

# Kristalni koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s cijanopiridinskim ligandima - supramolekulsko povezivanje i mehanički odziv

---

Posavec, Amanda

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:767846>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Amanda Posavec

**Kristalni koordinacijski polimeri kadmijevih(II)  
halogenida s cijanopiridinskim ligandima –  
supramolekulsko povezivanje i mehanički odziv**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom Mateje PISAČIĆ, mag. chem.



## Zahvale

*Prvo bih se željela zahvaliti svojim roditeljima, mama i tata hvala vam na pruženoj podršci, ljubavi, prijateljstvu i razumijevanju. Hvala vam što ste mi uopće omogućili studiranje i što sve ovo vrijeme nikad niste izgubili vjeru u mene. Ne postoje riječi kojima bih vam se mogla dovoljno zahvaliti jer ste predivni roditelji. Također, Helena i Domi hvala i vama za svaki oblik pomoći (čajevi i keksi u sobu, laptop,...), za razumijevanje, zabavu i smijeh. S vama nikad nije dosadno.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković, ne samo na velikoj pomoći kroz ovaj diplomski rad, nego na njenom pristupu kroz cijeli studij. Hvala Vam na strpljenju, opuštenosti i nadasve ugodnoj atmosferi koju stvarate.*

*Od srca hvala mojoj neposrednoj voditeljici mag. chem. Mateji Pisačić čiji doprinos ovom radu je nemjerljiv. Bez tvoje pomoći i iznimnih sposobnosti ovaj rad ne bi bio kakav je sad. Hvala ti na smirivanju i podršci kad je bila najpotrebnija. I hvala za klimanje.*

*Veliko hvala Mirijana i Stipe. Hvala za svaki oblik podrške, za druženja, noćenja, ručkove, večere, pive, „čajevе“, prijevoze. Vaša prisutnost u Zagrebu je uvelike olakšala i uljepšala moje studiranje. Lijepo je bilo znati da se uvijek imam kome obratiti.*

*Hvala mojoj kumi Martini koja je bila uz mene od samog početka studija do kraja. Hvala za sve skripte, zadatke, bilješke, no još veća hvala što sam kroz ovaj studij u tebi stekla pravog prijatelja. Lijepo je znati da si uvijek tu za mene i uvijek spremna pomoći.*

*Hvala mojim curama, posebno Ani, Valentini, Ani cimerici i Karolini. Ana, praktična žena, hvala ti za zajednička učenja, tvoje savjete, razgovore u vlaku i van njega. Najviše ti ipak hvala za tvoj optimizam i zračenje pozitivom, lijepo je imati osobu poput tebe u životu. Valentina, naš slavuj, posebno ti hvala za zadnje dvije godine studiranja i intenzivnijeg druženja. Također, hvala za pristanak na pjevanje. Ana cimi, hvala ti za uljepšavanje svih dana u Šumetličkoj, suživot s tobom je bio zaista lijep. Karolina, tebi hvala za sva druženja, za konstantan smijeh i cirkus, te za tvoju snalažljivost kad god je potrebna.*

*Hvala i ostatku uže i šire obitelji za svaki oblik pomoći, svima ovdje i dedi tamo gore. Također, hvala cijeloj obitelji Trninić i Kreši.*

*Na kraju, hvala tebi Matija. Hvala na podršci i razumijevanju u vrijeme loših dana. Hvala za sve pjesmice, jer unatoč svemu mi znaš staviti osmijeh na lice. Hvala za svaki čvrsti zagrljaj, riječ podrške i ljubav koju mi pružaš.*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Kristalno inženjerstvo.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Međumolekulske interakcije.....</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Vodikove veze.....</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Halogenske veze.....</i>	<i>7</i>
2.1.4. <i><math>\pi</math>-<math>\pi</math> interakcije .....</i>	<i>10</i>
<b>2.2. Kadmij i koordinacijski spojevi kadmija(II).....</b>	<b>11</b>
2.2.1. <i>Kadmijevi(II) halogenidi.....</i>	<i>11</i>
<b>2.3. Cijanopiridinski ligandi.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. <i><math>[CdI_2(4-CNpy)_2]_n</math>.....</i>	<i>13</i>
<b>2.4. Mehanička svojstva kristalnih materijala .....</b>	<b>13</b>
2.4.1. <i>Organski kristali .....</i>	<i>13</i>
2.4.2. <i>Metalo-organski kristali.....</i>	<i>16</i>
<b>2.5. CSD baza.....</b>	<b>18</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Karakterizacija pripremljenih spojeva .....</b>	<b>22</b>
3.2.1. <i>Termička analiza.....</i>	<i>22</i>
3.2.2. <i>IR spektroskopija.....</i>	<i>22</i>
3.2.3. <i>Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku.....</i>	<i>22</i>
3.2.4. <i>Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku – određivanje kristalne strukture pripremljenih spojeva.....</i>	<i>23</i>
<b>3.3. Priprema koordinacijskih spojeva kadmija(II).....</b>	<b>23</b>
<b>3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala pripremljenih spojeva .....</b>	<b>25</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Spojevi s 3-CNpy, <math>[CdX_2(3-CNpy)_2]_n</math> (A1 – A3) .....</b>	<b>27</b>
4.1.1. <i><math>[CdCl_2(3-CNpy)_2]_n</math> (A1).....</i>	<i>27</i>
4.1.2. <i><math>[CdBr_2(3-CNpy)_2]_n</math> (A2).....</i>	<i>30</i>
4.1.3. <i><math>[CdI_2(3-CNpy)_2]_n</math> (A3).....</i>	<i>33</i>
<b>4.2. Spojevi s 4-CNpy, <math>[CdX_2(4-CNpy)_2]_n</math> (B1 – B2).....</b>	<b>35</b>



---

4.2.1. $[CdCl_2(4-CNpy)_2]_n$ ( <b>B1</b> ).....	35
4.2.2. $[CdBr_2(4-CNpy)_2]_n$ ( <b>B2</b> ).....	37
<b>4.3. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku .....</b>	<b>39</b>
<b>4.4. Termička analiza .....</b>	<b>40</b>
<b>4.5. Infracrvena spektroskopija .....</b>	<b>41</b>
<b>4.6. Mehanički odziv kristala priređenih spojeva .....</b>	<b>41</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>45</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>47</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>48</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>8.1. Difraktogrami praškastih uzoraka.....</b>	<b>xv</b>
<b>8.2. Termička analiza.....</b>	<b>xviii</b>
<b>8.3. Infracrveni spektri .....</b>	<b>xx</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXI</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KRISTALNI KOORDINACIJSKI POLIMERI KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S CIJANOPIRIDINSKIM LIGANDIMA – SUPRAMOLEKULSKO POVEZIVANJE I MEHANIČKI ODZIV

Amanda Posavec

U okviru ovog rada sintetizirani su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s nitrilnim derivatima piridina kao ligandima. Priređeno je 6 kompleksnih spojeva ( $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A2**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B1**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B2**) i  $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B3**)) klasičnom otopinskom sintezom. Priređeni spojevi analizirani su infracrvenom spektroskopijom, metodama termičke analize te difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku, te im je određena molekulska i kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku. U kristalnom pakiranju ustanovljena je važnost supramolekulskih interakcija, prvenstveno vodikovih veza ali i dipol–dipol interakcija, kod povezivanja polimernih lanaca u kristalnu strukturu. Također, ispitan je odziv igličastih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile čime je ustanovljen njihov elastičan odziv u slučaju spojeva **A1**, **A2** i **B1** te plastičan u slučaju **B2**, dok su se kristali spojeva **A3** i **B3** pokazali nefleksibilnima. Opaženi mehanički odzivi korelirani su s jakosti i usmjerenosti ostvarenih supramolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju priređenih spojeva.

(47+xxi stranica, 39 slika, 11 tablica, 45 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

Ključne riječi: 3-cijanopiridin, 4-cijanopiridin, fleksibilni kristali, kadmij(II), koordinacijski polimeri

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

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
  2. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
  3. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
- Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2019.





University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### CRYSTAL COORDINATION POLYMERS OF CADMIUM(II) HALOGENIDES WITH CYANOPYRIDINE LIGANDS – SUPRAMOLECULAR CONNECTIVITY AND MECHANICAL RESPONSE

Amanda Posavec

This diploma thesis presents synthesis of coordination polymers of cadmium(II) halides with 3-cyanopyridine and 4-cyanopyridine. Six compounds ( $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A2**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B1**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B2**) and  $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B3**) were prepared by classical solution synthesis. The products were characterized by infrared spectroscopy, thermal methods and powder X-ray diffraction, while molecular and crystal structure were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The importance of supramolecular interactions (particularly hydrogen bonds and dipole–dipole interactions) in linking polymeric building units into the supramolecular architecture is established. Also, the response of needle-like crystals to the application of external mechanical force was investigated, and elastic (**A1**, **A2**, **B1**) and plastic (**B2**) flexibility was established. Furthermore, crystals of two compounds (**A3** and **B3**) showed to be stiff and brittle. The observed mechanical responses were correlated with the strength and geometry of supramolecular interactions in the crystal packings of prepared products.

(47+xxi pages, 39 figures, 11 tables, 45 references, original in Croatian)

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

Keywords: cadmium(II), coordination polymers, 3-cyanopyridine, 4-cyanopyridine, flexible crystals

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor

Assistant mentor: Mateja Pisačić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
2. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
3. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
4. Substitute: Dr. Željka Soldin, Professor

Date of exam: September 27<sup>th</sup> 2019

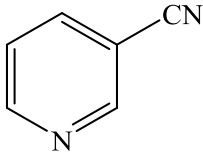
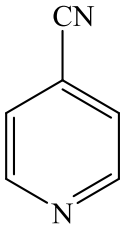


## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo, koje se intenzivno razvija već više od 50 godina, bavi se istraživanjem i razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja s ciljem sinteze materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.<sup>1,2</sup> Utjecaj međumolekulskih interakcija na supramolekulsku arhitekturu organskih molekulskih kristala dobro je istražen, dok s metalo-organskim kristalnim krutinama to nije slučaj. U dosad provedenim istraživanjima metalo-organskih spojeva uočeno je da halogenidni kompleksni spojevi kadmija(II) s heterocikličkim dušikovim ligandima tvore pretežno jednodimenzijske polimerne koordinacijske spojeve oktaedarske geometrije.<sup>3,4</sup> Pokazalo se da neki od tih spojeva imaju zanimljiva mehanička svojstva – daju fleksibilni odziv kada se na njih primjeni vanjska mehanička sila.<sup>5</sup> Takvo svojstvo kristalne tvari uočeno je kod većeg broja organskih spojeva, pri čemu je plastičan odziv učestaliji od elastičnog,<sup>6</sup> dok je u literaturi, osim 1D polimernih kadmijevih spojeva, poznat samo još jedan primjer metalo-organskog spoja, 0D kompleksa bakra(II), koji daje elastičan odziv.<sup>7</sup>

U okviru ovog rada sintetizirat će se koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s nitrilnim derivatima piridina kao ligandima (Tablica 1). Navedeni spojevi pripremit će se klasičnom otopinskom sintezom te će se kristali zadovoljavajuće kvalitete za ispitivanje mehaničkog odziva prirediti tehnikom nadslojavanja. Priređeni spojevi analizirat će se infracrvenom spektroskopijom (IR), metodama termičke analize (TGA, DSC) te difrakcijom rentgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD). Koordinacijskim spojevima za koje su priređeni jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za difrakcijski pokus odredit će se molekulska i kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom metodom difrakcije rentgenskih zraka u monokristalnom uzorku (SCXRD), nakon čega će se promotriti supramolekulske interakcije u kristalnom pakiranju, a podaci će se usporediti i nadopuniti s postojećim podacima iz kristalografske baze podataka (*Cambridge Structural Database*, CSD).<sup>8</sup> Također, ispitat će se odziv igličastih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile.

Tablica 1. Prikaz polaznih spojeva i ciljanih produkata.

HALOGENIDI METALA LIGANDI	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdI}_2$
<b>3-CNpy</b> 	<b>A1</b> $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$	<b>A2</b> $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$	<b>A3</b> $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$
<b>4-CNpy</b> 	<b>B1</b> $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$	<b>B2</b> $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$	<b>B3</b> $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ <b>XUDMUG*</b>

\*kristalna struktura spoja pohranjena je u kristalografskoj bazi<sup>30</sup>



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

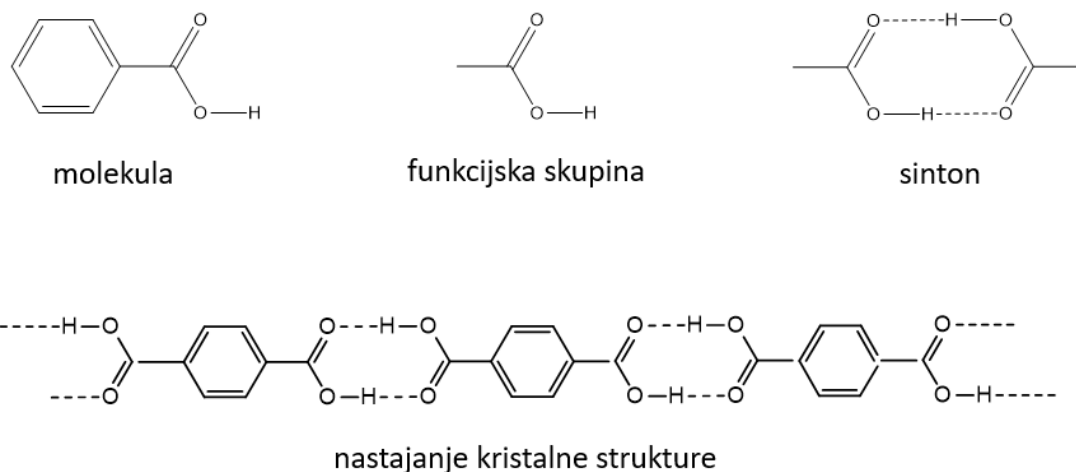
*Kristalno inženjerstvo je razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja i korištenje tog znanja u svrhu sinteze materijala željenih kemijskih i fizikalnih svojstava.*<sup>9,10</sup> Ta definicija, koju je 1989. godine dao Gautam R. Desiraju, odolijeva vremenu i još uvijek opisuje kristalno inženjerstvo na ispravan način. Tijekom desetljeća koja su prethodila razvoju kristalnog inženjerstva u jedno novo znanstveno područje, fokus istraživanja se s atoma i kovalentnih veza premješta na molekule i međumolekulske interakcije,<sup>11</sup> te se može reći da je odnos supramolekulskih struktura prema molekulama i međumolekulskim interakcijama analogan odnosu molekula prema atomima i vezama među njima.<sup>12</sup> Kristalno inženjerstvo je sub-disciplina supramolekulske kemije, odnosno, dio supramolekulske kemije koji je izravno usmjeren na čvrsto stanje. Proučavanjem *i*) međumolekulskih interakcija, *ii*) načina kristalnog pakiranja u kontekstu interakcija s ciljem razvijanja strategije dizajna supramolekulskih struktura, te *iii*) kristalnih svojstava i promjena u kristalnoj strukturi s ciljem podešavanja istih dobiva se odgovor na pitanja „što“, „kako“ i „zašto“ kristalnog inženjerstva.

Glavni cilj kristalnog inženjerstva jest priprava kristalnih krutina željenih fizikalnih i kemijskih svojstava. No, da bi se taj cilj postigao potrebno je prvo moći ciljano sintetizirati kristalne molekulske krutine željene supramolekulske konektivnosti i topologije. To je sintetski korak koji nije jednostavan jer na kristalno pakiranje, odnosno supramolekulsko povezivanje molekula u kristalima utječu mnogi faktori. Unatoč poteškoćama pri korištenju međumolekulskih interakcija kao glavnog sintetskog alata, veliki napredak je ostvaren u pronalaženju supramolekulskih sintetskih strategija. Potaknut tim napretkom, Desiraju počinje koristiti pojam „sinton“ kojeg je 1967. godine uveo Corey, ali u supramolekulskom kontekstu.<sup>13</sup> Supramolekulski sintoni su strukturne jedinice koje nastaju prilikom udruživanja molekula međumolekulskim interakcijama u supramolekule. U pravilu se supramolekulski sintoni sastoje od funkcionalnih skupina molekula kao i međumolekulskih interakcija koje ih povezuju. Slika 1 prikazuje odnos između molekule, funkcijske skupine i supramolekulskog sintona. Prepoznavanje supramolekulskih sintona u kristalnom inženjerstvu je važno kao i razumijevanje reakcijskih mehanizama u konvencionalnoj kovalentnoj sintezi.<sup>14</sup>

## § 2. Literaturni pregled

---

Supramolekulski sintoni se mogu povezivati u jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske strukture pri čemu je važna značajka robusnost sintona, tj. njegova postojanost u različitim supramolekulskim okruženjima.



**Slika 1. Odnos između molekule, funkcijske skupine i sintona; nastajanje kristalne strukture**

U kristalnom inženjerstvu veliki napor se ulaže u kontrolu kompeticije između međumolekulskih interakcija kao što su vodikove veze, halogen-halogen interakcije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije te van der Waalsove sile, kao i u izvođenje pretpostavki koje će se međumolekulske interakcije ostvariti. Razvoj kristalnog inženjerstva u području organskih spojeva ide puno bržim tijekom nego u području anorganskih i metalo-organskih spojeva. Svojstva metalo-organskih materijala ovise o elektronskoj prirodi samog metala, ali i o karakteristikama liganada koji su najčešće organski spojevi, te svakako i međumolekulskim interakcija između metalo-organskih građevnih jedinica.

### 2.1.1. Međumolekulske interakcije

Kao što je već napomenuto, međumolekulske interakcije i poznavanje njihovih svojstava je od ključne važnosti za kristalno inženjerstvo. One su te koje povezuju molekule u kristalima i utječu na svojstva samih kristalnih materijala. Međumolekulske interakcije mogu se podijeliti po jakosti, usmjerenosti i duljini. Jakost međumolekulskih interakcija se kreće od 2 kJ / mol za najslabije van der Waalsove interakcije do 162 kJ / mol za najjaču vodikovu vezu u  $\text{HF}_2^-$

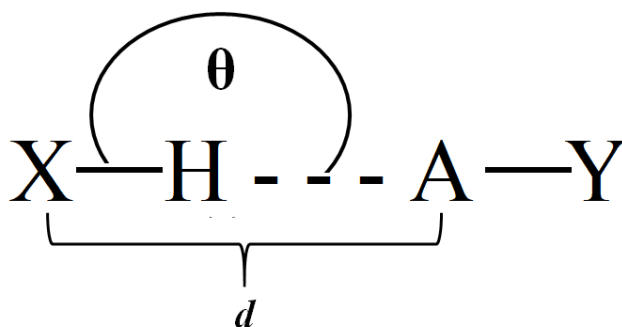
ionu. Iako su međumolekulske interakcije, u pravilu, puno slabije od kovalentnih veza, zbog njihovog sinergističkog djelovanja značajno utječu na kristalnu strukturu.

Prema usmjerenosti međumolekulske interakcije se dijele na izotropne i anizotropne.<sup>10</sup> Izotropne interakcije su neusmjeravajuće, kratkog dosega i one utječu na gusto pakiranje molekula u kristalu. Pod izotropnim interakcijama podrazumijevaju se van der Waalove interakcije, odbojne i privlačne sile. One uključuju  $C\cdots C$ ,  $C\cdots H$ ,  $H\cdots H$  interakcije. Anizotropne interakcije su usmjeravajuće, dugog dosega, uglavnom elektrostatske prirode i uključuju interakcije heteroatoma. U anizotropne interakcije spadaju ionske interakcije, vodikove veze i halogenske veze. Anizotropne interakcije nastaju zbog raspodjele elektronske gustoće oko donorskog/akceptorskog atoma i upravo je to razlog što su jedan od glavnih alata u kristalnom inženjerstvu. Jakost i usmjerenost vodikove veze, u usporedbi s drugim međumolekulskim interakcijama, razlog su značaja vodikove veze i učestalosti njenog korištenja u molekulskom prepoznavanju. Nedvojbeno je vodikova veza glavni alat za uspješnu supramolekulsku sintezu.<sup>15</sup>

### 2.1.2. Vodikove veze

Prvu definiciju vodikove veze su još 1912. godine dali Latimer i Rodebush<sup>16</sup> objašnjavajući interakcije među molekulama vode. Od tad pa sve do danas, vodikova veza je postala predmet proučavanja mnogih znanstvenika koji su pokušali dati najprikladniju definiciju vodikove veze. O vodikovoj vezi se mnogo toga zna, međutim teško je dati jednostavnu definiciju koja bi bila primjerena za sve oblike vodikove veze. Općenito, može se reći da je vodikova veza stabilna interakcija, koja je u suštini elektrostatske prirode, između donora,  $X-H$ , i akceptora,  $A-Y$  vodikove veze, gdje su  $X$  i  $A$  elektronegativni atomi ili skupine bogate elektronima (Slika 2). Duljina vodikove veze ( $d$ ) označava udaljenost između dvaju elektronegativnih atom atoma  $X$  i  $A$ .

