

Kristali se savijaju - što ćemo s njima?

Komočar, Lea

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:589192>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lea Komočar

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kristali se savijaju – što ćemo s njima?

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Neposredni voditelj rada: Mateja Pisačić, mag. chem.

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

8. srpnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

9. rujna 2022.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	2
2.1. Kristali.....	2
2.2. Novo svojstvo kristala	5
2.2.1. <i>Regulirani i stohastički faktori.....</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Mehanički podražaj.....</i>	<i>6</i>
2.2.3. <i>Toplinskim podražajem potaknut odgovor kristala.....</i>	<i>9</i>
2.2.4. <i>Svjetlosnim podražajem potaknut mehanički odziv kristala</i>	<i>10</i>
2.3. Primjena dinamičnih kristala	13
2.3.1. <i>Termalni aktuator</i>	<i>13</i>
2.3.2. <i>Svjetlosni aktuatori</i>	<i>15</i>
2.3.3. <i>„Self-healing“ svojstva fleksibilnih kristala</i>	<i>19</i>
2.3.4. <i>Optoelektronika.....</i>	<i>23</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXV

§ Sažetak

Poimanje kristala kao krutih, statičnih i krhkih tvari, koje je do nedavno bilo uvriježeno u kristalografskoj, ali i široj znanstvenoj zajednici, počelo se drastično mijenjati otkrićem dinamičnih kristala. Uočeno je da se pod utjecajem vanjskog svjetlosnog, toplinskog ili mehaničkog podražaja kristali mogu ponašati na potpuno nov i neočekivan način, da mogu skakati, eksplodirati, puzati, uvijati se i savijati se. Glavni uzroci ovakvog ponašanja kristala leže u samoj kristalnoj strukturi te reakcijama i transformacijama koje su posljedica primjene podražaja. No, iako je istraživanje strukturnih principa koji omogućuju dinamično ponašanje kristala još uvijek u začetku, ovakva nova svojstva, osim što su promijenila pogled na kristale, otvorila su i cijeli novi zanimljivi svijet moguće primjene kristala. Vrlo uređena struktura kristalima daje veliku prednost nad materijalima koji se trenutno koriste u industriji. Kristali ovih zanimljivih svojstava pokazali su se prvenstveno kao vrlo dobri kandidati za primjenu u aktuatorima, to jest, uređajima koji pretvaraju dovedenu energiju u mehaničku silu, no svoje bi mjesto mogli naći i u optoelektroničkim uređajima te nekim uređajima koji se mogu sami oporaviti od vanjskog oštećenja. Međutim, potrebno je nadvladati još mnogo izazova prije stvarne primjene savitljivih kristala. Razumijevanje principa koji uzrokuju ovakav mehanički odziv i mogućnost njegovog kontroliranja ključni su za potencijalnu praktičnu primjenu.

§ 1. UVOD

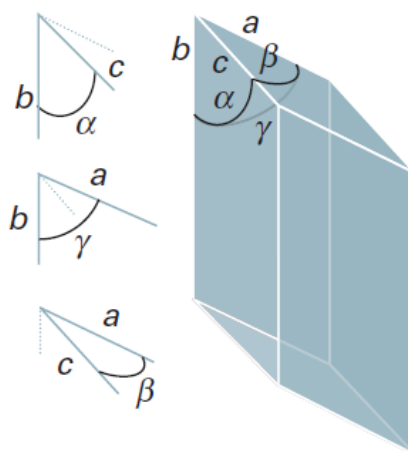
Kristali su jedan od najuređenijih sustava poznatih ljudskom rodu. To su čvrste tvari visoke simetrije koja između ostalog utječe i na njihova fizikalna svojstva, a omogućuje i jednostavnu karakterizaciju te određivanje strukture ovih materijala. Svaka građevna jedinica kristala, bio to atom, ion ili molekula ima svoje određeno mjesto i povezana je s ostalima na točno određeni način. Ova vrlo uređena struktura omogućila je klasifikaciju kristala u sedam kristalnih sustava, odnosno definiranje njihove strukture s četrnaest prostornih rešetki.¹ No, kako se ovi vrlo uređeni sustavi mogu iskoristiti? Kako uvesti taj red u stvarne uređaje korištene u svakodnevnome životu? Donedavno poimanje kristala kao krutih, neelastičnih i statičnih tvari nije baš davalo obećavajući odgovor na ovo pitanje, no cijela je priča dobila novo poglavlje otkrićem kristala koji imaju vrlo dinamična svojstva.

Cilj ovog završnog rada bio je najprije opisati kristale i njihovu uređenost te građevne jedinice kristala, a zatim predstaviti novi pogled na kristale kao vrlo „žive“ i dinamične sustave koji itekako reagiraju na vanjske podražaje, bili oni svjetlosni, toplinski ili mehanički. Nakon opisa ovih vrlo zanimljivih i općoj javnosti još uvijek relativno nepoznatih svojstava, cilj je bio dotaknuti se i moguće primjene i iskorištavanja tih privlačnih svojstava kristala. Primjena ovih dinamičnih kristala još uvijek se temeljito istražuje i trenutno je ograničena samo na laboratorijsku skalu, no predstavljeno je par obećavajućih područja u kojima bi ovi kristali mogli naći svoje mjesto.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Kristali

Kristali mogu biti građeni od atoma, molekula ili iona. Ono što ih razlikuje od amorfne tvari jest uređena struktura. Osnovnu strukturu kristala definira prostorna rešetka, to jest beskonačni trodimenzionalni skup točaka koje predstavljaju položaj građevnih jedinica kristala. Svaki kristal može se konstruirati translacijom njegove jedinične ćelije koja se dobije spajanjem susjednih točaka prostorne rešetke ravnim linijama u paralelepiped. Beskonačan broj različitih jediničnih ćelija može opisati istu prostornu rešetku, no za jediničnu ćeliju kristala odabire se ona u kojoj su točke spojene najkraćim linijama, a kut između tih linija je što bliži 90° . Jedinična ćelija definirana je duljinama bridova koje se označavaju slovima a , b i c te kutovima između njih označenima s α , β i γ .¹



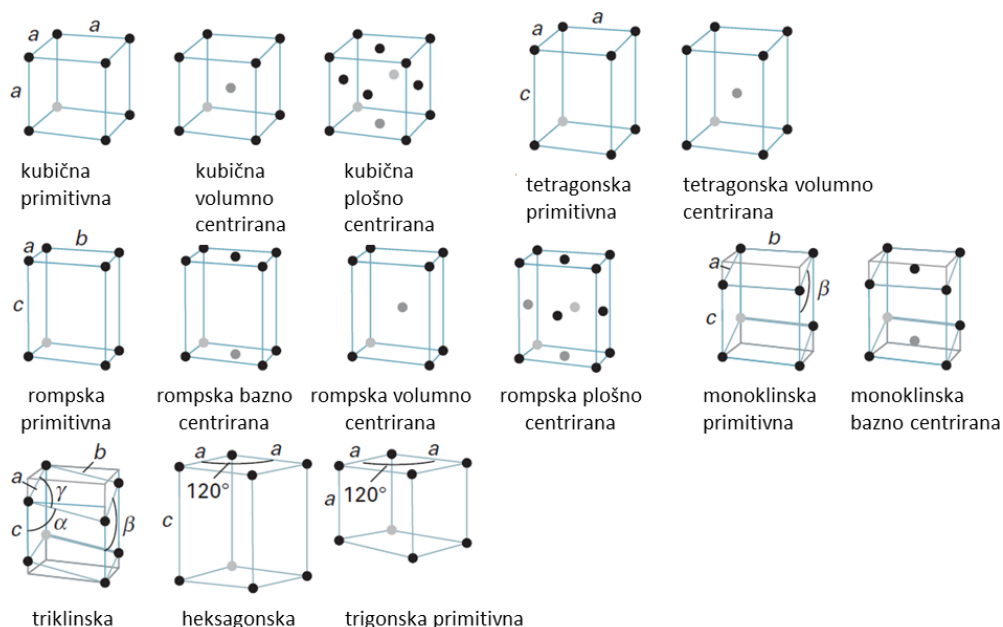
Slika 1. Oznake stranica i kutova jedinične ćelije¹

Jedinične ćelije dijele se u sedam kristalnih sustava prema rotacijskoj simetriji koju posjeduju. Da bi jedinična ćelija pripadala nekom kristalnom sustavu, mora sadržavati nužne elemente simetrije navedene u tablici 1. Triklnski kristalni sustav nema rotacijske simetrije i obično su duljine sva tri brida te iznosi kutova između njih različiti.¹

Tablica 1. Sedam kristalnih sustava.¹

Kristalni sustav	Bridovi	Kutovi	Nužni elementi simetrije
kubični	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	četiri C_3 osi u tetraedarskom razmješčaju
tetragonski	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	jedna C_4 os
trigonski	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	jedna C_3 os
heksagonski	$a = b \neq c$	$\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$	jedna C_6 os
rompski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tri okomite C_2 osi
monoklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	jedna C_2 os
triklinski	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	nema ih

Postoji četrnaest različitih prostornih rešetki u trodimenzijskom prostoru. Te se rešetke nazivaju Bravaisovim rešetkama i obično se prikazuju primitivnim ili neprimitivnim jediničnim ćelijama. Primitivna jedinična ćelija označava se slovom P. U njoj se točke prostorne rešetke nalaze samo u vrhovima. Volumno centrirana jedinična ćelija označava se slovom I. Ona uz točke u vrhovima sadrži i jednu točku u središtu prostorne rešetke, to jest na sjecištu prostornih dijagonala. Oznaka F pripada plošno centriranoj jediničnoj ćeliji koja ima točke u vrhovima, ali i na središtima svojih šest stranica. Bazno centrirana jedinična ćelija označava se slovima A, B ili C te sadrži točke rešetke u vrhovima i na središtima dvije nasuprotne stranice.¹



Slika 2. Četrnaest Bravaisovih rešetki. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.¹

Kristalne tvari se prema vrsti čestica od kojih su izgrađene te vrsti interakcija između njih dijele na kristale metalne, te molekulske, ionske i kovalentne kristale. Ionske krutine kao što su natrijev klorid, cezijev klorid i kalcijev fluorid sastoje se od pozitivno i negativno nabijenih iona između kojih djeluju elektrostatske interakcije. Imaju visoka tališta, tvrdi su i lomljivi. Taline i vodene otopine ionskih kristala provode struju. Metalni kristali kao što su kristali bakra, aluminijski ili željezni sastoje se od atoma metala. Oni se često opisuju kao skup pravilno raspoređenih jezgara okruženih elektronima. Neke su njihove karakteristike dobro provođenje toplote i struje, dok im temperature taljenja ovise o elektronskoj konfiguraciji. Metalni se kristali mogu kovati i obično su velike gustoće. Kovalentni kristali sastoje se od atoma koji su sa svojim susjedima povezani kovalentnim vezama. U primjere kovalentnih kristala spadaju dijamant, kvarc, silicijev dioksid i silicijev karbid. Neka karakteristična svojstva kovalentnih kristala obuhvaćaju visoka tališta, malu gustoću te većinom slabu provodnost toplote i struje. Molekulski kristali sastoje se od molekula koje su međusobno povezane relativno slabim međumolekulskim silama. Međumolekulske sile u molekulskim kristalima slabije su od kovalentnih i ionskih veza pa su zbog toga i njihove temperature vrelišta i tališta mnogo niža od temperatura tališta i vrelišta ionskih i metalnih kristala.²

2.2. Novo svojstvo kristala

Dugo vremena kristali su bili smatrani isključivo krutim, statičnim i lako lomljivim krutinama te su se smatrali „kemijskim grobljem“ molekula.³ Ipak, kristali su pokazali puno više od toga. Nedavno je otkriveno da kristali mogu davati potpuno drugačiji odgovor na vanjske podražaje. Tako se kristali mogu elastično i plastično savijati, skakati, eksplodirati ili puzati pod utjecajem mehaničke sile, svjetlosti te topline. Ovakvi kristali „osjećaju“ vanjski podražaj i odgovaraju na njega mehaničkim gibanjem na makroskopskoj, kao posljedicom pomaka na mikroskopskoj ili nano-razini, te se nazivaju dinamičnim kristalima.⁴ Mehanički efekti ovakvih dinamičnih kristala protežu se od jedva vidljivog gibanja do lansiranja preko udaljenosti čak do stotinu puta većih od vlastite veličine kao odgovor na svjetlosni ili toplinski podražaj.⁴ Za razumijevanje ovakvog makroskopskog ponašanja kristala potrebno je najprije razumjeti što se događa na mikroskopskoj, molekularnoj razini. Upravo se razumijevanjem uloge međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju krutina te primjenom tog znanja na dizajn molekularnih materijala s ciljanim fizikalnim i kemijskim svojstvima bavi kristalno inženjerstvo.³ Kristalnom inženjerstvu cilj je i bolje razumjeti ulogu slabih interakcija i samog kristalnog pakiranja u ovakvim dinamičnim kristalima.

2.2.1. Regulirani i stohastički faktori

Dinamični efekti u kristalima događaju se kao posljedica otpuštanja nakupljene napetosti (engl. *stres*), te se ovisno o brzini i načinu otpuštanja opažaju različiti odgovori kristala. Ako se napetost otpušta sporo i kontrolirano i kontinuirano, postoji dovoljno vremena za pretvorbu energije vanjskog podražaja u elastičnu energiju kristala. Takva pretvorba energije uzrokuje deformaciju kristala, ali on i dalje ostaje cjelovit. Kristal radi regulirane pokrete, to jest, dolazi do ekspanzije, listanja kristala, plastičnog ili elastičnog savijanja. Ovakvi mehanički odzivi spori su i odvijaju se istodobno s primjenom vanjskog podražaja ili neposredno nakon njega. Napetost se nakuplja kao posljedica vanjskih podražaja kao što su svjetlost, toplina ili mehanička sila koji uzrokuju određene kemijske ili fazne promjene u kristalu. Promjene koje rezultiraju sporim otpuštanjem napetosti uključuju postupnu promjenu volumena jedinične ćelije, geometrijsku izomerizaciju i konformacijsku promjenu.⁴

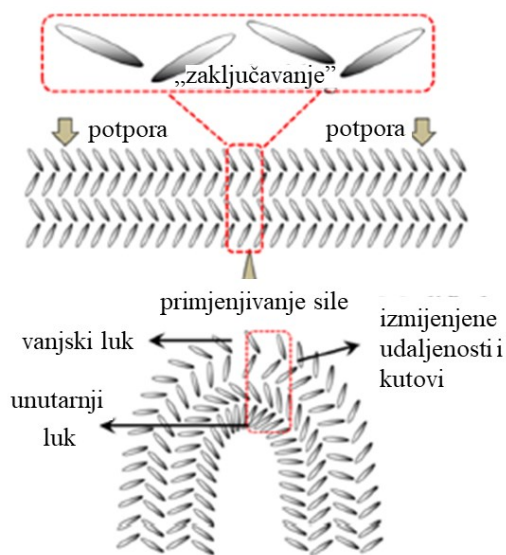
Kao odgovor na vanjski podražaj, u kristalu može doći i do promjena koje uzrokuju nakupljanje velike količine napetosti koja se otpušta vrlo naglo i brzo. Takve promjene

uključuju anizotropnu termalnu ekspanziju jedinične ćelije i brzu faznu transformaciju. Zbog takvog iznenadnog i brzog otpuštanja napetosti dolazi do takozvanog stohastičkog gibanja, to jest skakanja kristala ili fragmentiranja ili čak eksplozije kristala. Dio energije se tijekom otpuštanja napetosti pretvara u elastičnu energiju nastajanja pukotina, a dio u kinetičku energiju njihovog gibanja.⁴ Primjer stohastičkog dinamičnog ponašanja je gibanje kristala kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ kao posljedica izomerizacije nitro u nitrito skupinu uzrokovane svjetlosnim zračenjem⁵ te pucanje kristala α -santonina⁶ također uzrokovano svjetlošću.

2.2.2. Mehanički podražaj

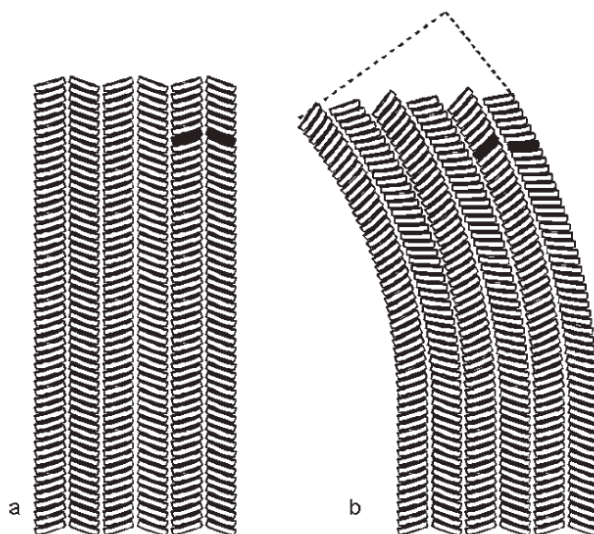
Djelovanje mehaničke sile na kristal obično uzrokuje plastično ili elastično savijanje kristala. Elastično savijeni kristal vraća se u svoj početni oblik nakon prestanka djelovanja vanjske sile, dok plastično savijeni kristal ostaje deformiran čak i nakon uklanjanja vanjskog podražaja. U elastičnim se kristalima nakon prestanka djelovanja sile obnavljaju međumolekulske interakcije, dok u plastično deformiranim kristalima dolazi do stvaranja poremećaja između molekulskih slojeva, odnosno klizanja slojeva jednih preko drugih.³

Uočeno je da većina elastično savitljivih kristala čisto organskog sastava posjeduje kristalno pakiranje u kojem su molekule povezane slabim međumolekulskim interakcijama podjednake jakosti u smjerovima okomitim na smjer izduženja kristala. Nadalje, u kristalnom pakiranju uočeno je i ispreplitanje, odnosno „zaključavanje“ strukturnih značajki, kojim je spriječeno klizanje molekulskih slojeva u kristalu (slika 3).^{7,8} Nadalje, na primjeru elastičnih kristala metalo-organskog spoja, bakrovog(II) acetilacetona, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, pokazano je da se za elastično savijanje molekule moraju moći reverzibilno rotirati i reorganizirati kako bi omogućile kompresiju duž unutarnjeg luka i ekspanziju duž vanjskog luka savijenog kristala.⁹



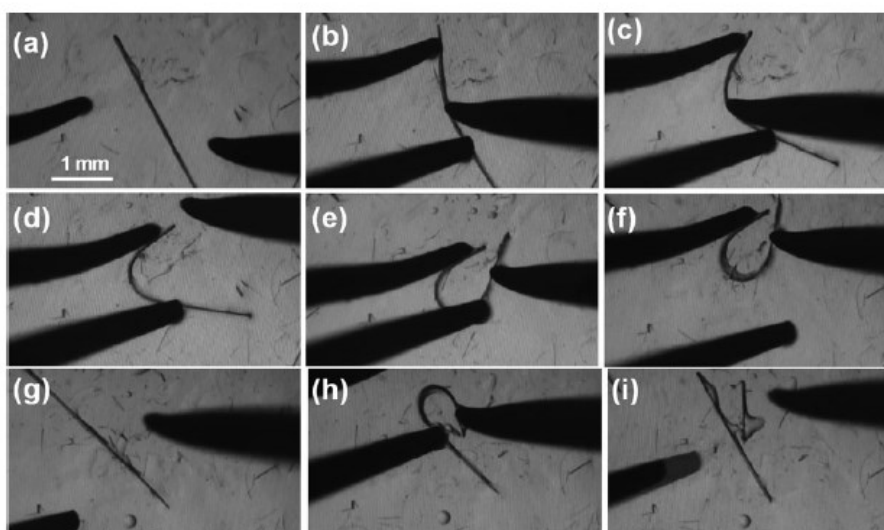
Slika 3. Model elastičnog savijanja kristala. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.¹⁰

S druge strane, u strukturi plastično savitljivih kristala uočeno je anizotropno kristalno pakiranje, odnosno, slabe interakcije koje se protežu u jednom, a jake u drugom smjeru koji su gotovo okomiti. Slabe međumolekulske interakcije između susjednih domena omogućuju klizanje slojeva, te posljedično plastičnu deformaciju kristala (slika 4).¹¹ Dakle, savijanjem elastičnih kristala dolazi do udaljavanja molekula duž vanjskog i približavanja duž unutarnjeg luka kristala, dok je kod plastično savitljivih kristala energetski povoljnije da molekulske ravnine skliznu jedna preko druge nego da se molekulske ravnine udalje ili približe.^{3,9,12}



Slika 4. Model plastičnog savijanja kristala. Početni oblik, te raspored građevnih jedinica u (a) ravnom, nedeformiranom i (b) plastično savijenom kristalu. (Slika preuzeta iz rada C.M. Reddy i sur., 2015.)¹³

Iako je istraživanje mehanički potaknute savitljivosti kristala relativno novo područje, ubrzano se razvija, te postoji znatan broj od sada poznatih plastično ($[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-Cl}_2\text{py})_2]_n$ ¹⁴ heksaklorbenzen¹³ i pirazinamid¹³) te elastično (kokristal kafeina, 4-klor-3-nitrobenzojeve kiseline i metanola⁷ (slika 5)), halogenirani *N*-benzilidenanilini kao i neki niklovi(II) kompleksi) savitljivih kristala.¹⁵

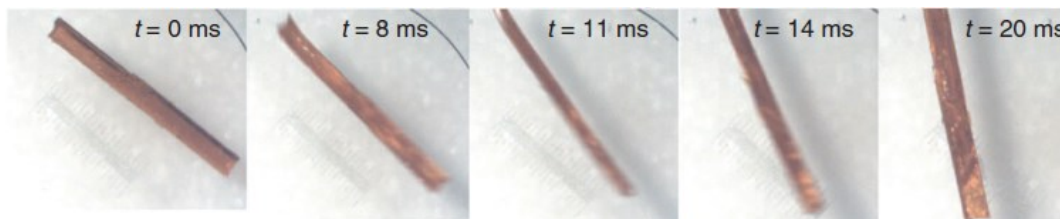


Slika 5. Elastično savijanje kokristala kafeina, 4-klor-3-nitrobenzojeve kiseline i metanola. (Slika preuzeta iz rada S. Ghosh i sur., 2016.)⁷

Izrazita važnost međumolekulskih interakcija za postizanje određenog mehaničkog odgovora kristala vidljiva je na primjeru izomornih kristala 3,4-diklorfenola i 4-brom-3-klorfenola. Naime, zamjenom samo jednog atoma u strukturi, dolazi do promjene interakcija, odnosno zamijene dijela $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ interakcija s jačim interakcijama $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Pritom dolazi i do promjene mehaničkog odziva kristala iz plastičnog (3,4-diklorfenol) u elastičan (4-brom-3-klorfenol) kao posljedica ostvarenja jačih interakcija u kristalnom pakiranju koje sprječavaju klizanje molekulskih slojeva.¹⁶ Također, na primjeru izostrukturnih jednodimenzijskih polimera kadmijevih(II) halogenida pokazano je da je utjecajem na jakost i geometriju nekovalentnih interakcija moguće kontrolirati elastičnost kristala.^{17,18} Ovime je još jednom pokazano da u mehaničkom odgovoru kristala glavnu ulogu imaju nekovalentne interakcije te je nužno uspostaviti kontrolu nad njima kako bi se mogao dobiti željeni mehanički odgovor.

2.2.3. *Toplinskim podražajem potaknut odgovor kristala*

Zagrijavanjem ili hlađenjem nekih kristalnih materijala može se postići njihovo preskakivanje udaljenosti koje su i do nekoliko puta veće od njihove vlastite veličine. Takvi kristali koji se pod utjecajem promjene temperature mogu kretati nazivaju se termoodskočnim kristalima. Primjer takvog materijala su kristali (fenilazofenil)heksafluoracetilacetatopaladija(II).¹⁹ Kristali tog spoja mogu prelaziti između pet različitih kristalnih formi ($\alpha - \varepsilon$) koje su povezane četirima različitim faznim prijelazima od kojih je samo jedan termoodskočni ($\alpha \leftrightarrow \gamma$). Upravo je to što prolazi i kroz termoodskočne fazne prijelaze i one koji to nisu učinilo ove kristale dobrima za objašnjenje mehanizma ovog efekta. Tijekom zagrijavanja se jedinična ćelija proširuje prvenstveno duž jedne osi i napetost koja je uzrokovana iskrivljenjem jedinične ćelije nakuplja se do te točke da nadmaši kohezivne interakcije. Time se kristalno pakiranje koje odgovara fazi α mijenja u ono koje odgovara fazi γ . Ovaj fazni prijelaz čak je 10^4 puta brži od drugog postojećeg visokotemperaturnog prijelaza $\gamma \rightarrow \beta$ koji nije termoodskočni. Napetost nastala promjenom jedinične ćelije tijekom ovog vrlo brzog faznog prijelaza pretvara se u kinetičku energiju te dolazi do skakanja kristala. Dakle, vrlo brzo napredovanje faznog prijelaza kroz kristal i iznenadna makroskopska ekspanzija kristala ključni su za odvijanje termoodskočnog efekta.¹⁹ U skoro svim slučajevima termoodskočnih kristala događa se ovakva anizotropna termalna ekspanzija jedinične ćelije, to jest izduživanje duž jedne osi i zbijanje duž ostalih osi.⁴



Slika 6. Skakanje kristala (fenilazofenil)heksafluoracetilacetona topaladija(II) uzrokovano zagrijavanjem. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.¹⁹

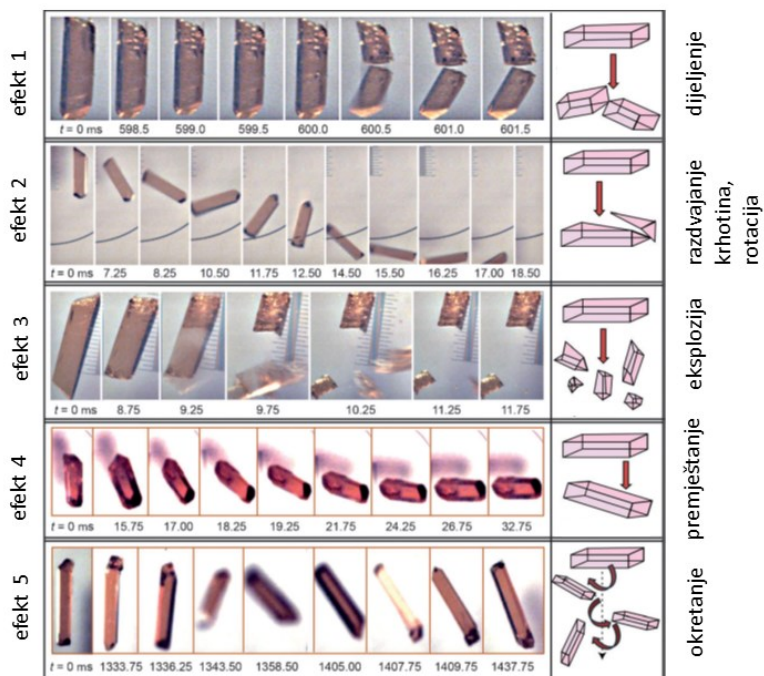
Kristali 1,2,4,5-tetrabrombenzena također skakuću u visini nekoliko centimetara prilikom faznog prijelaza iz forme β koja je prisutna pri sobnoj temperaturi u visokotemperaturnu formu γ . Skakanje je objašnjeno time što se u formi β susjedni aromatski prstenovi 1,2,4,5-tetrabrombenzena nalaze pod kutom $22,6^\circ$, dok su u formi γ pod značajno manjim kutom od $13,7^\circ$. Dakle, prijelazom iz jednu u drugu formu dolazi do izravnavanja molekulske ravnine. Time se nakuplja napetost čije otpuštanje uzrokuje skakanje.^{4,20}

2.2.4. Svjetlosnim podražajem potaknut mehanički odziv kristala

Skakanje kristala može biti izazvano i obasjavanjem UV ili vidljivom svjetlošću. Kristali koji pokazuju takvo ponašanje nazivaju se fotooodskočnim kristalima.²⁰ Slično već opisanome kod termoodskočnih kristala, i ovdje je skakanje posljedica otpuštanja nakupljene napetosti u kristalima. Napetost se nakuplja kao posljedica fotokemijskog procesa ili reakcije, većinom zbog nejednolike raspodjele produkta reakcije u volumenu početnog kristala.⁴ Napetost se može otpustiti na različite načine, kontrolirano i nekontrolirano te zato otpuštanje može rezultirati različitim mehaničkim efektima: klizanjem, pucanjem, skakanjem. Do skakanja dolazi ako se u kristalu nakupi velika količina napetosti koja je naglo i u potpunosti otpuštena. Isto kao i kod termoodskočnog efekta, da bi došlo do fotooodskočnog efekta nužno je da se dogode anizotropne promjene kristalne rešetke te da se promjene odvijaju u vrlo kratkom vremenskom intervalu. Međutim, termoodskočni i fotooodskočni efekt ipak se razlikuju po tome što je za fotooodskočni efekt nužna nejednolika raspodjela produkata reakcije (tj. nove faze) u kristalu, dok se termoodskočni efekt može dogoditi i prilikom jednolikog zagrijavanja.²⁰

Jedan od zanimljivih primjera kristala koji daju makroskopski mehanički odziv uslijed obasjavanja UV zračenjem su kristali $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$.⁵ Kod njih je efekt uzrokovan veznom izomerizacijom. Naime, izlaganjem kristala UV zračenju dolazi do izmjene atoma preko kojeg je vezan ligand, nitro ligand (vezan preko dušika) tako se mijenja u nitrito ligand

(vezan preko kisika). Ova fotokemijska reakcija uzrokuje nakupljanje napetosti koja se otpušta kretanjem kristala. Efekt se može očitovati na različite načine kao što je prikazano na slici 7. Vjerojatnost eksploziranja kristala povećava s povećanjem vremena nakupljanja napetosti.⁵

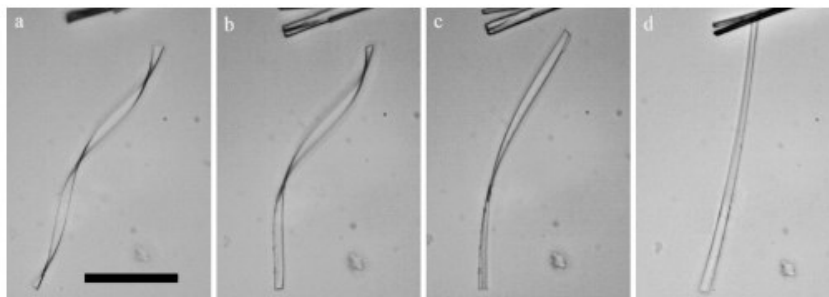


Slika 7. Ponašanje kristala $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ pod utjecajem UV zračenja. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.⁵

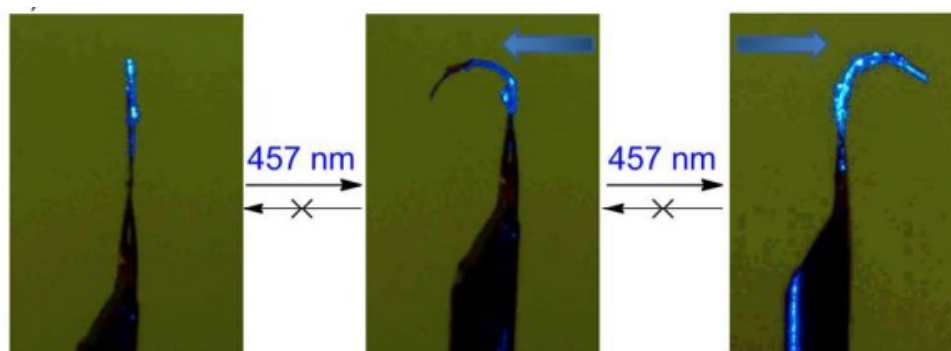
Kristali α -santonina također pokazuju fotodinamični odziv budući da nakon obasjavanja Sunčevom svjetlošću dolazi do fragmentacije kristala. Kao razlog tome navodi se svjetlom potaknuto nastajanje kavezastog dimera zbog kojeg se kristali razdvoje ortogonalno duž b osi jedinične ćelije.^{4,20} Kod diariletenskih kristala efekt je induciran ciklizacijom. Kontinuiranim izlaganjem UV-zračenju mijenjaju boju i ostaju mirni, ali kada ih se izloži UV-zračenju energije približno $10 \mu\text{J}$, oni odskoče 1–2 mm okomito na najdulju kristalografsku os.^{4,20} Kristali benzilidenfuranona također skaču pod utjecajem jakog UV-zračenja, a ako je zračenje slabije, kristali se savijaju pod kutem većim od 90° .⁴

Neki kristali pokazuju i reverzibilni mehanički odaziv na svjetlosni podražaj. Kristali 9-antracenkarboksilne kiseline uvijaju se izlaganjem svjetlosti i vraćaju u prvotni oblik nakon uklanjanja svjetlosnog podražaja kao posljedica reverzibilne [4+4] fotodimerizacije (slika 8).²¹

Svjetlost izaziva i izomerizaciju perhalogeniranih azobenzena koja dovodi do savijanja kristala suprotno od smjera zračenja (slika 9).²²



Slika 8. Vraćanje uvijenog kristala 9-antracencarbonske kiseline nakon uklanjanja svjetlosnog podražaja; (a) odmah po uklanjanju svjetlosnog podražaja, (b) 3 min kasnije, (c) 4,5 min kasnije, (d) 11,5 min kasnije. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.²¹



Slika 9. Savijanje kristala azobenzena suprotno od smjera zračenja (označen plavom strelicom). Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.²²

2.3. Primjena dinamičnih kristala

Za razliku od većine materijala koji se primjenjuju u raznim industrijama, kristali imaju vrlo uređenu strukturu. Upravo malim i kontroliranim promjenama u strukturi moguće je precizno regulirati i podešavati njihova svojstva te su stoga oni vrlo privlačni materijali za upotrebu u različitim područjima znanosti i industrije. Također, organski kristali mekši su, ali i lakši od metala, legura i keramika te im to daje prednost u primjenama koje zahtijevaju na primjer materijale mekoće slične onoj biogenih materijala. Međutim, njihova krtoš i neprilagodljivost na vanjske podražaje često je bila kamen spoticanja za izbor kristala za primjenu u naprednim tehnologijama. Stoga su njihova novootkrivena dinamička svojstva otvorila široki raspon mogućnosti korištenja koji se još pomno istražuje.

Dinamički kristali bazirani na faznim prijelazima imaju veliki potencijal za primjenu u aktuacijskim uređajima zbog vrlo brzog odgovora. No, potrebno je dobro istražiti i razumjeti kako dizajnirati kristal koji će poslužiti kao pouzdani i reverzibilni aktuacijski materijal. Kontrola kristalne morfologije i veličine ključna je kako bi se ispunili zahtjevi upotrebe materijala, no ona često zahtjeva veliki trud te je dugotrajna i skupa. Za uspješnu primjenu potrebno je razumjeti i kako kristale povezati s ostalim dijelovima uređaja, a da se oni ne oštete ili imaju nekakav drugačiji nepovoljan utjecaj na uređaj. Područje istraživanja primjene fleksibilnih kristala tek je nedavno započeto i potrebno je usporediti mnogo svojstva kristala s drugim, uobičajenijim materijalima.³

2.3.1. Termalni aktuator

Dinamični molekularni kristali donijeli su mnoštvo novih privlačnih svojstava, ali i mogućnosti primjene u kemiju materijala. Oni predstavljaju spoj vrlo uređene strukture te mekoće i mehaničke prilagodljivosti. Dinamični kristali koji daju odziv na toplinski podražaj vrlo su zanimljivi zbog njihove moguće primjene kao termalni aktuatori. Aktuator općenito je dio stroja koji je odgovoran za njegovo gibanje. On kontrolirano pretvara energiju koja mu je dovedena u mehaničku energiju.²³ Termoodskočni kristali vrlo su privlačni zbog iznimno brze i efikasne pretvorbe energije.

Karothu i suradnici ispitali su svojstva kristala L-piroglutaminske kiseline (L-PGA) te diazobiciklo[2.2.2]oktan-karbazol kokristala (DCC) kao dva reprezentativna organska termoodskočna materijala i usporedili njihova svojstva s ostalim, već dobro poznatim i

korištenim, aktuatorskim materijalima.²⁴ Ispitani termoodskočni kristali L-PGA i DCC proizveli su manje sile od većine ostalih poznatih aktuatorskih materijala. Male sile sigurno su povezane s time što su ti kristali prirodno male veličine, pogotovo zato što je primijećeno da se čak i kada se radi o uzorcima istog materijala, sila povećava što je kristal veći i veće mase. Međutim, upravo ta mala masa i veličina kristala mogla bi im dati prednost nad ostalim aktuatorskim materijalima za primjenu u sustavima koji moraju biti lagani i maleni. Svojstvo koje ih razlikuje od ostalih laganih aktuatorskih materijala je to što imaju vrlo uređenu strukturu koja vjerojatno i doprinosi iznimno brzim pretvorbama energije koje izvode ti materijali.²⁴

Aktuatorski stres i aktuatorska napetost najbitniji su pokazatelji pogodnosti aktuatora za upotrebu. Maksimalni aktuatorski stres (σ_{\max}) određen je kao kvocijent maksimalne sile proizvedene faznim prijelazom i površine poprečnog presjeka kristala u kontaktu sa senzorom koji određuje iznos sile:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A}. \quad (1)$$

Maksimalna aktuatorska napetost (ε_{\max}) određena je kao kvocijent produljenja kristala koje je termalno izazvano te početne duljine kristala duž aktucijske osi:

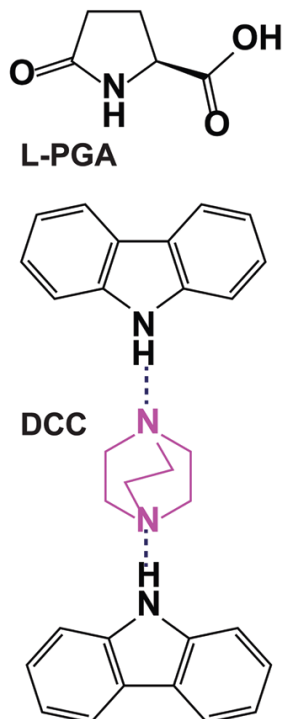
$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta L}{L_i}. \quad (2)$$

Vrijednosti aktuatorskih stresova L-PGA i DCC relativno su male, no to nije čudno s obzirom na male sile koje proizvode. Upravo zbog toga što su kristali dosta manji od ostalih aktuatorskih materijala, veličina koja je najmjerodavnija za njihovo uspoređivanje s ostalim aktuatorskim materijalima je aktuatorska napetost jer ona uzima u obzir i veličinu materijala. Usporedbom napetosti kristala s ostalim aktuatorima dolazi do izražaja njihov potencijal za primjenu. Kristali L-PGA i DCC sposobni su za veće napetosti od piezoelektrika, a usporedivi su s ostalim termalnim aktuatorima, polimernim gelovima i hibridnim aktuatorima. Nadmašuju ih samo aktuatori koji se mogu jako ekspanzirati.²⁴

Kristali L-PGA i DCC imaju veći ili usporedivi radni kapacitet od puno aktuatorskih uređaja. Radni kapacitet materijala određen je kao maksimalni rad koji materijal može obavljati po jedinici volumena, a može se izračunati kao umnožak aktucijskog stresa i aktucijske napetosti (3):

$$W_{\text{capacity}} = \sigma_{\max} \cdot \varepsilon_{\max} \quad (3)$$

Međutim, ono što kristale izdvaja od ostalih aktuatorskih uređaja nije iznimno velik radni kapacitet, već to što su znatno (dva do deset puta) lakši od aktuatora sa sličnim radnim kapacitetom.



Slika 10. Strukture L-piroglutaminske kiseline i kokristala diazobiciklo[2.2.2]oktan-karbazola. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.²⁴

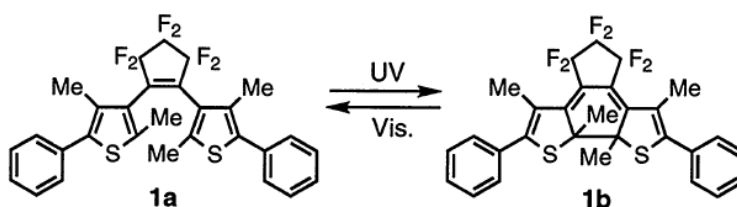
2.3.2. Svjetlosni aktuatori

Apsorpcija fotona kod nekih kristala može uzrokovati fotokemijsku reakciju koja rezultira promjenom strukture. Izazvana promjena može uzrokovati pomak kristala i na taj način dati koristan rad. Kristali diariletana pokazali su se kao vrlo dobri kandidati za moguću primjenu u aktuatorskim uređajima pobuđenima svjetlošću.

Mnogi diariletani podilaze fotokromnim reakcijama u kristalnoj fazi.²⁵ Fotokromizam se definira kao reverzibilna transformacijska reakcija između dva izomera koji imaju različite apsorpcijske spektre, a koja je izazvana svjetlosnim zračenjem.²⁶ Diariletani s heteroarilnim skupinama poput tiofena, furana, tiazola i oksazola fotokromni su spojevi čija oba izomera pokazuju termalnu stabilnost, otpornost na trošenje i veliku reaktivnost čak i u kristalnoj fazi.²⁷ Općenito je rijetko da spoj pokazuje termostabilnu fotokromnu aktivnost. Većina fotokromnih reakcija rezultira nestabilnim produktima koji se vraćaju u početne izomere čak i u mraku,

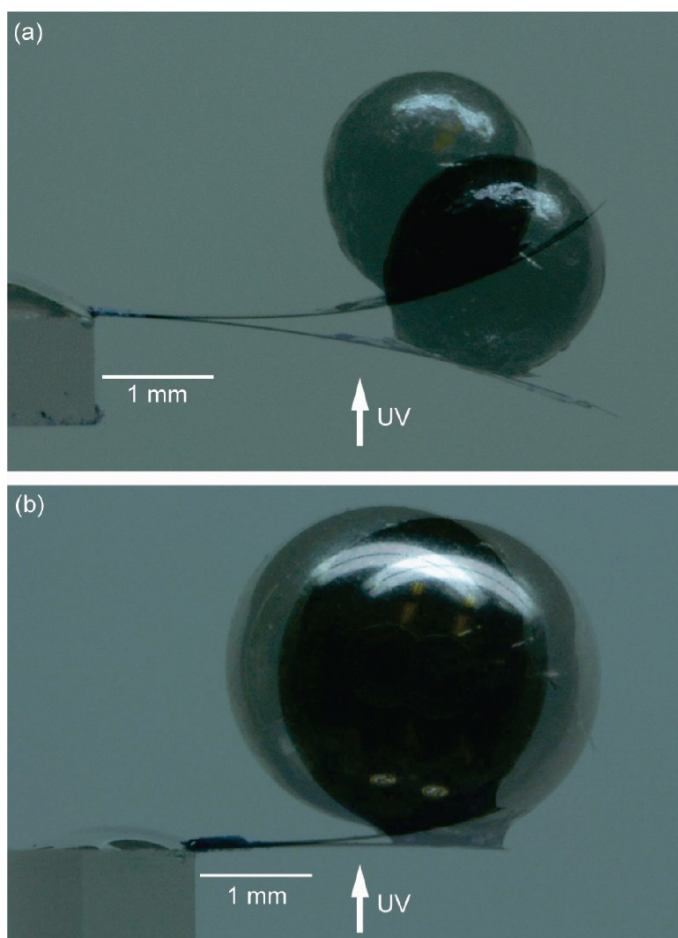
međutim boje navedenih izomera diariletana stabilne su u mraku pri sobnoj temperaturi.^{25,27} Djelovanjem zračenja iz ultraljubičastog dijela spektra na bezbojne izomere ovih spojeva dolazi do njihovog obojenja uzrokovanog promjenom strukture. Naime, pod djelovanjem ultraljubičastog zračenja dolazi do reakcije zatvaranja prstena - ciklizacije (slika 11). Izlaganjem nastalih obojenih izomera zračenju iz vidljivog dijela spektra, nastaje početni bezbojni izomer. Ciklusi obojenja i obezbojenja ovih kristala mogu se ponoviti i više od deset tisuća puta.²⁷ Promjena u strukturi molekule koja se događa uslijed fotokromne reakcije može uzrokovati makroskopski mehanički pokret. U tome se krije moguća primjena ovih fotokromnih kristala kao svjetlosnih aktuatora.

Kao kandidati za aktuatora koji odgovaraju na svjetlosni podražaj predloženi su kristali 1,2-bis(5-fenil-2,4-dimetil-3-tienil)perfluorociklopentena koji pokazuju reverzibilne morfološke promjene kada su naizmjenice obasjavani ultraljubičastim zračenjem i vidljivom svjetlošću.²⁸ Naime, izlaganjem ravne površine kristala UV zračenju ($\lambda = 366$ nm) nastaju nabori koji nestaju izlaganjem naborane površine zračenju iz vidljivog dijela spektra ($\lambda > 500$ nm). Promjena površine kristala usklađena je i s promjenom boje kristala iz bezbojne u plavu, nakon izlaganja UV zračenju. Ove promjene posljedica su reverzibilne ciklizacije molekule, to jest, reverzibilno povezivanje dva ugljikova atoma tiofenskih prstenova kao što je prikazano na slici 11. Ciklizacija uzrokuje smanjivanje udaljenosti između rubova fenilnih prstenova te se time smanjuje debljina molekulskih slojeva i nastaju praznine u kristalu. Akumulacija praznina dopušta da površinski molekulski sloj „potone“ pri čemu nastaju nabori. Obasjavanjem kristala vidljivom svjetlošću puca nastala veza između tiofenskih prstenova, praznine se ispunjavaju i površina se izravnava. Mogućnost kontroliranja opisanih „pokreta“ kristala valnom duljinom zračenja kojemu su izloženi pokazuje njihov potencijal za primjenu u aktuatorskim uređajima.



Slika 11. Reverzibilna ciklizacija molekula 1,2-bis(5-fenil-2,4-dimetil-3-tienil)perfluorociklopentena uvjetovana valnom duljinom primijenjenog zračenja. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.²⁸

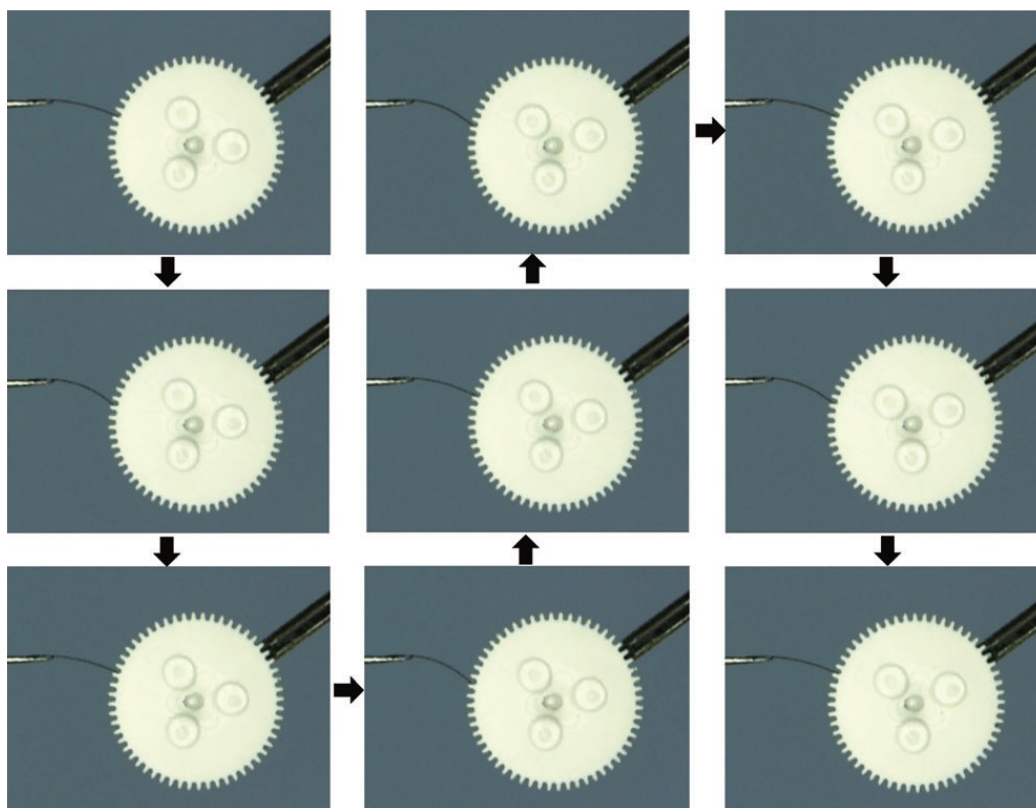
Kokristal 1,2-bis(2-metil-5-(1-naftil)-3-tienil)perfluorociklopentena i perfluornaftalena se pod utjecajem ultraljubičastog zračenja ponašao poput dizalice i uspio podići metal čija je masa bila 200 – 600 puta veća od mase samog kokristala (slika 12).²⁹ Djelovanjem ultraljubičastog zračenja kristal se savija u smjeru suprotnom od onoga iz kojeg dopire zračenje. Savijanje je, kao i u prijašnjim primjerima, uzrokovano zatvaranjem prstena te se kristal isto tako može reverzibilno savijati izmjenjivanjem ultraljubičastog i vidljivog zračenja i to čak više od 250 puta.



Slika 12. Kokristal 1,2-bis(2-metil-5-(1-naftil)-3-tienil)perfluorociklopentena i perfluornaftalena koji se pod utjecajem UV zračenja ponaša kao dizalica. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.²⁹

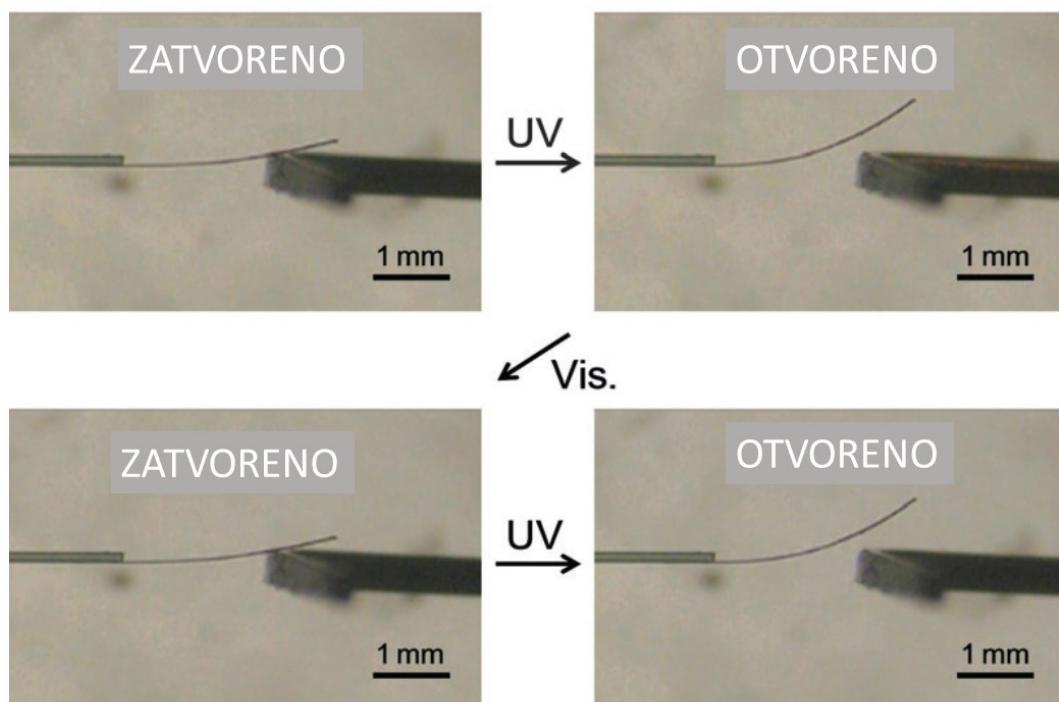
Na slici 13 vidljivo je da je svjetlošću moguće čak i rotirati zupčanike ako se kao alat koriste miješani kristali 1-(2-fenil-5-metil-4-tiazolil)-2-(5-metil-2-*p*-tolil-4-tiazolil)perfluorociklopentena i 1,2-(5-metil-2-*p*-tolil-4-tiazolil)perfluorociklopentena koji se

reverzibilno savijaju izmjenjivanjem ultraljubičastog i vidljivog zračenja.³⁰ Rotacija je omogućena dobrom kontrolom intenziteta UV i vidljivog zračenja.



Slika 13. Rotacija zupčanika molekulskim kristalom čije je savijanje potaknuto svjetlošću. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁰

Savijljivi kristali 1,2-bis-(2-fenil-5-metil-4-tiazolil)perfluorociklopentena pokazali su velik potencijal da posluže kao sklopka u strujnom krugu (slika 14).³¹ Kristali su premazani zlatom i stavljeni u strujni krug, te potom obasjani UV zračenjem. Pritom je došlo do njihovog savijanja i odvajanja od električne žice, a time i otvaranja strujnog kruga. Obasjavanjem vidljivom svjetlošću kristal je ponovo doveden u kontakt sa žicom i struja je opet potekla strujnim krugom. Ovo otvaranje i zatvaranje strujnog kruga ponovljeno je čak deset puta bez oštećivanja sloja zlata.



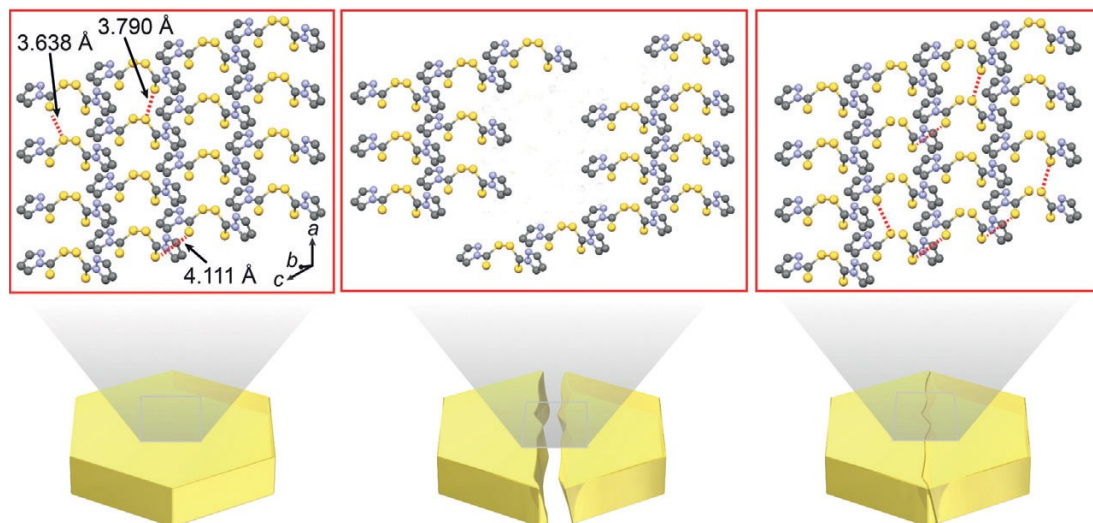
Slika 14. Fotoreverzibilno otvaranje i zatvaranje strujnog kruga kontrolirano UV zračenjem i vidljivom svjetlošću.³¹

2.3.3. „Self-healing“ svojstva fleksibilnih kristala

Svi materijali izloženi bilo kakvom mehaničkom utjecaju skloni su oštećenjima kao što je pucanje, udubljivanje ili grebanje. Sklonost mehaničkim oštećenjima ograničava upotrebu materijala i utječe na njegov životni vijek. Upravo zbog toga, vrlo su privlačni materijali sa takozvanim „self-healing“ svojstvima, to jest, samooporavljajući materijali. Samooporavljajućim materijalima nazivaju se oni materijali koji su sposobni oporaviti se od vanjskog oštećenja. Istraženi materijali s ovim svojstvom većinom su polimeri i hidrogelovi,³² no pokazalo se i da organski kristali, od kojih neki pokazuju mehaničku fleksibilnost, mogu imati ovakva svojstva.

Kristali dipirazolituram disulfida uspjeli su se oporaviti od potpunog raspuknuća na dva dijela.³³ Nakon što je kristal raspolovljen, polovice su prislunjene i ostavljene pod djelovanjem sile iznosa 1 – 3 N tijekom 24 sata pri sobnoj temperaturi. Kristali su mogli biti podignuti s jednog kraja i poduprijeti vlastitu težinu preko pukotine. Izdržali su gravitacijsku silu, ali i silu primijenjenu bockanjem poliamidnom iglicom. Postotak iscjeljenja određen je kao postotak vlačne snage oporavljenog materijala u odnosu na vlačnu snagu materijala prije pucanja i iznosio je 6,7 %. Ovo zapanjujuće iscjeljenje uzrokovano je premještanjem disulfidnih veza

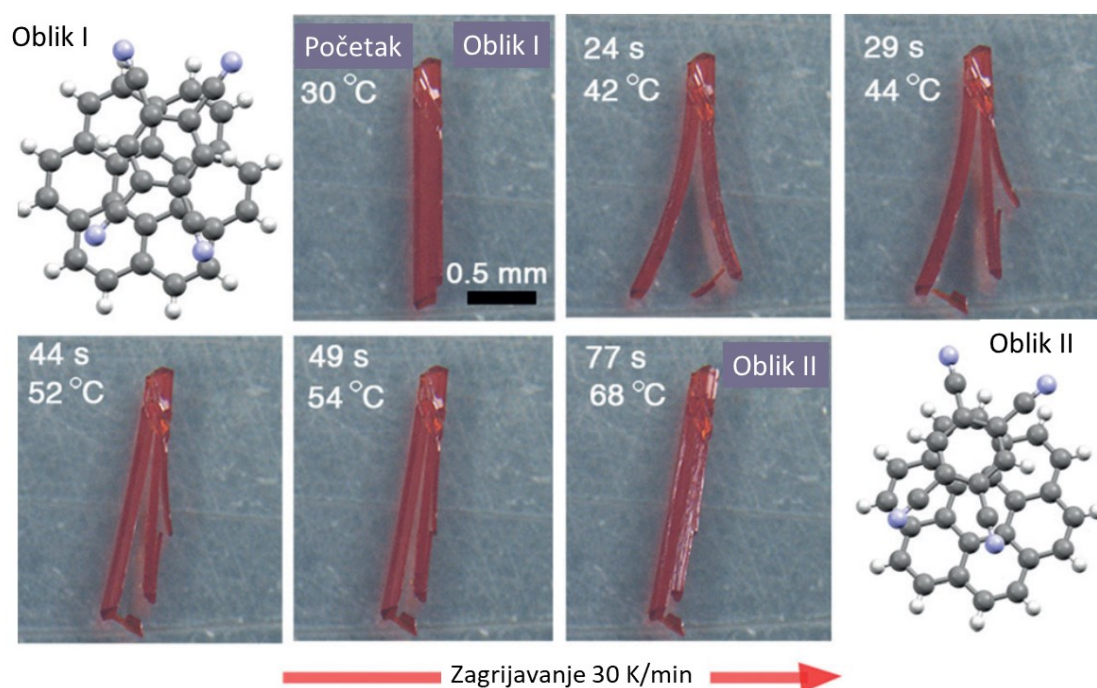
kao što je prikazano na slici 15. Disulfidna veza homolitički se pocijepa, a nastali radikal se delokalizira. Na novom mjestu, radikal tvori novu disulfidnu vezu s obližnjim sumporom i reakcija napreduje dalje. Ovi kristali prvi su primjer samooporavljajućih organskih molekulskih kristala.³³



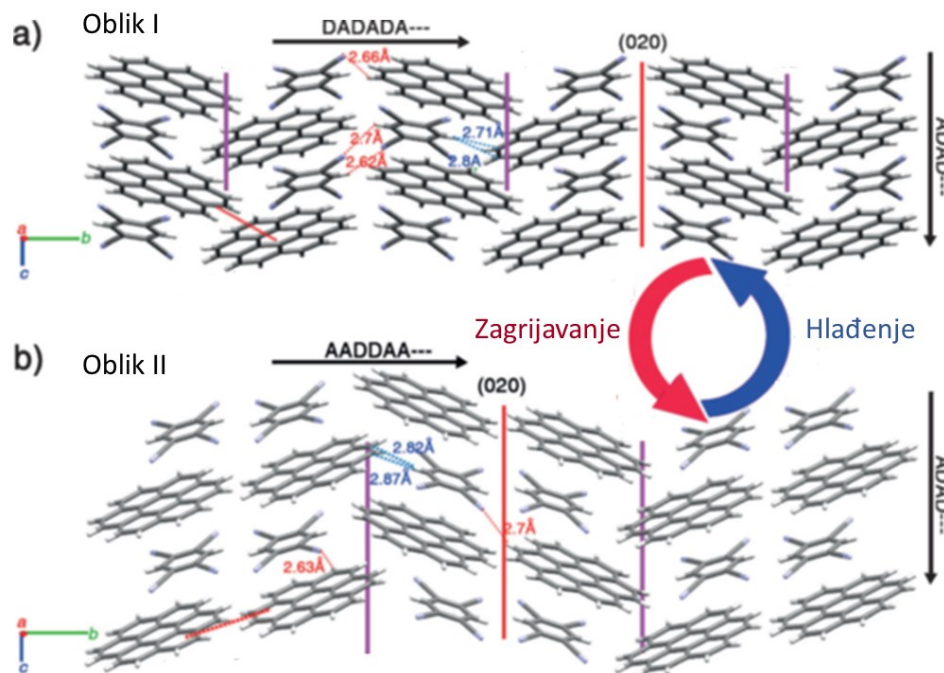
Slika 15. Samooporavljanje kristala premještanjem radikala i nastajanjem novih disulfidnih veza. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³³

Kokristali koronena i 1,2,4,5-tetracianobenzena (TCNB) pokazuju samooporavljajuće ponašanje i mehanički odgovor tijekom termalno potaknutog reverzibilnog faznog prijelaza.³⁴ Čak i nakon pojave drastičnih pukotina ili razdvajanja tijekom faznih prijelaza, kristali mogu gotovo potpuno vratiti svoj početni oblik. Zagrijavanjem kokristala brzinom $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pri temperaturi od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do listanja kristala na jednom kraju, a zatim kristal postupno zacjeljuje zagrijavanjem između 50 i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kao što je prikazano na slici 16. Ovaj oporavak kristala zadržan je čak i nakon hlađenja kristala na sobnu temperaturu. Činjenica da su konačni kristali bili dovoljno kvalitetni za analizu difrakcijom jediničnog kristala dokaz je da je ponovno ostvareno unutarnje uređenje kristala. To također pokazuje i da se kristali mogu samostalno oporaviti čak i nakon drastičnog razdijeljena. Kristalna struktura kristala nakon transformacije nije jednaka onoj prije zagrijavanja. Struktura prije zagrijavanja označena je kao oblik I, a struktura nakon zagrijavanja kao oblik II (slika 17). Oblici su međusobno slični po načinu slaganja molekula, ali se razlikuju po međumolekulskim interakcijama i orijentaciji molekula. Upravo ta sličnost pakiranja molekula s lokalnim razlikama u orijentaciji molekula i nizovima slaganja molekula smatra se izvorom samooporavljajućeg ponašanja. Međumolekulske

interakcije slabije su u obliku II, nego u obliku I. Na to ukazuje veći razmak između slojeva u kristalu oblika II od onog oblika I. Te slabije međumolekulske interakcije dovode do labavijeg pakiranja, a time i većeg volumena jedinične ćelije i manje gustoće. Zbog promjene volumena jedinične ćelije nakuplja se stres koji se otpušta zagrijavanjem i dolazi do listanja kristala. Slični uzorci pakiranja oba oblika te mogućnost rotacije molekula koronena i TCNB-a omogućuju preslagivanje i reorijentaciju molekula te očitovanje „self-healing“ svojstva.

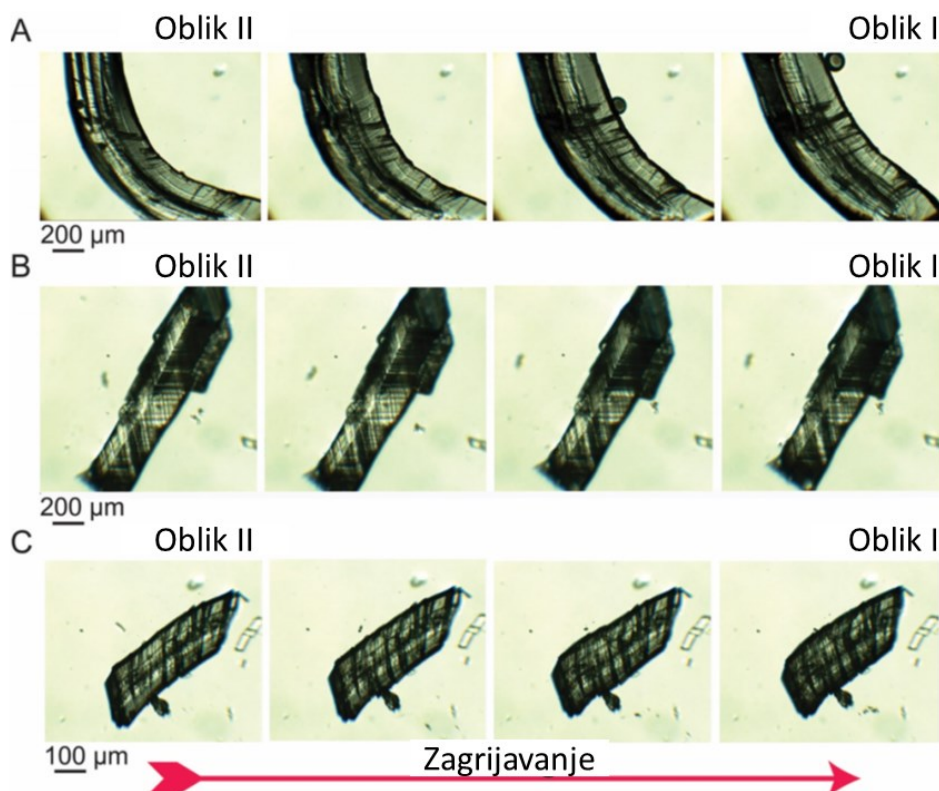


Slika 16. Samooporavljajuće ponašanje kokriostala koronena i TCNB-a. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁴



Slika 17. Kristalno pakiranje i ključne međumolekulske interakcije u oba polimorfima I i II kokristala koronena i TCNB-a. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁴

Kristali tereftalne kiseline mogu reverzibilno mijenjati oblik između dvije forme, nazvane forma I i forma II. Uočeno je da kristali forme II mogu biti plastično savijeni. Savijanje je uzrokovano klizanjem paralelnih molekulskih slojeva i ponovnim nastajanjem veza između slojeva. Tako plastično savijeni kristali ne vraćaju se u početni oblik pri sobnoj temperaturi, no kada se zagriju dovoljno da se dogodi fazni prijelaz, ravni oblik kristala djelomično se povrti kao što je prikazano na slici 18. Uzrok tome je u udaljenosti između molekulskih ravnina koja postaje kraća nakon prijelaza u formu I. Hlađenjem na sobnu temperaturu pri kojoj kristal prelazi iz forme I u II kristal se čak vraća u savijeni oblik. Taj proces savijanja i izravnavanja može se ponoviti više puta zagrijavanjem i hlađenjem kristala. Također, kristali su pokazali i svojstvo ponovnog spajanja izlomljenih dijelova zagrijavanjem (*self-healing*). Zagrijavanjem dolazi do faznog prijelaza i kristal se vraća u originalni oblik. Ovo samooporavljanje događa se zbog ponovnog formiranja međumolekulskih veza između dijelova kristala koji ostaju blizu nakon što su prevedeni u oblik I.³⁵

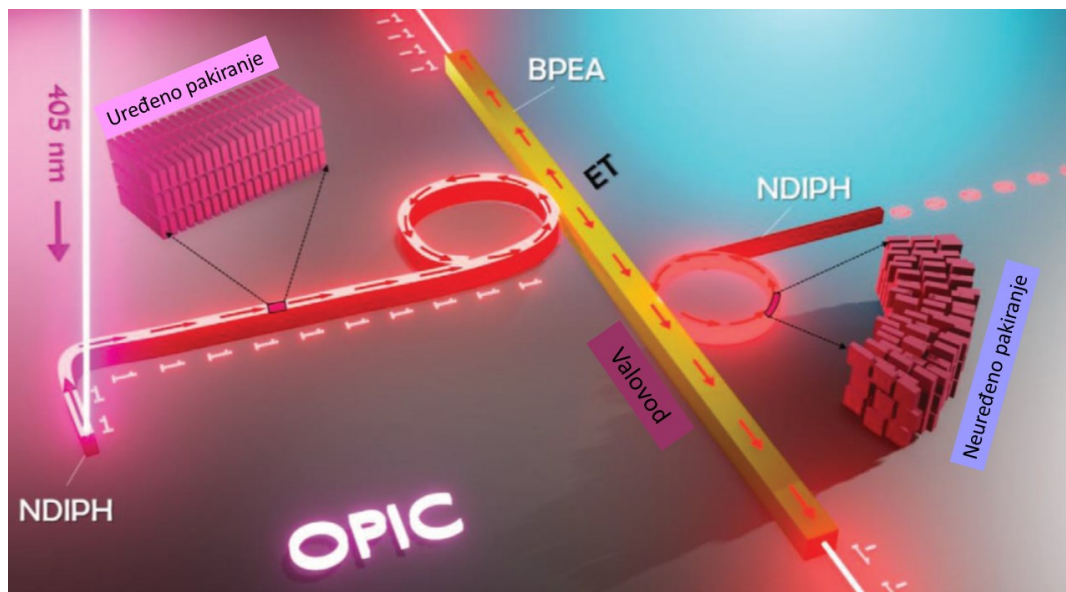


Slika 18. Oporavljanje kristala tereftalne kiseline. (A) Plastično savijeni kristal ispravlja se nakon zagrijavanja. (B,C) Djelomični oporavak kristala nakon pritiskanja (B) ravnom površinom (C) iglom. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁵

2.3.4. Optoelektronika

Neki organski kristali uz podložnost mehaničkoj deformaciji pokazuju i svojstvo provođenja svjetlosti čime se ističu kao dobri kandidati za dizajn optoelektroničkih uređaja. Korištenje organskih kristala kao optoelektroničkih uređaja omogućilo bi uvođenje uređene i jednostavne strukture u ove uređaje te dodavanje i drugih svojstava uz provođenje svjetlosti.

Kao vrlo dobri optički vodiči pokazali su se kristali *N,N'*-bis(*p*-tolil)-1,4,5,8-naftalendiimida (NDIPH) koji su plastično savitljivi i 9,10-bis(feniletinil)antracena (BPEA).³⁶ Od navedenih kristala uspješno je napravljen fotonski integrirani krug kakav je prikazan na slici 19. Ovaj optički krug uspješno je dostavljao optičke signale u točno određenom smjeru, a svojstvo plastične savitljivosti NDIPH pokazalo se vrlo korisnim jer je omogućilo mehaničko oblikovanje kruga.



Slika 19. Model integriranog fotonskog kruga napravljenog od kristala BPEA i NDIPH. Slika preuzeta i prilagođena prema izvoru.³⁶

Organski fotonski krug mikroskopske veličine načinjen je od izrazito savitljivih i strukturno vrlo sličnih kristala (*E*)-1-(4-(dimetilamino)-fenil)iminometil-2-hidroksil-naftalena (DPIN) i (*E*)-1-(4-brom)iminometil-2-hidroksil-naftalena (BPIN).³⁷ Oba kristala pokazuju fluorescentnu emisiju i čak i zajedno provode optički signal.

Prije stvarnog korištenja organskih kristala u optoelektroničkim uređajima, potrebno je moći dobro kontrolirati morfologiju kristala, strukturom utjecati na brzinu procesiranja informacija te učinkovito povezati kristale s ostalim dijelovima uređaja kako bi optički gubitak bio što manji. Stoga je vrlo bitno dobro ispitati svojstva ovih kristala te moguće načine utjecanja na njihova svojstva.³

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 695–697.
2. https://chem.libretexts.org/Courses/College_of_Marin/CHEM_114%3A_Introductory_Chemistry/12%3A_Liquids%2C_Solids%2C_and_Intermolecular_Forces/12.07%3A_Types_of_Crystalline_Solids-_Molecular%2C_Ionic%2C_and_Atomic (datum pristupa: 18. lipnja 2022.)
3. P. Naumov, D. P. Karothu, E. Ahmed, L. Catalano, P. Commins, J. Mahmoud Halabi, M. B. Al-Handawi, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 13256–13272.
4. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, M. K. Panda, P. Naumov, *ChemComm* **52** (2016) 13941–13954.
5. P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 9990–9995.
6. A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9846–9847.
7. S. Ghosh, C. M. Reddy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10319–10323.
8. S. Ghosh, M. K. Mishra, S. B. Kadambi, U. Ramamurty, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 2674–2678.
9. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.
10. S. Saha, M. K. Mishra, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2957–2967.
11. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
12. M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy, P. Naumov, *Nat. Chem.* **7** (2015) 65–72.
13. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavojju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *ChemComm* (2005) 3945–3947.

14. B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 5557–5561.
15. S. Kusumoto, A. Sugimoto, Y. Zhang, Y. Kim, M. Nakamura, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 1294–1298.
16. A. Mukherjee, G. R. Desiraju, *IUCrJ* **1** (2014) 49–60.
17. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
18. M. Pisačić, I. Kodrin, I. Biljan, M. Đaković, *CrystEngComm* **23** (2021) 7072–7080.
19. M. K. Panda, T. Runčevski, S. Chandra Sahoo, A. A. Belik, N. K. Nath, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *Nat. Commun.* **5** (2014) 4811: 1–8.
20. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12490.
21. L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12569–12575.
22. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
23. <https://www.progressiveautomations.com/pages/actuators> (datum pristupa: 2. srpnja 2022.)
24. D. P. Karothu, J. Mahmoud Halabi, L. Li, A. Colin-Molina, B. Rodríguez-Molina, P. Naumov, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1–11.
25. S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *ChemComm* **2** (2002) 2804–2805.
26. <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Photochromism.html> (datum pristupa: 2. srpnja 2022.)
27. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **114** (2014) 12174–12277.
28. M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **291** (2001) 1769–1772.
29. M. Morimoto, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14172–14178.
30. F. Terao, M. Morimoto, M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 901–904.
31. D. Kitagawa, S. Kobatake, *ChemComm* **51** (2015) 4421–4424.
32. H. Koshima, *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2020, str. 131
33. P. Commins, H. Hara, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 13028–13032.

34. G. Liu, J. Liu, X. Ye, L. Nie, P. Gu, X. Tao, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 198–202.
35. D. P. Karothu, J. Weston, I. T. Desta, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 13298–13306.
36. J. Ravi, A. V. Kumar, D. P. Karothu, M. Annadhasan, P. Naumov, R. Chandrasekar, *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2105415: 1–10.
37. J. Ravi, M. Annadhasan, A. V. Kumar, R. Chandrasekar, *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2100642: 1–9.