

Priprava kokristala koordinacijskih polimera kadmija(II): utjecaj steričkih i elektronskih efekata na nastanak i održivost njihovih struktura

Mišura, Ozana

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:217:292083>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ozana Mišura

**PRIPRAVA KOKRISTALA
KOORDINACIJSKIH POLIMERA
KADMIJA(II): UTJECAJ STERIČKIH I
ELEKTRONSKIH EFEKATA NA
NASTANAK I ODRŽIVOST NJIHOVIH
STRUKTURA**

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 Mateje PISAČIĆ, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom“ (IP-2019-04-1242); voditeljica projekta: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković.

Zahvale

Puno hvala mojim mentoricama; izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i Mateji Pisačić, mag. chem. na brojnim i korisnim savjetima, puno poticanja i ohrabriranja te svim izdvojenim trenucima koje su mi posvetile. Velika je privilegija imati vas kao mentorice!

Hvala svim profesorima, docentima, asistentima i inim predavačima od kojih sam imala priliku učiti u svom studentskom obrazovanju. Posebno hvala onima iznimno talentiranim koji su u meni potaknuli motivaciju i želju za studiranje i rad.

Hvala svim mojim prijateljima koji su me pratili tijekom studija; Karli, Darku, Petru, Ivi, Katarini, Pauli, Eni, Gabrijeli, Ani, Amandi, Valentini, Tini, Ivani, Rolandu, Zvonimiru, Krešimiru i svim onim prijateljima koje sam putem stekla. Hvala i svim ostalim kolegama s kemije koji su mi tijekom studiranja pokazali cijeli spektar ljepote ove znanosti.

Hvala mojim životnim prijateljima, *Kis, Ines, Tei i Benjaminu*. Vi ste pravi dragulji koji su obogatili i osunčali moj život!

Hvala najdražim sestrama, *Ani i Lei*. Moj životni put puno je lakši uz dva čvrsta oslonca i vječnu podršku. Hvala na svim kavama, doručcima, ručkovima, čokoladama, desertima i svemu ostalome što ne stane u ove riječi. Hvala na beskonačno puno smijeha, filozofije, glazbe, ...! Vi ste vrelo inspiracije u ovome svijetu!

Hvala *Zrinku*; mojoj jedinoj i najvećoj ljubavi. S tobom sam spoznala onu najljepšu od svih kemija! Hvala na neumornoj podršci, razumijevanju, hvala na neiscrpnom izvoru energije i što me svaki dan učiš kako se u životu bori za sebe, obitelj, prijatelje i, naravno, za našu ljubav. Ona je najsajjniji kamen u mozaiku mog života.

Na kraju, neizmjereno i neizrecivo hvala mojim roditeljima; *Veroniki i Stipanu*. Naučili ste me beskonačnoj ljubavi i podršci, pokazali kako se u životu grade pošteni, čvrsti i nerazrušivi temelji, stvaraju prave vrijednosti te kako se teži životnoj istini. Sretna sam i zahvalna što ste baš vi moji roditelji i nadam se da ću jednoga dana dostići stope koje ste vi u svojem životu postigli.

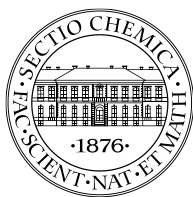
Mama i tata, ovaj diplomski posvećen je vama!

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Međumolekulsko povezivanje.....	3
2.1.1. Vodikova veza	5
2.1.1.1. Terminologija i klasifikacija	6
2.1.1.1. Graph-set metoda.....	8
2.1.2. Halogenska veza	10
2.1.2.1. Analogija s vodikovom vezom	13
2.1.3. π -interakcije	14
2.2. Supramolekulska kemija.....	15
2.2.1. Vremenska lenta.....	15
2.2.1. Kristalno inženjerstvo	17
2.2.2. Supramolekulski sintoni	19
2.3. Kokristali	20
2.3.1. Sinteza kokristala	22
2.3.1.1. Otopinska sinteza kokristala	22
2.3.1.2. Mehanokemijska sinteza kokristala.....	23
2.3.2. Literaturni podaci	24
2.3.3. Teorijski pristup	24
2.4. Mehanički odziv kristalnih krutina.....	25
2.4.1. Savijanje organskih kristala.....	26
2.4.2. Savijanje metalo-organskih kristala	27
2.4.3. Primjena u dizajnu kristala.....	28
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Polazne kemikalije	30
3.2. Instrumentne metode analize.....	31
3.2.1. Karakterizacija pripremljenih spojeva	31
3.2.1.1. Analiza spektroskopijom u infracrvenom području.....	31
3.2.1.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima	31
3.2.1.3. Termička analiza	31

3.2.2. Strukturno istraživanje pripremljenih spojeva.....	32
3.2.2.1. Rendgenska strukturna analiza monokristalnih uzoraka	32
3.2.2.2. Teorijski pristup	32
3.3. Priprava polaznih i ciljnih spojeva.....	32
3.3.1. Sinteza koordinacijskih polimera kadmija(II) (I–8)	33
3.3.2. Priprava kokristala koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s odabranim organskim koformerima	34
3.3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala potpomognuta kapljevinom (LAG)	34
3.3.2.2. Otopinska sinteza kokristala	36
3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva.....	37
3.4.1. Pokusi kristalizacije	37
3.4.2. Pokusi savijanja	37
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,4-dicijanobenzenom.....	40
4.1.1. Karakterizacija produkata sinteze $[CdI_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (1a–3a).....	40
4.1.1.1. Struktura $[CdI_2(I-pz)_2][1,4-DCB]$ (1a)	42
4.1.1.2. Struktura $[CdI_2(Br-pz)_2][1,4-DCB]$ (2a).....	44
4.1.2. Karakterizacija produkata sinteze $[CdBr_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (4a–6a).....	47
4.1.2.1. Struktura $[CdBr_2(Br-pz)_2][1,4-DCB]$ (5a).....	48
4.1.3. Karakterizacija produkata sinteze $[CdCl_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (7a–8a).....	50
4.2. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,4-benzokinonom.....	50
4.2.1. Karakterizacija produkata sinteze $[CdI_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-benzokinona (1b–3b).....	50
4.2.2. Karakterizacija rezultata sinteze $[CdBr_2(I-pz)_2]_n$ i 1,4-benzokinona (4b).....	52
4.3. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,3-dinitrobenzenom.....	52
4.3.1. Karakterizacija produkata sinteze $[CdI_2(X-pz)_2]_n$ i 1,3-dinitrobenzena (1c–3c)	52
4.3.2. Karakterizacija produkata sinteze $[CdX_2(I-pz)_2]_n$ i 1,3-dinitrobenzena (4c, 7c).....	53
4.4. Mape elektrostatskog potencijala koformera	53
4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva pripremljenih kokristala.....	56
4.5.1. Ispitivanje odziva kristala 1a na primjenu vanjske mehaničke sile	57
4.5.2. Ispitivanje odziva kristala 2a na primjenu vanjske mehaničke sile	58
§ 5. ZAKLJUČAK	60
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	62
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	64
§ 8. DODATAK.....	XV

8.1. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku	xv
8.2. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku	xxviii
8.3. Spektroskopska analiza u infracrvenom području	xxxi
8.4. Termička analiza	xl
8.5. Ispitivanje mehaničkog odziva	xliv
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA KOKRISTALA KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJA(II): UTJECAJ STERIČKIH I ELEKTRONSKIH EFEKATA NA NASTANAK I ODRŽIVOST NJIHOVIH STRUKTURA

Ozana Mišura

U okviru ovog diplomskog rada provedena je kokristalizacija koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida i halogenpirazina s nekoliko koformera (1,4-dicijanobenzenom, 1,4-benzokinonom, 1,3-dinitrobenzenom). Osim mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG), pojedini kokristali uspješno su priređeni i otopinskom sintezom. Nastali produkti karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), termičkim metodama (TG/DSC) i metodom difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXR) kojom je potvrđen nastanak/izostanak kokristala. Iz podataka prikupljenih metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (SCXRD) određene su molekulske i kristalne strukture, a ostvarene međumolekulske interakcije u kristalnoj strukturi kokristala uspoređene su s odgovarajućima u koordinacijskom polimeru. Na temelju izračunatih vrijednosti molekulskih elektrostatskih potencijala koformera proučeni su elektronski efekti ključni za održivost kokristala u čvrstom stanju/otopini. Ispitan je i kvantificiran mehanički odziv priređenih kokristala uslijed primjene mehaničke sile na igličaste kristale. Stupanj savitljivosti kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ uspoređen je sa stupnjem savitljivosti $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ iz čega je ustanovljeno da se ugađanjem kristalne strukture (kokristalizacijom) može modificirati (u ovom slučaju povećati) stupanj fleksibilnog odziva.

(116 stranica, 82 slike, 25 tablica, 97 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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

Ključne riječi: halogenska veza, kokristali, koordinacijski polimeri kadmija(II), mehanički odziv, mehanokemijska sinteza, vodikova veza

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

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

PREPARATION OF CO-CRYSTALS OF CADMIUM(II) COORDINATION POLYMERS: IMPACT OF STERIC AND ELECTRONIC EFFECTS ON FORMATION AND SUSTAINABILITY OF THEIR STRUCTURES

Ozana Mišura

Within the framework of this thesis, co-crystallization of the halide coordination polymers of cadmium(II) and halopyrazines with several co-formers (1,4-dicyanobenzene, 1,4-benzoquinone, 1,3-dinitrobenzene) was carried out. In addition to liquid-assisted milling (LAG), some co-crystals were also successfully prepared by solution synthesis. The resulting products were characterized by infrared spectroscopy (IR), thermal methods (TG/DCS) and an X-ray diffraction method in a polycrystalline sample (PXRD) confirming the formation or absence of co-crystals. Molecular and crystalline structures were determined from the data collected by the single-crystal X-ray diffraction method (SCXRD), and intermolecular interactions in the crystal structure of co-crystals and starting coordination polymers were compared. From the calculated molecular electrostatic potential surfaces values of co-formers, electronic effects crucial for the viability of co-crystals in the solid-state/solution were studied. The mechanical response of crystals of prepared compounds due to the application of mechanical force was investigated and quantified. The bending strain of $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ co-crystal was compared with the bending strain of $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$. It has been established that the degree of flexible response can be modified (in this case increased) by tuning the crystal structure (by co-crystallization).

(116 pages, 82 figures, 25 tables, 97 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: co-crystals, cadmium(II) coordination polymers, mechanical response, mechanochemical synthesis, halogen bond, hydrogen bond

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
Assistant mentor: Mateja Pisačić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
 2. Dr. Davor Kovačević, Professor
 3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam: 21 February 2020

§ 1. UVOD

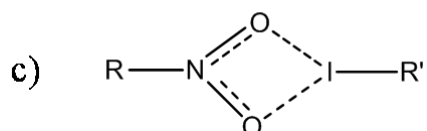
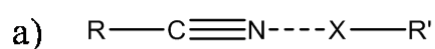
Kristalno inženjerstvo bavi se istraživanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja te korištenjem stečenih znanja u dizajnu novih materijala, odnosno materijala poboljšanih svojstava. Ugađanjem jakosti i usmjerenosti međumolekulskih interakcija omogućuje se ciljano ostvarivanje supramolekulskih motiva željenih topologija. Vodikova i halogenska veza vjerojatno su najistraživanije međumolekulske interakcije te se često koriste u kontroliranoj izgradnji kristalnih struktura odnosno supramolekulskoj kemiji. Ishode supramolekulske sinteze, za razliku od klasične organske sinteze, često je teško predvidjeti, no danas se intenzivno istražuju mogućnosti predvidivog povezivanja molekulskih vrsta.¹

Cilj ovog rada jest priprava kokristala koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida i organskih koformera koji posjeduju odgovarajuća donorska i akceptorska svojstva za ostvarivanje željenih supramolekulskih interakcija (Slika 1). Stoga su kao koformeri odabrani 1,4-dicijanobenzen (**a**), 1,4-benzokinon (**b**) i 1,3-dinitrobenzen (**c**), s obzirom na njihov potencijal za ostvarivanje međumolekulskih interakcija s polaznim koordinacijskim spojevima.

Ispitana je mogućnost priprave kokristala (uobičajenom) mehanokemijskom metodom, mljevenjem uz dodanu katalitičku količinu otapala (LAG), te klasičnom otopinskom sintezom. Prekristalizacija mehanokemijski sintetiziranih produkata provela se u svrhu dobivanja jediničnih kristala i određivanja molekulske i kristalne strukture priređenih produkata. Za produkte kojima je uspješno određena molekulska i kristalna struktura, analizirala se sličnost i/ili razlika u kristalnom pakiranju, u usporedbi s kristalnim pakiranjem početnog koordinacijskog polimera kadmija(II). Nastanak odnosno izostanak kokristala u mehanokemijskoj i/ili otopinskoj sintezi s određenim koformerom pokušao se razjasniti proučavanjem mape elektrostatskog potencijala odgovarajućeg koformera. Priprava igličastih kristala (onih kokristala za koje se uspješno odredila molekulska i kristalna struktura) provedena je s ciljem ispitivanja prirode i stupnja (kvantifikacije) mehaničkog odziva.

Svrha ovog istraživačkog rada je analiza utjecaja međumolekulskih interakcija na supramolekulske arhitekture metalo-organskih kristala jer one još uvijek nisu istražene toliko opsežno kao u slučaju organskih kristalnih krutina. Potpunije razumijevanje utjecaja metalnih

centara i protuiona (za kompenzaciju naboja) uvedenih u organske sustave omogućilo bi bolju kontrolu supramolekulske organizacije metalo-organskih kristalnih krutina. Isto tako, ispitivanje prirode fleksibilnog odziva kristala u slučaju priređenih kokristala doprinosi shvaćanju mehaničkog odziva metalo-organskih kristala jer su svojstva metalo-organskih kristalnih krutina, kao što je mehanički odziv, također puno opsežnije proučena i razjašnjena u organskim kristalima. Potpunije shvaćanje kako se promjenom strukture može utjecati na modifikaciju svojstava kristalnih krutina omogućilo bi ciljanu primjenu stečenih znanja u dizajnu materijala željenih svojstava.

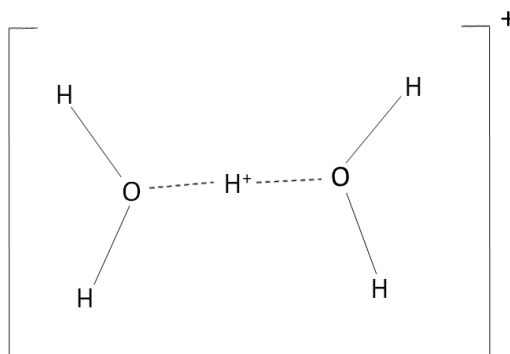


Slika 1. Ciljani supramolekulski sintoni s donorima halogenske veze: cijano skupina (a), karbonilna skupina (b) i nitro skupina (c).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Međumolekulsko povezivanje

Kao što se atomi povezuju kemijskim vezama, tako se molekule međusobno povezuju međumolekulskim interakcijama koje se nerijetko nazivaju i nevezne, intermolekulske ili nekovalentne interakcije. Interakcije među molekulama su u puno slučajeva slabije od kovalentnih veza unutar samih molekula, iako se to nikako ne smije smatrati pravilom. Kao primjer međumolekulske interakcije koja je po svojim svojstvima usporediva s kovalentnom vezom može se navesti takozvani Zundelov ion.² Zundelov ion jedan je od najjednostavnijih agregata u kojem se nalazi vodikov kation (H^+) u vodi (oksonijev ion), a tvore ga dvije molekule vode vezane na vodikov kation; po jedna sa svake strane (Slika 2). Sve tri kemijske vrste nalaze se dosta blizu jedna drugoj s obzirom na to da udaljenost između dvaju kisikovih atoma iznosi od 2,40 Å do 2,45 Å što je skoro upola manje nego što bi iznosio zbroj van der Waalsovih radijusa jednog i drugog kisika te vodika između njih.³ Isto tako, udaljenost vodikovog kationa do jedne molekule vode jednaka je njegovoj udaljenosti do druge molekule vode što znači da su interakcije koje odgovaraju toj udaljenosti jednake, odnosno simetrične. Posljedica je toga da se Zundelov kation ponaša kao jedinstvena molekulska vrsta odnosno logičnije bi ga bilo promatrati tako nego kao interakciju oksonijevog iona s molekulom vode. Štoviše, kovalentnu prirodu tog sustava podupire i pokus u kojem se udaljenost između dvaju kisikovih atoma bitno ne mijenja zagrijavanjem.⁴ Odlika je kovalentnih veza da se duljina veze ne mijenja s promjenom temperature dok se udaljenosti među molekulama povećavaju povišenjem temperature jer ono uzrokuje veće termičko gibanje molekula. Stoga je ovisnost o promjeni temperature jedan od načina razlikovanja kovalentne i nekovalentne interakcije.



Slika 2. Zundelov ion $[H_5O_2]^+$.

Međumolekulske interakcije posljedica su djelovanja sila među molekulama, a klasificiraju se prema vrsti sile koja djeluje među molekulama, odnosno prema kemijskim vrstama koje sudjeluju u toj interakciji (Tablica 1).⁵ Interakcija se, osim između molekula, može ostvarivati i između molekule, dakle neutralne vrste, i neke nabijene čestice. Taj oblik interakcije (ion–dipol) obuhvaća najveći raspon vrijednosti energija povezivanja. Nakon njega slijede van der Waalsove interakcije koje obuhvaćaju vrlo jednostavne međumolekulske interakcije:^a interakcije permanentnih dipola (Keesomove interakcije), interakcije permanentnog i inducirano dipola (Debyeve interakcije) te interakcije induciranih dipola koje se često zovu i Londonove odnosno disperzne sile. Permanentni dipoli su molekule koje sadrže dipolni moment, a inducirani dipoli obuhvaćaju one molekule koje imaju polarizabilni elektronski oblak pa pod utjecajem drugog dipola mogu ostvariti raspodjelu naboja i same postati dipol. Uz navedene interakcije, nezaobilazno je spomenuti i vodikovu vezu s obzirom na njezinu relativno dugu povijest istraživanja, te halogensku vezu koja se počela intenzivno proučavati tijekom ovog stoljeća.

Tablica 1. Odabrane međumolekulske interakcije i njihova jakost.

Međumolekulska interakcija		$E / \text{kJ mol}^{-1}$
Naziv interakcije	Objekti koji intereagiraju	
	ion – dipol	40 – 600
Keesomova	dipol – dipol	5 – 25
Debyeva	dipol – inducirani dipol	2 – 10
Londonova	inducirani dipol – inducirani dipol	0,05 – 40
vodikova veza	polarna veza s vodikom – dipol	10 – 40
halogenska veza	elektrofilni dio na halogenom atomu – nukleofil	4 – 85

Jakost svih prethodno navedenih interakcija nije potpuno odvojena, odnosno nema jasnih granica u energijama vezanja. Intervali energije vezanja pojedinih interakcija međusobno se preklapaju. Tako primjerice disperzne interakcije mogu biti najmanje energije od svih triju van der Waalsovih interakcija, ali mogu svojom jačinom i prevladati vrijednosti koje dostižu druge dvije.

^aOsim ovog, postoji i drugo tumačenje prema kojem van der Waalsove sile obuhvaćaju sve međumolekulske interakcije osim onih konkretnih na koje se obraća pozornost. Na primjer, ako se promatraju vodikove veze, onda su sve druge interakcije osim njih van der Waalsove.

Dosad nabrojane interakcije nisu jedine koje se pojavljuju u molekulskim sustavima. Postoji velik broj vrsta međumolekulskih interakcija i u literaturi se nalazi pregršt primjera. Ovdje su navedene one interakcije koje su neizostavne u svakom tumačenju međumolekulskih interakcija te koje su sadržane u najviše sustava. U ovu podjelu uglavnom se ne uvode interakcije permanentnih monopola koje zapravo odgovaraju ionskoj vezi jer predstavljaju pozitivan i negativan naboj koji se elektrostatski vežu.

Međumolekulsko povezivanje može se općenito podijeliti na dva načina povezivanja: povezivanje molekula disperznim silama odnosno izostanak specifičnih interakcija i ostvarivanje dominantnih usmjerenih interakcija koje su definirane geometrije, predvidljive i dugog dometa. Vodikove i halogenske veze najpoznatije su takve interakcije.

2.1.1. Vodikova veza

Prije više od 100 godina Tom S. Moore i Thomas F. Winmill objavili su rad u kojem su opisana svojstva amina u vodenim otopinama. Oni su uočili da se atom vodika iz jedne molekule veže na atom dušika iz molekule (primarnog, sekundarnog ili tercijarnog) amina pri čemu vodik ostaje u istom odnosu prema ostatku molekule čiji je sastavni dio.⁶ U tom se radu prvi puta opisao sustav koji sadrži interakciju za koju se danas zna da odgovara vodikovoj vezi, iako je oni nisu tako imenovali.

Nekoliko godina kasnije opći koncept vodikove veze prvi su puta predstavili Wendell M. Latimer i Worth H. Rodebush koji su u svom radu napomenuli da je ideju vodikovog centra koji se nalazi između dva atoma prvotno predložio Maurice Huggins kako bi objasnio određene organske spojeve u svojim istraživanjima, ali radove s tom tematikom nije još bio objavio.⁷ Ideja vodikove veze naišla je na značajan otpor tadašnje kemijske zajednice, a prihvaćanje i postupno usvajanje koncepta vodikove veze trajalo je skoro dva desetljeća. U mnoštvu radova iz tog vremenskog razdoblja niti se citira niti spominje vodikova veza. Tek su različite riješene strukture i instrumentalne karakterizacije kroz taj period pridonijele odobravanju pojma vodikove veze, dok je značajnu ulogu imao susret u organizaciji tadašnjeg društva „Faraday Society“ na kojem se istaknula važnost vodikove veze.⁸ Posljedično se vodikova veza počinje sustavno istraživati. Tijekom 80-ih godina prošlog stoljeća istraživanja su kratko stagnirala, a nakon toga dolazi do intenzivnog porasta broja radova. Shodno tome, koncept vodikove veze već je početkom ovog stoljeća bio dobro istražen i pozicioniran u

znanstvenom diskursu. Zbog mnogih znanstvenih grana u kojima je vodikova veza neizostavan element istraživanja, intenzivan interes za tu problematiku traje sve do danas.

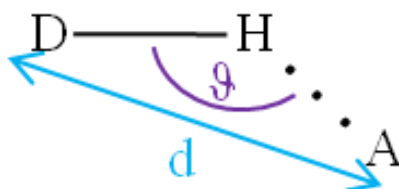
2.1.1.1. Terminologija i klasifikacija

Kako se vodikova veza proučavala kroz vrijeme tako se postupno nametala potreba da je se što bolje definira. Kroz mnoga istraživanja tijekom povijesti nailazilo se na sve više različitih primjera za koje se uočilo da odgovaraju upravo toj interakciji, ali izlaze iz okvira definicije vodikove veze koja je postojala u datom trenutku. Možda najpoznatiji primjer klasične vodikove veze je sustav usmjerene interakcije između dviju molekula vode. Kada bi se taj primjer uzeo kao prototip vodikove veze, time bi se nužno isključila sva kompleksnost i kemijska varijabilnost takve međumolekulske interakcije. Ipak, iako vrlo jednostavna, takva je definicija vodikove veze dominirala stoljećima jer su se mnogi aspekti strukturne kemije i strukturne biologije mogli objasniti na tom nivou. Osim tog primjera postojali su i mnogi drugi koji su u velikoj mjeri usmjeravali i nadograđivali opis vodikove veze. Najveći doprinos razumijevanju i opisivanju vodikove interakcije omogućile su instrumentalne i računalne tehnike koje su se intenzivno razvile tijekom prvih deset godina ovog stoljeća, a dale su mnogobrojne izmjerene i/ili izračunate podatke kojima se potkrijepila definicija vodikove veze.

Prije nekoliko godina radna skupina koju je imenovao IUPAC iznijela je definiciju vodikove veze koja je uvriježena i danas. Prema toj definiciji vodikova je veza privlačna interakcija između vodikovog atoma molekule ili molekuskog fragmenta X–H, uz to da je X elektronegativniji od H, i atoma ili grupe atoma u istoj ili drugoj molekuli, pri čemu ima dokaza da postoji veza.⁹ Važno je istaknuti dokaze koji mogu biti kristalografski, spektroskopski ili računalni kriteriji postojanja veze.

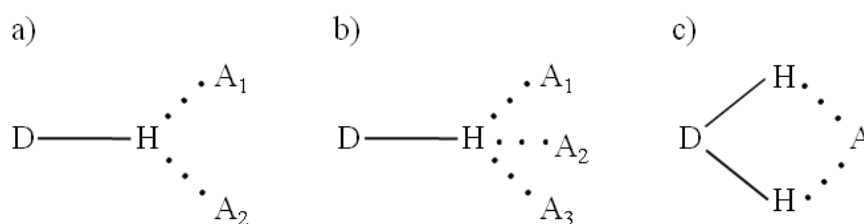
Vodikova veza $D-H\cdots A$ sadrži donor vodikove veze, D–H, i akceptor vodikove veze, A, a često se skraćeno nazivaju donor i akceptor. Atomi donorske skupine međusobno su povezani kovalentnom vezom pri čemu je ona polarizirana, odnosno atom D elektronegativniji je od atoma vodika. S druge strane, interakcija između vodika i akceptora vodikove veze u pravilu je elektrostatske prirode. Geometrija vodikove veze opisuje se pomoću dva parametra, udaljenosti i kuta vodikove veze (Slika 3). Udaljenost između donorskog i akceptorskog atoma dogovorno se uzima kao duljina vodikove veze. Kada bi se gledala udaljenost koja uključuje vodikov atom ne bi se dobila točna vrijednost jer pokusi

rendgenske difrakcije ne daju točan položaj atoma vodika s obzirom na to da maksimum elektronske gustoće nije na jezgri atoma vodika već je pomaknut prema donorskom atomu s kojim vodik tvori kovalentnu vezu. Kut vodikove veze definiran je između atoma D, H i A pri čemu se uzima njegova manja vrijednost.



Slika 3. Shematski prikaz vodikove veze i njezinih geometrijskih parametara: udaljenost (d) između atoma donora (D) i atoma akceptora (A) i kut (φ) koji zatvaraju atomi D, H i A.

Sve vodikove veze mogu se klasificirati prema nekoliko kriterija: topologiji, kemijskoj simetriji, konektivnosti, položaju vodika, vrijednosti kuta i jakosti.¹⁰ Prema topologiji razlikujemo međumolekulske i unutar molekulske vodikove veze, a prema kemijskoj simetriji homonuklearne i heteronuklearne vodikove veze. U slučaju da donor vodikove veze interagira s više od jednog akceptora, govori se o bifurkiranoj (dva akceptora) i trifurkiranoj (tri akceptora) vodikovoj vezi, odnosno račvanju vodikove veze. Moguće je (iako rjeđe) i račvanje akceptora tako da jedan akceptor može istovremeno ostvarivati vodikovu vezu s više vodikovih atoma. Tada se govori o kelatiranoj vodikovoj vezi (Slika 4). Vodik može biti jednako udaljen od donorskog i akceptorskog atoma (simetrična vodikova veza) ili može biti bliži jednom od tih dvaju atoma (asimetrična vodikova veza). Kut koji zatvaraju atomi D, H i A može biti 180° (linearna vodikova veza) ili manji od 180° (nelinearna vodikova veza). Konačno, ovisno o energiji veze, vodikove veze dijele se prema jakosti na slabe, srednje i jake vodikove veze. Tu je podjelu uveo G. A. Jeffrey 1997. godine.¹¹ Iako vrijednosti energija veza tvore jedan kontinuum, određene su dvije granice koje odjeljuju slabe od srednjih vodikovih veza (17 kJ mol^{-1}) i srednje od jakih vodikovih veza (63 kJ mol^{-1}). Isto tako, unutar svakog navedenog kriterija, vodikove veze mogu se razvrstati po svojoj jakosti (Tablica 2). Ti kriteriji nisu međusobno neovisni te postoje neka opća pravila kojima podliježe velik broj vodikovih veza što se najbolje može vidjeti pretragom i analizom vodikovih veza u kristalografskoj bazi podataka (engl. *Cambridge Structural Database*). Tako su linearne vodikove veze u pravilu jače od nelinearnih, a homonuklearne jače od heteronuklearnih.



Slika 4. Vodikove veze različite konektivnosti: bifurkirana vodikova veza (a), trifurkirana vodikova veza (b) i kelatna vodikova veza (c).

Tablica 2. Podjela vodikovih veza prema G. A. Jeffrey-u.

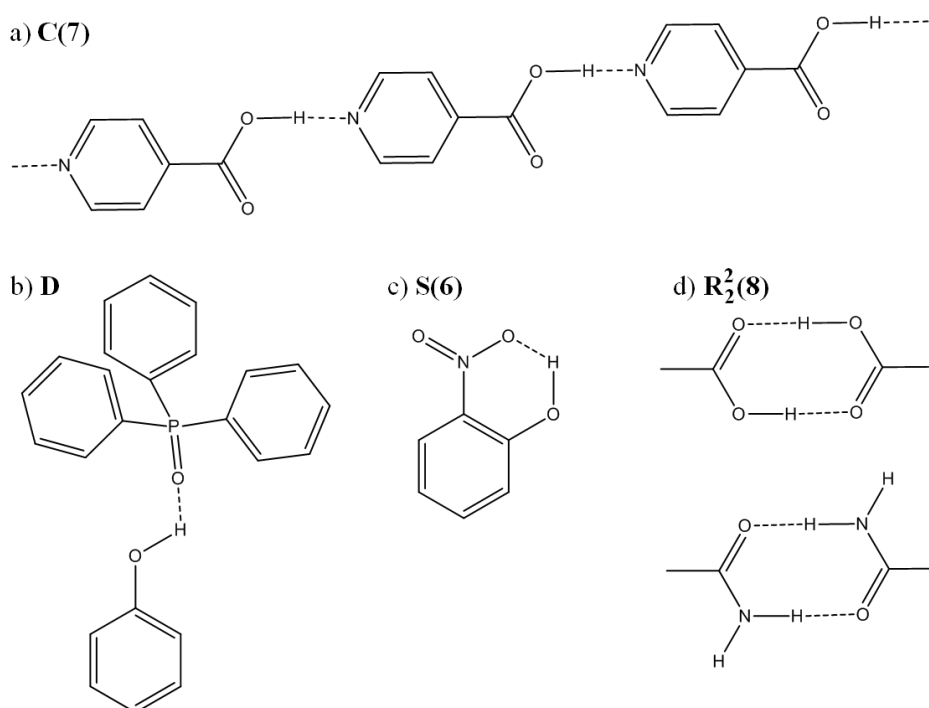
KRITERIJ	JAKOST		
	slaba	srednja	jaka
energija veze / kJ mol ⁻¹	< 17	17–63	63–167
D···A / Å	> 3,2	2,5–3,2	2,2–2,5
∠ D–H···A / °	> 90	> 130	170–180
vrsta interakcije	elektrostatska / disperzna	elektrostatska	kovalentna

Ključan utjecaj na jakost vodikove veze ima molekulsko okruženje, pri čemu nije uvijek jednostavno opisati promatranu interakciju i pripisati joj uzrok jakosti. Kompleksnost te interakcije proizlazi iz nekoliko različitih energijskih doprinosa koji su u osnovi različiti. To su elektrostatski, polarizacijski i disperzni doprinos, doprinos prijenosa naboja te doprinos odbijanja. Svaka vrsta doprinosa ima svoje karakteristične udaljenosti i kuteve, a u kojoj je mjeri svaki pojedini zaista sadržan u ukupnoj energiji vodikove veze ovisi o kemijskoj kombinaciji donora i akceptora te njihovoj ostvarenoj geometriji.¹²

2.1.1.1. Graph-set metoda

Vodikova veza vrlo je česta međumolekulska interakcija koja se pojavljuje u kemijskim sustavima. S obzirom na njezinu kemijsku varijabilnost i fleksibilne geometrijske parametre postoji puno različitih vodikovih veza. Rijetko se u promatranom sustavu nalazi samo jedna izdvojena već su prisutne cijele mreže vodikovih veza. Stoga su mnogi znanstvenici predlagali jednostavne sheme ili matematičke formalizme kojima bi se opisale njihove strukture. Jednu takvu metodu pod nazivom *graph-set* metoda (engl. *Graph-set method*)

predstavila je M. C. Etter sa suradnicima opisujući uzorke vodikovih veza u organskim kristalima.¹³ Predloženom metodom definira se graf koji se pridjeljuje promatranom motivu (Slika 5). Grafom se specificira: oblik uzorka (G), broj donora (d) i akceptora (a) koje uzorak uključuje te ukupan broj atoma u uzorku (n). Uzorak može biti u obliku (beskonačnih) lanaca (C , engl. *chain*), prstena (R , engl. *ring*), izoliranih dimera (D , engl. *discrete*) i unutarmolekulske vodikove veze (S , engl. *self*).



Slika 5. Uzorci vodikovih veza opisani graph-set notacijom: lanac (a), izolirani dimer (b), unutarmolekulska vodikova veza (c) i prsten (d).

Pretraživanjem kristalografske baze podataka moguće je izdvojiti uzorke (motive) vodikovih veza koji se preferirano ostvaruju između određenih funkcijskih skupina. Time se uočavaju empirijska pravila koja mogu biti korisna u predviđanju ostvarivanja vodikovih veza u sustavima s konačnim brojem funkcijskih skupina, a to su:¹⁴

1. U ostvarivanju vodikovih veza sudjeluju svi dobri donori i akceptori.
2. Vodikova veza ostvaruje se između najboljeg donora i najboljeg akceptora, sljedeći najbolji donor ostvaruje vodikovu vezu sa sljedećim najboljim akceptorom i tako dalje.
3. Unutarmolekulska vodikova veza kojom se ostvaruje šesteročlani prsten ima prednost nad međumolekulskom vodikovom vezom.

Takozvana Etterina pravila do danas su ostala najkorisniji alat u opisivanju vodikovih veza.

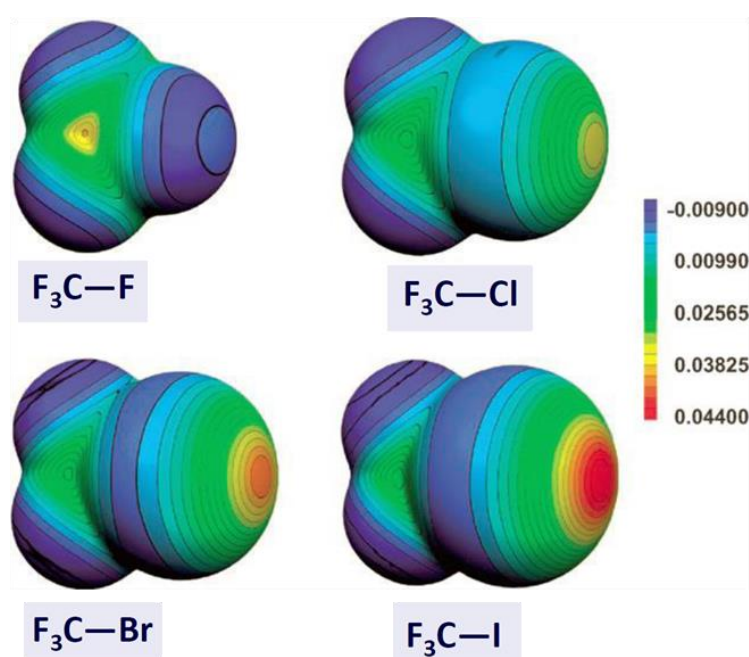
2.1.2. Halogenska veza

Druga najpoznatija specifična interakcija nakon vodikove veze jest halogenska veza. Iako se sustavno počela istraživati krajem prošlog stoljeća, kada je vodikova veza bila već usvojeni znanstveni koncept, prvi sustav koji sadrži halogensku vezu sintetiziran je još u pretprošlom stoljeću! Priredio ga je Jean-Jacques Colin 1813. godine reakcijom joda s amonijakom,¹⁵ a opis tog sustava datira iz 1863. godine kada je Guthrie ponovio tu sintezu te detektirao da je dobiveni produkt sastava $\text{NH}_3\cdots\text{I}_2$.¹⁶ Ipak, dugo se nije uočilo da spomenutom reakcijom zapravo nastaje adukt $\text{NH}_3\cdots\text{I}_2$ uslijed ostvarivanja halogenske veze. Štoviše, sami opisi takve interakcije i njezinih karakteristika te različitih sustava u kojima se ona ostvaruje, uslijedili su tek desetljećima nakon.

Jedan od važnijih događaja u povijesti istraživanja halogenske veze bio je kristalografski pokus difrakcijom rendgenskih zraka kojom se riješila struktura brom 1,4-dioksana, a objavili su ga O. Hassel i J. Hvoslef 1954. godine.¹⁷ Oni su na temelju određene strukture tog kristala uočili da je udaljenost između atoma broma i atoma kisika jednaka 2,71 Å. Budući da je ta udaljenost puno manja od zbroja van der Waalsovih radijusa tih dvaju atoma (3,35 Å), pretpostavili su postojanje jake interakcije između njih. Potom su Hassel i suradnici odredili strukture spoja 1,4-dioksana s jodovim kloridom¹⁸ te spoja 1,4-dioksana s klorom.¹⁹ U sva tri slučaja dobili su iznenađujuće strukture koje su sadržavale linearno poredana tri atoma: donorski atom (kisik iz 1,4-dioksana) i dva halogena atoma. Dobivanje takvih molekulskih kompleksa objasnili su procesima koji su se tada proučavali u drugim znanstvenim istraživanjima te klasificirali kao procesi prijenosa naboja (engl. *charge-transfer*). Ti su procesi podrazumijevali prijenos negativnog naboja (elektrona) s molekule donora na molekulu akceptora, što su poduprla mnoga spektroskopska istraživanja.²⁰ Isto tako, tadašnji rad R. S. Mullikena o teoriji stvaranja kompleksa između elektron donora i elektron akceptora^{21,22} utjecao je na način objašnjavanja opažene interakcije. Za koncept halogenog atoma koji je vezan na nehalogeni atom, a svejedno se ponaša kao elektron akceptor, O. Hassel je dobio Nobelovu nagradu i to ubrzo nakon otkrića takvih kompleksa. S vremenom se uvidjelo da i mnogi organski halogeni, ne samo dihalogeni i interhalogeni, tvore takve komplekse, čemu je poglavit doprinos dao revijalni rad Henry A. Bent-a o interakcijama elektron donora s elektron akceptorima.²³

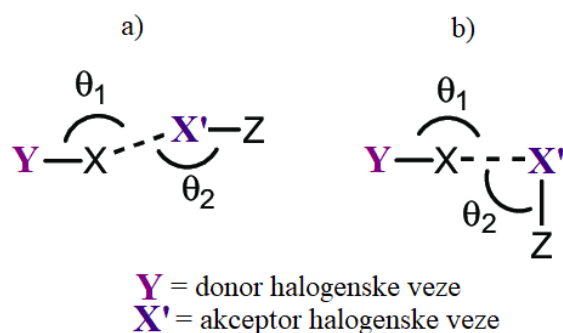
Računanje elektrostatskog potencijala na površinama molekula koristilo se u studijama proučavanja vodikove veze. Taj pristup iskoristio je P. Politzer sa suradnicima kako bi

analizirao druge nekovalentne interakcije, između ostalih i halogensku vezu. Uočeno je da postoje preferirane usmjerene orijentacije u kristalu kojeg izgrađuju halogenirane organske molekule. Molekula u neposrednoj blizini halogenog atoma, klor, broma ili joda, pozicionirala bi se na točno određeni način ovisno o tome inteeagira li s njim svojim elektrofilnim ili nukleofilnim dijelom. Račun elektrostatskog potencijala pokazao je negativno područje u obliku prstena koji se nalazi oko halogenog atoma, a okomit je na vezu halogenog atoma s drugim atomom iz iste molekule, te pozitivno područje na halogenom u produžetku te veze.²⁴ To otkriće imalo je znatan utjecaj na opis halogenske interakcije te razumijevanje razloga njezina nastanka. Dotad su se atomima halogena uglavnom pripisivale privlačne interakcije u kojima halogeni sudjeluju kao elektron donori zbog svoje velike elektronegativnosti, dok su reakcije u kojima bi sudjelovali kao elektrofilni smatrane nelogične. Međutim, uviđanje anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko halogena, potpuno je promijenilo tu sliku.²⁵ Elektronska gustoća raspodjeljuje se anizotropno kad god se halogeni atom kovalentno veže za jedan ili više atoma. Zbog nastanka mjesta manje elektronske gustoće moguće su privlačne interakcije u kojima halogeni sudjeluju kao elektron akceptori. To područje pozitivnog elektrostatskog potencijala nalazi se u produžetku kovalentne veze između halogenog atoma i drugog atoma u istoj molekuli te se naziva σ -šupljina,²⁶ a na nju se vežu elektron donorske vrste: anioni, π -sustavi ili nevezni elektronski parovi.



Slika 6. Molekulski elektrostatski potencijal na izoplohi elektronske gustoće 0,001 a.u. Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.²⁵

Odmah nakon otkrića koncepta σ -šupljine, istraživanja su se usmjerila u proučavanje njezinog nastanka i čimbenika koji utječu na veličinu i oblik σ -šupljine te iznos molekulskog elektrostatskog potencijala.²⁷ Za pojavu σ -šupljine odgovorna je upravo polarizacija halogenog atoma, a polarizabilnost atoma donora veze utječe na jakost interakcije (Slika 6). Tako s porastom polarizabilnosti u nizu $F < Cl < B < I$ raste i jakost halogenske veze. Prema tome, fluor je najmanje sklon stvaranju halogenskih veza jer je najmanje polarizabilan. Unatoč tome, postoje načini kako usmjeriti fluor u ostvarivanje halogenske veze, a to je vezanjem neke jake elektron odvlačeće skupine u njegovoj neposrednoj blizini. Taj slučaj vrijedi i općenito, elektron odvlačeće skupine u susjedstvu halogenog atoma povećavaju područje pozitivnog elektrostatskog potencijala na njemu što rezultira jačom halogenskom vezom.²⁸ Tako su česti primjeri perfluoriranja organskih donora halogenske veze.²⁹



Slika 7. Halogenska interakcija tipa I (a) i tipa II (b).

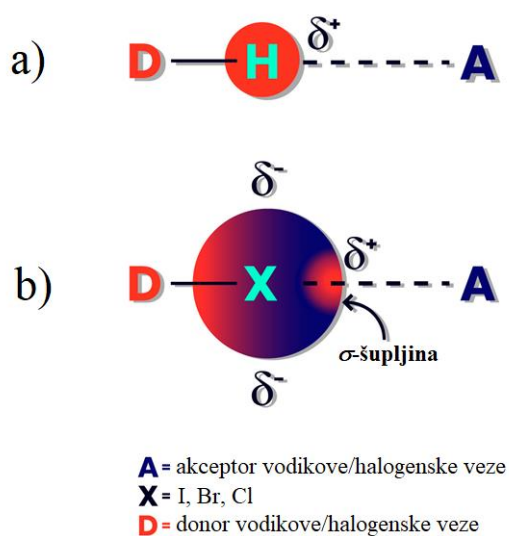
Razlikuju se halogenska interakcija tipa I i halogenska interakcija tipa II (Slika 7). Druga navedena je prethodno opisana specifična interakcija. Prva navedena podrazumijeva dva halogena koji se u kristalnoj strukturi nađu jedan do drugoga, ali ne ostvaruju specifičnu interakciju. Drugim riječima, halogenska interakcija tipa I ostvaruje se kao posljedica gustog pakiranja pa ju se nerijetko naziva halogenskim kontaktom.³⁰

Zbog mnogih uočenih sličnosti s vodikovom vezom, Anthony C. Legon je 2010. godine predložio privremenu definiciju halogenske veze po uzoru na tadašnju IUPAC-ovu revidiranu definiciju vodikove veze.³¹ Paralelno s tom definicijom, halogenska veza privlačna je interakcija između halogenog atoma molekule ili molekulskog fragmenta R–X, uz to da je R grupa elektronegativnija od X ili jednaka X, i atoma ili grupe atoma u istoj (A) ili drugoj (B) molekuli, pri čemu ima dokaza da postoji veza. Tada se halogenska veza piše ili kao R–X⋯A ili kao R–X⋯B. Međutim, IUPAC-ova radna skupina iznijela je drugačiju formulaciju

halogenske veze 2013. godine. Prema toj definiciji halogenska veza ostvaruje se onda kada postoji dokaz privlačne interakcije između elektrofilnog područja pripadajućeg halogenog atoma u molekulskom entitetu^b i nukleofilnog područja drugog ili istog molekulskog entiteta.³² Takva definicija ne obuhvaća svu prirodu halogenske veze te njezine brojne sličnosti s vodikovom vezom, međutim, nužno je ograničiti taj naziv na one interakcije u kojima je halogen akceptor elektronske gustoće kako bi se isključile sve one interakcije u kojima je on donor elektronske gustoće.

2.1.2.1. Analogija s vodikovom vezom

Sve energijske i geometrijske karakteristike halogenske veze mogu se usporediti s vodikovom vezom. One su u nekoliko pogleda slične interakcije iako među njima postoje i znatne razlike. Obje spadaju u interakcije σ -šupljine s obzirom na to da vodikov i halogen atom sadrže područje pozitivnog elektrostatskog potencijala (Slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz vodikove veze (a) i halogenske veze (b). Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.³³

Ono što ih razlikuje je veličina te σ -šupljine. Kod halogenih atoma σ -šupljina nalazi se u produžetku kovalentne veze, a kod vodika koji nema unutarnjih elektrona ona zauzima puno

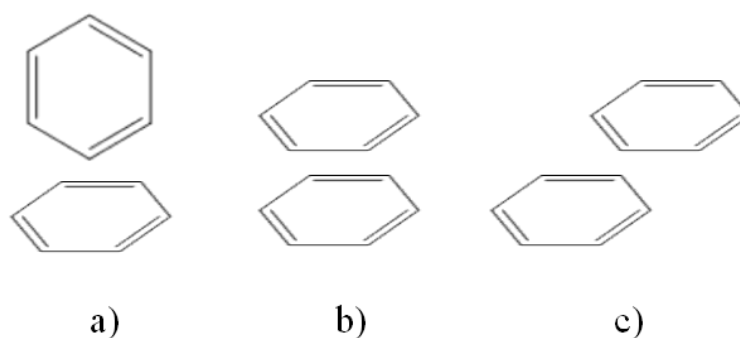
^bMolekulski entitet je bilo koji atom, molekula, ion, ionski par, radikal, radikalski ion, kompleks, konformer i tako dalje, koji se strukturno ili izotopno može identificirati kao neovisna jedinica.

šire područje. Vodik je gotovo uniformno elektropozitivan, dok halogen uz elektropozitivna ima i elektronegativna područja. Stoga akceptorski atom može prići vodiku skoro sa svih strana, dok se halogenom atomu, zbog njegove polarizacije, može približiti samo na jednom mjestu. Zbog toga je halogenska interakcija puno usmjerenija od vodikove, s tipičnim vrijednostima kuteva bliskim 180° . Atom halogena može djelovati i kao elektron akceptor i kao elektron donor, što ga razlikuje od vodikovog atoma koji može biti samo elektron akceptor. Što se tiče same prirode interakcije; halogenske veze uobičajeno su hidrofobne, dok su vodikove veze hidrofilne.^{34,35}

2.1.3. π -interakcije

Osim prethodno opisanih interakcija koje spadaju u σ -interakcije, postoje i takozvane π -interakcije. To su nekovalentne interakcije π -sustava s nekom drugom kemijskom vrstom. S obzirom na raznolikost tih kemijskih sustava (kationi, anioni, π -akceptori, ...) razlikuje se puno vrsta π -interakcija. Jedne od najpoznatijih su π - π interakcije koje se odnose na direktnu interakciju dvaju π -sustava. Od iznimne su važnosti za mnoge kemijske i biološke procese, te su u sklopu tih područja dosta istražene,³⁶ a često se nazivaju i interakcijama π -sлагanja (engl. π -stacking).

Prema energijskim i geometrijskim karakteristikama izdvaja se nekoliko skupina π -interakcija. S obzirom na kut jednog π -sustava u odnosu na drugi π -sustav općenito se mogu podijeliti u međusobno okomite (engl. *edge-to-face*) i međusobno paralelne (engl. *face-to-face*). Međusobno okomiti π -sustavi nazivaju se i T-oblik (engl. *T-shaped*), dok se međusobno paralelni π -sustavi dijele u dvije skupine: oblik sendviča (engl. *sandwich*) i paralelno pomaknuti oblik (engl. *parallel-displaced*, Slika 9).



Slika 9. Podjela π -interakcija s obzirom na kut jednog π -sustava u odnosu na drugi π -sustav: T-oblik (a), oblik sendviča (b) i paralelno pomaknuti oblik (c).

Dimer benzena često je odabiran kao modelni sustav za istraživanje π -interakcija.^{37,38} Pokazano je da su dvije najstabilnije konformacije dimera benzena (koje su približno izoenergetske): T-oblik i paralelno pomaknuti oblik. Dimer benzena u konfiguraciji sendviča destabiliziran je uslijed kvadrupolnih interakcija odbijanja.³⁹ Općenito je T-oblik najčešće prisutan kod manjih aromatskih spojeva (benzen, naftalen, piren). Veće aromatske molekule, i one supstituirane, preferiraju pomaknuti oblik jer im on omogućuje ostvarivanje većeg broja disperznih interakcija zbog većeg kontakta dviju velikih polarizabilnih površina.³⁶ Iako se na prvi pogled čini da je oblik sendviča uglavnom energetski nepovoljan, postoje sustavi gdje to nije uvijek slučaj. Naime, sama interakcija između dvaju π -sustava ovisit će o iznosu i predznaku elektrostatskog potencijala pojedine molekule. Elektrostatski potencijal benzena negativan je iznad i ispod aromatskog prstena, a pozitivan na njegovim rubovima. Kada bi se aromatski prsten obrnute raspodjele elektrostatskog potencijala vezao na molekulu benzena, pretpostavljena konformacija bila bi u obliku sendviča. Postojanje takvih sustava nađeno je u računalnom istraživanju faktora koji pridonose interakcijama π -slaganja.⁴⁰ Molekula benzena s molekulom supstituiranog benzena tvori dimer koji preferira sendvič oblik.

Ugađanje π - π interakcija uvođenjem/zamjenom supstituenata trenutno je aktualan predmet istraživanja. Promjena supstituenta može utjecati na mapu elektrostatskog potencijala, ali i geometriju π -sustava. To će uvjetovati prisutnost određenih međumolekulskih interakcija ili eventualnu promjenu geometrije π -interakcija zbog steričkih razloga.

2.2. Supramolekulska kemija

2.2.1. Vremenska lenta

Razumijevanje međumolekulskih interakcija dugo je bilo u sjeni ostalih znanstvenih istraživanja, kao što se vidjelo na primjeru vodikove i halogenske veze. Iako je postojanje međumolekulskih sila postulirano još krajem 19. stoljeća, tek su kasnija strukturna istraživanja rasvijetlila njihovu važnost. U jednom istraživanju organskih kristala i njihovih struktura, pretpostavljen je jedinstveni princip prema kojem se molekule u kristalu slažu. Objavio ga je A. I. Kitajgorodski 1965. godine, a nazvao ga je principom gustog slaganja (engl. *the principle of close packing*).⁴¹ Prema tom principu, svaka molekula okružena je maksimalnim brojem susjednih molekula, a nedugo nakon njegovog izvođenja prema njemu je analizirana mogućnost predviđanja strukture.⁴² Razumijevanjem principa pakiranja organskih molekula u kristalnu strukturu istodobno se bavio i G. M. J. Schmidt, pri čemu je

pristup konstruiranju željenog kristala nazvao „problemom kristalnog inženjerstva“.⁴³ Istraživanja nekovalentnih interakcija i njihovog utjecaja na izgradnju struktura razvila su se u zasebnu granu kemije koja se zove kristalno inženjerstvo.

Supramolekulska kemija razvila se u sklopu mnogih kemijskih i biokemijskih studija, a 1987. godine istaknula se njezina važnost kada su D. J. Cram, J.-M. Lehn i C. J. Pedersen dobili Nobelovu nagradu za doprinose tom području. Dapače, J.-M. Lehn prvi je opisao supramolekulsku kemiju kao „kemiju iznad molekule“ i time istaknuo važnost istraživanja i poimanja međumolekulskih interakcija.⁴⁴ Osim toga, u svom govoru na dodjeli Nobelove nagrade, definirao je supramolekulsku kemiju kao kemiju međumolekulskih veza koja obuhvaća strukture i uloge molekulskih entiteta (ili nakupina) dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta.

Može se povući paralela između termina supramolekulske kemije i dobro poznatih pojmova i koncepta molekulske kemije (Tablica 3). Kako tradicionalna kemija proučava kovalentnu vezu, tako supramolekulska kemija ispituje reverzibilne nekovalentne interakcije među molekulama. Supramolekulska kemija jedno je od najintenzivnijih područja istraživanja danas, a budući da obuhvaća slaganje molekulskih gradivnih jedinica pomoću interakcija između njih, poznata je i pod popularnim nazivom „lego™ kemija“.⁴⁵ Osim toga, ona je i interdisciplinarno područje koje se dotiče klasične anorganske i organske kemije, teorijske kemije, fizikalne kemije, kemije čvrstog stanja, kemije materijala i biokemije. Kristalno inženjerstvo izdvojilo se kao onaj dio supramolekulske kemije koji se odnosi na čvrsto stanje.

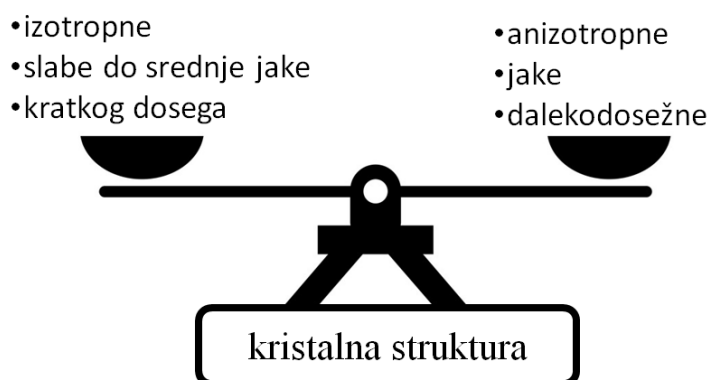
Tablica 3. Međusobno analogni termini klasične (molekulske) i supramolekulske kemije.

MOLEKULSKAKEMIJA	SUPRAMOLEKULSKA KEMIJA
atom	molekula
kovalentna veza	međumolekulska interakcija
molekula	kristal
sinteza	kristalni inženjering
sinton (funkcijska skupina)	supramolekulski sinton
izomer	polimorf
molekulska izomerizacija	fazni prijelaz
stereoizomer	enantiomorfni kristal
prijelazno stanje	nukleus

2.2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je grana kemije koja se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja, te ciljanim usmjeravanjem tih interakcija u dizajniranje kristalnih struktura željenih svojstava. Dakle, ono cilja ka uspostavljanju točnih poveznica između molekulske i supramolekulske strukture putem međumolekulskih interakcija. Ovu prvu modernu definiciju kristalnog inženjerstva dao je G. R. Desiraju 1989. godine.⁴⁶ Inženjerstvo zahtijeva poznavanje komponenti molekulske kemije i ulogu međumolekulskih interakcija. Razumijevanje istih od ključne je važnosti za dizajniranje pojedinog načina manipulacije međumolekulskim interakcijama.

J. D. Dunitz predstavio je kristal kao „*supermolecule par excellence*“. Kako supramolekula nastaje molekulskim prepoznavanjem, tako je kristalizacija najbolji prikaz supramolekulskog samoudruživanja s obzirom na to da se ogroman broj molekula nekovalentnim interakcijama slaže u precizan periodičan raspored.⁴⁷ Drugim riječima, molekulsko prepoznavanje i samoudruživanje (principi supramolekulske kemije) mogu se prepoznati i u procesu kristalizacije. Nastanak kristala (supramolekule u čvrstom stanju) uvjetovan je ostvarivanjem pojedinih međumolekulskih veza između molekula, što ih stavlja u fokus istraživanja kristalnog inženjerstva. Za kristalno inženjerstvo je od velike važnosti razumjeti s kakvim se skupom međumolekulskih interakcija barata u određenoj kristalogradnji. Stoga se međumolekulske interakcije kategoriziraju prema određenim kriterijima; s obzirom na usmjerenost u prostoru, jakost te dalekodosežnost (Slika 10). Te tri karakteristike vrlo su važne jer omogućuju lakši odabir potrebne interakcije za željenu strukturu.



Slika 10. Kristalna struktura kompromis je usmjeravajućih (izotropnih) i neusmjeravajućih (anizotropnih) interakcija.

Prema usmjerenosti u prostoru, međumolekulske interakcije dijele se na izotropne (neusmjeravajuće) i anizotropne (usmjeravajuće). Sama podjela bazira se na raspodjeli elektronske gustoće oko atoma koji sudjeluju u datoj interakciji, kao što je već objašnjeno na primjeru vodikove i halogenske veze. Te dvije interakcije ujedno su i najvažnije anizotropne interakcije, pri čemu je manipulacija halogenskim interakcijama uglavnom jednostavnija od manipulacije vodikovom vezom. Razlog tome je mogućnost ugađanja jakosti halogenske veze promjenom halogenog atoma koji je vezan na donorski atom. Naime, što je halogeni atom polarizabilniji to je halogenska veza jača budući da se uslijed polarizacije stvara veća σ -šupljina na koju će se vezati Lewisova baza. Ugađanje jakosti vodikove veze ne može se izvesti na jednak način, već su najčešće potrebne veće promjene u samoj molekuli donora i/ili akceptora. To uglavnom znači veću promjenu od zamjene samo jednog atoma. Jakost pojedine interakcije ovisi o različitim doprinosima (elektrostatskom, disperznom, polarizacijskom, ...)

(Ne)usmjerenost i jakost dobrim dijelom utječu na dalekodosežnost međumolekulske interakcije. Izotropne interakcije uglavnom su kratkog dosega i odgovorne za oblik i gusto pakiranje molekula, dok su anizotropne dalekog dosega i određuju međusobnu orijentaciju molekula. Ipak, skoro svi efekti usmjerenosti proizlaze iz anizotropnih interakcija.⁴⁸ Iako su izotropne interakcije slabe, nikako nisu zanemarive jer njihov konačan doprinos kristalnom pakiranju ovisi o njihovoj brojnosti. Ponekad utjecaj brojnih izotropnih interakcija nadilazi utjecaj nekolicine anizotropnih interakcija, a data pojava poznata je pod nazivom Gulliverov efekt. U suštini, određeni kompromis usmjeravajućih i neusmjeravajućih interakcija rezultat će konkretnom kristalnom strukturom.

Kao što svojstva supramolekule nisu samo kolekcija svojstava svih molekula, tako i skup međumolekulskih interakcija nije jednostavan zbroj svojstava pojedine međumolekulske interakcije. Interakcije u kristalnoj strukturi su kooperativne odnosno djeluju sinergistički.

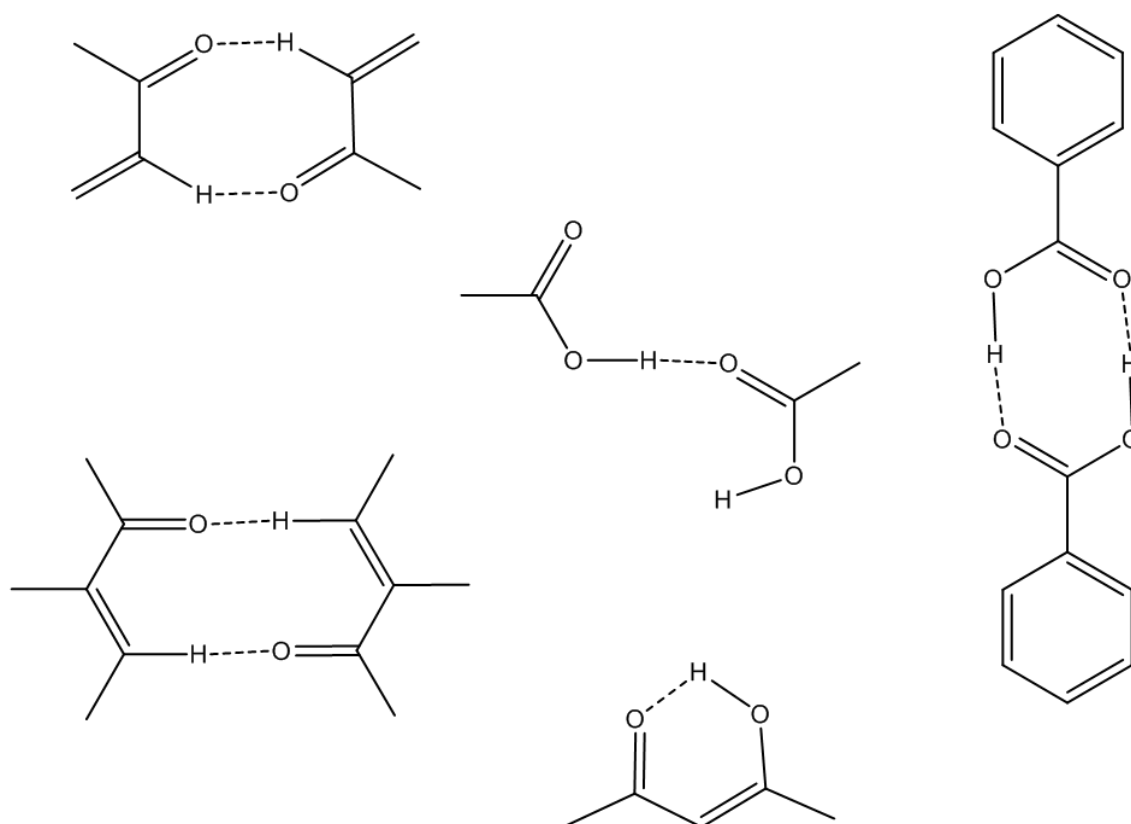
Naposljetku, koja motivacija pogoni toliko intenzivan razvoj dizajniranja kristala? Odgovor na to pitanje mogao bi se iznijeti u zasebnoj knjizi. Na primjer: svojstva materijala koji već pronalaze primjenu, a imaju određene nedostatke, mogla bi se modificirati ugađanjem strukture tako da se ti nedostaci uklone.^{49,50} Budući da fizikalno-kemijska svojstva svakog kristala proizlaze iz njegove strukture, modifikacijom te strukture moguće je izmijeniti jedno ili više svojstva tog kristala. Otkrivanje točnog utjecaja mikroskopskog rasporeda

(gradivnih jedinica i interakcija među njima) na makroskopska svojstva omogućuje jednoznačan pristup dizajnu kristala s ciljanim svojstvima.

Kristalno inženjerstvo se krajem prošlog stoljeća počelo intenzivno razvijati, te se uključilo u mnoga područja znanosti. Time je postalo dodirna točka znanstvenika različitih profila; računalnih kemičara, kristalografa i strukturnih kemičara, organskih i anorganskih kemičara, znanstvenika koji se bave materijalima i mnogim drugima.

2.2.2. Supramolekulski sintoni

Razvijanje strategija u kristalnom inženjerstvu podrazumijeva iznalaženje jednoznačne uzročno-posljedične veze između molekula, međumolekulskih interakcija i kristalne strukture koja nastaje njihovom kombinacijom. U tu svrhu, praktično je definirati manju strukturnu jedinicu kristalnog kostura, koja sadrži određeni broj funkcijskih skupina i interakcija između njih, a ujedno je definirane geometrije i konektivnosti (Slika 11). Ta strukturna jedinica naziva se supramolekulski sinton (ili supramolekulski motiv), po uzoru na ranije prepoznate sintone u organskoj sintezi.⁵¹



Slika 11. Primjeri supramolekulskih sintona.

Supramolekulski sintoni su strukturne jedinice koje nastaju prilikom udruživanja molekula u supramolekule međumolekulskim interakcijama. Udruživanje molekula odvija se uslijed kemijskog prepoznavanja zbog kojeg se određeni molekulski fragmenti povezuju. Kemijsko prepoznavanje posljedica je topologije funkcijskih skupina koja utječe i na geometriju ostvarenog supramolekulskog sintona. Supramolekulski sinton nije sinonim međumolekulske interakcije upravo zbog spomenutog kemijskog i geometrijskog prepoznavanja. Primjerice, halogeni atomi koji se nalaze na periferiji organskih molekula mogu se „prepoznati“ ako je prostorno moguće da dođu blizu jedan drugome, a posljedično ostvarivanje halogenske veze pozicionira te molekule u određenu geometriju.

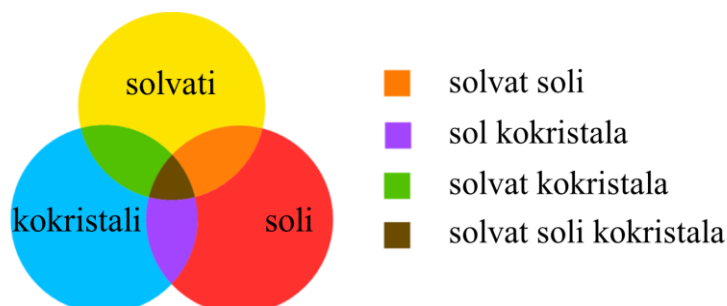
Odabir supramolekulskog sintona donekle je proizvoljan, to jest nema strogih pravila koja uvjetuju taj izbor. Unatoč tome, postoje logične smjernice koje u toj selekciji intuitivno slijede. Jedna od tih smjernica jest robustnost supramolekulskog sintona. Robustnost označava očuvanost supramolekulskog sintona u velikom broju kristalnih struktura. To znači da će karakteristike supramolekulskog sintona kao što su kemijska konektivnost i geometrija biti jednake u različitom okruženju (ne samo u različitom kristalu već i u različitim kemijskim vrstama). CSD je stoga vrijedan alat u pretraživanju i proučavanju kristalnih struktura na temelju čega se postavljaju empirijska pravila o učestalim, prepoznatljivim uzorcima koji mogu biti različite geometrije i sadržavati različite funkcijske grupe. Shodno tome, identifikacija sintona koji se pojavljuju u brojnim kristalnim strukturama može se usporediti s retrosintetskim putem u organskoj sintezi. Drugim riječima, postoji analogija između kristalnog inženjerstva i klasične organske sinteze.

Potonje razjašnjava važnost supramolekulskih sintona u kristalnom inženjerstvu i supramolekulskoj kemiji općenito. Prepoznavanje robustnih sintona omogućava efektivan dizajn željenih kristala budući da takvi sintoni omogućuju predvidiv način izgradnje kristalne mreže. Anticipacija kristalne arhitekture koja će nastati upotrebom konkretnog sintona pridonosi točnosti i dosljednosti u ciljanoj izgradnji kristala, što je u konačnici svrha kristalnog inženjerstva.

2.3. Kokristali

Međumolekulske interakcije izgrađuju poprilično velik broj kristalnih arhitektura koje se jednim imenom nazivaju molekulski kristali. Molekulski kristali koji sadrže više od jedne komponente uobičajeno se dijele na soli, solvate i kokristale. Osim te, relativno jednostavne

podjele, moguće su i složenije kombinacije pa se tako razlikuju solvat kokristala, solvat soli, solvat soli kokristala i tako dalje (Slika 12).⁵² Nerijetko je izazov odrediti u koju od navedenih kategorija spada određeni višekomponentni kristal.



Slika 12. Podjela višekomponentnih kristalnih krutina. Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.⁵²

Prvi kokristal u povijesti (nesvjesno) je sintetizirao F. Wöhler 1844. godine. To je bio kinhidron dobiven iz kinona i pripadajućeg hidrokina u količinskome omjeru 1:1.⁵³ Budući da tada nije postojala metoda analize rendgenskim zrakama, struktura tog kokristala riješena je tek nakon više od 100 godina. Štoviše, za mnoge različite produkte otkrivene u to vrijeme nije se uočilo da su kokristali. Mnogi su otkriveni tijekom prvih desetljeća prošlog stoljeća, a dijelili su se na spojeve s anorganskim i organskim komponentama te spojeve samo s organskim komponentama.⁵⁴

Definicija kokristala predmet je rasprave dugi niz godina. Sam izraz „kokristal“ kritizirao je G. R. Desiraju smatrajući da su se višekomponentni kristali do tada (sasvim zadovoljavajuće) opisivali kao „molekulski kompleksi“ (prema knjizi A. I. Kitajgorodskog koja sadrži terminologiju te tematike⁵⁵) i da nema potrebe za uvođenjem novog pojma.⁵⁶ Na tu kritiku reagirao je J. D. Dunitz koji je smatrao da je upotreba tog izraza ipak opravdana zato što molekulski kompleks ne podrazumijeva automatski kristalno stanje, već se može naći u čvrstom, tekućem, čak i plinovitom stanju. Ono što je J. D. Dunitz naglasio u svojoj raspravi jest neophodnost crtice te da je ispravno pisati ko-kristal (engl. *co-crystal*), a nikako kokristal (engl. *cocrystal*).⁵⁷ To je također bio predmet diskusije (iako tek nekoliko godina kasnije) kada je A. D. Bond pitanje korištenja crtice pripisao općenitoj diskrepanciji američkog i britanskog engleskog jezika, a ne znanstvenoj točnosti.⁵⁸ Iz istog razloga, danas se koriste oba oblika. Paralelno s tim raspravama, objavljivali su se radovi koji su popisivali određena svojstva koja bi trebala biti svojstvena kokristalima.^{59,60} Iako namjera tih radova nije bila

definirati kokristal već dati neke smjernice kako ga prepoznati, one su se u daljnjoj literaturi uzele kao definicije. Prema njima; kokristali su kristalne tvari definirane stehiometrije sastavljene od najmanje dvije neutralne komponente od kojih je svaka komponenta u čvrstom agregacijskom stanju pri sobnoj temperaturi. Prema definiciji kokristala predloženoj 2012. godine: kokristali su krutine sastavljene od dviju ili više različitih molekulskih ili ionskih spojeva uglavnom u stehiometrijskom omjeru, a da nisu niti solvati niti jednostavne soli.⁶¹ Naposljetku, najjednostavniji opis kokristala bio bi: tvar koja u svojoj kristalnoj strukturi sadrži dvije ili više (neutralnih) vrsta molekula.

Iako su (teoretski) kokristali predmet istraživanja zadnjih 175 godina, tek se početkom ovog stoljeća povećao interes za tu problematiku. Poznavanje međumolekulskih interakcija i njihovog utjecaja na kristalno pakiranje omogućilo je inženjerstvo kokristala sa željenim kemijskim i fizikalnim svojstvima,⁶² što je vrlo značajno za farmaceutsku industriju. Kokristalizacijom aktivne tvari s odgovarajućim drugim tvarima (koforimerima), toj se aktivnoj tvari mogu poboljšati svojstva. Primjerice talište, topljivost, čistoća, higroskopnost, brzina otapanja, termička postojanost, bioraspoloživost i mnoga druga. Osim farmaceutske, zanimanje za kokristale pokazale su i mnoge druge industrije poput: tekstilne, fotografske, elektronske, industrije agrokemikalija, industrije papira, i dr.⁶³

2.3.1. *Sinteza kokristala*

Sinteza kokristala ili kokristalizacija je ciljani pokušaj grupiranja dvije različite molekulske vrste unutar jedne periodične kristalne rešetke bez stvaranja ili razaranja kovalentnih veza. Postoji više načina pripreme kokristala: kristalizacijom iz otopine, kristalizacijom taline, sublimacijom, ubrzanim starenjem ili mehanokemijskim metodama.

Kokristalizacija je zapravo jedan oblik supramolekulske sinteze. Budući da kokristal podrazumijeva interakciju između dvije različite komponente, takva interakcija mora biti povoljnija od ostvarivanja interakcija između istih komponenti.

2.3.1.1. *Otopinska sinteza kokristala*

Kod otopinskog dobivanja kokristala postoji više faktora koji mogu biti problematični. To su: topljivost komponenti, kompeticija otapala ili čak moguća solvoliza. Komponente u tom otapalu trebaju biti dovoljno topljive kako se ne bi istaložile pojedinačno. Korišteno otapalo treba biti relativno hlapljivo te nereaktivno s otopljenim komponentama jer u protivnom može doći do neželjene interakcije otapala s reaktantima.

2.3.1.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Potencijalno problematična prisutnost otapala u reakcijskoj smjesi razlog je sve učestalijeg korištenja mehanokemijskih sintetskih metoda. Mehanokemijske metode obuhvaćaju svaku kemijsku reakciju koja se događa uslijed uvođenja mehaničke energije u sustav. Ona se može unijeti ručno (mljevenje u tarioniku pomoću tučka) ili električno (mljevenje u kugličnom ili planetarnom mlinu, Slika 13). Mehanokemijske metode podrazumijevaju sintezu u čvrstom stanju, preciznije, bez dodatka velike količine otapala.

Postoji više metoda mljevenja, a neke od njih su: suho mljevenje (NG; engl. *Neat grinding*), mljevenje potpomognuto kapljevnom (LAG; engl. *Liquid-assisted grinding*), mljevenje potpomognuto ionom i tekućinom (ILAG; engl. *Ion- and Liquid-assisted grinding*), mljevenje potpomognuto klicom (SEAG; engl. *Seeding-assisted grinding*). Dakle, reakcije se ne moraju u potpunosti odvijati bez prisutstva otapala, međutim koja je njegova uloga, makar i u tako maloj količini? Pokazalo se da otapalo potpomaže pokretljivost molekula djelujući kao svojevrsni lubrikant. Time se omogućuje brži i jednostavniji početak reakcije. Osim „podmazivanja“ reakcije, otapalo u tako maloj količini može djelovati i katalitički.



Slika 13. Kuglični mlin korišten u mehanokemijskoj sintezi.

Iako korištenje mlina na prvi pogled djeluje ograničavajuće, postoji više čimbenika koji se mogu varirati. Na primjer vrijeme i temperatura mljevenja, korišteno otapalo, frekvencija mljevenja, broj kuglica te njihova veličina i materijal kao i materijal i volumen posudice.

Kada se primjenjuju na industrijskoj razini, mehanokemijske metode pokazuju nekoliko prednosti u odnosu na klasične otopinske metode. One zahtijevaju manju količinu otapala pa samim time smanjuju problem njihovog zbrinjavanja. U tom smislu su ekološki prihvatljivije

od otopinskih sinteza koje produciraju puno više otpadnih otapala. Zatim, takve metode u pravilu daju visoka iskorištenja reakcija, a nerijetko se izbjegnu i neželjeni produkti što ih čini selektivnijima. Uz sve navedeno, tu je i energetska nezahtjevnost mehanokemijskih sinteza naspram klasičnih otopinskih sinteza. Za izvedbu mehanokemijskih sinteza potrebna je električna energija (za rad mlina) dok je za klasičnu otopinsku sintezu, uz električnu energiju, često potreban i izvor topline (ako se reakcijska smjesa mora zagrijavati) i slično.

2.3.2. Literaturni podaci

Kao što je navedeno, kokristali nastaju grupiranjem različitih molekulskih vrsta unutar iste kristalne rešetke ostvarivanjem međumolekulskih veza. Često je od interesa pokušati prirediti kokristal s ciljanim interakcijama, primjerice vodikovim ili halogenskim vezama. Iste funkcijske skupine uglavnom mogu ostvarivati više vrsta međumolekulskih interakcija, primjerice supstituirana organska molekula (npr. 1,4-dicijanobenzen) može biti donor vodikove veze (preko skupine C–H), akceptor halogenske veze (preko skupine C≡N), odnosno akceptor vodikove veze (preko skupine C≡N). Zbog toga dolazi do natjecanja u ostvarivanju međumolekulskih interakcija. C. B. Aakeroy i suradnici⁶⁴ istraživali su kompeticiju vodikove i halogenske veze kada se ostvaruju u istom sustavu, koristeći molekule koje imaju i donore vodikove veze, i donore halogenske veze. Pokušalo se ustanoviti koja će od tih dviju interakcija biti primarna u supramolekulskom sustavu, što nije jednostavan zadatak jer vodikova i halogenska veza dijele neke zajedničke karakteristike, primjerice jakost i usmjerenost. Uočeno je da se vodikova veza ostvarila u svim kokristalima, kada je to bilo moguće. Rezultati tih istraživanja pokazali su da će u sustavima u kojima je moguće ostvarivanje i vodikove i halogenske veze (podjednake jakosti), vodikova će veza ipak biti primarna interakcija.

Kristalno inženjerstvo pokušava odrediti smjernice po kojima bi se mogla predvidjeti hijerarhija međumolekulskih interakcija, odnosno koje će se interakcije preferirano ostvarivati u supramolekulskim sustavima, što je izrazito važno prilikom sinteze kokristala.

2.3.3. Teorijski pristup

U kristalnom se inženjerstvu u posljednje vrijeme sve češće primjenjuje i teorijski pristup za predviđanje međumolekulskih interakcija u supramolekulskim sustavima kako bi se objasnili, ali i predvidjeli ishodi pojedinih supramolekulskih sinteza. Elektrostatski potencijal je svojstvo molekule koje se odnosi na raspodjelu naboja u određenoj geometriji molekule.

Elektrostatski potencijal molekula jako ovisi o geometriji. Isto tako elektrostatski potencijal izolirane molekule ne mora nužno odgovarati elektrostatkom potencijalu molekule u supramolekulskom sustavu. No, dosadašnja istraživanja pokazala su da se korištenjem pristupa u kojem se računaju mape elektrostatskih potencijala izoliranih molekula, na računski relativno jednostavan i vremenski nezahtjevan način, pouzdano može predvidjeti ostvarivanje mogućih međumolekulskih interakcija u kristalu ili nekoj drugoj okolini.

2.4. Mehanički odziv kristalnih krutina

Osamdesetih godina prošlog stoljeća uočeno je da postoje jedinični kristali koji na primjenu vanjskih podražaja, poput svjetlosti ili topline, odgovaraju određenim načinom gibanja odnosno pokazuju određeni mehanički efekt (kao npr. skakanje, uvijanje, eksplozija, savijanje i drugo).⁶⁵ Okidač tog efekta događa se na molekulskoj skali uslijed sakupljanja napetosti u kristalu tijekom vanjskog podražaja koji može potaknuti faznu promjenu ili kemijsku reakciju bez plinovitih produkata. Oslobođanje akumulirane napetosti očituje se mehaničkim efektom na makroskopskoj razini, a može se dogoditi sporim ili brzim procesom, pri čemu spor proces može biti reverzibilan ili ireverzibilan, dok brzi proces može dovesti i do raspada kristala, i općenito je ireverzibilan. Pojava konkretnog mehaničkog efekta ovisi o načinu relaksacije. Prema tome razlikujemo deformacije koje su posljedica spore i kontinuirane relaksacije napetosti u kristalu, a makroskopski se očituju savijanjem, uvijanjem ili promjenom dimenzija kristala. S druge strane, ukoliko do oslobađanja napetosti u kristalu ne dolazi kontinuirano, već naglo i trenutno, makroskopski odziv bit će u obliku skakanja ili eksplozije kristala.⁶⁶

Osim pod utjecajem svjetlosti i topline,⁶⁷ uočeno je da se kristali nekih spojeva mogu deformirati i upotrebom mehaničke sile. Fleksibilni kristali svinut će se plastično ili elastično kao odgovor na mehanički stres dok će kruti kristali tijekom primjene mehaničke sile puknuti. Uočeno je da mehanička fleksibilnost kristala ovisi o gradivnim blokovima kristalne strukture i međumolekulskim interakcijama između njih. Kako bi se mehanički odziv što preciznije opisao, ali i uspoređivao među različitim kristalima, razvijeni su razni modeli kvantifikacije. Za ustanovljavanje kvantitativnih modela su najprikladniji kristali u obliku iglica.⁶⁸ Savijanje kristala pokušalo se razumjeti i preko ispitivanja termičke ekspanzije pri čemu su strukturna obilježja i fizikalne veličine termičke ekspanzije uspoređeni s analognim karakteristikama savijanja.⁶⁹

2.4.1. Savijanje organskih kristala

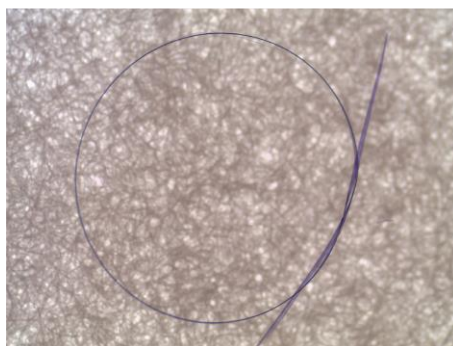
Prvi kristali za koje je uočeno da se savijaju djelovanjem mehaničke sile su kristali organskih spojeva i oni su do danas najistraženija vrsta kristala koja u određenim okolnostima može pokazivati svojstvo savitljivosti. U prilog tome idu mnogi radovi koji su opisali brojne primjere savitljivih organskih kristala te uočene poveznice⁷⁰ između kristalnog pakiranja i samog savijanja.

U proučavanju većeg broja organskih kristala supstituiranih aromata primijetilo se da primjenom mehaničkog opterećenja oni ne pucaju već se na određeni način deformiraju. Deformacijom su poprimali zakrivljeni oblik, neuobičajen za čvrstu kristalnu tvar s obzirom na to da kristali podvrgnuti mehaničkom podražaju uglavnom pucaju.⁷¹ U promatranim strukturama molekule su se pakirale u slojevima, a sam raspored interakcija uzet je kao mogući uzrok savitljivosti kristala. Pretpostavilo se da se u takvoj slojevitoj strukturi ostvaruju jake i specifične interakcije unutar sloja, a jake i nespecifične između slojeva. Nedugo nakon, u drugoj studiji proučavanja organskih kristala, paralelno s njihovim savijanjem pratili su se obrasci međumolekulskih interakcija. Nađeno je da su kod organskog kristala koji se savija, smjer pružanja slabih međumolekulskih interakcija približno okomiti na smjer pružanja jakih interakcija između molekula. Također, uočeno je i da svaka kristalna ploha prolazi određenu deformaciju uslijed savijanja.⁷² Ovisno o tome savija li se kristal (elastično ili plastično) duž jedne ili dviju ploha, razlikuju se 1D i 2D savitljivi kristali, pri čemu strukturne modifikacije mogu utjecati na promjenu dimenzionalnosti savijanja i samu prirodu fleksibilnog odziva.⁷³

Mnoga ispitivanja ukazala su na važnost međumolekulskih interakcija te se ubrzo ustanovilo da su raspored i priroda međumolekulskih interakcija ključni za pojavu savijanja organskih kristala.⁷⁴ Nakon toga započela su istraživanja s ciljem sustavnog koreliranja tog mehaničkog odziva s kristalnim pakiranjem i međumolekulskim interakcijama.

2.4.2. Savijanje metalo-organskih kristala

Osim kod organskih kristala, fenomen savijanja nedavno se uočio i u metalo-organskim kristalima. Diskretni kompleks bakrovog(II) acetilacetonata (0D) prvi je takav zabilježeni primjer.⁷⁵ Na temelju proučavanja kristalne strukture, uočene su promjene koje se događaju uslijed savijanja. Molekule na unutarnjem luku (gdje je primijenjena mehanička sila) sabijaju se, dok se molekule na vanjskom luku istežu. Jedinični kristal $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ može se svezati u čvor (Slika 14) i ponovno ispraviti bez da dolazi do pucanja ili oštećenja kristala. Taj se postupak može reverzibilno ponavljati, a da integritet kristalne strukture ostaje očuvan, čime je pokazana izuzetna elastična fleksibilnost datog spoja.

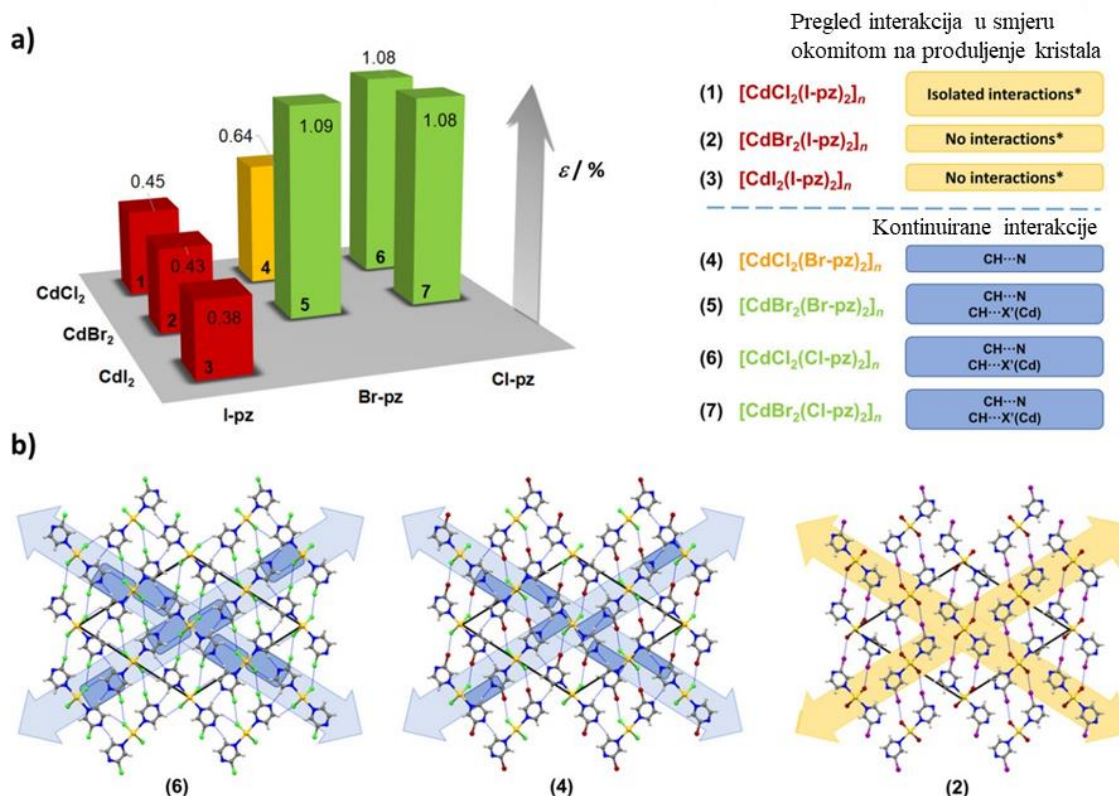


Slika 14. Jedinični kristal $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ svezan u čvor bez oštećenja ili napuknuća.⁷⁵

Paralelno s time pokazano je da i kristali koordinacijskih polimera mogu dati elastičan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile.⁷⁶ U navedenom radu po prvi puta je pokazano da se na elastičan odziv kristalnog materijala može utjecati malim ali kontroliranim strukturnim promjenama, te da vrlo slični, štoviše izostrukturalni kristalni materijali mogu pokazivati vrlo različit mehanički odziv. U polimernim lancima kadmijevih(II) halogenida svaka dva susjedna metalna centra premoštena su dvama halogenidnim ionima. Budući da kadmijev(II) kation preferira oktaedarsku koordinaciju, na preostala dva koordinacijska mjesta veže se molekula liganda, halogenpirazin. Pomnim odabirom metalnog iona i liganda moguće je ostvariti anizotropan raspored međumolekulskih interakcija unutar koordinacijskog spoja što će u konačnici rezultirati određenim stupnjem fleksibilnog odziva.

Svi koordinacijski polimeri kadmija(II) sintetizirani u tom radu su 2D elastični jer su jednakog pakiranja u dva smjera u kojima se primjenjuje mehanička sila. Prema stupnju savitljivosti (ϵ), navedeni polimeri podijeljeni su u tri skupine: jako elastičnog odziva, umjereno elastičnog odziva i neznatnog elastičnog odziva. U jako elastične spadaju

$[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ i $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, a odlikuju ih jake i kratke izotropne interakcije koje su kontinuirane kroz cijelo kristalno pakiranje. Umjereno elastičan je $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ kod kojeg su prisutne nešto slabije interakcije. Neznatno elastični su $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ te oni sadrže slabe i dulje interakcije. To je prvi primjer sustavne kvantifikacije mehaničkog odziva u literaturi (Slika 15).



Slika 15. a) Relativna elastičnost koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida opisana stupnjem savitljivosti (ϵ); kristali su klasificirani kao jako elastični (5–7; zeleno), umjereno elastični (4; žuto) i neznatno elastični (1–3; crveno). b) Kristalno pakiranje 6 (primjer jako savitljivog kristala; lijevo), 4 (primjer umjereno savitljivog kristala, sredina) i 2 (primjer neznatno savitljivog kristala). Ilustracija preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.⁷⁶

2.4.3. Primjena u dizajnu kristala

Primijećeno svojstvo savijanja molekularnih kristalnih krutina vrlo je brzo postalo popularno područje istraživanja. Dapače, ono je jedan konkretan primjer svrsishodnog inženjeringa; ustanoviti jasna pravila utjecaja međumolekulskih interakcija i kristalne strukture na (elastičnu ili plastičnu) savitljivost kristala.

Sva svojstva kristala određena su njegovom strukturom i kemijskim sastavom, kao npr. gustoća, tvrdoća, kalavost, elastičnost, plastičnost, magnetska i električna polarizaciju, boja,

sjaj, vodljivost topline i struje i tako dalje. Savijanje kristala stoga može rezultirati promjenom nekih ili svih njegovih svojstava.⁷⁷ Drugim riječima, manipulacijom kristalnog pakiranja mogu se postići ili ukloniti određena svojstva, ili pak ugoditi već postojeća. Kada se utvrdilo da mehaničke karakteristike molekulskih kristala ovise o kristalnoj strukturi, i uz to značajno utječu na rukovanje materijalima na razini industrije,⁷⁸ ta su se mehanička svojstva počela intenzivno ispitivati. Zapravo je veliki izazov istodobno ostvariti fleksibilnost i kristaličnost u sustavu s obzirom na to da je kristaličnost uglavnom vezana za krutost materijala.

Unatoč višebrojnima analizama i studijama,^{79,80} mehanička svojstva molekulskih kristala još su uvijek relativno neistražena. U jednu ruku, moglo bi se reći da se tek zagreblo po površini u kontekstu rasvjetljavanja njihove strukture i posljedično svojstava. No, široka potencijalna primjena takvih sustava kontinuirano pogoni istraživanja u tom području.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Polazne kemikalije

Sve komercijalno dostupne kemikalije za pripremu ciljanih spojeva pročišćene su standardnim analitičkim postupcima ili su korištene bez dodatnog pročišćavanja (Tablica 4). Polazni koordinacijski spojevi priređeni su otopinskom sintezom, dok je priprema ciljanih spojeva provedena na dva načina, mehanokemijskom sintezom potpomognutom kapljevnom (engl. *Liquid assisted grinding*; LAG) te otopinski.

Tablica 4. Osnovne karakteristike komercijalno dostupnih kemikalija korištenih za pripremu ciljanih spojeva.

Kemikalija		Proizvođač	Čistoća / %	M / g mol ⁻¹	ρ / g cm ⁻³ (25°C)
Formula	Naziv				
CdCl ₂ ·H ₂ O	kadmijev(II) klorid monohidrat	Sigma-Aldrich	98	201,34	
CdBr ₂ ·4H ₂ O	kadmijev(II) bromid tetrahidrat	Sigma-Aldrich	98	344,28	
CdI ₂	kadmijev(II) jodid	Sigma-Aldrich	p.a. ≥ 99	366,22	
C ₄ H ₃ N ₂ I	2-jodpirazin	TCI	> 98	205,99	2,10
C ₄ H ₃ N ₂ Br	2-brompirazin	TCI	> 98	158,99	1,73
C ₄ H ₃ N ₂ Cl	2-klorpirazin	Acros Organics	98	114,53	1,28
C ₆ H ₄ (CN) ₂	1,4-dicijanobenzen	Acros Organics	98	128,13	
C ₆ H ₄ O ₂	1,4-benzokinon	Sigma-Aldrich	≥ 98	108,14	
C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	1,3-dinitrobenzen	TCI	> 99	168,11	
CH ₃ OH	metanol	Alkaloid Skopje	≥ 99	32,04	0,792
C ₂ H ₅ OH	etanol	Alkaloid Skopje	96	46,08	0,789
CH ₃ CN	acetonitril	J. T. Baker	99,9	41,05	0,786
(CH ₃) ₂ C=O	aceton	Alkaloid Skopje	p.a.	58,08	0,784

3.2. Instrumentne metode analize

3.2.1. Karakterizacija pripremljenih spojeva

Svi pripremljeni spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (IR), difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*; PXRD) te termički, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*; DSC) i termogravimetrijski (engl. *thermogravimetric analysis*; TGA).

3.2.1.1. Analiza spektroskopijom u infracrvenom području

Svi IR spektri snimljeni su ATR tehnikom na *PerkinElmer Spectrum Two* spektrometru s *Diamond UATR* dodatkom, u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , uz rezoluciju od 4 cm^{-1} . Dobiveni spektri analizirani su programom *Spectrum*, verzija 10.4.2.⁸¹

3.2.1.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima

Polikristalni uzorci za analizu priređeni su usitnjavanjem i homogeniziranjem u ahatnom tarioniku nakon čega su ravnomjerno raspoređeni i utisnuti na silicijevu pločicu. Tako priređena pločica s uzorkom umetnuta je u *PHILLIPS PW 1840* difraktometar s bakrenom anodom ($\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha 1}) = 1,540\ 56\ \text{Å}$, $\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha 2}) = 1,544\ 39\ \text{Å}$, $I(K_{\alpha 1})/I(K_{\alpha 2}) = 0,500$). Napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a struja 40 mA. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *X'Pert Data Collector 1.3e*.⁸² Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području kuteva 2θ od 4° do 40° , uz korake od $0,02^\circ$ i ekspoziciju od 0,2 sekunde. Dobiveni difraktogrami obrađeni su u programu *DiffraCTWD*.⁸³

3.2.1.3. Termička analiza

U sklopu termičke analize provedene su razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA). Uzorci za analizu priređeni su usitnjavanjem u ahatnom tarioniku, a snimani su u aluminijskim posudicama zapremnine $40\ \mu\text{L}$. DSC analiza provedena je na *Mettler-Toledo DSC823e* instrumentu u rasponu temperatura od 25 do $500\text{ }^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ te u struji dušika uz protok plina od $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. TGA analiza provedena je na *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e* instrumentu sa simultanim TGA-DTA analizatorom u rasponu temperatura od 25 do $500\text{ }^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ te u struji dušika uz protok plina od $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Dobivene termičke krivulje obrađene su u programu *STARe Evaluation Software 16.20*.⁸⁴

3.2.2. Strukturno istraživanje pripremljenih spojeva

3.2.2.1. Rendgenska strukturna analiza monokristalnih uzoraka

Pomoću optičkog mikroskopa odabrani su jedinični kristali priređenih ciljanih spojeva zadovoljavajuće kvalitete i veličine te su zaljepljeni na staklenu nit. Nosač je, zajedno sa staklenom niti i kristalom na njoj, postavljen na gonimetarsku glavu *Oxford Diffraction Xcalibur 3* difraktometra sa *Sapphire3* CCD detektorom. Tijekom eksperimenta korišteno je molibdensko zračenje ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$), a kristal je pozicioniran tako da se za cijelo vrijeme trajanja eksperimenta u potpunosti nalazi unutar snopa rendgenskih zraka. Za prikupljanje i redukciju podataka korišten je program *CrysAlis^{PRO}171.39.46*,⁸⁵ a prilikom rješavanja kristalne strukture i utočnjavanja strukturnih parametara korišten je programski paket *Olex2*.⁸⁶ *ShelXS*⁸⁷ i *ShelXT*⁸⁸ programi korištenisu za rješavanje faznog problema i dobivanje osnovnog strukturnog modela, koji je potom utočnjen *ShelXL*⁸⁹ programom. Geometrijski parametri i strukturni modeli prikazani su pomoću *Mercury 4.3.0* programa.⁹⁰

3.2.2.2. Teorijski pristup

Izabrani koformeri; 1,4-dicijanobenzen (**a**), 1,4-benzokinon (**b**) i 1,3-dinitrobenzen (**c**), analizirani su i računalnim metodama. Njihove početne geometrije generirane su programom *GaussView*,⁹¹ a optimizacija tih geometrija provedena je korištenjem *M06-2X*⁹² hibridnog funkcionala uz osnovni skup def2-TZVP. Osim toga, optimizacija je provedena i korištenjem *B3LYP*^{93–96} funkcionala uz def2-TZVP osnovni skup, te Grimmeovu *D3*⁹⁷ empirijsku korekciju disperznih interakcija. Elektrostatski potencijal mapiran je na izoplohi (0,002 a.u.) elektronske gustoće.

3.3. Priprava polaznih i ciljnih spojeva

U ovom su radu otopinskom sintezom pripremljeni koordinacijski polimeri kadmija(II) (**1–8**) iz odgovarajuće halogenidne soli kadmija(II) i halogenpirazina prema postupcima otprije opisanim u literaturi.⁷⁶ Priređeni polazni spojevi potom su usmjereni u reakcije s organskim molekulama (1,4-dicijanobenzen; **a**, 1,4-benzokinon; **b**, 1,3-dinitrobenzen; **c**) s kojima potencijalno tvore kokristale. Sinteze kokristala (**1a–8c**) provedene su mehanokemijskom i otopinskom sintezom.

3.3.1. Sinteza koordinacijskih polimera kadmija(II) (1–8)

Koordinacijski polimeri kadmija(II) pripreve se prema postupku ranije opisanom u literaturi.⁷⁶ Halogenidna sol kadmija(II) (CdX_2 , 1 ekv.) otopi se u 5 cm^3 vode i pomiješa s etanolnom otopinom odgovarajućeg halogenpirazina (X-pz, 2 ekv. u 5 cm^3) (Tablica 5). Odmah se opaža nastajanje bijelog taloga. Miješanje na magnetnoj miješalici nastavi se narednih 30 minuta. Nastali produkt pofiltririra se preko Büchnerovog lijevka, ispere hladnom vodom, osuši i izvaže. Na ovaj način pripravljeno je osam koordinacijskih polimera kadmija(II) u relativno visokom iskorištenju. To su polimeri jodidne soli kadmija(II): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**3**), bromidne soli kadmija(II): $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**5**), $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**6**) i kloridne soli kadmija(II): $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**7**) i $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**8**).

Tablica 5. Pripravljene koordinacijske spojeve kadmija(II), korištene mase reaktanata i izolirane mase produkata te pripadna iskorištenja reakcija.

REAKTANTI				PRODUKTI		
$\text{CdX}_2(\cdot x\text{H}_2\text{O})$	m / g	X-pz	m / g	$[\text{CdX}_2(\text{X-pz})_2]_n$	m / g	$\eta / \%$
CdI_2	0,1178	I-pz	0,1324	$[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (1)	0,1148	45,86
CdI_2	0,1606	Br-pz	0,1394	$[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (2)	0,1685	56,17
CdI_2	0,6183	Cl-pz	0,3868	$[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (3)	0,9916	99,16
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1256	I-pz	0,1505	$[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (4)	0,1710	68,51
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1750	Br-pz	0,1616	$[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (5)	0,2150	71,67
$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,3433	Cl-pz	0,2285	$[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (6)	0,3704	74,11
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0850	I-pz	0,1730	$[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (7)	0,1537	61,16
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1202	Br-pz	0,1903	$[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (8)	0,2242	74,91

Nastanak priređenih spojeva **1–8** potvrđen je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i infracrvenom spektroskopijom (Slika D1, Slika D25–Slika D27).

3.3.2. Priprava kokristala koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s odabranim organskim koformerima

Pripremljeni koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida (**1–8**) korišteni su kao polazni spojevi u reakcijama kokristalizacije. Tri organske molekule korištene su kao koformeri u sintezama kokristala: 1,4-dicijanobenzen (**a**), 1,4-benzokinon (**b**) i 1,3-dinitrobenzen (**c**).

3.3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala potpomognuta kapljevnom (LAG)

Ekvimolarne količine koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–8**) i odabranog koformera (**a–c**) stavljene su u čeličnu posudicu, te je dodano 40 μL etanola. Sinteze mljevenjem potpomognute kapljevnom provodile su se pomoću Retsch MM 200 kugličnog mlina. Korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 10 cm^3 . U posudice su, uz reakcijsku smjesu, stavljene dvije čelične kuglice promjera 7 mm, a sinteze mljevenjem izvedene su pri frekvenciji od 25 Hz u trajanju od 30 minuta. Dobiveni produkt po potrebi je osušen na zraku, sastrugan sa stijenki posudice te izvagan. Odgovarajuće odvage i pripadna iskorištenja reakcija prikazani su tablično (Tablica 6).

Svim koformerima (**a–c**) kao i sintetiziranim spojevima (**1a–8a**, **1b–4b**, **1c–4c** i **7c**) snimljen je difraktogram praha i IR spektar (Slika D2–Slika D5, Slika D29–Slika D34) kako bi se utvrdio nastanak željenog produkta. Produkti za koje je utvrđeno da odgovaraju kokristalu podvrgnuti su i termičkoj (TGA/DSC) analizi (Slika D43–Slika D49).

Tablica 6. Mehanokemijska sinteza kokristala koordinacijskog polimera kadmija(II) i odabranog koformera potpomognuta s 40 μ L etanola.

[CdX ₂ (X-pz) ₂] _n m / g	KOFORMER m / g		
	1,4-dicijanobenzen (a)	1,4-benzokinon (b)	1,3-dinitrobenzen (c)
[CdI ₂ (I-pz) ₂] _n (1)	m(a) = 0,0166 m(1) = 0,1009 m(1a) = 0,0793 $\eta = 67,49\%$	m(b) = 0,0084 m(1) = 0,0506 m(1b) = 0,0318 $\eta = 55,21\%$	m(c) = 0,0214 m(1) = 0,0997 m(1c) = 0,0963 $\eta = 79,46\%$
[CdI ₂ (Br-pz) ₂] _n (2)	m(a) = 0,0185 m(2) = 0,0999 m(2a) = 0,1012 $\eta = 85,33\%$	m(b) = 0,0114 m(2) = 0,0600 m(2b) = 0,0309 $\eta = 43,52\%$	m(c) = 0,0286 m(2) = 0,1004 m(2c) = 0,1106 $\eta = 85,80\%$
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂] _n (3)	m(a) = 0,0216 m(3) = 0,1019 m(3a) = 0,0997 $\eta = 80,47\%$	m(b) = 0,0182 m(3) = 0,1003 m(3b) = 0,0719 $\eta = 60,62\%$	m(c) = 0,0235 m(3) = 0,1009 m(3c) = 0,0705 $\eta = 54,40\%$
[CdBr ₂ (I-pz) ₂] _n (4)	m(a) = 0,0189 m(4) = 0,1014 m(4a) = 0,0415 $\eta = 34,47\%$	m(b) = 0,0162 m(4) = 0,1001 m(4b) = 0,0852 $\eta = 73,51\%$	m(c) = 0,0248 m(4) = 0,0997 m(4c) = 0,0980 $\eta = 78,90\%$
[CdBr ₂ (Br-pz) ₂] _n (5)	m(a) = 0,0218 m(5) = 0,0996 m(5a) = 0,0980 $\eta = 80,86\%$	*	*
[CdBr ₂ (Cl-pz) ₂] _n (6)	m(a) = 0,0260 m(6) = 0,1000 m(6a) = 0,1118 $\eta = 89,01\%$	*	*
[CdCl ₂ (I-pz) ₂] _n (7)	m(a) = 0,0214 m(7) = 0,1000 m(7a) = 0,0769 $\eta = 63,29\%$	*	m(c) = 0,0286 m(7) = 0,0994 m(7c) = 0,1082 $\eta = 84,86\%$
[CdCl ₂ (Br-pz) ₂] _n (8)	m(a) = 0,0253 m(8) = 0,1000 m(8a) = 0,1075 $\eta = 85,59\%$	*	*

* sinteza nije provedena

3.3.2.2. Otopinska sinteza kokristala

Ekvimolarne količine koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) i odgovarajućeg koformera (**a**; **b**) odvojeno su otopljene u 5 cm³ metanola miješanjem na magnetskoj miješalici. Nakon potpunog otapanja spojeva, otopine su međusobno pomiješane te miješane narednih 30 minuta na magnetskoj miješalici. Nastali produkt profiltriran je preko Büchnerovog lijevka, ispran s malo metanola i izvagan.

Tablica 7. Otopinska sinteza kokristala (u metanolu) korištenjem odabranog koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) i odgovarajućeg koformera (**a**, **b**).

REAKTANTI				PRODUKTI
$[\text{CdX}_2(\text{X-pz})_2]_n$	m / g	koformer	m / g	$[\text{CdX}_2(\text{X-pz})_2][\text{koformer}]$
$[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n(\mathbf{1})$	0,0993	a	0,0167	$[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ (1a)
$[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n(\mathbf{1})$	0,1005	b	0,0141	*
$[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n(\mathbf{2})$	0,0996	a	0,0184	$[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ (2a)
$[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n(\mathbf{2})$	0,0995	b	0,0166	*
$[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n(\mathbf{3})$	0,0501	a	0,0110	*
$[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n(\mathbf{3})$	0,0498	b	0,0094	*

* smjesa reaktanata, izostaje kokristal

Svim produktima otopinske sinteze snimljen je IR spektar (Slika D35, Slika D36) te su okarakterizirani PXRD metodom (Slika D6, Slika D7). Rezultirajući IR spektri, kao i difraktogrami praha, uspoređeni su s IR spektrima i difraktogramima praha analognih produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, te polaznim spojevima (Slika D37–Slika D42, Slika D8–Slika D13).

3.4. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva

3.4.1. Pokusi kristalizacije

Pojedini produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom, a za koje je na temelju PXRD analize pretpostavljeno da odgovaraju kokristalu, kristalizirani su evaporacijom otapala u svrhu dobivanja jediničnih kristala. Prekristalizacija je provedena iz više otapala pri čemu su kristalni produkti uglavnom dobiveni iz nekih od sljedeća četiri: metanola, etanola, acetonitrila i acetona.

Ti su kristali promatrani pod mikroskopom te podvrgnuti dvama pokusima. Neoštećeni kristali, glatkih i pravilnih ploha te jasno izraženih bridova uzeti su za SCXRD analizu, a s igličastim kristalima minimalne duljine 5 mm proveli su se pokusi savijanja (Tablica 8).

3.4.2. Pokusi savijanja

Pomoću optičkog mikroskopa odabrani su igličasti kristali odgovarajuće kvalitete i dimenzija te su položeni u paratonsko ulje na predmetnom stakalcu. Ispitivanje mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva provedeno je modificiranom metodom savijanja u tri točke. Kristal je s jedne strane na krajevima pridržavan metalnom pincetom dok je sa suprotne strane, drugom pincetom, na njega primjenjivana mehanička sila. Eksperimenti ispitivanja mehaničkog odziva kristala provedeni su korištenjem Dino-Lite USB mikroskopa. Upravljanje Dino-Lite mikroskopom i kamericom te analiza eksperimenata izvršena je DinoCapture softverskim programom.

Opaženi mehanički odzivi kvantificirani su korištenjem Euler-Bernoulli jednadžbe odnosno računanjem stupnja savitljivosti kristala (ε), te su uspoređeni s literaturno poznatim vrijednostima za polazne koordinacijske polimere kadmija(II).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida (**1–8**) s tri organska spoja (koformera): 1,4-dicijanobenzenom (**a**), 1,4-benzokinonom (**b**) i 1,3-dinitrobenzenom (**c**). Polazni jednodimenzijski koordinacijski spojevi kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima (**1–8**) priređeni su otopinski prema postupku otprije poznatom u literaturi dok su reakcije kokristalizacije provedene mehanokemijskom sintezom potpomognutom kapljevinom. Produkti dobiveni reakcijom koordinacijskog spoja kadmija(II) (**1–8**) i koformera (**a–c**) okarakterizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, te infracrvenom spektroskopijom kako bi se utvrdio nastanak ili izostanak kokristalnog produkta. Svi mehanokemijski produkti za koje je utvrđeno da odgovaraju kokristalu analizirani su i termičkim metodama (TGA i DSC).

Kokristalni produkti priređeni mehanokemijskom sintezom prekrizalizirani su iz nekoliko otapala s ciljem pripreme jediničnih kristala zadovoljavajuće kvalitete za provedbu eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu u svrhu određivanja molekulske i kristalne strukture kokristala. Kristalizacijom iz otopine uspješno su pripremljeni jedinični kristali spojeva **1a**, **2a** i **5a** te su eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu dobiveni podaci iz kojih su određene njihove molekulske i kristalne strukture. Također, proučene su nekovalentne interakcije u kristalnim stukturama priređenih spojeva, te njihov utjecaj na supramolekulsko povezivanje koordinacijskih vrsta (građevnih jedinki). Preliminarnim difrakcijskim eksperimentima utvrđeno je da se kokristali **1b–3b** uslijed prekrizalizacije raspadaju na odgovarajući polazni koordinacijski polimer kadmija(II) i 1,4-benzokinon (Tablica 8).

Kako bi se razjasnio nastanak odnosno izostanak kokristalnih produkata mehanokemijskom i/ili otopinskom metodom provedena su teorijska istraživanja računanjem mapa elektrostatskih potencijala organskih koformera.

Prekrizalizacijom mehanokemijskih produkata iz pojedinih otapala dobivaju se igličasti kristali. Igličasti kristali kokristala **1a–3a** uspješno su priređeni iz više otapala. Isto tako, ispitan je i kvantificiran mehanički odziv kristala priređenih kokristalnih produkata (**1a**, **2a**). U slučaju kokristala **1a**, stupanj savitljivosti uspoređen je s literaturno poznatim stupnjem

savitljivosti koordinacijskog spoja kadmija(II) (**1**). Promotrene su supramolekulske interakcije u kristalima priređenih kokristalnih produkata te su korelirane sa stupnjem mehaničkog odziva.

Tablica 8. Pokusi prekrizalizacije svih mehanokemijskih produkata koji potencijalno odgovaraju kokristalu iz četiriju različitih otapala: metanola, etanola, acetonitrila i acetona.

spoj \ otapalo	metanol (MeOH)	etanol (EtOH)	acetonitril (acn)	acetona (ac)
[CdI ₂ (I-pz) ₂][1,4-DCB] (1a)				
[CdI ₂ (Br-pz) ₂][1,4-DCB] (2a)				
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂][1,4-DCB] (3a)				
[CdBr ₂ (Br-pz) ₂][1,4-DCB] (5a)				
[CdI ₂ (I-pz) ₂][1,4-BK] (1b)				
[CdI ₂ (Br-pz) ₂][1,4-BK] (2b)				
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂][1,4-BK] (3b)				

izostanak jediničnih kristala

uspješno dobiveni jedinični kristali

određena molekulska i kristalna struktura kokristala

izvedeni pokusi savijanja

raspada se na reaktante, koordinacijski polimer kadmija(II) i koformer

4.1. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,4-dicijanobenzenom

4.1.1. Karakterizacija produkata sinteze $[CdI_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**1a–3a**)

Potencijalan nastanak kokristala **1a–3a** mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine istražen je usporedbom odgovarajućih difraktograma praha produkata s difraktogramima praha reaktanata. Preklapanjem navedenih difraktograma i uspoređivanjem položaja difrakcijskih maksimuma vidljiva je prisutnost karakterističnih novih difrakcijskih maksimuma svojstvenih produktima.

U difraktogramima mehanokemijskog i otopinskog produkta **1a** mogu se uočiti dva potpuno nova difrakcijska maksimuma koja izostaju u difraktogramima reaktanata (Slika D8). Maksimumi su međusobno jednakog intenziteta kao i iste razlike u položajima u oba difraktograma produkta. Prvi difrakcijski maksimum koji odgovara kutu 2θ od 7° intenzivan je i dominira cijelim difraktogramom, dok je drugi, koji odgovara kutu 2θ od 9° , manjeg intenziteta i malo širijeg profila. Osim navedena dva, još jedan širi difrakcijski maksimum manjeg intenziteta pojavljuje se isključivo u difraktogramima produkta dok izostaje u difraktogramima reaktanata, a nalazi se na položaju 2θ od 33° . Difraktogrami mehanokemijskog i otopinskog produkta **2a** pokazuju analogan trend nastanka novih difrakcijskih maksimuma (Slika D9), dok za produkt **3a** to nije slučaj. Difraktogram mehanokemijski dobivenog produkta **3a** razlikuje se od difraktograma otopinski dobivenog produkta **3a** u profilu difrakcijskih maksimuma pri nižim kutevima 2θ (Slika D10). Difraktogrami produkata koji se razlikuju od samog zbroja difrakcijskih maksimuma reaktanata upućuju na to da je priređen novi spoj.

Usporedbom IR spektara rezultirajućeg produkta **1a** iz dviju različitih sinteza (Slika D37), vidljivo je da se položaji vrpca uglavnom preklapaju. U spektru otopinski nastalog produkta vidljive su dodatne vrpce koje vjerojatno odgovaraju prisutnim nečistoćama. IR spektri mehanokemijskog i otopinskog produkta **2a** i **3a** preklapaju se gotovo u potpunosti (Slika D38, Slika D39).

Mehanokemijski dobiveni kokristali **1a–3a** termički su istraženi pri čemu je iz TGA krivulja izračunat udio kadmija u analiziranom kokristalu (Tablica 10), dok su iz DSC krivulja karakterizirani termički procesi koji se događaju uslijed zagrijavanja uzorka (Slika D43–Slika D49). TGA krivulje sva tri kokristala sadrže dva temperaturno odvojena intervala raspada. Prvi interval obuhvaća raspon temperatura do 220°C te za kokristal **1a** masa uzorka

kontinuirano opada, dok se kod kokristala **2a** i **3a** raspad događa u dva uzastopna endotermna koraka. U drugom intervalu masa uzorka kontinuirano opada za sva tri kokristala. DSC krivulje svih triju kokristala sadrže više endotermnih pikova pri čemu su pikovi pri nižim temperaturama širi. Pikovi pri višim temperaturama užu su za kokristale **1a** i **3a**, dok je kod kokristala **2a** nakon 390 °C vidljiv široki pik koji vjerojatno odgovara kontinuiranoj termičkoj razgradnji. Moguće je da su točke taljenja maskirane pikovima raspada uzorka pa nisu uočene (egzotermni pikovi).

Tablica 9. Izdvojene IR vrpce mehanokemijskih i otopinskih produkata **1a–3a**.

PRODUKT	valni broj / cm ⁻¹		
	(LAG)		(otopinski)
1a	3082, 3041	istezanje C–H	2923
	2232	istezanje C≡N	2231
	1561–1375	istezanje C–N i C=C	1560–1373
	562	istezanje C–I	562
2a	3058	istezanje C–H	3066
	2231	istezanje C≡N	2231
	1567–1381	istezanje C–N i C=C	1566–1380
	560	istezanje C–Br	560
3a	3088	istezanje C–H	3097, 3053
	2230,65	istezanje C≡N	2232,16
	1571–1378	istezanje C–N i C=C	1505–1277
	559	istezanje C–Cl	558

Tablica 10. Udio kadmija u kokristalu, izračunat teorijski te određen eksperimentalno na temelju TGA krivulje mehanokemijski dobivenog kokristala (LAG, **1a–3a**).

KOKRISTAL	w(Cd) _t / %	w(Cd) _e / %
[CdI ₂ (I-pz) ₂][1,4-dicijanobenzen] (1a)	12,40	14,23
[CdI ₂ (Br-pz) ₂][1,4-dicijanobenzen] (2a)	13,84	14,87
[CdI ₂ (Cl-pz) ₂][1,4-dicijanobenzen] (3a)	15,54	17,96

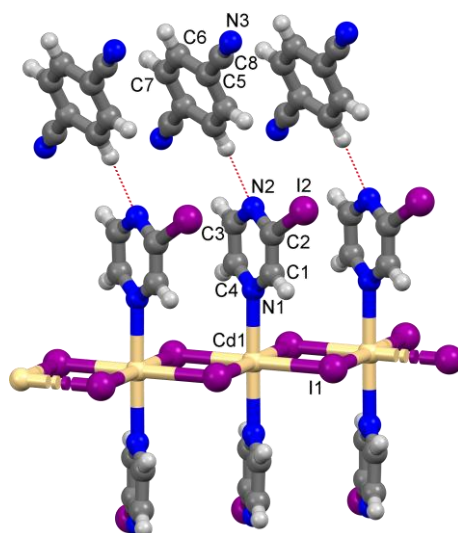
t – teorijska vrijednost

e – eksperimentalno određena vrijednost

4.1.1.1. Struktura $[CdI_2(I-pz)_2][1,4-DCB]$ (**1a**)

Mehanokemijskom sintezom $[CdI_2(I-pz)_2]_n$ (**1**) i 1,4-DCB (**a**) dobiven je produkt koji odgovara kokristalu **1a**. Isti kokristal uspješno je pripremljen i sintezom iz otopine (Slika D8). Prekristalizacijom mehanokemijskog produkta iz metanola dobiveni su jedinični kristali koji su podvrgnuti pokusima difrakcije rendgenskog zračenja te im je određena molekulska i kristalna struktura (Tablica D1).

Određivanjem kristalne strukture mehanokemijski priređenog produkta **1a** ustanovljeno je da se molekule polaznih spojeva, kadmijevog koordinacijskog polimera (**1**) i 1,4-dicijanobenzena (**a**) slažu u kristalnu rešetku ostvarujući međumolekulske interakcije, odnosno rezultiraju kokristalom (Slika 17).



Slika 16. Prikaz molekulske strukture spoja **1a** s numeriranom asimetričnom jedinicom.

Kokristal $[CdI_2(I-pz)_2][1,4-DCB]$ (**1a**) kristalizira u $P2/c$ grupi monoklinskog sustava s dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji (Slika 16). U kristalnoj strukturi priređenog kokristala **1a** polimerni lanci koordinacijskog spoja kadmija(II) međusobno se povezuju dvama halogenskim interakcijama, $C-I \cdots I'(Cd)$, koje se ostvaruju između halogenog atoma halogenpirazinskog liganda i halogenidnog aniona susjednog polimernog lanca (Slika 17) te tako nastaju 2D slojevi koordinacijskog polimera.

Između dvaju slojeva koordinacijskih polimera slaže se sloj koformera, 1,4-dicijanobenzena (**a**) i to tako da svaka molekula koformera ostvaruje četiri vodikove veze, dvije $C_{pz}-H \cdots N_{CN}$ i dvije $C_{bz}-H \cdots N_{pz}$. Gotovo linearna $C_{bz}-H \cdots N_{pz}$ vodikova veza ostvaruje

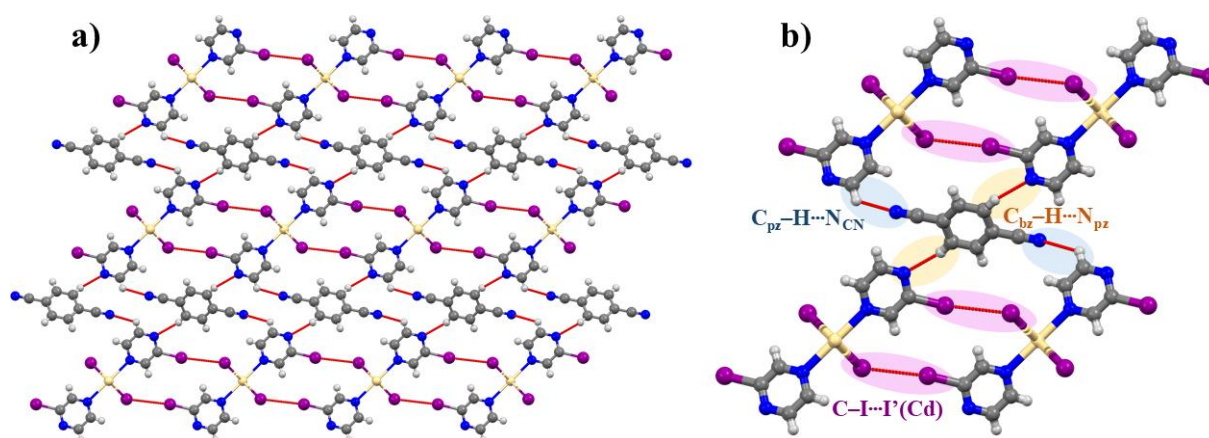
se između dušikovog atoma pirazinskog liganda (N_{pz}) i vodikovog atoma vezanog na ugljikov atom koformera **a**. Dušikov atom cijano skupine (N_{CN}) sudjeluje u slaboj $C_{pz}-H\cdots N_{CN}$ interakciji kao akceptor vodikove veze, dok je pritom ugljikov atom u susjedstvu pirazinskog dušikovog atoma (C_{pz}) donor vodikove veze.

Tablica 11. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **1a**.

$D-X\cdots A$	$d(X\cdots A) / \text{Å}$	$\angle(D-X\cdots A) / ^\circ$
$C2-I2\cdots I1^i$	3,714(3)	173,36(4)
(i) $x, -1 + y, z$		

Tablica 12. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **1a**.

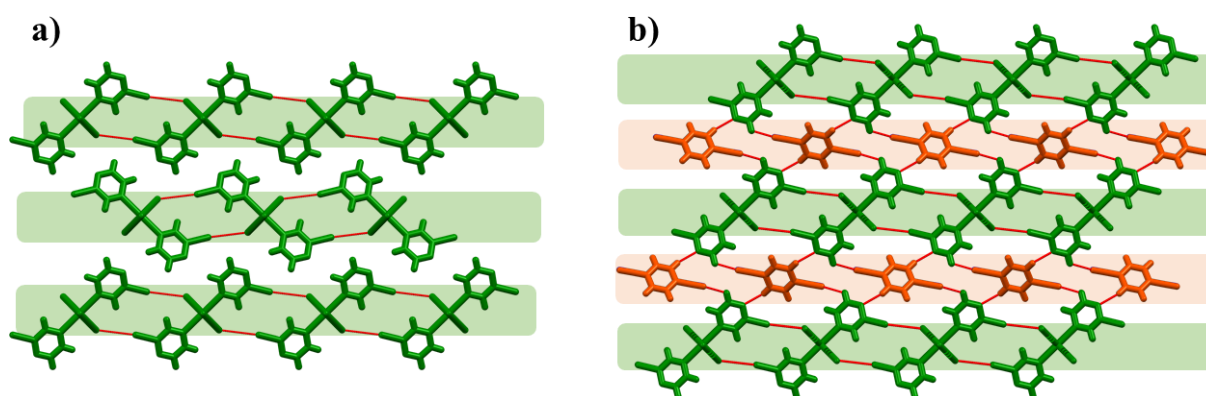
$D-H\cdots A$	$d(D\cdots A) / \text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A) / ^\circ$
$C3-H3\cdots N3$	3,467(6)	122,14(2)
$C7-H7\cdots N2^i$	3,507(5)	167,32(3)
(i) $x, -y, \frac{1}{2} + z$		



Slika 17. a) Kristalno pakiranje spoja **1a** prikazano duž osi b, b) međumolekulske interakcije ostvarene u kristalu spoja **1a**.

Ukoliko se usporede kristalna pakiranja polaznog koordinacijskog spoja kadmija(II) **1** i pripravljenog kokristala **1a** može se uočiti da su $C-I\cdots I'(Cd)$ halogenske interakcije koje

povezuju polimerne lance ostvarene u oba slučaja (Slika 18, **a**) i **b**), zeleno osjenčano) i tvore već spomenute 2D slojeve. Međutim, u kristalnoj strukturi polaznog koordinacijskog spoja **1** to su jedine interakcije među polimernim lancima, odnosno, dvodimenzijski slojevi nisu nikako dalje povezani međumolekulskim interakcijama te možemo reći da u kristalnom pakiranju spoja **1** postoje izolirane međumolekulske interakcije. S druge strane, uvođenjem 1,4-dicijanobenzena (**b**) u strukturu uvodi se poveznica među dvodimenzijskim slojevima (koordinacijskim polimerima) i to ostvarivanjem vodikovih veza (Slika 18, **b**), narančasto osjenčano). Time se stvara kontinuirana izotropna raspodjela međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju spoja **1a**.



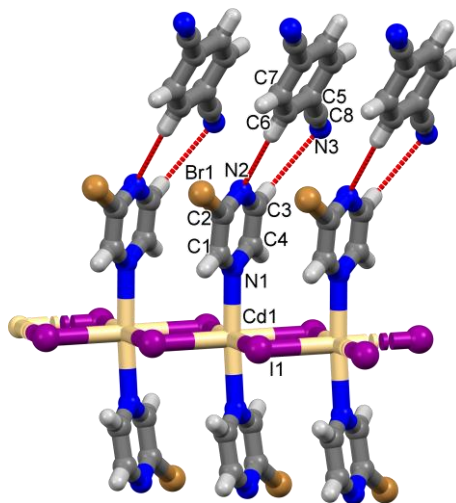
Slika 18. Kristalno pakiranje i međumolekulske interakcije ostvarene u kristalima: a) polaznog koordinacijskog spoja **1** i b) kokristala **1a**.

4.1.1.2. Struktura $[CdI_2(Br-pz)_2][1,4-DCB]$ (**2a**)

Kokristalni produkt $[CdI_2(Br-pz)_2][1,4-DCB]$ (**2a**) uspješno je pripremljen na dva načina; mehanokemijski te otopinski, reakcijom $[CdI_2(Br-pz)_2]_n$ (**2**) i 1,4-DCB (**a**) (Slika D9). Prekristalizacijom mehanokemijskog produkta iz acetonitrila dobiveni su jedinični kristali koji su podvrgnuti pokusima difrakcije rendgenskog zračenja te je iz prikupljenih podataka određena molekulska i kristalna struktura kokristala **2a** (Tablica D2, Slika 19). Kokristal $[CdI_2(Br-pz)_2][1,4-DCB]$ (**2a**), kao i prethodno opisan **1a** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi $P2/c$, te sadrži dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji.

U kristalnom pakiranju spoja **2a** polimerni lanci međusobno se povezuju dvama $C-Br \cdots I(Cd)$ halogenskim interakcijama, koje se ostvaruju između halogenog atoma

halogenpirazinskog liganda i halogenidnog aniona susjednog polimernog lanca (Slika 20) tetako, kao i u slučaju spoja **1a**, nastaju 2D slojevi koordinacijskog polimera.



Slika 19. Prikaz molekulske strukture spoja **2a** s numeriranom asimetričnom jedinkom.

Tablica 13. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **2a**.

$D-X\cdots A$	$d(X\cdots A) / \text{\AA}$	$\angle(D-X\cdots A) / ^\circ$
C2–Br1 \cdots I1 ⁱ	3,649(3)	167,40(2)

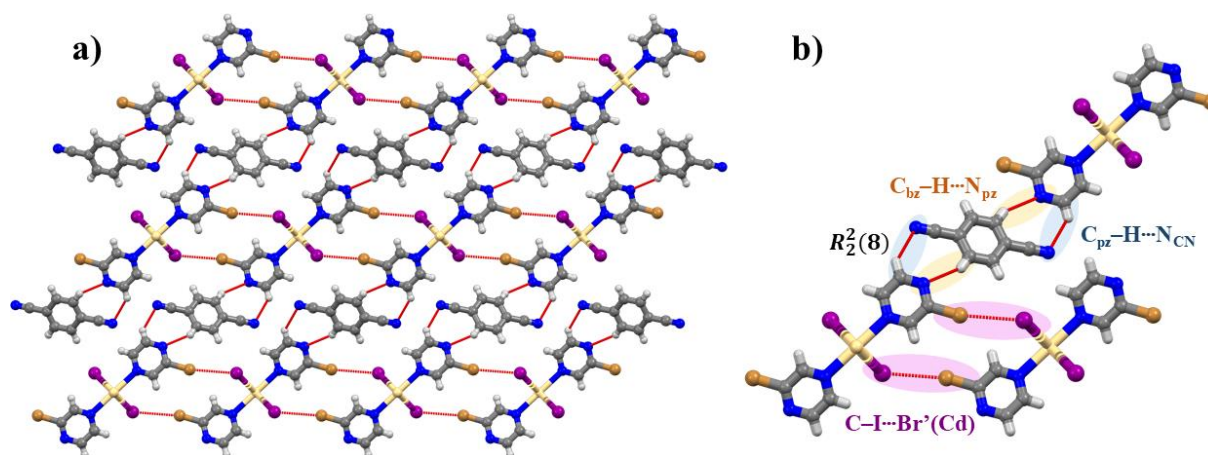
(i) $x, 1 + y, z$

Tablica 14. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **2a**.

$D-H\cdots A$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$\angle(D-H\cdots A) / ^\circ$
C3–H2 \cdots N3	3,529(3)	128,58(4)
C6–H4 \cdots N2	3,715(4)	154,456(2)

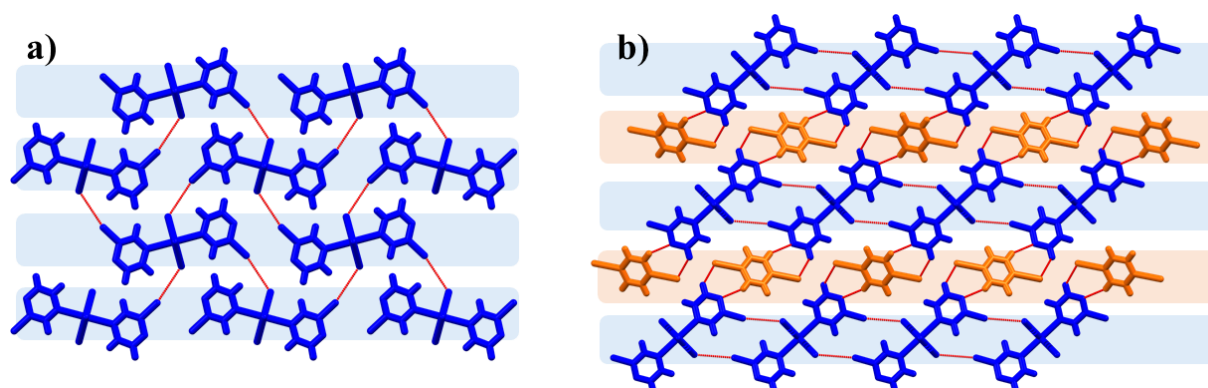
U kristalnom pakiranju se, između slojeva koordinacijskih polimera, nalaze slojevi koformera 1,4-dicijanobenzena, **a**, koji se s halogenpirazinskim ligandima koordinacijskih polimera povezuju $C_{pz}-H\cdots N_{CN}$ i $C_{bz}-H\cdots N_{pz}$ vodikovim vezama ostvarujući pritom $R_2^2(8)$ motiv. U ostvarivanju $C_{pz}-H\cdots N_{CN}$ vodikove veze kao donorski atom sudjeluje ugljikov atom

halogenpirazinskog liganda u susjedstvu heterocikličkog dušikovog atoma dok je akceptor dušikov atom cijanidne skupine koformera **a**. 1,4-dicijanobenzen (**a**) sudjeluje i u ostvarivanju $C_{bz}-H\cdots N_{pz}$ vodikove veze, no ovog puta je ugljikov atom koformera donor, a dušikov atom pirazinskog liganda koordinacijskog spoja (**2**) akceptor vodikove veze.



Slika 20. a) Kristalno pakiranje spoja **2a** prikazano duž osi b, b) međumolekulske interakcije ostvarene u kristalu spoja **2a**.

Usporedbom struktura samog polaznog koordinacijskog spoja kadmija(II) (**2**) i priređenog produkta (**2a**) može se uočiti da su $C-Br\cdots I(Cd)$ halogenske interakcije prisutne u kristalnom pakiranju oba spoja, no u kristalu spoja **2** to su jedine značajne interakcije ($d(Br\cdots I) = 3,669(3) \text{ \AA}$, $\angle(C-Br\cdots I) = 167,79(6)^\circ$). Uvođenjem 1,4-dicijanobenzena (**a**) u kristalnu strukturu koordinacijskog spoja **2** dolazi do uređenja polimernih lanaca, te ostvarivanja mreže interakcija, odnosno vodikovih veza koordinacijskog polimera s koformerom.



Slika 21. Kristalno pakiranje i međumolekulske interakcije ostvarene u kristalima: a) polaznog koordinacijskog spoja **2** i b) kokristala **2a**.

4.1.2. Karakterizacija produkata sinteze $[CdBr_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**4a–6a**)

Mljevenje koformera **a** s koordinacijskim polimerom kadmija(II) izvedenim iz bromidne soli kadmija(II) i pojedinog halogenpirazina (**4–6**), u jednom slučaju stvara kokristal, dok u druga dva slučaja ne.

Usporedbom difraktograma praha spoja **4** i koformera **a** s produktom mljevenja (Slika D14) vidi se da produkt nema novih karakterističnih difrakcijskih maksimuma koji nisu svojstveni difraktogramu jednog ili drugog reaktanta. Na jednak se način međusobno odnose i difraktogrami praha spoja **6** i koformera **a** s produktom njihovog mljevenja (Slika D16). S druge strane, polazni spoj **5** izveden iz bromidne soli kadmija(II) koji sadrži 2-brompirazin kao ligand, mljevenjem s **a** daje difraktogram praha koji dosta odudara od difraktograma reaktanata. Iako se u difraktogramu ne nalaze dva nova difrakcijska maksimuma pri kutovima 2θ manjim od 10° (jedan jako, drugi manje intenzivan), karakteristična za prije opisane kokristale koji sadrže koordinacijski polimer kadmija(II) izveden iz jodidne soli s pojedinim halogenpirazinom, mogu se uočiti pojedini difrakcijski maksimumi koji intenzitetom i položajem ne odgovaraju difrakcijskim maksimumima difraktogramima niti jednog od reaktanata, posebno u području 2θ većim od 35° (Slika D15).

Tablica 15. Izdvojene IR vrpce mehanokemijskog produkta **5a**.

PRODUKT	valni broj / cm^{-1}	
	(LAG)	
5a	3098, 3053	istezanje C–H
	2233	istezanje C≡N
	1568–1384	istezanje C–N, C=C
	644–531	istezanje C–Br

Iz IR spektra produkta **5a** izdvojeno je nekoliko karakterističnih vrpca (Tablica 15), a kokristal **5a** karakteriziran je i termički. Iz TGA krivulje izračunat je udio kadmija u analiziranom kokristalu te je uspoređen s teorijskom vrijednošću (Tablica 16), a DSC krivuljom dan je termički profil koji se događa uslijed zagrijavanja uzorka (Slika D46).

Tablica 16. Udio kadmija u kokristalu **5a**, izračunat teorijski te određen eksperimentalno na temelju TGA krivulje mehanokemijski dobivenog kokristala (LAG, **5a**).

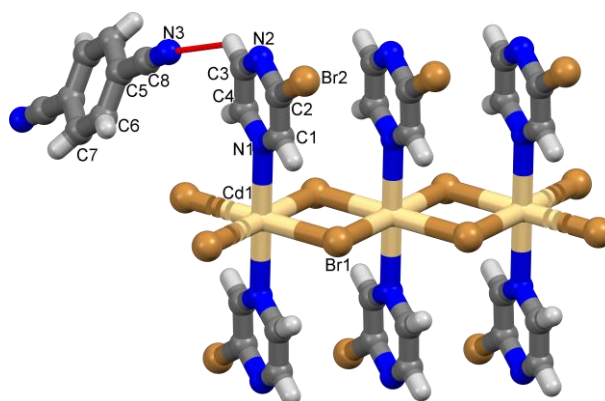
KOKRISTAL	$w(\text{Cd})_t / \%$	$w(\text{Cd})_e / \%$
$[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-dicijanobenzen}](\mathbf{5a})$	13,84	14,45

t – teorijska vrijednost

e – eksperimentalno određena vrijednost

4.1.2.1. Struktura $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}](\mathbf{5a})$

Produkt dobiven mehanokemijskom sintezom $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**5**) i 1,4-DCB (**a**) odgovara kokristalu **5a**. Prekristalizacijom mehanokemijskog produkta iz acetona izolirani su jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za provedbu eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Iz prikupljenih podataka određena je molekulska i kristalna struktura produkta **5a** (Tablica D3).



Slika 22. Molekulska struktura kokristala **5a** s numeriranom asimetričnom jedinkom. Dvije molekule koformera **a** uklonjene su sa slike radi preglednosti.

Kokristal $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}](\mathbf{5a})$ kristalizira u $P\bar{1}$ prostornoj grupi triklinskog sustava s jednom formulskom jedinkom u jediničnoj ćeliji (Slika 22). Koordinacijski polimeri u kristalnom pakiranju povezani su $\text{C-Br}\cdots\text{Br}'(\text{Cd})$ halogenskim interakcijama ostvarenim između premošćujućeg halogenidnog iona te halogenog atoma na pirazinskom ligandu. Kao i u prva dva slučaja, tako povezani koordinacijski polimeri čine dvodimenzijske plohe između kojih se nalazi sloj molekula koformera **a**.

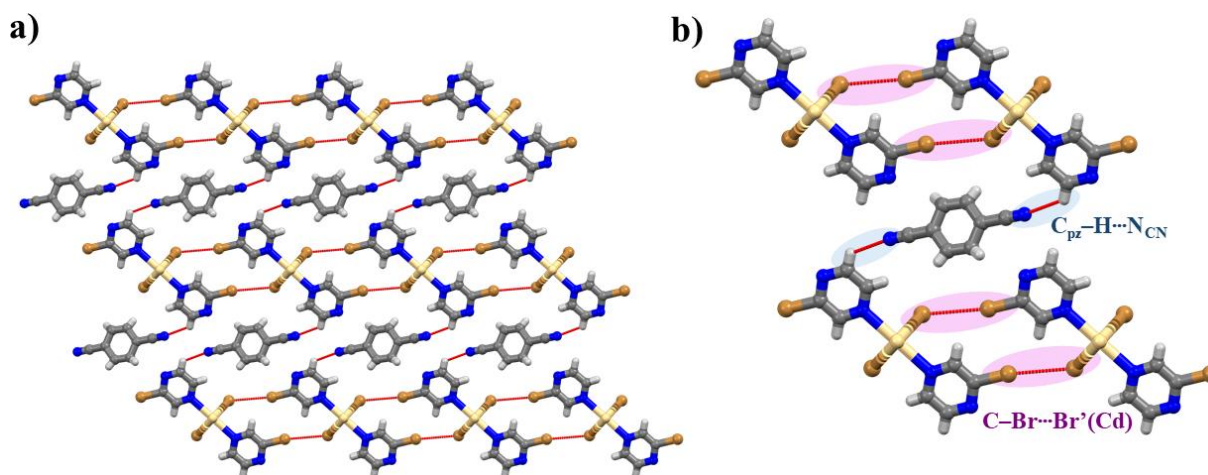
1,4-dicijanobenzen s molekulama koordinacijskog polimera ostvaruje $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{CN}}$ vodikovu vezu pri čemu je ugljikov atom pirazinskog liganda donor, a dušikov atom cijanidne skupine koformera akceptor vodikove veze (Slika 23).

Tablica 17. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **5a**.

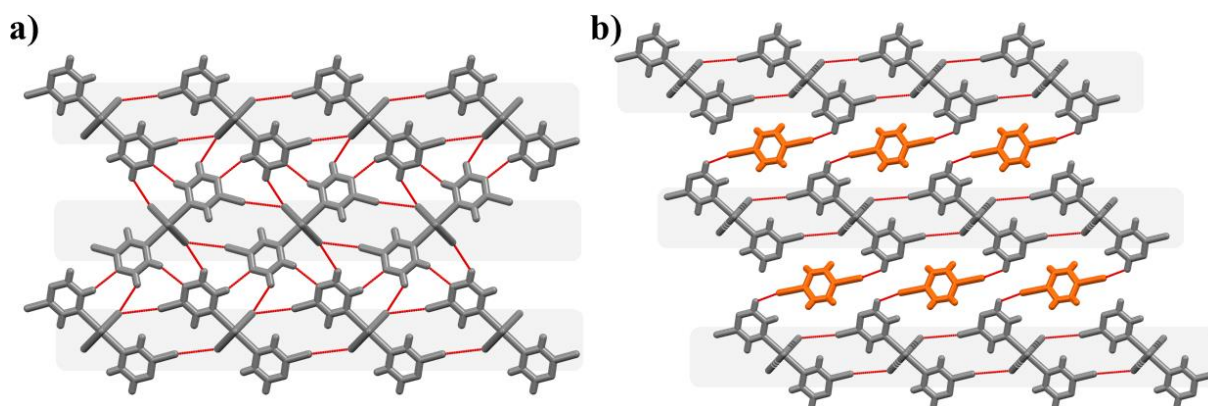
D–X⋯A	$d(X\cdots A) / \text{Å}$	$\angle(Y-X\cdots A) / ^\circ$
C2–Br2⋯Br1 ⁱ	3,579(6)	170,86(4)
(i) $2 - x, 1 - y, 1 - z$		

Tablica 18. Geometrijski parametri vodikovih veza ostvarenih u kristalnoj strukturi spoja **5a**.

D–H⋯A	$d(D\cdots A) / \text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A) / ^\circ$
C3–H1⋯N3	3,337(4)	125,12(6)

Slika 23. a) Kristalno pakiranje spoja **5a** prikazano duž osi *a*, b) međumolekulske interakcije ostvarene u kristalu spoja **5a**.

Usporedbom kristalnih pakiranja polaznog koordinacijskog spoja kadmija(II) (**5**) i priređenog produkta (**5a**) može se uočiti da su C–Br⋯Br'(Cd) halogenske interakcije opet prisutne u oba pakiranja, no za razliku od prethodna dva slučaja (**1** i **2**), u kristalnom pakiranju spoja **5** koordinacijski polimeri povezani su i vodikovim vezama čineći tako razgranatu mrežu međumolekulskih interakcija. Kokristalizacijom sa dicianobenzenom (**5a**) ne ostvaruju se sve interakcije koje su prisutne u samom koordinacijskom spoju **5**, već samo C–Br⋯Br'(Cd) između polimernih lanaca, te C_{pz}-H⋯N_{CN} vodikove interakcije između koordinacijskog spoja i koformera (Slika 24).



Slika 24. Kristalno pakiranje i međumolekulske interakcije ostvarene u kristalima: a) polaznog koordinacijskog spoja **5** i b) kokristala **5a**.

4.1.3. Karakterizacija produkata sinteze $[CdCl_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-dicijanobenzena (**7a–8a**)

Mljevenje koformera **a** s koordinacijskim polimerom kadmija(II) izvedenim iz kloridne soli kadmija(II) i dvaju halogenpirazina (2-jodpirazin; spoj **7**, 2-brompirazin; spoj **8**), niti u jednom slučaju ne rezultira nastankom kokristala.

Uspoređujući difraktogramе praha spoja **7** i koformera **a** s difraktogramom praha produkta mljevenja **7a** (Slika D17), ne uočavaju se novi difrakcijski maksimumi koji bi bili svojstveni samo produktu. Isto tako, izostaju dva karakteristična difrakcijska maksimuma pri nižim kutevima 2θ koja su se primijetila u slučajevima nastanka kokristala **1a**, **2a**, **3a** i **5a**. Kako kod produkta mljevenja **7a** izostaje nastanak kokristala, tako je slučaj i kod produkta mljevenja **8a**. Difraktogram praha tog produkta jednak je zbroju difraktograma prahova polaznih reaktanata **8** i **a** (Slika D18).

4.2. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,4-benzokinonom

4.2.1. Karakterizacija produkata sinteze $[CdI_2(X-pz)_2]_n$ i 1,4-benzokinona (**1b–3b**)

Za razliku od mehanokemijske i otopinske sinteze s koformerom **a**, gdje obje sinteze rezultiraju kokristalima, s koformerom **b** to nije slučaj. Mehanokemijska sinteza koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1-3**) s koformerom **b** daje odgovarajući kokristal (**1b-3b**), međutim kod otopinske sinteze s istim reaktantima kokristal izostaje. Difraktogram praha mehanokemijskog produkta **1b** razlikuje se od difraktograma polaznih reaktanata s nekoliko novih karakterističnih difrakcijskih maksimumana položajima 2θ od oko 10° , 16° i 29° , te u

području između 30° i 35° , a ne preklapa se u potpunosti s difraktogramom otopinskog produkta **1b** (Slika D11). U difraktogramima produkata **2b** (Slika D12) te **3b** (Slika D13) ta je razlika još izraženija. Osim toga, kod spomenutih mehanokemijskih produkata ponovno se mogu vidjeti dva karakteristična difrakcijska maksimumana položaju 2θ od oko 10° koji se pojavljuju i u difraktogramima ranije navedenih kokristala (**1a**, **2a**, **3a**, **5a**).

Preklapanjem IR spektra odabranog mehanokemijskog ili otopinskog produkta analizirana je podudarnost određenih apsorpcijskih vrpci odnosno njihov eventualni pomak. Položaji apsorpcijskih maksimuma većinom se preklapaju, pri čemu se apsorpcijski maksimumi na istom položaju uglavnom razlikuju svojim intenzitetom. IR spektri otopinskih produkata sadrže jednu karakterističnu široku vrpcu na otprilike 3200 cm^{-1} koja se može pripisati istezanju -O-H skupine prisutne u molekulama vode koje su zaostale u uzorku. IR spektri mehanokemijskih produkata (**2b**, **3b**) također sadrže vrpcu na toj vrijednosti valnog broja, ali ona nije toliko široka te je malo manjeg intenziteta. U IR spektru mehanokemijskog produkta **1b** ta vrpca u potpunosti izostaje (Slika D40).

Tablica 19. Izdvojene IR vrpce mehanokemijskih produkata **1b–3b**.

PRODUKT	valni broj / cm^{-1}	
	(LAG)	
1b	3051	istezanje C–H
	1632	istezanje C=O
	1560–1377	istezanje C–N, C=C
	531	istezanje C–I
2b	3071, 3056	istezanje C–H
	1646	istezanje C=O
	1565–1381	istezanje C–N, C=C
	632	istezanje C–Br
3b	3076–3058	istezanje C–H
	1633	istezanje C=O
	1517–1385	istezanje C–N, C=C
	849–531	istezanje C–Cl

Termička karakterizacija produkata **1b–3b** nastalih mehanokemijski daje krivulje koje su puno drugačije od produkata s koformerom **a** (**1a–3a**). Iz TGA analize iščitano je udio kadmija u produktu **2b** dok u produktima **1b** i **3b** to nije bilo moguće s obzirom na to da korak termičkog raspada nije završio tijekom eksperimenta (Tablica 20, Slika D47–Slika D49).

Tablica 20. Udio kadmija u kokristalu, izračunat teorijski te određen eksperimentalno na temelju TGA krivulje mehanokemijski dobivenog kokristala (LAG, **1b–3b**).

KOKRISTAL	$w(\text{Cd})_t / \%$	$w(\text{Cd})_e / \%$
$[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-benzokinon}]$ (1b)	12,68	*
$[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-benzokinon}]$ (2b)	14,19	18,24
$[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-benzokinon}]$ (3b)	16,05	*

t – teorijska vrijednost

e – eksperimentalno određena vrijednost

* termički raspad nije završio u promatranom temperaturnom intervalu

4.2.2. Karakterizacija rezultata sinteze $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ i 1,4-benzokinona (**4b**)

Mljevenje potpomognuto kapljevinom spoja $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**4**) s 1,4-benzokinonom (**b**) ne daje kokristal. Difraktogram praha produkta dobivenog mljevenjem nema karakteristične difrakcijske maksimume koji bi se razlikovali od onih sadržanih u difraktogramima polaznih spojeva (Slika D14).

4.3. Priprava višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 1,3-dinitrobenzenom

4.3.1. Karakterizacija produkata sinteze $[\text{CdI}_2(\text{X-pz})_2]_n$ i 1,3-dinitrobenzena (**1c–3c**)

Mljevenje spojeva **1–3** s 1,3-dinitrobenzenom (**c**) niti u jednom slučaju ne rezultira kokristalom. Difraktogrami svih triju produkata slični su i sadrže uočljiva dva difrakcijska maksimuma položaju 2θ od oko 10° . Položaji navedena dva difrakcijska maksimuma u difraktogramu spojeva **2c** i **3c** mogu se naći u difraktogramu polaznog reaktanta odnosno koordinacijskog polimera kadmija(II) (**2** i **3**). Uspoređujući difraktograme produkta **1c** i spoja **1**, može se vidjeti da drugi sadrži samo jedan maksimum od opisana dva koja se nalaze kod produkta **1c**.

Dakle, osim pikova u difraktogramu produkta koji se mogu naći i u difraktogramima polaznog spoja ili koformera, nema novih karakterističnih i jednoznačnih pikova koji bi bili

svojstveni samo difraktogramu produkta kao što je to bio slučaj kod difraktograma praškastih uzoraka **1a–3a** te **1b–3b**. Na temelju toga može se pretpostaviti da u ovom slučaju koformera; 1,3-dinitrobenzena, izostaje nastanak kokristala.

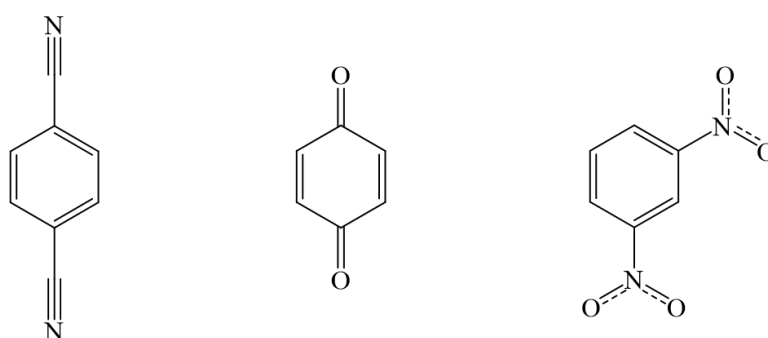
4.3.2. Karakterizacija produkata sinteze $[CdX_2(I-pz)_2]_n$ i 1,3-dinitrobenzena (**4c**, **7c**)

Mljevenje spoja $[CdBr_2(I-pz)_2]_n$ (**4**) i $[CdCl_2(I-pz)_2]_n$ (**7**) s 1,3-dinitrobenzenom (**c**) također ne daje kokristal. Difraktogram produkta **4c** sadrži difrakcijske maksimume koji se mogu naći i u difraktogramima reaktanata, koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,3-dinitrobenzena. Isti slučaj vrijedi i za produkt **7c** čiji difraktogram ne sadrži nove jedinstvene maksimume (Slika D23, Slika D24).

4.4. Mape elektrostatskog potencijala koformera

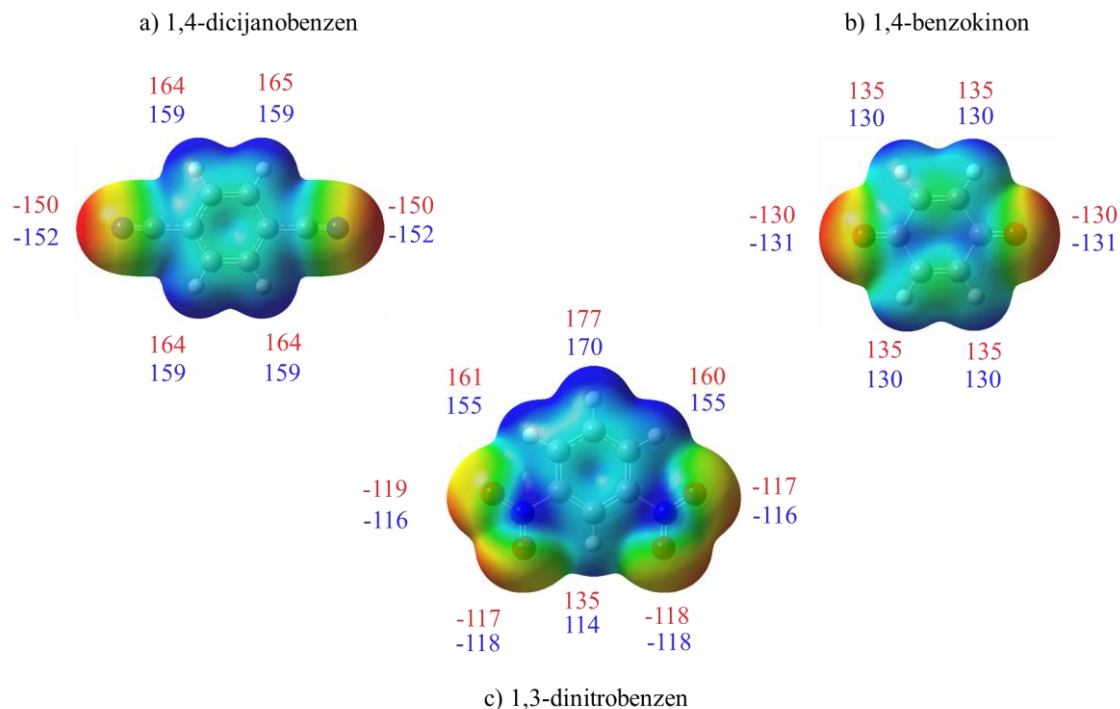
Teorijskim pristupom, računanjem mapa elektrostatskih potencijala, pokušalo se razlučiti zašto mehanokemijskom sintezom s koformerima **a** i **b** nastaju kokristali, dok isti kokristali nisu održivi u otopini u slučaju koformera **b**. Uz to, razjašnjeno je i zašto mehanokemijska sinteza s koformerom **c** ne daje kokristale.

Geometrije molekulskih struktura koformera (**a**, **b** i **c**) optimizirane su na M06-2X/def2-TZVP i B3LYP-D3/def2-TZVP razinama teorije te je elektrostatski potencijal mapiran na izoplohu (0,002 a.u.) elektronske.



a) 1,4-dicianobenzen b) 1,4-benzokinon c) 1,3-dinitrobenzen

Slika 25. Molekulske strukture koformera: 1,4-dicianobenzena (**a**), 1,4-benzokinon (**b**) i 1,3-dinitrobenzena (**c**).



Slika 26. Mape elektrostatskih potencijala koformera prikazane na izoplohi elektronske gustoće ($0,002 \text{ e} / \text{bohr}^3$) izračunate na M06-2X/def2-TZVP i B3LYP/def2-TZVP razini teorije. Pripadajući elektrostatski potencijali prikazani su u kJ mol^{-1} (označeni crveno za M06-2X/def2-TZVP, a plavo za B3LYP/def2-TZVP razinu teorije).

Koformeri **a** i **b** strukturno se razlikuju u funkcijskim skupinama koje se nalaze međusobno u *para* položaju na benzenskom prstenu. Koformer **a** sadrži cijano skupine (Slika 25, lijevo), a koformer **b** karbonilne skupine (Slika 25, sredina). I cijano i karbonilna skupina imaju elektron-odvlačeći efekt koji rezultira pozitivnijim elektrostatskim potencijalom na susjednom vodikom (Slika 26, gore lijevo, gore desno). U kristalnim pakiranjima kokristala **1a** i **2a** (Slika 17, Slika 20) vidi se da vodik iz molekule koformera (1,4-dicijanobenzena) sudjeluje u ostvarivanju vodikove veze. Budući da kokristali **1a** i **2a** nastaju i otopinskom sintezom, navedene vodikove veze ostvaruju se i kada je prisutno otapalo (metanol). Paralelno s time mogu se usporediti sinteze s koformerom **b**, gdje mehanokemijskom sintezom nastaju odgovarajući kokristali (**1b–3b**), a u otopinskoj sintezi ne, što znači da otopinskom sintezom ne nastaju vodikove veze između 1,4-benzokinona i koordinacijskog polimera kadmija(II). Može se pretpostaviti da su molekule otapala u kompeticiji s molekulama koformera u ostvarivanju vodikove veze s koordinacijskim polimerom kadmija(II). Uspoređujući mape elektrostatskog potencijala 1,4-dicijanobenzena i 1,4-benzokinona može se vidjeti da je

vodikov atom u susjedstvu cijano skupine elektropozitivniji u odnosu na ekvivalentan vodikov atomu susjedstvu karbonilne skupine.

Koformer **c**, za razliku od koformera **a** i **b**, mehanokemijskom sintezom s odgovarajućim koordinacijskim polimerom kadmija(II) (**1–3, 4, 7**) ne daje kokristal. Prva jasna i vizualno lako uočljiva razlika između triju navedenih koformera je njihova struktura. Može se uočiti jedna opća razlika koja odvaja koformere **a** i **b** od koformera **c**, a to je da su prvi navedeni *para*-supstituirani benzenski prstenovi, dok je koformer **c** *meta*-supstituiran benzenski prsten (Slika 25). Kada bi koformer **c** imao supstituent u *para* položaju, a ne *meta* (dakle kada bi se kao koformer uzeo 1,4-dinitrobenzen), možda bi došlo do ostvarivanja vodikove veze i nastajanja kokristala. Iako su vodikovi atomi u molekuli 1,3-dinitrobenzena elektropozitivniji od vodika na benzenskim prstenovima druga dva koformera, zbog steričkih razlika ne ostvaruje se vodikova veza te ne nastaje kokristal.

Vrijednosti elektrostatskog potencijala približno su jednake na obje razine teorije. Iz mapa elektrostatskih potencijala izračunatih na obje razine teorije vidi se da je elektrostatski potencijal vodika najpozitivniji kod 1,3-dinitrobenzena, a najmanje elektropozitivan kod 1,4-benzokinona. Iz toga se vidi da 1,3-dinitrobenzen sadrži potencijalno najbolje donore vodikove veze, ali se ona ne ostvaruje zbog steričkih razloga, odnosno 1,3-dinitrobenzen se vjerojatno uopće ne ugrađuje zbog steričkih smetnji. 1,4-dicijanobenzen i 1,4-dibenzokinon se ugrađuju u mrežu molekulskih interakcija, pri čemu se vidi da su karbonilne skupine 1,4-benzokinona slabije elektron-odvlačeće naspram cijano skupina 1,4-dicijanobenzena.

4.5. Ispitivanje mehaničkog odziva pripremljenih kokristala

Dobiveni kokristali podvrgnuti su i eksperimentima savijanja kojima su proučena mehanička svojstva kristalne tvari kada se na nju primijeni mehanička sila. Na temelju tih eksperimenata, modificirane metode savijanja u tri točke, utvrđena je priroda fleksibilnog odziva kokristala te je isti i kvantificiran. Za pokuse savijanja izabranisu igličasti kristali koji su dobiveni prekrizacijom iz nekoliko otapala (Tablica 8).

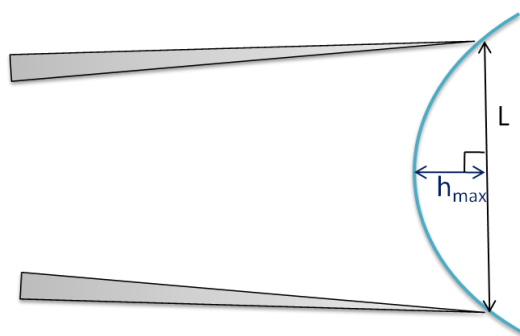
Kvantifikacija opaženog mehaničkog odziva provedena je pomoću Euler-Bernoulli jednadžbe:

$$\varepsilon(\%) = \frac{t}{R} \cdot 100 \quad (\text{jednadžba 1})$$

pri čemu je t debljina kristala, a R radijus kružnice koja odgovara svinutom kristalu. Radijus kružnice izračunat je na temelju geometrijskih veličina svinutog kristala (Slika 27) prema sljedećoj formuli:

$$R = \frac{h_{\max}^2 + \frac{L^2}{4}}{2h_{\max}} \quad (\text{jednadžba 2})$$

gdje je L duljina od jedne do druge točke hvatišta pincete kojom se pridržava kristal, a h_{\max} maksimalni odmak kristala od duljine L .



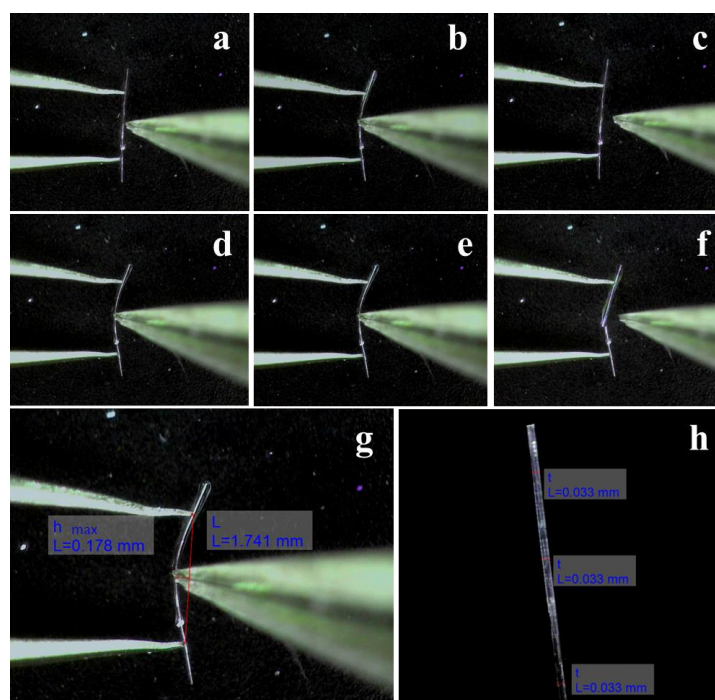
Slika 27. Shema mjerenja kristala svijenog prema modificiranoj metodi savijanja u tri točke.

Budući da se kokristali **1b–3b** raspadaju u otopini, pokus prekrizacije rezultira jediničnim kristalima pripadajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**). Zbog toga se navedenim kokristalima nije mogao ispitati mehanički odziv.

4.5.1. Ispitivanje odziva kristala **1a** na primjenu vanjske mehaničke sile

Ispitivanjem mehaničkog odziva igličastih kristala spoja **1a** ustanovljeno je da pokazuju elastičan odziv, tj. primjenom mehaničke sile kristali se savijaju dok se uklanjanjem mehaničke sile vraćaju u prvobitan položaj. Ustanovljeno je također da se kristal može uzastopno saviti više puta (i svaki puta će doći do njegovog vraćanja u prvobitno stanje po uklanjanju vanjskog pritiska), sve dok se ne prijeđe takozvani kritični radijus. Ukoliko se kristal savije više od kritičnog radijusa, dolazi do njegovog pucanja. Za tri igličasta kristala koji su podvrgnuti pokusima savijanja (**1a-01**; Slika 28, **1a-02**; Slika D50, **1a-03**; Slika D51), njihov odziv kvantificiranje računanjem stupnja savitljivosti, ε (Tablica 21).

Važno je napomenuti da savitljivost kristala ovisi i o samoj jakosti primijenjene sile. Ukoliko je primijenjena sila jača doći će do prijevremenog pucanja kristala.



Slika 28. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **1a-01** (**a–c**) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (**d–f**). Iz izmjerenih dimenzija kristala (**g–h**): duljine kristala ($L=1,741$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max}=0,178$ mm) i debljine kristala ($t=0,033$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=0,744$ %).

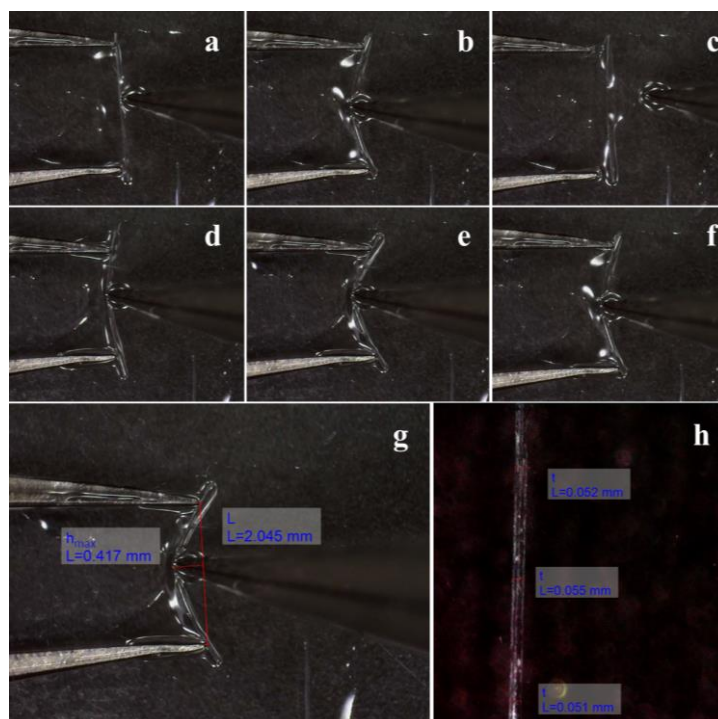
Tablica 21. Kvantifikacija mehaničkog odziva igličastih kristala spoja **1a**; izračun stupnja savitljivosti (ε) prema Euler-Bernoulli jednadžbi (jednadžba 1).

kristal	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	h_{\max} / mm	R / mm	ε / %
1a-01	0,033	0,033	0,033	0,033	1,741	0,178	2,218	0,744
1a-02	0,014	0,022	0,024	0,020	1,495	0,160	1,826	0,548
1a-03	0,016	0,016	0,018	0,017	1,040	0,202	0,770	1,082

Literaturno je poznat stupanj savitljivosti (ε) koordinacijskog polimera kadmija(II): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**1**) i iznosi oko 0,4 %. Ta je vrijednost manja u usporedbi sa stupnjem savitljivosti kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**). Ugađanjem kristalne strukture odnosno načina slaganja samih polimernih lanaca te međumolekulskih interakcija, uspjela se povećati savitljivost kristala.

4.5.2. Ispitivanje odziva kristala **2a** na primjenu vanjske mehaničke sile

Ispitivanjem mehaničkog odziva igličastih kristala spoja **2a** ustanovljeno je da i oni pokazuju elastičan mehanički odziv. Pokusima savijanja ustanovljen je analogan obrazac ponašanja igličastog kristala kao u slučaju spoja **1a**. Kristali se savijaju uslijed primjene mehaničke sile dok se njenim uklanjanjem vraćaju u prvobitan položaj. Ustanovljeno je i da se kristal može uzastopno saviti više puta, ako se ne prijeđe kritični radijus (kristal se svaki puta vraća u prvobitno stanje kada se vanjski pritisak ukloni). Savijanje kristala više od kritičnog radijusa dovodi do njegovog pucanja. Za tri igličasta kristala koji su podvrgnuti pokusima savijanja (**2a-01**; Slika 29, **2a-02**; Slika D52, **2a-03**; Slika D53) izračunat je stupanj savitljivosti (Tablica 22).



Slika 29. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **2a-01** (a–c) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f). Iz izmjerenih dimenzija kristala (g–h): duljine kristala ($L=2,045$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max}=0,417$ mm) i debljine kristala ($t=0,053$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=1,801$ %).

Tablica 22. Kvantifikacija mehaničkog odziva igličastih kristala spoja **2a**; izračun stupnja savitljivosti (ε) prema Euler-Bernoulli jednadžbi (jednadžba 1).

kristal	t_1 / mm	t_2 / mm	t_3 / mm	\bar{t} / mm	L / mm	h_{\max} / mm	R / mm	ε / %
2a-01	0,052	0,055	0,051	0,053	2,045	0,417	1,462	1,801
2a-02	0,014	0,017	0,019	0,017	0,854	0,145	0,701	1,188
2a-03	0,033	0,035	0,033	0,034	1,368	0,114	2,109	0,798

Stupanj savitljivosti (ε) koordinacijskog polimera kadmija(II): $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**2**) nije zabilježen u literaturi, odnosno trenutno nema poznatih vrijednosti s kojima bi se usporedio stupanj savitljivosti kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**).

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovog diplomskog rada sintetizirano je osam otprije poznatih koordinacijskih polimera kadmija(II): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**3**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**5**), $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**6**), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**7**), $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**8**), te je proučena mogućnost njihove kokristalizacije s organskim spojevima: 1,4-dicijanobenzenom (**a**), 1,4-benzokinonom (**b**) i 1,3-dinitrobenzenom (**c**). Kapljevnom potpomognutim mljevenjem (LAG) priređeno je sedam kokristalnih produkata: $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**3a**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**5a**), $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**1b**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**2b**) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**3b**). Kokristali **1a** i **2a** uspješno su priređeni i otopinskom sintezom. Prekristalizacijom mehanokemijski priređenih produkata dobiveni su jedinični kristali kokristala **1a**, **2a** i **5a** te je određena njihova molekulska i kristalna struktura koja je uspoređena s kristalnom strukturom polaznih koordinacijskih spojeva **1**, **2** i **5**. Ustanovljeno je da su halogenske interakcije, prisutne u kristalnom pakiranju polaznih koordinacijskih spojeva prenesene i u kristalna pakiranja priređenih kokristala. Osim halogenskih interakcija, u kristalnim pakiranjima svih triju kokristala (**1a**, **2a** i **5a**) postoje karakteristični supramolekulski strukturni motivi (sintoni) koje molekule koformera ostvaruju s donorima/akceptorima vodikovih veza. Uvođenjem koformera u kristalnu strukturu koordinacijskog polimera **1** i **2** dolazi do ostvarivanja vodikovih veza čime se postiže kontinuirana (izotropna) raspodjela međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju.

Utvrđeno je da o odabiru koformera, kao i koordinacijskog polimera kadmija(II), ovisi hoće li doći do kokristalizacije reaktanata u čvrstom stanju. Polazni spojevi (**1–3**) s različitim koformerom (**a**, **b** ili **c**) daju različite produkte. Sinteza u čvrstom stanju s 1,4-dicijanobenzenom (**a**) i 1,4-benzokinonom (**b**) daje produkt koji odgovara kokristalu, dok s 1,3-dinitrobenzenom (**c**) to nije slučaj. Osim toga, prekristalizacijom mehanokemijski dobivenih produkata (**1a–3a**, **1b–3b**) samo se struktura kokristala **1a** i **2a** održi kristalizacijom iz otopine. S ciljem dobivanja boljeg uvida u ostvarene međumolekulske interakcije između koordinacijskog spoja kadmija(II) i koformera, optimizirane su geometrije molekulske strukture koformera (**a**, **b**, **c**) i određene su vrijednosti elektrostatskih potencijala. Iako, prema elektrostatskom potencijalu, od odabranih koformera, 1,3-dinitrobenzen

(koformer **c**) posjeduje potencijalno najbolje donore vodikove veze, ona se s koordinacijskim spojevima (**1-7**) ni u jednom slučaju ne ostvaruje iz steričkih razloga. S druge strane, koformer **a** i **b** ispunjavaju geometrijske zahtjeve, te donorska/akceptorska svojstva potrebna za ostvarivanje vodikovih veza s odgovarajućim polaznim koordinacijskim spojevima kadmija(II) te je stoga u čvrstom stanju moguće pripremiti odgovarajuće kokristale. Pritom su vodikovi atomi 1,4-dicijanobenzena (**a**) koji sudjeluju u ostvarivanju vodikove veze elektropozitivniji od analognih vodikovih atoma 1,4-benzokinona (**b**) što onda dovodi do ostvarivanja jačih vodikovih veza u kokristalima s koformerom **a**, te posljedično i do veće stabilnosti tih kokristala.

Za kokristale **1a** i **2a** ispitan je odziv igličastih kristala na primjenu vanjske sile te je ustanovljeno da se kristali i jednog i drugog kokristala elastično savijaju. Kvantifikacijom mehaničkog odziva kokristala **1a** i **2a** izračunat je stupanj savitljivosti (ϵ). Uspoređivanjem stupnja savitljivosti kristala produkta **1a** s literaturno poznatim stupnjem savitljivosti reaktanta **1** utvrđeno je da je kokristalizacijom došlo do povećanja stupnja savitljivosti kristala. Pokazano je da se kokristalizacijom, odnosno ugađanjem kristalne strukture i međumolekulskih interakcija može modificirati, to jest, u ovom slučaju poboljšati stupanj savitljivosti kristala. Za kokristal **5a** kojem je određena molekulska i kristalna struktura nisu se dobili kristali zadovoljavajuće kvalitete pa se nije mogao ispitati mehanički odziv.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

a – 1,4-dicijanobenzen

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

b – 1,4-benzokinon

c – 1,3-dinitrobenzen

CSD – kristalografska baza podataka (engl. *Cambridge Structural Database*)

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

IR – infracrvena spektroskopija (engl. *infrared spectroscopy*)

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LAG – mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. *liquid-assisted milling*)

PXRD – difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)

SCXRD – difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (engl. *single-crystal X-ray diffraction*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*)

1 – [CdI₂(I-pz)₂]

1a – [CdI₂(I-pz)₂][1,4-DCB]

1b – [CdI₂(I-pz)₂][1,4-BK]

1c – [CdI₂(I-pz)₂][1,3-DNB]

2 – [CdI₂(Br-pz)₂]

2a – [CdI₂(Br-pz)₂][1,4-DCB]

2b – [CdI₂(Br-pz)₂][1,4-BK]

2c – [CdI₂(Br-pz)₂][1,3-DNB]

3 – [CdI₂(Cl-pz)₂]

3a – [CdI₂(Cl-pz)₂][1,4-DCB]

3b – [CdI₂(Cl-pz)₂][1,4-BK]

3c – [CdI₂(Cl-pz)₂][1,3-DNB]

4 – [CdBr₂(I-pz)₂]

4a – [CdBr₂(I-pz)₂][1,4-DCB]

4b – [CdBr₂(I-pz)₂][1,4-BK]

4c – [CdBr₂(I-pz)₂][1,3-DNB]

5 – [CdBr₂(Br-pz)₂]

5a – [CdBr₂(Br-pz)₂][1,4-DCB]

6 – [CdBr₂(Cl-pz)₂]

6a – [CdBr₂(Cl-pz)₂][1,4-DCB]

7 – [CdCl₂(I-pz)₂]

7a – [CdCl₂(I-pz)₂][1,4-DCB]

7c – [CdCl₂(I-pz)₂][1,3-DNB]

8 – [CdCl₂(Br-pz)₂]

8a – [CdCl₂(Br-pz)₂][1,4-DCB]

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *IUCrJ*, **4** (2017) 710–711.
2. E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 1484–1485.
3. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Ø. Madsen, B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 3898–3901.
4. K. Molčanov, J. Stare, M. V. Vener, B. Kojić-Prodić, G. Mali, J. Grdadolnik, V. Mohaček-Grošev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 998–1007.
5. M. S. Silberberg, P. Amateis, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change With Advanced Topics*, McGraw-Hill Education, New York, 2018, str. 484–490.
6. T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc. Trans.* **101** (1912) 1635–1676.
7. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419–1433.
8. D. Quane, *Bull. Hist. Chem.* **7** (1990) 3–13.
9. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure. Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
10. G. Gilli, P. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester, **6** (2012) str. 2829–2868.
11. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
12. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
13. M. C. Etter, J. C. MacDonald i J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** (1990) 256–262.
14. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
15. J.-J. Colin, *Ann. Chim.* **91** (1814) 252–272.
16. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
17. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873.
18. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 138–139.
19. O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1775–1780.
20. O. Hassel, *Science*, **170** (1970) 497–502.
21. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 811–824.

22. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 801–822.
23. H. A. Bent, *Chem. Rev.* **68** (1968) 587–648.
24. J. S. Murray, K. Paulsen, P. Politzer, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **106** (1994) 267–275.
25. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Top Curr Chem* **358** (2015) 1–18.
26. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
27. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 305–311.
28. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Top Curr Chem* **358** (2015) 19–42.
29. R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3496–3508.
30. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
31. A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7736–7747.
32. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
33. http://www.hbxbcystals.com/interaction_eng.html (datum preuzimanja: 19. veljače 2020.)
34. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 386–395.
35. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
36. E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1210–1250.
37. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3500–3506.
38. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18790–18794.
39. M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10887–10893.
40. M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 8377–8379.
41. A. I. Kitajgorodski, *Acta Cryst.* **18** (1965) 585.
42. A. I. Kitaigorodsky, K. V. Mirskaya, *Mater. Res. Bull.* **7** (1972) 1271–1280.
43. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–648.
44. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89–112.

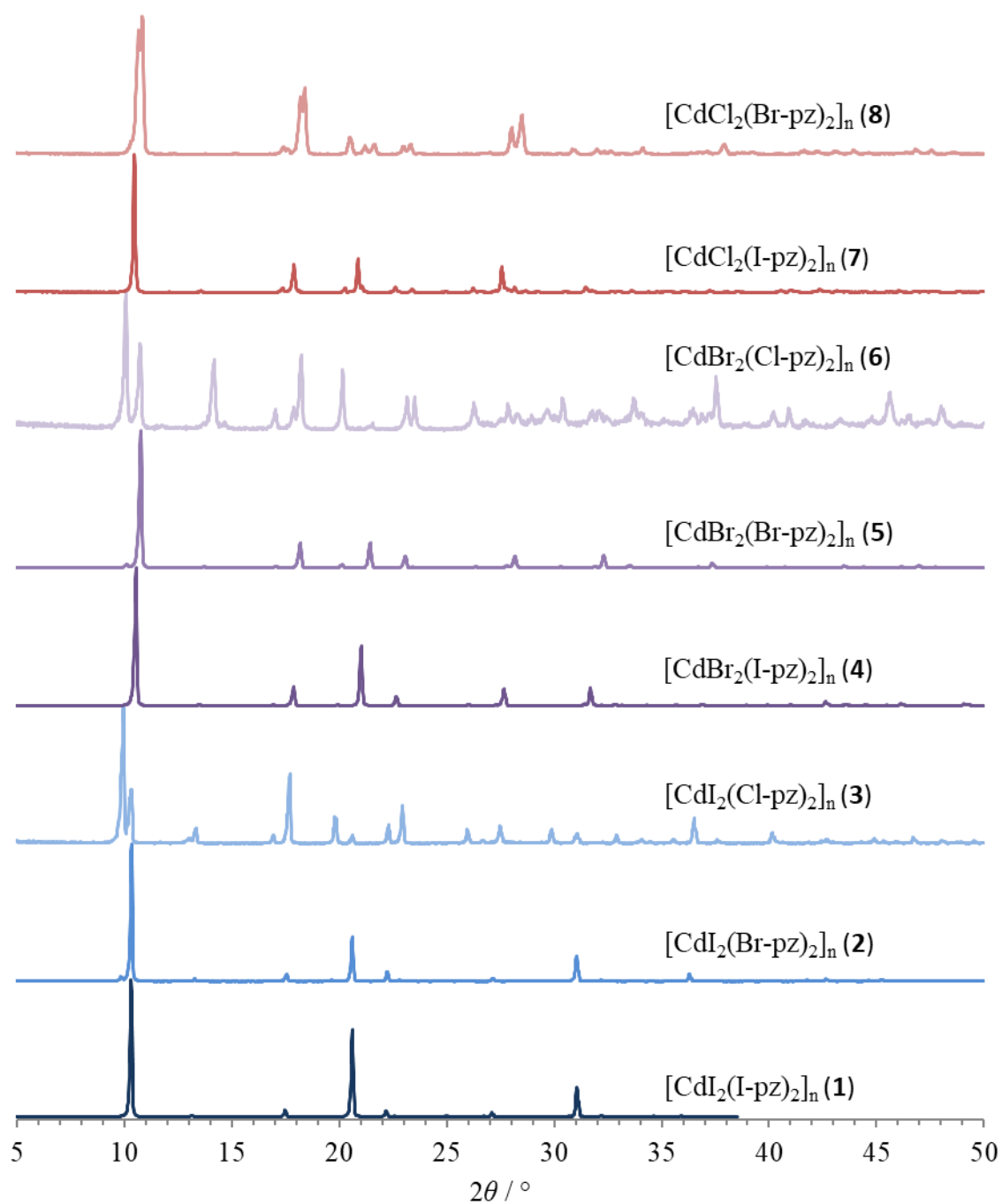
45. B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **41** (2003) 1413–1427.
46. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
47. G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity, Vol. 2*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1996.
48. G. R. Desiraju, *Nature*, **412** (2001) 397–400.
49. G. R. Desiraju, *Crystal Design: Structure and Function, Vol. 7*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2003.
50. K. J. Roberts, R. Docherty, R. Tamura, *Engineering Crystallography: From Molecule to Crystal to Functional Form*, Springer, Dordrecht, 2015.
51. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
52. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
53. F. Wohler, **51** (1844) 145–163.
54. G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 4212–4229.
55. A. I. Kitajgorodsky, *Mixed Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
56. G. R. Desiraju, *CrystEngComm*, **5** (2003) 466–467.
57. J. D. Dunitz, *CrystEngComm*, **5** (2003) 506–510.
58. A. D. Bond, *CrystEngComm*, **9** (2007) 833–834.
59. O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **17** (2004) 1889–1896.
60. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm*, **7** (2005) 439–448.
61. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hernando, R. D. Rogers, T. N. G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
62. S. L. Childs, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 4208–4211.

63. J. J. Novoa, D. Braga, L. Addadi, *Engineering of Crystalline Materials Properties, State of the Art in Modeling, Design and Applications*, Springer, Dordrecht, 2007.
64. C. B. Aakeroy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre, J. Desper, *IUCrJ*, **2** (2015) 498–510.
65. M. C. Etter, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 641–643.
66. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.
67. R. Samanta, S. Ghosh, R. Devarapalli, C. M. Reddy, *Chem. Mater.* **30** (2018) 577–581.
68. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12490.
69. S. A. Rather, B. K. Saha, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 2712–2716.
70. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
71. C. M. Reddy, S. Basavoju, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **19** (2005) 2439–2441.
72. C. M. Ressay, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945–3947.
73. S. Saha, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 1975–1983.
74. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. B. Kadambi, U. Ramamurty, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 2674–2678.
75. 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.
76. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
77. S. Hayashi, T. Koizumi, N. Kamiya, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6158–6162.
78. S. Hu, M. K. Mishra, C. C. Sun, *Chem. Mater.* **31** (2019) 3818–3822.
79. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm*, **12** (2010) 2296–2314.
80. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
81. PerkinElmer spectrum, 2014. URL <http://perkinelmer.com>. PerkinElmer Ltd, UK.
82. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. Nizozemska, 2001.
83. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44**(1) (2011) 219–220.
84. STAReSoftware 16.20, MettlerToledoGmbH, 2006.
85. Agilent (2014). *CrysAlisPRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.

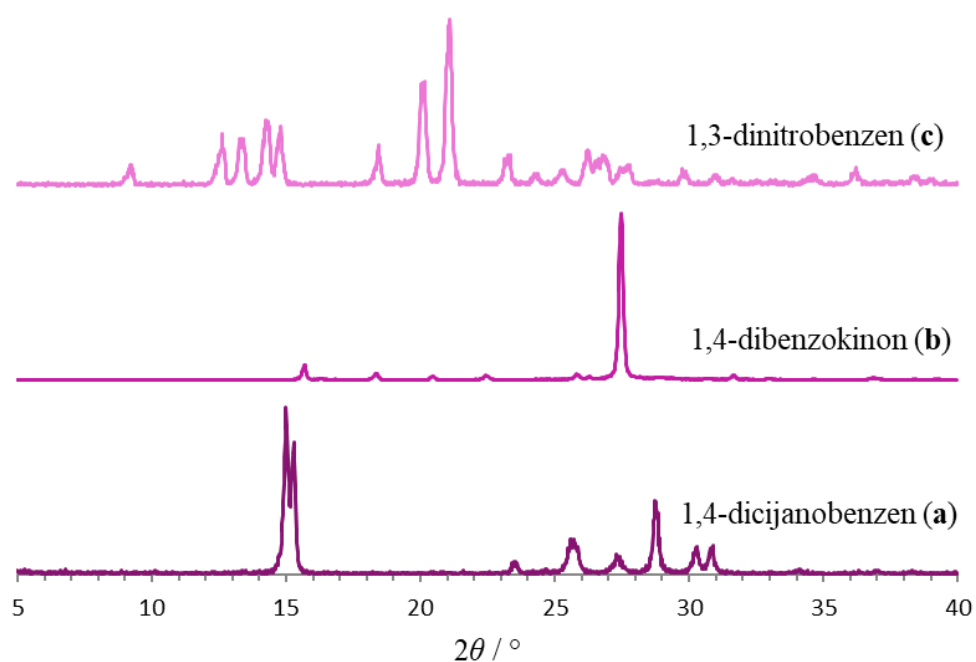
86. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
87. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
88. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
89. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
90. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
91. GaussView, Version 6, R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
92. M. Walker, A. J. A. Harvey, A. Sen, and C. E. H. Dessent, *J. Phys. Chem. A* **117**(47) (2013) 12590–12600.
93. A.D. Becke, *J.Chem.Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
94. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 785–789.
95. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200–1211.
96. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 11623–11627.
97. S. Grimme, J. Antony, J. S. Ehrlich, H. J. J. Krieg, *Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.

§ 8. DODATAK

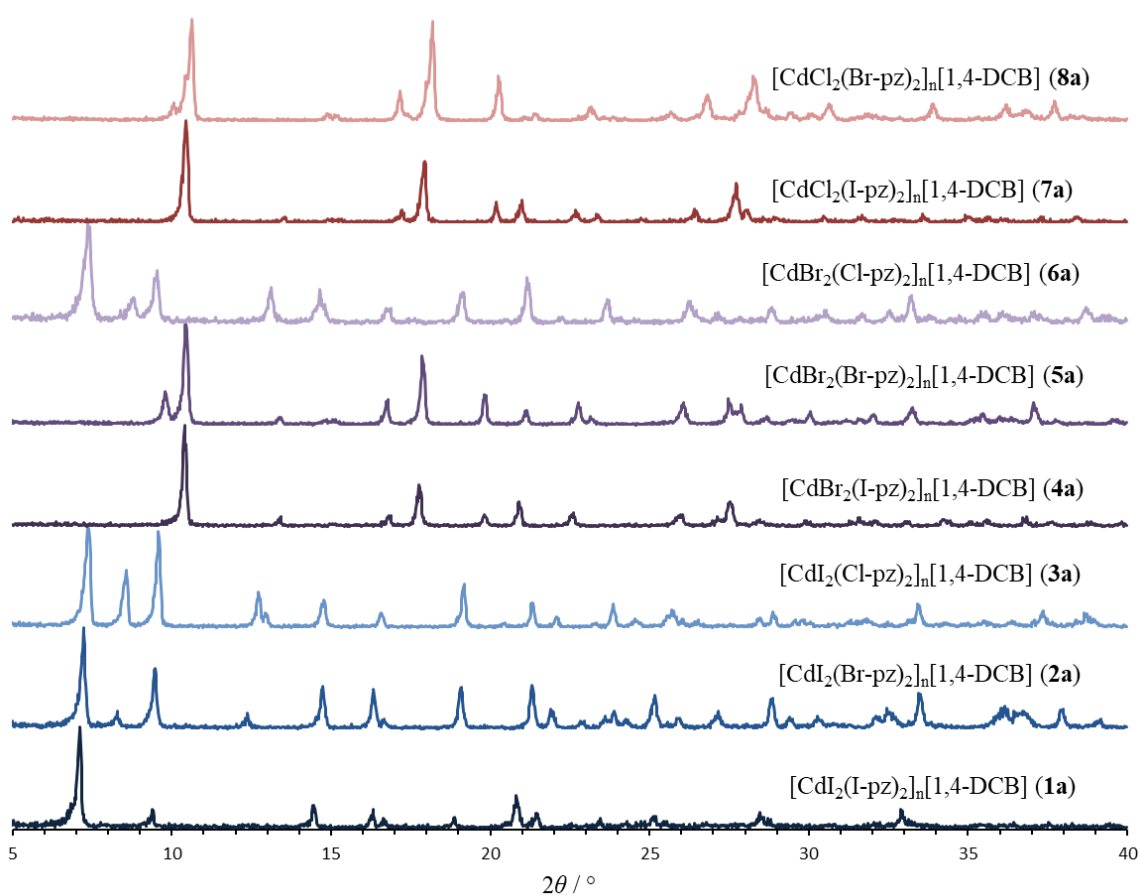
8.1. Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku



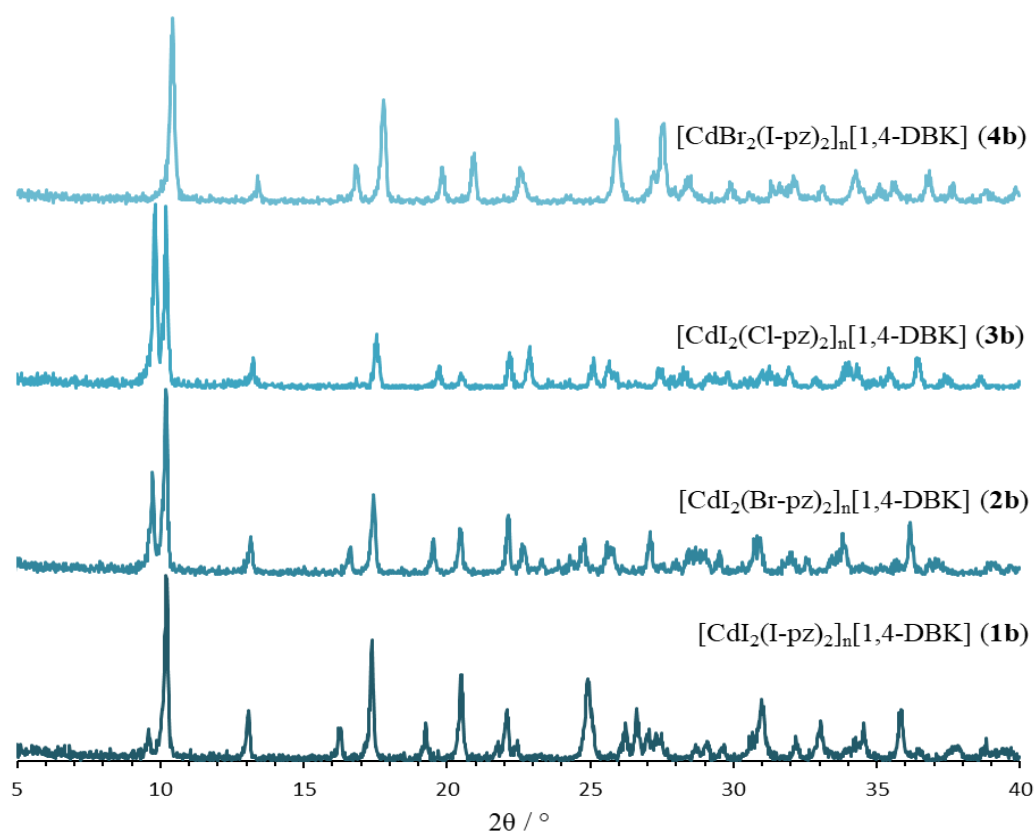
Slika D1. Difraktogrami polikristalnih uzoraka koordinacijskih polimera kadmija(II) (1–8).



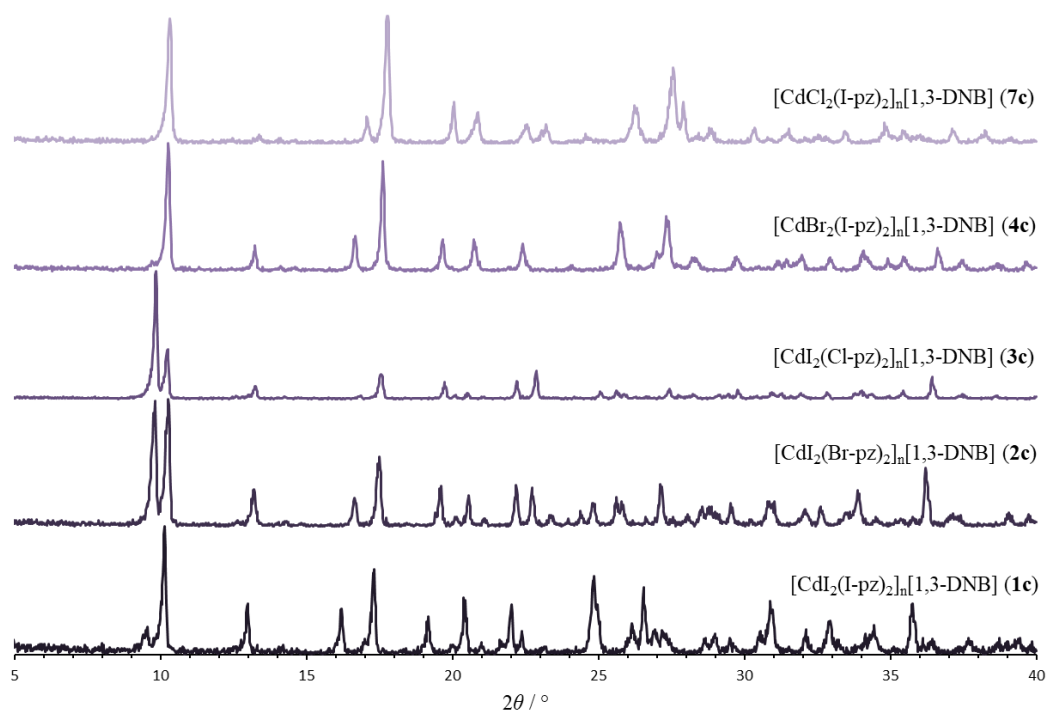
Slika D2. Difraktogrami polikristalnih uzoraka koformera (a–c).



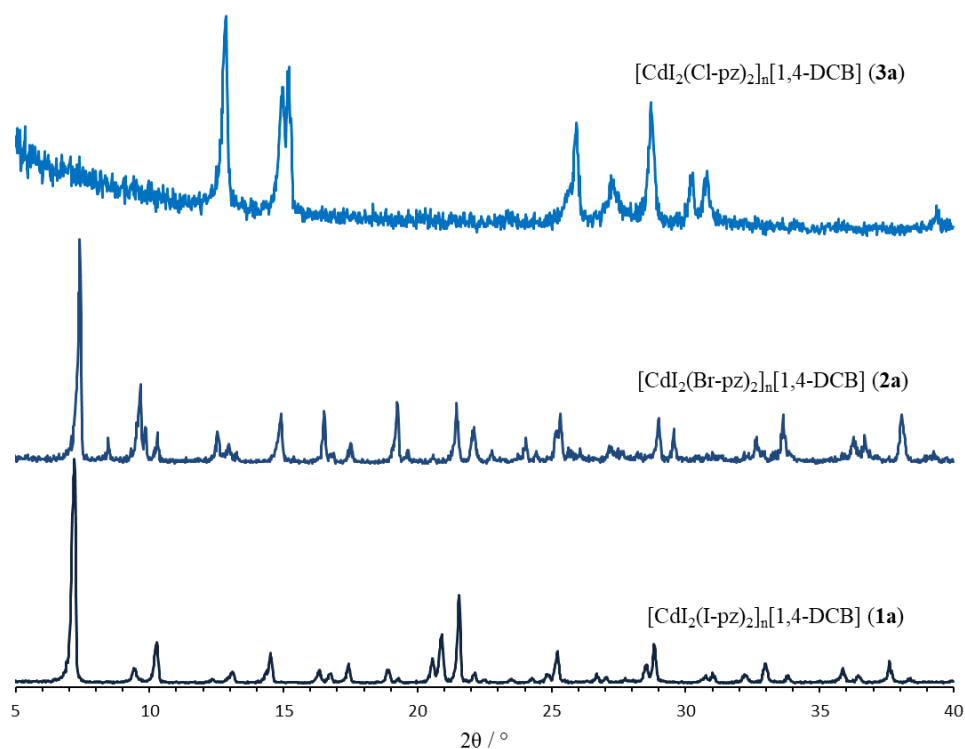
Slika D3. Difraktogrami polikristalnih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,4-dicijanobenzena (1a–8a).



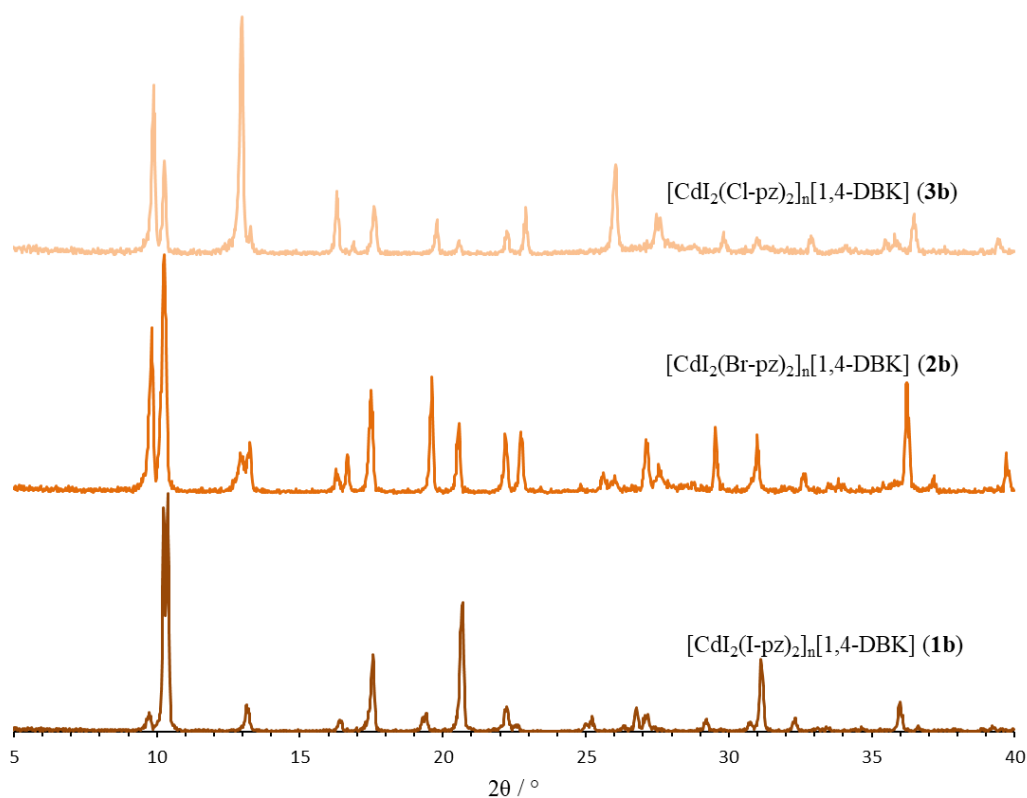
Slika D4. Difraktogrami polikristalnih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,4-benzokinona (**1b–4b**).



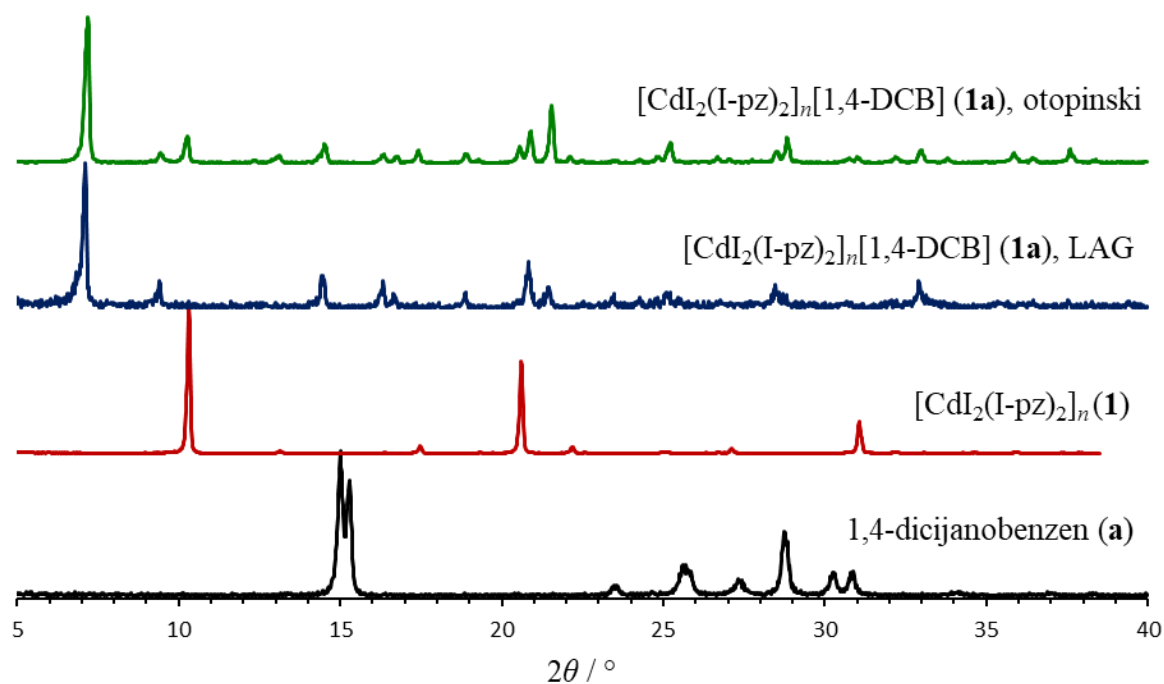
Slika D5. Difraktogrami polikristalnih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,3-dinitrobenzena (**1c–4c, 7c**).



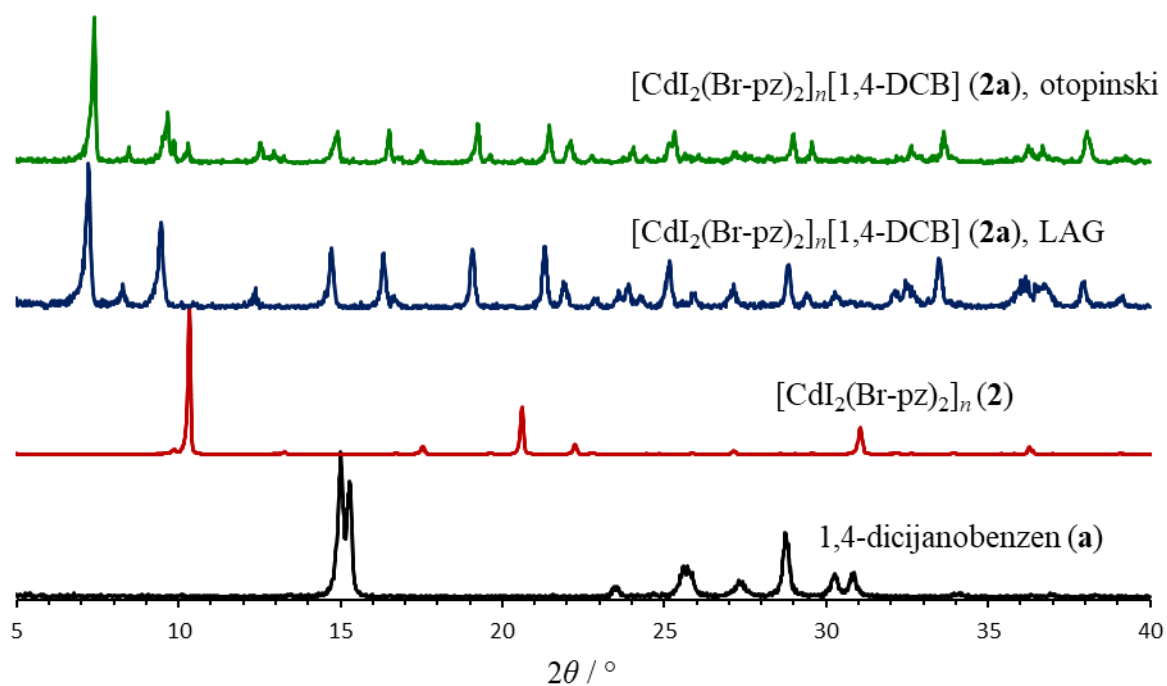
Slika D6. Difraktogrami polikristalnih uzoraka dobivenih otopinskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,4-dicijanobenzena (**1a–3a**).



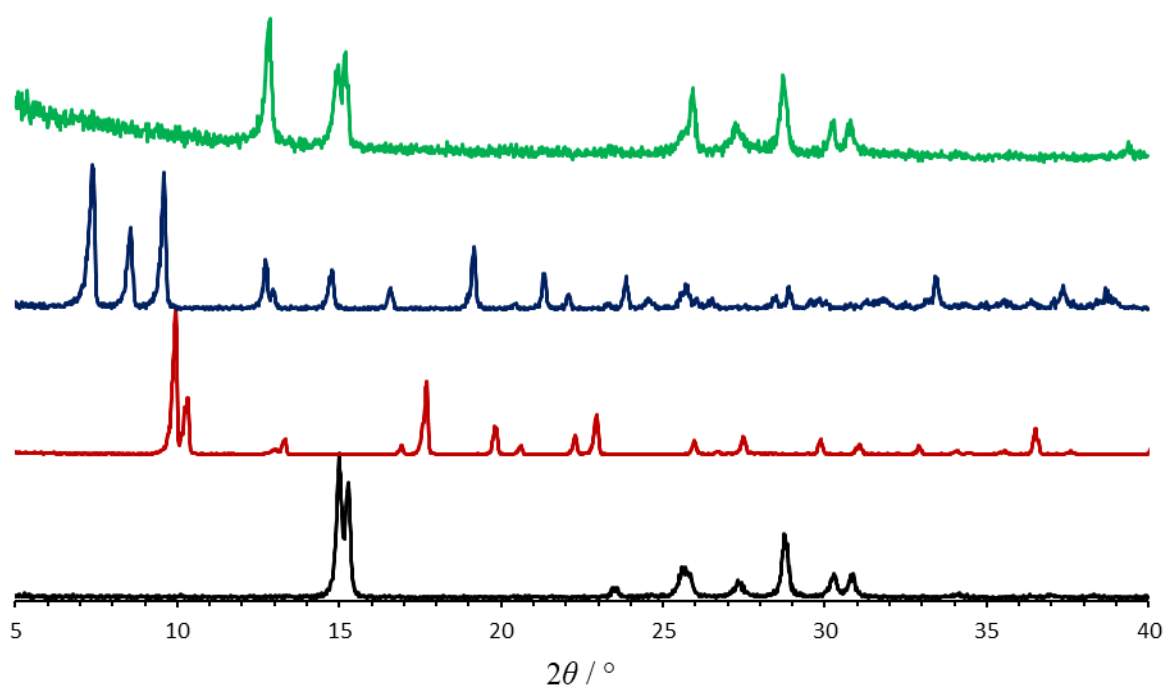
Slika D7. Difraktogrami polikristalnih uzoraka dobivenih otopinskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) i 1,4-benzokinona (**1b–3b**).



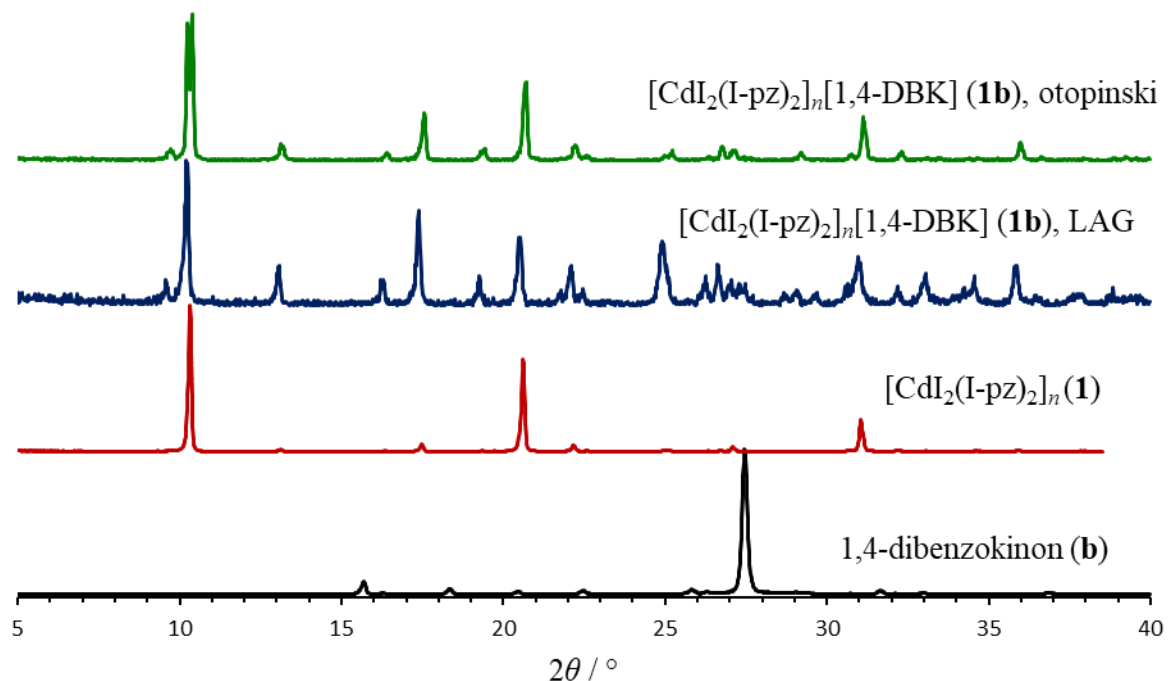
Slika D8. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n (\mathbf{1})$ i 1,4-dicijianobenzena (**a**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine: $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-dicijianobenzen}] (\mathbf{1a})$.



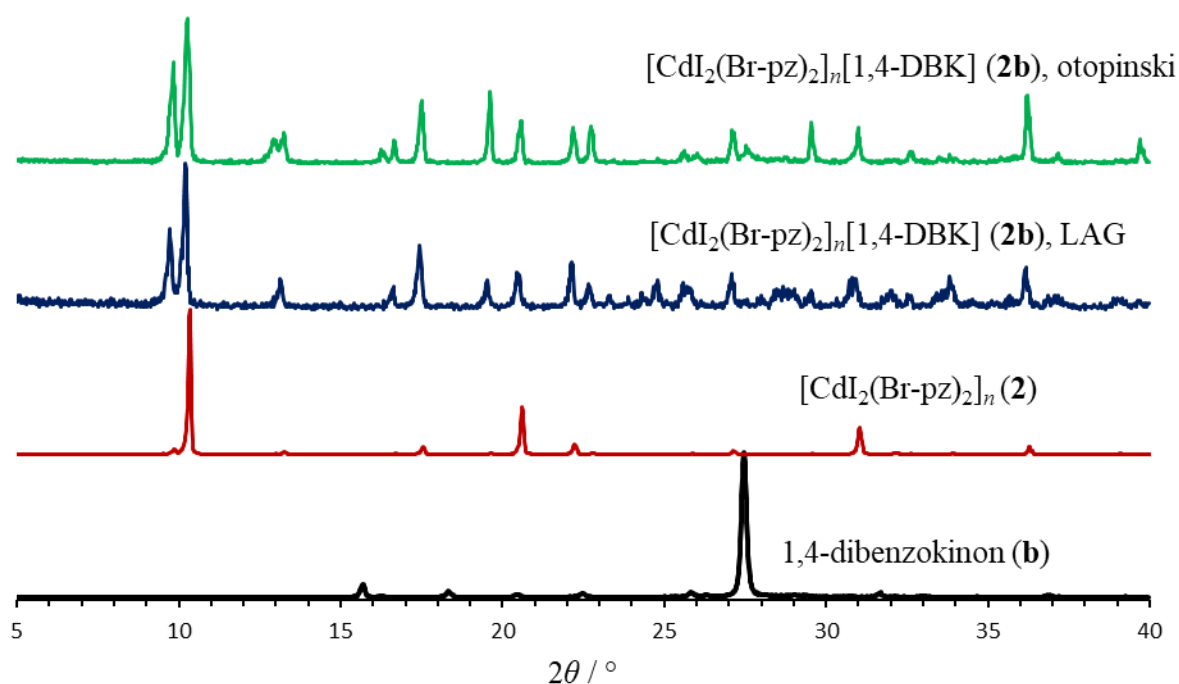
Slika D9. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n (\mathbf{2})$ i 1,4-dicijianobenzena (**a**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine: $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-dicijianobenzen}] (\mathbf{2a})$.



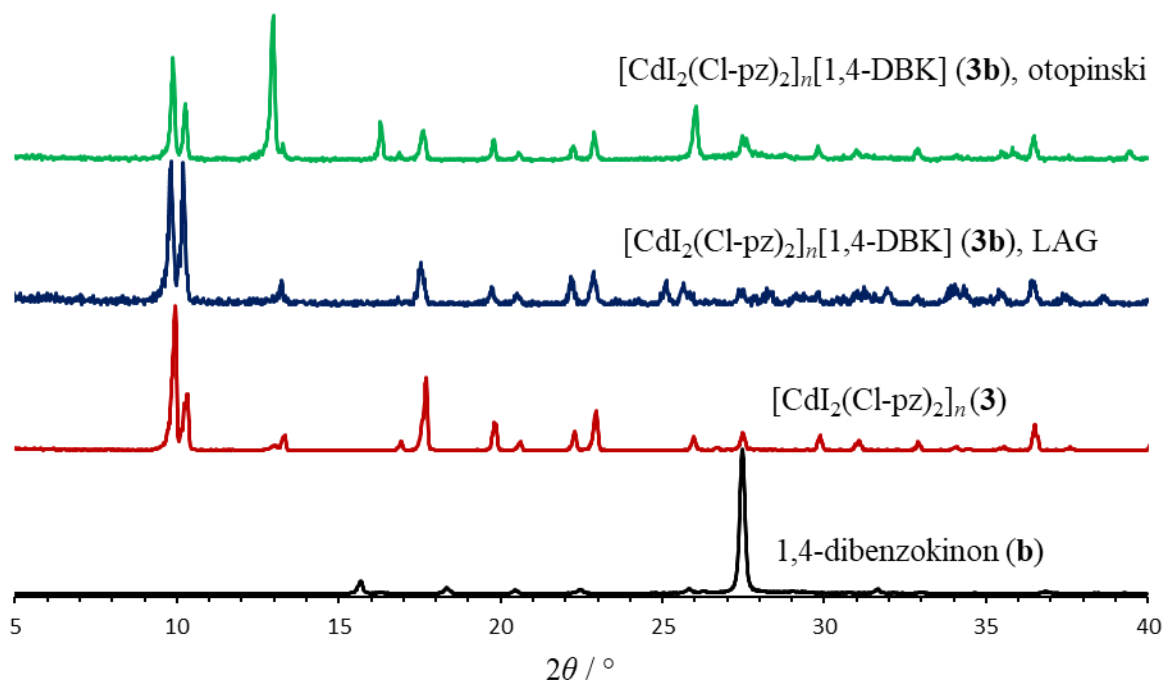
Slika D10. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata [CdI₂(Cl-pz)₂]_n (**3**) i 1,4-dicijanobenzena (**a**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine (**3a**).



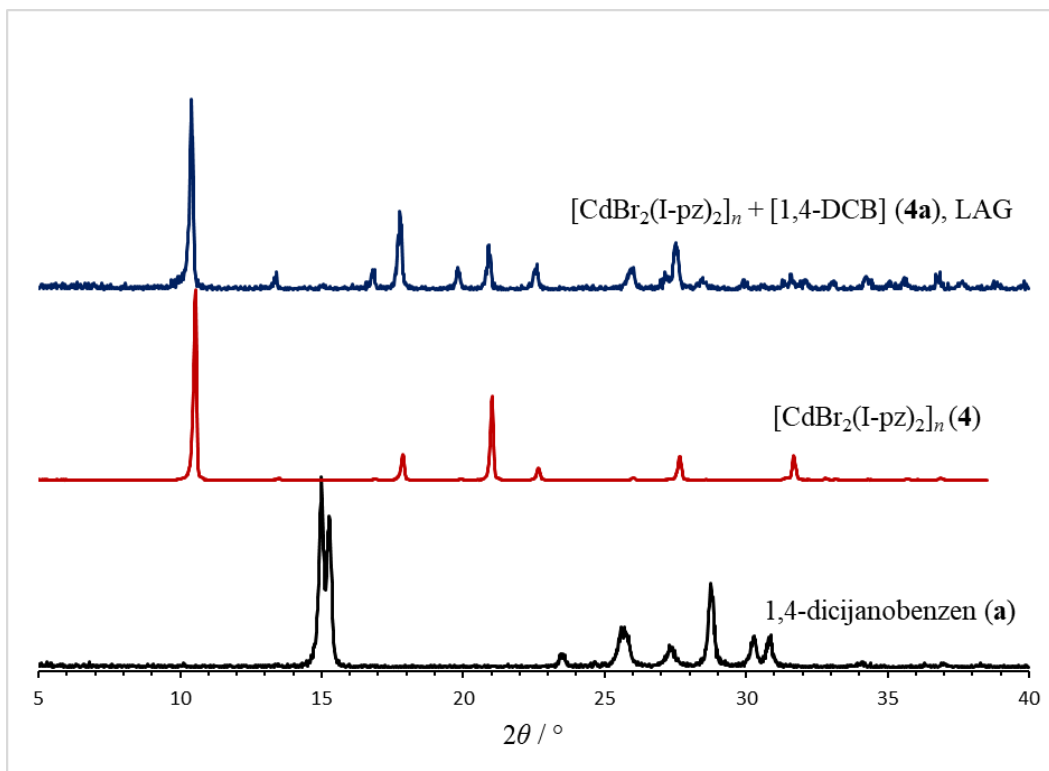
Slika D11. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata [CdI₂(I-pz)₂]_n (**1**) i 1,4-benzokininona (**b**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine (**1b**).



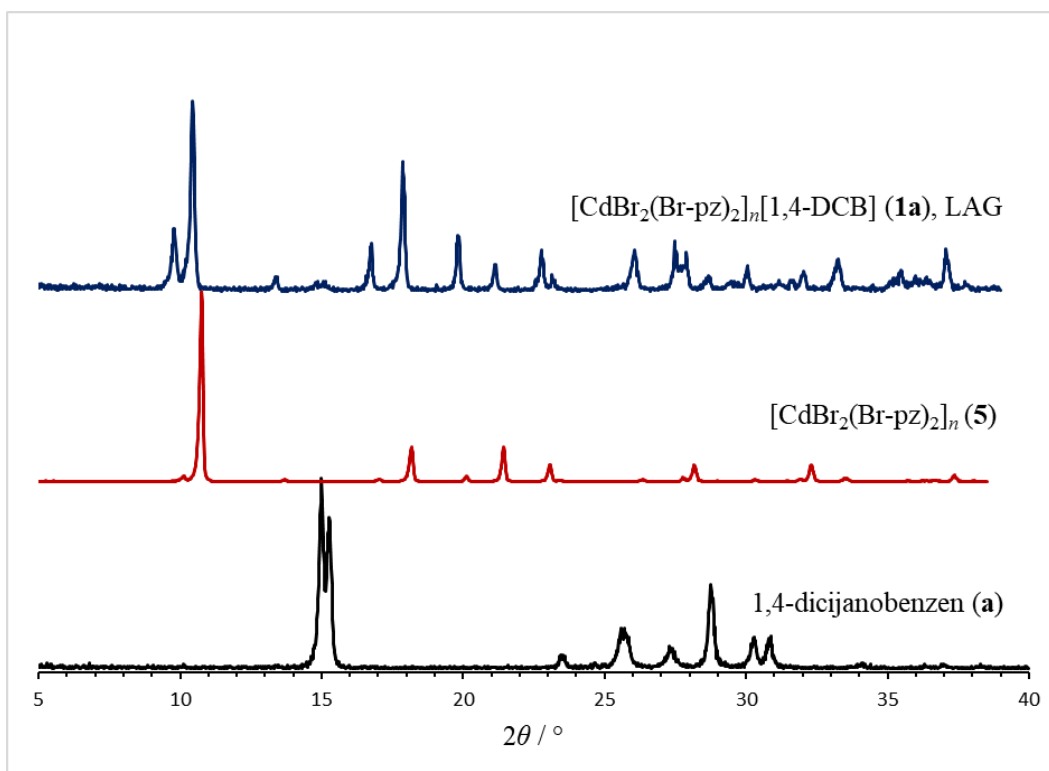
Slika D12. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**2**) i 1,4-benzokinona (**b**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine (**2b**).



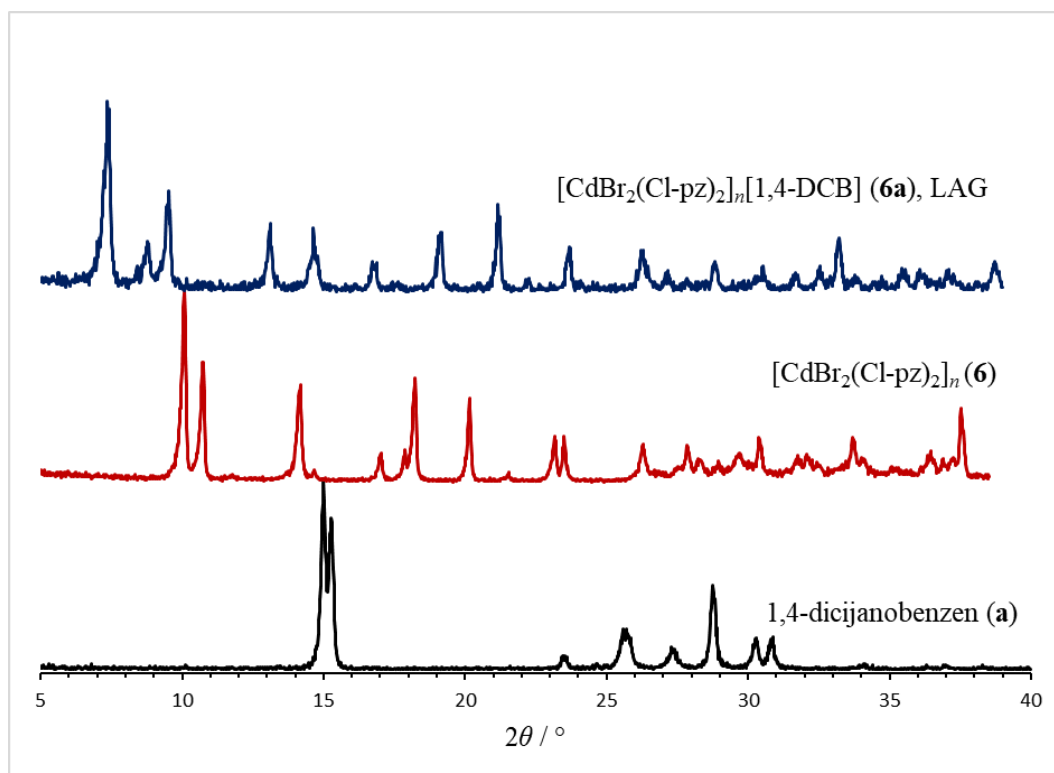
Slika D13. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**3**) i 1,4-benzokinona (**b**), produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom i produkta sinteze iz otopine (**3b**).



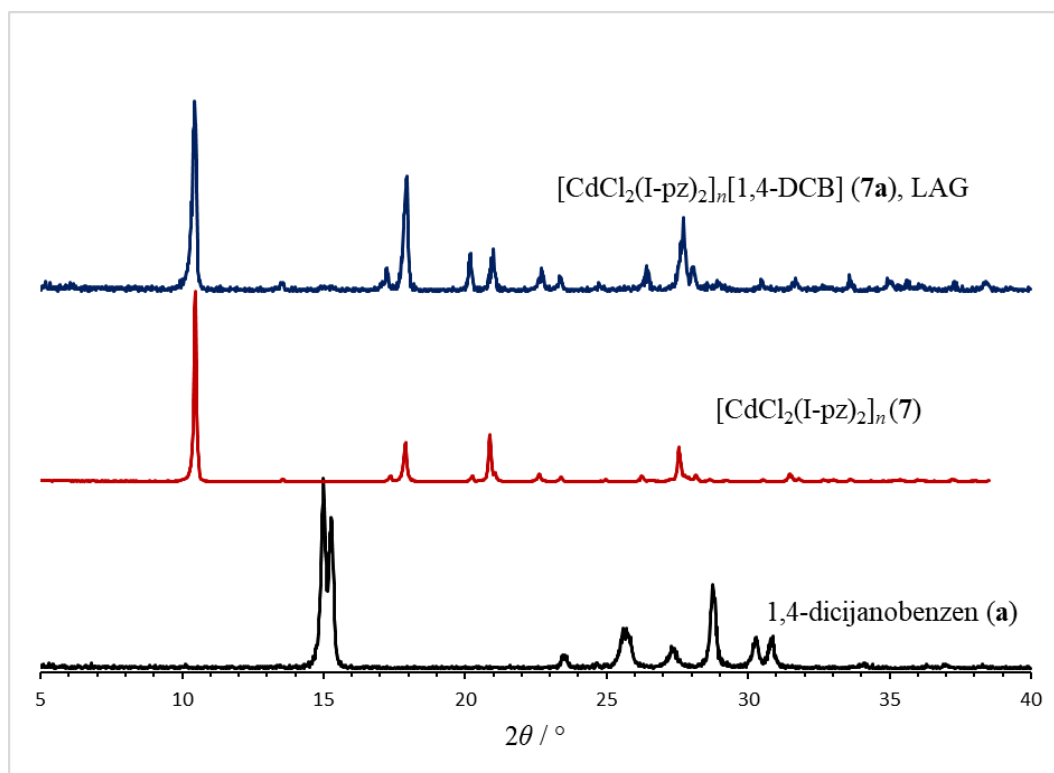
Slika D14. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (4) i 1,4-dicijanobenzena (a) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom (4a).



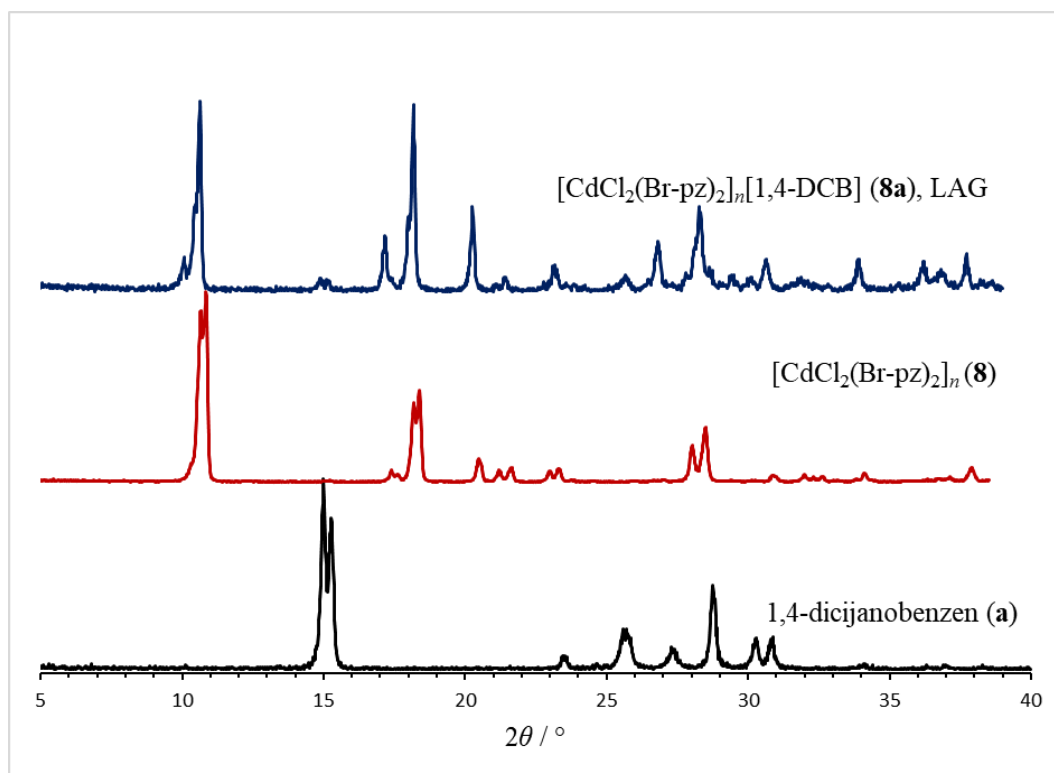
Slika D15. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (5) i 1,4-dicijanobenzena (a) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-dicijanobenzene}]$ (5a).



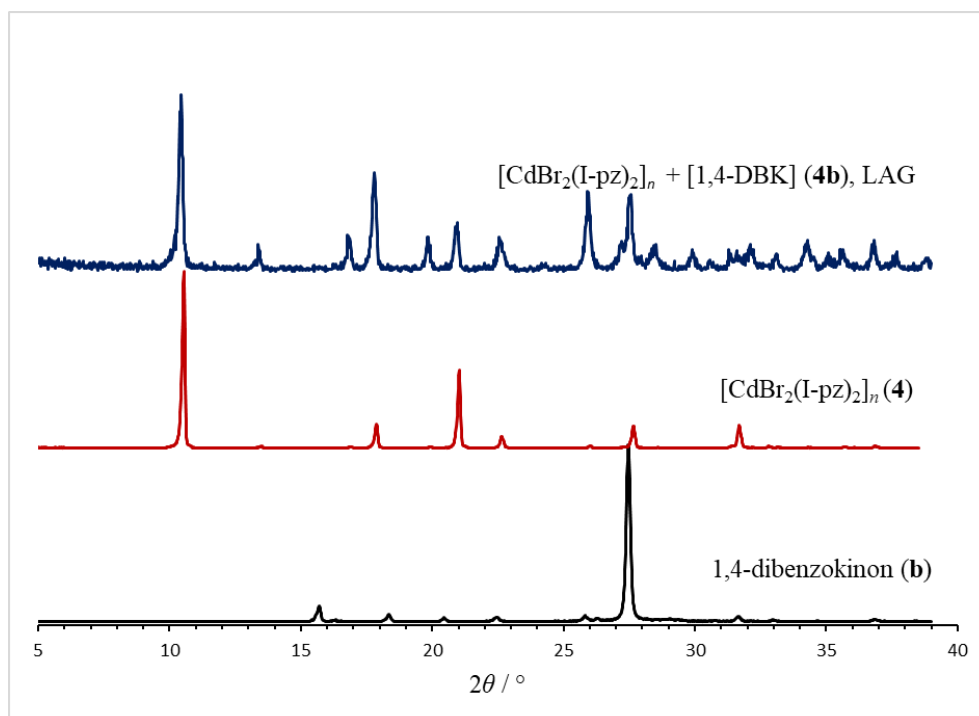
Slika D16. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (6) i 1,4-dicijanobenzena (a) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevnom (6a).



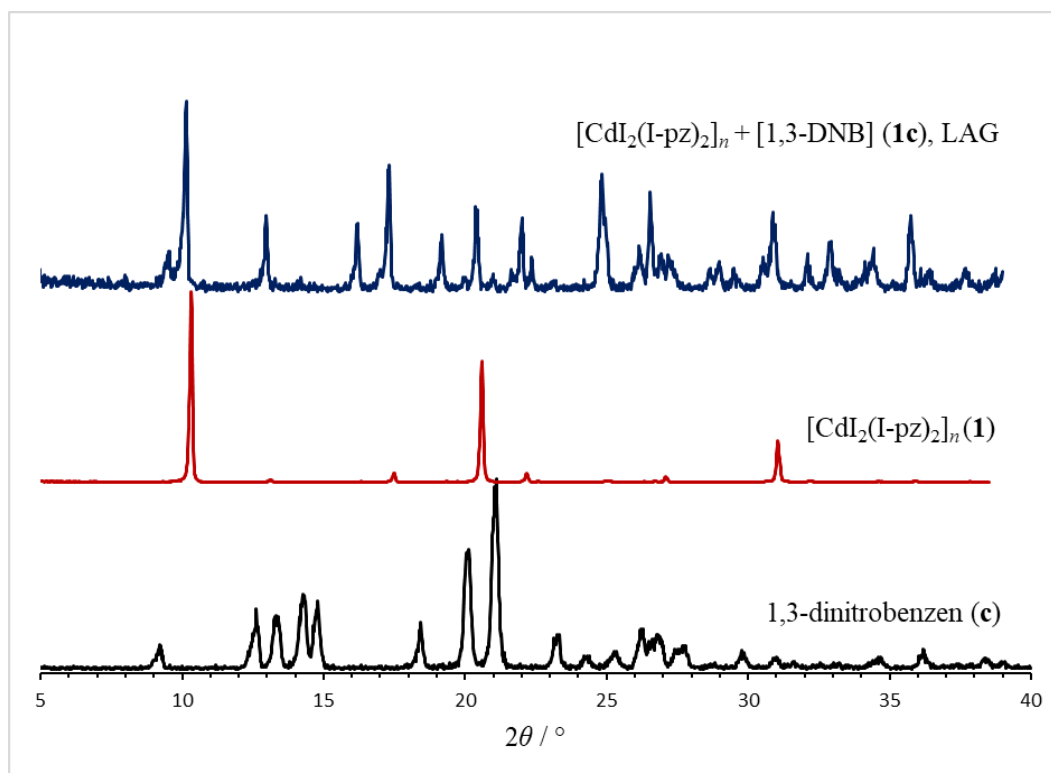
Slika D17. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (7) i 1,4-dicijanobenzena (a) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevnom (7a).



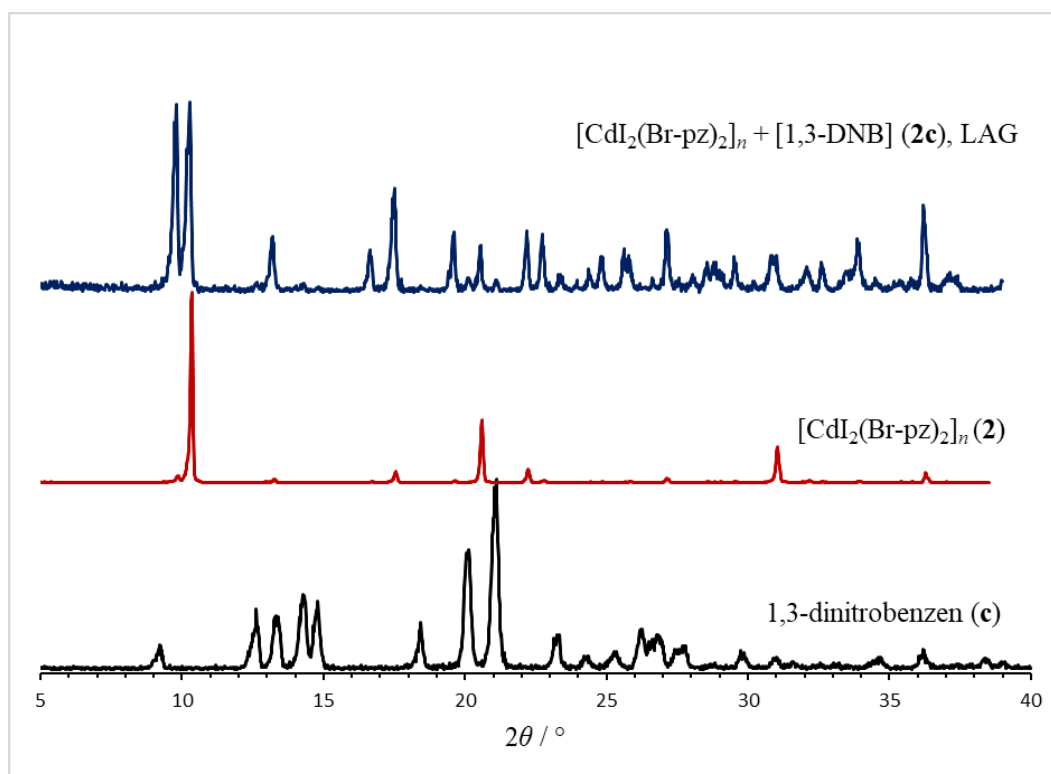
Slika D18. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**8**) i 1,4-dicijanobenzena (**a**) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevnom (**8a**).



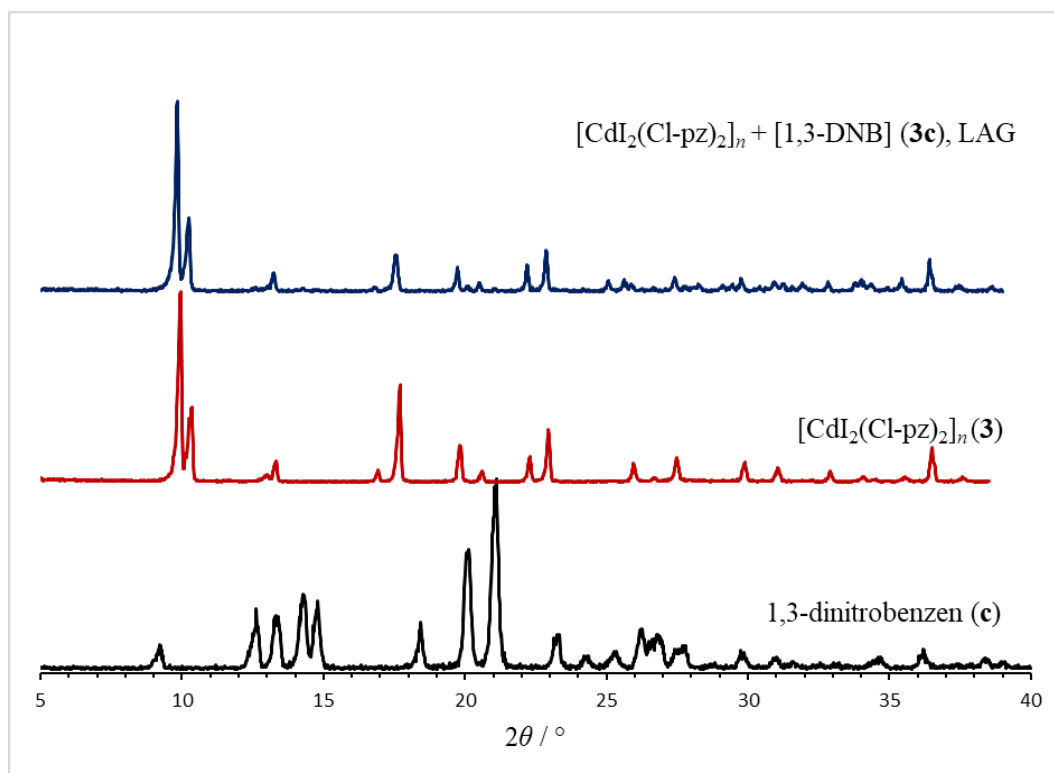
Slika D19. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**4**) i 1,4-benzokinetona (**b**) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevnom (**4b**).



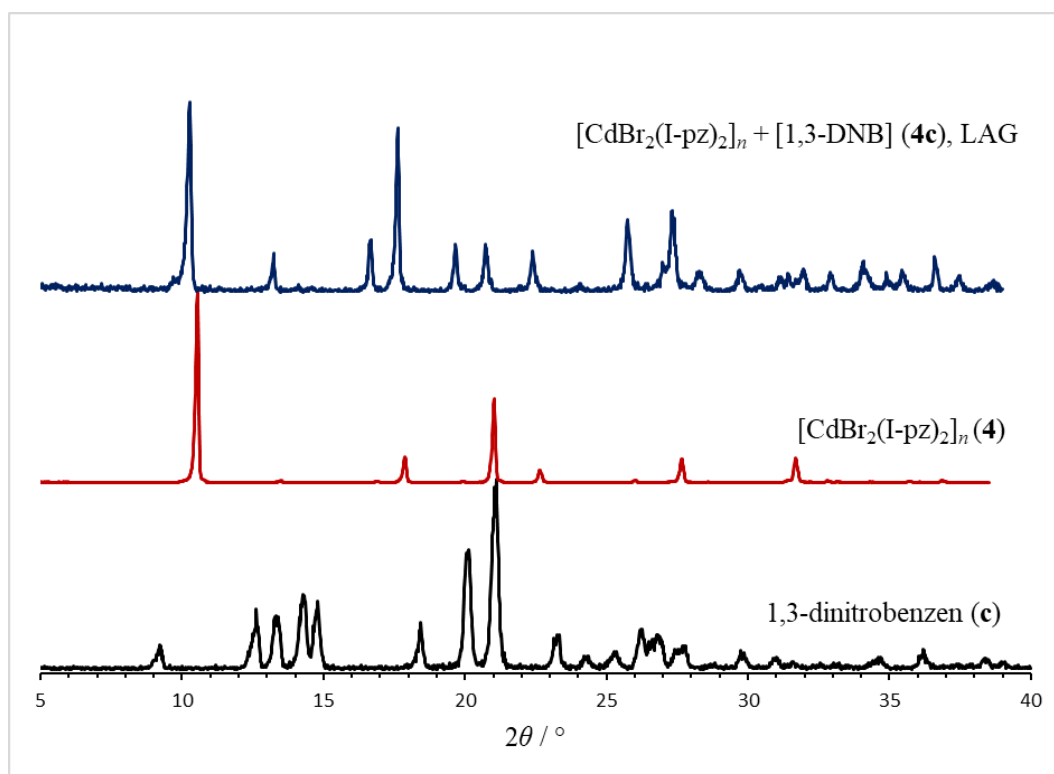
Slika D20. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n (\mathbf{1})$ i 1,3-dinitrobenzena (\mathbf{c}) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom ($\mathbf{1c}$).



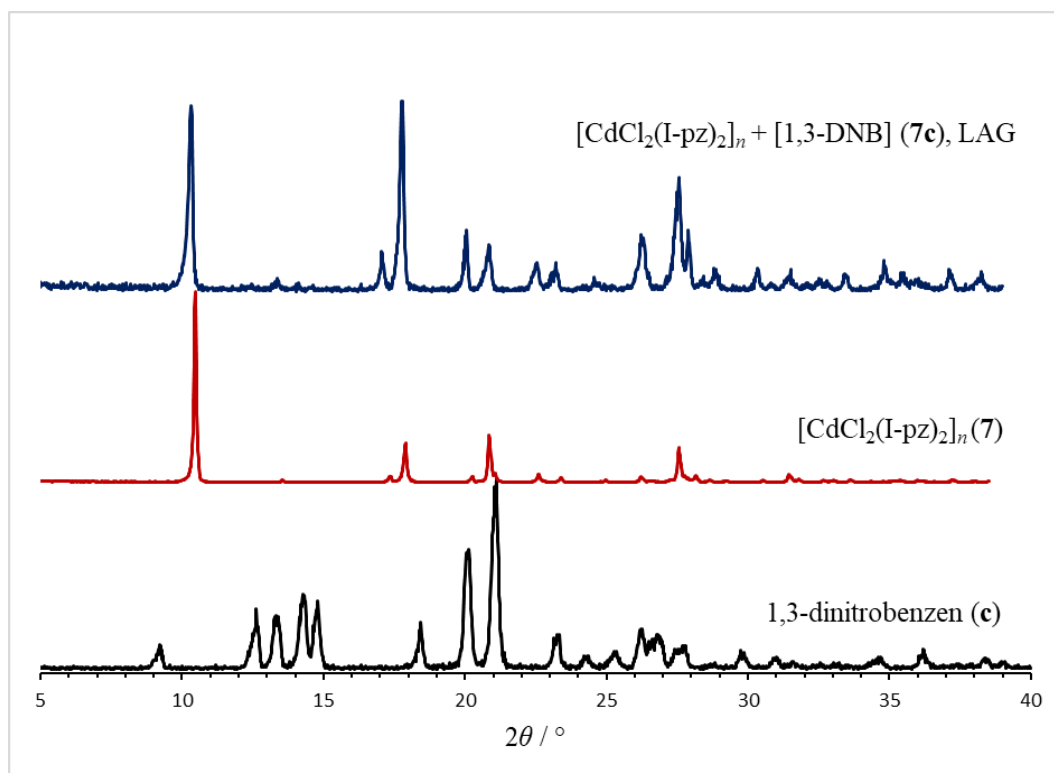
Slika D21. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n (\mathbf{2})$ i 1,3-dinitrobenzena (\mathbf{c}) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom ($\mathbf{2c}$).



Slika D22. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (3) i 1,3-dinitrobenzena (c) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom (3c).



Slika D23. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (4) i 1,3-dinitrobenzena (c) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom (4c).



Slika D24. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (7) i 1,3-dinitrobenzena (c) i produkta mljevenja potpomognutog kapljevinom (7c).

8.2. Difrakcija rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci za $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**).

kemijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CdI}_4\text{N}_6$
relativna molekulska masa, M_r	906,31
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2/c$
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	12,8602(10)
b (Å)	4,1453(3)
c (Å)	22,0058(13)
α (°)	90
β (°)	105,346(7)
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1131,29(14)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,661
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-}K\alpha)$ (mm ⁻¹)	6,437
temperatura, T (K)	293
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$4,2 \leq \theta \leq 25,0$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-15 \leq h \leq 9$ $-4 \leq k \leq 4$ $-26 \leq l \leq 26$

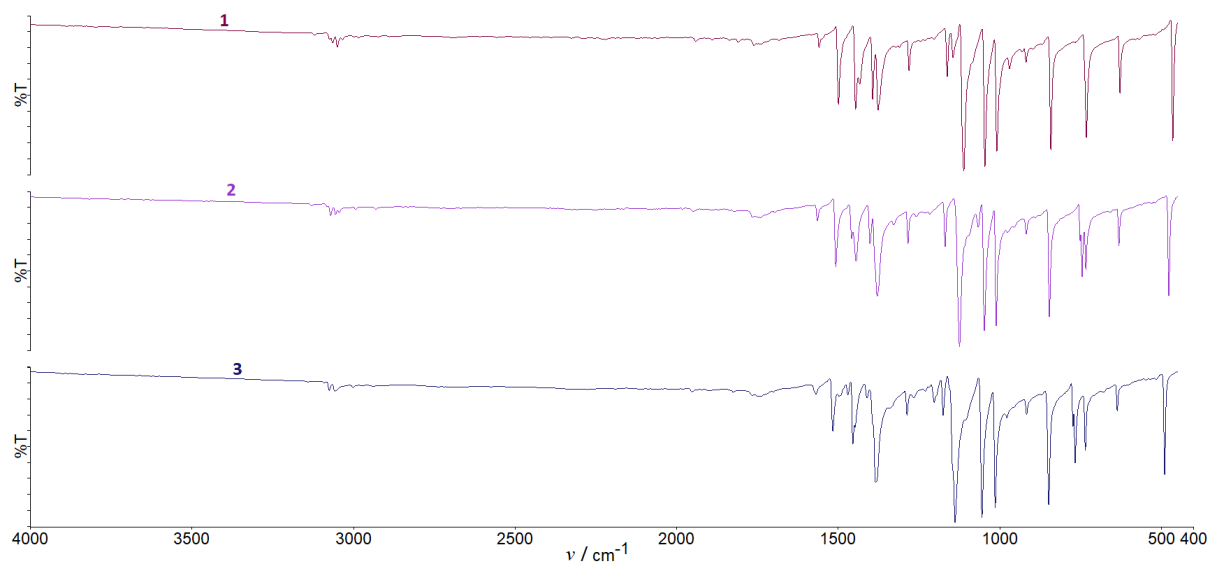
Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci za $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**).

kemijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CdI}_2\text{N}_6$
relativna molekulska masa, M_r	812,33
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2/c$
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	12,554(2)
b (Å)	4,0929(4)
c (Å)	21,923(4)
α (°)	90
β (°)	105,122(17)
γ (°)	90
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1087,5(3)
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,689
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	7,541
temperatura, T (K)	296
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$4,2970 \leq \theta \leq 26,9570$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-14 \leq h \leq 14$ $-4 \leq k \leq 4$ $-25 \leq l \leq 26$

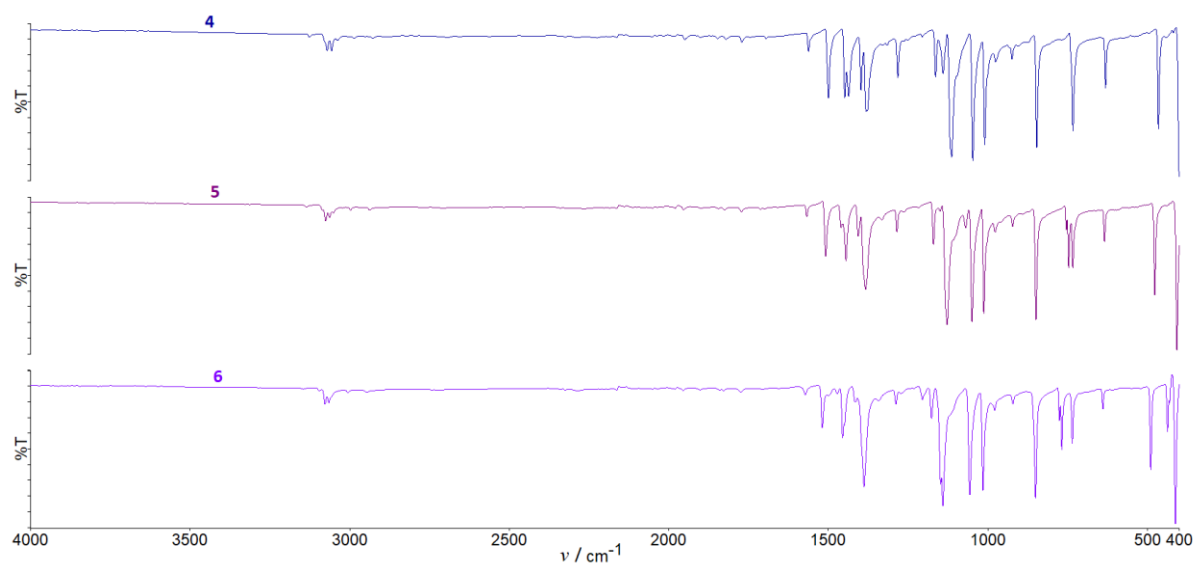
Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci za $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**5a**).

kemijska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{CdN}_6$
relativna molekulska masa, M_r	718,33
kristalni sustav	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
parametri jedinične ćelije	
a (Å)	3,9120(5)
b (Å)	10,694(2)
c (Å)	12,868(5)
α (°)	70,19(3)
β (°)	87,00(2)
γ (°)	86,809(14)
volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	505,368
broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	1
izračunata gustoća, ρ_{calc} (g cm ⁻³)	2,360
linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	9,036
temperatura, T (K)	296
valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
raspon difrakcijskih kuteva (°)	$4,3 \leq \theta \leq 27,0$
raspon vrijednosti Millerovih indeksa	$-4 \leq h \leq 4$ $-13 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 16$

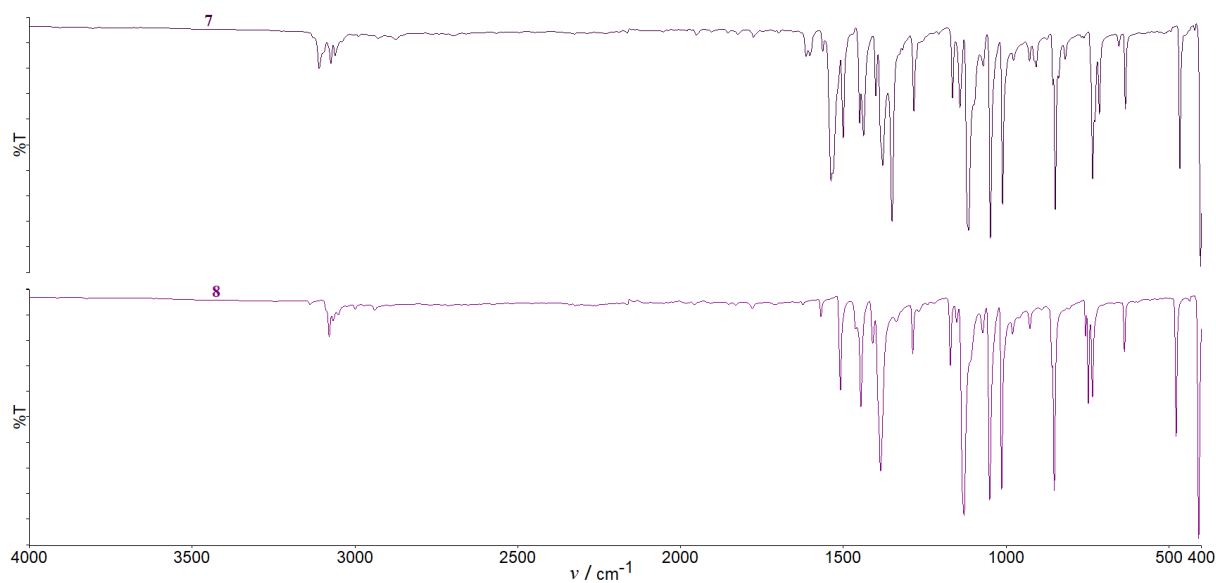
8.3. Spektroskopska analiza u infracrvenom području



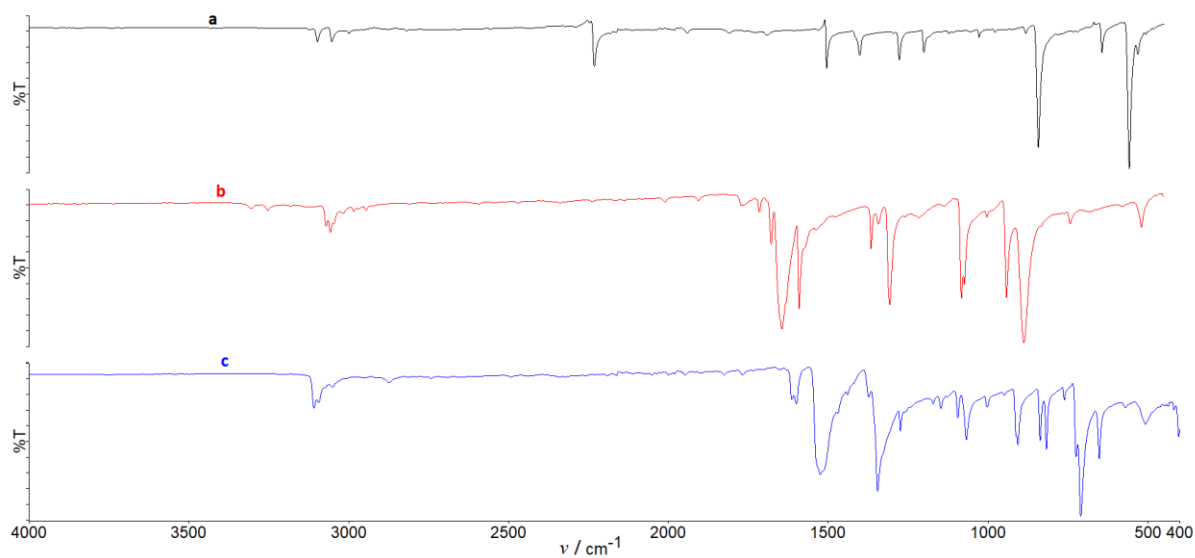
Slika D25. IR spektri koordinacijskih polimera kadmija(II): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (1), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (2) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (3).



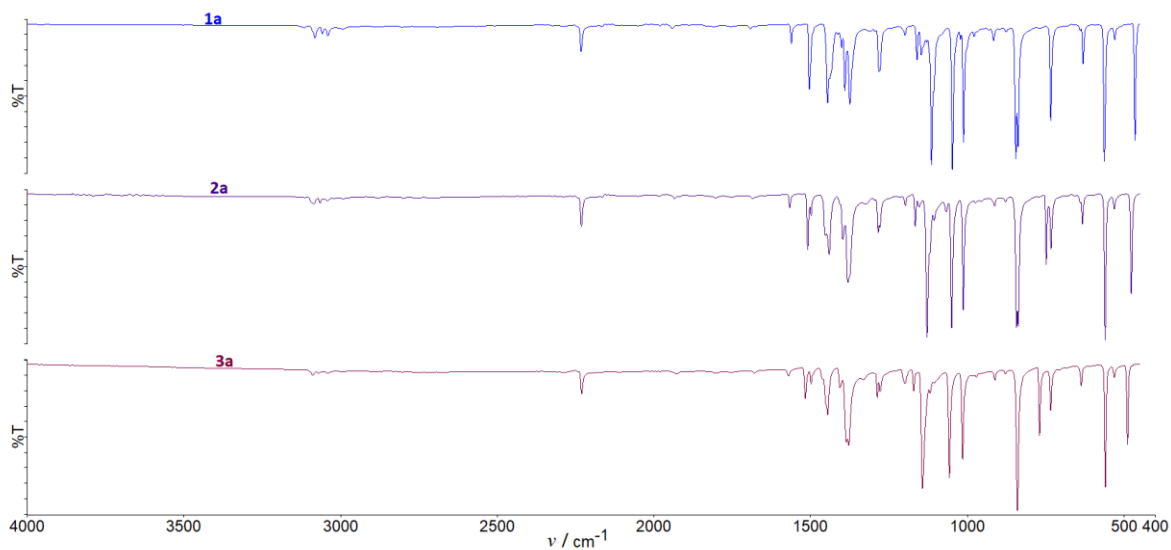
Slika D26. IR spektri koordinacijskih polimera kadmija(II): $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (4), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (5) i $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (6).



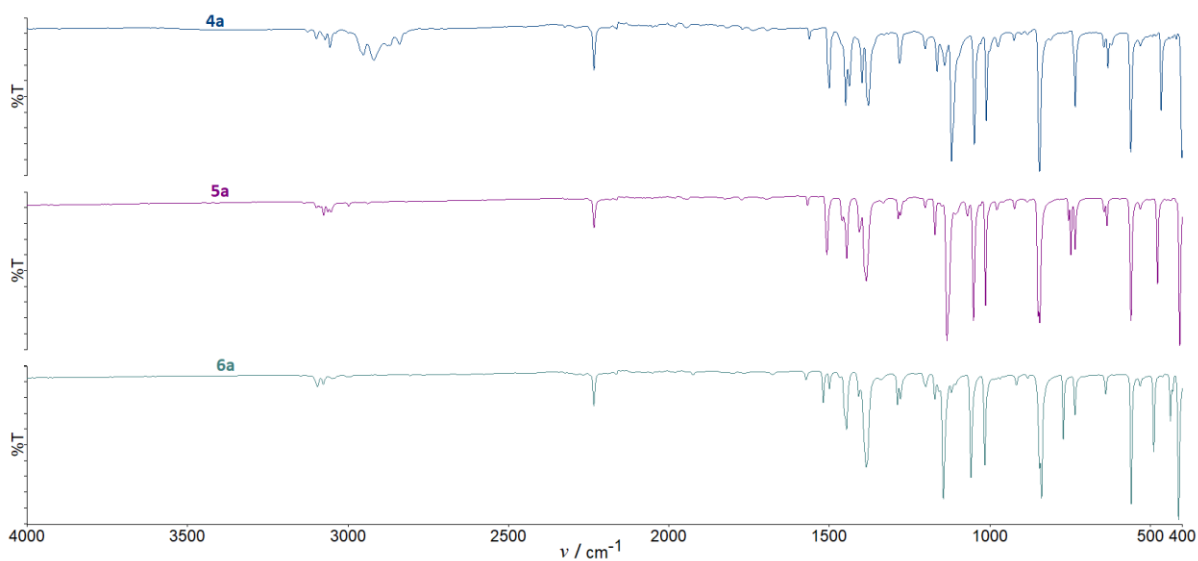
Slika D27. IR spektri koordinacijskih polimera kadmija(II): [CdCl₂(I-pz)₂]_n (7) i [CdCl₂(Br-pz)₂]_n (8).



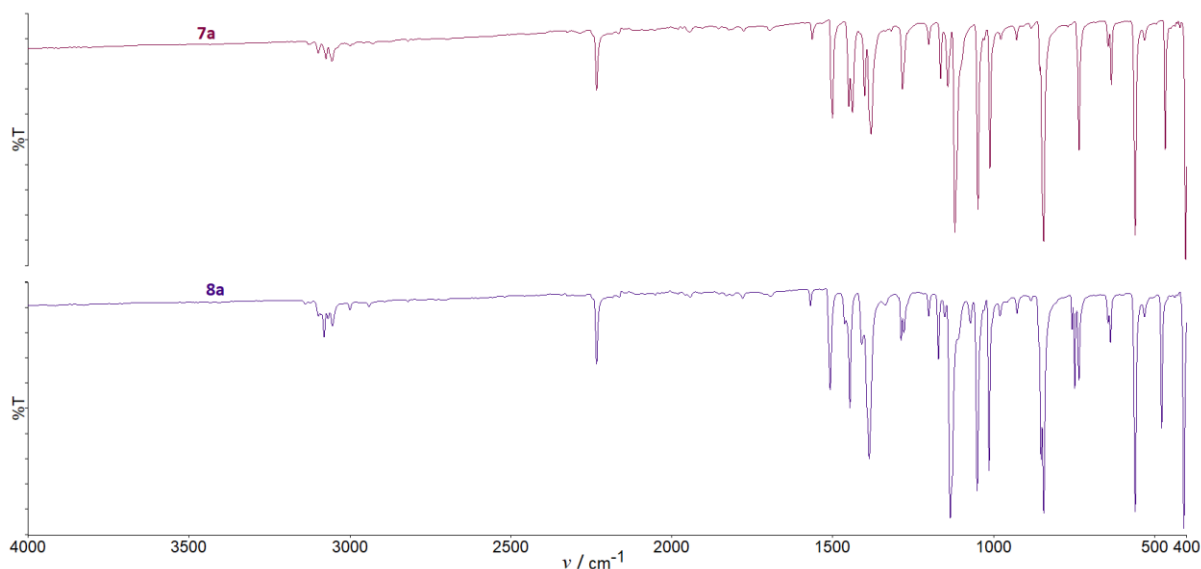
Slika D28. IR spektri organskih spojeva korištenih kao koformera: 1,4-dicijanobenzen (a), 1,4-benzokinin (b) i 1,3-dinitrobenzen (c).



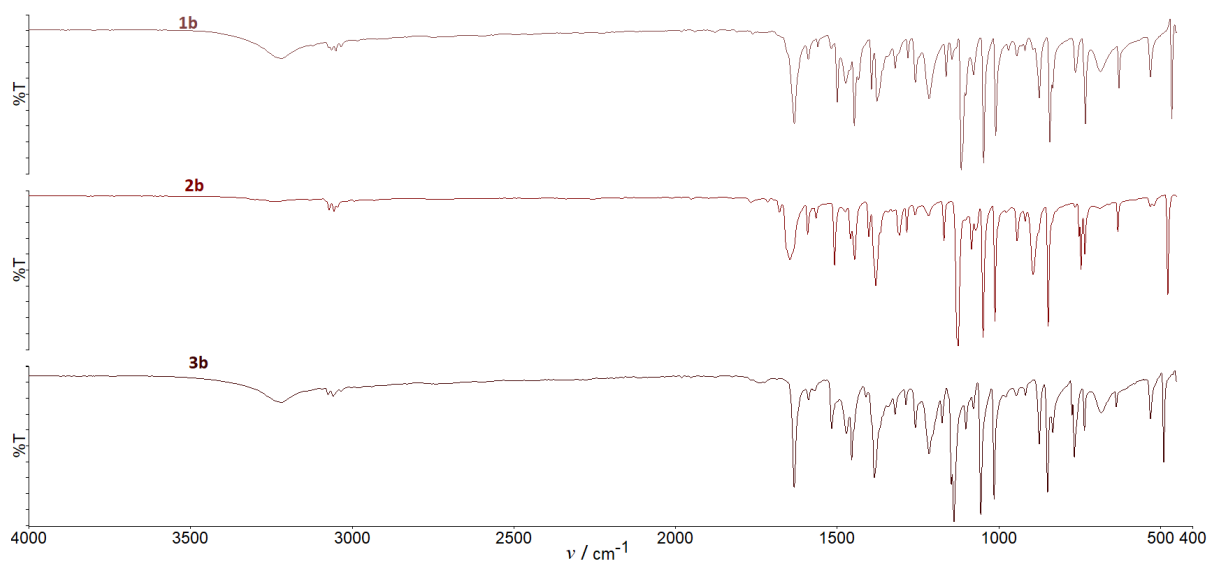
Slika D29. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) s 1,4-dicijanobenzenom (**a**): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**3a**).



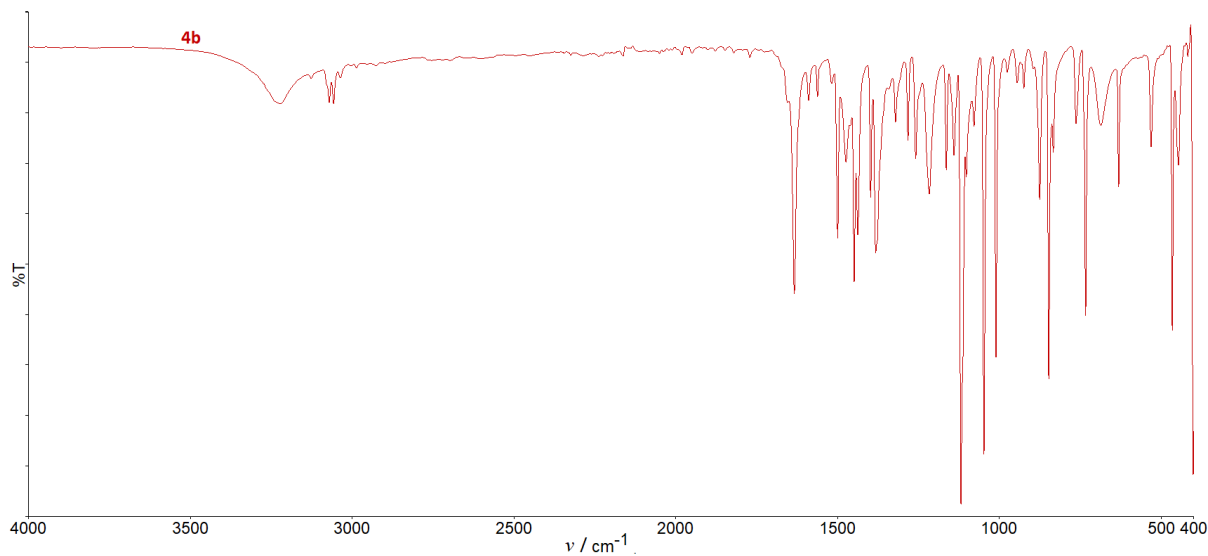
Slika D30. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**4–6**) s 1,4-dicijanobenzenom (**a**): $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,4\text{-DCB}]$ (**4a**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**5a**) i $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n + [1,4\text{-DCB}]$ (**6a**).



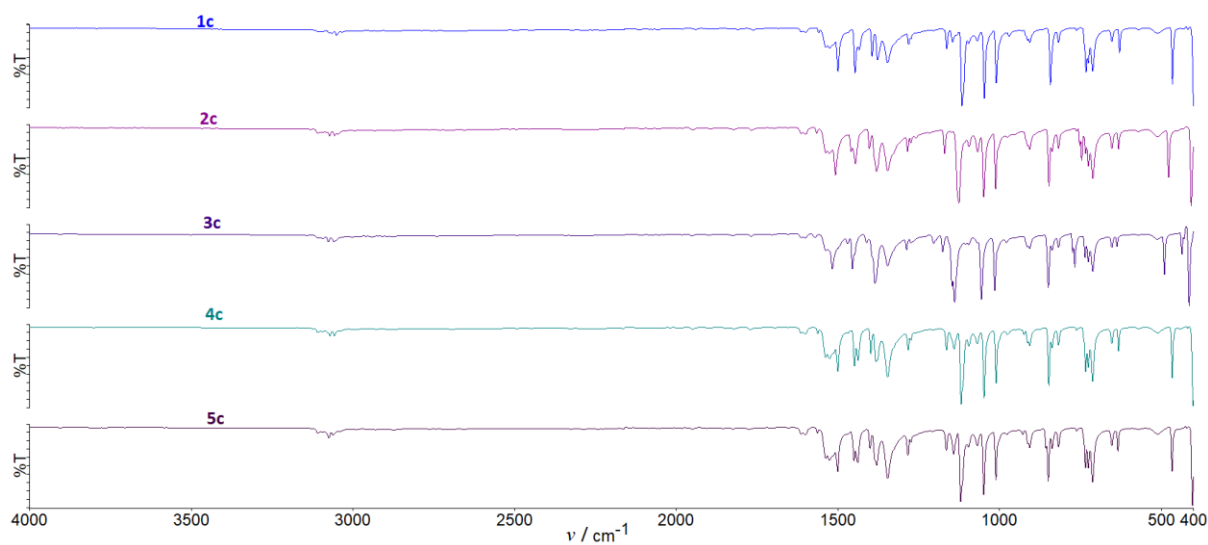
Slika D31. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**7–8**) s 1,4-dicijanobenzenom (**a**): $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,4\text{-DCB}]$ (**7a**) i $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n + [1,4\text{-DCB}]$ (**8a**).



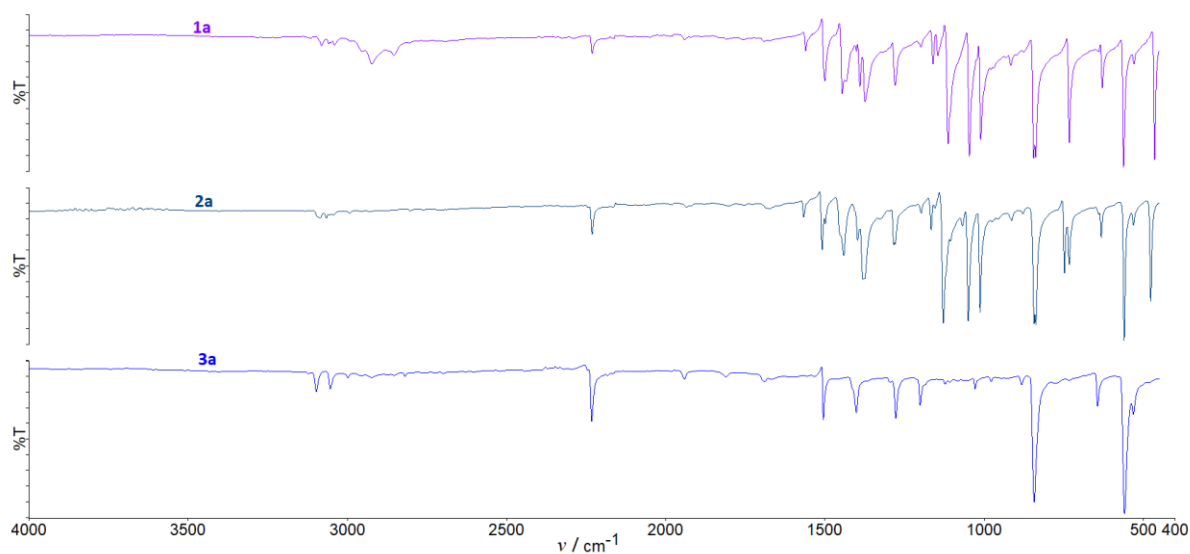
Slika D32. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) s 1,4-benzokinonom (**b**): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**1b**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**2b**) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**3b**).



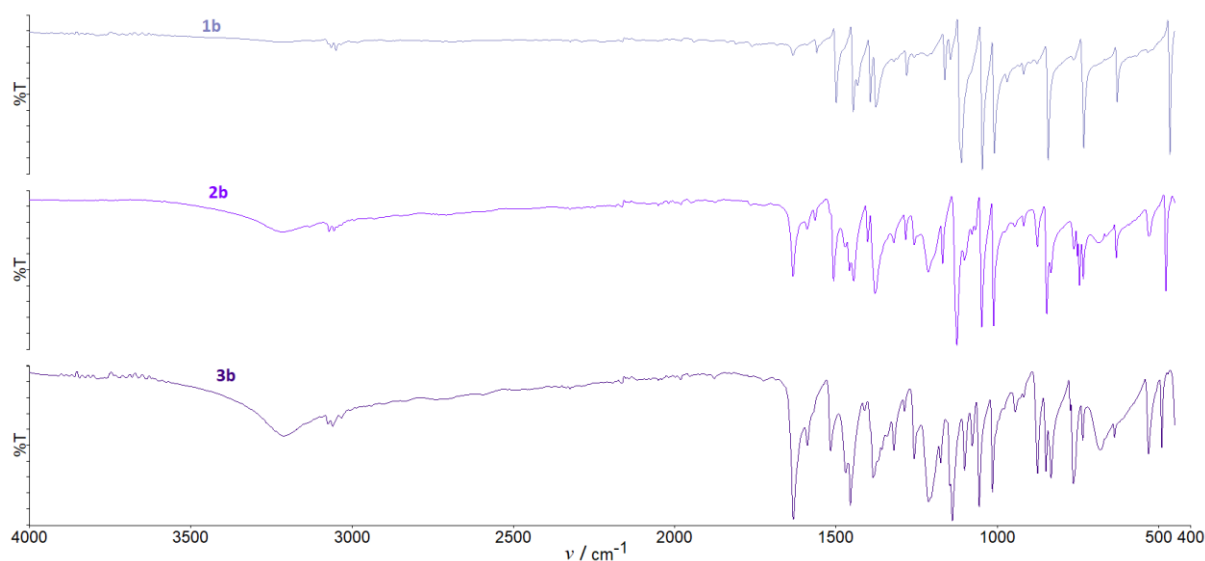
Slika D33. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem koordinacijskog polimera kadmija(II) (**4**) s 1,4-benzokinonom (**b**): $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,4\text{-BK}]$ (**4b**).