Za objašnjenje vodikove veze u svrhu kristalnog inženjerstva vjerojatno je najprimjerenije objašnjenje Paulingove definicije vodikove veze dano od strane Margaret Etter<sup>17</sup> koje kaže da je vodikova veza interakcija koja usmjerava udruživanje kovalentno vezanog vodikovog atoma s jednim ili više drugih atoma, skupina atoma ili molekula u skupnu strukturu koja je dovoljno stabilna da bude pogodna kemičarima za razmatranje kao neovisna vrsta. Fokus je na konceptu direktnog udruživanja i stabilnosti.



Slika 2. Opća shema vodikove veze. X–H je donorna skupina vodikove veze, A akceptor vodikove veze, d označava duljinu vodikove veze, dok je kut vodikove veze značen s  $\theta$

Jakost vodikovih veza, očekivano, dosta varira. Za neutralne molekule je između 10–65 kJ / mol, po čemu se vidi da je najslabija vodikova veza jača od najjače van der Waalove interakcije (< 8 kJ / mol),<sup>18</sup> a slabija od uobičajene kovalentne veze. Ako je jedna komponenta vodikove veze ionska, raspon jakosti raste na 40–90 kJ / mol iz čega se može vidjeti da je jaka vodikova veza po jakosti u rangu sa slabom kovalentom vezom. U Tablica 2 prikazana je općenita podjela vodikovih veza prema jakosti.

Tablica 2. Podjela vodikovih veza prema jakosti i njihove pripadajuće vrijednosti duljine veza i kuta

VODIKOVA VEZA	$\Delta H$ / (kJ/ mol)	Duljina veze / Å	Kut / °
SLABA	10–50	3,0–4,5	90–180
JAKA	50–100	2,5–3,0	130–180
VRLO JAKA	>100	2,2–2,5	175–180

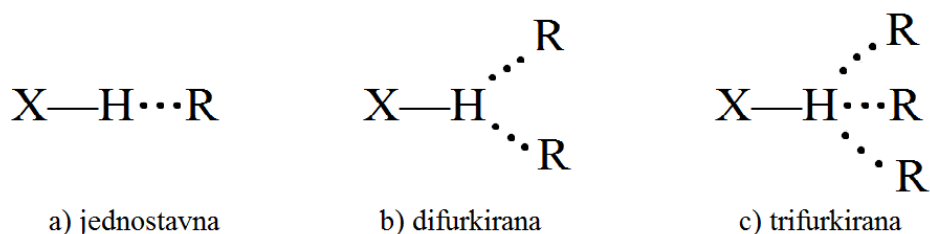
Kod jakih vodikovih veza, donor vodikove veze X je jako elektronegativan (F, O, N) te on odvlači elektronsku gustoću s vodikovog atoma, ostavljajući ga sa značajnim pozitivnim nabojem koji onda stvara interakciju s elektronegativnim atomom akceptora, A. Dolazi do izduženja X–H veze kao posljedice jakog privlačenja atoma vodika od strane vrlo elektronegativnog atoma akceptora, a to rezultira približno jednakom udaljenosti atoma vodika od dvaju elektronegativnih atom (tj, udaljenosti X–H i H...A su podjednake). U ovom slučaju vodikove veze poprimaju kovalentni karakter zbog toga što je udaljenost između atoma donora i akceptora veze kraća od sume van der Waalovih radijusa. Također, iz Tablica 2,

## § 2. Literaturni pregled

---

vidljivo je da su kutevi kod jakih vodikovih veza linearni, tj. približno jednaki  $180^\circ$ . Kod slabijih veza dolazi do produljenja veze i otklona kuta od linearnosti, pa kutevi slabijih vodikovih veza tako mogu iznositi od  $90^\circ$  do  $180^\circ$ . Slabe interakcije su u kristalnom pakiranju podložne promjenama, no s obzirom na njihov veliki udio imaju značajan utjecaj na konačnu kristalnu strukturu.

Kod ostvativanja vodikovih veza može doći do interakcije vodikovog atoma s više atoma akceptora i to utječe na račvanje (furkiranost) veze. Tako mogu nastati bifurkirane veze tj. trocentrične interakcije koje imaju dva atoma akceptora u interakciji s jednim atomom vodika ili čak trifurkirane veze koje imaju tri atoma akceptora u interakciji s jednim atomom vodika. Slika 3 shematski prikazuje povezivanje u multicentričnim vodikovim vezama.



**Slika 3. Shematski prikaz povezivanja vodikovom vezom. a) jednostavna vodikova veza (dvocentrična), b) bifurkirana (trocentrična) vodikova veza s dva akceptora, c) trifurkirana (četverocentrična) vodikova veza s tri akceptora**

Kod vodikovih veza javlja se bitno svojstvo kooperativnosti, tj. nastankom jedne vodikove veze povećava se težnja prema nastanku druge vodikove veze. Tako nastaju stabilnije vodikove veze koje tvore dimere, trimere, lance i beskonačne dvodimenzijske i trodimenzijske strukture. Pri tome u agregatima nastalima vezanjem vodikovim vezama je zbog prijenosa naboja duž vodikovih veza energija vezanja svih vodikovih veza veća od sume pojedinačnih energija vodikovih veza.

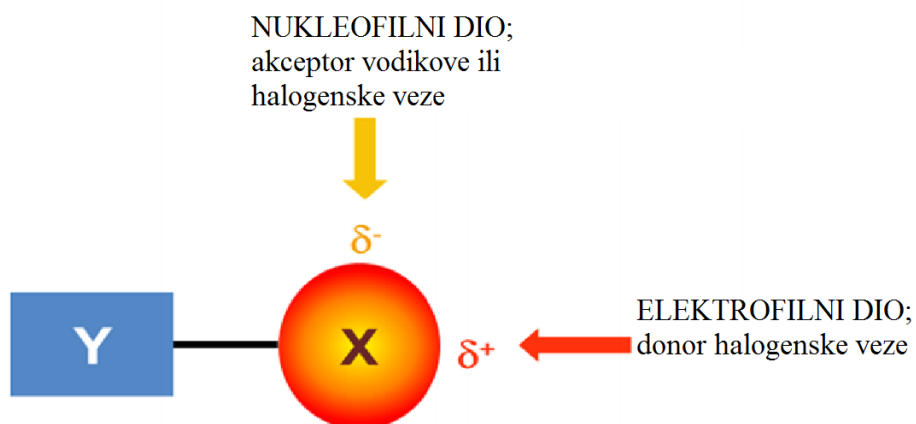
### 2.1.3. Halogenske veze

Halogenska veza je interakcija između elektrofilnog područja na halogenom atomu i nukleofilnog područja neke molekule ili molekulskog fragmenta. Prvo izvješće u kojem se opisuju adukti, čije nastajanje je pod utjecajem danas poznate halogenske veze, dao je M.

## § 2. Literaturni pregled

---

Colin 1814. godine gdje opisuje ponašanje joda u reakciji s amonijakom.<sup>19</sup> Iako je halogenska veza poznata već duže vrijeme, veći interes za istraživanje halogenske veze i njenih svojstava i mogućnosti raste tek zadnjih 30-ak godina. 1994. godina je značajna za napredak u proučavanju halogenske veze jer su P. Politzer i J. S. Murray objasnili anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće na halogenom atomu i predložili koncept  $\sigma$ -šupljine. Bilo je neobično, obzirom na njihovu elektronegativnost, da se halogeni atomi mogu ponašati kao elektrofilni. Trebalo je dosta vremena da se prepozna da je elektrofilno ponašanje halogenih atoma ubičajena stvar koja je posljedica njihove polarizabilnosti i da vodi do predvidljivog nastajanja jakih i vrlo usmjeravajućih interakcija u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. Naime, halogeni atomi su poznati po svojoj nukleofilnosti čime mogu biti akceptori vodikove veze. Međutim, zbog anizotropne raspodjele elektronske gustoće na kovalentno vezanom atomu halogena oni imaju i elektrofilni dio tj.  $\sigma$ -šupljinu koja je donor halogenske veze.<sup>20</sup> Na Slika 4 je shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće na kovalentno vezanom halogenom atomu.  $\sigma$ -šupljina se definira kao područje siromašno elektronskom gustoćom, često pozitivnog elektrostatskog potencijala na površini halogenog atoma.



Slika 4. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće na kovalentno vezanom halogenom atomu

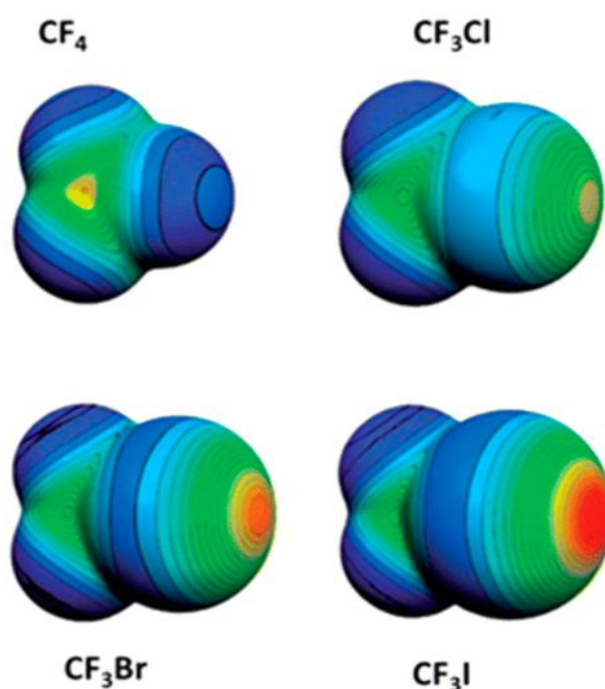
Iz slike je također vidljivo da je  $\sigma$ -šupljina u ravnini s Y–X kovalentnom vezom, stoga je kut Y–X···R između kovalentne veze i halogenske veze približno 180°. Upravo zbog anizotropne raspodjele i kuta od približno 180° halogenske veze su usmjerene od vodikovih veza. Kraće i jake halogenske veze su usmjerene od duljih i slabijih halogenskih veza, te smanjenjem

## § 2. Literaturni pregled

---

polarizabilnosti donora halogenske veze, linearnost opada ( $C-X\cdots N$  kut je  $171,4^\circ$  za jod,  $164,1^\circ$  za brom i  $156,6^\circ$  za klor).

Jod, brom i klor ostvaruju halogenske veze dok ih fluor ostvaruje samo u nekim iznimnim slučajevima. Tendencija stvaranja halogenske veze raste u nizu  $F < Cl < Br < I$  s porastom veličine atoma. Ta tendencija se objašnjava pozitivnim karakterom odgovarajućih  $\sigma$ -šupljina, kao što je vidljivo na Slika 5, koje se povećavaju s polarizabilnosti a smanjuju s elektronegativnosti halogenog atoma.

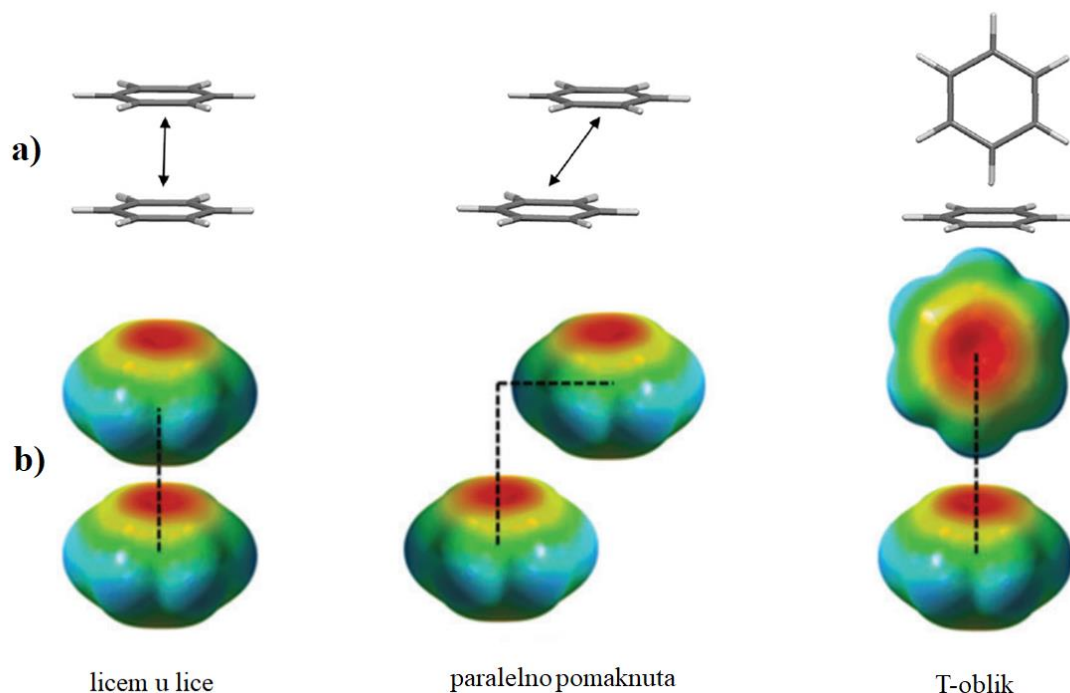


Slika 5. Raspodjela elektronske gustoće i prikaz  $\sigma$ -šupljine kod  $CF_4$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CF_3Br$  i  $CF_3I$ <sup>20</sup>

Jakost halogenske veze, ovisno o atomima koji sudjeluju u interakciji iznosi od  $10 \text{ kJ / mol}$  za slabe halogenske veze ( $N\cdots Cl$  kontakti) do  $150 \text{ kJ / mol}$  za vrlo jake interakcije ( $I_2\cdots I$ ). Iako u kristalnom inženjerstvu vodikova veza ima glavni značaj, sve više se proučava halogenska veza kao alat za dizajn željenih kristalnih struktura. Halogenskim vezama se mogu izgraditi jednodimenzijski lanci, te dvodimenzijske i trodimenzijske strukture. Poznate su strukture u kojima su halogenske veze bifurkirane<sup>21</sup> i trifurkirane<sup>22</sup>. U takvim sustavima se obično koriste fluorirane molekule na koje je vezan atom halogena koji je donor, jer fluor odvlači elektronsku gustoću i time drugi atom halogena čini jačim donatorom.

2.1.4.  $\pi$ - $\pi$  interakcije

$\pi$ - $\pi$  interakcije su slabe međumolekulske interakcije koje se javljaju među konjugiranim sustavima, najčešće među aromatskim prstenovima. Na temelju geometrije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije između dvije molekule mogu se podijeliti u tri skupine: licem u lice, paralelno pomaknute i T-oblik interakcija (Slika 6a).



Slika 6. a) Podjela  $\pi$ - $\pi$  interakcija. b) Raspodjela elektronske gustoće u molekuli benzena prilikom različitih  $\pi$ - $\pi$  interakcija<sup>24</sup>

Oblik licem u lice nije energetski povoljan jer dolazi do odbijanja, dok je T-oblik energetski najpovoljniji jer su  $\pi$ - $\pi$  odbijanja nadjačana  $\sigma$ - $\pi$  privlačenjem. Slika 6b prikazuje raspodjelu elektronske gustoće molekule benzena prilikom različitih tipova  $\pi$ - $\pi$  interakcija.<sup>23</sup> Mali, nesupstituirani aromatski spojevi preferiraju geometriju T-oblika, dok supstituirani i veći aromatski spojevi koji uključuju više prstenova preferiraju paralelno pomaknutu geometriju. Iznad i ispod planarnog prstena je područje negativnog naboja, dok se na rubovima prstena nalazi parcijalni pozitivan naboj. Po takvoj raspodjeli naboja se vidi da su elektrostatske interakcije povoljnije u T-obliku i paralelno pomaknutom obliku, dok su licem u lice interakcije najmanje povoljne.



$\pi$ - $\pi$  interakcije su istaknute interakcije u aromatskim sustavima i od samog začetka područja kristalnog inženjerstva veliki fokus je posvećen njima. Istraženi su načini kontrole i usmjeravanja  $\pi$ - $\pi$  interakcija u svrhu kristalnog inženjerstva. Različitim slaganjem i ostvarivanjem  $\pi$ - $\pi$  interakcija mogu se dobiti materijali željenih svojstava.<sup>24</sup> Neke od strategija kontrole  $\pi$ - $\pi$  interakcija i slaganja su uvođenje velikih supstituenata na aromatske sustave čime se može povećati stabilnost, halogeniranje aromatskih sustava zbog steričkog utjecaja halogenog atoma i ugradnja heteroatoma u konjugirani sustav.<sup>25</sup> Također, druge međumolekulske interakcije mogu biti uključene u kontrolu  $\pi$ - $\pi$  slaganja.

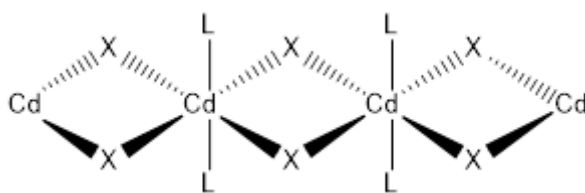
### 2.2. Kadmij i koordinacijski spojevi kadmija(II)

Kadmij je mekan, sjajni, srebrnobijeli prijelazni metal s atomskim brojem 48 i relativnom atomskom masom 112,411 g / mol. U periodnom sustavu se nalazi u 12. skupini, u d-bloku i njegova elektronska konfiguracija je [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>. Kemija kadmija je slična kemiji cinka, pa tako i kadmij kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu. U prirodi se nalazi u malom udjelu u cinkovim i olovnim rudama, te se dobiva kao nusprodukt prilikom proizvodnje bakra, cinka i olova iz sulfidnih ruda. Postoji u obliku 8 izotopa <sup>106</sup>Cd, <sup>108</sup>Cd, <sup>110</sup>Cd, <sup>111</sup>Cd, <sup>112</sup>Cd, <sup>113</sup>Cd, <sup>114</sup>Cd i <sup>116</sup>Cd, od kojih su najzastupljeniji <sup>112</sup>Cd i <sup>114</sup>Cd. Kadmij u spojevima se najčešće pojavljuje u oksidacijskom stanju +2, a vrlo rijetko u oksidacijskom stanju +1. Kadmijev ion (Cd<sup>2+</sup>) ima popunjenu 4d ljusku što ga čini relativno velikim i polarizabilnim ionom. Prema HSAB principu zbog toga spada u meke metale i ima veliki afinitet prema donorima elektrona.

#### 2.2.1. Kadmijevi(II) halogenidi

Kadmijevi halogenidi (CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) imaju tendenciju prema polimerizaciji tj. grade koordinacijske spojeve različite dimenzionalnosti.<sup>4,5,26</sup> Koordinacijski polimeri su neprekinuti nizovi koji se sastoje od metalnih kationa koji su koordinativnom vezom premošteni ligandima. Različite dimenzionalnosti mogu se dobiti ovisno o broju donorskih atoma i njegovom razmještaju na samom ligandu. Ligandi se nazivaju spojnicama kod polimernih struktura, a metalni kationi čvorovi.

U mnogim istraživanjima je pokazano da kompleksni spojevi kadmijevih(II) halogenida s monodentatnim ligandima s malim steričkim smetnjama posjeduju lančastu strukturu u kojoj su halogeni atomi „mostovi“ između metalnih centara kadmija(II).<sup>27</sup> U takvim kompleksima kadmijev(II) kation je u pravilu koordiniran sa šest donornih atoma te je općenita formula takvog spoja  $CdX_2L_2$  (X = halogeni atom; L = ligand). Koordinacijski oktaedri su najčešće povezani s dva nasuprotna ruba, a ligandi se nalaze u trans položaju (Slika 7).<sup>4</sup>



Slika 7. Očekivani jednodimenzijanski koordinacijski polimerni lanac kadmijevih(II) halogenida (X = halogeni ion, L = ligand)

Također, u prijašnjim istraživanjima<sup>28</sup> je pokazano da se koordinacija oko kadmijeva(II) kationa može mijenjati ovisno o veličini halogenog atoma. Kako raste veličina halogena, postaje sve povoljnija koordinacija kvadratne piramide jer je teško smjestiti četiri velika halogena atoma oko metalnog centra. Stoga se u slučaju joda može očekivati drugačija koordinacija zbog veličine iona. Strukturne promjene mogu se također pripisati elektronskim faktorima povezanim s povećanjem elektronske gustoće na kadmijevom centru mekšanjem teškog halogenog atoma.

