

# Kokristali bis(acetilacetonatnih) kompleksa prijelaznih metala s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom i 1,4-dibromtetrafluorbenzenom

---

Grgurić, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:986173>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Toni Grgurić

**KOKRISTALI BIS(ACETILACETONATNIH)  
KOMPLEKSA PRIJELAZNIH METALA S  
1,4-DIJODTETRAFLUORBENZENOM I  
1,4-DIBROMTETRAFLUORBENZENOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijском odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra kemije

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom  
doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića



## Zahvale

*Prije svega, volio bih se zahvaliti mom mentoru doc. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću što mi je pomogao u izradi diplomskog rada, na iznimnom strpljenju, prijateljskim savjetima i uvijek zanimljivim raspravama.*

*Također hvala doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću na mudrim riječima i pruženoj prilici za rad u laboratoriju 108.*

*Hvala i kolegama studentima i doktorandima iz 108-ice na uvijek dobrodošlim sugestijama i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Hvala prijateljima na lijepim uspomnama za vrijeme studiranja.*

*Najviše hvala Mami, Tati, Sestri na ljubavi i potpori koju su mi pružili tokom studiranja.*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	2
2.2. Halogenska veza .....	4
2.3. $\beta$ -Diketonati i halogenska veza.....	17
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
3.1. Opis polaznog materijala.....	20
3.2. Priprava spojeva .....	21
3.3. Instrumentne metode .....	23
3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku .....	23
3.3.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture .....	24
3.3.3. Termička istraživanja.....	24
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>26</b>
4.1. Mehanokemijska sinteza i sinteza iz otopine .....	26
4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva .....	28
4.3. Termička istraživanja.....	40
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>46</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>48</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>49</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XLIII</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOKRISTALI BIS(ACETILACETONATNIH) KOMPLEKSA PRIJELAZNIH METALA S 1,4-DIJODTETRAFLUORBENZENOM I 1,4-DIBROMTETRAFLUORBENZENOM

Toni Grgurić

U sklopu ovog diplomskog rada je mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine proučavan potencijal bis(acetilacetonatnih) kompleksa prijelaznih metala kao akceptora halogenske veze kroz kelatirajuće atome kisika. U svrhu toga pripravljeno je šest bis(acetilacetonatnih) kompleksa s metalnim centrima  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  koji su potom kokristalizirani s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom i 1,4-dibromtetrafluorbenzenom kao donorima halogenske veze.

Pripravljene kokristale izučavani su metodom rentgenske difrakcije na praškastom uzorku, termogravimetrijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Za osam kokristala metodom rentgenske difrakcije na jediničnim kristalima iznađena je molekulska i kristalna struktura.

(94 stranica, 78 slike, 12 tablica, 57 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, kokristali, kristalno inženjerstvo, mehanokemijska sinteza

Mentor: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
  2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
  3. doc. dr. sc. Nikola Bregović
- Zamjena: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 28. svibnja 2018.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COCRYSTALS OF BIS(ACETYLACETONATO) COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH 1,4-DIIODOTETRAFLUOROBENZENE AND 1,4-DIBROMOTETRAFLUOROBENZENE

Toni Grgurić

Within this diploma thesis potential of bis(acetylacetonato) complexes of transition metals as halogen bond acceptors through chelating oxygen atoms was studied. For that purpose six bis(acetylacetonato) complexes of transition metals with metal centers  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  were prepared and cocrystalized with 1,4-diiidotetrafluorobenzene and 1,4-dibromotetrafluorobenzene. Cocrystals were prepared by mechanochemical synthesis and synthesis from solution.

The compounds were described by powder X-ray diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The crystal and molecular structures of eight prepared cocrystals was determined by single crystal X-ray diffraction.

(94 pages, 78 figures, 12 tables, 57 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, crystal engineering, halogen bond, mechanochemical synthesis

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Assistant professor

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Assistant professor
  2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant professor
  3. Dr. Nikola Bregović, Assistant professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Assistant professor

Date of exam: 28. May 2018.



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo bavi se izučavanjem međumolekulskih interakcija i načina slaganja molekula u kristalima, u svrhu dizajna materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Nekovalentne interakcije povezuju molekule u supramolekulske sustave i stoga je njihovo poznavanje nužan preduvjet za ciljanu sintezu višekomponentnih krutina. Iako se u kristalnom inženjerstvu najčešće rabi vodikova veza kao dobro definirana, usmjerena i relativno jaka nekovalentna interakcija, posljednjih dvadesetak godina raste interes za alternativnom, halogenskom vezom.<sup>1</sup>

Kao najčešći donori halogenske veze rabe se halogenirani ugljikovodici, a u zadnje vrijeme počinju se koristiti i alternativni donori poput *N*-halogenimida.<sup>2</sup> Akceptori halogenske veze najčešće su neutralne molekule koje sadrže elektronegativni atom (u pravilu atom dušika i/ili kisika) te anionske vrste. Od koordinacijskih spojeva,  $\beta$ -diketonati privlače posebnu pozornost kao potencijalni akceptori halogenske veze, pri čemu se najčešće rabe modificirani diketoni koji imaju akceptorske skupine ili imaju nezasićeni metalni centar na kojeg se mogu vezati dodatni ligandi s funkcionalnim skupinama koje mogu poslužiti kao akceptori halogenske veze.

Cilj ovog rada je bio mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine proučiti potencijal nemodificiranih bis(acetilacetonatnih) kompleksa prijelaznih metala kao akceptora halogenske veze kroz kelatirajuće atome kisika. U svrhu toga pripravljeno je šest bis(acetilacetonatnih) kompleksa s metalnim centrima  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  koji su potom kokristalizirani s 1,4-dijodtetraflorbenzenom (**1,4-tfib**) i 1,4-dibromtetraflorbenzenom (**1,4-tfbb**) kao donorima halogenske veze. Mogući nastanak kokristala praćen je mehanokemijskim pokusima i sintezom iz otopine.

Dobiveni kokristali okarakterizirani su rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu, a dobivene strukture proučavane su da bi se moglo ustvrditi dolazi li do povezivanja molekula halogenskom vezom između akceptora i donora te kakve su geometrijske značajke nastalih halogenskih veza. Termička svojstva dobivenih kokristala izučavana su termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

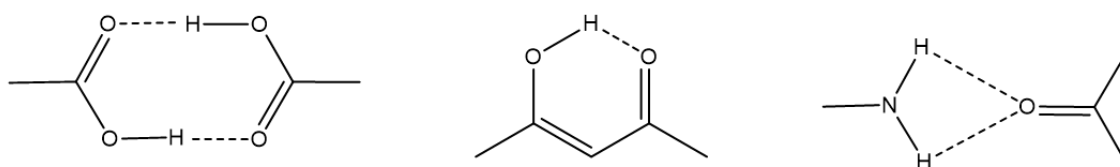
Kristalno inženjerstvo definira se kao razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja i primjene stečenog znanja u svrhu dizajna novih materijala željenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Kristalno inženjerstvo bavi se izučavanjem međumolekulskih interakcija i motiva koje stvaraju molekule u kristalima u svrhu predviđanja kristalne strukture sličnih sustava. Svojstva neke tvari proizlaze iz njene strukture te je važno moći predvidjeti tu strukturu. Cilj je kristalnog inženjerstva razvijanje materijala koji u svojoj kristalnoj strukturi sadrže motive poput vrpca, listova, slojeva, kanala, cijevi i šupljina te stoga imaju potencijalnu primjenu kao katalizatori, organski zeoliti, nanostrukture, gorive ćelije i sl.<sup>3</sup>

Za početke kristalnog inženjerstva važna su fotokemijska istraživanja G. M. J. Shmidta (1950.–1970.) koji je uočio potrebu za boljim razumjevanjem pakiranja molekula u kristalima,<sup>4</sup> te je najzaslužniji za razvoj pojma o kristalnom inženjerstvu i A. I. Kitaigorodskog (1940.–1980.) koji je postavio teoriju o gustom pakiranju u kristalima odnosno da atomi (molekule) u čvrstom stanju, kao i u tekućem stanju, nastoje zauzeti najmanji mogući volumen.<sup>5</sup> Razvojem difrakcijskih metoda 80-ih godina 20. st. dolazi do procvata kristalnog inženjerstva. Danas se kristalnim inženjerstvom bavi preko 150 neovisnih istraživačkih grupa te postoje i specijalizirani znanstveni časopisi.<sup>6</sup>

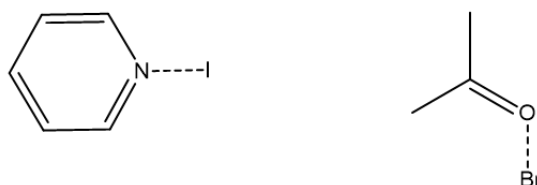
Molekulsko prepoznavanje odnosi se na specifične interakcije između dviju ili više molekula kroz ne kovalente interakcije kao što su primjerice vodikova veza, halogenska veza, van der Waalsove nevezne sile i sl. Iako molekulsko prepoznavanje prvo povezujemo s molekulama u otopini, ono također ima ključnu ulogu u kako se molekule organiziraju u čvrstom stanju.<sup>7</sup>

Najmanja jedinica kojom se može opisati način povezivanja molekula unutar supramolekule zove se supramolekulski sinton. Supramolekulski sintoni sastoje se od molekulskih fragmenata povezanih određenom interakcijom (slika 1).

a)



b)



Slika 1. Primjeri supramolekulskih sintona gdje su fragmenti povezani: a) vodikovom vezom; b) halogenskom vezom.

Jednostavan način za opisavanje međumolekulskih interakcija temelji se na topološkim oznakama, a sam uzorak veze moguće je u potpunosti opisati deskriptorom. Ovakav način analize predložila je M. Etter sa suradnicima<sup>8</sup> u svrhu opisa vodikovih veza unutar molekulskih kristala. Topološki deskriptori su općeg oblika

$$G_d^a(n)$$

gdje  $G$  predstavlja uzorak veza, a može biti: lanac ( $C$ , *chain*), prsten ( $R$ , *ring*), intramolekulska veza ( $S$ , *intramolecule bond*) i dimer ( $D$ ),  $n$  predstavlja ukupan broj atoma u promatranom uzorku, a  $a$  i  $d$  predstavljavaju broj atoma akceptora i donora vodikove veze.



## 2.2. Halogenska veza

Halogenska veza je nekovalentna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilne regije halogenog atoma X, (Lewisova kiselina, donor halogenske veze) i nukleofilne regije atoma A (Lewisova baza, akceptor halogenske veze) (shema 1.).<sup>9</sup>



Shema 1. Shematski prikaz halogenske veze. X označava atom halogena, A akceptor halogenske veze, D elektron-odvlačeća skupina ili elektronegativni atom kovalentno povezan s atomom halogena X.

Usmjerenost, ugađanje jačine veze, hidrofobnost i veličina atoma donora posebna su svojstva halogenske veze koja omogućuju njezinu široku primjenu u dizajnu i sintezi višekomponentnih sustava.

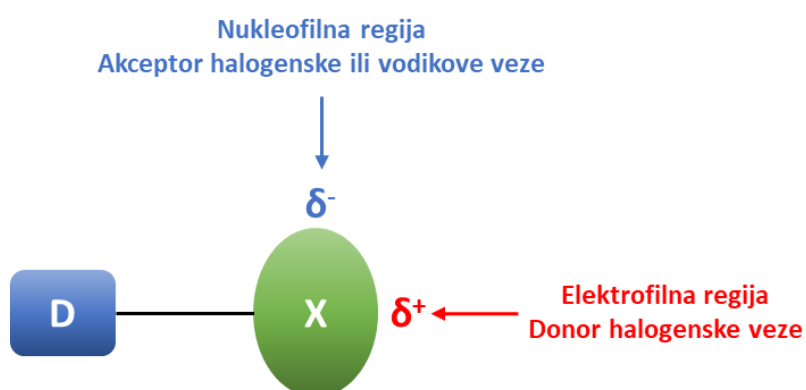
### 2.2.1. $\sigma$ -Šupljina i jakost halogenske veze

Pojam halogenske veze potječe iz ranijih istraživanja kojima je cilj bio pretražiti kristalografske podatke te identificirati i okarakterizirati kratke međumolekulske interakcije u spojevima koji sadrže sulfide i halogenide. U kristalima koji sadrže halogenide primjećeno je da halogeni atomi sudjeluju u nekovalentnoj interakciji s nukleofilima (slobodni elektronski parovi atoma dušika i kisika) u nastavku kovalentne veze prema halogenim atomima, dok s elektrofilima postoje interakcije pod kutem od 90-120° prema ovim vezama. Ovakve usmjerene interakcije između halogenih atoma i nukleofila kasnije su nazvane halogenskom vezom. Kako su nekovalentne interakcije primarno elektrostatskog karaktera, a halogeni atomi dobro stupaju u interakciju s elektrofilima i nukleofilima u kristalima, to ukazuje da na atomima halogena treba postojati i negativna i pozitivna regija elektrostatskog potencijala.<sup>10</sup>

Poznato je da je raspodjela elektronske gustoće oko slobodnog halogenog atoma, u osnovnom stanju, sferno simetrična, a elektrostatski potencijal  $V(r)$  oko atoma je pozitivan.<sup>11</sup>  $V(r)$  je moguće izračunati ili računalnim metodama ili iz elektronske gustoće eksperimentalno određene pokusima rentgenske difrakcije. Elektrostatski potencijal većinom se računa na

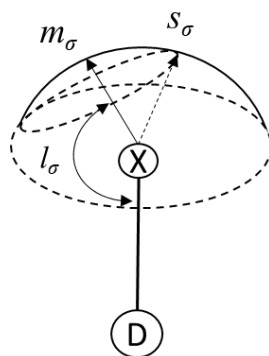
vanjskoj konturi plohe ukupne elektronske gustoće, iz razloga što molekule „osjećaju“ vanjski elektrostatski potencijal  $V_S(r)$ .  $V(r)$  se obično računa na konturnoj razini  $\rho(r) = 0.001$  a.u., koja obuhvaća oko 97% ukupnog elektronskog naboja molekule.

Kada su halogeni atomi uključeni u kovalentnu vezu, dolazi do preraspodijele elektronske gustoće i elektrostatski potencijal postaje anizotropan. Elektronska gustoća atoma opada u smjeru paralelnom na kovalentnu vezu i povećava se u smjeru okomitom kovalentnoj vezi. Rezultat je da se stvara regija pozitivnog elektrostatskog potencijala uzduž kovalentne veze na najudaljenijem dijelu površine halogena. Ova regija naziva se  $\sigma$ -šupljinom jer se uočava kao lokalni manjak elektronskog naboja nasuprot  $\sigma$ -veze.  $\sigma$ -šupljina okružena je pojasom negativnog elektrostatskog potencijala koji se nalazi na bočnoj strani halogenog atoma (slika 2.).<sup>12</sup>



Slika 2. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko atoma halogena koji je kovalentno vezan na elektron-odvlačeću skupinu R i na koje načine atom halogena može stupiti u interakciju.<sup>13</sup>

$\sigma$ -šupljinu možemo definirati kao trodimenzijski objekt (slika 3.). Prema P. Hobzi *magnituda*  $\sigma$ -šupljine  $m_\sigma$  definira se kao maksimum elektrostatskog potencijala  $V_{S,max}$ , dok se *veličina*  $\sigma$ -šupljine  $s_\sigma$  može gledati kao prostor na mapi elektrostatskog potencijala s pozitivnim  $V(r)$  koja je približno kružnog oblika.<sup>14</sup>



Slika 3. Shema deskriptora  $\sigma$ -šupljine.  $m_\sigma$  -magnituda;  $s_\sigma$  -veličina; X -atom halogena; D-atom;  $l_\sigma$ -linearnost na koji je vezan atom halogena

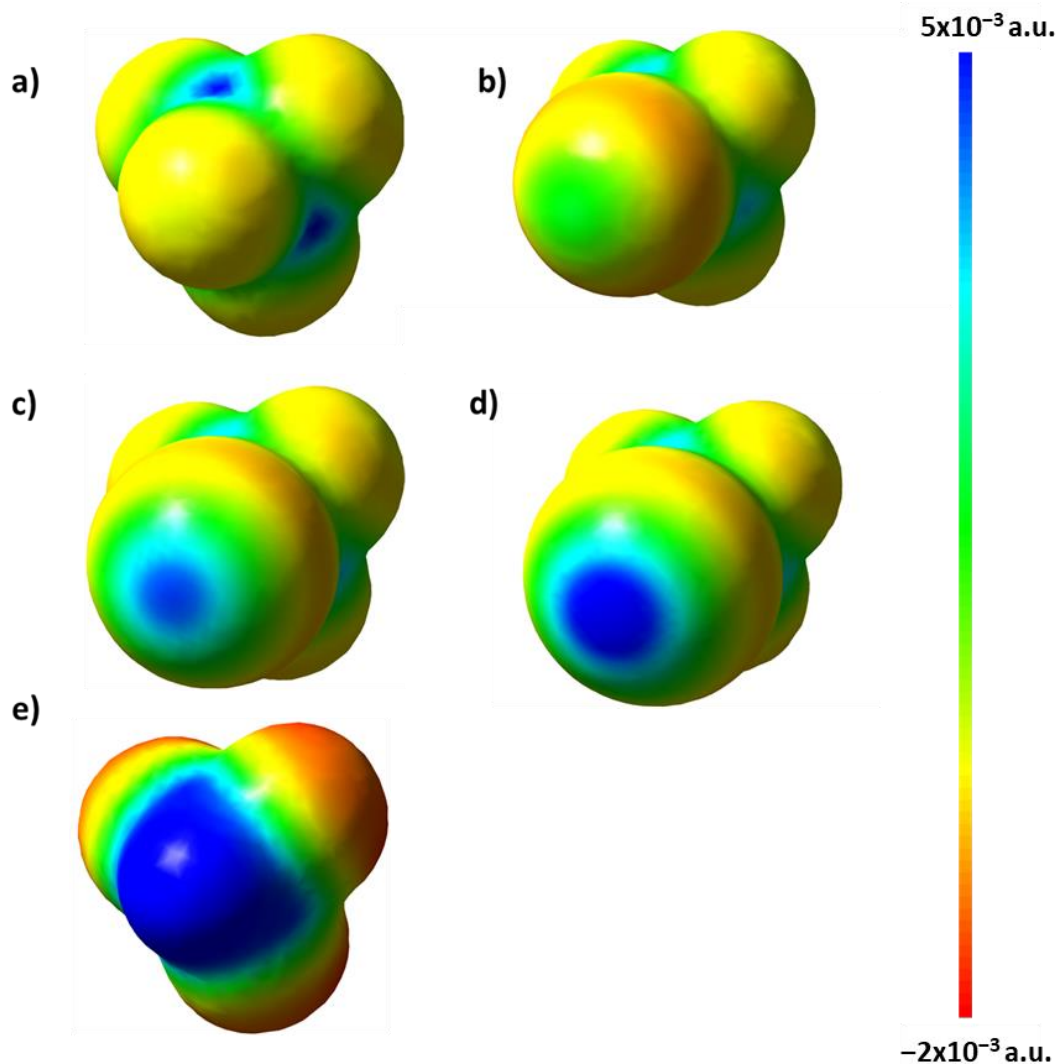
### 2.2.2. Jakost halogenske veze

Energija halogenske veze iznosi od  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  za slabe interakcije (kontakti  $\text{N} \cdots \text{Cl}$ ) do  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  za vrlo jake interakcije (interakcija  $\text{I}_2 \cdots \text{I}$ ). Jakost halogenske veze ovisi o svojstvima donora i akceptora.

Kako  $\sigma$ -šupljine nastaju zbog polarizacije naboja atoma prema kovalentnoj vezi, bilo koji faktor koji pojačava polarizaciju povećat će veličinu i magnitudu  $\sigma$ -šupljine. Što je veća  $\sigma$ -šupljina, odnosno što je veći pozitivni elektrostatski potencijal na atomu halogena, to će atom halogena biti bolji donor halogenske veze.

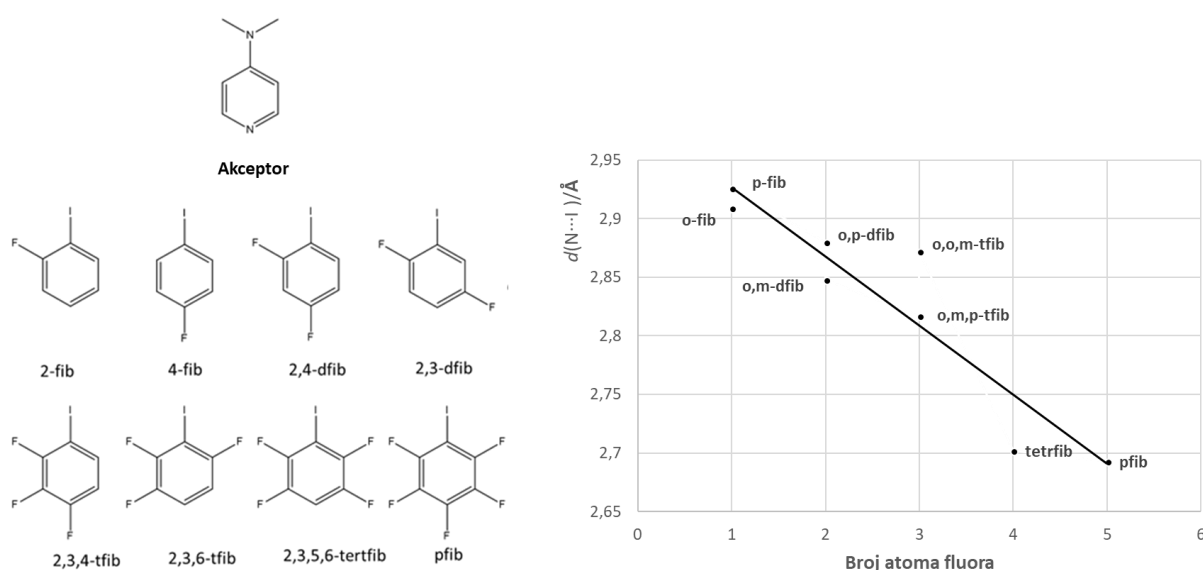
Veličina i magnituda  $\sigma$ -šupljine mogu se ugađati promjenom: (i) halogenog atoma; (ii) elektron-odvlačeće moći skupine na koju je atom halogena vezan.  $V_{S,\text{max}}$   $\sigma$ -šupljine je pozitivniji što je halogeni atom polarizabilniji i manje elektronegativan prema ostatku molekule. Primjerice, u seriji metilnih halogenida ( $\text{CH}_3\text{-X}$ ),  $V_{S,\text{max}}$  se povećava u seriji  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Razlog tomu je što niz seriju halogenih elemenata raste polarizabilnost i smanjuje se elektronegativnost halogenog elementa.

Ako se na metilnoj skupini atomi vodika zamjene s atomima fluora,  $V_{S,\text{max}}$  će biti pozitivniji nego u slučaju metilne skupine zbog toga što su atomi fluora jako elektronegativni, pa će odvlačeća moć  $\text{CF}_3\text{-}$  skupine biti veća i bolje će polarizirati atom halogena (slika 4.).<sup>15</sup>



Slika 4. Mapa elektrostatskog potencijala za molekule: a)  $\text{CF}_4$ , b)  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , c)  $\text{CF}_3\text{Br}$ , d)  $\text{CF}_3\text{I}$ , e)  $\text{CF}_3\text{H}$  na izoplohi ukupne elektronske gustoće na konturnoj razini  $\rho(r) = 0,002$  a.u..<sup>16</sup>

Halogenirani derivati benzena uobičajeno se koriste u dizajnu sustava koji su povezani halogenskom vezom i pokazali su se kao dobri donori halogenske veze. Djelomična ili potpuna supstitucija atoma vodika s atomima fluora na aromatskim sustavima uobičajena je praksa kojom se povećava veličina i  $V_{S,\text{max}}$   $\sigma$ -šupljine na halogenom atomu, no isti efekt daje supstitucija vodika nitro i cijano skupinama.<sup>17</sup> Utvrđeno je da povećanjem broja atoma fluora kao supstituenta na jodbenzenskom prstenu rezultira smanjenjem udaljenosti  $\text{N} \cdots \text{I}$  (slika 5).<sup>18</sup>



Slika 5. 4-*N,N*-Dimetilaminopiridin kao akceptor i perfluorirani derivati jodbenzena kao akceptori halogenske veze i graf ovisnosti duljine halogenske veze N...I o broju supstituiranih atoma fluora na benzenski prsten.<sup>18</sup>

Supstituenti s jakom elektron-odvlačecom moći mogu uzrokovati da  $V_S$  cijele površine halogenog atoma bude pozitivan kao što je to u slučaju NC–I. I fluor također može sudjelovati u interakcijama s  $\sigma$ -šupljinom što je dokazano računalno i djelomično eksperimentalno.<sup>19</sup>

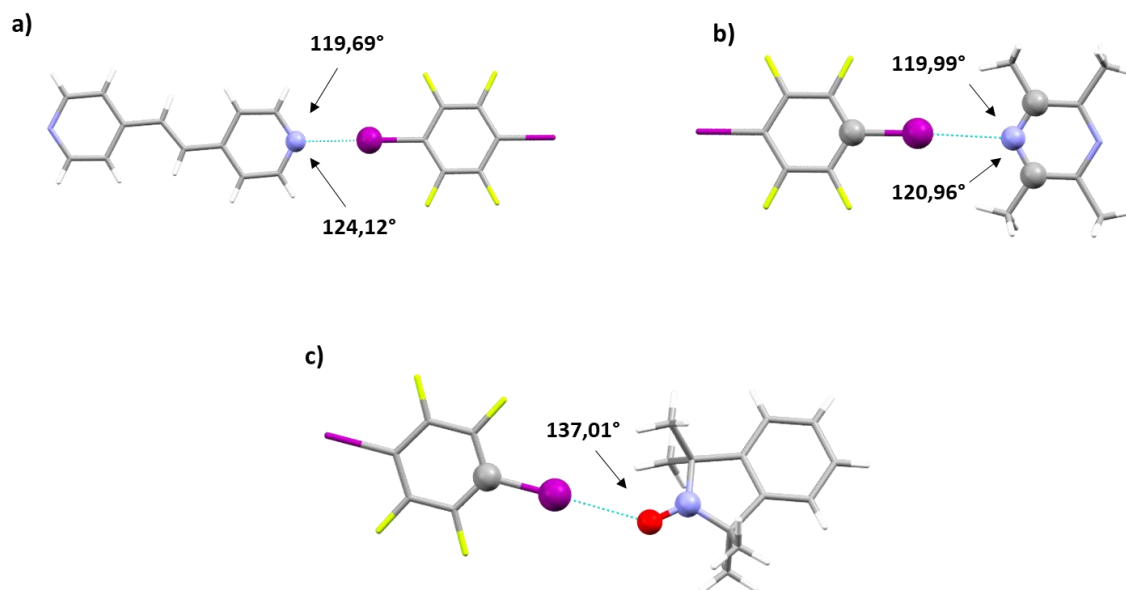
Ako variramo atom koji je kovalentno vezan na atom halogena, niz skupinu  $V_{S,max}$  opada porastom atomskog broja  $Z$ . Primjer toga je pad vrijednosti  $V_{S,max}$  u nizu  $H_2N-Br > H_2P-Br > H_2As-Br$ . Jedan od razloga da elektronegativnost unutar skupine opada jest da što je atomski broj veći, to manje odvlači elektronsku gustoću s halogenog atoma, što rezultira manje pozitivnim  $V_{S,max}$ . Prema Paulingovoj definiciji elektronegativnosti fosfor i arsen, koji pripadaju istoj skupini, imaju istu elektronegativnost pa se očekuje da imaju ista ili slična svojstva dok je silicij za 0.1 manje elektronegativan od germanija. Na primjer, u nizu  $H_3Ge-Cl, H_2As-Cl, HSe-Cl, Br-Cl$ , dolazi do porasta  $V_{S,max}$  zbog porasta u elektronegativnosti elemenata. Osim elektronegativnosti treba uzeti u obzir i afinitet prema elektronu, jer on govori koliko atom može primiti elektronske gustoće te je usko povezan s polarizabilnošću atoma. Kako raste atomski broj tako će afinitet prema elektronu opadati pa će atom primiti manje elektronske gustoće, odnosno manje će polarizirati atom halogena.<sup>20</sup>

### 2.2.3. Usmjerenost halogenske veze

Halogenska veza je vrlo usmjerena interakcija, usmjerenija nego vodikova veza. Uzrok usmjerenosti jest što prilikom nastajanja interakcije, pojas negativnog elektrostatskog potencijala usmjeruje nukleofil koji prilazi  $\sigma$ -šupljini. Što je kut bliži  $180^\circ$  to će energija interakcije biti veća. Kratke i jake interakcije usmjerenije su nego slabe i duge. Tako primjerice kod interakcija s atomom dušika kut  $C-X\cdots N$  povećava se što je jači donor halogenske veze. Eksperimentalno je uočeno da kut  $D-X\cdots A$  najčešće iznosi između  $160-180^\circ$ .<sup>21</sup>

P. Hobza i suradnici pokazali su računalnim metodama da usmjerenost halogenske veze prema halogenom atomu ovisi o veličini njegove  $\sigma$ -šupljine. Proučavali su halgenaromatske sustave koji su bili supstituirani različitim supstituentima u različitim položajima, te promatrali ukupnu energiju i ovisnost energije o kutu prilikom stupanja u interakciju s argonom ili molekulom fluorovodika (HF). Ovisno koja se aromatska jezgra rabila i koji su supstituenti bili vezani na nju u određenim položajima, dolazi do promjene u veličini i magnitudi  $\sigma$ -šupljine. Najpovoljnije interakcije argona i HF s halogenim elementima postižu se pod kutem od približno  $180^\circ$ . Energija interakcije se smanjuje, odnosno kompleksi nastali interakcijom postaju stabilniji što je magnituda  $\sigma$ -šupljine veća. Neovisno o kutu kojem prilazi atomu halogena, u slučaju argona interakcija je uvijek povoljna, dok je u slučaju HF ta interakcija isključivo privlačna pod kutem od približno  $180^\circ$ . Da bi došlo do privlačne interakcije nukleofilni dio molekule HF, odnosno atom fluora, mora biti usmjeren prema  $\sigma$ -šupljini halogena pod kutem od oko  $180^\circ$ . Što je veća  $\sigma$ -šupljina taj kut će biti manji, odnosno nastala interakcija će biti manje linearna. Usmjerenost interakcije opadati će što je  $\sigma$ -šupljina veća, odnosno najusmjereniju interakciju činit će atom klora, a najmanje usmjerenu atom joda.<sup>22</sup>

Usmjerenje halogenske veze ovisi o položaju nukleofilne regije na akceptoru, pa se tako interakcija u kojoj sudjeluju heteroatomi koji posjeduju nepodjeljene elektronske parove (atom dušika ili kisika) preferencijalno ostvaruje u smjeru osi nepodijeljenog elektronskog para. Npr. u sustavima gdje su derivati piridina akseptori halogenske veze, skupina  $D-X$  je približno koplanarna s piridinskim prstenom s kutevima  $C-N\cdots X$  od približno  $120^\circ$  (slika 6). Ista geometrijska obilježja opažena su na ostalim heteroaromatskim spojevima koji sadrže dušik kao što su npr. pirazin i kinolin.



