

Mehanički prilagodljivi kristali koordinacijskih polimera kadmija(II) i bakra(II): od strukturnih značajki do makroskopskih svojstava

Mišura, Ozana

Doctoral thesis / Doktorski rad

2024

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:217:176211>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ozana Mišura

**MEHANIČKI PRILAGODLJIVI KRISTALI
KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJA(II) I
BAKRA(II): OD STRUKTURNIH ZNAČAJKI DO
MAKROSKOPSKIH SVOJSTAVA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ozana Mišura

**MECHANICALLY ADAPTABLE CRYSTALS OF
CADMIUM(II) AND COPPER(II) COORDINATION
POLYMERS: FROM STRUCTURAL FEATURES TO
MACROSCOPIC PROPERTIES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Marijana Đaković, Prof.

Zagreb, 2024

Predgovor

Ova disertacija izrađena je u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost: *Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* (HRZZ-IP-2019-04-1242) te mentorstvom voditeljice projekta: prof. dr. sc. Marijane Đaković, stoga moram zahvaliti na pruženoj prilici.

Najiskrenije hvala svima onima koji su smisleno doprinijeli kvalitetnoj izradi ovog doktorskog rada.

Ovo putovanje bilo je izvedivo zahvaljujući beskrajnoj ljubavi i snazi mojih najdražih i najboljih ljudi. Bez neprocjenjivih ohrabrenja, savjeta, podsjetnika na postojanje preostalog svijeta osim znanstvenog, podrške i prisutnosti u najtežim trenucima put bi bio neizmjereno trnovitiji. Ova disertacija posvećena je njima.

Ozana

22. srpnja, 2024.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Potaknuti mehanički odziv kristalnih tvari	1
1.1.1. Metode istraživanja mehanički potaknutog odziva kristalnih tvari.....	5
§ 2. LITERATURNI PREGLED	7
2.1. Mehanički prilagodljivi kristali	7
2.1.1. Potaknuta mehanička prilagodljivost kristalnih tvari.....	8
2.1.2. Odgovor kristala na vanjski podražaj.....	9
2.1.2.1. Svjetlosnim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala	10
2.1.2.2. Termičkim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala	11
2.1.2.3. Elektrostatski potaknuta mehanička prilagodljivost kristala.....	12
2.1.2.4. Magnetskim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala	12
2.2. Mehaničkim podražajem potaknuta fleksibilnost kristala.....	13
2.2.1. Vrste kristalnih tvari s fleksibilnim odzivom potaknutim mehaničkim podražajem	14
2.2.2. Mehaničkim podražajem potaknut odziv kristala molekulskih organskih spojeva	15
2.2.2.1. Plastična deformacija organskih kristala	16
2.2.2.2. Elastično savijanje organskih kristala	18
2.2.2.3. Elastoplastičan odziv organskih kristala	19
2.2.3. Mehaničkim podražajem potaknut odziv kristala metaloorganskih spojeva.....	21
2.2.3.1. Elastičan odziv kristala koordinacijskih spojeva	23
2.2.3.1.1. Mapiranje strukturnih karakteristika savijenog kristala diskretnog koordinacijskog spoja bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) na sinkrotronu	23
2.2.3.1.2. Evaluacija relativne deformacije savijanja uslijed mehanički potaknute elastičnosti koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima	25
2.2.3.2. Plastična deformacija kristala koordinacijskog polimera cinkovog(II) klorida s 3,5-diklorpiridinskim ligandom.....	27
2.2.3.2.1. Model špageta	28
2.2.3.3. Različite vrste fleksibilnog odziva kristala	29
2.2.3.4. Od elastičnog do plastičnog odziva kristala.....	30
2.2.4. Prenosivost strukturnih značajki iz organskih u metaloorganske sustave	30
2.3. Primjena savitljivih kristalnih tvari u fleksibilnim materijalima.....	32
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	34
3.1. Korišteni materijali.....	34

3.2. Priprava dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i odabranih organskih molekula	35
3.2.1. Odabir koformera za pripravu dvokomponentnih sustava mehanokemijskim putem	36
3.2.2. Priprava polikristalnih produkata	37
3.2.2.1. Priprava polaznih jednokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima	37
3.2.2.2. Priprava dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinom i odabranih organskih koformera	38
3.2.3. Priprava monokristala dvokomponentnih sustava	42
3.3. Priprava jednokomponentnih sustava koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima	42
3.3.1. Priprava polikristalnih produkata koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima	42
3.3.2. Priprava monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima	44
3.4. Instrumentne i računalne metode	46
3.4.1. Mehanokemijska sinteza	46
3.4.2. Spektroskopija u infra crvenom području	46
3.4.3. Termičke metode	47
3.4.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	47
3.4.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu	47
3.4.6. Računalne metode	48
3.5. Istraživanje mehanički potaknutog odziva kristala	49
3.5.1. Priprema uzorka	49
3.5.2. Modificirana metoda savijanja u tri točke	49
3.5.3. Evaluacija elastičnog fleksibilnog odziva kristala	50
3.5.4. Ispitivanje plastičnog fleksibilnog odziva kristala	51
3.6. Određivanje strukturnih parametara jednoosno opterećenog plastičnog kristala i elastično savijenog kristala	52
3.6.1. Određivanje strukturnih parametara plastično deformiranog kristala statičko-vlačnim eksperimentom, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1)	53
3.6.2. Određivanje strukturnih parametara elastično savijenog kristala, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1)	54
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	56
4.1. Ugađanje mehanički potaknute elastičnosti kristala koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima	56
4.1.1. Odabir koformera računalnim pristupom	56
4.1.2. Karakterizacija mehanokemijski dobivenih produkata	60
4.1.3. Dobivanje monokristala priređenih dvokomponentnih produkata	61
4.1.4. Ishodi mehanokemijski provedenih sinteza	62
4.1.5. Strukturna i morfološka analiza nastalih dvokomponentnih produkata	64

4.1.6. Mehanički potaknuta elastičnost kristala spojeva $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (Cd9:A) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dinitrobenzen}$ (Cd9:B)	69
4.2. Istraživanje mehanički potaknute savitljivosti kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima	74
4.2.1. Dobivanje monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima.....	74
4.2.2. Kristalna struktura priređenih koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima.....	77
4.2.3. Morfologija i habitus monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima	80
4.2.4. Mehanički potaknuta savitljivost kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima	84
4.2.4.1. Elastičan odziv kristala spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cu2) i $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu4)	85
4.2.4.2. Elastičan odziv kristala spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cu3), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cu5) i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cu6).....	89
4.2.5. Korelacija elastičnog odziva kristala s morfologijom i kristalnim pakiranjem	94
4.2.6. Ispitivanje plastične deformacije kristala spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1) i $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu4).....	98
4.3. Istraživanje strukturnih posljedica mehanički potaknute savitljivosti.....	100
4.3.1. Strukturno istraživanje vlačne deformacije kristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1).....	100
4.3.2. Strukturno istraživanje elastično savijenog kristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1)	104
§ 5. ZAKLJUČAK	106
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	110
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	112
§ 8. DODATAK	XVII
8.1. Sinteza polaznih spojeva.....	XVII
8.1.1. Priprava organskog spoja bis(jodetiril)benzena.....	XVII
8.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu.....	XVIII
8.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu.....	XXIX
8.3.1. Podaci prikupljeni difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalu na laboratorijskom uređaju	XXIX
8.3.2. Podaci prikupljeni difrakcijom rendgenskog zračenja u elastično savijenom monokristalu spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1) na sinkrotronskoj liniji za određivanje parametara jedinične ćelije.....	XLIV
8.4. Određivanje Millerovih indeksa dominantno razvijenih kristalnih ploha	LIII
8.5. Modificirana metoda savijanja u tri točke.....	LV
8.5.1. Spoj Cd9:A.....	LV
8.5.2. Spoj Cd9:B.....	LVI
8.5.3. Spoj Cu1.....	LVIII

8.5.4. Spoj Cu2.....	LXI
8.5.5. Spoj Cu3.....	LXIII
8.5.6. Spoj Cu4.....	LXIV
8.5.7. Spoj Cu5.....	LXVIII
8.5.8. Spoj Cu6.....	LXX
8.6. Modificirani eksperimenti vlačnog naprezanja.....	LXXII
8.6.1. Spoj Cu1.....	LXXII
8.6.2. Spoj Cu4.....	LXXIII
8.7. Termička karakterizacija.....	LXXIV
8.8. FT-IR spektroskopija	LXXX
§ 9. ŽIVOTOPIS	81



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

MEHANIČKI PRILAGODLJIVI KRISTALI KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJA(II) I BAKRA(II): OD STRUKTURNIH ZNAČAJKI DO MAKROSKOPSKIH SVOJSTAVA

Ozana Mišura
Horvatovac 102a, Zagreb

U okviru ove doktorske disertacije istražena je korelacija strukturnih parametara (geometrije te relativnog skraćenja vodikovih i halogenskih veza) i morfologije s mehaničkim odzivom kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera dvokomponentnih sustava kadmija(II) i jednokomponentnih sustava bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima. S tim ciljem, sustavno su uvedene manje strukturne promjene te je ispitan mehanički potaknut odziv kristala pripadnih spojeva. Ustanovljeno je da je elastičnost neznatno savitljivog kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (pz = pirazin) moguće povećati tako da se u kristalnu strukturu polaznog koordinacijskog polimera uvedu koformeri (1,4-dicijanobenzen i 1,4-dinitrobenzen) koji ciljano ojačavaju međumolekulske interakcije izdvojene kao kritične značajke u strukturi polaznog polimera korelirane sa slabom elastičnosti kristala. U sustavnom istraživanju mehaničkog odziva kristala izostrukturnih koordinacijskih polimera: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, ustanovljena je različita elastičnost korelirana s geometrijom i relativnim skraćenjem vodikovih i halogenskih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva. Za jednoosno deformiran kristal spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ utvrđena je razlika parametara jedinične ćelije određenih na nedeformiranom i u različitom stupnju plastično deformiranom kristalu. Na elastično savijenim kristalima istog spoja utvrđena je razlika parametara jedinične ćelije određenih na vanjskom i unutarnjem luku savijenog kristala.

(121+LXXXIII stranica, 145 slika, 49 tablica, 137 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: bakar(II) / dvokomponentni sustavi / halogenske veze / kadmij(II) / koordinacijski polimeri / relativna deformacija elastičnog odziva / vodikove veze

Mentor: prof. dr. sc. Marijana Đaković

Rad prihvaćen: 8. svibnja 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
3. dr. sc. Zoran Štefanić, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

MECHANICALLY ADAPTABLE CRYSTALS OF CADMIUM(II) AND COPPER(II) COORDINATION POLYMERS: FROM STRUCTURAL FEATURES TO MACROSCOPIC PROPERTIES

Ozana Mišura
Horvatovac 102a

Within this doctoral thesis, the correlation of structural parameters (geometry and relative shortening of hydrogen and halogen bonds) and morphology on the mechanical responsiveness of one-dimensional coordination polymer (CP) crystals of cadmium(II) two-component and copper(II) one-component compounds was investigated. To this end, minor structural changes were systematically introduced, and mechanically induced responsiveness of crystals was tested. It was found that introducing the co-former (1,4-dicyanobenzene, 1,4-dinitrobenzene) into the parent CP, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$, can enhance mechanical elasticity due to the newly realized hydrogen bonds within the crystal structure, which strengthened the area of weakest intermolecular interactions correlated with poor elasticity. In a systematic study of isostructural CPs: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ and $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, a different bending strain of elastic crystals was found to be correlated with geometry and directionality of hydrogen and halogen bonds achieved in the crystal packing of CPs. For tensile-tested plastically stretched crystals of the compound $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, significantly distinct unit cell parameters were established between the undeformed crystal, and uniaxially deformed crystal to the different extent. Moreover, different unit cell parameters were determined on the outer and inner arc of the elastically bent crystal.

(121+LXXXIII pages, 145 figures, 49 tables, 137 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: bending strain / cadmium(II) / coordination polymers / copper(II) / halogen bonds / hydrogen bonds / two-component compounds

Supervisor: Dr. Marijana Đaković, Professor

Thesis accepted: 8 May 2024

Reviewers:

Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor
Dr. Davor Kovačević, Full Professor
Dr. Zoran Štefanić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

1.1. Potaknuti mehanički odziv kristalnih tvari

Krtost je svojstvo uobičajeno pripisivano kristalnoj tvari, međutim u drugoj polovici prošlog stoljeća, uslijed ispitivanja odziva kristalnih spojeva na različit vanjski podražaj, primjerice svjetlosni ili termički, opažena je i neočekivana fleksibilnost kristala, a uslijed koje je integritet kristala ostao očuvan.^{1,2} Neka od uočenih gibanja kristala bila su savijanje,¹ skakanje³ i pucanje⁴ izazvano izlaganjem kristala svjetlosnom podražaju, temperaturno potaknuta skakanja i razlistavanja kristala,⁵ a nedavno i savijanja⁶ izazvana magnetskim utjecajem te elektrostatski potpomognuto samozacjeljivanje kristala.⁷

Mehaničkim podražajem potaknuta fleksibilnost kristala počela se sustavno proučavati početkom ovog stoljeća.² Prvi kristali sustavno podvrgnuti pokusima ispitivanja mehaničkog odziva na primjenu vanjskog podražaja bili su različiti molekularni kristali organskih sustava^{8,9} i ta su istraživanja iznjedrila prve obrasce dinamičkog ponašanja kristala u korelaciji s kristalnim pakiranjem.⁸⁻¹¹ U izučavanjima fleksibilnog odziva kristala uslijed izlaganja vanjskom mehaničkom podražaju, uočen je fenomen plastičnog⁸ (kristali nakon uklanjanja prethodno primijenjene mehaničke sile zadržavaju novonastali deformirani oblik) i elastičnog¹² (uklanjanjem vanjske mehaničke sile kristali ponovno poprimaju svoj prvobitni oblik) savijanja kristala, te fenomen elastičnosti kristala organskih molekularnih spojeva koja nakon nekoliko ciklusa savijanja prelazi u plastičnost.¹³ Također je uočeno da se u pokusima savijanja mehanička sila može primijeniti na dva različita para dominantno izraženih kristalnih ploha čime je istaknuta izrazita važnost razumijevanja morfologije kristala.^{8,10-13} Brojna ispitivanja organskih kristala na mehanički podražaj pridonijela su razumijevanju strukturnih karakteristika kristalnih tvari koje pokazuju određenu vrstu mehaničkog odziva.⁸⁻²¹

Zbog izuzetne potencijalne primjene dinamičkih kristala i kristalnih tvari u naprednim tehnologijama²² (primjerice fleksibilnoj elektronici, optičkim vlaknima, mekoj robotici, sensorima) nametnulo se pitanje mehaničke fleksibilnosti drugih skupina kristalnih spojeva, posebice metalorganskih sustava u kojima prisutnost metalnog centra omogućava svojstva, teško ostvariva ili u potpunosti nedosežna u samoj organskoj sredini, primjerice katalitička,²³ magnetska,²⁴ električna svojstva²⁵ i druga.²⁶ U literaturi su gotovo istovremeno 2018. godine

objavljeni prvi primjeri elastičnih kristala metaloorganskog sustava, diskretni spoj *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II)²⁷ i niz koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima.²⁸ Izučavanjem mehaničke fleksibilnosti kristala *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II) uočena je izrazita elastičnost koja omogućava reverzibilno vezanje kristala u omču.²⁷ Također, sinkrotronskim eksperimentima s mikrofokusnim rendgenskim zračenjem istražen je i mehanizam savijanja kristala na molekulskom nivou te je ustanovljeno da se prilikom savijanja molekulskih kristala molekule reverzibilno rotiraju čime se omogućuje ekspanzija molekulskih fragmenata na vanjskom luku odnosno zbijanje molekulskih fragmenata na unutarnjem luku savinutog kristala.^{27,29} Okarakterizirana mehanička elastičnost kristala kadmijevih(II) halogenida s različitim halogenpirazinskim ligandima, $[\text{Cd}(\mu\text{-X})_2(\text{X-pirazin})_2]_n$, X = Cl, Br, I, prvi je literaturno zabilježen primjer sustavnog ispitivanja mehaničke fleksibilnosti.²⁷ Elastičnost kristala evaluirana je određivanjem prosječne vrijednosti maksimalne relativne deformacije savijanja (engl. *bending strain*).²⁷ Time je pokazano da se elastičan odgovor može kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena te da je elastičnost kristala intrinzično svojstvo pripadnog spoja.²⁷ Daljnjim sustavnim uvođenjem strukturnih promjena te ispitivanjem mehanički potaknutog odziva kristala jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpiridinskim ligandima,^{30,31} $[\text{Cd}(\mu\text{-X})_2(3\text{-X-piridin})_2]_n$, X = Cl, Br, I, ustanovljeno je da i plastični odzivi kristala mogu biti različiti što se uočava u različitoj podatnosti kristala prilikom primjene sile, te su također po prvi puta uočene i pojave tečenja odnosno mogućnost vlačne deformacije kristala metaloorganskog sastava. Analizom strukturnih karakteristika pokazano je da ugađanje relativne jakosti međumolekulskih interakcija uzrokuje promjenu u prilagodljivosti kristala.^{30,31}

U literaturi je zabilježen i primjer plastičnog kristala jednodimenzijskog koordinacijskog polimera cinka(II), $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklorpiridin})_2]_n$ u kojem uslijed mehaničke deformacije dolazi do narušavanja uređenosti dalekog dometa u kristalnoj strukturi te nastaje polikristalna faza.³² Ispitivanjem odziva kristala istog spoja pod visokim tlakom, uočena je reverzibilnost u promjeni parametara jedinične ćelije uslijed kompresije odnosno dekompresije, što implicira različit mehanizam mehaničkog odgovora kristala uslijed izlaganja tlaku ili mehaničkoj sili.³³ U studiji izostrukturnih kristala kadmijevih(II) koordinacijskih spojeva s halogenpiridinskim ligandima, osim tipične plastičnosti i elastičnosti uočena je i elastično→plastična savitljivost,³¹ odnosno promjena vrste savitljivosti do koje dolazi u određenoj točki savijanja kristala čime se uvidjelo da elastičnost i plastičnost nisu jedini slučajevi mehaničkog odziva koje je moguće

uočiti kod kristala metaloorganskih spojeva. Dotada opaženi fleksibilni odzivi bili su *jednodimenzijски* (fleksibilni samo u jednom smjeru primjene sile, a krti u drugom) ili *dvodimenzijски izotropni* odnosno iste vrste s obzirom na primjenu mehaničke sile na parove kristalnih ploha paralelnih sa smjerom izduženosti kristala, i još važnije, smjerom istih strukturnih karakteristika. Kod jednodimenzijских kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s cijano- supstituentom na pirazinskom ligandu,³⁴ uočen je *dvodimenzijски (2D) anizotropan* mehanički odziv; kristali spoja $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ pokazali su različitu relativnu deformaciju savijanja mehanički potaknute elastičnosti ovisno o smjeru primjene sile, dok su kristali spojeva $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ u različitim smjerovima primijenjene mehaničke sile pokazali različit stupanj elastičnog savijanja koje prelazi u plastičnu deformaciju.³⁴ Sinkrotronskim eksperimentima s mikrofokusnim rendgenskim zračenjem utvrđena je strukturna razlika polimernih okosnica na vanjskom i unutarnjem luku savijenih kristala spoja $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$, a kao ključne međumolekulske interakcije koje utječu na vrstu mehaničkog odgovora ustanovljene su vodikove i halogenske veze različite relativne jakosti i usmjerenosti.³⁴ Kod spojeva koordinacijskih polimera olova(II),^{35,36} prvi je puta pokazano da fleksibilnost kristala metaloorganskih spojeva, osim što može biti potaknuta mehaničkom silom, može biti potaknuta istovremeno svjetlosnim³⁵ i termičkim³⁶ podražajem. Fleksibilan mehanički odziv opažen je i kod diskretnih metaloorganskih spojeva nikla(II)³⁷ i cinka(II)³⁸ kao i koordinacijskih polimera kalija,³⁹ uranija(VI)⁴⁰ te zlata(II),⁴¹ platine(II)⁴¹ i paladija(II).⁴¹

U okviru ove doktorske disertacije istražen je utjecaj strukturnih parametara (geometrije i relativnog skraćenja vodikovih i halogenskih veza) i morfologije na mehanički odziv kristala koordinacijskih polimera bakrovih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima i dvokomponentnih sustava kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima i malim organskim kofomerima (1,4-dicijanobenzenom, 1,4-dinitrobenzenom). S tim ciljem, sustavno su uvedene male strukturne promjene te je ispitana pripadna mehanička fleksibilnost, što je omogućilo jednoznačan uvid u uloge strukturnih modifikacija na određen fleksibilan odziv kristala. Strukturne značajke korelirane su s vrstom i stupnjem mehaničkog odziva kristala čime su dobivene smjernice za dizajn i pripremu kristalnih materijala željene vrste odziva i stupnja savitljivosti.

Polazne hipoteze koje su ispitane su može li se slabo elastičnim kristalima povećati stupanj elastičnosti prepoznavanjem i ojačavanjem kritične strukturne 'karike' (*I*), mogućnost zamjene metalnog centra u polimernoj okosnici koordinacijskih polimera s ciljem kontroliranja vrste i

stupnja mehaničkog odziva njihovih kristala (**II**). Također, korelirane su male strukturne promjene na molekulskoj razini s promjenama u makroskopskom svojstvu savitljivosti (**III**).

Da bi se ispitale hipoteze ove doktorske disertacije, priređeni su halogenidni polimerni koordinacijski spojevi kadmija(II) i bakra(II). Kao neutralni organski ligandi korišteni su aromatski heterociklički organski spojevi, derivati pirazina s halogenim atomima kao funkcijskim skupinama da bi se osigurali spojevi s pojedinim donorskim i akceptorskim karakteristikama potrebnima za ostvarivanje nekovalentnih interakcija (prvenstveno vodikovih i halogenskih veza) u priređenim kristalima. Za pripravu ciljanih koordinacijskih spojeva korištene su komercijalno dostupne kloridne, bromidne i jodidne kadmijeve(II) soli, analogne kloridne i bromidne bakrove(II) soli te halogenpirazinski ligandi. Za pripravu koordinacijskih spojeva korištene su klasična otopinska sinteza te mehanokemijska sinteza, a daljnji napori uloženi su u dobivanje monokristala zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijske eksperimente, ali i odgovarajuće kvalitete, veličine i morfologije za proučavanje fleksibilnog odziva kristala na mehanički podražaj. U tu svrhu provedeni su kristalizacijski eksperimenti korištenjem metode evaporacije otapala te metode difuzije preko tekuće faze. S monokristalima priređenih produkata provedeni su eksperimenti difrakcije rendgenskih zraka (SCXRD) te su određene pripadne molekulske i kristalne strukture. Priređeni produkti okarakterizirani su relevantnim metodama, IR spektroskopijom (ATR-IR), metodama termičke analize (TG i DSC) te difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXR).

Pripravljenim kristalima koordinacijskih spojeva kadmija(II) i bakra(II) zadovoljavajuće kvalitete, ispitan je mehanički odziv na primijenjeni vanjski mehanički podražaj. Mehanička ispitivanja provedena su modificiranom metodom savijanja u tri točke, a za uočen elastičan odziv određena je relativna deformacija savijanja⁴² (engl. *bending strain*) korištenjem Euler-Bernoulli jednadžbe.⁴³ Plastično deformiranje kristala pokazano je modificiranim vlačnim eksperimentima. U svrhu razumijevanja opaženih rezultata izučena je geometrija te relativna jakost međumolekulskih interakcija u kristalima pripravljenih koordinacijskih spojeva, a za opsežniju analizu istih provedena su detaljnija istraživanja mikrofokusnim difrakcijskim eksperimentima u kojima su mapirane strukturne karakteristike ključne za mehanizam savijanja.

Rezultati ove doktorske disertacije doprinose razumijevanju utjecaja strukturnih parametara i morfologije na mehaničku fleksibilnost kristala kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima u dvokomponentnim sustavima te kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s

halogenpirazinskim ligandima. Razjašnjavanje utjecaja metalnog centra, analiza geometrije te relativne jakosti i usmjerenosti međumolekulskih interakcija korelirana je s opaženom vrstom i stupnjem mehaničkog odziva kristala, čime je omogućeno potpunije razumijevanje strukturnih čimbenika nužnih za dizajn i pripremu kristala željenog mehaničkog odziva.

1.1.1. Metode istraživanja mehanički potaknutog odziva kristalnih tvari

Istraživanje mehanički potaknute fleksibilnosti kristala različitih molekulskih spojeva⁴⁴ – organskih i metaloorganskih novo je područje te, iako je vrlo atraktivno, još uvijek nema jednoznačno postavljenih smjernica kojima se definira metodologija izučavanja kristala koji ne pokazuju tipičnu krutost već na mehanički podražaj odgovaraju fleksibilnim odzivom.⁴⁴ Isto tako, u literaturi su navedene različite metode korištene u karakterizaciji savitljivosti odnosno deformacije kristala, međutim odabir metode ponajprije ovisi o samoj vrsti izučavanog sustava, vrsti, veličini i geometriji kristala te ostalim (često proizvoljno određenim) parametrima. Uz to, ne postoje uređaji za izučavanje mehanički potaknute fleksibilnosti kristala s ciljem određivanja krivulje ovisnosti relativne deformacije o naprezanju (engl. *stress-strain curve*)⁴⁵ za kristalne tvari tako malih dimenzija. Da bi se uočena relativna deformacija kristalne tvari korelirala s naprežanjem u kristalu, potrebno je predvidjeti specifične zahtjeve ispitivanja kristalne tvari poput geometrije kristala i orijentacije s obzirom na mehanički podražaj, strukturne karakterizacije ispitivanog monokristala i slično. Stoga su do danas istraživanja mehanički potaknutog fleksibilnog odziva kristala provedena nizom instrumenata, posebno prilagođenih prema specifičnim zahtjevima kristalnih materijala malih dimenzija.

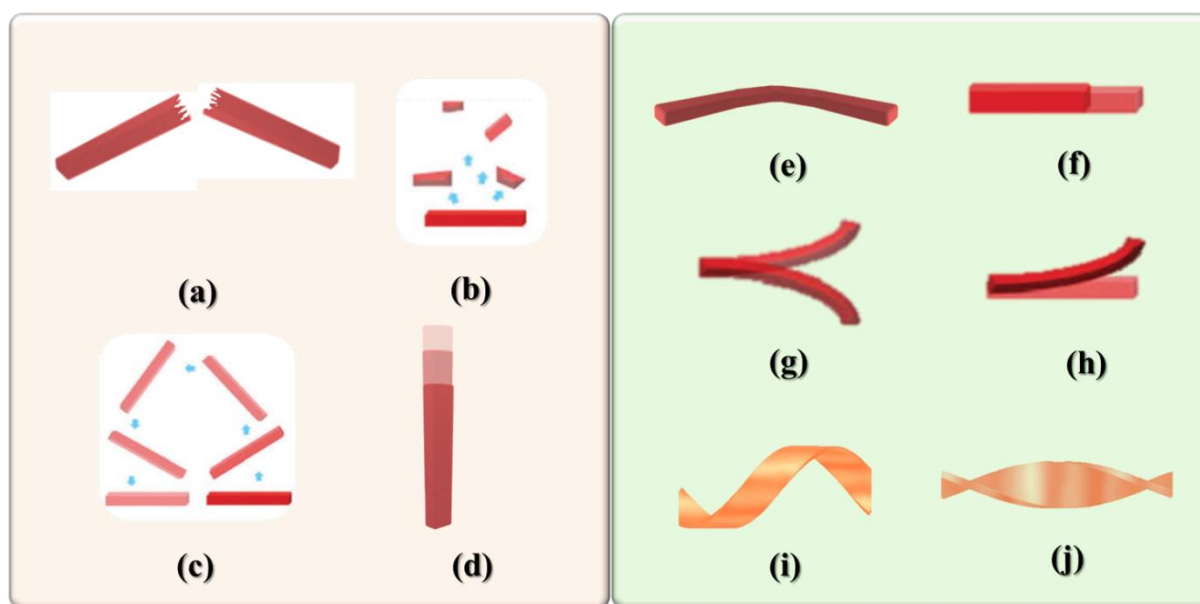
Metode korištene u izučavanju mehaničke fleksibilnosti kristala organskih i metaloorganskih spojeva^{44,46} mogu se podijeliti na temelju informacija koje pružaju o izučavanom fleksibilnom kristalnom sustavu: difrakcijske metode kojima se dobivaju detaljne informacije o strukturnim promjenama uslijed deformacije kristala (primjerice difrakcijski eksperimenti rendgenskim zračenjem),^{47,48} mikroskopske metode kojima se lokalno ili uprosječno određuju mehanizmi deformacije kristalnih uzoraka (primjerice IR,⁴⁹ mikroramanska spektroskopija,⁵⁰ mikroskopija atomskih sila^{51,52}), nanoindentacija,^{53–55} vlačna ispitivanja^{30,56} te modificirana metoda savijanja u tri točke.^{57–61} Sinkrotronskim eksperimentima s mikrofokusnim rendgenskim zračenjem mogu se odrediti strukturne promjene nastale uslijed elastične deformacije kristala.^{48,62}

Iako su u kratkom vremenskom intervalu relativno detaljno istraženi mehanički potaknuti odzivi kristala organskih^{46,63-66} i metaloorganskih spojeva,^{26,44,67} svako istraživanje oslonjeno je na posebno dizajniranu (engl. *custom-made*) instrumentaciju prilagođenu da bi se mogli ispitivati mehanički potaknuti odzivi na igličastim kristalima mikrometarskih dimenzija u dva smjera okomita na smjer izduženja kristala. Unatoč mnogim instrumentnim tehnikama i metodama kojima se za pojedini kristalni materijal mogu odrediti fizikalne veličine koje opisuju ili ukazuju na mehanička svojstva fleksibilnosti, još uvijek nije komercijalno dostupna instrumentacija za mjerenja na malim kristalnim uzorcima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Mehanički prilagodljivi kristali

Kristalnim tvarima dugi su niz godina implicitno pripisivana svojstva lomljivosti i krтости. Tek 60-ih godina prošlog stoljeća uočen je **fenomen mehaničke prilagodljivosti kristala**,^{1,2,68} kada su objavljeni prvi primjeri mehanički prilagodljivih kristala molekulskih spojeva koji značajno odstupaju od tipične krтости. Kristali izloženi vanjskim podražajima poput topline ili svjetlosti pokazivali su različite oblike gibanja koja su kategorizirana prema načinu otpuštanja stresa nakupljenog u kristalu tijekom izloženosti (slika 1).



Slika 1. Različite vrste mehanički potaknutog odziva kristala: gibanja kao posljedica naglog otpuštanja stresa nakupljenog u kristalnoj tvari (lom, engl. *fracture*, (a); eksplozija, engl. *explosion*, (b); skakanje, engl. *leaping*, (c) i (d)) te gibanja uslijed kontinuiranog otpuštanja stresa apsorbiranog u kristalnom sustavu (savijanje, engl. *bending*, (e); ekspanzija, engl. *expansion*, (f); razlistavanje, engl. *scissoring*, (g); puzanje, engl. *creeping*, (h); smatanje, engl. *coiling*, (i); uvijanje, engl. *twisting*, (j). Dijelovi slike preuzeti iz različitih literaturnih izvora^{1,2} i prilagođeni.

Stres u kristalu akumulira se uslijed izlaganja vanjskim podražajima, a može se otpustiti na dva načina: naglim ili kontinuiranim procesima. Naglo otpuštanje stresa često rezultira nepredvidim, trenutnim gibanjima poput skakanja, pucanja, loma ili čak eksplozije kristala. S

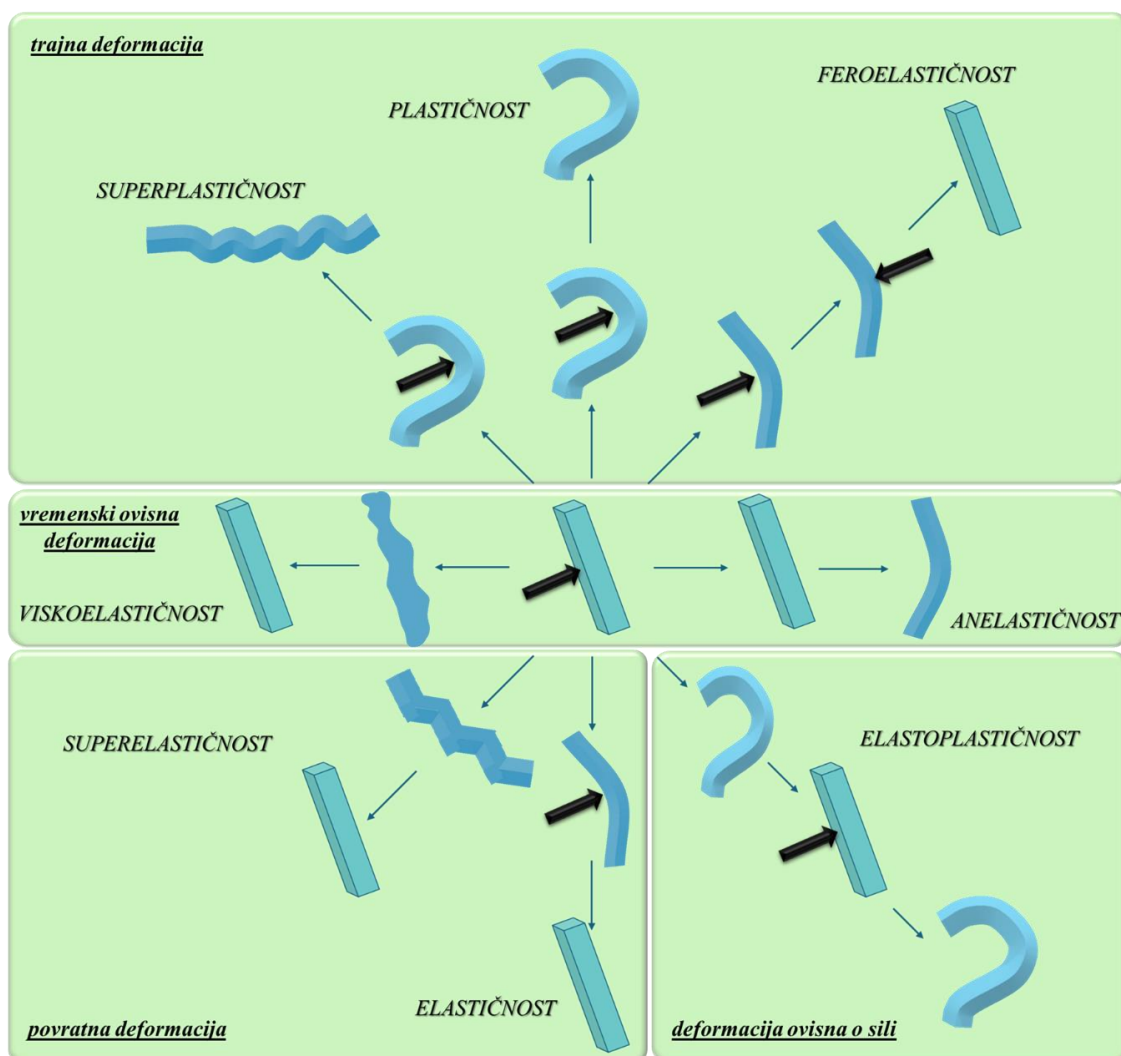
druge strane, kontrolirano otpuštanje stresa omogućuje kristalima da se podvrgnu kontinuiranim gibanjima poput savijanja, uvijanja, namatanja i slično.

2.1.1. Potaknuta mehanička prilagodljivost kristalnih tvari

Značajke deformacije fleksibilnih materijala relativno su istražene na sustavima poput metala,⁶⁹ termoplastika i plastomera,⁷⁰ pri čemu su spomenuta istraživanja iznjedrila različite vrste mehaničke prilagodljivost, koje su uočene i na različitim skupinama kristalnih tvari: plastičnost,^{8,71,72} elastičnost,^{12,73} superplastičnost,^{10,74} superelastičnost,^{75–78} feroelastičnost^{77–81} pa i viskoelastičnost (slika 2).^{1,42} U slučaju deformacije koja je zadržana prestankom naprezanja materijal je plastičan, dok u slučaju poprimanja prvobitnog oblika po prestanku naprezanja materijal je elastičan. Svi su materijali barem u maloj mjeri elastični dok to ne vrijedi i za plastičnost; krtost je prisutna u materijalima koji na granici naprezanja pucaju bez prolaska kroz plastičnu deformaciju. S druge strane, superplastični materijali imaju svojstvo plastičnog deformiranja barem 200 % u odnosu na početne dimenzije.⁴⁴ Anelastičnost materijala naziv je za „odgođenu“ elastičnost odnosno potpunu elastičnost koja se razvije tj. pojavi s vremenskim odmakom. Idealan slučaj elastičnosti definiran je⁴⁴ za slučaj (i) da deformacija kao odgovor na svaku razinu primijenjenog naprezanja ima jedinstvenu točku ravnotežne deformacije, (ii) da je odziv trenutni i (iii) proporcionalan s naprežanjem. Najnovije otkrivene vrste mehanički potaknutih fleksibilnih materijala su superelastični^{75–78} i feroelastični kristali.^{77–81} Superelastičnost, često nazivana i pseudoelastičnost, elastičan je (reverzibilan) odgovor deformiranja materijala koji je uzrokovan faznom transformacijom uslijed primijenjenog naprezanja. Feroelastičnost je također elastičnost do koje dolazi zbog fazne transformacije potaknute naprežanjem, pri čemu se kristal ne vraća u prvobitno stanje nakon uklanjanja naprezanja već tek primjenom sile u suprotnom smjeru.⁸⁰

Iako su u istraživanjima mehaničke prilagodljivosti kristala molekulskih organskih i metaloorganskih spojeva uočene mnoge vrste fleksibilnosti, još uvijek nisu jednoznačno određene strukturne značajke pripadne kristalne tvari kao preduvjet ostvarivanja specifičnog mehaničkog odziva. S obzirom na gotovo beziznimnu anizotropiju prisutnu u kristalnom pakiranju organskih i metaloorganskih spojeva, potrebno je izučiti korelaciju vrste mehanički potaknute fleksibilnosti uslijed primjene sile u kristalografski neovisnim smjerovima

strukturnih karakteristika, da bi se mogla utvrditi ovisnost fleksibilnog odziva o specifičnim strukturnim značajkama u smjeru primjene mehaničke sile.



Slika 2. Shematski prikaz različitih načina ponašanja kristalnih tvari potaknutih vanjskim podražajem. Primjenom mehaničke sile, kristalna tvar može reagirati trenutno pri čemu se može deformirati kratkotrajno (samo za vrijeme primjene sile: elastičnost, superelastičnost) ili trajno (i nakon uklanjanja vanjske sile: plastičnost, superplastičnost, feroelastičnost). Također može doći do promjene vrste deformacije kristalne tvari (ovisno o primijenjenoj sili: elasto-plastičnost) te može doći do deformacije materijala s vremenskim odmakom od trenutka primijenjene sile (viskoelastičnost, anelastičnost).⁴²

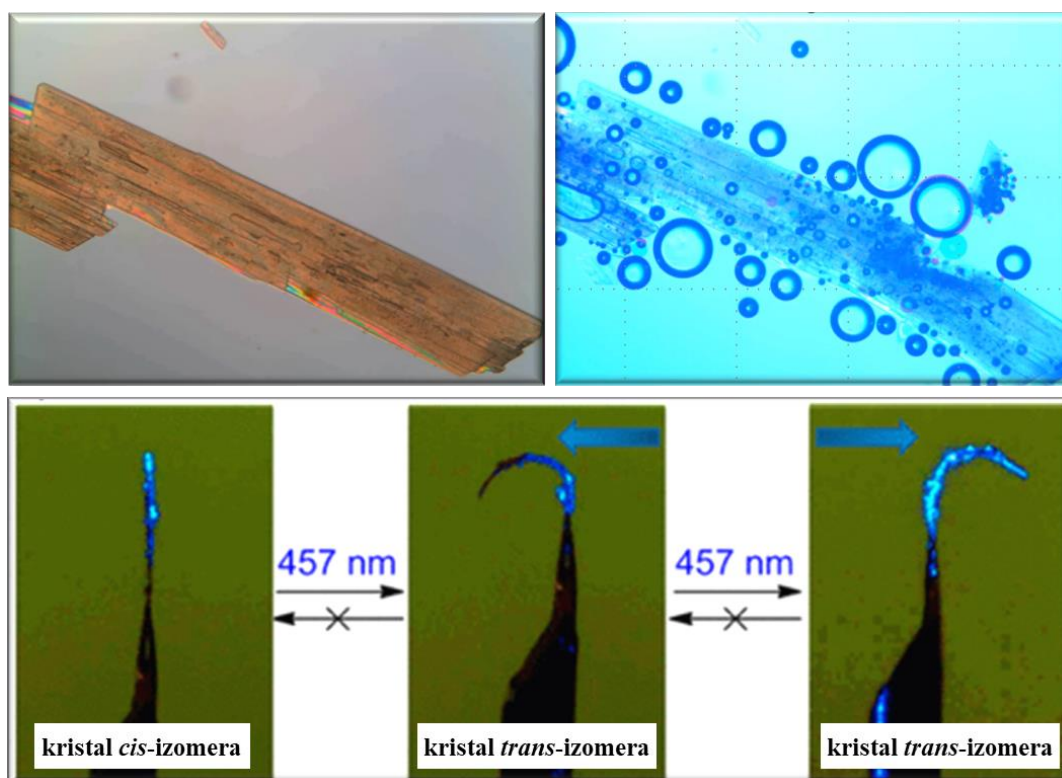
2.1.2. Odgovor kristala na vanjski podražaj

Prvi primjeri mehaničkog gibanja opaženi su uslijed izlaganja kristala svjetlosnom, a nedugo zatim i termičkom podražaju te su i do danas u literaturi najzastupljeniji fotoinducirani^{3,4,82–84} i termoinducirani^{5,85–87} odzivi kristala.^{1,2} Nasuprot tome, zabilježeno je znatno manje primjera

mehaničke prilagodljivosti potaknutog elektrostatički,⁷ magnetskim poljem,⁶ vlagom⁶¹ i slično. Organski molekularni kristali uvjerljivo su najistraživaniji sustavi u kontekstu mehaničke fleksibilnosti, ali do danas je već relativno istražena i prilagodljivost kristala metaloorganskih spojeva inducirana različitim podražajima.

2.1.2.1. Svjetlosnim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala

Prvi primjeri gibanja kristala otkriveni su upravo uslijed izlaganja organskih molekularnih kristala svjetlosnom podražaju. Također, i najveći broj literaturno zabilježenih primjera opisuje fotoinduciranu mehaničku prilagodljivost kristala čime su udareni temelji nove grane – fotomehanike⁸⁸ (engl. *photomechanics*). Svjetlosnim podražajem može se potaknuti reakcija u kristalu koji se zbog toga savija,³ dezintegrira i izbacuje produkt (primjerice mjehuriće dušika),⁴ i mnogo drugih^{82–84} primjera (slika 3).

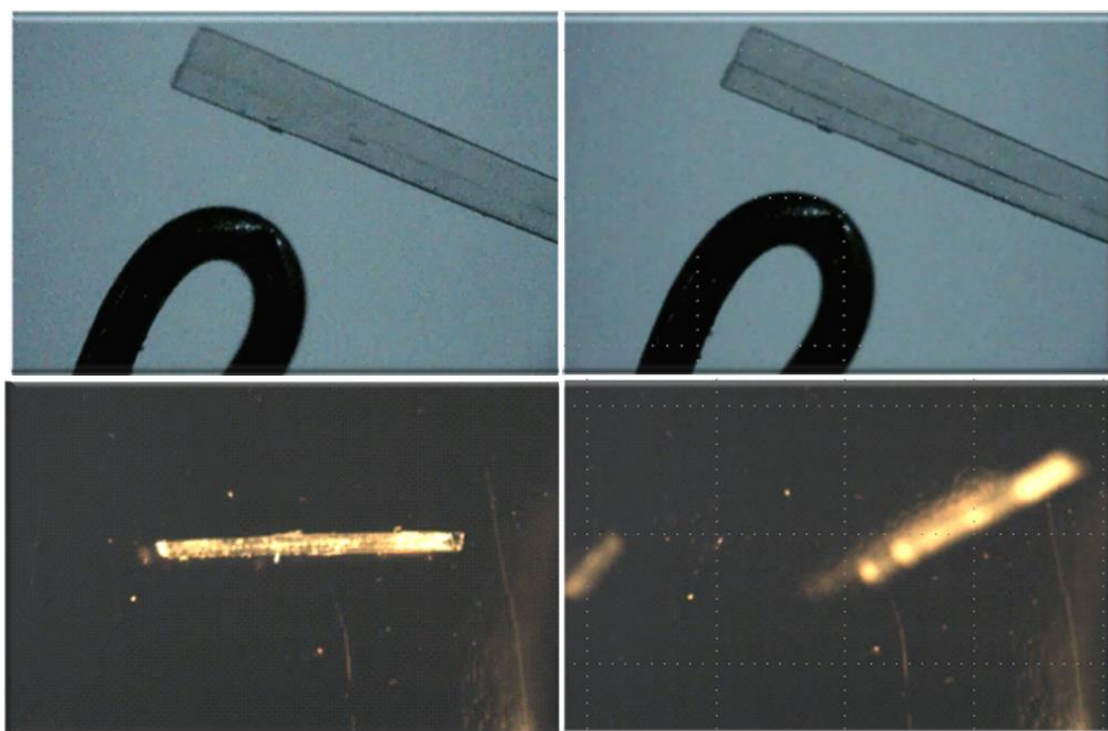


Slika 3. Svjetlosno potaknuti odzivi kristala. Uslijed izlaganja kristalne tvari svjetlosti, može doći do kemijske reakcije u kojoj nastaje plinoviti produkt koji se potom oslobađa što uzrokuje dezintegraciju kristala (*gore*). Također su moguće i reakcije izomerizacije potaknute svjetlosnim podražajem, a zbog kojih se kristal savija u određenom smjeru, ovisno o smjeru primijenjenog podražaja (*dolje*). Dijelovi slike preuzeti iz različitih literaturnih izvora^{4,82} i prilagođeni.

Neka od uočenih gibanja kristala bila su savijanje, skakanje i pucanje izazvano izlaganjem molekulskih organskih kristala svjetlosnom podražaju.^{3,4,82} Svjetlosnim podražajem potaknuto skakanje kristala naziva se fotoodskočni efekt (engl. *photosalient effect*), a uočen je i na kristalima koordinacijskih polimera.⁸⁹

2.1.2.2. Termičkim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala

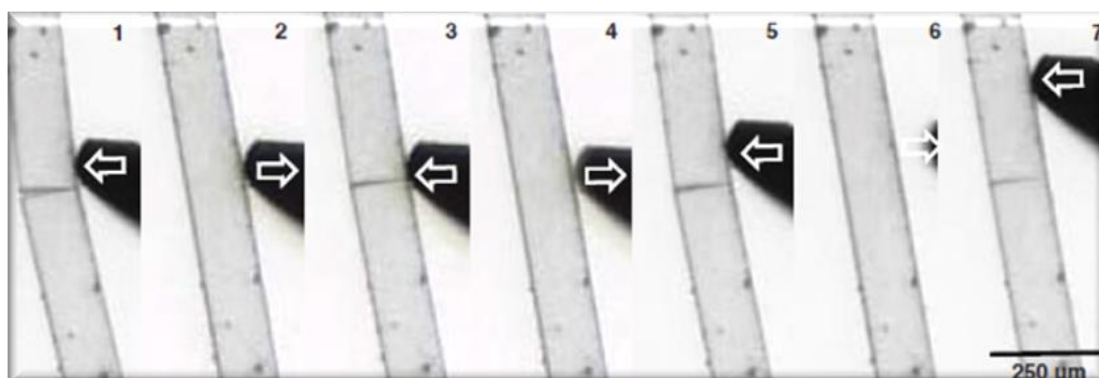
Uz fotoinducirana kretanja, značajan je i broj termoinduciranih fleksibilnih kristala, primjerice razlistavanja odnosno loma i eksplozije. Na mnogim kristalima ustanovljen je termoodskočni efekt⁵ (engl. *thermosalient effect*), odnosno temperaturno potaknuta skakanja i razlistavanja kristala (slika 4). Prvi primjer temperaturnim podražajem potaknutog skakanja kristala opisali su Gigg i suradnici.⁹⁰ Termoodskočni molekulski kristali pretvaraju toplinsku energiju u mehanički impuls uslijed naglog oslobađanja akumuliranog naprezanja u kristalu, a mehanički odzivi najčešće su korelirani s faznim prijelazima odnosno značajnim promjenama jedinične ćelije,⁹¹ koja mogu biti reverzibilna i ireverzibilna.⁴⁰



Slika 4. Termički potaknuti odzivi kristala: razlistavanje (*gore*) i eksplozija (*dolje*) kristala spoja 1,2,4,5-tetrabrombenzena uslijed oslobađanja nakupljenog naprezanja. Dijelovi slike preuzeti iz literaturnog izvora.⁵

2.1.2.3. Elektrostatski potaknuta mehanička prilagodljivost kristala

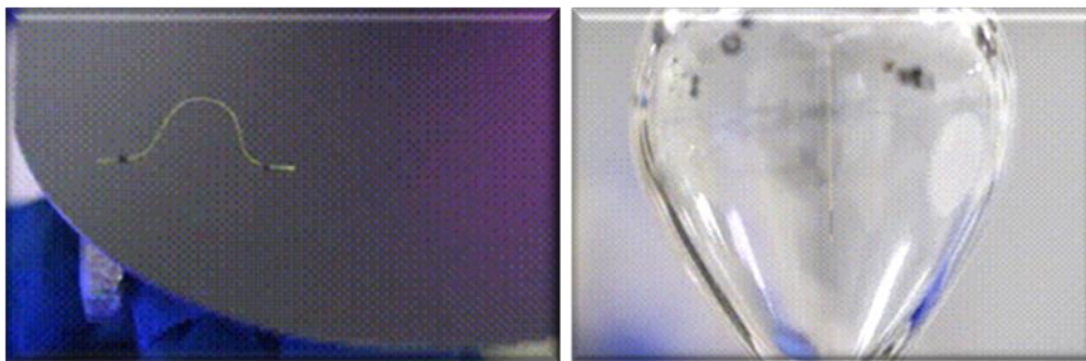
Jedan od rijetkih primjera objavljen u literaturi je mehaničko kretanje kristala do kojeg dolazi uslijed električnog naboja akumuliranog naprezanjem kristala tijekom izloženosti vanjskom mehaničkom podražaju. U jednom radu Bhunia i suradnici⁷ pokazali su elektrostatski potpomognuto samozacjeljivanje kristala (slika 5) pri čemu kristali skoče nakon što povrate svoj prvobitni oblik odnosno zacijele.⁷



Slika 5. Elektrostatski potpomognuto samozacjeljivanje kristala spoja 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bipirazola nakon oštećenja izazvano vanjskom mehaničkom silom. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.⁷

2.1.2.4. Magnetskim podražajem potaknuta mehanička prilagodljivost kristala

Još neki relativno rijetki primjeri mehaničke prilagodljivosti kristala su mehaničko gibanje kristalne tvari uslijed izlaganja magnetskom polju.⁶ Kristalom se može manevrirati preko metalne barijere s manjim magnetima (slika 6, *lijevo*) čime se postiže efekt puzanja kristala ili preko staklene barijere unutar koje se kristal otklanja ovisno o položaju magneta izvan staklenog obruča (slika 6, *desno*).

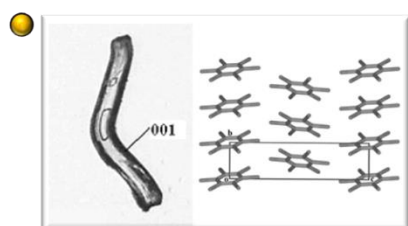


Slika 6. Gibanja kristala kada se izlože magnetnom polju: puzanje kristala preko metalne barijere (*lijevo*) i otklanjanje kristala preko staklenog obruča (*desno*). Dijelovi slike preuzeti iz različitih literaturnih izvora⁶ i prilagođeni.

2.2. Mehaničkim podražajem potaknuta fleksibilnost kristala

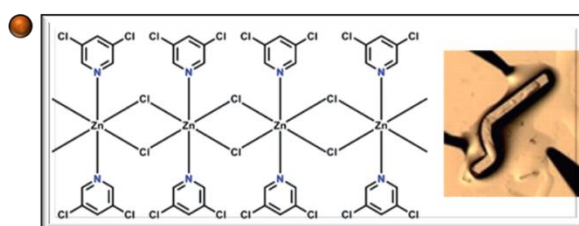
Iako je svjetlosno i termički potaknuta fleksibilnost kristala uočena još u prošlom stoljeću, **mehanička prilagodljivost kristala uslijed izlaganja vanjskoj mehaničkoj sili intenzivno se proučava tek zadnja dva desetljeća**. U izučavanju niza kristala organskih spojeva, plastična deformacija uočena je na pojedinim kristalima^{8,9} koji su mijenjali svoj oblik kada bi se pritisnuli metalnom pincetom te bi zadržali takvu deformaciju kada bi se pinceta uklonila (slika 7, lijevo). Relativno kasnije, u ispitivanju višekomponentnog kristala organskog spoja, uočeno je da se pod pritiskom metalnog pribora savine, a uklanjanjem stresa, kristali bi potpuno povratili početan oblik odnosno savinuli bi se elastično.¹² Nakon petnaestak godina intenzivnog istraživanja fleksibilnosti organskih spojeva, u literaturi su objavljeni i prvi primjeri fleksibilnih kristala metaloorganskih spojeva. Elastičan odziv prvi je uočen,^{27,28} a vrlo brzo nakon elastične savitljivosti kristala koordinacijskih spojeva opažena je i plastična deformacija³² metaloorganskih kristala (slika 7, *desno*).

kristali molekularnih organskih spojeva



plastična deformacija

kristali metalo-organskih spojeva

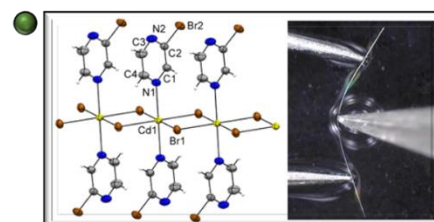
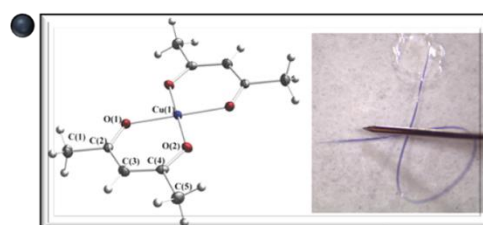
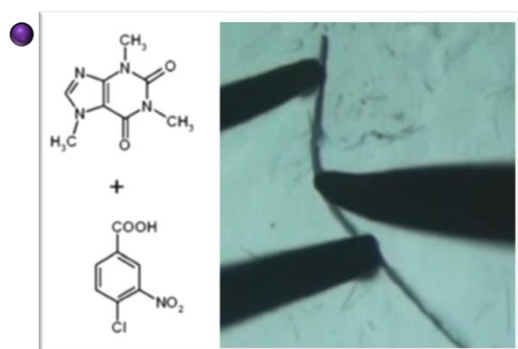


plastična deformacija



elastičan odziv

elastičnost



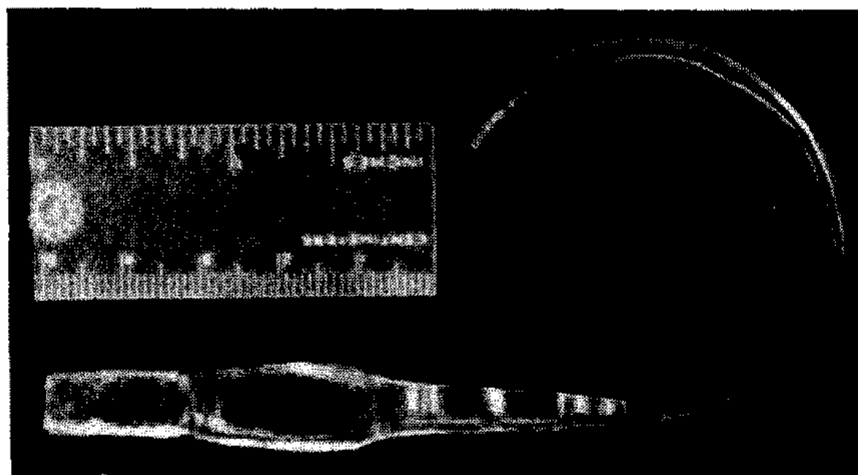
Slika 7. Ključni trenuci u kronologiji otkrivanja mehanički potaknute fleksibilnosti kristala organskih molekularnih (*lijevo*) i metaloorganskih (*desno*) spojeva. Otkriće fleksibilnih kristala uočeno je na organskim kristalima^{8,9} koji se plastično deformiraju, a nakon više godina uslijedilo je otkriće elastično savitljivih organskih kristala.¹² Kod kristala metaloorganskih spojeva prvo je uočen elastičan odziv,^{27,28} a potom plastična deformacija.³² Dijelovi slike preuzeti su iz različitih literaturnih izvora^{8,9,12,27,28,32} i prilagođeni.

2.2.1. Vrste kristalnih tvari s fleksibilnim odzivom potaknutim mehaničkim podražajem

Mehaničkim podražajem potaknut odziv uočen je i prije, na kristalima ionskih spojeva,^{92–95} molekularnim organskim kristalima jednokomponentnih i dvokomponentnih sustava te kristalima metaloorganskih spojeva. Prvi literaturni izvori datiraju iz 60-ih godina prošlog stoljeća,^{92–95} a opisuju mehaničku fleksibilnost ionskih kristala natrijevog klorida (slika 8). Njihova mehanička fleksibilnost ispitala se korištenjem tehnike jetkanja i dvostruke refrakcije (dvoloma) kristala⁹² te mjerenjima prigušenja ultrazvučnog odjeka,⁹³ čime su se izučavali

prisutni defekti, poput dislokacija, određivale krivulje naprežanja i deformacija te računao modul elastičnosti.

Iako su prvi literaturno poznati primjeri mehaničke fleksibilnosti ionski kristali natrijevog klorida,^{94,95} klatrati i slično, molekulski organski kristali za sada su najveća skupina spojeva kojima je ispitana mehanička prilagodljivost potaknuta vanjskim podražajem.



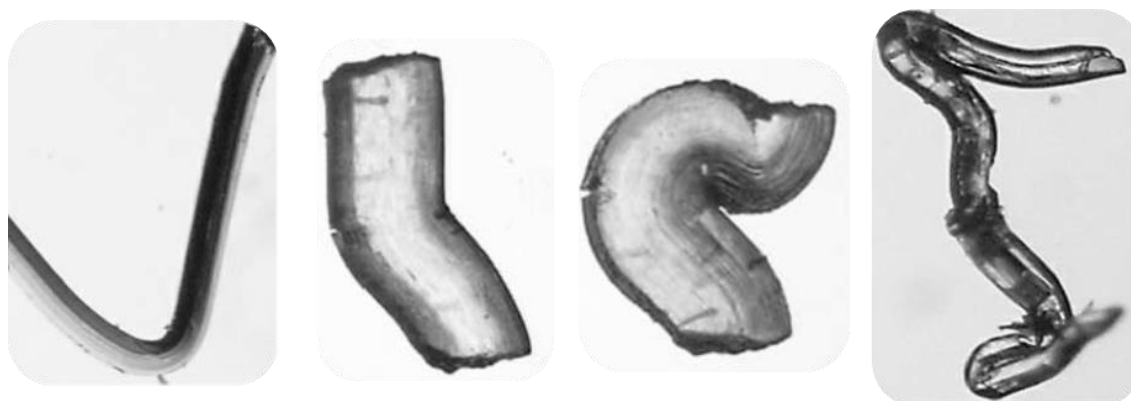
Slika 8. Savijeni kristal natrijevog klorida (*gore desno*) na sobnoj temperaturi. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.⁹²⁻⁹⁵

2.2.2. Mehaničkim podražajem potaknut odziv kristala molekulskih organskih spojeva

Mehanički odziv molekulskih kristala potaknut vanjskom silom prvi je puta opažen na kristalima malih organskih molekula.⁸⁻¹¹ Fleksibilnost kristala molekulskih organskih spojeva otkrila se slučajno, tijekom istraživanja niza kristalnih spojeva manjih organskih molekula⁸ (2-(metiltio)nikotinske kiseline, 3,4-diklorfenola, pirazin-2-karboksamida, heksaklorbenzena, heksabrombenzena i drugih), a prva vrsta uočenog fleksibilnog odziva bila je plastična deformacija. Organski spojevi čiji kristali pokazuju mehaničku fleksibilnost otkriveni su većinom nasumično, a često su na temelju ustanovljenog fleksibilnog kristala poznatog spoja istraživanja proširena na izučavanje sličnih spojeva odnosno probirom niza geometrijski, strukturno ili morfološki analognih spojeva (slika 14).

2.2.2.1. Plastična deformacija organskih kristala

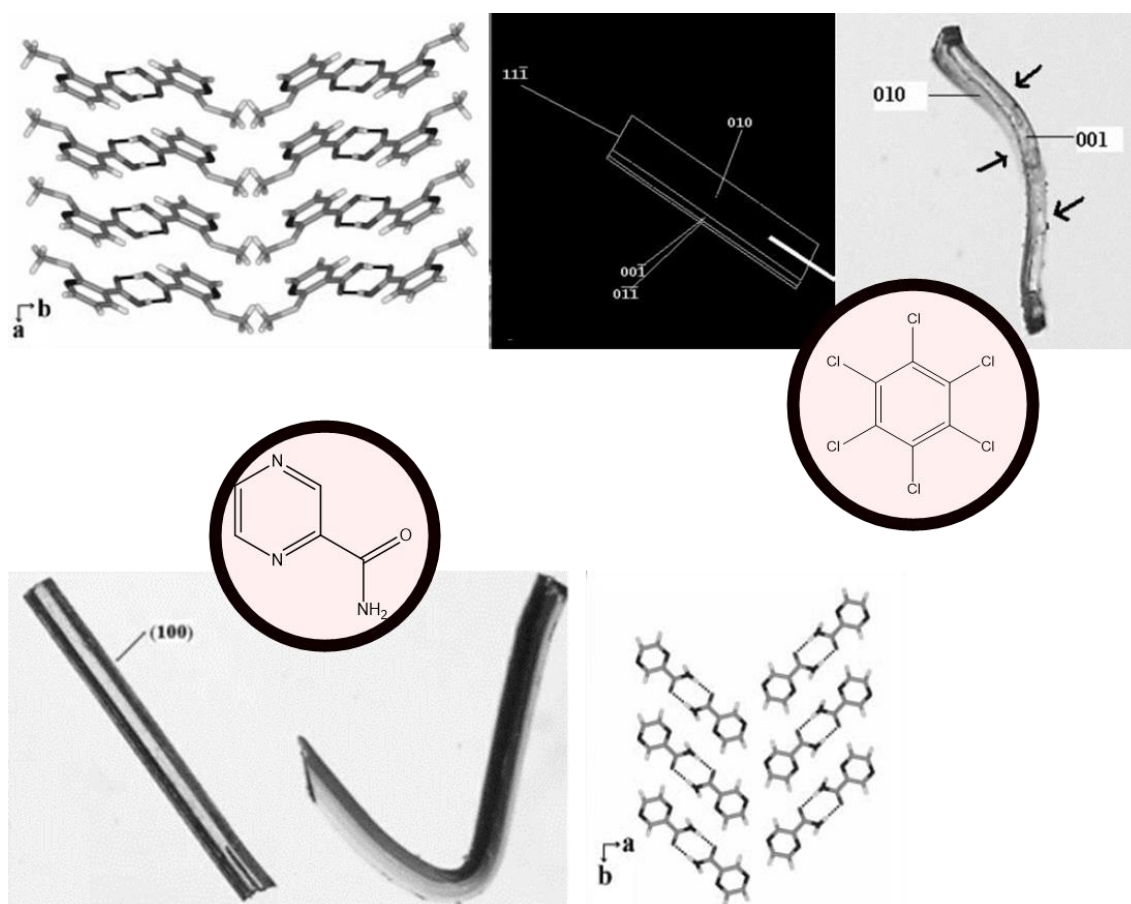
Prvi način mehanički potaknute fleksibilnosti uočene na molekulskim organskim kristalima bila je plastična deformacija kristala. Primjenom vanjske mehaničke sile kristalu se promijeni oblik koji je zadržan i nakon uklanjanja primijenjene sile. Plastična deformacija otkrivena je slučajno u istraživanju u kojem su Reddy i suradnici⁸⁻¹¹ ispitivali molekulske kristale organskih spojeva s halogenskim vezama (slika 9, slika 10). U manipulaciji kristala metalnim pincetama, pojedini kristali su se deformirali, a da nisu puknuli. Iako vrlo zanimljiv fenomen, difrakcijski eksperimenti na takvim deformiranim kristalima davali su proširene difrakcijske maksimume u difrakcijskoj slici iz kojih nije bilo moguće odrediti strukturu, stoga su kristali analizirani izučavanjem morfologije te kristalnog pakiranja pripadnih kristalnih struktura dobivenih prikupljanjem podataka na ravnim odnosno nedeformiranim kristalima.



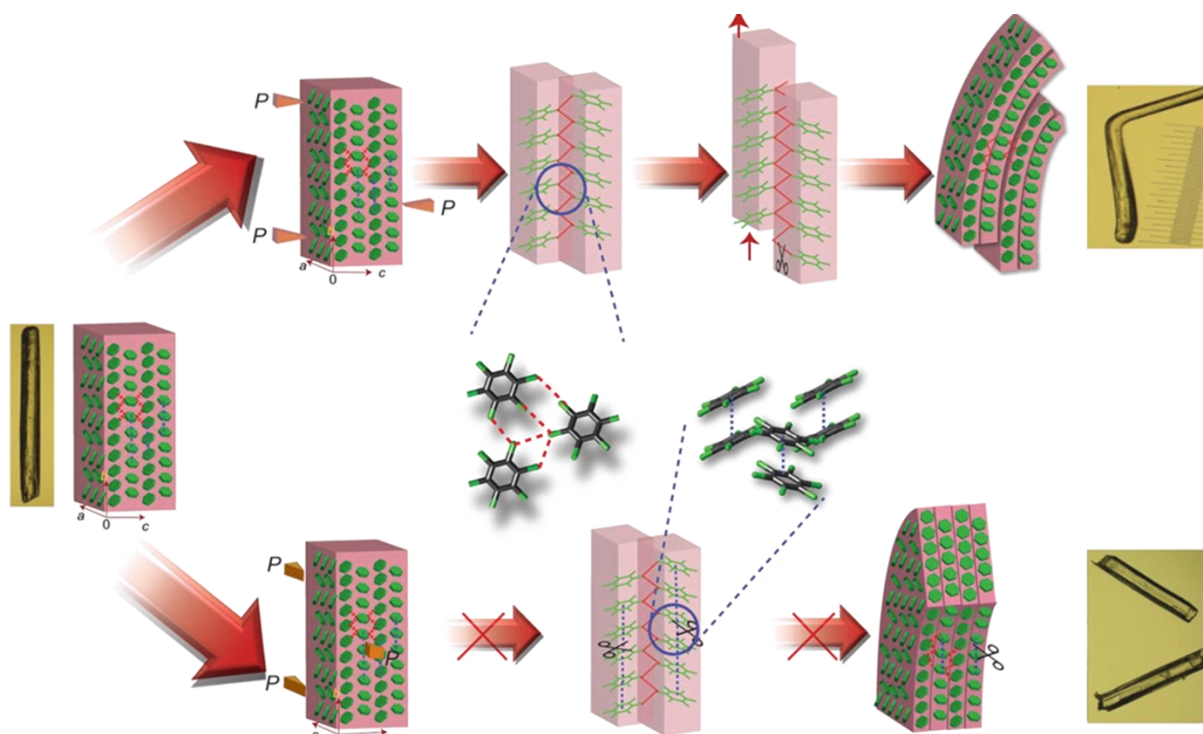
Slika 9. Plastično deformirani kristali manjih organskih molekula: pirazinamida (prve tri slike redom slijeva na desno) i 3,4-diklorfenola (zadnja slika desno). Slike preuzete iz literaturnog izvora⁹ i prilagođene.

Istraživanje je prošireno na oko 60 spojeva i za svaki spoj ispitana je mehanička fleksibilnost kristala pri čemu su se neki plastično deformirali, a neki su bili kruti odnosno pucali su. U analizi kristalnih pakiranja, uočili su da svi spojevi čiji se kristali plastično deformiraju imaju tzv. kratku kristalografsku os (odnosno os od 4 \AA)⁸ duž koje se molekule slažu u obliku dimera što rezultira slojevitim pakiranjem, pri čemu su interakcije duž kratke kristalografske osi odnosno unutar slojeva jače od interakcija između slojeva tj. okomito na kratku kristalografsku os. S obzirom na primijećene obrasce jakih i slabih interakcija u gotovo okomitim smjerovima čime je ostvarena anizotropija međumolekulskih interakcija, područje slabijih međumolekulskih interakcija prozvano je *kliznim ravninama*. U daljnjem izučavanju kristala heksaklorbenzena

(slika 11),^{96,97} autori su detaljnije obrazložili i utvrdili da se unutar sloja nalaze jače interakcije, a između slojeva nespecifične Cl...Cl interakcije te su okarakteriziranu anizotropiju međumolekulskih interakcija predložili kao preduvjet opaženog fenomena plastičnog savijanja organskih kristala. Na temelju anizotropno ostvarenih međumolekulskih interakcija te posljedično kliznih ravnina ostvarenih u pakiranju pripadnog organskog spoja, predložen je mehanizam plastičnog savijanja molekularskih organskih kristala pri čemu do plastične deformacije dolazi jer je omogućeno međusobno klizanje slojeva.



Slika 10. Prvi primjeri kristala organskih spojeva koji uslijed izlaganja vanjskoj mehaničkoj sili pokazuju plastičnu deformaciju 1,2,3,4,5,6-heksaklorbenzen (*gore*) i pirazinamid (*dolje*). Slike preuzete iz literaturnog izvora^{8,9} i prilagođene.

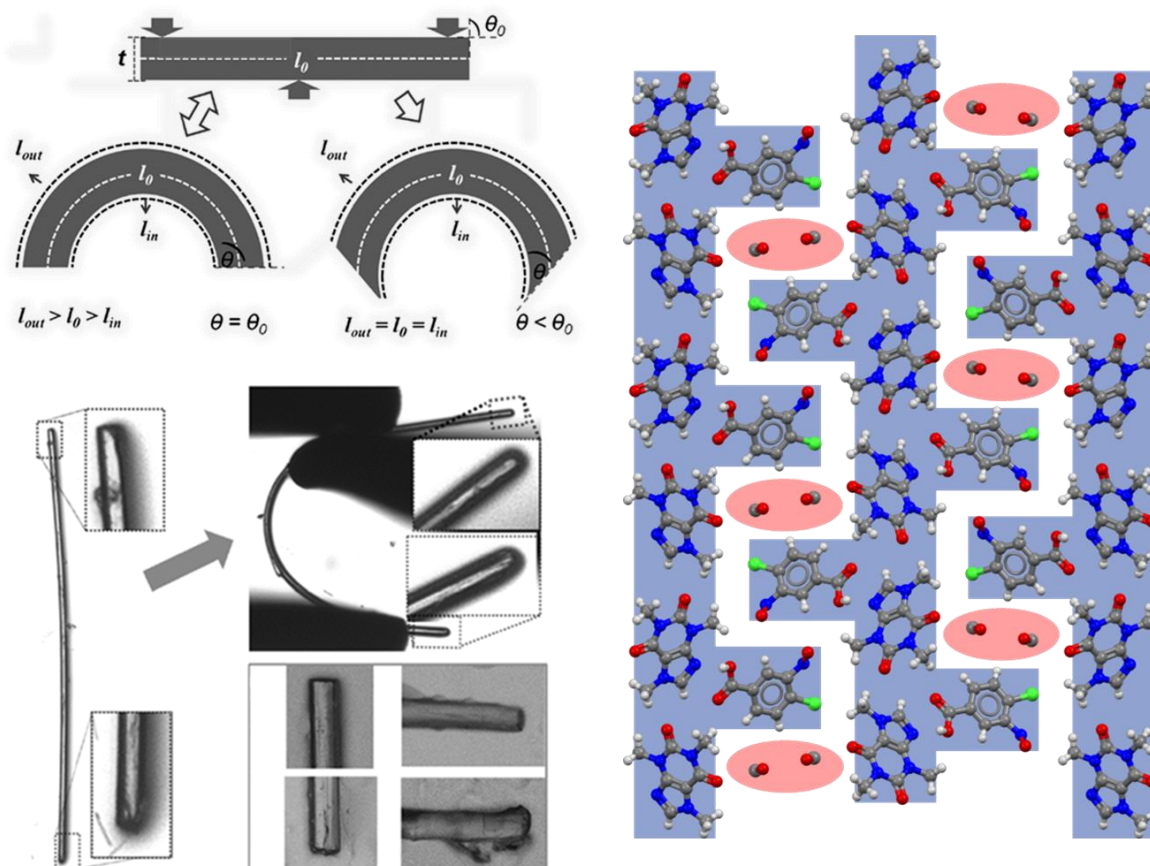


Slika 11. Smjerovi primjene sile na kristal heksaklorbenzena te strukturalna osnova koja dovodi do plastične deformacije (*gore*) ili krtosti kristala (*dolje*). Slika preuzeta iz literaturnog izvora⁹⁶ i prilagođena.

Na temelju izučavanja fleksibilnosti kristala organskih spojeva uslijed izlaganja vanjskoj mehaničkoj sili, uočeno je da je postojanje područja jakih i slabih međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju, značajka većine plastično savitljivih kristala.⁹⁸ Shodno tome, strukturalna anizotropija korelirana je s plastičnim odzivom.

2.2.2.2. *Elastično savijanje organskih kristala*

Ako nakon uklanjanja vanjske mehaničke sile kristal povraća prvobitni oblik – kristal pokazuje mehanički potaknutu elastičnost, odziv koji je od iste grupe autora prvi puta ustanovljen na kristalu dvokomponentnog sustava kafeina i klor-nitro-benzojeve kiseline, dosta godina nakon uočene plastičnosti.¹² Tijekom savijanja su uočili da su vrhovi kristala jednaki na ravnom i savinutom kristalu tj. da nema promjene kuta. Ako u modelu plastičnog savijanja dolazi do klizanja slojeva što dovodi do promjene kuta, onda ovdje slojevi ne mogu klizati tj. postoji neki dio u strukturi koji to onemogućava. Navedeno su pripisali *ispreplitanju strukturalnih značajki* (engl. *interlocking*), odnosno ne postojanju kliznih ravnina već postojanju strukturalnih fragmenata u kristalnom pakiranju kojima se molekule zakoče te je onemogućeno klizanje.⁹⁹

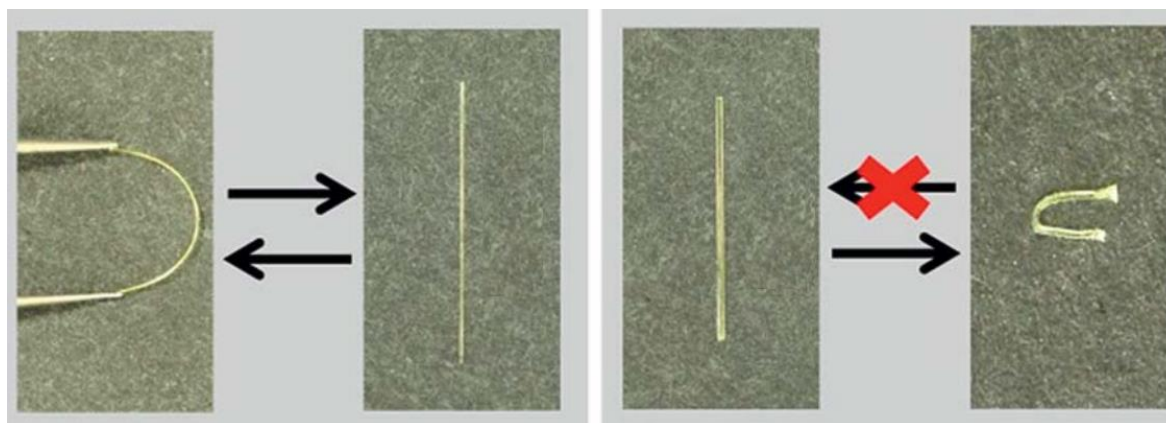


Slika 12. Prvi elastičan kristal organskog spoja, metanolni solvat dvokomponentnog sustava kafeina i 2-nitrobenzojeve kiseline. Dijelovi slika preuzeti iz literaturnog izvora¹² i prilagođeni.

2.2.2.3. Elastoplastičan odziv organskih kristala

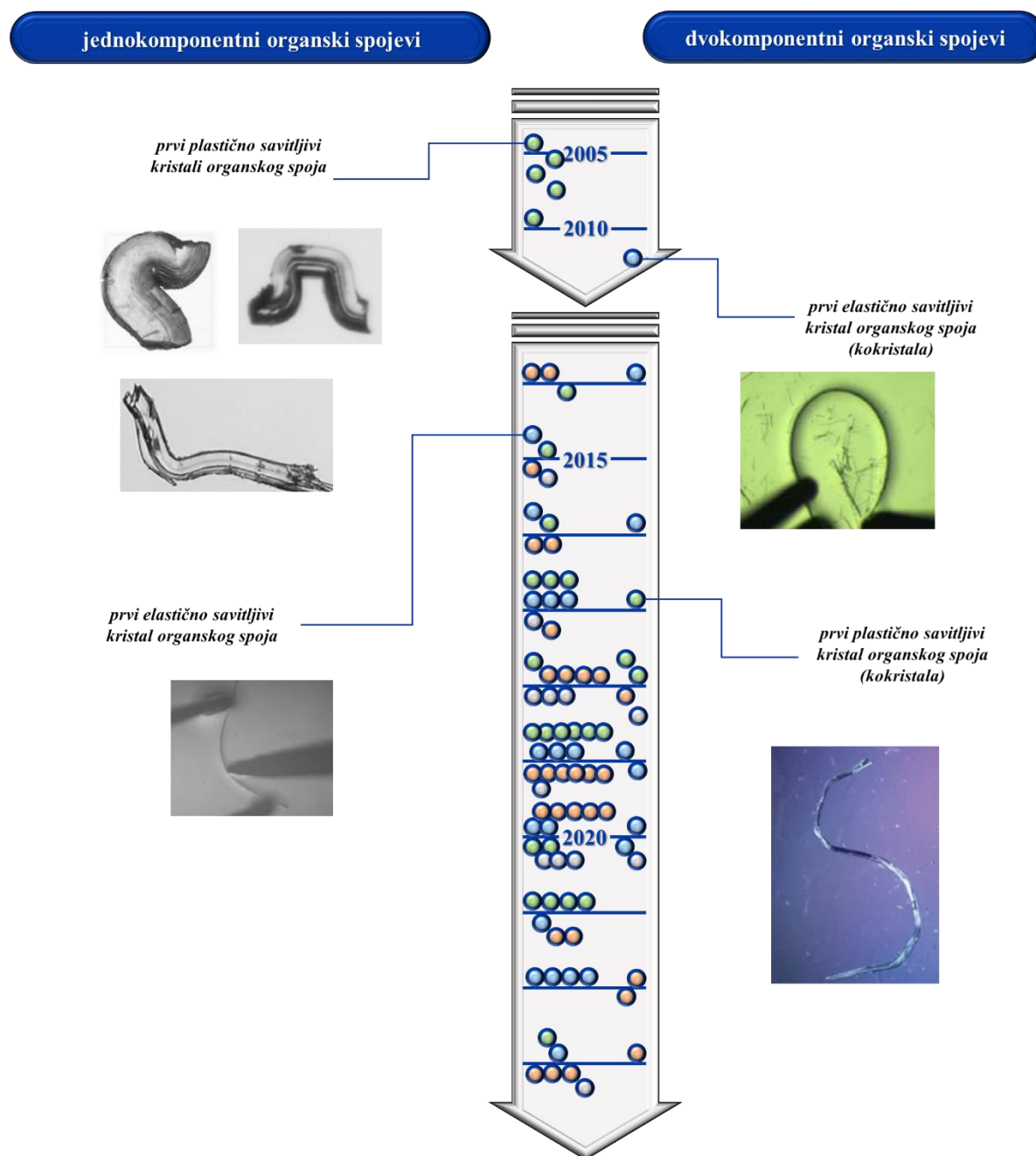
Kristal može biti i elastičan u nekoliko ciklusa dok nakon savijanja preko kritičnog radijusa ne prijeđe u plastičnu deformaciju, a takav odziv uslijed izlaganja kristalne tvari vanjskoj mehaničkoj sili otkriven je na organskim kristalima 4',4-dibrombenzila relativno nedavno.¹³ Elastičnost i plastičnost uglavnom su se smatrali mehaničkim odzivima koji se međusobno isključuju; na plastičnim kristalima uočena je promjena geometrijskog oblika kristala uslijed savijanja pri čemu se krajevi kristala ukose odnosno promijeni se kut najmanje kristalne plohe i kristalne plohe koja je savijana tj. na koju je primjenjivana mehanička sila, dok na krajevima elastično savijenih igličastih kristala nije primijećen isti obrazac ponašanja (slika 12). No, ovdje su autori na jednom kristalu uočili oba tipa ponašanja, odnosno elastičnu savitljivost u relativno puno ciklusa pri čemu nije primijećena razlika u obliku kristala, te potom uslijed jačeg savijanja

i prijelaza elastične savitljivosti u plastičnu deformaciju klizanje na samim rubovima kristala koje je bilo puno izraženije na debljim nego na tanjim kristalima. Na tankim kristalima mehanički potaknuta plastičnost puno je izraženija te se kristal mogao savijati bez pucanja, čak i u luk od 180° (slika 13, *desno*).