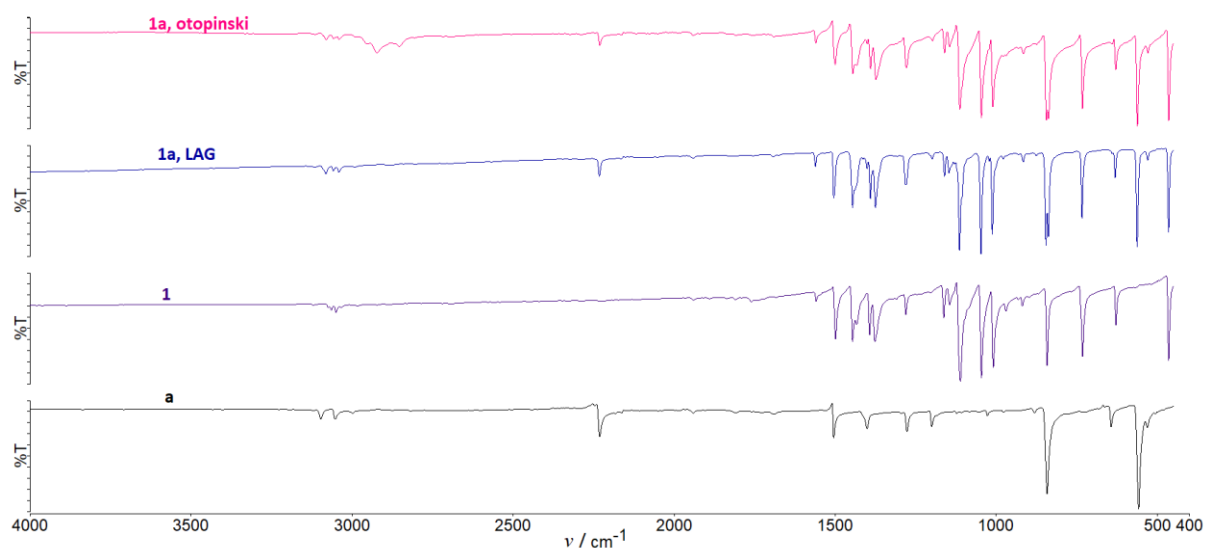
Slika D34. IR spektri produkata dobivenih mljevenjem odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–4, 7**) s 1,3-dinitrobenzenom (**c**): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,3\text{-DNB}]$ (**1c**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n + [1,3\text{-DNB}]$ (**2c**), $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n + [1,3\text{-DNB}]$ (**3c**), $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,3\text{-DNB}]$ (**4c**) i $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,3\text{-DNB}]$ (**7c**).



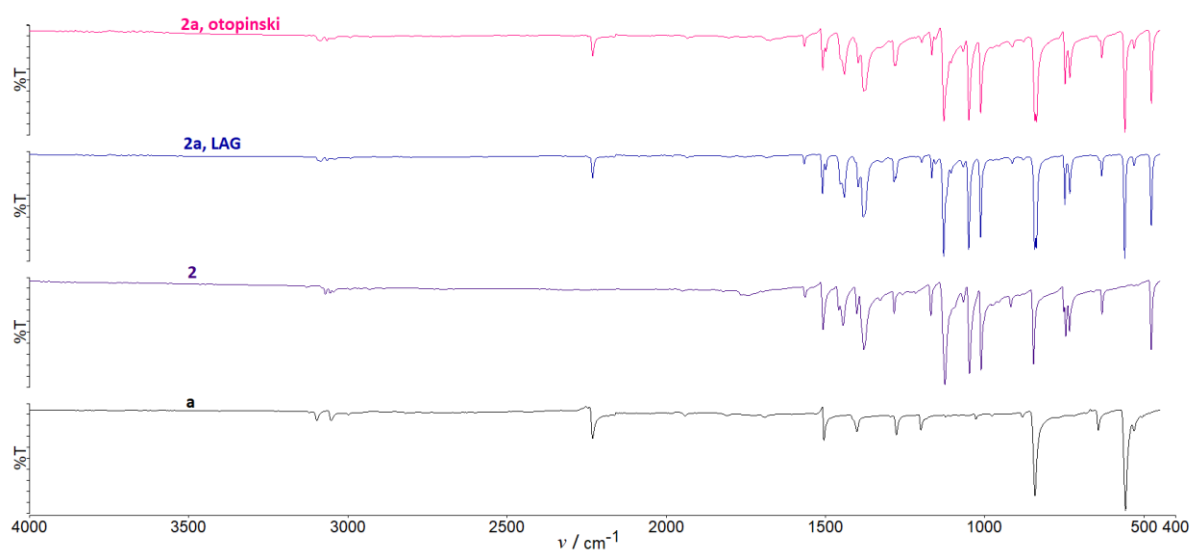
Slika D35. IR spektri produkata dobivenih otopinskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) s 1,4-dicijanobenzenom (**a**): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n + [1,4\text{-DCB}]$ (**3a**).



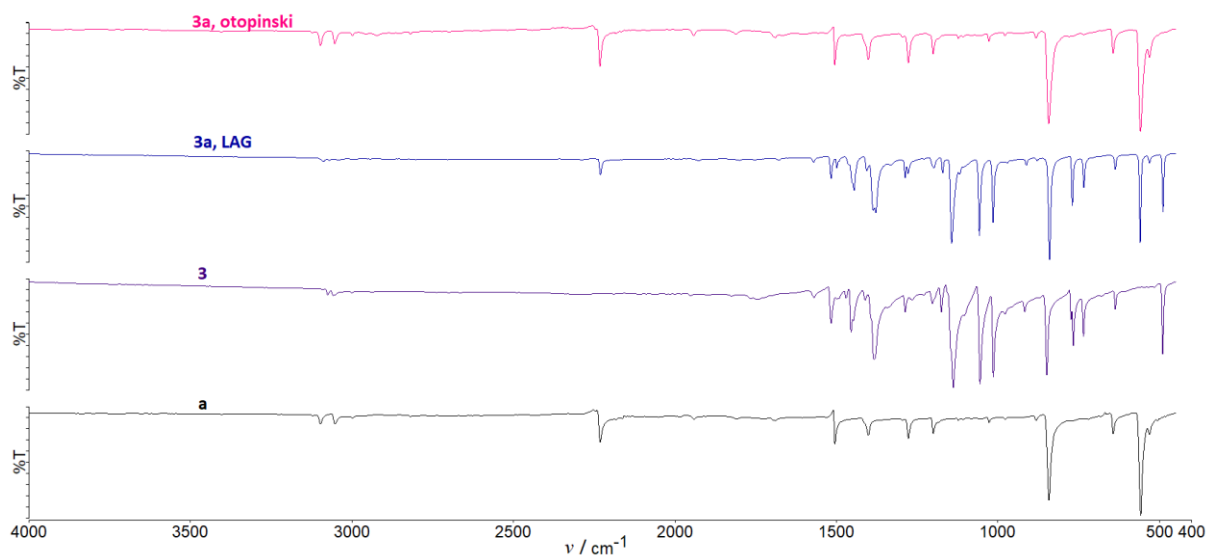
Slika D36. IR spektri produkata dobivenih otopinskom sintezom iz odgovarajućeg koordinacijskog polimera kadmija(II) (**1–3**) s 1,4-benzokinonom (**b**): $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n + [1,4\text{-BK}]$ (**1b**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n + [1,4\text{-BK}]$ (**2b**) i $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n + [1,4\text{-BK}]$ (**3b**).



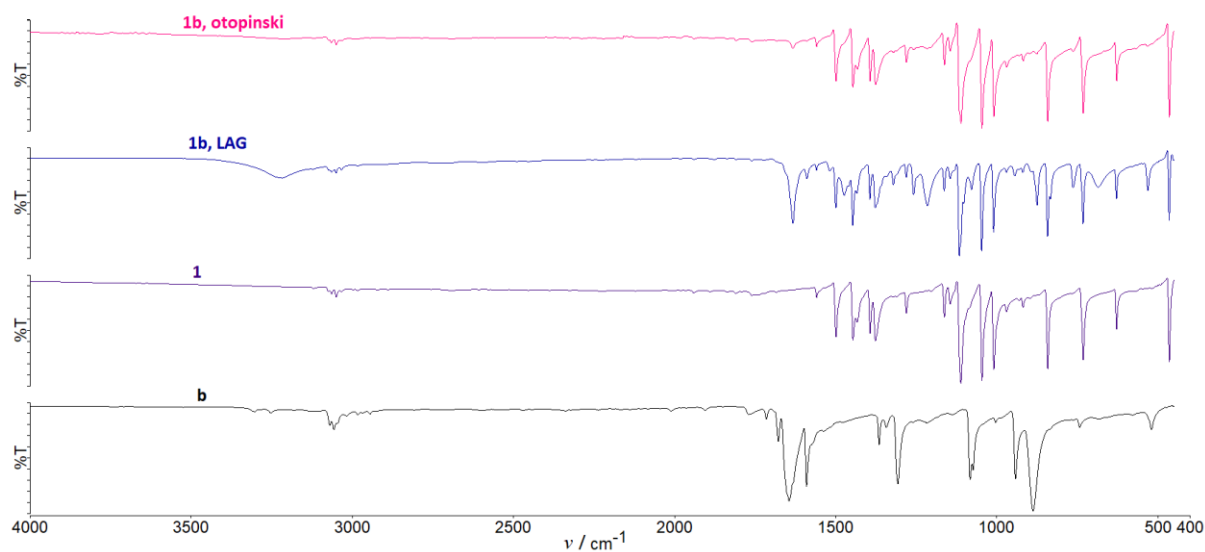
Slika D37. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**1**) i 1,4-dicijanobenzenom (**a**).



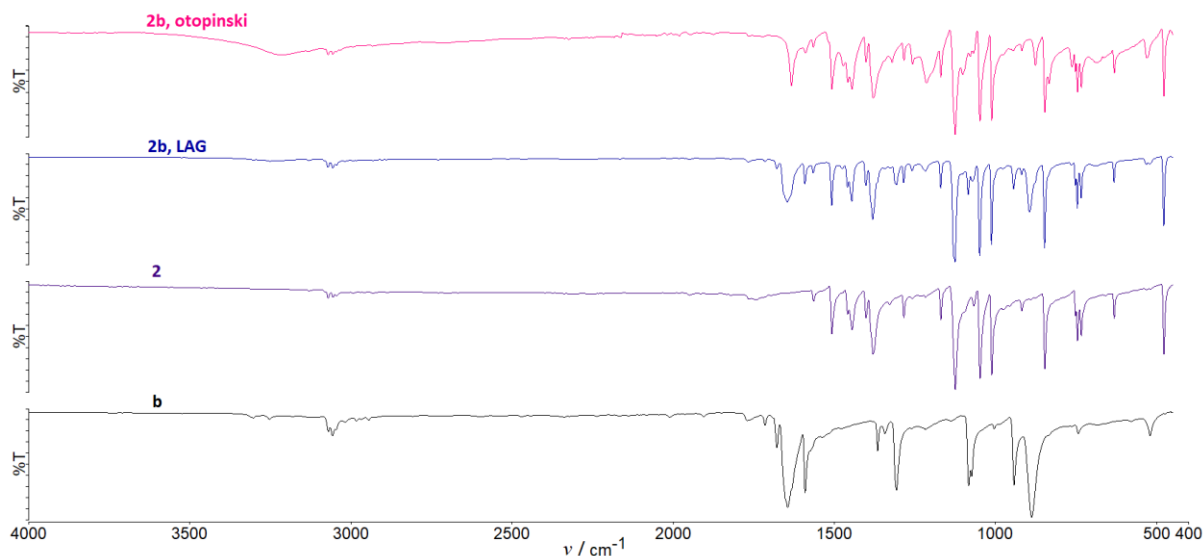
Slika D38. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**2**) i 1,4-dicijanobenzenom (**a**).



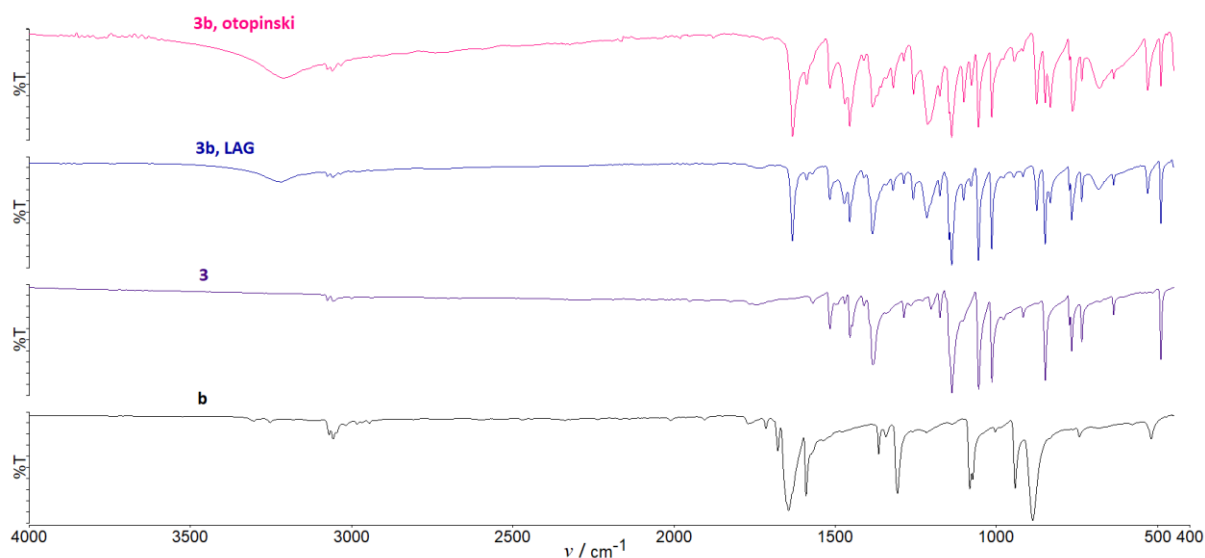
Slika D39. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**3a**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**3**) i 1,4-dicijanobenzenom (**a**).



Slika D40. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**1b**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**1**) i 1,4-benzokinonom (**b**).

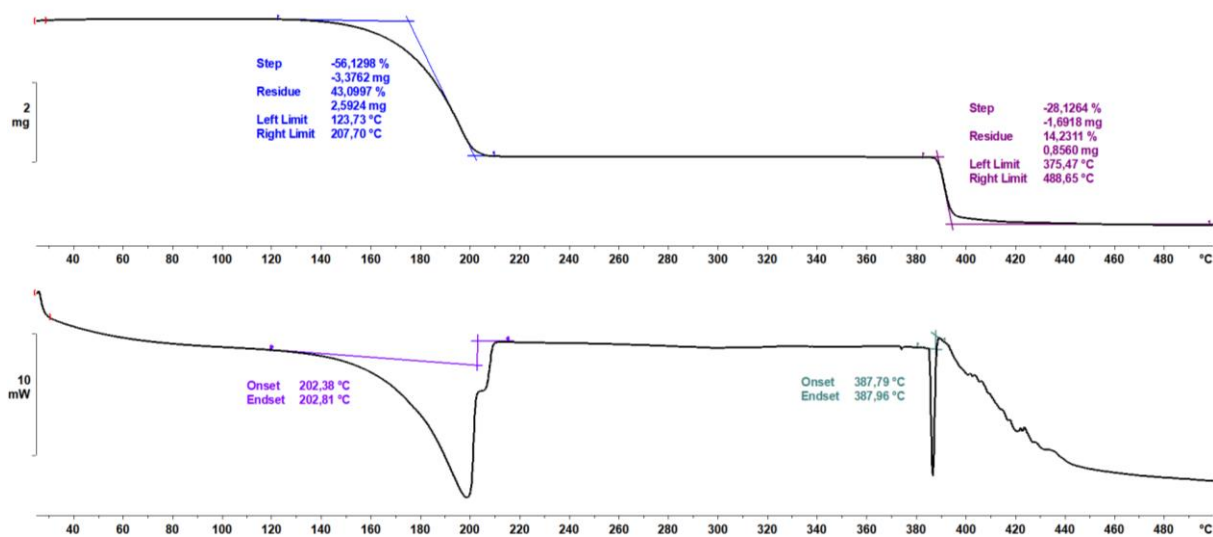
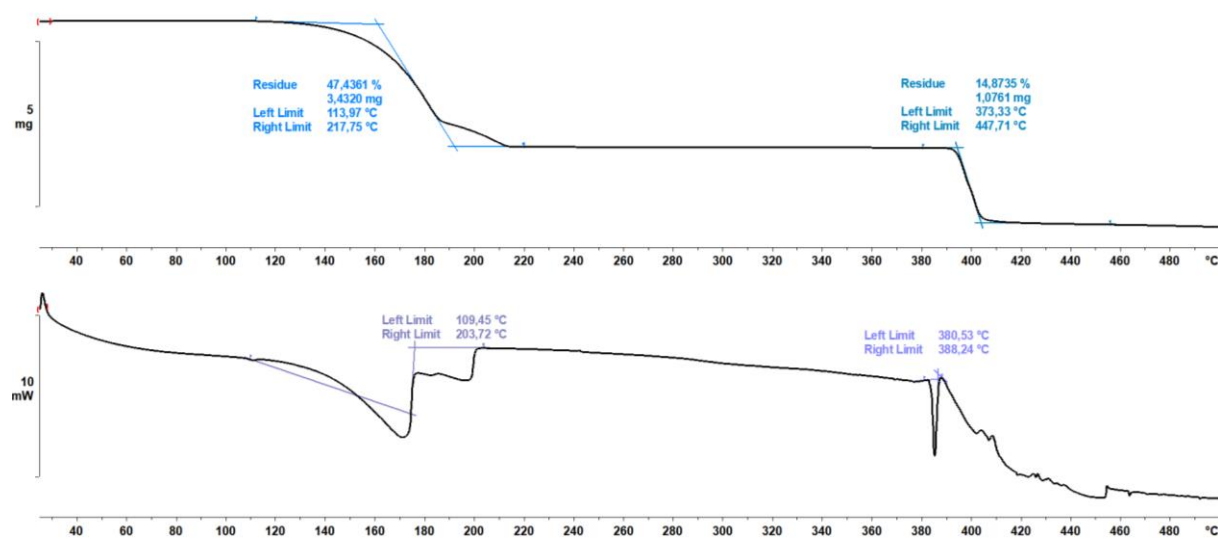


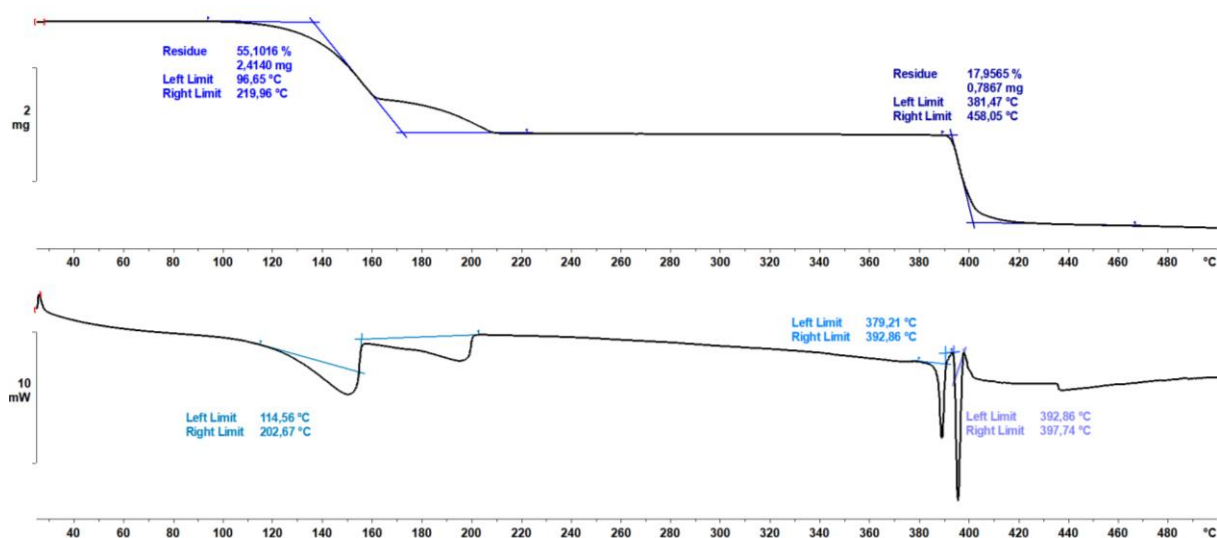
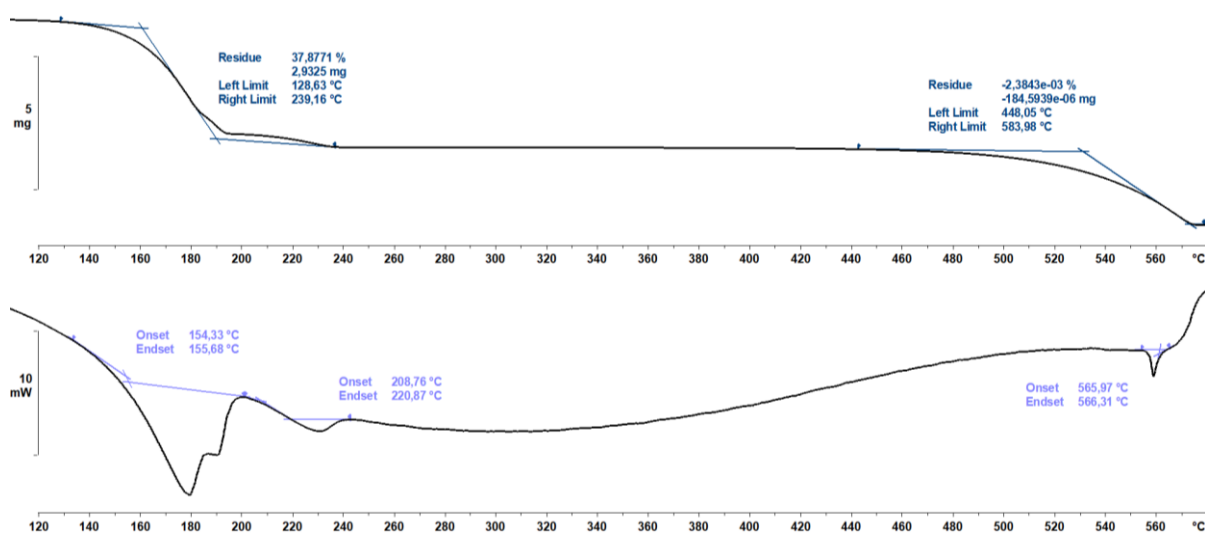
Slika D41. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**2b**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**2**) i 1,4-benzokinonom (**b**).

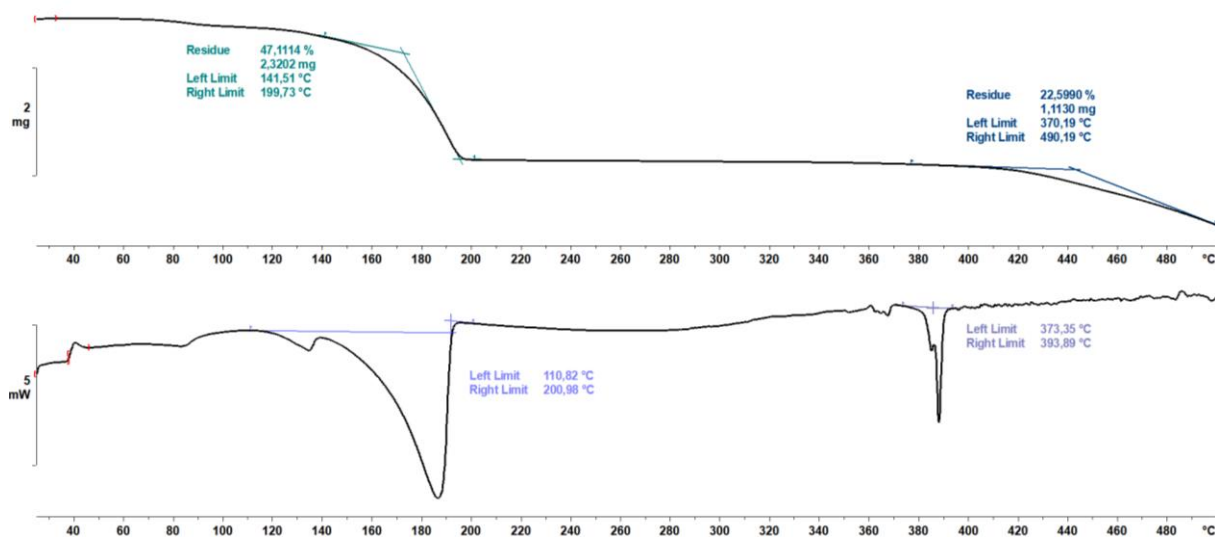
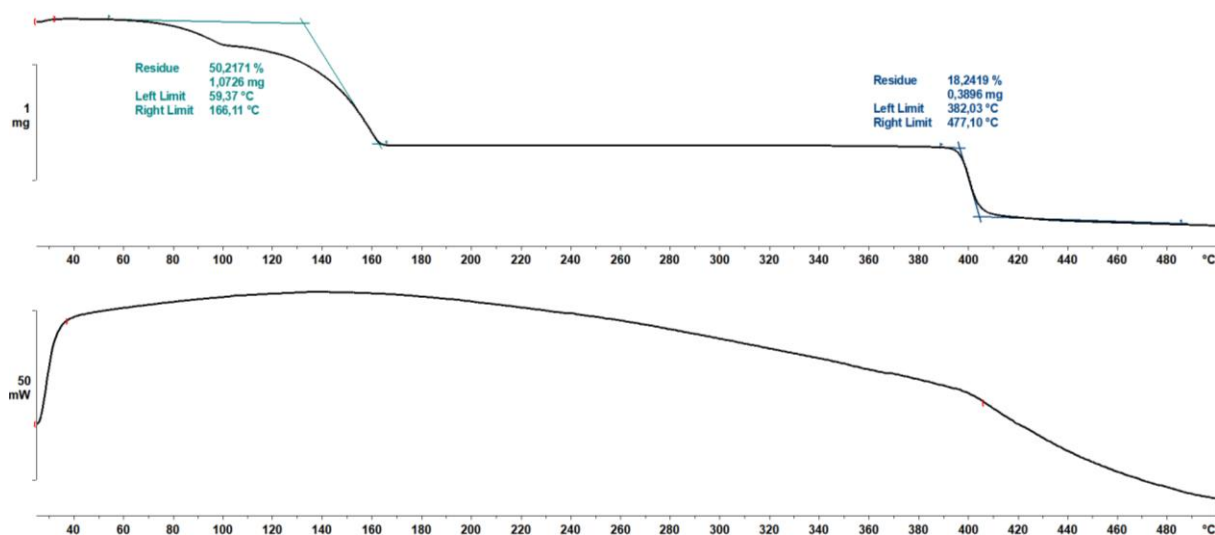


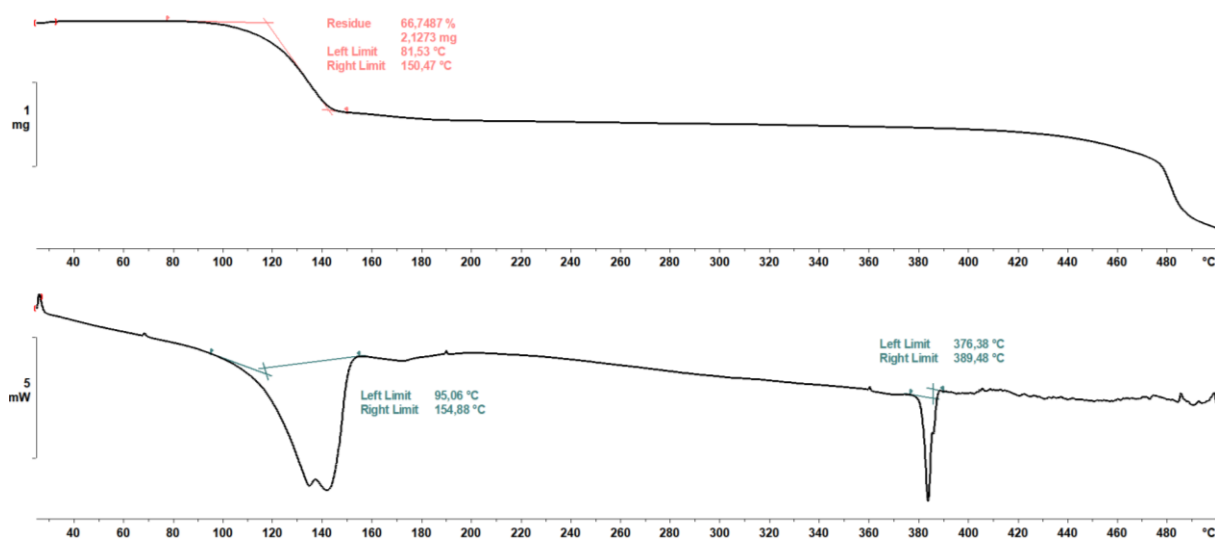
Slika D42. Usporedba IR spektara kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**3b**) dobivenog mehanokemijskom sintezom i otopinskom sintezom s polaznim spojevima: $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**3**) i 1,4-benzokinonom (**b**).

8.4. Termička analiza

Slika D43. TGA (gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**1a**).Slika D44. TGA (gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-DCB}]$ (**2a**).

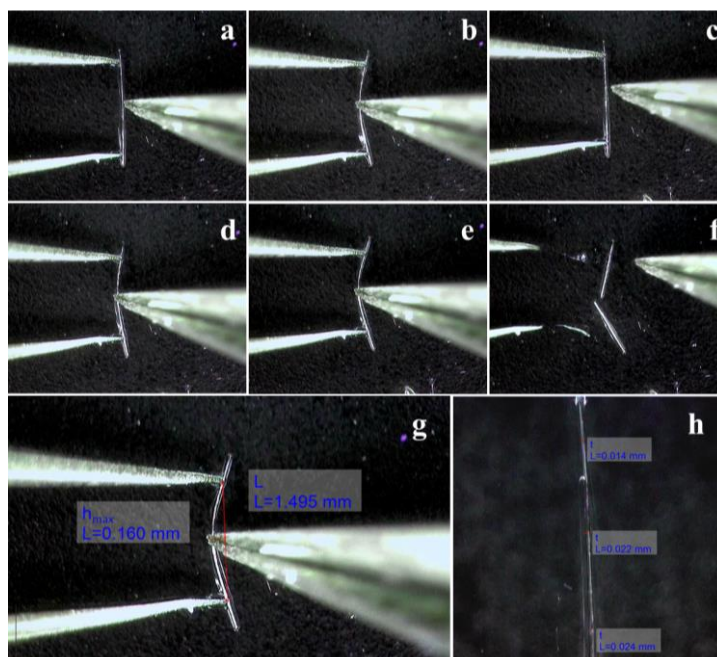
Slika D45. TGA (gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala [CdI₂(Cl-pz)₂][1,4-DCB] (**3a**).Slika D46. TGA (gore) i DSC (dolje) krivulja kokristala [CdBr₂(Br-pz)₂][1,4-BK] (**5a**).

Slika D47. TGA (gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**1b**).Slika D48. TGA (gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**2b**).

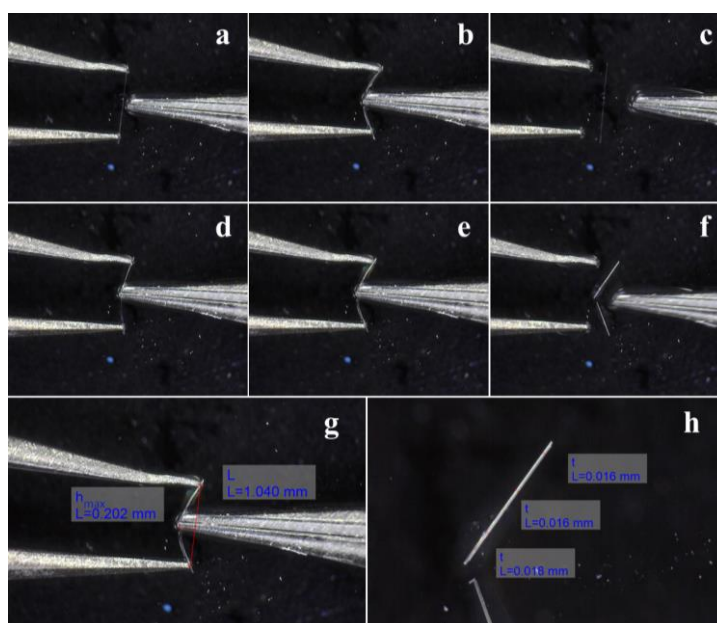


Slika D49. TGA(gore) i DSC krivulja (dolje) kokristala $[\text{CdI}_2(\text{Cl-pz})_2][1,4\text{-BK}]$ (**3b**).

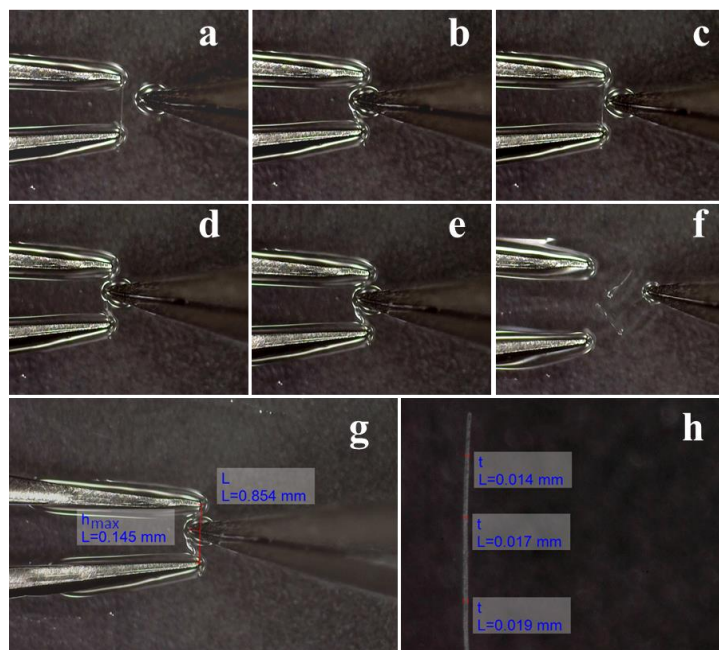
8.5. Ispitivanje mehaničkog odziva



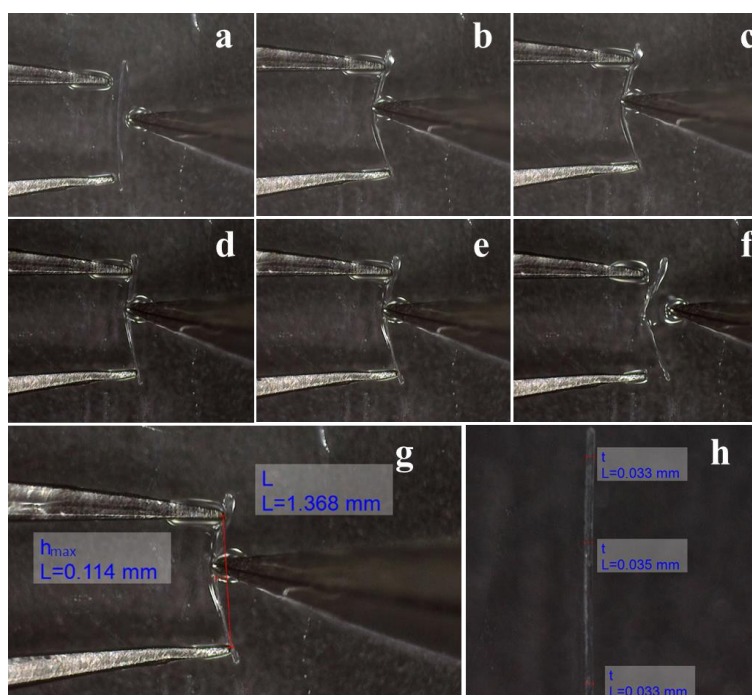
Slika D50. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **1a-02** (a–c), pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f). Iz izmjerenih dimenzija kristala (g–h): duljine kristala ($L=1,495$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max}=0,160$ mm) i debljine kristala ($t=0,020$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=0,548$ %).



Slika D51. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **1a-03** (a–c) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f). Iz izmjerenih dimenzija kristala (g–h): duljine kristala ($L=1,040$ mm), maksimalnog odmaka ($h_{\max}=0,202$ mm) i debljine kristala ($t=0,017$ mm) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=1,082$ %).



Slika D52. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **2a-02** (a–c) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f). Iz izmjerenih dimenzija kristala (g–h): duljine kristala ($L=0,854\text{mm}$), maksimalnog odmaka ($h_{\text{max}}=0,145\text{ mm}$) i debljine kristala ($t=0,017\text{ mm}$) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=1,188\%$).



Slika D53. Fotografije uzastopnog elastičnog savijanja kristala **2a-03** (a–c) i pucanja kristala svinutog preko kritičnog radijusa (d–f). Iz izmjerenih dimenzija kristala (g–h): duljine kristala ($L=1,368\text{ mm}$), maksimalnog odmaka ($h_{\text{max}}=0,114\text{ mm}$) i debljine kristala ($t=0,034\text{ mm}$) izračunat je stupanj savitljivosti ($\varepsilon=0,798\%$).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ozana Mišura

Datum rođenja: 28. travnja 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2001–2007	Osnovna škola Sesvete, Sesvete
2003–2009	Glazbena škola Zlatko Grgošević
2007–2009	Osnovna škola Sesvetska Sela, Sesvete
2009–2013	II. gimnazija, Zagreb
2009–2013	Glazbena škola Pavao Markovac
2013–2017	Preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014.	Otvoreni dan kemije
2014.	Znanstveni piknik
2014.	19. Smotra Sveučilišta u Zagrebu
2015.–2016.	voditeljica projekta „Znanost dostupna svima“
2016.	Potpredsjednica Prirodoslovno matematičke udruge studenata, predstavnica Kemijskog ogranka Udruge
2016.	Znanost je u Zagrebu
2017.	Prva radionica HDKI-HKD: Intelektualno vlasništvo i komercijalni nastup za novo eksperimentalno i tehnološko rješenje u organskoj kemiji, Kemijski odsjek, PMF

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. O. Mišura, M. Pisačić, M. Đaković, Steric and electronic effects in formation of co-crystals in solid-state and their sustainability in solution, *Solid-State Science & Research*, Zagreb, Hrvatska, 2019.
2. M. Pisačić, O. Mišura, M. Đaković, Engineering mechanical flexibility in crystalline coordination polymers and their two-component systems, *1st International Conference on Noncovalent Interactions*, Lisabon, Portugal, 2019.