### 2.3. Cijanopiridinski ligandi

Cijanopiridini sadrže dva donorska dušikova atoma, te se općenito mogu ponašati kao prijemnica između dva metalna iona koordinacijskih polimera. U cijanopiridinu elektron-donorska svojstva dušika iz nitrilne skupine su slabija od elektron-donorskih svojstava dušika iz piridinskog prstena. Upravo je to razlog da negativno nabijeni ioni i molekule otapala lakše koordiniraju metalni centar od dušikovog atoma iz nitrilne skupine. Time nastaju koordinacijski spojevi u kojima se cijanopiridin veže monodentatno i nitrilna skupina nije uključena u koordinaciju metala. U primjerima prijelaznih metala s 2-CNpy, 3-CNpy i 4-

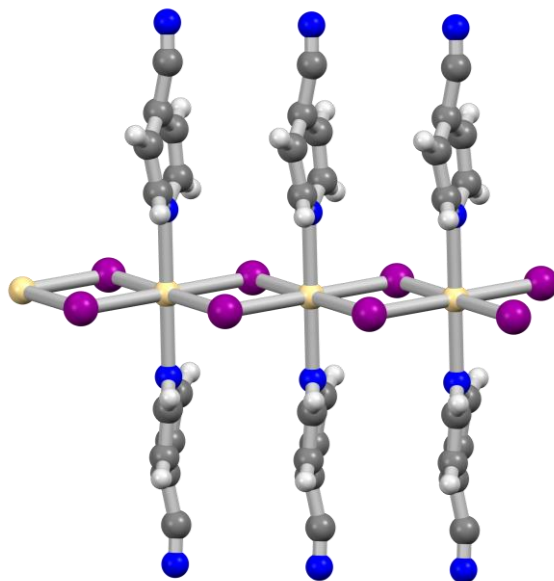
## § 2. Literaturni pregled

---

CNpy,<sup>29</sup> piridinski prstenovi su u trans položaju, između njih se javljaju  $\pi$ - $\pi$  interakcije i oblik njihovog slaganja je licem u lice.

### 2.3.1. $[CdI_2(4-CNpy)_2]_n$

$[CdI_2(4-CNpy)_2]_n$  koordinacijski je spoj kadmija(II) koji je uspješno sintetiziran i određena mu je kristalna struktura.<sup>30</sup> Jodidini ioni u strukturi  $[CdI_2(4-CNpy)_2]_n$  su premošćujući ligandi između dva metalna centra i time formiraju polimerne lance. Koordinacija kadmijeva(II) kationa je oktaedarska, okružen je s 4 premošćujuća jodidna iona i s dva piridinska dušikova atoma iz dva cijanopiridinska liganda. Cijanopiridinski ligandi su vezani monodentatno na metalni centar. Prstenovi dvaju cijanopiridinskih liganda koordiniranih na dva susjedna kadmijeva(II) kationa u polimernom lancu su planarni te se između njih javljaju  $\pi$ - $\pi$  interakcije (Slika 8).



Slika 8. Struktura  $[CdI_2(4-CNpy)_2]_n$ <sup>30</sup>

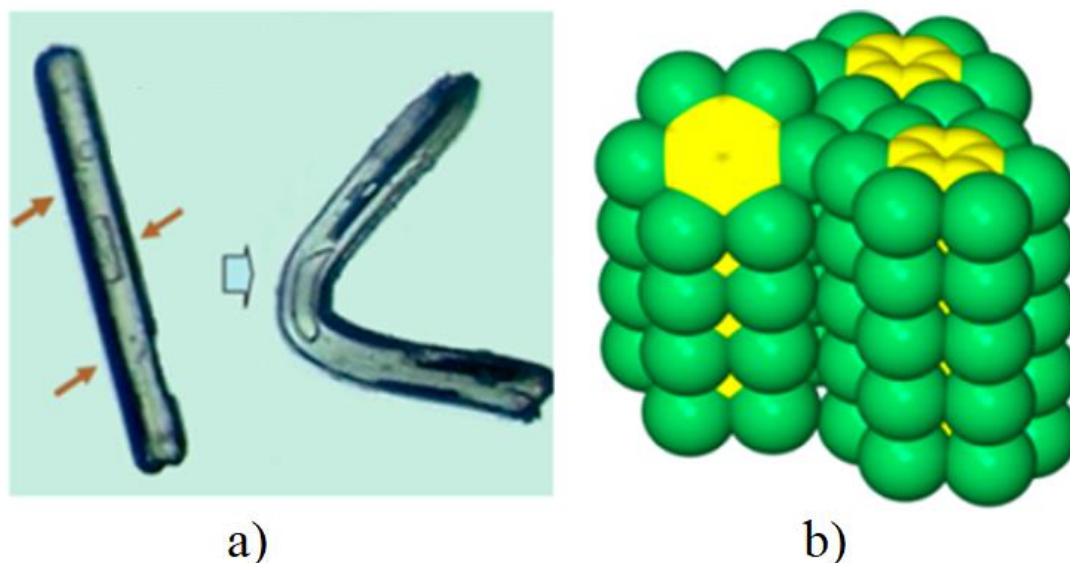
## 2.4. Mehanička svojstva kristalnih materijala

### 2.4.1. Organski kristali

Proučavanje ponašanja organskih kristala prilikom podvrgavanja mehaničkom stresu dugo je predmet zanimanja. Svojstva organskih kristala koja ovise o mehaničkom odzivu, kao što su

tvrdća, granulacija, te osjetljivost na deformaciju od iznimne su važnosti u farmaceutskoj industriji prilikom formulacije i tabletiranja, pa ne čudi veliki interes oko ovog područja. Općenito, pod pojmom kristala (uz klasičnu kristalografsku definiciju koja kaže da je neki materijal kristal ukoliko ima difrakcijski uzorak koji se sastoji od oštrih difrakcijskih maksimuma<sup>31</sup>) se smatra materijal koji je krut, lomljiv i neelastičan, te prilikom primjene vanjske mehaničke sile dolazi do njegovog pucanja i lomljenja. Međutim, poznat je velik broj organskih kristala koji imaju svojstvo fleksibilnosti prilikom primjene vanjske mehaničke sile. Javlja se plastičan ili elastičan odziv pri čemu je plastični odziv učestaliji.<sup>6</sup> Savijanje u organskim kristalima javlja se pod određenim uvjetima, pri čemu je neophodan uvjet da su međumolekulske interakcije u različitim smjerovima različite jakosti. Kontrola mehaničkih svojstava krutina zahtijeva dobro razumijevanje povezanosti strukture i svojstava, a takva povezanost makroskopskog svojstva (savijanje kristala) i mikroskopskog svojstva (međumolekulske interakcije) stavlja danas ova istraživanja u prvi plan u području kristalnog inženjerstva.

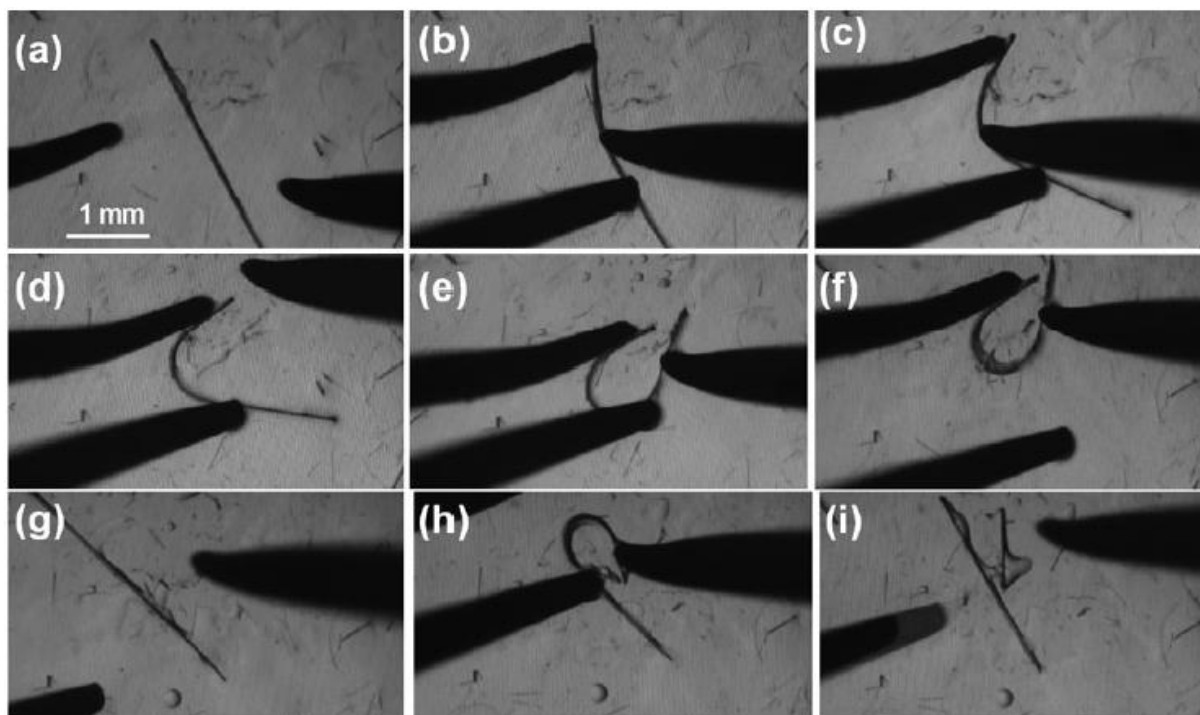
Savijanje može biti plastično i elastično. Prilikom plastičnog savijanja kristal se pod utjecajem vanjske mehaničke sile deformira, ne dolazi do pucanja, te nakon prestanka djelovanja vanjske mehaničke sile kristal i dalje ostaje u tom položaju. Kristali heksaklorbenzena su među prvima kod kojih je uočen i razmotren utjecaj vanjskog mehaničkog podražaja na mehanički odziv kristala.<sup>32,33</sup> Heksaklorbenzen kristalizira u prostornoj grupi  $P2_1/n$  te posjeduje '4 Å' kratku kristalografsku os. Pakiranje u heksaklorbenzenu je anizotropno čime je ispunjen neophodan uvjet za savijanje kristala, te se savijanje u heksaklorbenzenu ostvaruje samo po jednoj plohi. Dva su osnovna tipa interakcija u kristalnoj strukturi heksaklorbenzena, prevladavajuće  $\pi-\pi$  interakcije i nespecifične  $Cl\cdots Cl$ . Nespecifične  $Cl\cdots Cl$  su orijentirane okomito na plohe savijanja. Jače  $\pi-\pi$  interakcije su strukturni kostur, dok slabiji  $Cl\cdots Cl$  kontakti tvore takozvane „plohe klizanja“ i do savijanja upravo dolazi u smjeru tih ploha, tj. smjerom koji tvore  $Cl\cdots Cl$  interakcije (Slika 9).<sup>33</sup>



**Slika 9. a) Plastično svijanje heksaklorbenzena, crvene strelice pokazuju smjer primjene vanjske mehaničke sile, dok plava strelica pokazuje mjesto gdje najprije dolazi do pucanja kristala b) pakiranje duž kristala<sup>33</sup>**

Iako većina organskih kristala kod kojih dolazi do svijanja posjeduje '4 Å' kratku kristalografsku os i stabilizaciju strukture  $\pi-\pi$  interakcijama, to nije nužan uvjet za svijanje kristala. Venlafaksin hidroklorid posjeduje 1D pakiranje s jakim, ionskim interakcijama u jednom smjeru i van der Waalsovima u svim drugima te se svija po jednoj plohi.<sup>34</sup> Venlafaksin hidroklorid je važan u farmaceutskoj industriji i postoji u dva polimorfna oblika od kojih se jedan svija a drugi ne. Polimorf kod kojeg dolazi do svijanja ne posjeduje '4 Å' kratku kristalografsku os i  $\pi-\pi$  interakcije. U svim slučajevima kristala kod kojih dolazi do plastičnog svijanja nužan uvjet je postojanje jakih interakcija u jednom smjeru i puno slabijih u smjeru okomitom na jake interakcije.

Kod elastičnog svijanja, kristal se svija pod utjecajem vanjske mehaničke sile i vraća se u početni položaj prestankom djelovanja vanjske mehaničke sile. Kokristal priređen od kafeina (CAF), 4-klor-3-nitrobenzojeva kiseline (CNB) i metanola je prvi organski kristal kod kojeg je uočeno elastično savijanje.<sup>35</sup> Taj kokristal ima iznimna elastična svojstva, može se svinuti u petlju bez pucanja (Slika 10).



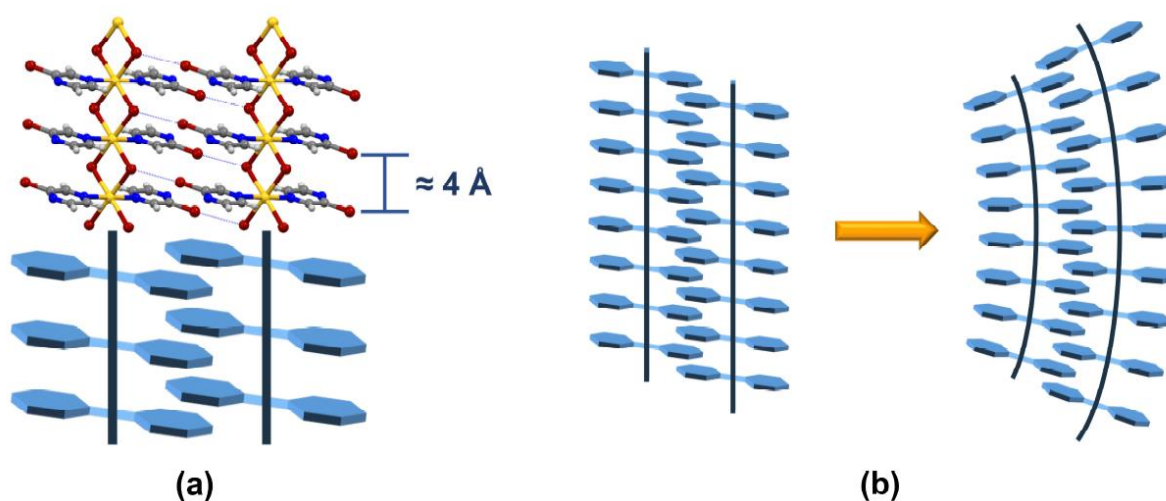
**Slika 10. Elastično savijanje u kokristalu kafeina, 4-klor-3-nitrobenzojeve kiseline i metanola. a)-f) Savijanje primjenom mehaničke sile g) Vraćanje u početni položaj h) Ponovo savijanje i) Pucanje kristala prelaskom elastičnog limita i vraćanje puknutih dijelova u početno stanje**

Kod elastičnog svijanja molekule u vanjskom luku se istežu, dok se one u unutarnjem luku sabijaju. U kokristalu su molekule CAF i CNB povezane O–H···N i C–H···O vodikovim vezama. Njihovim supramolekulskim povezivanjem nastaju šupljine u koje se ugrađuju molekule metanola. Struktura je približno izotropna s ravnomjernom raspodjelom slabih interakcija u sva tri okomita smjera. Ugradnja molekula metanola u šupljine sprječava klizanje ploha i zato se javlja elastičan odziv. Zagrijavanjem kristala na 60 °C dolazi do gubitka otapala iz strukture, te kristal više ne pokazuje elastičan odziv, postaje lomljiv čime je dokazana esencijalna važnost metanola u strukturi za elastično svijanje.

#### 2.4.2. Metalo-organski kristali

Iako je poznat veći broj fleksibilnih organskih kristala, s metalo-organskim spojevima to nije slučaj. Diskretni (0D) kompleks bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) prvi je primjer metalo-organskog spoja koji daje elastičan odziv.<sup>7</sup> Kristali se mogu više puta saviti u petlju pri čemu ne dolazi do pucanja kristala, a elastičnost mu je usporediva s mekim materijalima kao što je najlon. U kristalima bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) molekule su supramolekulski povezane

$\pi$ - $\pi$  interakcijama i jakim  $\text{Cu}\cdots\pi$  interakcijama u jednom smjeru, dok su u drugim smjerovima prisutne samo slabe disperzivne sile. Osim diskretnih (0D) kompleksa bakra poznat je niz jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmija koji daju elastičan odziv.<sup>5</sup> Elastični kristali uključuju jednodimenzijske polimerne lance kadmijevih(II) halogenida u kojima su dva susjedna metalna centra premoštena preko dva halogenidna iona. To rezultira željenim interakcijama i kratkom '4 Å' kristalografskom osi. Težnja kadmija da tvori oktaedarske komplekse omogućuje vezanje liganada na dva slobodna koordinacijska mjesta koji tvore vodikove ili halogenske veze okomite na koordinacijski polimerni lanac. Takvo povezivanje sprječava klizanje susjednih polimernih jedinica i omogućava elastični odziv (Slika 11). Pažljivim odabirom liganada (Cl/Br/I-pz) dobivena je željena anizotropna raspodjela molekulskih i međumolekulskih sila u kristalu, dok je kombiniranjem različitih halogenih atoma (liganada) s različitim halogenidnim anionima (premosnicama u polimernim lancima kadmijevih(II) halogenida) priređen skup spojeva iste strukture koji su omogućili uvid u utjecaj međumolekulskih interakcija, njihove jakosti i geometrije, na elastičan odziv kristala. Ustanovljeno je postojanje tri skupine spojeva s obzirom na njihov elastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile: jako elastični ( $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ ,  $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ ,  $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ ), umjereno elastični ( $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ ) i neznatno elastični ( $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ ,  $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ ,  $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ ).



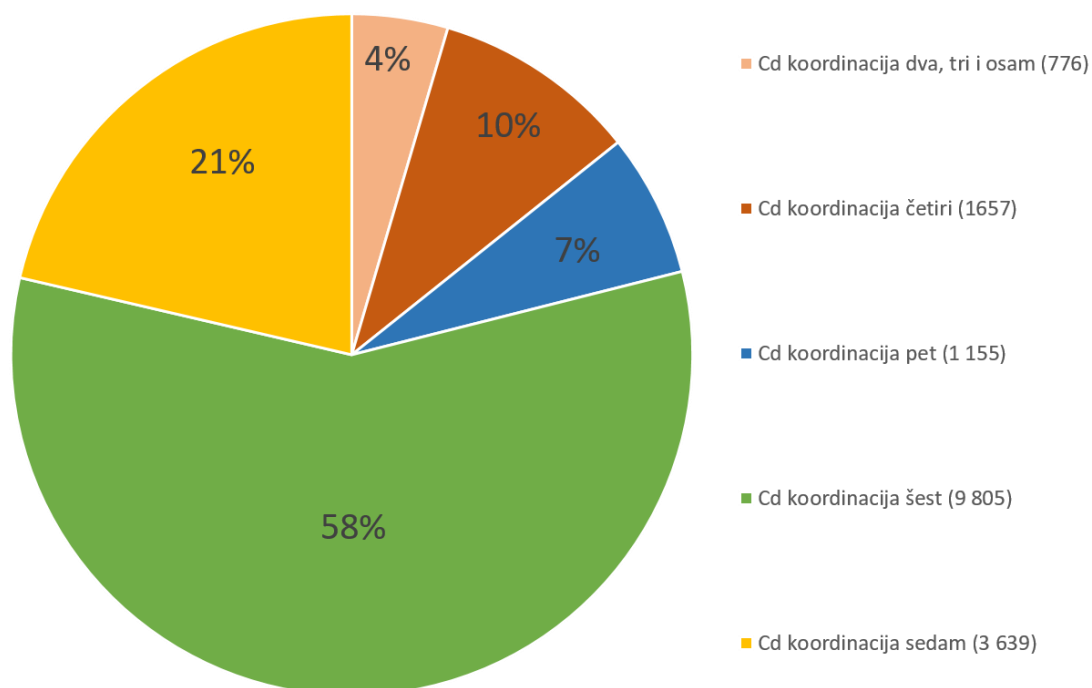
Slika 11. a) Željena strukturalna okosnica polimernog kadmijevog(II) lanca s 2-halopirazinima kao ligandima koji uglavljaju građevne jedinice (jednodimenzijske polimere) preko slabih vodikovih i halogenskih veza b) Strukturni mode elastičnog svijanja; ravni i elastično svinuti kristal s blokiranjem preko strukturalnih značajki koje sprječavaju promjene dugog doseg<sup>5</sup>

## 2.5. CSD baza

Kristalografska baza podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*) osnovana je 1965. godine.<sup>8</sup> U nju se pohranjuju kristalne strukture malih organskih molekula i metalo-organskih spojeva. Trenutno sadrži preko 1 000 000 različitih kristalnih struktura određenih metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku, metodom difrakcije u polikristalnom uzorku i neutronsom difrakcijom, a svake godine se u bazu unese više od 50 000 novih struktura. Kristalografska baza podataka je značajan alat znanstvenika širom svijeta koji im omogućava bogati uvid u svojstva i ponašanje molekulskih struktura i kristalnih materijala.