Slika 13. Prvi elastoplastičan kristal molekuskog organskog spoja 4',4-dibrombenzila. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.¹⁰

Prethodno navedene različite strukturne značajke spojeva čiji se kristali plastično savijaju (anizotropno pakiranje s jakim i slabim interakcijama u približno okomitim smjerovima) te spojeva čiji se kristali elastično savijaju (međusobno izotropno pakiranje molekula) su ponajviše ukazivale na međusobno isključivanje tih mehaničkih odziva. Da bi poduprli uočeni fenomen elastično→plastičnog odziva kristala i strukturnim značajkama, autori su odvojeno izučili karakteristike u strukturi tijekom elastičnog savijanja te karakteristike tijekom plastičnog savijanja. Na temelju difrakcijskih eksperimenata i analize kristalne strukture, postojanje područja izotropnog i anizotropnog pakiranja predloženo je kao ključna strukturna značajka da bi se na kristalu opazila dva različita mehanička odziva, pri čemu su pojedine (različite) međumolekulske interakcije dominantno izdvojene za elastično odnosno plastično savijanje kristala.



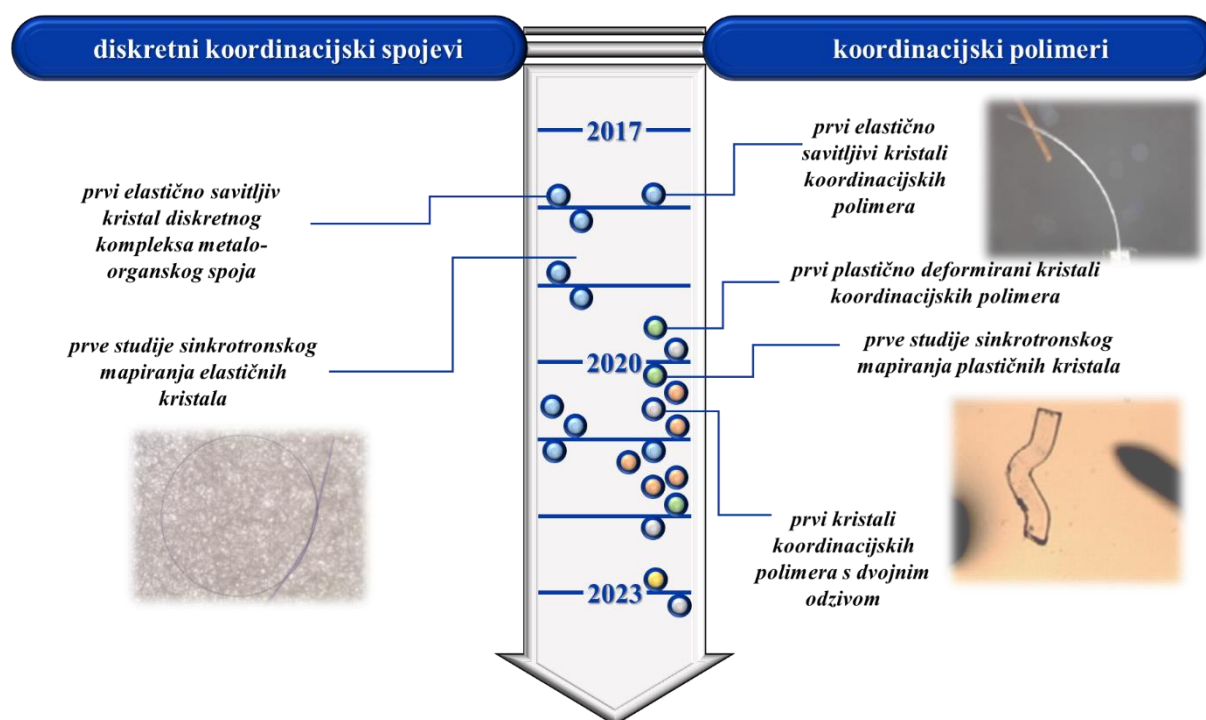
Slika 14. Kronologija izučavanja fleksibilnosti molekulskih organskih kristala. Plavom bojom označena je elastična savitljivost, zelenom plastična deformacija, a žutom primjeri i elastične i plastične fleksibilnosti. Narančastom bojom naznačena su istraživanja u kojima se otkrio niz drugih fleksibilnih odziva osim elastičnosti i plastičnosti, a sivom bojom označeni su primjeri spojeva čiji kristali odgovaraju na više različitih podražaja te različitim mehaničkim gibanjima.

2.2.3. Mehaničkim podražajem potaknut odziv kristala metaloorganskih spojeva

Unatoč znatnom broju primjera fleksibilnih organskih kristala, mehanički potaknuta fleksibilnost dobila je značajniju pažnju znanstvene zajednice paralelno s otkrićem prvih

mehanički potaknutih fleksibilnih kristala metaloorganskih spojeva.²⁶⁻⁴⁰ Iako je broj zabilježenih primjera u literaturi znatno manji od organskih kristala (slika 14, slika 15), mehanički potaknuta fleksibilnost kristala metaloorganskih spojeva vrlo se brzo nametnula kao izrazito perspektivna grana istraživanja s velikim potencijalom primjene.²⁶ Naime, uvođenjem metalnog centra u organsku sredinu, kristalna tvar potencijalno ima svojstva koja su teže ostvariva ili potpuno nemoguća u organskim sustavima, kao na primjer magnetičnost ili električna vodljivost. Osim toga, u metaloorganskim sustavima moguće je ostvariti, pa čak i ugađati različitu dimenzionalnost kristalne strukture.¹⁰⁰

Prva istraživanja mehaničkom silom potaknutih fleksibilnih metaloorganskih kristala objavljena su neovisno u literaturi, a opisuju prvi primjer fleksibilnih kristala diskretnog koordinacijskog spoja²⁷ te prve fleksibilne kristale koordinacijskih polimera.²⁸ Za razliku od kristala organskih spojeva, na metaloorganskim kristalima uočena je prvo mehanička elastičnost,²⁷⁻²⁹ zatim plastična deformacija^{32,33} te potom niz različitih fleksibilnih odziva.^{30,31,34}



Slika 15. Kronologija izučavanja fleksibilnosti kristala metaloorganskih spojeva. Plavom bojom označena je elastična savitljivost, zelenom plastična deformacija, a žutom primjeri i elastične i plastične fleksibilnosti. Narančastom bojom naznačena su istraživanja u kojima se otkrio spektar drugih fleksibilnih odziva osim elastičnosti i plastičnosti, a sivom bojom označeni su primjeri spojeva čiji kristali odgovaraju na više različitih podražaja te različitim mehaničkim gibanjima.

2.2.3.1. Elastičan odziv kristala koordinacijskih spojeva

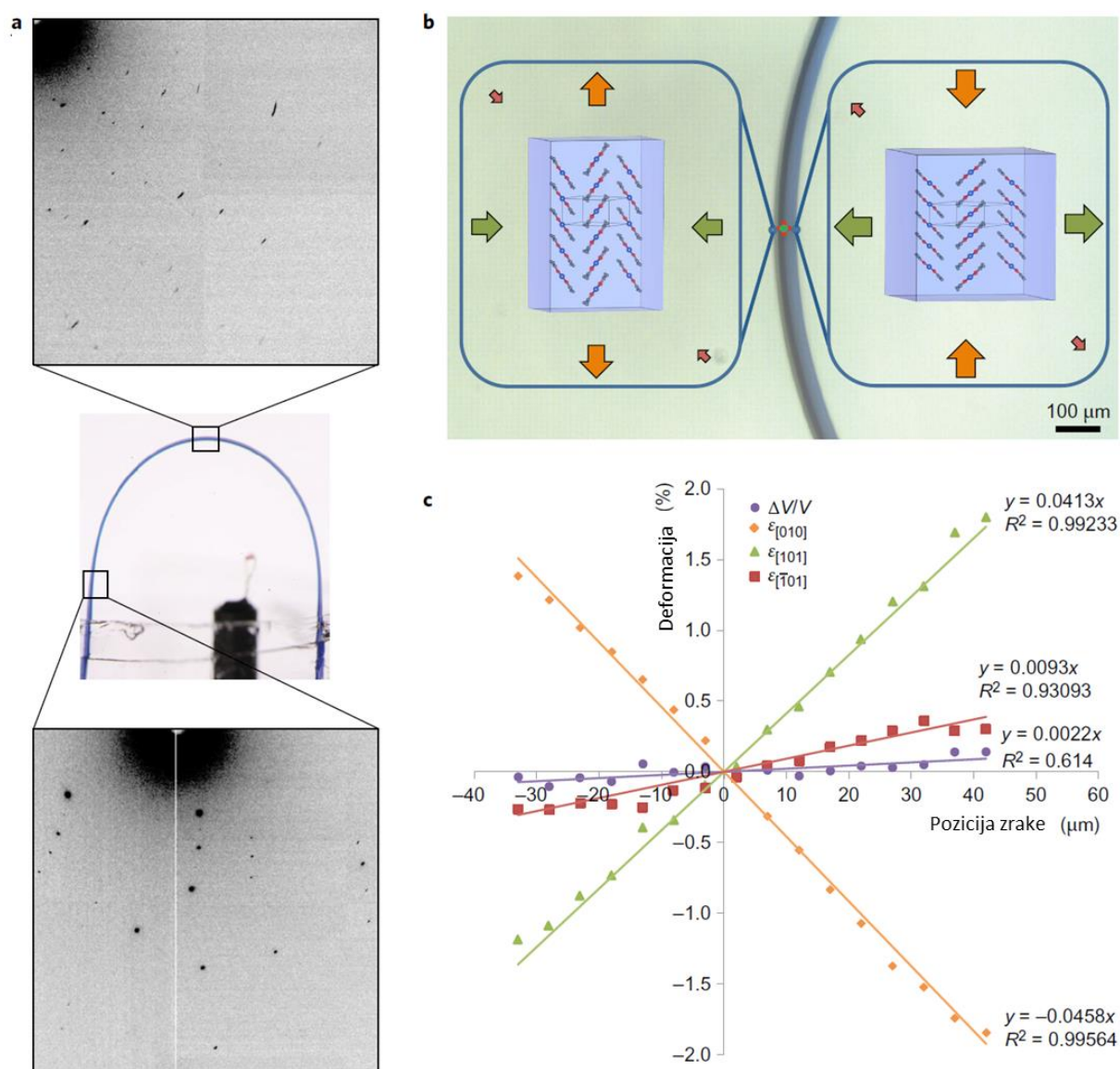
Otkriće fleksibilnosti kristala metaloorganskih sustava započelo je s mehanički induciranom elastičnošću koja je uočena na kristalima diskretnog koordinacijskog spoja *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II)²⁷ i koordinacijskim polimerima kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima²⁸ čime je od samog početka ustanovljena fleksibilnost prisutna u kristalima različito dimenzionalnih metaloorganskih sustava.

Priređeni igličasti kristali poznatog diskretnog koordinacijskog spoja, *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II) podvrgnuti su nizu mehaničkih mjerenja da bi se ispitala njihova fleksibilnost. Nanoindentacijom izmjeren je pomak materijala uslijed primjene sile i određena je tvrdoća te elastičan modul kristala. Osim toga na kristalima je provedeno jednoosno opterećenje kristala (engl. *tensile elasticity*),⁵¹ te su savijani modificiranom metodom savijanja u tri točke. Pokusima ispitivanja mehaničkih svojstava utvrđeno je da kristali pokazuju značajnu elastičnost, poput drugih tvari manje tvrdoće, npr. najlona, a da pri tome ne izgube svoju kristalnost. Dapače, kristali su toliko elastični da se mogu puno puta reverzibilno savijati pa čak i svezati u omču.

Diskretni koordinacijski spoj *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II) kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi, $P2_1/n$, s dvije molekule u jediničnoj ćeliji. U kristalnom pakiranju prisutne su interakcije π -slaganja duž kristalografske osi *b*.

2.2.3.1.1. Mapiranje strukturnih karakteristika savijenog kristala diskretnog koordinacijskog spoja *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II) na sinkrotronu

Difrakcijskim eksperimentima prije i poslije savijanja, utvrđena je kristalnost igličastog kristala *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II). Da bi se utvrdio mehanizam na atomskoj razini koji omogućuje kristalima fleksibilnost uz očuvanje kristalnog integriteta, savijeni kristali povrgnuti su mikrofokusnom rendgenskom zračenju na sinkrotronu. Na savijenom kristalu, u difrakcijskoj slici uočeni su prošireni Braggovi pikovi što je pripisano gubitku uređenja dalekog dometa uslijed pomaka molekula tijekom savijanja. Na okomitom presjeku najsavijenijeg dijela kristala provedeno je mapiranje strukturnih značajki tako da su u nekoliko uzastopnih točaka prikupljeni difrakcijski podaci te su određeni pripadni parametri jedinične ćelije. Analizom je uočen kontinuiran trend promjene parametara jedinične ćelije, od točke na jednom kraju do točke na drugom kraju presjeka kristala (slika 16).



Slika 16. Rezultati struktarnog mapiranja savijenog kristala diskretnog koordinacijskog spoja *bis*(pentan-2,4-dionato)bakra(II). Slika preuzeta iz literaturnog izvora^{13,39} i prilagođena.

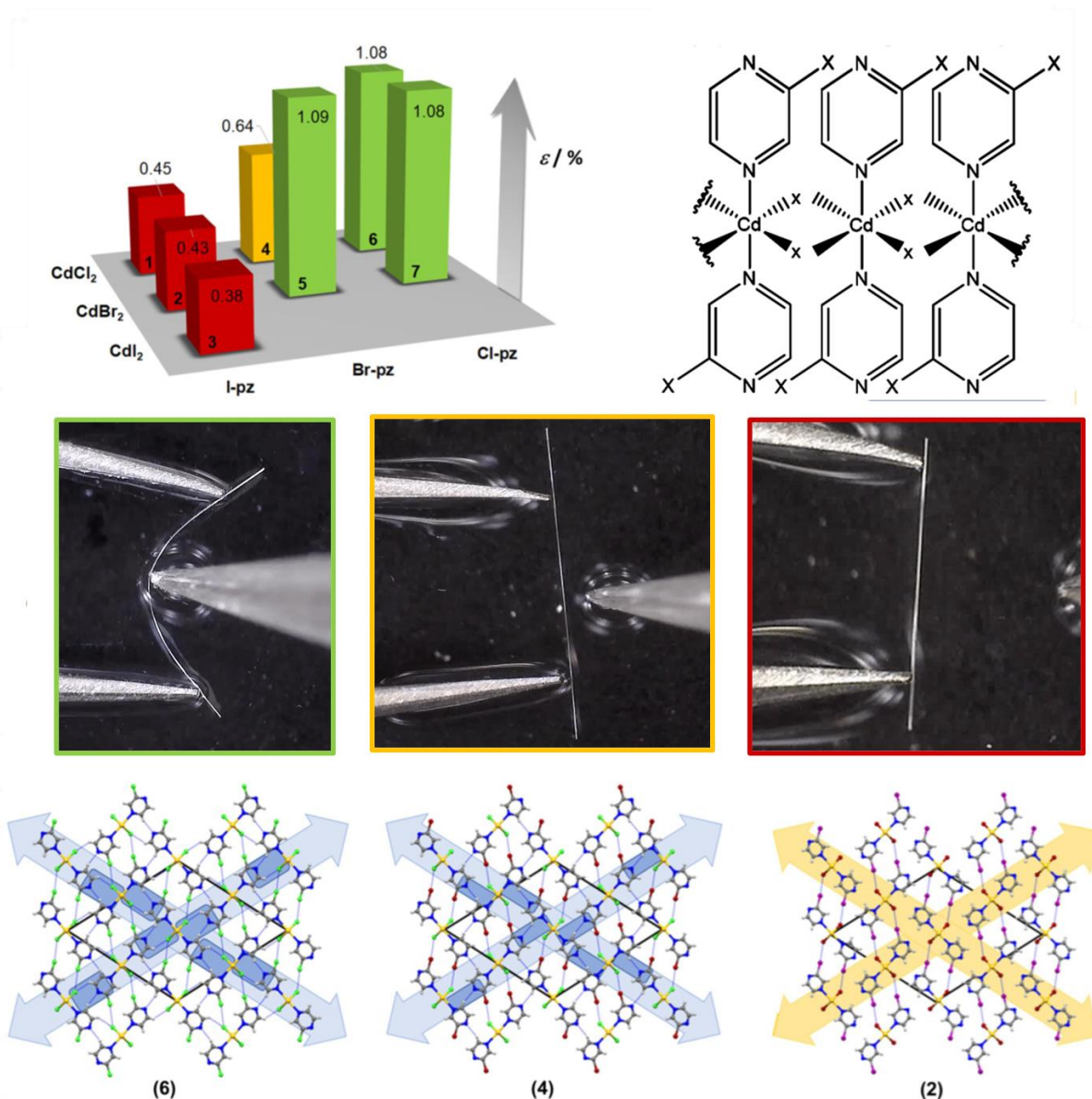
Prvi literaturni primjer metaloorganskih kristala jednodimenzijskih sustava ujedno je i prvi primjer evaluacije elastičnog odgovora uslijed primjene vanjske mehaničke sile.²⁸ Reakcijom kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima nastaje niz izostrukturnih spojeva čiji kristali pokazuju elastičan odziv na primijenjeni mehanički stres. Difuzijom preko tekuće faze uspješno su priređeni kristali spojeva: $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$; (pz=pirazin). Spojevi kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_1/c$ monoklinskog kristalnog sustava, a kristalne

strukture sadrže polimerni lanac koji sačinjavaju kadmijevi(II) ioni premošteni s dva halogenidna iona čime je ostvarena kratka kristalografska os karakteristično prepoznata u fleksibilnim kristalima organskih sustava. Ispitivanje fleksibilnosti igličastih kristala svih priređenih spojeva rezultiralo je elastičnim odzivom pri čemu su se neki kristali značajno savili, dok su drugi tek neznatno savijeni primjenom mehaničke sile.

2.2.3.1.2. *Evaluacija relativne deformacije savijanja uslijed mehanički potaknute elastičnosti koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima*

Da bi se obrazložila značajno različita elastičnost kristala, koja je vizualno uočena, elastičan odziv je evaluiran (slika 17). Određivanje relativne deformacije savijanja (engl. *bending strain*) izračunato je korištenjem Euler-Bernoulli formule⁴³ prema kojoj su se spojevi prema savitljivosti svojih kristala mogli podijeliti u tri kategorije i to: **izrazito elastični**; $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **srednje elastični**; $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, te **neznatno elastični**; $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$.

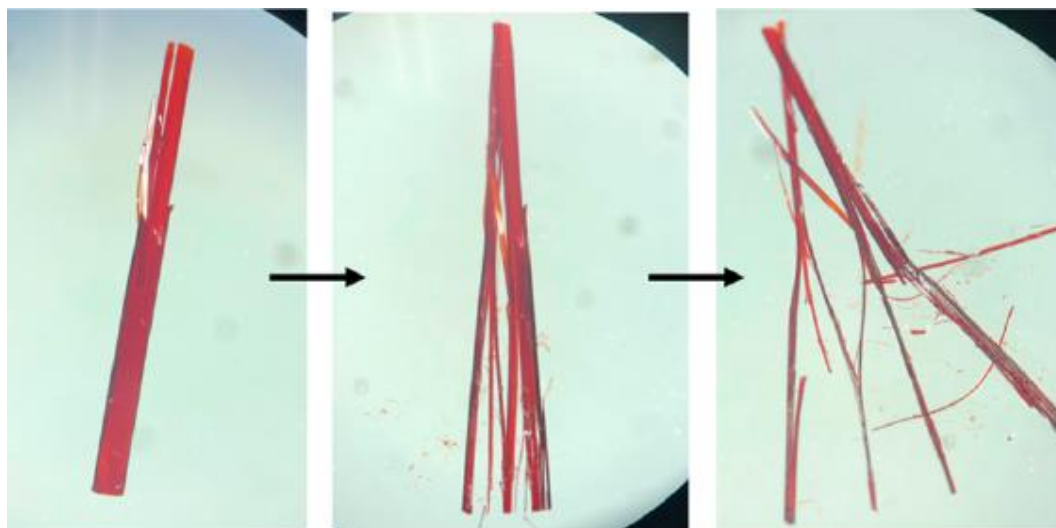
Izračunata relativna deformacija savijanja analizirana je u kontekstu ostvarenog kristalnog pakiranja s ciljem razumijevanja različitog stupnja elastičnosti kristala izostrukturalnih spojeva (slika 17). Ključne strukturne značajke korelirane s opaženim elastičnim odzivom su vodikove veze i halogenske veze, a na temelju čega je utvrđeno da su kod spojeva jako elastičnih kristala u strukturi prisutne međumolekulske interakcije s velikim relativnim skraćanjem udaljenosti atoma, dok su kod spojeva slabo elastičnih kristala prisutni kontakti budući da udaljenost između atoma koji sudjeluju u istoj interakciji nije manja od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa. Bez obzira na različit iznos relativne deformacije elastičnog savijanja, određenog u ispitivanju niza kristala za svaki spoj ($\bar{\epsilon}_{\text{najveći}} \approx 1,1\%$ za $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, ($\bar{\epsilon}_{\text{srednji}} \approx 0,6\%$ za $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ i ($\bar{\epsilon}_{\text{najmanji}} 0,4\%$ za $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$), nisu pronađene značajne razlike u fleksibilnosti u smjerovima okomitim na smjer kristalne elongacije za sve kristalne tvari, dapače, smjerovi primjene sile na bilo koju plohu (011)/(0 $\bar{1}\bar{1}$) ili (01 $\bar{1}$)/(0 $\bar{1}1$) su smjerovi istih strukturalnih karakteristika na temelju čega je elastičnost okarakterizirana kao **2D izotropna elastičnost**. Prema tome, male razlike u geometriji i jakosti međumolekulskih interakcija duž dva izotropna kristalografska smjera okomita na parove kristalnih ploha te na smjer elongacije kristala predložene su kao ključne značajke u moduliranju stupnja 2D elastičnih kristalnih materijala.



Slika 17. Rezultati određivanja relativne deformacije savijanja kristala niza izostrukturalnih kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s halogenpirazinskim ligandima. Kristali su grupirani u tri skupine: jako elastični ($\bar{\epsilon} \approx 1,1$ %; $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$), umjereno elastični ($\bar{\epsilon} \approx 0,6$ %; $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$) i neznatno elastični ($\bar{\epsilon} \approx 0,4$ %; $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$). Slika preuzeta iz literaturnog izvora¹⁴ i prilagođena.

Razlistavanje kristala kao odgovor na primijenjenu mehaničku silu uočeno je na elastičnim kristalnim nitima koordinacijskog spoja nikla(II) sa salofenom (slika 18, salofen = $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$; ester acetilsalicilne kiseline i paracetamola).³⁷ Kristali nikla(II) sa salofenom kao ligandom su izdužene pločice koje se vrlo pravilno razlome kada se pritisnu metalnom iglicom. Variranjem otapala iz kojeg je spoj prekristaliziran, priređeni su kristali koji su pokazali različito listanje.

Primjenom sile na kristalnu plohu određenih Millerovih indeksa uočena je i savitljivost kristala koja se može reverzibilno ponavljati u nekoliko ciklusa prije nego kristal pukne.



Slika 18. Fotografije koordinacijskog spoja nikla(II) sa salofenom prikazom igličastih kristalnih niti. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.²¹

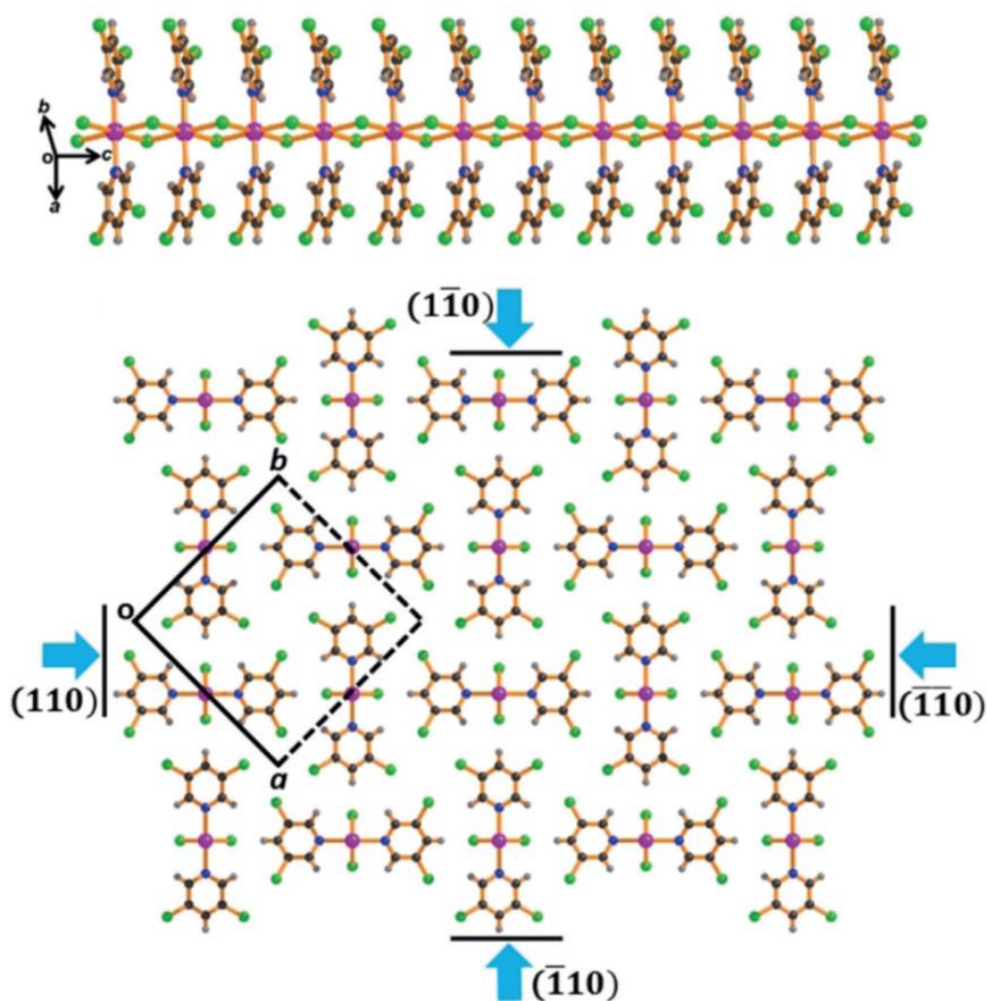
2.2.3.2. *Plastična deformacija kristala koordinacijskog polimera cinkovog(II) klorida s 3,5-diklorpiridinskim ligandom*

Prvi primjer plastičnosti metaloorganskih kristala zapažen je na kristalima koordinacijskog polimera cinka(II),^{32,33} $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklorpiridin})_2]_n$, te do danas nisu poznati primjeri kristala diskretnih koordinacijskih spojeva koji se uslijed mehaničkog naprezanja plastično deformiraju.

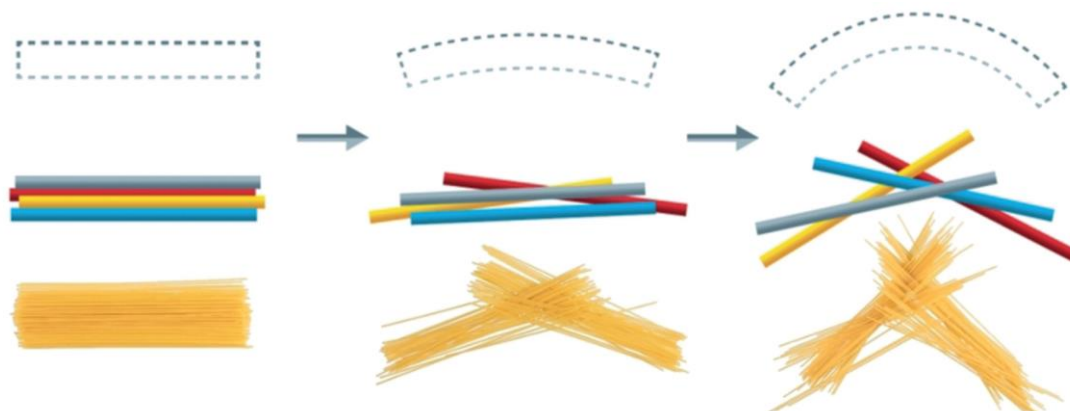
Da bi se ispitala fleksibilnost, priređeni su igličasti kristali. U detaljnijoj analizi morfologije uočilo se da su kristali izdužene pločice odnosno da imaju dva para dominantnih kristalnih ploha. Stoga se mehanička sila ciljano primijenila duž dva različita kristalografska smjera: $[110]$ i $[1\bar{1}0]$. Zbog karakterističnog habitusa kristala, tj. znatne razlike u veličini dvaju parova kristalnih ploha, mehanička sila uspješno je primijenjena i na treći par kristalnih ploha, duž smjera igličastog kristala odnosno kristalografskog smjera $[010]$. Ispitani kristali plastično su se deformirali u smjerovima okomitim na parove većih kristalnih ploha, a krto su pucali u smjeru paralelnom s elongacijom kristala.

2.2.3.2.1. Model špageta

Autori su različitim eksperimentima na kristalima koordinacijskog spoja cinkovog(II) klorida s 3,5-diklorpiridinom³² uvidjeli da ne postoje područja slabijih interakcija, tzv. *ravnina klizanja* koje bi omogućile klizanje tj. pomak molekula u strukturi (slika 19), za razliku od plastičnog modela kod organskih spojeva. Stoga je predložen novi mehanizam plastičnog savijanja, takozvani *model špageta* (slika 20) u kojem se polimerni lanci pomiču jedni preko drugih tako da se na neki način isprepletu (engl. *interwoven*).



Slika 19. Kristalno pakiranje koordinacijskog polimera cinka(II), $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklorpiridin})_2]_n$ čiji se kristali plastično deformiraju. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.³²



Slika 20. Shematski prikaz modela špageta predloženog za objašnjavaње mehanizma savijanja kristala metaloorganskih spojeva uslijed primijenjene vanjske mehaničke sile. Lanci se pomiču tako da su međusobno orijentirani na različit način a da se pritom ne savijaju. Slika preuzeta iz literaturnog izvora.³²

2.2.3.3. Različite vrste fleksibilnog odziva kristala

U drugim literaturnim primjerima elastičnosti kristala koordinacijskih polimera kadmijevih halogenida(II) s cijanopiridinskim ligandima: $[\text{CdX}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$, $[\text{CdX}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) po prvi su puta uočeni kristali koji imaju dominantno izražene kristalne plohe različitih dimenzija te smjer primjene na jedan ili drugi par kristalnih ploha nije smjer istih strukturnih značajki. Mehanički potaknut odziv primjenom sile na jedan par kristalnih ploha razlikuje se vrstom ili stupnjem od opaženog odziva primjenom mehaničke sile na drugi par kristalnih ploha, stoga je fleksibilnost kristala za takav slučaj okarakteriziran kao **2D anizotropan**.³⁴ Na kristalima koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpiridinskim ligandima: $[\text{CdCl}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ uočeno je da imaju različite vrste fleksibilnosti ovisno o smjeru primjene mehaničke sile na kristal.¹⁸ Još jedna vrsta mehaničkog gibanja uočena jest i tečenje materijala prema kojem se kristal ponaša kao živa tvar. U studijama analize fleksibilnosti kristala koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpiridinskim i cijanopiridinskim ligandima u kontekstu kristalne strukture autori su sugerirali da su za mehanički potaknute odzive kristala na primijenjenu silu prvenstveno odgovorne vodikove i halogenske interakcije, te da i gotovo neznatne razlike u relativnoj jakosti i usmjerenosti značajno utječu na specifičnu vrstu mehaničke deformacije.^{31,34}

U studiji izučavanja izostrukturalnih spojeva cinka(II),¹⁰¹ odabrano je pet spojeva koji su se razlikovali u metalnom centru te odabranom ligandu kojim je opremljena polimerna okosnica 1D koordinacijskog polimera: $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-Cl}_2\text{piridin})_2]_n$, $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-Br}_2\text{piridin})_2]_n$,

$[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-Cl}_2\text{piridin})_2]_n$, $[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-Br}_2\text{piridin})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\mu\text{-Br})_2(3,5\text{-Br}_2\text{piridin})_2]_n$. Za spojeve je ustanovljeno da su izostrukturalni, a za kristale spojeva uočen je različit mehanički potaknut odziv: plastičnost, krtost, razlistavanje, plastičnost i elastičnost.

2.2.3.4. *Od elastičnog do plastičnog odziva kristala*

U studiji izučavanja izostrukturalnih koordinacijskih spojeva kadmija(II) s halogenpiridinskim ligandima,³¹ za spojeve $[\text{CdCl}_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(3\text{-Brpy})_2]_n$ uočen je prijelaz elastične savitljivosti u plastičnost nakon nekoliko ciklusa elastičnog savijanja kristala. Kristali pokazuju elastičan odziv pri manjoj savijenosti, no daljnjom primjenom sile i postizanjem jačeg savijanja, kristali mijenjaju odziv iz elastičnog u plastični. Kristali jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s cijanopiridinskim ligandima, $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$, pokazali su različit stupanj elastičnog savijanja, odnosno elastično→plastičnog odziva.³⁴ Prijelaz elastičnog u plastičan odziv obrazložen je finim razlikama u usmjerenosti i relativnom skraćanju specifičnih vodikovih i halogenskih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju pripadnih spojeva.^{31,34}

2.2.4. *Prenosivost strukturalnih značajki iz organskih u metaloorganske sustave*

Najistraženiji sustavi kod kojih su istaknute strukturalne značajke koje trebaju biti prisutne u kristalnoj strukturi spoja da bi se opazio specifičan odziv kristala uslijed izlaganja vanjskoj mehaničkoj sili su kristali molekularnih organskih spojeva.^{1,2} Najbrojniji primjeri mehanički potaknute deformacije su plastično savitljivi organski kristali.⁸⁻¹¹ Anizotropija međumolekularnih interakcija prisutna u strukturi korelirana je s plastičnim odzivom, a posljedica je jakih interakcija u jednom smjeru te slabih interakcija u druga dva smjera zbog čega se molekule slažu duž jedne kristalografske osi odnosno *stupčasto*.^{8,9} Područja slabih međumolekularnih interakcija u kristalnoj strukturi omogućuju pomicanje molekula u *stupčastom pakiranju* jednih preko drugih te su nazvane *ravnine klizanja*.¹¹ **U literaturi je do danas postignut konsenzus oko toga da je postojanje opisanih ravnina klizanja preduvjet za ostvarivanje plastične deformacije kristala molekularnih organskih spojeva.**

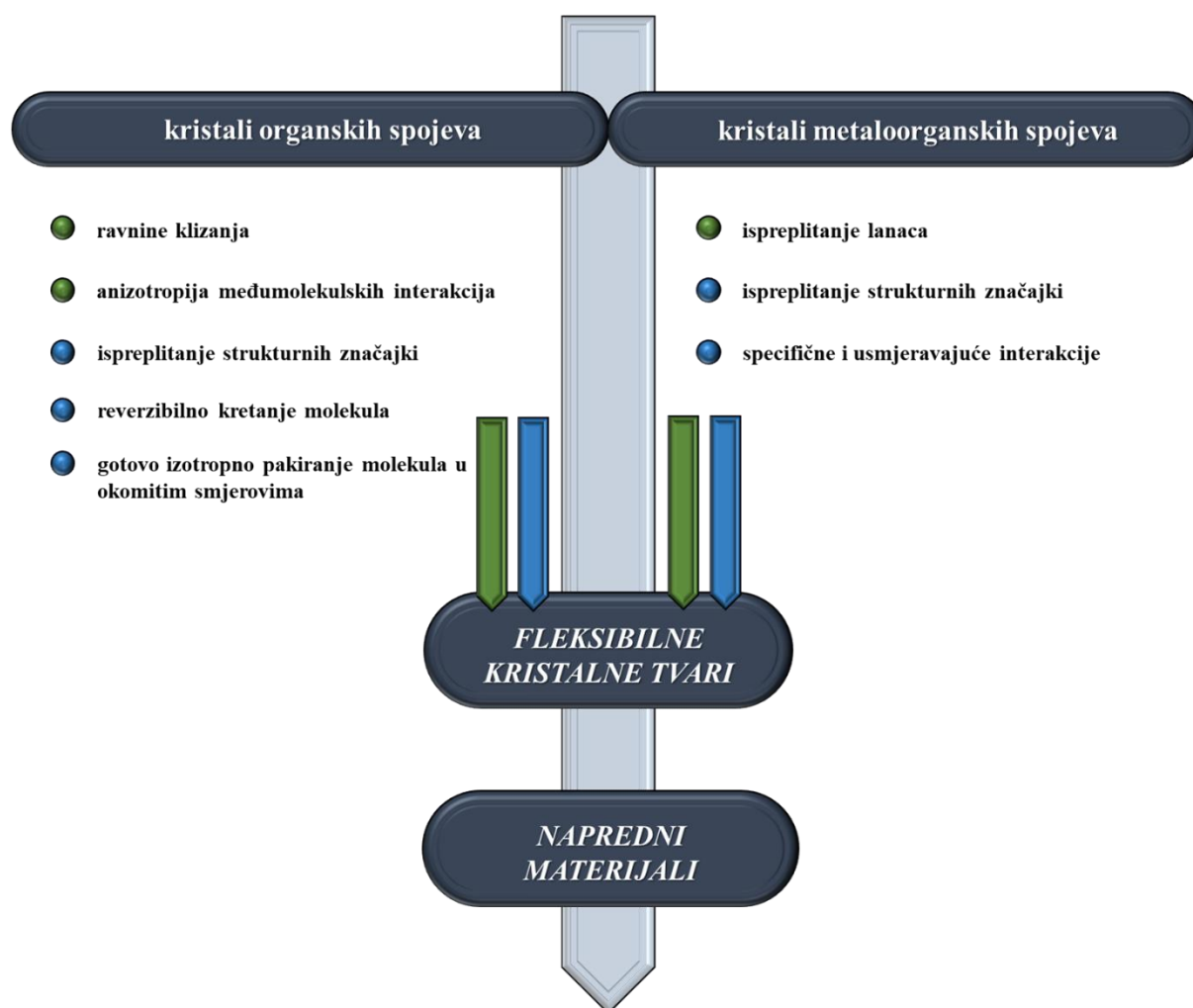
S druge strane, u kristalnoj strukturi koordinacijskog polimera $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklorpiridin})_2]_n$, prvog metaloorganskog spoja s mehanički potaknutim plastičnim odzivom kristala,³² nisu nađena područja slabijih međumolekularnih interakcija

odnosno ravnina klizanja. U kristalnom pakiranju polimerni lanci slažu se tako da su međusobno isprepleteni.

Ispreplitanje strukturnih značajki prisutno u pakiranju molekulskih organskih kristala¹² prvobitno je korelirano s mehaničkim podražajem potaknutim elastičnim kristalima. To također proizlazi iz prvog primjera elastičnog organskog kristala, dvokomponentnog sustava kafeina i 2-nitrobenzojeve kiseline,¹² u čijem kristalnom pakiranju su okarakterizirani strukturni dijelovi molekula koji su isprepleteni poput slagalice na način da je značajniji pomak ili rotacija jedne molekule onemogućen okolnim molekulama koje se isprepliću oko dijelova promatrane molekule. Ipak, velik je broj primjera organskih elastičnih kristala do danas zabilježen u literaturi, a kojima se u strukturi ne može okarakterizirati ispreplitanje strukturnih dijelova. Ono što je općenito pokazano kod elastičnih kristala jest postojanje brojnih slabijih i disperzivnih interakcija koje omogućuju gotovo potpunu reverzibilnost procesa i vraćanje kristala u prvobitni oblik. Ako je ostvarena jaka, izotropna mreža međumolekulskih interakcija koja djeluje kao opruga, tada primjenom vanjske sile dolazi do pomaka na molekulskoj razini, a uklanjanjem primijenjene sile, struktura se poput opruge vrati u prvobitan položaj.

Elastičnost metaloorganskih kristala na isti je način objašnjavana prvotno ispreplitanjem strukturnih značajki, a zatim je također na različitim literaturnim primjerima kasnije pokazano da svi spojevi čiji kristali imaju elastičan odziv sadrže relativno usmjerene i jake specifične interakcije, čija mala promjena može značajno utjecati na mehanički odziv kristala.

Karakteristične strukturne značajke elastičnih kristala mogu se na temelju dosadašnjih istraživanja sažeti u sljedeće zahtjeve: postojanje ispreplitanja strukturnih značajki što onemogućuje velike pomake unutar kristala, ali da struktura nije kruta (*i*), izotropnost prisutnih međumolekulskih interakcija (*ii*), područja slabih disperzivnih interakcija koja imaju ulogu pufiranja odnosno primanja/rasipanja stresa bez omogućavanja klizanja molekula ili pomaka u drugi položaj (*iii*) i reverzibilni pomaci paralelnih domena s promjenom međumolekulske udaljenosti (*iv*).⁴⁴ Kod plastičnosti to nije slučaj, odnosno, iako vrlo jednoznačno definirana sa specifičnim zahtjevom za ravnine klizanja kod kristala organskih spojeva, kod kristala metaloorganskih spojeva predložen je novi mehanizam savijanja, tzv. model špageta (vidi poglavlje 2.2.3.2.1).³² Strukturne značajke ključne za ostvarivanje mehaničkim podražajem potaknute (plastične ili elastične) deformacije kristala nisu prenosive iz sustava molekulskih organskih kristala u sredinu u kojoj je prisutan metalni centar (slika 21).



Slika 21. Glavne strukturne značajke izučene i korelirane s uočenim fleksibilnim odzivom za kristale organskih odnosno metaloorganskih spojeva, a čija mehanička fleksibilnost može biti ključan zahtjev u dizajniranju naprednih materijala. Zelenom bojom označene su karakteristike vezane za plastičnu deformaciju, a plavom bojom vezane za elastičan odziv.

2.3. Primjena savitljivih kristalnih tvari u fleksibilnim materijalima

Kristalnost je vrlo važna karakteristika mnogih materijala koji se koriste u različitim naprednim tehnologijama, npr. mekoj robotici,²² optičkim vlaknima i uređajima,¹⁰² biomedicini i sensorima,²² fleksibilnoj elektronici¹⁰³ i drugim granama,¹⁰⁴ jer omogućuje transfer energije zahvaljujući trodimenzijskoj periodičnoj strukturi.¹⁰⁴ Ipak, glavne značajke koje su dugo pripisivane kristalnim tvarima te posljedično ometale primjenu tih visoko uređenih materijala u naprednim tehnologijama su krtoš i lomljivost. Premošćivanje razlika između kristalnih tvari i fleksibilnih materijala započeto je relativno nedavno, sustavnim istraživanjima mehaničkim

podražajem potaknute fleksibilnosti kristala.¹⁻² Zbog izrazito brzog razvoja naprednih tehnologija gdje kristalni materijali s fleksibilnim odzivom imaju veliki potencijal primjene, istraživanja su zadnjih nekoliko godina vrlo intenzivna, s ciljem koreliranja strukturne podloge i željenog svojstva materijala.^{8-41,44,46-53,}

Fenomen kristala prilagodljivih na vanjski mehanički podražaj uočen je prvotno na kristalima natrijevog klorida⁹²⁻⁹⁶ sredinom prošlog stoljeća međutim opažen fleksibilan odziv nije detaljno analiziran sa strukturnog stajališta. Značajke prisutne u kristalnoj strukturi koje kristalima omogućuju fleksibilan odziv predložene su brojnim istraživanjima fleksibilnih kristala molekulskih organskih spojeva. U literaturi je objavljen znatno manji broj mehaničkim podražajem potaknutog fleksibilnog odziva kristala spojeva koji sadrže metalni centar. Ipak, istraživanje mehaničke fleksibilnosti na kristalima metaloorganskih spojeva se vrlo brzo nametnulo kao izuzetno perspektivno budući da se uvođenjem metalnog centra u kristalni sustav potencijalno uvode svojstva magnetičnosti, električne vodljivosti, katalize i dr.^{73,102}

U izučavanjima fleksibilnosti organskih i metaloorganskih kristala, ustanovljen je dijapazon različitih vrsta mehaničkog odziva. Uključujući tipičnu elastičnost i plastičnost, opisan je elastičnoplastičan odgovor, *2D izotropan elastičan odgovor* te *2D anizotropan elastičan odziv*.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korišteni materijali

Za pripremu polaznih i ciljanih spojeva korištene su komercijalno dostupne kemikalije koje nisu dodatno pročišćavane (tablica 1), dok su pojedine kemikalije priređene u laboratoriju i pročišćene standardnim analitičkim postupcima.

Tablica 1. Popis korištenih komercijalno dostupnih kemikalija.

Naziv	Formula	Proizvođač	Čistoća / %	$M / \text{g mol}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$ (25 °C)
kadmijev(II) klorid monohidrat	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98	201,34	3,327
kadmijev(II) bromid tetrahidrat	$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98	344,28	5,214 (20 °C)
kadmijev(II) jodid	CdI_2	Sigma-Aldrich	p.a. ≥ 99	366,22	5,67
bakrov(II) klorid dihidrat	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Scharlau	99	170,48	2,53 (20 °C)
bakrov(II) bromid	CuBr_2	Alfa Aesar	99	223,36	4,71
klorpirazin	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}$	Acros Organics	98	114,53	1,28
brompirazin	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{Br}$	TCI	> 98	158,99	1,73
jodpirazin	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{I}$	TCI	> 98	205,99	2,10
1,4-dicijanobenzen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	Acros Organics	98	128,13	1,3
1,4-dinitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	Acros Organics	98	168,12	1,625
1,4-bis(trifluormetil)benzen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$	TCI	> 99	214,11	1,39
1,4-benzokinon	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Acros Organics	99	108,10	1,32
1,4-difluorbenzen	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	TCI	95	114,09	1,17
1,3-dicijanobenzen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	Acros Organics	98	128,13	0,992
1,3-dinitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	TCI	> 99	168,11	1,575
1,4-dijodbenzen	$\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	Sigma-Aldrich	99	329,90	2,350
metanol	CH_3OH	Alkaloid Skopje	≥ 99	32,04	0,792
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Alkaloid Skopje	96	46,08	0,789
propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Fisher Chemicals	p.a.	60,11	0,803
izopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	T.T.T. d.o.o.	99,7	60,11	0,786
acetonitril	CH_3CN	J. T. Baker	99,9	41,05	0,786
acetone	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	Alkaloid Skopje	p.a.	58,08	0,784
cikloheksan	C_6H_{12}	Fisher Chemicals	p.a.	84,16	0,779
benzen	C_6H_6	T.T.T. d.o.o.	p.a.	78,11	0,88
toluen	C_6H_6	Gram-mol	p.a.	92,14	0,867

U pokusima sinteze korištena je deionizirana voda (MiliQ). U pokusima ispitivanja fleksibilnosti monokristala, korištena su različita komercijalno pribavljena ulja:

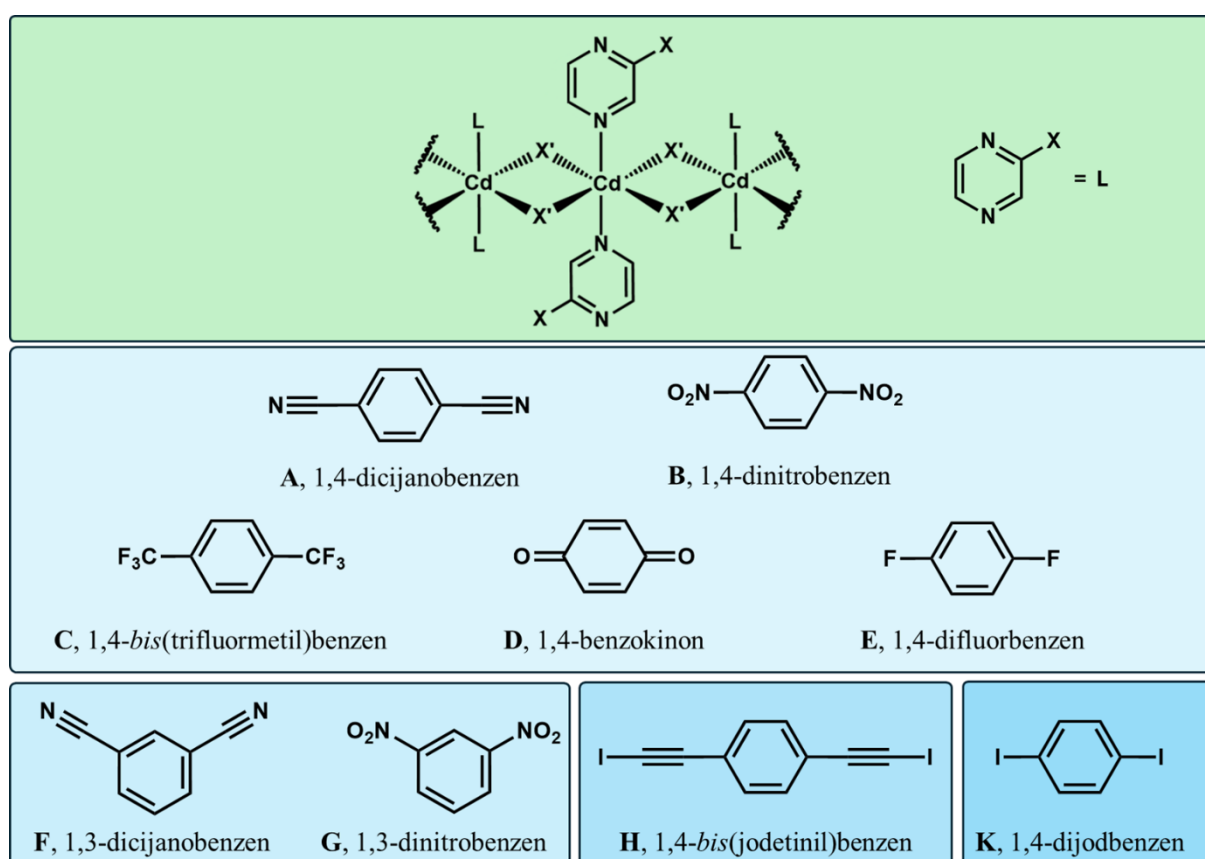
- imerzijsko ulje za mikroskopiju (BIOCHEM),
- paratonsko ulje (Molecular Dimensions Limited),
- ulje smjese polibutena i izobutilena (Sigma-Aldrich, $M = 920 \text{ g mol}^{-1}$).

3.2. Priprava dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i odabranih organskih molekula

Da bi se ispitala mogućnost ciljanog poboljšanja savitljivosti odnosno ugađanja fleksibilnog odziva putem malih strukturnih promjena u strukturi pristupilo se mehanokemijskoj sintezi s ciljem pripreme dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i manjih organskih molekula. Pripremljen je niz koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima (pz = pirazin): $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd1**), $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd2**), $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd3**), $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd4**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd5**), $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd6**), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd7**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd8**), $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd9**), a za drugu komponentu odabran je niz malih organskih molekula: 1,4-dicijanobenzen (**A**), 1,4-dinitrobenzen (**B**), 1,4-*bis*(trifluormetil)benzen (**C**), 1,4-benzokinon (**D**), 1,4-difluorbenzen (**E**), 1,3-dicijanobenzen (**F**), 1,3-dinitrobenzen (**G**), 1,4-*bis*(jodetiril)benzen (**H**) i 1,4-dijodbenzen (**K**). Polazni koordinacijski polimeri kadmija(II) s halogenpirazinima priređeni su otopinskom sintezom prema modificiranom literaturnom protokolu,¹⁴ a za koformere su uzete komercijalno dostupne kemikalije, osim 1,4-*bis*(jodetiril)benzena koji je priređen u drugoj istraživačkoj grupi u sklopu suradnje te je sintetski protokol objavljen u sklopu znanstvenog rada¹⁰⁵ (vidi poglavlje 8.1.1, slika D1). Priprava dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i organskih molekula ispitana je mehanokemijskom sintezom. Priređeni praškasti produkti prekrizalizirani su da bi se dobili kristali prikladne kvalitete i morfologije za određivanje molekulske i kristalne strukture te za ispitivanje mehaničke fleksibilnosti.

3.2.1. Odabir koformera za pripremu dvokomponentnih sustava mehanokemijskim putem

S obzirom na preliminarnu rezultate* provedenih sinteza s polimerima kadmija(II) s halogenpirazinima i koformerima (**Cd2–Cd9** s 1,4-dicijanobenzenom, **A**; **Cd6–Cd9** s 1,4-benzokinonom, **D** i **Cd3, Cd6–Cd9** s 1,3-dinitrobenzenom, **G**),⁷¹ proširen je odabir polaznih reaktanata, pri čemu je kompletirana grupa od svih devet koordinacijskih polimera, a za koformere su odabrani dodatni organski spojevi (slika 22). Iz polazne skupine potencijalnih koformera računalnim metodama odabrani su optimalni za mehanokemijske sinteze (vidi poglavlje rezultata i rasprave; 4.1.1).



Slika 22. Odabrani polazni spojevi za sintezu dvokomponentnih sustava: koordinacijski polimeri $[CdX_2(X-pz)_2]_n$: $X'=Cl$ i $X=Cl$, **Cd1**; $X'=Cl$ i $X=Br$, **Cd2**; $X'=Cl$ i $X=I$, **Cd3**; $X'=Br$ i $X=Cl$, **Cd4**; $X'=Br$ i $X=Br$, **Cd5**; $X'=Br$ i $X=I$, **Cd6**; $X'=I$ i $X=Cl$, **Cd7**; $X'=I$ i $X=Br$, **Cd8**; $X'=I$ i $X=I$, **Cd9**) i odabrani organski koformeri: 1,4-dicijanobenzen, **A**; 1,4-dinitrobenzen, **B**; 1,4-bis(trifluormetil)benzen, **C**; 1,4-benzokinon, **D**; 1,4-difluorbenzen, **E**; 1,3-dicijanobenzen, **F**; 1,3-dinitrobenzen, **G**; 1,4-bis(jodetil)benzen, **H** i 1,4-dijodbenzen, **K**.

* U diplomskom radu¹⁰⁶ opisani su preliminarni rezultati provedenih mehanokemijskih sinteza koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i manjih organskih koformera, a cjelovito istraživanje upotunjeno je i provedeno u okviru ovog doktorskog rada.

3.2.2. Priprava polikristalnih produkata

3.2.2.1. Priprava polaznih jednokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima

Koordinacijski polimeri kadmija(II) i halogenpirazina priređeni su prema modificiranom postupku ranije opisanom u literaturi.²⁸ Halogenidna sol kadmija(II) (CdX_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) otopi se u 3 cm^3 vode i pomiješa s odgovarajućim halogenpirazinom (X-pz ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) otopljenim u 3 cm^3 etanola, u omjeru 1:2. Nakon opaženog nastajanja bijelog taloga, miješanje na magnetnoj miješalici nastavi se narednih 20 minuta. Nastali produkt profiltrira se preko Büchnerovog lijevka, ispere hladnom vodom, hladnim etanolom, osuši i izvaže. Na ovaj način pripravljeno je devet koordinacijskih polimera kadmija(II) i halogenpirazina. Polimeri kloridne soli kadmija(II) i halogenpirazina: $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd1**), $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd2**), $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd3**), bromidne soli kadmija(II) i halogenpirazina: $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd4**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd5**), $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd6**) i jodidne soli kadmija(II) i halogenpirazina: $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd7**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd8**) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd9**). Fazna čistoća priređenih spojeva potvrđena je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalu (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) preklapanjem izmjerenog difraktograma i difraktograma izračunatog iz kristalne strukture.

Tablica 2. Mase i volumeni polaznih spojeva u sintezi koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinom te pripadna iskorištenja.

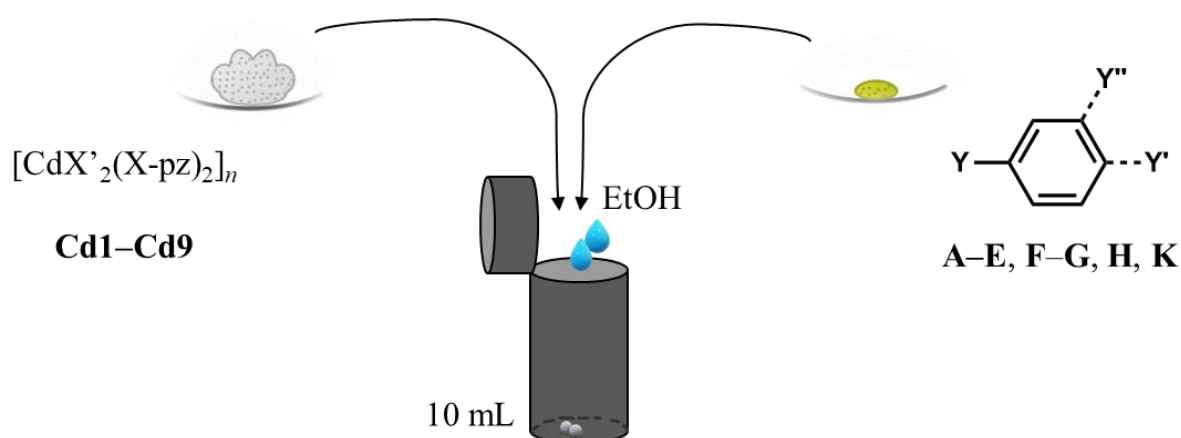
reaktanti						produkti		
<i>sol</i>	<i>m / g</i>	<i>n / mmol</i>	<i>ligand*</i>	<i>V / μL</i>	<i>n / mmol</i>	<i>koordinacijski polimer</i>	<i>m / g</i>	<i>η / %</i>
CdCl ₂ ·H ₂ O	0,2439	1,21	Cl-pz	215	2,40	$[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cd1)	0,4257	85,21
	0,2009	1,00	Br-pz	180	2,00	$[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cd2)	0,4093	81,82
	0,1694	0,84	I-pz	165	1,68	$[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cd3)	0,3677	73,41
CdBr ₂ ·4H ₂ O	0,3429	1,00	Cl-pz	180	2,01	$[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cd4)	0,4209	84,30
	0,5830	1,69	Br-pz	305	3,38	$[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cd5)	0,8045	80,50
	0,4066	1,18	I-pz	230	2,34	$[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cd6)	0,9110	90,20

CdI ₂	0,3077	0,84	Cl-pz	150	1,68	[CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n (Cd7)	0,4059	81,15
	0,5350	1,46	Br-pz	265	2,94	[CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n (Cd8)	0,6635	66,38
	0,4700	1,28	I-pz	255	2,60	[CdI ₂ (I-pz) ₂] _n (Cd9)	0,7425	74,34

* Gustoća pri 25 °C iznosi 1,28 g cm⁻³ za klorpirazin (Cl-pz), 1,73 g cm⁻³ za brompirazin (Br-pz) i 2,10 g cm⁻³ za jodpirazin (I-pz).

3.2.2.2. Priprava dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinom i odabranih organskih koformera

S ciljem sinteze dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i organskim koformerima provedeno je kapljevinom potpomognuto mljevenje (engl. *Liquid assisted grinding*, LAG). U posudicu od nehrđajućeg čelika, zapremnine 10 mL stavljena je reakcijska smjesa jednodimenzijuskog koordinacijskog polimera (Cd1–Cd9) i organskog koformera (A–E, F, G, H i K) u omjeru 1:1, 40 μL etanola i dvije kuglice od nehrđajućeg čelika, radijusa 7 mm. Tako priređena smjesa mljevena je 30 minuta na frekvenciji od 25 Hz (slika 23). Nakon sinteze, dobivena smjesa ostavljena je stajati da kapljevina evaporira i zatim podvrgnuta difrakciji rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Ukupno je izvedena 81 sinteza (tablica 3, tablica 4).



Slika 23. Shematski prikaz mljevenja uz dodatak kapljevine (engl. *liquid assisted grinding*). Reaktanti pojedine mehanokemijske sinteze bili su odgovarajući koordinacijski polimer ([CdX'₂(X-pz)₂]_n: X'=Cl i X=Cl, Cd1; X'=Cl i X=Br, Cd2; X'=Cl i X=I, Cd3; X'=Br i X=Cl, Cd4; X'=Br i X=Br, Cd5; X'=Br i X=I, Cd6; X'=I i X=Cl, Cd7; X'=I i X=Br, Cd8; X'=I i X=I, Cd9) i koformeri (Y=Y': 1,4-dicijanobenzen, A; 1,4-dinitrobenzen, B; 1,4-bis(trifluormetil)benzen, C; 1,4-benzokinon, D; 1,4-difluorbenzen, E; 1,4-bis(jodetil)benzen, H; 1,4-dijodbenzen, K; Y=Y'': 1,3-dicijanobenzen, F i 1,3-dinitrobenzen, G), a mljevenje je izvedeno uz dodatak 40 μL etanola.

Svakom produktu dobivenom mehanokemijskom sintezom snimljen je difraktogram praha. Na temelju PXRD analize ispitan je nastanak dvokomponentnog spoja usporedbom položaja difrakcijskih maksimuma u difraktogramima praha polaznih reaktanata i difraktogramu praha priređenog mehanokemijskog produkta.

Na temelju PXRD analize je utvrđeno da je prethodno opisanom mehanokemijskom sintezom nastala smjesa dvokomponentnog spoja i polaznog koordinacijskog polimera. Da bi se izolirao čisti dvokomponentni produkt, varirani su različiti uvjeti sinteze: trajanje mljevenja (30, 40, 60 ili 90 minuta), dodavanje suviška koformera (10 %, 20 %), vrsta kapljevine dodane u reakcijsku smjesu (etanol, metanol, aceton) ili dodatno ispiranje mljevenog produkta s malom količinom hladne kapljevine.

U ponovljenim mehanokemijskim sintezama spojeva **Cd4:A**, **Cd7:A**, niti jedna promjena parametra nije rezultirala dobivanjem čistog produkta, već su dobivene smjese **Cd4:A** i **Cd4** odnosno **Cd7:A** i **Cd7**. Čisti dvokomponentni produkt **Cd5:A** dobiven je mljevenjem koordinacijskog polimera (**Cd5**) i koformera (**A**) u omjeru 1:1,1 u vremenskom rasponu od 60 minuta, te ispiranjem dobivene smjese hladnim etanolom. Mljevenje u trajanju od 60 minuta rezultiralo je čistim dvokomponentnim produktom **Cd8:A**, a čisti spoj **Cd9:B** dobiven je prekrizacijom produkta polazne mehanokemijske sinteze iz metanola.

Prašasti dvokomponentni produkti okarakterizirani su termički te spektroskopijom FT-IR (slika D63–slika D68, slika D75).

Tablica 3. Sinteza dvokomponentnih sustava pri čemu su polazne komponente: koordinacijski polimeri **Cd1–Cd9** i organski koformeri: **A–E**.

<i>koformeri</i>	1,4-dicijanobenzen A			1,4-dinitrobenzen B			1,4-bis(trifluormetil)benzen C			1,4-benzokinon D			1,4-dijodbenzen E		
<i>koordinacijski polimer</i>	<i>m</i> (koordinacijski polimer) / g <i>n</i> (koordinacijski polimer) / mmol						<i>m</i> (koformer) / g <i>n</i> (koformer) / mmol			<i>m</i> (produkt) / g iskorištenje / %					
[CdCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd1	0,0501 0,12	0,0150 0,120	0,0449 70,96	0,0499 0,12	0,0200 0,12	0,0495 71,68	0,0497 0,12	0,0261 0,12	0,0452 59,86	0,0497 0,12	0,0112 0,10	0,0159 29,48	0,0500 0,12	0,0280 0,13	0,0250 32,91
[CdCl ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd2	0,0599 0,12	0,0151 0,12	0,0533 71,86	0,0603 0,12	0,0210 0,12	0,0266 33,03	0,0498 0,10	0,0205 0,10	0,0455 66,43	0,0490 0,11	0,0110 0,10	0,0466 78,23	0,0499 0,11	0,0221 0,10	0,0495 69,51
[CdCl ₂ (I-pz) ₂] _n Cd3	0,0152 0,03	0,0042 0,03	0,0028 15,16	0,0499 0,08	0,0146 0,09	0,0233 36,41	0,0497 0,08	0,0181 0,08	0,0324 47,95	0,0500 0,08	0,0095 0,09	0,0094 15,91	0,0503 0,08	0,0187 0,09	0,0568 83,05
[CdBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd4	0,0504 0,10	0,0130 0,10	0,0328 51,83	0,0997 0,20	0,0335 0,20	0,0815 61,22	0,0497 0,10	0,0210 0,10	0,0395 56,30	0,0998 0,20	0,0221 0,20	0,0815 67,18	0,0499 0,10	0,0211 0,10	0,0464 65,81
[CdBr ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd5	0,0991 0,17	0,0218 0,17	0,0443 36,73	0,1009 0,170	0,0282 0,17	0,1046 82,23	0,0499 0,08	0,0180 0,08	0,0399 59,01	0,1000 0,17	0,0185 0,17	0,0459 38,79	0,0498 0,08	0,0181 0,08	0,0557 82,07
[CdBr ₂ (I-pz) ₂] _n Cd6	0,0999 0,15	0,0183 0,14	0,0762 65,68	0,0999 0,150	0,0247 0,15	0,0672 54,00	0,0501 0,07	0,0150 0,07	0,0373 59,27	0,0997 0,15	0,0156 0,14	0,0632 55,28	0,0501 0,07	0,0157 0,07	0,0417 63,39
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd7	0,0501 0,08	0,0109 0,09	0,0239 39,25	0,0998 0,17	0,0284 0,17	0,0740 57,82	0,0506 0,09	0,0178 0,08	0,0346 51,42	0,0993 0,17	0,0186 0,17	0,0645 54,97	0,0501 0,08	0,0178 0,08	0,0459 68,21
[CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd8	0,0995 0,15	0,0185 0,14	0,0572 48,77	0,1003 0,15	0,0246 0,15	0,0465 37,29	0,0496 0,07	0,0159 0,07	0,0469 72,02	0,0998 0,15	0,0157 0,15	0,0864 75,09	0,0498 0,07	0,0155 0,07	0,0452 69,51
[CdI ₂ (I-pz) ₂] _n Cd9	0,2003 0,26	0,0332 0,26	0,1782 76,39	0,2005 0,26	0,0437 0,26	0,1755 71,98	0,0498 0,06	0,0137 0,06	0,0537 84,58	0,1002 0,13	0,0141 0,13	0,0816 71,50	0,0502 0,06	0,0135 0,06	0,0498 79,60

Tablica 4. Sinteza dvokomponentnih sustava pri čemu su polazne komponente: koordinacijski polimeri **Cd1–Cd9** i organski koformeri: **F, G, H, K**.

<i>koformeri</i>	1,4-dicijanobenzen F			1,4-dinitrobenzen G			1,4-bis(trifluormetil)benzen H			1,4-benzokinon K		
<i>koordinacijski polimer</i>	<i>m(koordinacijski polimer) / g</i> <i>n(koordinacijski polimer) / mmol</i>			<i>m(koformer) / g</i> <i>n(koformer) / mmol</i>			<i>m(produkt) / g</i> <i>iskorištenje / %</i>					
[CdCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd1	0,0503 0,12	0,0150 0,12	0,0359 56,74	0,0495 0,12	0,0202 0,12	0,0349 50,09	0,0498 0,12	0,0459 0,12	0,0359 37,62	0,0503 0,12	0,0394 0,12	0,0457 51,55
[CdCl ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd2	0,0501 0,10	0,0133 0,10	0,0375 59,61	0,0498 0,10	0,0165 0,10	0,0522 79,45	0,0503 0,10	0,0382 0,10	0,0457 51,80	0,0505 0,1	0,0336 0,10	0,0498 59,47
[CdCl ₂ (I-pz) ₂] _n Cd3	0,0493 0,08	0,0111 0,09	0,0425 70,94	0,0497 0,08	0,0145 0,09	0,0499 78,29	0,0499 0,08	0,0315 0,08	0,0642 79,15	0,0498 0,08	0,0269 0,08	0,0488 64,69
[CdBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd4	0,0499 0,10	0,0127 0,10	0,0335 53,70	0,0498 0,10	0,0167 0,10	0,0423 63,61	0,0502 0,10	0,0375 0,10	0,0458 52,50	0,0499 0,10	0,0330 0,10	0,0665 80,37
[CdBr ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd5	0,0799 0,14	0,0176 0,14	0,0835 85,86	0,0795 0,13	0,0224 0,13	0,0419 41,47	0,1010 0,17	0,0646 0,17	0,1084 65,51	0,0500 0,08	0,0275 0,08	0,0456 59,45
[CdBr ₂ (I-pz) ₂] _n Cd6	0,0799 0,12	0,0151 0,12	0,0657 69,26	0,0803 0,12	0,0201 0,12	0,0459 45,89	0,0993 0,15	0,0554 0,15	0,0753 48,85	0,0505 0,07	0,0239 0,07	0,0495 67,38
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n Cd7	0,804 0,14	0,169 0,13	0,0375 39,30	0,0797 0,13	0,0223 0,13	0,0495 48,88	0,0499 0,08	0,0312 0,08	0,0615 76,55	0,0503 0,08	0,0272 0,08	0,0345 45,23
[CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n Cd8	0,0805 0,12	0,0154 0,12	0,0751 78,58	0,0796 0,12	0,0199 0,12	0,0528 53,25	0,0988 0,14	0,0539 0,14	0,0671 44,30	0,0496 0,07	0,0246 0,07	0,0527 71,69
[CdI ₂ (I-pz) ₂] _n Cd9	0,0798 0,10	0,0130 0,10	0,0537 58,40	0,0797 0,10	0,0174 0,10	0,0561 57,88	0,0502 0,06	0,0245 0,06	0,0319 42,77	0,0500 0,06	0,0217 0,07	0,0459 64,47

3.2.3. Priprava monokristala dvokomponentnih sustava

S priređenim dvokomponentnim produktima **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** provedeni su kristalizacijski pokusi s ciljem dobivanja monokristala zadovoljavajuće kvalitete za eksperimente difrakcije rendgenskih zraka (engl. *single crystal X-ray diffraction*, SCXRD) te igličastih kristala za ispitivanje mehaničke fleksibilnosti.

Odabrana kristalizacijska metoda je prekrizalizacija iz različitih otapala koja obuhvaćaju različit raspon polarnosti, dielektrične konstante i sl.¹⁰⁷ Produkti **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** prekrizalizirani su iz metanola, etanola, acetonitrila i acetona. Monokristali **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** priređeni su prekrizalizacijom iz metanola (**Cd9:A**, **Cd9:B**), acetona (**Cd9:A**, **Cd5:A**) i acetonitrila (**Cd8:A**, **Cd9:A**), a s produktima **Cd4:A** i **Cd7:A** koji u navedena četiri otapala nisu dali kristale provedena je prekrizalizacija iz propan-1-ola, *isopropan*-1-ola te smjese otapala, etanol/voda (1:1), aceton/voda (4:1), aceton/benzen (1:1), aceton/toluen (1:1), aceton/cikloheksan (1:1) i acetonitril/aceton (1:1). Prekrizalizacije su provedene pri sobnoj temperaturi da bi se spriječio raspad dvokomponentnog sustava na polazne komponente.

Kvalitetni kristali priređeni su iz epruveta šireg promjera. U epruvetu je usipana odabrana masa uzorka te je dodan mali volumen otapala. Otapalo je dodavano postupno, uz kontinuirano protresanje epruvete. Tako priređena otopina profiltrirana je, zatvorena parafilmom te ostavljena stajati, a nakon nekoliko sati u parafilmu je izbušeno nekoliko rupica (opcionalan korak).

Za spojeve **Cd9:A** i **Cd9:B** odabrani su monokristali različitih habitusa: za eksperimente difrakcije rendgenskog zračenja i ispitivanje mehaničke fleksibilnosti. Igličasti kristali zadovoljavajuće kvalitete podvrgnuti su savijanju (vidi poglavlje 0.).

3.3. Priprava jednokomponentnih sustava koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima

3.3.1. Priprava polikristalnih produkata koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima

Koordinacijski polimeri bakra(II) i halogenpirazina priređeni su prema analognom postupku za pripravu koordinacijskih polimera kadmija(II) i halogenpirazina (vidi poglavlje 3.2.2.1).

Halogenidna sol bakra(II) (CuX_2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) otopi se u 3 cm^3 vode i pomiješa s odgovarajućim halogenpirazinom (X-pz ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) otopljenim u 3 cm^3 etanola, u omjeru 1:2. Nakon opaženog nastajanja plavog/zelenog taloga, miješanje na magnetnoj miješalici nastavi se narednih 20 minuta. Nastali produkt profiltrira se preko Büchnerovog lijevka, ispere hladnom vodom, hladnim etanolom, osuši i izvaže. Otopinskom sintezom pripravljeno je šest koordinacijskih polimera bakra(II) i halogenpirazina (tablica 5). Priređeni su polimeri kloridne soli bakra(II) i halogenpirazina: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**) i bromidne soli bakra(II) i halogenpirazina: $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**), $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**). Fazna čistoća priređenih spojeva ispitana je usporedbom difraktograma praha priređenog koordinacijskog polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandom i difraktograma praha izračunatog iz kristalne strukture pripadnih spojeva. Praškasti produkti iz otopinske sinteze okarakterizirani su termičkim metodama (slika D69–slika D74).

Tablica 5. Mase i volumeni polaznih spojeva u sintezi koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinom te pripadna iskorištenja.

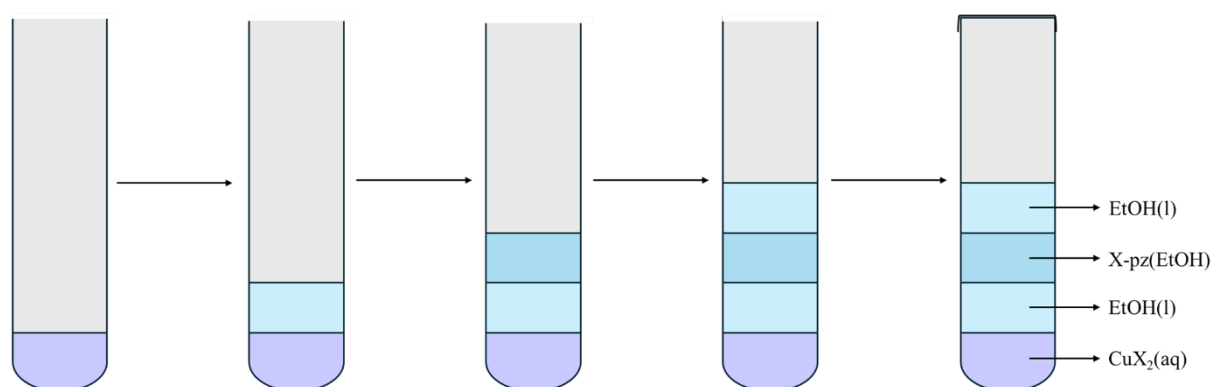
reaktanti						produkti		
<i>sol</i>	<i>m / g</i>	<i>n / mmol</i>	<i>ligand*</i>	<i>V / μL</i>	<i>n / mmol</i>	<i>koordinacijski polimer</i>	<i>m / g</i>	<i>$\eta / \%$</i>
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0466	0,27	Cl-pz	50	0,56	$[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1)	0,0100	10,06
	0,0383	0,22	Br-pz	41	0,45	$[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cu2)	0,0230	22,63
	0,0310	0,18	I-pz	36	0,37	$[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cu3)	0,0048	4,83
CuBr_2	0,0505	0,23	Cl-pz	40	0,45	$[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu4)	0,0025	2,44
	0,0417	0,19	Br-pz	34	0,38	$[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (Cu5)	0,0193	19,10
	0,0370	0,17	I-pz	31	0,32	$[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cu6)	0,0135	12,83

* Gustoća pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $1,28 \text{ g cm}^{-3}$ za klorpirazin (Cl-pz), $1,73 \text{ g cm}^{-3}$ za brompirazin (Br-pz) i $2,10 \text{ g cm}^{-3}$ za jodpirazin (I-pz).

3.3.2. Priprava monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima

Za dobivanje monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) i halogenpirazina odgovarajućih morfoloških karakteristika nužnih za ispitivanje fleksibilnog odziva na primjenu mehaničke sile te s ciljem određivanja molekulske i kristalne strukture SCXRD metodom, provedena je difuzija preko tekuće faze. Tekućinska difuzija provedena je tehnikom nadslojavanja u epruvetama (slika 24).

Na dno kristalizacijske epruvete postavljena je prethodno priređena vodena otopina bakrovog(II) halogenida željene koncentracije. U nizu kristalizacijskih pokusa, ciljana koncentracija vodene otopine priređena je razrjeđivanjem početne vodene otopine bakrovog(II) halogenida dodatkom deionizirane vode. Na vodenu otopinu soli pažljivo je dodan volumen etanola. Zatim je dodan sloj prethodno priređene etanolne otopine odgovarajućeg liganda (halogenpirazina). Tako priređen niz sadržavao je pet kristalizacijskih pokusa (slika 24, tablica 6). Svi kristalizacijski pokusi provedeni su pri sobnoj temperaturi.



Slika 24. Shematski prikaz tekućinske difuzije, metode kojom su priređeni monokristali spojeva **Cu1–Cu6**.

Tablica 6. Koncentracije i volumeni vodenih otopina bakrovog(II) halogenida i etanolnih otopina odgovarajućeg halogenpirazinskog liganda za pripremu kristalnih produkata spojeva **Cu1–Cu6** metodom difuzije preko tekuće faze.

spoj	kristalizacijski pokus*	1	2	3	4	5
Cu1**	$c(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	1,00	0,87	0,87	0,80
	$V(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu2	$c(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	0,80	0,67	0,57	0,50
	$V(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{Br-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{Br-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu3	$c(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	0,80	0,67	0,57	0,50
	$V(\text{CuCl}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{I-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{I-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu4	$c(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	1,00	0,87	0,87	0,80
	$V(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu5	$c(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	1,00	0,80	0,80	0,67
	$V(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{Br-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{Br-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu6	$c(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}$	1,00	1,00	0,80	0,80	0,67
	$V(\text{CuBr}_2, \text{aq}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	$c(\text{I-pz}, \text{EtOH}) / \text{mol dm}^{-3}$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	$V(\text{I-pz}, \text{EtOH}) / \text{dm}^3$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

* Volumen čistog otapala (etanola) dodanog kao međusloja vodene otopine soli i etanolne otopine liganda iznosio je 0,001 dm³ u svim kristalizacijskim pokusima.

** U svim kristalizacijskim pokusima, priređeni slojevi dodatno su nadslojeni volumenom čistog otapala (etanola) pri čemu je volumen iznosio 0,001 dm³.

3.4. Instrumentne i računalne metode

Polaznim spojevima **Cd1–Cd9** i **Cu1–Cu6** utvrđena je odnosno ispitana fazna čistoća metodom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) preklapanjem odgovarajućeg difraktograma praha priređenog produkta s difraktogramom praha izračunatog iz kristalne strukture istog produkta i uspoređivanjem položaja difrakcijskih maksimuma (slika D2–slika D16). Preklapanjem i usporedbom difraktograma praha mehanokemijski priređenih produkata s difraktogramima praha polaznih reaktanata utvrđen je nastanak novih dvokomponentnih sustava **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** (slika D17–slika D22). Priređeni produkti **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A**, **Cd9:B**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6** okarakterizirani su relevantnim instrumentnim metodama (slika D63–slika D75): infracrvenom spektroskopijom (engl. *infrared spectroscopy*, IR), te termički, termogravimetrijskom analizom (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC). Monokristalima spojeva **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A**, **Cd9:B**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6** određena je molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskih zraka u monokristalu (engl. *single crystal X-ray diffraction*, SCXRD) i kristalima **Cd9:A**, **Cd9:B**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6** indeksirane su plohe (slika D23–slika D38, tablica D1–tablica D11).

3.4.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijske sinteze provedene su u kugličnom mlinu Retsch MM200, s posudicama od nehrđajućeg čelika zapremnine 10 cm³ i dvjema čeličnim kuglicama promjera 7 mm. Mehanokemijske sinteze potpomognute su kapljevnom (engl. *Liquid assisted grinding*, LAG) te su provedene pri frekvenciji od 25 Hz i uz dodatak 40 µL etanola, dok su ostali reakcijski parametri varirani, npr. vrijeme mljevenja, stehiometrijski omjeri reaktanata i slično (vidi poglavlje 3.2.2.2).

