

# Električna i termička svojstva fleksibilnih kristala koordinacijskih polimera bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom

---

Čolakić, Lea

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:196423>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-17**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Lea Čolakić

**ELEKTRIČNA I TERMIČKA SVOJSTVA  
FLEKSIBILNIH KRISTALA  
KOORDINACIJSKIH POLIMERA  
BAKROVIH(II) HALOGENIDA S  
3-NITROPIRIDINOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom Mateje Pisačić, mag. chem. te u Laboratoriju za funkcionalne materijale, na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Ane Šantić, v. zn. sur.

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); voditeljica projekta: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković.



## Zahvale

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, profesorici Marijani Đaković što me uvela u čarobni svijet kristala. Hvala Vam na ukazanom povjerenju i pruženom strpljenju koji su ostavili veliki dojam na meni. Divim se Vašem entuzijazmu, iskrenoj predanosti i lakoći kojom prenosite znanje i ljubav, ne samo prema kemiji, nego i prema životu općenito. Hvala Vam za sve savjete, smjernice i prijedloge pri pisanju ovog rada, te što ste bili uz mene na cijelom putu, u dobrim i lošim danima. Vaše strpljenje i temeljitost u radu uvijek će me inspirirati i voditi. Hvala što ste bili savršen znanstveni roditelj!*

*Veliko hvala dr. sc. Ani Šantić za trud i beskrajnu strpljivost tijekom upoznavanja s potpunom novom tehnikom karakterizacije kristalnih materijala. Zahvaljujem se na stručnom vodstvu i ustupanju impedancijskog instrumenta. Nadam se da će se ova suradnja nastaviti i dalje!*

*Od srca hvala mojoj dragoj i uvijek nasmijanoj neposrednoj voditeljici Mateji Pisačić! Hvala ti na susretljivosti i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovog, a i svih ostalih radova. Hvala na svim razgovorima, što poslovnim pa tako i privatnim, te na pomoći sa svim mojim poteškoćama u bilo koje doba dana i noći, uživo ili online. Toliko si sa mnom prošla i veselim se što ću sve naučeno moći primjenjivati i dalje u svom radu. Predivna si mlada znanstvenica!*

*Hvala Mladenu, Ozani, Marku i ekipi koja je labos III učinila posebnim mjestom u mom srcu, te što mi je svatko na svoj način stvorio ugodnu radnu okolinu u koju sam se rado (i često) vraćala.*

*Hvala kolegama i svim zaposlenicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju koji su učinili moj boravak na prvom katu posebnim. Velika zahvala bivšim i sadašnjim kolegama iz labosa 108 koji su mi pravili društvo tijekom pauza, kao i profesorima Cinčiću i Stilinoviću koji su mi otvorili nove vidike prema znanstvenom svijetu.*

*Hvala mojim dragim prijateljima, naročito Tei, Dori i najdražem kolegi Vedranu koji su svaki ispit podigli za stepenicu više i napravili još veći izazov, ali ipak ovo studiranje učinili zabavnim, veselim i punim kofeina. Uljepšali ste mi studentske dane zbog kojih je svaka studentska obveza bila lakše podnošljiva.*

*Srdačno hvala Antiša što si moj najveći navijač! Hvala na posebnoj vrsti prijateljstva koje se izrodilo iz razgovora koji su trajali dugo u noć te brojnim trenucima punim smijeha i pozitivne. Hvala ti na ljubavi koju si mi dao, čak i kada ti ju ja nisam znala uzvratiti... Hvala ti što si uvijek stajao uz mene kada je bilo teško i što mi nisi dao da odustanem od svojih snova!*

*Hvala mom Svenu na beskonačno puno smijeha, razgovora i druženja, ali i motivacije te vjere u mene! S tobom nikad nije dosadno!*

*Na kraju, veliko hvala mojim roditeljima, Josipu i Karmen, koji su mi dali mogućnost otići putem znanosti. Hvala za svaki put kada ste moje brige, želje i prohtjeve stavili ispred svojih i neprekidno me poticali da budem bolja, da želim više i da ne odustajem od svojih ciljeva. Mama i tata, sve ovo je moguće zahvaljujući vama!*

*"Doubt kills more dreams than failure ever will!"*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Kristalno inženjerstvo.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Međumolekulske interakcije.....</i>	<i>5</i>
2.1.2. <i>Vodikove veze.....</i>	<i>6</i>
2.1.3. <i>Graph-set notacija .....</i>	<i>9</i>
<b>2.2. Koordinacijski polimeri.....</b>	<b>11</b>
2.2.1. <i>Dimenzionalnost koordinacijskih polimera .....</i>	<i>11</i>
2.2.2. <i>Supramolekulski koordinacijski polimeri.....</i>	<i>13</i>
2.2.3. <i>Primjena koordinacijskih polimera.....</i>	<i>14</i>
<b>2.3. Bakar .....</b>	<b>16</b>
2.3.1. <i>Jahn–Tellerova deformacija.....</i>	<i>16</i>
2.3.2. <i>Bakrovi(II) halogenidi.....</i>	<i>18</i>
<b>2.4. Mehanička svojstva molekulskih krutina .....</b>	<b>20</b>
2.4.1. <i>Mehanički odziv kristala .....</i>	<i>20</i>
2.4.2. <i>Mehanički odziv koordinacijskih polimera .....</i>	<i>27</i>
<b>2.5. Impedancijska spektroskopija .....</b>	<b>33</b>
2.5.1. <i>Impedancijska spektroskopija koordinacijskih polimera .....</i>	<i>35</i>
<b>2.6. Kristalografska baza podataka, CSD.....</b>	<b>38</b>
2.6.1. <i>Pretraga kristalografske baze podataka, Cambridge Structural Database (CSD).....</i>	<i>38</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II).....</b>	<b>40</b>
3.2.1. <i>Priprava praškastih uzoraka spojeva 1 i 2 .....</i>	<i>40</i>
3.2.2. <i>Priprava jediničnih kristala koordinacijskih spojeva 1 i 2 .....</i>	<i>42</i>
<b>3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva .....</b>	<b>46</b>
3.3.1. <i>Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku.....</i>	<i>47</i>
3.3.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>47</i>
3.3.3. <i>Pretražna razlikovna kalorimetrija (DSC).....</i>	<i>47</i>
3.3.4. <i>Mikroskopija s grijaćom pločom (eng. hot-stage microscopy).....</i>	<i>48</i>



3.3.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala pripremljenih spojeva 1 i 2.....	48
3.3.6. Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala .....	49
3.3.7. Ispitivanje električne vodljivosti kristala pripremljenih spojeva 1 i 2.....	51
3.3.8. Impedancijska spektroskopija .....	52
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>53</b>
4.1. Strukturne značajke priređenih koordinacijskih polimera .....	54
4.2. Infracrvena spektroskopija.....	59
4.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku .....	60
4.4. Termička analiza.....	60
4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva.....	63
4.5.1. Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva na mehanički podražaj.....	64
4.5.2. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva na toplinski podražaj .....	68
4.6. Ispitivanje električne provodnosti praškastih uzoraka priređenih spojeva .....	71
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>84</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>87</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>88</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
8.1. Infracrvena spektroskopija .....	xv
8.2. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku .....	xix
8.3. Ispitivanje mehaničke savitljivosti.....	xx
8.4. Razlikovna pretražna kalorimetrija.....	xxviii
8.5. Mikroskopija grijaćom pločom.....	xxxi
8.6. Impedancijska spektroskopija .....	xxxiv
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXVIII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ELEKTRIČNA I TERMIČKA SVOJSTVA FLEKSIBILNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKROVIH(II) HALOGENIDA S 3-NITROPIRIDINOM

Lea Čolakić

U okviru ovog diplomskog rada sintetizirani su koordinacijski polimeri bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom klasičnom otopinskim sintezom i metodom tekućinske difuzije. Priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, metodama termičke analize i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, dok im je molekulska i kristalna struktura otprije poznata. Igličasti kristali priređenih spojeva pokazali su se prilagodljivima na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja uslijed kojeg daju elastičan odziv koji je i kvantificiran. Jediničnim kristalima pripremljenih spojeva dodatno su proučena termička svojstva te fleksibilni odziv na primjenu vanjskog toplinskog podražaja pomoću mikroskopije s grijaćom pločom. Opaženi fleksibilni odzivi korelirani su s jakošću i usmjerenošću međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnim strukturama priređenih spojeva. Uz to, kristalima su proučena i električna svojstva pri različitim temperaturama koristeći impedancijsku spektroskopiju, kao prvi korak u potencijalnoj primjeni ovih fleksibilnih kristalnih materijala.

(127 stranica, 86 slika, 12 tablica, 81 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: 3-nitropiridin, bakar(II), fleksibilni kristali, impedancijska spektroskopija, koordinacijski polimeri, kristalno inženjerstvo, mehanička svojstva

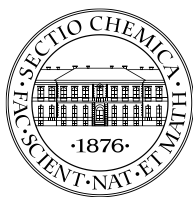
Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković  
Neposredni voditelj: Mateja Pisačić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
  2. doc. dr. sc. Đani Škalamera
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 14. studenog 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF FLEXIBLE COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) HALOGENIDES WITH 3-NITROPIRIDINE

Lea Čolakić

Within the scope of this thesis, coordination polymers of copper(II) halogenides with 3-nitropyridine were prepared via classical solution synthesis and layering technique. The prepared compounds were characterized by infrared spectroscopy, thermal methods and powder X-ray diffraction, while their molecular and crystal structures have already been known. The needle-like crystals of the prepared compounds have proven adaptable to the applied mechanical stimuli, which resulted in elastic responses that have been quantified. Thermal properties of prepared compounds were additionally studied by examining the flexible response to the application of external thermal stimuli using hot-stage microscopy. The observed flexible responses were correlated with the strength and direction of intermolecular interactions achieved in the crystal structures of the prepared compounds. In addition, temperature dependence of electrical properties was analyzed using impedance spectroscopy, as the first step in the potential application of these flexible crystalline materials.

(127 pages, 86 figures, 12 tables, 81 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: 3-nitropyridine, coordination polymers, copper(II), crystal engineering, flexible crystals, impedance spectroscopy, mechanical properties

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor

Assistant mentor: Mateja PISAČIĆ, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
  2. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam: November 14<sup>th</sup>, 2022.



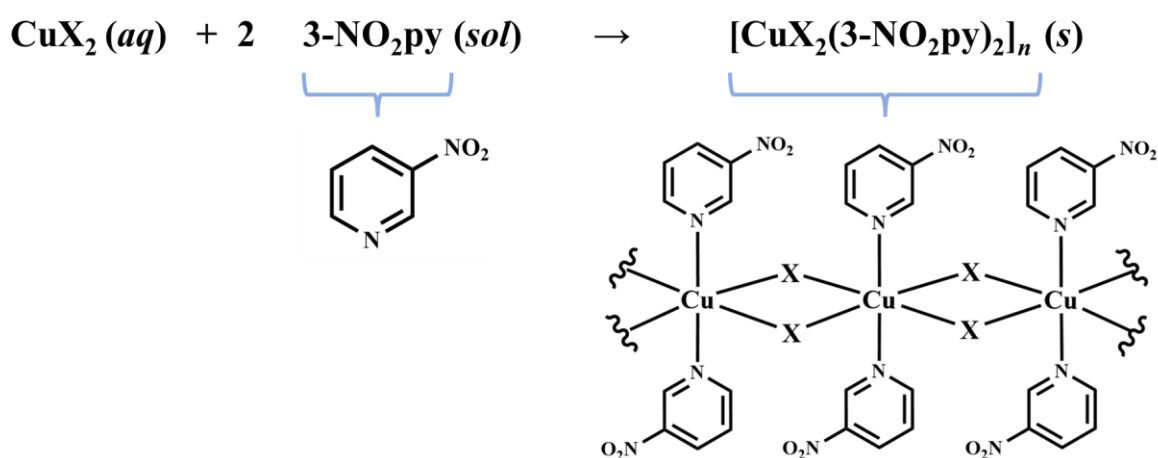
## § 1. UVOD

Kristali su tvari koje se sastoje od atoma, molekula ili iona prostorno raspoređenih u visoko uređenu strukturu, tvoreći kristalnu rešetku koja se periodično prostire u svim smjerovima u prostoru te upravo takva struktura omogućuje brz, kontroliran i efikasan prijenos energije.<sup>1</sup> Premda intenzivno istraživani, kristali su često zanemarivani kod dizajna novih, pametnih materijala zbog svoje krhkosti i lomljivosti. Nedavno otkriće molekulskih kristala prilagodljivih na vanjski mehanički podražaj rezultiralo je značajnim pomakom prema razmatranju kristalnih materijala kao potencijalnih kandidata za primjenu u naprednim tehnologijama. No, unatoč velikom interesu znanstvene zajednice za ovo novoopisano svojstvo kristala, još uvijek nije jasno koji su strukturni čimbenici odgovorni za adaptivna svojstva molekulskih kristala.<sup>2</sup> Većina ovakvih fleksibilnih kristala su organske prirode, dok su se tek nedavno pojavila i istraživanja metalo–organskih sustava. Kao idealni modeli metalo–organskih sustava koji rezultiraju fleksibilnim kristalima pokazali su se koordinacijski polimeri.

Kristalni jednodimenzijski koordinacijski polimeri kadmija(II),<sup>3–5</sup> bakra(II)<sup>6</sup> i cinka(II)<sup>7</sup> pokazali su se izvrsnim kandidatima za sustavno proučavanje mehaničke fleksibilnosti. Nedavnim istraživanjima uočeno je da kristali jednodimenzijskih kadmijevih(II) polimera s 3-halogenpiridinskim te halogenpirazinskim ligandima pokazuju širok raspon mehaničkih odziva različitih stupnjeva<sup>3</sup> i vrsta (od plastične do elastične savitljivosti).<sup>4,5</sup> Neki od takvih materijala, koji su ujedno i dobri vodiči svjetlosti, upravo su zbog svojih ugodivih svojstava i prilagodbe vanjskim mehaničkim podražajima pokazali izuzetan potencijal za primjenu u proizvodnji optičkih vlakana<sup>8,9</sup>

U okviru ovog istraživanja priređeni su koordinacijski polimeri bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom (slika 1). Ciljani produkti sintetizirani su klasičnom otopinskom sintezom, dok su se kristali zadovoljavajuće kvalitete i morfologije za mehanička ispitivanja priredili tehnikom nadslojavanja iz više mogućih kombinacija otapala. Priređeni spojevi analizirani su se infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Na dobivene jedinične kristale primjenjivana je vanjska mehanička sila pri čemu je određena vrsta mehaničkog odziva koja je dodatno i kvantificirana. Mehanički odziv kristala koreliran je s jakošću i usmjerenošću međumolekulskih interakcija prisutnih u kristalnim pakiranjima, čije su molekulske strukturne

značajke već otprije poznate.<sup>10</sup> Jediničnim kristalima pripremljenih spojeva detaljno su proučena termička svojstva te mehanički odziv na primjenu vanjskog toplinskog podražaja, pomoću mikroskopije s grijaćom pločom. Uz to, istražena su i električna svojstva priređenih koordinacijskih polimera bakra(II) pomoću impedancijske spektroskopije pri sobnoj temperaturi, te pri povišenim temperaturama pri grijanju i hlađenju. Detaljnije proučavanje ovih vrlo poželjnih svojstava prvi je korak ka potencijalnoj primjeni fleksibilnih kristalnih materijala, budući da omogućava bolje razumijevanje mehaničkih odziva kao i molekulskih procesa u makroskopskom kristalu, koji su od presudne važnosti za dizajn pametnih materijala.

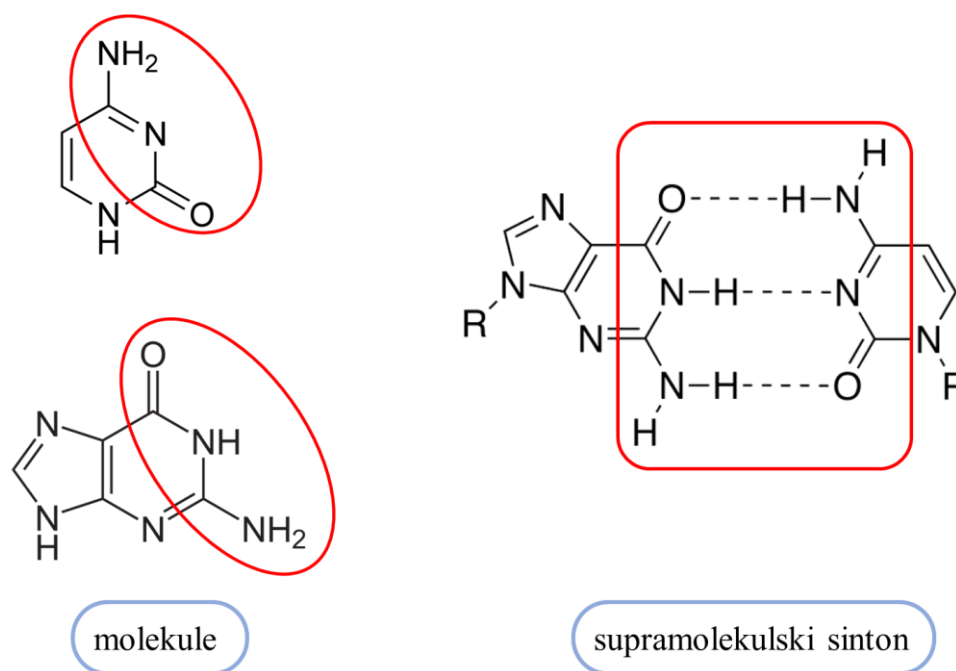


Slika 1. Sinteza polimernih koordinacijskih spojeva  $[\text{CuX}_2(\text{3-NO}_2\text{py})_2]_n$ , X = Cl (**1**), Br (**2**) iz odgovarajućih bakrovih(II) halogenida ( $\text{CuX}_2$ ) i 3-nitropiridina (3- $\text{NO}_2\text{py}$ ).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

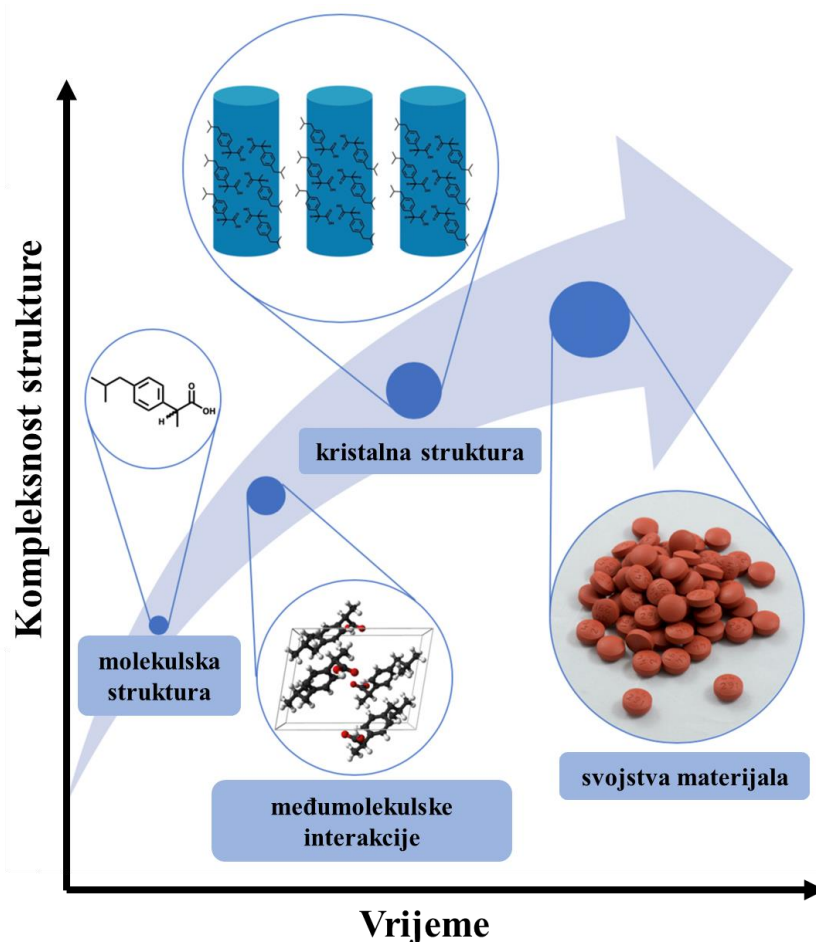
Kristalno inženjerstvo je znanstvena disciplina koja se bavi dizajnom i sintezom kristalnih krutina iz neutralnih ili ionskih građevnih jedinica koristeći međumolekulske interakcije.<sup>11</sup> Glavna strategija temelji se na nekovalentnom povezivanju molekula ili iona u čvrstom stanju u supramolekulske sintone. Supramolekulski sintoni su motivi izgrađeni iz molekulskih ili ionskih građevnih jedinica koje posjeduju funkcionalne skupine između kojih se uspostavljaju međumolekulske interakcije i time gradi supramolekulska struktura (slika 2). Poznavanje robustnosti sintona u različitim molekulskim i supramolekulskim okruženjima izuzetno je važno budući da o tome ovisi mogućnost korištenja odabranog sintona za predviđanje ishoda supramolekulske sinteze.<sup>12,13</sup> Prepoznavanje i razumijevanje supramolekulskih sintona u kristalnom inženjerstvu jednako je važno kao i razumijevanje reakcijskih mehanizama u konvencionalnoj kovalentnoj sintezi.<sup>14</sup>



Slika 2. Prikaz dviju molekula s odabranim funkcijskim skupinama (lijevo) i sintona ostvarenog njihovim povezivanjem (desno). Funkcijske skupine i odgovarajući sinton prikazani su u obilježenoj zoni.



Ukoliko sličnost na molekularnoj razini dovodi do sličnosti u kristalnom pakiranju, u smislu stvaranja odgovarajućih sintona, mogu se predvidjeti načini supramolekulskog povezivanja i za ostale slične molekule.<sup>15</sup> Najčešće, najjače međumolekulske interakcije tvore slojeve u strukturi, dok najslabije interakcije formiraju kliznu ravninu.<sup>16</sup> Supramolekulski sinton u kontekstu kristalne strukture često se tumači i kao motiv ostvaren jednim parom ili više molekula čije funkcijske skupine stvaraju relativno jake međumolekulske interakcije u ranim fazama kristalizacije, te posljedično takav motiv često ostaje očuvan te postaje osnovni strukturni motiv u kristalnoj strukturi.<sup>17-19</sup> Na takav način se postiže jedan od osnovnih ciljeva kristalnog inženjerstva, a to je razumijevanje čimbenika koji utječu na usmjeravanje supramolekulskog povezivanja molekula prema željenom ishodu i omogućavanje kontrole ciljanih svojstava materijala (slika 3).



Slika 3. Dizajniranje kristalnih materijala s ciljanim svojstvima poznavanjem molekulske i kristalne strukture.<sup>20</sup>

### 2.1.1. Međumolekulske interakcije

Interakcije među atomima mogu biti vezne i nevezne prirode. Vezna interakcija među atomima naziva se kemijska veza, a njena duljina i energija mogu dati dobar uvid u stabilnost spojeva, kao i njihovu reaktivnost i ponašanje u određenom mediju. Za prirodu kemijske veze ključna je raspodjela valentnih elektrona u kemijskoj vezi te se upravo zato za opis veznih interakcija koriste modeli kao što su kovalentna, ionska i metalna veza.<sup>21</sup>

S druge strane, kod molekula bitno više dolaze do izražaja nevezne interakcije koje se nerijetko nazivaju i međumolekulskim ili nekovalentnim interakcijama. Općenito, ostvarivanje svake međumolekulske interakcije posljedica je razlike parcijalnih naboja molekulskih vrsta ili njihovih dijelova. Kada bi se sustav pojednostavio tako da parcijalni naboj atoma ovisi samo o samom atomu i o atomima s kojima je on u kovalentnoj vezi, sama se interakcija može prikazati jednostavnim Coulombovim zakonom:<sup>22</sup>

$$F_c = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad [1]$$

pri čemu je  $F_c$  Coulombova sila,  $k$  je Coulombova konstanta,  $q_1$  i  $q_2$  su parcijalni točkasti naboji (kojima su aproksimirani atomi), a  $r$  je udaljenost između točkastih naboja. Jakosti interakcija proporcionalna je s količinom parcijalnog naboja na atomima koji u njoj sudjeluju, a obrnuto proporcionalna s kvadratom udaljenosti. Međumolekulske se interakcije primarno dijele prema njihovoj vrsti i jačini, a njihove energije vezanja kreću se u vrlo širokom rasponu te je često vrlo teško povući granicu u energijama vezanja između pojedinih interakcija.

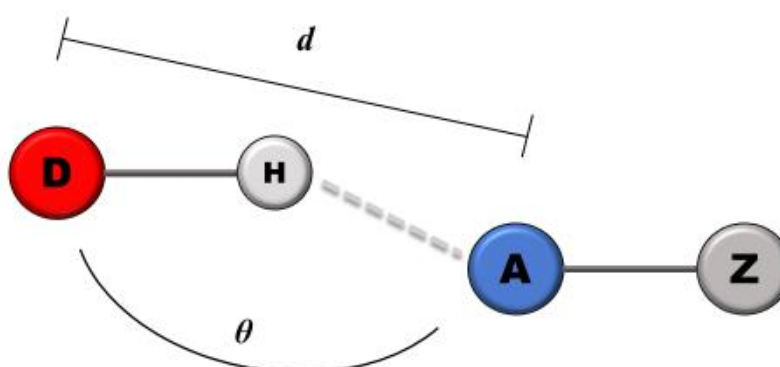
Tablica 1. Međumolekulske interakcije i njihove pripadajuće energije.<sup>23</sup>

Interakcije	Energija interakcije / kJ mol <sup>-1</sup>
ion ⋯ ion	200–300
ion ⋯ dipol	50–200
dipol ⋯ dipol	5–50
vodikove veze	4–120
kation ⋯ π	5–80
π ⋯ π	0–50
van der Waalsove	<5
halogenske veze	5–180

Međumolekulske interakcije mogu se još podijeliti na neusmjeravajuće (izotropne) i usmjeravajuće (anizotropne), a njihov ukupni doprinos važan je za cjelokupnu kristalnu strukturu. Izotropne interakcije su kratkog doseg a općenito su odgovorne za gusto pakiranje molekula unutar kristalnog pakiranja. To su primjerice van der Waalove interakcije, slabe C··C, C··H i H··H interakcije. Anizotropne interakcije su dugog doseg a vrlo često jače od izotropnih. Anizotropne interakcije temelje se na specifičnim elektronskim distribucijama oko atoma koji u njima sudjeluju i važne su u izgradnji supramolekulskih sustava te se stoga često na njima temelje glavne sintetske strategije u kristalnom inženjerstvu. Najpoznatiji primjeri anizotropnih interakcija su vodikova i halogenska veza te  $\pi\cdots\pi$  interakcije.<sup>24</sup>

### 2.1.2. Vodikove veze

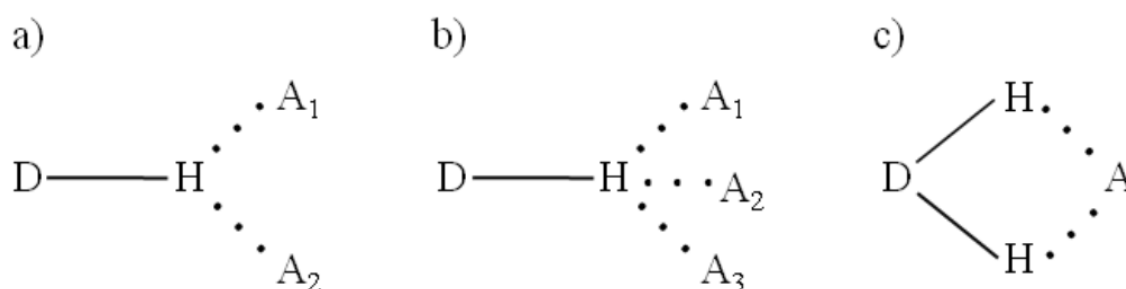
Vodikove veze specifičan su tip međumolekulskih interakcija koje se definiraju kao elektrostatske privlačne interakcije između atoma vodika ili molekuskog fragmenta D–H (pri čemu je D elektronegativniji atom od vodika) neke molekule i elektronegativnog atoma ili iona sa slobodnim elektronskim parom iste ili druge molekule, a za koju postoji dokaz nastanka interakcije.<sup>25</sup> Vodikova veza označava se kao D–H··A–Z gdje tri točke označavaju (vodikovu) vezu, a D–H donore vodikove veze, dok akceptor može biti atom ili zasebni anion. Tipični akseptori vodikove veze su atomi kisika, fluora, klora, sumpora ili dušika te se na njima lokalizira parcijalni negativni naboj dok na atomu vodika nastaje pozitivan parcijalni naboj kao posljedica kovalentne veze s atomom donora (slika 4). Geometrija vodikove veze opisuje se udaljenostima ( $d$ ), između donora i akceptora  $d(D-A)$  te između atoma vodika i akceptora  $d(H-A)$  i kutom vodikove veze ( $\theta$ ).



Slika 4. Opća shema vodikove veze.

Duljina vodikove veze definira se kao udaljenost između atoma donora i akceptora te je ta udaljenost manja od zbroja van der Waalsovih polumjera pojedinačnih atoma u interakciji. Kod određivanja geometrije vodikove veze važno je voditi računa o metodi kojom je određena struktura budući da rendgenskom difrakcijom koja je najčešća metoda određivanja molekulske i kristalne strukture nije moguće odrediti točan položaj atoma vodika s obzirom da se maksimum elektronske gustoće ne nalazi na jezgri atoma vodika već je pomaknut prema donorskom atomu s kojim je vodik u kovalentnoj vezi. Kut vodikove veze jest kut između atoma D, H i A. Iako kut vodikove veze teži k linearnosti, često odstupa od  $180^\circ$ . On ovisi o samoj prirodi atoma donora i akceptora, njihovoj dostupnosti za ostvarivanje veze, tj. steričkim smetnjama u sustavu, te o omjeru broja donora i akceptora u molekulskim sustavima. Dokazi postojanja vodikove veze mogu biti eksperimentalni ili teorijski, u idealnom slučaju kombinacija jednog i drugog.

Sve vodikove veze mogu se podijeliti prema nekoliko kriterija: vrijednosti kuta, jakosti, položaju vodika, konektivnosti, simetriji i topologiji.<sup>26</sup> S obzirom na kemijsku simetriju, vodikove veze mogu biti homonuklearne (ostvaruju se između dva ista atoma,  $X-H\cdots X$ ) ili heteronuklearne (ostvaruju se između dva različita atoma). Prema topologiji mogu biti unutarmolekulske ili međumolekulske dok prema vrijednosti kuta  $\theta$  mogu biti linearne ili nelinearne. S obzirom na položaj atoma vodika razlikujemo simetrične (jednako udaljen od donora i akceptora) i asimetrične (različito udaljen od donora i akceptora). Važna je podjela prema konektivnosti gdje se vodikove veze mogu podijeliti na monofurkirane, bifurkirane i trifurkirane. U tom kontekstu, konektivnost se odnosi na broj akceptorskih atoma s kojima se ostvaruje vodikova veza, međutim moguće je (iako rjeđe) da jedan akceptor istovremeno ostvaruje vodikove vezu s više vodikovih atoma istog donora. Takva vodikova veza naziva se kelatna vodikova veza (slika 5).



Slika 5. Vodikove veze prema konektivnosti: a) bifurkirana vodikova veza, b) trifurkirana vodikova veza, c) kelatna vodikova veza.

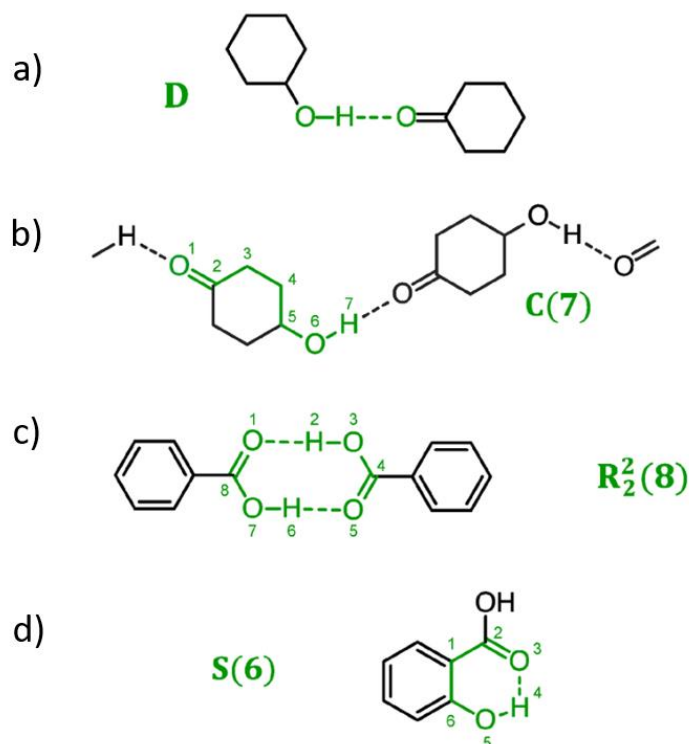
Podjelu prema jakosti vodikove veze uveo je G. A. Jeffrey 1997. godine te je podijelio vodikovu vezu na jaku, umjereno jaku i slabu.<sup>27</sup> Jaka vodikova veza ima raspon energija od 63 do 167 kJ mol<sup>-1</sup>, umjereno jaka raspon od 17 do 63 kJ mol<sup>-1</sup>, a slaba vodikova veza je manja od 17 kJ mol<sup>-1</sup>. Jakost veze također je povezana i s geometrijom vodikove veze. Jake vodikove veze su najčešće homonuklearne, linearne, simetrične i kratke, dok su slabe vodikove veze heteronuklearne, nelinearne, asimetrične i duge.<sup>26</sup> Svojstva i vrste vodikovih veza prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Vrste vodikovih veza i njihova svojstva.<sup>27</sup>

Karakteristike	Jaka	Umjereno jaka	Slaba
<b>D—H···A</b>	pretežno kovalentna	pretežno elektrostatska	elektrostatska/ disperzna
<b>Energija veze / kJ mol<sup>-1</sup></b>	63–167	17–63	<17
<b>Duljina veze / Å</b>	2,2–2,5 D—H ≈ H···A	2,5–3,2 D—H < H···A	>3,2 D—H ≪ H···A
<b>Kut veze / °</b>	170–180	>130	>90
<b>Primjeri</b>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , HF [F···H···F] <sup>-</sup>	O—H···O=C, O—H···O—H	D—H···π, C—H···O, C—H···π

### 2.1.3. Graph-set notacija

Vodikova veza najviše je istražena od svih međumolekulskih interakcija i do danas se smatra najvažnijom međumolekulskom interakcijom budući da je vrlo česta u različitim sustavima, od vode sve do zahtjevnih bioloških sustava.<sup>21</sup> S obzirom na njezinu varijabilnost u geometrijskim parametrima postoji velik broj različitih vodikovih veza. Pri opisivanju važan je utjecaj kooperativnosti budući da nastajanje jedne vodikove veze dovodi do polarizacije susjednih molekula i time stimulira nastajanje sljedeće vodikove veze što rezultira stvaranjem mreža vodikovih veza različitih dimenzionalnosti. Stoga se nametnula potreba za univerzalnom shemom ili jednostavnim označavanjima kako bi se opisale vodikove veze u različitim strukturama. Motiv vodikove veze opisali su Etter i suradnici<sup>28,29</sup> pomoću tzv. *graph-set* metode (engl. *Graph-set method*). Metoda se temelji na tome da se motiv vodikove veze opiše izrazom  $G_d^a(r)$  gdje  $G$  predstavlja vrstu vodikove veze;  $S$  (engl. *self*) je intramolekulska vodikova veza,  $C$  (engl. *chain*) je beskonačni lanac vodikovih veza,  $R$  (engl. *ring*) je prsten vodikovih veza, dok  $D$  (engl. *discrete*) predstavlja dimer ili bilo koji konačni slijed vodikovih veza. Oznaka  $a$  predstavlja broj akceptora vodikove veze, oznaka  $d$  broj donora vodikove veze, dok  $r$  predstavlja broj atoma u motivu. Ukoliko je broj akceptora ( $a$ ) i donora ( $d$ ) vodikove veze jednak jedan, te se oznake ne bilježe. Također se ne bilježi ukupan broj atoma koji sudjeluju u pojedinom motivu ( $r$ ) za slučajeve diskretnih struktura ( $D$ ) sa samo jednom vodikovom vezom (slika 6).



Slika 6. Primjeri *graph-set* notacije za svaku vrstu motiva; a) izolirani dimer, b) lanac, c) prsten, d) unutarmolekulska vodikova veza. Slika preuzeta i prilagođena prema radu M. K.

Corpinot *et al.*, 2019.<sup>30</sup>

Uz predloženu notaciju vodikovih veza, Etter i suradnici predložili su također i empirijska pravila koja mogu biti korisna u predviđanju ostvarivanja vodikovih veza u sustavima s konačnim brojem funkcionalnih skupina. Tri su ključna pravila:<sup>29</sup>

1. Pri ostvarivanju vodikovih veza sudjeluju svi dobri donori i akceptori.
2. Vodikova veza se ostvaruje između najboljeg donora i najboljeg akceptora. Drugi najbolji donor ostvaruje vodikovu vezu sa drugim najboljim donorom i tako dalje.
3. Unutarmolekulska vodikova veza kojom se ostvaruje šesteročlani prsten ima prednost pred međumolekulskim vodikovim vezama.

Etterina pravila do danas su ostala općeprihvaćeni alat u opisivanju vodikovih veza, dok se *graph-set* notacija zadržala kao najjednostavniji i najrašireniji način za opisivanje različitih motiva vodikovih veza, kako u jednostavnim, tako i u složenijim sustavima.

## 2.2. Koordinacijski polimeri

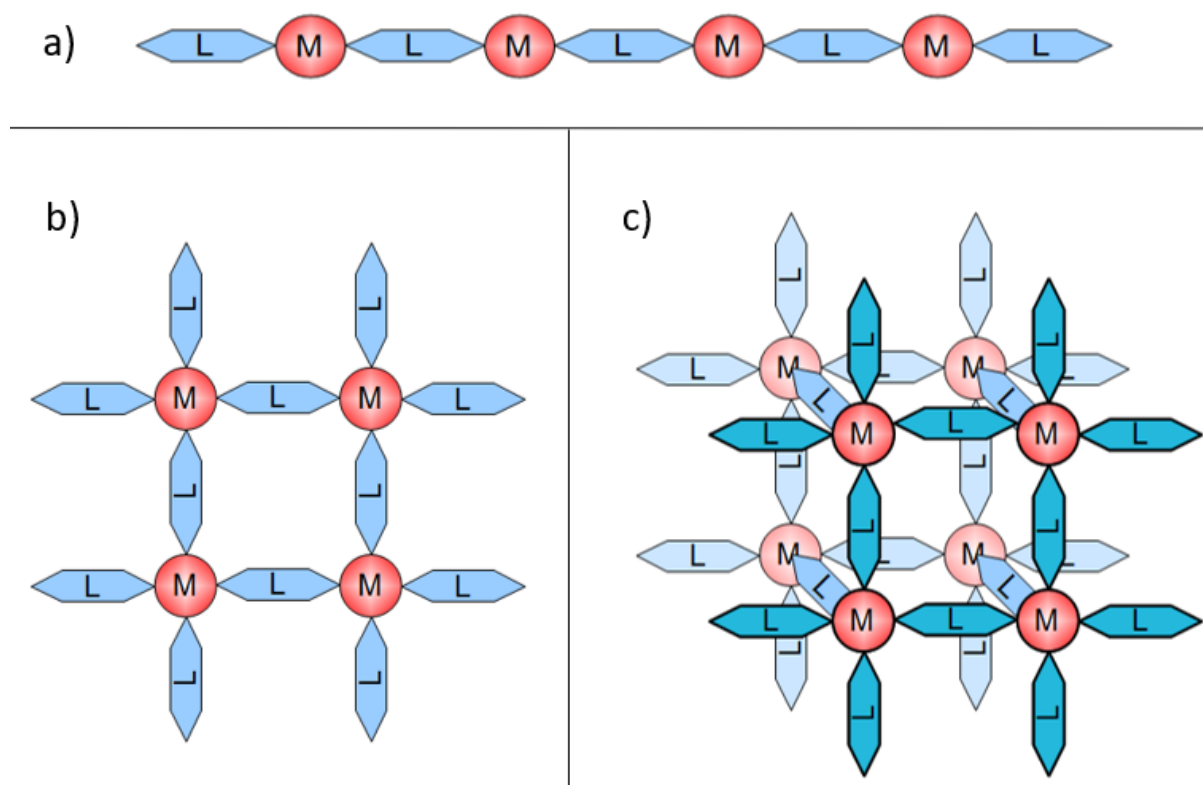
Koordinacijski su polimeri podskupina velike klase spojeva koje nazivamo koordinacijskim spojevima. Glavna značajka koja ih razlikuje od ostatka te klase jest činjenica da se radi o neprekinutom nizu anorganskih ili metalo–organskih polimernih struktura koje sadrže kationske centre metala povezane ligandima.<sup>31</sup> Građevne jedinice (metalni kationi i ligandi) unutar polimerne strukture povezane su isključivo koordinacijskim vezama kao posljedica doniranja elektronskog para liganda metalnom centru te se takva veza u konačnici ne razlikuje od klasične kovalentne veze.<sup>23</sup> U takvim je sustavima važno definirati koordinacijski broj kationa, odnosno broj veza koje su nastale kompleksiranjem metalnog iona. Taj broj ujedno opisuje broj donorskih atoma koji okružuju metalni kation, a on ovisi o veličini metalnog iona, njegovom naboju i elektronskoj konfiguraciji, ali i o broju donorskih atoma na odabranom ligandu. Na takav način metalni centar i atomi liganda koji su izravno koordinirani na metalni ion tvore određeni geometrijski lik ili tijelo po kojem takvi spojevi najčešće dobivaju svoj naziv.

### 2.2.1. Dimenzionalnost koordinacijskih polimera

U kontekstu koordinacijskih polimera, strukturu najčešće opisujemo mrežom u kojoj su metalni ioni ili klasteri iona čvorovi, a ligandi spojnice (linkeri) u strukturi. Pri toj klasifikaciji se u obzir ne uzimaju međumolekulske interakcije koje zasigurno postoje u strukturi polimera, poput vodikovih i halogenskih veza te van der Waalsovih interakcija, već se za podjelu prema dimenzionalnosti uzimaju samo koordinacijske veze koje se ostvaruju između metalnih iona i liganada.<sup>31</sup>

Jedan način za dobivanje višedimenzijskih koordinacijskih polimera je korištenje liganada koji imaju dva ili više donorskih mjesta. Ovisno o broju donorskih mjesta te načinu povezivanja, struktura se može definirati kao jednodimenzijska, dvodimenzijska ili trodimenzijska. Jednodimenzijske strukture (1D) protežu se u liniji i tvore lance, dvodimenzijske (2D) u ravnini i tvore slojeve, a trodimenzijske (3D) se protežu u prostoru i tvore mreže (slika 7).





Slika 7. Prikaz klasifikacije polimera prema dimenzionalnosti; a) jednodimenzijski, b) dvodimenzijski, c) trodimenzijski.

Trodimenzijske mreže pružaju najviše mogućnosti za dizajniranje struktura različitih svojstava pa, između ostalog, omogućavaju dobivanje struktura specifičnih kemijskih i fizikalnih svojstava. Najčešće korišteni metalni centri između organskih liganada su prijelazni metali prvog i drugog prijelaznog niza zbog njihove često predvidljive geometrije, a organski ligandi s različitim funkcionalnim skupinama koriste se da povežu metalne ione na dobro definiran način.

### 2.2.2. *Supramolekulski koordinacijski polimeri*

Uz uobičajeno povezivanje polimernih jedinica kovalentnim vezama u višedimenzijske strukture, polimerne se jedinice još mogu međusobno povezivati međumolekulskim interakcijama. Ukoliko polimerne vrste nastaju povezivanjem jednodimenzijskih ili dvodimenzijskih jedinki supramolekulskim interakcijama, takve polimerne vrste nazivamo supramolekulskim koordinacijskim polimerima. Kod takvih spojeva posebno su značajne supramolekulske interakcije veće energije i prostorne usmjerenosti kao što su vodikove, halogenske i dipolne interakcije. Kod koordinacijskih polimera, koordinacijske (kovalentne) veze su najjače veze unutar strukture, dok slabije, međumolekulske interakcije imaju bitno manju ulogu i ne odlučuju o dimenzionalnosti koordinacijskog polimera.

Dakle, prilikom definiranja dimenzionalnosti koordinacijskih polimera potrebno je izdvojiti samo koordinacijske veze iz kojih proizlazi povezanost monomernih jedinki koje tvore koordinacijski polimer. Na primjer, ukoliko se jednodimenzijski polimer povezuje halogenskim vezama u dvodimenzijske slojeve, takva struktura iako se ubraja u skupinu supramolekulskih polimera, nije dvodimenzijski polimer, već jednodimenzijski polimer povezan halogenskim vezama.<sup>23</sup>

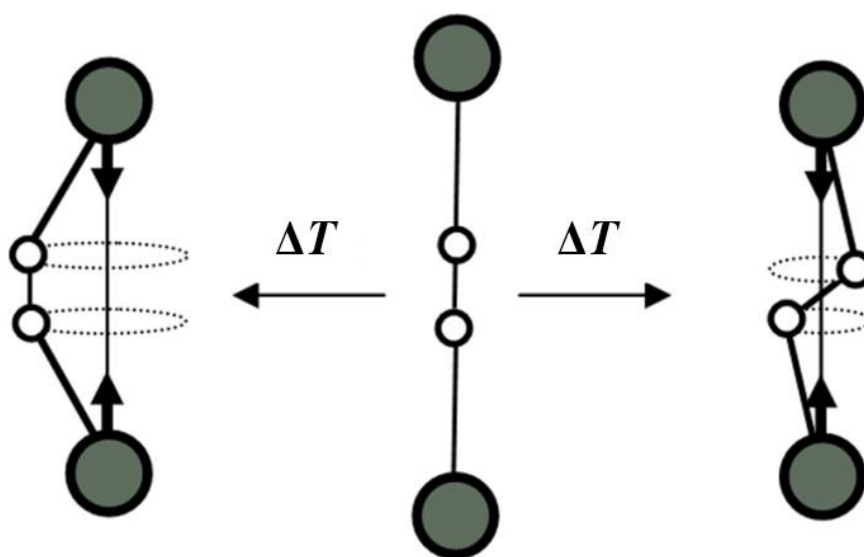
### 2.2.3. Primjena koordinacijskih polimera

Pomnim odabirom metalnih iona i liganada prilikom dizajna koordinacijskih polimera moguće je kontrolirati jakost koordinacijske veze u strukturi i time posljedično kontrolirati robustnost strukture čime je moguće postići različita poželjna svojstva kao što su specifična električna ili magnetska svojstva.

