

# Istraživanje mehaničkog odziva kristala kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom

---

Husinec, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:452249>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Ana Husinec

**ISTRAŽIVANJE MEHANIČKOG ODZIVA  
KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S  
3-NITROPIRIDINOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2020.



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 dr. sc. Mladena Borovine.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom (IP-2019-04-1242).



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</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. Međumolekulske interakcije.....	5
2.1.2. Vodikova veza .....	5
2.1.3. Graf-set notacija .....	8
<b>2.2. Mehanička svojstva kristala.....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Organski kristali .....	10
2.2.2. Metalo–organski kristali.....	12
2.2.3. Mehanički odziv i kvantifikacija savijanja .....	13
<b>2.3. Kadmijevi (II) halogenidi .....</b>	<b>15</b>
<b>2.4. CSD baza.....</b>	<b>16</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Opis polaznog materijala.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Priprava kordinacijskih spojeva kadmija(II).....</b>	<b>20</b>
3.2.1. Otopinska sinteza .....	20
3.2.2. Tekućinska difuzija.....	21
Priprava jediničnih kristala $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$ (1).....	22
Priprava jediničnih kristala $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2).....	23
Priprava jediničnih kristala $[CdI_2(3-NO_2py)_2]_n$ (3).....	24
<b>3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva .....</b>	<b>25</b>
3.3.1. IR spektroskopija.....	25
3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku .....	25
3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i indeksiranje ploha .....	26
3.3.4. Termička analiza.....	26
<b>3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva i kvantifikacija svijanja .....</b>	<b>27</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Rendgenska strukturalna analiza .....</b>	<b>29</b>
4.1.1. Kristalna struktura spoja $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$ (1) .....	30
4.1.2. Kristalna struktura spoja $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$ (2).....	32

---

4.1.3. Kristalna struktura spoja $[CdI_2(3-NO_2py)_2]_n$ (3) .....	33
4.1.4. Usporedba kristalnih struktura spojeva 1–3.....	35
4.2. IR spektroskopija.....	36
4.3. Termička analiza.....	36
4.4. Mehanički odziv i kvantifikacija savijanja pripremljenih spojeva .....	38
4.5. Korelacija strukture i elastičnosti kristala.....	43
<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>
8.1. Kristalografski podaci .....	xv
8.2. Difraktogrami praškastih uzoraka.....	xvi
8.3. Infracrveni spektri .....	xviii
8.4. Termička analiza.....	xix
8.5. Mehanički odziv i kvantifikacija svijanja .....	xxi
8.6. Korelacija strukture i elastičnosti kristala.....	xxv
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVI</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ISTRAŽIVANJE MEHANIČKOG ODZIVA KRISTALA KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S 3-NITROPIRIDINOM

Ana Husinec

Kristali su se oduvijek smatrali tvrdim i krtnim tvarima, ali u novije vrijeme ustanovljeno je da postoje kristali koji se djelovanjem vanjskog podražaja savijaju. U okviru ovog rada sintetizirani su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom kao ligandom;  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**). Spojevi su priređeni klasičnom otopinskom sintezom i tekućinskom difuzijom te su analizirani infracrvenom spektroskopijom, metodama termičke analize te difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Molekulska i kristalna struktura određene su rendgenskom strukturnom analizom metodom difrakcije rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku. U kristalnom pakiranju ustanovljena je važnost međumolekulskih interakcija, prvenstveno vodikovih veza, kod povezivanja polimernih lanaca u kristalnu strukturu. Igljastim kristalima spojeva **1** i **2** ispitan je mehanički odziv te je ustavljeno da daju izuzetan elastičan odziv, dok su kristali spoja **3** nefleksibilni (krti). Mehanička svojstva kristala dovedena su u korelaciju s međumolekulskim interakcijama ostvarenim u kristalnom pakiranju te je ustanovljeno da jače međumolekulske interakcije te njihova veća izotropija u smjerovima ortogonalnim na smjer izduženja kristala pogoduju elastičnoj fleksibilnosti istraženih spojeva.

(73 stranice, 42 slike, 16 tablica, 56 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: 3-nitropiridin, fleksibilni kristali, kadmijevi(II) halogenidi, mehanički odziv

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković  
Neposredni voditelj: dr. sc. Mladen Borovina

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
  2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
  3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 20. veljače 2020.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### EXPLORING MECHANICAL RESPONSES OF CADMIUM(II) HALIDES WITH 3-NITROPYRIDINE

Ana Husinec

Crystals are often described as brittle and inelastic solid materials that easily break under application of mechanical force. But nowadays, it is known that there are single crystals that can flex elastically or plastically when exposed to external mechanical force. This diploma thesis presents synthesis of coordination polymers of cadmium(II) halides and 3-nitropyridine;  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) and  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**). The compounds were prepared by classical solution synthesis and liquid diffusion. They were subsequently characterized by infrared spectroscopy, thermal methods and powder X-ray diffraction. Molecular and crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Crystal structure analysis revealed the importance of intermolecular interactions (especially hydrogen bonds) in linking polymeric building units. Mechanical responsiveness of needle-like crystals, **1–3**, was further tested, and it was observed that needle-like single crystals of **1** and **2** are exceptionally elastic, while crystals of **3** are brittle. The correlation of supramolecular structure and observed mechanical behaviour disclosed that the more influential intermolecular interaction (and the more isotropic, in the orthogonal directions to the elongation of the crystal itself, they are) the crystals displayed the more pronounced elasticity

(73 pages, 42 figures, 16 tables, 56 references, original in Croatian)

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

Keywords: 3-nitropyridine, cadmium(II) halides, flexible crystals, mechanical response

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor  
Assistant mentor: Dr. Mladen Borovina

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
  2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
- Substitute: Dr. Željka Soldin, Professor

Date of exam: 20<sup>th</sup> February 2020

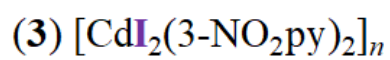
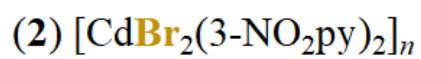
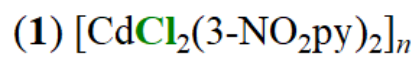
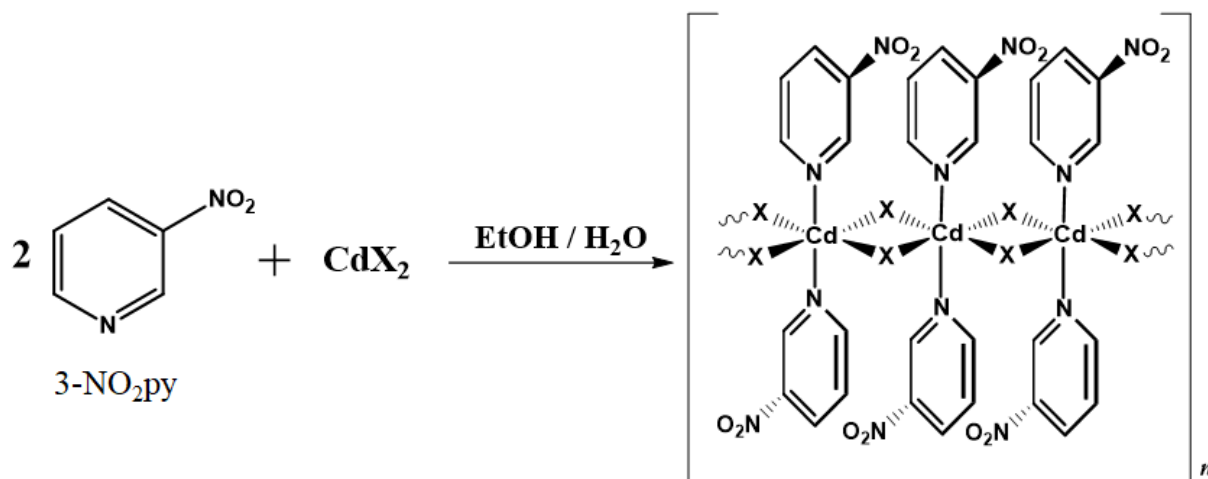


## § 1. UVOD

Kristalni materijali nalaze svoju primjenu u različitim područjima kao što je tehnologija odijevanja (npr. pametni materijali, ili dodaci poput satova i dr.), kao biokompatibilni materijali u inženjerstvu tkiva te kao samoobnavljajući premazi u građevini, autoindustriji i dr. Primjena takvih materijala ponajviše ovisi o njihovim mehaničkim svojstvima. Iako su se kristali oduvijek smatrali krutima i tvrdima, danas se zna da kristali mogu pokazivati i fleksibilna svojstva kao što su plastičnost i elastičnost. Kristalno inženjerstvo, u današnje vrijeme, pokušava već kod dizajna molekulske strukture utjecati na mehanička svojstva kristala.

U kristalnom inženjerstvu kao osnovne građevne jedinice često se koriste koordinacijski spojevi, a među njima posebno mjesto zauzimaju koordinacijski polimeri. Literaturno je poznato da kadmijevi(II) halogenidi tvore jednodimenzijske koordinacijske polimere oktaedarske geometrije.<sup>1,2</sup> Nedavna istraživanja također su pokazala da kadmijevi(II) halogenidi na koje su koordinirani halogenpirazinski ligandi posjeduju elastična svojstva kao odziv na primjenu vanjske mehaničke sile.<sup>2</sup> Štoviše, pokazano je da male razlike u jakosti i geometriji nekovalentnih interakcija, poglavito vodikovih i halogenskih veza, mogu znatno utjecati na stupanj elastičnog odziva kristalnih koordinacijskih polimera. Kako bi se istražilo i doprinijelo razumijevanju utjecaja različitih nekovalentnih interakcija na prirodu i stupanj mehaničkom silom izazvane elastičnosti kristalnih koordinacijskih polimera, u ovom radu, sintetizirat će se spojevi kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom kao ligandom (Slika 1).

Svi spojevi pripraviti će se klasičnom otopinskom sintezom i tekućinskom difuzijom. Pripravljene spojeve okarakterizirat će se infracrvenom spektroskopijom (IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD). Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD) odredit će se molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva. Na spojevima pripremljenim tekućinskom difuzijom ispitat će se i kvantificirati mehanički odziv kristala na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja. Iz prikupljenih podataka pokušat će se ustanoviti kako mehanička svojstva kristala ovise o strukturnim karakteristikama, poglavito međumolekulskim interakcijama, te o veličini samog halogenog atoma koji gradi okosnicu polimernog lanca.



Slika 1. Shematski prikaz priprave spojeva 1–3.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

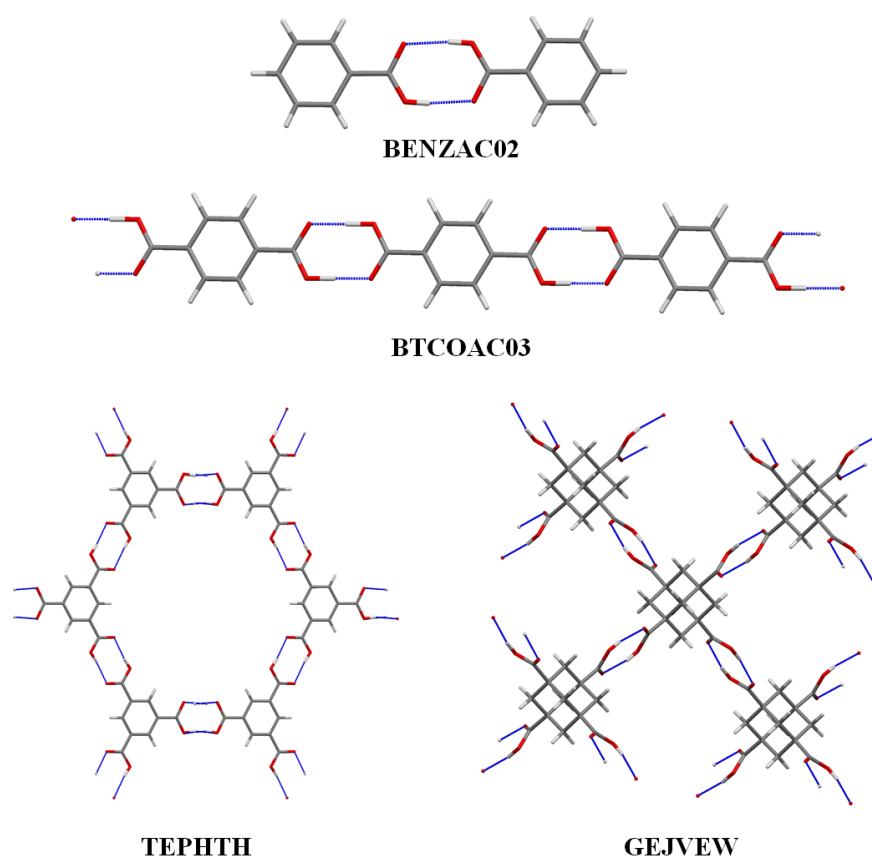
Kristalno inženjerstvo je područje istraživanja koje se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja te korištenja stečenih spoznaja za dizajn kristalnih krutina s ciljanim fizikalnim i kemijskim svojstvima.<sup>3</sup> Kristalno inženjerstvo je zapravo supramolekulski analog organske sinteze; organska sinteza se bavi nastankom kovalentnih veza između atoma, dok se kristalno inženjerstvo bavi nastankom međumolekulskih interakcija, odnosno izučavanjem pravilnosti i načinima povezivanju molekula u kristalnu strukturu (Tablica 1).<sup>4</sup>

Od svojih početaka do danas, kristalno inženjerstvo, može se podijeliti u tri faze: prva faza se bavila razumijevanjem povezanosti strukture i svojstava kristalnih krutina, druga faza primjenom različitih sintetskih postupaka u svrhu dobivanja kristalnih krutina određene molekulske strukture, dok treća faza pokušava tijekom dizajna molekulske strukture utjecati na svojstva kristalnih krutina.<sup>5</sup>

Tablica 1. Analogija između molekulske i supramolekulske kemije.

MOLEKULSKA KEMIJA	SUPRAMOLEKULSKA KEMIJA
ATOM	MOLEKULA
KOVALENTNA VEZA	MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE
MOLEKULA	KRISTAL
FUNKCIJSKE SKUPINE	SUPRAMOLEKULSKI SINTON
<b>SINTEZA</b>	<b>KRISTALNO INŽENJERSTVO</b>
IZOMER	POLIMORF
PRIJELAZNO STANJE	NUKLEUS
REAKCIJA	KRISTALIZACIJA

Istraživanjem međumolekulskih interakcija u kristalnim strukturama uočeno je da se kod međusobnog povezivanja određenih funkcijskih skupina (npr. hidroksilne, karboksilne i amidne skupine) vodikovim vezama ponavljaju neki od motiva povezivanja.<sup>6</sup> Takvi motivi nazivaju se supramolekulskim sintonima i definiraju se kao strukturne jedinice koje se javljaju unutar supramolekula ostvarene supramolekulskim sintetskim operacijama koje uključuju međumolekulske interakcije.<sup>7</sup> Samoudruživanjem supramolekulskih građevnih jedinica (molekula) pri čemu dolazi do ostvarivanja određenih supramolekulskih sintona mogu se dobiti 1D, 2D ili 3D supramolekulske strukture (Slika 2). U kristalnom inženjerstvu koordinacijskih spojeva upotrebljavaju se liganadi koji s metalnim ionom mogu ostvarivati koordinacijsku kovalentnu vezu i istovremeno sudjelovati u nekovalentnim interakcijama (najčešće vodikovim vezama) te tako nastaju 1D, 2D ili 3D supramolekulske strukture.<sup>8,9</sup>



Slika 2. Povećanje dimenzionalnosti sustava temeljenog na povezivanju karboksilnih skupina; benzojeva kiselina (**BENZAC02**),<sup>10</sup> tereftalna kiselina (**BTCOAC03**),<sup>11</sup> trimezična kiselina (**TEPHTH**)<sup>12</sup> i adamantan-1,3,5,7-tetrakarbonsilna kiselina (**GEJVEW**).<sup>13</sup> Slika je izrađena po uzoru na sliku iz knjige G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering. A Textbook*, Cambridge University Press India Pvt. Ltd., New Delhi, 2011.



### 2.1.1. Međumolekulske interakcije

Razumijevanje međumolekulskih interakcija od izuzetne je važnosti za kristalno inženjerstvo. Upravo pomoću njih dolazi do slaganja molekula u kristalne strukture te se na taj način ne dobivaju samo tvari različitih kristalnih struktura, nego i različitih fizikalno-kemijskih svojstava. Jedan od primjera je utjecaj međumolekulskih interakcija na mehanička svojstva kristala, gdje se ovisno o vrsti i broju interakcija mogu dobiti elastični, plastični ili kruti kristali.

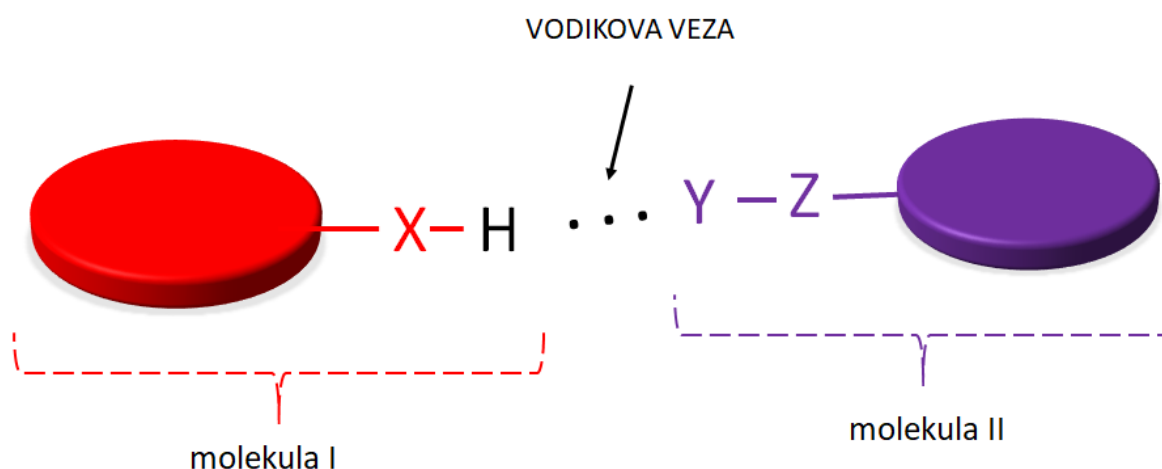
Međumolekulske interakcije mogu se klasificirati kao izotropne i anizotropne. Izotropne interakcije su interakcije kratkog dosega, definiraju oblik molekule te su odgovorne za gusto pakiranje molekula u kristalu. Općenito, u izotropne interakcije spadaju  $C\cdots C$ ,  $C\cdots H$  i  $H\cdots H$  interakcije. Anizotropne interakcije su interakcije dugog dosega. One su elektrostatske prirode i uključuju interakcije između heteroatoma. U anizotropne interakcije spadaju ionske interakcije, jake vodikove veze ( $O-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$ ), slabe vodikove veze ( $C-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots N$ ,  $C-H\cdots X$ , gdje je X oznaka za halogeni atom, i  $O-H\cdots \pi$ ), halogenske interakcije ( $A-X\cdots Y-B$  gdje je X halogeni atom, a Y nukleofilni atom) te različite slabe interakcije (halogen $\cdots$ halogen, dušik $\cdots$ halogen, sumpor $\cdots$ halogen, itd.). U kristalima se istovremeno javljaju i slabe i jake međumolekulske interakcije koje su odgovorne za slaganje molekula u kristalnu strukturu.<sup>3</sup>

### 2.1.2. Vodikova veza

Vodikova veza, kao jedna od najznačajnijih međumolekulskih interakcija u kristalnom inženjerstvu, je privlačna interakcija između kovalentnog para donora  $A-H$  (A je elektronegativniji atom) i susjednog elektronegativnog atoma akceptora B, pri čemu je vodikov atom H nekovalentno vezan na akceptor;  $A-H\cdots B$  (definicija iz 1991., Jaffery i Saenger).<sup>14</sup> A i B su oznake za donore i akceptore vodikove veze. Moderni koncept vodikove veze temelji se na principima relativne elektronegativnosti atoma koju promovira Pauling u knjizi Priroda kemijske veze iz 1939. godine.<sup>15</sup> Kako bi akceptor B stupio u interakciju s  $A-H$ , mora imati slobodan par elektrona ili polarizabilne  $\pi$  elektrone.

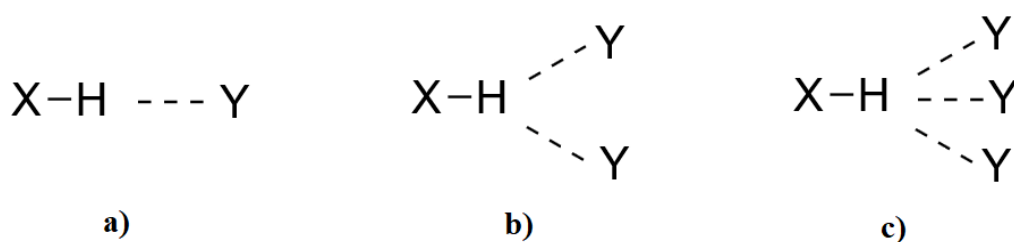
Definicija prema IUPAC-u iz 2011. godine kaže da je vodikova veza privlačna interakcija između vodikovog atoma iz molekule ili fragmenta molekule  $X-H$  gdje je X elektronegativniji

atom od H, i atoma ili grupe atoma iste ili različite molekule, gdje postoji dokaz o nastanku veze.<sup>16</sup> Vodikova veza označava se kao  $X-H \cdots Y-Z$  gdje tri točke označavaju (vodikovu) vezu, a  $X-H$  donore vodikove veze. Akceptor vodikove veze je atom ili anion Y, ili fragment ili molekula  $Y-Z$  gdje je atom Y vezan na atom Z (Slika 3).<sup>17</sup> Dokazi postojanja vodikove veze mogu biti eksperimentalni ili teorijski, u idealnom slučaju kombinacija jednog i drugog. Više o kriterijima dokazivanja vodikove veze moguće je pronaći u članku *Definicija vodikove veze* koji je objavio IUPAC.<sup>16</sup>



Slika 3. Shematski prikaz vodikove veze;  $X-H$  označava donore vodikove veze, a  $Y-Z$  akceptore, dok tri točke predstavljaju vodikovu vezu. Kako su  $X$  i  $Y$  obično dijelovi neke molekule, ovako prikazano možemo reći da se radi o vodikovoj vezi između molekule **I** i molekule **II**. Slika je izrađena po uzoru na sliku na web stranici <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/educationalresources/teaching-modules/Teaching%20Tutorial%20-%20Hydrogen%20Bond.pdf> (datum pristupa 13. veljače 2020.)

