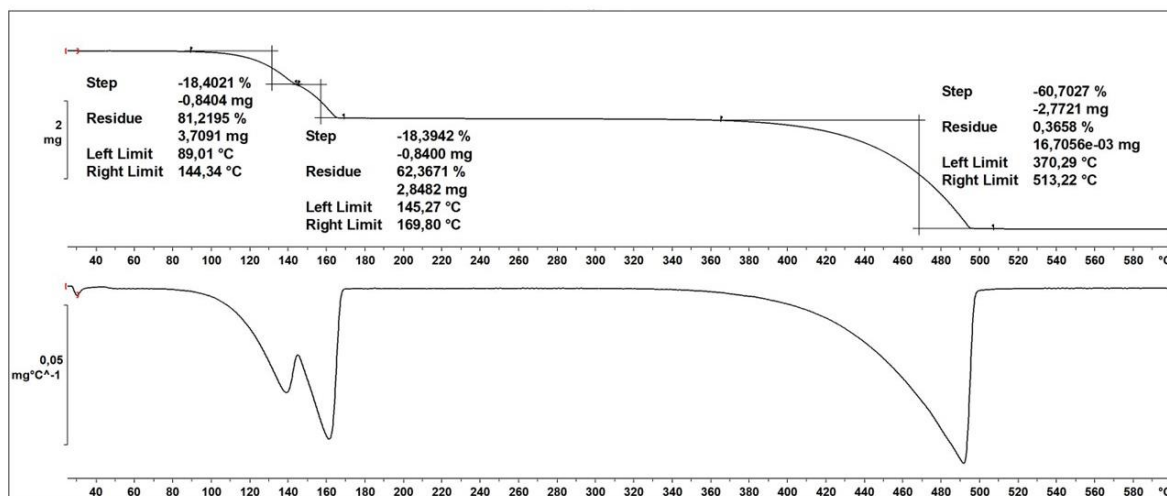
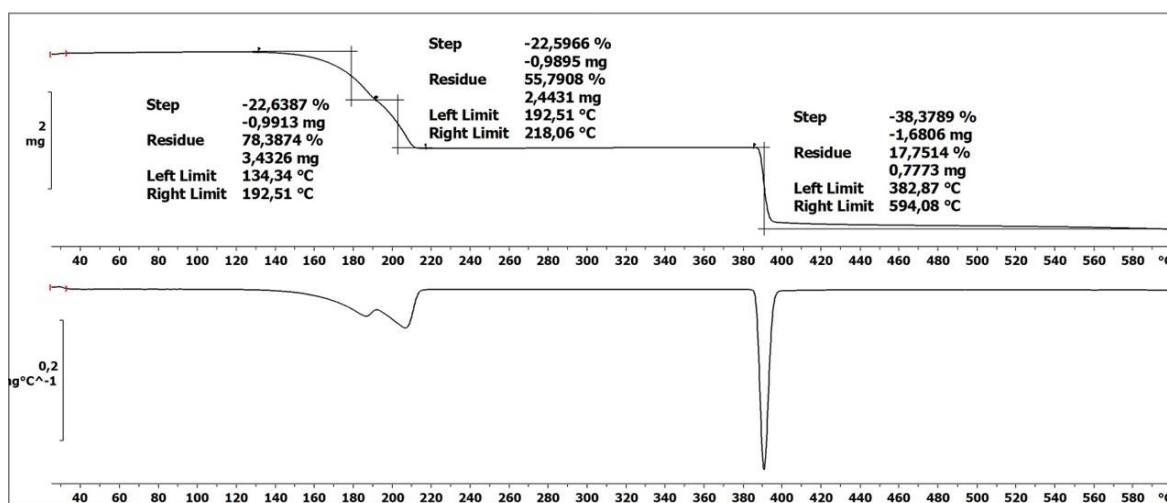
Slika D12. Ramanovi spektri prikupljeni s ravnog područja kristala spoja $[\text{CdI}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ (3).