Jedno od glavnih primjera primjene koordinacijskih polimera je u heterogenoj katalizi. Upravo zbog svoje poroznosti, koja omogućuje reverzibilno prenošenje tvari kroz strukturu preko pora na površini, koordinacijski su polimeri učinkoviti heterogeni katalizatori i dobri adsorbensi tvari. Pore u strukturama koordinacijskih polimera tijekom pripreve se ispune određenim molekulama (najčešće molekulama otapala) koje se uklanjaju iz pora kako bi se mogle vezati (adsorbirati) molekule od interesa i na takav način biti katalizatori u reakcijama. Prilikom odabira koordinacijskog polimera i tvari koja se želi adsorbirati na njegovu površinu bitno je da tvar koja ulazi u poru ne stvara kovalentne veze u strukturi koordinacijskog polimera ili jako međumolekulske interakcije, već da je povezana samo slabijim međumolekulskim interakcijama.<sup>32</sup> Pojam „poroznost“ koordinacijskih polimera označava trajnu poroznost, odnosno poroznost u kojoj se zadržavaju strukturne karakteristike polimera prilikom adsorpcije i desorpcije molekula gosta.<sup>33</sup> Postoje dvije glavne podjele pora kod trajne poroznosti koordinacijskih polimera. Jedna je podjela temeljena na veličini pora, odnosno promjeru pore u strukturi koordinacijskog polimera. Razlikujemo makropore (>50 nm), semipore (između 2 i 50 nm) i mikropore (<2 nm). Druga podjela trajnu poroznost dijeli na fleksibilnu i rigidnu. Fleksibilna poroznost tijekom desorpcije omogućava male strukturne promjene koordinacijskog polimera, no bez gubitka poroznosti, dok kod rigidne poroznosti ne dolazi do nikakvih strukturnih promjena tijekom desorpcije molekule gosta. Zbog svoje porozne strukture i velikog broja pora ova klasa spojeva posljedično ima i veliku specifičnu površinu koja ih čini vrlo učinkovitim adsorbensima.

Koordinacijski polimeri, kao i metalo-organske mreže, često pokazuju i svojstva luminescencije (koja potječe od metalnog centra), emisije zračenja na ligandu ili scintilacije (stvaranje fotona vidljive svjetlosti pod utjecajem ionizirajućeg zračenja). Pore u ovim sustavima su najčešće ispunjene molekulama koje se nalaze u neposrednoj blizini luminescentnih centara, stoga se očekuje da će ti gosti utjecati na svojstva emisije, što će dovesti do promjene valnih duljina, intenziteta ili čak može doći do nastajanja pobuđenih mreža koje su izgrađene od monomernih jedinki u pobuđenom i osnovnom stanju.

Većina krutih tvari širi se zagrijavanjem, međutim neki koordinacijski polimeri pokazali su se kao materijali s negativnom toplinskom ekspanzijom zbog čega pokazuju potencijalnu primjeru u termičkim uređajima. Na primjeru cinkovih(II) i kadmijevih(II) koordinacijskih polimera premoštenih cijanidnim anionima pokazano je da imaju negativni linearni koeficijent toplinske ekspanzije u temperaturnom rasponu od 150 do 375 K. Uočeni negativni linearni koeficijent toplinske ekspanzije pripisuje se dvama različitim modovima poprečnog kretanja linearnog cijanidnog mosta, koji zagrijavanjem približava dva susjedna metalna centra i posljedično smanjuje ukupni volumen uzorka zagrijavanjem (slika 8).<sup>23</sup>



Slika 8. Poprečno gibanje linearnog cijanidnog mosta u koordinacijskim polimerima  $M(CN)_2$ ,  $M = Zn, Cd$ . Slika preuzeta i prilagođena prema radu G. R. Desiraju *et al.*, 2011.<sup>23</sup>

Magnetizam je pak svojstvo molekule koje ovisi o jakim interakcijama u sve tri dimenzije u prostoru. Za razliku od međumolekulskih interakcija, jake koordinacijske veze imaju više utjecaja na magnetičnost te se upravo zbog toga istražuju koordinacijski polimeri s metalnim centrom koji ima nesparene  $d$  i  $f$  elektrone. Magnetska svojstva koordinacijskih polimera dijele se s obzirom na to sadrži li koordinacijski polimer niskospinsko ili visokospinsko stanje metalnog centra, na temelju kojih može doći do spinskog prijelaza (SCO – *spin crossover*). Ovi fenomeni uključuju pobuđivanje elektrona putem vanjskog podražaja i vrlo su važni u pohranjivanju podataka, čipovima i elektronici.<sup>23</sup>

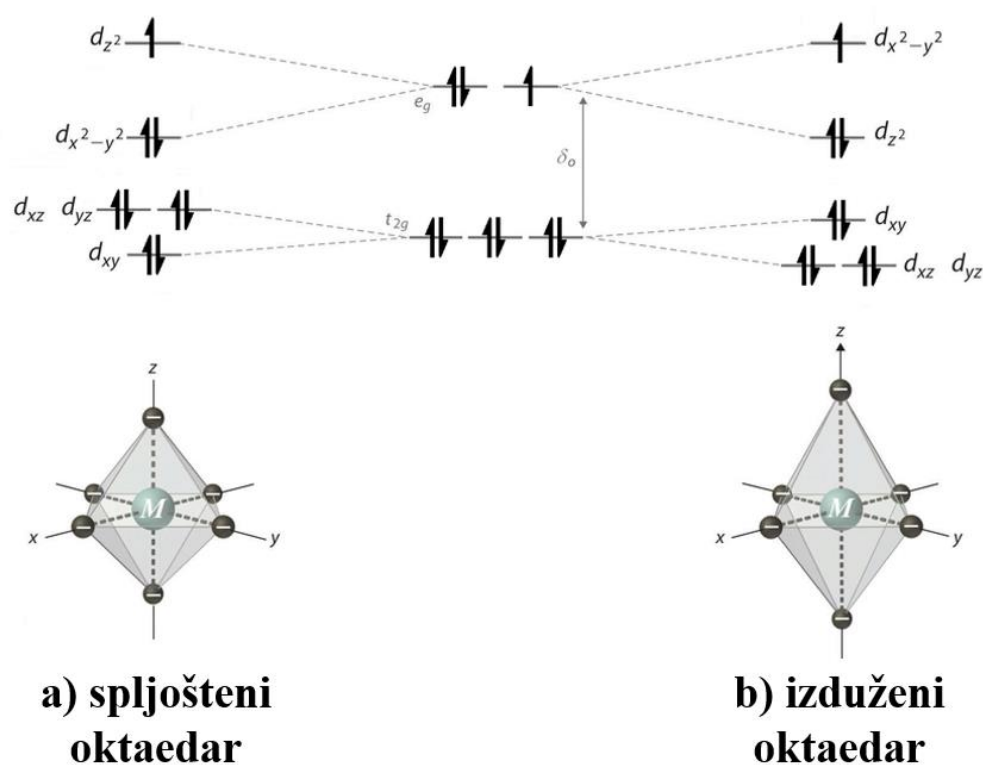
### 2.3. Bakar

Bakar je kemijski element 11. skupine u periodnom sustavu elemenata i nosi simbol Cu (lat. *cuprum*). Bakar je najmanje reaktivan metal prve prijelazne serije, koji se zbog svog pozitivnog redoks potencijala ( $E^\circ = +0,34$  V) ne otapa u razrijeđenim kiselinama. U odsutnosti zraka ne reagira s neoksidirajućim kiselinama, odnosno s kiselinama poput fosforne, oksalne, klorovodične ili bromovodične kiseline, međutim reagira s dušičnom kiselinom i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom. Bakar se u prirodi javlja u oksidacijskim stanjima od +I do +IV te je jedini element prve prijelazne serije metala *d*-bloka kojemu je oksidacijsko stanje +I stabilno. Rijetko se pojavljuje u stanjima +III ili +IV, a najčešće i najstabilnije mu je stanje +II koje radi komplekse u otopinama s različitim ligandima. U vodenim otopinama stabilan je samo kao dvovalentni ion u obliku heksaakvabakrovog(II) kompleksa,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , dok  $\text{Cu}^+$  ioni u otopini odmah disproporcioniraju na elementarni bakar i bakrov(II) ion.<sup>34</sup>

#### 2.3.1. Jahn–Tellerova deformacija

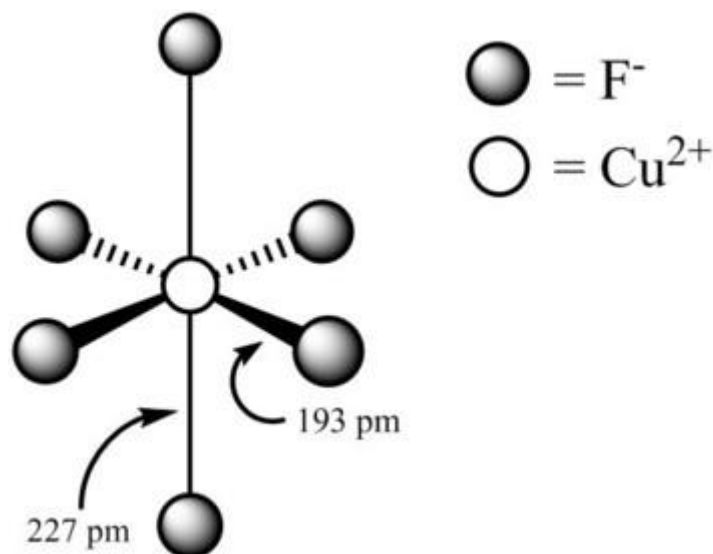
U kompleksima s bakrovim(II) ionima najčešći koordinacijski broj bakrovog iona je šest, odnosno radi se o oktaedarskom razmještaju donorskih atoma oko metalnog centra. Elektronska konfiguracija bakrovih(II) iona je  $d^9$  te je jedan od najčešće promatranih efekata u kemiji bakra pojava Jahn–Tellerovog efekta.

Jahn–Tellerov efekt, poznat i kao Jahn–Tellerova deformacija, opisuje geometrijsku deformaciju molekula i iona koja je povezana s elektronskom konfiguracijom tog iona. Ovaj efekt nazvan je po Hermenu Arthuru Jahnu i Edwardu Telleru koji su dokazali, koristeći teoriju grupa, da orbitalno degenerirane molekule ne mogu biti stabilne.<sup>35</sup> Za zadani oktaedarski kompleks, pet *d* atomskih orbitala daju dva degenerirana seta molekulskih orbitala,  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) i  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). Kada molekula posjeduje degenerirano osnovno elektronsko stanje, ona će se deformirati kako bi uklonila degeneraciju i ostvarila sustav niže energije (i posljedično niže simetrije). Posljedično, oktaedarski kompleks će ili produžiti ili skratiti veze duž smjera *z* osi. Ukoliko se više elektrona nalazi u  $d_{z^2}$  orbitali odbijanje elektrona liganda i metalnog centra bit će veće duž *z* osi i  $d_{z^2}$  orbitala će biti niže energije. Koordinacijski poliedar se tada naziva izduženi oktaedar. Međutim, ukoliko se više elektrona nalazi u  $d_{x^2-y^2}$  orbitali, tada će odbijanje elektrona liganada i metalnog centra biti veće duž *xy* ravnine jer je ta orbitala niže energije te se nastali koordinacijski poliedar naziva spljošteni oktaedar (slika 9).



Slika 9. Jahn–Tellerova deformacija koja rezultira geometrijom: a) spljoštenog i b) izduženog oktaedra. Slika preuzeta i prilagođena prema radu A. B. Christian, 2017.<sup>36</sup>

Jahn–Tellerov efekt može se promatrati korištenjem raznih spektroskopskih tehnika. Korištenjem UV-VIS apsorpcijske spektroskopije, deformacije uzrokuju cijepanje vrpci u spektru zbog smanjenja simetrije iz  $O_h$  do  $D_{4h}$ . Sličan se fenomen može vidjeti s IR i Ramanovom vibracijskom spektroskopijom. Broj modova vibracija za molekulu može se izračunati korištenjem pravila  $3n-6$  (ili  $3n-5$  za linearnu geometriju). Ako je molekula simetrije  $O_h$ , imat će manje vrpci od one u kojoj se očituje Jahn–Tellerov efekt sa  $D_{4h}$  simetrijom. Stoga se Jahn–Tellerov efekt može promatrati pomoću IR ili Ramanove spektroskopije. Deformacija izduženog oktaedra može se naći u velikom broju kompleksa koji sadrže kao metalni centar bakrov(II) ion, a najviše su istraženi u bakrovim(II) halogenidima (slika 10).<sup>37</sup>



Slika 10. Duljina veza u oktaedarskom kompleksu bakrova(II) fluorida. Slika preuzeta i prilagođena prema radu C. Billy *et al.*, 1957.<sup>38</sup>

Bakar(II) zbog Jahn–Tellerovog efekta, koji za posljedicu ima razliku u duljini veza u metalnom kompleksu pri čemu nastaju kompleksi različite geometrije, rezultira različitom bojom kompleksa. Tako anion  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  može poprimati boje od narančaste do žute ovisno o korištenom protuionu. Gotovo svi kompleksi bakra(II) su plavi ili zeleni, uzrokovani apsorpcijom svjetlosti od 600 do 900 nm, a izuzetci se pojavljuju isključivo zbog prijenosa naboja što daje crvenu ili smeđu boju.

### 2.3.2. Bakrovi(II) halogenidi

Bakrovi(II) halogenidi sintetiziraju se iz elementarnog bakra i odgovarajućeg elementarnog halogenida pri povišenoj temperaturi. Tom reakcijom mogu nastati bakrov(II) fluorid, klorid i bromid, dok jodid ne može nastati budući da je jodidni anion reducens u reakciji i reducira bakrov(II) ion do bakrovog(I) iona te stoga struktura bakrovog(II) jodida nije poznata.

Bakrov(II) fluorid je bijela, higroskopna, kristalna krutina koja ima deformiranu strukturu rutila. Kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u kojem je koordinacijski broj bakrova iona šest, a fluoridnog iona tri. U prisustvu vlage na bakrov(II) ion koordiniraju se dvije molekule vode i nastaje plavo obojeni dihidrat. Bakrov(II) klorid je smeđa krutina, čija je struktura temeljena na lančastoj strukturi kadmijevog(II) jodida u kojoj su bakrovi ioni premošteni kloridnim ionima. U ovom spoju, svaki je metalni centar oktaedarske koordinacije koji u prisutnosti vlage u atmosferi na sebe veže dvije molekule vode i postaje paramagnetičan





## 2.4. Mehanička svojstva molekulskih krutina

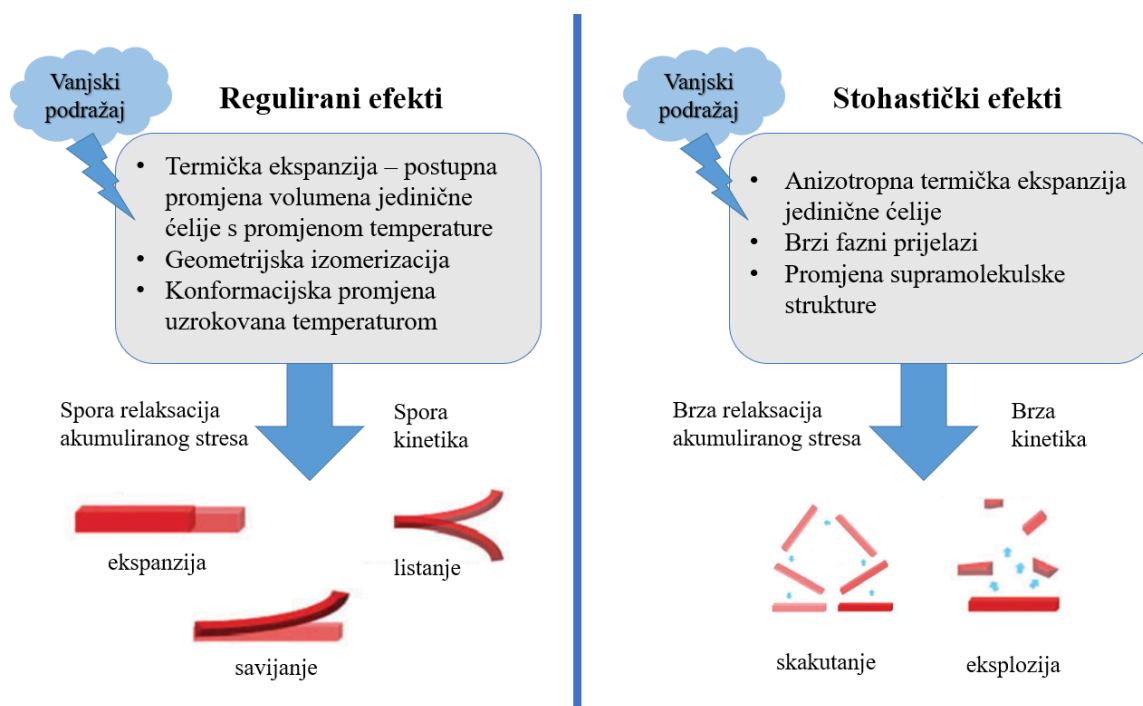
Mehanička svojstva molekulskih kristala odavno su poznata, međutim njihova sustavna istraživanja otežana su zbog uglavnom niskih tališta i mekoće ovakvih tvari. Unatoč toj činjenici ovakvi materijali posjeduju jedinstvena svojstva koja je teško postići u dosada poznatim materijalima poput metala ili keramike te stoga postoji potreba za razumijevanjem svojstava kristala na molekulskoj razini. Dosada je poznato da su mehanička svojstva zasigurno povezana s gibanjem molekula pod utjecajem vanjskog podražaja. Takva svojstva nisu samo važna u karakterizaciji materijala, već su ključna za bilo kakve reakcije u čvrstom stanju jer svaka reakcija podrazumijeva određeno kretanje molekula koje u reakcijama sudjeluju. Isto tako, plastičnost, elastičnost i krutost molekulskih krutina uključuju određeno gibanje molekula te njihovu migraciju unutar kristalne strukture čime takvi mikroskopski efekti uvjetuju makroskopsku promjenu. Molekulski kristali izvrsni su kandidati za istraživanje mehaničkih svojstava budući da dijele svojstava kristala i mekih tvari (gelova, polimera ili biomaterijala) koja je moguće ugoditi malim strukturnim promjenama na molekulskoj razini, što ih čini relevantnim za buduću primjenu u optici, aktuatorima i senzorima.<sup>2</sup>

### 2.4.1. Mehanički odziv kristala

Većina se čvrstih materijala u prirodi nalazi u obliku amorfnih ili polikristalnih materijala, dok je oblik monokristala, tj. jediničnih kristala rjeđe zastupljen. Međutim, monokristali pokazuju jedinstvena mehanička, optička i električna svojstva kakva je teško ili gotovo nemoguće postići u polikristalnim materijalima, što ih čini nezamjenjivim u tehnološkim primjenama kao što je optika ili moderna elektronika. Ograničavajući faktor u njihovoj širokoj primjeni je prisutnost brojnih nesavršenosti, poput nečistoća, nehomogenosti slojeva i velikog broja kristalnih defekata zbog čega su savršeni monokristali izuzetno rijetki u prirodi, pa čak ih je i teško sintetizirati u laboratorijskim strogo kontroliranim uvjetima. Ipak, važan ograničavajući faktor u primjeni jediničnih kristala je njihova krhkost i lomljivost, zbog čega je otkriće molekulskih kristala prilagodljivih na vanjski podražaj izazvalo veliki interes šire znanstvene zajednice.

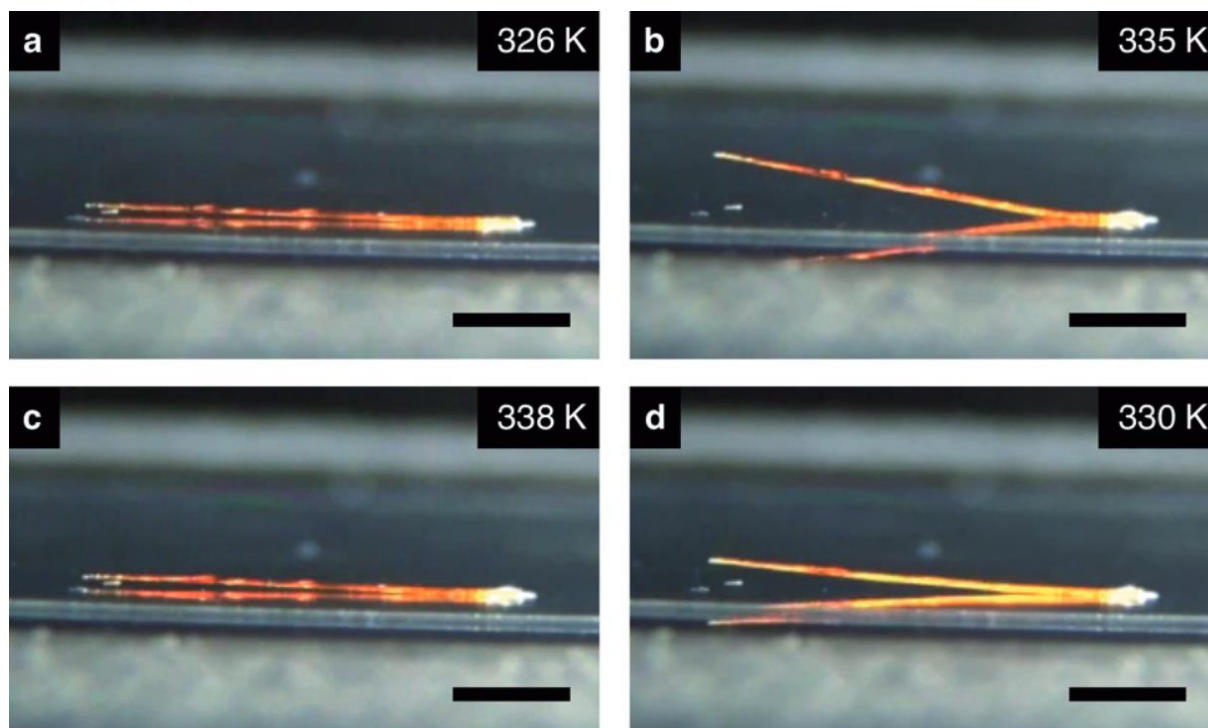
Dinamični kristali klasa su molekulskih kristala koji pokazuju mehanički odziv na primjenu vanjskog podražaja, kao što su svjetlost, toplina ili mehanička sila.<sup>40</sup> Dosadašnja istraživanja pokazala su da se ovakvi efekti događaju puno brže od uobičajenih promjena u molekulskim kristalima poput faznih transformacija te da su uglavnom reda veličine mikro- ili milisekunde.<sup>41</sup> Također je pokazano da se povećanjem veličine kristala povećava i sklonost

raspadanju ili pucanju molekulskih kristala čak i pri neznatnom i kratkom utjecaju vanjskog podražaja. Mehanički efekti na primjenu vanjskog podražaja mogu se podijeliti s obzirom na brzinu kinetike kojom se događaju te se tako općenito podijeliti na dvije vrste, *regulirane* i *stohastičke* efekte (slika 12).<sup>40</sup>



Slika 12. Regulirani i stohastički efekti koji utječu na opaženi mehanički odziv molekulskih kristala. Slika preuzeta i prilagođena prema radu P. Commins *et al.*, 2016.<sup>40</sup>

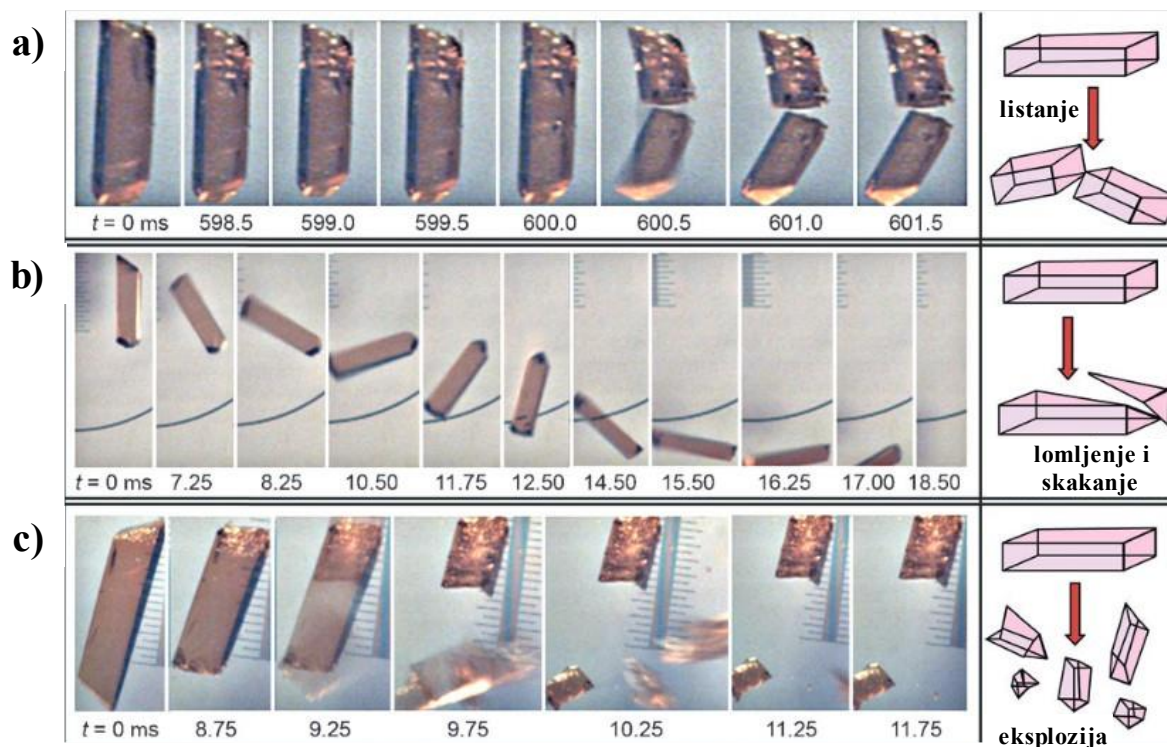
Ukoliko su prisutni samo regulirani efekti, mehanička transformacija je relativno spora, a događa se neposredno nakon ili istodobno s primijenjenim podražajem. Ovakva polagana relaksacija daje dovoljno vremena za pretvorbu energije vanjskog podražaja u mehaničku energiju molekulskog kristala čime se ne narušava integritet kristala i posljedično osigurava mogućnost reverzibilnosti većine ovakvih procesa. Također, u deformiranom kristalu se ne opaža narušavanje njegove kristalne strukture, odnosno uređenosti dugog doseg. Najčešći regulirani mehanički efekti koji se odvijaju bez raspadanja, opaženi kod molekulskih kristala koji su podvrgnuti vanjskim podražajima (svjetlosnim, toplini ili mehaničkoj sili), su elastično ili plastično savijanje, listanje i ekspanzija kristala. Reverzibilnost ovih procesa ilustrirana je na primjeru kristala cikličkih derivata tetraetilen glikola koji se reverzibilno savija zagrijavanjem i hlađenjem (slika 13).



Slika 13. Reverzibilno savijanje jediničnog kristala pri zagrijavanju (a, b) i hlađenju (c, d).

Traka mjerila: 5,0 mm. Slika preuzeta iz rada T. Shima *et al.*, 2014.<sup>42</sup>

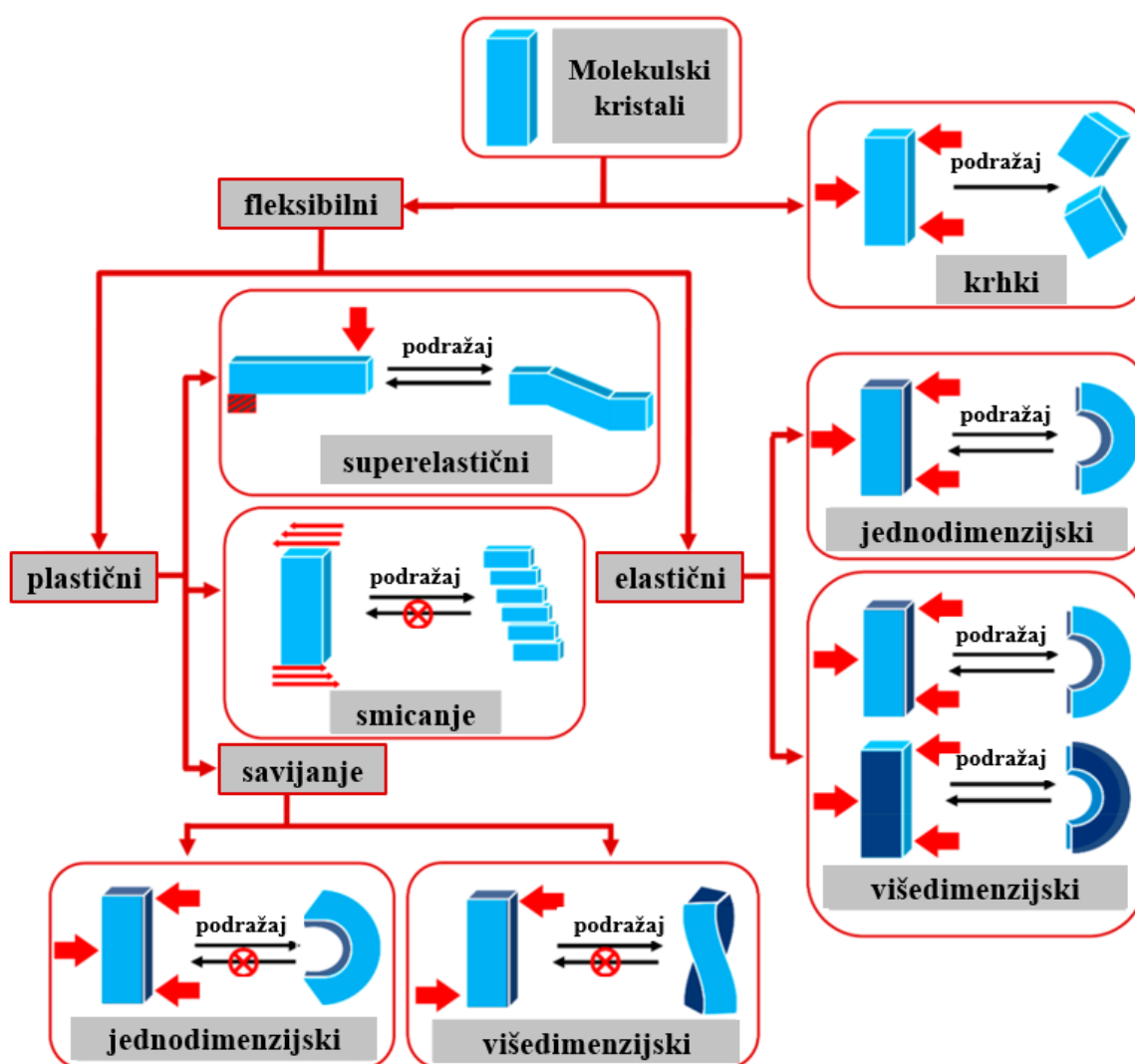
S druge strane, mehanički odzivi kristala određeni stohastičkim faktorima događaju se vrlo brzom kinetikom u kojoj gotovo uvijek dolazi do anizotropne termičke ekspanzije i strukturnih promjena tijekom faznog prijelaza koji pridonose akumulaciji znatne količine naprezanja unutar kristala u kratkom vremenskom intervalu. Relaksacija iz nastalog metastabilnog stanja iznenadna je i nepredvidiva te se često značajnije razvija na kristalnim defektima, koji su uvijek prisutni u neidealnom kristalu. Tijekom brze relaksacije opaža se raspadanje kristala što često potiče stvaranje dodatnih defekata te stvaranje pukotina ili pak oslobađanja akumulirane energije u obliku kinetičke energije koja uzrokuje gibanje kristala. Mehanički odzivi uzorkovani stohastičkim efektima povezani su s izlaganjem kristala zračenju u UV ili vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja ili zagrijavanjem (hlađenjem) kristala. Primjer ovakvog dinamičnog ponašanja molekulskih kristala uzrokovanog stohastičkim faktorima proučeni su na kristalima kompleksa  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  koji podliježe izomerizaciji nitro-skupine u nitrito-skupinu nakon izlaganja kristala UV zračenju (slika 14).<sup>43</sup>



Slika 14. Mehanički odziv kristala kompleksa  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  pod utjecajem UV zračenja: a) listanje kristala na dva dijela, b) lomljenje malog komada kristala i skakanje preostalog komada kristala, c) eksplozija kristala. Slika preuzeta i prilagođena P. Naumov *et al.*, 2013.<sup>43</sup>

Iako regulirani i stohastički efekti često isključuju jedni druge, u nekim je slučajevima kontrolom uvjeta moguće postići da kristal istog spoja pokazuje i regulirane i stohastičke efekte. Primjerice, uslijed brzog i naglog grijanja kristal pokazuje odziv stohastičke prirode kao što je eksplozija, ali na isti kristal može se primijeniti i sporo, lokalizirano grijanje. Takvo grijanje inducira lokalizirani fazni prijelaz u kristalu, dovoljno spor da se kristal može deformirati bez raspada nakon završetka zagrijavanja, odnosno kristal pokazuje odziv regulirane prirode.<sup>44</sup>

Uz podjelu s obzirom na kinetiku, mehanički odziv kristala može se podijeliti i s obzirom na njegov tip mehaničkog odziva koji ovisi o brzini i specifičnoj prirodi primijenjenog podražaja. Većina molekulskih kristala pripada prvom tipu, krkim kristalima, dok je manji udio kristala fleksibilan na primjenu mehaničkog podražaja. Drugi tip može se dodatno podijeliti na kristale koji se mogu plastično ili elastično savijati u jednom ili više smjerova, dok kod plastičnih efekata razlikujemo još i smicanje slojeva.<sup>2</sup> Nedavno je uočena i superelastičnost, te feroelastičnost u organskim kristalima kao primjer reverzibilne plastične deformacije praćene faznom transformacijom pod primijenjenim opterećenjem.<sup>45</sup> Podjela mehaničkih efekata u molekulskim kristalima prikazana je na slici 15.



Slika 15. Različiti tipovi mehaničkog odziva kristala na vanjski mehanički podražaj. Slika prilagođena prema radu S. Saha *et al.*, 2018.<sup>2</sup>

Uz nazive plastični i elastični procesi, često se govori o ireverzibilnim odnosno reverzibilnim procesima. Naime, plastična savitljivost podrazumijeva ireverzibilnu deformaciju kristala, točnije kristal se uslijed primjene mehaničke sile savija i ostaje trajno savijen nakon prestanka primjene mehaničke sile. Na kristalu također dolazi do uočljive promjene kutova između ploha kristala kako bi se zadržao konstantan volumen. S druge strane, elastično savijanje odlikuje relaksacija u prvobitni oblik nakon otklanjanja mehaničke sile. Osim toga, u elastično savijenom kristalu dolazi do produljenja međumolekulskih interakcija u vanjskom luku, dok se one u unutarnjem luku skraćuju. Tijekom elastičnog savijanja događaju se male promjene u kristalnoj strukturi te je pokazano da je kod elastičnih kristala struktura isprepletena brojnim slabim i disperzivnim interakcijama koje omogućuju gotovo potpunu reverzibilnost procesa i vraćanje kristala u prvobitni oblik.<sup>46</sup> Jedina iznimka reverzibilnog procesa koji je ujedno okarakteriziran kao onaj plastične prirode je smicanje slojeva u molekulskim kristalima. U ovakvim kristalima vrlo je važno postojanje slojeva unutar strukture, iako njihova prisutnost nije dovoljan uvjet da bi došlo do smicanja susjednih domena u kristalu. Naime, uz to je nužno da se mehanička sila primjenjuje okomito u odnosu na interakcije koje su prisutne između slojeva kako bi došlo do smicanja.<sup>2</sup>

Svi ovi procesi ovise o molekulskoj i kristalnoj strukturi izučavanih spojeva te je detaljnijim izučavanjem ovih dinamičnih molekulskih kristala izveden skup poveznica određenog mehaničkog odziva sa strukturnim karakteristikama. Skup poveznica strukture s mehaničkim svojstvima prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Povezanost strukturnih karakteristika i svojstava za različite mehaničke odzive organskih molekulskih kristala<sup>2</sup>

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

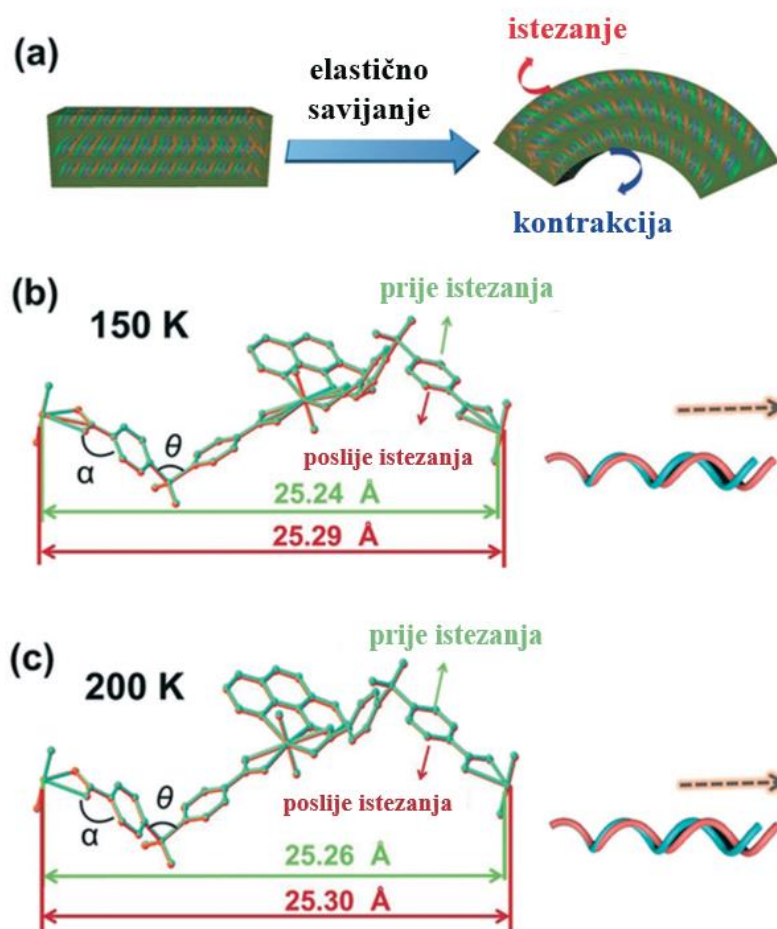
Opisani mehanički efekti koji se uočavaju na makroskopskoj razini posljedica su strukturnih promjena koje se događaju unutar molekulske strukture potaknute vanjskim podražajem. Pošto temeljna pretpostavka leži u tome da postoji veza između strukture i svojstava, kristalno inženjerstvo doživljava svoj procvat jer omogućava razumijevanje i kontrolu čimbenika koji utječu na ostvarivanje ciljanih svojstava materijala, zbog čega je istraživanje ovakvih spojeva svrstano u strategiju tzv. *treću generaciju* kristalnog inženjerstva. Prva generacija kristalnog inženjerstva bavi se razumijevanjem odnosa strukture i svojstava. Druga generacija uključuje projektiranje molekulske strukture za ciljanu kristalnu strukturu, a treća, napredna generacija obuhvaća izravan korak od dizajna molekule do dizajniranih svojstava, na primjer, priprava elastične fleksibilnosti.<sup>2</sup>

#### 2.4.2. Mehanički odziv koordinacijskih polimera

Fenomen savijanja kristala kao odgovor na vanjske mehaničke podražaje najviše je proučavan na organskim spojevima, no istraživanja metalo–organskih sustava, koja su se pojavila tek nedavno, omogućavaju pristup brojnim svojstvima koja često nisu ostvariva u čisto organskim sustavima. Iz perspektive metalo–organskih sustava, koordinacijski polimeri pokazali su se kao izvrsni kandidati u razvoju multifunkcionalnih materijala, što zbog već naširoko istraženih katalitičkih, optičkih, električnih i magnetskih svojstava,<sup>47–50</sup> ali i već pokazanih fleksibilnih odziva na primjenu vanjskih podražaja.<sup>3,7,51–56</sup> Manipulacija međumolekulskim interakcijama i vezama metal–ligand te korištenje principa kristalnog inženjerstva može igrati ključnu ulogu u određivanju makroskopskih svojstava koordinacijskih polimera budući da je teško dizajnirati takve materijale nakon ugradnje metalnih iona u organski sustav. U ovom radu bit će pomnije istražen mehanički odziv koordinacijskih polimera na primjenu toplinskog i mehaničkog podražaja.

Najčešći mehanički efekti potaknuti vanjskim toplinskim podražajem su skakanje, uvijanje i savijanje. Prve kristale koji su prilikom toplinskog podražaja skakali uočili su Gigg i suradnici 1987. godine i prozvali ih termoodskočnim kristalima.<sup>57</sup> Termoodskočni kristali mogu se smatrati posebnom vrstom molekulskih kristala koji pretvaraju toplinsku energiju u nagli impuls zbog akumulacije i brzog oslobađanja nakupljene napetosti. Općenito, ovakva makroskopska promjena je posljedica dinamičnih molekulskih promjena u kristalnoj strukturi tijekom faznog prijelaza te je poznato da se većina primjera povezuje s velikim anizotropnim promjenama u jediničnoj ćeliji.<sup>58</sup> Iako vrlo istražen tema u organskim molekulskim kristalima, do sada su literaturno opisana samo dva primjera kristala koordinacijskih polimera koji daju mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja.<sup>51,54</sup> Prvi primjer je 1D koordinacijski polimer uranija koji sadržava organski lanac s trostrukom spiralom koji su opisali Mei i suradnici.<sup>54</sup> Utvrđeno je da koordinacijski polimer uranija pokazuje elastični odziv na mehaničku silu, ali i makroskopsko skakanje nakon zagrijavanja (slika 16). Kombinacija međusobno stabiliziranih spiralnih lanaca i anizotropnog kristalnog pakiranja omogućuje mehanički odziv pri zagrijavanju. Anizotropno je naprezanje posljedica akumulacije toplinske energije u trostrukim spiralama koja rezultira brzom pretvorbom u kinetičku energiju i skakanjem kristala. Međutim, ovaj učinak kod ovih kristala može biti opažen samo jedanput zbog ireverzibilnog faznog prijelaza.

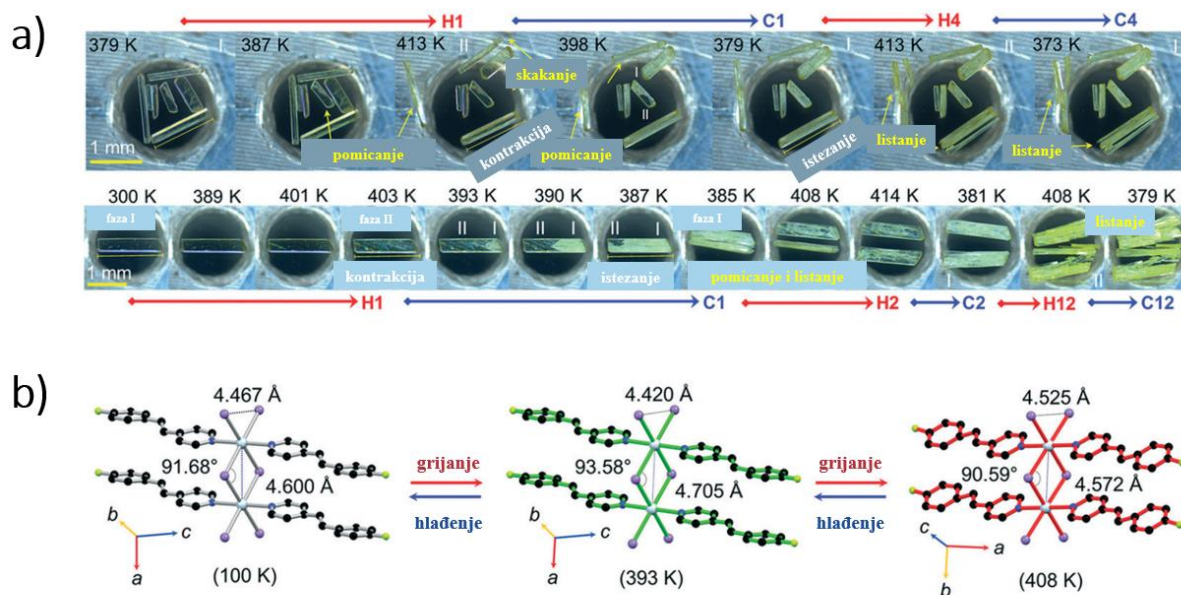




Slika 16. a) Elastično savijanje koordinacijskog polimera uranija te strukturne promjene s različitim parametrima na b) 150 K i c) 200 K. Slika preuzeta i prilagođena iz rada L. Mei *et al.*, 2020.<sup>54</sup>

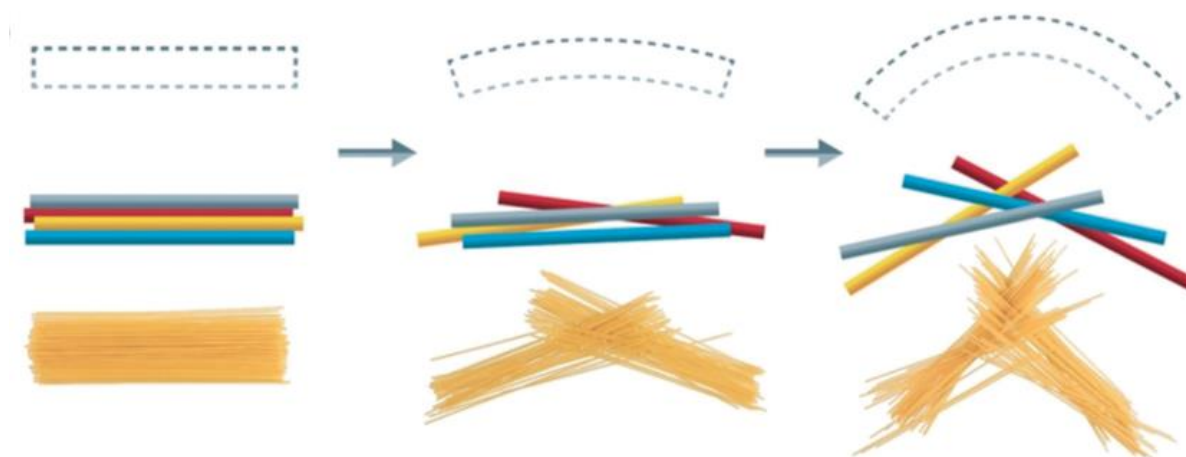
Primjer reverzibilnog termoodskočnog učinka pokazali su Vittal i suradnici na primjeru jednodimenzijskog koordinacijskog polimera olova(II),  $[\text{PbI}_2(4\text{F-spy})_2]$  (4F-spy = 4-fluoro-4'-stirilpiridin).<sup>52</sup> Rutinsko ispitivanje tijekom termogravimetrijske analize ukazalo je na mehanički odziv unutar temperaturnog raspona od 364 K do 423 K, što je potaknulo detaljnija istraživanja. Termoodskočni učinak mogao je ići u više ciklusa te je promatran u eksperimentima razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC), što je dodatno potkrijepljeno promatranjem mikroskopijom s grijaćom pločom. Jedinični kristali pokazali su različite mehaničke odzive poput skakanja, pomicanja, rotiranja i listanja pri zagrijavanju i hlađenju dok su prolazili kroz reverzibilni fazni prijelaz. Zbog reverzibilnih promjena udaljenosti metalnih centara  $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$  u lancima  $\text{Pb}(\mu\text{-I})_2$ ,  $a$  os u fazi I i  $b$  os u fazi II, podliježu kontrakciji zagrijavanjem i istežanju pri hlađenju. Osim izravne vizualizacije, kombinacija različitih

eksperimentalnih tehnika podržala je predloženi mehanizam termoodskočnog odziva (slika 17).