U svrhu ovog rada pretraženo je nekoliko strukturnih fragmenta u CSD bazi. Pretragom je ustanovljeno da je u bazu uneseno 17 032 koordinacijskih spojeva kadmija(II). Kadmij(II) gradi 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- i 8- koordinirane komplekse u kojima je tetraedarska koordinacija preferirana za meke ligande kao što je sumpor, a oktaedarska za tvrde ligande kao što su donori kisikovih i dušikovih atoma.<sup>36</sup> Ipak, većina kompleksa Cd(II) su oktaedarske koordinacije, tj čak 58 % svih koordinacijskih spojeva kadmija(II) je šest koordinirano. Slika 12 prikazuje učestalost različitih koordinacija kadmija, te se iz nje može vidjeti da su koordinacije dva, tri i osam najmanje zastupljene, zajedno čine tek 4 % od svih koordinacijskih spojeva kadmija(II).





Slika 12. Prikaz učestalosti različitih koordinacija kadmija(II)

Tablica 3 prikazuje rezultate pretrage CSD baze. Više je organometalnih spojeva s cijanidnom skupinom (32 104) od organskih spojeva s cijanidnom skupinom (23 053). Od tih 32 104 organometalnih spojeva s cijanidnom skupinom, 433 ih u svojoj strukturi posjeduje kadmijev(II) kation. Spomenuta je tendencija kadmija(II) da gradi polimerne spojeve tako da je čak 40 % tih spojeva (173) polimerno. 1 069 spojeva sadrži 3-cijanopiridin ili 4-cijanopiridin, od toga 428 spojeva ima neki metalni kation u svojoj strukturi, a u čak 75 % slučajeva je cijanopiridin vezan na metalni centar preko piridinskog dušikovog atoma.

U bazi je pretraženo i ostvarivanje vodikovih veza preko nitrilnog dušikovog atoma. Parametri pretrage su postavljeni tako da se pretražuju spojevi u čijim kristalnim strukturama dolazi do nastanka jakih vodikovih veza između nitrilnog dušikovog atoma vezanog na aciklički ugljikov i vodikov atom vezan na bilo koji atom. Udaljenost između atoma donora i atoma akceptora je manja od sume van der Waalsovih radijusa, a kut D–H···A je postavljen da iznosi između 130° i 180°. Pronađeno je 5943 spojeva koji zadovoljavaju navedene uvjete.

Postavljanjem istih uvjeta za nastajanje halogenske veze između nitrilnog dušikovog i bilo kojeg halogenskog atoma, pronadeno je 58 struktura koje zadovoljavaju uvjet.

## § 2. Literaturni pregled

---

**Tablica 3. Pretraga CSD baze**

Organski spojevi s cijanidnom skupinom	23 053
Organometalni spojevi s cijanidnom skupinom	32 104
Organometalni s cijanidnom skupinom i kadmijem u svojoj strukturi	433
Polimerni organometalni s cijanidnom skupinom i kadmijevim(II) kationom u svojoj strukturi	173

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Polazne kemikalije (Tablica 4) korištene za sintezu ciljanih spojeva korištene su bez prethodnog pročišćavanja. Svi spojevi priređeni su klasičnom otopinskom sintezom, a kristali željene morfologije za ispitivanje mehaničkog odziva priređeni su tehnikom nadslojavanja.

Tablica 4. Korištene kemikalije i njihova osnovna svojstva

Spoj	Formula	Proizvođač	Molarna masa / g mol <sup>-1</sup>	Čistoća / %
<b>kadmijev klorid hidrat</b>	CdCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	201,31	98
<b>kadmijev bromid tetrahidrat</b>	CdBr <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Acros Organics	344,28	98
<b>kadmijev jodid</b>	CdI <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	366,22	99
<b>3-cijanopiridin</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Alfa Aesar	104,11	98
<b>4-cijanopiridin</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Acros Organics	104,11	98
<b>Etanol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Alkaloid Skopje	46,07	96

## 3.2. Karakterizacija pripremljenih spojeva

Svi pripremljeni spojevi okarakterizirani su termičkim metodama: termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), zatim infracrvenom spektroskopijom (IR) te difrakcijom rendgenskih zraka u praškastom uzorku (PXRD). Svim pripremljenim spojevima određena je molekulska i kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD).

### 3.2.1. Termička analiza

Uzorci za termičku analizu su usitnjeni mljevenjem u tarioniku i vagani u aluminijske posudice volumena 40  $\mu\text{L}$ . Snimanja su provedena u struji dušika protoka 100  $\text{cm}^3$  u min uz brzinu zagrijavanja od 10  $^\circ\text{C}$  u min. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je provedena razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler-Toledo DSC 823<sup>e</sup>* u rasponu temperature od 25  $^\circ\text{C}$  do 500  $^\circ\text{C}$ . Termogravimetrijska analiza (TGA) je provedena u rasponu temperature od 25  $^\circ\text{C}$  do 600  $^\circ\text{C}$  na TG analizatoru *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>*. Dobiveni podaci prikupljeni su i analizirani u programu *STARe Software*.<sup>37</sup>

### 3.2.2. IR spektroskopija

IR spektri su snimani na FT-IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum* tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR). Snimani su u području između 4000  $\text{cm}^{-1}$  i 400  $\text{cm}^{-1}$  uz razlučivanje od 4  $\text{cm}^{-1}$ . Snimljeni spektri su obrađeni programom *SpectraGryph 1.2*.<sup>38</sup>

### 3.2.3. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku

U svrhu provedbe eksperimenata difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku rendgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*, svi uzorci su usitnjeni i u tankom sloju nanoseni na nosač od silicija. Rendgenska cijev s bakrovom katodom ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) korištena je kao izvor zračenja, a maksimumi su bilježeni u području kuteva  $2\theta$  od 4 $^\circ$  do 40 $^\circ$ . Program *X'Pert Data Collector*<sup>39</sup> je korišten za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka, a za obradu je korišten *DiffraXtWD.Ink*.<sup>40</sup>

#### 3.2.4. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku – određivanje kristalne strukture priređenih spojeva

Eksperimenti difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnim uzorcima provedeni su na difraktometru *Oxford Diffraction Xcalibur2* sa *Sapphire 3* CCD detektorom. Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$ ) i grafitnim monokromatorom. Za prikupljanje podataka je korišten program *CrysAlis<sup>PRO</sup>* 171.39.45.<sup>41</sup>

Kod rješavanja kristalne strukture korišten je program *Olex2*.<sup>42</sup> Sve strukture riješene su direktnim metodama u okviru kristalografskog programa *SHELXT*<sup>43</sup> i utočnjene programom *SHELXL*<sup>44</sup>. Za vizualizaciju molekulskih i kristalnih struktura korišten je program *Mercury* v.4.0.0.<sup>45</sup>

### 3.3. Priprava koordinacijskih spojeva kadmija(II)

Pripravljeno je šest (pet novih, dok je jedan otprije poznat u literaturi)<sup>30</sup> koordinacijskih spojeva kadmija(II) (**A1–A3**, **B1–B3**) reakcijom kadmijevih(II) halogenida,  $\text{CdX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (**1**),  $\text{Br}$  (**2**),  $\text{I}$  (**3**)) s 3-cijanopiridinom (3-CNpy, **A**) i 4-cijanopiridinom (4-CNpy, **B**). Svi spojevi priređeni su otopinskom sintezom i sintezom nadslojavanjem pri čemu je omjer metalne soli prema ligandu bio 1:2. Svi produkti dobiveni otopinskom sintezom su bijele boje, sitnih praškastih čestica. Sintezom nadslojavanjem se ispitivao utjecaj koncentracije liganada i soli metala na kristalizaciju, a dobiveni produkti su dugački, igličasti, bezbojni kristali, osim u slučajevima kada se kao metalna sol koristio kadmijev jodid – u tim slučajevima nastali su kraći i deblji kristali s oba liganda.

#### 3.3.1. Otopinska sinteza

Kadmijeva sol ( $n(\text{CdX}_2) = 0,25 \text{ mmol}$ ;  $m(\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 45,8 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}) = 68,0 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdI}_2) = 91,6 \text{ mg}$ ) se otopi u  $5 \text{ cm}^3$  vode. Ligand ( $n = 0,5 \text{ mmol}$ ;  $m = 52,0 \text{ mg}$ ) se otopi u  $5 \text{ cm}^3$  etanola. Nastale otopine se pomiješaju i miješanje se nastavi narednih pola sata uz pomoć magnetne mješalice. Dobiveni bijeli, praškasti produkt filtrira se kroz Büchnerov lijevak, ispere etanolom i ostavi sušiti na zraku.

Tablica 5. Iskorištenja priređenih spojeva

PRIREĐENI SPOJ	DOBIVENA MASA / mg	ISKORIŠTENJE/ %
(A1) [CdCl <sub>2</sub> (3-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	40,7	41,58
(A2) [CdBr <sub>2</sub> (3-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	59,9	49,87
(A3) [CdI <sub>2</sub> (3-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	216,3	37,68
(B1) [CdCl <sub>2</sub> (4-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	44,3	45,26
(B2) [CdBr <sub>2</sub> (4-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	75,5	62,86
(B3) [CdI <sub>2</sub> (4-CNpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	233,63	40,70

3.3.2. Priprava igličastih kristala tehnikom nadslojavanja

### § 3. Eksperimentalni dio

Kadmijeva sol ( $n(\text{CdX}_2) = 0,25 \text{ mmol}$ ;  $m(\text{CdCl}_2) = 45,8 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdBr}_2) = 68,0 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdI}_2) = 91,6 \text{ mg}$ ) otopi se u 5 mL vode. Ligand ( $n(3\text{-CNpy}) = n(4\text{-CNpy}) = 0,5 \text{ mmol}$ ;  $m(3\text{-CNpy}) = m(4\text{-CNpy}) = 52,0 \text{ mg}$ ) se otopi u 10 mL etanola. U pet epruveta se doda po 1 mL priređene otopine kadmijeve soli, te se u epruvete (osim prve) doda redom 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL i 2 mL vode. Nakon toga se lagano uz stijenkicu doda u svaku epruvetu 2 mL etanola kao međusloj, te se u svaku doda po 2 mL liganda prethodno pomiješano (osim liganda za prvu epruvetu) 0,5 mL (druga epruveta), 1 mL (treća epruveta), 1,5 mL (četvrta epruveta) i 2 mL etanola (peta epruveta) (Slika 13).

EPRUVETA	1	2	3	4	5
<b>OTOPINA LIGANDA</b>	0,1 mmol 4- CNpy u 2 ml EtOH	0,1 mmol 4- CNpy u 2 ml EtOH + 0,5 ml EtOH	0,1 mmol 4- CNpy u 2 ml EtOH + 1 ml EtOH	0,1 mmol 4- CNpy u 2 ml EtOH + 1,5 ml EtOH	0,1 mmol 4- CNpy u 2 ml EtOH + 2 ml EtOH
<b>MEĐUSLOJ</b>	2 ml EtOH	2 ml EtOH	2 ml EtOH	2 ml EtOH	2 ml EtOH
<b>OTOPINA SOLI</b>	0,05 mmol CdX <sub>2</sub> u 1 ml H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CdX <sub>2</sub> u 1 ml H <sub>2</sub> O + 0,5 ml H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CdX <sub>2</sub> u 1 ml H <sub>2</sub> O + 1 ml H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CdX <sub>2</sub> u 1 ml H <sub>2</sub> O + 1,5 ml H <sub>2</sub> O	0,05 mmol CdX <sub>2</sub> u 1 ml H <sub>2</sub> O + 2 ml H <sub>2</sub> O

Slika 13. Shema postavljanja kristalizacijskih eksperimenata tehnikom nadslojavanja.

Otvori epruveta pokriju se parafilmom u kojem se po potrebi probuši nekoliko rupica kako bi se omogućila evaporacija otapala i pospješilo nastajanje kristala ciljanih spojeva.

### 3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala pripremljenih spojeva

Tanki igličasti kristali, prikladni za ispitivanje mehaničkog odziva kristala pripremljenih spojeva na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja uzgojeni su tehnikom nadslojavanja. Kristal odgovarajuće morfologije i veličine (~ 2–5 mm) postavi se na predmetno stakalce te mu se doda mala količina paratonskog ulja da se umanjí mogućnost oštećenja kristala uslijed

### § 3. Eksperimentalni dio

---

primjene sile pomoću metalnog pribora. Kristal se s jedne strane pridržava metalnom pincetom, dok se suprotne strane metalnom iglom primjenjuje mehanička sila na kristal. Svi eksperimenti mehaničkog odziva kristala provedeni su korištenjem kamere *Dino-Lite Edge Digital Microscope* (model AM4815ZT), a video zapisi i fotografije su snimljeni i obrađeni pomoću programa *DinoCapture 2.0. v. 1.5.28*.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu prikazana je priprava i karakterizacija polimernih koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 3-cijanopiridinom (**3-CNpy**, **A**) i 4-cijanopiridinom (**4-CNpy**, **B**) kao ligandima. Priređeno je ukupno šest spojeva, pet novih (**A1–A3**, **B1**, **B2**) i jedan otprije poznat u literaturi (**B3**).<sup>30</sup> Svi spojevi priređeni su na dva načina, klasičnom otopinskom sintezom pri čemu su dobiveni praškasti produkti, te sintezom nadslojavanjem koja je rezultirala nastankom kristalnih produkata. Produkti dobiveni na oba načina okarakterizirani su metodama difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD), infracrvene spektroskopije (IR), te termički, termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Iz podataka prikupljenih eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnim uzorcima (SCXRD), priređenim tehnikom nadslojavanja, određene su molekulske i kristalne strukture priređenih spojeva, te su proučene međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju.

Ispitan je mehanički odziv kristala priređenih spojeva na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja. Opaženi mehanički odzivi korelirani su sa supramolekulskim interakcijama u kristalnom pakiranju.

### 4.1. Spojevi s **3-CNpy**, $[\text{CdX}_2(\text{3-CNpy})_2]_n$ (**A1 – A3**)

#### 4.1.1. $[\text{CdCl}_2(\text{3-CNpy})_2]_n$ (**A1**)

Reakcijom kadmijeva(II) klorida (**1**) i 3-cijanopiridina (**A**) pripremljen je spoj  $[\text{CdCl}_2(\text{3-CNpy})_2]_n$  (**A1**). Pripravom spoja **A1** klasičnom otopinskom sintezom, pri čemu su vodena otopina kadmijeva(II) klorida i etanolna otopina 3-cijanopiridina pomiješane u omjeru množina 1:2, odmah taloži bijeli praškasti produkt. U slučaju kada se za pripremu spoja **A1** upotrijebi tehnika nadslojavanja vodene otopine soli metala etanolnom otopinom liganda, čime je omogućeno postupno miješanje otopina, dobiven je produkt u obliku bezbojnih, igličastih kristala. Takvi kristali odgovarajuće su kvalitete za provedbu eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku, te se iz prikupljenih podataka rendgenskom strukturnom analizom dobije molekulska i kristalna struktura spoja **A1**. Spoj **A1**

#### § 4. Rezultati i rasprava

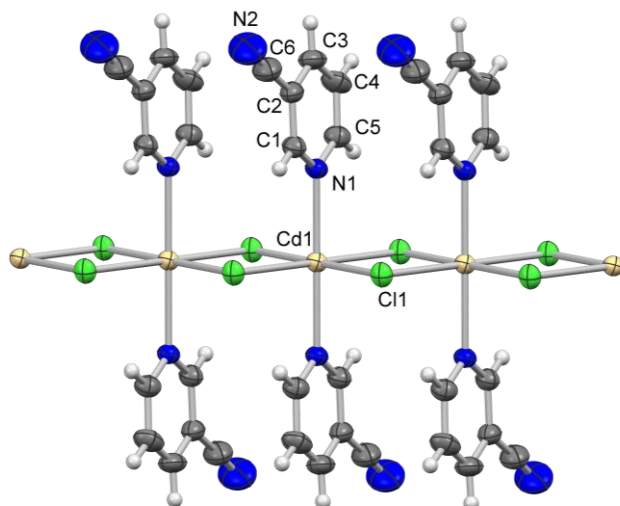
---

kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ , a Tablica 6 prikazuje osnovne kristalografske podatke.

**Tablica 6. Osnovni kristalografski podaci za spoj A1**

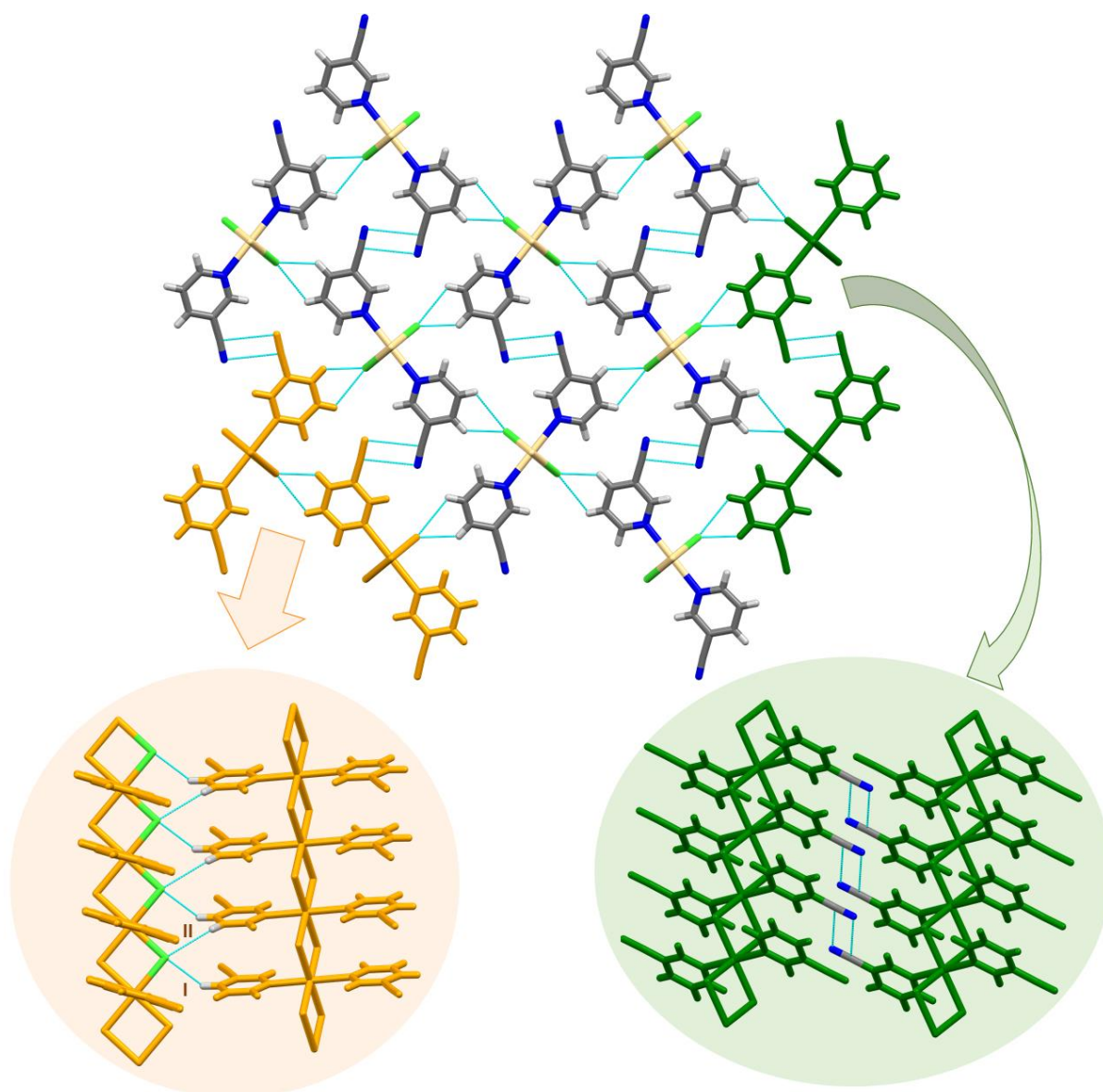
Kemijska formula	$C_{12}H_8CdCl_2N_4$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	3,7838(3)
$b / \text{Å}$	15,4938(12)
$c / \text{Å}$	11,6177(10)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	91,445(6)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	680,876
$Z$	2

Analizom molekulske strukture spoja **A1** može se opaziti da su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni s dva kloridna iona tvoreći tako jednodimenzijски polimerni lanac. Na svaki kadmijev(II) metalni centar vezana su i dva liganda, 3-cijanopiridina (**A**), preko piridinskog dušikovog atoma u *trans*- orijentaciji te se tako postiže oktaedarska koordinacija metalnog centra (Slika 14). Cijanopiridinski ligandi u lancu su postavljeni licem u lice i razmak između njih iznosi 3,784 Å.



Slika 14. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja A1

Jednodimenzijski polimerni lanci međusobno su povezani slabim C–H⋯Cl vodikovim vezama i dipol–dipol interakcijama. Svaki kloridni ion koordiniran na metalni centar bifurkirani je akceptor vodikovih veza iz dviju donorskih C–H skupina cijanopiridinskih liganada (vodikova veza I :  $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3,507 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C–H}\cdots\text{Cl}) = 127,69^\circ$ ; vodikova veza II:  $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3,693 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C–H}\cdots\text{Cl}) = 121,57^\circ$ ). Takvim vodikovim vezama međusobno su povezani jednodimenzijski lanci međusobno orijentirani u suprotnim smjerovima. Dipol–dipol interakcije tipa I koje karakterizira antiparalelna orijentacija cijanidnih skupina ostvaruju se između cijanidnih skupina polimernih lanaca orijentiranih u istom smjeru (Slika 15).



Slika 15. Medumolekulske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju spoja A1. U narančasto osjenčanom krugu istaknute su slabe C–H···Cl vodikove veze u kojima je kloridni ion bifurkirani akceptor vodikove veze dok su u zeleno osjenčanom krugu istaknute dipol–dipol interakcije koje se ostvaruju između cijanidnih skupina

#### 4.1.2. $[CdBr_2(3-CNpy)_2]_n$ (A2)

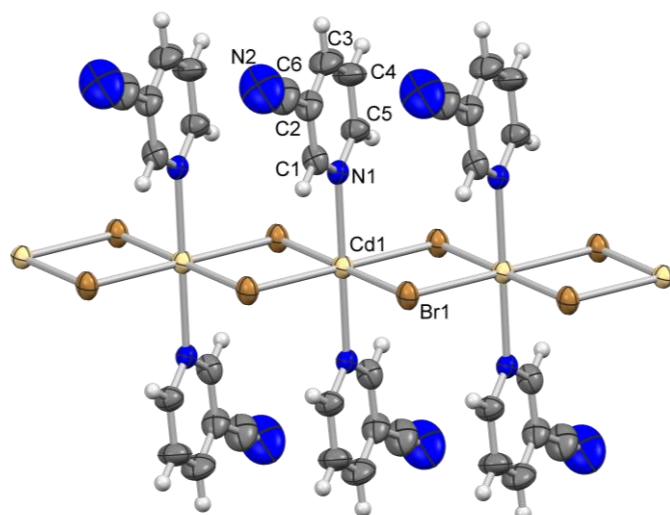
Reakcijom kadmijeva(II) bromida (**2**) i 3-cijanopridina (**A**) priređen je spoj (**A2**). Iz podataka prikupljenih tijekom eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku, pripremljenom sintezom nadslojavanjem, određena je molekulska i kristalna struktura produkta koji kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . (Tablica 7).

Tablica 7. Osnovni kristalografski podaci spoja A2

Kemijska formula	$C_{12}H_8CdBr_2N_4$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	3,8802(3)
$b / \text{Å}$	7,3380(5)
$c / \text{Å}$	27,1453(19)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	92,232(6)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	772,319
$Z$	2

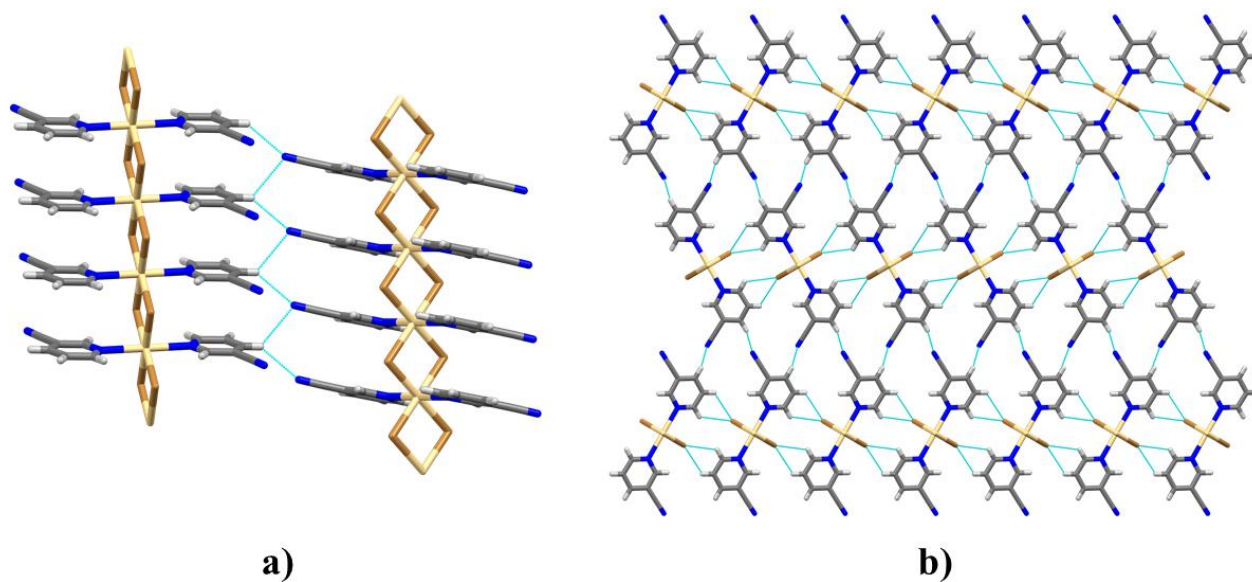
Kao i u slučaju spoja **A1**, molekulsku strukturu produkta **A2** karakterizira jednodimenzijski polimerni lanac kadmijevih(II) kationa premoštenih s dva bromidna aniona. Na svaki metalni centar koordinirana su dva 3-cijanopiridinska (**A**) liganda u aksijalnim položajima preko cikličkog dušikovog atoma čime je postignuta oktaedarska koordinacija. Cijanopiridinski ligandi vezani su preko piridinskog dušika na kadmijev anion i međusobno su u *trans* položaju kao i kod spoja **A1** (Slika 16). Cijanopiridinski ligandi u polimernom lancu su postavljeni licem u lice i udaljenost između dvaju cijanopiridinskih liganda iznosi 3,880 Å.

U kristalnoj strukturi spoja **A2** susjedni jednodimenzijski polimerni lanci povezuju se C—H $\cdots$ N vodikovim vezama (C—H $\cdots$ N;  $d(C\cdots N) = 3,403 \text{ Å}$ ,  $\angle(C-H\cdots N) = 127,86^\circ$ ) tvoreći tako supramolekulski motiv beskonačnog lanca (Slika 17a). Pritom je dušikov atom cijano skupine akceptor vodikove veze dok je ugljikov atom u položaju 4 cijanopiridinskog prstena druge molekule donor vodikove veze.



Slika 16. ORTEP prikaz molekulska struktura spoja A2

Između susjednih polimernih lanaca ostvaruju se i slabe C—H···Br(Cd) vodikove veze (Slika 17b) u kojima je brom bifurkirani akceptor vodikove veze (vodikova veza I :  $d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3,768 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 129,64^\circ$ ; vodikova veza II:  $d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3,817 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 123,72^\circ$ ).



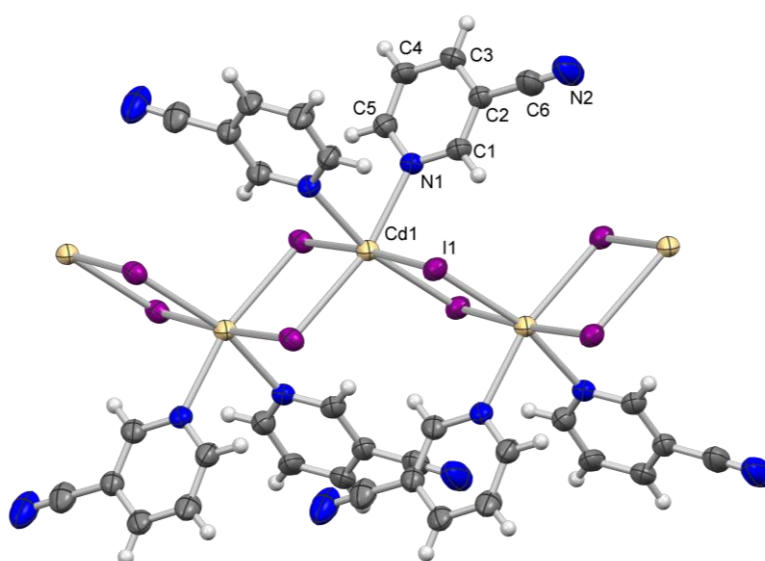
Slika 17. a) Povezivanje dva polimerna lanca A2 C—H···N vodikovim vezama; b) međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju spoja A2

4.1.3.  $[CdI_2(3-CNpy)_2]_n$  (**A3**)

Treći spoj iz serije koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 3-cijanopiridinskim ligandom, **A3**, pripremljen je reakcijom kadmijeva(II) jodida (**3**) i 3-cijanopiridina (**A**). Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da spoj **A3** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $I2/a$  s osnovnim kristalgrafskim podacima prikazanim u Tablica 8.

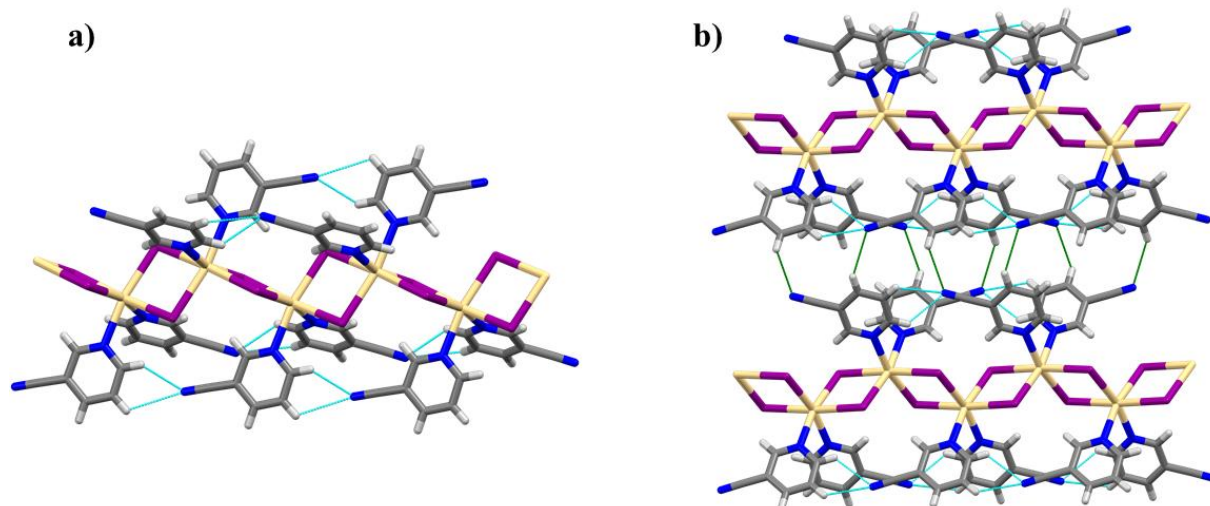
Tablica 8. Osnovni kristalografski podaci spoja **A**

Kemijska formula	$C_{12}H_8CdCl_2N_4$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$I2/a$
$a / \text{Å}$	8,0078(4)
$b / \text{Å}$	13,5786(6)
$c / \text{Å}$	14,9477(9)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	104,129(6)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1576,17
$Z$	5



Slika 18. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **A3**

U molekularnoj strukturi spoja **A3** kadmijev(II) kation oktaedarski je koordiniran kao i u prethodna dva spoja. Susjedni metalni centri premošteni su s dva jodidna aniona, a ligandi su također na kadmij vezani preko piridinskog dušikovog atoma. Međutim, u slučaju spoja **A3**, cijanopiridinski ligandi međusobno se nalaze u *cis* položaju (Slika 18). Kao posljedica *cis* razmještaja liganada kadmijevi(II) kationi koji čine jedan polimerni lanac ne nalaze se na istom pravcu, već tvore *zig-zag* uzorak, čime se postiže da su cijanopiridinski ligandi, koordinirani na susjedne metalne centre, orijentirani na suprotne strane polimernog lanca. Ukoliko se promotre nekovalentne interakcije prisutne u kristalnoj strukturi spoja **A3**, opaža se da je takav *cis* razmještaj liganada oko metalnog centra stabiliziran C—H···N vodikovim vezama (vodikova veza I :  $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3,227 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 127,97^\circ$ ; vodikova veza II:  $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3,399 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}) = 111,98^\circ$ ) koje se ostvaruju između 3-cijanopiridinskih liganada vezanih na svaki drugi kadmijev(II) ion unutar istog polimernog lanca (Slika 19a).



Slika 19. a) C—H···N vodikove veze koje se ostvaruju između 3-cijanopiridinskih liganada vezanih na svaki drugi kadmijev(II) ion unutar istog polimernog lanca označene svjetloplavom bojom; b) povezivanje dva polimerna lanca u spoju A3 preko slabih C—H···N vodikovih veza označenih zelenom bojom

Takvi susjedni jednodimenzijски susjedni polimerni lanci međusobno su povezani slabim C—H···N vodikovim vezama ostvarenim između dušikovog atoma nitrilne skupine 3-cijanopiridinskog liganda jednog polimernog lanca i C—H skupine na položaju 4 3-cijanopiridinskog liganda susjednog polimernog lanca (Slika 19b). Takvim povezivanjem



uočava se ostvarivanje supramolekulskog motiva beskonačnog lanca vodikovih veza (C—H···N;  $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3,455 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}) = 116,86^\circ$ ).

## 4.2. Spojevi s 4-CNpy, $[\text{CdX}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ (B1 – B2)

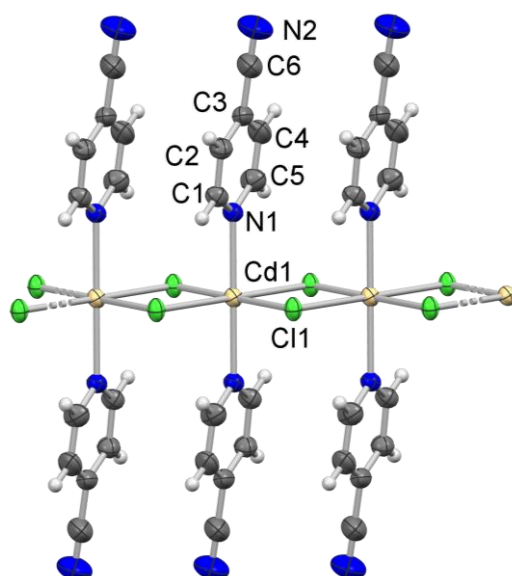
### 4.2.1. $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$ (B1)

Reakcijom kadmijeva(II) klorida (**1**) i 4-cijanopiridina (**B**) priređen je spoj **B1**. Obradom podataka prikupljenih difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku opaženo je da priređeni produkt kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ , a Tablica 9 prikazuje osnovne kristalografske podatke za spoj **B1**.

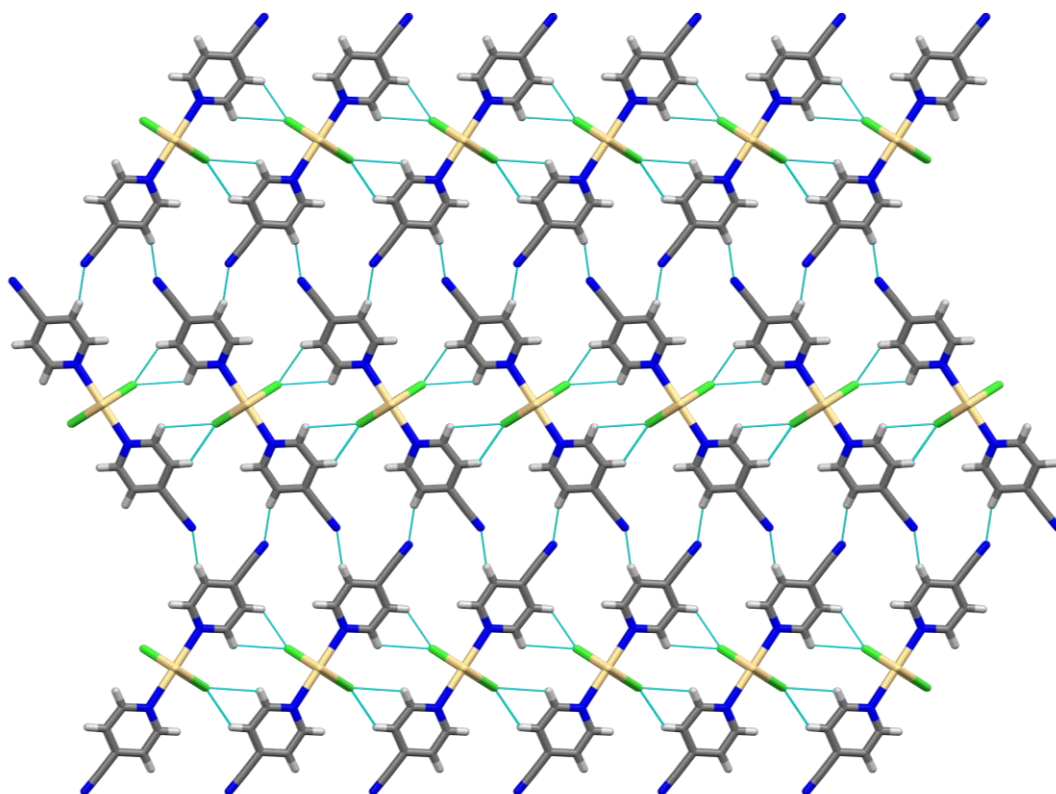
Tablica 9. Osnovni kristalografski podaci za spoj **B1**

Kemijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CdBr}_2\text{N}_4$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	3,7965(4)
$b / \text{Å}$	7,2532(7)
$c / \text{Å}$	26,520(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90,854(9)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	730,194
$Z$	2

Proučavanjem kristalne strukture uočeno je da je struktura produkta **B1** vrlo slična strukturi produkta **A2**. I u ovom slučaju kadmijevi(II) kationi oktaedarski su koordinirani. Metalni centri premošteni su s dva kloridna iona tvoreći jednodimenzijski polimerni lanac, a na svaki kadmijev(II) ion, u aksijalnim položajima, vezana su dva 4-cijanopiridniska liganda u *trans* orijentaciji preko heterocikličnog dušikovog atoma (Slika 20). Cijanopiridinski ligandi jednog polimernog lanca su postavljeni licem u lice jedan prema drugome i udaljenost između njih iznosi 3,797 Å.

Slika 20. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **B1**

Ukoliko se promotri supramolekulsko povezivanje u kristalnoj strukturi spoja **B1**, može se uočiti da su jednodimenzijски lanci međusobno povezani C—H $\cdots$ N i C—H $\cdots$ Cl(Cd) vodikovim vezama. Dušikov atom nitrilne skupine 4-cijanopiridinskog liganada vezanog na jedan polimerni lanac u interakciji je s vodikovim atomom vezanim na ugljikov atom u položaju tri 4-cijanopiridinskog liganada vezanog na kadmijev(II) kation susjednog polimernog lanca (C—H $\cdots$ N;  $d(\text{C}\cdots\text{N}) = 3,463 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C-H}\cdots\text{N}) = 156,77^\circ$ ). Takve vodikove veze tvore supramolekulski motiv beskonačnog lanca. Osim C—H $\cdots$ N vodikovih veza, u kristalnoj strukturi produkta **B1** mogu se uočiti i C—H $\cdots$ Cl(Cd) vodikove veze koje se ostvaruju između premošćujućih kloridnih iona jednog polimernog lanca i vodikovih iona vezanih na ugljikove atome na položajima pet i šest 4-cijanopiridinskih liganada susjednog polimernog lanca (Slika 21). Pritom je kloridni ion bifurkirani akceptor vodikove veze (C—H $\cdots$ Cl(Cd)); vodikova veza I :  $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3,575 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 128,84^\circ$ ; vodikova veza II:  $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3,668 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 123,28^\circ$ ).