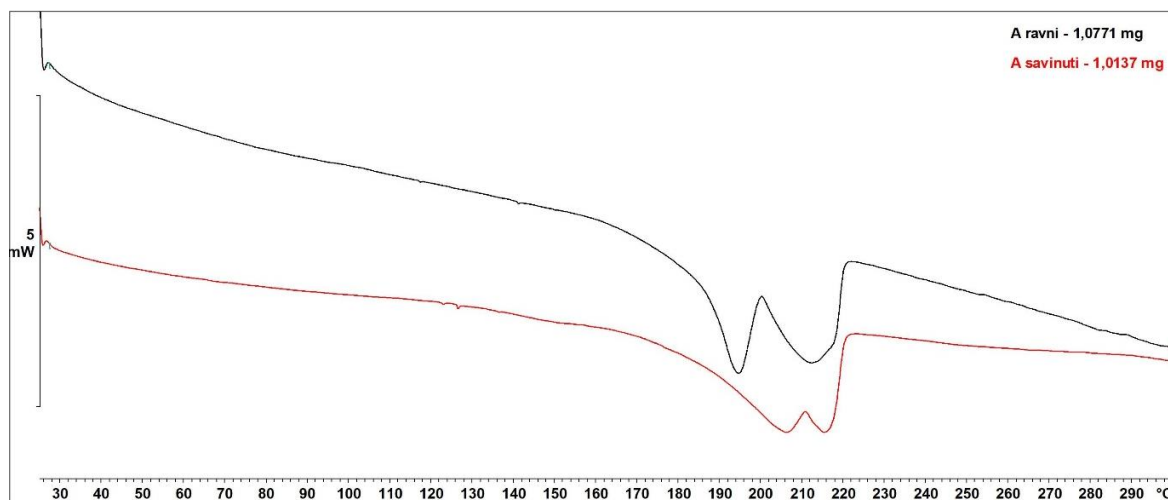
Slika D13. Ramanov spektar ulja.

7.4. Termogravimetrijske krivulje usitnjenih kristala

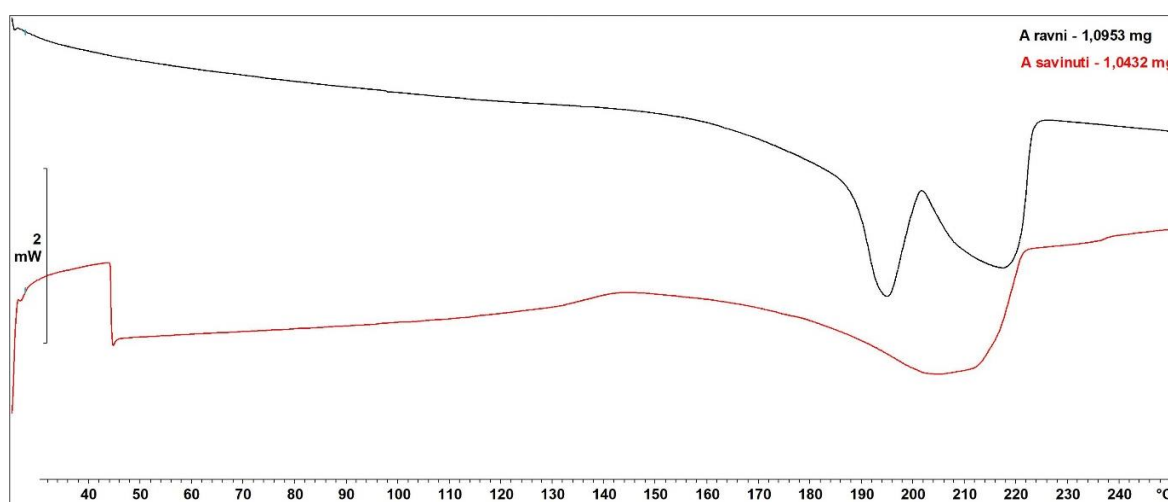
Slika D14. TGA i DTGA krivulje spoja $\text{CdBr}_2(3\text{-Clpy})_2$ (1).

Slika D15. TGA i DTGA krivulje spoja CdI₂(3-Clpy)₂ (2).Slika D16. TGA i DTGA krivulje spoja CdI₂(3-Brpy)₂ (3).