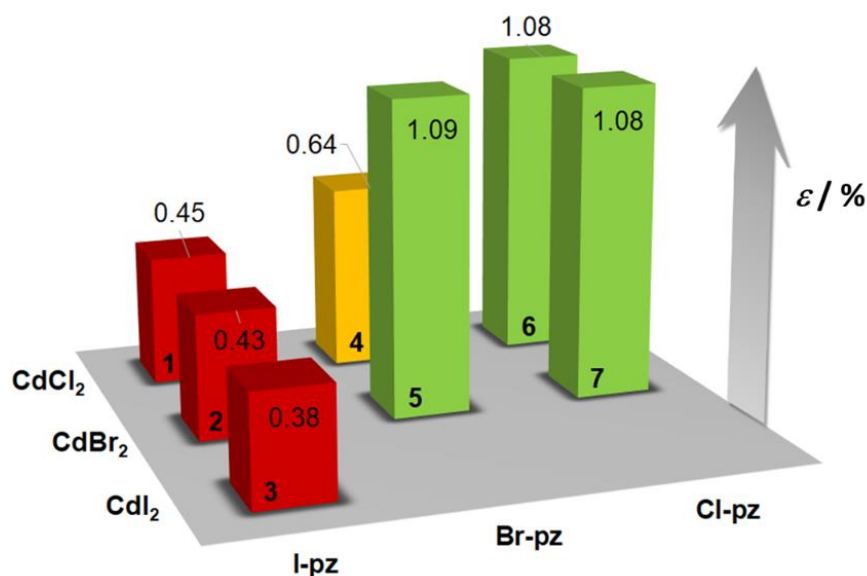
Slika 17. a) Termoodskočni učinci u jediničnim kristalima različitih veličina i cijepanje kristala tijekom ciklusa grijanja i hlađenja, b) predloženi mehanizam termoodskočnog učinka na temelju određene molekulske strukture dviju faza, faze I i faze II. Slika preuzeta i prilagođena iz rada B. B. Rath *et al.*, 2020.<sup>51</sup>

Uz toplinski podražaj, mehanički podražaj jedan je od do sada najviše izučavanih mehaničkih odziva kristala. Prvi plastično fleksibilni koordinacijski polimer opisali su Emmerling i suradnici na spoju  $[\text{Zn}-(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-dikloropiridin})_2]_n$  na kojemu je uočeno plastično savijanje bez ikakvog loma dok god se sila primjenjuje okomito na 1D lance. Mikroskopijom atomskih sila utvrđeno je da je krutost kristala koordinacijskog polimera veća od one koja je do sada istražena u plastičnim organskim kristalima, dok spektroskopska mjerenja sugeriraju da savijanje izaziva naprezanje između jednodimenzijskih lanaca, ali ne i unutar njih. Također je pokazano da izostanak jakih interakcija između lanaca može dovesti do plastične savitljivosti kristala pri primjeni mehaničke sile unatoč tome što u strukturi slabe interakcije nisu lokalizirane u 2D područja, tzv. ravnine klizanja. Na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih mikro-Ramanovom spektroskopijom, plastično savijanje objašnjeno je korištenjem modela špageta (slika 18) te je zaključeno da se jednodimenzijski polimerni lanci lakše međusobno razdvajaju nakon deformacije u usporedbi sa sličnim elastičnim kristalima.<sup>7</sup>



Slika 18. Model špageta za prikaz mehanizma plastičnog savijanja. Slika preuzeta iz rada B. Bhattacharya *et al.*, 2019.<sup>7</sup>

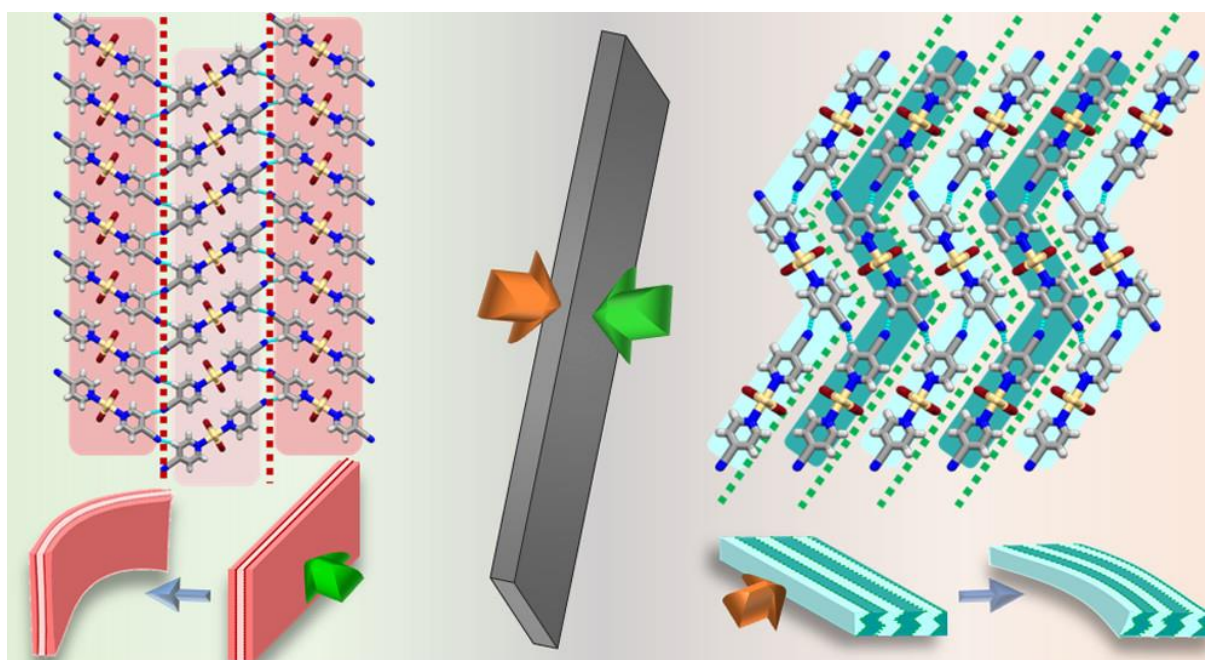
S druge strane, prvi elastični koordinacijski polimeri, ali i prvi fleksibilni koordinacijski polimeri, opisani su na primjeru koordinacijskog polimera kadmija(II). Polimerni lanci kadmijevih(II) halogenida djeluju kao građevni blokovi koji ispunjavaju ključni strukturni preduvjet za mehaničku fleksibilnost, interakcije slaganja duž „4 Å“ kristalografske osi. Prisutnost dvaju 2-halopirazinskih liganda u *trans* položaju olakšava stvaranje međumolekulskih interakcija između polimernih lanaca i „zaključavanje“ strukture kako bi se spriječilo stvaranje kliznih ravnina. Također, u radu je po prvi put pokazano da se uvođenjem malih strukturnih promjena, kao što je zamjena halogenidnog iona u premoštenju ili halogenog supstituenta na pirazinskom prstenu, stupanj mehaničkog odziva može i kontrolirati (slika 19). Cijela serija opisanih spojeva posjeduje izotropno kristalno pakiranje u smjerovima okomitim na smjer pružanja polimernih lanaca (interakcije jednake jakosti i geometrije) te stoga svi kristali daju elastičan odziv bez obzira na koji par kristalnih ploha se mehanička sila primjenjuje, što ih čini dvodimenzijски savitljivim kristalima, odnosno 2D-izotropno elastičnima.<sup>3</sup>



Slika 19. Stupanj mehaničkog odziva koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halopirazinskim ligandima; kristali su klasificirani kao visoko elastični (5–7; zeleni), umjereno elastični (4, žuti) i blago elastični (1–3, crveni). Slika preuzeta iz rada M. Đaković *et al.*, 2018.<sup>3</sup>

Nadalje, na sličnoj seriji kadmijevih(II) halogenida s 3-halogenpiridinskim i halopirazinskim ligandima pokazano je da uz osnovna tri tipa mehaničkog odziva (elastično i plastično savijanje te pucanje) kristali pokazuju širok raspon mehaničkih odziva, odnosno da mogu biti elastični ali pri većim zakrivljenjima postiti i plastični, te da mogu pokazivati i različitu plastičnost, tj. biti različito podatni pri promjeni mehaničke sile.<sup>4,5</sup> S obzirom da svaki realni kristal ima tri para kristalnih ploha, moguće je kristal saviti po svakom paru kristalnih ploha. U slučaju koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida, ploha u smjeru pružanja polimernih lanaca je ploha s najjačim interakcijama unutar kristalnog pakiranja te stoga često najmanje površine zbog čega je eksperimentalno zahtjevno odrediti stupanj mehaničkog odziva s obzirom na tu plohu. Upravo se iz toga razloga stupanj mehaničkog odziva određuje s obzirom na druga dva para ploha, paralelna smjeru pružanja polimernog lanca. Ukoliko kristali imaju jednak stupanj mehaničkog odziva bez obzira na koji od ta dva para ploha se mehanička sila primjenjuje, govorimo o 2D izotropno fleksibilnim spojevima, međutim nedavno je opisana serija spojeva koja ima različiti stupanj mehaničkog odziva u ova dva opisana smjera savijanja. Kristali šest jednodimenzijskih (1D) koordinacijskih polimera kadmija(II) s cijano derivatima piridina pokazuju niz različitih morfologija i mehaničkih odgovora s dominantnom dvodimenzijском (2D) anizotropnom fleksibilnošću, što nije ranije zabilježeno. Svi mehanički prilagodljivi

kristali bili su 2D fleksibilni i pokazivali su različite odgovore ovisno o smjeru; osim 2D izotropne fleksibilnosti promatrane samo za elastične materijale, 2D anizotropna fleksibilnost uočena je i za elastične i za elastično-plastične kristale. Posljedice preciznih i kontroliranih strukturnih varijacija na mehaničko ponašanje pokazale su da je relativna jakost i usmjerenost vodikove veze ključan parametar za specifični mehanički odgovor (slika 20).



Slika 20. Shematski prikaz procesa savijanja ovisnog o paru kristalnih ploha na koji je mehanička sila primijenjena; lijevo – na par kristalnih ploha većih dimenzija, desno – na par kristalnih ploha manjih dimenzija. Slika preuzeta iz rada M. PISAČIĆ *et al.*, 2022.<sup>59</sup>

Za navedene koordinacijske polimere, povećanje energije interakcije u okomitim smjerovima praćen valovitim rasporedom građevnih jedinica pokazalo se ključnim za oslabljenu sposobnost kristala da se savija, što je rezultiralo 2D anizotropnom fleksibilnošću kristala. Naprotiv, povećanje energija interakcija u identičnim smjerovima praćeno je poboljšanom sposobnošću otpornosti na plastičnu deformaciju.<sup>59</sup> Ova novoopisana 2D anizotropna mehanička fleksibilnost kristala unaprijeđuje će razumijevanje odziva ovakvih materijala kako bi bili na raspolaganju za praktičnu primjenu u naprednim tehnologijama.

## 2.5. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska je spektroskopija metoda koja koristi izmjeničnu struju za proučavanje električnih i dielektričnih svojstava materijala. Ovom je metodom moguće dobiti informaciju o procesima koji se događaju na međupovršini materijal-elektroda te informacije o gibanju nositelja naboja (iona i/ili elektrona) u materijalima. Dodatnu vrijednost ovoj metodi daje činjenica da se oblik impedancijskog spektra može relativno lako korelirati s mehanizmom električne vodljivosti materijala, što olakšava njihovu karakterizaciju.

Osnovni princip impedancijske spektroskopije temelji se na pobudi uzorka, smještenim između dvije elektrode, poznatim izmjeničnim naponom te mjerenjem rezultantne struje. Mijenjanjem pobudne frekvencije dobije se impedancija materijala u širokom frekvencijskom području, tj. impedancijski spektar. Dodatni parametri koje je moguće kontrolirati tijekom mjerenja impedancijskom spektroskopijom su temperatura i relativna vlažnosti atmosfere. Početni napon,  $U(t)$ , uzrokuje struju,  $I(t)$ , koja je pomaknuta u fazi u odnosu na početni napon što je prikazano jednadžbama:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad [2]$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad [3]$$

gdje su  $U_0$  i  $I_0$  amplitude napona i struje,  $\omega$  je kutna frekvencija, a  $\theta$  pomak u fazi između napona i struje. Amplitude rezultantne struje i njezina faza ovise o električnim svojstvima uzorka. Omjer primijenjenog napona i rezultantne struje daje kompleksnu impedanciju, odnosno otpor izmjeničnoj struji, a definira se prema Ohmovom zakonu:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0}{I_0} \times e^{i\theta} = |Z^*| \times e^{i\theta} = |Z^*| \cos \theta - i|Z^*| \sin \theta = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad [4]$$

gdje je  $i$  imaginarna jedinica. Za razliku od primijenjenog napona i rezultantne struje, impedancija je vremenski neovisna, ali je frekvencijski ovisna, pa se impedancijska spektroskopija temelji na mjerenjima u širokom području frekvencija. Konačno, informacija o električnim svojstvima materijala određuju se iz ovisnosti kompleksne impedancije u ovisnosti o frekvenciji. Nadalje, iz kompleksne impedancije mogu se izračunati i druge kompleksne veličine povezane jednostavnim matematičkim jednadžbama, a njihove vrijednosti naglašavaju različite (di)električne procese u analiziranom materijalu. Prva veličina naziva se električna admitacija,  $Y^*$ , a ona je recipročna vrijednost impedancije:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad [5]$$

gdje je  $Y'$  realna, a  $Y''$  imaginarna admitacija. Druga veličina je električni modul,  $M^*$ , koji je povezan s impedancijom prema relaciji:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad [6]$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad [7]$$

gdje je  $C_0$  kapacitet prazne ćelije,  $S$  i  $d$  površina i razmak između elektroda (debljina uzorka), a  $\varepsilon_0$  permitivnost vakuumu. Iz vrijednosti električnog modula moguće je izračunati dielektričnu permitivnost,  $\varepsilon^*$ , koja je definirana kao recipročni električni modul:

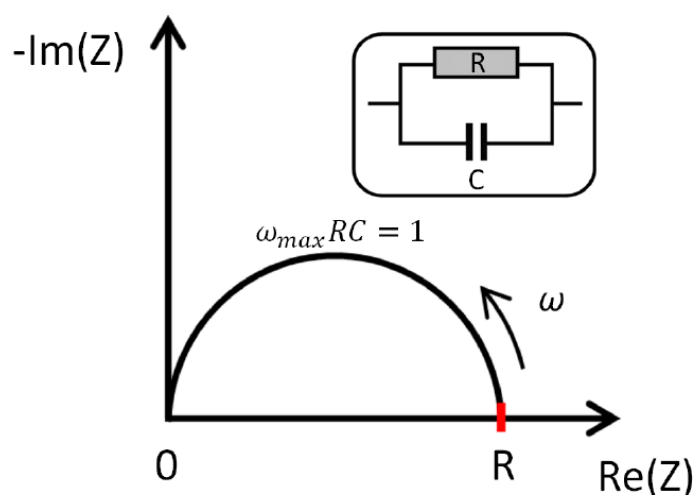
$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad [8]$$

Uz ove tri veličine, iz impedancije se može izračunati i električna provodnost materijala,  $\sigma^*$  poznavajući površinu i razmak između elektroda prema relaciji:

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{S} = \frac{d}{S} (\sigma' + i\sigma'') \quad [9]$$

Ove četiri veličine mogu se u konačnici podijeliti na dvije skupine s obzirom na svojstva koja opisuju. Prva skupina se koristi za analizu električnih svojstava materijala, a njoj pripadaju impedancija, admitacija i električna provodnost. U drugu se skupinu svrstavaju električni modul i permitivnost iz čijih se vrijednosti mogu dobiti informacije o dielektričnom odzivu materijala. Kompleksne funkcije prikazuju različite ovisnosti o frekvenciji i sve se koriste za analizu (di)električnih svojstava materijala stoga se ova tehnika smatra vrlo moćnom metodom u proučavanju električnih svojstava materijala.

U osnovi, postoje dva pristupa analize rezultata impedancijske spektroskopije. Prvi je prikazati podatke u spektroskopskom dijagramu (realna i imaginarna komponenta kao funkcija logaritma frekvencije) i analizirati frekvencijske ovisnosti koje sadrže informacije o procesima i dinamičkim nositelja naboja u uzorku. Drugi je pristup analiza kompleksne impedancije (prikaz imaginarne impedancije,  $Z''$ , u ovisnosti o realnoj impedanciji,  $Z'$ ) pomoću modeliranja ekvivalentnim krugom. U najjednostavnijem slučaju, impedancijski spektar ima oblik polukružnice te se može modelirati ekvivalentnim krugom koji se sastoji od paralelnog spoja otpornika i kondenzatora (slika 21).



Slika 21. Impedancijski spektar i pripadajući model paralelnog RC kruga.

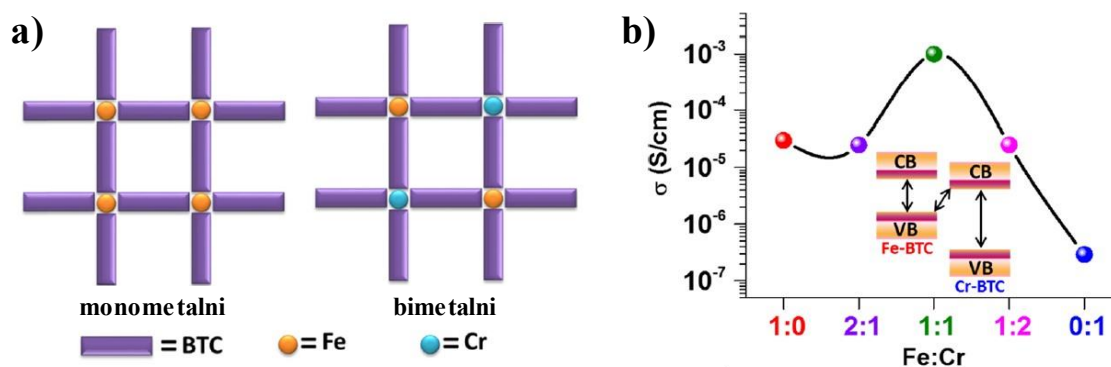
U kompleksnoj impedancijskoj ravnini RC kruga dobiva se polukružnica s nul-točkama u ishodištu i točki koje predstavlja realnu komponentu – otpor otpornika,  $R$ . Maksimum prikazane polukružnice je u točki gdje je umnožak kutne frekvencije, otpora otpornika i kapaciteta kondenzatora jednak 1. Općenito, složeni spektri impedancije osim otpornika i kondenzatora mogu sadržavati i dodatne elemente ovisno o procesima polarizacije u sustavu uzorak-elektroda. Iz tog razloga se svaki impedancijski spektar može modelirati odgovarajućim ekvivalentnim krugom koji sadrži različite električne elemente (otpornike, kondenzatore, zavojnice) koji predstavljaju fizikalna svojstva materijala.

### 2.5.1. Impedancijska spektroskopija koordinacijskih polimera

Istraživanja novih materijala sa željenim funkcionalnostima posljednjih je godina iznimno važno, a posebno se očituje u industriji poluvodiča gdje se zbog sve većeg manjka izvora silicija ova industrija mora oslanjati na nove tipove materijala. Istraživani su različiti anorganski poluvodiči i utvrđeno je da posjeduju dobra električna svojstva, ali i popratnu krhkost. S druge strane, organski poluvodiči su kemijski prilagodljivi i mehanički fleksibilni, ali su podložni termičkoj nestabilnosti i lošoj električnoj vodljivosti.<sup>60</sup> Vrlo nedavno, metalo–organski sustavi, kao što su metalo–organske mreže pokazale su veliku mogućnost kontrole strukturnih parametara, a time prilagodbu električnih svojstava čime su istakli mogućnost za njihovo korištenje u električnim uređajima s kontroliranom električnom vodljivošću.<sup>61</sup> Također, metalo–organski koordinacijski polimeri su obećavajući kandidati za proučavanja novih tipova



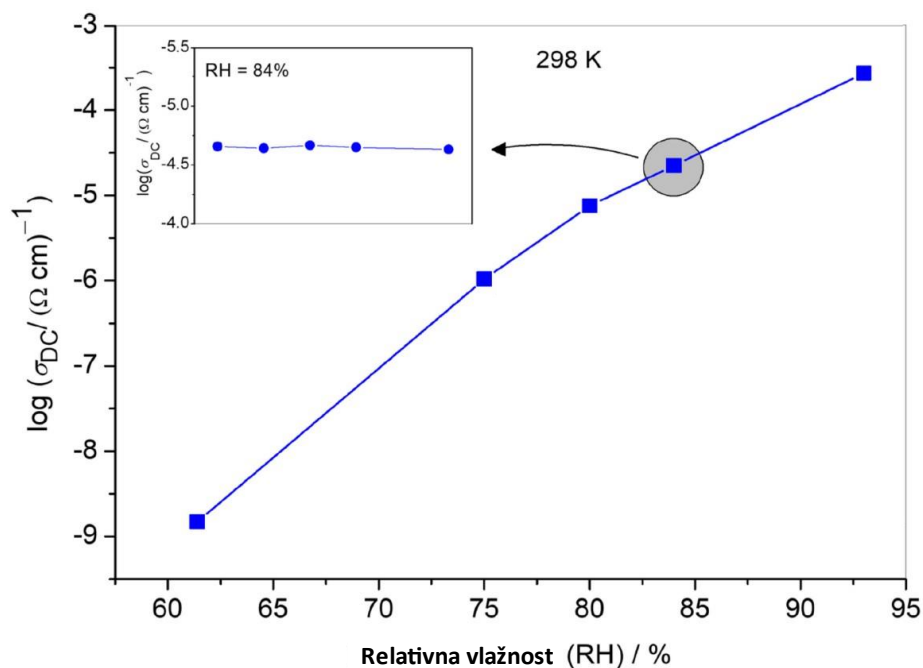
poluvodiča. Međutim, slabo preklapanje između *sp*-elektrona organskih liganada i *d*-elektrona metalnog iona često blokira učinkovit prijenos naboja te se stoga polimeri modificiraju na različite načine kako bi se postigla bolja električna vodljivost. Jedan od načina modifikacije je bimetalni princip u kojem se umjesto jednog metalnog iona koriste dva različita metalna iona kako bi se postiglo povećanje mobilnosti nositelja naboja u koordinacijskom polimeru. Bimetalni koordinacijski polimer iona željeza(III) i kroma(III) koji su koordinirani s ligandom 1,3,5-benzotrikarboksilnom kiselinom (Fe-BTC-Cr) pokazali su izrazito visoku pokretljivost nositelja naboja pri odgovarajućem molarnom omjeru (1:1). Električna vodljivost poboljšana je čak 102, odnosno 104 puta u usporedbi s onima monometalnih koordinacijskih polimera Fe-BTC, odnosno Cr-BTC.<sup>62</sup>



Slika 22. a) Shematski prikaz a) monometalnih (Fe-BTC ili Cr-BTC) i bimetalnih (Fe-BTC-Cr) koordinacijskih polimera; b) električna provodnost koordinacijskih polimera Fe-BTC-Cr pri sobnoj temperaturi u različitim molarnim omjerima. Slika preuzeta i prilagođena iz rada B.

Dhara *et al.*, 2017.<sup>62</sup>

Drugo interesantno svojstvo nekih koordinacijskih polimera je ovisnost električne vodljivosti o uvjetima relativne vlažnosti.<sup>63</sup> Naime, 1D koordinacijski polimer željeza(III) premošten oksalatnim ligandima pokazao je da se povećanjem relativne vlažnosti s 61% na 93% pri sobnoj temperaturi (298 K) njegova provodnost poveća za više od pet redova veličine i doseže vrijednost  $2,70 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , što ukazuje na izvrsnu osjetljivost na vlagu. Značajna ovisnost električne vodljivosti o relativnoj vlažnosti pokazuje da učinkovit prijenos protona ima ključnu ulogu u postizanju visokih vrijednosti električne vodljivosti ovog spoja. Tijekom mjerenja pri različitim relativnim vlažnostima nije primijećena promjena u strukturi spoja, što ukazuje na njegovu stabilnost. Štoviše, spoj je pokazao stabilnu protonsku vodljivost u razdoblju od najmanje 12 sati što dodatno potvrđuje njegovu stabilnost (slika 23).



Slika 23. Električna provodnost koordinacijskog polimera željeza(III) s oksalatnim ligandima kao funkcija relativne vlažnosti (RH) pri sobnoj temperaturi. Graf gore lijevo prikazuje električnu provodnost spoja pri 84% RH u ovisnosti o vremenu. Slika preuzeta i prilagođena prema radu S. Burazer *et. al.* 2021.<sup>63</sup>

Ovakav mehanizam električne vodljivosti dobro je poznati budući da molekule vode imaju značajan učinak na protonsku vodljivost; kako se broj voda povećava, vodljivost raste zbog mreže vodikovih veza koja omogućuje učinkovitiji prijenos protona.<sup>64</sup> Premda treba napomenuti da je protonska provodnost ovog koordinacijskog polimera željeza(III) usporediva s onim metalo-organskih mreža (MOF)<sup>65,66</sup>, koja se obično nalazi u rasponu  $\sim 10^{-2}$ – $10^{-4}$   $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , ali je bliska i protonskoj provodnosti kovalentnih organskih mreža (COF) s najboljom protonskom provodnosti od  $\sim 10^{-1}$ – $10^{-3}$   $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .<sup>67</sup> Važnost ovakve visoke protonske vodljivosti u čvrstom stanju otprije je prepoznata pogotovo u primjeni senzora vlage i gorivim ćelijama, ali njezino postizanje i dalje ostaje izazovan zadatak.<sup>68</sup>

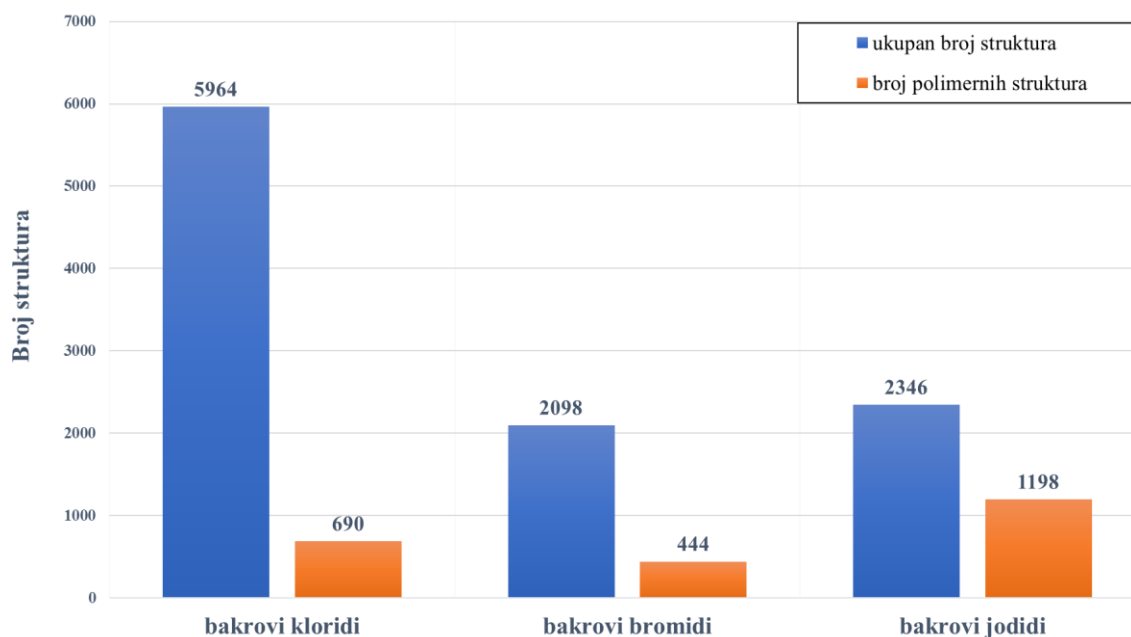
## 2.6. Kristalografska baza podataka, CSD

Kristalografska baza podataka CSD (*Cambridge Structural Database*) je repozitorij kristalografskih struktura malih organskih i metalo-organskih molekula, čije su strukture najčešće određene metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku ili rjeđe, neutronsom difrakcijom te metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku.<sup>69</sup> Osnovana je 1965. godine i od tada je broj pohranjenih struktura u eksponencijalnom porastu, a u 2019. godini je broj pohranjenih struktura dosegao milijun.<sup>70</sup> Kristalografska baza podataka koristan je alat za istraživanje postojećih struktura spojeva kao i učestalosti pojave sintona od interesa u svrhu planiranja novih sinteza.

### 2.6.1. Pretraga kristalografske baze podataka, Cambridge Structural Database (CSD)

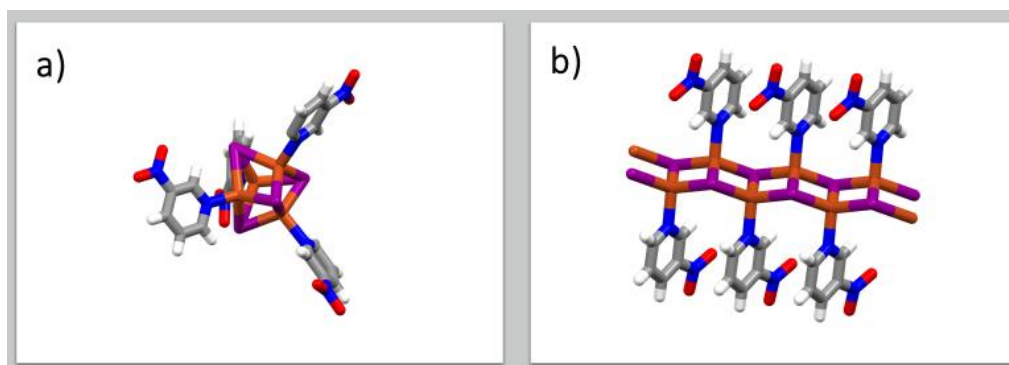
U svrhu planiranja sinteze i boljeg razumijevanja interakcija koje nastaju u novim, ciljani strukturama, pretražena je kristalografska baza podataka programom *ConQuest 2020.3.0*.<sup>71</sup> (datum pretrage 24. ožujka 2022.), a podaci dobiveni pretragom vizualizirani su i analizirani programom *Mercury 2020.3.0*.<sup>72</sup> Osnovna ideja pretrage bila je istražiti sposobnost bakrovih(II) halogenida da s jednostavnim piridinskim ligandima tvore polimerne lance. Pretraga je provedena za spojeve bakra s koordiniranim halogenidnim (kloridnim i bromidnim) ligandima i derivatima 3-nitropiridina pri čemu su kriteriji pretrage bili usmjereni na specifične motive koju su dobiveni u kristalnim strukturama u ovom radu. U svim slučajevima su pretraživane samo kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

Kristalografska baza trenutno sadrži 1 098 619 kristalnih struktura od kojih je 76 672 bakrovih spojeva, od čega je 10 752 bakrovih dihalogenida. Od ukupnog broja halogenida, 5964 čine kloridi, 2098 bromidi te ostatak čine jodidi. Kristalne strukture u ovom radu sadrže polimerne lance, gdje su metalni centri premošteni halogenidnim ligandima, te je izvršena pretraga u kojem je jedan od uvjeta pretrage bio da (barem jedna) veza između bakra i halogenidnih iona mora biti polimerna. Utvrđeno je da ukupno 39,3%, odnosno 2346 kristalnih struktura čine strukture polimernih bakrovih dihalogenida. Udio polimernih struktura za svaki pojedini halogenid prikazan je na slici 24.



Slika 24. Rezultati pretrage CSD baze podataka. Broj struktura za svaki bakrov halogenid i broj polimernih struktura posebno za svaki halogenid.

Za razliku od velikog udjela bakrovih halogenida u bazi, kristalna struktura 3-nitropiridina nije pohranjena u CSD bazi. Tijekom pretrage ostavljena je mogućnost da nitro skupina ostvaruje bilo koji red veze između ugljikovog atoma piridinskog prstena na koji je vezana i dušikovog atoma nitro skupe, te dušikovog i kisikovog atoma same nitro skupine. Pronađeno je 8 struktura koje sadrže 3-nitropiridin, od toga dvije ionske i organske strukture te šest metalo–organskih struktura u kojima je 3-nitropiridin ligand preko piridinskog dušika vezan na metalni centar. Od tih šest metalo–organskih struktura, dvije strukture sadrže bakar kao metalni centar od čega je jedna polimerna struktura (slika 25). Kako su nitro-spojevi nestabilni te većina nalazi primjenu u eksplozivima, ne čudi njihova slaba istraženost.



Slika 25. Struktura spojeva bakrova(II) jodida s 3-nitropiridinskim ligandom: a) *VUNCEP*<sup>73</sup>,  
b) *VUNCIT*<sup>73</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima<sup>74, 75</sup> ili su korištena bez dodatnih pročišćavanja. Za pripravu ciljanih spojeva i njihovu kristalizaciju korištene su sljedeće kemikalije:

- bakrov(II) klorid dihidrat,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 170,48$  (Scharlau, >99%)
- bakrov(II) bromid,  $\text{CuBr}_2$ ,  $M_r = 223,36$  (Alfa Aesar, 99%)
- 3-nitropiridin, 3- $\text{NO}_2\text{py}$ ,  $M_r = 124,10$  (Sigma-Aldrich, 99%)
- etanol, 96%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $M_r = 46,07$  (Alkaloid Skopje, p.a.)
- izopropanol,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $M_r = 60,01$  (Alkaloid Skopje, p.a.)

### 3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II)

Pripremljena su dva koordinacijska spoja bakra(II) reakcijom bakrovih(II) halogenida,  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) s 3-nitropiridinskim ligandom: diklorobis(3-nitropiridin)bakar(II),  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**), i dibromobis(3-nitropiridin)bakar(II),  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**). Oba koordinacijska polimera priređena su na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom koja je rezultirala nastankom praškastih produkata i tehnikom nadslojavanja koja je rezultirala nastankom igličastih jediničnih kristala.

#### 3.2.1. Priprava praškastih uzoraka spojeva **1** i **2**

Priređena je vodena otopina bakrovog(II) halogenida otapanjem odgovarajuće halogenidne soli bakra(II) u 5 mL vode te se u tako priređenu otopinu postupno uz miješanje dodala otopina liganda (10 mL). Nastala smjesa miješana je na magnetskoj miješalici pola sata, te se nastali produkt izolirao filtracijom pod sniženim tlakom i potom sušio na zraku. U slučaju sinteze spoja **1** izoliran je svijetlozeleni praškasti produkt, dok je u sintezi spoja **2** izoliran maslinastozeleni praškasti produkt (slika 26). U sintezama su korištena dva različita otapala za otapanje liganda, etanol (96%) i izopropanol te su u tablici 4 prikazane su mase korištenih reaktanata i pripadna iskorištenja reakcija.

Slika 26. Sinteza praškastih uzoraka koordinacijskih polimera **1** (desno) i **2** (lijevo).

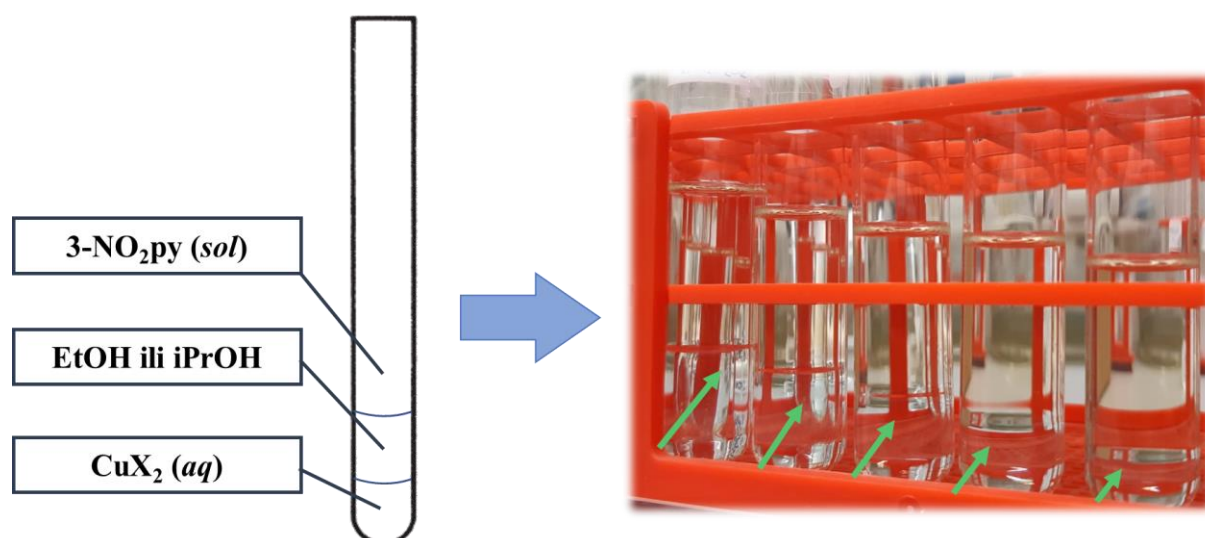
Tablica 4. Pripravljene koordinacijski spojevi bakra(II), korištene mase i množine reaktanata te izolirane mase (množine) produkata s pripadnim iskorištenjima reakcija.

ETANOLNA OTOPINA LIGANDA						
REAKTANTI				PRODUKTI		
CuX <sub>2</sub> (· x H <sub>2</sub> O)	<i>m</i> / g	ligand	<i>m</i> / g	[CuX <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	<i>m</i> / g	<i>η</i> / %
CuCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,0426	3-NO <sub>2</sub> py	0,1240	[CuCl <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	0,0901	94,18
CuBr <sub>2</sub>	0,0558	3-NO <sub>2</sub> py	0,1240	[CuBr <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	0,0862	73,11
CuX <sub>2</sub> (· x H <sub>2</sub> O)	<i>n</i> / mmol	ligand	<i>n</i> / mmol	[CuX <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	<i>n</i> / mmol	
CuCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,25	3-NO <sub>2</sub> py	1,00	[CuCl <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	0,235	
CuBr <sub>2</sub>	0,25	3-NO <sub>2</sub> py	1,00	[CuBr <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	0,183	
IZOPROPANOLNA OTOPINA LIGANDA						
REAKTANTI				PRODUKTI		
CuX <sub>2</sub> (· x H <sub>2</sub> O)	<i>m</i> / g	ligand	<i>m</i> / g	[CuX <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	<i>m</i> / g	<i>η</i> / %
CuCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,0852	3-NO <sub>2</sub> py	0,1240	[CuCl <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	0,1653	86,40
CuBr <sub>2</sub>	0,1116	3-NO <sub>2</sub> py	0,1240	[CuBr <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	0,1417	60,09
CuX <sub>2</sub> (· x H <sub>2</sub> O)	<i>n</i> / mmol	ligand	<i>n</i> / mmol	[CuX <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	<i>n</i> / mmol	
CuCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,50	3-NO <sub>2</sub> py	1,00	[CuCl <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	0,432	
CuBr <sub>2</sub>	0,50	3-NO <sub>2</sub> py	1,00	[CuBr <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	0,300	

Nastanak priređenih spojeva **1** i **2** te njihova čistoća potvrđeni su difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, infracrvenom spektroskopijom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku također je utvrđeno da su sintezom u etanolu i izopropanolu izolirani isti polimorfni oblici koordinacijskih spojeva **1** i **2** (slika D7 i slika D8).

### 3.2.2. Priprava jediničnih kristala koordinacijskih spojeva **1** i **2**

Korištena je metoda sinteze sporom difuzijom reaktanata u tekućoj fazi s dodatnim međuslojem otapala kako bi se usporilo miješanje otopina reaktanata i priredili jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete i morfologije za provođenje eksperimenata mehaničke savitljivosti kristala. Kristalizacijski eksperimenti provedeni su u epruveti; prvo je stavljena vodena otopina bakrove soli koja je zatim pažljivo nadslojena međuslojem otapala te je potom međusloj nadslojen otopinom liganda. Otprije je poznato da na igličastu morfologiju ciljanih koordinacijskih polimera značajno utječe vrsta otapala korištena za otapanje liganda, ali i vrsta i volumen otapala u međusloju.<sup>10</sup> Stoga je i ova sinteza provedena u dva različita otapala, etanolu i izopropanolu. Također je poznato da koncentracija reaktanata uvelike utječe na habitus kristala zbog čega je u svakom od odabranih otapala provedeno pet sintetskih eksperimenata s variranom koncentracijom bakrova(II) halogenida i/ili 3-nitropiridina na način da su polaznim otopinama bakrove soli i otopinama 3-nitropiridina dodani određeni volumeni čistih otapala (tablica 5, tablica 6). Epruvete su zatvorene parafilmom i ostavljene stajati na sobnoj temperaturi dok ne izrastu jedinični kristali prikladne veličine i kvalitete za ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala (slika 27).



Slika 27. Shematski prikaz eksperimenta sinteze koordinacijskih spojeva **1** i **2** metodom difuzije reaktanata u tekućoj fazi (lijevo). Granica među slojevima nastala nadslojavanjem korištenih otopina reaktanata (desno).



Tablica 5. Količine reaktanata i volumeni otapala u kristalizacijskim eksperimentima pripreve koordinacijskog spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) tehnikom nadslojavanja.

Broj pokusa	1	2	3	4	5
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 0,5 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 1,0 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 1,5 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 2,0 mL EtOH
<b>MEDUSLOJ</b>	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O
Broj pokusa	6	7	8	9	10
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 0,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,0 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 2,0 mL iPrOH
<b>MEDUSLOJ</b>	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,10 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O
Broj pokusa	11	12	13	14	15
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 0,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,0 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 2,0 mL iPrOH
<b>MEDUSLOJ</b>	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuCl <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O

Tablica 6. Količine reaktanata i volumeni otapala u kristalizacijskim eksperimentima pripreve koordinacijskog spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (2) tehnikom nadslojavanja.

Broj pokusa	1	2	3	4	5
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 0,5 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 1,0 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 1,5 mL EtOH	0,05 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL EtOH + 2,0 mL EtOH
<b>MEĐUSLOJ</b>	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH	2 mL EtOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O
Broj pokusa	6	7	8	9	10
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 0,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,0 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 2,0 mL iPrOH
<b>MEĐUSLOJ</b>	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,10 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,10 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O
Broj pokusa	11	12	13	14	15
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 0,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,0 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 1,5 mL iPrOH	0,10 mmol 3-NO <sub>2</sub> u 2 mL iPrOH + 2,0 mL iPrOH
<b>MEĐUSLOJ</b>	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH	2 mL iPrOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 0,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,0 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 1,5 mL H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CuBr <sub>2</sub> u 1 mL H <sub>2</sub> O + 2,0 mL H <sub>2</sub> O

Kristalizacijski eksperimenti koji su rezultirali nastankom igličastih kristala označene su u tablici 5 i tablici 6 zelenom bojom. Navedene sinteze rezultirale su svjetlozelenim, tankim, igličastim kristalima u slučaju spoja **1**, dok su sinteze spoja **2** rezultirale tamnozelenim, vrlo izduženim pločastim kristalima (slika 28).



Slika 28. Jedinični kristali koordinacijskih polimera bakra(II): a)  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**), b)  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**).

### 3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva

Pripremljeni spojevi okarakterizirani su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), infracrvenom spektroskopijom (IR) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD). Molekulske i kristalne strukture spojeva otprije su poznate te su preuzete iz literature.<sup>10</sup> Priređenim spojevima dodatno su istražena termička svojstva mikroskopijom s grijaćom pločom (eng. *hot-stage microscopy*) dok su električna svojstva proučena impedancijskom spektroskopijom.

