

Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima

Nemec, Vinko

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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:217:197439>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Vinko Nemeč

**ODRŽIVOST MOTIVA HALOGENSKE VEZE PRI
KOKRISTALIZACIJI AMINA, IMINA I NJIHOVIH
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA S
PERHALOGENIRANIM AROMATIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2019.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Vinko Nemec

**SUSTAINABILITY OF HALOGEN BOND MOTIFS IN
THE COCRYSTALLIZATION OF AMINES, IMINES
AND THEIR COORDINATION COMPOUNDS WITH
PERHALOGENATED AROMATES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Zagreb, 2019

Ova doktorska disertacija izrađena je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića.

Doktorska disertacija izrađena je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom "Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava" (HRZZ-IP-2014-09-7367).

Zahvale

Mentoru, izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na velikom entuzijazmu i podršci tijekom izrade disertacije i ostalih radova (prezentacija, postera i članaka), konstruktivnim kritikama i diskusijama, te organizaciji kvalitetnih uvjeta rada.

Doc. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću na, također, konstruktivnim kritikama i diskusijama znanstvenih uradaka, kao i na savjetima pri analizi složenijih skupova kristalografskih podataka.

Izv. prof. dr. sc. Tomislavu Friščiću na omogućavanju suradnje s institucijom DESY, ustupanje posudica za praćenje reakcija *in situ*, te upućivanje u finese izvedbe eksperimenata. Instituciji DESY (Hamburg, Njemačka), članici Helmholtz društva HGF, za omogućavanje izvođenja eksperimenata praćenja tijekom reakcija *in situ*. Dijelovi ovog istraživanja provedeni su na radnoj stanici za difrakciju visokoenergetskog rentgenskog zračenja P02.1 (PETRA III), i u pripadajućem kemijskom laboratoriju. Za pomoć pri korištenju laboratorija i radne stanice zahvaljujem se Martinu Etteru.

Luzii S. Germann zahvaljujem za obradu dobivenih podataka za ekperimente *in situ*, te podršku u Hamburgu, ne samo oko eksperimenata, nego i za održavanje motivacije tijekom noćnih perioda snimanja i za gostoprimstvo.

Tomislavu Piteši za provedene kvantno-kemijske izračune.

Suradnicima i suradnicama iz labosa 108, Katarini, Nikoli, Matei i Luki, na druženjima uz formalne i neformalne teme razgovora, na faksu i (povremeno) izvan njega.

Darku Vušaku za uskakanje u odražavanje nastave u trenucima intenzivnog pisanja doktorata, a Mladenu Borovini za savjete oko logistike.

Svim ostalim kolegicama i kolegama na Kemijskom odsjeku PMFa s kojima sam imao prilike surađivati.

Remetskom društvu, Goranu, Igoru, Dini i Tinu za višegodišnje poslijepodnevno i večernje druženje. Posebno hvala Tinu što je uspio iz zemlje na Dalekom istoku dati moralnu podršku i korisne savjete.

Svojoj obitelji za dugogodišnju podršku na odabranom putu, što logističku, što za brojne razgovore i diskusije i pripomoć pri važnim odlukama.

Vinko

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	5
2.1. Halogenska veza	5
2.1.1. Donori halogenske veze	7
2.1.2. Akseptori halogenske veze	11
2.2. Kokristali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom	15
2.2.1. Sinteza kokristala povezanih halogenskom vezom	18
2.2.2. Primjeri primjene kokristala temeljenih na halogenskim vezama	21
2.3. Metalorganski materijali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom.....	26
2.3.1. Jednokomponentni metalorganski materijali	27
2.3.2. Ionski višekomponentni metalorganski materijali.....	30
2.3.3. Metalorganski kokristali	33
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	38
3.1. Materijali	38
3.2. Sinteza kokristalâ.....	42
3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristalâ.....	42
3.2.2. Mehanokemijska sinteza uz praćenje tijekom reakcije <i>in situ</i>	47
3.2.3. Sinteza u otopini.....	48
3.3. Analitičke metode.....	52
3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku.....	52
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu	53
3.3.3. Metode termičke analize	53
3.4. Kvantno-kemijski računi.....	54
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	55
4.1. Priprava kokristalâ.....	55
4.1.1. Kokristali aminâ.....	55
4.1.2. Kokristali iminâ.....	61
4.1.3. Kokristali koordinacijskih spojeva.....	66
4.2. Praćenje mehanokemijske sinteze kokristalâ koordinacijskih spojeva <i>in situ</i>	73

4.3. Supramolekulski motivi u pripravljenim kokristalima	77
<i>4.3.1. Kokristali amina.....</i>	<i>78</i>
<i>4.3.2. Kokristali imina.....</i>	<i>90</i>
<i>4.3.3. Kokristali koordinacijskih spojeva.....</i>	<i>104</i>
§ 5. ZAKLJUČAK.....	115
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	119
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	121
§ 8. DODATAK	XIII
§ 9. ŽIVOTOPIS	CCXXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ODRŽIVOST MOTIVA HALOGENSKE VEZE PRI KOKRISTALIZACIJI AMINA, IMINA I NJIHOVIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA S PERHALOGENIRANIM AROMATIMA

Vinko Nemeč

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Mehanokemijskom sintezom uz prisutnost tekućine istraživana je mogućnost kokristalizacije amina, imina i koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatskim spojevima, te su pripravljena 82 nova spoja. Od toga su metodama kristalizacije iz otopine dobivena 24 jedinična kristala. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i jediničnom kristalu, te metodama termičke analize. Strukturnom analizom pokazano je da je halogenska veza dominantna međumolekulska interakcija u kokristalima. Utvrđeno je da su kisikovi atomi karbonilne skupine i morfolinskog fragmenta dobri akseptori halogenske veze $X \cdots O$ ($X = I, Br$), te da postoji održivost navedenog motiva od amina prema većim građevnim blokovima. Temeljem halogenske veze s karbonilnim kisikovim atomom pripravljeno je osam kokristala koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II) s donorima koji sadrže brom i jod. Pokazano je da se korištenjem donora različite topičnosti, jakosti i geometrije može ugadati supramolekulska arhitekturu i termičku stabilnost produkata.

(130 stranica, 74 slike, 26 tablica, 229 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: halogenska veza/ kokristali/ kristalizacija/ kristalno inženjerstvo/
mehanokemijska sinteza

Mentor: izv. prof. dr. sc. D. Cinčić

Rad prihvaćen: 8. svibnja 2019.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak, PMF, Zagreb
 2. doc. dr. sc. Ivana Biljan, PMF, Zagreb
 3. dr. sc. Krešimir Molčanov, v. zn. sur., IRB, Zagreb
- Zamjena: prof. dr. sc. Mario Cetina, TTF, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SUSTAINABILITY OF HALOGEN BOND MOTIFS IN THE COCRYSTALLIZATION OF AMINES, IMINES AND THEIR COORDINATION COMPOUNDS WITH PERHALOGENATED AROMATES

Vinko Nemec

Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb

Eighty-two new compounds were synthesized by liquid-assisted grinding amines, imines and coordination compounds with perhalogenated aromatic compounds, followed by the preparation of 24 single crystals *via* solution-based crystallization methods. The obtained products were characterized by powder and single crystal X-ray diffraction, and by thermal analysis methods. Structural analysis of the cocrystals shows that the dominant supramolecular interaction is the halogen bond. It also demonstrates that carbonyl and morpholinyl oxygen atoms are good acceptors of $X\cdots O$ ($X = I, Br$) halogen bonds, and that these motifs show sustainability in the series from amines to bigger building blocks. Utilizing the halogen bond motif with the carbonyl oxygen atom, four donors containing iodine or bromine atoms have been cocrystallized with square planar copper(II) and nickel(II) coordination compounds. It is also shown that product supramolecular architectures and thermal stabilities can be altered *via* utilizing donors of different geometries, strengths, and toxicities.

(130 pages, 74 figures, 26 tables, 229 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: cocrystals/ crystal engineering/ crystallization/ halogen bond/ mechanochemical synthesis

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Thesis accepted: May 8th, 2019

Reviewers:

Dr. Višnja Vrdoljak, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. Krešimir Molčanov, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Substitute: Dr. Mario Cetina, Full Professor, Faculty of Textile Technology; Zagreb

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je grana kemije koja ima dva glavna cilja: pripremu spojeva željenih fizičkih i kemijskih svojstava, te izučavanje nastajanja međumolekulskih interakcija u kristalima.^{1,2} Uz izučavanje jednodimenzionalnih sustava, u zadnjih tridesetak godina razvilo se kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava (kokristala i soli) sa svrhom ugađanja svojstava materijala, kao što su magnetizam,³ permeabilnost, bioraspoloživost, termička stabilnost ili topljivost.^{4,5} Mogućnost ugađanja takve sustave čini zanimljivima za različite industrijske primjene, primjerice u farmaceutskoj industriji,^{4,5} agroindustriji⁶ ili industriji pigmenta.⁷ U dosadašnjim istraživanjima u području kristalnog inženjerstva binarnih krutina uz vodikove veze važnu ulogu imaju sustavi temeljeni na halogenskim vezama.

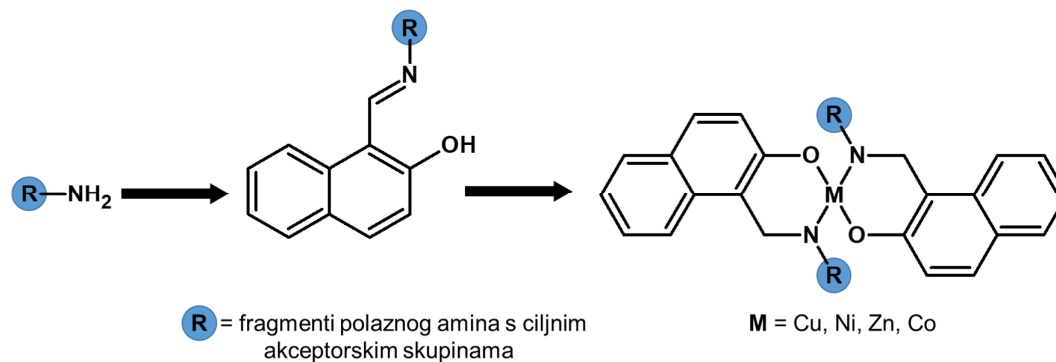
Halogenska veza je, kao i vodikova veza, usmjerena međumolekulska interakcija. Poznata je još od početka 20. stoljeća, a povećan interes javlja se tek 1990-ih godina. Halogenska veza je dominantno elektrostatske prirode, te se ostvaruje između anizotropno polariziranog halogenog atoma (najčešće broma ili joda), na kojem postoji područje umanjene elektronske gustoće (tzv. σ -šupljina), i akceptorskog atoma ili funkcijske skupine veće elektronske gustoće.^{8,9} Akceptori halogenske veze su prema tome Lewisove baze, npr. halogeni atomi ili ioni, atomi kisika, sumpora, selenija, dušika, fosfora, π -sustavi,⁸ a u novije vrijeme i atomi antimona i arsena.¹⁰ Prema energiji, halogenske veze mogu biti u rasponu od slabih (oko 10 kJ mol^{-1}) do vrlo jakih (150 kJ mol^{-1}), što ih čini usporedivim s vodikovim vezama. U novijim istraživanjima vodikovih i halogenskih veza u ekvivalentnim sustavima postavljena je jasna hijerarhija: najjače su halogenske veze u kojima je donor atom joda, slijede vodikove veze, zatim halogenske veze u kojima je donor atom broma, i najslabije su halogenske veze u kojima je donor atom klora. Većina sustavnih istraživanja binarnih krutina provedena je na sustavima u kojima su donori halogenske veze perhalogenirani ugljikovodici i aromatski spojevi (jaki i stabilni donori halogenske veze), a akceptori heterociklički spojevi s dušikovim atomima (jaki i pouzdani akceptori). Kako je trenutno ukupan broj podataka o međumolekulskim motivima halogenske veze u bazi podataka Cambridge Structural Database znatno manji od onih za vodikove veze, samim time je i statistička pouzdanost učestalosti pojedinih motiva halogenske veze manja.

U području kemije funkcionalnih materijala u posljednjih se dvadesetak godina sve više istražuju supramolekulski metaloorganski materijali, koji su supramolekulski analog metaloorganskim mrežama. Kod te vrste spojeva dolazi do međumolekulskog, nekovalentnog, povezivanja metaloorganskih podjedinica u diskretne supramolekulske komplekse, lance, slojeve ili mreže. Povezivanje se može ostvariti ili direktno interakcijom podjedinica ili uvođenjem premošćujućih poveznica. Dimenzionalnost kristalne strukture ovisna je o upotrijebljenim ligandima, poveznicama, metalnim ionima, kao i o pouzdanosti ostvarivanja željenih strukturnih motiva.^{3,11} Prednost je ovakvih materijala u kristalnom inženjerstvu mogućnost izmjene makroskopskih svojstava, kao što su optička svojstva (boja, fluorescencija, pleokroizam), termička stabilnost, magnetska svojstva, ili vodljivost. Navedena svojstva mogu se ugađati izmjenama u koordinacijskoj vrsti, primjerice zamjenom ekvivalentnih metalnih centara ili liganada.^{3,12} Primjena halogenske veze u kemiji supramolekulskih metaloorganskih spojeva tek je u svojim počecima. Dosadašnja istraživanja navode mogućnost uvođenja liganada (koji jesu ili sadrže dobre akceptore halogenske veze) kao obećavajuću u izgradnji višekomponentnih supramolekulskih sustava.³ U ostvarivanju toga pokazane su brojne mogućnosti: halogenid,^{13,14} ili neki drugi anion koordiniran na metalni centar, te različiti ligandi, npr. morfolin, tiomorfolin,¹⁵ derivati piridina,^{14,16,17} imini ili β -diketoni.¹⁸

U ovoj disertaciji glavna hipoteza je da će se u kokristalima metaloorganskih spojeva s odabranim donorima halogenske veze ostvariti isti motivi halogenske veze kao u kokristalima jednostavnijih organskih spojeva, tj. da postoji predvidivost ostvarenih motiva temeljena na statistici, te njihova održivost u nizu od manjih prema većim akceptorskim građevnim blokovima u kokristalima. Pretpostavlja se i da će se promjenom geometrije donora i akceptora moći ugađati topologiju međumolekulskog povezivanja u kristalnim strukturama produkata, a modifikacijama metalnih podjedinica ili donora halogenske veze utjecati i na makroskopska svojstva materijala.

Za polazne modelne spojeve, akceptore halogenske veze, odabrano je 11 amina s različitim vrstama, položajima i brojem funkcijskih skupina koje su potencijalni akceptori halogenske veze: 4-aminoacetofenon, 3-aminoacetofenon, 4-aminopiridin, 3-aminopiridin, 4-aminobenzofenon, 4-aminobenzonitril, 3-aminobenzonitril, 4-nitroanilin, 3-nitroanilin, 5-amino-2-metoksipiridin i *N*-aminomorfolin. Metodom kondenzacije iz pojedinog amina i 2-hidroksi-1-naftaldehida sintetizirani su imini koji su zatim korišteni kao ligandi u sintezi

najvećih građevnih blokova u ovome istraživanju: koordinacijskih spojeva, prvenstveno bakra(II) i nikla(II) (slika 1).



Slika 1. Akseptori halogenske veze korišteni u ovoj disertaciji, od aminâ do koordinacijskih spojeva

Kao donori halogenske veze za pripravu kokristala aminâ, iminâ i njihovih koordinacijskih spojeva korišteno je šest perhalogeniranih aromatskih spojeva koji se uobičajeno koriste u kristalnom inženjerstvu binarnih krutina: tetrafluor-1,4-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,2-dijodbenzen, 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen, jodpentafluorbenzen i 1,4-dibromtetrafluorbenzen. Eksperimenti kokristalizacije provodili su se mehanokemijskom sintezom iz reakcijske smjese amina, imina ili koordinacijskog spoja i pojedinog donora halogenske veze, kao i metodama kristalizacije iz otopine u svrhu dobivanja jediničnih kristala novih spojeva. Produkti su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom.

Ciljevi ovog rada bili su:

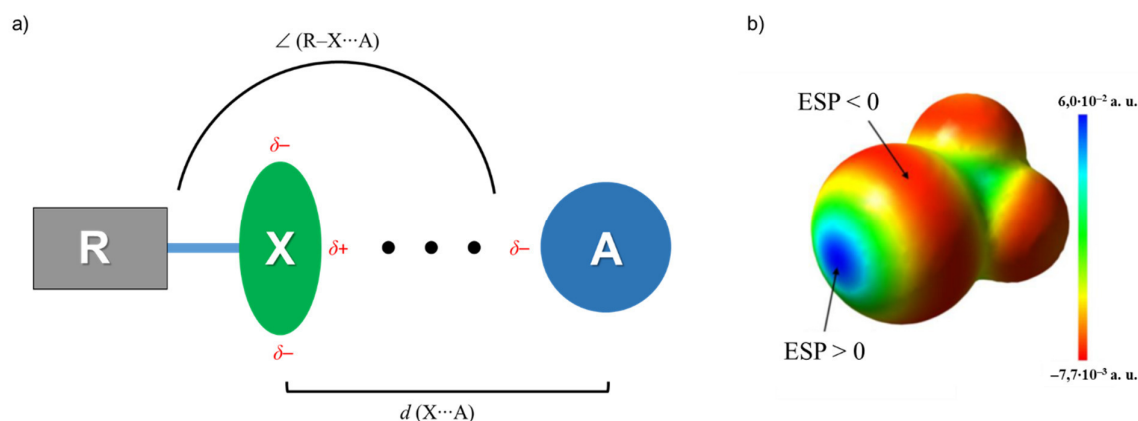
1. Ispitati mogućnost nastajanja kokristala amina, imina i koordinacijskih spojeva s odabranim donorima halogenske veze metodama mehanokemijske sinteze i kristalizacijom iz otopine
2. Potvrditi predvidivost novih i slabije izučavanih motiva halogenske veze u kokristalima aminâ s perhalogeniranim donorima halogenske veze
3. Ispitati održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji od aminâ do većih građevnih blokova (iminâ i koordinacijskih spojeva)
4. Analizirati geometrijske parametre halogenskih veza i ostalih međumolekulskih interakcija u kokristalima

5. Utvrditi utjecaj geometrije, topičnosti i jakosti donora halogenske veze na kristalnu strukturu i međumolekulsko povezivanje u kokristalima koordinacijskih spojeva, te navedeno povezati s makroskopskim svojstvima dobivenog materijala
6. Ispitati utjecaj izmjene metalnog centra u koordinacijskim spojevima na kristalnu strukturu i međumolekulsko povezivanje u kokristalima, te navedeno povezati s makroskopskim svojstvima dobivenog materijala

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Halogenska veza

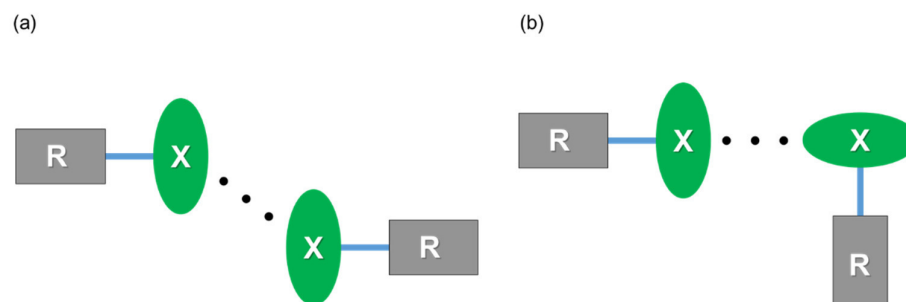
Halogenska veza je međumolekulska interakcija koja je opažena već u 19. stoljeću.⁸ Značajan napredak u razumijevanju njene prirode rezultat je pionirskog rada Hassela i suradnika 1950-ih i 1960-ih godina, koji su strukturno okarakterizirali niz molekulskih krutina s različitim vrstama donora halogenske veze.^{19–29} Procvat istraživanja dogodio se tek 1990-ih godina u radovima Legona,^{30,31} Metrangola i Resnatija.^{32–34} Prema načinu definiranja i nekim svojim svojstvima, halogenska veza slična je vodikovoj vezi. Riječ je o vrlo usmjerenj (linearnoj), dominantno elektrostatskoj međumolekulskoj interakciji koja se ostvaruje između halogenog atoma, donora halogenske veze, i područja veće elektronske gustoće atoma ili funkcijske skupine, akceptora halogenske veze. Kao atomi donora koriste se polarizabilni halogeni, najčešće atomi joda ili broma, vezani na molekule s elektron-odvlačućim skupinama. U takvom sustavu, u produžetku veze s atomom halogenog elementa dolazi do osiromašenja elektronske gustoće, nastanka tzv. "σ-šupljine" (slika 2).^{9,35}



Slika 2. a) Pojednostavljeni prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće halogenog atoma ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) uzrokovane vezom s ostatkom molekule (R) i halogenske veze između takve donorske skupine i akceptora halogenske veze (A), b) elektrostatski potencijal (ESP) molekule trifluorjodmetana prikazan na izoplohi elektronske gustoće ($\rho_{\text{el}} = 0,002$ a. u.) izračunatoj na razini teorije M06-2X/MidiX, slika b) preuzeta iz ref. 36

Akceptori halogenske veze su Lewisove baze, npr. drugi halogeni atomi ili ioni, atomi kisika, sumpora, selenija, dušika, fosfora, π -sustavi,⁸ a u novije vrijeme i atomi antimona i arsena.¹⁰

Interakcije koje uključuju samo halogene atome, tzv. interhalogene interakcije, mogu se podijeliti na dvije vrste: I i II (slika 3).^{14,37}



Slika 3. Pojednostavljeni prikazi interhalogenih interakcija (supramolekulski kontakti prikazani su trima točkama), (a) Interakcije vrste I, koje su rezultat umanjivanja učinka odbijanja naboja prilikom gustog slaganja molekula, (b) interakcije vrste II, koje se smatra halogenskim vezama.

U interakcijama vrste I dva halogena atoma prilaze jedan drugom pri vrlo sličnom kutu, čime dolazi do umanjivanja odbijanja naboja na polariziranim atomima uslijed gustog slaganja molekula u kristalu. Interakcije vrste II smatraju se halogenskom vezom, zato što jedan halogeni atom svojom σ -šupljinom prilazi području povećane elektronske gustoće drugog halogenog atoma. U različitim polijodidnim i polibromidnim vrstama do povezivanja manjih podjedinica, halogenidnih odnosno trihalogenidnih iona i molekula joda i broma u lance i grozdove dolazi kombinacijom interakcija vrste I i II.^{38–40}

Energija halogenske veze je u rasponu od slabih veza (oko 10 kJ mol^{-1}) do vrlo jakih (150 kJ mol^{-1}).⁸ Jakost halogenske veze ugodiva je izmjenom vrste atoma donora (npr. joda u brom ili klor i obrnuto), čime se utječe i na povezana svojstva kao što je termička stabilnost.^{41,42} Tako je u novijim istraživanjima postavljena jasna hijerarhija među ekvivalentnim halogenskim i vodikovim vezama, pa su najjače halogenske veze u kojima je donor atom joda, slijede vodikove veze, halogenske veze u kojima je donor atom brom, i najslabije su halogenske veze u kojima je donor atom klora.⁴³ Jakost halogenske veze ima učinak i na njena geometrijska obilježja, duljinu i kut, pa su u pravilu jače veze kraće i linearnije.⁸ Na jakost veze utječe i Lewisova bazičnost akceptora halogenske veze koja je uvjetovana njegovom molekulskom okolinom.⁸ Kako bi se omogućilo uspoređivanje različitih akceptora u pogledu jakosti veze

utemeljeno na eksperimentalnim podacima, umjesto duljine veze uvodi se relativno skraćenje veze (kratica *R. S.*), koje se definira kao:

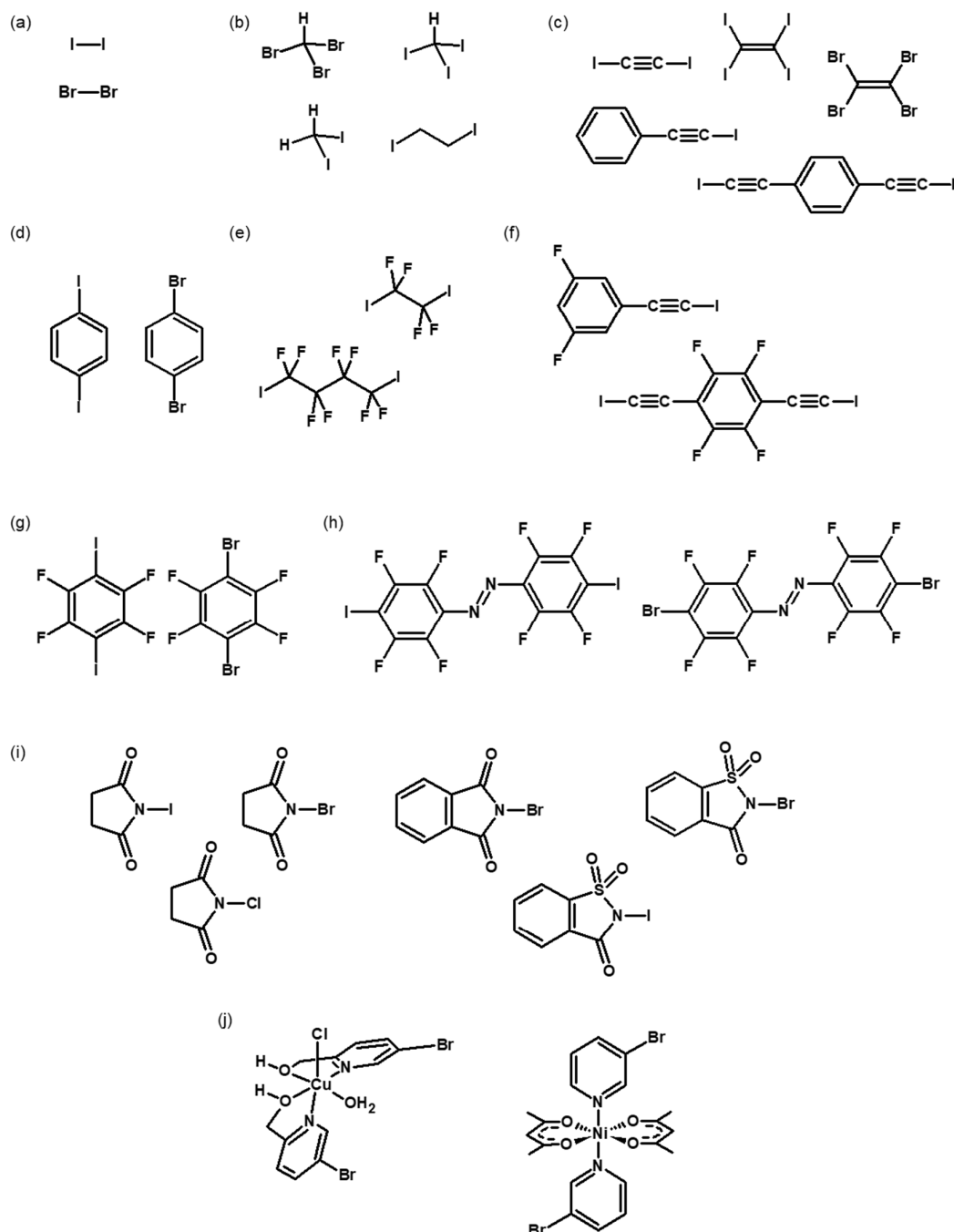
$$R. S. (X \cdots A) = \frac{[r_{vdW}(X) + r_{vdW}(A)] - d(X \cdots A)}{(r_{vdW}(X) + r_{vdW}(A))} \quad (1)$$

gdje je X atom donora, A akceptorski atom, r_{vdW} su njihovi van der Waalsovi radijusi,⁴⁴ a vrijednost d je eksperimentalno određena udaljenost atoma donora i akceptora u kristalnoj strukturi spoja. Na geometrijska obilježja halogenske veze, osim jakosti, utjecaj imaju i geometrija donora i akceptora, odnosno broj i razmještaj donorskih i akceptorskih skupina te nastali motivi halogenske veze.

2.1.1. Donori halogenske veze

Donori halogenske veze mogu biti monotopični i politopični, odnosno mogu sudjelovati u nastajanju jedne, dvije, ili više halogenskih veza ovisno o broju donorskih skupina, njihovom prostornom razmještaju, te sposobnosti svake skupine za nastajanje svake sljedeće veze. Naime, kod potencijalnih politopičnih donora opaženo je da nastajanjem halogenske veze dolazi do djelomičnog prijenosa naboja s akceptora prema donoru, što uzrokuje smanjenje σ -šupljine ostalih atoma donora.^{8,36}

Povijesno gledano, prvi donori halogenske veze bili su jednostavni halogenirani organski ili anorganski spojevi, te brom i jod u elementarnom stanju.^{8,19-29} U zadnjih tridesetak godina većina istraživanja u području kristalnog inženjerstva posvećena je spojevima s okosnicom (uobičajeno perfluoriranom) koja polarizira halogeni atom što ga čini boljim donorom veze.⁸ Osim perhalogeniranih spojeva, bilo alifatskih ili aromatskih, u posljednjih se desetak godina kao donorske vrste istražuju i halogenirani nefluorirani aromatski spojevi, alkani, alkeni i alkini, imidi, azobenzenske vrste, te halogeni atomi vezani na periferiju liganada u koordinacijskim spojevima (slika 4).^{8,45}



Slika 4. Pregled različitih vrsta donora halogenske veze: (a) elementarni brom i jod, (b) halogenirani alkani, (c) halogenirani alkeni i alkini, kao i vrste s halogenalkinilnim fragmentima, (d) halogenirani benzeni i aromati, (e) perfluorirani halogenalkani, (f) perfluorirani aromati s halogenalkinilnim fragmentima, (g) perfluorirani halogenirani aromati, (h) halogenirani azobenzeni, (i) *N*-halogenimidi, (j) koordinacijski spojevi s halogeniranom periferijom

Pretraživanjem baze podataka Cambridge Structural Database (CSD),⁴⁶ vidljivo je da su od donorskih vrsta najzastupljeniji diklormetan i kloroform, pa brom i jod u elementarnom stanju,

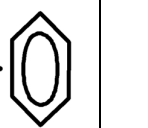
nakon čega slijede perfluorirani halogenirani benzeni, pa molekule s halogenalkinilnim fragmentima, zatim perfluorirani halogenalkani i halogenalkeni, *N*-halogenimidi, halogenirani azobenzeni i na kraju halogenirani benzeni i alkani (slika 5). Visoka zastupljenost diklormetana, kloroforma i tetrahlormetana u bazi rezultat je njihovog uobičajenog korištenja kao otapala.⁸ Za razliku od njih, ostali halogenirani metani znatno su rjeđi, iako su neki, npr. bromoform i jodoform, korišteni u sustavnim istraživanjima u čvrstom stanju i u otopini, te je utvrđeno da su bolji donori od kloriranih metana. U kristalnom inženjerstvu uobičajeno se koriste donorske molekule s halogeniranom okosnicom, bilo perfluorirani halogenirani aromati (660 skupova podataka u CSDu), ili perfluorirani halogenirani ravnolančani alkani (200 skupova podataka). Perfluorirani halogenirani aromati često se koriste u kristalnom inženjerstvu iz više razloga: najbitnije je da su vrlo jaki i pouzdani donori halogenske veze, komercijalno su dostupni, stabilni su u uobičajenim uvjetima skladištenja i sinteze (mehanokemijska kokristalizacija i kristalizacija iz otopine), te mogu imati različit razmještaj atoma donora. Od njih se za izradu višekomponentnih krutina najčešće koristi tetrafluor-1,4-dijodbenzen (356 skupova podataka) koji je sterički neometan ditopični donor halogenske veze. U nizu tetrafluordijodbenzena, po zastupljenosti slijede tetrafluor-1,2-dijodbenzen (61 skup podataka), koji je zbog rasporeda atoma donora manje kompatibilan s akceptorima, i tetrafluor-1,3-dijodbenzen (35 skupova podataka), za kojeg se pokazalo da ima potencijal kao dobar donor halogenske veze⁴⁷⁻⁴⁹ iako je pri 25 °C u tekućem agregacijskom stanju. Zbog zanimljivog geometrijskog rasporeda i dobrih donorskih svojstava zastupljen je i tritopični donor, 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (99 skupova podataka). Perfluorirani halogenirani ravnolančani alkani koriste se rjeđe od aromata zato što je uglavnom riječ ili o tekućinama visokog tlaka para ili o krutinama vrlo niskog tališta.⁵⁰ Nefluorirani halogenirani benzeni i aromati, kao i nefluorirani halogenalkani rijetko se koriste u kristalnom inženjerstvu binarnih krutina zato što često daju znatno manje predvidive i usmjerene halogenske veze.^{8,45} Molekule s halogenalkinilnim fragmentima istražuju se u novije vrijeme, ponajviše iz razloga što je σ -šupljina takvih donora po iznosu maksimalnog elektrostatskog potencijala usporediva s onom uobičajeno korištenih perfluoriranih donora, čime bi halogenske veze s njima trebale biti veće jakosti i posljedično usmjerijenije (linearnije).^{8,51-53} Azobenzenski donori istražuju se kako bi se korištenjem *cis-trans* pretvorbe izomera dobili fotoosjetljivi materijali.¹² *N*-halogenirani imidi, spojevi od kojih se npr. *N*-halogensukcinimidi uobičajeno koriste u organskoj sintezi kao halogenirajući

2.1.2. Akseptori halogenske veze

Kao i donori, akseptori mogu biti monotopični ili politopični, što znači da mogu imati jedno odnosno više mjesta koja mogu sudjelovati u stvaranju halogenskih veza. Pogodnost pojedinih akseptorskih skupina za ostvarivanje halogenske veze povezuje se s njihovom Lewisovom bazičnošću. Laurence i suradnici su temeljem eksperimentalno određenih konstanti nastajanja supramolekulskih kompleksa molekule joda s organskim molekulama i njihovih računatih vrijednosti postavili ljestvicu vrijednosti pK_{B12} za koju se pokazalo da je u skladu s principom tzv. tvrdih i mekih kiselina i baza, tj. bazičnost pada u nizu $N > P \approx Se > S > O \approx I > Br > Cl > F$.⁵⁸ U kasnijem radu svoju su ljestvicu usporedili s duljinama halogenskih veza u kristalnim strukturama odgovarajućih akseptorskih skupina i pokazali da postoji korelacija skraćenja veze s porastom bazičnosti akseptora. Izuzetak je bio atom sumpora, što je pripisano činjenici da u dostupnim skupovima podataka sumpor osim u halogenskim istovremeno sudjeluje i u vodikovim vezama.⁵⁹ Drugi izuzetak pokazali su Brammer i suradnici u istraživanjima kokristala i koordinacijskih spojeva,^{60,61} te Rissanen i suradnici u istraživanjima organometalnih spojeva,¹³ gdje su halogenidni ligandi pokazali obrnut trend od očekivanog, tj. manji halogenidi bili su bolji akseptori halogenske veze.

U kristalnom inženjerstvu binarnih krutina najkorištenije akseptorske vrste su heterociklički spojevi s dušikom, najčešće derivati piridina, za koje se pokazalo i da su među trenutno najpouzdanijim akseptorima halogenske veze.^{8,62} Pretragom baze podataka CSD (motivi pretraživanja, broj pronađenih skupova podataka i učestalost pojedinog motiva prikazani su u tablicama 1 i 2) za sve vrste potencijalnih nemetalnih akseptorskih atoma utvrđeno je da su usprkos tome najzastupljeniji kisikovi atomi.⁴⁶ Po zastupljenosti slijede interakcije s halogenim atomima, zatim dušikovim, sumporovim, selenijevim i fosforovim atomima. Učestalost motiva halogenske veze pritom je definirana kao omjer broja pronađenih skupova podataka za određeni motiv kako je prikazano u tablici (s naznačenim ograničenjima na vrste veza, geometrijske parametre međumolekulskih interakcija i vrste atoma) i broja svih struktura koje samo sadrže funkcijske skupine prisutne u tom motivu. U slučajevima kad atom akseptora u interakciji vrste $R-X \cdots A$ može imati vezan barem jedan atom vodika, dobiveni broj skupova podataka korigiran je tako što su odbijeni skupovi podataka u kojima je $\angle (X \cdots A-H)$ u rasponu $0-75^\circ$. Pri pretraživanju kontakata sa π -sustavom fenilnog fragmenta postavljeno je dodatno ograničenje da je kut između vektora $R-X$ i vektora normale ravnine prstena u rasponu $0-20^\circ$.


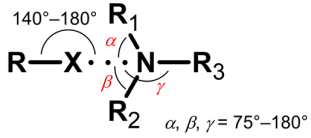
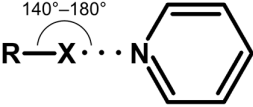

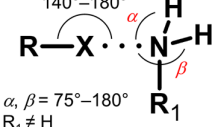

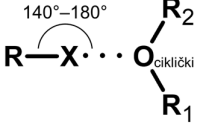
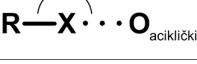
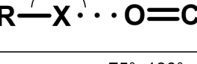
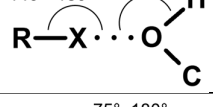
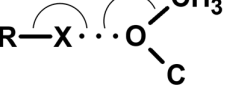
Tablica 1. Motivi pretrage baze podataka CSD (verzija 5.40, studeni 2018) za supramolekulske motive halogenske veze s različitim akceptorskim skupinama.

Motiv	broj podataka gdje je X = Cl i učestalost	broj podataka gdje je X = Br i učestalost	broj podataka gdje je X = I i učestalost
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{O} \end{array}$	7722 (5,4 %)	4122 (12,2 %)	2149 (14,6 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{X} \\ 80^\circ-120^\circ \text{R} \end{array}$	4655 (2,3 %)	2109 (4,2 %)	1454 (5,2 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots \text{O} \end{array}$ 	3310 (2,5 %)	1283 (4,2 %)	509 (3,4 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{N} \end{array}$	1760 (1,1 %)	1056 (3,0 %)	1325 (7,0 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{S} \end{array}$	1283 (3,6 %)	506 (6,1 %)	504 (10,3 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{Se} \end{array}$	133 (5,8 %)	57 (8,7 %)	39 (8,7 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ-180^\circ \\ \text{R}-\text{X}\cdots\text{P} \end{array}$	55 (0,1 %)	9 (0,1 %)	30 (0,6 %)

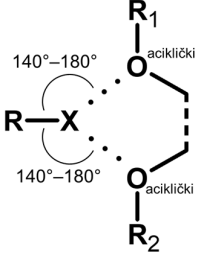
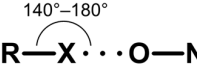
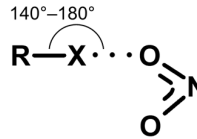
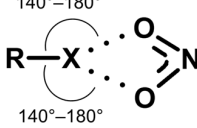
Kod kontakata s dušikovim atomima koji nisu dio prstena, veza se može ostvariti s primarnim, sekundarnim ili tercijarnim aminskim dušikovim atomima (pri čemu ta ista skupina može biti istovremeno i donor vodikove veze), kao i s dušikovim atomima ili područjem veće elektronske gustoće (vezom) u iminima, nitrilima, cijanatima, tiocijanatima ili azo spojevima.

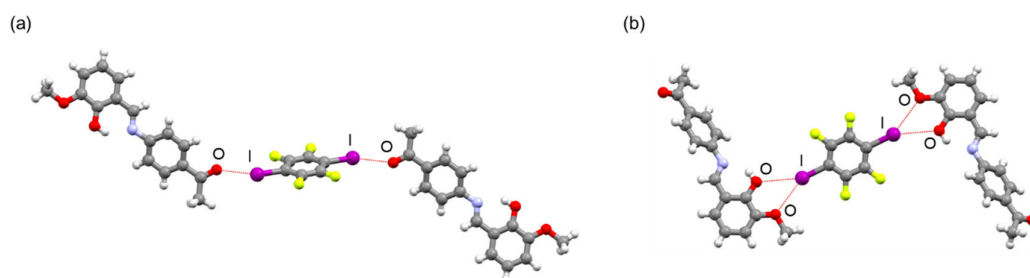
Među kontaktima s kisikovim atomima u novije vrijeme istraživani su *N*-oksidi, za koje se pokazalo da tvore vrlo kratke i vrlo jake halogenske veze u čvrstom stanju i u otopini,^{63,64} zatim karbonilna skupina,⁶⁵⁻⁶⁷ heterocikli s kisikovim atomom,^{15,42} te kisikovi atomi nitro funkcijske skupine (tablica 2).⁶⁸⁻⁷⁰ U nekoliko nedavnih radova pokazano je da i kisikovi atomi u metoksilnim i hidroksilnim funkcijskim skupinama mogu biti dobri akseptori (npr. ako je pri tome nemoguće ili znatno nepovoljnije tvoriti robustne, najčešće prstenaste, motive povezane vodikovim vezama, slika 6).^{66,71,72}

Tablica 2. Motivi pretrage baze podataka CSD (verzija 5.40, studeni 2018) za supramolekulske motive halogenske veze s dušikovim i kisikovim atomima. Iscrtkana linija predstavlja kovalentnu vezu bilo kojeg reda veze.

Motiv	broj podataka gdje je X = Cl i učestalost	broj podataka gdje je X = Br i učestalost	broj podataka gdje je X = I i učestalost
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	1157 (0,9 %)	621 (2,3 %)	1056 (7,4 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$  $\alpha, \beta, \gamma = 75^{\circ}-180^{\circ}$	585 (0,6 %)	147 (0,6 %)	164 (1,5 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	196 (0,4 %)	207 (2,5 %)	614 (10,4 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	616 (0,9 %)	442 (2,8 %)	275 (3,1 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$  $\alpha, \beta = 75^{\circ}-180^{\circ}$ $R_1 \neq H$	17 (0,3 %)	14 (0,9 %)	12 (1,5 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	1097 (1,8 %)	517 (4,0 %)	238 (4,1 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	915 (1,9 %)	450 (3,9 %)	199 (4,2 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	6759 (5,5 %)	3669 (12,2 %)	1968 (16,3 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ 	2477 (4,9 %)	1805 (10,3 %)	818 (14,9 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ and $75^{\circ}-180^{\circ}$ 	388 (1,6 %)	263 (3,8 %)	129 (6,5 %)
$140^{\circ}-180^{\circ}$ and $75^{\circ}-180^{\circ}$ 	430 (3,0 %)	238 (4,8 %)	96 (6,2 %)

Tablica 2. (nastavak)

Motiv	broj podataka gdje je X = Cl i učestalost	broj podataka gdje je X = Br i učestalost	broj podataka gdje je X = I i učestalost
	3 (0,1 %)	2 (0,1 %)	15 (3,1 %)
	67 (3,2 %)	43 (8,8 %)	83 (36,1 %)
	724 (12,0 %)	420 (22,4 %)	183 (28,8 %)
	17 (0,3 %)	28 (1,5 %)	28 (6,1 %)



Slika 6. Dva polimorfa kokristala imina izvedenog iz *o*-vanilina i 4-aminoacetofenona s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom: (a) povezivanje preko karbonilnog kisikovog atoma, refkod **IWOMUE01**, (b) povezivanje preko kombinacije hidroksi i metoksi funkcijske skupine u *ortho*- položaju, refkod **IWOMUE**. Slika prema podacima iz ref. 66

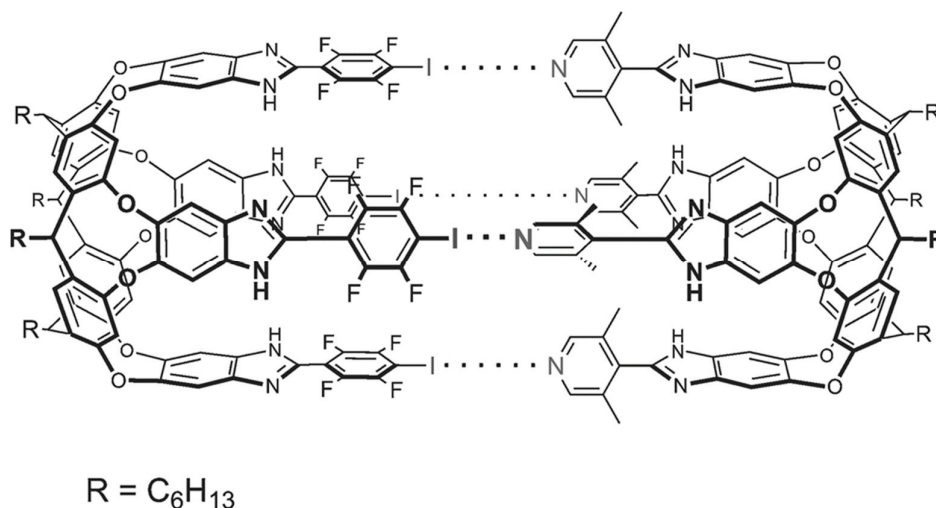
Nešto manje zastupljene su strukture koje sadrže halogenske veze sa sumporovim atomima, među kojima je najveći udio heterocikala sa sumporovim atomom. U usporedbi s karbonilnom skupinom, broj struktura s tiokarbonilnom skupinom je barem za red veličine manji. Tioesterska skupina je vrlo slabo zastupljena, a tiolna praktično potpuno neistražena. Selenij je vrlo slabo zastupljen u bazi podataka, a fosfor još slabije. Razlog slaboj zastupljenosti fosfora je što zbog velike bazičnosti vodi ili do nastajanja iznimno kratke halogenske veze koja se po

duljini pripisuje kovalentnoj vezi ili čak do odcjepljivanja halogenog atoma s donora i prijenosa na akceptor.^{8,46}

Bitno je napomenuti da statistička zastupljenost pojedinih motiva u bazi podataka ili u literaturi nije uvijek jedinstveno mjerilo njihove upotrebljivosti, što zbog trenutne neistraženosti područja (u usporedbi s dobro istraženom vodikovom vezom), što zbog činjenice da se u većini slučajeva u znanstvenim radovima ne objavljuju neuspješni pokušaji dobivanja produkata.⁷³

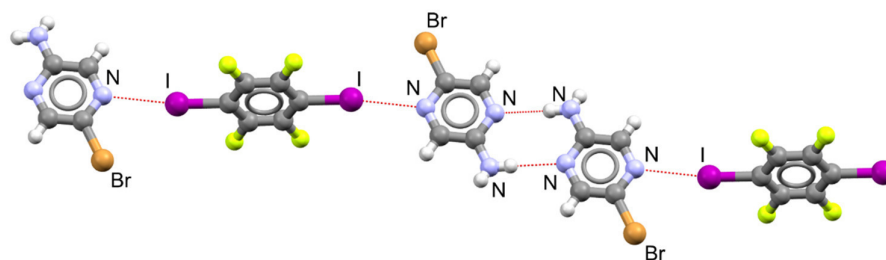
2.2. Kokristali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom

U usporedbi s jednokomponentnim materijalima, kokristali predstavljaju zanimljiv smjer istraživanja, zato što nude mogućnost ugađanja željenih svojstava spojeva kao što su bioraspoloživost, topljivost, termička stabilnost,^{4,5} optička,^{7,74–78} električna^{79,80} i magnetska³ svojstva modifikacijama ili izmjenom bile koje od komponenata. Korištenje vodikove veze u ove svrhe vrlo dobro je proučeno u brojnim istraživanjima, no pravim izazovom pokazalo se ostvarivanje točno željenih supramolekulskih interakcija u reakcijskim sustavima koji sadrže mnogobrojne akceptorske i donorske vrste. U tu svrhu se u posljednjih desetak godina sve više počela istraživati halogenska veza, uglavnom zato što se kombinacijom funkcijskih skupina koje preferirano sudjeluju u određenim supramolekulskim motivima halogenske odnosno vodikove veze može utjecati na izgradnju željenih struktura unutar materijala. Iz navedenih razloga nužno je moći predvidjeti vjerojatnost nastajanja željenih motiva, bilo empirijski, prema pouzdanosti pojedinog supramolekulskog motiva u kristalnim strukturama, odnosno njihovoj statističkoj učestalosti, bilo provođenjem kvantnokemijskih računa elektrostatskog potencijala ili interakcijskih energija, bilo kombinacijom empirijskog i računskog pristupa. Empirijski je tako utvrđeno da su sterički neometani piridinski dušikovi atomi vrlo dobri akceptori halogenske veze, te se oni danas mogu koristiti i u dobivanju vrlo složenih struktura, npr. u izgradnji višekomponentnih supramolekulskih mreža ili supramolekulskih kapsula (slika 7).^{81–84}



Slika 7. Primjer supramolekulske kapsule dobivene povezivanjem halogenskim vezama. Slika obrađena i preuzeta iz ref. 81.

Glavno ograničenje iskustvenog pristupa u području halogenske veze u usporedbi s vodikovom vezom je zasad znatno manja zastupljenost pojedinih motiva u bazama podataka, kao i manji broj podataka za dvokomponentne i višekomponentne sustave. Sustavna istraživanja proveli su Aakeröy i suradnici,⁶⁸ te Nangia i suradnici⁶⁹ koristeći sintone koji nisu u kompeticiji, npr. u kokristalizaciji nitrobenzojeve kiseline i jodpiridinâ (povezivanje atoma joda s nitro- skupinom i karboksilne skupine s atomom dušika u piridilnom fragmentu), te u kokristalizaciji supstituiranih aminopirazinâ s donorima halogenske veze (njihovo povezivanje u dimere i nastajanje veze između joda i nezauzetog piridilnog dušikovog atoma, slika 8).

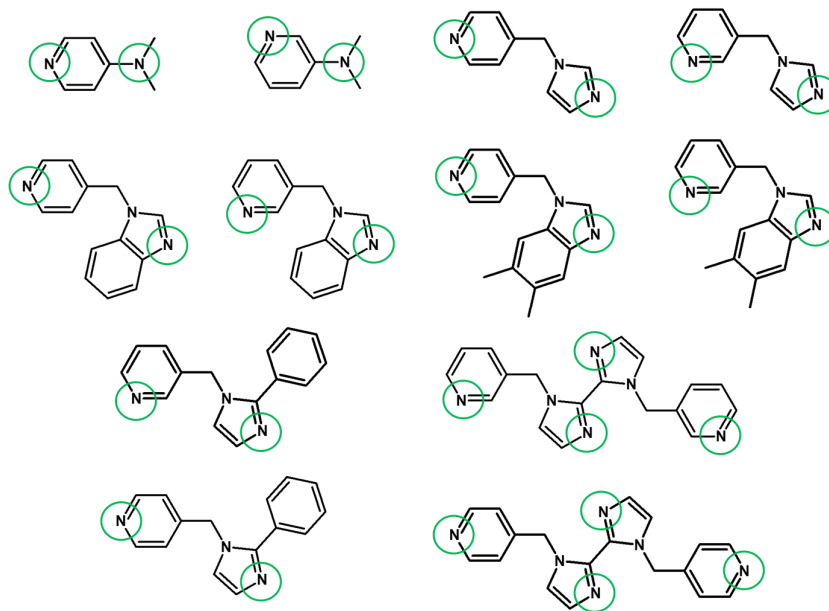


Slika 8. Primjena pouzdanih motiva halogenske veze na primjeru kokristalizacije derivata pirazina s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom. Slika prema podacima iz ref. 68, refkod **PAMLOG**.

Tothadi i Desiraju su upotrijebili i nadogradili takve ideje u svrhu kristalnog inženjerstva ternarnih kokristala s halogenskom vezom.⁷³ U svojem istraživanju koristili su spojeve s karboksamidnom funkcijskom skupinom koja vodi do nastajanja dimera. Istovremeno, na

drugoj strani molekule bila je prisutna skupina koja se smatra specifičnim akceptorom halogenske veze (u istraživanju je korištena nitro skupina). Umetanjem poveznice, fumarne ili oksalne kiseline, koja je mogla razdvojiti dimere tako što je stvorila jaču vodikovu vezu dobiveno je deset ternarnih kokristala. Zanimljivo je da i sami autori priznaju da se ova strategija kokristalizacije nije mogla jednostavno proširiti, zato što izmjenom donora halogenske veze (iz 1,4-dijodbenzena ili 1-brom-4-jodbenzena u tetrafluor-1,4-dijodbenzen) ili korištenjem jantarne umjesto fumarne kiseline nisu više dobivali željene kokristale.

Aakeröy i suradnici su u istraživanjima supramolekulskog povezivanja u kristalima 3-(4-halogenfenil)acetilacetona rezultate usporedili s proračunima elektrostatskog potencijala.⁸⁵ Utvrdili su da uvijek dolazi do nastajanja halogenske veze vrste $X \cdots O$ (gdje je X halogeni atom) s karbonilnim kisikovim atomom, jer je on prema proračunima manjeg elektrostatskog potencijala od hidroksilnog atoma kisika, te da je navedena interakcija znatno povoljnija od interhalogenih interakcija vrste I ili II. Koordinacijom na metalni centar, bakar(II), dolazi do značajne promjene u akceptorskim svojstvima kisikovih atoma liganada, te kao potencijalni akseptori preostaju jedino periferni atomi halogenâ. No, niti u jednom slučaju nije opaženo nastajanje halogenskih veza. Kontakti klor-klor i brom-brom pokazali su se sličnijima međuhalogenim kontaktima vrste I, dok u slučaju liganda koji sadrži jod nije dolazilo do međuhalogenih kontakata. Hidalgo i suradnici priredili su kokristale 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzena s derivatom 1,3,4-oksadiazola i derivatom 1,3,4-tiadiazola i utvrdili da je ostvarivanje halogenske veze s piridinskim atomom u prisutnosti drugih akceptora (u ovome slučaju, diazolni dušikovi atomi) moguće ugađati izmjenama u elektrostatskom potencijalu akceptorskih atoma u skladu s promjenom njihove Lewisove bazičnosti, npr. izmjenom atoma kisika u atom sumpora ili uvođenjem skupina koje čine potencijal dušikovih atoma diazolne skupine negativnijim od piridinske.⁸⁶ Predvidivost nastajanja strukturnih motiva usporedbom elektrostatskog potencijala akceptorskih mjesta proveli su Aakeröy i suradnici na sustavima koji su sadržavali različite dušikove atome i perfluorirane donore halogenske veze (slika 9).⁸⁷



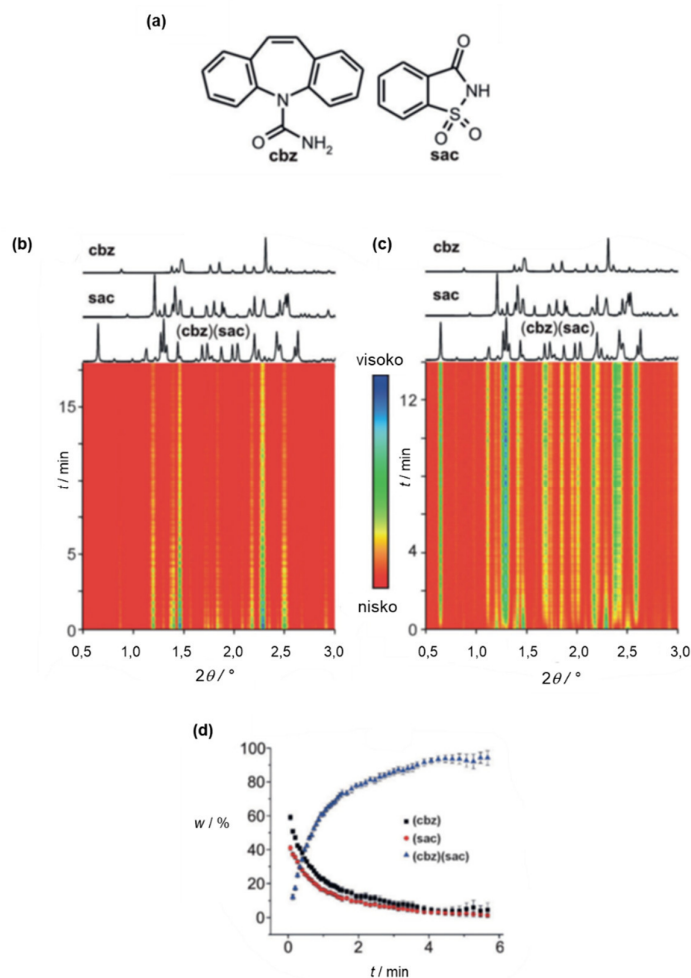
Slika 9. Akceptori s više mogućih akceptorskih mjesta (glavna su označena zeleno) korišteni u istraživanju specifičnosti nastajanja halogenske veze u ovisnosti o računatom elektrostatskom potencijalu. Slika prema ref. 87

Utvdili su da je nastajanje veze specifično za jedno vezno mjesto ako je razlika elektrostatskih potencijala veznih mjesta veća od $75 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$, a nastaje s oba predviđena mjesta ako je manja od $35 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$. U intervalu između nije bilo moguće predvidjeti povezivanje.

2.2.1. Sinteza kokristala povezanih halogenskom vezom

Glavni načini sinteze kokristala povezanih halogenskom vezom su sinteza kristalizacijom iz otopine, mehanokemijske metode te sublimacija reaktanata. S obzirom na velik broj mogućnosti u odabiru donora i akceptora, najučinkovitijom sintetskom metodom pokazala se mehanokemijska sinteza.⁸⁸ U mehanokemijskoj sintezi se uzorak u reakcijskoj posudi miješa i usitnjava sudaranjem kuglica o stijenke posude, te je cilj dobivanje praškastog, homogenog produkta. Metoda se može primijeniti kako na jednostavne sintetske korake poput nastajanja supramolekulskih interakcija, tako i na one znatno složenije, npr. nastajanje kovalentnih veza, supramolekulskih interakcija i koordiniranje na metalni centar u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza).^{65,88} Nadalje, vrijeme potrebno za dovršetak reakcije ovisno je o ispitivanom reakcijskom sustavu i u pravilu kraće od ostalih sintetskih metoda, te tako u dobivanju kokristala uglavnom varira od manje od minute do nekoliko sati.⁸⁸ Mljevenje se može provesti bez dodatka, ili uz dodatak male količine tekućine (reda veličine nekoliko desetaka μL

na 100 mg reakcijske smjese) koja služi za pospješenje provedbe reakcije. Uz tekućinu, u reakcijsku smjesu mogu se dodati i aditivi kao što su klice polimorfa željenog produkta.⁸⁹ Samu kemijsku reakciju moguće je pratiti i *in situ*, primjerice difrakcijom visokoenergetskog (sinkrotronskog) rentgenskog zračenja ili Ramanovom spektroskopijom tijekom provođenja mehanokemijskog pokusa, čime se može dobiti uvid u korake pri nastajanju konačnog produkta (slika 10).^{10, 90, 91}



Slika 10. (a) Strukturna formula karbamazepina (**cbz**) i saharina (**sac**), (b) praćenje brzine nastajanja kokristala (**cbz**)(**sac**) *in situ* metodom tijekom mljevenja smjese reaktanata bez dodatka tekućine (NG), (c) praćenje brzine nastajanja kokristala (**cbz**)(**sac**) *in situ* metodom tijekom mljevenja smjese reaktanata u prisutnosti male količine tekućine (LAG), (d) ovisnost masenih udjela reaktanata i produkata o vremenu mljevenja u reakcijskoj smjesi tijekom mljevenja smjese reaktanata u prisutnosti male količine tekućine. Slika preuzeta i obrađena iz ref. 90

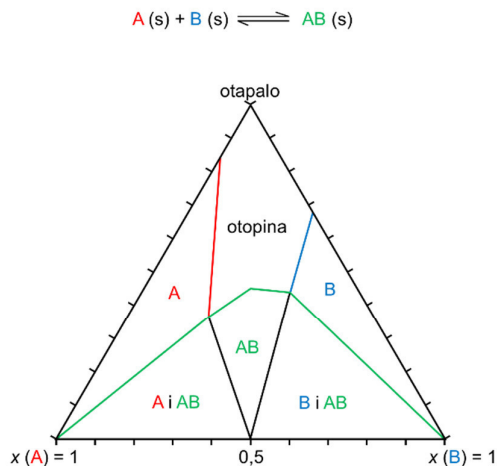
Ograničenja mehanokemijske sintetske metode su nemogućnost dobivanja jediničnih kristala, čime potpuna strukturna karakterizacija produkata postaje izazovnijom, te moguće zaostajanje određenih količina reaktanata ili nusprodukata uz željeni produkt reakcije.⁸⁸

Kristalizacija iz otopine je tradicionalna i najkorištenija metoda za dobivanje jediničnih kristala kokristala. U usporedbi s mehanokemijskom metodom, nastajanje kokristala ovisi o upotrijebljenom otapalu, zato što je ishod kristalizacije u otopini ovisan o topljivosti reaktanata, kao i odgovarajućih binarnih i višekomponentnih krutina, odnosno, često može doći do izdvajanja bilo samih reaktanata kao zasebnih faza, bilo neželjenih produkata (slika 11).^{4,73,92}

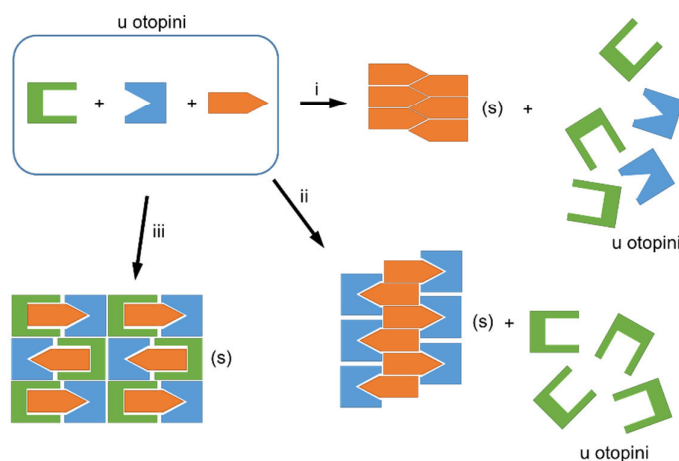
Navedeno je značajan izazov kad postoje velike razlike u topljivostima reaktanata. Osim toga, postoji i mogućnost da otapalo iz kojeg je moguće izdvojiti željeni produkt neće omogućiti i dobivanje jediničnog kristala, nego samo kristalnog praha, npr. zato što otapalo prebrzo hlapi pa dolazi do postizanja preizraženog prezasićenja otopine. Tad je moguće na ishod utjecati promjenom sintetskih uvjeta: temperature kristalizacije, oblika i veličine kristalizacijske posude, korištenjem smjesa otapala ili provođenjem difuzije otopina pojedinih reaktanata, dodatkom kristalizacijskih klica produkta ili drugih aditiva.

Sublimacija reaktanata i reakcija tvari u parovitoj fazi odvija se uz preduvjet da se reaktanti ne raspadaju. Reaktanti se stave u zasebne dijelove aparature i zagrijavaju, a produkt se izdvaja kondenzacijom na hladnijoj točki u aparaturi. Radi izbjegavanja raspada i ubrzanja postupka, moguće je provoditi sublimaciju pri sniženom tlaku. Velike prednosti metode sublimacije su mogućnost dobivanja vrlo čistih jediničnih kristala, te mogućnost izdvajanja i jediničnih kristala produkata koji imaju vrlo niske produkte topljivosti u većini otapala (kad miješanjem otopina reaktanata trenutno nastaje kristalni prah). Najnoviju sintezu kokristala s halogenskom vezom ovom metodom pokazali su nedavno Bryce i suradnici na primjeru kokristala joda, nefluoriranih i perfluoriranih jodbenzena s četiri koformera koji imaju akceptorske atome dušika.⁹³ Dobiveno je pet novih kristalnih struktura, od kojih dvije nisu bile pripravljive drugim korištenim metodama.

(a)



(b)

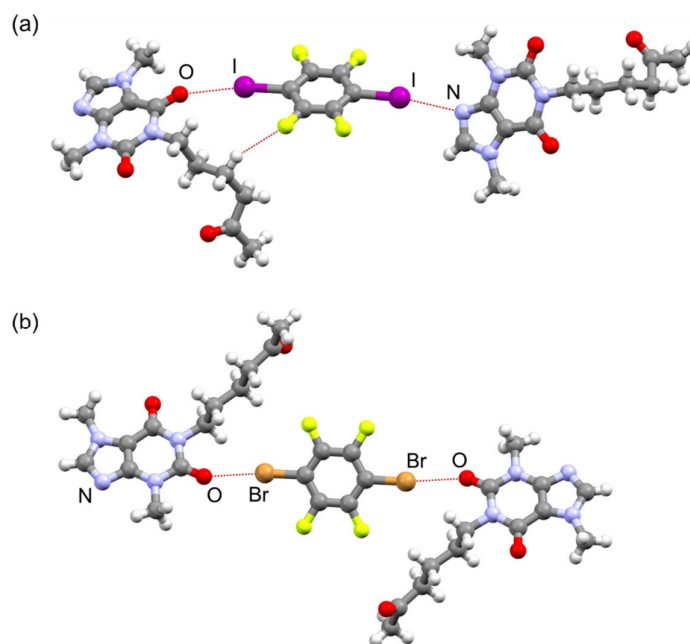


Slika 11. (a) Primjer faznog dijagrama za dvokomponentnu reakcijsku smjesu A i B u kojoj može nastati kokristal stehiometrije 1:1, AB. Obojene linije označavaju granice topljivosti komponenata odnosno kokristala. Komponenta A je manje topljivosti od B. Na dijagramu su označeni produkti koji se dobivaju u pojedinom području; (b) shematski prikaz dijela mogućih ishoda prilikom kokristalizacije trokomponentnog kokristala: i) prekrystalizacija jedne komponente, ii) nastajanje binarnog kokristala, iii) nastajanje ternarnog kokristala. Slika prema ref. 92

2.2.2. Primjeri primjene kokristala temeljenih na halogenskim vezama

Budući da uobičajeni donori i donorski fragmenti koji sudjeluju u nastajanju jakih halogenskih veza nisu pogodni kao koformeri u tvorbi kokristala biološki aktivnih tvari, zasad istraživanja nisu direktno primjenjiva u farmaceutskoj industriji. Ipak, saznanja utemeljena na proučavanju ostvarivanja motiva halogenske veze i željenih svojstava mogla bi usmjeriti daljnja istraživanja u smjeru pripreve prihvatljivijih koformera. U nedavnim su istraživanjima sintetizirani

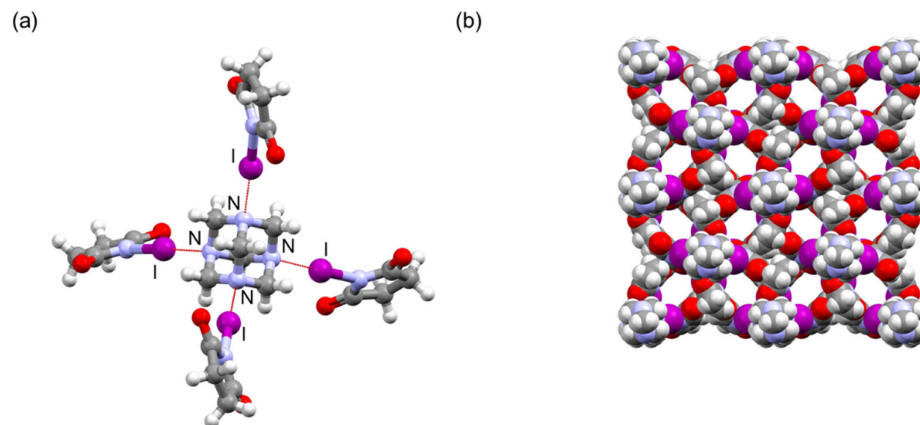
kokristali farmakološki aktivnih tvari koji sadrže različita moguća vezna mjesta s geometrijski ekvivalentnim ditopičnim donorima različite jakosti, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom i 1,4-dibromtetrafluorbenzenom.⁹⁴ Opaženo je da je karbonilni kisikov atom u skladu s dotadašnjim istraživanjima dobar akceptor halogenske veze, ali i da donori s atomima joda mogu nadjačati čak i neke od robustnijih motiva vodikove veze, dok donori s atomima broma to ne mogu (slika 12).



Slika 12. Motivi halogenske veze u kokristalima (a) pentoksifilina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena, (b) pentoksifilina i 1,4-dibromtetrafluorbenzena. U strukturi pod (a) halogenska veza nadjačava jake vodikove veze N–H···N koje vode do nastajanja dimera molekula pentoksifilina, dok pod (b) slabiji donori umjesto toga stvaraju veze s karbonilnim kisikovim atomima. Halogenske veze prikazane su crvenom iscrtkanom linijom. Slika prema podacima iz ref. 94, refkodovi **WEDXEL** i **WEDXIP**

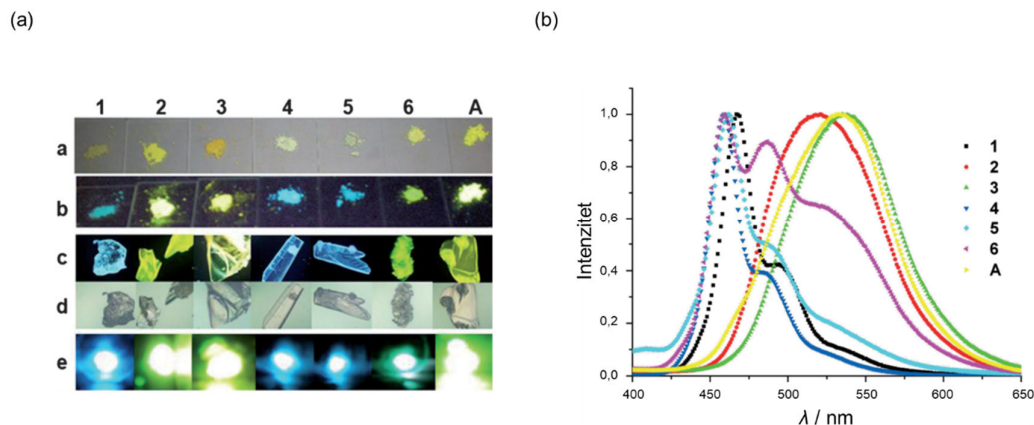
Korištenje saznanja o velikoj vjerojatnosti da se vrijednosti tališta kokristala nalaze između tališta pojedinih komponenata⁵ iskoristili su Aakeröy i suradnici i demonstrirali izraženu stabilizaciju donora halogenske veze u tekućem agregatnom stanju (pri sobnoj temperaturi i standardnom tlaku) koji imaju visok tlak para, diiodperfluoralkana, u kokristalima s vrlo dobrim akceptorima, *N*-oksidima i imidazolnim derivatima.⁵⁰ Dobiveni produkti bili su stabilne krutine i odlikovali su se stabilnošću i pri višemjesečnom izlaganju uvjetima visoke vlažnosti, čime su pokazali mogućnost sigurnije pohrane i prijenosa ovakvih donora. Poroznost u neutralnim kokristalima povezanim halogenskim vezama javlja se prvo u radovima Metrangolo, Rissanena i suradnika.⁹⁵ Kao akceptore halogenske veze koristili su makrocikličke spojeve povezane

vezama $I \cdots N$ i koji su zbog male veličine pora mogli uklopiti jedino molekule diklormetana.⁹⁵ Kokristale izrazito porozne strukture (s kanalima dimenzija $7,31 \text{ \AA} \cdot 6,47 \text{ \AA}$) pripravili su Raatikainen i Rissanen iz malih molekula, *N*-jodsukcinimida i urotropina (slika 13).⁹⁶



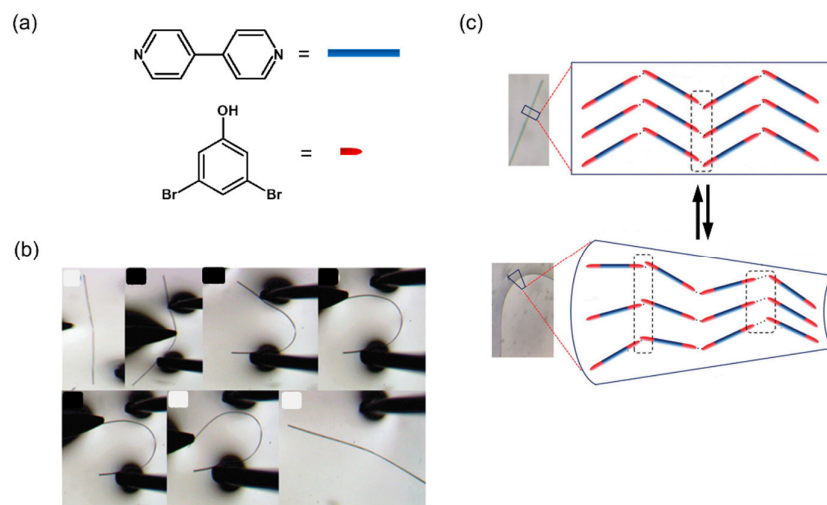
Slika 13. (a) Povezivanje urotropina halogenskim vezama u kokristalu s molekulama *N*-jodsukcinimida. Halogenske veze prikazane su crvenom iscrtkanom crtom; (b) Pogled na kristalnu strukturu i kanale koji se prostiru duž kristalografske osi *c*. Slike prema ref. 96, refkod **IBIZAW**

U daljnjem su istraživanju robustnost dobivene strukture koristili za izmjenu otapala u porama i pokazali da oblik mreže ovisi o upotrijebljenom otapalu.⁹⁷ Grepioni i suradnici istraživali su učinak kokristalizacije na fotokromizam i termokromizam imina izvedenih iz *o*-vanilina, te utvrdili da je halogenska veza u prednosti nad vodikovom vezom za dobivanje termokromnih materijala, zato što ne utječe na ravnotežu enol-imino i keto-amino oblika.⁵⁵ Također su dobivene dodatne naznake da empirijsko pravilo koje fotokromna svojstva povezuje s konformacijom, odnosno torzijskim kutem među ravninama dvaju prstena imina, ne stoji zbog opaženih različitih svojstava izostruktturnih materijala. Takav zaključak dodatno je potvrđen u kasnijem radu Cinčića i suradnika u kojem su korišteni izomerni imini čiji su kokristali bili izostruktturni i imali vrlo sličan ili jednak slobodan volumen unutar kristala.⁹⁸ Yan, Jones i suradnici su kokristalizacijom 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena s nekoliko donora halogenske veze pokazali da je izmjenom donora moguće ugađati luminescentna svojstva materijala.^{76,77} Kristali samog 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena tako nakon obasjavanja UV zračenjem valne duljine 365 nm fluoresciraju u žutom dijelu spektra, pri 532 nm, dok dobiveni kokristali uglavnom fluoresciraju pri nižim valnim duljinama, te neki od njih umjesto jedne vrpce pokazuju svojstvo višebojne luminescencije (slika 14).



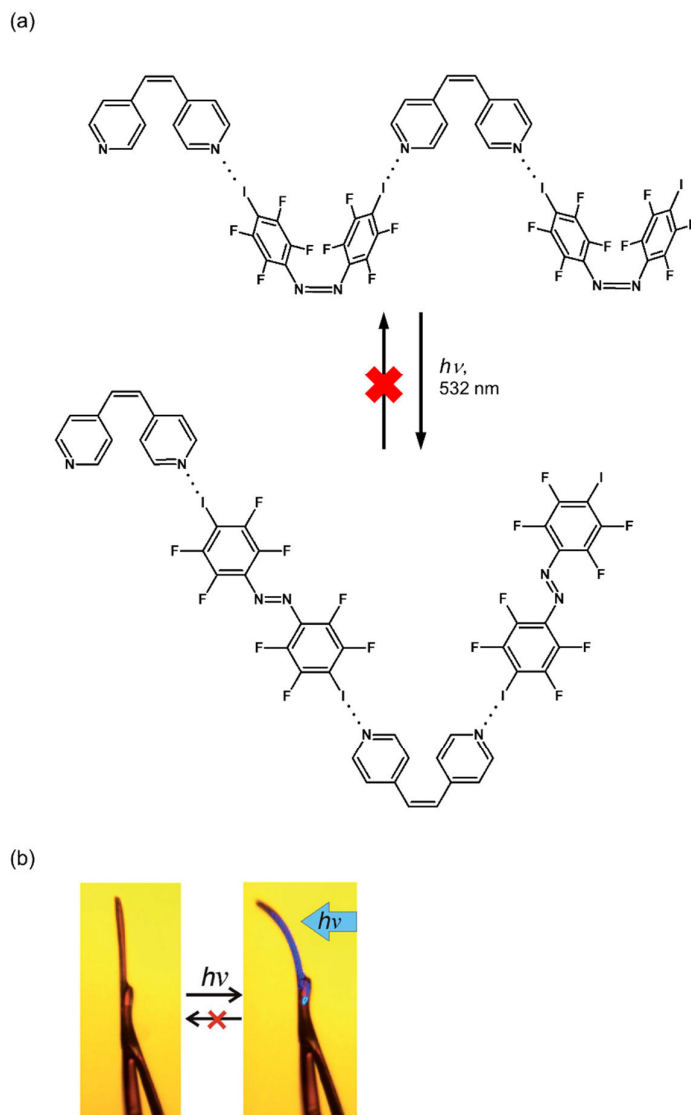
Slika 14. (a) Fotografije uzoraka kokristala 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena, **A**, s: 1,4-tetrafluordijodbenzenom (**1**), 1,4-dijodbenzenom (**2**), 1,3-dihidroksibenzenom (**3**), 1,4-dibromtetrafluorbenzenom (**4**), 4-bromtetrafluorkarboksilnom kiselinom (**5**) i 2,3,4,5,6-pentafluorfenolom (**6**). Fotografije: **a** - uzoraka na dnevnom svjetlu, **b** - uzoraka obasjanih UV svjetlom $\lambda = 365$ nm, **c** - jediničnih kristala obasjanih UV svjetlom $\lambda = 365$ nm, **d** - istih jediničnih kristala na dnevnom svjetlu, **e** - luminescencije nakon obasjavanja laserom $\lambda = 800$ nm; (b) Normirani fluorescencijski spektri dobiveni pobudom UV svjetlom, $\lambda = 365$ nm. Slike preuzete i obrađene iz ref. 76

Nadalje, usporedbom fluorescencijskih spektara kristala različite veličine čestica kokristala 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom utvrdili su da nanokristalne čestice fluoresciraju pri nižim valnim duljinama od mikrokristalnih uzoraka, te da se na fluorescencijski spektar može utjecati zagrijavanjem kokristala što su pripisali povećanju međumrežnog razmaka u kristalnoj rešetci kao i smanjenju kristalnosti nanokristala.⁷⁷ Saha i Desiraju su u nizu radova istraživali svojstva elastičnosti odnosno plastičnosti organskih kristala i kokristala i zaključili da se uvođenje tih svojstava može postići pripremom kristalnih struktura u kojima se slojevi molekula povezanih fleksibilnim vezama naslaguju uzduž jedne kristalne osi (slika 15).^{99–103}



Slika 15. Prikaz elastičnosti uzrokovane povezivanjem molekula halogenskim vezama $\text{Br}\cdots\text{Br}$ u kokristalu 4,4'-bipiridina i 3,5-dibromfenola: (a) shematski prikaz sastavnica, (b) niz fotografija koje prikazuju elastičnost dobivenih igličastih kristala, (c) shematski prikaz utjecaja mehaničke deformacije na položaj slojeva u kristalu. Slike preuzete i obrađene iz ref. 99

Usljed mehaničke deformacije savijanjem takve su veze omogućile povratak kristala u početno stanje. Kad su koristili halogenske veze, uvidjeli su da oslabljivanjem samo nekih veza, npr. zamjenom atoma joda atomima broma, dobivaju kristale podložne plastičnoj deformaciji.¹⁰³ U sintezi tekućih kristala Bruce i suradnici koristili su perfluorirane halogenbenzene i pokazali kako se izmjenom donora i akceptora halogenske veze može utjecati na njihova svojstva.^{104–106} Iako su dobili izostrukturalne kokristale s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom i s 1,4-dibromobenzenom, zamjena atoma joda bromom uzrokovala je izostanak mezofaze, što je pripisano slabijim interakcijama $\text{N}\cdots\text{Br}$ koje nisu očuvane u tekućoj fazi.¹⁰⁶ Friščić i suradnici su u istraživanjima fluoriranih *cis*-azobenzena otkrili da obasjavanjem kristala *cis*-4,4'-dibrom i *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena dolazi do dobro uočljivog ireverzibilnog savijanja zbog prijelaza u *trans*- oblik (slika 16).^{12,74} Fotomehanički učinak ostao je očuvan i bio je ugodiv uvođenjem različitih supstituenada, kao i kokristalizacijom, što je autorima omogućilo sintezu niza fotomehanički različito aktivnih kokristala.⁷⁵



Slika 16. Pretvorba kokristala *cis*-bis(pirid-4-il)etilena s *cis*-oktafluor-4,4'-dijodazobenzenom u kokristal s *trans*-oktafluor-4,4'-dijodazobenzenom zračenjem valne duljine 532 nm, (a) shematski prikaz promjene, (b) slike kokristala prije i nakon obasjavanja zračenjem. Slika (b) preuzeta iz ref. 12

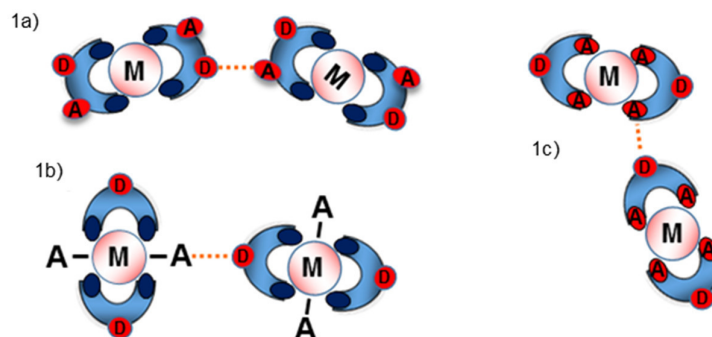
2.3. Metaloorganski materijali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom

Metaloorganski materijali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom sastoje se od metalnih podjedinica, koordinacijskih spojeva, koje sudjeluju u ostvarivanju kristalne strukture s halogenskim vezama. Prednost ovakvih materijala u kristalnom inženjerstvu je mogućnost

izmjene makroskopskih svojstava, kao što su optička svojstva (boja, fluorescencija, pleokroizam), termička stabilnost, magnetska svojstva, ili vodljivost. Navedena svojstva mogu se ugađati izmjenama u metalnoj podjedinici, primjerice zamjenom ekvivalentnih metalnih centara ili liganada.^{3,12} Postoji niz mogućnosti pri izgradnji ovakvih materijala, ovisno o tome koliko se složena struktura želi izraditi. Dosadašnji pregledni radovi uglavnom metaloorganske materijale dijele prema ligandima koji imaju ulogu akceptora halogenske veze ili prema dimenzionalnosti dobivenog produkta.^{3,8,14,107} U ovoj disertaciji podjela će se temeljiti na broju komponenata (izuzevši komponente koje ne stvaraju halogenske veze i nemaju ulogu protuiona), te po vrsti građevnih blokova i načinu njihovog povezivanja. Tako ih se na prvoj razini dijeli u tri skupine: jednokomponentne materijale, ionske višekomponentne materijale i metaloorganske kokristale. U literaturi su najzastupljenija sustavna istraživanja jednokomponentnih materijala i nekih podvrsta ionskih višekomponentnih materijala.

2.3.1. Jednokomponentni metaloorganski materijali

Jednokomponentni metaloorganski materijali mogu se povezivati vezama donora i akceptora na periferiji kelatirajućih liganada (motiv 1a),^{16,17,108–132} vezom donorske periferije kelatirajućeg liganda s jednostavnijim akceptorima koordiniranim direktno na metalni centar (motiv 1b),^{16,17,108,110,113,121–137} kao i vezama donora i akceptora koji istovremeno kelatira metalni centar (motiv 1c).^{108,113–116,134,138,139}

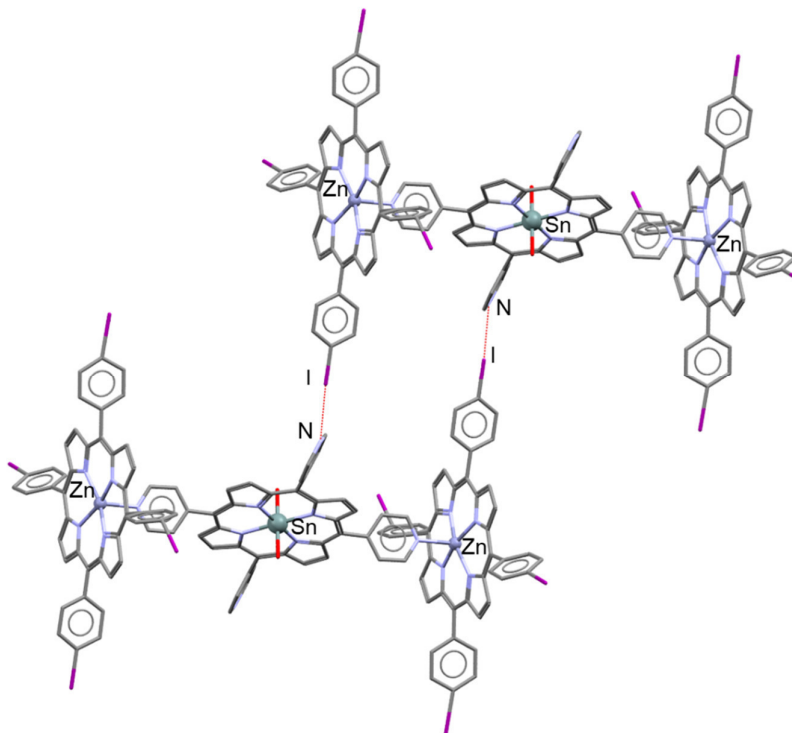


Slika 17. Motivi povezivanja u jednokomponentnim metaloorganskim materijalima.

Skupovi podataka za jednokomponentne metaloorganske materijale mogu se podijeliti u tri dominantne skupine: koordinacijske spojeve s halogeniranom periferijom, koordinacijski zasićene metaloporfirinske spojeve, te polimerne koordinacijske spojeve.

U sustavnim istraživanjima koja su na koordinacijskim spojevima bakra(II) i halogenpiridinâ ili halogenbenzojevih kiselina provodili Brammer i suradnici uočeno je da ovisno o drugim ligandima i prisutnim akceptorskim vrstama mogu nastati sve vrste motiva, no dominantno kad je halogeni atom jod nastaju međuhalogenski kontakti I...I vrste II, odnosno motiv 1a.^{16,17,108-111} Zanimljivo je istraživanje u kojem su koristili 3-jodbenzojevu kiselinu i još jedan, mogući akceptorski, ligand, te su pokazali da karbonilna skupina koordiniranog niacinamida, kao i dušikov atom 2,6-dimetilpirazina mogu biti dobri akceptori halogenske veze, dok 3-cijanopiridin i 4-cijanopiridin to nisu (kad nastaje samo međuhalogenski kontakt I...I).¹⁰⁹ Đaković i suradnici pripravili su i istražili acetilacetatne koordinacijske spojeve kobalta(II) i nikla(II) s 3-halogenpiridinima i 2-halogenpirazinima, te koordinacijski spoj kobalta(II) s 5-brompirimidinom i zaključili da halogenske veze nastaju samo kad su kao ligand korišteni 3-brom- i 3-jodpiridin, da halogenska veza X...O nastaje uvijek s koordiniranim kisikovim atomom (motiv 1c), te da je iz tog razloga nastajanje halogenske veze potencirano izmjenom metalnog centra iz kobalta(II) u nikal(II) zbog negativnijeg elektrostatskog potencijala takvih kisikovih atoma.¹¹⁶ U nedavnom istraživanju ispitivali su i elastičnost u koordinacijskim spojevima kadmija(II) s dva halogenidna i dva 2-halogenpirazinska liganda i utvrdili da je elastičnost veća u sustavima gdje su halogeni atomi halogenpirazina brom ili klor, što su pripisali nastalim slabijim ali i (apsolutno) kraćim vezama Br...X odnosno Cl...X u usporedbi s vezom I...X. Veća duljina veza s jodom oslabila je ostale međumolekulske interakcije u sloju molekula.¹³⁹

Goldberg i suradnici priređivali su koordinacijski zasićene porfirinske spojeve s cinkom, kositrom i bakrom, te su tako mogli imati dvije komplementarne periferije, donorsku i najčešće piridinsku, jednu na porfirinskom ligandu, a drugu na ligandima koji koordinacijski zasićuju metalni centar.^{112-114,133} Također su tim radovima pokazali i mogućnost izrade trinuklearnog Zn-Sn-Zn koordinacijskog spoja u kojem je kositar koordiniran porfirinskim ligandom s piridinskom periferijom, a cink porfirinskim ligandom s atomima joda na periferiji, tako da nastaje motiv 1a (slika 18).¹¹⁴



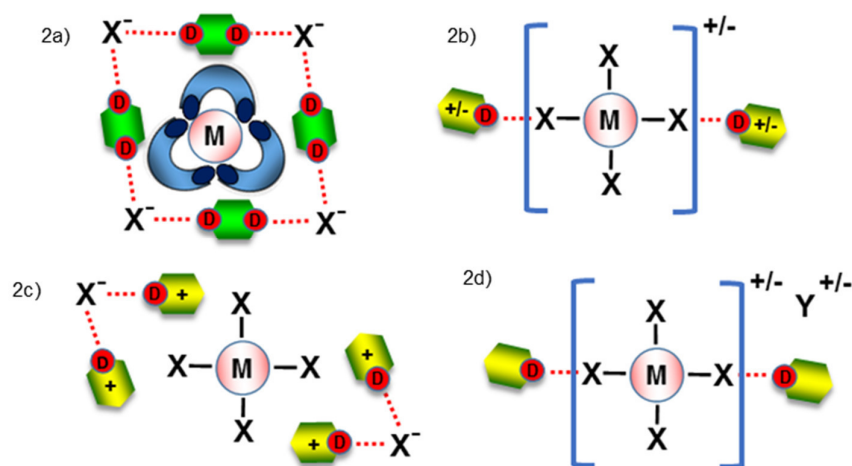
Slika 18. Trinuklearni koordinacijski spoj Zn-Sn-Zn s porfirinskim ligandima koji na periferiji imaju atome joda i piridinske atome dušika. Halogenske veze označene su crvenom isprekidanom crtom. Slika prema ref. 114, refkod **DUKFOG**

Upotrebom 4-nitrofenola kao zasićujućeg liganda nisu dobili bifurkirani motiv povezivanja, $I \cdots O_2N$, nego je došlo do veze sa koordiniranim kisikovim atomom.¹¹³ Slične motive opazili su i kad su kao ligande koristili piridin-3-ol, gdje je umjesto povezivanja s piridinskim dušikom došlo do nastajanja veza $I \cdots I$ i $I \cdots O$, ili 5-hidroksiizoftalnu kiselinu, gdje je kiselina koordinirana na kositar samo preko jednog kisikovog atoma, dok drugi sudjeluje u halogenskoj vezi $I \cdots O$.¹¹⁴

Zang i suradnici su u svojim radovima istraživali polimerne koordinacijske spojeve mangana, kobalta, bakra, kadmija i srebra s 5-jodizoftalnom kiselinom,¹³⁴⁻¹³⁸ te su halogenske veze nastale samo u nekim slučajevima, kad su koristili fleksibilne prenosne ligande¹³⁷ ili kad je koordiniranje liganada oko metalnog centra omogućilo njihovo postavljanje u povoljan položaj (kao kod kobaltovog kompleksa, **EWUQOD**).¹³⁴

2.3.2. Ionski višekomponentni metaloorganski materijali

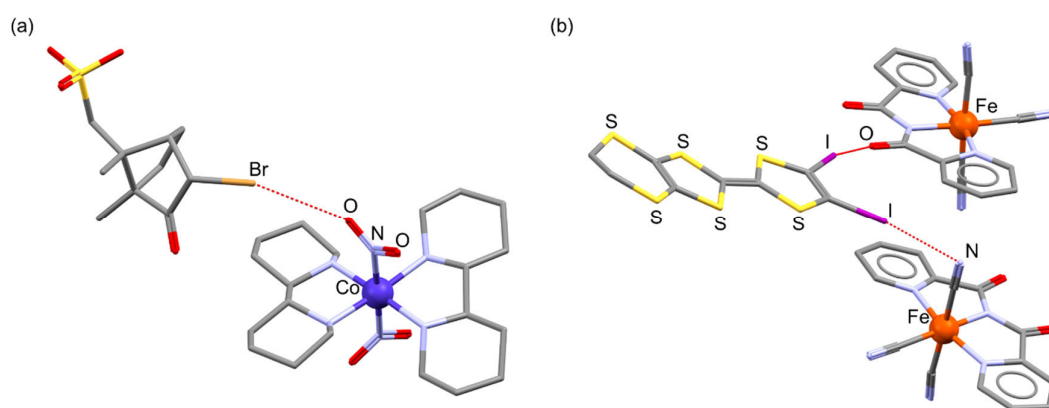
Ova skupina spojeva može se podijeliti na: sustave u kojima je metalna podjedinica kelatni koordinacijski spoj kao kation, a donori i anioni tvore mrežu halogenskih veza (motiv 2a),^{140,141} sustave u kojima je metalna podjedinica koordinirana jednostavnijim ligandima, a mreža se sastoji od protuiona povezanih halogenskom vezom (motiv 2c),¹⁴² te sustave u kojima je metalna podjedinica anion ili kation koji tvori halogenske veze s nemetalnim protuionom (motiv 2b)^{60,143–181} ili nemetalnim donorom, dok protuion ne sudjeluje u halogenskoj vezi (motiv 2d).¹⁸²



Slika 19. Motivi povezivanja u ionskim višekomponentnim metaloorganskim materijalima. X je halogenidni ili pseudohalogenidni ion, a Y protuion (kation ili anion) koji ne sadrži metalni centar

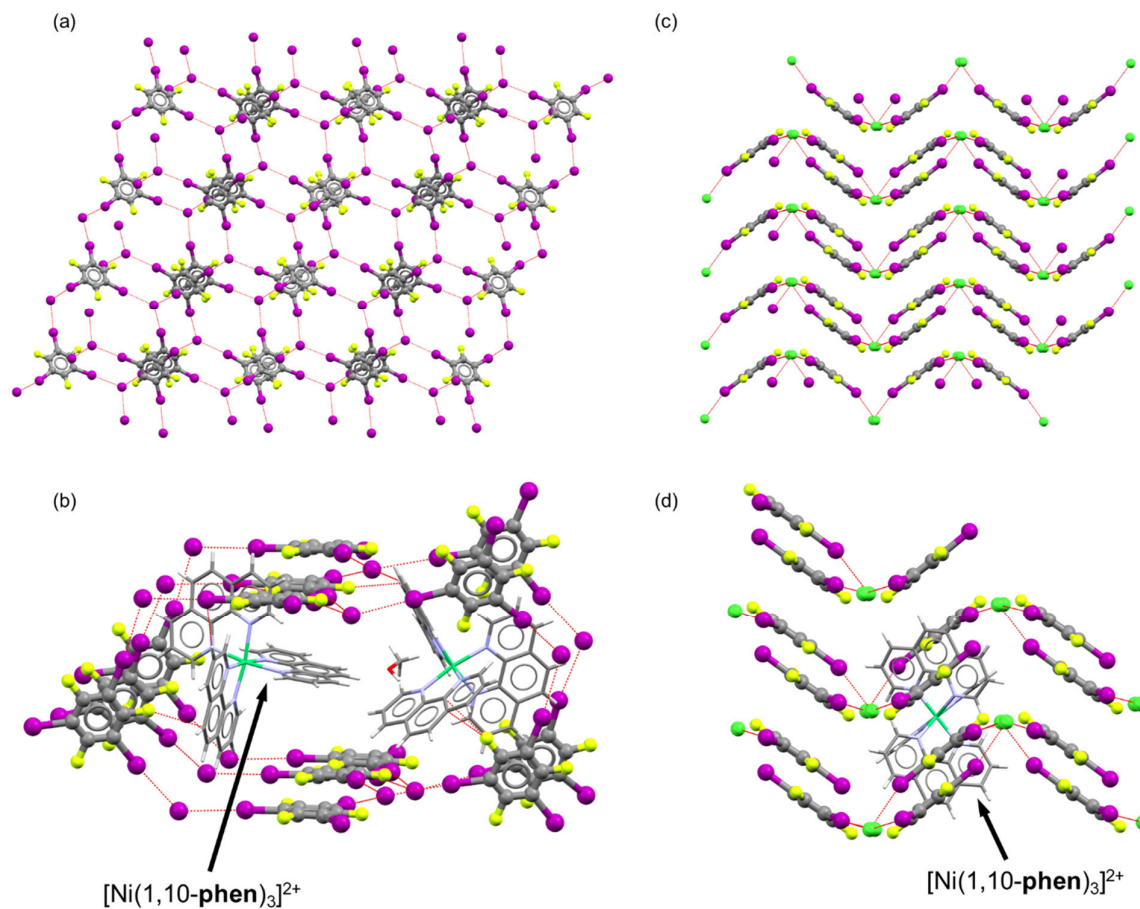
Daleko najzastupljeniji među ovim sustavima su spojevi s motivom 2b, koji je zasad imao dva dominantna smjera istraživanja: korištenje halogenpiridinijevog,^{60,111,143–152,183,184} halogenimidazolijevog^{153,185} ili sličnog kationa,¹⁵⁴ te korištenje tetratiafulvalenskih, tetraselenafulvalenskih i srodnih sustava.^{155–170} U obje vrste sustava kao akceptorske vrste se najčešće koriste tetrahalogenmetalatni anioni, te se javljaju halogenske veze, međuhalogenski kontakti vrste II. Sustavnim istraživanjima provedenim nad 16 izomolekulskih halogenpiridinijevih sustava s tetrahalogenmetalatima(II), Brammer i suradnici pokazali su da jakost tako ostvarenih halogenskih veza ovisi o upotrijebljenim donorskim i akceptorskim vrstama. Točnije, jakost veze u ovisnosti o donoru padala je u sljedećem nizu: jodpiridinijev kation, brompiridinijev kation, klorpiridinijev kation, fluorpiridinijev kation. Pritom je ovisnost o akceptorskoj vrsti bila obrnuta, tako da su najjače veze nastajale s tetraklorometalatima(II).⁶⁰ Kasnijim istraživanjima nad izostrukturalnim heksacijanometalatima(III) potvrdili su

pretpostavku da broj d -elektrona prijelaznog metala utječe na jakost halogenske veze.¹⁸³ Tako su najjače i najkraće veze bile s anionom koji je sadržavao kobaltov(III), zatim željezov(III) i na kraju kromov(III) metalni centar. Zanimljivo je još spomenuti nekoliko specifičnih sustava, pa su primjerice Sato i suradnici pokazali mogućnost korištenja N -nitro liganda kao akceptorske skupine za halogensku vezu, na primjeru veze $\text{Br}\cdots\text{O}$ (slika 20a),¹⁹¹ a Imakubo i suradnici u tetratiafulvalenskim sustavima kooperativna akceptorska svojstva periferno smještenog karbonilnog kisikov atoma i cijano liganda, sadržanih u željezovom(III) koordinacijskom anionu (slika 20b).¹⁵⁷



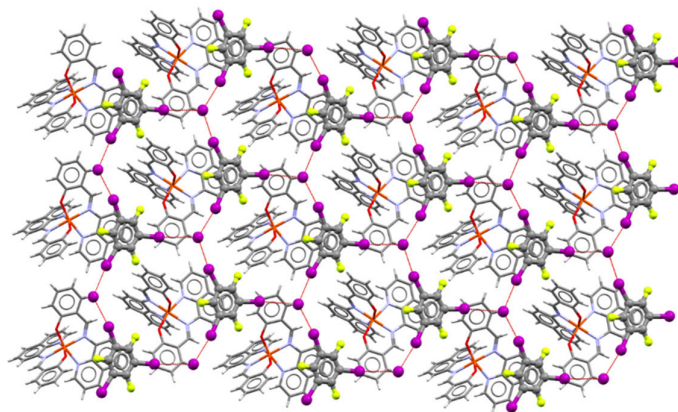
Slika 20. (a) Primjer korištenja N -koordiniranog nitro liganda kao akceptora halogenske veze, refkod **BIFNUZ**, (b) primjer kooperativnog nastajanja halogenskih veza između halogeniranog derivata tetratiafulvalena te periferno smještenih kisikovih atoma i koordiniranog cijanida u feratnom(III) anionu, refkod **DAQHOT**. Slika prema podacima iz ref. 191 i ref. 157

Motiv 2a (prikazan na slici 19) počeo se javljati uglavnom u novijim radovima, gdje se u takvim sustavima prepoznaju mogućnosti ugađanja željenih svojstava izmjenom bilo sadržanog koordinacijskog spoja, bilo anionskih ili donorskih komponenata. Jedan od primjera pokazali su Pfrunder i suradnici koristeći tris(1,10-fenantrolin)niklov(II) klorid i jodid u kristalizaciji s nizom perhalogeniranih aromata: jodpentafluorbenzenom, tetrafluor-1,2-, -1,3- i -1,4-dijodbenzenom, te 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzenom, čime su dobili dva niza spojeva s mrežom halogenskih veza (slika 21).¹⁴⁰ Izmjenama halogenida i donora dobili su različite načine ostvarivanja mreže, te su pokazali i da nastala mreža ima mogućnost narušavanja uobičajenih načina supramolekulskog slaganja metalnih podjedinica.



Slika 21. Razlike u mrežama halogenskih veza uslijed izmjene halogenida: (a) mreža u kristalu $[\text{Ni}(1,10\text{-phen})_3](135\text{tfib})_2\text{I}_2 \cdot 0,5 \text{ MeOH} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$, refkod **GUYPAT**, (b) prikaz smještaja kationa unutar mreže (molekule vode su radi jednostavnosti izostavljene iz prikaza), (c) valoviti slojevi mreže halogenskih veza u kristalu $[\text{Ni}(1,10\text{-phen})_3](135\text{tfib})_2\text{Cl}_2$, refkod **GUYPIB** (d) prikaz interpenetracije nekoliko slojeva kationom $[\text{Ni}(1,10\text{-phen})_3]^{2+}$, pri čemu kation vodikovim vezama povezuje slojeve. Slike prema podacima iz ref. 140

Fourmigué i suradnici su za dobivanje mreže koristili koordinacijski spoj željeza(III) s *N*-(8-kinolil)salicilaldiminom (tridentatnim iminskim ligandom koji nema akceptora halogenske veze na periferiji), kalijev jodid i 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (slika 22), te dobili spoj kojem su primjenom svjetlosti mogli reverzibilno mijenjati spin metalne podjedinice.¹⁴¹

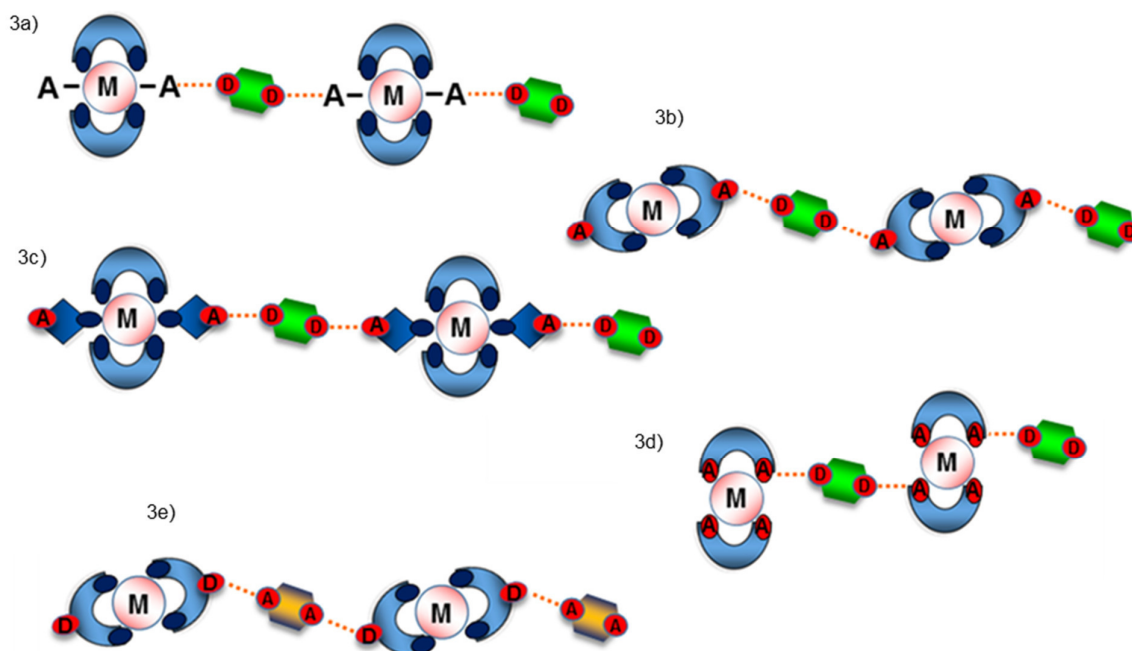


Slika 22. Prikaz kristalne strukture $[\text{Fe}(\text{qsal})_2](135\text{tfib})\text{I}$, pogled duž kristalografske osi *a*. Kationi $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]^+$ nalaze se u kanalima koje tvore naslagani slojevi halogenske mreže. Halogenske veze između **135tfib** i jodidnih iona prikazane su crvenom isprekidanom linijom. Slika prema podacima iz ref. 141, refkod **QECYIJ**

Motiv 2c (prikazan na slici 19) opažen je u jednom skupu podataka, i to kad je metalna podjedinica bio heksakloroplatinatni(IV) anion, donor 4-klorpiridinijev kation, a akceptor halogenske veze slobodni kloridni anion.¹⁴² Rijetkost ovakvog motiva rezultat je znatno veće vjerojatnosti da ligandi metalnih podjedinica kakve su definirane ovim motivom sudjeluju u nastajanju halogenske veze.

2.3.3. Metaloorganski kokristali

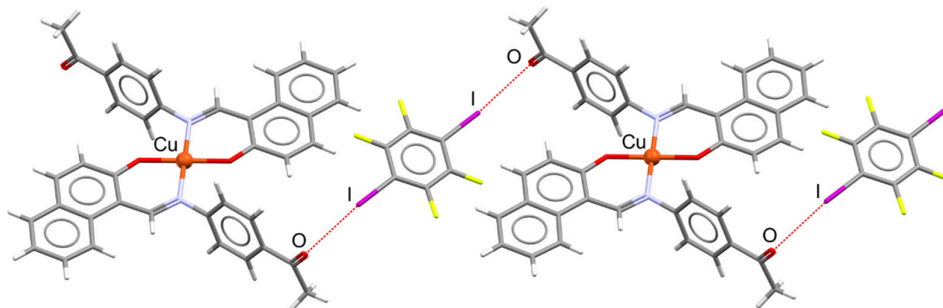
Zajedničko ovoj skupini materijala je korištenje poveznica koje stvaranjem halogenskih veza premošćuju donore ili akceptore smještene na metalnim podjedinicama. Prema vrsti akceptorske skupine i metalne podjedinice ove materijale dijeli se na: sustave u kojima metalna jedinica s kelatirajućim ligandima ima i neposredno vezane male ligande, najčešće halogenide ili pseudohalogenide (motiv 3a),^{13,89,183–190,192–195} sustave u kojima je akceptorska skupina smještena na periferiji kelatirajućih liganada metalne podjedinice (motiv 3b),^{65,193,196,197} sustave u kojima je akceptor mala molekula koja također ima ulogu zasićivanja koordinacije metalne podjedinice (motiv 3c),^{15,195} sustave u kojima je kelatirajuća skupina liganda istovremeno i akceptor halogenske veze (motiv 3d),^{198,199} te sustave u kojima je donorska skupina smještena na periferiji kelatirajućih liganada metalne podjedinice (motiv 3e).^{114,115,136}



Slika 23. Motivi povezivanja u metaloorganskim kokristalima.

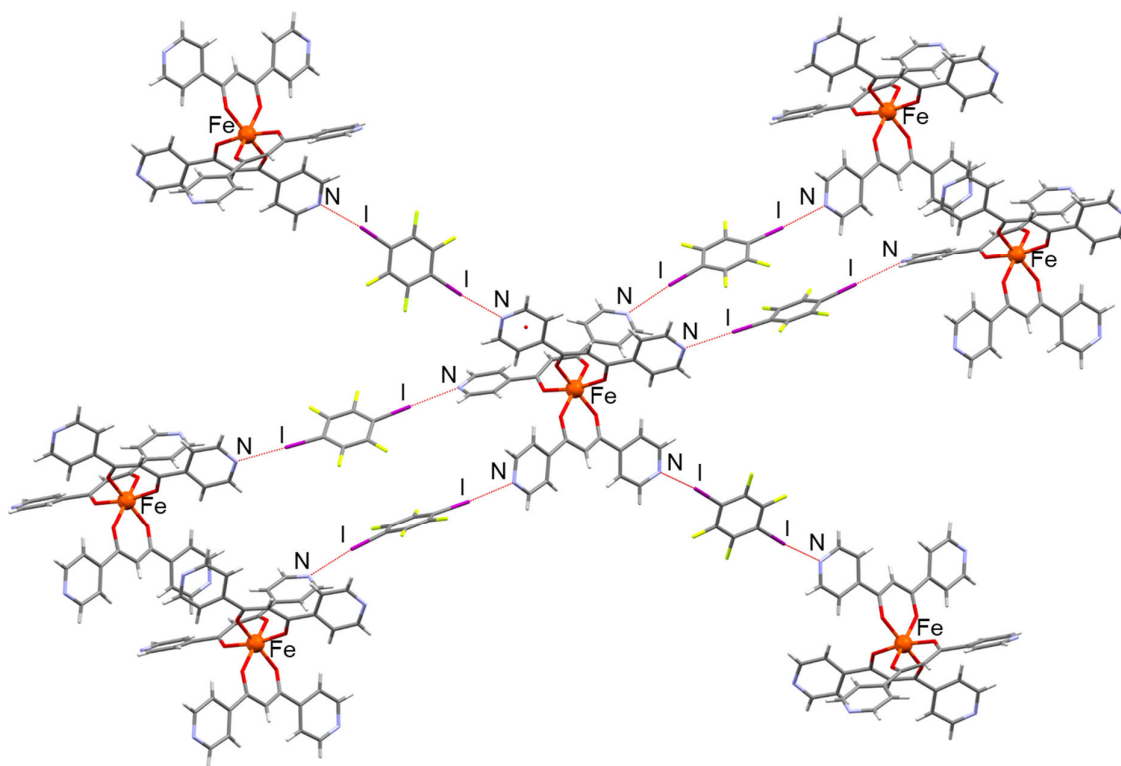
Od navedenih motiva u literaturi je najzastupljeniji motiv 3a, što je u skladu s uvriježenim korištenjem halogenidnih liganada kao akceptorskih vrsta u prethodnim skupinama spojeva. Rissanen i suradnici su tako istraživali halogenske veze joda, tetrafluor-1,4-dijodbenzena i 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluordijodbutana s paladijevim(II) koordinacijskim spojem koji sadrži organofosforni i halogenidni ligand, te utvrdili da je halogenska veza s halogenidom jača što je halogenid manji.¹³ Nedavno su Lisac i Cinčić priredili dva niza kokristala s ovim motivom koristeći šest halogenperfluoriranih spojeva kao donore halogenske veze, i to: tetrafluor-1,4-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,2-dijodbenzen, jodpentafluorbenzen, 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen i 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluordijodbutan; te bis(2,2'-piridin)diklorokobalt(II) ili diklorobis(1,10-fenantrolin)kobalt(II) kao akceptor. Ovisno o upotrijebljenom donoru dobivene su kristalne strukture u kojima halogenske veze vode do nastajanja supramolekulskih motiva u rasponu od diskretnih supramolekulskih kompleksa do trodimenzijskih mreža.¹⁹⁴ Motiv 3b je zasad rijedak zato što je u sustavnim istraživanjima uglavnom korišten piridinski dušikov atom kao akceptor. Rissanen i suradnici su u istraživanju halogenoterpiridinskog liganda pokazali mogućnost da kad je koordiniran na zasićeni metalni centar, u njihovom slučaju jodotrimetilplatinu, jedan piridinski dušik ostane nekoordiniran i tako dostupan za halogensku vezu.¹⁹³ Nadalje, Cinčić i Friščić pokazali su mogućnost korištenja

koordinacijski nezasićenih spojeva bakra(II) kao i mogućnost brze i učinkovite mehanokemijske sinteze ove vrste spojeva (slika 24).⁶⁵



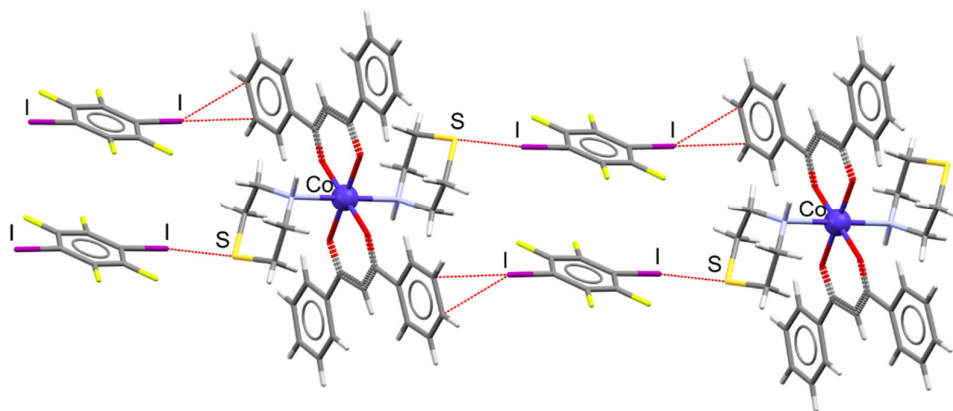
Slika 24. Povezivanje podjedinica halogenskim vezama u lanac u kristalu $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$. Halogenske veze su označene crvenom isprekidanom linijom. Slika prema podacima iz ref. 65, refkod **BOQBOA**

Nedavno su sa sličnom zamisli Pfrunder i suradnici kao akceptorsku vrstu koristili tris(β -diketonatni kompleks) željeza(III) koji na periferiji ima slobodne piridinske dušikove atome te su korištenjem tetrafluor-1,4-dijodbenzena dobili trodimenzijsku mrežu halogenskih veza (slika 25).¹⁹⁶



Slika 25. Povezivanje podjedinica halogenkim vezama u trodimenzijsku mrežu u kristalu $[\text{Fe}(\text{bppd})_3](\text{14tfib})_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Halogenske veze su označene crvenom isprekidanom linijom. Slika prema ref. 196, refkod **FEZDIA**

Sustave s motivom 3c prvi puta su predstavili i planski koristili Friščić i suradnici kad su morfolinom i tiomorfolinom, prethodno provjerenim akceptorima halogenske veze, zasitili koordinaciju bis(dibenzoilmetanatnih) koordinacijskih spojeva nikla(II) i kobalta(II) i kombinacijom s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom dobili povezivanje halogenkom vezom sa željenim akceptorskim atomom, ali i s π -sustavom (slika 26).¹⁵



Slika 26. Povezivanje podjedinica halogenskim vezama u lanac u kristalu $[\text{Co}(\text{dbm})_2(\text{tiomorf})_2](\text{14tfib})$, refkod **QUQXIK**. Halogenske veze su označene crvenom isprekidanom linijom. Slika prema ref. 15

Motiv 3d pojavljuje se u nekolicini struktura,^{114,115,136} kad dolazi do uključivanja vode kao premošćujućeg akceptora u kristalnu strukturu. Spojevi koji sadrže motiv 3e predstavljeni su isto tako nedavno u istraživačkom radu Kukushkina i suradnika, koji su okarakterizirali tri izomorfna kokristala s bakrovim(II), paladijevim(II) i platinim(II) acetilacetonatnim koordinacijskim spojevima kao akceptorima i tetrafluor-1,4-dijodbenzenom kao donorom, te u kojima dolazi do premoštenja metalnih podjedinica nastajanjem halogenskih veza s koordiniranim kisikovim atomima.¹⁹⁸ Stilinović i suradnici su uz kokristale tetrafluor-1,4-dijodbenzena s bakrovim(II) i paladijevim(II) acetilacetonatnim koordinacijskim spojevima, ispitivali još i kokristalizaciju istog donora, te 1,4-dibromtetrafluorbenzena s cinkovim, niklovim(II), kobaltovim(II) i oksovanadijevim(IV) acetilacetonatnim koordinacijskim spojevima.¹⁹⁹ Usporedbom eksperimentalnih podataka i kvantnokemijskih računa zaključili su da je u ovoj vrsti spojeva povoljnije nastajanje bifurkiranih halogenskih veza s koordiniranim kisikovim atomima.