Slika 6. Halogenska veza u kokristalu: a) *E*-1,2-bispiridiletenu i **1,4-tfib** (QIHCAL),<sup>23</sup> b) **1,4-tfib** i 2,3,5,6-tetrametilpirazin (JAQMAQ),<sup>24</sup> c) **1,4-tfib** i 1,1,3,3-tetrametilzoidolin-2-iloksilni radikal (QOXQAW).<sup>25</sup>

#### 2.2.4. Kompeticija halogenske veze i drugih nekovalentnih interakcija

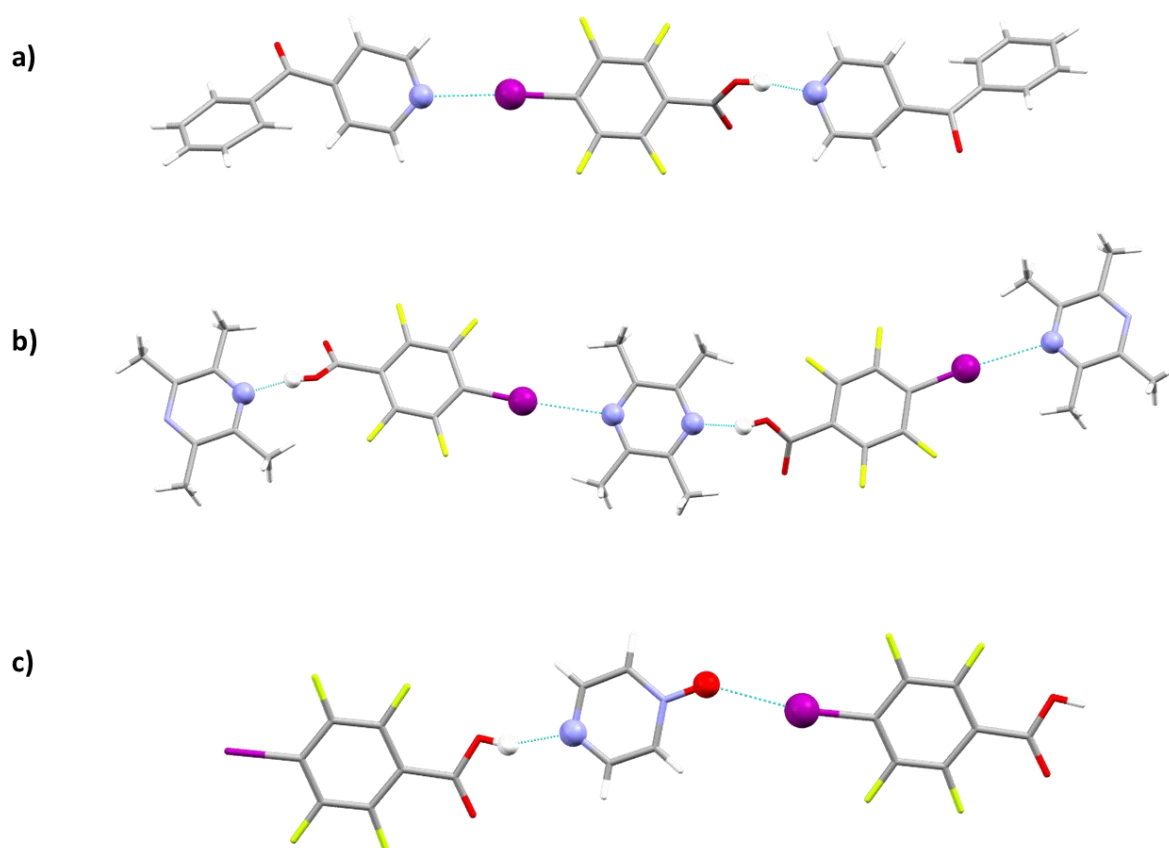
Iznimna jačina nekih halogenskih veza omogućava da halogenska veza nadjača slabe nekovalentne interakcije kao što su primjerice interakcije  $\pi$ - $\pi$  i dipol-dipol. Halogenska veza je interakcija koja je energijski veoma slična vodikovoj vezi. Prilikom nastajanja supramolekulskih sustava, halogenska veza može koegzistirati ili biti nadjačana od strane vodikove veze. Hoće li doći do kompeticije između halogenske i vodikove veze uvelike ovisi o sustavu koji se promatra.

Postoje strukturne sličnosti između vodikove,  $R-H \cdots B$ , i halogenske veze,  $R-X \cdots B$ , jer u obje kovalentno vezani atom stupa u interakciju s nukleofilom. U slučaju da je atom halogena atom fluora ili klora energija vodikove veze će biti veća nego halogenske veze. Slične su energije vodikove i halogenske veze ako je atom halogena brom, dok u slučaju atoma joda energija halogenske veze može biti veća nego vodikove.<sup>26-28</sup>

C. B. Aakeröy i suradnici istraživali su aromatske spojeve koji su bili ditopični donori, odnosno na jednom kraju molekule imaju skupinu koja je donor vodikove veze, a na drugom kraju atom halogena koji je donor halogenske veze. Donorska svojstva halogena su se poboljšavala fluoriranjem benzenskog prstena. Donori su kokristalizirani s monotopičnim i ditopičnim, simetričnim ili asimetričnim akceptorima kako bi se ustanovila kompeticija

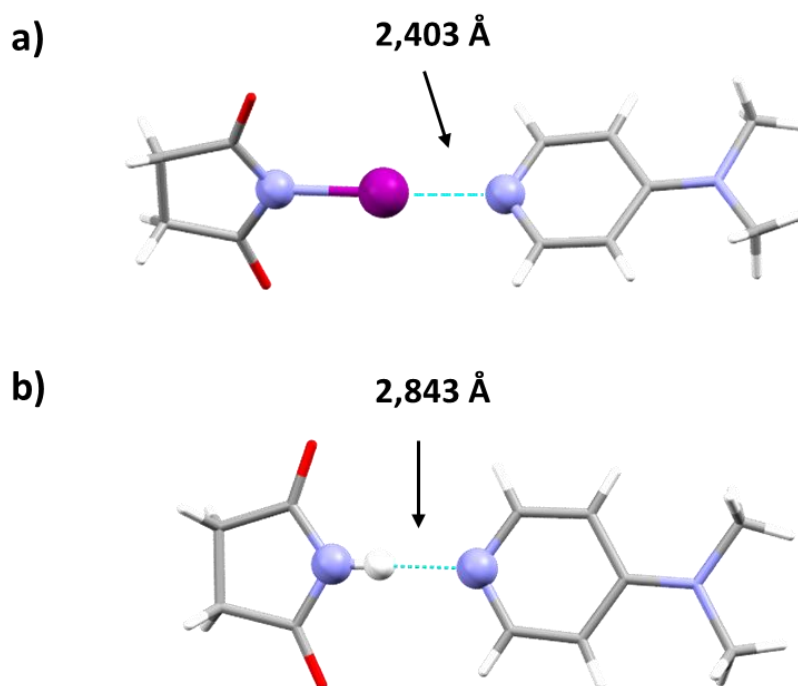
između vodikove i halogenske veze. U većini slučajeva s monotopičnim akceptorom utvrđen je nastanak 1:1 kokristala u kojima su molekule povezane vodikovim vezama. Samo u jednom slučaju došlo je do nastajanja kokristala čija je struktura sadržavala dvije molekule akceptora i jednu molekulu donora te su molekule bile povezane i vodikovom i halogenskom vezom (slika 7a). U slučaju ditopičnih simetričnih akceptora također su većinom nastajali kokristali u kojima su molekule povezane vodikovom vezom, ali u ovom je slučaju nastalo i više kokristala gdje su molekule bile povezane i vodikovom i halogenskom vezom (slika 7b). Ovo se može objasniti na način da prilikom povezivanja molekula vodikovom vezom, koja je u ovom slučaju dominantna interakcija s jednim akceptorskim mjestom, drugo mjesto ostaje slobodno. Ako je donor halogenske veze dovoljno dobar doći će i do povezivanja molekula halogenskom vezom, odnosno vodikova i halogenska veza će koegzistirati. Kod ditopičnih asimetričnih akceptora utvrđeno je da se dio molekule koji je bolji akceptor povezuje preferencijalno vodikovom vezom, dok se dio koji je slabiji akceptor povezuje halogenskom vezom. U slučaju pirazin-*N*-oksida, atom kisika je slabiji akceptor od dušika.<sup>29</sup>





Slika 7. Povezivanje molekula halogenskom i vodikovom vezom: a) 4-jodtetrafluorbenzojeva kiselina i 4-benzoilpiridin (monotopični akceptor) (BUNFEX); b) tetrametilpirazin i 4-jodtetrafluorbenzojeva kiselina (simetrični ditopični akceptor) (BUNGOI); c) pirazin-*N*-oksid i 4-jodtetrafluorbenzojeva kiselina (asimetrični ditopični akceptor) (BUNJIF).

Općenito, halogenska veza koja uključuje haloarene i haloalkine u pravilu je slabija od klasične vodikove veze ( $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ,...), ali ako su atom halogena i vodika vezani na isti atom onda je situacija drugačija. V. Stilinović i suradnici pokazali su, usporedbom kokristala sukcinimida i *N*-halogenosukcinimidâ s derivatima piridina, da u slučaju kad se vodikova i halogenska veza uspostavljaju između istih skupina (sukcinimidni i piridinski atom dušika), a varira se samo kontakti atom (vodik ili halogen), halogenska veza preko atoma joda biva jača od odgovarajuće vodikove veze. (slika 8).<sup>30</sup>

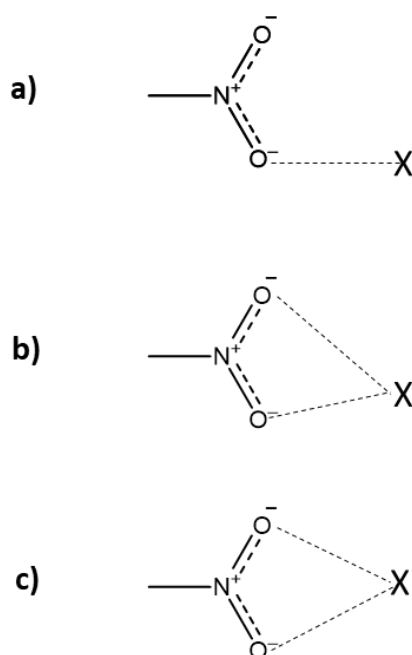


Slika 8. Povezianje molekula: a) halogenskom vezom u kokristalu (4-(dimetilamino)piridina i *N*-jodsukcinimida; b) vodikovom vezom u kokristalu (4-(dimetilamino)piridina i sukcinimida

### 2.2.5. Bifurkirana halogenska veza

Povezivanje molekula bifurkiranom halogenskom vezom je vrlo neuobičajeno za razliku od vodikove veze gdje je bifurkiranost česta pojava. Ova razlika leži u činjenici da, za razliku od atoma halogena, pozitivni elektrostatski potencijal je otprilike polusferično raspoređen po atomu vodika pa vrlo lako može ostvariti interakciju s dva ili više akceptorska atoma ostvarujući bifurkiranu vodikovu vezu. Što je magnituda i veličina  $\sigma$ -šupljine na atomu halogena veća to će mogućnost nastajanja bifurkirane halogenske veze biti veća.

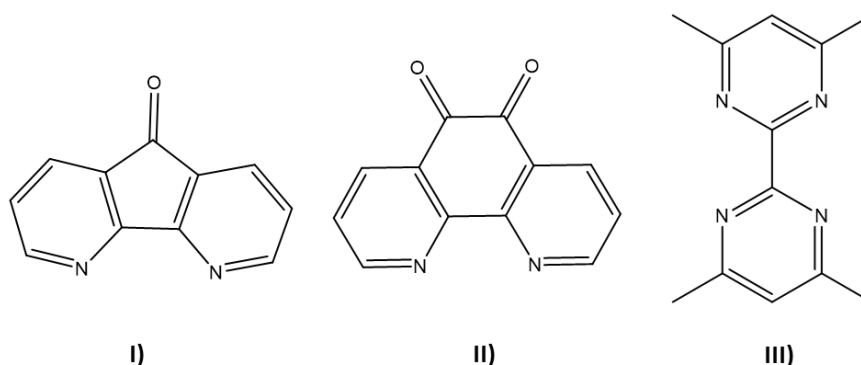
Među prvim primjerima povezivanja molekula bifurkiranom halogenskom vezom je supramolekulski sinton  $\text{NO}_2 \cdots \text{X}$ . Taj se sinton javlja u tri različita oblika: gdje se nitro skupina s atomom halogena povezuje monokordiniranom halogenskom vezom, asimetričnom ili simetričnom bifurkiranom halogenskom vezom (shema 2.). Analizom geometrijskih parametara i uporabom kvantnokemijskih računa ustanovljeno je da je monokoordinirana halogenska veza jača interakcija od asimetrične bifurkirane halogenske veze, dok je simetrična bifurkirana halogenska veza najslabija interakcija.<sup>31</sup>



Shema 2. Supramolekulski sinton  $\text{NO}_2 \cdots \text{X}$  a) monokoordinirana halogenska veza; b) asimetrična bifurkirana halogenska veza; c) simetrična bifurkirana halogenska veza.

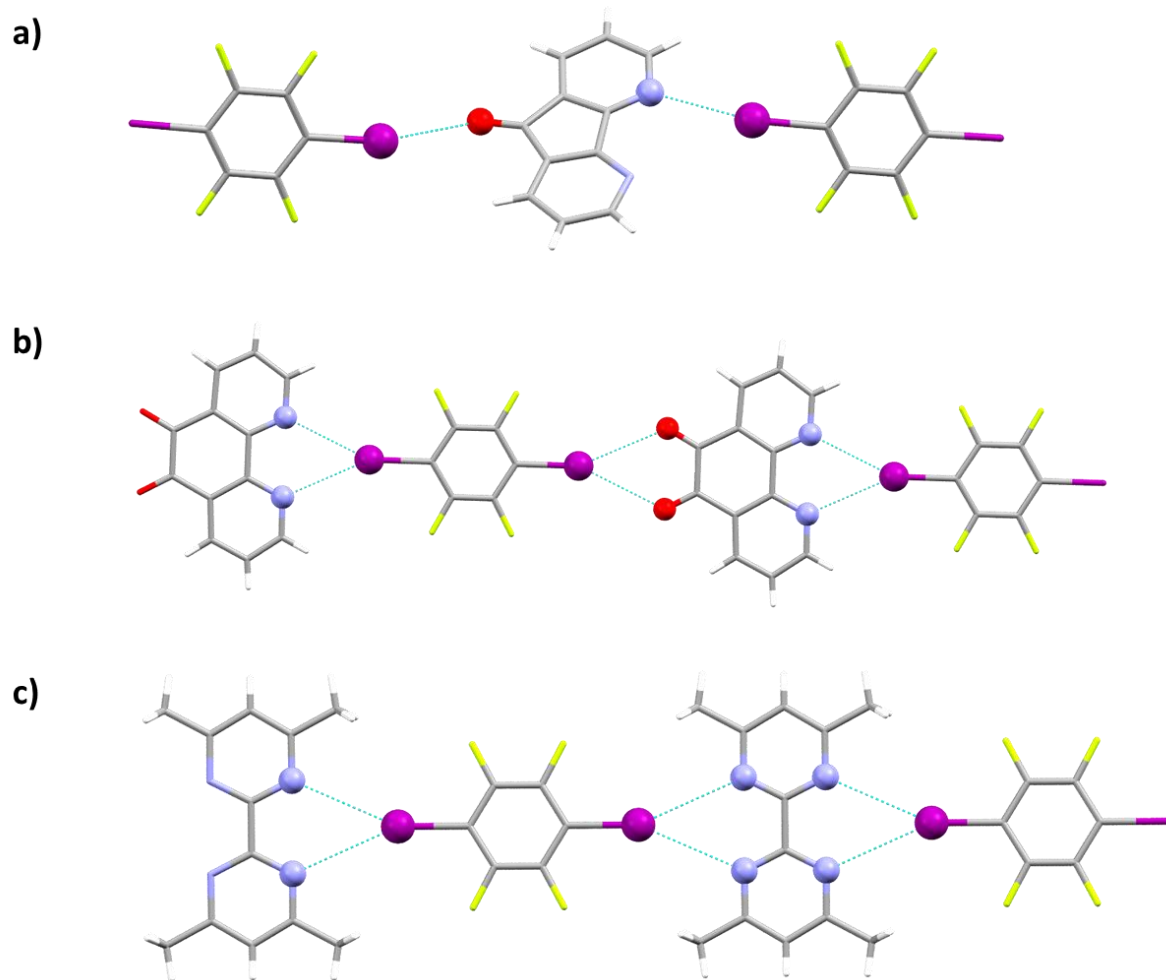
Ako dolazi do nastajanja bifurkirane halogenske veze, ona je većinom asimetrična odnosno jedan kontakt je kraći i usmjereniji dok je drugi duži i manje usmjeren. M. Novak i suradnici proučavali su sustave derivata 1,2-dimetoksibenzena i interhalogenih spojeva. Računalnim metodama pokazali su da je asimetrična bifurkirana halogenska veza energijski povoljnije uređenje nego simetrična, iz razloga što simetrična bifurkirana halogenska veza odgovara sedlastoj točki prvog reda, a ne minimumu potencijalne energije.<sup>32</sup>

Iako u nekim slučajevima dolazi do povezivanja molekula simetričnom bifurkiranom halogenskom vezom, to je više iznimka nego pravilo. Tako su primjerice B. Ji i suradnici specifično istraživali primjenu simetrične bifurkirane halogenske veze u dizajnu supramolekulskih sustava. Kao potencijalne akceptore simetrične bifurkirane halogenske veze rabili su molekule koje su prikazane na shemi 3.



Shema 3. **I**) 4,5-diazafluoren-9-on; **II**) 1,10-fenantrolin-5,6-dion; **III**) 4,4',6,6'-tetrametil-2,2'-bipirimidin

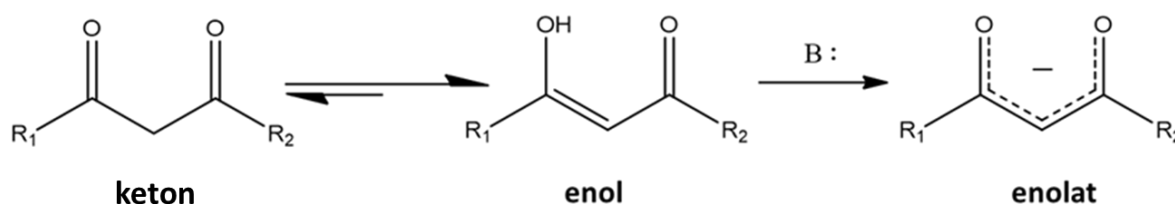
Teorijski su predvidjeli da s akceptorom **I** treba nastati asimetrična bifurkirana halogenska veza dok u slučaju akceptora **II** i **III** simetrična bifurkirana halogenska veza. Eksperimentalni rezultati slažu se s predviđanjima u slučaju akceptora **II** i **III** dok u slučaju akceptora **I** ne dolazi do nastajanja bifurkirane halogenske veze (slika 9).<sup>33</sup>



Slika 9. Povezivanje molekula halogenskim vezama u kokristalima : a) **I** i **1,4-tfib** (EXIFAT); b) **II** i **1,4-tfib** (EXIFEX); c) **III** i **1,4-tfib** (EXIFIB);

### 2.3. $\beta$ -Diketonati i halogenska veza

$\beta$ -Diketonati su organski spojevi koji sadrže dvije acilne skupine vezane na isti ugljikov karbonilni atom.  $\beta$ -Diketonati mogu postojati u dva tautomerna oblika. Ponašaju se kao slabe kiseline, te se mogu vrlo lako deprotonirati prilikom čega dolazi do nastajanja enolatnog aniona koji može poslužiti kao bidentatni ligand (shema 4.).

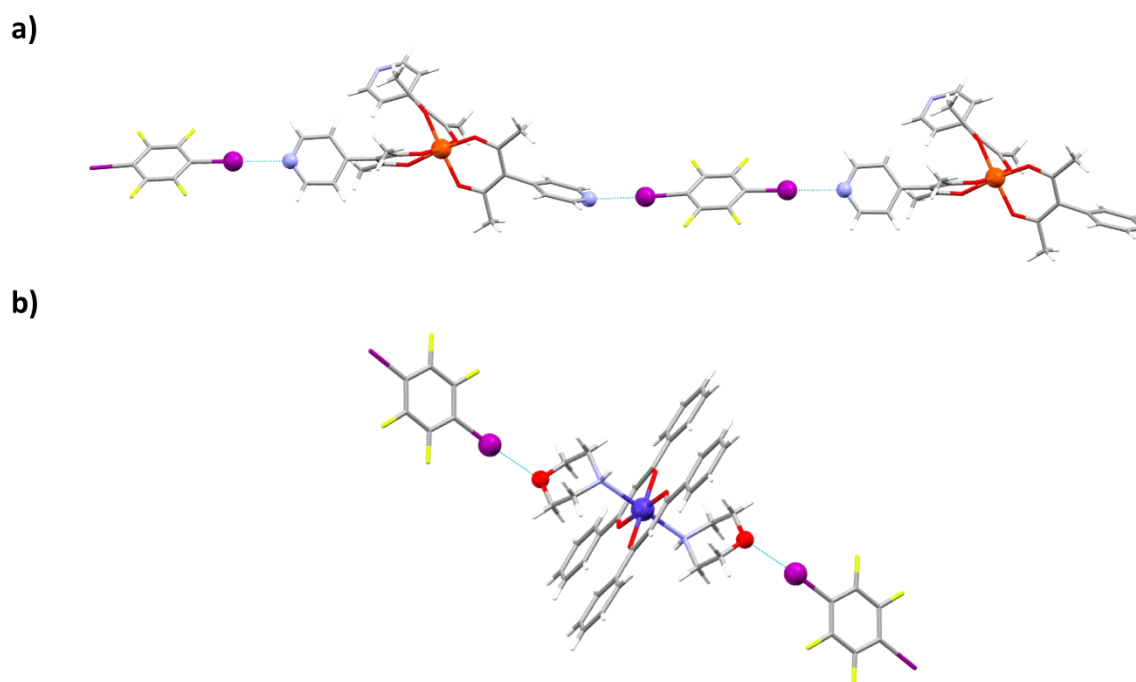


Shema 4. Keto-enolna tautomerija diketona i nastajanje enolata.

Enolatni anion se može koordinirati na metalni ion tvoreći keltane spojeve koji se skraćeno zovu  $\beta$ -diketonati.

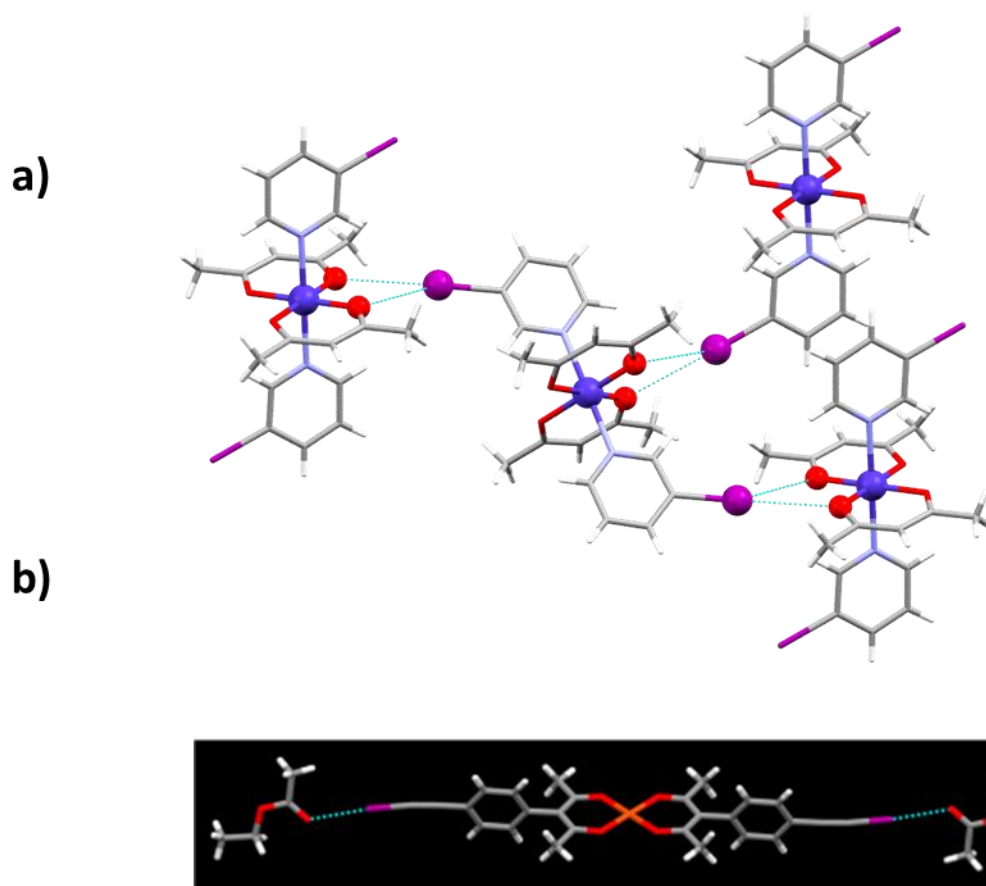
U posljednje se vrijeme modificirani  $\beta$ -diketonati rabe kao akceptori i donori halogenske veze. Akceptorska i donorska svojstva mogu se postići na način da polazni  $\beta$ -diketon na sebi ima donorsku ili akceptorsku skupinu ili da se na koordinacijski nezasićeni metalni centar vežu ligandi koji imaju funkcionalne skupine koje mogu biti donori ili akceptori halogenske veze.

Tako su C. Merkens i suradnici upotrijebili diketon koji je bio modificiran s 4-piridilom na  $\alpha$ -ugljikovom atomu da bi se napravio kompleks tris[3-(4-piridil)-penta-2,4-dionato]željezo(III) koji je kokristaliziran s **1,4-tfib**-om (slika 10a).<sup>34</sup> Posljedica toga je da se kristalna struktura kokristala sastoji od molekula kompleksa koje su preko piridinskog atoma dušika povezane s molekulama **1,4-tfib** te na taj način tvore lanac. U slučaju kokristala bis(dibenzoilmetanato)-bis(morfolin)kobalta(II) i **1,4-tfib**-a dvije molekule morfolina su koordinirane na metalni centar, te su one u ovom slučaju akceptor halogenske veze.<sup>35</sup>



Slika 10.  $\beta$ -Diketonatni kompleksi kao akceptor halogenske veze; a) solvat kokristala tris[3-(4-piridil)-pentan-2,4-dionato]željezo(III) i **1,4-tfib** (XIPSAS); b) kokristal bis(dibenzoilmetanato)-bis(morfolin)kobalta(II) i **1,4-tfib** (QUQXOQ);

$\beta$ -Diketonatni kompleksi osim što mogu biti akseptori halogenske veze, mogu također biti i donori halogenske veze. U slučaju kristala bis(3-jodpiridin)bis(pentan-2,4-dionato)kobalta(II) dvije molekule 3-jodpiridina koordinirane na metalni centar preko atoma dušika, imaju ulogu donora halogenske veze. U kristalnoj strukturi kristala molekule kompleksa se međusobno povezuju bifurkiranom halogenskom vezom I $\cdots$ O.<sup>36</sup> U slučaju etil-acetatnog solvata bis(3-(4-jodetilnilbenzil)-pentan-2,4-dionato)bakra(II), ligand je dodatno modificiran s 4-jodetilnilbenzilnom skupinom koja je donor halogenske veze. Kristalna struktura kokristala sastoji se od molekula kompleksa koje se povezuju s molekulama etil-acetata halogenskom vezom tipa I $\cdots$ O tvoreći solvat stehiometrije 1:2.<sup>37</sup>



Slika 11.  $\beta$ -Diketonatni kompleksi kao donori halogenske veze: a) bis(3-jodpiridin)bis(pentan-2,4-dionato)kobalta(II) b) etil-acetatni solvat bis(3-(4-jodetilbenzil)-pentan-2,4-dionato)bakra(II), slika preuzeta iz literature.<sup>37</sup>



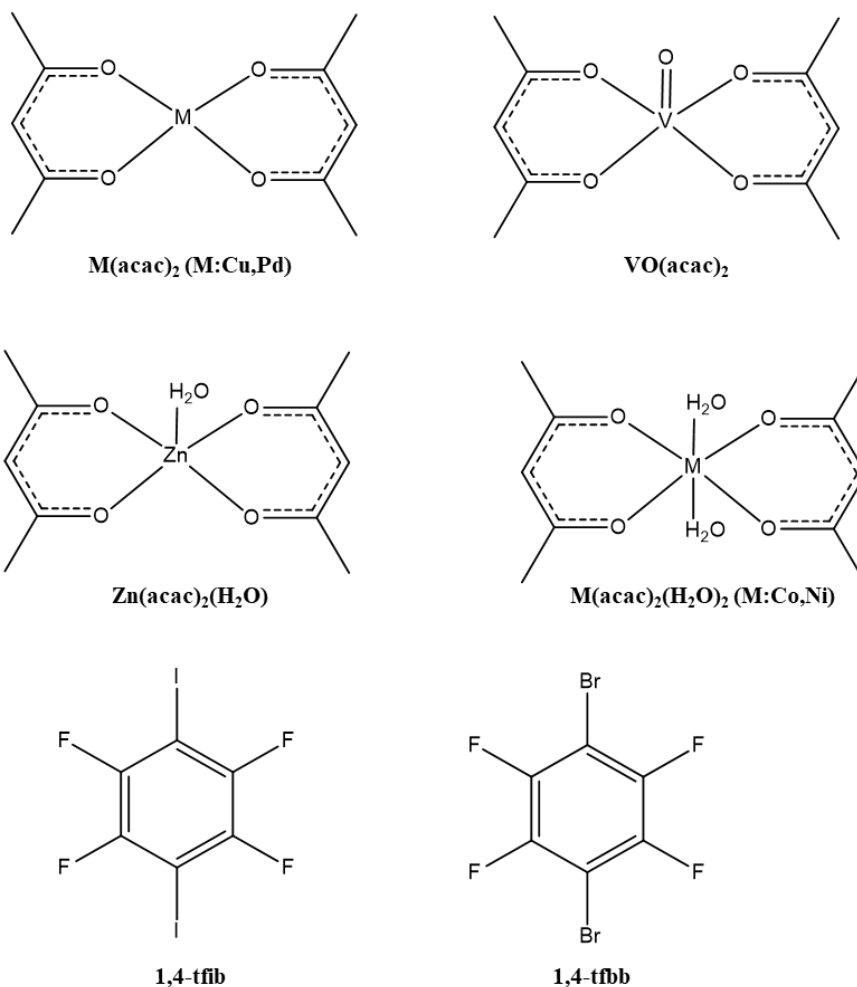
## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

Svi polazni spojevi i otapala su korišteni bez prethodnog pročišćavanja. U Tablici 1. prikazan je pregled njihovog podrijetla, a prikazi molekulskih struktura akceptora i donora su dani u shemi 5.