### 3.3.1. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provedena je na rendgenskom difraktometru *Malvern Panalytical Aeris*. Svi uzorci su usitnjeni u tarioniku te u tankom sloju nanoseni na nosač od silicija. Rendgenska cijev s bakrenom katodom ( $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$ ;  $(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) korištena je kao izvor zračenja, a zračenje je propušteno kroz Ni filter. Za prikupljanje podataka korišten je PIXcel3D-Medipix3 detektor, s kontinuirani pomakom (brzina  $0,02^\circ$  u sekundi) u području  $2\theta$  vrijednosti  $5^\circ - 50^\circ$  i ekspozicijom od 10 sekundi. Podaci su obrađeni programom *DiffraXRD 1.3.0.1*.<sup>76</sup>

### 3.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su ATR tehnikom (engl. *Attenuated total reflectance*) FT-IR spektrometrom *Spectrum Two*, proizvođača PerkinElmer. Uzorci su pripremljeni usitnjavanjem u tarioniku, nakon čega su nanoseni na dijamantni refleksijski element. Spektri su snimljeni uz spektralno razlučenje od  $4 \text{ cm}^{-1}$  u intervalu valnih brojeva od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Za analizu i obradu infracrvenih spektara korišten je programski paket *Perkin Elmer SpectrumV10*.

### 3.3.3. Pretražna razlikovna kalorimetrija (DSC)

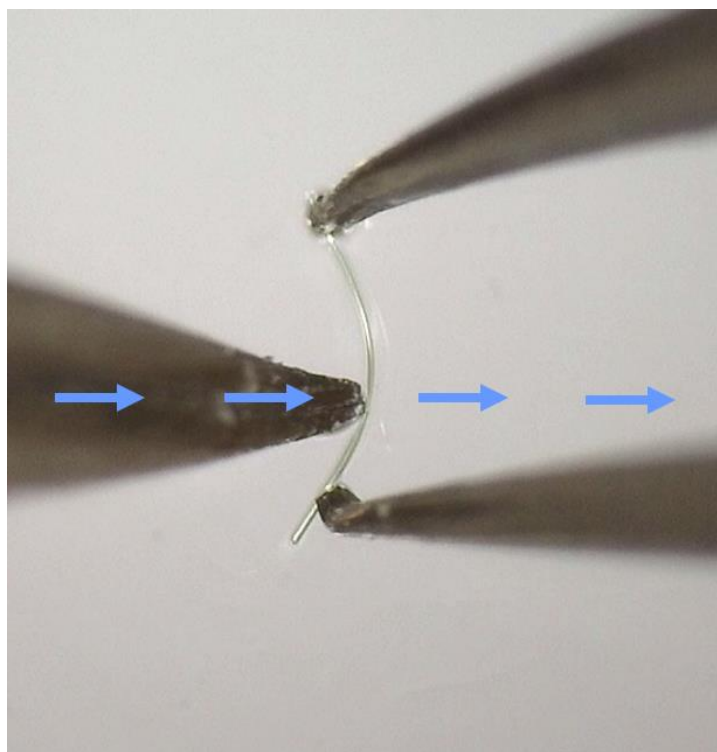
U sklopu termičke analize provedena su snimanja razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) na praškastim uzorcima spojeva **1** i **2** te na uzorcima jediničnih kristala spojeva **1** i **2**. Praškasti uzorci za analizu ( $m \approx 5 \text{ mg}$ ) priređeni su usitnjavanjem u ahatnom tarioniku, a snimani su u aluminijskim posudicama zapremnine  $40 \text{ \mu L}$ . DSC analiza provedena je na *Mettler-Toledo DSC823<sup>e</sup>* instrumentu u rasponu temperatura od  $25$  do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  s brzinom zagrijavanja  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  te u struji dušika uz protok plina od  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Uzorci jediničnih kristala snimljeni su pri istim uvjetima, a pripremljeni su tako što je u aluminijsku posudicu zapremnine  $40 \text{ \mu L}$  postavljeno nekoliko jediničnih kristala (ukupne mase otprilike  $1 \text{ mg}$ ) zadovoljavajuće veličine i igličaste morfologije (morfologije korištene i za mehaničko ispitivanje), posudica je zatvorena i postavljena u instrument.

### 3.3.4. Mikroskopija s grijaćom pločom (eng. hot-stage microscopy)

Mehanički efekti priređenih spojeva na primjenu vanjskog toplinskog podražaja dodatno su promatrani koristeći mikroskopiju s grijaćom pločom. Nekoliko jediničnih kristala zadovoljavajuće kvalitete i morfologije stavljeno je na predmetno stakalce. Analiza je provedena na *Mettler-Toledo HS82 hot-stage* sustavu koji se sastoji od HS 1 kontrolne jedinice i HS82 jedinice s grijaćom pločom. Uzorci su se zagrijavali u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja 2 °C min<sup>-1</sup> i 10 °C min<sup>-1</sup>. Cijeli je postupak sniman korištenjem programa *TCapture* pod svjetlosnim mikroskopom.

### 3.3.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala pripremljenih spojeva 1 i 2

Ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala provedeno je modificiranom metodom savijanja u tri točke kako bi se utvrdila vrsta mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva. Korištenjem svjetlosnog mikroskopa odabran je kristal zadovoljavajuće morfologije i dimenzija koji je stavljen na predmetno stakalce u malu količinu paratonskog ulja kako bi se kristal zaštitio od oštećenja prilikom upotrebe metalnog i staklenog pribora. Jednim parom vrhova pinceta pridržavani su krajevi kristala, dok je vrhovima druge pincete primjenjivana mehanička sila na sredinu kristala u smjeru suprotnom od prvog para pinceta (slika 29).

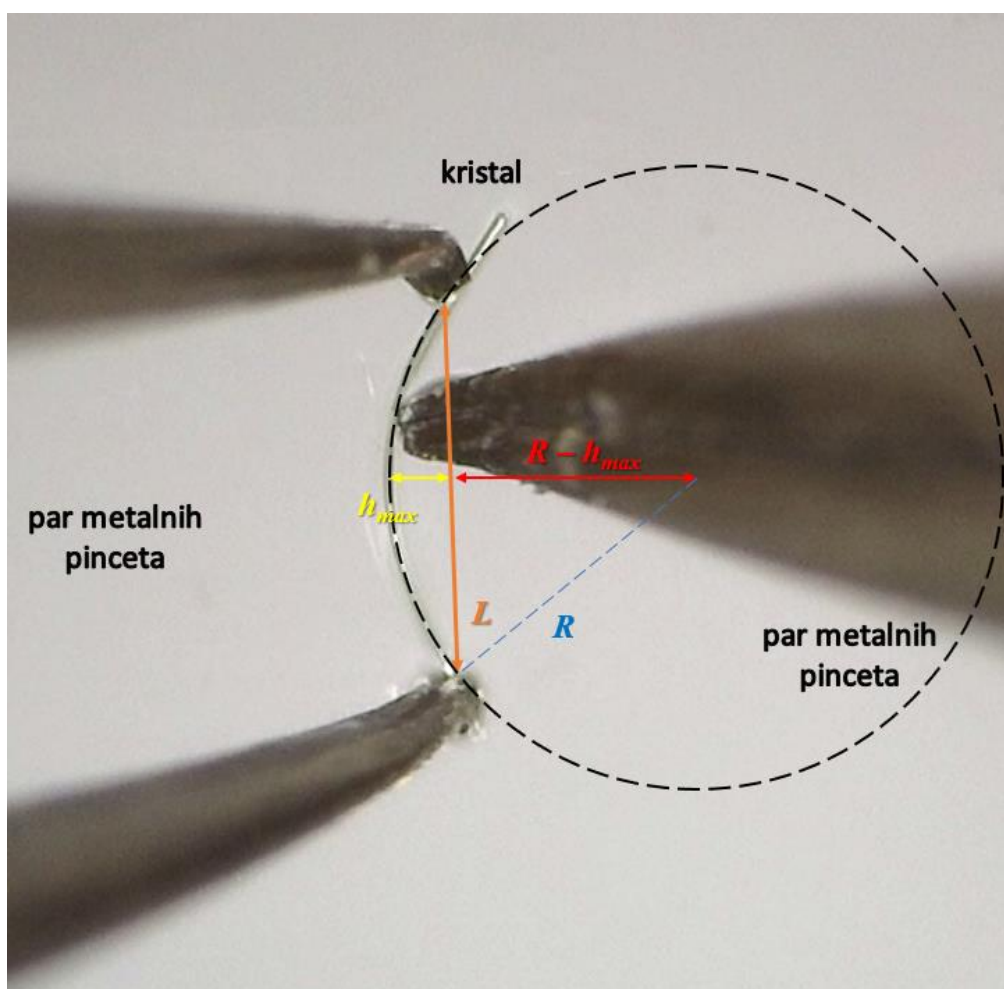


Slika 29. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala modifikiranom metodom savijanja u tri točke. Strelice označavaju smjer primjene sile.

Ciklusi primjene mehaničke sile na kristal i prestanka primjene sile ponavljani su nekoliko puta kako bi se utvrdila vrsta mehaničkog odziva kristala. Cijeli postupak sniman je korištenjem Dino-Lite digitalnog mikroskopa (modelAM413ZT), a obrada mjerenja su obrađena u programu DinoCapture 2.0. (verzija 1.5.25.D)

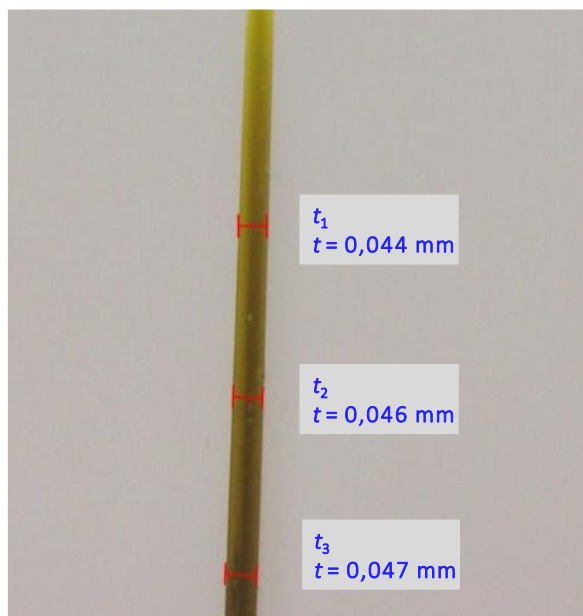
### 3.3.6. Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala

Kristalima koji su dali elastičan odziv na primjenu mehaničke sile kvantificiran je stupanj savitljivosti. U tu svrhu izmjereni su geometrijski parametri, prikazani na slici 30 u trenutku maksimalne savijenosti kristala, odnosno netom prije pucanja kristala. Udaljenost između vrhova pinceta kojima se pridržava kristal ( $L$ ) i maksimalni odmak kristala od te linije ( $h_{max}$ ) izmjereni su u točki maksimalne zakrivljenosti, neposredno prije nego što kristal pukne, pri povećanju mikroskopa od 50 puta (slika 30).



Slika 30. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti kristala.

Debljina kristala ( $t$ ) određena je prije savijanja kristala pri povećanju mikroskopa od 200 puta. Kristalima je mjerena debljina na tri različita mjesta i zatim uzeta aritmetička sredina tih triju mjerenja (slika 31).



Slika 31. Mjerenje debljine kristala potrebne za kvantifikaciju stupnja mehaničkog odziva.

Polumjer zakrivljenosti, odnosno kružnice kojom se aproksimira savijeni kristal, računa se kao što je prikazano na slici 30, odnosno prema sljedećim formulama:

$$R^2 = (R - h_{max})^2 + (L/2)^2 \quad [10]$$

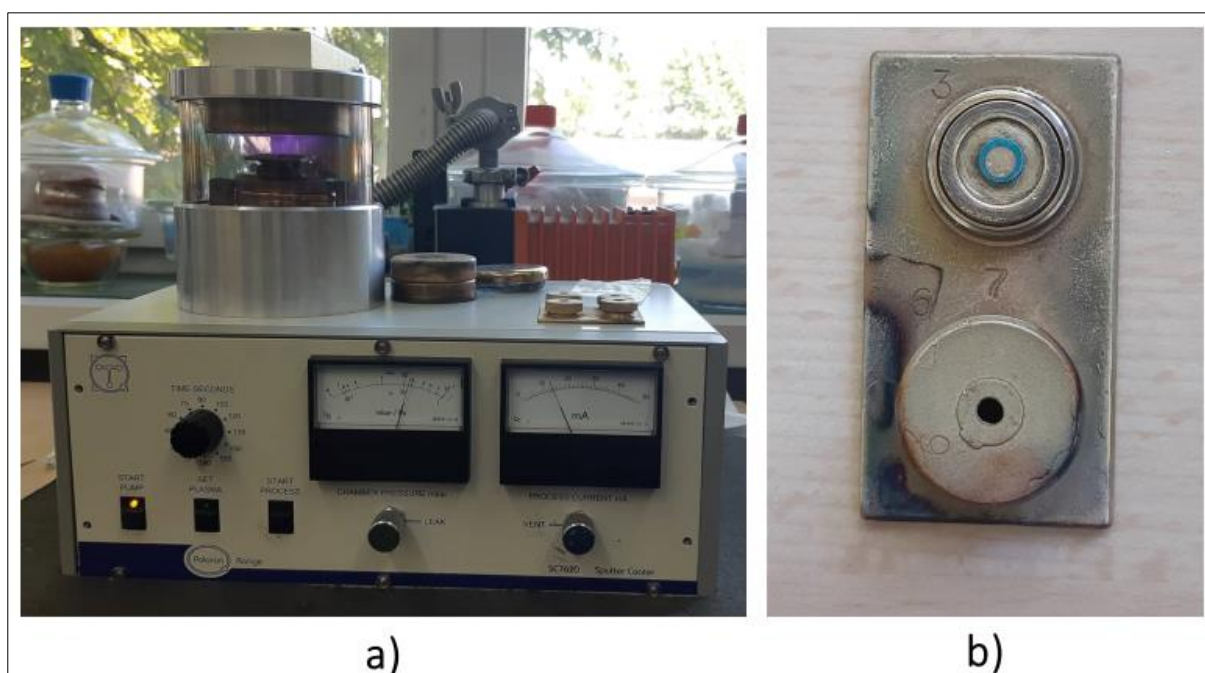
$$R = \frac{h_{max}^2 + L^2/4}{2h_{max}} \quad [11]$$

Stupanj savitljivosti ( $\varepsilon$ ) izračunat je korištenjem Euler-Bernoullijeve jednadžbe, uzimajući u obzir samo komponentu čistog savijanja, odnosno ne uzimajući u obzir komponentu smicanja susjednih domena u kristalu:<sup>77</sup>

$$\varepsilon(\%) = \frac{t/2}{R} \cdot 100\% \quad [12]$$

### 3.3.7. Ispitivanje električne vodljivosti kristala pripremljenih spojeva 1 i 2

Za određivanje električnih svojstava priređene su okrugle pločice (pastile) odgovarajućeg spoja. Priređena pastila spoja **1** je svijetlozelene boje i debljine 1,1 mm, dok je pastila spoja **2** tamnozeleno boje i debljine 1,0 mm. Na obje pastile, s obje strane, nanosene su zlatne elektrode promjera 3,8 mm korištenjem uređaja za raspršivanje zlata (Mini Sputter Coater SC7620, slika 32a). Radna struja plazme za raspršivanje zlata bila je oko 12 mA, pri tlaku od oko 8 Pa, uz korištenje ioniziranog plina argona u ciklusima po 180 sekundi. U slučaju spoja **1** na prednju stranu pastile bila su primijenjena dva ciklusa, dok su na stražnju stranu pastile bila primijenjena četiri ciklusa. U slučaju spoja **2** na prednju stranu su također primijenjena dva ciklusa, dok nakon četiri ciklusa na stražnjoj strani nije došlo do dobrog kontakta elektrode te je pastila okrenuta i učinjena su još dodatna dva ciklusa. Nakon raspršivanja zlata, pastile su izvađene iz instrumenta i kontakti su testirani multimetrom. Nakon nanošenja elektroda (slika 32b), pripremljene pastile pohranjene su u eksikatoru do mjerenja.



Slika 32. a) Fotografija sustava za raspršivanje zlata, Mini Sputter Coater u Laboratoriju za funkcionalne materijale, b) pastila spoja **1** s nanešenom zlatnom elektrodom.



### 3.3.8. Impedancijska spektroskopija

Sustav za impedancijsku spektroskopiju sastoji se od analizatora impedancije, ćelije za smještanje uzorka te kriostata sa sustavom za kontrolu temperature (slika 33).



Slika 33. Sustav za impedancijsku spektroskopiju u Laboratoriju za funkcionalne materijale, IRB.

Cijeli je sustav povezan s računalom na kojem se nalazi program za mjerenje i analizu podataka Novocontrol WinDETA 5.65.<sup>78</sup> Analizator impedancije (Novocontrol Alpha – AN dielektrični spektrometar) služi za mjerenje realne i imaginarnu komponente impedancije u širokom temperaturnom i frekvencijskom području. Uzorci spojeva **1** i **2** mjereni su u temperaturnom rasponu od 20 °C do 120 °C s korakom od 10 °C i kontrolom temperature  $\pm 0,5$  °C. Na svakoj temperaturi izmjerena je kompleksna impedancija u frekvencijskom području od  $10^{-2}$  Hz do  $10^6$  Hz s izmjeničnim naponom od 1 V. Taj se postupak ponavljao na svim navedenim temperaturama, pri zagrijavanju i pri hlađenju. Iz mjerenja realne i imaginarnu komponente impedancije i geometrije elektroda izračunate su kompleksna električna provodnost ( $\sigma^*$ ) i dielektrična permitivnost ( $\epsilon^*$ ) prema jednadžbama u poglavlju 2.5. Također, odabrani spektri kompleksne impedancije analizirani su modeliranjem ekvivalentnim krugom korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (engl. *Complex Non-Linear Least Square – CNLS*) pomoću komercijalno dostupnog programa Z-View.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu prikazana je sinteza i karakterizacija polimernih koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinskom ligandom (3-NO<sub>2</sub>py) te je detaljno ispitana i kvantificirana fleksibilnost kristala priređenih spojeva kao njihov odziv na primjenu mehaničkog i toplinskog podražaja.

Uspješno su priređena oba koordinacijska spoja čija je priprava otprije poznata u literaturi.<sup>10</sup> Svi spojevi priređeni su na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom pri čemu su izolirani praškasti produkti, te tehnikom nadslojavanja u svrhu priprave kristalnih produkata zadovoljavajuće morfologije i kvalitete za provođenje daljnjih eksperimenata. Fazna čistoća priređenih spojeva analizirana je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) te infracrvenom spektroskopijom (ATR-IR).

Otprije je utvrđeno da kristali spojeva **1** i **2** daju elastičan odziv na primjenu mehaničke sile<sup>10</sup> te je stoga u ovom diplomskom radu eksperimentom savijanja u tri točke detaljno ispitan i kvantificiran mehaničkom silom potaknut odziv kristala. Jediničnim kristalima pripremljenih spojeva detaljno su proučena i termička svojstva razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te je mikroskopijom s grijaćom pločom ustanovljen i mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja.

Nadalje, praškastim produktima koordinacijskih spojeva bakra(II) proučena su (di)električna svojstva koristeći impedancijsku spektroskopiju. Praškastim je uzorcima koordinacijskih spojeva **1** i **2** snimljen impedancijski spektar pri sobnoj temperaturi u frekvencijskom rasponu od 10<sup>-2</sup> Hz do 10<sup>6</sup> Hz. Uz mjerenje pri sobnoj temperaturi (20 °C), proučena je i temperaturna ovisnost (di)električnih svojstava pri zagrijavanju i hlađenju u širem temperaturnom rasponu (20 °C – 120 °C).

Kako bi se razjasnila vrlo rijetka pojava savitljivosti izazvane mehaničkim i toplinskim putem te kako bi se postavili temelji za ciljanu pripravu kristalnih materijala ovakvih karakteristika, opaženi mehanički odzivi i (di)električna svojstva kristala priređenih spojeva korelirani su sa značajkama kristalnog pakiranja, poglavito supramolekulskim interakcijama.

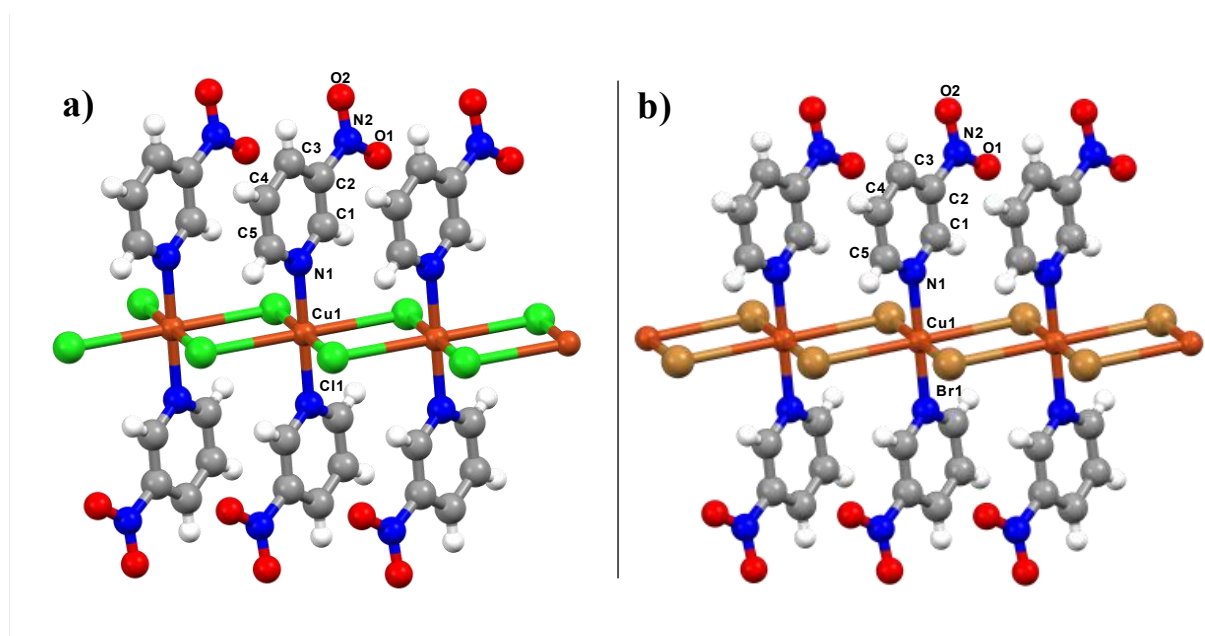
#### 4.1. Strukturne značajke priređenih koordinacijskih polimera

Molekulske i kristalne strukture koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom,  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) i  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) otprije su poznate.<sup>10</sup> Analizom kristalnih struktura spojeva **1** i **2**, može se uočiti da su proučavani spojevi izostrukturalni, odnosno da oba spoja kristaliziraju u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  (tablica 7), a razlikuju se u halogenidnom ligandu u premoštenju između dva metalna centra bakra(II).

Tablica 7. Kristalografski podatci spojeva  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) i  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**).

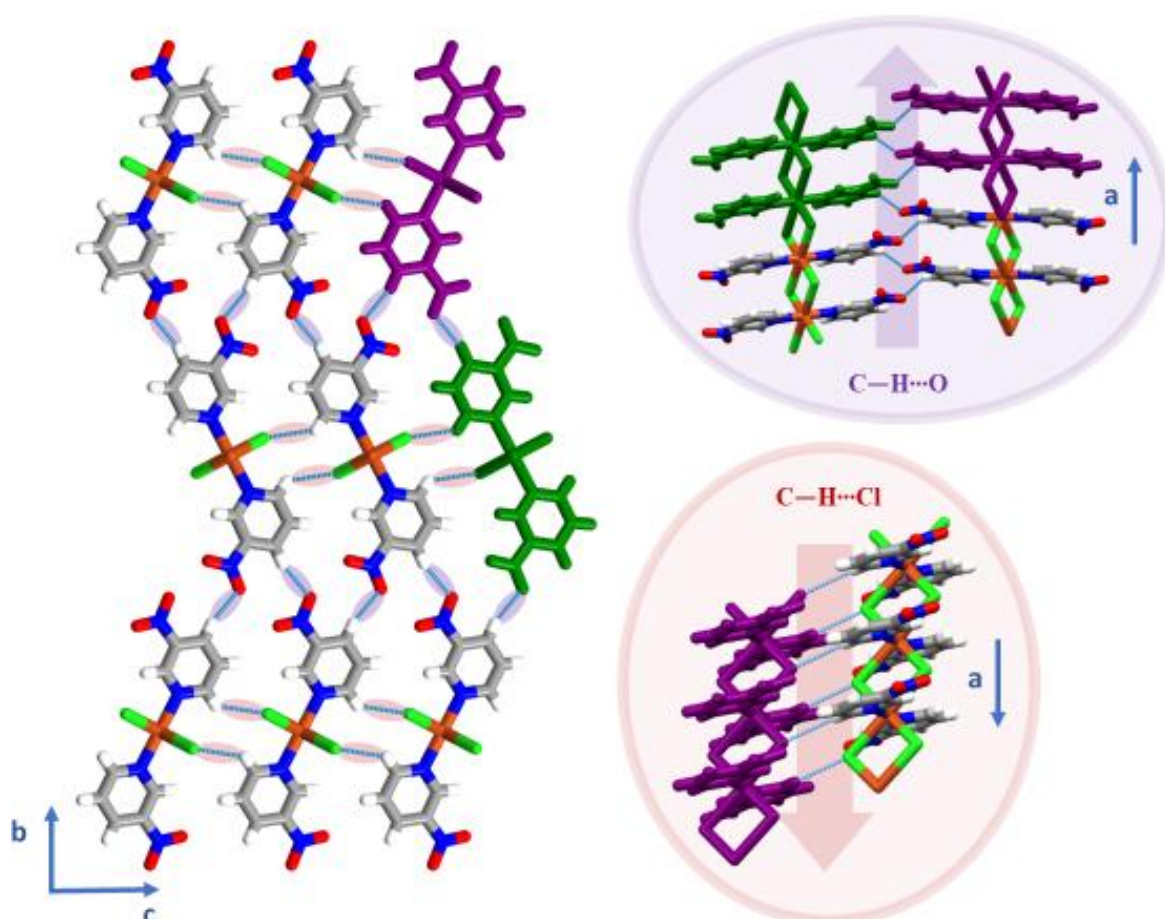
Spoj	1	2
<b>Molekulska formula</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$
$M_r$	382,64	471,56
<b>Prostorna grupa</b>	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	3,7560(3)	3,9411(3)
$b / \text{Å}$	26,376(2)	25,797(2)
$c / \text{Å}$	6,8211(4)	7,0920(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	97,178(6)	98,718(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	670,45(7)	712,71(9)
$Z$	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,895	2,197
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2,048	7,158
$R (I \geq 2\sigma(I))$	0,0301	0,0280
$wR$ (svi podatci)	0,0670	0,0559

Bakrovi(II) kationi u molekularnoj strukturi oba spoja oktaedarski su koordinirani s četiri halogenidna liganda i dva 3-nitropiridinska liganda. U svakoj monomernoj jedinici, metalni centar povezan je s po dva premošćujuća halogenidna iona od čega je jedan smješten u ekvatorijalnom položaju i s bakrovim(II) kationom ostvaruje kreću vezu, dok drugi premošćujući halogenidni ion zauzima aksijalan položaj. Kratku kristalografsku os kod oba spoja predstavlja udaljenost dva susjedna bakrova(II) kationa povezana premošćujućim halogenidnim ionima u jednodimenzijski polimerni lanac (slika 34). Ta kratka kristalografska os pruža se duž osi *a* i kod spoja **1** iznosi 3,756 Å, dok kod spoja **2** iznosi 3,941 Å. Na svaki bakrov(II) kation su također, u ekvatorijalnom položaju, vezana dva 3-nitropiridinska liganda preko atoma dušika u piridinskom prstenu u *trans* orijentaciji.



Slika 34. Prikaz molekularne strukture s numeriranom asimetričnom jedinicom: a) spoj  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**), b)  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**).

Trodimenzijska struktura spoja **1** ostvaruje se međumolekulskim interakcijama, točnije vodikovim vezama koje međusobno povezuju antiparalelne jednodimenzijske polimerne lance u smjeru  $b$  osi. U kristalnoj strukturi spoja **1** (slika 35, desno gore) dominantna interakcija među polimernim lancima je C–H...O vodikova veza lančastog motiva, a u kojoj je ugljikov atom piridinskog prstena dio liganda vezanog na jedan polimerni lanac, a akceptor kisikov atom nitro skupine na ligandu drugog polimernog lanca. Između tako povezanih polimernih lanaca, u smjeru pružanja kristalografske osi  $c$  ostvaruje se C–H...Cl vodikova veza  $R_2^2(10)$  motiva (slika 35, desno dolje). Detaljni opis vodikovih veza dan je u tablici 6. Takav dvodimenzijski zig-zag motiv vodikovih veza omogućuje da je svaka monomerna jedinica iz jednog polimernog lanca povezana sa šest monomernih jedinica susjednih polimernih lanaca tvoreći ukupno osam vodikovih veza čime je postignuto „zaključavanje“ strukture (eng. *interlocking*) koje se pokazalo kao jedan od mogućih strukturnih faktora koji omogućuju fleksibilni odziv kristala.



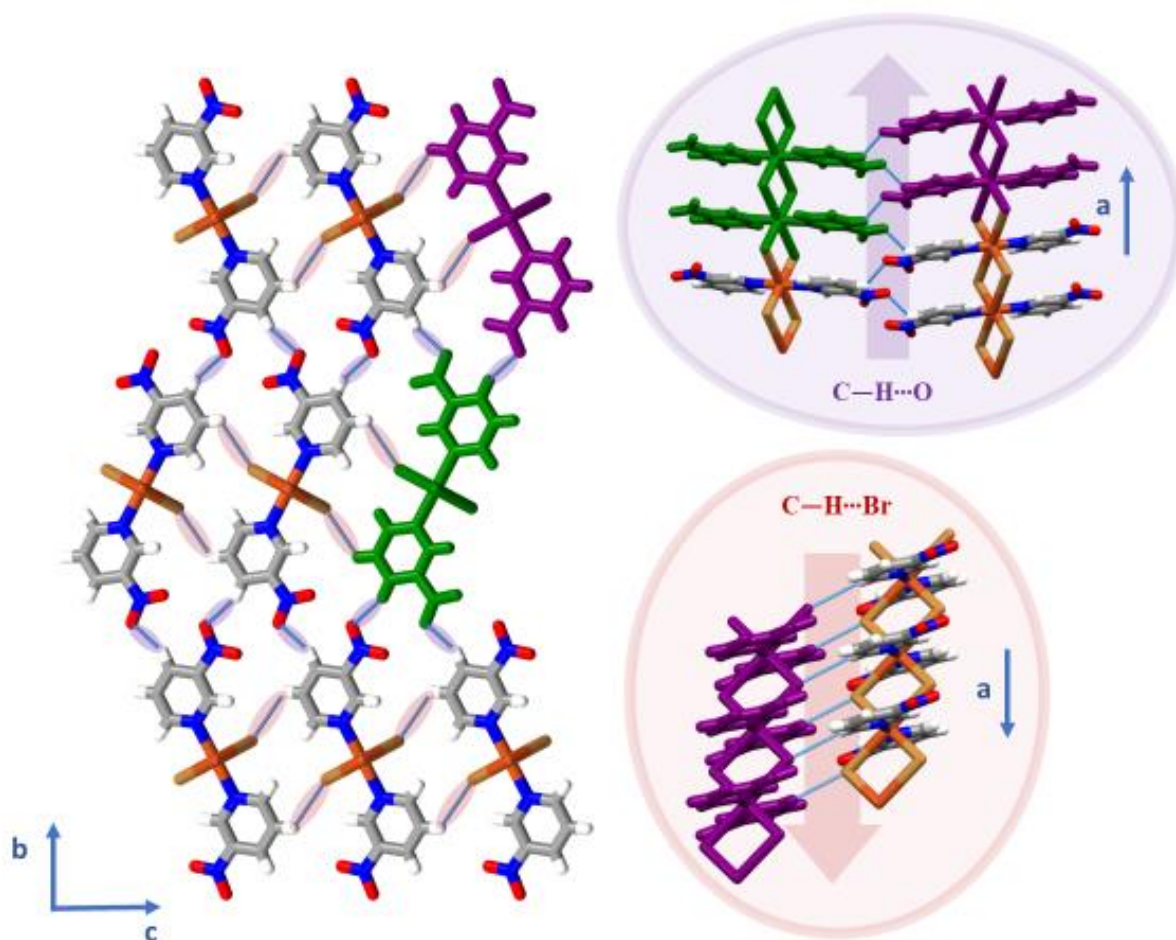
Slika 35. Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnoj strukturi spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**).

Tablica 8. Geometrija vodikovih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **1**.

D–H···A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle (\text{D–H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	$R_{\text{HX}}^*$
C5–H5···Cl1 <sup>i</sup>	2,98	3,686(2)	133,8	1,01
C3–H3···O2 <sup>ii</sup>	2,60	3,396(4)	143,5	0,96

\*Normalizirana udaljenost,  $R$ , definirana prema Lommerse *et al.*<sup>79</sup>  $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$ , gdje su  $r_{\text{H}}$  i  $r_{\text{A}}$  van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 , Cl 1,75 , O 1,52). Simetrijski operatori: (i)  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $1 + x, y + 1, z + 1$ .

Kristalna struktura spoja **2** vrlo je slična kristalnoj strukturi spoja **1**. Jednodimenzijski polimerni lanci međusobno se povezuju vodikovim vezama (slika 36, desno gore), primarno C–H···O vodikovim vezama lančastog motiva,  $C(5)$ . Kao i u slučaju spoja **1** takvi dvodimenzijski slojevi međusobno su dodatno stabilizirani C–H···Br vodikovim vezama prstenastog motiva ( $R_2^2(10)$ ) pri čemu je bromidni anion u premoštenju između dva metalna centra bakra(II) akceptor vodikove veze (slika 36, desno dolje). Detaljni opis vodikovih veza dan je u tablici 9. Na ovakav način ponovo je ostvareno da je svaka monomerna jedinica iz jednog polimernog lanca povezana sa šest monomernih jedinica susjednih polimernih lanaca tvoreći osam vodikovih veza čime je ponovno postignuto „zaključavanje“ strukture.



Slika 36. Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnoj strukturi spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (2).

Tablica 9. Geometrija vodikovih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja 2.

D-H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle (\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	$R_{\text{HX}}^*$
C5-H5...Br1 <sup>i</sup>	3,23	3,895(3)	130,5	1,06
C3-H3...O2 <sup>ii</sup>	2,66	3,398(5)	137,1	0,98

\*Normalizirana udaljenost,  $R$ , definirana prema Lommerse *et al*<sup>79</sup>  $R_{\text{HX}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$ , gdje su  $r_{\text{H}}$  i  $r_{\text{A}}$  van der Waalsovi radijusi odgovarajućih donorskih i akceptorskih atoma vodikove veze (H 1,20 , Br 1,86 , O 1,52). Simetrijski operatori: (i)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $x, y, z$ .

## 4.2. Infracrvena spektroskopija

IR spektri spojeva **1** i **2** te 3-nitropiridina snimljeni su ATR tehnikom u rasponu valnih duljina od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Većina vrpce prisutnih u srednjem infracrvenom području odgovaraju istezanjima koja potječu od liganda, 3-nitropiridina.

U infracrvenom spektru liganda mogu se uočiti slabije vrpce aromatskog C–H istezanja u području od 3100  $\text{cm}^{-1}$  do 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce koje se nalaze u području od 1600  $\text{cm}^{-1}$  do 1560  $\text{cm}^{-1}$  potječu od C=N i C=C istezanja piridinskog prstena. Područje od 1530  $\text{cm}^{-1}$  do 1500  $\text{cm}^{-1}$  obuhvaća asimetrično istezanje nitro skupine u aromatskim spojevima, dok područje od 1370  $\text{cm}^{-1}$  do 1330  $\text{cm}^{-1}$  obuhvaća simetrično istezanje nitro skupine. Infracrveni spektar 3-nitropiridina prikazan je na slici D1.

Usporedbom IR spektara sintetiziranih koordinacijskih polimera **1** i **2** te 3-nitropiridina može se uočiti očita sličnost spektara ovih triju spojeva, međutim vrpce koje potječu od liganda u koordinacijskim su spojevima pomaknute prema većima valnim brojevima u odnosu na vrpce slobodnog 3-nitropiridinskog liganda. Također, vrpce karakteristične za ligand oštrije su i jačeg intenziteta kod priređenih spojeva nego u samom ligandu što ukazuje na drugačiju vrstu vodikovih veza koje nastaju povezivanjem koordinacijskih polimera preko nitropiridinskog liganda. Vrpce koje nastaju uslijed vibracija koje sadrže teški atom (bakar) nalaze se u području valnih brojeva ispod 400  $\text{cm}^{-1}$  te ih se stoga ne može opaziti u snimljenim spektrima (slika D2 i slika D3).

Infracrvenom su spektroskopijom analizirani produkti otopinske sinteze iz dvaju različitih otapala, etanola i izopropanola. Spektri priređenog spoja **1** prikazani su na slici D4, a spektri spoja **2** na slici D5. Detaljnim proučavanjem spektara može se vidjeti kako su spektri identični za oba pripravljena koordinacijska spoja te da su otopinskom sintezom nastali isti produkti neovisno o odabiru otapala, što je dodatno potvrđeno eksperimentom difrakcije rendgenskih zraka u praškastom uzorku (PXRD).



### 4.3. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Ekspérimentom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku (PXRD) analizirani su uzorci priređenih spojeva **1** i **2** dobiveni klasičnom otopinskom sintezom u oba otapala kako bi se utvrdila kemijska i fazna čistoća spojeva te potvrdio nastanak željenih produkata. U tu svrhu snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka uspoređeni su s obzirom na korišteno otapalo, ali i s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva; difraktogrami su računati na temelju podataka određivanja kristalne strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, SCXRD.

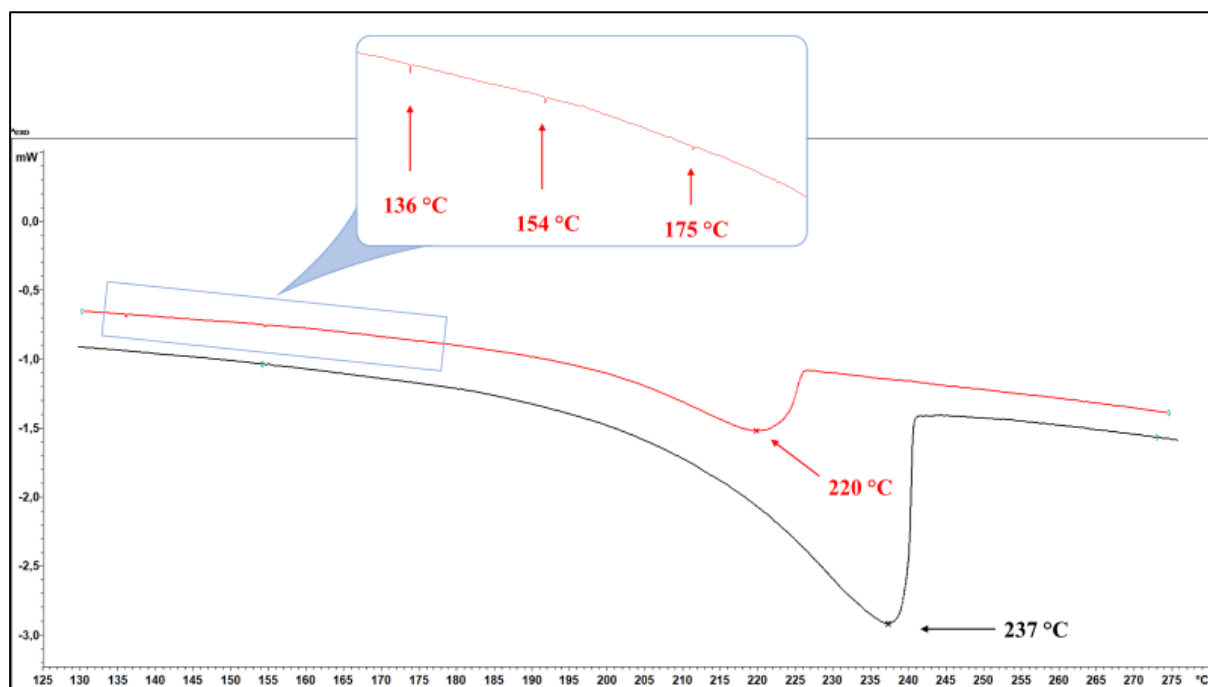
Na slici D7 može se uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma u svim slučajevima iz čega se može zaključiti da su dobiveni produkti zadovoljavajuće čistoće i sastava u slučaju oba otapala za priređeni spoj **1**. Isti se zaključak može izvesti proučavanjem difraktograma praha na slici D8 za priređeni spoj **2**, čime je potvrđeno da otopinskom sintezom ne nastaju različiti polimorfi. Također, usporedbom difraktograma oba priređena spoja može se zaključiti da su njihove kristalne strukture vrlo slične te da se radi o izostrukturalnim spojevima kojima se struktura razlikuje u halogenidnom ionu u premoštenju između dva metalna centra bakra(II).

### 4.4. Termička analiza

Termička stabilnost spojeva **1** i **2** otprije je poznata te je sukladno tome pretpostavljen mehanizam njihova raspada. Poznato je da je spoj **1** stabilan do temperature od 190 °C te zatim dolazi do njegova raspada, odnosno izlaze dvije molekule liganda, dok se konačni raspad kreće događati na 370 °C. Za spoj **2** utvrđen je sličan mehanizam raspada gdje molekule liganda kreću izlaziti iz strukture na 180 °C dok konačni raspad započinje na 375 °C.<sup>10</sup> U ovom radu napravljena je analiza razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) na praškastim uzorcima, ali i na uzorcima monokristala spojeva **1** i **2**.

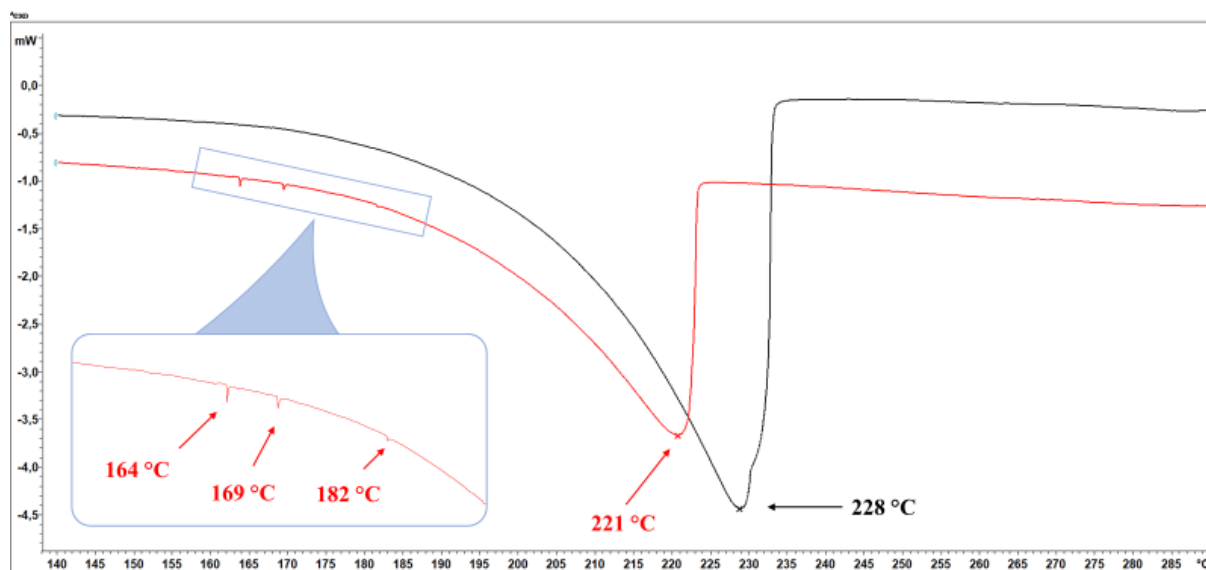
Usporedbom DSC krivulja praškastog uzorka i uzorka monokristala spoja **1** prikazanih na slici 37. moguće je vidjeti da oba uzorka imaju prošireni endotermni signal raspada. Signal jediničnih kristala manje je površine od signala praškastog uzorka zbog toga što je za analizu jediničnih kristala uzeta manja masa uzorka (0,5173 mg) od ekvivalentnog praškastog uzorka (1,9200 mg) te je stoga i pripadna oslobođena energija manja što rezultira signalom manje površine. Iz krivulja je također vidljivo da monokristalni uzorci spoja **1** (slika D16) imaju nižu temperaturu raspada (220 °C) od praškastog uzorka (237 °C), te je uz glavni signala raspada,

na krivulji uzorka jediničnih kristala moguće uočiti dodatne male, endotermne signale pri 136 °C, 154 °C i 175 °C.



Slika 37. DSC krivulja praškastog uzorka spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**crno**) i monokristalnog uzorka (**crveno**).

Slična opažanja moguće je primijetiti usporedbom DSC krivulja praškastog uzorka i uzorka jediničnih kristala spoja **2** prikazanih na slici 38. Oba uzorka također imaju široki endotermni signal raspada, međutim uzorak jediničnih kristala još posjeduje i dodatne uske, oštre, endotermne signale (na 164 °C, 169 °C i 182 °C) prije samog raspada kristala, koji su za razliku od spoja **1** nešto većeg intenziteta. U ovom je slučaju prisutna manja razlika u temperaturi raspada s obzirom na morfologiju kristala, tj. praškasti uzorak spoja **2** raspada se pri temperaturi od 228 °C, dok se uzorak jediničnih kristala raspada na 221 °C. Slično kao i kod prethodnog spoja, signal jediničnih kristala manje je površine od signala praškastog uzorka zbog toga što je za analizu jediničnih kristala uzeta manja masa uzorka (3,1987 mg) od ekvivalentnog praškastog uzorka (6,3670 mg) te je stoga i pripadna oslobođena energija manja što rezultira signalom manje površine.



Slika 38. DSC krivulja praškastog uzorka spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**crno**) i monokristalnog uzorka (**crveno**).

Na temelju DSC krivulja spojeva **1** i **2** može se zaključiti da kod oba spoja uz glavni signala raspada postoje još dodatni signali koji bi mogli upućivati na mehanički odziv kristala potaknut toplinom. Promjena temperature izaziva strukturne promjene unutar kristalne strukture koje se s postupnim povećanjem temperature nakupljaju u samom kristalu. Ukoliko dolazi do sporije relaksacije tako nakupljenih strukturnih promjena dolazi do savijanja kristala (slika D20, slika D21), međutim ako dolazi do brze relaksacije dolazi do dislokacije kristala ili tzv. efekta skakanja kristala (slika D22, slika D24) koji su vidljivi kao dodatni signali na DSC krivuljama uzoraka jediničnih kristala spojeva **1** i **2**. Dodatni signali prije samog raspada spoja karakteristični su za kristale koji na primjenu vanjskog toplinskog podražaja skaču i DSC spektri takvih su spojeva već otprije poznati u literaturi.<sup>80</sup> Šiljasti izgled DSC profila i temperaturna razlučivost oštih signala u spektru može biti rezultat tri čimbenika: (1) različiti *kristali* (tj. kristali različitih veličina) u istom uzorku prolaze kroz prijelaz na različitim temperaturama, (2) različite domene jednog kristala prolaze kroz prijelaz na različitim temperaturama ili (3) signali opaženi na DSC krivulji rezultat su mehaničkog efekta gdje kristali koji skaču s dna posude ometaju protok topline između uzorka i temperaturnog senzora. Supresija tog efekta postiže se smanjenjem veličine čestica, odnosno mljevenjem jediničnih kristala da se dobije praškasti uzorak. S mehaničkog stajališta, ublažavanje (ili inhibicija) termoodskočnog efekta mljevenjem dodatni je dokaz da se mehanički odziv kristala javlja kao odgovor na naprezanje koje se stvara unutar kristala. Štoviše, jedinični kristali mogu izdržati

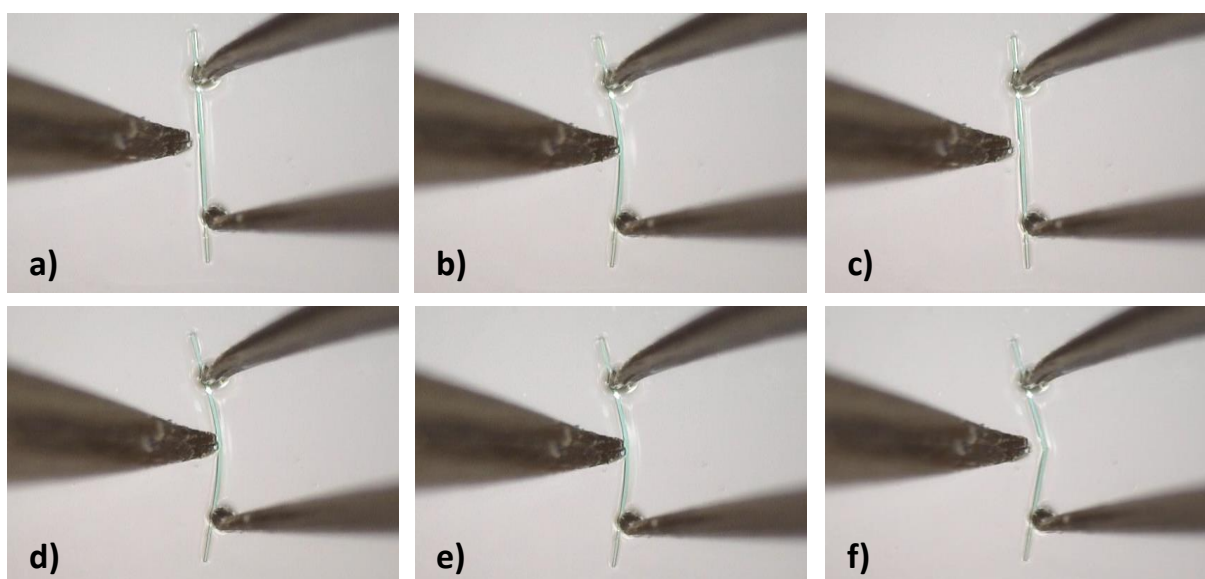
značajnu količinu unutarnjeg naprezanja dok ne dođe do njihove nagle relaksacije, dok manji kristali mogu izdržati manju količinu strukturnih deformacija te je samim time termoodskočni efekt rjeđi, odnosno manje uočljiv. S druge strane, iste te strukturne deformacije razlog su niže temperature raspada uzoraka jediničnih kristala od analognih praškastih uzoraka. Naime, unutar većih kristala moguće je akumulirati veći broj defekata, te zbog neodrživosti strukture uslijed akumulacije takvih strukturnih promjena kristali se brže raspadaju, što u prosjeku rezultira nižom temperaturom raspada od onih praškastih.

#### **4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva**

Posljednjih je godina u literaturi opažen sve veći broj primjera molekulskih kristala, pretežno organskog te znatno rjeđe metalo-organskog sastava, koji pokazuju fleksibilan odziv uslijed primjene mehaničkog ili toplinskog podražaja. S obzirom da su otopinskom sintezom uz tehniku nadslojavanja uspješno priređeni kristali zadovoljavajuće kvalitete, morfologije i veličine (čime zadovoljavaju jedan od preduvjeta za istraživanje fleksibilnosti), te da je ranije poznato da spojevi **1** i **2** daju elastičan odziv na primjenu mehaničke sile<sup>10</sup> dublje su istražena mehanička svojstva priređenih spojeva. Provedeni su eksperimenti savijanja u tri točke kojima se proučio mehanički odziv uz posebnu pažnju usmjerenu na smjer primjene mehaničke sile (par ploha na koje se mehanička sila primjenjuje). Budući da kristali imaju različito razvijene plohe, a time i dva različita para ploha na koje se sila može primijeniti, pokazuju različit stupanj mehaničkog odziva te je svaki od tih mehaničkih odziva kvantificiran.

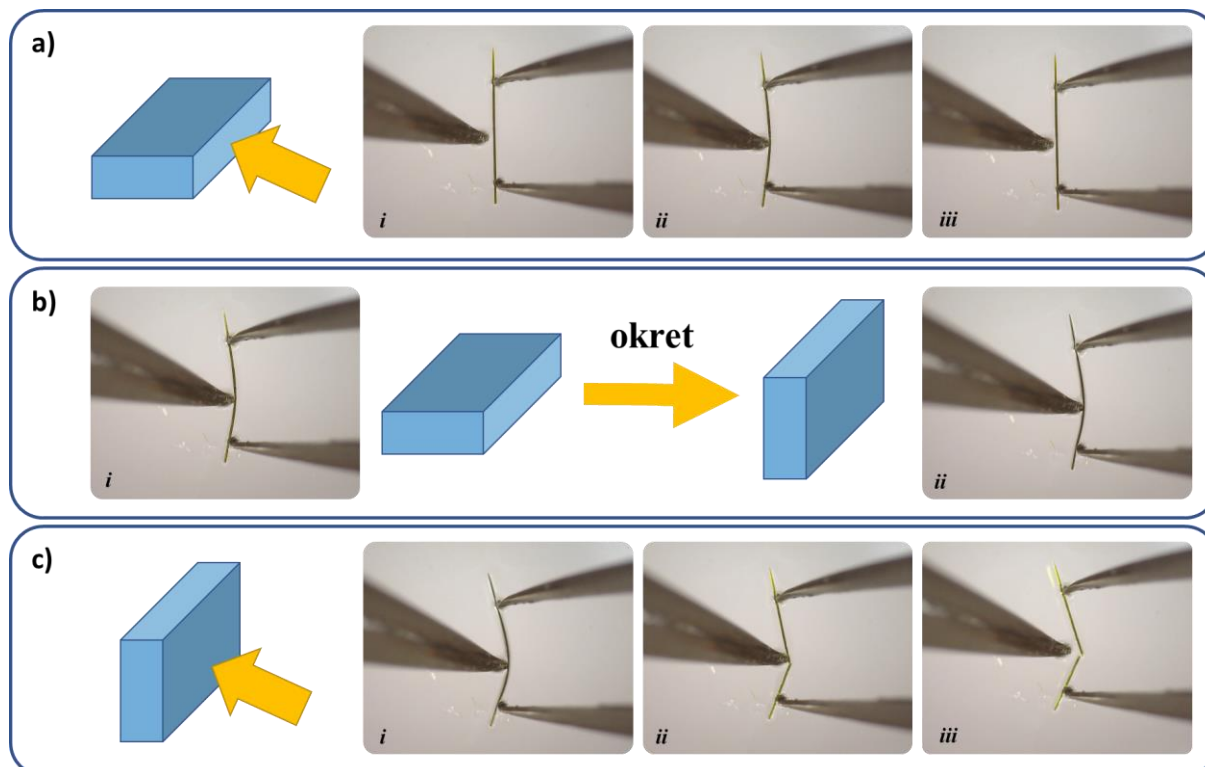
Tijekom rutinskih termičkih analiza uočene su razlike u DSC krivuljama praškastih uzoraka te uzoraka jediničnih kristala, zbog čega je odlučeno pomnije istražiti termička svojstva jediničnih kristala spojeva **1** i **2**. Prilikom snimanja razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) na krivuljama jediničnih kristala uočeni su dodatni signali koji se pojavljuju na temperaturama nižim od temperature raspada spojeva, a karakteristični su za kristale koji pokazuju mehanički odziv na primjenu toplinskog podražaja.<sup>51</sup> Mehanički odziv kristala potvrđen je i detaljnije proučen pomoću mikroskopije s grijaćom pločom gdje je opaženo da kristali daju plastičan odziv na primjenu vanjskog toplinskog podražaja te da takav mehanički odziv ovisi o veličini monokristalnog uzorka kod oba pripravljena spoja.

4.5.1. *Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva na mehanički podražaj*  
Provođenjem eksperimenata savijanja u tri točke potvrđeno je otprije uočeno svojstvo kristala priređenih koordinacijskih spojeva (**1** i **2**) da daju *elastičan* odziv uslijed primjene mehaničke sile. Drugim riječima, uslijed primjene mehaničke sile na kristale spojeva **1** i **2** dolazi do savijanja kristala, dok se prestankom primjene mehaničke sile kristali vraćaju u prvobitni, nedeformirani položaj. Kristale priređenih spojeva moguće je savijati nekoliko puta, bez da dođe do njihovog trajnog oštećenja, sve dok se ne saviju preko *kritičnog radijusa*, odnosno maksimalne savijenosti kristala (slika 39 a–d). Ukoliko se kristali saviju preko kritičnog radijusa, dolazi do pucanja kristala (slika 39f).



Slika 39. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1** primjenom mehaničke sile. Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–d). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (f).

Također, budući da su kristali morfologije jako izduženih pločica, uočeno je da kristali daju različit odziv ovisno o tome na koji par dominantnih kristalnih ploha (par većih ili manjih ploha) se primjeni mehanička sila. Stoga se kristali spojeva **1** i **2** mogu svrstati u skupinu 2D elastično savitljivih kristala te je jasno da za svaki kristal postoje i dva različita stupnja elastične savitljivosti. Iz eksperimentalnih podataka pokazano je da su oba kristala elastičnija, odnosno mogu se jače saviti ukoliko se mehanička sila primjeni na plohu veće dimenzije (kristal leži na plohi manje dimenzije) nego obrnuto. Razlike u dimenzijama ploha kristala očitije su kod spoja **2** te je već na povećanju od 50 puta moguće uočiti razlike u debljini kristala s obzirom na par dominantnih kristalnih ploha (slika 40).

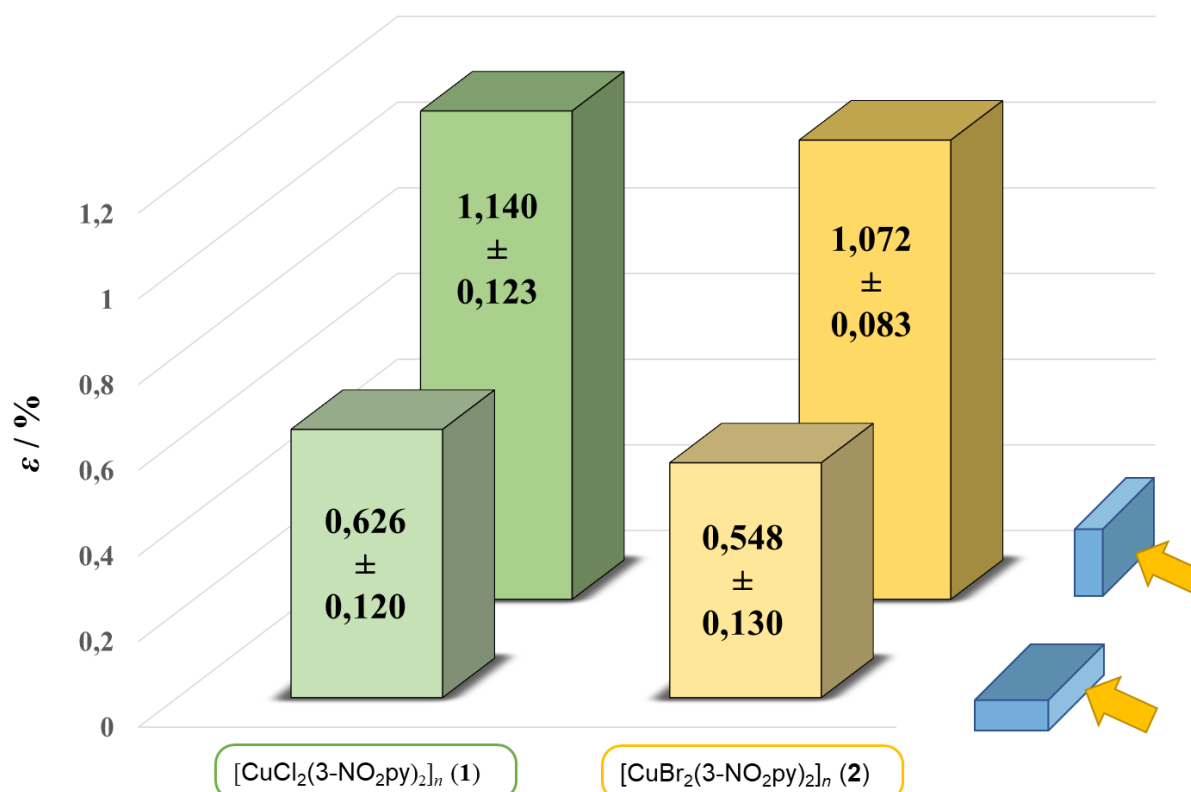


Slika 40. Savijanje kristala spoja **2** primjenom mehaničke sile: a) primjena sile na kristalnu plohu manje dimenzije, b) okretanje kristala na drugi par dominantnih kristalnih ploha, c) primjena sile na kristalnu plohu veće dimenzije.

Osim o kemijskom sastavu i paru ploha na koje se mehanička sila primjenjuje, kritični radijus ovisi i o dimenzijama kristala koji se savija, odnosno o njegovoj duljini i debljini. Stoga, kako bi se mogla uspoređivati savitljivosti kristala različitih spojeva bez utjecaja dimenzija kristala na savitljivosti, potrebno je kvantificirati stupanj savitljivosti primjenom Euler-Bernoullijeve jednadžbe [12]. Za oba koordinacijska spoja proveden je statistički značajan broj eksperimenata savijanja u tri točke te je izračunata srednja vrijednost mjerenja s poznavanjem standardne devijacije mjerenja pri čemu je posebno obraćena pažnja na koji par kristalnih ploha se primjenjuje mehanička sila (tablica D1–D2). Rezultati pokazuju da je stupanj savitljivosti za oba spoja veći ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije nego kad se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije (slika D10–D12).

Posljednja razlika u stupnju savitljivosti proizlazi iz različitog kemijskog sastava spojeva **1** i **2**. Naime, kao što je i bilo očekivano, stupanj savitljivosti spojeva ovisi o halogenidnom ionu korištenom u premoštenju između dva metalna centra, iona bakra(II). Kloridni analozi priređenih spojeva (**1**) pokazali su se elastičnijima, dok su se bromidni analozi

pokazali manje elastičnima (2). Svi čimbenici različitog stupnja savitljivosti kristala priređenih spojeva prikazani su na slici 41, pri čemu su uzete srednje vrijednosti mjerenja sa pripadajućom standardnom devijacijom mjerenja s obzirom na svaki par kristalnih ploha na koji je mehanička sila bila primijenjena.

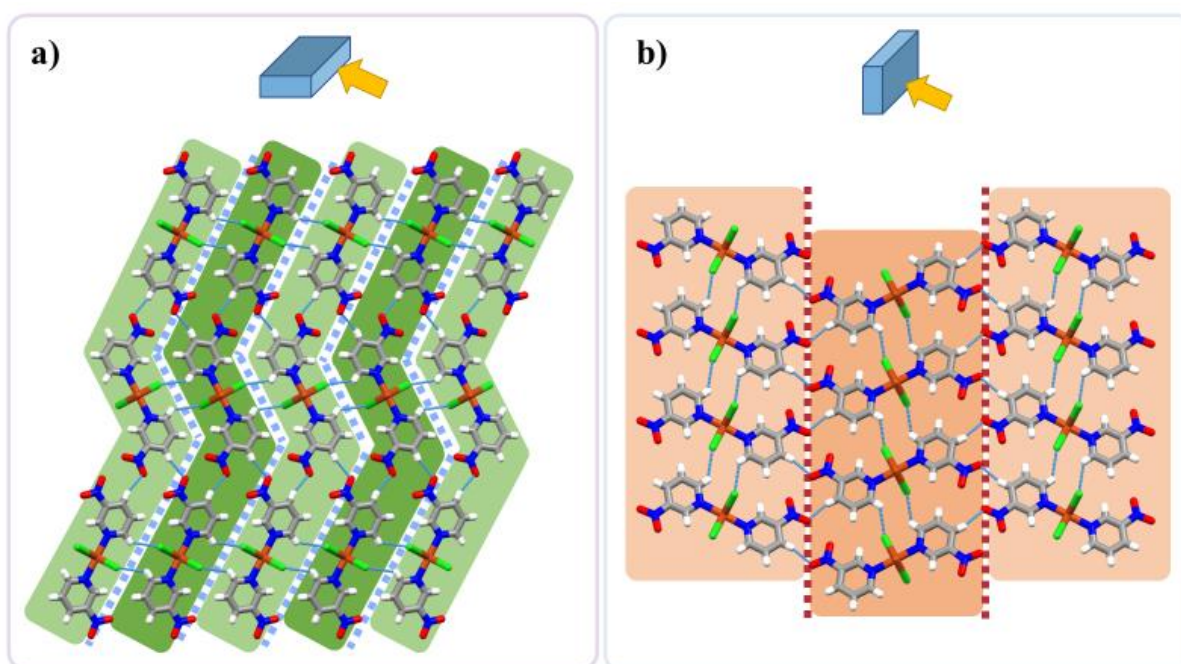


Slika 41. Stupanj savitljivosti kristala ( $\varepsilon$ ) koordinacijskih spojeva [CuCl<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) i [CuBr<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2).

Kako bi se objasnila opažena priroda i stupanj odziva kristala na primjenu mehaničke sile promotrena su kristalna pakiranja i odnos međumolekulskih interakcija u kristalnim strukturama spojeva 1 i 2. Usporedbom kristalnih pakiranja može se uočiti da su spojevi 1 i 2 izostrukturalni te da ih takva strukturalna sličnost čini izvrsnim kandidatima za postavljanje poveznice između strukture i mehaničkih svojstava, odnosno utjecaja uvođenja malih strukturalnih promjena na makroskopski mehanički odziv. Kod oba spoja polimerni lanci međusobno su povezani C–H...X vodikovim vezama u dvodimenzionalne slojeve u kristalografskoj ravnini *ac*, a koja je paralelna s plohom veće dimenzije. Takvi dvodimenzionalni slojevi međusobno su povezani slabim C–H...O vodikovim vezama preko piridinskog prstena nitropiridinskog liganda čime se dobiva isprepletana strukturalna, tzv. „zaključavanje“ slojeva.

Isprepletana struktura među slojevima onemogućuje klizanje jednog sloja preko drugog, a opet omogućuje da kristal podnese napetost uzrokovanu primjenom mehaničke sile uz izraženu elastičnu deformaciju prije pucanja.

S druge strane, povezivanje polimernih lanaca u kristalografskoj ravnini  $ab$ , tj. paralelno s plohom manje dimenzije, također uzrokuje stvaranje slojevite strukture. Unutar slojeva, između polimernih lanaca ostvaruju se  $C-H\cdots O$  vodikove veze, dok se između slojeva ostvaruju  $C-H\cdots X$  vodikove veze. U ovom slučaju, međusobno ispreplitanje strukturnih značajki među slojevima se ne uočava. Slabije interakcije između slojeva, te izostanak ispreplitanja strukturnih značajki, odgovorni su za slabiju elastičnu savitljivost kristala; kristali prije pucaju jer međumolekulske interakcije ne mogu podnijeti napetost unesenu savijanjem (slika 42).



Slika 42. Prikaz slojevitog pakiranja polimernih lanaca u spoju **1** duž kristalografske osi  $a$ .

Razlika u stupnju savitljivosti leži u jakosti i usmjerenosti vodikovih veza u spojevima **1** i **2**. Spoj  $[CuCl_2(3-NO_2py)]_n$  (**1**) s obzirom na oba para kristalnih ploha elastičniji je od bromidnog analoga jer se savijanju okomito na plohu većih dimenzija pruža jača vodikova veza  $C-H\cdots Cl$  od one,  $C-H\cdots Br$  interakcije, koja je prisutna u spoju **2**. Ukoliko se spojevi savijaju duž plohe veće dimenzije opet se uočava trend da spoj **1** koji ima usmjereniju  $C-H\cdots O$  vodikovu vezu (kraće udaljenosti i kut bliže  $180^\circ$ ) ima veću elastičnost od spoja **2**. Dakle, zajednički utjecaj svih međumolekulskih interakcija, njihove jakosti i usmjerenosti, te samog kristalnog pakiranja,

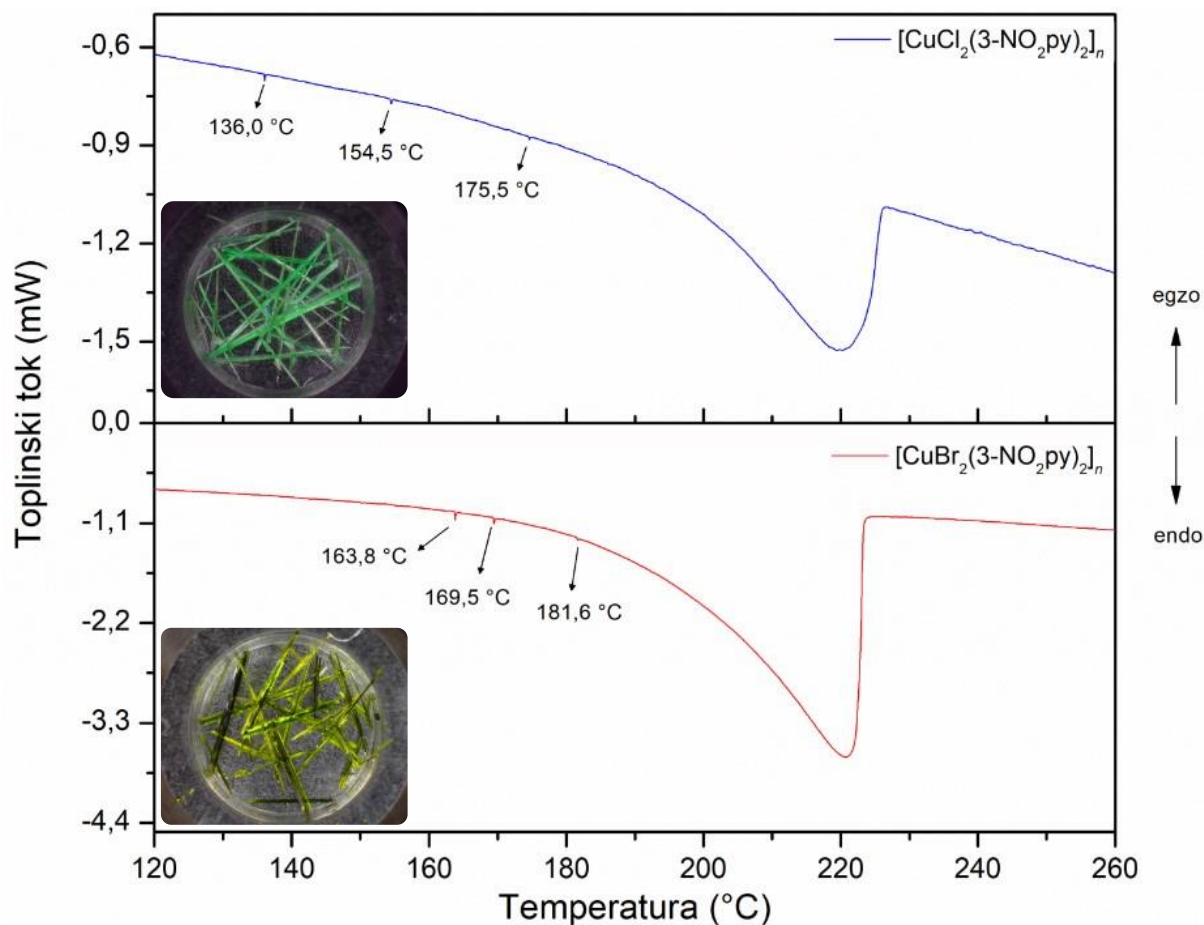


uvelike utječu na savitljivost kristala priređenih spojeva. Takvo opažanje slaže se s onim već opisanim u literaturi, gdje je razlika u savitljivosti kristala povezana s jakošću međumolekulskih interakcija te su polimerne građevne jedinice najsavitljivijih kristala povezane najjačim međumolekulskim interakcijama.<sup>3,4,59</sup>

#### 4.5.2. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva na toplinski podražaj

Kristali koji reagiraju na toplinski podražaj imaju veliki potencijal u kemiji materijala kao pretvarači energije (aktuatori) – pretvaraju toplinsku energiju u mehanički rad na kontroliran način. Makroskopski efekti kao što su savijanje, uvijanje, rotacija i drugi primijećeni su kao odgovori na vanjske podražaje uslijed kojih dolazi do većih mikroskopskih perturbacija unutar molekulske strukture.<sup>1</sup> Monokristali imaju veliku prednost u odnosu na praškaste uzorke i tekuće kristale budući da zbog svog gustog i uređenog pakiranja mogu dati brzi mehanički odgovor s manjim konfiguracijskim promjenama na molekulskoj razini.

Termičkom analizom uočeni su dodatni signali za monokristale pripremljenih uzoraka koji nisu uočeni u slučaju praškastih uzoraka. Također, kada se brzina zagrijavanja povećala s 2 na 10 K min<sup>-1</sup> uočeno je više endotermnih signala nego kad je brzina zagrijavanja bila 2 K min<sup>-1</sup> te su signali bili izraženiji s većom promjenom entalpije. Takvi efekti su posljedica mehaničkih kretanja kristala koji reagiraju na toplinski podražaj što također ovisi o brzinama zagrijavanja. Kada su jedinični kristali spoja **1** zagrijavani brzinom 2 K min<sup>-1</sup> primijećeni su endotermni prijelazi (slika 43, plavo) u intervalu 136–176 °C s *zig-zag* profilom što je karakteristična značajka kristala koji pokazuju mehanički odziv na toplinski podražaj.<sup>2,51,56,82</sup> Ovi mehanički efekti izraženiji su kod jediničnih kristala spoja **2** (slika 43, crveno) gdje su pri zagrijavanju brzinom od 2 K min<sup>-1</sup> također uočeni endotermni signali. Međutim, za razliku od spoja **1** signali su oštriji i izraženiji te se događaju pri višim temperaturama. To upućuje na to da je mehanički odziv kristala spoja **2** drastičniji u usporedbi s kristalima spoja **1** te da mehanički odziv pripremljenih spojeva na toplinski podražaj ovisi o kemijskom sastavu koordinacijskih polimera. Međutim, treba uzeti u obzir da su analizirani kristali spoja **2** veći (većih dimenzija) nego što su to bili analizirani kristali spoja **1**, te samim time signali pri višim temperaturama mogu biti posljedica različite veličine kristala koji su bili analizirani.

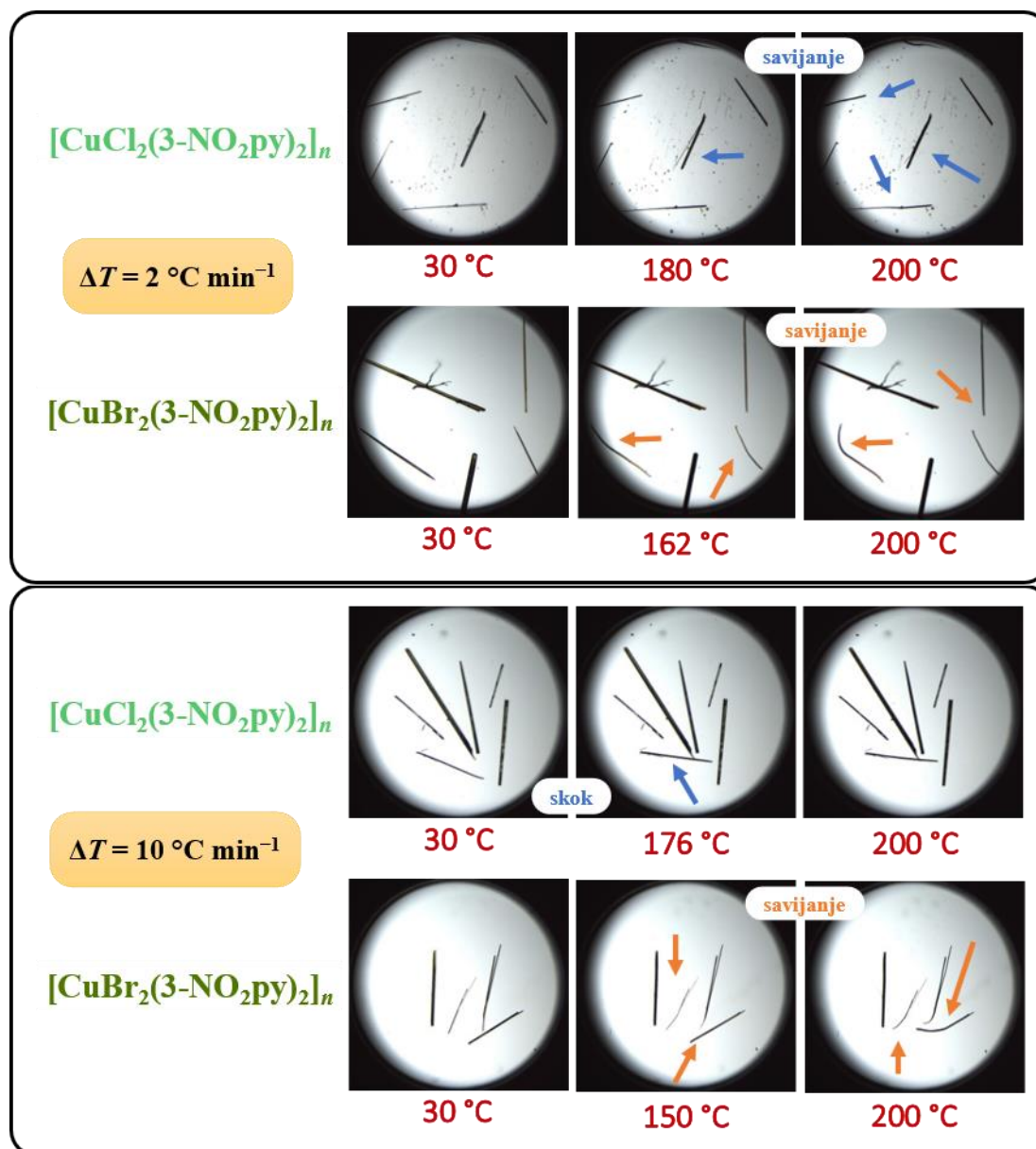


Slika 43. DSC krivulja monokristalnih uzoraka spojeva **1** i **2** te karakteristični DSC profil za termoodskočne kristale.

Ovi signali posljedica su mehaničkog odziva jediničnih kristala u DSC posudici tijekom zagrijavanja. Ta tvrdnja dodatno je potvrđena korištenjem mikroskopije s grijaćom pločom u kojoj je na mikroskopsko stakalce stavljeno više jediničnih kristala istog spoja, različite debljine i veličine kako bi se vizualno mogli proučiti ovi efekti i korelirati s temperaturama opaženim u DSC spektrima. Kao i kod mehaničkog savijanja kristala uočeno je da fleksibilnost kristala ovisi o dimenzijama kristala, a ponajviše o njihovoj debljini. Ta pojava bila je uočena kod oba koordinacijska spoja, međutim kod spoja **2** bila je izraženija. U okviru ovog istraživanja nije bila istražena kvantifikacija koja bi opisivala korelaciju između debljine kristala i njihovog stupnja mehaničkog odziva na toplinski podražaj, već je ovo svojstvo bilo istraženo kako bi se odredilo temperaturno područje za snimanje impedancijskih spektara (vidi poglavlje 4.6).

Istraživanjima mikroskopijom s mikroskopije s grijaćom pločom još jednom je potvrđeno da su mehanički efekti izazvani toplinskim podražajem izraženiji ukoliko dolazi do bržeg zagrijavanja spojeva. No, u slučaju bržeg zagrijavanja zamijećena su dva različita načina

relaksacije akumuliranog „stresa“ monokristalnih uzoraka pripremljenih spojeva (slika 44). U slučaju spoja **1** pri zagrijavanju od  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  dolazi do blagog savijanja samo najtanjih kristala (slika D20), dok pri zagrijavanju od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  dolazi do gotovo neprimjetnog savijanja kristala, ali zato pri višim temperaturama dolazi do njihovog skakanja (slika D22, slika D24). S druge strane, kod spoja **2** pri zagrijavanju od  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  i pri zagrijavanju od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  dolazi samo do savijanja kristala (slika D21, slika D23) bez efekta skakanja kristala.



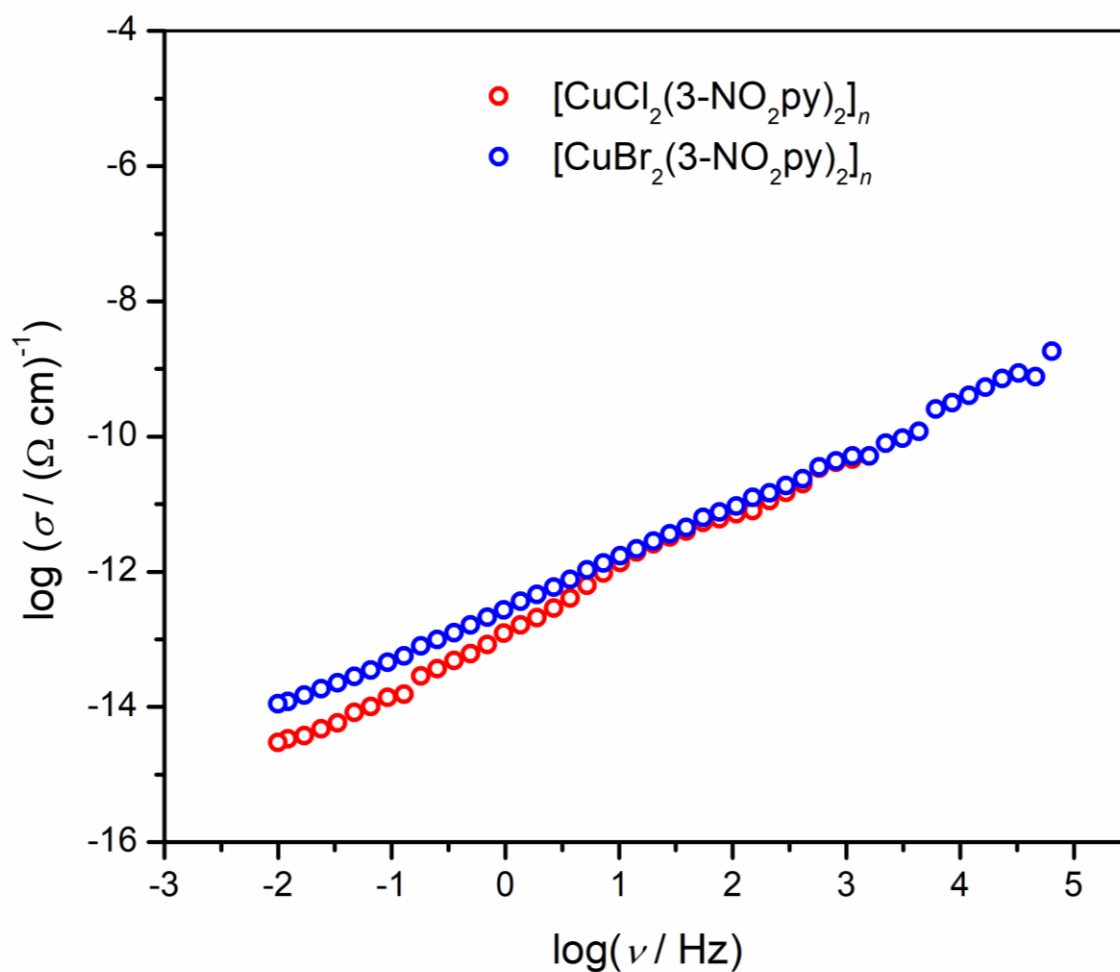
Slika 44. Mikroskopija s grijaćom pločom: gore – zagrijavanje  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , dolje – zagrijavanje  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Za razliku od savijanja potaknutog mehaničkim podražajem gdje su kristali oba spoja pokazali približno jednaku savitljivost, u slučaju mehaničkog odziva koji je potaknut toplinskim podražajem, situacija je drugačija – kristali koordinacijskog spoja **2** pokazali su znatnije savijanje pri istim temperaturama u odnosu na kristale koordinacijskog spoja **1**. Dapače, savijanje koordinacijskog spoja **2** uočeno je na gotovo svim promatranim kristalima, dok je kod spoja **1** uočeno samo na onim najtanjima. Takvo ponašanje kristala moguća je posljedica slabijih interakcija u kristalnom pakiranju spoja **2** te manje rigidnosti strukture u kojoj je udaljenost između polimernih lanaca veća nego u slučaju spoja **1**. Nakon proučavanja mehaničkog odziva na toplinski podražaj određen je temperaturni raspon za ispitivanje električne vodljivosti priređenih spojeva te su snimljeni impedancijski spektri u rasponu temperatura od 20° C – 120° C.

#### **4.6. Ispitivanje električne provodnosti praškastih uzoraka priređenih spojeva**

U ovom poglavlju prikazani su i diskutirani rezultati električnih i dielektričnih svojstava praškastih uzoraka proučavanih koordinacijskih polimera u obliku pastila. Dan je pregled ovisnosti električne provodnosti i impedancije o frekvenciji pri različitim temperaturama te je prikazana analiza dielektrične permitivnosti čiji su rezultati korišteni za analizu dinamike nositelja naboja priređenih spojeva.

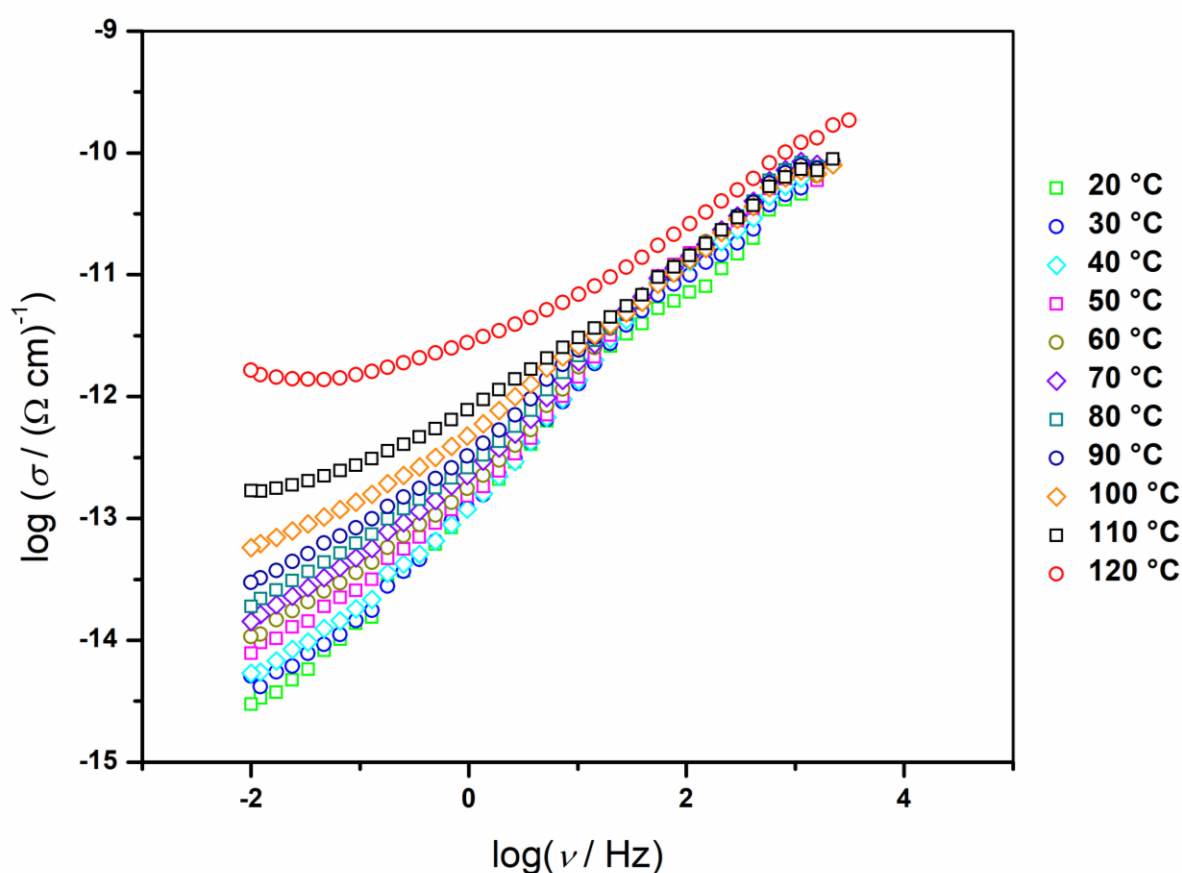
Električna provodnost kompleksna je veličina koja je određena realnom i imaginarnom komponentom. Na slici 45 prikazana je ovisnost realne komponente električne provodnosti o frekvenciji za spojeve **1** i **2** pri sobnoj temperaturi (20 °C). Iz spektara električne provodnosti može se vidjeti da spoj **1** pri sobnoj temperaturi i nižim frekvencijama ima malo manju provodnost od spoja **2**. Kroz cijelo frekvencijsko područje, oba spoja pokazuju frekvencijski ovisnu provodnost tj. porast provodnosti s povećanjem frekvencije kao posljedicu lokaliziranog transporta naboja. Mjerenja provedena na frekvencijama višim od 10<sup>6</sup> Hz nisu zadovoljavajuće kvalitete te su zbog toga izostavljena u daljnjim analizama impedancijskih spektara.



Slika 45. Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji za spojeve  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (crveno) i  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (plavo) pri sobnoj temperaturi.

Kako bi se dodatno pojasnila (di)električna svojstva proučavanih spojeva te jasnije mogao proučiti mehanizam nositelja naboja, snimljeni su i impedancijski spektri na povišenim temperaturama. S obzirom da spojevi imaju mehanički odziv na primjenu vanjskog toplinskog podražaja, impedancija je mjerena na temperaturama nižim od temperature na kojoj kristali priređenih koordinacijskih polimera pokazuju mehanički odziv, dakle impedancijski spektri snimani su od 20 °C do 120 °C i ponovo hlađeni na 20 °C u koracima od po 10 °C.

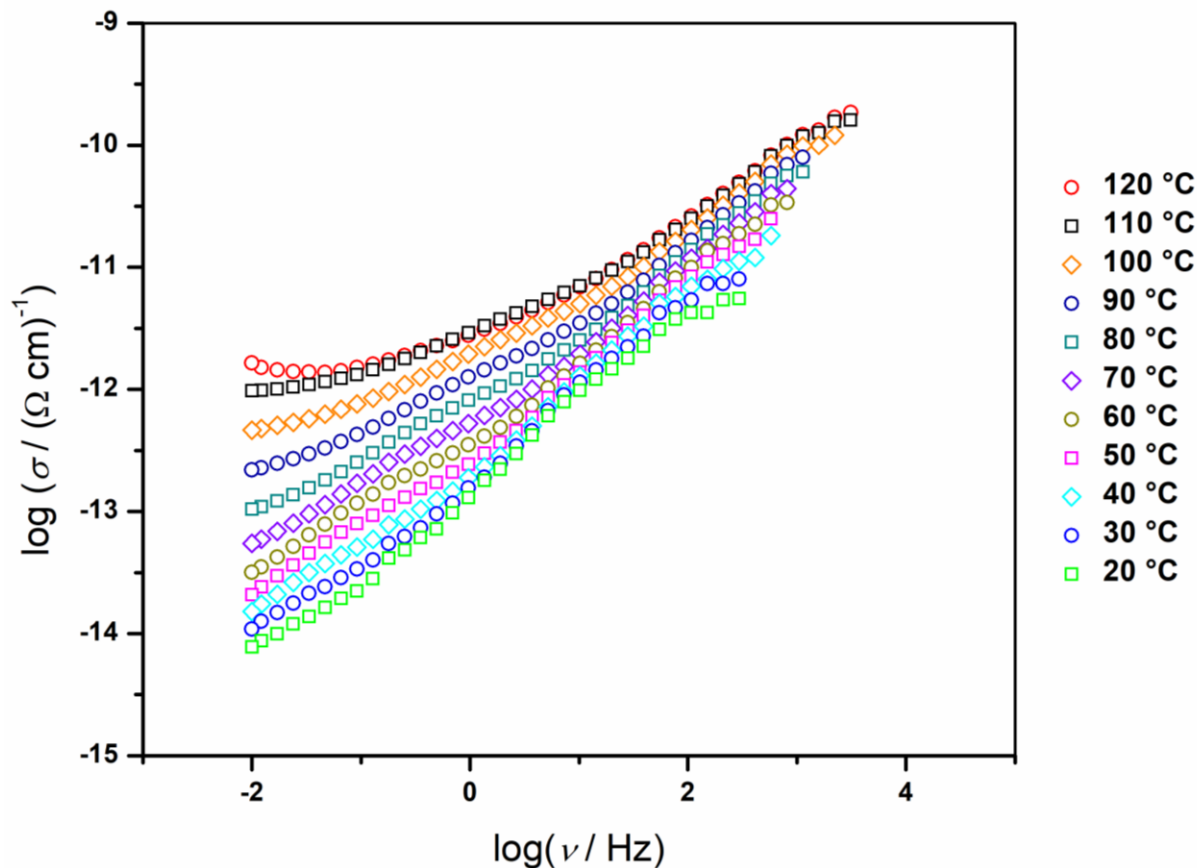
Na slici 46 prikazana je temperaturna i frekvencijska ovisnost električne provodnosti za spoj **1** u zagrijavanju od 20 °C do 120 °C. Spektri provodnosti do 100 °C pokazuju frekvencijski ovisnu provodnost koja ukazuje na lokalizirano gibanje nositelja naboja, dok se pri višim temperaturama na nižim frekvencijama uočava frekvencijski neovisna provodnost, koja odgovara vrijednosti istosmjernje provodnosti, odnosno makroskopskom transportu dugog dosega ( $\sigma_{DC}$ ). Također, može se uočiti da električna provodnost na nižim frekvencijama blago raste s porastom temperature u rasponu od 20 °C do 100 °C. Nakon 100 °C uočava se značajan rast električne provodnosti spoja **1** gdje pri koraku 100 °C–110 °C raste gotovo 5 puta, a pri koraku 110 °C –120 °C naraste približno dodatnih 10 puta.



Slika 46. Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi za koordinacijski polimer  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u zagrijavanju.

Nakon snimanja spektara provodnosti uz zagrijavanje, isti uzorak potom je sniman i u hlađenju (slika 47). Iz spektara vidljivo je da električna provodnost pokazuje sličnu frekvencijsku ovisnost kao i u grijanju i blago opada sa sniženjem temperature. Za razliku od spektara provodnosti spoja **1** pri zagrijavanju, u hlađenju ovog uzorka sa 120 °C na 110 °C ne dolazi do

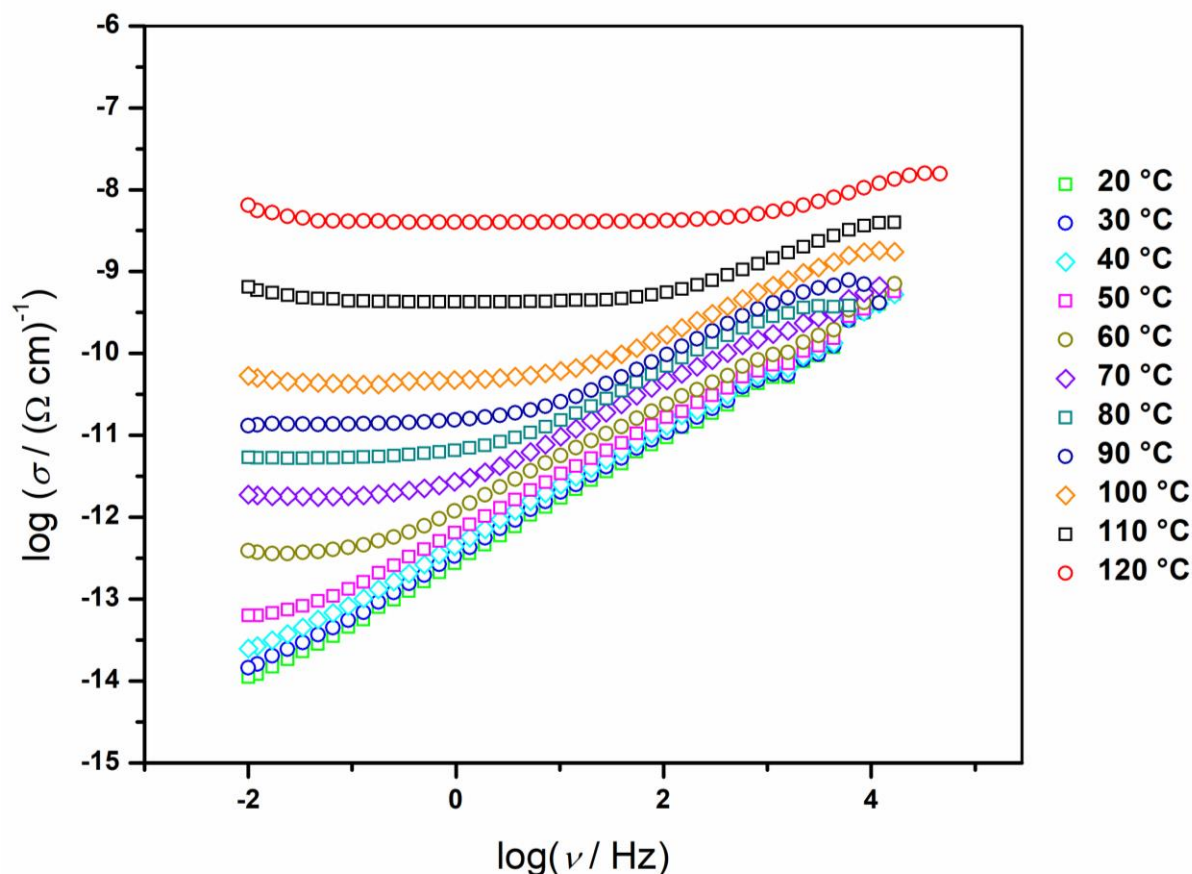
drastičnog pada električne provodnosti nego se ona blago smanjuje. Isti efekt se može uočiti i kod zagrijavanja sa 100 °C na 110 °C gdje provodnost raste gotovo pet puta, dok je pri hlađenju sa 110 °C na 100 °C ona znatno manje pala.



Slika 47. Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi za koordinacijski polimer  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u hlađenju.

Na slici 48 prikazana je temperaturna i frekvencijska ovisnost električne provodnosti za spoj **2** u zagrijavanju od 20 °C do 120 °C. U spektrima pastile spoja **2**, za razliku od pastile spoja **1**, moguće je bolje uočiti dva karakteristična područja: frekvencijski neovisnu provodnost na nižim frekvencijama i frekvencijski ovisnu provodnost na višim frekvencijama. Pri najnižim temperaturama kao i kod spoja **1** izostaje prvo područje koje je posljedica gibanja naboja dugog doseg, međutim ono se počinje uočavati pri znatno nižim temperaturama nego kod spoja **1** (iznad 50 °C) te dominira u spektrima na najvišim temperaturama. Ovaj rezultat ukazuje na veću pokretljivost naboja u spoju **2** u odnosu na spoj **1**. Također može se uočiti da je temperaturna ovisnost električne provodnosti spoja **2** puno izraženija nego kod pastile spoja **1**. Naime, u rasponu 20 °C–50 °C provodnost blago raste (područje niskih frekvencija), a zatim

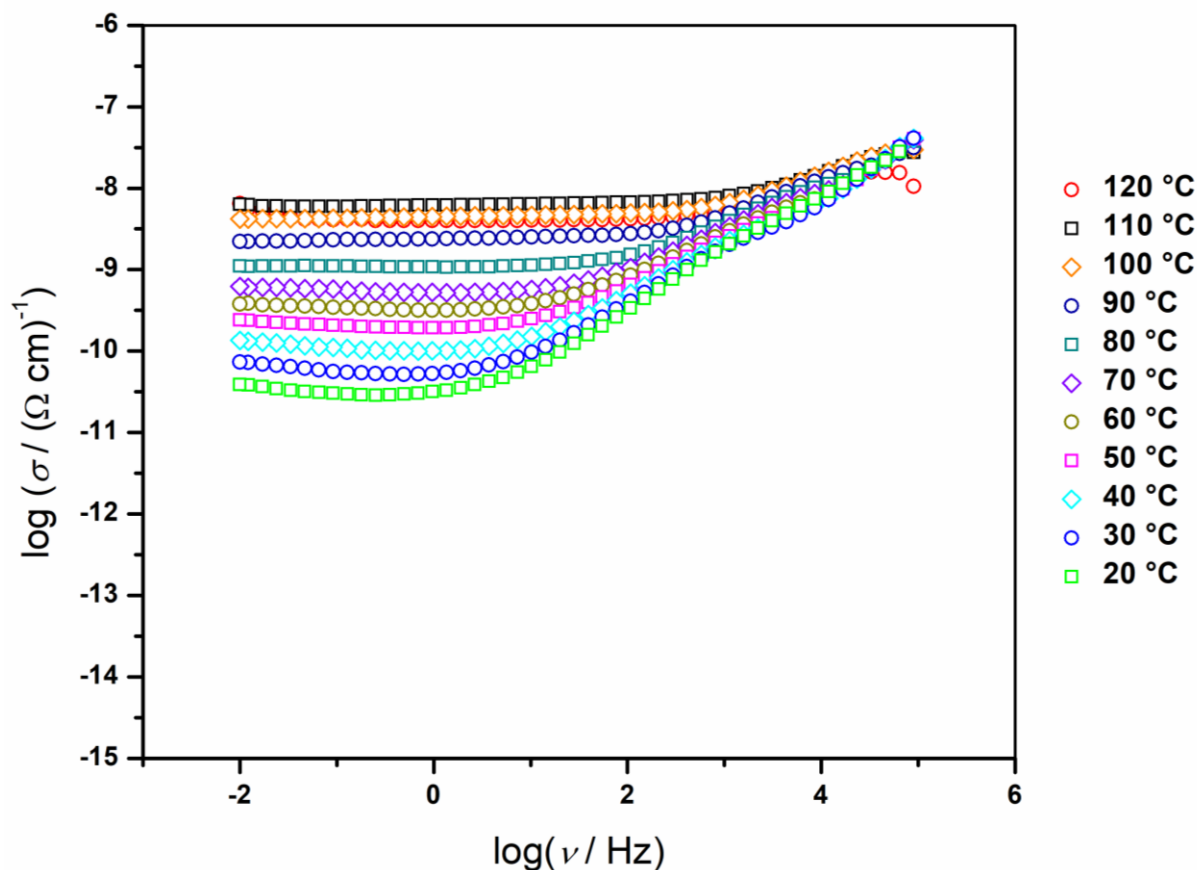
slijedi značajni kontinuirani porast provodnosti. Dodatno se zamjećuje da je električna provodnost spoja **2** pri 120 °C na frekvenciji 0,01 Hz jednaka  $6,49 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  dok je električna provodnost spoja **1** pri istim parametrima jednaka  $1,65 \times 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  što je gotovo 100 puta veća provodnost pri navedenim uvjetima.



Slika 48. Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi za koordinacijski polimer  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u zagrijavanju.

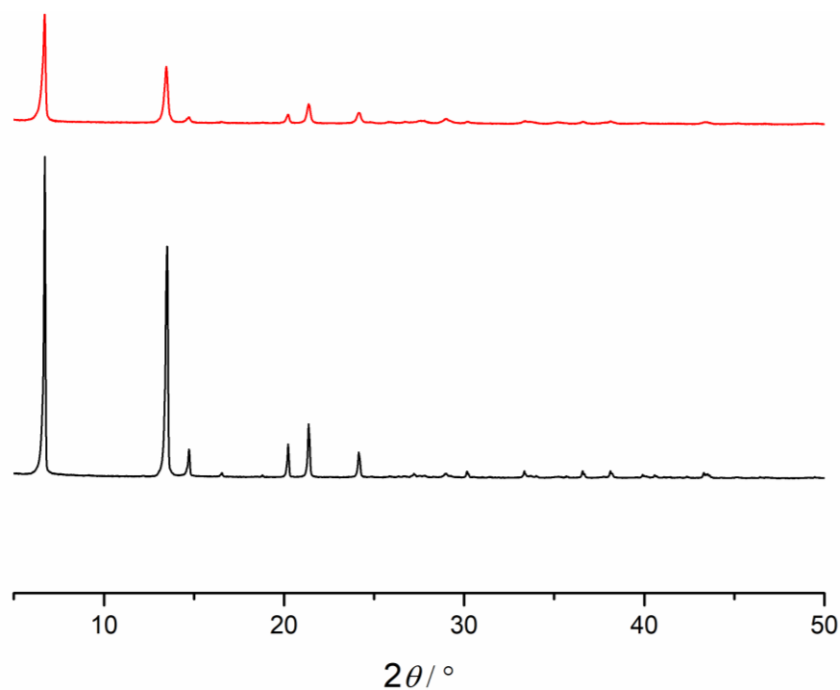
Nakon snimanja spektara provodnosti uz zagrijavanje, uzorak je potom sniman u hlađenju (slika 49). Iz spektara vidljivo je da električna provodnost na višim frekvencijama i u ovom slučaju raste s povećanjem frekvencije te u području nižih frekvencija blago opada sa sniženjem temperature. U slučaju hlađenja pastile spoja **2** dolazi do još drastičnijeg efekta očuvanja električne provodnosti. Naime, provodnost hlađenjem sa 120 °C na 110 °C gotovo ostaje nepromijenjena pri nižim frekvencijama te zatim dodatnim hlađenjem dolazi do vrlo blagog smanjenja provodnosti.



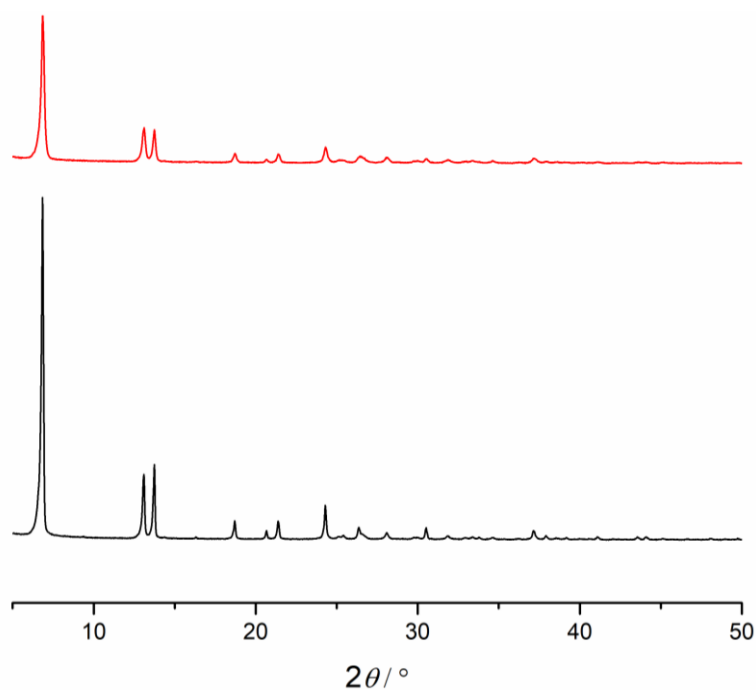


Slika 49. Ovisnost električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi za koordinacijski polimer  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u hlađenju.

Opažene razlike u električnoj provodnosti pastile istih spojeva pri grijanju i naknadnom hlađenju spoja na istu temperaturu navode na pomisao da tijekom zagrijavanja pastila spojeva **1** i **2** dolazi do fazne promjene koja uzrokuje različitu vodljivost. Kako bi se razjasnilo je li došlo do fazne promjene tijekom snimanja spektara provodnosti obje su pastile nakon izvršenih mjerenja podvrgnute daljnjem istraživanju. Sa pastila su potom lagano sastrugane zlatne elektrode i prisutna faza je okarakterizirana rendgenskom difrakcijom na praškastom uzorku te uspoređena s onom snimljenom prije izvođenja impedancijskih mjerenja. Rezultati su pokazali iste difrakcijske maksimume prije i nakon provođenja impedancijskih mjerenja za oba spoja te su usporedni difraktogrami pokazani na slici 50 za spoj **1**, odnosno na slici 51 za spoj **2**.

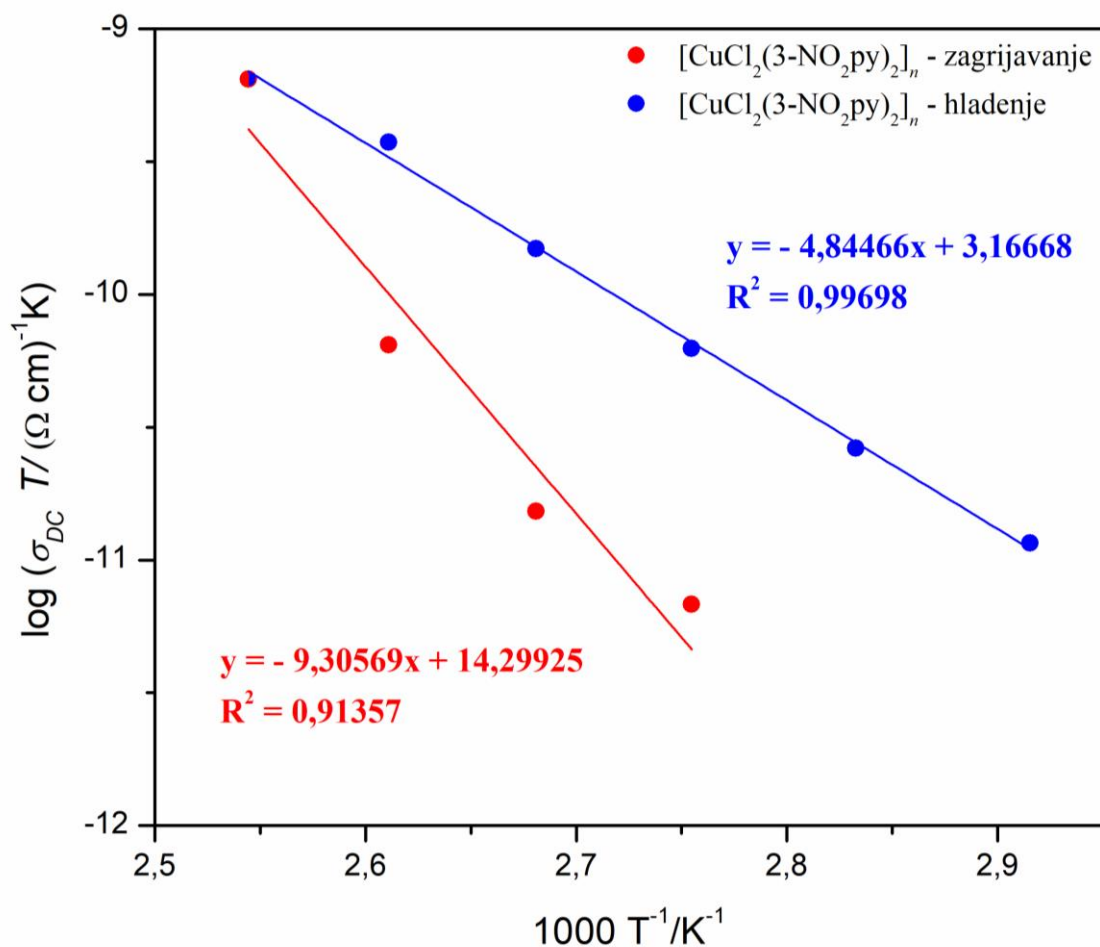


Slika 50. Usporedba difraktograma pastile  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (1) prije provođenja (crno) i nakon provođenja impedancijskih mjerenja (crveno).



Slika 51. Usporedba difraktograma pastile  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (2) prije provođenja (crno) i nakon provođenja impedancijskih mjerenja (crveno).

Dijagrami kompleksne impedancije spojeva **1** i **2** prikazani su na slikama D28–D29. Spojevi pri niskim temperaturama pokazuju krivulje u obliku lukova pri visokim vrijednostima impedancije što ukazuje na niske električne provodnosti ovih spojeva kao što je pokazano u spektrima provodnosti, Slike 45, 46 i 48. Spoj **1** visoke vrijednosti kompleksne impedancije zadržava čak do vrlo visokih temperatura te se o njegovoj temperaturnoj aktivaciji može govoriti tek pri temperaturama iznad 100 °C, dok spoj **2** ima dobro definirane polukrugove impedancije pri nižim vrijednostima impedancije, odnosno već pri 60 °C (slika D28). Dobiveni impedancijski spektri mogu se dobro aproksimirati pomoću ekvivalentnog električnog kruga koji se sastoji od paralelnog spoja otpornika i elementa konstante faze (CPE). Vrijednosti otpora,  $R$ , dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom korištene su za izračun istosmjerne električne provodnosti,  $\sigma_{DC}$ , prema jednadžbi [9] za temperature gdje u spektru nije postignut *plateau* istosmjerne provodnosti (tablica D3), dok su za ostale temperature vrijednosti istosmjerne električne provodnosti očitane iz spektara električne provodnosti. Temperaturne ovisnosti istosmjerne provodnosti,  $\sigma_{DC}$ , spojeva **1** i **2** prikazane su na Arrheniusovom dijagramu – ovisnost  $\log(\sigma_{DC} \times T)$  o recipročnoj temperaturi (slika 52 za spoj **1** i Slika 53 za spoj **2**).



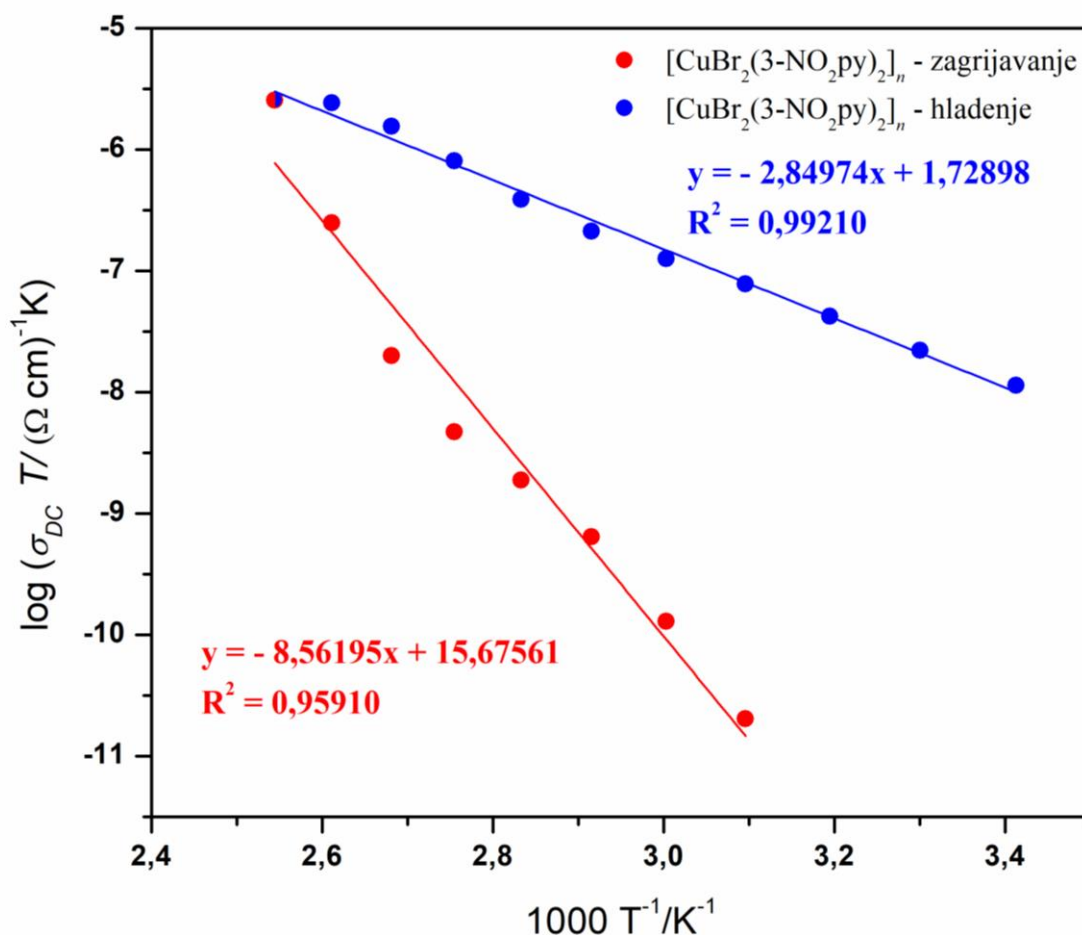
Slika 52. Arrheniusova ovisnost istosmjernje provodnosti za spoj  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u grijanju (**crveno**) i hlađenju (**plavo**) te pripadajuće jednadžbe linearne regresije.

Vrijednosti istosmjernje električne provodnosti za spoj **1** za temperature 110 °C, odnosno 120 °C očitane su direktno iz spektara provodnosti, dok su vrijednosti  $\sigma_{DC}$  za ostale četiri točke (70 °C–100 °C) dobivene modeliranjem impedancijskog spektra ekvivalentnim krugom. Iz slike 52 može se vidjeti dobro slaganje s Arrheniusovom teorijom iznad 90 °C u grijanju te linearniji odnos logaritma električne provodnosti u ovisnosti o recipročnoj temperaturi u slučaju hlađenja nego zagrijavanja. Isto tako se može vidjeti iz slike 52 da je provodnost spoja **1** temperaturno različito aktivirana u grijanju i hlađenju, a iz nagiba pravca računa se energija aktivacije za istosmjernu vodljivost,  $E_{DC}$ , prema Arrheniusovoj relaciji:

$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(\frac{-E_{DC}}{k_B \cdot T}\right) \quad [13]$$

gdje je  $\sigma_0$  preeksponencijski faktor, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta.

Prema jednadžbi [13] utvrđeno je da je vrijednost aktivacijske energije za spoj **1** u zagrijavanju jednak 1,847 eV, dok pri hlađenju ona iznosi 0,961 eV. Iz toga se može zaključiti da je u slučaju hlađenja spoja **1** gibanje naboja energijski povoljnije što se i očituje u višim vrijednostima provodnosti.



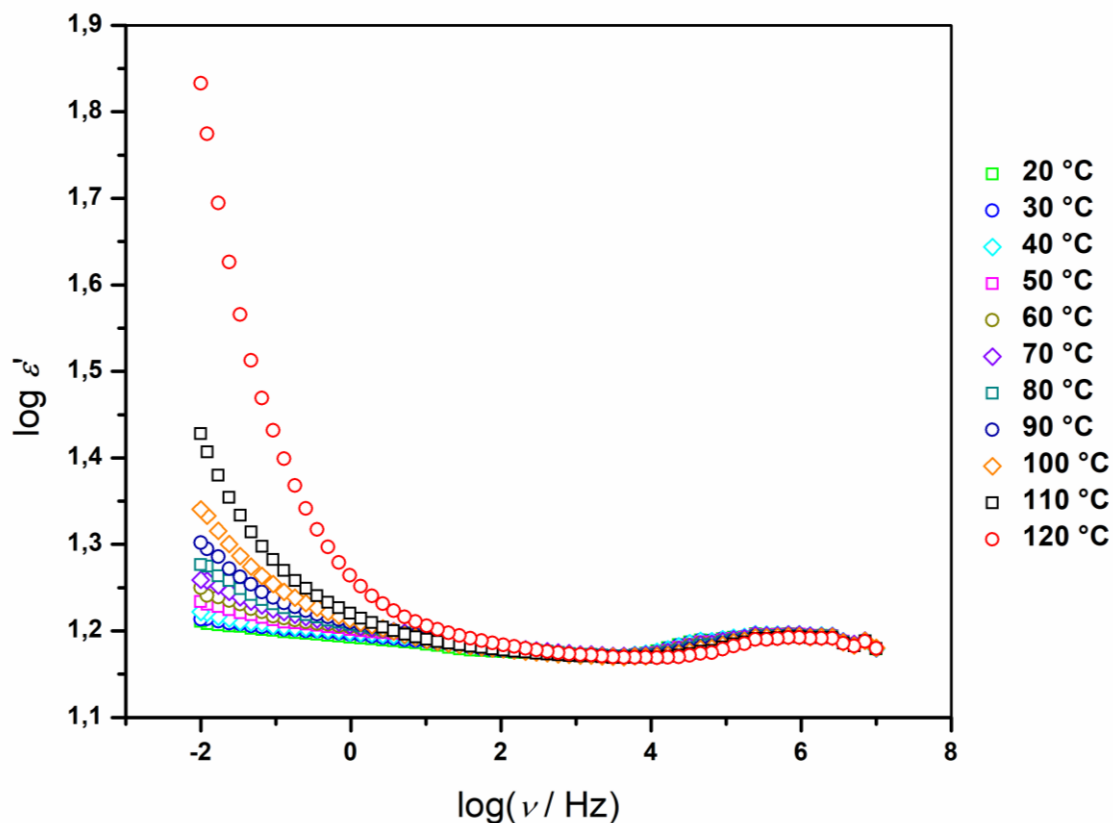
Slika 53. Arrheniusova ovisnost istosmjerne provodnosti za spoj  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u grijanju (**crveno**) i hlađenju (**plavo**) te pripadajuće jednadžbe.

S druge strane, vrijednosti  $\sigma_{\text{DC}}$  za spoj **2** već pri temperaturama od 50 °C pokazuju temperaturnu aktivaciju električne provodnosti i znatno niže vrijednosti impedancije od spoja **1**. Nadalje, kod spoja **2** može se uočiti nagli skok vrijednosti električne provodnosti u grijanju pri temperaturama 110 °C–120 °C koji može biti povezan s mehaničkim odzivom spoja na toplinski podražaj. Takav porast električne provodnosti pokazatelj je da se mehaničkom promjenom proučavanog materijala mijenjanju i njegova električna svojstva.. Također, pri hlađenju pastile spoja **2**, dolazi do zadržavanja visoke provodnosti i održavanja *plateau*-a istosmjerne provodnosti pri svim temperaturama zbog čega su za Arrheniusov prikaz samo

očitanje iz impedancijskih spektara. I u ovom slučaju može se vidjeti temperaturna aktivacija provodnosti spoja **2** te je prema relaciji [13] izračunata vrijednost aktivacijske energije za spoj **2** pri zagrijavanju i ona iznosi 1,699 eV, dok je pri hlađenju ona jednaka 0,566 eV. Ove vrijednosti također potvrđuju da je proces aktiviran zagrijavanjem, međutim pri hlađenju spoja **2** je taj je proces manje temperaturno ovisan. Također, iz slike 53 može se vidjeti gotovo idealno poklapanje s linearnom jednadžbom Arrheniusove ovisnosti istosmjerne provodnosti o recipročnoj temperaturi.

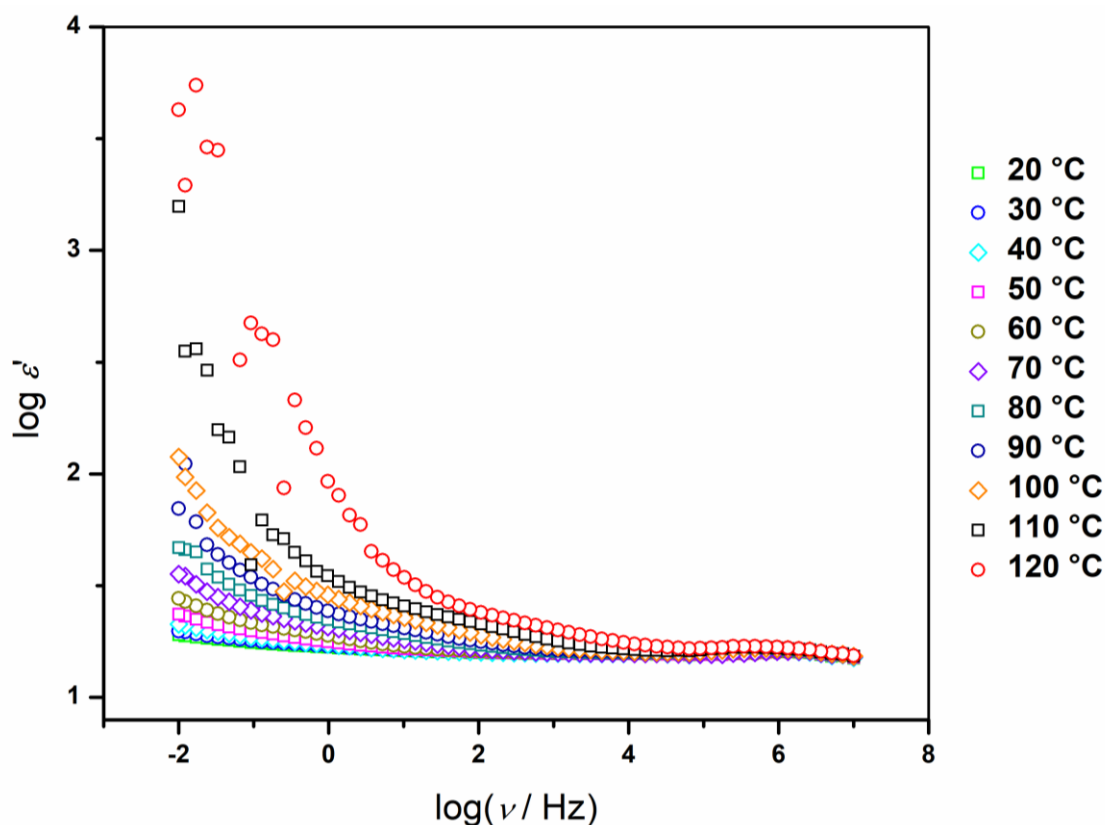
Budući da je rendgenska difrakcija praha pastila spoja **1** i **2** prije i nakon mjerenja impedancije pokazala da nije došlo do fazne promjene spojeva, uzrok povećanja električne provodnosti uslijed grijanja može se povezati s mikrostrukturom pastile, odnosno mehaničkim odzivom kristalića na toplinski podražaj. Naime, makroskopska provodnost pastile uvelike ovisi o mikroskopskim kontaktima između kristalića u pastili te ukoliko kristalići nisu u vrlo bliskom kontaktu putevi gibanja nositelja naboja nisu kontinuirani te je vodljivost niža. Kod mehanički fleksibilnih materijala moguće je da se zagrijavanjem ostvaruje bolji međusobni kontakt između kristalića u pastili sve dok se ne postigne temperatura na kojoj se dešava njihov nagli skok što uzrokuje pucanje pastile na mikroskopskoj skali. U mjerenjima impedancijskom spektroskopijom temperaturno područje snimanja oba spoja bilo je ispod temperature na kojoj je opažen mehanički odziv, stoga se povećana provodnost u hlađenju može pripisati poboljšanim mehaničkim svojstvima pastila. Osim toga, značajno veće povećanje provodnosti spoja **2** u hlađenju direktno se može povezati s većom fleksibilnosti kristala ovog spoja koja je opažena u mjerenjima mikroskopom s grijaćom pločom.

Kako bi se dobio uvid u mehanizme električne provodnosti provedena je i analiza spektara realne dielektrične permitivnosti. Na slici 54 nalaze se spektri realne dielektrične permitivnosti na različitim temperaturama za spoj **1** iz kojih je vidljivo da pri visokim frekvencijama realni dio električne permitivnosti poprima konstantu vrijednost pri svim temperaturama, dok se sa smanjenjem frekvencije permitivnost povećava. Uz to što se permitivnost povećava sa smanjenjem frekvencije povećava se i s rastom temperature što se može vidjeti na slici 54 gdje se uočava drastičan rast pri temperaturama od 110 °C prema 120 °C.



Slika 54. Ovisnost realne dielektrične permitivnosti o frekvenciji na različitim temperaturama za  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**).

Slična pojava uočava se i u slučaju spoja **2**. Kako se može vidjeti na slici 55 realni dio električne permitivnosti pri višim frekvencijama ima gotovo konstantu vrijednost neovisno o temperaturi. Međutim, pri frekvencijama manjim od 10 000 Hz počinje se uočavati porast permitivnosti sa smanjenjem frekvencije, što nije bio slučaj kod spoja **1** gdje permitivnost počinje rasti na frekvencijama ispod 100 Hz. Također, kao i kod spoja **1**, u slučaju spoja **2** dolazi do rasta permitivnosti s porastom temperature, ipak usporedbom spektara realne dielektrične permitivnosti o frekvenciji spoja **1** i **2** može se uočiti drastičniji rast, budući da se radi o logaritamskoj skali na ordinati spektara. U slučaju spoja **1** vrijednost dielektrične permitivnosti pri najvišoj temperaturi od 120 °C i frekvenciji od 0,01 Hz je reda veličine  $10^2$ , dok je kod spoja **2** pri istim uvjetima reda veličine  $10^4$ , odnosno spoj **2** pri istim uvjetima doseže do 100 puta veće vrijednosti realne komponente dielektrične permitivnosti,  $\epsilon'$ .



Slika 55. Ovisnost realne dielektrične permitivnosti o frekvenciji na različitim temperaturama za  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**).

Oba ova spoja možemo klasificirati kao dielektrične materijale, tj. materijale koji nemaju slobodne nositelje naboja te koji se preusmjeruju pod poljem izmjenične struje poput dipola. Preusmjeravanje vezanih nositelja naboja pod utjecajem izmjeničnog polja dovodi do specifične frekvencijske ovisnosti realnog i imaginarnog dijela permitivnosti – na niskim frekvencijama, realni dio permitivnosti pokazuje visoku vrijednost koja je povezana s polarizacijom materijala, a takva polarizacija je rezultat orijentacije dipola duž smjera električnog polja, ali i gibanja nositelja naboja dugog doseg a do čega dolazi na višim temperaturama. S povećanjem frekvencije, realni dio permitivnosti opada budući da izmjena polja postaje prebrza za reorijentaciju dipola, stoga se njihov doprinos polarizaciji, a time i permitivnosti smanjuje, dostižući konstantnu vrijednost. Usporedbom spektara realne dielektrične permitivnosti spojeva **1** i **2** može se zaključiti da su nositelji naboja u spoju **2** pokretljiviji što uzrokuje veću električnu polarizaciju uzorka i višu provodnost koja je i opažena u spektrima provodnosti.



## § 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog istraživanja sintetizirana su dva koordinacijska spoja bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom klasičnom otopinskom sintezom i metodom tekućinske difuzije varijacijom dva različita otapala. Priređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXR) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Reakcijom bakrove(II) soli ( $\text{CuX}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) s 3-nitropiridinom (3- $\text{NO}_2\text{py}$ ) priređena su dva izostrukturna spoja otprije poznata:  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})]_n$  (**1**) i  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})]_n$  (**2**).

Analizom kristalnih struktura spojeva **1** i **2** utvrđeno je da su strukture izgrađene od jednodimenzijskih polimera kao osnovnih građevnih jedinica supramolekulske strukture, te se svaki jednodimenzijski lanac sastoji od bakrovih(II) centara premoštenih halogenidnim ligandima. Okomito na smjer pružanja jednodimenzijskog lanca, smješteni su 3-nitropiridinski ligandi koji vodikovim vezama povezuju ove jednodimenzijske lance u trodimenzijske strukture. Priređeni kristali pločaste su morfologije pogodne za ispitivanje mehaničkih svojstava na dva različita para dominantnih kristalnih ploha preko kojih je moguće primijeniti mehaničku silu.

Primjenom mehaničke sile uočeno je da se kristali spojeva **1** i **2** mogu svrstati u skupinu *dvodimenzijski elastično savitljivih* kristala budući da daju elastičan odziv uslijed primjene vanjske mehaničke sile na oba para dominantnih kristalnih ploha. Elastično savijanje je kvantificirano te je utvrđeno da je spoj **1** elastičniji ( $\epsilon_1 = 0,63 \%$ ,  $\epsilon_2 = 1,14 \%$ ) s obzirom na oba para ploha u odnosu na spoj **2** ( $\epsilon_1 = 0,55 \%$ ,  $\epsilon_2 = 1,07 \%$ ). Razlika u savitljivosti ovih izostrukturnih spojeva pripisuje se jakosti interakcija ostvarenih u kristalnim pakiranjima iz kojih se može zaključiti da jače interakcije (C–H $\cdots$ Cl vodikova veza kod spoja **1** jača je od C–H $\cdots$ Br vodikove veze u spoju **2**) omogućuju jače savijanje kristala i time bolju prilagodbu na primjenu vanjske mehaničke sile.

Kristalima su ispitana termička svojstva tehnikom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) gdje je utvrđena razlika u spektrima praškastih uzoraka i uzoraka jediničnih kristala kod oba pripravljena koordinacijska polimera. Uočeno je da uzorci jediničnih kristala imaju nižu temperaturu raspada nego praškasti uzorci istog spoja što se može pripisati većem broju defekata u monokristalnim uzorcima zbog čega oni postaju nestabilniji pri povišenoj

temperaturi te dolazi do bržeg raspada. U spektrima jediničnih kristala oba spoja također su uočeni dodatni signali koji potječu od termoodskočnih efekata kristala, odnosno mehaničkog odziva kristala na toplinski podražaj. Ta tvrdnja dodatno je potvrđena mikroskopijom s grijaćom pločom kojom je potvrđeno da oba spoja pokazuju mehanički odziv na vanjski toplinski podražaj. Termičkom analizom također je uočeno da su mehanički efekti izazvani toplinskim podražajem izraženiji ukoliko dolazi do bržeg i naglijeg zagrijavanja. U slučaju sporijeg zagrijavanja dolazi do blagog savijanja kristala, dok pri bržem zagrijavanju dolazi do skakanja kristala na mikroskopskom stakalcu. Pokazano je da mehanički odziv kristala na toplinski podražaj također ovisi o dimenzijama promatranih kristala, kao što je to slučaj i kod mehaničkog odziva na primjenu mehaničke sile. Međutim, za razliku od mehaničkog odziva na mehaničku silu, u slučaju toplinskog podražaja kristali spoja **2** pokazali su se fleksibilnijima od kristala spoja **1**.

Nakon utvrđivanja mehaničkog odziva na toplinski podražaj određen je temperaturni raspon za ispitivanje električne vodljivosti priređenih spojeva te su snimljeni impedancijski spektri u rasponu temperatura od 20 °C – 120 °C. Snimanjem impedancijskih spektara pri sobnoj temperaturi pokazano je da spoj **2** ima malo veću električnu provodnost od spoja **1**. Zagrijavanjem spojeva na više temperature dolazi do temperaturne aktivacije električnog transporta koja je izraženija kod spoja **2**. Naime, praškasti uzorak spoja **2** pokazuje izrazito povećanje električne provodnosti s povećanjem temperature te njegovim hlađenjem dolazi do zadržavanja viših vrijednosti električne provodnosti nego što je to uočeno za praškasti uzorak spoja **1**. Oba pripravljena spoja pokazala su različite vrijednosti električne provodnosti pri istim temperaturama u slučaju zagrijavanja uzorka, odnosno hlađenja uzorka. Takva razlika u provodnosti često se pripisuje faznim promjenama u praškastom uzorku, međutim mogućnost fazne promjene provjerena je primjenom metode rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku (PXRD) i usporedbom fazne čistoće uzorka prije snimanja i nakon snimanja impedancijskih spektara. Usporedbom difraktograma pastila spoja **1** i **2** utvrđeno je da tijekom mjerenja impedancijskih spektara nije došlo do fazne promjene te se porast i zadržavanje više električne provodnosti ne može povezati s promjenom faze u praškastim uzorcima koordinacijskih spojeva **1** i **2** već s mehaničkim odzivom kristala na toplinski podražaj koji omogućava bolje prijanjanje zrnaca praha u pastili uslijed zagrijavanja čime se postiže bolji kontakt za prijenos naboja te posljedično veća električna provodnost. Veći porast provodnosti

s temperaturom i zadržavanje visoke provodnosti spoja **2** posljedica je veće fleksibilnost kristala ovog spoja na toplinski podražaj koja je opažena i primjenom mikroskopije s grijaćom pločom.

Koordinacijski polimeri bakra(II) s 3-nitropiridinom pokazali su se kao potencijalni kandidati za primjenu u poluvodičkoj industriji. Međutim, kako bi se ovakvi materijali mogli primjenjivati potrebno je dodatno istražiti strukturno-mehanička svojstva čime će se osmisliti i kontrolirati mehanička svojstva funkcionalnih materijala za različite primjene.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

1 – diklorobis(3-nitropiridin)bakar(II),  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

1D – jednodimenzijski

2 – dibromobis(3-nitropiridin)bakar(II),  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

2D – dvodimenzijski

3-NO<sub>2</sub>py – 3-nitropiridin

3D – trodimenzijski

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

aq – vodena otopina

CSD – *Cambridge Structural Database*

CuX<sub>2</sub> – bakrov(II) halogenid

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

EtOH – etanol

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fouriertransform infrared spectroscopy*)

*i*-PrOH – izopropanol

IR – infracrveno zračenje (engl. *Infrared radiation*)

PXRD – difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)

py – piridin

SCXRD – difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*)

*sol* – nevodena otopina

TGA – termogravimetrijska analiza

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. Izvještaj Izvršnog odbora za 1991. godinu, Međunarodna kristalografska unija, *Acta Cryst.*, 1992.
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. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.
7. B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Strum, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2019) 5409–5850.
8. L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254–17258.
9. K. Naim, M. Singh, S. Sharma, R. V. Nair, P. Venugopalan, S. C. Sahoo, P. P. Neelakandan, *Chem. Eur. J.* **26** (2020) 11979–11984.
10. V. Badurina, *Fleksibilnost jediničnih kristala koordinacijskih spojeva bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020
11. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
12. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
13. V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **3** (1996) 401–402.
14. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.* **54** (2001) 409–421.
15. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
16. C. Wang, C. C. Sun, *Mol. Pharm.* **16** (2019) 1732–1741.
17. A. Mukherjee, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3076–3085.