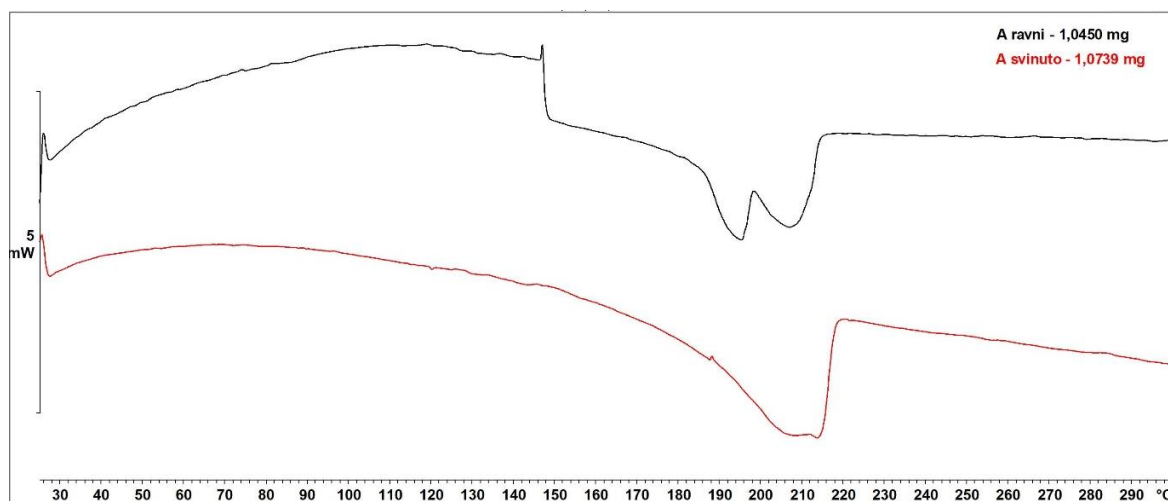
7.5. DSC krivulje ravnih i savnutih kristala



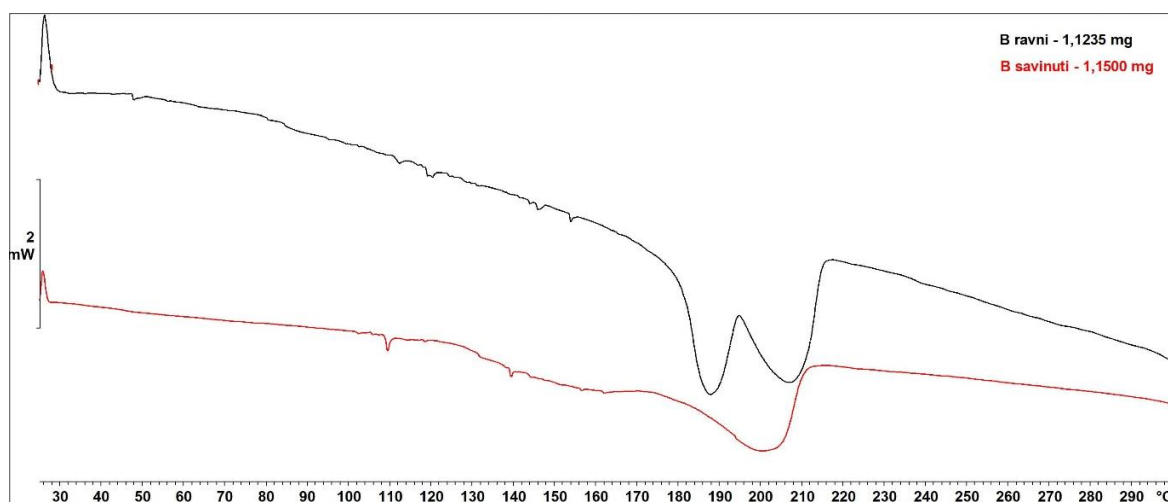
Slika D17. DSC krivulje ravnih(gore) i savnutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**1**) – 1. snimanje.