Kod jednostavne vodikove veze donor stupa u interakciju s jednim akceptorom, ali postoji i mogućnost da donor stupi u interakciju i s dva (Slika 4b) ili tri akceptora (Slika 4c).<sup>18</sup> U teoriji su moguće i vodikove veze gdje donor stupa u interakciju i s više od tri akceptora, ali se rijetko nalaze u praksi. Također, i akceptor može stupiti u vodikovu vezu s dva ili više donora.



Slika 4. Shematski prikaz jednostavne vodikove veze (a), bifurkirane vodikove veze – kad donor stupa u interakciju s dva akceptora (b) trifurkirane veze – kad donor stupa u interakciju s tri akceptora (c).

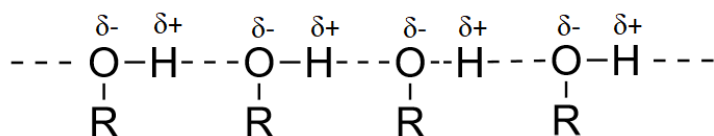
Prema duljini i jakosti vodikove veze mogu se prema Jeffreyu<sup>19</sup> klasificirati kao vrlo jake čija je vrijednost energije veze iznad  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , te kao slabe čija je vrijednost ispod  $4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Vodikove veze čije se vrijednosti energije veze nalaze između 4 i  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ , nazivaju se umjerene (Jeffrey). Neki od primjera vodikove veze dani su u tablici 2. Mora se naglasiti da ne postoji jasna granica između vrlo jake, umjerene i slabe vodikove veze te da su navedene vrijednosti čisto orijentacijske.

Tablica 2. Podjela vodikove veze s obzirom na duljinu i jakost veze.<sup>19</sup>

Vodikova veza, $X-H \cdots Y-Z$					
Jakost i usporedba duljina veza	Primjeri	$d(X \cdots Y) / \text{Å}$	$d(H \cdots Y) / \text{Å}$	$\angle(X-H \cdots Y) / ^\circ$	Vrsta interakcije
VRLO JAKA $X-H \cdots Y$	$[F-H \cdots F]^-$	2,2 – 2,5	1,2 – 1,5	175 – 180	kovalentna
UMJERENA $X-H < H \cdots Y$	$O-H \cdots N-H$	2,6 – 3,0	1,7 – 2,3	140 – 180	uglavnom elektrostatska
	$N-H \cdots O=C$	2,8 – 3,0	1,8 – 2,3	150 – 180	
	$N-H \cdots O-H$	2,7 – 3,1	1,9 – 2,3	150 – 180	
SLABA $X-H \ll H \cdots Y$	$C-H \cdots O$	3,0 – 4,0	2,0 – 3,0	110 – 180	elektrostatske / disperzne sile

Kod vodikovih veza često dolazi do pojave kooperativnog efekta.<sup>3</sup> Polarizabilnost i prijenos naboja čine ukupnu energiju vezivanja svih vodikovih veza u kristalu većom od sume energija pojedinačnih vodikovih veza (Slika 5). Drugim riječima, vodikove veze su puno stabilnije kada

tvore dimere, trimere, lance i beskonačne 2D ili 3D strukture nego kada se nalaze kao izolirane interakcije.

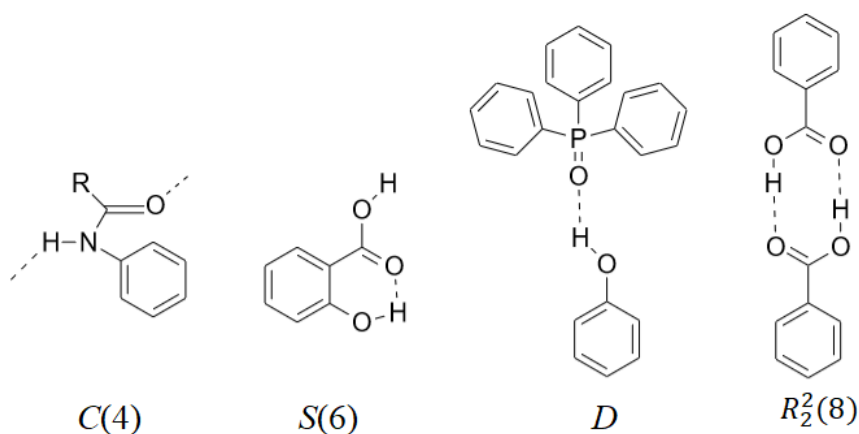


Slika 5. Kooperativnost vodikove veze između molekula alkohola (ROH).

### 2.1.3. Graf-set notacija

Kako bi se lakše opisali supramolekulski motivi koji nastaju povezivanjem molekulskih fragmenata vodikovim vezama u kristalnoj strukturi uvedena je *graf-set* notacija.<sup>20</sup> Na supramolekulske motive gleda se kao na isprepletene mreže s atomima kao čvorištima i vodikovim vezama kao poveznicama između čvorova.

*Graf-set* notacija označava se kao  $G_d^a(n)$ .<sup>20,21</sup>  $G$  označava jedan od četiri osnovna motiva povezivanja molekula vodikovim vezama; diskretni motiv ( $D$ ), motiv lanca ( $C$ ), motiv prstena ( $R$ ) i intramolekulski motiv ( $S$ ) (slika 6). EkspONENT  $a$  označava broj atoma akceptora, dok indeks  $d$  označava broj atoma donora, a  $n$  označava ukupan broj atoma koji sudjeluju u stvaranju promatranog motiva. Ukoliko se radi o samo jednoj vodikovoj vezi,  $n$  se ne zapisuje.

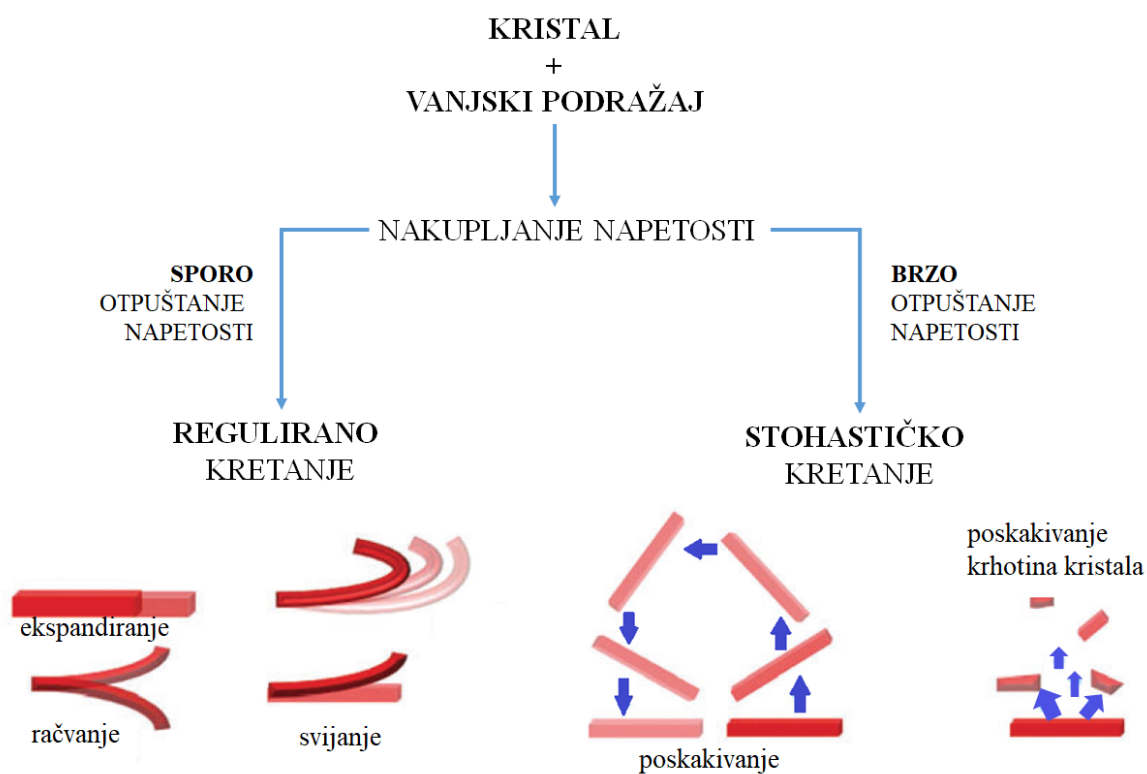


Slika 6. Primjeri četiri osnovna motiva povezivanja molekula vodikovim vezama te njihova graf-set oznaka.

## 2.2. Mehanička svojstva kristala

Tvar je kristalna ako prilikom difrakcije rendgenskog zračenja, u osnovi, daje oštru difrakcijsku sliku.<sup>22</sup> Izraz 'u osnovi' znači da je većina difraktiranog zračenja koncentrirana u relativno oštrim Braggovim maksimumima, uz uvijek prisutno, difuzno raspršenje. Općenito se kristali poimaju kao tvrde i lomljive tvari koje u slučaju da na njih djeluje vanjska sila pucaju ili se ireverzibilno deformiraju.<sup>23</sup> Međutim, postoji klasa kristala koji se nazivaju dinamički kristali ili kristali u pokretu. Takvi kristali na vanjski podražaj odgovaraju kretanjem kao što je translacija, rotacija, skok, svijanje i uvijanje.<sup>24,25</sup> Takva kretanja mogu se uočiti na makro-, mikro- ili nanoskali. Pretvorba energije koja se pri tome događa na molekulskoj ili supramolekulskoj razini, privlači pozornost znanstvenika koji se bave novim materijalima zbog mogućnosti primjene takvih kristala u svrhu makro- ili nanoprekidača (pokretača, engl. *actuators*).<sup>25</sup>

S obzirom na to kako kristali odgovaraju na vanjski podražaj, razlikuju se dvije vrste kretanja; regulirano i stohastičko (slučajno, neuređeno) kretanje (Slika 7).<sup>24</sup>



Slika 7. Djelovanjem vanjskog podražaja na kristal dolazi do nakupljanja napetosti u kristalu. Ovisno o brzini otpuštanja napetosti, postoje regulirano i stohastičko kretanje.

Kada se radi o reguliranom kretanju kao odgovoru na vanjski podražaj, mehanička transformacija je spora i odvija se usporedno s podražajem. Spora relaksacija omogućava dovoljno vremena za pretvorbu energije iz nagomilane napetosti u mehaničku potencijalnu energiju i općenito rezultira mehaničkim preustrojem, gdje je kristal deformiran, ali je njegova cijelost sačuvana. U ovu skupinu spadaju kristali koji inducirani svjetlom, toplinom ili mehaničkom silom, pokazuju elastičan ili plastičan odziv.<sup>25</sup>

Stohastičko kretanje rezultat je udruženih snaga anizotropne termalne ekspanzije i strukturnih promjena koje se događaju tijekom fazne transformacije kao posljedice velike količine napetosti nakupljene u kristalu inducirane vanjskim podražajem. Strukturna relaksacija (iz metastabilnog stanja) je iznenadna i nepredvidiva, te se razvija stohastički u kristalnim defektima, koji su uvijek prisutni u neidealnom kristalu. Tijekom te iznenadne i brze relaksacije nakupljene napetosti, dio naprezanja se kanalizira kao mehanička potencijalna energija na mjestima pukotina dok se dio otpušta kao kinetička energija koja je odgovorna za kretanje krhotina kristala pa može doći do poskakivanja kristala te čak i do raspada samog kristala i poskakivanja njegovih krhotina.<sup>26</sup>

U daljnjem tekstu stavit će se naglasak na normalno kretanje kristala, točnije na elastičan ili plastičan odziv kristala na vanjsku silu primijenjenu na njih.

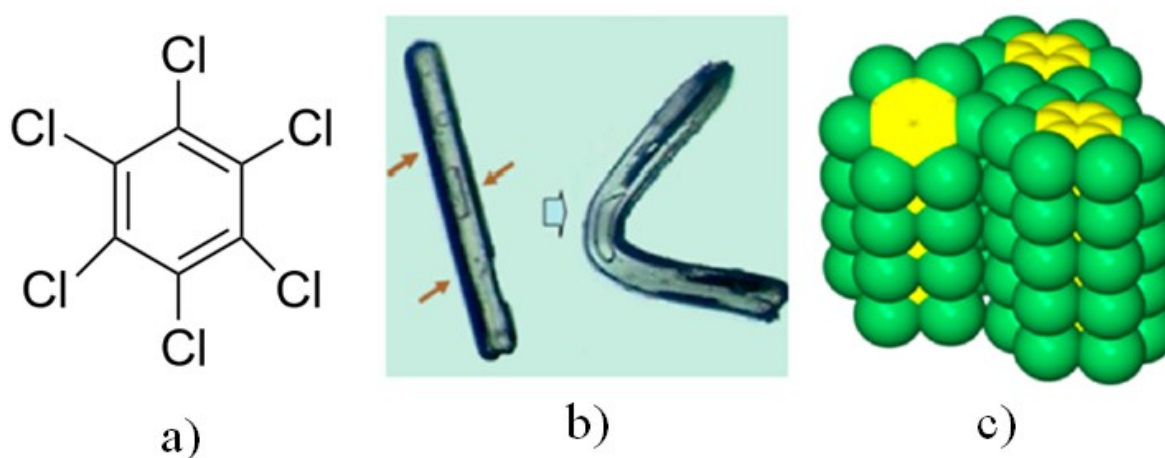
### 2.2.1. *Organski kristali*

Kristali su se oduvijek smatrali krutima i tvrdima, danas se zna da kristali mogu pokazivati i fleksibilna svojstva kao što su plastičnost i elastičnost.<sup>26</sup> Mehanička svojstva kristala koji su plastični ili elastični impliciraju da se mora dogoditi pomak molekula unutar kristala.<sup>27</sup> Takva svojstva ovise o vjerojatnosti pokreta u korelaciji s primijenjenom napetosti na kristal, uključujući i svojstvo molekula da se vrte u početni položaj kad više nema napetosti. Također, treba naglasiti da mehanička svojstva kristala imaju kinetičku komponentu: kristal je elastičan kada se na njega polagano djeluje vanjskim podražajem, ali ako se na isti kristal brzo primijeni vanjski podražaj može biti plastičan ili čak puknuti.<sup>5</sup>

Kristali se mogu podijeliti u dvije glavne skupine: savitljive i krte. Pod pojmom savitljivi misli se na kristale koji prilikom primjene vanjskog podražaja pokazuju ireverzibilne (plastične) i reverzibilne (elastične) deformacije. Do savijanja dolazi kada je pakiranje u kristalu

anizotropno (interakcije u takvim kristalima nisu jednake u svim smjerovima) i to na takav način da se jake i slabe interakcije javljaju okomito jedne na druge. Također, u pakiranju mora postojati kratka kristalografska os od  $\approx 4 \text{ \AA}$ .<sup>28</sup>

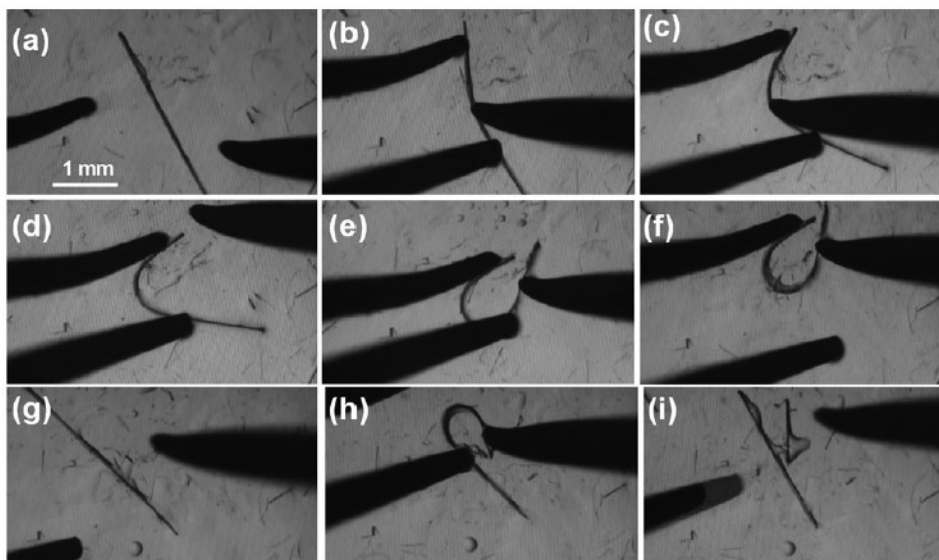
Primjer kristala koji se plastično svija je kristal heksaklorbenzena.<sup>28,29</sup> Heksaklorbenzen kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  te sadrži kratku kristalografsku os od  $4 \text{ \AA}$  i pakira se anizotropno.<sup>29</sup> Kod njega su prisutna dva tipa interakcija;  $\pi$ - $\pi$  interakcije i nespecifične  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  interakcije. Jake  $\pi$ - $\pi$  interakcije čine okosnicu strukture, dok slabe  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  interakcije čine tzv. plohe klizanja i upravo zbog njih dolazi do pojave savijanja (Slika 8).



Slika 8. Struktura heksaklorbenzena (a), plastično svijanje kristala heksaklorbenzena; crvene strelice pokazuju smjer primjene mehaničke sile, a plava strelica pokazuje mjesto gdje dolazi do svijanja kristala (b), pakiranje duž kristala (c). Slike su preuzete iz rada S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.

Prvi kristal kod kojeg je uočeno elastično svijajanje je kokristal pripremljen iz metanolne otopine kafeina (CAF) i 4-kloro-3-nitrobenzojeve kiseline (CAB), a kristalizira u rompskom kristalnom sustavu točkine grupe  $Fdd2$  (Slika 9).<sup>30</sup> Asimetričnu jedinicu čine jedna molekula CAF i jedna molekula CAB te visoko neuređena molekula metanola. Sama kristalna struktura je izotropna s jednakom raspodjelom slabih međumolekulskih interakcija u sva tri okomita smjera. Na temelju strukture tog kokristala izvedeni su uvjeti koje kristal mora zadovoljavati da bi imao elastičan odziv na primjenu mehaničke sile: (1) molekule u strukturi moraju biti izotropno povezane s relativno slabim međumolekulskim interakcijama i (2) mora postojati

takvo kristalno pakiranje gdje su molekule "zaključane" kako bi se spriječilo klizanje i značajne plastične deformacije.<sup>30</sup>



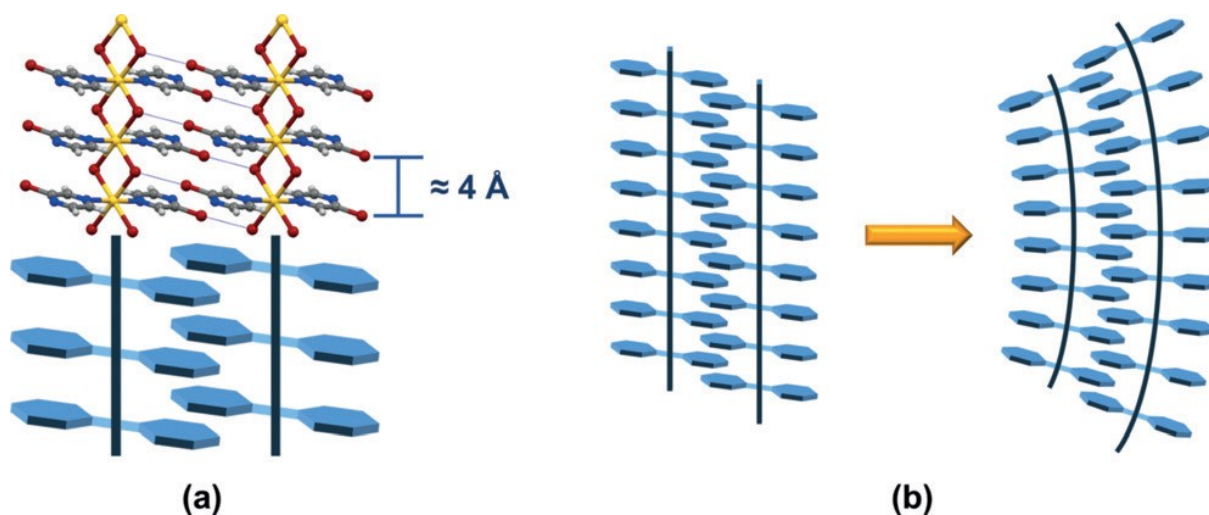
Slika 9. Elastično svijanje kokristala. Prvi krug svijanja kokristala (a–f). Vraćanje u početni položaj (g). Drugi krug svijanja (h). Puknuće kokristala i oporavak oblika puknutih dijelova (i). Fotografije su preuzete iz rada S. Gosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.

### 2.2.2. Metalo–organski kristali

Iako su Gosh i suradnici dali uvjete koje kristal treba zadovoljavati da bi imao elastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile (opisano u prethodnom poglavlju), ti uvjeti su opovrgnuti prilikom istraživanja elastičnog odziva kristala bakrovog(II) acetilacetonata.<sup>31</sup> Međumolekulske interakcije u bakrovom(II) acetilacetonatu su anizotropnog karaktera s relativno jakim  $\pi$ -interakcijama u jednoj dimenziji i samo disperznim interakcijama u drugoj. Također, utvrđeno je da se molekule moraju reverzibilno reorganizirati da bi došlo do kompresije unutrašnjeg luka kristala koji se sviđa i ekspanzije vanjskog luka kristala što bi na kraju vodilo elastičnom svijanju kristala. To se upravo i događa u slučaju bakrovog(II) acetilacetonata; veliko područje elektronske gustoće omogućava rotaciju molekula, bez kidanja veza u kristalnoj strukturi.



Anizotropnost kristalne strukture, kao i varijabilnost u jačini međumolekulskih interakcija, može se postići kombinacijom 1D koordinacijskih polimera međusobno povezanih slabim međumolekulskim interakcijama.<sup>2</sup> Odabirom metalnih halogenida, za koje je poznato da tvore 1D koordinacijske polimere u kojima su metalni centri premošteni halogenidnim atomima, kao što su to na primjer kadmijevi(II) halogenidi, moguće je dobiti odličnu strukturnu okosnicu savitljivih kristala (Slika 10).<sup>1,32,33</sup>



Slika 10. Prikaz strukturne okosnice kristala kadmijevih(II) halogenida i 2-halogenpirazina; polimerni lanci međusobno su povezani slabim vodikovim i halogenskim vezama (a). Strukturni model elastičnog svijanja; prikaz kristala prije svijanja i prilikom elastičnog svijanja (b). Slika je preuzeta iz rada M. Đaković, M. Borovina, M. PISAČIĆ, C. B. AAKERÖY, Ž. SOLDIN, I. KODRIN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.

### 2.2.3. Mehanički odziv i kvantifikacija savijanja

Mehanički odziv kristala ispituje se tako da se na predmetno staklo stavi mala količina paratonskog ulja da se umanju mogućnost oštećenja kristala uslijed primjene sile pomoću metalnog pribora te se kristal odgovarajuće morfologije uroni u ulje. Kristal se svija tako da se s jedne strane u dvije točke pridržava krakovima pincete a sa suprotne strane se na njega primjenjuje mehanička sila pomoću igle (model svijanja u tri točke).<sup>2</sup>

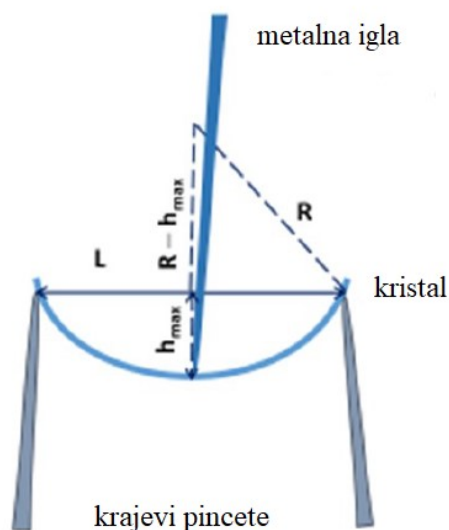
Da bi se mogla napraviti korelacija između pakiranja u kristalnoj strukturi i mehaničkog odziva kristala potrebno je kvantificirati savijanje. Savijanje se kvantificira izračunom stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ) koja se računa prema Euler-Bernoullijevoj jednačini:<sup>30</sup>

$$\varepsilon (\%) = \frac{t/2}{R} \times 100$$

gdje je  $t$  debljina kristala koja se mjeri prije svijanja kristala, a  $R$  kritični radijus kristala tj. radijus maksimalne savijenosti kristala koji se računa prema geometrijskoj konstrukciji koja je dana na slici 11:

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

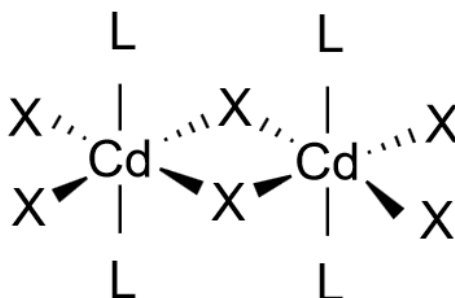
Duljina ( $L$ ) i maksimalni pomak ( $h_{max}$ ) mjere se na svinutom kristalu, netom prije nego što kristal pukne.



Slika 11. Shematski prikaz kvantifikacije svijanja. Slika je preuzeta iz rada M. Đaković, M. Borovina, M. Pisičić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.

### 2.3. Kadmijevi (II) halogenidi

Kadmij je element druge prijelazne periode.<sup>34</sup> Od spojeva kadmija za ovaj rad su najbitniji kadmijevi(II) halogenidi ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ). Spojevi kadmija(II) su uglavnom oktaedarske<sup>35</sup> geometrije, dok su tetrakoordinirani i pentakoordinirani kompleksi rijetkost te do njih dolazi zbog veličine atoma donora ili zbog sterički zahtjevnih liganada.<sup>36,37</sup> Istraživanja su pokazala da kadmijevi(II) kompleksi s monodentantnim ligandima (L) male steričke zahtjevnosti, kao što je to piridin, daju polimerne 1D strukture formule  $\text{CdX}_2\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>38</sup> U takvim je strukturama oktaedarska geometrija zadovoljena na način da su kadmijevi atomi međusobno premošteni s dva halogenidna atoma te su na svaki kadmijev atom vezane i dvije molekule liganda (Slika 12).



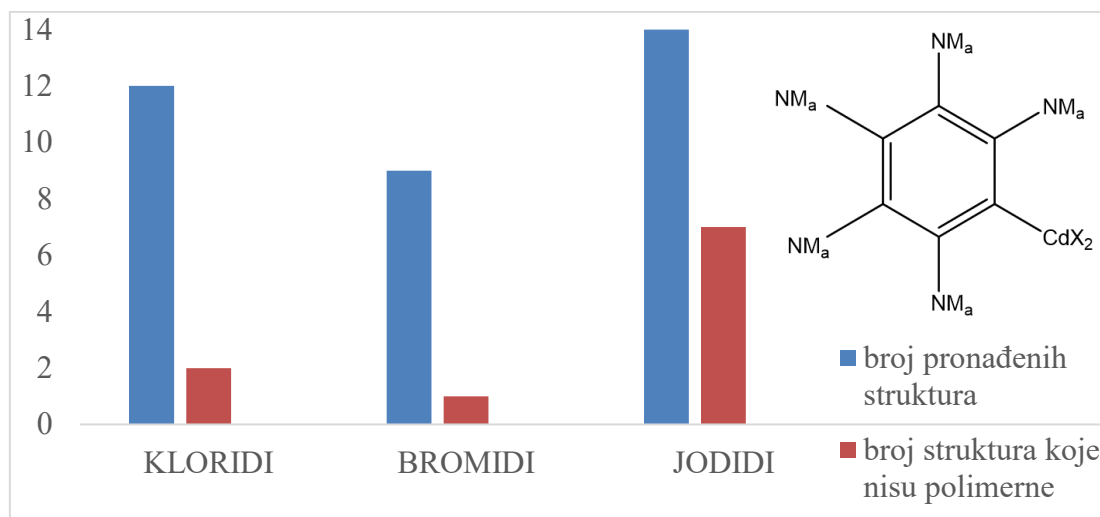
Slika 12. Geometrija koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s koordiniranim ligandima.

Nedavna istraživanja pokazala su da kadmijevi(II) halogenidi na koje su koordinirani halogenpirazinski ligandi posjeduju elastična svojstva prilikom primjene vanjske mehaničke sile.<sup>1</sup>

## 2.4. CSD baza

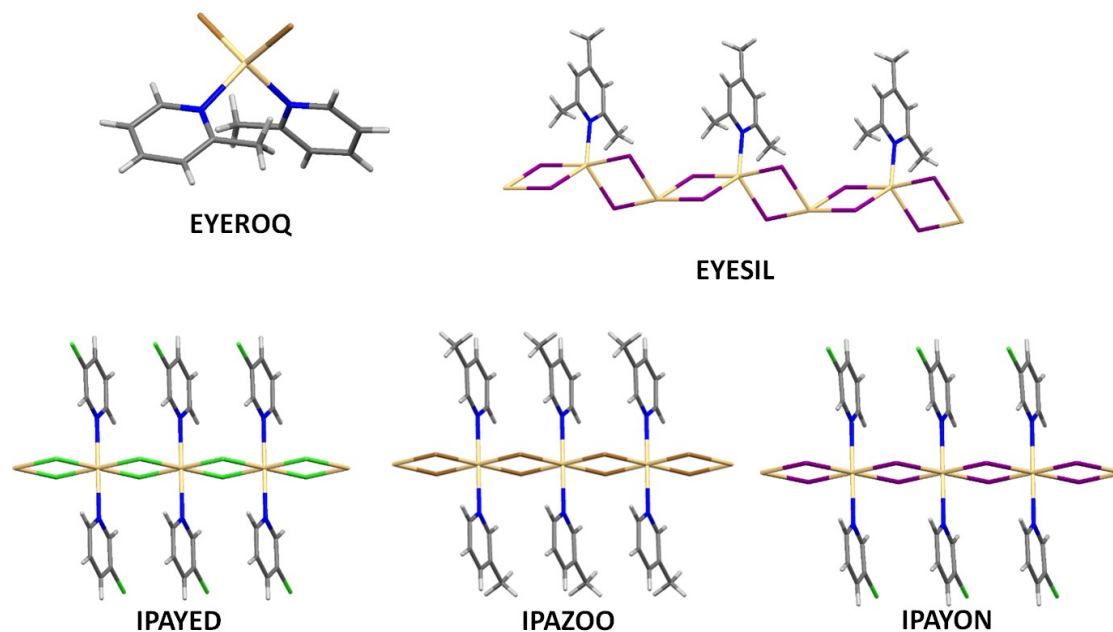
CSD (eng. *Cambridge Structural Database*) je kristalografska baza podataka osnovana 1965. godine.<sup>33</sup> Baza sadrži kristalne strukture malih organskih molekula i metalo–organskih spojeva čije su strukture određene, najčešće, metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i neutronsom difrakcijom, ali i metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. U bazi je trenutno pohranjeno više od 1 000 000 kristalnih struktura, a svake godine u bazu se unese više od 50 000 novih struktura.<sup>39</sup> Zbog toga što sadrži tako velik broj struktura koje se na dnevnoj bazi nadopunjuju, CSD je jedan od glavnih alata u radu znanstvenika diljem svijeta.

Baza je pretražena programom *ConQuest 2.0.3*<sup>40</sup> a podaci dobiveni pretragom analizirani su programom *Mercury v.4.0.0*.<sup>41</sup> Misao vodilja prilikom pretrage baze bila je da su kadmijevi(II) halogenidi s jednostavnim piridinskim ligandima skloni tvoriti polimerne lance. Pretraga je provedena za svaki halogenid posebno uz ograničenje da se na ugljikovim atomima u piridinskom prstenu može nalaziti atom nemetala aciklički vezan kako bi se eliminirali biciklički spojevi. Također, u pretragu su uključeni samo oni spojevi čije su kristalne strukture dobivene metodom difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu te spojevi koji imaju određene 3D koordinate. Ručnom pretragom među dobivenim strukturama izdvojene su one s jednostavnim piridinskim ligandima. Pod pojmom jednostavni piridinski ligandi smatra se piridin na kojemu se nalaze skupine kao što su:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{X}$  i sl. Koordinacijski broj kadmijevog atoma nije bio ograničen prilikom pretrage. Rezultate pretrage prikazuje slika 13.



Slika 13. Rezultati pretrage CSD baze podataka. Oznaka **NM** na shemi pretrage označava nemetale, a indeks **a** označava da je riječ o acikličkim atomima. Baza je pretražena za svaki halogenid posebno.

U svim pronađenim strukturama kadmijevih(II) halogenida i jednostavnih piridinskih liganada, kod kadmija je zadovoljena oktaedarska geometrija, osim kod spoja s bromidom gdje je kao ligand korišten 2-metilpiridin (**EYEROQ**),<sup>42</sup> te spojeva s jodidima gdje su kao ligandi korišteni 3,5-dimetilpiridin (**ODERAQ**),<sup>43</sup> 2,3-dimetilpiridin (**LOHLEB**),<sup>44</sup> 2-aminopiridin (**LEWBIA**),<sup>45</sup> 3-metilpiridin (**IPEBAG**),<sup>32</sup> piridin (**IPAYAZ**)<sup>32</sup> i 2-metilpiridin (**EYESOR**)<sup>42</sup>. U navedenim spojevima Cd(II) je tetraedarski koordiniran. U slučaju gdje je kao ligand korišten 2,4,6-trimetilpiridin kadmijev atom naizmjenice ima koordinaciju četiri i pet (**EYESIL**). Također, treba naglasiti da kod svih pronađenih polimernih struktura, kadmijevi(II) halogenidi tvore lance gdje su kadmijevi ioni premošteni s dva halogenidna atoma i s dva atoma liganda u *trans* orijentaciji, osim kod spoja **EYESIL**<sup>42</sup> gdje je svaki atom kadmija premošten s dva atoma joda, a svaki drugi atom kadmija i s jednom molekulom liganda.



Slika 14. Spoj u kojem je kadmijev atom tetraedarski koordiniran (**EYEROQ**).<sup>42</sup> Spoj u čijoj je strukturi kadmij naizmjenice koordinaciju četiri i pet (**EYESIL**).<sup>42</sup> Samo neki od spojeva gdje kadmijevi halogenidi tvore polimerne lance (**IPAYED**, **IPAZOO**, **IPAYON**).<sup>32</sup>

Pretragom CSD baze za kadmijeve(II) halogenide s nitropiridinom kao ligandom u bazi nije pronađena niti jedna struktura. Pretragom CSD baze za halogenide bilo kojih metala s nitropiridinom kao ligandom pronađene su samo tri strukture. U jednoj strukturi je metal tehnečij, a u druge dvije platina.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

Polazne kemikalije (Tablica 3) za sintezu željenih spojeva korištene su bez prethodnog pročišćavanja. Spojevi kadmijeva(II) halogenida s 3-nitropiridinom pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom dok su kristali željene morfologije za ispitivanje mehaničkog odziva pripremljeni tekućinskom difuzijom.

Tablica 3. Pregled podrijetla i čistoće polaznih spojeva i otapala te njihove molarne mase.

Ime spoja	Proizvođač	$M_r / \text{g mol}^{-1}$	Čistoća / %
<b>3-nitropiridin</b>	Sigma–Aldrich	124,10	98,8
<b>kadmijev klorid</b>	Sigma–Aldrich	183,32	98
<b>kadmijev bromid</b>	Sigma–Aldrich	344,28	98
<b>kadmijev jodid</b>	Sigma–Aldrich	366,22	99
<b>metanol</b>	Alkaloid Skopje	32,04	99,5
<b>etanol</b>	Alkaloid Skopje	46,07	96
<b>izopropanol</b>	T.T.T.doo	60,10	99,7
<b>aceton</b>	Alkaloid Skopje	58,08	99,5
<b>acetonitril</b>	J.T.Baker	41,05	99,9

### 3.2. Priprava kordinacijskih spojeva kadmija(II)

Dobiveni spojevi pripremljeni su na dva načina, otopinskom sintezom i tekućinskom difuzijom. Tekućinska difuzija provedena je na način da se etanolna otopina kadmijeve soli i vodena otopina liganda miješaju u omjeru množina 1:2. Otopinskom sintezom nastaju praškasti produkti bijelo-ružičaste boje, dok tekućinskom difuzijom nastaju igličasti kristali. Izuzetak je priprava kadmijevog jodida gdje su tekućinskom difuzijom nastali sitni pločasti kristali.

#### 3.2.1. Otopinska sinteza

Priredi se vodena otopina kadmijeve soli ( $n(\text{CdX}_2) = 1 \text{ mmol}$ ;  $m(\text{CdCl}_2) = 183,3 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdBr}_2) = 346,6 \text{ mg}$ ,  $m(\text{CdI}_2) = 364,0 \text{ mg}$ ;  $V(\text{H}_2\text{O}) = 7,5 \text{ mL}$ ) i etanolna otopina liganda ( $n(3\text{-NO}_2\text{py}) = 2 \text{ mmol}$ ,  $m(3\text{-NO}_2\text{py}) = 248,2 \text{ mg}$ ;  $V(\text{EtOH}) = 12,5 \text{ mL}$ ) te se te otopine pomiješaju i ostave miješati na magnetnoj mješalici pola sata pri sobnoj temperaturi. U slučaju kadmijevog(II) klorida i bromida nastaje talog koji se zatim profiltrira uz sniženi tlak, ispere etanolom i ostavi sušiti na zraku. U slučaju kadmijevog(II) jodida, talog nastaje kroz dva tjedna isparavanjem otopine. Tablica 4 pokazuje mase i iskorištenja dobivenih kompleksa.

Tablica 4. Mase i iskorištenja dobivenih spojeva.

Spoj	$M_r / \text{gmol}^{-1}$	$m / \text{mg}$	$\eta / \%$
$[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$	431,408	347,9	81
$[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$	520,316	360,3	69
$[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$	614,308	559,9	92



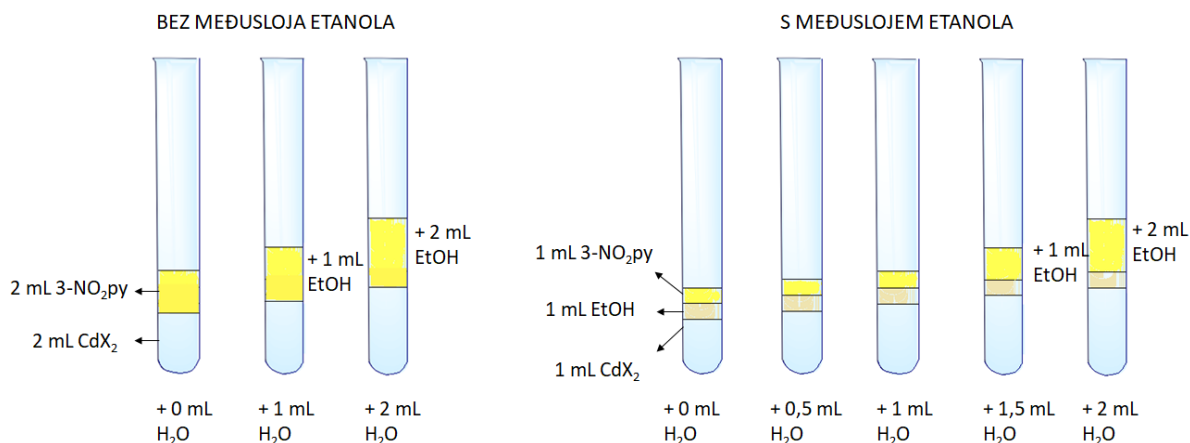
### 3.2.2. Tekućinska difuzija

Difuzijom preko tekuće faze točnije tehnikom nadslojavanja pripremljeni su igličasti kristali. Priprede se otopine različitih koncentracija reaktanata te se automatskom pipetom prvo u epruvetu doda otopina kadmijeve soli, a zatim se lagano uz stijenku epruvete kapalicom nadsloji otopinom liganda.

Tehnika nadslojavanja provedena je na dva načina: jedan način je bez međusloja etanola između otopine kadmijeve soli i otopine liganda, a drugi način je s međuslojem etanola. U slučaju bez dodanog etanolnog međusloja (Slika 15, lijevo), u tri epruvete doda se po 2 mL priređene otopine kadmijeve soli, te se u epruvete (osim prve) doda redom 1 mL i 2 mL vode kako bi se priredile različite koncentracije polazne otopine. Nakon toga se lagano uz stijenku doda po 2 mL priređene otopine liganda prethodno pomiješane (osim otopine liganda za prvu epruvetu) s 1 mL (2. epruveta) i 2 mL etanola (3. epruveta).

U slučaju s međuslojem etanola (Slika 15, desno), u pet epruveta doda se po 1 mL polazne 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 stijenku, u svaku epruvetu doda po 1 mL etanola kao međusloj, te se u svaku epruvetu doda po 1 mL priređene otopine liganda. U zadnje dvije epruvete 1 mL polazne otopine liganda se prethodno pomiješa s 1 mL odnosno 2 mL etanola. Tako priređene otopine ostave se stajati na sobnoj temperaturi pokrivene parafilmom te se po potrebi probuše rupice kako bi se omogućila evaporacija otapala i nastajanje kristala željene morfologije.

U slučaju pripreve kristala  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  korištena su i druga otapala (metanol, etanol, izopropanol i aceton), ali niti u jednom slučaju nisu dobiveni igličasti kristali.



Slika 15. Shema tehnike nadslojavanja.

### Priprava jediničnih kristala $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$ (I)

Pripreme se dvije otopine kadmijeve soli i dvije otopine liganda različitih početnih koncentracija. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) klorida i etanolnih otopina 3-nitropiridna dani su u tablici 5. U slučaju bez međusloja etanola, prirede se tri otopine različitih koncentracija reaktanata tako da su polaznim otopinama kadmijeve soli i liganda dodani određeni volumeni otapala (kako je opisano na početku poglavlja). U slučaju s međuslojem etanola priredi se pet kristalizacijskih otopina različitih koncentracija reaktanata (Slika 15). Navedene otopine ostave se stajati na sobnoj temperaturi prekrivene parafilmom te se po potrebi probuše rupice kad se slojevi pomiješaju da bi se omogućila evaporacija otapala i nastajanje kristala željene morfologije.

Tablica 5. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) klorida i etanolnih otopina 3-nitropiridina.

	Bez međusloja EtOH	S međuslojem EtOH
$n(CdCl_2)$ / mmol	0,32	0,53
$m(CdCl_2)$ / mg	58,2	97,1
$V(H_2O)$ / mL	6,0	10,0
$n(3-NO_2py)$ / mmol	0,64	1,1
$m(3-NO_2py)$ / mg	79,8	137,6
$V(EtOH)$ / mL	6,0	5,0

Priprava jediničnih kristala  $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$  (2)

Postupak priprave jediničnih kristala spoja **2** analogan je postupku priprave jediničnih kristala spoja **1**. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) bromida i etanolnih otopina 3-nitropiridina dani su u tablici 6.

Tablica 6. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) bromida i etanolnih otopina 3-nitropiridina.

	Bez međusloja EtOH	S međuslojem EtOH
$n(CdBr_2)$ / mmol	0,17	0,29
$m(CdBr_2)$ / mg	58,9	92,4
$V(H_2O)$ / mL	6,0	10,0
$n(3-NO_2py)$ /mmol	0,40	0,60
$m(3-NO_2py)$ /mg	49,4	73,9
$V(EtOH)$ / mL	6,0	5,0

Kako navedene kristalizacijske otopine nisu rezultirale nastankom igličastih kristala, priređene su kristalizacijske otopine s većim koncentracijama reaktanata čiji su početni uvjeti dani u tablici 7. Postupak priprave jediničnih kristala isti je kao u prethodnim pokusima (Slika 15).

Tablica 7. Početni uvjeti za ponovnu pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) bromida i etanolnih otopina 3-nitropiridina većih koncentracija.

	Bez međusloja EtOH	S međuslojem EtOH
$n(CdBr_2)$ / mmol	0,31	0,49
$m(CdBr_2)$ / mg	104,0	170,3
$V(H_2O)$ / mL	6,0	10,0
$n(3-NO_2py)$ /mmol	0,62	1,0
$m(3-NO_2py)$ /mg	77,0	126,4
$V(EtOH)$ / mL	6,0	5,0

Priprava jediničnih kristala  $[CdI_2(3-NO_2py)_2]_n$  (3)

Postupak priprave jediničnih kristala spoja **3** analogan je kao i za spojeve **1** i **2**. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) jodida i etanolnih otopina 3-nitropiridina dani su u tablici 8.

Tablica 8. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) jodida i etanolnih otopina 3-nitropiridina.

	Bez međusloja EtOH	S međuslojem EtOH
$n(CdI_2)$ / mmol	0,15	0,27
$m(CdI_2)$ / mg	53,9	97,9
$V(H_2O)$ / mL	6,0	10,0
$n(3-NO_2py)$ /mmol	0,33	0,54
$m(3-NO_2py)$ /mg	40,5	67,2
$V(EtOH)$ / mL	6,0	5,0

Kako te kristalizacijske otopine nisu rezultirale nastankom igličastih kristala, pripremljene su nove otopine s većim koncentracijama reaktanata. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeve soli i etanolnih otopina liganda dani su u tablici 9.

Tablica 9. Početni uvjeti za pripremu vodenih otopina kadmijeva(II) jodida i etanolnih otopina 3-nitropiridina većih koncentracija nego u prethodnoj pripremi.

	Bez međusloja EtOH	S međuslojem EtOH
$n(CdI_2)$ / mmol	0,30	0,51
$m(CdI_2)$ / mg	109,8	185,0
$V(H_2O)$ / mL	6,0	10,0
$n(3-NO_2py)$ /mmol	0,62	1,1
$m(3-NO_2py)$ /mg	76,8	130,6
$V(EtOH)$ / mL	6,0	5,0

Ponovljeni kristalizacijski pokusi također nisu rezultirali nastankom igličastih kristala te su priređene nove kristalizacijske otopine (slučaj s međuslojem otapala u kojem se otapa ligand) s povećanom koncentracijom reaktanata, ali su varirana otapala u kojima se otapa ligand. Početni

uvjeti za pripremu vodene otopine kadmijeve soli:  $n(\text{CdI}_2) = 0,60$  mmol,  $m(\text{CdI}_2) = 219,7$  mg;  $V(\text{H}_2\text{O}) = 10$  mL. Početni uvjeti za pripremu otopine liganda:  $n(3\text{-NO}_2\text{py}) = 1,2$  mmol,  $m(3\text{-NO}_2\text{py}) = 148,9$  mg,  $V(\text{otapala}) = 5$  mL. Postupak nadslojavanja isti je kao u prethodim pokusima. Pripreme se četiri puta po pet kristalizacijskih otopina. U prvom slučaju ligand se otopi u metanolu, u drugom u etanolu, u trećem u izopropanolu, a u četvrtom u acetonu. Niti u jednom slučaju nisu dobiveni kristali odgovarajuće morfologije.

### 3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva

Pripremljeni koordinacijski spojevi kadmija(II) okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku (PXRD). Molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva određena je difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD).

#### 3.3.1. IR spektroskopija

Infracrveni spektri snimani su u području između  $4000\text{ cm}^{-1}$  i  $400\text{ cm}^{-1}$  uz razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$  na FT-IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum* tehnikom prigušene totalne refleksije (eng. *attenuated total reflectance*; ATR). Snimljeni spektri obrađeni su programom *SpectraGryph 1.2*.<sup>46</sup>

#### 3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Uzorci su usitnjeni i u tankom sloju nanoseni na nosač od silicija. Eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja u praškastom uzorku provedeni su na rendgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*, a za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je program *X'Pert DataCollector*.<sup>47</sup> Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrovom katodom ( $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056\text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439\text{ \AA}$ ), a maksimumi su bilježeni u području kuteva  $2\theta$  od  $4^\circ$  do  $40^\circ$ . Za obradu podataka korišten je program *DiffractWD*.<sup>48</sup>

### 3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i indeksiranje ploha

Eksperimenti difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu te eksperimenti indeksiranja ploha provedeni su na difraktometru *Oxford Diffraction Xcalibur2* sa *Sapphire 3* CCD detektorom gdje je rendgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$ ) i grafitnim monokromatorom korištena kao izvor zračenja. Program *CrysAlis<sup>PRO</sup>171.39.45*.<sup>49</sup> korišten je za prikupljanje i redukciju podataka te za indeksiranje ploha.

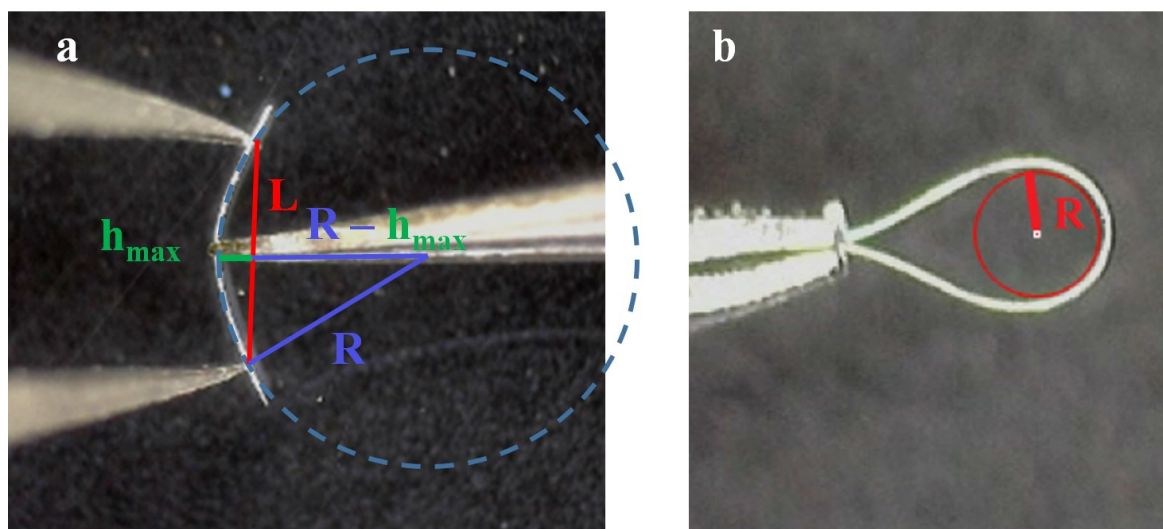
Za određivanje kristalne strukture korišten je programski paket *Olex2*.<sup>50</sup> Strukture su određene direktnim metodama u okviru kristalografskog programa *SHELXT*<sup>51</sup> te utočnjene programom *SHELXL*<sup>52</sup>, dok je za vizualizaciju molekulskih i kristalnih struktura korišten program *Mercury v.4.0.0*.<sup>41</sup>

### 3.3.4. Termička analiza

Uzorci za termičku analizu usitne se i važu u aluminijske posudice volumena 40  $\mu\text{L}$ . Snimanja su provedena u struji dušika uz protok 100  $\text{cm}^3 / \text{min}$  i brzinu zagrijavanja 10  $^\circ\text{C} / \text{min}$ . Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) provedena je kalorimetrom *Mettler-Toledo DSC 823<sup>e</sup>* u rasponu temperature od 25  $^\circ\text{C}$  do 500  $^\circ\text{C}$ . Dok je termogravimetrijska analiza (TGA) provedena na TG analizatoru *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>*. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je program *STARe Software*.<sup>53</sup>

### 3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva i kvantifikacija svijanja

Tanki igličasti kristali prikladni za ispitivanje mehaničkog odziva uzgojeni su tekućinskom difuzijom uz tehniku nadslojavanja. Kristal odgovarajuće morfologije i veličine stavi se na predmetno stakalce. Kristal se s jedne strane pridržava metalnom pincetom, a sa suprotne strane se primjenjuje mehanička sila na kristal pomoću igle. Eksperimenti ispitivanja mehaničkog odziva kristala provedeni su pomoću kamere *Dino-Lite Edge Digital Microscope* (model AM4815ZT), a fotografije i videozapisi snimljeni su i obrađeni pomoću programa *DinoCapture 2.0.v.1.5.28*.



Slika 16. Skematski prikaz kvantifikacije svijanja. Na slici (a) prikazana je shema kvantifikacije savijenog kristala korištenjem modificirane metode savijanja u tri točke gdje je kritični radijus ( $R$ ) izračunat pomoću Pitagorinog poučka. Na slici (b) prikazana je shema kvantifikacije gdje je radijus savijanja izračunat upisivanjem kružnice u maksimalno svinuti kristal neposredno prije njegovog pucanja. Mjerenja su provedena pomoću programa *DinoCapture 2.0.v.1.5.28*.

Kvantifikacija svijanja provedena je izračunom stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) za pojedini kristal. Debljina kristala ( $t$ ) izmjerena je prije savijanja kristala, dok su duljina ( $L$ ) i maksimalni pomak ( $h_{max}$ ) mjereni na savinutom kristalu, netom prije nego što kristal pukne. Kritični radijus savinutog kristala ( $R$ ), odnosno radijus maksimalne savijenosti kristala, izračunat je pomoću Pitagorinog poučka prema geometrijskoj konstrukciji koja je dana na slici 16a:

$$R^2 = (R - h_{max})^2 + (L/2)^2$$

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

Kristalima, koji primjenom mehaničke sile nisu dovedeni do puknuća, radijus savijanja izračunat je u programu *DinoCapture 2.0.v.1.5.28* upisivanjem kružnice (Slika 16b).

Stupanj savitljivosti ( $\varepsilon$ ) izračunat je pomoću Euler-Bernoullijeve jednadžbe:<sup>30</sup>

$$\varepsilon (\%) = \frac{t/2}{R} \times 100$$



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Reakcijom kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom sintetizirana su tri nova koordinacijska spoja:  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**). Svi spojevi pripremljeni su klasičnom otopinskom sintezom i tekućinskom difuzijom. Tekućinska difuzija provedena je na način na način da se kadmijeva sol i ligand u konačnoj otopini nalaze u omjeru njihovih množina 1:2. Otopinskom sintezom nastali su praškasti produkti, a tekućinskom difuzijom priređeni su igličasti kristali.

Spojevi su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom (IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD). Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD) određena je molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva te su proučene međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju.

Pripremljenim spojevima ispitan je i kvantificiran mehanički odziv njihovih jediničnih kristala na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja.

### 4.1. Rendgenska strukturna analiza

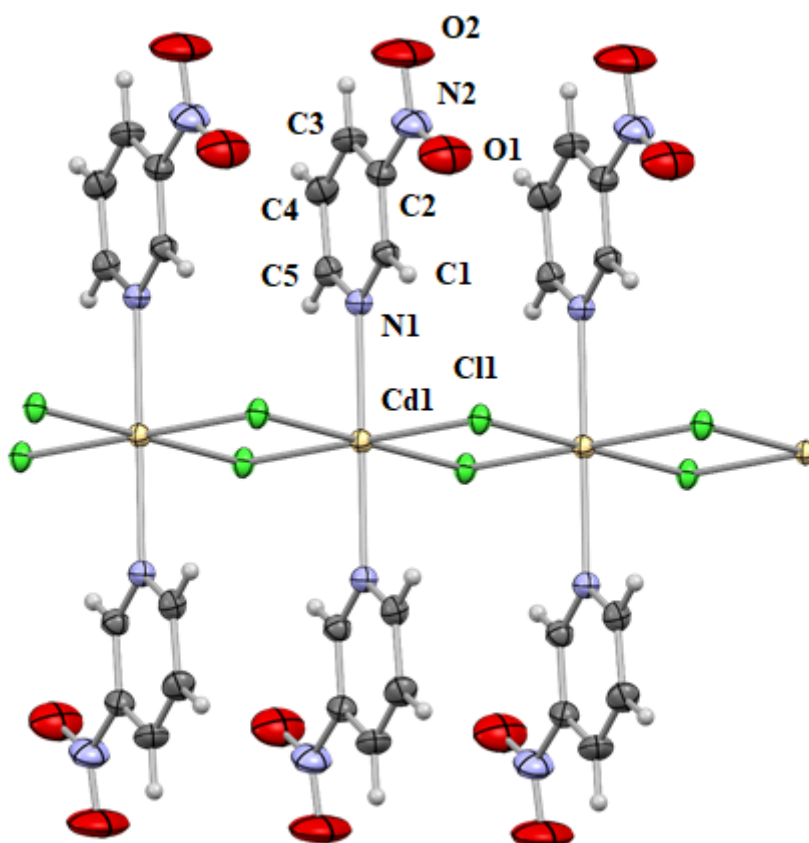
Difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku analizirani su spojevi dobiveni otopinskom sintezom kako bi se utvrdila čistoća spojeva i potvrdio nastanak željenih produkata. Difraktogrami praha spojeva dobivenih otopinskom sintezom uspoređeni su s izračunatim difraktogramima praha te je utvrđeno da su spojevi zadovoljavajuće čistoće i da su nastali željeni produkti (Slika D1– Slika D3).

Tekućinskom difuzijom nastaju igličasti kristali na kojima je proveden eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Iz prikupljenih podataka rendgenskom strukturnom analizom, određene su molekulske i kristalne strukture spojeva **1**, **2** i **3**.

4.1.1. Kristalna struktura spoja  $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**1**)

Reakcijom kadmijevog (II) klorida i 3-nitropiridina pripravljen je spoj  $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**1**). Spoj **1** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Ostali kristalografski podaci i detalji strukturne analize dani su u tablici D1.

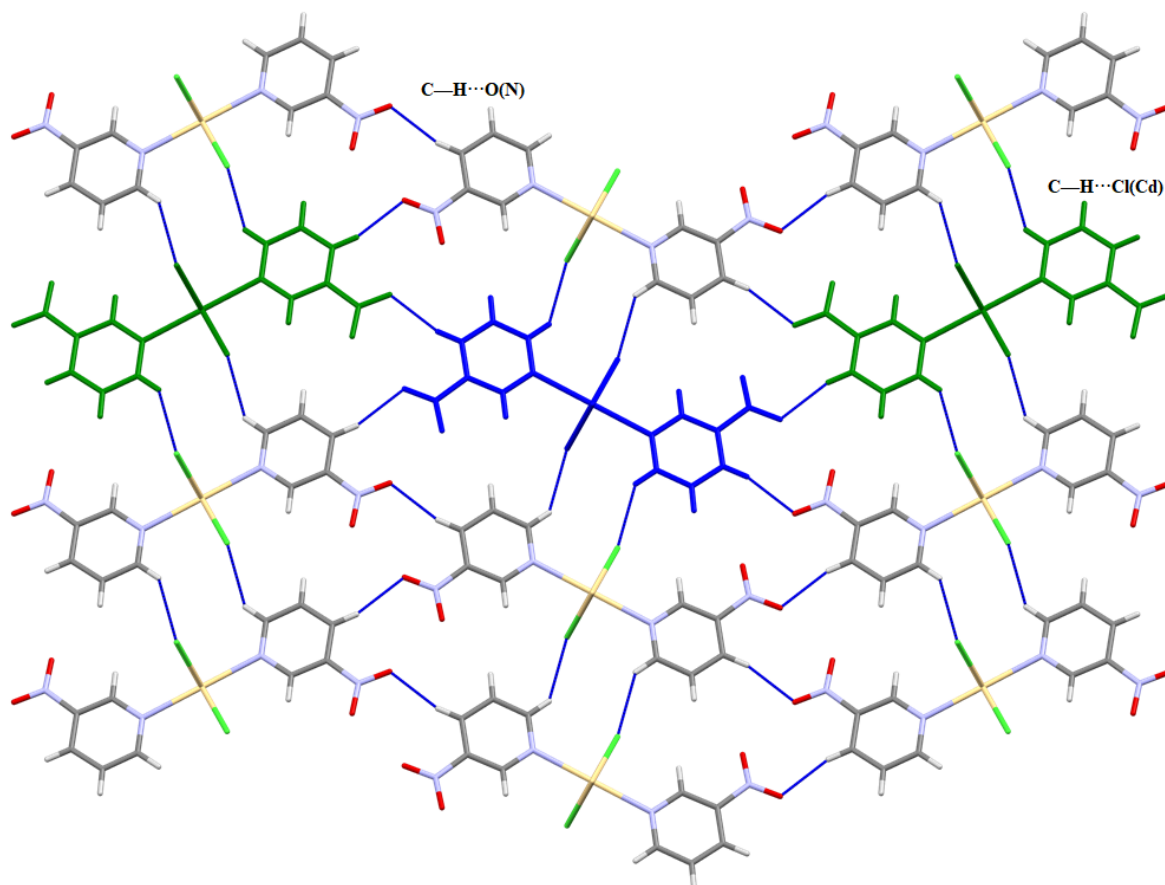
Analizom molekulske strukture spoja **1** (Slika 17) može se vidjeti da su susjedni kadmijevi kationi premošteni s dva kloridna atoma tvoreći tako jednodimenzijski polimerni lanac. Oktaedarska koordinacija kadmijevih(II) iona postignuta je tako što su još na svaki kadmijev atom vezana i dva liganda 3-nitropiridina. Ligandi su u lancu postavljeni licem u lice te razmak između metalnih centara iznosi 3,766 Å. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (°) dani su u tablici 10.



Slika 17. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja  $[CdCl_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**1**).

Jednodimenzijski polimerni lanci međusobno su povezani slabim  $C-H\cdots O$  i  $C-H\cdots Cl$  vodikovim vezama (Slika 18). Vodikove veze  $C-H\cdots O$  ostvarene između dvaju

3-nitropiridinska liganda povezuju susjedne polimerne lance u zig-zag uzorak te ostvaruju supramolekulski motiv beskonačnog lanca *graf-set* notacije  $C(11)$ . Kloridni atom vezan na metalni centar akceptor je vodikove veze iz donorske C—H skupine nitropiridinskog liganada susjednog polimernog lanca. Dvije takve vodikove veze tvore prstenasti motiv *graf-set* notacije  $R_2^2(10)$ .

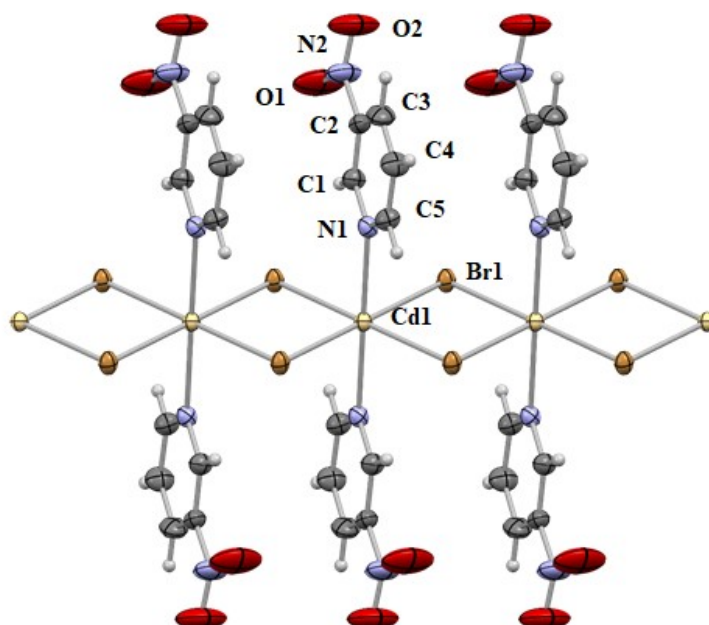


Slika 18. Međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnom pakiranju spoja **1** te pojava zig-zag motiva (molekule obojane zeleno i plavo).

4.1.2. Kristalna struktura spoja  $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**2**)

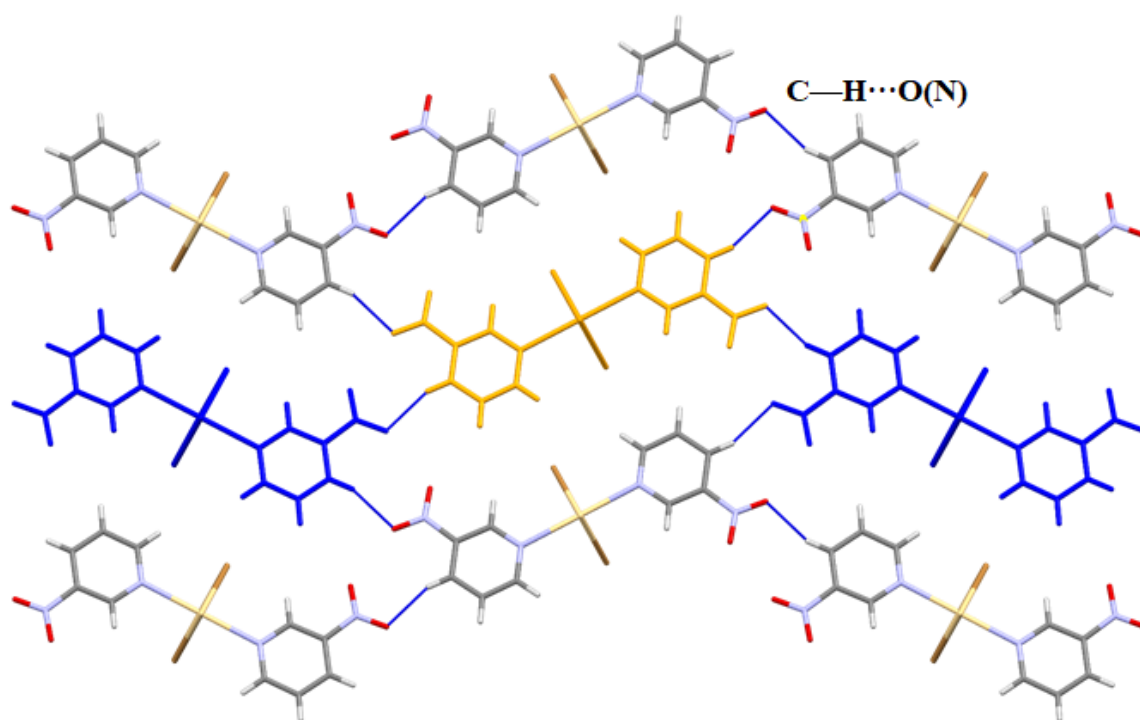
Reakcijom kadmijevog (II) bromida i 3-nitropiridina pripremljen je spoj  $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**2**). Spoj **2**, također, kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$ . Ostali kristalografski podaci i detalji strukturne analize nalaze se u tablici D1.

Kao kod spoja **1**, molekulsku strukturu spoja **2** karakterizira jednodimenzijски polimerni lanac kadmijevih kationa premoštenih s bromidnim atomima te je oktaedarska koordinacija kadmijevih(II) iona postignuta vezanjem dva nitropiridinska liganda (Slika 19). Ligandi u lancu postavljeni su licem u licem te razmak između njih iznosi 3,891 Å. Podaci za ostale vezne udaljenosti (Å) te vezne kuteve (°) dani su tablici D2.



Slika 19. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja  $[CdBr_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**2**).

U kristalnoj strukturi spoja **2** polimerni lanci povezuju se C—H $\cdots$ O vodikovim vezama (slika 20) i pritom je kisik iz nitro skupine akceptor vodikove veze dok je ugljik na položaju 4 u piridinskom prstenu donor vodikove veze. Tako povezane molekule međusobno se slažu u zig-zag uzorak te ostvaruju supramolekulski motiv beskonačnog lanca *graf-set* notacije C(5). Kod spoja **2**, međumolekulska interakcija između atoma broma iz lanca i atoma vodika, koji je vezan na atom ugljika u piridinskom prstenu na položaju 6, postoji. No, kako je udaljenost veća od sume van der Waalsovih radijusa, nije prikazana na slici 20.



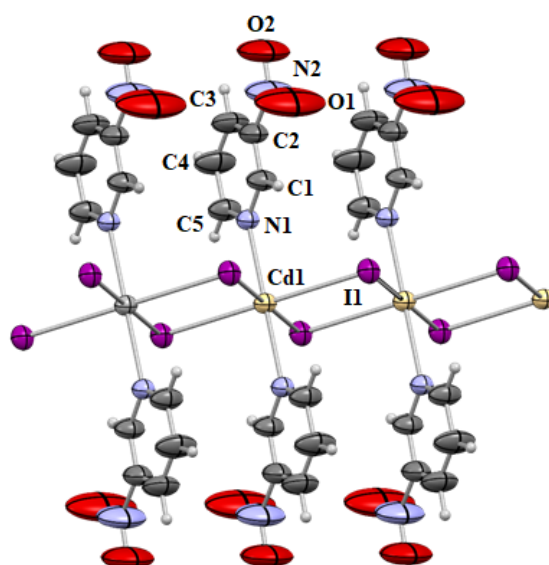
Slika 20. Međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju spoja **2** te pojava zig-zag motiva (molekule označene plavo i narančasto).

#### 4.1.3. Kristalna struktura spoja $[CdI_2(3-NO_2py)_2]_n$ (**3**)

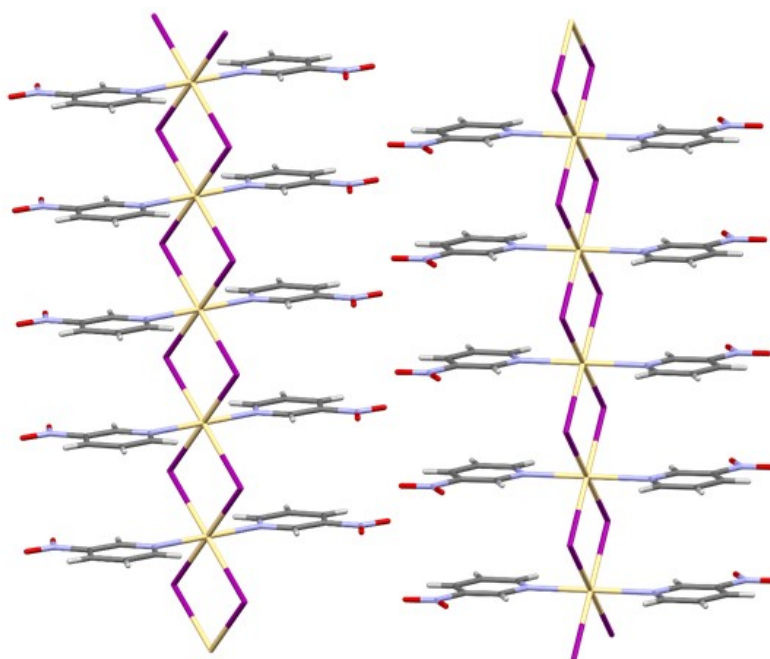
Reakcijom kadmijevog (II) jodida i 3–nitropiridina pripremljen je spoj  $[CdI_2(3-NO_2py)_2]_n$  (**3**). Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $Pnmm$ . Kristalografski podaci dani su u tablici D1.

U molekularnoj strukturi spoja **3** kadmijev(II) kation oktaedarski je koordiniran kao i u prethodna dva spoja. Susjedni metalni centri premošteni su s dva jodidna atoma tvoreći tako jednodimenzijски polimerni lanac. Ligandi su vezani na metalni centar preko piridinskog dušikovog atoma te u polimernom lancu postavljeni licem u lice (Slika 21). Udaljenost između dva metalna centra iznosi 4,188 Å. Podaci za ostale vezne udaljenosti (Å) te vezne kuteve (°) dani su u tablici D2.

U kristalnoj strukturi spoja **3**, polimerni jednodimenzijски lanci povezani su međumolekulskim interakcijama čije su udaljenosti veće od sume van der Waalsovih radijusa te kontakti nisu prikazani na slici 22.



Slika 21. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**).



Slika 22. U kristalnom pakiranju spoja **3**, polimerni 1D lanci povezani su međumolekulskim interakcijama čije su udaljenosti veće od sume van der Waalsovih radijusa.

## 4.1.4. Usporedba kristalnih struktura spojeva 1–3

Uočava se da porastom atomskog broja atoma halogenida u polimernom lancu raste udaljenost između dva susjedna kadmijeva atoma te dolazi do izostanka međumolekulskih interakcija (kod spoja **1** međuatomske razmaci značajni su kod dvije vrste vodikovih veza, u strukturi spoja **2** kod jedne vrste vodikovih veza, dok u strukturi spoja **3** nema vodikovih veza kod kojih je međusobna udaljenost atoma u interakciji manja od sume njihovih van der Waalsovih radijusa).

Tablica 10. Geometrijski parametri vodikovih veza za koordinacijske spojeve **1** i **2** te udaljenosti metalnih centara u spojevima **1–3**.

Spoj	H-veza	$d(\text{D-H})$ / Å	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ / Å	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ / Å	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ / °	$d(\text{Cd-Cd})$ / Å
<b>1</b>	C5–H5 $\cdots$ Cl1 <sup>i</sup>	0,93	2,92	3,670(3)	138,4	3,766(2)
	C3–H3 $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0,93	2,56	3,392(4)	148,5	
<b>2</b>	C5–H5 $\cdots$ Br1 <sup>iii</sup>	0,93	3,19	3,896(6)	134,5	3,891(2)
	C3–H3 $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0,93	2,63	3,421(8)	143,1	
<b>3</b>	C5–H5 $\cdots$ I1 <sup>v</sup>	0,93	3,52	4,118(13)	124,7	4,188(2)
	C3–H3 $\cdots$ O2 <sup>vi</sup>	0,93	2,92	3,55(2)	126,7	

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

## 4.2. IR spektroskopija

IR spektri spojeva snimljeni su ATR tehnikom u području od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ . Kod ATR tehnike zračenje većih valnih duljina dublje prodire u uzorak pa su vrpce pri nižim valnim brojevima intenzivnije od onih pri većim valnim brojevima. Slika D4 prikazuje IR spektre spojeva  $[\text{CdX}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ . Proširena vrpca slabog intenziteta koja se javlja u sva tri spektra u području od  $3100\text{ cm}^{-1}$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$  odgovara C—H aromatskom istezanju. Niz vrpce različitog intenziteta u području od  $1600\text{ cm}^{-1}$  do  $1400\text{ cm}^{-1}$  odgovara aromatskim spojevima, dok vrpce u području od  $1615\text{ cm}^{-1}$  do  $1565\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju piridinskom prstenu. Asimetrično istezanje nitro skupine javlja se u području od  $1540\text{ cm}^{-1}$  do  $1500\text{ cm}^{-1}$ , a simetrično istezanje nitro skupine javlja se u području od  $1370\text{ cm}^{-1}$  do  $1330\text{ cm}^{-1}$  (Tablica D3).<sup>54</sup>

Vrpce Cd—N i Cd—X nalaze se u području ispod  $400\text{ cm}^{-1}$  te ih nije moguće opaziti u spektru.

## 4.3. Termička analiza

Termogravimetrijskim eksperimentom (TGA) ispitana je termička stabilnost priređenih spojeva. Kako TGA krivulja predstavlja promjenu mase uzorka s temperaturom, usporedbom eksperimentalnih i teorijskih masenih udjela kemijskih vrsta u kompleksnom spoju, može se pretpostaviti tijek raspada spoja. Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) analizirana je čistoća i raspad priređenih spojeva.

Iz TGA krivulje spoja **1** (Slika D5) vidljivo je da se raspad spoja odvija u dva uzastopna endotermna koraka, no kako nastaju nestabilni međuprodukti, ti koraci su teško razlučivi. Raspad spoja počinje na temperaturi od  $179\text{ °C}$  i završava na temperaturi od  $288\text{ °C}$ . U tom temperaturnom rasponu dolazi do gubitka mase od  $54,29\%$  što približno odgovara gubitku dva 3-nitropiridinska liganda (teorijski udio iznosi  $57,54\%$ ). Iz DSC krivulje, također je vidljivo da dolazi do raspada spoja u dva koraka. Kako 3-nitropiridin ima nisko vrelište ( $216\text{ °C}$ ),<sup>55</sup> vrlo blisko temperaturi raspada spoja ( $228\text{ °C}$ ), nije iznenađujuće da prilikom raspada spoja 3-nitropiridin izlazi van kao plin van.

Raspad spoja **2** (Slika D6) odvija se temperaturnom rasponu od  $175\text{ °C}$  do  $271\text{ °C}$  pri čemu dolazi do gubitka mase od  $45,24\%$  što približno odgovara gubitku dvije molekule liganda



(teorijski udio iznosi 47,70 %). Iz DSC krivulje vidljivo je da radi o raspadu spoja te da kod temperature od 244 °C 3-nitropiridin izlazi kao plin van.

Raspad spoja **3** (Slika D7) započinje na 138 °C i završava na 434 °C. U prvom koraku koji se događa u temperaturnom rasponu od 138 °C do 290 °C dolazi do gubitka mase od 38,38 % što približno odgovara gubitku dvije molekule liganda čiji teorijski maseni udio iznosi 40,40 %. U drugom koraku, u temperaturnom rasponu od 381 °C do 434 °C, dolazi do gubitka mase od 40,34 % što bi se moglo pripisati gubitku molekule joda (teorijski udio iznosi 41,31 %).

Iz termičke analize može se opaziti da su spojevi **1** i **2** slične termičke stabilnosti te da je mehanizam raspada isti tj. kod oba spoja zagrijavanjem dolazi do gubitka koordiniranih molekula heterocikličkih liganada. Spoj **3** znatno je nestabilniji od spojeva **1** i **2** što može ukazivati na to da i međumolekulske interakcije imaju utjecaj na stabilnost spoja u krutom stanju (pomažu držati nitropiridinske ligande vezane na metalni centar). Podaci dobiveni termičkom analizom sumirani su u tablici 11.

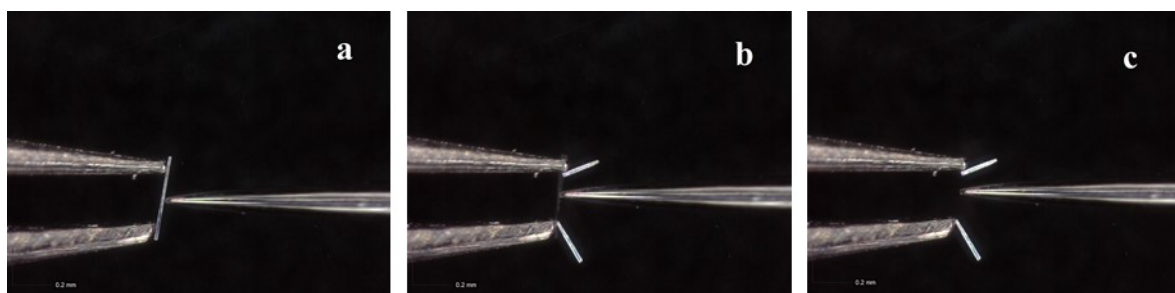
Tablica 11. Teorijske i eksperimentalne vrijednosti masenih udjela liganda u spojevima.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$M_r / \text{gmol}^{-1}$	431,48	520,32	614,32
<i>Temperatura raspada / °C</i>	228	244	201
$w_{\text{teor}}((3\text{-NO}_2)_2) / \%$	57,54	47,70	40,40
$w_{\text{eksp}}((3\text{-NO}_2)_2) / \%$	54,29	45,24	38,38

#### 4.4. Mehanički odziv i kvantifikacija savijanja pripremljenih spojeva

Da bi se ispitaio mehanički odziv te kvantificiralo savijanje kristala priređenih spojeva, bilo je potrebno prirediti kristale zahtijevane morfologije i zadovoljavajuće kvalitete. Sintezom spojeva tekućinskom difuzijom uspješno su priređeni kristali spojeva  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) i  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) željene morfologije, tj. igličasti jedinični kristali. U slučaju spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**) nastaju kristali pločaste morfologije koji pucaju prilikom primjene i najmanje vanjske mehaničke sile (Slika 23). Ispitivanje mehaničkog odziva provedeno je na suho, tj. bez dodatka paratonskog ulja. Kako je trenutak puknuća kristala jako brz, nemoguće ga je zabilježiti na fotografiji. Moguće je uočiti tek onaj trenutak kada su dva dijela prelomljenog kristala već odmaknuta jedan od drugoga (Slika 23b).

Kvantifikacija svijanja provedena je na kristalima spojeva **1** i **2** izračunom stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) za pojedini kristal na način koji je opisan u poglavlju 3.4.

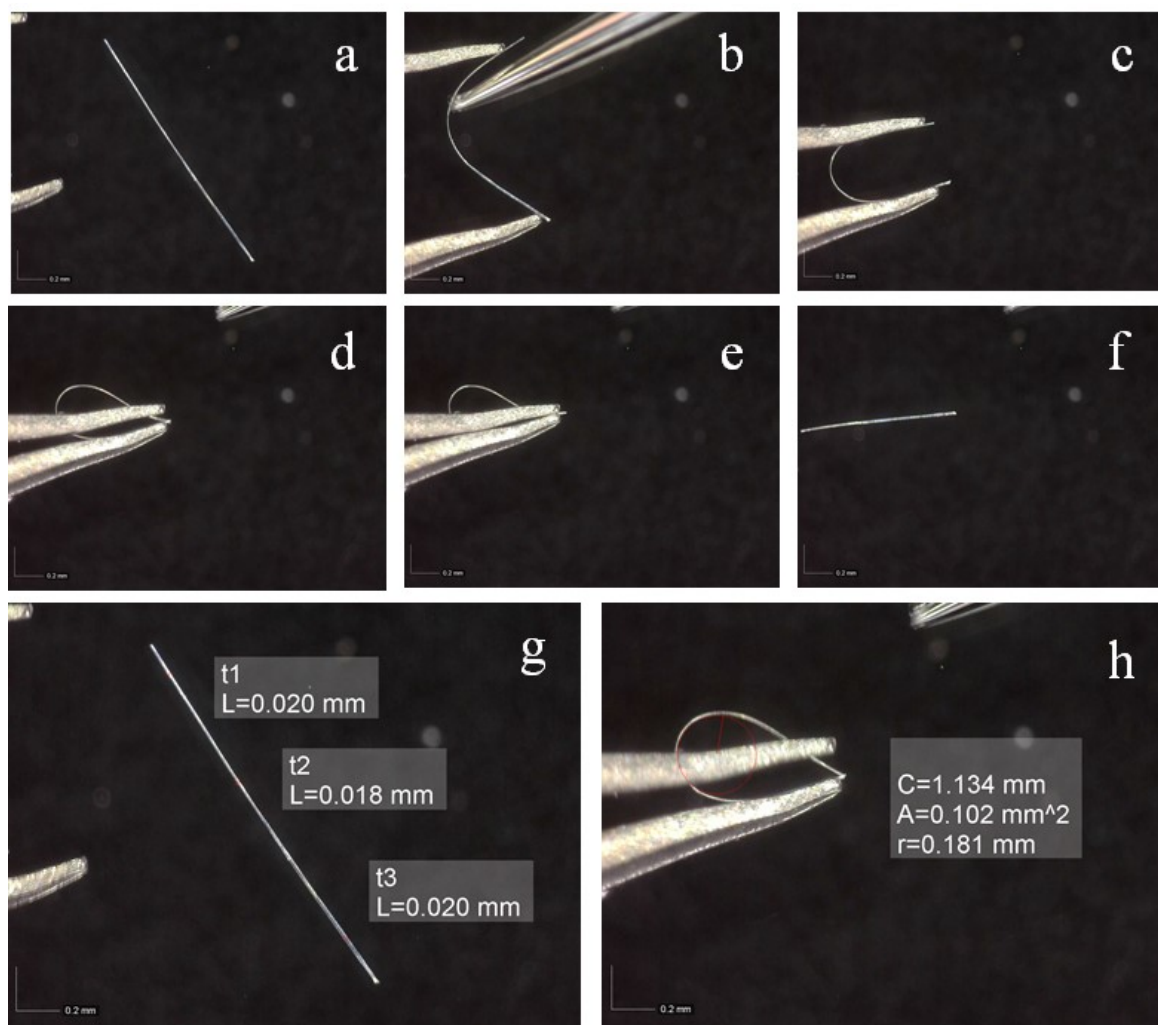


Slika 23. Pucanje kristala spoja **3** prilikom primjene vanjske mehaničke sile (fotografije snimljene pri povećanju od 200 puta).

Ispitivanjem mehaničkog odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile, za kristale spoja  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**) opaženo je da daju izuzetno elastičan odziv (tablica 12). Kada se na njih primjeni vanjska mehanička sila oni se svijaju, a prestankom djelovanja sile vraćaju se u početni položaj. Stupanj savijenosti kristala može se kontrolirati ovisno o jakosti primijenjene mehaničke sile na kristal. Svi kristali mogu se reverzibilno saviti više puta.

Tablica 12. Geometrijski parametri spoja **1** korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Radijus savijanja ( $R$ ) izračunat je u programu *DinoCapture 2.0.v.1.5.28* upisivanjem kružnice. ( $l$  – duljina kristala prije savijanja)

$[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ ( <b>1</b> )	$l$ / mm	$\bar{t}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
I	2,073	0,033	0,155	10,4
II	1,848	0,019	0,181	5,3
III	1,127	0,020	0,124	8,1

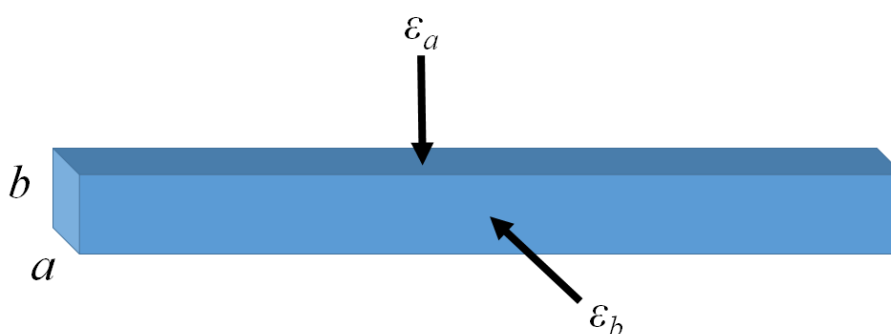


Slika 24. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **1(II)** (a-e). Fotografija kristala savinutog preko kritičnog radijusa, tj. fotografija puknutog kristala (f). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,019$  mm (fotografija g)) i radijus savijanja ( $R = 0,181$  mm (fotografija h)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savijanja ( $\varepsilon > 5,3$  %). Duljina kristala prije savijanja ( $l$ ) iznosi 1,848 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 200 puta. ( $C$  – opseg kružnice,  $A$  – površina kružnice).

Ispitivanjem više kristala spoja **1**, samo je u slučaju kristala **1(II)**, bilo moguće saviti kristal toliko da se prijeđe tzv. kritični radijus nakon čega dolazi do pucanja kristala (Slika 24f). S obzirom na specifičan položaj kristala i pincete prilikom pucanja kristala, teško je odrediti točan trenutak pucanja kristala kako bi mu se mogao precizno odrediti kritični radijus. Iz tog razloga, kristalu je upisana kružnica u trenutku gdje je kristal jako savijen, ali se da se još uvijek dobro vidi (Slika 24h). U kasnijim trenucima savijanja, iako je kristal još više savijen metalna pinceta zasjenjuje kristal pa nije moguće reproducirati kvalitetnu sliku savinutog kristala kako bi mu se mogla upisati kružnica. Ovako izračunat stupanj savijanja iznosi 5,3 %, no za pretpostaviti je da je on  $> 5,3 \%$  s obzirom da račun nije proveden u trenutku maksimalne savijenosti kristala.

Kristali **1(I)** (Slika D8) i **1(III)** (Slika D9) bili su toliko savitljivi da unatoč postignutom jako malom luku kristala (tj. jako savinuti kristali) nisu dovedeni do kritičnog radijusa, tj. nisu dovedeni do puknuća. Stupanj savijanja izračunat je pomoću najmanjeg radijusa kružnice koja se mogla upisati u savijeni kristal. Iz tog razloga, može se reći da je u slučaju kristala **1(I)** stupanj savijanja veći od 10,4 %, a kod kristala **1(III)** veći od 8,1 %.

Također, treba uzeti u obzir da su kristali blago pločaste morfologije, točnije da imaju različito razvijene dvije plohe koje se protežu paralelno smjeru prostiranja najduže osi kristala. Ovisno po kojoj plohi kristale savijamo, za očekivati je da će izračunate vrijednosti  $\varepsilon$  biti različite (Slika 25). Za pretpostaviti je da iz tog razloga dobivene vrijednosti za napetost svijanja toliko i odstupaju jedna od druge (tablica 12).



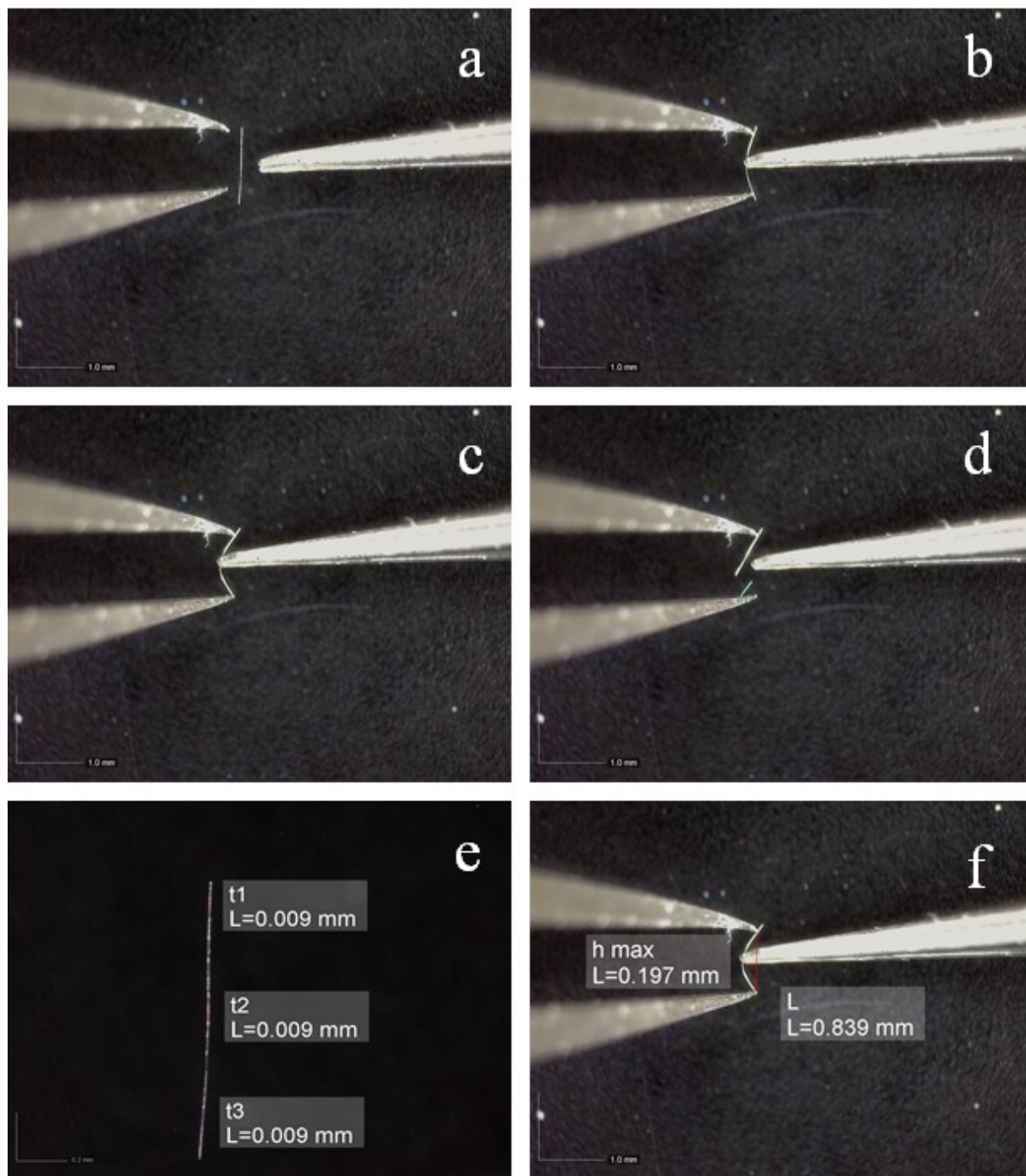
Slika 25. Shematski prikaz kristala pločaste morfologije. Simbolima  $a$  i  $b$  su označene duljine stranice kristala, a simbolima  $\varepsilon_a$  i  $\varepsilon_b$  označene su vrijednosti stupnja savitljivosti za odgovarajuću plohu kristala. Ovisno na koju plohu kristala se vrši primjena vanjske mehaničke sile, dobiju se različite vrijednosti stupnja savitljivosti.

Ispitivanjem mehaničkog odziva kristala, za kristale spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**), također je opaženo da daju elastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile. U usporedbi sa spojem **1**, manje su elastični. Primjenom vanjske mehaničke sile na kristal, kristal se savija, a prestankom djelovanja sile on se vraća u početni položaj. Ispitivanjem više kristala spoja **2** (**I**, **II**, **III**), u sva tri slučaja kristal je svinut preko kritičnog radijusa te dolazi do puknuća kristala (Slika 26d, Slika D10d, Slika D11d). Stupanj savitljivosti izračunat je pomoću kritičnog radijusa svijanja dobivenog pomoću duljine i maksimalni pomak mjerenih na savinutom kristalu, netom prije nego što kristal pukne. Dobivene vrijednosti za stupanj savitljivosti kreću se od 0,8 do 2,8 %.

Kao i kod spoja **1**, kristali spoja **2** su blago pločaste morfologije, tj. imaju različito razvijene dvije plohe koje se paralelno protežu u smjeru prostiranja najduže osi kristala. Ovisno po kojoj plohi savijamo, za očekivati je da će izračunate vrijednosti stupnja savitljivosti biti različite (Slika 25). Može se pretpostaviti da iz tog razloga dobivene vrijednosti za napetost savijanja toliko i odstupaju jedna od druge (tablica 13).

Tablica 13. Geometrijski parametri spoja **2** korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ). ( $l$  – duljina kristala prije svijanja,  $\bar{t}$  – debljina kristala,  $L$  – duljina luka savinutog kristal,  $h_{max}$  – maksimalni pomak)

$[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$ ( <b>2</b> )	$l / \text{mm}$	$\bar{t} / \text{mm}$	$L / \text{mm}$	$h_{max} / \text{mm}$	$R / \text{mm}$	$\epsilon / \%$
I	1,140	0,009	0,839	0,197	0,545	0,8
II	2,124	0,033	1,502	0,228	1,351	1,2
III	0,902	0,018	0,478	0,110	0,315	2,9



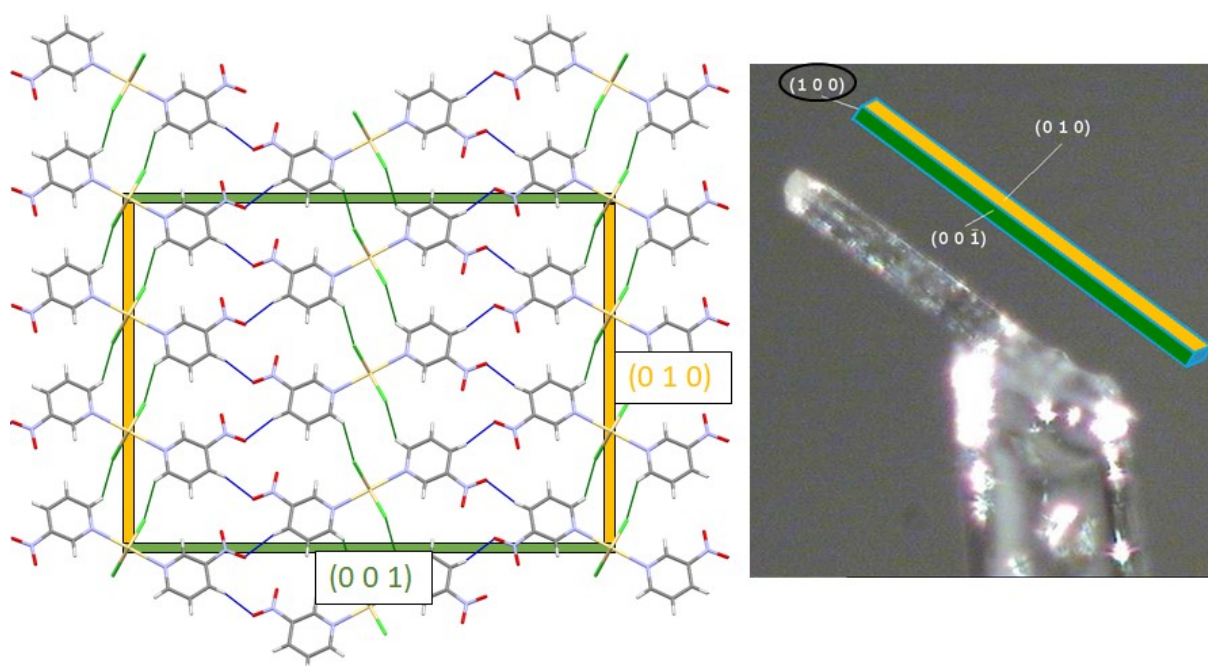
Slika 26. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **2(I)** (a-c). Fotografija kristala savinutog preko kritičnog radijusa, tj. fotografija puknutog kristala (d). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,009$  mm (fotografija e)) i duljina ( $L = 0,839$  mm) i maksimalni pomak ( $h_{max} = 0,197$  mm (fotografija h)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savitljivosti ( $\varepsilon = 0,8$  %). Duljina kristala prije savijanja ( $l$ ) iznosi 1,140 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta, dok je fotografija (e) snimljena pri povećanju od 200 puta.



#### 4.5. Korelacija strukture i elastičnosti kristala

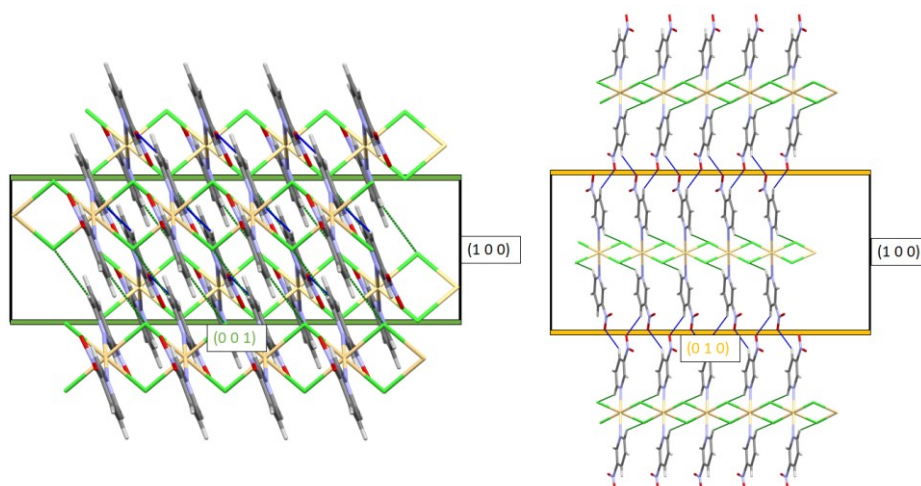
Kako bi se razjasnio različit stupanj savijanja kristala spojeva **1** i **2** te izvele poveznice između kristalne strukture i elastičnosti kristala, indeksirane su plohe kristala.

Iz indeksiranih ploha vidi se da se plohe kristala protežu paralelno ploham jedinične ćelije, tj. Müllerovi indeksi<sup>56</sup> indeksiranih ploha su (1 0 0), (0 1 0) i (0 0 1). Na slici 27 prikazano je kristalno pakiranje okomito na smjer izduženja kristala, tj. prikazana je ploha (1 0 0), te je vidljivo da se u spoju **1** polimerni lanci protežu paralelno osi *a* (tj. u ravnini plohe (1 0 0)) (Slika 27). U smjeru drugih dviju osi dominiraju vodikove veze, i to u smjeru osi *c* (u ravnini plohe (0 0 1)) dominiraju C—H···Cl vodikove veze, dok se N—O···H veze protežu gotovo dijagonalno te imaju podjednak doprinos u oba smjer, u smjeru osi *c* i osi *b* (Slika 28).

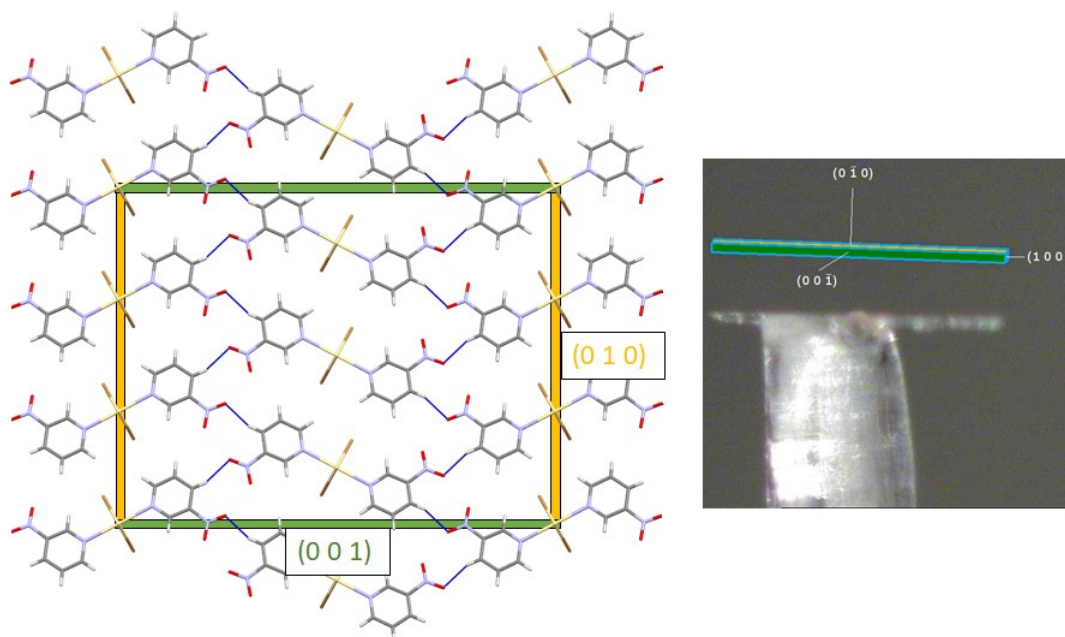


Slika 27. Spoj  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**); kristalno pakiranje prikazano uzduž osi *a* tj. u ravnini plohe (1 0 0) (lijevo) i morfologija kristala s indeksiranim ploham (desno).

Kao i kod spoja **1**, kod spoja **2** polimerni lanci se protežu paralelno osi *a* (tj. u ravnini plohe (1 0 0)) (Slika 29) i N—O···H veze protežu se gotovo dijagonalno te imaju podjednak doprinos u smjeru osi *c* i osi *b* (Slika D12). Jedina razlika u odnosu na spoj **1** je izostanak interakcije C—H···Br što dovodi do toga da ne postoji izotropna raspodjela interakcija u kristalu i kristal se manje savija.



Slika 28. Spoj **1**: kristalno pakiranje uzduž osi  $b$ , tj. u ravnini plohe  $(0\ 1\ 0)$  (lijevo) i kristalno pakiranje uzduž osi  $c$ , tj. u ravnini plohe  $(0\ 0\ 1)$  (desno).



Slika 29. Spoj  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**); kristalno pakiranje prikazano uzduž osi  $a$  tj. u ravnini plohe  $(1\ 0\ 0)$  (lijevo) i morfologija kristala s indeksiranim plohama (desno).

U kristalnoj strukturi spoja **3** nisu zamijećene značajne međumolekulske interakcije tj. sve udaljenosti su veće od sume van der Waalsovih radijusa atoma u potencijalnoj interakciji i kristali su kruti.



## § 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada priređena su tri nova spoja:  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**) i  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**). Spojevi su pripremljeni klasičnom otopinskom sintezom i tekućinskom difuzijom, a okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (PXR). Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD) određena je molekulska i kristalna struktura pripremljenih spojeva te su proučene međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju i njihov mogući utjecaj na elastičan odziv kristalnih koordinacijskih polimera.

U svim spojevima kadmijev(II) kation oktaedarski je koordiniran. Susjedni metalni centri premošteni su s dva halogenidna aniona tvoreći tako polimerni jednodimenzijanski lanac. Na svaki metalni centar vezana su još dva liganda. Kod spoja **1** jednodimenzijanski polimerni lanci međusobno su povezani slabim  $\text{C—H}\cdots\text{O}$  i  $\text{C—H}\cdots\text{Cl}$  vodikovim vezama, dok su kod spoja **2** povezani samo s  $\text{C—H}\cdots\text{O}$  vezama, a kod spoja **3** međumolekulske interakcije izostaju. S porastom atomskog broja halogenida ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ) koji se nalaze u polimernom lancu, raste udaljenost između između dva metalna centra u lancu te između lanaca u kristalnoj strukturi. Shodno tome, određene interakcije izostaju.

Ispitivanjem mehaničkog odziva na primjenu vanjske sile na igličaste kristale priređene tekućinskom difuzijom, kristali spoja **1** pokazali su iznimno elastičan odziv, kristali spoja **2** elastičan, dok, kristali spoja **3** pucaju već primjenom i najmanje mehaničke sile. Rezultati kvantifikacije svijanja potvrđuju ta opažanja. Nadalje, kako su kristali spoja **1** i spoja **2** blago pločaste morfologije, uočeno je da stupanj savijanja ovisi o plohi na koju se vrši primjena mehaničke sile te dolazi do odstupanja u rezultatima dobivenim za vrijednosti stupnja savitljivosti. Izučavanjem mehaničkog odziva kristala spojeva **1** i **2** utvrđeno je da će se veće vrijednosti stupnja savitljivosti dobiti ukoliko se mehanička sila primjenjuje na užu plohu, plohu (0 0 1). Mogući uzrok tome uz raspodjelu međumolekulskih interakcija je i povoljnija orijentacija liganada. Uočeno je da stupanj savitljivosti ne ovisi o morfologiji kristala, već o međumolekulskim interakcijama unutar kristala.

Kada se dovedu u korelaciju rezultati ispitivanja mehaničkog odziva sa strukturnim karakteristikama spojeva **1**, **2** i **3**, vidljivo je da i male razlike u geometriji međumolekulskih

interakcija utječu na stupanj mehaničkom silom izazvane elastičnosti kristalnih koordinacijskih polimera. Kako kod spoja **1** postoje dvije vrste međumolekulskih interakcija, te međumolekulske interakcije ublažavaju strukturne napetosti koje se javljaju uslijed svijanja pa kristali spoja **1** uslijed savijanja teško pucaju i daju iznimno elastičan odziv. Kod spoja **2** postoji samo jedna vrsta međumolekulskih interakcija koja je odgovorna za ublažavanje strukturnih napetosti pa su kristali manje elastični i lakše pucaju. Izostanak međumolekulskih interakcija u kristalnoj strukturi koje su manje od sume van der Waalsovih radijusa kod spoja **3**, odgovorne su za krtost kristala tj. nemogućnost prilagodbe strukture na vanjski mehanički podražaj pa kristali pucaju već i primjenom najmanje mehaničke sile.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

**1** – spoj  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

**2** – spoj  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

**3** – spoj  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$

**3-NO<sub>2</sub>py** – 3-nitropiridin

**A** – površina kružnice u  $\text{mm}^2$

**ATR** – eng. *attenuated total reflectance*; tehnika prigušene totalne refleksije

**C** – opseg kružnice u mm

**CAF** – kafein

**CCD detektor** – eng. *charge-coupled device*

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

**DSC** – razlikovna pretražna kalorimerija

**$\varepsilon$**  – stupanj savitljivosti

**EtOH** – etanol

**$G_d^a(\mathbf{n})$**  – G označava jedan od četiri osnovna motiva povezivanja molekula vodikovim vezama; diskretni motiv (*D*), motiv lanca (*C*), motiv prstena (*R*) i intramolekulski motiv (*S*). Superskript **a** označava broj atoma akceptora, dok subskript **d** označava broj atoma donora, a **n** označava ukupan broj atoma koji sudjeluju u stvaranju vodikove veze.

**$h_{max}$**  – maksimalni pomak svinutog kristala (eng. *maximal displacement*)

**IR** – infracrvena spektroskopija

**L** – duljina luka svinutog kristala (eng. *length*)

**l** – duljina kristala (prije savijanja)

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

**R** – radijus svijenog kristala

**SCXRD** – difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu

**t** – debljina kristala (eng. *thickness*)

**TGA** – termogravimetrijska analiza

**X** – oznaka halogenog atoma

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. Đaković, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.
2. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
3. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
4. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering. A Textbook*, Cambridge University Press India Pvt. Ltd., New Delhi, 2011.
5. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
6. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
7. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995), 2311–2327
8. L. Brammer, J.K. Swearingen, E.A. Bruton, P. Sherwood, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **99** (2002) 4956–4961.
9. B.-M. Kukovec, M. Malik, I. Kodrin, C. B. Aakeroy, M. Đaković, *Cryst. Growth Des* **16** (2016) 7308–7317.
10. R. Feld, M. S. Lehmann, K. W. Muir, J. C. Speakman, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **157** (1981) 215–231.
11. P. Chui, D. P. McMahon, P. R. Spackman, B. M. Alston, M. A. Little, G. M. Day, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **10** (2019) 9988–9997.
12. M. Bailey, C. J. Brown, *Acta Cryst.* **22** (1967) 387–391.
13. O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3747–3754.
14. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, New York 1991.
15. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1939.
16. E. Arunan et al., *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
17. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/educationalresources/teaching-modules/Teaching%20Tutorial%20-%20Hydrogen%20Bond.pdf> (datum pristupa 13. veljače 2020.)

18. Steiner T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48-76.
19. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997
20. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst* **B46** (1990) 256–262.
21. J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555–1573.
22. <https://dictionary.iucr.org/Crystal> (datum pristupa 06. veljače 2020.)
23. 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.
24. P. Naumov, S. Chizhik, M.K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12490.
25. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 13941–13954.
26. V. Boldyrev, *Reactivity of Solids: Past, Present and Future*, Blackwell, Oxford, U. K. 1996.
27. G. M. J. Schmidt, *Pure. Appl. Chem.*, **27** (1971) 647–678.
28. C. M. Readdy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945–3947
29. C. M. Readdy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
30. S. Gosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
31. 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.
32. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.
33. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
34. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/kadmij.pdf> (datum pristupa 09. veljače 2020.)
35. Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, 1973–1977, vol. 1–5.
36. E.F. Epstein, I. Bernal, *J. Chem. Soc. A* (1971) 3628–3631.
37. M. Cannas, G. Carta, A. Cristini, G. Marongiu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 210–212.

38. R. Karmakar, C. R. Choudhury, D. L. Hughes, S. Mitra, *Inorganica Chim. Acta*, **360** (2007) 2631–2637.
39. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/CCDCStats/Stats> (datum pristupa 7. siječnja 2020.)
40. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Cryst.*, **B58** (2002) 389–397.
41. 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.
42. G. A. Bowmaker, Effendy, Fariati, S. I. Rahajoe, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** (2011) 1361–1370.
43. C. Hu, U. Englert, *CrystEngComm* **4** (2002) 20–25.
44. <https://elibrary.ru/item.asp?doi=10.7868/S0132344X14060024> (datum pristupa 17. veljače 2020.)
45. G. Venkatesan, G. Anandha Babu, P. Ramasamy, Rajnikant, *J. Mol. Struct.* **1042** (2013) 25–31.
46. <https://www.ffmpeg2.de/spectragryph/contact.html> (datum pristupa 24. kolovoza 2018.)
47. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, *Philips analytical B. V.* Nizozemska, 2001
48. Diffract WD, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
49. CrysAlis CCD V171.39, *Oxford Diffraction*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK, 2003.
50. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
51. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
52. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3–5.
53. STARe Software 10.00, *Mettler Toledo GmbH*, 2006
54. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & sons, New Jersey, 2009.
55. [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB0755856.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0755856.htm) (datum pristupa 21. siječnja 2020.)
56. [https://dictionary.iucr.org/Miller indices](https://dictionary.iucr.org/Miller%20indices) (datum pristupa 16. veljače 2020.)

## § 8. DODATAK

### 8.1. Kristalografski podaci

Tablica D1. Kristalografski podaci i detalji rendgenske strukturne analize za spojeve **1**, **2** i **3**.

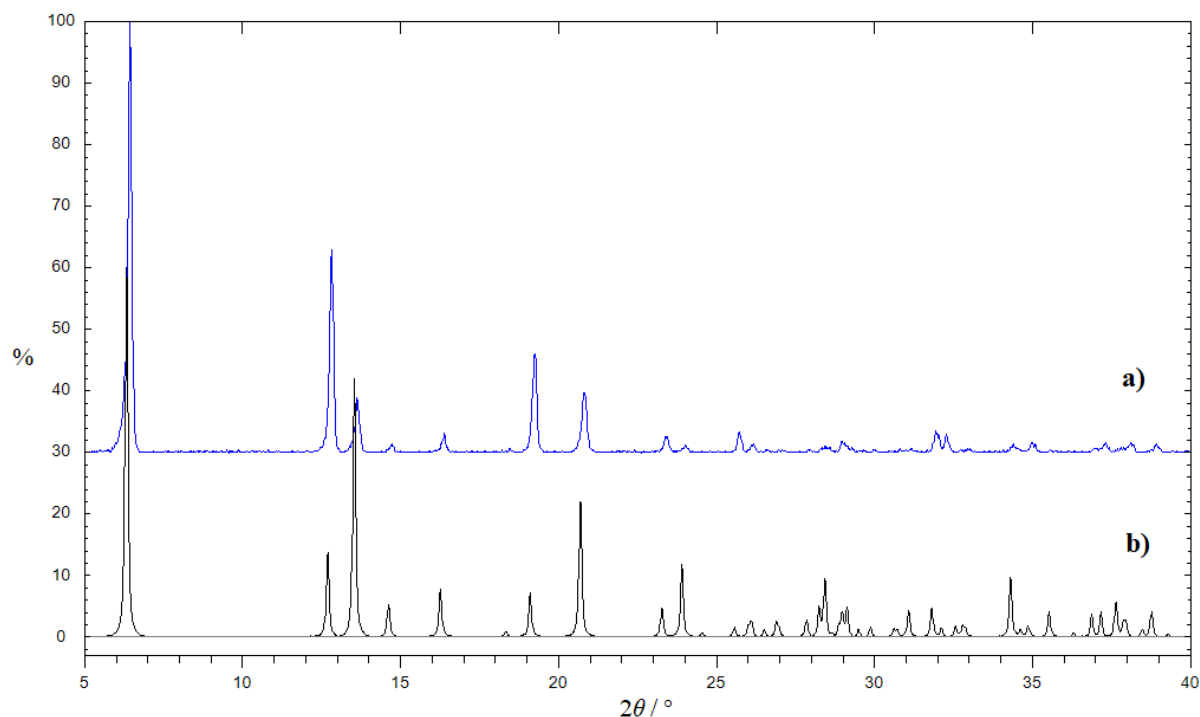
<b>Spoj</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula	$C_{10}H_8CdCl_2N_4O_4$	$C_{10}H_8Br_2CdN_4O_4$	$C_{20}H_{16}Cd_2I_4N_8O_8$
$M_r$	431,50	520,42	1228,81
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$Pnmm$
$a$ (Å)	3,7658(2)	3,8915(3)	26,630(9)
$b$ (Å)	27,8305(9)	27,433(2)	7,5839(19)
$c$ (Å)	6,7429(3)	7,0699(7)	4,188(2)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	95,192(4)	95,763(7)	90
$\gamma$ (°)	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	703,78(5)	750,93(11)	845,9(6)
$Z$	2	2	4
$D_{calc}$ (g cm <sup>-3</sup> )	2,036	2,302	2,412
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,951	6,794	4,958
$R$ [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0,0283	0,0369	0,0493
wR [svi podaci]	0,0631	0,0713	0,1066

Tablica D2. Izabrane vezne udaljenosti (Å) te vezni kutevi (°) u spojevima 1–3.

	1	2	3
Cd1–X1	2,6239(5)	2,7735(5)	2,9669(10)
Cd1–X1 <sup>i</sup>	2,6151(6)	2,7317(5)	2,9669(10)
Cd1–N1	2,390(2)	2,405(4)	2,406(9)
X1–Cd1–X1 <sup>ii</sup>	91,91(2)	89,96(2)	89,79(4)
X1–Cd1–X1 <sup>iii</sup>	88,09(2)	90,04(2)	90,21(4)
N1–Cd1–X1	90,04(5)	89,79(10)	90,44(17)
N1–Cd1–X1 <sup>iv</sup>	89,96(5)	90,21(10)	89,56(17)
N1–Cd1–X1 <sup>ii</sup>	92,62(5)	92,58(10)	90,44(17)
N1–Cd1–X <sup>iii</sup>	87,38(5)	87,42(10)	89,56(17)

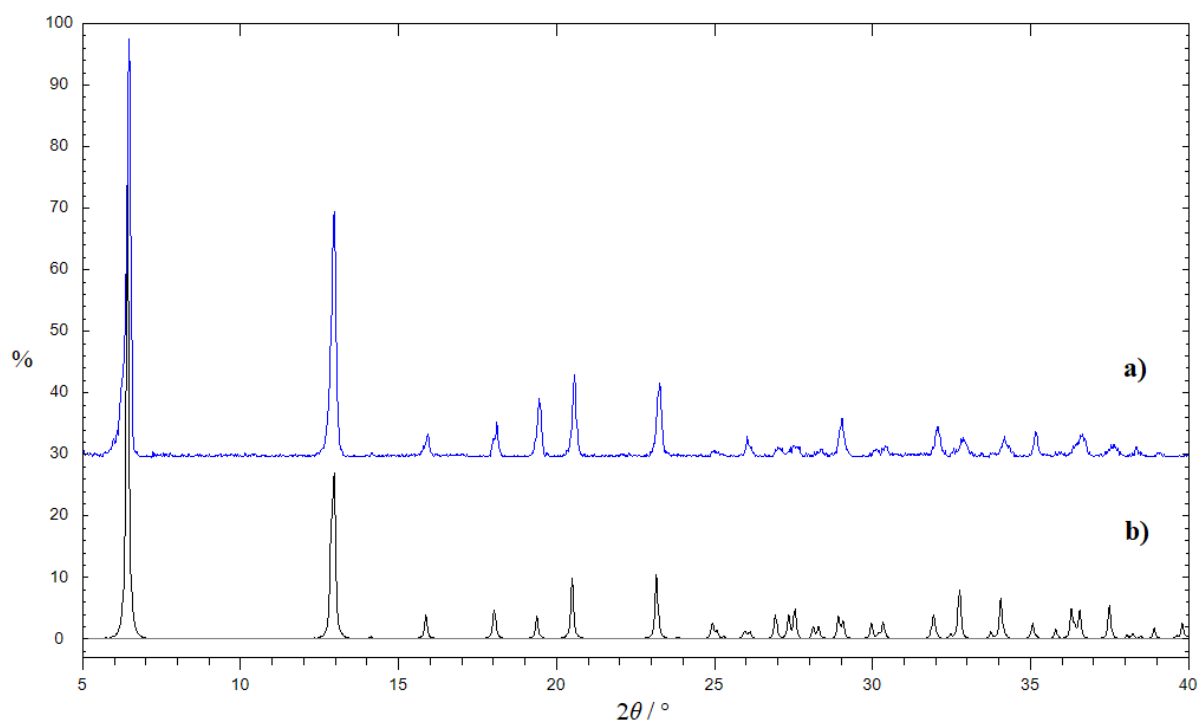
Simetrijski operatori: (i)  $x + 1, y, z$  (1);  $x - 1, y, z$  (2);  $x, y, z + 1$  (3);  
(ii)  $x + 1, y, z$  (1);  $x - 1, y, z$  (2);  $x, y, z - 1$  (3);  
(iii)  $-x, -y + 1, -z + 1$  (1);  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$  (2);  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$  (3);  
(iv)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$  (1, 2);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

## 8.2. Difraktogrami praškastih uzoraka

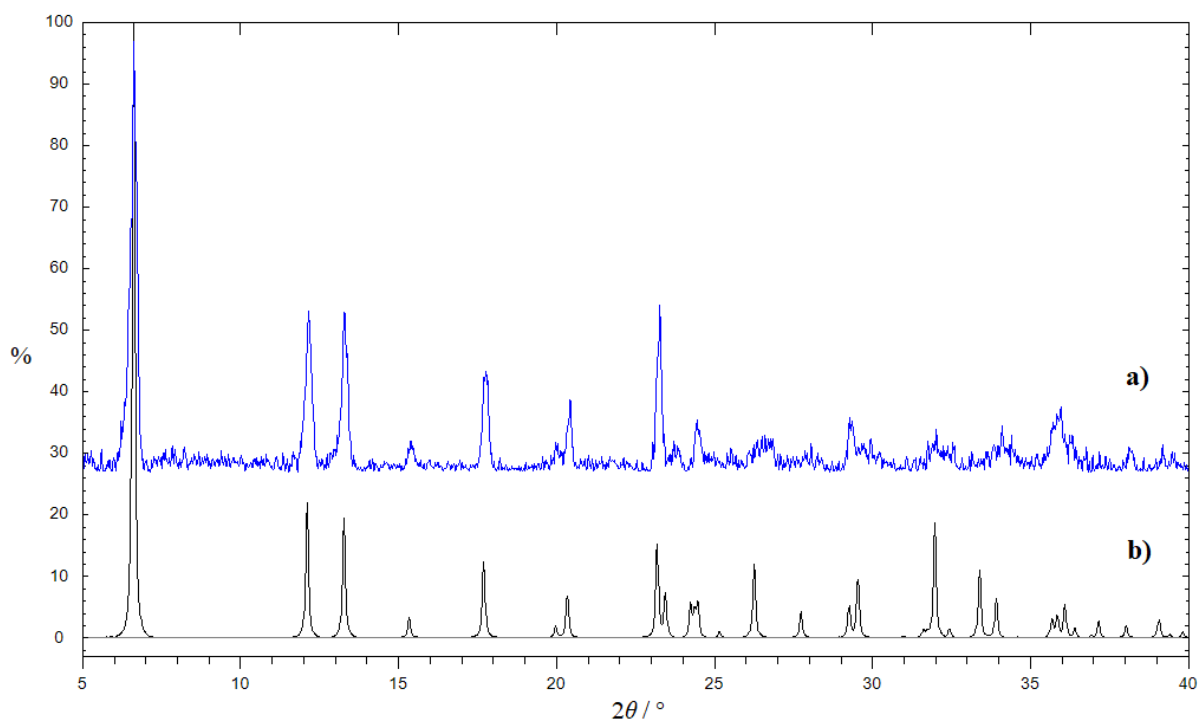


Slika D1. Difraktogrami prahova spoja  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (1): a) otopinska sinteza (plavo), b) izračunati difraktogram praža (crno).



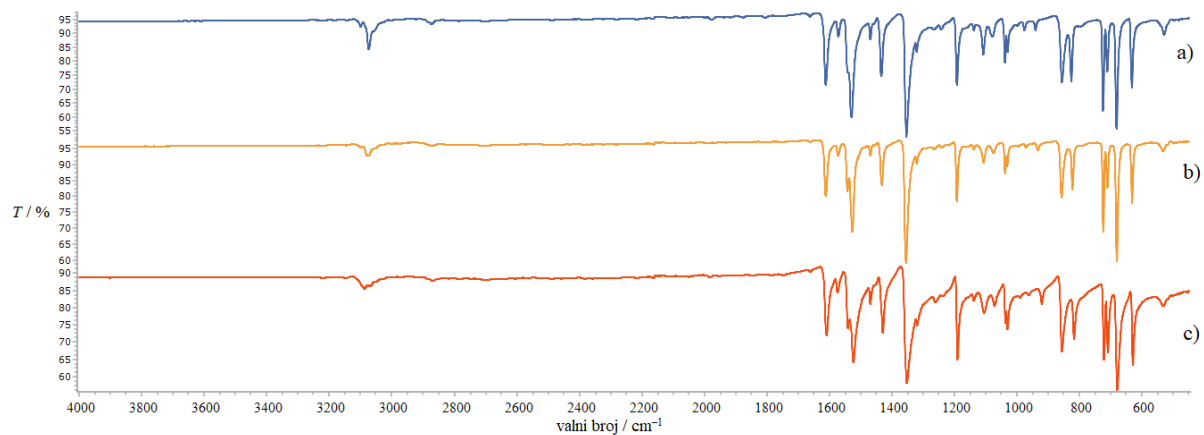


Slika D2. Difraktogrami praha spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**2**): a) otopinska sinteza (plavo), b) izračunati difraktogram praha (crno).



Slika D3. Difraktogrami praha spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (**3**): a) otopinska sinteza (plavo), b) izračunati difraktogram praha (crno).

### 8.3. Infracrveni spektri

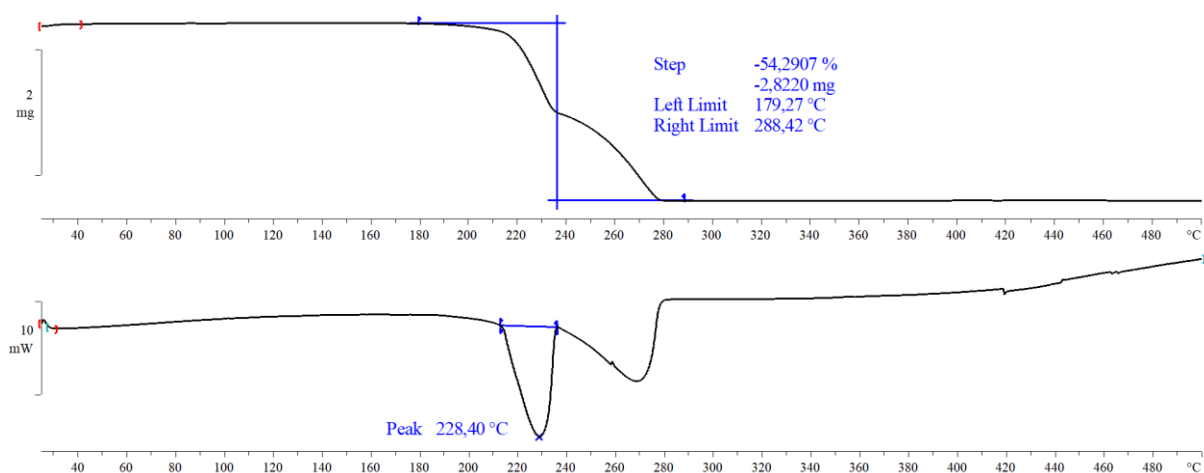
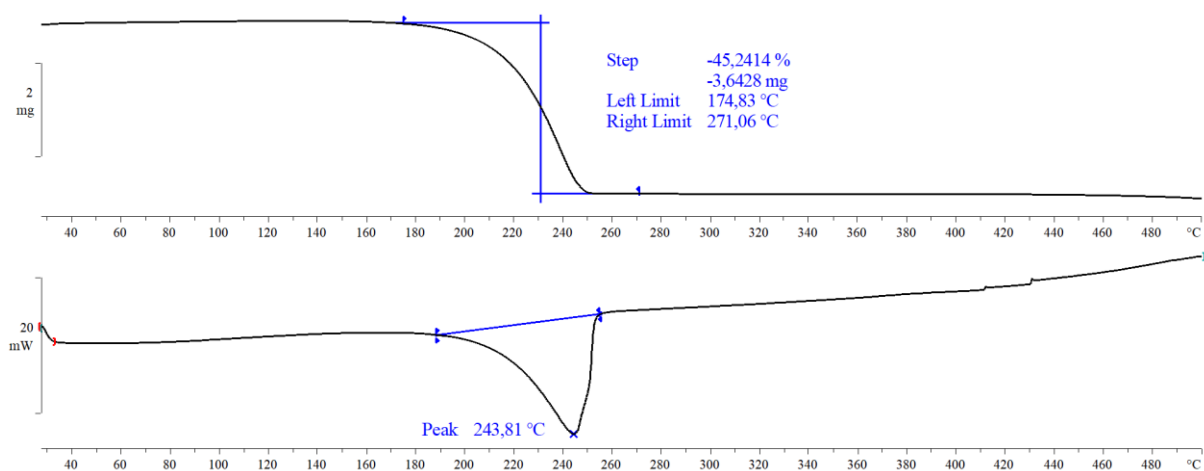


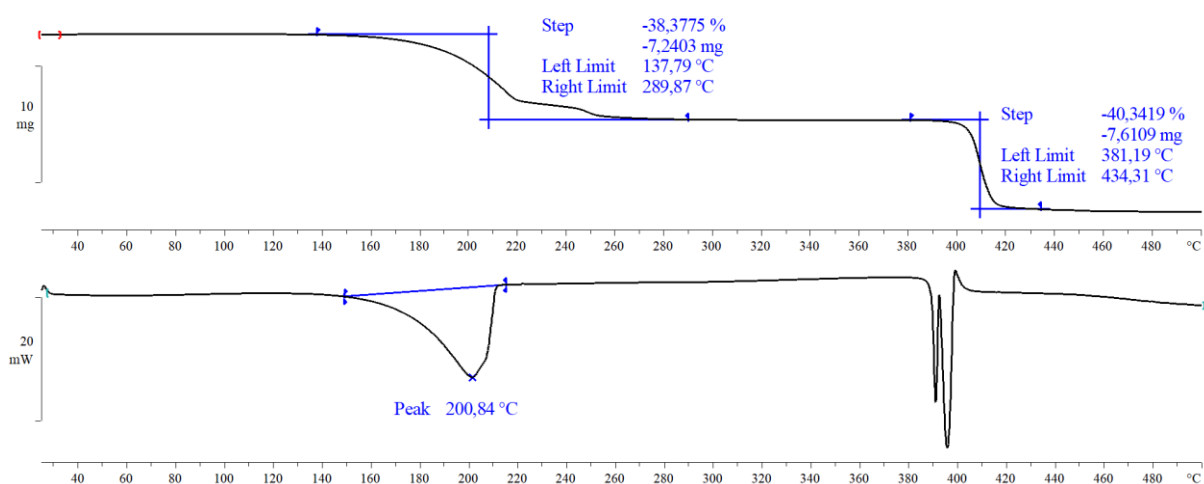
Slika D4. Spektri spojeva **1** (a), **2** (b) i **3** (c).