Slika 21. Povezivanje polimernih lanaca u spoju **B1** preko slabih C—H···N i C—H···Cl(Cd) vodikovih veza

#### 4.2.2. $[CdBr_2(4-CNpy)_2]_n$ (**B2**)

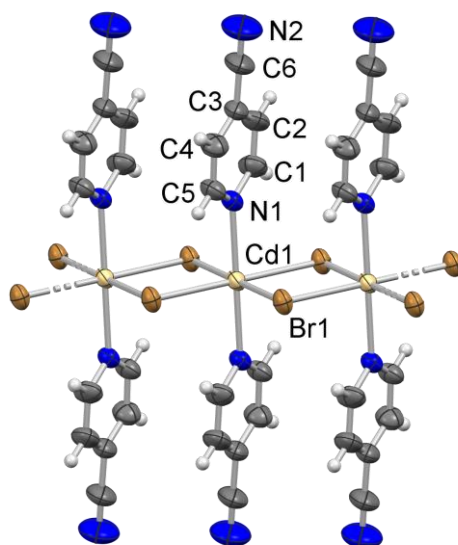
Reakcijom kadmijeva(II) bromida (**2**) i 4-cijanopiridina (**B**) priređen je spoj **B2**. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ , a Tablica 10 prikazuje osnovne kristalografske podatke za spoj **B2**.

Struktura spoja **B2** gotovo je identična strukturi analognog spoja s kloridnim ionom, **B1**. Kao i u svim prethodnim priređenim spojevima kadmijev(II) ion oktaedarski je koordiniran, a raspored liganada oko metalnog centra jednak je kao i kod spojeva **A1**, **A2** i **B1**. 4-cijanopiridinski ligandi postavljeni su licem u lice jedan prema drugome pri čemu je udaljenost između dva prstena 3,902 Å (Slika 22).

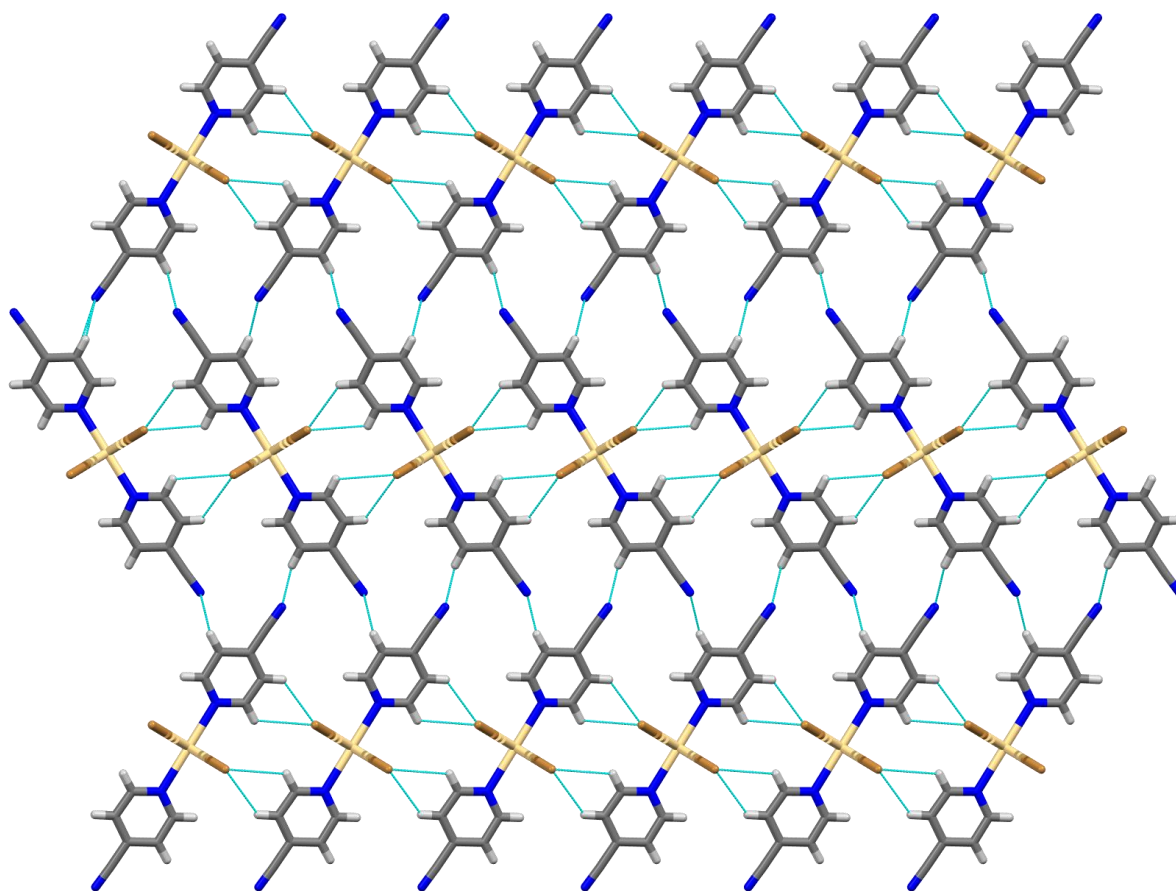
Susjedni polimerni lanci povezuju se C—H···N vodikovim vezama (C—H···N;  $d(C\cdots N) = 3,476$  Å,  $\angle(C-H\cdots N) = 150,88^\circ$ ), te C—H···Br(Cd) vezama gdje je brom bifurkirani akceptor vodikove veze (C—H···Br(Cd); vodikova veza I :  $d(C\cdots Br) = 3,572$  Å,  $\angle(C-H\cdots Br) = 127,08^\circ$ ; vodikova veza II:  $d(C\cdots Br) = 3,797$  Å,  $\angle(C-H\cdots Br) = 124,87^\circ$ ).

Tablica 10. Osnovni kristalografski podaci spoja B2

Kemijska formula	$C_{12}H_8CdBr_2N_4$
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	3,9025(5)
$b / \text{Å}$	7,4405(7)
$c / \text{Å}$	26,864(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	92,480(10)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	779,307
$Z$	2



Slika 22. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja B2



Slika 23. Povezivanje polimernih lanaca kod spoja B2 vodikovim C—H...N i C—H...Br(Cd) vezama te prikaz zig-zag motiva koji čine lanci

### 4.3. Difrakcija rendgenskih zraka u praškastom uzorku

Eksperimentom difrakcije rendgenskih zraka u praškastom uzorku analizirani su uzorci dobiveni otopinskom sintezom kako bi se utvrdila čistoća spojeva te potvrdio nastanak željenih produkata. U tu svrhu snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka uspoređeni su s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva. Pritom se može uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma u svim slučajevima, te se može utvrditi da su dobiveni produkti zadovoljavajuće čistoće i sastava (Slika D1 – Slika D5).

#### 4.4. Termička analiza

Termičkom analizom, odnosno termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) proučena je termička stabilnost priređenih spojeva, te je pretpostavljen mehanizam njihovog termičkog raspada i čistoća.

Ukoliko se promotri TGA krivulja spoja **A1** može se uočiti da njegov raspad započinje oko 169 °C, te se odvija do otprilike 276 °C u nekoliko uzastopnih endotermnih koraka (Slika D6). U tom temperaturnom rasponu dolazi do gubitka mase od 49,37 % što približno odgovara gubitku dvije molekule 3-cijanopiridinskih liganada (teorijski udio iznosi 53,2 %).

Iz TGA krivulje spoja **A2** vidljivo je da se raspad odvija u dva endotermna koraka, popraćena pikovima u DSC krivuljama, koji nisu dovoljno dobro razlučeni. Raspad započinje na temperaturi od 173 °C, a završava na otprilike 260 °C pri čemu dolazi do gubitka mase od ukupno 42,59 %, a za što se pretpostavlja da taj proces također odgovara gubitku dvije molekule liganda (teorijski udio iznosi 43,34 %).

Raspad spoja **A3** započinje na već oko 140 °C i događa se u tri endotermna koraka. Prva dva koraka su uzastopna i završavaju na 265,44 °C pri čemu dolazi do ukupnog gubitka mase od 33,44 % što se može pripisati izlasku dvije molekule 3-cijanopiridinskog liganda (teorijski udio iznosi 36,24 %). U trećem endotermnom koraku, koji započinje na oko 350 °C i završava na oko 400 °C, dolazi do gubitka mase od 39,78 % što se može pripisati izlasku molekule joda (teorijski udio iznosi 44,17 %).

Proučavanjem termičke stabilnosti spoja **B1** može se uočiti da zagrijavanjem tog produkta do 200 °C započinje termički raspad koji se događa u jednom endotermnom koraku koji završava na oko 325 °C, a praćen je izlaskom dvije molekule cijanopiridinskog liganda, odnosno gubitkom mase od 51,45 % (teorijski udio iznosi 53,17 %).

Termički raspad spoja **B2** događa se u jednom endotermnom koraku koji započinje na 160 °C i završava na 270 °C. U tom koraku dolazi do gubitka mase od 42,39 % što se može pripisati gubitku obje molekule cijanopiridinskog liganda (teorijski udio iznosi 43,30 %).

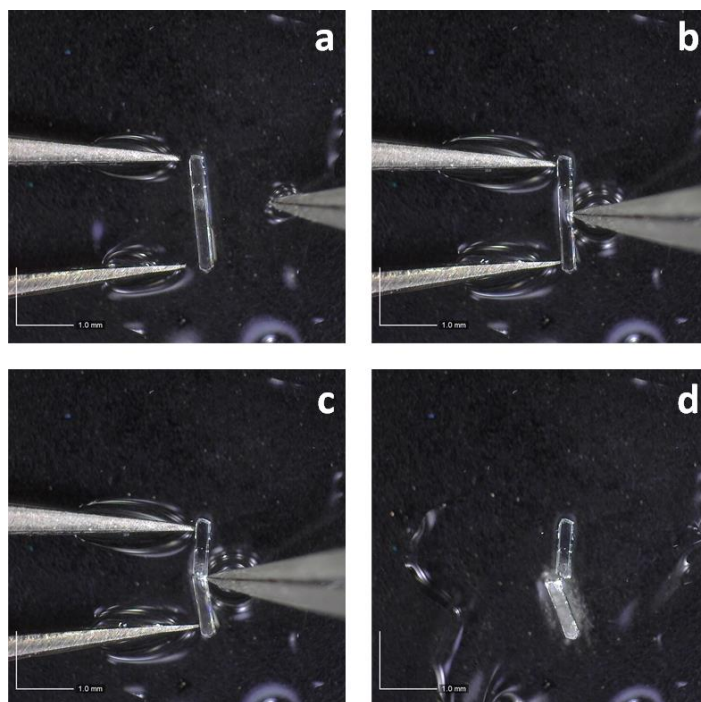
Iz svih navedenih eksperimenata ispitivanja termičke stabilnosti može se opaziti su svi spojevi slične termičke stabilnosti. Termički najstabilniji je spoj **B1**, dok se najnestabilnijim pokazao spoj **A3**. Također, mehanizam raspada svih priređenih produkata je jednak budući da zagrijavanjem najprije dolazi do gubitka koordiniranih molekula heterocikličkih liganada.

#### 4.5. Infracrvena spektroskopija

IR spektri spojeva snimljeni su ATR tehnikom u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ . Kod svih spojeva u području od 3100  $\text{cm}^{-1}$  do 3000  $\text{cm}^{-1}$  javljaju se slabe vrpce C—H aromatskog istezanja. Vrpca koja se nalazi u području oko 2400  $\text{cm}^{-1}$  potječe od C≡N istezanja. U području između 1600  $\text{cm}^{-1}$  i 1300  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se vrpce koje pripadaju istezanjima u piridinskom prstenu (Tablica D1). Vrpce istezanja Cd—X i Cd—N nalaze se u području ispod 400  $\text{cm}^{-1}$  i nije ih moguće opaziti u spektru (Slika D11).

#### 4.6. Mehanički odziv kristala priređenih spojeva

U svrhu ispitivanja mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva, bilo je potrebno prirediti kristale zadovoljavajuće morfologije i kvalitete. Sintezom uz tehniku nadslojavanja su uspješno priređeni bezbojni igličasti kristali spojeva  $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A2**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B1**) i  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B2**). U slučaju kristala spojeva kadmijevog(II) jodida s oba korištena liganda,  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A3**) te  $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B3**), izolirani kristali su pločaste morfologije te je opaženo da pucaju prilikom primjene i najmanje vanjske mehaničke sile (Slika 24).

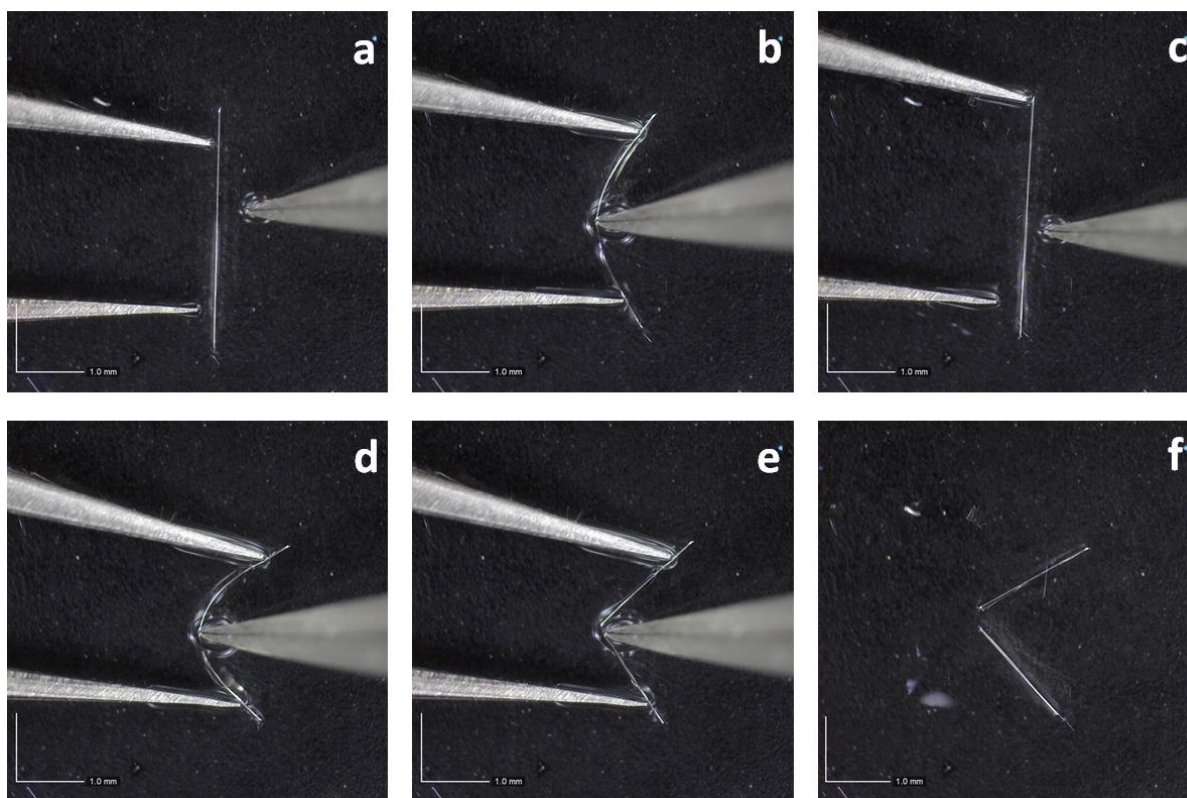


Slika 24. Pucanje kristala spoja A3 prilikom primjene vanjske mehaničke sile

#### § 4. Rezultati i rasprava

---

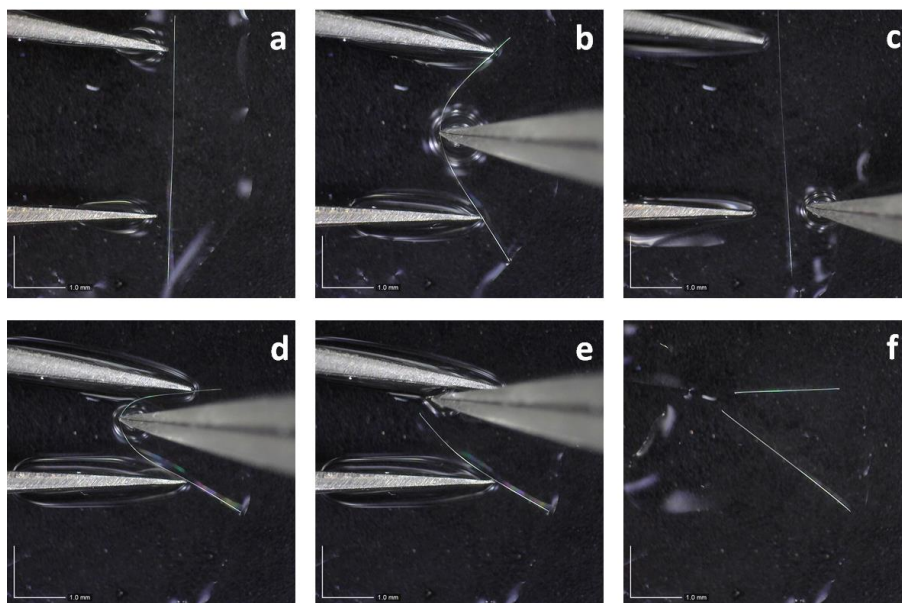
Provedbom eksperimenata primjene vanjske mehaničke sile na kristale spojeva **A1**, **A2** i **B1** opaženo je da daju elastičan odziv (Slika 25 – Slika 27). Kada se na njih primjeni vanjska mehanička sila oni se savijaju, a prestankom djelovanja sile vraćaju se u početni (ravni) položaj (Slika 25a-c – Slika 27a-c). Ovisno o jakosti primjenjene mehaničke sile može se kontrolirati stupanj savijenosti kristala. Svi kristali mogu se reverzibilno saviti više puta, sve dok se ne prijeđe tzv. „kritični radijus“, odnosno stupanj maksimalne savijenosti kristala (neposredno prije pucanja kristala) koji se pokazao različitim za svaki od ispitanih kristala **A1**, **A2** i **B1** (Slika 25d – Slika 27d). Ukoliko se primjeni sila tolika da se kristal savije preko kritičnog radijusa dolazi do pucanja kristala (Slika 25e-f – Slika 27e-f).



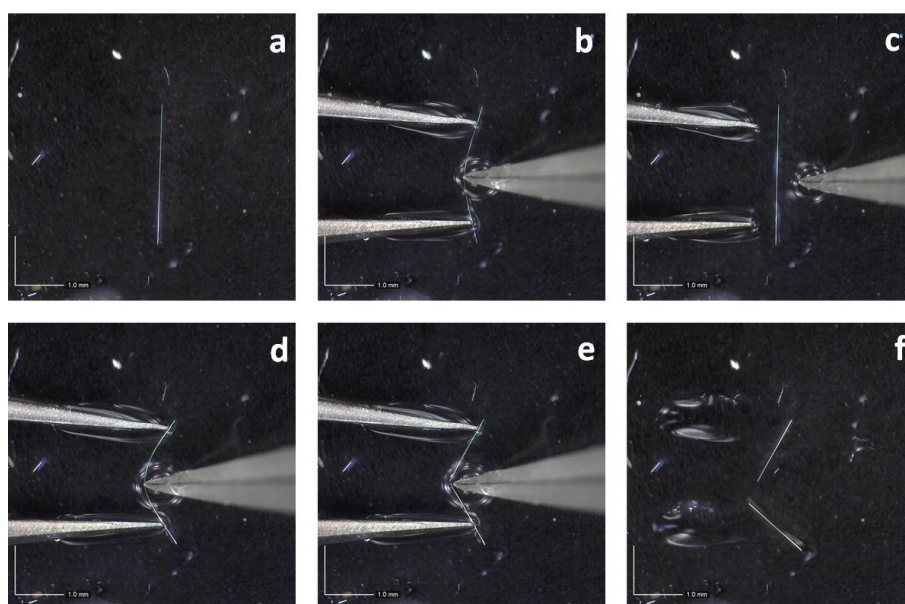
**Slika 25.** Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja igličastog kristala spoja **A1** (a–c). Kristal savijen pri kritičnom radijusu (d), te prikaz pucanja kristala savijanjem preko kritičnog radijusa (e–f). Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta

Provedbom mnoštva eksperimenata savijanja kristala priređenih spojeva **A1**, **A2** i **B1** uočeno je, ukoliko se usporede stupnjevi maksimalne savijenosti, da je kristale spoja **A2** moguće saviti najjače, dok se kristali spoja **B1** savijaju najslabije.