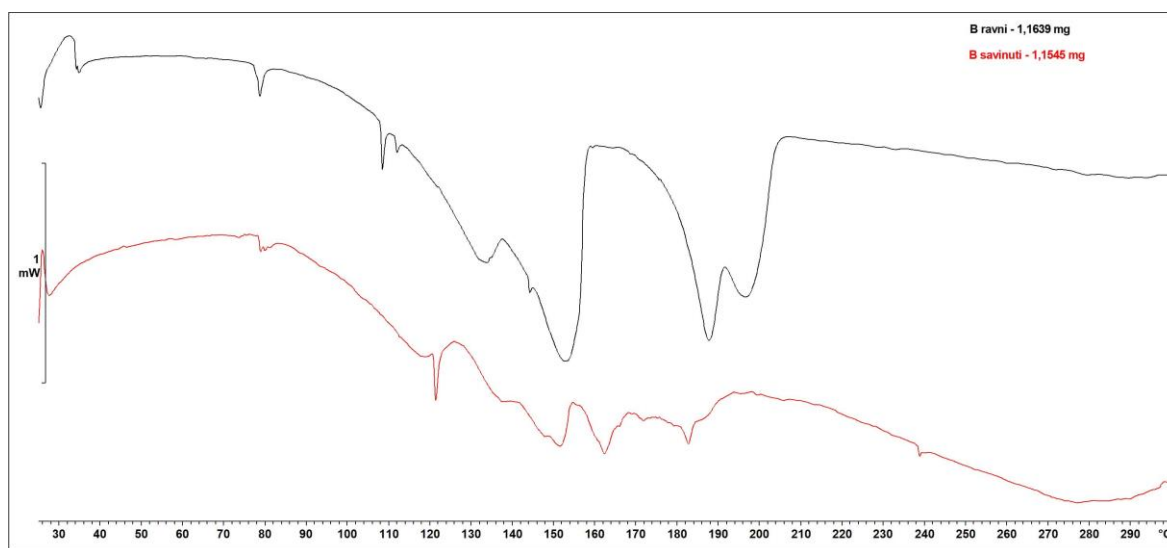
Slika D18. DSC krivulje ravnih (gore) i savnutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (**1**) – 2. snimanje.



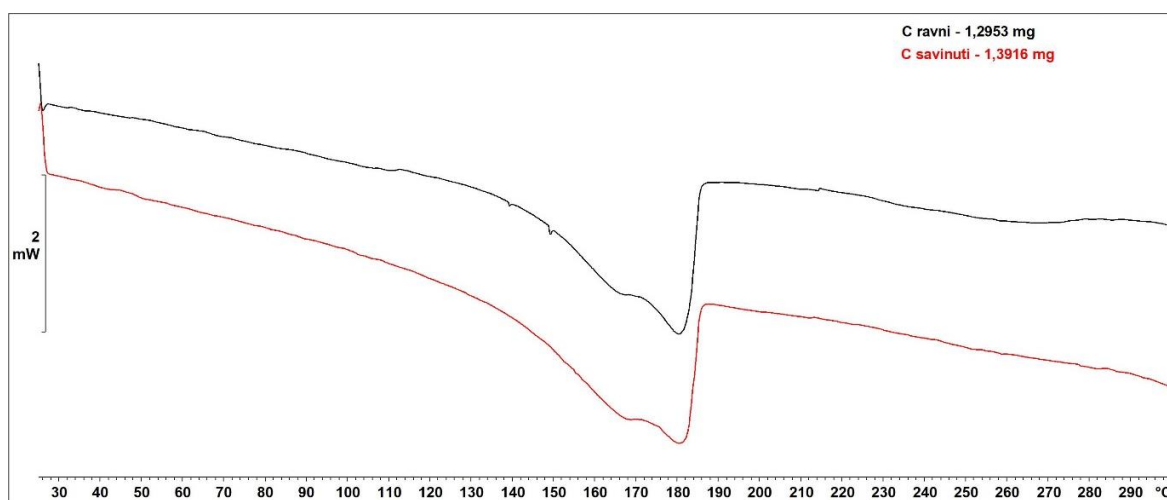
Slika D19. DSC krivulje ravnih (gore) i savinutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdBr}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (1) – 3. snimanje.



Slika D20. DSC krivulje ravnih (gore) i savinutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (2).



Slika D21. DSC krivulje ravnih (gore) i savinutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{Clpz})_2]_n$ (2) – raspadnuti kristali.



Slika D25. DSC krivulje ravnih (gore) i savinutih (dolje) kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{Brpz})_2]_n$ (3).

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Antonia Vardijan

Datum rođenja: 15. siječnja 1996.

Mjesto rođenja: Novo Mesto, Slovenija

Obrazovanje

2002–2010 Osnovna škola Žakanje, Žakanje

2010–2014 Zdravstveno učilište, Zagreb

2016–2020 Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

2020–2022 Diplomski sveučilišni studij Kemije; smjer: istraživački, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb