

Kokristali perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima nikla(II)

Marijan, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:003483>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Sara Marijan

**KOKRISTALI PERHALOGENIRANIH
DONORA HALOGENSKE VEZE S
KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA
NIKLA(II)**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2021.

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. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Lisac.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (HRZZ-IP-2019-04-1868).

Zahvale

Od srca hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću, što me uveo u čarobni svijet kristala. Od prvog dana studija divim se entuzijazmu, iskrenoj predanosti i lakoći kojom prenosi znanje i ljubav prema kemiji, a rad u njegovoj znanstveno-istraživačkoj grupi oplemenio me dragocjenim iskustvom. Neopisiva mi je čast i radost upijati sva kemijska i životna znanja koja nesebično dijeli te mi svojim primjerom pruža nadahnuće u svladavanju novih izazova.

Veliko hvala mojoj neposrednoj voditeljici dr. sc. Katarini Lisac na svim diskusijama, savjetima i pomoći prilikom izrade diplomskog rada. Njeno strpljenje i temeljitost u radu vodili su me kroz ovo uzbudljivo istraživanje.

Hvala svim divnim ljudima koji svojim znanjem, entuzijazmom i radinošću krase labos 108 te čine radnu atmosferu veselom.

Istinski sam sretna što sam kroz svoje studentske dane na brdu Horvatovac imala priliku susresti brojne prekrasne osobe, a upoznavši Mateu, stekla sam prijateljicu za život. Draga moja, hvala ti na svim zajedničkim čajankama i učenjima te dugim i nepresušnim razgovorima o kemiji, ljubavi i životu. Hvala na veselju i smijehu te na našim smiješnim plesovima.

S osmijehom na licu, prisjećam se početka prve godine studija, kada sam na zidiću ispred ulaza u zgradu Kemijskog odsjeka ugledala par toplih i nasmijanih smeđih očiju koje sam posljednji put susrela u šestom razredu osnovne na najdivnijoj školi stvaralaštva „Novigradsko proljeće“. Tada još nisam znala da će taj divan čovjek uskoro postati moj najbolji prijatelj i ljubav mog života.

Ljubavi, s tobom uživam u svakoj sekundi, a sve što želim je s tobom lebdjeti, lutati, učiti, voljeti i grliti, zagrljaje duge, najduže. Volim sve naše glazbene slušaonice i filozofske družionice te kemijske rasprave s tvojim genijalnim umom, a ponajviše volim zajedno s tobom rasti kroz život. Veliko ti hvala na silnom strpljenju, svakom savjetu i podršci koje si mi pružio u procesu izrade ovog diplomskog rada. Beskonačna je ljubav koju osjećam prema tebi i presretna sam što zajedno kročimo u svaki novi dan.

Nema riječi kojima mogu opisati ljubav koju gajim prema svojoj obitelji. Hvala mojim bakama i djedovima, baki Ruži i didi Ivanu te baki Vilmi i didi Dušku, na ljubavi i toplini koja mi čitavog života grije srce i dušu. Mom didi Ivanu, starom vuku i mudracu, posebno hvala na svim melodijama, ispjevanim stihovima i dugim filozofskim razgovorima. Mojoj modernoj baki Ruži, koja ide u korak s vremenom i uvijek je u trendu, hvala na ljubavi i brizi te najsočnijim receptima. Beskrajno sam zahvalna svojoj mami i duhovnoj mentorici Gordiji, svjetskoj putnici i ratnici za pravdu, koja me od malih nogu oblijeva čistom i bezuvjetnom ljubavlju te me u beskrajnoj sreći potiče da rastem kao najsretniji i najvoljeniji cvjetak. Od srca hvala mom tati Nenadu, čiji me glas i životni pogledi smire kada se osjećam kao najuzburkanije more. Hvala ti na svom gradivu fizike i matematike koje smo zajedno prošli i koje sam uz tvoju pomoć savladala tako lako. Hvala ti što si vrijedno čitao sve radne verzije mog diplomskog rada i pružio mi neprocjenjive savjete u pisanju. Hvala mojoj braći Franu i Karlu što obasjavaju i ispunjavaju moj život srećom kao dva najsajnija Sunca. Najdraži i najmiliji moji, hvala vam što ste uvijek tu za mene i što ste me oduvijek poticali da razmišljam svojom glavom, učim i istražujem, a ponajviše od svega, hvala vam što ste me naučili da cijenim svaki trenutak i uživam u životu.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu	3
2.1.1. <i>Kristalno inženjerstvo</i>	3
2.1.2. <i>Halogenska veza</i>	4
2.1.3. <i>Međuhalogeni kontakti.....</i>	5
2.1.4. <i>Priroda halogenske veze</i>	6
2.1.5. <i>Karakteristike halogenske veze</i>	7
2.1.6. <i>Donori halogenske veze</i>	8
2.1.7. <i>Akceptori halogenske veze</i>	9
2.2. Kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava.....	10
2.2.1. <i>Višekomponentni sustavi</i>	11
2.2.2. <i>Sinteza kokristala</i>	13
2.2.2.1. <i>Sinteza kokristala u otopini</i>	13
2.2.2.2. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i>	15
2.3. Kokristali metaloorganskih spojeva temeljeni na halogenskoj vezi.....	18
2.3.1. <i>Metalorganski spojevi u kristalnom inženjerstvu.....</i>	18
2.3.2. <i>Metalorganski spojevi povezani halogenskom vezom.....</i>	19
2.3.3. <i>Kokristali perhalogeniranih donora halogenske veze s metaloorganskim spojevima kao akceptorima halogenske veze.....</i>	22
2.3.3.1. <i>Kokristali metaloorganskih spojeva u kojima su metalni centri akceptori halogenske veze.....</i>	23
2.3.3.2. <i>Kokristali metaloorganskih spojeva u kojima su ligandi vezani na metalni centar akceptori halogenske veze.....</i>	24
2.3.3.2.1. <i>Neutralne molekule koordinirane na metalni centar kao akceptori halogenske veze</i>	24
2.3.3.2.2. <i>Kelativirajući ligandi koordinirani na metalni centar kao akceptori halogenske veze.....</i>	25
2.3.3.2.3. <i>Halogenidi i pseudohalogenidi koordinirani na metalni centar kao akceptori halogenske veze.....</i>	29
2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD.....	32
2.4.1. <i>Koordinacijski spojevi nikla(II)</i>	33
2.4.2. <i>Topičnost mono-, di- i trijodperfluoriranih donora halogenske veze</i>	35

2.4.3. Višekomponentni sustavi perhalogeniranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanim na atom prijelaznog metala	40
2.4.4. Supramolekulske arhitekture kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanim na atom prijelaznog metala	42
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	45
3.1. Materijali	45
3.1.1. Koordinacijski spojevi nikla(II)	46
3.1.1.1. Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II).....	46
3.1.1.2. Sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II) u otopini	47
3.1.2. Donori halogenske veze	49
3.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II)	49
3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem trans-1	49
3.2.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem trans-1 u otopini	51
3.3. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II)	55
3.3.1. Mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem cis-2	55
3.3.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem cis-2 u otopini	57
3.4. Instrumentne metode	59
3.4.1. Mehanokemijska sinteza	59
3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku	60
3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu	60
3.4.4. Termogravimetrijska analiza	61
3.4.5. Infracrvena spektroskopska analiza.....	61
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	62
4.1. Sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II)	63
4.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II)	65
4.2.1. Sinteza kokristala donora halogenske veze 12tfib sa spojem trans-1	67
4.2.2. Sinteza kokristala donora halogenske veze 13tfib sa spojem trans-1	68
4.2.3. Sinteza kokristala donora halogenske veze 14tfib sa spojem trans-1	69
4.2.4. Sinteza kokristala donora halogenske veze 135tfib sa spojem trans-1	70
4.2.5. Sinteza kokristala donora halogenske veze ipfb sa spojem trans-1	71
4.2.6. Sinteza kokristala donora halogenske veze ofib sa spojem trans-1	72
4.3. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II)	74
4.3.1. Sinteza kokristala donora halogenske veze 12tfib sa spojem cis-2	76

4.3.2. Sinteza kokristala donora halogenske veze 13tfib sa spojem cis-2.....	77
4.3.3. Sinteza kokristala donora halogenske veze 14tfib sa spojem cis-2.....	78
4.3.4. Sinteza kokristala donora halogenske veze 135tfib sa spojem cis-2.....	83
4.3.5. Sinteza kokristala donora halogenske veze ipfb sa spojem cis-2.....	84
4.3.6. Sinteza kokristala donora halogenske veze ofib sa spojem cis-2.....	85
4.4. Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva	87
4.4.1. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama pripremljenih kokristala	87
4.4.2. Analiza halogenskih veza u pripremljenim kokristalima	93
4.5. Termogravimetrijska analiza.....	95
4.6. Infracrvena spektroskopska analiza	97
§ 5. ZAKLJUČAK	104
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	107
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	108
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOKRISTALI PERHALOGENIRANIH DONORA HALOGENSKE VEZE S KOORDINACIJSKIM SPOJEVIMA NIKLA(II)

Sara Marijan

U ovom diplomskom radu sintetizirana su dva koordinacijska spoja nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II), s ciljem da se pri kokristalizaciji s perhalogeniranim donorima halogenske veze istraži potencijal kloridnog liganda kao akceptora halogenske veze. Priprava kokristala provedena je mehanokemijskom sintezom i sintezom u otopini. Mehanokemijskom sintezom priređeno je devetnaest novih kristalnih faza, dok su kristalizacijom iz otopine priređeni jedinični kristali pet kokristala. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, termogravimetrijskom analizom te infracrvenom spektroskopskom analizom, a kokristalima čiji su jedinični kristali uspješno priređeni, metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture. Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog spoja kao donora halogenske veze i klorido liganda koordinacijskog spoja nikla(II) kao akceptora halogenske veze.

(159 stranica, 96 slika, 44 tablica, 122 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, kokristali, koordinacijski spojevi, kristalizacija, kristalno inženjerstvo, mehanokemijska sinteza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Lisac

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
 2. doc. dr. sc. Adriana Kendel
 3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 18. veljače 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COCRYSTALS OF PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS WITH NICKEL(II) COORDINATION COMPOUNDS

Sara Marijan

Within this diploma thesis, two nickel(II) coordination compounds, bis(2-acetylpyridine)dichloridonickel(II) and bis(2-benzoylpyridine)dichloridonickel(II), have been synthesized in order to investigate the ability of the chlorine atom coordinated to the Ni(II) metal centre to act as a halogen bond acceptor with perhalogenated organic compounds as halogen bond donors. All syntheses have been performed both by mechanochemical liquid-assisted grinding and by crystallization from solution. Two nickel(II) coordination compounds formed nineteen new phases with selected donors mechanochemically, and five single crystals of the cocrystals were obtained by crystallization from solution. All reactants and products have been characterized by means of powder X-ray diffraction, thermogravimetry analysis, infrared spectroscopy analysis, and the obtained single crystals have been characterized by single crystal X-ray diffraction. Molecular and crystal structure determination of the obtained single crystals revealed that the dominant supramolecular interaction in all five cocrystals is the Ni–Cl···I halogen bond between halogen bond donor iodine atoms and nickel(II) complex chlorine atoms.

(159 pages, 96 figures, 44 tables, 122 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: cocrystals, coordination compounds, crystal engineering, crystallization, halogen bond, mechanochemical synthesis

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Katarina Lisac

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

2. Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor

3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: February 18th, 2021

Sara Marijan

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Zahvaljujući svojoj usmjerenosti i predvidljivosti, metaloorganski spojevi pokazali su se pouzdanim gradivnim jedinicama u kristalnom inženjerstvu, a istraživanje halogenske veze u supramolekulskim sustavima s metaloorganskim spojevima, važno je područje kristalnog inženjerstva.^{1,2} Usprkos činjenici da dizajn i sinteza višekomponentnih kristalnih materijala predstavljaju jedno od najatraktivnijih područja u kristalnom inženjerstvu,³ u dosadašnjim su istraživanjima supramolekulskih metaloorganskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi većinom proučavani jednokomponentni sustavi, dok je sintezi višekomponentnih metaloorganskih krutina pridano znatno manje pozornosti.⁴

Najslabije izučavanu vrstu višekomponentnih sustava s metaloorganskim spojevima povezanim halogenskom vezom predstavljaju kokristali koji sadrže neutralne organske molekule kao donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze. U istraživanju takvih sustava, poseban naglasak je na kokristalima u kojima halogenska veza nastaje između perhalogeniranih donora halogenske veze i liganada vezanih na središnji metalni ion kao akceptora halogenske veze.⁴

Ovisno o vrsti liganda koji sudjeluje u nastajanju halogenske veze, takvi se metaloorganski kokristali mogu podijeliti na one u kojima se akceptorska skupina nalazi na neutralnim molekulama odnosno kelatirajućim ligandima kooordiniranim na metalni centar te na metaloorganske kokristale u kojima ulogu akceptora halogenske veze imaju halogenidi odnosno pseudohalogenidi koordinirani na središnji metalni ion.

U ovom diplomskom radu istražena je mogućnost pripreme kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima nikla(II), s ciljem da se istraži potencijal kloridnog liganda kao akceptora halogenske veze, odnosno da se ispita mogućnost nastajanja supramolekulskog motiva $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ te da se izuči uloga odabranih perhalogeniranih spojeva u izgradnji supramolekulskih arhitektura u kojima su molekule povezane halogenskom vezom. Kao akseptori halogenske veze, odabrana su dva oktaedarski koordinirana koordinacijska spoja nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II), dok su kao donori halogenske veze odabrani perhalogenirani organski spojevi: 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,4-dijodtetrafluorbenzen, 1,3,5-trijodtrifluorbenzen, jodpentafluorbenzen i 1,4-dijodoktafluorbutan. Priprava kokristala

provedena je mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja i donora halogenske veze te mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza) iz niklovog(II) klorida heksahidrata, liganda i donora halogenske veze, a u svrhu pripreme jediničnih kristala kokristala provedena je sinteza u otopini. Produkti su okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja, termogravimetrijskom analizom te infracrvenom spektroskopskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu

U posljednjih dvadesetak godina halogenska veza prepoznata je kao pouzdan *alat* u kristalnom inženjerstvu, a lista donora i akceptora halogenske veze u neprestanom je porastu. Zahvaljujući svojim karakteristikama, jakosti, usmjerenosti i mogućnosti ugađanja jakosti izmjenom atoma halogena, halogenske veze u sintezi i dizajnu funkcionalnih materijala tema su sve većeg broja znanstvenih istraživanja i radova.⁵

2.1.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno znanstveno područje o čvrstom stanju tvari koje se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu povezivanja molekula u kristalu. Glavni cilj kristalnog inženjerstva jest dizajnirati nove kristalne materijale željenih fizikalnih i kemijskih svojstava primjenom znanja o nekovalentnim interakcijama.¹ Kristalno inženjerstvo stoga je područje veoma širokog opsega u kojemu važnu ulogu imaju različita područja znanosti, poput supramolekulske kemije, rendgenske kristalografije, kemije materijala i kemije čvrstog stanja. U sklopu kristalnog inženjerstva, na temelju iznađenih kristalnih struktura proučava se priroda, selektivnost i jakost međumolekulskih interakcija u svrhu razumijevanja načina na koji se molekule pakiraju u kristale. Također se proučavaju svojstva novosintetiziranih materijala kako bi se istražio odnos kristalne strukture i specifičnih svojstava tvari te odnos molekulske strukture i konačne kristalne strukture. Istraživanja u području kristalnog inženjerstva izučavaju i samu kristalizaciju tvari kako bi se naposljetku, ostvarilo cilj i dizajniralo kristalnu strukturu željenih svojstava.^{6,7}

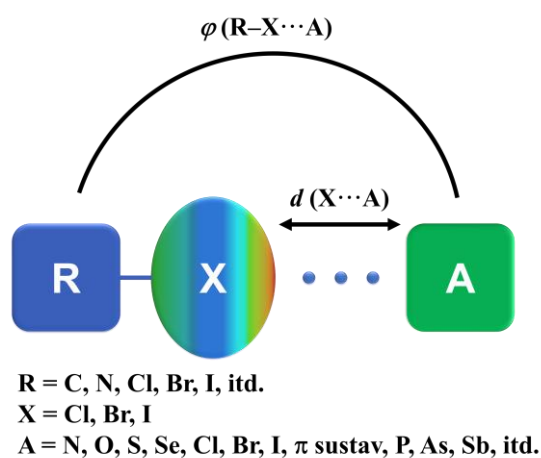
U kristalnom inženjerstvu, međumolekulske interakcije predstavljaju glavni *alat* u sintezi i dizajnu supramolekulskih arhitektura. One su temelj procesa molekuskog prepoznavanja (engl. *molecular recognition*) i spontanog samouređenja gradivnih jedinica u složenije strukture (engl. *self-assembly*).⁸ Međumolekulske interakcije podrazumijevaju velik broj privlačnih i odbojnih sila koje djeluju između molekula te se one mogu podijeliti na jake i slabe nekovalentne interakcije. Dok slabe interakcije kao što su disperzne sile najviše pridonose stabilnosti kristala, jake i usmjerene nekovalentne interakcije poput vodikove i halogenske veze

određuju kako će se molekule povezivati u kristalnoj strukturi. Stoga su u kristalnom inženjerstvu najproučavanije upravo vodikova i halogenska veza.

Vodikove veze su najčešće korištena vrsta međumolekulskih interakcija u izgradnji supramolekulskih struktura te je njihova uloga u kristalnom inženjerstvu dobro istražena. Za razliku od vodikovih veza, potencijal halogenskih veza u kontekstu kristalnog inženjerstva dugo je bio neprepoznat. Danas su halogenske veze dragocjen *alat* u sintezi i dizajnu funkcionalnih materijala, a uloga halogenskih veza u kristalnom inženjerstvu tema je sve većeg broja radova i istraživanja znanstvenih grupa.^{1,2,8,9}

2.1.2. Halogenska veza

Halogenska veza je nekovalentna interakcija koja nastaje između polarizabilnog i elektronima osiromašenog atoma halogena i atoma bogatog elektronima (nukleofilni atomi poput dušika, kisika, sumpora itd.). Shematski se halogenska veza može opisati izrazom $R-X\cdots A$ gdje je X atom halogena s pozitivnim parcijalnim nabojem, R je atom kovalentno vezan na atom halogena, a A je donor elektrona (slika 1.).



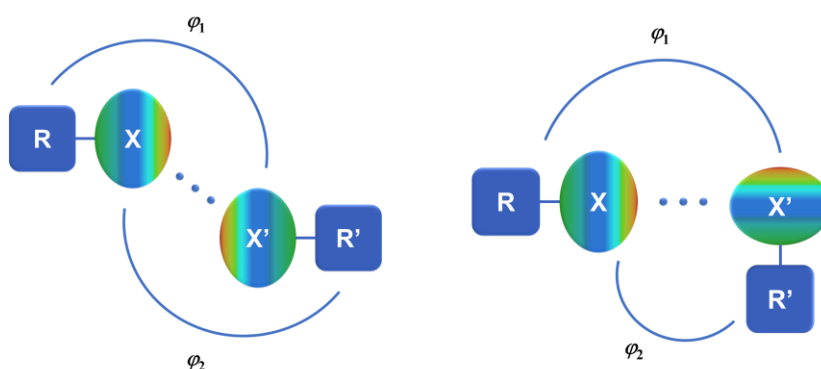
Slika 1. Shematski prikaz halogenske veze.

Atom halogena (X) naziva se donorom halogenske veze, dok se elektronima bogat atom (A) naziva akceptorom halogenske veze. Atom halogena (X) najčešće je vezan na atom ugljika, dušika ili na drugi halogeni atom ($R = C, N, Cl, Br, I$), dok akceptorski atom (A) može biti bilo koji atom ili ion koji sadrži slobodan elektronski par ($A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, \pi \text{ sustav, P, As, Sb, F}^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Kada se u ulogu akceptora halogenske veze nalazi drugi atom halogena, takva se interakcija naziva međuhalogenim kontaktom.^{2,8,10,11}

2.1.3. Međuhalogeni kontakti

Interakcije koje se ostvaruju između dvaju atoma halogena nazivaju se međuhalogenim kontaktima. Shematski se međuhalogeni kontakti mogu opisati izrazom $R-X\cdots X'-R'$ gdje su X i X' atomi halogena, a R i R' su atomi kovalentno vezani na atome halogena X odnosno X'.

S obzirom na geometriju interakcije $R-X\cdots X'-R'$, međuhalogeni kontakti dijele se na tip I i tip II. Na slici 2. dan je shematski prikaz međuhalogenih kontakata tipa I i tipa II.



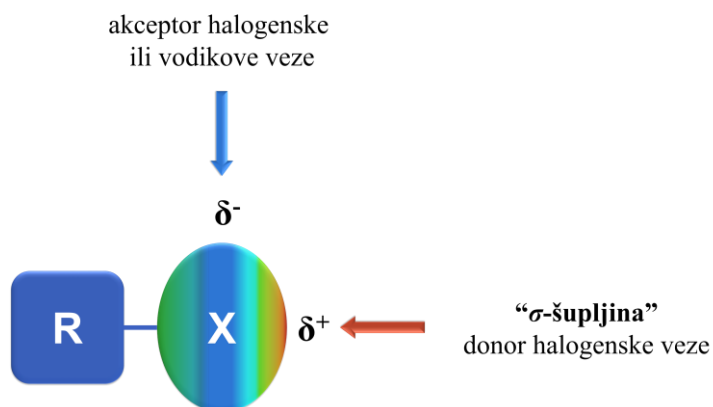
Slika 2. Shematski prikaz međuhalogenih kontakata $R-X\cdots X'-R'$ a) tipa I i b) tipa II, gdje su X i X' atomi halogena, a R i R' su atomi kovalentno vezani na atome halogena X odnosno X'.

U slučaju kontakata tipa I, kutevi φ_1 ($R-X\cdots X'$) i φ_2 ($R'-X'\cdots X$) približno su jednaki. Međuhalogeni kontakti tipa I nastaju kao posljedica gustog pakiranja molekula u kristalnoj strukturi te se oni ne smatraju halogenskom vezom. Do pojave bliskih kontakata tipa I dolazi zbog djelovanja disperznih sila, odnosno zbog minimizacije odbijanja između polariziranih atoma halogena.

Za razliku od tipa I, interakcije tipa II predstavljaju halogensku vezu koja nastaje između elektrofilnog dijela atoma halogena u ulozi donora halogenske veze i nukleofilnog dijela drugog atoma halogena u ulozi akceptora halogenske veze. Kod kontakata tipa II vrijednosti kuteva φ_1 ($R-X\cdots X'$) i φ_2 ($R'-X'\cdots X$) teže ka 180° odnosno 90° .^{12,13}

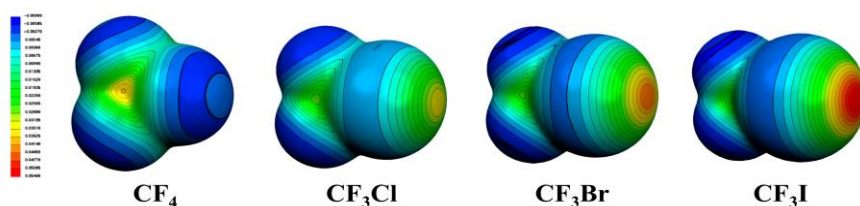
2.1.4. Priroda halogenske veze

Kako bi atom halogena (X) mogao ostvariti interakciju s atomom koji je bogat elektronima, on mora posjedovati područje pozitivnog elektrostatskog potencijala. Takvo se elektronima osiromašeno područje na atomu halogena naziva σ -šupljinom, a nastaje kao posljedica anizotropne (neravnomjerne) raspodjele elektronske gustoće na atomu halogena. Kovalentno vezani atom halogena poprima elipsoidni oblik te duž kovalentne veze R–X on ima manji radijus, a okomito na smjer pružanja te veze ima duži radijus. Atom halogena tada posjeduje područje veće elektronske gustoće koje oko njega tvori negativni nukleofilni pojas okomit na kovalentnu vezu R–X i područje pozitivnog elektrostatskog potencijala u produžetku kovalentne veze, tzv. σ -šupljinu koja ostvaruje halogensku vezu s nukleofilnim atomom.^{5,14,15} Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko kovalentno vezanog atoma halogena dan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko kovalentno vezanog atoma halogena.

Sva četiri atoma halogena (F, Cl, Br, I) mogu biti donori halogenske veze, a jakost halogenske veze raste u nizu $F \ll Cl < Br < I$ s porastom radijusa atoma halogena.⁵ Što je atom halogena veći i polarizabilniji, to je bolji donor halogenske veze, odnosno to je halogenska veza snažnija. Budući da je najmanji i izrazito elektronegativan, atom fluora je male polarizabilnosti te je vrlo slab donor halogenske veze.⁹ Na slici 4. prikazana je raspodjela elektronske gustoće u molekulama perfluoriranih halogenalkana (CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br , CF_3I) te se može uočiti trend povećanja σ -šupljine u nizu $F \ll Cl < Br < I$.¹⁴



Slika 4. Elektrostatski potencijal u Hartijima mapiran na izoplohu elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0,001$ elektron Bohr⁻³) u molekulama perfluoriranih halogenalkana (CF₄, CF₃Cl, CF₃Br, CF₃I).¹⁴

2.1.5. Karakteristike halogenske veze

Halogensku vezu obilježavaju tri osnovne karakteristike, a to su njezina jakost, usmjerenost i mogućnost ugađanja jakosti veze izmjenom atoma halogena.^{5,16,17}

Prva karakteristika, jakost halogenske veze, izražava se pomoću pripadajuće vrijednosti energije koju posjeduje te se halogenske veze mogu podijeliti na jake, umjereno jake i slabe. Vrijednosti energija halogenske veze kreću se u rasponu od 10 kJ mol⁻¹ za slabe halogenske veze poput N⋯Cl halogenske veze¹⁸ do 150 kJ mol⁻¹ za jake halogenske veze poput one u aduktu I₂⋯I⁻.¹⁹ Jakost veze može se procijeniti i pomoću dvaju geometrijskih parametara koji opisuju geometriju halogenske veze, udaljenosti od atoma halogena do atoma akceptora, $d(X\cdots A)$, i kuta koji zatvaraju atom kovalentno vezan na atom halogena (R), atom donora (X) i atom akceptora (A), $\varphi(R-X\cdots A)$ (slika 1.). Duljina halogenske veze kraća je od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma donora i akceptora, a vrijednost kuta halogenske veze kreće se u rasponu od 150° do 180°. Jake halogenske veze odlikuju se kraćim udaljenostima između atoma donora i akceptora te kutevima koji teže ka 180°, dok slabijim halogenskim vezama odgovaraju veće udaljenosti između atoma donora i akceptora, a vrijednosti kuteva odstupaju od linearnih 180°.

Druga važna karakteristika halogenske veze jest njezina izrazita usmjerenost. Usmjerenost halogenske veze javlja se kao posljedica specifične raspodjele elektronske gustoće oko atoma donora. Budući da je σ -šupljina lokalizirana na atomu donora halogenske veze u smjeru pružanja kovalentne veze R–X, uslijed ostvarivanja interakcije s nukleofilnim atomom akceptora, kut halogenske veze teži ka linearnih 180°.

Treću karakteristiku halogenske veze predstavlja mogućnost njenog ugađanja. Jakost halogenske veze može se ugađati na tri načina, odabirom atoma donora halogenske veze odnosno njegove okoline, te odabirom akceptora halogenske veze.

Budući da jakost halogenske veze raste s porastom radijusa atoma halogena u nizu $F \ll Cl < Br < I$, ciljanim odabirom atoma koji su bolji donori halogenske veze moguće je izgraditi stabilnije kristalne strukture.

Na raspodjelu elektronske gustoće na atomu donora, odnosno na veličinu σ -šupljine utječe prisustvo funkcijskih skupina koje odvlače elektronsku gustoću. Stoga je kontroliranom promjenom okoline atoma donora moguće ugađati jakost halogenske veze.

U nastajanju halogenske veze, atomi akceptora sudjeluju kao donori elektrona, odnosno kao Lewisove baze. Zato će odabirom akceptora halogenske veze koji su jače Lewisove baze, nastajati jače halogenske veze.²⁰

2.1.6. Donori halogenske veze

Dva desetljeća unazad, otkako je halogenska veza privukla velik interes u području kemije čvrstog stanja i kristalnog inženjerstva, lista poznatih donora halogenske veze je u porastu. Kao donori halogenske veze, koriste se dvoatomne molekule halogenih elemenata poput molekula joda i broma, te raznovrsni alifatski i aromatski spojevi s polariziranim atomom halogena, a odnedavna su kao donori halogenske veze prepoznati koordinacijski spojevi koji na periferiji liganda posjeduju atom halogena. Među navedenima, najzastupljeniji su alifatski i aromatski spojevi kao donori halogenske veze.^{5,21}

U slučaju alifatskih i aromatskih spojeva kao donora halogenske veze, koriste se molekule s funkcijskim skupinama koje odvlače elektronsku gustoću s atoma halogena, doprinoseći tako anizotropnoj raspodjeli elektronske gustoće oko istoga.²²

Prema vrsti, alifatski i aromatski donori halogenske veze mogu se podijeliti na: halogenalkane (pr. kloroform, diklormetan) i halogenarene (pr. dijodbenzen, dibrombenzen), halogenalkene (pr. tetrajodeten) i halogenalkine (pr. dijodacetilen), perfluorirane halogenalkane (pr. 1,4-dijodoktafluorbutan) i perfluorirane halogenarene (pr. konstitucijski izomeri dijodtetrafluorbenzena, 1,3,5-trijodtrifluorbenzen, jodpentafluorbenzen), perhalogenirane azobenzene (pr. bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazen, bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-bromfenil)diazen) i halogenimide (pr. *N*-jodsukcinimid, *N*-bromsukcinimid, *N*-jodsaharin, *N*-bromsaharin).

Skupinu najčešće korištenih donora halogenske veze predstavljaju komercijalno dostupni perfluorirani halogenalkani i halogenareni. Za razliku od ostalih predstavnika alifatskih i aromatskih donora halogenske veze, poput halogenimida koji su izrazito reaktivni,

perhalogenirani spojevi su stabilni u otopini zbog čega su izuzetno pogodni za provedbu kokristalizacijskih eksperimenata. U takvim perfluoriranim molekulama, elektronegativni atomi fluora vezani na okosnicu molekule perhalogeniranog donora halogenske veze, zbog induktivnog efekta uvelike utječu na anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće oko atoma halogena, doprinoseći tako povećanju σ -šupljine na istome. Stoga su se predstavnici skupine perfluoriranih halogenalkana i halogenarena pokazali pouzdanim donorima halogenske veze u interakciji s različitim akceptorskim skupinama.

Među perfluoriranim halogenarenima, najzastupljeniji donor halogenske veze je 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**) sa 469 unosa u bazi strukturnih podataka CSD,⁴ a slijede ga 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**) sa 147 unosa, 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**) sa 75 unosa, te jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**) sa 61 odnosno 51 unosom. U slučaju perfluoriranih halogenalkana, najčešće je korišten 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**) sa 61 unosom u bazi strukturnih podataka.

Ovisno o broju donorskih atoma, molekule donora halogenske veze mogu sudjelovati u nastajanju jedne ili više halogenskih veza, dijeleći se tako na monotopične i politopične donore halogenske veze. Molekula jodpentafluorbenzena (**ipfb**), koji u svojoj strukturi posjeduje samo jedan atom joda, monotopičan je donor halogenske veze. Konstitucijski izomeri tetrafluordijodbenzena, **12tfib**, **13tfib** i **14tfib**, koji sadrže dva atoma joda, mogu biti ditopični donori halogenske veze, kao i molekula 1,4-dijodoktafluorbutana (**ofib**). Molekula **135tfib** s tri atoma joda kao potencijalnim donorima halogenske veze, tada može biti tritopičan donor. No u različitim sustavima s takvim politopičnim donorima halogenske veze, neće svaki donorski atom nužno sudjelovati u ostvarivanju halogenske veze. Naime, pokazano je da, vezanjem molekule akceptora na jedan od donorskih atoma molekule politopičnog donora halogenske veze, kiselost ostalih donorskih atoma opada. Posljedično, ostali donorski atomi tvore slabije halogenske veze s molekulama akceptora ili uopće ne sudjeluju u nastajanju halogenske veze.²³

2.1.7. Akseptori halogenske veze

Poput rastuće liste poznatih donora halogenske veze, spektar kemijskih vrsta koje mogu sudjelovati u ostvarivanju halogenske veze kao akseptori, neprestano se širi. Akseptori halogenske veze mogu biti atomi, ioni te neutralne ili nabijene molekule, koji u nastajanju halogenske veze sudjeluju kao donori elektrona, odnosno kao Lewisove baze.

Stoga se kao akceptori halogenske veze najčešće koriste nukleofilni atomi ili ioni koji posjeduju slobodan elektronski par, poput atoma N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As, Sb, te poput iona F^- , Cl^- , Br^- , I^- odnosno π sustava u alkenima, alkinima i arenima.⁴ Uz navedene akceptorske vrste, dobrim akceptorima halogenske veze pokazali su se i koordinacijski spojevi, gdje se akceptorski atom može nalaziti na periferiji liganda, biti vezan na metalni centar ili u nešto egzotičnijim slučajevima, središnji metalni ion koordinacijskog spoja može biti akceptor halogenske veze.^{5,10,21}

Kao što je prethodno spomenuto, akceptori halogenske veze mogu se opisati kao Lewisove baze, a donori halogenske veze kao Lewisove kiseline. Shodno tome, poznavanjem pK_a i pK_b vrijednosti kiseline i baze koje međusobno ostvaruju halogensku vezu, moguće je pristupiti planskoj sintezi kristalnih materijala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom. Bolji akceptori halogenske veze bit će Lewisove baze kojima odgovara niža vrijednost pK_b , dok će bolji donori halogenske veze biti Lewisove kiseline s nižim vrijednostima pK_a .^{20,24}

Pokazano je da bazičnost najčešće korištenih akceptorskih atoma opada u nizu $N > P \approx Se > S > I \approx O > Br > Cl > F$.²⁴ Pretragom baze strukturnih podataka CSD,⁴ utvrđeno je da su najčešće izučavane halogenske veze s kisikom kao akceptorskim atomom. Prema broju unosa u bazi strukturnih podataka, redom ih slijede halogenske veze s atomima halogenih elemenata kao akceptorima, zatim fenilnih π sustava kao akceptorskih vrsta, te halogenske veze s atomima dušika, sumpora, selenija i fosfora kao akceptorima.²⁵

2.2. Kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava

Interes za istraživanjem višekomponentnih sustava u posljednjih je tridesetak godina znatno porastao zbog mogućnosti ugađanja fizikalnih i kemijskih svojstava krutina.³ Posebna se pažnja pridaje višekomponentnim kristalnim materijalima građenima od dvije ili više neutralnih molekulskih vrsta, kokristalima.^{26,27} Sintezu kokristala moguće je provesti upotrebom različitih metoda, a najčešće korištene metode su sinteza kokristala u otopini te mehanokemijska sinteza kokristala. Mehanokemijska sinteza je privukla značajnu pažnju u znanstvenoj zajednici i industriji, te se ona, osim za sintezu višekomponentnih sustava poput kokristala koji nastaju djelovanjem supramolekulskih interakcija među molekulama, koristi i za sintezu organskih i koordinacijskih spojeva.^{28–32}

2.2.1. Višekomponentni sustavi

Predmet istraživanja kristalnog inženjerstva su molekulski kristali, tvari građene od neutralnih ili nabijenih molekula međusobno povezanih nekovalentnim interakcijama.⁶ Prema sastavu, molekulski se kristali mogu podijeliti na jednokomponentne i višekomponentne sustave. Dok kristalna struktura jednokomponentnih tvari sadrži samo jednu molekulsku vrstu, u kristalnoj strukturi višekomponentnih tvari mogu se nalaziti dvije ili više različitih molekula.^{3,33}

Ovisno o vrsti molekula koje ih čine te prirodi interakcija kojima se one povezuju, višekomponentni kristali dijele se u tri glavne skupine: kokristale, solvate i soli.

Pojmovi prvih dviju skupina, kokristala i solvata, podrazumijevaju kristalne materijale sastavljene od dvije ili više neutralnih molekulskih vrsta koje se nalaze u istoj jediničnoj ćeliji. Pojedine komponente kokristala nazivaju se koformerima te su oni u većini slučajeva krutine pri sobnim uvjetima, a solvatima se tada smatraju kristalne tvari koje u svojoj strukturi sadrže barem jednu komponentu koja se pri sobnim uvjetima nalazi u krutom stanju, i jednu koja se nalazi u tekućem stanju.

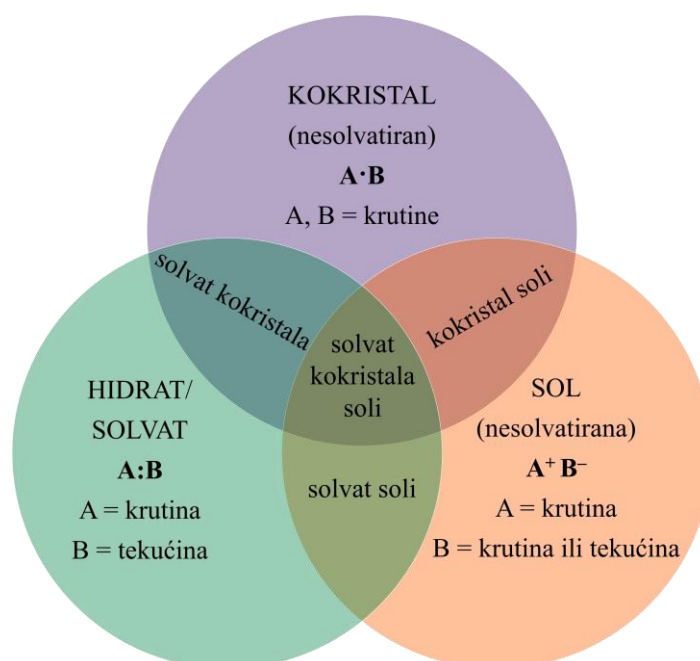
Premda je takva definicija kokristala i solvata naizgled intuitivna, protive joj se određene iznimke. Naime, postoje brojni primjeri kokristala nastalih reakcijom krutine i tekućine, poput onih s donatorom halogenske veze 1,3-dijodtetrafluorbenzenom, a poznati su i primjeri kokristala priređenih miješanjem dviju tekućina.³⁴ Predloženo je nekoliko rješenja problema razlikovanja kokristala i solvata. Jedno od rješenja bilo bi imenovati solvate podskupom kokristala, dok drugo rješenje podrazumijeva provedbu termičkih istraživanja te detaljne analize međumolekulskih interakcija u takvim sustavima. Razliku između kokristala i solvata također se može načiniti s obzirom na količinu tekuće komponente korištene u kristalizacijskom eksperimentu. Naime, prilikom pripreme kokristala s polaznim spojem u tekućem stanju, u reakcijski se sustav dodaje stehiometrijska količina tekuće komponente, dok do nastanka solvata dolazi ako je tekuća komponenta, odnosno otapalo, u velikom suvišku u odnosu na ostale komponente od kojih se sastoji solvat. Unatoč opisanim rješenjima, problem klasifikacije u slučaju kokristala i solvata i dalje ostaje predmet rasprave.³⁵⁻³⁸

Trećoj skupini, solima, pripadaju višekomponentni kristalni sustavi čije su gradivne jedinice ioni, odnosno nabijeni atomi i/ili molekule. Poput dileme u slučaju kokristala i solvata, ponekad je teško razlučiti i soli od kokristala. U definiciji, organske soli i kokristali razlikuju se prema položaju protona između kiseline i baze. Dok je kod soli prijenos protona s kiseline na bazu

potpun, u kokristalima do transfera protona ne dolazi. Položaj protona može se odrediti rendgenskom strukturnom analizom odnosno NMR spektroskopskim istraživanjem. Ukoliko podaci dobiveni navedenim metodama nisu dostupni, utoliko se položaj protona može pretpostaviti na temelju pK_a vrijednosti. No tada se problem razlikovanja soli i kokristala javlja ako kiseline i baze koje tvore višekomponentni kristal posjeduju slične pK_a vrijednosti. Budući da je teško odrediti u kojoj mjeri dolazi do prijenosa protona, takvi sustavi spadaju u kontinuum između soli i kokristala.^{39,40}

Uz tri glavne skupine višekomponentnih sustava, kokristale, solvate i soli, kombinacijom pojedinih komponenti moguće je izgraditi višekomponentne kristale koji predstavljaju kombinacije triju glavnih skupina. Ukoliko se molekule otapala ugrade u kristalnu strukturu kokristala odnosno soli, utoliko će nastati solvat kokristala odnosno solvat soli, dok će interakcijom soli i neutralne molekule nastati kokristal soli, koji se još naziva ionskim kokristalom. Posljednji podskup, solvatirani oblik kokristala soli, predstavlja kombinaciju triju glavnih skupina.^{3,33,37,38,41}

Na slici 5. prikazana je podjela višekomponentnih sustava te se na njoj može primijetiti značajno preklapanje između kokristala, solvata i soli iz čega proizlaze izazovi u klasifikaciji takvih sustava.³⁸



Slika 5. Podjela višekomponentnih sustava.

Razlog zbog kojeg se uopće javila potreba za točnijom i jasnijom klasifikacijom višekomponentnih kristalnih sustava jest taj što je u posljednjih tridesetak godina interes za takve sustave znatno porastao. Istraživanje višekomponentnih sustava predstavlja važno područje, kako u kristalnom inženjerstvu, tako i u industriji pigmenata, agrokemikalija i organskih poluvodiča, te u farmaceutskoj industriji.³ Višekomponentni sustavi od posebnog su interesa upravo zahvaljujući mogućnosti ugađanja fizikalnih i kemijskih svojstava, kao što su topljivost, termička stabilnost, bioraspoloživost, morfologija i veličina čestica, te kompresibilnost. Među navedenim vrstama višekomponentnih sustava, posebna je pažnja usmjerena na sintezu kokristala kao višekomponentnih kristalnih materijala čija se fizikalna i kemijska svojstva mogu ciljano ugađati.^{26,27}

2.2.2. *Sinteza kokristala*

Sinteza kokristala može se provesti upotrebom nekoliko različitih metoda. Osnovne metode sinteze kokristala podrazumijevaju sintezu u otopini te mehanokemijsku sintezu, a koriste se i druge metode poput sinteze kokristala u suspenziji, sinteze iz taline, sinteze kokristala sublimacijom, te sinteze metodom ubrzanog starenja.

2.2.2.1. *Sinteza kokristala u otopini*

Sinteza kokristala u otopini, najčešće je korištena metoda za pripravu jediničnih kristala kokristala pogodnih za provedbu difrakcijskog eksperimenta čime se osigurava njihova strukturna karakterizacija. Provedba ove metode podrazumijeva otapanje reaktanata u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala, te dovođenje priređene otopine u prezasićeno stanje, kako bi, u konačnici, nastali željeni jedinični kristali kokristala. Kristalizacija kokristala iz otopine nije uvijek jednostavna te se prepreka može javiti već u prvom koraku, prilikom odabira otapala. Budući da se kokristali sastoje od dvije ili više različitih komponenti, potrebno je pronaći odgovarajuće otapalo ili smjesu otapala u kojoj su sve komponente kokristala dobro topljive. Osim toga, zbog različite topljivosti pojedinih komponentni kokristala, u kristalizacijskom pokusu često dolazi do izdvajanja komponenti kao zasebnih faza. Nadalje, da bi došlo do kristalizacije kokristala, potrebno je postići prezasićenje otopine u odnosu na kokristal. Prezasićeno stanje može se postići na tri načina, hlađenjem otopine, isparavanjem otapala ili dodatkom protuotapala.^{42–44}

Ovisno o načinu postizanja prezasićenog stanja, razlikuju se četiri metode kristalizacije iz otopine: kristalizacija promjenom temperature, kristalizacija isparavanjem otapala, kristalizacija difuzijom preko plinovite faze i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. Kod kristalizacije promjenom temperature, do prezasićenja otopine dolazi zbog smanjenja topljivosti otopljenih komponenti uslijed hlađenja. U slučaju kristalizacije isparavanjem otapala, prezasićenje se postiže povećanjem koncentracije otopljene tvari u otopini uslijed isparavanja otapala. Kristalizacija difuzijom preko plinovite faze i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze podrazumijevaju postizanje prezasićenog stanja dodatkom protuotapala te se one razlikuju od prve dvije metode prema svojoj izvedbi.

U svrhu provođenja metoda kristalizacije difuzijom preko plinovite faze odnosno preko tekuće faze, potrebno je odabrati dva otapala, jedno u kojemu se komponente kokristala dobro otapaju, i drugo otapalo, tzv. protuotapalo, u kojemu je kokristal, čiju je kristalizaciju željeno postići, slabije topljiv. Prilikom odabira otapala i protuotapala, potrebno je obratiti pažnju na ispunjavanje određenih uvjeta.

U slučaju kristalizacije difuzijom preko plinovite faze, odabrano otapalo i protuotapalo moraju ispunjavati dva uvjeta. Tlak para otapala mora biti niži od tlaka para protuotapala, te se otapalo i protuotapalo moraju moći miješati kako bi došlo do difuzije para protuotapala u otopinu komponenti kokristala. Budući da protuotapalo ima veći tlak para od otapala, pare protuotapala će difundirati u otopinu komponenti kokristala koji je slabije topljiv u protuotapalu te će doći do prezasićenja. Pritom posudica u kojoj se provodi kristalizacijski eksperiment mora biti dobro zatvorena kako bi se onemogućilo isparavanje otapala i protuotapala izvan reakcijskog sustava.

Kod kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, prilikom odabira otapala i protuotapala, potrebno je ispuniti sljedeća dva uvjeta. Otapalo i protuotapalo moraju se moći miješati kako bi došlo do difuzije protuotapala u otopinu komponenti kokristala. Uz to, gustoća otapala mora biti veća od gustoće protuotapala kako bi se otopina komponenti kokristala mogla nadslojiti protuotapalom i time omogućiti difuziju protuotapala u priređenu otopinu. Kao i kod kristalizacije difuzijom preko plinovite faze, posudica u kojoj se provodi kristalizacija mora se zatvoriti kako otapalo i protuotapalo ne bi isparili. Ukoliko nije moguće pronaći otapalo u kojemu su sve komponente kokristala dobro topljive, utoliko se za provedbu kristalizacijskog eksperimenta može odabrati podvrsta metode kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, metoda kristalizacije reakcijom.

Postoje razne varijacije metode kristalizacije reakcijom s obzirom na postavke eksperimenta, te će biti opisana varijanta metode kristalizacije reakcijom korištena u ovom diplomskom radu. Kao i kod metode kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, u svrhu provedbe kristalizacijskog eksperimenta metodom kristalizacije reakcijom, potrebno je odabrati dva ili više otapala različite gustoće, a koja se mogu međusobno miješati. Komponente kokristala tada se mogu zasebno otopiti u pojedinom otapalu u kojemu su dobro topljive. Potom se, laganim dokapavanjem uz stijenku posudice u kojoj se provodi kristalizacijski eksperiment, otopina veće gustoće nadsloji otopinom manje gustoće. Difuzijom otopina reaktanata dolazi do reakcije odnosno kristalizacije. Cilj ovakvog pristupa kristalizaciji jest, difuzijom otopina pojedinih komponentni, izbjeći naglo taloženje jedne od komponenti kokristala ili samog kokristala te kontrolirano postići stanje prezasićenosti i konačno, rast jediničnog kristala kokristala.

2.2.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

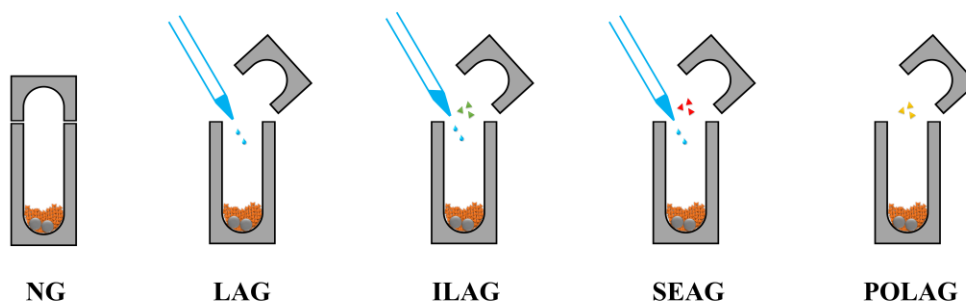
U posljednjih dvadesetak godina, mehanokemijska sinteza je privukla značajnu pažnju u znanstvenoj zajednici te u industriji, a mehanizami mehanokemijskih reakcija i priprava novih materijala mehanokemijskim putem, tema su sve većeg broja radova i istraživanja. Mehanokemijska sinteza predstavlja brzu, jednostavnu i efikasnu sintetsku metodu kojom se može pripremiti širok spektar kristalnih materijala anorganske ili organske prirode. Mehanokemijsku sintezu može se koristiti za sintezu supramolekulskih sustava te za sintezu organskih i koordinacijskih spojeva. Mehanokemijska sinteza se tako pokazala korisnom metodom za pripravu anorganskih materijala, kokristala, koordinacijskih spojeva, metalo-organskih mreža (engl. *metal-organic framework*, MOF), a koristi se i u organskoj sintezi. Također, mehanokemijskom sintezom je moguće provesti složenije procese, pa tako sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza), u istom eksperimentu može doći do sinteze liganda, koordiniranja liganda na metalni centar i nastajanja supramolekulskih interakcija s drugom molekulom. Uz to, mehanokemijska sinteza nalazi svoju primjenu u industriji agrokemikalija te u farmaceutskoj industriji.^{28–32}

Pojam mehanokemije odnosi se na kemijske reakcije u čvrstom stanju koje su potaknute apsorpcijom mehaničke energije, poput energije generirane mljevenjem pri kojemu dolazi do usitnjavanja i miješanja čestica reaktanata. Mehanička energija može se generirati ručnim mljevenjem uz upotrebu tarionika i tučka ili pomoću mehaničkog kugličnog mlina.

Za razliku od ručnog mljevenja, koje nije uvijek reproducibilno te može biti fizički zahtjevno, automatizirani uređaj kao što je mehanički kuglični mlin nudi mogućnost prilagodbe frekvencije mljevenja čime se potiču kontrolirani unos energije i bolja reproducibilnost. Postoje dvije izvedbe mehaničkog kugličnog mlina, planetarni mlin i vibracijski mlin. U planetarnom mlinu, posudice su uspravno postavljene, a mljevenje se provodi kružnim gibanjem oko centra mlina te oko osi posudice, dok su u vibracijskom mlinu posudice postavljene horizontalno, a mljevenje se provodi njihanjem lijevo-desno odabranom frekvencijom.^{29,30,32}

Osim odabira mlina, odnosno vrste mljevenja, parametri koji se mogu ugađati u mehanokemijskoj sintezi su: materijal i volumen posudice te broj, materijal i veličina kuglica, vrijeme mljevenja, frekvencija mljevenja i temperatura, a reakcijskoj se smjesi mogu dodati i različiti aditivi.^{30,45}

S obzirom na prisustvo i vrstu aditiva, metode mehanokemijske sinteze mogu se podijeliti na: mljevenje bez prisutnosti kapljevine (engl. *neat grinding*, NG), mljevenje potpomognuto kapljevnom (engl. *liquid-assisted grinding*, LAG), mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG), mljevenje potpomognuto cijepljenjem reakcijske smjese kristalnom formom željenog produkta (engl. *seeding-assisted grinding*, SEAG) i mljevenje potpomognuto polimerom (engl. *polymer-assisted grinding*, POLAG).^{46–49} Na slici 6. dan je shematski prikaz navedenih metoda mehanokemijske sinteze.