3.4.2. Spektroskopija u infracrvenom području

Svi spektri FT-IR snimljeni su tehnikom ATR na spektrometru *PerkinElmer Spectrum Two* s dodatkom *Diamond UATR*, u rasponu valnih brojeva od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹, uz rezoluciju od 4 cm⁻¹. Dobiveni spektri analizirani su programom *Spectrum*, verzija 10.4.2.¹⁰⁸

3.4.3. Termičke metode

U sklopu termičke analize provedene su termogravimetrijska analiza (TGA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC). Uzorci za analizu priređeni su usitnjavanjem u ahatnom tarioniku, a snimani su u aluminijskim posudicama zapremnine 40 μL . DSC analiza provedena je na instrumentu *Mettler-Toledo DSC823^e* u rasponu temperatura od 25 do 600 °C s brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} te u struji dušika uz protok plina od 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. TGA analiza provedena je na instrumentu *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* sa simultanim TGA-DTA analizatorom u rasponu temperatura od 25 do 500 °C s brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} te u struji dušika uz protok plina od 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Dobivene termičke krivulje obrađene su u programu *STARe Evaluation Software 16.20*.¹⁰⁹

3.4.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Polikristalni uzorci za analizu priređeni su usitnjavanjem i homogeniziranjem u ahatnom tarioniku. Tako priređen uzorak postavljen je i ravnomjerno raspoređen na silicijevu pločicu te blago utisnut. Eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD) izvedeni su na difraktometru *Malvern Panalytical Aeris* s bakrenom anodom ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) u Bragg-Brentano geometriji i PIXcel^{1D} detektorom. Napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a struja 15 mA te su svi difrakcijski maksimumi prikupljeni pri sobnoj temperaturi, u području kuteva 2θ od 5° do 50°. Način pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina pretraživanja 0,02° u sekundi, a brojač se u pojedinom koraku zadržavao 10 sekundi. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *X'Pert Data Collector 1.3e*.¹¹⁰ Dobiveni difraktogrami obrađeni su u programu *Data Viewer*.¹¹⁰

3.4.5. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu

Iz kristalizacijskih pokusa dvokomponentnih sustava kadmija(II) te jednogkomponentnih sustava bakra(II) izolirani su monokristali spojeva **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B**, odnosno **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6**, te su podvrgnuti difrakciji rendgenskog zračenja u monokristalu. Optičkim mikroskopom odabrani su monokristali priređenih spojeva zadovoljavajuće kvalitete i veličine. Izdvojeni kristali pričvršćeni su paratonskim uljem ili zalijepljeni pomoću dvokomponentnog ljepljiva na staklenu nit. Nosač sa staklenom niti i

zalijepljenim kristalom postavljen je na goniometarsku glavu tako da se monokristali tijekom snimanja u potpunosti nalaze unutar snopa rendgenskih zraka. Prikupljanje podataka izvedeno je na difraktometru XtaLAB Synergy-S Dualflex s mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$) i hibridnim površinskim detektorom (HPC; HyPix-6000HE) pri temperaturi 295(2) K (**Cd9:A**, **Cd9:B**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6** i temperaturi 170(2) K (**Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:B**). Za spojeve na kojima je izučavana elastičnost, **Cd9:A**, **Cd9:B**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4**, **Cu5** i **Cu6**, izdvojeni su igličasti monokristali da bi im se indeksirale kristalne plohe. Prikupljanje podataka provedeno je na temperaturi od 295 K, da bi riješene strukture bile usporedive te korelirane s pokusima savijanja koji su izvođeni isključivo na sobnoj temperaturi.

Podaci su prikupljeni i obrađeni (reducirani) programom *CrysAlis^{PRO}171.39.46*,¹¹¹ a rješavanje kristalne strukture i utočnjavanje strukturnih parametara provedeno je koristeći programski paket *Olex2*.¹¹² Za rješavanje faznog problema i određivanje strukture (dobivanje osnovnog strukturnog modela) korišteni su programi *ShelXS*¹¹³ i *ShelXT*¹¹³, a za utočnjavanje strukture korišten je program *ShelXL*.¹¹⁴ Za vizualizaciju i prikaz kristalne strukture (geometrijskih parametara i strukturnih modela) korišten je program Mercury 4.3.0.¹¹⁵

3.4.6. Računalne metode

Koformeri **A–M** i jednodimenzijski koordinacijski polimeri **Cd1–Cd9** optimizirani su u programu CRYSTAL17¹¹⁶ korištenjem funkcionala PBE i Grimmeove D3 empirijske korekcije za tretiranje slabih disperzijskih interakcija. Na svim atomima korišten je revidirani trostruki-zeta osnovni skup za periodičke izračune, pob-TZVP-rev2. Potpuna optimizacija atomskih koordinata i parametara ćelije provedena je na početnim geometrijama. Za izračune metodom samousklađenog polja (engl. *Self-consistent field method*, SCF) korišteni su konvergencijski kriterij za ukupnu energiju od 10^{-7} (*jedinica*) i granični kriterij (engl. *increased truncation*) za Coulombove interakcije i integrale izmjene (8 8 8 8 16). Datoteke formata *.cube* generirane su programom CRYSTAL17,¹¹⁶ iz kojih su vizualizirane mape elektrostatskog potencijala u programu GaussView.¹¹⁶ Vrijednosti elektrostatskog potencijala mapirane su na izoplohu ukupne elektronske gustoće (0.002 a.u.). Minimalne i maksimalne vrijednosti očitane su direktno iz grafa.

3.5. Istraživanje mehanički potaknutog odziva kristala

Svi igličasti monokristali podvrgnuti su mehaničkoj sili s ciljem utvrđivanja vrste fleksibilnog odziva uslijed mehaničkog naprezanja.

3.5.1. Priprema uzorka

Iz kristalizacijskih pokusa koji su rezultirali kristalima izdvojeni su igličasti kristali visoke kvalitete, jasno izraženih bridova i ploha te ujednačene debljine duž cijele iglice. Kristali odabrani za eksperimente savijanja postavljeni su na predmetno stakalce s vrlo malo paratonskog ulja ili imerzijskog ulja za mikroskopiju (da bi se spriječilo oštećivanje kristala korištenjem metalnog ili staklenog pribora) te su prebačeni na uređaj za savijanje.

3.5.2. Modificirana metoda savijanja u tri točke

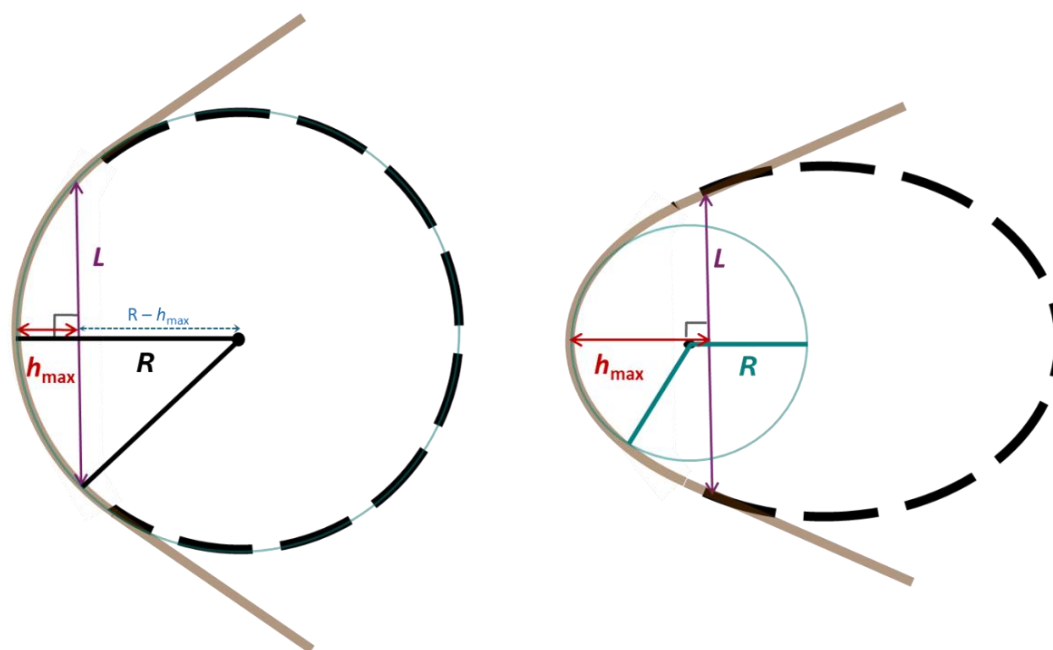
S ciljem utvrđivanja mehanički potaknutog fleksibilnog odziva, priređeni kristalni produkti igličaste morfologije podvrgnuti su pokusima savijanja modificiranom metodom savijanja u tri točke. Priređeni igličasti kristal, postavljen je u uređaj za savijanje, u dvije točke poduprt te je u trećoj točki s nasuprotne strane kristala primjenjivana mehanička sila u smjeru okomitom na najdužu dimenziju igličastog kristala. Primjena mehaničke sile kontrolirana je elektronički čime su ugađani parametri poput brzine pomaka odnosno brzine primjene sile ($100 \mu\text{m s}^{-1}$, $200 \mu\text{m s}^{-1}$ i $1000 \mu\text{m s}^{-1}$) i sukcesivnog pomaka ($10 \mu\text{m}$ ili $30 \mu\text{m}$), pri čemu preciznost uređaja iznosi $1 \mu\text{m}$. Monokristali spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** savijani su sukcesivnim koracima od $10 \mu\text{m}$ i brzinom primjene sile od $100 \mu\text{m s}^{-1}$, spojeva **Cu2**, **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** sukcesivnim koracima $10 \mu\text{m}$ ili $30 \mu\text{m}$ i brzinom primjene sile $100 \mu\text{m s}^{-1}$ ili $200 \mu\text{m s}^{-1}$, a spojeva **Cu1** i **Cu4** sukcesivnim koracima $10 \mu\text{m}$ ili $30 \mu\text{m}$ i brzinom primjene sile $200 \mu\text{m s}^{-1}$ ili $1000 \mu\text{m s}^{-1}$.

Sila je primjenjivana na dva para istaknutih kristalnih ploha pripadnih Millerovih indeksa. Nakon uklanjanja primijenjene sile, određena je vrsta fleksibilnog odziva. Eksperimenti ispitivanja mehaničkog odziva kristala provedeni su korištenjem mikroskopa Dino-Lite USB, a upravljanje mikroskopom i kamerom Dino-Lite te analiza eksperimenata izvršena je programom DinoCapture¹¹⁷ s preciznosti mjerenja geometrijskih veličina od $1 \mu\text{m}$.

3.5.3. Evaluacija elastičnog fleksibilnog odziva kristala

Za kristale ispitivanog spoja koji su pokazali mehanički potaknutu elastičnu fleksibilnost provedena je i evaluacija elastičnog odziva određivanjem relativne deformacije savijanja, ε (engl. *bending strain*) korištenjem jednadžbe Euler-Bernoulli⁴³ (jednadžba 3).

Da bi se iz pokusa savijanja kristala modificiranom metodom savijanja u tri točke izračunala relativna deformacija savijanja, izmjereni su geometrijski parametri (t , L , $h_{\text{maks.}}$) korištenjem programskog sučelja DinoCapture¹¹⁷ u kojem su prikupljene fotografije i videi savijanja kristala. S vrlo sitnim i tankim kristalima pokusi savijanja snimani su na većem povećanju (dvjesto puta) te su pripadne mjerene veličine kalibrirane. Uslijed primjene mehaničke sile, savinuti kristal opisuje se kružnicom čiji je radijus potrebno odrediti (slika 25). Razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt odgovara dužini L (engl. *length*), a definirana je hvatom pincete kojom se kristal određene debljine t (engl. *thickness*) podupire.



Slika 25. Shematski prikaz kristala savijenog modificiranom metodom savijanja u tri točke, koji se aproksimira kružnim lukom (*lijevo*) ili kružnicom (*desno*) da bi se izmjerili parametri: dužina između dvije točke u kojoj je kristal poduprt (L), maksimalni odmak kristala od dužine L ($h_{\text{maks.}}$) i radijus kružnice opisane savijenim kristalom (R). Radijus kružnice (R) dobiva se na dva različita načina, a ovisno o uvjetu: $R = h_{\text{maks.}}$. Za $R > h_{\text{maks.}}$ radijus se izračuna korištenjem izmjerenih parametara L i $h_{\text{maks.}}$ (*lijevo*, R), dok se za $R < h_{\text{maks.}}$ radijus izmjeri upisivanjem kružnice geometrijskim alatima u programu DinoCapture¹¹⁷ (*desno*, R). Dužina između dvije točke u kojoj je kristal poduprt (L) i maksimalni odmak kristala od dužine L ($h_{\text{maks.}}$) u oba slučaja izmjere se na isti način.

$$R^2 = \left(\frac{L}{2}\right)^2 + (R - h_{\text{maks.}})^2 \quad \text{Jednadžba 1}$$

$$R(L, h_{\text{maks.}}) = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{L}{2}\right)^2 + h_{\text{maks.}}^2}{h_{\text{maks.}}} \quad \text{Jednadžba 2}$$

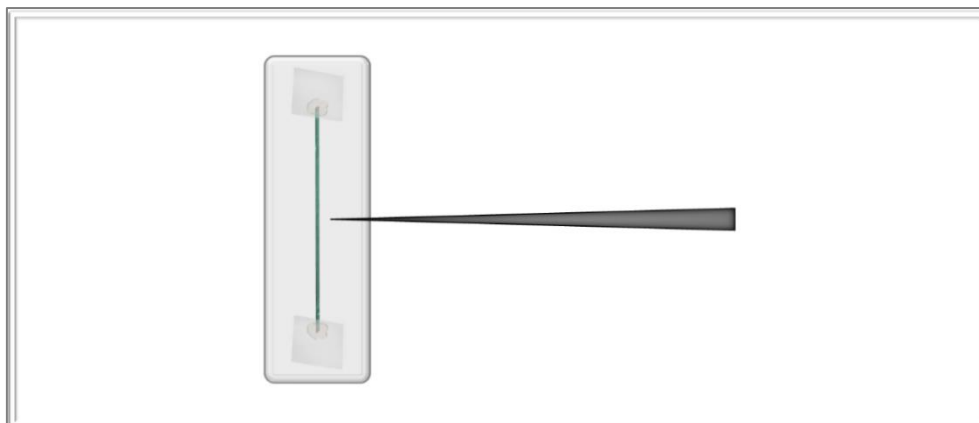
$$\varepsilon(\%) = \frac{t}{2R} \cdot 100 \quad \text{Jednadžba 3}$$

Za izračun maksimalne relativne deformacije savijanja (ε) modificiranom metodom savijanja u tri točke,⁴³ razlikovao se način određivanja radijusa kružnice kojom se opisuje geometrija savijenog kristala jer se kristal u slučajevima slabe savitljivosti mogao opisati kružnim lukom (slika 25, *lijevo*), a u slučajevima izuzetne savitljivosti kristala upisivanjem kružnice (slika 25, *desno*). U slučaju jako savitljivih kristala radijus nije računat (jednadžba 2), već se izmjerio izravno u programu DinoCapture,¹¹⁷ upisivanjem kružnice. Kriterij odabira prethodno navedenog pristupa odgovara trenutku kada je maksimalni odmak kristala od hvata ($h_{\text{maks.}}$) veći od radijusa kružnice čijim kružnim lukom se opisuje savinuti kristal (R). U oba pristupa na isti način mjereni su preostali parametri: debljina kristala (t), dužina između dvije točke u kojoj je kristal poduprt (L) i maksimalni odmak kristala od dužine L ($h_{\text{maks.}}$).

3.5.4. Ispitivanje plastičnog fleksibilnog odziva kristala

Za kristale ispitivanog spoja koji su pokazali plastičnu deformaciju provedeni su modificirani eksperimenti vlačnog naprezanja s ciljem ispitivanja načina ponašanja kristala tijekom vlačne deformacije.

Igličastim kristalnim uzorcima, prethodno izoliranim i posušenim na zraku, izmjerene su dimenzije te su potom položeni na specifično priređen stakleni nosač tako da su se krajevi kristala učvrstili/fiksirali trenutnim ljepilom na povišene staklene pločice da bi se maksimalno anulirao kontakt površine kristala i same staklene podloge (slika 26). Tako priređeni nosač postavljen je na staklenu podlogu uređaja za savijanje u orijentaciji u kojoj je najveća duljina kristalne iglice okomita na smjer primjene mehaničke sile. Potom je na središnji dio kristala kontrolirano primjenjivana mehanička sila. Fotografije i filmovi prikupljeni su kamerom Dino-Lite korištenjem mikroskopa Dino-Lite USB, a upravljanje mikroskopom i kamerom Dino-Lite, mjerenje dimenzija kristala i analiza eksperimenata izvršeno je programom DinoCapture.¹¹⁷



Slika 26. Shematski prikaz postava za eksperimente vlačne deformacije. Kristal je pričvršćen trenutnim ljepljivom na podignutim staklenim krajevima tako da svojim središnjim dijelom nema kontakt s podlogom, a okomito na kristal primjenjivana je vanjska mehanička sila.

3.6. Određivanje strukturnih parametara jednoosno opterećenog plastičnog kristala i elastično savijenog kristala

Prikupljanje podataka za određivanje strukturnih parametara provedeno je na sinkrotronu, a eksperimenti su provedeni na dva načina korištenjem dva različita nosača. Za određivanje lokalne strukture pod jednoosnim opterećenjem plastično deformiranog kristala korišten je posebno dizajnirani metalni uređaj (prethodno priređen u sklopu istraživačke grupe). Za određivanje lokalne strukture na unutarnjoj i vanjskoj točki najsavijenijeg dijela luka elastičnog kristala korišten je savijeni stakleni dio zalijepljen na magnetsku bazu (za lijepljenje kristala u savijenom obliku). Izolirani kristali zalijepljeni su u oba eksperimenta dvokomponentnim ili trenutnim ljepljivom (engl. *superglue*) te je priređen nosač s uzorkom postavljen na goniometarsku glavu koja je pozicionirana unutar snopa zrake.

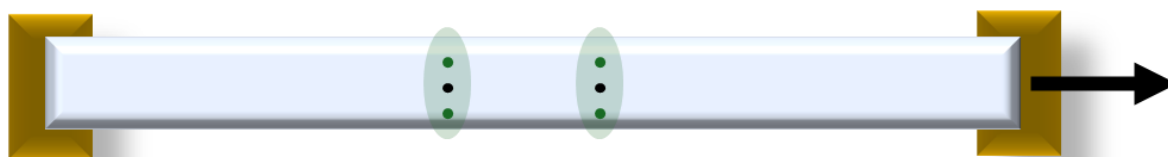
Sinkrotronska mjerenja izvedena su na sinkrotronskom izvoru zračenja na institutu Paul Scherrer (*Swiss Light Source*, SLS). Prikupljanje podataka izvedeno je na PXI liniji pomoću X06SA snopa metodom rendgenske difrakcije u monokristalu sa zračenjem valne duljine $\lambda = 0,77490 \text{ \AA}$, hibridnim površinskim detektorom (HPAD; *Dectris EIGER1 Si 16M*) te promjerom zrake 5 \mu m (vertikalno) $\times 7,5 \text{ \mu m}$ (horizontalno). Sva mjerenja izvedena su pri sobnoj temperaturi 293(2) K.

Prikupljeni podaci obrađeni su korištenjem programa CrysAlisPro¹¹¹ čemu je prethodilo prevođenje sirovih podataka formata .hdf5 (nečitljiv programom CrysAlisPro)¹¹¹ u format .cbf (čitljiv programom CrysAlisPro)¹¹¹ korištenjem eiger2cbf-a. Unos prevedenih podataka u CrysAlisPro izveden je korištenjem programa Esperanto.¹¹¹ Nakon učitavanja svih podataka, analizirani su difrakcijski maksimumi te su određeni parametri jedinične ćelije. Strukture su riješene programskim paketom Olex2,¹¹² a grafički prikazi izrađeni su u programu Mercury.¹¹⁵

3.6.1. Određivanje strukturnih parametara plastično deformiranog kristala statičko-vlačnim eksperimentom, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (CuI)

Kvalitetni igličasti kristali postavljeni su na nosač metalnog uređaja za ispitivanje vlačne deformacije (slika 27). Kristal je pažljivo oslonjen na dvije metalne površine na krajevima uređaja za statičko-vlačnu deformaciju te je na same rubove kristala stavljena kapljica trenutnog ljepila. Nakon stvrdnjavanja ljepila nosač s tako priređenim uzorkom postavljen je na goniometarsku glavu koja je pozicionirana u snop zrake tako da je zraka okomita na ravninu kristala i podvrgnut difrakcijskim eksperimentima.

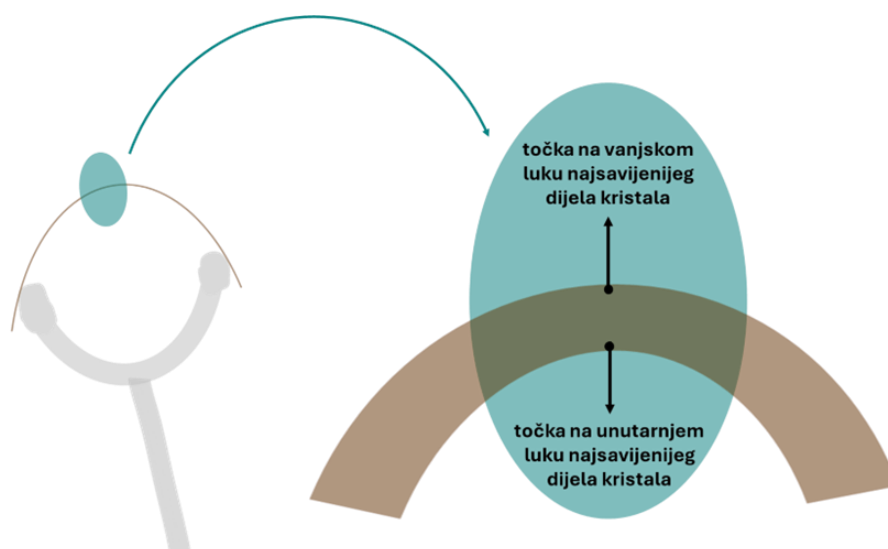
U svakom mjerenju prikupljen je omega sken u kutnom rasponu od 20° ($+10^\circ$ i -10° od početnog kuta) i oscilacijskim kutom od $0,1^\circ$ čime je prikupljeno 200 difrakcijskih slika. Ekspozicija je bila 0,5 s, transmitivnost zrake 0,5 i udaljenost detektora 130 mm. Prije svakog sljedećeg mjerenja, kristal je rastegnut za $12,5 \mu\text{m}$, a difrakcijski podaci prikupljani su u nekoliko točaka na deformiranom kristalu, sve do trenutka pucanja kristala.



Slika 27. Shematski prikaz monokristala (svijetloplavo) položenog na krajeve posebno dizajniranog nosača koji ima mogućnost kontrolirane statičko-vlačne deformacije kristala s naznačenim smjerom primjene vlačnog naprezanja (crna strelica) te mjestima prikupljanja podataka kroz presjek kristala (svijetlozeleno) na različitim mjestima: u sredini kristala (crno) i na krajevima kristala (zeleno).

3.6.2. Određivanje strukturnih parametara elastično savijenog kristala, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**)

Izuzetno dugi i tanki kristali spoja **Cu1** izdvojeni su i zalijepljeni u savijenom obliku na magnetski nosač s prethodno priređenom staklenom niti savijenom u obliku slova U (slika 28). Nakon postavljanja kristala u savijenom obliku, magnetski nosač s uzorkom pričvršćen je za goniometarsku glavu koja je postavljena unutar snopa zrake te je kristal podvrgnut difrakcijskim eksperimentima.



Slika 28. Shematski prikaz kristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**, smeđe) zalijepljenog u savijenom obliku na posebno dizajniran nosač (sivo) s naznačenim mjestima prikupljanja podataka za lokalno određivanje strukture: u unutarnjoj i vanjskoj točki najsavijenijeg dijela luka kristala.

Za eksperimente određivanja parametara jedinične ćelije na lokalnim mjestima savijenog kristala, kristal je orijentiran tako da ravnina u kojoj se nalazi savijeni kristal bude okomita na put zrake te da samo mali dio vanjskog ili unutarnjeg najsavijenijeg dijela kristala bude unutar zrake. Da bi se odredili parametri jedinične ćelije u navedena dva položaja savijenog kristala: na vanjskom luku i na unutarnjem luku (slika 28), snop zrake usmjeren je na maksimalni vanjski odnosno unutarnji dio kristala te su rotacijom kristala oko ϕ osi (od optimalnog početnog kuta nakon pozicioniranja kristala na prethodno opisani način) prikupljene difrakcijske slike, u kutnom području od 30° ili 40° da bi se izbjeglo ulaženje drugih dijelova kristala u snop zrake. Za odabrani kutni raspon definiran je oscilacijski kut od $0,1^\circ$ te su na četiri uzorka kristala prikupljeni podaci u nekoliko točaka na vanjskom dijelu luka i nekoliko točaka na unutarnjem dijelu luka (tablica 7).

Tablica 7. Na uzorcima savijenih kristala $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1** (K-UT, kristal – unutarnja točka; K-VT: kristal – vanjska točka) prikupljene su difrakcijske slike zadavanjem parametara: kutno područje ($^\circ$), oscilacijski kut ($^\circ$) uz zadanu ekspoziciju (s), a da bi se lokalno u toj točki odredili parametri jedinične ćelije.

Uzorak monokristala $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1)	Točka prikupljanja podataka	Kutni raspon $/^\circ$	Oscilacijski kut $/^\circ$	Ekspozicija / s	Broj prikupljenih difrakcijskih slika
uzorak 1	K1-UT1	40	0,1	0,5	400
	K1-VT1	40	0,1	0,5	400
	K1-VT2	40	0,1	0,5	400
	K1-UT2	40	0,1	0,5	400
	K1-VT3	40	0,1	0,5	400
	K1-VT4	40	0,1	0,5	400
uzorak 2	K2-UT1	40	0,1	0,5	400
	K2-UT2	40	0,1	1	400
	K2-UT3	30	0,1	1	300
	K2-UT4	40	0,1	1	400
	K2-UT5	30	0,1	1,5	300
	K2-VT1	30	0,1	1	300
uzorak 3	K2-VT2	30	0,1	1	300
	K3-UT1	30	0,1	1	300
	K3-UT2	30	0,1	1	300
	K3-UT3	30	0,1	1	300
	K3-VT1	30	0,1	1	300
	K3-VT2	30	0,1	1	300
uzorak 4	K3-VT3	30	0,1	1	300
	K4-UT1	30	0,1	1	300
	K4-UT2	30	0,1	1	300
	K4-VT1	30	0,1	0,8	300
	K4-VT2	30	0,1	0,8	300
	K4-VT3	30	0,1	0,8	300

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ugađanje mehanički potaknute elastičnosti kristala koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima

S obzirom na prethodno izučavanje mehaničkog odziva kristala izostrukturalnih koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima unutar istraživačke grupe, na temelju kojeg su u literaturi objavljene različite prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja za uočene elastične odzive kristala:²⁸ s najmanjom vrijednosti, $\bar{\epsilon} \approx 0,4 \%$ za kristale spojeva $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$; srednjom vrijednosti, $\bar{\epsilon} \approx 0,6 \%$ za kristale spojeva $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ te najvećom vrijednosti, $\bar{\epsilon} \approx 1,1 \%$ za kristale spojeva $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ i $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, u okviru ove disertacije pristupljeno je moduliranju strukture koordinacijskih polimera s ciljem ugađanja mehanički potaknute elastičnosti pripadnih kristala. **Za niz prethodno navedenih izostrukturalnih polimera, pokazalo se da male razlike u međumolekulskim interakcijama u kristalnoj strukturi, posebno vodikovim vezama, imaju ključan utjecaj na uočen različit elastičan odziv kristala.** Izučavanjem strukture uočena je i opisana najslabija strukturalna karika, vodikova veza $C_{\text{pirazin}}-\text{H}\cdots X_{\text{pirazin}}$ koja je pripisana slaboj savitljivosti kristala.²⁸ S obzirom na mnoga istraživanja ugađanja odnosno poboljšavanja različitih svojstava materijala putem uvođenja nove strukturalne komponente objavljena u literaturi,¹¹⁸ priprava dvokomponentnog sustava (kokristalizacija) odabrana je kao pristup ojačavanja navedene strukturalne karike. Temelj odabira druge komponente (koformera) bili su pogodni sterički i elektrostatski parametri odnosno mogućnost koformera da ostvari vodikove veze s pripadnim koordinacijskim polimerom.

4.1.1. Odabir koformera računalnim pristupom

Mehanokemijskoj pripravi koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i koformera prethodio je izračun elektrostatskog potencijala (ESP) za sve polazne koordinacijske polimere i koformere. Izračun i mapiranje ESP-a na izoplohu elektronske gustoće prethodilo je sintetskom planu jer se u dosadašnjoj literaturi računalni pristup pokazao vrlo korisnim alatom

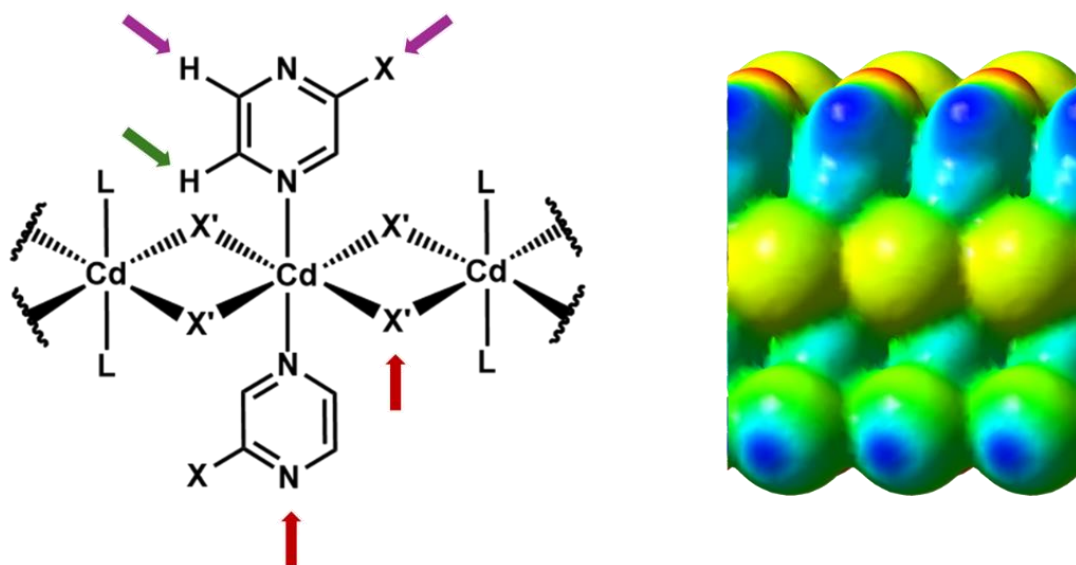
u planiranju sinteze dvokomponentnih sustava.⁸² Skup svih koformera odabran je na temelju geometrijskih karakteristika molekule i dostupnosti potencijalnih donorskih i akceptorskih mjesta za ostvarivanje vodikovih i halogenskih veza, a s ciljem utvrđivanja steričkog i elektrostatskog utjecaja na sintezu ciljanih dvokomponentnih sustava koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinima i manjih organskih molekula. S obzirom na različite geometrijske i elektrostatske parametre, odabrani organski spojevi grupirani su na sljedeći način:

- **skupina I** – male, simetrične, aromatske molekule s potencijalnim akceptorskim mjestima vodikovih veza; elektron-odvlačećim skupinama u *para* položaju: cijano- skupinom (–CN), nitro- skupinom (–NO₂), karbonilnom skupinom (>C=O), atomom halogena (–F) i alkil-halogenom skupinom (–CF₃),
- **skupina II** – male, aromatske molekule s potencijalnim akceptorskim mjestima vodikovih veza; elektron-odvlačećim skupinama u *meta* položaju: cijano- skupinom (–CN) i nitro- skupinom (–NO₂),
- **skupina III** – simetrične aromatske molekule s potencijalnim donorskim mjestima halogenskih veza, halogenetinitilnom skupinom u *para* položaju (–C≡C–X: X = I, Br, Cl) kao duljim lancem supstituenta,
- **skupina IV** – simetrične aromatske molekule s potencijalnim donorskim mjestima halogenskih veza, halogenim atomom u *para* položaju (–X: X = I, Br, Cl) kao kraćim lancem supstituenta.

Na temelju izračunatih ESP-a, određena su potencijalna donorska i akceptorska mjesta vodikove i halogenske veze na kadmijevim(II) koordinacijskim polimerima s halogenpirazinima: halogenidni ion u polimernoj okosnici, X'; halogeni atom u organskom ligandu, X; dušikov atom u organskom ligandu, N; vodikovi atomi u organskom ligandu, *orto*-H i *meta*-H u odnosu na dušikov atom vezan na metalni centar (slika 29, tablica 8), te na organskim molekulama (slika 30). Donorska i akceptorska mjesta vodikove odnosno halogenske veze mogu se poredati prema vrijednostima ESP-a; od najpozitivnije vrijednosti (najbolje potencijalno donorsko mjesto) do najnegativnije vrijednosti (najbolje potencijalno akceptorsko mjesto) za sve koordinacijske polimere, **Cd1–Cd9** i koformere, **A–M**.

Halogenidni ion iz polimerne okosnice i atom dušika iz pirazinskog liganda su (očekivano) mjesta najnegativnijeg elektrostatskog potencijala, dok su halogeni atom i vodikovi atomi na pirazinskom ligandu mjesta najpozitivnijeg elektrostatskog potencijala. Najnegativnija

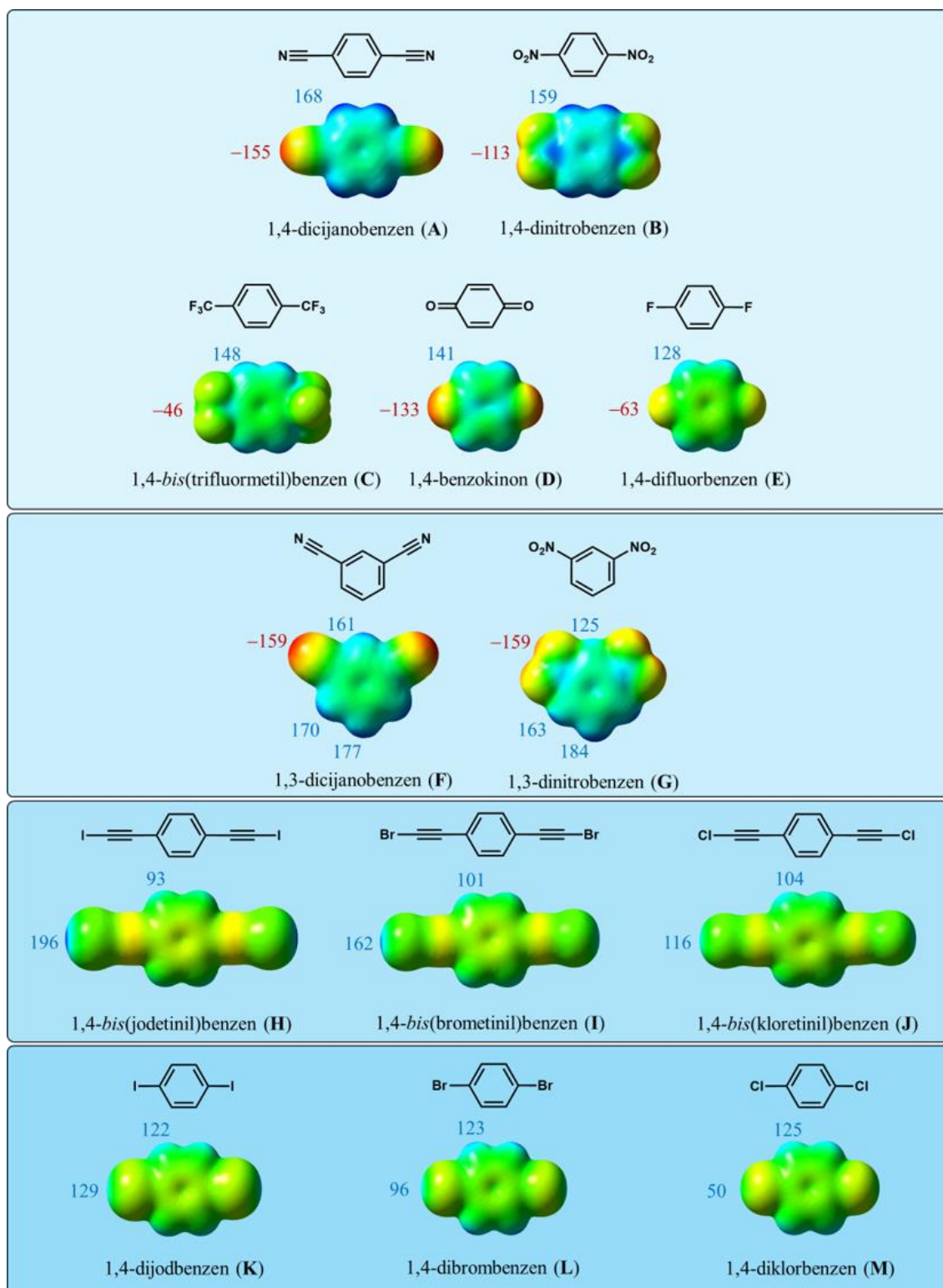
vrijednost ESP-a odgovara nekoordiniranom atomu dušika iz pirazinskog prstena, pri čemu atom dušika u jodpirazinskom ligandu (**Cd3**, **Cd6**, **Cd9**) ima relativno negativniju vrijednost u odnosu na brompirazinski ligand (**Cd2**, **Cd5**, **Cd8**) koji ima relativno negativniju vrijednost u odnosu na klorpirazinski ligand (**Cd1**, **Cd4**, **Cd7**). Budući da vrijednosti ESP-a nisu značajno različite za različite halogenidne ione u okosnici polimera niti za različite halogenpirazinske ligande, svi su polimeri odabrani za eksperimente sinteze dvokomponentnih sustava.



Slika 29. Shematski prikaz koordinacijskog polimera kadmija(II) s halogenpirazinom, $[CdX_2(X'-pz)_2]_n$; $X'=Cl, Br, I$; $X=Cl, Br, I$; $L=X-pz$, s naznačenim potencijalnim donorskim i akceptorskim mjestima vodikove odnosno halogenske veze.

Tablica 8. Elektrostatski potencijal ($\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$) izračunat za odgovarajući koordinacijski polimer na halogenom atomu liganda (X ; $X=Cl, Br, I$), halogenidnom ionu u polimernoj okosnici (X' ; $X'=Cl, Br, I$), vodikovom atomu u *orto* položaju na molekuli liganda (*o*-H) i vodikovom atomu u *meta* položaju na molekuli liganda (*m*-H) u odnosu na dušikov atom vezan na metalni centar. Geometrije su optimizirane na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

$[CdX_2(X'-pz)_2]_n$	X	<i>m</i> -H	<i>o</i> -H	N	X'
$[CdCl_2(Cl-pz)_2]_n$ (Cd1)	70	168	119	-121	-102
$[CdCl_2(Br-pz)_2]_n$ (Cd2)	109	161	112	-124	-105
$[CdCl_2(I-pz)_2]_n$ (Cd3)	138	147	95	-131	-113
$[CdBr_2(Cl-pz)_2]_n$ (Cd4)	72	170	120	-118	-78
$[CdBr_2(Br-pz)_2]_n$ (Cd5)	112	162	114	-121	-84
$[CdBr_2(I-pz)_2]_n$ (Cd6)	141	149	98	-128	-95
$[CdI_2(Cl-pz)_2]_n$ (Cd7)	69	163	118	-122	-39
$[CdI_2(Br-pz)_2]_n$ (Cd8)	106	157	112	-125	-45
$[CdI_2(I-pz)_2]_n$ (Cd9)	136	144	97	-131	-57



Slika 30. Elektrostatski potencijal ($\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$) izračunat za kofornere iz *skupine I*: 1,4-dicijanobenzen, **A**; 1,4-dinitrobenzen, **B**; 1,4-bis(trifluorometil)benzen, **C**; 1,4-benzokinon, **D** i 1,4-difluorbenzen, **E**, iz *skupine II*: 1,3-dicijanobenzen, **F** i 1,3-dinitrobenzen, **G**, iz *skupine III*: 1,4-bis(jodetnil)benzen, **H**; 1,4-bis(dibrometnil)benzen, **I** i 1,4-bis(dikloretnil)benzen, **J** i iz *skupine IV*: 1,4-dijodbenzen, **K**; 1,4-dibrombenzen, **L** i 1,4-diklorbenzen, **M**, mapiran na izoplohu ukupne elektronske gustoće (0.002 a.u.). Geometrije su optimizirane na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.

Sintetski plan smanjen je na temelju vrijednosti ESP-a za koformere iz polaznog skupa, koje su se razlikovale između, ali i unutar samih skupina (*I–IV*). Spojevi s elektron-odvlačćim skupinama u *para* položaju (*skupina I*) pokazali su širok raspon negativnih vrijednosti ESP-a na položaju funkcijske skupine (od $-46 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ do $-55 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) i također znatan raspon pozitivnih vrijednosti ESP-a atoma vodika (od $128 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ do $168 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) te su za sintetske pokuse odabrani svi spojevi (**A**, **B**, **C**, **D** i **E**). Oba spoja s elektron-odvlačćim skupinama u *meta* položaju (*skupina II*; **F** i **G**) odabrana su da bi se mogao utvrditi i sterički utjecaj na nastajanje dvokomponentnih sustava budući da su spojevi **F** i **G** konstitucijski izomeri spojeva **A** i **B**. Za spojeve iz *skupine III* (**H**, **I**, **J**) i *skupine IV* (**K**, **L**, **M**) vrijednost ESP-a vodikovog atoma nije bila značajno različita za spojeve unutar skupine stoga su za sintetske pokuse odabrani samo spojevi **H** i **K**, s obzirom na supstituente (*bis*(jodetinil)- i dijod-) koji su najbolji potencijalni donori halogenske veze.

4.1.2. Karakterizacija mehanokemijski dobivenih produkata

Od svih provedenih mehanokemijskih sinteza (ukupno 81 sinteza), utvrđen je nastanak samo šest novih dvokomponentnih sustava: $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd4:A**; $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd5:A**; $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd7:A**; $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd8:A**; $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$ **Cd9:B**. Da bi se utvrdila uspješnost provedenih mehanokemijskih sinteza, uspoređeni su difraktogrami polaznih komponenti: odgovarajućeg jednodimenzijuskog koordinacijskog polimera (**Cd1–Cd9**) i organskog koformera (**A–H**, **K**) s difraktogramom dobivenog mehanokemijskog produkta. Novi difrakcijski maksimumi pri kutu 2θ manjem od 10° uočeni u difraktogramima mehanokemijskih produkata pripisani su nastajanju dvokomponentnog sustava (slika D17–slika D22). Da bi se potvrdila fazna čistoća priređenog dvokomponentnog produkta, za one produkte kojima je uspješno određena molekulska i kristalna struktura SCXRD metodom, uspoređeni su izmjereni difraktogram dobivenog dvokomponentnog produkta i difraktogram izračunat iz kristalne strukture pripadnog dvokomponentnog produkta (slika D18, slika D20–slika D22).

4.1.3. Dobivanje monokristala priređenih dvokomponentnih produkata

Tehnikom prekrystalizacije dobiveni su monokristali spojeva **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** dok su se mehanokemijski priređeni spojevi **Cd4:A** i **Cd7:A** raspali na polazni polimer (**Cd4**, **Cd7**) i koformer (**A**) što je utvrđeno difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalima (SCXRD) nastalima u odgovarajućim prekrystalizacijama. Raspad dvokomponentnih spojeva (**Cd4:A**, **Cd7:A**) na polazne komponente prilikom otapanja u različitim otapalima može se pripisati utjecaju otapala odnosno potencijalnim kompeticijskim donorskim i akceptorskim mjestima molekula otapala ili polarnosti otapala.¹¹⁹

Spojevi **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** dali su vrlo kvalitetne monokristale za difrakcijske pokuse određivanja strukture, međutim samo su spojevi **Cd9:A** i **Cd9:B** u pojedinim pokusima prekrystalizacije rezultirali monokristalima pogodnima za pokuse savijanja (tablica 9).

Tablica 9. Pokusi prekrystalizacije mehanokemijski dobivenih produkata: **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** provedeni pri sobnoj temperaturi.

	Cd4:A	Cd5:A	Cd7:A	Cd8:A	Cd9:A	Cd9:B
metanol	✘	✓	✘	✓	# ⊕	#
etanol	✘	✓	✘	✓	✓	✓
acetonitril	✘	✓	✘	#	✓	# ⊕
aceton	✘	#	✘	✓	# ⊕	⊕
propan-1-ol	✘	■	✘	■	■	■
isopropan-1-ol	✘	■	✘	■	■	■
etanol/voda (1:1)	✘	■	✘	■	■	■
aceton/voda (4:1)	✘	■	✘	■	■	■
aceton/benzen (1:1)	✘	■	✘	■	■	■
aceton/toluen (1:1)	✘	■	✘	■	■	■
aceton/cikloheksan (1:1)	✘	■	✘	■	■	■
acetonitril/aceton (1:1)	✘	■	✘	■	■	■

■ => nisu provedeni pokusi prekrystalizacije

✘ => nisu priređeni monokristali u provedenim prekrystalizacijama

✓ => priređeni monokristali

=> priređeni monokristali zadovoljavajuće kvalitete za SCXRD pokuse, ali ne i za ispitivanje savitljivosti

⊕ => priređeni monokristali zadovoljavajuće kvalitete za pokuse savijanja

Kristalizacijskim pokusima **Cd5:A** iz acetona i **Cd8:A** iz acetonitrila nastali su monokristali koji su izolirani te podvrgnuti SCXRD pokusima. Ovisno o habitusu kristala spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B**, nastali monokristali odvojeni su za difrakcijske pokuse ili pokuse savijanja pri čemu su za ispitivanje mehaničke fleksibilnosti uzeti igličasti kristali izrazite kvalitete (izuzetno dugački) i pravilno razvijenih ploha. Monokristali odgovarajuće kvalitete za SCXRD eksperimente nastali su prekrizacijom **Cd9:A** iz metanola i acetona te **Cd9:B** iz metanola i acetonitrila.

Igličasti kristali spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** nastali su samo u pojedinim kristalizacijskim pokusima: prekrizacijom praškastog produkta **Cd9:A** iz metanola i acetona te **Cd9:B** iz acetona i acetonitrila. Svi navedeni pokusi rezultirali su izrazito malim brojem kristala zadovoljavajuće kvalitete za provođenje pokusa savijanja, pri čemu su kristali bili iglice različitih veličina. Najviše igličastih kristala kvalitetne duljine izdvojeno je iz pokusa prekrizacije iz metanola (**Cd9:A**) i acetonitrila (**Cd9:B**). S obzirom na to da je kvalitetnih igličastih kristala nastalo izuzetno malo, a nerijetko su nastajali na samom dnu epruvete što je otežavalo njihovu izolaciju, odabirom različitih kristalizacijskih posuda (širokih epruveta te bočica s većim otvorom) za pokuse prekrizacije olakšana je izolacija kristala za pokuse savijanja.

4.1.4. Ishodi mehanokemijski provedenih sinteza

Kapljevinom potpomognutim mljevenjem devet koordinacijskih polimera s devet različitih organskih koformera uspješno je priređeno šest dvokomponentnih sustava što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom u monokristalnom i polikristalnom uzorku (**Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B**; slika D17–slika D22). Monokristali prikladni za strukturnu karakterizaciju uspješno su priređeni prekrizacijom spojeva **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B**, a svi naponi usmjereni u dobivanje monokristala spojeva **Cd4:A** i **Cd7:A** bili su neuspješni (tablica 9).

Nastajanje gore pobrojanih dvokomponentnih sustava može se objasniti analizom elektrostatskog potencijala devet koformera odabranih za pokuse sinteze. Vrijednost ESP-a aromatskog vodika znatno je veća kod koformera s cijano- i nitro- skupinom u *para* položaju odnosno *meta* položaju koji su ujedno i dva para konstitucijskih izomera (**A** i **F** te **B** i **G**: vrijednosti ESP-a $> 159 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$), dok preostali koformeri (**C**, **D**, **E**, **H** i **K**) imaju manju

vrijednost ESP-a na atomu vodika na prstenu ($< 148 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$). Ipak, unatoč vrlo sličnim vrijednostima ESP-a, dvokomponentne sustave dali su samo *para*-izomeri (**A**, **B**) za razliku od *meta*-izomera (**F**, **G**). Time je implicirano postojanje specifičnih steričkih zahtjeva za koformere da bi sinteza dvokomponentnih sustava s koordinacijskim polimerima bila uspješna. Koformer s jačom elektron-odvlačećom skupinom (**A**: $168 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) rezultirao je s pet dvokomponentnih sustava za razliku od koformera s relativno slabijom elektron-odvlačećom skupinom (**B**: $159 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) koji je rezultirao samo s jednim dvokomponentnim sustavom, što se može korelirati s važnosti vrijednosti elektrostatskog potencijala na vodikovom atomu za uspješno dobivanje dvokomponentnih sustava. ESP na aromatskom vodikovom atomu za preostalih pet koformera je manji (**C**, **D**, **E**, **H** i **K**: $< 160 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) pa navedeni koformeri nemaju mogućnost ostvarivanja vodikovih veza s koordinacijskim polimerima. Četiri koformera, izuzeta iz sintetskih pokušaja pripreme dvokomponentnih sustava s koordinacijskim polimerima (**I**, **J**, **L**, **M**), pokazali su manje vrijednosti ESP-a na atomima vodika, stoga se nije očekivalo da će se uspješno natjecati za akceptorska mjesta na koordinacijskim polimerima. Od navedena četiri koformera, najveću vrijednost ESP-a na atomu vodika ima koformer **M** ($125 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$), pri čemu je navedena vrijednost manja od koformera iz *skupine I* s najmanjom vrijednosti ESP-a aromatskog vodika (**D**: $141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$, **E**: $128 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$), a kapljevino potpomognutim mljevenjem (LAG) koordinacijskih polimera s 1,4-benzokinonom (**D**) i 1,4-difluorbenzenom (**E**) nije dobiven niti jedan dvokomponentni produkt. Također, preostali koformeri iz *skupine III* i *skupine IV* (**I**, **J**, **L**, **M**) bili su izuzeti iz daljnjeg ispitivanja, budući da elektron-odvlačeće skupine nisu bile potencijalna akceptorska mjesta vodikove ili halogenske veze, a koja su prema strukturnim rezultatima ove studije bila preduvjet za ostvarivanje međumolekulskih interakcija s koordinacijskim polimerima odnosno stvaranje dvokomponentnih sustava.

Vrijednosti ESP-a na donorskim i akceptorskim mjestima svih koordinacijskih polimera nisu različite kao što je to slučaj kod organskih koformera. Koordinacijski polimeri koji sadrže okosnicu CdCl_2 (**Cd1–Cd3**) nisu dali niti jedan dvokomponentni sustav, oni s CdBr_2 okosnicom (**Cd4–Cd6**) dali su dva dvokomponentna produkta, a polimeri s CdI_2 okosnicom (**Cd7–Cd9**) rezultirali su s četiri dvokomponentna sustava. Dakle, iako su vrijednosti ESP-a na atomima vodika i dušika pirazinskog liganda (i ostalim potencijalnim donorskim i akceptorskim mjestima na polaznim polimerima) relativno bliske, imaju dovoljno značajnu ulogu u dobivanju dvokomponentnog produkta odnosno utjecaj na sintetski ishod.

4.1.5. Strukturna i morfološka analiza nastalih dvokomponentnih produkata

Najkvalitetniji kristali pogodni za SCXRD eksperimente nastali su iz acetona (**Cd5:A**) acetonitrila (**Cd8:A**), metanola i acetona (**Cd9:A**), te metanola i acetonitrila (**Cd9:B**). Suprotno tome, prekrizacijom **Cd4:A** i **Cd7:A** iz metanola, etanola, acetona i acetonitrila nastaje smjesa polaznih komponenti (koordinacijski polimer **Cd4** odnosno **Cd7**, i 1,4-dicijanobenzen, **A**). Za kristale spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** uočeno je da duljim stajanjem na zraku ili u ulju, u trajanju od nekoliko tjedana, postupno gube koformer, što je utvrđeno difrakcijskim pokusima (SCXRD).

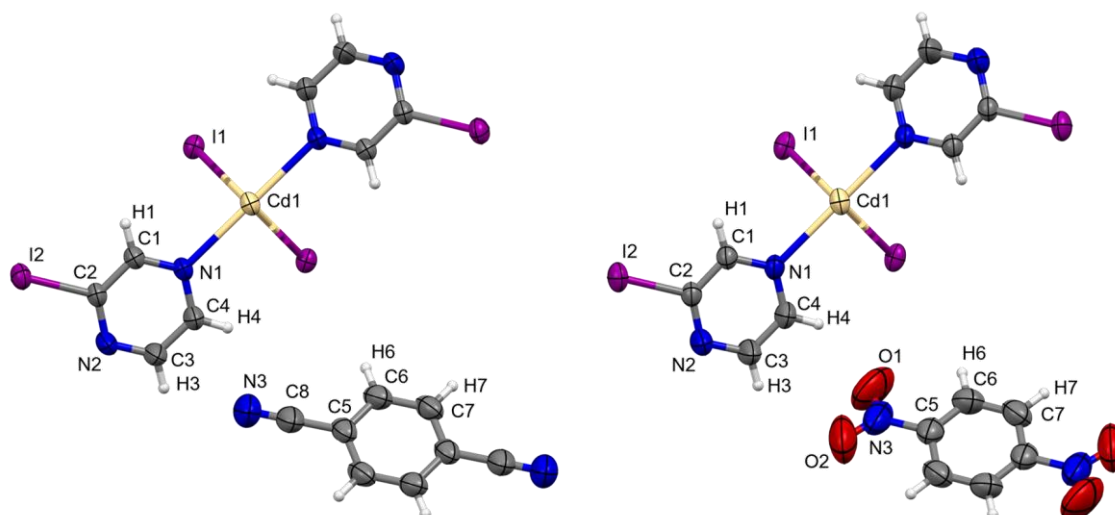
Spojevima **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:B** određena je struktura na 170 K, a spojevima **Cd9:A** i **Cd9:B** na 295 K.[†] Spoj **Cd5:A** kristalizira u triklnskom kristalnom sustavu ($P\bar{1}$) s jednom molekulom u jediničnoj ćeliji (tablica D1). Na oktaedarski koordiniran metalni centar kadmija(II) vezana su dva dušikova atoma iz halogenpirazinskog liganda te četiri halogenidna iona koja povezuju susjedne metalne centre kadmija(II) i čine polimernu okosnicu (slika D23). Halogenidni ioni iz polimerne okosnice i halogeni atomi na ligandu susjedne polimerne podjedinice ostvaruju halogensku interakciju $C2-Br2\cdots Br1(Cd1)$ čime je postignut dvodimenzijski sloj polimernih jedinica. Molekule koformera (1,4-dicijanobenzen) ugrađuju se između navedenih dvodimenzijskih mreža te ostvaruju vodikovu vezu $C3_{\text{ligand}}-H3\cdots N3_{\text{koformer}}$ između dušikovog atoma na cijano- supstituentu molekule koformera i ugljikovog atoma iz halogenpirazinskog liganda i $C6_{\text{koformer}}-H6\cdots N2_{\text{ligand}}$ između aromatskog vodikovog atoma koformera i nekoordiniranog dušika iz halogenpirazina (tablica 10, tablica 11, slika D25). Spojevi **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B** kristaliziraju u monoklnskom kristalnom sustavu ($P2/c$) s dvije molekule u jediničnoj ćeliji (tablica D1). U kristalnoj strukturi spoja **Cd8:A** kadmijev(II) metalni ion također je oktaedarski koordiniran s dva dušika iz (dva) halogenpirazinska liganda i četiri halogenidna iona koji grade polimernu okosnicu (slika D23). Jednodimenzijski lanci povezani su međusobno s dvije ekvivalentne halogenske veze $C2-Br1\cdots I1(Cd1)$, s atomom broma na halogenpirazinskom ligandu i jodidom iz polimernog lanca, a između tako ostvarenih dvodimenzijskih slojeva nalaze se molekule koformera koje putem akceptorskog atoma dušika iz cijano- skupine i donorskog atoma ugljika iz benzenskog prstena ostvaruju vodikove veze

[†] Kristalna struktura spojeva **Cd5:A**, **Cd8:A** i **Cd9:A** određena je i u sklopu diplomskog rada¹⁰⁶ pri sobnoj temperaturi. U okviru ove doktorske disertacije strukturna analiza provedena je na drugom rendgenskom instrumentu s drugim tipom detektora. Kristalna struktura spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** određena je pri temperaturi od 295 K da bi podaci bili usporedivi s pokusima savijanja monokristala spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** provedenima na sobnoj temperaturi. Kristalna struktura pri temperaturi od 170 K određena je za spojeve **Cd5:A** i **Cd8:A** te također za spoj **Cd9:B** s obzirom na drugi polimorf pri niskoj temperaturi.

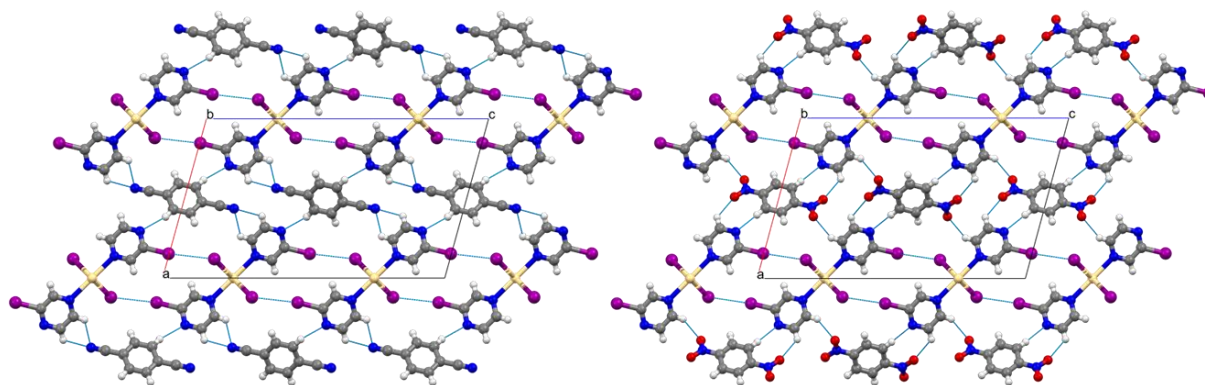
$C3_{\text{ligand}}-H3\cdots N3_{\text{koformer}}$ i $C6_{\text{koformer}}-H6\cdots N2_{\text{ligand}}$ s polimernim podjedinicama (tablica 10, tablica 11, slika D25).

U kristalnim strukturama spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B**, oktaedarska koordinacija kadmija(II) također je postignuta s dva dušikova atoma (iz jodpirazinskog liganda) i četiri jodidna iona koja povezuju promatrani kadmijev(II) ion sa susjednim kadmijevim(II) ionima u polimernom lancu (slika 31). Dvodimenzijski slojevi jednodimenzijskih lanaca ostvareni su ekvivalentnim halogenskim vezama $C2-I2\cdots I1$, a molekule koformera ugrađuju se između polimernih slojeva vodikovim vezama (slika 32, tablica 10, tablica 11). Između polimernih lanaca i molekule koformera ostvarene su vodikove veze $C7-H7\cdots N2$, $C3-H3\cdots N3$ i $C4-H4\cdots N3$ za 1,4-dicijanobenzen (**Cd9:A**), odnosno $C7-H7\cdots N2$, $C3-H3\cdots O2$ i $C4-H4\cdots O1$ za 1,4-dinitrobenzen (**Cd9:B**).

Dvokomponentni spoj **Cd9:B** s 1,4-dinitrobenzenom (**B**) pokazao je i temperaturno ovisan polimorfizam u kojem se forme razlikuju međumolekulskim interakcijama ostvarenim između koformera i polaznog polimera (slika 33). Niskotemperaturni oblik **Cd9:B-II** kristalizira u prostornoj grupi $C2/c$ s osam molekula u jediničnoj ćeliji (tablica D2). Povećanje jedinične ćelije (veći parametri jedinične ćelije a i b) rezultira asimetričnom jedinicom s trimerom polimerne okosnice i tri molekule koformera (slika D24). Stoga su polimerni lanci međusobno povezani dodatnim halogenskim vezama (tablica D6), a molekule koformera usidrene između slojeva polimernih lanaca dodatnim vodikovim vezama (tablica D5, slika D26).



Slika 31. ORTEP prikaz spojeva $[CdI_2(I-pz)_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** (lijevo) i $[CdI_2(I-pz)_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** (desno), s numeriranim asimetričnim jedinicama. Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika 32. Prikaz kristalnog pakiranja spojeva $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** (lijevo) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** (desno), s naznačenim osima jedinične ćelije i vodikovim i halogenskim vezama.

Tablica 10. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd5:A**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd8:A**), $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd9:A**) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dinitrobenzen}$ (**Cd9:B**).

spoj	D–H \cdots A	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	R_{HA}^*
Cd5:A	C3–H3 \cdots N3	3,279(4)	2,63	126	0,96
	C6–H6 \cdots N2 ⁱ	3,348(3)	2,76	121	1,00
Cd8:A	C3–H3 \cdots N3	3,457(5)	2,77	130	1,01
	C6–H6 \cdots N2	3,655(4)	2,78	154	1,01
Cd9:A	C7–H7 \cdots N2 ⁱⁱ	3,503(4)	2,59	167	0,94
	C3–H3 \cdots N3 ⁱⁱⁱ	3,452(5)	2,88	121	1,05
	C4–H4 \cdots N3 ⁱⁱⁱ	3,455(5)	2,90	119	1,05
Cd9:B	C7–H7 \cdots N2 ⁱⁱ	3,526(6)	2,63	162	0,97
	C3–H3 \cdots O2 ^{iv}	3,380(9)	2,76	125	1,01
	C4–H4 \cdots O1	3,138(7)	2,50	126	0,92

Simetrijski operatori: (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, y+1, -z+3/2$;

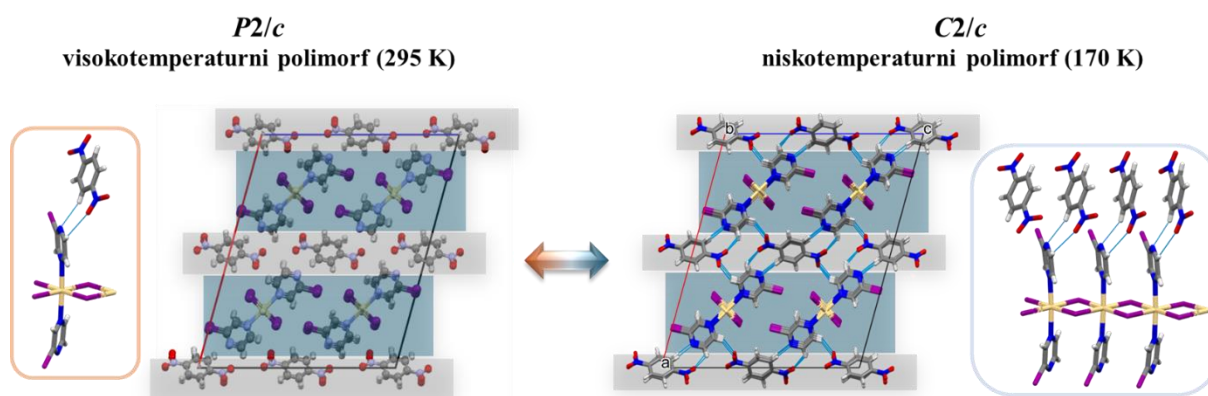
*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{HA}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{H} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma i akceptorskog atoma (H 1,20 Å, N 1,55 Å, O 1,52 Å).

Tablica 11. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd5:A**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd8:A**), $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dicijanobenzen}$ (**Cd9:A**) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot 1,4\text{-dinitrobenzen}$ (**Cd9:B**).

spoj	C–X \cdots A	$d(\text{X}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{C–X}\cdots\text{A}) / ^\circ$	R_{XA}^*
Cd5:A	C2–Br2 \cdots Br1 ⁱ	3,578(1)	168,65(8)	0,97
Cd8:A	C2–Br1 \cdots I1 ⁱⁱ	3,618(1)	168,33(9)	0,94
Cd9:A	C2–I2 \cdots I1 ⁱⁱⁱ	3,717(1)	173,09(6)	0,94
Cd9:B	C2–I2 \cdots I1 ⁱⁱⁱ	3,697(1)	175,19(10)	0,93

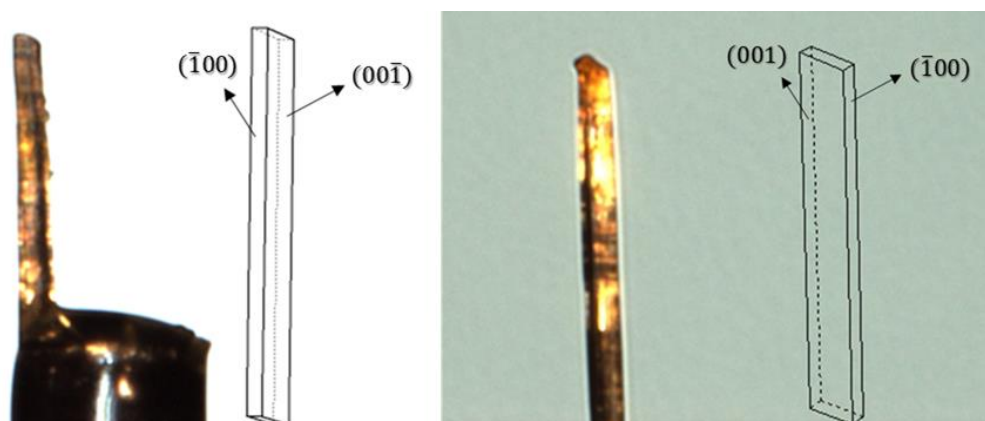
Simetrijski operatori: (i) $2-x, -y, 1-z$; (ii) $x, 1-y, z-1/2$; (iii) $-x, -y, -z+1$;

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{XA}} = d(\text{H}\cdots\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{H} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma i akceptorskog atoma (Cl 1,75 Å, Br 1,85 Å, I 1,98 Å).

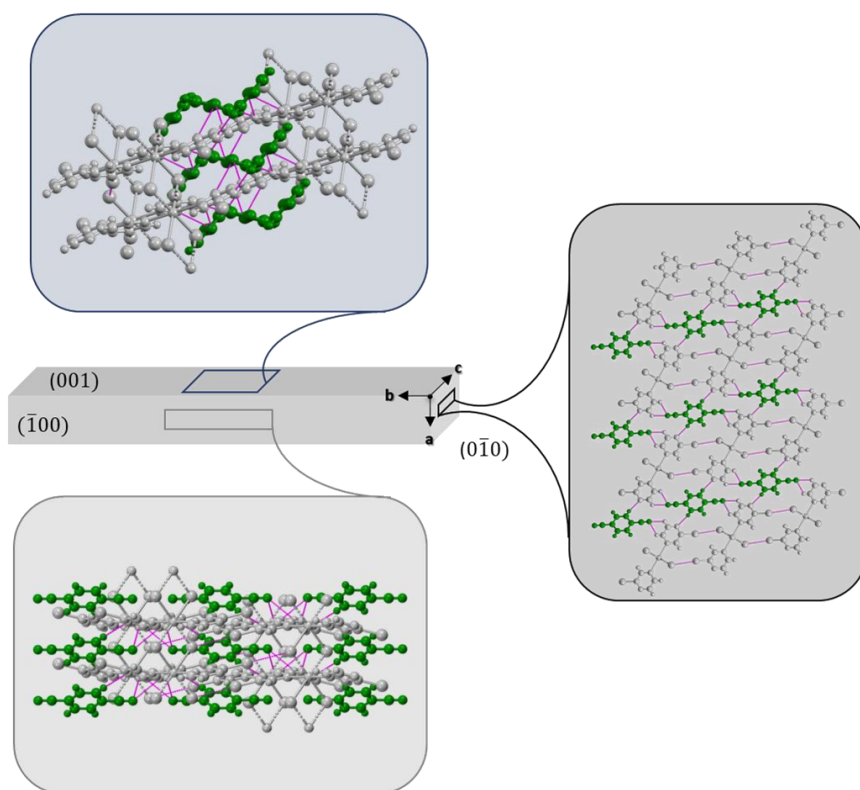


Slika 33. Prikaz kristalnog pakiranja visokotemperaturnog i niskotemperaturnog polimorfa spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** s naznačenim osima jedinične ćelije i vodikovim i halogenskim vezama. Rezultati objavljeni u znanstvenom radu.¹⁰⁵

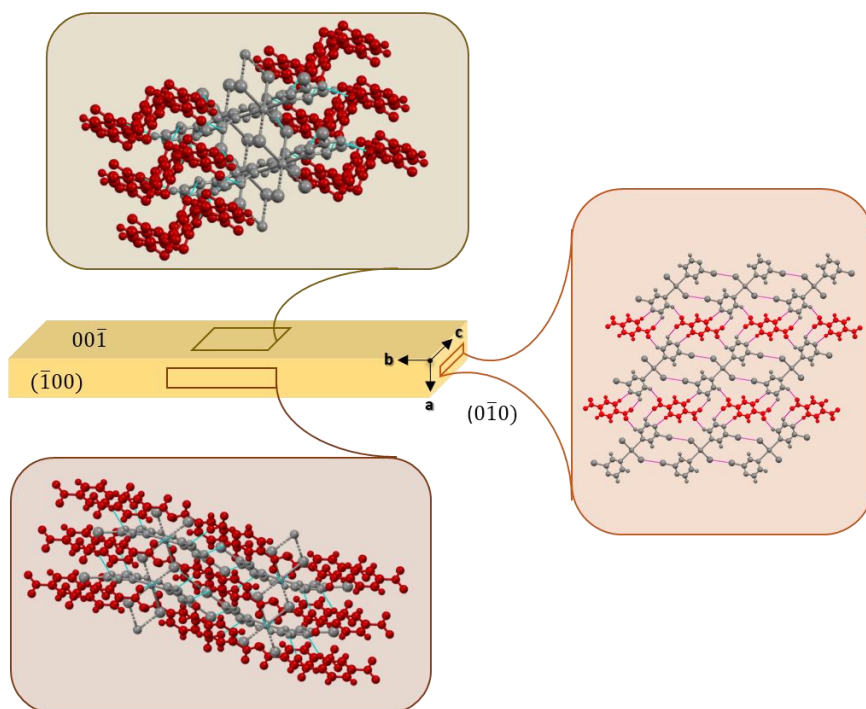
Nastali igličasti kristali spoja **Cd9:A** bezbojni su dok su kristali spoja **Cd9:B** svijetložuti. Detaljnijim izučavanjem dominantno izraženih parova kristalnih ploha uočeno je da je igličasti kristalni habitus zapravo izduljeni kvadar s dva para dominantnih kristalnih ploha koje nisu iste veličine već je kod kristala oba spoja prisutan par kristalnih ploha većih dimenzija, $(001)/(00\bar{1})$, i par kristalnih ploha manjih dimenzija, $(100)/(\bar{1}00)$; slika 34–slika 36, pri čemu kristali spoja **Cd9:B** imaju značajno veću razliku između veličine kristalnih ploha dok je kod kristala spoja **Cd9:A** ta razlika manje zamjetna.



Slika 34. Prikaz morfolologije kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** (lijevo) i kristala spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** (desno), s istaknuta dva para dominantnih kristalnih ploha i njima pripadajućim Millerovim indeksima, $(001)/(00\bar{1})$ i $(100)/(\bar{1}00)$.



Slika 35. Prikaz kristalnog pakiranja spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** duž tri neovisna kristalografska smjera: $[001]$ (gore), $[0\bar{1}0]$ (desno) i $[\bar{1}00]$ (dolje).

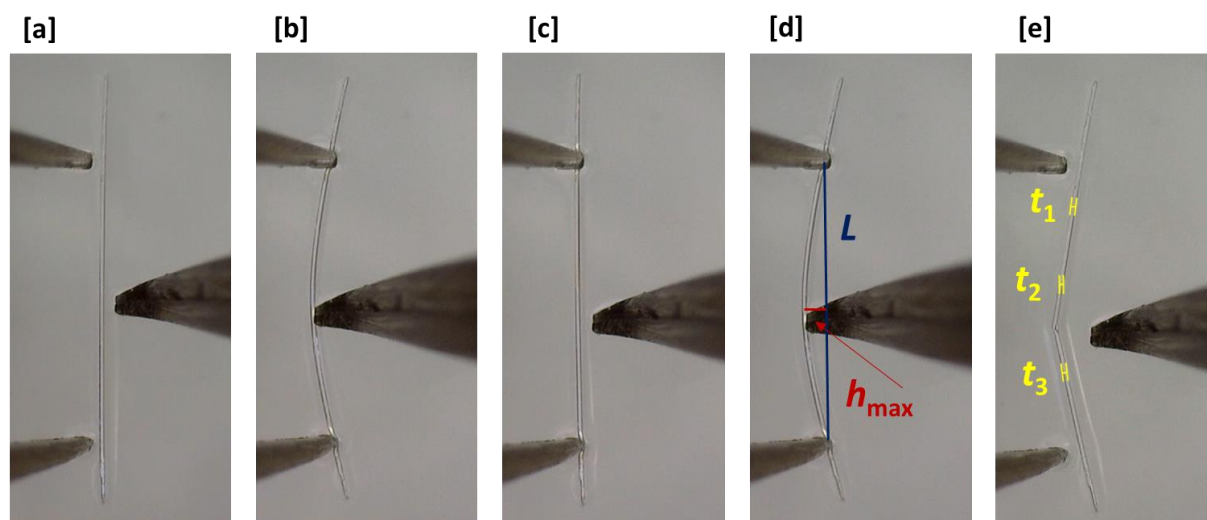


Slika 36. Prikaz kristalnog pakiranja spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** duž tri neovisna kristalografska smjera: $[00\bar{1}]$ (gore), $[0\bar{1}0]$ (desno) i $[\bar{1}00]$ (dolje).

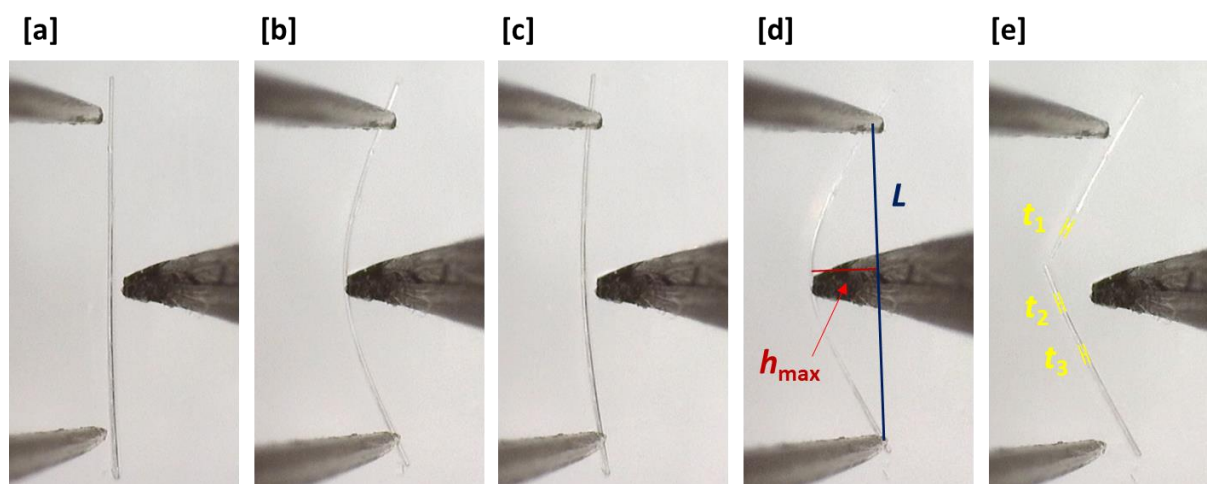
4.1.6. Mehanički potaknuta elastičnost kristala spojeva $[CdI_2(I-pz)_2]_n \cdot 1,4$ -dicijanobenzen (Cd9:A) i $[CdI_2(I-pz)_2]_n \cdot 1,4$ -dinitrobenzen (Cd9:B)

Kvalitetni igličasti kristali spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** nastali su u vrlo malom broju pri čemu su iz pojedinog kristalizacijskih pokusa (vidi poglavlje 4.1.3) izolirana do okvirno dva kristala što je dodatno otežalo istraživanja. Izdvojeni kristali priređeni su za pokuse savijanja tako da su se položili u kapljicu odgovarajućeg ulja na predmetnom stakalcu. Igličast kristal spoja **Cd9:A** izoliran iz kristalizacijskih epruveta položen je u kapljicu paratonskog ulja na predmetnom stakalcu. Paratonsko ulje odabrano je zbog obojenosti (žute boje) odnosno da bi se jasnije uočio kristal spoja **Cd9:A** koji je bezbojan, te zbog relativno visoke viskoznosti ($641 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ na $100 \text{ }^\circ\text{C}$)¹²¹ koja je omogućavala lakše manevriranje kristala u kapljici ulja. Za razliku od kristala **Cd9:A**, izdvajanje kristala spoja **Cd9:B** bilo je zahtjevnije jer je nastalo još manje kvalitetnih igličastih kristala, ali je manevriranje samog kristala pod mikroskopom te tijekom savijanja bilo jednostavnije zbog obojanosti kristala. U pripremi kristala **Cd9:B** za savijanje korišteno je imerzijsko ulje za mikroskopiju, zbog svoje prozirnosti i manje viskoznosti. Savijanje modificiranim pokusom savijanja u tri točke (slika 37) provedeno je s obzirom na oba para dominantnih kristalnih ploha **Cd9:A** i **Cd9:B**, odnosno primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(100)/(\bar{1}00)$ i primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija $(001)/(00\bar{1})$.

Prilikom pripreme monokristala **Cd9:A** za ispitivanje mehaničke fleksibilnosti, dominantne kristalne plohe uočene su tijekom manevriranja kristala pod optičkim mikroskopom te je kristal položen na plohu manjih dimenzija ili plohu većih dimenzija i potom podvrgnut vanjskoj mehaničkoj sili. Za **Cd9:B** bilo je još jednostavnije uočiti par kristalnih ploha manjih, odnosno većih dimenzija jer je razlika u dimenzijama bila značajna i kristali su uobičajeno bili iglice u obliku izduljenih tankih pločica. Međutim, to je značajno otežalo postavljanje kristala na predmetno stakalce za primjenu sile na plohu većih dimenzija s obzirom na to da nerijetko kristal nije bio stabilan kada bi se položio u kapljicu ulja već bi se zarotirao tako da ploha većih dimenzija dođe u kontakt sa staklenom površinom. U takvim situacijama, tome se doskočilo u pokusima savijanja, tako da se kristal položen na stakalce većom plohom tijekom primjene sile okrenuo na manju plohu i da se nakon tog zakreta sila u narednim sukcesivnim koracima primjenjivala na kristalni par ploha većih dimenzija.