Tablica 1. Pregled podrijetla i čistoće spojeva i otapala te njihove molarne mase, tališta i vrelišta.

<b>Spoj</b>	<b>Proizvođač</b>	<b><math>M_r</math></b>	<b><math>t_t/^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>t_v/^\circ\text{C}</math></b>
<b>kobaltov(II) nitrat heksahidrat</b>	Merck	291,03	55	
<b>paladijev(II) klorid</b>	Kemika	177,33	678	
<b>vanadijev(IV) oksid sulfat monohidrat</b>	Kemika	180,99	105	
<b>bakrov(II) nitrat trihidrat</b>	Kemika	251,60	114	
<b>cinkov(II) acetat dihidrat</b>	Kemika	219,49	237	
<b>niklov(II) nitrat heksahidrat</b>	Kemika	290,79	56	
<b>acetilaceton</b>	Merck	100,12	-23	104,4
<b>triethylamin</b>	Sharlau	101,19	-115	88,8
<b>1,4- dijodtetrafluorbenzen</b>	Aldrich	401,87	108-110	
<b>1,4-dibromtetrafluorbenzen</b>	Alfa aesar	307,87	78-81	
<b>metanol</b>	Alkaloid Skopje	32,04	-98	64,7
<b>etanol, 96%</b>	Alkaloid Skopje	46,07	-114	78
<b>acetonitril</b>	J.T. Baker	41,05	-48	81-82



Shema 5. Molekulski diagrami koordinacijskih spojeva rabljenih kao akceptori i molekula **1,4-tfib** i **1,4-tfbb** rabljenih kao donori halogenske veze

### 3.2. Priprava spojeva

Kompleksi korišteni u ovom radu pripremljeni su sintezom iz otopine, a kokristali su dobiveni sintezom iz otopine i mehanokemijskom sintezom kompleksa s **1,4-tfib**-om i **1,4-tfbb**-om.

#### 3.2.1. Priprava kompleksa

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dobiveni su sintezom iz etanola. U otopinu pripadajuće soli dodana je stehiometrijska količina acetilacetona (**Hacac**) (1:2) uz mali dodatak trietilamina. Dobiveni talog profltriran je uz sniženi tlak.  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  je dobiven iz vodene otopine. Paladijev(II) klorid otopljen je u

zasićenoj otopini natrijevog klorida. U dobivenu žutu otopinu dodana je stehiometrijska količina Hacac (1:2). Dobiveni žuti kristali profiltrirani su uz sniženi tlak.

### 3.2.2. Mehanokemijski pokusi

Mehanokemijski pokusi provedeni su mljevenjem kompleksa ( $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ) i donora (**1,4-tfib** i **1,4-tfbb**) u omjeru 1:1 uz dodatak acetonitrila (MeCN). U tablici 2. dan je pregled eksperimentalnih podataka svih provedenih mehanokemijskih pokusa. Mehanokemijska sinteza provodila se u kugličnom mlinu *Retsch MM 200* pri frekvenciji 25 Hz, u posudici od čelika volumena 10 mL. Korištene su dvije kuglice promjera 7 mm, također od čelika.

Tablica 2. Pregled množinskih omjera i masa kompleksa (A) i donora (X) i volumena potpomagajuće tekućine, korištenih u mehanokemijskim pokusima

Reaktanti		Omjer $n(\text{X}):n(\text{A})$	$m(\text{X})/\text{g}$	$m(\text{A})/\text{g}$	$V(\text{MeCN})/\mu\text{L}$
X	A				
<b>1,4-tfib</b>	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0345	0,0255	20
	$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0173	0,0127	10
	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0268	0,0332	20
	$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	1:1	0,0353	0,0247	
		2:1	0,0222	0,0378	
	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:1	0,0347	0,0253	
	$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:1	0,0347	0,0253	
<b>1,4-tfbb</b>	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0324	0,0276	20
	$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0151	0,0149	10
	$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	1:1	0,0331	0,0269	20
	$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	1:1	0,0313	0,0287	
		2:1	0,0206	0,0384	
	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:1	0,0368	0,0232	
	$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:1	0,0368	0,0232	

### 3.2.3. Kristalizacijski pokusi (sinteza iz otopine)

Svi kristalizacijski pokusi provedeni su po istom općem postupku, na način da je mala količina kompleksa i donora pomiješana u posudici za kristalizaciju i zatim je dodan određeni volumen otapala ili smjese otapala (2–3 mL). Ako je bilo potrebno, smjesa je zagrijana ili je posudica za kristalizaciju uronjena u ultrazvučnu kupelj kako bi se dobila bistra otopina. Posudica za kristalizaciju s bistrom otopinom ostavljena je na sobnoj temperaturi do nastanka kristala produkta. U tablici 3. dan je pregled eksperimentalnih podataka pokusa kristalizacije.

Tablica 3. Pregled množinskih omjera i masa kompleksa (A) i donora (X), otapala i volumena otapalâ, korištenih tijekom kristalizacijskih pokusa.

Reaktanti		Omjer $n(X):n(A)$	$m(X)/g$	$m(A)/g$	Otapalo	V/mL
X	A					
1,4-tfib	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127	0,0200	EtOH	2,5
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH	2,5
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH + MeOH	3
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1	0,0127		EtOH	2,5
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH	2,5
	[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH	2,5
1,4-tfbb	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0135	0,0200	EtOH	3
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH	3
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0127		EtOH + MeOH	3
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1	0,0135		EtOH	3
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0135		EtOH	3
	[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	0,0135		EtOH	3

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku

Uspješnost mehanokemijskih pokusa utvrđena je usporedbom rentgenskih difraktograma pripremljenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata. Produkti pripremljeni sintezom iz otopine indentificirani su rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu i karakterizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Konačni sastav kokristala pripremljenih mehanokemijskom i sintezom iz otopine potvrđen je usporedbom rentgenskih difraktograma njihovih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima izračunatima na temelju strukturnih podataka dobivenih iz rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu.

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector*®1.3e.<sup>38</sup>

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu ploču) tako da pokriju površinu od  $\approx 0,5 \text{ cm}^2$  te su poravnati pomoću metalne spatule. Izvor zračenja korišten u analizi bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgeskog zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ .

Omjer inteziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $40^\circ$ . Korak pomicanja brojača bio je  $0,02^\circ$  uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,5 s. Nakon snimanja  $K_{\alpha 2}$  komponenta iz difraktograma je uklonjena i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom seta programa *Philips X'Pert Graphic & Identify85*<sup>39</sup> te *ConvX*.<sup>40</sup>

### 3.3.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture

Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćivani su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na četverokružni difraktometar *Xcalibur 3 Kappa CCD*, tvrtke *Oxford diffraction*. Izvor zračenja korišten u ovom slučaju je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda = 0,71073$  nm) radnog napona 50 kW, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.34*.<sup>41</sup> Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*<sup>42</sup> 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. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci također su obrađeni programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*. Strukture su rješavane direktnom metodom uporabom kristalografskog programa *SHELXS*, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL*.<sup>43</sup> Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima *WinGX 1.80.05*<sup>44</sup> i *PARST*.<sup>45,46</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi: *Mercury v3.10.1*<sup>47</sup> i *POVRay*<sup>48</sup>. Pri rješavanju struktura kod svih spojeva alifatski vodikovi atomi smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost C–H 0,960 Å i  $U_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}(C)$ . Hirshfeldove plohe, oko molekula donora računane su u programu *CrystalExplorer*,<sup>49,50</sup> kao i elektrostatski potencijal mapiran na njih, koji je računat na razini teorije HF-3-21G.

### 3.3.3. Termička istraživanja

Termička istraživanja obavljena su razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler Toledo DSC823*, a termogravimetrijski pokusi provedeni termovagom *Mettler Toledo TGA/SDTA*

851. Sva termička istraživanja provedena su u temperaturnom rasponu od 25 do 400 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min<sup>-1</sup> u dinamičkoj atmosferi dušika uz protok od 180 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Uzorci su prije pokusa usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u aluminijski lončić s poklopcem na kojem su probušene tri rupe. Za prikupljanje podataka i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 10.00*.<sup>51</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Mehanokemijska sinteza i sinteza iz otopine

Svi mehanokemijski pokusi kokristalizacije napravljeni su prema gotovo istom općem postupku sinteze te su se pokazali dobrima za brzo i učinkovito ispitivanje mogućnosti nastajanja kokristala između pripremljenih bis(acetilacetonatnih) kompleksa i donora halogenske veze. Pregled svih mehanokemijskih pokusa nalazi se u tablici 4, a pregled sinteza iz otopine u tablici 5. U Dodatku se nalaze difraktogrami praškastih uzoraka polaznih spojeva i kokristala.

Mehanokemijskom sintezom pripremljenih kompleksa i donora halogenske veze, uz katalitički dodatak acetonitrila, s **1,4-tfib**-om dobiveni su kokristali s  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  dok su s **1,4-tfbb**-om dobiveni kokristali s  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ . Pokušaj mehanokemijske sinteze  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s **1,4-tfbb**-om nije bio uspješan te je izolirana smjesa polaznih spojeva.

U slučaju mehanokemijske sinteze kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  s **1,4-tfib**-om i **1,4-tfbb**-om, u omjeru 1:1, dobiven je kokristal u omjeru 2:1 što je potvrđeno na temelju kristalne strukture. Napravljeno je novo mljevenje u omjeru 2:1 te se na temelju usporedbe praškastih uzoraka može zaključiti da se mljevenjem bilo u omjeru 1:1 ili 2:1 dobiva kokristal u omjeru 2:1.

Sintezom iz otopine uspješno su dobiveni kristali kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  s **1,4-tfib**-om i  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  i  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  s **1,4-tfbb**-om. Sintezom iz otopine dobiveni su kristali kokristala u slučaju  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  s **1,4-tfbb**-om, ali nisu bili dovoljno visoke kvalitete da bi bili pogodni za pokus difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Svi dobiveni spojevi bili su fazno čisti osim u slučaju kokristalâ  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  s **1,4-tfib**-om i **1,4-tfbb**-om gdje je iz otopine dobivena smjesa kokristala i reaktanta.

Tablica 4. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa

Reaktanti		Omjer $n(\mathbf{X}):n(\mathbf{A})$	V(MeCN)/ $\mu\text{L}$	Ishod
X	A			
1,4-tfib	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	20	[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	10	[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	20	[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1		[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (1,4-tfib)
		2:1		
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1		[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)		
1,4-tfbb	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	20	[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	10	[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	20	[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1		[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (1,4-tfbb)
		2:1		
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1		Smjesa reaktanata
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	Smjesa reaktanata		

Tablica 5. Pregled rezultata sinteze iz otopine

Reaktanti		Omjer $n(\mathbf{X}):n(\mathbf{A})$	Otopalo	V/mL	Ishod
X	A				
1,4-tfib	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	2,5	[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	2,5	[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH + MeOH	3	[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib) + [Cu(acac) <sub>2</sub> ]
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1	EtOH	2,5	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (1,4-tfib)
		2:1	EtOH		
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	2,5	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	2,5	[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	
1,4-tfbb	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	3	[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb) + [Cu(acac) <sub>2</sub> ]
	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	3	[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)*
	[VO(acac) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH + MeOH	3	[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)*
	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1:1	EtOH	3	[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (1,4-tfbb)
		2:1			
	[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	3	Smjesa reaktanata
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1:1	EtOH	3	Smjesa reaktanata	

\*- dobiveni su jedinični kristali, ali nisu bili dovoljno dobri za pokus difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu



## 4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovog rada pripravljeno je deset kokristala. Za kokristale  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  i  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  određene su molekulske i kristalne strukture. Ustanovljeno je da se difraktogrami praškastih uzoraka kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  uglavnom poklapaju s difraktogramima analoga s  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ -om, što dovodi do zaključka da su izostrukturani.

U svim navedenim kokristalima prisutna je halogenska veza  $\text{O}\cdots\text{X}$ . Kristalografski podatci za kokristale kojima su određene kristalne strukture nalaze se u Dodatku, a geometrijski parametri halogenskih veza u pripremljenim kokristalima u tablici 6..

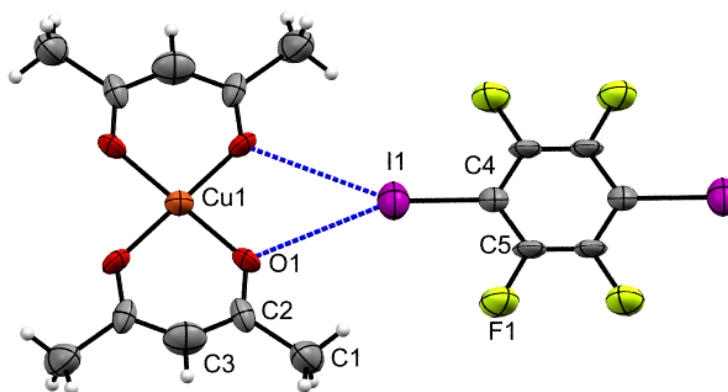
Tablica 6. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripremljenim kokristalima; udaljenost između dva atoma u kontaktu ( $d(\text{D}-\text{X}\cdots\text{A})$ ), vezni kut  $\text{C}-\text{O}\cdots\text{X}$  ( $\alpha$ ), i relativno skraćenje halogenske veze u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa atoma koji sudjeluju u vezi ( $RS = 1 - d(\text{X}\cdots\text{A})/[\text{r}_{\text{vdW}}(\text{X}) + \text{r}_{\text{vdW}}(\text{A})]$ ).

Spoj	D–X⋯A	$d(\text{D}-\text{X})$ / Å	$d(\text{X}\cdots\text{A})$ / Å	$\alpha / ^\circ$	RS/%
$[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C4–I1⋯O1	2,121	3,405	158,00	3,8
			3,405*		
$[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$	C4–Br1⋯O1	1,954	3,356	157,06	0,4
			3,356*		
$[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C11–I1⋯O1	2,173	3,304	156,07	5,6
			3,304*		
$[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C7–I1⋯O2	2,085(4)	3,285(3)	161,85(1)	6,2
	C7–I1⋯O3		3,352(3)	150,12(1)	4,2
$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C12–I1⋯O2	2,063(9)	3,08(6)	163,23(3)	12
	C12–I1⋯O3		3,271(6)	143,07(3)	6,6
$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$	C12–Br1⋯O2	1,883(4)	3,116(2)	156,13(1)	7,5
	C12–Br1⋯O4		3,169(2)	149,84(1)	6,0
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C4–I1⋯O2	2,077	3,05	176,13	12,9
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$	C4–I1⋯O2	2,093	3,057	176,17	12,7

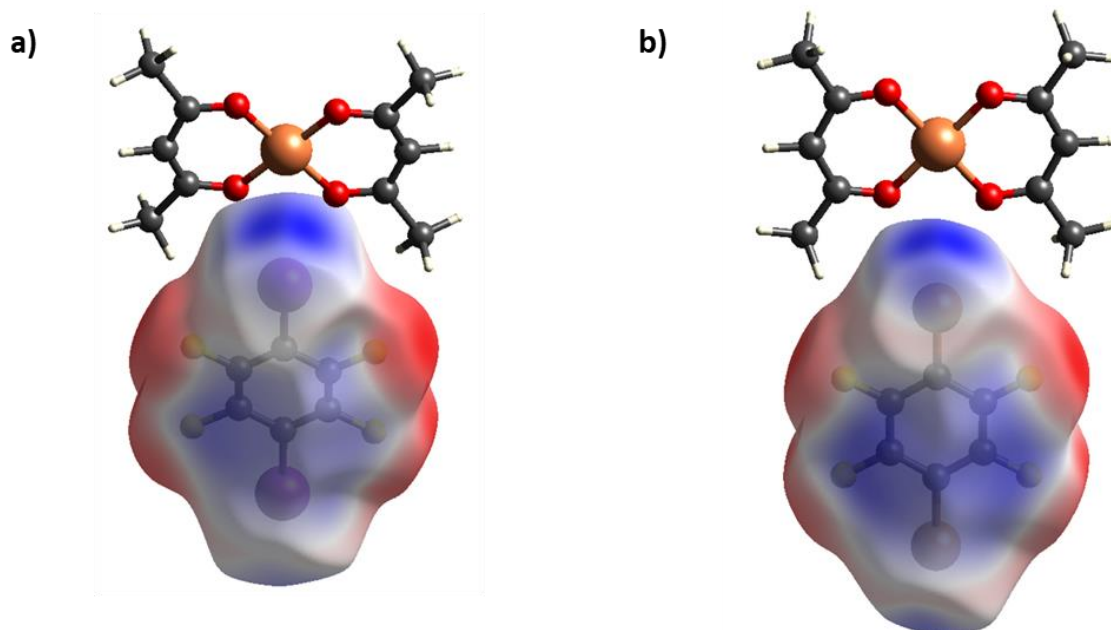
\*-veze su povezane ravninom simetrije

4.2.1. Kokristali  $[Cu(acac)_2](1,4-tfib)$ ,  $[Cu(acac)_2](1,4-tfbb)$  i  $[Pd(acac)_2](1,4-tfib)$ 

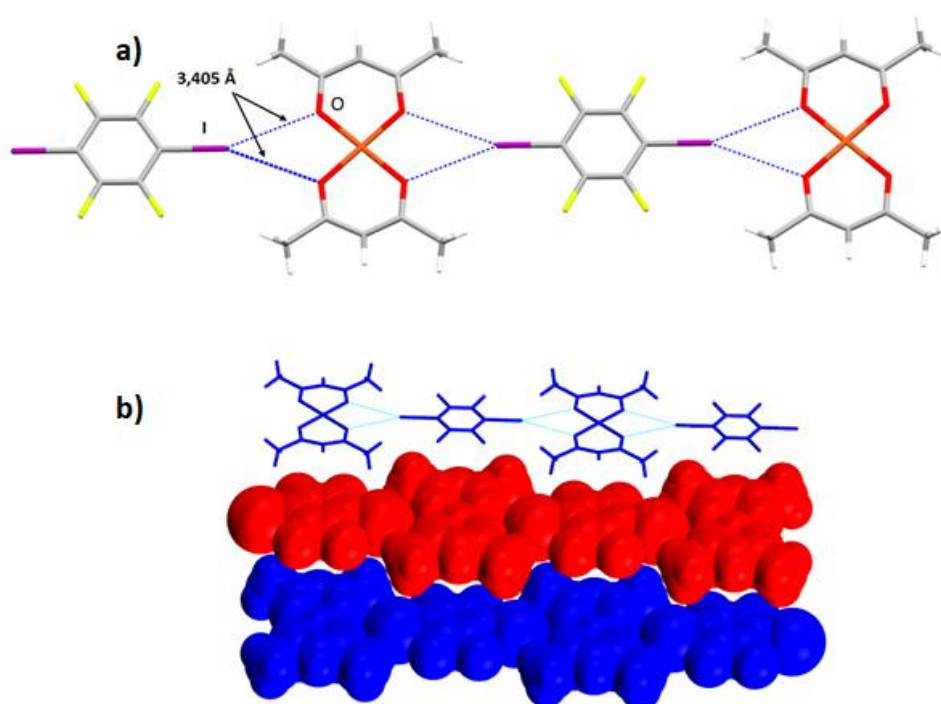
Kokristal  $[Cu(acac)_2](1,4-tfib)$  (slika 12.) kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $C 2/m$ ). Jedinična ćelija sadrži jednu molekulu  $[Cu(acac)_2]$  i jednu molekulu **1,4-tfib**. U kristalu čistog kompleksa koordinacija bakrovog iona u molekuli  $[Cu(acac)_2]$  je kvadratna, a istu geometriju zadržava i u kokristalu. Usljed nastanka kokristala, duljine veza i kutevi unutar molekule kompleksa malo se promijene u kokristalu u odnosu na čisti kompleks. Prilikom nastajanja kokristala dolazi do produljenja veze C–I ( $d(C-I) = 2,121 \text{ \AA}$ ) za  $0,042 \text{ \AA}$  u odnosu na duljinu veze u slobodnoj molekuli **1,4-tfib**-a ( $d(C-I) = 2,079 \text{ \AA}$ ). Vezno mjesto sastoji se od para susjednih kelatirajućih atoma kisika O1–O1. Međusobna udaljenost navedenih atoma kisika u kokristalu iznosi  $2,551 \text{ \AA}$  dok u čistom kompleksu iznosi  $2,625 \text{ \AA}$ .<sup>52</sup> Molekula **1,4-tfib**-a povezuje se halogenskom vezom  $I \cdots O$  ( $d(I1 \cdots O1) = 3,405 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ) s kelatirajućim parom O1–O1 molekule kompleksa. Analizom elektrostatskog potencijala koji je mapiran na Hirshfeldovu plohu **1,4-tfib**-a, može se vidjeti da potencijal na Hirshfeldovoj plohi ima dva identična maksimuma, čija vrijednost iznosi  $0,063 \text{ a.u.}$  (slika 13a). Nastali lanci se međusobno slažu na način da se molekule **1,4-tfib**-a smještaju iznad molekula kompleksa. Udaljenost između dvaju lanaca iznosi  $3,570 \text{ \AA}$ . (slika 14b)



Slika 12. ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[Cu(acac)_2](1,4-tfib)$  s označenim atomima, halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$



Slika 13. Hirshfeldova ploha oko molekule: a) **1,4-tfib**-a u kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\text{1,4-tfib})$  i b) **1,4-tfib**-a u kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\text{1,4-tfib})$  na koju je mapiran elektrostatski potencijal koji je računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. a) 0,068 a.u.; b) 0,046 a.u.), a crvenom negativni (min. – 0,03 a.u.) elektrostatski potencijal.



Slika 14. Prikaz: a) povezivanje molekula u kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$  gledano u smjeru kristalografske osi  $a$ ; b) slaganje lanaca u kristalnu strukturu. Halogenska veza je prikazana plavom isprekidanom linijom.

Kokristali  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfbb})$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$  izostrukturalni su s opisanim kokristalom  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$  jesu.

Promjenom metalnog centra iz  $\text{Cu}^{2+}$  u  $\text{Pd}^{2+}$  dolazi do male promjene u duljini veze M–O, ali geometrija kompleksa ostaje slična. Udaljenost između para O1–O1 u kristalu čistog kompleksa  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  iznosi  $2,674 \text{ \AA}^{53}$  dok u kokristalu  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$  ona iznosi  $2,68 \text{ \AA}$ . Te su udaljenosti nešto veće nego u slobodnom  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  i kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ . Duljina halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{I1}\cdots\text{O1}) = 3,304 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ) manja nego u kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ . Produljenje veze C–I ( $d(\text{C–I}) = 2,119 \text{ \AA}$ ) u kokristalu  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$  iznosi  $0,092 \text{ \AA}$ .

Promjenom donora halogenske veze, u kokristalu  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfbb})$  dolazi do promjene udaljenosti između O1–O1 na vrijednost od  $2,616 \text{ \AA}$ , a duljina halogenske veze  $\text{Br}\cdots\text{O}$  iznosi  $d(\text{Br1}\cdots\text{O1}) = 3,356 \text{ \AA}$ . S obzirom da je atom broma poprilično manji od atoma joda, u obzir treba uzeti relativno skraćenje u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa.

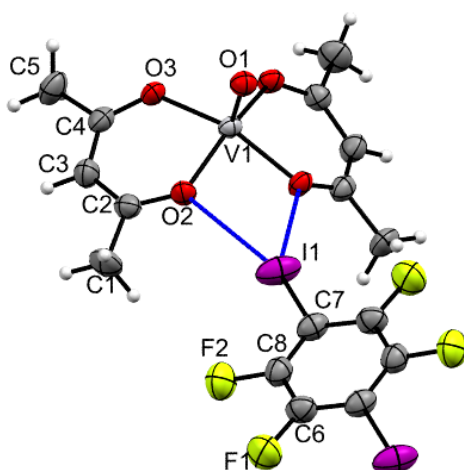
Ono u slučaju broma iznosi 0,4 %, a slučaju joda 5,6 % pa se može zaključiti da je veza Br $\cdots$ O slabija od veze I $\cdots$ O. Usporedbom elektrostatskih potencijala može se zaključiti da je **1,4-tfbb** slabiji donor halogenske veze od **1,4-tfib**-a jer na atomu broma elektrostatski potencijal iznosi 0,042 a.u. što je manje u odnosu na atom joda u analognoj molekuli (slika 13b.).

Za razliku od kokristala [Cu(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**), lanci u kokristalima [Cu(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfbb**) i [Pd(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**) povezuju se dodatnim kontaktima tako primjerice lanci u kokristalu [Pd(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**) povezuju se kontaktima C–H $\cdots$ F ( $d(\text{H1B}\cdots\text{F11})= 2,554 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ), dok su u [Cu(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfbb**) osim kontakata C–H $\cdots$ F ( $d(\text{H3B}\cdots\text{F1})= 2,455 \text{ \AA}$ ;  $-x, y, -z$ ) prisutni i kontakti C–H $\cdots$ Br ( $d(\text{H3C}\cdots\text{Br1})= 3,001 \text{ \AA}$ ;  $-x, y, -z$ ).