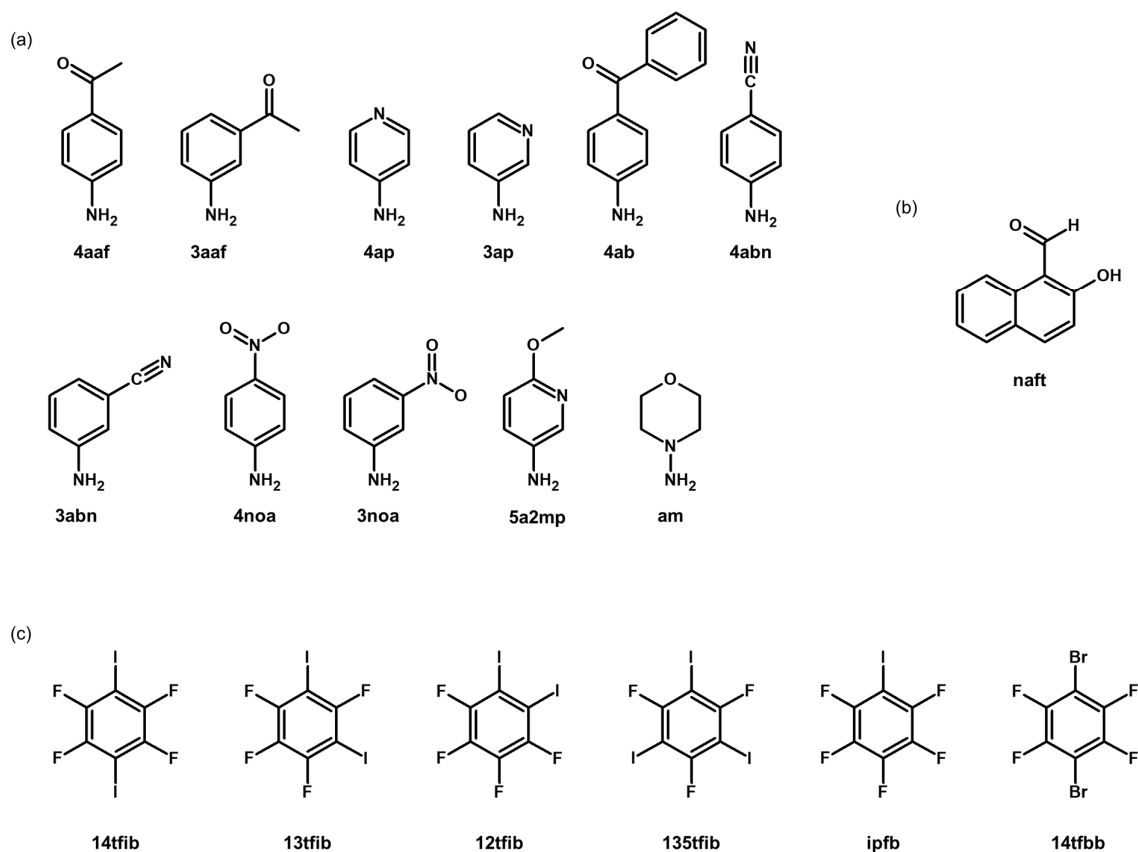
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Korišteni su sljedeći amini: 4-aminoacetofenon (**4aaf**), 3-aminoacetofenon (**3aaf**), 4-aminopiridin (**4ap**), 3-aminopiridin (**3ap**), 4-aminobenzofenon (**4ab**), 4-nitroanilin (**4noa**), 3-nitroanilin (**3noa**), 4-aminobenzonitril (**4abn**), 3-aminobenzonitril (**3abn**), 5-amino-2-metoksipiridin (**5a2mp**) i *N*-aminomorfolin (**am**). U sintezi imina izvedenih iz navedenih amina korišten je 2-hidroksi-1-naftaldehid (**naft**). Za potrebe sinteze koordinacijskih spojeva metala korišteni su još i bakrov(II) acetat monohidrat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), niklov(II) acetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kobaltov(II) acetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), te cinkov(II) acetat monohidrat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Za eksperimente kokristalizacije korišteni su sljedeći donori halogenske veze: tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**, slika 27).

Popis korištenih reagensa, otapala i njihovih proizvođača dan je u Dodatku, tablica 3. Od navedenih kemikalija, jedino je **naft** za potrebe mehanokemijske sinteze pročišćen prekrizacijom iz metanolne otopine.

Imini izvedeni iz amina pripravljeni su na prethodno opisan način,²⁰⁰ zasebnim otapanjem stehiometrijskih količina amina i aldehida u vrućem metanolu, nakon čega je vruća metanolna otopina **naft** filtrirana u otopinu amina (tablica 2). Dobivene smjese ostavljene su na sobnoj temperaturi. Produkti (slika 28) su kristalizirali nakon 15–30 min, te su zatim filtrirani pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka.

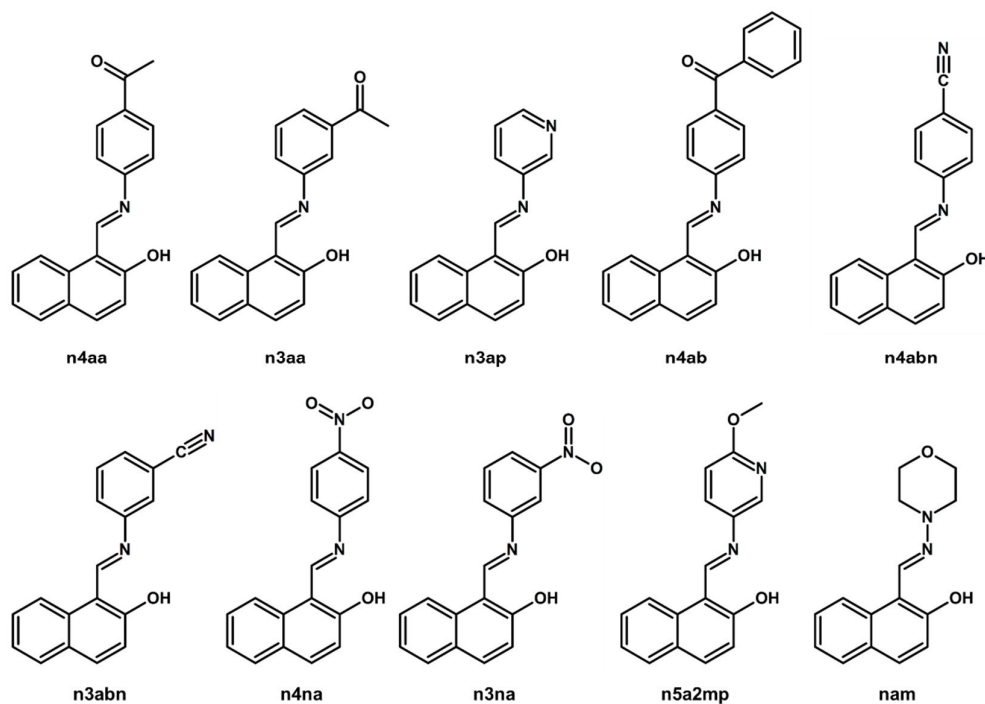


Slika 27. Strukturne formule reagensa korištenih pri sintezi imina i kokristala: (a) amini, (b) 2-hidroksi-1-naftaldehid, (c) donori halogenske veze

Tablica 3. Parametri sinteze imina iz otopine **naft** i odgovarajućeg amina u vrijućoj metanolnoj otopini. Metanolna otopina **naft** filtrirana je u otopinu amina.

produkt	amin	m (amin) / g	V_1 (MeOH) / mL	m (naft) / g	V_2 (MeOH) / mL
n4aa	4aaf	1,35	15,0	1,72	15,0
n3aa	3aaf	1,35	30,0	1,72	30,0
n3ap	3ap	0,92	10,0	1,72	40,0
n4ab	4ab	0,99	10,0	0,86	10,0
n4abn	4abn	0,59	10,0	0,86	10,0
n3abn	3abn	1,18	10,0	1,72	20,0
n4na	4noa	1,38	20,0	1,72	20,0
n3na	3noa	1,38	20,0	1,72	30,0
n5a2mp	5a2mp	1,24*	—	1,72	20,0
nam	am	0,965*	—	1,72	25,0

* vrijednost iskazana u mL, jer je talište amina **5a2mp** i **am** < 5 °C

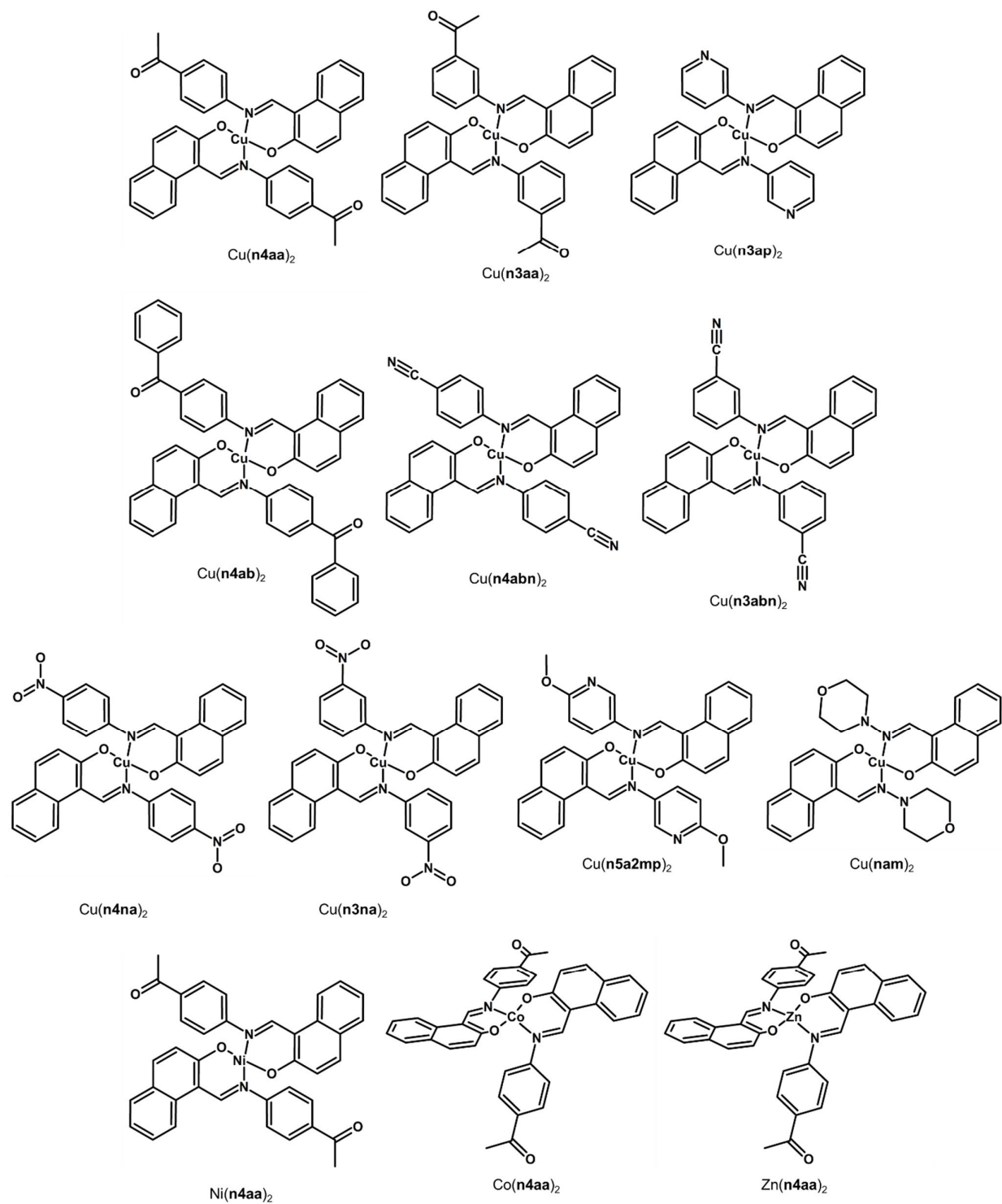


Slika 28. Strukturne formule pripremljenih imina

Koordinacijski spojevi metala također su sintetizirani prema prethodno opisanom postupku,²⁰⁰ trosatnim zagrijavanjem smjese reaktanata i otapala uz miješanje na magnetskoj miješalici i refluks, nakon čega su dobiveni produkti filtrirani pri sniženom tlaku preko Büchnerovog lijevka (tablica 4, slika 29).

Tablica 4. Parametri sinteze koordinacijskih spojeva iz odgovarajućeg metalnog acetata i pripremljenog imina (u stehiometrijskom omjeru 1:2). Sinteza je provedena 3 sata uz miješanje na magnetskoj miješalici.

produkt	<i>m</i> (acetat) / mg	<i>m</i> (imin) / mg	<i>V</i> (MeOH) / mL	<i>V</i> (CH ₃ CN) / mL
Cu(n4aa) ₂	400,0	1160,0	60,0	70,0
Cu(n3aa) ₂	200,0	577,7	15,0	20,0
Cu(n3ap) ₂	200,0	497,0	20,0	30,0
Cu(n4ab) ₂	150,0	526,5	20,0	20,0
Cu(n4abn) ₂	200,0	545,0	20,0	20,0
Cu(n3abn) ₂	200,0	545,0	20,0	20,0
Cu(n4na) ₂	200,0	579,5	40,0	40,0
Cu(n3na) ₂	200,0	586,0	20,0	10,0
Cu(n5a2mp) ₂	200,0	560,0	20,0	20,0
Cu(nam) ₂	200,0	513,0	10,0	5,0
Ni(n4aa) ₂	400,0	930,0	20,0	30,0
Co(n4aa) ₂	300,0	696,9	20,0	15,0
Zn(n4aa) ₂	400,0	1054,0	25,0	20,0



Slika 29. Strukturne formule pripremljenih koordinacijskih spojeva

3.2. Sinteza kokristalâ

Kokristalizacija amina (tablica 5), te imina (tablica 6) i koordinacijskih spojeva izvedenih iz njih (tablica 7) provodene su mehanokemijskim putem, nakon čega su u slučajevima kad su analize pokazale da je došlo do nastajanja novog produkta korištene metode kristalizacije iz otopine.

3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristalâ

U mehanokemijskoj sintezi korišteni su vibracijski mlin Retsch MM200 i čelične posudice za mljevenje od 10 mL u koje se stavljala reakcijska smjesa, odgovarajuća količina tekućine, te dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Korištene su dvije tekućine koje su u pogledu produkta mehanokemijske sinteze jednakovrijedne: acetonitril i nitrometan. Nitrometan je korišten zato što se dobivaju kristalniji produkti. Frekvencija vibracija posudica bila je 25 Hz.

Tablica 5. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala amina

amin	donor	n (amin) : n (donor)	m (amin) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
4aaf	14tfib	2 : 1	20,0	29,7 mg	CH ₃ CN	15,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0	11,5 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0	29,7 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	21,2	40,0 mg	CH ₃ CN	10,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0	39 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	14tfbb	2 : 1	40,0	46,0 mg	CH ₃ CN	15,0	15
3aaf	14tfib	2 : 1	20,0	29,7 mg	CH ₃ CN	15,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0	11,5 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0	29,7 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	15,9	30,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0	39 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	14tfbb	2 : 1	40,0	46,0 mg	CH ₃ CN	15,0	15
4ap	14tfib	1 : 1	10,0	42,7 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0	16,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	1 : 1	20,0	85,4 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	15
	135tfib	2 : 1	14,8	40,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	ipfb	1 : 1	20,0	28,0 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	15
	14tfbb	1 : 1	20,0	65,4 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	15
3ap	14tfib	1 : 1	10,0	42,7 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0	16,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	1 : 1	20,0	43,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	14,8	40,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0	57 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	14tfbb	2 : 1	40,0	65,4 mg	CH ₃ CN	10,0	15

Tablica 5. (nastavak)

amin	donor	n (amin) : n (donor)	m (amin) ili V (amin)	m (donor) ili V (donor)	tekućina	$V / \mu\text{L}$	t / min
4ab	14tfib	2 : 1	20,0 mg	20,4 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	13tfib	2 : 1	40,0 mg	15,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0 mg	20,4 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	23,2 mg	30,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	ipfb	1 : 1	20,0 mg	14 μL	CH ₃ CN	—	15
	14tfbb	2 : 1	20,0 mg	16,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
4abn	14tfib	2 : 1	20,0 mg	34,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0 mg	13,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0 mg	34,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	18,5 mg	40,0 mg	CH ₃ CN	10,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0 mg	45,0 μL	—	—	15
	14tfbb	2 : 1	40,0 mg	52,0 mg	CH ₃ CN	15,0	15
3abn	14tfib	2 : 1	20,0 mg	34,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0 mg	13,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0 mg	34,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	18,5 mg	40,0 mg	CH ₃ CN	10,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0 mg	45,0 μL	—	—	15
	14tfbb	2 : 1	20,0 mg	26,0 mg	CH ₃ CN	5,0	15
4noa	14tfib	2 : 1	20,0 mg	29,1 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0 mg	11,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	2 : 1	20,0 mg	29,1 mg	CH ₃ CN	5,0	15
	135tfib	2 : 1	16,3 mg	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	15
	ipfb	1 : 1	40,0 mg	39,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	14tfbb	2 : 1	40,0 mg	45,0 mg	CH ₃ CN	15,0	15
3noa	14tfib	2 : 1	40,0 mg	58,2 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	15
	13tfib	2 : 1	20,0 mg	11,0 μL	CH ₃ CN	5,0	15
	12tfib	1 : 1	30,0 mg	87,3 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	15
	135tfib	2 : 1	16,3 mg	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	15
	ipfb	1 : 1	30,0 mg	29,0 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	15
	14tfbb	1 : 1	30,0 mg	66,9 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	15
5a2mp	14tfib	2 : 1	40,0 μL	65,0 mg	—	—	15
	13tfib	2 : 1	40,0 μL	24,5 μL	—	—	15
	12tfib	2 : 1	40,0 μL	65,0 mg	—	—	15
	135tfib	1 : 1	10,0 μL	40,0 mg	—	—	15
	ipfb	1 : 1	40,0 μL	43,0 μL	—	—	15
	14tfbb	1 : 1	24,5 μL	60,0 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	15
am	14tfib	2 : 1	24,0 μL	50,0 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	15
	13tfib	1 : 1	19,0 μL	30,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	15
	12tfib	1 : 1	12,0 μL	50,0 mg	CH ₃ NO ₂	10,0	15
	135tfib	1 : 1	10,0 μL	50,0 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	15
	ipfb	1 : 2	38,0 μL	104,5 μL	CH ₃ NO ₂	5,0	15
	14tfbb	1 : 1	19,0 μL	60,0 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	15

Tablica 6. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala imina

imin	donor	n (imin) : n (donor)	m (imin) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
n4aa	14tfib	2 : 1	20,0	14,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	4 : 1	40,0	14,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	52,9 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	19,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	21,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n3aa	14tfib	2 : 1	20,0	14,0 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	4 : 1	40,0	14,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	52,9 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	19,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	21,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n3ap	14tfib	2 : 1	40,0	32,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	2 : 1	20,0	12,5 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	32,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	61,6 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	21,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	25,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n4ab	14tfib	2 : 1	80,0	46,0 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	9,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	23,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	43,5 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	15,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	18,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n4abn	14tfib	2 : 1	40,0	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	11,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	56,2 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	2 : 1	40,0	20,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	23,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n3abn	14tfib	2 : 1	40,0	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	11,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	56,2 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	ipfb	2 : 1	40,0	20,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	23,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
n4na	14tfib	2 : 1	40,0	27,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	27,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	52,3 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	18,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	21,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30

Tablica 6. (nastavak)

imin	donor	n (imin) : n (donor)	m (imin) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
n3na	14tfib	1 : 1	30,0	41,2 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	13tfib	1 : 1	30,0	15,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	41,2 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	52,3 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	ipfb	2 : 1	30,0	11,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	14tfbb	1 : 1	30,0	31,6 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
n5a2mp	14tfib	2 : 1	40,0	29,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	20,0	11,0 μL	CH ₃ CN	10,0	30
	12tfib	2 : 1	40,0	29,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	54,9 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	20,0 μL	—	—	30
	14tfbb	2 : 1	40,0	22,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
nam	14tfib	2 : 1	50,0	39,2 mg	CH ₃ NO ₂	25,0	30
	13tfib	1 : 1	50,0	29,5 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	12tfib	1 : 1	50,0	78,4 mg	CH ₃ CN	25,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	59,7 mg	CH ₃ NO ₂	30,0	30
	ipfb	1 : 1	50,0	26,0 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	14tfbb	1 : 1	30,0	36,0 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30

Tablica 7. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva

spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	m (spoj) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
Cu(n4aa) ₂	13tfib	1 : 1	93,0	21,9 μL	CH ₃ NO ₂	30,0	30
	12tfib	1 : 1	90,0	56,5 mg	CH ₃ NO ₂	30,0	30
	135tfib	1 : 1	31,0	24,7 mg	CH ₃ CN	10,0	60
	ipfb	1 : 1	90,0	19,0 μL	CH ₃ NO ₂	30,0	30
	14tfbb	1 : 1	93,6	45,0 mg	CH ₃ NO ₂	30,0	30
Cu(n3aa) ₂	14tfib	1 : 1	47,8	30,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	9,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	18,8 mg	CH ₃ CN	10,0	60
	135tfib	1 : 1	40,0	31,9 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 6	30,0	32,0 μL	—	—	60
	14tfbb	1 : 1	30,0	14,4 mg	CH ₃ CN	10,0	60
Cu(n3ap) ₂	14tfib	1 : 1	41,7	30,0 mg	EtOH	10,0	60
	13tfib	1 : 1	40,0	11,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	21,6 mg	CH ₃ CN	10,0	60
	135tfib	1 : 1	40,0	36,5 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 4	30,0	17,0 μL	—	—	60
	14tfbb	1 : 1	30,0	16,5 mg	CH ₃ CN	10,0	60

Tablica 7. (nastavak)

spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	m (spoj) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
Cu(n4ab) ₂	14tfib	1 : 1	30,0	15,8 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	8,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	15,8 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	40,0	26,7 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 2	30,0	11,0 μL	—	—	30
	14tfbb	1 : 1	30,0	12,1 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Cu(n4abn) ₂	14tfib	1 : 1	22,6	15,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	10,0 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	22,6	15,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	135tfib	1 : 1	40,0	33,6 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 2	30,0	14,0 μL	—	—	30
	14tfbb	1 : 1	29,5	15,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Cu(n3abn) ₂	14tfib	1 : 1	22,6	15,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	10,0 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	45,2	30,0 mg	CH ₃ CN	20,0	30
	135tfib	1 : 1	40,0	33,6 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 2	30,0	14,0 μL	—	—	30
	14tfbb	1 : 1	29,5	15,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Cu(n4na) ₂	14tfib	1 : 1	48,2	30,0 mg	EtOH	15,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	9,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	18,7 mg	CH ₃ CN	10,0	60
	135tfib	1 : 1	40,0	31,6 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	30,0	8,0 μL	—	—	60
	14tfbb	1 : 1	30,0	14,3 mg	CH ₃ CN	10,0	60
Cu(n3na) ₂	14tfib	1 : 1	50,0	31,1 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	13tfib	1 : 1	50,0	12,0 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	12tfib	1 : 1	50,0	31,1 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	135tfib	1 : 1	50,0	39,4 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	ipfb	1 : 2	50,0	21,0 μL	CH ₃ NO ₂	20,0	30
	14tfbb	1 : 1	50,0	23,8 mg	CH ₃ NO ₂	20,0	30
Cu(n5a2mp) ₂	14tfib	1 : 1	31,0	20,1 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	10,0 μL	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	12tfib	1 : 1	40,0	26,0 mg	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	135tfib	1 : 1	40,0	33,0 mg	CH ₃ NO ₂	10,0	30
	ipfb	1 : 2	41,3	17,8 μL	CH ₃ CN	10,0	30
	14tfbb	1 : 1	34,5	17,1 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Cu(nam) ₂	14tfib	1 : 1	40,0	28,0 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	13tfib	1 : 1	40,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	40,0	28,0 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	135tfib	1 : 1	40,0	35,5 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 1	40,0	9,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	14tfbb	1 : 1	40,0	21,4 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30

Tablica 7. (nastavak)

spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	m (spoj) / mg	m (donor) ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
Ni(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	30,0	19,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 2	30,0	7,1 μL	CH ₃ CN	10,0	60
	12tfib	1 : 1	30,0	19,0 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	135tfib	1 : 1	30,0	24,1 mg	CH ₃ CN	10,0	60
	ipfb	1 : 2	40,0	10,0 μL	—	—	30
	14tfbb	1 : 1	30,0	14,5 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Zn(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	30,0	18,8 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	13tfib	1 : 2	50,0	23,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	30,0	18,8 mg	CH ₃ CN	15,0	30
	135tfib	1 : 1	50,0	39,7 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 2	50,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	14tfbb	1 : 1	30,0	14,4 mg	CH ₃ CN	10,0	30
Co(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	30,0	19,0 mg	CH ₃ CN	10,0	30
	13tfib	1 : 1	50,0	24,0 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	12tfib	1 : 1	60,0	38,0 mg	CH ₃ NO ₂	25,0	30
	135tfib	1 : 1	50,0	40,1 mg	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	ipfb	1 : 2	50,0	10,5 μL	CH ₃ NO ₂	15,0	30
	14tfbb	1 : 1	90,0	43,6 mg	CH ₃ CN	30,0	30

3.2.2. Mehanokemijska sinteza uz praćenje tijekom reakcije *in situ*

Eksperimenti praćenja tijekom reakcije *in situ* provedeni su na sinkrotronu u Hamburgu (DESY), PETRA III, na radnoj stanici (eng. *beamline*) za difrakciju visokoenergetskog rentgenskog zračenja P02.1. U mehanokemijskoj sintezi korišteni su modificirani vibracijski mlin Retsch MM400 i prozirne posudice od pleksiglasa (poli(metilmetakrilata)) za mljevenje volumena 15 mL u koje se stavljala višekomponentna reakcijska smjesa, odgovarajuća količina tekućine (na način da prije početka mljevenja ne dolazi do miješanja reakcijske smjese i tekućine), te dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Frekvencija vibracija posudica bila je 25 Hz. Tijek reakcije praćen je svakih 10 sekundi difrakcijom nefokusiranog i kolimiranog snopa rentgenskog zračenja površine presjeka oko 1 mm², energije 60 keV ($\lambda = 0,20709 \text{ \AA}$) uz Perkin Elmer XRD 1621 dvodimenzijski detektor. Parametri udaljenosti uzorka od detektora, orijentacije i zakreta (eng. *tilting*) detektora kalibrirani su sa silicijem kao standardom pri ekvivalentnim eksperimentalnim uvjetima, programom Fit2D.²⁰¹ Integriranje difrakcijskih slika *in situ* eksperimenata mehanokemijske sinteze provedeno je programom DIOPTAS.²⁰²

Tablica 8. Uvjeti *in situ* mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva

smjesa	tekućina	V / μ L	t / min
40,0 mg Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 102,1 mg nam + 121,0 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:1)	30,0	30
40,1 mg Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 115,8 mg n4aa + 80,7 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:1)	30,0	30
40,1 mg Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 116,8 mg n4aa + 80,5 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:14)	30,0	30

Samo za dobivanje pojedinačnih difraktograma u svrhu direktne usporedbe je signal pozadinskog zračenja iz njih uklonjen primjenom Sonneveld-Visser algoritma²⁰³ u programu Powder3D.²⁰⁴

Dvodimenzijski prikazi promjene intenziteta signala u vremenu pri kutevima raspršenja 2θ od 0,3–8° izrađeni su korištenjem skripte²⁰⁵ u programu Matlab. Za postupak Rietveldovog utočnjavanja²⁰⁶ korišten je program Topas V5.²⁰⁷ Pri opisu funkcije instrumentnog profila korišteni su difraktogrami silicija kao standarda uz ekvivalentne uvjete kao i pri provođenju eksperimenata *in situ* (frekvencija i ekspozicija). U opisu funkcije instrumentnog profila korišteni su parametri $Z/\cos^2\theta$ iz Gaussove komponente i $X\tan\theta$ iz Lorentzove komponente modificirane Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt funkcije. Parametri kristalne rešetke i mikrostrukture su za svaku fazu utočnjeni prema difraktogramu koji sadrži tu fazu u visokom udjelu, nakon čega su u postupku sekvencijalnog Rietveldovog utočnjavanja držani stalnim. Sekvencijalnim Rietveldovim utočnjavanjem određen je fazni sastav (u masenim udjelima) u ovisnosti o vremenu mljevenja, temeljem čega je izrađen grafički prikaz u programu Origin.

3.2.3. Sinteza u otopini

Sinteza kokristala u otopini korištena je kako bi se dobili jedinični kristali pogodni za eksperimente difrakcije rentgenskog zračenja. Popis odabranih eksperimenata koji su rezultirali jediničnim kristalima nalazi se u produžetku, a popis svih eksperimenata priložen je u dodatku (tablice D14–D16).

n4aa, forma I

10,0 mg **n4aa** otopljeno je u 1,5 mL diklormetana bez zagrijavanja, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

Cu(n4aa)₂

30,0 mg Cu(n4aa)₂ otopljeno je u 3,0 mL diklormetana uz zagrijavanje, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

Ni(n4aa)₂

1,0 mg Ni(n4aa)₂ otopljeno je u diklormetanu, te je 0,5 mL takve otopine stavljeno u usku kristalizacijsku epruvetu, nadsloženo s 0,5 mL benzena i začepljeno gumenim čepom.

Zn(n4aa)₂

15,0 mg Zn(n4aa)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u smjesi 3,0 mL metanola i 4,0 mL kloroforma, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

Co(n4aa)₂

10,0 mg Co(OAc)₂·4H₂O pomiješano je s 23,0 mg n4aa i 24,0 mg 14tfib u teflonskoj posudici volumena 40 mL, te je dodano 20,0 mL etanola. Teflonska posudica je zatim stavljena u čelični autoklav. Autoklav je zagrijavan 1 sat na temperaturi 110 °C. Crveni jedinični kristali produkta pronađeni su po stijenkama i dnu teflonske posudice.

Cu(nam)₂

4,0 mg Cu(nam)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u 2,0 mL benzena, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(4aaf)₂(14tfib)

20,0 mg 4aaf pomiješano je s 30,0 mg 14tfib, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 1,0 mL metanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(4ap)(14tfib)

14,0 mg 4ap pomiješano je s 30,0 mg 14tfib, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 1,5 mL acetonitrila, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(3ap)(14tfib)

20,0 mg produkta mehanokemijske sinteze otopljeno je u uskoj kristalizacijskoj epruveti u 25,0 μL acetonitrila, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(4ab)₂(14tfib)

20,0 mg 4aaf pomiješano je s 30,0 mg 14tfib, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 1,0 mL metanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(3abn)(14tfib)

73,0 mg produkta mehanokemijske sinteze otopljeno je uz zagrijavanje u 1,0 mL butanona, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(4noa)₂(14tfib)

15,0 mg koordinacijskog spoja s aminom, $\text{CuCl}_2(4\text{noa})_2$, pomiješano je s 15,0 mg **14tfib**, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u smjesi 1,0 mL etanola i 0,5 mL tetrahidrofurana, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi. Na dnu kristalizirke izdvojila se zelenožuta kristalna pločica. Veća količina kokristala dobivena je ponavljanjem eksperimenta otapanjem reakcijske smjese $\text{CuCl}_2(4\text{noa})_2$ i **14tfib** u acetonu.

(5a2mp)₂(14tfib)

24,0 mg **14tfib** otopljeno je u smjesi 1,0 mL *n*-heksana i 0,5 ml dietil-etera, dodano 15,0 μL **5a2mp**, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(5a2mp)(135tfib)

40,0 mg **135tfib** otopljeno je u 1,0 mL metanola uz zagrijavanje, dodano 19,5 μL **5a2mp**, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(am)(135tfib)₂

15,0 mg produkta mehanokemijske sinteze otopljeno je bez zagrijavanja u 1,0 mL etanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(n3ap)₂(14tfib)

8,0 mg produkta mehanokemijske sinteze otopljeno je u 3,0 mL etanola uz zagrijavanje, dodano 3,0 mL vode, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi. Produkt je kristalizirao u obliku žutih listića.

forma I i forma II (n3ap)(13tfib)

7,8 mg **n3ap** djelomično je otopljeno uz zagrijavanje u 4,0 mL etanola, dodano 20,0 μL **13tfib**, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi. Uz iglice neotopljenog **n3ap** nastaju dvije forme kokristala, iglice (srasle jedna uz drugu) forme I i listići forme II.

(n5a2mp)(14tfib)

20,0 mg **n5a2mp** otopljeno je uz zagrijavanje u 1,0 mL pentan-2-ona, zatim dodano i otopljeno 10,0 mg **14tfib**, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(nam)₂(14tfib)

20,0 mg **nam** pomiješano je s 15,7 mg **14tfib**, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 1,0 mL etanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(nam)(135tfib)

20,0 mg **nam** pomiješano je s 28,0 mg **135tfib**, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u smjesi 2,0 mL metanola i 2,0 mL etanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(nam)(ipfb)

20,0 mg **nam** otopljeno je uz zagrijavanje u 1,0 mL etanola, dodano 21,0 µL **ipfb**, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

(nam)(14tfbb)

20,0 mg **nam** pomiješano je s 24,0 mg **14tfbb**, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 1,0 mL etanola, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Cu(n4aa)₂](13tfib)₂

20,0 mg Cu(**n4aa**)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u 4,0 mL diklormetana, dodano 80,0 µL **13tfib** te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Cu(n4aa)₂](ipfb)

20,0 mg Cu(**n4aa**)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u 4,0 mL diklormetana, dodano 41,0 µL **ipfb** te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Cu(n4aa)₂](14tfbb)

5,0 mg produkta mehanokemijske sinteze otopljeno je uz zagrijavanje u 2,0 mL diklormetana, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Ni(n4aa)₂](14tfib)

15,0 mg Ni(**n4aa**)₂ pomiješano je s 10,0 mg **14tfib**, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 6,0 mL diklormetana, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Ni(n4aa)₂](13tfib)₂

10,0 mg Ni(**n4aa**)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u 4,0 mL diklormetana, dodano 25,0 µL **13tfib** te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Ni(n4aa)₂](ipfb)

10,0 mg Ni(n4aa)₂ otopljeno je uz zagrijavanje u 4,0 mL diklormetana, dodano 20,0 µL ipfb te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[Ni(n4aa)₂](14tfbb)

10,0 mg Ni(n4aa)₂ pomiješano je s 10,0 mg 14tfbb, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 8,0 mL diklormetana, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

[(Cu(nam)₂)]₂(14tfib)₃

40,0 mg Cu(nam)₂ pomiješano je s 42,0 mg 14tfib, tako dobivena reakcijska smjesa otopljena uz zagrijavanje u 3,0 mL kloroforma, te je otopina ostavljena na sobnoj temperaturi.

3.3. Analitičke metode

Reaktanti, te dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Difraktogrami imina i koordinacijskih spojeva pripremljenih prema prethodno opisanom postupku uspoređeni su s tad određenim difraktogramima kako bi se potvrdilo nastajanje željenog spoja.²⁰⁰ Ukoliko je usporedbom difraktograma produkata kokristalizacije pretpostavljeno nastajanje novog produkta, dobiveni materijal okarakteriziran je i metodom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) u slučaju kokristala amina ili imina, ili termogravimetrijskom metodom (TG) u slučaju kokristala koordinacijskih spojeva. Materijalima za koje su dobiveni jedinični kristali su difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene kristalne i molekulske strukture.

3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Difraktogrami polikristalnih 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.²⁰⁸ Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu od $\approx 0,5$ cm² te su poravnati pomoću predmetnog stakalca kako bi se dobila što ravnija površina. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056$ Å i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439$ Å. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja je bila jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području kuteva 2θ od 3° do 40°. Korak pomicanja brojača bio je 0,02° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,15 s.

Nakon snimanja je iz difraktograma uklonjena komponenta $K_{\alpha 2}$ i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kuteva i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom programa Philips X'Pert Highscore Plus.²⁰⁹

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćivani su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te stavljen na četverokružni difraktometar Xcalibur 3 Kappa CCD, tvrtke Oxford Diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ($\lambda = 0,71073$ nm) radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom CrysAlis CCD 171.34.²¹⁰ Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34²¹¹ na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.34 optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka tako da se prikupi 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Tako sakupljeni podaci obrađeni su programskim paketom CrysAlisPro 171.38.43. Strukture su rješavane direktnim metodama uporabom kristalografskih programa SHELXS i SHELXT,^{212,213} a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.²¹² Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 2014.1²¹⁴ i CrystalExplorer17.²¹⁵ Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program Mercury v3.10.1.²¹⁶ Iz dobivenih kristalnih struktura generirani su računati difraktogrami korišteni za usporedbu s eksperimentalnim difraktogramima polikristalnih uzoraka u svrhu potvrde uspješnosti sinteze u otopini i mehanokemijske sinteze.

3.3.3. Metode termičke analize

Uzorci su stavljeni u zatvorene aluminijske posudice volumena 40 μ L kojima su zatim u poklopcu probušene 3 rupice. DSC eksperimenti provedeni su korištenjem modula Mettler-Toledo DSC823, brzinom zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u temperaturnom intervalu od 25 do 500 $^{\circ}\text{C}$ i uz protok dušika od 150 mL min^{-1} . TG eksperimenti provedeni su korištenjem modula Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 $^{\circ}$, brzinom zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u temperaturnom intervalu od 25 do 600 $^{\circ}\text{C}$ i uz protok kisika od 150 mL min^{-1} . Podaci eksperimenata termičke analize prikupljeni su i obrađivani programskim paketom STARe Software v15.00.²¹⁷

3.4. Kvantno-kemijski računi

Za amine kojima su određene kristalne strukture barem jednog kokristala, kao i za dva niza amin–imin–koordinacijski spoj provedeni su kvantno-kemijski računi. Svi kvantno-kemijski računi provedeni su programom Gaussian 09 (Rev. D.01),²¹⁸ koristeći teoriju funkcionala gustoće uz ultrafinu integracijsku mrežu (99 radijalnih ljuski, 590 točaka po ljusci). Geometrijske optimizacije provedene su koristeći hibridni funkcional B3LYP,²¹⁹ s Grimmeovom disperzijskom korekcijom D3,²²⁰ i osnovni skup def2-TZVP.^{221,222} Uspješnost svake optimizacije potvrđena je računom harmoničkih frekvencija. Populacijska analiza provedena je na rezultatima *single-point* računa na optimiziranim geometrijama koristeći funkcional CAM-B3LYP,²²³ i osnovni skup def2-QZVP.^{221,222} Podaci elektronske gustoće i elektrostatskog potencijala generirani su programom *cubegen* unutar standardnog kvadra s minimalnom udaljenosti među točkama od $1/3 a_0$, dok su izoplohe vizualizirane programom GaussView 5.0.8.²²⁴

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava kokristalâ

Mogućnost priprave kokristala amina, imina i koordinacijskih spojeva kao akceptora s odabranim donorima halogenske veze različitim po geometriji, vrsti i broju atoma donora (**14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **14tfbb**) u ovom je radu ispitivana mehanokemijskom sintezom. Stehiometrijski omjeri u pokusima mehanokemijske sinteze odabrani su ovisno o topičnosti donora odnosno akceptora halogenske veze. Produkti mehanokemijske sinteze dobiveni u krutom stanju karakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i metodama termičke analize: razlikovnom pretražnom kalorimetrijom za kokristale amina ili imina, i termogravimetrijskom metodom za kokristale koordinacijskih spojeva. Dobiveni difraktogrami korišteni su samo za određivanje dolazi li do nastajanja nove tvari, usporedbom s difraktogramima reaktanata. Za razliku od mehanokemijske sinteze, koja je uglavnom pratila ujednačenu metodologiju (miješanje reaktanata i male količine tekućine), u brojnim pokušajima dobivanja jediničnih kristala kristalizacijom iz otopine (dodatak, tablica D14–D16) iskušana su različita otapala i smjese otapala, različite polazne tvari i nekoliko kristalizacijskih metoda. Kokristalima kojima su uspješno priređeni jedinični kristali kristalne i molekulske strukture određene su difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

4.1.1. Kokristali aminâ

Pri sintezi kokristala amina, mehanokemijska metoda priprave kokristala pokazala se očekivano uspješnijom od kristalizacije u otopini, pa je tako identificiran 21 sustav u kojima nastaju kokristali, dok su jedinični kristali pripremljeni u samo 9 slučajeva. Izuzetak je kokristal nastao u reakciji **am** i **13tfib** koji je kristalizirao iz tekućine dobivene mehanokemijskom sintezom stajanjem na temperaturi 5 °C. Velike prednosti u sintezi i daljnoj karakterizaciji produkata sinteze pri kokristalizaciji aminâ bile su vrlo dobra topljivost upotrijebljenih reaktanata u nizu otapala, npr. u metanolu, etanolu, acetonu, acetonitrilu i diklormetanu, kao i kristalnost produkata dobivenih objema metodama. Posljedica navedenih svojstava bilo je jednostavnije utvrđivanje u kojim sustavima dolazi do nastajanja mogućih novih kokristala, a u kojim sustavima samo do usitnjavanja smjese reaktanata, kao i jednostavnije pronalaženje reakcijskih uvjeta pogodnih za dobivanje jediničnih kristala odgovarajućih dimenzija za strukturnu analizu

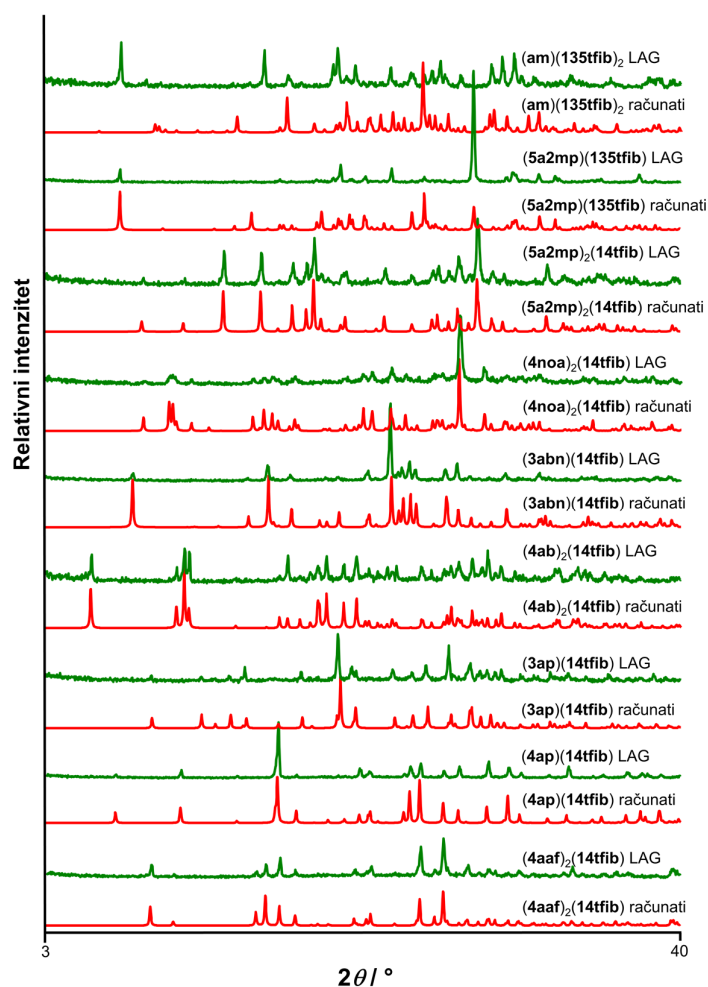
difrakcijom rentgenskog zračenja. Tako je s donorom **14tfib** dobiven niz kokristala sa skoro svim upotrijebljenim akceptorima, što je posljedica lakše kristalizacije ili prekrystalizacije iz otopina. Rezultati svih eksperimenata sinteze kokristala amina s odabranim donorima halogenske veze sažeto su prikazani u tablici 9, a detaljniji opis eksperimenata i rezultata mehanokemijske sinteze dan je u tablici 10.

Tablica 9. Rezultati sinteze kokristala amina s odabranim donorima halogenske veze. Znakom "✓" označeni su pokusi u kojima je u sintetskim eksperimentima došlo do nastajanja nove faze, znakom "+" pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a znakom "✗" pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta

	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
4aaf	✓+	✓	✗	✗	✗	✗
3aaf	✗	✓	✗	✗	✗	✗
4ap	✓+	✗	✗	✗	✗	✗
3ap	✓+	✓	✓	✓	✗	✗
4ab	✓+	✗	✗	✗	✗	✓
4abn	✗	✓	✓	✗	✗	✗
3abn	✓+	✗	✗	✗	✗	✓
4noa	✓+	✓	✗	✗	✗	✗
3noa	✗	✗	✗	✗	✗	✗
5a2mp	✓+	✓	✗	✓+	✗	✗
am	✓	✓	✗	✓+	✗	✗

Izazovi u pripravi jediničnih kristala javili su se prilikom kristalizacije **3ap** s **14tfib** i **4noa** s **14tfib**. Kokristal s **3ap** vrlo je dobro topljiv u većini otapala, tako da je u eksperimentima u kojima su korištene "veće" količine otapala (npr. oko 1 mL i više za smjese od 10–20 mg) uglavnom dolazilo do nastajanja kristalnog praha. Kokristal s **4noa** koji se ponovljivo i brzo može dobiti mehanokemijskim putem teško se dobiva u obliku jediničnog kristala. Iskušani su cijeli niz metoda dobivanja kako jediničnog kristala tako i ponovljenog dobivanja veće količine kristala. Svi pokušaji dobivanja jednostavnom kristalizacijom iz otopine smjese produkata ili prekrystalizacijom mehanokemijskog produkta završili su izdvajanjem dvaju reaktanata, **4noa** i **14tfib**. Jedinični kristal pripremljen je iz otopine koordinacijskog spoja bakra, $\text{CuCl}_2(\mathbf{4noa})_2$, i **14tfib** u smjesi tetrahidrofurana i etanola, pri čemu se otpušta ligand vezan preko amino

skupine i nastaju halogenske veze. Veća količina kristala dobivena je promjenom otapala, pri kristalizaciji smjese $\text{CuCl}_2(4\text{noa})_2$ i **14tfib** iz acetona. U kokristalizaciji **5a2mp** s **14tfib** korištena je smjesa otapala, pri čemu otapalo u kojem je kokristal bolje topljiv (dietil-eter) hlapi znatno brže, tako da zaostane otapalo u kojem je slabije topljiv (heksan). Pri kokristalizaciji **am** s **14tfib**, dobiveni su jedinični kristali koji odgovaraju kokristalu morfolina s **14tfib**, odnosno dolazi do raspada **am** u otopini. Navedeno je potvrđeno i usporedbom difraktograma mehanokemijskih produkata i produkata dobivenih sintezom u otopini, koji se uglavnom podudaraju (slika 30). Jedino se difraktogram kokristala $(\text{am})(135\text{tfib})_2$ dobivenog mehanokemijskom sintezom ne podudara s onim računatim iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu.



Slika 30. Usporedba difraktograma produkata mehanokemijske sinteze kokristala amina (prema tablici 10) s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura određenih difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

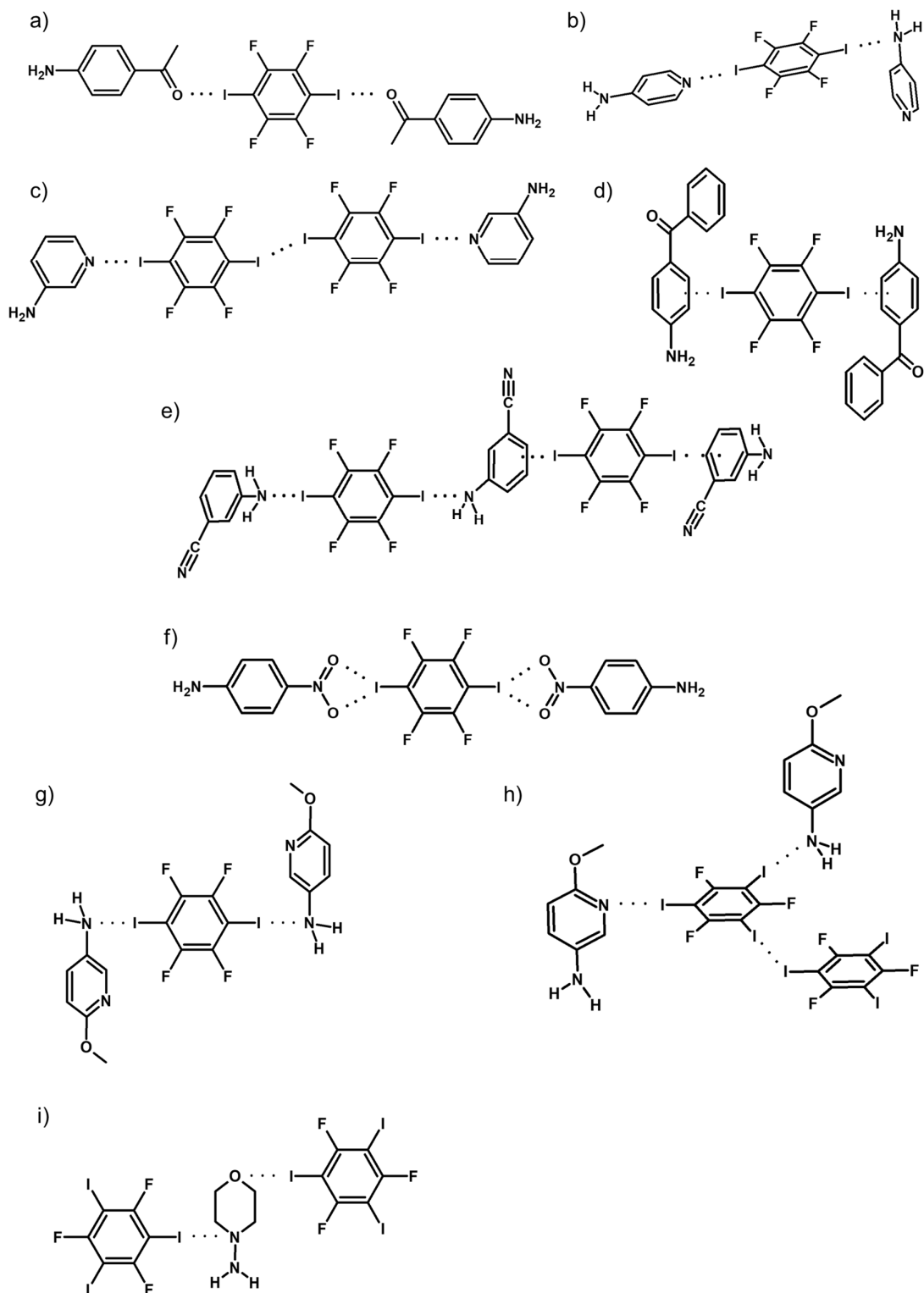
Tablica 10. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa sinteze kokristala amina

amin	donor	n (amin) : n (donor)	tekućina	ishod
4aaf	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (4aaf) ₂ (14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
3aaf	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
4ap	14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (4ap)(14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	talina
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
3ap	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	kokristal (3ap)(14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
4ab	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (4ab) ₂ (14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
4abn	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
3abn	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (3abn)(14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
4noa	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (4noa) ₂ (14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata

Tablica 10. (nastavak)

amin	donor	n (amin) : n (donor)	tekućina	ishod
4noa	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
3noa	14tfib	2 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	13tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	135tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
5a2mp	14tfib	2 : 1	—	kokristal (5a2mp) ₂ (14tfib)
	13tfib	2 : 1	—	talina; stavljanjem na hladno novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	—	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	—	kokristal (5a2mp)(135tfib)
	ipfb	1 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
am	14tfib	2 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (am)(135tfib) ₂
	ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata

Produkti kojima su određene molekulska i kristalna struktura shematski su prikazani na slici 31.



Slika 31. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima: a) $(4\text{aaf})_2(14\text{tfib})$, b) $(4\text{ap})(14\text{tfib})$, c) $(3\text{ap})(14\text{tfib})$, d) $(4\text{ab})_2(14\text{tfib})$, e) $(3\text{abn})(14\text{tfib})$, f) $(4\text{noa})_2(14\text{tfib})$, g) $(5\text{a2mp})_2(14\text{tfib})$, h) $(5\text{a2mp})(135\text{tfib})$, i) $(\text{am})(135\text{tfib})_2$

4.1.2. Kokristali iminâ

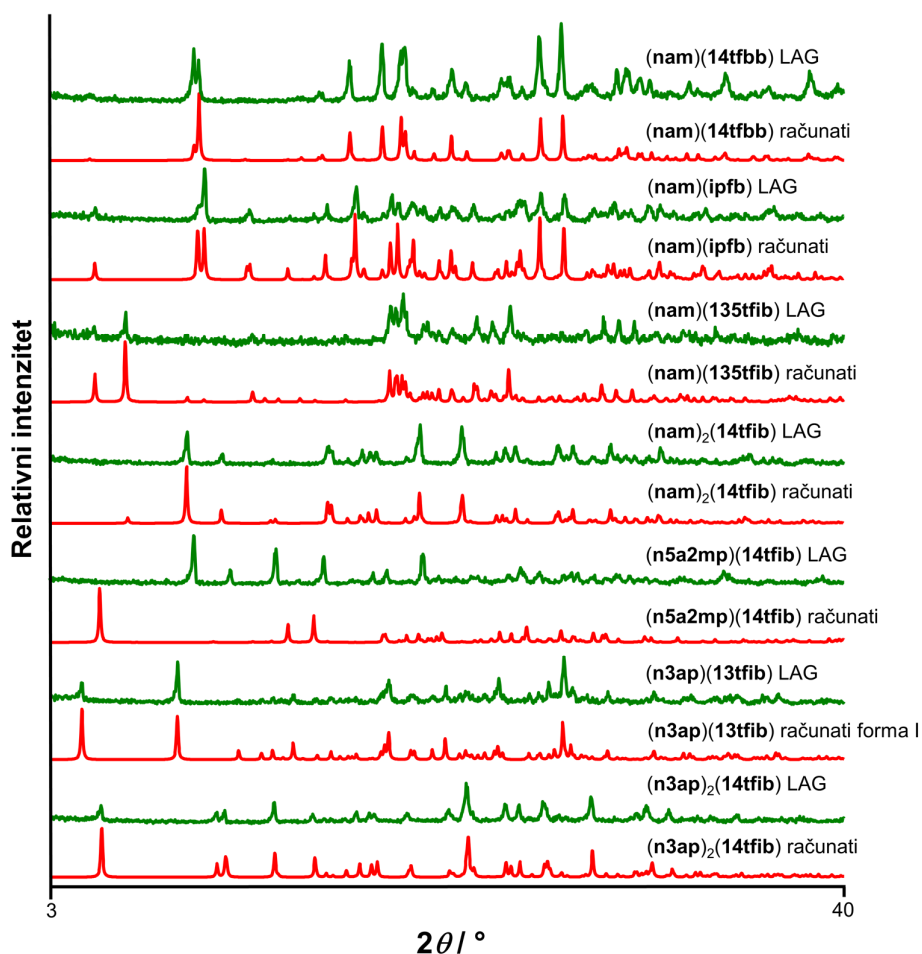
Pri sintezi kokristalâ iminâ, mehanokemijska metoda priprave kokristala mnogo je uspješnija od kristalizacije u otopini, pa je tako identificiran 31 sustav u kojima nastaju kokristali, dok su jedinični kristali pripremljeni u samo 7 slučajeva. Rezultati svih eksperimenata sinteze kokristalâ iminâ s odabranim donorima halogenske veze sažeto su prikazani u tablici 11, a detaljniji opis mehanokemijskih eksperimenata i rezultata dan je u tablici 12. Imin izveden iz **naft** i **4ap** nije naveden u tablici zato što je prethodnim istraživanjima potvrđeno da ga se može dobiti jedino u obliku kokristala s aldehidom **naft**.²²⁵

Tablica 11. Rezultati sinteze kokristala imina s odabranim donorima halogenske veze. Znakom "✓" označeni su pokusi u kojima je u mehanokemijskim eksperimentima došlo do nastajanja nove faze, znakom "+" pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a znakom "✗" pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta

	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
n4aa	✓	✓	✓	✗	✓	✗
n3aa	✓	✗	✗	✓	✓	✗
n3ap	✓+	✓+	✓	✓	✓	✗
n4ab	✓	✓	✓	✓	✓	✓
n4abn	✗	✗	✗	✗	✗	✗
n3abn	✗	✗	✗	✓	✗	✓
n4na	✗	✗	✗	✗	✗	✗
n3na	✗	✗	✓	✗	✗	✗
n5a2mp	✓+	✓	✓	✓	✗	✗
nam	✓+	✓	✓	✓+	✓+	✓+

Usporedbom difraktograma produkata mehanokemijske sinteze s difraktogramima računatim temeljem određenih kristalnih struktura kokristala (slika 32) uočljivo je većinom izvrsno slaganje. Jedini je izuzetak kristalizacija **n5a2mp** s **14tfib**, gdje mehanokemijskom sintezom nastaje jedan novi kristalni produkt, a iz otopine drugi. Kristalnost mehanokemijskih

produkata manja je od kristalnosti produkata dobivenih mljevenjem smjese amina i donora, što je najuočljivije prilikom korištenja donora **135tfib**, **13tfib** i **ipfb**.

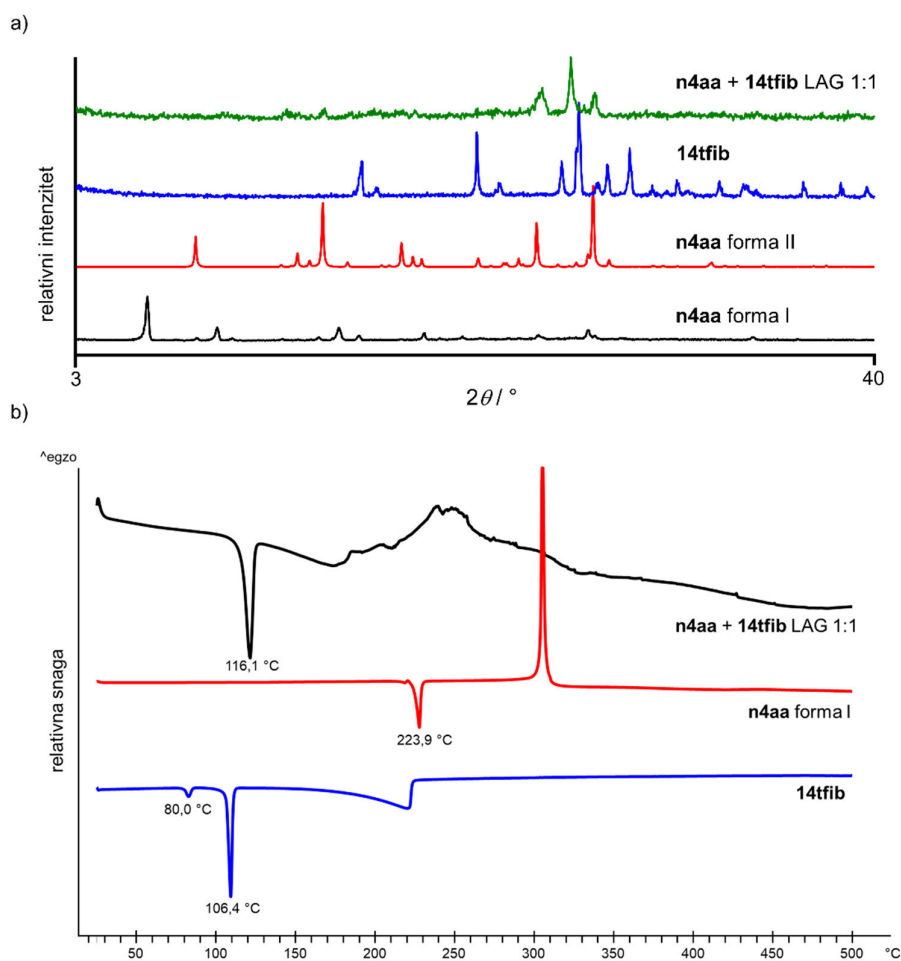


Slika 32. Usporedba difraktograma produkata mehanokemijske sinteze kokristala imina s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura određenih difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

Razlog manjem broju pokusa u kojima je povoljan ishod bilo moguće dokazati strukturnom analizom nalazi se u znatno manjoj topljivosti imina u iskušanim otapalima od topljivosti donora koji se koriste. Posljedica je da u kristalizaciji iz otopine uglavnom dolazi do izdvajanja reaktanata, prvo čistog imina, a zatim i donora.

Navedene poteškoće najizraženije su pri kristalizaciji **n4aa** i **14tfib**. Naime, reaktant **n4aa** javlja se u dvije polimorfne forme: forma I dobivena je kristalizacijom iz otopine reaktanata u metanolu, dok se forma II pojavljivala u nekim pokusima kristalizacije kokristala imina, kao i kokristala koordinacijskih spojeva. Kombinacijom rezultata dobivenih difrakcijom rentgenskog

zračenja u polikristalnom uzorku i usporedbom DSC krivulja reaktanata i produkta mehanokemijske sinteze (slika 33), indicirano je nastajanje nove faze.



Slika 33. Usporedba a) difraktograma, i b) DSC krivulja reaktanata i produkta mehanokemijske sinteze kokristala (**n4aa**)(**14tfib**). Na krivuljama pod b) su označene temperature početka signala (engl. *onset temperature*)

Produkti kojima su određene molekulska i kristalna struktura shematski su prikazani na slikama 34 i 35.

Tablica 12. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa sinteze kokristala imina

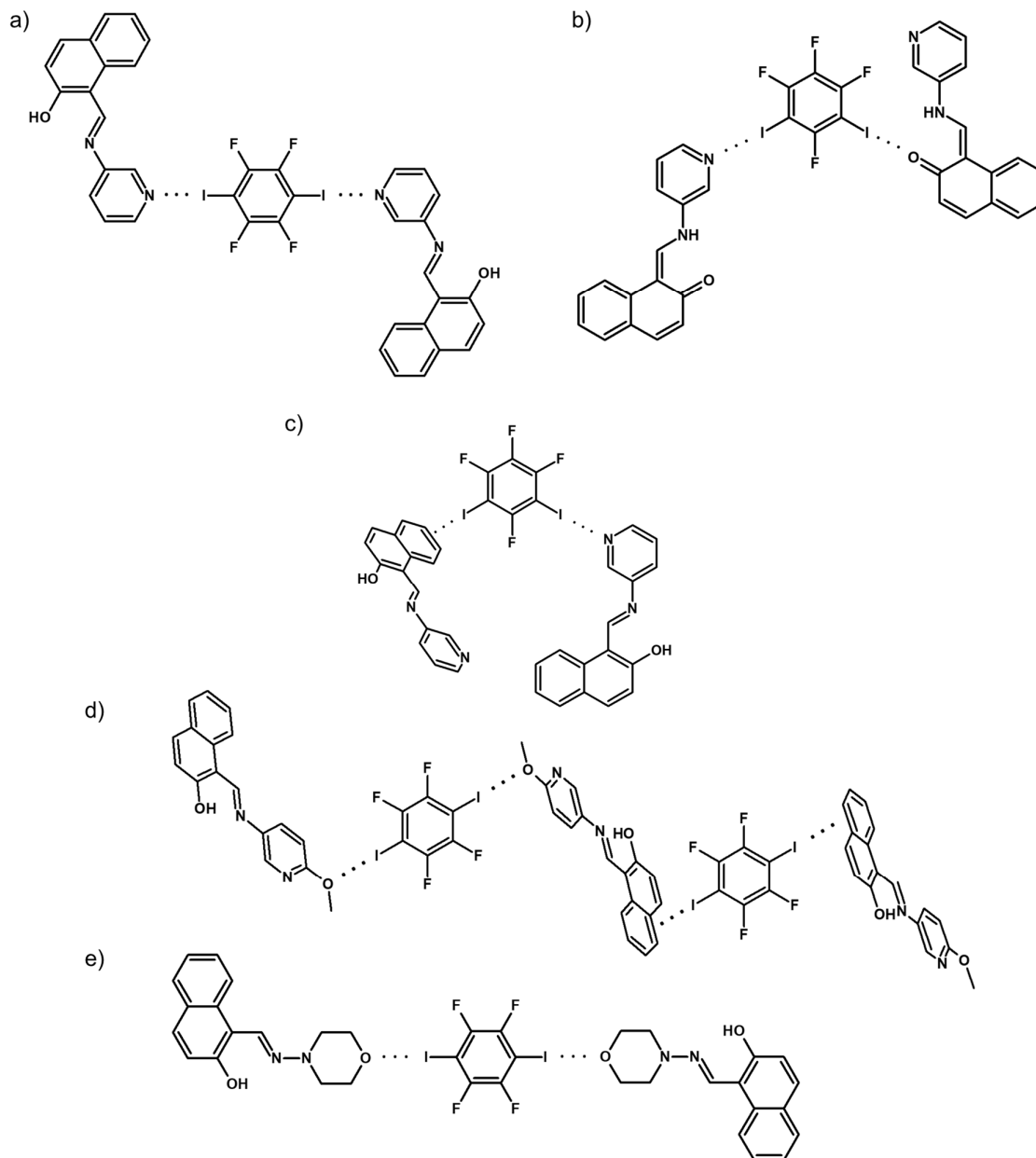
imin	donor	n (imin) : n (donor)	tekućina	ishod
n4aa	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	4 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata

Tablica 12. (nastavak)

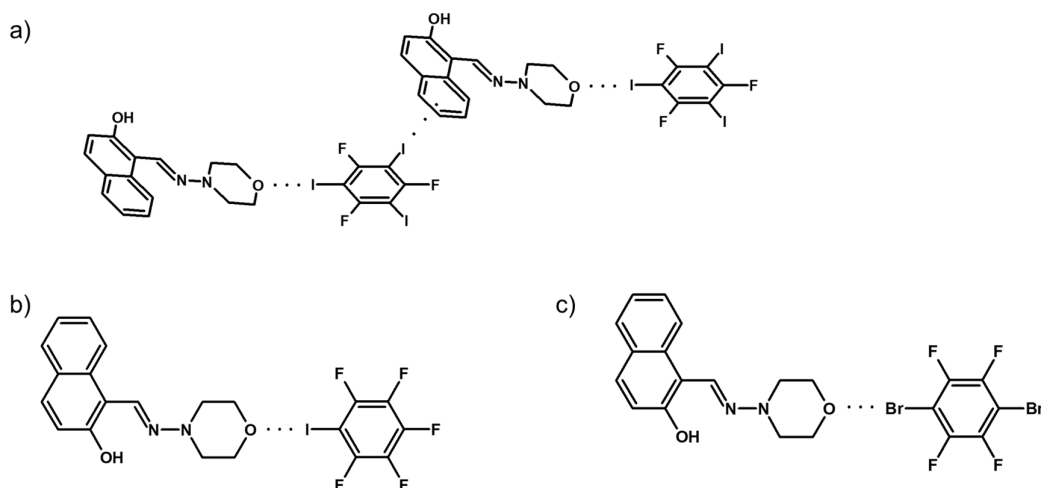
imin	donor	n (imin) : n (donor)	tekućina	ishod
n3aa	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	4 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 1	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
n3ap	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (n3ap) ₂ (14tfib)
	13tfib	2 : 1	CH ₃ NO ₂	forma I kokristala (n3ap)(13tfib)
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 1	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
n4ab	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 1	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
n4abn	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	2 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
n3abn	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	ipfb	2 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
n4na	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
n3na	14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	2 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
n5a2mp	14tfib	2 : 1	CH ₃ CN	kokristal (n5a2mp)(14tfib)
	13tfib	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	12tfib	2 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 1	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	2 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
nam	14tfib	2 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (nam) ₂ (14tfib)
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt

Tablica 12. (nastavak)

imin	donor	n (imin) : n (donor)	tekućina	ishod
nam	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (nam)(135tfib)
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (nam)(ipfb)
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal (nam)(14tfbb)



Slika 34. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima: a) (n3ap)₂(14tfib), b) (n3ap)(13tfib) forma I, c) (n3ap)(13tfib) forma II, d) (n5a2mp)(14tfib), e) (nam)₂(14tfib)



Slika 35. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima: a) (nam)(135tfib), b) (nam)(ipfb), c) (nam)(14tfbb)

4.1.3. Kokristali koordinacijskih spojeva

U usporedbi s prethodnim skupinama spojeva, kod koordinacijskih spojeva izražena je upotrebljivost mehanokemijskih metoda u kokristalizaciji. Mehanokemijski je pripravljeno 30 kokristala, dok su jedinični kristali dobiveni u 8 reakcijskih sustava. Rezultati svih eksperimenata sinteze kokristala koordinacijskih spojeva s odabranim donorima halogenske veze sažeto su prikazani u tablicama 13 i 14, a detaljniji opis mehanokemijskih eksperimenata i rezultata nalazi se u tablicama 15 i 16.

Tablica 13. Rezultati sinteze kokristala koordinacijskih spojeva bakra(II) s odabranim donorima halogenske veze. Znakom "✓" označeni su pokusi u kojima je u mehanokemijskim eksperimentima došlo do nastajanja nove faze, znakom "+" pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a znakom "✗" pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta. Zatamnjen je slučaj poznat iz literature, ref. 65

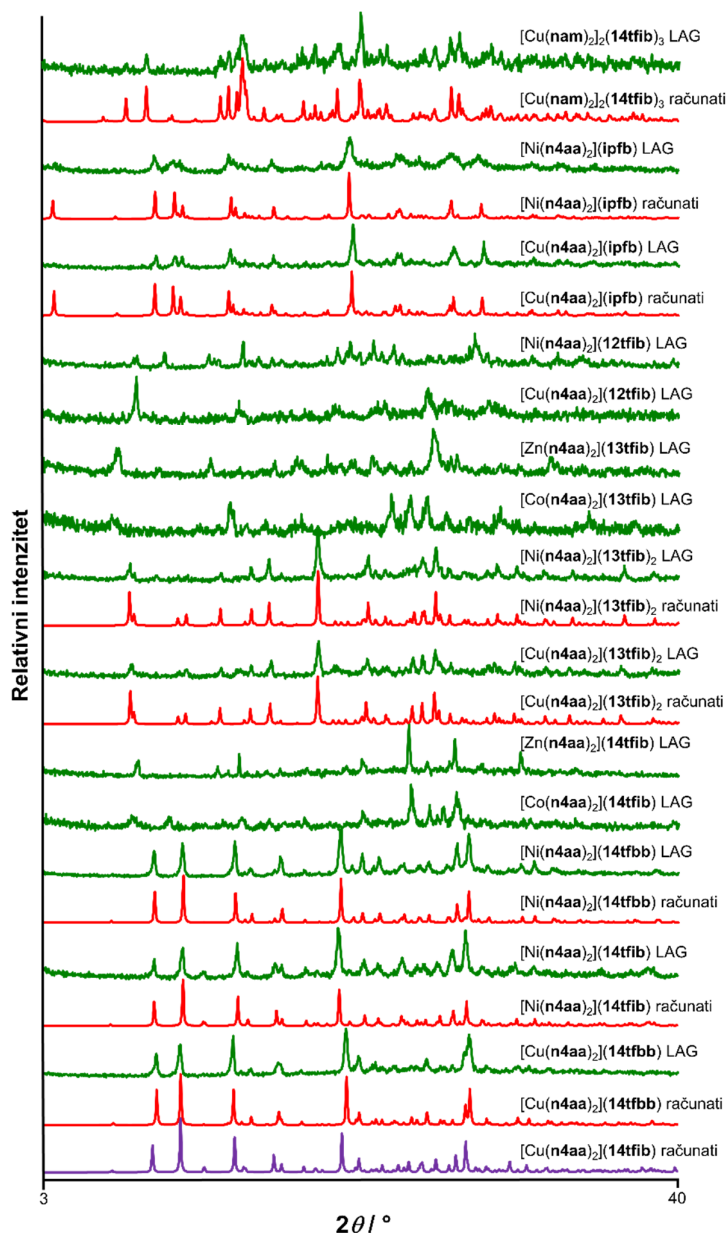
	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
Cu(n4aa) ₂	✓+	✓+	✓	✗	✓+	✓+
Cu(n3aa) ₂	✗	✓	✓	✗	✓	✓
Cu(n3ap) ₂	✓	✗	✗	✗	✗	✗
Cu(n4ab) ₂	✗	✗	✗	✗	✓	✓
Cu(n4abn) ₂	✗	✗	✗	✗	✓	✗
Cu(n3abn) ₂	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Cu(n4na) ₂	✓	✓	✗	✗	✓	✓
Cu(n3na) ₂	✗	✗	✗	✓	✓	✗
Cu(n5a2mp) ₂	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Cu(nam) ₂	✓+	✓	✓	✗	✗	✗

Tablica 14. Rezultati sinteze kokristala koordinacijskih spojeva imina n4aa i bakra(II), nikla(II), kobalta(II) ili cinka s odabranim donorima halogenske veze. Znakom "✓" označeni su pokusi u kojima je u mehanokemijskim eksperimentima došlo do nastajanja nove faze, znakom "+" pokusi u kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a znakom "✗" pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta. Zatamnjen je slučaj poznat iz literature, ref. 65

	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
Cu(n4aa) ₂	✓+	✓+	✓	✗	✓+	✓+
Ni(n4aa) ₂	✓+	✓+	✓	✗	✓+	✓+
Co(n4aa) ₂	✓	✓	✗	✗	✗	✗
Zn(n4aa) ₂	✓	✓	✗	✗	✗	✗

Usporedba računatih difraktograma za spojeve kojima je određena kristalna struktura s onima produkata mehanokemijske sinteze dana je na slici 36. Za razliku od prethodne dvije

skupine spojeva, slaganje difraktograma je potpuno, što znači da je mehanokemijska sinteza pouzdan način pripreve željenih kokristala. Nadalje, uočljivo je da su difraktogrami kokristala koordinacijskih spojeva $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ s istim donorom vrlo slični što ukazuje na izostrukturnost tih kokristala.



Slika 36. Usporedba difraktograma produkata mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura određenih difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Ljubičasto je označen difraktogram iz literature, ref. 65

Tablica 15. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa sinteze kokristala koordinacijskih spojeva

spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	tekućina	ishod
Cu(n4aa) ₂	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal [Cu(n4aa) ₂](13tfib) ₂
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal [Cu(n4aa) ₂](ipfb)
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	kokristal [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)
Cu(n3aa) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 6	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
Cu(n3ap) ₂	14tfib	1 : 1	EtOH	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 4	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
Cu(n4ab) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
Cu(n4abn) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
Cu(n3abn) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	—	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
Cu(n4na) ₂	14tfib	1 : 1	EtOH	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	—	novi kristalni produkt
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	novi kristalni produkt
Cu(n3na) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	novi kristalni produkt
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	smjesa reaktanata

Tablica 15. (nastavak)

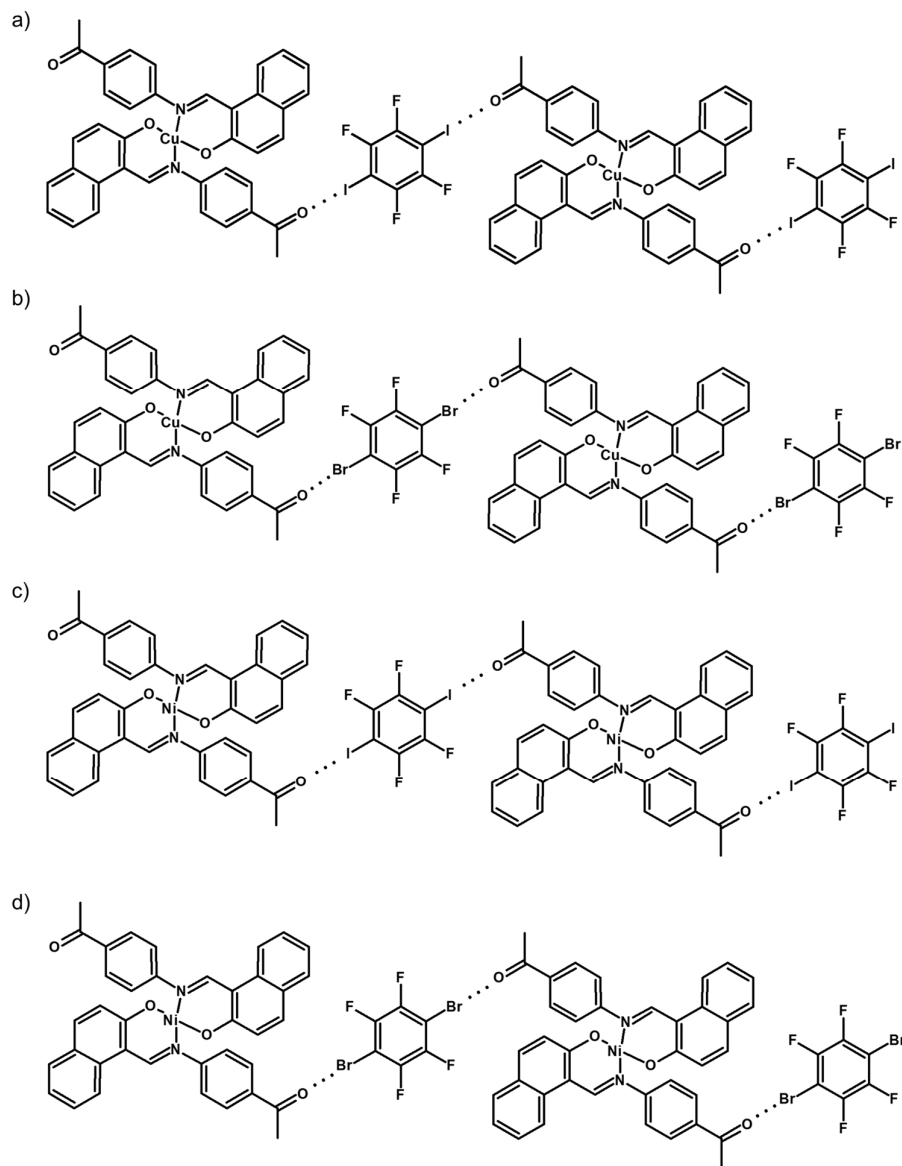
spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	tekućina	V / μL	ishod
Cu(n5a2mp) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	10,0	smjesa reaktanata
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	10,0	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	10,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
Cu(nam) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	kokristal [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata

Tablica 16. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa sinteze kokristala koordinacijskih spojeva s n4aa ligandom

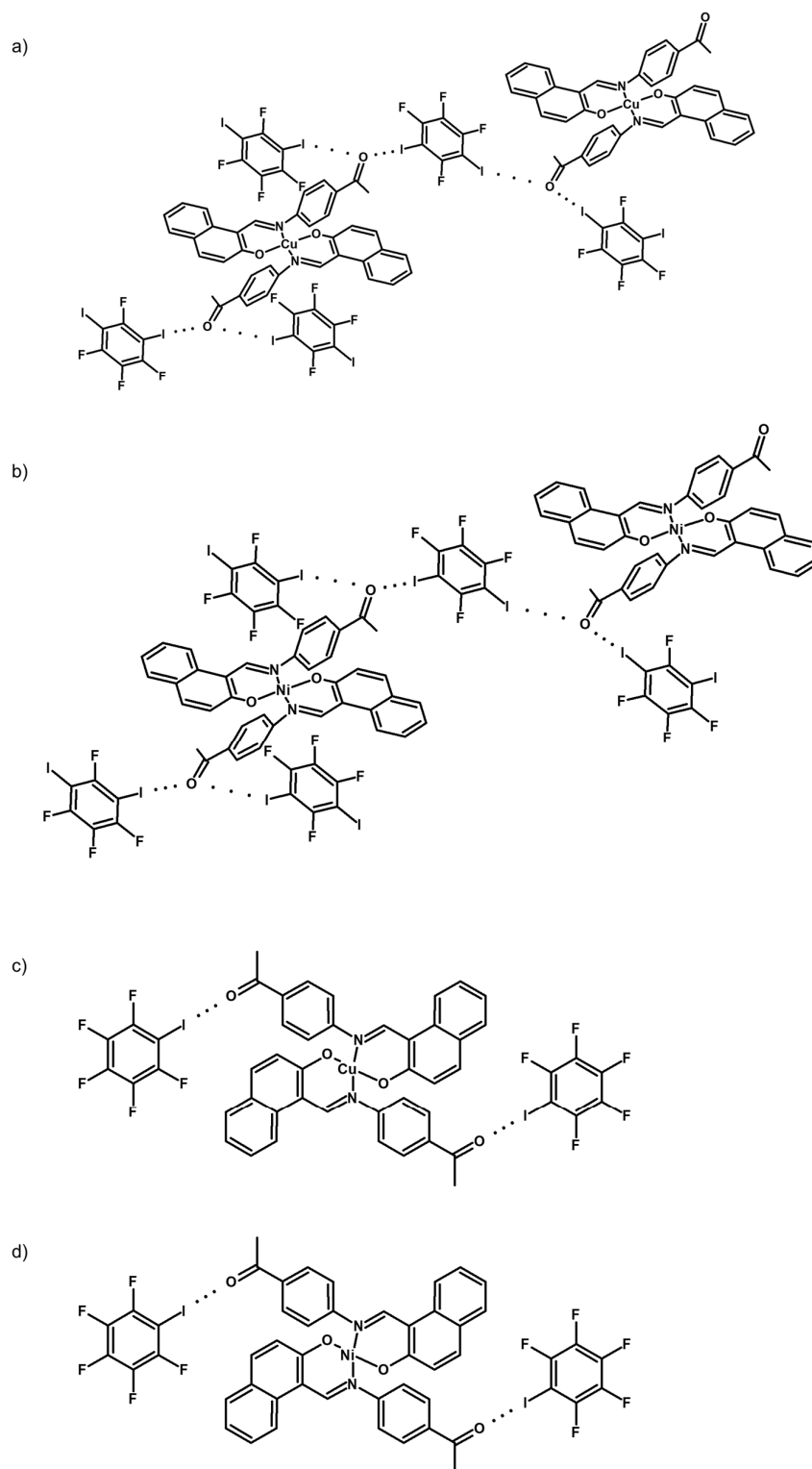
spoj	donor	n (spoj) : n (donor)	tekućina	V / μL	ishod
Cu(n4aa) ₂	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30,0	kokristal [Cu(n4aa) ₂](13tfib) ₂
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30,0	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30,0	kokristal [Cu(n4aa) ₂](ipfb)
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ NO ₂	30,0	kokristal [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)
Ni(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	kokristal [Ni(n4aa) ₂](14tfib)
	13tfib	1 : 2	CH ₃ CN	10,0	kokristal [Ni(n4aa) ₂](13tfib) ₂
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	15,0	novi kristalni produkt
	135tfib	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	—	—	kokristal [Ni(n4aa) ₂](ipfb)
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	kokristal [Ni(n4aa) ₂](14tfbb)
Zn(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	15,0	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 2	CH ₃ NO ₂	15,0	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ CN	15,0	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	smjesa reaktanata
Co(n4aa) ₂	14tfib	1 : 1	CH ₃ CN	10,0	novi kristalni produkt
	13tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	novi kristalni produkt
	12tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	25,0	smjesa reaktanata
	135tfib	1 : 1	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	ipfb	1 : 2	CH ₃ NO ₂	15,0	smjesa reaktanata
	14tfbb	1 : 1	CH ₃ CN	30,0	smjesa reaktanata

Topljivost većine ispitivanih spojeva u pravilu je vrlo mala (reda veličine nekoliko mg spoja na nekoliko mL pogodnog otapala), pri čemu je odabir otapala u najboljem slučaju jednako problematičan kao i pri kokristalizaciji imina. Za 8 novih kokristala određene su molekulske i

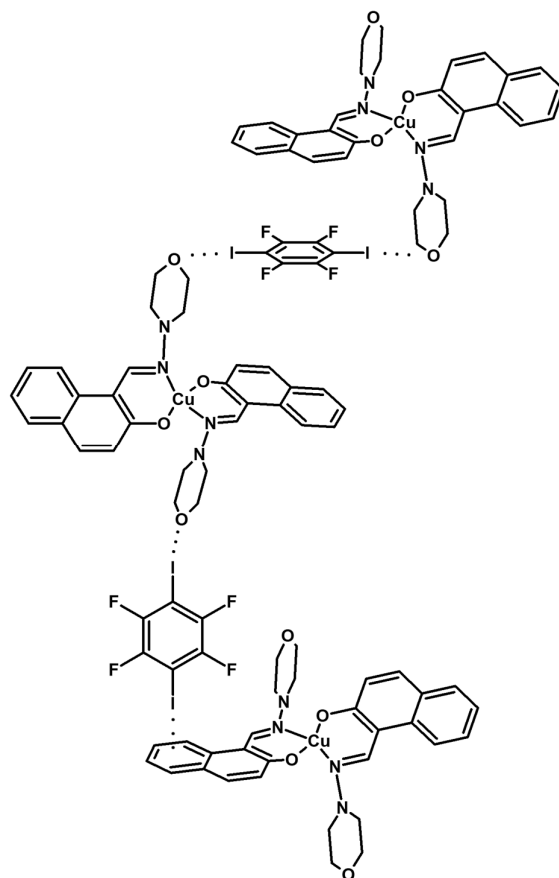
kristalne strukture, te su prikazi povezivanja molekula halogenskim vezama shematski dani na slikama 37, 38 i 39.



Slika 37. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima koordinacijskih spojeva: a) [Cu(n4aa)₂](14tfib), poznat iz literature, ref. 65, b) [Cu(n4aa)₂](14tfbb), c) [Ni(n4aa)₂](14tfib), d) [Ni(n4aa)₂](14tfbb)



Slika 38. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima koordinacijskih spojeva: a) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$, b) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$, c) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, d) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$



Slika 39. Shematski prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu $[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$

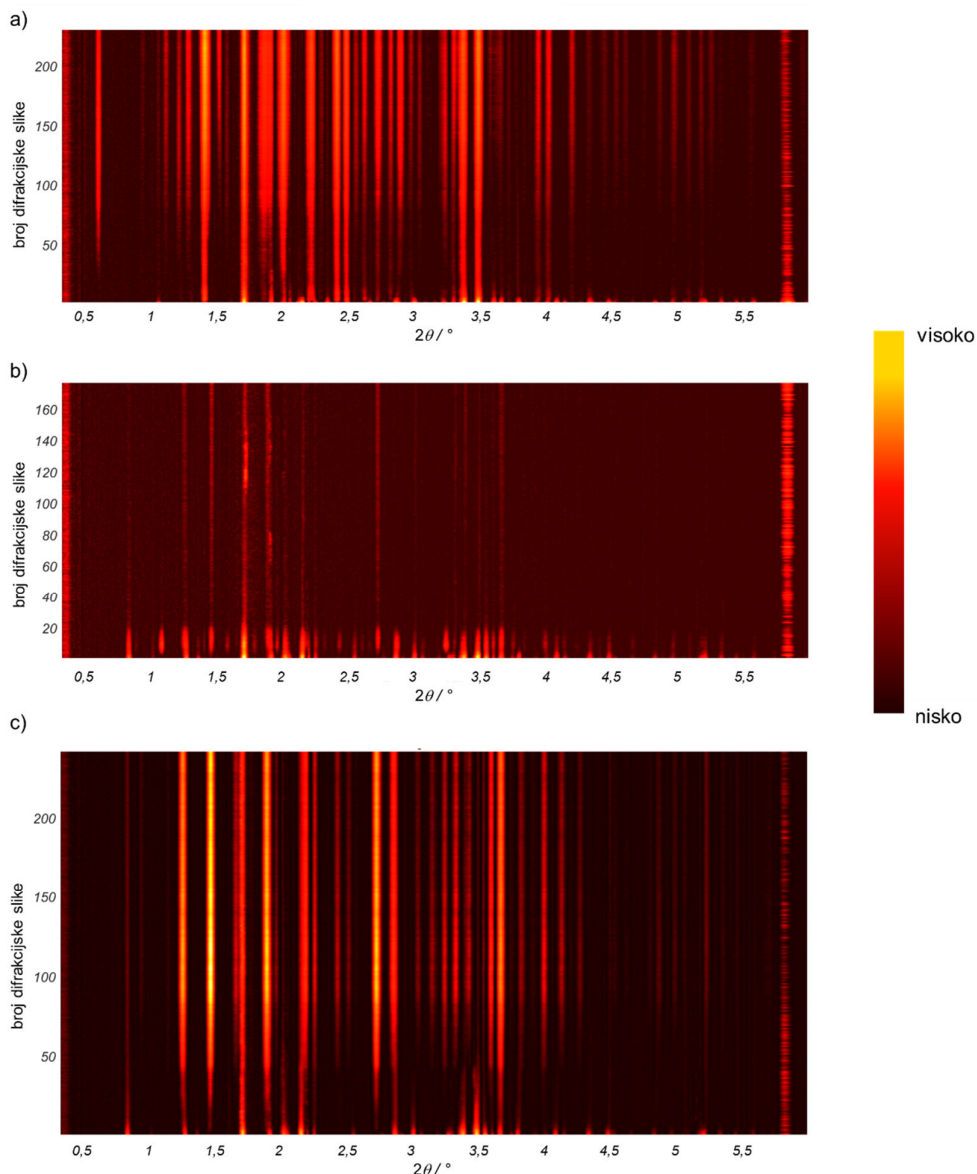
4.2. Praćenje mehanokemijske sinteze kokristalâ koordinacijskih spojeva *in situ*

Za praćenje *in situ* odabrana su dva reakcijska sustava ($[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$ i $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$) u kojem su poznati difraktogrami reaktanata, mogućih međuprodukata i konačnih produkata, kokristalâ koordinacijskih spojeva. Prilikom praćenja tijekom mehanokemijske sinteze *in situ* prilagođavana je količina korištenog otapala, zbog nužnosti držanja reakcijske smjese u području prolaska rentgenskog zračenja kroz posudicu. Rezultati su sažeto prikazani u tablici 17.

Tablica 17. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa sinteze kokristala koordinacijskih spojeva uz *in situ* praćenje tijekom reakcije.

smjesa	tekućina	V / μL	rezultat
40,0 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 102,1 mg nam + 121,0 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:1)	30,0	nastajanje kokristala $[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$
40,1 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 115,8 mg n4aa + 80,7 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:1)	30,0	nastajanje kokristala $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$ bez međufaze, smjesa zapela
40,1 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 116,8 mg n4aa + 80,5 mg 14tfib	TEA : EtOH (1:14)	30,0	nastajanje kokristala $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$ bez međufaze

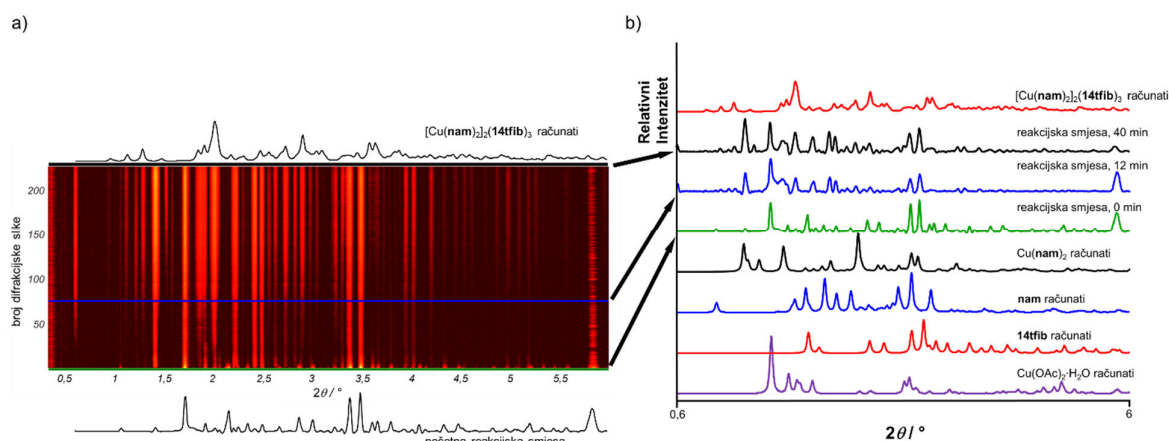
Ovisno o sustavu uočen je različit trend. Tako korištenje 1:1 smjese trietilamina i etanola kojom se provjereno dobivaju kokristali koordinacijskih spojeva u slučaju kokristala $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$ vodi do zbivanja reakcijske smjese u kutu posudice zbog čega dolazi do opaženog pada u intenzitetu. Umanjivanjem količine trietilamina to je izbjegnuto (slika 40).



Slika 40. Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mehanokemijskog pokusa sinteze: a) kokristala $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$, volumni omjer TEA : EtOH 1:1, b) kokristala $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, volumni omjer TEA : EtOH 1:1, c) kokristala $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, volumni omjer TEA : EtOH 1:14. Vremenski razmak između dva difraktograma je 10 sekundi

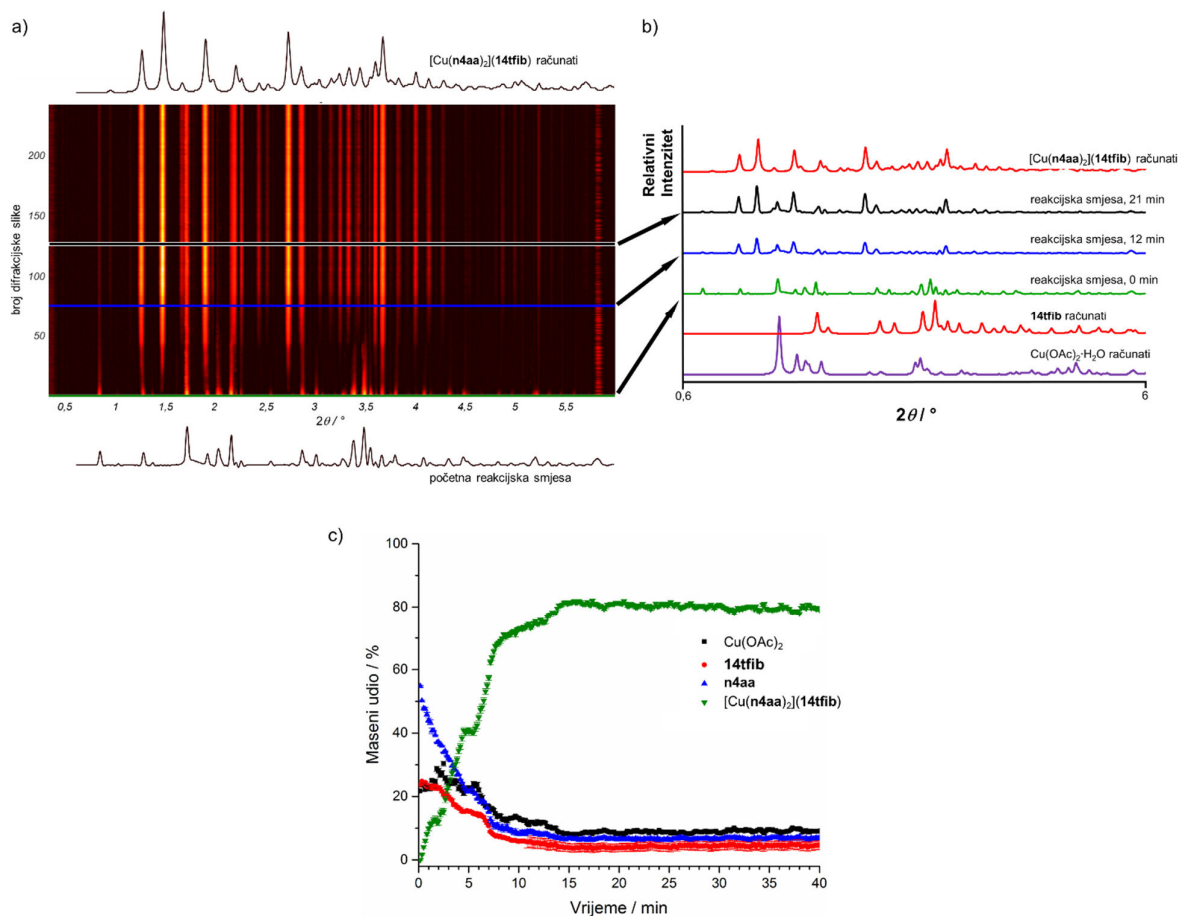
Pogleda li se obrađeni prikaz promjena u difraktogramu s vremenom odvijanja mehanokemijskog pokusa sinteze kokristala $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$ (slika 41), može se uočiti da već nakon nekoliko difraktograma (oko 1 minutu od početka reakcije) dolazi do slabljenja većine signala reaktanata, a nakon 25 difraktograma (oko 4 minute od početka reakcije) dolazi do javljanja prvih signala koji odgovaraju željenom produktu. Uz njih, na kraju pokusa zaostaje

u značajnoj mjeri i najizraženiji signal $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a javlja se i jedan intenzivan signal koji se može pripisati koordinacijskom spoju $\text{Cu}(\text{nam})_2$. Signale nastalog koordinacijskog spoja i neizreagiranih reaktanata pripisalo bi se zaostajanju zalijepljenih zrna reaktanata ili smjese (koja tijekom vremena daje koordinacijski spoj) po stijenkama. Izuzme li se taj nedostatak, opažene promjene u difraktogramima ukazuju na direktnu pretvorbu iz smjese reaktanata u željeni produkt, bez prisutnosti kristalne međufaze.



Slika 41. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mehanokemijskog pokusa sinteze kokristala $[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$, volumni omjer TEA : EtOH 1:1. Vremenski razmak između dva difraktograma je 10 sekundi, b) usporedba odabranih difraktograma reakcijske smjese s difraktogramima reaktanata i konačnog produkta

Pogleda li se pak obrađeni prikaz promjena u difraktogramu s vremenom odvijanja mehanokemijskog pokusa sinteze kokristala $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$ (slika 42), može se uočiti sličan trend: nakon nekoliko difraktograma (oko 1 minutu od početka reakcije) dolazi do slabljenja većine signala reaktanata, a nedugo nakon toga dolazi do javljanja prvih signala koji odgovaraju željenom produktu. Također, dolazi do direktne pretvorbe iz reaktanata preko amorfne faze u produkt. Fazna analiza reakcijske smjese Rietveldovom analizom pokazuje da tijekom reakcije završava nakon 15 minuta mljevenja (slika 42c). Za razliku od prethodnog pokusa, osim dodatnog signala $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prisutnog i na kraju reakcije, a koji se može pripisati zaostajanju neizreagiranih zrnaca reaktanta zalijepljenih za stijenkicu reakcijske posudice, konačni difraktogram izvrsno se podudara s onim računatim iz podataka o kristalnoj strukturi kokristala.



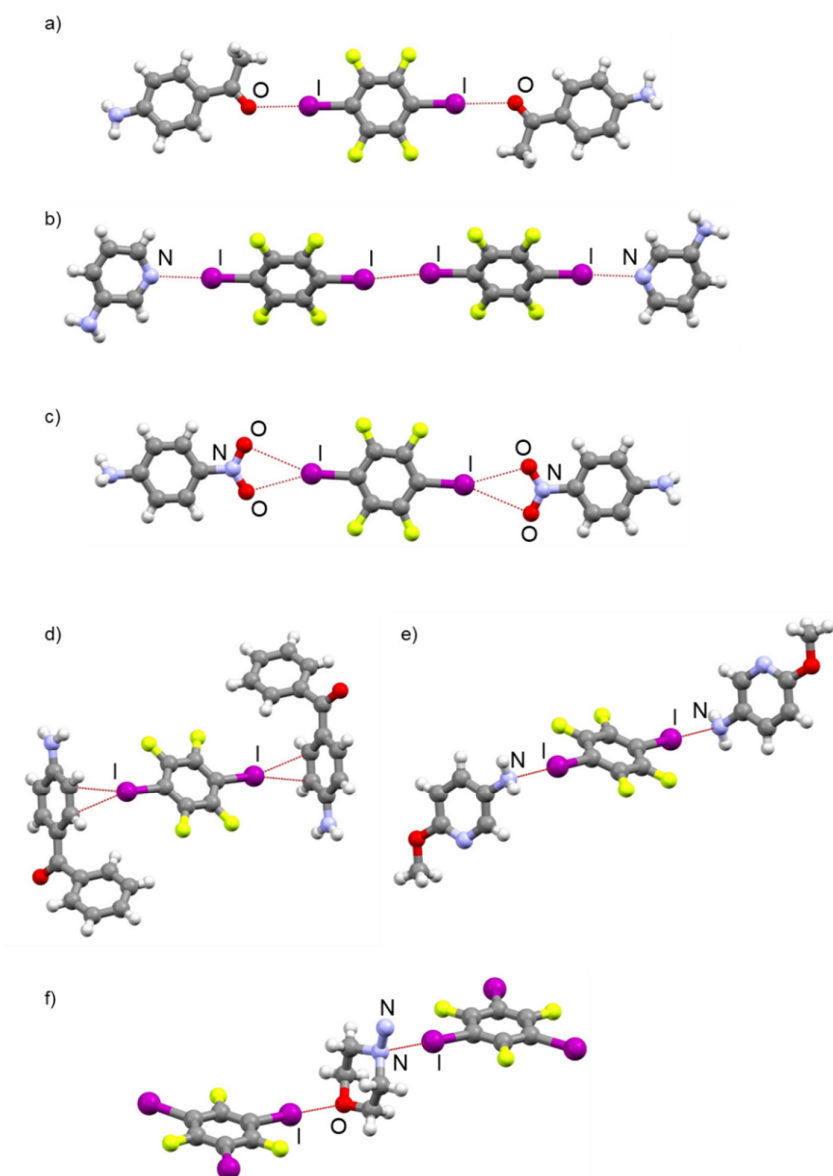
Slika 42. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mehanokemijskog pokusa sinteze kokristala $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{14tfib})$, volumni omjer TEA : EtOH 1:14. Vremenski razmak između dva difraktograma je 10 sekundi, b) usporedba odabranih difraktograma reakcijske smjese s difraktogramima reaktanata i konačnog produkta, c) promjena faznog sastava reakcijske smjese s vremenom. Maseni udjeli komponenata određeni su Rietveldovom metodom

4.3. Supramolekulski motivi u pripremljenim kokristalima

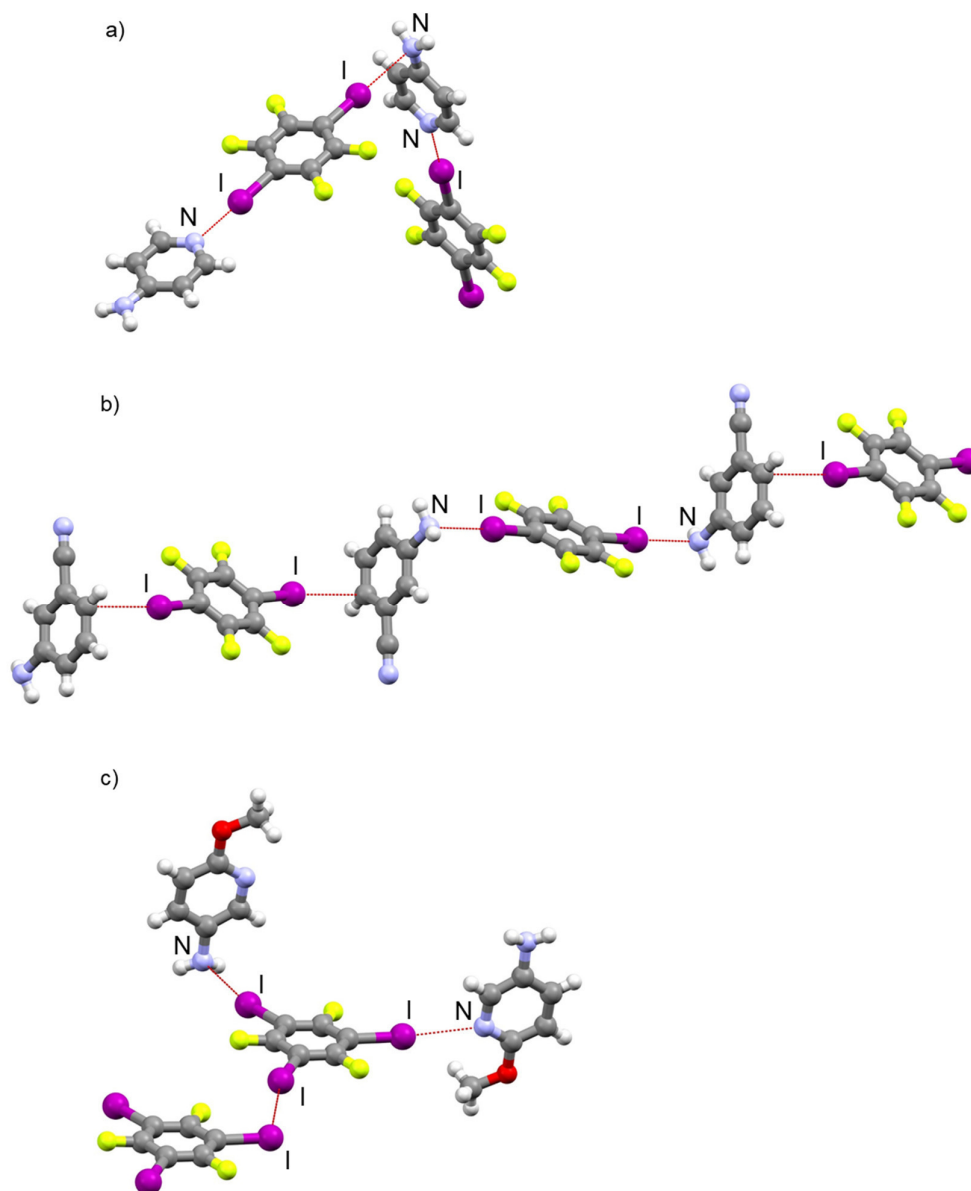
Već i sami korišteni amini kao najjednostavniji akceptori halogenske veze sadrže različite funkcijske skupine (π -sustav, primarna amino skupina, dodatne funkcijske skupine u *o*-, *m*- ili *p*- položaju), pa time i različite mogućnosti povezivanja s korištenim donorima halogenske veze. Budući da rezultati mehanokemijskih eksperimenata praćenih difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku pokazuju samo dolazi li do nastajanja novih spojeva, za praćenje održivosti motiva halogenske veze pri kokristalizaciji sa sve većim i složenijim akceptorskim vrstama potreban je uvid u ostvarene supramolekulske motive, odnosno poznavanje kristalne strukture spojeva.

4.3.1. Kokristali amina

Molekulski kompleksi koji nastaju povezivanjem halogenskim vezama prikazani su na slikama 43 i 44. U kristalnim strukturama $(4\text{aaf})_2(14\text{tfib})$, $(3\text{ap})(14\text{tfib})$, $(4\text{ab})_2(14\text{tfib})$, $(4\text{noa})_2(14\text{tfib})$, $(5\text{a2mp})_2(14\text{tfib})$ i $(\text{am})(135\text{tfib})_2$ molekule se povezuju halogenskim vezama u diskretne motive, dok se u kokristalima $(4\text{ap})(14\text{tfib})$, $(3\text{abn})(14\text{tfib})$ i $(5\text{a2mp})(135\text{tfib})$ povezuju u lance.



Slika 43. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse u kristalnim strukturama kokristala: a) $(4\text{aaf})_2(14\text{tfib})$, b) $(3\text{ap})(14\text{tfib})$, c) $(4\text{noa})_2(14\text{tfib})$, d) $(4\text{ab})_2(14\text{tfib})$, e) $(5\text{a2mp})_2(14\text{tfib})$, f) $(\text{am})(135\text{tfib})_2$



Slika 44. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kristalnim strukturama kokristala: a) $(4ap)(14tfib)$, b) $(3abn)(14tfib)$, c) $(5a2mp)(135tfib)$. Prikazani su dijelovi nastalih lanaca

Opažen je niz različitih strukturnih motiva. Tako su u kokristalima $(4aaf)_2(14tfib)$, $(4noa)_2(14tfib)$ i $(am)(135tfib)_2$ nastali motivi halogenske veze s kisikovim atomima karbonilne i morfolinske skupine, te motiv bifurkirane halogenske veze s kisikovim atomima nitro funkcijske skupine. Iako bi prema literaturi pri kokristalizaciji amina s piridinskim dušikovim atomom (**3ap**, **4ap** i **5a2mp**) očekivano bilo nastajanje dominantno samo specifičnih I...N halogenskih veza, rentgenska strukturna analiza pokazala je da su i druge funkcijske

skupine kompetitivne stvaranju halogenske veze. Tako je za **3ap** supramolekulski kontakt I⋯I vrste I nastao preferirano nad dvjema jakim halogenskim vezama. U četiri kokristala: **(4ap)(14tfib)**, **(3abn)(14tfib)**, **(5a2mp)₂(14tfib)** i **(5a2mp)(135tfib)** je dušikov atom amino skupine bio dobar akceptor. U kokristalu **(am)(135tfib)₂** se tercijarni dušikov atom također pokazao iskoristivim akceptorom halogenske veze čak i u neposrednoj blizini dušikovog atoma amino skupine. Cijano funkcijska skupina može biti jedino akceptor vodikove veze. Mogućnost nastajanja kokristala u kojima halogenska veza nastaje samo s aromatskim π-sustavom, pojavila se kod kokristala **(4ab)₂(14tfib)**, zato što svi ostali akceptori,aminski dušikov atom i kisikov karbonilni atom, ostvaruju jake vodikove veze N–H⋯O i N–H⋯N. Parametri duljine i kuta opaženih halogenskih veza, te relativna skraćjenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma dani su u tablici 18.

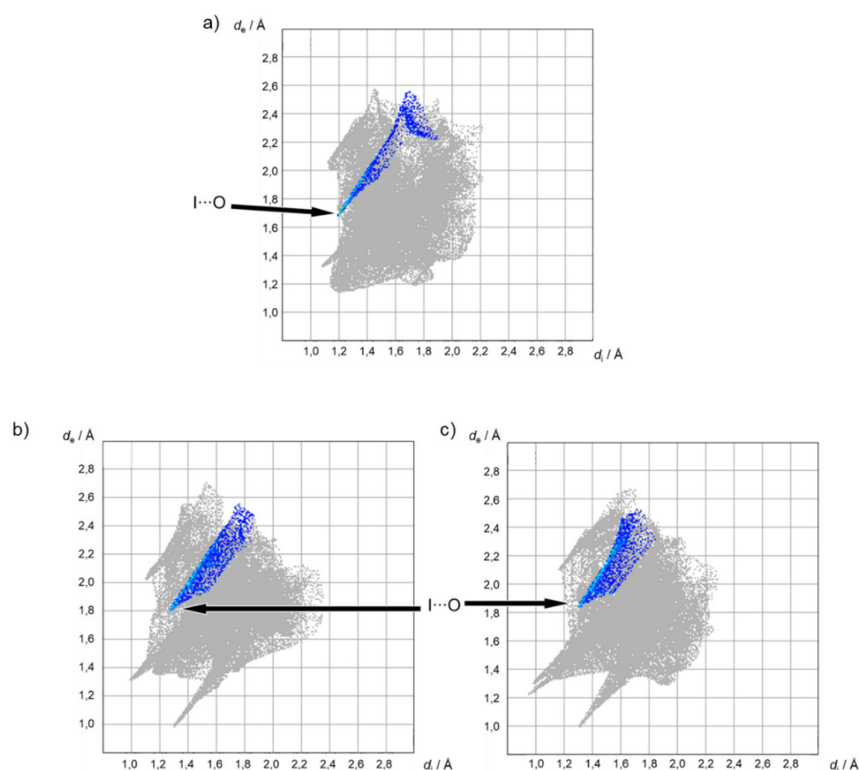
Tablica 18. Parametri halogenske veze u kokristalima amina. *R. S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R. S. (A \cdots B) = 1 - d(A \cdots B) / [(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))]$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 44

kokristal	vezni atomi, X⋯A	$d(X \cdots A) / \text{Å}$	kut veze C–X⋯A	<i>R. S.</i>
(4aaf)₂(14tfib)	I1⋯O1	2,890	178,1°	17,4 %
(3ap)(14tfib)	I1⋯N1	2,808	175,1°	20,5 %
(4noa)₂(14tfib)	I1⋯O1	3,094	161,2°	11,6 %
	I2⋯O3	3,175	163,0°	9,3 %
	I1⋯O2	3,377	159,3°	3,5 %
	I2⋯O4	3,363	157,8°	3,9 %
(4ab)₂(14tfib)	I1⋯C3	3,456	167,4°	6,1 %
(5a2mp)₂(14tfib)	I1⋯N2	2,966	178,5°	15,3 %
(am)(135tfib)₂	I1⋯N1	2,918	175,8°	17,3 %
	I4⋯O1	2,947	176,0°	15,8 %
(4ap)(14tfib)	I1⋯N1	2,731	179,2°	22,6 %
	I2⋯N2	3,220	179,5°	8,8 %
(3abn)(14tfib)	I1⋯N2	3,044	177,4°	13,8 %
	I2⋯C6	3,360	170,5°	8,7 %
(5a2mp)(135tfib)	I1⋯N1	3,108	175,8°	11,2 %
	I2⋯N2	3,041	169,1°	13,1 %
	I3⋯I1	3,838	166,2°, 107,6°	3,1 %

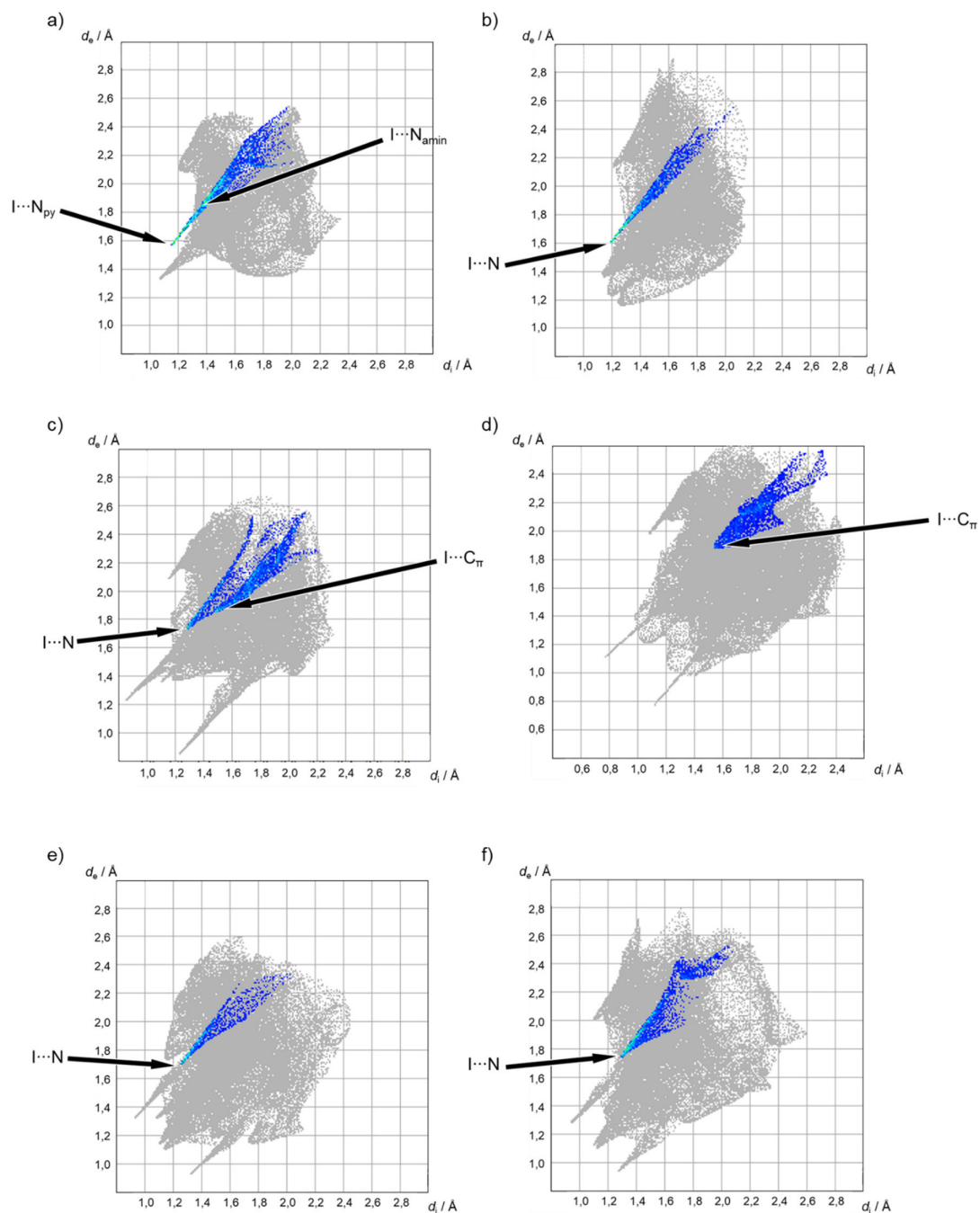
Iz parametara halogenskih veza ostvarenih u kokristalima amina vidljivo je da su one izraženo linearne, s kutevima od 157° do 180°. Najveća relativna skraćjenja veze opažena su kad je akceptor piridinski dušikov atom, a zatim kad je akceptoraminski ili supstituirani morfolinski dušikov atom. Kad su istovremeno u kristalnoj strukturi prisutne interakcije s ometanom piridinskom skupinom i saminskom skupinom kao u kokristalu **(5a2mp)(135tfib)**,

iznosi relativnih skraćenja su manji, vjerojatno zbog slabljenja pojedinih interakcija uslijed ostvarivanja ostalih. Halogenske veze s kisikovim atomima kao akceptorima odlikuju također velika skraćenja, pri čemu su u kristalu **(4noa)₂(14tfib)** ona iznosom manja zato što nastaje robustan bifurkirani motiv halogenske veze. Također, u tom kokristalu vidljiva su dva para halogenskih veza, jedan par većeg i jedan par manjeg skraćenja.