Slika 37. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cd9:A** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (100)/(100). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 2,210$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,180$) mm, izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,046$ mm, $t_2 = 0,046$ mm, $t_3 = 0,046$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_2 = 0,67$ %). Sve slike snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



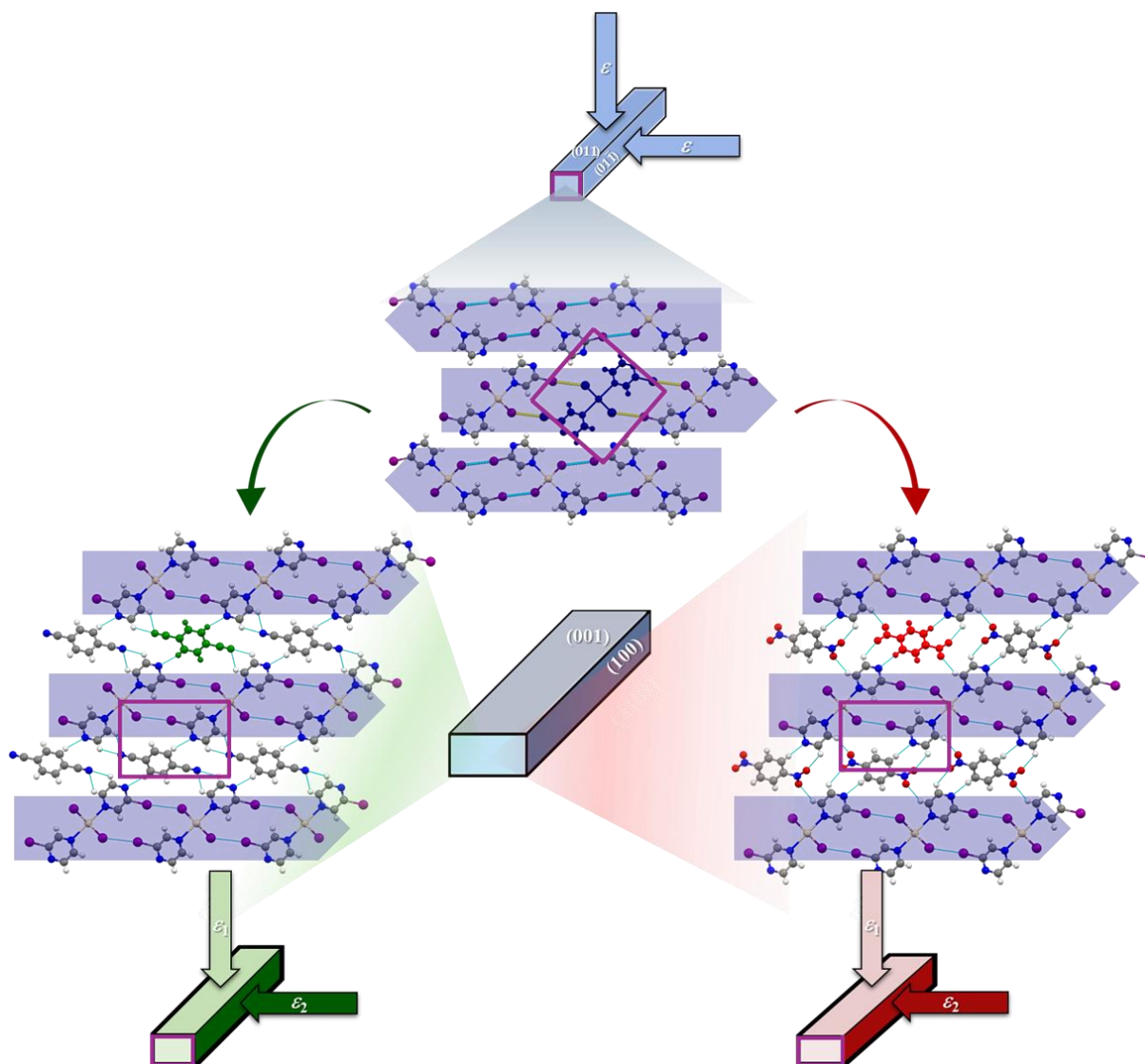
Slika 38. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cd9:A** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 2,326$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,489$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,028$ mm, $t_2 = 0,031$ mm, $t_3 = 0,029$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_1 = 1,1 \pm 0,2$ %). Sve slike snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

U pokusima savijanja **Cd9:A** kontroliranom primjenom mehaničke sile, kristali su u svim ciklusima savijanja elastični, dokle god se ne premaši maksimalna zakrivljenost kristala nakon čega kristal puca. Opisana mehanička prilagodljivost kristala **Cd9:A** uočena je uslijed sile primijenjene na par dominantnih ploha manjih dimenzija, (100)/($\bar{1}00$); slika 37 i dominantnih ploha većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$); slika 38. budući da se niti u jednom pokusu te niti u jednom ciklusu savijanja i izravnavanja kristala nije uočila niti najmanja naznaka plastičnosti kristalnog uzorka. Isti način mehanički inducirane fleksibilnosti kristala spoja **Cd9:B** uočen je kao i u slučaju **Cd9:A**. Jednoznačno je utvrđena mehanički potaknuta elastičnost i potom se sila kontrolirano primjenjivala na pojedini par kristalnih ploha. Svaki kristal bio je elastičan primjenom silom i na veći i na manji par kristalnih ploha (slika D47, slika D48). Čak i kada se kristal u nekoliko ciklusa savijao, svaki puta u sve veći luk, uvijek je u potpunosti povratio početni položaj nakon uklanjanja sile čime je otklonjen plastični način fleksibilnog odziva.

U trenutku pucanja kristala **Cd9:A** odnosno **Cd9:B**, polovice kristala izravnavaju se gotovo trenutno. Geometrija kristala u trenutku neposredno pred njegovo pucanje uzeta je za mjerenje i izračun veličina potrebnih za određivanje maksimalne relativne deformacije savijanja (engl. *bending strain*, ε_1 i ε_2) Euler-Bernoulli principom (uzimajući u obzir savijanje bez posmične komponente), pri čemu se anulira utjecaj dimenzija kristala (duljine i debljine) na elastičnu deformaciju ispitivanog kristala. Prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije koju uzorak **Cd9:A** može podnijeti prilikom primjene sile na par ploha većih dimenzija iznosi $\bar{\varepsilon}_1 = (1,1 \pm 0,2) \%$ (tablica D13), dok ista za primjenu sile na par kristalnih ploha manjih dimenzija iznosi $\bar{\varepsilon}_2 = (0,67 \pm 0,03) \%$ (tablica D14). Prosječne vrijednosti određene za uzorak **Cd9:B** iznose $\bar{\varepsilon}_1 = (0,72 \pm 0,06) \%$ (tablica D15), odnosno $\bar{\varepsilon}_2 = (0,57 \pm 0,04) \%$ (tablica D16).

S obzirom na literaturno poznatu²⁸ prosječnu vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja (ε , engl. *bending strain*,) polaznog koordinacijskog polimera **Cd9**; $\bar{\varepsilon}_{CP} = 0,4 \%$, vidljivo je da uvođenjem koformera nastaju savitljiviji kristali tj. podnose veću deformaciju uslijed naprezanja izazvanog savijanjem. Relativne deformacije savijanja **Cd9:A** i **Cd9:B** razlikuju se ovisno o smjeru primijenjene sile pri čemu je kod oba spoja veći postotak deformacije primjenom sile na veću plohu (ε_1), a manji primjenom sile na manju plohu (ε_2). Kristali polaznog koordinacijskog polimera **Cd9** nemaju dva para kristalnih ploha različitih dimenzija te je primjena sile na bilo koju kristalnu plohu zapravo primjena sile duž istih strukturnih značajki stoga je za **Cd9** određena jedna vrijednost relativne deformacije savijanja (ε). Kristali dvokomponentnih spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** nemaju iste strukturne značajke duž dva

različita kristalografska smjera u kristalnom pakiranju (okomito na plohe), ali imaju jednake strukturne karakteristike duž kristalografski ekvivalentnih smjerova.



Slika 39. Shematski prikaz morfolologije kristala i kristalnog pakiranja duž smjera najveće dimenzije kristala za polazni koordinacijski polimer $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cd9** (*gore*) te nastale dvokomponentne spojeve $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** (*dolje lijevo*) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B** (*dolje desno*), s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija; $(001/00\bar{1})$, ε_1 te na kristalnu plohu manjih dimenzija; $(100/\bar{1}00)$, ε_2 . Prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja za **Cd9:A** iznose $\bar{\varepsilon}_1 = (1,1 \pm 0,2) \%$ i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,67 \pm 0,03) \%$, dok za **Cd9:B** iznose $\bar{\varepsilon}_1 = (0,72 \pm 0,06) \%$ i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,57 \pm 0,04) \%$.

U kristalnom pakiranju spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** ostvarene su dodatne vodikove veze čime je područje slabih međumolekulskih interakcija prisutno u polaznom polimeru **Cd9** ojačano (slika 39). Ostvarena vodikova veza $\text{C7}_{\text{koformer}}\text{-H7}\cdots\text{N2}_{\text{ligand}}$ između molekule koformera i polimernih

podjedinica iz susjednih dvodimenzijskih slojeva znatno je kraća od vodikove veze $C4_{\text{ligand}}-H4 \cdots N2_{\text{ligand}}$ između polimernih podjedinica u polaznom **Cd9**,²⁸ što ukazuje na njihovu relativnu jakost koja se može korelirati i s uočenim stupnjem mehanički potaknute elastične savitljivosti; kraća veza u kristalnom pakiranju **Cd9:A** korelirana je s većom savitljivosti kristala, a za dulju vezu u strukturi **Cd9:B**, elastičnost kristala je manja ($R_{\text{HA}}(\text{Cd9:A}) < R_{\text{HA}}(\text{Cd9:B}) \rightarrow \varepsilon_1, \varepsilon_2(\text{Cd9:A}) > \varepsilon_1, \varepsilon_2(\text{Cd9:B})$; tablica 12). Razlika relativne deformacije savijanja s obzirom na smjer primijenjene sile vjerojatno je posljedica anizotropije strukturnih značajki, odnosno pružanja molekula u odnosu na pojedinu plohu savijanja, kristalnu plohu ((100)/($\bar{1}00$) ili (001)/($00\bar{1}$); slika 35, slika 36. Molekule koformera ugrađene su duž kristalografskog smjera [001], polimerne podjedinice pružaju se duž kristalografskog smjera [$\bar{1}01$] te se povezuju međusobno u polimernu okosnicu duž kristalografskog smjera [010]. Većoj elastičnosti kristala u obje dimenzije okomito na istežanje samih kristala (za **Cd9:A**; $\varepsilon_1, \varepsilon_2 > \varepsilon$ i za **Cd9:B**; $\varepsilon_1, \varepsilon_2 > \varepsilon$) vjerojatno pridonosi koordinacijski polimer kao najrigidniji dio koji je skloniji apsorbirati i kompenzirati male promjene u strukturi.

Tablica 12. Relativna jakost vodikovih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva **Cd9**, **Cd9:A** i **Cd9:B** te pripadne prosječne vrijednosti određenih maksimalnih relativnih deformacija savijanja. Prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja, $\bar{\varepsilon}$ (engl. *bending strain*) određena za spoj **Cd9** na elastično savitljivim kristalima s dva para kristalnih ploha istih dimenzija te iste relativne orijentacije u odnosu na kristalno pakiranje. Prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za elastično savitljive kristale spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** određena je uslijed primjene sile na kristalne plohe većih dimenzija, $\bar{\varepsilon}_1$ i na kristalne plohe manjih dimenzija, $\bar{\varepsilon}_2$.

<i>Spoj</i>	D–H⋯A	R_{HA}^*	<i>Kristalna ploha na koju je primijenjena mehanička sila</i>	$\bar{\varepsilon} / \%$
Cd9	C4–H4⋯N2	1,10	(011/01 $\bar{1}$)	0,4
Cd9:A	C7–H7⋯N2	0,94	(001/00 $\bar{1}$)	1,1 ± 0,2
			(100/ $\bar{1}00$)	0,67 ± 0,03
Cd9:B	C7–H7⋯N2	0,97	(001/00 $\bar{1}$)	0,72 ± 0,06
			(100/ $\bar{1}00$)	0,57 ± 0,04

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{HA}} = d(\text{H} \cdots \text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{H} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma i akceptorskog atoma (H 1,20 Å, N 1,55 Å, O 1,52 Å).

4.2. Istraživanje mehanički potaknute savitljivosti kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima

S ciljem ispitivanja vrste i stupnja fleksibilnog odziva uslijed izlaganja kristala mehaničkoj sili, monokristali spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1**; $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu2**; $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu3**; $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu4**; $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu5** i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu6** odgovarajuće kvalitete priređeni su metodom spore difuzije reaktanata u tekućoj fazi: vodene otopine bakrovog(II) halogenida (CuX_2 ; X = Cl za **Cu1–Cu3**, X = Br za **Cu4–Cu6**) sa stehiometrijskim količinama etanolne otopine halogenpirazinskog liganda (X-pz; X = Cl za **Cu1, Cu4**, X = Br za **Cu2, Cu5**, X = I za **Cu3, Cu6**).

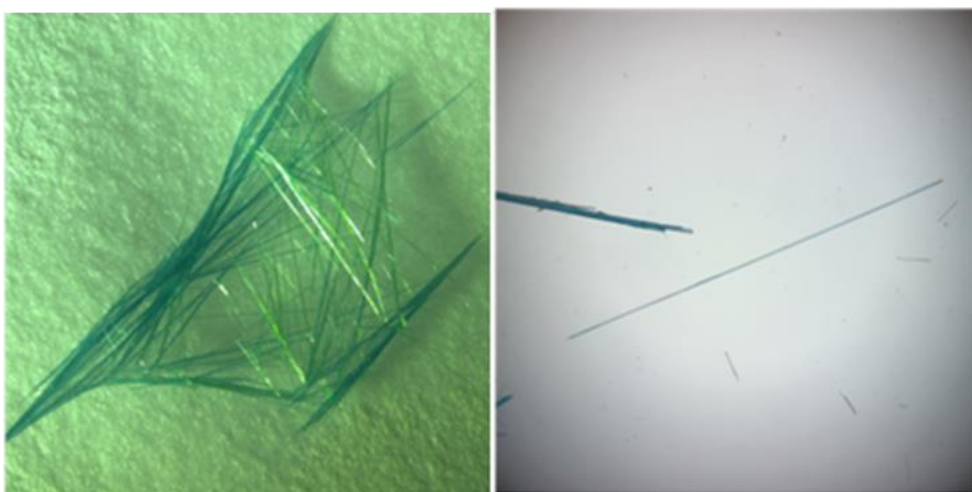
4.2.1. Dobivanje monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima

Tekućinskom difuzijom kristali nastaju unutar 2–3 dana za spoj **Cu1**, kroz 2–3 tjedna za spojeve **Cu2, Cu3, Cu5** i **Cu6** te kroz 5–6 tjedana za spoj **Cu4**.

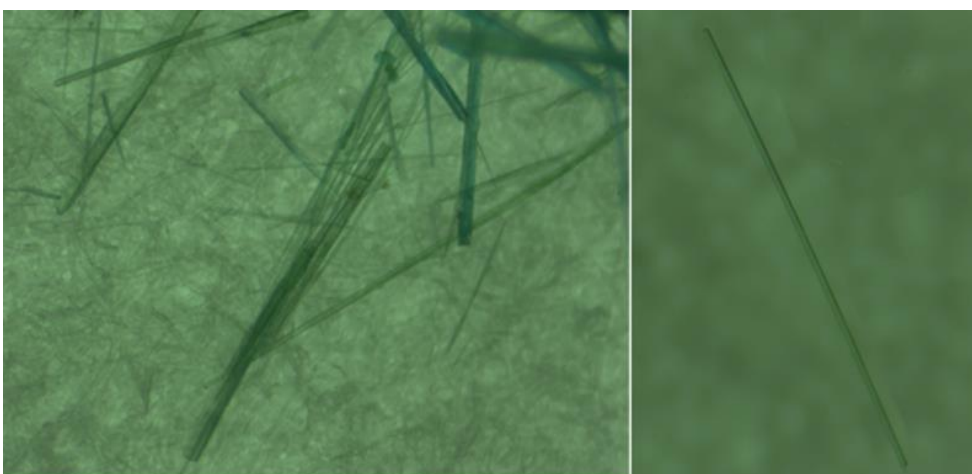
Tehnikom nadslojavanja u optimalnim uvjetima priređena je značajna količina kristala svih spojeva (**Cu1–Cu6**, slika 40–slika 45) pri čemu se pokazalo da najveći utjecaj na uspješnu provedbu kristalizacija imaju koncentracije vodenih otopina soli ($c(\text{CuCl}_2)$ i $c(\text{CuBr}_2)$) i dodatan sloj etanola dodan na etanolnu otopinu liganda (što utječe na evaporaciju volumena etanolne otopine liganda u kristalizacijskoj epruveti). Odabir koncentracija polaznih vodenih otopina bakrovih(II) halogenidnih soli pokazao se kao ključan faktor u dobivanju najkvalitetnijih igličastih kristala spojeva **Cu5** i **Cu6**, a dodatno nadslojavanje etanolom (1 mL) u priređivanju najkvalitetnijih izduženih kristala spoja **Cu1** i **Cu4**. Niti jedan od provedenih kristalizacijskih parametara nije imao značajnu ulogu u nastajanju (igličastih) kristala spojeva **Cu2** i **Cu3**.

Najkvalitetniji igličasti kristali spojeva **Cu1** i **Cu4** priređeni su iz kristalizacijskih pokusa 1 tj. 2 (tablica 6, za spoj **Cu1**; $c(\text{CuCl}_2, \text{aq}) = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) = 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$, za spoj **Cu4**; $c(\text{CuBr}_2, \text{aq}) = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{Cl-pz}, \text{EtOH}) = 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$). Također, kod kristalizacije spoja **Cu1**, pokazalo se da dodavanje 1 mL čistog otapala (etanola) kao dodatnog sloja u svakom kristalizacijskom pokusu 1–5; $c(\text{CuCl}_2, \text{aq}) = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,87 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$, odnosno za sve koncentracije vodene otopine bakrovog(II) klorida (tablica 6) ima utjecaj na dobivanje izuzetno dugih i tankih igličastih kristala. Za spojeve **Cu1** i **Cu4**

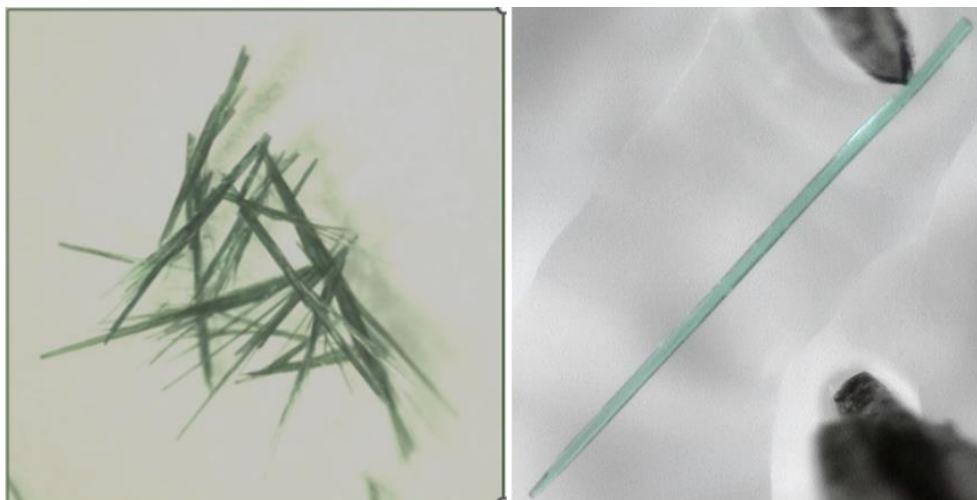
ugađanjem kristalizacijskih parametara najizraženije je moduliran habitus kristala i to tako da preferirano nastaju izrazito tanki i izduženi kristali. U kristalizaciji spoja **Cu5**, smanjenjem koncentracije bromidne soli bakra(II) s $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ na $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ nastaje manje kristala, ali su nastali kristali puno dulji i tanji odnosno kvalitetniji za pokuse ispitivanja mehaničke fleksibilnosti. U kristalizacijskom pokusu spoja **Cu5** s $c(\text{CuBr}_2, \text{aq}) = 0,67 \text{ mol dm}^{-3}$ nastaju dulji i tanji kristali, ali u značajno manjoj količini te kroz vremenski period 6–8 tjedana. S druge strane, smanjenjem koncentracije bromidne soli bakra(II) u kristalizacijama spoja **Cu6** s $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ na $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,67 \text{ mol dm}^{-3}$, opadaju i količina i kvaliteta nastalih kristala.



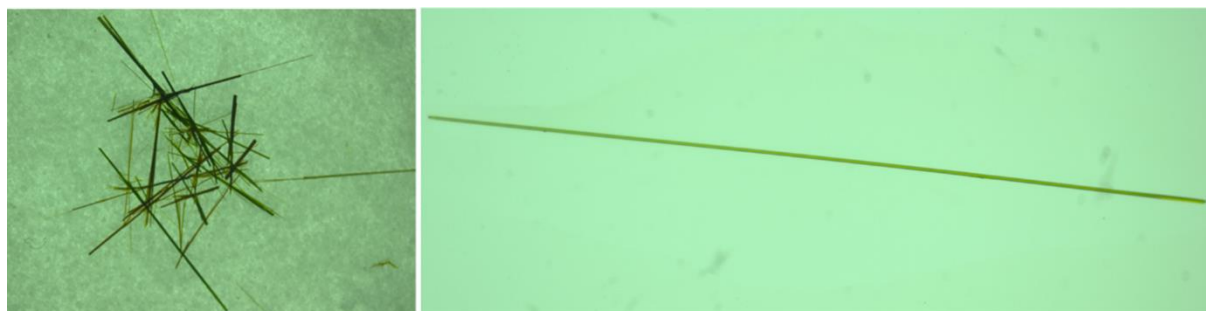
Slika 40. Kristali spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).



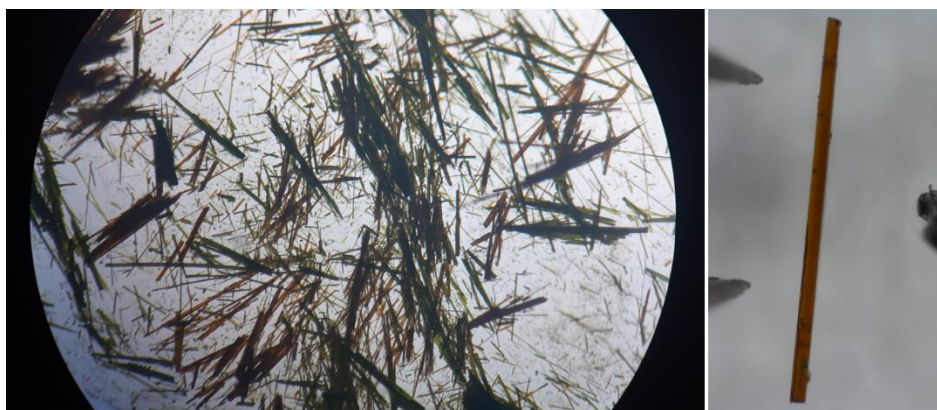
Slika 41. Kristali spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).



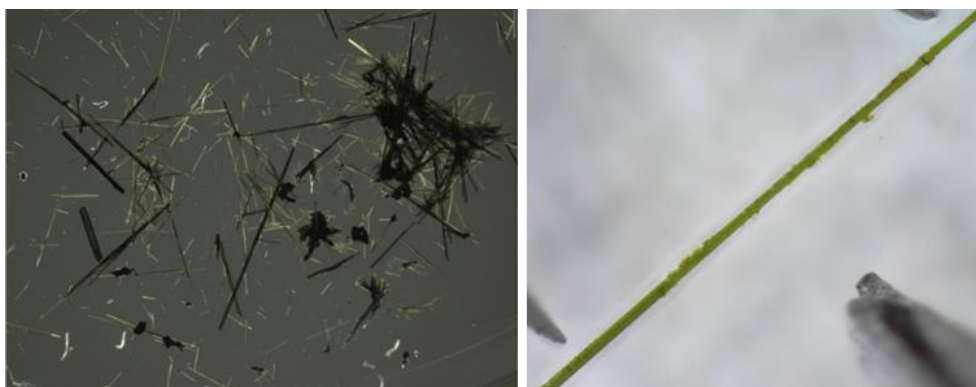
Slika 42. Kristali spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).



Slika 43. Kristali spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).



Slika 44. Kristali spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).

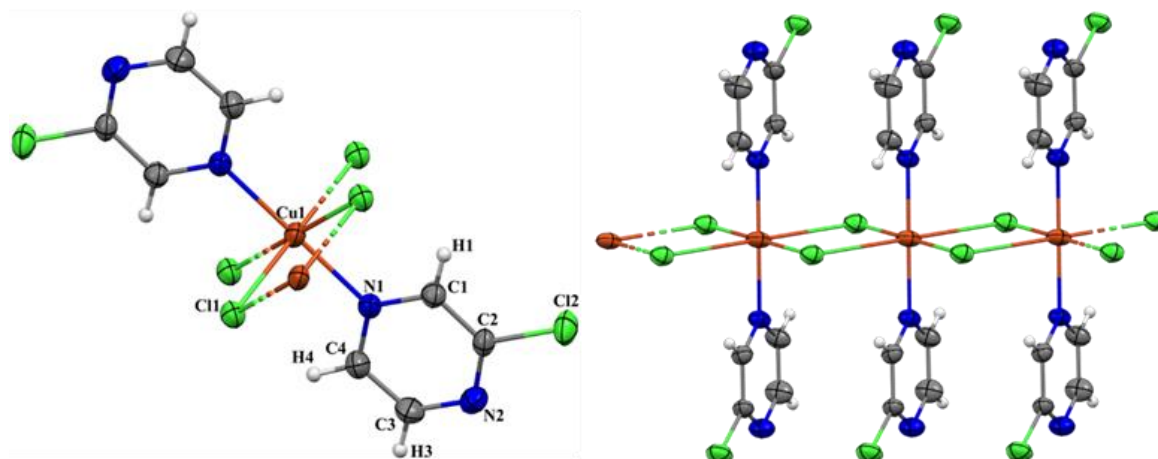


Slika 45. Kristali spoja $s[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**), izdvojeni iz kristalizacijske otopine (*lijevo*) te monokristal izoliran i priređen za pokuse savijanja polaganjem u kapljicu imerzijskog ulja za mikroskopiju na predmetnom stakalcu (*desno*).

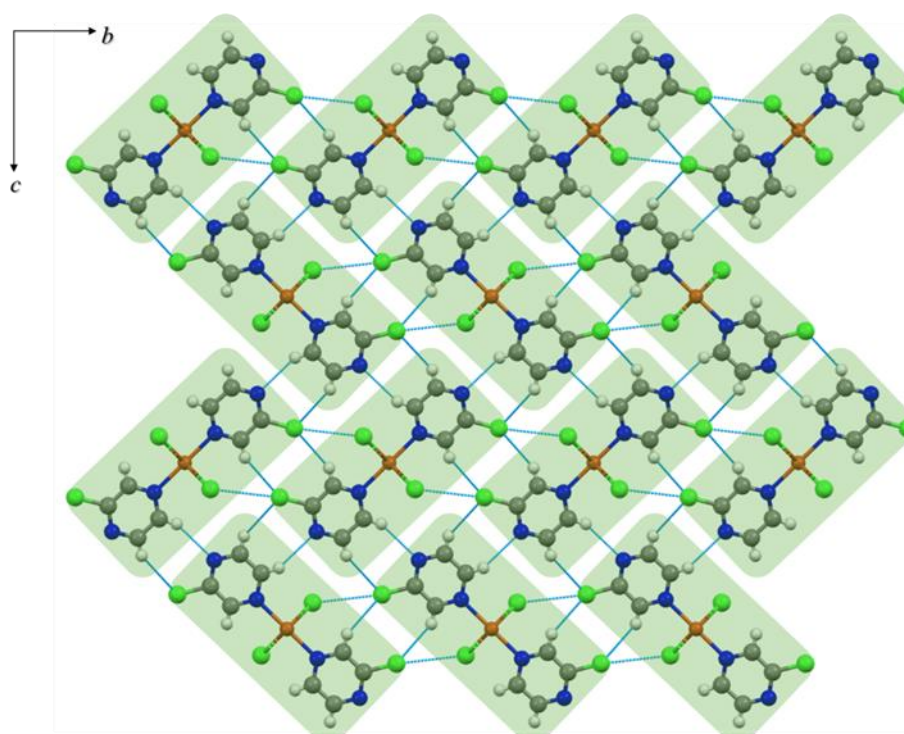
4.2.2. *Kristalna struktura priređenih koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima*

Spojevi **Cu1–Cu6** kristaliziraju u prostornim grupama monoklinskog kristalnog sustava, $P2_1/n$ (**Cu1**, **Cu2**, **Cu4**, **Cu5**) i $P2_1/c$ (**Cu3**, **Cu6**), s dvije molekule u jediničnoj ćeliji (tablica D8, tablica D9). Dva halogenpirazinska liganda vezana su na bakrov(II) metalni centar koji je sa susjednim bakrovim(II) ionima premošten s dva halogenidna iona (slika 46), čime je ostvarena jednodimenzijaska polimerna okosnica s oktaedarski koordiniranim metalnim centrima međusobno udaljenima 3,764(2) Å u spoju **Cu1** pa sve do 4,172(1) Å u spoju **Cu6** (slika 46, slika D27–slika D32). Jednodimenzijaski polimerni lanci međusobno su povezani halogenskim vezama pri čemu je halogenidni ion iz polimerne okosnice akceptor, a halogeni atom na pirazinskom ligandu donor halogenske veze: C–Cl2...Cl1(Cu1), **Cu1**; C–Br1...Cl1(Cu1), **Cu2**; C–I1...Cl1(Cu1), **Cu3**; C–Cl1...Br1(Cu1), **Cu4**; C–Br2...Br1(Cu1), **Cu5** i C–I1...Br1(Cu1), **Cu6** (tablica 14). Tako ostvareni dvodimenzijaski slojevi polimernih lanaca pružaju se naizmjenično u dva suprotna smjera odnosno antiparalelno (slika 47, slika D33–slika D38). Između prethodno opisanih dvodimenzijaskih slojeva, odnosno polimernih jedinica iz dva susjedna sloja, ostvarene su vodikove veze C4–H4...N2 u kojima je donor ugljikov atom halogenpirazinskog prstena iz jedne jedinice, a akceptor dušikov atom halogenpirazinskog prstena iz druge jedinice (tablica 13, slika 47, slika D33–slika D38). U kristalnom pakiranju svih spojeva (**Cu1–Cu6**) halogenske veze pružaju se paralelno sa srednjom kristalografskom osi (*b* kod spojeva **Cu1–Cu4**, *c* kod spojeva **Cu5** i **Cu6**), dok se najznačajnije vodikove veze

C4–H4···N2 pružaju u dva međusobno okomita smjera, a svaki smjer paralelan je sa smjerom metalnog centra koordiniranog s atomom dušika iz dva liganda (slika 47, slika D33–slika D38).



Slika 46. ORTEP prikaz polimerne jedinice s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*) jednodimenzijskog koordinacijskog polimera s bakrovim(II) kloridom u polimernoj okosnici i klor-pirazinom kao ligandom, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1**. Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika 47. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**) prikazano u kristalografskoj ravnini *bc*.

Tablica 13. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**), $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**) i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**).

spoj	D–H···A	$d(\text{D}···\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{H}···\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D}–\text{H}···\text{A}) / ^\circ$	R_{HA}^*
Cu1	C4–H4···N2 ⁱ	3,444(3)	2,59	153,5	0,94
	C3–H3···Cl2 ⁱ	3,788(3)	2,96	149,6	1,00
	C1–H1···Cl2 ⁱⁱ	3,622(2)	3,03	123,2	1,03
Cu2	C4–H4···N2 ⁱ	3,537(4)	2,69	151,6	0,98
	C3–H3···Br1 ⁱ	3,835(3)	2,98	153,1	0,98
	C1–H1···Br1 ⁱⁱ	3,681(3)	3,09	123,0	1,01
Cu3	C4–H4···N2 ⁱⁱⁱ	3,600(2)	2,89	134,2	1,05
	C3–H3···I1 ⁱⁱⁱ	3,732(2)	3,27	112,9	1,03
	C3–H3···I1 ^{iv}	4,189(2)	3,31	158,5	1,04
	C1–H1···I1 ^v	3,7657(18)	3,19	121,8	1,00
Cu4	C4–H4···N2 ⁱ	3,482(4)	2,62	153,4	0,95
	C3–H3···Cl1 ⁱ	3,776(4)	2,94	149,6	1,00
	C1–H1···Cl1 ^v	3,702(3)	3,11	123,4	1,05
Cu5	C4–H4···N2 ^{vi}	3,584(5)	2,73	153,0	0,99
	C3–H3···Br2 ^{vi}	3,818(4)	2,97	152,3	0,97
	C1–H1···Br2 ⁱⁱ	3,783(3)	3,20	122,7	1,05
Cu6	C4–H4···N2 ^{vii}	3,608(3)	2,87	137,3	1,04
	C3–H3···I1 ^{vii}	3,713(3)	3,29	109,7	1,03
	C1–H1···I1 ^{viii}	3,827(2)	3,26	121,2	1,03

Simetrijski operatori: (i) $3/2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$; (ii) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (iii) $x, 1/2 - y, 1/2 + z$; (iv) $x - 1, 1/2 - y, 1/2 + z$; (v) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vi) $1/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$; (vii) $x, 1/2 - y, z - 1/2$; (viii) $1 - x, 1 - y, 2 - z$.

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{HA}} = d(\text{H}···\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{H} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma i akceptorskog atoma (H 1,20 Å, N 1,55 Å, Cl 1,75 Å, Br 1,85 Å, I 1,98 Å).

Tablica 14. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**), $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**), $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**) i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**).

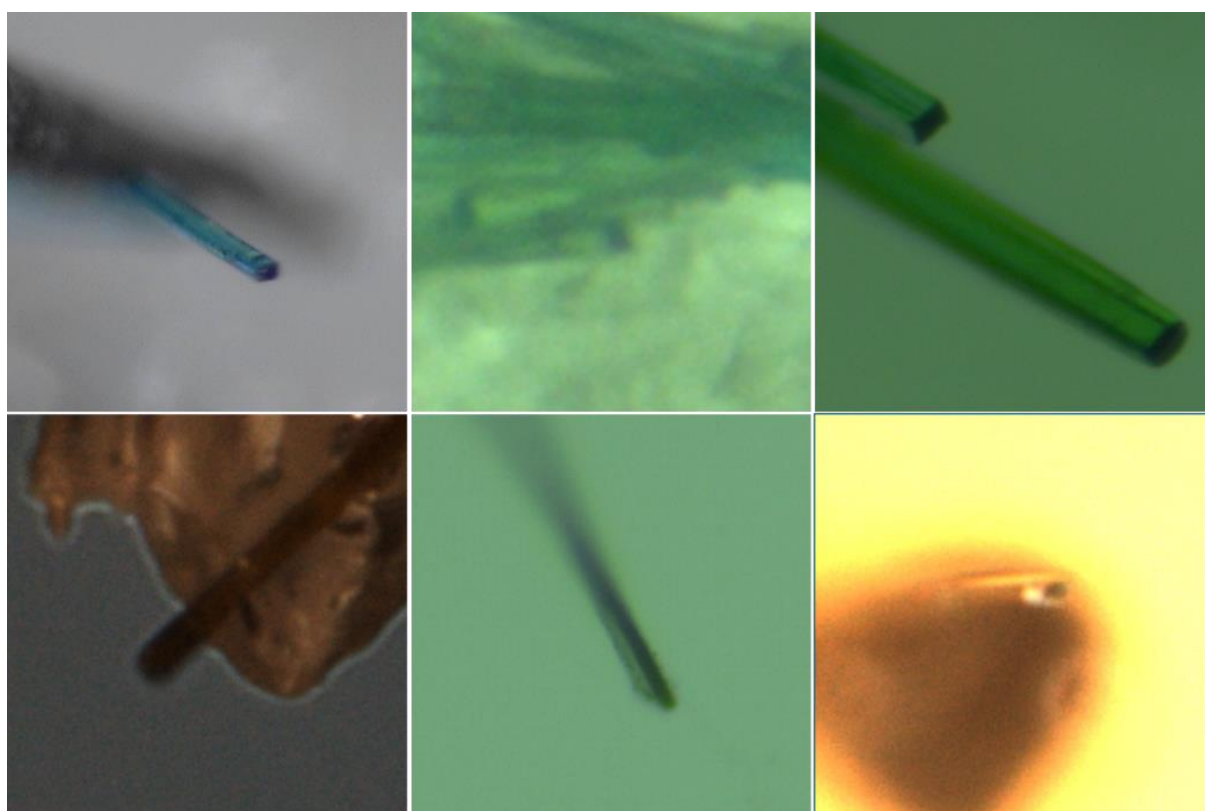
spoj	D–X···A	$d(\text{X}···\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D}–\text{X}···\text{A}) / ^\circ$	R_{XA}^*
Cu1	C–Cl2 ⁱ ···Cl1	3,4006(9)	167,17(8)	0,972
Cu2	C–Br1···Cl1 ⁱ	3,3373(8)	169,11(9)	0,927
Cu3	C–I1···Cl1 ⁱⁱ	3,3622(4)	172,66(5)	0,901
Cu4	C–Cl1 ⁱⁱ ···Br1	3,4890(9)	166,24(1)	0,969
Cu5	C–Br2 ⁱ ···Br1	3,4533(5)	167,66(1)	0,933
Cu6	C–I1···Br1 ⁱⁱⁱ	3,4882(3)	172,32(6)	0,911

Simetrijski operatori: (i) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 2 - z$.

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{XA}} = d(\text{X}···\text{A}) / (r_{\text{X}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{X} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu pripadnog halogenog donorskog i akceptorskog atoma (Cl 1,75 Å, Br 1,85 Å, I 1,98 Å).

4.2.3. Morfologija i habitus monokristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima

Habitus kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima odgovara izduženoj pločici različitih dimenzija, odnosno kristali spojeva **Cu1–Cu6** imaju **dva para dominantno izraženih kristalnih ploha različitih veličina** (slika 48). Ustanovljen habitus analogan je prethodno opisanim kristalima dvokomponentnih spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** te literaturno poznatim spojevima kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s halogenpiridinskim ligandima i s cijanopiridinskim ligandima,³⁴ za razliku od kristala analognih kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s halogenpirazinskim ligandima²⁸ za koje je ustanovljeno da imaju dva para kristalnih ploha jednakih dimenzija te jednake orijentacije u odnosu na strukturne značajke kristalnog pakiranja. Dva para dominantnih kristalnih ploha spojeva **Cu1–Cu6** koja nisu jednakih dimenzija (par kristalnih ploha većih dimenzija i par kristalnih ploha manjih dimenzija) uočena su vizualnom analizom kristala pod mikroskopom (slika 48).



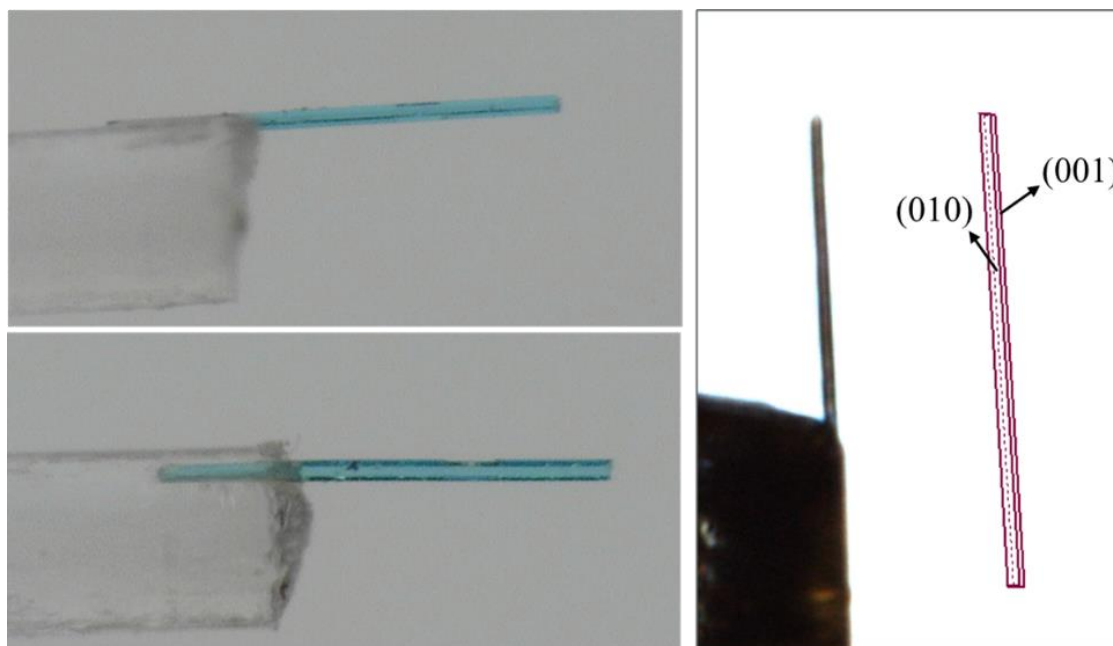
Slika 48. Igličasti kristali spojeva **Cu1** (gore lijevo), **Cu2** (gore sredina), **Cu3** (gore desno), **Cu4** (dolje lijevo), **Cu5** (dolje sredina) i **Cu6** (dolje desno).

Za određivanje pripadajućih Millerovih indeksa kristalnih ploha spojeva **Cu1–Cu6**, izdvojen je velik broj kristala iz kristalizacijskih pokusa (vidi poglavlje 3.3.2) iz kojih su izdvajani i kristali za pokuse savijanja. Za indeksiranje kristalnih ploha (kao i za pokuse ispitivanja mehaničke fleksibilnosti) birani su kristali kojima su se neometano razvile kristalne plohe (izolirani iz sredine volumena kristalizacijske otopine). Kristali su pričvršćeni tako da su kristalnom plohom priljubljeni uz oplošje valjkaste staklene niti (slika 49, slika 50, slika D43–slika D46; *lijevo*), te su tako priređeni podvrgnuti difrakcijskim pokusima s ciljem preliminarnog određivanja jedinične ćelije da bi se odredili Millerovi indeksi pripadnih kristalnih ploha. Također, pojedini kristal rotiran je na difraktometru u različitim smjerovima da bi se dobio uvid u izgled i relativan odnos parova razvijenih kristalnih ploha (slika 48).

Na kristalima spojeva **Cu1**, **Cu2**, **Cu3**, **Cu4** i **Cu6** određeni su Millerovi indeksi $(010/0\bar{1}0)$ za par kristalnih ploha veće dimenzije te $(001/00\bar{1})$ za par kristalnih ploha manje dimenzije (slika 49, slika D43, slika 50, slika D44, slika D46; *desno*). Na kristalima spoja **Cu5**, Millerovi indeksi $(001/00\bar{1})$ određeni su za par kristalnih ploha veće dimenzije, a $(010/0\bar{1}0)$ za par kristalnih ploha manje dimenzije (slika D45; *desno*).



Slika 49. Igličasti kristal spoja **Cu1** priređen za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim plohama za igličasti kristal spoja **Cu1** (*desno*).



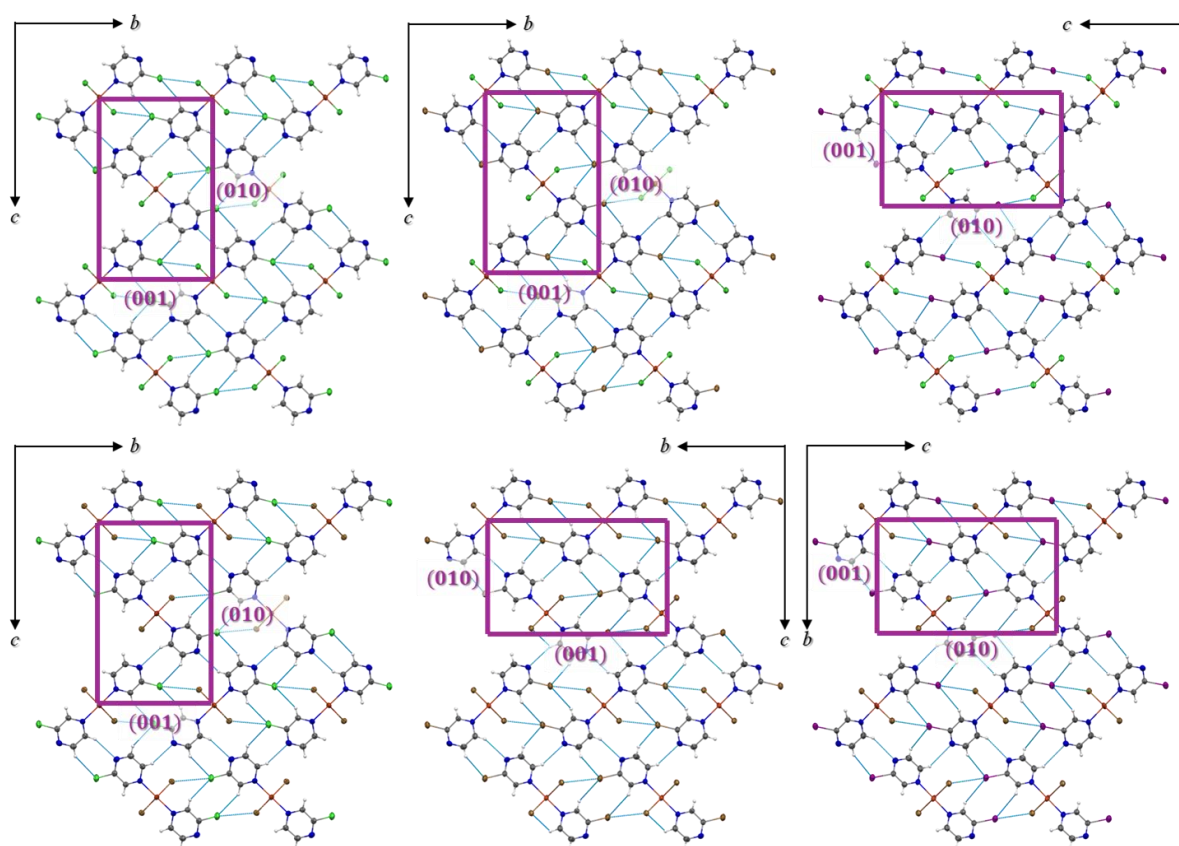
Slika 50. Igličast kristal spoja **Cu3** priređeni za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim plohama za igličasti kristal spoja **Cu3** (*desno*).

Tablica 15. Millerovi indeksi određeni za dominantne kristalne plohe elastično savitljivih kristala spojeva **Cu1–Cu6**.

<i>Monokristali spoja</i>	<i>Millerovi indeksi kristalnih ploha većih dimenzija</i>	<i>Millerovi indeksi kristalnih ploha manjih dimenzija</i>
[CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n (Cu1)	(010/0 $\bar{1}$ 0)	(001/00 $\bar{1}$)
[CuCl ₂ (Br-pz) ₂] _n (Cu2)	(010/0 $\bar{1}$ 0)	(001/00 $\bar{1}$)
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] _n (Cu3)	(010/0 $\bar{1}$ 0)	(001/00 $\bar{1}$)
[CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n (Cu4)	(010/0 $\bar{1}$ 0)	(001/00 $\bar{1}$)
[CuBr ₂ (Br-pz) ₂] _n (Cu5)	(001/00 $\bar{1}$)	(010/0 $\bar{1}$ 0)
[CuBr ₂ (I-pz) ₂] _n (Cu6)	(010/0 $\bar{1}$ 0)	(001/00 $\bar{1}$)

Kristali spojeva **Cu1–Cu6** imaju parove kristalnih ploha okomite na dvije dulje kristalografske osi (osi *b* i *c*); budući da su pripadni spojevi izostrukturalni, kristali imaju istu morfologiju. **Jednaka morfologija spojeva Cu1–Cu6** vidljiva je na temelju određenih Millerovih indeksa s obzirom na to da kod svih šest spojeva nastaje par kristalnih ploha okomit na kristalografsku os *b* i par kristalnih ploha okomit na kristalografsku os *c* (tablica 15). S druge strane, uočeni su različiti habitusi kristala, odnosno različita relativna orijentacija parova većih i manjih kristalnih ploha s obzirom na kristalno pakiranje. Prema tome se mogu izdvojiti dvije grupe, a

to su grupa spojeva **Cu1**, **Cu2** i **Cu4** čije se najveće kristalne plohe pružaju okomito na srednju kristalografsku os (kristalografska os b) te grupa spojeva **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** kod kojih su najveće kristalne plohe razvijene okomito na najdulju kristalografsku os (kristalografska os b za **Cu3** i **Cu6** te kristalografska os c za **Cu5**). Iz toga slijedi analogija strukturnih karakteristika duž smjera pružanja kristalnih ploha različitih dimenzija, odnosno iste strukturne značajke prisutne su duž smjera *okomitog na manju kristalnu plohu* kristala spojeva **Cu1**, **Cu2** i **Cu4** sa smjerom *okomitim na veću kristalnu plohu* kristala spojeva **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** i *vice versa* (slika 51).



Slika 51. Kristalno pakiranje prikazano duž najkraće kristalografske osi s upisanim dominantno razvijenim kristalnim plohami za spojeve: **Cu1** (gore lijevo), **Cu2** (gore sredina), **Cu3** (gore desno), **Cu4** (dolje lijevo), **Cu5** (dolje sredina) i **Cu6** (dolje desno).

Analizom razvijenih kristalnih ploha u odnosu na kristalno pakiranje može se uočiti da se kod spojeva **Cu1**, **Cu2** i **Cu4**, kristalne plohe veće dimenzije, $(010/0\bar{1}0)$ pružaju u smjeru *okomitom* na halogenske interakcije dok se kod spojeva **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** kristalne plohe veće dimenzije, $(010/0\bar{1}0)$ za **Cu3** i **Cu6**; $(001/00\bar{1})$ za **Cu5** pružaju *paralelno* sa smjerom halogenskih interakcija. Prema kristalnom pakiranju spojeva (slika D33–slika D38),

halogenske interakcije ostvarene su samo u jednom smjeru (duž srednje kristalografske osi), dok su ostvarene vodikove veze (prvenstveno C4–H4...N2 vodikove veze, tablica 13) ključne za smjer okomit na halogenske interakcije (duž najdulje kristalografske osi) s obzirom na to da povezuju međusobno dvodimenzijske slojeve polimernih lanaca u kristalografskoj ravnini *ab*. Prema relativnom skraćanju i usmjerenosti vodikovih i halogenskih veza (tablica 13, tablica 14), kod spojeva **Cu3** i **Cu6** najznačajnije su halogenske veze (tablica 14: **Cu3**, C–I1...C11, $R_{I1C11} = 0,90$; **Cu6**, C–I1...Br1, $R_{I1Br1} = 0,91$), pa se shodno tome u smjeru pružanja halogenskih interakcija kristalne plohe razvijaju brže. Za spojeve **Cu1** i **Cu4** ključne su vodikove interakcije s obzirom na najveće relativno skraćanje (tablica 13: **Cu1**, C4–H4...N2, $R_{H4N2} = 0,94$; **Cu4**, C4–H4...N2, $R_{H4N2} = 0,95$), što pridonosi najbržem rastu kristalnih ploha u smjeru okomitom na ostvarene halogenske interakcije. Spojevi **Cu2** i **Cu5** nemaju značajnu razliku u relativnom skraćanju halogenskih interakcija, ali veće skraćanje duljine vodikove veze C4–H4...N2 kod spoja **Cu2** (tablica 13: $R_{H4N2} = 0,98$) može se pripisati bržem rastu kristalnih ploha u smjeru okomitom na dvodimenzijske slojeve koordinacijskih polimera odnosno ravnine u kojima su ostvarene halogenske interakcije.

4.2.4. *Mehanički potaknuta savitljivost kristala koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima*

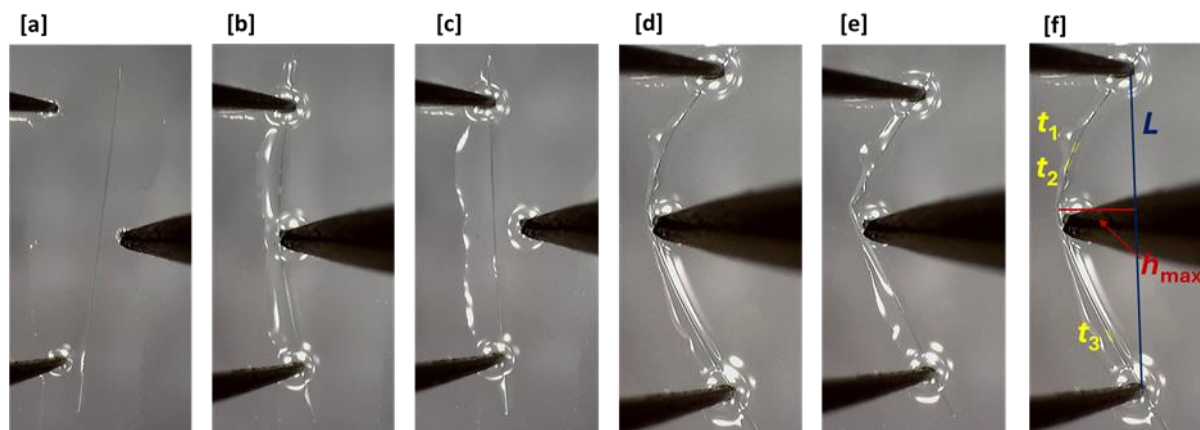
Metodom difuzije preko tekuće faze uspješno su priređeni igličasti kristali svih koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima; **Cu1–Cu6**. Za pokuse ispitivanja mehanički potaknute fleksibilnosti kristala birane su kristalizacije u kojima su nastali najkvalitetniji kristali (izduženi i tanki, vidi poglavlje 4.2.1), što nije bio nimalo čest slučaj, posebice za kristale spojeva **Cu2**, **Cu3**, **Cu5** i **Cu6**. Iz pojedinih kristalizacijskih pokusa pripreme kristala **Cu1** i **Cu4** izdvojen je veći broj visokokvalitetnih kristala. Izolirani monokristali položeni su na predmetno stakalce u malo imerzijskog ulja za mikroskopsku analizu čime se spriječilo njihovo oštećivanje metalnim i staklenim priborom. S obzirom na prethodno uočen igličast oblik kristala s dva para izraženih kristalnih ploha, te ustanovljenog jednakog habitusa kristala **Cu1**, **Cu2** i **Cu4** (*plohe većih dimenzija okomito na srednju kristalografsku os*, Millerovih indeksa (010/0 $\bar{1}$ 0) i *plohe manjih dimenzija okomito na dužu kristalografsku os*, Millerovih indeksa (001/00 $\bar{1}$)), odnosno **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** (*plohe većih dimenzija okomito na dužu kristalografsku os*, Millerovih indeksa (010/0 $\bar{1}$ 0) za **Cu5**; (001/00 $\bar{1}$) za **Cu3** i **Cu6**, te *plohe manjih dimenzija okomito na srednju kristalografsku os*, Millerovih indeksa (001/00 $\bar{1}$) za **Cu5**; (010/0 $\bar{1}$ 0) za

Cu3 i **Cu6**), za svaki pojedini kristal utvrđena je ploha na koju je primijenjena mehanička sila. Uslijed opaženog elastičnog odziva kristala određena je maksimalna relativna deformacija savijanja kristala za silu primijenjenu na dominantnu kristalnu plohu većih dimenzija, ϵ_1 , odnosno za silu primijenjenu na dominantnu kristalnu plohu manjih dimenzija, ϵ_2 . U trenutku maksimalne savijenosti kristala, početkom sljedećeg koraka primjene sile, kristal bi naglo puknuo te bi se istovremeno preostale dvije polovice kristala izravnale. Taj trenutak uzet je za mjerenje geometrije kristala i izračun relativne deformacije savijanja.

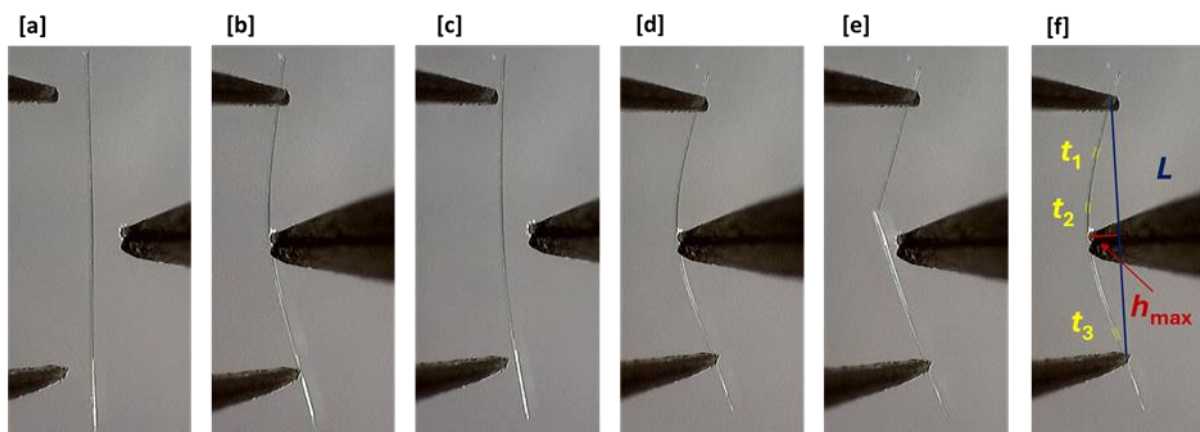
4.2.4.1. *Elastičan odziv kristala spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**) i $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**)*

Kristalizacijski pokusi pripreve kristala **Cu1** i **Cu2** rezultirali su kristalima različitih duljina i debljine (**Cu1**, duljine 0,5–15 mm i debljine 8–40 μm ; **Cu2**, duljine 0,5–3 mm i debljine 10–110 μm), dok u kristalizacijskim pokusima **Cu4** nastaju izuzetno izduženi i tanki igličasti kristali (duljine 5–15 mm i debljine 7–100 μm).

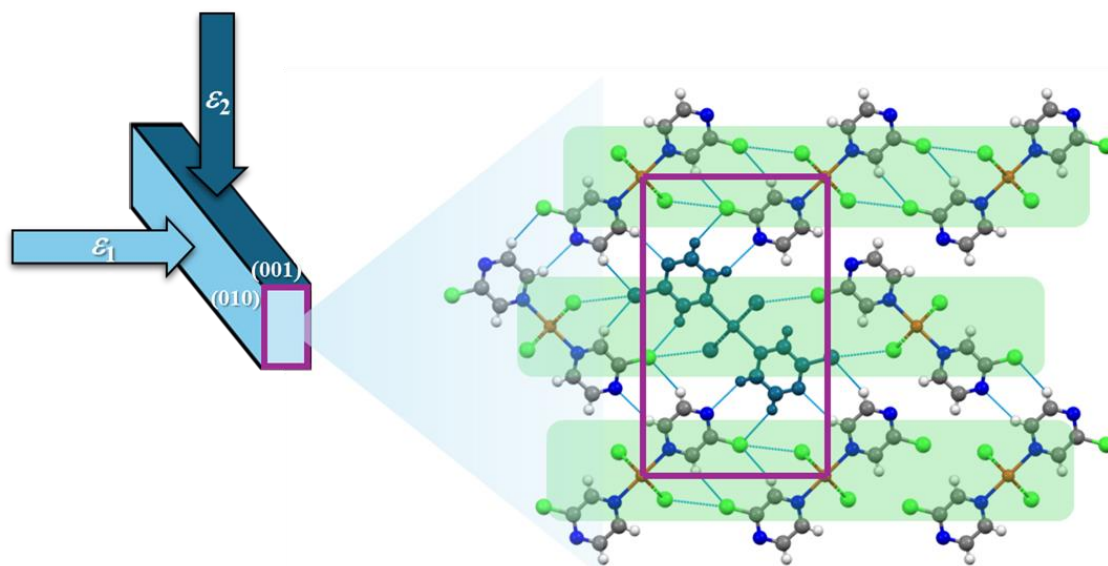
Tanki, svijetloplavi monokristali spoja **Cu1** izloženi mehaničkom podražaju saviju se, a uklanjanjem mehaničke sile povrate prvobitni oblik čime je utvrđen elastičan odziv kristala. Kristali **Cu1** savijaju se elastično neovisno o tome je li mehanička sila primijenjena na kristalnu plohu većih dimenzija, (010/0 $\bar{1}$ 0); slika 52 ili manjih dimenzija (001/00 $\bar{1}$); slika 53, međutim relativna deformacija savijanja razlikuje se za dva različita smjera primijenjene mehaničke sile. Određene prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja za **Cu1** iznose $\bar{\epsilon}_1 = (0,80 \pm 0,07) \%$ i $\bar{\epsilon}_2 = (0,59 \pm 0,03) \%$ (tablica D17, tablica D18). Kada se pogleda kristalno pakiranje u odnosu na razvijene plohe tj. smjer primjene sile (slika 54), polimerni lanci nisu orijentirani specifično u odnosu na pojedinu kristalografsku os već se pružaju u cik-cak rasporedu u smjeru duž kojeg su povezani vodikovim vezama C4–H4 \cdots N2 (tablica 13: **Cu1**, C4–H4 \cdots N2, $R_{\text{H4N2}} = 0,94$), odnosno paralelno u smjeru duž kojeg su povezani halogenskim vezama C–Cl2 \cdots Cl1 (tablica 14: **Cu1**, C–Cl2 \cdots Cl1, $R_{\text{Cl2Cl1}} = 0,972$) u dvodimenzijske slojeve. Prema evaluaciji elastičnosti, kristali su savitljiviji primjenom sile u smjeru dvodimenzijskih slojeva polimernih lanaca.



Slika 52. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu1** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(010). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 3,410$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,778$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,028$ mm, $t_2 = 0,026$ mm, $t_3 = 0,027$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_1 = 0,60$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

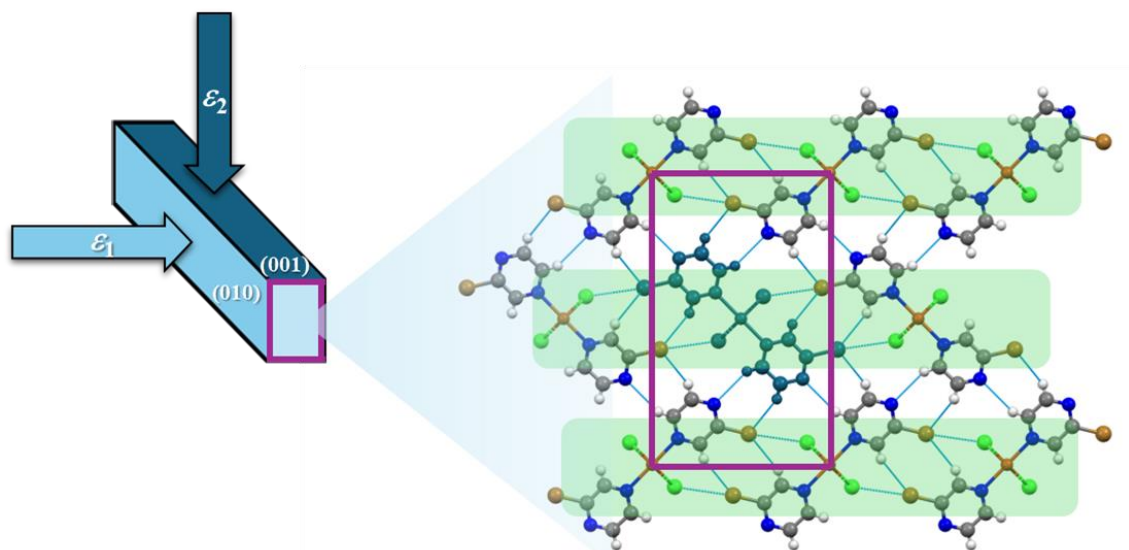


Slika 53. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu1** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(001). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 2,079$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,288$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,031$ mm, $t_2 = 0,032$ mm, $t_3 = 0,031$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_2 = 0,77$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



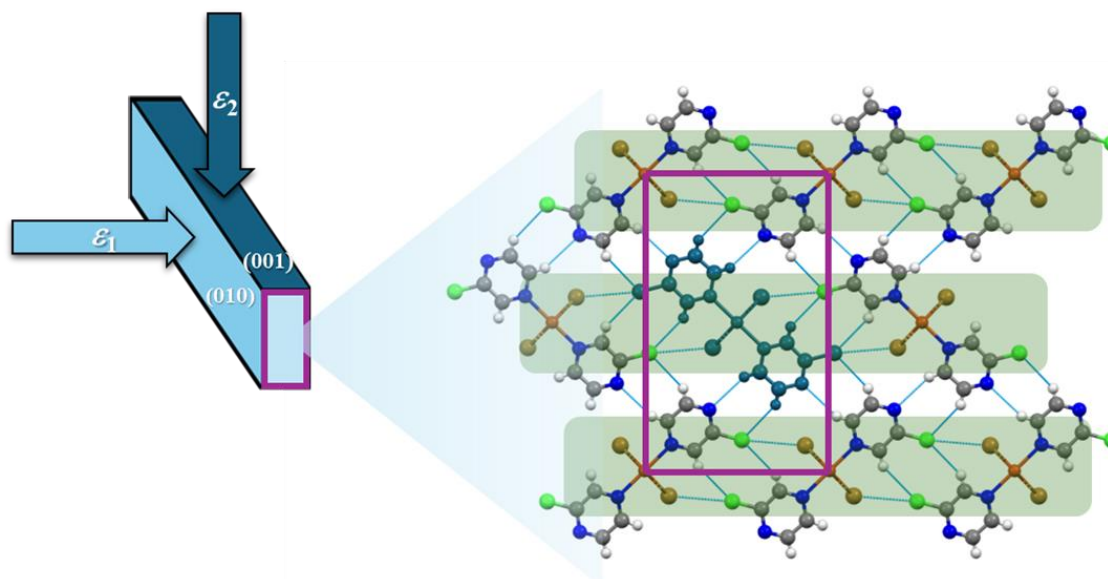
Slika 54. Shematski prikaz morfolologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, $(010/0\bar{1}0)$; ε_1 (*svijetloplavo*) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(001/00\bar{1})$; ε_2 (*tamnoplavo*). Kristalno pakiranje spoja **Cu1** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (*desno*). Halogenske interakcije $\text{C-Cl}_{\text{pz}} \cdots \text{Cl}_{\text{Cu}}$ ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu1** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (*ljubičasto*). Za spoj **Cu1** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\varepsilon}_1 = (1,1 \pm 0,2) \%$ i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,67 \pm 0,03) \%$.

Tijekom ispitivanja mehanički potaknutog odziva kristala spoja **Cu2** uočena je manje značajna razlika u dimenzijama kristalnih ploha $(010/0\bar{1}0)$ odnosno $(001/00\bar{1})$. Primjenom sile na bilo koju kristalnu plohu, uočen je elastičan fleksibilan odziv (slika D51, slika D52), kao kod kristala spoja **Cu1**. Za mehanički potaknutu fleksibilnost monokristala **Cu2** primjenom sile na kristalnu plohu $(010/0\bar{1}0)$ određena je prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja, $\bar{\varepsilon}_1 = 1,03 \pm 0,10 \%$ (tablica D19), a za mehaničku silu primijenjenu na kristalnu plohu $(001/00\bar{1})$ određen je $\bar{\varepsilon}_2 = 0,50 \pm 0,07 \%$ (tablica D20). Unatoč neznoj razlici u dimenzijama veće i manje kristalne plohe, određene relativne deformacije savijanja značajno se razlikuju (slika 55). Kristali su dvostruko savitljiviji primjenom sile okomito na smjer povezivanja slojeva polimernih lanaca vodikovim vezama $\text{C4-H4} \cdots \text{N2}$ (tablica 13: **Cu2**, $\text{C4-H4} \cdots \text{N2}$, $R_{\text{H4N2}} = 0,98$), a paralelno s halogenskim vezama $\text{C-Cl2} \cdots \text{Cl1}$ (tablica 14: **Cu2**, $\text{C-Br1} \cdots \text{Cl1}$, $R_{\text{Br1Cl1}} = 0,927$), duž smjera pružanja dvodimenzijskih slojeva polimernih lanaca.



Slika 55. Shematski prikaz morfolologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu2** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, $(010/0\bar{1}0)$; ε_1 (*svijetloplavo*) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(001/00\bar{1})$; ε_2 (*tamnoplavo*). Kristalno pakiranje spoja **Cu2** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (*desno*). Halogenske interakcije $\text{C}-\text{Br}_{\text{pz}}\cdots\text{Cl}_{\text{Cu}}$ ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu2** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (*ljubičasto*). Za spoj **Cu2** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\varepsilon}_1 = (1,03 \pm 0,10) \%$ i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,50 \pm 0,07) \%$.

U ispitivanju mehaničke fleksibilnosti na kristalima spoja **Cu4**, također je uočena elastičnost preko oba para kristalnih ploha, $(010/0\bar{1}0)$ i $(001/00\bar{1})$. S obzirom na međusobnu razliku u veličini kristalnih ploha, koja je najznačajnija kod kristala spoja **Cu4**, jednoznačno je vidljivo kada je sila primijenjena na veći (slika D53), a kada na manji par kristalnih ploha (slika D54). Vrlo tanki i dugi kristali **Cu4** jako su savitljivi odnosno elastični. Primjenom mehaničke sile na dva para dominantnih kristalnih ploha određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja: $\bar{\varepsilon}_1 = 0,93 \pm 0,11 \%$ (tablica D23) i $\bar{\varepsilon}_2 = 0,65 \pm 0,09 \%$ (tablica D24). Za razliku od kristala spoja **Cu2**, dimenzije kristala **Cu4** znatno se razlikuju za par većih i par manjih kristalnih ploha, dok su vrijednosti određenih relativnih deformacija savijanja manje različite (slika 56). Veća savitljivost kristala također je uočena savijanjem kristalne plohe koja se razvila paralelno sa smjerom duž kojeg se vodikovim vezama $\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{N2}$ povezuju slojevi polimernih lanaca (tablica 13: **Cu4**, $\text{C4}-\text{H4}\cdots\text{N2}$, $R_{\text{H4N2}} = 0,95$), odnosno okomito na halogenske veze $\text{C}-\text{Cl1}\cdots\text{Br1}$ (tablica 14: **Cu4**, $\text{C}-\text{Cl1}\cdots\text{Br1}$, $R_{\text{Cl1Br1}} = 0,969$) ostvarene unutar slojeva.



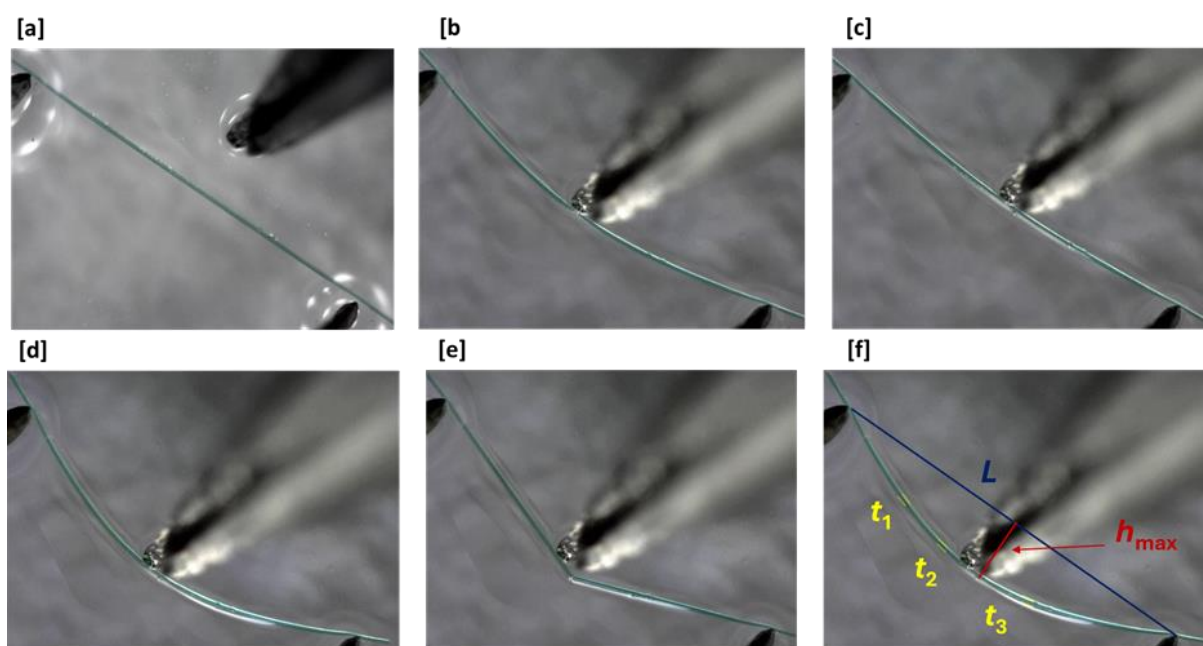
Slika 56. Shematski prikaz morfologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu4** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, $(010/0\bar{1}0)$; ε_1 (*svijetloplavo*) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(001/00\bar{1})$; ε_2 (*tamnoplavo*). Kristalno pakiranje spoja **Cu4** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (*desno*). Halogenske interakcije $\text{C-Cl}_{\text{pz}} \cdots \text{Br}_{\text{Cu}}$ ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu4** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (*ljubičasto*). Za spoj **Cu4** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\varepsilon}_1 = (0,93 \pm 0,11) \%$ i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,65 \pm 0,09) \%$.

4.2.4.2. Elastičan odziv kristala spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**), $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**) i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**)

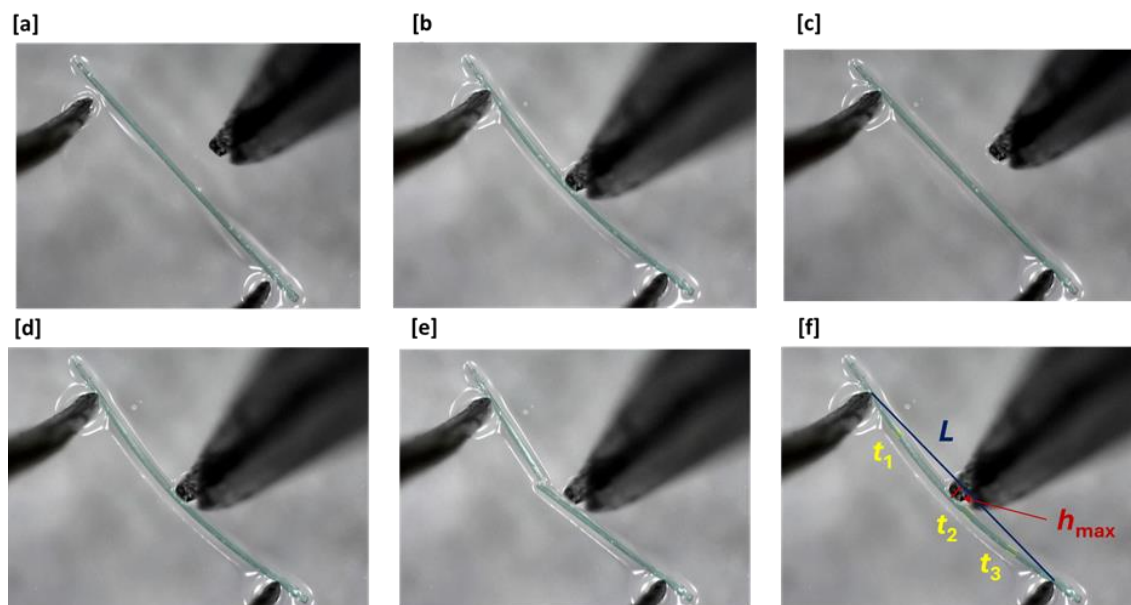
Kristalizacijskim pokusima priređeni su kristali **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** različitih dimenzija: relativno kraći kristali **Cu3** (duljine 0,2–2 mm, 15–60 μm), te različito debeli i dugi kristali **Cu5** i **Cu6** (**Cu5**, duljine 0,25–3 mm i debljine 10–60 μm ; **Cu6**, duljine 0,25–4 mm i debljine 10–60 μm).

Mehanički potaknuto savijanje kristala **Cu3** provedeno je u nekoliko ciklusa na pojedinom kristalu, pri čemu niti za jedan kristal nije uočena plastičnost već nakon kritične savijenosti kristala dolazi do pucanja. Tijekom pokusa savijanja, fotografije i snimanja provedena su na uvećanju od dvjesto puta jer se kristali zbog dimenzija relativno teško uočavaju. Zbog obojenosti kristala (plavo-zeleni) kristali se lakše uočavaju, a na većem uvećanju jasno se vidi i razlika u dimenzijama kristalnih ploha. Elastično savijanje kristala **Cu3** u nekoliko ciklusa ustanovljeno je primjenom sile na veću plohu, $(010)/(0\bar{1}0)$; slika 57 i na manju plohu $(001)/(00\bar{1})$; slika 58. Određene prosječne vrijednosti relativnih deformacija savijanja iznose $\bar{\varepsilon}_1 = 0,76 \pm 0,11 \%$ (tablica D21) i $\bar{\varepsilon}_2 = (0,50 \pm 0,07) \%$ (tablica D22). Kristali **Cu3** savitljiviji

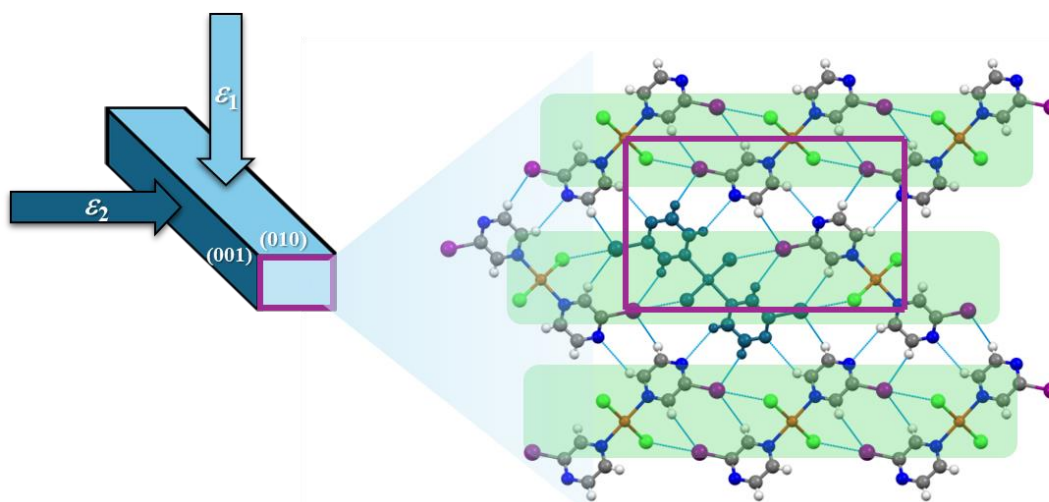
primjenom sile na plohu koja se pruža okomito na dužu kristalografsku os odnosno duž smjera pružanja halogenskih interakcija C–I1⋯Cl1 (tablica 14: **Cu3**, C–I1⋯Cl1, $R_{I1Cl1} = 0,901$), a okomito na vodikove veze C4–H4⋯N2 (tablica 13: **Cu3**, C4–H4⋯N2, $R_{H4N2} = 1,05$). Drugim riječima, veća savitljivost kristala **Cu3** ostvarena je primjenom sile u kristalografskom smjeru koji nije ekvivalentan s prethodno opisanim smjerom primjene sile na plohe kristala **Cu1**, **Cu2** i **Cu4** u kojem se kristali najviše relativno deformiraju (slika 59).



Slika 57. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu3** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,873$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{maks.}$ ($h_{maks.} = 0,303$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,025$ mm, $t_2 = 0,025$ mm, $t_3 = 0,028$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_1 = 0,81$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

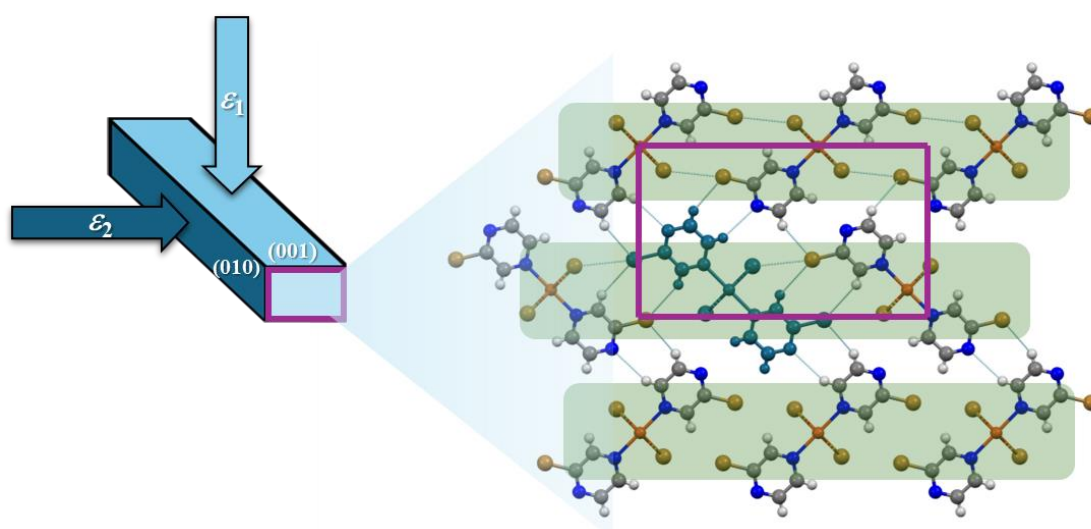


Slika 58. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu3** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,111$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; h_{maks} . ($h_{\text{maks.}} = 0,065$) mm, izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,026$ mm, $t_2 = 0,028$ mm, $t_3 = 0,026$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\bar{\epsilon}_2 = 0,55$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.



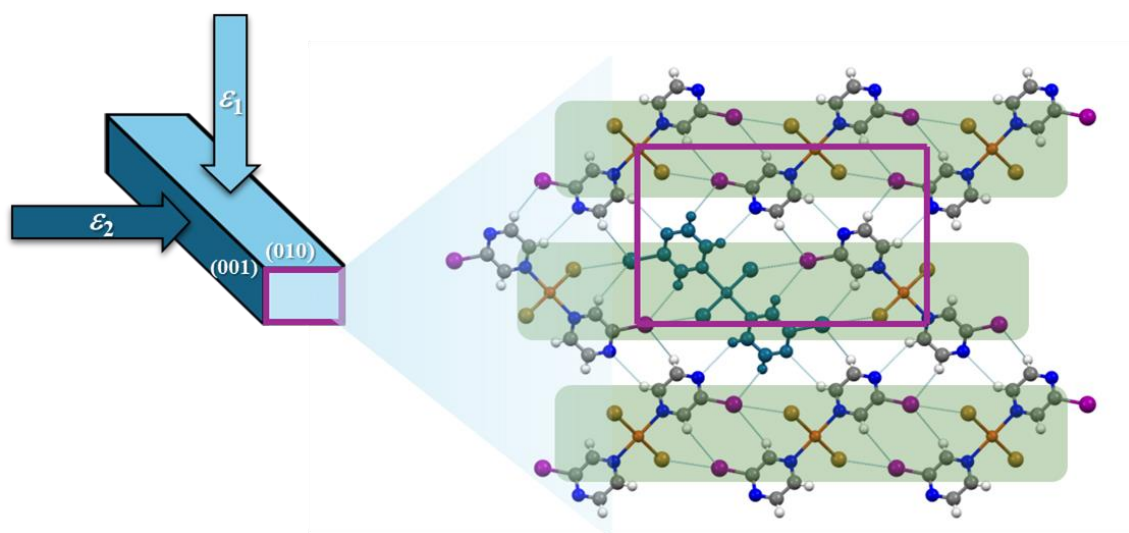
Slika 59. Shematski prikaz morfologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu3** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, (001/00 $\bar{1}$); ϵ_1 (svijetloplavo) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010/0 $\bar{1}$ 0); ϵ_2 (tamnoplavo). Kristalno pakiranje spoja **Cu3** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (*desno*). Halogenske interakcije C–I_{pz}...Cl_{Cu} ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu3** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (*ljubičasto*). Za spoj **Cu3** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\epsilon}_1 = (0,76 \pm 0,11)$ % i $\bar{\epsilon}_2 = (0,50 \pm 0,07)$ %.

Ispitivanjem savitljivosti kristala **Cu5** potaknute mehaničkim podražajem, uočen je elastičan odziv, pri čemu su kristali kao i kod prethodnog **Cu3**, elastični u više ciklusa bez naznaka plastične deformacije. Različita dimenzija parova kristalnih ploha jasno se uočava kada se kristalima manevrira. U evaluaciji elastičnog odziva, primjenom mehaničke sile na dva para dominantnih kristalnih ploha određene su prosječne vrijednosti relativnih deformacija savijanja $\bar{\epsilon}_1 = (1,13 \pm 0,27) \%$ (za silu primijenjenu na kristalnu plohu $(001/00\bar{1})$; slika D57, tablica D25) i $\bar{\epsilon}_2 = (0,62 \pm 0,07) \%$ (za silu primijenjenu na kristalnu plohu $(010/0\bar{1}0)$; slika D58, tablica D26). Nije primijećena razlika u vrsti fleksibilnosti ovisno o smjeru primjene mehaničke sile na jedan odnosno drugi par ploha, ali je ustanovljena različita relativna deformacija. Veća kristalna ploha deformira se više uslijed primjene vanjske sile što odgovara smjeru pružanja halogenskih interakcija C–Br₂⋯Br₁ (tablica 14: **Cu5**, C–Br₂⋯Br₁, $R_{\text{Br}_2\text{Br}_1} = 0,933$), a okomito na smjer pružanja vodikovih veza C₄–H₄⋯N₂ (tablica 13: **Cu5**, C₄–H₄⋯N₂, $R_{\text{H}_4\text{N}_2} = 0,99$); slika 60.



Slika 60. Shematski prikaz morfolologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu5** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, $(001/00\bar{1})$; ϵ_1 (svijetloplavo) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(010/0\bar{1}0)$; ϵ_2 (tamnoplavo). Kristalno pakiranje spoja **Cu5** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (desno). Halogenske interakcije C–Br_{pz}⋯Br_{Cu} ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu5** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (ljubičasto). Za spoj **Cu5** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\epsilon}_1 = (1,13 \pm 0,27) \%$ i $\bar{\epsilon}_2 = (0,62 \pm 0,07) \%$.

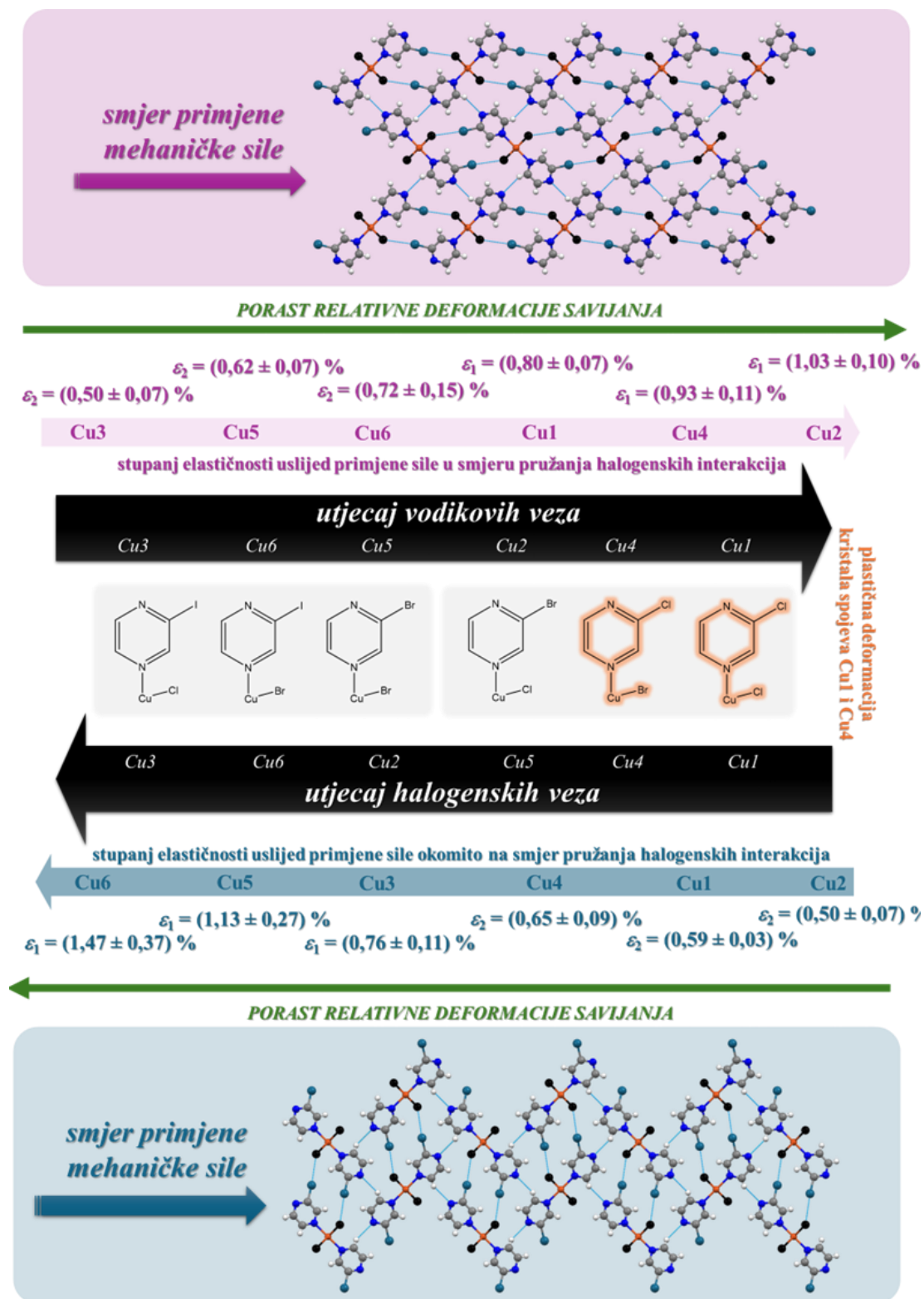
Kristali **Cu6** zelene su do smeđe boje, ovisno o orijentaciji samog kristala u odnosu na izvor osvjetljenja kristala. Kristalima se, za razliku od kristala spoja **Cu5**, znatno teže manevrira jer su lošije kvalitete, ali je tijekom pomicanja i rotiranja kristala pod mikroskopom i kamerom uočen oblik izduženih pločica. Isto tako, uočen je elastičan odziv savijanjem kristala preko veće (010/0 $\bar{1}$ 0) i preko manje (001/00 $\bar{1}$) kristalne plohe (slika D59, slika D60). Primjenom mehaničke sile na dva para dominantnih kristalnih ploha određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\epsilon}_1 = 1,47 \pm 0,37$ % (tablica D27) i $\bar{\epsilon}_2 = 0,72 \pm 0,15$ % (tablica D28), s većom deformacijom uslijed primjene sile okomito na halogenske interakcije C–Br2 \cdots Br1 (tablica 14: **Cu6**, C–I1 \cdots Br1, $R_{I1Br1} = 0,911$), a duž smjera slaganja dvodimenzijskih slojeva (polimernih lanaca) međusobno povezanih vodikovim vezama C4–H4 \cdots N2 (tablica 13: **Cu6**, C4–H4 \cdots N2, $R_{H4N2} = 1,04$); slika 61.



Slika 61. Shematski prikaz morfolologije kristala koordinacijskog polimera $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu6** s naznačenim smjerovima primjene mehaničke sile i pripadnim relativnim deformacijama savijanja: na kristalnu plohu većih dimenzija, (001/00 $\bar{1}$); ϵ_1 (svijetloplavo) i na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010/0 $\bar{1}$ 0); ϵ_2 (tamnoplavo). Kristalno pakiranje spoja **Cu6** prikazano duž smjera najveće dimenzije igličastog kristala (desno). Halogenske interakcije C–I_{pz} \cdots Br_{Cu} ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **Cu6** pružaju se paralelno s parom dominantno razvijenih kristalnih ploha manje dimenzije, a okomito na par dominantno razvijenih kristalnih ploha veće dimenzije (ljubičasto). Za spoj **Cu6** određene su prosječne vrijednosti maksimalnih relativnih deformacija savijanja $\bar{\epsilon}_1 = (1,47 \pm 0,37)$ % i $\bar{\epsilon}_2 = (0,72 \pm 0,15)$ %.

4.2.5. Korelacija elastičnog odziva kristala s morfologijom i kristalnim pakiranjem

Elastičnost kao odziv kristala na primjenu vanjske mehaničke sile uočila se na kristalima svih spojeva (**Cu1–Cu6**), neovisno o primjeni sile na različite kristalne plohe – veće ((010/0 $\bar{1}$ 0) za **Cu1–Cu4**, **Cu6**; (001/00 $\bar{1}$) za **Cu5**) ili manje ((001/00 $\bar{1}$) za **Cu1–Cu4**, **Cu6**; (010/0 $\bar{1}$ 0) za **Cu5**). Smjer primjene mehaničke sile na kristalne plohe većih odnosno manjih dimenzija nije kristalografski ekvivalentan smjer odnosno smjer istih strukturnih značajki prisutnih u kristalnim pakiranjima ispitivanih spojeva, pa se i pripadne relativne deformacije savijanja (ε_1 i ε_2) ne mogu uspoređivati unutar cijele skupine. Ipak, kada se pogledaju dominantno razvijeni parovi kristalnih ploha (vrlo tankih i izdužene iglica spojeva **Cu1–Cu6**) u kontekstu kristalnog pakiranja za cijelu skupinu spojeva, može se uočiti da je za spojeve **Cu1**, **Cu2** i **Cu4** smjer pružanja para kristalnih ploha većih dimenzija ekvivalentan smjeru pružanja para kristalnih ploha manjih dimenzija za spojeve **Cu3**, **Cu5** i **Cu6**. Budući da je korištenjem Euler-Bernoulli jednadžbe u evaluaciji elastičnog odziva anuliran utjecaj veličine kristala (duljine i debljine) na iznos relativne deformacije savijanja, relativne deformacije određene za kristalografski ekvivalentan smjer primjene mehaničke sile mogu se međusobno uspoređivati za sve spojeve **Cu1–Cu6** (slika 62). S obzirom na izostruktturnost spojeva, time se uspoređuje trend jednakih strukturnih karakteristika s deformacijom koju kristal pretrpi i s naprezanjem koje se propagira kroz kristal u istom smjeru duž kojeg su prisutne odgovarajuće strukturne značajke. U kristalnim strukturama **Cu1–Cu6** halogenske interakcije (C–Cl2...Cl1 kod **Cu1**, C–Br1...Cl1 kod **Cu2**, C–I1...Cl1 kod **Cu3**, C–Cl1...Br1 kod **Cu4**, C–Br2...Br1 kod **Cu5** i C–I1...Br1 kod **Cu6**; tablica 11) povezuju međusobno polimerne lance u dvodimenzijske slojeve koji se pružaju okomito na najdužu kristalografsku os. Svaki sloj polimernih okosnica sa susjednim ostvaruje vodikove veze čime se kristalno pakiranje propagira u smjeru okomitom na pružanje halogenskih veza.



Slika 62. Relativna deformacija savijanja određena za dva neovisna smjera primjene mehaničke sile na kristale spojeva: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1**; $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu2**; $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu3**; $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu4**; $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu5** i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu6**, u kontekstu vodikovih i halogenskih interakcija ostvarenih u kristalnim pakiranjima spojeva.

Analizom relativne deformacije savijanja u kontekstu geometrijskih značajki ostvarenih vodikovih i halogenskih veza može se uočiti da su u manje savitljivim kristalima (duž smjera pružanja halogenskih veza) ostvarene halogenske veze s većim relativnim skraćanjem R_{XB} koje implicira i njezinu veću relativnu jakost, dok su u izrazito savitljivim kristalima (duž tog smjera) prisutne halogenske veze s manjim relativnim skraćanjem odnosno indikativno slabijim halogenskim vezama. S obzirom na veću usmjerenost halogenskih veza u usporedbi s vodikovim vezama, promjena geometrije ostvarene halogenske veze je manje vjerojatna što je veza jača odnosno takve halogenske veze doprinose manjoj savitljivosti te posljedično većoj krutosti kristala. Vodikove veze pokazuju obrnuti trend, odnosno u spojevima s relativno savitljivijim kristalima (duž smjera okomitog na pružanje halogenskih veza) ostvarene su vodikove veze s većim relativnim skraćanjem R_{HB} , a u spojevima s manje savitljivim kristalima (duž tog smjera) one s manjim relativnim skraćanjem. Spojevi **Cu2** i **Cu5** u kristalnoj strukturi ostvaruju vodikove i halogenske veze podjednakih geometrijskih parametara, zbog čega su moguće zamijenjene u redosljedu relativne deformacije savijanja.

Primjenom mehaničke sile u kristalografskom smjeru duž kojeg se propagiraju halogenske interakcije kojima se međusobno povezuju lanci jednodimenzijskih koordinacijskih polimera **Cu1–Cu6** (slika 51, slika 62), relativna deformacija savijanja opada od **Cu2**; $\bar{\epsilon}_1 = (1,03 \pm 0,10) \%$, **Cu4**; $\bar{\epsilon}_1 = (0,93 \pm 0,11) \%$, **Cu1**; $\bar{\epsilon}_1 = (0,80 \pm 0,07) \%$, **Cu6**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,72 \pm 0,15) \%$, **Cu5**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,62 \pm 0,07) \%$, pa sve do **Cu3**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,50 \pm 0,07) \%$. S druge strane, za okomiti smjer primjene mehaničke sile i analognih strukturnih karakteristika spojeva **Cu1–Cu6**, trend nije jednak, odnosno relativna deformacija savijanja opada u nizu: **Cu6**; $\bar{\epsilon}_1 = (1,47 \pm 0,37) \%$ > **Cu5**; $\bar{\epsilon}_1 = (1,13 \pm 0,27) \%$ > **Cu3**; $\bar{\epsilon}_1 = (0,76 \pm 0,11) \%$ > **Cu4**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,65 \pm 0,09) \%$ > **Cu1**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,59 \pm 0,03) \%$ > **Cu2**; $\bar{\epsilon}_2 = (0,50 \pm 0,07) \%$.

Tablica 16. Relativna deformacija savijanja, ϵ (engl. *bending strain*) uslijed primjene sile na kristalne plohe većih dimenzija, $\bar{\epsilon}_1$ i na kristalne plohe manjih dimenzija, $\bar{\epsilon}_2$, određena za elastično savitljive kristale spojeva **Cu1–Cu6**.

<i>Spoj</i>	$\bar{\epsilon}_1 / \%$	$\bar{\epsilon}_2 / \%$
[CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n (Cu1)	0,80 ± 0,07	0,59 ± 0,03
[CuCl ₂ (Br-pz) ₂] _n (Cu2)	1,03 ± 0,10	0,50 ± 0,07
[CuCl ₂ (I-pz) ₂] _n (Cu3)	0,76 ± 0,11	0,50 ± 0,07
[CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n (Cu4)	0,93 ± 0,11	0,65 ± 0,09
[CuBr ₂ (Br-pz) ₂] _n (Cu5)	1,13 ± 0,27	0,62 ± 0,07
[CuBr ₂ (I-pz) ₂] _n (Cu6)	1,47 ± 0,37	0,72 ± 0,15

Elastičan odziv kristala spojeva **Cu1–Cu6** s obzirom na morfologiju i kristalno pakiranje može se usporediti s elastičnosti kristala literaturno poznatih koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima.²⁸ ($[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cd1**; $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cd2**; $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cd4**; $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cd5**; $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cd6** i $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cd9**).

Iako su spojevi koordinacijskih polimera kadmija(II) i bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima izostrukturalni (**Cd3**, **Cu1**, **Cu2**, **Cu4**, **Cu5** kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_1/n$, **Cd1**, **Cd2**, **Cd4**, **Cd5**, **Cd6**, **Cd9**, **Cu3**, **Cu6** kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_1/c$), habitus i morfologija pripadnih kristala razlikuju se. Za kristale koordinacijskih polimera s kadmijevim(II) metalnim centrom, **Cd1–Cd6** i **Cd9**, ustanovljena su dva para kristalnih ploha istih dimenzija te iste orijentacije s obzirom na smjer strukturnih značajki. S druge strane, kristali koordinacijskih polimera bakrovim(II) metalnim centrom, **Cu1–Cu6**, sadrže dva para kristalnih ploha različitih dimenzija te orijentirana s obzirom na kristalografski neekvivalentne smjerove u kristalnoj strukturi.

Mehanički potaknut fleksibilan odziv kristala spojeva **Cd1–Cd6** i **Cd9** elastičan je, pri čemu je neovisno na koju kristalnu plohu se primijenila mehanička sila, odnosno uočen je **2D izotropan elastičan odziv** kristala.²⁸ S druge strane, kod kristala spojeva **Cu1–Cu6**, uočen je **2D anizotropan elastičan odziv**, odnosno duž dva neovisna kristalografska smjera opaženi su elastični odzivi različitih relativnih deformacija savijanja (tablica 16).

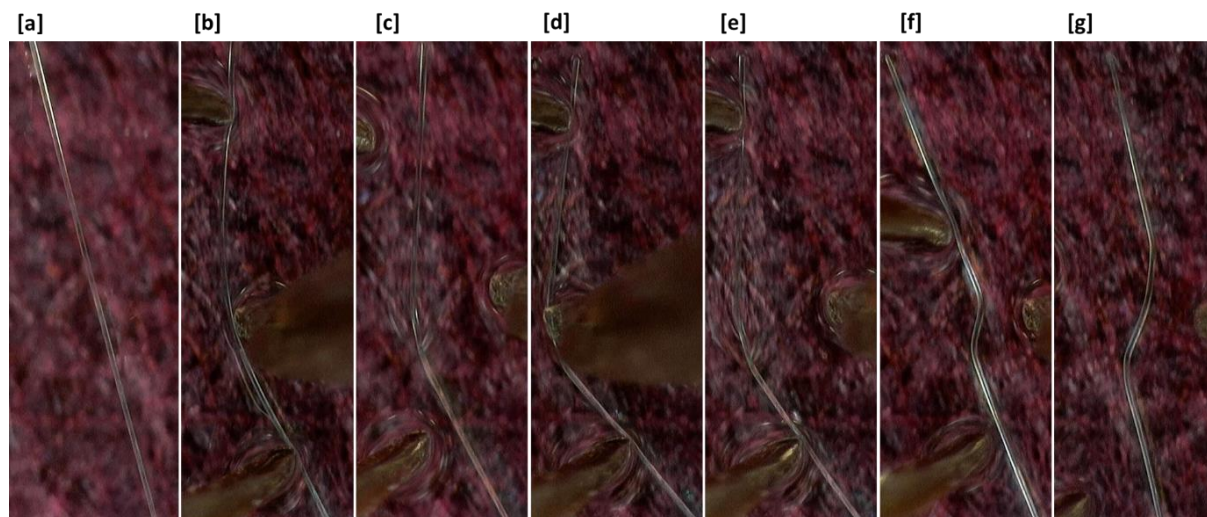
4.2.6. Ispitivanje plastične deformacije kristala spojeva $[CuCl_2(Cl-pz)_2]_n$ (Cu1) i $[CuBr_2(Cl-pz)_2]_n$ (Cu4)

U savijanjima kristala spojeva **Cu2**, **Cu3**, **Cu5** i **Cu6** različitih dimenzija uočen je isključivo elastičan odziv potaknut mehaničkim podražajem, bez naznaka plastičnosti. Međutim, osim prethodno opisanoga elastičnog odziva, na kristalima spojeva **Cu1** i **Cu4** uočeni su i drugačiji odzivi potaknuti mehaničkim podražajem. Na kristalima oba spoja opažena je plastična deformacija^{32,33} (slika 63, slika 64, slika D49) te fenomen prijelaza elastičnosti u plastičnost^{61,124,136} (slika D50, slika D55). Na nekoliko kristala spoja **Cu4** uočeno je i listanje³⁷ tijekom primjene vanjske mehaničke sile (slika D56). Različite vrste mehanički potaknute savitljivosti kristala **Cu1** i **Cu4** mogu se povezati s različitom veličinom kristala; plastična podatnost uočena je uglavnom na debljim kristalima dok je na tanjim kristalima uočen elastičan odziv koji u slučajevima izrazite savijenosti kristala prelazi u plastičnu deformaciju. Razjašnjenje ovih fenomena prelazi okvire ovog doktorskog rada. No, na kristalima spoja **Cu1** provedena je dodatna strukturna karakterizacija kristala koji pokazuju elastičan i plastičan odziv (vidi poglavlja 4.3.1 i 4.3.2).

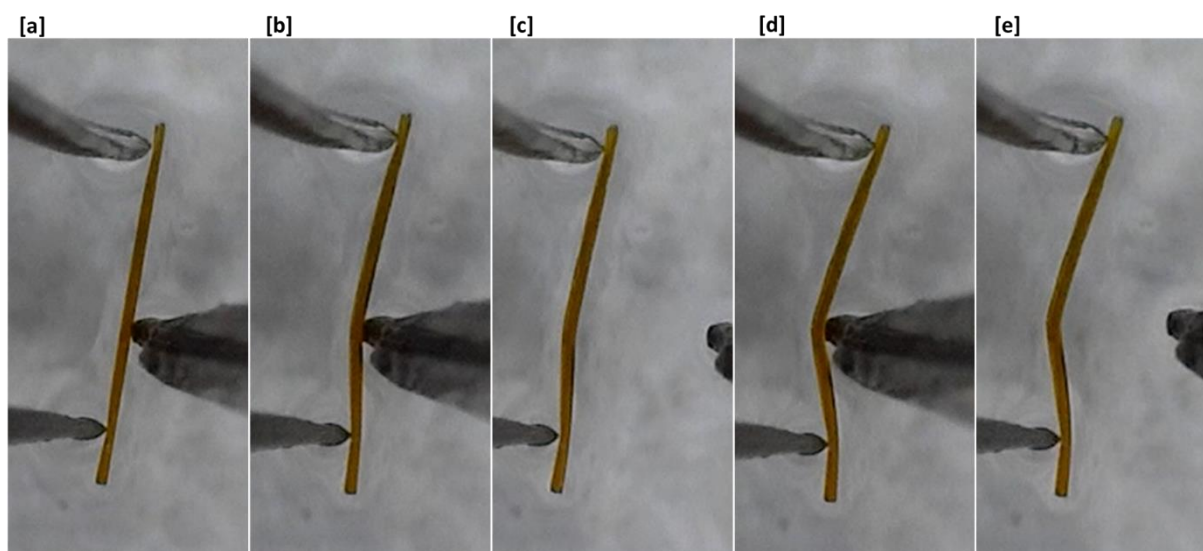
Na kristalima spojeva **Cu1** i **Cu4** koji su pokazali tipičnu plastičnu deformaciju (slika 63, slika 64, slika D49), provedeni su modificirani eksperimenti vlačnog naprezanja s ciljem usporedbe njihove plastične prilagodljivosti (slika D61, slika D62). Kristali oba spoja pokazali su podjednako ponašanje odnosno vlačnu deformaciju primjenom mehaničke sile na prethodno učvršćen kristal. Kontinuirana plastična deformacija odnosno tečenje kristalnog materijala^{30,31} nije primijećena u modificiranim eksperimentima vlačnog naprezanja kristala **Cu1** i **Cu4**, štoviše, uklanjanjem sile primijenjene u prvim manjim koracima, kristali **Cu1** i **Cu4** potpuno povrate inicijalni položaj.

S obzirom na izotropno usmjerenje međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnim strukturama spojeva **Cu1** i **Cu4** (slika D33, slika D36), uočena plastičnost kristala **Cu1** i **Cu4** ne može se korelirati s ravninama klizanja odnosno područjima slabih međumolekulskih interakcija okomitih na slojeve s jačim interakcijama (anizotropno usmjerene interakcije) ustanovljenima u strukturama molekulskih organskih spojeva čiji kristali pokazuju mehanički potaknutu plastičnu deformaciju.⁸⁻¹¹ Ispreplitanje polimernih lanaca jednih preko drugih kod plastičnih kristala metaloorganskih spojeva.^{32,33} Različit odziv kristala **Cu1** i **Cu4** vjerojatno je posljedica strukturnih detalja tj. razlika u geometriji i relativnom skraćenju halogenskih veza (najmanjeg relativnog skraćenja od svih spojeva **Cu1–Cu6** pa indikativno i najslabije), odnosno

vodikovih veza (najvećeg relativnog skraćenja odnosno najznačajnije za **Cu1** i **Cu4** od svih izostrukturnih spojeva **Cu1–Cu6**) međusobno isprepletenih u kristalnom pakiranju.



Slika 63. Fotografije mehaničkim podražajem potaknute plastične deformacije kristala spoja **Cu1**, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$. Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se ne vraća u početni položaj (**a–c**), već zadržava novonastali deformirani oblik te se primjenom veće sile još više deformira (**d–e**). Guranjem kristala lijevom pincetom, kristal se tijekom pomicanja zarotira te se još jasnije vidi nastala plastična deformacija (**f–g**). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



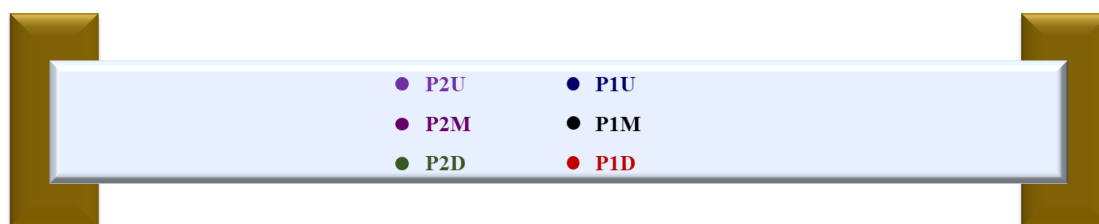
Slika 64. Fotografije mehaničkim podražajem potaknute plastične deformacije kristala spoja **Cu4**, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$. Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se ne vraća u početni položaj (**a–c**), već zadržava novonastali deformirani oblik. Primjenom veće sile, kristal se jače deformira (**d–e**). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

4.3. Istraživanje strukturnih posljedica mehanički potaknute savitljivosti

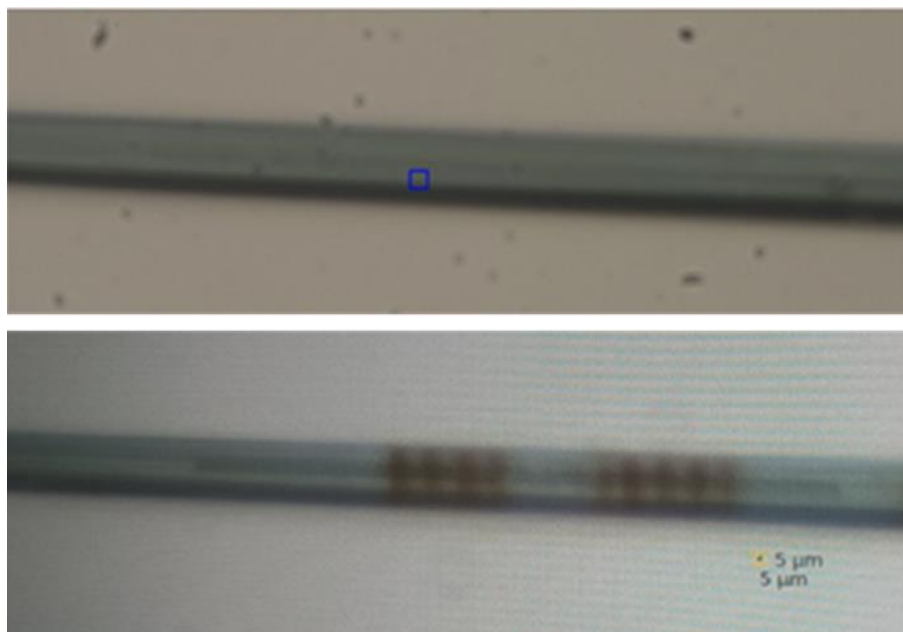
4.3.1. Strukturno istraživanje vlačne deformacije kristala spoja $[CuCl_2(Cl-pz)_2]_n$ (CuI)

Na debljim kristalima spoja **CuI** (30–100 μm) koji su pokazali mehanički potaknutu plastičnu deformaciju provedeno je dodatno strukturno istraživanje s ciljem određivanja promjene parametara jedinične ćelije uslijed jednoosne deformacije kristala. Opterećenje kristala vlačnom silom u jednoj dimenziji s ciljem deformacije provedeno je statičko-vlačnim eksperimentima. U tu svrhu korišten je posebno konstruiran nosač uzorka koji omogućava kontroliranu uniaksijalnu deformaciju kristala tijekom prikupljanja difrakcijskih podataka. Kristal je zalijepljen na nosač te je podvrgnut difrakcijskim eksperimentima na sinkrotronskoj liniji s mikrofokusnom zrakom promjera 5 μm (vertikalno) \times 7,5 μm (horizontalno). Na ravnom izvornom kristalu provedeni su eksperimenti rendgenske difrakcije na šest različitih mjesta na kristalu, u sredini kristala (slika 65, točke P1M i P2M) te na krajevima kristala (slika 65, točke P1U, P1D, P2U i P2D). Odabrano je više točaka kako bi se dobile informacije o strukturnim promjenama (promjeni parametara jedinične ćelije) do kojih dolazi tijekom uniaksijalne deformacije na različitim mjestima u kristalu odnosno kroz presjek kristala.

Nakon prikupljanja podataka u odabranoj točki, uočeno je da na tom mjestu kristal pretrpi štetu uslijed izlaganja mikrofokusnom rendgenskom zračenju (slika 66). Stoga je za svaki korak prikupljanja podataka nakon rastezanja kristala zraka pomaknuta od odabrane točke za 10 μm .



Slika 65. Shematski prikaz kristala **CuI** zalijepljenog na nosaču koji ima mogućnost kontrolirane vlačne deformacije kristala u jednom smjeru (naznačeno strelicom). Podaci su prikupljeni u nekoliko točaka u sredini kristala (P1M, P2M), te na rubovima kristala (P1U, P2U, P1D, P2D) da bi se odredio trend promjena parametara na različitim mjestima u kristalu.

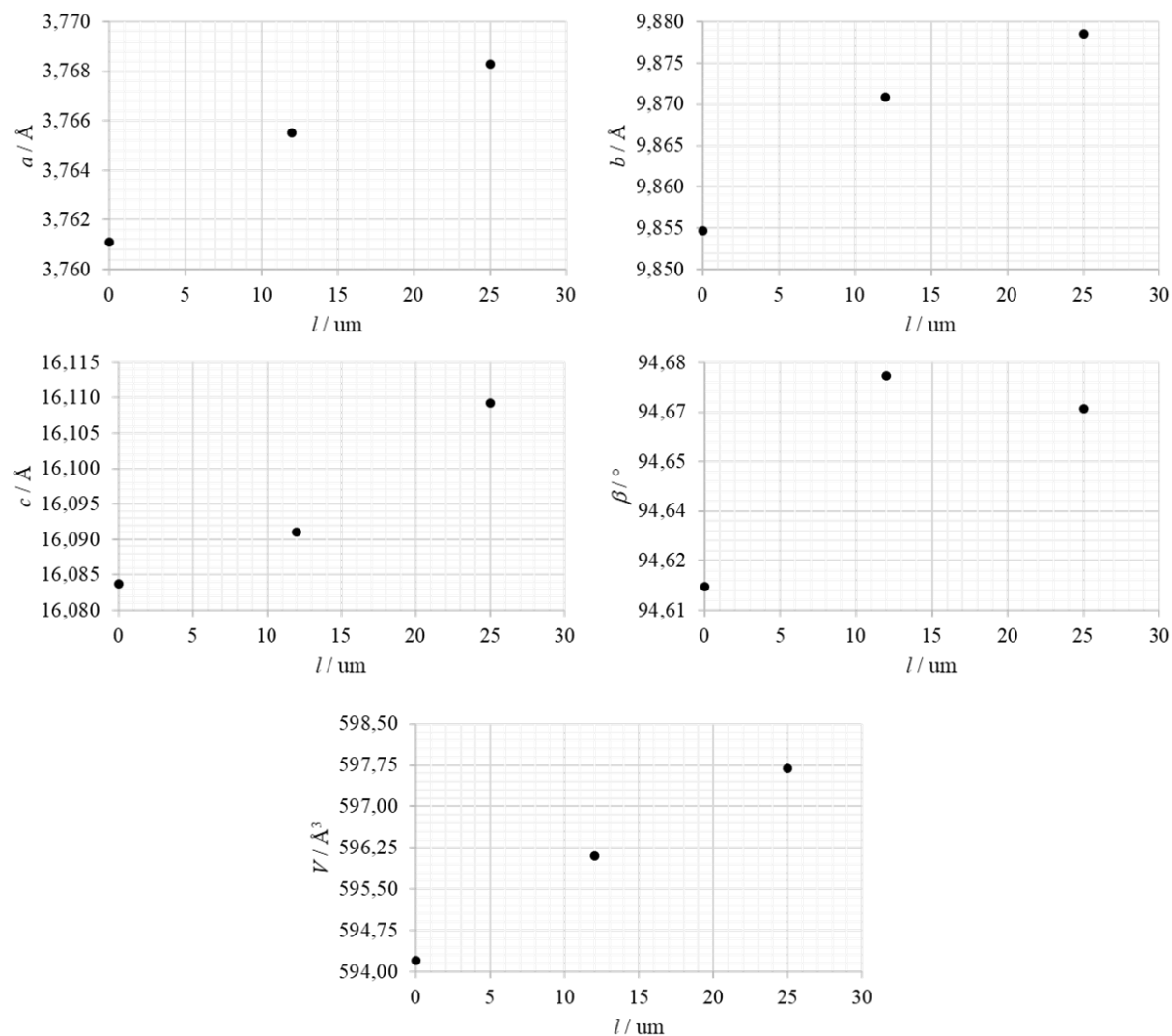


Slika 66. Kristal spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**) priređen za eksperimente kontrolirane statičko-vlačne deformacije kristala, prije prikupljanja podataka (*gore*) i poslije prikupljanja podataka (*dolje*).

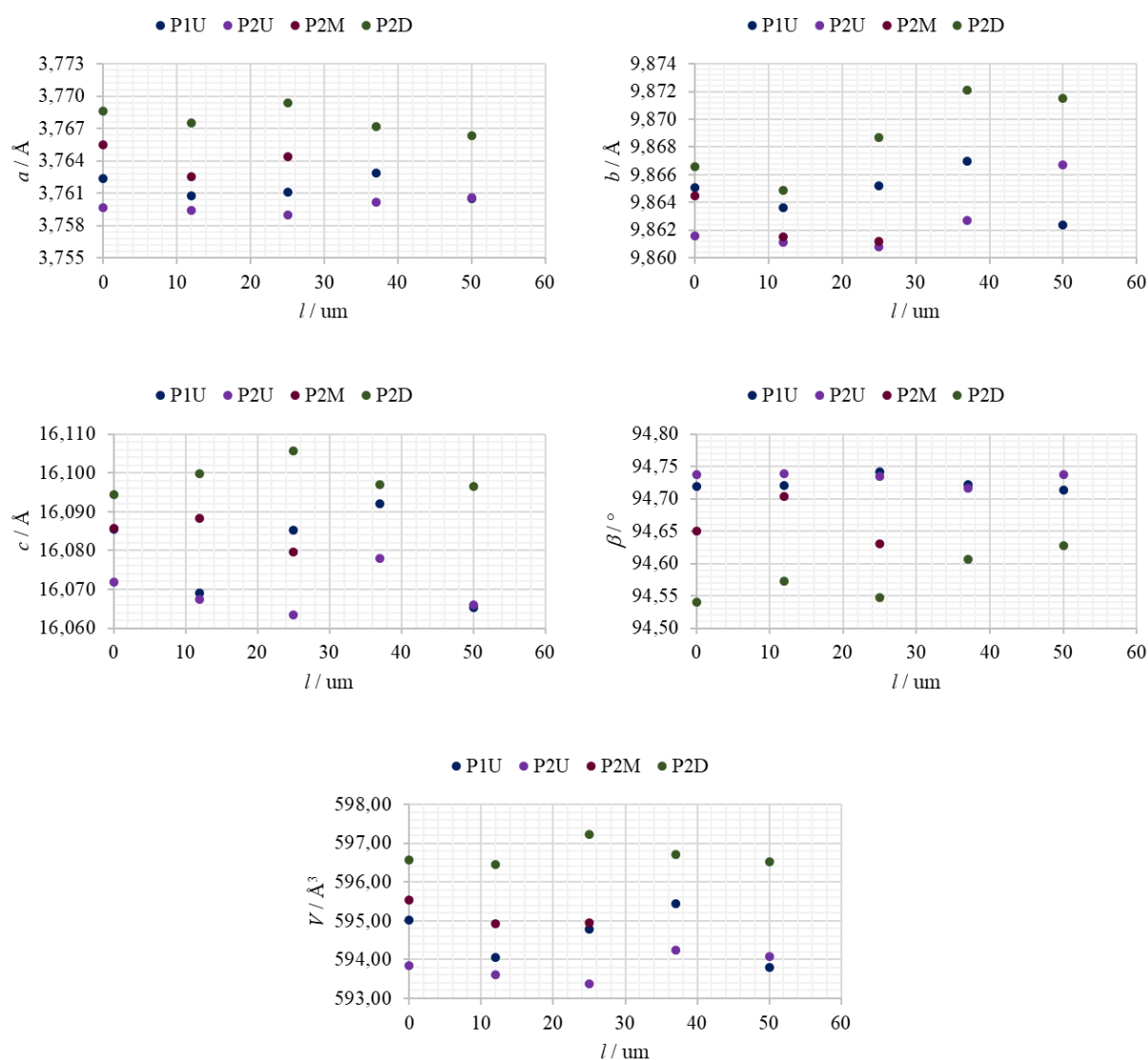
Tablica 17. Parametri jedinične ćelije kristala spoja **Cu1** tijekom pokusa primjene vanjske sile kojom se kristal uniaksijalno rasteže: kristalografska os a , kristalografska os b kristalografska os c , kut β i volumen jedinične ćelije.

Kristal	$l / \mu\text{m}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$
P1M	0	3,7611(7)	9,8547(11)	16,0837(17)	94,612(11)	594,21(14)
P1M	12,5	3,7655(5)	9,8709(7)	16,0911(15)	94,676(8)	596,10(10)
P1M	25	3,7683(7)	9,8785(9)	16,1093(18)	94,666(11)	597,69(14)
P1U	0	3,7624(4)	9,8651(5)	16,0855(9)	94,719(6)	595,01(8)
P2U	0	3,7597(4)	9,8616(5)	16,0718(10)	94,738(6)	593,85(8)
P2M	0	3,7655(4)	9,8645(5)	16,0858(11)	94,650(6)	595,54(8)
P2D	0	3,7686(4)	9,8666(6)	16,0943(12)	94,540(8)	596,56(9)
P1U	12,5	3,7608(3)	9,8636(5)	16,0690(8)	94,721(4)	594,06(6)
P2U	12,5	3,7594(3)	9,8611(4)	16,0675(8)	94,739(4)	593,62(6)
P2M	12,5	3,7590(3)	9,8608(4)	16,0634(9)	94,735(5)	593,38(7)
P2D	12,5	3,7602(3)	9,8627(4)	16,0779(10)	94,717(6)	594,24(7)
P1U	25	3,7611(5)	9,8652(8)	16,0853(14)	94,742(8)	594,79(11)
P2U	25	3,7590(3)	9,8608(4)	16,0634(9)	94,735(5)	593,38(7)
P2M	25	3,7602(3)	9,8627(4)	16,0779(10)	94,717(6)	594,24(7)
P2D	25	3,7606(4)	9,8667(7)	16,0660(13)	94,737(8)	594,08(9)

P1U	37,5	3,7629(7)	9,8670(9)	16,092(2)	94,722(13)	595,45(15)
P2U	37,5	3,7602(3)	9,8627(4)	16,0779(10)	94,717(6)	594,24(7)
P2D	37,5	3,7606(4)	9,8667(7)	16,0660(13)	94,737(8)	594,08(9)
P1U	50	3,7605(5)	9,8624(7)	16,0652(11)	94,714(6)	593,80(9)
P2U	50	3,7606(4)	9,8667(7)	16,0660(13)	94,737(8)	594,08(9)
P2D	50	3,7655(4)	9,8645(5)	16,0858(11)	94,650(6)	595,54(8)



Slika 67. Prikaz promjene parametara jedinične ćelije kristala spoja **Cu1** u točki **P1M** uslijed vlačne deformacije kristala.



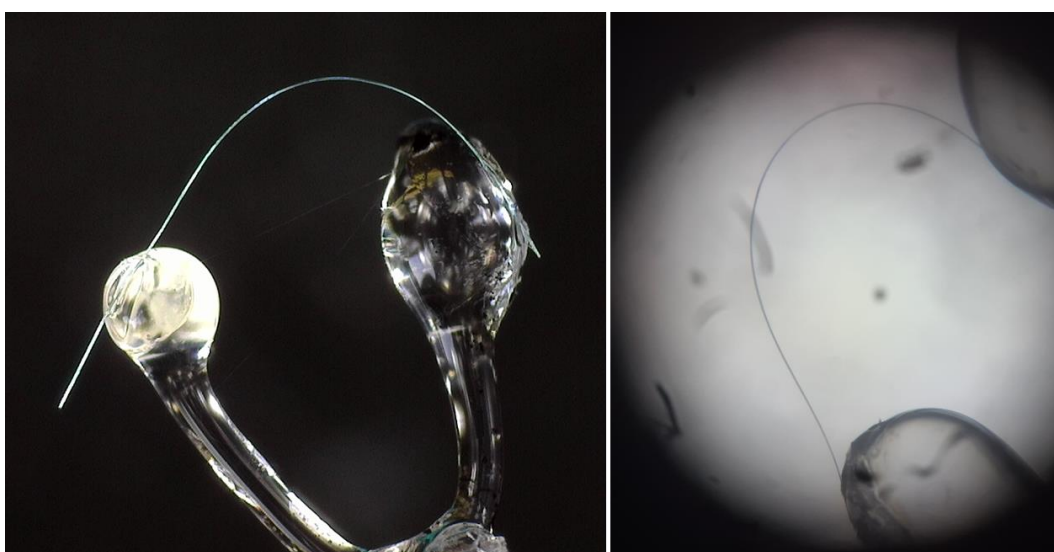
Slika 68. Prikaz promjene parametara jedinične ćelije kristala spoja **Cu1** u točkama **P1U**, **P2U**, **P2M** i **P2D** uslijed tečenja kristala.

Jednoosnom deformacijom kristal je od početne duljine rastegnuto za okvirno 0,6 %. Daljnjim rastezanjem za 12,5 μm , kristal je rastegnuto za 25 μm odnosno 1,2 %. U točki P1M, jednoosnim rastezanjem kristala za 12,5 μm vrijednost svih parametara jedinične ćelije raste (tablica 17, slika 67). Za pomak rastezanja od 25 μm , parametri jedinične ćelije a , b , c i volumen jedinične ćelije također rastu, dok kut β malo opada, ali i dalje ima znatno veću vrijednost od iste za izvorni nedeformirani kristal (za 0 μm , $\beta = 94,612(11)^\circ$; za 25 μm $\beta = 94,666(11)^\circ$). U točkama P1U, P2U, P2M i P2D kristala spoja **Cu1** nije opažen isti trend promjene parametara jedinične ćelije uslijed postupnog rastezanja kristala u koracima od 12,5 μm kao u slučaju točke P1M.

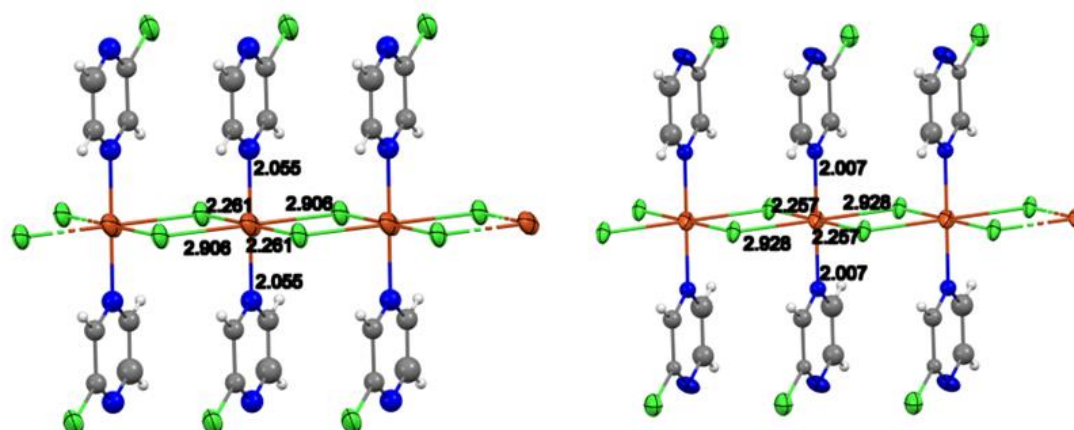
Vrijednosti parametara jedinične ćelije u navedenim točkama ne mijenjaju se značajno odnosno ne može se izdvojiti nijedna točka u kojoj se koracima jednoosne deformacije može pripisati povećanje vrijednosti svih parametara jedinične ćelije (tablica 17, slika 68). S obzirom na neznatnu promjenu vrijednosti pojedinog parametra, navedene točke mogle bi se pripisati mjestima u kristalu gdje postoji naznaka kontinuirane deformacije kristala odnosno tečenja materijala.

4.3.2. Strukturno istraživanje elastično savijenog kristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**)

S obzirom na dovoljno duge (8–15 mm) kristale spoja **Cu1** koji su elastično savitljivi, provedeno je i određivanje strukturnih parametara na vanjskom i unutarnjem luku savijenog kristala (slika 69). Kristal **Cu1** zadovoljavajuće kvalitete savijen je i zalijepljen na prethodno posebno priređen nosač te je tako podvrgnut pokusima rendgenskog zračenja na sinkrotronskoj liniji da bi se odredili parametri jedinične ćelije na vanjskom i unutarnjem luku najsavijenijeg dijela kristala. Da bi se to moglo odrediti, prije samog prikupljanja difrakcijskih podataka ključno je bilo odabrati kutni raspon u kojem će se prikupiti difrakcijske slike ozračivanjem kristala lokalno na vanjskom odnosno unutarnjem dijelu kristala da bi se spriječio ulazak ostalih dijelova kristala u zraku. Zbog toga je u difrakcijskim eksperimentima odabran samo manji dio cijele sfere za prikupljanje podataka.



Slika 69. Kristal spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**) u savijenom obliku zalijepljen na posebno dizajniran nosač. Fotografije prikupljene kamerom Dino-Lite (*lijevo*) i optičkim mikroskopom (*desno*).



Slika 70. ORTEP prikaz struktura na unutarnjem luku (*lijevo*) i vanjskom luku (*desno*) određenih na savijenom kristalu spoja **Cu1**. U strukturama su anizotropno utočnjeni atomi bakra i klor, dok je u strukturi na vanjskom luku dodatno anizotropno utočnjen i dušikov atom koji nije vezan na metalni centar. Elipsoidi pomaka anizotropno utočnjenih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 293(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Značajna razlika u parametrima jedinične ćelije ($> 3\sigma$) uočena je na više različitih uzoraka monokristala spoja **Cu1** te na više različitih mjesta na vanjskom i unutarnjem luku najsavijenijeg dijela kristala (tablica D12–tablica D16). Opisana razlika stoga nije slučajna podatak već trend ustanovljen za elastično savijene kristale **Cu1**. Na svim kristalima **Cu1** koji su podvrgnuti prethodno opisanom eksperimentu određivanja parametara jedinične ćelije na savijenom kristalu, pokazalo se da su parametri jedinične ćelije zaista (značajno) različiti na vanjskom i unutarnjem dijelu savijenog kristala (tablica D12–tablica D16). Iako je u pojedinom difrakcijskom eksperimentu prikupljen ciljani manji dio difrakcijskih podataka, za podatke u pojedinim točkama uspješno je određena i molekulska struktura (slika 70, slika D39–slika D42). Prilikom rješavanja strukture nije bilo moguće anizotropno utočniti sve nevodikove atome, međutim atomi veće molekulske mase (bakar i klor) u većini slučajeva utočnjeni su anizotropno. Na temelju razlike parametara jedinične ćelije na vanjskom i unutarnjem luku najsavijenijeg dijela kristala poduprt je predloženi mehanizam savijanja^{27,29,31} po kojem se molekule odnosno ligandi na polimernoj okosnici, kao i sama polimerna okosnica, šire na vanjskom, a sabijaju na unutarnjem luku uslijed savijanja kristala.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru doktorske disertacije ispitana je mehanički potaknuta prilagodljivost kristala dvokomponentnih sustava kadmija(II) s halogenpirazinom i organskim koformerom: $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ 1,4-dicijanobenzen, **Cd9:A** i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ 1,4-dicijanobenzen, **Cd9:B**. Eksperimentalni i sintetski naponi u dobivanju ciljanih dvokomponentnih spojeva koordinacijskih polimera kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima ($[\text{CdX}'_2(\text{X-pz})_2]_n$: X'=Cl, X=Cl, **Cd1**; X'=Cl, X=Br, **Cd2**; X'=Cl, X=I, **Cd3**; X'=Br, X=Cl, **Cd4**; X'=Br, X=Br, **Cd5**; X'=Br, X=I, **Cd6**; X'=I, X=Cl, **Cd7**; X'=I, X=Br, **Cd8** i X'=I, X=I, **Cd9**) i organskih koformera suženi su na temelju izračunatih elektrostatskih potencijala te su utvrđeni sterički i elektrostatski zahtjevi u odabiru koformera za uspješnu sintezu (*hipoteza I*). Također, ispitana je mehanički potaknuta prilagodljivost kristala koordinacijskih polimera jednokomponentnih sustava bakra(II) s halogenpirazinom: $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1**; $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu2**; $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu3**; $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu4**; $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu5**; $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu6**. Mehanički odziv koreliran je s habitusom i morfologijom pripadnih kristala te geometrijom i relativnom jakosti vodikovih i halogenskih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju (*hipoteza II*). Istraživanjima makroskopskog svojstva savitljivosti mikrofokusnim rendgenskim zračenjem na kristalima spoja **Cu1** ustanovljene su strukturne posljedice elastično savijenog kristala te plastičnog kristala jednoosno deformiranog mehaničkim podražajem (*hipoteza III*).

Sposobnost koordinacijskih polimera (**Cd1–Cd9**) da tvore dvokomponentne sustave s manjim organskim molekulama (1,4-dicijanobenzenom, **A**; 1,4-dinitrobenzenom, **B**; 1,4-benzokinonom, **C**; 1,4-bis(trifluormetil)benzenom, **D**; 1,4-difluorbenzenom, **E**; 1,3-dicijanobenzenom, **F**, 1,3-dinitrobenzenom; **G**; 1,4-bis(jodetil)benzenom, **H**; 1,4-dijodbenzenom, **K**) ispitana je mehanokemijski te je utvrđen nastanak šest dvokomponentnih produkata: **Cd4:A**, **Cd5:A**, **Cd7:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A**, **Cd9:B**. Uspješnost mehanokemijskih sinteza potvrđena je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalu (PXRD), a dobiveni rezultati racionalizirani su mapiranjem elektrostatskog potencijala (ESP) na izoplohu ukupne elektronske gustoće polaznih komponenti. Sinergističkim računalnim i sintetskim pristupom ustanovljeni su specifični strukturni i elektrostatski zahtjevi koje koformeri moraju ispunjavati da bi bili klasificirani kao obećavajući kandidati za pripremu dvokomponentnih sustava kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s halogenpirazinima:

moraju biti molekule s manjim elektron-odvlačecim supstituentima u *para* položaju koji osiguravaju pozitivan ESP vodikovih atoma na aromatskom sustavu jer su u tom slučaju ostvareni preduvjeti za ostvarivanje vodikovih veza prilikom ugrađivanja u kristalnu strukturu polaznog koordinacijskog polimera kadmija(II) s halogenpirazinima. Cijano- i nitro- skupina kao supstituenti u *para* položaju odgovaraju kao (**A**, **B**) kao akceptorska mjesta te ugljikovi atomi iz aromatskom prstena s vezanim vodikovim atomom kao donorska mjesta vodikovih veza.

Ustanovljeno je da je moguće povećati stupanj elastičnosti kristala prepoznavanjem i ojačavanjem kritične strukturne 'karike' (*hipoteza I*). Slaba elastičnost kristala spoja **Cd9** ($\bar{\epsilon} \approx 0,4\%$), prethodno u literaturi korelirana s postojanjem područja slabih vodikovih veza, povećana je pripravom dvokomponentnih spojeva odnosno uvođenjem molekula koformera 1,4-dicijanobenzena (**A**) i 1,4-dinitrobenzena (**B**) u kristalnu strukturu polaznog koordinacijskog polimera **Cd9**. Molekule koformera usidrene su dodatnim vodikovim vezama što posljedično dovodi do veće elastičnosti kristala **Cd9:A** i **Cd9:B**. Ostvarene vodikove veze u kristalnom pakiranju dvokomponentnih produkata (**Cd9:A** i **Cd9:B**) korelirane su s većim stupnjem elastičnosti kristala oba produkta, neovisno o smjeru primjene mehaničke sile budući da kristali spojeva **Cd9:A** i **Cd9:B** sadrže dva para dominantno razvijenih kristalnih ploha različitih dimenzija. Određene relativne deformacije savijanja primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija ($\bar{\epsilon}_1$) iznose $(1,1 \pm 0,2)\%$ odnosno $(0,72 \pm 0,06)\%$ za **Cd9:A** odnosno **Cd9:B**, dok za primjenu sile na kristalnu plohu manjih dimenzija ($\bar{\epsilon}_2$) relativne deformacije savijanja iznose $(0,67 \pm 0,03)\%$ odnosno $(0,57 \pm 0,04)\%$ za **Cd9:A** odnosno **Cd9:B**; čime je za kristale spojeva ustanovljena *2D anizotropna elastičnost*.

Zamjenom kadmijevog(II) iona bakrovim(II) ionom u polimernoj okosnici koordinacijskih polimera utvrđen je utjecaj metalnog centra na vrstu i stupanj mehaničkog odziva (*hipoteza II*). Kristali koordinacijskih polimera bakra(II) s halogenpirazinima pokazuju istu vrstu mehaničkog odziva (elastičan) kao analogni koordinacijski polimeri kadmija(II), međutim morfologija kristala je različita (dva para kristalnih ploha različitih dimenzija) te se pripadna relativna deformacija razlikuje ovisno o smjeru primijenjene mehaničke sile. Za kristale izostrukturalnih spojeva bakra(II), **Cu1–Cu6**, utvrđena je ista morfologija, ali različit habitus (izdužene pločice s razvijenim kristalnim plohama različite veličine) koji proizlazi iz utjecaja vodikovih veza u kristalnoj strukturi određenih na temelju razlike relativnog skraćivanja vodikovih i halogenskih veza. U ispitivanju mehaničkog odziva kristala spojeva **Cu1–Cu6**

ustanovljena je **2D anizotropna elastičnost** (za razliku od **2D izotropne elastičnosti** kristala analognih spojeva s kadmijevim(II) metalnim centrom) te je ista evaluirana određivanjem relativnih deformacija savijanja. Određene relativne deformacije savijanja primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija ($\bar{\epsilon}_1$) i primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija ($\bar{\epsilon}_2$) redom iznose: $(0,80 \pm 0,07) \%$ i $(0,59 \pm 0,03) \%$ za **Cu1**; $(1,03 \pm 0,10) \%$ i $(0,50 \pm 0,07) \%$ za **Cu2**; $(0,76 \pm 0,11) \%$ i $(0,50 \pm 0,07) \%$ za **Cu3**; $(0,93 \pm 0,11) \%$ i $(0,65 \pm 0,09) \%$ za **Cu4**; $(1,13 \pm 0,27) \%$ i $(0,62 \pm 0,07) \%$ za **Cu5**; $(1,47 \pm 0,37) \%$ i $(0,72 \pm 0,15) \%$ za **Cu6**. Naprezanje potaknuto mehaničkim podražajem korelirano je za kristalografski ekvivalentne smjerove, usporedbom vrijednosti relativnih deformacija savijanja s relativnim skraćanjem vodikovih i halogenskih veza. Za kristalografski smjer duž kojeg se protežu halogenske veze, veća elastičnost ustanovljena je za spojeve s većim relativnim skraćanjem halogenskih veza, a za kristalografski smjer okomit na smjer protezanja halogenskih veza, veća elastičnost ustanovljena je kod spojeva s većim relativnim skraćanjem vodikovih veza.

Makroskopsko svojstvo savitljivosti korelirano je s malim strukturnim promjenama na molekularnoj razini na temelju sinkrotronskih eksperimenata s mikrofokusnim rendgenskim zračenjem (*hipoteza III*). U strukturnom istraživanju jednoosnog deformiranja plastičnog kristala i elastičnog savijenog kristala jednokomponentnog koordinacijskog polimera bakra(II) s halogenpirazinskim ligandom, **Cu1**, ustanovljena je razlika u parametrima jedinične ćelije određenih u središnjem dijelu te na krajevima kristala. Na sredini plastičnog kristala postoji trend povećanja parametara jedinične ćelije, posebice onih koji se pružaju u smjeru najdulje osi kristala što indicira da se događa rastezanje jedinične ćelije uslijed rastezanja kristala dok se na krajevima kristala parametri jedinične ćelije ne mijenjaju značajno što je pripisano karakteristici tečenja kristala. Na vanjskom i unutarnjem luku savijenog kristala parametri se također razlikuju što je pripisano sabijanju polimernog lanca na unutarnjem luku, a širenju na vanjskom.

Ovim doktorskim radom izučeni su strukturni elementi prisutni u jednodimenzijskim koordinacijskim polimerima dvokomponentnih spojeva kadmija(II) s halogenpirazinskim ligandima i jednokomponentnih spojeva bakra(II) s halogenpirazinskim ligandima, te su korelirani s povećanjem mehanički potaknute elastičnosti (ojačavanje područja slabih međumolekulskih interakcija ostvarivanjem vodikovih veza kokristalizacijom), različitim stupnjem relativne deformacije elastičnog savijanja (ovisno o usmjerenosti tj. geometrijskim parametrima vodikovih i halogenskih veza te njihovim relativnim skraćanjem) te različitim parametrima jedinične ćelije na različitim mjestima deformiranog kristala (vanjskom i

unutarnjem dijelu savijenog kristala te kristala rastegnutom u različitom stupnju). Pokazan je pristup povećanja elastičnosti metaloorganskog kristala pristupom pripreme dvokomponentnog spoja odnosno ojačavanjem najslabije strukturne karike izdvojene kao kritičnog strukturnog elementa u ostvarivanju mehanički potaknute elastičnosti, korelirana je relativna deformacija savijanja s geometrijom i relativnim skraćanjem vodikovih i halogenskih veza te su ustanovljene razlike u parametrima jedinične ćelije elastično savijenog i jednoosno deformiranog kristala. Budući da ugađanje mehaničke prilagodljivosti kristalnih tvari uslijed izlaganja vanjskoj mehaničkoj sili još uvijek nije u potpunom fokusu istraživanja svojstava materijala, rezultati ove disertacije pridonose koreliranju strukturnih i morfoloških karakteristika s mehaničkim odzivom i relativnom deformacijom savijanja za jednodimenzijske koordinacijske spojeve te posljedično dizajniranju ciljanih metaloorganskih kristala sa željenim svojstvima.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

1D	= jednodimenzijski
2D	= dvodimenzijski
ε	= relativna deformacija savijanja, engl. <i>bending strain</i>
$\bar{\varepsilon}$	= prosječna vrijednost relativne deformacije savijanja
ε_1	= maksimalna relativna deformacija savijanja za mehaničku silu primijenjenu na kristalnu plohu većih dimenzija
$\bar{\varepsilon}_1$	= prosječna vrijednost maksimalnih relativnih deformacija savijanja za mehaničku silu primijenjenu na kristalnu plohu većih dimenzija
ε_2	= maksimalna relativna deformacija savijanja za mehaničku silu primijenjenu na kristalnu plohu manjih dimenzija
$\bar{\varepsilon}_2$	= prosječna vrijednost maksimalnih relativnih deformacija savijanja za mehaničku silu primijenjenu na kristalnu plohu manjih dimenzija
A	= 1,4-dicijanobenzen, $C_6H_4(CN)_2$
ATR-IR	= prigušena totalna refleksija u vibracijskoj spektroskopiji u infracrvenom području, engl. <i>attenuated total reflection in infrared spectroscopy</i>
B	= 1,4-dinitrobenzen, $C_6H_4(NO_2)_2$
C	= 1,4- <i>bis</i> (trifluormetil)benzen, $C_6H_4(CF_3)_2$
D	= 1,4-dibenzokinon, $C_6H_4O_2$
E	= 1,4-difluorbenzen, $C_6H_4F_2$
F	= 1,3-dicijanobenzen, $C_6H_4(CN)_2$
G	= 1,3-dinitrobenzen, $C_6H_4(NO_2)_2$
H	= 1,4- <i>bis</i> (jodetnil)benzen, $C_6H_4(C\equiv C-I)_2$
I	= 1,4- <i>bis</i> (brometnil)benzen, $C_6H_4(C\equiv C-Br)_2$
J	= 1,4- <i>bis</i> (kloretinil)benzen, $C_6H_4(C\equiv C-Cl)_2$
K	= 1,4-dijodbenzen, $C_6H_4I_2$
L	= 1,4-dibrombenzen, $C_6H_4Br_2$
M	= 1,4-diklorbenzen, $C_6H_4Cl_2$
Cd1	= $[CdCl_2(Cl-pz)_2]_n$
Cd2	= $[CdCl_2(Br-pz)_2]_n$
Cd3	= $[CdCl_2(I-pz)_2]_n$
Cd4	= $[CdBr_2(Cl-pz)_2]_n$
Cd4:A	= $[CdBr_2(Cl-pz)_2]_n \cdot n(1,4-dicijanobenzen)$

Cd5	= [CdBr ₂ (Br-pz) ₂] _n
Cd5:A	= [CdBr ₂ (Br-pz) ₂] _n ·n(1,4-dicijanobenzen)
Cd6	= [CdBr ₂ (I-pz) ₂] _n
Cd7	= [CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n
Cd7:A	= [CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n ·n(1,4-dicijanobenzen)
Cd8	= [CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n
Cd8:A	= [CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n ·n(1,4-dicijanobenzen)
Cd9	= [CdI ₂ (I-pz) ₂] _n
Cd9:A	= [CdI ₂ (I-pz) ₂] _n ·n(1,4-dicijanobenzen)
Cd9:B	= [CdI ₂ (I-pz) ₂] _n ·n(1,4-dinitrobenzen)
Cu1	= [CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n
Cu2	= [CuCl ₂ (Br-pz) ₂] _n
Cu3	= [CuCl ₂ (I-pz) ₂] _n
Cu4	= [CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n
Cu5	= [CuBr ₂ (Br-pz) ₂] _n
Cu6	= [CuBr ₂ (I-pz) ₂] _n
ESP	= elektrostatski potencijal
IR (FT–IR)	= vibracijska spektroskopija u infracrvenom području, engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
K-ST	= kristal-središnja točka
K-UT	= kristal-unutarnja točka
K-VT	= kristal-vanjska točka
LAG	= kapljevinom potpomognuto mljevenje, engl. <i>liquid assisted grinding</i>
py	= piridin, C ₄ N ₁ H ₅
pz	= pirazin, C ₄ N ₂ H ₄
PXRD	= difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu, engl. <i>powder X-ray diffraction</i>
SCF	= metoda samousklađenog polja, engl. <i>self-consistent field method</i>
SCXRD	= difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu, engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>
DSC	= razlikovno pretražna kalorimetrija, engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
TG	= termogravimetrija, engl. <i>thermogravimetry</i>
TGA	= termogravimetrijska analiza, engl. <i>thermogravimetric analysis</i>

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, Crystals on the move: mechanical effects in dynamic solids. *ChemComm* **52** (2016) 13941–13954.
2. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, Mechanically Responsive Molecular Crystals. *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12490.
3. R. Medishetty, A. Husain, Z. Bai, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, P. Naumov, J. J. Vittal, Single Crystals Popping Under UV Light: A Photosalient Effect Triggered by a [2+2] Cycloaddition Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 5907–5911.
4. D. J. Shields, D. P. Karothu, K. Sambath, R. A. A. U. Ranaweera, S. Schramm, A. Duncan, B. Duncan, J. A. Krause, A. D. Gudmundsdottir, P. Naumov, Cracking under Internal Pressure: Photodynamic Behavior of Vinyl Azide Crystals through N₂ Release. *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 18565–18575.
5. S. C. Sahoo, S. B. Sinha, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, A. F. Dericioglu, C. M. Reddy, P. Naumov, Kinematic and mechanical profile of the self-actuation of thermosalient crystal twins of 1,2,4,5-tetrabromobenzene: a molecular crystalline analogue of a bimetallic strip. *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 13843–13850.
6. X. Yang, L. Lan, L. Li, X. Liu, P. Naumov, H. Zhang, Remote and precise control over morphology and motion of organic crystals by using magnetic field. *Nat. Commun.* **13** (2022) 2322: 1–8.
7. S. Bhunia, S. Chandel, S. K. Karan, S. Dey, A. Tiwari, S. Das, N. Kumar, R. Chowdhury, S. Mondal, I. Ghosh, A. Mondal, B. B. Khatua, N. Ghosh, C. M. Reddy, Autonomous self-repair in piezoelectric molecular crystals. *Science* **373** (2021) 321–327.
8. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, Structural basis for bending of organic crystals. *ChemComm* (2005) 3945–3947.
9. C. M. Reddy, S. Basavoju, G. R. Desiraju, Sorting of polymorphs based on mechanical properties. Trimorphs of 6-chloro-2,4-dinitroaniline. *ChemComm* (2005) 2439–2441.
10. C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, Isostructurality, Polymorphism and Mechanical Properties of Some Hexahalogenated Benzenes: The Nature of Halogen···Halogen Interactions. *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2222–2234.
11. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, Structure–Property Correlations in Bending and Brittle Organic Crystals. *Cryst. Growth & Des.* **6** (2006) 2720–2731.

12. S. Ghosh, C. M. Reddy, Elastic and Bendable Caffeine Cocrystals: Implications for the Design of Flexible Organic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
13. H. Liu, Z. Bian, Q. Cheng, L. Lan, Y. Wang, H. Zhang, Controllably realizing elastic/plastic bending based on a room-temperature phosphorescent waveguiding organic crystal. *Chem. Sci.* **10** (2019) 227–232.
14. C. M. Reddy, G. R. Krishna. S. Ghosh, *CrystEngComm* **12** (2010) 2296–2314.
15. C. M. Reddy, I. Ghosh, The world of exotic crystals: Raman spectro-microscopy for probing local structure. *AsiaChem* (2023) 100–109.
16. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, Structure–Property Correlations in Bending and Brittle Organic Crystals. *Cryst. Growth & Des.* **6** (2006) 2720–2731.
17. R. Samanta, S. Ghosh, R. Devarapalli, C. M. Reddy, *Chem. Mater.* **30** (2018) 577–581.
18. S. Saha, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 1975–1983.
19. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. B. Kadambi, U. Ramamurty, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 2674–2678.
20. Z. Zhuo, J. Lin, J. Li, S. Wu, W. Hu, J. Gong, Research progress of mechanically flexible molecular crystals: From bending mechanisms to applications. *Chem. Eng. J.* **450** (2022) 138333: 1–15.
21. S. Mannepalli, K. S. R. N. Mangalampalli, Indentation Plasticity and Fracture Studies of Organic Crystals. *Crystals* **7** (2017) 324: 1–39.
22. H. Souri, H. Banerjee, A. Jusufi, N. Radacsi, A. A. Stokes, I. Park, M. Sitti, M. Amjadi, Wearable and Stretchable Strain Sensors: Materials, Sensing Mechanisms, and Applications. *Adv. Intell. Syst.* **2** (2020) 2000039–2000065.
23. E. Loukopoulos, G. E. Kostakis, Recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts. *J. Coord. Chem.* **71** (2018) 371–410.
24. I. Nazarenko, F. Pop, Q. Sun, A. Hauser, F. Lloret, M. Julve, A. El-Ghayourya, N. Avarvari, Structural, photophysical and magnetic properties of transition metal complexes based on the dipicolylamino-chloro-1,2,4,5-tetrazine ligand. *Dalton Trans.* **44** (2015) 8855–8866.
25. L. Sun, M. G. Campbell, M. Dinca, Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 3566–3579.
26. S. Kusumoto, Y. Kim, S. Hayami, Flexible metal complex crystal in response to external mechanical stimuli. *Coord. Chem. Rev.* **475** (2023) 214890–2148918.
27. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, Atomic resolution of structural changes in elastic crystals of copper(II) acetylacetonate. *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.

28. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, Mechanically Responsive Crystalline Coordination Polymers with Controllable Elasticity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
29. A. J. Brock, J. J. Whittaker, J. A. Powell, M. C. Pfrunder, A. Grosjean, S. Parsons, J. K. McMurtrie, J. K. Clegg, Elastically Flexible Crystals have Disparate Mechanisms of Molecular Movement Induced by Strain and Heat. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 11325–11328.
30. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, Elucidating the Origins of a Range of Diverse Flexible Responses in Crystalline Coordination Polymers. *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660–3668.
31. M. Pisačić, I. Kodrin, I. Biljan, M. Đaković, Exploring the diversity of elastic responses of crystalline cadmium(II) coordination polymers: from elastic towards plastic and brittle responses. *CrystEngComm* **23** (2021) 7072–7080.
32. B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgauoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, A Mechanistic Perspective on Plastically Flexible Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2019) 5557–5561.
33. X. Liu, A. A. L. Michalchuk, B. Bhattacharya, N. Yasuda, F. Emmerling, C. R. Pulham, High-pressure reversibility in a plastically flexible coordination polymer crystal. *Nat. Commun.* **12** (2021) 3871: 1–8.
34. M. Pisačić, I. Kodrin, A. Trninić, M. Đaković, Two-Dimensional Anisotropic Flexibility of Mechanically Responsive Crystalline Cadmium(II) Coordination Polymers. *Chem. Mater.* **34** (2022) 2439–2448.
35. B. B. Rath, J. J. Vittal, Mechanical Bending and Modulation of Photoactuation Properties in a One-Dimensional Pb(II) Coordination Polymer. *Chem. Mater.* **33** (2021) 4621–4627.
36. B. B. Rath, M. Gupta, J. J. Vittal, Multistimuli-Responsive Dynamic Effects in a One-Dimensional Coordination Polymer. *Chem. Mater.* **34** (2022) 178–185.
37. S. Kusumoto, A. Sugimoto, Y. Zhang, Y. Kim, M. Nakamura, S. Hayami, Elastic Crystalline Fibers Composed of a Nickel(II) Complex. *Inorg. Chem.* **60** (2021) 1294–1298.
38. Z. Tang, X.-P. Sun, S.-D. Wang, X.-Y. Ji, Y. Li, Z.-S. Yao, J. Tao, Altering elastic-plastic mechanical response of a series of isostructural metal-organic complex crystals. *Sci. China Chem.* **65** (2022) 710–718.
39. N. K. Nath, P. Gupta, P. J. Hazarika, N. Deka, A. Mukherjee, G. K. Dutta, Plastically Deformable and Exfoliating Molecular Crystals of a 2-D Coordination Polymer and Its Ligand. *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6033–6038.

40. L. Mei, S. An, K. Hu, L. Wang, J. Yu, Z. Huang, X. Kong, C. Xia, Z. Chai, W. Shi, Molecular Spring-like Triple-Helix Coordination Polymers as Dual-Stress and Thermally Responsive Crystalline Metal–Organic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **132** (2020) 16195–16202.
41. A. Sugimoto, S. Kusumoto, M. Nakaya, Y. Sekine, L. F. Lindoy, S. Hayami, Modulation of the elasticity of single crystal, 1-D metal dimethylglyoximate complexes via solid solution effect. *CrystEngComm* **24** (2022) 4656–4660.
42. S. Popović, A. Tonejc, M. Mihaljević, *Rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2014.
43. S. Timoshenko, *Strength of materials*, D. Van Nostrand Company, New York, 1940.
44. A. J. Thompson, A. I. Chamorro Orué, A. J. Nair, J. R. Price, J. McMurtrie, J. K. Clegg, Elastically flexible molecular crystals. *Chem. Soc. Rev.* **50** (2021) 11725–11740.
45. H. D. Young, R. A. Freedman, *Sears and Zemansky's University Physics, 14th Edition*, Pearson, Harlow, 2016, str. 371–392.
46. D. P. Karothu, J. M. Halabi, E. Ahmed, R. Ferreira, P. R. Spackman, M. A. Spackman, P. Naumov, Global Analysis of the Mechanical Properties of Organic Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202113988: 1–12.
47. A. J. Thompson, J. R. Price, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, The mechanism of bending in co-crystals of caffeine and 4-chloro-3-nitrobenzoic acid. *Nat. Commun.* **12** (2021) 5983: 1–3.
48. A. J. Thompson, A. Worthy, A. Grosjean, J. R. Price, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, Determining the mechanisms of deformation in flexible crystals using micro-focus X-ray diffraction. *CrystEngComm* **23** (2021) 5731–5737.
49. Lj. Pejov, M. K. Panda, T. Moriwaki, P. Naumov, Probing Structural Perturbation in a Bent Molecular Crystal with Synchrotron Infrared Microspectroscopy and Periodic Density Functional Theory Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 2318–2328.
50. M. K. Mishra, K. Mishra, S. A. S. Asif, P. Manimunda, Structural analysis of elastically bent organic crystals using *in situ* indentation and micro-Raman spectroscopy. *ChemComm* **53** (2017) 13035–13038.
51. M. F. Dupont, A. Elbourne, E. Mayes, K. Latham, Measuring the mechanical properties of flexible crystals using bi-modal atomic force microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** (2019) 20219–20224.
52. C. Cappuccino, L. Catalano, F. Marin, G. Dushaq, G. Raj, M. Rasras, R. Rezgui, M. Zambianchi, M. Melucci, P. Naumov, L. Maini, Structure–Mechanical Relationships in Polymorphs of an Organic Semiconductor (C4-NT3N). *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 884–891.
53. R. Chinnasamy, A. Arul, A. AlMousa, M. S. R. N. Kiran, P. Das, A. S. Jalilov, A. M. P. Peedikakkal, S. Ghosh, Structure Property Correlation of a Series of Halogenated Schiff Base

- Crystals and Understanding of the Molecular Basis Through Nanoindentation. *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6698–6707.
54. R. Devarapalli, S. B. Kadambi, C.-T. Chen, G. R. Krishna, B. R. Kammari, M. J. Buehler, U. Ramamurty, C. M. Reddy, Remarkably Distinct Mechanical Flexibility in Three Structurally Similar Semiconducting Organic Crystals Studied by Nanoindentation and Molecular Dynamics. *Chem. Mater.* **31** (2019) 1391–1402.
55. M. Annadhasan, A. R. Agrawal, S. Bhunia, V. V. Pradeep, S. S. Zade, C. M. Reddy, R. Chandrasekar, Mechanophotonics: Flexible Single-Crystal Organic Waveguides and Circuits. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 13852–13858.
56. S. Takamizawa, Y. Takasaki, Shape-memory effect in an organosuperelastic crystal. *Chem. Sci.* **7** (2016) 1527–1534.
57. I. S. Divya, S. Kandasamy, S. Hasebe, T. Sasaki, H. Koshima, K. Woźniak, S. Varughese, Flexible organic crystals. Understanding the tractable co-existence of elastic and plastic bending. *Chem. Sci.* **13** (2022) 8989–9003.
58. P. Commins, A. B. Dippenaar, L. Li, H. Hara, D. A. Haynes, P. Naumov, Mechanically compliant single crystals of a stable organic radical. *Chem. Sci.* **12** (2021) 6188–6193.
59. S. Tang, K. Ye, P. Commins, L. Li, P. Naumov, H. Zhang, Organic Crystalline Optical Waveguides That Remain Elastic from -196 to ≈ 200 °C. *Adv. Optical Mater.* **11** (2023) 2200627: 1–7.
60. D. Manoharan, S. Ranjan, F. Emmerling, B. Bhattacharya, S. Takamizawa, S. Ghosh, Elasto-plastic behaviour with reversible thermosalient expansion in acrylonitrile-based organic crystals. *J. Mater. Chem. C* **12** (2024) 2515–2525.
61. L. Lan, X. Yang, B. Tang, X. Yu, X. Liu, L. Li, P. Naumov, H. Zhang, Hybrid Elastic Organic Crystals that Respond to Aerial Humidity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202200196: 1–7.
62. B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, N. Yasuda, T. Feiler, H. Sturm, F. Emmerling, An atomistic mechanism for elasto-plastic bending in molecular crystals. *Chem. Sci.* **14** (2023) 3441–3450.
63. A. Hasija, D. Chopra, Potential and challenges of engineering mechanically flexible molecular crystals. *CrystEngComm* **23** (2021) 5711–5730.
64. S. Ghosh, M. K. Mishra, Elastic Molecular Crystals: From Serendipity to Design to Applications. *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 2566–2580.
65. Z. Zhuo, J. Lin, J. Li, S. Wu, W. Hu, J. Gong, Research progress of mechanically flexible molecular crystals: From bending mechanisms to applications. *Chem. Eng. J.* **450** (2022) 138333: 1–15.

66. W. M. Awad, D. W. Davies, D. Kitagawa, J. M. Halabi, M. B. Al-Handawi, I. Tahir, F. Tong, G. Campillo-Alvarado, A. G. Shtukenberg, T. Alkhidir, Y. Hagiwara, M. Almehairbi, L. Lan, S. Hasebe, D. P. Karothu, S. Mohamed, H. Koshima, S. Kobatake, Y. Diao, R. Chandrasekar, H. Zhang, C. C. Sun, C. Bardeen, R. O. Al-Kaysi, B. Kahr, P. Naumov, Mechanical properties and peculiarities of molecular crystals. *ChemSocRev* **52** (2023) 3098–3169.
67. B. B. Rath, J. J. Vittal, Dynamic effects in crystalline coordination polymers. *CrystEngComm* **23** (2021) 5738–5752.
68. G. A. Abakumov, V. I. Nevodchikov, Thermomechanical and Photomechanical Effects in the Crystals of Complexes with Free Radicals. *Dokl. Phys. Chem.* **266** (1982) 1407–1410.
69. A. Bhaduri, *Mechanical Properties and Working of Metals and Alloys*, Springer Nature, Singapore, 2018.
70. D. Bhattacharya, R. G. S. Rao, P. Bhattacharjee, Indispensable Properties, Efficacy & Application Of Thermoplastic Elastomers. *Int. J. Basic, Appl. Innovative Res.* **2** (2013) 381–392.
71. L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgüi, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, Dual-Mode Light Transduction through a Plastically Bendable Organic Crystal as an Optical Waveguide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254–17258.
72. L. O. Alimi, P. Lama, V. J. Smith, L. J. Barbour, Hand-twistable plastically deformable crystals of a rigid small organic molecule. *Chem. Commun.* **54** (2018) 2994–2997.
73. H. Liu, Z. Lu, Z. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, Highly Elastic Organic Crystals for Flexible Optical Waveguides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 8448–8452.
74. S. Takamizawa, Y. Tasaki, T. Sasaki, N. Ozaki, Superplasticity in an organic crystal. *Nat. Commun.* **9** (2018) 3984: 1–6.
75. S. Takamizawa, Y. Miyamoto, Superelastic Organic Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6970–6973.
76. S. Takamizawa, Y. Takasaki, Shape-memory effect in an organosuperelastic crystal. *Chem. Sci.* **7** (2016) 1527–1534.
77. S. Sakamoto, T. Sasaki, A. Sato-Tomita, S. Takamizawa, Shape Rememorization of an Organosuperelastic Crystal through Superelasticity–Ferroelasticity Interconversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 13722–13726.
78. T. Sasaki, S. Sakamoto, Y. Takasaki, S. Takamizawa, A Multidirectional Superelastic Organic Crystal by Versatile Ferroelastical Manipulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 4340–4343.
79. M. Owczarek, K. A. Hujsak, D. P. Ferris, A. Prokofjevs, I. Majerz, P. Szklarz, H. Zhang, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, R. Jakubas, S. Hong, V. P. Dravid, J. F. Stoddart, Flexible ferroelectric organic crystals. *Nat. Commun.* **7** (2016) 13108: 1–10.