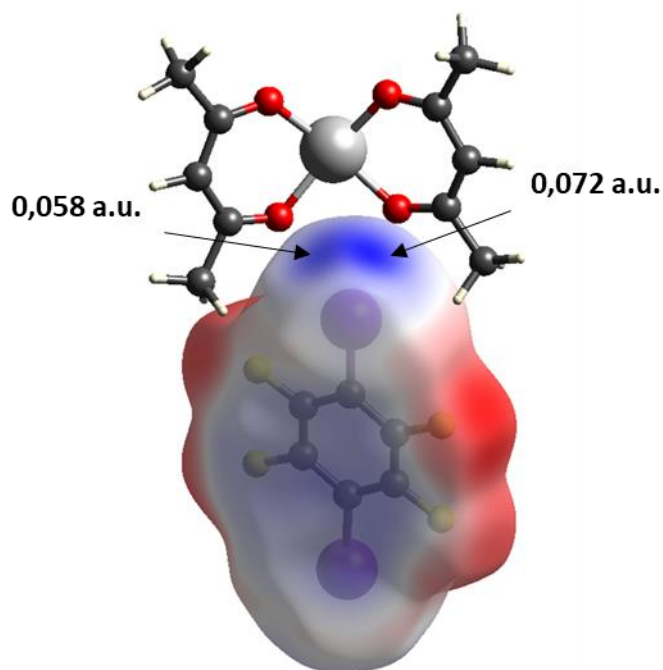
#### 4.2.2. Kokristal [VO(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**)

Kokristal [VO(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**) (slika 15.) kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $C 2/c$ ). Jedinična ćelija sadrži jednu molekulu [VO(**acac**)<sub>2</sub>] i jednu molekulu **1,4-tfib**. U kristalu čistog [VO(**acac**)<sub>2</sub>] koordinacija vanadijevog atoma u molekuli [VO(**acac**)<sub>2</sub>] je kvadratno-piramidalna.<sup>54</sup> U kristalu čistog kompleksa udaljenost atoma vanadija od srednjih ravnina kelatnih prstenova kompleksa iznosi 0,363 Å i 0,246 Å, a diedarski kut među ravninama iznosi 19,96°. U nastalom kokristalu odstupanje atoma vanadija od srednje ravnine kelatnog prstena je nešto manje i iznosi 0,226 Å, dok je diedarski kut među ravninama dvaju kelatnih prstenova veći te iznosi 51,53°. Usljed nastajanja kokristala duljine veza i kutevi unutar kompleksa značajno se ne mijenjaju. Vezno mjesto sastoji se od para kelatirajućih atoma kisika koji su u kokristalu međusobno udaljeni 2,701 Å, a u slobodnom kompleksu 2,629 Å. Molekule [VO(**acac**)<sub>2</sub>] povezane su s molekulama **1,4-tfib**-a preko kelatirajućeg para O2–O3 halogenskim vezama tipa I $\cdots$ O ( $d(\text{I1}\cdots\text{O2})= 3,285 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ;  $d(\text{I1}\cdots\text{O3})= 3,352 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ) pri čemu tvore lance. Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu molekule **1,4-tfib**-a u kokristalu, može se uočiti da pozitivni elektrostatski potencijal na mjestu gdje dolazi do interakcije nije podjednako raspodijeljen, odnosno postoje dva različita maksimuma, pri čemu jedan iznosi 0,072 a.u., a drugi 0,058 a.u. (slika 16). Temeljem toga i analize geometrije nastalih veza se može zaključiti da se radi o asimetričnoj bifurkiranoj halogenskoj vezi. Produljenje veze C–I ( $d(\text{C–I}) = 2,085 \text{ \AA}$ ) u kokristalu [VO(**acac**)<sub>2</sub>](**1,4-tfib**) nije značajno i iznosi 0,006 Å u odnosu na slobodnu molekulu **1,4-tfib**-a.<sup>55</sup> Usljed pakiranja molekula u kristal, susjedne molekule [VO(**acac**)<sub>2</sub>] međusobno se povezuju preko oksovanadijevog atoma kisika tvoreći koordinacijski polimer. Duljina veze V=O iznosi 1,603

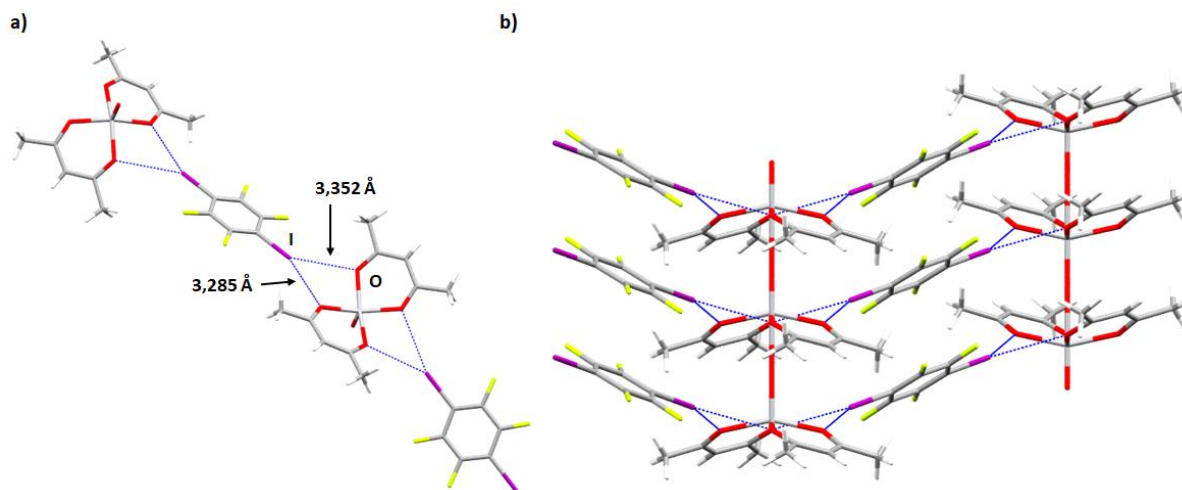
Å što je nešto dulje nego u kristalu čistog  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  gdje iznosi 1,600 Å, a duljina veze O–V iznosi 2,433 Å. Nastali koordinacijski polimer predstavlja vrlo rijedak način povezivanja atoma vanadija u linearni polimer preko premošujućih kisikovih atoma oksovanadija. Kristalna struktura sastoji se od lančastih koordinacijskih polimera koji su međusobno povezani molekulama **1,4-tfib**-a (slika 17b).



Slika 15. ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



Slika 16. Hirshfeldova ploha **1,4-tfib**-a u kokristalu  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  na koju je mapiran elektrostatski potencijal koji je računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,069 a.u.), a crvenom negativni (min  $-0,030$  a.u. ) elektrostatski potencijal.

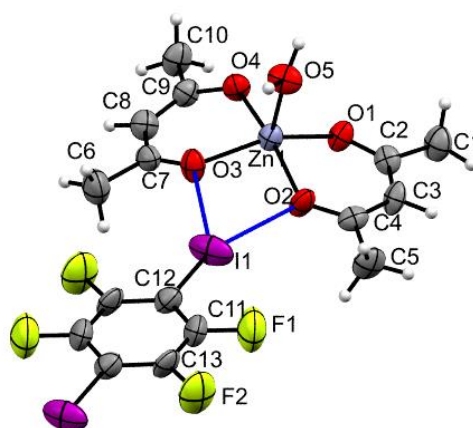


Slika 17. Prikaz: a) povezivanja molekula u kokristalu  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  gledano u smjeru približnom kristalografskoj osi  $b$ ; b) povezivanja molekula  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  u polimerne lance te njihovo međusobno povezivanje molekulama **1,4-tfib**-a. Halogenska veza prikazana je plavom isprekidanom linijom.

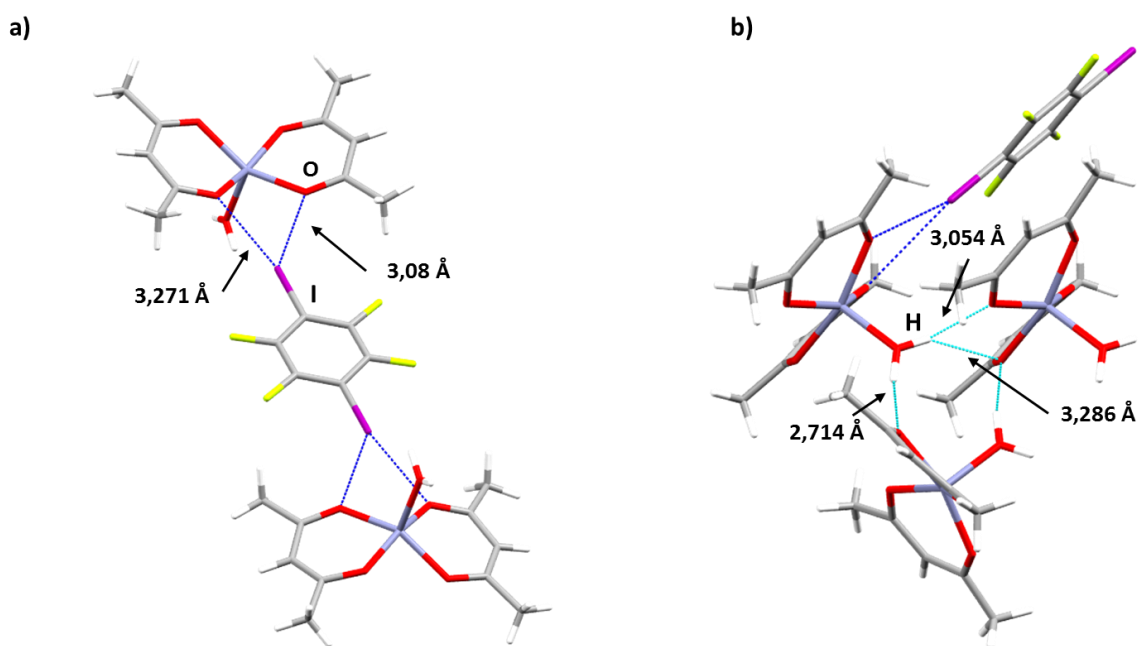
#### 4.2.3. Kokristali $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ i $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$

Kokristal  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  (slika 18.) kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $P 2_1/n$ ). Jednična ćelija sadrži dvije molekule  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  i jednu molekulu  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ . U kristalu čistog kompleksa koordinacija cinkovog iona u molekuli  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  je kvadratno-piramidalne geometrije. Prilikom povezivanja molekule kompleksa u kokristal ne dolazi do značajne promjene u geometriji kompleksa. Oba para kelatirajućih atoma kisika sudjeluju u međumolekulskom povezivanju. U kristalnoj strukturi čistog kompleksa molekule  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  povezuju se preko kisikovih atoma (koji sudjeluju u vodikovoj vezi) s koordiniranom molekulom vode susjedne molekule  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  vodikovom vezom tipa  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{O}5\cdots\text{O}1)= 2,858 \text{ \AA}$ ) u jednom smjeru, te vodikovom vezom tipa  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{O}5\cdots\text{O}4)= 2,714 \text{ \AA}$ ) s koordiniranom molekulom vode  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  u drugom smjeru te na taj način nastaje lanac sastavljen od molekula kompleksa.<sup>56</sup> Isti način povezivanja očuvan je i u kristalnoj strukturi kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ , pri čemu duljne veza iznose  $d(\text{O}5\cdots\text{O}1)= 3,054 \text{ \AA}$  i  $d(\text{O}5\cdots\text{O}4)= 2,714 \text{ \AA}$ , što je nešto kraće nego u kristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Ovakvim načinom povezivanja atomi O2 i O3 ostaju slobodani kao potencijalan akceptor halogenske veze. Udaljenost među atomima O2 i O3 u kokristalu iznosi  $2,781 \text{ \AA}$  dok je u slobodnom kompleksu  $2,843 \text{ \AA}$ . Par O2-O3 sudjeluje u povezivanju molekula  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  s molekulama  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ -a asimetričnom bifurkiranom halogenskom vezom  $\text{I}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{I}1\cdots\text{O}2)= 3,080 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ;  $d(\text{I}1\cdots\text{O}3)= 3,271 \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ). Tako nastali dvostruki lanac  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  povezan je sa susjednim lancem molekulama  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$  (slika 19). Analizom elektrostatskog potencijala koji je mapiran na Hirshfeldovu plohu molekule  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ -a može se uočiti da pozitivni elektrostatski potencijal, na mjestu gdje dolazi do interakcije, ima dva različita maksimuma koji iznose  $0,092 \text{ a.u.}$  odnosno  $0,044 \text{ a.u.}$  (slika 20a).





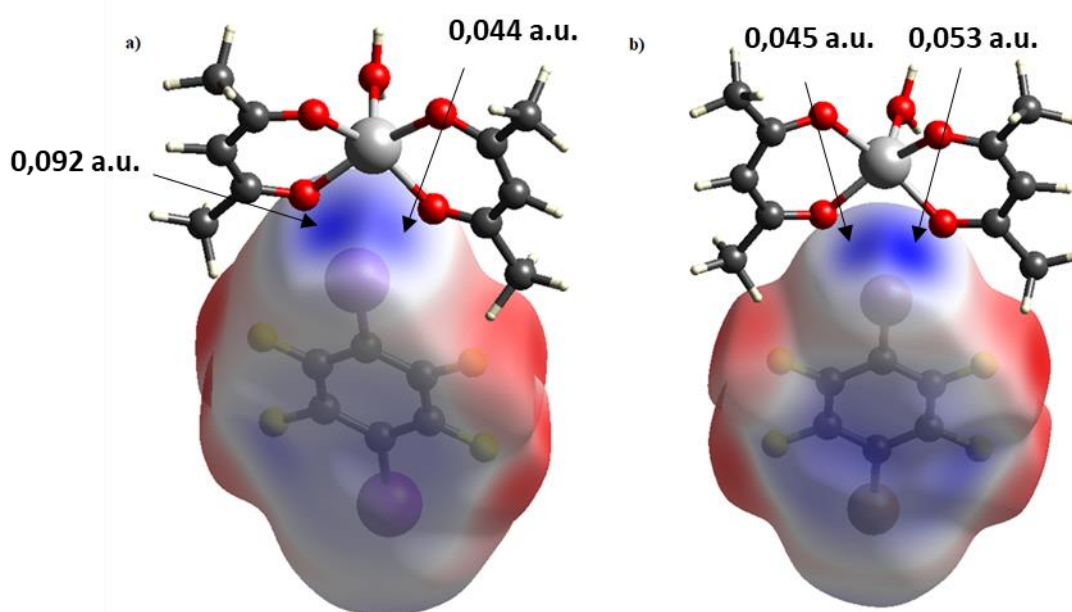
Slika 18. ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



Slika 19. Prikaz: a) povezivanja molekula u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  gledano u smjeru kristalografske osi  $c$ ; b) međusobnog povezivanja molekula  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  vodikovom vezom u kokristalu. Halogenska veza prikazana je plavom isprekidanom linijom, a vodikova veza svijetloplavom isprekidanom linijom.

Kokristal  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  izostrukturan je s kokristalom  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ . Udaljenost među atomima kisika O2 i O4 koji u kokristalu

$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  sudjeluju u halogenskoj vezi iznosi  $2,797 \text{ \AA}$ , što nešto dulje nego u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ .<sup>53</sup> Duljine halogenskih veza  $\text{Br}\cdots\text{O}$  iznose  $d(\text{Br}1\cdots\text{O}2) = 3,116 \text{ \AA}$   $d(\text{Br}1\cdots\text{O}4) = 3,169 \text{ \AA}$ . Usporedbom mape elektrostatskih potencijala mapiranih na Hirshfeldovu plohu  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ -a u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  i  $\mathbf{1,4\text{-tfbb}}$ -a u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ , može se uočiti da je na atomu joda u  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ , veći maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala (0,092 a.u.) usmjeren prema jednom kelatirajućem atomu kisika tvoreći jaku interakciju koja je dominantna, a interakcija s drugim kelatirajućem atomom kisika ima sporednu ulogu, dok je u slučaju halogenske veze preko atoma broma u  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  pozitivni elektrostatski potencijal simetričnije raspoređen odnosno bifurkirana halogenska veza je simetričnija. U slučaju kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  i  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ , na temelju usporedbe geometrija nastalih halogenskih veza i elektrostatskih potencijala može se zaključiti da je atom joda jači donator halogenske veze jer radi jače i usmjerenije interakcije nego atom broma.



Slika 20. Hirshfeldova ploha: a)  $\mathbf{1,4\text{-tfib}}$ -a u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ; b)  $\mathbf{1,4\text{-tfbb}}$ -a u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ ; na koju je mapiran elektrostatski potencijal koji je računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom je označen pozitivni (max. a) 0.096 a.u.; b) 0.06 a.u.) naboj, a crvenom negativni (min. a)  $-0.031$  a.u.; b)  $-0.028$  a.u.) potencijal.

Udaljenost između O1-O3 nešto je veća nego u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfib})$  i iznosi 2,748 Å. Molekule  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$  povezuju se u isti motiv koji je prisutan i u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfib})$ . Duljina vodikove veze O5–H20…O1 iznosi  $d(\text{O5}\cdots\text{O1}) = 2,88$  Å, manja je od one u kokristalu  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfib})$ . Vodikova veza O5–H10…O3 ( $d(\text{O5}\cdots\text{O3}) = 2,739$  Å) je nešto dulja.

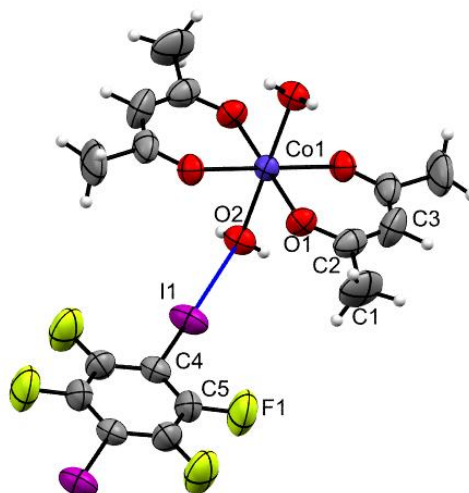
#### 4.2.4. Kokristali $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ i $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$

Kokristal  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  (slika 21) kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $C 2/m$ ). Jednična ćelija sadrži jednu molekulu  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i jednu molekulu  $\mathbf{1,4-tfib}$ . U kristalu čistog kompleksa koordinacija kobaltovog iona u molekuli  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  je oktaedarske geometrije, a navedena geometrija ostaje i prilikom nastajanja kokristala.<sup>57</sup> Za razliku od  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfib})$  (poglavlje 4.2.3), umjesto jedne koordinirane molekule vode, na metalni centar koordinirane su dvije molekule vode. U kristalu  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  molekule se međusobno povezuju vodikovim vezama preko koordiniranih molekula vode, te u povezivanju sudjeluju oba para kelatirajućih atoma kisika. Za razliku od kristala  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,<sup>56</sup> u kokristalu  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  molekule koordinirane vode povezuju se s kelatirajućim atomima kisika O1 vodikovom vezom tipa O–H…O ( $d(\text{O5}\cdots\text{O4}) = 2,78$  Å;  $-x, y, -z$ ). Na taj način nastaju lanci molekula  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  međusobno povezani vodikovom vezom. Uslijed toga atomi O1 postaju nedostupni za povezivanje halogenskom vezom. Kao jedini potencijalni akceptor halogenske veze preostaje kiskov atom koordinirane vode, O2, koji ne sudjeluje u povezivanju vodikovom vezom kao akceptor. Nastali susjedni lanci kompleksa povezuju se s molekulama  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a halogenskom vezom tipa I…O ( $d(\text{I1}\cdots\text{O2}) = 3,05$  Å;  $x, y, z$ ) preko O2.

Kokristal  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  izostrukturnan je s kokristalom  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ . Promjenom metalnog centra ne dolazi do velikih promjena u geometriji samog kompleksa kao ni u geometriji halogenske i vodikove veze. Duljina halogenske veze u kokristalu  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  iznosi 3,058 Å.

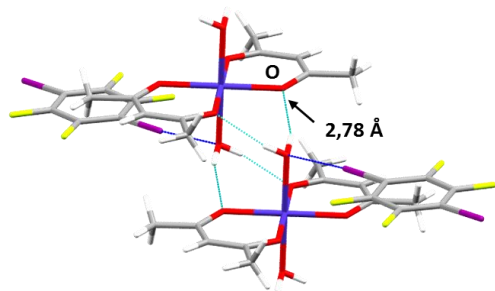
Za razliku od  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ne stvaraju kokristale s  $\mathbf{1,4-tfib}$ -om niti kokristalizacijom iz otopine niti mehanokemijski.  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  su tako jedina dva kompleksa koji ne tvore kokristale s  $\mathbf{1,4-tfib}$ -om, a također i jedina dva koji halogensku vezu tvore preko koordinirane molekule vode. Za razliku od njih, svi spojevi koji rade halogensku vezu preko kelatirajućih atoma daju kokristale s oba

donora, što potvrđuje da je halogenska veza  $X\cdots O$  (kelatirajući) dominantna nad  $X\cdots OH_2$ . Kokristali s  $[Zn(\mathbf{acac})_2(H_2O)]$  pak potvrđuju da je povezivanje vodikovom vezom tipa  $O-H\cdots O$  dominantna nad halogenskom vezom  $X\cdots O$  jer je očuvano povezivanja molekula  $[Zn(\mathbf{acac})_2(H_2O)]$  jakim vodikovim vezama prilikom kokristalizacije.

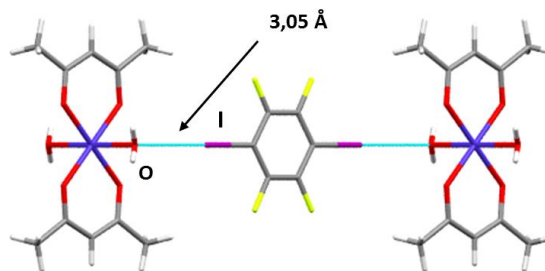


Slika 21. ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[Co(\mathbf{acac})_2(H_2O)_2](\mathbf{1,4-tfib})$  s označenim atomima i halogenskom (plavo) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å

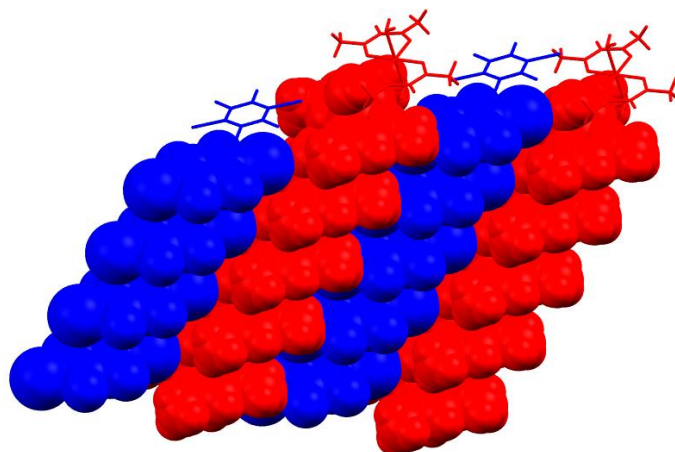
a)



b)



Slika 22. Prikaz: a) povezivanja molekula  $[Co(\mathbf{acac})_2(H_2O)_2]$  vodikovom vezom gledano u priližnom smjeru  $[011]$ ; b) međusobno povezivanje molekula u kokristalu  $[Co(\mathbf{acac})_2(H_2O)_2](\mathbf{1,4-tfib})$ . Halogenska veza je prikazana plavom isprekidanom linijom, a vodikova veza svijetloplavom isprekidanom linijom.



Slika 23. Prikaz povezivanja lanaca nastalih povezivanjem molekula  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  vodikovom vezom (plavo) molekulama **1,4-tfib-a** (crveno) u slojeve okomite u smjeru kristalografske osi *c*.

### 4.3. Termička istraživanja

U tablicama 8–11 prikazani su rezultati termičke analize reaktanata i pripremljenih kokristala.

Tablica 8. Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije reaktanata korištenih u pripravi kokristala ( $t_r$  – temperaturni raspon signala;  $t_e$  – temperatura događaja;  $\Delta H$  – entalpija događaja).

Spoj	$t_r/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
<b>1,4-tfib</b>	71-91	80	-1,20
	91-124	106	-12,68
<b>1,4-tfbb</b>		79	-13,04
		150	-34,65
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	208-282	252	-69,36
$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	187-272	243	-61,77
$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	228-268	257	-30,05
$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	57-110	83	-93,24
	121-139	129	-29,44
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	52-115	75	-41,86
	120-138	121	-9,87
	171-191	182	-9,26
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	62-102	75	-29,57
	102-131	104	-14,68

Tablica 9. Rezultati pokusa termogravimetrijske analize reaktanata korištenih u pripravi kokristala ( $t_r$  – temperaturni raspon signala ;  $\Delta m_{rel}$  – gubitak mase).

Spoj	$t_r/^\circ\text{C}$	$\Delta m_{rel} / \%$
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	79-290	76,4
[Pd(acac) <sub>2</sub> ]	116-298	59,6
[VO(acac) <sub>2</sub> ]	186-324	65,7
[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	70-112	7,7
	113-266	74,1
[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	60-116	10,9
	117-157	3,8
	156-360	49,8
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	46-104	12,6
	104-148	6,3
	191-332	29,2

Tablica 10. Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije kokristala dobivenih mehanokemijskim pokusima ( $t_r$  – temperaturni raspon signala ;  $t_e$  – temperatura događaja;  $\Delta H$  – entalpija događaja).

Spoj			$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
	$t_r/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	
[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	150-231	197	-59,97
	231-274	246	-59,06
[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	96-194	149	-54,31
	206-279	250	-80,44
[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	190-243	216	-66,55
	243-261	243	-28,76
[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	108-183	142	-76,46
	188-254	209	-66,44
[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	148-212	178	-68,48
	234-263	258	-21,12
[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	91-113	109	-9,36
	257-230	254	-16,27
[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	71-107	81	-38,41
	106-125	114	-58,34
	147-225	150	-81,41
[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	48-117	90	-150,29
	119-133	122	-4,71
	164-232	185	-68,54
[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	34-102	42	-107,04
	106-124	117	-14,66
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	56-120	80	-79,66
	135-169	153	-33,29

Tablica 11. Rezultati pokusa termogravimetrijske analize kokristala dobivenih mehanokemijskom sintezom ( $t_r$  – temperaturni raspon signala ;  $\Delta m_{rel}$  – gubitak mase).

Spoj		
	$t_r/^\circ\text{C}$	$\Delta m_{rel}/\%$
[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	125-231	39,6
	231-285	20,7
[Cu(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	104-208	51,9
	208-295	39,1
[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	113-260	56,3
[Pd(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	95-207	52,5
	207-275	27,3
[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	94-196	54,1
	196-276	27,6
[VO(acac) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	69-142	50,2
	146-276	36,2
[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	65-120	5,8
	120-276	73,0
[Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfbb)	54-118	11,4
	118-185	32,2
	184-313	42,8
[Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	60-112	7,0
	112-214	48,1
	213-382	14,4
[Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](1,4-tfib)	64-119	7,1
	118-230	51,5
	224-346	14,9



DSC krivulja kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  sadrži dva široka endotermna signala, jedan pri temperaturi od 197 °C a drugi pri temperaturi od 246 °C. Analizom DSC i TG krivulje može se zaključiti da u prvom koraku dolazi do raspada kokristala jer se po gubitku mase koji iznosi 60,4 % vidi da odgovara isparavanju  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a (teorijski,  $\Delta m_{\text{rel}} = 60,6 \%$ ). U drugom koraku dolazi do raspada ostatka. DSC krivulja kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$  također ima dva široka endotermna signala. U usporedbi s DSC krivuljom kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ , prvi signal je na nižoj temperaturi koja iznosi 149 °C, iz čega se može zaključiti da je kokristal  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  stabilniji od kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$  što je u skladu s opaženim većim relativnim skraćanjem tj. jačom vezom. Drugi signal je na sličnoj temperaturi koja iznosi 250 °C. Prvi korak detektiran na TG krivulji odgovara raspadu kokristala odnosno hlapljenju  $\mathbf{1,4-tfbb}$ -a ( $\Delta m_{\text{rel}} = 51,9 \%$ ; teorijski, 54,0 %), a drugi korak je isti kao i u prethodnom slučaju.

DSC krivulje kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  i  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$  također sadrže dva široka endotermna signala. U slučaju DSC krivulje kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  signali su dosta bliski jedan drugom odnosno prvi signal se opaža pri 216 °C, a drugi na 243 °C dok TG krivulja ukazuje na samo jedan korak uz gubitak mase od 56,3 % (teorijski, 56,9 %) koji odgovara hlapljenju  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a. Analizom krivulja može se zaključiti da dolazi do raspada kokristala što odgovara prvom širokom signalu u DSC krivulji, a potom slijedi raspad ostatka. U DSC krivulji kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$  prvi signal pojavljuje se pri 142 °C, što je za 75 °C niže nego u slučaju  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ , što posljedično znači da je manje stabilan. Kao i u prethodnom slučaju, prvi signal odgovara raspadu kokristala odnosno u ovom slučaju hlapljenju  $\mathbf{tfbb}$ -a ( $\Delta m_{\text{rel}} = 52,5 \%$ ; teorijski, 50,3 %), a drugi raspadu ostatka.

DSC krivulja kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  sadrži dva signala, jedan široki endotermni signal koji je pri 178 °C i drugi oštri endotermni signal koji se pojavljuje na temperaturi od 258 °C. Prvi korak odgovara raspadu kokristala i hlapljenju  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a ( $\Delta m_{\text{rel}} = 54,1 \%$ ; teorijski, 60,2 %), a drugi odgovara raspadu kompleksa. Slično izgleda DSC krivulja kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ , pri čemu se prvi oštri endotermni signal pojavljuje pri 109 °C koja je za 69 °C niža nego u slučaju  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$ , što dovodi do zaključka da je  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  stabilniji nego  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$ . Kao i u predhodnoj DSC krivulji, prvi signal odgovara raspadu kokristala a ( $\Delta m_{\text{rel}} = 50,2 \%$ ; teorijski, 53,7 %) a drugi raspadu kompleksa.

Usporedbom TG i DSC krivulja kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfib})$  može se zaključiti da prvi široki endotermni signal ( $t = 81^\circ\text{C}$ ) odgovara gubitku koordinirane vode ( $\Delta m_{\text{rel}} = 5,8\%$ ; teorijski,  $3,7\%$ ), dok drugi oštri endotermni signal ( $t = 114^\circ\text{C}$ ) odgovara raspadu kokristala, te potom široki endotermni ( $t = 150^\circ\text{C}$ ) odgovara raspadu preostalog kompleksa. U slučaju kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4-tfbb})$  prvi široki endotermni signal ( $t = 90^\circ\text{C}$ ) odgovarao bi gubitku koordinirane vode i raspadu kokristala što je na temelju usporedbe krivulja dosta teško razlučiti. Nakon toga slijedi korak koji bi odgovarao potpunom raspadu preostalog kompleksa.

DSC krivulje kokristala  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4-tfib})$  sadrže po dva endotermna signala. Prvi endotermni signal trebao bi odgovarati gubitku koordinirane vode i raspadu kokristala što odgovara prvim dvama koracima u TG krivuljama. Prvi korak TG krivulja odgovara gubitku vode ( $\Delta m_{\text{rel}} = 7,1\%$ ; teorijski,  $5,2\%$ ) dok drugi korak odgovara gubitku  $\mathbf{1,4-tfib}$ -a ( $\Delta m_{\text{rel}} = 51,5\%$ ; teorijski,  $57,8\%$ ). Oštri endotermni signali pri  $117^\circ\text{C}$  odnosno  $153^\circ\text{C}$  odgovarali bi raspadu ostatka koji je nastao raspadom kokristala.

## § 5. ZAKLJUČAK

Cilj rada bio je mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine proučiti potencijal nemodificiranih bis(acetilacetonatnih) kompleksa prijelaznih metala kao akceptora halogenske veze preko kelatirajućih atoma kisika. Drugi cilj bio je pripremljenim kristalima odrediti strukture rentgenskom difrakcijom na jediničnim kristalima i termička svojstva termogravimetrijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Uspješno je sintetizirano deset kokristala. Kokristalima  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ ,  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  je iznađena molekulska i kristalna struktura, dok je nastanak kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  i  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  potvrđen rentgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. U strukturama kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  molekule donora povezuju se bifurkiranom halogenskom vezom s kelatirajućim atomima kisika, dok su u kokristalima  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  povezani preko atoma kisika koordinirane molekule vode.

Promjenom metalnog centra iz  $\text{Cu}^{2+}$  u  $\text{Pd}^{2+}$  u izostruktornoj seriji  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  smanjuje se duljina halogenske veze. U izostruktornoj seriji  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  uslijed promjene metalnog centra ne dolazi do promjene u geometriji halogenske veze, no dolazi do male promjene u geometriji vodikovih veza.

Jakost donora vodikove odnosno halogenske veze opada u nizu  $\text{H}_2\text{O} > \mathbf{1,4\text{-tfib}} > \mathbf{1,4\text{-tfbb}}$ . Koordinana voda je najači donor nekovalentne interakcije, što se vidi u slučaju kokristala s  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ , u kokristalu su molekule  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$  povezane jakim vodikovim vezama na isti način kao u kristalu čistog  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ , odnosno nastali motiv povezivanja je očuvan prilikom kokristalizacije.  $\mathbf{1,4\text{-Tfib}}$  je bolji donor od  $\mathbf{1,4\text{-tfbb}}$ -a jer stvara jače i kraće halogenske veze u kokristalima, što se može potvrditi i na temelju temperatura raspada izostrukturnih kokristala.

Na temelju mehanokemijskih pokusa dolazi se do zaključka da su kelatirajući atomi kisika diketona bolji akceptori halogenske veze od atoma kisika koordinirane vode.

Mljevenjem  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s **1,4-tfib**-om nastaju kokristali s halogenskom vezom između atoma kisika vode i atoma joda u **1,4-tfib**-u. U slučaju mljevenja s **1,4-tfbb**-om ne dolazi do nastanka halogenske veze te ne nastaju očekivani kokristali.

Sintetizirani spojevi od velike su važnosti u pogledu pronalaska novih strategija sinteze višekomponentnih kristala. Kelatirajući atomi kisika bis(acetilacetonatnih) kompleksa prijelaznih metala pokazali su se kao dobri akceptori halogenske veze, što otvara nove mogućnosti povezivanja komponenti unutar supramolekulskih struktura.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

Kratica spoja	Ime spoja
$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	diakvabis(pentan-2,4-dionato)kobalt(II)
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)
$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	diakvabis(pentan-2,4-dionato)nikal(II)
$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	bis(pentan-2,4-dionato)paladij(II)
$[\text{VO}(\text{acac})_2]$	oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadij(IV)
$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$	akvabis(pentan-2,4-dionato)cink(II)

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
2. K. Raatikainen i K. Rissanen, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6972–9977.
3. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2311–2327.
4. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 1971, **27**, 647–678.
5. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
6. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, London, 2011.
7. J. D. Dunitz, A. Gevazzotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 1766–1787.
8. M. C. Etter, J. C. MacDonald i J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1990, **46**, 256–262.
9. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711–1713.
10. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748–7757.
11. P. Politzer, J. S. Murray, *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 134–142.
12. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 11178–11189.
13. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016., **116**, 2478–2601.
14. M. Kolar, P. Hobza, *Chem. Rev.*, 2016., **116**, 5155–5187.
15. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291–296.
16. T. Piteša, neobjavljeni rezultati

17. R. Glaser, N. Chen, H. Wu, N. Knotts, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4412–4419.
18. C. Prasang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 5319–5326.
19. M. S. Pavan, K. Durga Prasad, T. N. G. Row, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7558–7560.
20. J. S. Murray, L. Macaveiu, P. Politzer, *J. Comp. Sci.*, 2014, **4**, 590–596.
21. Z. P. Shields, J. S. Murray, P. Politzer, *Inc. Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **15**, 2823–2832.
22. M. Kolar, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9987–9996.
23. R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* 2001, **1**, 165.
24. J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schollhorn, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 302.
25. G. R. Hanson, P. Jensen, J. C. McMurtrie, L. Rintoul, A. S. Micallef, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 4156.
26. P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 3046–3052.
27. C. B. Aakeröy, M. Fasulo, N. Shultheiss, J. Desper, C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 13772–13773.
28. I. Alkorta, F. Blanco, M. Solimannejad, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A.*, 2008, **112**, 10856–10863.
29. C. B. Äakeroy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre, J. Desper, *IUCrJ*, 2015, **2**, 498–510.
30. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč i D. Cinčić, *Chem.-Eur. J.*, 2017, **23**, 5244–5257.
31. Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Q. S. Yu, *THEOCHEM*, 2016, **767**, 139–142.
32. M. Novak, C. Forotan-Nejad, R. Marek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 6440–6450.

33. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst.Growth Des.*, 2011, **11**, 3622–3628.
34. C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8153.
35. G. Lapadula, N. Judaš, T. Frišćić, W. Jones, *Chem.-Eur.J.* 2010, **16**, 7400.
36. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 539-549.
37. J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, C. B. Åakeroy, *Crystals*, 2017, **7**, 226.
38. *Philips X'Pert Data Collector*© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
39. *Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e*, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
40. *ConvX*, [www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/). (15.5.2018.)
41. *CrysAlis CCD V171.34*, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
42. *CrysAlis RED V171.34*, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
43. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.
44. L. J. Farrugia, *WinGX, J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.
45. M. Nardelli, *Comput. Chem.*, 1983, **7**, 95–97.
46. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, 1995, **28**, 659–667.
47. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, *J. Appl. Cryst.*, 2006, **39**, 453–457.
48. Persistence of Vision Pty (2004). Persistence of Vision Raytracer (POV-RAY). Version 3.7. <http://povray.org/download/>
49. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 9-32.
50. M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378-392.
51. *STAR<sub>e</sub> Software 10.00.*, MettlerToledo GmbH, 2006.
52. M.Hamid, M.Mazhar, M.Zeller, A.D.Hunter, *CSD Communication*, 2005



- 
53. M. Hamid, M. Zeller, A. D. Hunter, M. Mazhar, A. A. Tahir, *Acta Crystallogr.*, (2005), **E61**, 2181.
54. R. P. Dodge, D. H. Templeton, A. Zalkin, *J.Chem.Phys.*, 1961, **35**, 55.
55. S. Ye Oh, C. W. Nickels, F. Garcia, W. Jones, T. Friscic, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 6110.
56. H. Montgomery, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 748.
57. S. Gomez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camon, E. Ruiz, F. Luis, *Nat.Commun.*, 2014, **5**, 4300.

## § 8. DODATAK

Tablica 1D. Opći i kristalografski podatci pripremljenih kokristala.

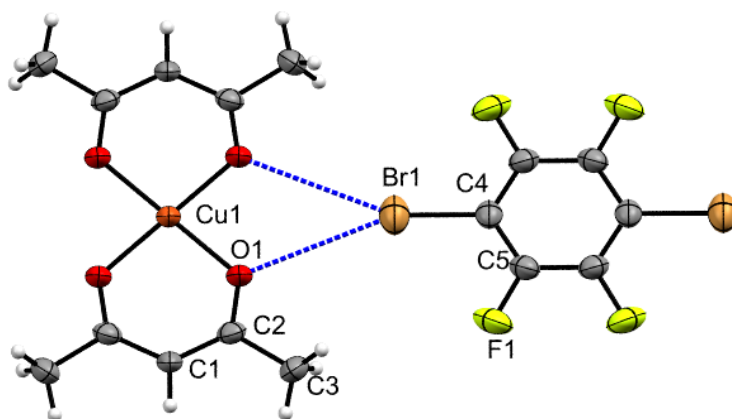
	<b>(Cu(acac)<sub>2</sub>)(tfib)</b>	<b>(Cu(acac)<sub>2</sub>)(tfbb)</b>	<b>(Pd(acac)<sub>2</sub>)(tfib)</b>
Molekulska formula	(CuC <sub>10</sub> O <sub>4</sub> H <sub>14</sub> )(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	(CuC <sub>10</sub> O <sub>4</sub> H <sub>14</sub> )(C <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	(PdC <sub>10</sub> O <sub>4</sub> H <sub>14</sub> )(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
$M_r$	663,76	569,776	706,65
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
Kristalografski podatci:			
$a / \text{Å}$	13,399(6)	12,3(3)	13,577(8)
$b / \text{Å}$	16,041(6)	16,1(2)	15,938(5)
$c / \text{Å}$	4,6698(16)	4,726(16)	4,666(7)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	104,15(5)	103,8(10)	102,83(6)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	973,243	908,875	984,459
$Z$	2	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,265	2,054	4,767
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295	295	295
$\mu / \text{mm}^{-1}$	4,350	5,583	8,268
$F(000)$	626	554	1320
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	1069/593	1030/740	899/645
Broj utočnjavanih parametara	67	67	67
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,013; -1,069	0,646; -0,539	1,230; -2,503
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0525	0,0386	0,0697
$wR(F^2)$	0,1085	0,1013	0,1697
Faktor slagnja, $S$	1,764	0,923	1,013

Tablica 1D-nastavak Opći i kristalografski podatci pripremljenih kokristala.

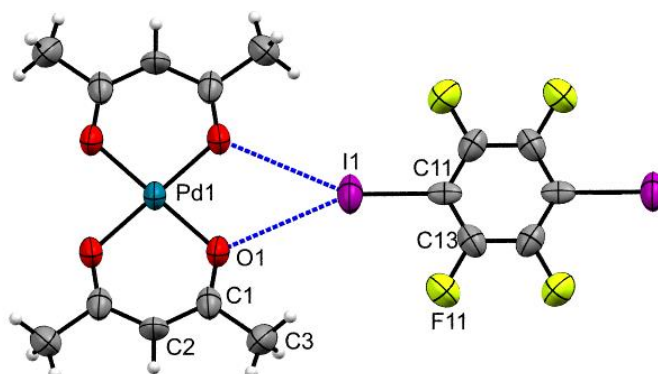
	(VO(acac) <sub>2</sub> )(tfib)	(Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (tfib)	(Zn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)) <sub>2</sub> (tfbb)
Molekulska formula	(VC <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>14</sub> )(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	(ZnC <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	(ZnC <sub>10</sub> O <sub>5</sub> H <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
$M_r$	573,16	965,37	871,37
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Kristalografski podatci:			
$a / \text{Å}$	22,369(3)	10,670(2)	10,7028(9)
$b / \text{Å}$	4,0360(6)	5,4044(11)	5,4319(4)
$c / \text{Å}$	22,386(6)	28,767(6)	28,045(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	93,75(2)	97,65(2)	94,355(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	2016,71	1644,08	1625,73
$Z$	4	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,170	1,784	1,857
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295	295	295
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,613	3,390	4,019
$F(000)$	1228	856	904
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	2175/1549	3507/1466	3502/2266
Broj utočnjavanih parametara	130	211	211
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,548; -1.445	1,613; -1.066	0,486; -0,750
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,037	0,0542	0,0354
$wR(F^2)$	0,1041	0,1165	0,0733
Faktor slaganja, $S$	1,029	0,742	0,825

Tablica 1D-nastavak. Opći i kristalografski podatci pripremljenih kokristala.

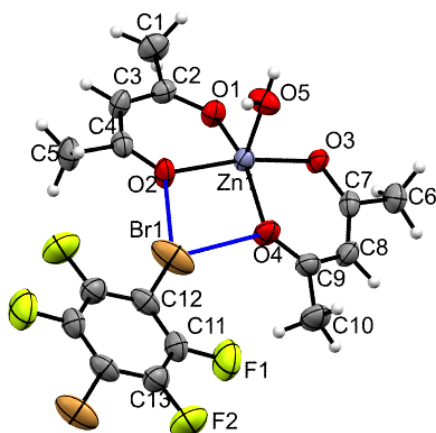
	(Co(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> )(tfib)	(Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> )(tfib)
Molekulska formula	(CoC <sub>10</sub> O <sub>6</sub> H <sub>18</sub> )(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )	(NiC <sub>10</sub> O <sub>6</sub> H <sub>18</sub> )(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
$M_r$	693,02	694,58
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
Kristalografski podatci:		
$a / \text{Å}$	13,853(3)	13,888(4)
$b / \text{Å}$	17,562(9)	17,527(7)
$c / \text{Å}$	4,7481(5)	4,731(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	91,214(15)	91,06(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1154,89	1151,4
$Z$	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,993	2,004
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295	295
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,475	3,583
$F(000)$	658	664
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	1294/991	1295/908
Broj utočnjavanih parametara	78	78
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,514; -1,082	1,123; -0,629
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0324	0,0366
$wR(F^2)$	0,0807	0,0907
Faktor slaganja, $S$	1,020	0,888



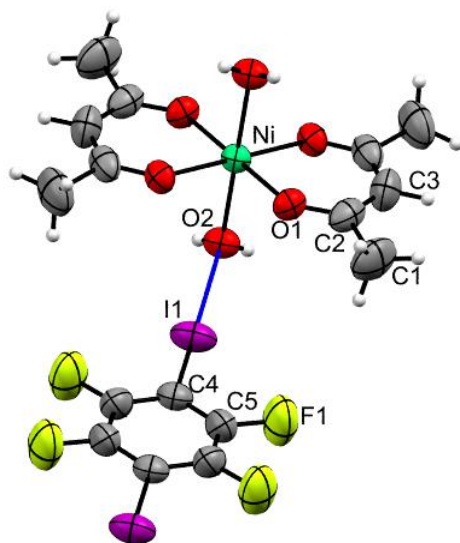
Slika D1 ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  sa označenim atomima, halogenskom (plavo) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



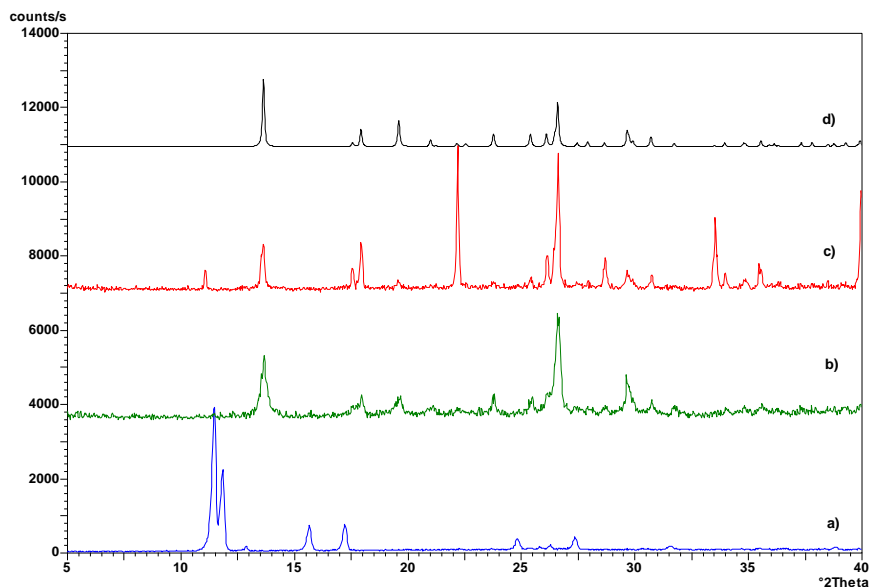
Slika D2 ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  sa označenim atomima, halogenskom (plavo) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



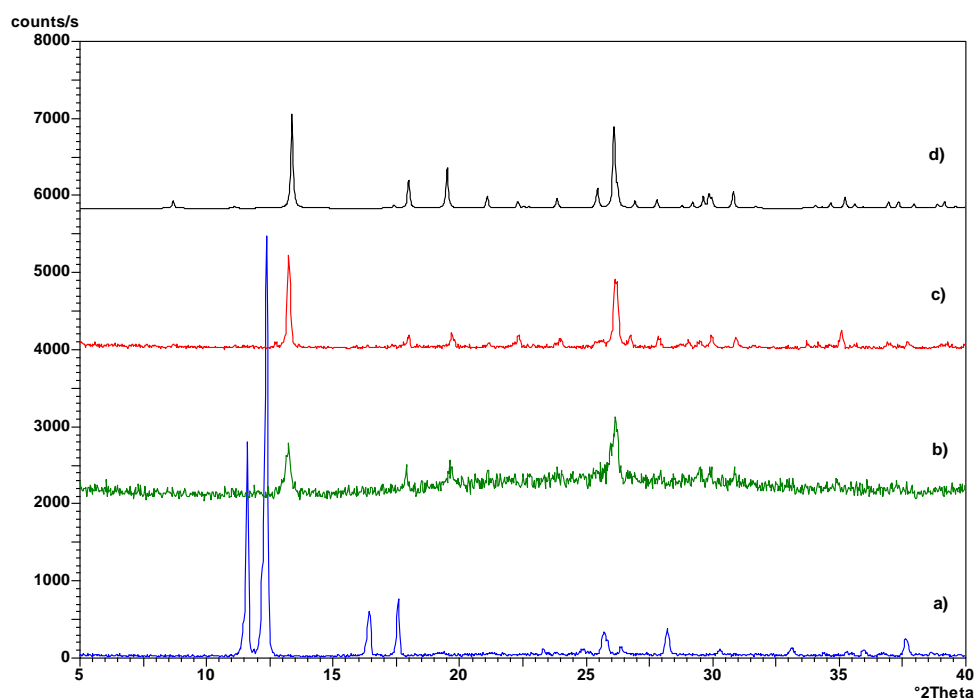
Slika D3 ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{1,4\text{-tfbb}})$  sa označenim atomima, halogenskom (plavo) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



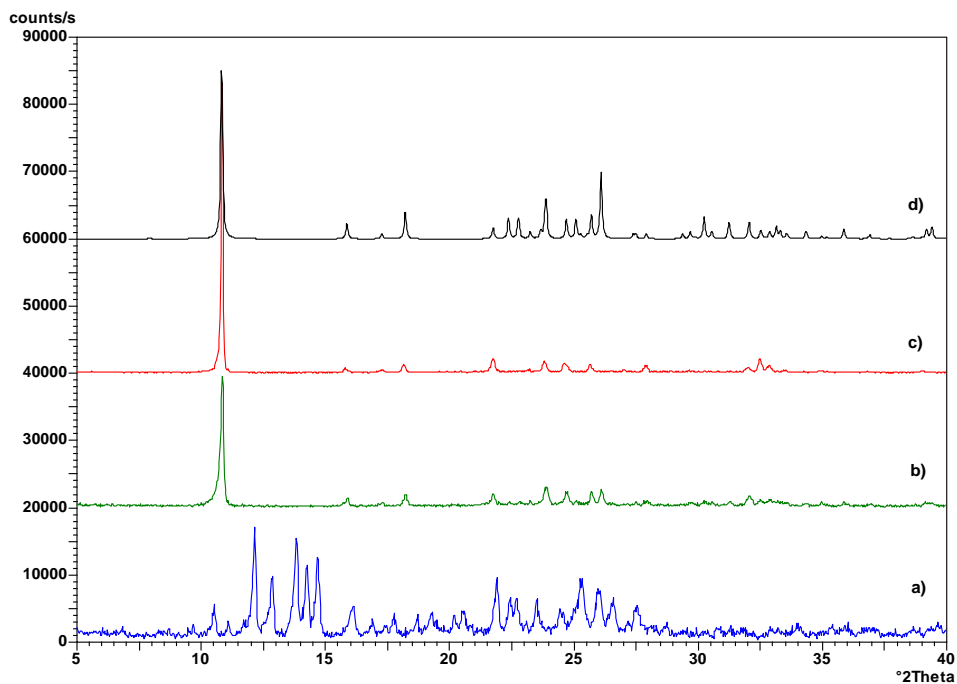
Slika D4 ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{1,4\text{-tfib}})$  sa označenim atomima, halogenskom (plavo) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerovatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



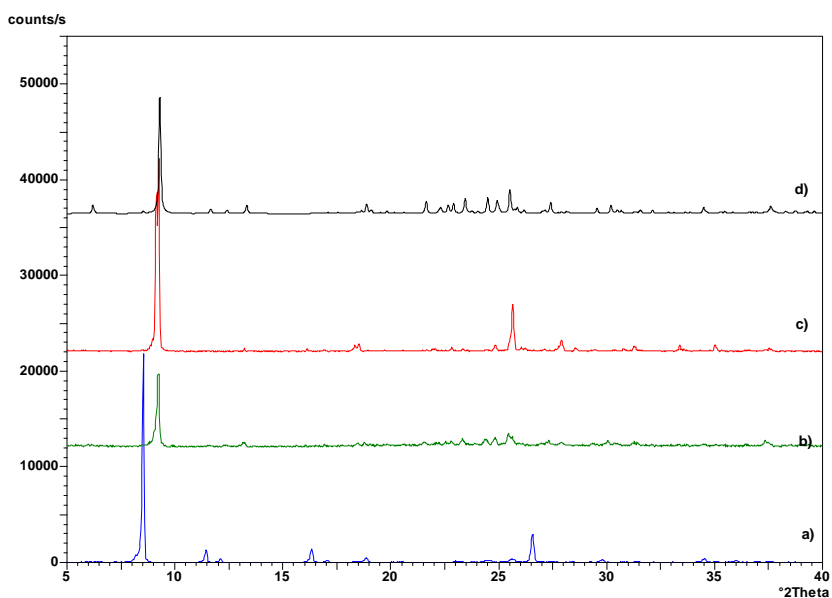
Slika D5. Difraktogrami praha: a)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ .



Slika D6. Difraktogrami praha: a)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ .

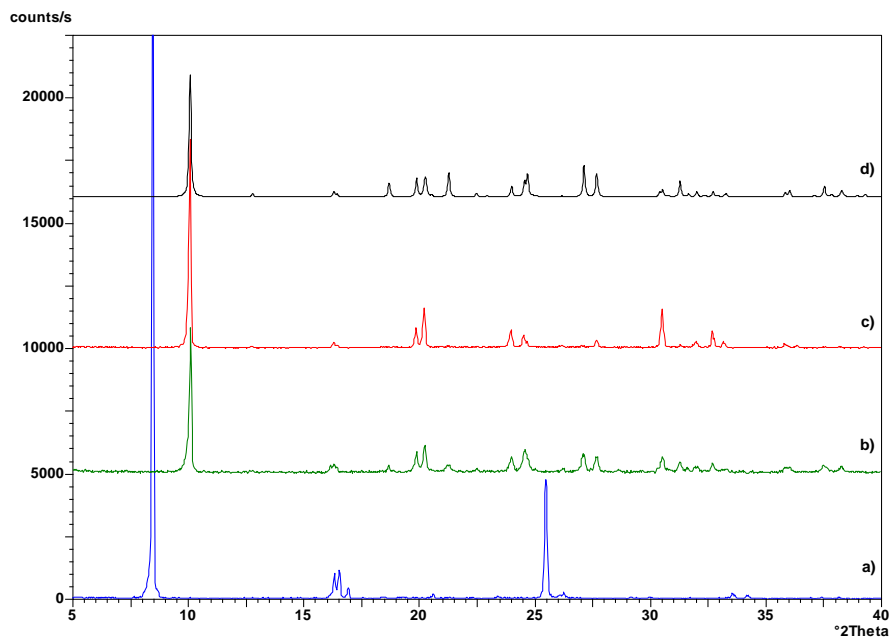


Slika D7. Difraktogrami praha: a)  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{VO}(\text{acac})_2$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak  $20 \mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](\text{1,4-tfib})$ .

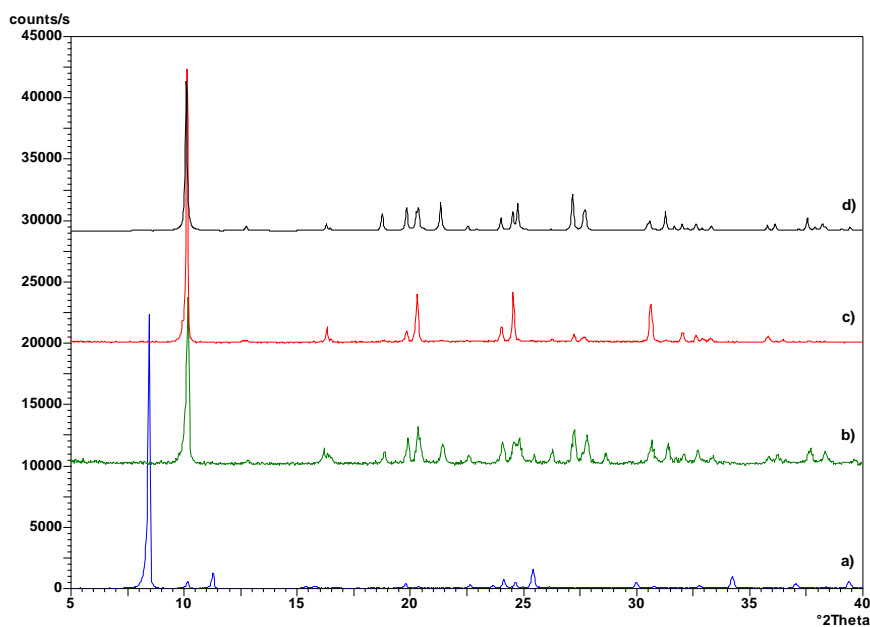


Slika D8. Difraktogrami praha: a)  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 2:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak  $20 \mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{1,4-tfib})$ .

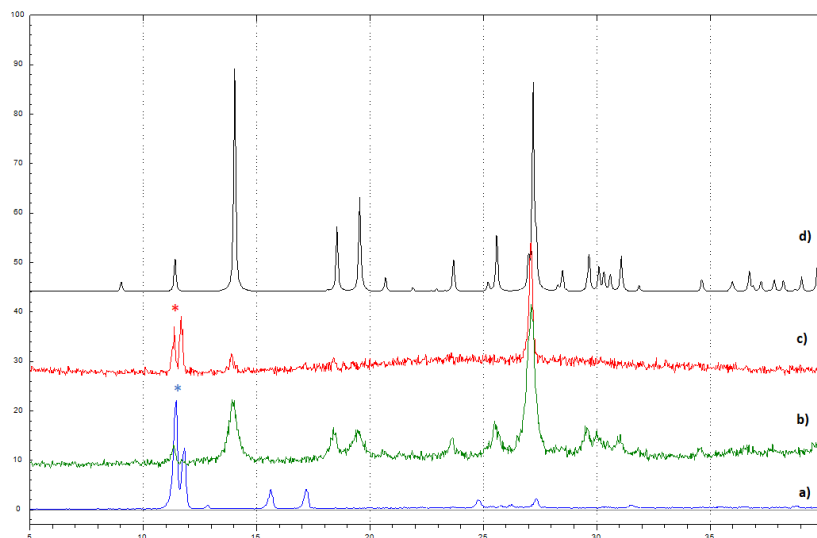




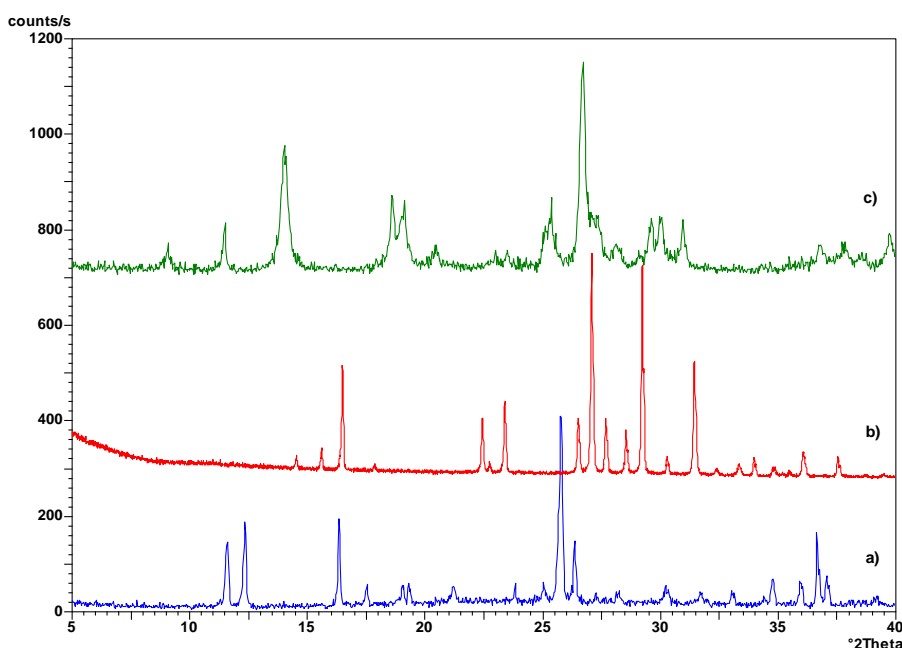
Slika D9. Difraktogrami praha: a)  $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{1,4-tfib})$ .



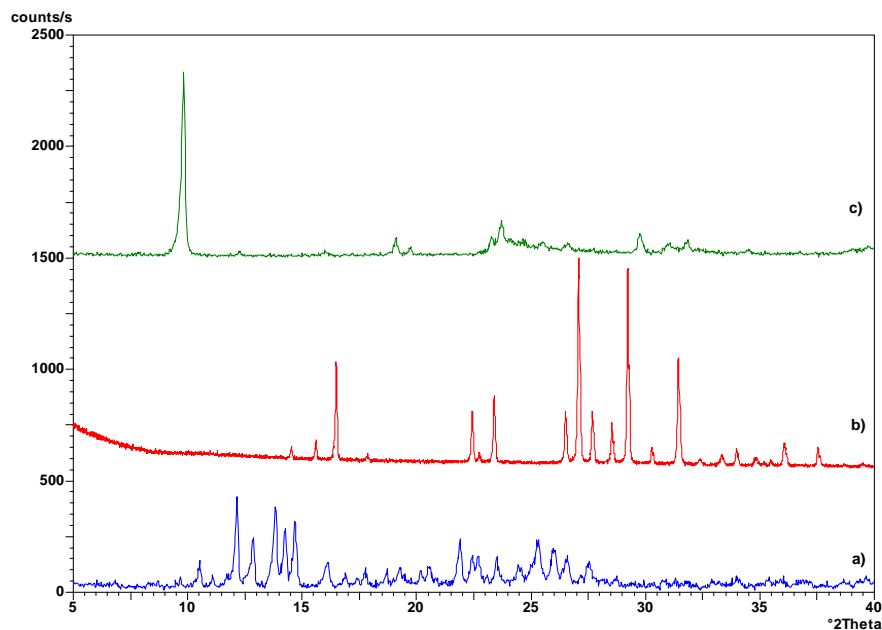
Slika D10. Difraktogrami praha: a)  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  i **1,4-tfib** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{1,4-tfib})$ .



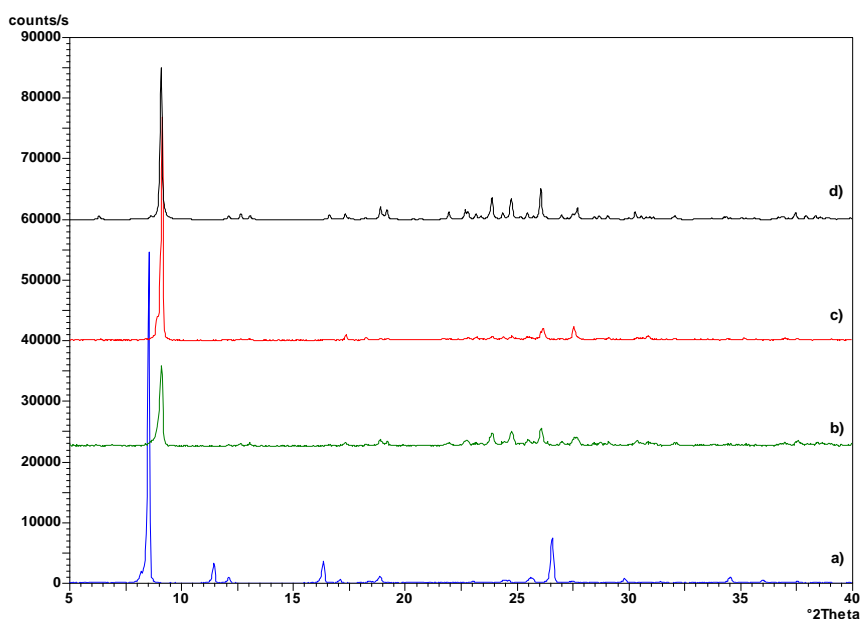
Slika D11. Difraktogrami praha: a)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  i **1,4-tfbb** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\mathbf{1,4-tfbb})$ .



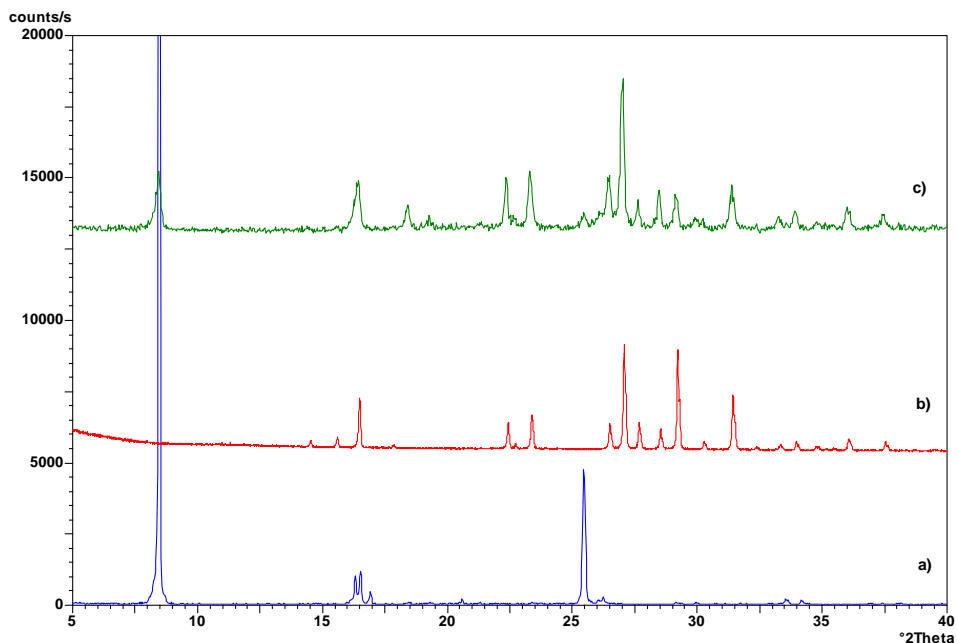
Slika D12. Difraktogrami praha: a)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , b) **1,4-tfbb** c) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  i **1,4-tfbb** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 10  $\mu\text{L}$  acetonitrila.



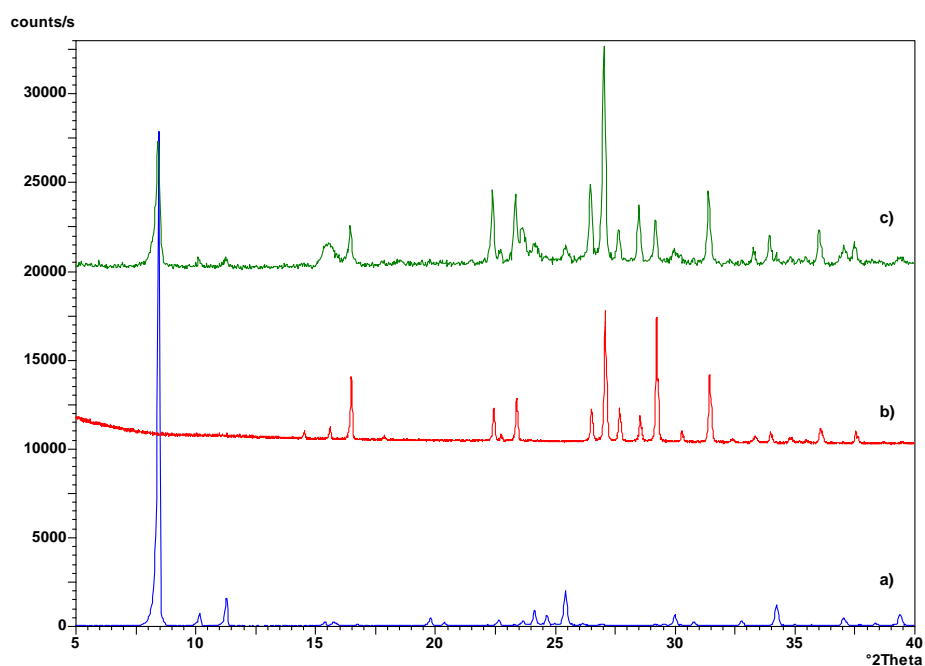
Slika D13. Difraktogrami praha: a)  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , b)  $1,4\text{-tfbb}$  c) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{VO}(\text{acac})_2$  i  $1,4\text{-tfbb}$  u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 10  $\mu\text{L}$  acetonitrila.



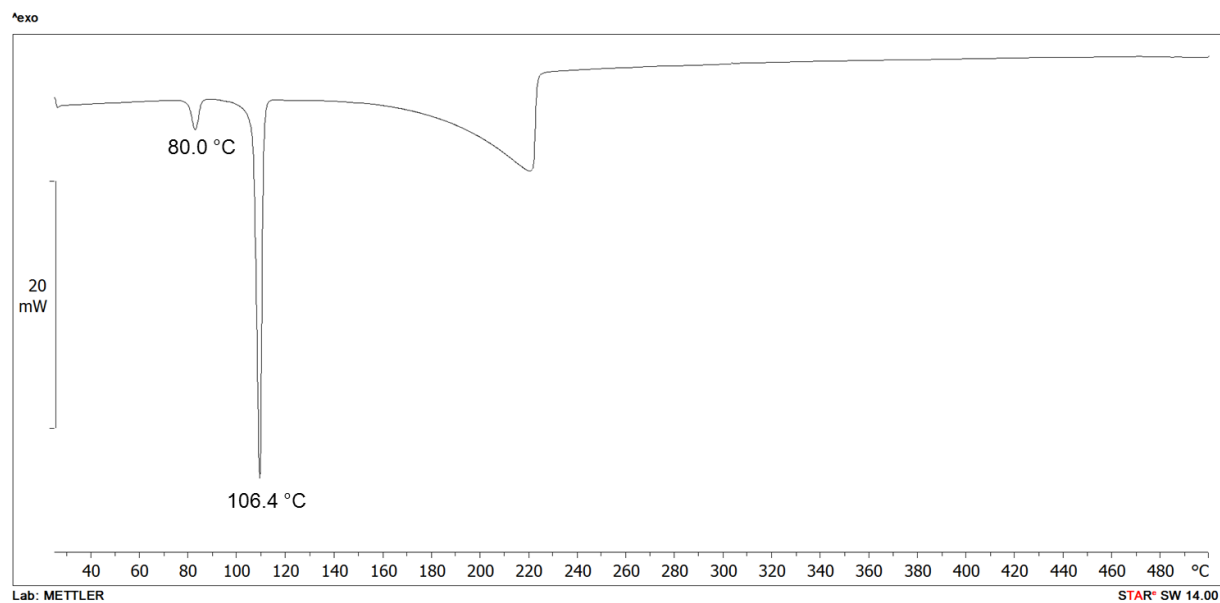
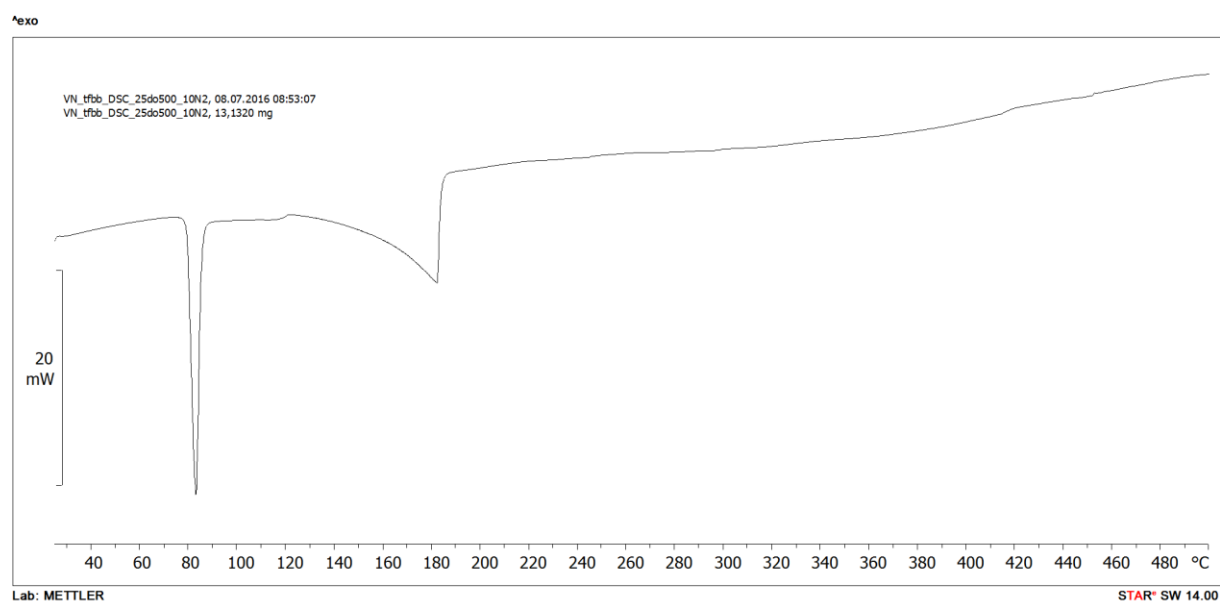
Slika D14. Difraktogrami praha: a)  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$ , b) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})$  i  $1,4\text{-tfbb}$  u množinskom omjeru 2:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila, c) produkt dobiven sintezom iz otopine, d) računati difraktogram praha kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(1,4\text{-tfbb})$ .

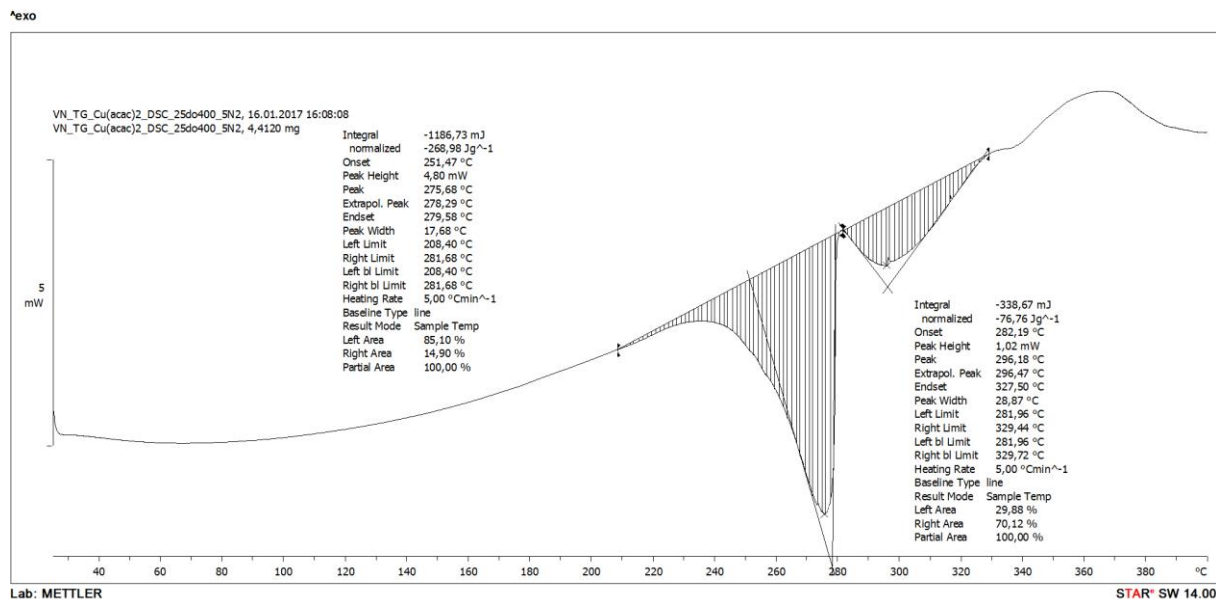


Slika D15. Difraktogrami praha: a)  $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , b) **1,4-tfbb** c) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  i **1,4-tfbb** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila.

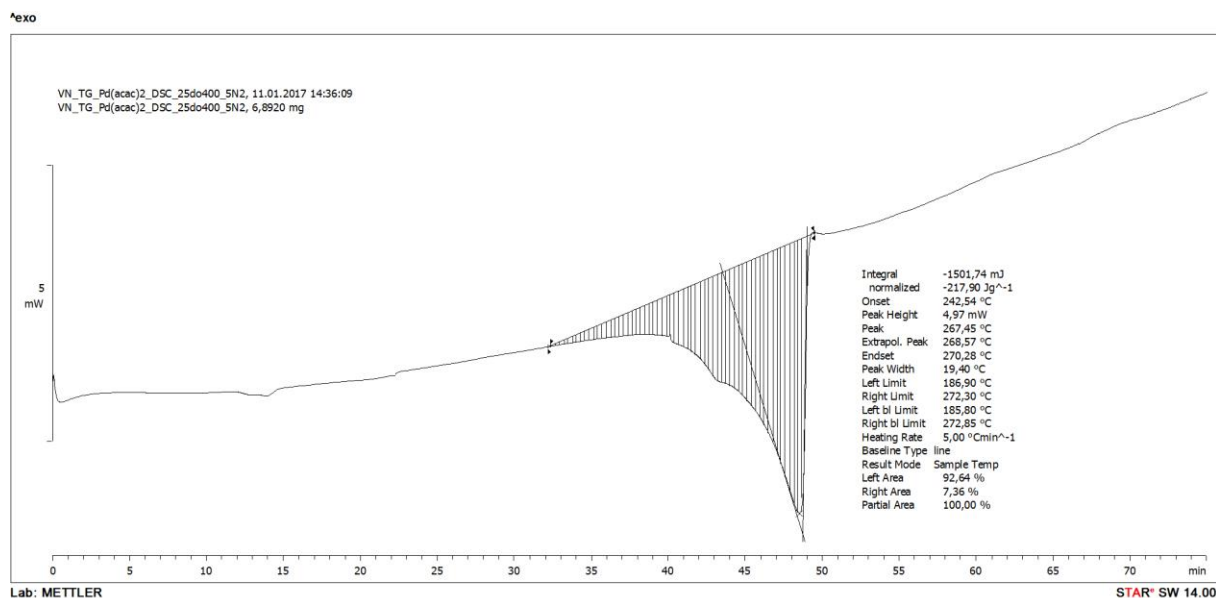


Slika D16. Difraktogrami praha: a)  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , b) **1,4-tfbb** c) produkt dobiven mljevenjem smjese  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  i **1,4-tfbb** u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 20 min i uz dodatak 20  $\mu\text{L}$  acetonitrila.

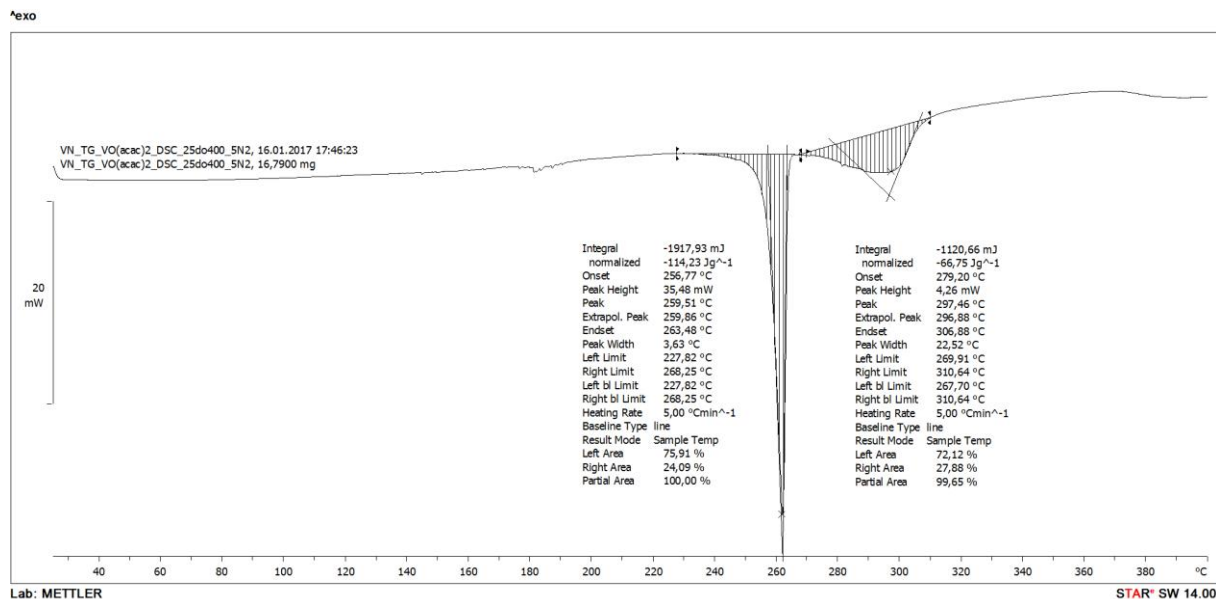
Slika D17. DSC krivulja čistog **1,4-tfib-a**.Slika D18. DSC krivulja čistog **1,4-tfib-a**.



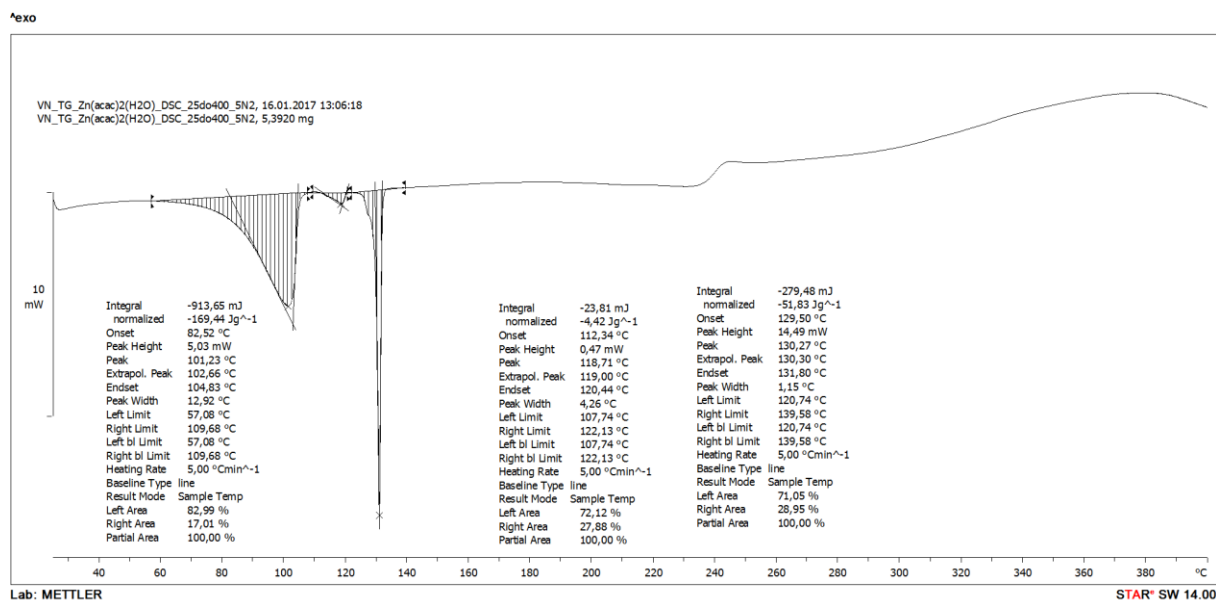
Slika D19. DSC krivulja čistog Cu(acac)<sub>2</sub>.



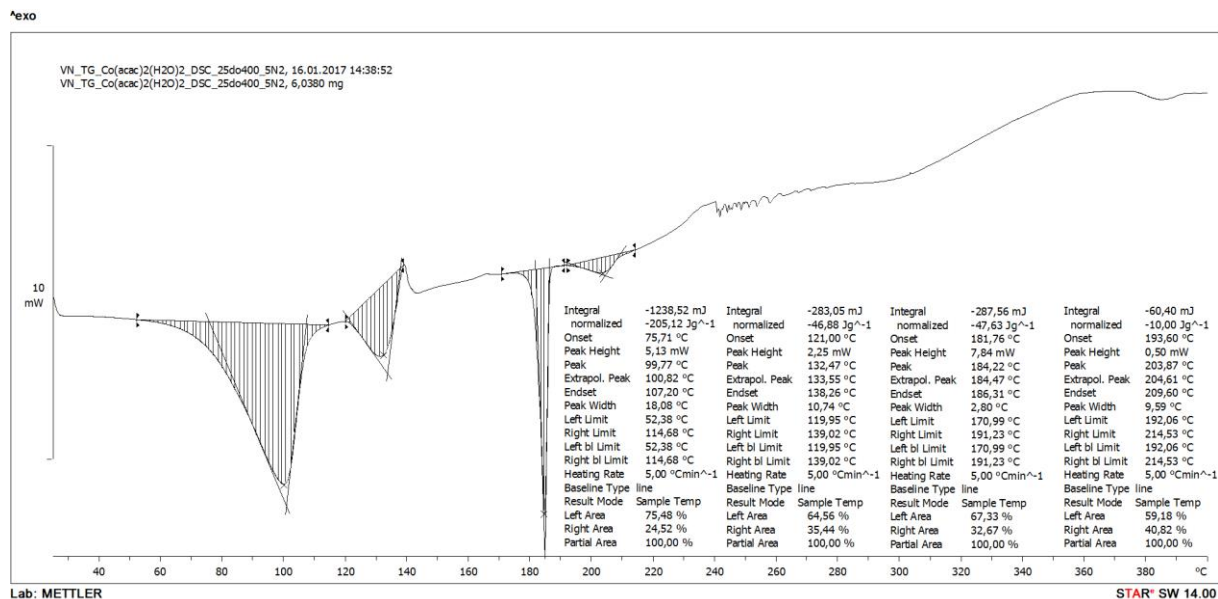
Slika D20. DSC krivulja čistog Pd(acac)<sub>2</sub>.



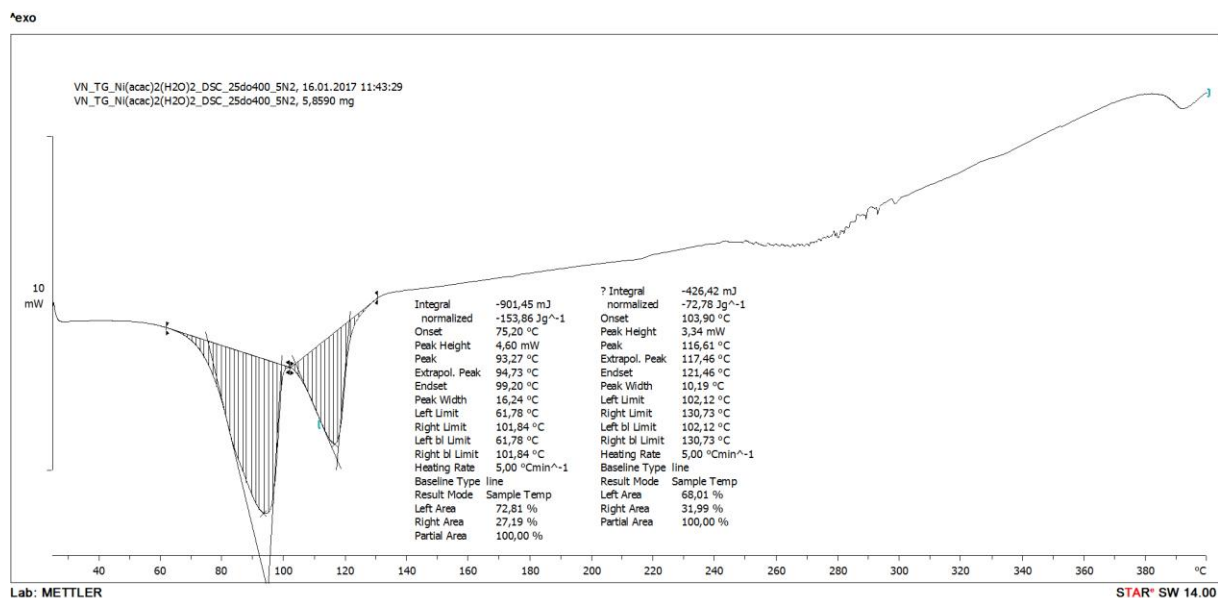
Slika D21. DSC krivulja čistog VO(acac)<sub>2</sub>.



Slika D22. DSC krivulja čistog Zn(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O).

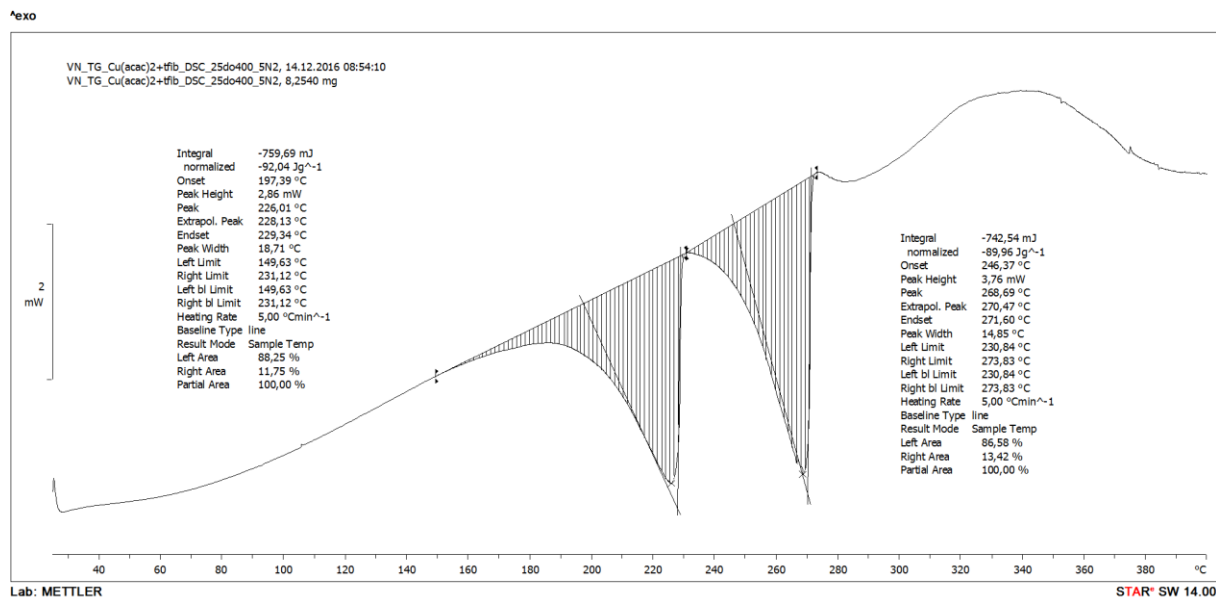
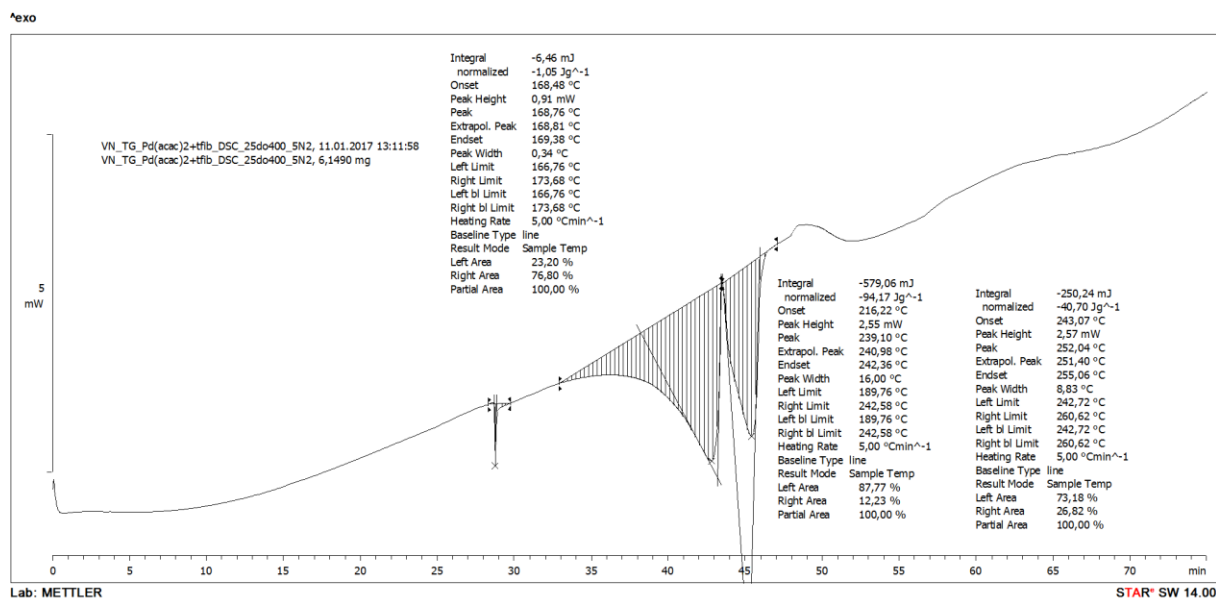


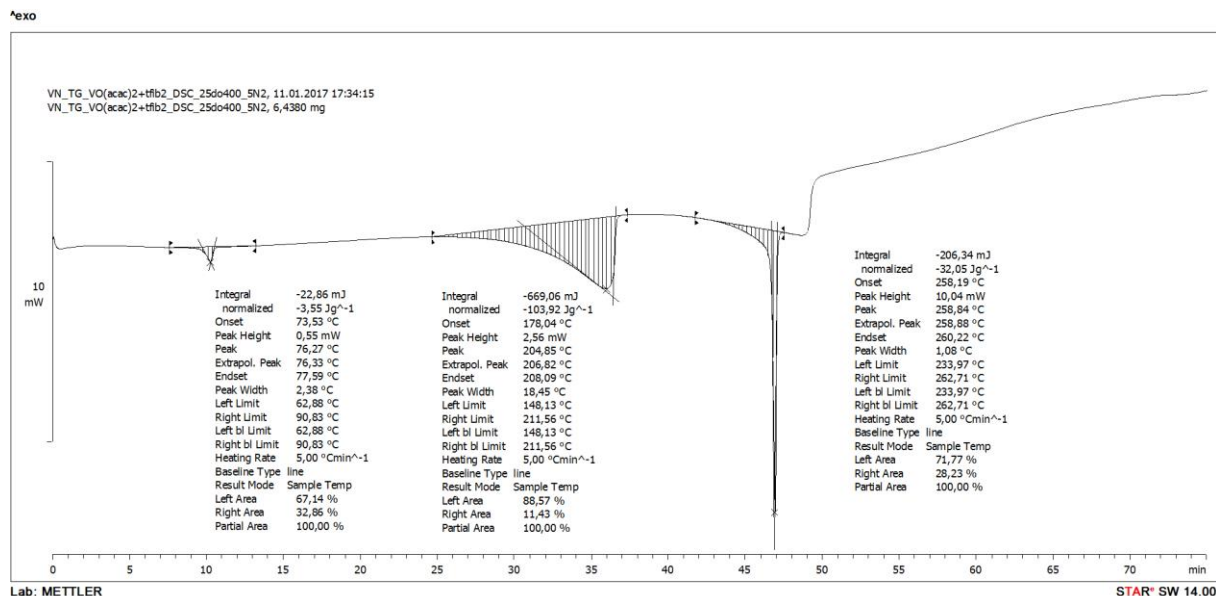
Slika D23. DSC krivulja čistog Co(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



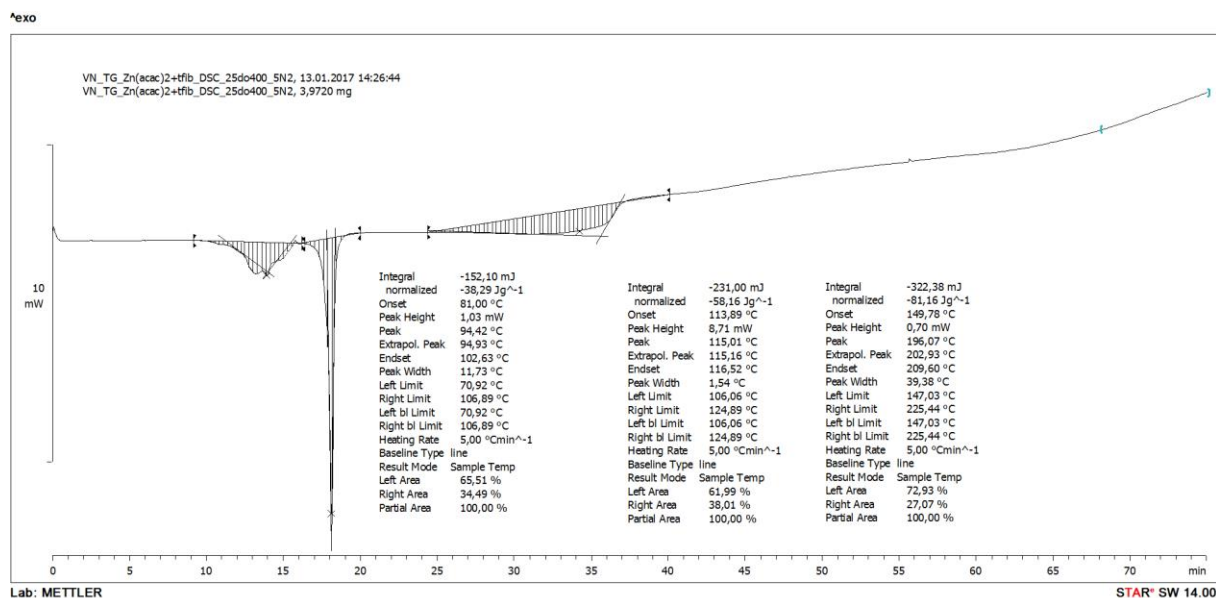
Slika D24. DSC krivulja čistog Ni(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



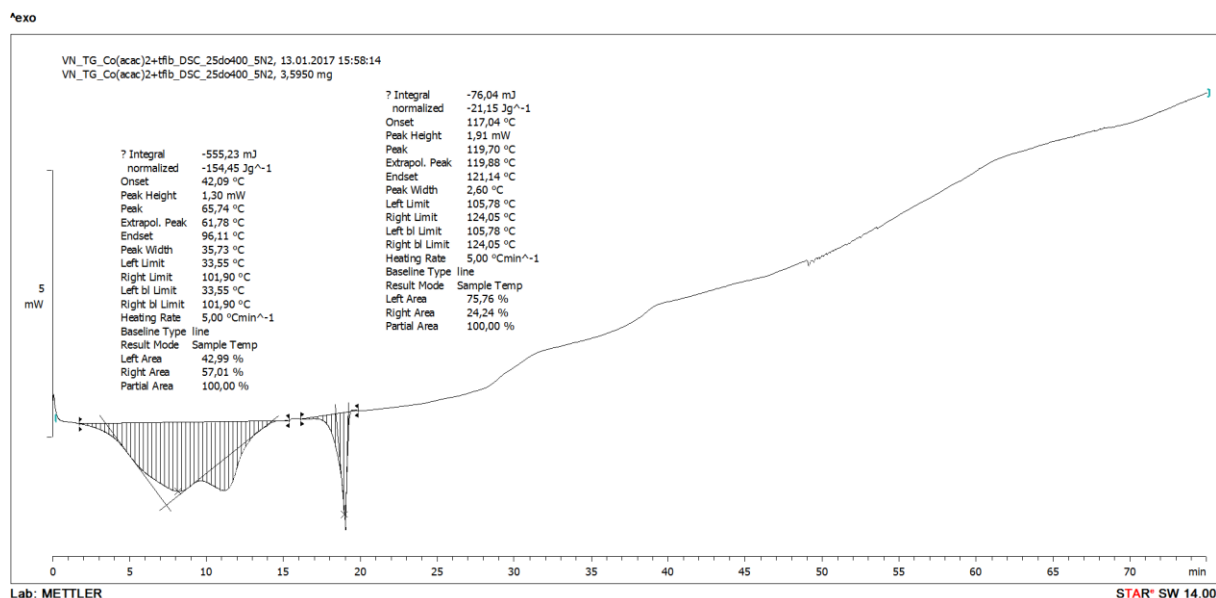
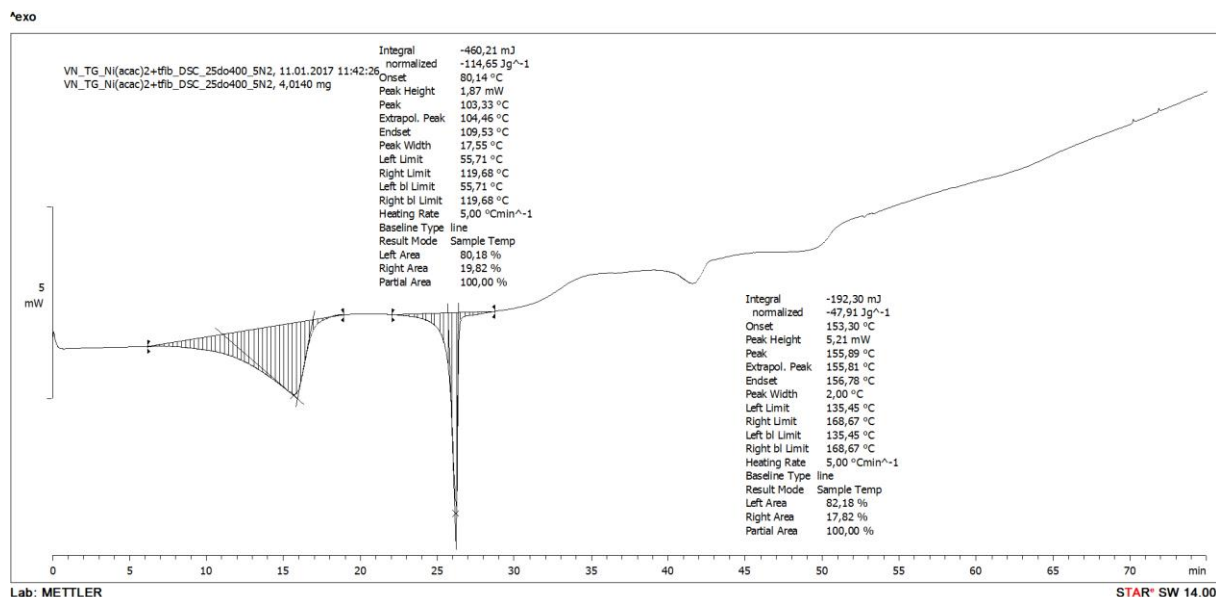
Slika D25. DSC krivulja kokristala [Cu(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfib).Slika D26. DSC krivulja kokristala [Pd(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfib).

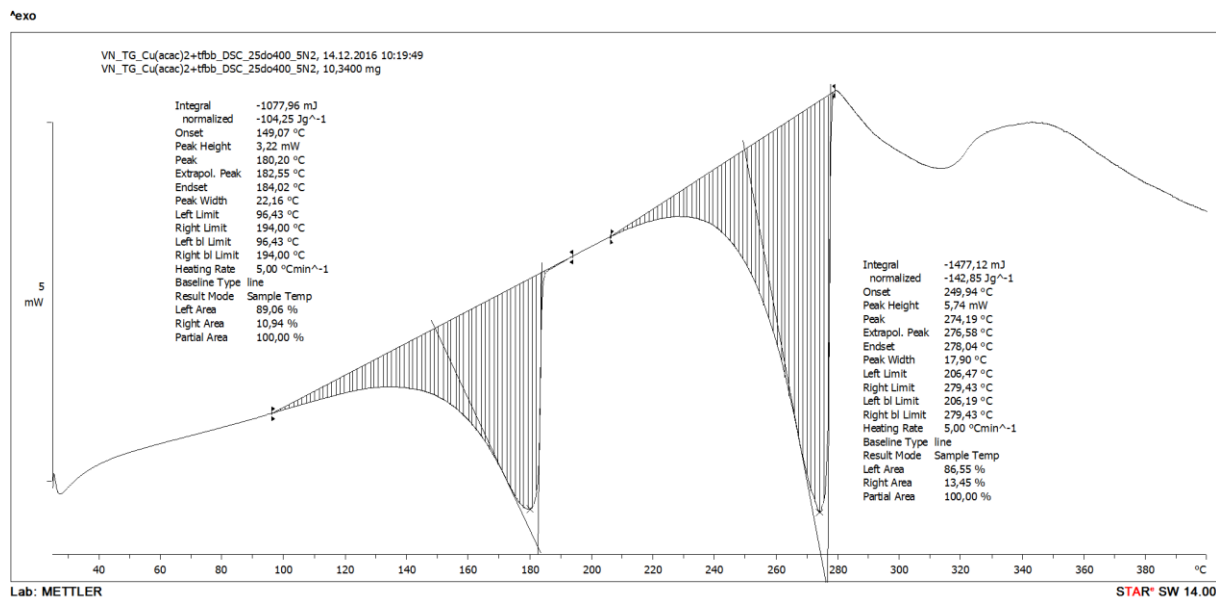
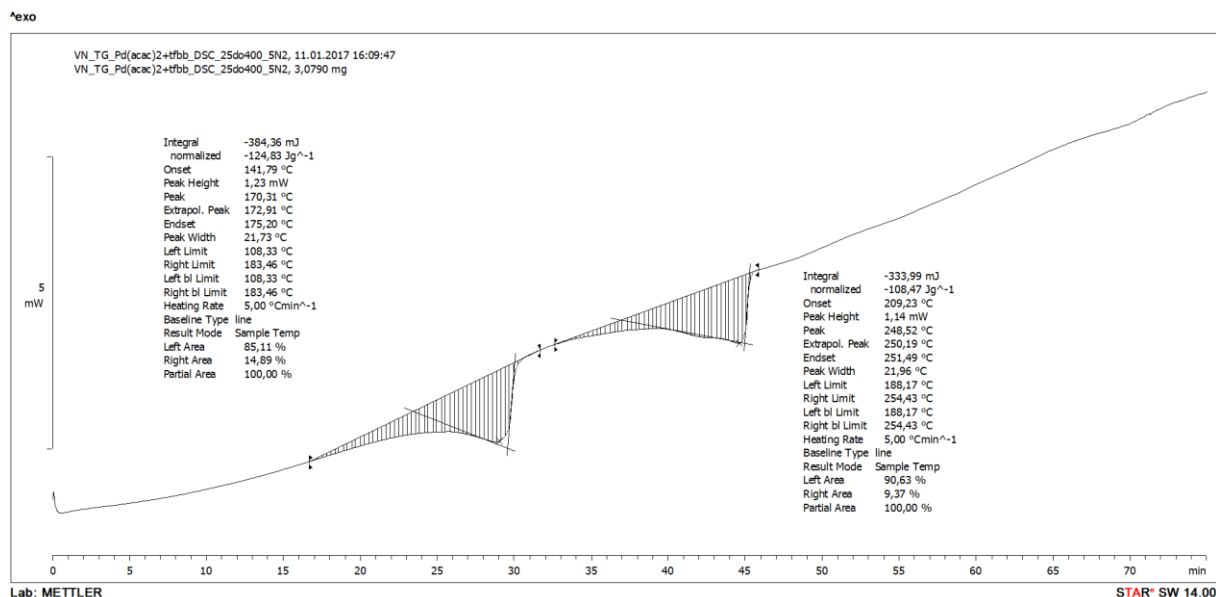


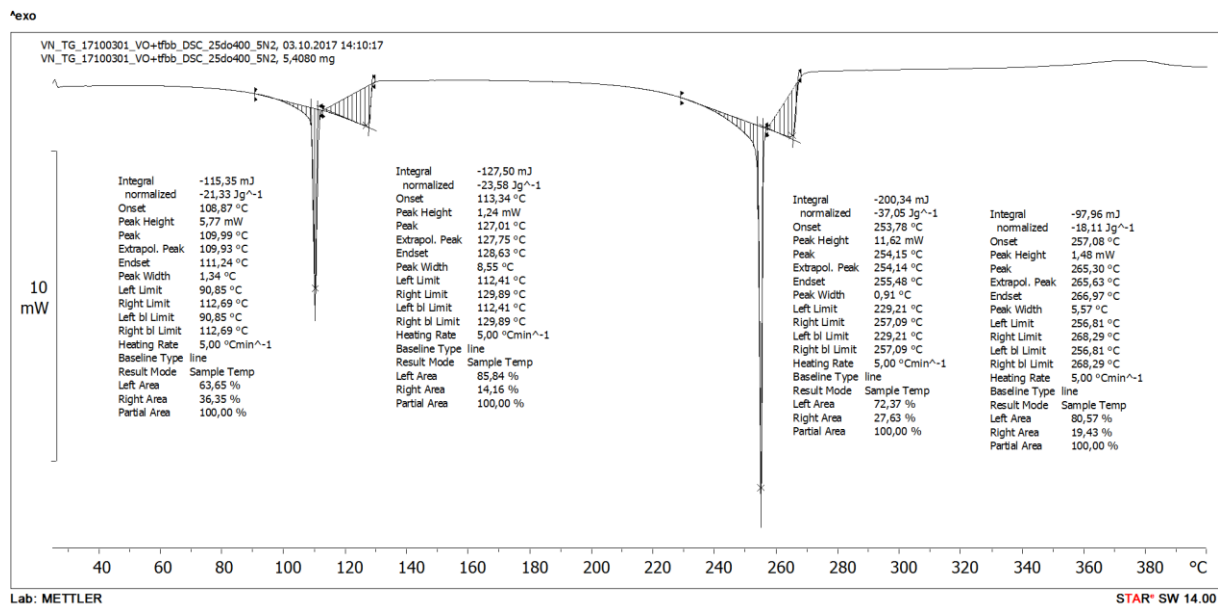
Slika D27. DSC krivulja kokristala [VO(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfib).



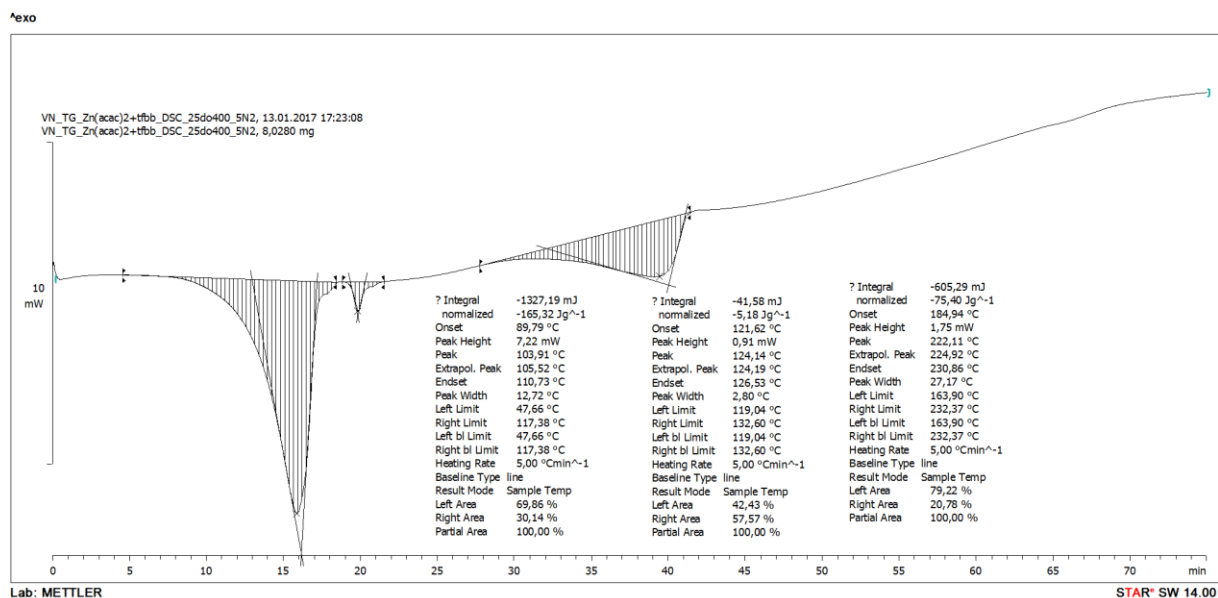
Slika D28. DSC krivulja kokristala [Zn(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1,4-tfib).

Slika D29. DSC krivulja kokristala  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](1,4\text{-tfib})$ .Slika D30. DSC krivulja kokristala  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](1,4\text{-tfib})$ .

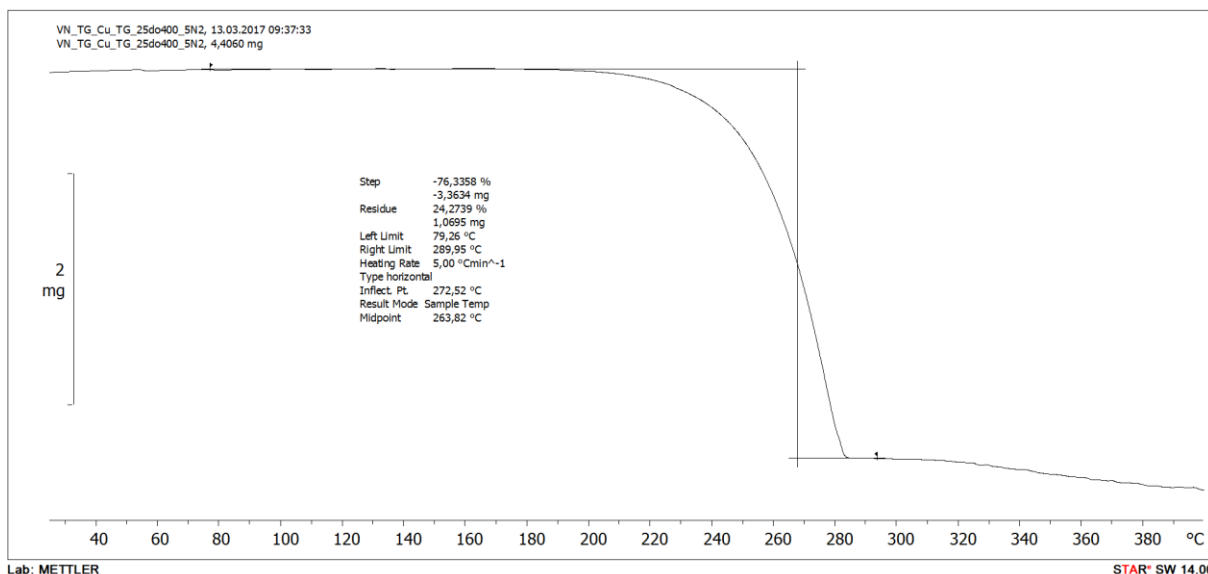
Slika D31. DSC krivulja kokristala [Cu(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfbb).Slika D32. DSC krivulja kokristala [Pd(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfbb).



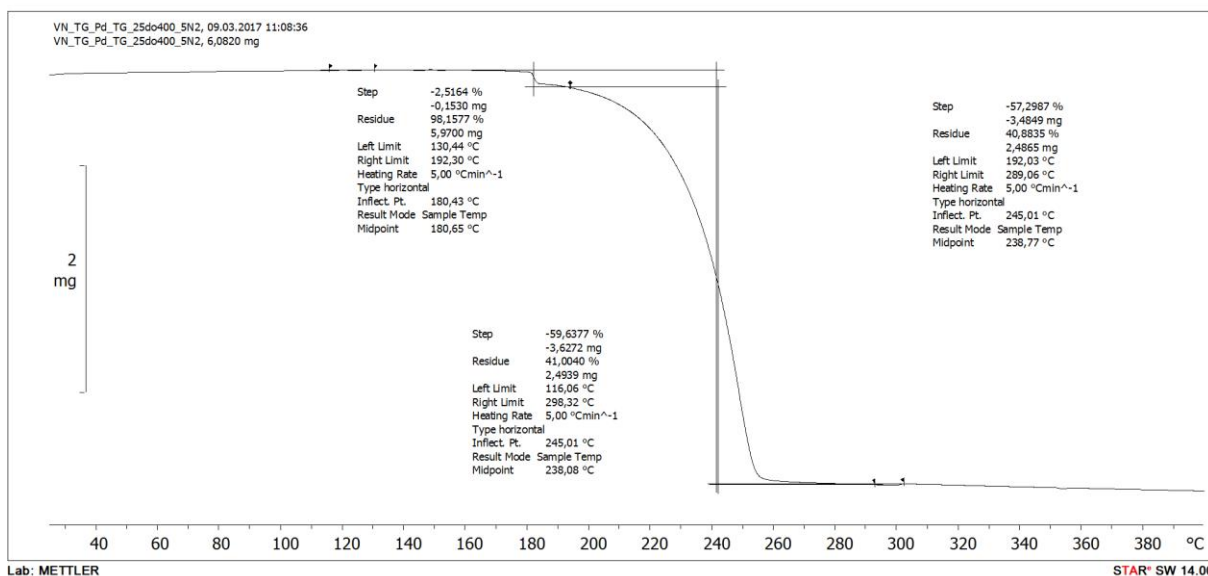
Slika D33. DSC krivulja kokristala [VO(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfbb).



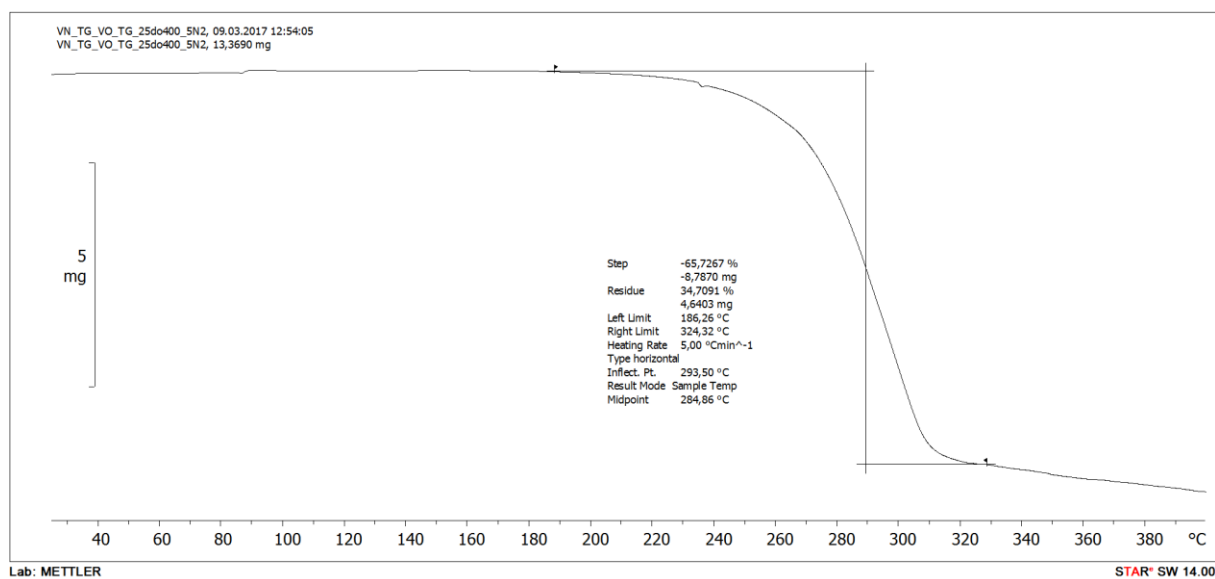
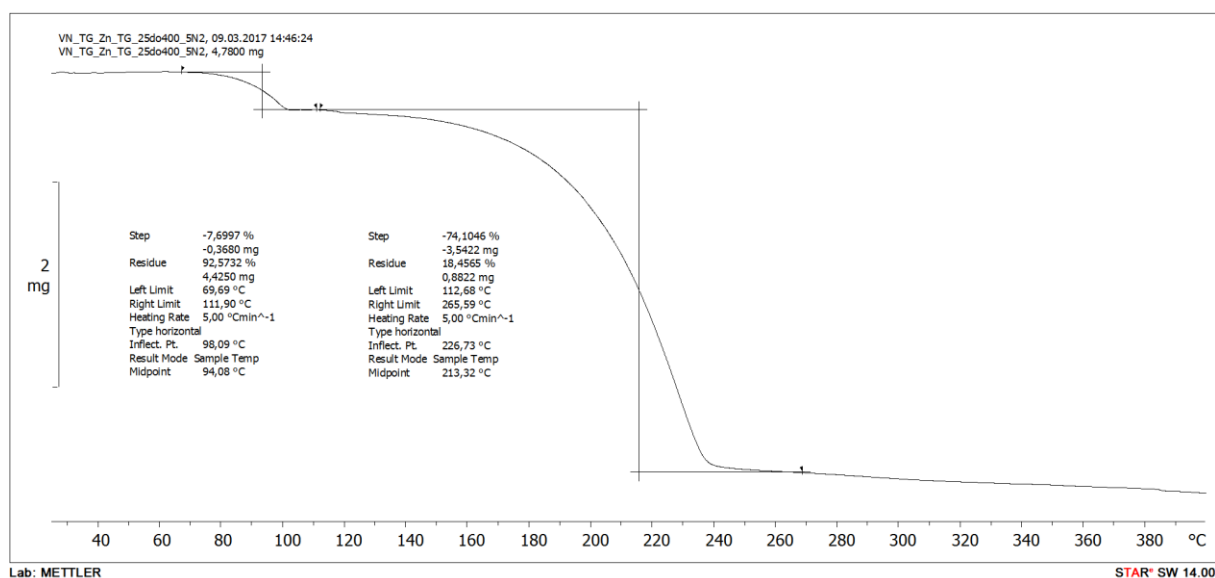
Slika D34. DSC krivulja kokristala [Zn(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(1,4-tfbb).