Izradom dijagrama ovisnosti d_e (udaljenosti od točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma izvan volumena omeđenog njome) o d_i (udaljenosti od točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma unutar volumena omeđenog njome) zasnovanog na Hirshfeldovoj plohi za akceptorsku molekulu u kokristalima vidljivo je da se interakcije među identičnim donorskim i akceptorskim vrstama nalaze na sličnim vrijednostima. Za halogensku vezu I...N s piridinskim dušikovim atomom su vrijednosti d_e i d_i oko 1,6 Å i 1,2 Å, kraće nego za halogensku vezu I...N saminskim dušikovim atomom, gdje iznose 1,7–1,8 Å i 1,3–1,4 Å. Za halogensku vezu I...O s karbonilnim kisikovim atomom iznose oko 1,7 Å i 1,2 Å, a s kisikovim atomima nitro funkcijske skupine oko 1,8 Å i 1,3 Å (slike 45 i 46).



Slika 45. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovim ploham za akceptorske molekule u kokristalima: a) **(4aaf)₂(14tfib)**, b) **(4noa)₂(14tfib)**, jedna neovisna molekula **4noa**, c) **(4noa)₂(14tfib)**, druga neovisna molekula **4noa**



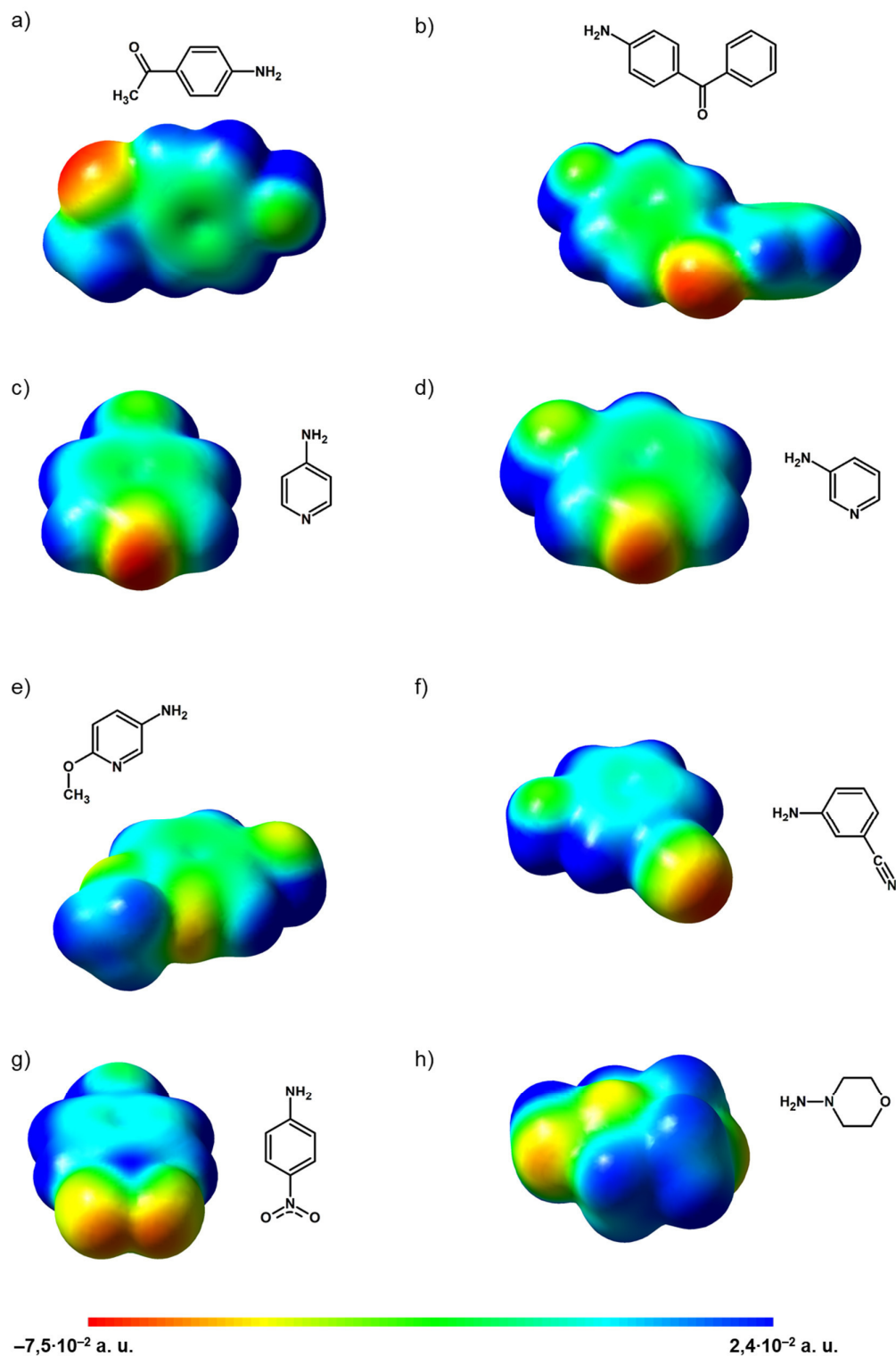
Slika 46. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovim ploham za akceptorske molekule u kokristalima: a) $(4ap)(14tfib)$, b) $(3ap)(14tfib)$, c) $(3abn)(14tfib)$, d) $(4ab)_2(14tfib)$, e) $(5a2mp)_2(14tfib)$, f) $(5a2mp)(135tfib)$

Tablica 19. Udio kontakata s halogenim atomom joda u površini Hirshfeldove plohe akceptorskih molekula kokristala

kokristal	kontakti	udio kontakata u površini Hirshfeldove plohe
(4aaf) ₂ (14tfib)	I··O	2,7 %
(3ap)(14tfib)	I··N	4,5 %
(4noa) ₂ (14tfib)	I··O	4,7 % (obje neovisne molekule)
(4ab) ₂ (14tfib)	I··C _π	4,1 %
(5a2mp) ₂ (14tfib)	I··N	2,5 %
(am)(135tfib) ₂ ⁱⁱ	—	—
(4ap)(14tfib)	I··N	7,9 %
(3abn)(14tfib)	I··N, I··C _π	8,3 %
(5a2mp)(135tfib)	I··N	5,0 %

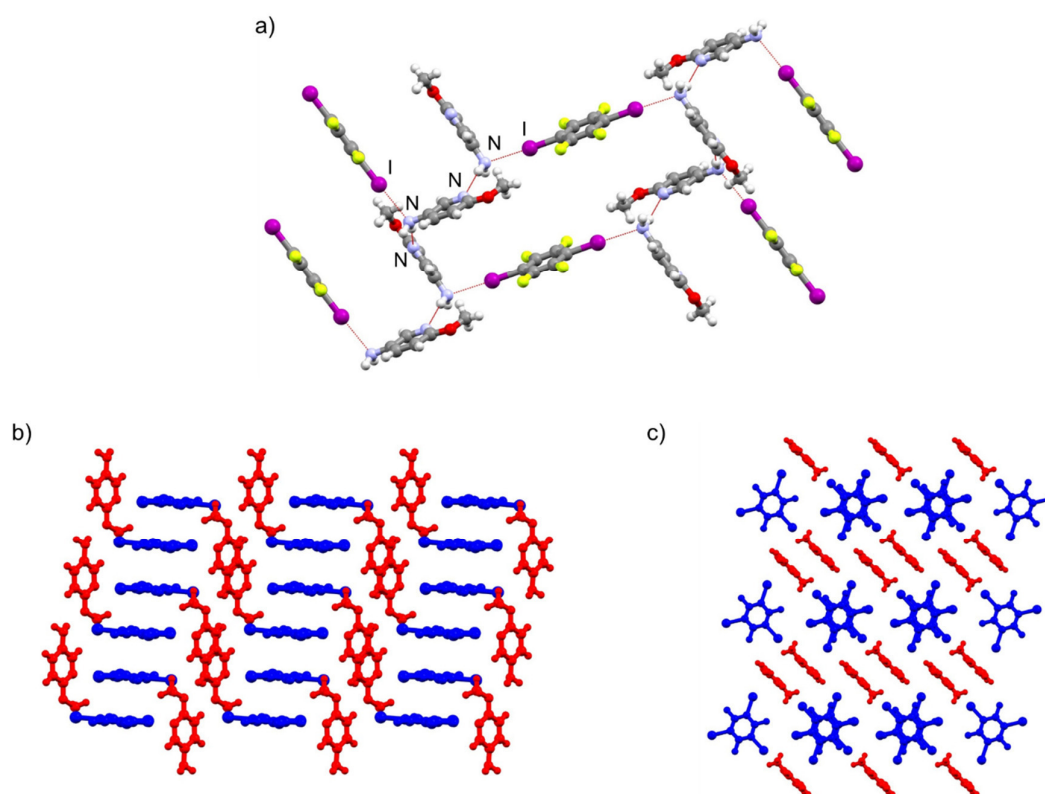
Također, iz tablice 19 vidljivo je da se udio kontakata atoma akceptora halogenske veze s atomom joda u površini Hirshfeldove plohe nalazi u rasponu od 2,5–8,3 %, odnosno da je taj udio malen u usporedbi sa svim ostalim interakcijama. Zato na ostvarivanje halogenskih veza s pojedinim akceptorskim atomima osim jakosti donora i akceptorske funkcijske skupine mogu utjecati i ostali parametri povezani sa slaganjem molekula u prostoru, kao što su ostvarivost povoljnih vodikovih veza, kako jakih tako i mnogobrojnih slabijih, te geometrija donora i akceptora. Navedeno je uočljivo pogledaju li se elektrostatski potencijali mapirani na izoplohe elektronske gustoće amina (slika 47). Elektrostatski najnegativnije područje nalazi se u pravilu na funkcijskoj skupini za koju je bilo pretpostavljeno da će biti mogući akceptor halogenske veze. Zanimljivo je primijetiti da su iznosi elektrostatskih potencijala pretpostavljenih akceptorskih funkcijskih skupina vrlo slični za molekule **4ab** i **4aaf**, kao i za **3ap** i **4ap**, te da je u većini slučajeva prisutno i područje negativnog potencijala smješteno na π -sustavu i dušikovom atomu amino skupine. Potencijal amino skupine je u molekulama **am** i **5a2mp** blizak ili negativniji od potencijala ostalih funkcijskih skupina, npr. kisikovog atoma morfolinskog fragmenta, dušikovog atoma piridinskog prstena ili kisikovog atoma metoksi funkcijske skupine. Dakle, razlike u ostvarenim halogenskim vezama ne mogu biti rezultat samo razlika u elektrostatskim potencijalima različitih funkcijskih skupina.

ⁱⁱ Kokristalu (**am**)(**135tfib**)₂ nije bilo smisleno odrediti Hirshfeldovu plohu akceptorske molekule zato što u mapi elektronske gustoće nisu pronađeni vodikovi atomi amino skupine molekule **am**, a njihovim generiranjem dobivaju se nesuvisle međumolekulske interakcije N–H···H–N.



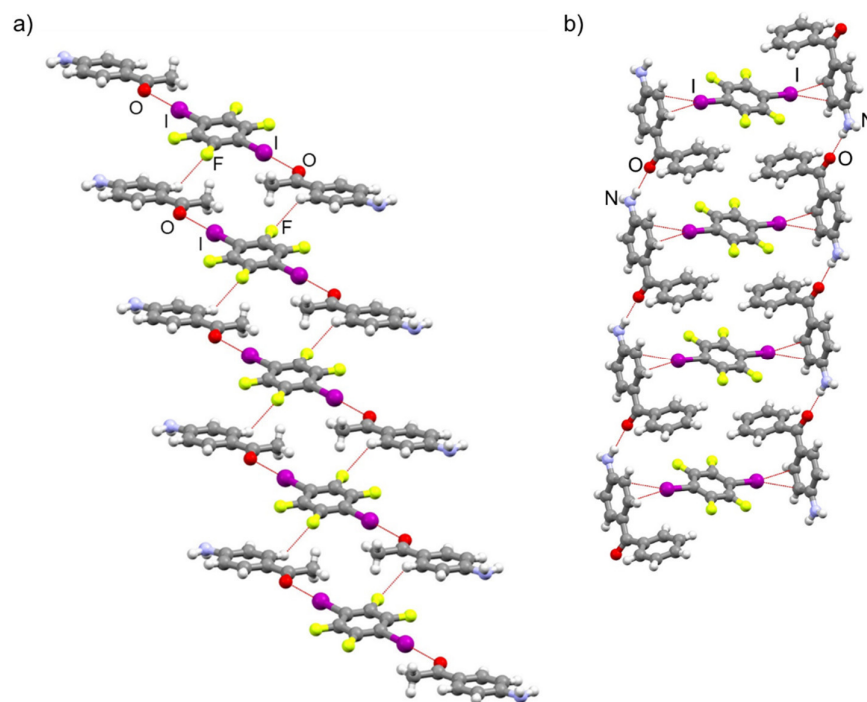
Slika 47. Elektrostatski potencijali mapirani na izoplohe elektronske gustoće amina ($\rho = 0,002$ a.u.): a) 4aaf, b) 4ab, c) 4ap, d) 3ap, e) 5a2mp, f) 3abn, g) 4noa, h) am

Utjecaj geometrijskih obilježja (broja i rasporeda donorskih atoma) vrsta koje sudjeluju u halogenskim vezama najočitiiji je usporede li se strukture kokristala $(\mathbf{5a2mp})_2(\mathbf{14tfib})$ i $(\mathbf{5a2mp})(\mathbf{135tfib})$. U oba kokristala ostvaruju se halogenske veze s aminskim dušikovim atomima, no koristi li se linearni ditopični donor $\mathbf{14tfib}$, onda do nastajanja guste trodimenzijske strukture dolazi prvo povezivanjem diskretnih supramolekulskih motiva u slojeve jakim vodikovim vezama N–H \cdots N s piridinskim atomom dušika ($d(\text{N2}\cdots\text{N1}) = 3,257 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N2-H2N}\cdots\text{N1}) = 172,1^\circ$) nakon čega se slojevi naslaguju, dok ako se koristi tritopični donor $\mathbf{135tfib}$ onda već i same halogenske veze s dušikovim atomima $\mathbf{5a2mp}$ i atomom joda u $\mathbf{135tfib}$ uzrokuju nastajanje slojeva, pa se kombinacijom s nešto slabijim vodikovim vezama N–H \cdots O ($d(\text{N2}\cdots\text{O1}) = 3,148 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N2-H2N}\cdots\text{O1}) = 153,7^\circ$) dobiva ljestvičasta struktura, slika 48.



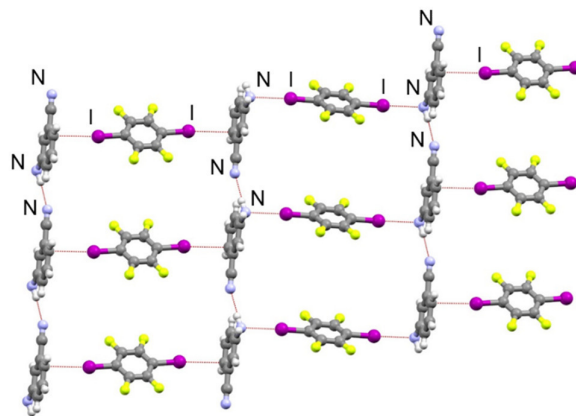
Slika 48. a) Prikaz dijela sloja nastalog kombinacijom halogenskih i vodikovih veza u kokristalu $(\mathbf{5a2mp})_2(\mathbf{14tfib})$, b) prikaz ljestvičaste strukture dobivene kombinacijom halogenskih i vodikovih veza u kokristalu $(\mathbf{5a2mp})(\mathbf{135tfib})$ (crvenom bojom su označene molekule amina, a plavom molekule donora), pogled duž kristalografske osi b , c) prikaz slojeva istovrsnih molekula (crvenom bojom su označene molekule amina, a plavom molekule donora), pogled duž kristalografske osi a

Utjecaj sterički ometajućih skupina i povoljnosti slaganja na ostvarene halogenske veze vidljiv je usporedbom kokristala **(4aaf)₂(14tfib)** i **(4ab)₂(14tfib)**, te usporedbom elektrostatskih potencijala mapiranih na plohe elektronske gustoće amina (slika 47). U kokristalu **(4aaf)₂(14tfib)** uz nastanak halogenske veze I \cdots O omogućeno je i nastajanje lanca kombinacijom sa slabim vodikovim vezama C–H \cdots F ($d(\text{C}\cdots\text{F}) = 3,286 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C–H}\cdots\text{F}) = 140,2^\circ$), slika 49. Dobiveni lanci zatim tvore trodimenzijsku strukturu kombinacijom N–H \cdots I kontakata ($d(\text{N1}\cdots\text{I1}) = 4,244 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N1–H1N}\cdots\text{I1}) = 165,9^\circ$; $d(\text{N1}\cdots\text{I1}') = 4,142 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N1–H2N}\cdots\text{I1}') = 162,2^\circ$) i naslagivanja u prostoru. Za razliku od toga, u kokristalu **(4ab)₂(14tfib)** prisutnost ometajućeg fenilnog prstena onemogućuje gusto slaganje kakvo bi se postiglo analogno kokristalu **4aaf**, pa umjesto toga dolazi do potpunog zauzimanja amino skupine molekule **4ab** sudjelovanjem u jakim vodikovim vezama, u ulozi donora i akceptora ($d(\text{N1}\cdots\text{O1}) = 2,920 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N1–H1N}\cdots\text{O1}) = 174,9^\circ$; $d(\text{N1}\cdots\text{N1}') = 3,433 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N1–H2N}\cdots\text{N1}') = 175,1^\circ$). Navedene interakcije čine "okvir" ljestvičastog motiva slaganja molekula, a u prostor koji preostaje uključuje se **14tfib** tvoreći halogenske veze s π -sustavom (slika 49b).



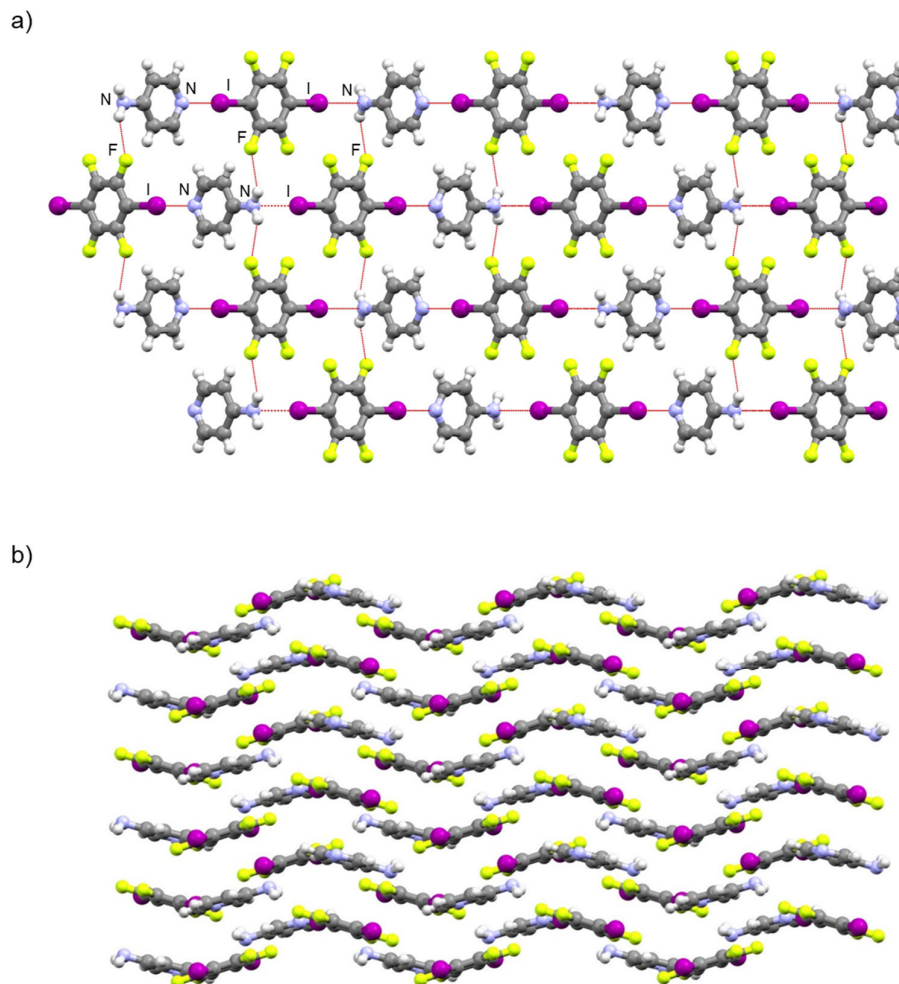
Slika 49. a) Povezivanje diskretnih motiva halogenske veze u kokristalu **(4aaf)₂(14tfib)** u lanac C–H \cdots F vodikovim vezama, b) prikaz ljestvičaste strukture koja se proteže duž kristalografske osi *a* u kokristalu **(4ab)₂(14tfib)**, struktura je rezultat kombinacije halogenskih veza I \cdots π i vodikovih veza N–H \cdots O, pogled duž kristalografske osi *b*

U kokristalu (**3abn**)(**14tfib**) uz nastajanje jače halogenske veze I \cdots N s atomima amino skupine molekule **3abn** povoljno je i nastajanje veze I \cdots π čime se dobivaju lanci, a kombinacijom s jakom vodikovom vezom N–H \cdots N ($d(\text{N2}\cdots\text{N1}) = 3,099 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N2–H1N}\cdots\text{N1}) = 169,9^\circ$) nastaju slojevi (slika 50) čijim ispreplitanjem nastaje trodimenzijska struktura.



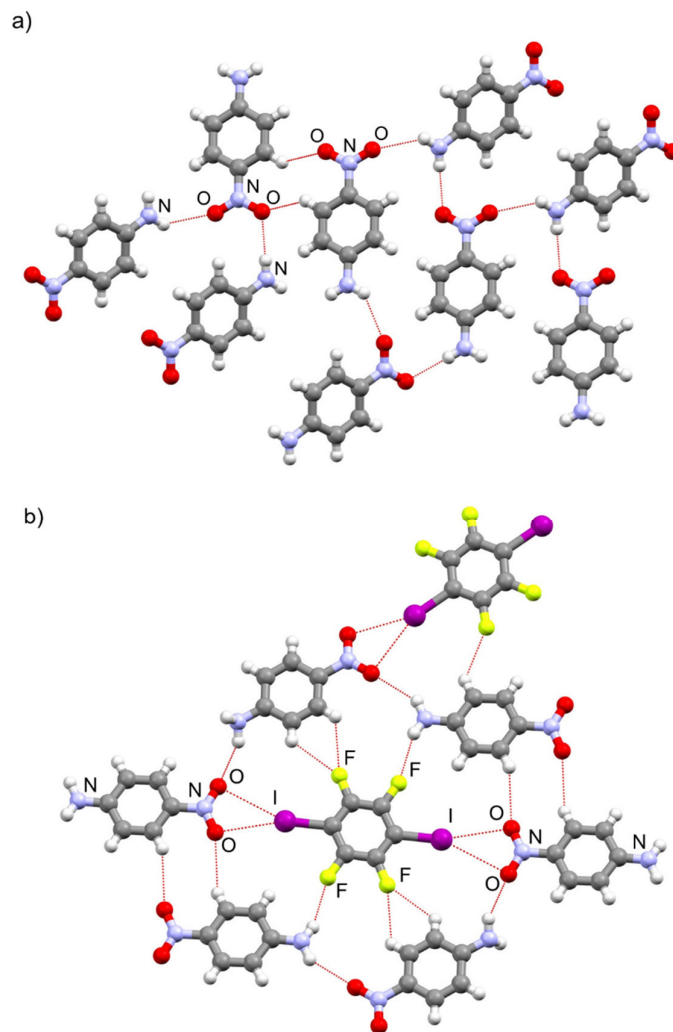
Slika 50. Prikaz dijela sloja nastalog kombinacijom halogenskih i vodikovih veza u kokristalu (**3abn**)(**14tfib**)

Povoljnije pakiranje utječe i na povezivanje u kokristalima s aminopiridinima **3ap** i **4ap**, pa tako u kokristalu (**4ap**)(**14tfib**) halogenske veze povezuju molekule u cik-cak lance koji se zatim međusobno povezuju u trodimenzijsku strukturu kontaktima N–H \cdots F ($d(\text{N1}\cdots\text{F1}) = 3,328 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N1–H1N}\cdots\text{F1}) = 153,4^\circ$). Duž kristalografske osi *c* dolazi do nadslojavanja i ispreplitanja lanaca. U kokristalu (**3ap**)(**14tfib**) diskretni motiv dobiven kombinacijom halogenske veze I \cdots N i kontakta I \cdots I vrste I povezuje se se u trodimenzijsku strukturu vodikovim vezama N–H \cdots F i kontaktima C–H \cdots F ($d(\text{N2}\cdots\text{F3}) = 3,527 \text{ \AA}$, $\angle (\text{N2–H2N}\cdots\text{F3}) = 170,0^\circ$; $d(\text{C3}\cdots\text{F1}) = 3,420 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C3–H3}\cdots\text{F1}) = 142,9^\circ$) čime nastaje valovita i slojevita trodimenzijska struktura (slika 51).



Slika 51. a) Slaganje nadslojenih lanaca u kokristalu **(4ap)(14tfib)** u prostoru, gledano duž kristalografske osi *c*, b) prikaz valovite i slojevite trodimenzijske strukture u kokristalu **(3ap)(14tfib)**. Molekule koje pripadaju susjednim slojevima povezane su kombinacijom vodikovih veza N–H···F i C–H···F

Usporedi li se slaganje molekula u kokristalu **(4noa)₂(14tfib)** sa slaganjem u kristalu **4noa** (slika 52) može se uočiti da halogenska veza nadjačava jaku vodikovu vezu N–H···O s "unutarnjom" stranom kisikovog atoma nitro funkcijske skupine, čime nastaje robustni bifurkirani motiv halogenske veze. Očuvane ostaju vodikove veze N–H···O ($d(\text{N4}\cdots\text{O2}) = 3,151 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N4-H3N}\cdots\text{O2}) = 142,8^\circ$; $d(\text{N2}\cdots\text{O4}) = 3,138 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N2-H2N}\cdots\text{O4}) = 138,5^\circ$) i C–H···O ($d(\text{C8}\cdots\text{O4}) = 3,530 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C8-H8}\cdots\text{O4}) = 146,6^\circ$) s "vanjskom" stranom kisikovih atoma nitro funkcijske skupine, a dodatno nastaju i brojne vodikove veze C–H···F i N–H···F, što rezultira nastajanjem sloja molekula. Slojevi se zatim naslaguju u trodimenzijsku strukturu.



Slika 52. a) Slaganje molekula u kristalu (**4noa**), prikaz dijela strukture povezanog vodikovim vezama C–H···O i N–H···O b) prikaz dijela sloja u kristalnoj strukturi (**4noa**)₂(**14tfib**) sa supramolekulskim interakcijama istaknutim crvenom isprekidanom linijom

DSC krivulje svih kokristala aminâ dobivenih mehanokemijskom sintezom (slike u dodatku, D283–D305) imaju jasno razlučene signale taljenja, te su njihove vrijednosti dane u tablici 20. Temeljem dobivenih rezultata za kokristale s **14tfib**, a zatim i s ostalim podacima, vidljivo je da ne postoji jednostavan opis ovisnosti tališta o talištima polaznih materijala. U većini slučajeva je vrijednost tališta kokristala smještena između tališta komponenata, što je u skladu s prethodno opaženim termičkim svojstvima kokristala.¹²⁹ Izuzeci su kokristali s **3ap** i **4ab** te kokristali **4aaf** s **14tfib** i **3abn** s **14tfbb**, čije je talište niže. Razloge je moguće pronaći u kristalnoj strukturi: kokristali (**3ap**)(**14tfib**) i (**4aaf**)₂(**14tfib**) sadrže diskretne supramolekulske motive povezane halogenskim vezama koji se zatim dalje povezuju slabijim

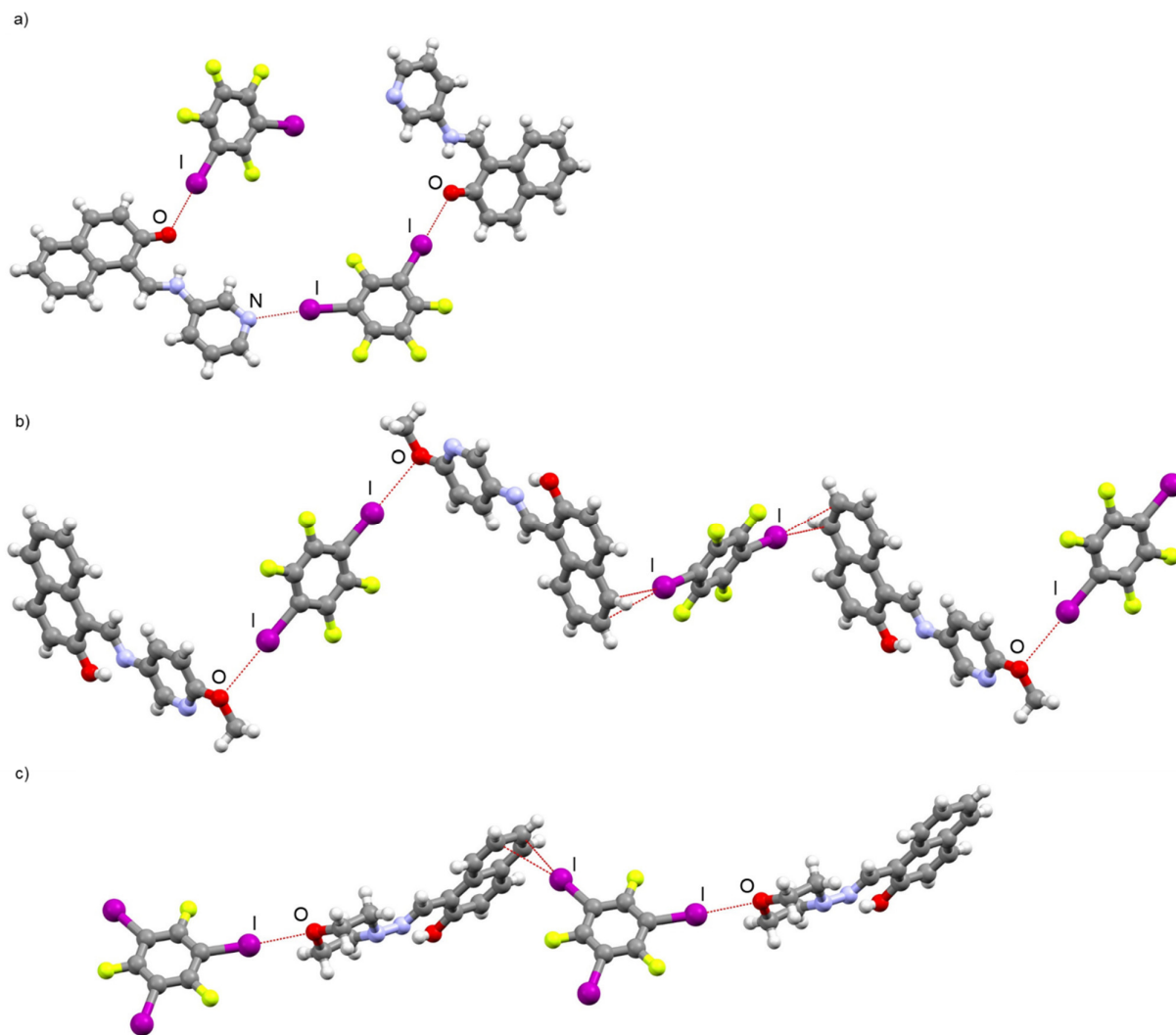
vodikovim vezama, a u slučaju kokristala **(4ab)₂(14tfib)** dominiraju jake vodikove veze među molekulama akceptora, dok **14tfib** sudjeluje samo u slabijim halogenskim vezama s π -sustavima. Za razliku od toga, ostale kokristale uglavnom krasi kombinacije jačih halogenskih i vodikovih veza, te posljedično robustniji strukturni motivi.

Tablica 20. Temperature početaka signala taljenja u DSC krivuljama reaktanata (naznačeno s lijeve strane odgovarajućeg stupca ili iznad odgovarajućeg retka) i svih produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom.

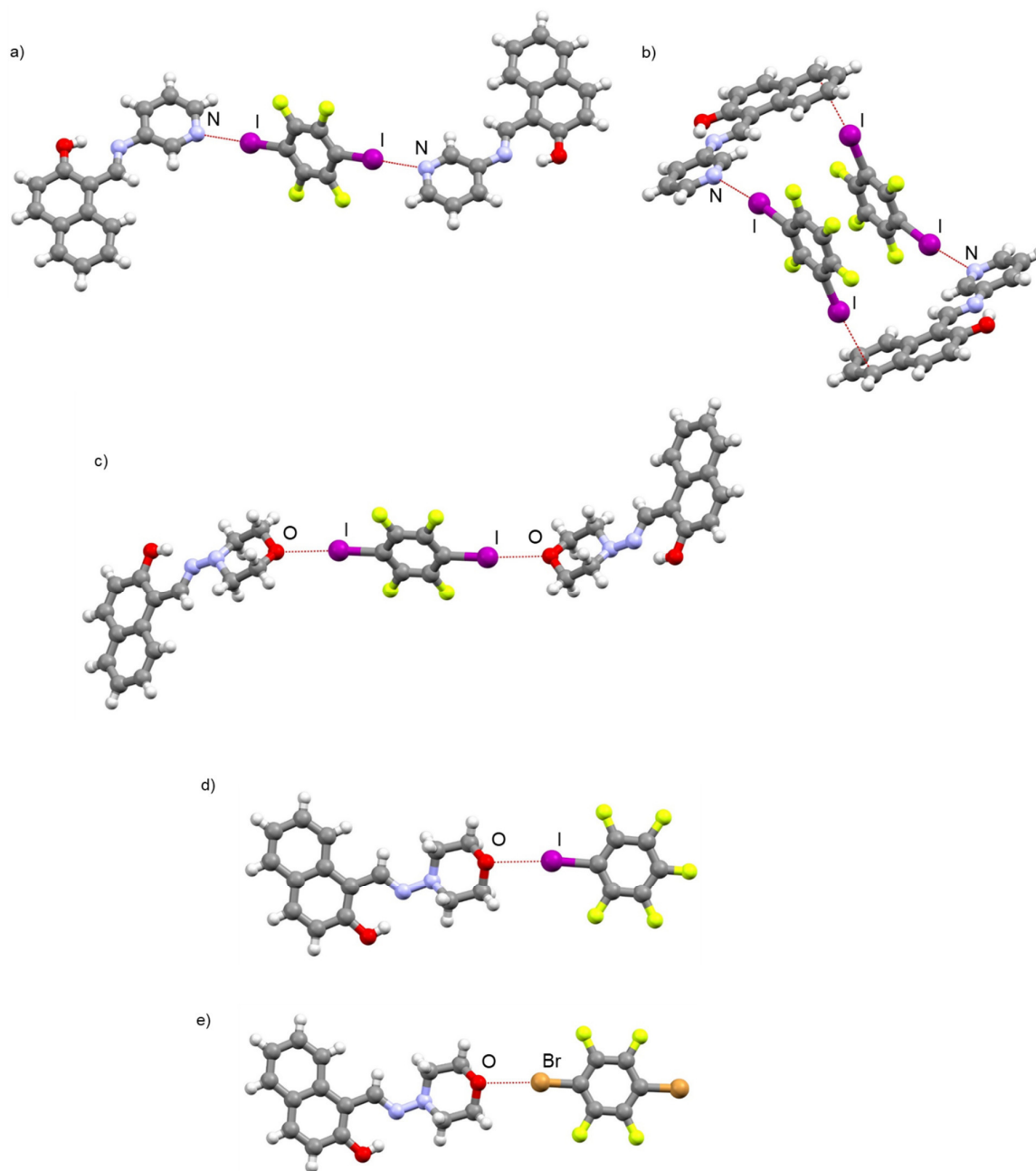
$T_c / ^\circ\text{C}$		106,4	22,7	51,2	152,8	-30,4	79,4
		14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
102,0	4aaf	92,2 °C	100,8 °C				
97,4	3aaf		58,4 °C				
155,3	4ap	155,3 °C					
63,1	3ap	55,9 °C	49,5 °C		48,5 °C		
123,1	4ab	77,8 °C					78,2 °C
82,0	4abn		55,7 °C	36,4 °C			
53,5	3abn	93,4 °C					47,6 °C
149,0	4noa	106,5 °C	146,3 °C				
< 25	5a2mp	72,6 °C	52,7 °C		123,6 °C		
< 25	am	42,7 °C 89,7 °C	32,0 °C 62,0 °C		111,3 °C 146,9 °C		

4.3.2. Kokristali imina

Molekulski kompleksi koji nastaju povezivanjem halogenskim vezama prikazani su na slikama 53 i 54. U kristalnim strukturama **(n3ap)₂(14tfib)**, **(nam)₂(14tfib)**, **(nam)(ipfb)**, **(nam)(14tfbb)** i forme II **(n3ap)(13tfib)** halogenske veze vode do nastajanja diskretnih motiva, dok u kristalnim strukturama forme I **(n3ap)(13tfib)**, **(n5a2mp)(14tfib)** i **(nam)(135tfib)** nastaje uzvojnica, odnosno lanci.



Slika 53. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kristalnim strukturama: a) dio uzvojnice u formi I (**n3ap**)(**13tfib**), b) dio lanca u (**n5a2mp**)(**14tfib**), c) dio lanca u (**nam**)(**135tfib**)



Slika 54. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse u kristalnim strukturama kokristala: a) $(\mathbf{n3ap})_2(\mathbf{14tfib})$, b) forma II $(\mathbf{n3ap})(\mathbf{13tfib})$, c) $(\mathbf{nam})_2(\mathbf{14tfib})$, d) $(\mathbf{nam})(\mathbf{ipfb})$, e) $(\mathbf{nam})(\mathbf{14tfbb})$

U kokristalima imina predvidljivima su se pokazali motivi halogenske veze s neometanim piridinskim dušikovim atomom, prikazani u strukturama $(\mathbf{n3ap})_2(\mathbf{14tfib})$, te obje forme $(\mathbf{n3ap})(\mathbf{13tfib})$. Ometajuća bliska metoksi skupina u iminu $\mathbf{n5a2mp}$ čini piridinski dušikov atom lošijim akceptorom halogenske i boljim akceptorom vodikove veze, te je za razliku od

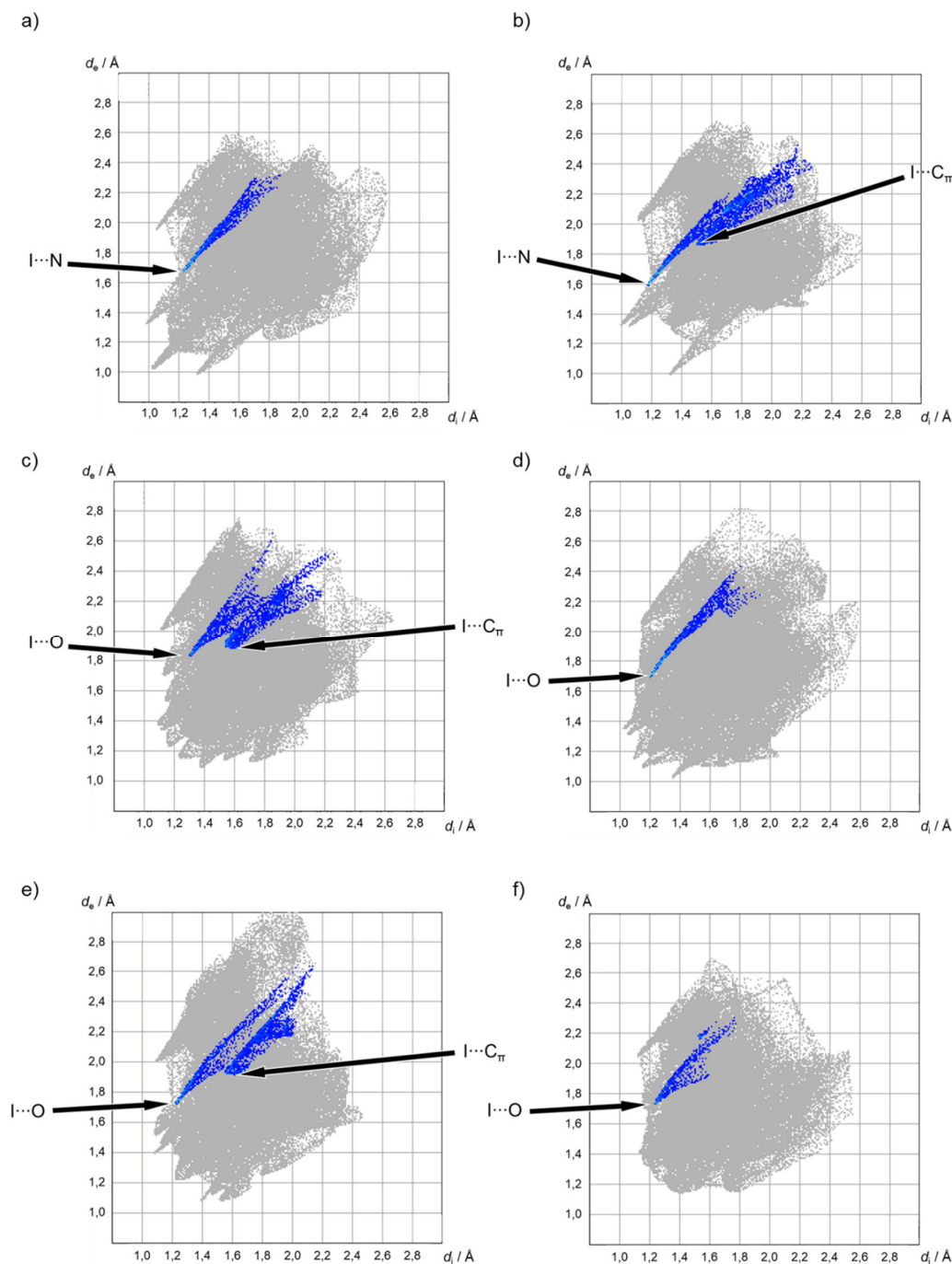
kokristala amina opažen i motiv halogenske veze s kisikovim atomom metoksi funkcijske skupine. Vrlo pouzdanim akceptorom pokazao se kisikov atom morfolinskog fragmenta u iminu **nam**. Kristalne forme I i II kokristala (**n3ap**)(**13tfib**) razlikuju se u načinu povezivanja molekula koji je u neposrednoj vezi s molekulskom strukturom akceptora **n3ap**. Tautomerni oblik akceptora **n3ap** u formama I i II određen je iz geometrijskih parametara veze C–O u fragmentu **naft** i iminske veze C–N.²²⁶ U formi I je imin **n3ap** u keto-aminskom obliku ($d(\text{C2}=\text{O1}) = 1,28 \text{ \AA}$, $d(\text{C11}=\text{N1}) = 1,32 \text{ \AA}$), čime je omogućeno nastajanje halogenske veze i s karbonilnim kisikovim atomom, dok je u formi II u enol-iminskom obliku ($d(\text{C2}-\text{O1}) = 1,321 \text{ \AA}$, $d(\text{C11}=\text{N1}) = 1,300 \text{ \AA}$), te je kisikov atom hidroksilne skupine zauzet unutar molekulske i međumolekulske vodikovom vezom. Motiv halogenske veze s π -sustavom imina javlja se u tri slučaja, i to kad su svi bolji akceptori halogenske veze zauzeti sudjelovanjem u vodikovim vezama. U formi II kokristala (**n3ap**)(**13tfib**) navedeni motiv vodi do nastajanja diskretnog četveročlanog molekulskog kompleksa, a u kokristalima (**n5a2mp**)(**14tfib**) i (**nam**)(**135tfib**) omogućuje nastajanje lanaca. Parametri duljine i kuta opaženih halogenskih veza, te relativna skraćenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma dani su u tablici 21.

Tablica 21. Parametri halogenske veze u kokristalima imina. *R. S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R. S. (A \cdots B) = 1 - d(A \cdots B) / [(r_{\text{vdW}}(A) + r_{\text{vdW}}(B))]$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 44

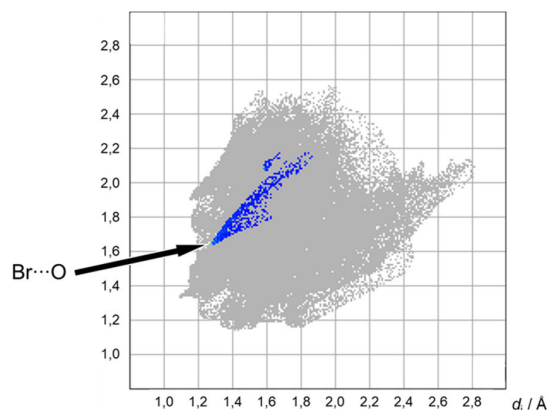
kokristal	vezni atomi, X \cdots A	$d(\text{X}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$	kut veze C–X \cdots A	<i>R. S.</i>
(n3ap)₂(14tfib)	I1 \cdots N2	2,921	174,9°	17,3 %
forma I	I1 \cdots N2	2,850	174,2°	19,3 %
(n3ap)(13tfib)	I2 \cdots O1	2,885	176,9°	17,6 %
forma II	I1 \cdots N2	2,796	174,0°	20,8 %
(n3ap)(13tfib)	I2 \cdots C6	3,395	174,2°	7,7 %
(n5a2mp)(14tfib)	I1 \cdots O2	3,146	167,0°	10,1 %
	I2 \cdots C5	3,452	170,5°	6,2 %
(nam)₂(14tfib)	I1 \cdots O2	2,920	175,2°	16,6 %
(nam)(135tfib)	I1 \cdots O2	2,951	170,1°	15,7 %
	I2 \cdots C8	3,542	169,5°	3,8 %
(nam)(ipfb)	I1 \cdots O2	2,970	174,1°	15,1 %
(nam)(14tfbb)	Br1 \cdots O2	2,929	176,3°	13,1 %

Parametri ostvarenih halogenskih veza ukazuju na još izraženiju linearnost (s kutevima od 167° naviše), u odnosu na kokristale amina, i to bez obzira na njihovu jakost. Relativna skraćenja ovisna su o akceptorskom atomu, pa je tako skraćenje veze očekivano najveće opet

za piridinski dušikov atom, nešto je manje za kisikov atom morfolinskog fragmenta ili karbonilne skupine, vidljivo je manje za kisikov atom u metoksi skupini, a očigledno je najmanje opet kad halogenska veza nastaje s aromatskim π -sustavom imina.



Slika 55. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovim ploham akceptorskih molekula u kokristalima: a) $(n3ap)_2(14tfib)$, b) $(n3ap)(13tfib)$, forma II, c) $(n5a2mp)(14tfib)$, d) $(nam)_2(14tfib)$, e) $(nam)(135tfib)$, f) $(nam)(ipfb)$



Slika 56. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovoj plohi akceptorske molekule u kokristalu (nam)(14tfbb)

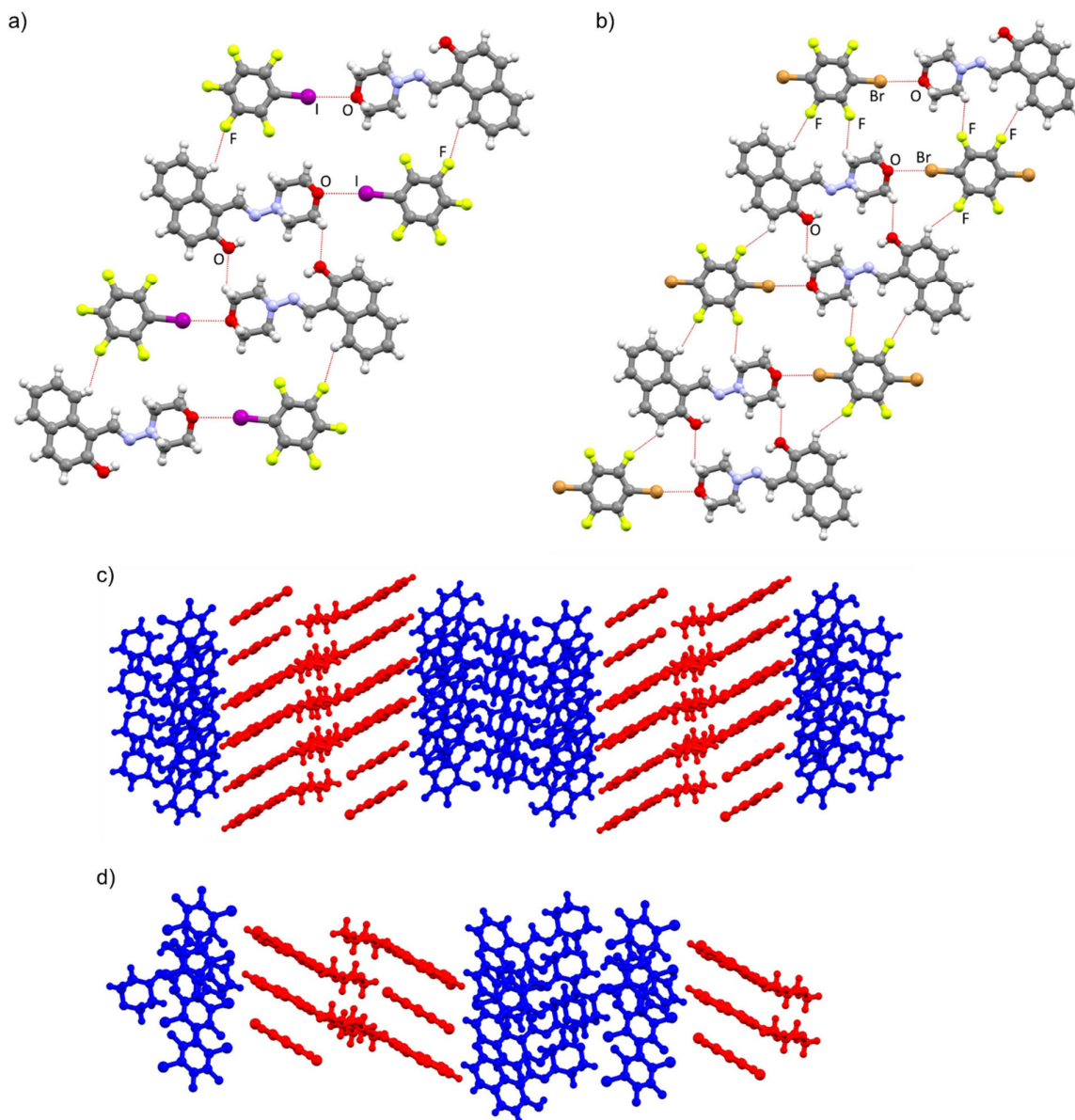
Iz dijagrama ovisnosti d_e o d_i zasnovanog na Hirshfeldovoj plohi za akceptorsku molekulu u kokristalima imina (slike 55 i 56) vidljivo je kao i za kokristale amina da se interakcije među identičnim donorskim i akceptorskim vrstama nalaze na sličnim vrijednostima. Tako su npr. za halogenske veze $\text{I}\cdots\text{O}$ s morfolinskim kisikovim atomom vrijednosti d_e i d_i oko 1,7 Å i 1,2 Å, za ekvivalentnu halogensku vezu $\text{Br}\cdots\text{O}$ s morfolinskim kisikovim atomom oko 1,6 Å i 1,3 Å, a za halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{N}$ s piridinskim dušikovim atomom 1,6–1,7 Å i 1,2 Å. Također je na dijagramima za kokristale **n3ap** i **n5a2mp** vidljivo područje većeg intenziteta koje odgovara izraženijem naslagivanju π -sustava. Postoji manja sličnost u izgledu dijagrama za kokristale (nam)(ipfb) i (nam)(14tfbb). Udio površine Hirshfeldove plohe koji odgovara kontaktima atoma akceptora halogenske veze s atomom broma ili joda niži je nego kod amina i u rasponu je od 1,1–4,7 % (tablica 22).

Tablica 22. Udio kontakata s halogenim atomom broma ili joda u površini Hirshfeldove plohe akceptorskih molekula kokristala

kokristal	kontakti	udio kontakata u površini Hirshfeldove plohe
(n3ap)₂(14tfib)	I··N	1,6 %
(n3ap)(13tfib) forma II ⁱⁱⁱ	I··N, I··C _π	4,7 %
(n5a2mp)(14tfib)	I··O, I··C _π	3,2 %
(nam)₂(14tfib)	I··O	1,7 %
(nam)(135tfib)	I··O, I··C _π	3,6 %
(nam)(ipfb)	I··O	1,2 %
(nam)(14tfbb)	Br··O	1,1 %

Sličnost izgleda dijagrama za **(nam)(ipfb)** i **(nam)(14tfbb)** rezultat je njihove strukturne sličnosti: diskretni supramolekulski motivi dobiveni halogenskom vezom povezuju se u lanac kontaktima C–H··O i C–H··F (u kokristalu s **ipfb** $d(\text{C13}\cdots\text{O1}) = 3,169 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C13}\text{--H13A}\cdots\text{O1}) = 118,1^\circ$, $d(\text{C9}\cdots\text{F4}) = 3,271 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C9}\text{--H9}\cdots\text{F4}) = 127,5^\circ$, a u kokristalu s **14tfbb** $d(\text{C13}\cdots\text{O1}) = 3,215 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C13}\text{--H13A}\cdots\text{O1}) = 119,5^\circ$, $d(\text{C3}\cdots\text{F1}) = 3,262 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C3}\text{--H3}\cdots\text{F1}) = 132,5^\circ$, $d(\text{C9}\cdots\text{F3}) = 3,342 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C9}\text{--H9}\cdots\text{F3}) = 143,5^\circ$, $d(\text{C15}\cdots\text{F4}) = 3,166 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C15}\text{--H15B}\cdots\text{F4}) = 114,9^\circ$), nakon čega se lanci naslaguju u slojeve i zatim slojevi gusto slažu u prostoru, slika 57. Razlika je u tome što u kokristalu s **14tfbb** prilikom naslagivanja slojeva dolazi i do nastanka vodikovih veza C–H··O s kisikovim atomom morfolinskog fragmenta molekule **nam** ($d(\text{C15}\cdots\text{O2}) = 3,439 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C15}\text{--H15A}\cdots\text{O2}) = 132,8^\circ$).

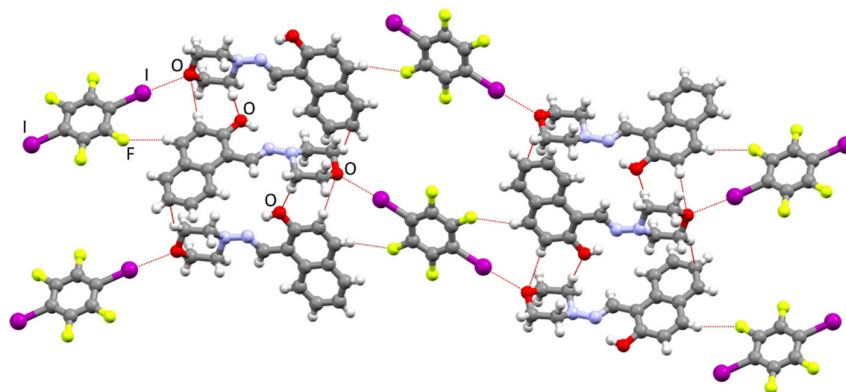
ⁱⁱⁱ Formi I kokristala **(n3ap)(13tfib)** programom Crystal Explorer nije bilo moguće odrediti Hirshfeldovu površinu iako je datoteka (.cif) izrađena na potpuno ekvivalentan način kao ostale.



Slika 57. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama i supramolekulskim kontaktima u dijelu lanca kokristala: a) **(nam)(ipfb)**, b) **(nam)(14tfbb)**. Prikazi slaganja slojeva lanaca označenih crvenom i plavom bojom u prostoru u kristalnim strukturama: c) **(nam)(ipfb)**, d) **(nam)(14tfbb)**

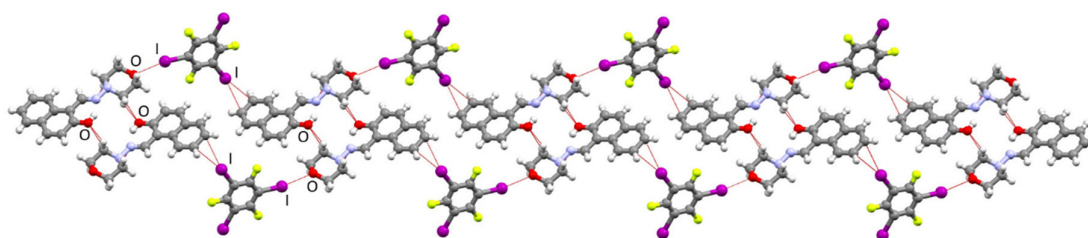
Slična sposobnost kisikovog atoma morfolinskog fragmenta za stvaranjem različitih supramolekulskih interakcija može se opaziti i u kokristalu **(nam)₂(14tfib)**. Nakon nastajanja diskretnog motiva halogenske veze, supramolekulski kompleks povezuje se u sloj vodikovim vezama C–H···O s morfolinskim kisikovim atomom ($d(\text{C}3\cdots\text{O}2) = 3,638 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}3\text{--H}3\cdots\text{O}2) = 175,3^\circ$), hidroksilnim kisikovim atomom ($d(\text{C}15\cdots\text{O}1) = 3,439 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}15\text{--H}15\cdots\text{O}1) = 161,7^\circ$),

te vodikovim vezama C–H···F ($d(\text{C4}\cdots\text{F2}) = 3,399 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C4-H4}\cdots\text{F2}) = 157,4^\circ$), slika 58. Trodimenzijska struktura dobiva se gustim slaganjem slojeva.



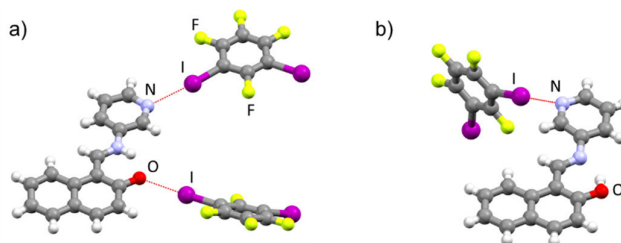
Slika 58. Prikaz dijela sloja nastalog povezivanjem molekula halogenskim i vodikovim vezama u kokristalu **(nam)₂(14tfib)**

Korištenjem donora s nelinearnim razmještajem atoma donora, **13tfib** i **135tfib**, slično kao i kod amina dobivaju se drugačije mogućnosti slaganja molekula. Tako u kokristalu **(nam)(135tfib)** molekula **135tfib** premošćuje morfolinski kraj jedne molekule **nam** i naftalenski kraj druge molekule **nam** čime nastaju lanci. Lanci se zatim povezuju u slojeve vodikovim vezama C–H···O s atomom kisika u naftalenskom fragmentu **nam** ($d(\text{C12}\cdots\text{O1}) = 3,458 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C12-H12A}\cdots\text{O1}) = 150,3^\circ$, $d(\text{C12}\cdots\text{O1}) = 3,582 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C12-H12A}\cdots\text{O1}) = 153,5^\circ$), kao i vezama C–H···N s iminskim dušikovim atomom ($d(\text{C15}\cdots\text{N1}) = 3,661 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C15-H15A}\cdots\text{N1}) = 164,3^\circ$). Slojevi se naslaguju i povezuju interakcijama C–H···F ($d(\text{C4}\cdots\text{F2}) = 3,399 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C4-H4}\cdots\text{F2}) = 157,4^\circ$), pri čemu "viseći" dio molekule **135tfib** trećim atomom joda upotpunjuje prostor među slojevima.



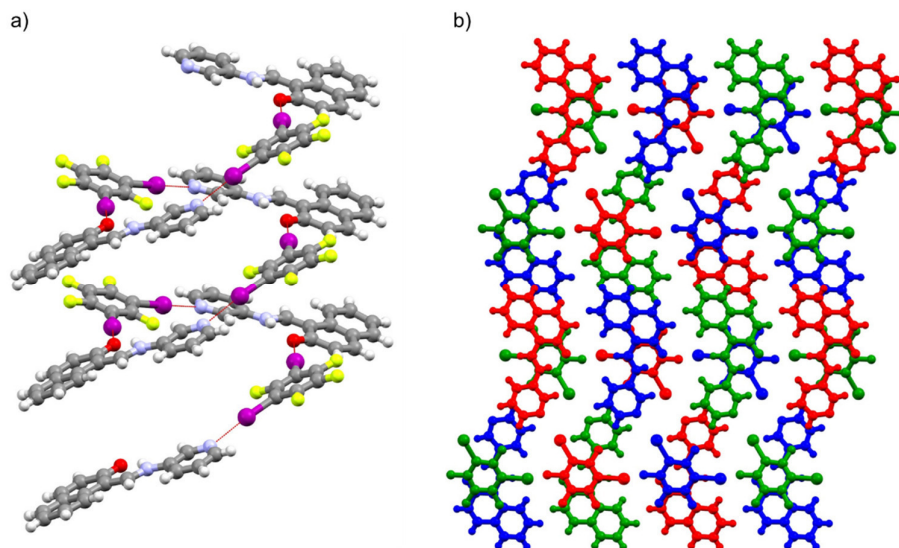
Slika 59. Prikaz dijela sloja nastalog povezivanjem molekula halogenskim i vodikovim vezama u kokristalu **(nam)(135tfib)**

U formama kokristala (**n3ap**)(**13tfib**) položaj atoma donora omogućuje nastajanje lanca u obliku uzvojnice (forma I) ili kompaktnog četveročlanog supramolekulskog motiva (forma II). Forma I i II osim toga razlikuju se i u tautomernom obliku molekule **n3ap**: u formi I je ona u keto-aminskom obliku ($d(\text{C2}=\text{O1}) = 1,28 \text{ \AA}$, $d(\text{C11}-\text{N1}) = 1,32 \text{ \AA}$), a u formi II u enol-iminskom obliku ($d(\text{C2}-\text{O1}) = 1,321 \text{ \AA}$, $d(\text{C11}=\text{N1}) = 1,300 \text{ \AA}$), slika 60.



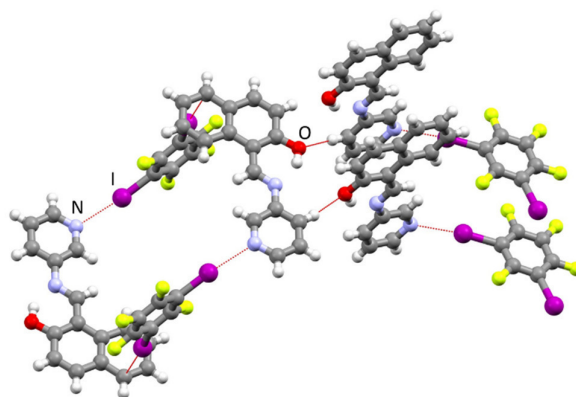
Slika 60. Prikaz dijelova kristalne strukture kokristala (**n3ap**)(**14tfib**): a) forma I, b) forma II

Kako je već dezmotropija samih imina rijetka pojava,^{226–229} to čini pripravljene spojeve zanimljivima jer su među prvim pripremljenim kokristalima različitih tautomera imina. U formi I do nastajanja uzvojnice uzduž kristalografske osi *b* dolazi zato što molekule **13tfib** nisu koplanarne s naftalenskim fragmentima obje molekule **n3ap**. Kombinacijom sa dvjema slabim C–H...F vodikovim vezama, pri čemu je jedan atom fluora bifurkirani akceptor ($d(\text{C9}\cdots\text{F4}) = 3,521 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C9}-\text{H9}\cdots\text{F4}) = 155,2^\circ$; $d(\text{C16}\cdots\text{F4}) = 3,537 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C16}-\text{H16}\cdots\text{F4}) = 169,6^\circ$), dolazi do povezivanja uzvojnica u lanac duž kristalografske osi *c*. Trodimenzijska struktura rezultat je naslagivanja lanaca uzvojnica duž kristalografske osi *a*, kao i ispreplitanja dviju tako dobivenih trodimenzijskih mreža (slika 61).



Slika 61. Kristalna i molekulska struktura forme I kokristala (**n3ap**)(**13tfib**): a) dio uzvojnice povezane halogenskim vezama, pogled duž kristalografske osi *b*, b) slaganje uzvojnica u prostoru. Molekule koje se povezuju u uzvojnici unutar jednog lanca uzvojnica prikazane su istom bojom. Pogleda li se prvi red molekula **n3ap**, prva crvena i zelena molekula odgovaraju jednoj supramolekularnoj mreži, dok plava i druga crvena molekula odgovaraju drugoj mreži

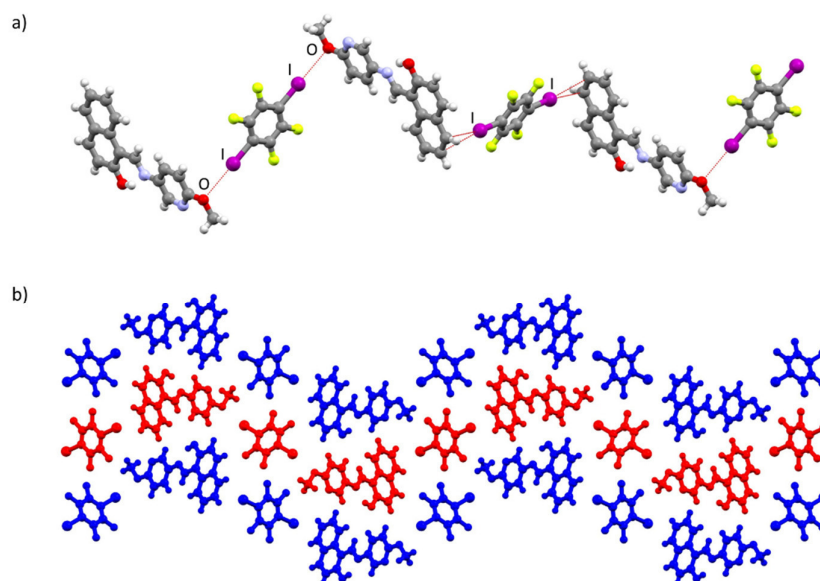
U formi II kokristala su molekule **n3ap** u diskretnom motivu istovremeno i donori i akceptori C–H⋯O vodikove veze ($d(\text{C16}\cdots\text{O1}) = 3,386 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C16-H16}\cdots\text{O1}) = 163,7^\circ$), koje kombinacijom s halogenskim vezama tvore gustu trodimenzijsku mrežu.



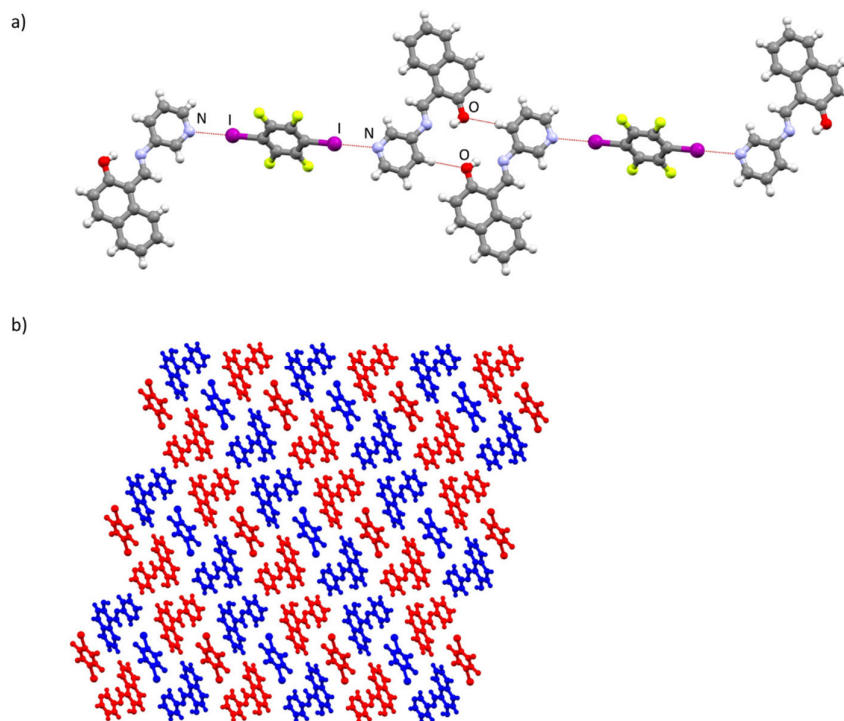
Slika 62. Prikaz dijela sloja nastalog povezivanjem molekula halogenskim i vodikovim vezama u formi II kokristala (**n3ap**)(**13tfib**)

U kokristalu (**n5a2mp**)(**14tfib**) halogenske veze omogućuju nastajanje lanaca koji se zatim naslaguju. Piridinski dušikov atom ne sudjeluje u usmjerenim interakcijama, a supramolekulski kontakti C–H⋯F i C–H⋯O pojavljuju se zbog gustog slaganja lanaca.

Svojtvo molekula imina da mogu tvoriti različite načine međusobnog (istovremeno donorskog i akceptorskog) povezivanja vodikovim vezama vidljivo je u većini opisanih kristalnih struktura, pa tako i u kokristalu (**n3ap**)₂(**14tfib**). Diskretni supramolekulski motiv povezuje se prvo u lanac nastajanjem robustnog dimernog motiva vodikove veze $R_2^2(16)$ koji nastaje među molekulama **n3ap** ($d(\text{C16}\cdots\text{O1}) = 3,148 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C16-H16}\cdots\text{O1}) = 172,4^\circ$), slika 63. Lanci se povezuju u trodimenzijsku mrežu C-H \cdots I vodikovim vezama koje su kooperativne s nastalom halogenskom vezom ($d(\text{C6}\cdots\text{I1}) = 4,075 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C6-H6}\cdots\text{I1}) = 163,9^\circ$).



Slika 63. a) Prikaz dijela lanca nastalog povezivanjem molekula halogenskim vezama u kokristalu (**n5a2mp**)(**14tfib**), b) naslagivanje lanaca povezanih halogenskim vezama (molekule jednog lanca označene su crvenom ili plavom bojom), pogled duž kristalografske osi *a*



Slika 64. a) Prikaz dijela lanca nastalog povezivanjem molekula halogenskim vezama u kokristalu $(\mathbf{n3ap})_2(\mathbf{14tfib})$, b) prikaz slaganja lanaca u prostoru (crvenom i plavom bojom označeni su susjedni lanci), pogled duž kristalografske osi b . Crveni i plavi lanci povezani su C–H \cdots I vodikovim vezama

Zbog drugačijeg rasporeda kristalnih i molekulskih struktura koje su određene u kokristalima imina, razmatranja utemeljena na usporedbi rezultata termičke analize i strukturnih podataka su ograničenija. U svim je kokristalima dobivenim mehanokemijskom sintezom (tablica 23) talište, odnosno temperatura raspada dobivenog produkta, niže od tališta samog imina, a u većini slučajeva i više od tališta samog donora halogenske veze. Izuzetak su kokristali s **135tfib**, te kokristal **14tfbb** s **n3abn** čija DSC krivulja upućuje na složeniji način raspada.

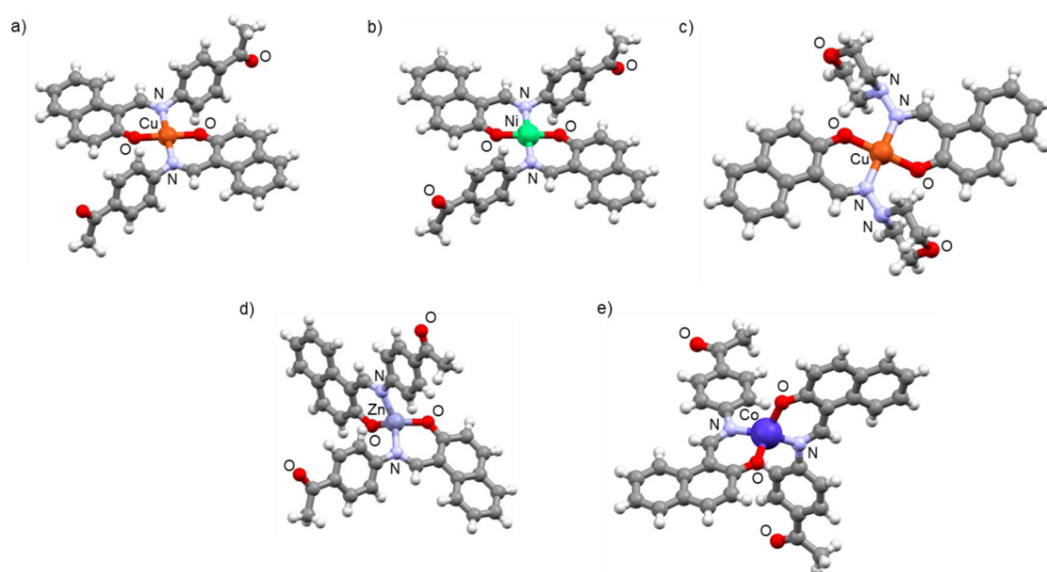
Tablica 23. Temperature početaka signala taljenja u DSC krivuljama reaktanata (naznačeno s lijeve strane odgovarajućeg stupca ili iznad odgovarajućeg retka) i svih produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom.

$T_e / ^\circ\text{C}$		106,4	22,7	51,2	152,8	-30,4	79,4
		14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
223,9	n4aa	116,1 °C	/	86,3 °C 188,9 °C	/	71,3 °C 200,7 °C	/
158,6	n3aa	142,9 °C 149,2 °C	/	/	120,4 °C	61,8 °C 158,4 °C	/
181,2	n3ap	75,3 °C 132,7 °C	88,2 °C	86,7 °C	78,8 °C 151,3 °C	70,6 °C 185,1 °C	/
152,3 157,2	n4ab	128,3 °C	101,8 °C	103,4 °C	102,3 °C 131,1 °C	76,1 °C	125,5 °C
189,0	n3abn	/	/	/	144,7 °C	/	70,1 °C 100,9 °C 191,6 °C
167,6 176,5	n3na	/	/	81,4 °C 90,2 °C	/	/	/
140,6	n5a2mp	93,7 °C 109,8 °C	69,6 °C	72,0 °C	103,7 °C	/	/
123,0	nam	121,6 °C	107,9 °C	72,5 °C	89,1 °C	96,3 °C	85,1 °C

Vrijednosti tališta u nizu kokristala s **nam** mogu se povezati s njihovim kristalnim strukturama, tj. s brojem i vrstom ostvarenih supramolekulskih interakcija, ponajprije halogenskih veza. Najviše talište ima kokristal **(nam)₂(14tfib)** u kojem se ostvaruju dvije jake halogenske veze s kisikovim atomom morfolinskog fragmenta. Slijedi kokristal **(nam)(ipfb)**, u kojem se ostvaruje samo jedna jaka halogenska veza i slabije vodikove veze, pa kokristal **(nam)(135tfib)** u kojem se ostvaruje jedna jaka halogenska veza i jedna znatno slabija s aromatskim π -sustavom imina. Kokristal **(nam)(14tfbb)** identičnog je načina povezivanja kokristalu **(nam)(ipfb)** i vrlo slične kristalne strukture, tako da je razlika u njihovim talištima uzrokovana zamjenom joda za brom, čime očekivano pada talište zbog slabljenja interakcije.

4.3.3. Kokristali koordinacijskih spojeva

Molekulske i kristalne strukture određene su za dva niza spojeva: kokristale koordinacijskih spojeva nikla(II) i bakra(II) s ligandom **n4aa**, i to s četiri odabrana donora halogenske veze, te je rentgenskom strukturnom analizom potvrđena pretpostavka o izostrukturnosti izvedena iz difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Za pretpostaviti je da je opažena sličnost u ponašanju koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II), te kobalta(II) i cinka povezana s rasporedom liganada oko metalnog centra, kao i s malim razlikama u elektronskoj strukturi i radijusu.



Slika 65. Prikaz molekulske strukture: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, c) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, d) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, e) $\text{Cu}(\mathbf{nam})_2$

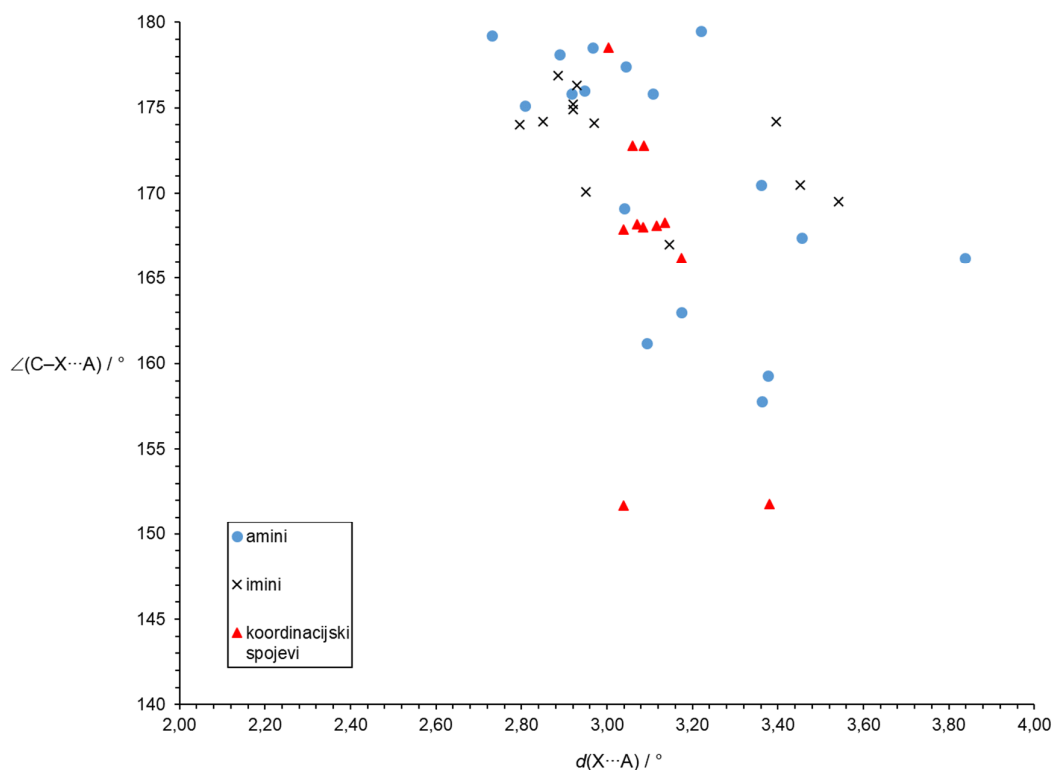
Naime, spojevi $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ su planarnog razmještaja liganada oko metalnog centra, te je takav razmještaj očuvan i u kokristalima, dok spojeve $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ odlikuje iskrivljeni tetraedarski razmještaj veznih atoma liganada (slika 65).

Usporedi li se geometriju motiva halogenske veze u kokristalima koordinacijskih spojeva s onima u kokristalima amina i imina (tablica 24 i slika 66), može se vidjeti da su, slično kao kod imina, veze uglavnom linearne, s kutevima od 165° naviše. Izuzeci se javljaju kod spoja $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$, i to za slabiju halogensku vezu s π -sustavom metalne podjedinice, te za halogensku vezu s kisikovim atomom morfolinskog fragmenta. Budući da parametar relativnog skraćenja ne pokazuje veliku vrijednost razlike među dvije simetrijski neovisne halogenske veze s kisikovim atomima morfolinskih fragmenata (14,2 %, odnosno 13,2 %), može se

pretpostaviti da je jedna od povoljnih karakteristika takvih akceptora njihova prilagodljivost potrebama pakiranja donora halogenske veze u prostoru.

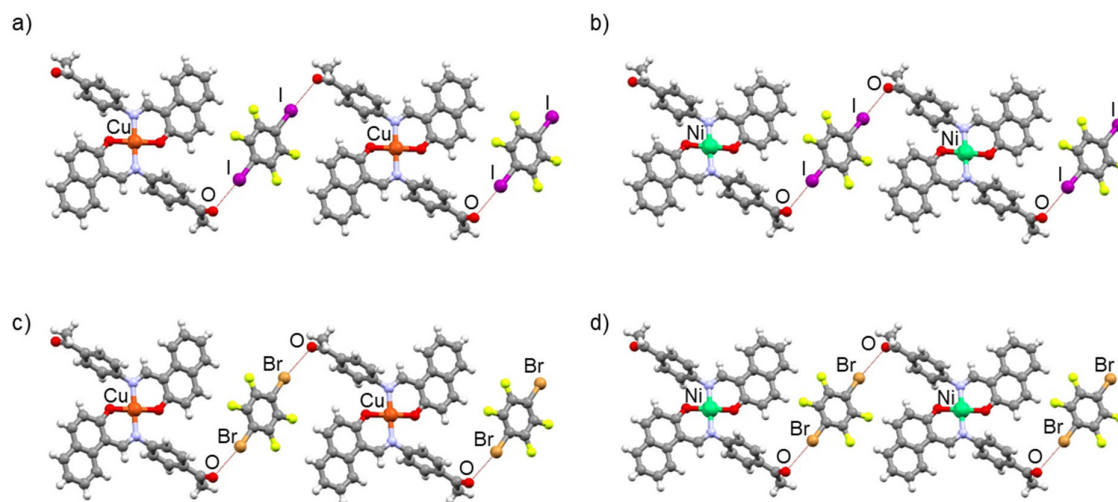
Tablica 24. Parametri halogenske veze u kokristalima koordinacijskih spojeva. *R. S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R. S. (A \cdots B) = 1 - d(A \cdots B) / [(r_{vdw}(A) + r_{vdw}(B))]$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 44. Podaci za kokristal $[Cu(n4aa)_2](14tfib)$ prema ref. 65.

kokristal	vezni atomi, X...A	$d(X \cdots A) / \text{Å}$	kut veze C-X...A	<i>R. S.</i>
$[Cu(n4aa)_2](14tfib)$	I1...O2	3,084	168,0°	11,9 %
$[Ni(n4aa)_2](14tfib)$	I1...O2	3,117	168,1°	10,9 %
$[Cu(n4aa)_2](13tfib)_2$	I1...O2	3,087	172,8°	11,8 %
$[Ni(n4aa)_2](13tfib)_2$	I1...O2	3,059	172,8°	12,6 %
$[Cu(n4aa)_2](ipfb)$	I1...O2	3,038	167,9°	13,2 %
$[Ni(n4aa)_2](ipfb)$	I1...O2	3,070	168,2°	12,3 %
$[Cu(n4aa)_2](14tfbb)$	Br1...O2	3,135	168,3°	7,0 %
$[Ni(n4aa)_2](14tfbb)$	Br1...O2	3,174	166,2°	5,8 %
$[Cu(nam)_2]_2(14tfib)_3$	I2...O4	3,039	151,7°	13,2 %
	I3...O2	3,004	178,5°	14,2 %
	I1...C22	3,380	151,8°	8,2 %



Slika 66. Dijagram ovisnosti kuta halogenske veze u kokristalima amina, imina i koordinacijskih spojeva o duljini halogenske veze.

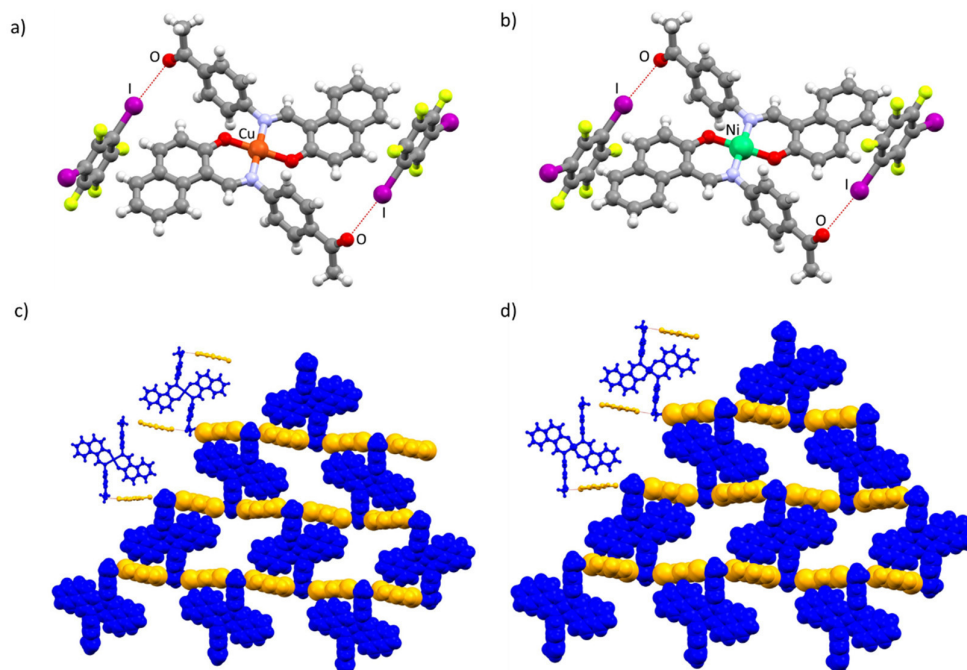
Promotre li se izostrukturalni nizovi kokristala, može se uočiti da linearni ditopični donori, **14tfib** i **14tfbb** mogu sudjelovati u stvaranju dvije halogenske veze, čime se molekule povezuju u lanac (slika 67).



Slika 67. Prikaz dijela kristalne strukture: a) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, poznat iz literature, b) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, c) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$, d) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$

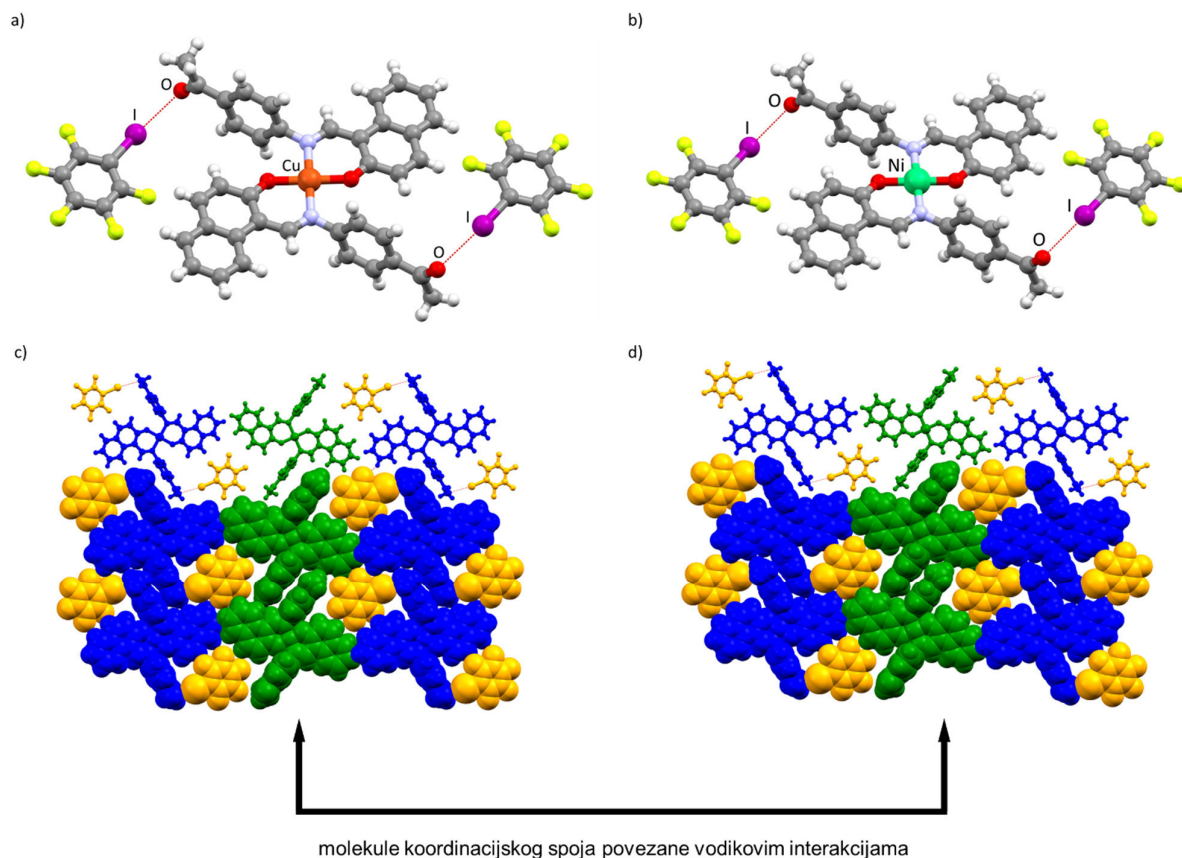
Povezivanjem lanaca vodikovim vezama $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($d(\text{C17}\cdots\text{O2}) = 3,556 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C17-H17}\cdots\text{O2}) = 159,2^\circ$ u $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$, $d(\text{C17}\cdots\text{O2}) = 3,486 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C17-H17}\cdots\text{O2}) = 167,7^\circ$ u $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, $d(\text{C17}\cdots\text{O2}) = 3,456 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C17-H17}\cdots\text{O2}) = 167,8^\circ$ u $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$) nastaju slojevi. Slojevi se zatim naslaguju pri čemu nastaju supramolekulski kontakti $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C8}\cdots\text{F2}) = 3,437 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C8-H8}\cdots\text{F2}) = 146,9^\circ$ u $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$, $d(\text{C8}\cdots\text{F1}) = 3,431 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C8-H8}\cdots\text{F1}) = 152,2^\circ$ u $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$, $d(\text{C8}\cdots\text{F2}) = 3,403 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C8-H8}\cdots\text{F1}) = 146,5^\circ$ u $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$).

Nelinearni ditopični donor, **13tfib**, umjesto toga stvara jednu halogensku vezu i jedan dulji halogenski kontakt s karbonilnim atomom kisika, što dovodi do nastajanja slojeva u kristalnoj strukturi kokristala (slika 68). Slojevi se zatim naslaguju i isprepliću.



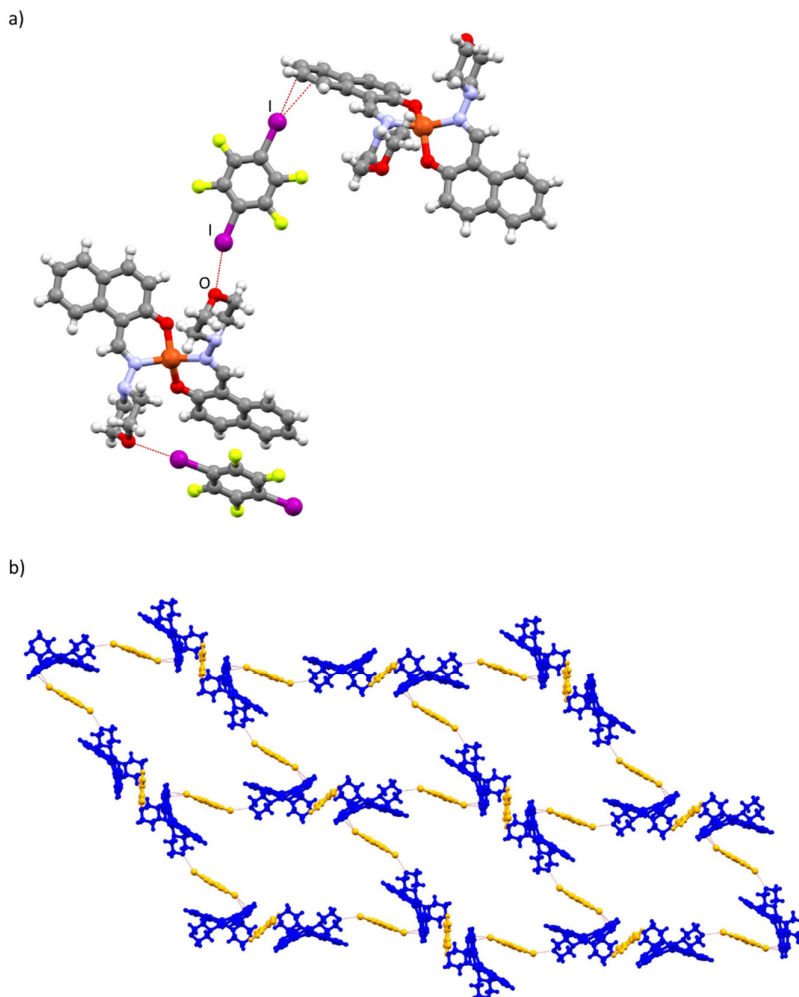
Slika 68. Prikaz dijela kristalne strukture: a) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$, b) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$. Dijelovi sloja molekula u kristalnoj strukturi: c) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$, d) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$

Monotopični donor, **ipfb**, očekivano vodi do nastajanja diskretnog supramolekulskog kompleksa povezanog halogenskom vezom. Neobično je što se u toj kristalnoj strukturi osim molekule koordinacijskog spoja koja sudjeluje u ostvarivanju dviju halogenskih veza nalazi i još jedna metalna podjedinica koja upotpunjava prostor i sudjeluje samo u slabim kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C}23\cdots\text{F}4) = 3,542 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C}23-\text{H}23\cdots\text{F}4) = 158,4^\circ$, $d(\text{C}36\cdots\text{F}3) = 3,442 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C}36-\text{H}36\cdots\text{F}3) = 154,6^\circ$ u $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, $d(\text{C}23\cdots\text{F}2) = 3,499 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C}23-\text{H}23\cdots\text{F}2) = 158,7^\circ$, $d(\text{C}36\cdots\text{F}3) = 3,459 \text{ \AA}$, $\angle (\text{C}36-\text{H}36\cdots\text{F}3) = 157,5^\circ$), slika 69.



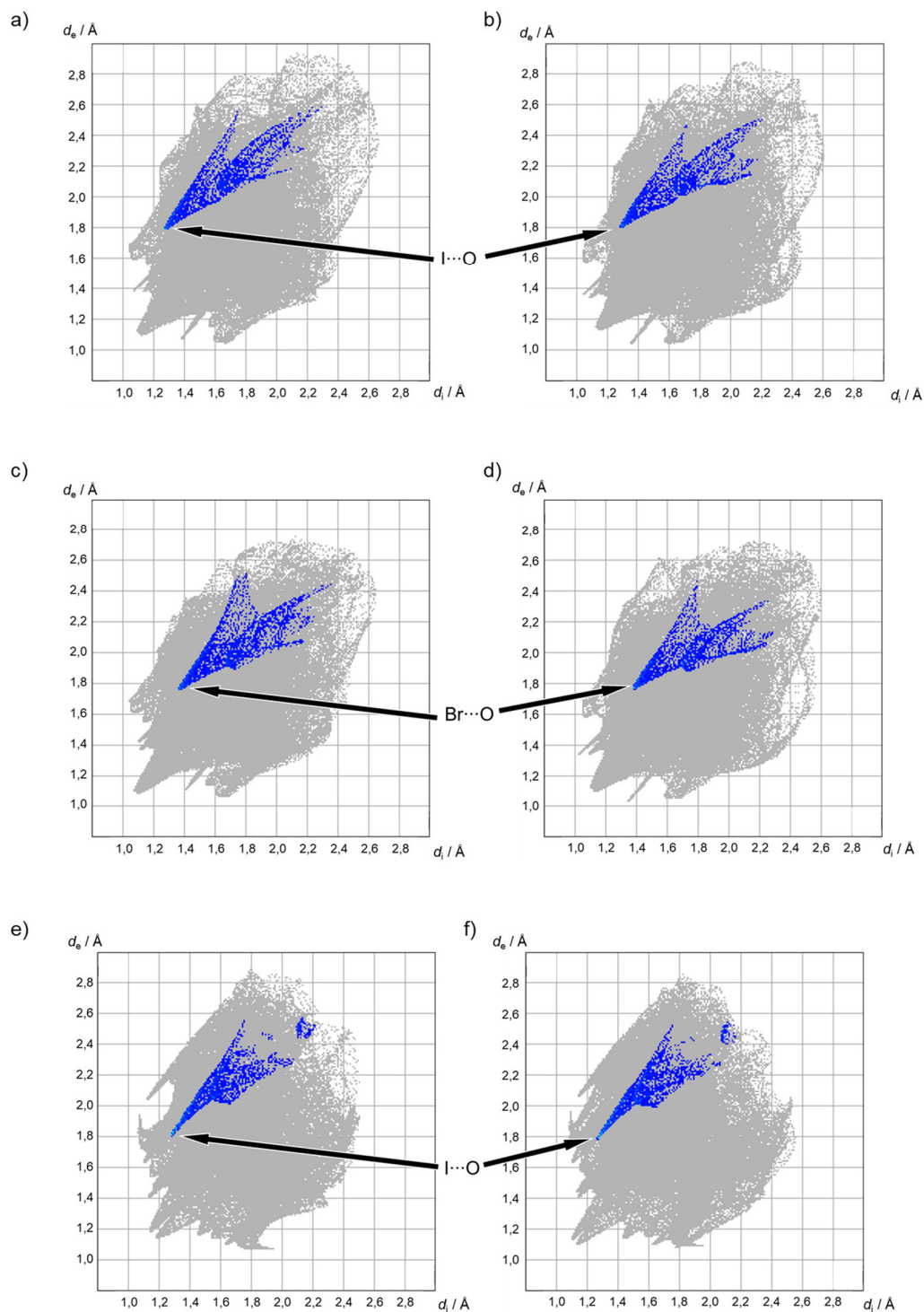
Slika 69. Prikaz dijela kristalne strukture: a) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, b) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$. Dijelovi sloja molekula u kristalnoj strukturi: c) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, d) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$

Za razliku od do sad navedenih kokristala, u spoju $\text{Cu}(\mathbf{nam})_2$ metalni centar pri kokristalizaciji s **14tfib** mijenja koordinacijsku geometriju iz kvadratne u iskrivljenu tetraedarsku (slika 70). U kristalnoj strukturi prisutne su dvije vrste molekula **14tfib**: jedna tvori simetričnu halogensku vezu s atomima kisika jednog morfolinskog fragmenta, a druga jednim krajem sudjeluje u $\text{I}\cdots\text{O}$ halogenskoj vezi s drugim morfolinskim fragmentom, dok drugim krajem sudjeluje u $\text{I}\cdots\pi$ halogenskoj vezi s naftalenskim fragmentom imina. Povezivanje halogenskim vezama vodi do nastajanja sloja molekula. Slojevi molekula isprepliću se i povezani su kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C}29\cdots\text{F}1) = 3,033 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}29-\text{H}29\text{A}\cdots\text{F}1) = 127,0^\circ$, $d(\text{C}28\cdots\text{O}1) = 3,458 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}28-\text{H}28\text{A}\cdots\text{O}1) = 154,5^\circ$, $d(\text{C}27\cdots\text{O}3) = 3,496 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}27-\text{H}27\text{A}\cdots\text{O}3) = 137,8^\circ$).

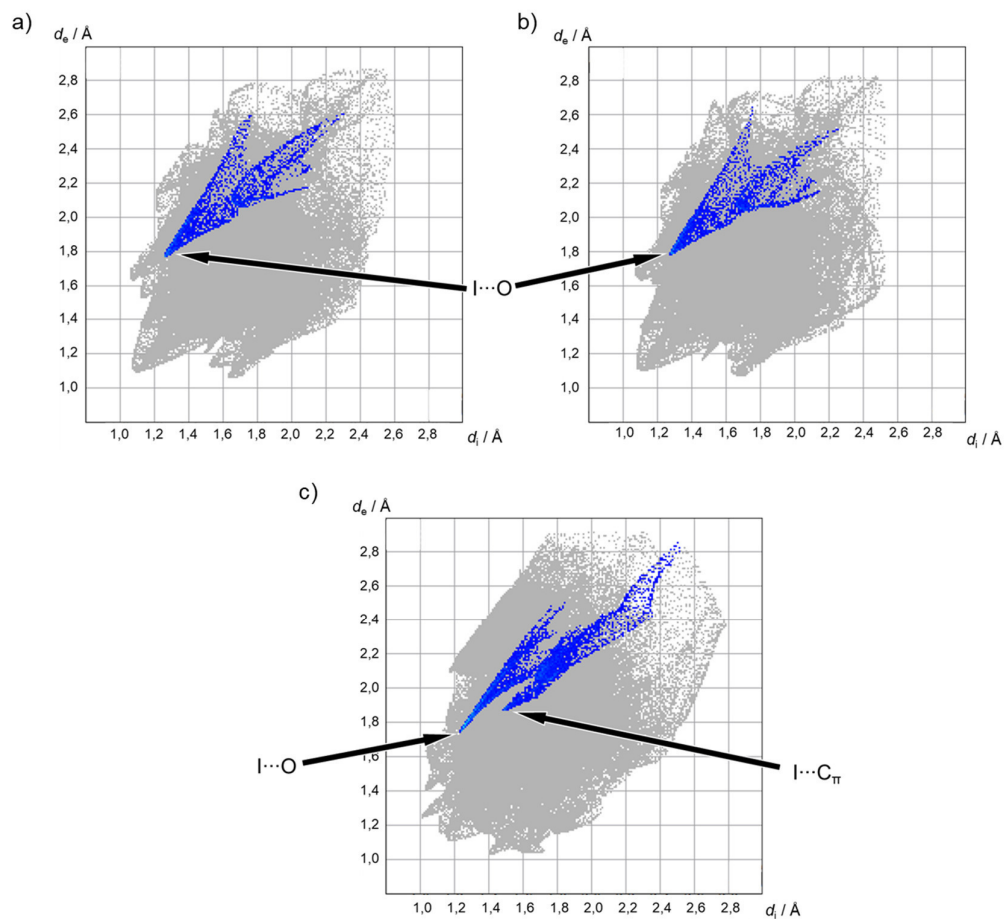


Slika 70. Kristalna i molekulska struktura kokristala $[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama, b) prikaz slaganja molekula u jednom sloju. U šupljinama jednog sloja nalaze se molekule drugog sloja. Plavom bojom označene su metalne podjedinice, a žutom bojom molekule donora halogenske veze

Izostrukturnost pojedinih kokristala koordinacijskih spojeva rezultira i vrlo velikom sličnošću njihovih dijagrama ovisnosti d_c o d_i zasnovanog na Hirshfeldovoj plohi molekule koordinacijskog spoja (slike 71 i 72). Udio u površini Hirshfeldove plohe koji odgovara kontaktima atoma akceptora halogenske veze s atomom joda ili broma je najujednačeniji usporedi li se s ostalim skupinama spojeva i nalazi se u rasponu 2,0–3,5 % (tablica 25).



Slika 71. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovim ploham kokristala: a) $[Cu(n4aa)_2](14tfib)$, b) $[Ni(n4aa)_2](14tfib)$, c) $[Cu(n4aa)_2](14tfbb)$, d) $[Ni(n4aa)_2](14tfbb)$, e) $[Cu(n4aa)_2](13tfib)_2$, f) $[Ni(n4aa)_2](13tfib)_2$

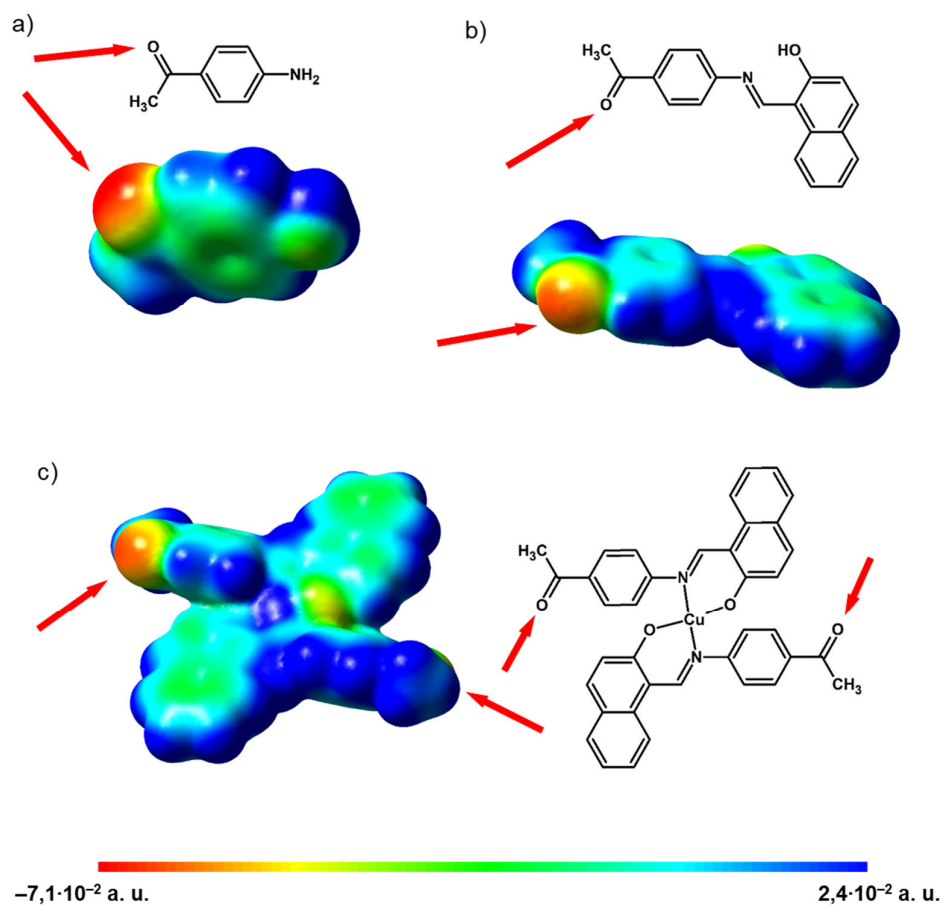


Slika 72. Dijagrami ovisnosti d_e o d_i prema Hirshfeldovim ploham kokristala: a) $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, b) $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$, c) $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$

Tablica 25. Udio kontakata s atomom joda ili broma u površini Hirshfeldove plohe akceptorskih molekula kokristala

kokristal	kontakti	udio kontakata u površini Hirshfeldove plohe
$[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$	$I \cdots O$	2,2 %
$[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$	$I \cdots O$	2,0 %
$[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$	$\text{Br} \cdots O$	2,4 %
$[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$	$\text{Br} \cdots O$	2,1 %
$[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$	$I \cdots O$	2,2 %
$[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$	$I \cdots O$	2,3 %
$[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$	$I \cdots O$	2,2 %
$[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$	$I \cdots O$	2,1 %
$[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$	$I \cdots O, I \cdots C_{\pi}$	3,5 %

Elektrostatski potencijal računat je i mapiran na izplohe elektronske gustoće u nizu od amina do koordinacijskog spoja za nizove gdje su određene kristalne strukture kokristala koordinacijskog spoja, kako bi se ispitale promjene nastale izgradnjom većih građevnih blokova za kokristalizaciju i pravilnost nastajanja motiva halogenske veze. U nizu **4aaf**–**n4aa**– $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ (slika 73) može se primijetiti da prilikom povećanja građevnog bloka elektrostatski potencijal periferno smještene karbonilne skupine ostaje većinom očuvan.

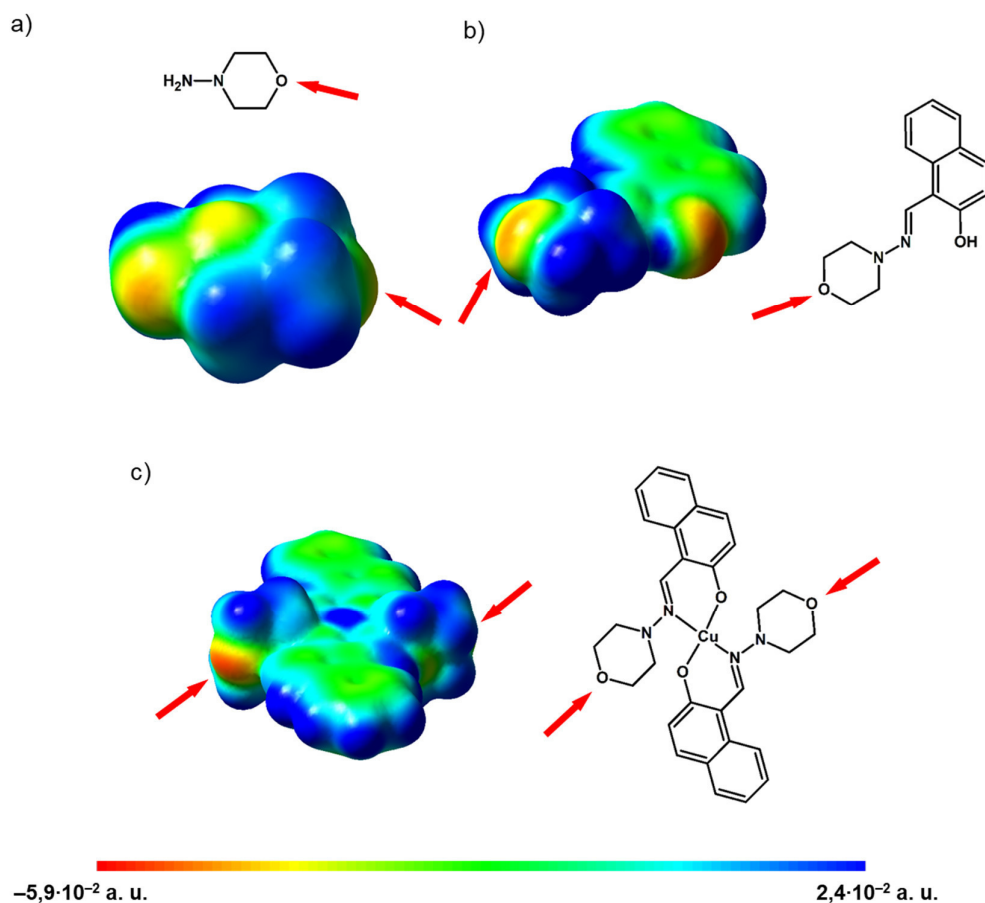


Slika 73. Elektrostatski potencijali mapirani na izplohe elektronske gustoće ($\rho = 0,002$ a.u.): a) **4aaf**, b) **n4aa**, c) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$

Pogledaju li se kristalne strukture kokristala $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i elektrostatski potencijal računat za molekulu $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ optimiziranu u plinskoj fazi, može se primijetiti da dio karbonilnog kisikovog atoma s kojim se ostvaruju halogenske veze ne odgovara području najnegativnijeg potencijala, koje se nalazi u produžetku $\text{C}=\text{O}$ veze. S tim područjem ostvaruju se vodikove veze $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, čemu je sveukupno vjerojatan razlog nastajanje povoljnijeg slaganja molekula u

kristalnoj strukturi. Navedeno ukazuje i na fleksibilnost periferno smještene karbonilne skupine kao akceptora vodikove i halogenske veze.

Za razliku od toga, u nizu **am**–**nam**–Cu(**nam**)₂ (slika 74) potencijal kisikovog atoma morfolinskog fragmenta postaje sve negativniji, a područje negativnijeg potencijala je, za razliku od karbonilne skupine, izduženog oblika i dulje, što je u skladu s opaženim motivima u kokristalu Cu(**nam**)₂, tj. moguće je pretpostaviti veću fleksibilnost za ostvarivanje motiva halogenske veze prilikom slaganja molekula u kristalu. Navedeno je vjerojatno i jedan od razloga, uz veću topljivost imina **nam** od **n4aa** u većini kristalizacijskih otapala, veće uspješnosti pri kristalizaciji kokristala.



Slika 74. Elektrostatski potencijali mapirani na izplohe elektronske gustoće ($\rho = 0,002$ a.u.): a) **am**, b) **nam**, c) Cu(**nam**)₂

Rezultati termičke analize (sažeti u tablici 26) pokazuju i da se promjenom samo metalnog centra može ugađati makroskopska svojstva kao što je termička stabilnost.

Tablica 26. Temperature pri kojima dolazi do termičkog raspada kokristala koordinacijskih spojeva.

	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	14tfbb
Cu(n4aa) ₂	204 °C	152 °C	165 °C		138 °C	165 °C
Ni(n4aa) ₂	254 °C	172 °C	176 °C		149 °C	169 °C
Zn(n4aa) ₂	157 °C	162 °C				
Co(n4aa) ₂	165 °C	174 °C				

Kokristali u kojima je metalni centar niklov(II) ion stabilniji su od onih koji sadrže bakrov(II) ion. Termička stabilnost u tim nizovima također je povezana s vrstom atoma donora i načinom povezivanja molekula, odnosno brojem halogenskih veza, pa tako temperatura pri kojoj dolazi do raspada kokristala pada na sljedeći način:

$$T_d(\mathbf{14tfib}) > T_d(\mathbf{14tfbb}) \approx T_d(\mathbf{12tfib}) > T_d(\mathbf{13tfib}) > T_d(\mathbf{ipfb})$$

Dakle, osim pokazane mogućnosti ugađanja svojstava izmjenom metalnog centra, ovaj trend potvrđuje i pretpostavku da postoji mogućnost ugađanja termičke stabilnosti dobivenih materijala bez promjene načina povezivanja molekula. Pri kokristalizaciji Cu(n4aa)₂ i Ni(n4aa)₂ su se tako **14tfib** i **14tfbb** pokazali potpuno izmjenjivim donorskim molekulama koje daju izostrukturalne materijale sa značajnom razlikom u temperaturi početka termičkog raspada.

Drugačiji uzorak uočen je za kokristale Zn(n4aa)₂ i Co(n4aa)₂, gdje vrijedi $T_d(\mathbf{13tfib}) > T_d(\mathbf{14tfib})$. Budući da nisu dobiveni jedinični kristali kokristala, pretpostavka je da je navedeni trend uzrokovan razlikama u prostornom razmještanju liganada oko metalnog centra koje omogućuju bolje povezivanje u čvrstoj fazi metalnih podjedinica koordinacijskog spoja s molekulama **13tfib**.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove disertacije ispitana je mogućnost nastajanja kokristala amina, imina i koordinacijskih spojeva s odabranim donorima halogenske veze metodama mehanokemijske sinteze i kristalizacijom iz otopine. Mehanokemijskom sintezom pripravljena su 82 nova spoja. Metodama kristalizacije iz otopine pripravljena su 24 jedinična kristala kokristala s različitim građevnim blokovima: devet kokristala amina, sedam kokristala imina i osam kokristala koordinacijskih spojeva. Usporede li se rezultati sinteza, u skladu s dosadašnjim istraživanjima, očita je prednost mehanokemijske sinteze nad kristalizacijom iz otopine u postupku dobivanja novih spojeva. Rezultati mehanokemijske sinteze pokazuju da je najviše novih produkata dobiveno s **14tfib** (21 spoj), slijede **13tfib** (19 spojeva), **12tfib** i **ipfb** (12 spojeva), te **135tfib** i **14tfbb** (10 spojeva). Slično tome, kristalizacijom iz otopine najviše je jediničnih kristala pripravljeno s **14tfib** (12 kristala), a tek onda sa svim ostali donori (3 kristala svaki) osim **12tfib** (za koji nije uspješno pripremljen jedinični kristal). Praćenjem mljevenja trokomponentnih reakcijskih smjesa *in situ*, sačinjenih od $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, odgovarajućeg amina i **14tfib** uz prisutnost tekućine, prilikom dobivanja kokristala $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$ i $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$, difrakcijom rentgenskog zračenja, utvrđeno je da do pretvorbe reaktanata u konačni produkt dolazi već nakon 15 minuta mljevenja bez uočenog kristalnog međuprodukta.

Analizom kristalnih i molekulskih struktura devet dobivenih kokristala amina utvrđeno je da su dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze i potvrđena je predvidivost novih i nekih slabije izučavanih motiva. Najzastupljeniji je neočekivan motiv halogenske veze $\text{I} \cdots \text{N}$ s amino funkcijskom skupinom, u 4 kokristala. U šest kokristala nastale su očekivane halogenske veze: literaturno dobro poznat motiv $\text{I} \cdots \text{N}$ s piridinskim dušikovim atomom nastao je u 3 kokristala, a opaženo je i nastajanje očekivanih, ali statistički manje zastupljenih motiva $\text{I} \cdots \text{O}$ s karbonilnim ili morfolinskim kisikovim atomom, te robustnog $\text{I}(\cdots\text{O})_2$ motiva s nitro funkcijskom skupinom. U samo 3 kokristala nisu ostvarene očekivane halogenske veze s predviđenim funkcijskim skupinama: karbonilnom u kokristalu $(\mathbf{4ab})_2(\mathbf{14tfib})$, nitrilnom u $(\mathbf{3abn})(\mathbf{14tfib})$, te piridinskim dušikovim atomom ili kisikovim atomom metoksi skupine u $(\mathbf{5a2mp})_2(\mathbf{14tfib})$. Sveukupno je pokazano da je cijano funkcijska skupina slab akceptor.

Pri kokristalizaciji imina, u skladu s očekivanjima, najviše novih spojeva dobiveno je s građevnim blokovima koji sadrže piridinski fragment, što ukazuje na održivost motiva

halogenske veze $I\cdots N$ i pri kokristalizaciji složenijih akceptorskih molekula. Budući da su u sklopu disertacije pripravljeni i proučavani koordinacijski nezasićeni spojevi i njihovi kokristali, zbog koordinacije piridinskog fragmenta na metalni centar nije bilo moguće daljnje izučavanje održivosti tog motiva.

Uz piridinski fragment, brojni su povoljni rezultati eksperimenata kokristalizacije molekula s acetilnom funkcijskom skupinom, posebno ako se ona nalazi u *p*- položaju u odnosu na amino skupinu ili iminsku vezu. Tako je u kokristalu amina, $(4aaf)_2(14tfib)$, kao i u dva niza izostrukturalnih kokristala s koordinacijskim spojevima $Cu(n4aa)_2$ i $Ni(n4aa)_2$ pokazan velik potencijal karbonilnog kisikovog atoma kao akceptora halogenske veze $X\cdots O$ ($X = Br, I$). Isto tako je u kokristalima **am**, **nam** i $Cu(nam)_2$ pokazan potencijal kisikovog atoma morfolinskog fragmenta. Spoj **nam** pritom se pokazao najboljim iminskim koformerom u ovom istraživanju, rezultirajući novim spojevima sa svim korištenim donorima halogenske veze prilikom mehanokemijske sinteze. Za čak četiri kokristala određena je kristalna i molekulska struktura i potvrđeno nastajanje motiva halogenske veze $X\cdots O$ ($X = Br, I$) s morfolinskim kisikvim atomom. Navedeno je posljedica i znatno veće topljivosti **nam** u većini korištenih otapala u usporedbi s ostalim iminima, čime se pri kristalizaciji izbjegava izdvajanje reaktanata kao zasebnih faza.

Imini i koordinacijski spojevi s cijano funkcijskom skupinom su se u skladu s predviđanjima temeljenim na rezultatima kokristalizacije amina pokazali vrlo slabo upotrebljivim građevnim blokovima za sintezu kokristala. Zanimljivo je i da su pokusi mehanokemijske kokristalizacije imina s nitro funkcijskom skupinom rezultirali samo jednim novim spojem. Dakle, potvrđena je pretpostavka o održivosti nastajanja halogenske veze s periferno smještenim dobrim akceptorskim funkcijskim skupinama, a to su u ovome istraživanju bili kisikov atom karbonilne funkcijske skupine i morfolinskog fragmenta, odnosno motiv $X\cdots O$ ($X = Br, I$).

Analizom geometrijskih parametara nastalih halogenskih veza pokazano je da najveća relativna skraćenja veze i linearnost odgovaraju vezama $I\cdots N$ s piridinskim dušikovim atomom (11,2–22,6 %, 174,0–179,2°). Motiv halogenske veze $I\cdots O$ s morfolinskim kisikovim atomom ujednačenijih je vrijednosti relativnog skraćenja veze, ali i geometrijski fleksibilniji (13,2–16,6 %, 151,7–178,5°). Za vezu $I\cdots O$ s karbonilnom skupinom pokazano je da je u kokristalima amina i imina jača, tj. linearnija i većeg relativnog skraćenja veze (17,4 % i 178,1°, odnosno 17,6 % i 176,9°) nego u kokristalima koordinacijskih spojeva (10,9–12,6 %, 168,0–172,8°). Neočekivani motiv halogenske veze $I\cdots N$ s amino skupinom ima širok raspon relativnih

skraćenja (8,8–15,3 %, 169,1–178,5°). Najslabija usmjerenost i najmanja relativna skraćenja utvrđena su za robustni motiv I(⋯O)₂ (3,5–11,6 %, 157,8–161,2°), što se može objasniti geometrijom motiva koji sadrži bifurkirani atom joda kao donor. Usporedbom motiva halogenske veze Br⋯O s ekvivalentnim motivima I⋯O u istraživanim sustavima pokazano je da je usmjerenost vrlo slična (176,3° za morfolinski, odnosno 166,2° i 168,3° za karbonilni kisikov atom), ali je relativno skraćenje manje (13,1 % za morfolinski, odnosno 5,8 i 7,0 % za karbonilni kisikov atom), što je u skladu s padom jakosti donora halogenske veze.

Prilikom kokristalizacije s većim građevnim blokovima, potrebno je u obzir uzeti i ostale ostvarive međumolekulske interakcije, ponajprije vodikove veze, te mogućnost nastajanja povoljnog slaganja molekula u kristalnoj strukturi. Izračunavanjem udjela halogenske veze u Hirshfeldovim površinama akceptorskih molekula u kokristalima dobivene su vrijednosti od 1,1–8,3 %, pri čemu je taj udio najveći za kokristale amina, a najmanji za neke od kokristala imina. Provedbom kvantno-kemijskih računa na seriji amina utvrđeno je da poznavanje elektrostatskog potencijala akceptorske funkcijske skupine nije dovoljno za predviđanje ostvarivosti željenih motiva halogenske veze. Provedbom istih računa i na nizovima od amina **4aaf** i **am** do koordinacijskih spojeva izvedenih iz njih utvrđeno je da u oba slučaja elektrostatski potencijal omogućuje ostvarivanje međumolekulskih interakcija s elektrofilnim područjima molekula koje mogu pristupiti iz različitih smjerova. Dok u nizu **4aaf–n4aa–Cu(n4aa)₂** dolazi do slabljenja negativnog elektrostatskog potencijala periferno smještene akceptorske skupine, u nizu **am–nam–Cu(nam)₂** dolazi do njegovog jačanja.

Uspješno je dobiveno osam kokristala koordinacijskih spojeva Cu(**n4aa**)₂ i Ni(**n4aa**)₂ s donorima halogenske veze različitog geometrijskog rasporeda halogenih atoma donora i topičnosti. Utvrđeno je da su među njima kokristali s istim donorem halogenske veze izostrukturalni. Tako su korištenjem monotopičnog donora halogenske veze, **ipfb**, dobiveni diskretni supramolekulski kompleksi, a korištenjem ditopičnih donora lanci (**14tfib** i **14tfbb**) ili slojevi (**13tfib**). Pokazano je i da se termičku stabilnost može ugađati izmjenom samo određenih podjedinica, bilo donorske bilo akceptorske, pa su tako kokristali s niklom(II) stabilniji od kokristala s bakrom(II), a također su i kokristali s **14tfib** zbog jače halogenske veze stabilniji od kokristala s **14tfbb**. Termička stabilnost je zatim korelirana i s brojem ostvarenih halogenskih veza i interakcija, te je utvrđeno da smanjenjem njihovog broja dolazi do raspada spojeva pri nižim temperaturama: $T_d(\mathbf{14tfib}) > T_d(\mathbf{14tfbb}) \approx T_d(\mathbf{12tfib}) > T_d(\mathbf{13tfib}) > T_d(\mathbf{ipfb})$. Trend u kokristalima koordinacijskih spojeva Zn(**n4aa**)₂ i Co(**n4aa**)₂ je drugačiji, T_d

(13tfib) > T_d (14tfib), što je pripisano drugačijem razmještaju liganada **n4aa** oko metalnog centra.

Sveukupno, rezultati ove disertacije ukazuju na važnost prepoznavanja novih akceptorskih skupina za ostvarivanje halogenske veze, odnosno skupina koje će i u prisutnosti donora vodikove veze preferirano sudjelovati u stvaranju halogenskih veza. Korištenje saznanja o održivosti motiva halogenske veze može omogućiti pouzdanu izgradnju većih građevnih blokova. Njih se zatim može ugađati strukturnim modifikacijama koje su dovoljno male da ne narušavaju dotične motive halogenske veze, kako bi se postiglo ciljano dobivanje materijala željenih struktura i svojstava. Kako su aminomorfolinski fragment i neometana karbonilna funkcijska skupina smješteni na periferiju metaloorganskih spojeva pokazani dobrim akceptorskim skupinama, daljnja istraživanja moglo bi se usmjeriti prema sustavnom dobivanju koordinacijskih spojeva s ligandima koji sadrže takve fragmente, s različitim metalnim centrima u različitim oksidacijskim stanjima.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

kratica	ime spoja
12tfib	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
13tfib	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
135tfib	1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen
14tfbb	1,4-dibromtetrafluorbenzen
14tfib	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
1,10-phen	1,10-fenantrolin
3aaf	3-aminoacetofenon, 3-acetilanilin
3abn	3-aminobenzonitril, 3-cijanoanilin
3ap	3-aminopiridin
3noa	3-nitroanilin
4aaf	4-aminoacetofenon, 4-acetilanilin
4ab	4-aminobenzofenon, 4-benzoilanilin
4abn	4-aminobenzonitril, 4-cijanoanilin
4ap	4-aminopiridin
4noa	4-nitroanilin
5a2mp	5-amino-2-metoksipiridin
am	<i>N</i> -aminomorfolin
bppd	1,3-bis(piridin-4-il)propan-1,3-dion
dbm	dibenzoilmetan, 1,3-difenilpropan-1,3-dion
n3aa	1-(3-{{(E)-[(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden]amino} fenil)etan-1-on

kratica	ime spoja
n3abn	(3- $\{(E)\}$ -[(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden]amino}fenil)benzoni-tril
n3ap	1- $\{(E)\}$ -[(piridin-3-il)imino]metil}naftalen-2-ol
n3na	1- $\{(E)\}$ -[(3-nitrofenil)imino]metil}naftalen-2-ol
n4aa	1-(4- $\{(E)\}$ -[(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden]amino}fenil)etan-1-on
n4ab	(4- $\{(E)\}$ -[(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden]amino}fenil)(fenil)metanon
n4abn	(4- $\{(E)\}$ -[(2-hidroksinaftalen-1-il)metiliden]amino}fenil)benzoni-tril
n4na	1- $\{(E)\}$ -[(4-nitrofenil)imino]metil}naftalen-2-ol
n5a2mp	1- $\{(E)\}$ -[(6-metoksipiridin-3-il)imino]metil}naftalen-2-ol
nam	1- $\{(E)\}$ -[(morfolin-4-il)imino]metil}naftalen-2-ol
naft	2-hidroksi-1-naftaldehid
qsal	<i>N</i> -(8-kinolil)salicilaldimin
tiomorf	tiomorfolin

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
2. K. Biradha, C.–Y. Su, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 875–886.
3. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
4. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
5. N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2950–2967.
6. B. Sandhu, A. S. Sirha, J. Desper, C. B. Aakeröy, *Chem. Commun.* **54** (2018) 4657–4660.
7. D.-K. Bučar, S. Filip, M. Arhangelskis, G. O. Lloyd, W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 6289–6291.
8. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
9. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
10. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019), članak 61.
11. A. M. Beatty, *CrystEngComm* **51** (2001) 1–13.
12. J.-C. Christopherson, F. Topić, C. J. Barrett, T. Friščić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1245–1259.
13. M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 362–368.
14. L. Brammer, G. M. Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **10** (2008) 1712–1727.
15. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 7400–7403.
16. F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5979–5989.
17. F. Zordan, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1374–1379.
18. C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm* **15** (2013) 8153–8158.
19. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873.
20. G. Eia, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 139–141.
21. O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 275–280.
22. O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1775–1780.
23. O. Hassel, Chr. Rømming, T. Tufte, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 967–974.
24. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1429–1436.
25. B. Borgen, O. Hassel, Chr. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2469–2470.

26. P. Groth, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 402–408.
27. E. Damm, O. Hassel, Chr. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1159–1165.
28. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2851–2866.
29. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 377–383.
30. A. C. Legon, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1890–1897.
31. A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
32. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7519–7523.
33. V. Amico, S. V. Meille, E. Corradi, M. T. Messina, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8261–8262.
34. P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 2511–2519.
35. A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7736–7747.
36. T. Piteša, Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diiminâ kao akceptorâ halogenske veze, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
37. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994) 2353–2360.
38. P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **5** (2003) 1649–1684.
39. K. Lamberts, P. Handels, U. Englert, E. Aubert, E. Espinosa, *CrystEngComm* **18** (2016) 3832–3841.
40. V. Nemeč, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić, *J. Mol. Struct.* **1128** (2017) 400–409.
41. M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 9069–9072.
42. D. Cinčić, T. Frišćić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753.
43. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
44. <http://periodictable.com/Properties/A/VanDerWaalsRadius.v.html> (preuzeto 21. 11. 2018.)
45. R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1617–1637.
46. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
47. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, L. Cao, L. Zhan, C. Ruan, T. Li, *CrystEngComm* **15** (2013) 769–774.
48. B. A. DeHaven, A. L. Chen, E. A. Shimizu, S. R. Salpage, M. D. Smith, L. S. Shimizu, *Supramolecular Chemistry* **30** (2018) 315–327.
49. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Frišćić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
50. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Benton, J. Desper, *Chem. Commun.* **51** (2015) 2425–2428.

51. L. González, R. M. Tejedor, E. Royo, B. Gaspar, J. Munárriz, A. Chanthapally, J. L. Serrano, J. J. Vittal, S. Uriel, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6212–6223.
52. L. Turunen, F. Pan, N. K. Beyeh, J. F. Trant, R. H. A. Ras, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 513–520.
53. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3853–3861.
54. C. Djerassi, *Chem. Rev.* **43** (1948) 271–317.
55. H. J. Dauben, Jr., L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4863–4873.
56. I. Pravst, M. Zupan, S. Stavber, *Tetrahedron* **64** (2008) 5191–5199.
57. J. Mavračić, D. Cinčić, B. Kaitner, *CrystEngComm* **18** (2016) 3343–3346.
58. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
59. J.-Y. Le Questel, C. Laurence, J. Graton, *CrystEngComm* **15** (2013) 3212–3221.
60. G. M. Espallargas, F. Zordan, L. A. Marín, H. Adams, K. Shankland, J. van de Streek, L. Brammer, *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 7554–7568.
61. C. Perkins, S. Libri, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* **14** (2012) 3033–3038.
62. R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 165–175.
63. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *CrystEngComm* **16** (2014) 28–31.
64. R. Puttreddy, O. Jurček, S. Bhowmik, T. Mäkelä, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **52** (2016) 2338–2341.
65. D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
66. M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6381–6389.
67. J.-L. Syssa-Magalé, K. Boubekour, B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **737** (2005) 103–107.
68. C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, J. Desper, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 5333–5336.
69. B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskólski, *CrystEngComm* **7** (2005) 355–358.*
70. S. Tothadi, P. Sanphui, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 5293–5302.
71. A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5317–5329.
72. M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5576–5582.
73. S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **49** (2013) 7791–7793.
74. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, J. C. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
75. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, J. C. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **5** (2014) 3158–3164.

76. D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 12483–12486.
77. D. Yan, D.-K. Bučar, A. Delori, B. Patel, G. O. Lloyd, W. Jones, X. Duan, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 8213–8219.
78. O. S. Bushuyev, T. Friščić i C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 541–545.
79. S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagosa, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **4** (2005) 163–166.*
80. J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H.-L. Cai i R.-G. Xiong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 20786–20796.
81. O. Dumele, B. Schreib, U. Warzok, N. Trapp, C. A. Schalley, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 1152–1157.
82. C. B. Aakeröy, A. Rajbanshi, P. Metrangolo, G. Resnati, M. F. Parisi, J. Desper, T. Pilati, *CrystEngComm* **14** (2012) 6366–6368.
83. L. Turunen, U. Warzok, R. Puttreddy, N. K. Beyeh, C. A. Schalley, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 14033–14036.
84. N. K. Beyeh, F. Pan, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7303–7307.
85. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, P. D. Chopade, J. Desper, *Dalton Trans.* **40** (2011) 12160–12168.
86. P. I. Hidalgo, S. Leal, C. A. Jiménez, E. Vöhringer-Martinez, B. Herrera, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, D. W. Bruce, *CrystEngComm* **18** (2016) 42–47.
87. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2662–2670.
88. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
89. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
90. I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 11538–11541.
91. D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6193–6197.
92. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
93. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Fourmigué, D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6227–6238.
94. D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5293–5299.

95. K. Raatikainen, J. Huuskonen, M. Lahtinen, P. Metrangolo, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **16** (2009) 2160–2162.
96. K. Raatikainen, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 3638–3646.
97. K. Raatikainen, K. Rissanen, *Chem. Sci.* **3** (2012) 1235–1239.
98. A. Carletta, M. Zbačnik, M. van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
99. S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **52** (2016) 7676–7679.
100. S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 4936–4943.
101. S. Saha, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 1975–1983.
102. S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **53** (2017) 6371–6374.
103. S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **54** (2018) 6348–6351.
104. H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 16–17.
105. P. Metrangolo, C. Präsang, G. Resnati, R. Liantonio, A. C. Whitewood, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* (2006) 3290–3292.
106. D. W. Bruce, P. Metrangolo, F. Meyer, C. Präsang, G. Resnati, G. Terraneo, A. C. Whitewood, *New J. Chem.* **32** (2008) 477–482.
107. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. G. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
108. P. Smart, G. M. Espallargas, L. Brammer, *CrystEngComm* **10** (2008) 1335–1344.
109. P. Smart, Á. Bejarano-Villafuerte, L. Brammer, *CrystEngComm* **15** (2013) 3151–3159.
110. P. Smart, Á. Bejarano-Villafuerte, R. M. Hendry, L. Brammer, *CrystEngComm* **15** (2013) 3160–3167.
111. I. J. Vittoria-Yrezabal, R. A. Sullivan, S. L. Purver, C. Curfs, C. C. Tang, L. Brammer, *CrystEngComm* **13** (2011) 3189–3196.
112. H. M. Titi, R. Patra, I. Goldberg, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 14941–14949.
113. G. Nandi, H. M. Titi, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 3557–3566.
114. H. M. Titi, G. Nandi, B. K. Tripuramallu, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3063–3075.
115. J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, C. B. Aakeröy, *Crystals* **7** (2017) članak 226.
116. M. Borovina, I. Kodrin, M. Đaković, *CrystEngComm* **20** (2018) 539–549.
117. F. Fernandez-Palacio, M. Saccone, A. Priimagi, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **18** (2016) 2251–2257.
118. J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, G. M. Espallargas, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* **12** (2010) 2339–2342.

119. A. D. Burrows, M. F. Mahon, P. R. Raithby, A. J. Warren, S. J. Teat, J. E. Warren, *CrystEngComm* **14** (2012) 3658–3666.
120. R. A. Gossage, A. D. Ryabov, A. L. Spek, D. J. Stufkens, J. A. M. van Beek, R. van Eldik, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 2488–2497.
121. B. A. Uzoukwu, K. Gloe, O. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 108–113.
122. A. Rana, R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, L. R. Falvello, *Polyhedron* **21** (2002) 1023–1030.
123. O. Sigouin, C. Reber, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2059–2066.
124. K.-L. Yip, W.-Y. Yu, P.-M. Chan, N.-Y. Zhu, C.-M. Che, *Dalton Trans.* (2003) 3556–3566.
125. T. Watanabe, M. Uemura, *Chem. Commun.* (1998) 871–872.
126. J. Ruiz, R. Arauz, V. Riera, M. Vivanco, S. Garcia-Granda, A. Menendez-Velazquez, *Organometallics* **13** (1994) 4162–4163.
127. J. A. Dunn, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 8–13.
128. H. Wang, T. Hagihara, H. Ikezawa, H. Tomizawa, E. Miki, *Inorg. Chim. Acta* **299** (2000) 80–90.
129. T. Leonhardt, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.* **B52** (1997) 25–29.
130. H. R. Khavasi, F. Norouzi, A. A. Tehrani, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 2579–2583.
131. S. Jin, D. Wang, X. Wang, M. Guo, Q. Zhao, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **18** (2008) 300–303.
132. A. A. Tehrani, A. Morsali, M. Kubicki, *Dalton Trans.* **44** (2015) 5703–5712.
133. G. Nandi, I. Goldberg, *CrystEngComm* **16** (2014) 8327–8333.
134. S. Q. Zang, Y. J. Fan, J. B. Li, H. W. Hou, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 3395–3405.
135. S. Q. Zang, M. M. Dong, Y. J. Fan, H. W. Hou, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 1239–1246.
136. M. M. Dong, L. L. He, Y. J. Fan, S. Q. Zang, H. W. Hou, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 3353–3364.
137. B. Li, M. M. Dong, H. T. Fan, C. Q. Feng, S. Q. Zang, L. Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 6325–6336.
138. Y. L. Wei, X. Y. Li, T. T. Kang, S. N. Wang, S. Q. Zang, *CrystEngComm* **16** (2014) 223–230.
139. M. Đaković, M. Borovina, M. PISAČIĆ, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
140. M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 681–695.
141. I.-R. Jeon, C. Mathanière, R. Clérac, M. Rouzières, O. Jeannin, E. Trzop, E. Collet, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **53** (2017) 10283–10286.
142. F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* **7** (2005) 350–354.
143. G. M. Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 435–440.

144. F. Zordan, L. Brammer, *Acta Cryst. B* **60** (2004) 512–519.
145. R. D. Willet, F. Awwadi, R. Butcher, S. Haddad, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **3** (2003) 301–311.
146. F. Awwadi, R. D. Willet, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 624–632.
147. G. M. Espallargas, L. Brammer, D. R. Allan, C. R. Pulham, N. Robertson, J. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 9058–9071.
148. L. Brammer, G. M. Espallargas, H. Adams, *CrystEngComm* **5** (2003) 343–345.
149. F. Zordan, G. M. Espallargas, L. Brammer, *CrystEngComm* **8** (2006) 425–431.
150. S. Derossi, L. Brammer, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 1666–1677.
151. G. M. Espallargas, A. J. Florence, J. van de Streek, L. Brammer, *CrystEngComm* **13** (2011) 4400–4404.
152. N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, C. Piludu, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 495–497.
153. T. M. Barclay, A. W. Cordes, J. R. Mingie, R. T. Oakley, K. E. Preuss, *CrystEngComm* **2** (2000) 89–91.
154. M. Wei, R. D. Willet, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3780–3784.
155. T. Imakubo, M. Kobayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 3973–3981.
156. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Chem. Commun.* (1995) 1667–1668.
157. L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, R. Świetlik, *Comptes Rendus Chimie* **8** (2005) 1286–1297.
158. T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 159–161.
159. A. Ranganathan, A. El-Ghayoury, C. Mézière, E. Harté, R. Clérac, P. Batail, *Chem. Commun.* (2006) 2878–2880.
160. Y. Yamashita, M. Tomura, M. B. Zaman, *Chem. Commun.* (1998) 1657–1658.
161. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 2493–2506.
162. A. Miyazaki, H. Yamazaki, M. Aimatsu, T. Enoki, R. Watanabe, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3353–3366.
163. T. Devic, E. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 135–137.
164. T. Shirahata, M. Kibune, M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito, T. Imakubo, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3381–3390.
165. T. Imakubo, T. Shirahata, M. Kibune, H. Yoshino, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 4727–4735.
166. S. Haddad, F. Awwadi, R. D. Willet, *Cryst. Growth Des.* **3** (2003) 501–505.

167. Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, A. Tian, Q. Liu, J. Ma, E. Wang, N. Hu, *CrystEngComm* **7** (2005) 380–387.
168. Z. Han, Y. Gao, X. Zhai, J. Peng, A. Tian, Y. Zhao, C. Hu, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1225–12334.
169. Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4083–4084.
170. A. F. Hill, D. A. Tocher, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **24** (2005) 5342–5355.
171. M. G. Davlieva, S. V. Lindemann, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 4013–4021.
172. M. J. Zaworotko, T. S. Cameron, A. Linden, K. C. Sturge, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 996–1002.
173. J. M. Carola, D. D. Freedman, K. L. McLaughlin, P. C. Reim, W. J. Schmidt, R. G. Haas, W. J. Broome, E. A. deCarlo, S. L. Lawton, *Cryst. Struct. Commun.* **5** (1976) 393–
174. R. M. Fernandes Jr, G. M. de Oliveira, E. S. Lang, E. M. Vázquez-López, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 2687–2691.
175. S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Feild, A. Guloy, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5297–5302.
176. F. Ruthe, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Chem. Commun.* (1997) 1947–1948.
177. L.-J. Baker, C. E. F. Rickard, M. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **464** (1994) C4–C6.
178. I. Díaz, V. Fernández, J. L. Martínez, L. Beyer, A. Pilz, U. Müller, *Z. Naturforsch B* **53** (1998) 933–938.
179. D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 1833–1853.
180. R. Al-Far, B. F. Ali, *J. Chem. Cryst.* **37** (2007) 333–341.
181. F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 10221–10228.
182. S. V. Rosokha, C. L. Stern, M. K. Vinakos, *CrystEngComm* **18** (2016) 488–495.
183. J. E. Ormond-Prout, P. Smart, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 205–216.
184. G. M. Espallargas, J. van de Streek, P. Fernandes, A. J. Florence, M. Brunelli, K. Shankland, L. Brammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 8892–8896.
185. G. Valle, R. Ettore, *Acta Cryst. C* **50** (1994) 1221–1222.
186. K. Ueda, T. Sugimoto, C. Faulmann, P. Cassoux, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2333–2338.
187. A. S. Batsanov, A. J. Moore, N. Robertson, A. Green, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, A. E. Underhill, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 387–389.
188. J. Nishijo, E. Ogura, J. Yamaura, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Takano, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *Solid State Commun.* **116** (2000) 661–664.
189. M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9979–9986.
190. K. Hervé, O. Cadot, S. Golhen, K. Costuas, J.-F. Halet, T. Shirahata, T. Muto, T. Imakubo, A. Miyazaki, L. Ouahab, *Chem. Mater.* **18** (2006) 790–797.

191. M. Sato, Y. Sato, S. Yano, S. Yoshikawa, K. Toriumi, H. Itoh, T. Itoh, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2360–2364.
192. Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Tajima, A. Nakao, H. Cui, R. Kato, *CrystEngComm* **15** (2013) 3200–3211.
193. B. N. Ghosh, M. Lahtinen, E. Kalenius, P. Mal, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2527–2534.
194. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
195. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **20** (2018) 2258–2266.
196. M. C. Pfrunder, A. J. Brock, J. J. Brown, A. Grosjean, J. Ward, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, *Chem. Commun.* **54** (2018) 3974–3976.
197. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1097–1098.
198. A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, D. M. Ivanov, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3626–3636.
199. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
200. D. Cinčić, Schiffove baze izvedene iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i aromatskih monoamina te njihovi koordinacijski spojevi s bakrom(II), niklom(II) i kobaltom(II), Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
201. A. P. Hammersley, *ESRF Internal Report*, **ESRF97HA02T**, 1997
202. C. Prescher i V. B. Prakapenka, *High Pressure Res.* **35** (2015) 223–230.
203. E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **8** (1975) 1–7.
204. B. Hinrichsen, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Z. Kristallogr. (Suppl.)* **23** (2006) 231–236.
205. P. Julien, neobjavljena skripta
206. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71.
207. Topas V5, Bruker AXS (2014)
208. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska; Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska; Philips X'Pert Plus 1.0, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska
209. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
210. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
211. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
212. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112–122.

213. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **71** (2015) 3–8.
214. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837–838.
215. M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, CrystalExplorer17 (2017), University of Western Australia
216. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
217. STARe Software v.15.00., Mettler-Toledo GmbH (2016)
218. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, jr.; J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
219. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648–5652.
220. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104
221. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3297–3305.
222. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 1057–1065.
223. T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 51–57.
224. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0.8; Semicem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.
225. M. Ivković, Utjecaj reakcijskih uvjeta na ishod kondenzacije 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-aminopiridina, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
226. A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **29** (2010) 117–138.
227. M. Rubčić, K. Užarević, I. Halasz, N. Bregović, M. Mališ, I. Đilović, Z. Kokan, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, V. Tomišić, *Chem. Eur. J.* **18** (2012) 5620–5631.
228. M. Juribašić, N. Bregović, V. Stilinović, V. Tomišić, M. Cindrić, P. Šket, J. Plavec, M. Rubčić, K. Užarević, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 17333–17345.
229. M. Zbačnik, B. Kaitner, *Croat. Chem. Acta* **89** (2016) 125–132.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Popis reagensa i otapala korištenih u ovome radu, te njihovih proizvođača.

tvar	proizvođač
4aaf	Merck
3aaf	Merck
4ap	Acros Organics
3ap	Merck
4ab	Acros Organics
4abn	Acros Organics
3abn	Acros Organics
4noa	Kemika
3noa	Acros Organics
5a2mp	Acros Organics, Alfa Aesar
am	Acros Organics
naft	Aldrich
14tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
13tfib	Manchester Organics
12tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
135tfib	Manchester Organics
14tfbb	Alfa Aesar
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	Acros Organics
Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	Merck
Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	Acros Organics
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	Kemika
diklormetan	Alkaloid
kloroform	Scharlau
tetraklormetan	Kemika
benzen	Kemika
toluen	T. T. T.
<i>o</i> -ksilen	Merck
smjesa ksilena	Kemika
klorbenzen	Kemika
<i>n</i> -heksan	Carlo Erba
cikloheksan	Fisher Chemical
dietil-eter	J. T. Baker
dimetilsulfoksid	Scharlau
<i>N,N</i> -dimetilformamid	Fisher Chemical
metanol	Carlo Erba
etanol	Gram-Mol
propan-1-ol	Kemika, Fisher Chemical
propan-2-ol	Merck
butan-1-ol	Kemika
2-kloretanol	Aldrich

Tablica D1. (nastavak)

tvar	proizvođač
2,2,2-trifluoetanol	Merck
acetonitril	J. T. Baker
nitrometan	Fluka
aceton	Gram-Mol
butanon	Kemika
pentan-2-on	Merck
tetrahidrofuran	J. T. Baker
triethylamin	Fisher Chemical
piridin	Fisher Chemical
1,4-dioksan	Aldrich
etil-acetat	Kemika
butil-acetat	Kemika
metil-benzoat	Aldrich
etil-acetoacetat	Merck

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	Cu(n4aa) ₂	Ni(n4aa) ₂	Zn(n4aa) ₂
molekulska formula	C ₃₈ H ₂₈ CuN ₂ O ₄	C ₃₈ H ₂₈ NiN ₂ O ₄	C ₃₈ H ₂₈ ZnN ₂ O ₄
M_r	640,16	635,33	641,99
kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	7,9544(8)	7,7753(6)	9,0026(5)
$b / \text{Å}$	9,2784(8)	9,7450(8)	12,9523(5)
$c / \text{Å}$	10,5180(8)	10,0000(6)	13,5442(7)
$\alpha / ^\circ$	72,505(7)	76,036(6)	80,102(4)
$\beta / ^\circ$	86,200(7)	88,626(6)	89,979(4)
$\gamma / ^\circ$	79,763(7)	82,812(7)	73,794(4)
$V / \text{Å}^3$	728,51(12)	729,52(10)	1492,09(13)
Z	1	1	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,459	1,446	1,429
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,52 x 0,16 x 0,02	0,47 x 0,11 x 0,03	0,39 x 0,30 x 0,06
μ / mm^{-1}	0,797	0,712	0,869
$F(000)$	331	330	664
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	7032 / 2546	8837 / 3115	16020 / 5236
broj parametara	206	206	408
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,568; -0,210	0,332; -0,323	0,261; -0,326
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0472	0,0518	0,0364
wR(F^2)	0,1080	0,1141	0,0902
Goodness-of-fit, S	0,812	0,990	0,889

Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	Co(n4aa) ₂	Cu(nam) ₂	(4aaf) ₂ (14tfib)
molekulska formula	C ₃₈ H ₂₈ CoN ₂ O ₄	C ₃₀ H ₃₀ CuN ₄ O ₄	(C ₈ H ₉ NO) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)
M_r	635,55	574,12	672,2
kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	8,9981(6)	8,6883(9)	6,1553(3)
$b / \text{Å}$	12,9612(15)	9,7528(10)	9,6907(6)
$c / \text{Å}$	13,5260(12)	15,362(2)	10,8382(5)
$\alpha / ^\circ$	80,177(9)	90	113,014(5)
$\beta / ^\circ$	89,963(6)	102,623(12)	96,686(4)
$\gamma / ^\circ$	73,833(8)	90	104,202(5)
$V / \text{Å}^3$	1491,1(2)	1270,3(3)	560,28(6)
Z	2	2	1
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,416	1,501	1,992
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,46 x 0,11 x 0,06	0,39 x 0,12 x 0,07	0,54 x 0,45 x 0,14
μ / mm^{-1}	0,622	0,906	2,862
$F(000)$	658	598	322
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	12169 / 5197	18097 / 2769	7170 / 2381
broj parametara	408	178	154
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,419; -0,322	0,460; -0,285	0,410; -0,703
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0699	0,0342	0,020
wR(F^2)	0,1622	0,0740	0,049
Goodness-of-fit, S	0,973	0,746	1,078

Tablica D4. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(4ap)(14tfib)	(3ap)(14tfib)	(4ab)₂(14tfib)
molekulska formula	(C ₅ H ₆ N ₂)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₅ H ₆ N ₂)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₁₃ H ₁₁ NO) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)
M_r	495,98	496,0	796,4
kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>P nma</i>	<i>P 2₁/n</i>	<i>P 2₁/n</i>
$a / \text{Å}$	25,057(3)	7,5682(17)	8,4300(7)
$b / \text{Å}$	10,7422(14)	13,372(3)	5,6597(4)
$c / \text{Å}$	5,1446(6)	14,198(2)	31,140(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	90	105,457(1)	94,781(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	1384,7(3)	1384,9(5)	1480,5(2)
Z	4	4	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,379	2,379	1,786
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,44 x 0,13 x 0,09	0,61 x 0,31 x 0,16	0,74 x 0,29 x 0,10
μ / mm^{-1}	4,574	4,574	2,182
$F(000)$	912	912	772
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	7716 / 1593	6550 / 2281	14877 / 3213
broj parametara	100	178	196
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,606; -0,756	0,993; -1,067	0,621; -0,428
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0342	0,053	0,033
wR(F^2)	0,0677	0,139	0,090
Goodness-of-fit, S	1,086	0,922	0,898

Tablica D5. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(3abn)(14tfib)	(4noa)₂(14tfib)	(5a2mp)₂(14tfib)
molekulska formula	(C ₇ H ₆ N ₂)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₆ H ₆ N ₂ O ₂) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₆ H ₈ N ₂ O) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)
M_r	520,0	678,1	650,2
kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
$a / \text{Å}$	8,4368(10)	9,4529(6)	6,0259(3)
$b / \text{Å}$	8,4962(2)	10,6844(8)	8,6495(4)
$c / \text{Å}$	11,8803(10)	12,1719(17)	20,3527(13)
$\alpha / ^\circ$	100,565(11)	96,727(2)	90
$\beta / ^\circ$	107,57	112,766(4)	93,507(5)
$\gamma / ^\circ$	105,95	103,570(6)	90
$V / \text{Å}^3$	746,97(11)	1071,86(19)	1058,82(10)
Z	2	2	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,312	2,101	2,039
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,63 x 0,34 x 0,15	0,60 x 0,28 x 0,11	0,46 x 0,25 x 0,17
μ / mm^{-1}	4,246	3,002	3,027
$F(000)$	480	644	620
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	7773 / 3215	11446 / 3771	6366 / 2077
broj parametara	196	301	143
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,478; -0,766	0,795; -0,809	0,793; -0,795
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,027	0,037	0,029
w $R(F^2)$	0,059	0,141	0,092
Goodness-of-fit, S	0,882	0,818	0,995

Tablica D6. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(5a2mp)(135tfib)	(am)(135tfib)₂	(n3ap)₂(14tfib)
molekulska formula	(C ₆ H ₈ N ₂ O)(C ₆ I ₃ F ₃)	(C ₄ H ₁₀ NO)(C ₆ I ₃ F ₃) ₂	(C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)
M_r	633,90	1121,66	898,42
kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	7,4631(4)	9,4581(8)	16,986(5)
$b / \text{Å}$	9,2141(5)	9,5043(7)	6,1720(11)
$c / \text{Å}$	12,3677(5)	14,7979(12)	16,310(5)
$\alpha / ^\circ$	94,387(4)	104,369(7)	90
$\beta / ^\circ$	102,728(5)	94,904(7)	104,56(3)
$\gamma / ^\circ$	101,813(5)	96,230(7)	90
$V / \text{Å}^3$	805,39(7)	1272,24(18)	1655,0(8)
Z	2	2	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,614	2,928	1,803
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,50 x 0,35 x 0,23	0,40 x 0,26 x 0,05	0,48 x 0,05 x 0,01
μ / mm^{-1}	5,850	7,381	1,965
$F(000)$	576	1000	876
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	10368 / 3492	7633 / 4435	7660 / 2902
broj parametara	199	280	227
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,593; -1,133	1,107; -1,437	0,793; -0,795
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0279	0,0472	0,0417
wR(F^2)	0,0682	0,1333	0,0756
Goodness-of-fit, S	1,079	1,325	0,657

Tablica D7. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(n3ap)(13tfib) forma I	(n3ap)(13tfib) forma II	(n5a2mp)(14tfib)
molekulska formula	(C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂)(C ₆ I ₂ F ₄)
M_r	650,14	650,14	680,16
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$a / \text{Å}$	20,016(3)	13,9049(17)	4,9948(4)
$b / \text{Å}$	7,0326(8)	5,1499(5)	33,429(3)
$c / \text{Å}$	15,5448(13)	29,998(4)	13,6220(13)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	97,306(10)	95,333(11)	94,289(7)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	2170,4	2138,8(4)	2268,1(3)
Z	4	4	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,990	2,019	1,992
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm^3	0,50 x 0,10 x 0,03	0,48 x 0,21 x 0,09	0,48 x 0,21 x 0,15
μ / mm^{-1}	2,948	2,992	2,829
$F(000)$	1232	1232	1296
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	11684 / 3796	10684 / 3740	36722 / 4955
broj parametara	280	281	299
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,639; -0,598	0,537; -0,344	0,793; -0,795
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0741	0,0293	0,0425
w $R(F^2)$	0,1389	0,0553	0,1384
Goodness-of-fit, S	0,927	0,795	0,837

Tablica D8. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(nam) ₂ (14tfib)	(nam)(135tfib)	(nam)(ipfb)
molekulska formula	(C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂)(C ₆ I ₃ F ₃)	(C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂)(C ₆ I ₁ F ₅)
M_r	914,46	766,06	550,26
kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
$a / \text{Å}$	6,6243(6)	4,7498(10)	9,2290(12)
$b / \text{Å}$	10,0822(9)	14,301(3)	6,3826(8)
$c / \text{Å}$	26,746(2)	18,322(3)	34,672(5)
$\alpha / ^\circ$	90	72,225(17)	90
$\beta / ^\circ$	95,400(9)	87,257(15)	90,613(13)
$\gamma / ^\circ$	90	88,802(17)	90
$V / \text{Å}^3$	1778,4(3)	1183,8(4)	2042,2(5)
Z	4	2	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,708	2,149	1,790
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,46 x 0,14 x 0,06	0,50 x 0,05 x 0,05	0,50 x 0,34 x 0,05
μ / mm^{-1}	1,834	4,004	1,634
$F(000)$	900	716	1080
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	6057 / 3072	9677 / 5102	18617 / 3597
broj parametara	227	280	281
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,471; -0,558	1,318; -1,377	0,516; -0,576
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0345	0,0761	0,0274
$wR(F^2)$	0,0941	0,2229	0,0515
Goodness-of-fit, S	0,871	0,988	0,804

Tablica D9. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(nam)(14tffb)	[Cu(n4aa) ₂](13tffb) ₂
molekulska formula	(C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂)(C ₆ Br ₂ F ₄)	(C ₃₈ H ₂₈ CuN ₂ O ₄)(C ₆ I ₂ F ₄) ₂
M_r	564,18	1443,88
kristalni sustav	monoklinski	rompski
prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P bca$
$a / \text{Å}$	9,1595(15)	21,8253(11)
$b / \text{Å}$	6,3735(10)	8,9229(5)
$c / \text{Å}$	36,395(5)	24,3845(11)
$\alpha / ^\circ$	90,046(13)	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2124,7(6)	4748,8(4)
Z	4	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,764	2,020
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,40 x 0,20 x 0,09	0,41 x 0,15 x 0,05
μ / mm^{-1}	3,871	2,745
$F(000)$	1112	2748
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	13451 / 3715	27448 / 5133
broj parametara	281	314
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,491; -0,376	0,803; -1,107
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0545	0,0540
wR(F^2)	0,1300	0,1641
Goodness-of-fit, S	0,735	1,015

Tablica D10. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	[Cu(n4aa) ₂](ipfb)	[Cu(n4aa) ₂](14tfbb)
molekulska formula	(C ₃₈ H ₂₈ CuN ₂ O ₄)(C ₆ IF ₅)	(C ₃₈ H ₂₈ CuN ₂ O ₄)(C ₆ Br ₂ F ₄)
M_r	934,12	948,04
kristalni sustav	triklinski	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	8,37410(10)	8,1416(4)
$b / \text{Å}$	9,3035(10)	9,3376(4)
$c / \text{Å}$	24,1746(11)	12,7624(4)
$\alpha / ^\circ$	87,918(2)	82,016(3)
$\beta / ^\circ$	86,963(7)	82,464(3)
$\gamma / ^\circ$	86,394(3)	84,925(4)
$V / \text{Å}^3$	1876,0(2)	950,09(7)
Z	2	1
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,654	1,657
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,50 x 0,43 x 0,23	0,49 x 0,45 x 0,05
μ / mm^{-1}	1,478	2,745
$F(000)$	930	473
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	19116 / 6558	13726 / 3330
broj parametara	519	260
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	2,065; -0,661	0,273; -0,387
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0652	0,0300
w $R(F^2)$	0,2337	0,0721
Goodness-of-fit, S	1,094	0,847

Tablica D11. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	[Ni(n4aa) ₂](14tfib)	[Ni(n4aa) ₂](13tfib) ₂
molekulska formula	(C ₃₈ H ₂₈ NiN ₂ O ₄)(C ₆ I ₂ F ₄)	(C ₃₈ H ₂₈ NiN ₂ O ₄)(C ₆ I ₂ F ₄) ₂
M_r	1037,19	1439,05
kristalni sustav	triklinski	rompski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P bca$
$a / \text{Å}$	7,9981(4)	21,8945(16)
$b / \text{Å}$	9,4003(5)	8,8679(8)
$c / \text{Å}$	12,9359(9)	24,2668(19)
$\alpha / ^\circ$	83,600(5)	90
$\beta / ^\circ$	83,142(5)	90
$\gamma / ^\circ$	86,920(4)	90
$V / \text{Å}^3$	958,80(10)	4711,6(7)
Z	1	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,796	2,029
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,18 x 0,09 x 0,02	0,45 x 0,15 x 0,08
μ / mm^{-1}	2,183	3,113
$F(000)$	508	2744
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	16931 / 3355	35798 / 4137
broj parametara	260	314
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,419; -0,322	0,382; -0,404
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0362	0,0319
wR(F^2)	0,0843	0,0369
Goodness-of-fit, S	0,785	0,542

Tablica D12. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	[Ni(n4aa) ₂](ipfb)	[Ni(n4aa) ₂](14tfbb)
molekulska formula	(C ₃₈ H ₂₈ NiN ₂ O ₄)(C ₆ IF ₅)	(C ₃₈ H ₂₈ NiN ₂ O ₄)(C ₆ Br ₂ F ₄) ₂
M_r	929,29	943,21
kristalni sustav	triklinski	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	8,2836(3)	8,0051(11)
$b / \text{Å}$	9,2590(3)	9,3638(10)
$c / \text{Å}$	24,3519(9)	12,8135(16)
$\alpha / ^\circ$	87,604(3)	83,900(9)
$\beta / ^\circ$	87,571(3)	82,127(11)
$\gamma / ^\circ$	86,768(3)	85,486(10)
$V / \text{Å}^3$	1861,64(11)	944,0(2)
Z	2	1
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,658	1,659
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,37 x 0,20 x 0,15	0,45 x 0,15 x 0,08
μ / mm^{-1}	1,423	2,698
$F(000)$	928	472
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	29830 / 6505	10454 / 4022
broj parametara	519	260
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,365; -0,316	0,441; -0,806
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0286	0,0645
wR(F^2)	0,0642	0,2261
Goodness-of-fit, S	0,837	1,012

Tablica D13. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	[Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	Cu(n3ap) ₂	n4aa forma I
molekulska formula	(C ₃₀ H ₃₀ CuN ₄ O ₄) ₂ (C ₆ I ₂ F ₄) ₃	C ₃₂ H ₂₂ CuN ₄ O ₂	C ₁₉ H ₁₅ NO ₂
M_r	2353,82	558,07	289,32
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	25,841(3)	13,3612(18)	4,4188(12)
$b / \text{Å}$	6,6896(6)	7,8073(11)	11,6302(19)
$c / \text{Å}$	25,066(3)	12,5910(15)	14,187(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90	85,861(18)
$\beta / ^\circ$	111,471(13)	103,748(14)	85,72(2)
$\gamma / ^\circ$	90	90	89,428(17)
$V / \text{Å}^3$	4032,3(8)	1275,8(3)	725,2(3)
Z	4	2	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,939	1,453	1,325
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
dimenzije kristala / mm ³	0,49 x 0,10 x 0,02	0,50 x 0,26 x 0,09	0,51 x 0,47 x 0,03
μ / mm^{-1}	2,912	0,894	0,086
$F(000)$	2264	574	304
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	42424 / 7051	6705 / 2235	5607 / 3129
broj parametara	514	178	200
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,035; -0,659	0,870; -0,637	0,165; -0,166
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0372	0,0611	0,0704
$wR(F^2)$	0,1014	0,1468	0,1600
Goodness-of-fit, S	0,698	0,832	0,880

Tablica D14. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije amina

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg 4aaf + 30,0 mg 14tfib	1,0 mL MeOH
40,0 mg 4aaf + 59,4 mg 14tfib	2,0 mL MeOH
20,0 mg 4aaf + 30,0 mg 14tfib	1,5 mL EtOH
40,0 mg 4aaf + 60,0 mg 14tfib	2,5 mL EtOH
20,0 mg 4aaf + 30,0 mg 14tfib	1,5 mL propan-1-ol
20,0 mg 4aaf + 44,5 µL 13tfib	1,0 mL aceton
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL aceton
60,0 mg 4aaf + 67,0 µL 13tfib	1,0 mL aceton
20,0 mg 4aaf + 44,5 µL 13tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL propan-1-ol
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL acetonitril
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL benzen
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL butanon
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL pentan-2-on
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL etil-acetat
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL butil-acetat
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL smjesa ksilena
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL kloroform
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL diklormetan
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL MeOH
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	0,5 mL EtOH + 0,5 mL voda
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL voda
20,0 mg 4aaf + 12,0 µL 13tfib	0,5 mL MeOH + 0,5 mL voda
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL aceton
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL benzen
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL MeOH
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 0,5 mL EtOH
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL diklormetan
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL kloroform
10,0 mg 3aaf + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL etil-acetat
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL MeOH
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL EtOH
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL acetonitril
14,0 mg 4ap + 30,0 mg 14tfib	1,5 mL acetonitril
42,0 mg 4ap + 90,0 mg 14tfib	1,5 mL acetonitril
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 0,5 mL EtOH
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL aceton
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL kloroform
14,0 mg 4ap + 30,0 mg 14tfib	2,0 mL kloroform + 1,0 mL acetonitril
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL EtOH + 0,5 mL benzen
14,0 mg 4ap + 30,0 mg 14tfib	0,5 mL EtOH + 0,5 mL benzen
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH + 0,5 mL tetrahidrofuran
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL EtOH + 0,5 mL diklormetan
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH + 0,5 mL EtOH
7,0 mg 4ap + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL aceton + 0,5 mL voda

Tablica D14. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH
40,0 mg 3ap + 86,4 mg 14tfib	1,5 mL MeOH
40,0 mg 3ap + 86,0 mg 14tfib	1,5 mL acetonitril
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 14tfib	0,5 mL EtOH
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 14tfib	0,5 mL benzen
20,0 mg 3ap + 42,7 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
20,0 mg 3ap + 43,0 mg 14tfib	1,5 mL EtOH + 1,0 mL voda
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 14tfib	1,5 mL MeOH
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 14tfib	1,5 mL EtOH + 0,5 mL voda
10,0 mg 3ap + 42,7 mg 14tfib	2,0 mL MeOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,0 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	2,0 mL benzen, dodan mehanokemijski produkt kao kristalizacijske klice
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL 2,2,2-trifluoretanol
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL etanol
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,0 mL acetonitril
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL diklormetan, kristalizacijska posudica začepljena čepom
11,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL propan-1-ol
40,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	2,0 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,0 mL benzen + 1,0 mL <i>n</i> -heksan
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,0 mL petroleter + 1,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	0,5 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	2,5 mL EtOH + 1,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,5 mL acetonitril + 1,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	2,5 mL 2,2,2-trifluoretanol + 1,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	0,5 mL benzen
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	0,5 mL butanon
20,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap)₂(14tfib)	25,0 µL acetonitril
20,0 mg 3ap + 64,0 µL 13tfib	1,0 mL aceton

Tablica D14. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg 3ap + 64,0 µL 13tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg 3ap + 43,0 mg 12tfib	1,0 mL MeOH
10,0 mg 3ap + 22,0 mg 12tfib	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL MeOH
10,0 mg 3ap + 43,0 mg 12tfib	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL MeOH
20,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap) ₂ (12tfib)	25,0 µL acetonitril
20,0 mg mehanokemijskog produkta (3ap) ₂ (12tfib)	50,0 µL acetonitril
7,1 mg 3ap + 10,3 mg 135tfib	1,5 mL MeOH
22,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL MeOH, prekriveno parafilmom
22,0 mg 3ap + 40,0 mg 135tfib	2,0 mL MeOH, prekriveno parafilmom
8,6 mg 3ap + 10,2 mg 135tfib	1,5 mL acetonitril
11,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL acetonitril
6,0 mg 3ap + 10,8 mg 135tfib	1,5 mL EtOH
11,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL EtOH
11,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL EtOH, prekriveno parafilmom
5,3 mg 3ap + 9,6 mg 135tfib	1,5 mL aceton
11,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL aceton
22,0 mg 3ap + 40,0 mg 135tfib	2,0 mL aceton, prekriveno parafilmom
11,0 mg 3ap + 20,0 mg 135tfib	1,0 mL aceton, uska i dugačka kristalizirka, prekriveno parafilmom
11,1 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL aceton
33,3 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL aceton
5,4 mg 3ap + 9,9 mg 135tfib	1,5 mL butil-acetat
11,0 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL benzen
33,3 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL benzen
33,3 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL etil-acetat
33,3 mg 3ap + 60,0 mg 135tfib	1,0 mL 1,4-dioksan
40,0 mg 4ab + 40,0 mg 14tfib	2,0 mL MeOH
40,0 mg mehanokemijskog produkta (4ab) ₂ (14tfib)	0,75 mL butanon
72,0 mg mehanokemijskog produkta (4ab) ₂ (14tfib)	0,5 mL EtOH + 1,0 mL aceton
40,0 mg mehanokemijskog produkta (4ab) ₂ (14tfib)	0,1 mL diklormetan
20,0 mg 3abn + 36,0 mg 14tfib	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL MeOH
20,0 mg 3abn + 35,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH + 0,5 mL tetrahidrofur
40,0 mg 3abn + 68,0 mg 14tfib	2,0 mL MeOH
40,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn) ₂ (14tfib)	1,5 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn) ₂ (14tfib)	2,0 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn) ₂ (14tfib)	1,0 mL aceton
11,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn) ₂ (14tfib)	1,5 mL EtOH
11,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn) ₂ (14tfib)	1,0 mL acetonitril

Tablica D14. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	1,0 mL benzen
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	1,5 mL diklormetan, kristalizacijska posudica začepljena čepom
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	2,5 mL 2,2,2-trifluoretanol
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	2,0 mL EtOH + 1,0 mL voda
20,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	1,5 mL acetonitril + 1,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	2,5 mL 2,2,2-trifluoretanol + 1,0 mL voda
73,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfib)	1,0 mL butanon
20,0 mg 3abn + 26,0 mg 14tfbb	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL MeOH
10,0 mg 3abn + 26,0 mg 14tfbb	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL MeOH
10,0 mg 3abn + 26,0 mg 14tfbb	1,0 mL <i>n</i> -heksan + 1,0 mL dietil-eter
10,0 mg 3abn + 26,0 mg 14tfbb	2,0 mL butanon
73,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfbb)	1,0 mL butanon
41,0 mg mehanokemijskog produkta (3abn)₂(14tfbb)	2,0 mL EtOH + 0,5 mL voda
20,0 mg 4noa + 29,1 mg 14tfib	0,5 mL MeOH
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL MeOH
40,0 mg 4noa + 60,0 mg 14tfib	2,0 mL MeOH
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL EtOH
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL acetonitril
40,0 mg 4noa + 60,0 mg 14tfib	2,0 mL acetonitril
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 0,5 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
40,0 mg 4noa + 60,0 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL aceton
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL kloroform
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL benzen + 0,5 mL EtOH
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH + 0,5 mL THF
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
10,0 mg 4noa + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL diklormetan + 0,5 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 1,3 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O (10 mol% Cu ²⁺)	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 30,0 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O (230 mol% Cu ²⁺)	5,0 mL aceton
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 1,5 mg FeCl ₂ ·4H ₂ O (10 mol% Fe ²⁺)	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 30,0 mg FeCl ₂ ·4H ₂ O (200 mol% Fe ²⁺)	4,0 mL aceton + 1,0 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 2,0 mg CrCl ₃ ·6H ₂ O (10 mol% Cr ³⁺)	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH

Tablica D14. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 30,0 mg CrCl ₃ ·6H ₂ O (150 mol% Cr ³⁺)	4,0 mL aceton
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 1,8 mg NiCl ₂ ·6H ₂ O (10 mol% Ni ²⁺)	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
20,0 mg 4noa + 30,0 mg 14tfib + 30,0 mg NiCl ₂ ·6H ₂ O (10 mol% Ni ²⁺)	4,0 mL aceton
20,0 mg mehanokemijskog produkta (4noa)₂(14tfib)	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
20,0 mg mehanokemijskog produkta (4noa)₂(14tfib)	1,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
14,0 mg mehanokemijskog produkta (4noa)₂(14tfib)	0,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 15,0 mg 14tfib	2,0 mL aceton
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 15,0 mg 14tfib	1,5 mL diklormetan + 1,0 mL EtOH
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL 2,2,2-trifluoretanol + 1,0 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL MeOH
75,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 75,0 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL EtOH
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 15,0 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 30,0 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O + 15,0 mg 14tfib	4,0 mL aceton
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 30,0 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
15,0 mg CuCl ₂ (4noa)₂ + 45,0 mg CuCl ₂ ·2H ₂ O + 15,0 mg 14tfib	0,5 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL aceton
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL acetonitril
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL EtOH
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL diklormetan
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL kloroform
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL benzen
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	0,5 mL MeOH
40,0 μL 5a2mp + 65,0 mg 14tfib	1,0 mL MeOH
40,0 μL 5a2mp + 65,0 mg 14tfib	1,0 mL aceton
40,0 μL 5a2mp + 65,0 mg 14tfib	1,0 mL butanon
40,0 μL 5a2mp + 65,0 mg 14tfib	1,0 mL etil-acetat
15,0 μL 5a2mp + 24,0 mg 14tfib	1,0 mL <i>n</i> -heksan + 0,5 mL dietil-eter
30,0 μL 5a2mp + 48,0 mg 14tfib	2,0 mL <i>n</i> -heksan + 1,0 mL dietil-eter
4,0 μL 5a2mp + 4,9 μL 13tfib	1,0 mL aceton
4,0 μL 5a2mp + 4,9 μL 13tfib	0,5 mL EtOH + 0,5 mL aceton
4,0 μL 5a2mp + 4,9 μL 13tfib	0,5 mL acetonitril + 0,5 mL aceton
20,0 μL 5a2mp + 24,5 μL 13tfib	1,0 mL aceton
19,5 μL 5a2mp + 40,0 mg 135tfib	1,0 mL aceton
19,5 μL 5a2mp + 40,0 mg 135tfib	1,0 mL MeOH
12,0 μL am + 25,0 mg 14tfib	1,5 mL diklormetan
6,0 μL am + 12,5 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
6,0 μL am + 12,5 mg 14tfib	1,0 mL benzen

Tablica D14. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
12,0 μ L am + 25,0 mg 14tfib	1,5 mL benzen + 1,0 mL <i>n</i> -heksan
9,0 mg mehanokemijskog produkta (am)₂(14tfib)	1,0 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (am)₂(14tfib)	1,0 mL EtOH
9,0 mg mehanokemijskog produkta (am)₂(14tfib)	1,0 mL <i>n</i> -heksan + 1,0 mL dietil-eter
19,0 μ L am + 30,0 μ L 13tfib	1,0 mL EtOH
25,0 mg mehanokemijskog produkta (am)(13tfib)	1,0 mL EtOH, bez zagrijavanja
15,0 mg mehanokemijskog produkta (am)(135tfib)	1,0 mL EtOH, bez zagrijavanja
9,0 mg mehanokemijskog produkta (am)(135tfib)	1,0 mL MeOH, bez zagrijavanja

Tablica D15. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije imina

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg n4aa + 80,0 mg 14tfib	1,5 mL aceton
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	3,5 mL aceton
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	5,5 mL aceton
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	5,5 mL aceton
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	6,0 mL aceton
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	7,0 mL aceton
20,0 mg n4aa + 14,0 mg 14tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg n4aa + 7,0 mg 14tfib	1,6 mL propan-1-ol
10,0 mg n4aa + 7,0 mg 14tfib	1,5 mL 2,2,2-trifluoetanol
10,0 mg n4aa + 80,0 mg 14tfib	3,0 mL diklormetan
20,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	1,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg n4aa + 14,0 mg 14tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL MeOH
10,0 mg n4aa + 8,7 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
10,0 mg n4aa + 7,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan + 0,5 mL EtOH
10,0 mg n4aa + 80,0 mg 14tfib	2,0 mL aceton + 1,5 mL <i>n</i> -heksan
40,0 mg n4aa + 28,0 mg 14tfib	6,0 mL EtOH + 6,0 mL cikloheksan
10,0 mg n4aa + 80,0 mg 14tfib	3,0 mL aceton (n4aa) + 1,5 mL EtOH (14tfib)
10,0 mg n4aa + 160 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran (n4aa) + 2,0 mL EtOH (14tfib)
10,0 mg n4aa + 16,0 mg 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 20,0 mL vode, držano 1 sat na 110 °C
10,0 mg n4aa + 16,0 mg 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 10,0 mL EtOH, držano 1 sat na 110 °C
50,0 mg n4aa + 284,0 mg 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 10,0 mL EtOH, držano 1 sat na 110 °C
50,0 mg n4aa + 284,0 mg 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je smjesa 10,0 mL EtOH i 10,0 mL vode, držano 1 sat na 110 °C
1,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	1,0 mL aceton
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,5 mL aceton

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,5 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	4,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,5 mL propan-1-ol
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,0 mL acetonitril
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,0 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	1,5 mL diklormetan
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,0 mL 2,2,2-trifluoetanol
6,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	0,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	5,0 mL tetrahidrofuran
2,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,5 mL tetrahidrofuran
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,5 mL tetrahidrofuran
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	1,5 mL tetrahidrofuran + 1,5 mL EtOH
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	5,0 mL tetrahidrofuran + 1,5 mL H ₂ O
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL H ₂ O
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	4,0 mL EtOH + 3,0 mL H ₂ O
22,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	7,5 mL EtOH + 1,5 mL H ₂ O
22,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL H ₂ O
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL H ₂ O
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	2,5 mL tetrahidrofuran + čelična kuglica za mljevenje
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL H ₂ O
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda, šira kristalizacijska posudica
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,0 mL butanon + 3,0 mL EtOH
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	3,0 mL pentan-2-on + 3,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	1,5 mL EtOH + 0,75 mL butanon

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
22,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	7,5 mL acetonitril +1,5 mL H ₂ O, stavljeno u hladnjak
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	7,5 mL acetonitril +1,5 mL H ₂ O, 60 °C
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(14tfib)	4,0 mL EtOH, dio ostavljen neotopljen kao kristalizacijske klice
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	mehanokemijski produkt otapan u 0,5 mL butanona do zasićenja, zatim dodano još malo produkta kao kristalizacijske klice
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	mehanokemijski produkt otapan u 0,5 mL acetona do zasićenja, zatim dodano još malo produkta kao kristalizacijske klice
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	mehanokemijski produkt otapan u 0,5 mL acetonitrila do zasićenja, zatim dodano još malo produkta kao kristalizacijske klice
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	2,0 mL vode nadsloženo s 1,5 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,00 \text{ mg mL}^{-1}$)
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	2,0 mL vode nadsloženo s 1,0 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,00 \text{ mg mL}^{-1}$)
mehanokemijski produkt (n4aa)(14tfib)	2,0 mL vode nadsloženo s 2,0 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,00 \text{ mg mL}^{-1}$)
20,0 mg n4aa + 21,0 μL 13tfib	1,0 mL kloroform
20,0 mg n4aa + 21,0 μL 13tfib	1,0 mL pentan-2-on
21,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(12tfib)	7,5 mL EtOH + 1,5 mL voda
23,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(12tfib)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL voda
14,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(12tfib)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL voda
18,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(12tfib)	7,5 mL propan-1-ol + 1,5 mL voda
20,0 mg n4aa + 50,0 μL ipfb	1,0 mL diklormetan
10,0 mg n4aa + 300,0 μL ipfb	n4aa otopljen u ipfb
9,0 mg mehanokemijskog produkta (n4aa)(ipfb)	7,5 mL EtOH + 1,5 mL voda
3,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL MeOH
7,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH
7,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda
6,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL kloroform
4,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL aceton

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
4,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL propan-2-ol
3,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	1,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa) ₂ (14tfib)	3,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
mehanokemijski produkt (n3aa)(14tfib)	2,0 mL vode nadsloženo s 1,0 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,27 \text{ mg mL}^{-1}$)
mehanokemijski produkt (n3aa)(14tfib)	1,0 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,27 \text{ mg mL}^{-1}$) nadsloženo s 2,0 mL <i>n</i> -heksana
mehanokemijski produkt (n3aa)(14tfib)	2,0 mL tetraklormetana nadsloženo s 1,0 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,27 \text{ mg mL}^{-1}$)
mehanokemijski produkt (n3aa)(14tfib)	2,0 mL tetraklormetana nadsloženo s 1,5 mL otopine mehanokemijskog produkta u etanolu ($\gamma = 2,27 \text{ mg mL}^{-1}$)
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa)(ipfb)	7,5 mL EtOH + 1,5 mL voda
17,0 mg mehanokemijskog produkta (n3aa)(ipfb)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL voda
10,0 mg n3ap + 9,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan + 0,5 mL EtOH
10,0 mg n3ap + 9,0 mg 14tfib	1,0 mL EtOH + 1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n3ap + 16,0 mg 14tfib	1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n3ap + 16,0 mg 14tfib	1,0 mL acetonitril + 1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n3ap + 16,0 mg 14tfib	2,0 mL aceton + 2,0 mL <i>n</i> -heksan + 4,0 mL dietil-eter
20,0 mg n3ap + 16,0 mg 14tfib	2,0 mL aceton + 2,0 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 16,0 mg 14tfib	3,0 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL <i>n</i> -heksan
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL 2,2,2-trifluoretanol
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL acetonitril
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,0 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL benzen
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,75 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	0,75 mL tetrahidrofuran + 0,75 mL MeOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	0,75 mL MeOH + 0,75 mL acetonitril
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL etil-acetat
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL diklormetan, kristalizacijska posudica začepljena čepom

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL kloroform
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	1,5 mL propan-1-ol
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda, šira kristalizacijska posudica
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda
2,2 mg mehanokemijskog produkta (n3ap) ₂ (14tfib)	0,5 mL EtOH, dio ostavljen neotopljen kao kristalizacijske klice
20,0 mg n3ap + 25,0 µL 13tfib	1,5 mL EtOH
5,0 mg n3ap + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL EtOH
7,8 mg n3ap + 20,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH
1,7 mg n3ap + 60,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH
2,0 mg n3ap + 120,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH
2,0 mg n3ap + 120,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
7,1 mg n3ap + 20,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
7,4 mg n3ap + 20,0 µL 13tfib	6,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
7,7 mg n3ap + 20,0 µL 13tfib	10,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
20,0 mg n3ap + 25,0 µL 13tfib	1,0 mL kloroform
20,0 mg n3ap + 25,0 µL 13tfib	1,0 mL pentan-2-on
6,0 mg n3ap + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL EtOH + 1,5 mL voda
6,0 mg n3ap + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL 2,2,2-trifluoretanol
6,0 mg n3ap + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL 2,2,2-trifluoretanol + 1,5 mL voda
8,3 mg n3ap + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL 2,2,2-trifluoretanol + 2,0 mL voda
21,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(12tfib)	7,5 mL EtOH + 1,5 mL voda
18,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(12tfib)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL voda
10,0 mg n3ap + 11,0 µL ipfb	3,0 mL aceton
10,0 mg n3ap + 50,0 µL ipfb	3,0 mL aceton
10,0 mg n3ap + 6,0 µL ipfb	1,5 mL diklormetan
10,0 mg n3ap + 11,0 µL ipfb	1,5 mL diklormetan
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL diklormetan
10,0 mg n3ap + 11,0 µL ipfb	3,0 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	2,0 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	4,0 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 88,0 µL ipfb	1,0 mL EtOH
60,0 mg n3ap + 132,0 µL ipfb	2,5 mL EtOH
60,0 mg n3ap + 264,0 µL ipfb	2,5 mL EtOH
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL kloroform
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL 2,2,2-trifluoretanol
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL benzen
20,0 mg n3ap + 44,0 µL ipfb	1,0 mL etil-acetat

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL butil-acetat
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL acetonitril
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL klorbenzen
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL piridin
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL butanon
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL toluen
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL pentan-2-on
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL smjesa ksilena
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL cikloheksanol
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	1,0 mL butan-1-ol
10,0 mg n3ap + 11,0 μ L ipfb	1,0 mL MeOH + 1,5 mL aceton
10,0 mg n3ap + 11,0 μ L ipfb	2,0 mL toluen + 1,0 mL petroleter
10,0 mg n3ap + 11,0 μ L ipfb	2,0 mL diklormetan + 1,0 mL EtOH
10,0 mg n3ap + 11,0 μ L ipfb	2,0 mL MeOH + 3,0 mL aceton
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL acetonitril + 3,0 mL aceton
10,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	4,0 mL MeOH + 6,0 mL aceton
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	3,0 mL aceton + 1,5 mL voda
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	4,0 mL EtOH + 2,0 mL voda
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL acetonitril + 1,0 mL voda
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL butanon
10,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	3,0 mL etil-acetat
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL etil-acetat
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL MeOH + 1,0 mL acetonitril
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 mL MeOH + 1,0 mL EtOH
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 kloroform
20,0 mg n3ap + 44,0 μ L ipfb	4,0 kloroform
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 kloroform + 1,0 mL EtOH
10,0 mg n3ap + 22,0 μ L ipfb	2,0 kloroform + 1,0 mL acetonitril
20,0 mg n3ap + 13,7 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 88,0 μ L ipfb	3,0 mL EtOH
21,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	7,5 mL acetonitril + 1,5 mL voda
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	2,5 mL acetonitril + 2,5 mL voda
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	2,0 mL EtOH
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	2,0 mL kloroform
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	2,0 mL 2,2,2-trifluoretanol
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb)	2,0 mL butil-acetat
20,0 mg mehanokemijskog produkta (n3ap)(ipfb) + 10,0 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,0 mL EtOH
20,0 mg n4ab + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL pentan-2-on
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	4,0 mL diklormetan

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL EtOH
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	2,0 mL pentan-2-on
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	4,0 mL kloroform
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	2,0 mL MeOH + 2,0 mL kloroform
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab) ₂ (14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL <i>n</i> -heksana
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab) ₂ (14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL <i>n</i> -heksana
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab) ₂ (14tfib)	4,0 mL diklormetan, nadslojeno s 2,0 mL <i>n</i> -heksana
7,5 mg n4ab + 20,0 µL 13tfib	4,0 mL EtOH
15,0 mg n4ab + 15,0 µL 13tfib	6,0 mL EtOH
3,8 mg n4ab + 20,0 µL 13tfib	6,0 mL EtOH
10,0 mg n4ab + 10,0 µL 13tfib	8,0 mL EtOH
7,5 mg n4ab + 20,0 µL 13tfib	4,0 mL 2,2,2-trifluoretanol
6,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(13tfib)	6,0 mL EtOH
5,9 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(13tfib)	6,0 mL EtOH, šira kristalizacijska posudica
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(13tfib)	6,0 mL 2,2,2-trifluoretanol
4,4 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(13tfib)	4,0 mL 2-kloretanol
17,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(12tfib)	5,0 mL acetonitril + 2,0 mL voda
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(ipfb)	1,0 mL aceton
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(ipfb)	3,0 mL EtOH + 1,0 mL aceton
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(ipfb)	1,5 mL tetrahidrofuran
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab)(ipfb)	2,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab) ₂ (14tfbb)	2,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n4ab) ₂ (14tfbb)	1,0 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3abn) ₂ (14tfbb)	1,0 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n3abn) ₂ (14tfbb)	1,0 mL butanon
20,0 mg n5a2mp + 16,0 mg 14tfib	2,0 mL aceton
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	3,5 mL aceton

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL aceton
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL 2,2,2-trifluoetanol
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,5 mL acetonitril
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL kloroform
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL tetraklormetan + 0,10 mL kloroform
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL benzen
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL toluen
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL smjesa ksilena
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	3,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL etil-acetat
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL butil-acetat
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL klorbenzen
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL piridin
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL butanon
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,1 mL pentan-2-on
100,0 mg n5a2mp + 75,0 mg 14tfib	4,0 mL pentan-2-on
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL cikloheksanol
20,0 mg n5a2mp + 15,0 mg 14tfib	1,0 mL butan-1-ol
40,0 mg n5a2mp + 30,0 mg 14tfib	4,0 mL aceton
100,0 mg n5a2mp + 75,0 mg 14tfib	5,5 mL aceton
20,0 mg n5a2mp + 16,0 mg 14tfib	1,0 mL <i>n</i> -heksan + 3,0 mL dietil-eter + 1,0 mL EtOH
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	1,0 mL benzen
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	1,0 mL 1,4-dioksan
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	2,0 mL propan-2-ol
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	2,0 mL propan-1-ol
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	2,0 mL etil-acetat
20,0 mg n5a2mp + 14,0 mg 14tfib	1,0 mL EtOH + 1,0 mL tetrahidrofuran
10,0 mg n5a2mp + 16,0 mg 14tfib	2,0 mL toluen + 2,0 mL aceton
10,0 mg n5a2mp + 16,0 mg 14tfib	1,0 mL butan-1-ol + 2,0 mL aceton
10,0 mg n5a2mp + 16,0 mg 14tfib	1,0 mL benzen + 3,0 mL aceton
12,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	0,5 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	1,0 mL EtOH + 0,5 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	0,5 mL butanon
9,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	3,0 mL EtOH + 3,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	3,0 mL aceton + 3,0 mL voda
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp) ₂ (14tfib)	3,0 mL acetonitril

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
11,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	3,0 mL butanon
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	3,0 mL piridin
4,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	3,0 mL aceton
5,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	2,0 mL propan-1-ol
4,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	4,0 mL propan-2-ol
4,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(14tfib)	3,0 mL benzen
20,0 mg n5a2mp + 21,5 µL 13tfib	1,0 mL pentan-2-on
20,0 mg n5a2mp + 21,5 µL 13tfib	1,0 mL acetonitril
20,0 mg n5a2mp + 21,5 µL 13tfib	1,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(12tfib)	0,5 mL aceton
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(12tfib)	0,5 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)₂(12tfib)	0,5 mL aceton + 0,5 mL EtOH
8,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	3,0 mL EtOH + 1,5 mL voda
9,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	4,5 mL EtOH + 0,75 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	6,0 mL EtOH + 1,5 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	5,0 mL EtOH + 2,0 mL voda
14,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	5,0 mL EtOH + 2,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	3,0 mL EtOH + 1,5 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (n5a2mp)(12tfib)	5,0 mL EtOH + 0,75 mL voda
10,0 mg nam + 7,8 mg 14tfib	0,5 mL aceton
20,0 mg nam + 15,7 mg 14tfib	1,0 mL EtOH
40,0 mg nam + 31,4 mg 14tfib	1,5 mL EtOH
20,0 mg nam + 15,7 mg 14tfib	1,0 mL diklormetan
10,0 mg nam + 7,8 mg 14tfib	2,0 mL tetrahidrofur
10,0 mg nam + 7,8 mg 14tfib	0,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg nam + 6,0 µL 13tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 12,0 µL 13tfib	1,5 mL EtOH
20,0 mg nam + 12,0 µL 13tfib	1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 24,0 µL 13tfib	2,0 mL EtOH + 1,0 mL voda
20,0 mg nam + 15,7 mg 12tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 15,7 mg 12tfib	2,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 31,4 mg 12tfib	1,0 mL EtOH

Tablica D15. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg nam + 31,4 mg 12tfib	2,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 15,7 mg 12tfib	1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 31,4 mg 12tfib	1,0 mL MeOH
10,0 mg nam + 31,4 mg 12tfib	2,0 mL MeOH
10,0 mg nam + 31,4 mg 12tfib	2,0 mL MeOH, šira kristalizacijska posudica
20,0 mg nam + 15,7 mg 12tfib	1,0 mL propan-1-ol
20,0 mg nam + 40,0 mg 135tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 28,0 mg 135tfib	4,0 mL EtOH
40,0 mg nam + 28,0 mg 135tfib	1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,5 mL MeOH
40,0 mg nam + 28,0 mg 135tfib	2,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,5 mL acetone
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,5 mL kloroform
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,0 mL EtOH + 1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 28,0 mg 135tfib	2,0 mL EtOH + 2,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 21,3 mg 135tfib	1,0 mL EtOH + 1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,0 mL etil-acetat + 1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 40,0 mg 135tfib	1,0 mL diklormetan + 1,0 mL dietil-eter
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	1,0 mL diklormetan + 1,0 mL dietil-eter
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	2,0 mL EtOH + 1,0 mL voda
20,0 mg nam + 14,0 mg 135tfib	2,5 mL EtOH + 3,0 mL voda
10,0 mg mehanokemijskog produkta (nam)(135tfib)	1,0 mL EtOH
11,0 mg mehanokemijskog produkta (nam)(135tfib)	1,5 mL MeOH
20,0 mg mehanokemijskog produkta (nam)(135tfib)	1,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta (nam)(135tfib)	1,0 mL diklormetan
20,0 mg nam + 21,0 μ L ipfb	1,0 mL EtOH
20,0 mg nam + 21,0 μ L ipfb	1,0 mL MeOH
20,0 mg nam + 21,0 μ L ipfb	1,0 mL kloroform
20,0 mg nam + 24,0 mg 14tfbb	1,0 mL EtOH

Tablica D16. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije koordinacijskih spojeva

polazni materijal	otapalo ili postupak
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 23,5 μ L 13tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 80,0 μ L 13tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 80,0 μ L 13tfib	4,0 mL diklormetan, prekriveno probušenim parafilmom
5,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 20,0 μ L 13tfib	2,0 mL diklormetan
5,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 20,0 μ L 13tfib	2,0 mL diklormetan, prekriveno probušenim parafilmom
5,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 25,0 μ L 13tfib	3,0 mL diklormetan
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 80,0 μ L 13tfib	3,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL EtOH
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 80,0 μ L 13tfib	3,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 80,0 μ L 13tfib	4,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL benzen

Tablica D16. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](13tfib)	2,5 mL diklormetan
6,5 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](13tfib)	2,5 mL aceton
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](13tfib)	1,5 mL EtOH + 1,5 mL tetrahidrofuran
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,0 mg 12tfib	3,0 mL diklormetan
23,9 mg Cu(n4aa) ₂ + 15,0 mg 12tfib	5,0 mL diklormetan, pokriveno probušenim parafilmom
40,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 52,0 mg 12tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,0 mg 12tfib	1,5 mL kloroform
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,0 mg 12tfib	1,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,0 mg 12tfib	3,0 mL butanon
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,0 mg 12tfib	2,2,2-trifluoetanol
30,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 21,0 mg 12tfib	1,25 mL EtOH + 1,25 mL trietilamin
30,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 14,4 mg 12tfib	2,5 mL butanon
Cu(n4aa) ₂ , 12tfib	difuzija otopine 12tfib u EtOH u otopinu Cu(n4aa) ₂ u diklormetanu
2,6 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](12tfib)	6,0 mL diklormetan, ostavljeno u staklenoj bočici začepljenoj gumenim čepom
20,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 41,0 µL ipfb	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 82,0 µL ipfb	6,0 mL benzen
Cu(n4aa) ₂ , ipfb	difuzija otopine Cu(n4aa) ₂ u smjesi etanola i trietilamina kroz sloj diklormetana u otopinu ipfb u diklormetanu
Cu(n4aa) ₂ , ipfb	difuzija otopine Cu(n4aa) ₂ u smjesi etanola i trietilamina kroz sloj 2,2,2-trifluoetanolu u otopinu ipfb u 2,2,2-trifluoetanolu
15,6 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,5 mg 14tfbb	1,5 mL diklormetan
15,6 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,5 mg 14tfbb	2,5 mL EtOH + 5,0 mL tetrahidrofuran
15,6 mg Cu(n4aa) ₂ + 7,5 mg 14tfbb	2,0 mL EtOH + 4,0 mL trietilamin
30,0 mg Cu(n4aa) ₂ + 14,4 mg 14tfbb	3,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
20,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	1,5 mL EtOH + 1,5 mL trietilamin
20,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	5,0 mL diklormetan
20,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	5,0 mL diklormetan + 2,5 mL benzen
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	2,0 mL diklormetan, bez zagrijavanja
5,5 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	2,0 mL kloroform, bez zagrijavanja
5,3 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 2,0 mL EtOH
5,3 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	2,0 mL kloroform, nadslojeno s 2,0 mL EtOH
4,9 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4aa) ₂](14tfbb)	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL benzen

Tablica D16. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
7,3 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n3aa) ₂](13tfib)	4,0 mL diklormetan
5,2 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n3aa) ₂](13tfib)	2,0 mL kloroform
11,1 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n3aa) ₂](13tfib)	8,0 mL kloroform
10,7 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n3aa) ₂](13tfib)	4,0 mL tetraklormetan
10,0 mg Cu(n4ab) ₂ + 35,0 µL ipfb	12,0 mL diklormetan
10,0 mg Cu(n4ab) ₂ + 35,0 µL ipfb	6,0 mL kloroform
10,0 mg Cu(n4ab) ₂ + 35,0 µL ipfb	3,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
30,0 mg Cu(n4ab) ₂ + 100,0 µL ipfb	1,25 mL EtOH + 1,25 mL trietilamin
Cu(n4ab) ₂ , ipfb	difuzija otopine ipfb u EtOH u otopinu Cu(n4ab) ₂ u diklormetanu
20,0 mg Cu(n4ab) ₂ + 9,6 mg 14tfib Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4ab	4,0 mL diklormetan
	difuzija otopine bakrova(II) acetata i donora u acetonitrilu kroz sloj butanona u otopinu n4ab u diklormetanu
16,1 mg Cu(n4na) ₂ + 50,0 mg 14tfib	10,0 mL diklormetan
16,1 mg Cu(n4na) ₂ + 50,0 mg 14tfib	10,0 mL kloroform
16,1 mg Cu(n4na) ₂ + 50,0 mg 14tfib	4,0 mL EtOH + 4,0 mL tetrahidrofuran
10,4 mg mehanokemijskog produkta [Cu(n4na) ₂](13tfib)	8,0 mL diklormetan + 8,0 mL tetrahidrofuran
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	miješanje otopine bakrova(II) acetata i donora u MeOH i acetonitrilu s otopinom n4na u MeOH i acetonitrilu
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj diklormetana
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj kloroforma
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj dimetilsulfoksida
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj etil-acetoacetata
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj metil-benzoata
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O + 14tfib , n4na	difuzija otopina u MeOH + acetonitril: bakrova(II) acetata i donora s jedne strane i n4na s druge strane, kroz sloj 2-kloretanola
20,0 mg Cu(nam) ₂ + 16,0 mg 14tfib	3,0 mL diklormetan
4,0 mg Cu(nam) ₂ + 4,0 mg 14tfib	2,0 mL benzen
40,0 mg Cu(nam) ₂ + 42,0 mg 14tfib	3,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	4,0 mL aceton

Tablica D16. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	4,0 mL diklormetan
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	4,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	1,5 mL kloroform
7,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	1,5 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	4,0 mL kloroform
25,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	3,0 mL kloroform
45,4 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	1,5 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	4,0 mL nitrometan
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	1,5 mL <i>o</i> -ksilen
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	1,5 mL piridin
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	3,0 mL acetonitril
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	2,0 mL butanon
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL dietil-eter
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Cu(nam) ₂] ₂ (14tfib) ₃	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL dietil-eter
4,0 mg Cu(nam) ₂ + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL benzen
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	6,0 mL kloroform
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL kloroform
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,5 mL etil-acetoacetat
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 25,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 50,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 50,0 µL 13tfib	3,0 mL tetrahidrofuran
20,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 50,0 µL 13tfib	6,0 mL diklormetan
2,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan
3,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 5,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 5,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 25,0 µL 13tfib	4,0 mL kloroform
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 25,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 50,0 µL 13tfib	6,0 mL diklormetan + 2,0 mL tetrahidrofuran
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 25,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan, nadslojeno s 2,0 mL <i>n</i> -heksana

Tablica D16. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
Ni(n4aa) ₂ , 12tfib	miješanje otopine Ni(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) s otopinom 12tfib u EtOH ($\gamma = 20 \text{ mg mL}^{-1}$)
Ni(n4aa) ₂ , 12tfib	difuzija otopine 12tfib u EtOH ($\gamma = 20 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu Ni(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 1,2 \text{ mg mL}^{-1}$)
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 15,0 μL ipfb	6,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 20,0 μL ipfb	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 20,0 μL ipfb	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	2,0 mL diklormetan, uska i duga kristalizacijska posuda
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	3,0 mL piridin
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	1,5 mL piridin + 1,5 mL benzen
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	3,0 mL piridin + 1,5 mL butan-1-ol
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 60,0 μL ipfb	1,5 mL piridin + 1,5 mL benzen + 1,5 mL butan-1-ol
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 21,0 μL ipfb	3,5 mL diklormetan
Ni(n4aa) ₂ , ipfb	difuzija otopine ipfb u EtOH ($\phi = 100 \mu\text{L mL}^{-1}$) u otopinu Ni(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 1,2 \text{ mg mL}^{-1}$)
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 7,3 mg 14tfbb	6,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfbb	2,0 mL diklormetan
5,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfbb	8,0 mL diklormetan
10,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfbb	8,0 mL diklormetan
20,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 20,0 mg 14tfbb	8,0 mL diklormetan
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 8,0 mg 14tfbb	6,0 mL diklormetan + 3,0 mL EtOH
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 8,0 mg 14tfbb	6,0 mL diklormetan + 3,0 mL benzen
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 7,3 mg 14tfbb	4,5 mL EtOH + 9,5 mL tetrahidrofuran
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 8,7 mg 14tfbb	2,5 mL EtOH + 5,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL butanon
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 8,0 mg 14tfbb	3,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 9,0 mg 14tfbb	6,5 mL diklormetan, ostavljeno u staklenoj bočici zatvorenoj plastičnim čepom
15,0 mg Ni(n4aa) ₂ + 8,0 mg 14tfbb	3,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid, ostavljeno u staklenoj bočici zatvorenoj plastičnim čepom
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 40,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 40,0 mg 14tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL EtOH
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	2,0 mL kloroform
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 mg 14tfib	8,0 mL MeOH
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL MeOH + 4,0 mL kloroform
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 50,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin + 1,5 mL EtOH
3,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 2,0 mg 14tfib	2,0 mL butanon
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,0 mL butanon
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfib	1,5 mL pentan-2-on
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfib	1,5 mL butil-acetat
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	1,5 mL butil-acetat

Tablica D16. (nastavak)

polazni materijal	otapalo ili postupak
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfib	1,5 mL kloroform
15,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 5,0 mg 14tfib	1,5 mL tetrahidrofur
12,8 mg Zn(n4aa) ₂ + 20,0 mg 14tfib	3,0 mL tetrahidrofur + 2,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL MeOH + 4,0 mL kloroform
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL MeOH + 4,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	3,5 mL smjesa ksilena
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	3,5 mL smjesa ksilena
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	8,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	4,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL tetrahidrofur + 2,0 mL EtOH
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	1,0 mL MeOH + 2,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	6,0 mL diklormetan + 2,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	4,0 mL diklormetan + 4,0 mL EtOH
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL <i>n</i> -heksana
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Zn(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL toluena
Zn(n4aa) ₂ , 14tfib	miješanje otopine Zn(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$) s otopinom 14tfib u EtOH ($\gamma = 20 \text{ mg mL}^{-1}$)
Zn(n4aa) ₂ , 14tfib	difuzija otopine 14tfib u EtOH ($\gamma = 20 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu Zn(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$)
Zn(n4aa) ₂ , 14tfib	difuzija otopine 14tfib u toluenu ($\gamma = 10 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu Zn(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$)
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O, n4aa , 14tfib	difuzija otopine Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O u EtOH ($\gamma = 30 \text{ mg mL}^{-1}$) kroz otopinu n4aa u EtOH ($\gamma = 40 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu 14tfib u diklormetanu ($\gamma = 50 \text{ mg mL}^{-1}$)
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O, n4aa , 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 20,0 mL EtOH, držano 1 sat na 110 °C
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O, n4aa , 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je smjesa 25,0 mL EtOH i 10,0 mL vode, držano 1 sat na 110 °C
1,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 10,0 mg 14tfib	miješanje

Tablica D16. (nastavak)

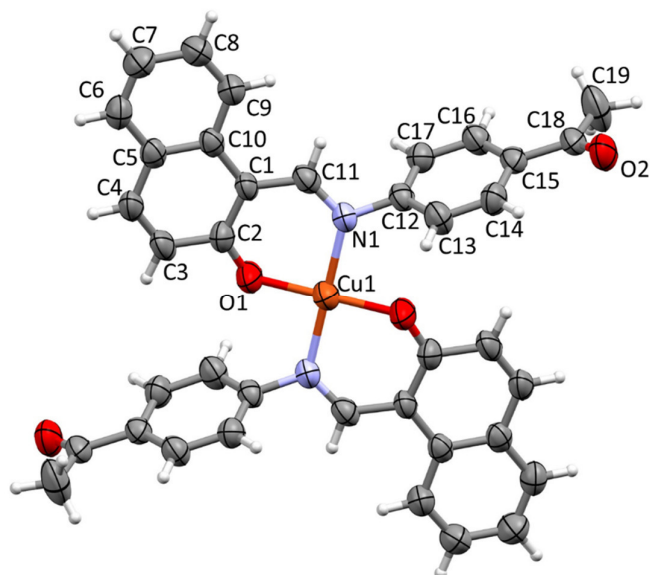
polazni materijal	otapalo ili postupak
1,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 10,0 mg 14tfib	miješanje i dodatak 0,5 mL vode
1,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 10,0 mg 14tfib	miješanje i dodatak 1,0 mL vode
2,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 10,0 mg 14tfib	miješanje i dodatak 1,0 mL vode
2,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 10,0 mg 14tfib	miješanje i dodatak 2,0 mL <i>n</i> -heksana
2,0 mL zasićene etanolne otopine Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	miješanje
2,0 mL zasićene etanolne otopine Zn(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	miješanje i dodatak 0,5 mL vode
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	8,0 mL diklormetan
2,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan
1,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 60,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan + 2,0 mL MeOH
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan + 1,0 mL MeOH
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	2,0 mL EtOH + 3,0 mL diklormetan
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	4,0 mL nitrometan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL kloroform
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL tetraklormetan + 4,0 mL diklormetan
1,0 mL zasićene otopine Zn(n4aa) ₂ u acetonu + 30,0 µL 13tfib	miješanje
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib + 30,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan + 2,0 mL MeOH
5,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib + 15,0 mg 14tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg Zn(n4aa) ₂ + 60,0 µL 13tfib + 40,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan + 2,0 mL MeOH
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,0 mL diklormetan
20,0 mg Co(n4aa) ₂ + 20,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan + 3,0 mL EtOH
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan + 3,0 mL benzen
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan + 3,0 mL toluen
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	2,0 mL kloroform
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL kloroform
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,0 mL kloroform
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL tetrahidrofuran
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	1,5 mL EtOH + 3,0 mL tetrahidrofuran
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL piridin + 1,5 mL butan-1-ol
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,0 mL benzen + 1,5 mL piridin

Tablica D16. (nastavak)

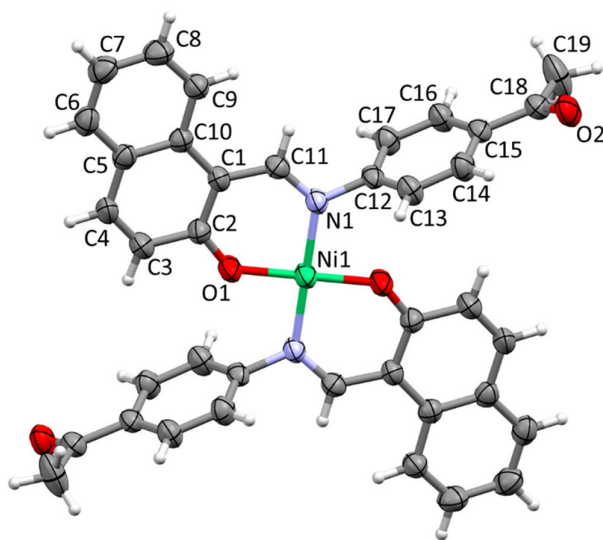
polazni materijal	otapalo ili postupak
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 50,0 mg 14tfib	1,5 mL benzen + 1,5 mL piridin
3,0 mg Co(n4aa) ₂ + 2,0 mg 14tfib	2,0 mL butanon
3,0 mg Co(n4aa) ₂ + 2,0 mg 14tfib	4,0 mL butanon
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,0 mL butanon
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	4,5 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 8,0 mg 14tfib	2,0 mL smjesa ksilena
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	3,5 mL smjesa ksilena
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	2,0 mL tetrahidrofuran + 1,0 mL EtOH
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	2,0 mL MeOH + 4,0 mL kloroform
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	1,0 mL <i>N,N</i> -dimetilformamid + 0,2 mL voda
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	1,0 mL dimetilsulfoksid + 0,2 mL voda
20,0 mg Co(n4aa) ₂ + 20,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan, dodano malo produkta mehanokemijske sinteze kao kristalizacijske klice
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	4,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL EtOH
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL EtOH
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	1,0 mL MeOH + 2,0 mL kloroform
10,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	3,0 mL kloroform
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL <i>n</i> -heksana
5,0 mg mehanokemijskog produkta [Co(n4aa) ₂](14tfib)	2,0 mL diklormetan, nadslojeno s 1,5 mL toluena
Co(n4aa) ₂ , 14tfib	difuzija otopine 14tfib u EtOH ($\gamma = 20 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu Co(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$)
Co(n4aa) ₂ , 14tfib	difuzija otopine 14tfib u benzenu u otopinu Co(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$)
Co(n4aa) ₂ , 14tfib	difuzija otopine 14tfib u toluenu ($\gamma = 10 \text{ mg mL}^{-1}$) u otopinu Co(n4aa) ₂ u diklormetanu ($\gamma = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$)
Co(n4aa) ₂ , 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 20,0 mL EtOH, držano 1 sat na 110 °C
Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O, n4aa , 14tfib	solvotermalna sinteza u teflonskoj posudici, otapalo je 20,0 mL EtOH, držano 1 sat na 110 °C
1,0 mL zasićene etanolne otopine Co(n4aa) ₂ + 10,0 mg 14tfib	miješanje
20,0 mg Co(n4aa) ₂ + 80,0 μL 13tfib	6,0 mL diklormetan
20,0 mg Co(n4aa) ₂ + 30,0 μL 13tfib	6,0 mL diklormetan
15,0 mg Co(n4aa) ₂ + 80,0 μL 13tfib	6,0 mL diklormetan
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 60,0 μL 13tfib	6,0 mL diklormetan
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 15,0 μL 13tfib	6,0 mL diklormetan
20,0 mg Co(n4aa) ₂ + 60,0 μL 13tfib	5,0 mL diklormetan
5,0 mg Co(n4aa) ₂ + 15,0 μL 13tfib	4,0 mL diklormetan
2,0 mg Co(n4aa) ₂ + 15,0 μL 13tfib	4,0 mL diklormetan

Tablica D16. (nastavak)

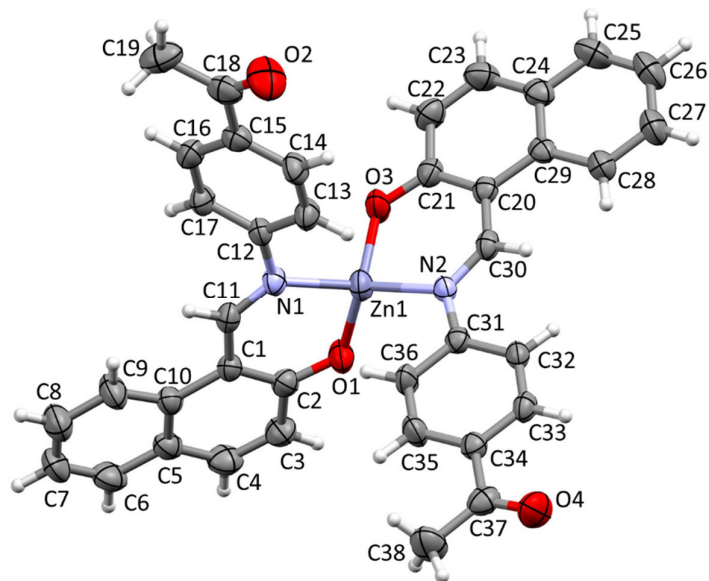
polazni materijal	otapalo ili postupak
1,0 mg Co(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib	4,0 mL diklormetan
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	2,0 mL tetrahidrofuran + 2,0 mL EtOH
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	4,0 mL kloroform
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 45,0 µL 13tfib	4,0 mL nitrometan
10,0 mg Co(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	10,0 mL EtOH + 2,0 mL diklormetan
1,0 mL zasićene etanolne otopine Co(n4aa) ₂ + 30,0 µL 13tfib	miješanje
50,0 mg Co(n4aa) ₂ + 15,0 µL 13tfib + 23,0 mg 14tfib	8,0 mL diklormetan



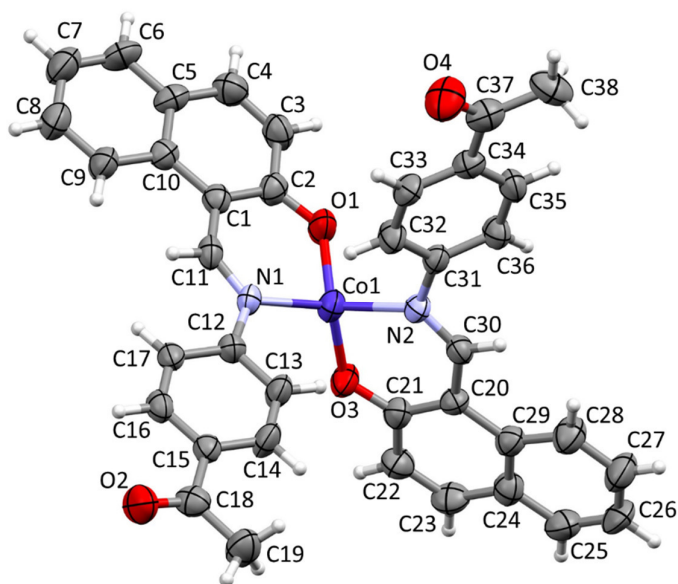
Slika D1. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



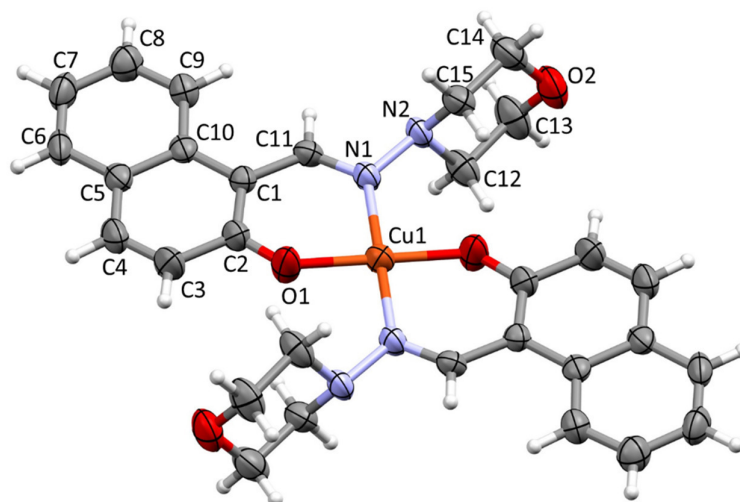
Slika D2. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



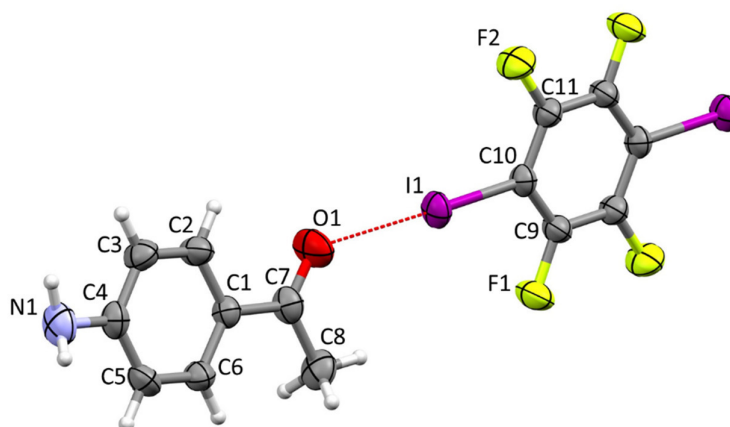
Slika D3. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



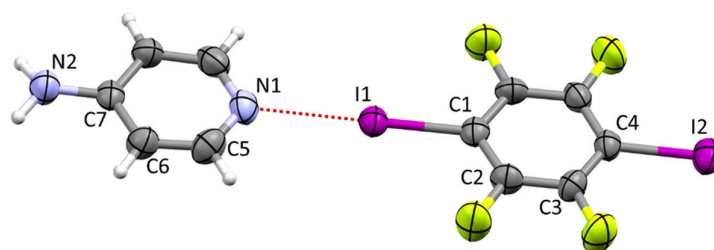
Slika D4. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



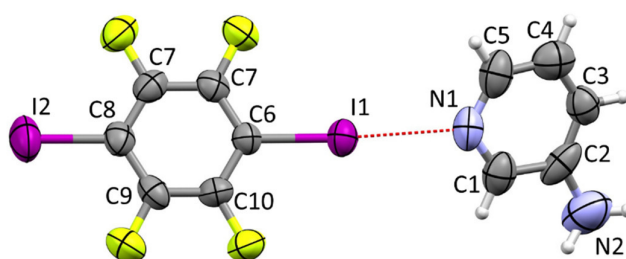
Slika D5. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Cu}(\text{nam})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



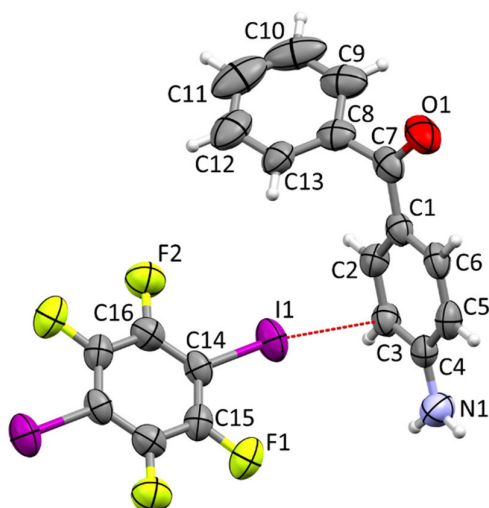
Slika D6. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(4\text{aaf})_2(14\text{tfib})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



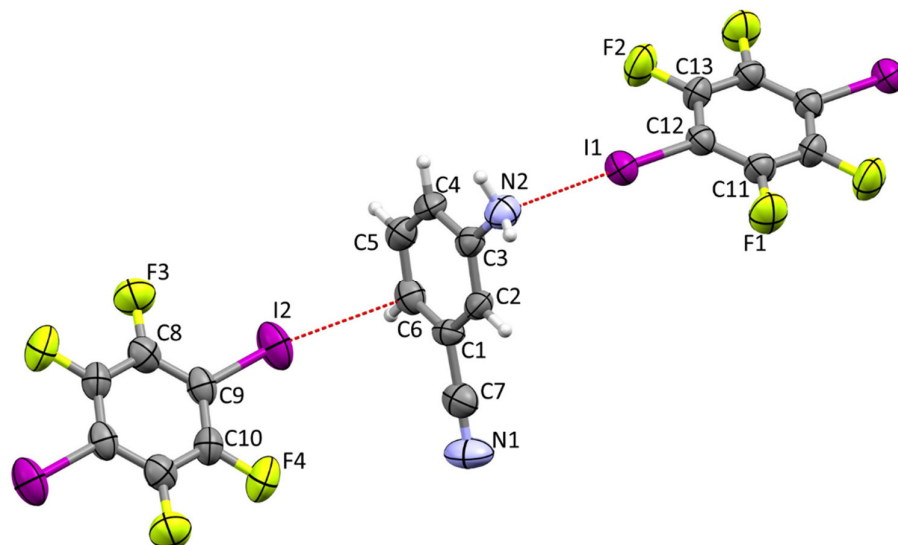
Slika D7. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**4ap**)(**14tfib**) sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



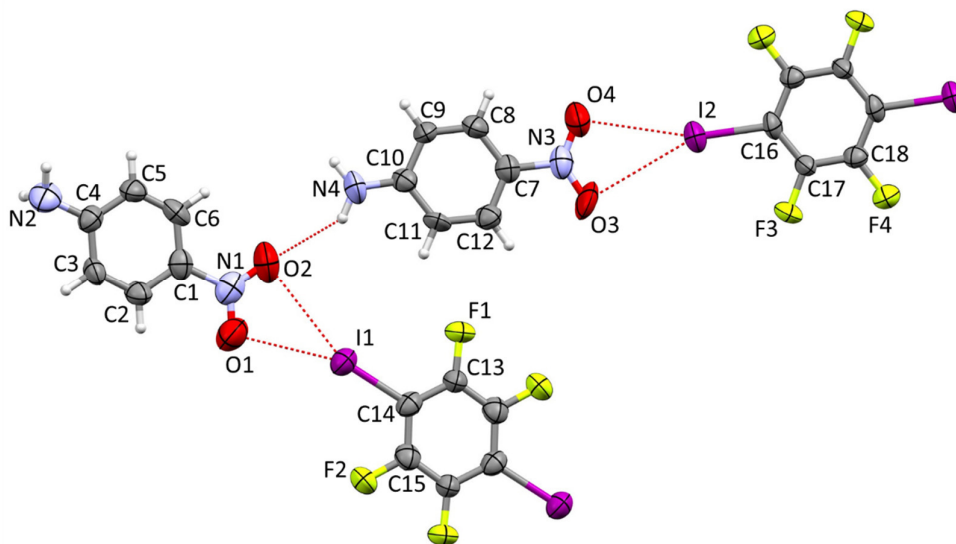
Slika D8. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**3ap**)(**14tfib**) sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



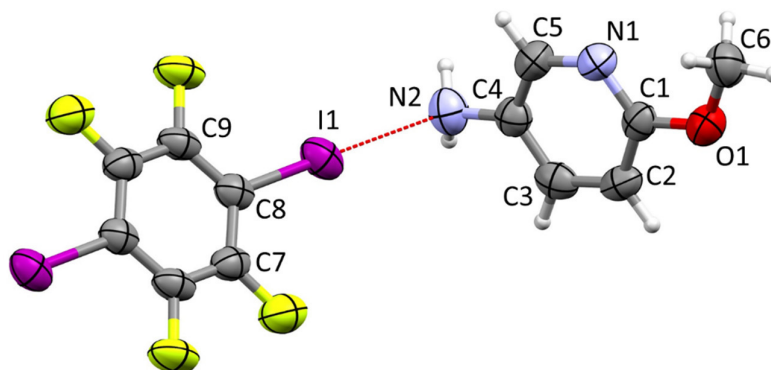
Slika D9. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**4ab**)₂(**14tfib**) sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



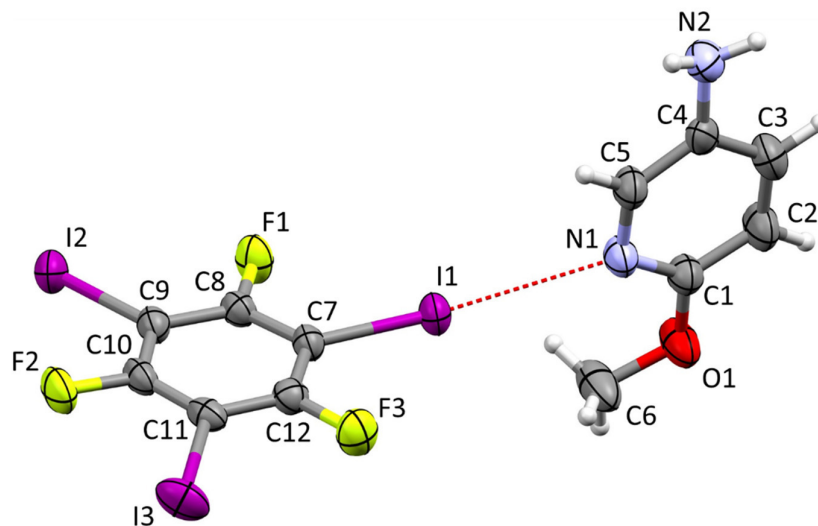
Slika D10. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(3abn)(14tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



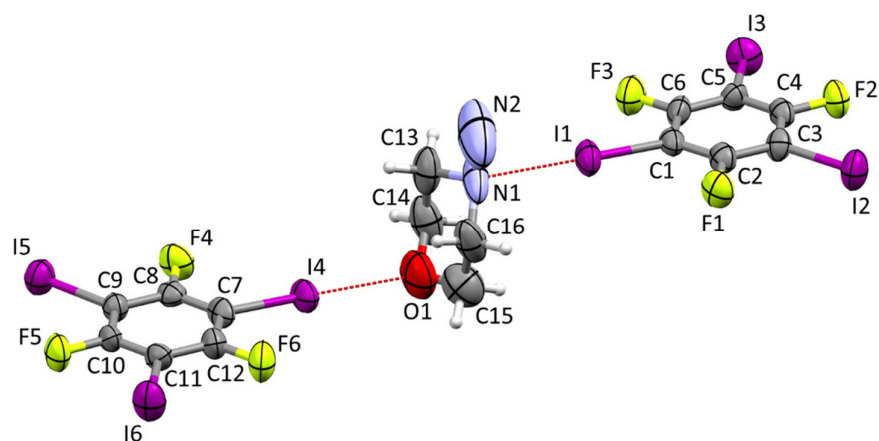
Slika D11. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(4noa)₂(14tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



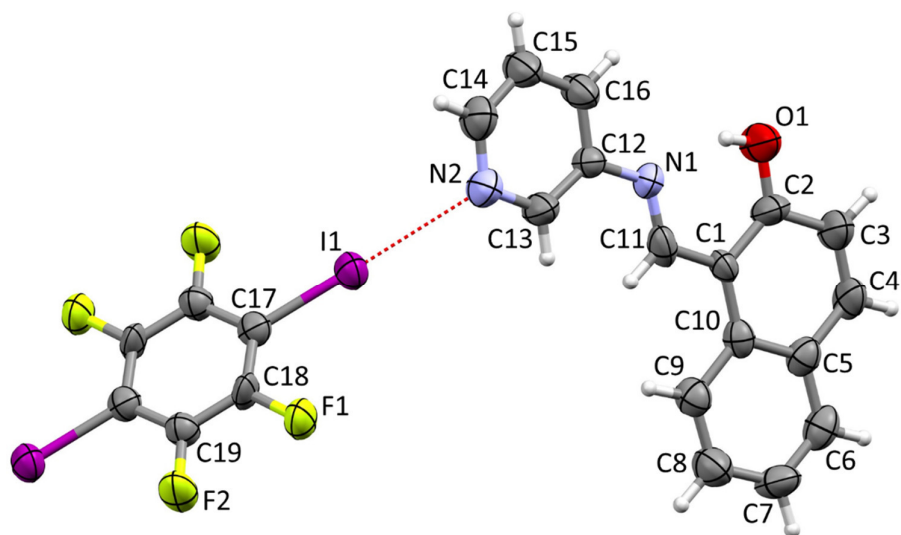
Slika D12. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(5a2mp)₂(14tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



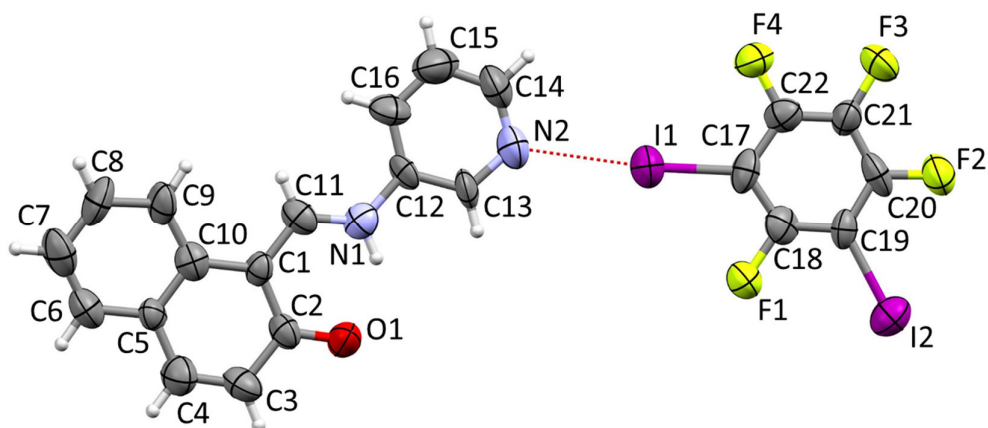
Slika D13. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(5a2mp)(135tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



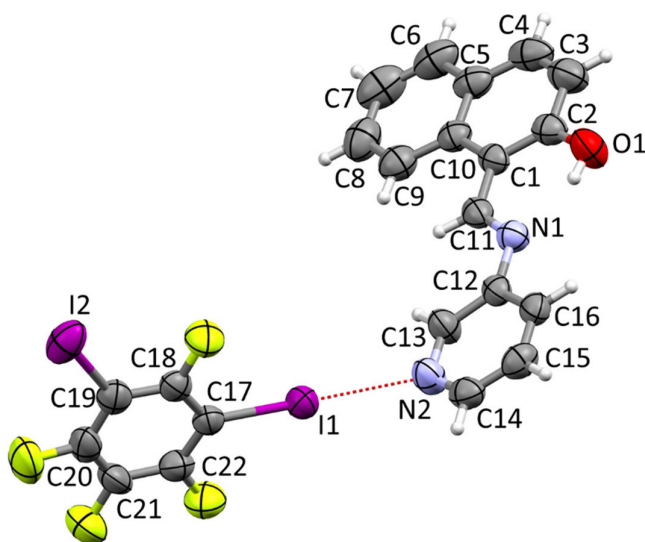
Slika D14. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(am)(135tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama. Vodikovi atomi vezani na dušikov atom N2 izostavljeni su jer ih nije moguće pravilno modelirati ni uočiti u mapi elektronske gustoće.



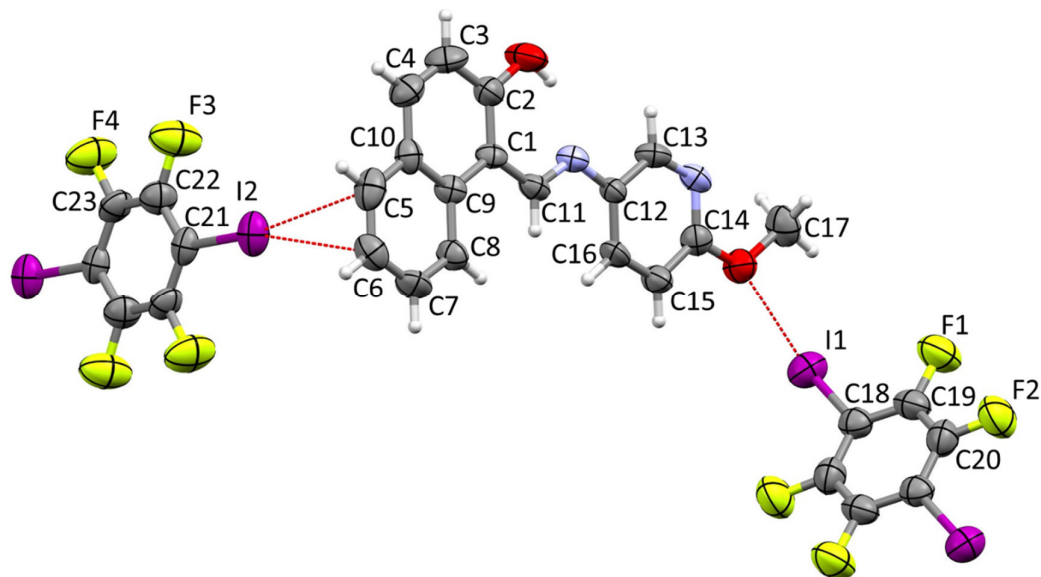
Slika D15. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(n3ap)_2(14tfib)$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



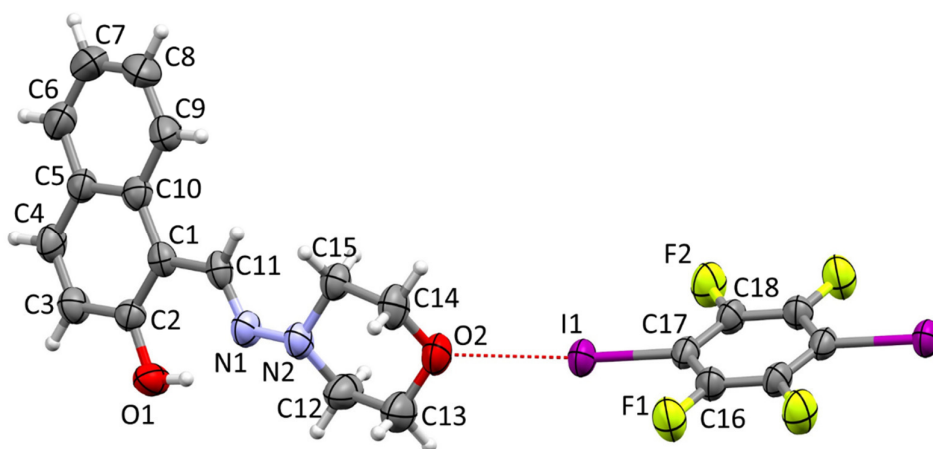
Slika D16. ORTEP prikaz molekulske strukture forme I spoja **(n3ap)(13tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



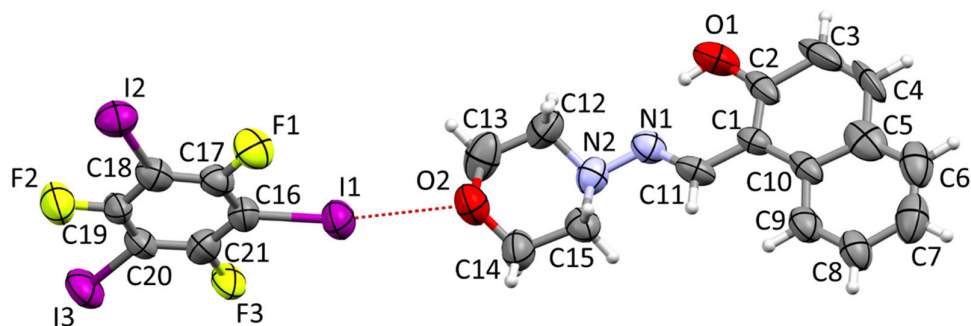
Slika D17. ORTEP prikaz molekulske strukture forme II spoja **(n3ap)(13tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



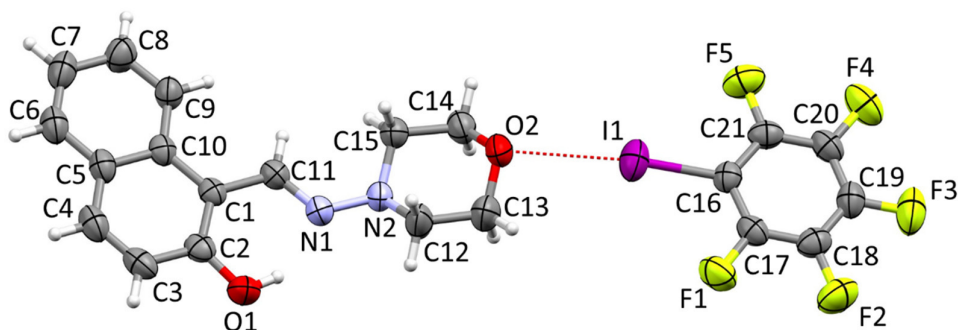
Slika D18. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(n5a2mp)(14tfib)$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



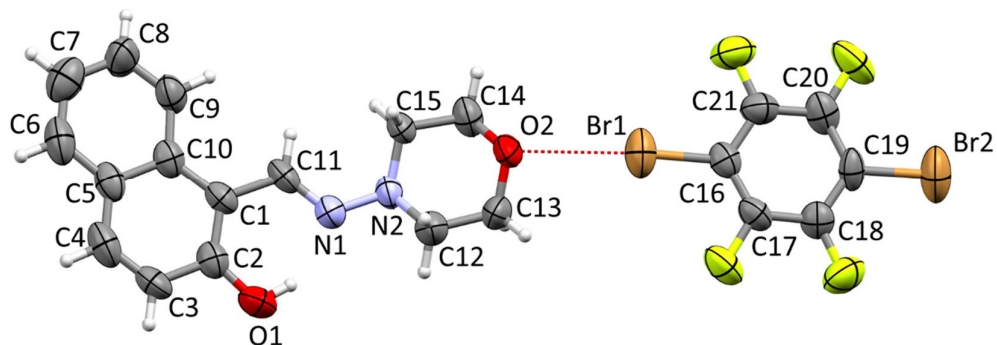
Slika D19. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(nam)_2(14tfib)$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



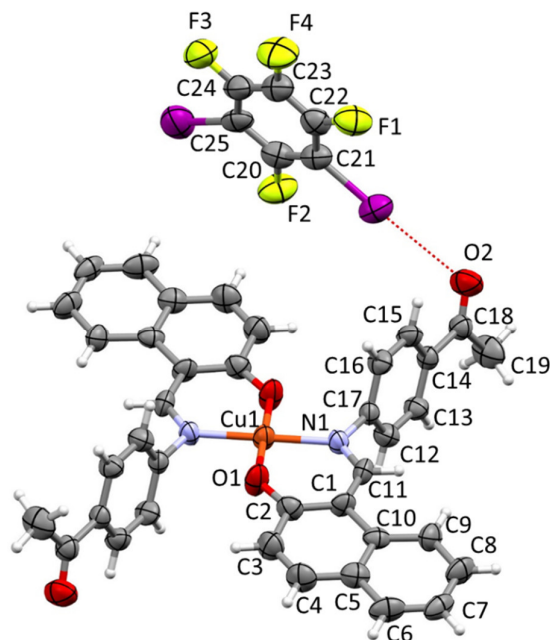
Slika D20. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nam)(135tfib)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



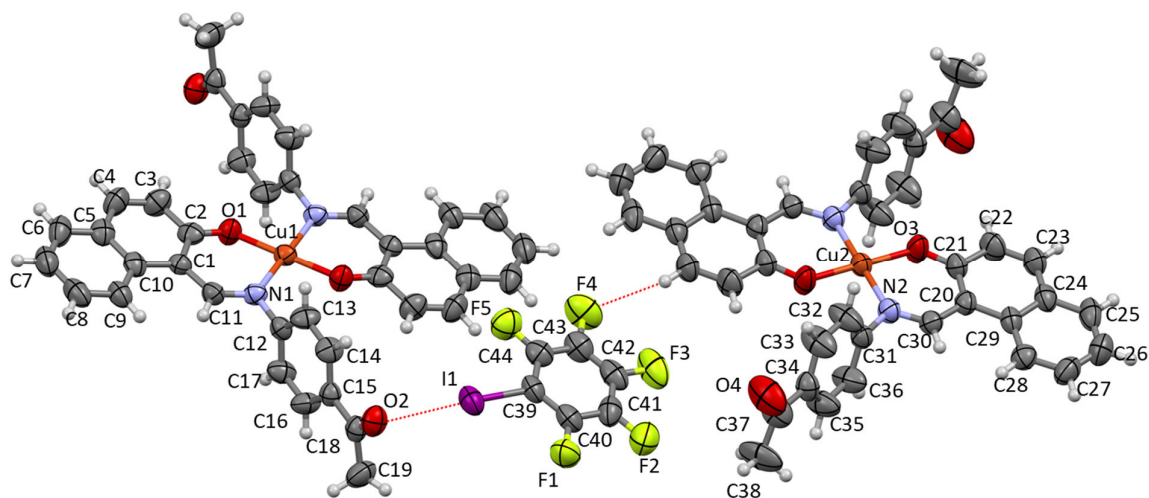
Slika D21. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nam)(ipfb)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



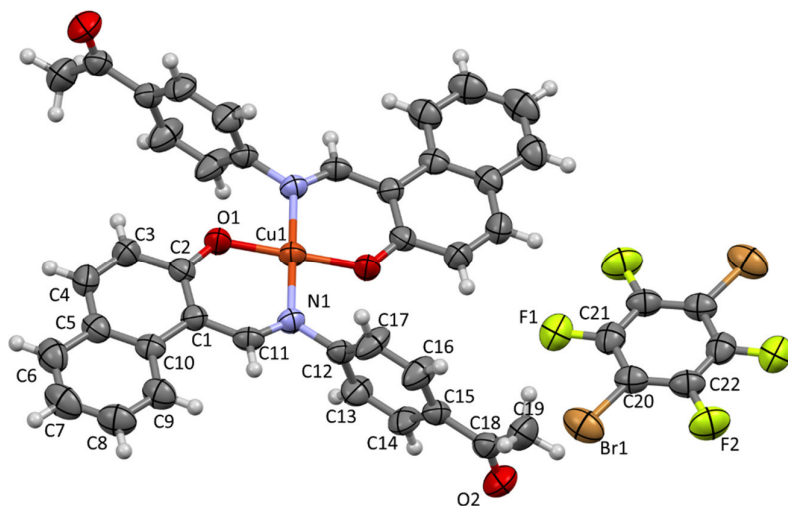
Slika D22. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nam)(14tfbb)** sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



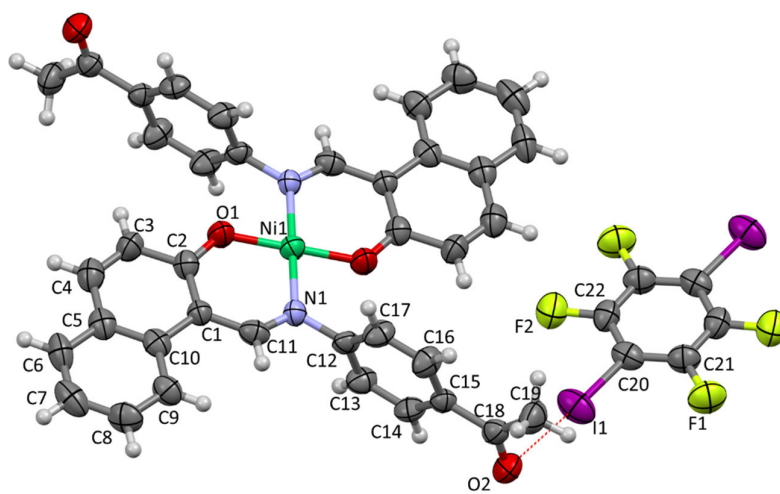
Slika D23. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{13tfib})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



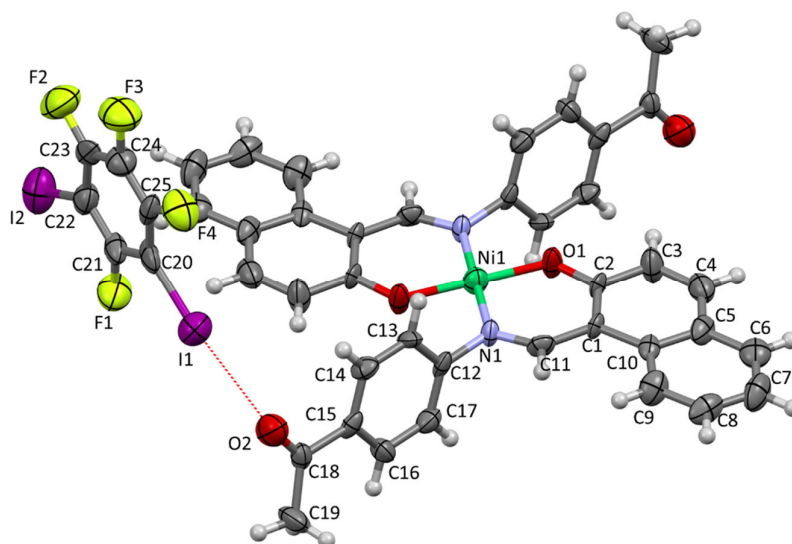
Slika D24. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\text{n4aa})_2](\text{ipfb})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



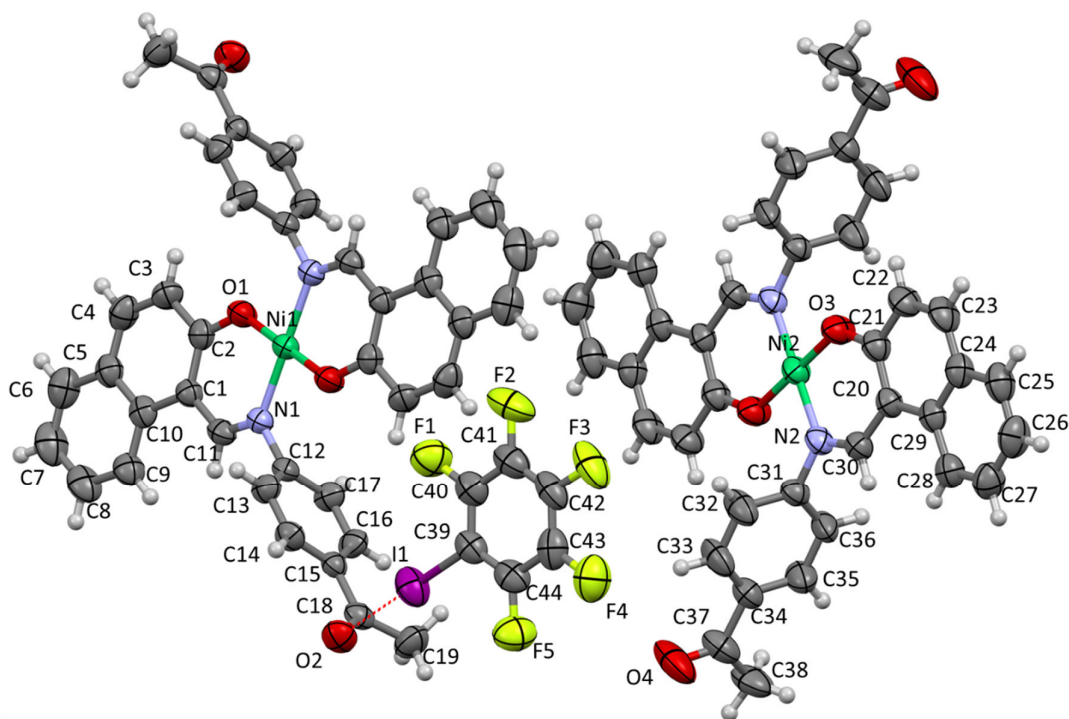
Slika D25. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



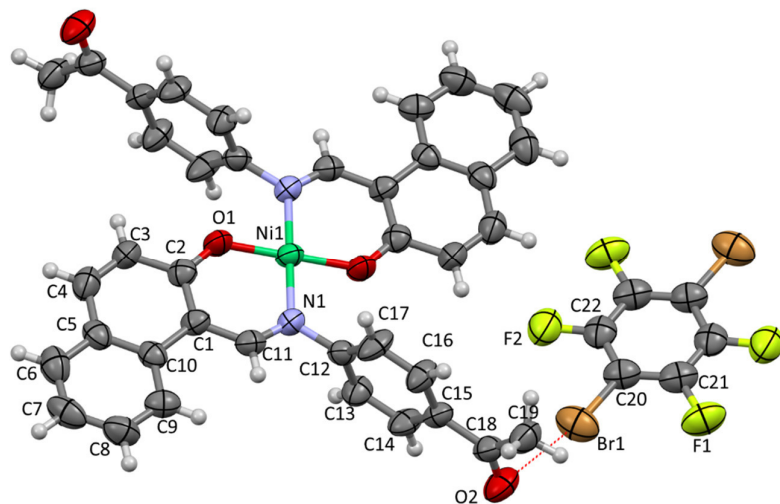
Slika D26. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



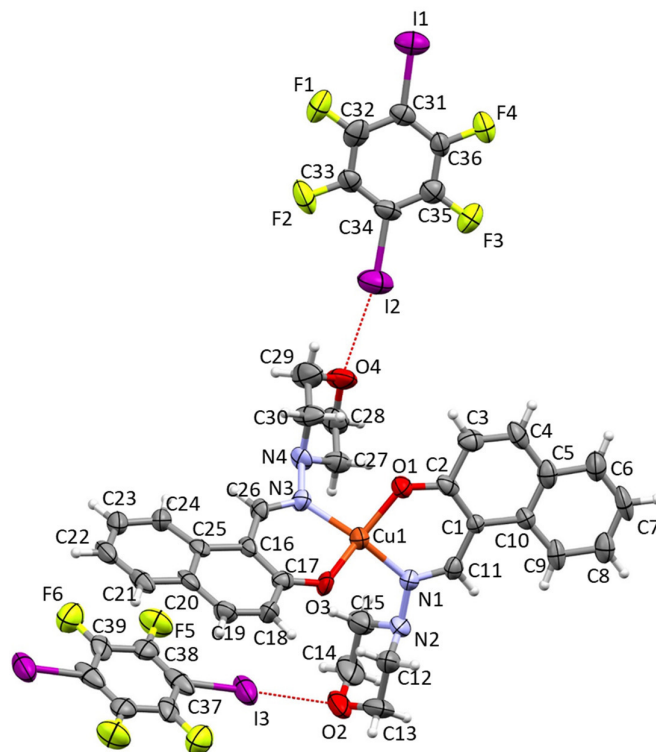
Slika D27. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



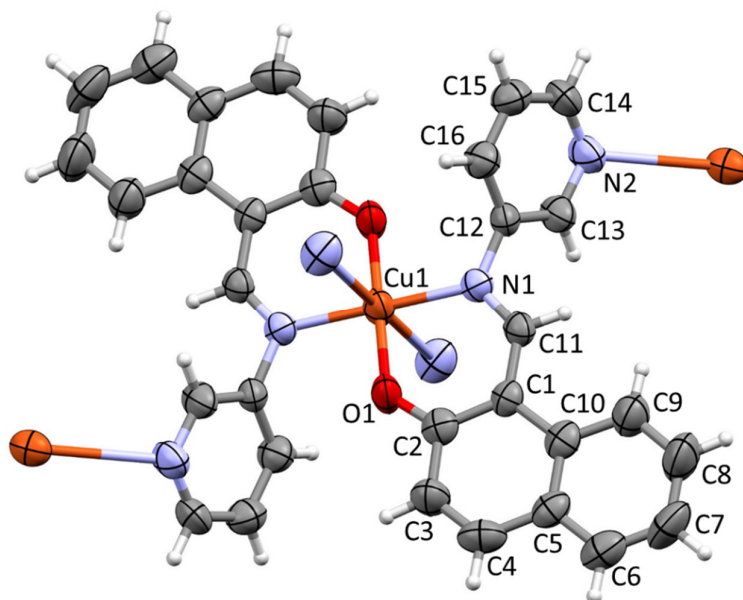
Slika D28. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



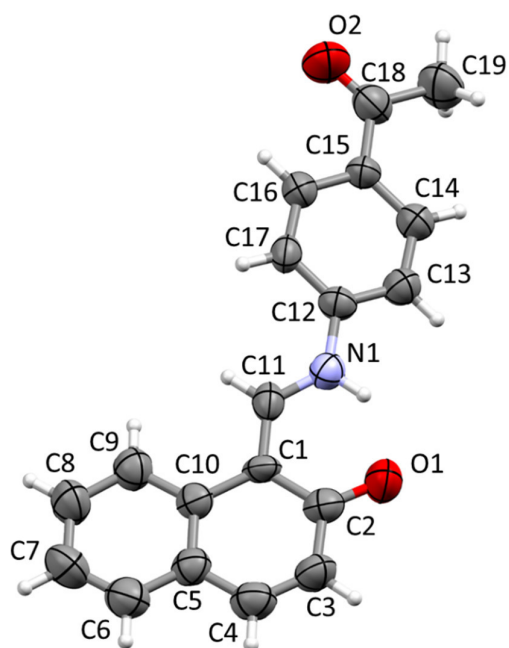
Slika D29. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Ni}(\text{n4aa})_2](\text{14tfbb})$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



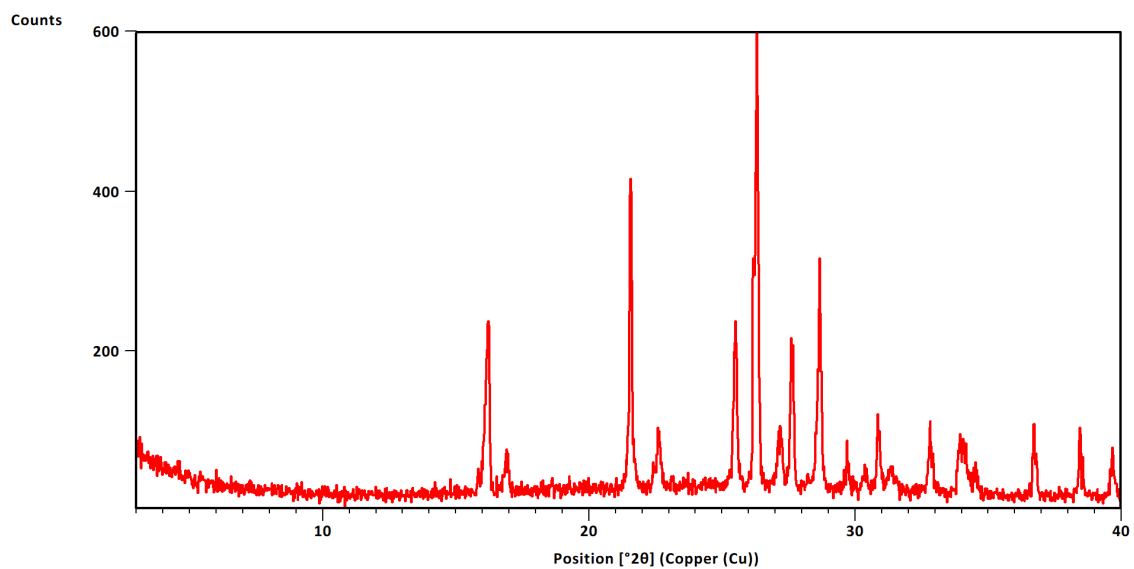
Slika D30. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{Cu}(\text{nam})_2]_2(\text{14tfib})_3$ sa prikazanim oznakama atomâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



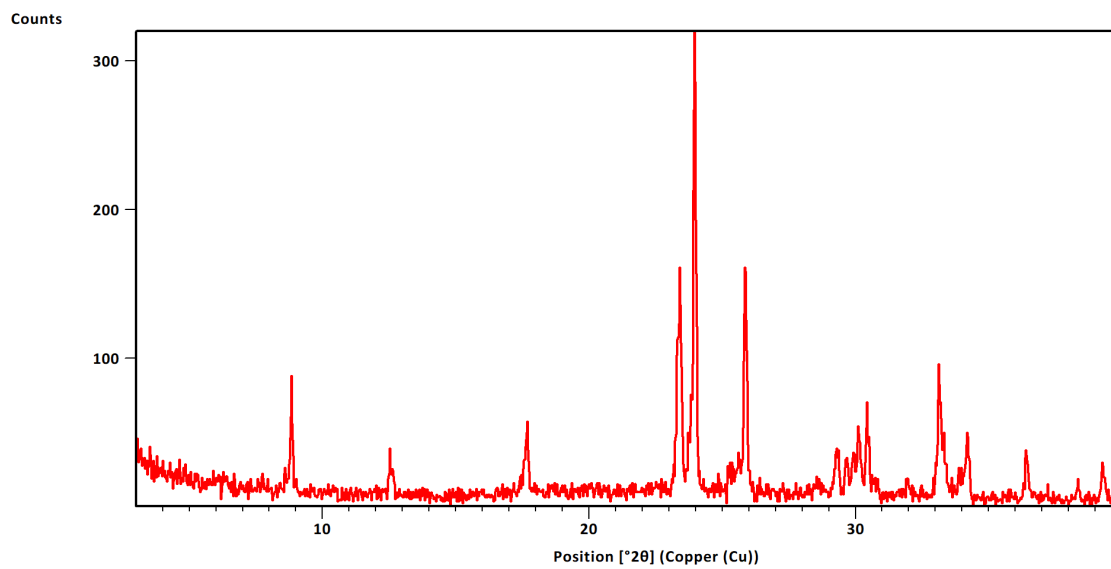
Slika D31. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$ sa prikazanim oznakama atomâ. Prikazan je dio polimerne strukture. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



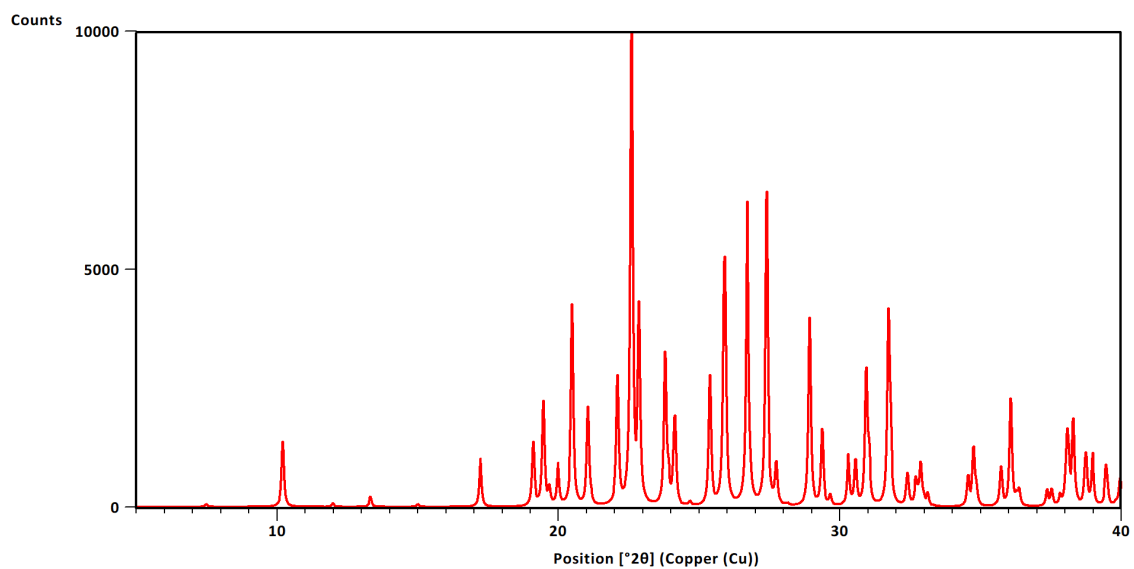
Slika D32. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\mathbf{n4aa}$ sa prikazanim oznakama atomâ. Prikazan je dio polimerne strukture. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



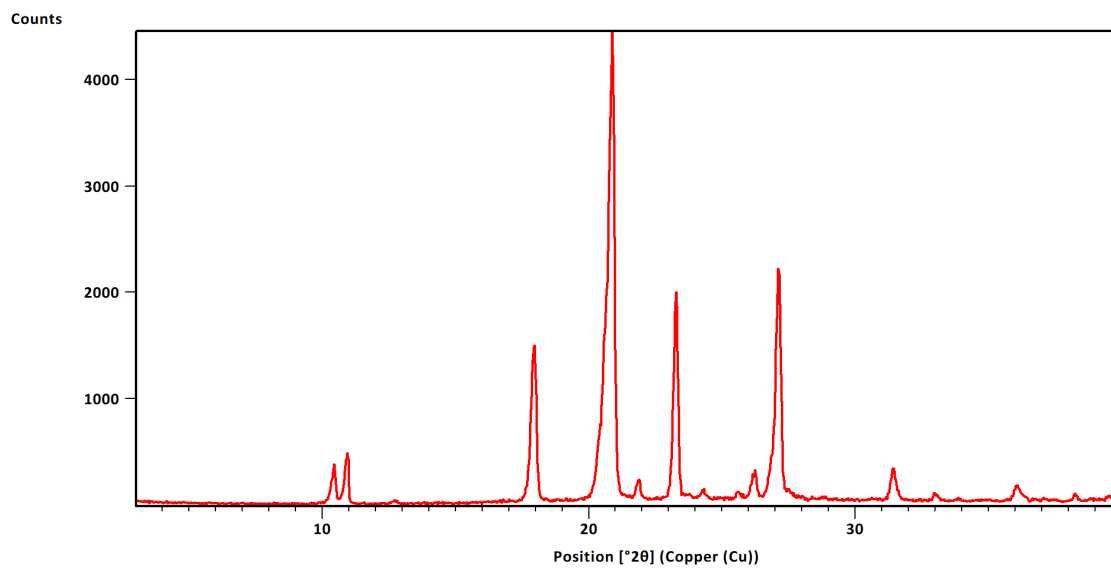
Slika D33. Difraktogram uzorka 14tfib



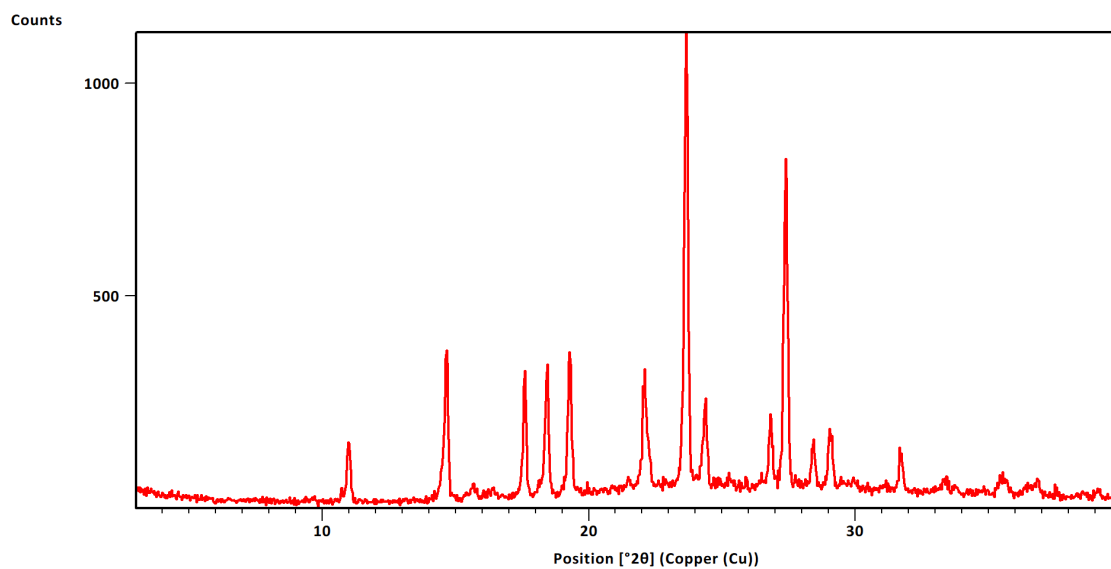
Slika D34. Difraktogram uzorka 12tfib



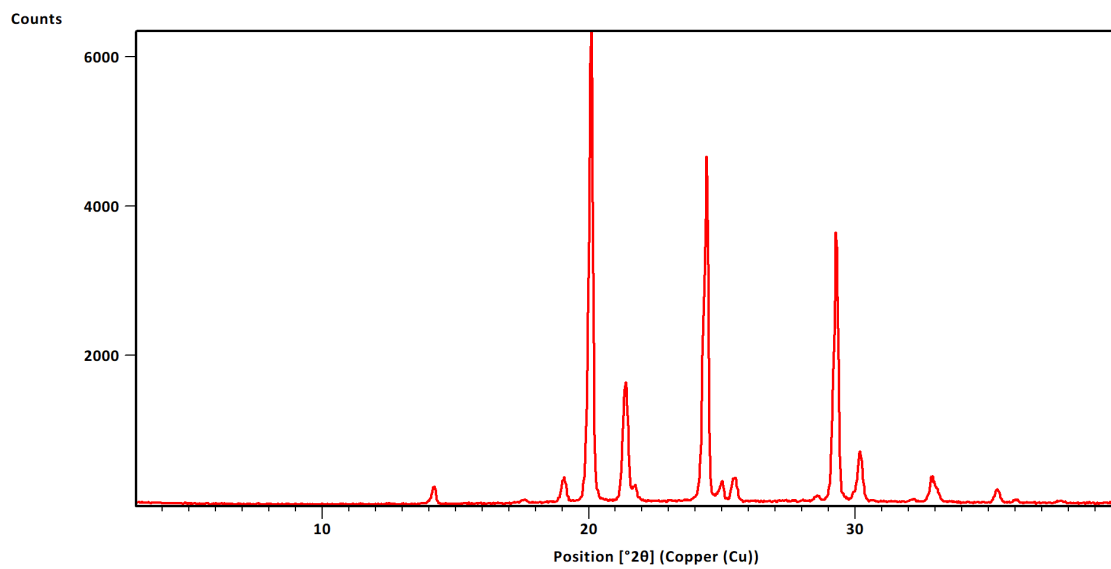
Slika D35. Računati difraktogram **135tfib** prema podacima iz baze podataka CSD



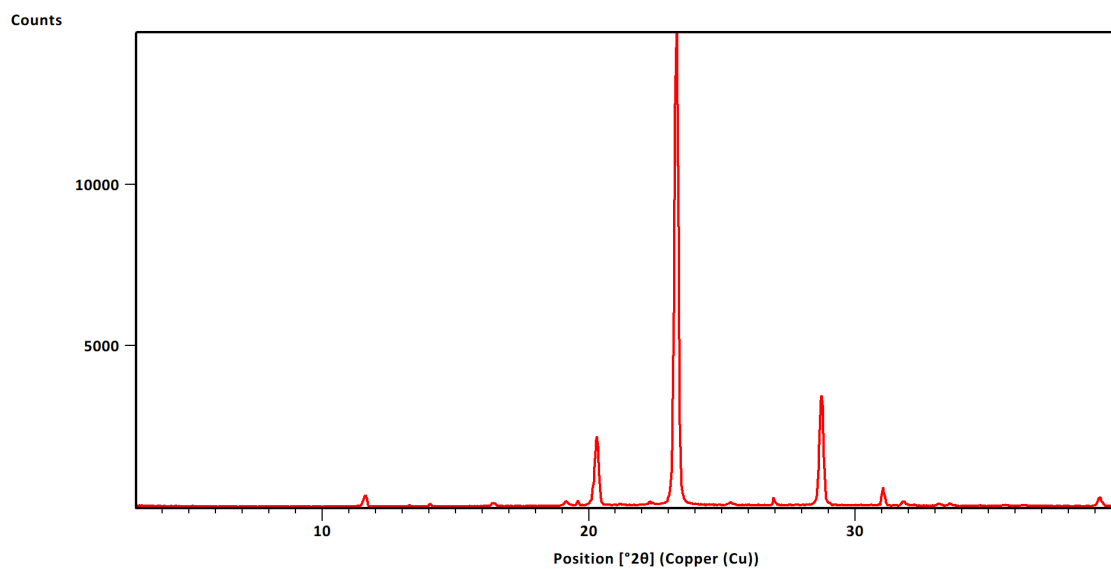
Slika D36. Difraktogram uzorka **4aaf**



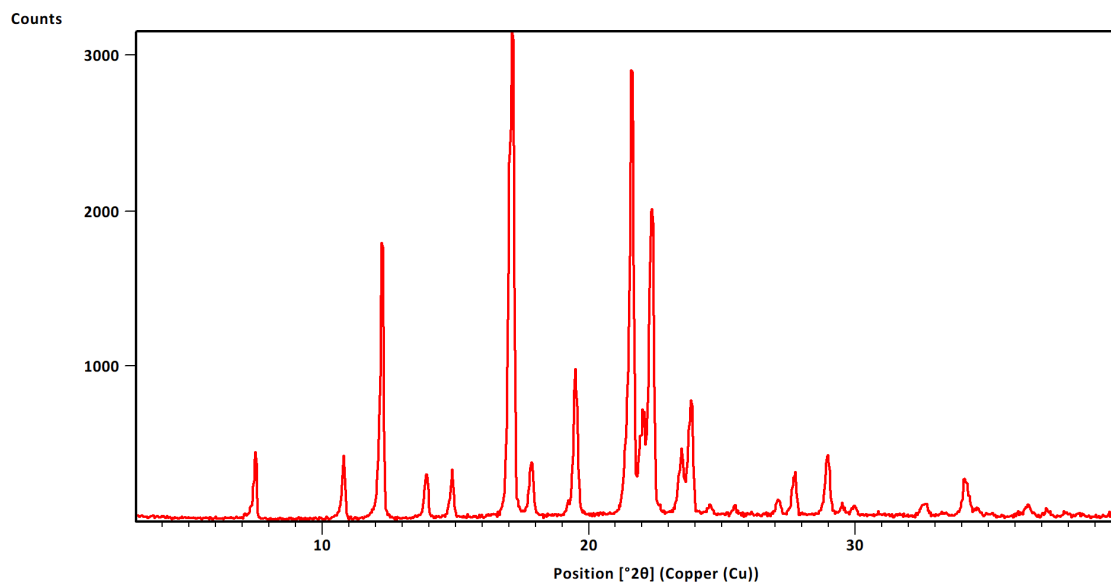
Slika D37. Difraktogram uzorka 3aaf



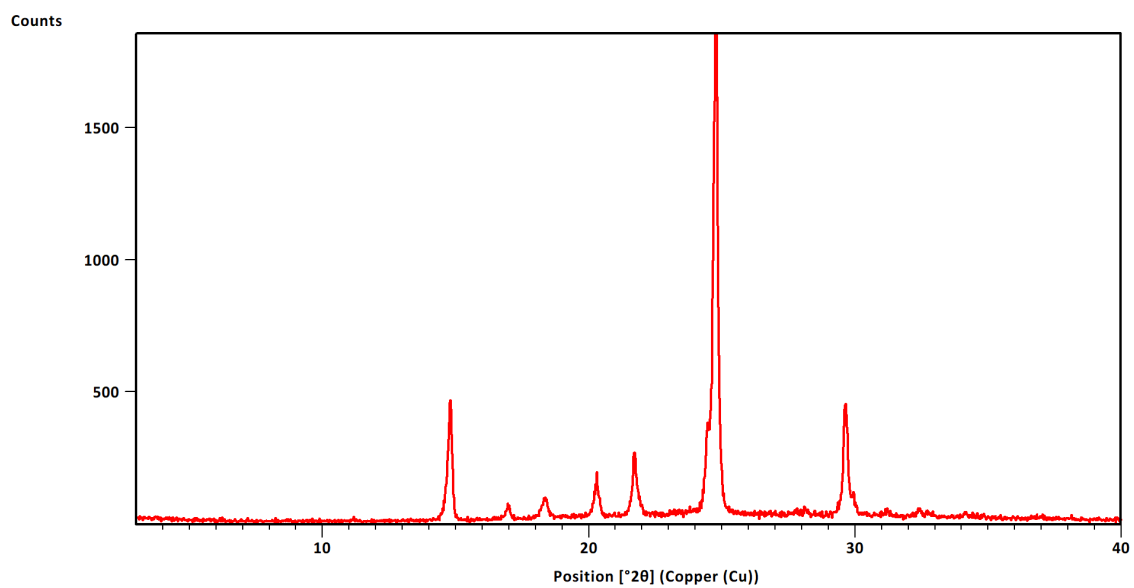
Slika D38. Difraktogram uzorka 4ap



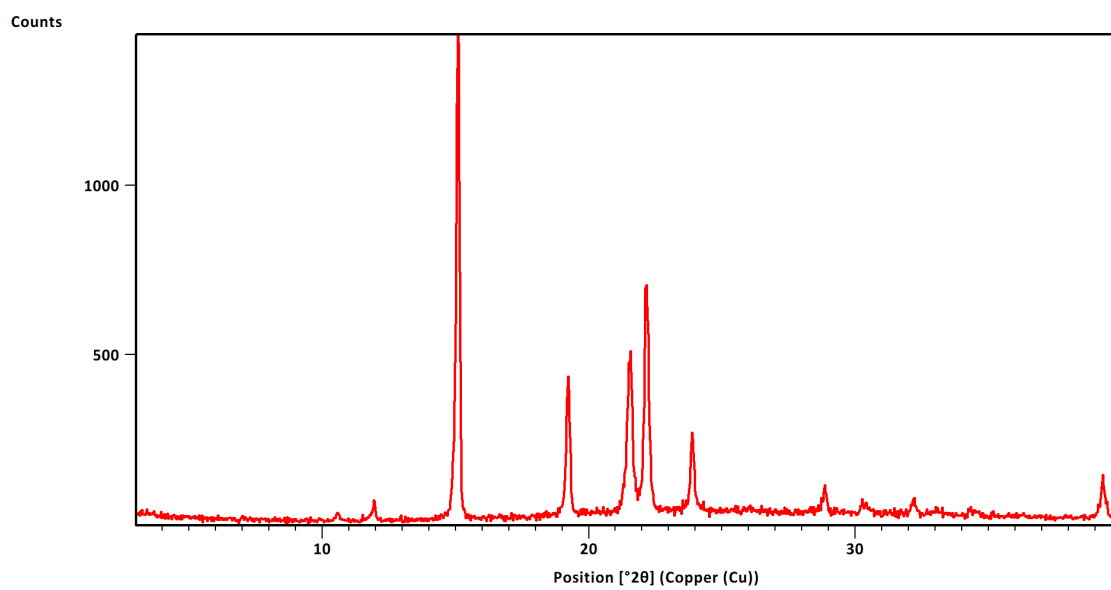
Slika D39. Difraktogram uzorka 3ap



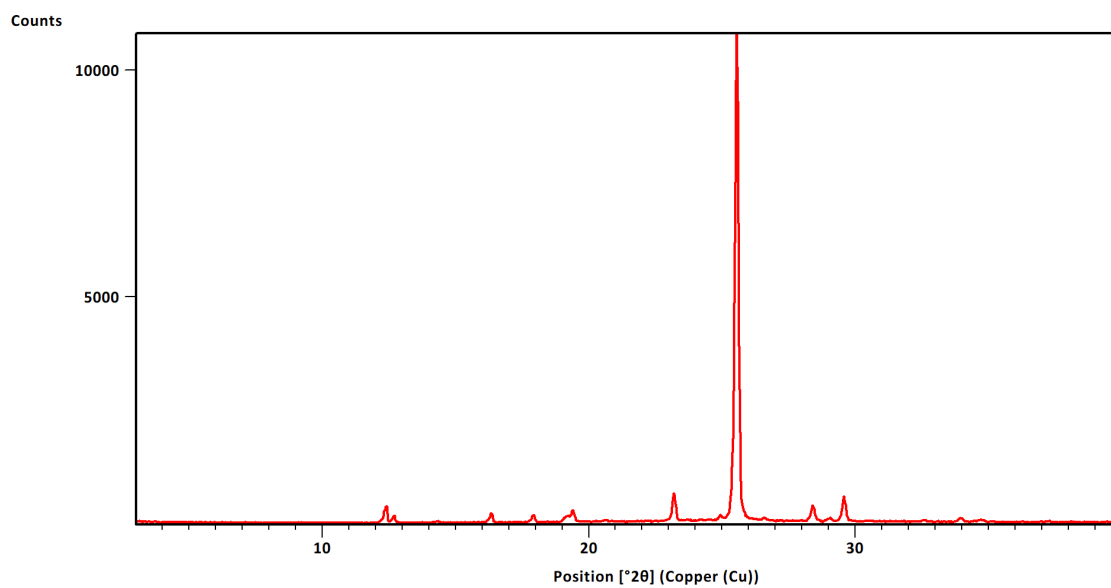
Slika D40. Difraktogram uzorka 4ab



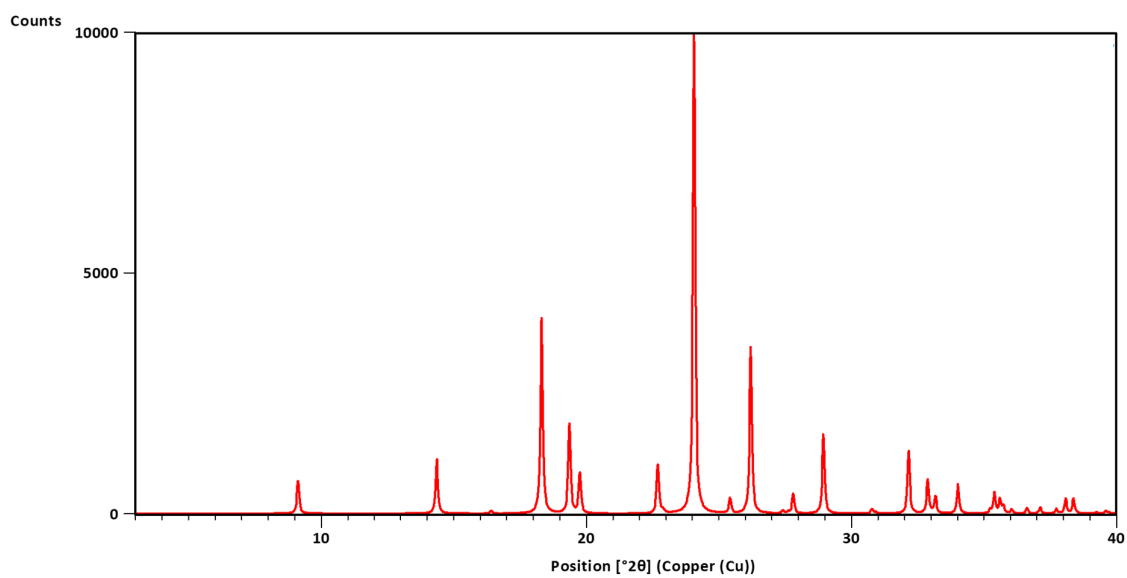
Slika D41. Difraktogram uzorka 4abn



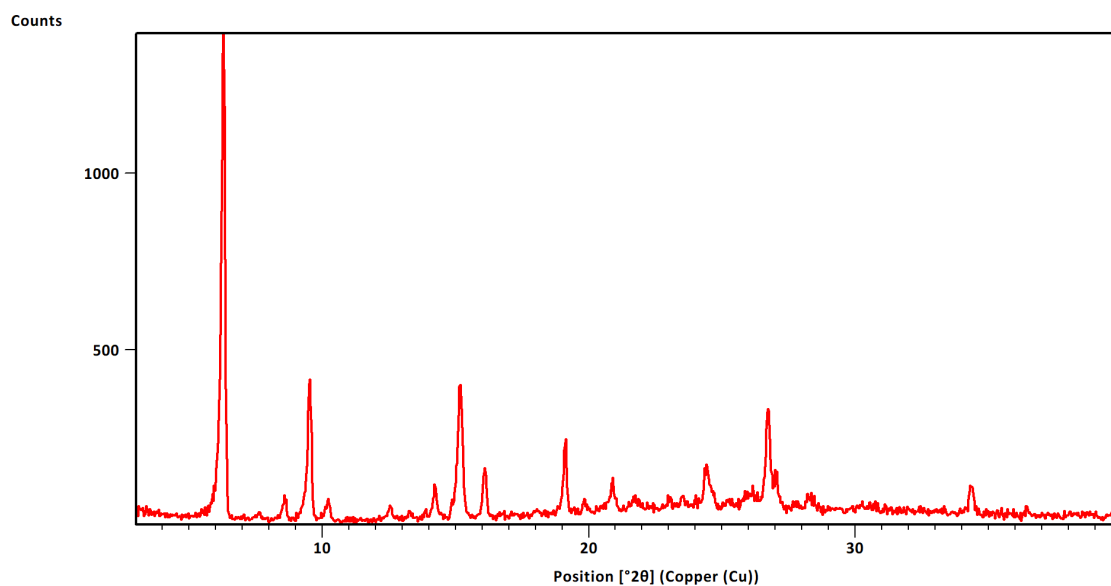
Slika D42. Difraktogram uzorka 3abn



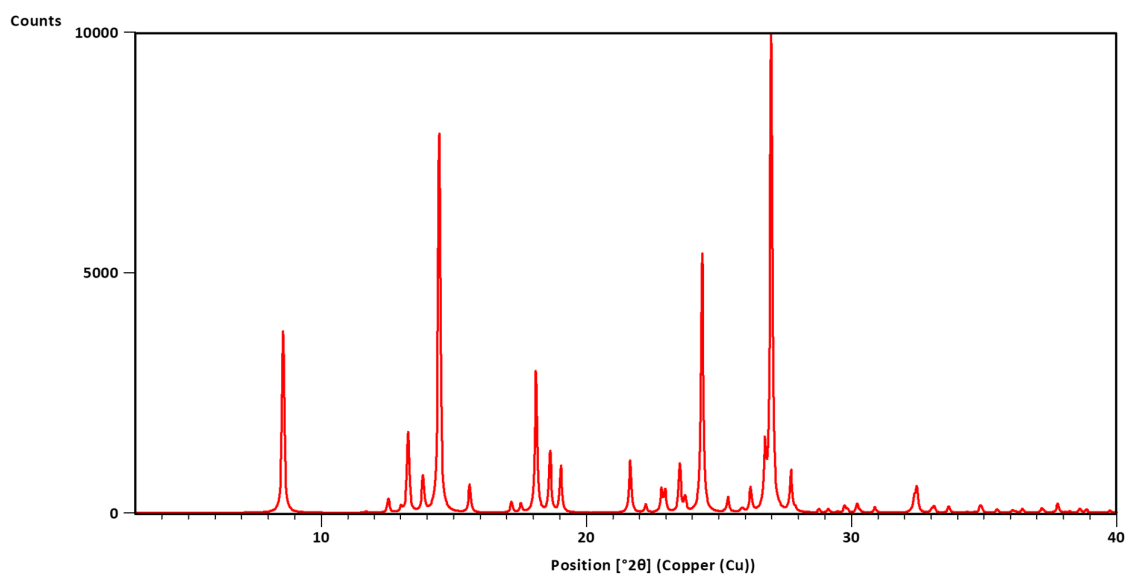
Slika D43. Difraktogram uzorka 4noa



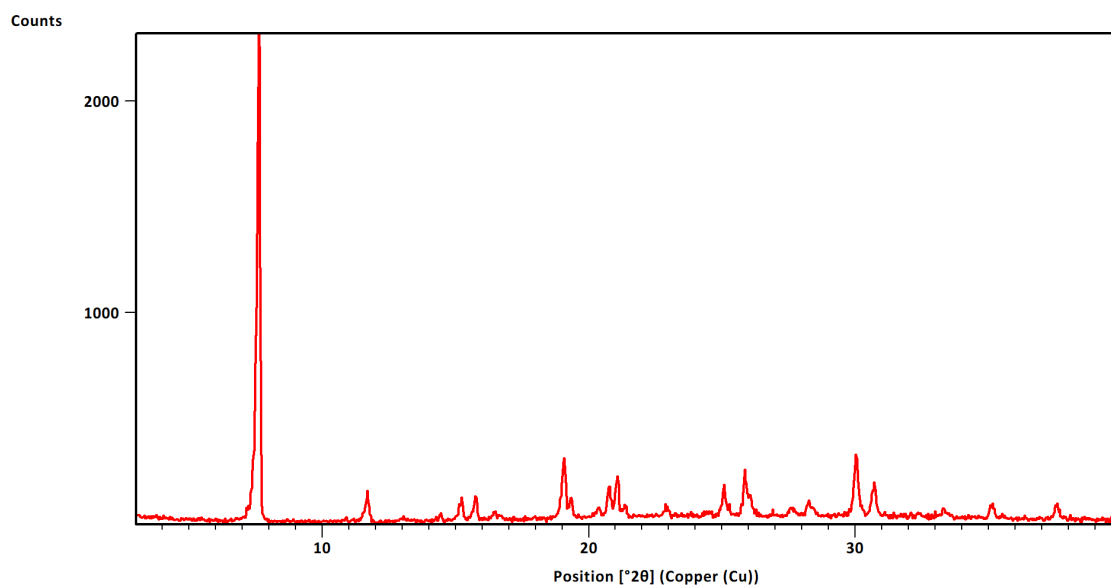
Slika D44. Difraktogram uzorka 3noa



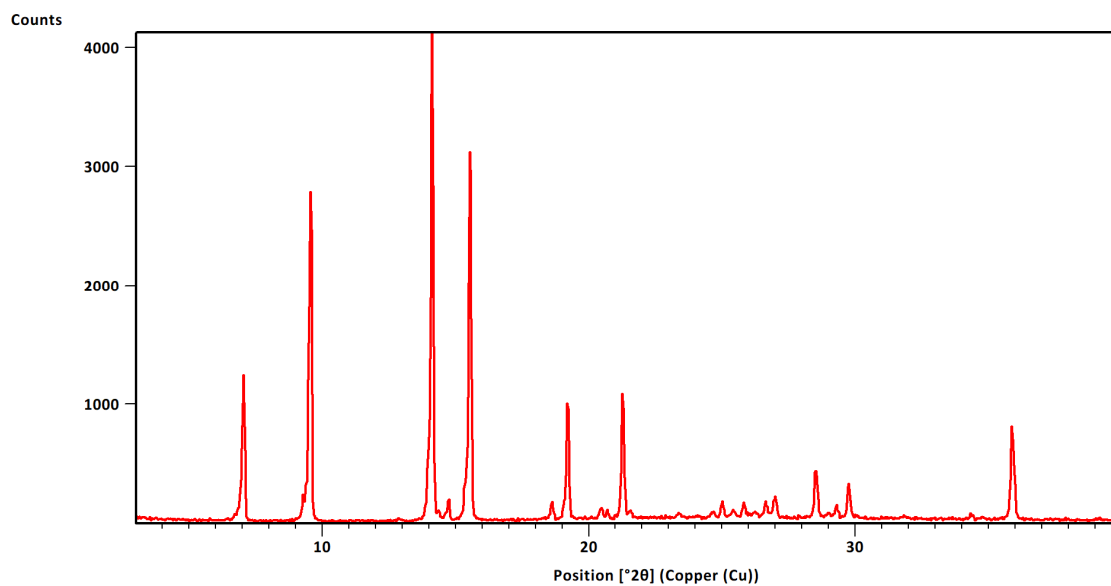
Slika D45. Difraktogram uzorka forme I **n4aa** dobivenog kristalizacijom



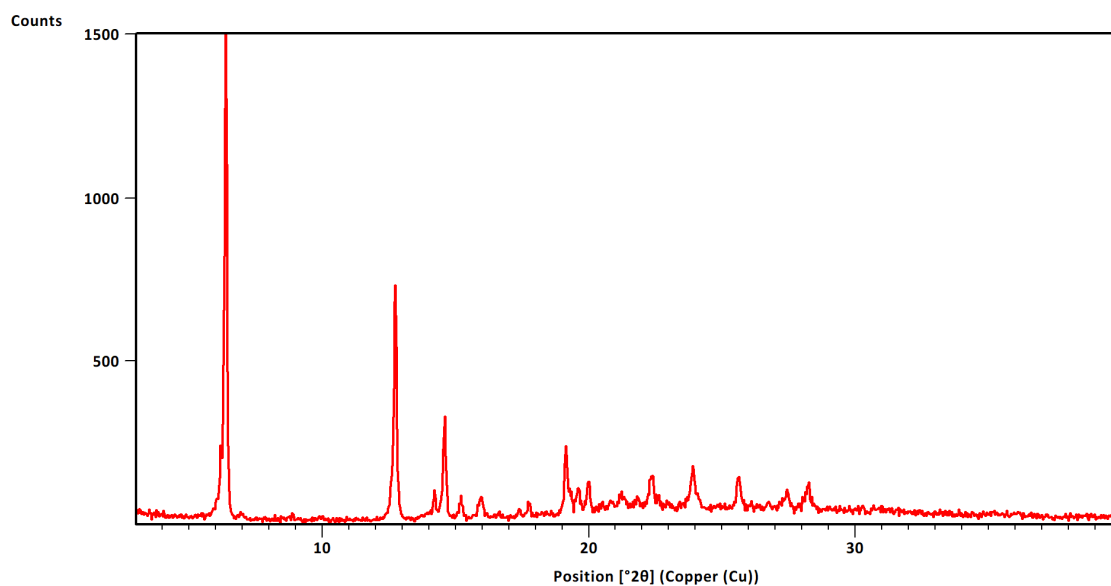
Slika D46. Računati difraktogram uzorka forme II **n4aa** dobivene kristalizacijom



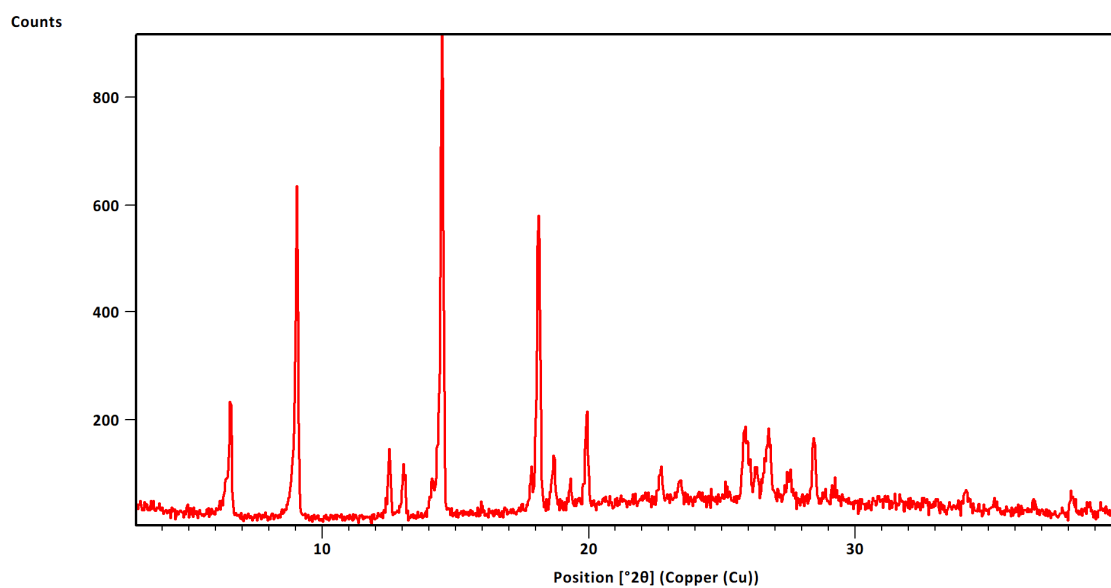
Slika D47. Difraktogram uzorka **n3aa** dobivenog kristalizacijom



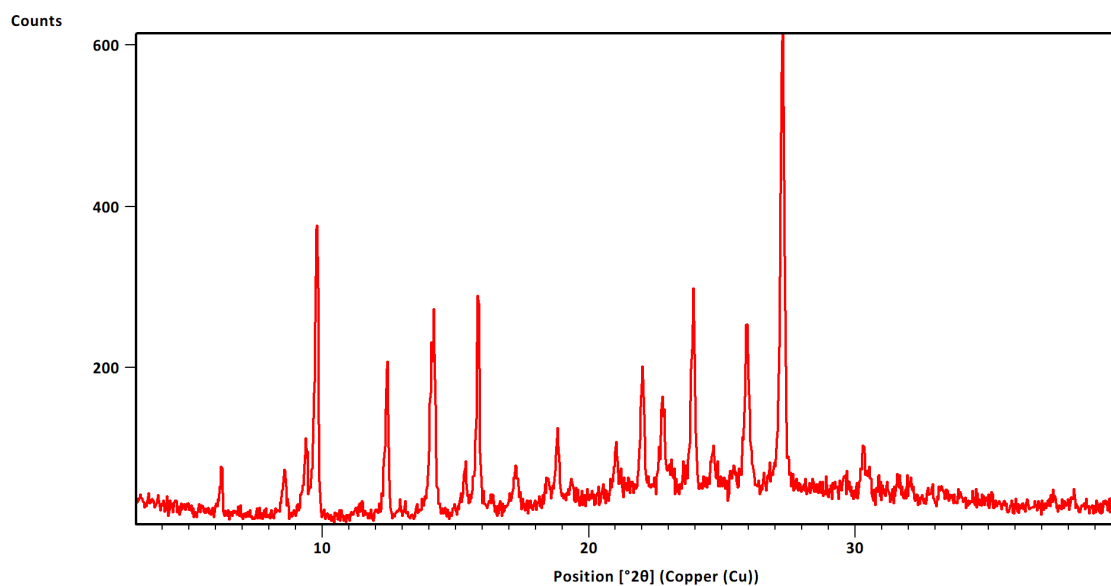
Slika D48. Difraktogram uzorka **n3ap** dobivenog kristalizacijom



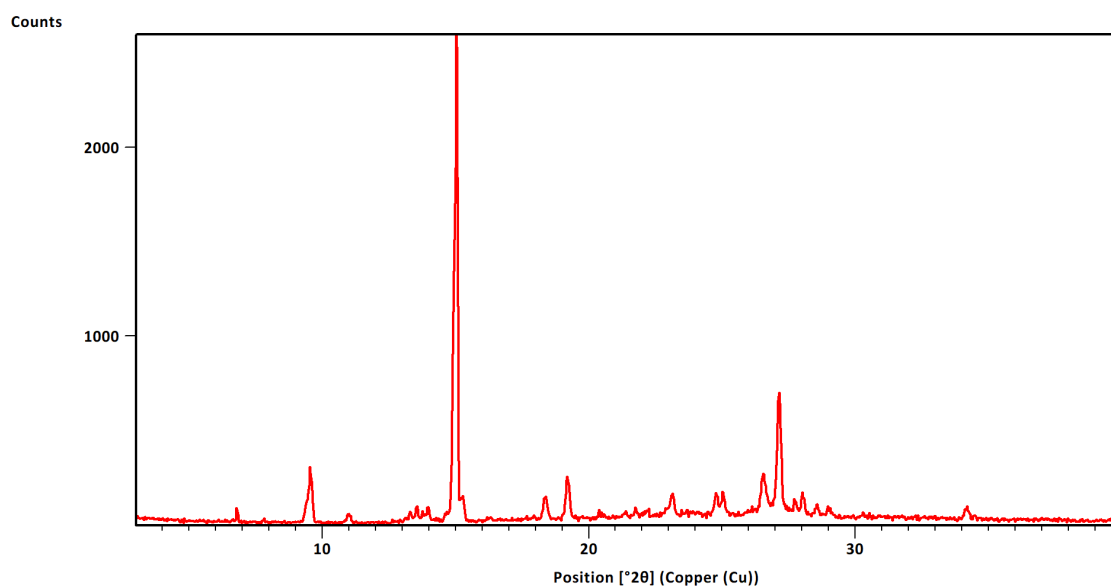
Slika D49. Difraktogram uzorka **n4ab** dobivenog kristalizacijom



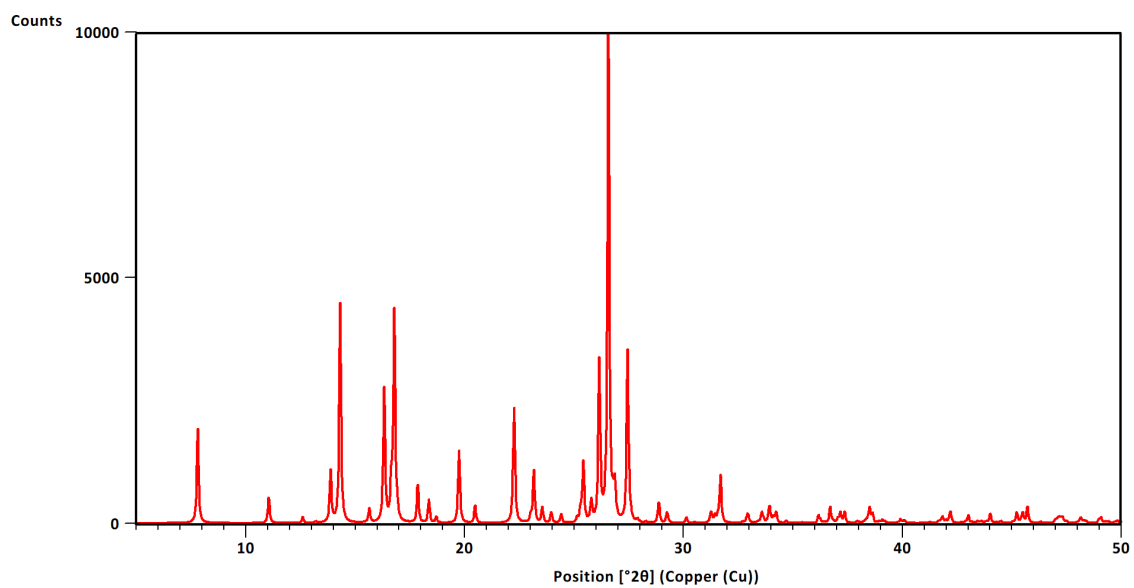
Slika D50. Difraktogram uzorka **n4abn** dobivenog kristalizacijom



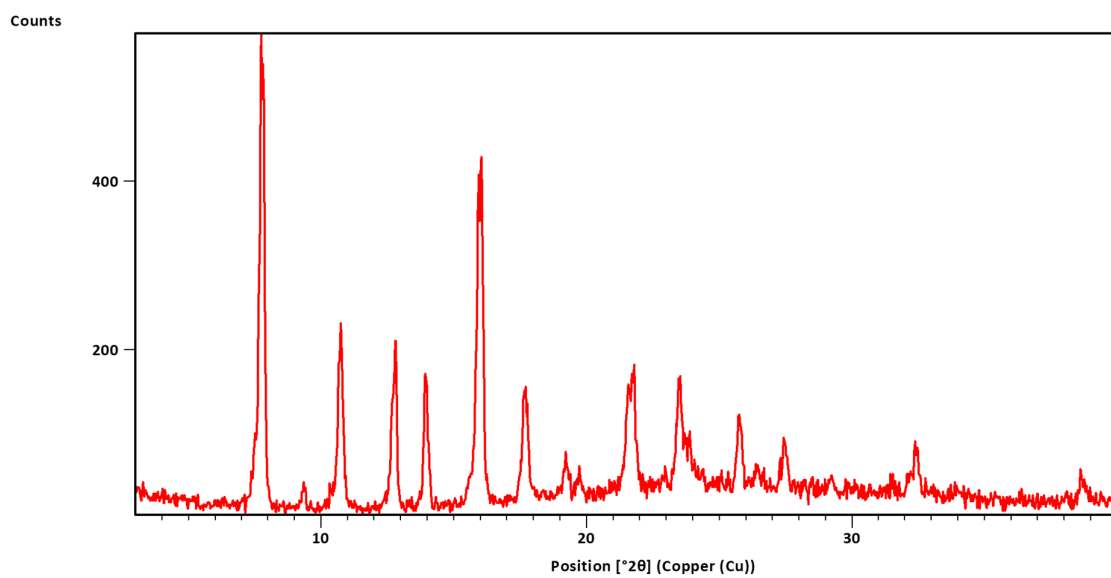
Slika D51. Difraktogram uzorka **n3abn** dobivenog kristalizacijom



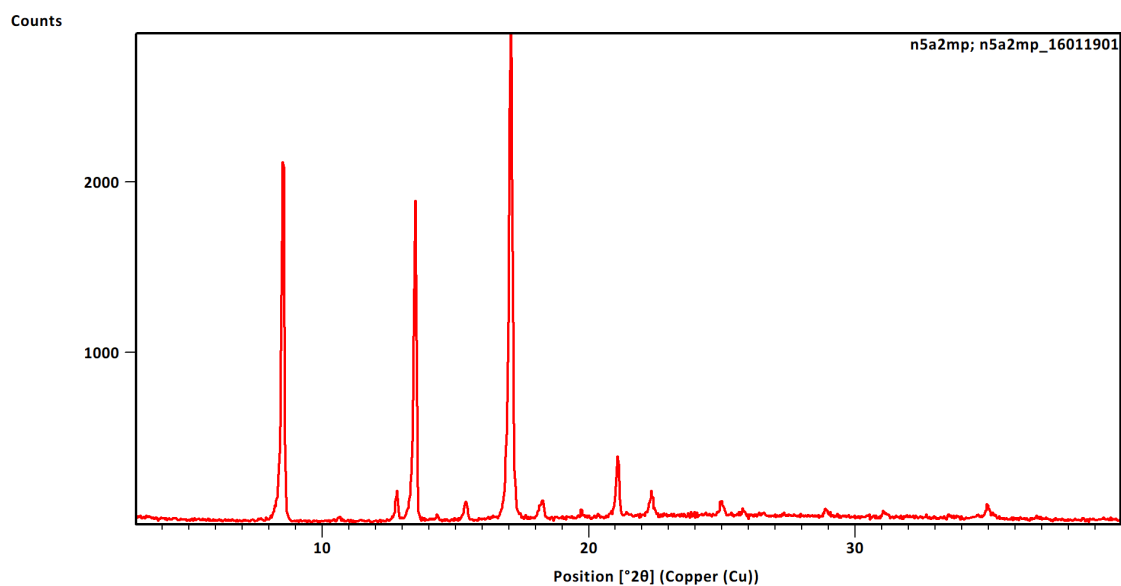
Slika D52. Difraktogram uzorka forme I **n4na** dobivenog kristalizacijom



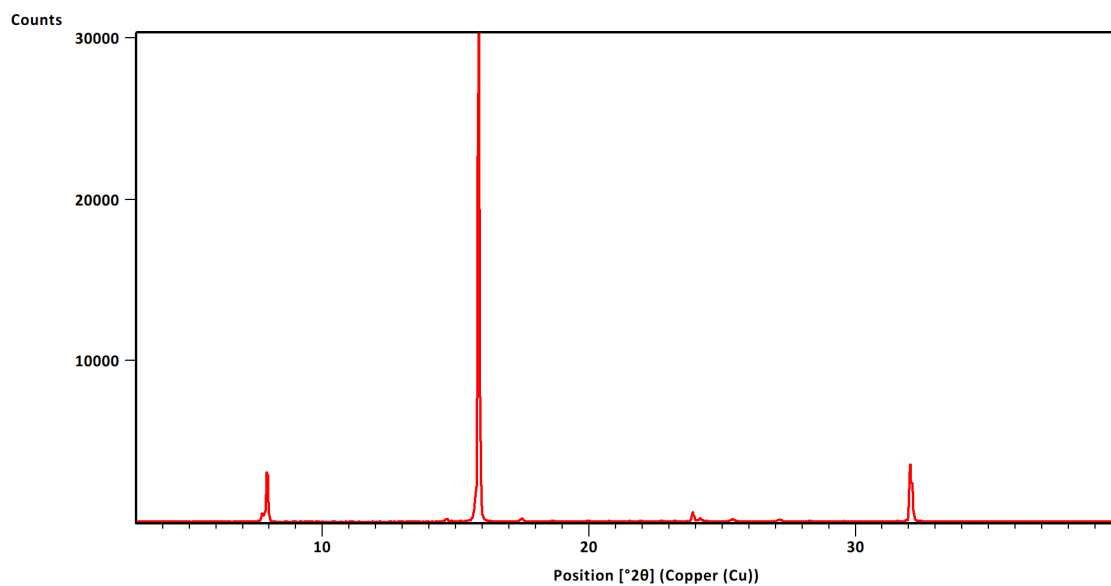
Slika D53. Računati difraktogram uzorka forme II **n4na** dobivenog kristalizacijom



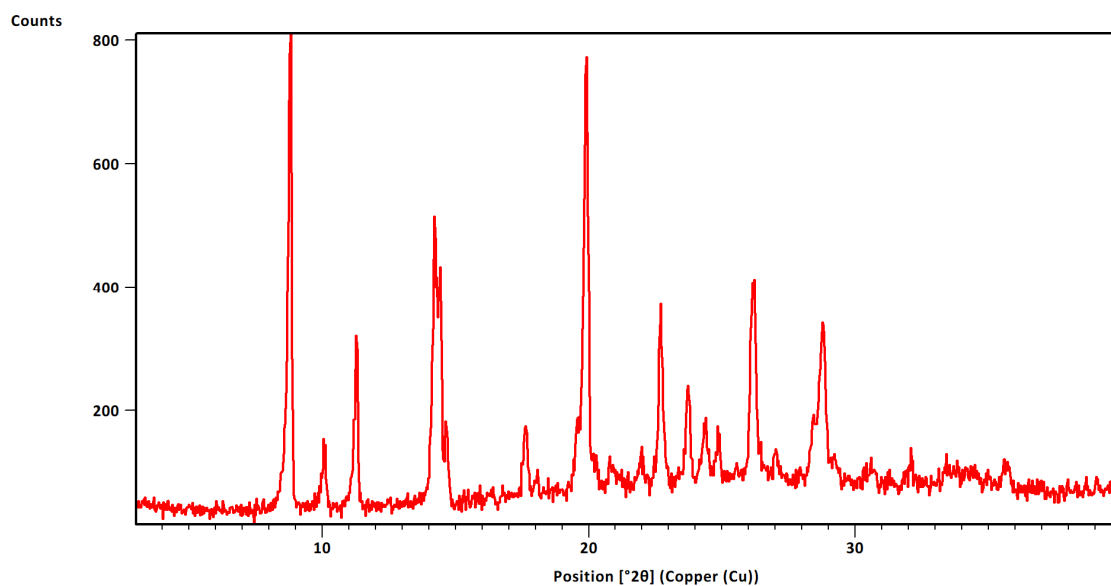
Slika D54. Difraktogram uzorka **n3na** dobivenog kristalizacijom



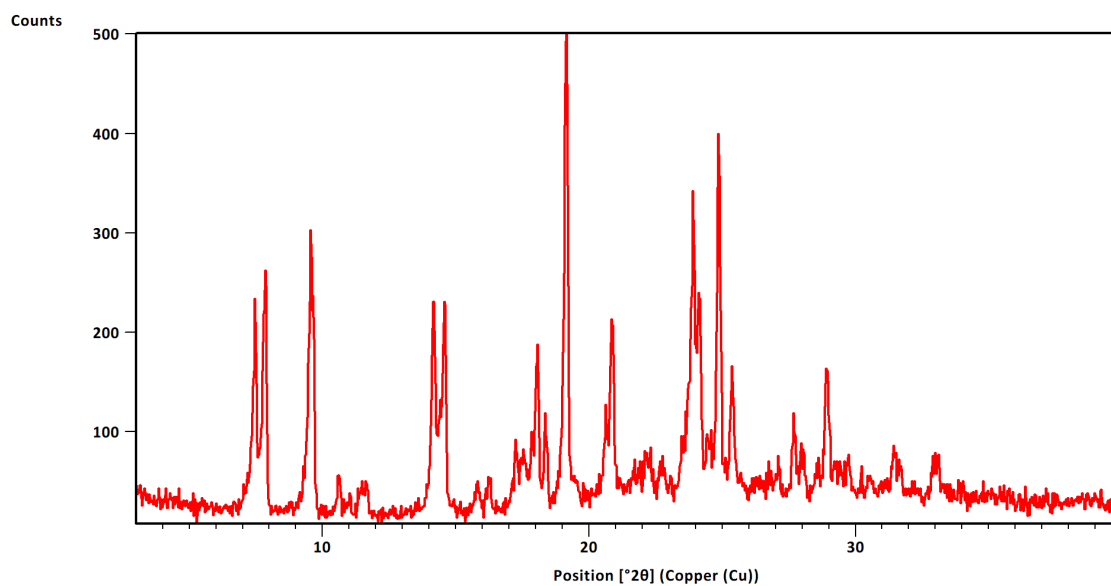
Slika D55. Difraktogram uzorka **n5a2mp** dobivenog kristalizacijom



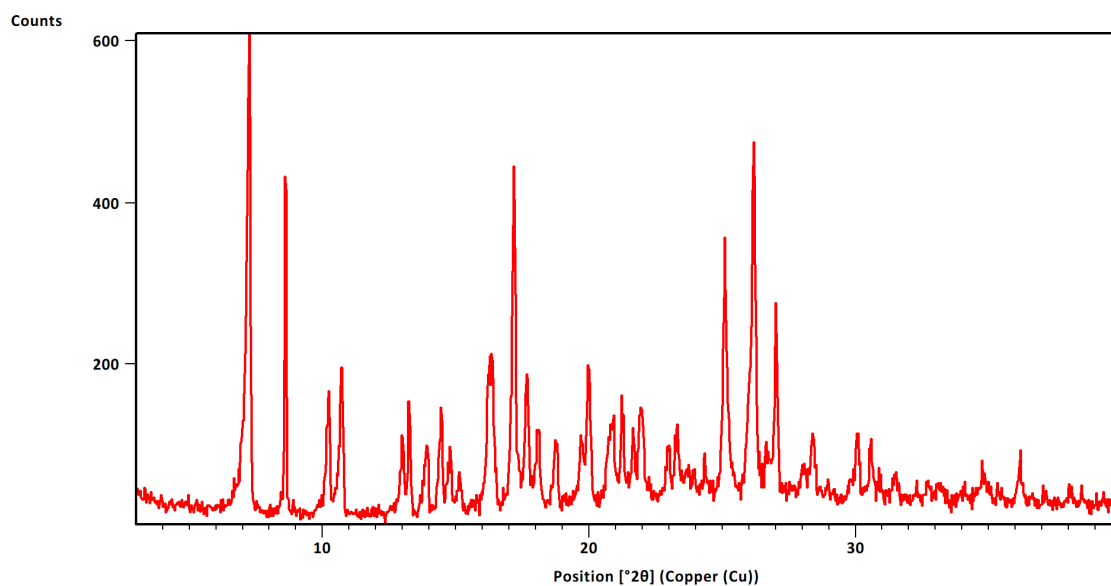
Slika D56. Difraktogram uzorka **nam** dobivenog kristalizacijom



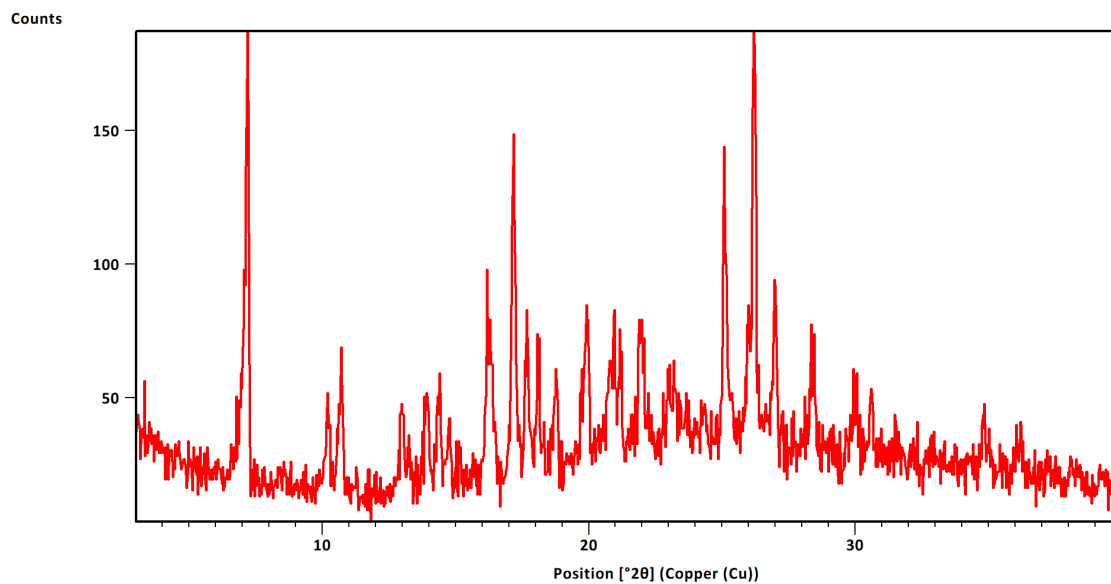
Slika D57. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{n4aa})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



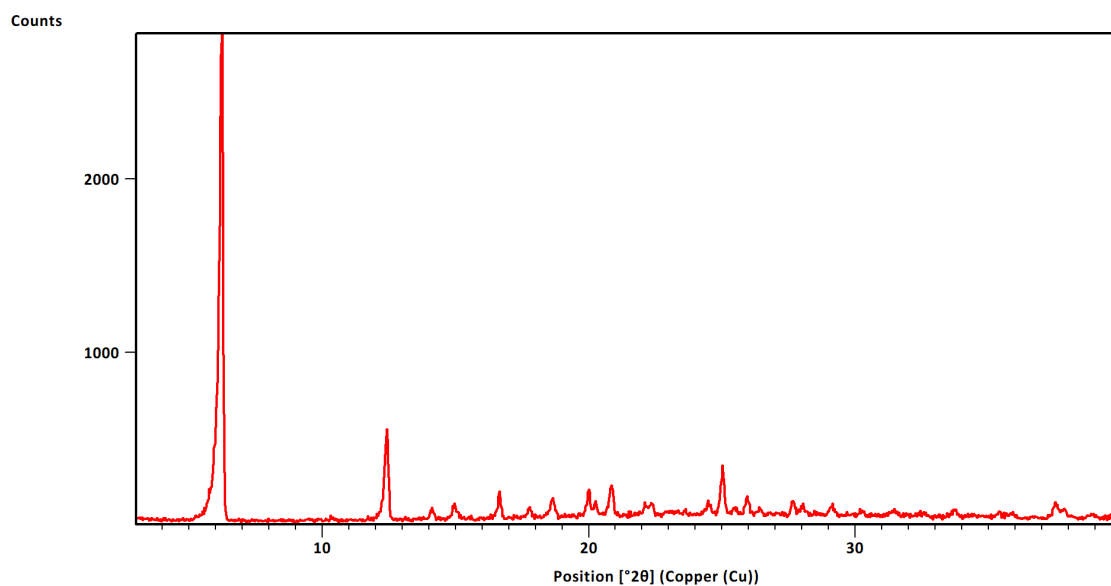
Slika D58. Difraktogram uzorka $\text{Ni}(\text{n4aa})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



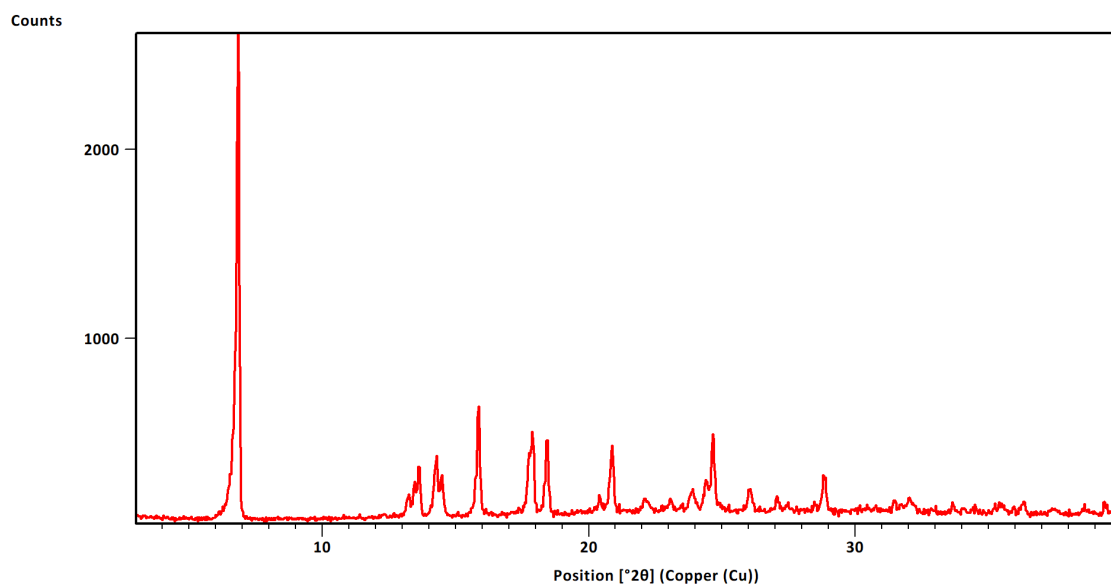
Slika D59. Difraktogram uzorka Zn(n4aa)₂ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



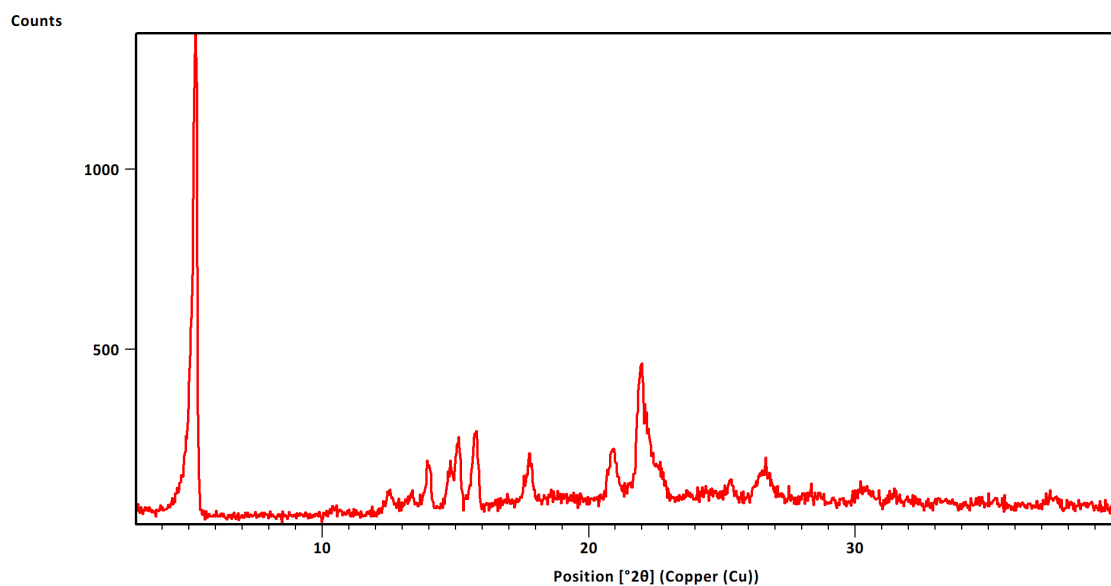
Slika D60. Difraktogram uzorka Co(n4aa)₂ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



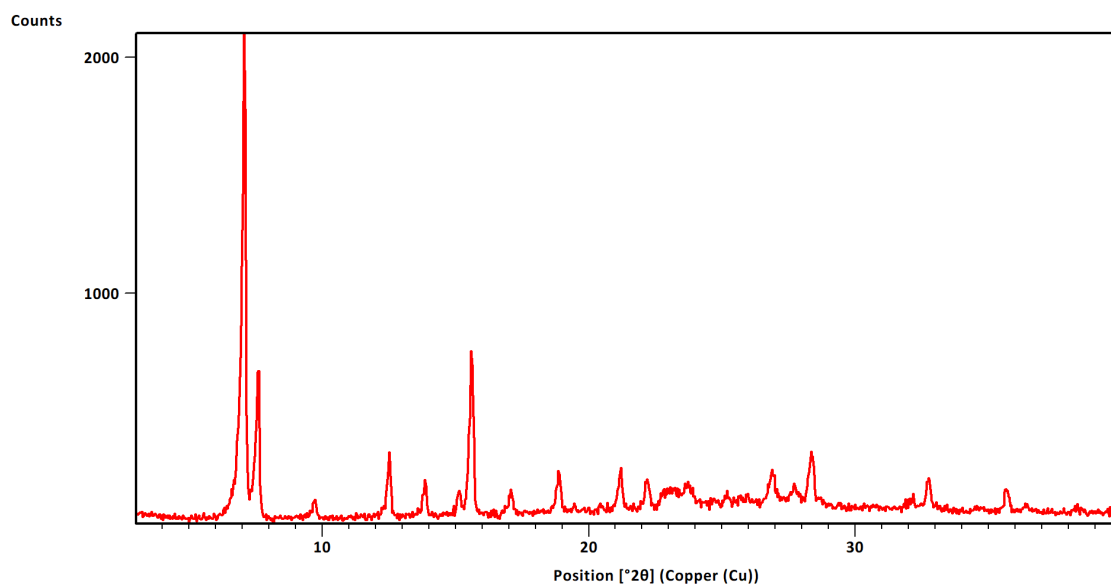
Slika D61. Difraktogram uzorka Cu(n3aa)₂ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



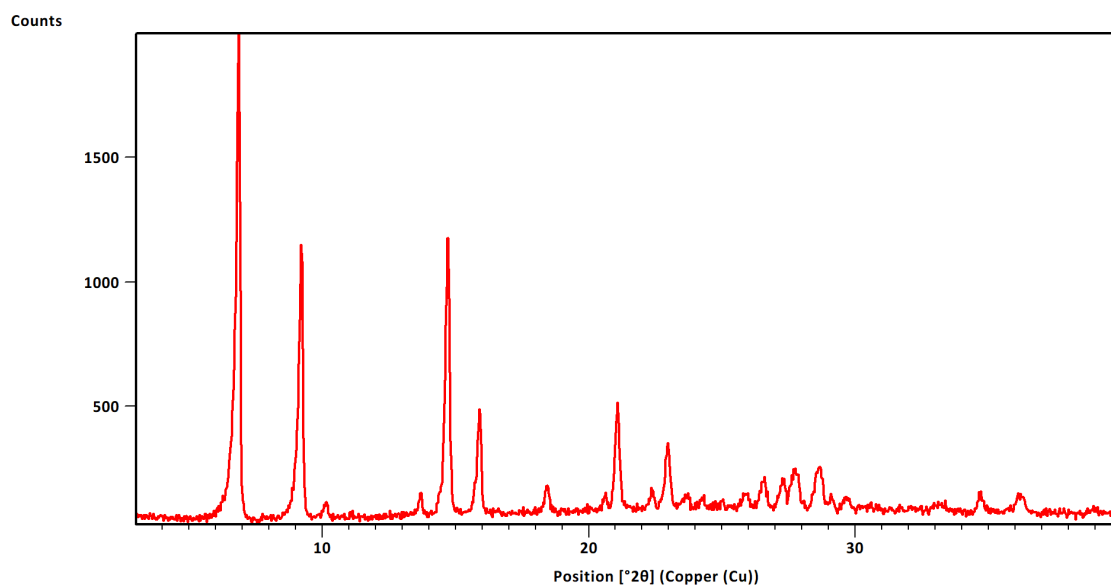
Slika D62. Difraktogram uzorka Cu(n3ap)₂ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



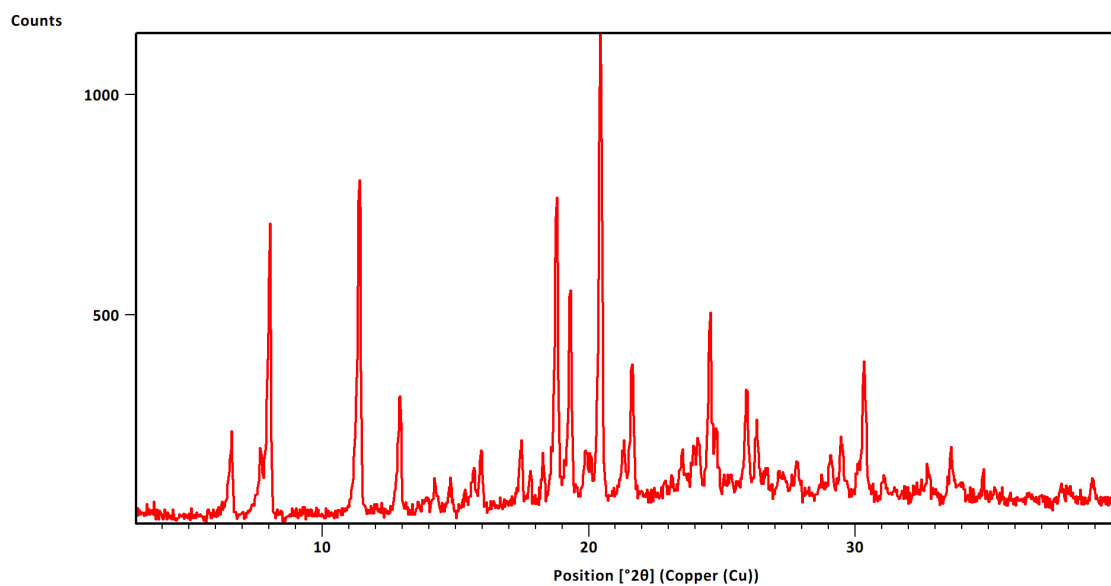
Slika D63. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



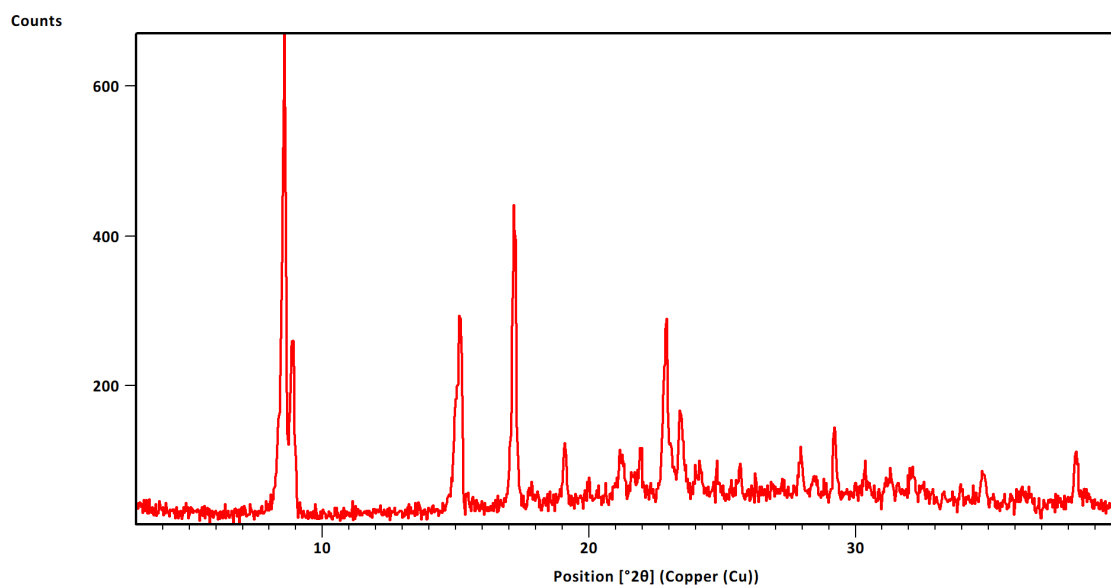
Slika D64. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



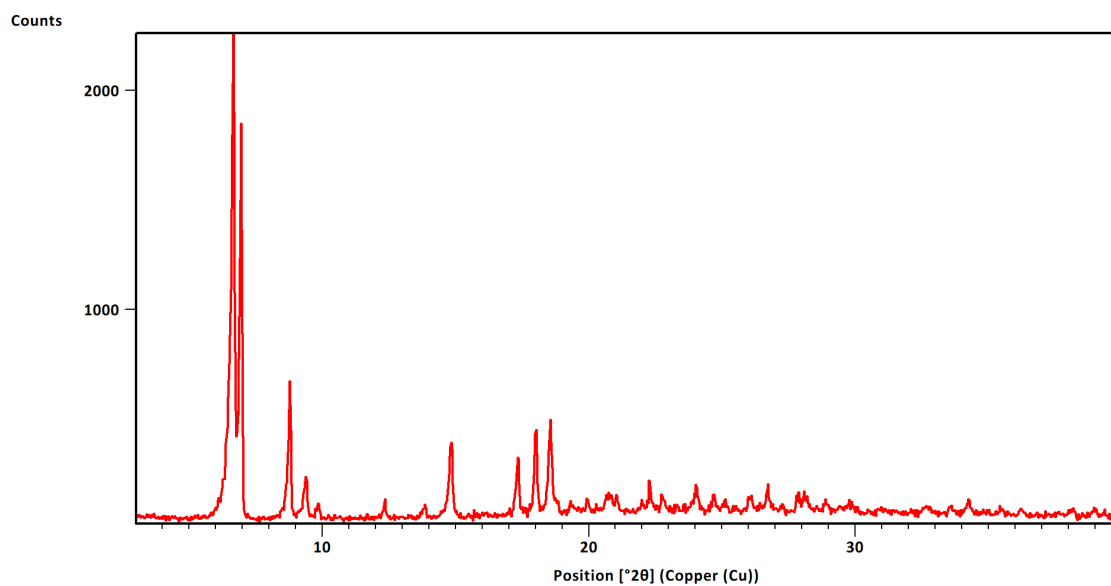
Slika D65. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{n3abn})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



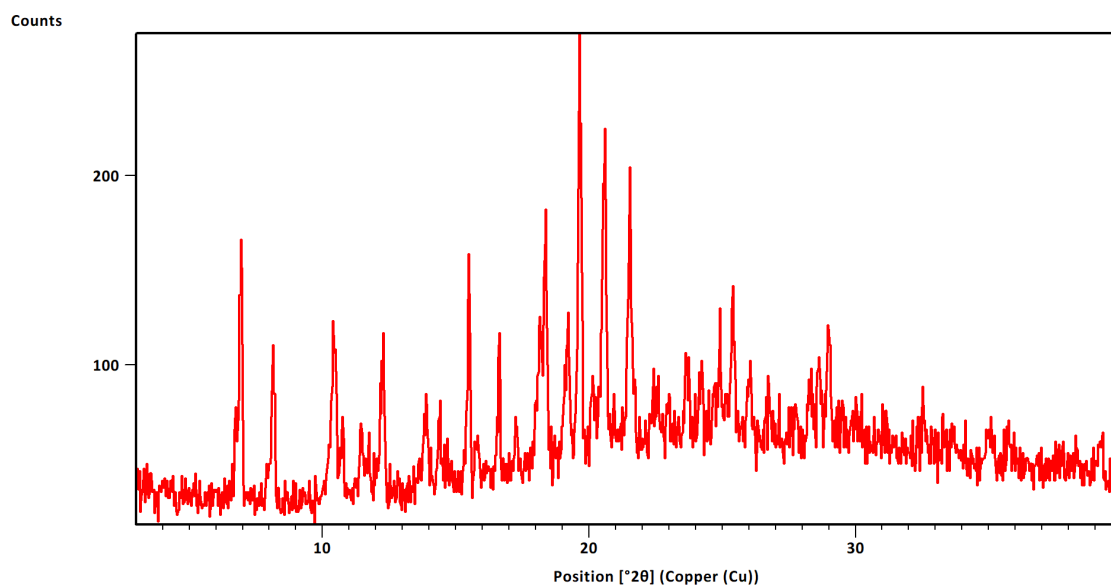
Slika D66. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{n4na})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



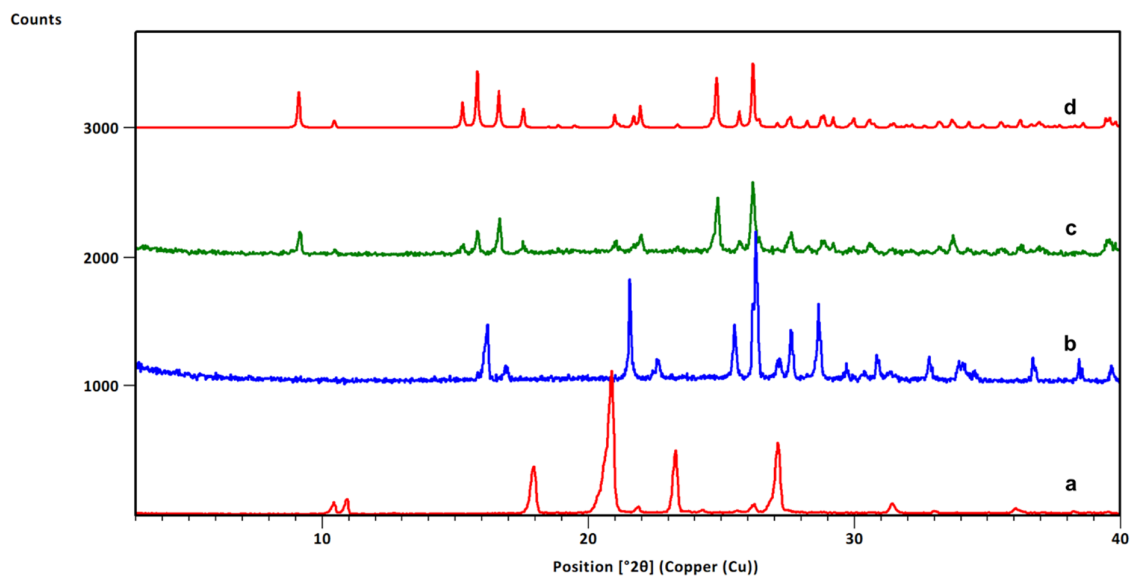
Slika D67. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{n3na})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



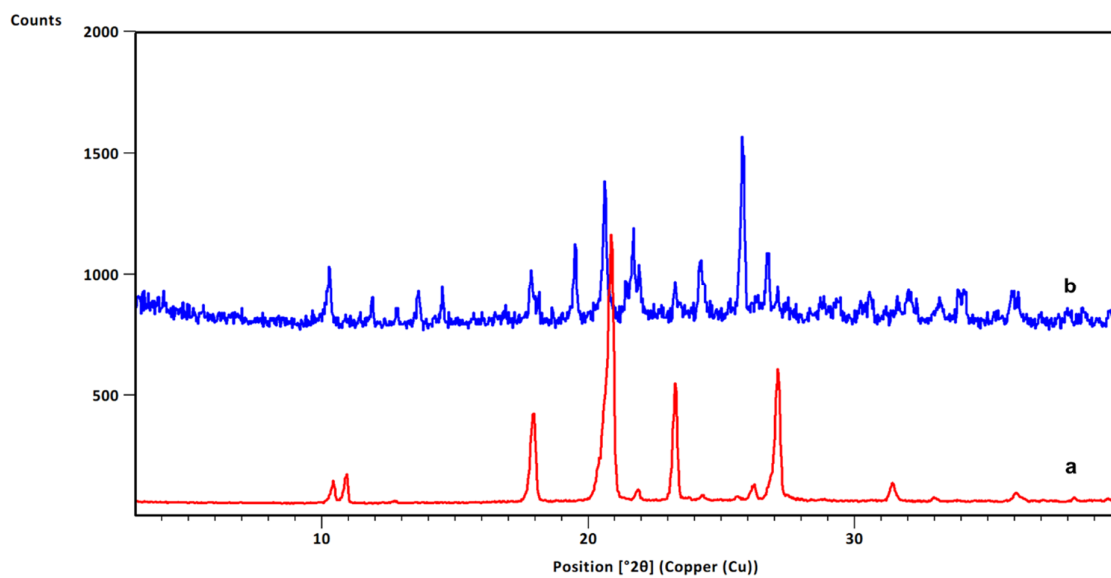
Slika D68. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{n5a2mp})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



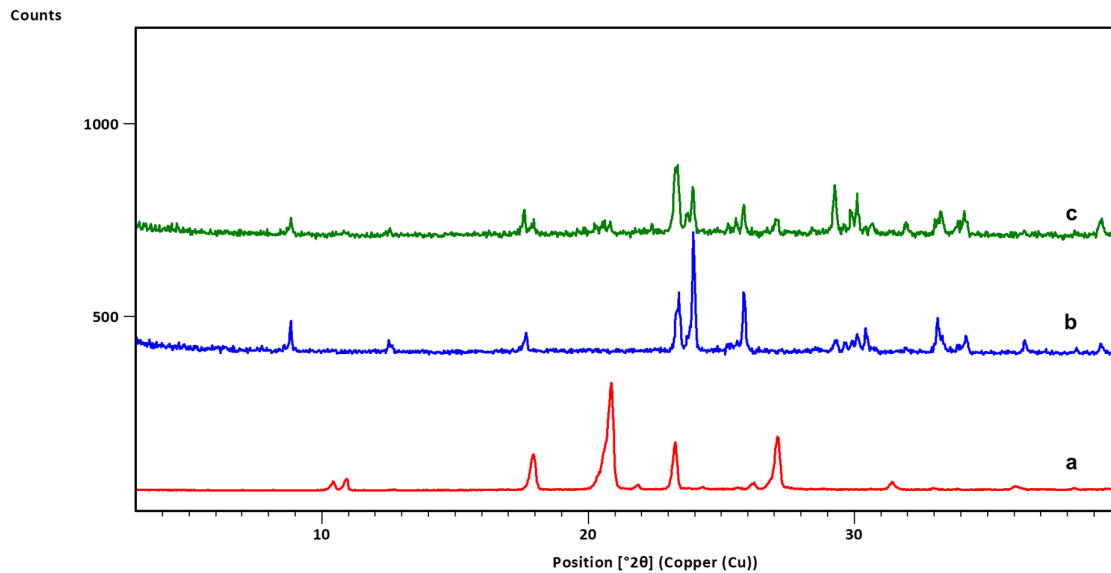
Slika D69. Difraktogram uzorka $\text{Cu}(\text{nam})_2$ dobivenog zagrijavanjem smjese reaktanata uz povrat otapala



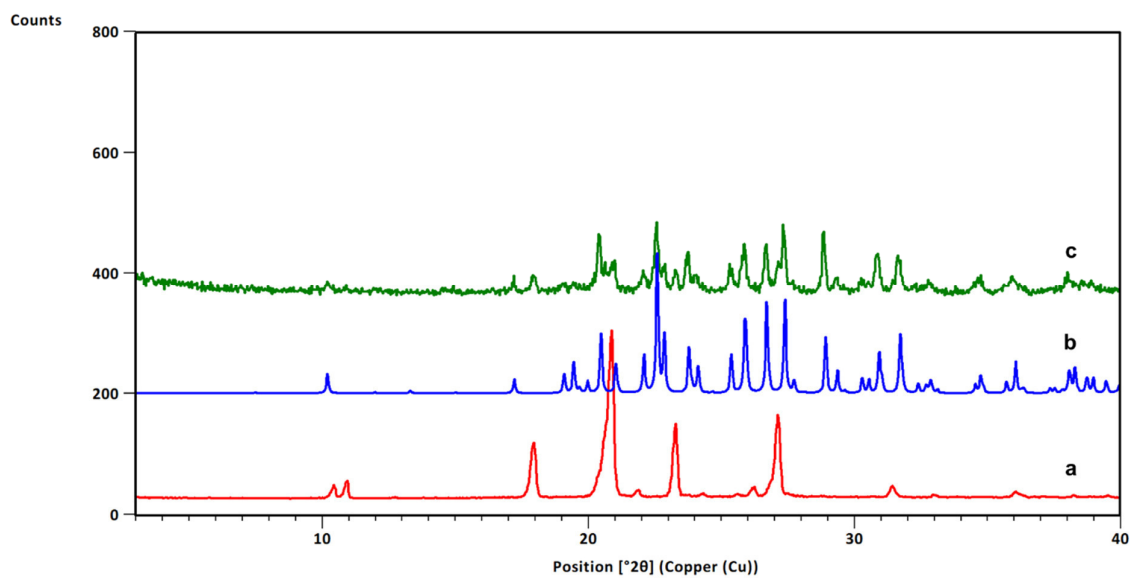
Slika D70. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(4\text{aaf})_2(14\text{tfib})$



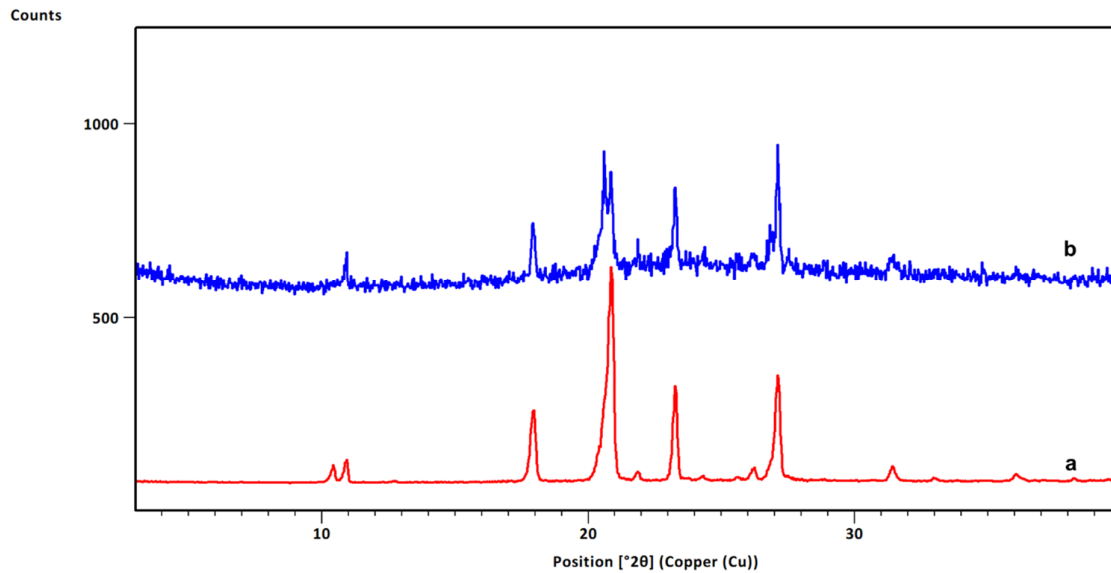
Slika D71. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



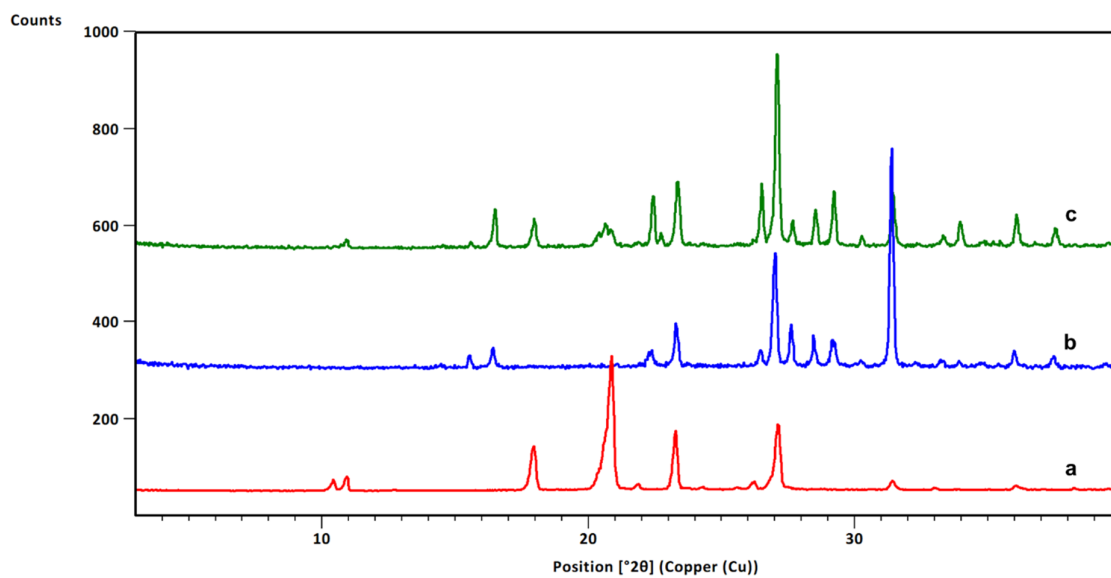
Slika D72. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



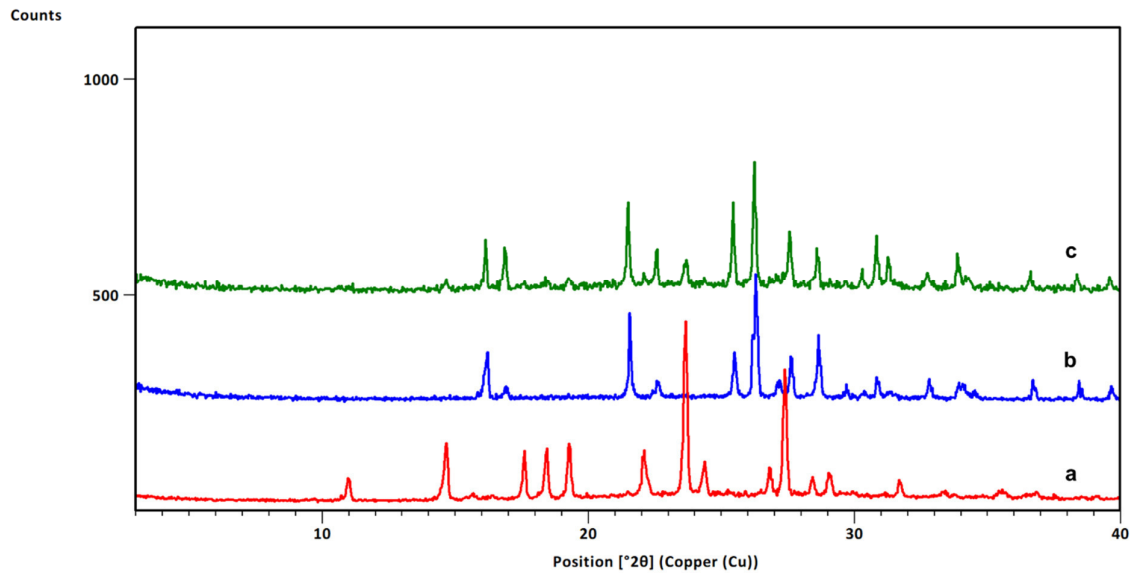
Slika D73. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



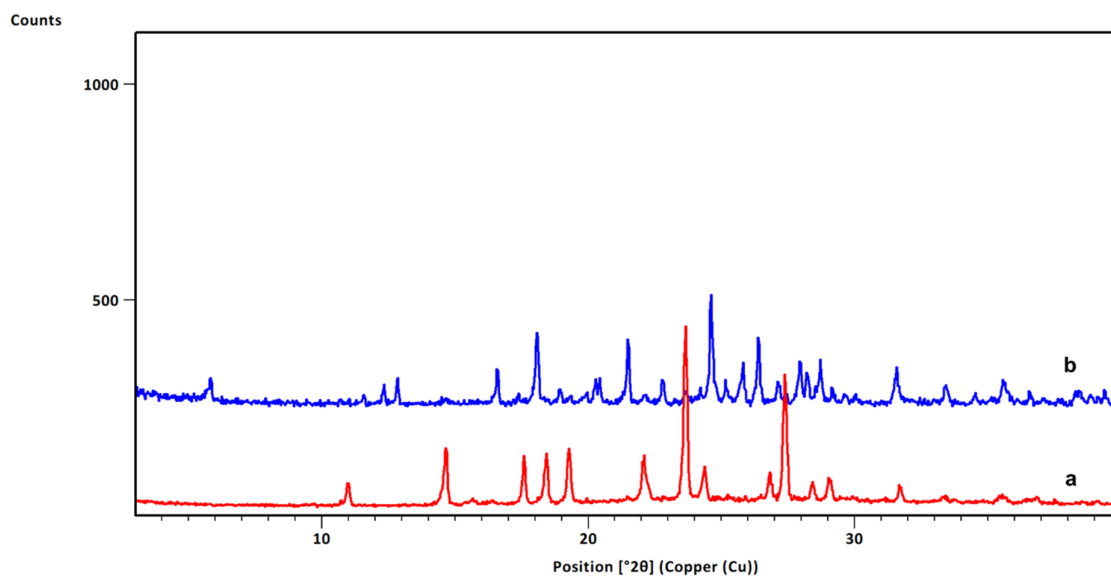
Slika D74. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



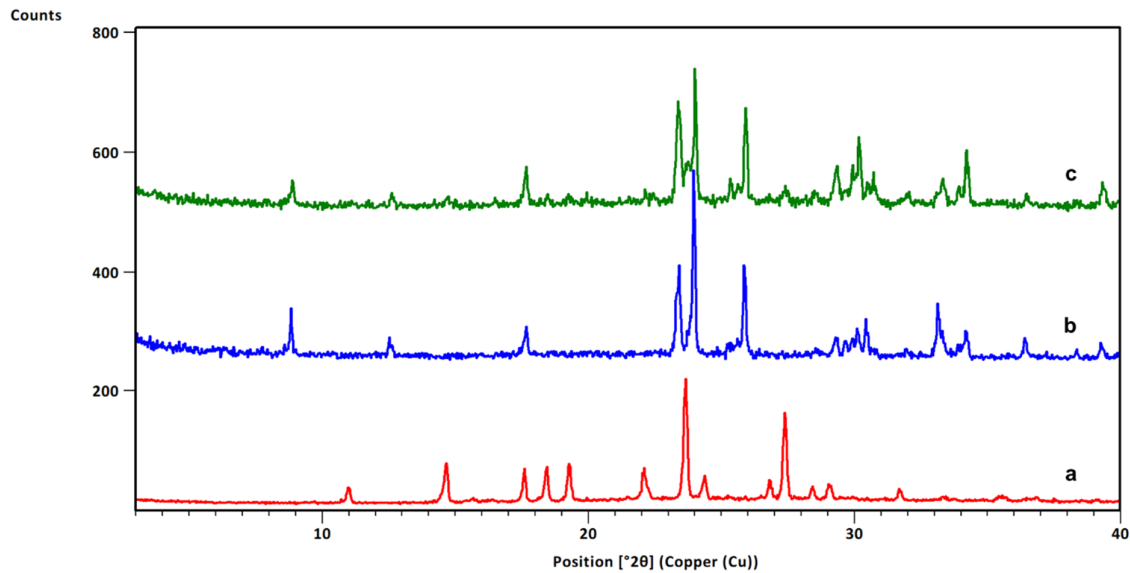
Slika D75. Difraktogrami: a) **4aaf**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



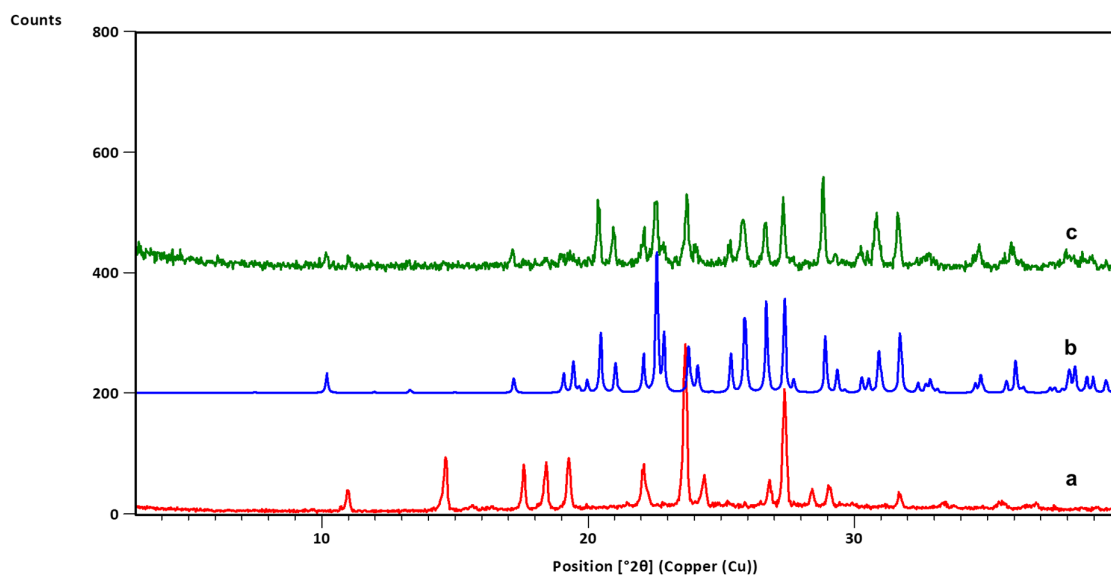
Slika D76. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



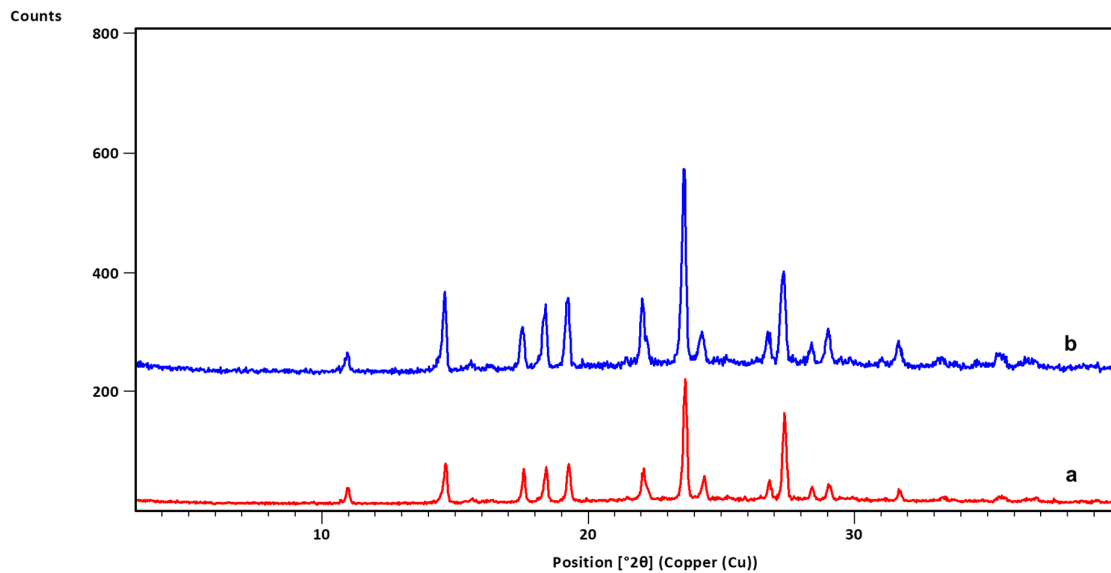
Slika D77. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



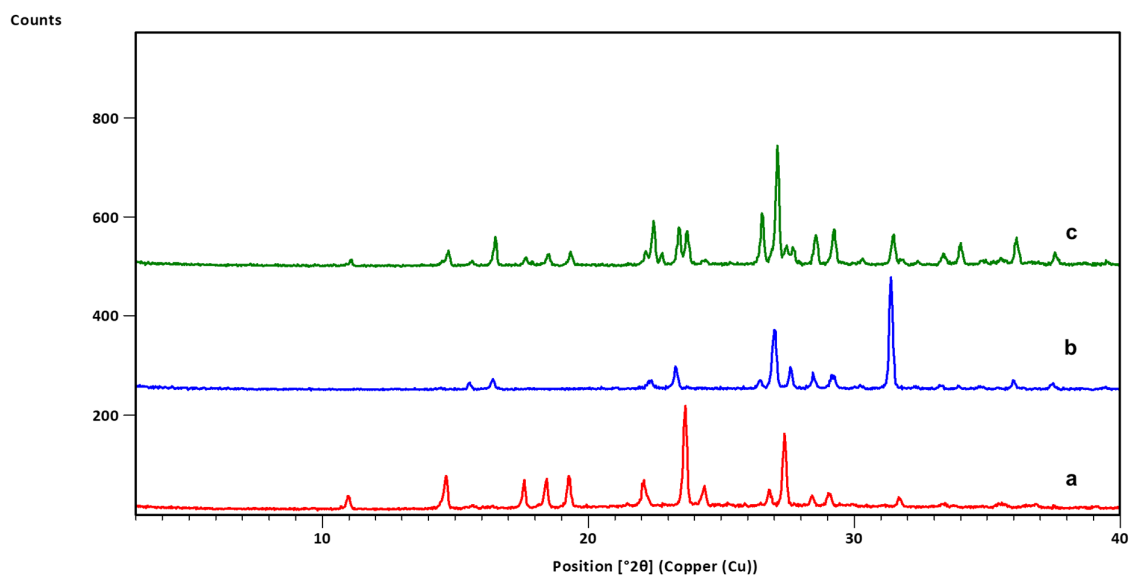
Slika D78. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



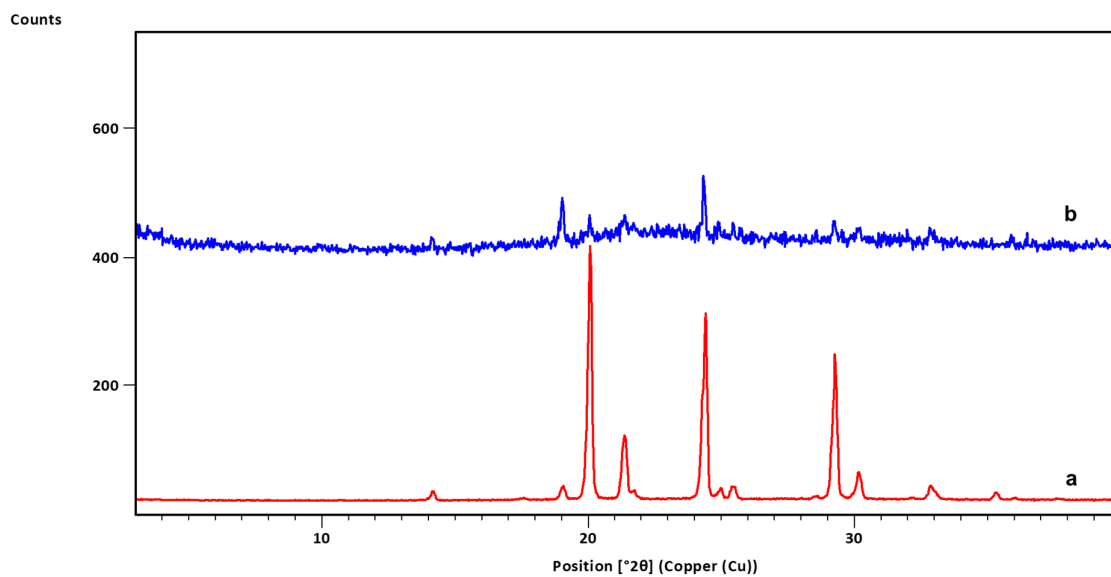
Slika D79. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



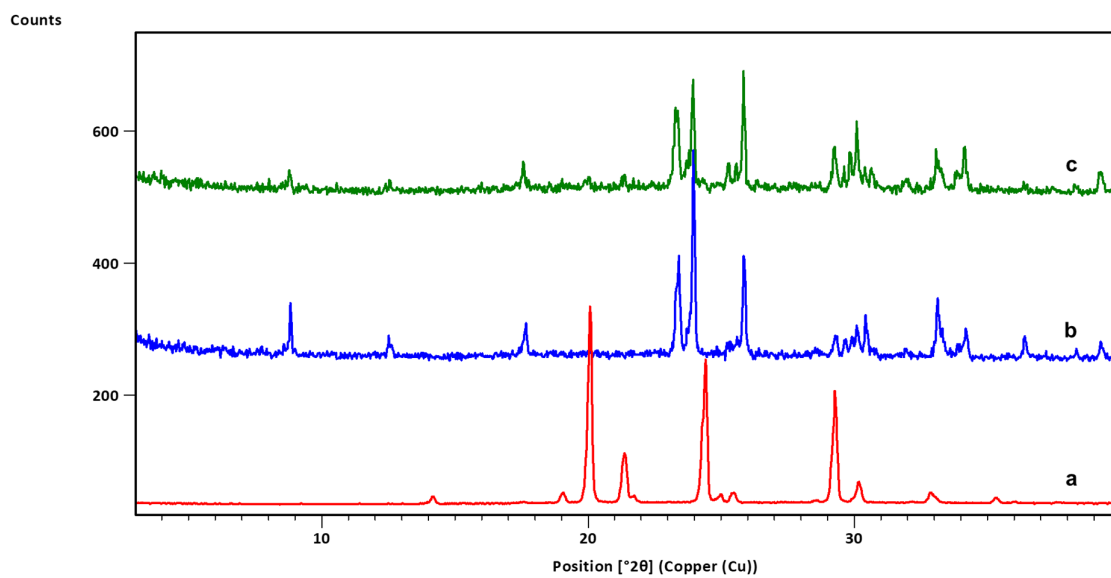
Slika D80. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



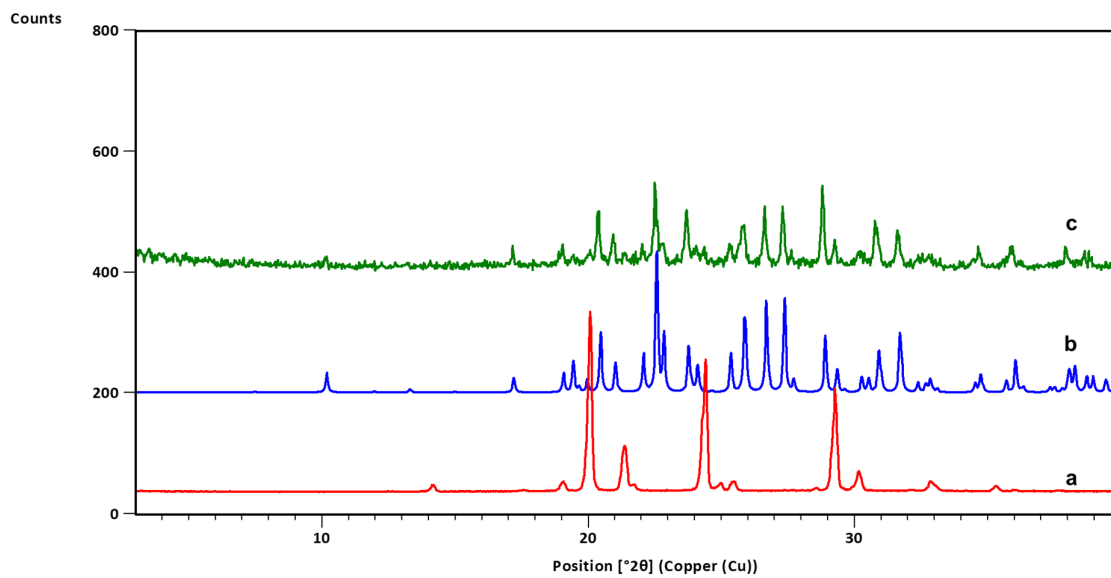
Slika D81. Difraktogrami: a) **3aaf**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



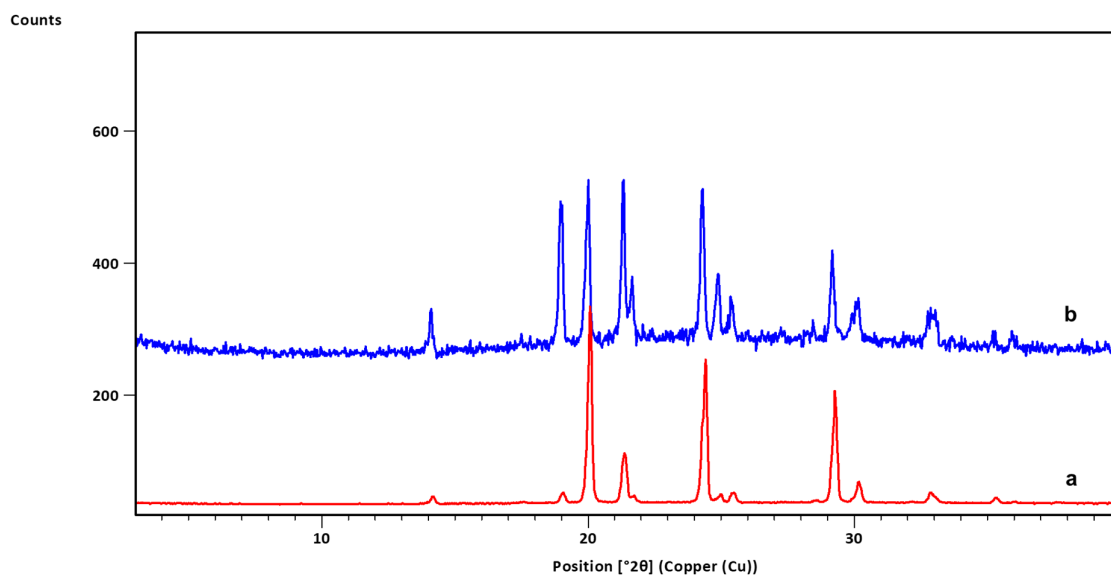
Slika D82. Difraktogrami: a) **4ap**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



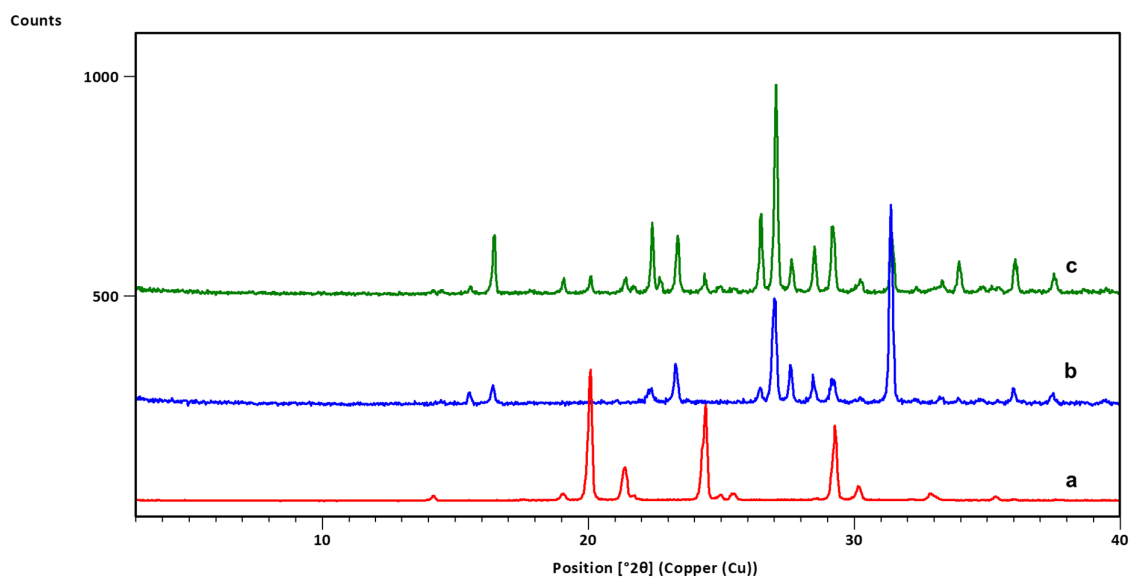
Slika D83. Difraktogrami: a) **4ap**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



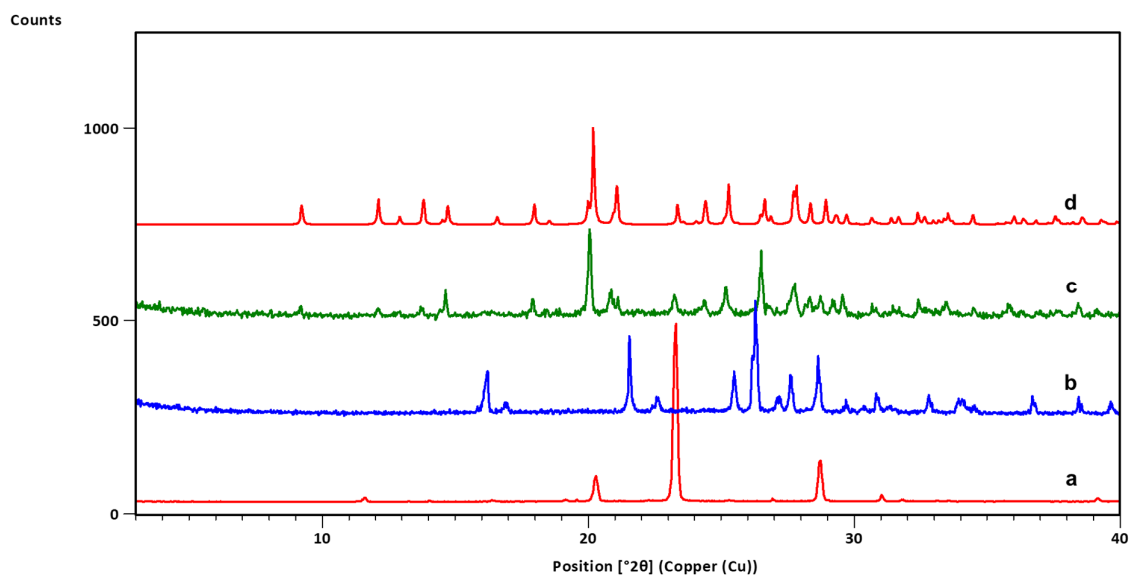
Slika D84. Difraktogrami: a) **4ap**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



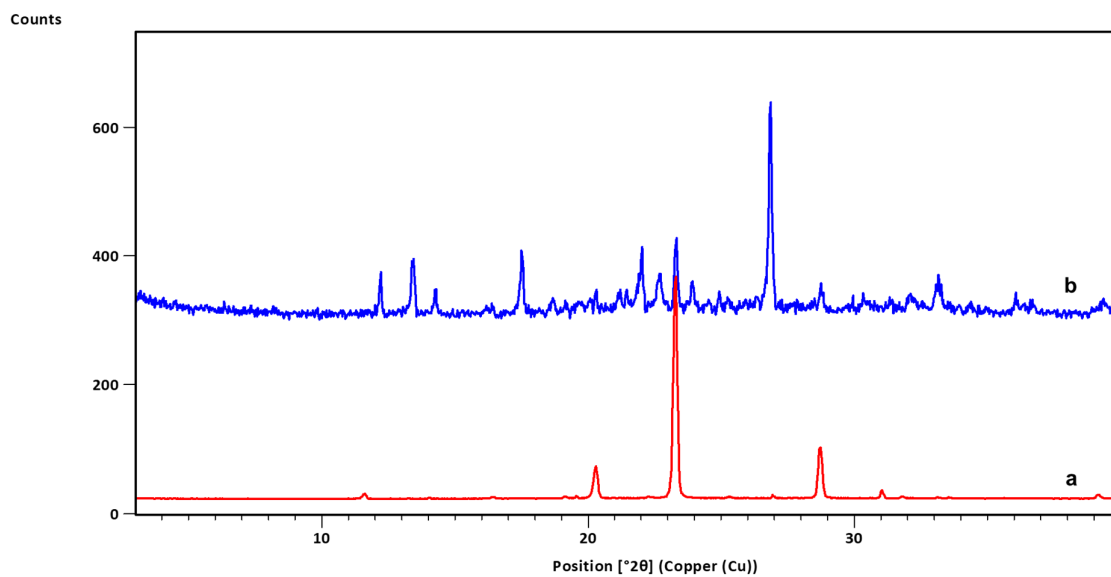
Slika D85. Difraktogrami: a) **4ap**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



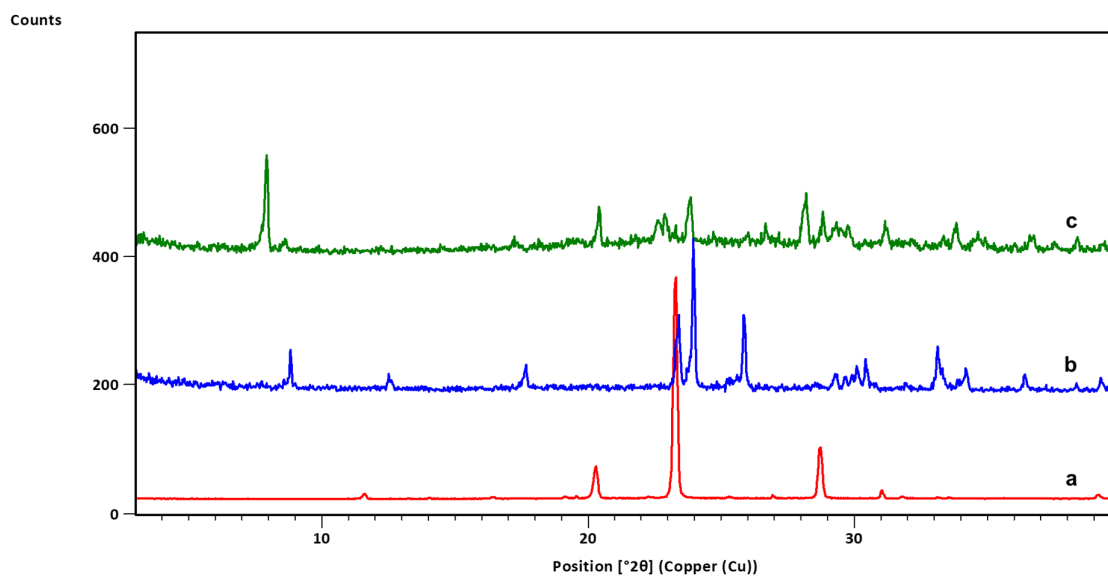
Slika D86. Difraktogrami: a) **4ap**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



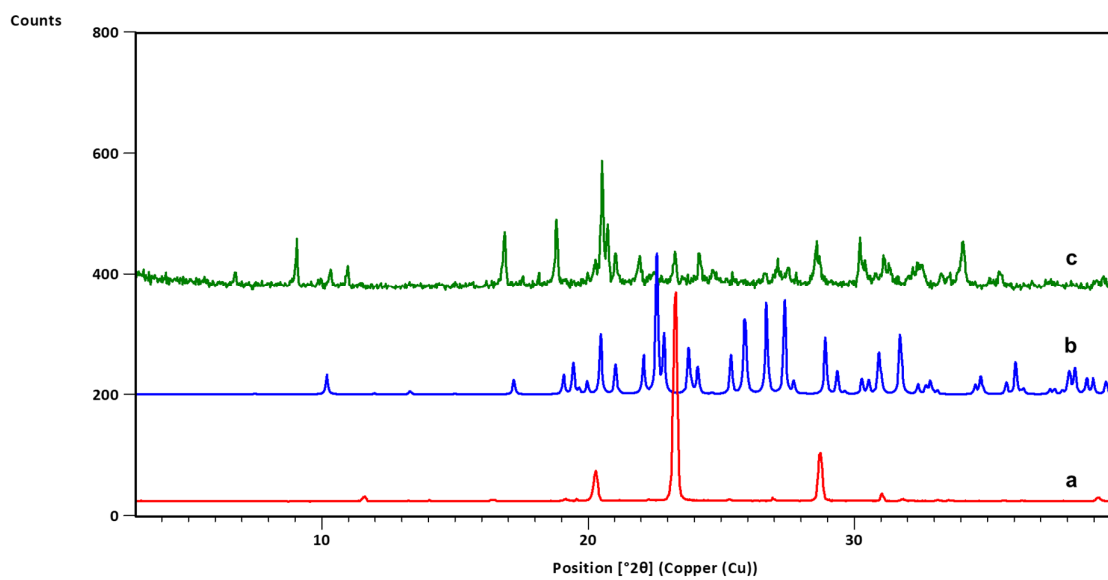
Slika D87. Difraktogrami: a) **3ap**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**3ap**)(**14tfib**)



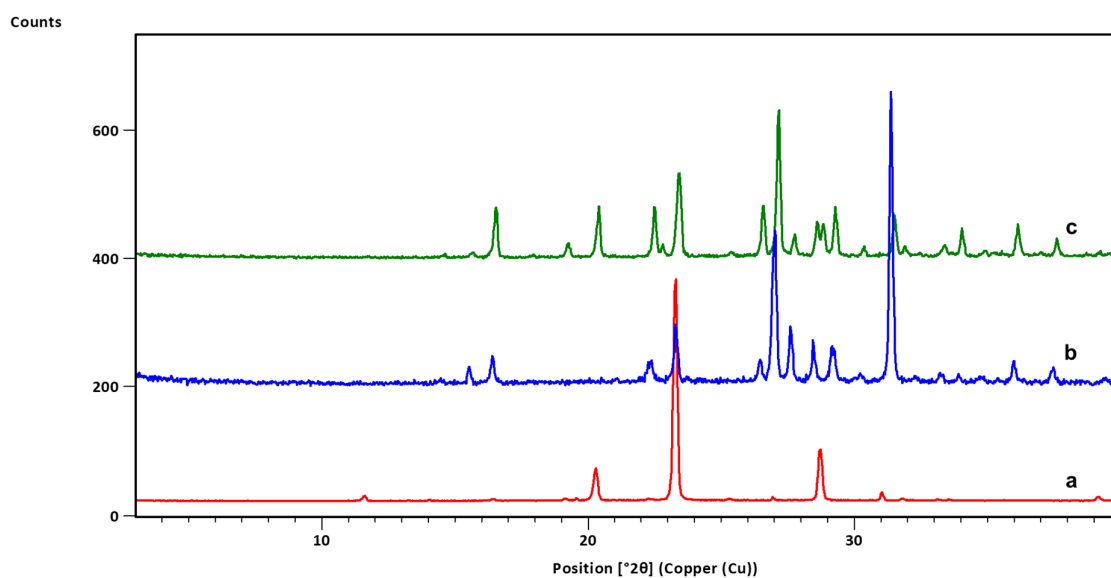
Slika D88. Difraktogrami: a) **3ap**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



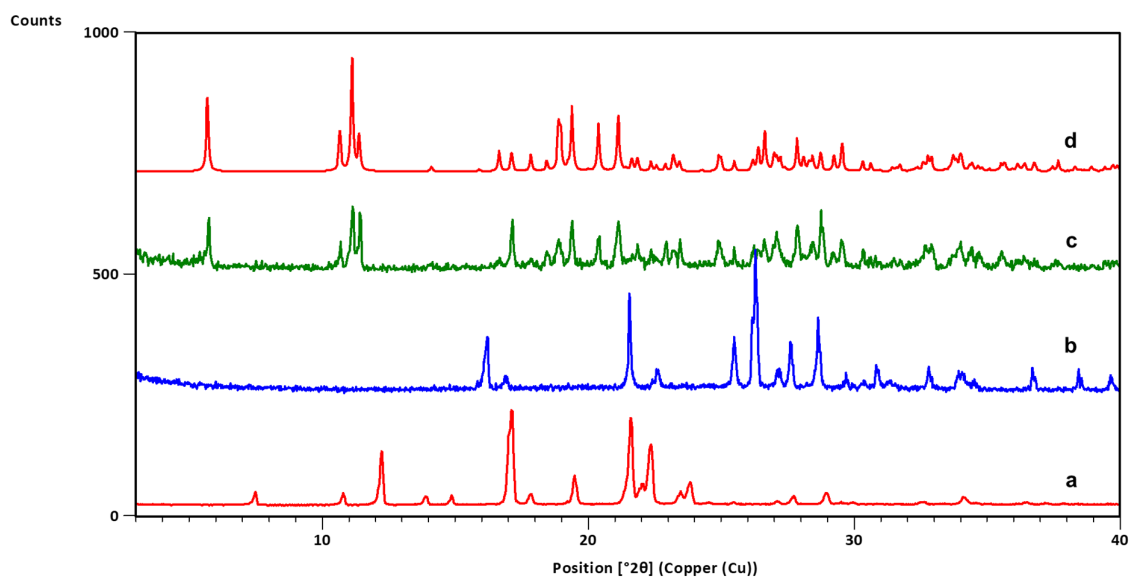
Slika D89. Difraktogrami: a) **3ap**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



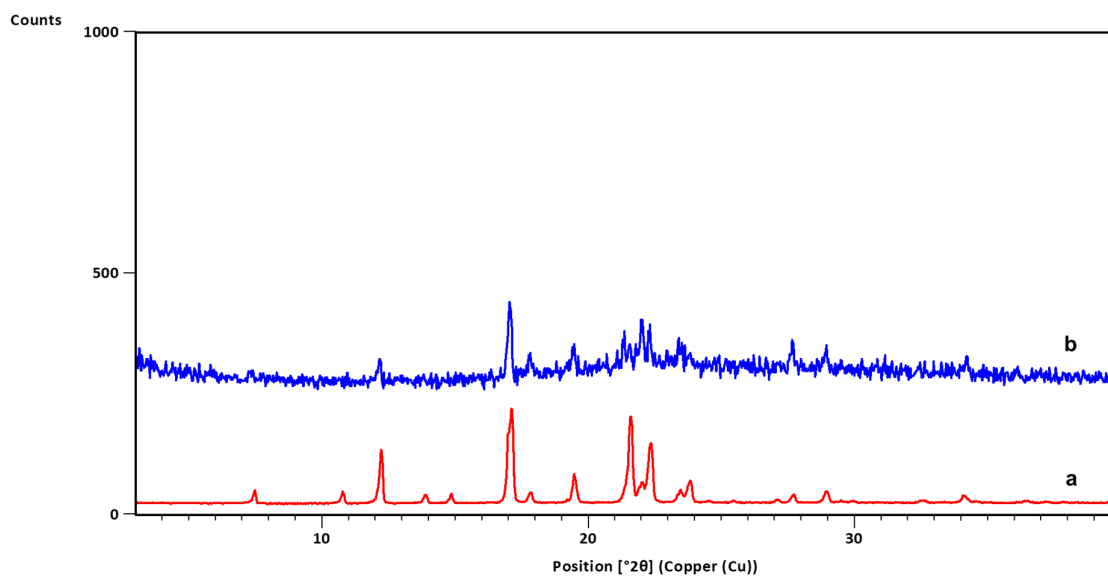
Slika D90. Difraktogrami: a) **3ap**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



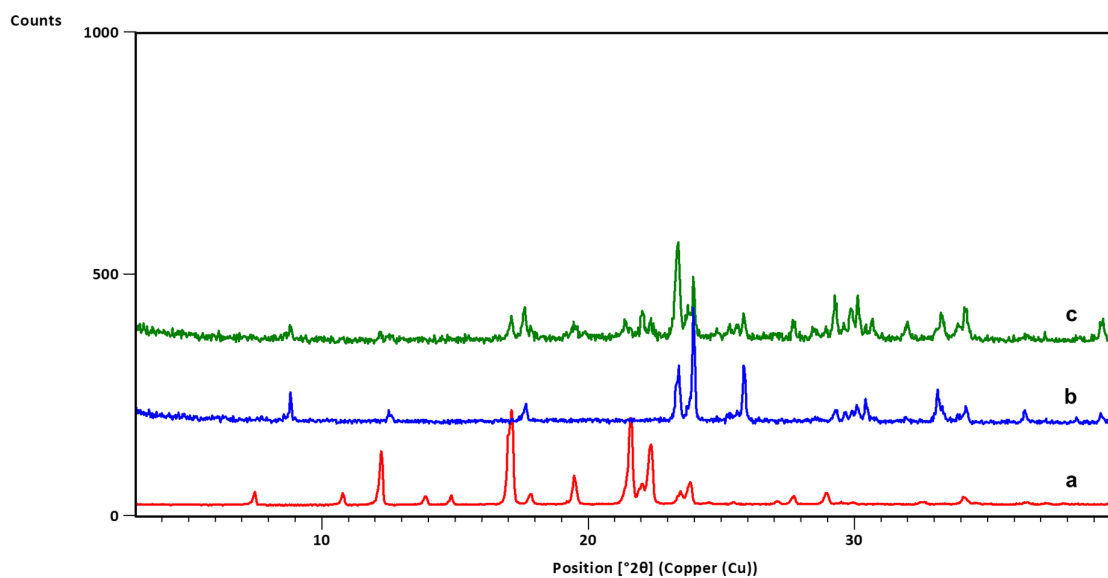
Slika D91. Difraktogrami: a) **3ap**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



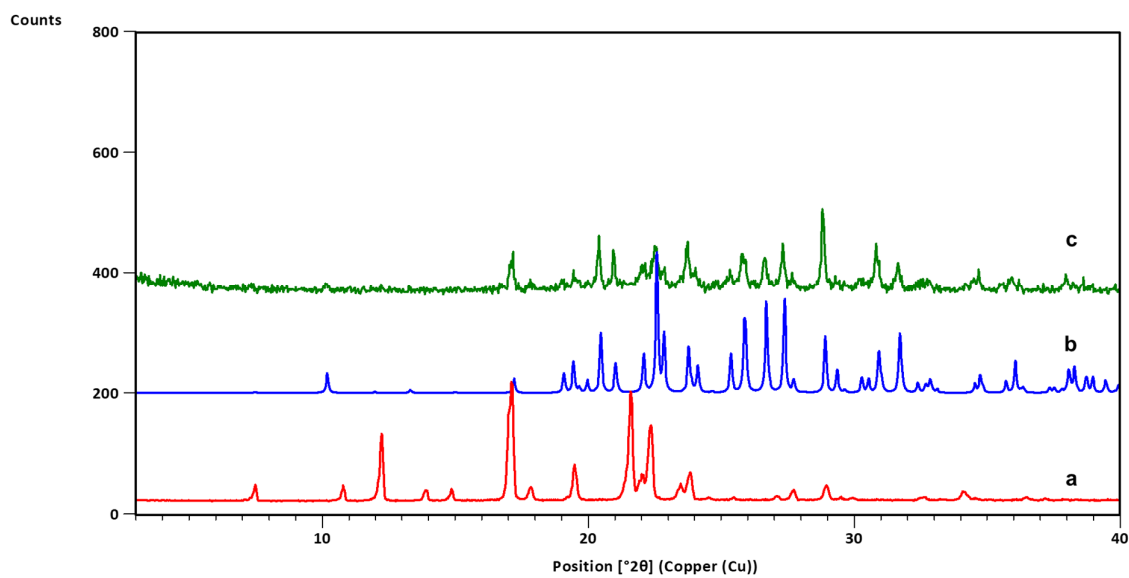
Slika D92. Difraktogrami: a) **4ab**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**4ab**)₂(**14tfib**)



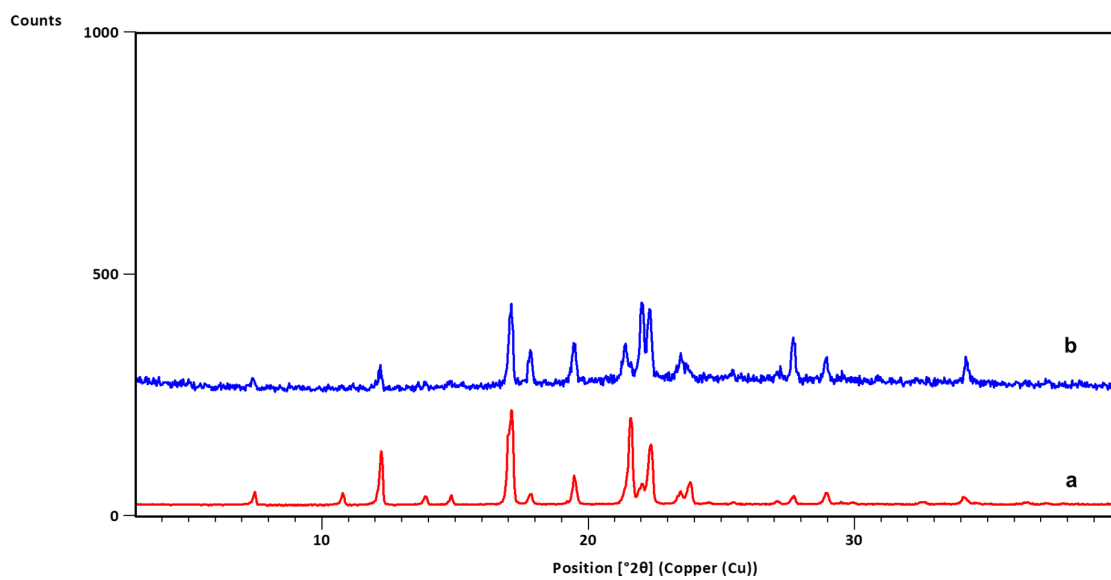
Slika D93. Difraktogrami: a) **4ab**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



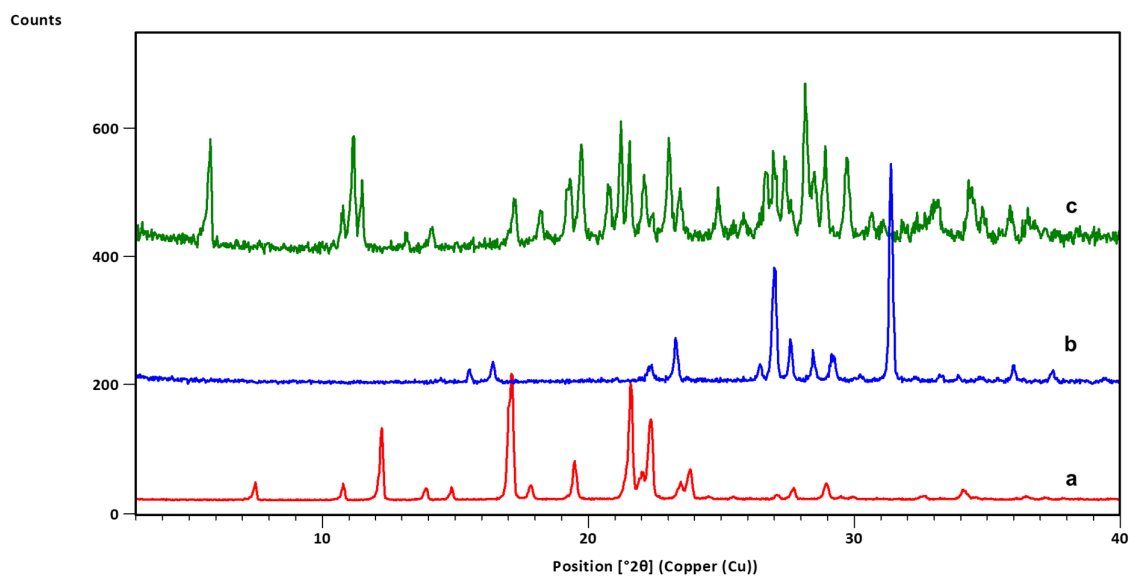
Slika D94. Difraktogrami: a) **4ab**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



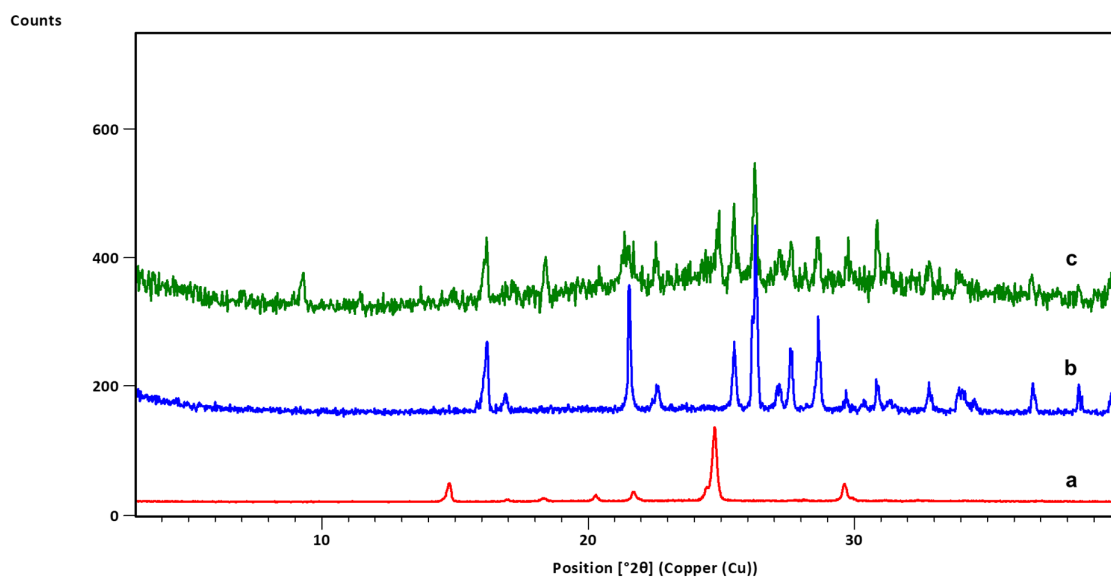
Slika D95. Difraktogrami: a) **4ab**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



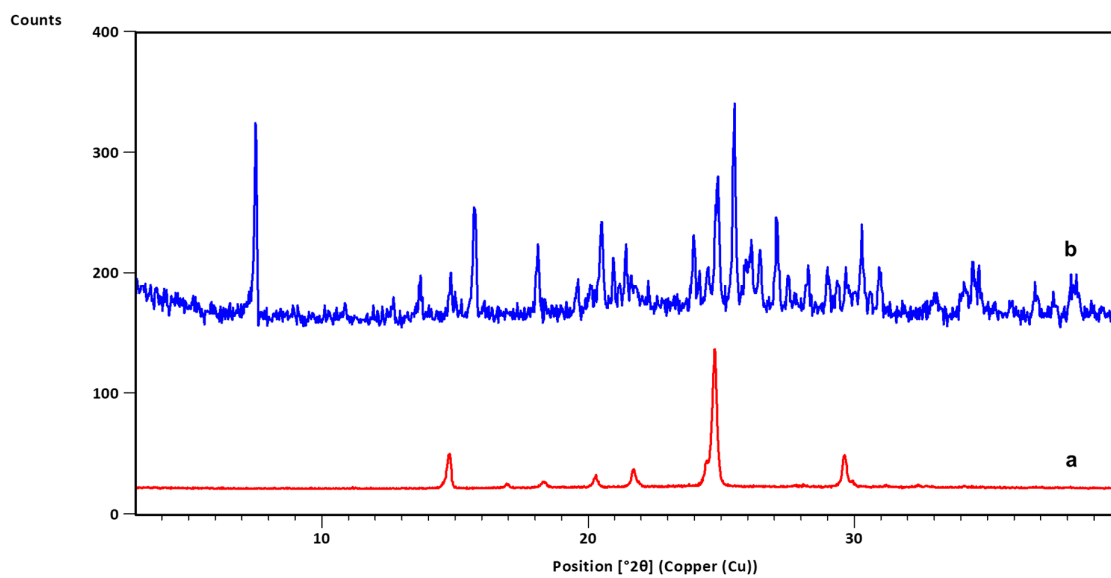
Slika D96. Difraktogrami: a) **4ab**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



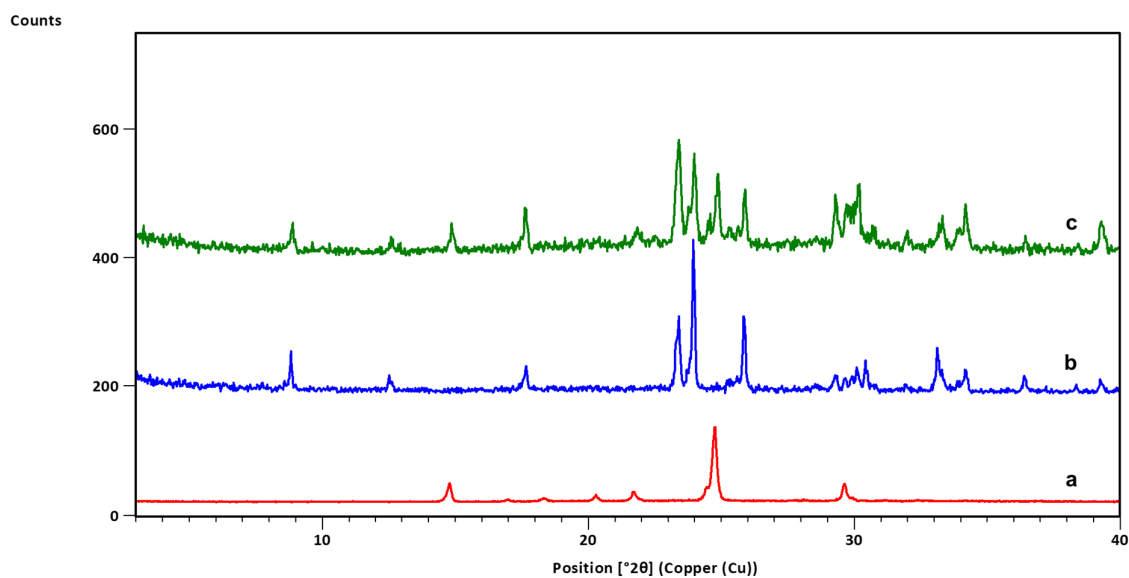
Slika D97. Difraktogrami: a) **4ab**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



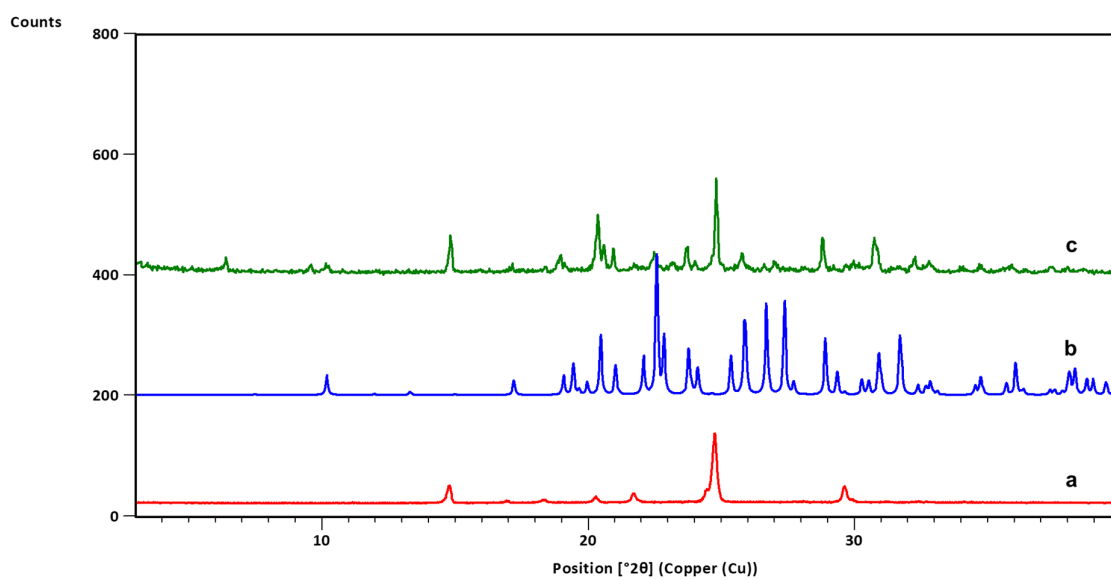
Slika D98. Difraktogrami: a) **4abn**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



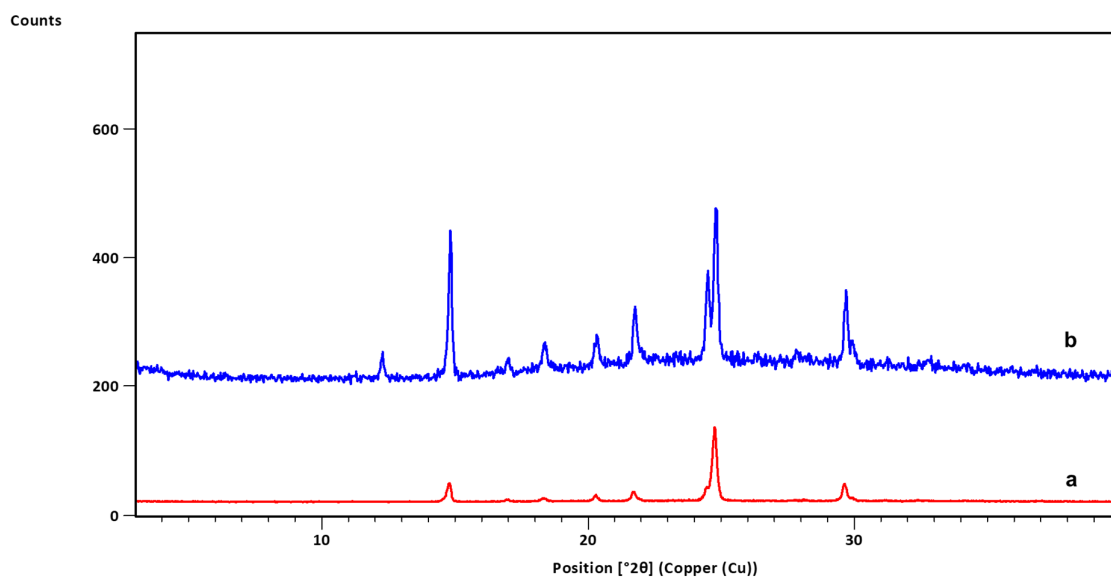
Slika D99. Difraktogrami: a) **4abn**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



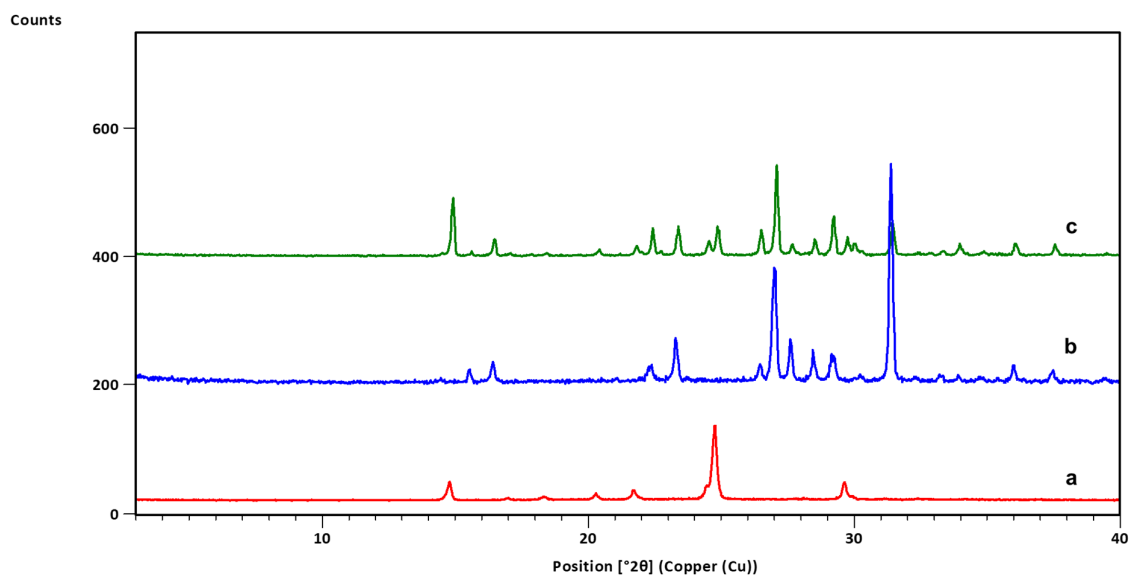
Slika D100. Difraktogrami: a) **4abn**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



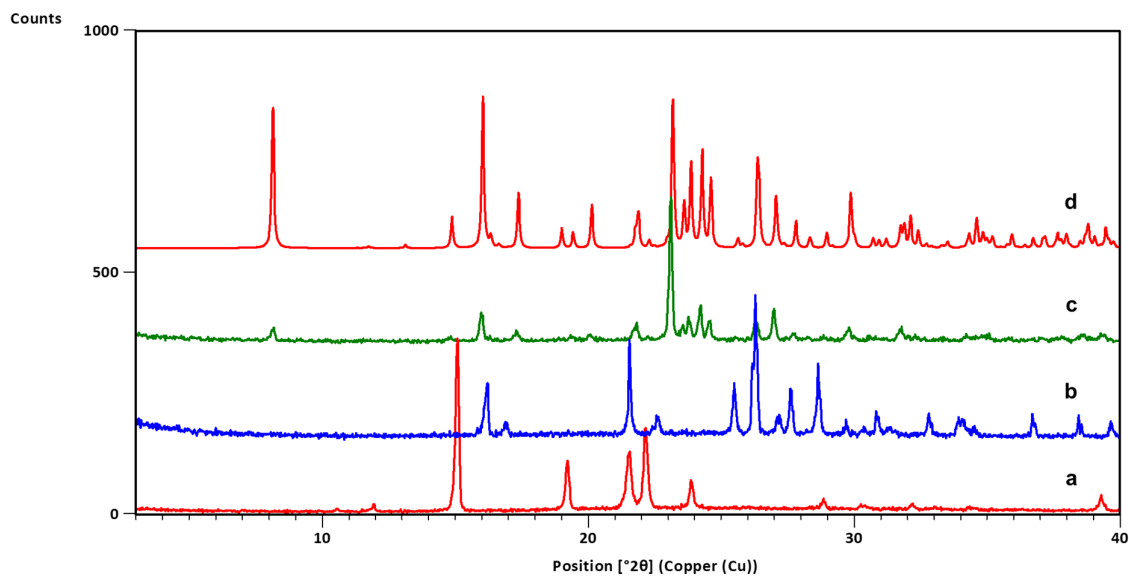
Slika D101. Difraktogrami: a) **4abn**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



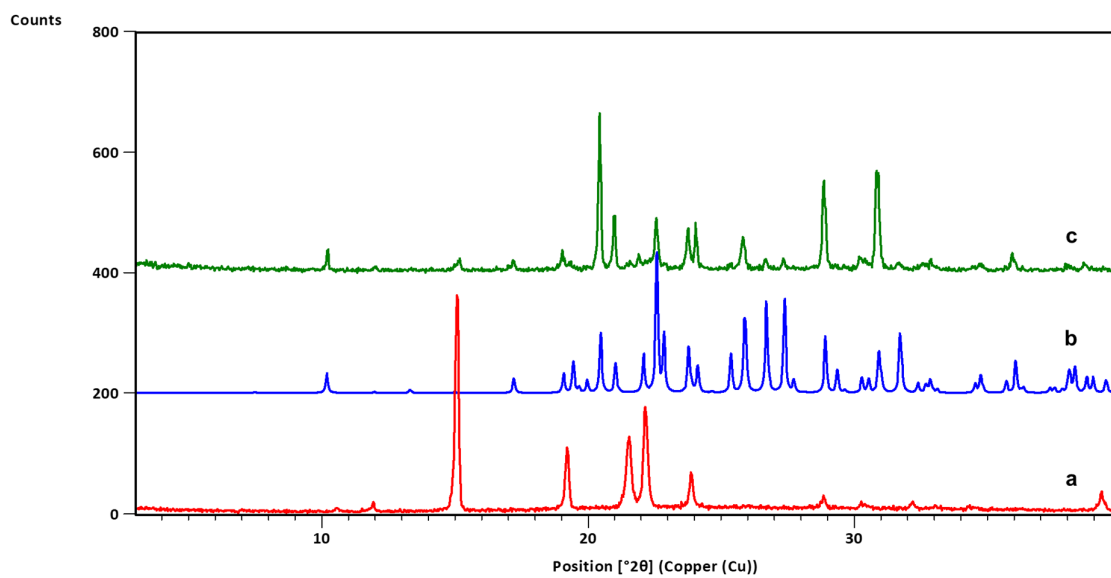
Slika D102. Difraktogrami: a) **4abn**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



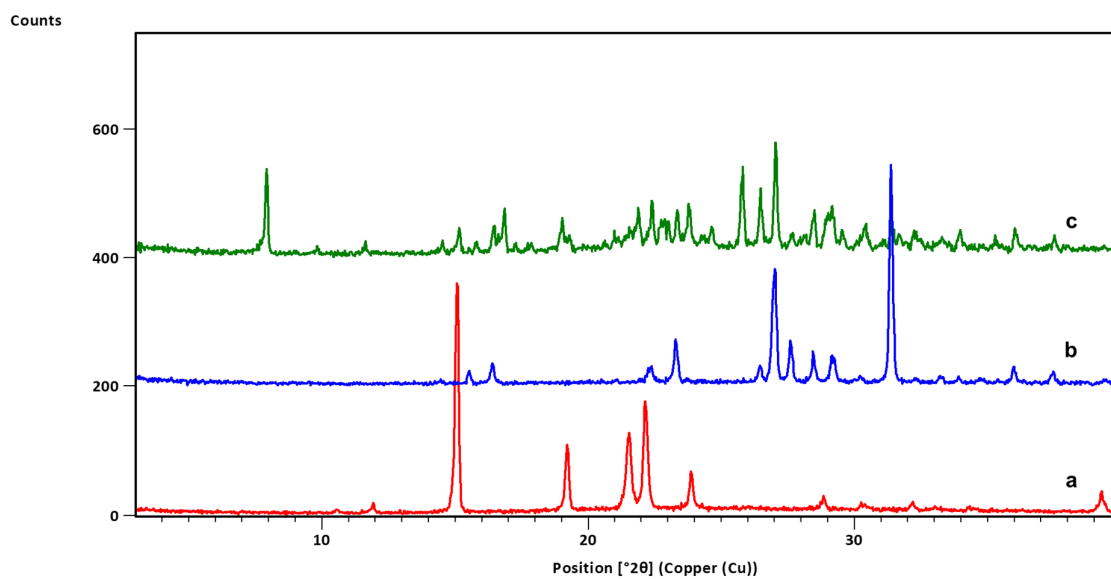
Slika D103. Difraktogrami: a) **4abn**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



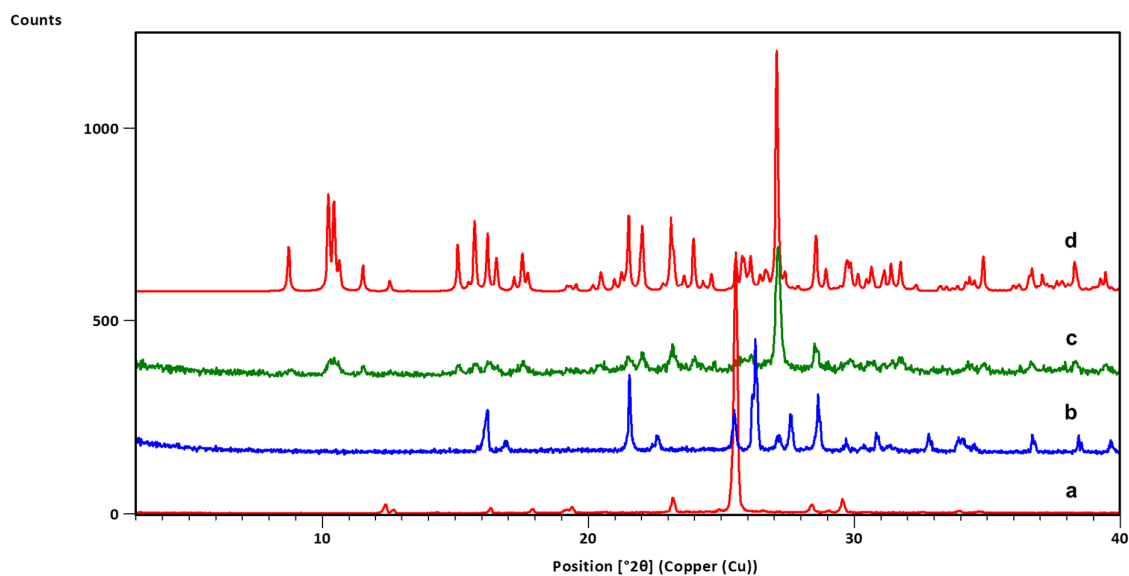
Slika D104. Difraktogrami: a) **3abn**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3abn** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**3abn**)(**14tfib**)



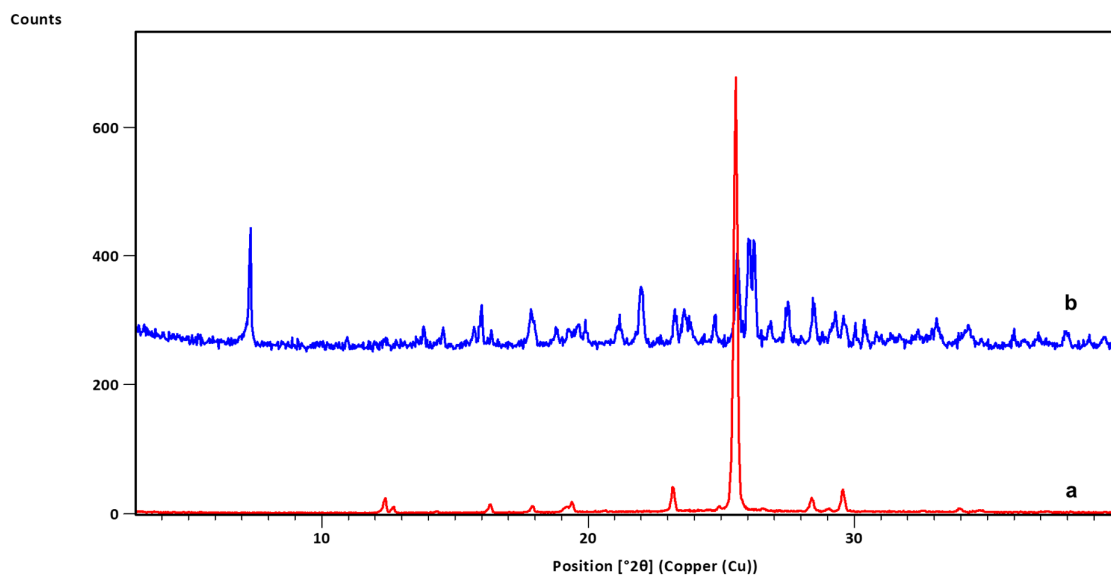
Slika D105. Difraktogrami: a) **3abn**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3abn** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



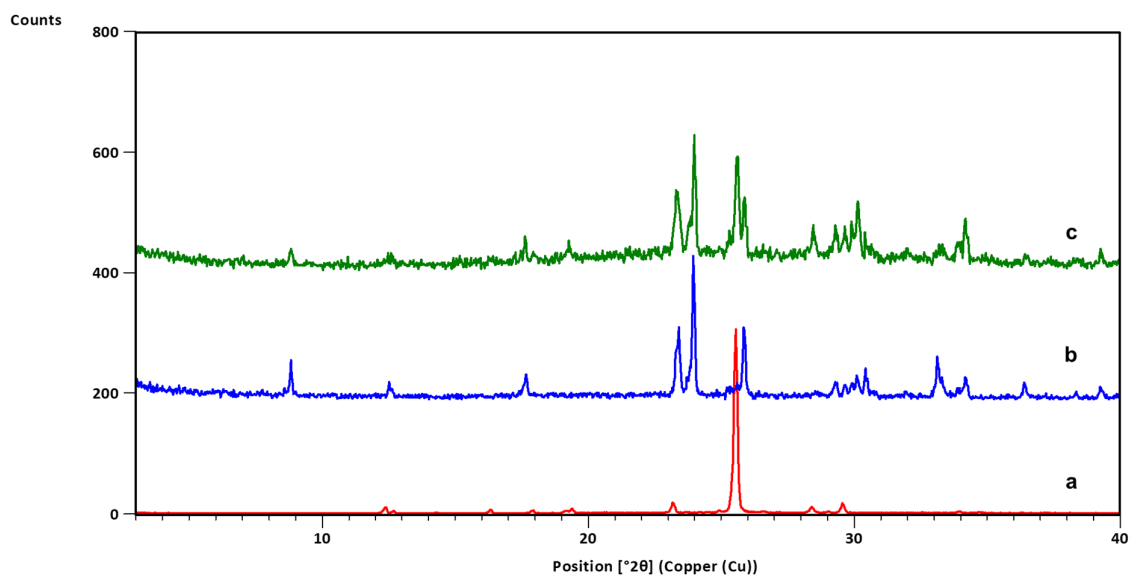
Slika D106. Difraktogrami: a) **3abn**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



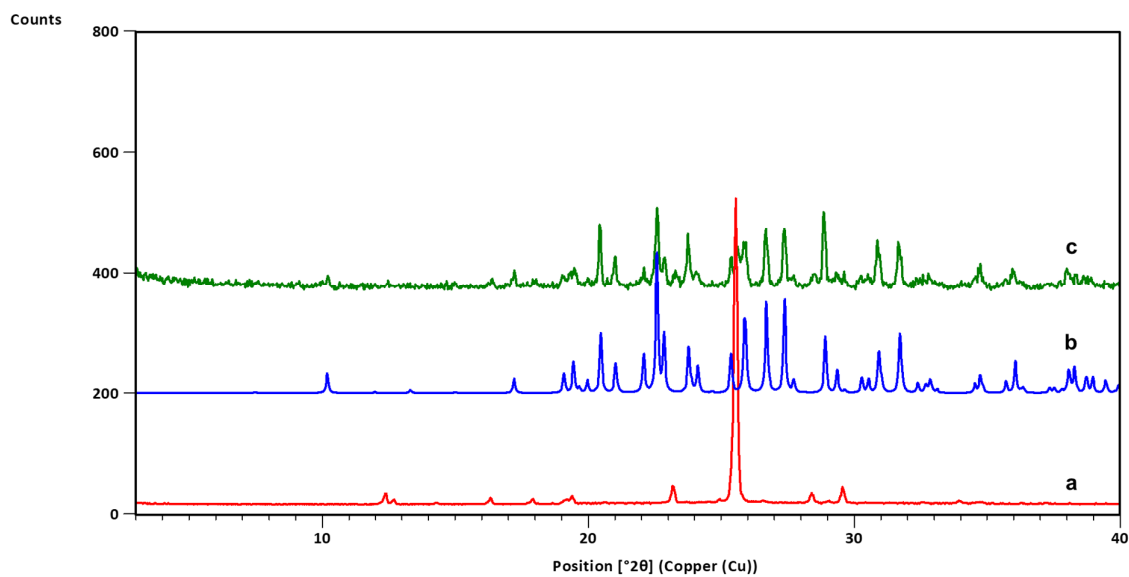
Slika D107. Difraktogrami: a) **4noa**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\mathbf{4noa})_2(\mathbf{14tfib})$



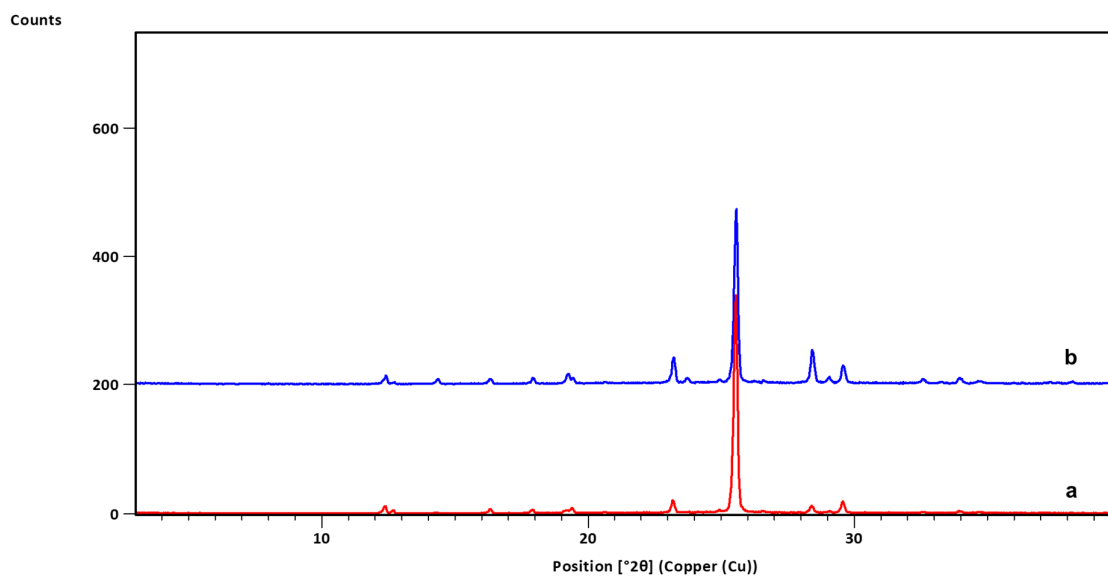
Slika D108. Difraktogrami: a) **4noa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



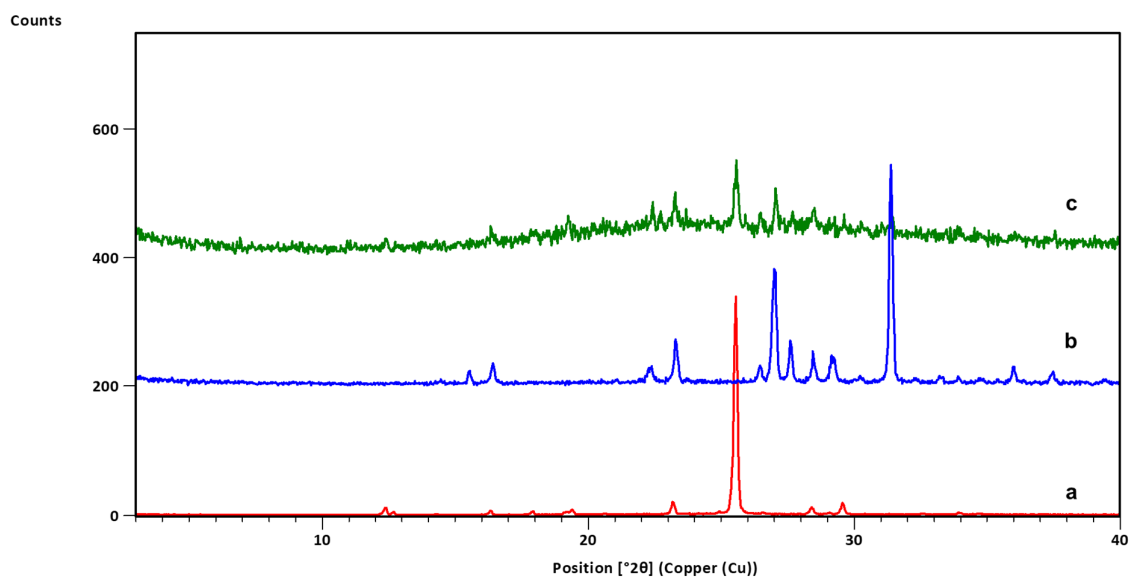
Slika D109. Difraktogrami: a) **4noa**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



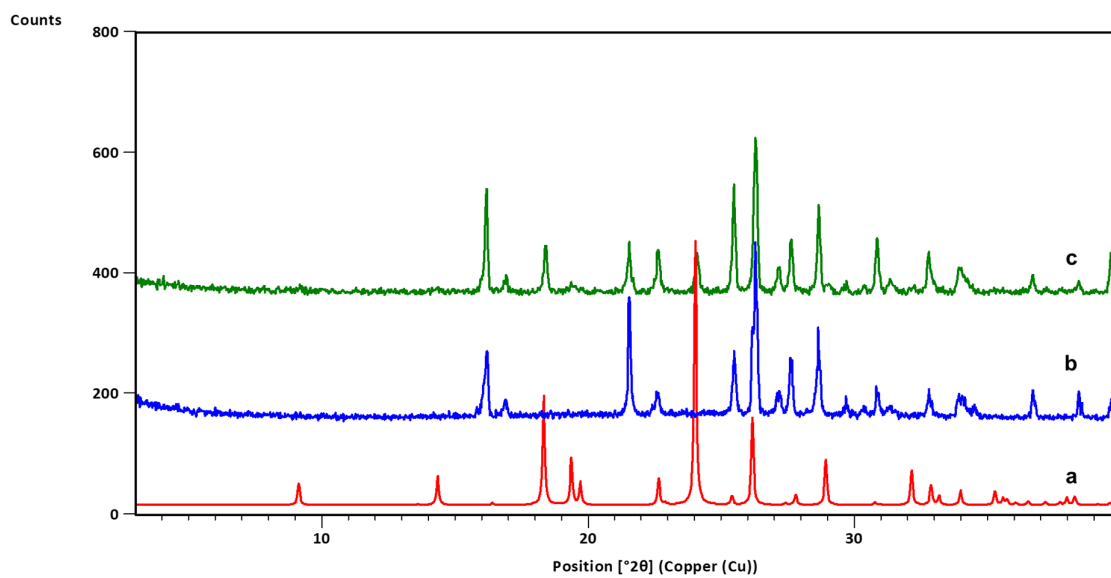
Slika D110. Difraktogrami: a) **4noa**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



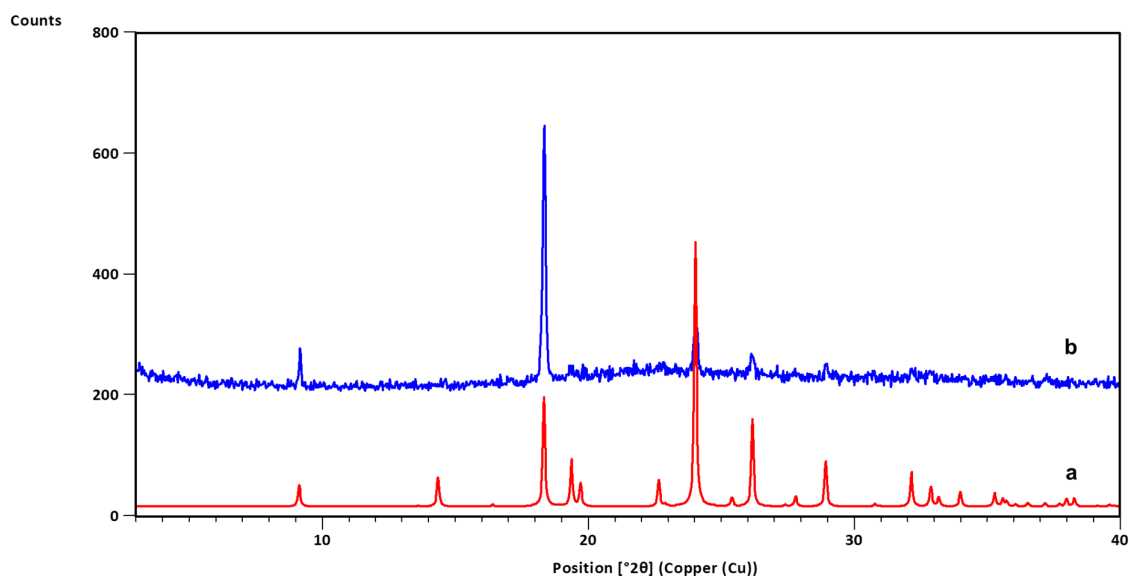
Slika D111. Difraktogrami: a) **4noa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



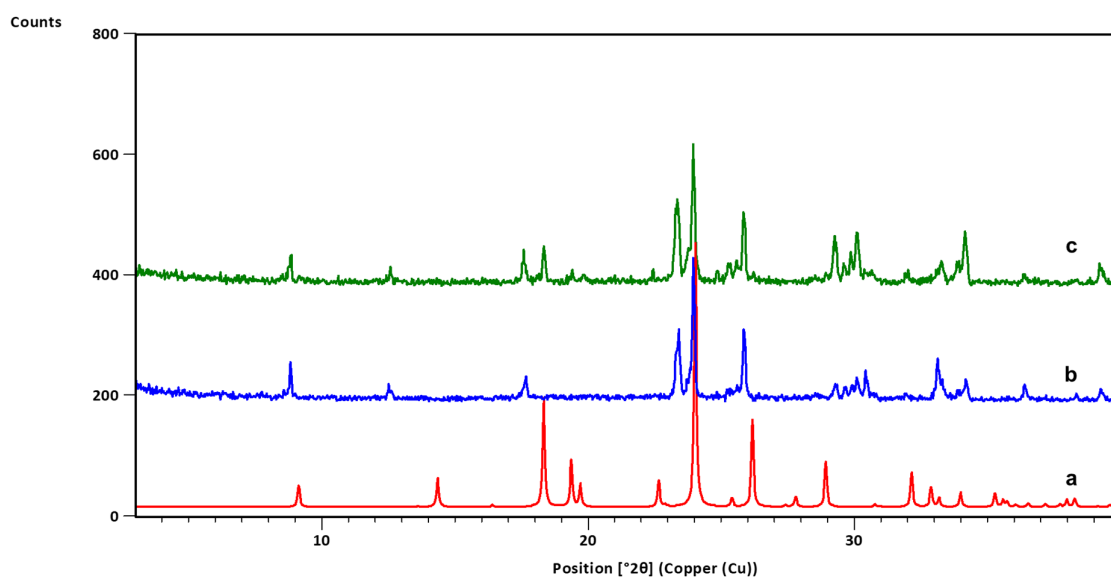
Slika D112. Difraktogrami: a) **4noa**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4noa** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



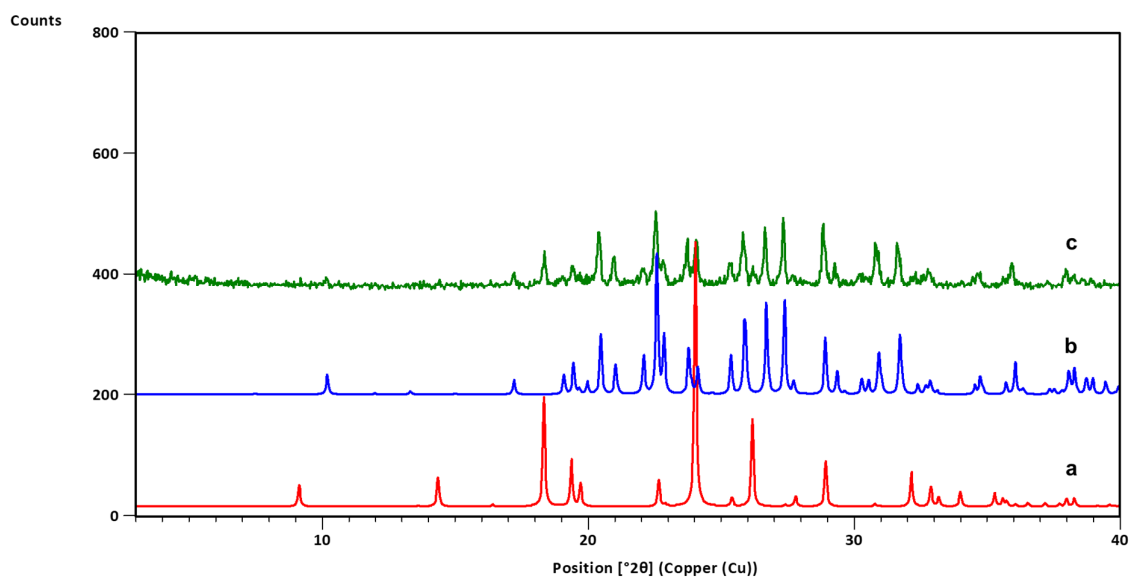
Slika D113. Difraktogrami: a) **3noa**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3noa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



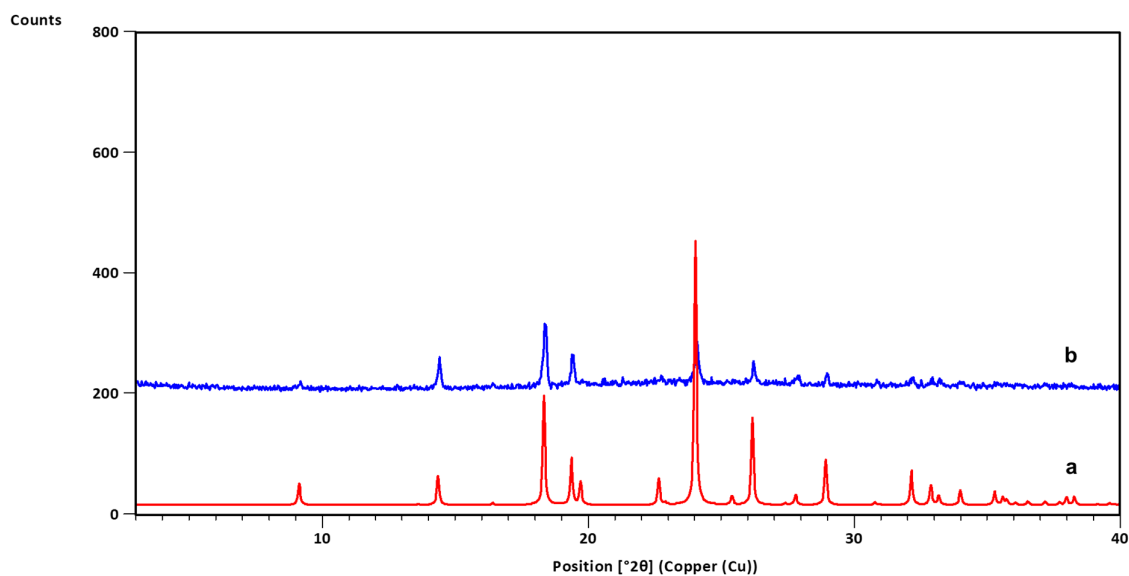
Slika D114. Difraktogrami: a) **3noa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3noa** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



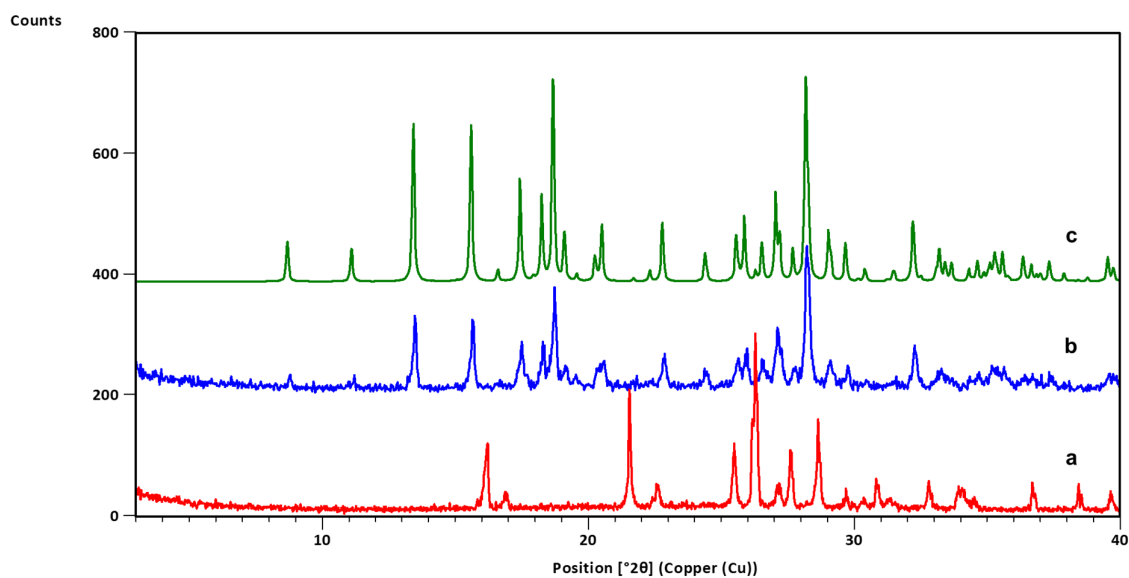
Slika D115. Difraktogrami: a) **3noa**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3noa** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



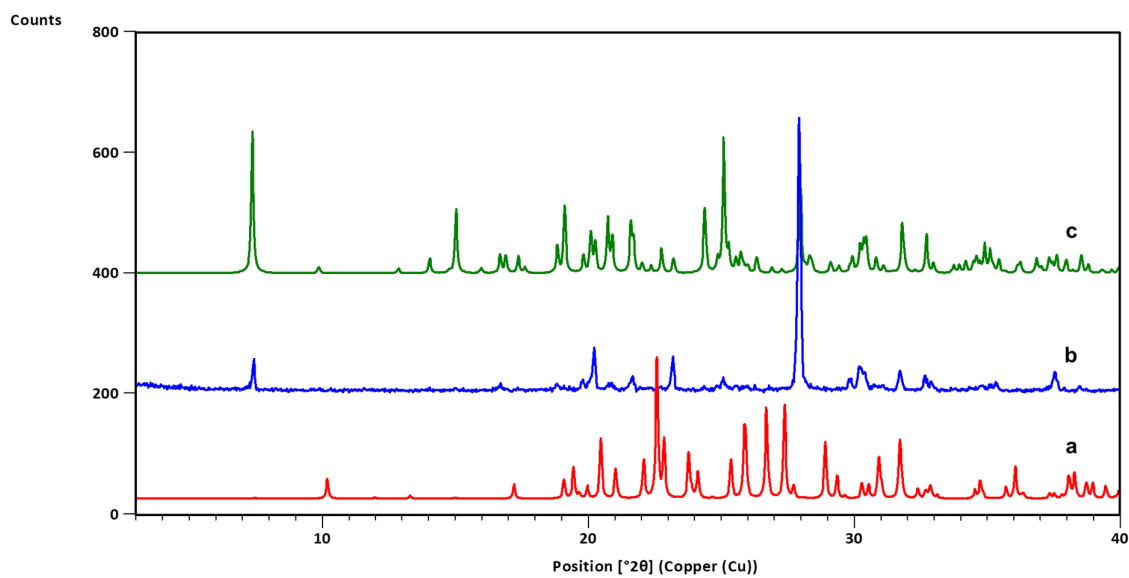
Slika D116. Difraktogrami: a) **3noa**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3noa** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



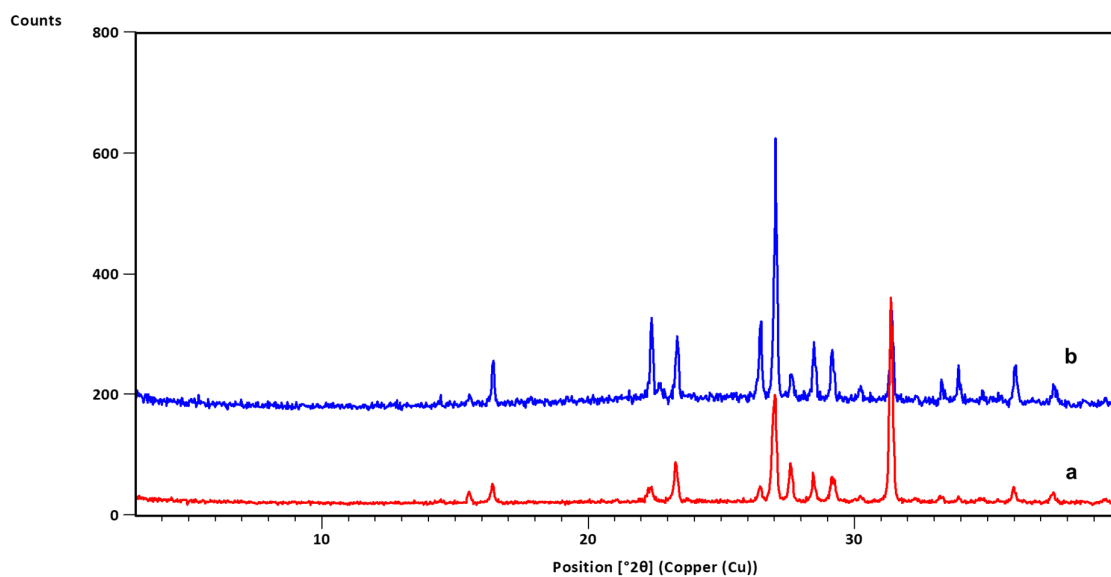
Slika D117. Difraktogrami: a) **3noa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3noa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



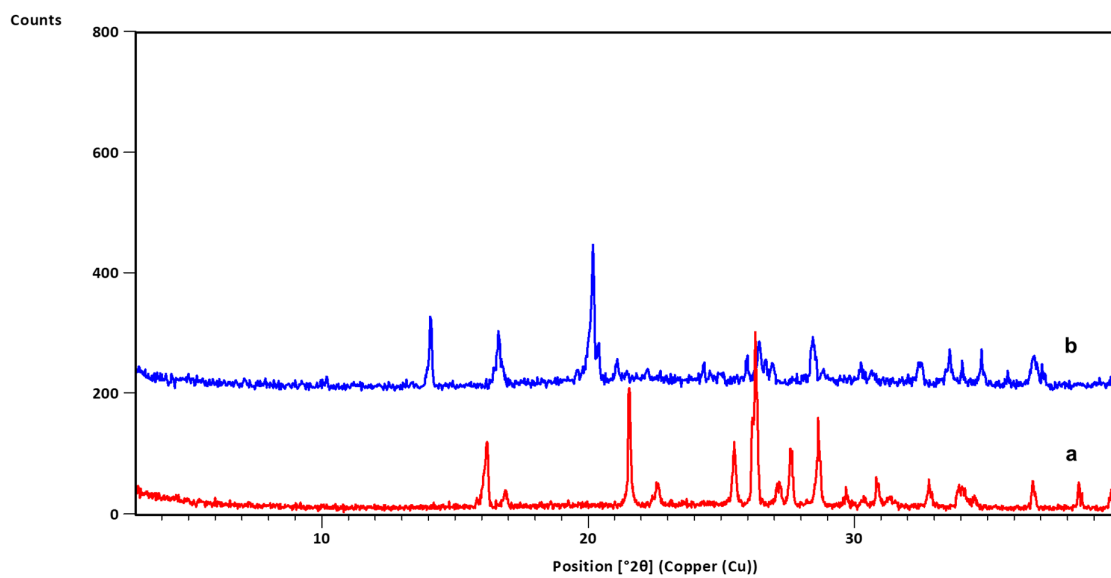
Slika D118. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **5a2mp** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(5a2mp)_2(14tfib)$



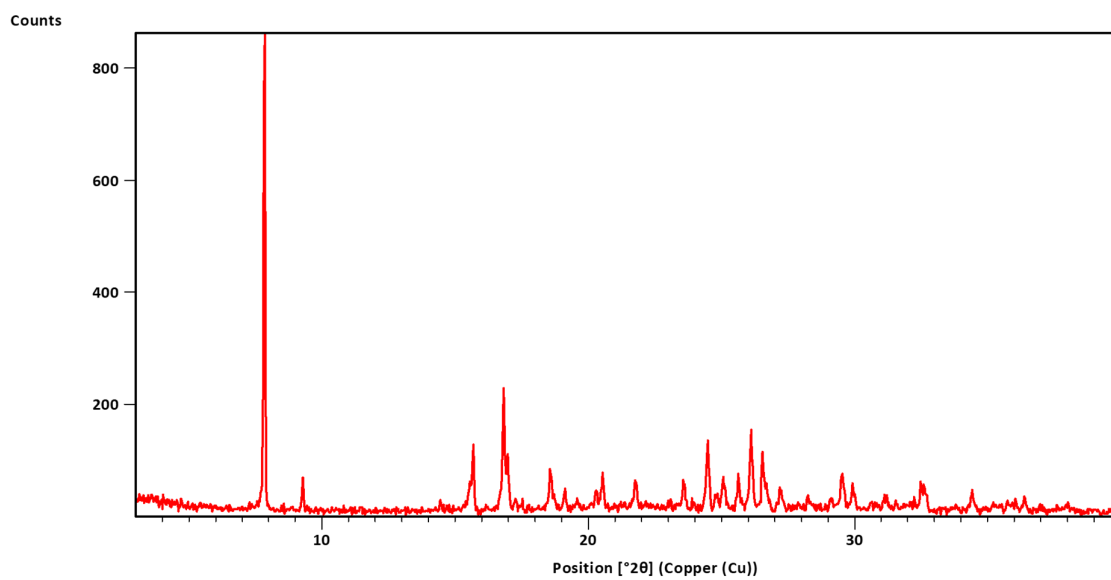
Slika D119. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **5a2mp** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**5a2mp**)(**135tfib**)



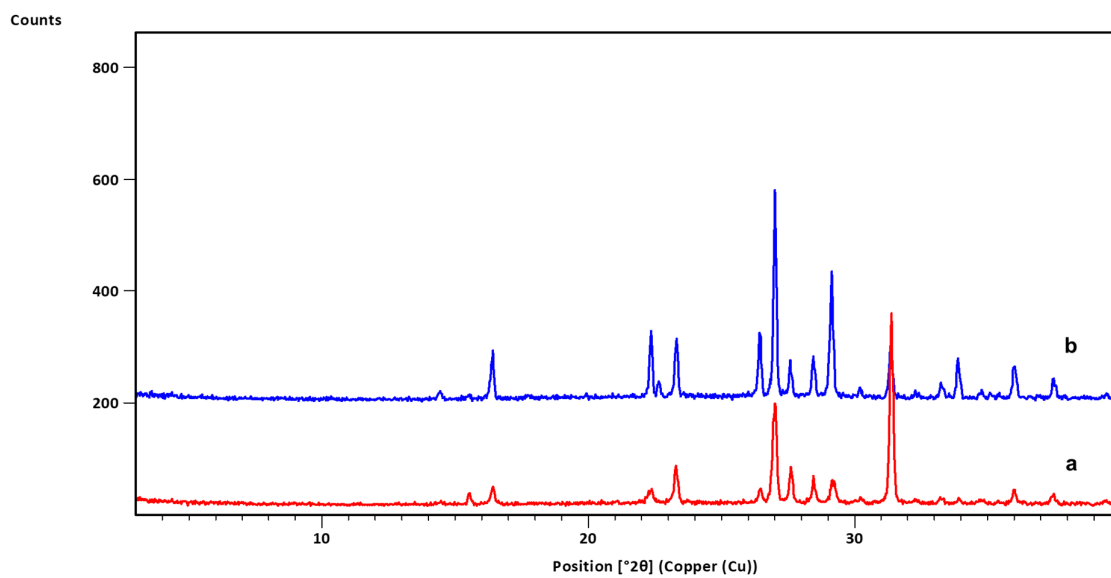
Slika D120. Difraktogrami: a) **14tfbb**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **5a2mp** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



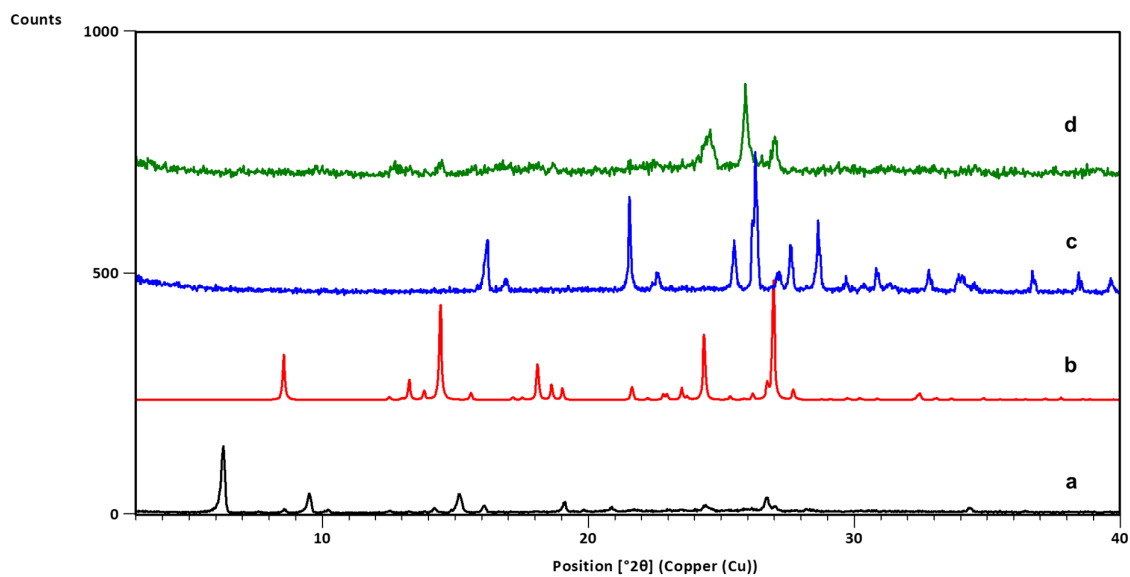
Slika D121. Difraktogrami: a) 14tfib, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese am i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 2:1



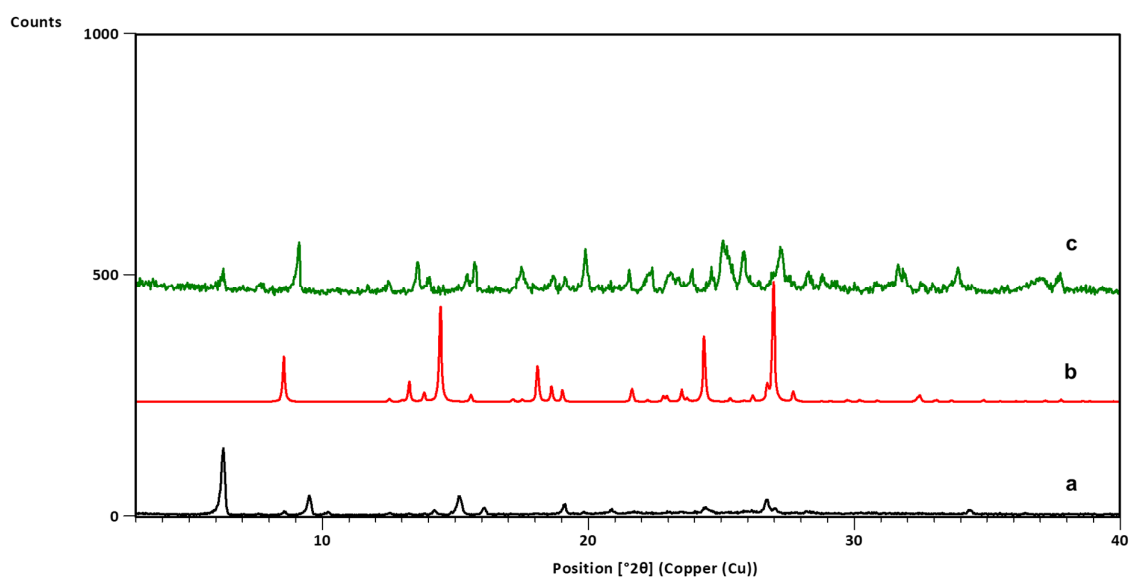
Slika D122. Difraktogram produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese am i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



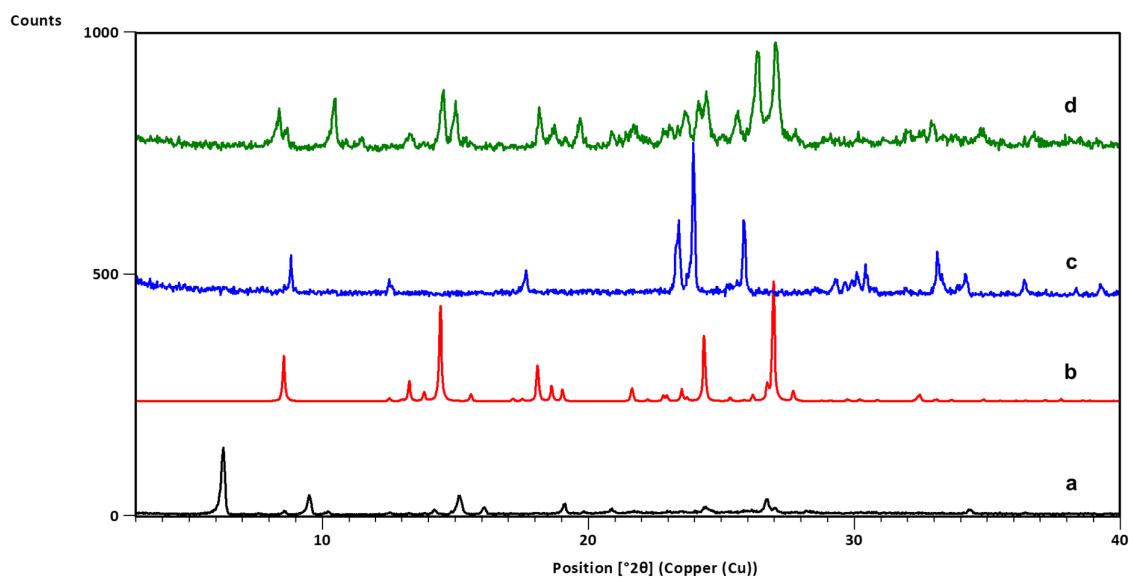
Slika D123. Difraktogrami: a) **14tfbb**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **am** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



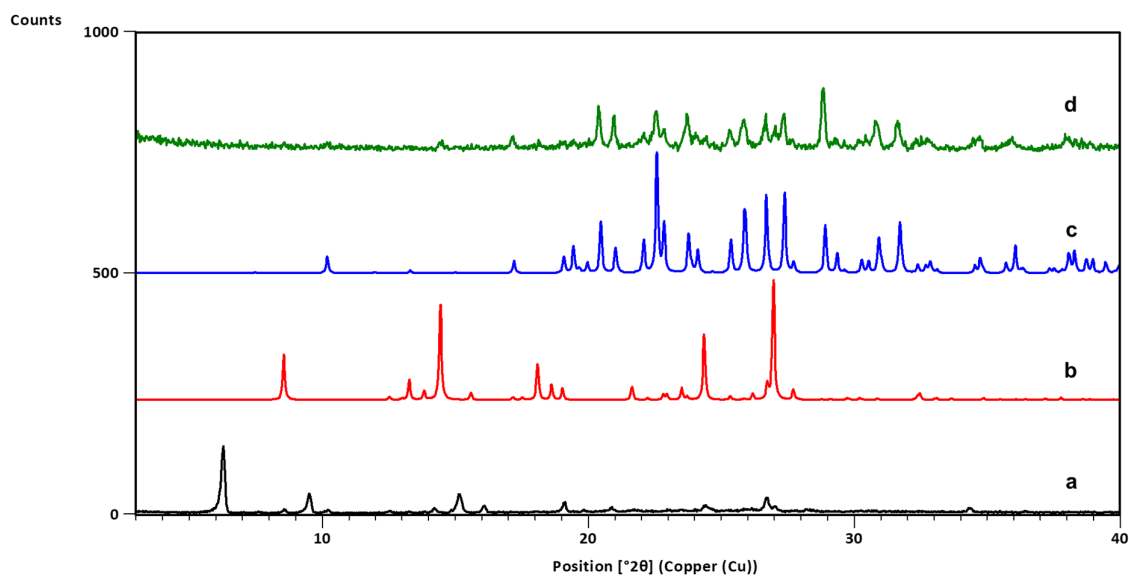
Slika D124. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) **14tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



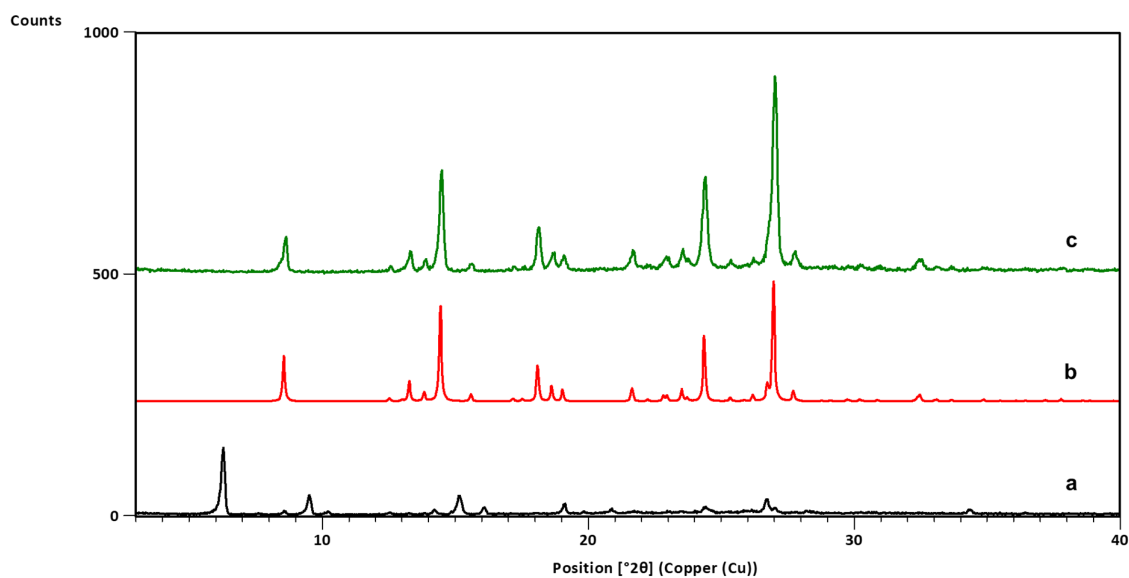
Slika D125. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



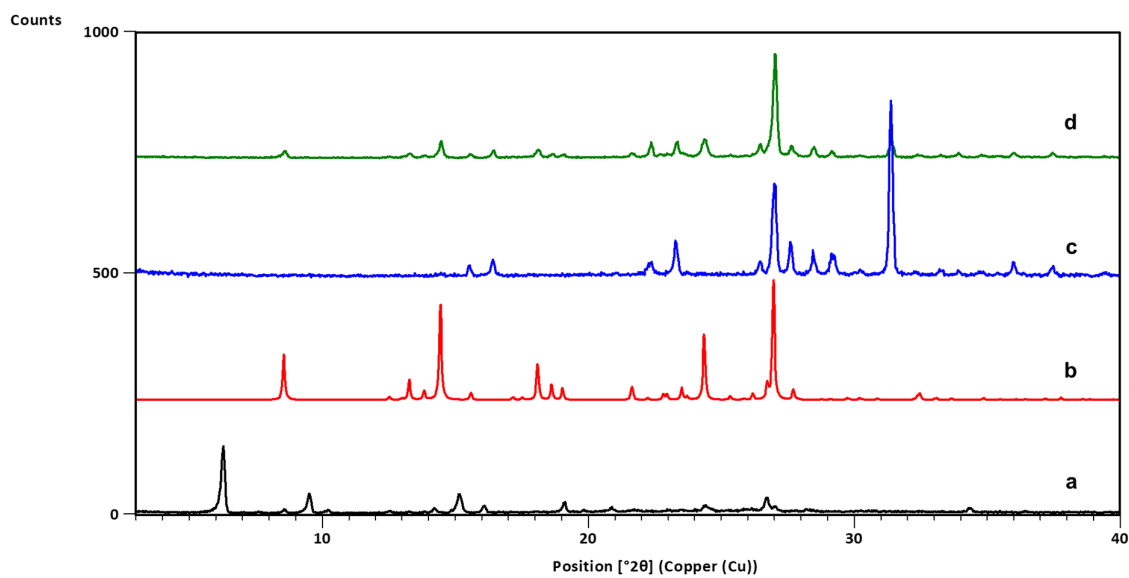
Slika D126. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) **12tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 4:1



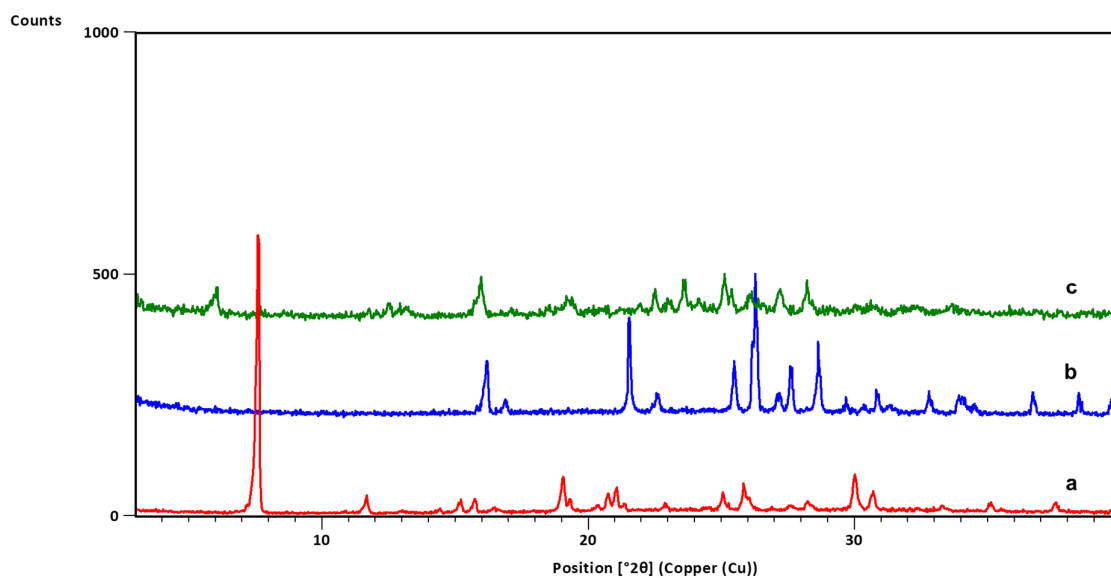
Slika D127. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) **135tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



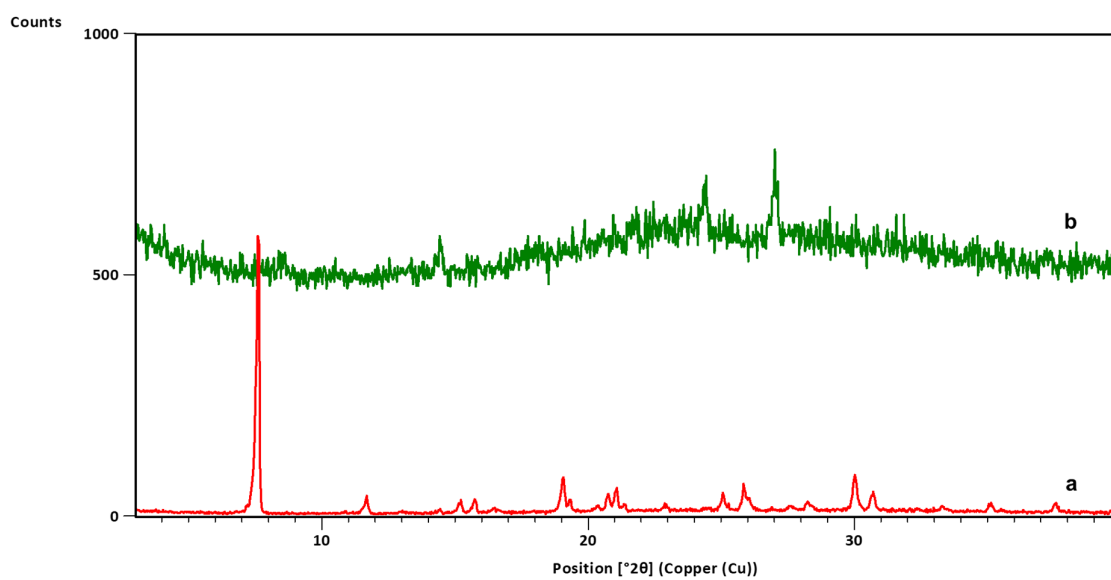
Slika D128. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



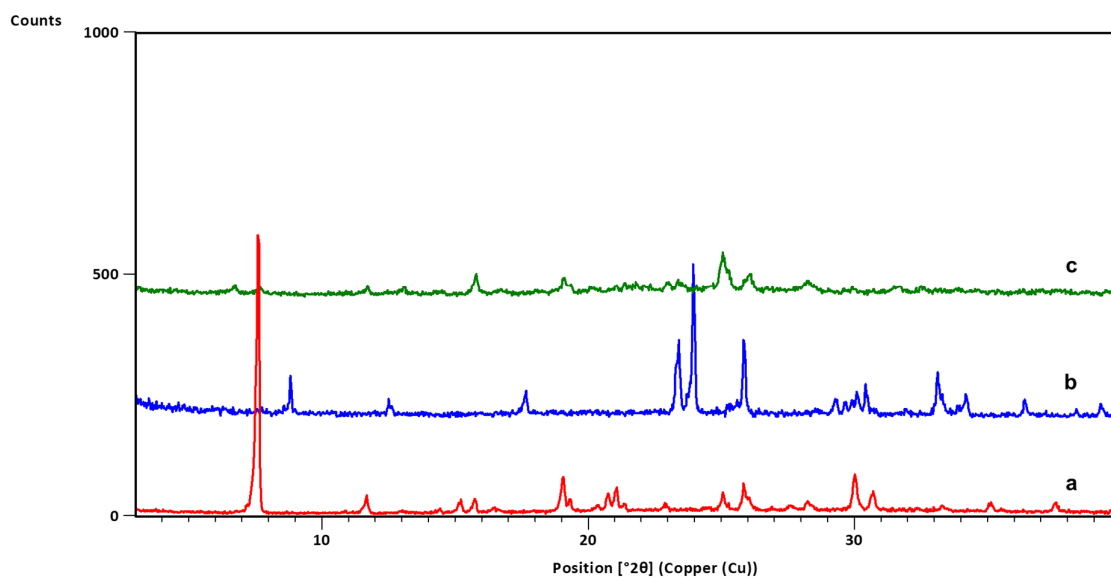
Slika D129. Difraktogrami: a) forme I **n4aa**, b) forme II **n4aa**, c) **14tfbb**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



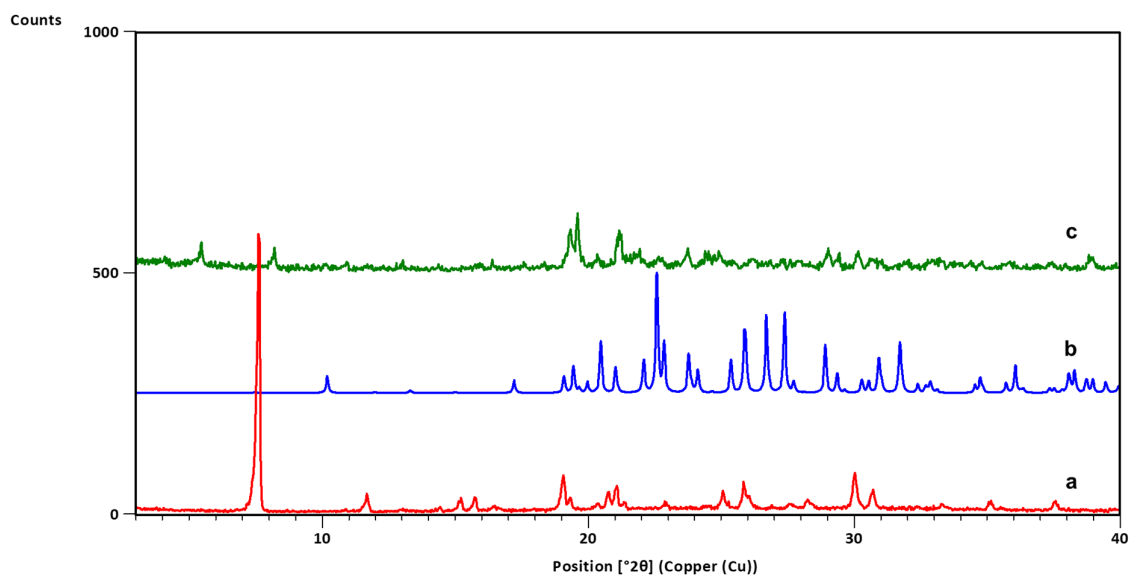
Slika D130. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



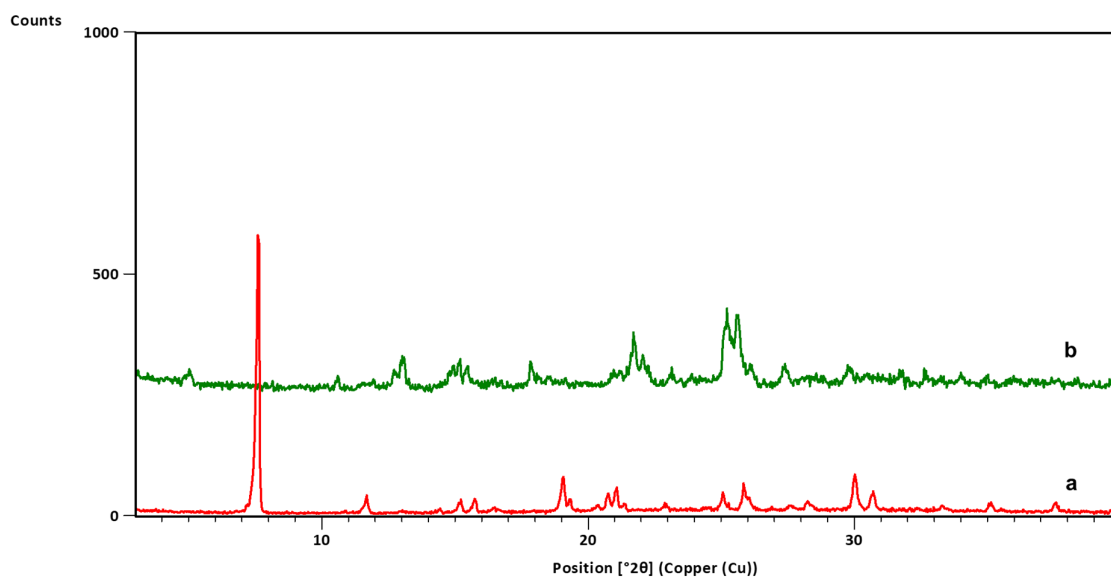
Slika D131. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