80. S. H. Mir, Y. Takasaki, E. R. Engel, S. Takamizawa, Ferroelasticity in an Organic Crystal: A Macroscopic and Molecular Level Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 15882–15885.
81. T. Sasaki, S. Sakamoto, S. Takamizawa, Organoferroelastic Crystal Prepared by Supramolecular Synthesis. *Cryst. Growth & Des.* **20** (2020) 1935–1939.
82. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, Shaping Crystals with Light: Crystal-to-Crystal Isomerization and Photomechanical Effect in Fluorinated Azobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
83. N. K. Nath, Lj. Pejov, S. M. Nichols, C. Hu, N. Saleh, B. Kahr, P. Naumov, Model for Photoinduced Bending of Slender Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 2757–2766.
84. S. Chizhik, A. Sidelnikov, B. Zakharov, P. Naumov, E. Boldyreva, Quantification of photoinduced bending of dynamic molecular crystals: from macroscopic strain to kinetic constants and activation energies. *Chem. Sci.* **9** (2018) 2319–2335.
85. Ž. Skoko, S. Zamir, P. Naumov, J. Bernstein, The Thermosalient Phenomenon. “Jumping Crystals” and Crystal Chemistry of the Anticholinergic Agent Oxitropium Bromide. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14191–14202.
86. T. Seki, T. Mashimo, H. Ito, Anisotropic strain release in a thermosalient crystal: correlation between the microscopic orientation of molecular rearrangements and the macroscopic mechanical motion. *Chem. Sci.* **10** (2019) 4185–4191.
87. D. P. Karothu, J. M. Halabi, L. Li, A. Colin-Molina, B. Rodriguez-Molina, P. Naumov, Global Performance Indices for Dynamic Crystals as Organic Thermal Actuators. *Adv. Materials* **32** (2020) 19062016:1–11.
88. N. K. Nath, T. Runcevski, C.-Y. Lai, M. Chiesa, R. E. Dinnebier, P. Naumov, Surface and Bulk Effects in Photochemical Reactions and Photomechanical Effects in Dynamic Molecular Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 13866–13875.
89. B. B. Rath, J. J. Vittal, Single-Crystal-to-Single-Crystal [2 + 2] Photocycloaddition Reaction in a Photosalient One-Dimensional Coordination Polymer of Pb(II). *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 20117–20123.
90. J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, The allyl group for protection in carbohydrate chemistry. Part 21. (±)-1,2 : 5,6- and (±)-1,2 : 3,4-di-*O*-isopropylidene-myoinositol. The unusual behaviour of crystals of (±)-3,4-di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-myoinositol on heating and cooling: a ‘thermosalient solid’. *J. Chem. Soc.* **1** (1987) 2411–2414.
91. S. K. Park, Y. Diao, Martensitic transition in molecular crystals for dynamic functional materials. *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 8287–8314
92. S. Mendelson, Dislocations and Plastic Flow in NaCl Single Crystals. *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2175–2181.

93. E. P. Papadakis, Attenuation of Pure Elastic Modes in NaCl Single Crystals. *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1872–1876.
94. M. L. Gimpl, N. Fuschillo, C. E. Nelson, Flexible NaCl Single Crystals. *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3946.
95. F. Agulló López, Radiation Hardening in Strained NaCl Single Crystals. *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4883–4887.
96. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Gosh, Mechanical properties of molecular crystals—applications to crystal engineering. *CrystEngComm* **12** (2010) 2296–2314.
97. M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. Dev Mukherjee, C. M. Reddy, P. Naumov, Spatially resolved analysis of short-range structure perturbations in a plastically bent molecular crystal. *Nat. Chem.* **7** (2015) 65–72.
98. T. Seki, H. Ito, Molecular-Level Understanding of Structural Changes of Organic Crystals Induced by Macroscopic Mechanical Stimulation. *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 4322–4329.
99. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, From Molecules to Interactions to Crystal Engineering: Mechanical Properties of Organic Solids. *Acc. Chem. Res.* **11** (2018) 2957–2967.
100. X. Cao, G. Xing, Y. Zhang, Tuning structural dimensionalities of two new luminescent Cd(II) compounds: Different dicarboxylate coligands. *J. Mol. Struct.* **1123** (2016) 133–137.
101. B. Bhattacharya, A. Michalchuk, D. Silbernagel, H. Sturm, F. Emmerling, Stepwise Tuning the Mechanical Flexibility of 1D Coordination Polymer Single Crystals, neobjavljeni pretpisak, 2023.
102. S. Hayashi, S. Yamamoto, D. Takeuchi, Y. Ie. K. Takag, Creating Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules with Bending Mechanofluorochromism and Flexible Optical Waveguide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17002–17008.
103. E. Ahmed, D. P. Karothu, P. Naumov, Crystal Adaptronics: Mechanically Reconfigurable Elastic and Superelastic Molecular Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 8837–8846.
104. Y. Huang, Q. Gong, J. Yu, Organic crystal-based flexible smart materials. *SciChinaMater* **65** (2022) 1994–2016.
105. O. Mišura, I. Kodrin, M. Borovina, M. Pisičić, V. da Silva, C. B. Aakeröy, M. Đaković, Exploring the Co-Crystallization Landscape of One-Dimensional Coordination Polymers Using a Molecular Electrostatic Potential-Driven Approach. *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 7198–7206.
106. O. Mišura, Priprava kokristala koordinacijskih polimera kadmija(II): utjecaj steričkih i elektronskih efekata na nastanak i održivost njihovih struktura, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 86.
107. B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, Some thoughts about the single crystal growth of small molecules. *CrystEngComm* **14** (2012) 751–757.
108. R. P. Sperline, *Appl. Spectrosc.* **45** (1991) 1046–1047.

109. STARe Evaluation Software, verzija 16.20 (2015), Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska.
110. PANalytical, B. V. Almelo, The Netherlands, 2018, v1.9a.
111. CrysAlisPRO, Agilent, Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK 44 (2014) 1–53.
112. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
113. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
114. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
115. 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.
116. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, S. Casassa “CRYSTAL17 User’s Manual”, University of Torino, Torino, 2017, GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M.
117. DinoCapture 2.0, AnMo Electronics Corporation (2016) v1.5.40B i v1.5.47.
118. C. B. Aakeröy, S. Forbes, J. Desper, Using Cocrystals To Systematically Modulate Aqueous Solubility and Melting Behavior of an Anticancer Drug. *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17048–17049.
119. C. C. Robertson, J. S. Wright, E. J. Carrington, R. N. Perutz, C. A. Hunter, L. Brammer, Hydrogen bonding vs. halogen bonding: the solvent decides. *Chem. Sci.* **8** (2017) 5392–5398.
120. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
121. https://hamptonresearch.com/uploads/support_materials/HR2-862_UserGuide.pdf (datum pristupa: 12. travnja 2024.)
122. C. B. Aakeröy, M. Đaković, u K. Rissanen (ur.), *Hot Topics in Crystal Engineering: From Molecular Electrostatic Potential Surfaces to Practical Avenues for Directed Assembly of Organic and Metal-Containing Crystalline Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2021, str. 231–279.
123. O. Mišura, M. Pisačić, M. Borovina, M. Đaković, Tailoring Enhanced Elasticity of Crystalline Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 1318–1322.
124. Z. Tang, X.-P. Sun, S.-D. Wang, X.-Y. Ji, Y. Li, Z.-S. Yao, J. Tao, Altering elastic-plastic mechanical response of a series of isostructural metal-organic complex crystals. *Chem. Sci. China* **65** (2022) 710–718.
125. T. Sasaki, K. Nishizawa, S. Takamizawa, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 2453–2458.
126. S. Li, D. Yan, Tuning Light-Driven Motion and Bending in Macroscale-Flexible Molecular Crystals Based on a Cocrystal Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 22703–22710.

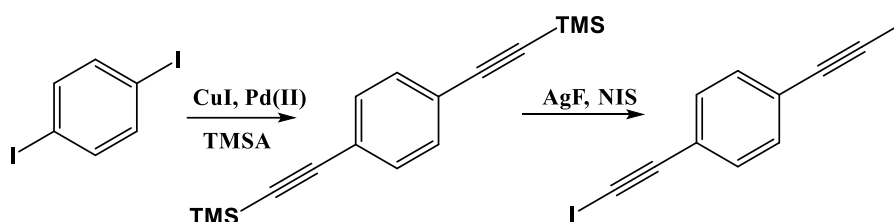
127. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. Ganguly, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9912–9921.
128. H. Liu, Z. Bian, Q. Cheng, L. Lan, Y. Wang, H. Zhang, *Chem. Sci.* **10** (2019) 227–232.
129. P. Commins, A. B. Dippenaar, L. Li, H. Hara, D. A. Haynes, P. Naumov, *Chem. Sci.* **12** (2021) 6188–6193.
130. S. Sakamoto, T. Sasaki, A. Sato-Tomita, S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 13722–13726.
131. L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, Dual-Mode Light Transduction through a Plastically Bendable Organic Crystal as an Optical Waveguide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254–17258.
132. A. Mondal, B. Bhattacharya, S. Das, S. Bhunia, R. Chowdhury, S. Dey, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 10971–10980.
133. S. Ghosh, M. C. Reddy, Elastic and bendable caffeine cocrystals: implications for the design of flexible organic materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
134. C.-T. Chen, S. Gosh, C. M. Reddy, M. J. Buehler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 13165–13171.
135. S. Saha, G. R. Desiraju, Using structural modularity in cocrystals to engineer properties: elasticity. *Chem. Commun.* **52** (2016) 7676–7679.
136. S. Das, A. Mondal, C. M. Reddy, Harnessing molecular rotations in plastic crystals: a holistic view for crystal engineering of adaptive soft materials. *ChemSocRev* **49** (2020) 8878–8896.
137. T. Feiler, N. Yasuda, A. A. L. Michalchuk, F. Emmerling, B. Bhattacharya, Mechanistic Investigation of an Elastically Flexible Organic Crystal. *Cryst. Growth & Des.* **23** (2023) 6244–6249.

§ 8. DODATAK

8.1. Sinteza polaznih spojeva

8.1.1. Priprava organskog spoja bis(jodetil)benzena[‡]

U smjesi trietilamina (50 mL) i tetrahidrofurana (50 mL) otopljen je 1,4-dijodbenzen (0,02 mol; 6,598 g) te je tako priređena smjesa 10 minuta propuhivana plinovitim dušikom. Potom su dodani bakrov(II) jodid (0,002 mol; 0,380 g), bis(trifenilfosfin)paladijev(II) klorid (0,001 mol; 0,701 g) i trimetilsililacetilen (0,08 mol; 11,52 mL). Smjesa je ostavljena da se miješa preko noći na temperaturi od 75 °C. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa ohlađena je na sobnu temperaturu te je otapalo upareno rotouparivačem.

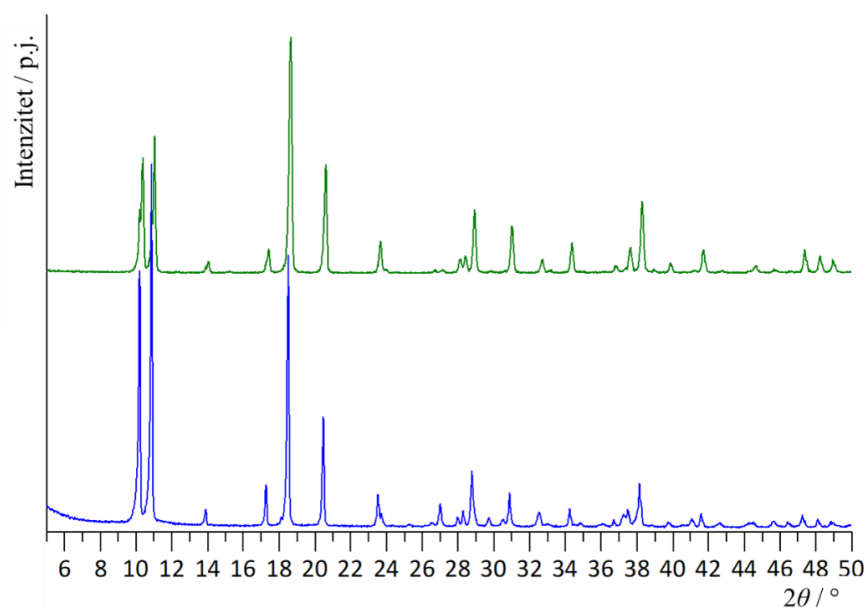


Slika D1. Sintetski put priprave koformera **H**: 1,4-bis(jodetil)benzena provedena u dva koraka: u prvom koraku dobiva se 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benzen, a u drugom ciljani koformer **H**.

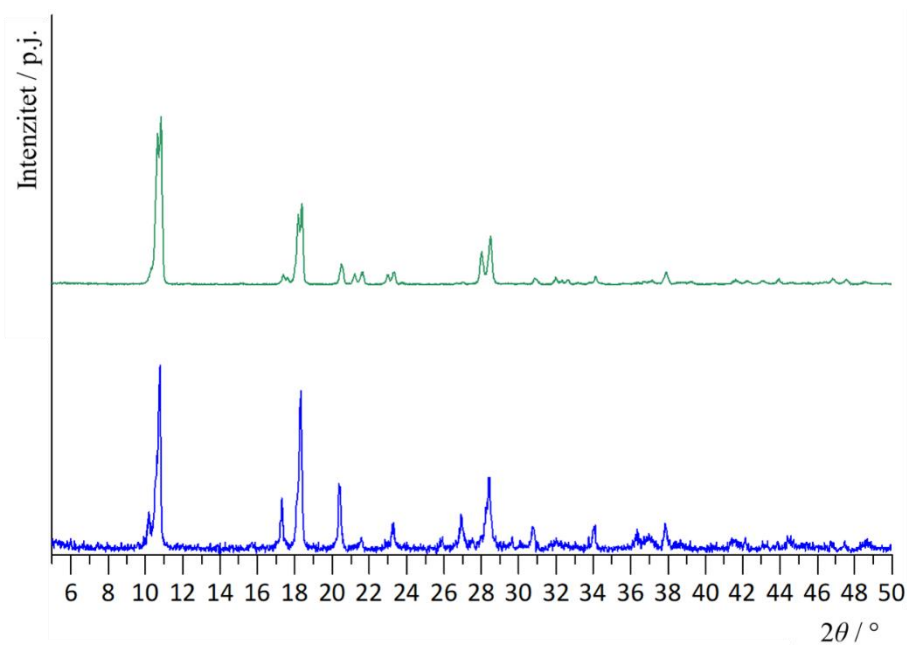
Priređeni produkt, 1,4-bis((trimetilsilil)etnil)benzen, pročišćen je kromatografijom na stupcu, a potom otopljen (0,0074 mol; 2,001 g) u smjesi acetonitrila i toluena (50 mL:50 mL). Tako priređena otopina propuhivana je dušikom 10 minuta. Dodani su AgF (0,0222 mol; 2,799 g) i *N*-jodsukcinimid (0,0222 mol; 5,439 g) te je smjesa pokrivena aluminijskom folijom i miješana 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa propuštena je kroz perforiranu silicijevu pločicu i filtrat je uparen da bi se dobio sirovi produkt. Sirovi produkt otopljen je u dietil-eteru i ekstrahiran zasićenom otopinom natrijevog tiosulfata i vodom. Nakon odvajanja slojeva, organski dio posušio se pomoću magnezijevog sulfata. Nakon filtracije, organski sloj ponovno je uparen te pročišćen pomoću tankoslojne kromatografije uz mobilnu fazu heksan. Iskorištenje: 40 %.

[‡] Koformer, 1,4-bis(jodetil)benzen, priređen je od strane druge istraživačke grupe u sklopu suradnje, a protokol sinteze objavljen je u sklopu znanstvenog rada.¹⁰⁵

8.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu[§]

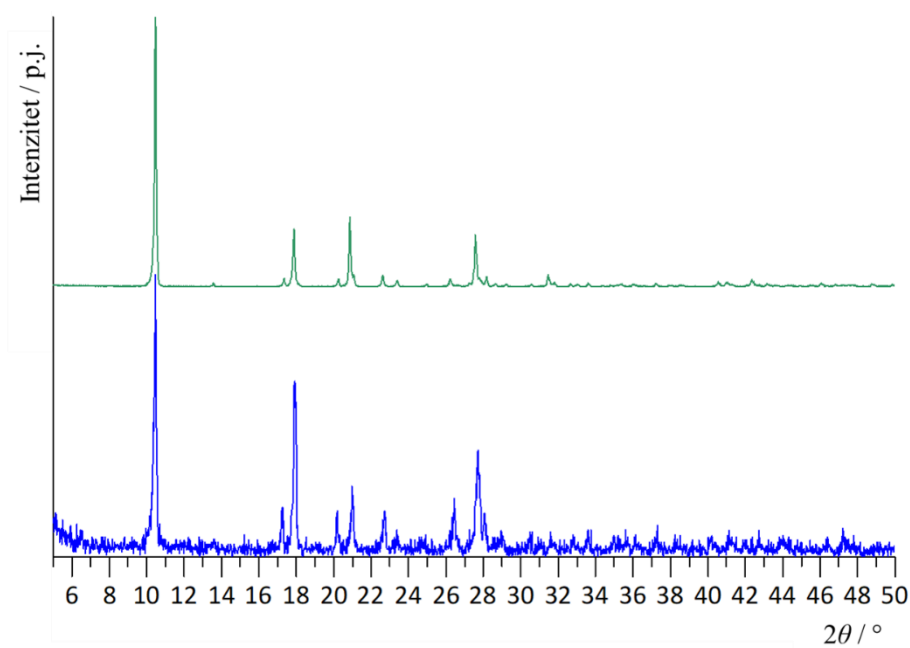


Slika D2. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd1**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **QAWHOO**).

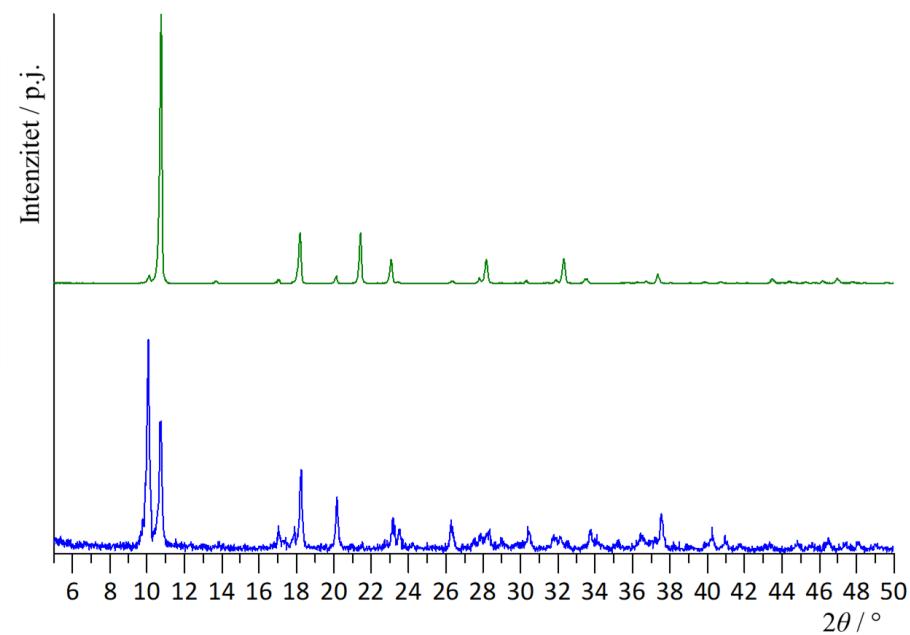


Slika D3. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd2**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **YIKJIO**).

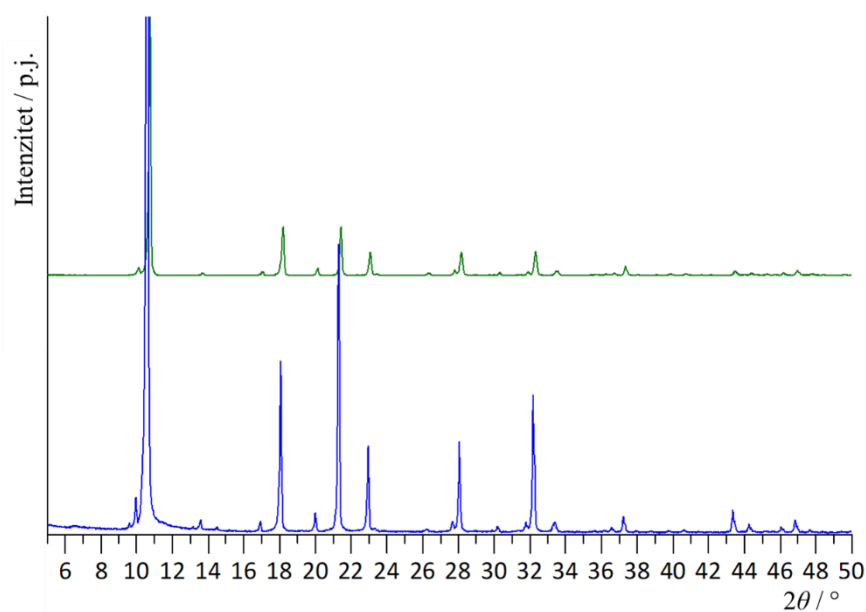
[§] Preklapanje i analiza pojedinih difraktograma objavljeno je u sklopu dva znanstvena rada.^{105,123}



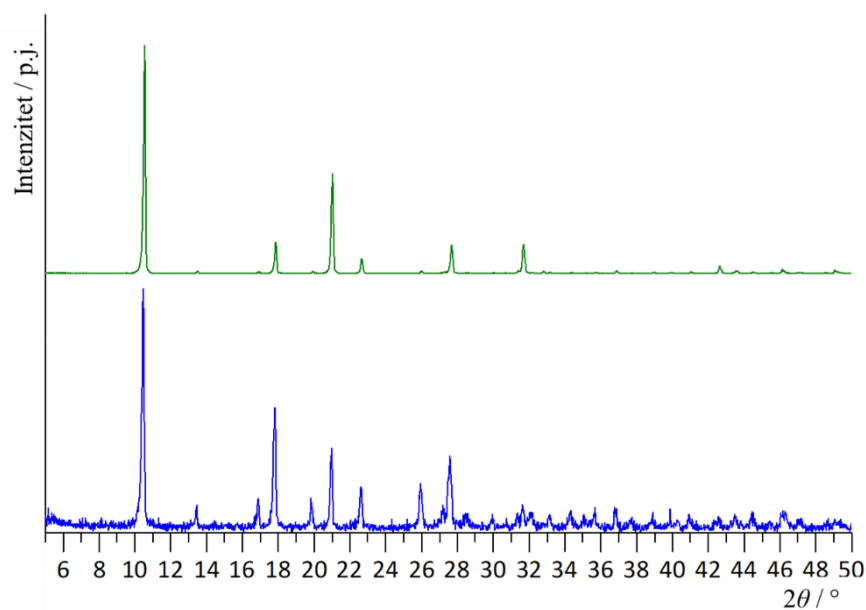
Slika D4. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd3**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **YIKHUY**).



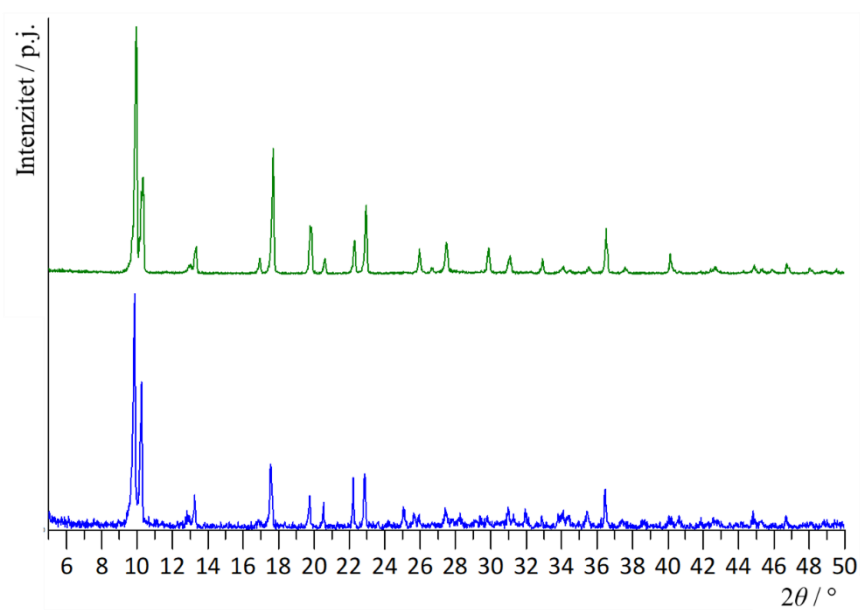
Slika D5. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd4**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **QAWGON**).



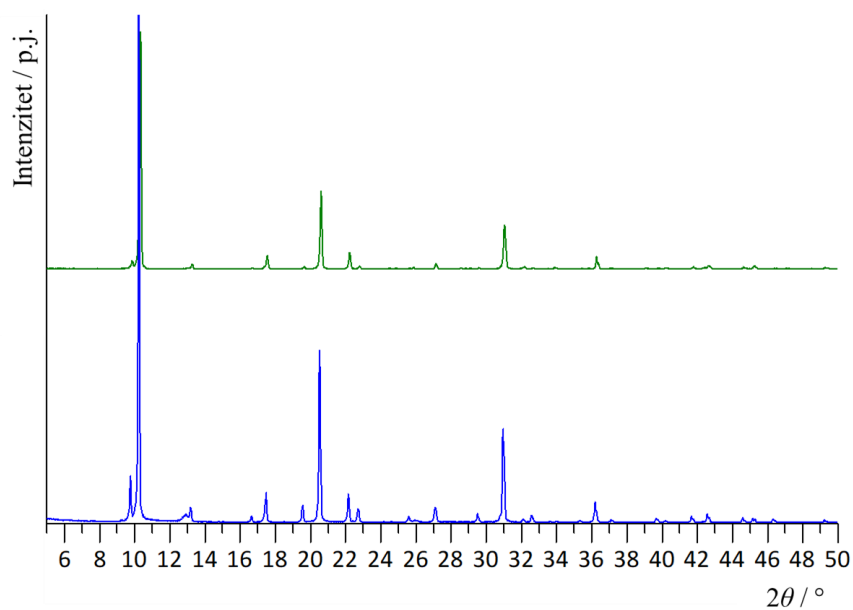
Slika D6. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd5**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **Y1KJOU**).



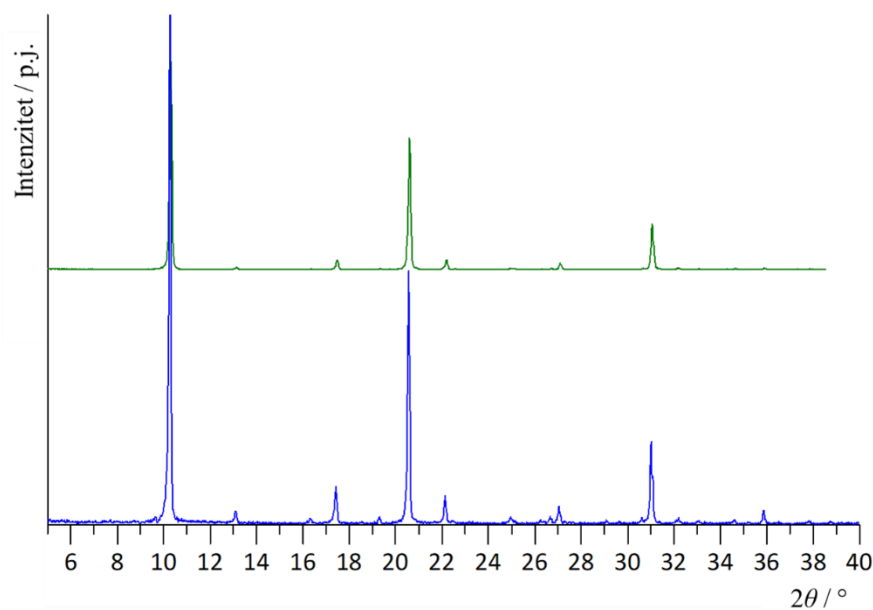
Slika D7. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd6**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: **Y1KJAG**).



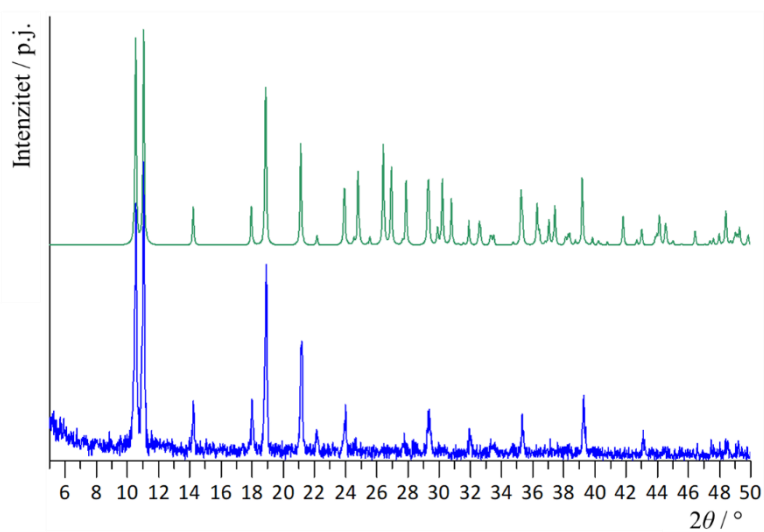
Slika D8. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd7**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: QAWGUT).



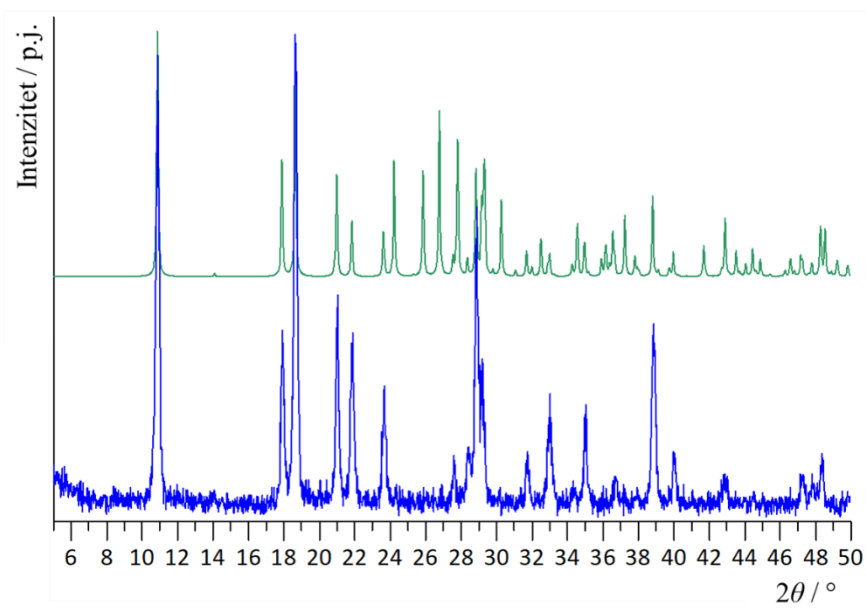
Slika D9. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd8**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: YEFMEE01).



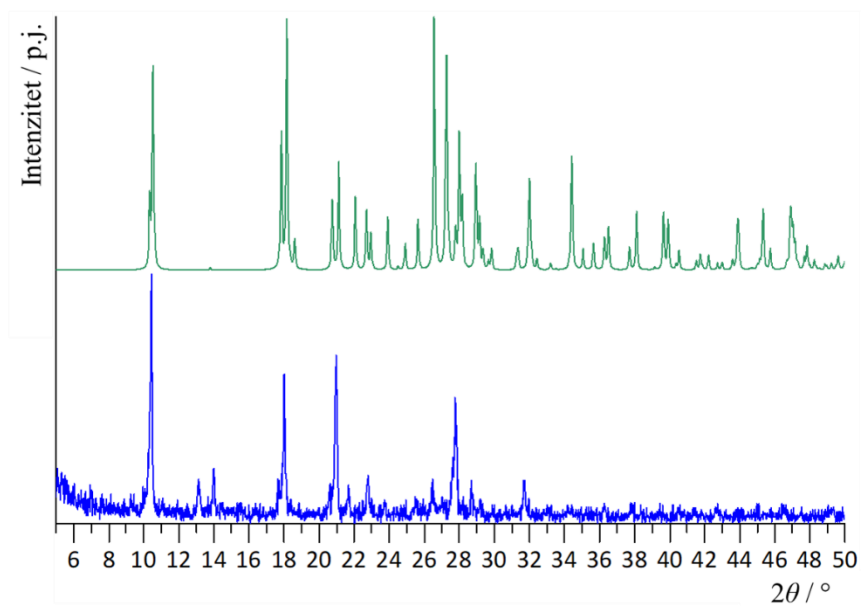
Slika D10. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd9**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*; referentni kod: Y1KJEK).



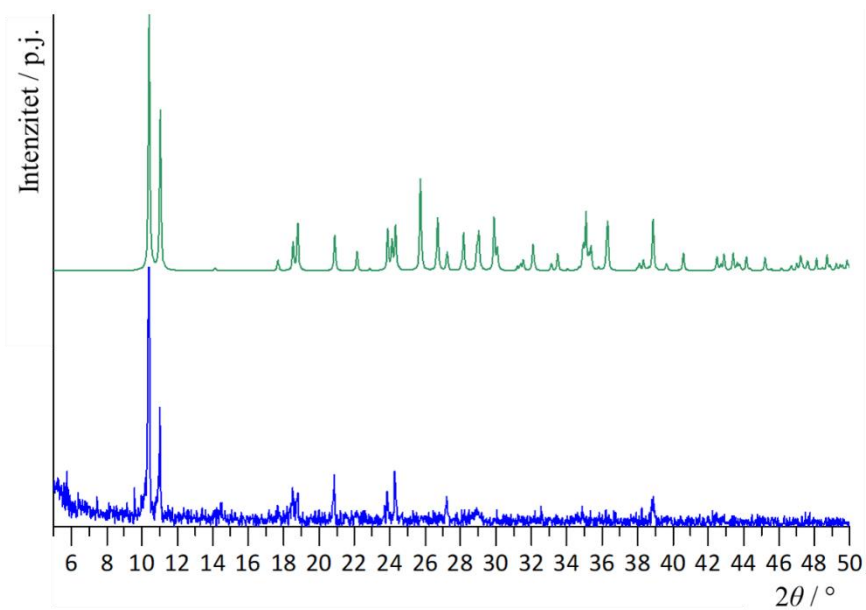
Slika D11. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



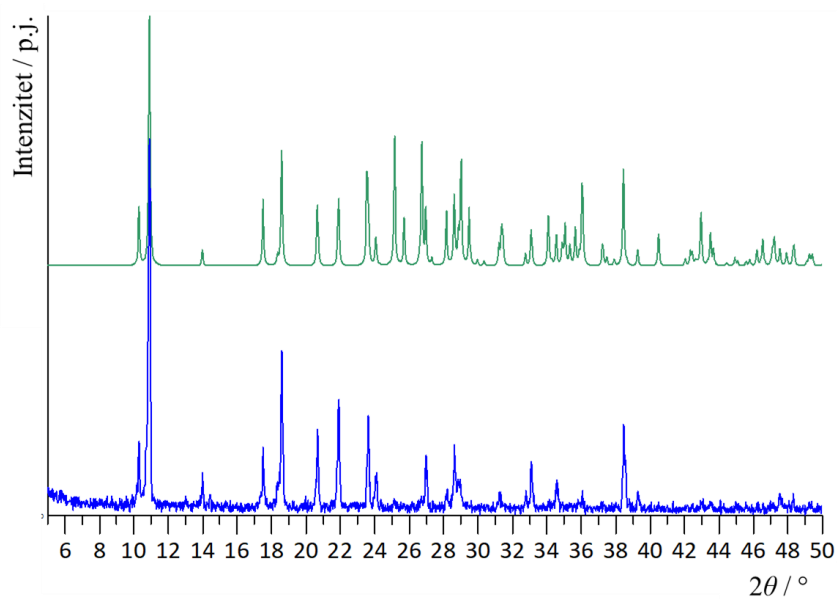
Slika D12. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



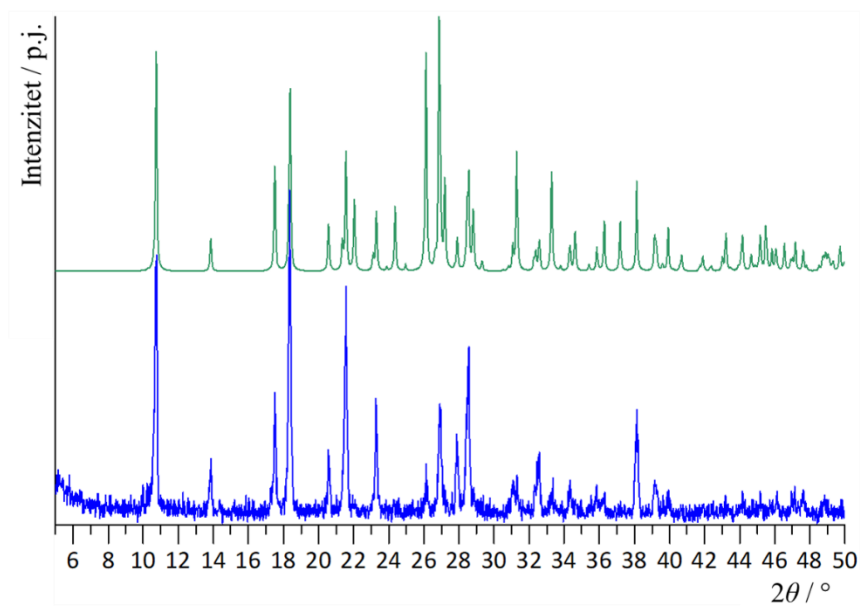
Slika D13. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



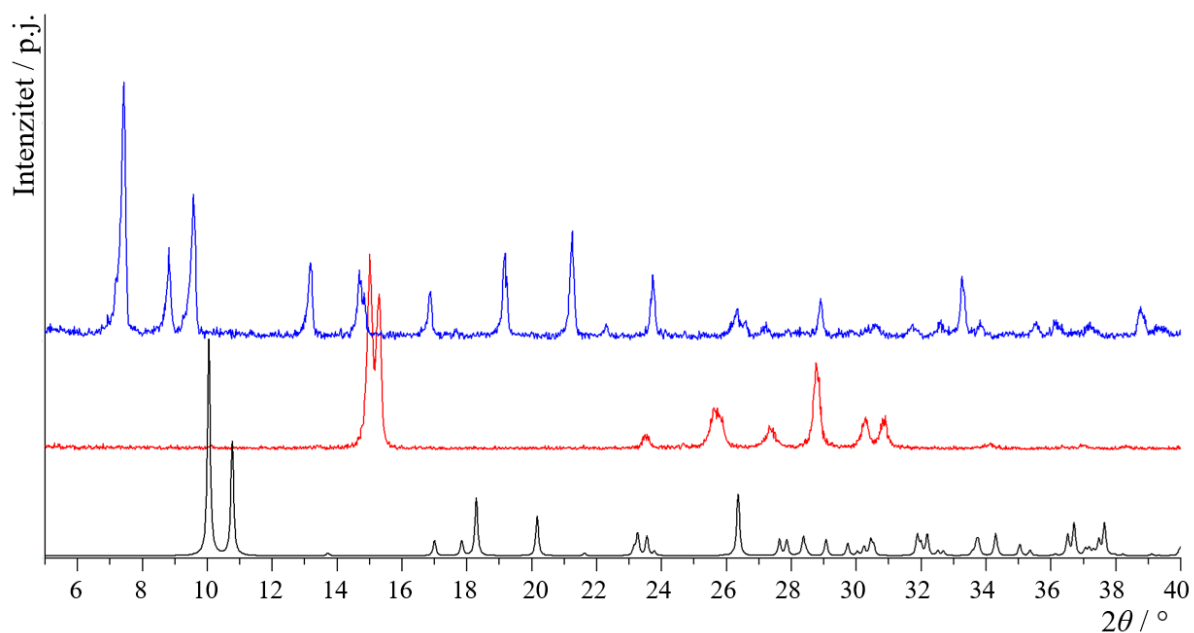
Slika D14. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



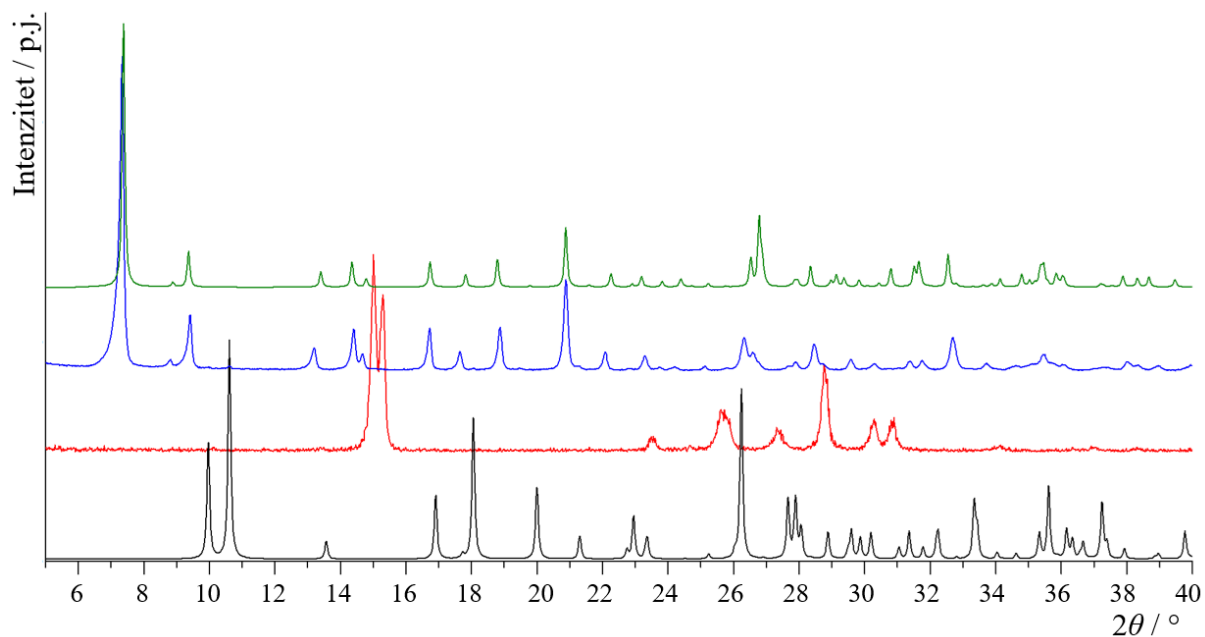
Slika D15. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



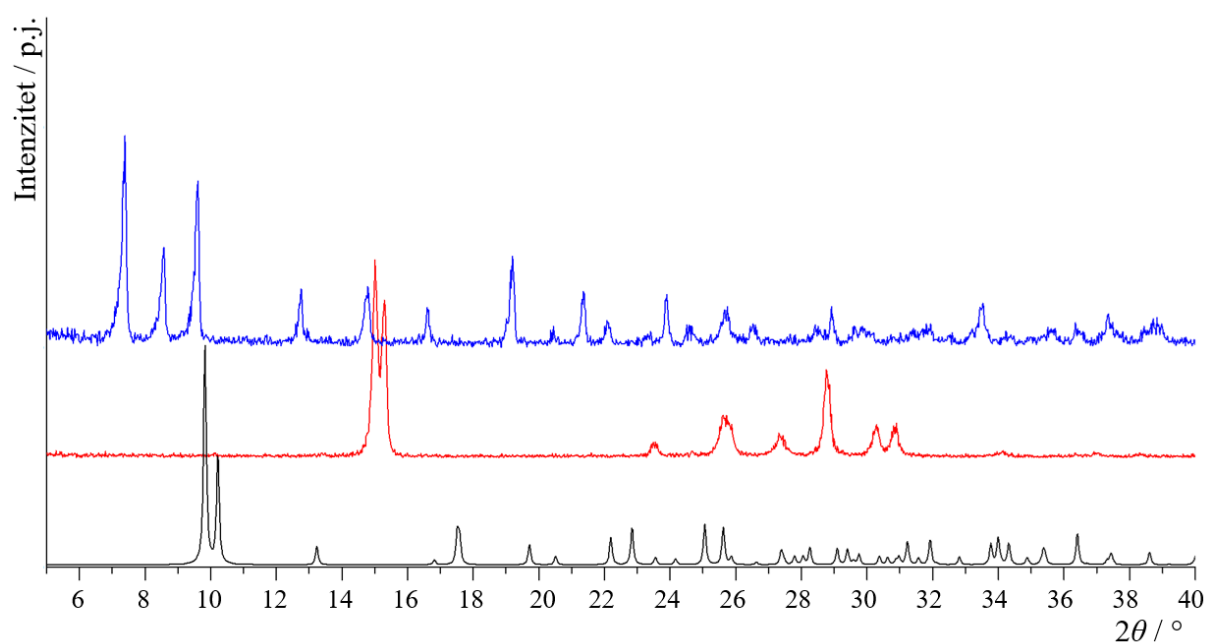
Slika D16. Difraktogrami praha polaznog spoja, $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**), eksperimentalno dobivenog (*plavo*) i izračunatog iz kristalne strukture (*zeleno*).



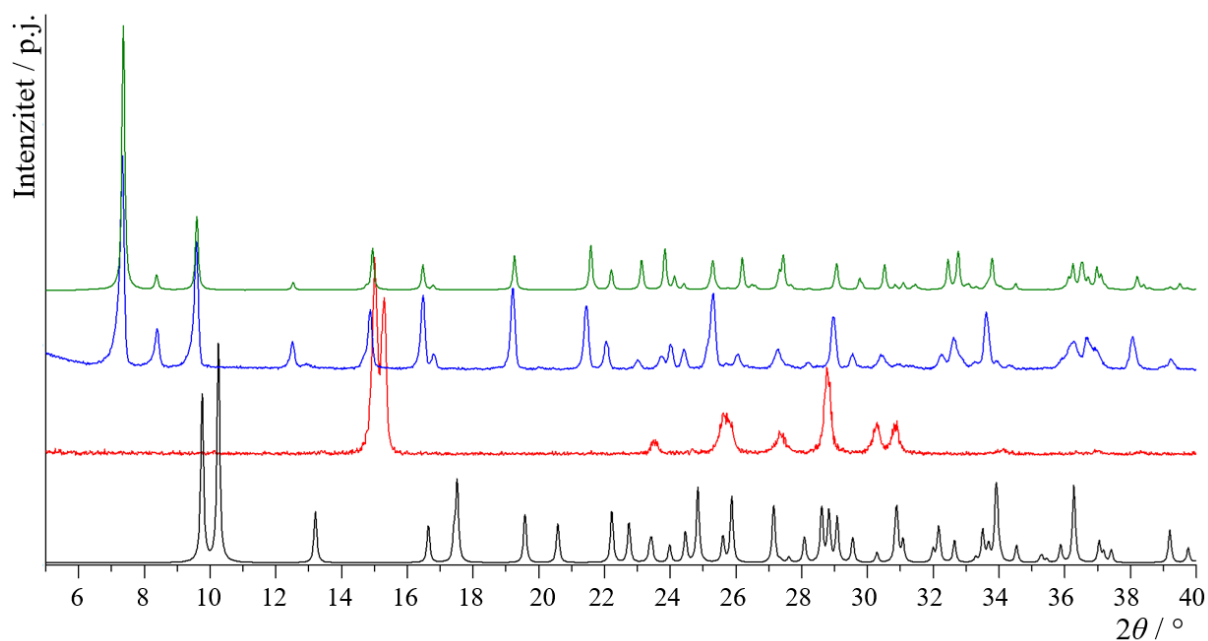
Slika D17. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd4**, *crno*; referentni kod: QAWGON) i 1,4-dicijanobenzena (A, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta Cd4:A (eksperimentalno dobivenog, *plavo*).



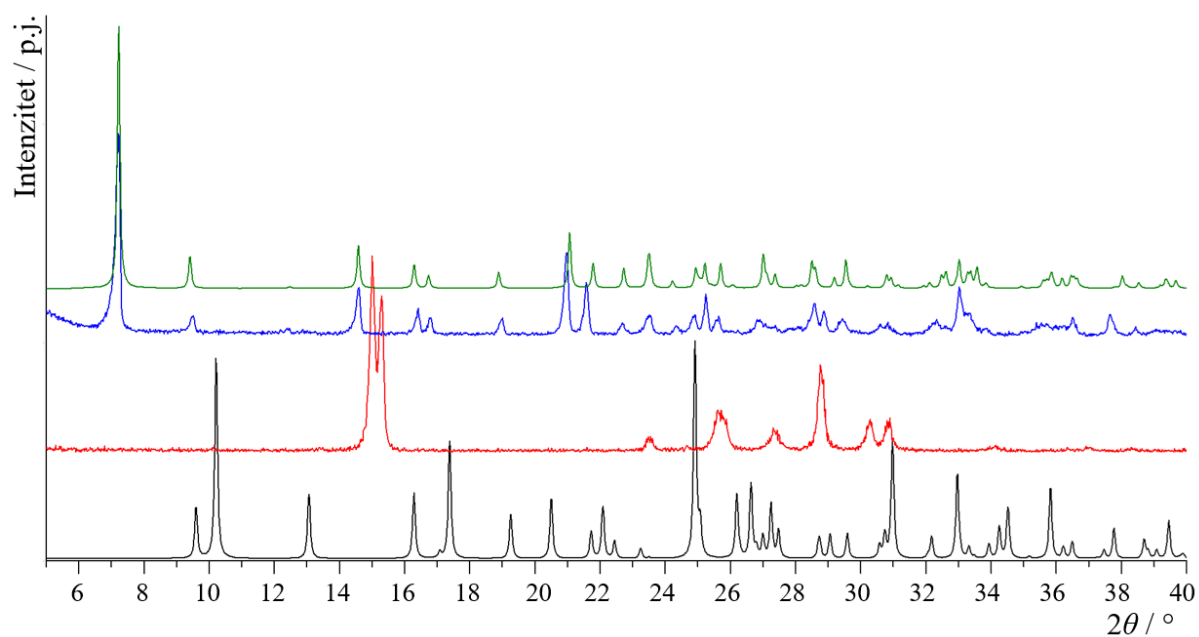
Slika D18. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd5**, *crno*; referentni kod: **YIKJOU**) i 1,4-dicijanobenzena (**A**, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta **Cd5:A** (eksperimentalno dobivenog, *plavo*, i izračunatog iz kristalne strukture, *zeleno*).



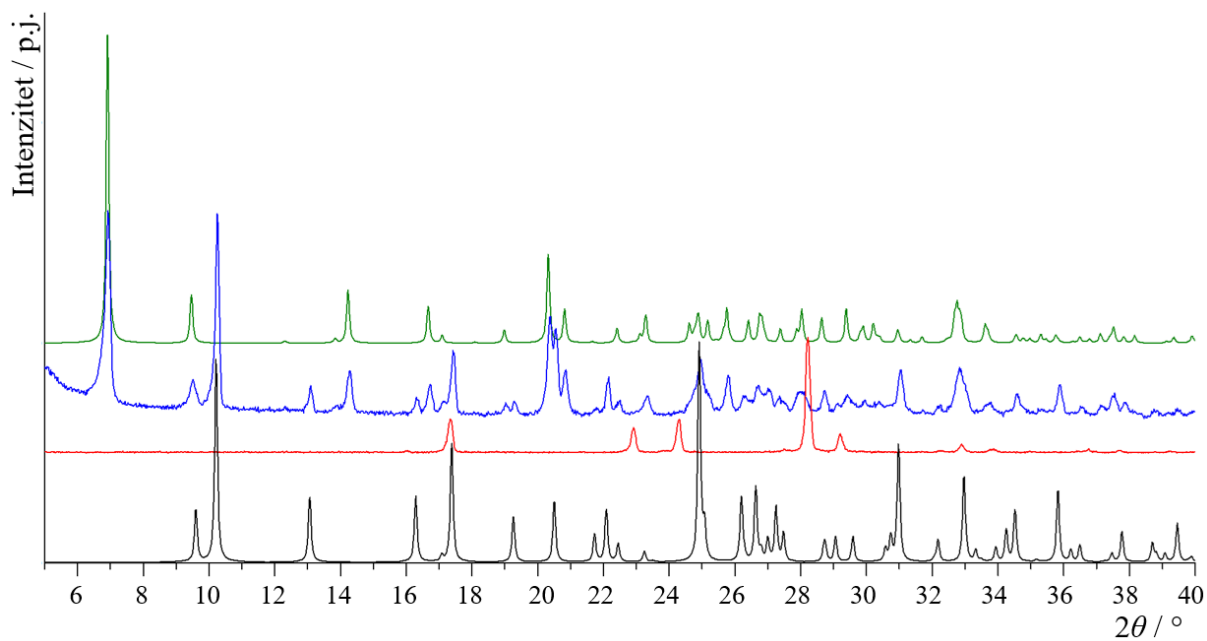
Slika D19. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cd7**, *crno*; referentni kod: **QAWGUT**) i 1,4-dicijanobenzena (**A**, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta **Cd7:A** (eksperimentalno dobivenog, *plavo*).



Slika D20. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cd8**, *crno*; referentni kod: **YEFMEE01**) i 1,4-dicijanobenzena (**A**, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta **Cd8:A** (eksperimentalno dobivenog, *plavo*, i izračunatog iz kristalne strukture, *zeleno*).



Slika D21. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd9**, *crno*; referentni kod: **YIKJEK**) i 1,4-dicijanobenzena (**A**, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta **Cd9:A** (eksperimentalno dobivenog, *plavo*, i izračunatog iz kristalne strukture, *zeleno*).



Slika D22. Difraktogrami praha polaznih spojeva, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cd9**, *crno*; referentni kod: **YIKJEK**) i 1,4-dinitrobenzena (**B**, *crveno*), i nastalog dvokomponentnog produkta **Cd9:B** (eksperimentalno dobivenog, *plavo*, i izračunatog iz kristalne strukture, *zeleno*).

8.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalu

8.3.1. Podaci prikupljeni difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalu na laboratorijskom uređaju

Tablica D1. Kristalografski podaci za strukture spojeva **Cd5:A**, **Cd8:A**, **Cd9:A** i **Cd9:B**.**

spoj	Cd5:A	Cd8:A	Cd9:A	Cd9:B
kemijska formula	C ₁₆ H ₁₀ CdBr ₄ N ₆	C ₁₆ H ₁₀ CdI ₂ Br ₂ N ₆	C ₁₆ H ₁₀ CdI ₄ N ₆	C ₁₄ H ₁₀ CdI ₄ N ₆ O ₄
relativna molekulska masa, M_r	718,34	812,32	906,30	946,28
kristalni sustav	trikliniski	monokliniski	monokliniski	monokliniski
prostorna grupa	$P\bar{1}$ (br. 2)	$P2/c$ (br. 13)	$P2/c$ (br. 13)	$P2/c$ (br. 13)
boja kristala	bezbojan	bezbojan	bezbojan	žućkast
oblik kristala	iglica	iglica	iglica	iglica
dimenzije kristala (mm ³)	0,61 x 0,04 x 0,03	0,3 x 0,04 x 0,04	0,3 x 0,04 x 0,03	0,19 x 0,06 x 0,04
parametri jedinične ćelije				
a (Å)	3,88380(10)	12,4326(4)	12,8614(2)	13,2624(6)
b (Å)	10,6175(2)	4,06080(10)	4,15590(10)	4,18350(10)
c (Å)	12,7888(2)	21,8671(7)	22,0543(4)	21,5031(9)
α (°)	69,538(2)	90	90	90
β (°)	87,3360(10)	105,173(3)	105,469(2)	105,216(4)
γ (°)	88,3400(10)	90	90	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	493,508(19)	1065,50(6)	1136,11(4)	1151,24(8)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z izračunata	1	2	2	2
gustoća, ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,417	2,532	2,649	2,730
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ (mm ⁻¹)	9,217	7,686	6,409	6,344
temperatura, T (K)	170(1)	170(1)	295(2)	295(2)
valna duljina zračenja, λ	Mo K_α	Mo K_α	Mo K_α	Mo K_α
$F(000)$	336	744	816	856
raspon difrakcijskih kuteva (°)	2,05–28,50	1,93–28,50	1,92–31,00	2,18–29,99
raspon vrijednosti Millerovih indeksa, hkl	$-5 \leq h \leq 5$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$ $-5 \leq k \leq 5$ $-29 \leq l \leq 29$	$-18 \leq h \leq 18$ $-6 \leq k \leq 6$ $-31 \leq l \leq 31$	$-18 \leq h \leq 18$ $-5 \leq k \leq 5$ $-30 \leq l \leq 30$
tip skena	ω	ω	ω	ω
broj izmjerenih refleksa	27226	26251	82370	16674

** U dva znanstvena rada objavljene su kristalne strukture spojeva **Cd5:A** i **Cd8:A**,¹⁰⁵ odnosno **Cd9:A** i **Cd9:B**.¹²³

broj neovisnih refleksa (R_{int})	2503	2710	3605	3345
broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma(I)$	2297	2366	3271	2688
broj utočnjenih parametara	2503	123	123	132
$R, wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0218; 0,0537	0,0217; 0,0452	0,0191; 0,0477	0,0280; 0,0633
R, wR [svi podaci]	0,0251; 0,0548	0,0280; 0,0467	0,0222; 0,0489	0,0381; 0,0671
prikladnost modela, S	1,049	1,035	1,018	1,011
maks., min. elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,626; -0,621	0,992; -0,448	1,077; -0,545	0,667; -0,696
CCDC broj	2262422	2262421	2191195	2191196

Tablica D2. Kristalografski podaci za strukturu spoja **Cd9:B-II**.^{††}

<i> spoj</i>	Cd9:B-II	<i> spoj</i>	Cd9:B-II
kemijska formula	$C_{42}H_{30}Cd_3I_{12}N_{18}O_{12}$	izračunata gustoća, ρ_{calc} ($g \text{ cm}^{-3}$)	2,774
relativna molekulska masa, M_r	2838,84	linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ (mm^{-1})	6,446
kristalni sustav	monoklinski	temperatura, T (K)	170(1)
prostorna grupa	$C2/c$ (br. 15)	valna duljina zračenja, λ	$\text{Mo } K_\alpha$
boja kristala	žućkast	F(000)	10272
oblik kristala	nepravilan	raspon difrakcijskih kuteva ($^\circ$)	1,90–31,00
dimenzije kristala (mm^3)	0,04 x 0,11 x 0,38	raspon vrijednosti Millerovih indeksa, hkl	$-38 \leq h \leq 38$ $-36 \leq k \leq 35$ $-31 \leq l \leq 31$
parametri jedinične ćelije		tip skena	ω
a (Å)	26,2292(3)	broj izmjerenih refleksa	425475
b (Å)	25,0184(2)	broj neovisnih refleksa (R_{int})	21657
c (Å)	21,4830(3)	broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma(I)$	13383
α ($^\circ$)	90	broj utočnjenih parametara	784
β ($^\circ$)	105,328(1)	$R, wR [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0281; 0,0636
γ ($^\circ$)	90	R, wR [svi podaci]	0,0537; 0,0718
volumen jedinične ćelije, V (Å^3)	13595,9(3)	prikladnost modela, S	1,016
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8	maks., min. elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,956; -0,637
		CCDC broj	2262419

^{††} Kristalna struktura drugog polimorfa spoja **Cd9:B** objavljena je u znanstvenom radu.¹⁰⁵

Tablica D3. Izdvojeni geometrijski parametri za spojeve $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd9:A** i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B**: duljine veza (Å) i kutevi (°).

Cd9:A		Cd9:B
<i>Duljine veza</i>		
2,448(2)	Cd1–N1	2,448(3)
2,951(1)	Cd1–I1	2,971(1)
2,945(1)	Cd1–I1 ⁱ	2,931(1)
<i>Kutevi</i>		
89,65(1)	Cd1–I1–Cd1 ⁱ	90,30(1)
90,24(1)	I1–Cd1–I1 ⁱⁱ	88,93(2)
89,64(1)	I1–Cd1–I1 ⁱⁱⁱ	90,30(1)
90,48(1)	I1 ⁱⁱⁱ –Cd1–I1 ^{iv}	90,48(2)
89,70(5)	N1–Cd1–I1	89,55(7)
90,22(5)	N1–Cd1–I1 ⁱⁱ	88,82(7)
89,78(5)	N1–Cd1–I1 ⁱⁱⁱ	91,17(7)
90,30(5)	N1–Cd1–I1 ^{iv}	90,44(7)

Simetrijski operatori: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x, y, -z + 3/2$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x, y + 1, -z + 3/2$.

Tablica D4. Izdvojeni geometrijski parametri za spojeve $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd5:A** i $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$, **Cd8:A**: duljine veza (Å) i kutevi (°).

Cd5:A		Cd8:A	
<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>	
Cd1–N1	2,416(2)	Cd1–N1	2,437(2)
Cd1–Br1	2,756(1)	Cd1–I1	2,944(2)
Cd1–Br1 ⁱ	2,735(1)	Cd1–I1 ^v	2,912(2)
<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>	
Cd1–Br1–Cd1 ⁱⁱ	90,05(1)	Cd1–I1–Cd1 ^v	87,83(1)
Br1–Cd1–Br1 ⁱ	90,05(1)	I1–Cd1–I1 ^{vi}	87,83(1)
Br1–Cd1–Br1 ⁱⁱⁱ	89,95(1)	I1–Cd1–I1 ^{vii}	91,52(1)
N1–Cd1–Br1	89,76(5)	I1 ^{vi} –Cd1–I1 ^{viii}	92,81(2)
N1–Cd1–Br1 ⁱ	88,96(5)	N1–Cd1–I1	89,09(5)
N1–Cd1–Br1 ⁱⁱⁱ	91,04(5)	N1–Cd1–I1 ^{vi}	91,82(5)
N1–Cd1–Br1 ^{iv}	90,24(5)	N1–Cd1–I1 ^{vii}	88,17(5)
		N1–Cd1–I1 ^{viii}	90,89(5)

Simetrijski operatori: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x + 1, y, z$; (iii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (v) $x, y - 1, z$; (vi) $x, y + 1, z$; (vii) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; (viii) $1 - x, y + 1, \frac{1}{2} - z$.

Tablica D5. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju niske temperature polimorfa spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B-II**.

D–H···A	$d(\text{D}···\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{H}···\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D}–\text{H}···\text{A}) / ^\circ$	R_{HA}^*
C3–H3···O2 ⁱ	3,312(6)	2,64	128	0,97
C4–H4···O3	3,097(6)	2,48	123	0,91
C7–H7···O12 ⁱⁱ	3,347(8)	2,80	117	1,03
C8–H8···O10 ⁱⁱⁱ	3,140(6)	2,49	125	0,92
C11–H11···O4 ⁱ	3,338(7)	2,69	126	0,99
C12–H12···O7	3,106(6)	2,44	127	0,90
C15–H15···O9 ^{iv}	3,242(7)	2,65	121	0,97
C16–H16···O6 ⁱⁱⁱ	3,082(6)	2,47	122	0,91
C19–H19···O8 ⁱ	3,345(7)	2,73	123	1,00
C20–H20···O11	3,121(6)	2,45	127	0,90
C23–H23···O5 ^{iv}	3,289(6)	2,63	127	0,97
C24–H24···O1 ^v	3,102(6)	2,48	123	0,91
C26–H26···N2 ⁱ	3,500(5)	2,59	160	0,94
C29–H29···N6 ⁱ	3,496(6)	2,61	156	0,95
C32–H32···N12 ^{iv}	3,484(5)	2,56	165	0,93
C35–H35···N10 ⁱ	3,474(6)	2,55	164	0,93
C38–H38···N8 ^{iv}	3,424(6)	2,48	173	0,90
C41–H41···N4 ^{vi}	3,469(6)	2,53	170	0,92

Simetrijski operatori: (i) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (v) $\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (vi) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$.

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{HA}} = d(\text{H}···\text{A}) / (r_{\text{H}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{H} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu vodikovog atoma i akceptorskog atoma (H 1,20 Å, N 1,55 Å, O 1,52 Å).

Tablica D6. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju niske temperature polimorfa spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B-II**.

D–X···A	$d(\text{X}···\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D}–\text{X}···\text{A}) / ^\circ$	R_{XA}^*
C2–I7···I6 ⁱ	3,654(1)	175,53(9)	0,92
C6–I8···I5 ⁱⁱ	3,700(1)	173,28(9)	0,93
C10–I9···I4 ⁱ	3,680(1)	175,12(9)	0,93
C14–I10···I3 ⁱⁱ	3,676(1)	173,57(10)	0,93
C18–I11···I2 ⁱ	3,697(1)	174,31(10)	0,93
C22–I12···I1 ⁱⁱ	3,658(1)	174,96(9)	0,92

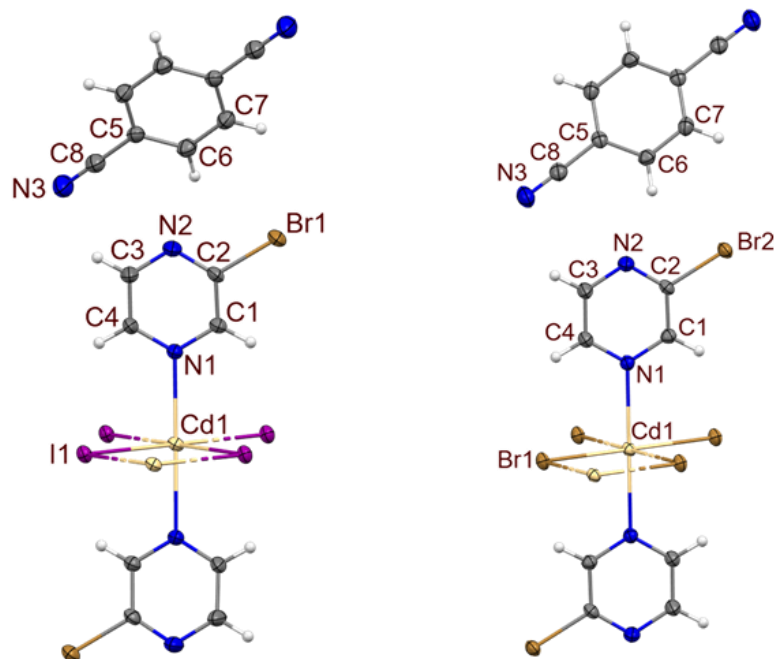
Simetrijski operatori: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

*Normalizirana vrijednost R , definirana prema Lommerse-u i suradnicima:¹²⁰ $R_{\text{XA}} = d(\text{X}···\text{A}) / (r_{\text{X}} + r_{\text{A}})$, pri čemu r_{X} i r_{A} odgovaraju van der Waalsovom radijusu halogenog donorskog atoma i halogenog akceptorskog atoma (I 1,98 Å).

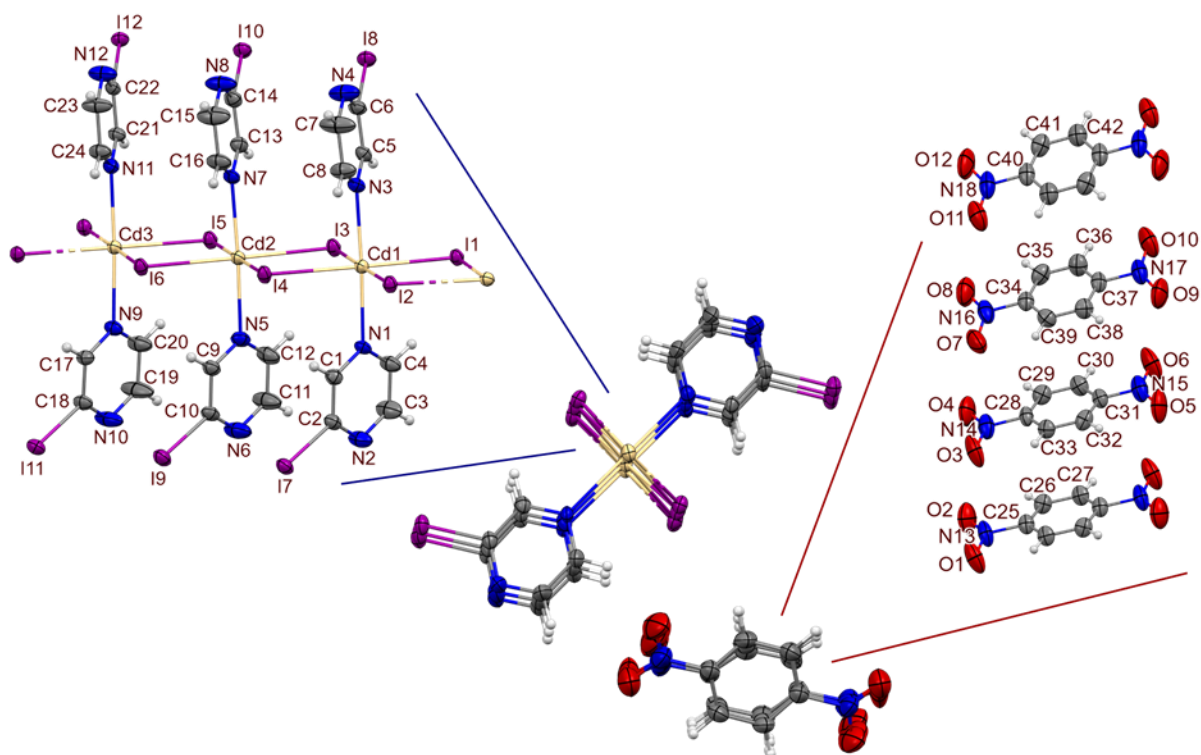
Tablica D7. Izdvojeni geometrijski parametri za niskotemperaturni polimorf spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$, **Cd9:B-II**: duljine veza (Å) i kutevi (°).

Cd9:B-II					
<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>	
Cd1–N1	2,434(3)	Cd2–N5	2,438(3)	Cd3–N9	2,434(3)
Cd1–N3	2,439(3)	Cd2–N7	2,432(3)	Cd3–N11	2,438(3)
Cd1–I1	2,923(1)	Cd2–I3	2,916(1)	Cd3–I1 ⁱ	2,969(1)
Cd1–I2	2,943(1)	Cd2–I4	2,950(1)	Cd3–I2 ⁱ	2,971(1)
Cd1–I3	2,987(1)	Cd2–I5	2,988(1)	Cd3–I5	2,923(1)
Cd1–I4	2,957(1)	Cd2–I6	2,956(1)	Cd3–I6	2,942(1)
<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>	
Cd1–I1–Cd3 ⁱⁱ	90,09(1)	Cd2–I3–Cd1	89,99(1)	Cd3–I5–Cd2	89,94(1)
Cd1–I2–Cd3 ⁱⁱ	89,65(1)	Cd2–I4–Cd1	89,91(1)	Cd3–I6–Cd2	90,21(1)
I1–Cd1–I2	90,80(1)	I3–Cd2–I4	90,81(1)	I5–Cd3–I2 ⁱ	91,26(2)
I1–Cd1–I3	88,73(2)	I3–Cd2–I5	89,96(2)	I5–Cd3–I6	90,67(1)
I2–Cd1–I4	91,20(2)	I4–Cd2–I6	90,06(2)	I6–Cd3–I1 ⁱ	88,71(2)
I3–Cd1–I4	89,28(1)	I5–Cd2–I6	89,17(1)	I1 ⁱ –Cd3–I2 ⁱ	89,36(1)
N1–Cd1–I1	90,59(7)	N5–Cd2–I3	91,03(8)	N9–Cd3–I1 ⁱ	89,29(7)
N1–Cd1–I2	91,87(7)	N5–Cd2–I4	91,44(8)	N9–Cd3–I2 ⁱ	88,58(7)
N1–Cd1–I3	88,53(7)	N5–Cd2–I5	89,19(8)	N9–Cd3–I5	91,03(7)
N1–Cd1–I4	89,68(7)	N5–Cd2–I6	89,59(8)	N9–Cd3–I6	91,56(7)
N3–Cd1–I1	91,51(8)	N7–Cd2–I3	91,43(7)	N11–Cd3–I1 ⁱ	88,40(7)
N3–Cd1–I2	90,23(8)	N7–Cd2–I4	89,77(7)	N11–Cd3–I2 ⁱ	89,57(8)
N3–Cd1–I3	89,38(8)	N7–Cd2–I5	89,57(7)	N11–Cd3–I5	91,30(7)
N3–Cd1–I4	88,15(8)	N7–Cd2–I6	87,93(7)	N11–Cd3–I6	90,22(8)

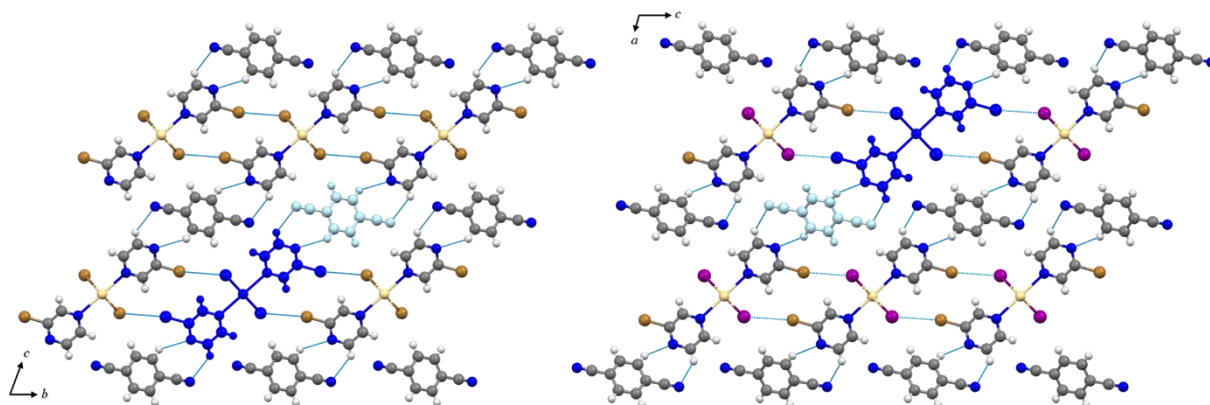
Simetrijski operatori: (i) $\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.



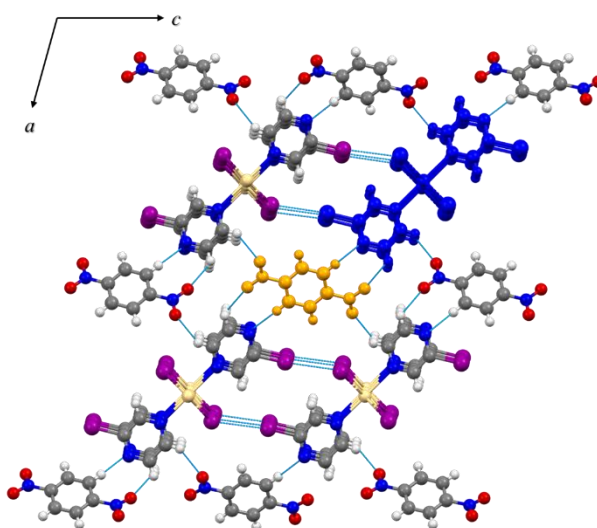
Slika D23. ORTEP prikaz spojeva $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd5:A** (*desno*) i $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd8:A** (*lijevo*), s numeriranom asimetričnom jedinicom. Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 170(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika D24. ORTEP prikaz niskotemperaturnog polimorfa spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$; **Cd9:B-II** s numeriranom asimetričnom jedinicom. Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 170(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



Slika D25. Prikaz kristalnog pakiranja spoja $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzene})$, **Cd5:A** (lijevo) u kristalografskoj ravnini bc i spoja $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzene})$, **Cd8:A** (desno) u kristalografskoj ravnini ac , s naznačenim osima jedinične ćelije i vodikovim i halogenskim vezama.



Slika D26. Prikaz kristalnog pakiranja niskotemperaturnog polimorfa spoja $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzene})$, **Cd9:B-II** u kristalografskoj ravnini ca , s naznačenim osima jedinične ćelije i vodikovim i halogenskim vezama.

Tablica D8. Kristalografski podaci za strukture spojeva Cu1, Cu2, Cu4.

spoj	[CuCl ₂ (Cl-pz) ₂] _n	[CuCl ₂ (Br-pz) ₂] _n	[CuBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n
	Cu1	Cu2	Cu4
kemijska formula	CuCl ₄ N ₄ C ₈ H ₆	CuCl ₂ Br ₂ N ₄ C ₈ H ₆	CuCl ₂ Br ₂ N ₄ C ₈ H ₆
relativna molekulska masa, <i>M_r</i>	363,51	452,43	452,43
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i> (br. 14)	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i> (br. 14)	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i> (br. 14)
boja kristala	svijetloplava	zeleno-plava	smeđe-zelena
oblik kristala	iglica	iglica	iglica
dimenzije kristala (mm ³)	0,56 x 0,05 x 0,04	0,39 x 0,03 x 0,02	0,30 x 0,03 x 0,01
parametri jedinične ćelije			
<i>a</i> (Å)	3,7643(2)	3,82530(10)	3,9197(3)
<i>b</i> (Å)	9,8746(4)	9,9113(3)	10,0278(6)
<i>c</i> (Å)	16,0922(8)	16,3074(5)	16,1520(10)
<i>α</i> (°)	90	90	90
<i>β</i> (°)	94,768(4)	93,173(3)	96,659(6)
<i>γ</i> (°)	90	90	90
volumen jedinične ćelije, <i>V</i> (Å ³)	596,09(5)	617,33(3)	630,59(7)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	2	2	2
izračunata gustoća, <i>ρ_{calc}</i> (g cm ⁻³)	2,025	2,434	2,383
linearni apsorpcijski koeficijent, <i>μ</i> (Mo- <i>K_α</i>) (mm ⁻¹)	2,706	8,653	8,472
temperatura, <i>T</i> (K)	295(2)	295(2)	297(3)
valna duljina zračenja, <i>λ</i>	Mo <i>K_α</i>	Mo <i>K_α</i>	Mo <i>K_α</i>
F(000)	358	430	430
raspon difrakcijskih kuteva (°)	2,540–28,500	2,384–32,004	2,395–29,000
raspon vrijednosti Millerovih indeksa, <i>hkl</i>	-5 < <i>h</i> < 4 -12 < <i>k</i> < 13 -21 < <i>l</i> < 21	-5 < <i>h</i> < 5 -14 < <i>k</i> < 14 -24 < <i>l</i> < 23	-5 < <i>h</i> < 5 -13 < <i>k</i> < 13 -21 < <i>l</i> < 21
tip skena	<i>ω</i>	<i>ω</i>	<i>ω</i>
broj izmjerenih refleksa	4709	8880	9100
broj neovisnih refleksa (<i>R_{int}</i>)	1496	2139	1671
broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	1266	1601	1309
broj utočnjenih parametara	79	79	79
<i>R</i> , w <i>R</i> [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0,0352 ; 0,0909	0,0374 ; 0,0724	0,0315 ; 0,0642
<i>R</i> , w <i>R</i> [svi podaci]	0,0448 ; 0,0942	0,0586 ; 0,0768	0,0496 ; 0,0697
prikladnost modela, <i>S</i>	1,106	1,045	1,012
maks., min. elektronska gustoća (e Å ⁻³)	0,638 ; -0,442	1,031 ; -0,630	0,679 ; -0,653

Tablica D9. Kristalografski podaci za strukture spojeva Cu3, Cu5, Cu6.

spoj	[CuCl ₂ (I-pz) ₂] _n Cu3	[CuBr ₂ (Br-pz) ₂] _n Cu5	[CuBr ₂ (I-pz) ₂] _n Cu6
kemijska formula	CuCl ₂ I ₂ N ₄ C ₈ H ₆	CuBr ₄ N ₄ C ₈ H ₆	CuBr ₂ I ₂ N ₄ C ₈ H ₆
relativna molekulska masa, <i>M_r</i>	546,41	541,35	635,33
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (br. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (br. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (br. 14)
boja kristala	plavo-zelena	zeleno-smeđa	zelena
oblik kristala	iglica	iglica	iglica
dimenzije kristala (mm ³)	0,59 x 0,07 x 0,04	0,60 x 0,03 x 0,01	0,23 x 0,02 x 0,01
parametri jedinične ćelije			
<i>a</i> (Å)	4,03353(5)	3,9779(3)	4,1720(2)
<i>b</i> (Å)	16,81329(19)	10,1277(5)	16,4843(7)
<i>c</i> (Å)	9,95804(11)	16,2904(10)	10,1613(3)
<i>α</i> (°)	90	90	90
<i>β</i> (°)	93,4407(10)	94,838(5)	94,457(3)
<i>γ</i> (°)	90	90	90
volumen jedinične ćelije, <i>V</i> (Å ³)	674,106(13)	653,95(7)	696,70(5)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	2	2	2
izračunata gustoća, <i>ρ_{calc}</i> (g cm ⁻³)	2,692	2,749	3,029
linearni apsorpcijski koeficijent, <i>μ</i> (Mo- <i>K_α</i>) (mm ⁻¹)	6,578	13,871	11,716
temperatura, <i>T</i> (K)	295(2)	295(2)	295(2)
valna duljina zračenja, <i>λ</i>	Mo <i>K_α</i>	Mo <i>K_α</i>	Mo <i>K_α</i>
<i>F</i> (000)	502	502	574
raspon difrakcijskih kuteva (°)	2,380–29,999	2,370–29,988	2,481–33,075
raspon vrijednosti Millerovih indeksa, <i>hkl</i>	$-5 < h < 5$ $-23 < k < 23$ $-13 < l < 13$	$-5 < h < 5$ $-14 < k < 14$ $-22 < l < 17$	$-5 < h < 6$ $-24 < k < 21$ $-15 < l < 14$
tip skena	<i>ω</i>	<i>ω</i>	<i>ω</i>
broj izmjerenih refleksa	40124	10013	7962
broj neovisnih refleksa (<i>R_{int}</i>)	1967	1910	2378
broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	1937	1528	1928
broj utočnjenih parametara	79	79	79
<i>R</i> , w <i>R</i> [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0,0142; 0,0347	0,0303; 0,0594	0,0233; 0,0454
<i>R</i> , w <i>R</i> [svi podaci]	0,0145; 0,0348	0,0439; 0,0624	0,0334; 0,0470
prikladnost modela, <i>S</i>	1,127	1,038	1,061
maks., min. elektronska gustoća (e Å ⁻³)	0,644; -0,485	0,665; -0,463	0,651; -0,737

Tablica D10. Izdvojeni geometrijski parametri za spojeve $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu1**, $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu2** i $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu3**: duljine veza (Å) i kutevi (°).