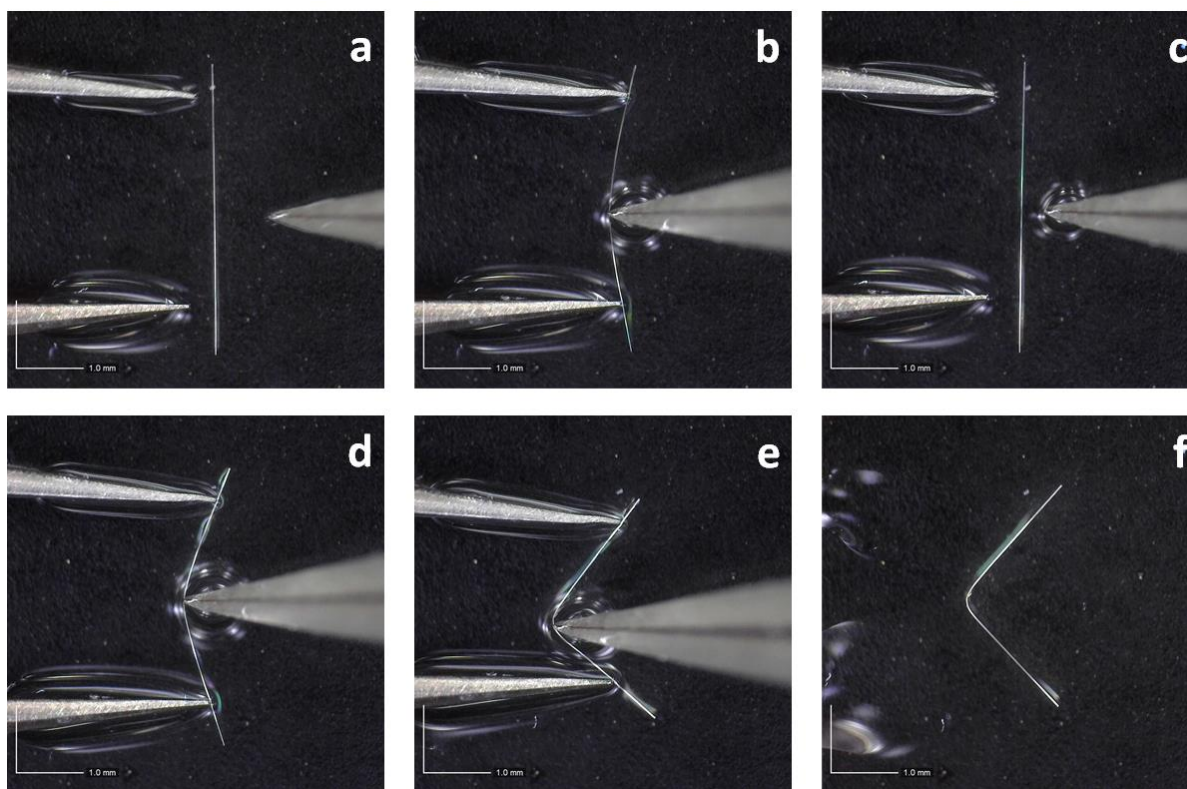


**Slika 26. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja igličastog kristala spoja A2 (a–c). Kristal savijen pri kritičnom radijusu (d), te prikaz pucanja kristala savijanjem preko kritičnog radijusa (e–f). Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta**



**Slika 27. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja igličastog kristala spoja B1 (a–c). Kristal savijen pri kritičnom radijusu (d), te prikaz pucanja kristala savijanjem preko kritičnog radijusa (e–f). Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta**

Kod provedbe eksperimenata primjene vanjske mehaničke sile na kristale spoja **B2** uočeno je da ovisno o količini primjenjene sile dolazi do opažanja različitih odziva (Slika 28). Ukoliko se na kristale primjeni mala količina mehaničke sile kristali se savijaju, te prestankom primjene sile zauzimaju početni oblik (ravni), odnosno daju elastičan odziv (Slika 28a–c). S druge strane, ukoliko se kristali saviju preko kritičnog radijusa (Slika 28d) (koji u ovom slučaju predstavlja maksimalnu savijenost kristala pri kojoj je on još uvijek elastičan) može se opaziti da kristali ne pucaju, već ostaju trajno plastično savijeni (Slika 28e–f). Dakle, kristali spoja **B2** mogu se elastično savijati puno puta, sve dok se ne saviju preko kritičnog radijusa, nakon čega ostaju plastično savijeni.



**Slika 28. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja igličastog kristala spoja A1 (a–c). Kristal savijen pri kritičnom radijusu (d), te prikaz plastične savijenosti kristala savijanjem preko kritičnog radijusa (e–f).**

**Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta.**

## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada priređeno je šest koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 3-cijanopiridinom i 4-cijanopiridinom, pet novih spojeva:  $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A2**),  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (**A3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B1**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B2**) i jedan otprije poznat u literaturi,  $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (**B3**). Svi koordinacijski polimeri pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom. Novopriređeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (ATR tehnika), termogravimetrijskom analizom (TGA), razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD). Iz podataka prikupljenih tijekom eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima (SCXRD), uzgojenim tehnikom nadslojavanja, određena je molekulska i kristalna struktura svih novopriređenih spojeva.

U kristalnoj strukturi svih spojeva kadmijev(II) kation je oktaedarski koordiniran. Susjedni metalni centri premošteni su s dva halogenidna iona tvoreći tako jednodimenzijanski polimerni lanac kao strukturnu okosnicu na koju su, na svakom metalnom centru, vezane još dvije molekule cijanopiridinskog liganda. U svim spojevima cijanopiridinski ligandi koordinirani su na kadmijev(II) ion preko piridinskog dušikovog atoma u aksijalnim položajima, osim kod spoja **A3** u kojem se heterociklički ligandi nalaze u *cis* položajima. Takav razmještaj liganada u spoju **A3** stabiliziran je C—H $\cdots$ N vodikovim vezama koje su ostvarene između cijanopiridinskih liganada unutar istog polimernog lanca. U spoju **A3** polimerni lanci u međusobno se povezuju vrlo slabim C—H $\cdots$ N vodikovim vezama što kao posljedicu ima i slabu termičku stabilnost spoja **A3**.

Spojevi **A2**, **B1** i **B2** su izostrukturalni te su polimerne jedinice u tim spojevima povezane C—H $\cdots$ N i C—H $\cdots$ X(Cd) vodikovim vezama. U kristalnoj strukturi spoja **A1** opaženo je da cijano- skupina na piridinskim ligandima ne sudjeluje u vodikovoj vezi, kao kod ostalih spojeva, već ostvaruje dipolnu interakciju s cijano- skupinom drugog polimernog lanca. Osim dipolne interakcije, u kristalima spoja **A1** uočena je prisutnost C—H $\cdots$ X(Cd) vodikovih veza.

Ukoliko se promotri kristalna struktura spoja **B3**, koja je već otprije poznata i pohranjena u kristalografskoj bazi podataka, može se primjetiti da su prisutne slabe interakcije koje povezuju polimerne lance: dipol–dipol interakcija između cijano- skupina, te  $C-H\cdots N$  i  $C-H\cdots X(Cd)$  vodikove veze.

Jedinični kristali spojeva **A1**, **A2**, **B1** i **B2** priređeni tehnikom nadslojavanja izolirani su u obliku dugih, iglica dok su u slučaju spojeva **A3** i **B3**, s kadmijevim(II) jodidom, izolirani kristali u obliku debljih prizmi. Ispitivanjem mehaničkih svojstava priređenih spojeva utvrđeno je da kristali spojeva **A3** i **B3** uslijed primjene i najslabije mehaničke sile pucaju. Možemo pretpostaviti da je krtost kristala tih spojeva najvjerojatnije posljedica vrlo slabih interakcija prisutnih u kristalnoj strukturi koje ne omogućuju fleksibilnost, odnosno prilagodljivost strukture na primijenjen vanjski mehanički podražaj.

S druge strane, primijećeno je da ukoliko se mehanička sila primjeni na igličaste kristale spojeva **A1**, **A2**, **B1** i **B2** oni daju fleksibilan odziv. Kristali tih spojeva savijaju se uslijed primjene mehaničke sile, a zauzimaju početni (ravni) oblik prestankom djelovanja sile, dakle, daju elastičan odziv. Kristali se mogu reverzibilno saviti mnogo puta, no ukoliko se mehanička sila nastavi primjenjivati na kristal kada je on maksimalno savijen (preko tzv. kritičnog radijusa) dolazi do pucanja kristala spojeva **A1**, **A2** i **B1**. Uočeno je da ukoliko se kristali spoja **B2** saviju preko kritičnog radijusa (do kojeg pokazuju elastičan odziv) ne pucaju, već ostaju trajno, plastično savijeni. Kod spojeva **A1**, **A2**, **B1** i **B2** međumolekulske interakcije prisutne u kristalnom pakiranju jače su nego u spojevima **A3** i **B3** te najvjerojatnije omogućuju ublažavanje strukturnih napetosti koje nastaju uslijed savijanja. U spoju **B2** se uočeno je da dolazi do plastičnog savijanja ukoliko se kristal savije preko kritičnog radijusa te se pretpostavlja da je tome uzrok posmak molekulskih slojeva do kojeg dolazi prilikom pucanja  $C-H\cdots X(Cd)$  interakcija uslijed primjene prevelike sile.  $C-H\cdots N$  interakcije, koje su jače od  $C-H\cdots X(Cd)$  interakcija ostaju očuvane te pridonose očuvanju integriteta susjednih domena kristala.

Također, uočeno je da je odgovarajuća morfologija kristala bitan preduvjet koji mora biti zadovoljen za uspješan dizajn mehanički savitljivih kristala. Stoga kristali spojeva **A3** i **B3**, koji su deblje, pločaste morfologije, vrlo lako pucaju primjenom i najmanje sile, dok kristali spojeva **A1**, **A2**, **B1** i **B2**, odgovarajuće, igličaste morfologije, daju fleksibilan odziv.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

**IR** – infracrvena spektroskopija

**TGA** – termogravimetrijska analiza

**DSC** – razlikovna pretražna kalorimetrija

**PXRD** – difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

**SCXRD** – difrakcija rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku

**CSD** – *Cambridge Structural Database*

**X** – halogeni atom

**3-CNpy** – 3-cijanopiridin

**4-CNpy** – 4-cijanopiridin

**CAF** – kafein

**CNB** – 4-klor-3-nitrobenzojeva kiselina

**pz** – pirazin

**A1** – spoj  $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$

**A2** – spoj  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$

**A3** – spoj  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$

**B1** – spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$

**B2** – spoj  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$

**B3** – spoj  $[\text{CdI}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$

**EtOH** – etanol

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
2. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
3. H. Chunhua, L. Qi, A. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.
4. M. Đaković, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, C.B. Aakeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.
5. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
6. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
7. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nature Chem.* **10** (2018) 65–69.
8. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016.) 171–179.
9. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
10. G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996.
11. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 601–608.
12. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89–112.
13. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
14. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.* **54** (2001) 409–421.
15. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
16. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419–1433.
17. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
18. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
19. M. Colin, *Ann. Chim.* **91** (1814) 252–272.
20. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.

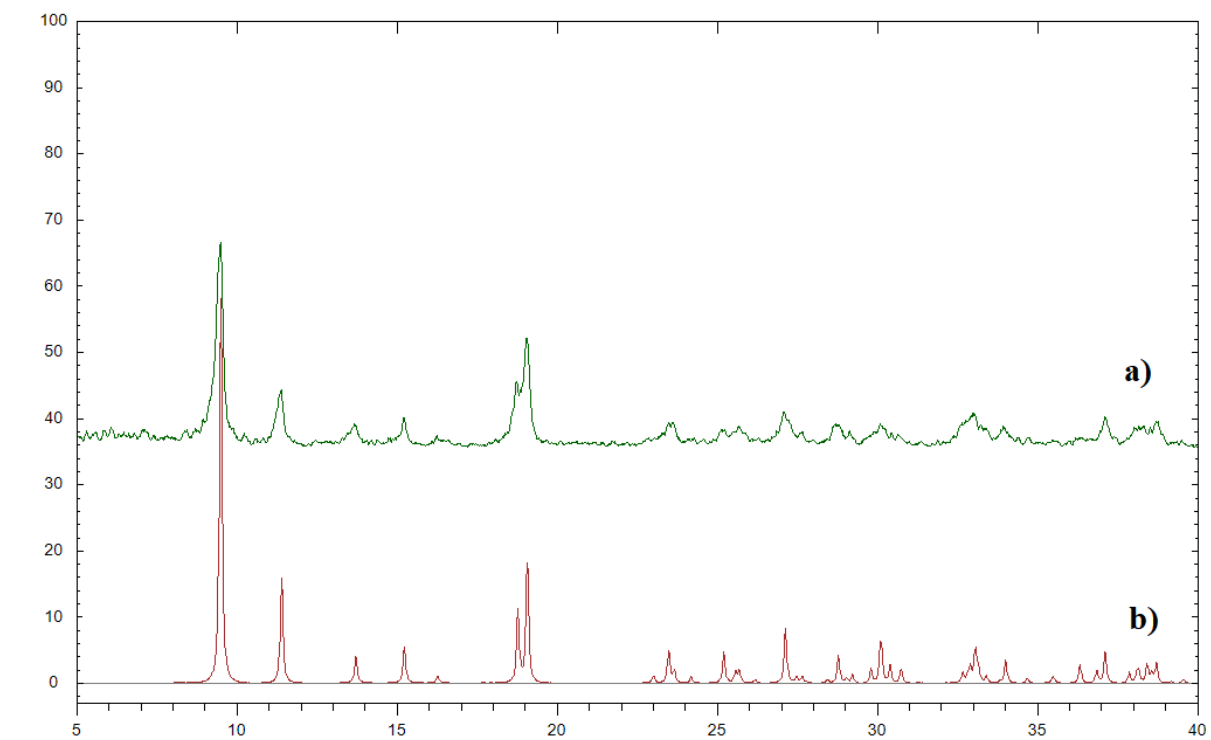
21. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *CrystEngComm*, **16** (2014) 28–31.
22. F. Topić, R. Puttreddy, J. M. Rautiainen, H. M. Tuononen, K. Rissanen, *CrystEngComm*, **19** (2017) 4960–4963.
23. R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 3238–3253.
24. R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 523–528.
25. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Cryst. Growth. Des.* **18** (2018) 7–15.
26. C. Näther, I. Jess, L. S. Germann, R. E. Dinnebier, M. Braun, H. Terraschke, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 1245–1255.
27. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.
28. R. Karmakar, C. R. Choudhury, D. L. Hughes, S. Mitra, *Inorganica Chim. Acta*, **360** (2007) 2631–2637.
29. W.-T. Chen, Z.-G. Luo, Y.-P. Xu, Q.-Y. Luo, J.-H. Liu, *J. Chem. Res.* **35** (2011) 253–256.
30. V. V. Kovalev, Yu. E. Gorbunova, G. A. Razgonyaeva, S. A. Kozyukhin, Yu. V. Kokunov, *Russ. J. Coord. Chem.* **40** (2014) 801–805.
31. <http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal> (pristupljeno 15. rujna 2019.)
32. J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Chem. Phys. Lett.* **117** (1985) 160–164.
33. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
34. C. M. Ressay, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945–3947.
35. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
36. T. P. Ellen, M. Costa, *Carcinogenic Inorganic Chemicals, Comprehensive Toxicology*, (2010) 139–160.
37. STARe Software 10.00, *Mettler Toledo GmbH, 2006*
38. <https://www.effemm2.de/spectragryph/contact.html> (preuzeto 05. rujna 2018.)
39. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, *Philips analytical B. V. Nizozemska, 2001*
40. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
41. CrysAlis CCD V171.39, *Oxford Diffraction, Oxford Diffraction td., Abingdon, Oxfordshire, UK, 2003.*
42. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.

43. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
44. G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst.* **C71** (2015) 3–5.
45. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.

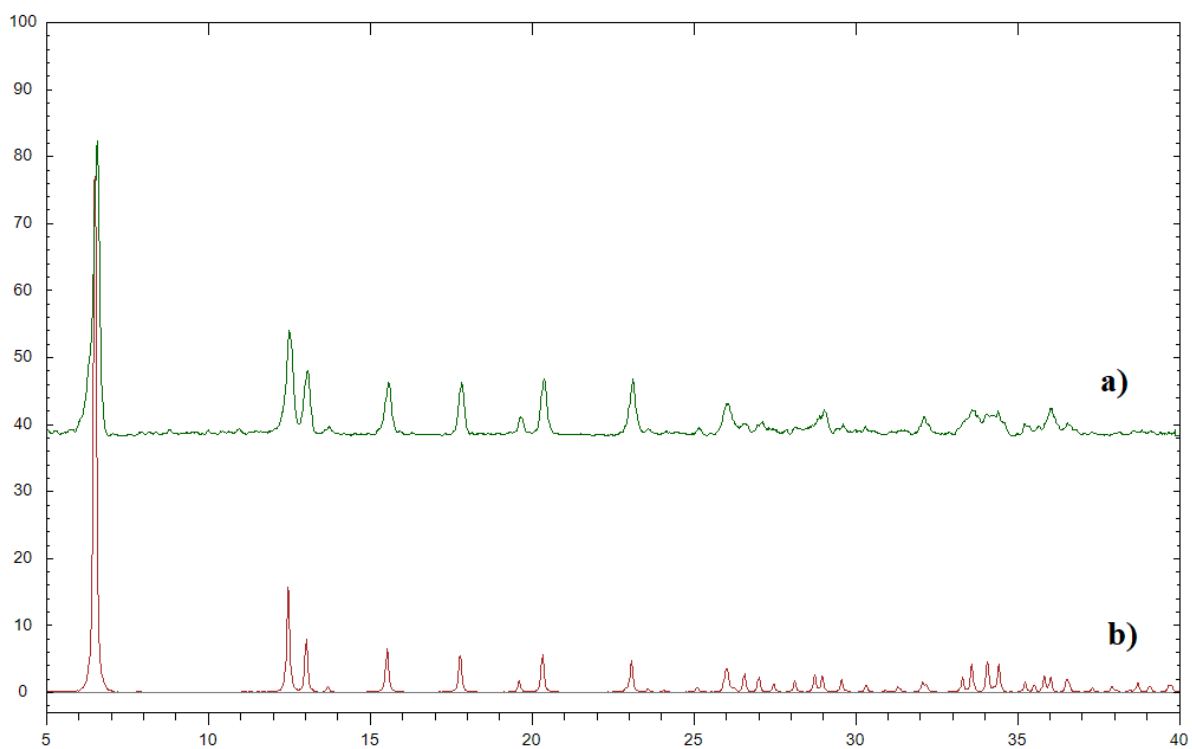


## § 8. DODATAK

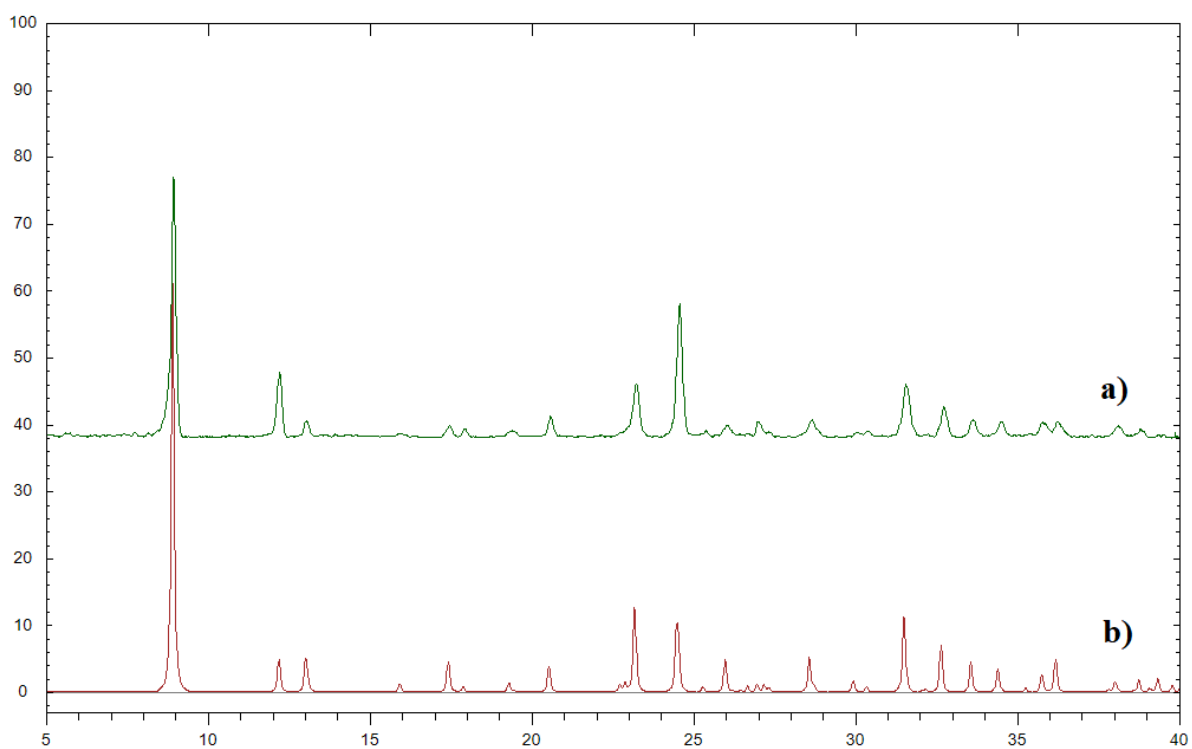
### 8.1. Difraktogrami praškastih uzoraka