Tablica D3. Vrpce u IR spektrima spojeva **1**, **2** i **3**.

spojevi	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	vibracije
valni brojevi / cm <sup>-1</sup>	3122-3000	3122-3011	3125-3011	C-H istežanja
	1627-1557	1633-1557	1627-1554	C=C <sub>piridin</sub> istežanje
	1554-1485	1554-1494	1554-1476	(NO <sub>2</sub> ) <sub>as</sub> istežanje
	1370-1294	1370-1300	1370-1279	(NO <sub>2</sub> ) <sub>s</sub> istežanje

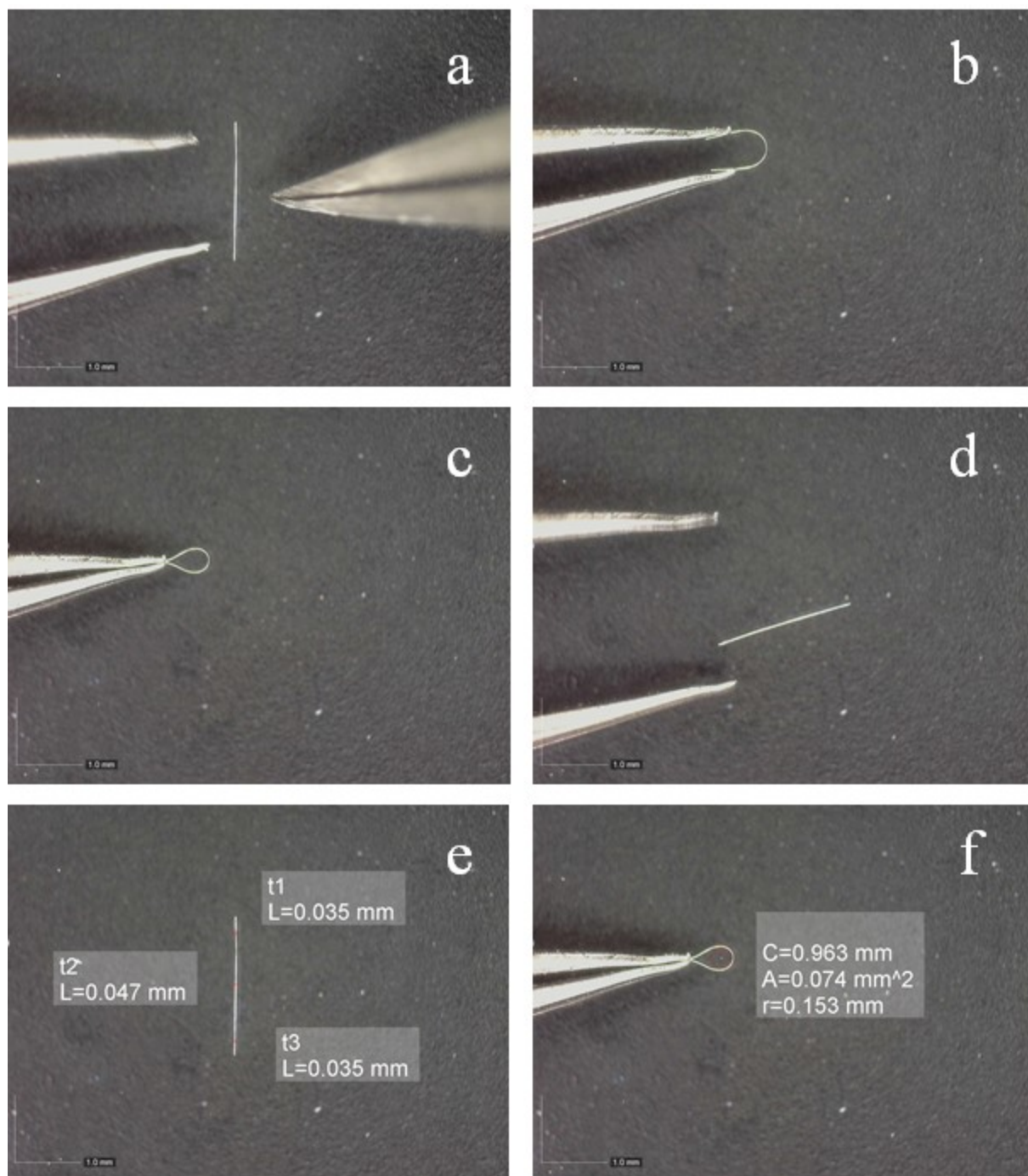
## 8.4. Termička analiza

Slika D5. TGA i DSC krivulja spoja  $[\text{CdCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (1).Slika D6. TGA i DSC krivulja spoja  $[\text{CdBr}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (2).

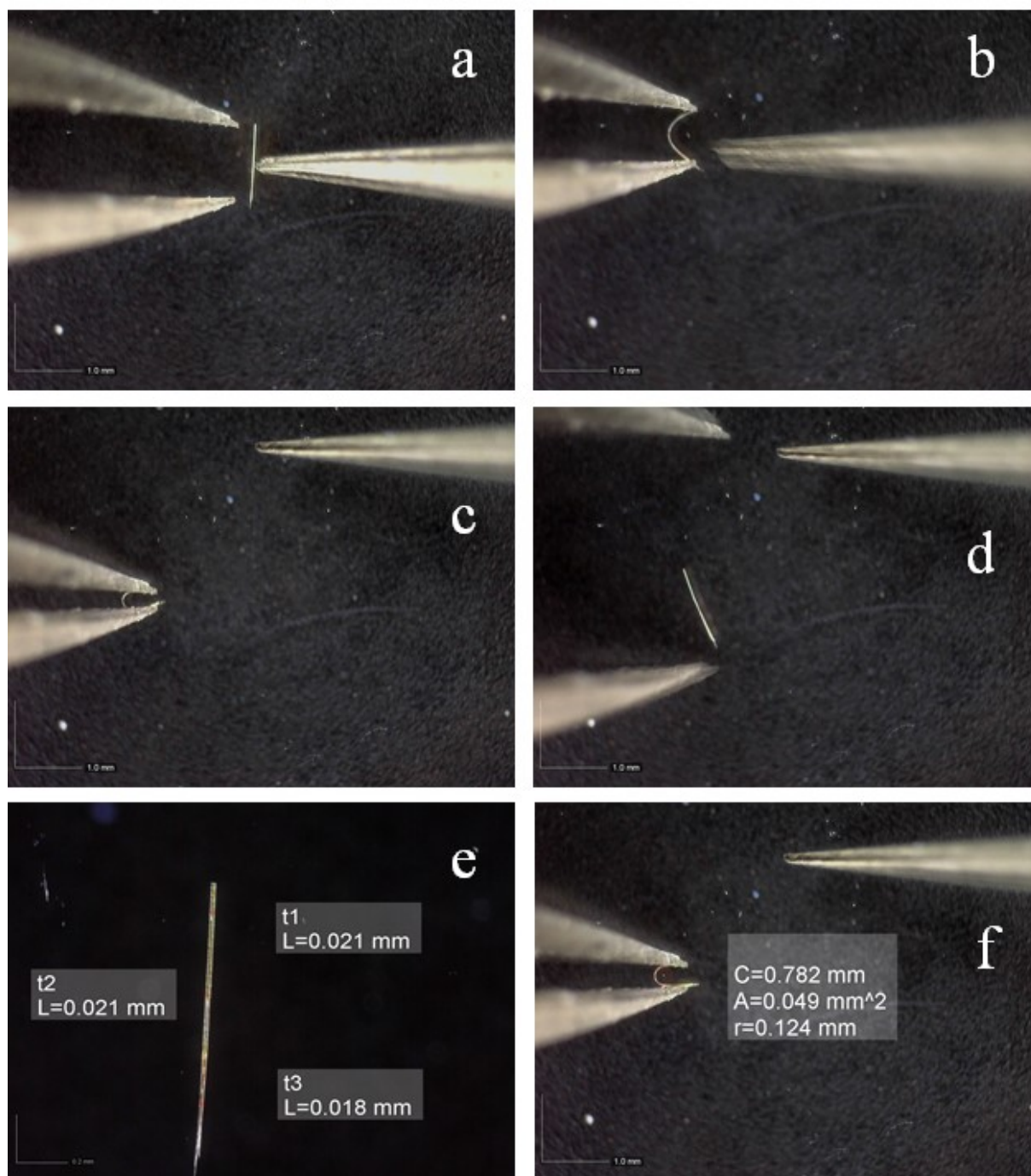


Slika D7. TGA i DSC krivulja spoja  $[\text{CdI}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$  (3).

### 8.5. Mehanički odziv i kvantifikacija svijanja

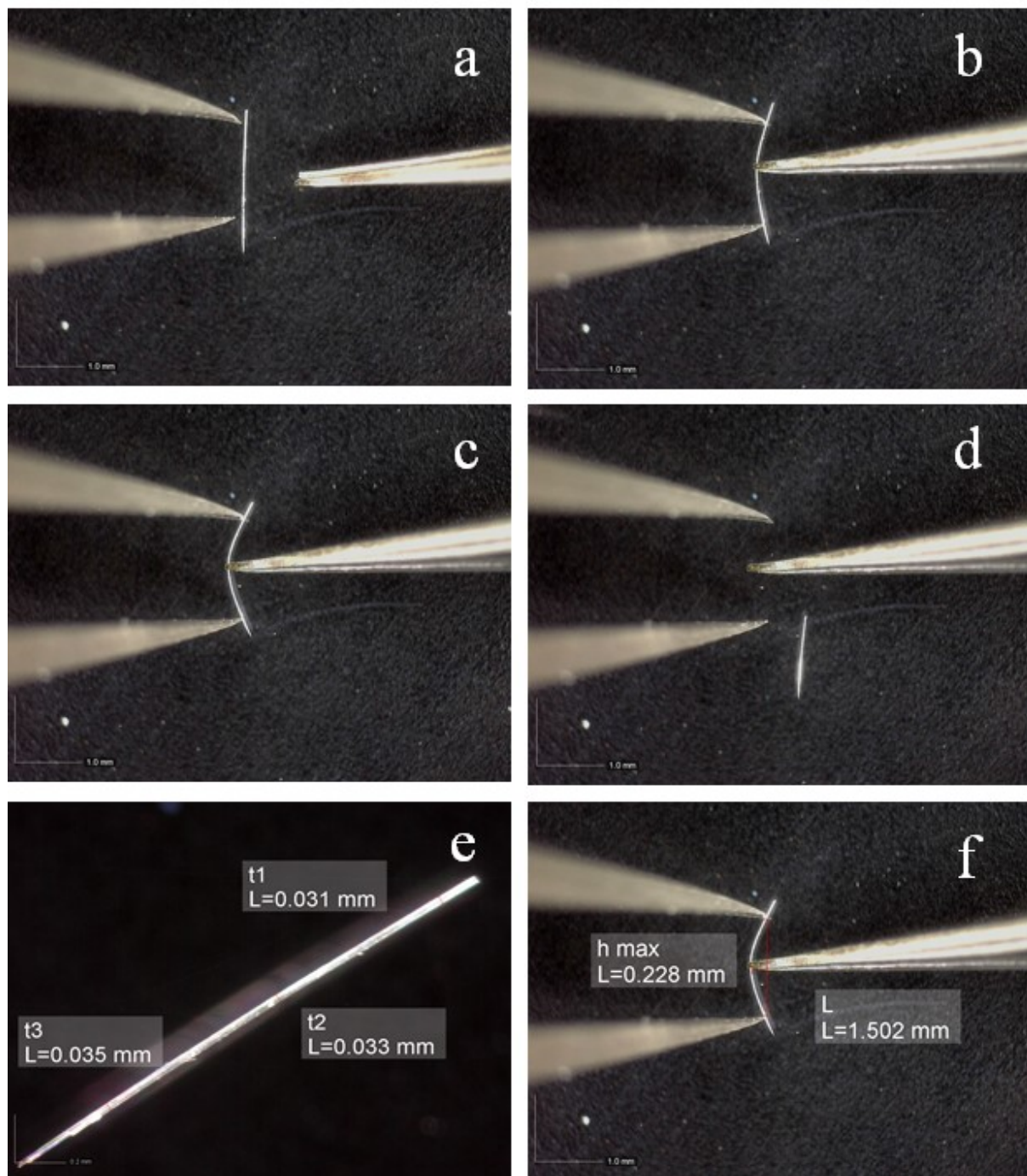


Slika D8. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **1(I)** (a-c). Fotografija kristala koji se nakon savijanja vraća u početni položaj (d). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,032$  mm (fotografija e)) i radijus savijanja ( $R = 0,155$  mm (fotografija f)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savitljivosti ( $\epsilon > 10,4$  %). Duljina kristala prije savijanja ( $l$ ) iznosi 2,073 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta. ( $C$  – opseg kružnice,  $A$  – površina kružnice)

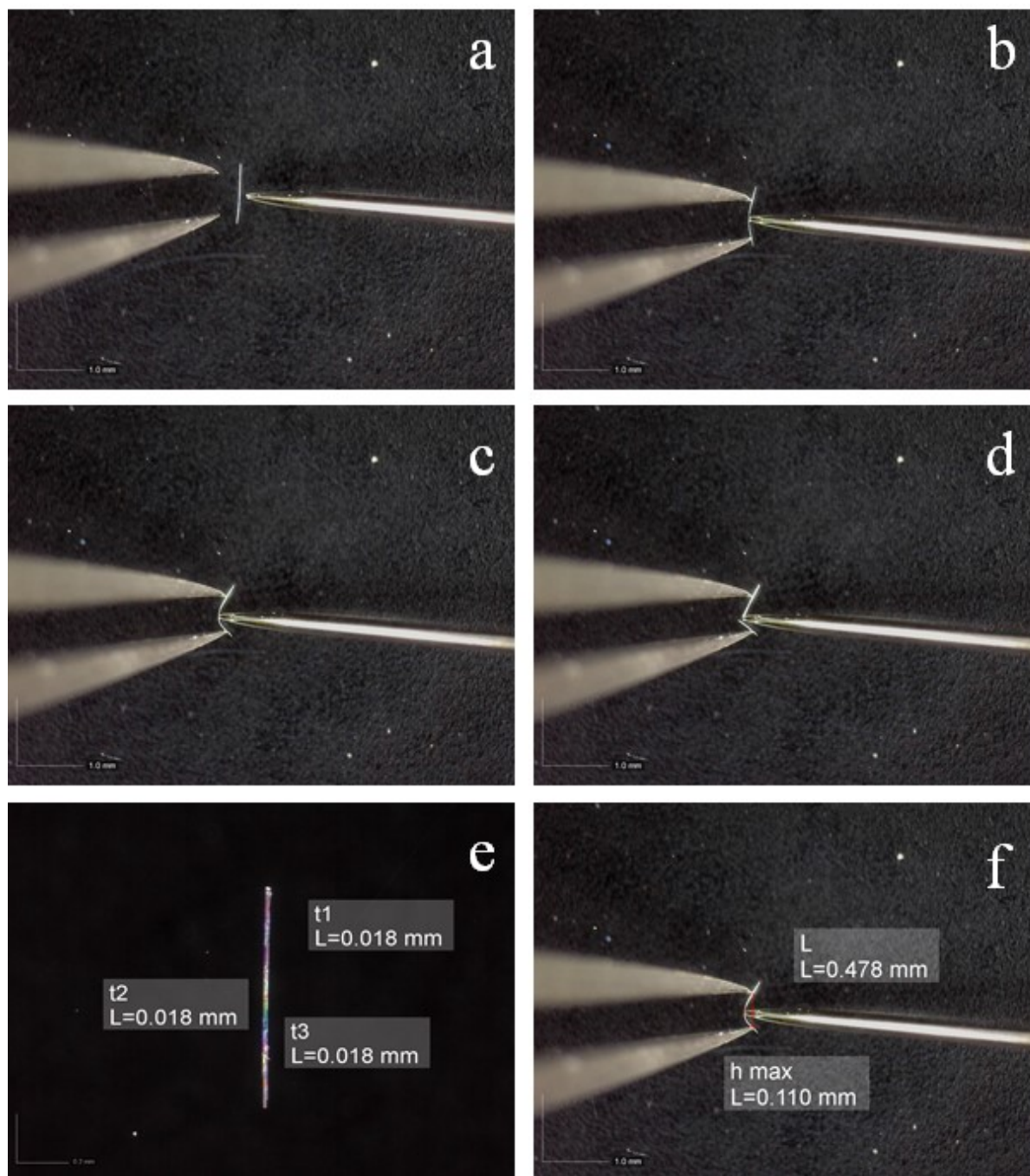


Slika D9. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **1(III)** (a-c). Fotografija kristala koji se nakon savijanja vraća u početni položaj (d). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,020$  mm (fotografija e)) i radijus savijanja ( $R = 0,124$  mm (fotografija f)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savitljivosti ( $\varepsilon > 8,1$  %). Duljina kristala prije savijanja ( $l$ ) iznosi 1,127 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta, dok je fotografija (e) snimljena pri povećanju od 200 puta. ( $C$  – opseg kružnice,  $A$  – površina kružnice)





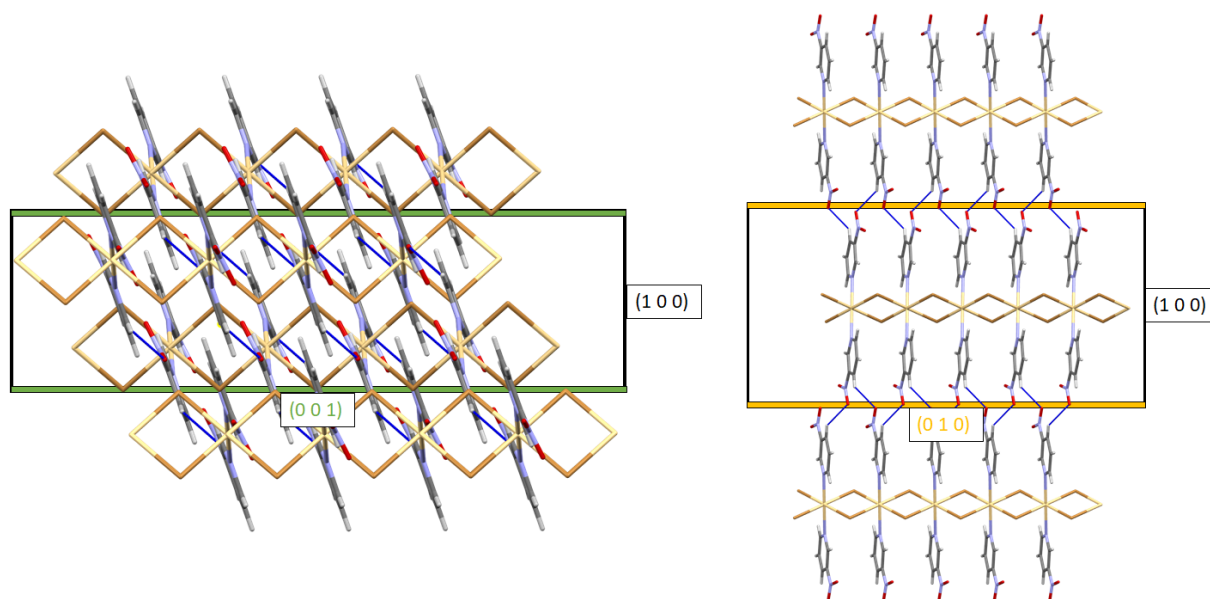
Slika D10. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **2(II)** (a-c). Fotografija kristala savinutog preko kritičnog radijusa, tj. fotografija puknutog kristala (d). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,033$  mm (fotografija e)), duljina ( $L = 1,502$  mm) i maksimalni pomak ( $h_{max} = 0,228$  mm (fotografija h)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savitljivosti ( $\varepsilon = 1,2$  %). Duljina kristala prije savijanja ( $l$ ) iznosi 2,124 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta, dok je fotografija (e) snimljena pri povećanju od 200 puta.



Slika D11. Fotografije uzastopnog savijanja igličastog kristala spoja **2(III)** (a-c). Fotografija kristala savinutog preko kritičnog radijusa, tj. fotografija puknutog kristala (d). Debljina kristala ( $\bar{t} = 0,018$  mm (fotografija e)), duljina ( $L = 0,478$  mm) i maksimalni pomak ( $h_{max} = 0,110$  mm (fotografija h)) izmjereni su kako bi se mogao izračunati stupanj savitljivosti ( $\varepsilon = 2,9$  %). Duljina kristala prije savijanja iznosi 0,902 mm. Eksperimenti savijanja snimljeni su pri povećanju od 50 puta, dok je fotografija (e) snimljena pri povećanju od 200 puta.



## 8.6. Korelacija strukture i elastičnosti kristala



Slika D12. Spoj 2: kristalno pakiranje uzduž osi  $b$ , tj. okomito na plohu  $(0\ 1\ 0)$  (lijevo) i kristalno pakiranje uzduž osi  $c$ , tj. okomito na ravninu  $(0\ 0\ 1)$  (desno).

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ana Husinec

Datum rođenja: 29. svibnja 1992.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

1999–2007 Prva osnovna škola Vrbovec, Vrbovec

2007–2011 Srednja škola Vrbovec, Opća gimnazija, Vrbovec

2011–2017 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2013 Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana  
Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013–2019 Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. A. Husinec, M. Borovina, M. Đaković, *Flexible crystals of cadmium(II) halides and 3-nitropyridine*, Solid state science & reasearch meeting, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 125
2. A. Husinec, M. Borovina, M. Đaković, *Mehanički odziv kristala kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom*, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019, Zbornik radova str. 62