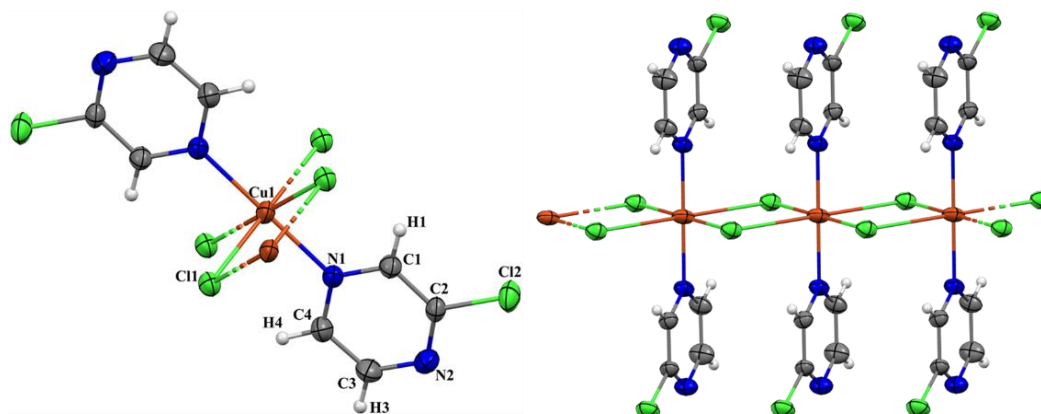
Cu1		Cu2		Cu3	
<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>	
Cu1–N1	2,0479(1)	Cu1–N1	2,038(2)	Cu1–N1	2,0245(1)
Cu1–Cl1	2,2780(5)	Cu1–Cl1	2,2783(7)	Cu1–Cl1	2,2840(4)
Cu1–Cl1 ⁱ	2,9362(6)	Cu1–Cl1 ⁱⁱ	2,9592(7)	Cu1–Cl1 ⁱ	3,1056(5)
<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>	
Cu1–Cl1–Cu1 ⁱ	91,54(2)	Cu1–Cl1–Cu1 ⁱ	92,91(2)	Cu1–Cl1–Cu1 ⁱⁱ	95,69(1)
Cl1–Cu1–Cl1 ⁱⁱ	91,54(2)	Cl1–Cu1–Cl1 ⁱⁱ	92,91(2)	Cl1–Cu1–Cl1 ⁱ	95,69(1)
Cl1–Cu1–Cl1 ⁱⁱⁱ	88,46(2)	Cl1–Cu1–Cl1 ⁱⁱⁱ	87,09(2)	Cl1–Cu1–Cl1 ^{vi}	84,31(1)
N1–Cu1–Cl1	90,18(6)	N1–Cu1–Cl1	90,18(7)	N1–Cu1–Cl1	90,11(5)
N1–Cu1–Cl1 ⁱⁱ	89,51(5)	N1–Cu1–Cl1 ⁱⁱ	90,18(7)	N1–Cu1–Cl1 ⁱ	90,55(5)
N1–Cu1–Cl1 ⁱⁱⁱ	90,49(5)	N1–Cu1–Cl1 ⁱⁱⁱ	89,82(7)	N1–Cu1–Cl1 ^v	89,89(5)
N1–Cu1–Cl1 ^{iv}	89,82(6)	N1–Cu1–Cl1 ^{iv}	89,83(7)	N1–Cu1–Cl1 ^{vi}	89,45(5)

Simetrijski operatori: (i) $1+x, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $1-x, 1-y, 2-z$; (vi) $-x, 1-y, 2-z$.

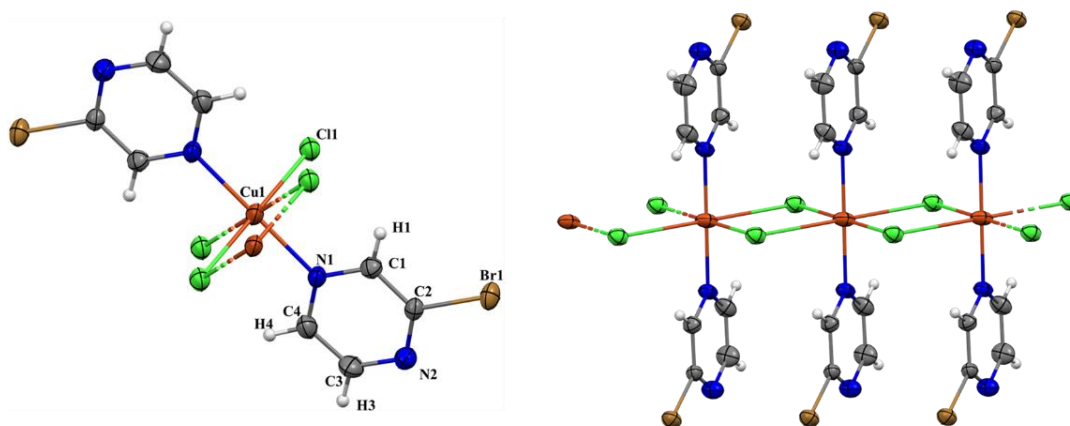
Tablica D11. Izdvojeni geometrijski parametri za spojeve $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, **Cu4**, $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, **Cu5** i $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, **Cu6**: duljine veza (Å) i kutevi (°).

Cu4		Cu5		Cu6	
<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>		<i>Duljine veza</i>	
Cu1–N1	2,038(2)	Cu1–N1	2,035(3)	Cu1–N1	2,0236(19)
Cu1–Br1	2,4137(3)	Cu1–Br1	2,4168(3)	Cu1–Br1	2,4246(2)
Cu1–Br1 ⁱ	3,0780(4)	Cu1–Br1 ⁱⁱ	3,1142(4)	Cu1–Br1 ⁱ	3,2663(3)
<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>		<i>Kutevi</i>	
Cu1–Br1–Cu1 ⁱⁱ	90,25(1)	Cu1–Br1–Cu1 ⁱ	91,08(1)	Cu1–Br1–Cu1	93,10(1)
Br1–Cu1–Br1 ⁱ	90,25(1)	Br1–Cu1–Br1 ⁱⁱ	91,08(1)	Br1–Cu1–Br1 ⁱ	93,10(1)
Br1–Cu1–Br1 ⁱⁱⁱ	89,75(1)	Br1–Cu1–Br1 ^v	88,92(1)	Br1–Cu1–	86,90(1)
N1–Cu1–Br1	90,39(8)	N1–Cu1–Br1	90,20(8)	N1–Cu1–Br1	90,04(6)
N1–Cu1–Br1 ⁱ	89,73(8)	N1–Cu1–Br1 ⁱⁱ	90,23(8)	N1–Cu1–Br1 ⁱ	90,52(6)
N1–Cu1–Br1 ⁱⁱⁱ	90,27(8)	N1–Cu1–Br1 ^v	89,77(8)	N1–Cu1–Br1 ^{vi}	89,96(6)
N1–Cu1–Br1 ^{iv}	89,61(8)	N1–Cu1–Br1 ^{vi}	89,80(8)	N1–Cu1–Br1 ^{vii}	89,48(6)

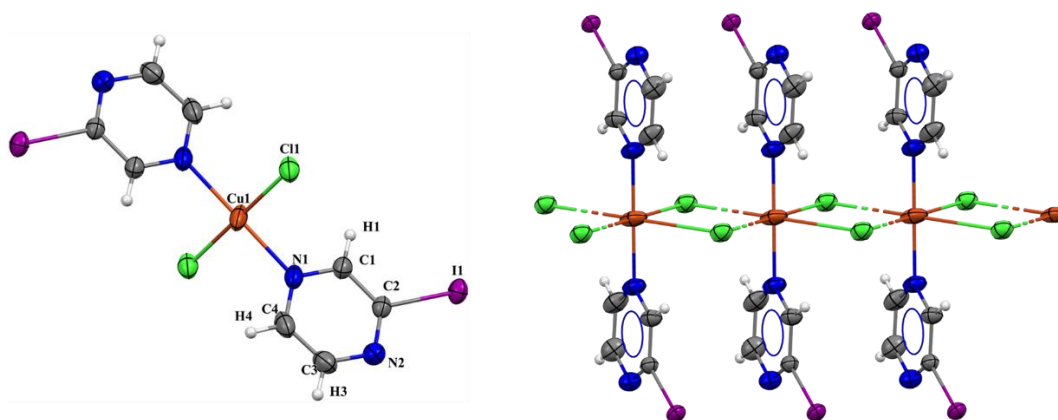
Simetrijski operatori: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $2-x, -y, 1-z$; (iv) $1-x, -y, 1-z$; (v) $-x, 1-y, 1-z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$; (vii) $2-x, 1-y, 1-z$.



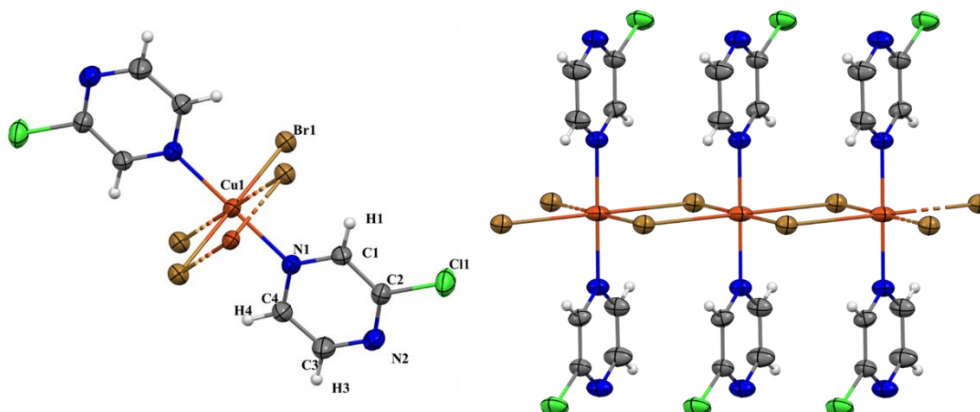
Slika D27. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



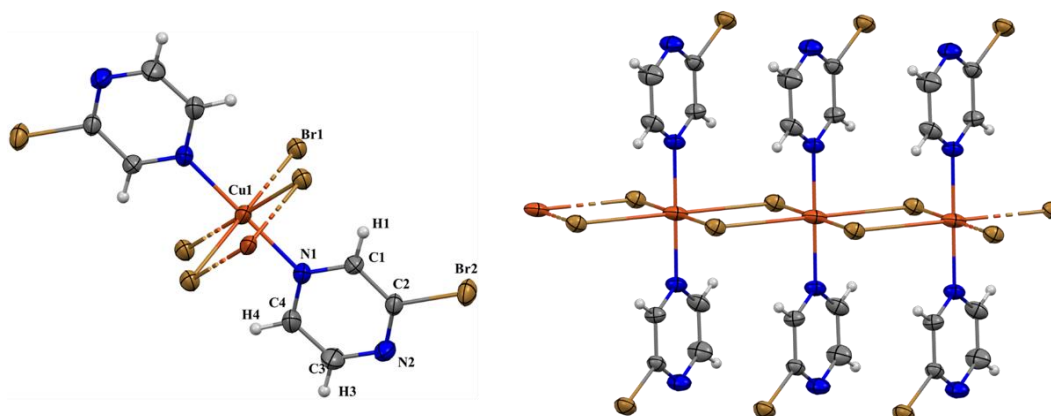
Slika D28. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



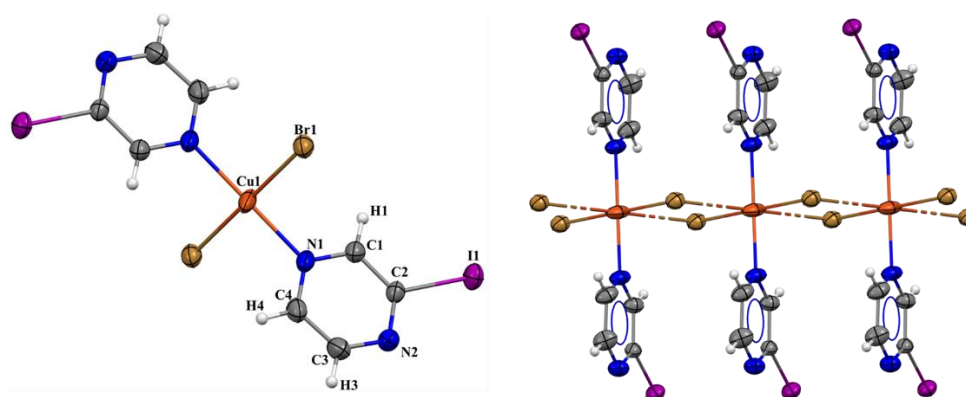
Slika D29. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu3**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



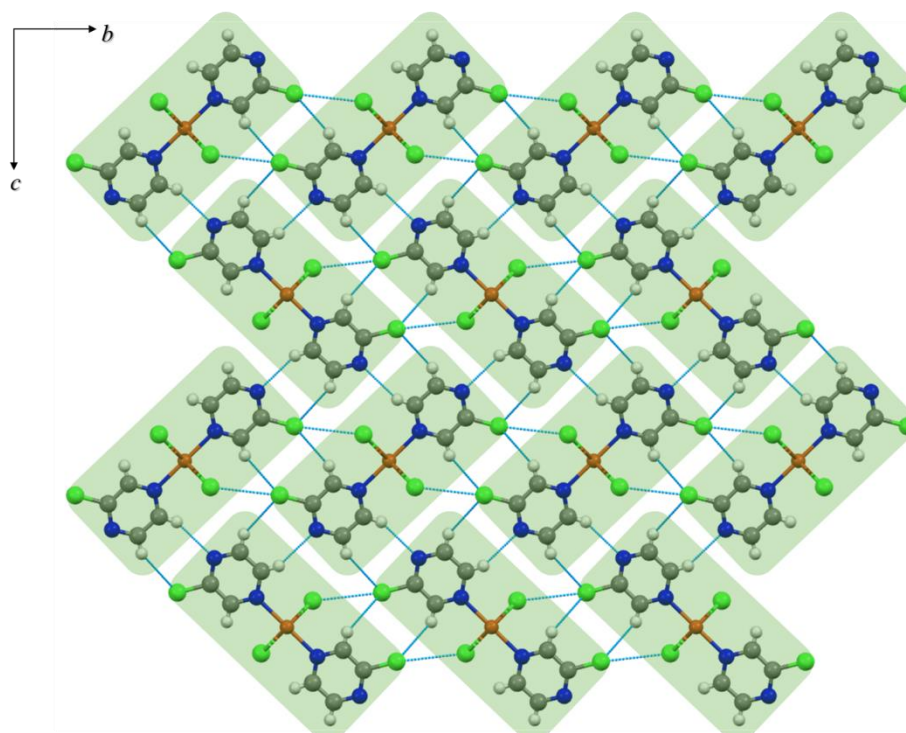
Slika D30. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu4**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



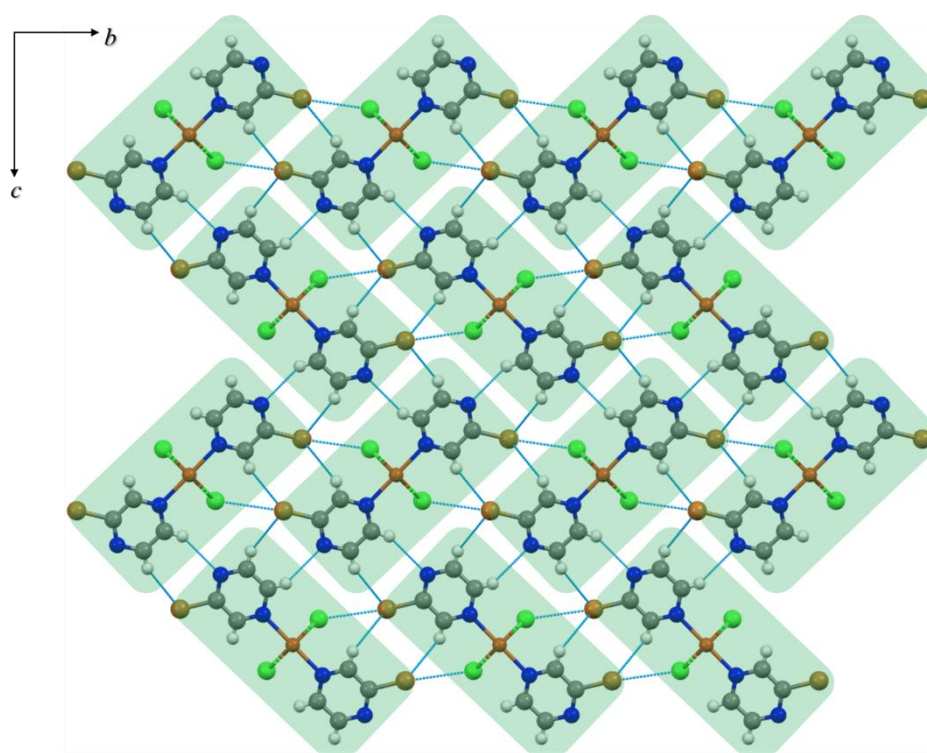
Slika D31. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



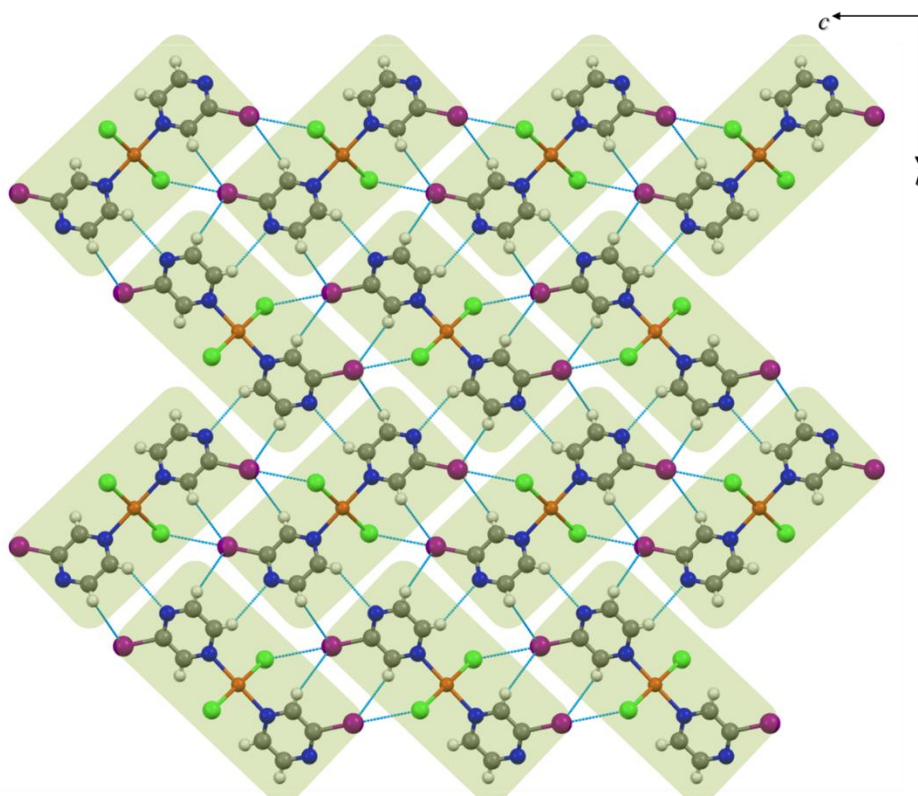
Slika D32. ORTEP prikaz polimerne jedinice spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**) s numeriranom asimetričnom jedinicom (*lijevo*) i trimera (*desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



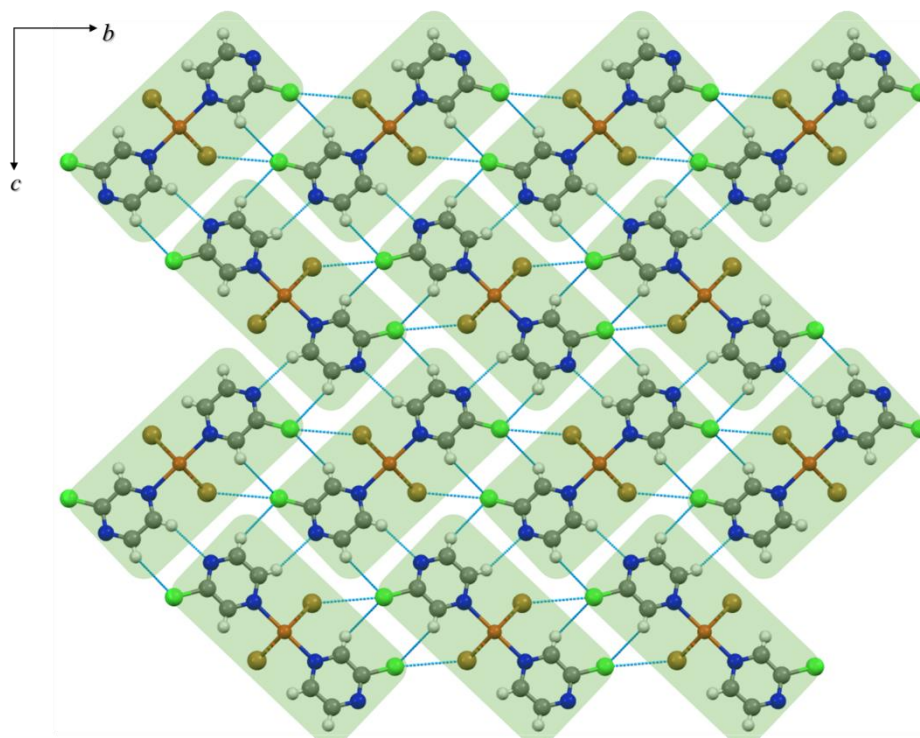
Slika D33. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**) prikazano u kristalografskoj ravnini bc .



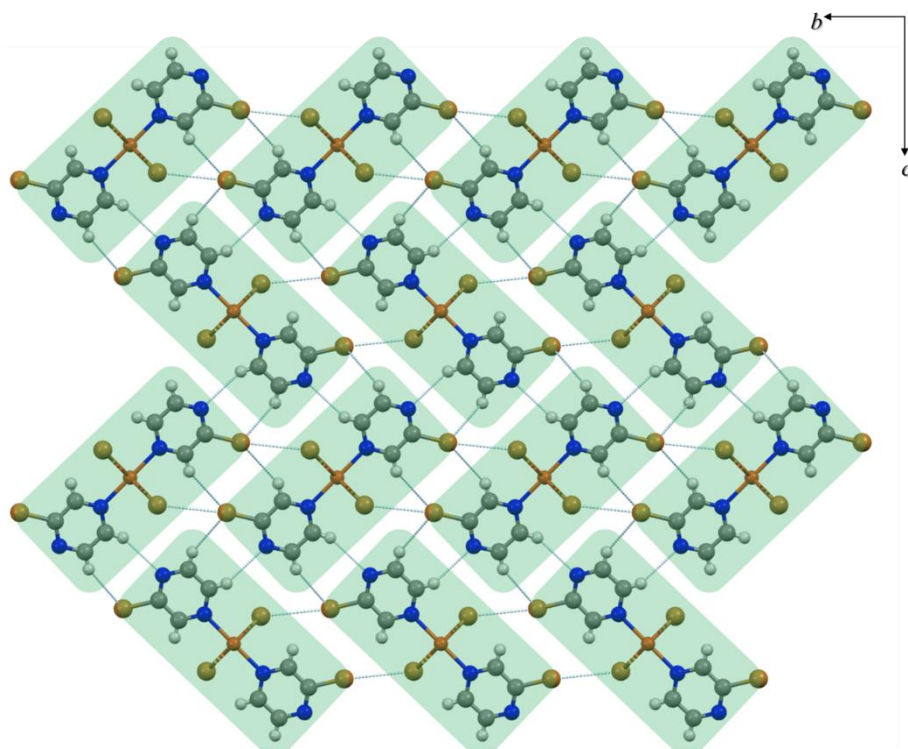
Slika D34. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu2**) prikazano u kristalografskoj ravnini bc .



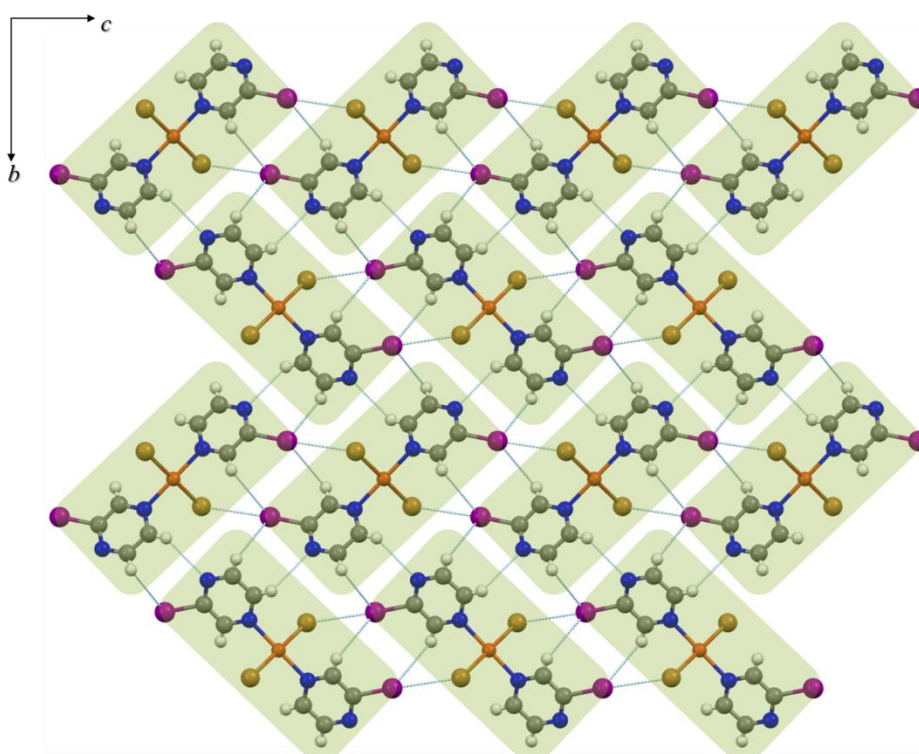
Slika D35. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (Cu3) prikazano u kristalografskoj ravnini *bc*.



Slika D36. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu4) prikazano u kristalografskoj ravnini *bc*.



Slika D37. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**Cu5**) prikazano u kristalografskoj ravnini bc .



Slika D38. Kristalno pakiranje spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**Cu6**) prikazano u kristalografskoj ravnini bc .

8.3.2. Podaci prikupljeni difrakcijom rendgenskog zračenja u elastično savijenom monokristalu spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (Cu1) na sinkrotronskoj liniji za određivanje parametara jedinične ćelije

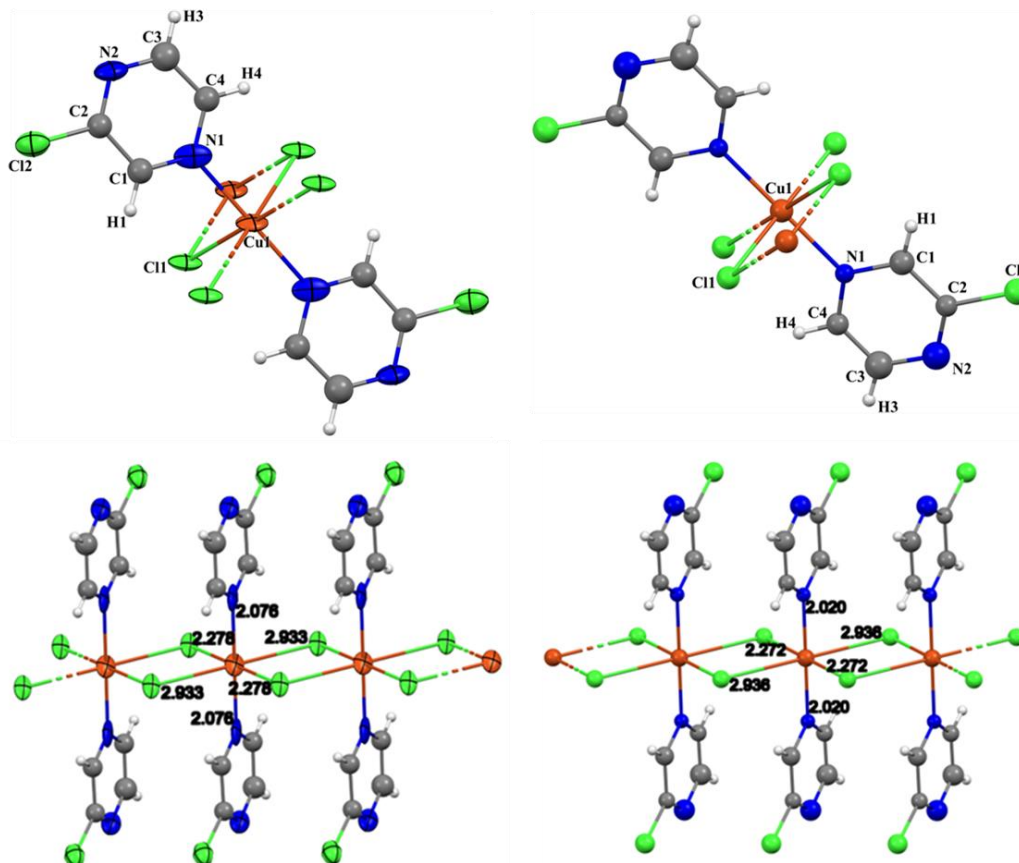
Tablica D12. Parametri jedinične ćelije (a , b , c , b i V) dobiveni redukcijom za četiri različita uzorka savijenih kristala, u nekoliko bliskih točaka na vanjskom luku najsavijenijeg dijela te u nekoliko bliskih točaka na unutarnjem luku najsavijenijeg dijela (K-VT, kristal – vanjska točka; K-UT: kristal – unutarnja točka).

Točka / Parametar	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
uzorak 1, K1-UT1	3,7393(12)	9,839(7)	16,195(19)	94,28(5)	594,2(8)
uzorak 1, K1-VT1	3,7692(6)	9,844(3)	16,056(8)	94,804(19)	593,7(4)
uzorak 1, K1-VT2	3,7670(5)	9,858(3)	16,075(8)	94,783(18)	594,9(4)
uzorak 1, K1-UT2	3,7496(4)	9,882(2)	16,173(6)	94,540(13)	597,3(3)
uzorak 1, K1-VT3	3,7697(19)	9,871(11)	16,13(3)	94,75(6)	598(1)
uzorak 1, K1-VT4	3,7730(17)	9,853(8)	16,071(19)	94,66(4)	595,5(9)
uzorak 2, K2-UT1	3,7184(8)	9,733(4)	16,112(7)	94,62(2)	581,2(4)
uzorak 2, K2-UT2	3,7282(13)	9,745(5)	16,109(13)	94,47(4)	583,5(6)
uzorak 2, K2-UT3	3,7220(10)	9,734(5)	16,113(11)	94,61(3)	581,9(5)
uzorak 2, K2-UT4	3,7204(14)	9,747(7)	16,060(13)	94,59(4)	580,5(7)
uzorak 2, K2-UT5	3,7168(13)	9,747(7)	16,150(11)	94,44(3)	583,3(6)
uzorak 2, K2-VT1	3,7311(9)	9,734(5)	16,063(9)	94,62(2)	581,5(5)
uzorak 2, K2-VT2	3,7611(8)	9,804(3)	16,167(9)	94,24(3)	594,5(4)
uzorak 3, K3-UT1	3,7204(8)	9,809(4)	15,945(15)	94,82(4)	579,9(6)
uzorak 3, K3-UT2	3,7209(8)	9,829(5)	15,972(11)	94,83(2)	582,1(5)
uzorak 3, K3-UT3	3,7298(7)	9,830(3)	15,927(8)	94,70(2)	582,0(4)
uzorak 3, K3-VT1	3,7677(6)	9,857(3)	16,135(9)	94,552(16)	597,3(4)
uzorak 3, K3-VT2	3,7445(8)	9,802(3)	15,879(10)	94,559(18)	580,9(4)
uzorak 3, K3-VT3	3,7567(8)	9,837(4)	15,902(11)	94,60(2)	585,8(5)
uzorak 4, K4-UT1	3,7218(7)	9,761(3)	16,068(6)	94,702(19)	581,8(3)
uzorak 4, K4-UT2	3,7155(8)	9,749(4)	16,078(6)	94,590(18)	580,5(4)
uzorak 4, K4-VT1	3,7493(8)	9,727(5)	16,009(6)	94,83(2)	581,8(4)
uzorak 4, K4-VT2	3,7487(6)	9,727(4)	16,017(4)	94,691(14)	582,1(3)
uzorak 4, K4-VT3	3,7499(6)	9,725(4)	16,058(4)	94,576(14)	583,7(3)

Tablica D13. Parametri jedinične ćelije (a , b , c , β i V) određeni na *uzorku 1* savijenog kristala spoja **Cu1**, u nekoliko bliskih točaka na vanjskom luku najsavijenijeg dijela (K-VT: kristal – vanjska točka) te u nekoliko bliskih točaka na unutarnjem luku najsavijenijeg dijela (K-UT, kristal – unutarnja točka). Za iste parametre jedinične ćelije izračunata je standardna devijacija razlike iznosa na vanjskom i unutarnjem luku (vrijednost sigma).

<i>Točka / Parametar</i>	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta (^{\circ})$	$V / \text{Å}^3$
K1-UT1	3,7393(12)	9,839(7)	16,195(19)	94,28(5)	594,2(9)
K1-UT2	3,7496(4)	9,882(2)	16,173(6)	94,54(13)	597,4(3)
K1-VT1	3,7692(6)	9,844(3)	16,056(8)	94,804(19)	593,7(4)
K1-VT2	3,7670(5)	9,858(3)	16,075(8)	94,783(18)	594,9(4)
K1-VT3	3,7697(19)	9,871(11)	16,13(3)	94,75(18)	598,1(12)
K1-VT4	3,7730(17)	9,853(8)	16,071(19)	94,66(4)	595,5(9)
Standardna devijacija*, σ					
parametar a		K1-VT1	K1-VT2	K1-VT3	K1-VT4
	K1-UT1	22	21	14	16
	K1-UT2	27	27	10	13
parametar b		K1-VT1	K1-VT2	K1-VT3	K1-VT4
	K1-UT1	1	2	2	1
	K1-UT2	11	7	1	4
parametar c		K1-VT1	K1-VT2	K1-VT3	K1-VT4
	K1-UT1	7	6	2	5
	K1-UT2	12	10	1	5
parametar β		K1-VT1	K1-VT2	K1-VT3	K1-VT4
	K1-UT1	10	9	6	6
	K1-UT2	2	2	1	1
parametar V		K1-VT1	K1-VT2	K1-VT3	K1-VT4
	K1-UT1	1	1	3	1
	K1-UT2	7	5	1	2

* Standardna devijacija razlike vrijednosti pojedinog parametra između vanjskog i unutarnjeg luka.



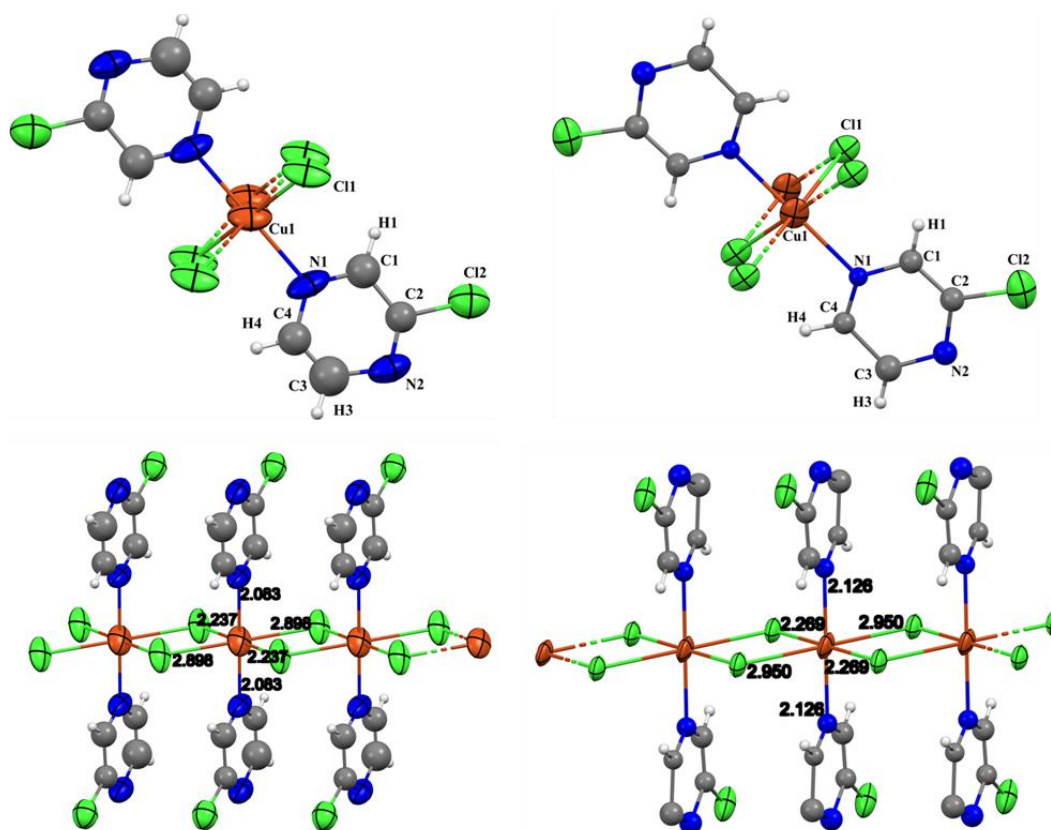
Slika D39. ORTEP prikaz polimerne jedinice s numeriranom asimetričnom jedinicom (*gore*) i trimera (*dolje*) za **uzorak 1** monokristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), određen na unutarnjoj točki luka najsvijetlijeg dijela kristala (K1-UT2, *lijevo*) i na vanjskoj točki luka najsvijetlijeg dijela kristala (K1-VT1, *desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Tablica D14. Parametri jedinične ćelije (a , b , c , β i V) određeni na **uzorku 2** savijenog kristala spoja **Cu1**, u nekoliko bliskih točaka na vanjskom luku najsvijetlijeg dijela (K-VT: kristal – vanjska točka) te u nekoliko bliskih točaka na unutarnjem luku najsvijetlijeg dijela (K-UT, kristal – unutarnja točka). Za iste parametre jedinične ćelije izračunata je standardna devijacija razlike iznosa na vanjskom i unutarnjem luku (vrijednost sigma).

Točka / Parametar	a / Å	b / Å	c / Å	β (°)	V / Å ³
K2-UT1	3,7184(8)	9,733(4)	16,112(7)	94,62(2)	581,2(4)
K2-UT2	3,7282(13)	9,745(5)	16,110(13)	94,47(4)	583,5(6)
K2-UT3	3,7220(1)	9,734(5)	16,113(11)	94,61(4)	581,9(5)
K2-UT4	3,7204(14)	9,747(7)	16,060(13)	94,59(4)	580,5(7)
K2-UT5	3,7168(13)	9,747(7)	16,150(11)	94,44(3)	583,3(6)
K2-VT1	3,7311(9)	9,734(5)	16,063(9)	94,61(2)	581,5(5)
K2-VT2	3,7611(8)	9,804(3)	16,167(9)	94,24(3)	594,5(4)

<i>Standardna devijacija*, σ</i>			
parametar <i>a</i>		K2-VT1	K2-VT2
	K2-UT1	11	38
	K2-UT2	2	22
	K2-UT3	7	31
	K2-UT4	6	25
	K2-UT5	9	29
parametar <i>b</i>		K2-VT1	K2-VT2
	K2-UT1	0	14
	K2-UT2	2	10
	K2-UT3	0	12
	K2-UT4	2	7
	K2-UT5	2	7
parametar <i>c</i>		K2-VT1	K2-VT2
	K2-UT1	4	5
	K2-UT2	3	4
	K2-UT3	4	4
	K2-UT4	0	7
	K2-UT5	6	1
parametar β		K2-VT1	K2-VT2
	K2-UT1	0	11
	K2-UT2	3	5
	K2-UT3	0	7
	K2-UT4	0	7
	K2-UT5	5	5
parametar <i>V</i>		K2-VT1	K2-VT2
	K2-UT1	0	24
	K2-UT2	3	15
	K2-UT3	1	20
	K2-UT4	1	17
	K2-UT5	2	16

* Standardna devijacija razlike vrijednosti pojedinog parametra između vanjskog i unutarnjeg luka.

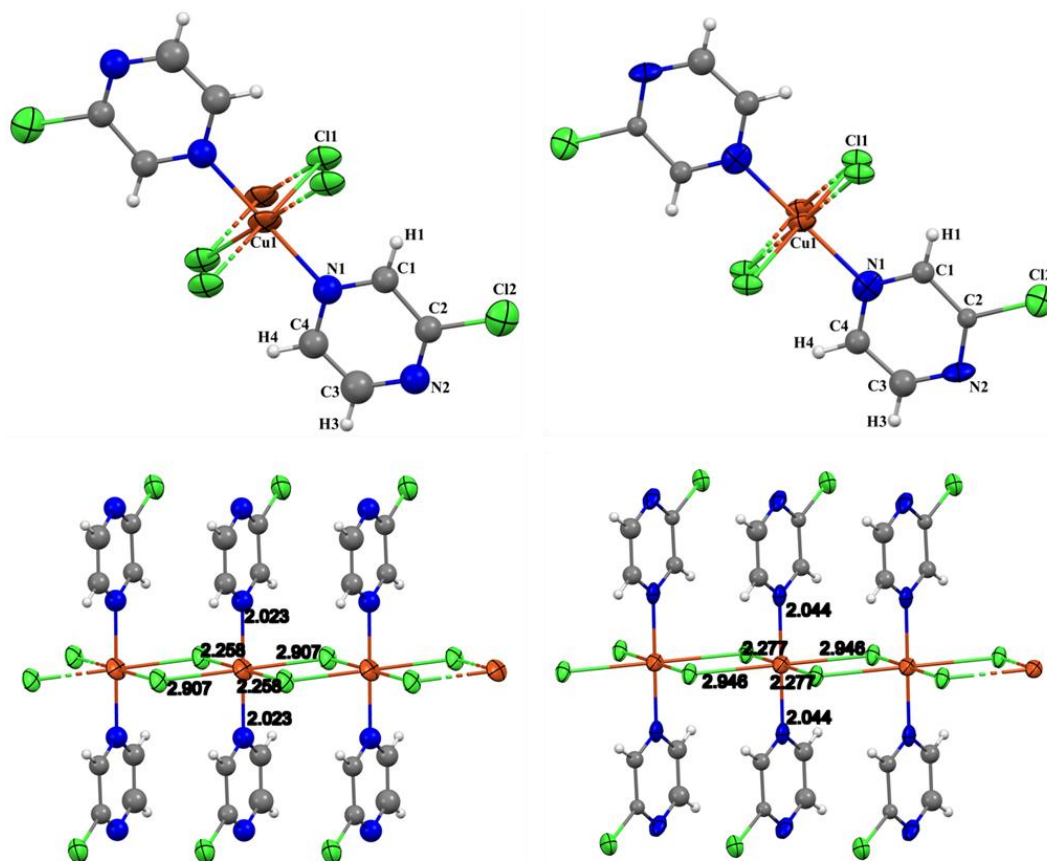


Slika D40. ORTEP prikaz polimerne jedinice s numeriranom asimetričnom jedinicom (*gore*) i trimera (*dolje*) za **uzorak 2** monokristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), određen na unutarnjoj točki luka najsvajenijeg dijela kristala (K2-UT1, *lijevo*) i na vanjskoj točki luka najsvajenijeg dijela kristala (K2-VT2, *desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Tablica D15. Parametri jedinične ćelije (a , b , c , β i V) određeni na *uzorku 3* savijenog kristala spoja **Cu1**, u nekoliko bliskih točaka na vanjskom luku najsavijenijeg dijela (K-VT: kristal – vanjska točka) te u nekoliko bliskih točaka na unutarnjem luku najsavijenijeg dijela (K-UT, kristal – unutarnja točka). Za iste parametre jedinične ćelije izračunata je standardna devijacija razlike iznosa na vanjskom i unutarnjem luku (vrijednost sigma).

<i>Točka / Parametar</i>	<i>a / Å</i>	<i>b / Å</i>	<i>c / Å</i>	<i>β (°)</i>	<i>V / Å³</i>
K3-UT1	3,7204(8)	9,809(4)	15,945(15)	94,82(4)	579,9(6)
K3-UT2	3,7209(8)	9,829(5)	15,972(11)	94,83(3)	582,1(5)
K3-UT3	3,7298(7)	9,830(3)	15,972(8)	94,70(2)	582,0(4)
K3-VT1	3,7677(6)	9,857(3)	16,135(9)	94,552(16)	597,3(4)
K3-VT2	3,7445(8)	9,837(4)	15,879(1)	94,559(18)	580,9(4)
K3-VT3	3,7567(8)	9,837(4)	15,902(11)	94,60(2)	585,8(5)
Standardna devijacija*, σ					
parametar a		K3-VT1	K3-VT2	K3-VT3	
K3-UT1		47	21	32	
K3-UT2		47	21	32	
K3-UT3		41	14	25	
parametar b		K3-VT1	K3-VT2	K3-VT3	
K3-UT1		10	5	5	
K3-UT2		5	1	1	
K3-UT3		6	1	1	
parametar c		K3-VT1	K3-VT2	K3-VT3	
K3-UT1		11	4	2	
K3-UT2		11	6	4	
K3-UT3		14	5	5	
parametar β		K3-VT1	K3-VT2	K3-VT3	
K3-UT1		6	6	5	
K3-UT2		8	8	6	
K3-UT3		6	5	4	
parametar V		K3-VT1	K3-VT2	K3-VT3	
K3-UT1		24	1	8	
K3-UT2		24	2	5	
K3-UT3		27	2	6	

* Standardna devijacija razlike vrijednosti pojedinog parametra između vanjskog i unutarnjeg luka.



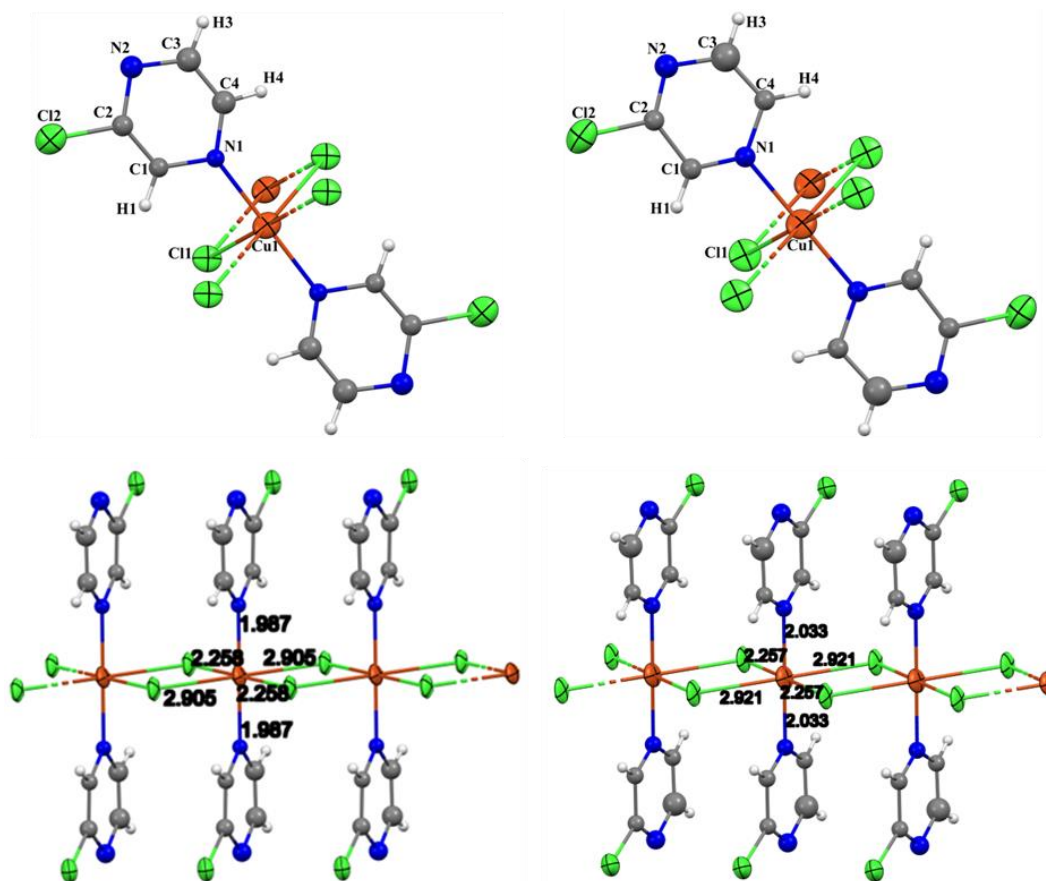
Slika D41. ORTEP prikaz polimerne jedinice s numeriranom asimetričnom jedinicom (*gore*) i trimera (*dolje*) za **uzorak 3** monokristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), određen na unutarnjoj točki luka najsavijenijeg dijela kristala (K3-UT1, *lijevo*) i na vanjskoj točki luka najsavijenijeg dijela kristala (K3-VT1, *desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

Tablica D16. Parametri jedinične ćelije (a , b , c , β i V) određeni na *uzorku 4* savijenog kristala spoja **Cu1**, u nekoliko bliskih točaka na vanjskom luku najsavijenijeg dijela (K-VT: kristal – vanjska točka) te u nekoliko bliskih točaka na unutarnjem luku najsavijenijeg dijela (K-UT, kristal – unutarnja točka). Za iste parametre jedinične ćelije izračunata je značajnost razlike iznosa na vanjskom i unutarnjem luku (vrijednost sigma).

<i>Točka / Parametar</i>	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta (^{\circ})$	$V / \text{Å}^3$
K4-UT1	3,7218(7)	9,761(3)	16,068(6)	94,702(19)	581,8(3)
K4-UT2	3,7155(8)	9,749(4)	16,078(6)	94,590(18)	580,5(4)
K4-VT1	3,7493(8)	9,727(5)	16,009(6)	94,83(2)	581,8(4)
K4-VT2	3,7487(6)	9,727(4)	16,017(4)	94,691(14)	582,1(3)
K4-VT3	3,7499(6)	9,725(4)	16,058(4)	94,576(14)	583,7(3)

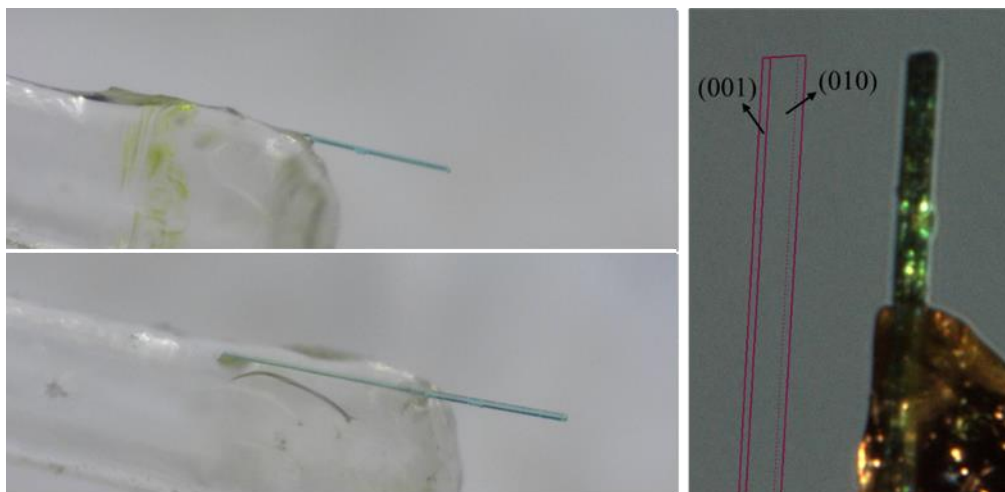
<i>Značajnost*, σ</i>					
parametar a		K4-VT1	K4-VT2	K4-VT3	
	K4-UT1		26	29	30
K4-UT2		30	33	34	
parametar b		K4-VT1	K4-VT2	K4-VT3	
	K4-UT1		6	7	7
K4-UT2		3	4	4	
parametar c		K4-VT1	K4-VT2	K4-VT3	
	K4-UT1		7	7	1
K4-UT2		8	8	3	
parametar β		K4-VT1	K4-VT2	K4-VT3	
	K4-UT1		5	0	5
K4-UT2		9	4	1	
parametar V		K4-VT1	K4-VT2	K4-VT3	
	K4-UT1		0	1	4
K4-UT2		2	3	6	

* Standardna devijacija razlike vrijednosti pojedinog parametra između vanjskog i unutarnjeg luka.

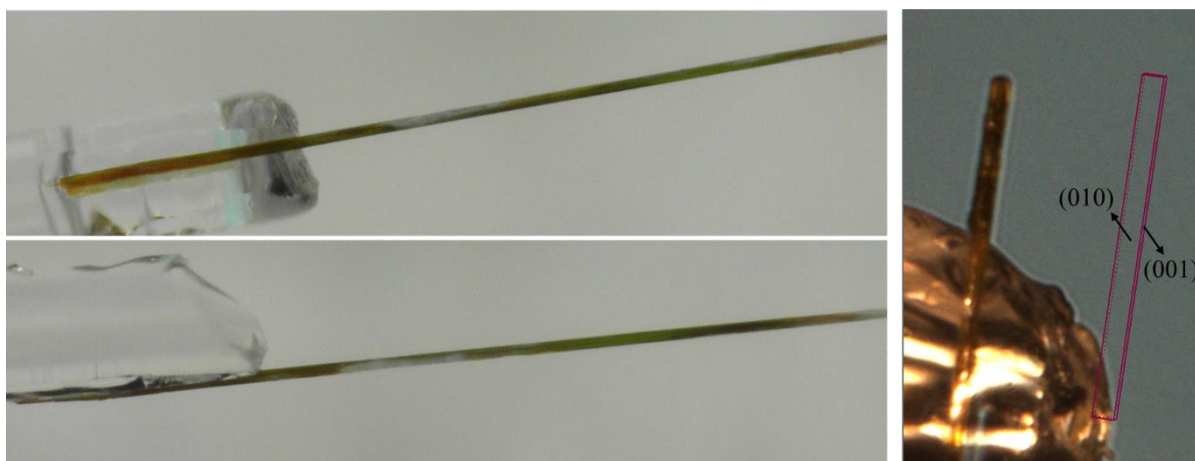


Slika D42. ORTEP prikaz polimerne jedinice s numeriranom asimetričnom jedinicom (*gore*) i trimera (*dolje*) za **uzorak 4** monokristala spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**Cu1**), određen na unutarnjoj točki luka najsvijetlijeg dijela kristala (K4-UT2, *lijevo*) i na vanjskoj točki luka najsvijetlijeg dijela kristala (K4-VT2, *desno*). Elipsoidi pomaka svih nevodikovih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 % pri 295(2) K, a vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

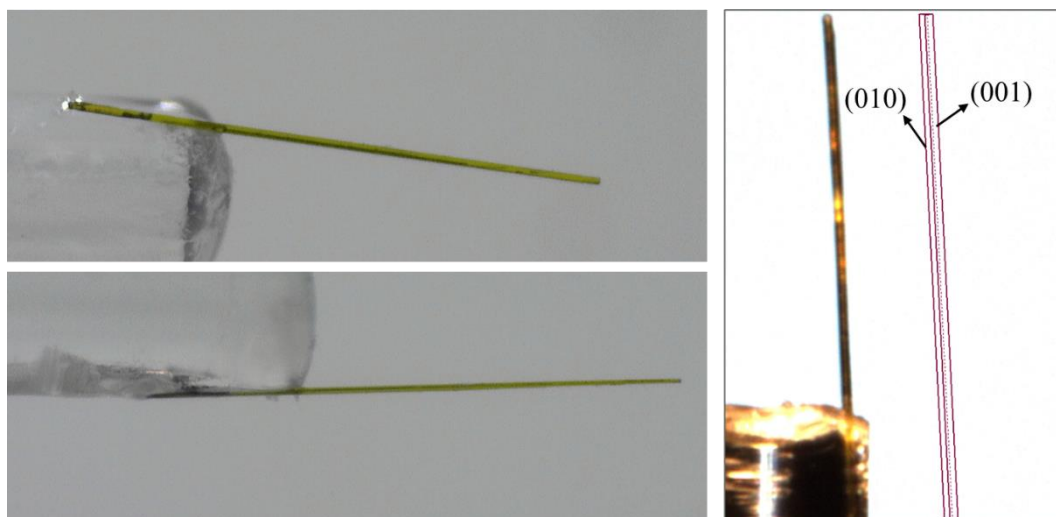
8.4. Određivanje Millerovih indeksa dominantno razvijenih kristalnih ploha



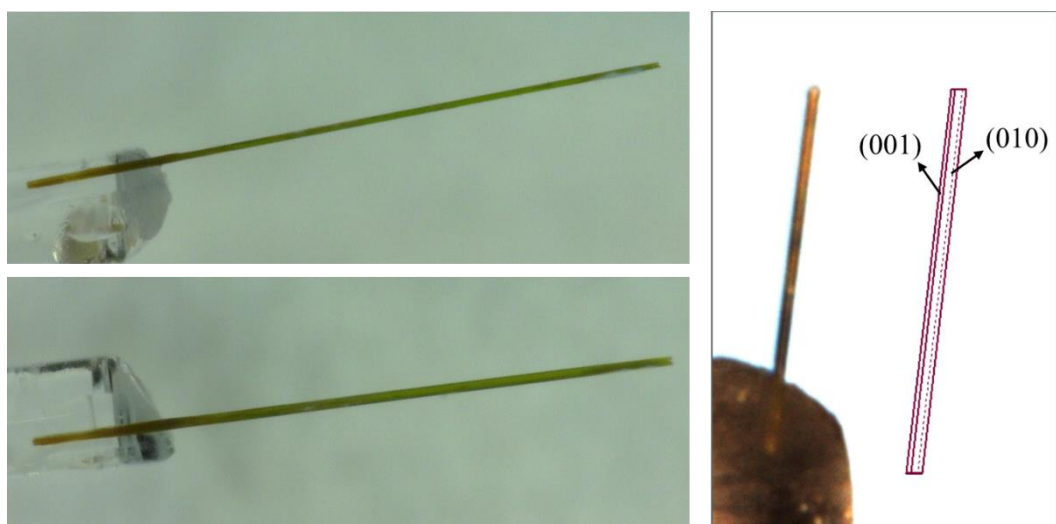
Slika D43. Igličasti kristal spoja **Cu2** priređen za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim plohamama za igličasti kristal spoja **Cu2** (*desno*).



Slika D44. Igličasti kristal spoja **Cu4** priređen za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim plohamama za igličasti kristal spoja **Cu4** (*desno*).



Slika D45. Igličast kristal spoja **Cu5** priređeni za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim ploham za igličasti kristal spoja **Cu5** (*desno*).



Slika D46. Igličasti kristal spoja **Cu6** priređen za difrakcijske pokuse određivanja pripadajućih Millerovih indeksa dominantnih kristalnih ploha. Fotografije snimljene u programu DinoCapture¹¹⁷ pri povećanju od pedeset puta. Kristal je od početne orijentacije (*lijevo gore*) zarotiran za 90° (*lijevo dolje*). Određeni Millerovi indeksi pripadni dominantno razvijenim kristalnim ploham za igličasti kristal spoja **Cu6** (*desno*).

8.5. Modificirana metoda savijanja u tri točke

8.5.1. Spoj Cd9:A

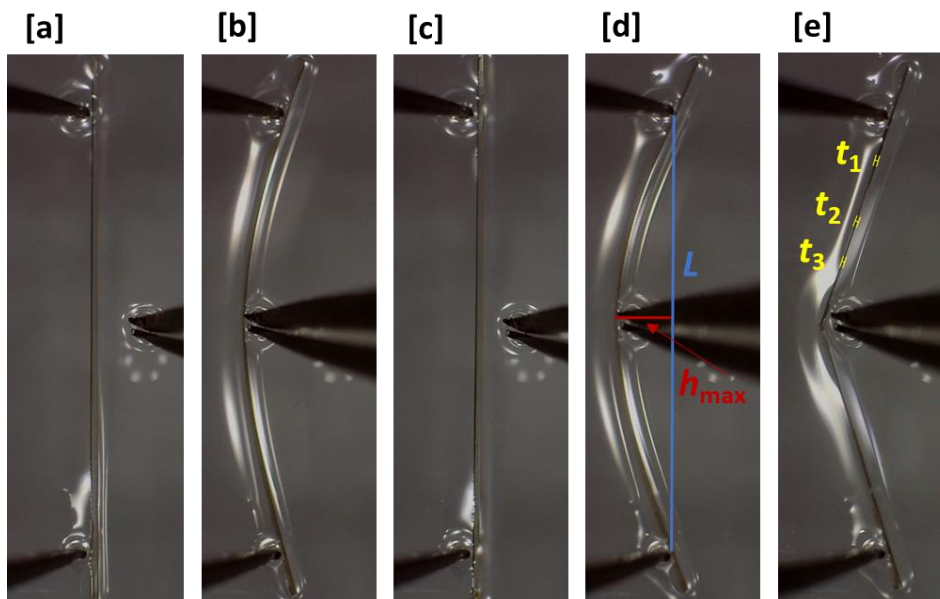
Tablica D17. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja Cd9:A, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za Cd9:A ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi $(1,1 \pm 0,2) \%$.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_1 / \%$
1	0,028	0,031	0,029	0,030	2,326	0,489	1,627	0,90
2	0,024	0,027	0,027	0,026	1,172	0,191	0,994	1,31
3	0,034	0,028	0,032	0,031	1,002	0,107	1,226	1,28
4	0,028	0,028	0,032	0,029	0,979	0,111	1,135	1,29
5	0,037	0,034	0,037	0,036	1,541	0,157	1,969	0,91
6	0,046	0,041	0,046	0,044	1,094	0,058	2,608	0,85
7	0,042	0,041	0,040	0,041	2,136	0,236	2,535	0,81
8	0,046	0,044	0,046	0,045	1,094	0,058	2,608	0,87
9	0,037	0,037	0,035	0,036	1,058	0,075	1,903	0,95
10	0,030	0,031	0,033	0,031	1,494	0,276	1,149	1,36
$\bar{\epsilon}_1 / \%$								$1,1 \pm 0,2$

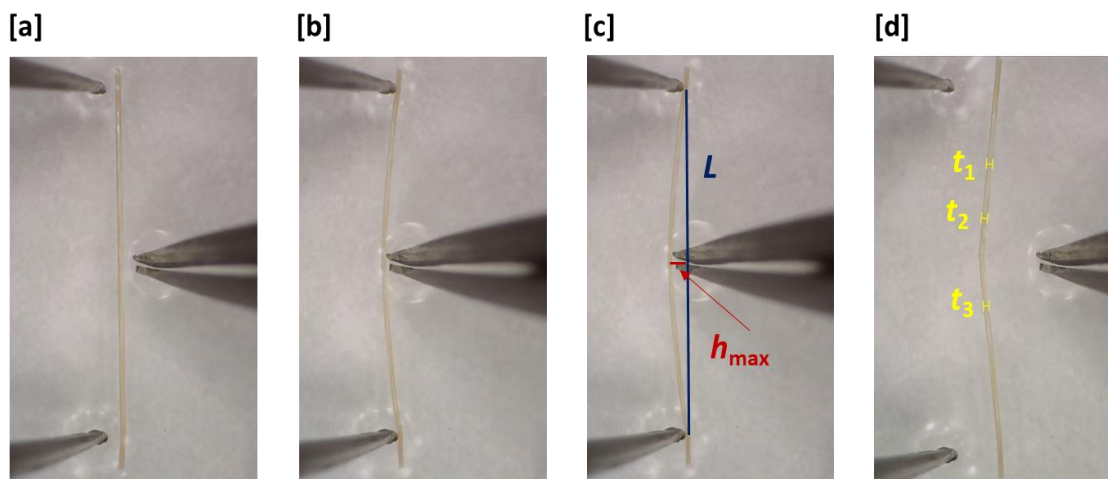
Tablica D18. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (100)/(100), kristala spoja Cd9:A, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za Cd9:A ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi $(0,67 \pm 0,03) \%$.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_2 / \%$
1	0,046	0,046	0,046	0,046	2,210	0,180	3,482	0,66
2	0,042	0,046	0,046	0,045	4,111	0,655	3,553	0,63
3	0,041	0,044	0,042	0,042	2,481	0,244	3,275	0,65
4	0,042	0,038	0,041	0,040	1,971	0,155	3,210	0,63
5	0,037	0,034	0,037	0,036	2,077	0,218	2,583	0,70
6	0,013	0,013	0,009	0,012	0,470	0,034	0,829	0,70
7	0,046	0,046	0,047	0,046	2,863	0,332	3,252	0,71
8	0,032	0,028	0,027	0,029	1,895	0,227	2,091	0,69
9	0,025	0,025	0,026	0,025	1,335	0,116	1,979	0,64
$\bar{\epsilon}_2 / \%$								$0,67 \pm 0,03$

8.5.2. Spoj Cd9:B



Slika D47. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cd9:B** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, $(001)/(00\bar{1})$. Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 5,563$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,741$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,078$ mm, $t_2 = 0,078$ mm, $t_3 = 0,079$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_1 = 0,72$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



Slika D48. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cd9:B** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, $(100)/(\bar{1}00)$. Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 2,775$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,362$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,033$ mm, $t_2 = 0,028$ mm, $t_3 = 0,033$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_2 = 0,57$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

Tablica D19. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cd9:B**, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cd9:B** ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi (0,72 \pm 0,06) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_1 / \%$
1	0,078	0,078	0,079	0,078	5,563	0,741	5,591	0,70
2	0,056	0,058	0,056	0,057	3,572	0,431	3,916	0,72
3	0,052	0,052	0,054	0,053	4,672	0,921	3,423	0,77
4	0,119	0,117	0,123	0,120	4,999	0,368	8,672	0,69
5	0,061	0,064	0,058	0,061	3,841	0,553	3,611	0,84
6	0,079	0,078	0,082	0,080	5,012	0,586	5,651	0,70
7	0,078	0,079	0,082	0,080	3,313	0,228	6,132	0,65
8	0,051	0,051	0,048	0,050	3,954	0,522	4,005	0,62
9	0,036	0,037	0,037	0,037	2,889	0,466	2,472	0,74
10	0,055	0,055	0,051	0,054	3,814	0,553	3,565	0,75
$\bar{\epsilon}_1 / \%$								0,72 \pm 0,06

Tablica D20. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (100)/($\bar{1}00$), kristala spoja **Cd9:B**, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cd9:B** ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi (0,57 \pm 0,04) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_2 / \%$
1	0,033	0,028	0,033	0,031	2,775	0,362	2,840	0,55
2	0,059	0,061	0,066	0,062	3,964	0,414	4,951	0,63
3	0,055	0,051	0,051	0,052	1,992	0,120	4,193	0,62
4	0,042	0,042	0,046	0,043	1,699	0,103	3,555	0,61
5	0,099	0,105	0,101	0,102	3,064	0,124	9,526	0,53
6	0,087	0,092	0,092	0,090	3,084	0,142	8,443	0,53
7	0,087	0,092	0,088	0,089	2,821	0,119	8,419	0,53
8	0,092	0,091	0,088	0,090	3,070	0,146	8,142	0,55
9	0,032	0,032	0,031	0,032	2,784	0,372	2,790	0,57
$\bar{\epsilon}_2 / \%$								0,57 \pm 0,04

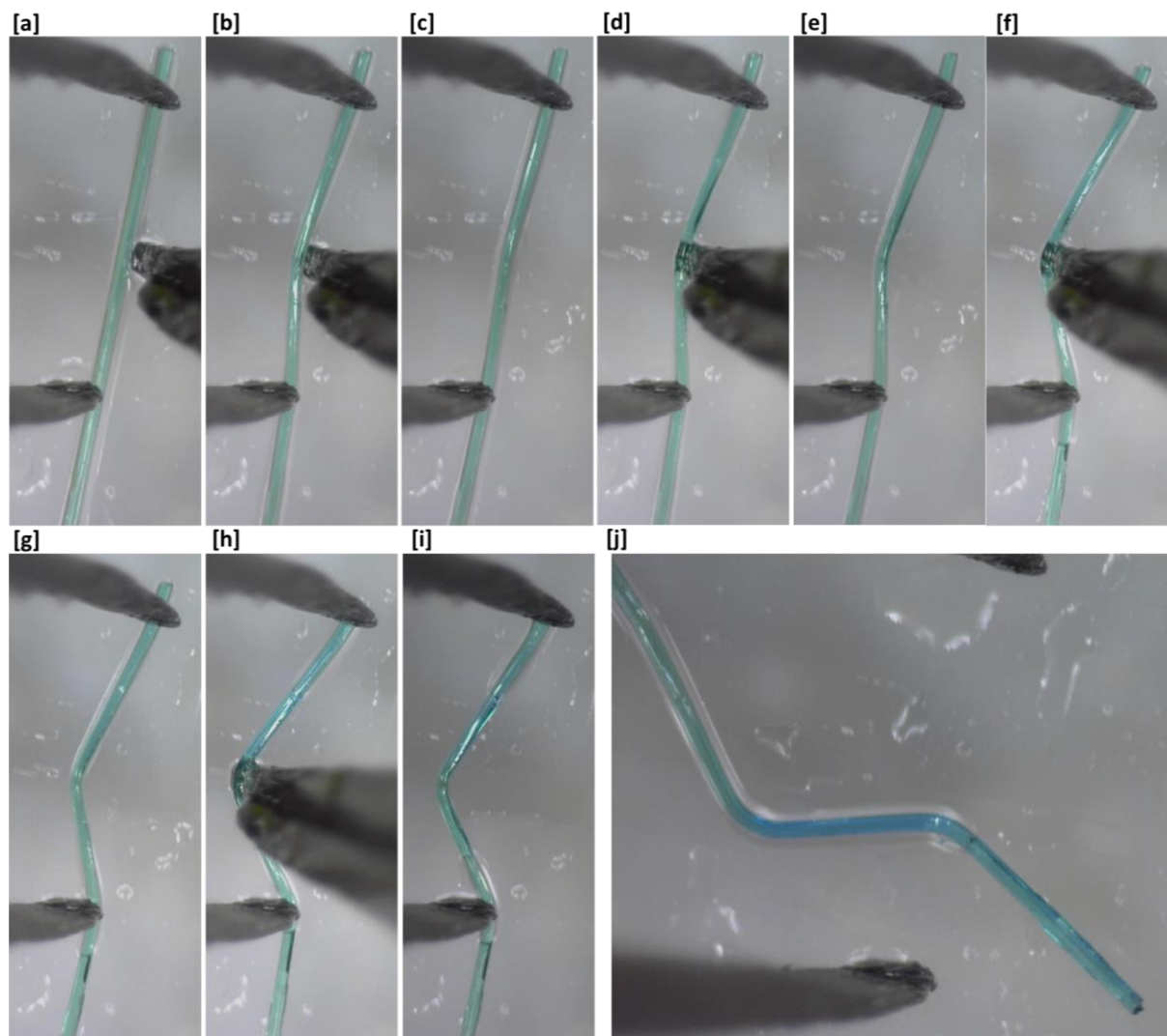
8.5.3. *Spoj Cu1*

Tablica D21. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja **Cu1**, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 1000 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu1** ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi (0,59 \pm 0,03) %.

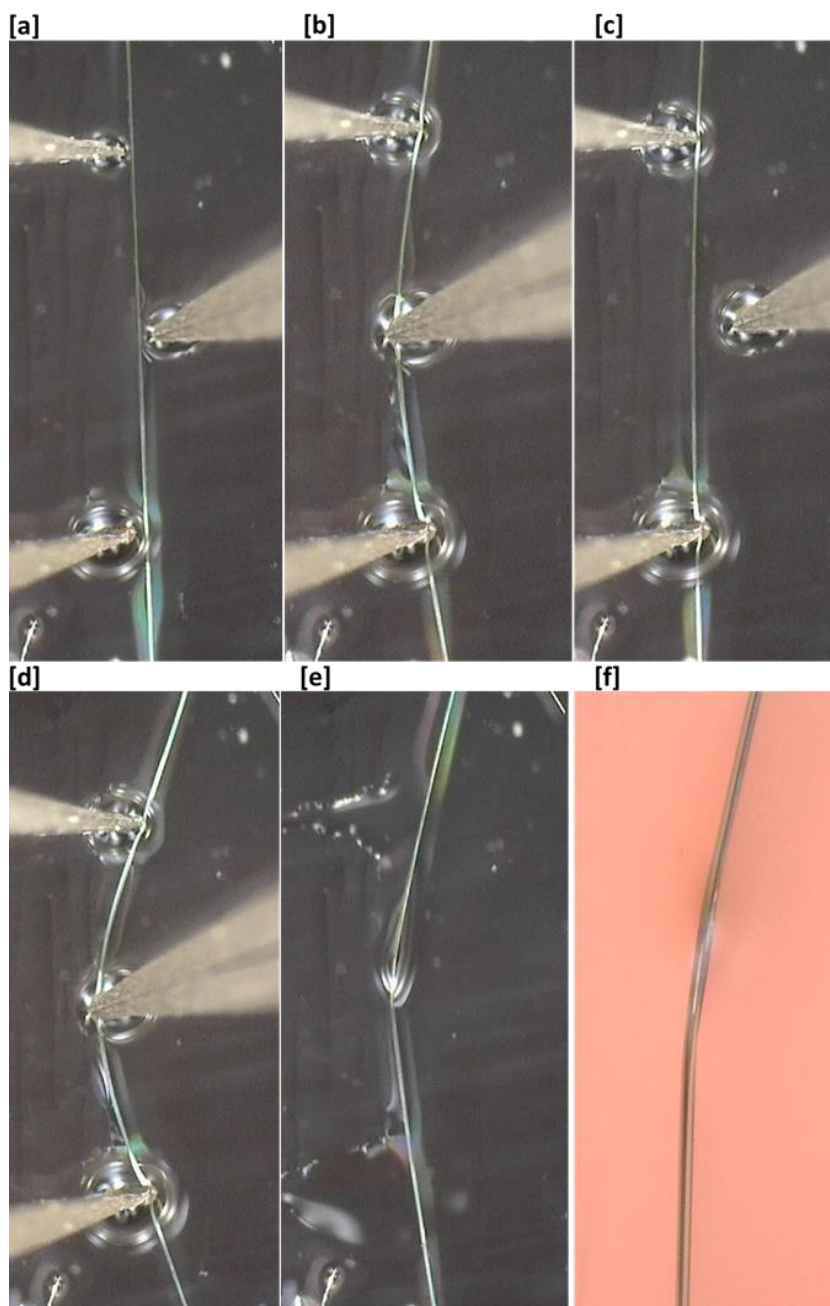
<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_1 / \%$	
1	0,028	0,026	0,027	0,027	3,411	0,778	2,259	0,60	
2	0,008	0,008	0,008	0,008	0,381	0,025	0,733	0,54	
3	0,036	0,040	0,039	0,038	2,444	0,237	3,264	0,59	
4	0,019	0,018	0,018	0,018	1,921	0,361	1,459	0,61	
								$\bar{\epsilon}_1 / \%$	0,59 \pm 0,03

Tablica D22. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cu1**, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu1** ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi (0,80 \pm 0,07) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_2 / \%$	
1	0,031	0,032	0,031	0,031	2,079	0,288	2,021	0,77	
2	0,044	0,044	0,044	0,044	2,347	0,261	2,770	0,79	
3	0,018	0,018	0,018	0,018	1,188	0,180	1,072	0,84	
4	0,003	0,002	0,004	0,003	0,312	0,093	0,177	0,79	
5	0,022	0,018	0,018	0,019	1,582	0,342	1,086	0,89	
6	0,020	0,020	0,023	0,021	1,921	0,361	1,459	0,72	
								$\bar{\epsilon}_2 / \%$	0,80 \pm 0,07

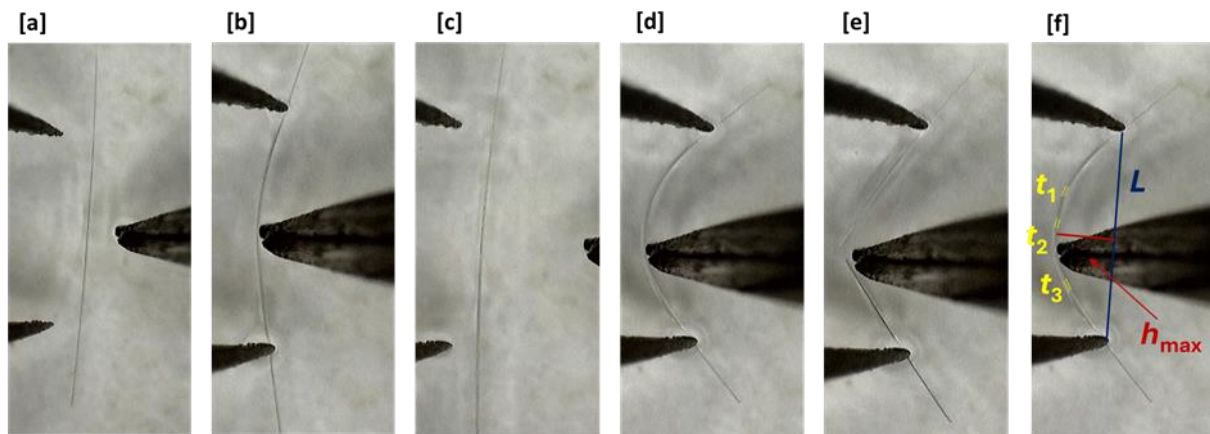


Slika D49. Fotografije mehanički potaknute plastične deformacije kristala spoja **Cu1**, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$. Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se ne vraća u početni položaj (**a–c**), već zadržava novonastali deformirani oblik. Primjenom veće sile, kristal se jače deformira (**d–i**). Potpunim uklanjanjem metalnog pribora i pomakom kristala na staklenoj podlozi vidi se novi deformirani oblik kristala (**j**). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

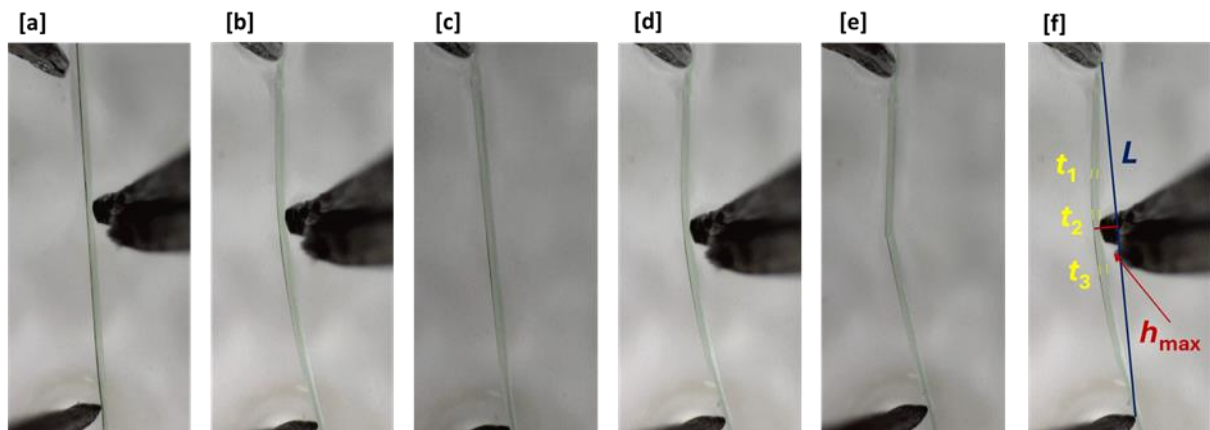


Slika D50. Fotografije mehaničkim podražajem potaknutog elastičnog odziva kristala spoja **Cu1**, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**a–c**) koji uslijed jačeg savijanja kristala primijenjenom silom prelazi u plastičnu deformaciju (**d–e**). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se ne vraća u početni položaj već zadržava novonastali deformirani oblik (**e, f**). Fotografije **a–e** snimljene su pri povećanju od pedeset puta, a fotografija **f** pri povećanju od dvjesto puta.