Slika 6. Shematski prikaz metoda mehanokemijske sinteze.

Mljevenje bez prisutnosti kapljevine (NG, engl. *neat grinding*), najjednostavnija je metoda mehanokemijske sinteze kokristala, gdje se mljevenje reaktanata provodi u suhim uvjetima. Reakcija kokristalizacije potaknuta je procesom mljevenja pri kojemu se čestice reaktanta miješaju i usitnjavaju, što omogućuje veću kontaktnu površinu među česticama i time

pospješuje reakciju. Ova metoda ima svoje nedostatke, pa su tako produkti dobiveni metodom mljevenja NG često niske kristalnosti, a u nekim sustavima uopće ne dolazi do nastanka kokristala. Kako bi mehanokemijske reakcije kokristalizacije rezultirale željenim produktom, kokristalom, u reakcijski je sustav često potrebno dodati malu količinu tekućine. Stoga se u mehanokemijskoj sintezi kokristala najčešće koristi metoda mljevenja potpomognutog kapljevnom (LAG, engl. *liquid-assisted grinding*), kod koje se u smjesu reaktanata dodaje mala količina tekućine.^{50–52}

Dodana tekućina ima višestruku ulogu u reakcijskom sustavu te postoji nekoliko mehanističkih pristupa kojima se objašnjava utjecaj tekućine na mehanokemijski proces. Jedna je pretpostavka da tekućina djeluje kao lubrikant čije prisustvo pospješuje difuziju molekula reaktanata, korak koji je u reakcijama čvrstog stanja inače izrazito spor. Druga je pretpostavka da toplina generirana procesom mljevenja uzrokuje isparavanje tekućine, pri čemu dolazi do katalize mehanokemijske reakcije plinovitom fazom. Treća je pretpostavka da se dodatkom tekućine na površini praškastih čestica reaktanata postiže stanje prezasićenosti koje potiče reakciju kokristalizacije na površini čestica. Uz to, pokazano je da vrsta i količina dodane tekućine mogu imati utjecati na ishod mehanokemijske sinteze.^{50,53,54}

Mehanokemijska sinteza pruža brojne prednosti nad „klasičnom“ sintezom u otopini. Budući da se odabirom mehanokemijske sinteze izbjegava upotreba otapala, izbjegava se i problem topljivosti polaznih tvari odnosno produkata u određenom otapalu. Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, pronalazak odgovarajućeg otapala u kojemu će se svi polazni spojevi dobro otapati, a željeni produkt kristalizirati, nije uvijek tako lagan. Osim pronalaska odgovarajućeg otapala, u otopini je potrebno pronaći uvjete pogodne za kristalizaciju, tj. odrediti koncentracije polaznih tvari u otopini potrebne da bi došlo do kristalizacije željenog produkta. Također, u odsutnosti otapala, izbjegava se proces odvajanja produkta od otopine. Uz to, mehanokemijska sinteza u skladu je s principima zelene kemije⁵³ te je ekološki mnogo prihvatljivija od sinteze u otopini. Dok se sintezom u otopini troši velika količina otapala, a najčešće su to organska otapala koja mogu biti toksična ili kancerogena, mehanokemijska sinteza podrazumijeva upotrebu vrlo male količine tekućine ili se tekućina uopće ne koristi. Nadalje, iskorištenja reakcija provedenih mehanokemijskom sintezom u pravilu su visoka, dok iskorištenje u slučaju otopinske sinteze ovisi o mnogo parametara. Sintaza provedena mehanokemijskim putem, mnogo je brža od otopinske sinteze te se tako pojedini produkti mogu dobiti već nakon nekoliko minuta, dok pokusi provedeni sintezom u

otopini mogu trajati satima ili danima. Kao posljedica dužine trajanja pokusa, sintezom u otopini često nastaju i neželjeni produkti. Suprotno tome, mehanokemijske reakcije izrazito su selektivne te mehanokemijska sinteza omogućava pripremu kokristala željene stehiometrije, pa čak i pripremu željene polimorfne forme. Mehanokemijska sinteza također se može koristiti za provedbu reakcija s tvarima koje su teško topljive u bilo kojem otapalu, kao što je slučaj u pojedinim metalnim oksidima.^{30,32,53}

2.3. Kokristali metaloorganskih spojeva temeljeni na halogenskoj vezi

Zahvaljujući svojoj usmjerenosti i predvidljivosti, metaloorganski spojevi pokazali su se pouzdanim gradivnim jedinicama u kristalnom inženjerstvu, a istraživanje halogenske veze u supramolekulskim sustavima s metaloorganskim spojevima, važno je područje kristalnog inženjerstva.^{1,2} U dosadašnjim su istraživanjima supramolekulskih metaloorganskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi većinom proučavani jednokomponentni sustavi, dok je sintezi višekomponentnih metaloorganskih krutina pridano znatno manje pozornosti.⁴ Najslabije istraživanu vrstu višekomponentnih sustava s metaloorganskim spojevima povezanima halogenskom vezom predstavljaju kokristali koji sadrže neutralne organske molekule kao donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze.⁴ U istraživanju takvih sustava, poseban naglasak je na kokristalima u kojima halogenska veza nastaje između perhalogeniranih donora halogenske veze i liganada vezanih na središnji metalni ion kao akceptora halogenske veze.

2.3.1. Metaloorganski spojevi u kristalnom inženjerstvu

Kristalno inženjerstvo izvorno se spominje u kontekstu organske kemije te je dug niz godina bilo usmjereno isključivo na organske sustave. Opisom drugačijeg tipa molekulskih kristala, čije su gradivne jedinice metaloorganski spojevi, kristalno inženjerstvo počelo se razvijati u dva zasebna smjera, jedan koji proučava organske molekulske kristale i drugi koji proučava molekulske kristale građene od metaloorganskih spojeva.⁶

Metalorganski spojevi pokazali su se izrazito značajnima za kristalno inženjerstvo i sintezu funkcionalnih materijala budući da sadrže metalne ione koji su zaslužni za brojna poželjna svojstva poput magnetskih, elektronskih, katalitičkih te redukcijskih svojstava. Osim toga, metaloorganski spojevi kao gradivne jedinice u kristalnom inženjerstvu pružaju

mogućnost izgradnje poroznih supramolekulskih struktura s velikim šupljinama i kanalima u kristalu zahvaljujući prostornoj usmjerenosti snažnih koordinativnih veza koje diktiraju geometriju kristalne strukture.^{56–58}

Metaloorganski spojevi predstavljaju zanimljivu vrstu gradivnih jedinica u kristalnom inženjerstvu jer je povoljnom kombinacijom metalnog centra i liganada moguće izgraditi sustav željene geometrije i dimenzionalnosti. Štoviše, ciljanim odabirom liganada moguće je kontrolirati i vrstu nekovalentne interakcije koja će prevladavati u takvom supramolekulskom sustavu. Pri sintezi supramolekulskih sustava, poželjna je što veća stabilnost kristalne strukture zbog čega se posebna pažnja pridaje metaloorganskim spojevima koji mogu sudjelovati u nastajanju jakih i usmjerenih međumolekulskih interakcija kao što je halogenska veza.^{2,10,59}

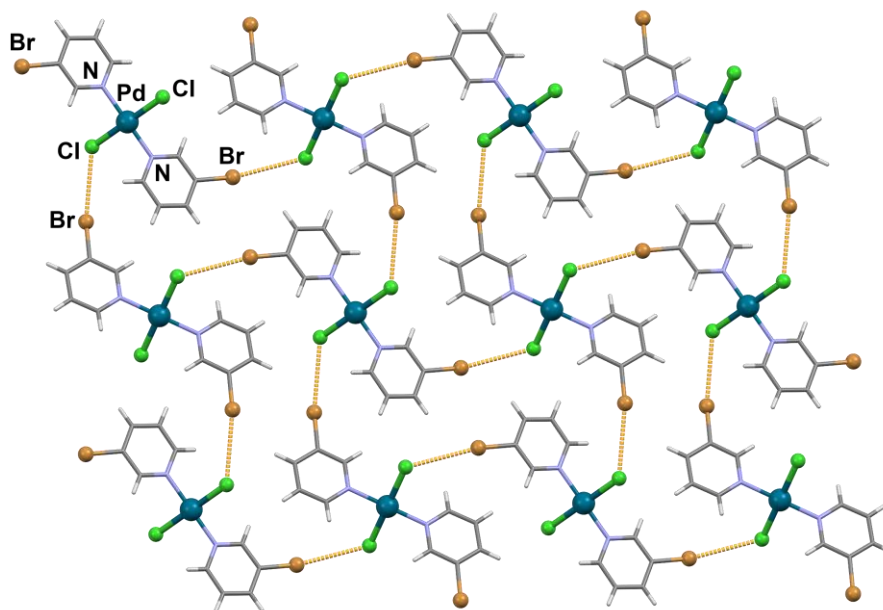
2.3.2. Metaloorganski spojevi povezani halogenskom vezom

Usprkos činjenici da su halogenske veze prepoznate kao pouzdan *alat* u kristalnom inženjerstvu, većina je istraživanja usmjerena na ulogu halogenskih veza u organskim molekulskim kristalima, dok je broj radova koji proučava halogenske veze u supramolekulskim sustavima s metaloorganskim spojevima znatno manji. Unatoč tome što nije poznat velik broj supramolekulskih metaloorganskih sustava s halogenskom vezom kao dominantnom međumolekulskom interakcijom, rezultati dosadašnjih istraživanja predstavljaju važan izvor novih spoznaja koje uvelike doprinose razvoju područja kristalnog inženjerstva koje proučava metaloorganske sustave povezane halogenskom vezom.^{1,2}

Istraživanja supramolekulskih struktura u kojima su metaloorganski spojevi povezani halogenskom vezom, mogu se podijeliti na istraživanje jednokomponentnih i višekomponentnih sustava.

Istraživanja jednokomponentnih sustava u kojima se metaloorganski spojevi vezuju halogenskom vezom, temelje se na koordinacijskim spojevima kod kojih se na različitim dijelovima molekule nalaze i donorska i akceptorska skupina.^{60–69}

Primjer takvih jednokomponentnih sustava pruža skupina neutralnih molekulskih kristala građenih od koordinacijskih spojeva paladija(II) odnosno platine(II) s halopiridinskim ligandima.^{61,62} U kristalnim strukturama priređenih spojeva, dominantna međumolekulska interakcija je halogenska veza koja se ostvaruje između organskog liganda (halopiridina) kao donora halogenske veze i anorganskog liganda (klorida) kao akceptora halogenske veze (slika 7.).



Slika 7. Dvodimenzionalna mreža nastala povezivanjem molekula halogenskom vezom $\text{Br}\cdots\text{Cl}$ u kristalu $\text{trans-[PdCl}_2(3\text{-Br-py)}_2\text{]}$ (RANTOQ).⁶¹

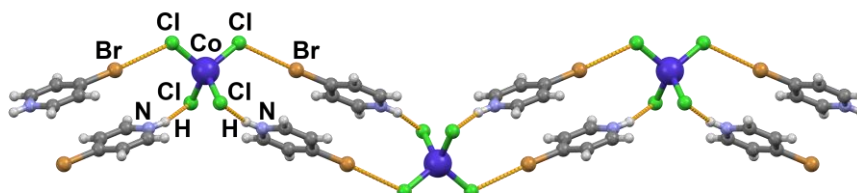
U slučaju višekomponentnih sustava s metaloorganskim spojevima povezanim halogenskom vezom, istraživanja se mogu podijeliti na tri glavna smjera. Jedan smjer proučava ionske krutine koje sadrže nabijene donore halogenske veze, drugi smjer se temelji na ionskim sustavima u kojima halogenidni anioni i neutralni donori halogenske veze tvore anionske supramolekulske motive, a metaloorganski kationi djeluju kao protuioni, dok treći smjer izučava kokristale koji sadrže neutralne donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze.

Predstavnici prvog smjera koji proučava ionske krutine s nabijenim donorima halogenske veze su spojevi koji sadrže kompleksnu anionsku vrstu s jednostavnim anorganskim ligandima poput kloridnog, cijanidnog i tiocijanatnog te kation organske molekule poput halopiridinijevog kationa.^{70,71}

Primjer takvih sustava pružaju kristali soli 3- i 4-halogenpiridinijevih kationa s tetrahalogenkobaltatnim(II) odnosno tetrahalogencinkatnim(II) anionima. Istraživanje provedeno na ovoj velikoj obitelji soli, koje se zajednički mogu opisati općom formulom $(n\text{-X-pyH})_2[\text{MX}'_4]$ ($n = 3, 4$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}$; $\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), polučilo je važne zaključke. Pokazano je da s 3- odnosno 4-fluorpiridinom ne dolazi do nastanka halogenske veze, te da jakost halogenske veze $\text{C-X}\cdots\text{X}'\text{-M}$, prema očekivanome, zamjenom atoma halogena X na periferiji molekule piridina raste u nizu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

No suprotno očekivanom, analognom zamjenom atoma halogena X', vezanog na metalni centar, uočeno je slabljenje halogenske veze u nizu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, a kloridni se ligand pokazao najboljim akceptorom halogenske veze.^{72,73}

Na slici 8. prikazan je jednodimenzionalni motiv cik-cak lanca nastao povezivanjem ionskih vrsta halogenskom vezom $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$ u kristalnoj strukturi soli $(4\text{-Br-pyH})_2[\text{CoCl}_4]$.

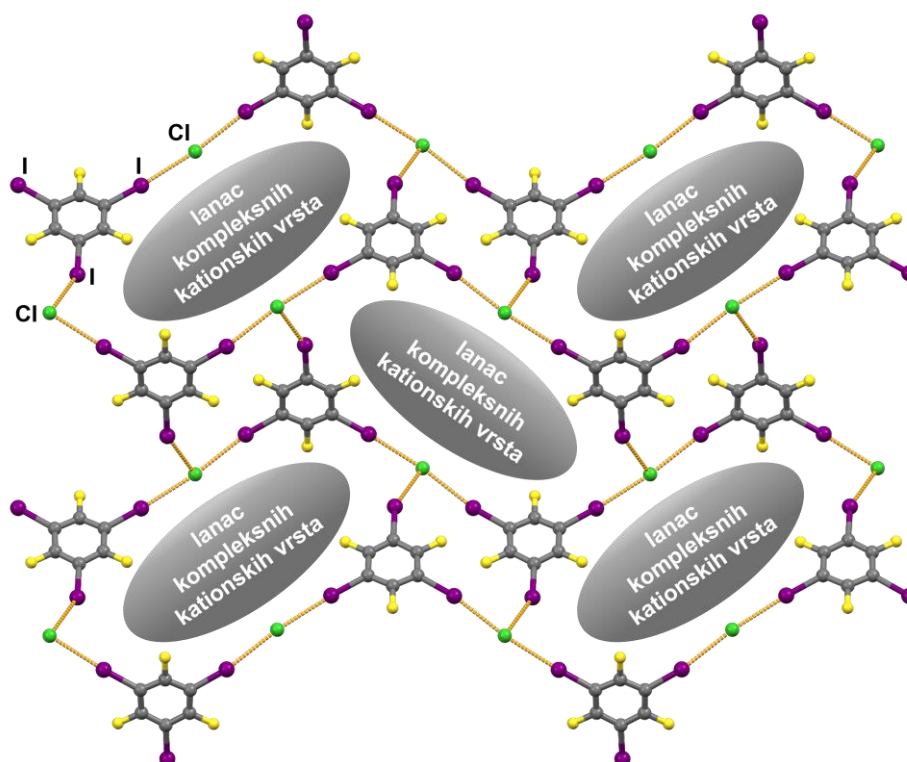


Slika 8. Jednodimenzionalni motiv cik-cak lanca u kristalnoj strukturi soli $(4\text{-Br-pyH})_2[\text{CoCl}_4]$ (SAZYOI)⁷² nastao povezivanjem ionskih vrsta halogenskom vezom $\text{Br}\cdots\text{Cl}$.

Drugi smjer istraživanja višekomponentnih metaloorganskih sustava povezanih halogenskom vezom izučava ionske kokristale u kojima halogenidni anioni i neutralni donori halogenske veze tvore raznovrsne supramolekulske motive različite topologije i konektivnosti, a u kojima metaloorganski kationi djeluju kao protuioni.^{74,75}

Ionski kokristali građeni od soli kompleksnog tris(1,10-fenantrolin)niklovog(II) kationa i neutralnih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**) primjer su takvih sustava. U kristalnim strukturama tih spojeva, halogenidni ioni su višefurkirani akceptori halogenske veze te s molekulama neutralnih donora halogenske veze tvore različite jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture unutar kojih se smještaju kompleksne kationske vrste.⁷⁴

Na slici 9. prikazan je primjer jednog takvog kokristala soli, gdje povezivanjem molekula **135tfib** i kloridnih aniona halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$ nastaje dvodimenzionalni supramolekulski uzorak. Slojevite dvodimenzionalne strukture nadalje se slažu jedna iznad druge, tvoreći trodimenzionalnu mrežu s kanalima kroz koje se protežu lanci kompleksnih kationa nikla(II).



Slika 9. Dvodimenzionalna mreža nastala povezivanjem molekula **135tfib** i kloridnih aniona halogenskom vezom $I \cdots Cl^-$ u kokristalu soli $[Ni(\text{phen})_3]Cl_2(\text{135tfib})_2$ (GUYPIB).⁷⁴ Sivi elipsoidi predstavljaju šupljine u 2D mreži kroz koje prolaze lanci kompleksnih kationa nikla(II).

Kokristali koji sadrže neutralne donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze predstavljaju treći smjer istraživanja višekomponentnih metaloorganskih sustava povezanih halogenskom vezom i više će o njima biti riječi u idućim poglavljima.

2.3.3. Kokristali perhalogeniranih donora halogenske veze s metaloorganskim spojevima kao akceptorima halogenske veze

Kokristali koji sadrže neutralne organske molekule kao donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze, najslabije su istraživana vrsta višekomponentnih sustava s metaloorganskim spojevima povezanim halogenskom vezom. Kokristali u kojima se halogenska veza ostvaruje između neutralnih perhalogeniranih organskih molekula kao donora, i metaloorganskih spojeva kao akceptora halogenske veze, mogu se podijeliti na dvije vrste s obzirom na akceptorsku skupinu s kojom kompleksna vrsta sudjeluje u halogenskoj vezi. Jednu vrstu predstavljaju kokristali u kojima je akceptor halogenske veze

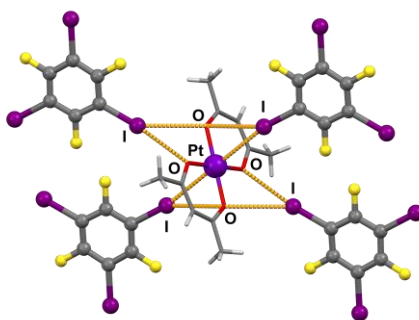
središnji metalni ion koordinacijskog spoja, a drugoj vrsti pripadaju kokristali s ligandima vezanima na metalni centar kao akceptorima halogenske veze.

2.3.3.1. Kokristali metaloorganskih spojeva u kojima su metalni centri akseptori halogenske veze

Metaloorganski kokristali s metalnim centrima kao akceptorima halogenske veze predstavljaju neuobičajen primjer povezivanja molekula halogenskom vezom. Dok se kao akseptori halogenske veze najčešće koriste nukleofilni atomi ili ioni koji posjeduju slobodan elektronski par, poput atoma N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As, Sb, te poput iona F^- , Cl^- , Br^- , I^- odnosno π sustava u alkenima, alkinima i arenima, središnji metalni ioni rijetko se nalaze u ulozi akceptora halogenske veze. Halogenske veze s metalnim centrima kao akceptorima halogenske veze, dosad su pronađene u metaloorganskim sustavima s niklom(II), rodijem(I), paladijem(II), platinom(II), zlatom(0) i zlatom(I).^{76–78}

Dobrim donorima halogenske veze, u takvim su se sustavima pokazali perhalogenirani derivati benzena, poput molekule **ipfb** koja tvori halogensku vezu s nanočesticama zlata,⁷⁹ i molekula **135tfib** koja sudjeluje u nastajanju halogenske veze s acetilacetonatnim koordinacijskim spojem platine(II), $[Pt(acac)_2](135tfib)_2$.⁸⁰

Kristalna struktura kokristala $[Pt(acac)_2](135tfib)_2$, u kojoj molekule **135tfib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots Pt$ sa središnjim kationom platine(II) te halogenske veze $I \cdots O$ s atomima kisika acetilacetonatnih liganada, prikazana je na slici 10.



Slika 10. Prikaz povezivanja molekula **135tfib** s koordinacijskim spojem $[Pt(acac)_2]$ halogenskim vezama $I \cdots Pt$ i $I \cdots O$ u kristalnoj strukturi kokristala $[Pt(acac)_2](135tfib)_2$ (ROZNUS).⁸⁰

2.3.3.2. Kokristali metaloorganskih spojeva u kojima su ligandi vezani na metalni centar akceptorima halogenske veze

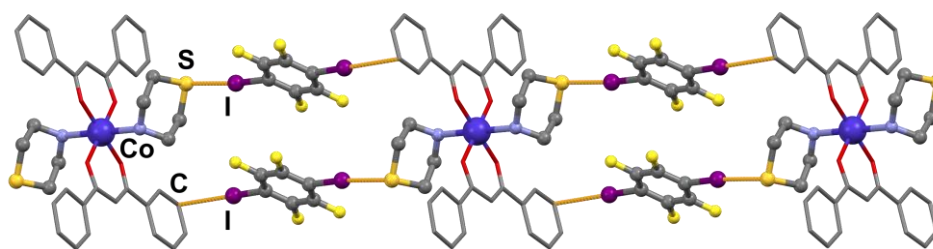
Kokristali u kojima halogenska veza nastaje između perhalogeniranih donora halogenske veze i liganada vezanih na središnji metalni ion kao akceptora halogenske veze, mogu se podijeliti u tri skupine, ovisno o tipu liganda koji sudjeluje u nastajanju halogenske veze. Prvu skupinu čine metaloorganski kokristali s neutralnim molekulama kooordiniranim na metalni centar kao akceptorima halogenske veze, dok druga skupina obuhvaća kokristale u kojima se akceptorska skupina nalazi na kelatirajućim ligandima koordinacijskog spoja. Trećoj skupini pripadaju metaloorganski kokristali u kojima ulogu akceptora halogenske veze imaju halogenidi odnosno pseudohalogenidi koordinirani na središnji metalni ion.

2.3.3.2.1. Neutralne molekule koordinirane na metalni centar kao akceptorima halogenske veze

Primjeri metaloorganskih kokristala s neutralnim molekulama kooordiniranim na metalni centar kao akceptorima halogenske veze, malobrojni su.^{81,82}

Prvo istraživanje u tom smjeru, provedeno je upotrebom morfolina i tiomorfolina kao neutralnih liganada koji u svojim strukturama posjeduju atom kisika odnosno atom sumpora kao potencijalne akceptore halogenske veze.⁸¹ U tu svrhu, priređeni su oktaedarski koordinirani koordinacijski spojevi kobalta(II) odnosno nikla(II) s dvama dibenzoilmetanatnim anionima (**dbm**) kao didentanim ligandima koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini, te s dvjema molekulama morfolina (**mor**) odnosno tiomorfolina (**tmo**) koje zauzimaju aksijalne pozicije. Navedeni koordinacijski spojevi potom su kokristalizirani s donorem halogenske veze **14tfib**. Kokristalizacija je, uz morfolin kao neutralni ligand, rezultirala nastankom halogenskih veza $I \cdots O$ i $I \cdots C(\pi)$ koje se ostvaruju između molekula **14tfib** i molekula kompleksne vrste, dok su u slučaju s tiomorfolinskim ligandom, između molekula **14tfib** i molekula koordinacijskog spoja, nastale halogenske veze $I \cdots S$ i $I \cdots C(\pi)$.

Na slici 11. prikazan je jednodimenzionalni motiv ljestava u kokristalu $[Co(\mathbf{dbm})_2(\mathbf{tmo})_2](\mathbf{14tfib})_2$, koji nastaje povezivanjem molekula **14tfib** s molekulama koordinacijskog spoja pomoću halogenskih veza $I \cdots S$ i $I \cdots C(\pi)$. Dok se halogenska veza $I \cdots S$ ostvaruje između aksijalno koordiniranih molekula tiomorfolina i **14tfib**, halogenska veza $I \cdots C(\pi)$ nastaje između atoma joda molekule **14tfib** i fenilnih prstenova dibenzoilmetanatnih liganada.



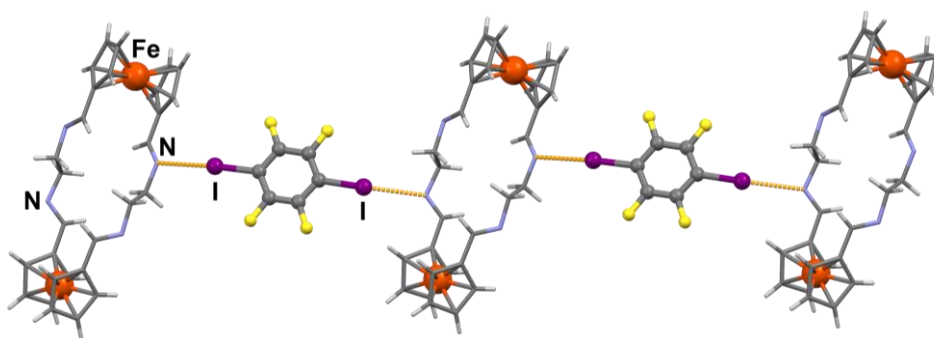
Slika 11. Jednodimenzionalni motiv ljestava u kristalnoj strukturi kokristala $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{tmo})_2](\mathbf{14tfib})_2$ (QUQXIK)⁸¹ nastao povezivanjem molekula **14tfib** i koordinacijskog spoja kobalta(II) halogenskim vezama $\text{I} \cdots \text{S}$ i $\text{I} \cdots \text{C}(\pi)$. Vodikovi atomi su izostavljeni radi preglednosti.

U ulozi neutralnih molekula kao akceptora halogenske veze, također se mogu naći i molekule vode koordinirane na središnji metalni ion. Primjer takvih metaloorganskih kokristala, u kojima atom kisika molekule vode koordinirane na metalni centar ostvaruje halogensku vezu $\text{I} \cdots \text{O}$ s molekulom perhalogeniranog donora halogenske veze, pružaju diakva acetilacetonatni koordinacijski spojevi kobalta(II) i nikla(II).⁸²

2.3.3.2.2. Kelatirajući ligandi koordinirani na metalni centar kao akceptori halogenske veze

Drugi tip liganada kao akceptora halogenske veze predstavljaju kelatirajući ligandi na kojima se nalazi akceptorska skupina. Zahvaljujući raznolikosti kelatnih liganada, skupinu supramolekulskih metaloorganskih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između perhalogeniranih organskih molekula i kelatirajućih liganada kompleksne vrste opisuje veći broj struktura.^{31,80,82–92}

U najranijim radovima, kao akceptori halogenske veze izučavani su derivati ferocena.^{83,84} Tako je kokristalizacijom tetraiminferocenofana s donatorom halogenske veze **14tfib** dobivena kristalna struktura izgrađena od beskonačnih jednodimenzionalnih lanaca koji nastaju naizmjeničnim povezivanjem molekula tetraiminferocenofana i molekula **14tfib** kratkim i snažnim halogenskim vezama $\text{I} \cdots \text{N}$ (slika 12.). U danom je sustavu po prvi put zabilježena halogenska veza $\text{I} \cdots \text{N}$ koja se ostvaruje između iminskog atoma dušika i atoma joda molekule **14tfib**.⁸³

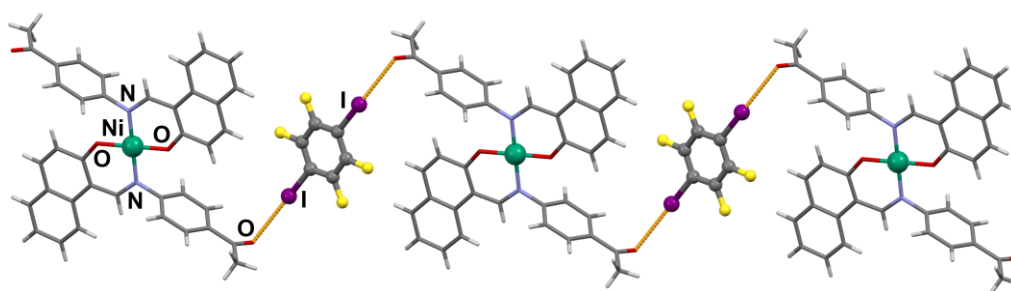


Slika 12. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala tetraimincenofana i donora halogenske veze **14tfib** (ISAHUF)⁸³ nastao povezivanjem molekula **14tfib** i tetraimincenofana halogenskom vezom I $\cdots$ N.

Pouzdanim supramolekulskim sintonom u kristalnom inženjerstvu metaloorganskih spojeva, pokazala se halogenska veza I $\cdots$ O, koja se ostvaruje između atoma joda kao donora halogenske veze i atoma kisika karbonilne skupine kao akceptora halogenske veze.^{31,85,92} Stoga je posebna pažnja posvećena kelatnim ligandima koji u svojoj strukturi posjeduju karbonilnu skupinu.

Primjer takvih supramolekulskih metaloorganskih sustava pruža serija kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **ipfb**) i koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) kvadratno-planarne geometrije s kelatnim iminskim ligandima koji na svojoj periferiji sadrže acetilnu skupinu.^{31,85} Budući da su u većini provedenih istraživanja izučavani kokristali s koordinacijski zasićenim metalnim centrima, navedena serija predstavlja nešto drugačiji primjer metaloorganskih kokristala u kojima su kao akceptori halogenske veze korišteni koordinacijski nezasićeni koordinacijski spojevi. U kristalnim strukturama navedenih kokristala, dominantna međumolekulska interakcija je halogenska veza I $\cdots$ O u kojoj atom joda perhalogenirane organske molekule sudjeluje kao donor halogenske veze, dok se u ulozi akceptora halogenske veze nalazi atom kisika acetilne skupine na Schiffovoj bazi. Kristalne strukture priređenih kokristala primjer su različitih supramolekulskih arhitektura izgrađenih od diskretnih motiva odnosno od jednodimenzionalnih i dvodimenzionalnih uzoraka nastalih upotrebom halogenskih veza I $\cdots$ O.

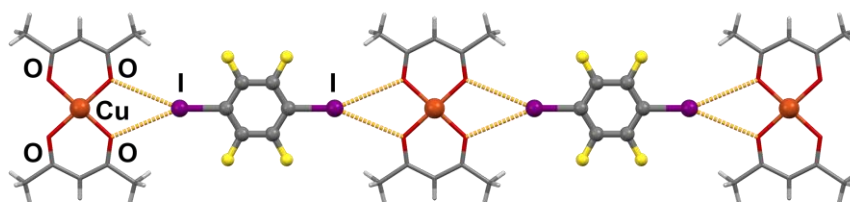
Na slici 13. dan je prikaz povezivanja molekula halogenskom vezom I $\cdots$ O u jednom takvom kokristalu koordinacijskog spoja nikla(II) i donora halogenske veze **14tfib**.



Slika 13. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala koordinacijskog spoja nikla(II) i donora halogenske veze **14tfib** (ZEQLEP)⁸⁵ nastao povezivanjem molekula **14tfib** i koordinacijskog spoja nikla(II) halogenskom vezom $I \cdots O$.

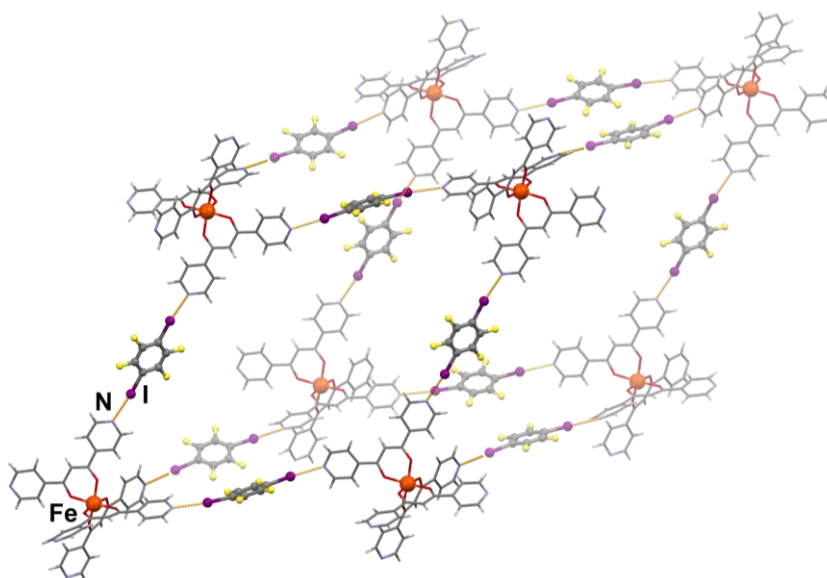
Dobrim akceptorima halogenske veze, pokazali su se atomi kisika acetilacetonatnih liganada koordiniranih na središnje metalne katione poput vanadija(IV), bakra(II), cinka(II) te paladija(II) i platine (II).^{80,82,86} Koordinacijski spojevi bakra(II), paladija(II) i platine(II), koordinirani s dvjema molekulama bidentatnog β -diketonatnog liganda, preferiraju kvadratno-planarnu geometriju, dok koordinacijski spojevi vanadija(IV) i cinka(II) poprimaju kvadratno-piramidalnu geometriju. U koordinacijskim spojevima vanadija(IV) i cinka(II), dva acetilacetonatna aniona kao bidentatni ligandi koordiniraju ione vanadija(IV) odnosno cinka(II), a peto koordinacijsko mjesto u koordinacijskom spoju vanadija(IV) zauzima atom kisika odnosno molekula vode u koordinacijskom spoju cinka(II). U kokristalima navedenih koordinacijskih spojeva i perhalogeniranih donora halogenske veze poput molekula **14tfib** i **135tfib**, kao glavna međumolekulska interakcija, javlja se bifurkirana halogenska veza $I \cdots O$.

Na slici 14. prikazan je jednodimenzionalni motiv lanca nastao povezivanjem molekula koordinacijskog spoja bakra(II) s acetilacetonatnim ligandima, $[Cu(acac)_2]$, i **14tfib** bifurkiranom halogenskom vezom $I \cdots O$.



Slika 14. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala $[Cu(acac)_2](14tfib)$ (SESTAO)⁸⁶ nastao povezivanjem molekula **14tfib** i koordinacijskog spoja bakra(II) halogenskom vezom $I \cdots O$.

Uvođenjem dodatne funkcijske skupine u strukturu acetilacetonatnog liganda, koja je potencijalni akceptor halogenske veze, moguće je postići različite motive povezivanja molekula halogenskom vezom. Osim pomoću atoma kisika karbonilne skupine, derivati acetilacetonatnih liganada tada mogu sudjelovati u ostvarivanju halogenske veze pomoću drugih akceptorskih vrsta. Primjer takvih kelatnih liganada kao akceptora halogenske veze pružaju derivati acetilacetonatnih liganada, koji na svojoj periferiji posjeduju piridilnu funkcijsku skupinu.^{87,88} Posebno se ističe primjer hidrata kokristala donora halogenske veze **14tfib** i koordinacijskog spoja željeza(III) s β -diketonatnim ligandima supstituiranima piridilnim skupinama. U kristalnoj strukturi danog hidrata kokristala, molekule koordinacijskog spoja željeza(III) i **14tfib**, međusobno se povezuju halogenskom vezom $I \cdots N$. Halogenska veza $I \cdots N$, ostvaruje se između atoma joda molekule **14tfib** kao donora i piridilnog dušikovog atoma kao akceptora halogenske veze, te oni izgrađuju trodimenzionalnu kubičnu strukturu (slika 15.).



Slika 15. Trodimenzionalna kubična struktura nastala povezivanjem molekula **14tfib** i koordinacijskog spoja željeza(III) halogenskom vezom $I \cdots N$ (FEZDIA).⁸⁸

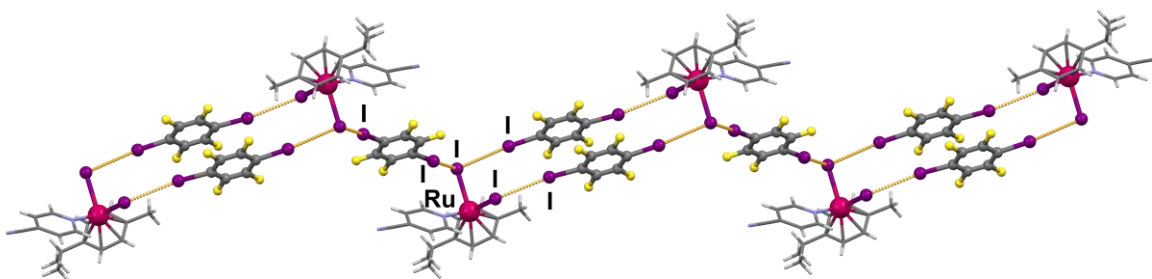
2.3.3.2.3. Halogenidi i pseudohalogenidi koordinirani na metalni centar kao akseptori halogenske veze

Treću vrstu liganada, koji sudjeluju u nastajanju halogenske veze kao akseptori, čine halogenidi odnosno pseudohalogenidi koordinirani na središnji metalni ion. Skupina kokristala s halogenidnim i pseudohalogenidnim ligandima vezanima na metalni centar kao akceptorima halogenske veze, obuhvaća raznovrsne organometalne spojeve koji posjeduju halogenidni ili pseudohalogenidni ion vezan na metalni centar, te neutralne koordinacijske spojeve kod kojih je halogenidni odnosno pseudohalogenidni ligand koordiniran na središnji metalni ion.

U slučaju kokristala perhalogeniranih donora i organometalnih spojeva, najviše su izučavani kokristali s organometalnim spojevima željeza(II), rutenija(II), paladija(II) i platine(II), kod kojih su na metalni centar vezani ioni klora, broma, joda, te cijanidni ion.^{93–101} U navedenim su kokristalima molekule organometalnog spoja i perhalogeniranog donora halogenske veze povezane preko supramolekulskog sintona $C-I\cdots X-M$, gdje je donor halogenske veze atom joda ili broma koji se nalazi na perhalogeniranoj organskoj molekuli, a akceptor halogenske veze je halogenidni ili pseudohalogenidni ligand ($X = Cl, Br, I, CN$) vezan na metalni centar ($M = Fe(II), Ru(II), Pd(II), Pt(II)$).

U skupini kokristala perhalogeniranih spojeva s organometalnim spojevima, zanimljivo je istaknuti kokristale perhalogeniranog donora halogenske veze **14tfib** i organometalnog spoja rutenija(II) koordiniranog s dvama halogenidnim ligandima ($X = Cl, I$), molekulom 4-cijanopiridina kao monodentatnim ligandom i *para*-cimenom (**Cym**) kao π -ligandom. Na opisanom je sustavu provedeno istraživanje kompeticije između halogenidnih liganada koordiniranih na središnji kation rutenija(II) i nitrilne skupine molekule 4-cijanopiridina koordinirane na središnji rutenijev(II) kation, kao potencijalnih akceptora halogenske veze. Pokazalo se da halogenska veza preferentno nastaje s halogenidnim ligandom kao akceptorom halogenske veze, što potvrđuje pouzdanost i predvidljivost supramolekulskog sintona $C-I\cdots X-M$.⁹⁹

Na slici 16. prikazan je primjer povezivanja molekula **14tfib** i organometalnog spoja rutenija(II), $[\text{RuI}_2(\mathbf{4CNpy})(\mathbf{Cym})]$ halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{I}$, koja se ostvaruje između atoma joda molekule **14tfib** kao ditopičnog donora halogenske veze i jodidnih liganada kao akceptora halogenske veze. U kristalnoj strukturi danog kokristala, $[\text{RuI}_2(\mathbf{4CNpy})(\mathbf{Cym})]_2(\mathbf{14tfib})_3$, svaka molekula organometalnog spoja rutenija(II) okružena je trima molekulama **14tfib** s kojima tvori tri različite halogenske veze $\text{I}\cdots\text{I}$ koje posjeduju drugačiju geometriju i vrijednosti energije. Uz to, u kristalnoj strukturi kokristala $[\text{RuI}_2(\mathbf{4CNpy})(\mathbf{Cym})]_2(\mathbf{14tfib})_3$, nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne molekule **14tfib**. Dok jedna simetrijski neekvivalentna molekula **14tfib** sudjeluje u ostvarivanju diskretnog tetramernog motiva s molekulama organometalnog spoja rutenija(II), druga simetrijski neekvivalentna molekula **14tfib** premošćuje nastale diskretne motive tvoreći tako jednodimenzionalni motiv lanca.

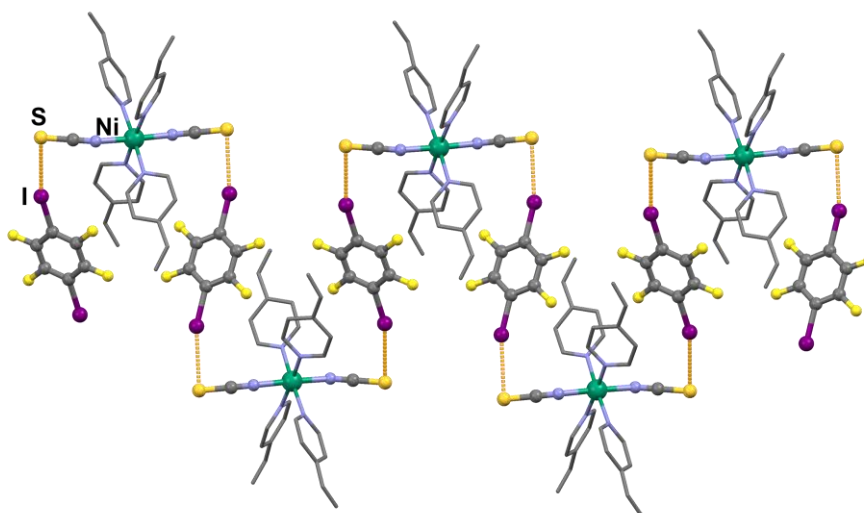


Slika 16. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala $[\text{RuI}_2(\mathbf{4CNpy})(\mathbf{Cym})]_2(\mathbf{14tfib})_3$ (NUBSOV)⁹⁹ nastao naizmjeničnim povezivanjem molekula **14tfib** i diskretnog tetramernog motiva kojeg tvore dvije molekule organometalnog spoja $[\text{RuI}_2(\mathbf{4CNpy})(\mathbf{Cym})]$ i dvije molekule **14tfib**.

Metaloorganski kokristali, gdje su akceptori halogenske veze halogenidi ili pseudohalogenidi vezani na metalni centar neutralnog koordinacijskog spoja, znatno su slabije istraživani u odnosu na skupinu kokristala perhalogeniranih spojeva s organometalnim spojevima, koje opisuje veći broj struktura. Za razliku od kokristala s organometalnim spojevima, gdje su korišteni različiti metalni centri poput željeza(II), rutenija(II), paladija(II) i platine(II), u literaturi je pronađen tek jedan primjer metaloorganskog kokristala s koordinacijskim spojem nikla(II) i nekolicina struktura s koordinacijskim spojevima kobalta(II) kao akceptorima halogenske veze.

Metaloorganski kokristal donora halogenske veze **14tfib** i koordinacijskog spoja nikla(II) koordiniranog s dvama izotiocijanatnim anionima (NCS^-) koji zauzimaju aksijalne pozicije i četirima molekulama 4-vinilpiridina (**4ViPy**) kao monodentatnim ligandima koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\mathbf{4ViPy})_4](\mathbf{14tfib})$, predstavlja rijedak primjer kokristala u

kojemu se pseudohalogenidni anion vezan na metalni centar neutralnog koordinacijskog spoja nalazi u ulozi akceptora halogenske veze. U danom se kokristalu halogenska veza $I \cdots S$ ostvaruje između atoma joda molekule **14tfib** kao donora, i atoma sumpora izotiocijanatnih aniona kao akceptora halogenske veze tvoreći jednodimenzionalni motiv lanca s uzorkom kvadratnog vala (slika 17.).¹⁰²

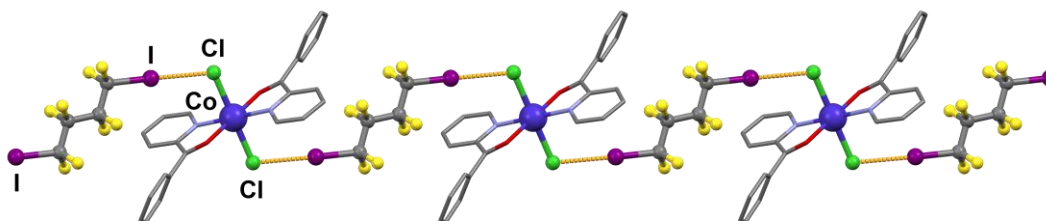


Slika 17. Jednodimenzionalni motiv lanca s uzorkom kvadratnog vala u kristalnoj strukturi kokristala $[Ni(NCS)_2(4ViPy)_4] \cdot (14tfib)$ (WUXZIA) nastao naizmjeničnim povezivanjem molekula **14tfib** i koordinacijskog spoja nikla(II) halogenskom vezom $I \cdots S$.¹⁰² Vodikovi atomi su izostavljeni radi preglednosti.

Donedavna je bio poznat tek mali broj kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze i neutralnih koordinacijskih spojeva s halogenidnim ligandima kao akceptorima halogenske veze. Značajan doprinos izučavanju navedene skupine kokristala ostvaren je istraživanjem gdje je ispitana mogućnost kokristalizacije četiriju koordinacijskih spojeva kobalta(II) opće formule $CoCl_2L_2$ ($L = 1,10$ -fenantrolin, 2,2'-bipiridin, 2-benzoilpiridin, 2-acetilpiridin) i perhalogeniranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib**).^{25,103,104} U seriji od trideset jednog kokristala naglasak je na halogenskoj vezi $Co-Cl \cdots I$ kao dominantnoj međumolekularnoj interakciji. U kristalnim strukturama pripremljenih kokristala, molekule perhalogeniranih organskih spojeva i koordinacijskih spojeva kobalta(II) pomoću halogenske veze $Co-Cl \cdots I$ izgrađuju raznovrsne diskretne motive te jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture.

Na slici 18. prikazan je primjer povezivanja molekula perhalogeniranog donora halogenske veze i koordinacijskog spoja kobalta(II) s kloridnim ligandima kao akceptorima halogenske veze u kokristalu $[CoCl_2(Bzpy)_2] \cdot (ofib)$, jednom od brojnih kokristala opisanih u navedenom

istraživanju. U kristalnoj strukturi kokristala $[\text{CoCl}_2(\text{Bzpy})_2](\text{ofib})$, halogenska veza $\text{I}\cdots\text{Cl}$ se ostvaruje između atoma joda molekule **ofib** kao donora i kloridnog liganda kao akceptora halogenske veze, tvoreći jednodimenzionalni motiv lanca.



Slika 18. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala $[\text{CoCl}_2(\text{Bzpy})_2](\text{ofib})$ nastao naizmjeničnim povezivanjem molekula **ofib** i koordinacijskog spoja kobalta(II) halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$.²⁵ Vodikovi atomi su izostavljeni radi preglednosti.

Dok je većina radova dugo vremena bila usmjerena na istraživanje halogenske veze $\text{C}-\text{X}\cdots\text{X}'-\text{M}$ u ionskim krutinama koje sadrže nabijene donore halogenske veze te u prethodno opisanim kokristalima s organometalnim spojevima kao akceptorima halogenske veze, u navedenom je istraživanju po prvi put na velikoj seriji kokristala pokazana pouzdanost supramolekulskog sintona $\text{C}-\text{X}\cdots\text{X}'-\text{M}$ u kokristalima perhalogeniranih donora halogenske veze i neutralnih koordinacijskih spojeva.

2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Baza strukturnih podataka *The Cambridge Structural Database* (CSD),⁴ u siječnju 2021. godine sadržavala je 1098869 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji, osim atoma ugljika, u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podaci zabilježeni u navedenim skupovima podataka, prikupljeni su difrakcijom rendgenskog i neutronskega zračenja u jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnim uzorcima.¹⁰⁵ Baza strukturnih podataka pretraživana je programom *ConQuest* uz uvjete da su 3D koordinate atoma određene, te da u strukturi ne smije biti pogrešaka.

U bazi strukturnih podataka CSD, provedena je pretraga prema strukturnim formulama spojeva s kojima su provedeni kokristalizacijski eksperimenti u ovom diplomskom radu. Pretraženi su koordinacijski spojevi nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), te šest odabranih perhalogeniranih donora halogenske

veze: 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**). Na temelju rezultata pretrage provedene prema strukturnim formulama molekula donora halogenske veze, napravljena je analiza topičnosti odabranih donora halogenske veze. Budući da je u ovom diplomskom radu naglasak na halogenskim vezama koje se ostvaruju između atoma joda perhalogeniranih donora halogenske veze i klorido liganada koordiniranih na središnji metalni ion, pretraga je sužena na višekomponentne sustave u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula donora i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion. Kristalne strukture pronađene pretragom višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula odabranih donora halogenske veze i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion, analizirane su i podijeljene s obzirom na vrstu višekomponentnog sustava te s obzirom na dimenzionalnost ostvarene supramolekulske arhitekture.

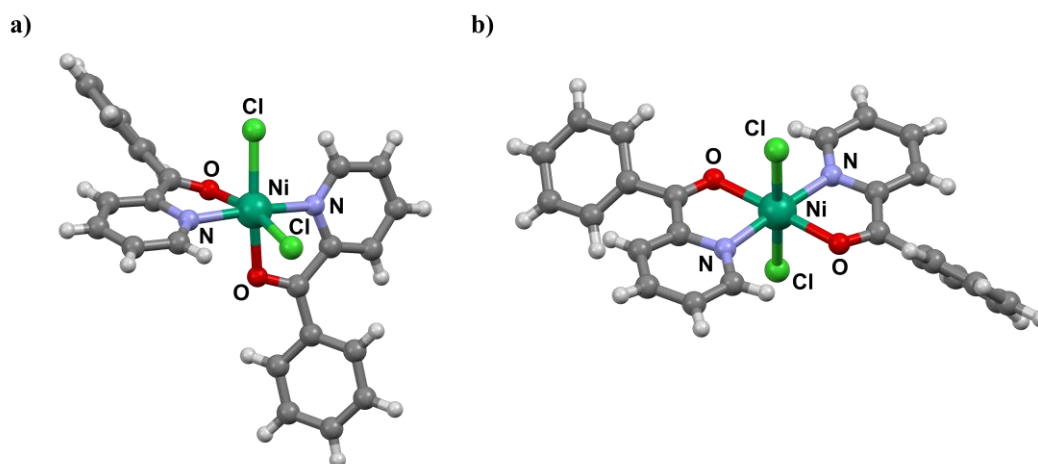
2.4.1. Koordinacijski spojevi nikla(II)

U ovom su diplomskom radu kao akseptori halogenske veze odabrana dva oktaedarski koordinirana koordinacijska spoja nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II), s ciljem da se pri kokristalizaciji s perhalogeniranim donorima halogenske veze ispita mogućnost nastajanja supramolekulskog motiva $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$. Navedeni koordinacijski spojevi, odabrani su na temelju prethodnih istraživanja u kojima je opisana sinteza višekomponentnih metaloorganskih sustava gdje se halogenska veza ostvaruje između koordinacijskih spojeva kobalta(II) i perhalogeniranih organskih molekula.^{25,103,104}

Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka pripremljenih koordinacijskih spojeva nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima analognih spojeva s kobaltom(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridokobaltom(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridokobaltom(II), utvrđeno je da su oni izostrukturalni.²⁵ U slučaju koordinacijskog spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) odnosno bis(2-acetilpiridin)dikloridokobalta(II), kloridni ligandi zauzimaju aksijalne pozicije, dok se dvije molekule bidentatnih liganada 2-acetilpiridina nalaze u ekvatorijalnoj ravnini tvoreći *trans* izomer. Kod koordinacijskih

spojeva bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridokobalta(II), pokazalo se da u čvrstom stanju preferirano nastaje *cis* izomer (poglavlje 4.1., slika 27.).

Nadalje, u bazi strukturnih podataka CSD,⁴ provedena je pretraga spomenutih koordinacijskih spojeva nikla(II). Dok koordinacijski spoj bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) nije pronađen u bazi strukturnih podataka, pretraga je u slučaju koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) rezultirala dvama pogodcima, strukturama TOVPAY i TOVREE,¹⁰⁶ koji odgovaraju dvama geometrijskim izomerima spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), *cis*- i *trans*- (slika 19.). Usporedbom difraktograma praha izračunatog na temelju strukturnih podataka za kristalnu strukturu TOVPAY iz strukturne baze podataka CSD⁴ i difraktograma praha spoja *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) pripravljenog u sklopu ovog diplomskog rada, utvrđeno je da se radi o istom spoju (poglavlje 4.1., slika 27.).



Slika 19. Molekulske strukture koordinacijskih spojeva a) *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) (TOVPAY) i b) *trans*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) (TOVREE).¹⁰⁶

Kristalne strukture *cis*- i *trans*- izomera bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) predmet su istraživanja nedavno objavljenog rada u kojemu je izučavana njihova izomerizacija.¹⁰⁶ Narančasti kristali *trans*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) dobiveni su kristalizacijom difuzijom preko plinovite faze uz etanol kao otapalo i dietileter kao protuotapalo, dok su zeleni kristali *cis*- izomera priređeni kristalizacijom difuzijom preko tekuće faze uz acetonitril kao otapalo i dietileter kao protuotapalo. Pokazalo se da, otapanjem u acetonitrilu, spoj *trans*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) izomerizira u *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) koji kristalizira uslijed isparavanja acetonitrila ili dodatkom dietiletera kao protuotapala u

acetonitrilnu otopinu. Izomerizacija je reverzibilan proces, pa se tako spoj *trans*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) može prirediti izomerizacijom spoja *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) zagrijavanjem u etanolu odnosno kristalizacijom difuzijom preko plinovite faze uz etanol kao otapalo i dietileter kao protuotapalo.

Kako bi se utvrdile relativne energije *cis*- i *trans*- izomera koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) u otopini, gdje je otapalo etanol ili acetonitril, provedeni su kvantno-kemijski računi. Ravnotežne geometrije dvaju izomera u etanolu odnosno u acetonitrilu, izračunate su DFT metodom na PBE0/SDD(Ni),6-31G(d,p)(E) razini teorije. Rezultati izračuna pokazali su da je *cis*- izomer stabilniji od *trans*- izomera i u etanolu i u acetonitrilu. Tome u prilog ide činjenica da reakcijska smjesa u oba otapala poprima zelenu boju koja odgovara *cis*- izomeru. No navedenim se rezultatima provedenih računa protive rezultati kristalizacijskih pokusa, gdje kristalizacijom iz etanola preferentno nastaje *trans*- izomer.

Nastanak kristala s *trans*- izomerom bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) kristalizacijom iz etanola, objašnjen je stabilizacijom kristalne strukture vodikovim vezama O–H $\cdots$ Cl koje se ostvaruju između molekula vode odnosno molekula etanola prisutnih u jediničnoj ćeliji i atoma klora koordiniranih na središnji ion nikla(II). Izostanak takvih međumolekulskih interakcija između molekula otapala i koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), pogoduje nastanku *cis*- izomera gdje su diskretne kompleksne vrste stabilizirane unutarmolekulskim vodikovim vezama C–H $\cdots$ Cl.

2.4.2. Topičnost mono-, di- i trijodperfluoriranih donora halogenske veze

U sklopu ovog diplomskog rada, kao donori halogenske veze odabrani su komercijalno dostupni perhalogenirani spojevi: 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**).

Kao što je prethodno opisano u poglavlju 2.1.6., molekule donora halogenske veze dijele se na monotopične i politopične, ovisno o broju donorskih atoma koji sudjeluju u nastajanju halogenske veze. Molekula **ipfb** tako može biti monotopičan donor halogenske veze, molekule **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** mogu biti ditopični donori halogenske veze, kao i molekula **ofib**, a molekula **135tfib** može biti tritopičan donor. No pokazano je da, u molekula koje mogu biti

politopični donori halogenske veze, neće nužno svaki donorski atom sudjelovati u nastajanju halogenske veze.²³ Stoga je provedena pretraga strukturne baze podataka CSD⁴ s obzirom na topičnost šest odabranih donora halogenske veze. Napravljene su dvije analize topičnosti odabranih donora halogenske veze, prva u kojoj je promatran širi skup podataka gdje molekule donora ostvaruju halogensku vezu s raznovrsnim akceptorskim atomima, i druga analiza u kojoj je pažnja usmjerena na podskup podataka gdje perhalogenirani donori halogenske veze ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanog na atom prijelaznog metala.

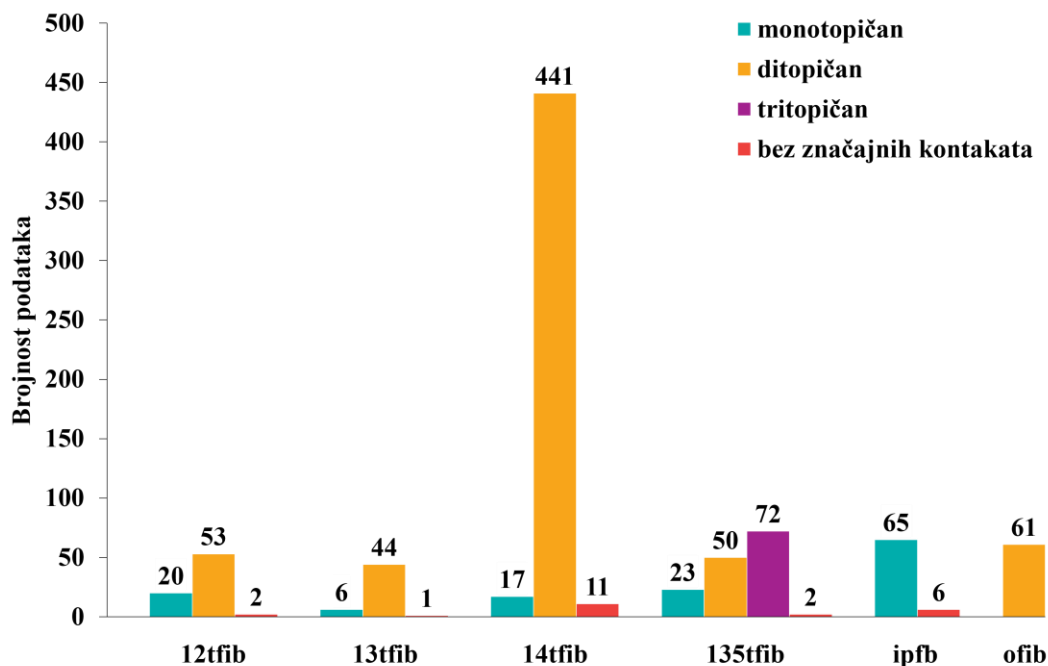
U svrhu šire analize topičnosti odabranih donora halogenske veze, prvo je načinjena pretraga prema strukturnim formulama molekula donora. Među kristalnim strukturama pohranjenima u strukturnoj bazi podataka,⁴ za kristalne strukture u kojima se nalazi molekula **12tfib** pronađeno je ukupno 75 unosa, za **13tfib** pronađen je 51 unos, a za **14tfib** pronađeno je 469 unosa. Za molekulu **135tfib**, pretraga je rezultirala sa 147 unosa, a za **ipfb** i **ofib** sa 71 odnosno 61 unosom. Zatim je provedena pretraga višekomponentnih sustava u kojima navedeni donori ostvaruju halogensku vezu. Kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzete su udaljenosti između atoma joda molekula donora i atoma C, N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As ili Sb manje od zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma te kut $C-I \cdots A$, gdje je A akceptorski atom, koji iznosi između 140° i 180° . U svrhu pretraživanja kontakata s π -sustavom fenilnog fragmenta, postavljeno je dodatno ograničenje da je kut između vektora $C-I$ i vektora normale prstena u rasponu od 0° do 20° . Analizom topičnosti donora halogenske veze, utvrđeno je da su molekule **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** u većini slučajeva ditopični donori halogenske veze, a učestalost broja skupova podataka u kojima su navedene molekule ditopični donori, opada u nizu **14tfib** (94,0 %), **13tfib** (86,3 %), **12tfib** (70,7 %). Opaženi trend smanjenja učestalosti broja skupova podataka u kojima su navedene molekule ditopični donori, može se objasniti utjecajem steričkog rasporeda atoma joda u molekulama **12tfib**, **13tfib** i **14tfib**. Dok je u molekuli **14tfib** raspored atoma joda linearan, kut između atoma joda u molekulama **13tfib** i **12tfib** iznosi 120° odnosno 60° . Stoga **14tfib** u ostvarivanju halogenske veze najčešće sudjeluje kao ditopični donor, kao i molekula **13tfib**, dok je zbog steričkog utjecaja blizine dvaju atoma joda molekula **12tfib** rjeđe ditopični donor halogenske veze. Nadalje, molekula **135tfib** s tri atoma joda kao potencijalnim donorima halogenske veze, u većini je slučajeva (49,0 %) tritopičan donor halogenske veze. Učestalost broja skupova podataka opada u nizu od slučajeva u kojima je **135tfib** tritopičan donor halogenske veze, preko slučajeva u kojima je ona ditopičan donor (34,0 %), do slučajeva u kojima je monotopičan

donor (15,6 %). Uočeni se trend može objasniti kao posljedica utjecaja vezanja molekule akceptora na jedan od donorskih atoma molekule politopičnog donora halogenske veze **135tfib**, pri čemu kiselost ostalih donorskih atoma opada, što je prethodno opisano u poglavlju 2.1.6. Molekula **ipfb** koja u svojoj strukturi posjeduje samo jedan atom joda, monotopičan je donor halogenske veze u 91,5 % slučajeva, dok u ostalih 8,5 % slučajeva ona ne sudjeluje u ostvarivanju halogenske veze. Molekula **ofib** koja sadrži dva atoma joda kao potencijalne donore halogenske veze, u svim je slučajevima ditopičan donor halogenske veze.

Rezultati analize topičnosti šest perhalogeniranih donora halogenske veze dani su u tablici 1., a na slici 20. prikazana je raspodjela topičnosti šest odabranih donora halogenske veze u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenima u strukturnoj bazi podataka CSD.⁴

Tablica 1. Podaci dobiveni analizom topičnosti donora halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** ili **ofib** u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD⁴

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
broj skupova podataka	75	51	469	147	71	61
broj skupova podataka u kojima je molekula donora monotopična (učestalost)	20 (26,7 %)	6 (11,8 %)	17 (3,6 %)	23 (15,6 %)	65 (91,5 %)	0
broj skupova podataka u kojima je molekula donora ditopična (učestalost)	53 (70,7 %)	44 (86,3 %)	441 (94,0 %)	50 (34,0 %)	/	61 (100 %)
broj skupova podataka u kojima je molekula donora tritopična (učestalost)	/	/	/	72 (49,0 %)	/	/
broj skupova podataka u kojima molekula donora ne ostvaruje značajne kontakte (učestalost)	2 (2,7 %)	1 (2,0 %)	11 (2,3 %)	2 (1,4 %)	6 (8,5 %)	0



Slika 20. Raspodjela topičnosti donora halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **ofib** u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD.⁴

Budući da je u ovom diplomskom radu naglasak na halogenskim vezama koje se ostvaruju između atoma joda perhalogeniranih donora halogenske veze i klorido liganada koordiniranih na središnji metalni ion, zanimljivo je suziti pretragu na višekomponentne sustave u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula donora i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion. Stoga je provedena druga pretraga strukturne baze podataka CSD⁴ s obzirom na topičnost šest odabranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanog na atom prijelaznog metala.

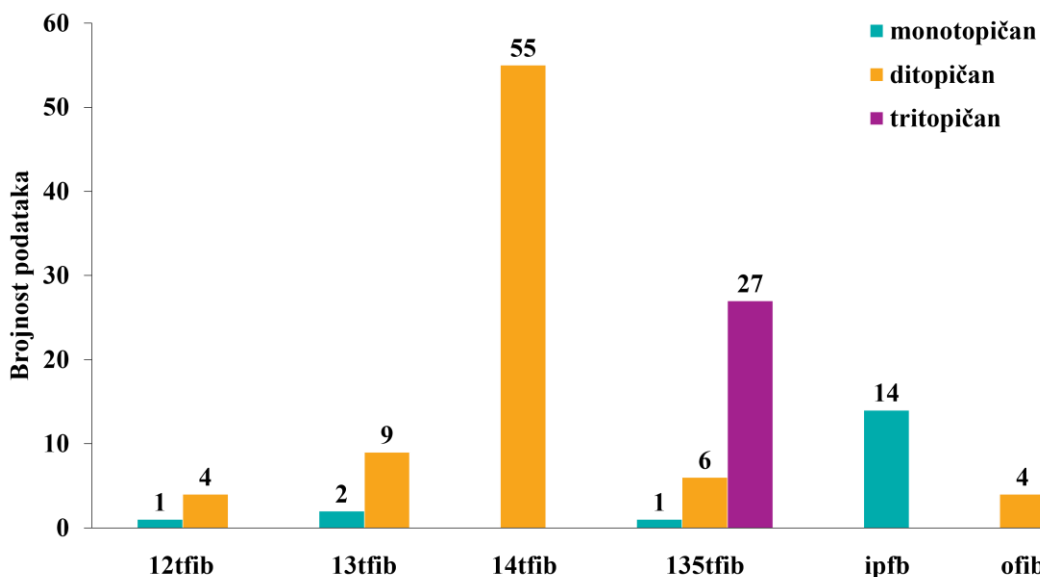
Kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzete su udaljenosti između atoma joda molekula donora i atoma Cl, Br ili I vezanog na atom prijelaznog metala manje od zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma te kut $C-I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda, koji iznosi između 140° i 180° . Danom je pretragom za donor **12tfib** koji ostvaruje halogensku vezu s atomom halogena vezanog na atom prijelaznog metala pronađeno ukupno 5 unosa, za **13tfib** pronađeno je 11 unosa, a za **14tfib** pronađeno je 55 unosa. Za molekulu **135tfib**, pretraga je rezultirala sa 34 unosa, a za **ipfb** i **ofib** s 14 odnosno 4 unosa. Premda je broj takvih višekomponentnih sustava u kojima je akceptor halogenske veze atom halogena vezan na atom prijelaznog metala relativno malen, usporedbom rezultata analize topičnosti šest odabranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanog na atom

prijelaznog metala i prethodno opisane analize provedene na širem skupu podataka, mogu se uočiti isti trendovi. Tako su molekule konstitucijskih izomera tetrafluordijodbenzena u većini slučajeva ditopični donori, a učestalost broja skupova podataka u kojima su navedene molekule ditopični donori opada u nizu **14tfib** (100 %), **13tfib** (81,8 %), **12tfib** (80,0 %). Molekula **135tfib** u većini je slučajeva (79,4 %) tritopičan donor halogenske veze, u 17,6 % slučajeva je ditopičan donor, a u 2,9 % slučajeva je monotopičan donor halogenske veze. U svim slučajevima, molekula **ipfb** je monotopičan donor halogenske veze, a molekula **ofib** je ditopičan donor halogenske veze.

Rezultati analize topičnosti šest perhalogeniranih donora halogenske koji tvore halogensku vezu s atomom halogena vezanog na atom prijelaznog metala dani su u tablici 2., a na slici 21. prikazana je raspodjela topičnosti šest odabranih donora halogenske veze u kristalnim strukturama takvih višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD.⁴

Tablica 2. Podaci dobiveni analizom topičnosti donora halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** ili **ofib** u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD,⁴ gdje odabrani donori ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
broj skupova podataka dobivenih pretragom motiva halogenske veze $I \cdots X$ koja se ostvaruje između atoma joda molekule donora halogenske veze i atoma halogena vezanog na atom prijelaznog metala	5	11	55	34	14	4
broj skupova podataka u kojima je molekula donora monotopična (učestalost)	1 (20,0 %)	2 (18,2 %)	0	1 (2,9 %)	14 (100 %)	0
broj skupova podataka u kojima je molekula donora ditopična (učestalost)	4 (80,0 %)	9 (81,8 %)	55 (100 %)	6 (17,6 %)	/	4 (100 %)
broj skupova podataka u kojima je molekula donora tritopična (učestalost)	/	/	/	27 (79,4 %)	/	/



Slika 21. Raspodjela topičnosti donora halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **ofib** koji ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD.⁴

2.4.3. Višekomponentni sustavi perhalogeniranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanim na atom prijelaznog metala

U ovom su diplomskom radu izučavani predstavnici jedne od tri skupine kokristala u kojima halogenska veza nastaje između perhalogeniranih donora halogenske veze i liganada vezanih na središnji metalni ion kao akceptora halogenske veze, kokristali u kojima ulogu akceptora halogenske veze imaju halogenidi koordinirani na središnji metalni ion, opisani u poglavlju 2.3.3.2.3. Budući da kokristali predstavljaju samo jednu od šest vrsta višekomponentnih sustava, u rezultatima pretrage opisane u prethodnom poglavlju kojom je pronađen broj višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula šest odabranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib**) i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion, zanimljivo je usmjeriti pažnju na vrstu višekomponentnog sustava.

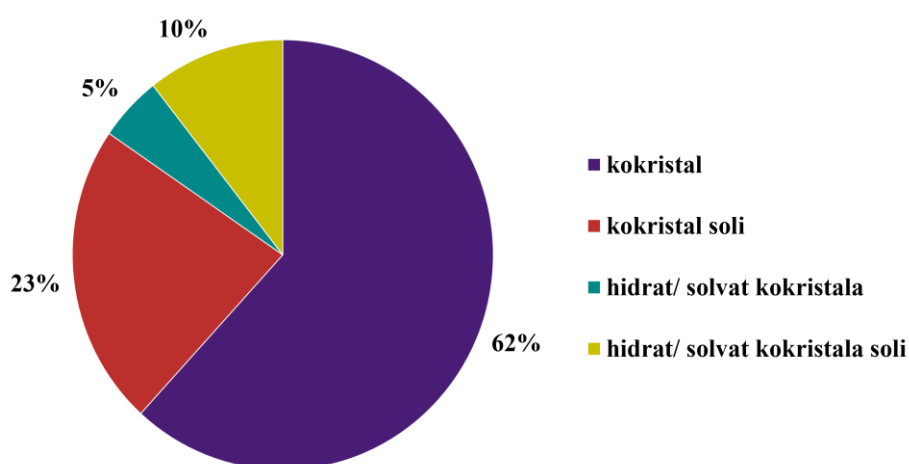
Višekomponentni sustavi se dijele na kokristale, solvate, soli, solvate kokristala, solvate soli i kokristale soli, ovisno o vrsti molekula koje ih čine te prirodne interakcija kojima se one povezuju, što je opisano u poglavlju 2.2.1. Analizom rezultata dobivenih pretragom višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula odabranih donora halogenske veze i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion, pronađene se kristalne strukture mogu podijeliti s obzirom na vrstu višekomponentnog sustava.

Tako u 62 % slučajeva molekule neutralnih perhalogeniranih donora halogenske veze tvore kokristale s kompleksnim vrstama, dok u 23 % slučajeva s izabranim donorima i kompleksnim vrstama nastaju kokristali soli. Uz to, u 10 % slučajeva radi se o hidratima ili solvatima kokristala odnosno hidratima ili solvatima kokristala soli u 5 % slučajeva.

Na slici 22. prikazana je raspodjela kristalnih struktura pronađenih pretragom višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula odabranih donora halogenske veze i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion prema vrsti višekomponentnog sustava, a u tablici 3. dani su podaci dobiveni analizom vrste višekomponentnog sustava.

Tablica 3. Podaci dobiveni analizom vrste višekomponentnog sustava u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD,⁴ u kojima donori halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** ili **ofib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
broj skupova podataka dobivenih pretragom motiva halogenske veze $I \cdots X$ koja se ostvaruje između atoma joda molekule donora halogenske veze i atoma halogena vezanog na atom prijelaznog metala (123)	5	11	55	34	14	4
kokristal (76)	3	4	40	15	10	4
kokristal soli (28)	1	4	6	14	3	0
hidrat/solvat kokristala (6)	0	0	6	0	0	0
hidrat/solvat kokristala soli (13)	1	3	3	5	1	0



Slika 22. Raspodjela kristalnih struktura pronađenih pretragom višekomponentnih sustava u kojima donori halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **ofib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala prema vrsti višekomponentnog sustava.

2.4.4. *Supramolekulske arhitekture kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanim na atom prijelaznog metala*

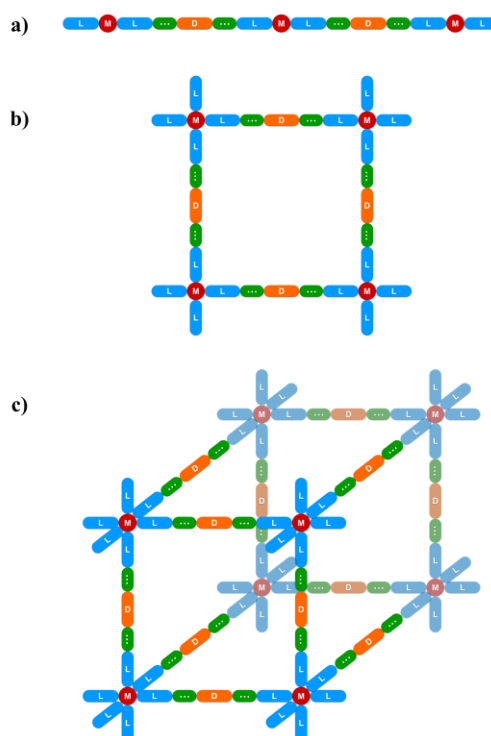
Kao što je opisano u poglavlju 2.3.1., metaloorganski spojevi pokazali su se pouzdanim gradivnim jedinicama u izgradnji raznovrsnih supramolekulskih arhitektura zahvaljujući svojoj usmjerenosti i predvidljivosti. Odabirom metalnog centra i liganada moguće je izgraditi sustav željene geometrije i dimenzionalnosti, a ciljanim odabirom vrste liganada moguće je kontrolirati i vrstu nekovalentne interakcije koja će prevladavati u takvom supramolekulskom sustavu. Tako su u ovom diplomskom radu proučavani višekomponentni sustavi u kojima koordinacijski spojevi nikla(II) kokristalizacijom s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze izgrađuju supramolekulske arhitekture različite dimenzionalnosti pomoću halogenske veze $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$.

S obzirom na dimenzionalnost supramolekulske arhitekture, takvi supramolekulski metaloorganski sustavi u kojima se halogenska veza ostvaruje između perhalogeniranih organskih molekula i halogenidnih liganada kompleksne vrste, mogu se podijeliti na diskretne motive (0D) i jednodimenzionalne motive (1D), te na dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) mreže. Spomenuti se supramolekulski sustavi mogu jednostavno opisati kao mreža u kojoj metalni ioni kompleksne vrste predstavljaju mrežne čvorove, dok donori halogenske veze koji s halogenidnim ligandima kompleksne vrste ostvaruju halogenske veze, odgovaraju poveznicama između čvorova. Rezultirajuće mreže tada se mogu pružati u jednoj, dvije ili tri dimenzije, a shematski prikaz takvih 1D, 2D i 3D mreža dan je na slici 23.

Budući da je jedan od ciljeva ovog diplomskog rada izučiti ulogu odabranih perhalogeniranih spojeva u izgradnji supramolekulskih arhitektura kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, pokazalo se zanimljivim napraviti analizu dimenzionalnosti na skupu podataka o kristalnim strukturama kokristala pronađenih analizom rezultata prethodno opisane pretrage višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula odabranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib**) i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion s obzirom na vrstu višekomponentnog sustava.

Analizom dimenzionalnosti kristalnih struktura kokristala pronađenih u strukturnoj bazi podataka u kojima konstitucijski izomeri tetrafluordijodbenzena, **12tfib**, **13tfib** i **14tfib**, tvore halogensku vezu s halogenidnim ligandom vezanim na središnji metalni ion, utvrđeno je da **12tfib** u najvećem broju slučajeva sudjeluje u nastajanju diskretnih motiva, dok

13tfib i **14tfib** najčešće sudjeluju u izgradnji jednodimenzionalnih motiva poput lanaca, vrpci i ljestava. Sklonost donora halogenske veze **12tfib** da tvori diskretne motive, dok **13tfib** i **14tfib** preferiraju jednodimenzionalne motive, i ovdje se može objasniti kao posljedica utjecaja steričkih faktora. Naime, zbog steričkog utjecaja blizine dvaju atoma joda molekula **12tfib** češće tvori diskretne motive, dok raspored atoma joda u molekulama **13tfib** i **14tfib** pogoduje nastanku jednodimenzionalnih motiva. Osim u izgradnji jednodimenzionalnih motiva, **13tfib** i **14tfib** mogu graditi 2D i 3D mreže, gdje služe kao konektori između kompleksnih vrsta. Nadalje, molekula **135tfib** u većini slučajeva sudjeluje u izgradnji 2D mreža, no može sudjelovati i u nastajanju jednodimenzionalnih motiva, a vrlo rijetko tvori diskretni motiv, dok molekula monotopičnog donora **ipfb** tvori isključivo diskretne motive. S molekulom **ofib** pronađene su svega četiri strukture od kojih u dva slučaja **ofib** tvori diskretne motive, te po jedan 1D motiv i jednu 3D mrežu.

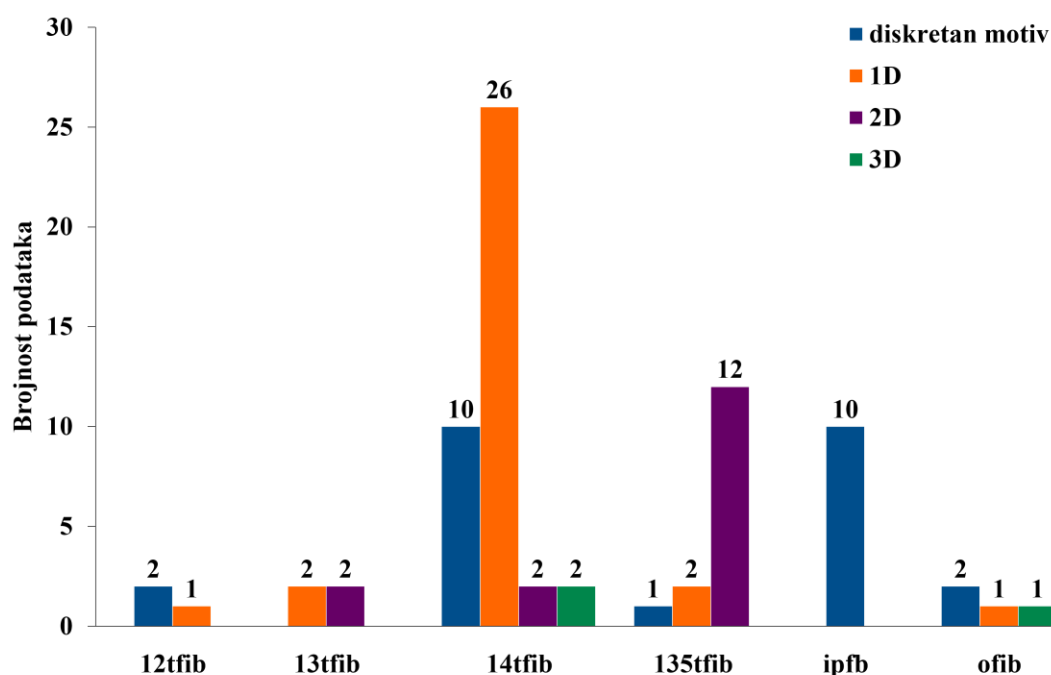


Slika 23. Shematski prikaz a) jednodimenzionalnih, b) dvodimenzionalnih i c) trodimenzionalnih mreža u metaloorganskim sustavima povezanim halogenskom vezom (crvenom bojom označeni su središnji metalni ioni (M), plavom bojom ligandi (L), narančastom bojom molekule donora halogenske veze (D), a zelenom bojom halogenska veza koja se ostvaruje između molekula donora i metaloorganskog spoja).

Na slici 24. prikazana je raspodjela kristalnih struktura kokristala pronađenih pretragom višekomponentnih sustava u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekula odabranih donora halogenske veze i atoma halogena koordiniranih na središnji metalni ion prema dimenzionalnosti, a u tablici 4. dani su podaci dobiveni analizom dimenzionalnosti.

Tablica 4. Podaci dobiveni analizom dimenzionalnosti kristalnih struktura kokristala pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD,⁴ u kojima donori halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** ili **ofib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
broj skupova podataka dobivenih pretragom motiva halogenske veze $I \cdots X$ koja se ostvaruje između atoma joda molekule donora halogenske veze i atoma halogena vezanog na atom prijelaznog metala u kokristalima (76)	3	4	40	15	10	4
diskretan motiv	2	0	10	1	10	2
1D	1	2	26	2	0	1
2D	0	2	2	12	0	0
3D	0	0	2	0	0	1



Slika 24. Raspodjela kristalnih struktura kokristala pronađenih pretragom višekomponentnih sustava u kojima donori halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **ofib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots X$, gdje je X atom klora, broma ili joda vezan na atom prijelaznog metala prema dimenzionalnosti.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom su radu kao akseptori halogenske veze odabrana dva koordinacijska spoja nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II). Navedeni koordinacijski spojevi priređeni su mehanokemijskom sintezom te sintezom iz otopine u svrhu provedbe eksperimenata kokristalizacije s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze. Pokusi kokristalizacije provedeni su mehanokemijskom sintezom te sintezom u otopini.

3.1. Materijali

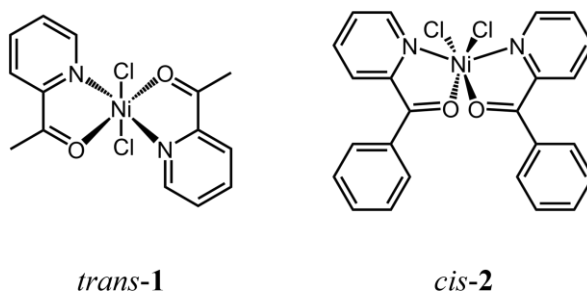
Svi polazni spojevi i otapala za sintezu korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. Pregled njihovog podrijetla te pripadajućih relativnih molekulskih masa dan je u tablici 5.

Tablica 5. Pregled podrijetla te pripadajućih relativnih molekulskih masa polaznih spojeva i korištenih otapala

Kemijski spoj	Proizvođač	M_r
niklov(II) klorid heksahidrat	Riedel-de Haen AG	237,69
2-acetilpiridin	Acros Organics	121,14
2-benzoilpiridin	Acros Organics	183,21
1,2-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,3-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,4-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,3,5-trijodtrifluorbenzen	Apollo Scientific	509,77
jodpentafluorbenzen	Apollo Scientific	293,96
1,4-dijodoktafluorbutan	Acros Organics	453,84
acetonitril	Fisher Scientific	41,05
diklormetan	Carlo Erba	84,93
etanol	Gram-Mol	46,07
kloroform	Scharlau	119,38
metanol	Carlo Erba	32,04
nitrometan	Merck	61,04
2,2,2-trifluoetanol	Manchester Organics	100,04

3.1.1. Koordinacijski spojevi nikla(II)

Koordinacijski spojevi *trans*-bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) (*trans*-**1**) i *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) (*cis*-**2**) pripremljeni su mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine pri sobnoj temperaturi. Kao polazni spojevi korišteni su niklov(II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$), 2-acetilpiridin (**Acpy**) i 2-benzoilpiridin (**Bzpy**). Molekulske strukture koordinacijskih spojeva *trans*-**1** i *cis*-**2** prikazane su na slici 25.



Slika 25. Molekulske strukture koordinacijskih spojeva *trans*-**1** i *cis*-**2**.

3.1.1.1. Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II)

Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevnom, LAG. Uvjeti mehanokemijske sinteze opisani su u poglavlju 3.4.1.

U svrhu pripreve spoja *trans*-**1**, mljevena je smjesa 247,6 mg niklovog(II) klorida heksahidrata i 235,0 μL **Acpy** uz dodatak 100,0 μL etanola u trajanju od 60 minuta. Po završetku mljevenja, dobiven je praškasti produkt žute boje koji je sastrugan sa stijenki posudice, ostavljen da se suši preko noći i dodatno je usitnjen u tarioniku.

U svrhu pripreve spoja *cis*-**2** mljevena je smjesa 196,7 mg niklovog(II) klorida heksahidrata i 303,3 mg **Bzpy** uz dodatak 100 μL etanola u trajanju od 60 minuta. Po završetku mljevenja, dobiven je praškasti produkt zelene boje koji je sastrugan sa stijenki posudice, ostavljen da se suši preko noći i dodatno je usitnjen u tarioniku.

3.1.1.2. Sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II) u otopini

Sinteza spojeva *trans*-**1** i *cis*-**2** u otopini provedena je u svrhu pripreve jediničnih kristala. Korištene su dvije metode, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. Pokusi kristalizacije isparavanjem otapala provedeni su uz uporabu različitih vrsta otapala, odnosno smjesa otapala (tablice 6. i 7.).

U slučaju kristalizacije spoja *trans*-**1** isparavanjem otapala, u staklenim posudicama s okruglim dnom, u odgovarajućem otapalu uz zagrijavanje do vrenja, otopljen je niklov(II) klorid heksahidrat te je u priređenu otopinu dodan **Acpy** ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) = 1 : 2$).

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja *trans*-**1** isparavanjem otapala

$m(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) / \text{mg}$	$V(\text{ligand}) / \mu\text{L}$	otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{mL}$
24,0	25,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	4,0
24,0	25,0	CH_3OH	3,0
24,0	25,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2 : 1)	3,0
24,0	25,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2 : 1)	3,0

Kristalizacija spoja *cis*-**2** isparavanjem otapala provedena je miješanjem otopina reaktanata, niklovog(II) klorida heksahidrata i **Bzpy** ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) = 1 : 2$) u odgovarajućem otapalu. Tako priređene otopine ostavljene su na sobnoj temperaturi te su produkti iskristalizirali uslijed isparavanja otapala.

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja *cis*-**2** isparavanjem otapala

$m(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) / \text{mg}$	$m(\text{ligand}) / \text{mg}$	otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{mL}$
24,0	37,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	5,0
24,0	37,0	CH_3OH	4,0
24,0	37,0	CH_3CN	8,0
24,0	37,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2 : 1)	3,0
24,0	37,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2 : 1)	3,0

U slučaju kristalizacije dvaju koordinacijskih spojeva nikla(II) difuzijom preko tekuće faze, niklov(II) klorid heksahidrat otopljen je etanolu, a ligandi su otopljeni u odabranom otapalu veće gustoće od etanola, a koje se miješa s etanolom. Otopina veće gustoće potom je nadslojena otopinom manje gustoće laganim dokapavanjem uz stijenk epruvete te je epruveta začepljena plastičnim čepom. Pritom su varirani parametri vrsta otapala i volumen otapala. Pokusi kristalizacije spoja *trans*-1 odnosno spoja *cis*-2 difuzijom preko tekuće faze provedeni su prema eksperimentalnim podacima prikazanima u tablici 8. i tablici 9.

Tablica 8. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja *trans*-1 difuzijom preko tekuće faze

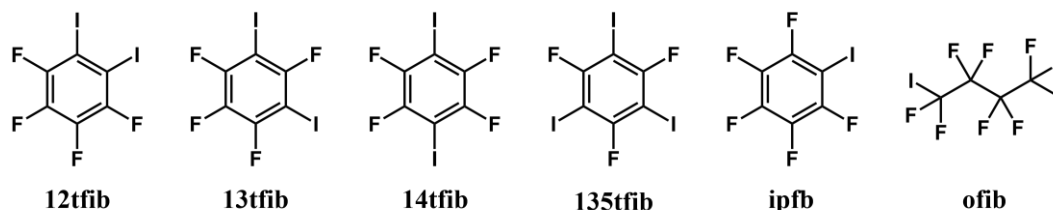
redni broj pokusa	sloj	otopljena tvar	m (otopljena tvar) ili V (otopljena tvar)	otapalo	V (otapalo) / mL
1.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
	donji	ligand	12,0 μL	CHCl_3	1,0
2.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6,0
	donji	ligand	12,0 μL	CHCl_3	2,0
3.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6,0
	donji	ligand	12,0 μL	CH_2Cl_2	2,0
4.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6,0
	donji	ligand	12,0 μL	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0

Tablica 9. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja *cis*-2 difuzijom preko tekuće faze

redni broj pokusa	sloj	otopljena tvar	m (otopljena tvar) / mg	otapalo	V (otapalo) / mL
1.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	4,0
	donji	ligand	18,3	CHCl_3	1,0
2.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
	donji	ligand	18,3	CHCl_3	1,0

3.1.2. Donori halogenske veze

Za eksperimente kokristalizacije korišteno je šest perhalogeniranih donora halogenske veze: 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**). Strukturne formule perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane su na slici 26.



Slika 26. Strukturne formule perhalogeniranih donora halogenske veze.

3.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II)

Kokristali perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II) pripravljeni su mehanokemijskom sintezom i sintezom u otopini pri sobnoj temperaturi. Kao polazni spojevi korišteni su niklov(II) klorid heksahidrat, 2-acetilpiridin, prethodno priređeni spoj *trans*-1 te perhalogenirani donori halogenske veze.

3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1

Mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG, a uvjeti mehanokemijske sinteze opisani su u poglavlju 3.4.1. Korištena su dva različita pristupa mehanokemijskoj sintezi kokristala, sinteza iz *trans*-1 i donora halogenske veze te sinteza u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza) iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i donora halogenske veze.

U prvom pristupu, spoj *trans*-1 i donor halogenske veze pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 odnosno 1 : 2 te im je dodana odgovarajuća količina kapljvine (tablice 10. i 11.).

Tablica 10. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz spoja *trans*-1 i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 1

donor	<i>m</i> (akceptor) / mg	<i>m</i> (donor) ili <i>V</i> (donor)	kapljevina	<i>V</i> (kapljevina) / μL	<i>t</i> / min
12tfib	48,1	51,9 mg	CH_3NO_2	40,0	30
13tfib	48,1	19,5 μL	CH_3NO_2	5,0	30
14tfib	48,1	51,9 mg	CH_3NO_2	40,0	30
135tfib	42,2	57,8 mg	CH_3NO_2	40,0	30
ipfb	55,9	20,0 μL	CH_3NO_2	5,0	30
ofib	45,0	22,5 μL	CH_3NO_2	5,0	30

Tablica 11. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz spoja *trans*-1 i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

donor	<i>m</i> (akceptor) / mg	<i>m</i> (donor) ili <i>V</i> (donor)	kapljevina	<i>V</i> (kapljevina) / μL	<i>t</i> / min
12tfib	31,6	68,4 mg	CH_3NO_2	40,0	30
	31,6	68,4 mg	CH_3NO_2	40,0	60
13tfib	31,6	30,0 μL	CH_3NO_2	10,0	30
14tfib	31,6	68,4 mg	CH_3NO_2	40,0	30
135tfib	26,7	73,3 mg	CH_3NO_2	40,0	30
	26,7	73,3 mg	CH_3NO_2	40,0	60
ipfb	38,7	50,0 μL	CH_3NO_2	10,0	30
	38,7	40,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	10,0	60
ofib	29,1	50,0 μL	CH_3NO_2	10,0	30
	29,1	40,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	10,0	60

U drugom pristupu, niklov(II) klorid heksahidrat, **Acpy** i donor halogenske veze pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 te im je dodana odgovarajuća količina kapljevine. U tablici 12. prikazani su eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i donora halogenske veze.

Tablica 12. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i donora halogenske veze

donor	m ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) / mg	V (ligand) / μL	m (donor) ili V (donor)	kapljevine	V (kapljevine) / μL	t / min
12tfib	24,0	25,0	80,0 mg	CH_3CN	10,0	30
	24,0	25,0	80,0 mg	CH_3NO_2	10,0	60
13tfib	24,0	25,0	35,0 μL	CH_3CN	10,0	30
14tfib	24,0	25,0	80,0 mg	CH_3CN	10,0	30
135tfib	24,0	25,0	102,0 mg	CH_3CN	10,0	30
	24,0	25,0	102,0 mg	CH_3NO_2	10,0	60
ipfb	24,0	25,0	30,0 μL	CH_3CN	10,0	30
ofib	24,0	25,0	45,0 μL	CH_3CN	10,0	30

3.2.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 u otopini

Sinteza u otopini provedena je u svrhu priprave jediničnih kristala kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1. Korištene su dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze.

Kristalizacija kokristala isparavanjem otapala provedena je miješanjem otopina reaktanata niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i donora halogenske veze (n ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) : n (ligand) : n (donor) = 1 : 2 : 2) u odgovarajućem otapalu. Iznimno, tekući donori halogenske veze dodani su direktno u otopinu niklovog(II) klorida heksahidrata i **Acpy**. Tako priređene otopine ostavljene su na sobnoj temperaturi te su produkti iskristalizirali uslijed isparavanja otapala. Pokusi kristalizacije provedeni su uz uporabu različitih vrsta otapala, odnosno smjesa otapala pri čemu je variran volumen otapala. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 isparavanjem otapala prikazani su u tablicama 13. - 15.

Tablica 13. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 kristalizacijom iz etanola

donor	m ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) / mg	V (ligand) / μL	m (donor) ili V (donor)	otapalo	V (otapalo) / mL
12tfib	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6,0
13tfib	24,0	25,0	35,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,0
14tfib	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	6,0
135tfib	24,0	25,0	102,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
ipfb	24,0	25,0	30,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,0
ofib	24,0	25,0	45,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,0

Tablica 14. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 kristalizacijom iz metanola

donor	m ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) / mg	V (ligand) / μL	m (donor) ili V (donor)	otapalo	V (otapalo) / mL
12tfib	24,0	25,0	80,0 mg	CH_3OH	6,0
14tfib	24,0	25,0	80,0 mg	CH_3OH	6,0
135tfib	24,0	25,0	102,0 mg	CH_3OH	6,0
ipfb	24,0	25,0	30,0 μL	CH_3OH	4,0
ofib	24,0	25,0	45,0 μL	CH_3OH	4,0

Tablica 15. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 kristalizacijom iz smjese otapala etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1

donor	m ($\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$) / mg	V (ligand) / μL	m (donor) ili V (donor)	smjesa otapala	V (otapalo) / mL
12tfib	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	2,0
					8,0
13tfib	24,0	25,0	35,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	2,0
					8,0
14tfib	24,0	25,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	2,0
					8,0
135tfib	24,0	25,0	102,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	2,0
					8,0

Tablica 15. (nastavak)

ipfb	24,0	25,0	30,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	8,0
ofib	24,0	25,0	45,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 : 1)	8,0

U slučaju kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, niklov(II) klorid heksahidrat, **Acpy** i donor halogenske veze ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor}) = 1 : 2 : 2$) zasebno su otopljeni u otapalima različite gustoće koja se međusobno miješaju. Otopina veće gustoće nadslojena je otopinom manje gustoće laganim dokapavanjem uz stijenku epruvete te je epruveta začepljena plastičnim čepom. Pritom su varirani parametri vrsta otapala i volumen otapala. Pokusi kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 difuzijom preko tekuće faze provedeni su prema eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 16.

Tablica 16. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 difuzijom preko tekuće faze

donor	redni broj pokusa	sloj	otopljena tvar	m (otopljena tvar) ili V (otopljena tvar)	otapalo	V (otapalo) / mL
12tfib	1.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	24,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
		srednji	donor	80,0 mg	CH_2Cl_2	2,0
		donji	ligand	25,0 μL	CHCl_3	2,0
	2.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	4,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl_3	1,5
			ligand	12,0 μL		
	3.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl_3	1,0
			ligand	12,0 μL		
	4.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3,0
		donji	donor	40,0 mg		
			ligand	12,0 μL	CH_2Cl_2	0,5
	5.	gornji	$\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	12,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
		donji	donor	40,0 mg		
			ligand	12,0 μL	CH_2Cl_2	0,5

13tfib	6.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	24,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		srednji	donor	35,0 µL	CH ₂ Cl ₂	2,0
		donji	ligand	25,0 µL	CHCl ₃	2,0
14tfib	7.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	24,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		srednji	donor	80,0 mg	CH ₂ Cl ₂	2,0
		donji	ligand	25,0 µL	CHCl ₃	2,0
	8.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	4,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl ₃	1,0
			ligand	12,0 µL		
	9.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	3,0
		donor		40,0 mg		
		donji	ligand	12,0 µL	CH ₂ Cl ₂	0,5
	10.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donor		40,0 mg		
		donji	ligand	12,0 µL	CH ₂ Cl ₂	0,5
135tfib	11.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	24,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		srednji	donor	102,0 mg	CH ₂ Cl ₂	2,0
		donji	ligand	25,0 µL	CHCl ₃	2,0
	12.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	3,0
		donor		51,0 mg		
		donji	ligand	12,0 µL	CHCl ₃	0,5
	13.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donor		51,0 mg		
		donji	ligand	12,0 µL	CH ₂ Cl ₂	0,5
ipfb	14.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	24,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		srednji	donor	30,0 µL	CH ₂ Cl ₂	2,0
		donji	ligand	25,0 µL	CHCl ₃	2,0
	15.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donor		30,0 µL		
		donji	ligand	12,0 µL	CH ₂ Cl ₂	0,5

Tablica 16. (nastavak)

ofib		gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	24,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
	16.	srednji	donor	45,0 µL	CH ₂ Cl ₂	2,0
		donji	ligand	25,0 µL	CHCl ₃	2,0

3.3. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II)

Kokristali perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II) pripravljeni su mehanokemijskom sintezom i sintezom u otopini pri sobnoj temperaturi. Kao polazni spojevi korišteni su niklov(II) klorid heksahidrat, 2-benzoilpiridin, prethodno priređeni spoj *cis-2* te perhalogenirani donori halogenske veze.

3.3.1. Mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2*

Kao i kod mehanokemijske sinteze kokristala spoja *trans-1*, mehanokemijska sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2*, provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG, te su uvjeti mehanokemijske sinteze opisani u poglavlju 3.4.1. Korištena su dva različita pristupa mehanokemijskoj sintezi kokristala, sinteza iz *cis-2* i donora halogenske veze te sinteza u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza) iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i donora halogenske veze.

U prvom pristupu, spoj *cis-2* i donor halogenske veze pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 odnosno 1 : 2 te im je dodana odgovarajuća količina kapljevine (tablice 17. i 18.).

Tablica 17. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz spoja *cis-2* i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 1

donor	<i>m</i> (akceptor) / mg	<i>m</i> (donor) ili <i>V</i> (donor)	kapljevina	<i>V</i> (kapljevina) / μL	<i>t</i> / min
12tfib	55,2	44,8 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
13tfib	55,2	17,0 μL	CH ₃ NO ₂	40,0	30
14tfib	55,2	44,8 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
	27,6	22,4 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	60
	55,2	44,8 mg	CH ₃ CH ₂ OH	40,0	30
	27,6	22,4 mg	CH ₃ CH ₂ OH	20,0	60
135tfib	49,3	50,7 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
ipfb	62,8	17,0 μL	CH ₃ NO ₂	5,0	30
ofib	52,2	19,5 μL	CH ₃ NO ₂	5,0	30
	26,1	20,0 μL	CH ₃ NO ₂	5,0	60

Tablica 18. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz spoja *cis-2* i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

donor	<i>m</i> (akceptor) / mg	<i>m</i> (donor) ili <i>V</i> (donor)	kapljevina	<i>V</i> (kapljevina) / μL	<i>t</i> / min
12tfib	38,2	61,8 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
13tfib	38,2	25,0 μL	CH ₃ NO ₂	5,0	30
14tfib	38,2	61,8 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
	19,1	30,9 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	60
	38,2	61,8 mg	CH ₃ CH ₂ OH	40,0	10
	38,2	61,8 mg	CH ₃ CH ₂ OH	40,0	20
	19,1	30,9 mg	CH ₃ CH ₂ OH	20,0	30
	33,2	53,89 mg	CH ₃ CH ₂ OH	40,0	60
135tfib	32,7	67,3 mg	CH ₃ NO ₂	40,0	30
ipfb	45,8	30,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
ofib	35,3	30,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30

U drugom pristupu, niklov(II) klorid heksahidrat, **Bzpy** i donor halogenske veze pomiješani su u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 te im je dodana odgovarajuća količina kapljevine. U tablici 19. prikazani su eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i donora halogenske veze.

Tablica 19. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i donora halogenske veze

donor	$m(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6)$ / mg	$m(\text{ligand})$ / mg	$m(\text{donor})$ ili $V(\text{donor})$	kapljevina	$V(\text{kapljevina})$ / μL	t / min
12tfib	24,0	37,0	80,0 mg	CH_3CN	50,0	30
	24,0	37,0	80,0 mg	CH_3CN	50,0	60
13tfib	24,0	37,0	35,0 μL	CH_3CN	10,0	30
14tfib	12,0	18,5	40,0 mg	CH_3NO_2	20,0	30
	24,0	37,0	80,0 mg	CH_3CN	50,0	30
	24,0	37,0	80,0 mg	CH_3CN	50,0	60
	24,0	37,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	40,0	10
	24,0	37,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	40,0	20
135tfib	24,0	37,0	102,0 mg	CH_3CN	50,0	30
ipfb	24,0	37,0	30,0 μL	CH_3CN	10,0	30
ofib	24,0	37,0	45,0 μL	CH_3CN	10,0	30

3.3.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis*-2 u otopini

Kao i kod sinteze kokristala spoja *trans*-1 u otopini, sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis*-2 u otopini, provedena je u svrhu priprave jediničnih kristala kokristala. Korištene su dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze.

Kristalizacija kokristala isparavanjem otapala provedena je miješanjem otopina reaktanata niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i donora halogenske veze ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor}) = 1 : 2 : 2$) u odgovarajućem otapalu. Iznimno, tekući donori halogenske veze dodani su direktno u otopinu niklovog(II) klorida heksahidrata i **Bzpy**. Tako priređene otopine ostavljene su na sobnoj temperaturi te su produkti iskristalizirali uslijed isparavanja otapala. Pokusi kristalizacije provedeni su uz uporabu etanola kao otapala pri čemu je volumen otapala

variran. Eksperimentalni podaci kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2* isparavanjem otapala prikazani su u tablici 20.

Tablica 20. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2* kristalizacijom iz etanola

donor	$m(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) / \text{mg}$	$m(\text{ligand}) / \text{mg}$	$m(\text{donor})$ ili $V(\text{donor})$	otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{mL}$
12tfib	24,0	37,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0
					7,0
13tfib	24,0	37,0	35,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0
14tfib	24,0	37,0	80,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0
135tfib	24,0	37,0	102,0 mg	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0
ipfb	24,0	37,0	30,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0
ofib	24,0	37,0	45,0 μL	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,0
					6,0

Dodatno je proveden pokus kristalizacije kokristala isparavanjem otapala miješanjem otopina reaktanata niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **12tfib** ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor}) = 1 : 2 : 2$) u smjesi otapala etanol/acetona u volumnom omjeru 2 : 1.

U slučaju kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, niklov(II) klorid heksahidrat, **Bzpy** i donor halogenske veze ($n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor}) = 1 : 2 : 2$) zasebno su otopljeni u otapalima različite gustoće koja se međusobno miješaju. Otopina veće gustoće nadslojena je otopinom manje gustoće laganim dokapavanjem uz stijenku epruvete te je epruveta začepljena plastičnim čepom. Pritom su varirani parametri vrsta otapala i volumen otapala. Pokusi kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2* difuzijom preko tekuće faze provedeni su prema eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 21.

Tablica 21. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis*-2 difuzijom preko tekuće faze

donor	redni broj pokusa	sloj	otopljena tvar	<i>m</i> (otopljena tvar) ili <i>V</i> (otopljena tvar)	otapalo	<i>V</i> (otapalo) / mL
12tfib	1.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	4,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl ₃	2,0
			ligand	18,3 mg		
	2.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	3,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl ₃	1,0
			ligand	18,3 mg		
	3.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donji	donor	40,0 mg	CH ₂ Cl ₂	0,5
			ligand	18,3 mg		
14tfib	4.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	4,0
		donji	donor	40,0 mg	CHCl ₃	2,0
			ligand	18,3 mg		
ipfb	5.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donji	donor	30,0 µL	CHCl ₃	1,0
			ligand	18,3 mg		
	6.	gornji	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	12,0 mg	CH ₃ CH ₂ OH	2,0
		donji	donor	30,0 µL	CH ₂ Cl ₂	0,5
			ligand	18,3 mg		

3.4. Instrumentne metode

3.4.1. Mehanokemijska sinteza

Svi pokusi mehanokemijske sinteze provedeni su u vibracijskom mlinu *Retsch MM200*. Za reakcijske smjese ukupne mase do 500 mg korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena od 10 mL te dvije čelične kuglice promjera 7 mm i mase 1,39 mg, dok su za reakcijske smjese ukupne mase do 200 mg korištene posudice od nehrđajućeg čelika volumena od 5 mL te dvije čelične kuglice promjera 5 mm i mase 0,50 mg. Frekvencija vibracija posudica iznosila je 25 Hz.

3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difraktogrami uzoraka snimljeni su na rendgenskim difraktometrima *PHILIPS PW 1840* i *Malvern Panalytical Aeris*. Za upravljanje difraktometrom *PHILIPS PW 1840* i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector*®1.3e.¹⁰⁷

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nisu dodatno usitnjavani, dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine, u svrhu ove analize, prethodno smrvljeni u ahatnom tarioniku. Uzorci su nanoseni na stakleni nosač, izjetkanu staklenu pločicu (*PW 1840*) ili silicijski nosač (*Aeris*) tako da pokrivaju površinu $\approx 0,5 \text{ cm}^2$ i utisnuti predmetnim staklom u stakleni nosač, odnosno poravnati i utisnuti metalnom spatulom na silicijskom nosaču. Kao izvor zračenja, korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rendgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi na difraktometru *PW 1840* iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA, dok je na difraktometru *Aeris* radni napon iznosio 40 kV, a struja 15 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području $2\theta 3^\circ$ do 40° . Obrada i usporedba dobivenih difraktograma učinjena je upotrebom programa *X'Pert Highscore Plus*.¹⁰⁸

3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Jedinični kristali pogodne veličine i kvalitete za provedbu difrakcijskog eksperimenta pričvršćeni su na staklenu nit pomoću bezbojnog laka. Kristal na nosaču sa staklenom niti potom je učvršćen na goniometarsku glavu te je postavljen na četverokružni difraktometar *Xcalibur 3 Kappa CCD*, tvrtke *Oxford Diffraction*. Kao izvor rendgenskog zračenja korištena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom (valna duljina rendgenskog zračenja, $\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0,7107 \text{ \AA}$). Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 50 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.34*.¹⁰⁹ Jedinične ćelije određene su programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*¹¹⁰ na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa *CrysAlis RED 171.34* optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka tako da se prikupi 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Tako sakupljeni podaci obrađeni su programskim paketom *CrysAlisPro 171.38.43*. Strukture su riješene direktnom metodom uporabom kristalografskog programa *SHELXT*,¹¹¹ a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjeni su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa

SHELXL.¹¹² Dobiveni podaci obrađeni su programskim paketom *WinGX*.¹¹³ Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program *Mercury 2020.2.0*.¹¹⁴ Iz dobivenih kristalnih struktura generirani su računati difraktogrami korišteni za usporedbu s eksperimentalnim difraktogramima polikristalnih uzoraka u svrhu potvrde uspješnosti mehanokemijske i otopinske sinteze.

3.4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu *Mettler-Toledo TGA-DSC 3+*. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C brzinom zagrijavanja uzoraka od 10°C/min uz protok kisika od 50 mL min⁻¹. Termogravimetrijskoj analizi prethodilo je usitnjavanje uzoraka u ahatnom tarioniku te nanošenje istih u posudice načinjene od aluminijevog oksida. Za vizualizaciju mjerenja i evaluaciju podataka korišten je program *Mettler-Toledo STARe Software 15.00*.¹¹⁵

3.4.5. Infracrvena spektroskopska analiza

Infracrvena spektroskopska analiza provedena je na *Nicolet iS50 FTIR* spektrometru s ATR modulom, uz korištenje čvrstog supstrata kao sjeckala snopa (engl. *solid substrate beam splitter*). Uzorci priređenih kokristala usitnjeni su po potrebi i analizirani pri sobnoj temperaturi spektroskopijom u dalekom infracrvenom području, u rasponu od 800-110 cm⁻¹. Svaki spektar je razlučivosti 4 cm⁻¹ i dobiven je kombinacijom 128 snimaka (engl. *scans*). IR spektri obrađeni su *OMNIC™ Specta Software*,¹¹⁶ a vizualizirani su pomoću programa *SpectraGyph 1.2*.¹¹⁷

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu sintetizirana su dva koordinacijska spoja nikla(II), *trans*-bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) (*trans*-1) i *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) (*cis*-2), s ciljem da se pri kokristalizaciji s perhalogeniranim donorima halogenske veze istraži potencijal kloridnog liganda kao akceptora halogenske veze, odnosno da se ispita mogućnost nastajanja supramolekulskog motiva $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ te da se izuči uloga odabranih perhalogeniranih spojeva u izgradnji supramolekulskih arhitektura u kojima su molekule povezane halogenskom vezom.

U svrhu pripreme kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II) odnosno spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II), korištene su dvije različite metode sinteze, mehanokemijska sinteza i sinteza u otopini.

Mehanokemijska sinteza provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG. Pritom su korištena dva različita pristupa mehanokemijskoj sintezi kokristala, sinteza iz koordinacijskog spoja i donora halogenske veze te sinteza u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza) iz niklovog(II) klorida heksahidrata, liganda i donora halogenske veze. Stehiometrijski omjeri reaktanata u pokusima mehanokemijske sinteze odabrani su ovisno o topičnosti donora odnosno akceptora halogenske veze. Kako bi mehanokemijska sinteza rezultirala što kristalnijim produktima, u pokusima mljevenja potpomognutog kapljevinom, korištene su tri lakohlapive tekućine, acetonitril, etanol i nitrometan. Metoda mljevenja potpomognutog kapljevinom pokazala se izuzetno dobrom za pripravu ciljanih spojeva te je mehanokemijskom sintezom uspješno priređeno devetnaest novih kristalnih faza (tablice 23. – 25., 27. – 29.).

Sintaza u otopini provedena je s ciljem pripreme jediničnih kristala kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II) odnosno spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II). Kristalizacija kokristala u većini se sustava pokazala izazovnom zbog slabe topljivosti koordinacijskih spojeva, osobito u sustavima sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II). Stoga su korištene dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze te su pokusi kristalizacije provedeni uz uporabu različitih otapala, odnosno smjesa otapala uz različita razrijeđenja. Metodom kristalizacije isparavanjem otapala uspješno su priređeni

jedinični kristali pet kokristala, dok pokusi kristalizacije difuzijom preko tekuće faze nisu rezultirali kvalitetnim jediničnim kristalima pogodnima za provedbu difrakcijskog eksperimenta.

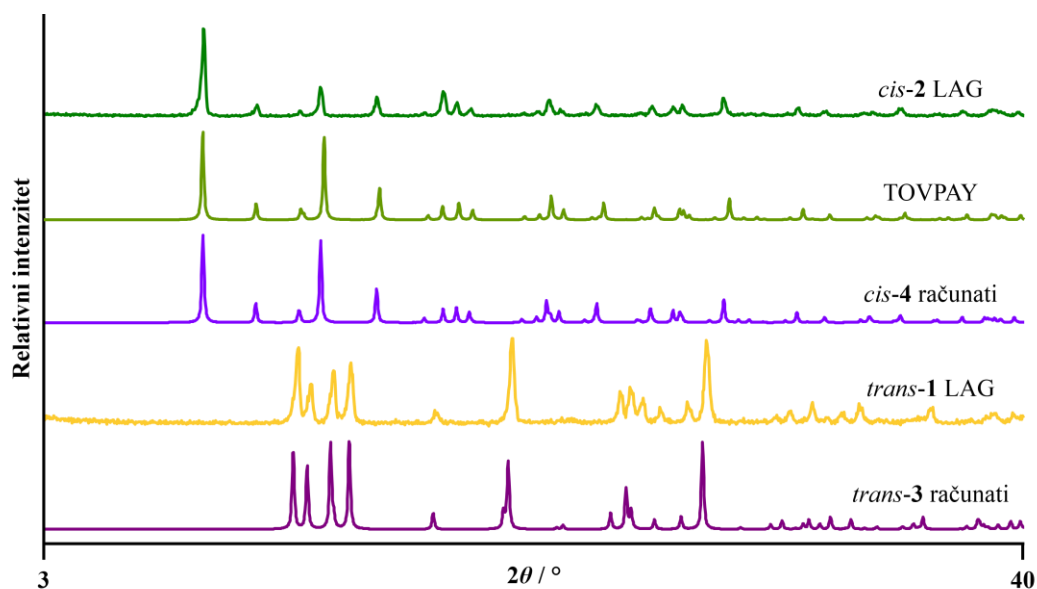
Svi dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te je ishod sinteza praćen usporedbom difraktograma reaktanata i produkata. Kokristalima kojima su uspješno priređeni jedinični kristali, difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura te je konačna potvrda sastava kokristala dobivena usporedbom difraktograma praškastih uzoraka s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima. Također, difraktogrami praškastih produkata uspoređeni su s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II)²⁵ analognima koordinacijskim spojevima nikla(II) korištenima u ovome radu. Uz navedeno, sintetizirani produkti su okarakterizirani termogravimetrijskom analizom te infracrvenom spektroskopskom analizom.

4.1. Sinteza koordinacijskih spojeva nikla(II)

Kao što je spomenuto, u ovom su radu kao akseptori halogenske veze odabrani koordinacijski spojevi nikla(II), *trans*-bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) (*trans*-1) i *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) (*cis*-2).

Oba su koordinacijska spoja, *trans*-1 i *cis*-2, pripravljena mehanokemijskom sintezom te su identificirana usporedbom difraktograma njihovih praškastih uzoraka s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima analognih spojeva s kobaltom(II), *trans*-bis(2-acetilpiridin)dikloridokobaltom(II) (*trans*-3) i *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridokobaltom(II) (*cis*-4). Difraktogrami koordinacijskih spojeva *trans*-1 i *cis*-2 vrlo su slični difraktogramima koordinacijskih spojeva s kobaltom(II), *trans*-3 i *cis*-4, na temelju čega je utvrđena njihova izostrukturnost.²⁵ Također, usporedbom difraktograma praha pripravljenog spoja *cis*-2 i difraktograma izračunatog na temelju strukturnih podataka za kristalnu strukturu TOVPAY¹⁰⁶ iz strukturne baze podataka CSD,⁴ utvrđeno je da se radi o istom spoju.

Na slici 27. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka pripremljenih koordinacijskih spojeva *trans*-1 i *cis*-2, difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima koordinacijskih spojeva s kobaltom(II), *trans*-3 i *cis*-4, te difraktograma izračunatog na temelju strukturnih podataka za kristalnu strukturu TOVPAY iz strukturne baze podataka CSD.⁴



Slika 27. Usporedba difraktograma pripremljenih koordinacijskih spojeva *trans*-1 i *cis*-2 s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima koordinacijskih spojeva s kobaltom(II), *trans*-3 i *cis*-4, te s difraktogramom izračunatim na temelju strukturnih podataka za kristalnu strukturu TOVPAY¹⁰⁶ iz strukturne baze podataka CSD.⁴

Koordinacijski spojevi *trans*-1 i *cis*-2 oktaedarske su geometrije. U oba spoja, središnji kation nikla(II) ostvaruje koordinativne veze s dva atoma kisika, dva atoma dušika i dva atoma klora. Atomi kisika i dušika pripadaju bidentatnim ligandima **Acpy** u spoju *trans*-1 odnosno **Bzpy** u spoju *cis*-2. U spoju *trans*-1, atomi klora se nalaze u položaju *trans*, dok se u spoju *cis*-2 nalaze u položaju *cis*.

4.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II)

Pri sintezi kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II), mehanokemijska sinteza pokazala se iznimno uspješnom metodom za pripremu željenih spojeva. Mehanokemijskom sintezom, uspješno je priređeno sedam novih kristalnih faza, dok je sintezom u otopini uspješno priređen jedinični kristal jednog kokristala. S *trans*- izomerom spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze, u većini su slučajeva dobiveni kokristali u kojima se spoj bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) nalazi u obliku *trans*- izomera, dok je u slučaju kokristalizacije s donorem halogenske veze **13tfib** dobiven kokristal s *cis*- izomerom koordinacijskog spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II). Iznenadujuće, s donorem halogenske veze **135tfib** nije došlo do kokristalizacije, dok su s donorima **14tfib** i **ofib**, umjesto ciljanih kokristala, dobiveni kokristali soli. U tablici 22. sažeto su prikazani rezultati svih eksperimenata sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II), dok se u tablicama 23. – 25. nalazi detaljniji pregled rezultata svih provedenih mehanokemijskih eksperimenata. Detaljan pregled rezultata sinteze iz otopine dan je u tablicama D1. – D4. u Dodatku. U nastavku teksta, potanko su opisani rezultati sinteze kokristala spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) s pojedinim donorima halogenske veze.

Tablica 22. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II). Znakom „✓“ označeni su pokusi u kojima je došlo do nastajanja nove faze, znakom „+“ pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a znakom „✗“ pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta.

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
mehanokemijska sinteza kokristala iz <i>trans</i> - 1 i donora halogenske veze	✓	✓	✓	✗	✗	✓
mehanokemijska sinteza kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka	✓	✓	✓	✗	✓	✓
sinteza kokristala iz otopine	✓	✓ +	✓	✗	✗	✓
sinteza kokristala difuzijom preko tekuće faze	✓	✓	✓	✗	✗	✗

Tablica 23. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja *trans*-**1** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 1

donor	n (<i>trans</i> - 1) : n (donor)	kapljevina	t / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuto-zelena	<i>trans</i> - 1 + nova faza I
13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	smjesa žuta + zelena	<i>trans</i> - 1 + (<i>cis</i> - 1)(13tfib) ₂
14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuto-zelena	14tfib + <i>trans</i> - 1
135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuto-zelena	135tfib + <i>trans</i> - 1
ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuto-zelena	<i>trans</i> - 1
ofib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>trans</i> - 1 + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂

Tablica 24. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja *trans*-**1** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

donor	n (<i>trans</i> - 1) : n (donor)	kapljevina	t / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	svijetlo zelena	nova faza I
	1 : 2	CH ₃ NO ₂	60	svijetlo zelena	nova faza I
13tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	pastelno zelena	(<i>cis</i> - 1)(13tfib) ₂
14tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	svijetlo zelena	nova faza II
135tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	svijetlo zelena	135tfib + <i>trans</i> - 1
	1 : 2	CH ₃ NO ₂	60	žuto-zelena	135tfib + <i>trans</i> - 1
ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	zelena	<i>trans</i> - 1 + nova faza III
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	60	zelena	<i>trans</i> - 1 + nova faza III
ofib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>trans</i> - 1 + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	60	žuto-zelena	<i>trans</i> - 1 + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂

Tablica 25. Rezultati mehanokemijske sinteze u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i donora halogenske veze

donor	n (NiCl ₂ (H ₂ O) ₆) : n (ligand) : n (donor)	kapljevina	t / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	svijetlo zelena	nova faza I
	1 : 2 : 2	CH ₃ NO ₂	60	svijetlo zelena	(<i>trans</i> - 1)(12tfib) ₂
13tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	pastelno zelena	(<i>cis</i> - 1)(13tfib) ₂
14tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	sivo-zelena	[Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂

Tablica 25. (nastavak)

135tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	žuto-zelena	135tfib + <i>trans</i> - 1
	1 : 2 : 2	CH ₃ NO ₂	60	žuto-zelena	135tfib + <i>trans</i> - 1
ipfb	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	zelena	nova faza III
ofib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	svijetlo zelena	<i>trans</i> - 1 + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂

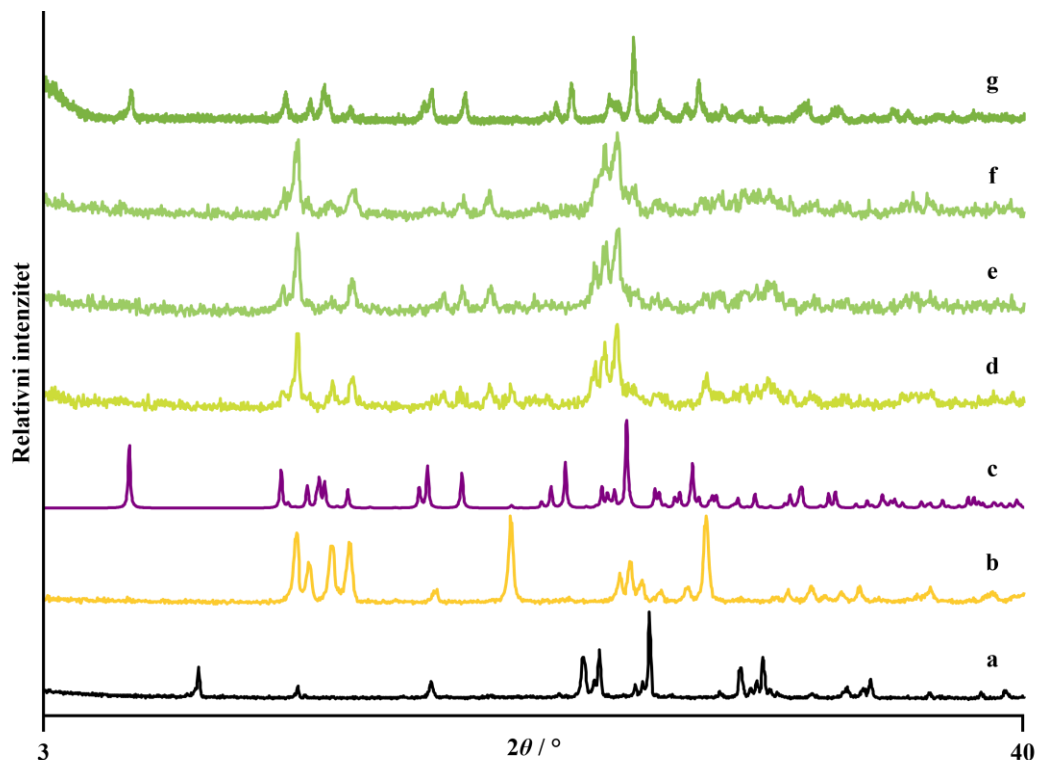
4.2.1. Sinteza kokristala donora halogenske veze **12tfib** sa spojem *trans*-**1**

Kokristalizacijom spoja *trans*-**1** s donorem halogenske veze **12tfib** dobivena su dva kristalna produkta, nova faza **I** i kokristal (*trans*-**1**)(**12tfib**)₂.

Mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 nastala je smjesa spoja *trans*-**1** i nove faze **I**, dok je mljevenje koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 uz različita vremena trajanja reakcije (30 i 60 minuta) rezultiralo čistom novom fazom **I**. Izostanak difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju spoju *trans*-**1** u difraktogramima praškastih produkata mehanokemijskih pokusa provedenih u stehiometrijskom omjeru koordinacijskog spoja i donora 1 : 2, u novoj fazi **I** upućuje na kokristal s koordinacijskim spojem i donorem u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta ponovo nastaje nova faza **I**, dok uz dulje vrijeme mljevenja (60 minuta) nastaje kokristal (*trans*-**1**)(**12tfib**)₂.

Sintezom u otopini dolazi do istovremene kristalizacije dvaju kristalnih produkata, nove faze **I** i kokristala (*trans*-**1**)(**12tfib**)₂. Budući da produkti kristaliziraju u obliku sitnih kristalića, njihovi jedinični kristali nisu uspješno priređeni te kristalna i molekulska struktura nove faze **I** zasad ostaje nepoznata, dok je kokristal (*trans*-**1**)(**12tfib**)₂ identificiran usporedbom difraktograma njegovog praškastog uzorka s difraktogramom praha izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu odgovarajućeg analognog kokristala s kobaltom(II), (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂.²⁵

Na slici 28. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *trans*-**1** i **12tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom te difraktograma praha izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂.



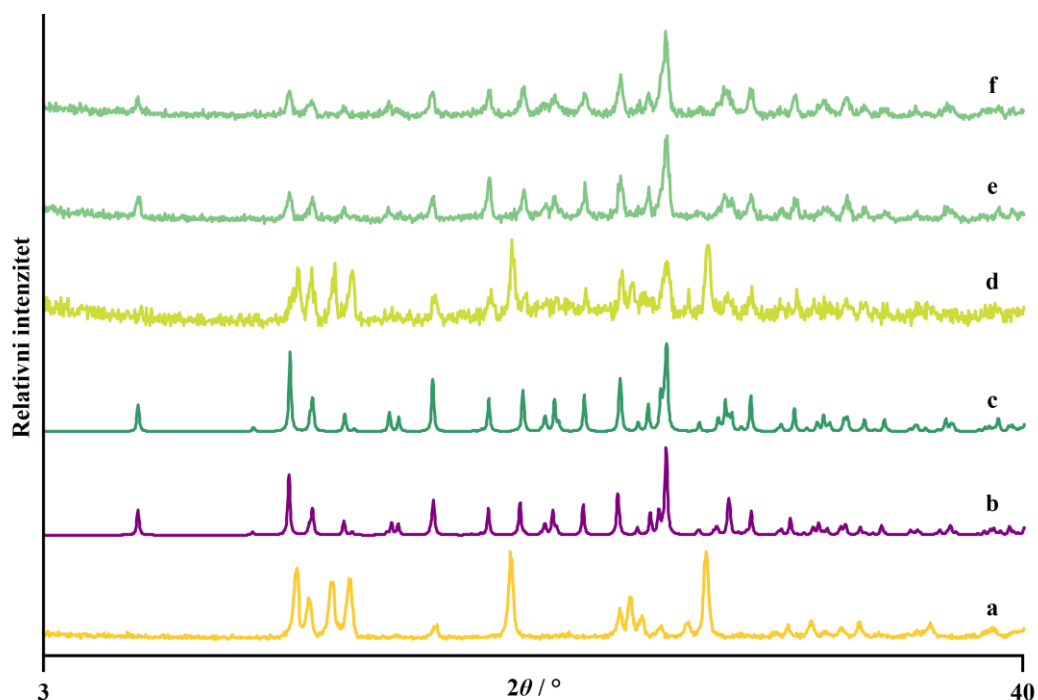
Slika 28. Usporedba difraktograma: a) **12tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂,²⁵ te produkata mehanokemijske sinteze: d) iz *trans*-**1** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, e) iz *trans*-**1** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta, g) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 60 minuta.

4.2.2. Sinteza kokristala donora halogenske veze **13tfib** sa spojem *trans*-**1**

U slučaju kokristalizacije spoja *trans*-**1** s donorom halogenske veze **13tfib**, svi su pokusi, i mehanokemijski, i otopinski, rezultirali nastankom kokristala (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂.

Jedinični kristal kokristala (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂ uspješno je priređen kristalizacijom iz smjese otapala etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 te je određena njegova molekulska i kristalna struktura. Kokristal (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂ također je izostrukturan odgovarajućem analognom kokristalu s kobaltom(II), (*cis*-**3**)(**13tfib**)₂.²⁵

Na slici 29. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *trans*-**1** i produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom te difraktograma praha izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂ i (*cis*-**3**)(**13tfib**)₂.



Slika 29. Usporedba difraktograma: a) *trans*-1, difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala b) *(cis*-3)(**13tfib**)₂²⁵ i c) *(cis*-1)(**13tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze: d) iz *trans*-1 i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, e) iz *trans*-1 i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.2.3. Sinteza kokristala donora halogenske veze **14tfib** sa spojem *trans*-1

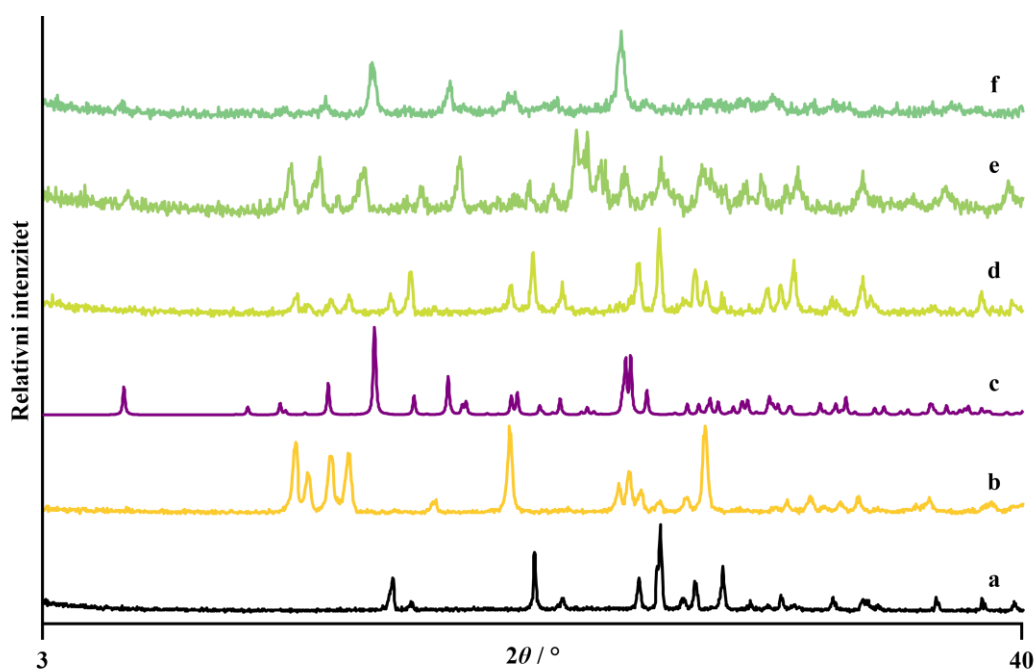
Kokristalizacija spoja *trans*-1 s donorom halogenske veze **14tfib** rezultirala je dvama kristalnim produktima, novom fazom **II** i kokristalom soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$.

Dok mljevenjem koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta ne dolazi do nastanka nove faze, mehanokemijskom sintezom s koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 nakon 30 minuta nastaje nova faza **II**. Suprotno tome, mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta nastaje kokristal soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$.

Sintezom u otopini u većini slučajeva dolazi do istovremene kristalizacije obaju kristalnih produkata, nove faze **II** i kokristala soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$. Budući da produkti kristaliziraju u obliku sitnih kristalića, njihovi jedinični kristali nisu uspješno priređeni te kristalna i molekulska struktura nove faze **II** zasad ostaje nepoznata, dok je kokristal soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$ identificiran usporedbom difraktograma njegovog praškastog

uzorka s difraktogramom praha izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu odgovarajućeg analognog kokristala soli s kobaltom(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\mathbf{14tfib})_2$.²⁵

Na slici 30. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *trans*-**1** i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom te difraktograma praha izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\mathbf{14tfib})_2$.

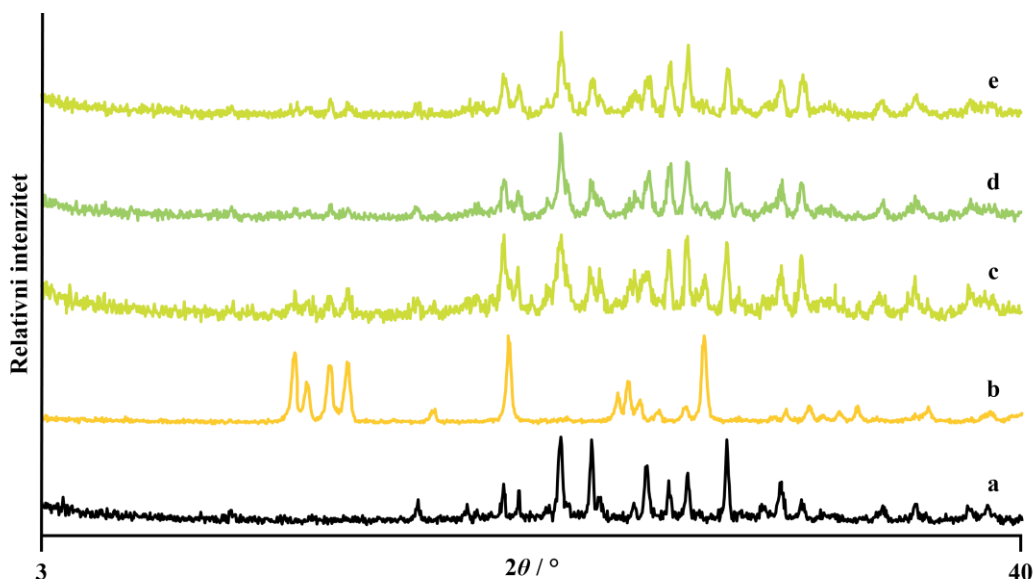


Slika 30. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\mathbf{14tfib})_2$,²⁵ te produkata mehanokemijske sinteze: d) iz *trans*-**1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, e) iz *trans*-**1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.2.4. Sinteza kokristala donora halogenske veze **135tfib** sa spojem *trans*-**1**

Svi pokusi kokristalizacije spoja *trans*-**1** s donorom halogenske veze **135tfib**, i mehanokemijska sinteza, i sinteza iz otopine, rezultirali su smjesom reaktanata, *trans*-**1** i **135tfib**. S obzirom na to da je donor halogenske veze **135tfib** u dosadašnjim istraživanjima reakcija kokristalizacije pokazao iznimnu sposobnost da sudjeluje u nastajanju halogenske veze s raznovrsnim akceptorima halogenske veze s kojima tvori različite supramolekulske arhitekture,¹¹⁸ ovakav ishod reakcije bio je neočekivan.

Na slici 31. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *trans*-**1** i **135tfib**, i produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom.



Slika 31. Usporedba difraktograma: a) **135tfib**, b) *trans*-**1**, te produkata mehanokemijske sinteze: c) iz *trans*-**1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, d) iz *trans*-**1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, e) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

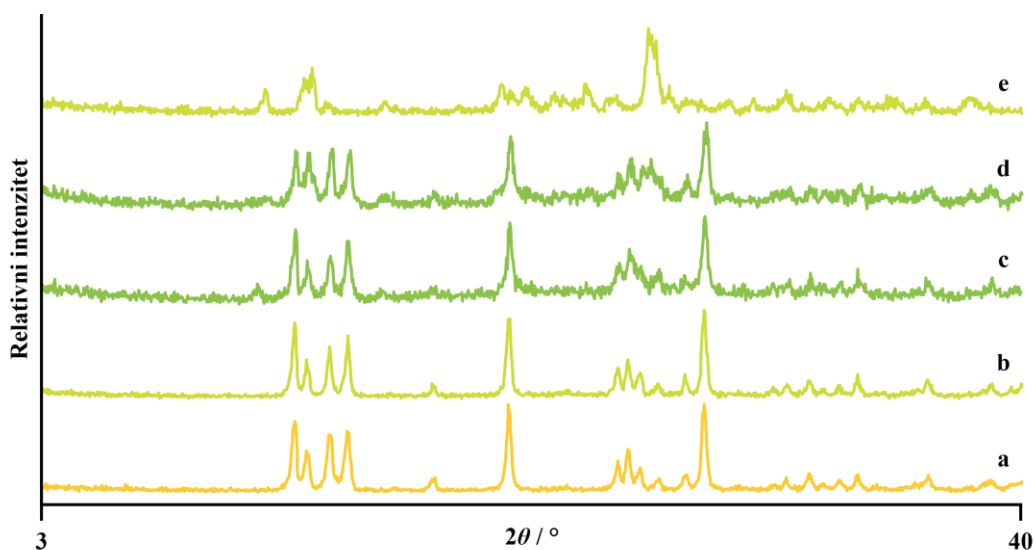
4.2.5. Sinteza kokristala donora halogenske veze **ipfb** sa spojem *trans*-**1**

U slučaju kokristalizacije spoja *trans*-**1** s donorom halogenske veze **ipfb** dobiven je jedan novi kristalni produkt.

Dok mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 ne dolazi do nastanka novog produkta, s koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom omjeru 1 : 2, nastaje smjesa spoja *trans*-**1** i nove faze **III**. Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta nastaje nova faza **III**.

Svi pokušaji sinteze iz otopine rezultirali su taloženjem spoja *trans*-**1**.

Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *trans*-**1** i produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom prikazana je na slici 32.



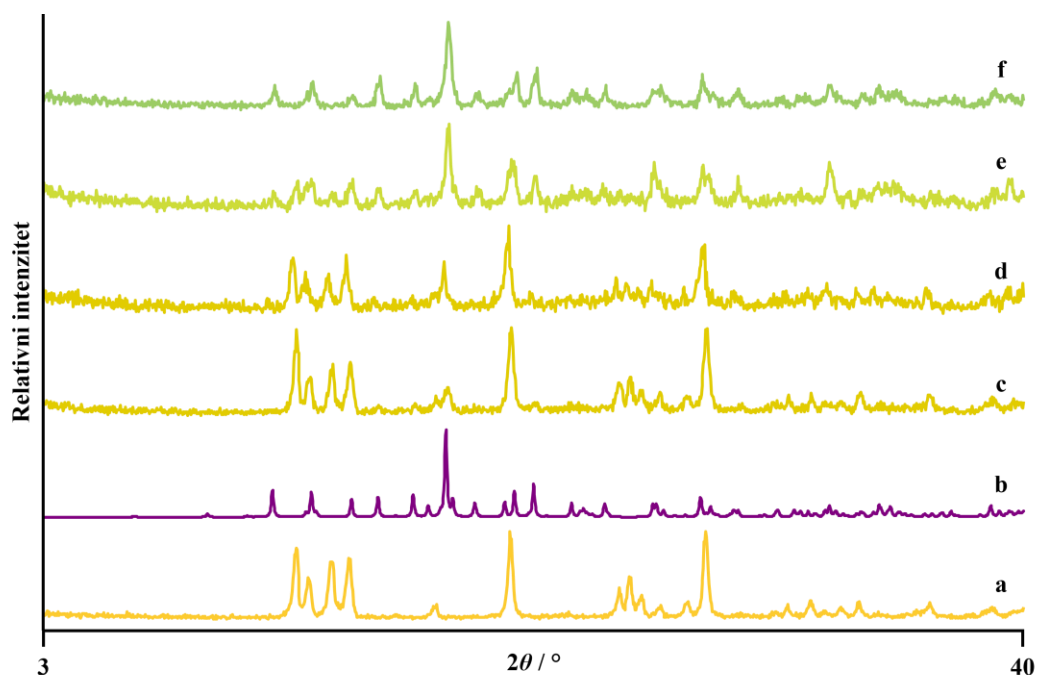
Slika 32. Usporedba difraktograma: a) *trans*-1, te produkata mehanokemijske sinteze: b) iz *trans*-1 i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, c) iz *trans*-1 i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, d) iz *trans*-1 i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 60 minuta, e) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, Acpy i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.2.6. Sinteza kokristala donora halogenske veze **ofib** sa spojem *trans*-1

Kokristalizacijom spoja *trans*-1 s donorom halogenske veze **ofib** dobiven je jedan novi kristalni produkt, kokristal soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$.

Mehanokemijskom sintezom, u svim je slučajevima nastala smjesa spoja *trans*-1 i kokristala soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$, dok su pokušaji sinteze iz otopine u većini slučajeva rezultirali taloženjem spoja *trans*-1. Budući da jedinični kristal kokristala soli nije uspješno priređen, kokristal soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$ identificiran je usporedbom difraktograma njegovog praškastog uzorka s difraktogramom praha izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu odgovarajućeg analognog kokristala soli s kobaltom(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$.²⁵

Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *trans*-1, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom i difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$, prikazana je na slici 33.



Slika 33. Usporedba difraktograma: a) *trans*-1, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$,²⁵ te produkata mehanokemijske sinteze: c) iz *trans*-1 i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, d) iz *trans*-1 i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, e) iz *trans*-1 i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 60 minuta f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, *Acpy* i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.3. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II)

Pri sintezi kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II), mehanokemijska sinteza pokazala se iznimno uspješnom metodom za pripravu željenih spojeva. Mehanokemijskom je sintezom uspješno priređeno dvanaest novih kristalnih faza, dok su sintezom iz otopine uspješno priređena četiri jedinična kristala kokristala. Zanimljivo je istaknuti da su s *cis*- izomerom spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze, dobiveni kokristali u kojima se spoj bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) nalazi u obliku *trans*- izomera. U tablici 26. sažeto su prikazani rezultati svih eksperimenata sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II), dok se u tablicama 27 – 29. nalazi detaljniji pregled rezultata svih provedenih mehanokemijskih eksperimenata. Detaljan pregled rezultata sinteze iz otopine dan je u tablicama D5. i D6. u Dodatku. U nastavku teksta, potanko su opisani rezultati sinteze kokristala spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II) s pojedinim donorima halogenske veze.

Tablica 26. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II). Znakom „✓“ označeni su pokusi u kojima je došlo do nastajanja nove faze, znakom „+“ pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, znakom „✖“ pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta, a znakom „/“ pokusi koji nisu načinjeni.

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb	ofib
mehanokemijska sinteza kokristala iz <i>cis</i> -2 i donora halogenske veze	✓	✓	✓	✓	✓	✓
mehanokemijska sinteza kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka	✓	✓	✓	✓	✓	✓
sinteza kokristala iz otopine	✓	✓ +	✓ +	✓ +	✓	✓
sinteza kokristala difuzijom preko tekuće faze	✓	/	✓	/	✓	/

Tablica 27. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja *cis-2* i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 1

donor	<i>n</i> (<i>cis-2</i>) : <i>n</i> (donor)	kapljevina	<i>t</i> / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>cis-2</i> + (<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>cis-2</i> + (<i>trans-2</i>)(13tfib) ₂
14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>cis-2</i> + nova faza IV
	1 : 1	CH ₃ NO ₂	60	smjesa žuta + zelena	<i>cis-2</i> + nova faza IV
	1 : 1	CH ₃ CH ₂ OH	30	žuta	<i>cis-2</i> + nova faza IV
	1 : 1	CH ₃ CH ₂ OH	60	žuta	<i>cis-2</i> + nova faza V
135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>cis-2</i> + (<i>trans-2</i>)(135tfib) ₂
ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	žuta	<i>cis-2</i> + nova faza VII
ofib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30	narančasta	nova faza IX
	1 : 1	CH ₃ NO ₂	60	narančasta	nova faza IX

Tablica 28. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja *cis-2* i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

donor	<i>n</i> (<i>cis-2</i>) : <i>n</i> (donor)	kapljevina	<i>t</i> / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	svijetlo narančasta	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
13tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	narančasta	(<i>trans-2</i>)(13tfib) ₂
14tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	narančasta	nova faza V
	1 : 2	CH ₃ NO ₂	60	narančasta	(<i>trans-2</i>)(14tfib) ₂ + nova faza VI
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	10	žuta	nova faza V
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	20	žuta	nova faza V
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	30	žuta	(<i>trans-2</i>)(14tfib) ₂
	1 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	60	žuto-zelena	(<i>trans-2</i>)(14tfib) ₂
135tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	svijetlo narančasta	(<i>trans-2</i>)(135tfib) ₂
ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	narančasta	nova faza VII
ofib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	30	narančasta	nova faza IX

Tablica 29. Rezultati mehanokemijske sinteze u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i donora halogenske veze

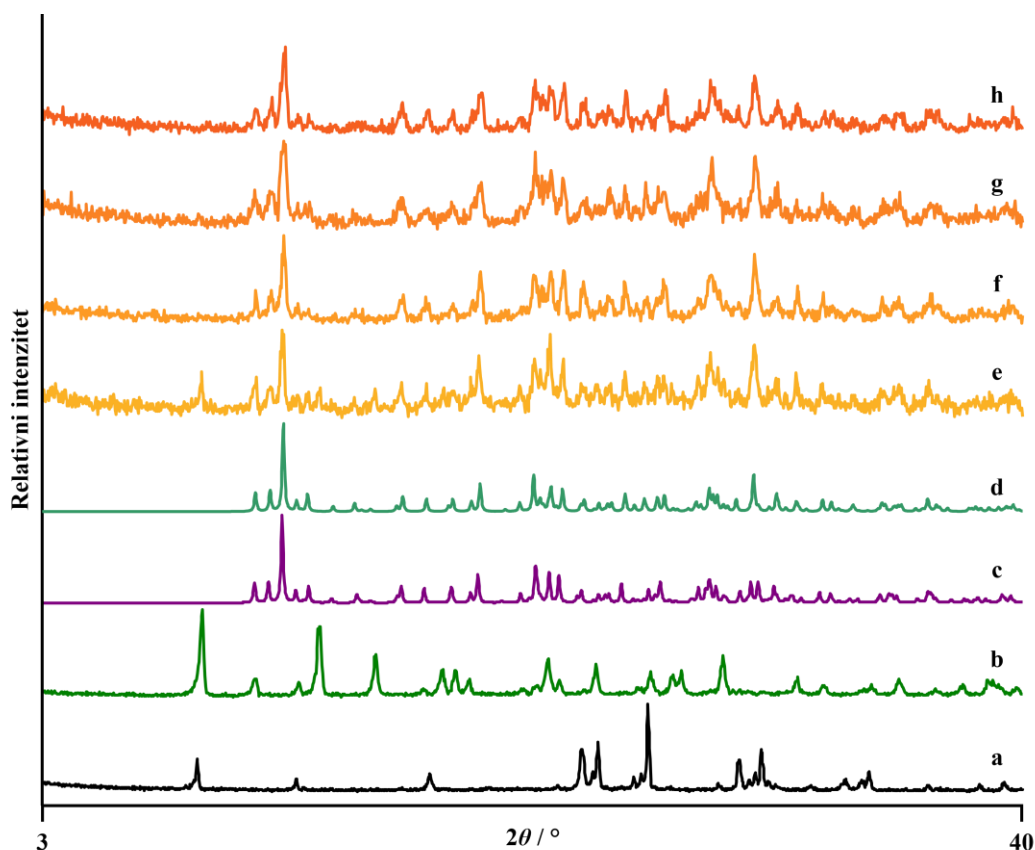
donor	$n(\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor})$	kapljevina	t / min	boja produkta	ishod
12tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	svijetlo narančasta	$(trans-2)(12tfib)_2$
	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	60	svijetlo narančasta	$(trans-2)(12tfib)_2$
13tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	žuta	$(trans-2)(13tfib)_2$
14tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ NO ₂	30		$(trans-2)(14tfib)_2$ + nova faza VI
	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	narančasta	nova faza VI
	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	60	žuta	$(trans-2)(14tfib)_2$
	1 : 2 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	10	žuta	$(trans-2)(14tfib)_2$
	1 : 2 : 2	CH ₃ CH ₂ OH	20	žuta	$(trans-2)(14tfib)_2$
135tfib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	žuta	$(trans-2)(135tfib)_2$
ipfb	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	svijetlo zelena	nova faza VIII
ofib	1 : 2 : 2	CH ₃ CN	30	tamno žuta	$(trans-2)(ofib)$ + novi signali(?)

4.3.1. Sinteza kokristala donora halogenske veze **12tfib** sa spojem *cis-2*

U slučaju kokristalizacije spoja *cis-2* s donorom halogenske veze **12tfib**, svi su pokusi, i mehanokemijski, i u otopini, rezultirali nastankom kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$.

Jedinični kristal kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$ uspješno je priređen kristalizacijom iz smjese otapala etanol/acetona u volumnom omjeru 2 : 1 te su određene njegova molekulska i kristalna struktura. Difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$ veoma je sličan onome odgovarajućeg analognog kokristala s kobaltom(II), $(trans-4)(12tfib)_2$,²⁵ na temelju čega je utvrđena njihova izostrukturnost.

Na slici 34. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *cis-2* i **12tfib**, difraktograma praha izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$ i $(trans-4)(12tfib)_2$ te difraktograma praškastih produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom.



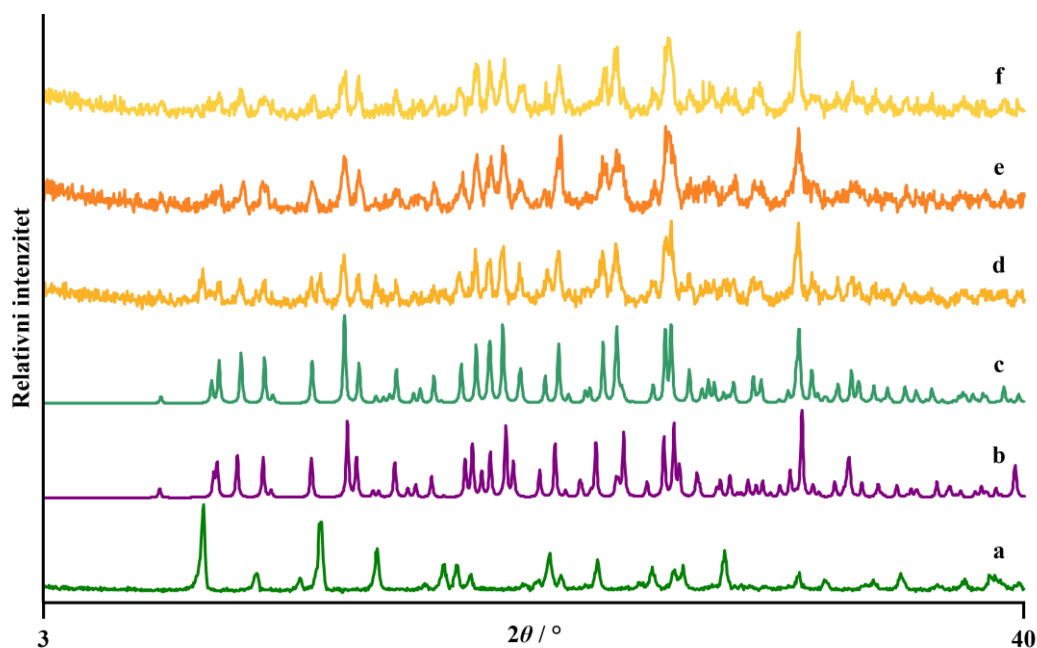
Slika 34. Usporedba difraktograma: a) **12tfib**, b) *cis*-2, difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala: c) $(trans-4)(12tfib)_2$ ²⁵ i d) $(trans-2)(12tfib)_2$, te produkata mehanokemijske sinteze: e) iz *cis*-2 i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, f) iz *cis*-2 i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, g) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta, h) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 60 minuta.

4.3.2. Sinteza kokristala donora halogenske veze **13tfib** sa spojem *cis*-2

Pri kokristalizaciji spoja *cis*-2 s donorom halogenske veze **13tfib**, svi su pokusi, i mehanokemijski, i u otopini, rezultirali nastankom kokristala $(trans-2)(13tfib)_2$.

Jedinični kristal kokristala $(trans-2)(13tfib)_2$ uspješno je priređen kristalizacijom iz etanola te su određene njegova molekulska i kristalna struktura. Kokristal $(trans-2)(13tfib)_2$ također je izostrukturan odgovarajućem analognom kokristalu s kobaltom(II), $(trans-4)(13tfib)_2$.²⁵

Na slici 35. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *cis*-2, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, te difraktograma praha izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala $(trans-2)(13tfib)_2$ i $(trans-4)(13tfib)_2$.



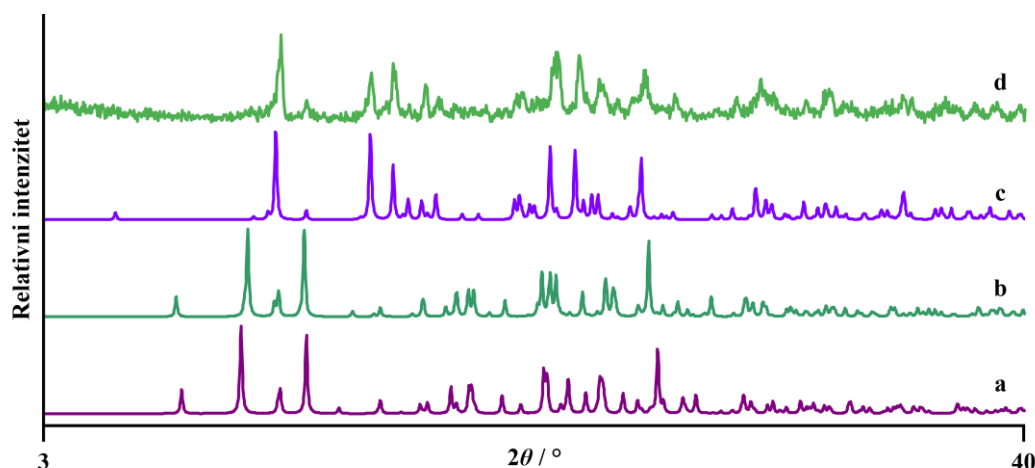
Slika 35. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala b) (*trans*-4)(**13tfib**)₂²⁵ i c) (*trans*-2)(**13tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze d) iz *cis*-2 i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, e) iz *cis*-2 i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.3.3. Sintaza kokristala donora halogenske veze **14tfib** sa spojem *cis*-2

Kokristalizacija spoja *cis*-2 s donorom halogenske veze **14tfib** rezultirala je dvama kokristalima, (*trans*-2)(**14tfib**) i (*trans*-2)(**14tfib**)₂, te trima novim kristalnim fazama, **IV**, **V** i **VI**.

Jedinični kristal kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂ uspješno je priređen kristalizacijom iz etanola te su određene njegova molekulska i kristalna struktura. Iz iste je epruvete izoliran praškasti uzorak kokristala (*trans*-2)(**14tfib**) koji je nastao duljim stajanjem pri čemu je etanol u potpunosti ispario. Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka dvaju kokristala, (*trans*-2)(**14tfib**) i (*trans*-2)(**14tfib**)₂, s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima odgovarajućih analognih kokristala s kobaltom(II), (*trans*-4)(**14tfib**) i (*trans*-4)(**14tfib**)₂, utvrđena je njihova izostrukturnost.²⁵

Na slici 36. prikazana je usporedba difraktograma praškastog uzorka kokristala (*trans*-2)(**14tfib**) dobivenog sintezom iz otopine te difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂, (*trans*-4)(**14tfib**) i (*trans*-4)(**14tfib**)₂.

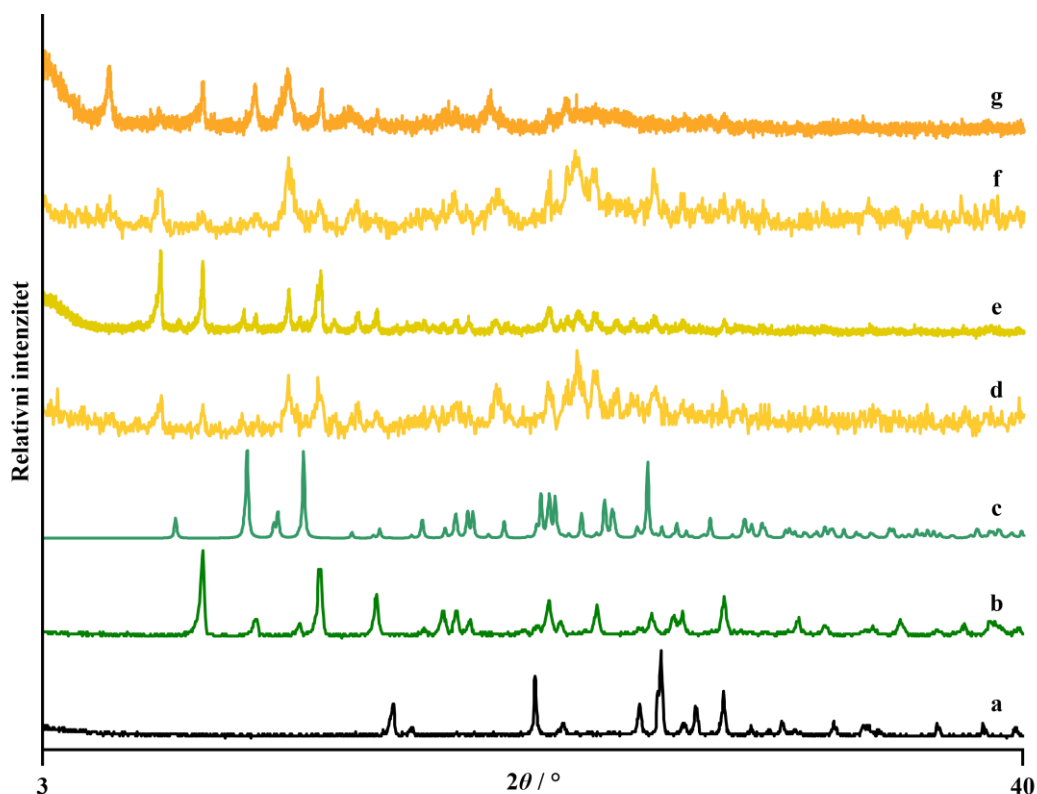


Slika 36. Usporedba difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala: a) $(trans-4)(14tfib)_2$,²⁵ b) $(trans-2)(14tfib)_2$ i c) $(trans-4)(14tfib)_2$ ²⁵ te d) difraktogram praškastog uzorka kokristala $(trans-2)(14tfib)_2$ dobivenog kristalizacijom iz etanola.

U pokusima mehanokemijske sinteze, sustav spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) i donora halogenske veze **14tfib** pokazao se izuzetno složenim te je u mnogim slučajevima interpretacija pripadajućih difraktograma praškastih produkata bila prilično izazovna. Mehanokemijski pokusi sa sustavom bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) i **14tfib** provedeni su u različitim stehiometrijskim omjerima polaznih reaktanata uz različita vremena trajanja reakcije te uz uporabu različitih tekućina.

Mljevenjem reakcijske smjese *cis*-**2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 odnosno od 60 minuta uz dodatak male količine nitrometana, dolazi do nastanka smjese polaznog spoja *cis*-**2** i nove faze **IV**. Dodatkom male količine etanola, nakon 30 minuta mljevenja također nastaje smjesa spoja *cis*-**2** i nove faze **IV**, dok se nakon 60 minuta u smjesi sa spojem *cis*-**2** javlja nova faza **V**.

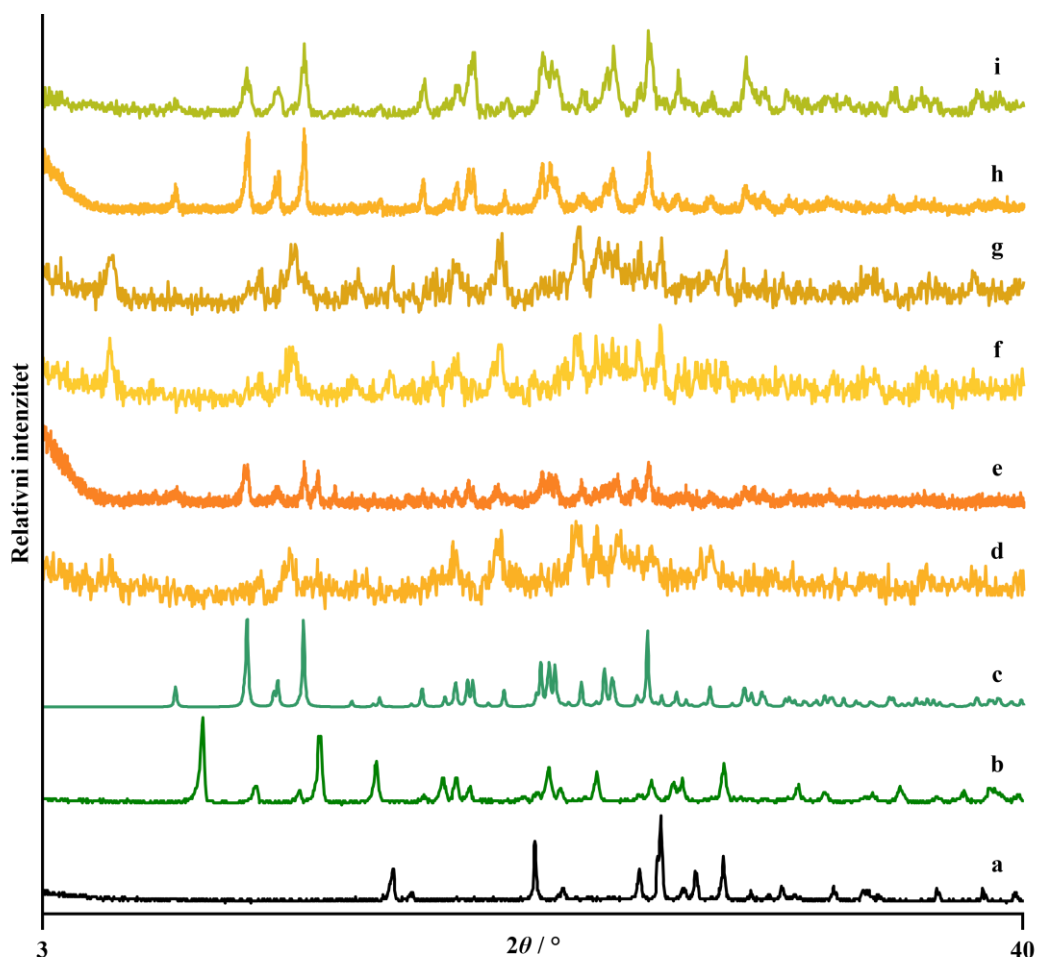
Na slici 37. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *cis*-**2** i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom s reaktantima u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 te difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala $(trans-2)(14tfib)_2$.



Slika 37. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *cis*-2, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze iz *cis*-2 i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 uz uporabu male količine: d) nitrometana u trajanju od 30 minuta, e) nitrometana u trajanju od 60 minuta, f) etanola u trajanju od 30 minuta, g) etanola u trajanju od 60 minuta.

Mljevenjem reakcijske smjese *cis*-2 i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 uz dodatak etanola, nakon 10 odnosno 20 minuta nastaju produkti niske kristaličnosti čiji difraktogrami ukazuju na nastanak nove faze **V**. Uz dulje reakcijsko vrijeme u trajanju od 30 odnosno od 60 minuta nastaje kokristal (*trans*-2)(**14tfib**)₂. Dodatkom nitrometana, nakon 30 minuta nastaje produkt izrazito niske kristaličnosti čiji bi difraktogram praha također mogao odgovarati novoj fazi **V**. Duljim vremenom mljevenja (60 minuta), u smjesi s kokristalom (*trans*-2)(**14tfib**)₂ javlja se nova faza **VI**. Izostanak difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju spoju *cis*-2 u difraktogramima praškastih produkata mehanokemijskih pokusa provedenih u stehiometrijskom omjeru koordinacijskog spoja i donora 1 : 2, u novoj fazi **V** upućuje na nastanak kokristala s koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom odnosu 1 : 2.

Na slici 38. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *cis*-2 i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom s reaktantima u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 te difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂.

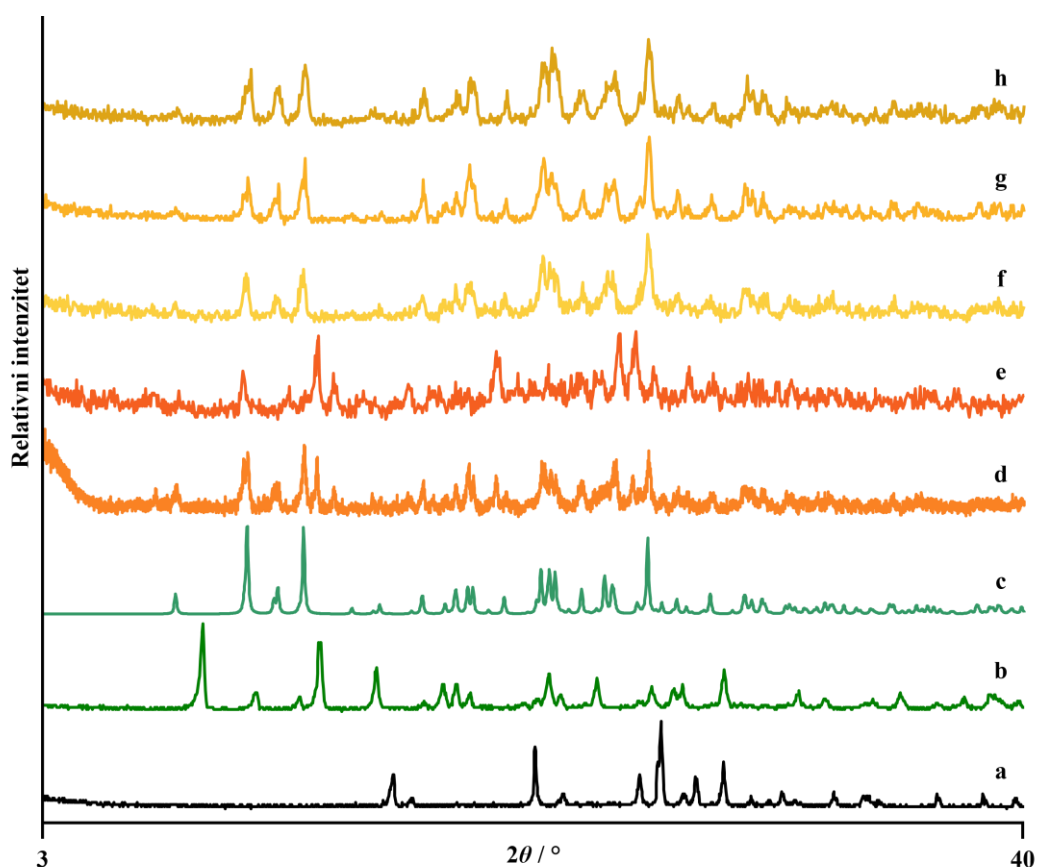


Slika 38. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *cis*-2, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze iz *cis*-2 i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 uz uporabu male količine: d) nitrometana u trajanju od 30 minuta, e) nitrometana u trajanju od 60 minuta, f) etanola u trajanju od 10 minuta, g) etanola u trajanju od 20 minuta, h) etanola u trajanju od 30 minuta, i) etanola u trajanju od 60 minuta.

Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 uz dodatak male količine acetonitrila, nakon 30 minuta nastaje nova faza **VI**, dok uz dulje mljevenje (60 minuta) nastaje kokristal (*trans*-2)(**14tfib**)₂. U difraktogramu nove faze **VI** dobivene mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka, izostanak difrakcijskih maksimuma koji bi odgovarali polaznim spojevima ili spoju *cis*-2, upućuje na nastanak kokristala s

koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom odnosu 1 : 2. Dodatkom nitrometana, nakon 30 minuta nastaje smjesa kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i nove faze **VI**. Uz dodatak etanola, kokristal (*trans*-2)(**14tfib**)₂ nastaje već nakon 10 odnosno 20 minuta mljevenja.

Na slici 39. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *cis*-2 i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 te difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂.



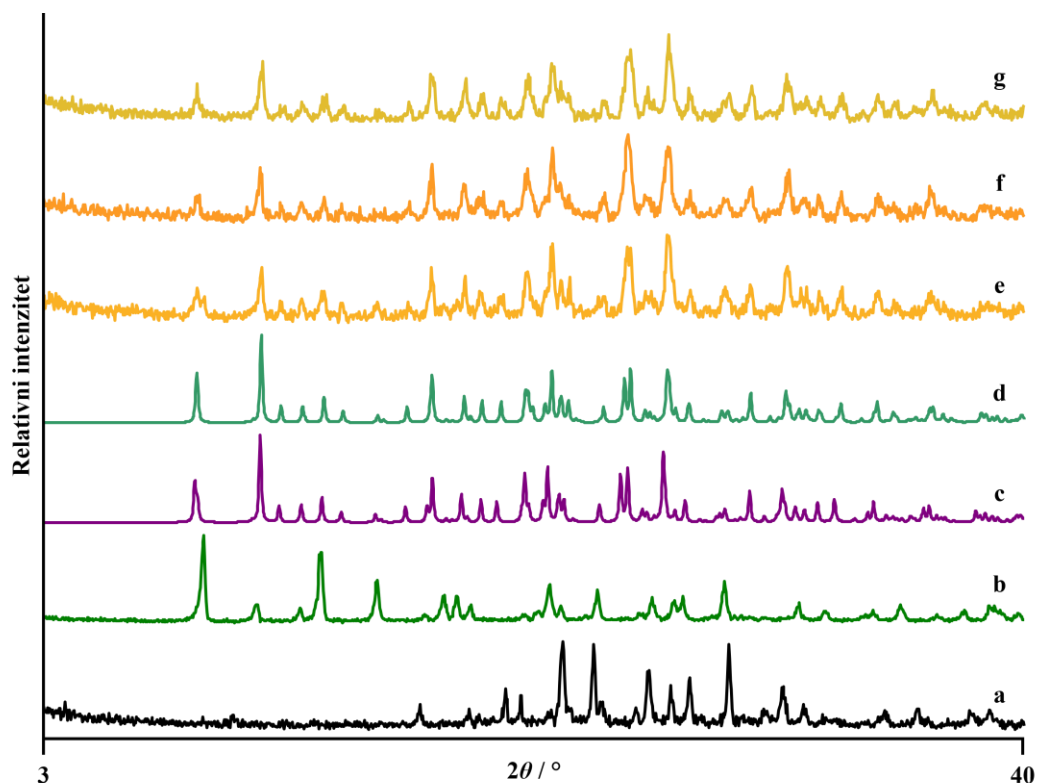
Slika 39. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *cis*-2, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 uz dodatak male količine: d) nitrometana u trajanju od 30 minuta, e) acetonitrila u trajanju od 30 minuta, f) acetonitrila u trajanju od 60 minuta, g) etanola u trajanju od 10 minuta, h) etanola u trajanju od 20 minuta.

4.3.4. Sinteza kokristala donora halogenske veze **135tfib** sa spojem *cis*-2

Svi pokusi kokristalizacije spoja *cis*-2 s donorom halogenske veze **135tfib**, i mehanokemijska sinteza, i sinteza iz otopine, rezultirali su nastankom kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂.

Jedinični kristal kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂ uspješno je priređen kristalizacijom iz etanola te su određene njegova molekulska i kristalna struktura. Kokristal (*trans*-2)(**135tfib**)₂ izostrukturnan je odgovarajućem analognom kokristalu s kobaltom(II), (*trans*-4)(**135tfib**)₂.²⁵

Na slici 40. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, *cis*-2 i **135tfib**, i produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, te difraktograma praha izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂ i (*trans*-4)(**135tfib**)₂.



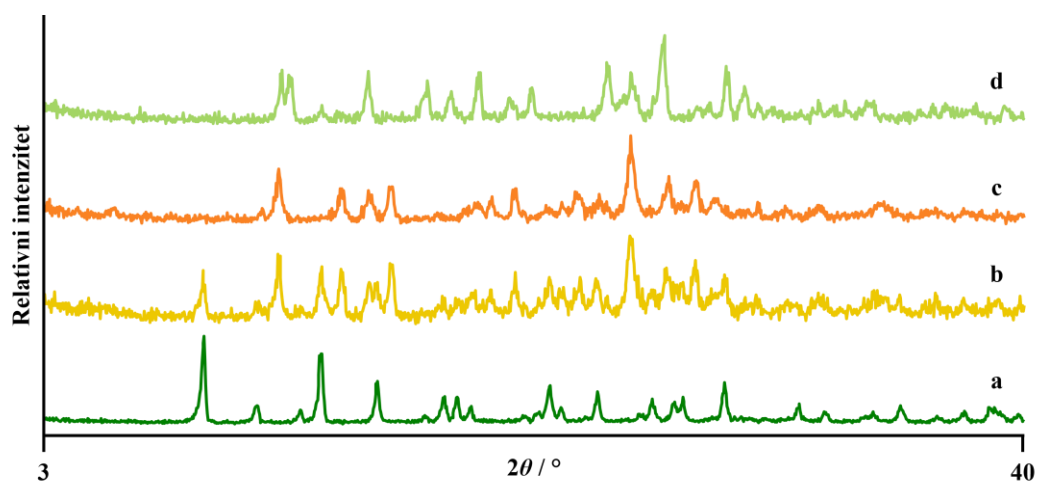
Slika 40. Usporedba difraktograma: a) **135tfib**, b) *cis*-2, difraktograma izračunatih iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima kokristala c) (*trans*-4)(**135tfib**)₂²⁵ i d) (*trans*-2)(**135tfib**)₂, te produkata mehanokemijske sinteze: e) iz *cis*-2 i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, f) iz *cis*-2 i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, g) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.3.5. Sinteza kokristala donora halogenske veze **ipfb** sa spojem *cis-2*

Kokristalizacija spoja *cis-2* s donorom halogenske veze **ipfb** rezultirala je dvama kristalnim produktima, novim fazama **VII** i **VIII**.

Mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, nastala je smjesa spoja *cis-2* i nove faze **VII**, dok je mljevenje koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 uz vrijeme mljevenja od 30 minuta rezultiralo čistom novom fazom **VII**. Izostanak difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju spoju *cis-2* u difraktogramima praškastih produkata mehanokemijskih pokusa provedenih u stehiometrijskom omjeru koordinacijskog spoja i donora 1 : 2, u novoj fazi **VII** upućuje na nastanak kokristala s koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta nastaje nova faza **VIII**.

Pokušaji sinteze iz otopine u većini slučajeva rezultirali su taloženjem spoja *cis-2*, dok su u jednom kokristalizacijskom eksperimentu uz etanol kao otapalo, umjesto željenog kokristala s donorom halogenske veze **ipfb**, duljim stajanjem izrasli narančasti jedinični kristali *trans*- izomera koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) čija je molekulska i kristalna struktura opisana u poglavlju 2.4.1. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *cis-2* i produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom prikazana je na slici 41.



Slika 41. Usporedba difraktograma: a) *cis-2*, te produkata mehanokemijske sinteze: b) iz *cis-2* i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, c) iz *cis-2* i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, d) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

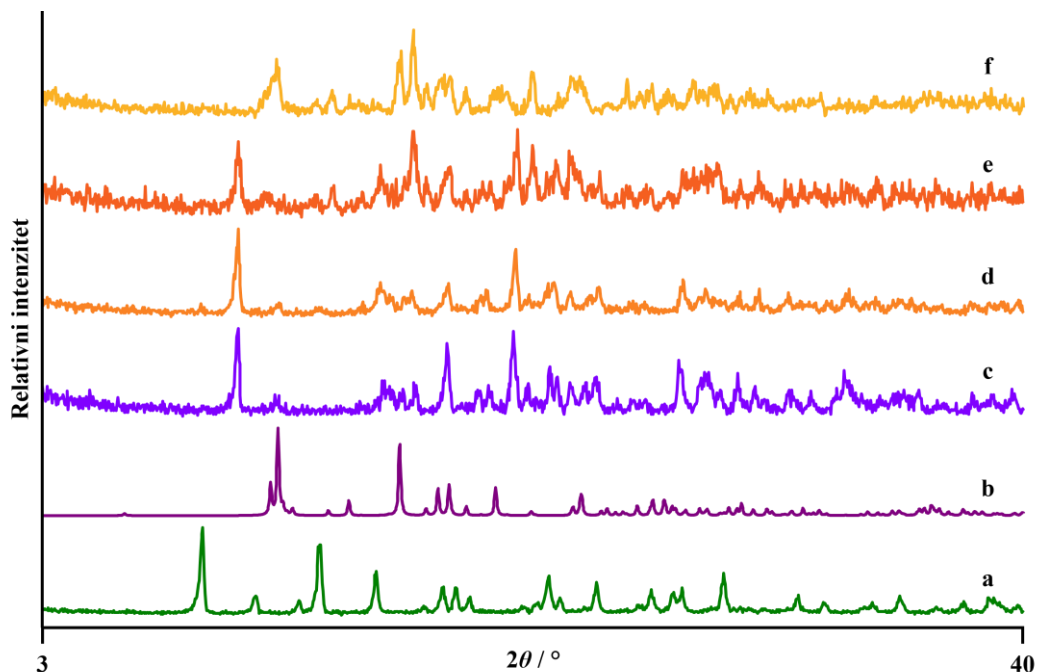
4.3.6. Sinteza kokristala donora halogenske veze **ofib** sa spojem *cis*-2

Kokristalizacijom spoja *cis*-2 s donorom halogenske veze **ofib** dobivena su dva nova kristalna produkta, nova faza **IX** i kokristal (*trans*-2)(**ofib**).

Nova faza **IX** nastaje mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 odnosno 1 : 2 uz vrijeme mljevenja od 30 minuta. U difraktogramu praškastog produkta mehanokemijskih pokusa provedenog u stehiometrijskom omjeru koordinacijskog spoja i donora 1 : 1 izostaju difrakcijski maksimumi koji odgovaraju spoju *cis*-2, što upućuje na to da bi nova faza **IX** mogla predstavljati kokristal s koordinacijskim spojem i donorom u stehiometrijskom odnosu 1 : 1. Također, usporedbom difraktograma praškastog uzorka nove faze **IX** s difraktogramom praškastog uzorka produkta mehanokemijske sinteze u jednom koraku reakcijskog postupka iz analognog sustava s kobaltovim(II) kloridom heksahidratom, **Bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 60 minuta, utvrđena je izostrukturnost tih dviju faza. Kokristal (*trans*-2)(**ofib**) nastaje mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

Kokristal (*trans*-2)(**ofib**) također se javlja kao produkt kristalizacije iz etanola. Kako jedinični kristal kokristala (*trans*-2)(**ofib**) nije uspješno priređen, kokristal (*trans*-2)(**ofib**) identificiran je usporedbom difraktograma njegovog praškastog uzorka s difraktogramom praha izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu odgovarajućeg analognog kokristala s kobaltom(II), (*trans*-4)(**ofib**).²⁵

Na slici 42. prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka spoja *cis*-2, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, difraktograma praškastog uzorka produkta mehanokemijske sinteze u jednom koraku reakcijskog postupka iz analognog sustava s kobaltovim(II) kloridom heksahidratom, **Bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-4)(**ofib**).



Slika 42. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-4)(*ofib*),²⁵ te produkata mehanokemijske sinteze: c) u jednom koraku reakcijskog postupka iz kobaltovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 60 minuta , d) iz *cis*-2 i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 u trajanju od 30 minuta, e) iz *cis*-2 i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 u trajanju od 30 minuta, f) u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 u trajanju od 30 minuta.

4.4. Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

Kristalizacijom iz otopine priređeni su jedinični kristali pet kokristala: (*cis*-1)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**12tfib**)₂, (*trans*-2)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i (*trans*-2)(**135tfib**)₂. Njihove molekulske i kristalne strukture određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu pri sobnoj temperaturi (Dodatak, tablice D34. – D38., slike D29. – D33.). Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza Ni–Cl⋯I kojom se povezuju koordinacijski spojevi nikla(II) i perhalogenirane organske molekule. Pritom se halogenska veza ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog spoja kao donora i klorido liganda koordinacijskog spoja kao akceptora halogenske veze. U kristalnim strukturama pet priređenih kokristala, povezivanjem molekula halogenskom vezom nastaju jednodimenzionalne odnosno dvodimenzionalne supramolekulske arhitekture. Kao što je prethodno opisano, zanimljivo je istaknuti kako se u kristalnim strukturama priređenih kokristala koordinacijskih spojeva bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) atomi klora nalaze u položaju *cis* odnosno *trans*, dok se u samim koordinacijskim spojevima bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklu(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklu(II) atomi klora nalaze u položaju *trans* odnosno *cis*.

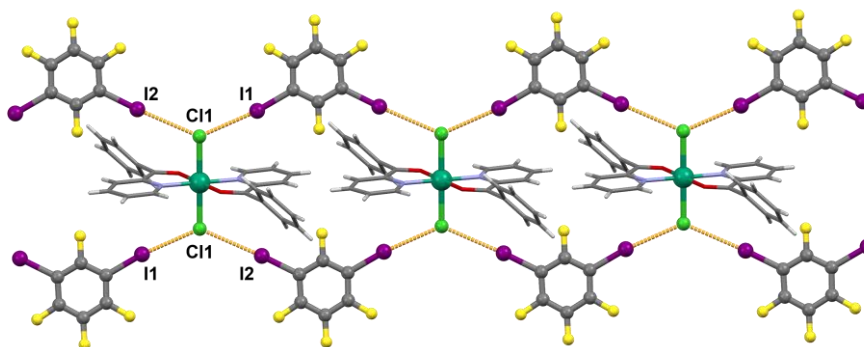
4.4.1. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama pripremljenih kokristala

Kristalna struktura kokristala (*trans*-2)(**13tfib**)₂ primjer je supramolekulske arhitekture građene od lanaca nastalih povezivanjem molekula halogenskim vezama, dok kokristali (*cis*-1)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**12tfib**)₂, (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i (*trans*-2)(**135tfib**)₂ predstavljaju primjere arhitektura izgrađenih od dvodimenzionalnih mreža nastalih pomoću halogenskih veza.

U kokristalu (*trans*-2)(**13tfib**)₂, svaka je molekula koordinacijskog spoja okružena četirima molekulama donora **13tfib** s kojima ostvaruje halogenske veze I⋯Cl tvoreći jednodimenzionalni motiv lanca. Pritom svaki atom klora ima ulogu bifurkiranog akceptora halogenske veze, dok je molekula **13tfib** ditopični donor halogenske veze. Tako nastali lanci međusobno se povezuju vodikovim vezama C–H⋯Cl ($d(C4\cdots Cl1) = 3,593 \text{ \AA}$, $\angle(C4-H4\cdots Cl1) = 144,56^\circ$, $d(C11\cdots Cl1) = 3,685 \text{ \AA}$,

$\angle (\text{C11-H11}\cdots\text{Cl1}) = 138,94^\circ$) koje se ostvaruju između susjednih kompleksnih vrsta te na taj način izgrađuju 3D mreže.

Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala $(\text{trans-2})(\mathbf{13tfib})_2$ prikazan je na slici 43.

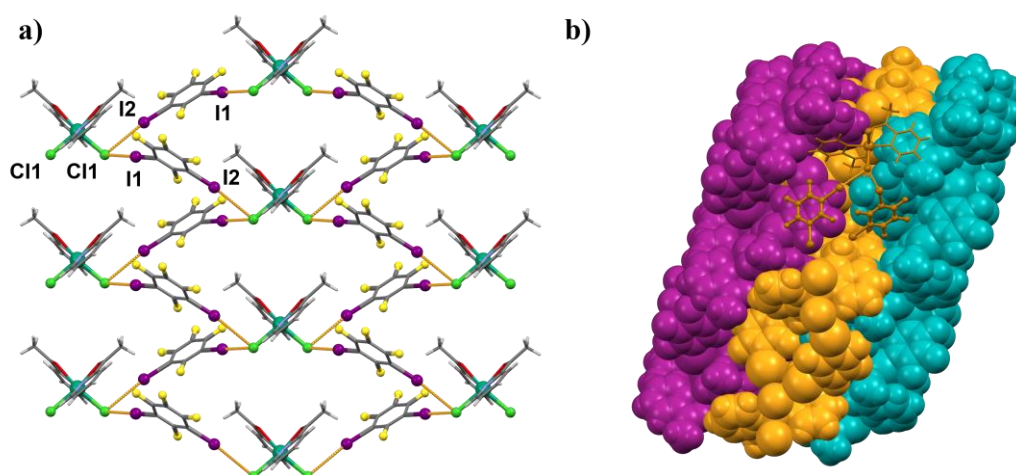


Slika 43. Jednodimenzionalni motiv lanca u kristalnoj strukturi kokristala $(\text{trans-2})(\mathbf{13tfib})_2$.

Kristalne strukture kokristala $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$, $(\text{trans-2})(\mathbf{12tfib})_2$ i $(\text{trans-2})(\mathbf{14tfib})_2$ izgrađene su od različitih 2D mreža koje nastaju pomoću halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{Cl}$. U sva tri kokristala, halogenska veza se ostvaruje između atoma joda ditopičnih donora halogenske veze i dvaju kloridnih liganada metaloorganskih jedinaka kao bifurkiranih akceptora halogenske veze.

U strukturi kokristala $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$, nastali dvodimenzionalni slojevi slažu se jedan iznad drugoga pomoću komplementarnih vodikovih veza $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($d(\text{C3}\cdots\text{O1}) = 3,368 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C3-H3}\cdots\text{O1}) = 128,75^\circ$) koje se ostvaruju između susjednih kompleksnih vrsta tvoreći $R_2^2(14)$ motiv, zatim pomoću vodikovih veza $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C7}\cdots\text{F2}) = 3,334 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C7-H7A}\cdots\text{F2}) = 142,01^\circ$) koje se ostvaruju između koordinacijskog spoja i molekule **13tfib** u susjednom sloju te pomoću kontakata $\text{F}\cdots\text{F}$ ($d(\text{F1}\cdots\text{F3}) = 2,762 \text{ \AA}$) i $\text{I}\cdots\text{C}$ ($d(\text{I2}\cdots\text{C9}) = 3,643 \text{ \AA}$) između susjednih molekula **13tfib** i kontakata $\text{C}\cdots\text{C}$ ($d(\text{C4}\cdots\text{C5}) = 3,377 \text{ \AA}$) između aromatskih prstenova molekula kompleksnih vrsta u susjednim slojevima.

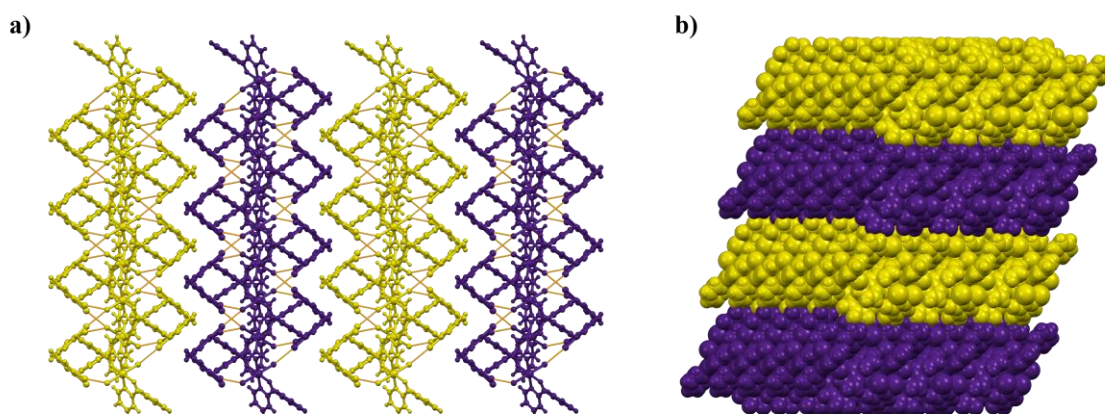
Dvodimenzionalna mreža u kristalnoj strukturi kokristala $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$ i 3D struktura koja nastaje njihovim slaganjem, prikazane su na slici 44.



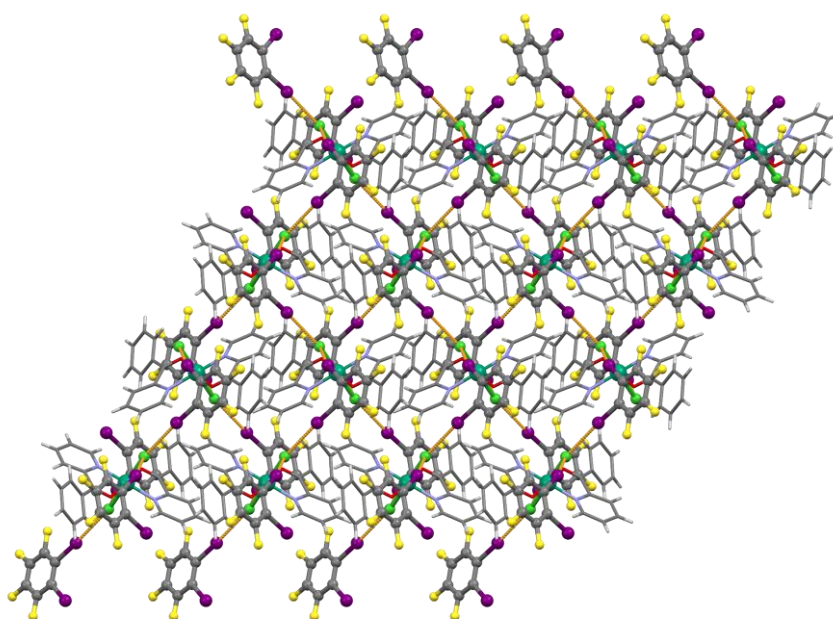
Slika 44. a) Dvodimenzionalna mreža molekula povezanih halogenskom vezom u kokristalu (*cis-1*)(**13tfib**)₂ i b) 3D struktura nastala slaganjem dvodimenzionalnih slojeva (ljubičastom, narančastom i plavom bojom označena su tri susjedna sloja).

Kristalna struktura kokristala (*trans-2*)(**12tfib**)₂ izgrađena je od dvodimenzionalnih mreža koje se međusobno vežu slabom vodikovom vezom C–H···F (d (C11···F3) = 3,370 Å, $\angle$ (C11–H11···F3) = 130,62°) između molekula koordinacijskog spoja i **12tfib** te pomoću kontakata F···F (d (F1···F2) = 3,019 Å) koji se ostvaruju između molekula **12tfib** u susjednim slojevima.

Dvodimenzionalna mreža u kristalnoj strukturi kokristala (*trans-2*)(**12tfib**)₂ i 3D struktura koja nastaje njihovim slaganjem, prikazane su na slikama 45. i 46.



Slika 45. 3D struktura nastala slaganjem dvodimenzionalnih slojeva u kokristalu (*trans-2*)(**12tfib**)₂: a) pogled duž kristalografske osi c i b) pogled duž kristalografske osi b (ljubičastom i žutom bojom označeni su slojevi koji se slažu naizmjenično).



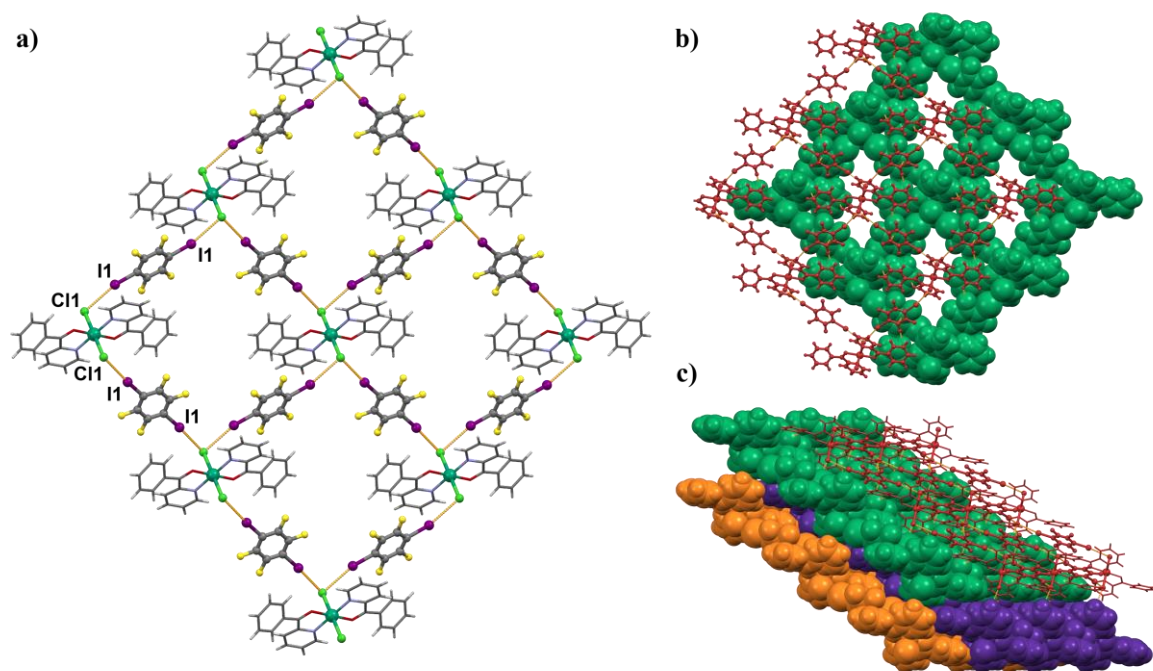
Slika 46. Dvodimenzionalna mreža molekula povezanih halogenskom vezom u kokristalu $(trans-2)(12tfib)_2$.

U kristalnoj strukturi kokristala $(trans-2)(14tfib)_2$, halogenska veza sudjeluje u izgradnji dvodimenzionalnih mreža sa šupljinama rombskog oblika. Takve se dvodimenzionalne mreže slažu jedna iznad druge tvoreći slojevitą trodimenzionalnu strukturu. Ishodna mreža povezuje se s dvjema susjednim mrežama, jednom koja je posmaknuta i čiji se čvorovi mreže nalaze iznad središta šupljine ishodne mreže, te s drugom mrežom koja se nalazi na istom položaju kao ishodna mreža.

Ishodna mreža i posmaknuta mreža međusobno se povezuju vodikovom vezom C–H $\cdots$ C ($d(C2\cdots C10) = 3,480 \text{ \AA}$, $\angle(C2-H2\cdots C10) = 128,31^\circ$) između molekula koordinacijskih spojeva u susjednim slojevima, vodikovom vezom C–H $\cdots$ F ($d(C12\cdots F1) = 3,313 \text{ \AA}$, $\angle(C12-H12\cdots F1) = 138,23^\circ$) između molekula koordinacijskog spoja i **14tfib** te kontaktima C $\cdots$ C ($d(C14\cdots C18) = 3,392 \text{ \AA}$) koji se ostvaruju između molekula **14tfib**.

S mrežom koja se nalazi na istom položaju kao ishodna mreža, povezivanje je ostvareno vodikovom vezom C–H $\cdots$ Cl ($d(C3\cdots Cl1) = 3,546 \text{ \AA}$, $\angle(C2-H2\cdots C10) = 132,61^\circ$) između molekula koordinacijskih spojeva u susjednim slojevima.

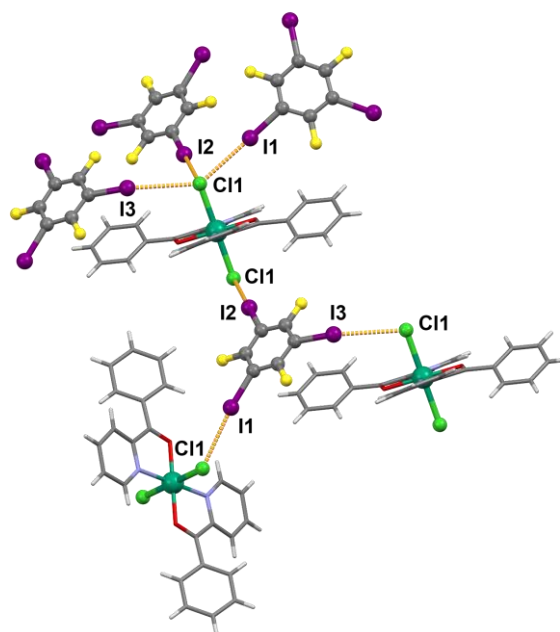
Na slici 47. prikazani su dvodimenzionalna struktura sa šupljinama rombskog oblika u kokristalu $(trans-2)(14tfib)_2$, slaganje ishodne i posmaknute mreže te 3D struktura koja nastaje njihovim slaganjem.



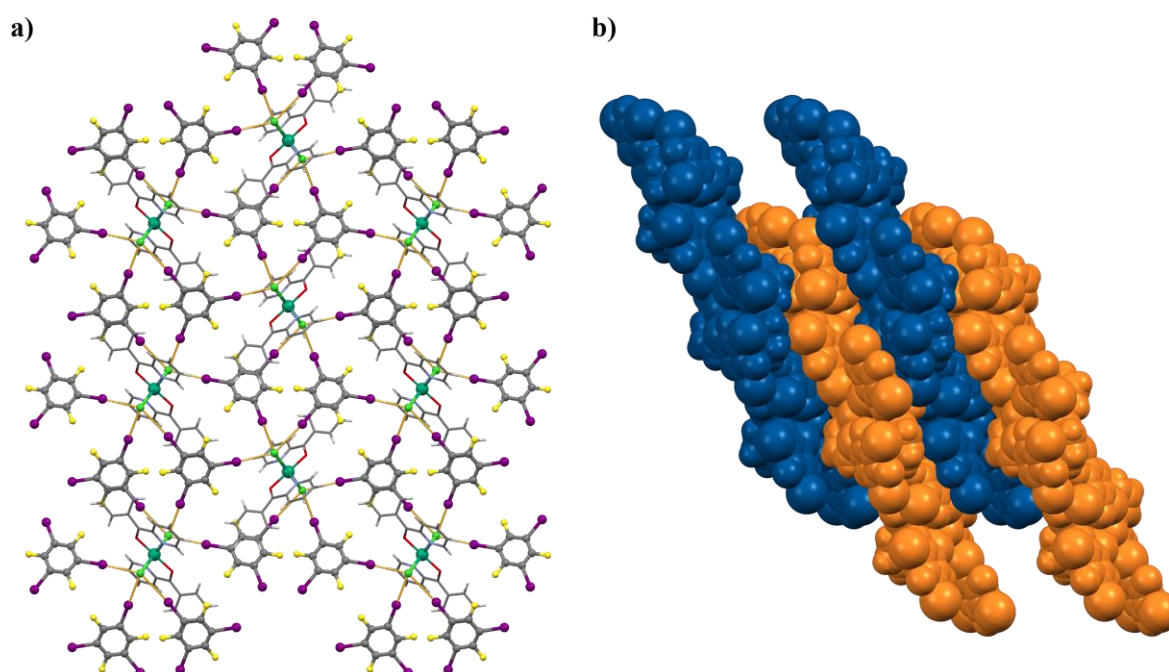
Slika 47. a) Dvodimenzionalna mreža molekula povezanih halogenskom vezom u kokristalu $(trans-2)(14tfib)_2$, b) slaganje ishodne mreže (označene zelenom bojom) i posmaknute mreže (označene crvenom bojom) i c) 3D struktura nastala slaganjem dvodimenzionalnih slojeva (zelenom i narančastom bojom označene su ishodna mreža te mreža koja se nalazi na istom položaju kao ishodna, a ljubičastom i crvenom bojom označene su mreže posmaknute u odnosu na ishodnu mrežu).

Kokristal $(trans-2)(135tfib)_2$ predstavlja primjer povezivanja halogenskom vezom gdje svaki atom klora ima ulogu trifurkiranog akceptora halogenske veze, a molekula **135tfib** je tritopični donor halogenske veze. U kokristalu $(trans-2)(135tfib)_2$ svaka je molekula koordinacijskog spoja okružena sa šest molekula donora **135tfib** s kojima ostvaruje halogenske veze $I \cdots Cl$ tvoreći dvodimenzionalnu mrežu. Slojevi se nadalje slažu jedan iznad drugoga vodikovom vezom $C-H \cdots C$ ($d(C10 \cdots C4) = 3,632 \text{ \AA}$, $\angle(C10-H10 \cdots C4) = 138,90^\circ$) između molekula koordinacijskih spojeva u susjednim slojevima te kontaktima $C \cdots F$ ($d(C3 \cdots F3) = 3,095 \text{ \AA}$) koji se ostvaruju između molekula koordinacijskih spojeva i **135tfib**.

Na slici 48. prikazan je motiv povezivanja tritopičnog donora halogenske veze **135tfib** sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II) u kokristalu $(trans-2)(135tfib)_2$, a 2D mreža povezana halogenskom vezom u kokristalu $(trans-2)(135tfib)_2$ i 3D struktura koja nastaje njihovim slaganjem, prikazane su na slici 49.



Slika 49. Dio kristalne strukture kokristala (*trans*-2)(135tfib)₂ koji prikazuje povezivanje tritopičnog donora halogenske veze 135tfib sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II) u kojemu kloridni ligandi imaju ulogu trifurkiranih akceptora halogenske veze.



Slika 48. a) Dvodimenzionalna mreža molekula povezanih halogenskom vezom u kokristalu (*trans*-2)(135tfib)₂ i b) 3D struktura nastala slaganjem dvodimenzionalnih slojeva (plavom i narančastom bojom označeni su slojevi koji se slažu naizmjenično).

4.4.2. Analiza halogenskih veza u pripravljenim kokristalima

U kristalnim strukturama pet pripravljenih kokristala, dominantna međumolekulska interakcija je halogenska veza $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ kojom se povezuju koordinacijski spojevi nikla(II) i perhalogenirani donori halogenske veze. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima dani su u tablici 30. Ostvarivanjem halogenske veze $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$, kompleksne vrste s molekulama donora grade raznovrsne jednodimenzionalne i dvodimenzionalne supramolekulske arhitekture.

Tablica 30. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima: duljina halogenske veze ($d(\text{I}\cdots\text{Cl})$), kut halogenske veze ($\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl})$) i relativno skraćanje veze ($R. S.$) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

kokristal	vezni atomi $\text{I}\cdots\text{Cl}$	$d(\text{I}\cdots\text{Cl}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl}) / ^\circ$	$R. S. / \%$
<i>(cis-1)</i> (13tfib) ₂	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,267	178,5	12,4
	$\text{I2}\cdots\text{Cl1}$	3,543	166,1	5,0
<i>(trans-2)</i> (12tfib) ₂	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,295	161,8	11,7
	$\text{I2}\cdots\text{Cl1}$	3,523	176,6	5,5
<i>(trans-2)</i> (13tfib) ₂	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,402	171,9	8,8
	$\text{I2}\cdots\text{Cl1}$	3,199	172,9	14,2
<i>(trans-2)</i> (14tfib) ₂	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,223	166,3	13,6
	$\text{I2}\cdots\text{Cl1}$	3,185	172,2	14,6
<i>(trans-2)</i> (135tfib) ₂	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,250	172,9	12,9
	$\text{I2}\cdots\text{Cl1}$	3,312	172,5	11,2
	$\text{I3}\cdots\text{Cl1}$	3,469	155,5	7,0

Kristalna struktura kokristala *(trans-2)*(**13tfib**)₂ primjer je supramolekulske arhitekture građene od jednodimenzionalnog motiva vrpce, dok kokristali *(cis-1)*(**13tfib**)₂, *(trans-2)*(**12tfib**)₂, *(trans-2)*(**14tfib**)₂ i *(trans-2)*(**135tfib**)₂ predstavljaju primjere arhitektura izgrađenih od različitih dvodimenzionalnih mreža. U svih pet kokristala, topičnost donora halogenske veze je maksimalna, pa tako molekule **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** sudjeluju u povezivanju kao ditopični donori halogenske veze, dok molekula **135tfib** ima ulogu tritopičnog donora halogenske veze. U četiri kokristala s ditopičnim donorima halogenske veze, oba atoma klora sudjeluju u stvaranju halogenskih veza kao bifurkirani akceptori, dok je u kokristalu s tritopičnim donorom halogenske veze svaki atom klora trifurkirani akceptor halogenske veze.

U kristalnoj strukturi kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$, molekule ditopičnog donora **12tfib** s koordinacijskim spojem nikla(II) grade dvodimenzionalne mreže koristeći se halogenskom vezom $Ni-Cl \cdots I$. Vrijednosti duljina dviju halogenskih veza koje svaki atom klora ostvaruje s dvjema molekulama **12tfib** iznose 3,295 Å i 3,523 Å, dok vrijednosti relativnih skraćenja iznose 11,7 % odnosno 5,5 %. Kut što ga zatvaraju atomi koji sudjeluju u kraćoj od dvije halogenske veze iznosi 161,8°, dok kut dulje halogenske veze iznosi 176,6°.

U kokristalima s donorom **13tfib**, $(cis-1)(13tfib)_2$ i $(trans-2)(13tfib)_2$, prisutan je motiv halogenske veze gdje je svaki atom klora bifurkirani akceptor halogenske veze. Halogenske veze koje **13tfib** tvori s kompleksnim vrstama, sličnih su duljina u dvama kokristalima. Dok u kokristalu $(cis-1)(13tfib)_2$ one iznose 3,267 Å i 3,543 Å, u kokristalu $(trans-2)(13tfib)_2$ iznose 3,199 Å odnosno 3,402 Å. Posljedično su slične i vrijednosti relativnog skraćenja halogenske veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma joda i klora te u kokristalu $(cis-1)(13tfib)_2$ iznose 12,4 % i 5,0 %, a u kokristalu $(trans-2)(13tfib)_2$ iznose 14,2 % i 8,8 %. Kutevi koje zatvaraju atomi koji sudjeluju u dvjema halogenskim vezama, razlikuju se u dvama kokristalima. Dok se kutevi dviju halogenskih veza u kokristalu $(cis-1)(13tfib)_2$ razlikuju po svom iznosu (178,5° i 166,1°), u kokristalu $(trans-2)(13tfib)_2$ oni su vrlo slični te iznose oko 172°. Unatoč sličnim duljinama halogenskih veza u dvama kokristalima, $(cis-1)(13tfib)_2$ i $(trans-2)(13tfib)_2$, kao posljedica različitog rasporeda atoma klora koordiniranih na središnji kation nikla(II), u kristalnim strukturama dvaju kokristala uočavaju se različiti supramolekulski uzorci. Također, na izgled supramolekulske arhitekture u dvama kokristalima mogu utjecati različite jakosti halogenskih veza koje molekule **13tfib** tvore s kompleksnim vrstama,. Dok halogenske veze u kokristalu $(trans-2)(13tfib)_2$ potiču nastanak jednodimenzionalnog motiva lanca, u kokristalu $(cis-1)(13tfib)_2$ one sudjeluju u izgradnji dvodimenzionalnih mreža. Stoga kokristali $(cis-1)(13tfib)_2$ i $(trans-2)(13tfib)_2$ pružaju primjer da donor halogenske veze **13tfib** može sudjelovati u izgradnji kristalnih struktura različitih dimenzionalnosti.

Kokristal $(trans-2)(14tfib)_2$ primjer je kristalne strukture u kojoj se molekule donora **14tfib** i spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) povezuju halogenskom vezom $Ni-Cl \cdots I$ tvoreći 2D mreže sa šupljinama rombskog oblika. Dvije halogenske veze koje svaki atom klora ostvaruje s dvjema molekulama **14tfib**, duge su 3,185 Å i 3,223 Å, dok vrijednosti relativnih skraćenja iznose 14,6 % odnosno 13,6 %. Kutevi što ih zatvaraju atomi koji sudjeluju u dvjema halogenskim vezama, iznose 172,2° i 166,3°.

U kristalnoj strukturi kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂, uporabom halogenske veze Ni–Cl⋯I, molekule tritopičnog donora **135tfib** s koordinacijskim spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II) grade dvodimenzionalne mreže. Pritom svaki atom klora sudjeluje u stvaranju halogenskih veza kao trifurkirani akceptor halogenske veze. Vrijednosti duljina triju halogenskih veza opadaju u nizu te iznose 3,469 Å, 3,312 Å i 3,250 Å, a pripadajuće vrijednosti relativnih skraćivanja iznose 7,0 %, 11,2 % i 12,9 %. Kutevi koje zatvaraju atomi koji sudjeluju u stvaranju dviju kraćih halogenskih veza, slični su te iznose oko 173°, dok najduljoj halogenskoj vezi pripada znatno manji kut iznosa 155,5°. Različite vrijednosti duljina odnosno kuteva triju halogenskih veza koje molekula **135tfib** ostvaruje s kompleksnim vrstama, u skladu su s dosadašnjim istraživanjima koja kazuju da vezanjem molekule akceptora na prvi atom joda molekule **135tfib**, kiselost druga dva atoma joda opada. Posljedično druga dva atoma joda tvore slabije halogenske veze s molekulama akceptora.²³

4.5. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je za spojeve *trans*-1 i *cis*-2 te za kokristale kojima su određene kristalna i molekulska struktura: (*cis*-1)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**12tfib**)₂, (*trans*-2)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i (*trans*-2)(**135tfib**)₂. Termogravimetrijskoj analizi također su podvrgnuti kokristal soli [Ni(H₂O)₂(**Acpy**)₂]Cl₂(**14tfib**)₂ i kokristal (*trans*-2)(**ofib**) koji su identificirani usporedbom difraktograma njihovih praškastih uzoraka s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima odgovarajućih analognih spojeva s kobaltom(II). Uz to, termogravimetrijska je analiza načinjena za produkte mehanokemijske sinteze čiji difraktogrami ukazuju na nastanak novih kristalnih faza. To su: nova faza **I** koja je priređena mehanokemijskom sintezom iz *trans*-1 i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2, nova faza **II** koja je dobivena mljevenjem reakcijske smjese *trans*-1 i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2, zatim nova faza **III** koja je nastala mehanokemijskom sintezom u jednom koraku reakcijskog postupka iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 te nova faza **VII**, dobivena mehanokemijskom sintezom iz *cis*-2 i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. Za provedbu termogravimetrijske analize odabrani su oni uzorci kojima je na temelju difrakcijskih pokusa određena dobra fazna čistoća.

Kod svih analiziranih spojeva, termogravimetrijska analiza rezultirala je složenim procesima raspada u tri ili više koraka (Dodatak, slika D39. – D51.). Kod većine produkata kokristalizacijskih pokusa, u prvom koraku dolazi do naglog gubitka mase nakon kojega se raspad nastavlja postepeno. Budući da su pojedini koraci raspada teško razlučivi, iz termogravimetrijskih krivulja nije moguće odrediti masene udjele pojedinih komponenti sustava. Stoga je u interpretaciji rezultata termogravimetrijske analize pažnja usmjerena na temperature početka raspada, odnosno na termičku stabilnost spojeva. U tablicama 31. i 32. prikazane su pripadajuće temperature početka raspada koordinacijskih spojeva i njihovih kokristala odnosno novih kristalnih faza.

Koordinacijski spojevi nikla(II), *trans*-**1** i *cis*-**2**, s temperaturama početka raspada 128,06 °C odnosno 196,57 °C, znatno su stabilniji od produkata kokristalizacijskih pokusa. U sustavima sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II), termička stabilnost opada u nizu: nova faza **II**, (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂, nova faza **III**, nova faza **I**, [Ni(H₂O)₂(**Acpy**)₂]Cl₂(**14tfib**)₂. Pritom se nova faza **II** ističe znatno višom temperaturom početka raspada (106,3 °C) u odnosu na ostale kristalne produkte čije se temperature početka raspada nalaze u rasponu od 55 °C do 85 °C. U sustavima sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II), termička stabilnost opada u nizu: (*trans*-**2**)(**12tfib**)₂, (*trans*-**2**)(**13tfib**)₂, (*trans*-**2**)(**14tfib**)₂, nova faza **VII**, (*trans*-**2**)(**135tfib**)₂, (*trans*-**2**)(**ofib**). Posebno se ističe kokristal (*trans*-**2**)(**12tfib**)₂ s izrazito visokom temperaturom početka raspada (140,38 °C) u odnosu na ostale produkte kokristalizacijskih eksperimenata kojima odgovoraju temperature početka raspada u rasponu od 60 °C do 116 °C.

Tablica 31. Rezultati termogravimetrijske analize kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II)

kemijski spoj	temperatura početka raspada / °C
<i>trans</i> - 1	128,06
nova faza I	63,43
(<i>cis</i> - 1)(13tfib) ₂	83,68
nova faza II	106,03
[Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂	57,72
nova faza III	80,24

Tablica 32. Rezultati termogravimetrijske analize kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II)

kemijski spoj	temperatura početka raspada / °C
<i>cis</i> -2	196,57
(<i>trans</i> -2)(12tfib) ₂	140,38
(<i>trans</i> -2)(13tfib) ₂	115,57
(<i>trans</i> -2)(14tfib) ₂	96,87
(<i>trans</i> -2)(135tfib) ₂	62,23
nova faza VII	63,23
(<i>trans</i> -2)(ofib)	61,60

4.6. Infracrvena spektroskopska analiza

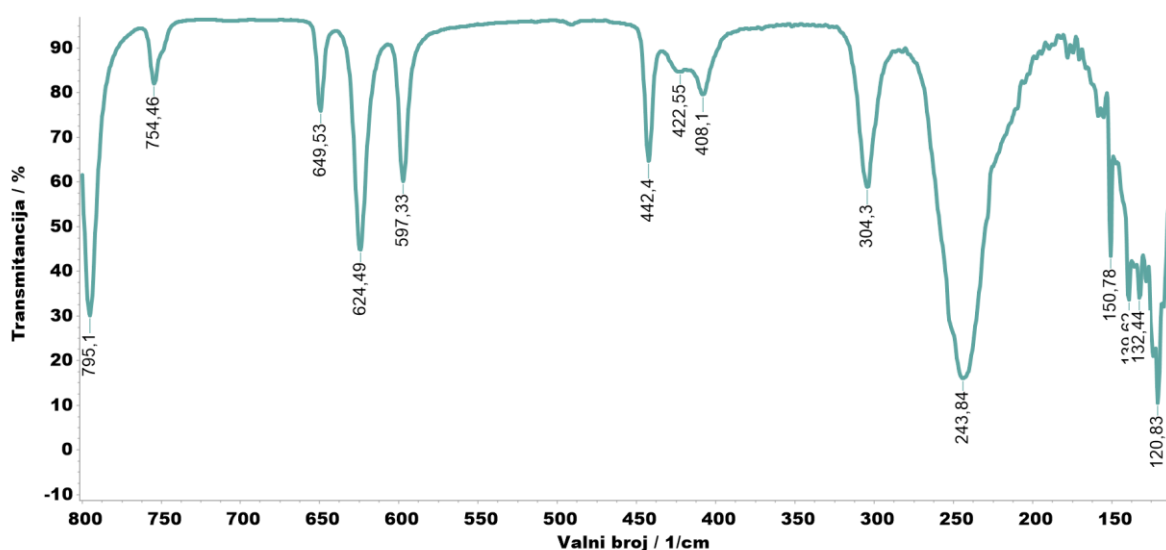
Infracrvena spektroskopska analiza provedena je za spojeve *trans*-**1**, (*trans*-2)(EtOH)_{0,6}(H₂O)_{0,4} i *cis*-**2** te za kokristale kojima su određene kristalna i molekulska struktura: (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**12tfib**)₂, (*trans*-2)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i (*trans*-2)(**135tfib**)₂. Za provedbu infracrvene spektroskopske analize odabrani su oni uzorci kojima je na temelju difrakcijskih pokusa određena dobra fazna čistoća.

Kao što je već spomenuto, s *trans*- izomerom spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s donorom halogenske veze **13tfib**, dobiven je kokristal s *cis*- izomerom, (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂, dok su s *cis*- izomerom spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze, dobiveni kokristali u kojima se spoj bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) nalazi u obliku *trans*- izomera kao što je slučaj u kokristala (*trans*-2)(**12tfib**)₂, (*trans*-2)(**13tfib**)₂, (*trans*-2)(**14tfib**)₂ i (*trans*-2)(**135tfib**)₂. Stoga se pokazalo zanimljivim proučiti infracrvene spektre odabranih spojeva u području dalekog infracrvenog zračenja, gdje se opažaju apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju istezanju koordinativne veze između središnjeg metalnog iona i halogenidnog liganda.

Apsorpcijski maksimumi koji odgovaraju istezanju koordinativne veze između metalnog centra i halogenidnog liganda nalaze se u području valnih brojeva između 200 i 500 cm⁻¹. Pokazano je da na broj, položaj, intenzitet i oblik pripadajućih apsorpcijskih maksimuma utječu oksidacijsko stanje, masa i koordinacijski broj središnjeg metalnog iona, jakost ligandnog polja te stereokemija koordinacijskog spoja. U slučaju oktaedarski koordiniranih spojeva opće

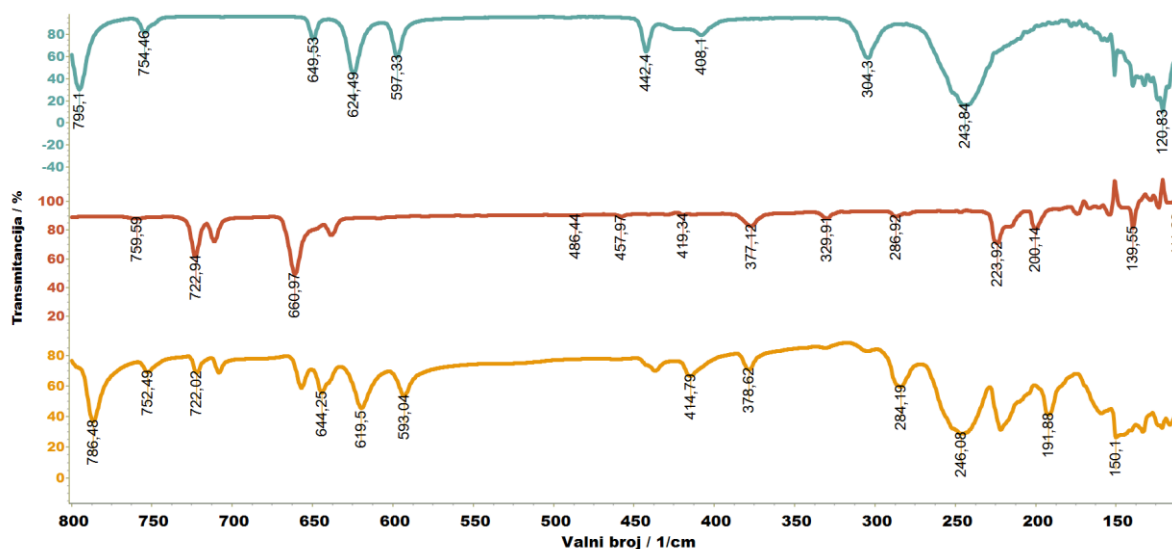
formule MX_2L_2 , gdje je M središnji metalni ion, X je halogenidni ligand, a L je bidentatni ligand, broj apsorpcijskih maksimuma koji odgovaraju istezanju veze M–X ovisi o stereokemiji koordinacijskog spoja. Prema izbornim pravilima, u infracrvenom spektru razlikovat će se *trans*- izomer s jednim načinom istezanja veze M–X, i *cis*- izomer s dva načina istezanja veze M–X.^{119–121}

U spektrokemijskoj studiji provedenoj na seriji koordinacijskih spojeva s 2-acetilpiridinskim ligandom, među kojima je i spoj bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II), na temelju podataka dobivenih analizom magnetskog momenta te infracrvenom spektroskopskom analizom u području dalekog infracrvenog zračenja, predložene su njihove molekulske strukture. Tako je za spoj bis(2-acetilpiridin)dikloridonikal(II) predložena oktaedarska struktura s kloridnim ligandima u položaju *trans*, što je potvrđeno u ovom diplomskom radu. U danom istraživanju, assignirana je vibracija istezanja veze Ni–Cl u koordinacijskom spoju bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklu(II) kojoj odgovara vrcpa pri $\sim 250\text{ cm}^{-1}$, te se ona može uočiti u IR spektru spoja *trans*-1 (slika 50.).¹²²



Slika 50. IR spektar spoja *trans*-1.

Usporedbom IR spektara reaktanata, *trans*-1 i **13tfib**, i kokristala (*cis*-1)(**13tfib**)₂, u IR spektru kokristala može se uočiti dodatni apsorpcijski maksimum pri $284,14\text{ cm}^{-1}$, koji može upućivati na drugi način istezanja veze Ni–Cl, a koji odgovara *cis*- izomeru bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) u kokristalu (slika 51.).

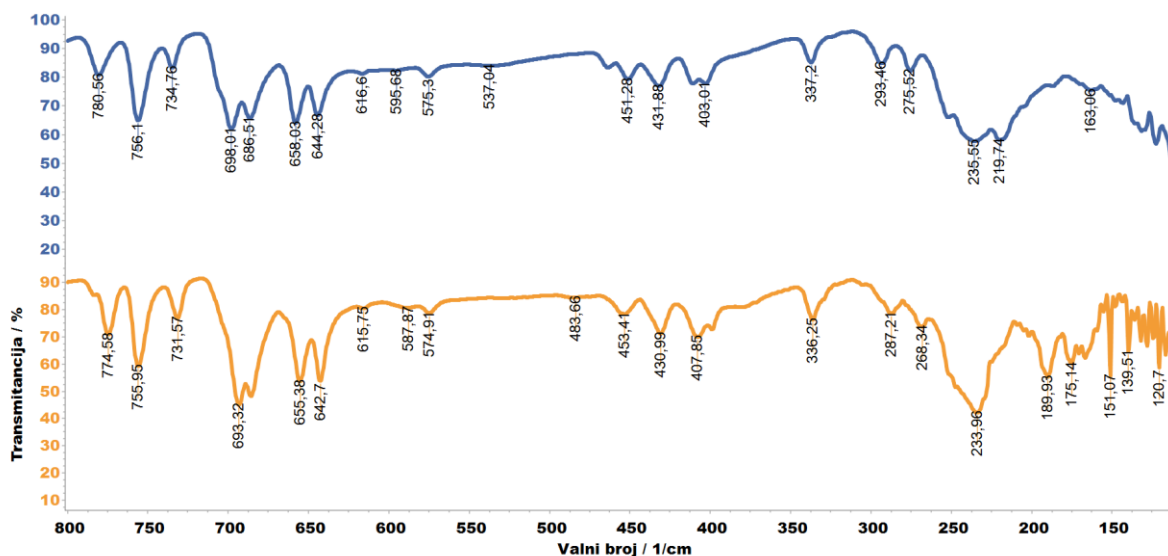


Slika 51. Usporedba IR spektara: spoja *trans*-1 (gore), **13tfib** (u sredini) i kokristala (*cis*-1)(**13tfib**)₂ (dolje).

U poglavlju 2.4.1., opisana su dva geometrijska izomera spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), *cis*- i *trans*-. U kristalnoj strukturi *cis*- izomera, diskretne kompleksne vrste međusobno se povezuju vodikovim vezama C–H···Cl, a kristalna je struktura dodatno stabilizirana π -interakcijama koje se ostvaruju između fenilnih prstenova liganada te unutarmolekulskim vodikovim vezama C–H···Cl. Za razliku od *cis*- izomera, u kristalnoj strukturi *trans*- izomera bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) prisutne su molekule vode i etanola koje ostvaruju vodikovu vezu O–H···Cl s jednim od dvaju atoma klora koordiniranih na središnji ion nikla(II).

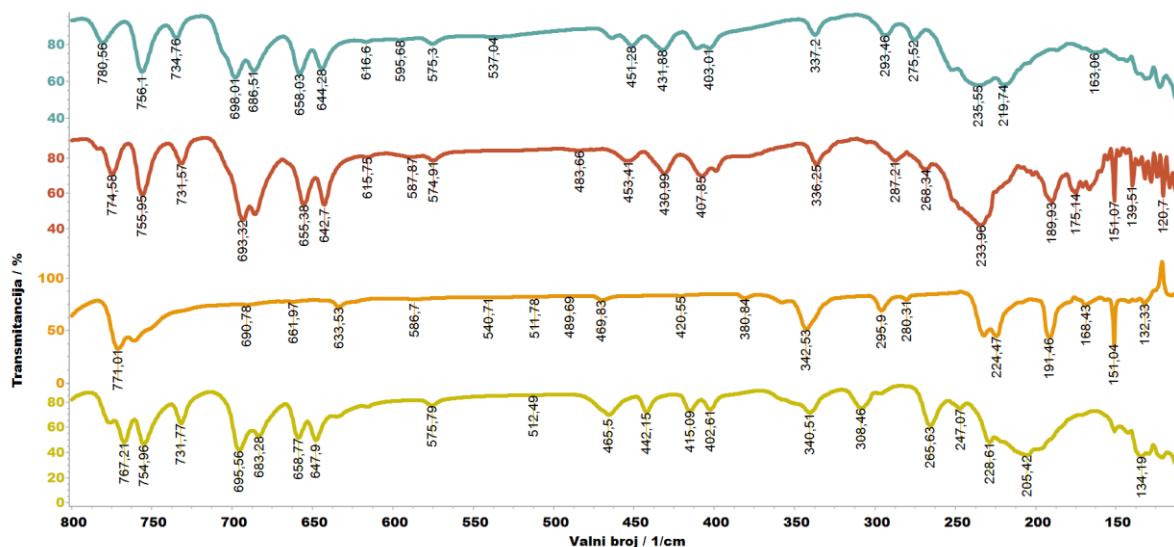
Razlika u IR spektrima dvaju izomera može se opaziti u području valnih brojeva od 210 cm⁻¹ do 270 cm⁻¹. U IR spektru *cis*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), istezanju veze Ni–Cl mogu se pripisati dva apsorpcijska maksimuma pri 233,74 cm⁻¹ i 268,28 cm⁻¹. U IR spektru *trans*-bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) mogu se uočiti dva bliska apsorpcijska maksimuma pri 217,95 cm⁻¹ i 232,75 cm⁻¹. Budući da samo jedan od dvaju atoma klora koordiniranih na središnji kation nikla(II) sudjeluje u nastajanju vodikove veze C–H···Cl, dva kloridna liganda vibriraju na drugačije načine, odnosno različitim frekvencijama. Stoga se može zaključiti da istezanju veze Ni–Cl, gdje kloridni ligand ostvaruje vodikovu vezu C–H···Cl, odgovara niži valni broj, dok istezanju veze Ni–Cl s drugim kloridom odgovara maksimum pri višem valnom broju.

Na slici 52. prikazana je usporedba IR spektara dvaju izomera bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II).



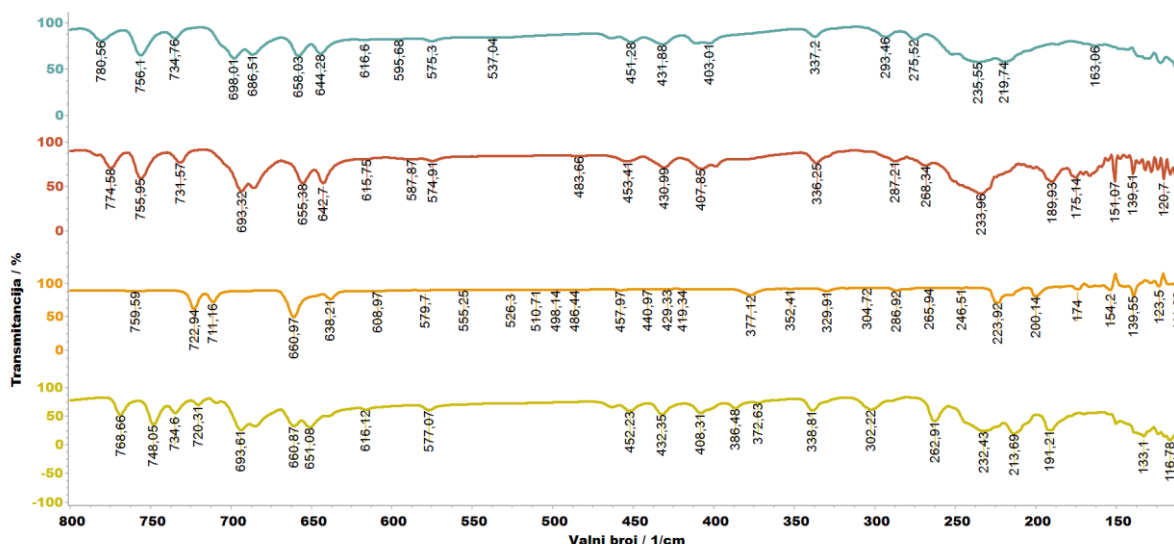
Slika 52. Usporedba IR spektara dvaju geometrijskih izomera bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II), *trans*- izomer (gore) i *cis*- izomer (dolje).

U IR spektru kokristala $(trans\text{-}2)(\mathbf{12tfib})_2$ položaji apsorpcijskih maksimuma slažu se s onima u IR spektrima *trans*- izomera i molekule **12tfib**. Pritom se mogu uočiti mali pomaci u položajima svih apsorpcijskih maksimuma u odnosu na položaje vrpce u IR spektrima spojeva *trans*-2 i **12tfib**, što se može objasniti kao posljedica ostvarivanja međumolekulskih interakcija između molekula koordinacijskog spoja i donora halogenske veze. Budući da u području valnih brojeva od 210 cm^{-1} do 250 cm^{-1} dolazi do preklapanja apsorpcijskih maksimuma *trans*- izomera i molekule **12tfib**, teško je odrediti koji bi apsorpcijski maksimumi mogli odgovarati istezanju veze Ni–Cl *trans*- izomera bis(2-benzoilpiridina)dikloridonikla(II) u kokristalu (slika 53.).



Slika 53. Usporedba IR spektara: spoja *trans*-2, spoja *cis*-2, 12tfib i kokristala (*trans*-2)(12tfib)₂ (redom od vrha prema dnu).

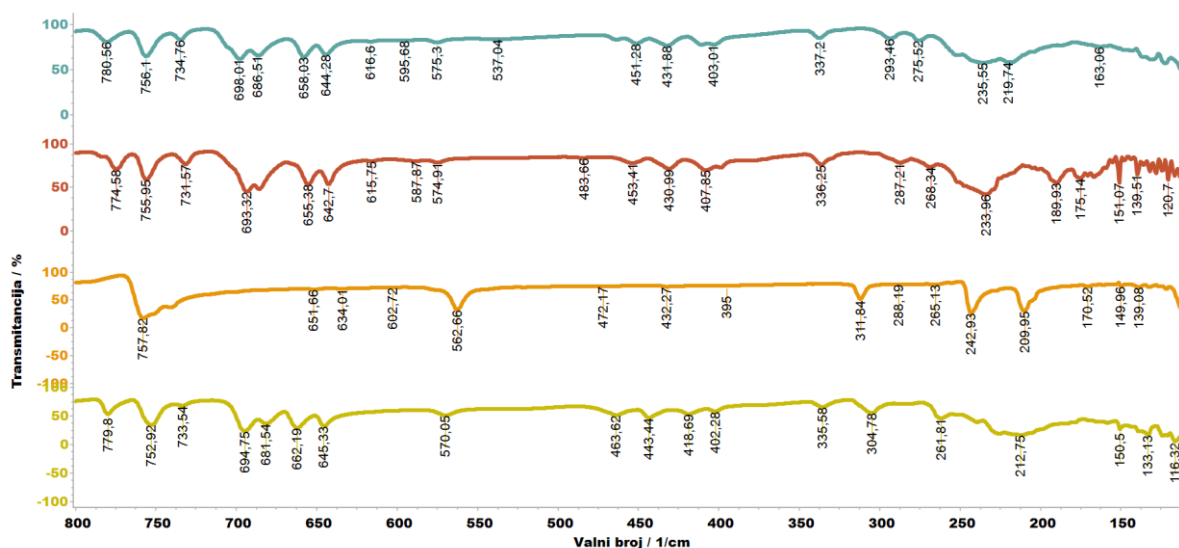
U IR spektru kokristala (*trans*-2)(13tfib)₂ položaji apsorpcijskih maksimuma slažu se s onima u IR spektru *trans*- izomera. Također, mogu se uočiti mali pomaci sviju apsorpcijskih maksimuma što se ponovo može objasniti kao posljedica ostvarivanja međumolekulskih interakcija između molekula koordinacijskog spoja i donora halogenske veze. Apsorpcijski maksimumi pri 217,95 cm⁻¹ i 232,45 cm⁻¹, stoga bi mogli odgovarati istežanju veze Ni–Cl *trans*- izomera bis(2-benzoilpiridina)dikloridonikla(II) u kokristalu (slika 54.).



Slika 54. Usporedba IR spektara: spoja *trans*-2, spoja *cis*-2, 13tfib i kokristala (*trans*-2)(13tfib)₂ (redom od vrha prema dnu).

U IR spektru kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂ položaji apsorpcijskih maksimuma također se slažu s onima u IR spektru *trans*- izomera, a istezanju veze Ni–Cl može se pridružiti apsorpcijski maksimum pri 225,67 cm⁻¹. Budući da se navedeni maksimum djelomično preklapa s maksimumom pri 212,82 cm⁻¹ koji pripada molekuli **14tfib**, dolazi do proširenja dviju vrpci.

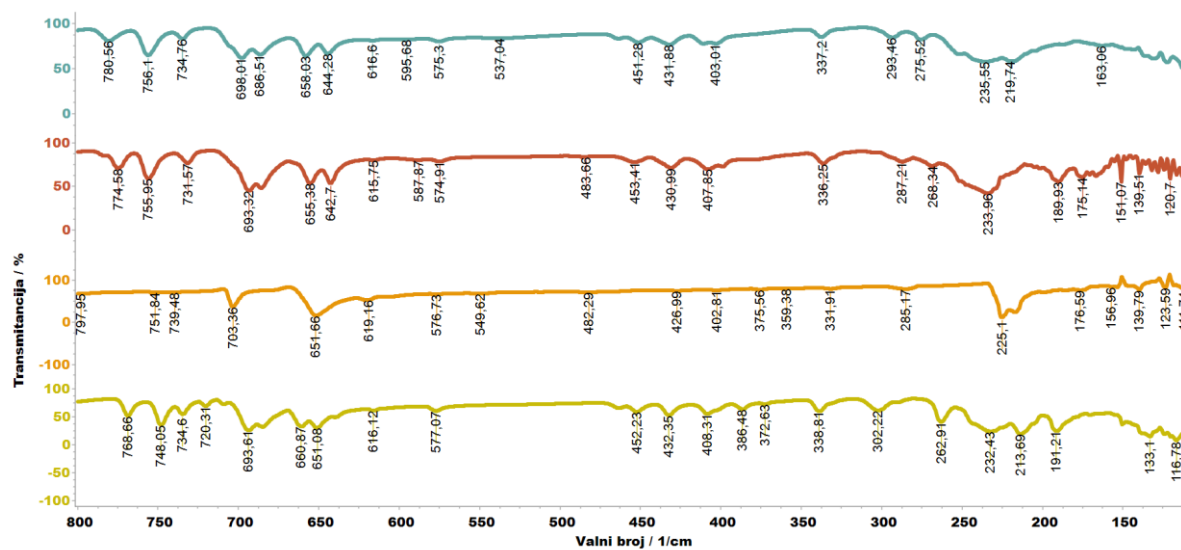
Na slici 55. prikazana je usporedba IR spektara spojeva *trans*-2, *cis*-2 i **14tfib**, te kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂.



Slika 55. Usporedba IR spektara: spoja *trans*-2, spoja *cis*-2, **14tfib** i kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂ (redom od vrha prema dnu).

U IR spektru kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂ položaji apsorpcijskih maksimuma ponovo se poklapaju s onima u IR spektru *trans*- izomera, a istezanju veze Ni–Cl može se pridružiti apsorpcijski maksimum oko 232,32 cm⁻¹. Navedeni apsorpcijski maksimum djelomice se preklapa s dvama apsorpcijskim maksimumima pri 216,52 cm⁻¹ i 225,38 cm⁻¹ koji pripadaju molekuli **135tfib**.

Na slici 56. prikazana je usporedba IR spektara spojeva *trans*-2, *cis*-2 i **135tfib**, te kokristala (*trans*-2)(**135tfib**)₂.



Slika 56. Usporedba IR spektara: spoja *trans*-2, spoja *cis*-2, 135tfib i kokristala (*trans*-2)(135tfib)₂ (redom od vrha prema dnu).

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije šest perhalogeniranih donora halogenske veze s dvama koordinacijskim spojevima nikla(II), bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II) i bis(2-benzoilpiridin)dikloridoniklom(II). Mehanokemijskom sintezom priređeno je devetnaest novih kristalnih faza, dok su kristalizacijom iz otopine priređeni jedinični kristali pet kokristala. Mehanokemijska sinteza stoga se pokazala iznimno uspješnom metodom za pripravu željenih spojeva, a u ovom istraživanju provedena je na dva načina. U prvom pristupu, mljeveni su odabrani koordinacijski spoj i donor halogenske veze, dok je u drugom pristupu mljevenjem niklovog(II) klorida heksahidrata, odabranog liganda i donora halogenske veze provedena sinteza u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza). Oba pristupa pokazala su se učinkovitima u pripravi ciljanih spojeva. Za razliku od mehanokemijske sinteze, sinteza kokristala u otopini, u većini se sustava pokazala izazovnom zbog slabe topljivosti koordinacijskih spojeva, osobito u sustavima sa spojem bis(2-acetilpiridin)dikloridoniklom(II). Stoga su korištene dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. Svih pet jediničnih kristala kokristala uspješno je priređeno metodom kristalizacije isparavanjem otapala, dok pokusi kristalizacije difuzijom preko tekuće faze nisu rezultirali kvalitetnim jediničnim kristalima pogodnima za provedbu difrakcijskog eksperimenta.

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture pet kokristala: (*cis*-1)(13tfib)₂, (*trans*-2)(12tfib)₂, (*trans*-2)(13tfib)₂, (*trans*-2)(14tfib)₂ i (*trans*-2)(135tfib)₂. Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza Ni–Cl⋯I koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog spoja kao donora i klorido liganda koordinacijskog spoja kao akceptora halogenske veze. Rezultati ovog istraživanja stoga ukazuju na pouzdanost i predvidljivost supramolekulskog sintona C–I⋯Cl–Ni u kokristalima perhalogeniranih donora halogenske veze i neutralnih koordinacijskih spojeva nikla(II).

Usporedbom geometrijskih parametara halogenskih veza u pripremljenim kokristalima s literaturnim podacima, utvrđeno je da su ostvarene halogenske veze približno linearne i relativno jake. U svih pet kokristala, topičnost donora halogenske veze je maksimalna,

pa tako molekule **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** sudjeluju u povezivanju kao ditopični donori halogenske veze, dok molekula **135tfib** ima ulogu tritopičnog donora halogenske veze. Topičnost donora halogenske veze u priređenim kokristalima u skladu je s topičnošću donora u kristalnim strukturama kokristala pohranjenima u strukturnoj bazi podataka. Nadalje, u četiri kokristala s ditopičnim donorima halogenske veze, oba atoma klora sudjeluju u stvaranju halogenskih veza kao bifurkirani akceptori, dok je u kokristalu s tritopičnim donorem halogenske veze svaki atom klora trifurkirani akceptor halogenske veze. Kao što je primijećeno u prethodnim istraživanjima kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II), čije su kristalne strukture građene od raznovrsnih diskretnih motiva te jednodimenzionalnih, dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih supramolekulskih arhitektura temeljenih na halogenskoj vezi $\text{Co}-\text{Cl}\cdots\text{I}$,²⁵ ostvarivanje višecentričnih halogenskih veza u kokristalima, može se povezati s dimenzionalnošću supramolekulskih arhitektura u kokristalima. Kokristali u kojima su klorido ligandi bifurkirani ili trifurkirani akceptori halogenske veze, kao što je slučaj u pet kokristala koordinacijskih spojeva nikla(II), najčešće tvore supramolekulske arhitekture više dimenzionalnosti, poput složenijih jednodimenzionalnih struktura i dvodimenzionalnih mreža. Kristalna struktura kokristala $(\text{trans-2})(\mathbf{13tfib})_2$ primjer je supramolekulske arhitekture građene od jednodimenzionalnog motiva, dok kokristali $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$, $(\text{trans-2})(\mathbf{12tfib})_2$, $(\text{trans-2})(\mathbf{14tfib})_2$ i $(\text{trans-2})(\mathbf{135tfib})_2$ predstavljaju primjere arhitektura izgrađenih od različitih dvodimenzionalnih mreža. Osim topičnosti, na dimenzionalnost supramolekulskih arhitektura u kristalnim strukturama priređenih kokristala utječe i raspored akceptorskih atoma. Tako se u kristalnim strukturama kokristala $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$ i $(\text{trans-2})(\mathbf{13tfib})_2$, kao posljedica različitog rasporeda atoma klora koordiniranih na središnji kation nikla(II) uočavaju različiti supramolekulski uzorci. U kristalnoj strukturi kokristala $(\text{trans-2})(\mathbf{13tfib})_2$, gdje se atomi klora koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) nalaze u položaju *trans*, molekula **13tfib** sudjeluje u nastajanju jednodimenzionalnog motiva, dok u kokristalu $(\text{cis-1})(\mathbf{13tfib})_2$, *cis* raspored atoma klora u koordinacijskom spoju bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) pogoduje nastanku dvodimenzionalne mreže temeljene na halogenskoj vezi $\text{Ni}-\text{Cl}\cdots\text{I}$.

U prethodnim je istraživanjima kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II)²⁵ također pokazano da priroda bidentatnih liganada, 2-acetilpiridina i 2-benzoilpiridina, utječe na pojavnost *cis*- i *trans*- izomera metaloorganskih jedinki u čvrstom stanju te je isto zamijećeno u ovom diplomskom radu pri istraživanju

kokristala s koordinacijskim spojevima nikla(II). S *trans*- izomerom spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s donorom halogenske veze **13tfib** tako je dobiven kokristal s *cis*- izomerom koordinacijskog spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridonikla(II), (*cis*-1)(**13tfib**)₂, dok su s *cis*- izomerom spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikla(II) kao polaznim spojem u sintezi kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**, kao termodinamički stabilnije faze, dobiveni kokristali u kojima se spoj bis(2-benzoilpiridin)dikloridonikal(II) nalazi u obliku *trans*- izomera. Kako bi se potvrdila stabilnost opisanih kokristala, daljnja istraživanja mogla bi uključivati periodički DFT izračun.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Tablica 33. Popis kratica i oznaka te sustavnih imena spojeva i metoda korištenih u tekstu

oznaka spoja ili metode	ime spoja ili metode
12tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trijodtrifluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
4CNpy	4-cijanopiridin
4ViPy	4-vinilpiridin
acac	acetilacetonat
Acpy	2-acetilpiridin
Bzpy	2-benzoilpiridin
cis-2	cis-bis(2- benzoilpiridin)dikloridonikal(II)
cis-4	cis-bis(2- benzoilpiridin)dikloridokobalt(II)
Cym	<i>para</i> -cimen
dbm	dibenzoilmetanat
ipfb	jodpentafluorbenzen
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. <i>liquid-assisted grinding</i> , LAG)
mor	morfolin
NG	mljevenje bez prisutnosti kapljevin (engl. <i>neat grinding</i> , NG)
NiCl ₂ (H ₂ O) ₆	niklov(II) klorid heksahidrat
ofib	1,4-dijodoktafluorbutan
phen	1,10-fenantrolin
tmo	tiomorfolin
trans-1	trans-bis(2- acetilpiridin)dikloridonikal(II)
trans-3	trans-bis(2- acetilpiridin)dikloridokobalt(II)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
2. B. Li, S-Q. Zang, L-Y. Wang, T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **308** (2016) 1–21.
3. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6232–6242.
4. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
5. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
6. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
7. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2011, str. 7–9.
8. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
9. G. Resnati, E. Boldyreva, P. Bombicz, M. Kawano, *IUCrJ* **2** (2015) 675–690.
10. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
11. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) 61.
12. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
13. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994) 2353–2360.
14. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
15. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
16. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
17. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
18. K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 105–110.
19. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010) 12446–12453.

20. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
21. 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.
22. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
23. N. Bedeković, *Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzena s jednostavnim derivatima piridina- komparativna evaluacija klasičnih donora halogenske veze*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
24. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
25. K. Lisac, *Metaloorganske jedinke CoCl_2L_2 kao akceptori halogenske veze u kokristalima s perhalogeniranim spojevima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
26. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
27. N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2950–2967.
28. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, P. D. Chopade, J. Desper, *Dalton Trans.* **40** (2011) 12160–12168.
29. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
30. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
31. D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
32. M. Leonardi, M. Villacampa, J. C. Menéndez, *Chem. Sci.* **9** (2018) 2042–2064.
33. J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, str. 12–20.
34. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
35. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm*, **7** (2005) 439–448.
36. N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discov Today*. **13** (2008) 440–446.
37. G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1007–1026.
38. 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-Hornedo, 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. Kumar 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.
39. S. L. Childs, G. P. Stahly, A. Park, *Mol. Pharmaceutics* **4** (2007) 323–338.
40. C. B. Aakeröy, M. E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharmaceutics* **4** (2007) 317–322.
41. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
42. J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 143–162.
43. J. Chen, B. Sarma, J. M. B. Evans, A. S. Myerson, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 887–895.
44. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
45. A. A. L. Michalchuk, I. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* **21** (2019) 2174–2179.
46. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712–715.
47. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
48. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
49. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59** (2020) 1018–1029.
50. N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.* **2** (2002) 2372–2373.
51. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
52. E. A. Losev, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* **16** (2014) 3857–3866.
53. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7638–7648.
54. D. Hasa, E. Miniussi, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4582–4588.
55. P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 301–312.
56. S. G. Telfer, R. Kuroda, *Coord. Chem. Rev.* **242** (2003) 33–46.
57. C. Piguet, M. Borkovec, J. Hamacek, K. Zeckert, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 705–726.
58. S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 825–841.
59. A. M. Beatty, *CrystEngComm* **3** (2001) 243–255.
60. L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 277–290.

61. F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5979–5989.
62. F. Zordan, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1374–1379.
63. F. F. Awwadi, R. D. Willett, S. F. Haddad, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1833–1838.
64. S. Muniappan, S. Lipstman, I. Goldberg, *Chem. Commun.* (2008) 1777–1779.
65. F. F. Awwadi, R. D. Willett, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 5316–5323.
66. J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, C. B. Aakeröy, *Crystals* **7** (2017) 226–244.
67. R. Puttreddy, C. von Essen, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** (2018) 2393–2398.
68. R. Puttreddy, C. von Essen, A. Peuronen, M. Lahtinen, K. Rissanen, *CrystEngComm* **20** (2018) 1954–1959.
69. S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, *Crystals* **10** (2020) 1–7.
70. L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **10** (2008) 1712–1727.
71. J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett, T. Friščić, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 441–457.
72. G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45** (2006) 435–440.
73. G. Mínguez Espallargas, F. Zordan, L. A. Marín, H. Adams, K. Shankland, J. De Van Streek, L. Brammer, *Chem. - A Eur. J.* **15** (2009) 7554–7568.
74. M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 681–695.
75. M. C. Pfrunder, J. J. Whittaker, S. Parsons, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. A. Moggach, N. Sharma, A. S. Micallef, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Chem. Mater.* **32** (2020) 3229–3234.
76. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Y. Kukushkin, *Chem. Comm.* **52** (2016) 5565–5568.
77. S. V. Baykov, U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 5973–5980.
78. U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, Y. V. Matveychuk, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1364–1376.
79. I. Blakey, Z. Merican, L. Rintoul, Y.-M. Chuang, K. S. Jack, A. S. Micallef, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 3604–3611.

80. A. V. Rozhkov, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **22** (2020) 554–563.
81. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010) 7400–7403.
82. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemec, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
83. J. L. Syssa-Magale, K. Boubekeur, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **691** (2004) 79–84.
84. M. Amati, F. Lelj, R. Liantonio, P. Metrangolo, S. Luzzati, T. Pilati, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **125** (2004) 629–640.
85. V. Nemec, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173.
86. A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, D. M. Ivanov, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3626–3636.
87. C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm* **15** (2013) 8153–8158.
88. M. C. Pfrunder, A. J. Brock, J. J. Brown, A. Grosjean, J. Ward, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, *Chem. Commun.* **54** (2018) 3974–3976.
89. P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 297–305.
90. V. Nemec, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo, D. Cinčić, *Materials (Basel)*. **13** (2020) 20–23.
91. V. Nemec, T. Piteša, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617–3624.
92. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **22** (2020) 6661–6673.
93. M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 362–368.
94. V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54** (2015) 14057–14060.
95. B. N. Ghosh, M. Lahtinen, E. Kalenius, P. Mal, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2527–2534.
96. X. Ding, M. J. Tuikka, P. Hirva, V. Y. Kukushkin, A. S. Novikov, M. Haukka, *CrystEngComm* **18** (2016) 1987–1995.
97. V. Sivchik, R. K. Sarker, Z. Y. Liu, K. Y. Chung, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. - A Eur. J.* **24** (2018) 11475–11484.
98. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, A. A. Pasynskii, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **20** (2018) 2258–2266.

99. Y. V. Torubae, I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **21** (2019) 7057–7068.
100. X. Ding, M. Tuikka, K. Rissanen, M. Haukka, *Crystals* **9** (2019) 319–329.
101. S. Dortéz, F. Fernández-Palacio, J. Damián, C. Gaiteiro, J. Ramos, P. Gómez-Sal, M. E. G. Mosquera, *CrystEngComm* **22** (2020) 870–877.
102. M. D. Šerb, C. Merckens, I. Kalf, U. Englert, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 991–995.
103. K. Lisac, D. Cinčić, *Crystals* **7** (2017) 363–374.
104. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
105. A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połośki, *CrystEngComm* **9** (2007) 203–206.
106. Danelli, S. T. Tsantis, A. Kitos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, A. Tsipis, S. P. Perlepes, *New J.Chem.* **43** (2019) 17141–17145.
107. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001) Nizozemska; Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001) Nizozemska; Philips X'Pert Plus 1.0, Philips Analytical B. V. (2001) Nizozemska.
108. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
109. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
110. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
111. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
112. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
113. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837–838.
114. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez–Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
115. STARe Software v.15.00., Mettler-Toledo GmbH (2016)
116. OMNIC™ Spectra Software, Thermo Fisher Scientific Inc. (2013)
117. F. Menges, Spectragryph – optical spectroscopy software, Version 1.2.11 (2019), <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph>
118. X.-H. Ding, C.-J. Ou, S. Wang, L.-H. Xie, J.-Y. Lin, J.-P. Wang, W. Huang, *CrystEngComm* **19** (2017) 5504–5521.
119. R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 350–357.

120. R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 955–963.
121. J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971, str. 111–182.
122. Y. Kidani, M. Noji, H. Koike, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 239–244.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans-1* kristalizacijom iz etanola

donor	V (otapalo) / mL	boja produkta	ishod
12tfib	2,0	žuta	(<i>trans-1</i>)(12tfib) ₂
	6,0	žuto-narančasta	12tfib + <i>trans-1</i> + (<i>trans-1</i>)(12tfib) ₂
13tfib	1,0	smjesa žuta + zelena	(<i>cis-1</i>)(13tfib) ₂
14tfib	2,0	žuta (na dnu) + bezbojna (na stijenrama)	14tfib + <i>trans-1</i> + nova faza II
	6,0	smjesa žuta + zelena	<i>trans-1</i> + nova faza II
135tfib	2,0	žuta	135tfib + <i>trans-1</i>
ipfb	1,0	žuta	<i>trans-1</i>
ofib	1,0	žuta	<i>trans-1</i>

Tablica D2. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans-1* kristalizacijom iz metanola

donor	V (otapalo) / mL	boja produkta	ishod
12tfib	6,0	smeđa (na dnu) + tamnonarančasta (na stijenrama)	nova faza I + (<i>trans-1</i>)(12tfib) ₂
14tfib	6,0	žuta	nova faza II + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂
135tfib	6,0	žuta (na dnu) + bezbojna (na stijenrama)	135tfib + <i>trans-1</i>
ipfb	4,0	smeđa	<i>trans-1</i>
ofib	4,0	crveno-smeđa	<i>trans-1</i> + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂

Tablica D3. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans-1* kristalizacijom iz sustava otapala etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1

donor	V (otapalo) / mL	boja produkta	ishod
12tfib	2,0	žuta	nova faza I + (<i>trans-1</i>)(12tfib) ₂
	8,0	žuta	nova faza I + (<i>trans-1</i>)(12tfib) ₂
13tfib	2,0	zelena (na dnu) + žuta (na stijenrama)	(<i>cis-1</i>)(13tfib) ₂ (na dnu)
	8,0	zelena (na dnu) + žuta + zelena (na stijenrama)	(<i>cis-1</i>)(13tfib) ₂ (na dnu)*

Tablica D3. (nastavak)

14tfib	2,0	žuta	14tfib + <i>trans</i> -1 + nova faza II
	8,0	žuto-zelena	nova faza II
135tfib	2,0	žuta (na dnu) + narančasta + bezbojna (na stijenkama)	135tfib + <i>trans</i> -1
	8,0	žuta	135tfib + <i>trans</i> -1
ipfb	8,0	žuta	<i>trans</i> -1
ofib	8,0	žuta	<i>trans</i> -1

*jedinični kristal na kojemu je proveden difrakcijski eksperiment

Tablica D4. Rezultati kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *trans*-1 difuzijom preko tekuće faze

donor	redni broj pokusa	boja produkta	ishod
12tfib	1.	crvena	<i>trans</i> -1
	2.	smeđa	nova faza I (na stijenkama) + (<i>trans</i> -1)(12tfib) ₂ (na dnu)
	3.	žuto-smeđa	nova faza I + (<i>trans</i> -1)(12tfib) ₂
	4.	crvena	12tfib
	5.	smeđa	(<i>trans</i> -1)(12tfib) ₂
13tfib	6.	žuta	<i>trans</i> -1 + (<i>cis</i> -1)(13tfib) ₂
14tfib	7.	žuta	<i>trans</i> -1
	8.	crvena	[Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂
	9.	crvena	[Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂
	10.	crvena	14tfib + [Ni(H ₂ O) ₂ (Acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂
135tfib	11.	žuta	<i>trans</i> -1
	12.	žuta	135tfib + <i>trans</i> -1
	13.	bezbojni kristali	135tfib
ipfb	14.	žuta	<i>trans</i> -1
	15.	žuta	<i>trans</i> -1
ofib	16.	smeđa	<i>trans</i> -1

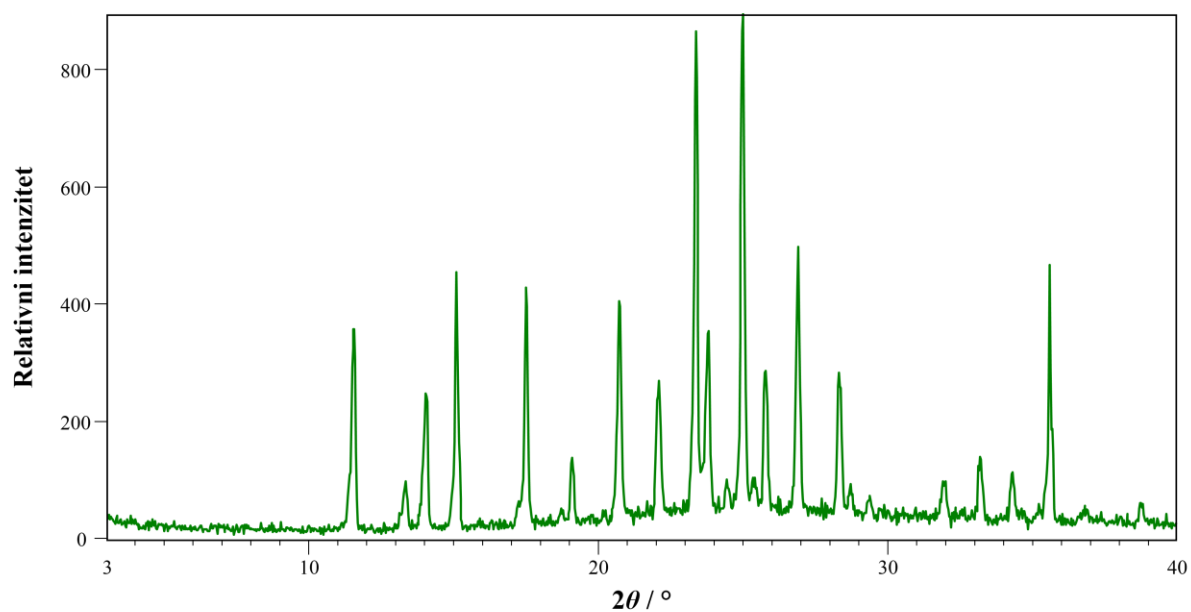
Tablica D5. Rezultati sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2* kristalizacijom iz etanola

donor	V (otapalo) / mL	boja produkta	ishod
12tfib	2,0	crvena (na dnu) + žuta (na stijenrama)	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
	6,0	narančasta	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
	7,0	narančasta (na stijenrama)	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
13tfib	2,0	narančasta	(<i>trans-2</i>)(13tfib) ₂
	6,0	narančasta	(<i>trans-2</i>)(13tfib) ₂ *
14tfib	2,0	tamno narančasta	(<i>trans-2</i>)(14tfib) + (<i>trans-2</i>)(14tfib) ₂ *
	6,0	žuto-narančasta	nova faza V
135tfib	2,0	narančasta	(<i>trans-2</i>)(135tfib) ₂
	6,0	narančasta	(<i>trans-2</i>)(135tfib) ₂ *
ipfb	2,0	narančasta	(<i>trans-2</i>) (EtOH) _{0,6} (H ₂ O) _{0,4}
	6,0	smjesa zelena + narančasta	<i>cis-2</i>
ofib	2,0	svijetlo narančasta	(<i>trans-2</i>)(ofib)
	6,0	narančasta (na dnu) + zelena (na stijenrama)	(<i>trans-2</i>)(ofib) (na dnu)

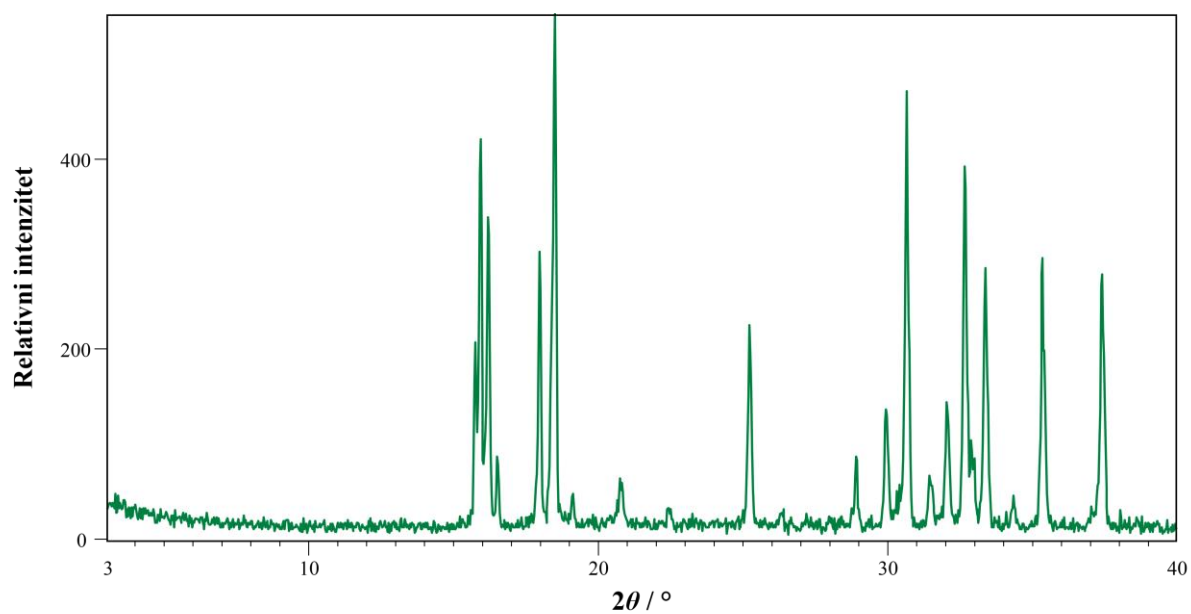
*jedinični kristal na kojemu je proveden difrakcijski eksperiment

Tablica D6. Rezultati kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem *cis-2* difuzijom preko tekuće faze

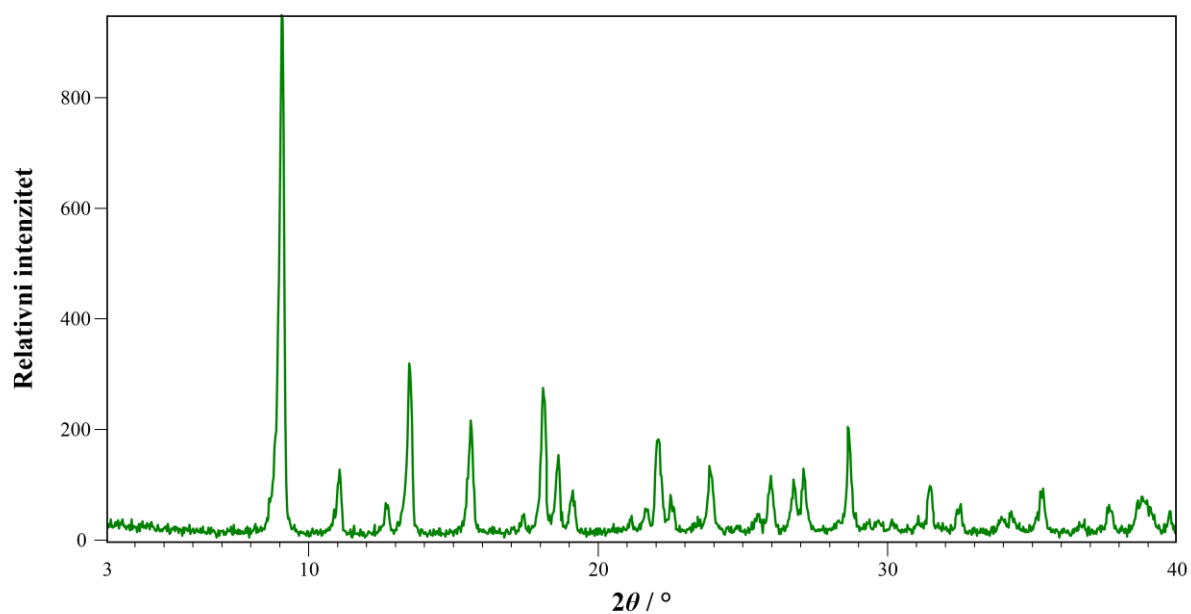
donor	redni broj pokusa	boja produkta	ishod
12tfib	1.	narančasta	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
	2.	narančasta	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
	3.	tamno narančasta	(<i>trans-2</i>)(12tfib) ₂
14tfib	4.	žuto-narančasta	nova faza V
ipfb	5.	smjesa zelena + narančasta	<i>cis-2</i> + nova faza X
	6.	zelena	nova faza XI



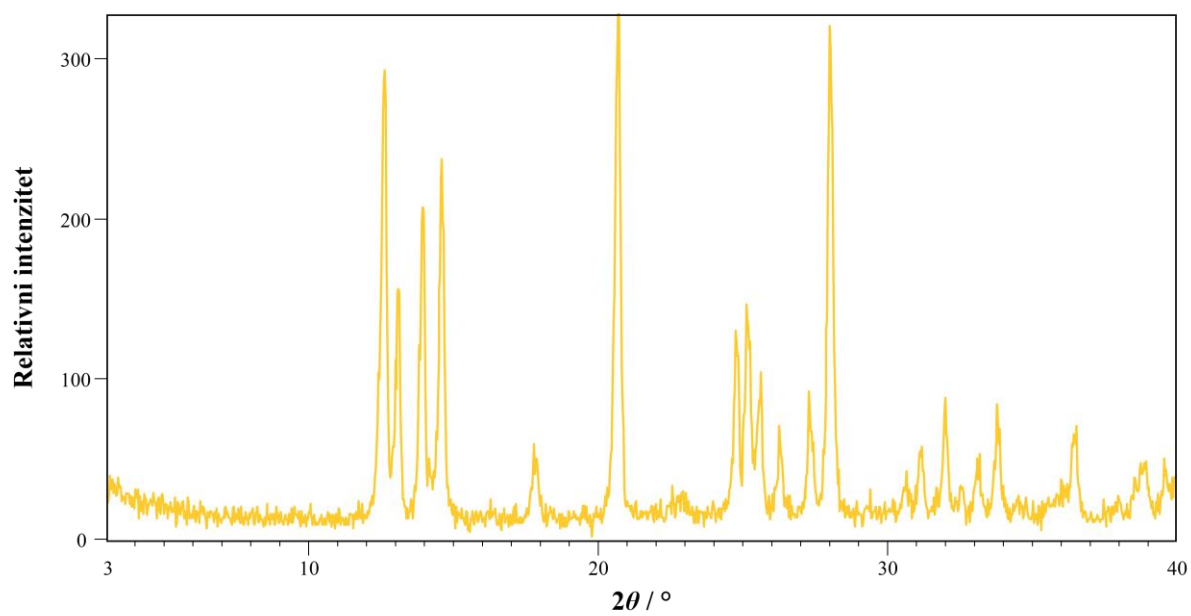
Slika D7. Difraktogram praškastog uzorka **Bzpy**.



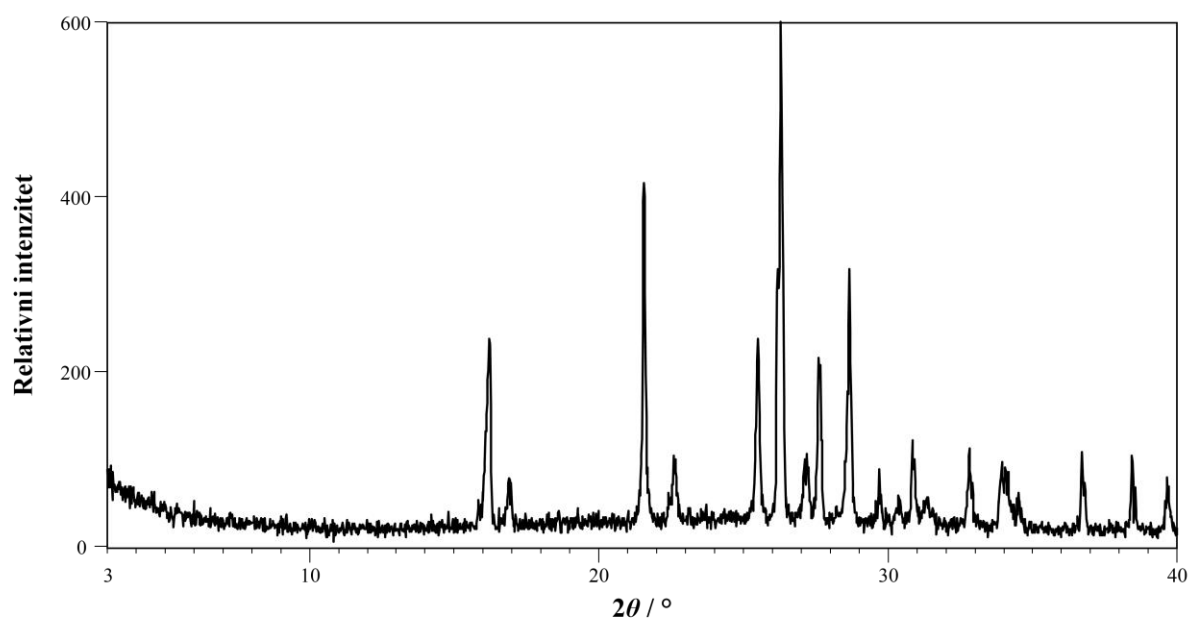
Slika D8. Difraktogram praškastog uzorka niklovog(II) klorida heksahidrata.



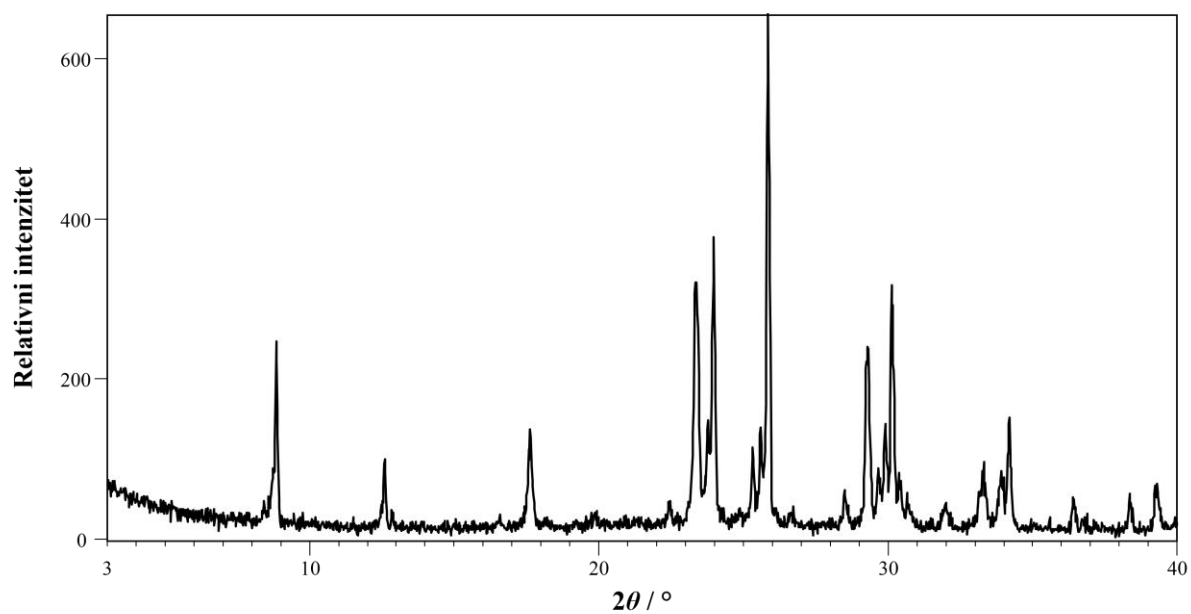
Slika D9. Difraktogram praškastog uzorka spoja *cis*-2.



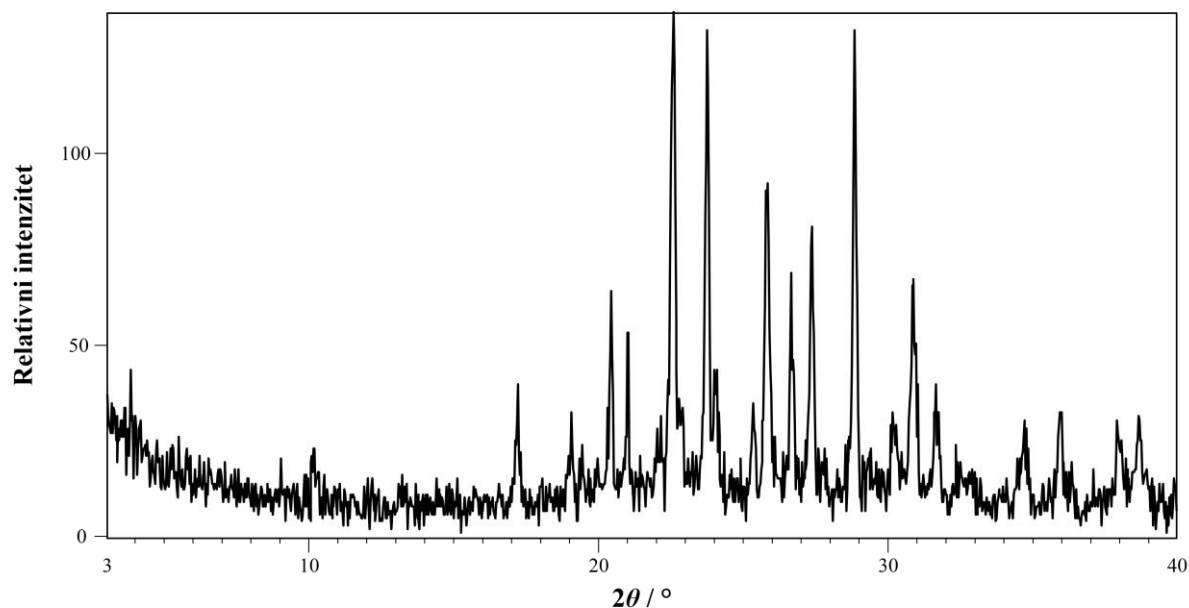
Slika D10. Difraktogram praškastog uzorka spoja *trans*-1.



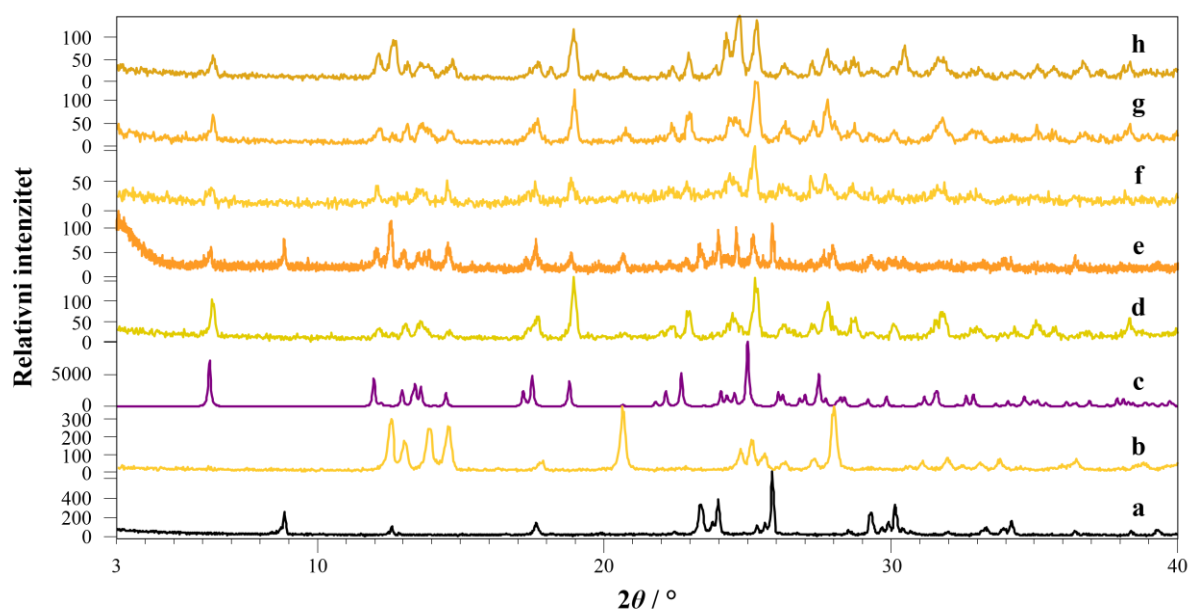
Slika D11. Difraktogram praškastog uzorka 14tfib.



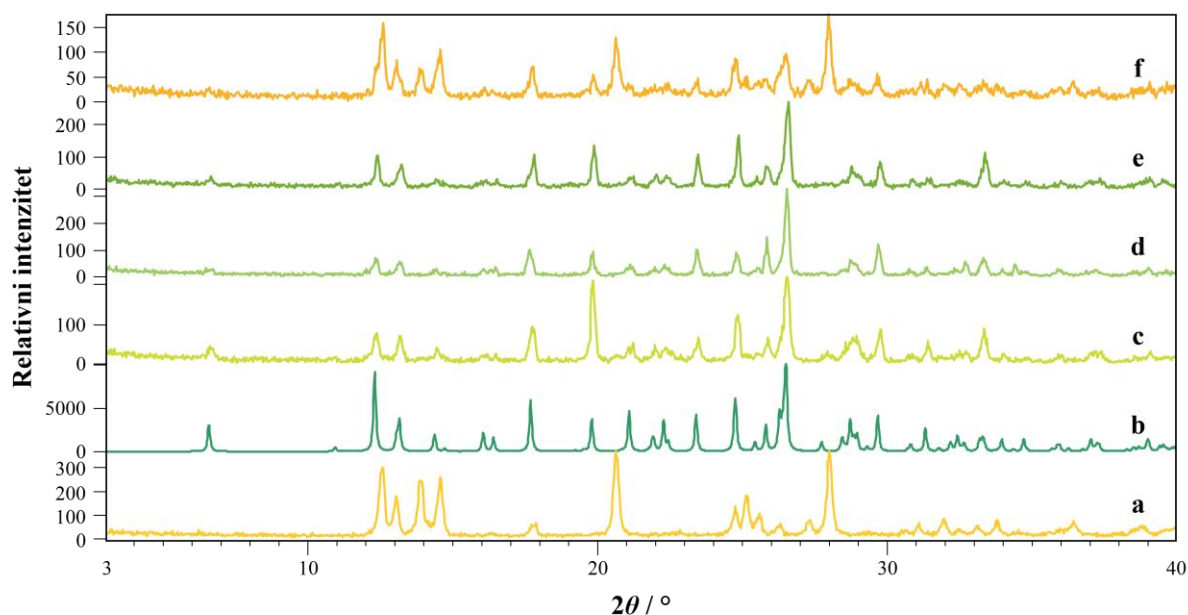
Slika D12. Difraktogram praškastog uzorka 12tfib.



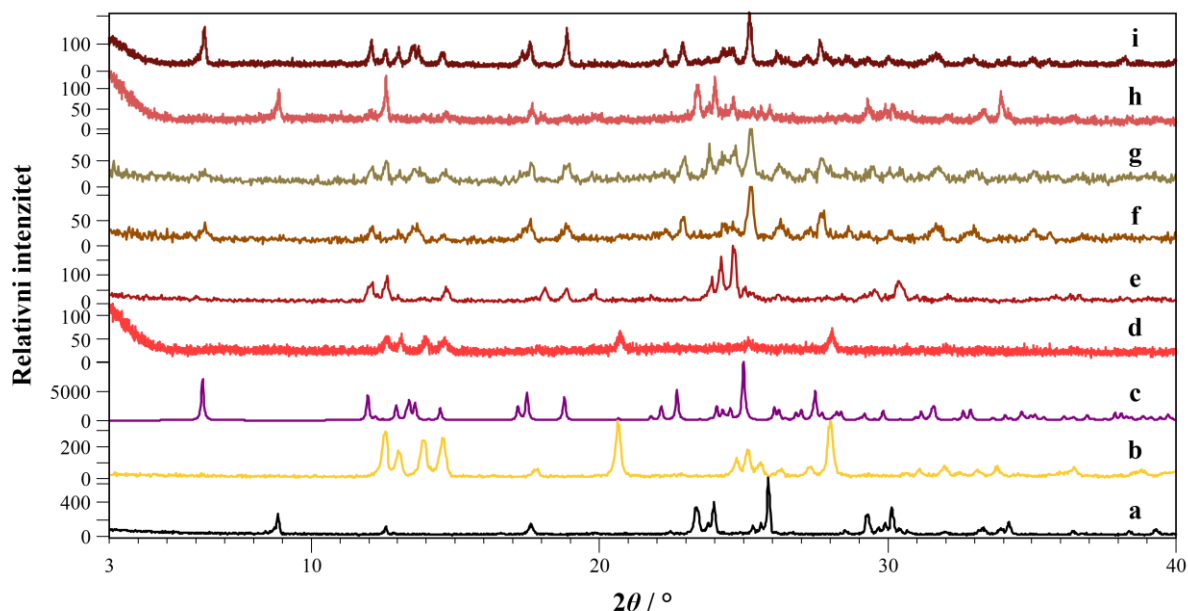
Slika D13. Difraktogram praškastog uzorka **135tfib**.



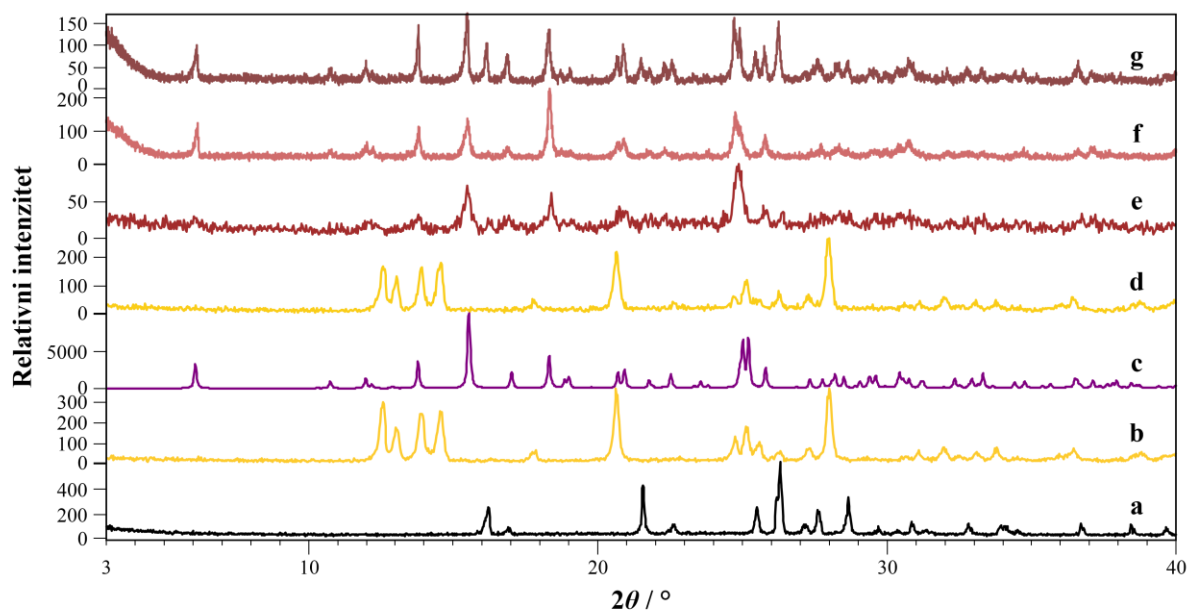
Slika D14. Usporedba difraktograma: a) **12tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, d) etanol (2,0 mL), e) etanol (6,0 mL), f) metanol (6,0 mL), g) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (2,0 mL) i h) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL).



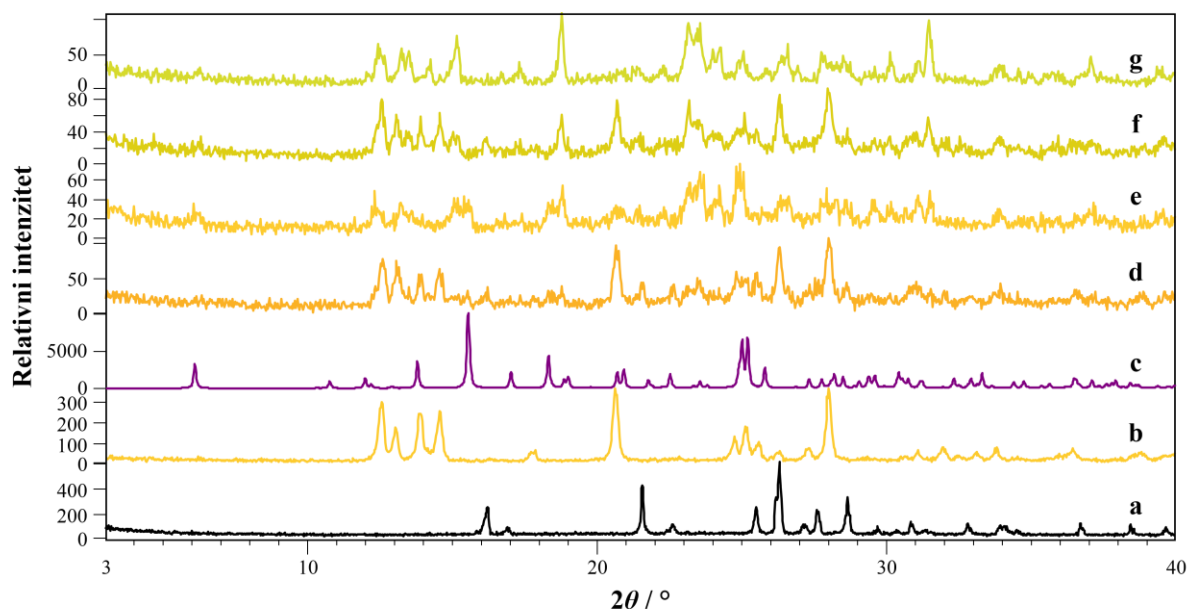
Slika D15. Usporedba difraktograma: a) *trans*-**1**, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*cis*-**1**)(**13tfib**)₂, produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **13tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, c) etanol (1,0 mL), d) etanol/2,2,2-trifluoretanol u volumnom omjeru 3 : 1 (2,0 mL), e) etanol/2,2,2-trifluoretanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL), te f) produkta otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** dobivenog metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze (pokus 6.).



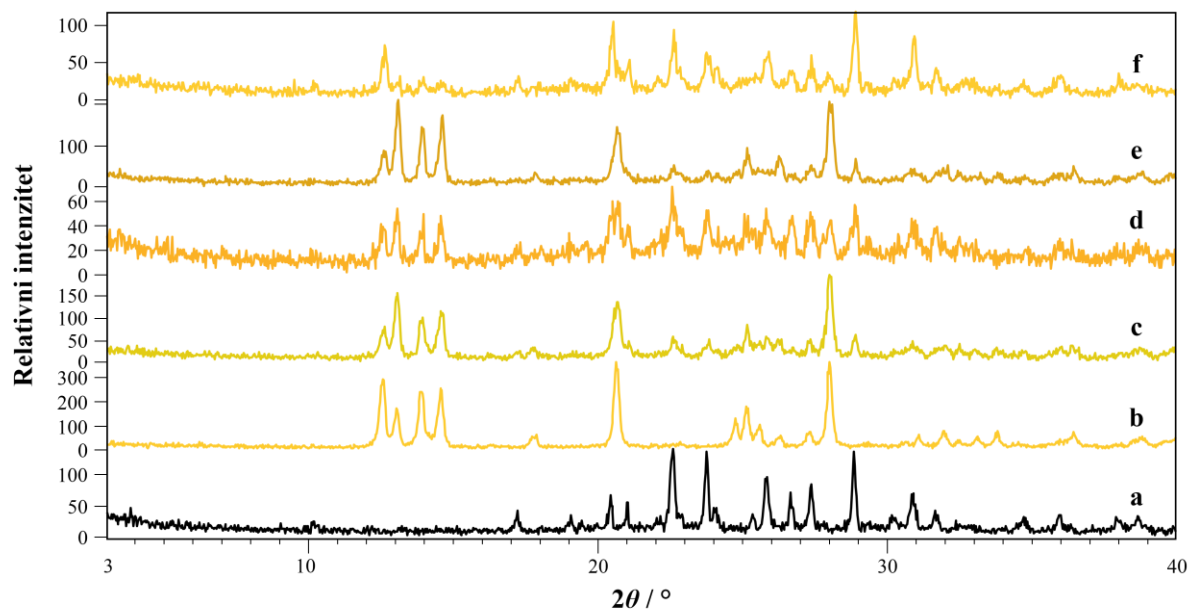
Slika D16. Usporedba difraktograma: a) **12tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **12tfib** dobivenih metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, d) pokus 1., e) pokus 2. (sa stijenki epruvete), f) pokus 2. (s dna epruvete), g) pokus 3., h) pokus 4., i) pokus 5.



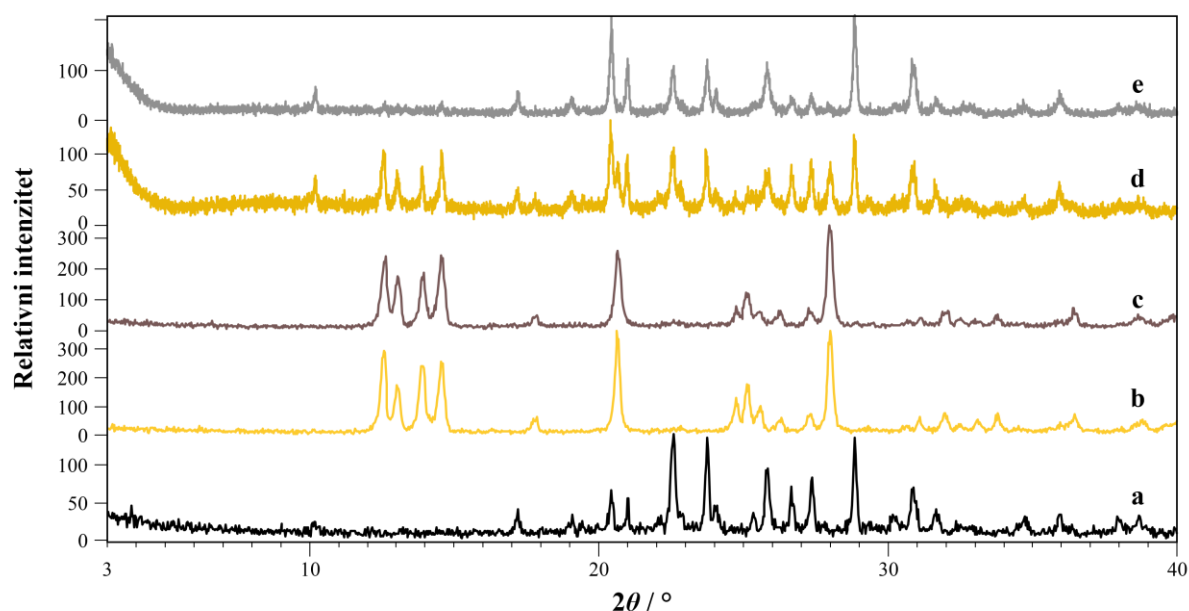
Slika D18. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **14tfib** dobivenih metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, d) pokus 7., e) pokus 8., f) pokus 9., g) pokus 10.



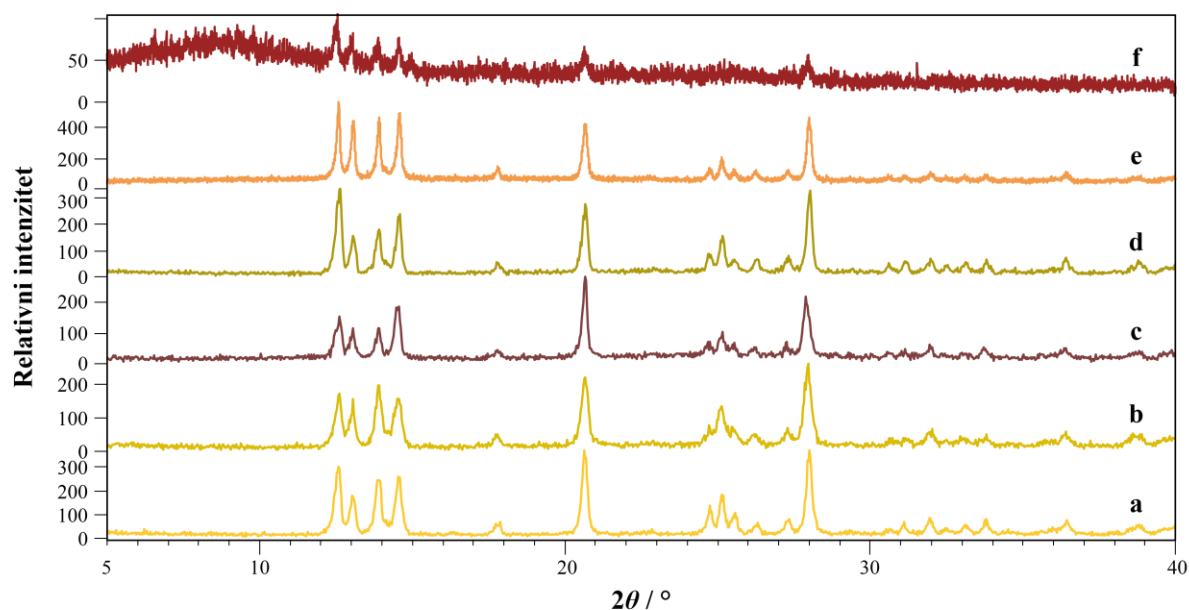
Slika D17. Usporedba difraktograma: a) **14tfib**, b) *trans*-**1**, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **14tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, d) etanol (2,0 mL), e) metanol (6,0 mL), f) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (2,0 mL) i g) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL).



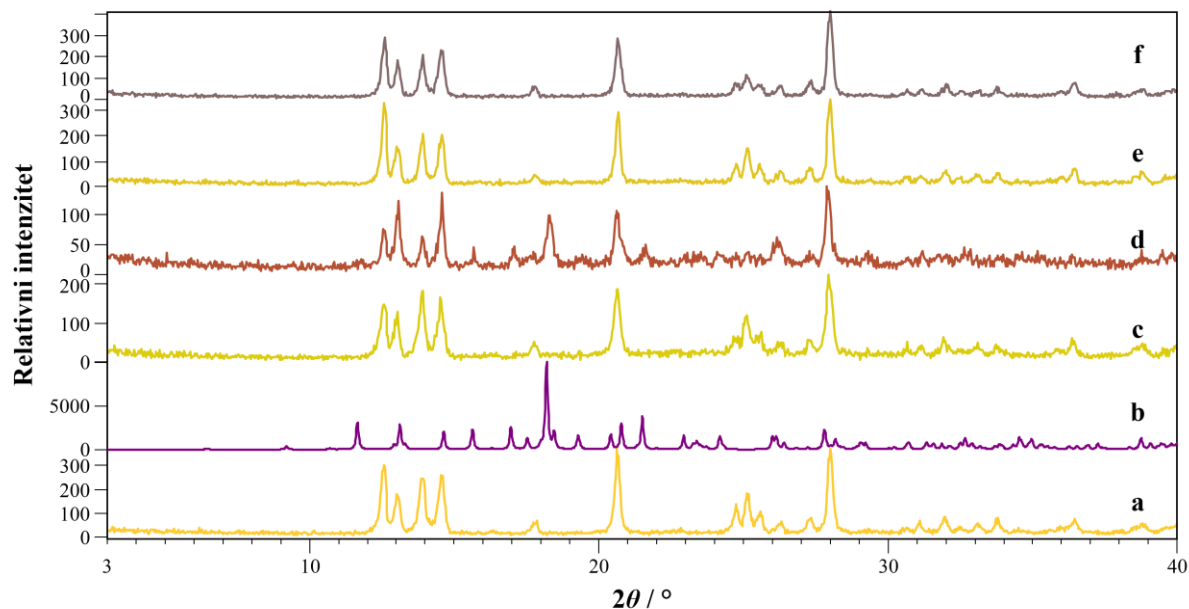
Slika D19. Usporedba difraktograma: a) **135tfib**, b) *trans*-1, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **135tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, c) etanol (2,0 mL), d) metanol (6,0 mL), e) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (2,0 mL) i f) etanol/2,2,2-trifluoetanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL).



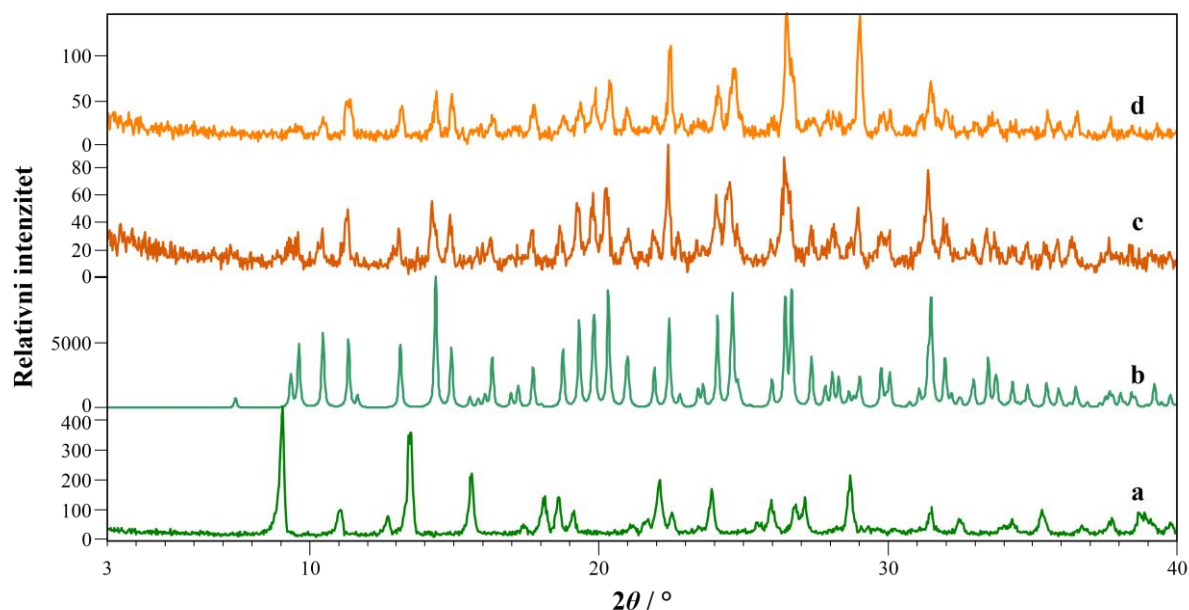
Slika D20. Usporedba difraktograma: a) **135tfib**, b) *trans*-1, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **135tfib** dobivenih metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, c) pokus 11., d) pokus 12. i e) pokus 13.



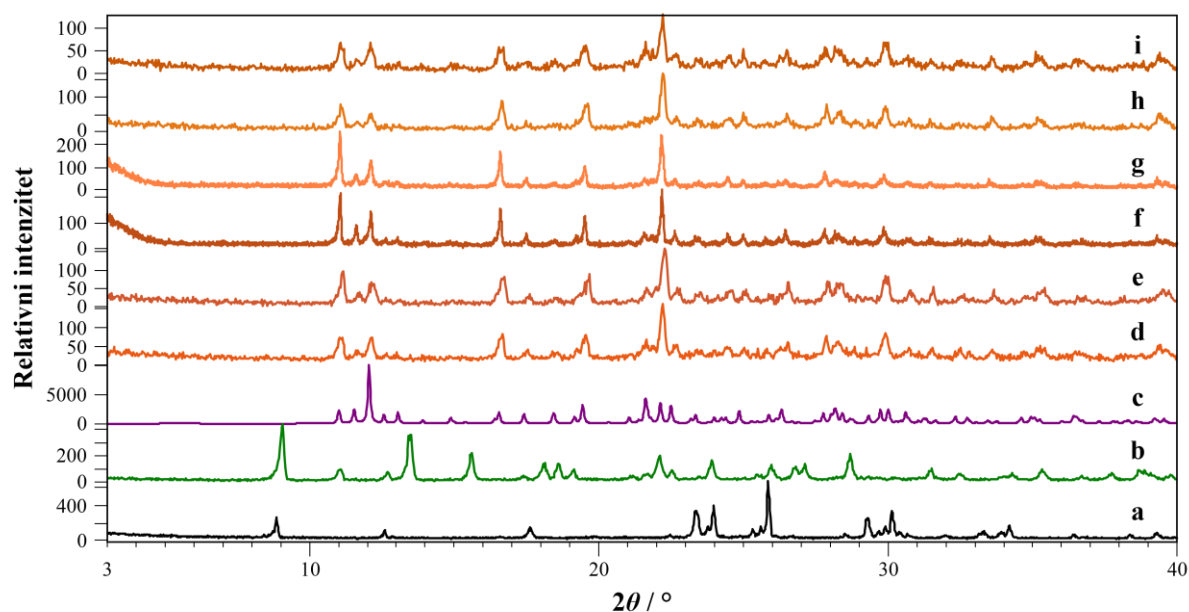
Slika D21. Usporedba difraktograma: a) *trans*-1, produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ipfb** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, b) etanol (1,0 mL), c) metanol (4,0 mL), d) etanol/2,2,2-trifluoretanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL), te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ipfb** dobivenih metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, e) pokus 14. i f) pokus 15.



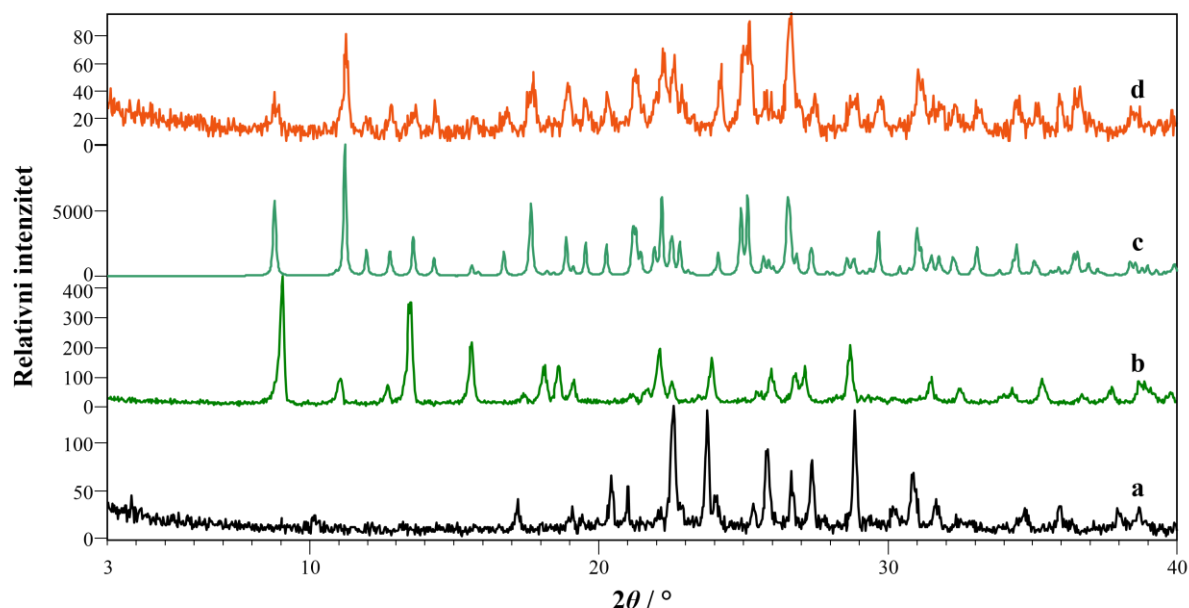
Slika D22. Usporedba difraktograma: a) *trans*-1, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$, produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ofib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, c) etanol (1,0 mL), d) metanol (4,0 mL), e) etanol/2,2,2-trifluoretanol u volumnom omjeru 3 : 1 (8,0 mL), te f) produkta otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Acpy** i **ofib** dobivenog metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze (pokus 16.).



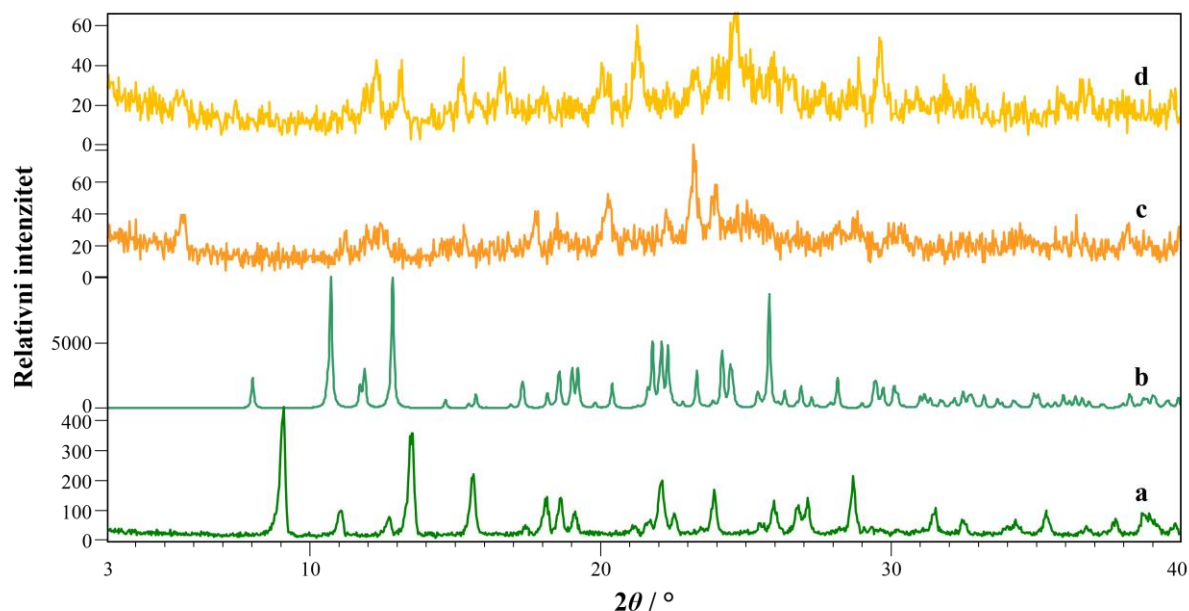
Slika D23. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala *(trans*-2)(13tfib)₂, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **13tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala: c) etanol (2,0 mL), d) etanol (6,0 mL).



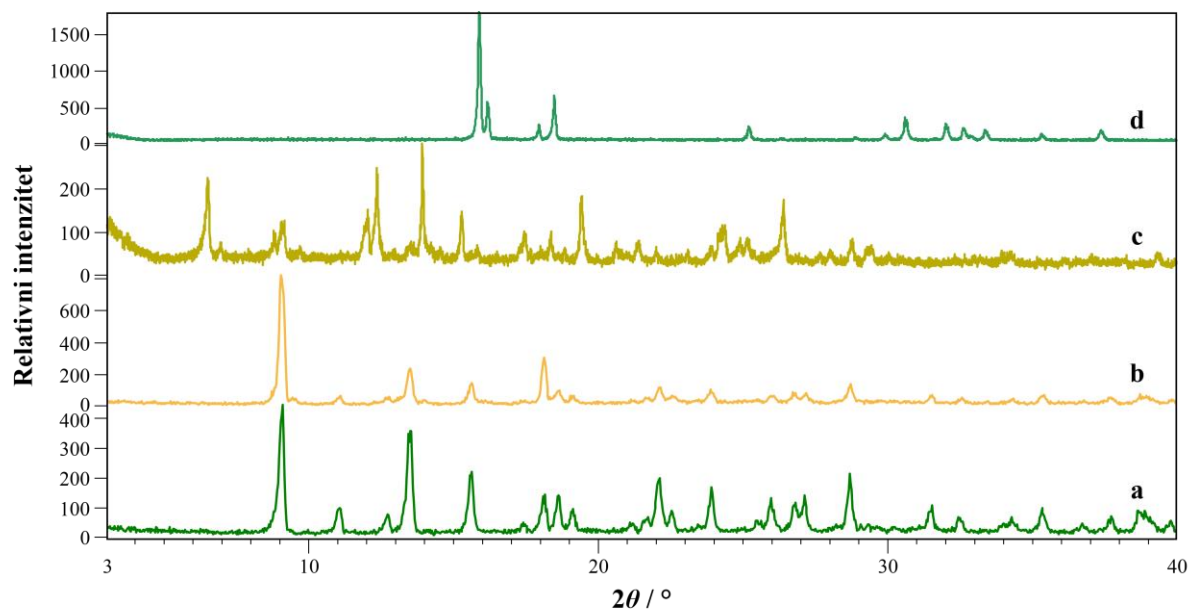
Slika D24. Usporedba difraktograma: a) **12tfib**, b) *cis*-2, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala *(trans*-4)(12tfib)₂, produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **12tfib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, d) etanol (2,0 mL), e) etanol (6,0 mL) i f) etanol (7,0 mL), te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **12tfib** dobivenih metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, g) pokus 1., h) pokus 2. i i) pokus 3.



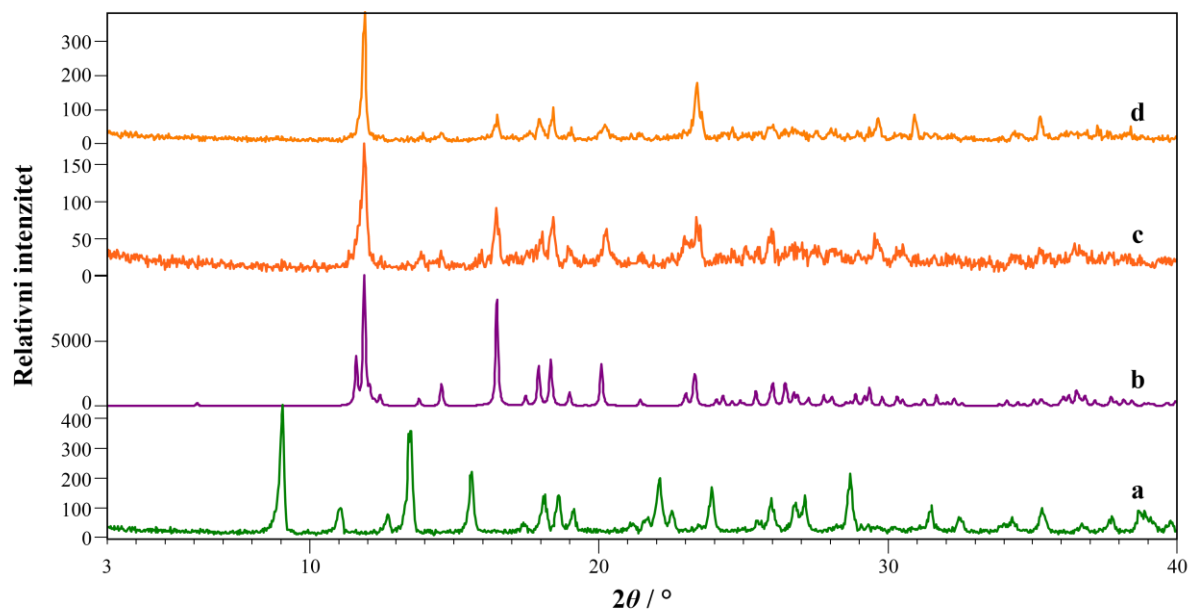
Slika D25. Usporedba difraktograma: a) **135tfib**, b) *cis*-2, c) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-4)(**135tfib**)₂, te d) produkta otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **135tfib** dobivenog metodom kristalizacije isparavanjem etanola (6,0 mL).



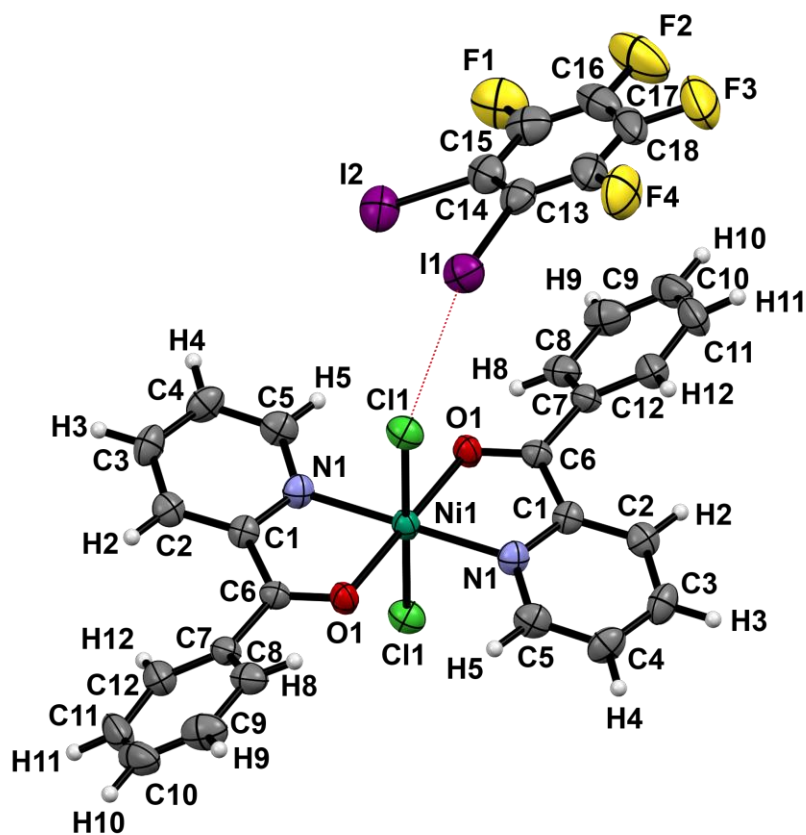
Slika D26. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-2)(**14tfib**)₂, te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **14tfib** dobivenih c) metodom kristalizacije isparavanjem etanola (6,0 mL) i d) metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze (pokus 4.).



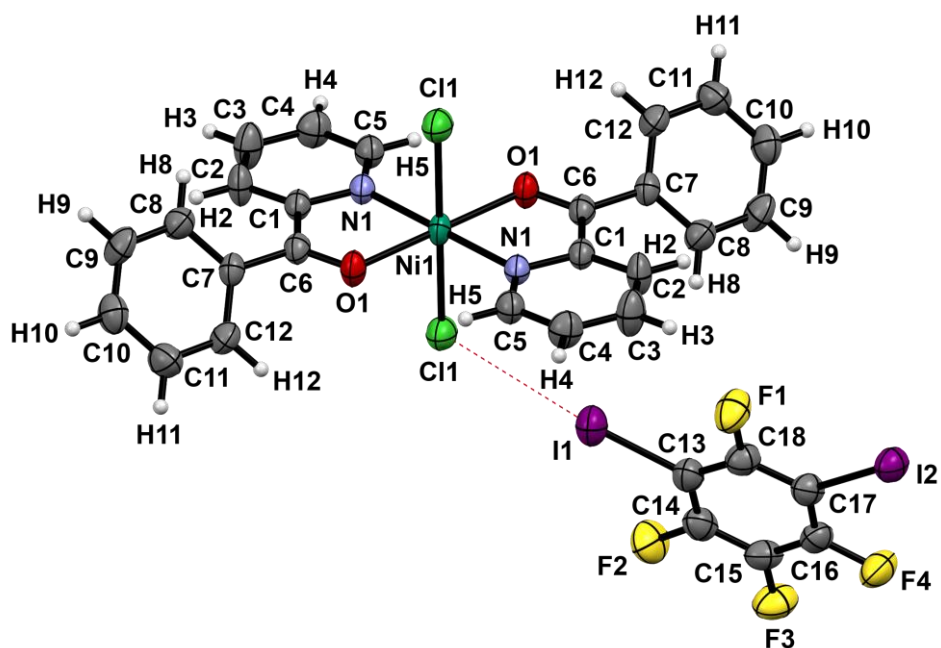
Slika D27. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, i produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **ipfb** dobivenih b) metodom kristalizacije isparavanjem etanola (6,0 mL) odnosno metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, c) pokus 4. i d) pokus 5.



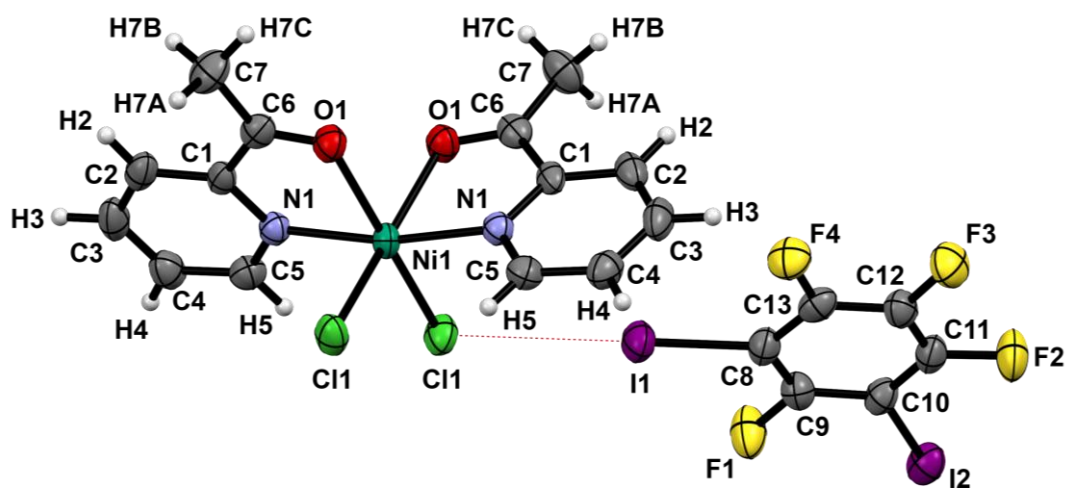
Slika D28. Usporedba difraktograma: a) *cis*-2, b) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-4)(**ofib**), te produkata otopinske sinteze iz niklovog(II) klorida heksahidrata, **Bzpy** i **ofib** dobivenih metodom kristalizacije isparavanjem otapala, c) etanol (2,0 mL) i d) etanol (6,0 mL).



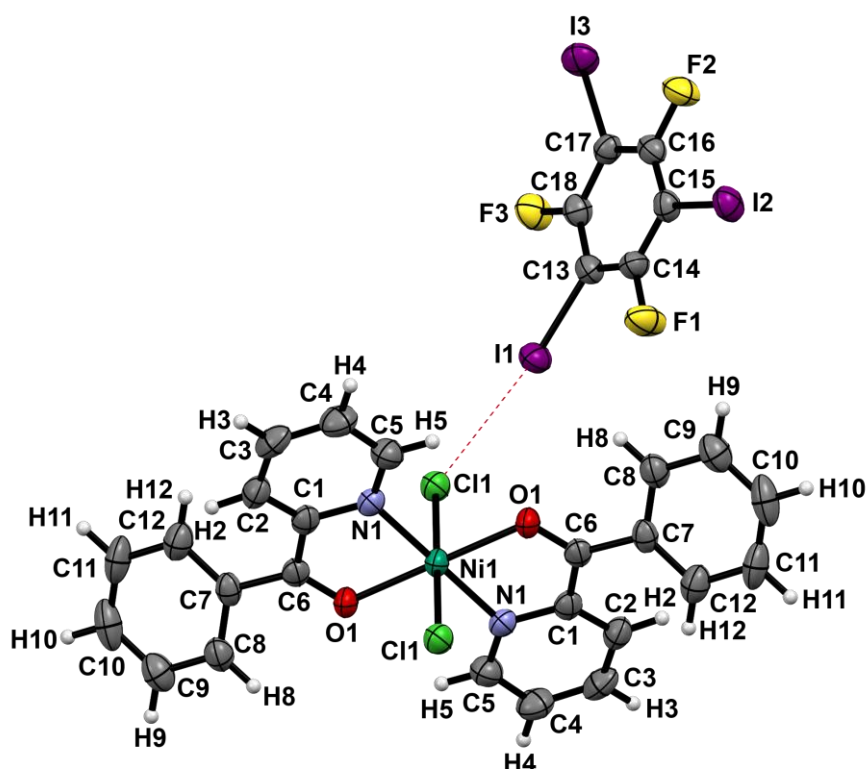
Slika D29. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala $(trans-2)(12tfib)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



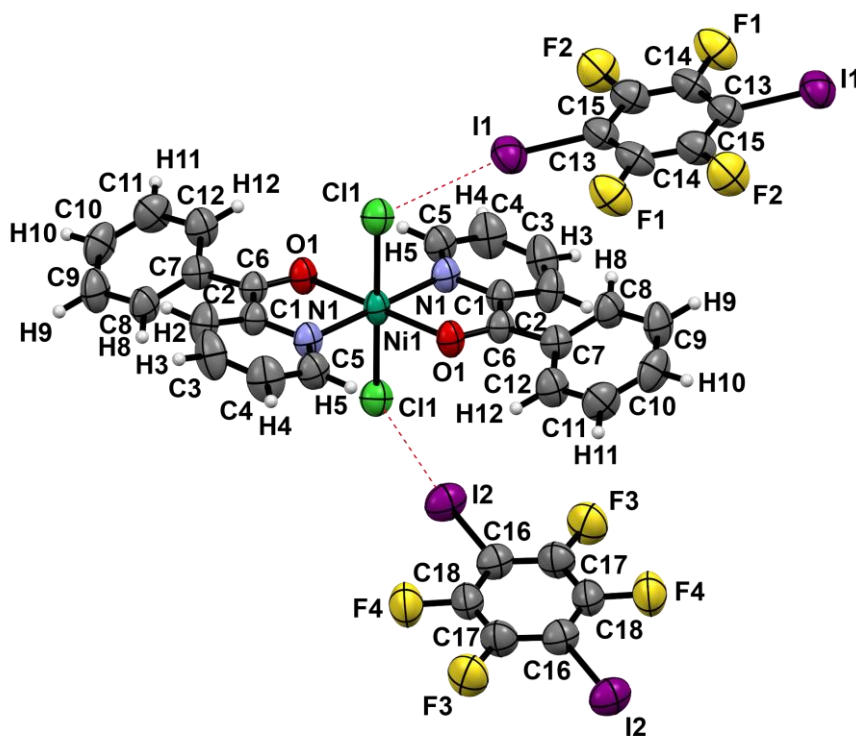
Slika D30. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala (*trans*-2)(13tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D31. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala (*cis*-1)(13tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D32. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala $(trans-2)(135tfib)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D33. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala $(trans-2)(14tfib)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Tablica D34. Osnovni kristalografski podaci za kokristal (*cis*-1)(13tfib)₂

Molekulska formula	(NiCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1175,58
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	27,7839(12)
b (Å)	8,4838(3)
c (Å)	14,0059(6)
α (°)	90
β (°)	104,585(4)
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	3195,0(2)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,444
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	4,716
Temperatura, T (K)	295
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	2184,0
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	2848
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3471
Broj parametara	205
Faktor nepouzdanosti, R	0,0286
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0651
Faktor slaganja, S	1,025
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,59
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,70

Tablica D35. Osnovni kristalografski podaci za kokristal (*trans*-2)(12tfib)₂

Molekulska formula	(NiCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1299,71
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	15,7597(4)
b (Å)	18,3594(3)
c (Å)	13,6182(3)
α (°)	90
β (°)	98,495(2)
γ (°)	13,6182(3)
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	3897,04(15)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,215
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	3,879
Temperatura, T (K)	293
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
F (000)	2440,0
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4912
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	6611
Broj parametara	250
Faktor nepouzdanosti, R	0,0375
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0796
Faktor slaganja, S	1,101
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,56
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-1,33

Tablica D36. Osnovni kristalografski podaci za kokristal (*trans-2*)(13tfib)₂

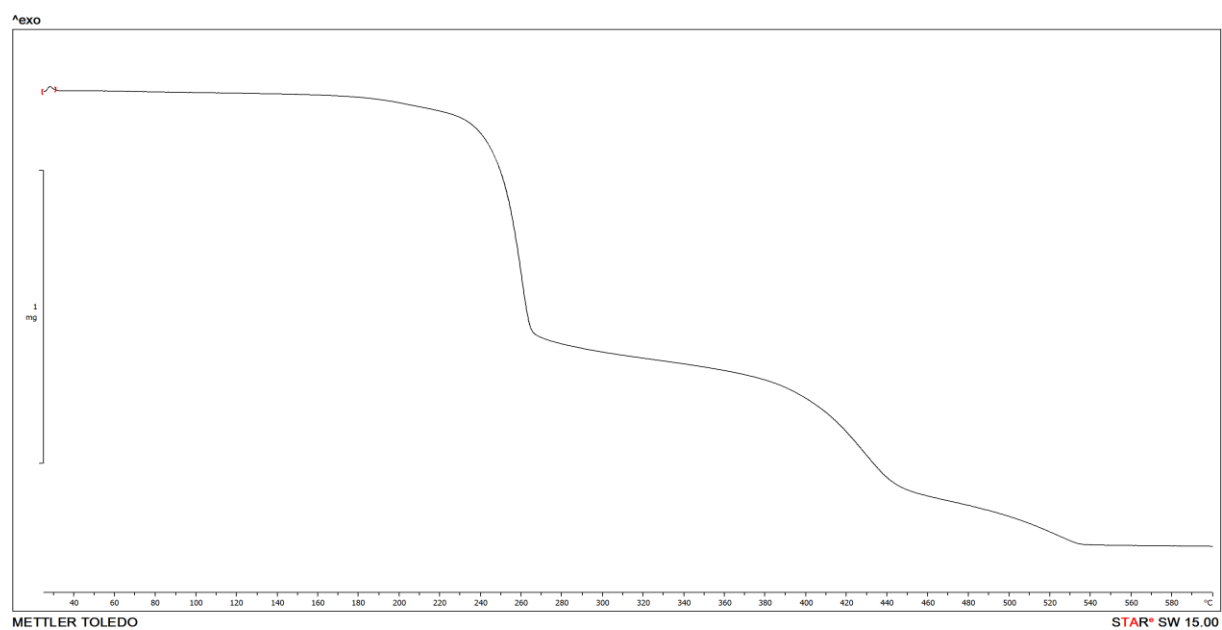
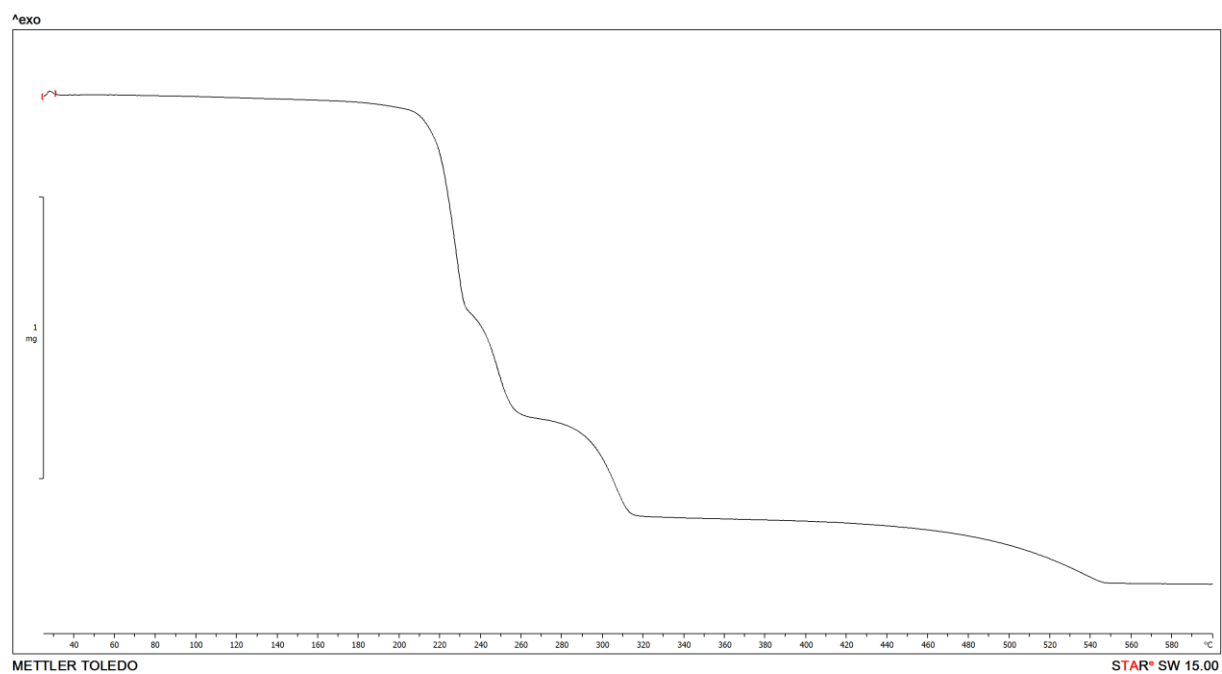
Molekulska formula	(NiCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1299,71
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	15,7597(4)
b (Å)	18,3594(3)
c (Å)	13,6182(3)
α (°)	90
β (°)	98,495(2)
γ (°)	13,6182(3)
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	3897,04(15)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,215
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	3,879
Temperatura, T (K)	293
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
F (000)	2440,0
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4912
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	6611
Broj parametara	250
Faktor nepouzdanosti, R	0,0375
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0796
Faktor slaganja, S	1,101
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,84
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,90

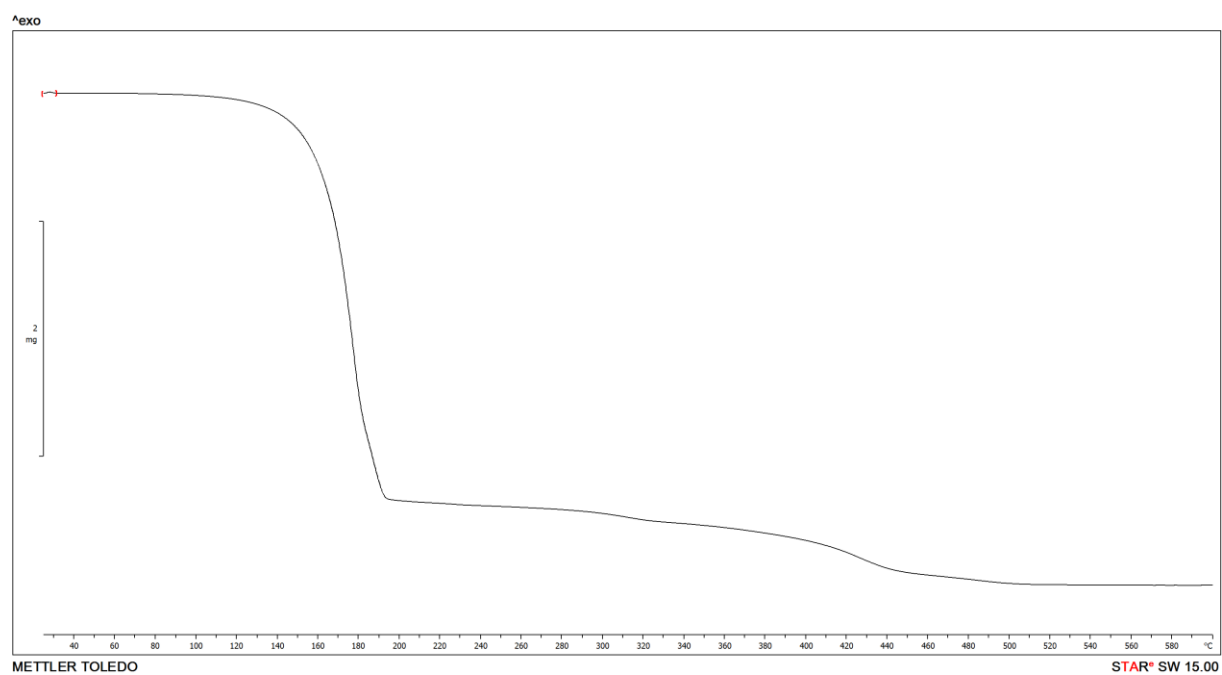
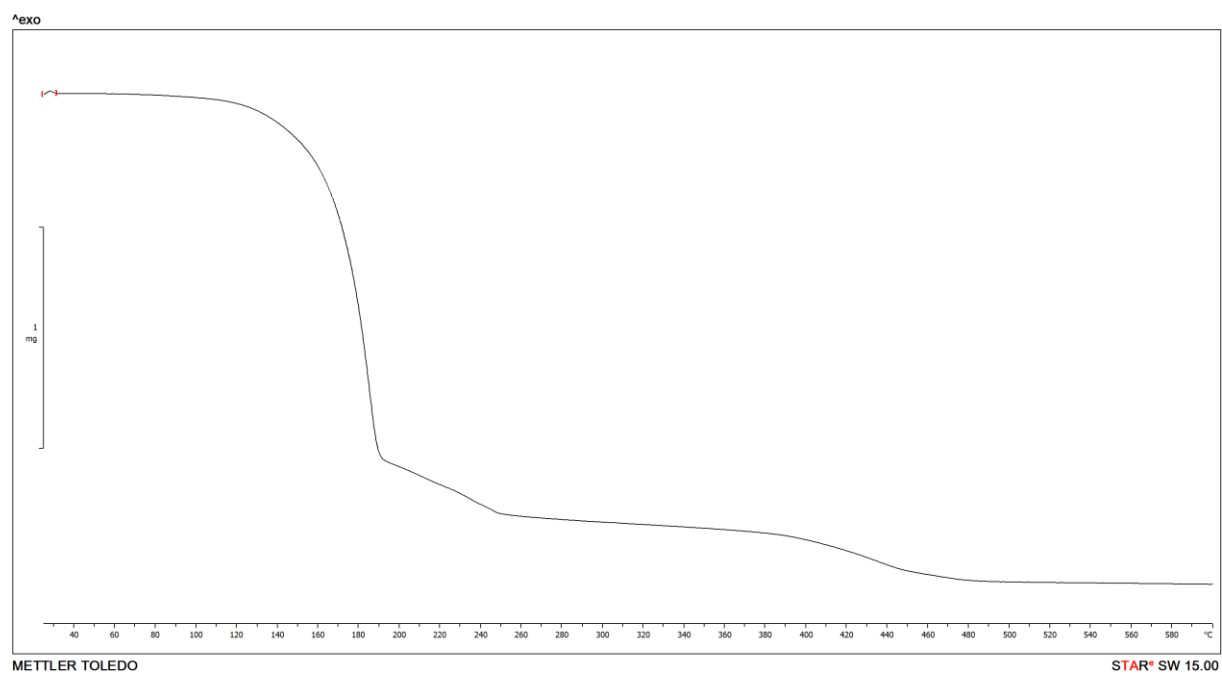
Tablica D37. Osnovni kristalografski podaci za kokristal (*trans*-2)(14tfib)₂

Molekulska formula	(NiCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1299,71
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	$P -1$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	9,0621(0)
b (Å)	10,3461(7)
c (Å)	11,8454(12)
α (°)	87,509(7)
β (°)	68,537(10)
γ (°)	81,296(7)
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1021,59(18)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	1
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,113
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	3,699
Temperatura, T (K)	295
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
F (000)	610,0
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3043
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4445
Broj parametara	250
Faktor nepouzdanosti, R	0,0439
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1257
Faktor slaganja, S	1,020
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,79
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,75

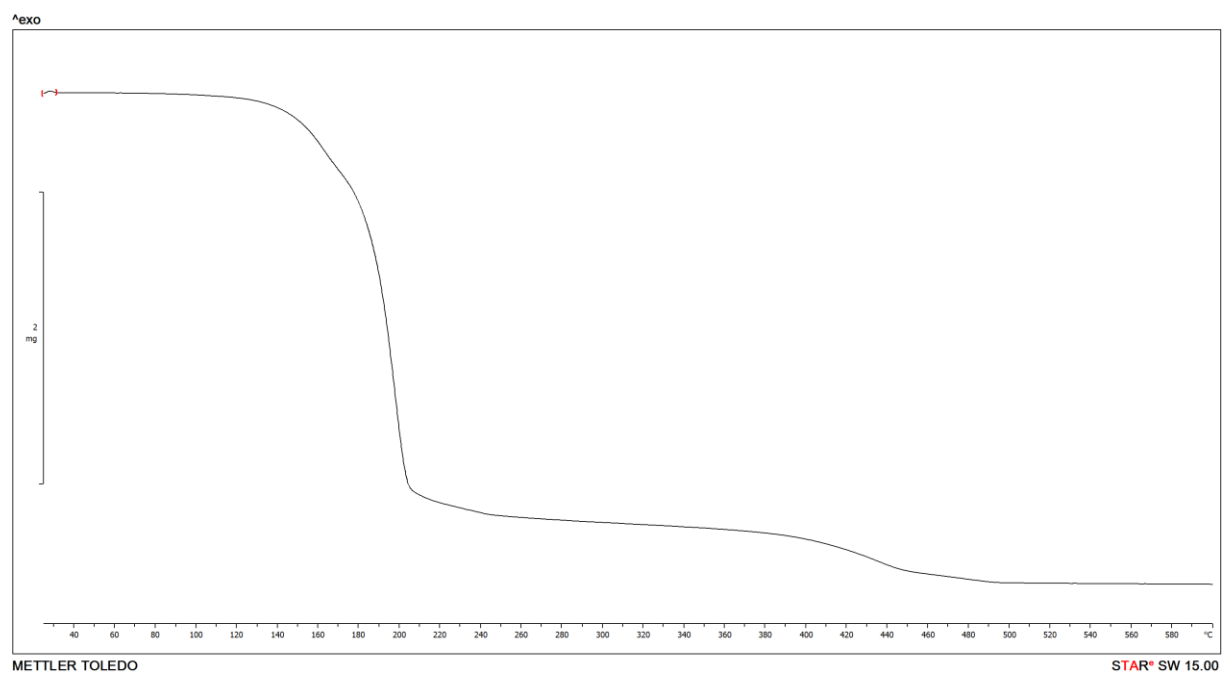
Tablica D38. Osnovni kristalografski podaci za kokristal (*trans*-2)(135tfib)₂

Molekulska formula	(NiCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)(C ₆ F ₃ I ₃) ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1515,51
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	10,4336(4)
b (Å)	13,7562(4)
c (Å)	15,3734(5)
α (°)	90
β (°)	105,907(4)
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	2122,00(13)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,372
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	5,009
Temperatura, T (K)	295
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
F (000)	1396,0
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3673
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4610
Broj parametara	250
Faktor nepouzdanosti, R	0,0305
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0714
Faktor slaganja, S	1,044
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,95
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,86

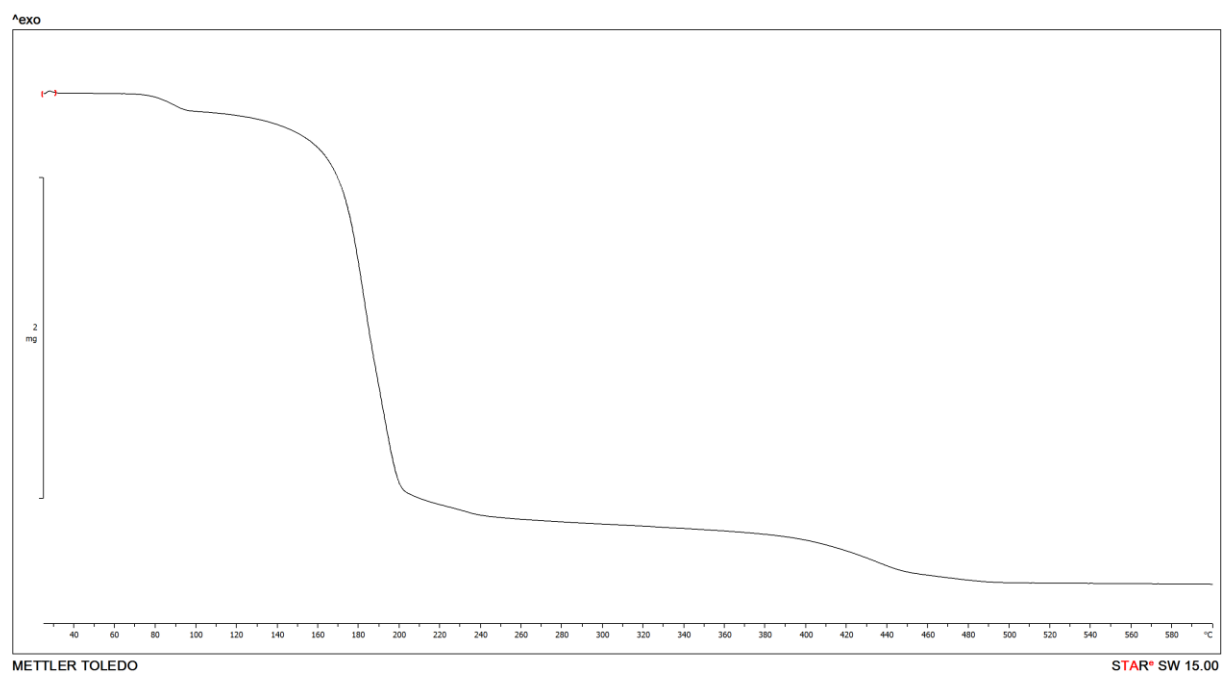
Slika D39. TG krivulja spoja *trans*-1.Slika D40. TG krivulja spoja *cis*-2.

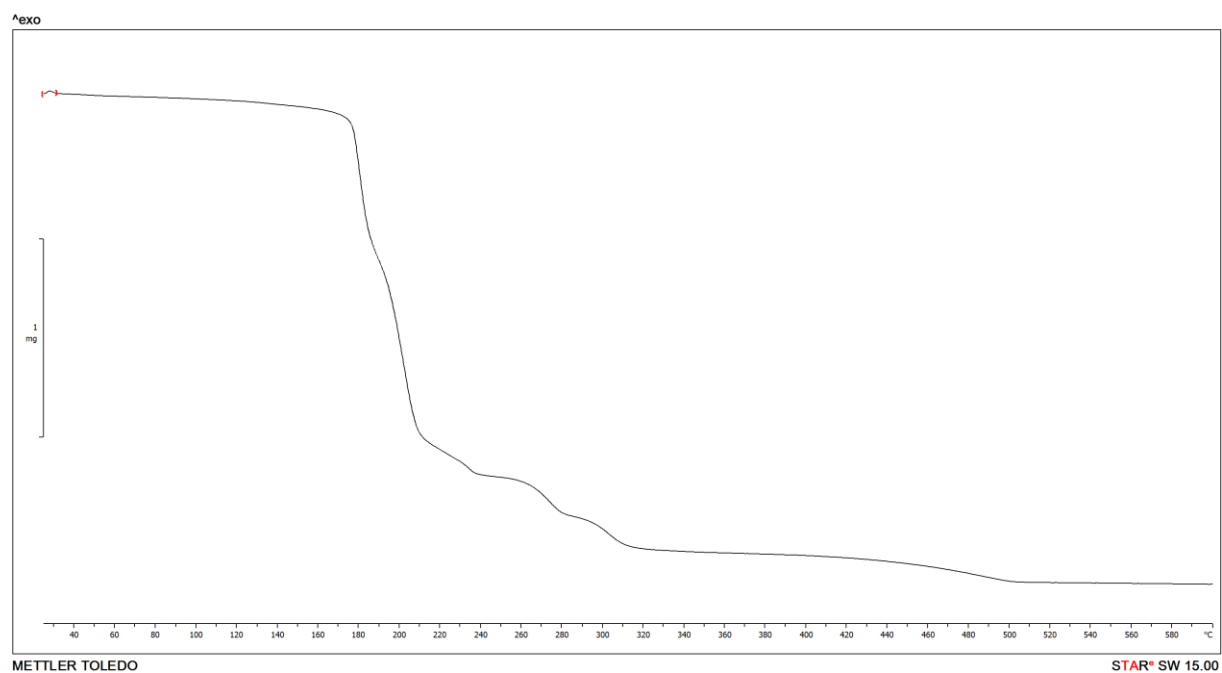
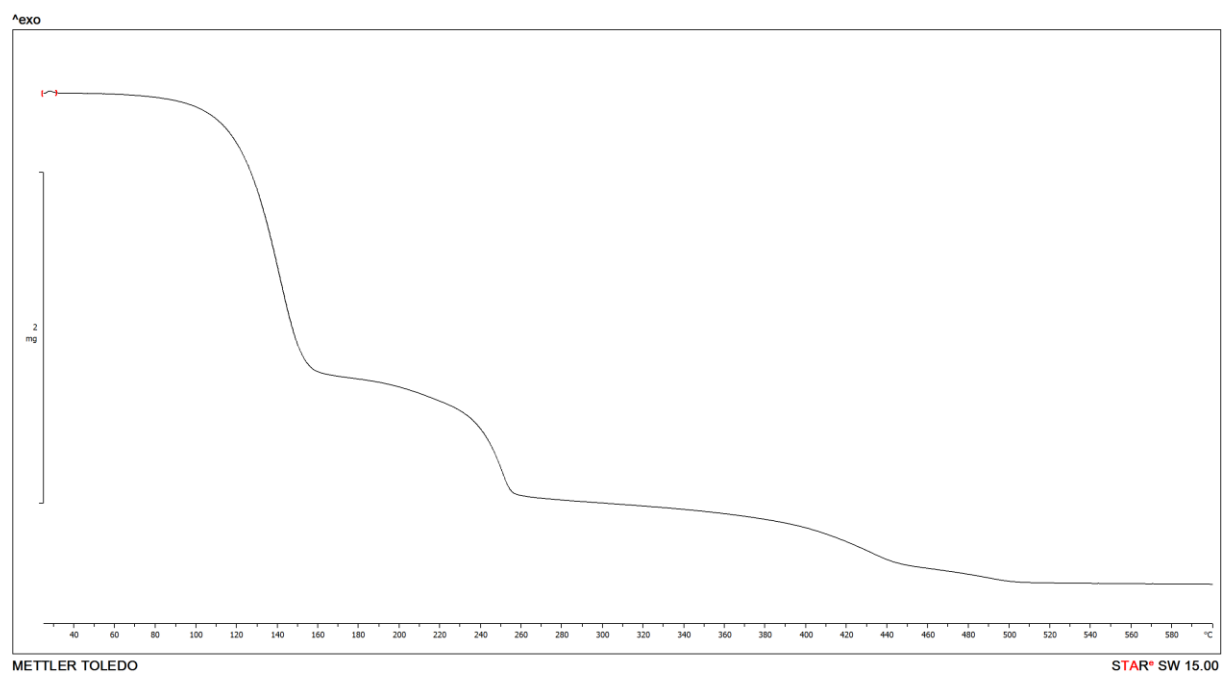
Slika D41. TG krivulja kokristala $(cis-1)(13tfib)_2$.

Slika D42. TG krivulja nove faze I.

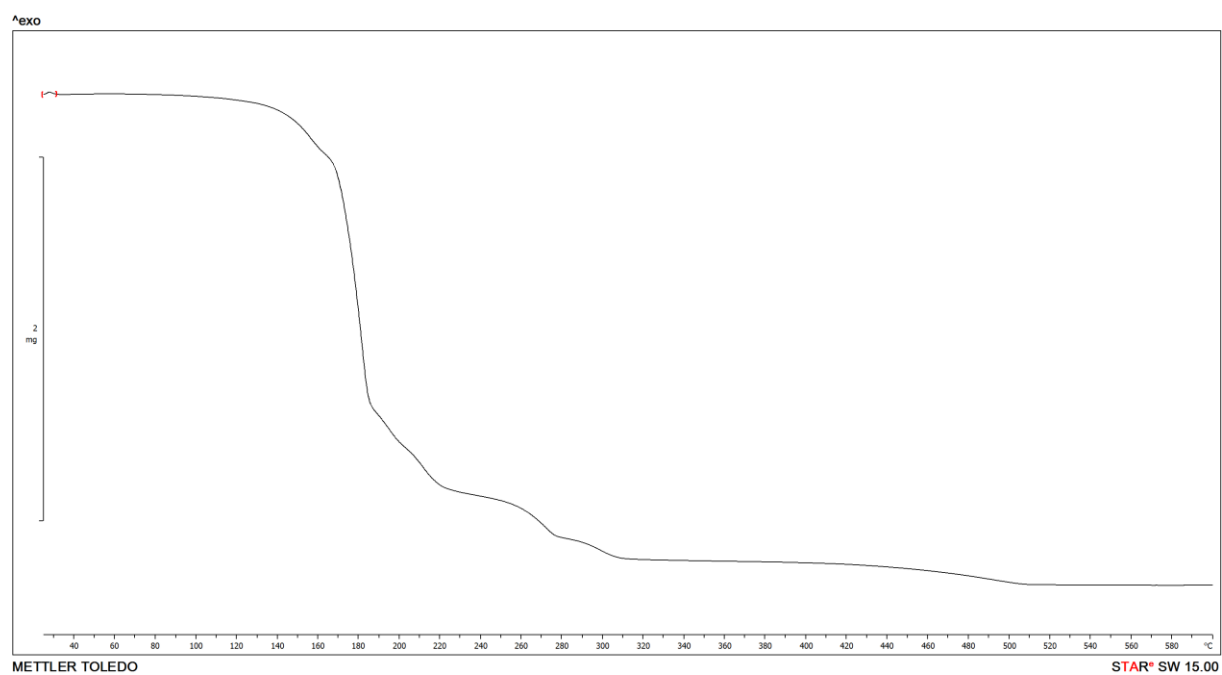
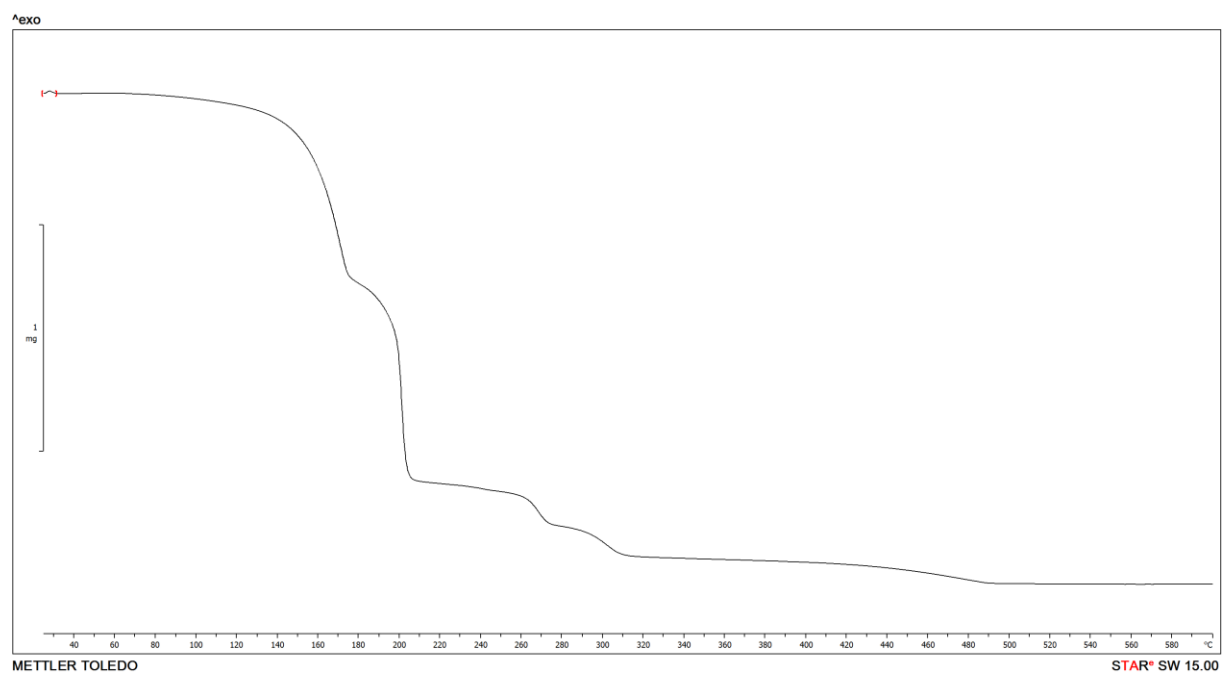


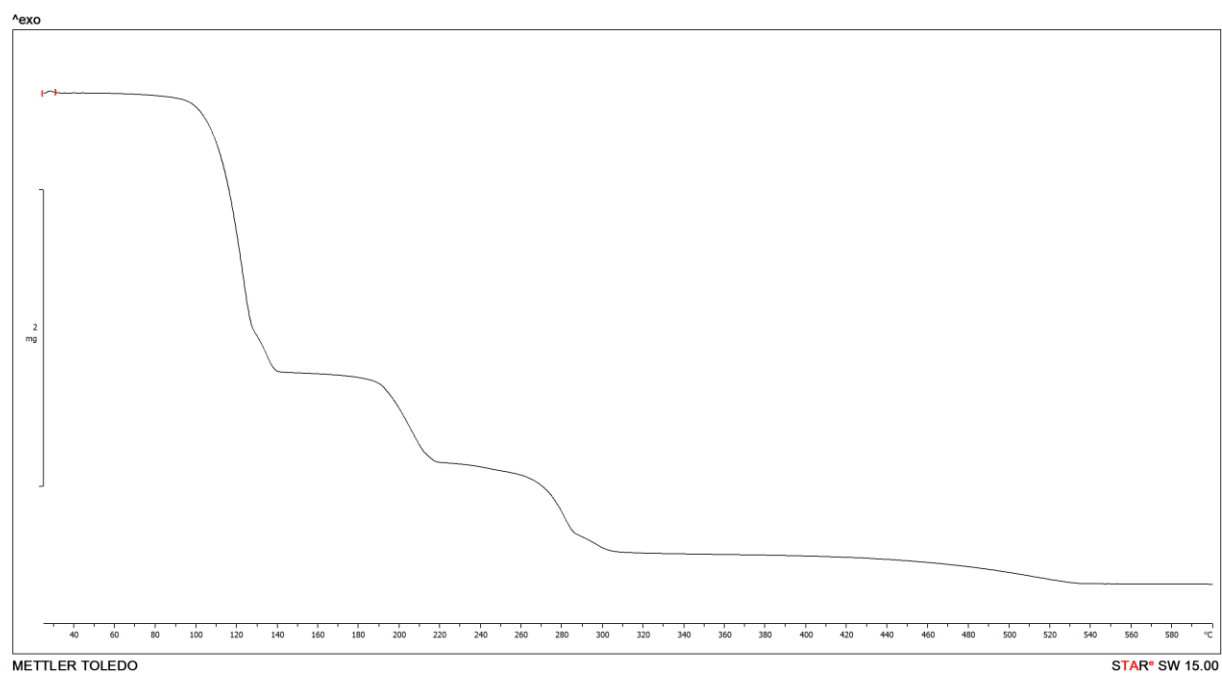
Slika D43. TG krivulja nove faze II.

Slika D44. TG krivulja kokristala soli $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Acpy})_2]\text{Cl}_2(14\text{tfib})_2$.

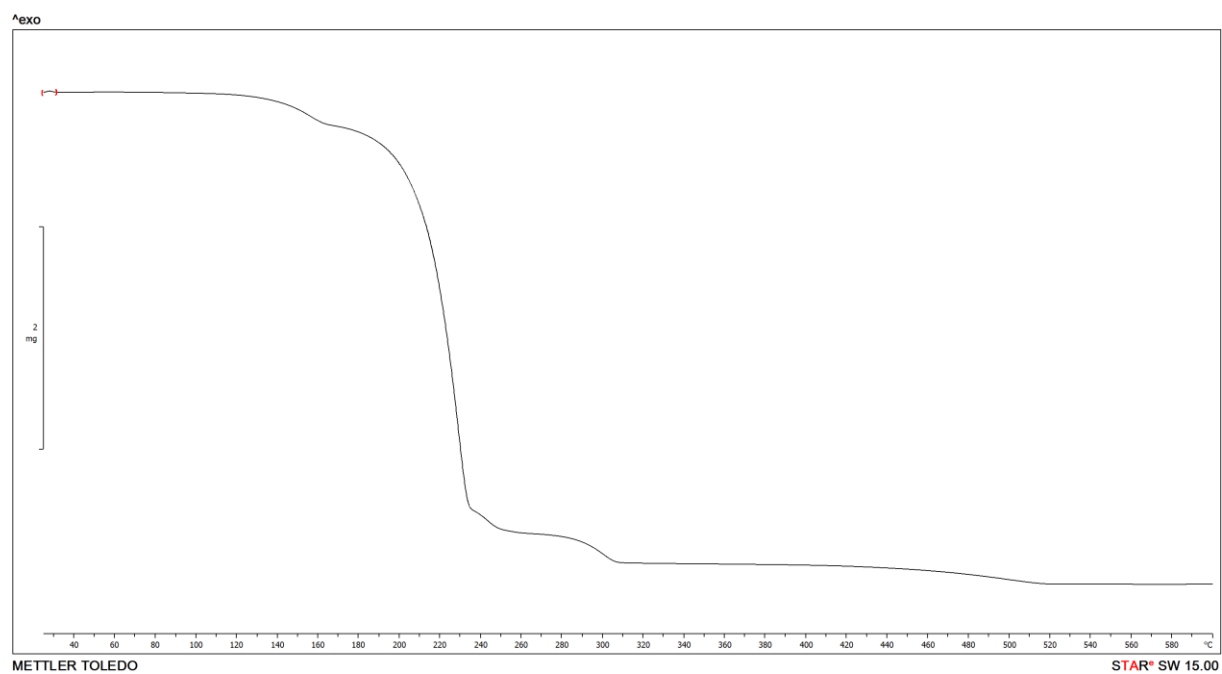
Slika D45. TG krivulja kokristala (*trans*-2)(12tfib)₂.

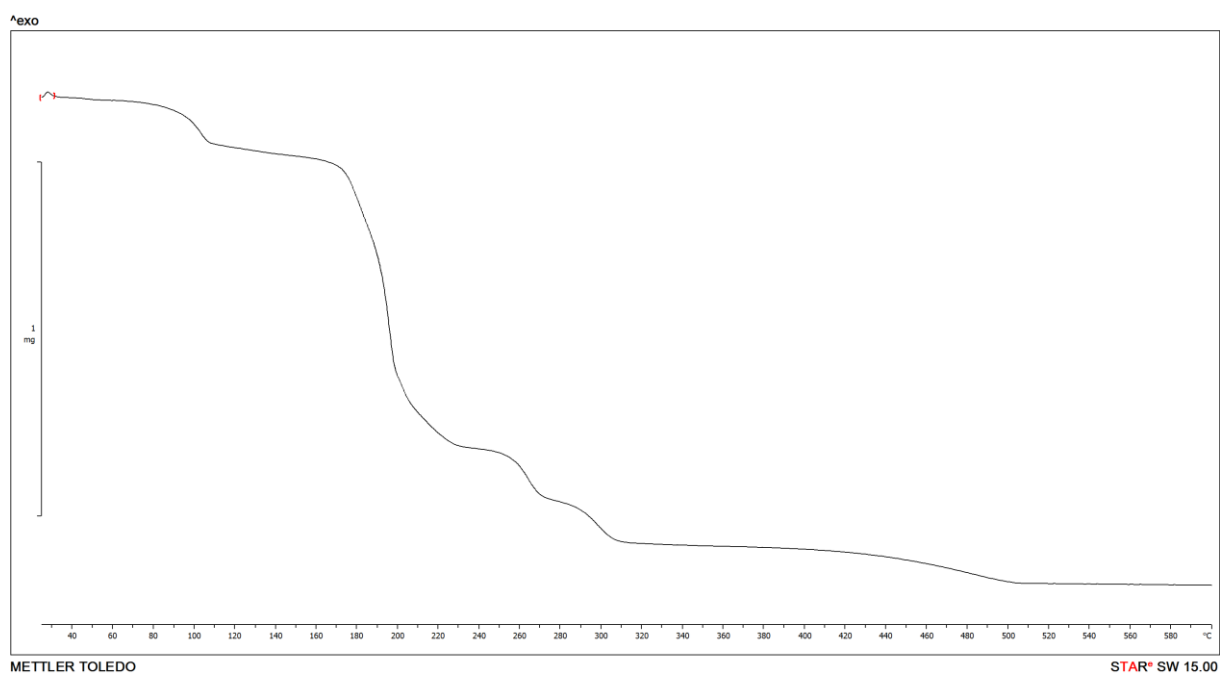
Slika D46. TG krivulja nove faze III.

Slika D47. TG krivulja kokristala $(trans-2)(14tfib)_2$.Slika D48. TG krivulja kokristala $(trans-2)(13tfib)_2$.



Slika D49. TG krivulja nove faze VII.

Slika D50. TG krivulja kokristala $(trans-2)(135tfib)_2$.



Slika D51. TG krivulja kokristala (*trans-2*)(ofib).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Sara Marijan

Datum rođenja: 14. travnja 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

- | | |
|-----------|---|
| 2018–2021 | Diplomski sveučilišni studij Kemija, smjer: istraživački, smjer Anorganska kemija i biokemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |
| 2014–2018 | Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |
| 2010–2014 | Srednja škola Hrvatski kralj Zvonimir, Krk – opća gimnazija |
| 2002–2010 | Osnovna škola “Fran Krsto Frankopan”, Krk |

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- | | |
|-----------|---|
| 2019 | Volonterski angažman tijekom <i>Europske noći istraživača</i> na projektu „Kristalni grofovi“ pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića |
| 2019 | Predsjednica Organizacijskog odbora Šestog simpozija studenata kemičara (6. SiSK) |
| 2017–2018 | Članica organizacijskog odbora Simpozija studenata kemičara (SiSK) |
| 2017 | Pomoć u organizaciji međunarodne konferencije Solid-state Science & Research Meeting (SCIRES) |
| 2016–2021 | Volonterski rad u znanstveno-istraživačkoj grupi izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića u Zavodu za opću i anorgansku kemiju na projektima <i>Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava</i> i <i>Nove građevne jedinice u supramolekulskom</i> |

dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama

2016–2019 Volonterski angažman tijekom *Otvorenog dana Kemije*

2016–2018 Rad u Popularizacijskom odredu Entropija

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen bonded cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro- and 2-bromopyridine*, 26th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018.

2. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Izostrukturni kokristali N-bromftalimida s 2-klor i 2-brompiridinom*, 4. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2017.

3. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Isostructural cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro- and 2-bromopyridine*, Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2017.

4. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristali N-bromsukcinimida s derivatima piridina*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016.

5. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystals of N-bromosuccinimide with 2- and 3-methylpyridine: interplay between halogen and hydrogen bonds*, 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016.

Radno iskustvo

2020–trenutno Rad u Odjelu Fizikalne karakterizacije, TEVA API R&D, Teva Pharmaceuticals