18. J. D. Donitz, A. Gavezzotti, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 5873–5877.
19. G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **16** (1997) 1475–1482.
20. [https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_engineering](https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_engineering) (datum pristupa 07. ožujka 2022.)
21. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 108–300.
22. P. G. Huray, *Maxwell's equations*, Wiley, Hoboken, 2010, str. 57–58.
23. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011.
24. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
25. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
26. G. Gilli, P. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester, 2012, str. 2829–2868.
27. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
28. M. Etter, J. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **46** (1990) 256–262.
29. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–120.
30. M. K. Corpinot, D.-K. Bučar, *Cryst. Growth. Des.* **19** (2019) 1426–1453.
31. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
32. C. Janiak, *Dalton Trans.* **14** (2003) 2781–2804.
33. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, str. 313–341.
34. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, 2005, str. 634–639.
35. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc.* **161** (1937) 220–235.
36. A. B. Christian, *Magnetic and Thermal Properties of Low-Dimensional Single-Crystalline Transition-Metal Antimonates and Tantalates*, doktorski rad, Montana State University, Montana, 2017
37. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1995, str. 538–540.

38. C. Billy, H. A. Haendler, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1049–1051.
39. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
40. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.
41. M. K. Panda, T. Runčevski, S. C. Sahoo, A. A. Belik, N. K. Nath, R. E. Dinnebier, P. Naumov *Nat. Commun.* **5** (2014) 4811.
42. T. Shima, T. Muraoka, N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Kobayashi, K. Kinbara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7173–7178.
43. P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 9990–9995.
44. S. C. Sahoo, S. B. Sinha, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, A. F. Dericioglu, C. M. Reddy, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 13843–13850.
45. S. Takamizawa, Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6970–6973.
46. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. Gunguly, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9912–9921.
47. C. He, D. Liu and W. Lin, *Chem. Rev.* **115** (2015) 11079–11108.
48. X. Zhang, W. Wang, Z. Hu, G. Wang, K. Uvdal, *Coord. Chem. Rev.* **284** (2015) 206–235.
49. J. Q. Liu, Z. D. Luo, Y. Pan, A. K. Singh, M. Trivedi, A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.* **406** (2020) 213145.
50. W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **111** (2011) 688–764.
51. B. B. Rath, G. Gallo, R. E. Dinnebier, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 2088–2096.
52. B. B. Rath, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 20117–20123.
53. B. Dutta, C. Sinha, M. H. Mir, *Chem. Commun.* **55** (2019) 11049–11051.
54. L. Mei, S. W. An, K. Q. Hu, L. Wang, J. P. Yu, Z. W. Huang, X. H. Kong, C. Q. Xia, Z. F. Chai, W. Q. Shi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **59** (2020) 16061–16068.
55. Y. X. Shi, W. H. Zhang, B. F. Abrahams, P. Braunstein, J. P. Lang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **58** (2019) 9453–9458.
56. B. B. Rath, J. J. Vittal, *Chem. Mater.* **33** (2021) 4621–4627.
57. J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, *J. Chem. Soc.* **1** (1987) 2411.
58. S. K. Park, Y. Diao, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 8287–8314.

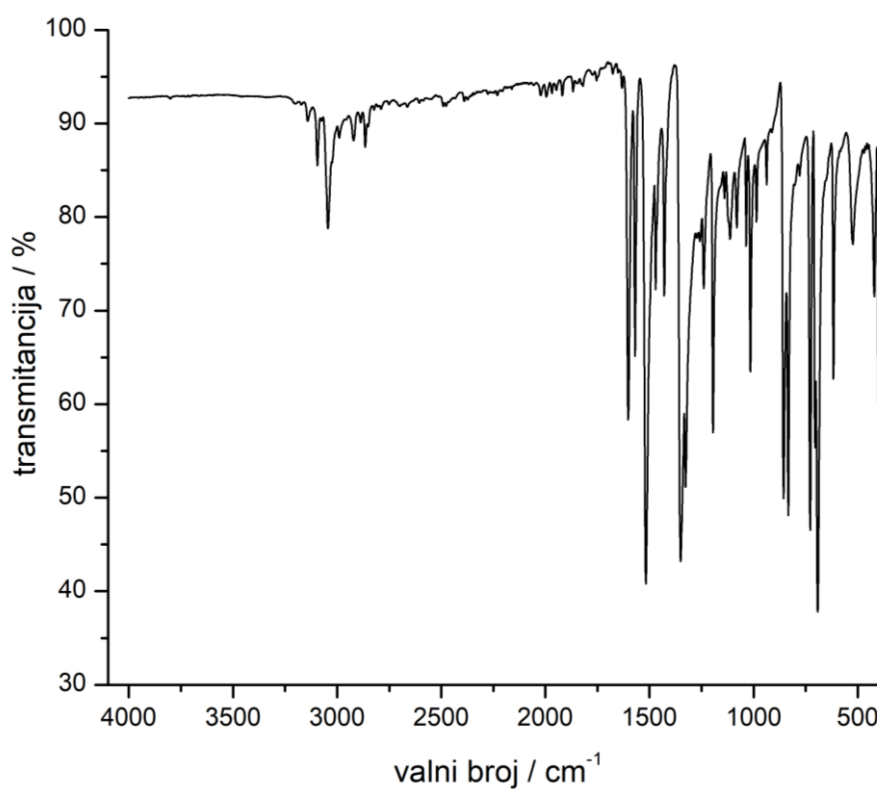
59. M. PISAČIĆ, I. KODRIN, A. TRINIĆ, M. ĐAKOVIĆ, *Chem. Mater.* **34** (2022) 2439–2448.
60. C. Yu, K. Choi, L. Yin, J. C. Grunlan, *ACS Nano*, **5** (2011) 7885–7892.
61. L. Sun, M. G. Campbell, M. Dinca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 3566–3579.
62. B. Dhara, V. Kumar, K. Gupta, P. K. Jha, N. Ballav, *ACS Omega*, **3** (2017) 4488–4493.
63. S. Burazer, K. Molčanov, A. Šantić, T. Klaser, E. Wanger, D. Pajić, Z. Jagličić, J. Popović, M. Jurić, *Materials*, **14** (2021) 5543–5555.
64. M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Honda, H. Matsui, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 7701–7707.
65. D.-W. Lim, H. Kitagawa, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8416–8467.
66. E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekur, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhill, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 15328–15331.
67. Z.-C. Guo, Z.-Q. Shi, X.-Y. Wang, Z.-F. Li, G. Li, *Coord. Chem. Rev.* **422** (2020) 213465.
68. K. Kreuer, *Chem. Mater.* **8** (1996) 610–641.
69. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
70. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/blog/2020-01-07-everybody-wants-to-be-amillionaire/#extended> (datum pristupa 25. ožujka 2022.)
71. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.*, **B58** (2002) 389–397.
72. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
73. M. D. Kessler, T. Duston, M. Parker, R. D. Pike, *Inorg.Chim.Acta* 509 (2020) 119706.
74. Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 977–1021.
75. American Chemical Society, Reagent Chemicals, American Chemical Society, Washington D.C., 1974
76. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
77. S. Timoshenko, *Strength of materials*, D. Van Nostrand Company, New York, 1940
78. WinDETA 5.65., Novocontrol Technologies, Njemačka.
79. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
80. S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12241–12251.



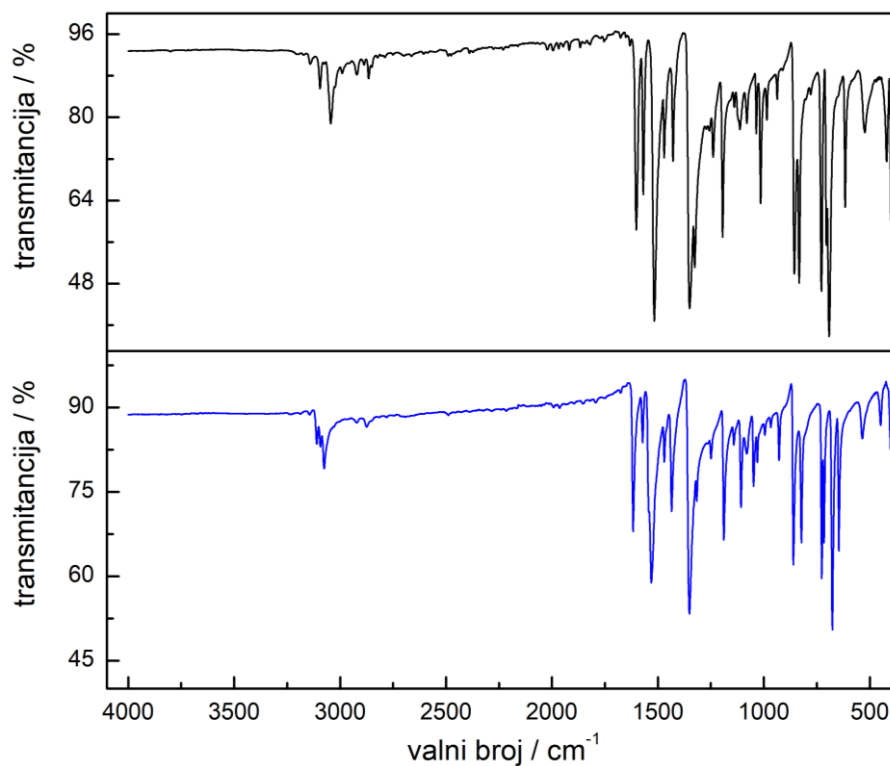
81. B. B. Rath, G. Gallo, R. E. Dinnebier, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 2088–2096.

## § 8. DODATAK

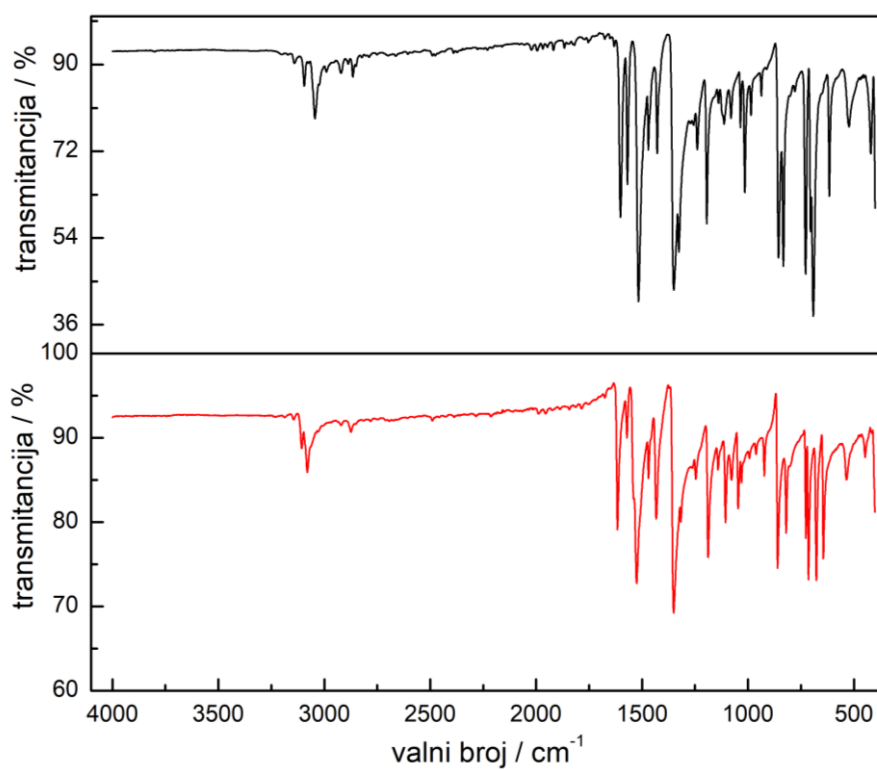
### 8.1. Infracrvena spektroskopija



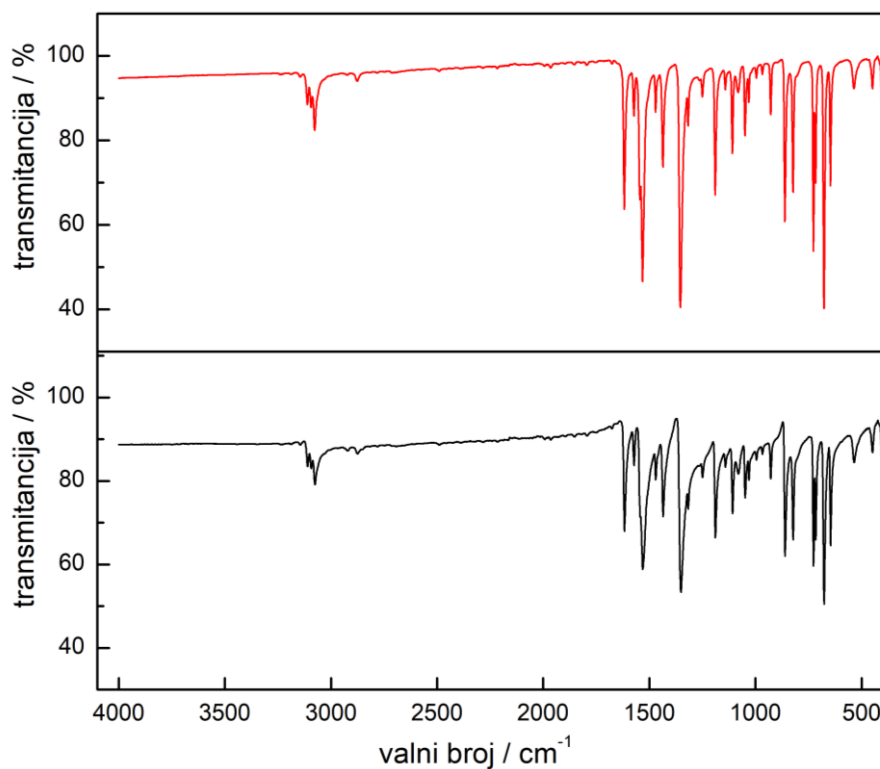
Slika D1. IR spektar liganda 3-NO<sub>2</sub>py.



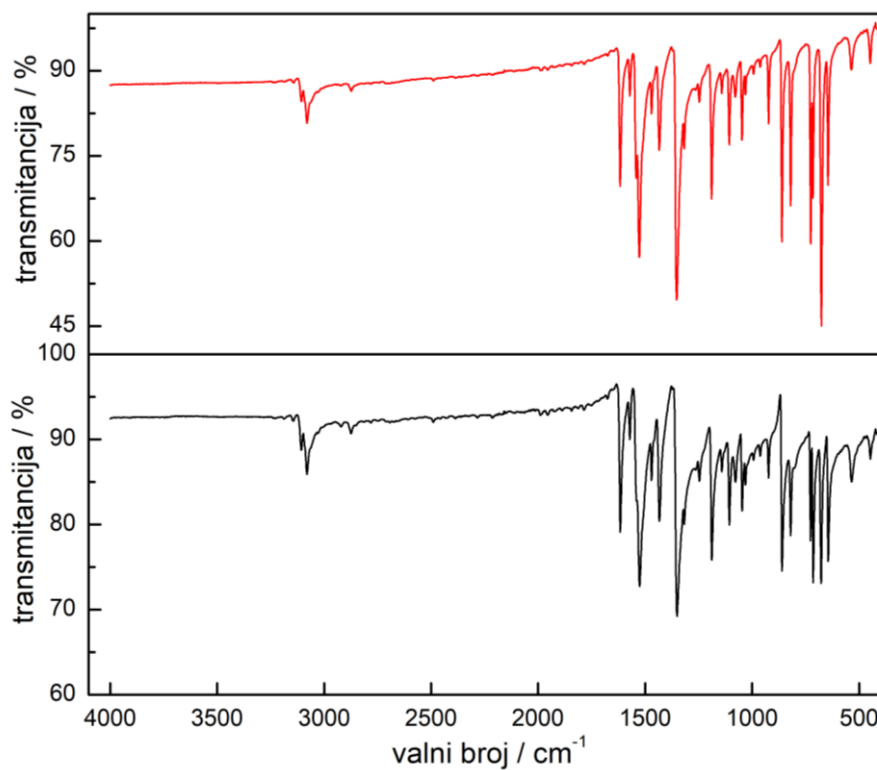
Slika D2. IR spektri liganda (crno) i koordinacijskog polimera [CuCl<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1) (plavo).



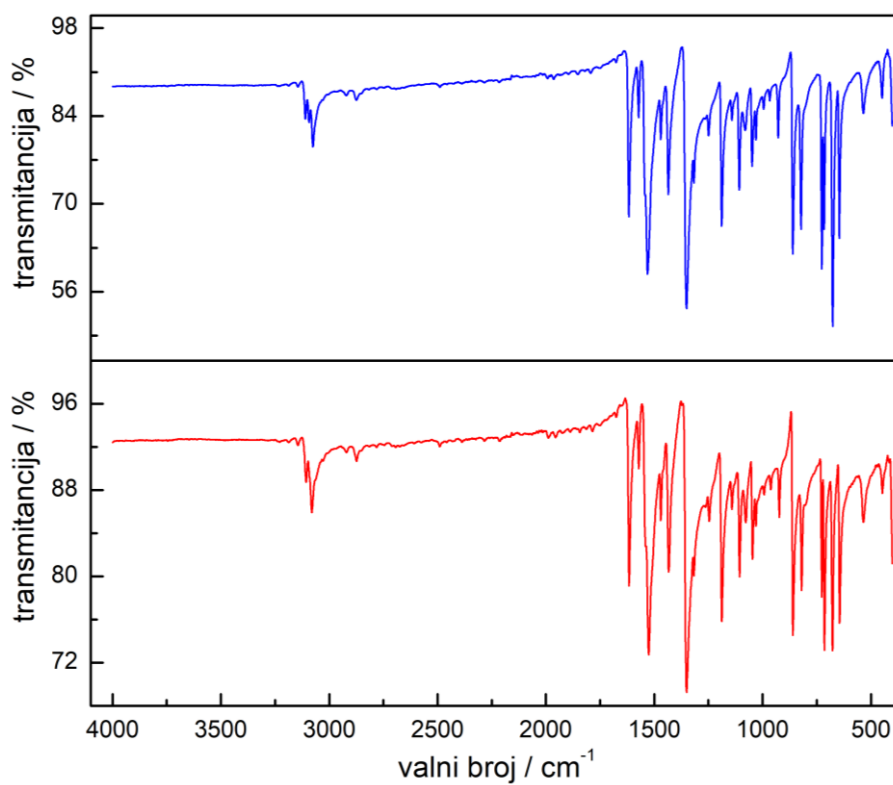
Slika D3. IR spektri liganda (crno) i koordinacijskog polimera [CuBr<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2) (crveno).



Slika D4. IR spektri koordinacijskog polimera **1** sintetiziranog iz različitih otapala; izopropanol (**crveno**) i etanol (**crno**).

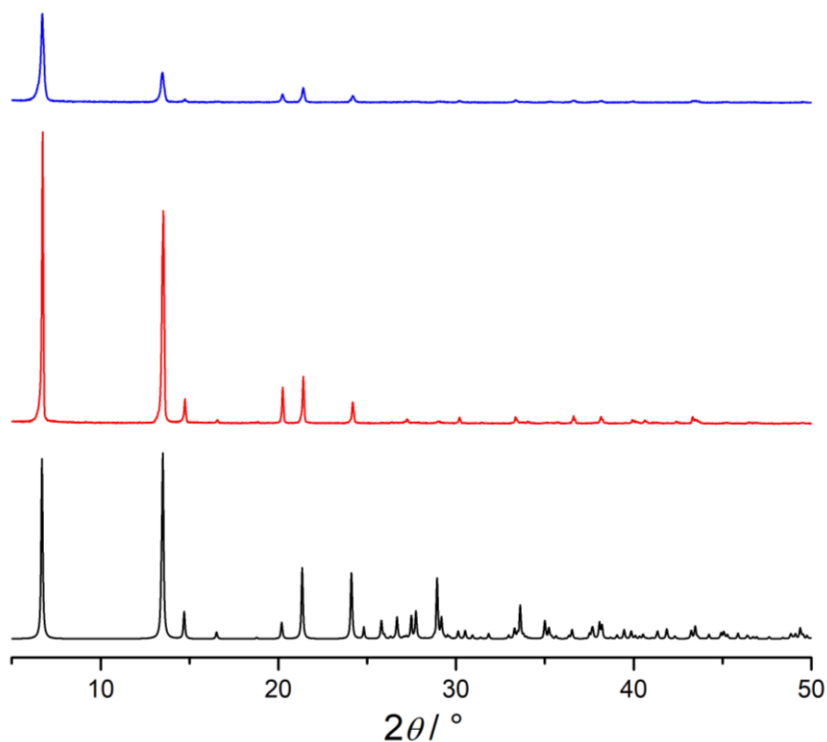


Slika D5. IR spektri koordinacijskog polimera **2** sintetiziranog iz različitih otapala; izopropanol (**crveno**) i etanol (**crno**).

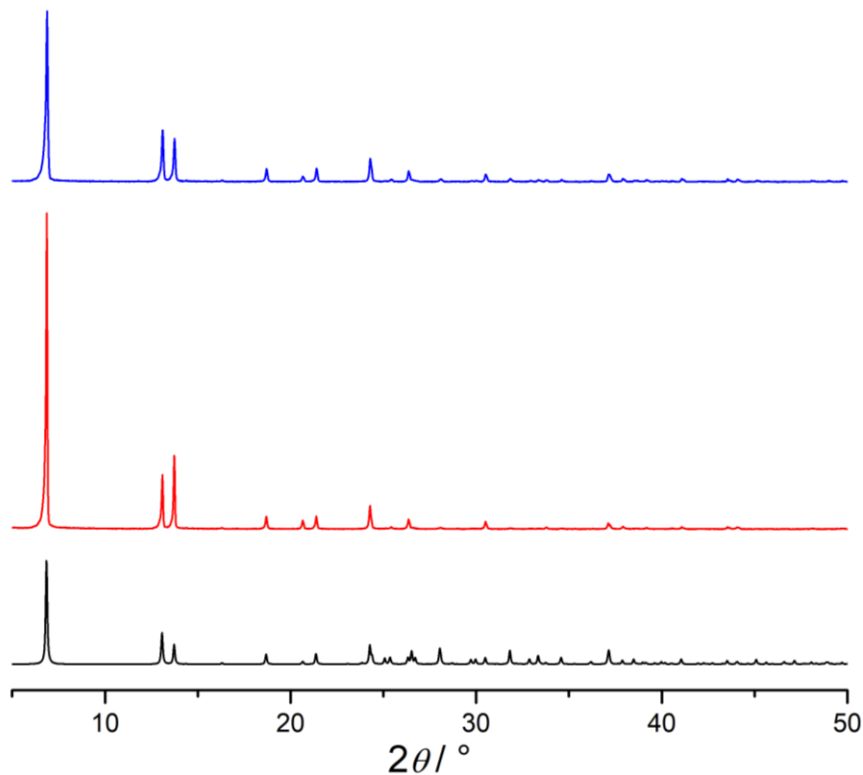


Slika D6. IR spektri koordinacijskih polimera; [CuCl<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**) (plavo) i [CuBr<sub>2</sub>(3-NO<sub>2</sub>py)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**) (crveno).

## 8.2. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku



Slika D7. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (1); teorijski (crno), sintetizirano u etanolu (crveno), sintetizirano u izopropanolu (plavo).

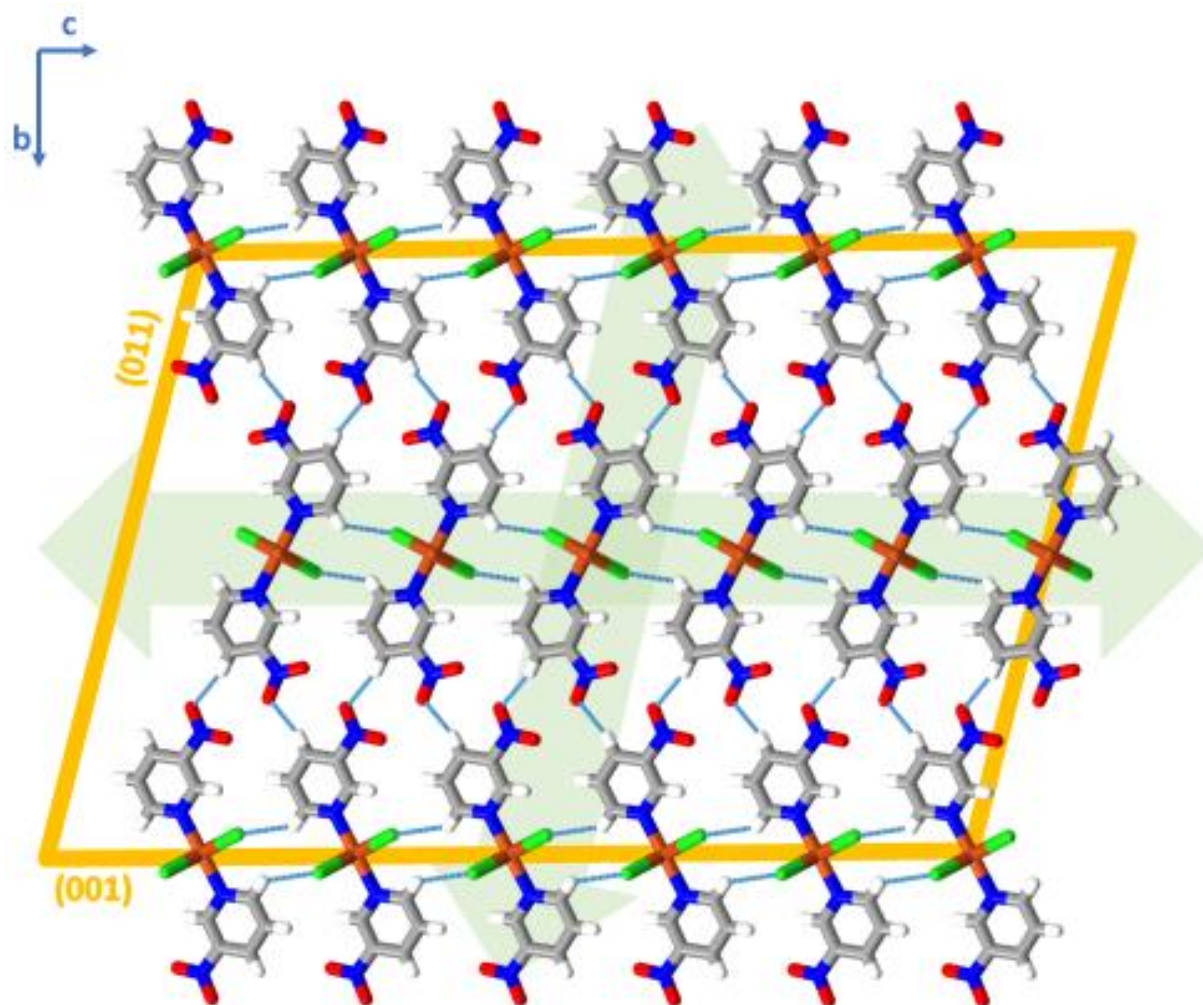


Slika D8. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (2); teorijski (crno), sintetizirano u etanolu (crveno), sintetizirano u izopropanolu (plavo).

### 8.3. Ispitivanje mehaničke savitljivosti

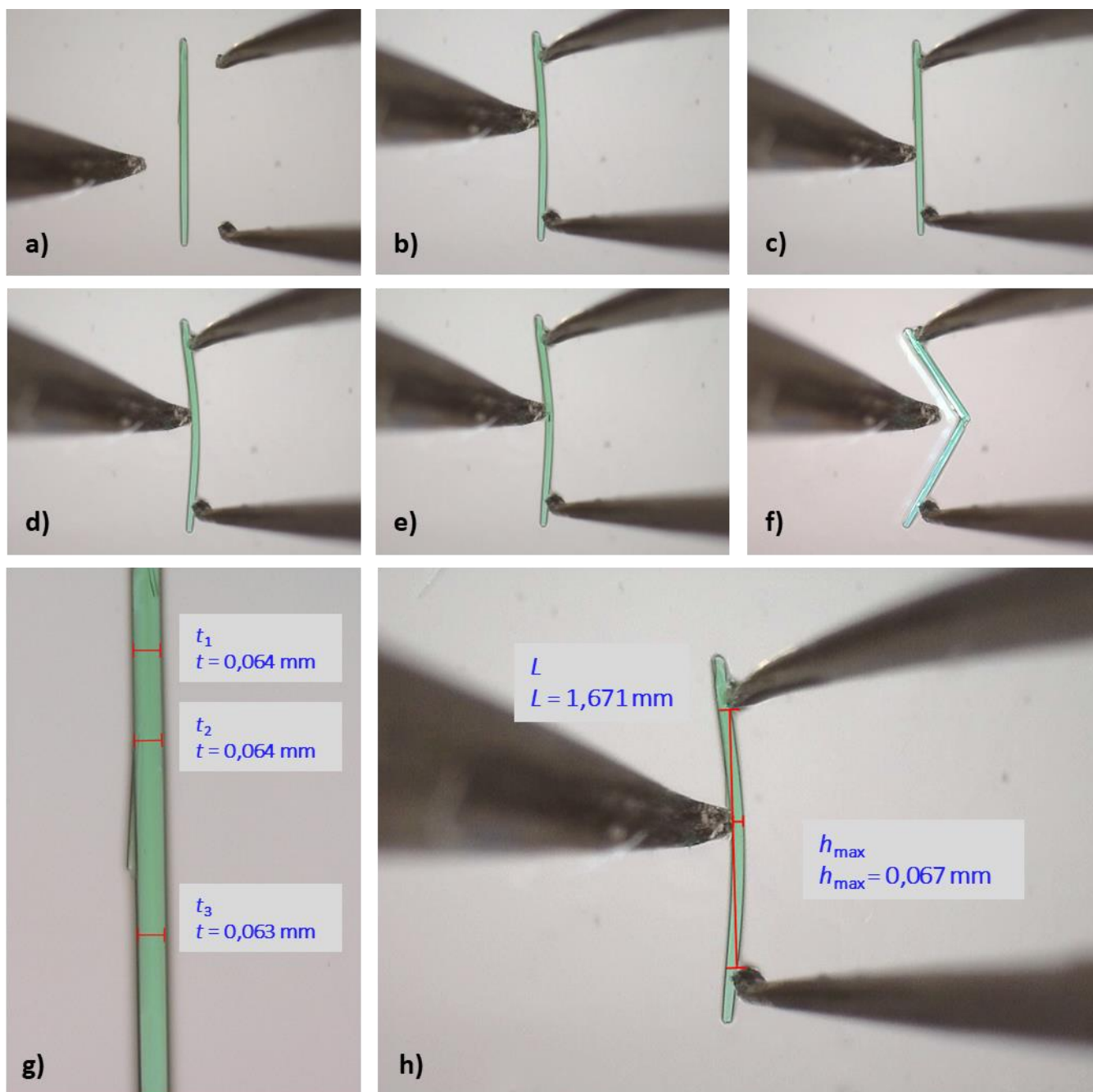
Tablica D1. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na devetnaest različitih uzoraka kristala spoja **1**, deset uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije (011/01 $\bar{1}$ ) (**1-K01** – **1-K10**) i devet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$ ) (**1-K11** – **1-K19**).

Uzorak	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
<b>1-K01</b>	0,027	0,749	0,031	2,278	<b>0,600</b>
<b>1-K02</b>	0,064	1,671	0,067	5,243	<b>0,607</b>
<b>1-K03</b>	0,036	1,512	0,111	2,630	<b>0,678</b>
<b>1-K04</b>	0,022	1,232	0,120	1,641	<b>0,680</b>
<b>1-K05</b>	0,043	0,993	0,039	3,180	<b>0,681</b>
<b>1-K06</b>	0,030	0,939	0,051	2,187	<b>0,694</b>
<b>1-K07</b>	0,035	1,811	0,168	2,524	<b>0,700</b>
<b>1-K08</b>	0,115	1,886	0,056	7,968	<b>0,722</b>
<b>1-K09</b>	0,024	1,311	0,137	1,637	<b>0,733</b>
<b>1-K10</b>	0,025	1,094	0,092	1,672	<b>0,738</b>
<b>srednja vrijednost</b>					<b>0,683 ± 0,047</b>
<b>1-K11</b>	0,022	1,091	0,170	0,960	<b>1,128</b>
<b>1-K12</b>	0,032	0,604	0,034	1,358	<b>1,178</b>
<b>1-K13</b>	0,017	0,711	0,094	0,719	<b>1,205</b>
<b>1-K14</b>	0,021	0,705	0,074	0,877	<b>1,217</b>
<b>1-K15</b>	0,053	0,881	0,045	2,179	<b>1,224</b>
<b>1-K16</b>	0,023	0,696	0,066	0,950	<b>1,227</b>
<b>1-K17</b>	0,028	0,754	0,066	1,110	<b>1,247</b>
<b>1-K18</b>	0,049	0,824	0,044	1,951	<b>1,264</b>
<b>1-K19</b>	0,033	0,782	0,063	1,245	<b>1,312</b>
<b>srednja vrijednost</b>					<b>1,123 ± 0,052</b>

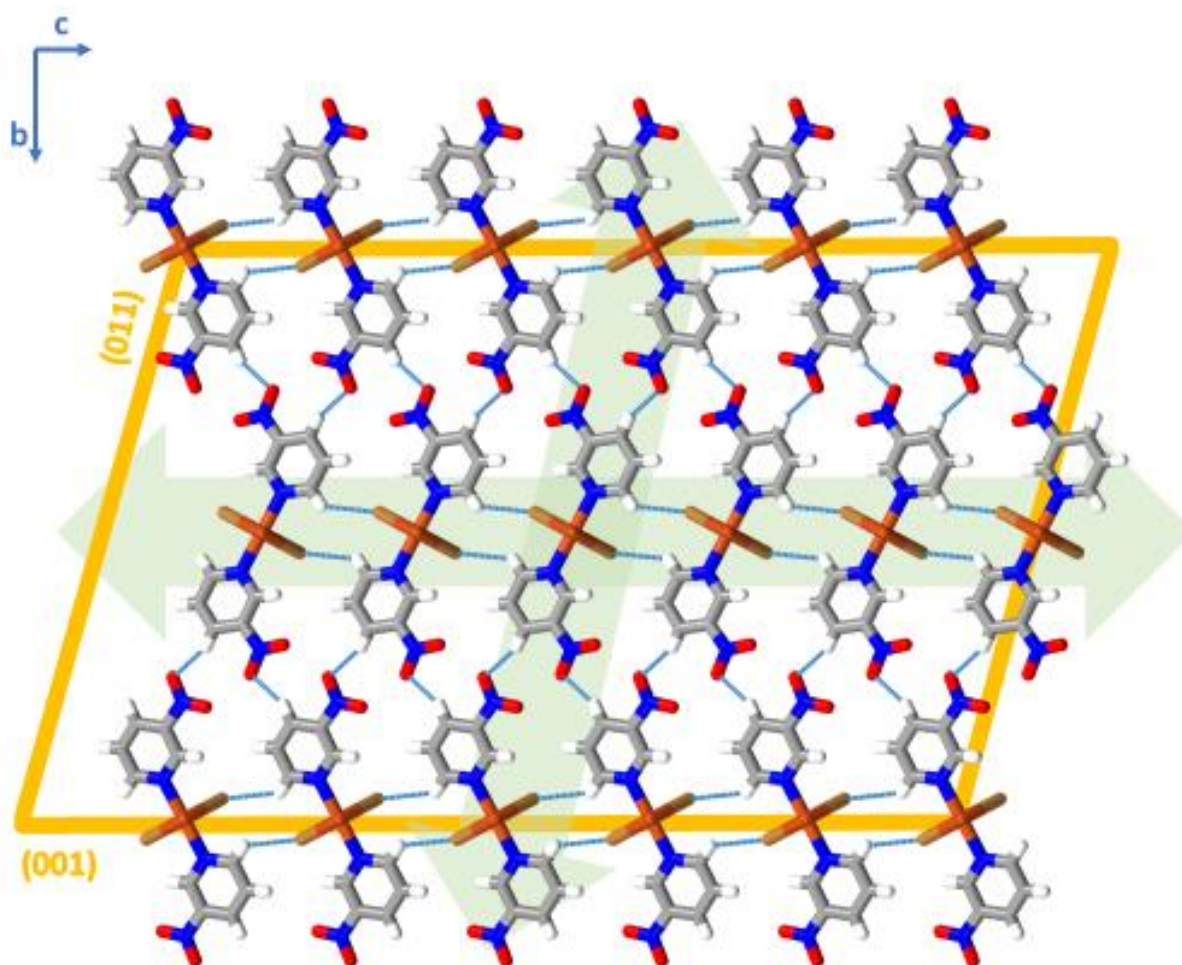


Slika D9. Međumolekulske interakcije (slika duž kristalografske osi  $a$ ) u kristalnoj strukturi  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**). Jednodimenzijnski polimerni lanci međusobno povezani C–H $\cdots$ Cl i C–H $\cdots$ O vodikovim vezama koje tvore trodimenzijnsku strukturu.

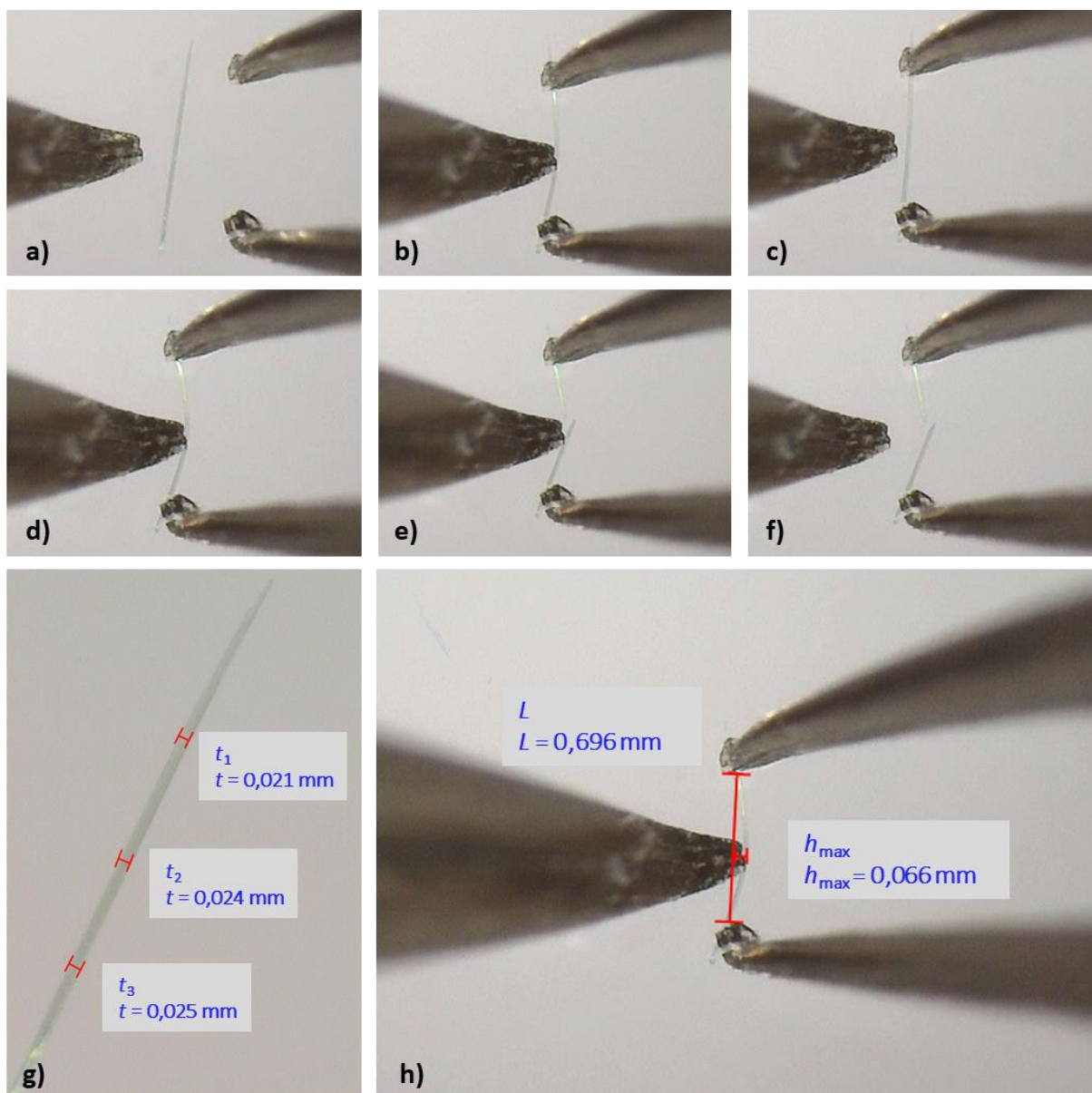




Slika D10. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-K02** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije ( $011/01\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h$  (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



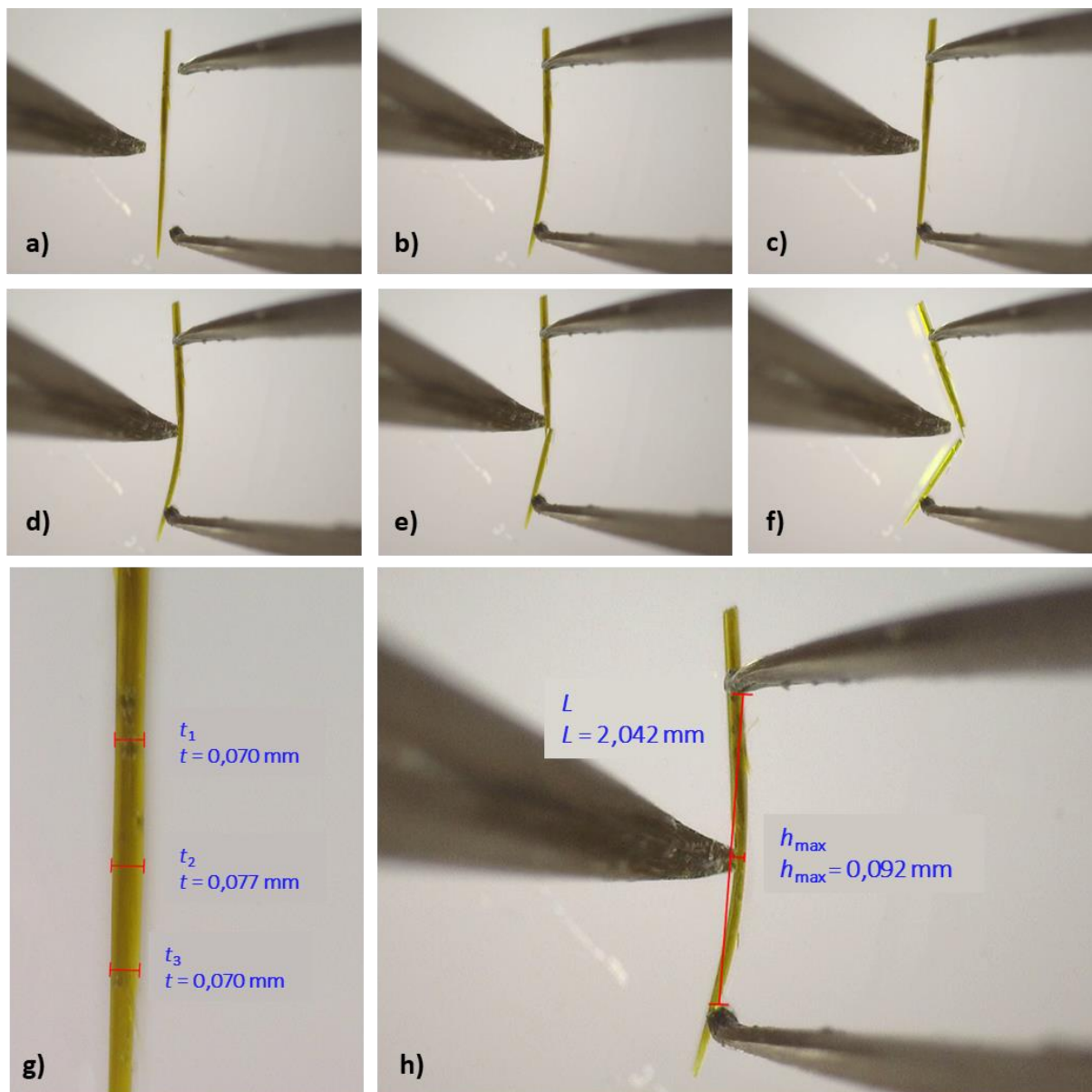
Slika D10. Međumolekulske interakcije (slika duž kristalografske osi  $a$ ) u kristalnoj strukturi  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**). Jednodimenzijanski polimerni lanci međusobno povezani C–H $\cdots$ Cl i C–H $\cdots$ O vodikovim vezama koje tvore trodimenzijsku strukturu.