8.5.4. Spoj Cu2



Slika D51. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu2** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(010). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,685$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; h_{\max} . ($h_{\max.} = 0,464$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,025$ mm, $t_2 = 0,022$ mm, $t_3 = 0,027$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_1 = 1,24$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



Slika D52. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu2** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(001). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,177$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; h_{\max} . ($h_{\max.} = 0,068$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,027$ mm, $t_2 = 0,027$ mm, $t_3 = 0,023$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\varepsilon_2 = 0,50$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

Tablica D23. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja **Cu2**, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu2** ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi (1,03 \pm 0,10) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ϵ_1 / %
1	0,031	0,033	0,036	0,033	0,987	0,083	1,511	1,10
2	0,056	0,058	0,041	0,052	1,510	0,110	2,642	0,98
3	0,043	0,044	0,046	0,045	0,916	0,048	2,213	1,01
4	0,025	0,022	0,027	0,025	1,685	0,464	0,997	1,24
5	0,055	0,055	0,061	0,057	1,189	0,065	2,735	1,04
6	0,021	0,022	0,022	0,022	0,752	0,077	0,957	1,13
7	0,014	0,011	0,011	0,012	0,758	0,139	0,586	1,01
8	0,015	0,015	0,017	0,016	0,752	0,089	0,839	0,94
9	0,017	0,017	0,020	0,018	0,923	0,117	0,970	0,91
10	0,012	0,015	0,018	0,015	0,513	0,042	0,813	0,93
$\bar{\epsilon}_1$ / %								1,03 \pm 0,10

Tablica D24. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cu2**, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu2** ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi (0,50 \pm 0,07) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ϵ_2 / %
1	0,044	0,044	0,044	0,044	1,122	0,041	3,899	0,56
2	0,119	0,115	0,097	0,110	3,777	0,153	11,733	0,47
3	0,044	0,045	0,042	0,043	2,180	0,177	3,450	0,63
4	0,031	0,035	0,035	0,034	1,830	0,126	3,381	0,50
5	0,044	0,040	0,040	0,041	1,337	0,065	3,472	0,59
6	0,057	0,062	0,058	0,059	1,506	0,040	7,147	0,41
7	0,053	0,049	0,053	0,052	2,361	0,122	5,797	0,45
8	0,053	0,057	0,058	0,056	1,391	0,043	5,672	0,49
9	0,062	0,056	0,058	0,059	2,852	0,154	6,694	0,44
10	0,027	0,027	0,023	0,026	1,177	0,068	2,586	0,50
11	0,049	0,049	0,049	0,049	1,366	0,040	5,863	0,42
$\bar{\epsilon}_2$ / %								0,50 \pm 0,07

8.5.5. Spoj Cu3

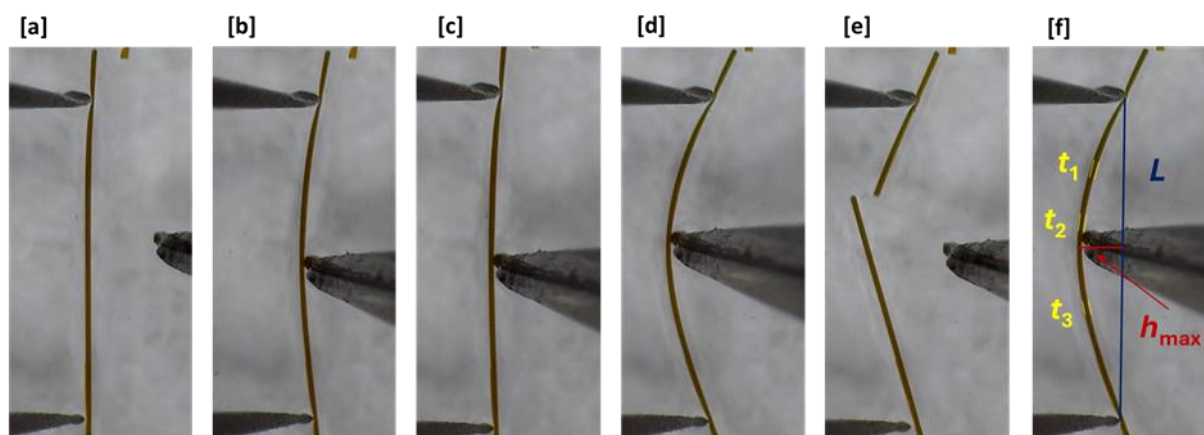
Tablica D25. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja Cu3, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za Cu3 ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi (0,76 \pm 0,11) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ϵ_1 / %
1	0,025	0,024	0,023	0,024	0,784	0,049	1,594	0,75
2	0,025	0,023	0,024	0,024	0,738	0,040	1,733	0,69
3	0,020	0,020	0,015	0,018	0,619	0,039	1,254	0,72
4	0,059	0,059	0,052	0,056	1,317	0,054	4,022	0,70
5	0,030	0,031	0,033	0,032	0,646	0,024	2,209	0,71
6	0,015	0,018	0,016	0,017	0,692	0,069	0,896	0,92
7	0,015	0,017	0,014	0,015	0,645	0,074	0,736	1,03
8	0,027	0,024	0,023	0,024	1,096	0,089	1,730	0,71
9	0,018	0,017	0,018	0,018	0,580	0,038	1,132	0,78
10	0,025	0,025	0,028	0,026	1,873	0,303	1,598	0,81
11	0,023	0,023	0,023	0,023	0,871	0,058	1,661	0,68
12	0,023	0,025	0,021	0,023	0,923	0,066	1,653	0,68
$\bar{\epsilon}_1$ / %								0,76 \pm 0,11

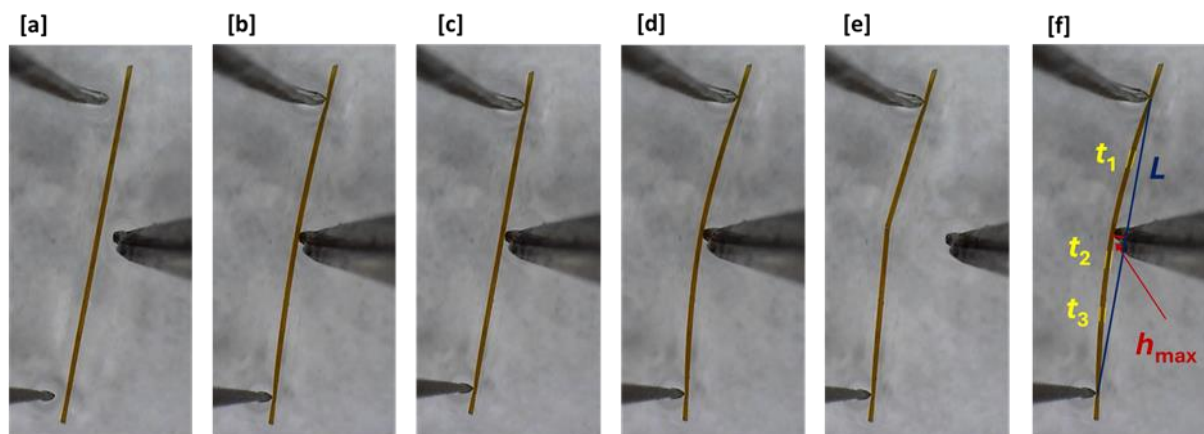
Tablica D26. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja Cu3, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za Cu3 ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi (0,50 \pm 0,07) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ϵ_2 / %
1	0,037	0,032	0,036	0,035	1,436	0,065	3,976	0,44
2	0,027	0,023	0,023	0,024	1,205	0,072	2,559	0,47
3	0,067	0,058	0,055	0,060	1,929	0,052	8,972	0,34
4	0,031	0,033	0,036	0,033	1,319	0,049	4,489	0,37
5	0,020	0,018	0,020	0,019	0,842	0,047	1,896	0,50
6	0,034	0,033	0,033	0,033	1,020	0,049	2,705	0,61
7	0,027	0,027	0,029	0,028	0,881	0,044	2,251	0,62
8	0,026	0,023	0,021	0,023	0,873	0,035	2,770	0,42
9	0,012	0,014	0,013	0,013	0,769	0,083	0,930	0,69
10	0,030	0,027	0,027	0,028	0,837	0,037	2,379	0,59
11	0,029	0,029	0,028	0,028	1,147	0,058	2,847	0,50
12	0,028	0,023	0,025	0,025	1,131	0,080	2,030	0,62
13	0,026	0,028	0,026	0,026	1,111	0,065	2,422	0,55
14	0,026	0,023	0,024	0,024	0,733	0,032	2,102	0,58
$\bar{\epsilon}_2$ / %								0,50 \pm 0,07

8.5.6. Spoj Cu4



Slika D53. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu4** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 3,739$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,852$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,043$ mm, $t_2 = 0,043$ mm, $t_3 = 0,040$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_1 = 0,85$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



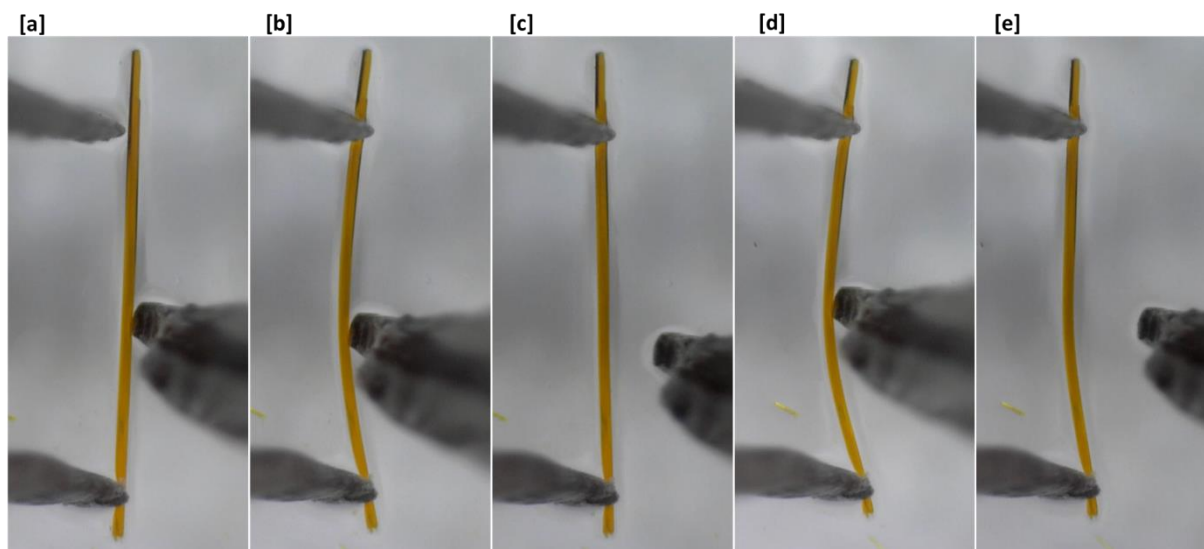
Slika D54. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu4** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (**a–c**), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (**d–e**). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,297$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,049$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (**d**), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,044$ mm, $t_2 = 0,044$ mm, $t_3 = 0,044$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_2 = 0,51$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

Tablica D27. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja **Cu4**, ϵ_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 1000 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu4** ($\bar{\epsilon}_1$) iznosi $(0,93 \pm 0,11) \%$.

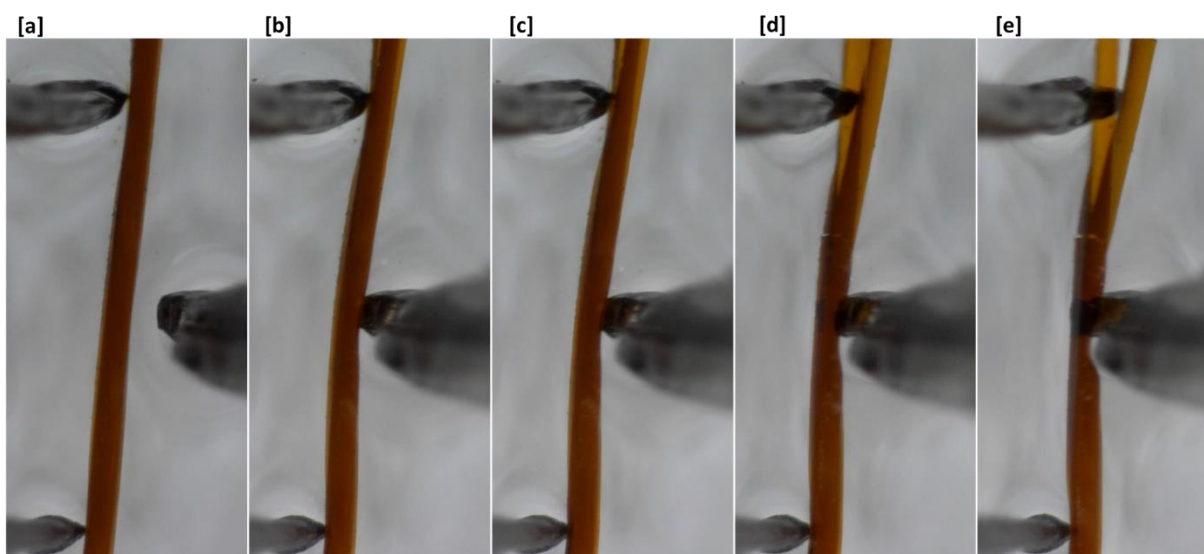
<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_1 / \%$
1	0,022	0,022	0,026	0,023	1,397	0,212	1,255	0,92
2	0,037	0,031	0,036	0,035	2,483	0,381	2,214	0,79
3	0,028	0,026	0,028	0,027	2,452	0,648	1,483	0,92
4	0,027	0,031	0,032	0,030	2,474	0,486	1,817	0,82
5	0,045	0,044	0,040	0,043	2,456	0,344	2,362	0,91
6	0,061	0,063	0,063	0,062	1,358	0,086	2,739	1,14
7	0,055	0,055	0,062	0,058	1,380	0,069	3,511	0,82
8	0,050	0,049	0,049	0,050	1,864	0,152	2,928	0,85
9	0,021	0,021	0,021	0,021	2,080	0,751	1,096	0,96
10	0,022	0,021	0,019	0,021	0,550	0,042	0,927	1,12
11	0,026	0,026	0,025	0,026	0,875	0,062	1,581	0,81
12	0,023	0,023	0,021	0,022	1,199	0,151	1,269	0,87
13	0,025	0,020	0,020	0,021	0,546	0,037	1,024	1,05
14	0,011	0,011	0,009	0,010	0,708	0,136	0,530	0,98
15	0,043	0,043	0,043	0,043	0,731	0,026	2,620	0,82
16	0,026	0,026	0,023	0,025	1,276	0,195	1,144	1,09
17	0,028	0,028	0,027	0,028	0,906	0,083	1,275	1,08
18	0,046	0,046	0,045	0,045	0,997	0,050	2,502	0,91
19	0,055	0,058	0,056	0,056	0,799	0,025	3,268	0,86
20	0,043	0,043	0,040	0,042	3,739	0,852	2,477	0,85
21	0,042	0,043	0,046	0,044	2,482	0,333	2,479	0,88
22	0,047	0,047	0,050	0,048	1,415	0,092	2,773	0,86
23	0,007	0,008	0,007	0,007	0,607	0,174	0,351	1,01
							$\bar{\epsilon}_1 / \%$	$0,93 \pm 0,11$

Tablica D28. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cu4**, ϵ_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu4** ($\bar{\epsilon}_2$) iznosi $(0,65 \pm 0,09) \%$.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\epsilon_2 / \%$
1	0,021	0,016	0,019	0,019	1,832	0,322	1,464	0,63
2	0,049	0,047	0,045	0,047	1,140	0,043	3,837	0,61
3	0,069	0,069	0,067	0,069	1,680	0,052	6,809	0,50
4	0,013	0,013	0,014	0,013	0,390	0,016	1,166	0,57
5	0,047	0,047	0,047	0,047	0,785	0,024	3,291	0,71
6	0,032	0,025	0,025	0,027	2,942	0,724	1,857	0,74
7	0,023	0,024	0,022	0,023	1,016	0,080	1,655	0,69
8	0,025	0,023	0,025	0,024	0,591	0,029	1,539	0,79
9	0,017	0,013	0,015	0,015	0,652	0,057	0,960	0,79
10	0,047	0,049	0,050	0,049	1,606	0,086	3,806	0,64
11	0,047	0,047	0,050	0,048	2,340	0,157	4,431	0,54
12	0,038	0,045	0,042	0,042	0,834	0,026	3,344	0,63
13	0,026	0,023	0,020	0,023	1,131	0,109	1,521	0,76
14	0,024	0,024	0,021	0,023	0,507	0,022	1,484	0,77
15	0,044	0,044	0,044	0,044	1,297	0,049	4,349	0,51
16	0,044	0,043	0,049	0,045	2,956	0,311	3,665	0,62
17	0,019	0,019	0,019	0,019	1,896	0,325	1,544	0,63
18	0,012	0,012	0,019	0,015	1,088	0,131	1,197	0,61
19	0,021	0,017	0,021	0,020	1,261	0,163	1,303	0,75
20	0,098	0,098	0,097	0,098	1,890	0,050	8,969	0,55
							$\bar{\epsilon}_2 / \%$	$0,65 \pm 0,09$

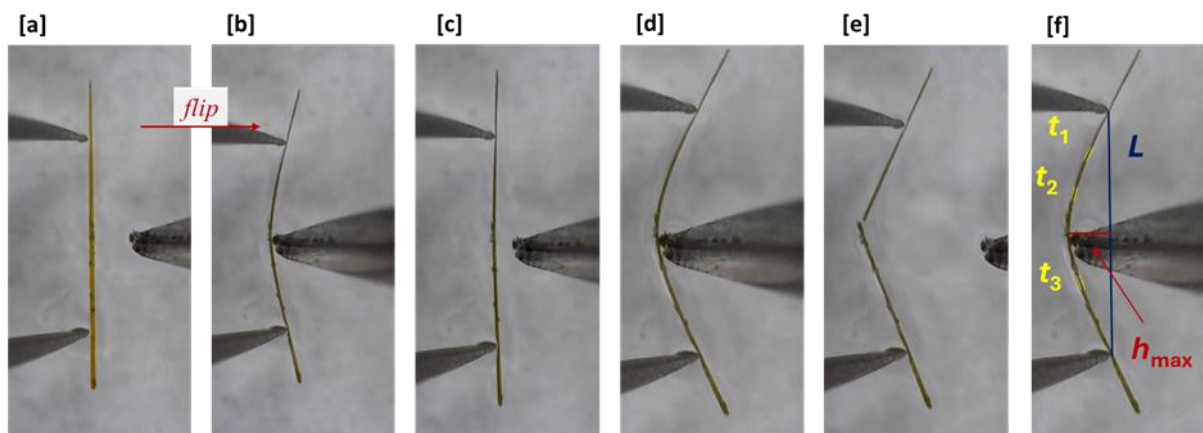


Slika D55. Fotografije mehaničkim podražajem potaknutog elastičnog odziva kristala spoja **Cu4**, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (a–c) koji uslijed jačeg savijanja kristala primijenjenom silom prelazi u plastičnu deformaciju (d–e). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se ne vraća u početni položaj već zadržava novonastali deformirani oblik (e). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

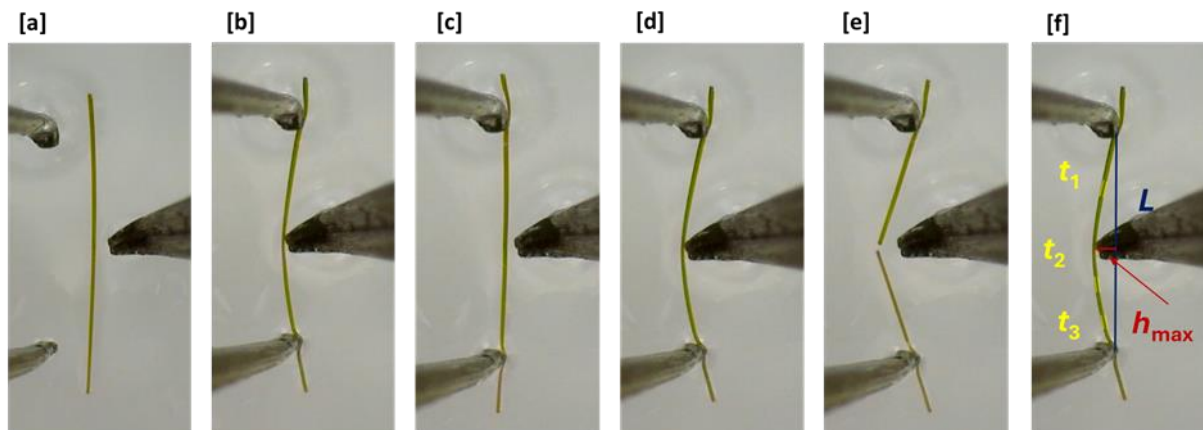


Slika D56. Fotografije listanja kristala spoja **Cu4**, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, uslijed mehaničkim podražajem potaknute plastične deformacije. Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.

8.5.7. Spoj Cu5



Slika D57. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu5** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,829$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,317$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,027$ mm, $t_2 = 0,031$ mm, $t_3 = 0,027$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_1 = 0,97$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.



Slika D58. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu5** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 1,633$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,170$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,027$ mm, $t_2 = 0,031$ mm, $t_3 = 0,031$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_2 = 0,72$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

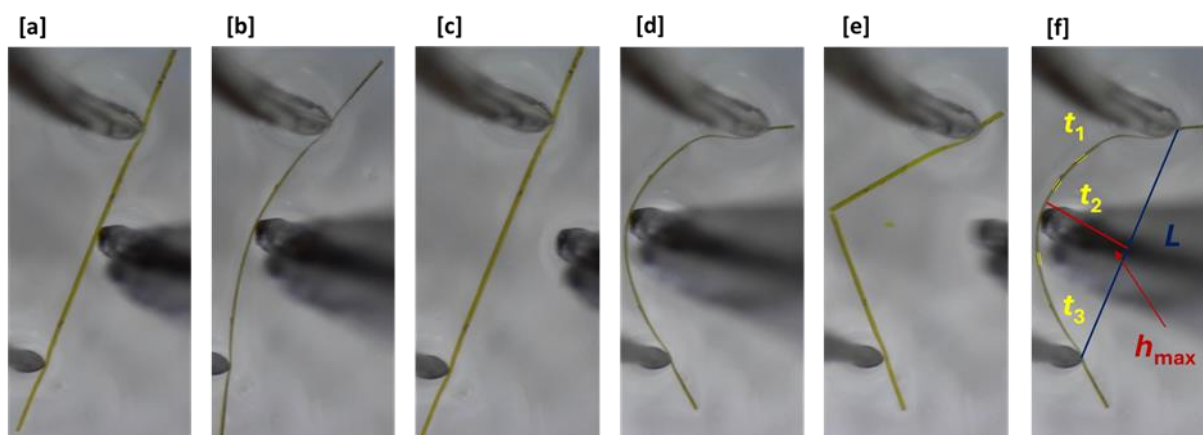
Tablica D29. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cu5**, ε_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu5** ($\bar{\varepsilon}_1$) iznosi (1,13 \pm 0,27) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ε_1 / %
1	0,055	0,053	0,047	0,052	0,548	0,022	1,700	1,52
2	0,061	0,056	0,055	0,057	1,264	0,079	2,561	1,12
3	0,027	0,031	0,027	0,029	1,829	0,317	1,477	0,97
4	0,056	0,055	0,058	0,056	0,731	0,022	3,036	0,93
$\bar{\varepsilon}_1$ / %								1,13 \pm 0,27

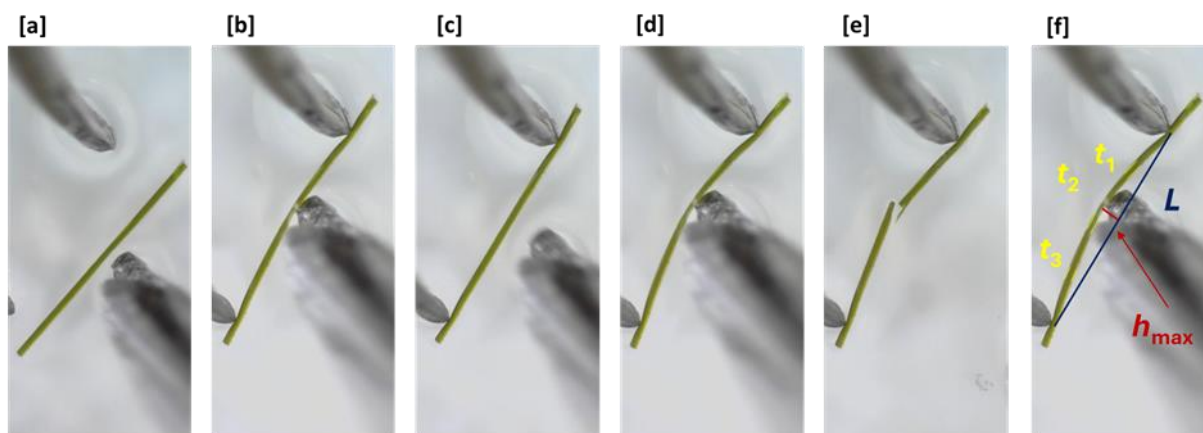
Tablica D30. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja **Cu5**, ε_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu5** ($\bar{\varepsilon}_2$) iznosi (0,62 \pm 0,07) %.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}}$ / mm	R / mm	ε_2 / %
1	0,039	0,044	0,044	0,042	1,183	0,058	3,040	0,70
2	0,049	0,043	0,037	0,043	1,413	0,082	3,074	0,70
3	0,027	0,031	0,031	0,029	1,633	0,170	2,049	0,72
4	0,037	0,035	0,037	0,036	1,226	0,071	2,670	0,68
5	0,027	0,024	0,025	0,025	1,239	0,081	2,426	0,52
6	0,030	0,027	0,033	0,030	1,231	0,066	2,906	0,51
7	0,014	0,013	0,012	0,013	1,246	0,231	0,955	0,69
8	0,040	0,038	0,036	0,038	1,254	0,057	3,454	0,55
9	0,020	0,020	0,023	0,021	1,079	0,101	1,491	0,70
10	0,041	0,041	0,040	0,040	1,261	0,058	3,475	0,58
11	0,053	0,053	0,052	0,053	1,264	0,044	4,551	0,58
12	0,030	0,029	0,032	0,030	1,085	0,051	2,926	0,52
13	0,037	0,038	0,040	0,039	1,205	0,066	2,778	0,69
14	0,024	0,028	0,030	0,027	0,728	0,031	2,150	0,63
15	0,049	0,037	0,031	0,039	1,308	0,065	3,309	0,59
16	0,030	0,030	0,030	0,030	1,840	0,163	2,672	0,56
17	0,030	0,030	0,030	0,030	1,825	0,185	2,345	0,64
$\bar{\varepsilon}_2$ / %								0,62 \pm 0,07

8.5.8. Spoj Cu6



Slika D59. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu6** primjenom sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 0,382$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,027$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,017$ mm, $t_2 = 0,015$ mm, $t_3 = 0,015$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_1 = 1,13$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od dvjesto puta.



Slika D60. Fotografije mehanički potaknutog elastičnog savijanja kristala spoja **Cu6** primjenom sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$). Uklanjanjem primijenjene vanjske sile kristal se vraća u početni položaj (a–c), dok uslijed savijanja preko kritičnog radijusa kristal puca (d–e). Geometrijski parametri: duljina hvata; L ($L = 0,655$ mm) i maksimalni odmak od duljine hvata; $h_{\text{maks.}}$ ($h_{\text{maks.}} = 0,056$ mm), izmjereni su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (d), dok je nakon pucanja izmjerena debljina kristala, t ($t_1 = 0,016$ mm, $t_2 = 0,013$ mm, $t_3 = 0,017$ mm). Izračunata je maksimalna relativna deformacija savijanja ($\epsilon_2 = 0,78$ %). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

Tablica D31. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu većih dimenzija, (001)/(00 $\bar{1}$), kristala spoja **Cu6**, ε_1 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 30 μm , brzinom 200 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu6** ($\bar{\varepsilon}_1$) iznosi $(1,47 \pm 0,37) \%$.

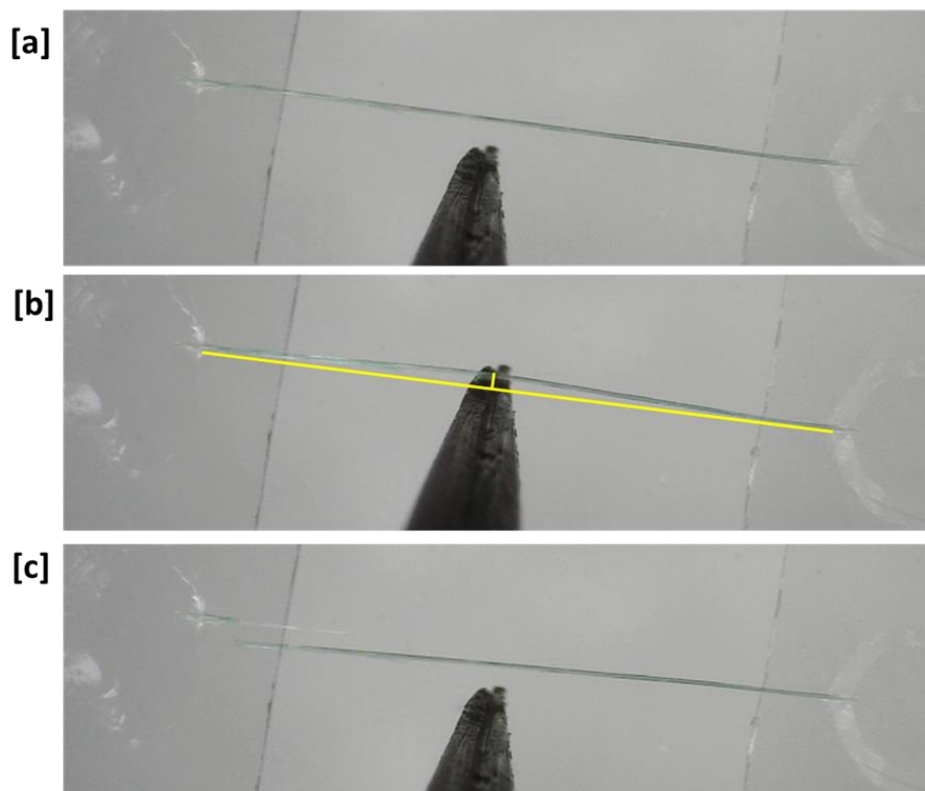
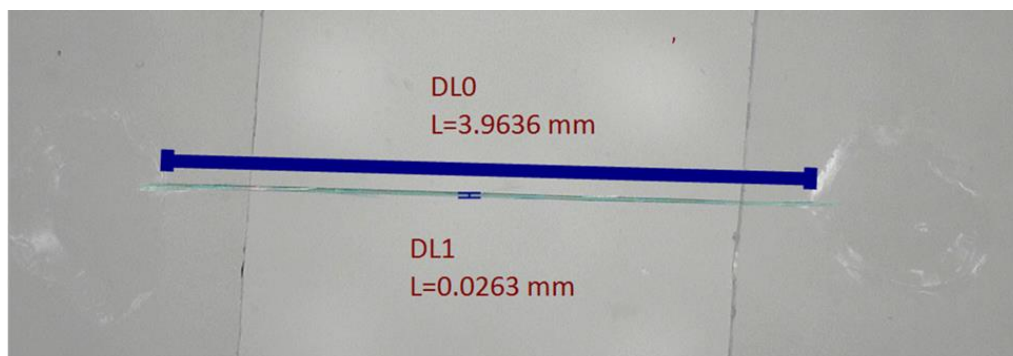
<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\varepsilon_1 / \%$
1	0,045	0,045	0,043	0,044	0,666	0,047	1,193	1,85
2	0,050	0,050	0,048	0,049	0,720	0,051	1,304	1,88
3	0,017	0,016	0,017	0,017	0,399	0,030	0,685	1,23
4	0,011	0,008	0,009	0,009	0,690	0,508	0,371	1,26
5	0,008	0,012	0,010	0,010	0,829	0,303	0,435	1,12
$\bar{\varepsilon}_1 / \%$								$1,47 \pm 0,37$

Tablica D32. Geometrijski parametri: srednja debljina kristala, \bar{t} ; razmak dviju točaka u kojima je kristal poduprt, L ; maksimalni odmak kristala od dužine L , $h_{\text{maks.}}$ i radijus kružnice opisane najvećom zakrivljenošću kristala, R , izmjereni i izračunati da bi se odredila maksimalna relativna deformacija savijanja uslijed primjene mehaničke sile na kristalnu plohu manjih dimenzija, (010)/(0 $\bar{1}$ 0), kristala spoja **Cu6**, ε_2 . Mehanička sila primjenjivana je u pomacima od 10 μm , brzinom 100 $\mu\text{m s}^{-1}$. Određena prosječna vrijednost maksimalne relativne deformacije savijanja za **Cu6** ($\bar{\varepsilon}_2$) iznosi $(0,72 \pm 0,15) \%$.

<i>kristal</i>	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{maks.}} / \text{mm}$	R / mm	$\varepsilon_2 / \%$
1	0,022	0,020	0,016	0,019	0,788	0,049	1,614	0,59
2	0,018	0,022	0,024	0,022	0,768	0,049	1,541	0,70
3	0,032	0,030	0,033	0,031	0,770	0,031	2,443	0,64
4	0,024	0,022	0,024	0,023	0,625	0,031	1,585	0,73
5	0,020	0,025	0,025	0,024	1,478	0,186	1,560	0,75
6	0,021	0,017	0,020	0,019	1,065	0,132	1,142	0,84
7	0,015	0,017	0,017	0,016	0,835	0,066	1,358	0,60
8	0,017	0,016	0,016	0,016	0,650	0,033	1,627	0,50
9	0,016	0,017	0,018	0,017	0,655	0,039	1,402	0,62
10	0,059	0,056	0,056	0,057	1,192	0,044	4,037	0,71
11	0,034	0,031	0,035	0,034	1,442	0,103	2,569	0,65
12	0,020	0,020	0,017	0,019	0,887	0,112	0,931	1,02
13	0,020	0,022	0,022	0,021	0,771	0,076	1,017	1,05
14	0,011	0,010	0,012	0,011	0,820	0,121	0,754	0,73
15	0,016	0,013	0,017	0,015	0,655	0,056	0,986	0,78
16	0,011	0,009	0,010	0,010	0,471	0,039	0,731	0,68
$\bar{\varepsilon}_2 / \%$								$0,72 \pm 0,15$

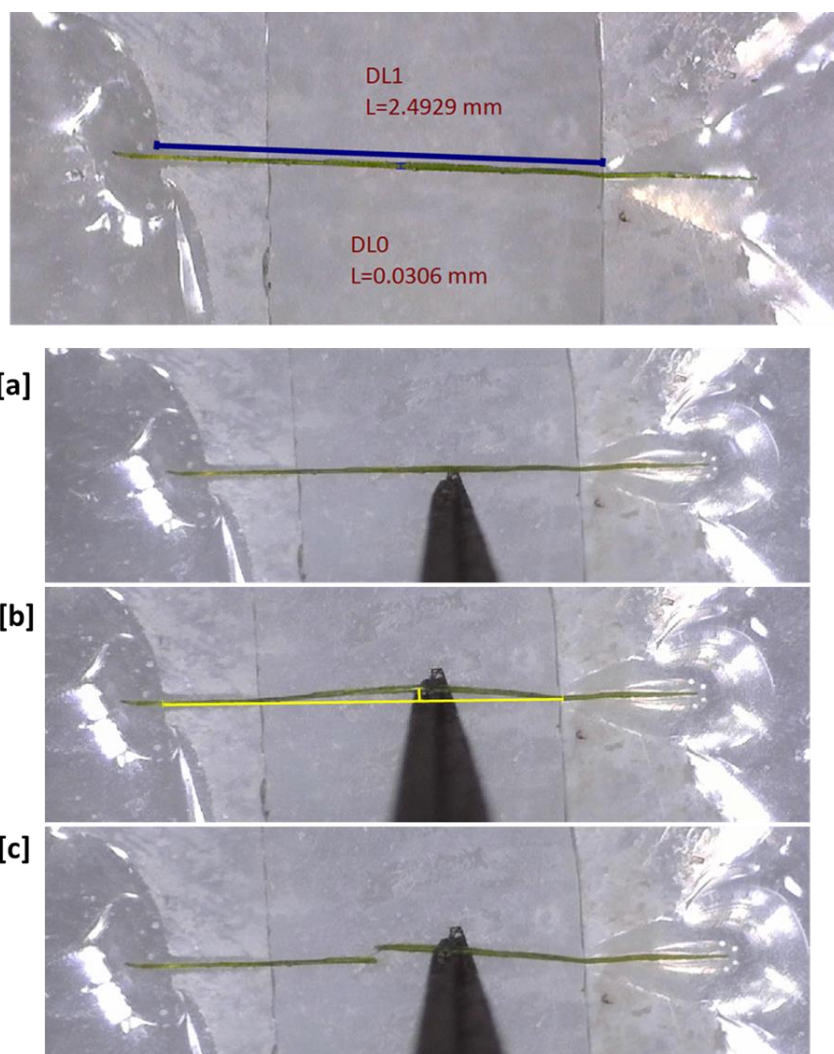
8.6. Modificirani eksperimenti vlačnog naprezanja

8.6.1. Spoj Cu1



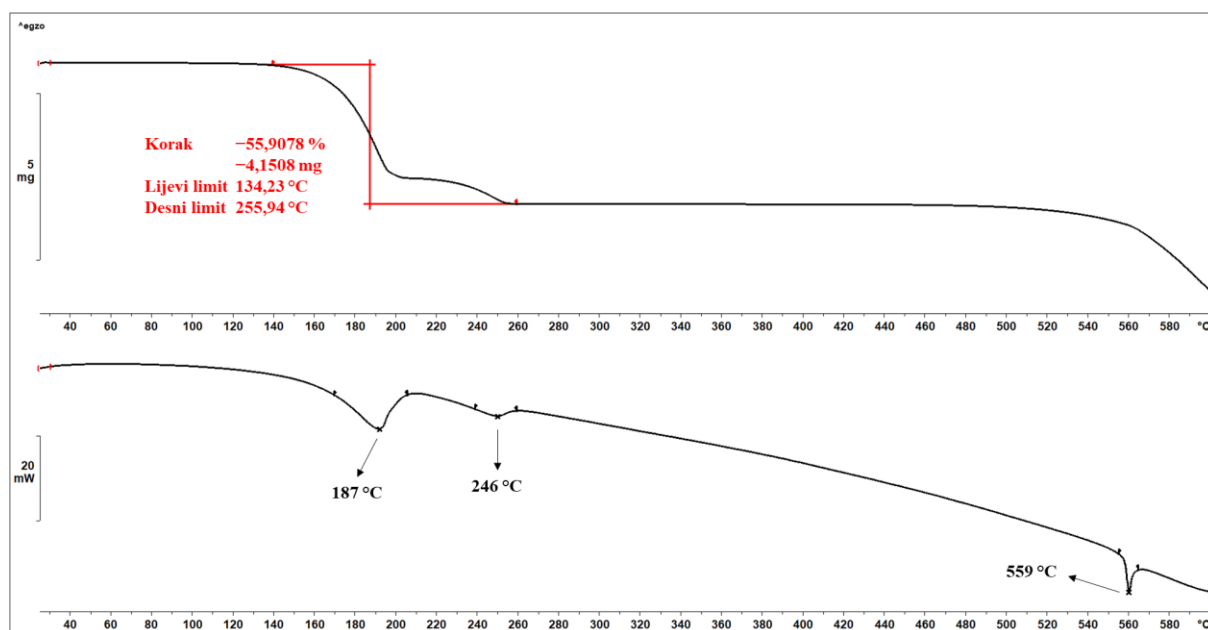
Slika D61. Fotografije deformacije kristala spoja **Cu1**, $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ uslijed vlačnog naprezanja. Krajevi kristala položeni su na dva staklena postolja i učvršćeni trenutnim ljepilom. Prije primjene sile izmjerene su dimenzije dijela kristala koji nije bio unutar ljepila, $3,96 \text{ mm} \times 39 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m}$ (*gore*). Mehanička sila postupno je primjenjivana u središnji dio kristala kontroliranim pomacima ($10 \mu\text{m s}^{-1}$). Kristal se vrlo blago deformirao (**a–c**) te uslijed većeg naprezanja puknuo na jednom kraju na kojem je bio učvršćen ljepilom (**d–e**). Maksimalan odmak kristala ($h_{\text{maks.}}$) od inicijalnog položaja (prije pucanja) iznosi $73 \mu\text{m}$ (**c**). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

8.6.2. Spoj Cu4

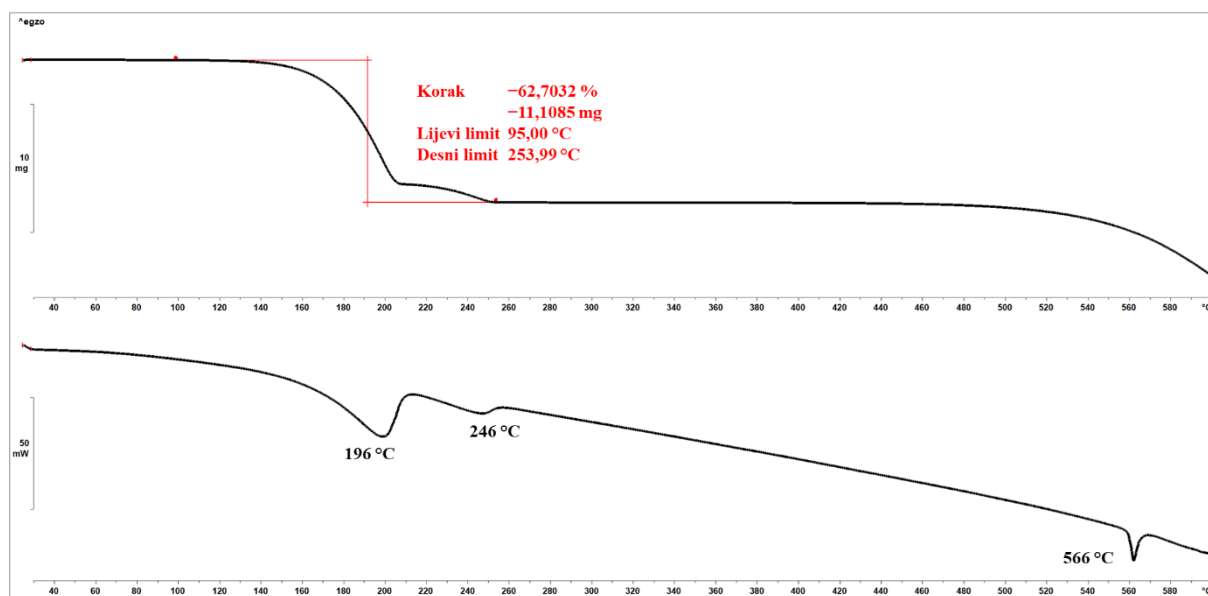


Slika D62. Fotografije deformacije kristala spoja **Cu4**, $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ uslijed vlačnog naprezanja. Krajevi kristala položeni su na dva staklena postolja i učvršćeni trenutnim ljepilom. Prije primjene sile izmjerene su dimenzije dijela kristala koji nije bio unutar ljepila, $2,49 \text{ mm} \times 44 \mu\text{m} \times 31 \mu\text{m}$ (*gore*). Mehanička sila postupno je primjenjivana u središnji dio kristala kontroliranim pomacima ($10 \mu\text{m}$ brzinom $100 \mu\text{m s}^{-1}$). Kristal se vrlo blago deformirao (**a–c**) te uslijed većeg naprezanja puknuo na jednom kraju na kojem je bio učvršćen ljepilom (**d–e**). Maksimalan odmak kristala ($h_{\text{maks.}}$) od inicijalnog položaja (prije pucanja) iznosi $75 \mu\text{m}$ (**c**). Sve fotografije snimljene su pri povećanju od pedeset puta.

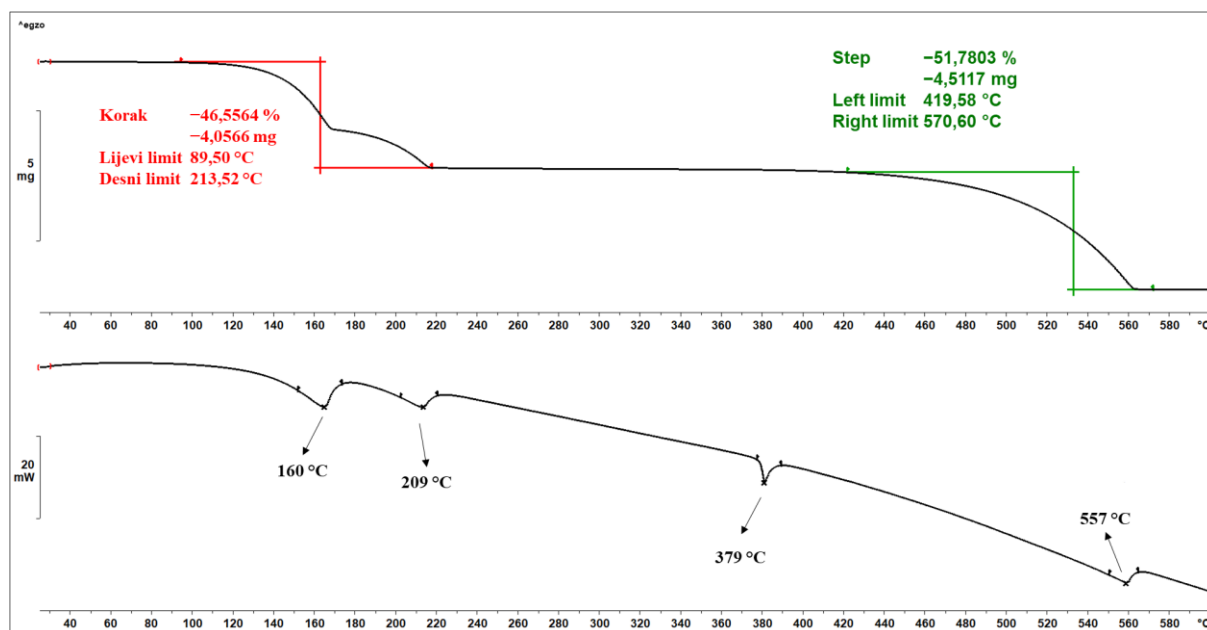
8.7. Termička karakterizacija



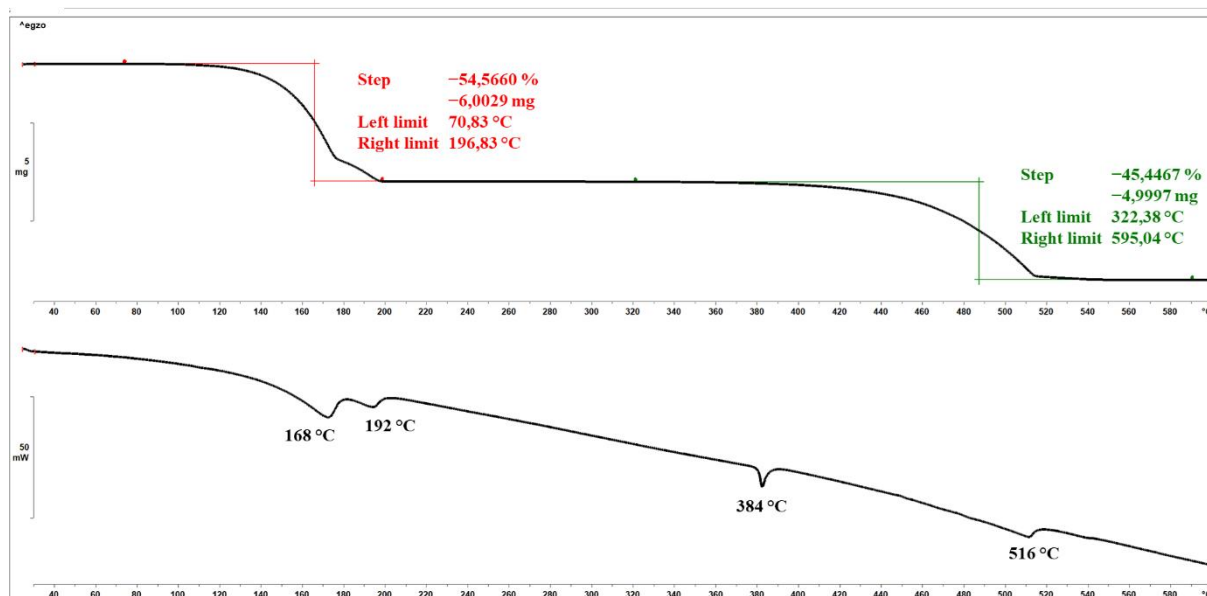
Slika D63. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd4:A**.



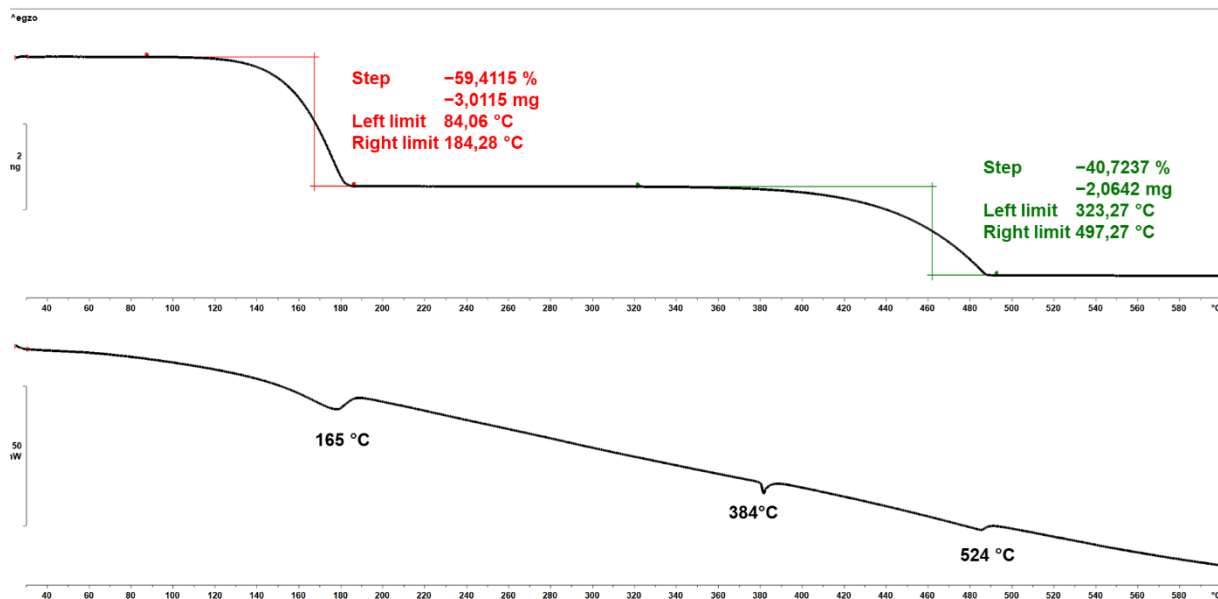
Slika D64. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd5:A**.



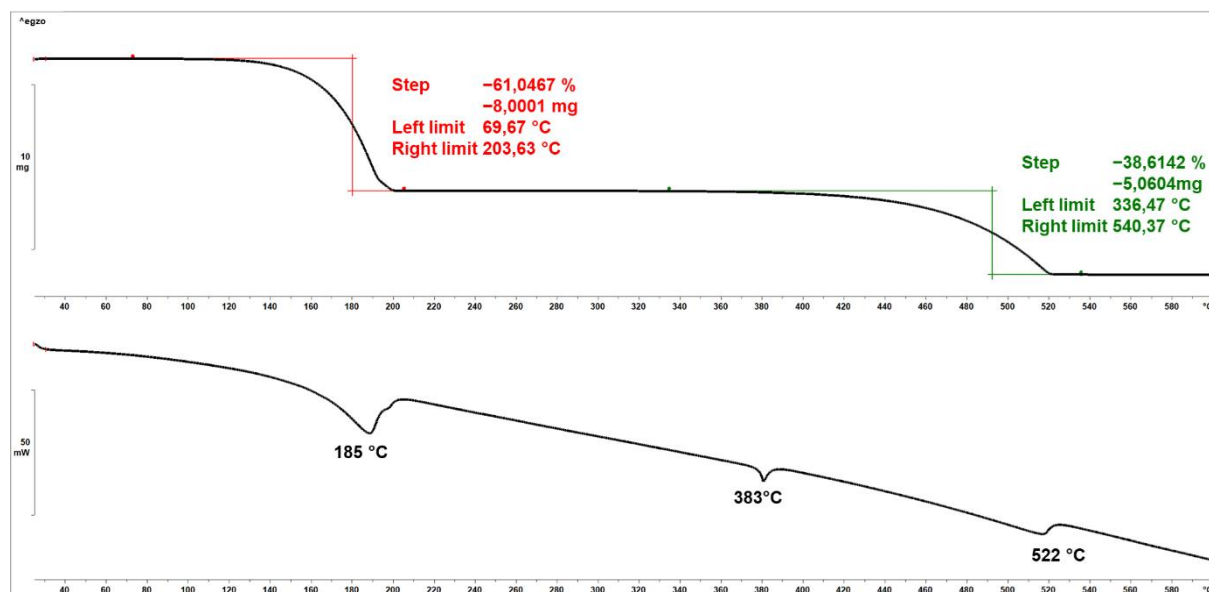
Slika D65. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd7:A**.



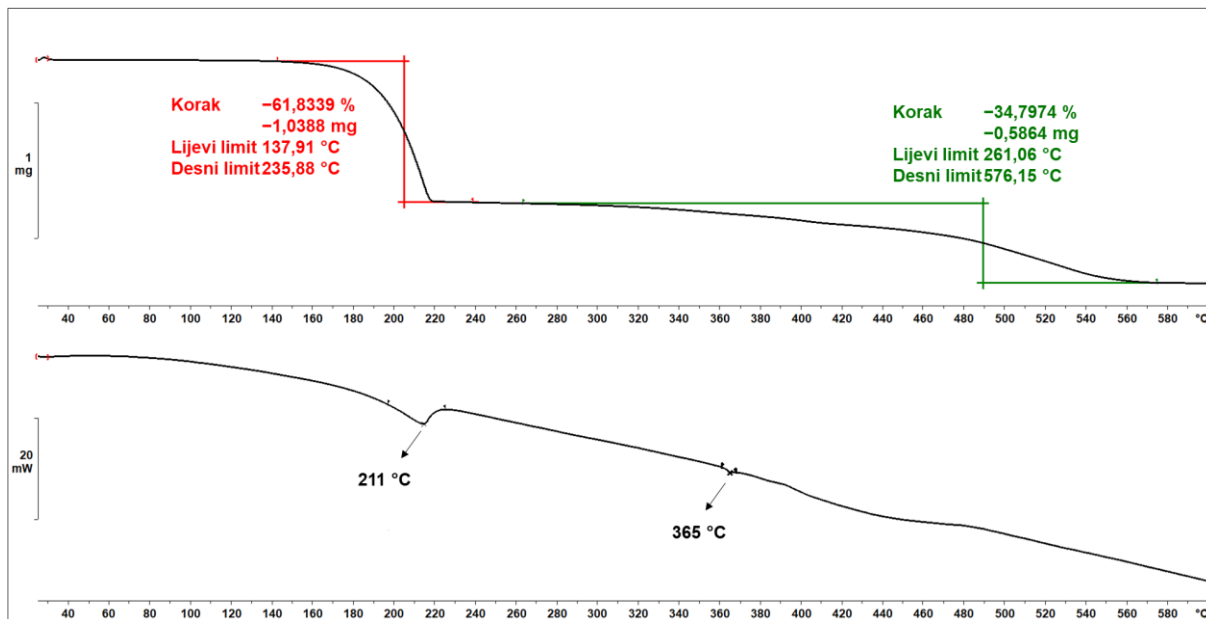
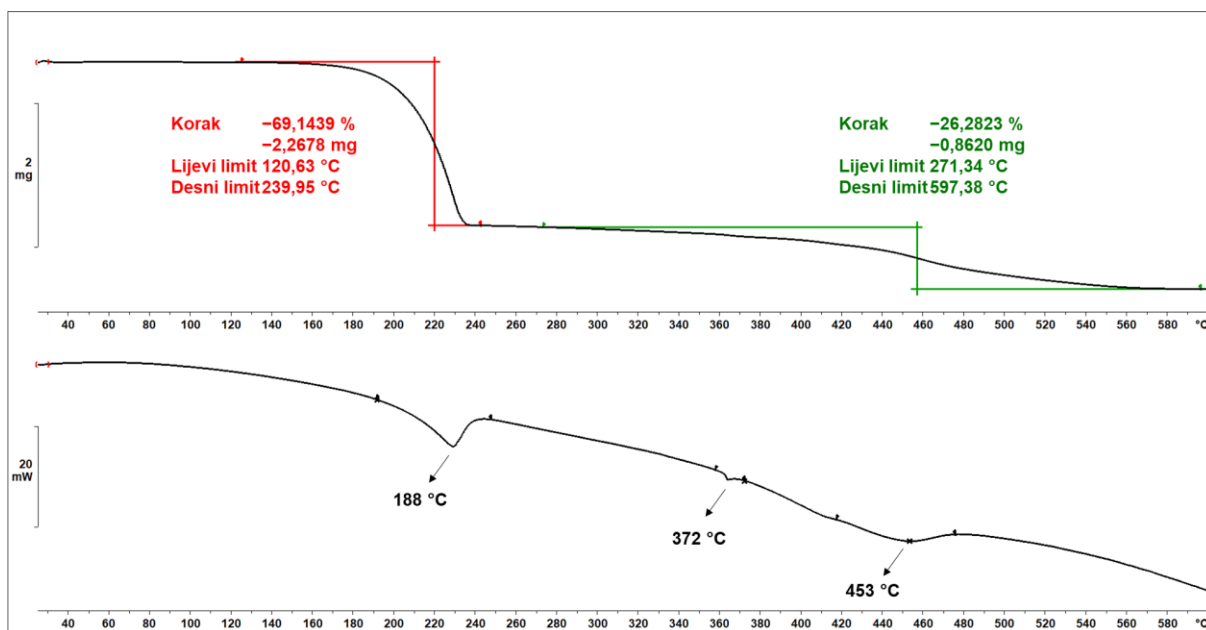
Slika D66. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd8:A**.

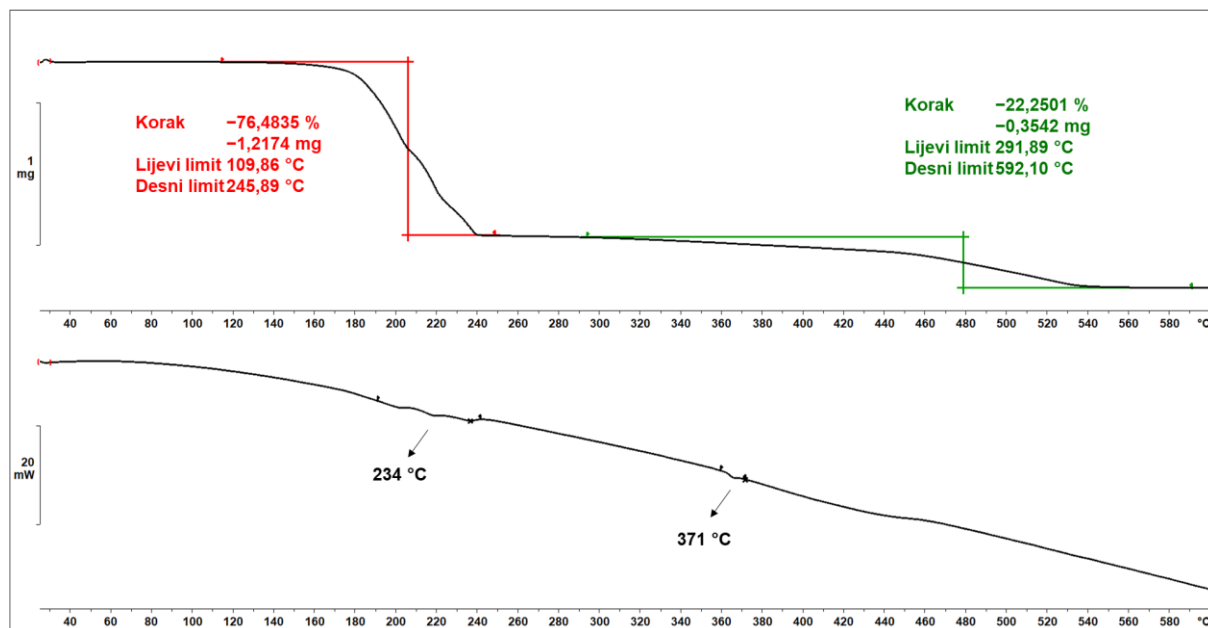
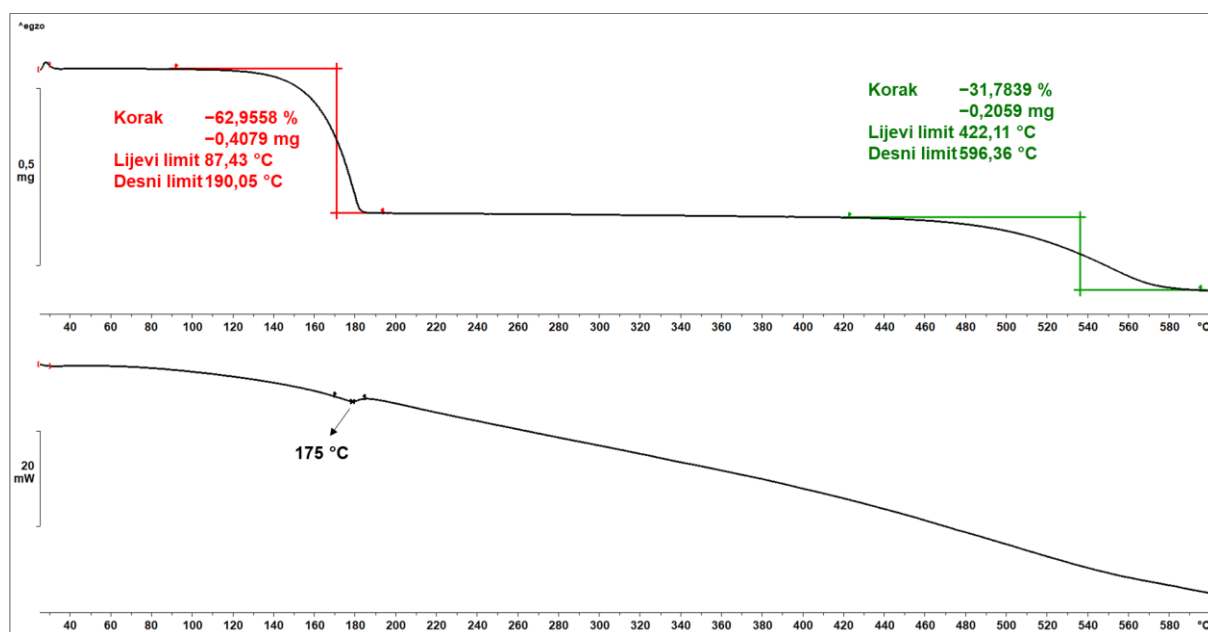


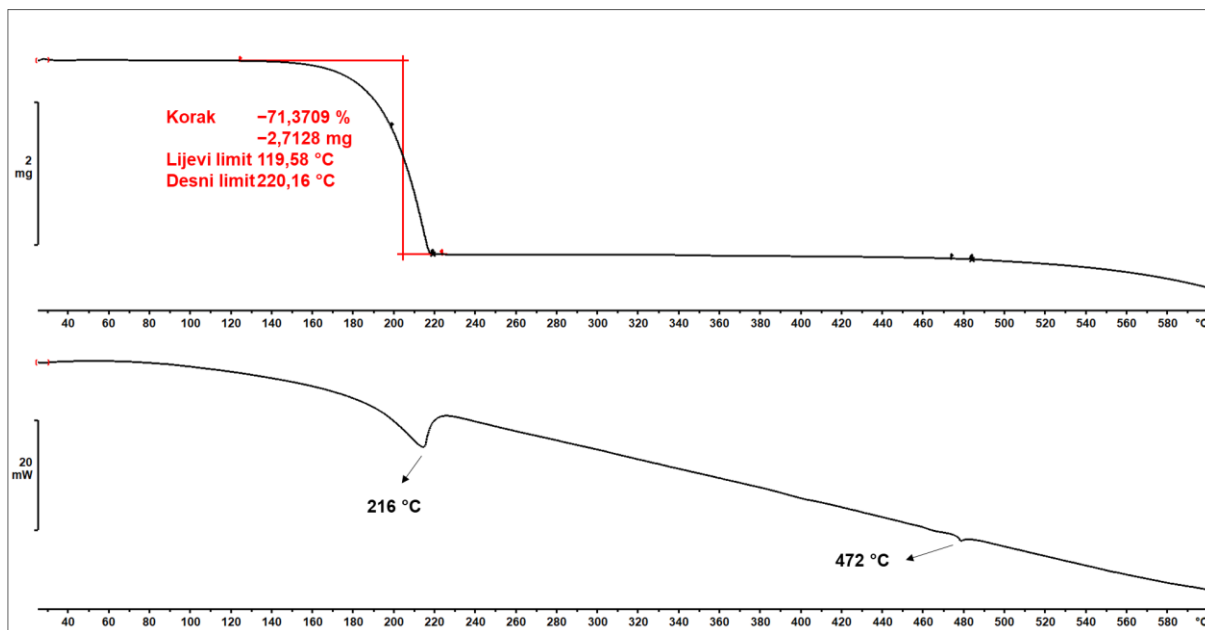
Slika D67. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dicijanobenzen})$; **Cd9:A**. Rezultati objavljeni u znanstvenom radu.¹²³



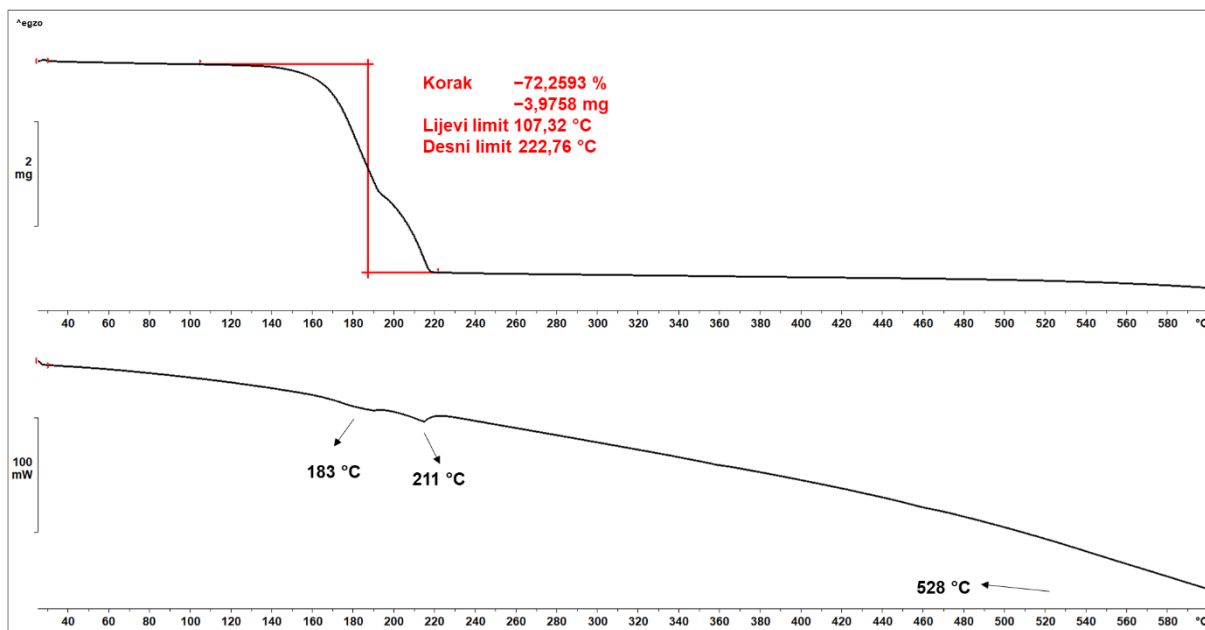
Slika D68. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja dvokomponentnog produkta $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n \cdot n(1,4\text{-dinitrobenzen})$; **Cd9:B**. Rezultati objavljeni znanstvenom radu.¹²³

Slika D69. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$; **Cu1**.Slika D70. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$; **Cu2**.

Slika D71. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$; **Cu3**.Slika D72. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$; **Cu4**.

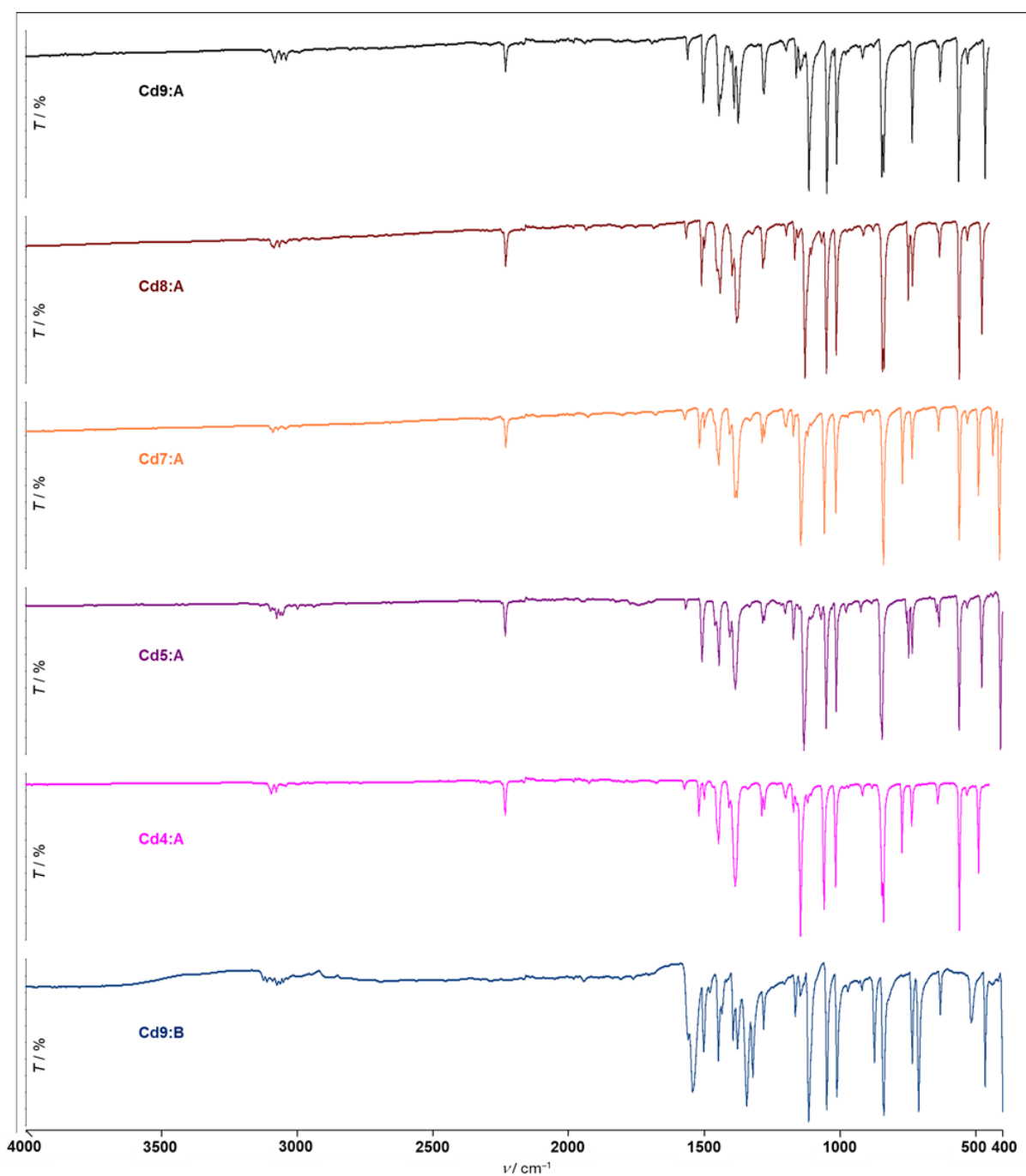


Slika D73. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$; Cu5.



Slika D74. TG (*gore*) i DSC (*dolje*) krivulja spoja $[\text{CuBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$; Cu6.

8.8. FT-IR spektroskopija



Slika D75. Vibracijski spektri FT-IR (ATR) praškastih produkata iz pokusa prekrystalizacije: $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**Cd4:A**, rozo), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**Cd5:A**, ljubičasto), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**Cd7:A**, narančasto), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**Cd8:A**, smeđe), $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**Cd9:A**, crno) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i 1,4-dinitrobenzena (**Cd9:B**, plavo). Rezultati objavljeni u znanstvenom radu.¹⁰⁵

§ 9. ŽIVOTOPIS

Ozana Mišura rođena je 28. travnja 1994. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završila je u Sesvetama, a potom II. gimnaziju u Zagrebu, s odličnim uspjehom. Paralelno s općim obrazovanjem završila je nižu glazbenu školu Zlatko Grgošević u Sesvetama i srednju Pavao Markovac u Zagrebu na odjelu za glasovir. Tijekom svoje glazbene izobrazbe sudjelovala je na brojnim lokalnim, državnim i međunarodnim natjecanjima te postizala zavidne uspjehe osvojivši nekoliko prvih nagrada, kako u samostalnim tako i skupnim nastupima. Nakon završenog srednjeg obrazovanja upisala se na Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, odsjek Kemija. Završnim radom naziva *Dinamički aspekti alosteričkih promjena* pod mentorstvom prof. dr. sc. Branimira Bertoše 2017. godine završila je Preddiplomski studij Kemija stekavši zvanje sveučilišne prvostupnice kemije. Potom je na istom Odsjeku upisala istraživački smjer Diplomskog studija Kemija uz fizikalnu i anorgansku kemiju kao glavne grane. Tijekom studiranja sudjelovala je u mnogobrojnim manifestacijama i projektima popularizacije znanosti pri čemu je u sklopu udruge PRIMUS vodila projekt *Znanost dostupna svima*. Diplomskim radom naziva *Priprava kokristala koordinacijskih polimera kadmija(II): utjecaj steričkih i elektronskih efekata na nastanak i održivost njihovih struktura* pod mentorstvom prof. dr. sc. Marijane Đaković 2020. godine završila je Diplomski studij Kemija stekavši zvanje sveučilišne magistre kemije. Iste godine zapošljava se kao asistentica na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, u sklopu HRZZ-ovog projekta *Od oblika do funkcija: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom* te na istom fakultetu upisuje Poslijediplomski studij Kemija. U sklopu radnog mjesta sudjeluje u izvođenju nastave iz Praktikuma opće kemije, a kao doktorandica na HRZZ projektu, uz mentorstvo prof. Marijane Đaković bavi se istraživanjima mehaničkim podražajem potaknutog fleksibilnog odziva kristala metalorganskih spojeva. U sklopu istraživačkog rada usavršavala se sudjelovanjem na nekoliko kristalografskih škola te kroz aktivno praćenje i sudjelovanje u relevantnim seminarima i radionicama održanima *online*. Također, sudjelovala je u provedbi eksperimenata pomoću sinkrotronskog zračenja na dva instituta: *Elettra* u Trstu i *Paul Scherrer Institut* u Villigen. Dosadašnji istraživački opus iz područja doktorske disertacije diseminirala je u obliku dva znanstvena rada te dvanaest priopćenja na domaćim i međunarodnim skupovima.

Znanstveni radovi (znanstveni radovi vezani uz područje disertacije označeni su zvjezdicom):

1. V. Sokol, L. Brajica, **O. Mišura**, M. Đaković, A. Paut, A. Prkić, B.-M. Kukovec, Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. **237** (2022) 1181–1183.
2. ***O. Mišura**, M. Pisačić, M. Borovina, M. Đaković, *Cryst. Growth & Des.* **23** (2023) 1318–1322.
3. ***O. Mišura**, I. Kodrin, M. Borovina, M. Pisačić, V. De Silva, C. B. Aakeröy, M. Đaković, *Exploring the Co-Crystallization Landscape of One-Dimensional Coordination Polymers Using a Molecular Electrostatic Potential-Driven Approach*, *Cryst. Growth Des.* 2023, **23**, 10, 7198–7206.

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. **O. Mišura**, M. Pisačić, M. Đaković, *Ugađanje savitljivosti kristala koordinacijskog polimera kadmija(II) kokristalizacijom*, 5th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Hrvatska, 24–25. travnja 2021. (poster)
2. **O. Mišura**, M. Đaković, *Co-crystals of Cd(II) coordination polymers with simple organic compounds*, 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Veli Lošinj, Hrvatska, 5–8. listopada 2021. (poster)
3. A. Mihal, **O. Mišura**, M. Đaković, *Mechanically induced flexibility of copper(II) coordination polymers crystals*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 24–25. veljače 2022. (poster)
4. **O. Mišura**, M. Đaković, *Mechanical behaviour of crystals of copper(II) coordination polymers*, 6th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Hrvatska, 23–24. travnja 2022. (usmeno predavanje).
5. M. Đaković, M. Pisačić, **O. Mišura**, *Mechanically responsive crystals: Tuning flexibility through fine-tuning intermolecular interactions*, 33rd European Crystallographic Meeting (ECM33), Paris, Francuska, 23–27. kolovoza 2022.
6. **O. Mišura**, M. Đaković, *Variability of mechanical responsiveness of crystals of copper(II) halides with a family of pyridine-based ligands*, 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (CSCM28), Poreč, Hrvatska, 7–11. rujna 2022. (usmeno predavanje)
7. Ž. Soldin, **O. Mišura**, A. Vardijan, M. Đaković, *Application of thermal analysis and Raman microscopy in the study of cadmium(II) coordination polymers' flexibility*, V. Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, Hrvatska, 8. prosinca 2022. (poster)

8. Ž. Soldin, **O. Mišura**, A. Bikić, M. Đaković, *Mechanical responsiveness of crystals of copper(II) coordination polymers*, 28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Rovinj, Hrvatska, 28–31. ožujka 2023. (poster)
9. **O. Mišura**, M. Đaković, *Crystals of copper(II) coordination polymer with mechanically and thermally induced motions*, 7th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Hrvatska, 21–22. travnja 2023. (usmeno predavanje, nagrada za najbolje usmeno predavanje)
10. **O. Mišura**, M. Đaković, *Mechanically compliant crystals of copper(II) bromide equipped with halogen-pyrazine: elucidating the effect of halogen atom substitution*, 8th European Crystallographic School (ECS8), Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Njemačka, 18–24. lipnja 2023. (poster)
11. A. Močinić, **O. Mišura**, M. Đaković, *Fleksibilni odzivi kristala koordinacijskih polimera kadmija(II)*, 8. simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 21. listopada 2023.
12. A. Močinić, **O. Mišura**, M. Đaković, *Kristali izloženi mehaničkom stresu: otkrivanje fleksibilnih odziva*, XV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 22–23. veljače 2024.

Sudjelovanja na kristalografskim školama:

1. *18th BCA/CCG Intensive Teaching School in X-Ray Structure Analysis*, Trevelyan College, Durham, UK, 12–18. travnja 2021.
2. *Determination of X-ray charge density - bring your own datasets*, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska, 21–25. veljače 2022.
3. *The Zürich School of Crystallography, Bring Your Own Crystals*, University of Zürich, Department of Chemistry, Zürich, Švicarska, 19–30. lipnja 2022.
4. *8th European Crystallographic School (ECS8)*, Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Njemačka, 18–24. lipnja 2023.

Istaknuta sudjelovanja na online kristalografskim radionicama (webinarima) i školama:

1. *RIGAKU XRD FORUM Powder Diffraction*, Rigaku, 2–4. ožujka 2021.
2. *Rigaku School for Practical Crystallography*, Rigaku, 15–26. siječnja 2024. (položen ispit; certificate of achievement)