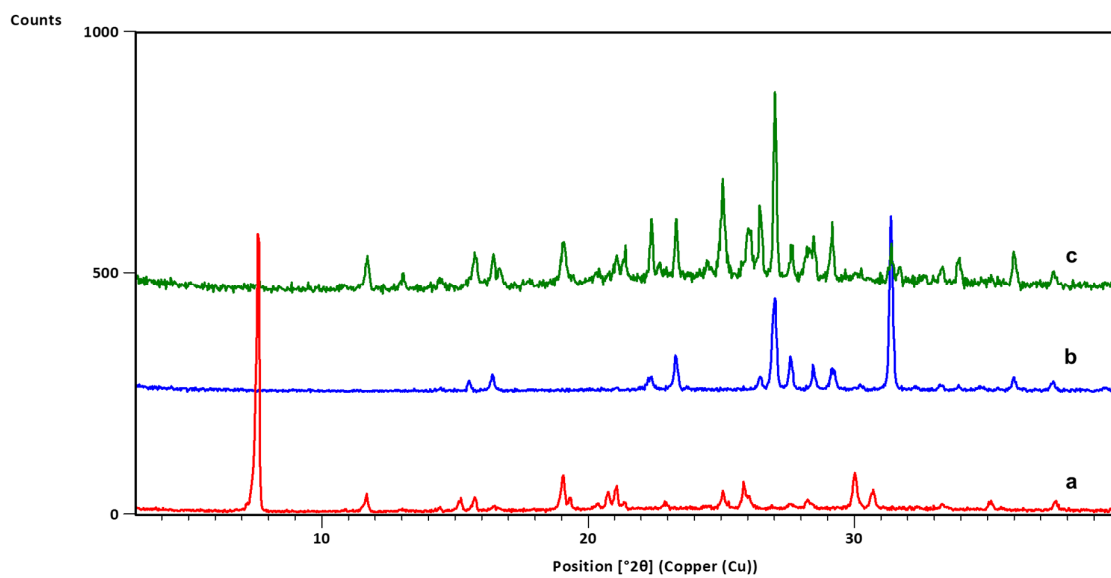
Slika D132. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 4:1



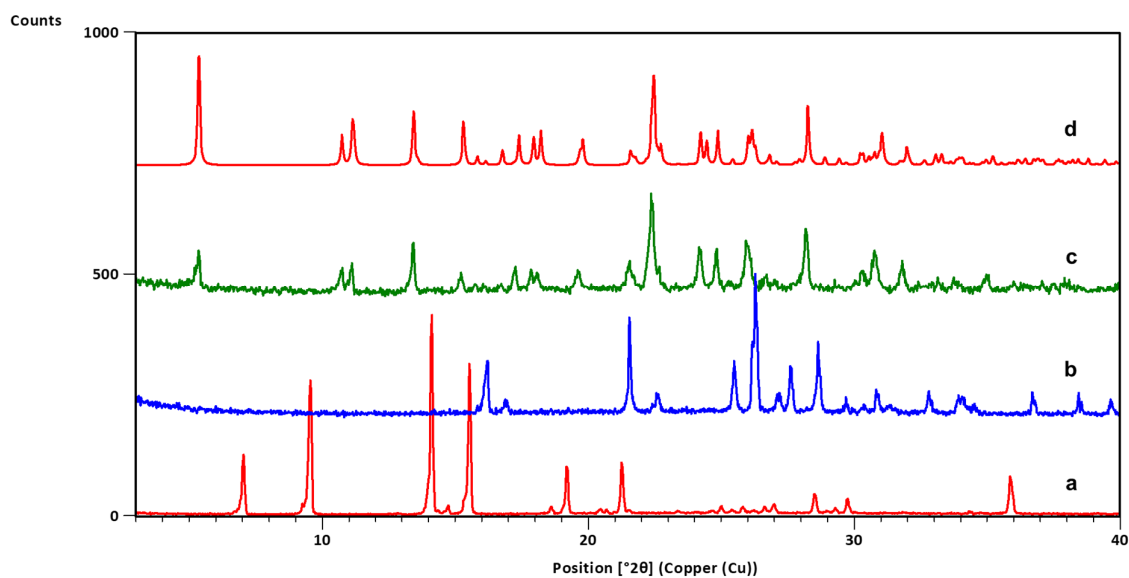
Slika D133. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



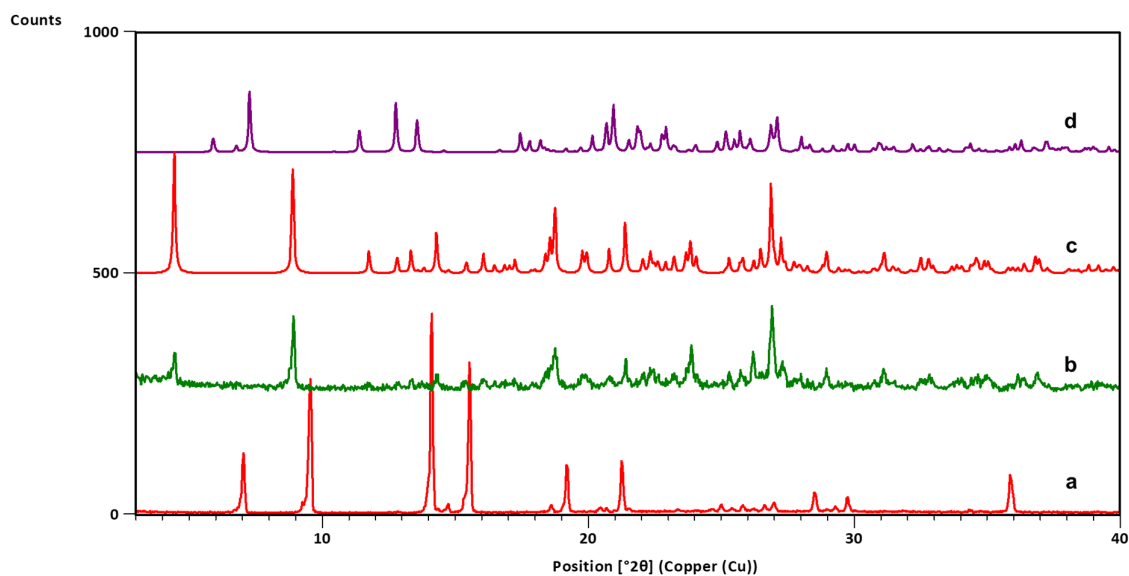
Slika D134. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



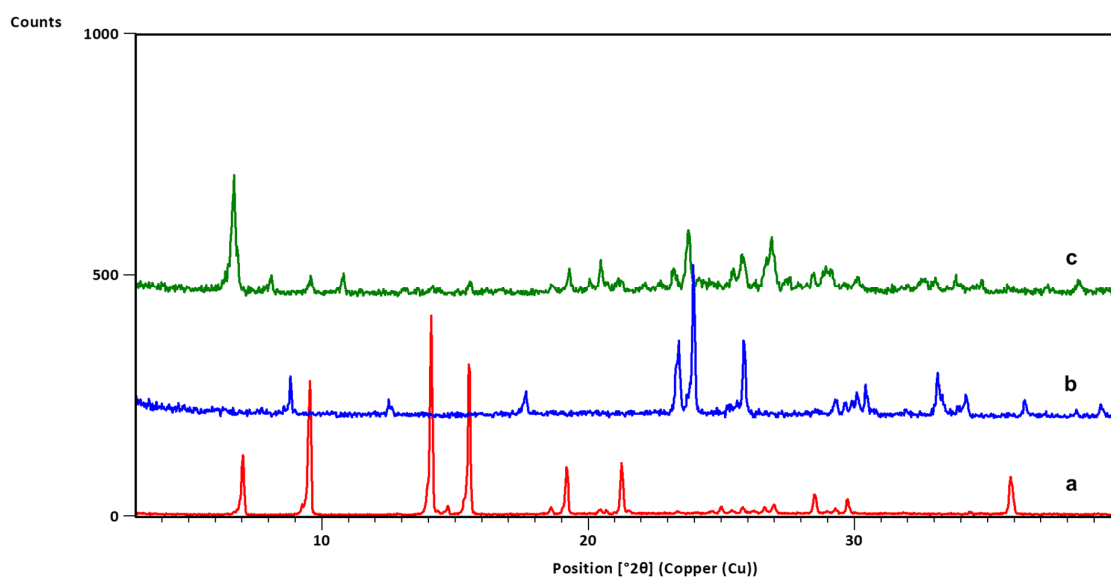
Slika D135. Difraktogrami: a) **n3aa**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



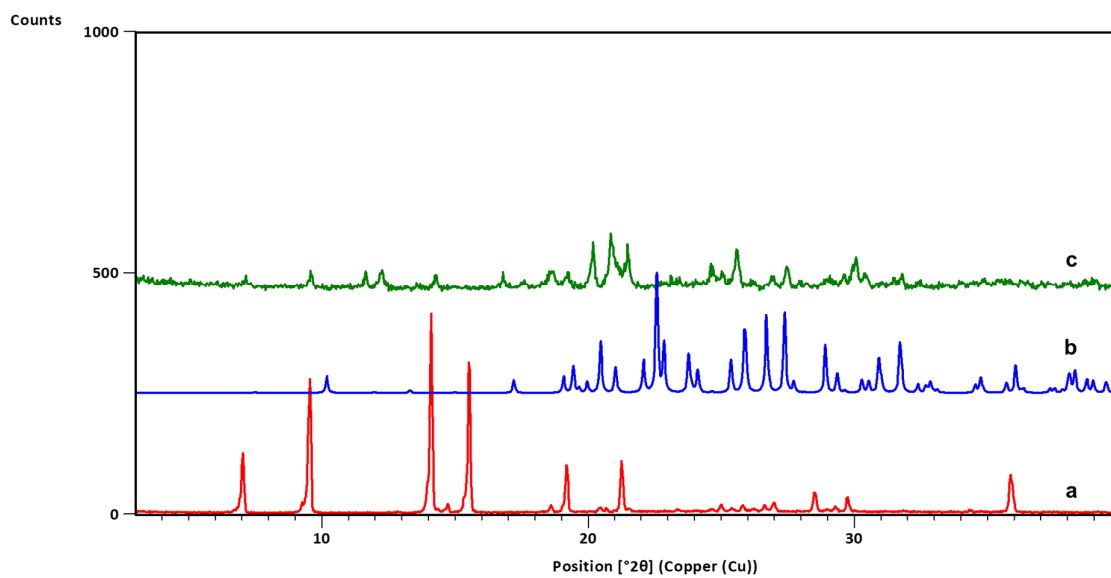
Slika D136. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\mathbf{n3ap})_2(\mathbf{14tfib})$



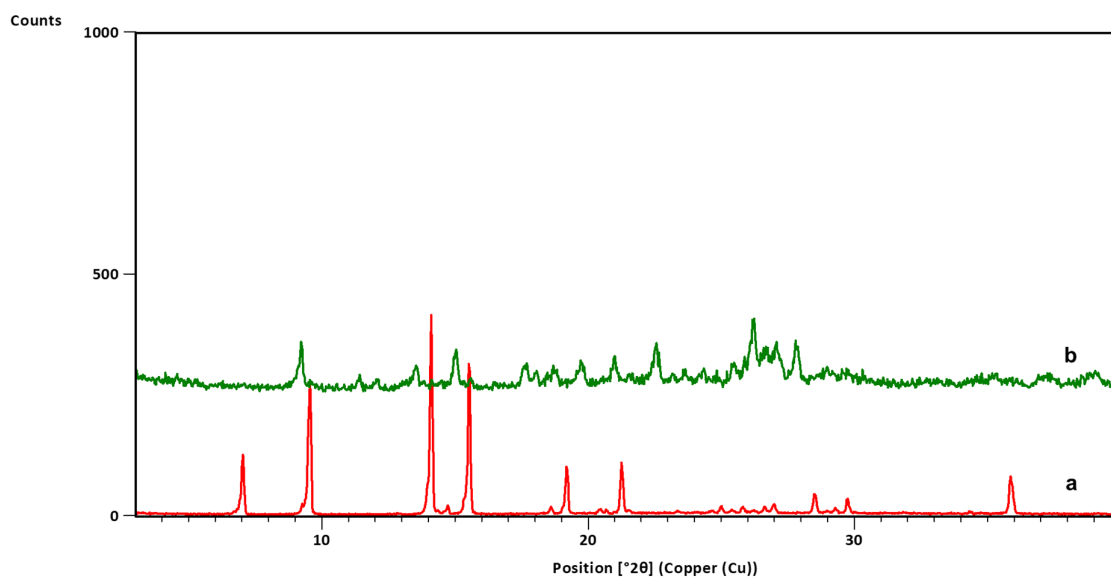
Slika D137. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, te izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu forme I (c) i forme II (**n3ap**)(**13tfib**) (d)



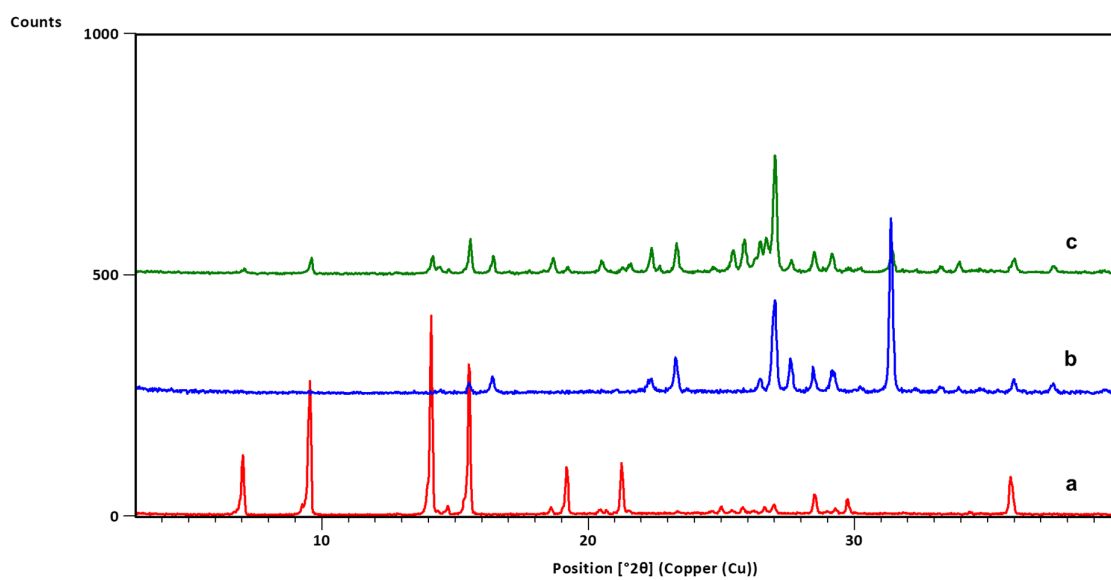
Slika D138. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



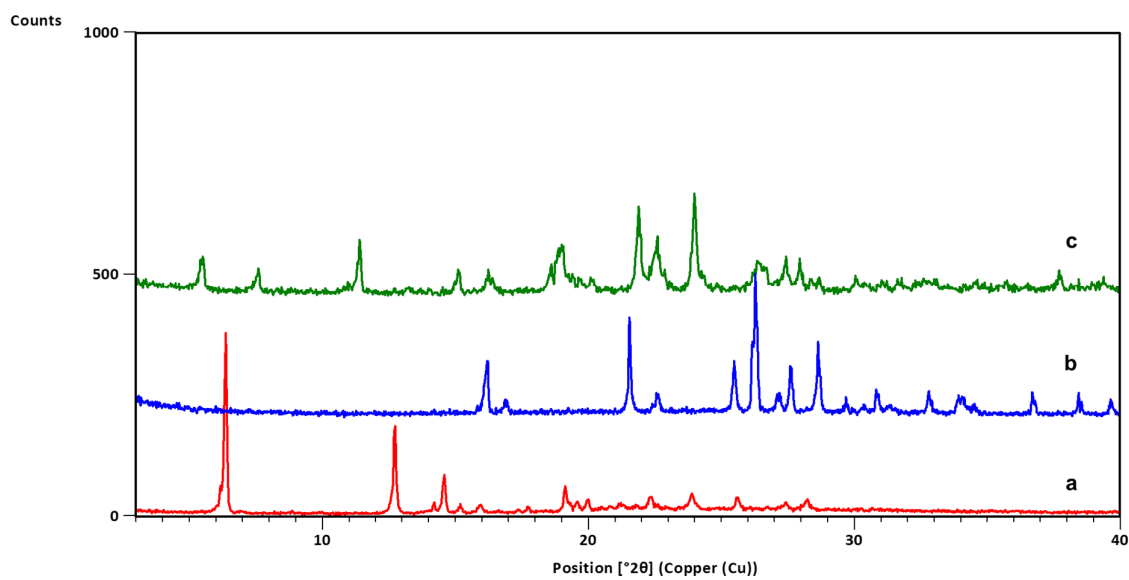
Slika D139. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



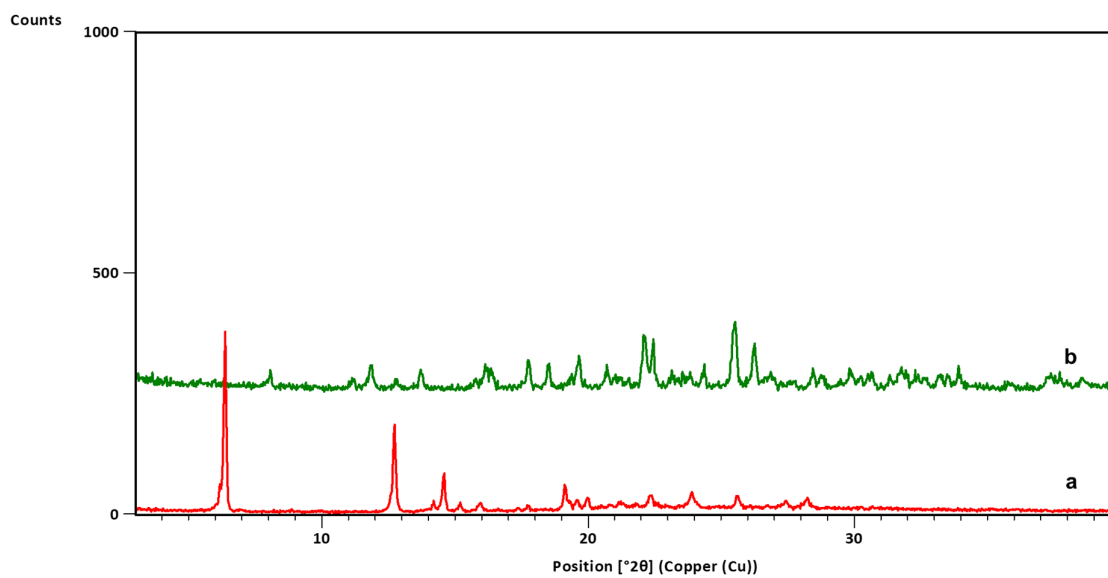
Slika D140. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



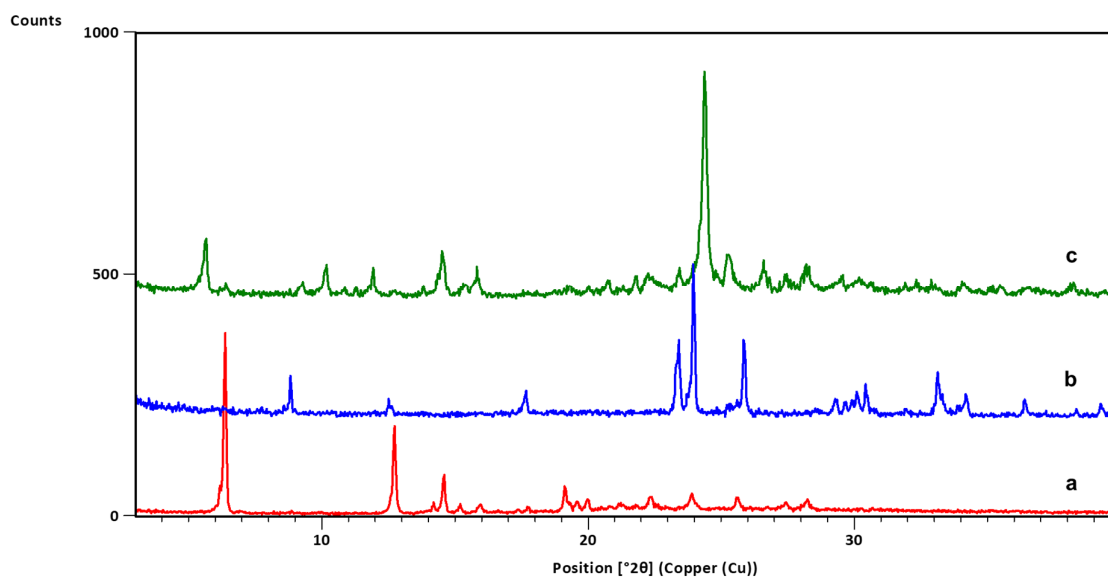
Slika D141. Difraktogrami: a) **n3ap**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



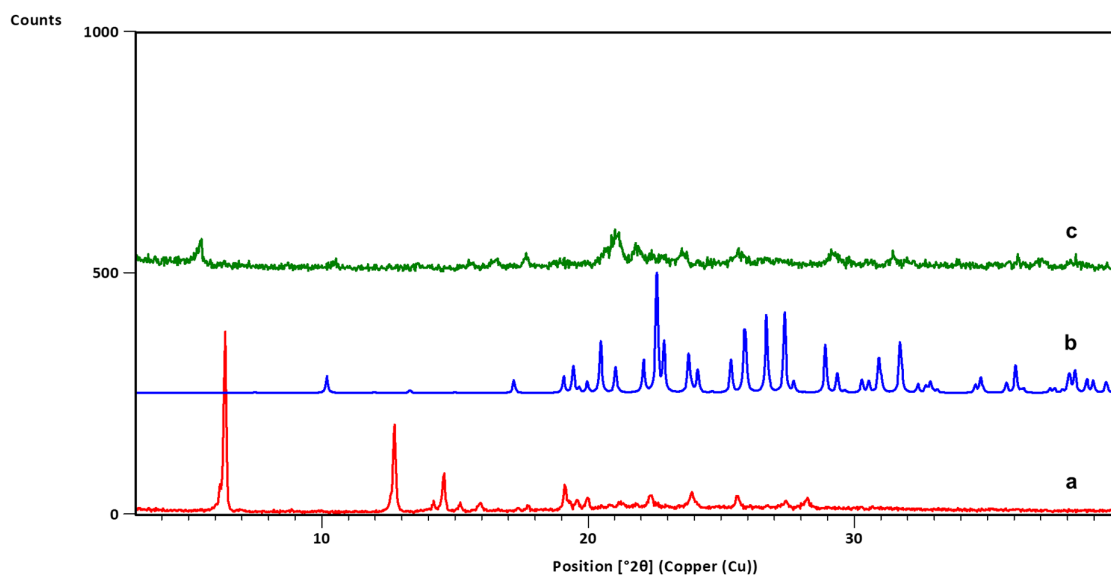
Slika D142. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



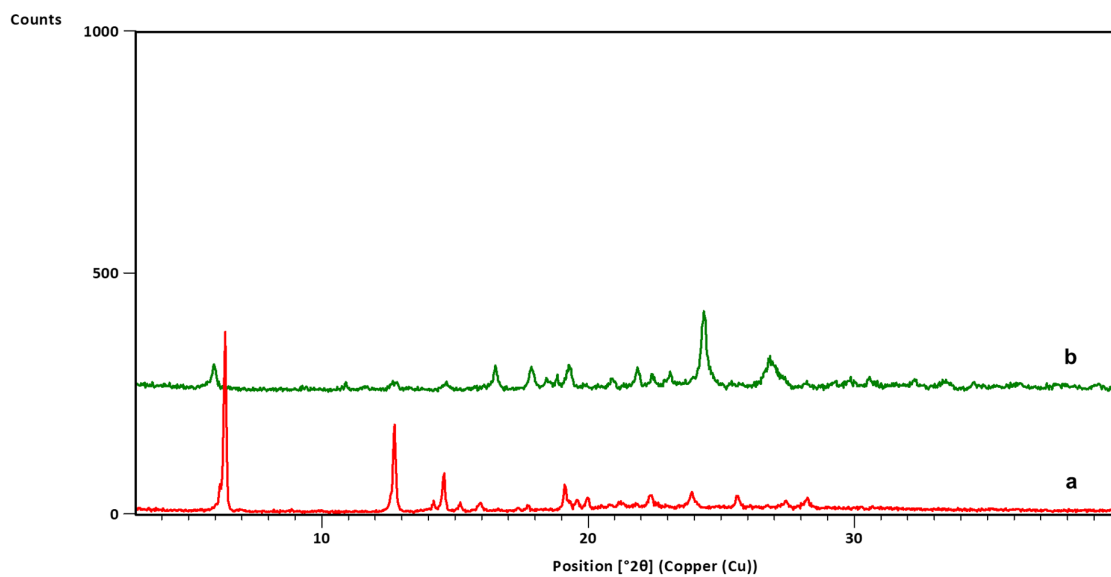
Slika D143. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **13tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



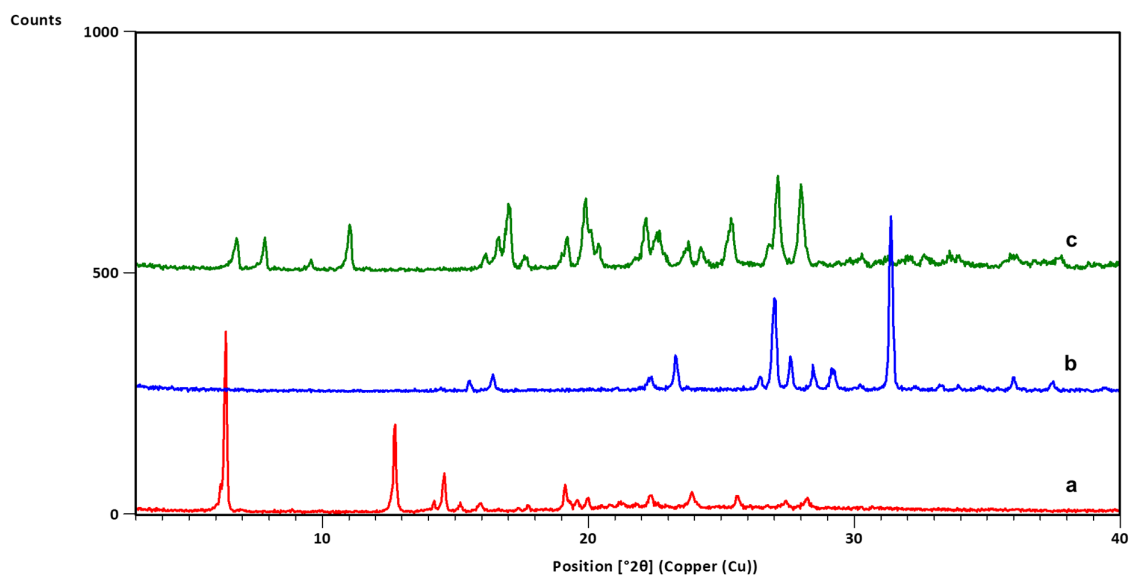
Slika D144. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



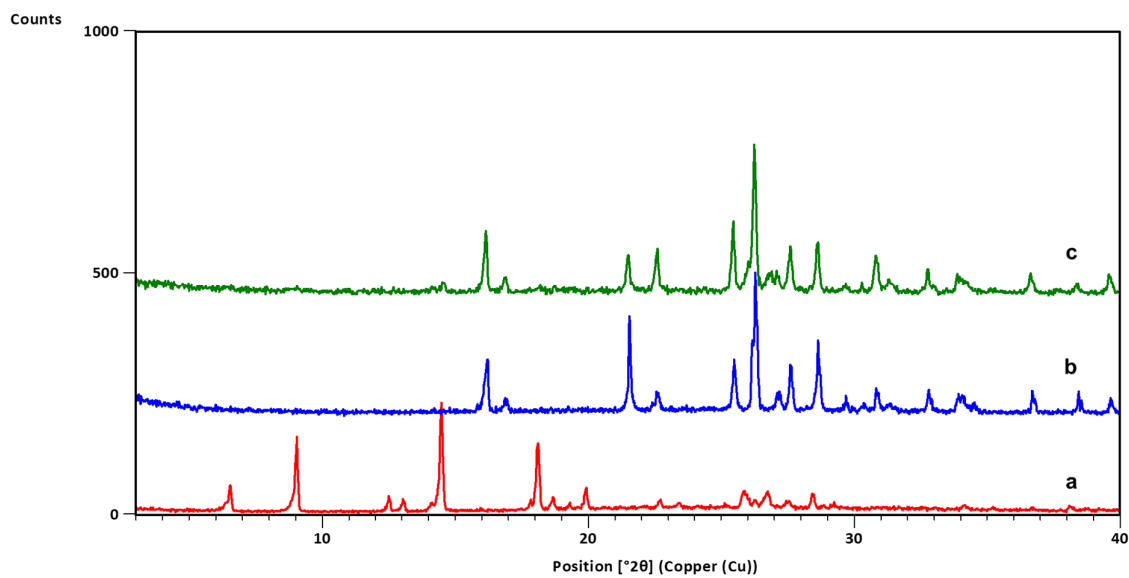
Slika D145. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



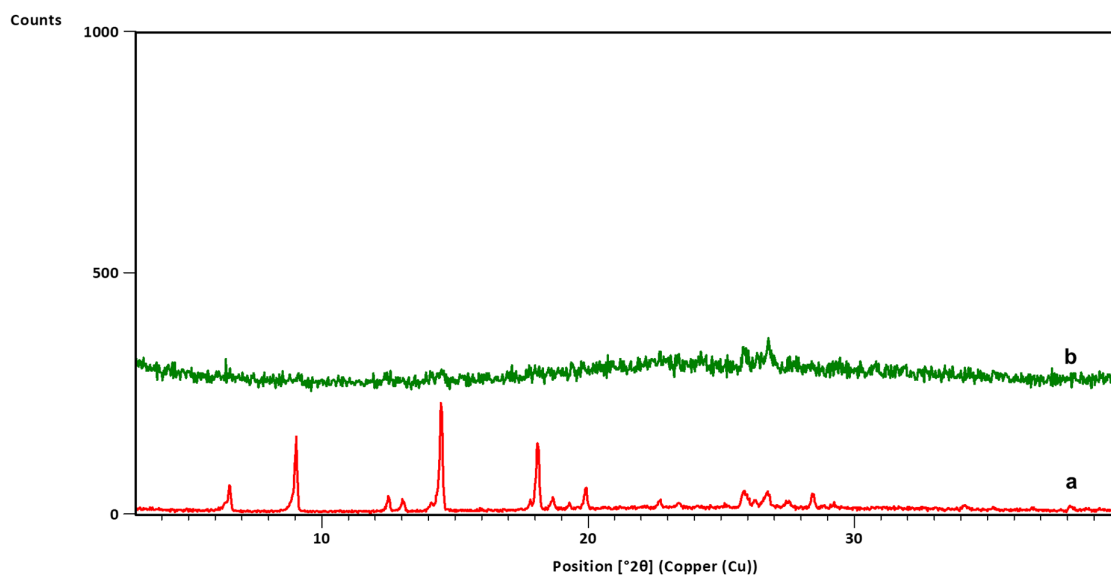
Slika D146. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **ipfb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



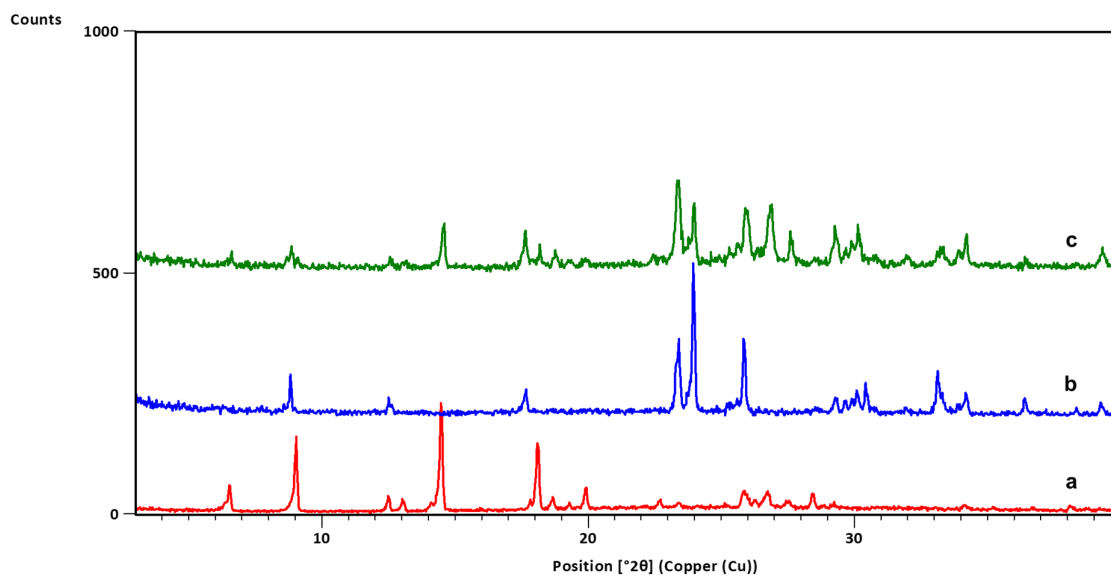
Slika D147. Difraktogrami: a) **n4ab**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



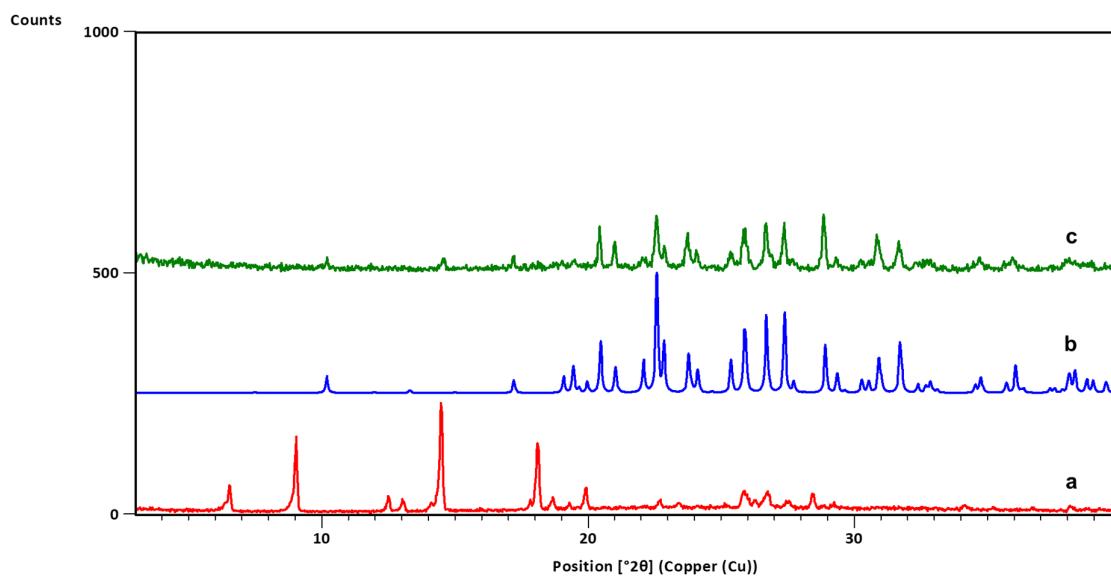
Slika D148. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



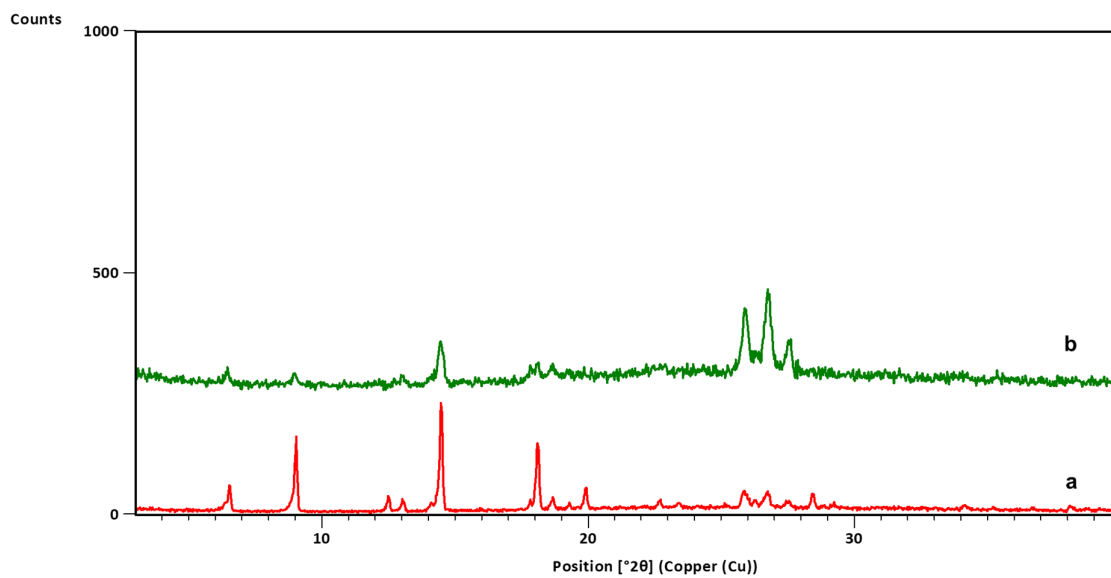
Slika D149. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **13tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



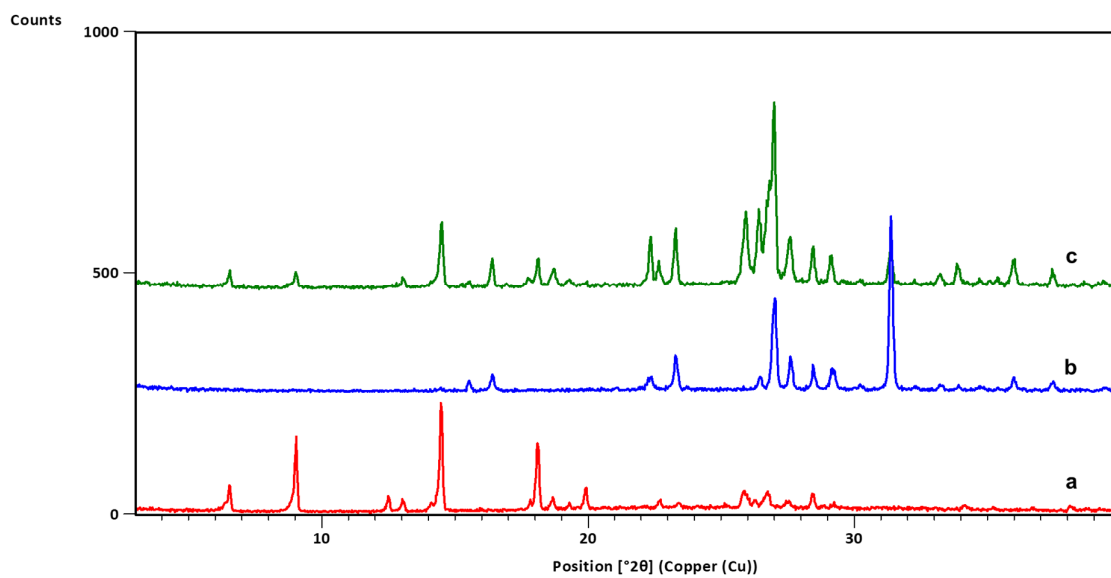
Slika D150. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



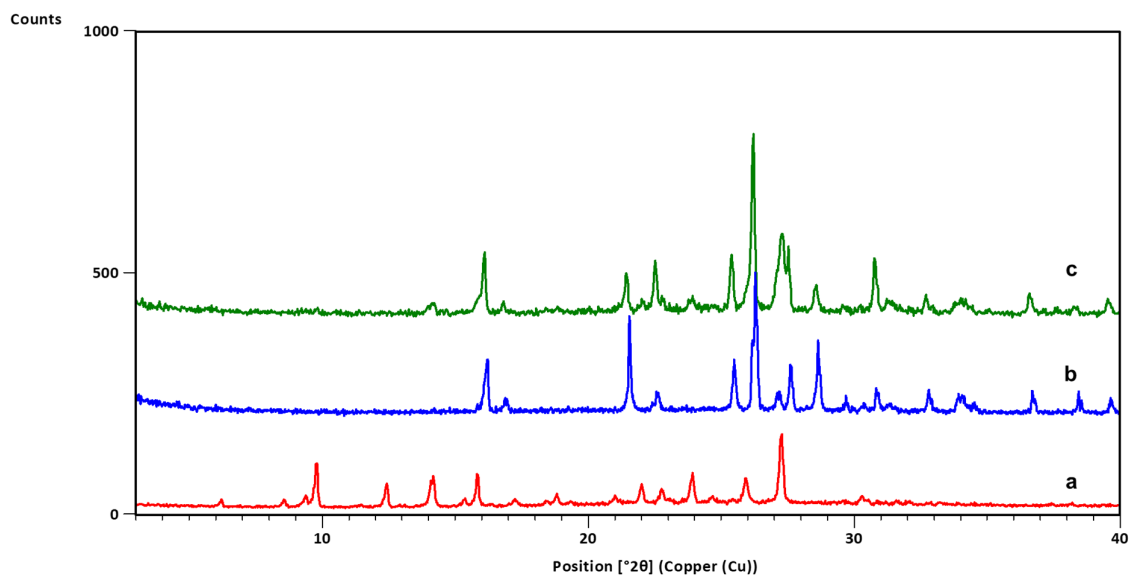
Slika D151. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



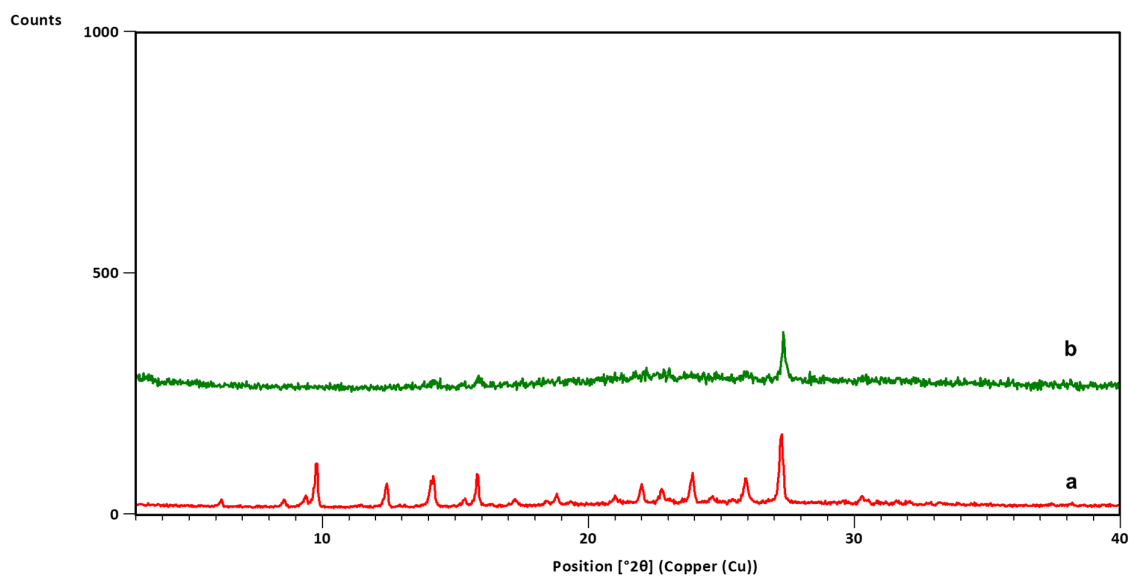
Slika D152. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **ipfb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



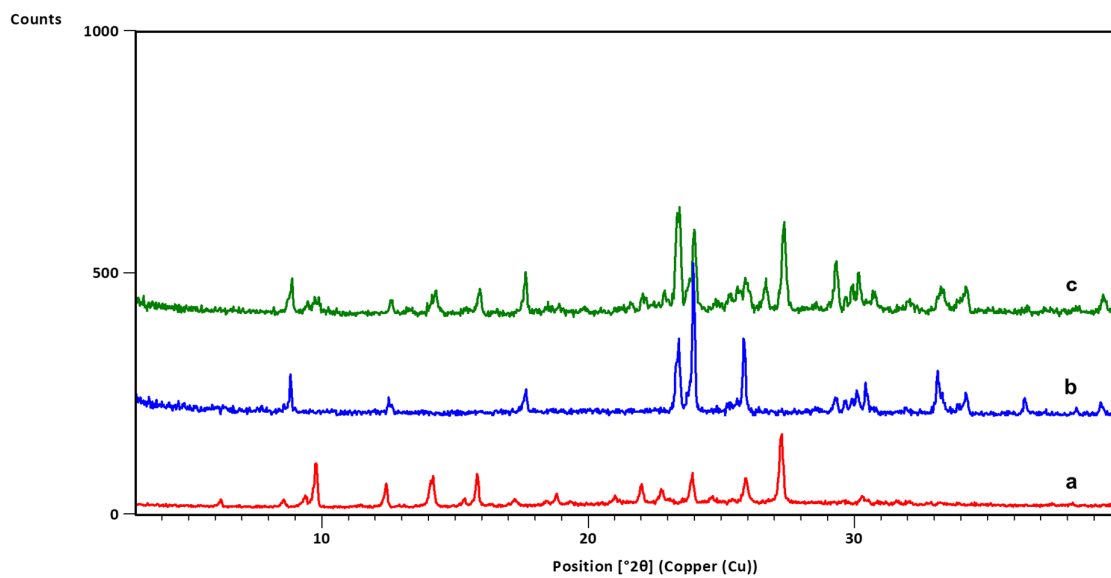
Slika D153. Difraktogrami: a) **n4abn**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



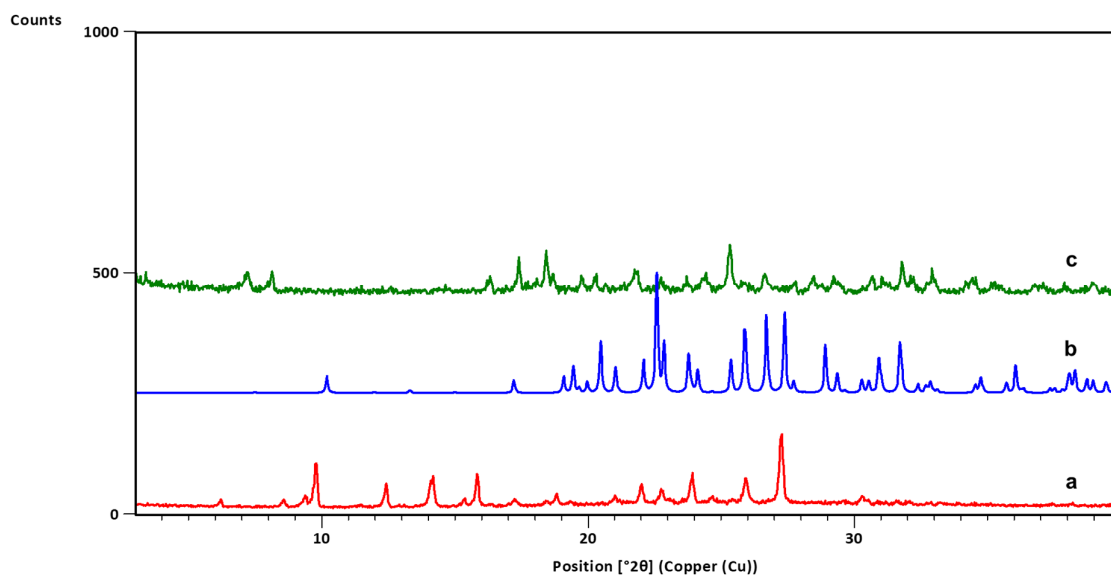
Slika D154. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



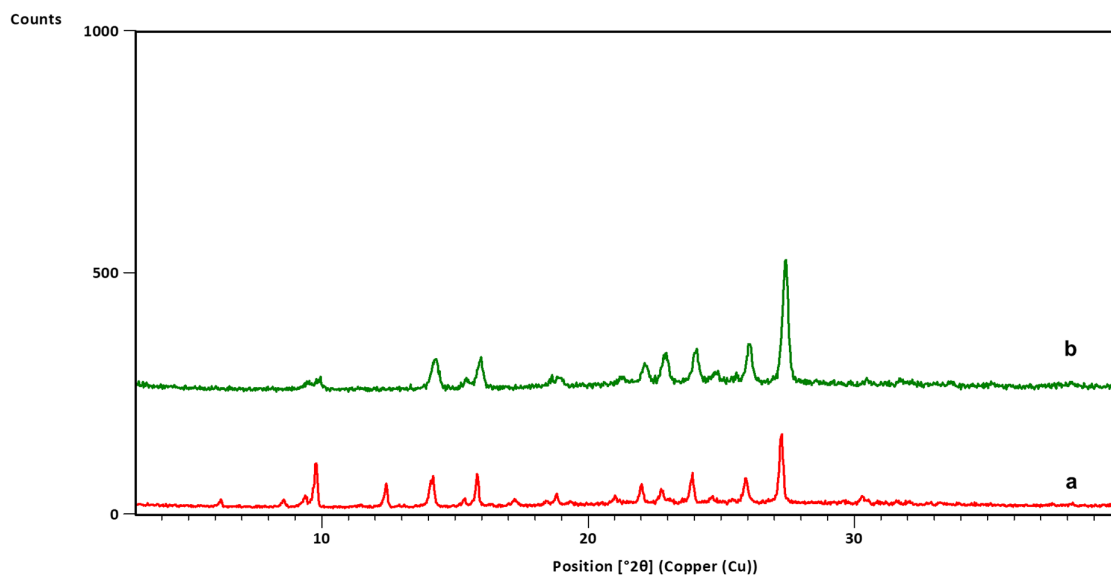
Slika D155. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



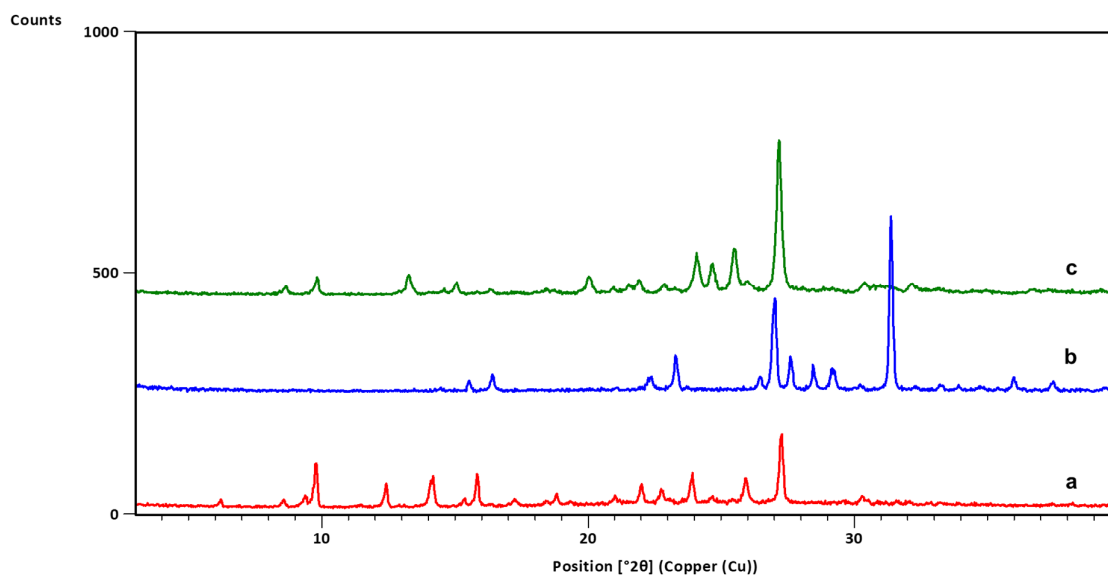
Slika D156. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



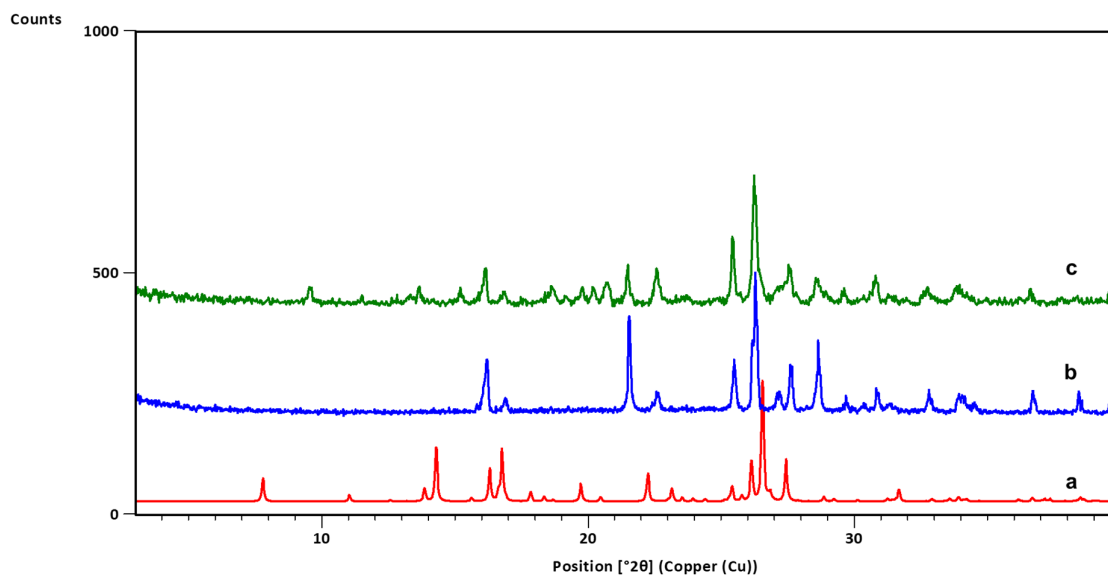
Slika D157. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



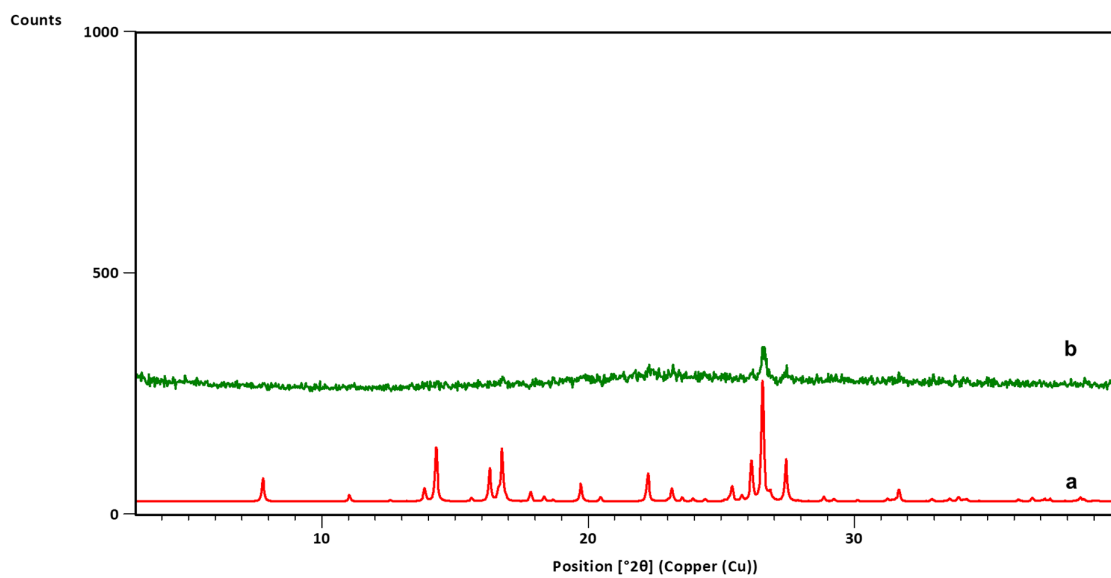
Slika D158. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



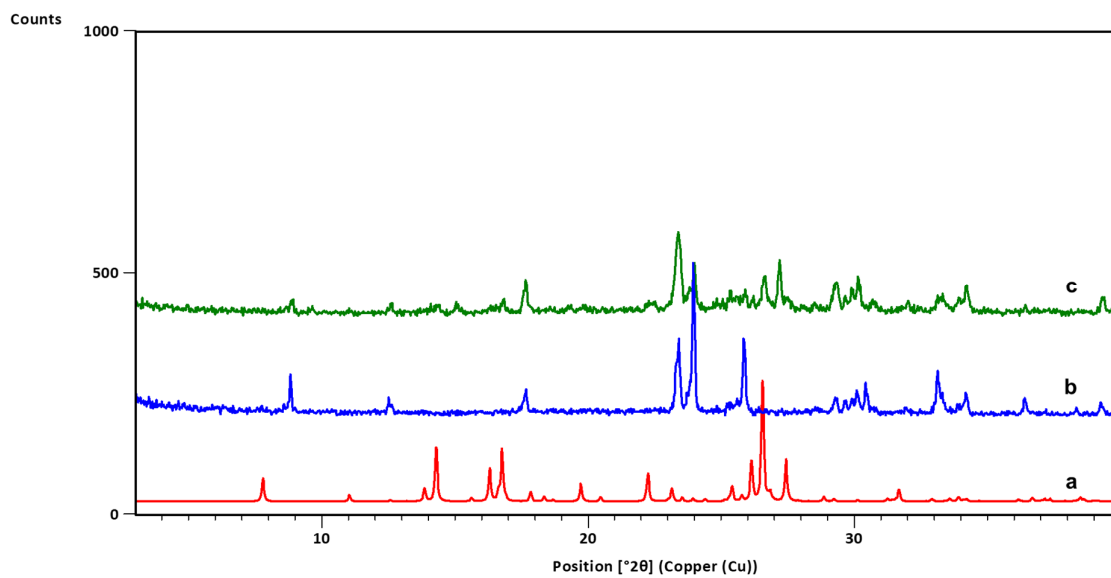
Slika D159. Difraktogrami: a) **n3abn**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



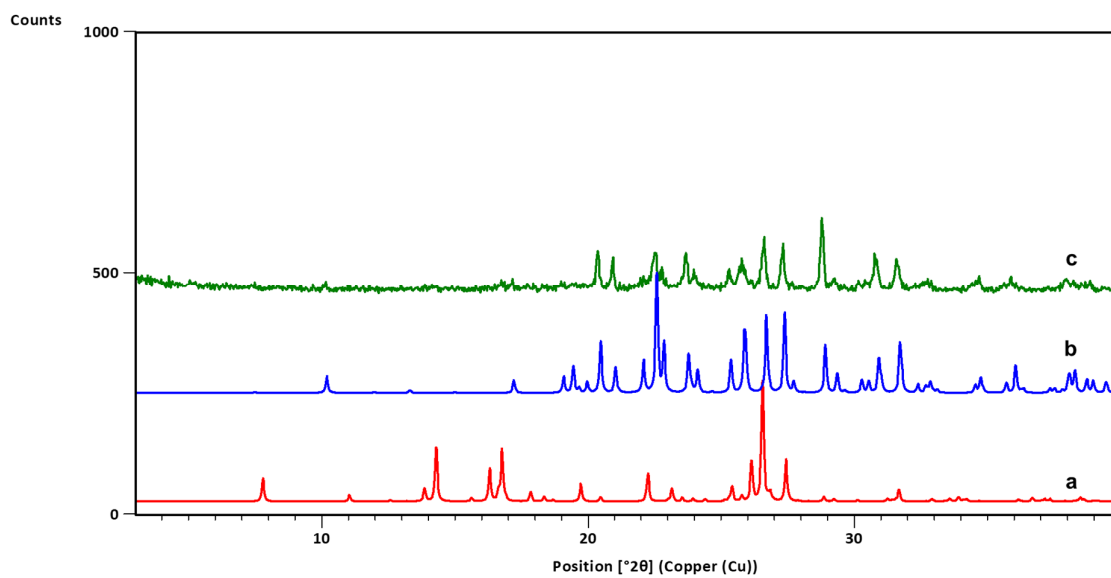
Slika D160. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



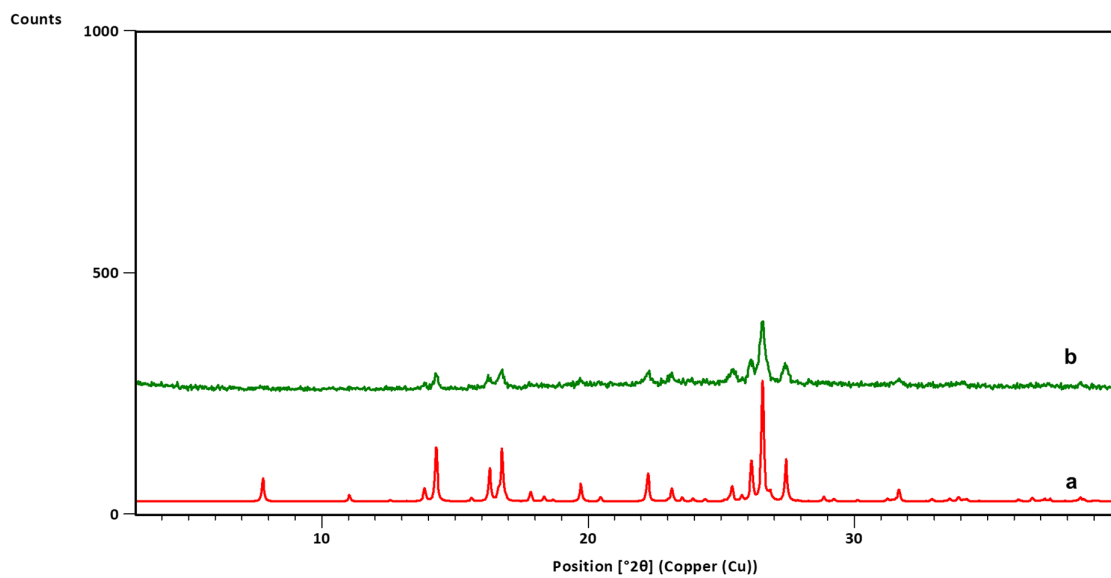
Slika D161. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



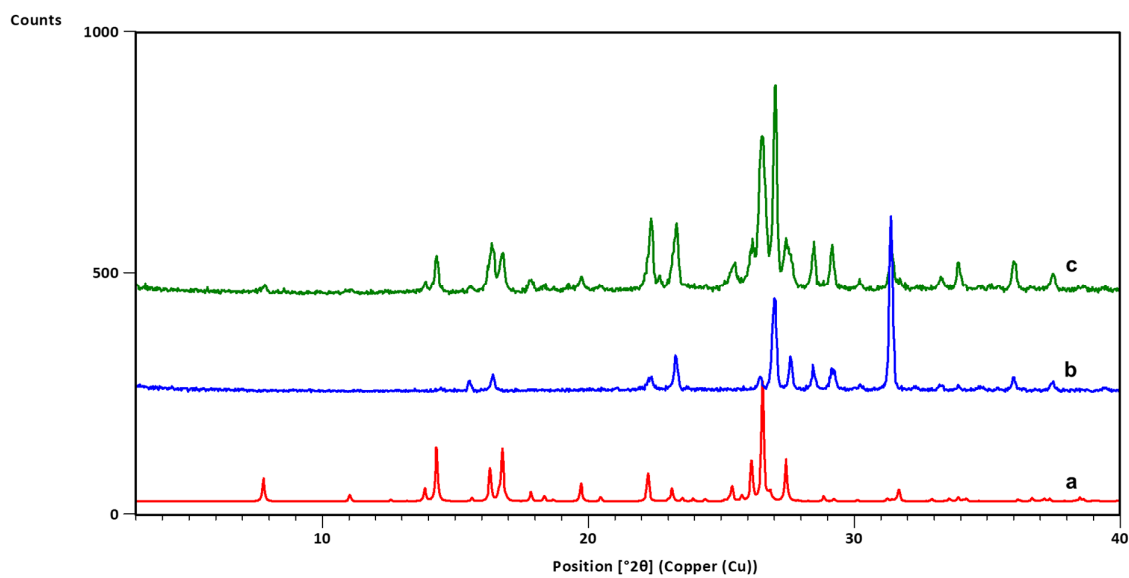
Slika D162. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



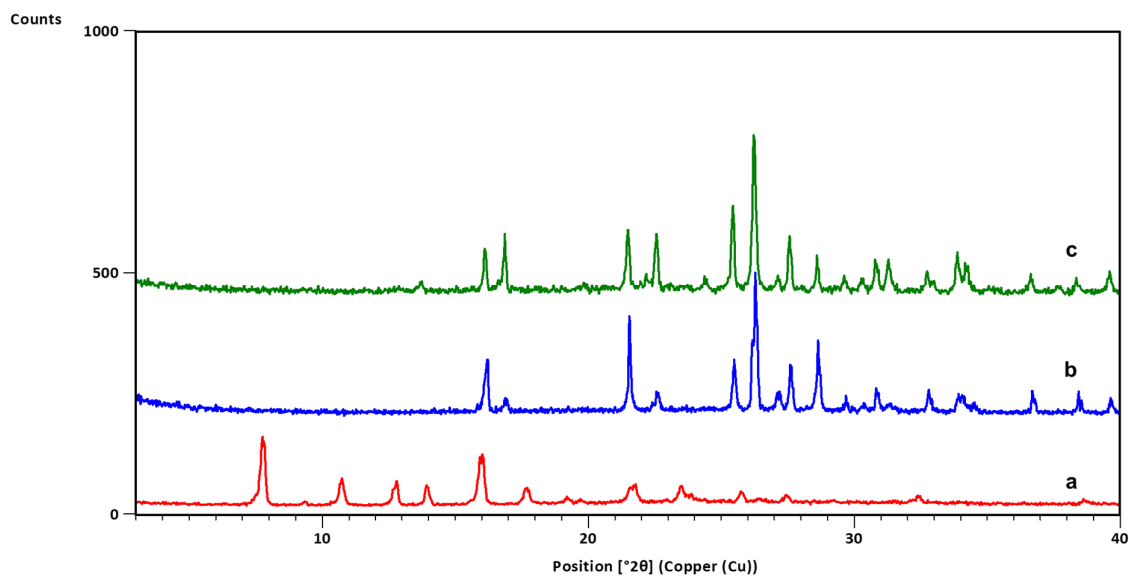
Slika D163. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



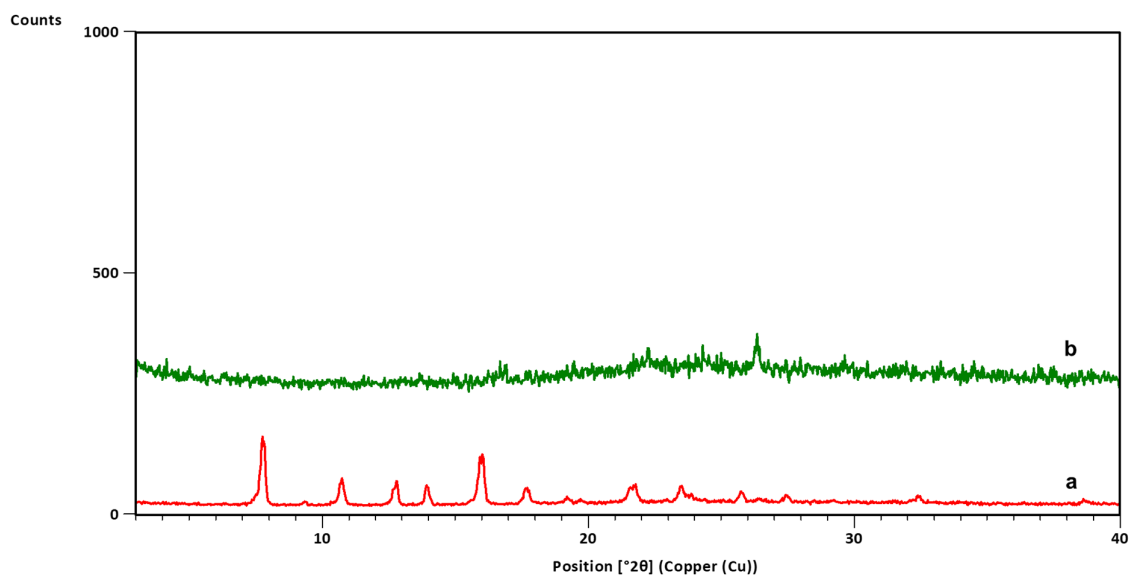
Slika D164. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



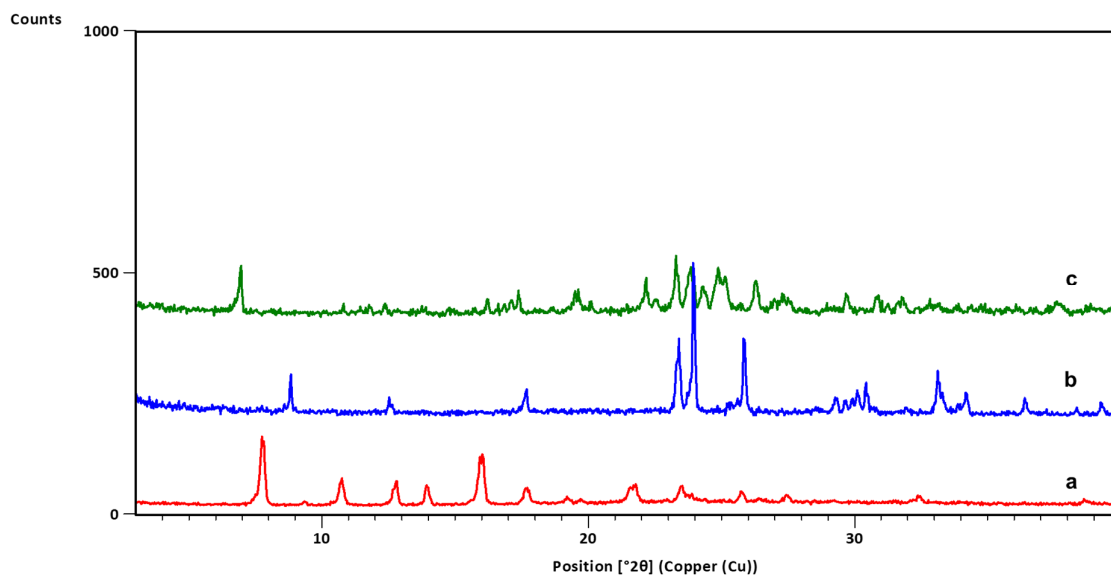
Slika D165. Difraktogrami: a) forme II **n4na**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4na** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



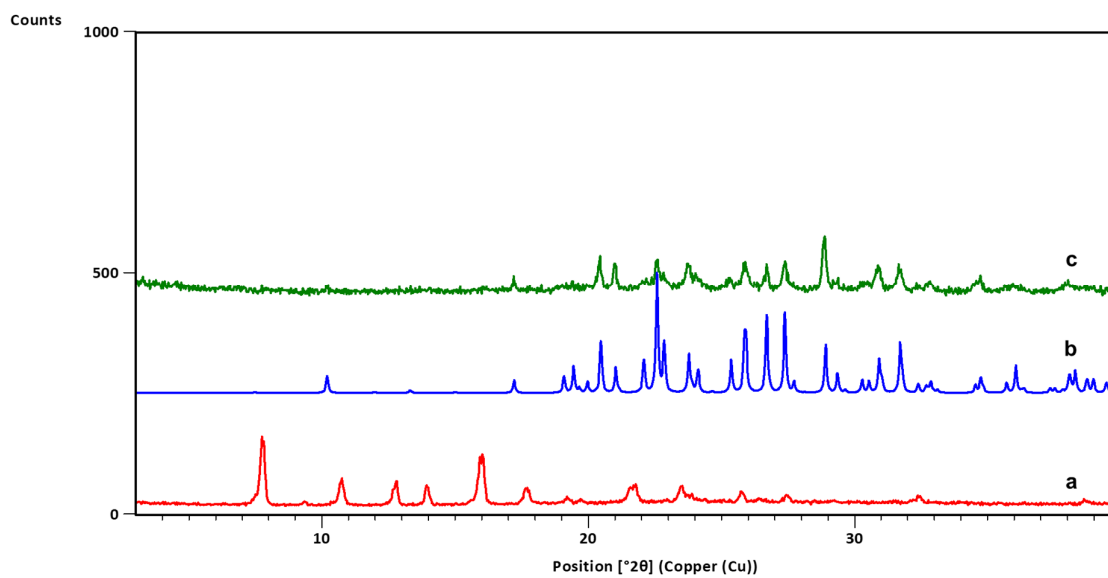
Slika D166. Difraktogrami: a) **n3na**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



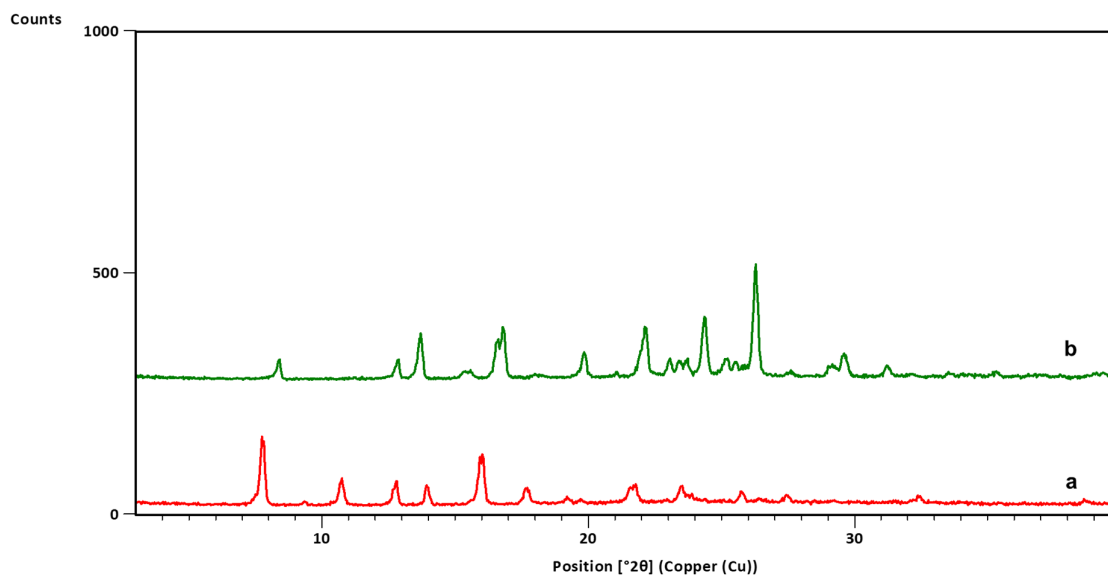
Slika D167. Difraktogrami: a) **n3na**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



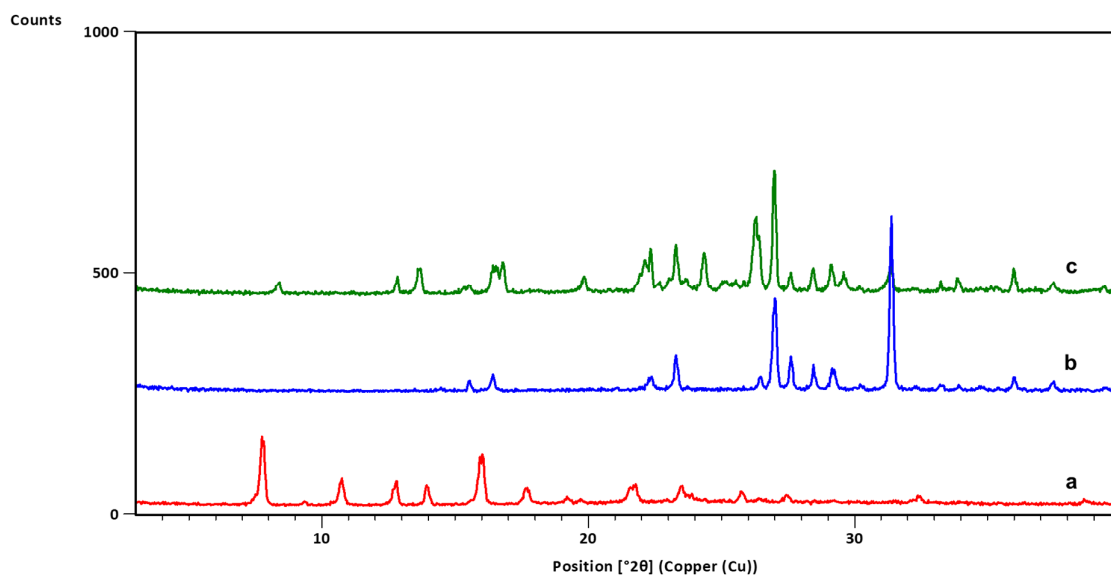
Slika D168. Difraktogrami: a) **n3na**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



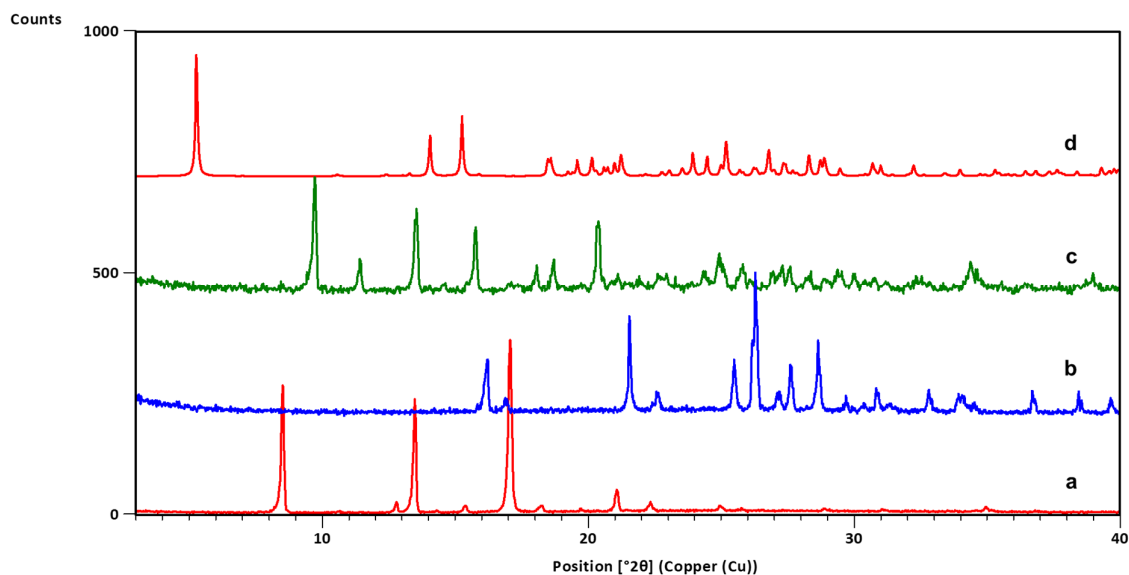
Slika D169. Difraktogrami: a) **n3na**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



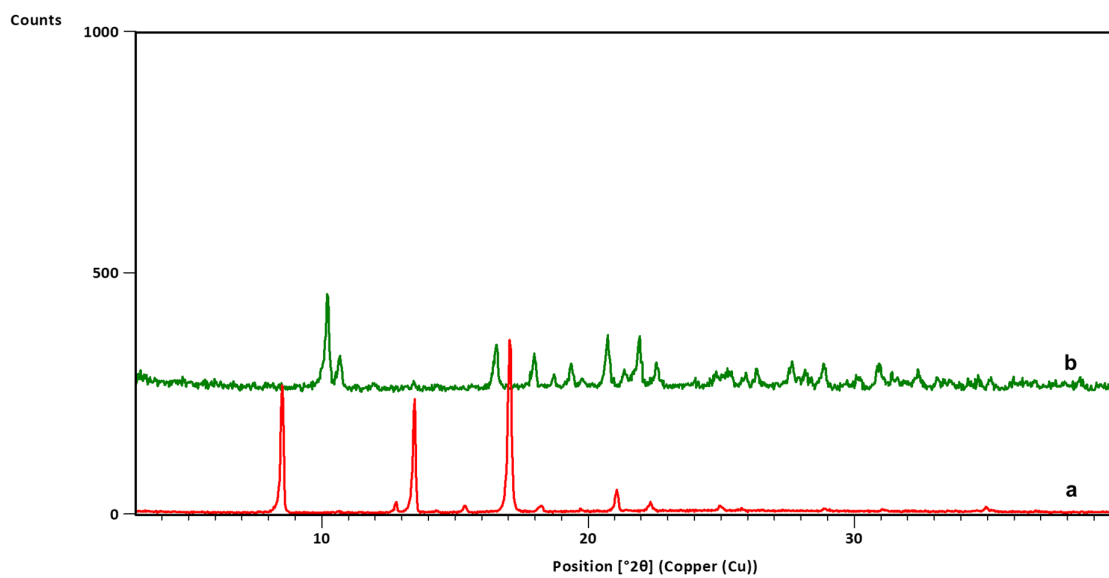
Slika D170. Difraktogrami: a) **n3na**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



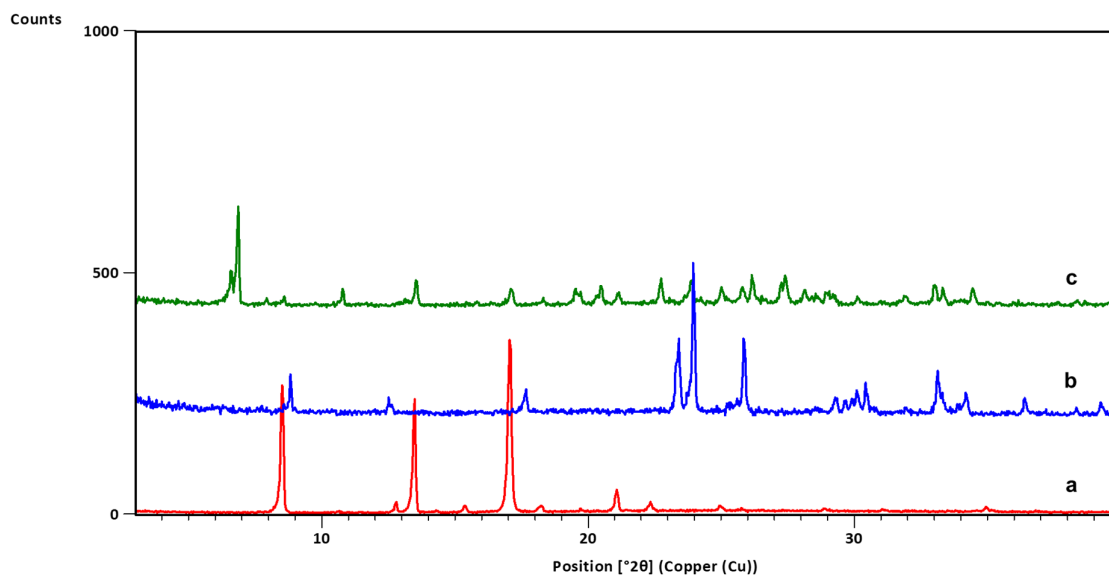
Slika D171. Difraktogrami: a) **n3na**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



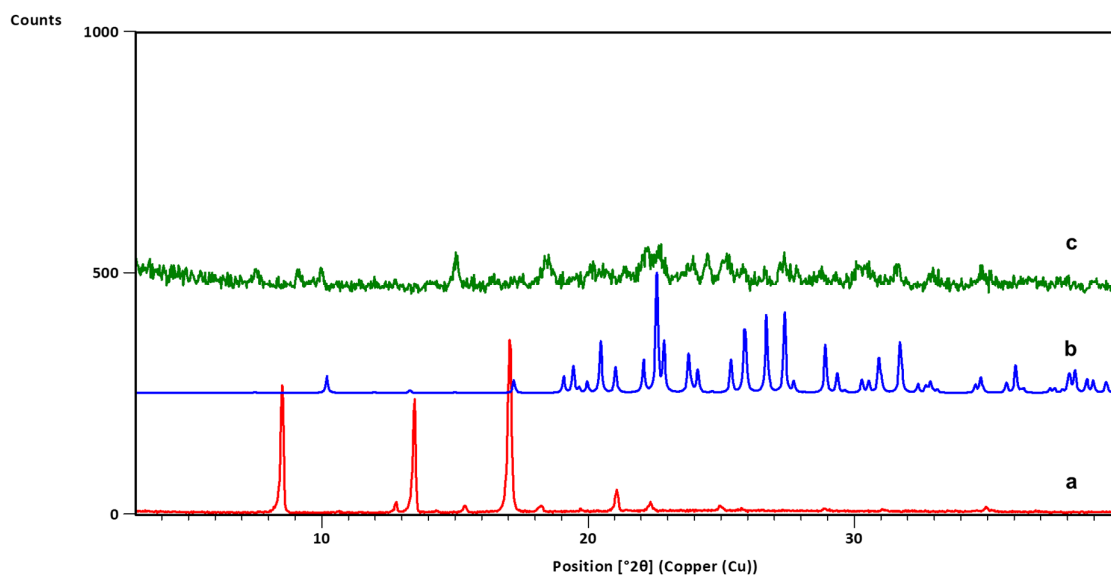
Slika D172. Difraktogrami: a) **n5a2mp**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**n5a2mp**)(**14tfib**)



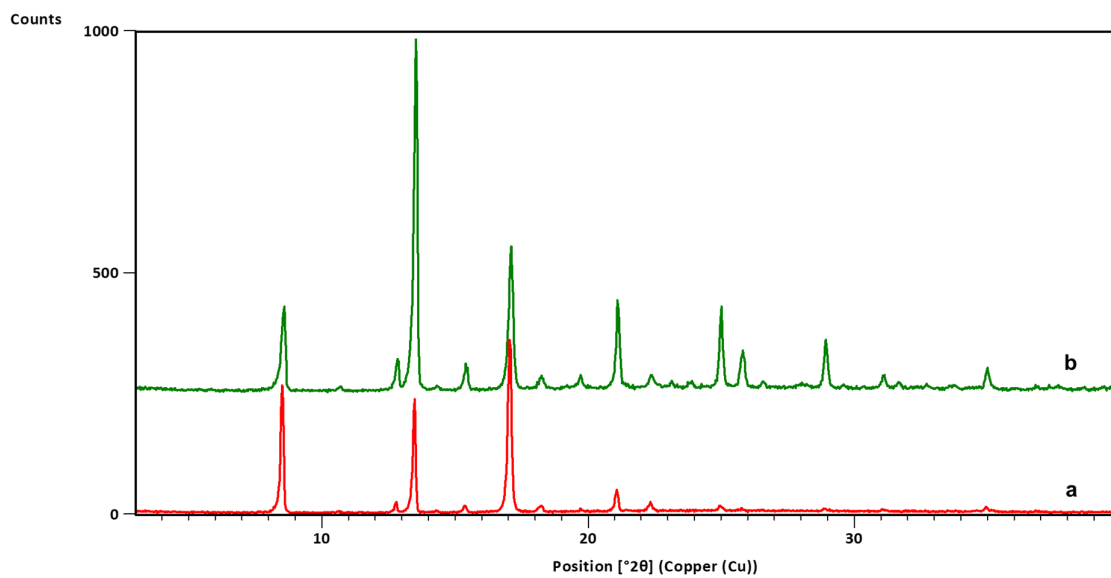
Slika D173. Difraktogrami: a) **n5a2mp**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



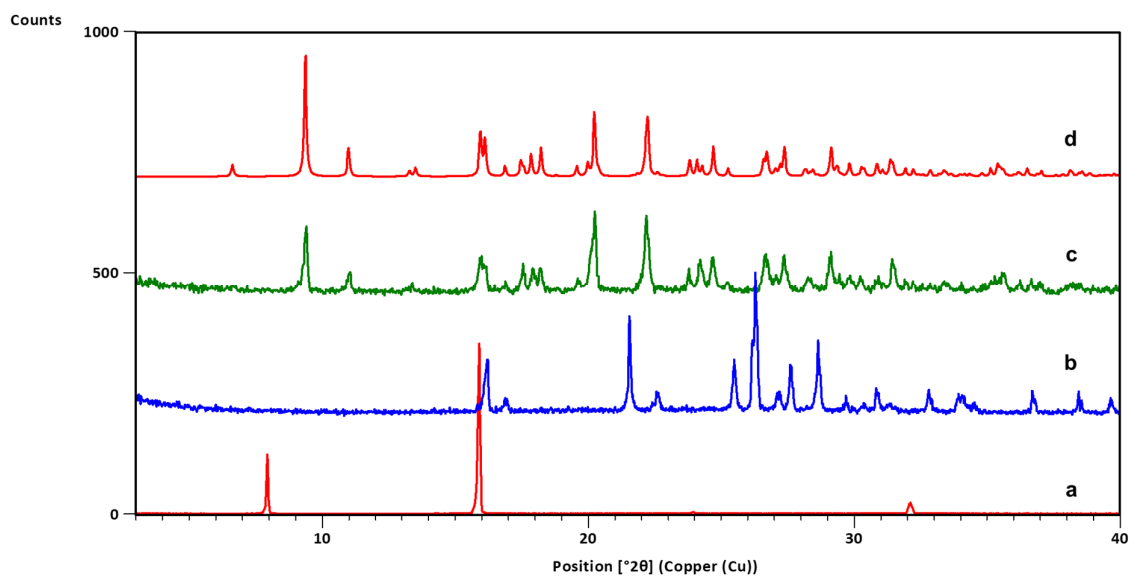
Slika D174. Difraktogrami: a) **n5a2mp**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



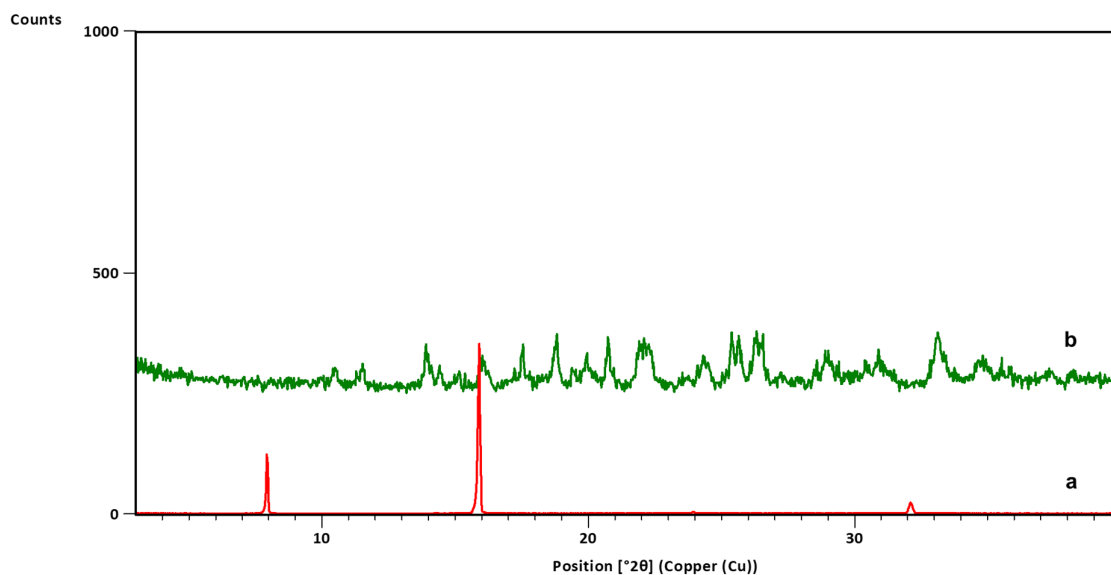
Slika D175. Difraktogrami: a) **n5a2mp**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



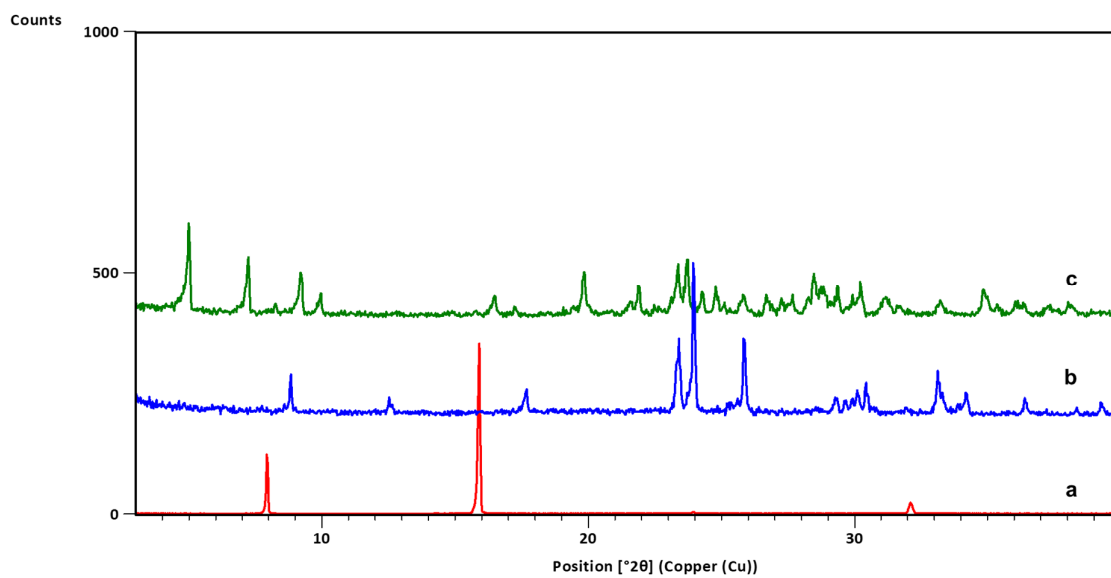
Slika D176. Difraktogrami: a) **n5a2mp**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



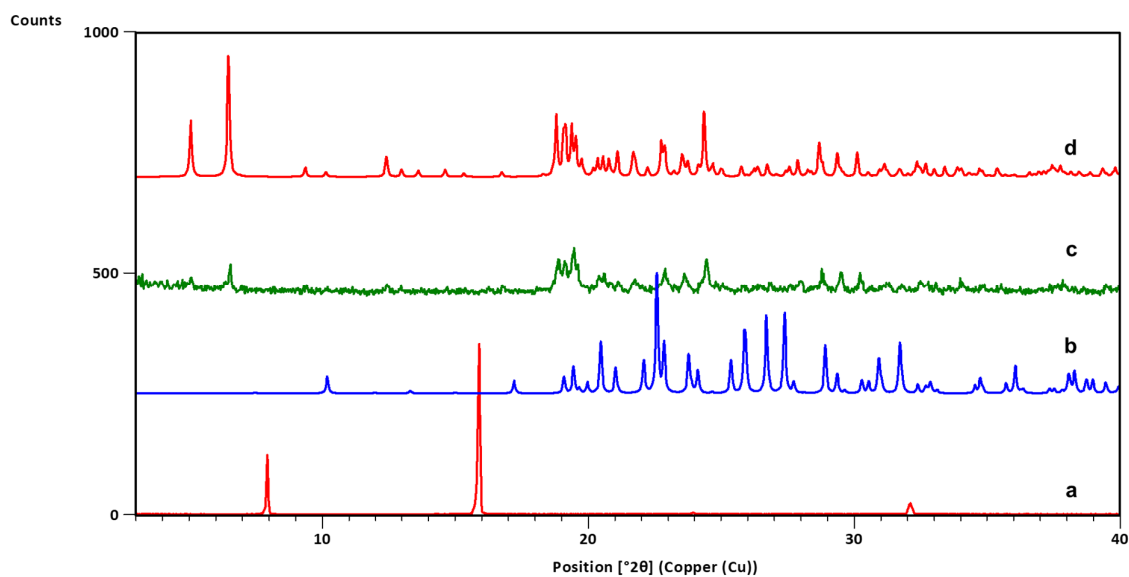
Slika D177. Difraktogrami: a) **nam**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nam**)₂(**14tfib**)



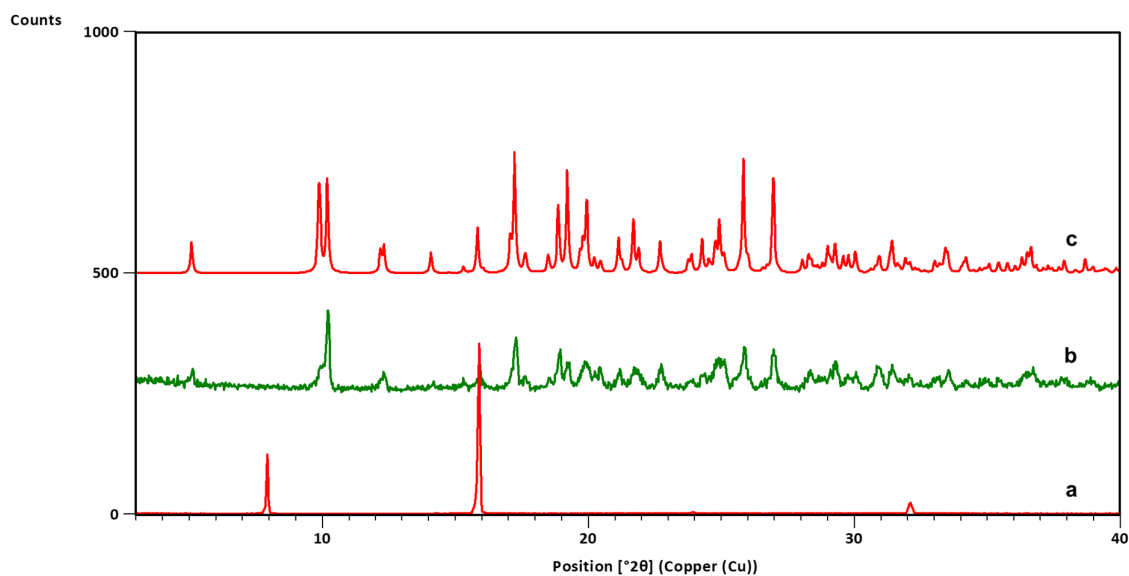
Slika D178. Difraktogrami: a) **nam**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



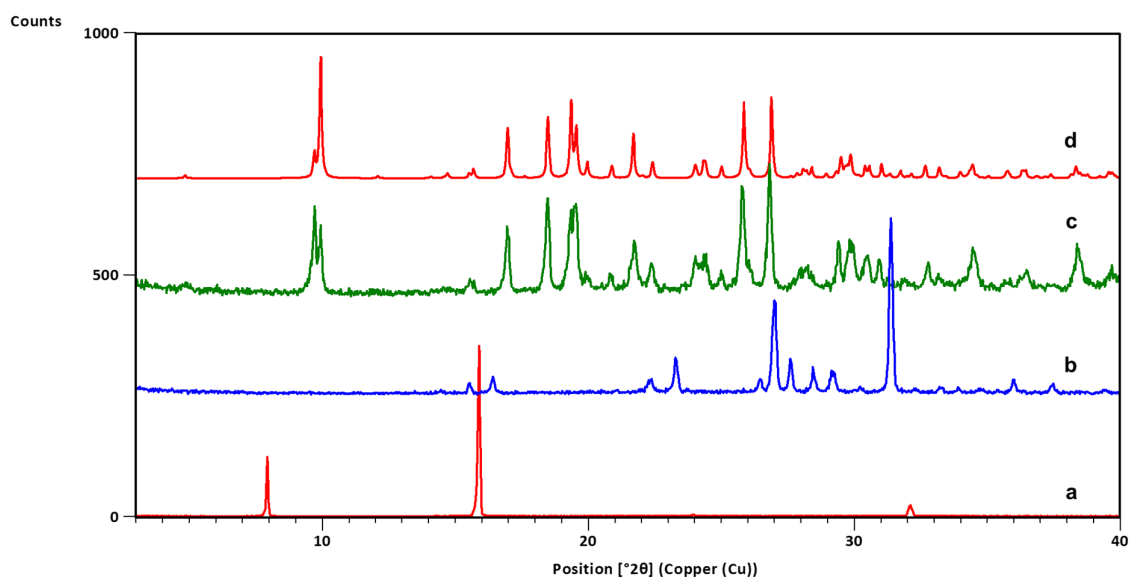
Slika D179. Difraktogrami: a) **nam**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



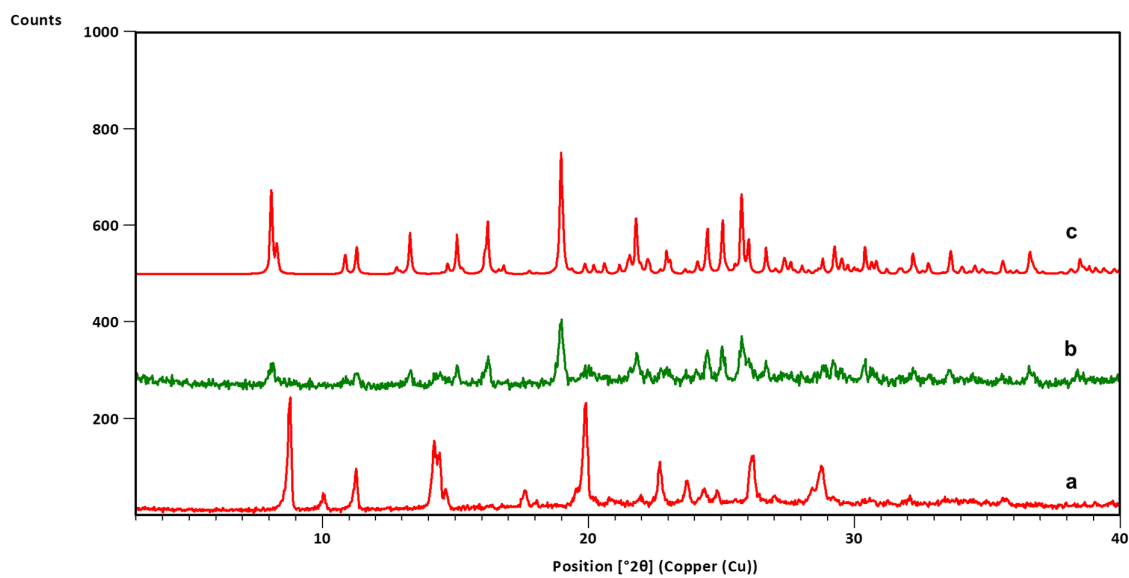
Slika D180. Difraktogrami: a) **nam**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nam**)(**135tfib**)



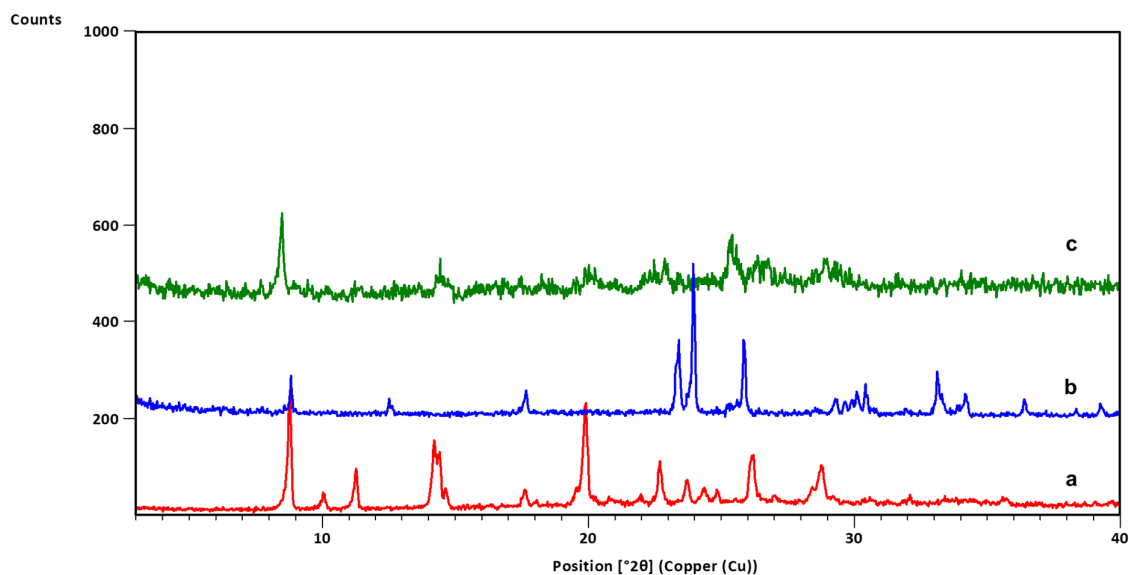
Slika D181. Difraktogrami: a) **nam**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nam**)(**ipfb**)



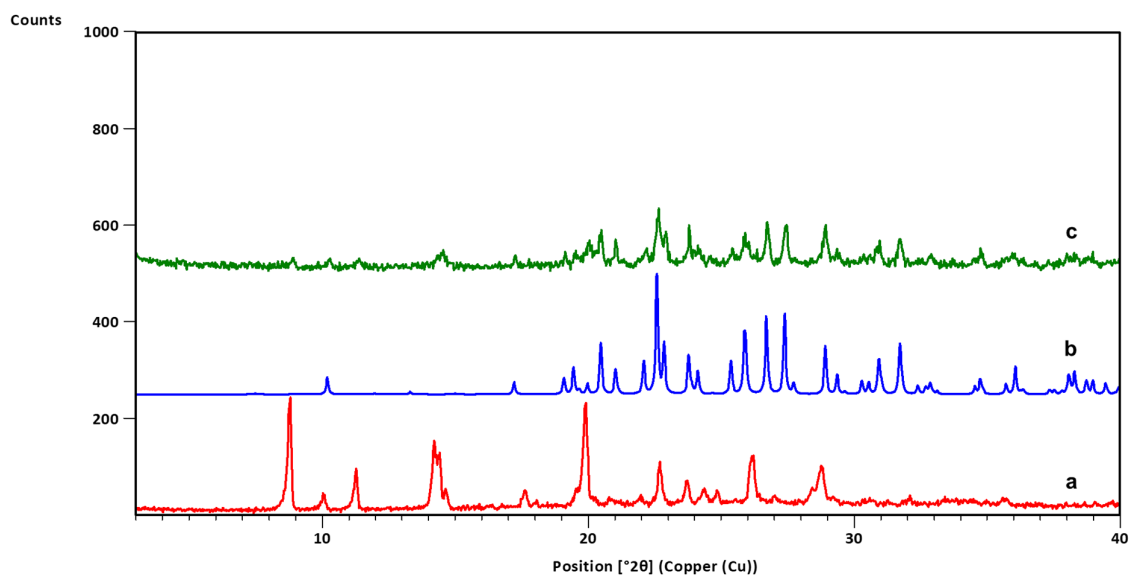
Slika D182. Difraktogrami: a) **nam**, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nam**)(**14tfbb**)



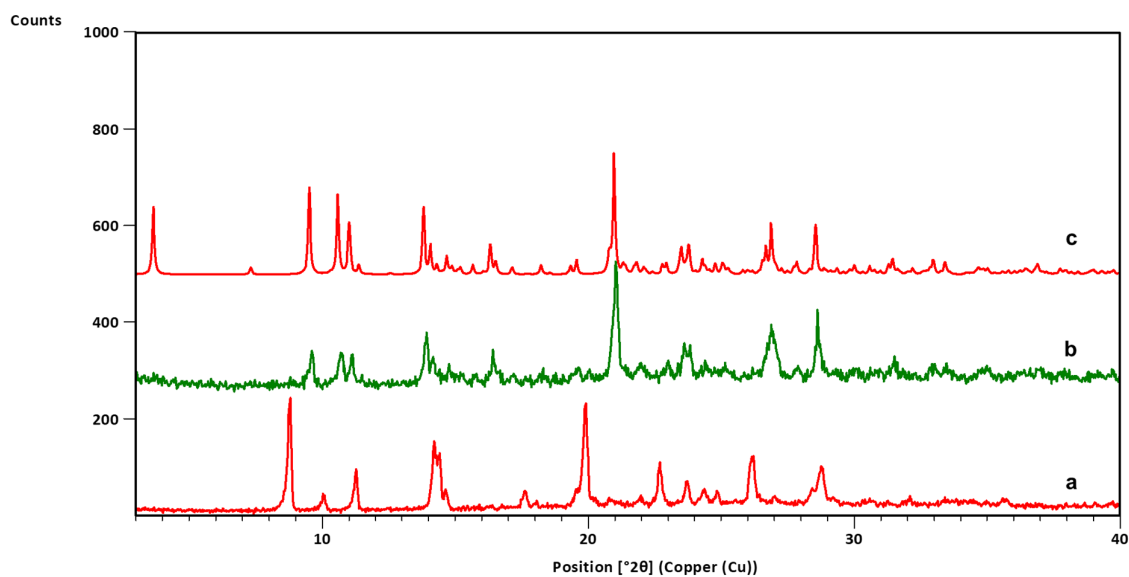
Slika D183. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$



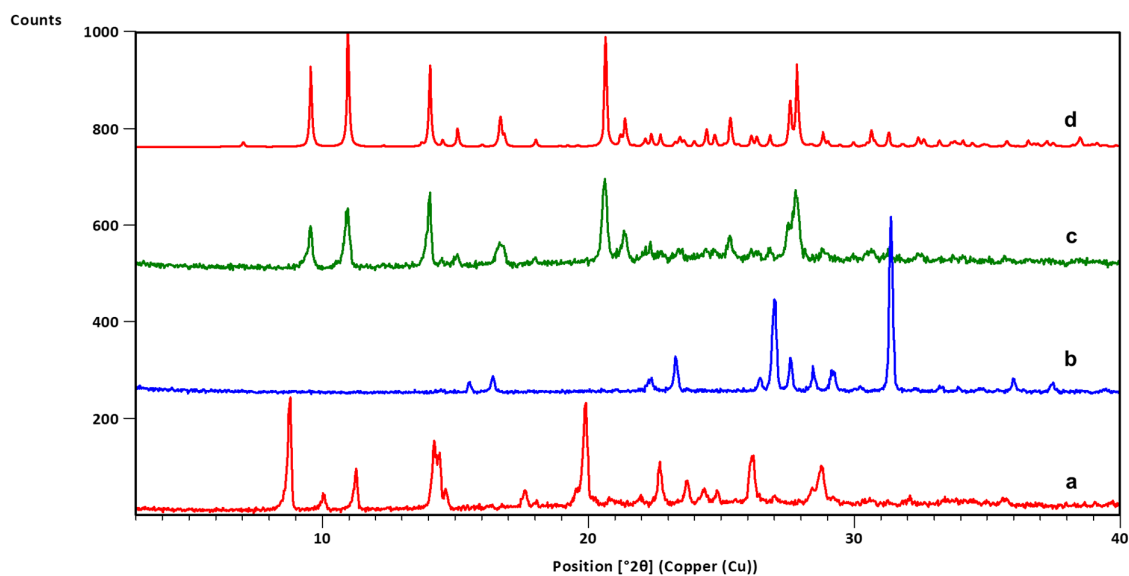
Slika D184. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



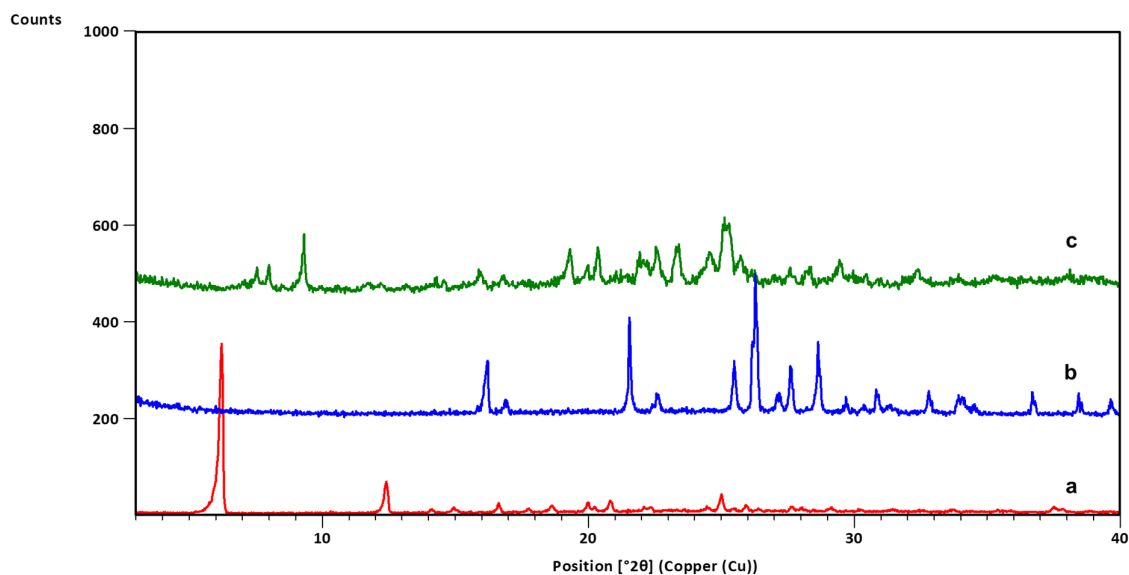
Slika D185. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$ c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



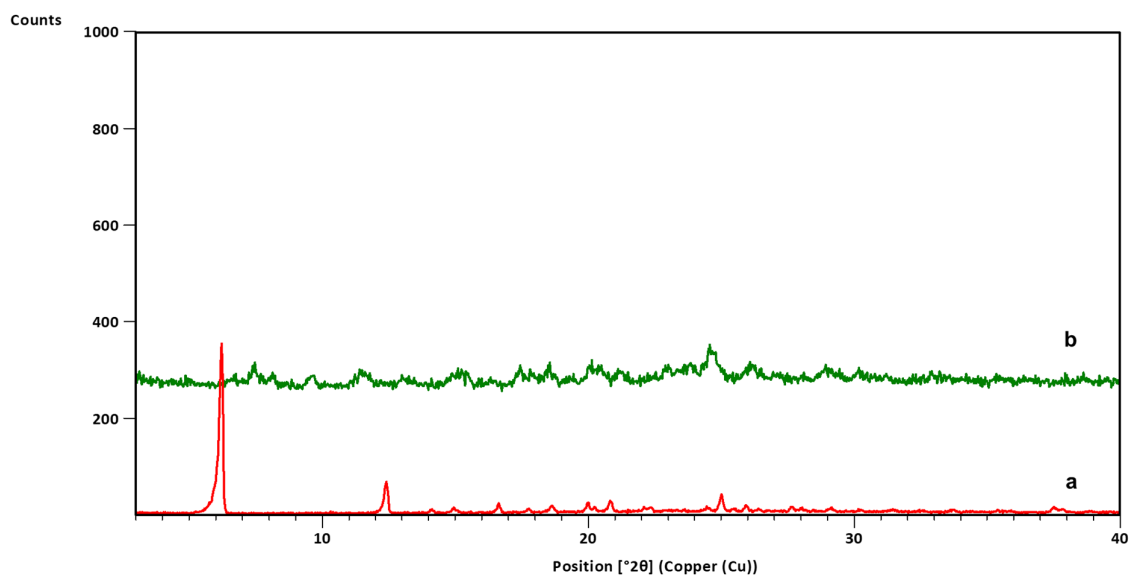
Slika D186. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{ipfb})$



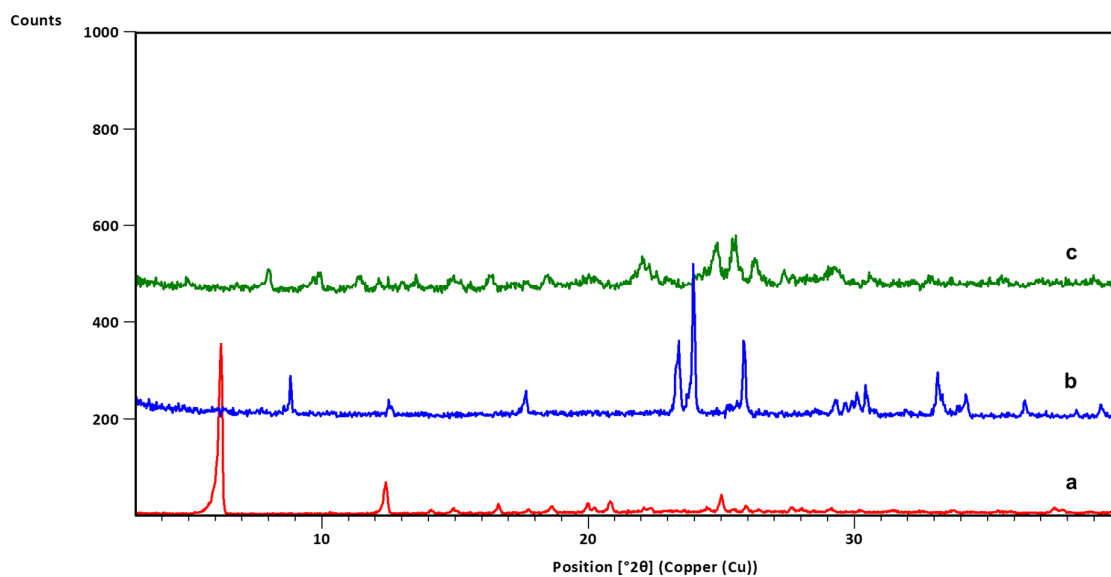
Slika D187. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfbb})$