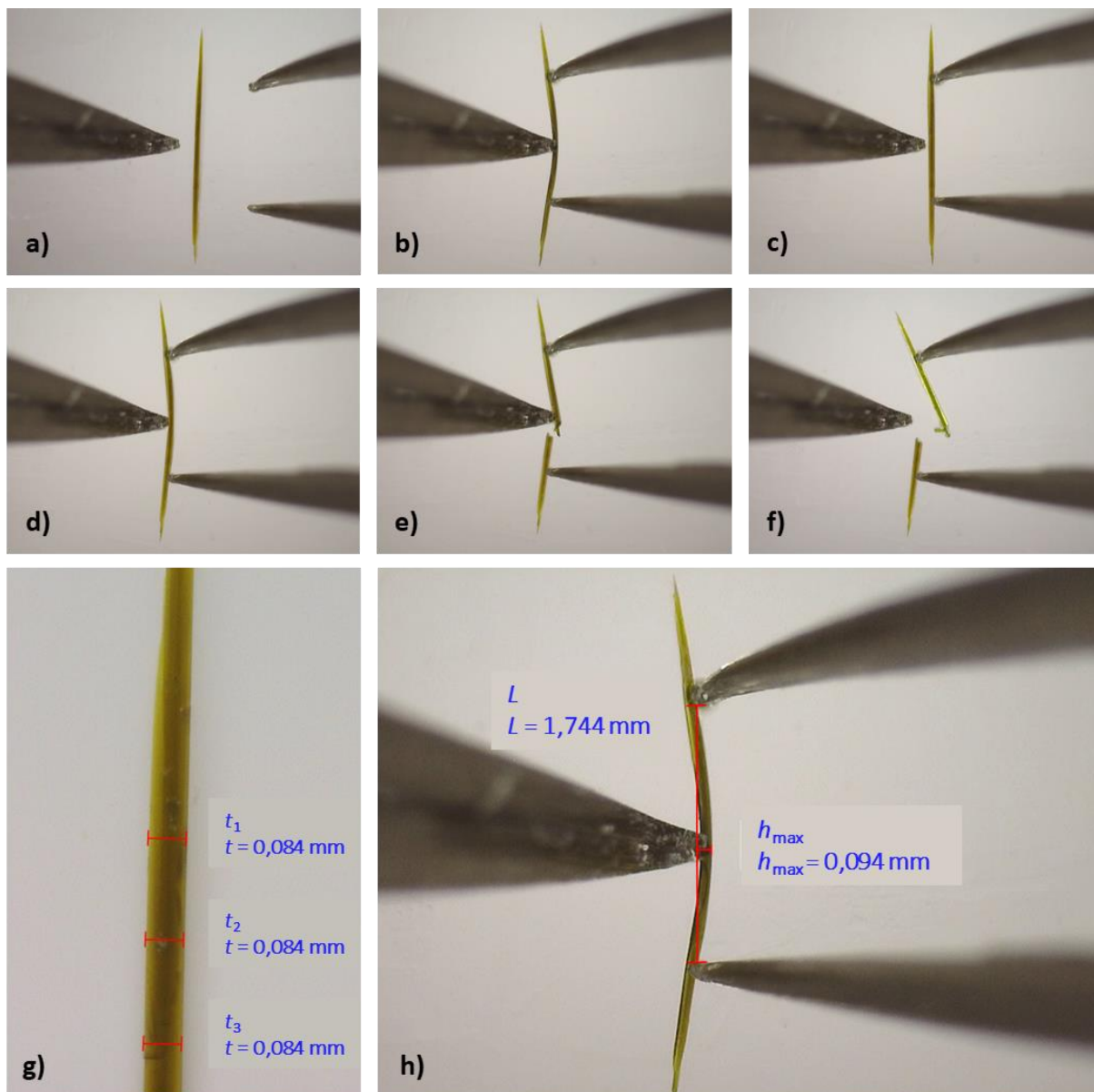
Slika D11. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-K16** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h$  (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.

Tablica D2. Geometrijski parametri za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane crvenom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na devetnaest različitih uzoraka kristala spoja **2**, pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije (011/01 $\bar{1}$ ) (**2-K01** – **2-K05**) i dvanaest uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$ ) (**2-K06** – **2-K17**).

Uzorak	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
<b>2-K01</b>	0,059	1,556	0,045	6,744	<b>0,437</b>
<b>2-K02</b>	0,110	1,530	0,027	10,851	<b>0,505</b>
<b>2-K03</b>	0,071	2,042	0,092	5,711	<b>0,619</b>
<b>2-K04</b>	0,053	0,964	0,030	3,887	<b>0,677</b>
<b>2-K05</b>	0,075	1,752	0,070	5,516	<b>0,680</b>
<b>srednja vrijednost</b>					<b>0,584 ± 0,108</b>
<b>2-K06</b>	0,083	1,050	0,032	4,323	<b>0,960</b>
<b>2-K07</b>	0,106	1,667	0,065	5,377	<b>0,989</b>
<b>2-K08</b>	0,084	1,744	0,094	4,092	<b>1,026</b>
<b>2-K09</b>	0,061	1,184	0,062	2,857	<b>1,067</b>
<b>2-K10</b>	0,046	1,793	0,197	2,138	<b>1,068</b>
<b>2-K11</b>	0,046	0,762	0,035	2,091	<b>1,092</b>
<b>2-K12</b>	0,024	0,982	0,118	1,081	<b>1,095</b>
<b>2-K13</b>	0,023	1,916	0,629	1,044	<b>1,117</b>
<b>2-K14</b>	0,074	1,219	0,058	3,232	<b>1,145</b>
<b>2-K15</b>	0,057	1,616	0,136	2,468	<b>1,148</b>
<b>2-K16</b>	0,046	1,196	0,093	1,969	<b>1,160</b>
<b>2-K17</b>	0,023	1,092	0,163	0,996	<b>1,171</b>
<b>srednja vrijednost</b>					<b>1,087 ± 0,068</b>

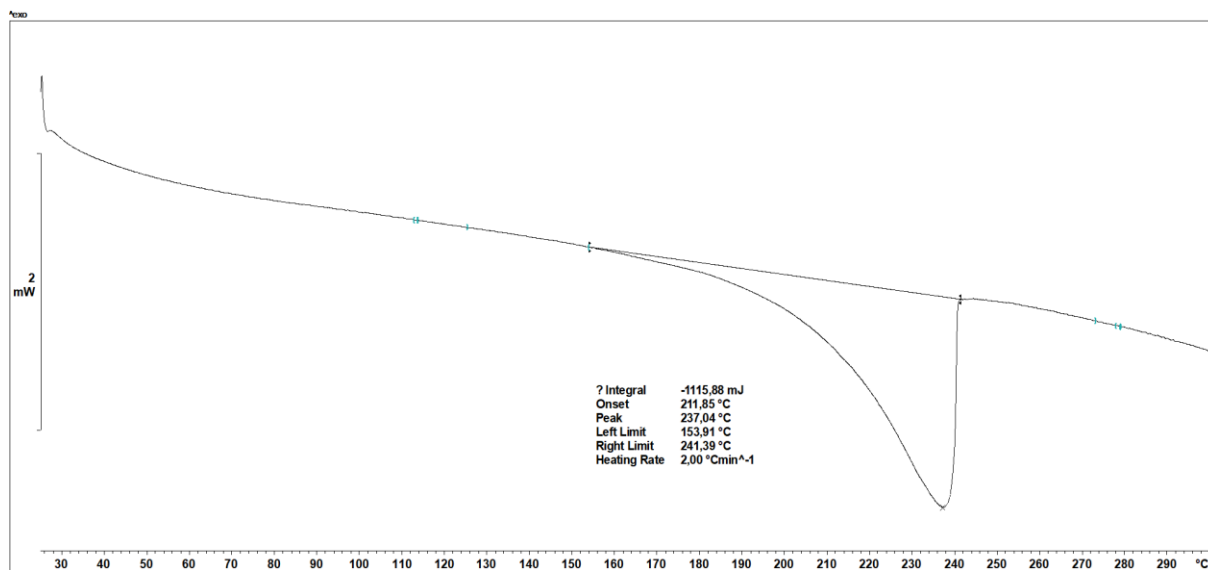


Slika D12, Eksperiment savijanja uzorka kristala **2-K03** primjenom mehaničke sile na plohe manje dimenzije (011/01 $\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h$  (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.

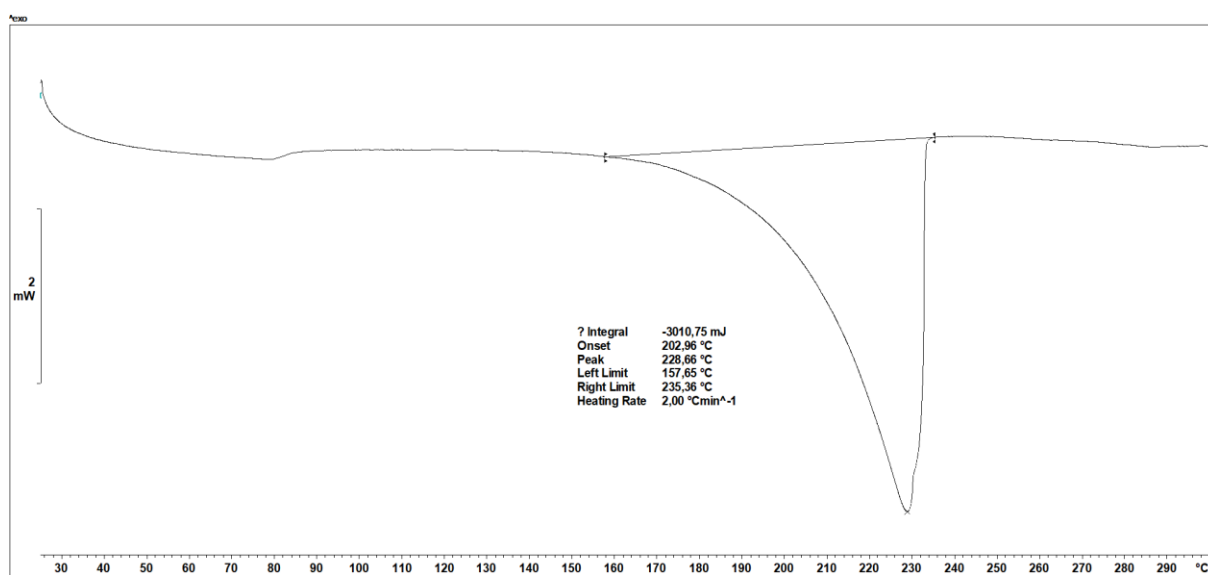


Slika D13, Eksperiment savijanja uzorka kristala **2-K08** primjenom mehaničke sile na plohe veće dimenzije (001/00 $\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h$  (max). Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.

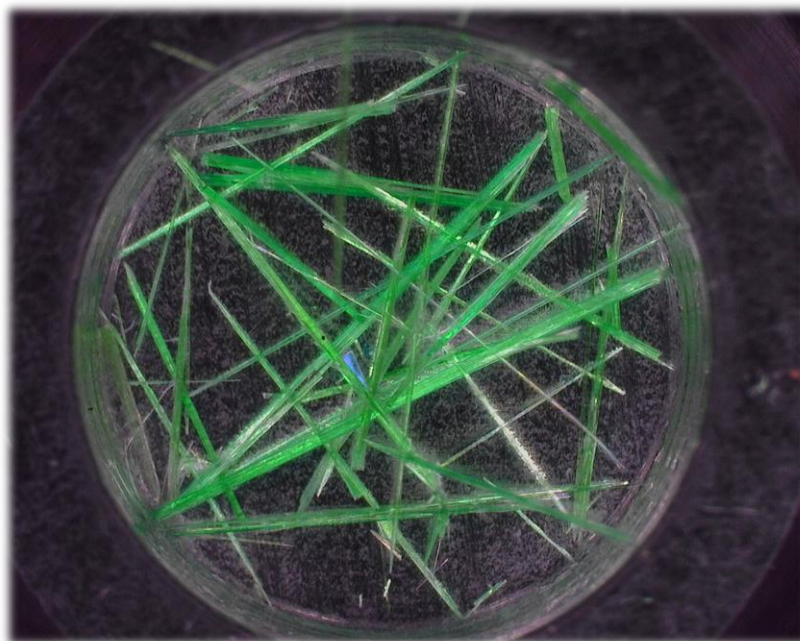
## 8.4. Razlikovna pretražna kalorimetrija



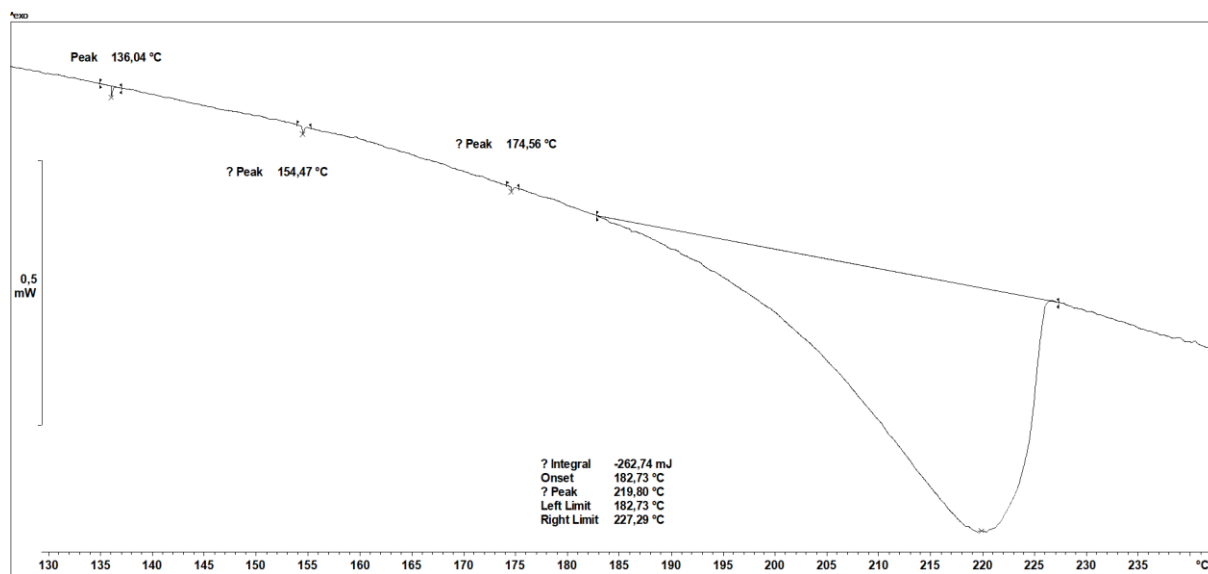
Slika D14. DSC krivulja praškastog uzorka spoja 1.



Slika D15. DSC krivulja praškastog uzorka spoja 2.

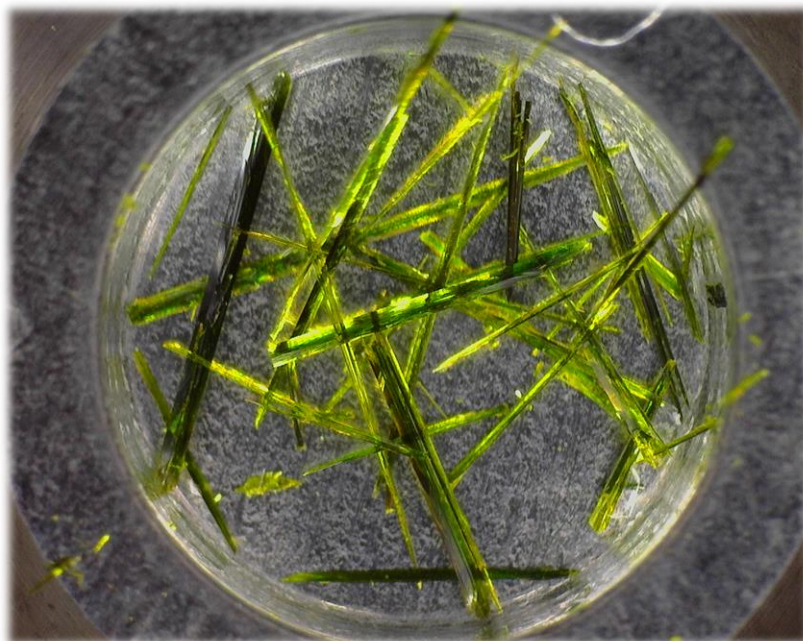


Slika D16. Kristali koordinacijskog spoja **1** u aluminijskoj posudici od 40  $\mu\text{L}$  pripremljeni za snimanje razlikovne pretražne kalorimetrije čiji je spektar prikazan na slici D17.

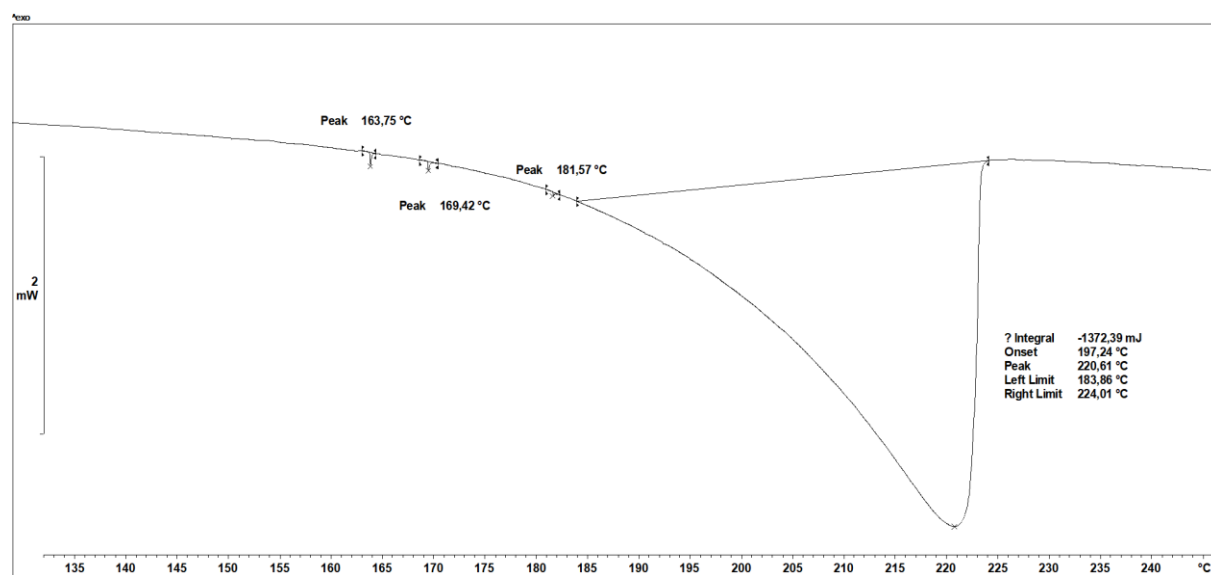


Slika D17. DSC krivulja jediničnih kristala koordinacijskog spoja **1** prikazanih na slici D16.



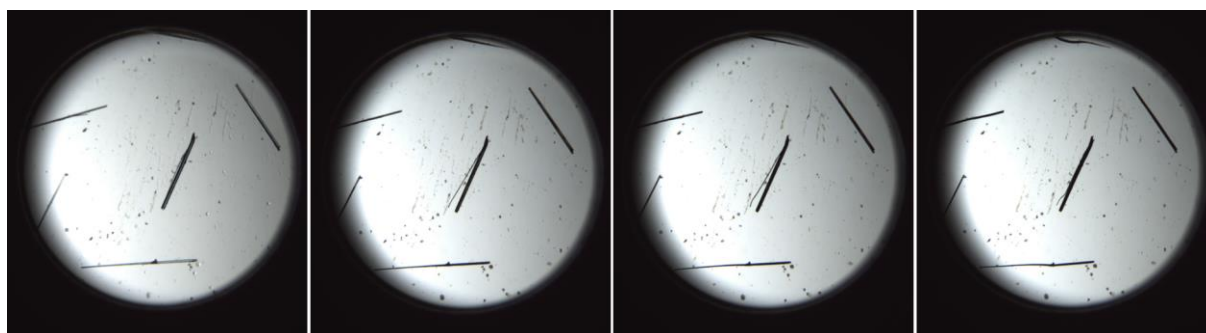


Slika D18. Kristali koordinacijskog spoja **2** u aluminijskoj posudici od 40  $\mu\text{L}$  pripremljeni za snimanje razlikovne pretražne kalorimetrije čiji je spektar prikazan na slici D19.



Slika D19. DSC krivulja jediničnih kristala koordinacijskog spoja **2** prikazanih na slici D18.

### 8.5. Mikroskopija grijaćom pločom



30 °C

180 °C

192 °C

200 °C

Slika D20. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $2\text{ °C min}^{-1}$ .



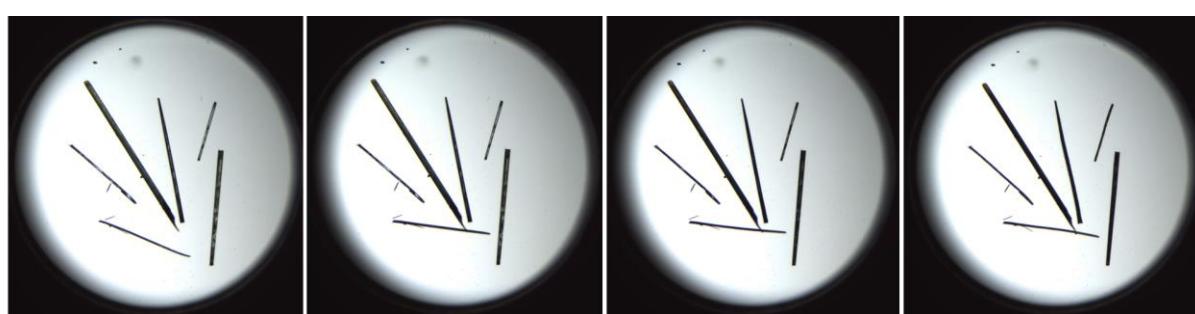
30 °C

142 °C

162 °C

200 °C

Slika D21. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $2\text{ °C min}^{-1}$ .



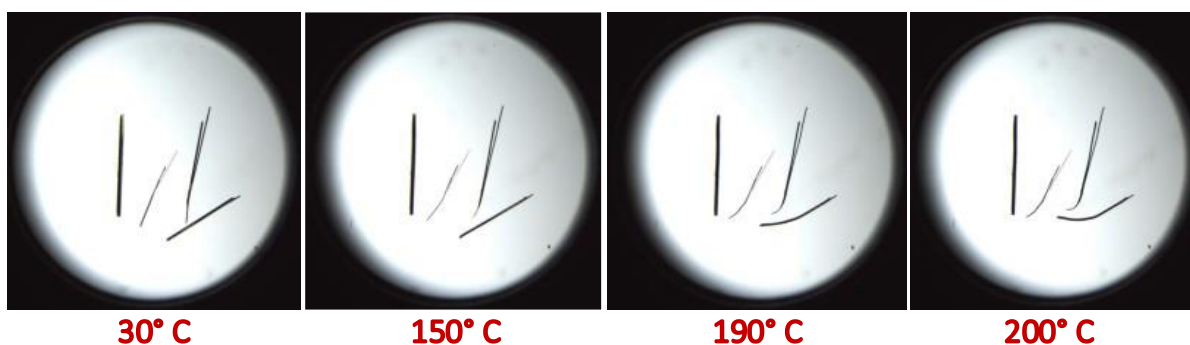
30 °C

176 °C

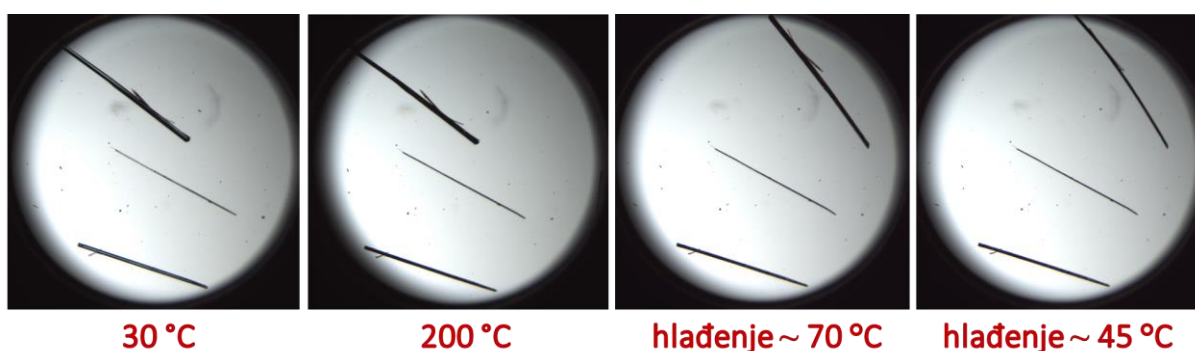
200 °C

hlađenje

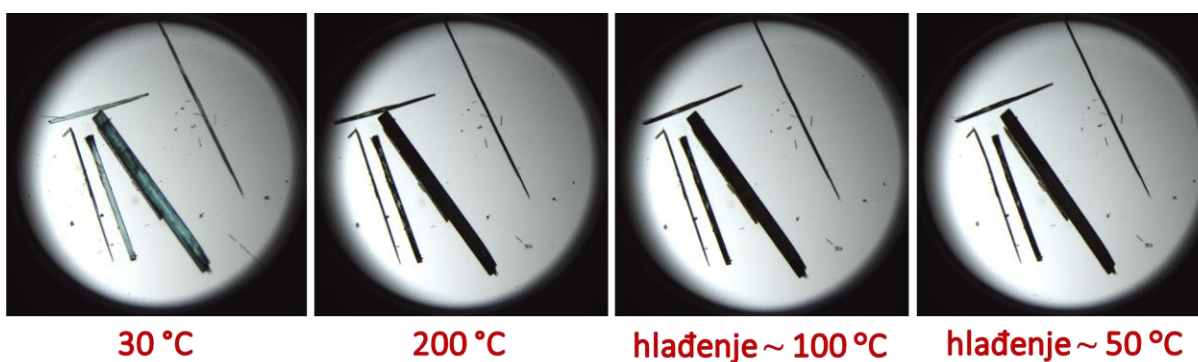
Slika D22. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$  te zatim nekontrolirano hlađenje.



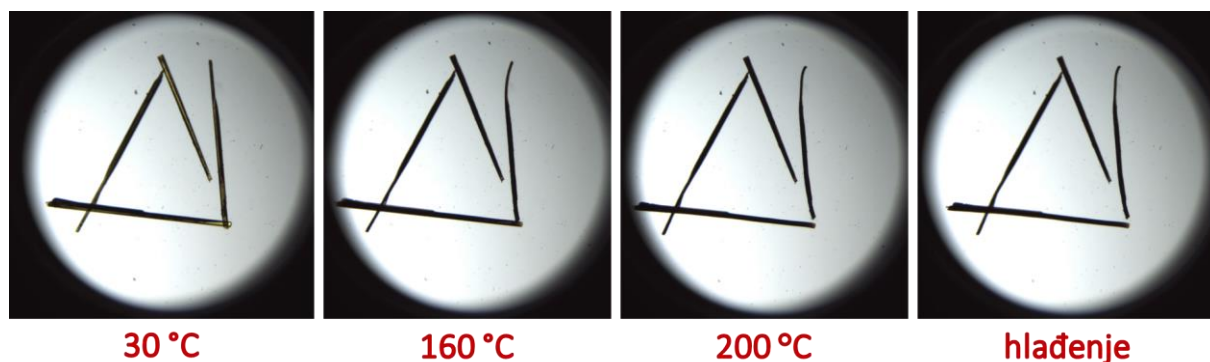
Slika D23. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$ .



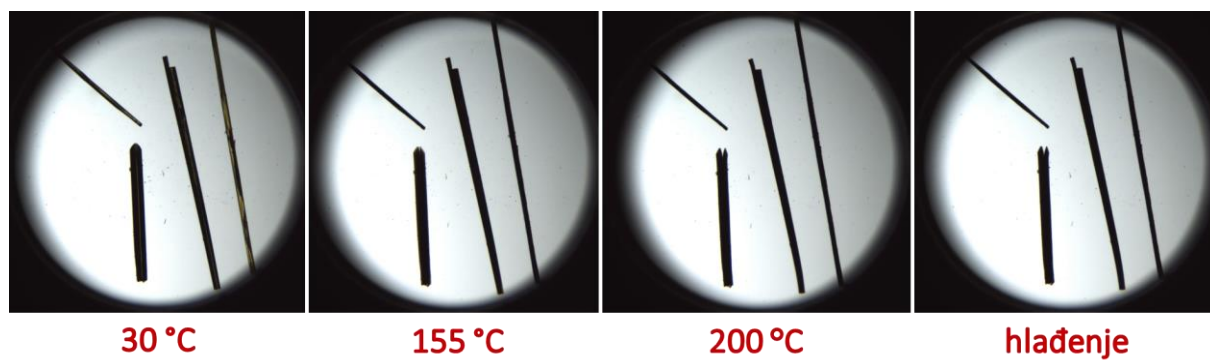
Slika D24. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$  te zatim nekontrolirano hlađenje.



Slika D25. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$  te zatim nekontrolirano hlađenje.

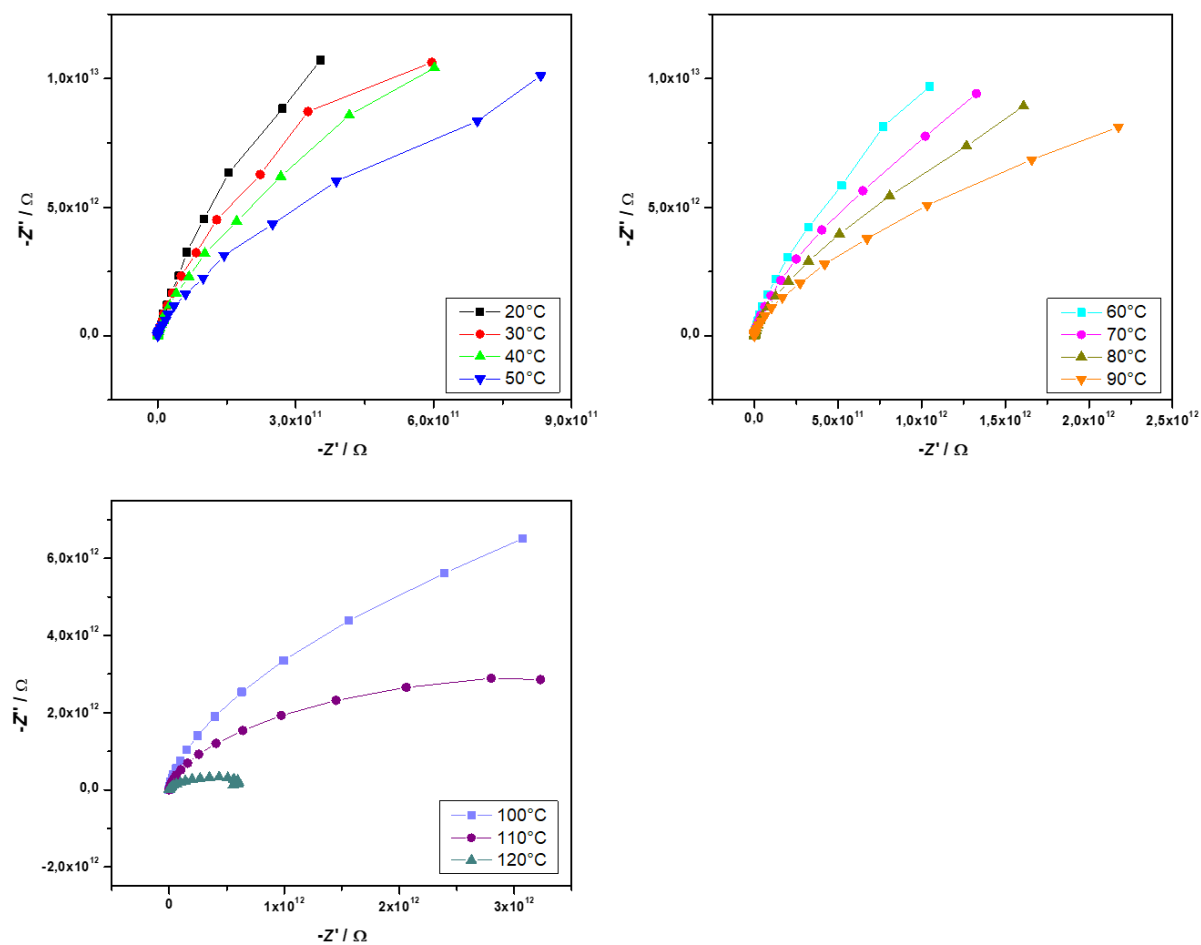


Slika D26. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$  te zatim nekontrolirano hlađenje.

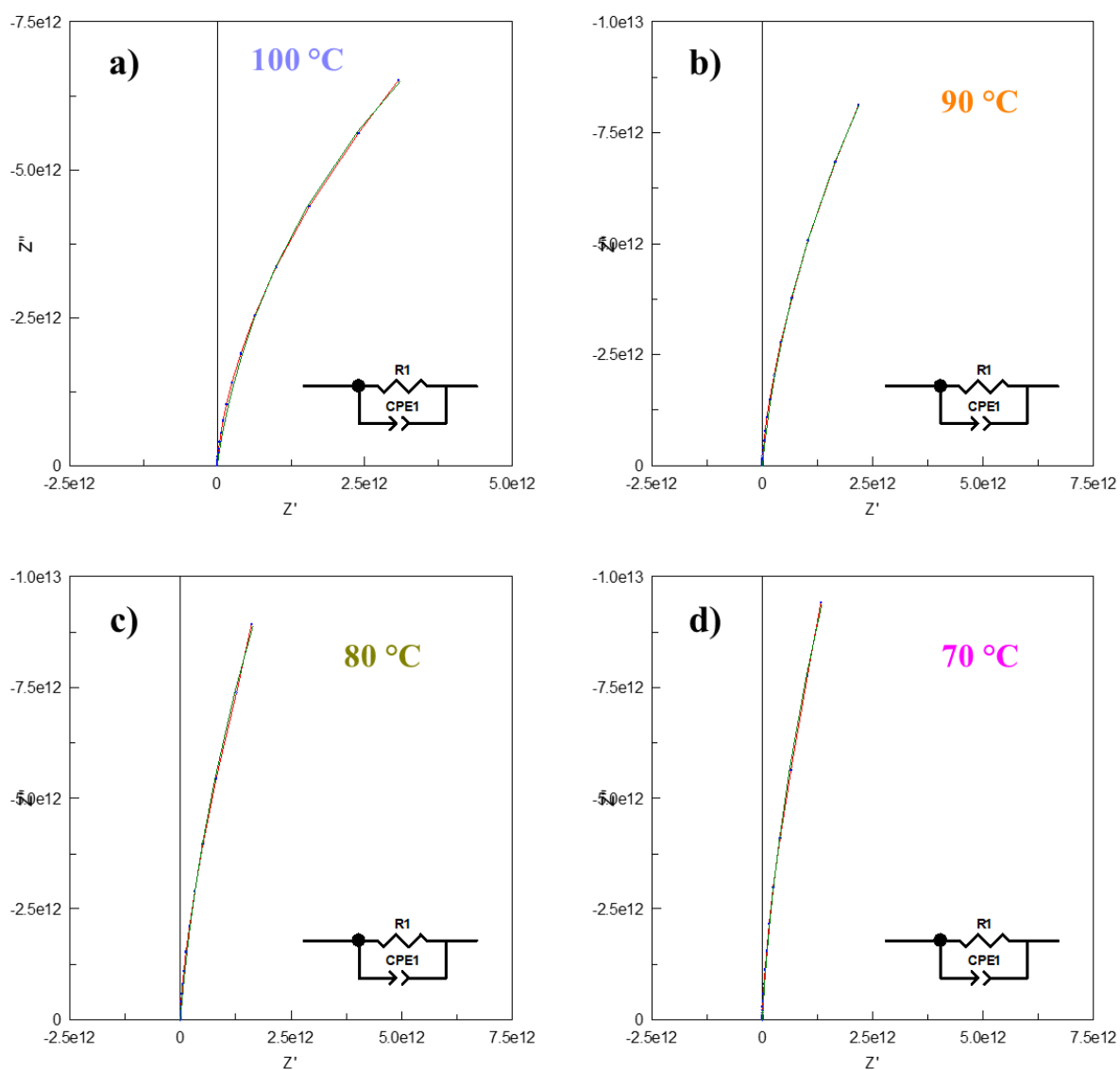


Slika D27. Mikroskopija grijaćom pločom kristala spoja  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) u rasponu temperatura od 30 do 200 °C s brzinom zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$  te zatim nekontrolirano hlađenje.

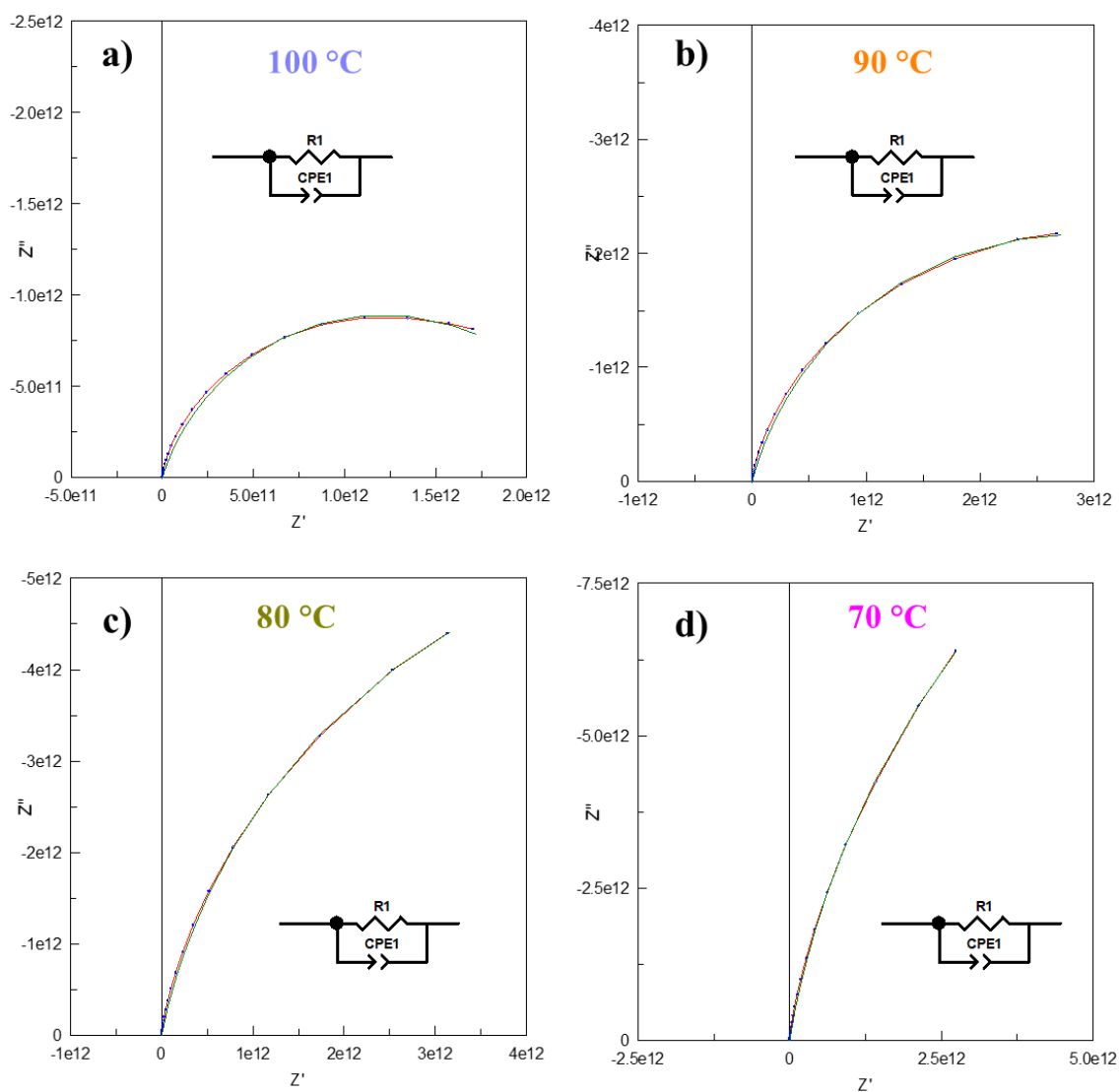
## 8.6. Impedancijska spektroskopija



Slika D28. Kompleksne impedancijske ravnine za  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) na različitim temperaturama.



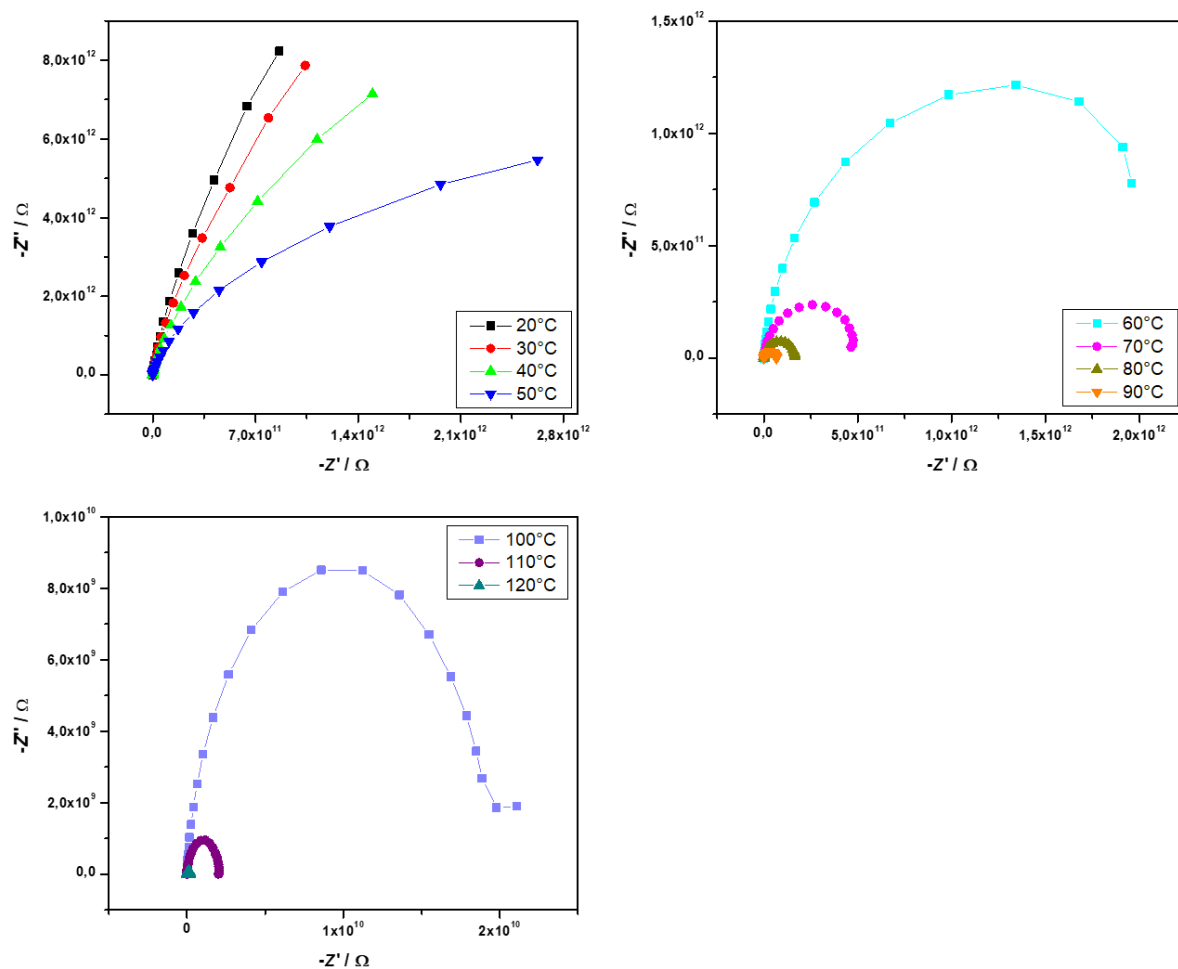
Slika D29. Kompleksne impedancijske ravnine za spoj  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) na različitim temperaturama u zagrijavanju te pripadajući ekvivalentni krugovi.



Slika D30. Kompleksne impedancijske ravnine za spoj  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (1) na različitim temperaturama u hlađenju te pripadajući ekvivalentni krugovi.

Tablica D3. Vrijednosti otpora,  $R$ , dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom za spoj  $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) u grijanju i hlađenju te izračunate vrijednosti istosmjerne električne provodnosti prema jednadžbi [9].

$t / ^\circ\text{C}$	GRIJANJE		HLADENJE	
	$R / \Omega$	$\sigma_{\text{DC}} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$R / \Omega$	$\sigma_{\text{DC}} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$
100	$2,37 \times 10^{13}$	$4,09249 \times 10^{-14}$	$2,43 \times 10^{12}$	$3,99144 \times 10^{-13}$
90	$5,17 \times 10^{13}$	$1,87605 \times 10^{-14}$	$5,61 \times 10^{12}$	$1,72891 \times 10^{-13}$
80	$8,77 \times 10^{13}$	$1,10595 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{13}$	$7,46092 \times 10^{-14}$
70	$1,13 \times 10^{14}$	$8,58336 \times 10^{-15}$	$2,87 \times 10^{13}$	$3,37951 \times 10^{-14}$



Slika D31. Kompleksne impedancijske ravnine za  $[\text{CuBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) na različitim temperaturama.



## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Lea Čolakić

Datum rođenja: 16. travnja 1998.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

- |           |   |
|-----------|---|
| 2005–2013 | Osnovna škola Dragutina Tadijanovića, Zagreb  |
| 2013–2017 | Prirodoslovno-matematička gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb   |
| 2017–2020 | Preddiplomski sveučilišni studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu                                      |
| 2020–     | Diplomski studij kemije; smjer: istraživački, analitička i anorganska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |

### Nagrade i priznanja

- |      |  |
|------|--|
| 2020 | Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad |
|------|--|

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- |           |   |
|-----------|---|
| 2018–2019 | Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u) |
|-----------|---|

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Utjecaj strukture na fleksibilnost kristala kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima*, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 43–43.
2. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Mehanički odziv kristala kadmijevih(II) halogenida s oksimskim derivatima piridina*, XIII Meeting of Young Chemical Engineers, Zagreb, 2020, Zbornik radova str. 48–48.

3. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Fine-tuning of mechanical flexibility of cadmium(II) halide crystals via ligand replacement*, Solid-state Science & Research, Zagreb, 2021, Zbornik radova str. 75–75.
4. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Mehanička svojstva kristala kadmijevih(II) halogenida s 2,6-dibrompirazinskim ligandima*, IV simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, 2021, Zbornik radova str. xx–xx.
5. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Fleksibilni kristali kadmijevih(II) halogenida s diklorpiridinskim ligandima*, XIV Meeting of Young Chemical Engineers, Zagreb, 2022, Zbornik radova str. 12–12.
6. L. Čolakić, M. Pisačić, M. Đaković, *Dvostruki stres – mehanička svojstva kristala bakra(II) s 3-nitropiridinom*, 7. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2022, Zbornik radova str. 33–33.

## Publikacije

1. L. Čolakić, M. Pisačić, B. Lovrić, M. Đaković, *u pripremi*

## Radno iskustvo

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| srpanj, 2016 – kolovoz, 2016 | Rad u laboratoriju fizikalne karakterizacije, Istraživanje i razvoj, PLIVA, Zagreb  |
| kolovoz, 2017 – rujan, 2017  | Rad u laboratoriju fizikalne karakterizacije, Istraživanje i razvoj, PLIVA, Zagreb  |
| listopad, 2021 –             | Rad u analitičkom laboratoriju, Istraživanje i razvoj, Teva Pharmaceuticals, Zagreb |