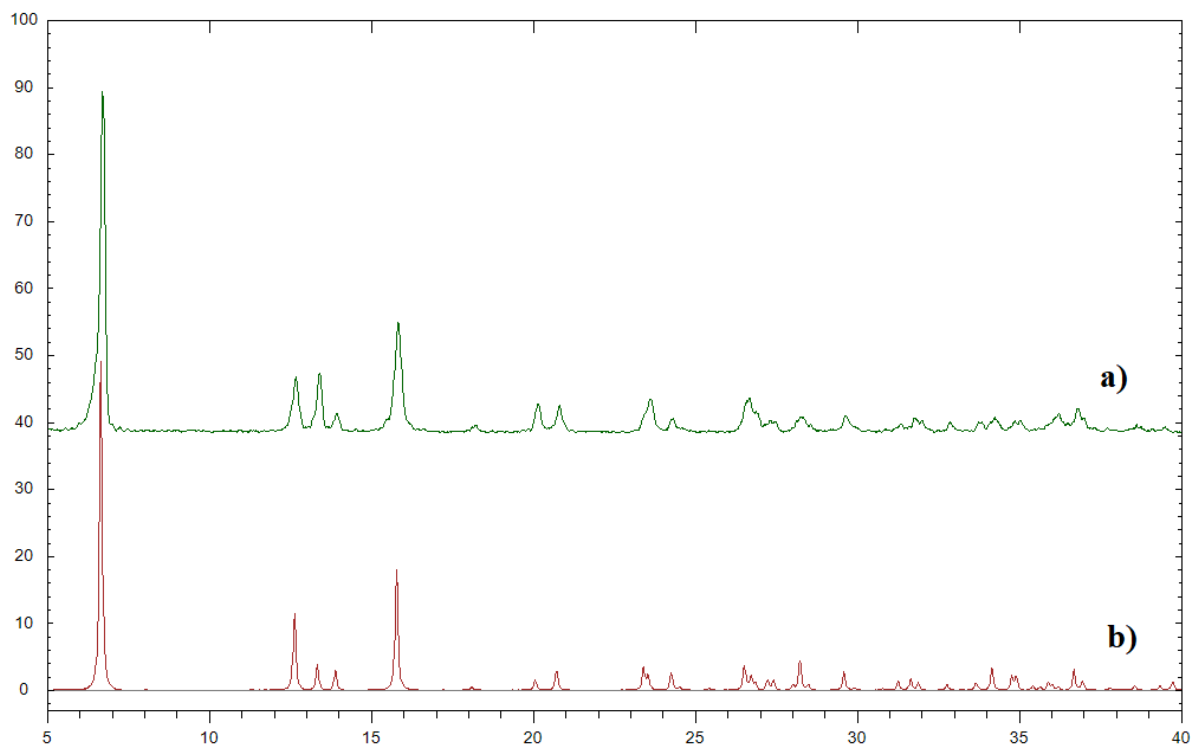
Slika D1. Difraktogrami prahova spoja A1: a) otopinska sinteza (zeleno), b) izračunati difraktogram praha (crveno)



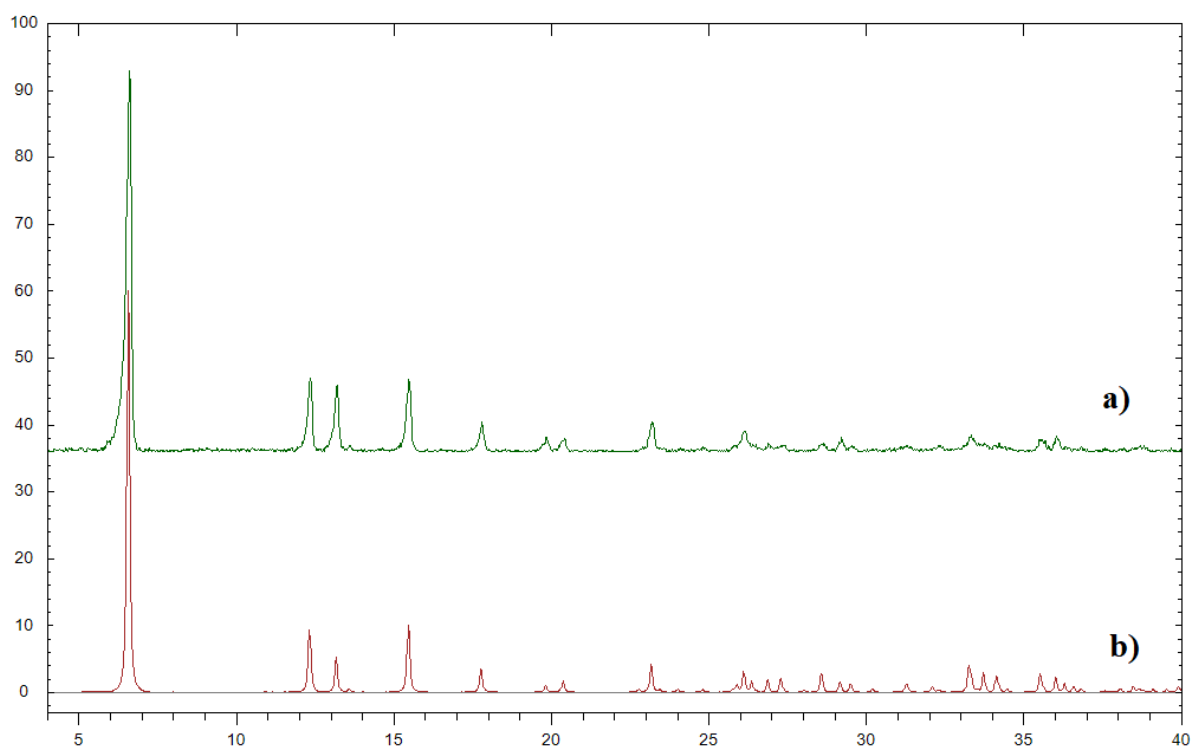
**Slika D2. Difraktogrami prahova spoja A2: a) otopinska sinteza (zeleno), b) izračunati difraktogram praha (crveno)**



**Slika D3. Difraktogrami prahova spoja A3: a) otopinska sinteza (zeleno), b) izračunati difraktogram praha (crveno)**

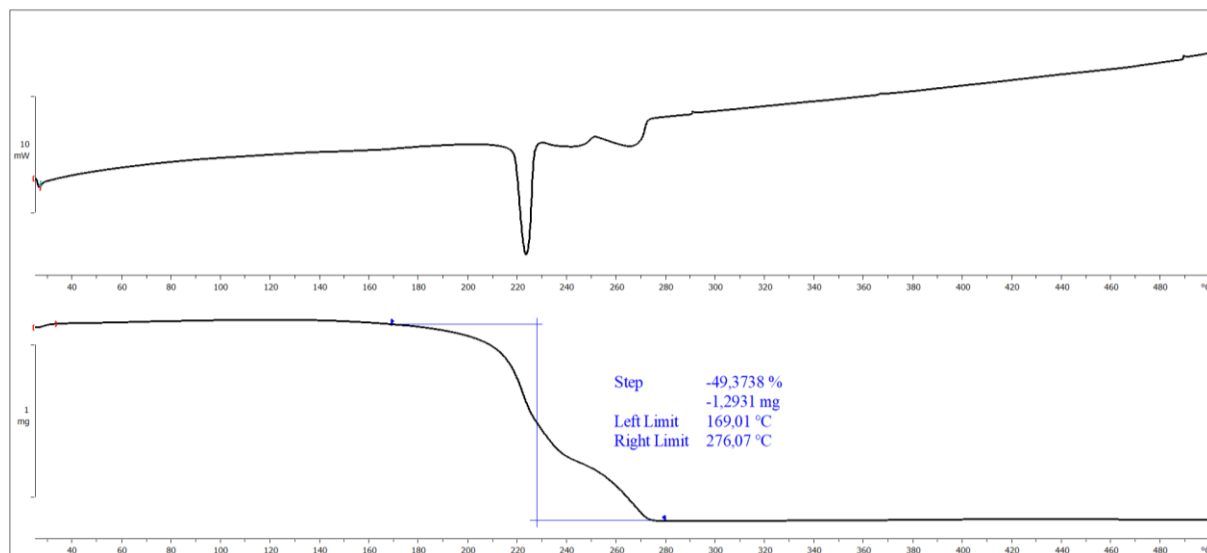


**Slika D4. Difraktogrami prahova spoja B1: a) otopinska sinteza (zeleno), b) izračunati difraktogram praha (crveno)**

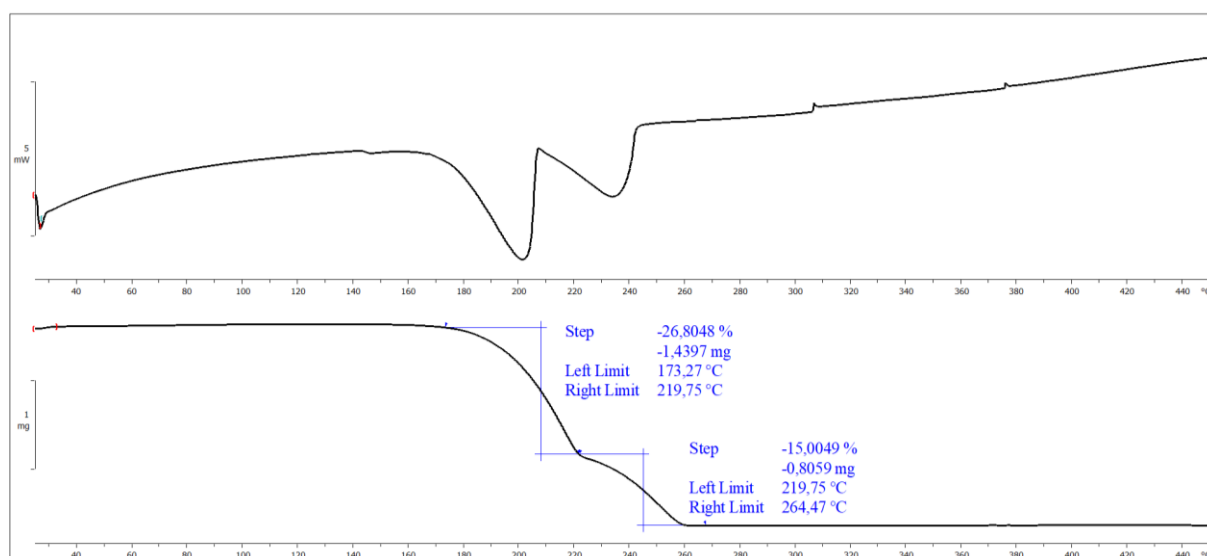


**Slika D5. Difraktogrami prahova spoja B2: a) otopinska sinteza (zeleno), b) izračunati difraktogram praha (crveno)**

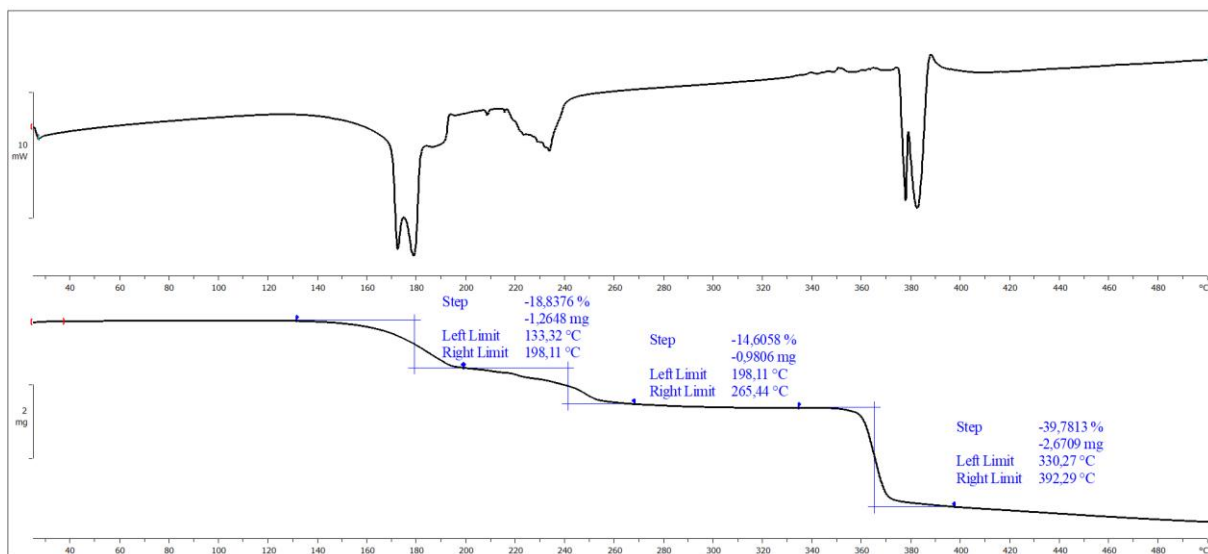
## 8.2. Termička analiza



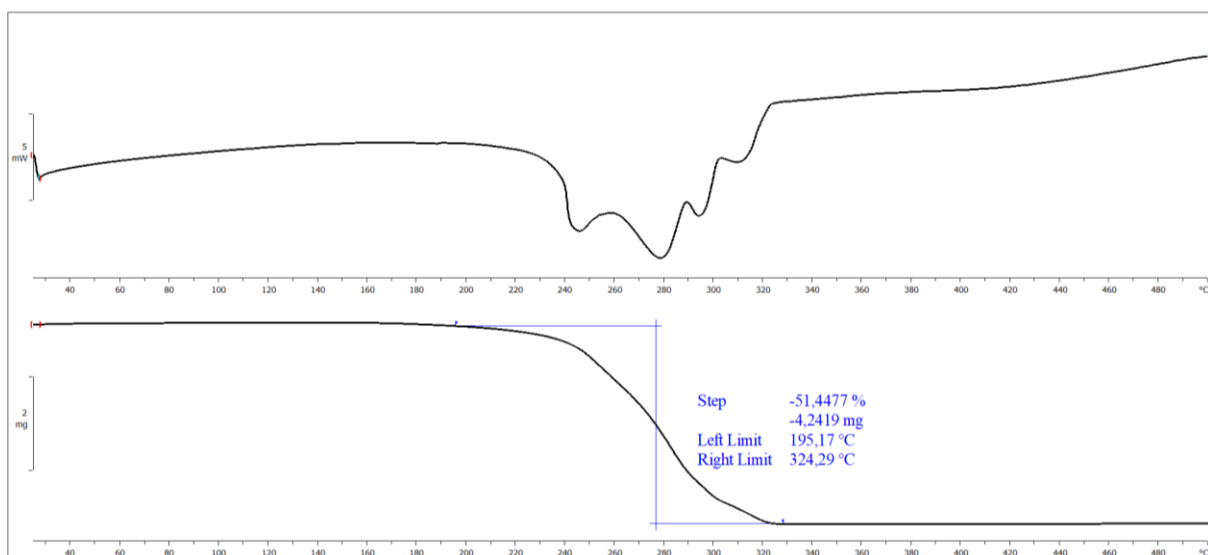
Slika D6. DSC i TGA krivulja spoja A1



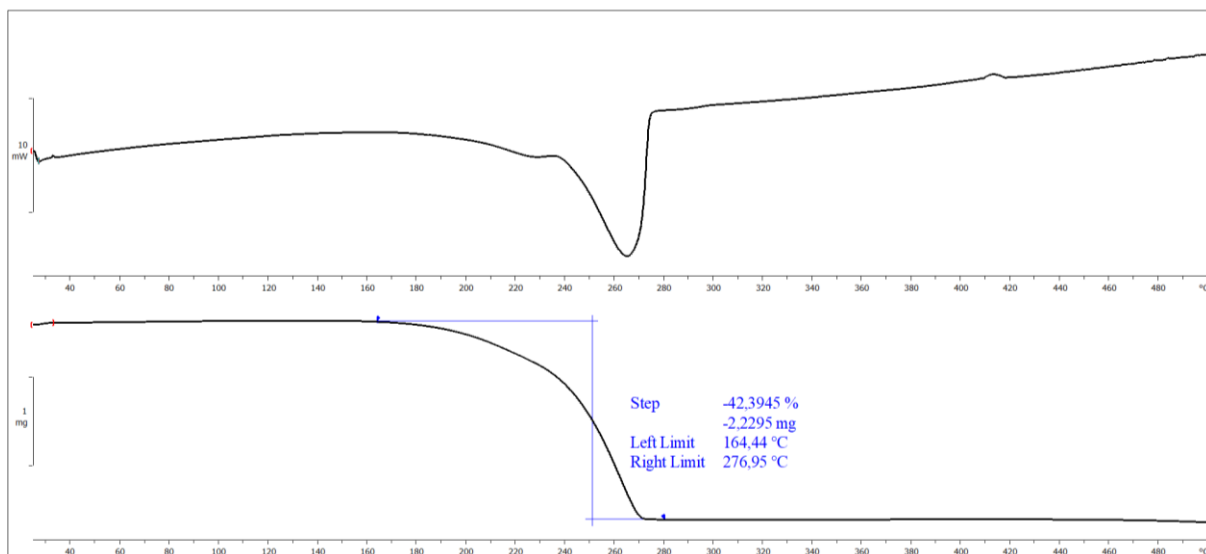
Slika D7. DSC i TGA krivulja spoja A2



Slika D8. DSC i TGA krivulja spoja A3

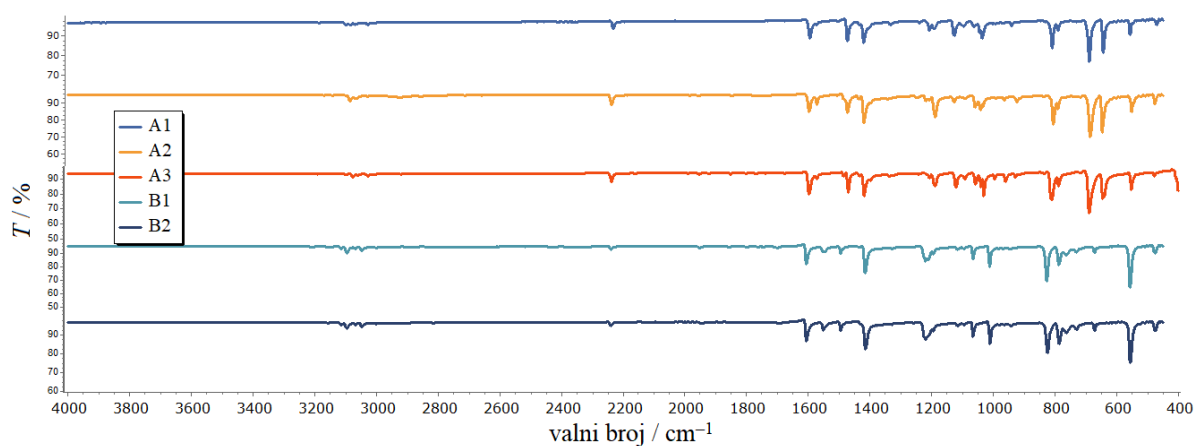


Slika D9. DSC i TGA krivulja spoja B1



Slika D10. DSC i TGA krivulja spoja B2

### 8.3. Infracrveni spektri

Slika D11. IR spektri spojeva  $[\text{CdCl}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (A1),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (A2),  $[\text{CdI}_2(3\text{-CNpy})_2]_n$  (A3),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (B1),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-CNpy})_2]_n$  (B2)

Tablica D1. Vrpce u IR spektrima spojeva A1-B2.

spojevi	A1	A2	A3	B1	B2	vibracije
valni brojevi / $\text{cm}^{-1}$	3090-3028	3085-2083	3099-3027	3115-3002	3115-3047	C-H istezanja
	2234,35	2239,76	2239,72	2241,19	2241,19	-C≡N istezanje
	1592-1419	1596-1397	1596-1397	1605-1414	1604-1413	C=C <sub>arom</sub> istezanje

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Amanda Posavec

Datum rođenja: 03. siječnja 1993.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

1999–2007 Osnovna škola Ljudevita Modeca, Križevci

2007–2011 Gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkog, opći smjer, Križevci

2011–2017 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno–matematički fakultet

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2011, 2018 Otvoreni dani Kemijskog odsjeka