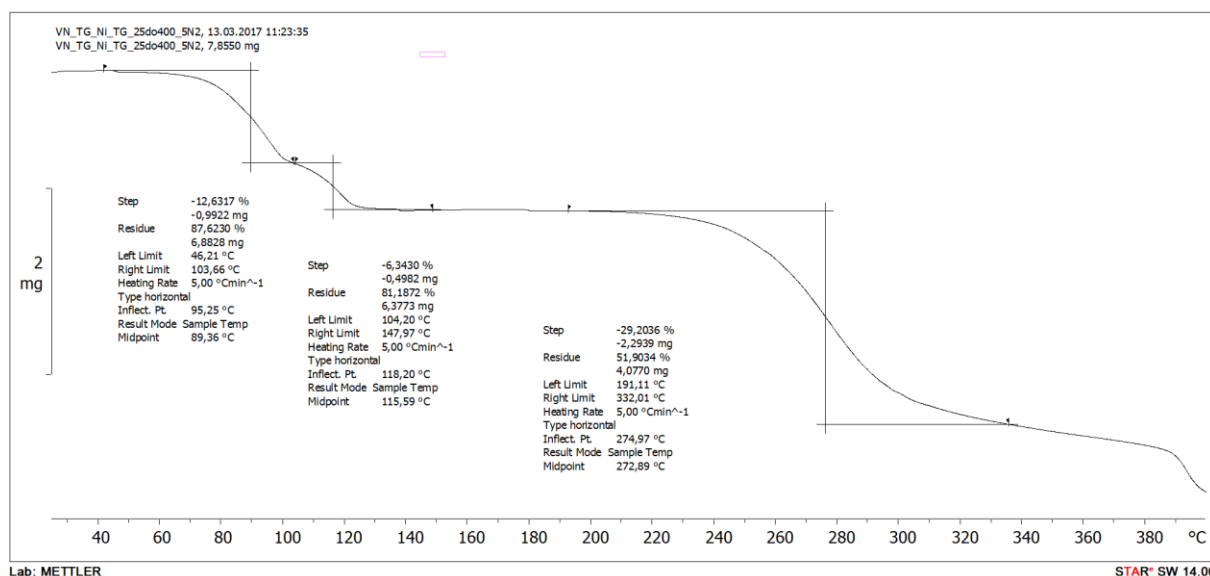


Slika D35. TG krivulja čistog Cu(acac)<sub>2</sub>.

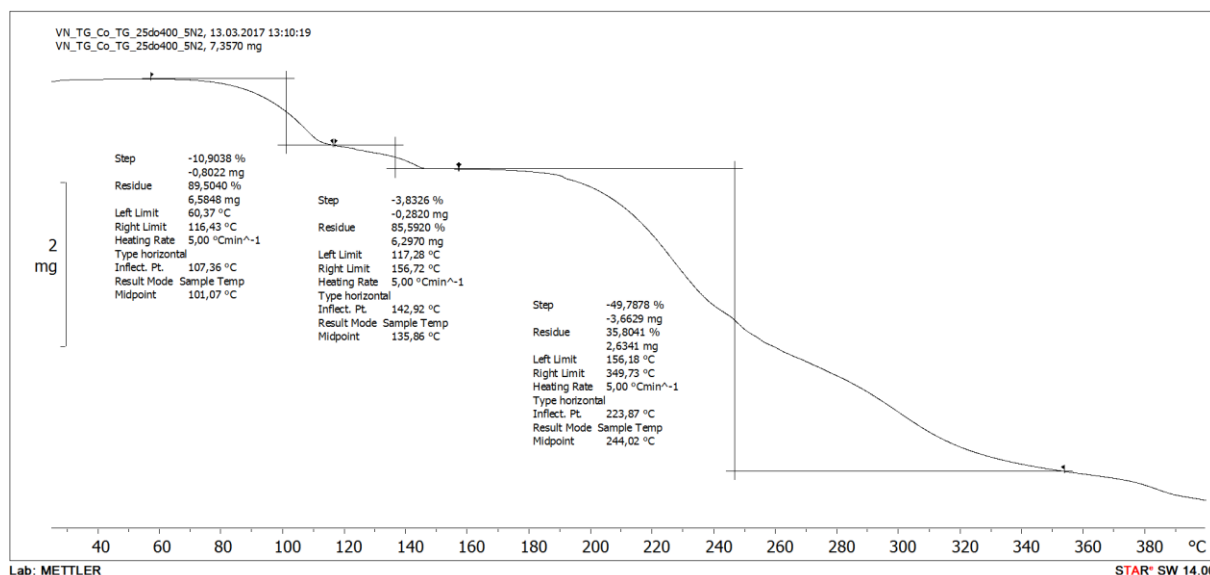


Slika D36. TG krivulja čistog Pd(acac)<sub>2</sub>.

Slika D37. TG krivulja čistog VO(acac)<sub>2</sub>.Slika D38. TG krivulja čistog Zn(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O).

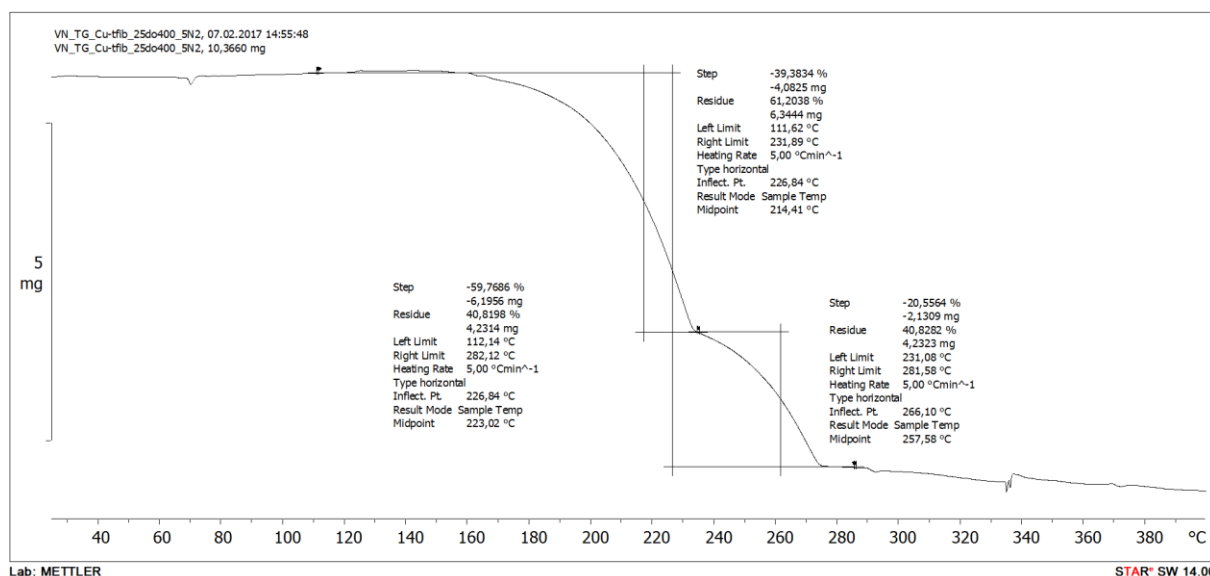
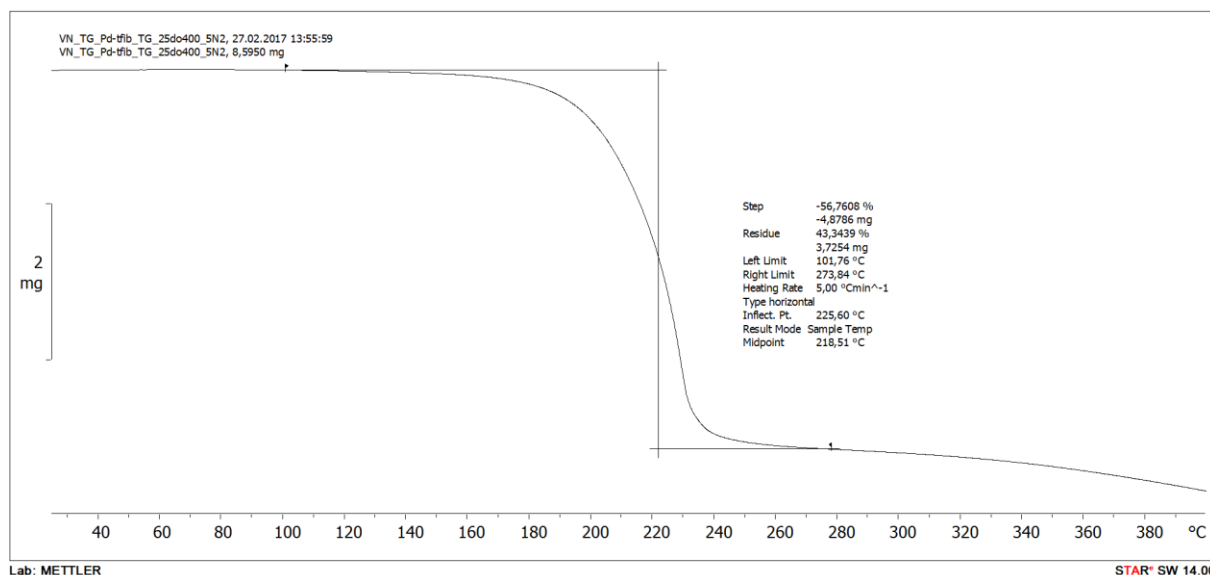


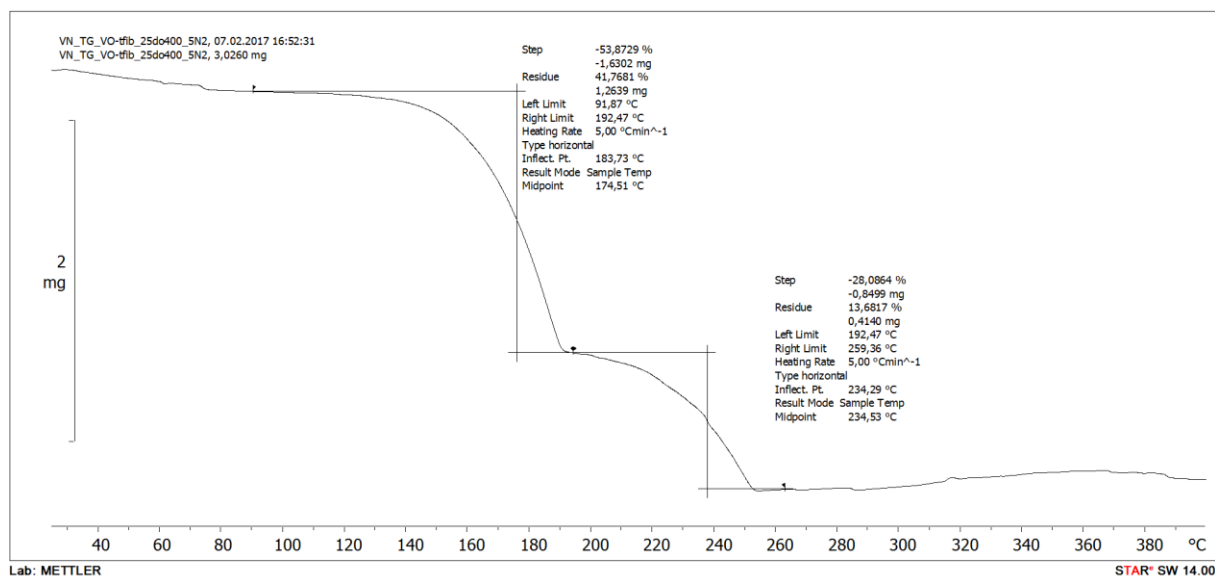
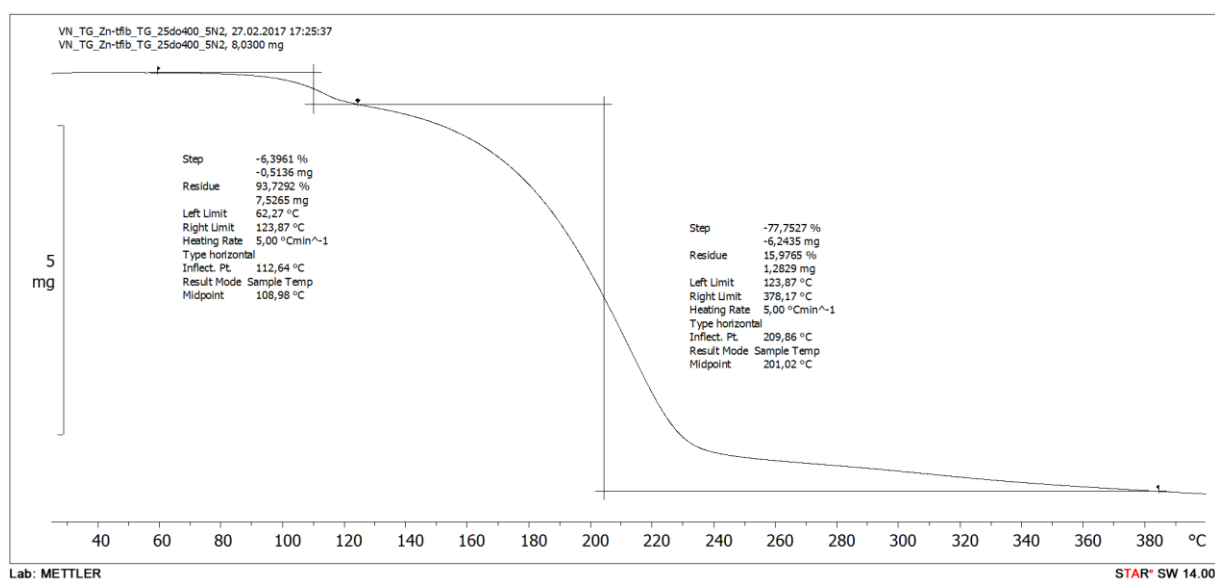
Slika D39. TG krivulja čistog Ni(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

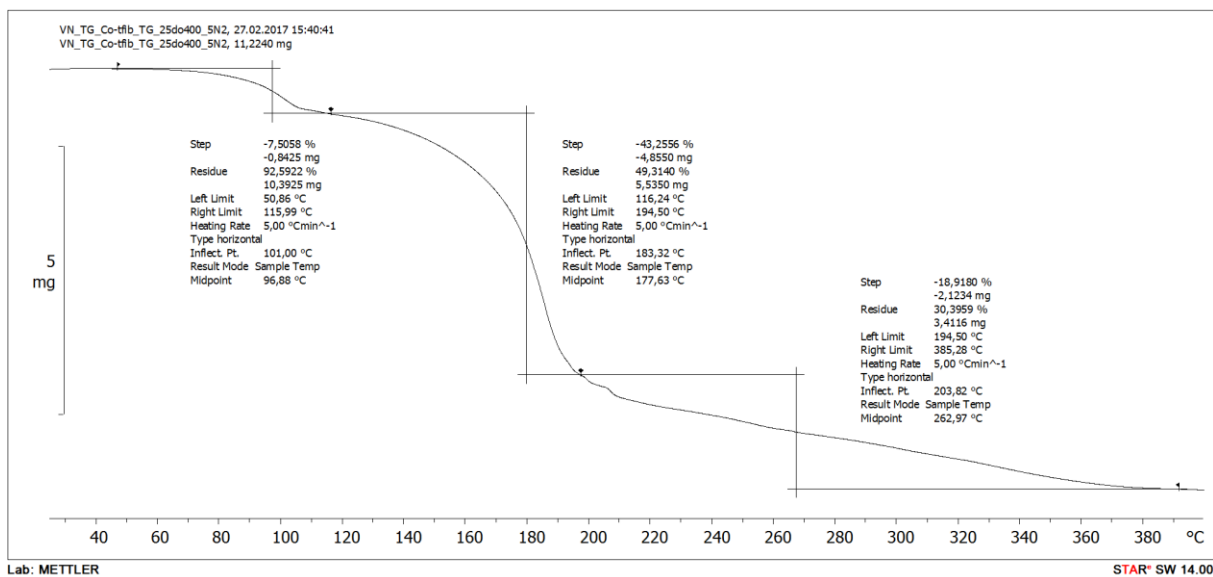
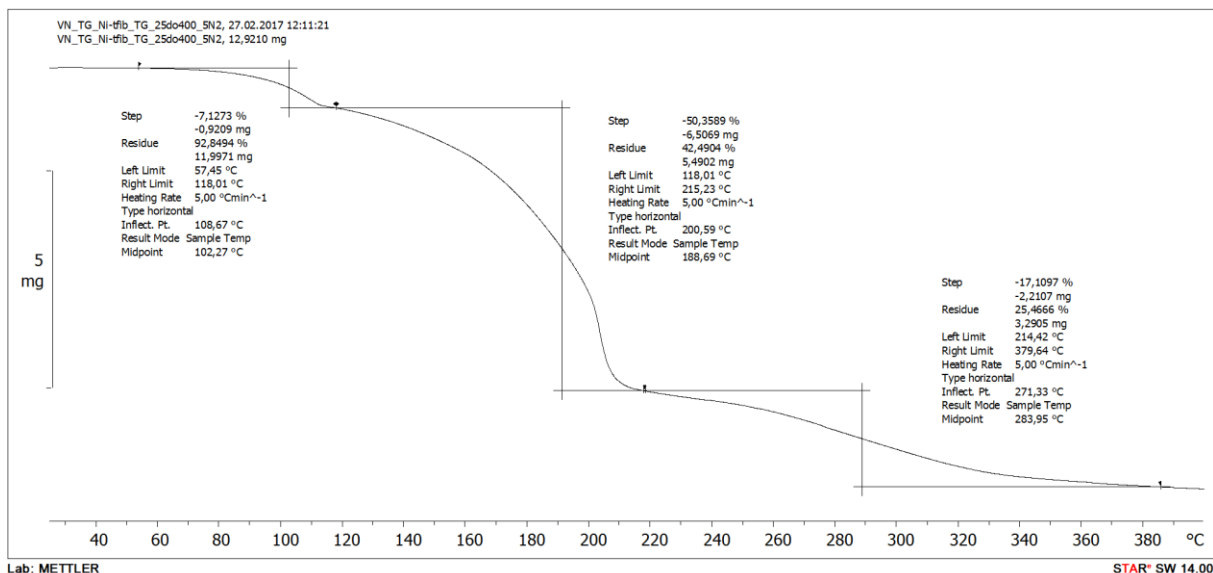


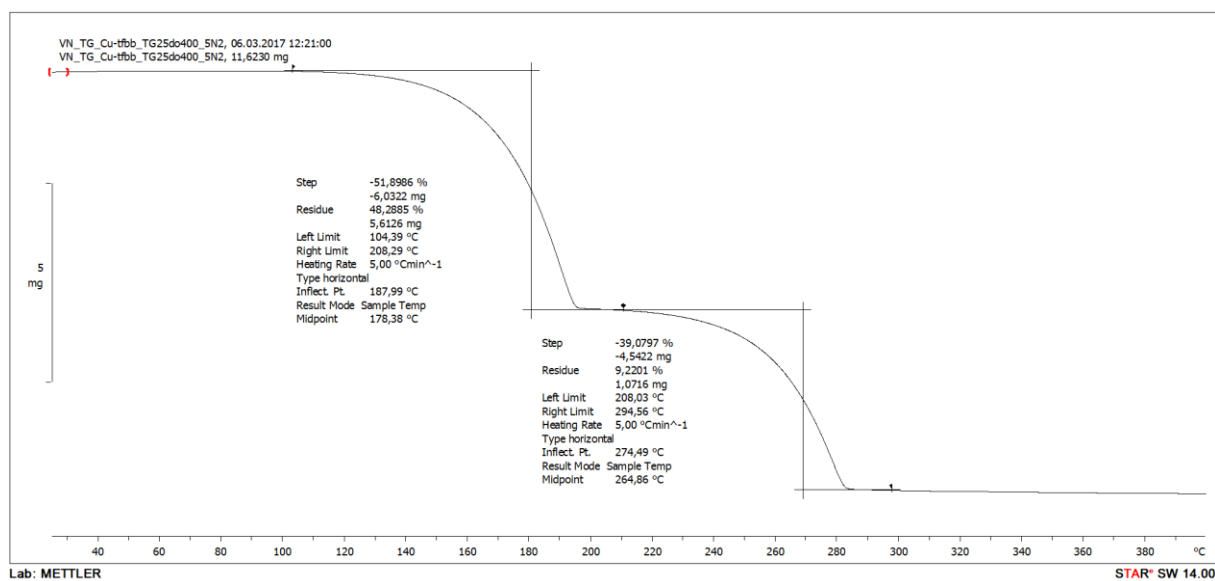
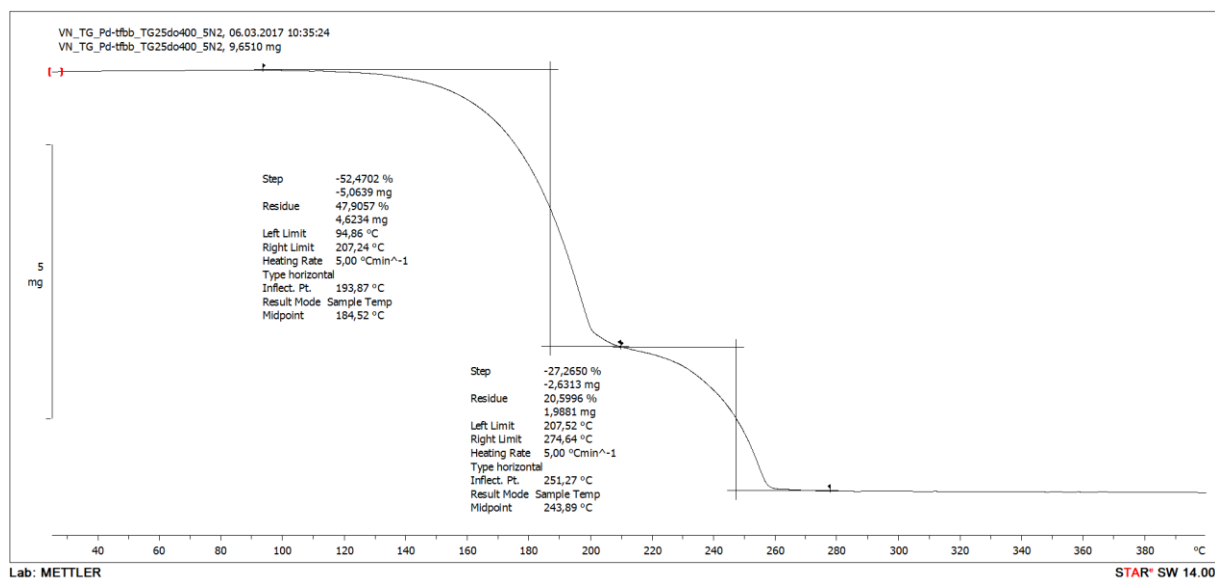
Slika D40. TG krivulja čistog Co(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

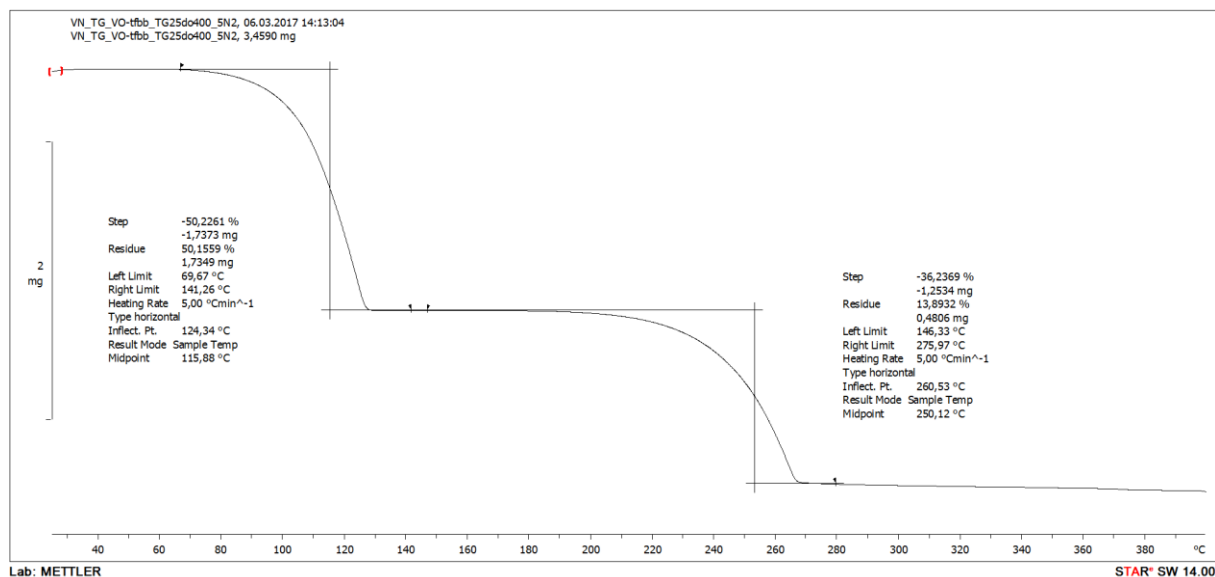
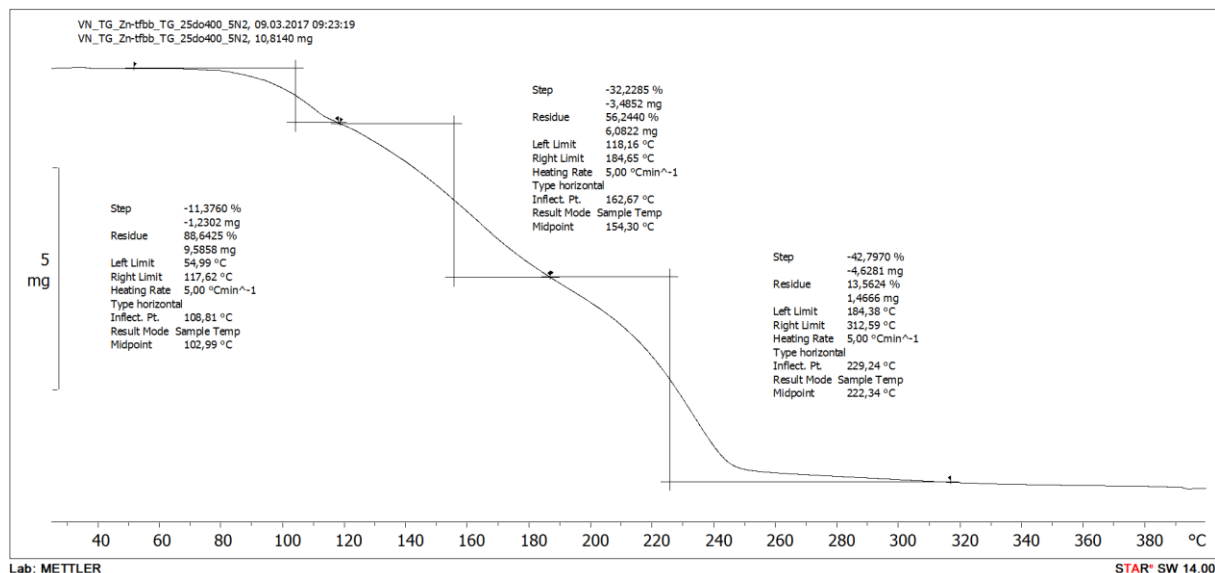


Slika D41. TG krivulja kokristala  $[\text{Cu}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ .Slika D42. TG krivulja kokristala  $[\text{Pd}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfib})$ .

Slika D43. TG krivulja kokristala [VO(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfib).Slika D44. TG krivulja kokristala [Zn(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(1,4-tfib).

Slika D45. TG krivulja kokristala [Co(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1,4-tfb).Slika D46. TG krivulja kokristala [Ni(acac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1,4-tfb).

Slika D47. TG krivulja kokristala [Cu(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfbb).Slika D48. TG krivulja kokristala [Pd(acac)<sub>2</sub>](1,4-tfbb).

Slika D49. TG krivulja kokristala  $[\text{VO}(\text{acac})_2](1,4\text{-tfbb})$ .Slika D50. TG krivulja kokristala  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_2(1,4\text{-tfbb})$ .

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Toni Grgurić

Datum rođenja: 28. srpnja 1992.

Mjesto rođenja: Split

### Obrazovanje

1999–2007	Osnovna škola "Vladimir Nazor", Ploče
2007–2011	Srednja škola fra Andrije Kačića Miošića, Ploče
2011–2015	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2015-2018	Diplomski studij kemije, istraživački smjer, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2013.	Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje na manifestaciji " 6. Otvoreni dan kemijskog odsjeka"
-------	---

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.	6. Otvoreni dan kemijskog odsjeka
2014.	7. Otvoreni dan kemijskog odsjeka
2015.	8. Otvoreni dan kemijskog odsjeka
2016.	9. Otvoreni dan kemijskog odsjeka u sklopu manifestacije Dan i noć na PMF-u
2017.	10. Otvoreni dan kemijskog odsjeka u sklopu manifestacije Dan i noć na PMF-u

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

2014. 1. *Simpozij studenata kemičara*, Zagreb, Hrvatska
2015. 2. *Simpozij studenata kemičara*, Zagreb, Hrvatska
2016. *24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Bol, Brač Hrvatska  
T. Grgurić, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen Bonded cocrystals of divalent metal acetylacetonates with 1,4-diodotetrafluorobenzene*
2016. 3. *Simpozij studenata kemičara*, Zagreb, Hrvatska,  
T. Grgurić, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristali divalentnih metalnih acetilacetonata s 1,4-dijodtretrafluorbenzenom povezani halogenskom vezom*
2017. *Solid State Science and Research*, Zagreb, Hrvatska  
T. Grgurić, N. Bregović, V. Stilinović, *The study of pyridine adducts of VO(acac)<sub>2</sub> in solid state and solution*

### Radno iskustvo

- 2015.-2017. Rad na projektu *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava*, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet u Zagrebu; IP-2014-09-7367
- 2017.-2018. Studenski posao u Pliva TAPI d.o.o., odjel MS & T