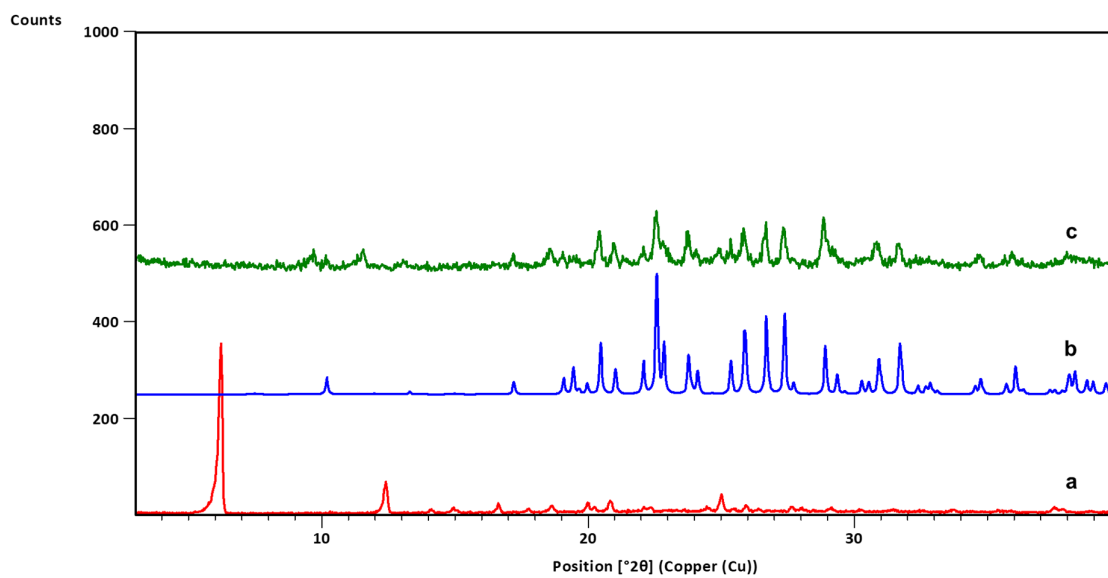
Slika D188. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



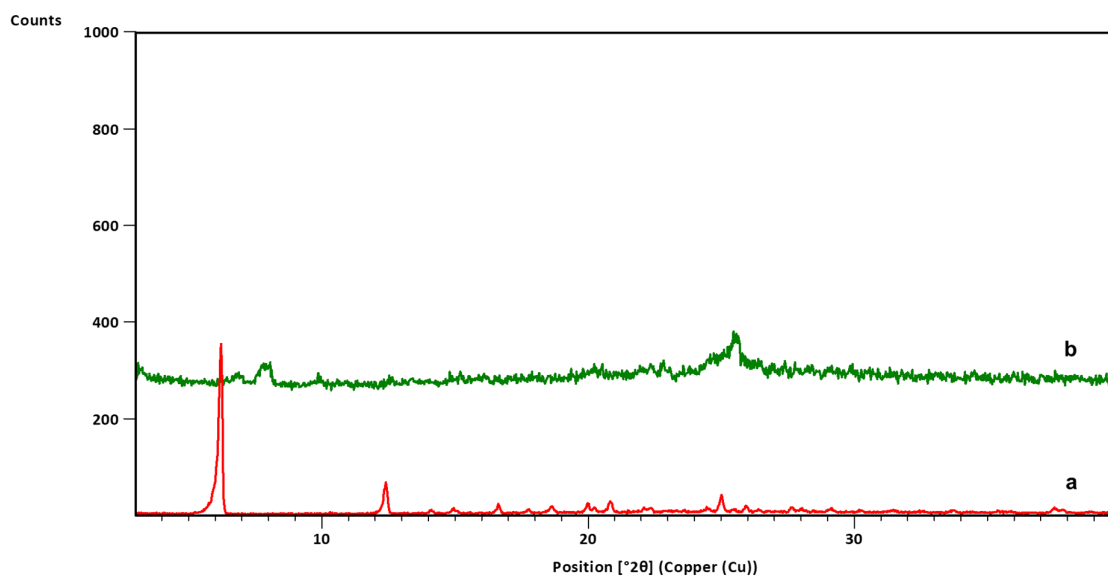
Slika D189. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



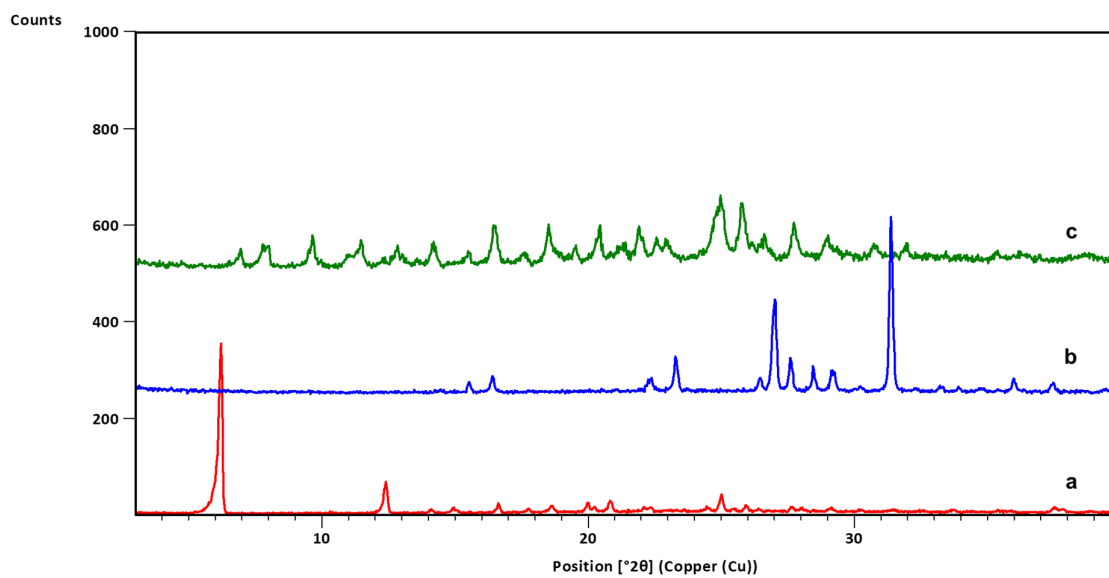
Slika D190. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



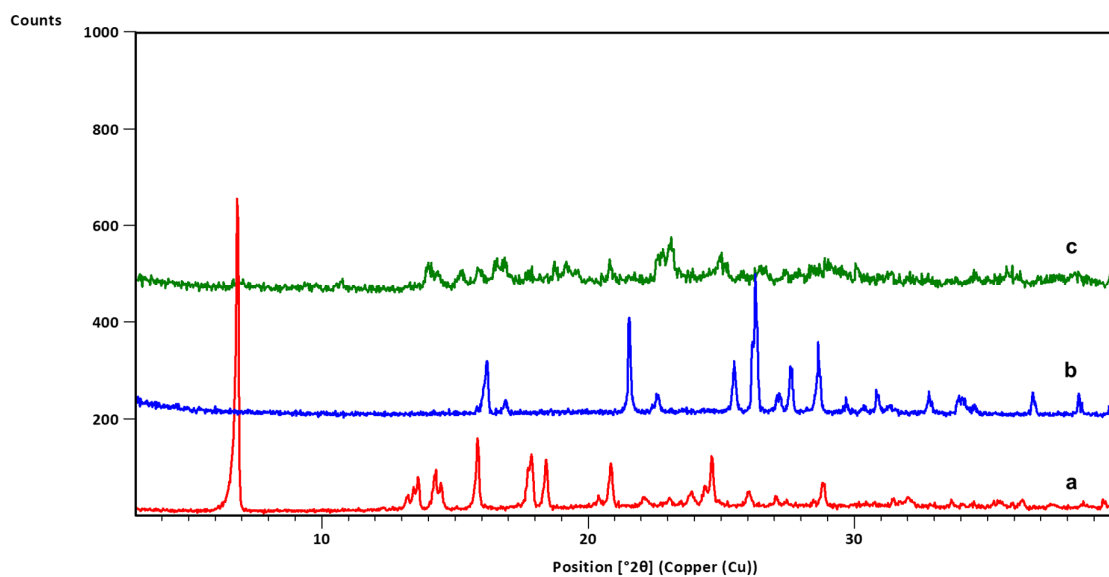
Slika D191. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



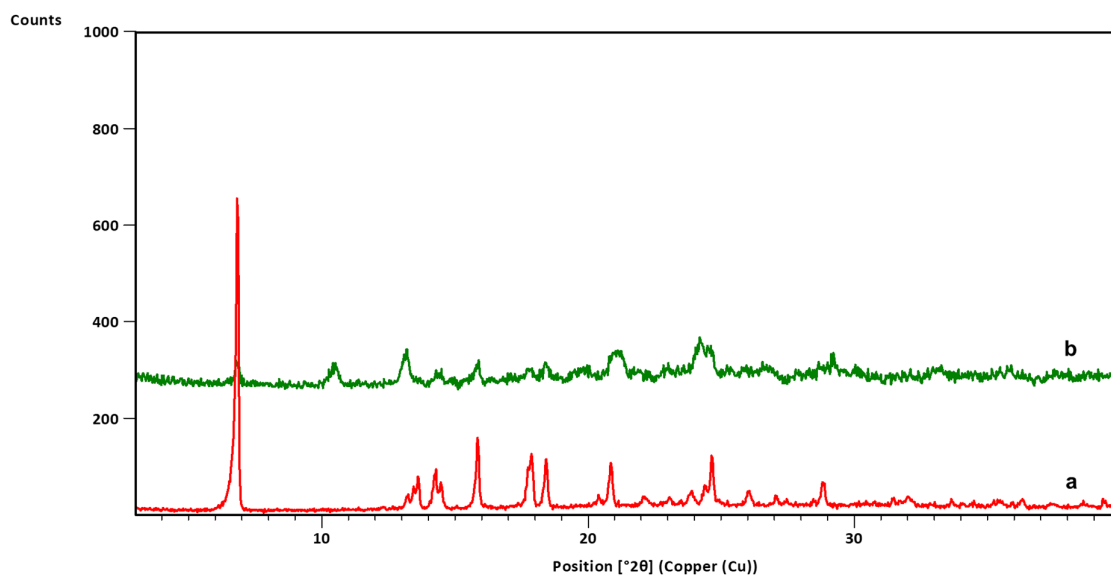
Slika D192. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:6



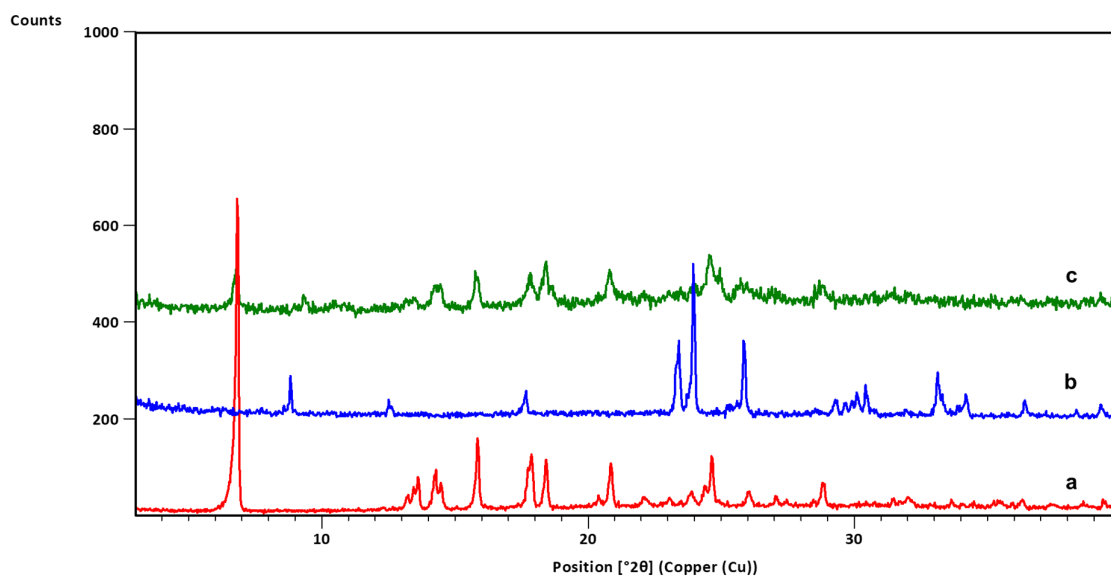
Slika D193. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3aa})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



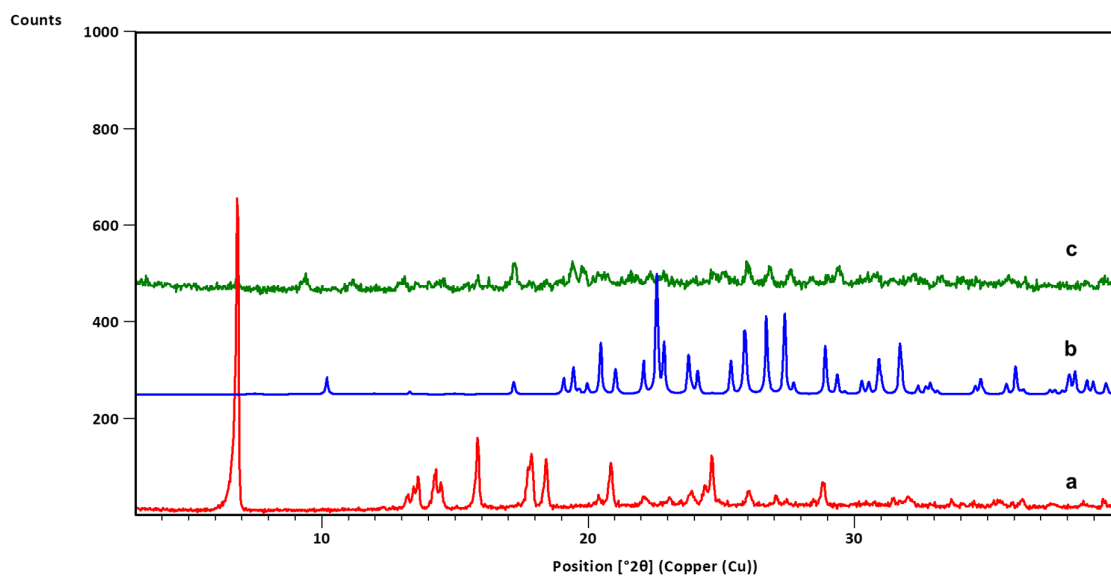
Slika D194. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



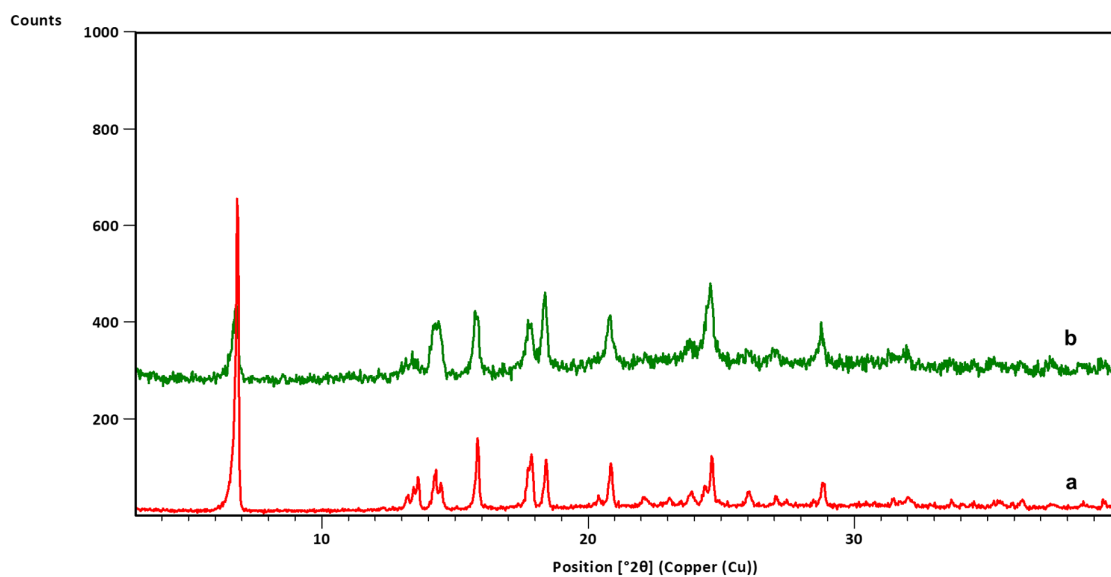
Slika D195. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



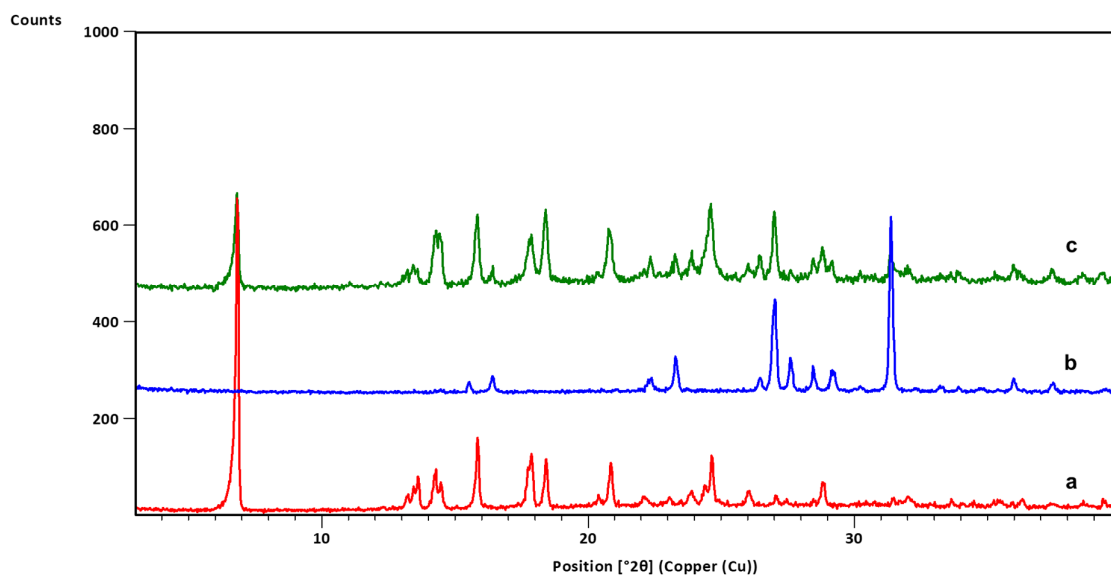
Slika D196. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



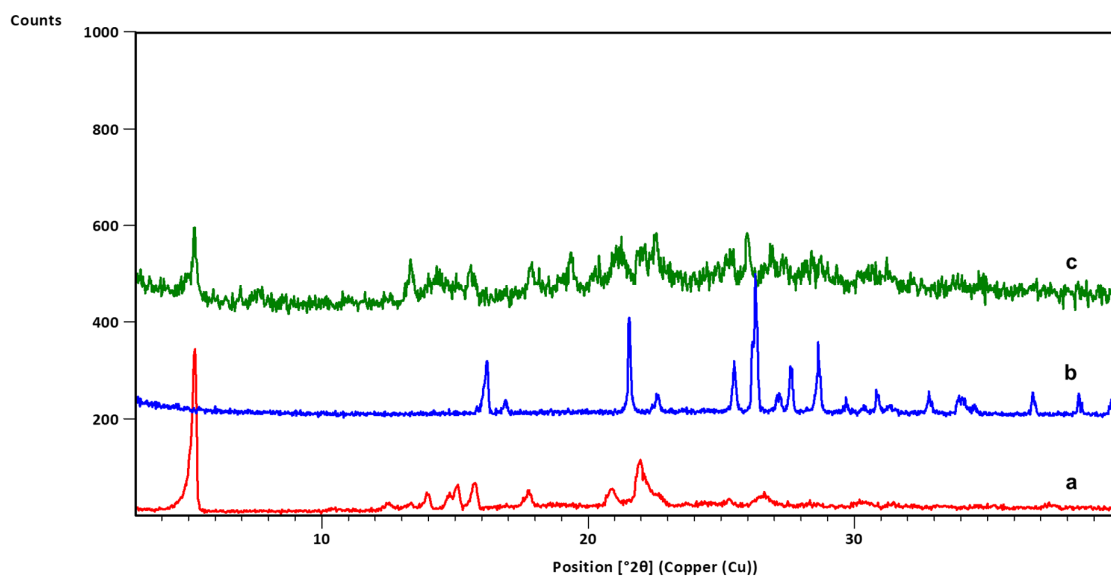
Slika D197. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{n3ap})_2$, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n3ap})_2$ i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



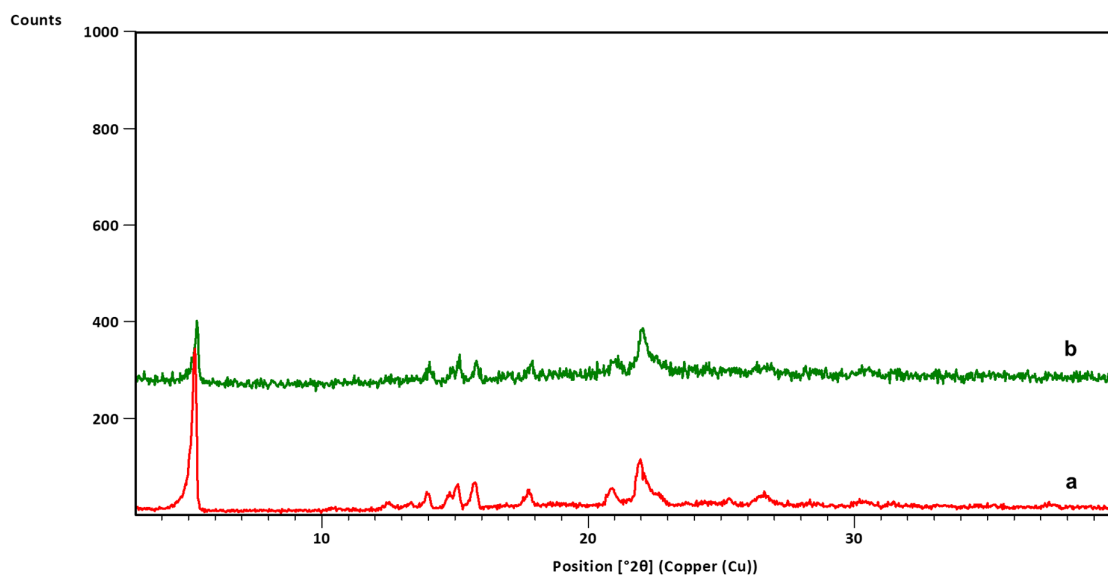
Slika D198. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{n3ap})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n3ap})_2$ i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:4



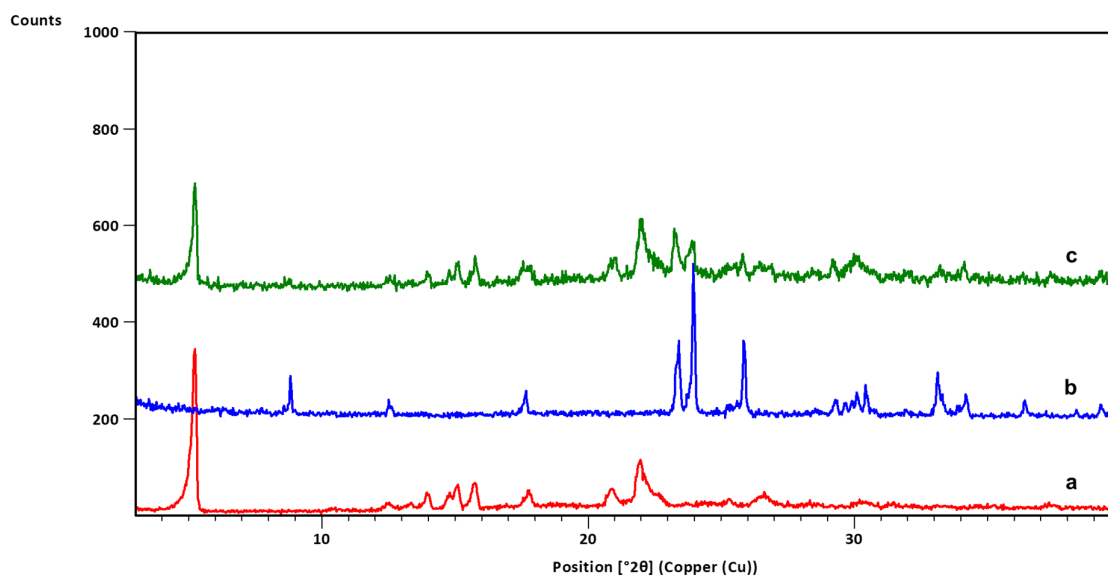
Slika D199. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3ap})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



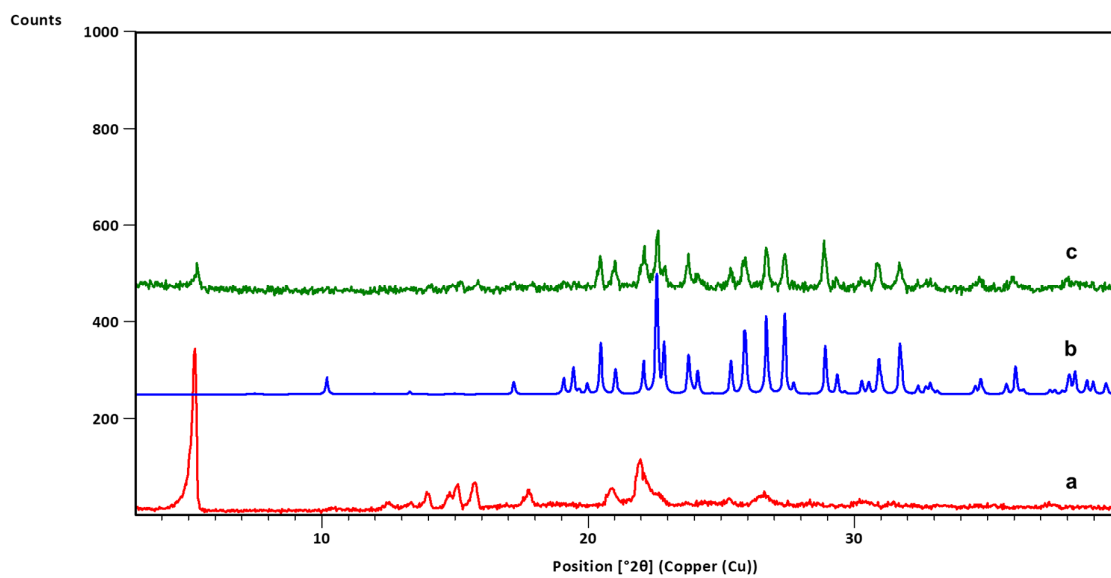
Slika D200. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



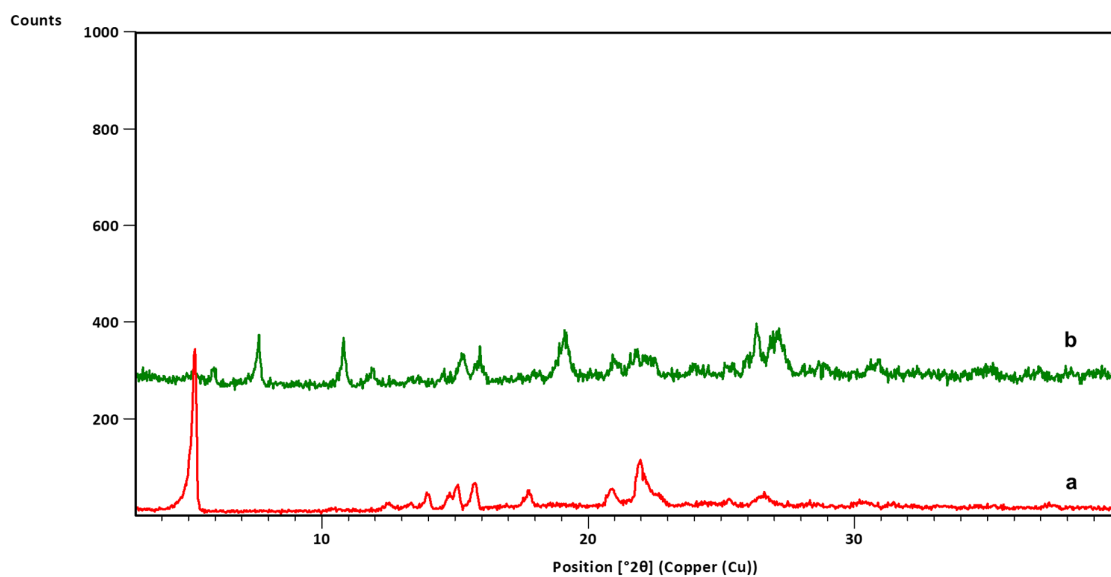
Slika D201. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



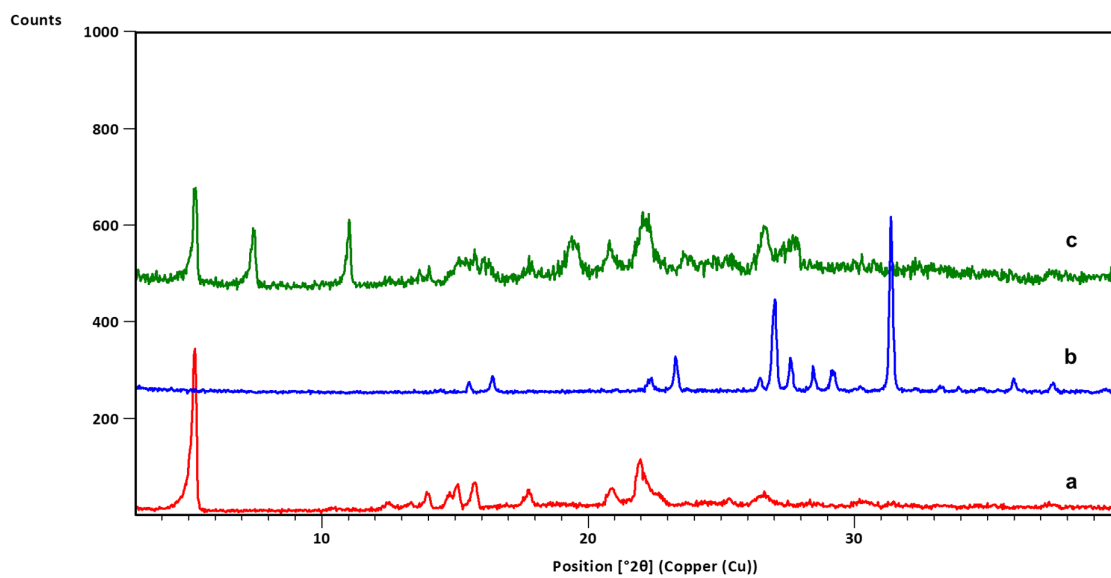
Slika D202. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



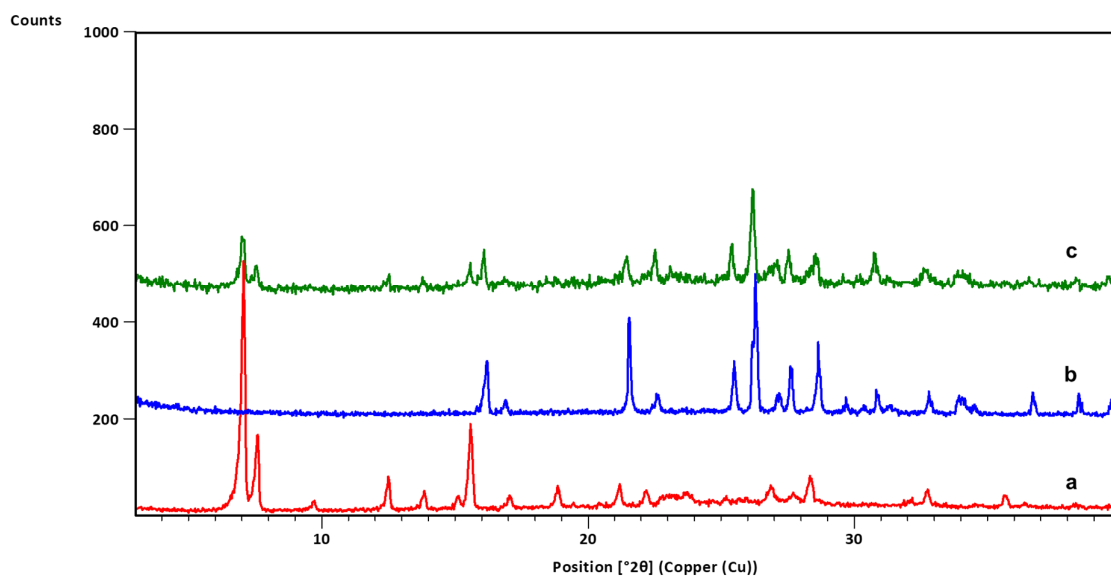
Slika D203. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



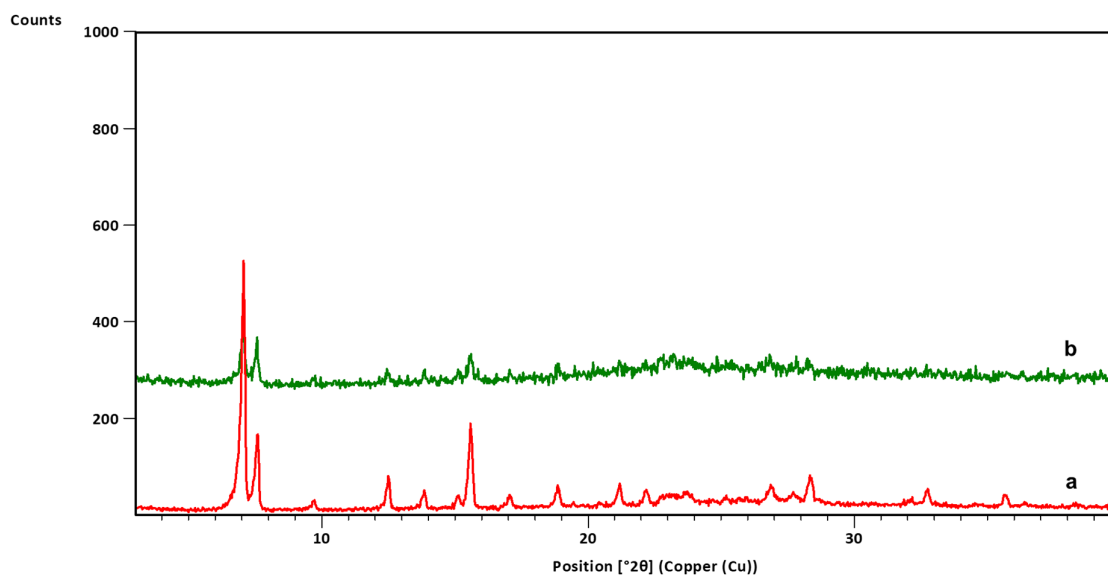
Slika D204. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) **ipfb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2



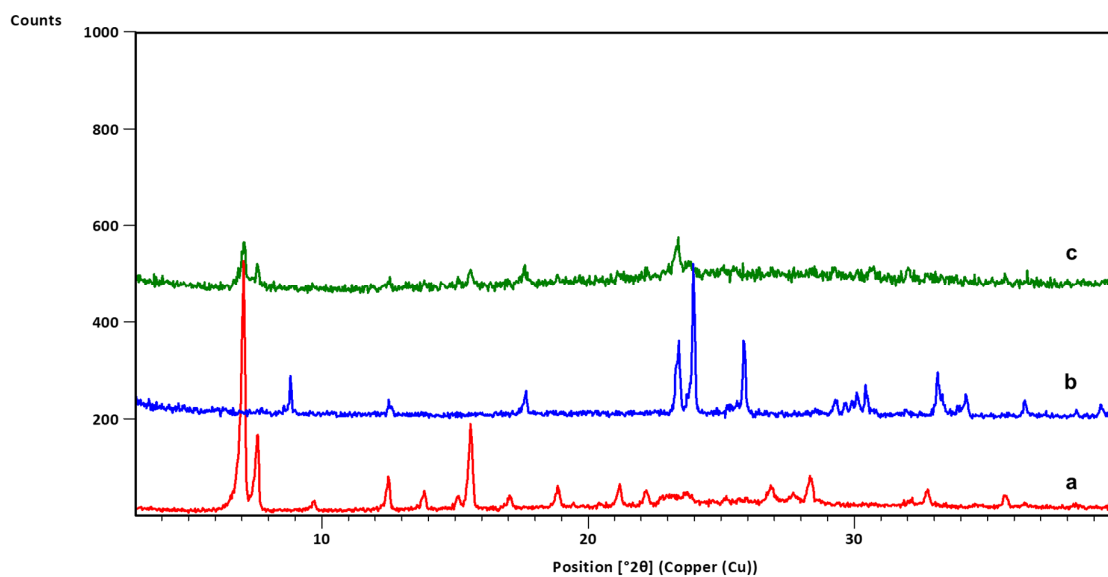
Slika D205. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4ab})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



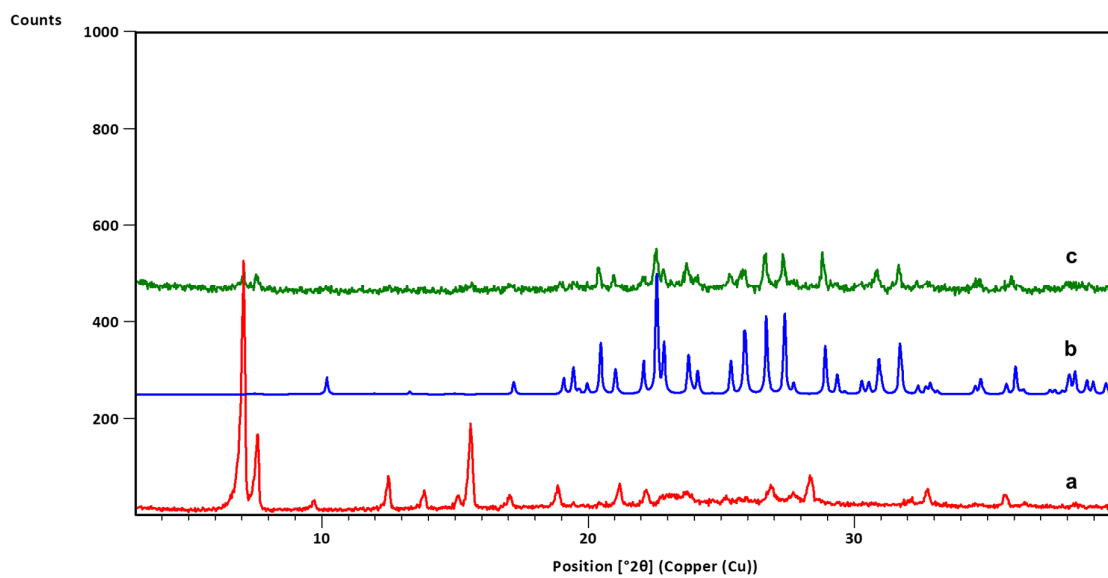
Slika D206. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



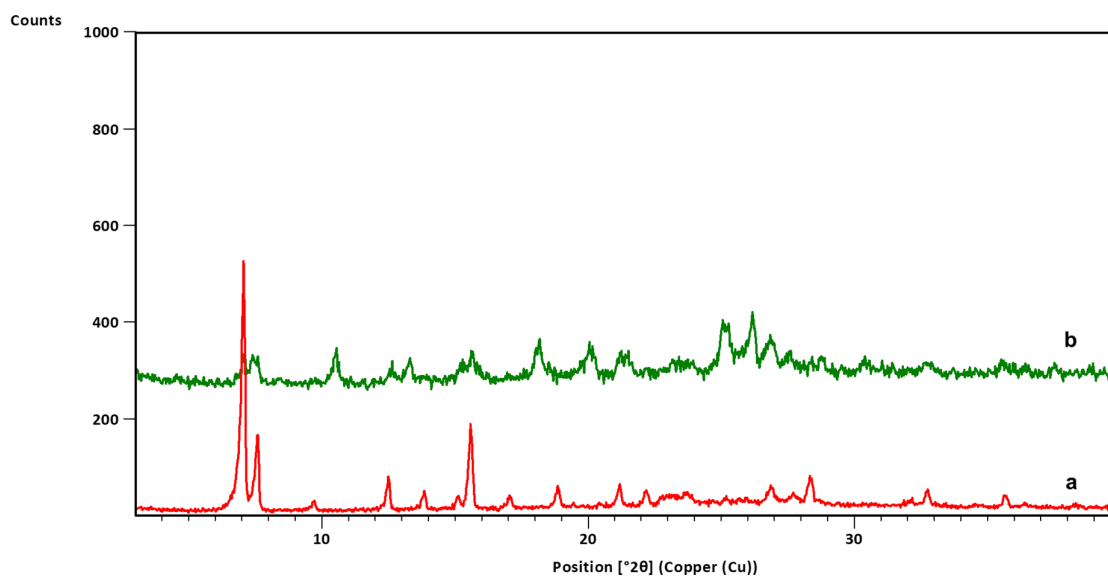
Slika D207. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



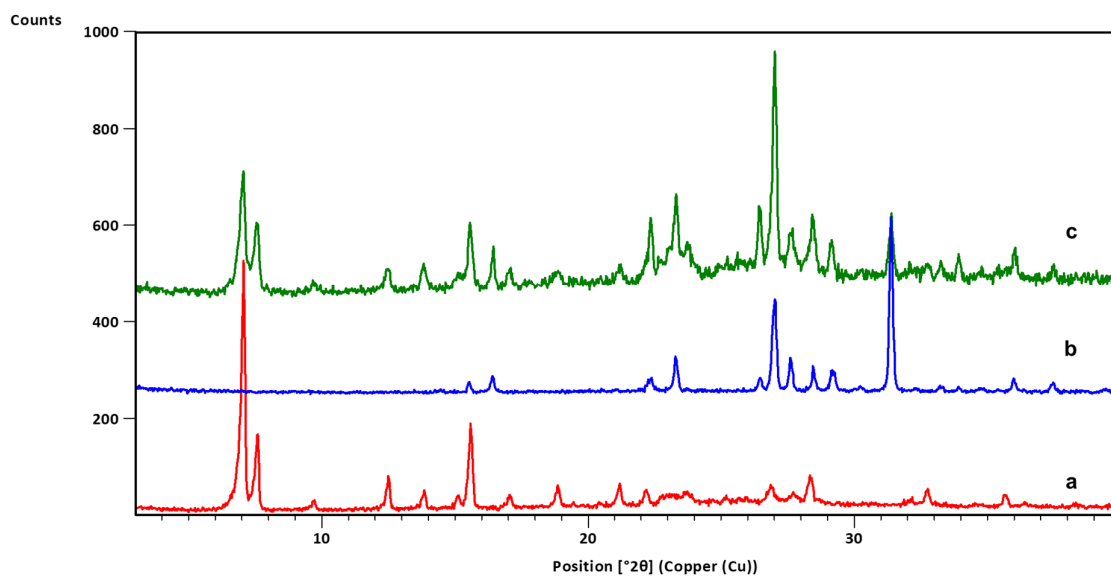
Slika D208. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



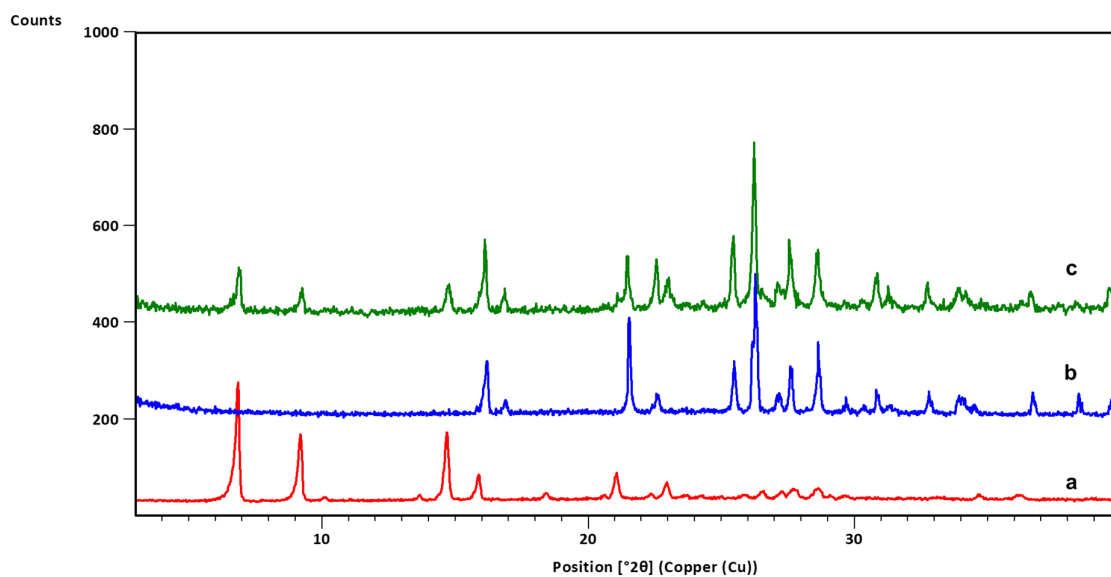
Slika D209. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



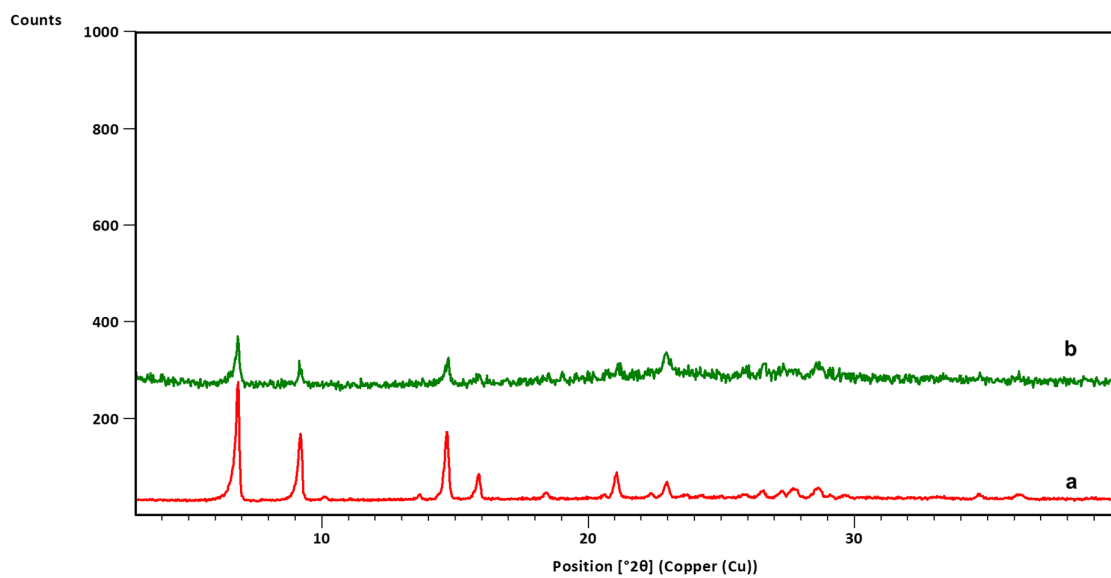
Slika D210. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:2



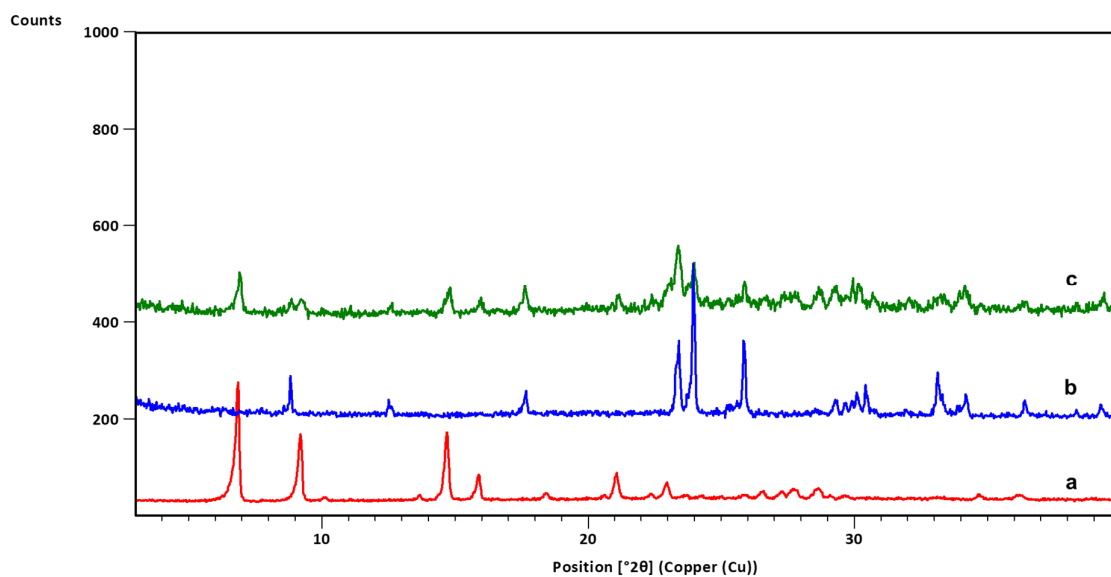
Slika D211. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4abn})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



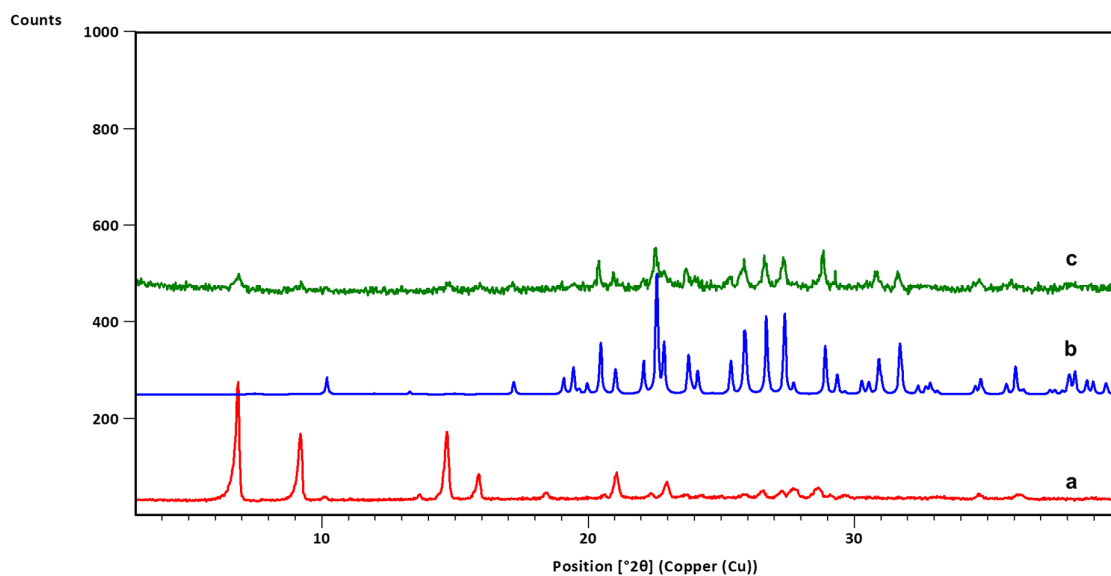
Slika D212. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



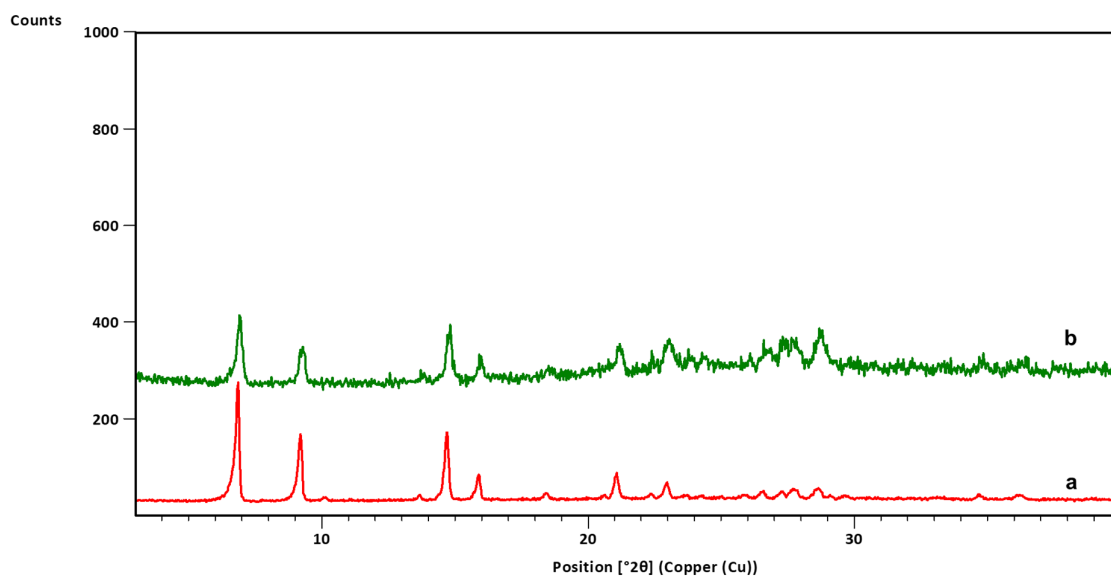
Slika D213. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{n3abn})_2$, b) **13tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n3abn})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



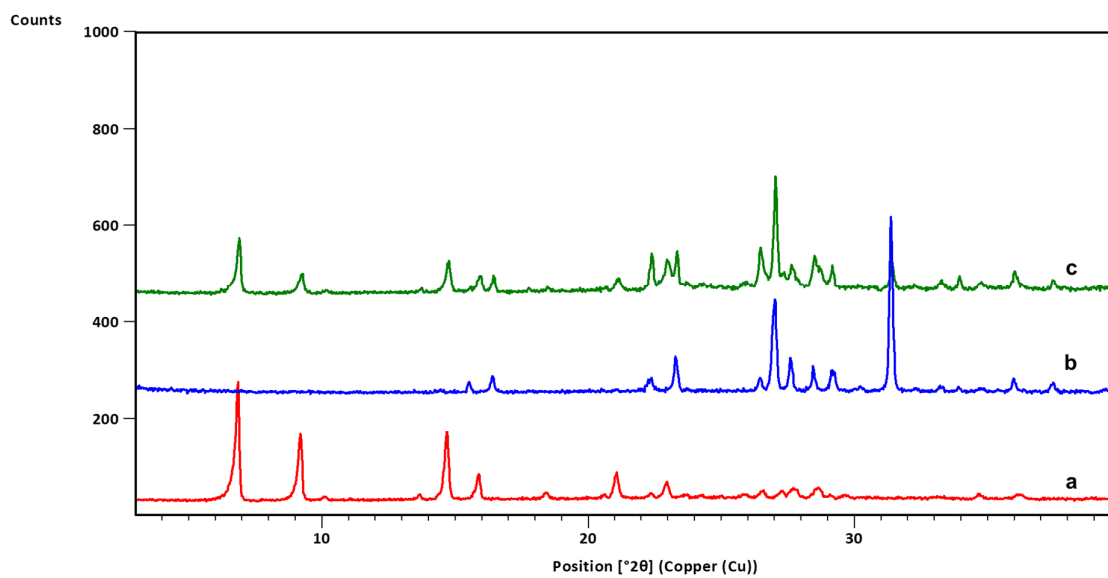
Slika D214. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{n3abn})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n3abn})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



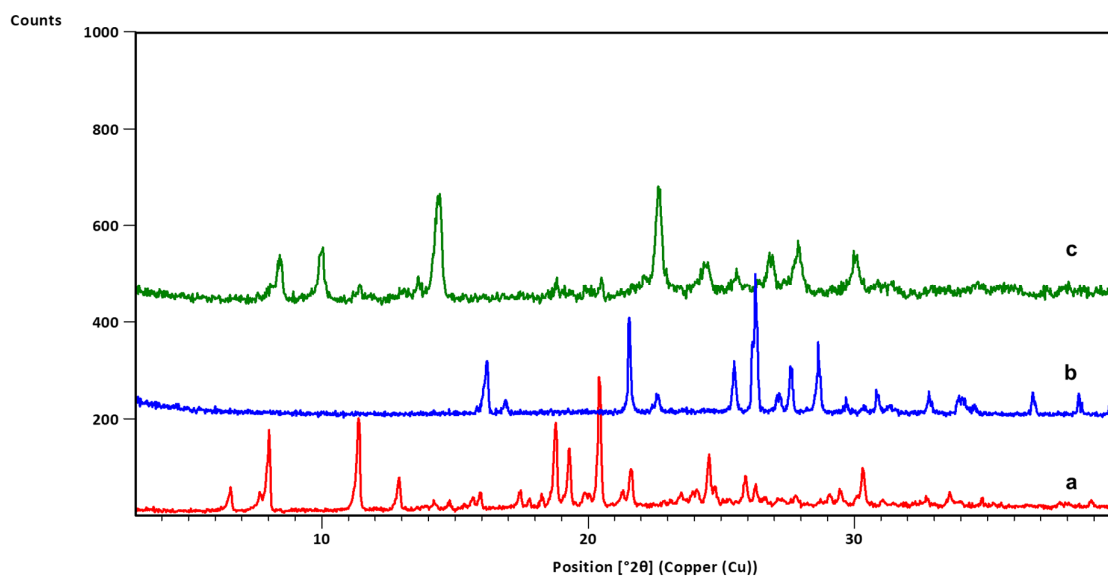
Slika D215. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



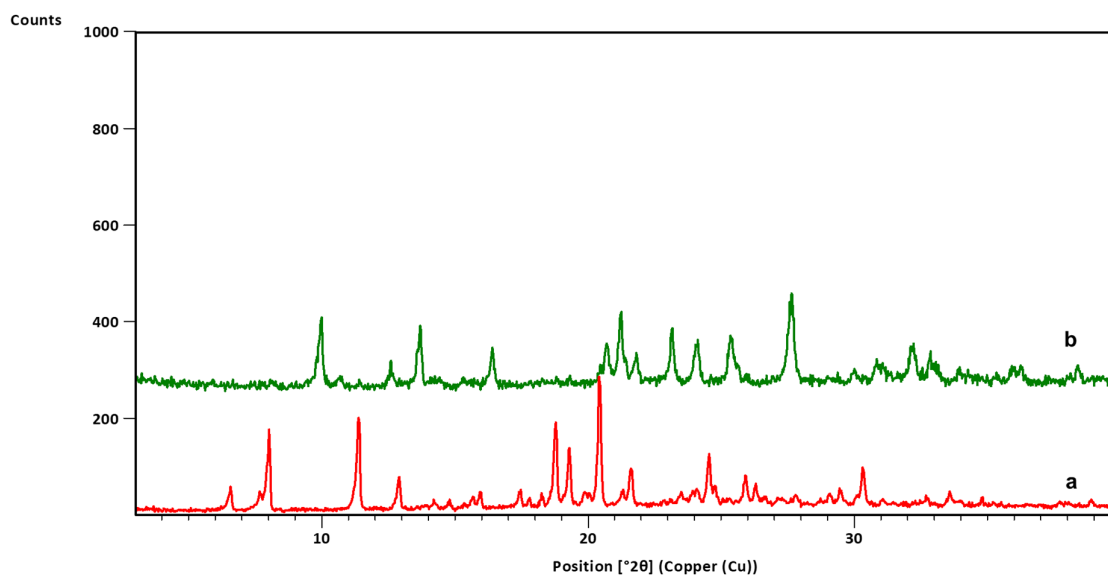
Slika D216. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$, b) \mathbf{ipfb} , c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:2



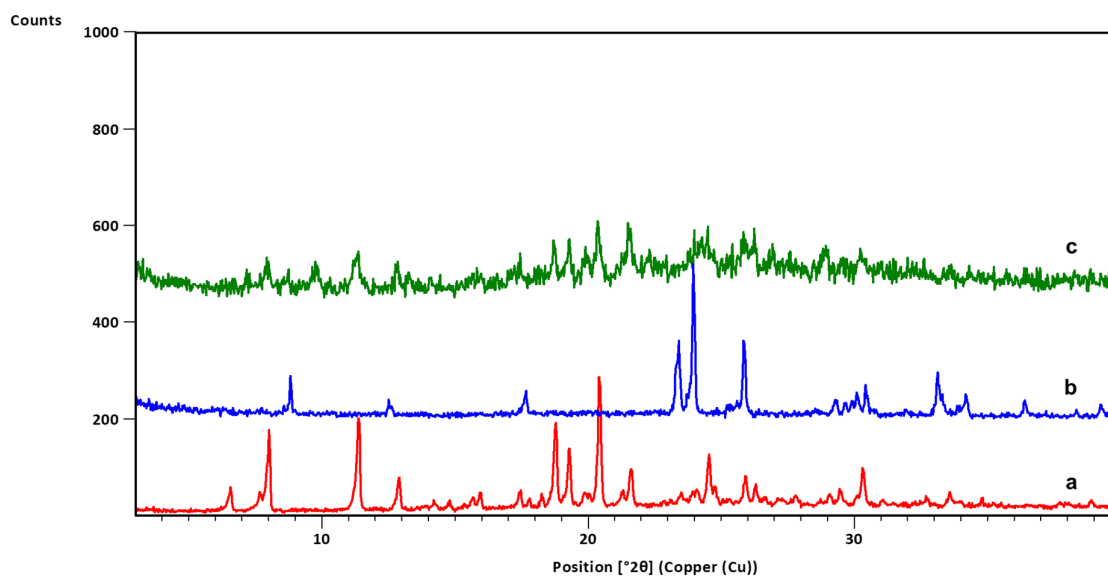
Slika D217. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3abn})_2$ i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



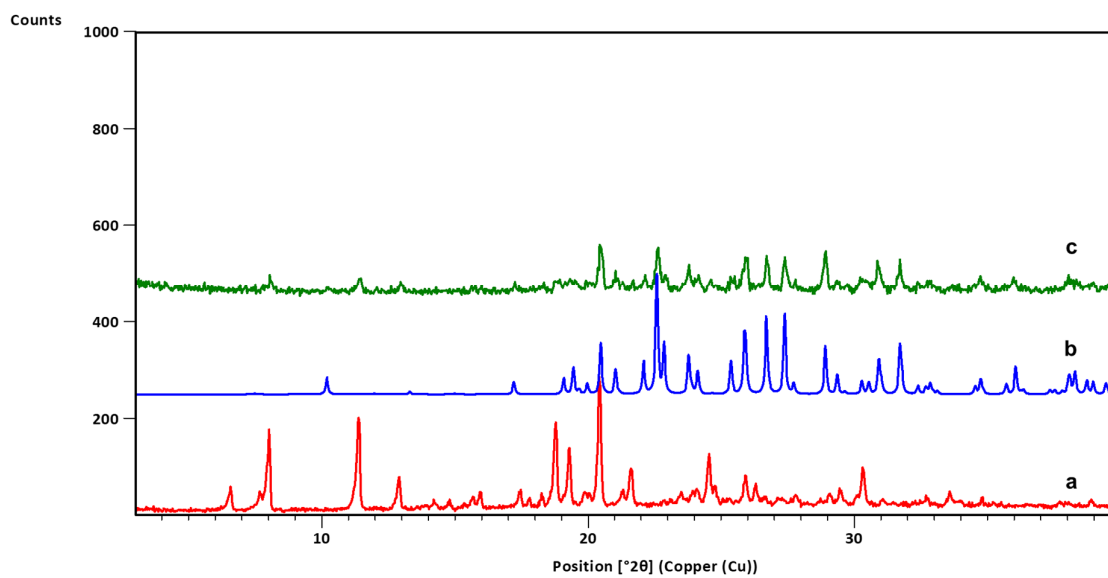
Slika D218. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



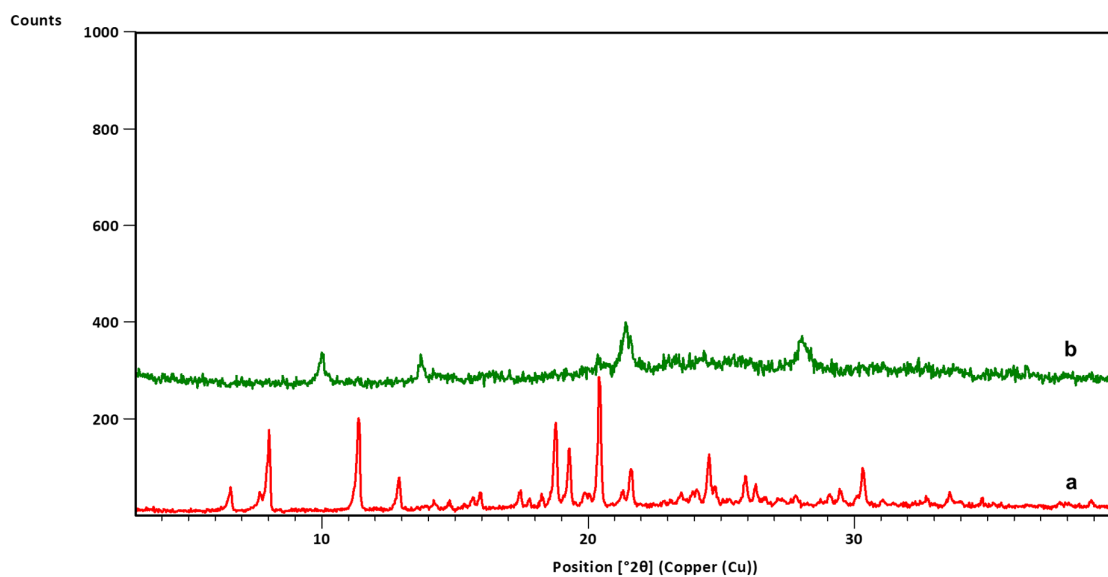
Slika D219. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



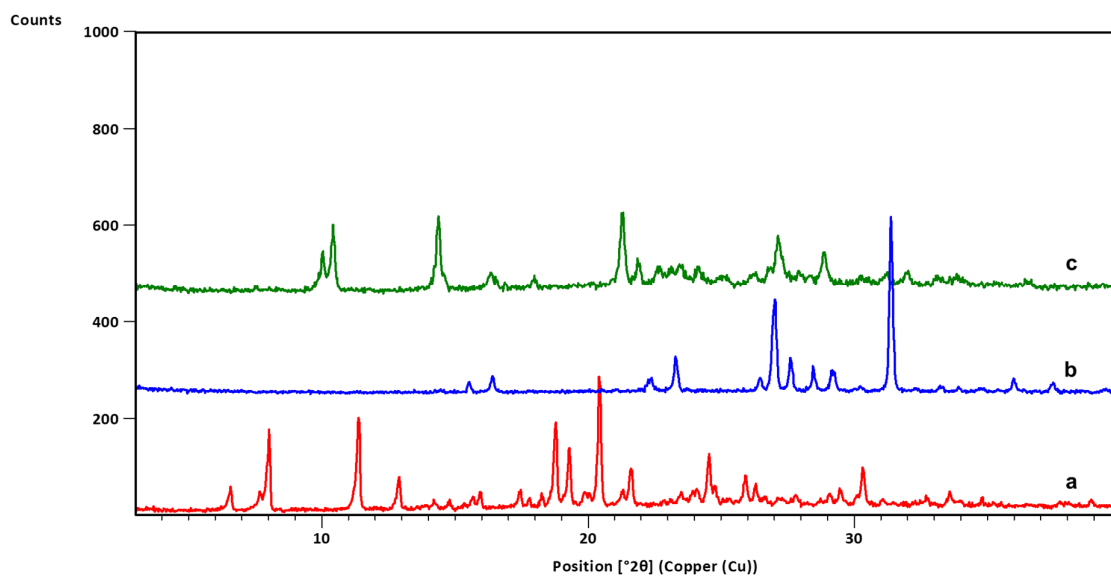
Slika D220. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



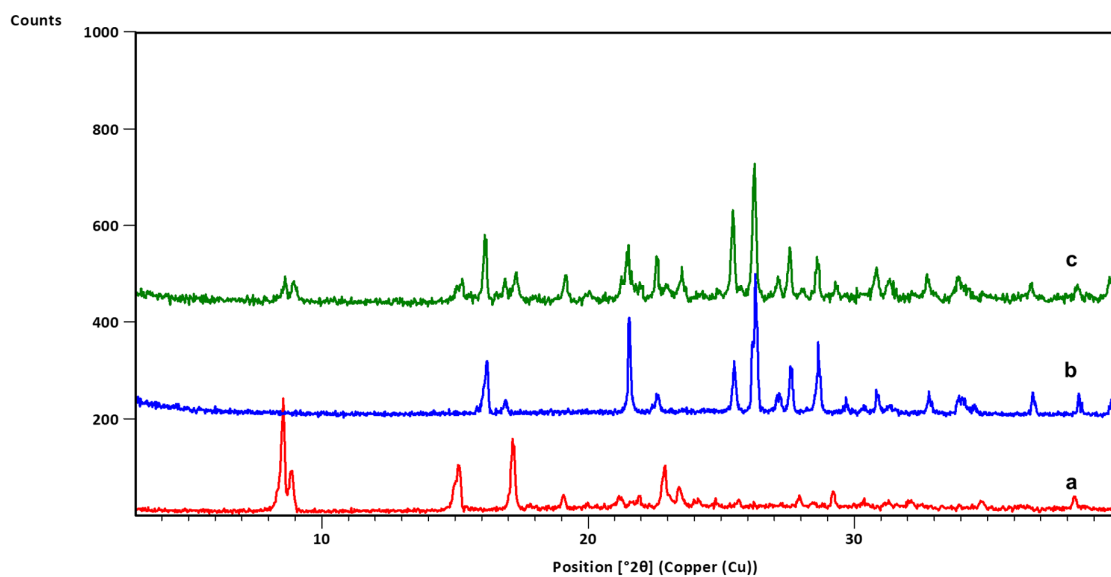
Slika D221. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



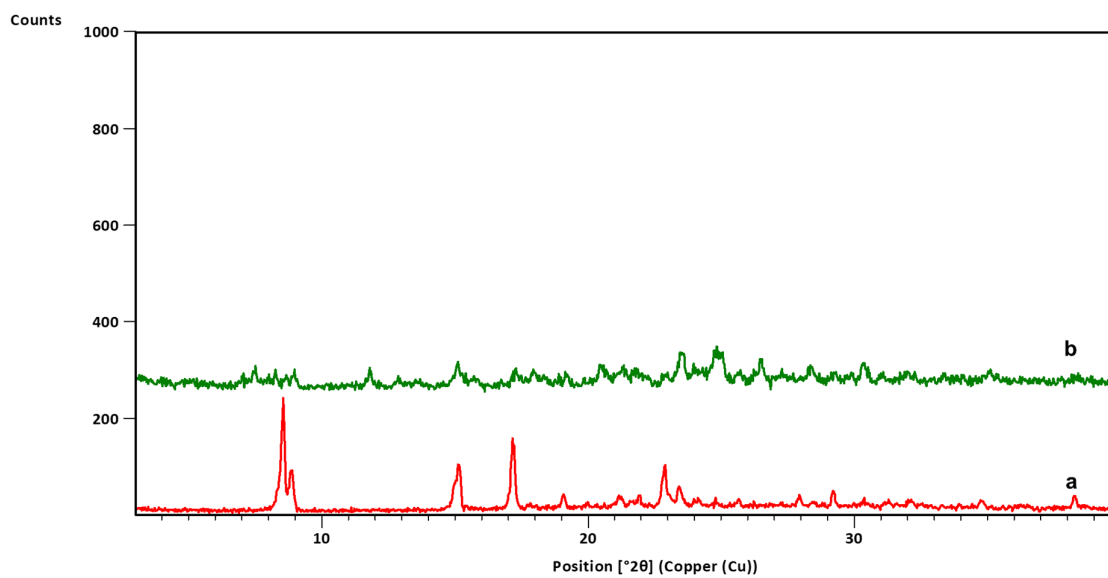
Slika D222. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:1



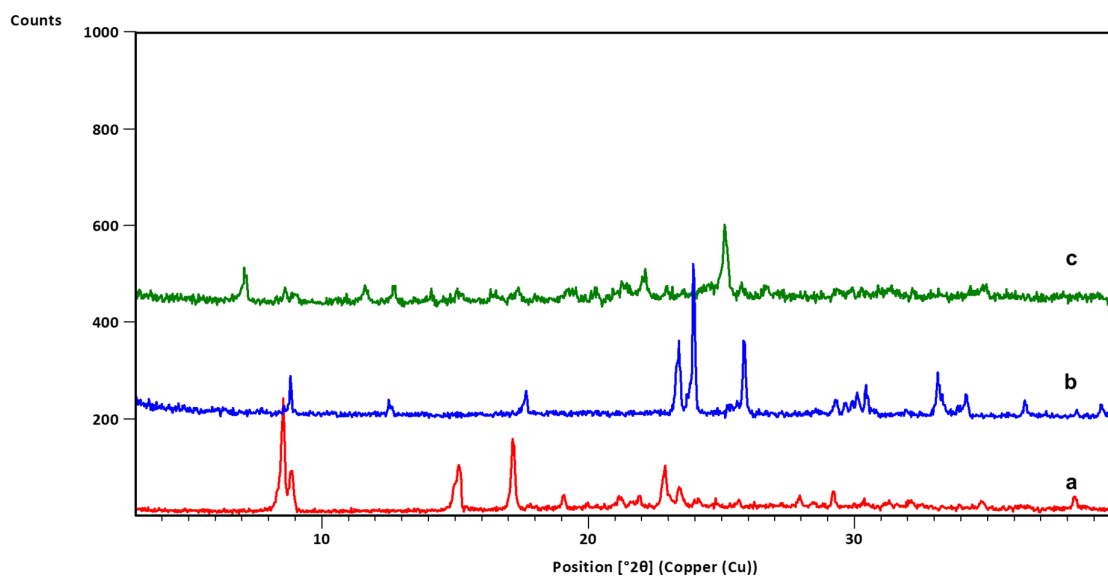
Slika D223. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n4na})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



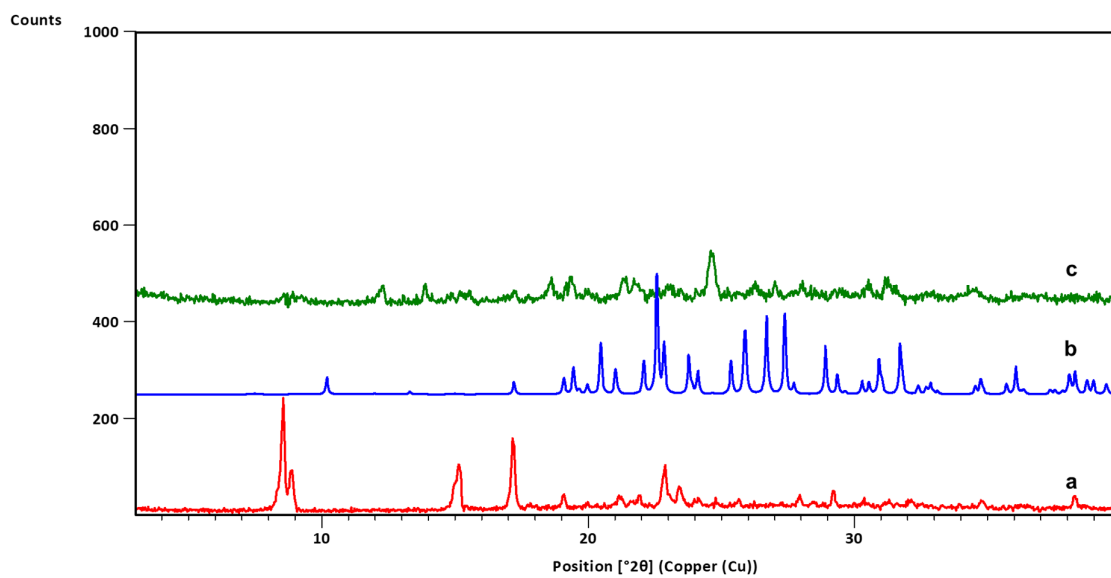
Slika D224. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



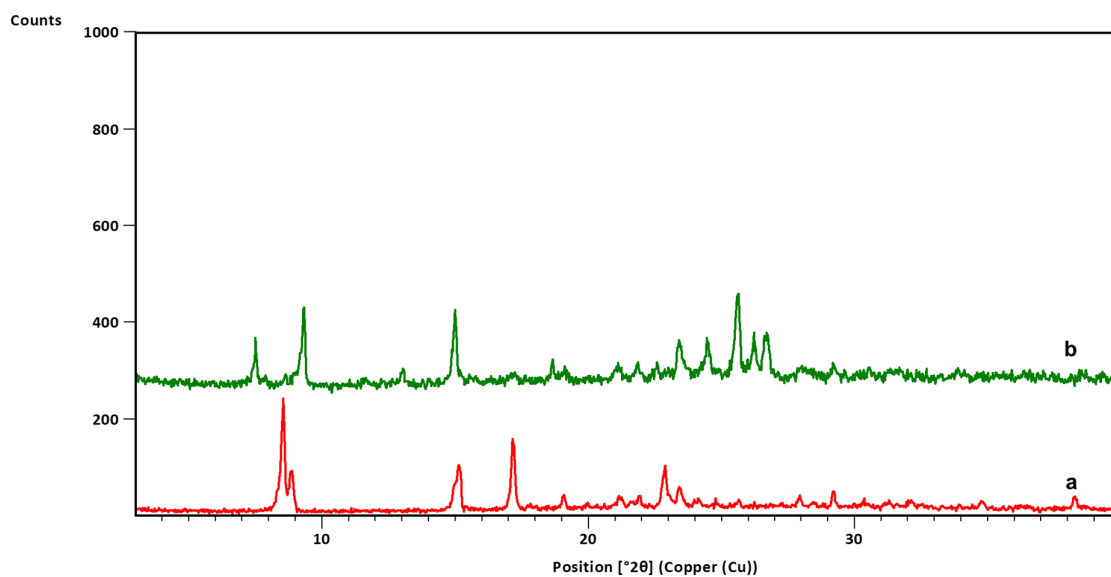
Slika D225. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



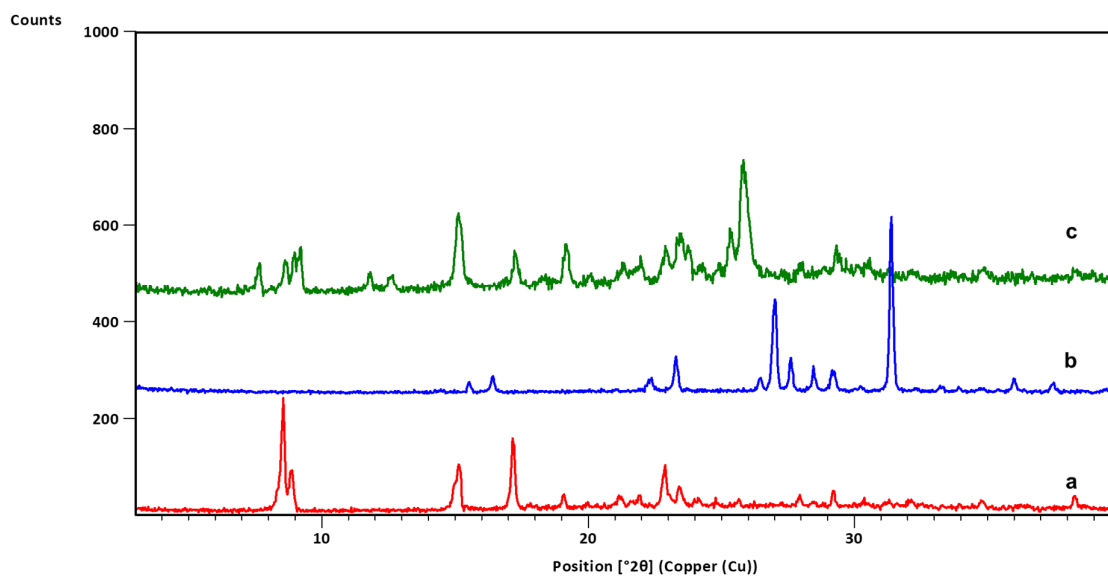
Slika D226. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



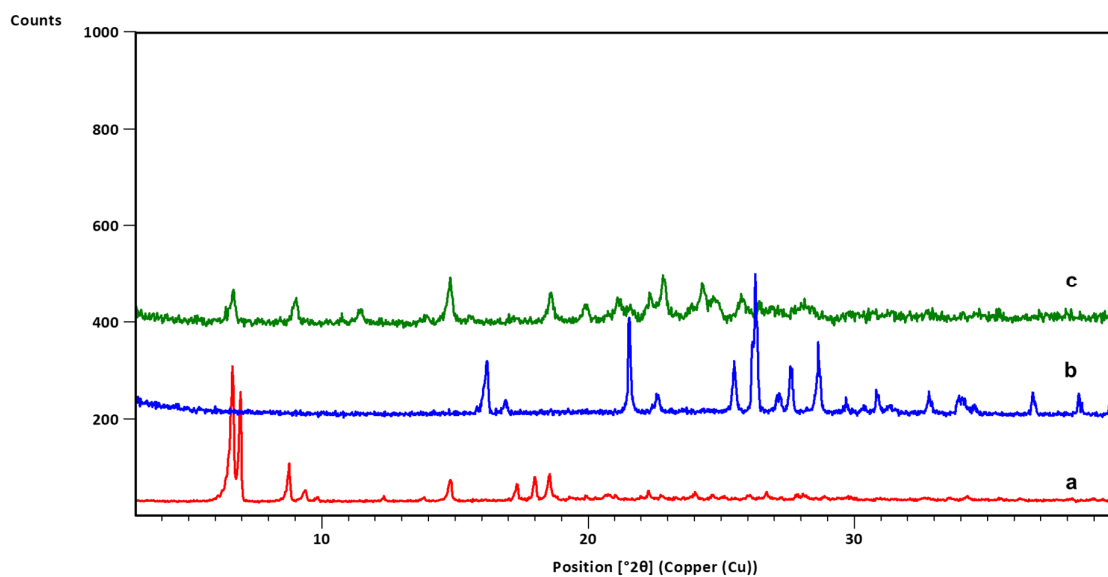
Slika D227. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



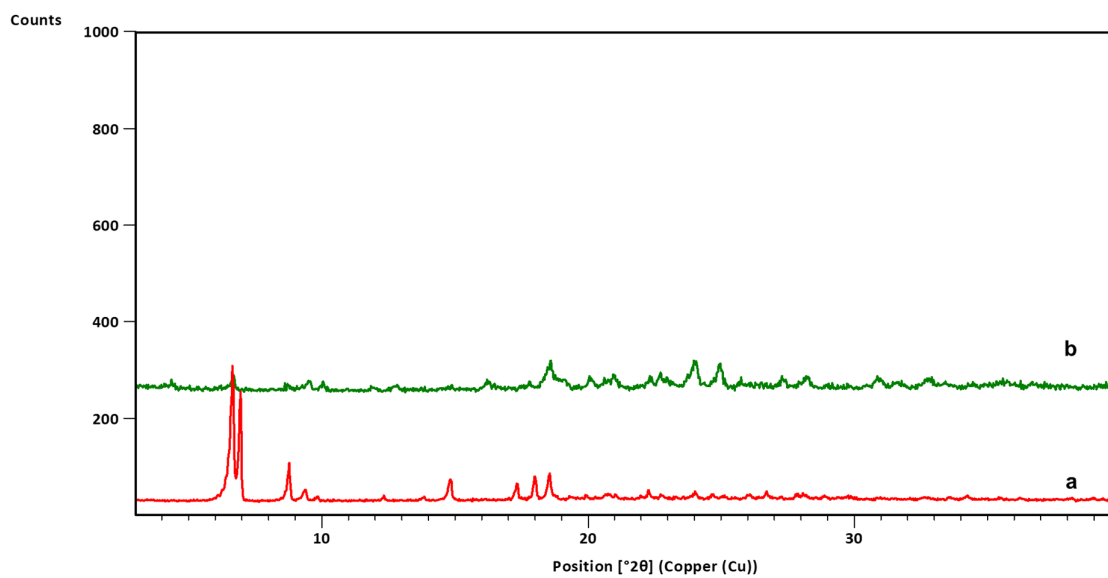
Slika D228. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:2



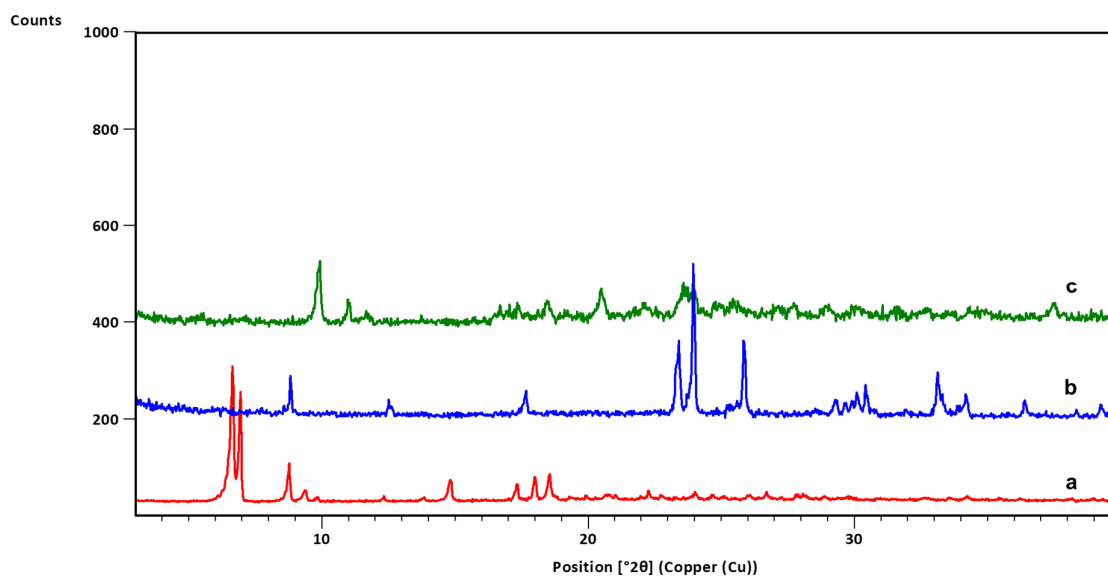
Slika D229. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n3na})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



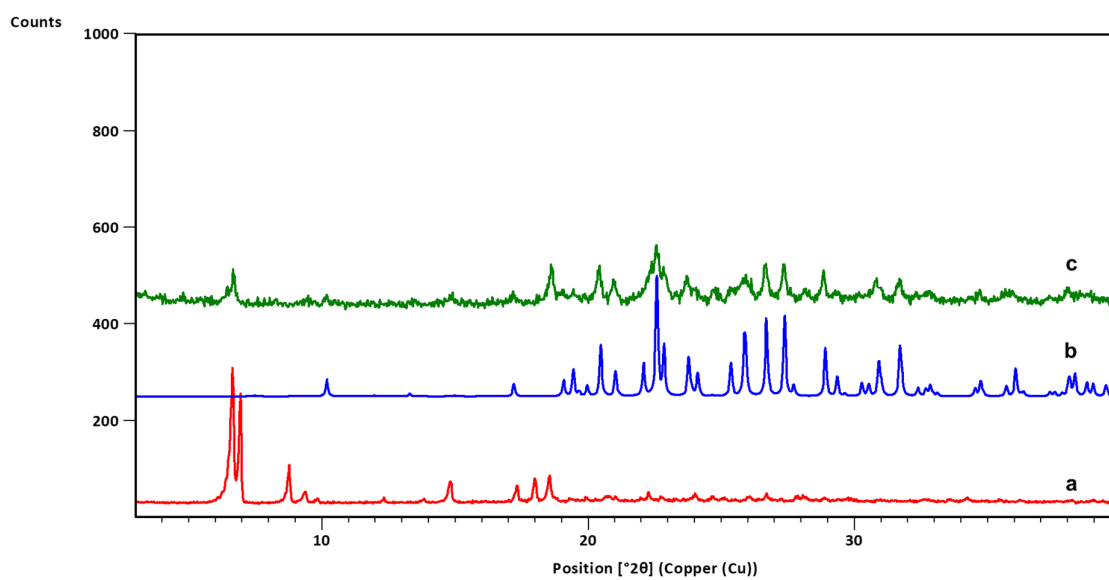
Slika D230. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



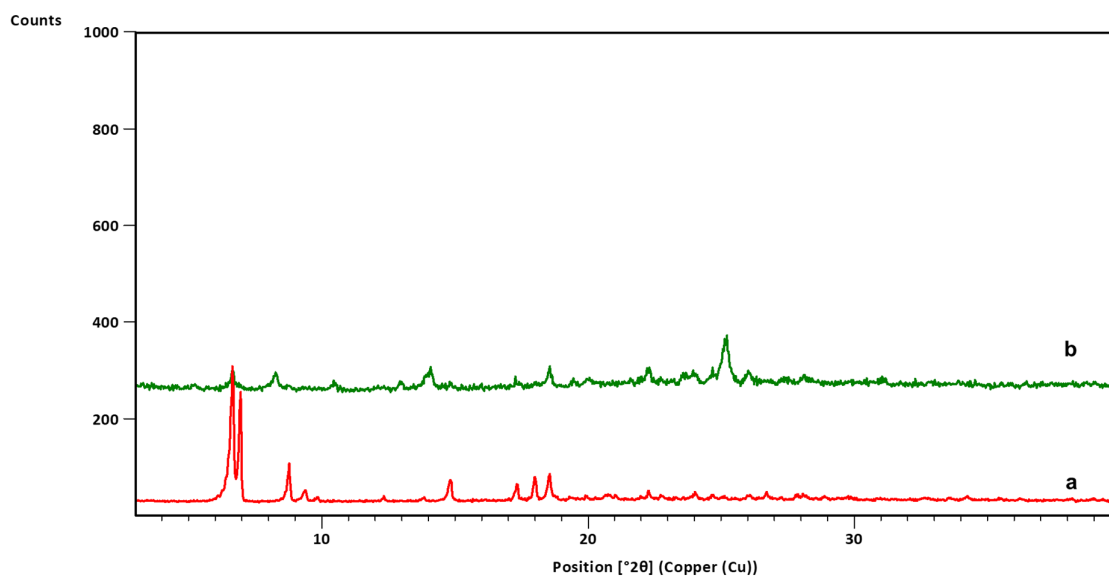
Slika D231. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



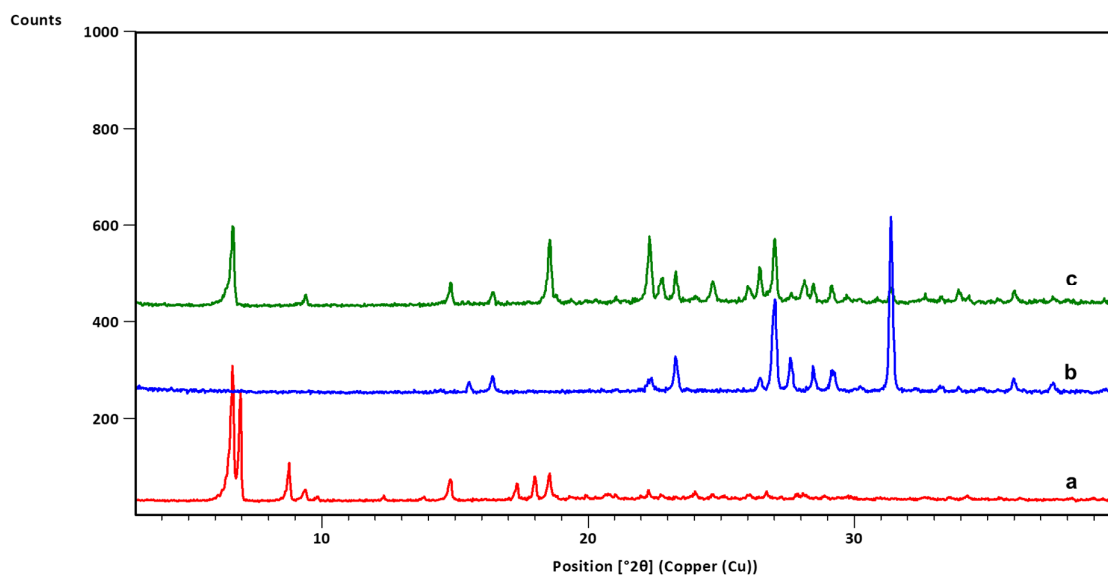
Slika D232. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



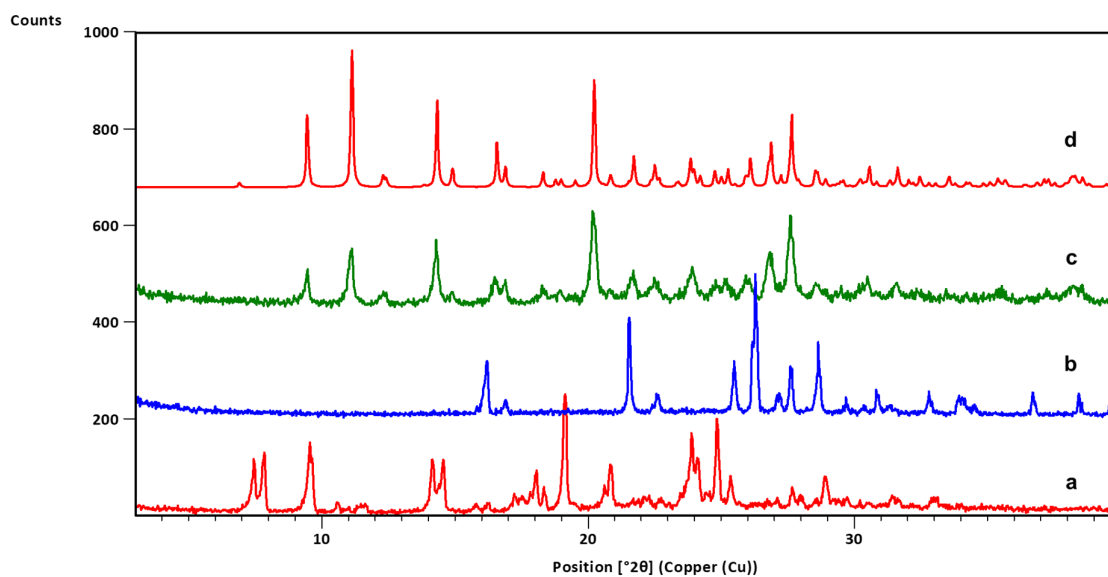
Slika D233. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



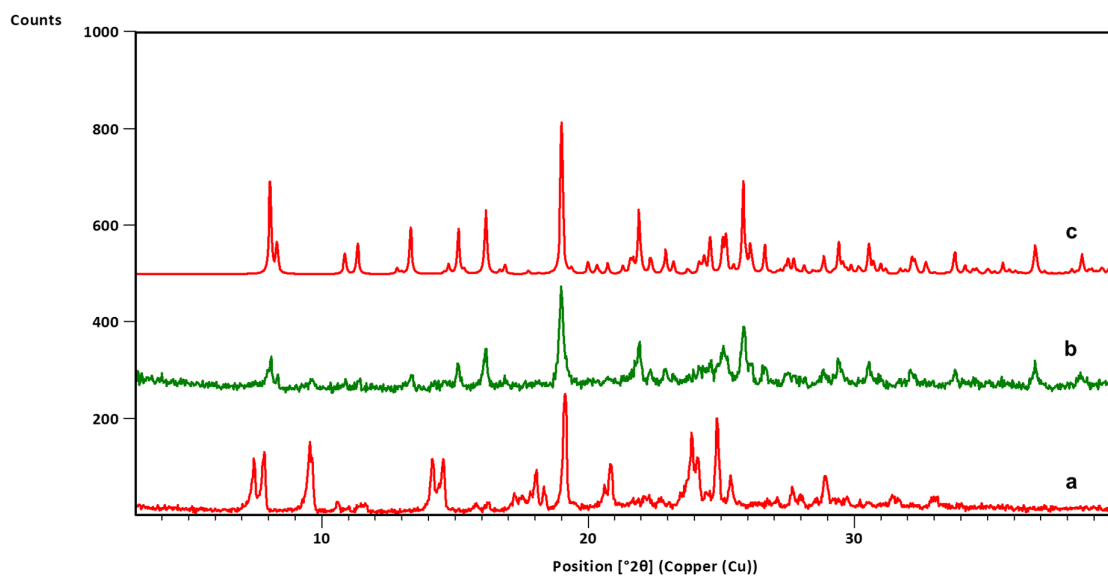
Slika D234. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2



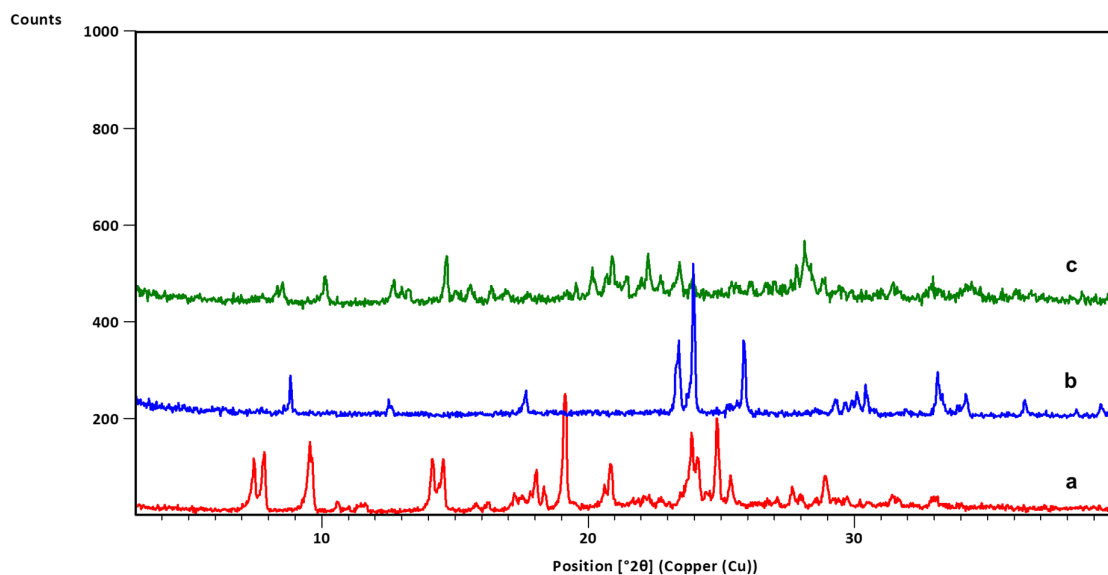
Slika D235. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{n5a2mp})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



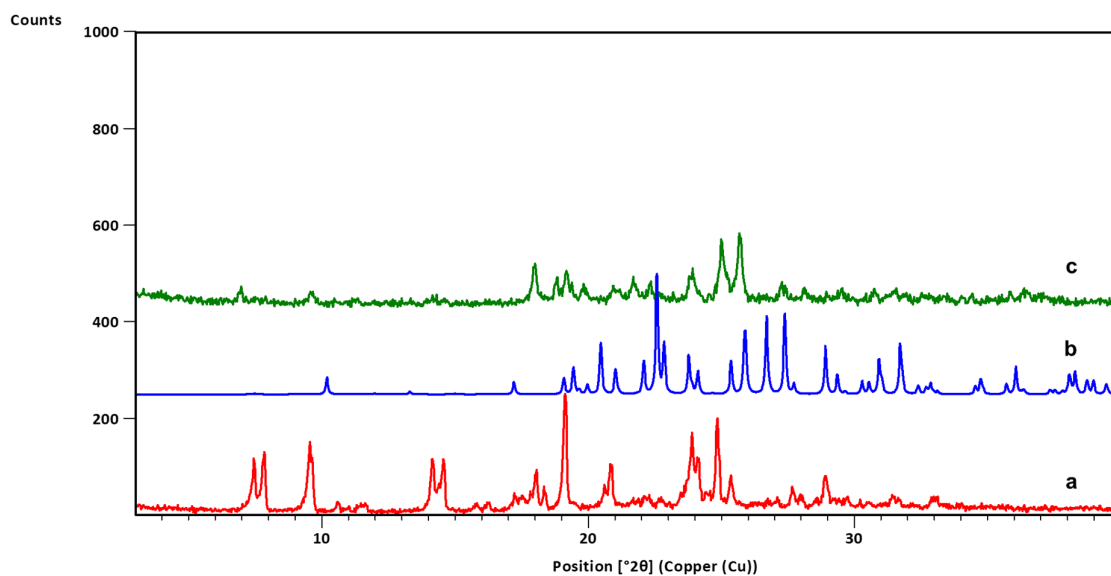
Slika D236. Difraktogrami: a) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{14tfib})$



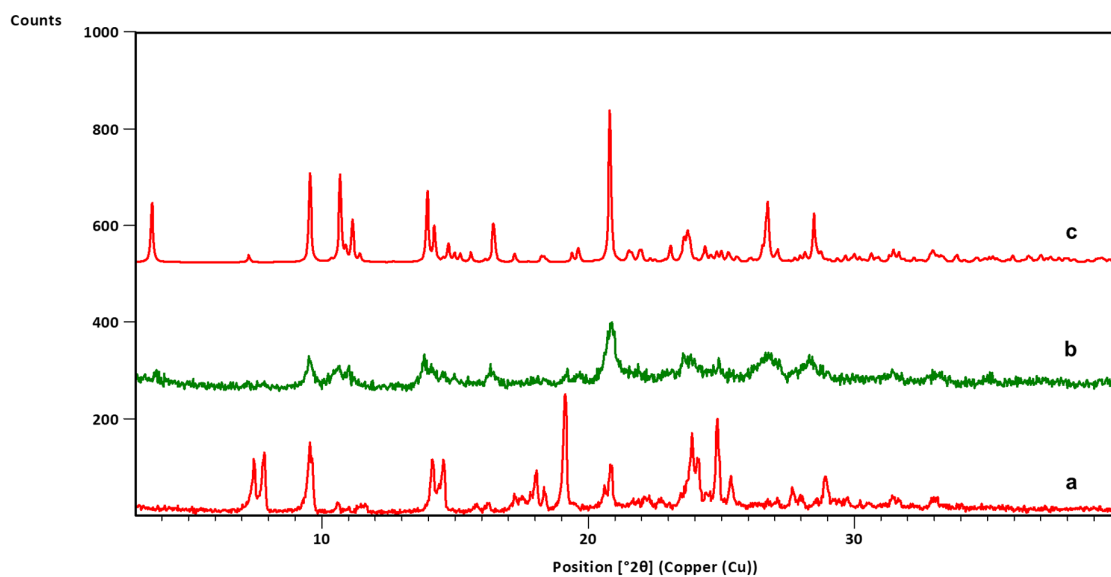
Slika D237. Difraktogrami: a) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:2, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2](\mathbf{13tfib})_2$



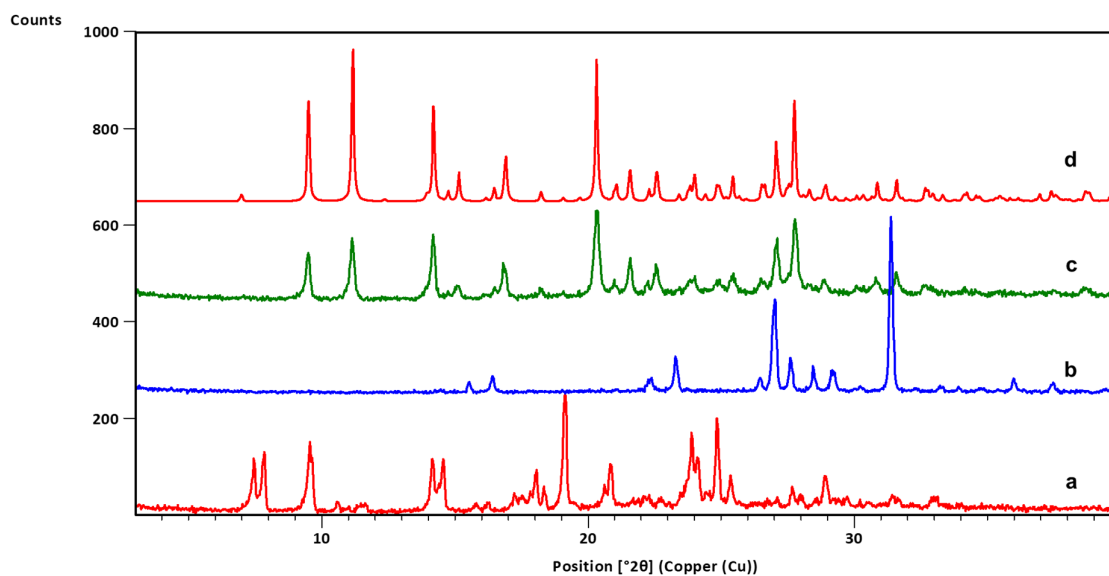
Slika D238. Difraktogrami: a) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$ b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



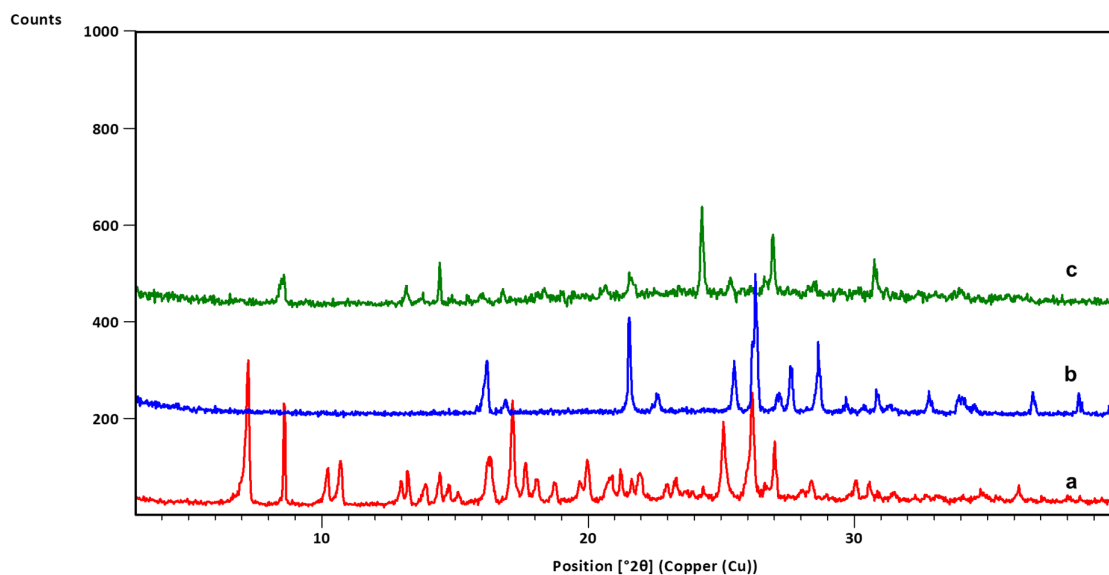
Slika D239. Difraktogrami: a) Ni(n4aa)₂, b) 135tfib b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 135tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



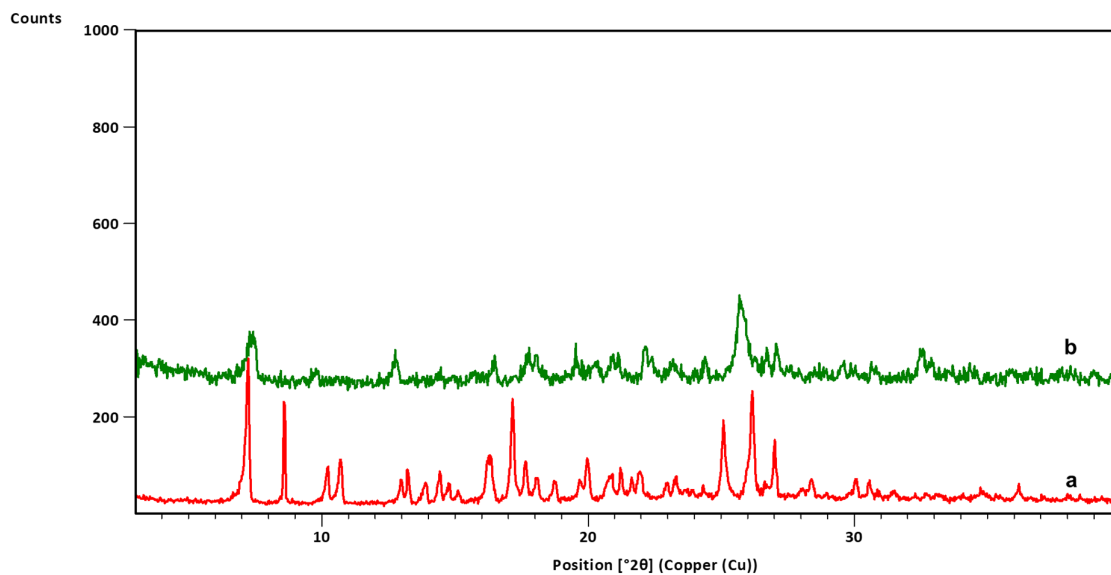
Slika D240. Difraktogrami: a) Ni(n4aa)₂, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Ni(n4aa)₂](ipfb)



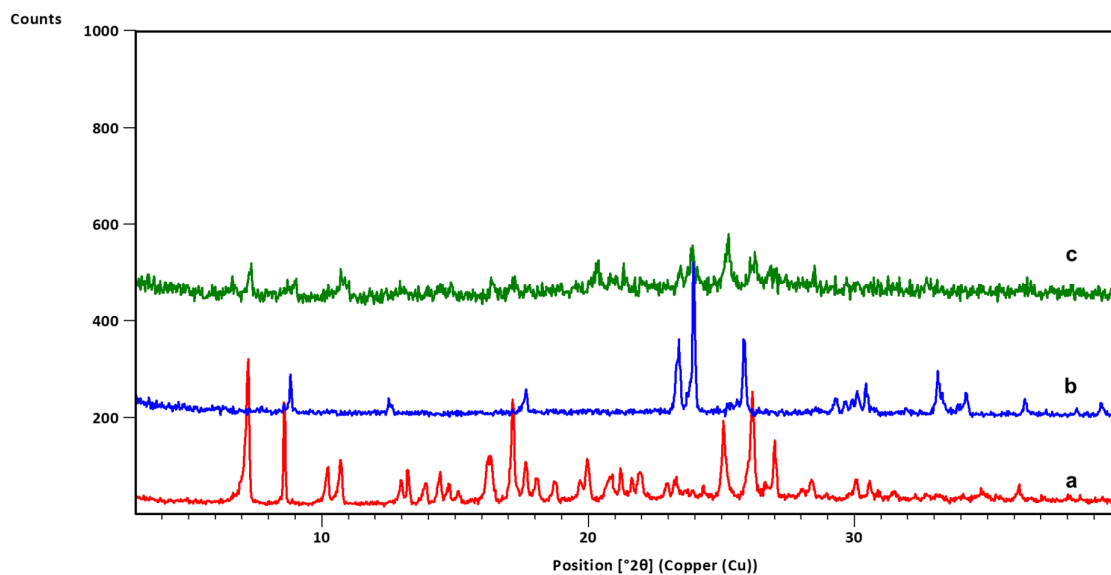
Slika D241. Difraktogrami: a) Ni(n4aa)₂, b) 14tfbb, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 14tfbb u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Ni(n4aa)₂](14tfbb)



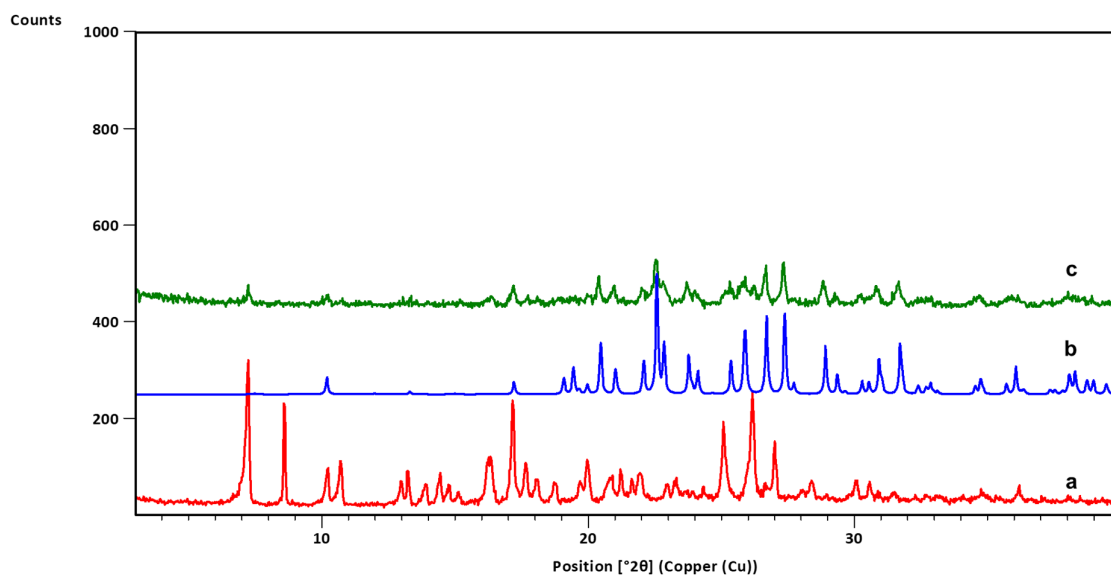
Slika D242. Difraktogrami: a) Zn(n4aa)₂, b) 14tfbb, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Zn(n4aa)₂ i 14tfbb u stehiometrijskom omjeru 1:1



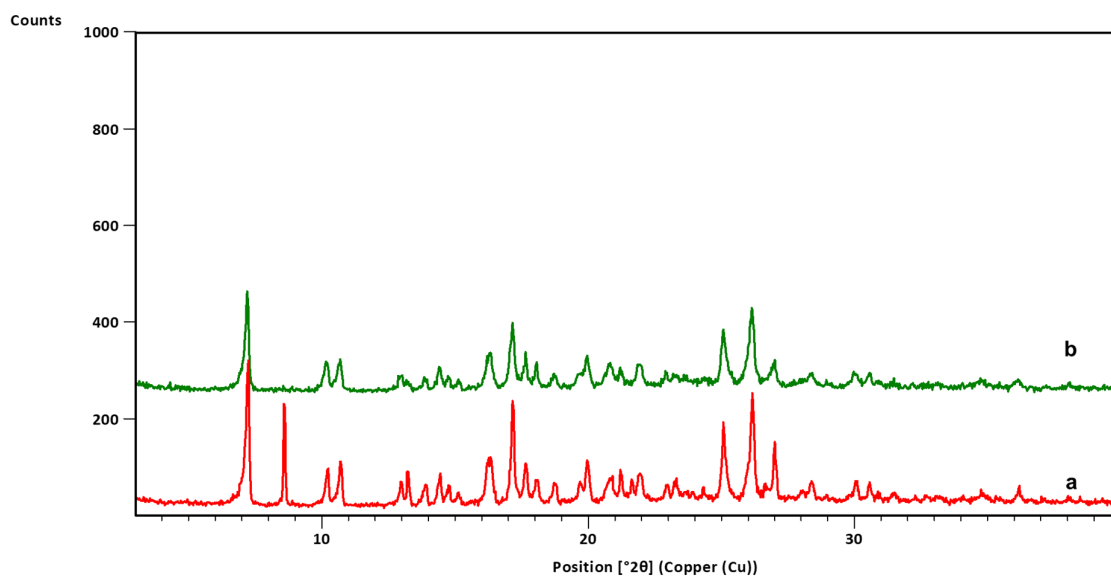
Slika D243. Difraktogrami: a) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



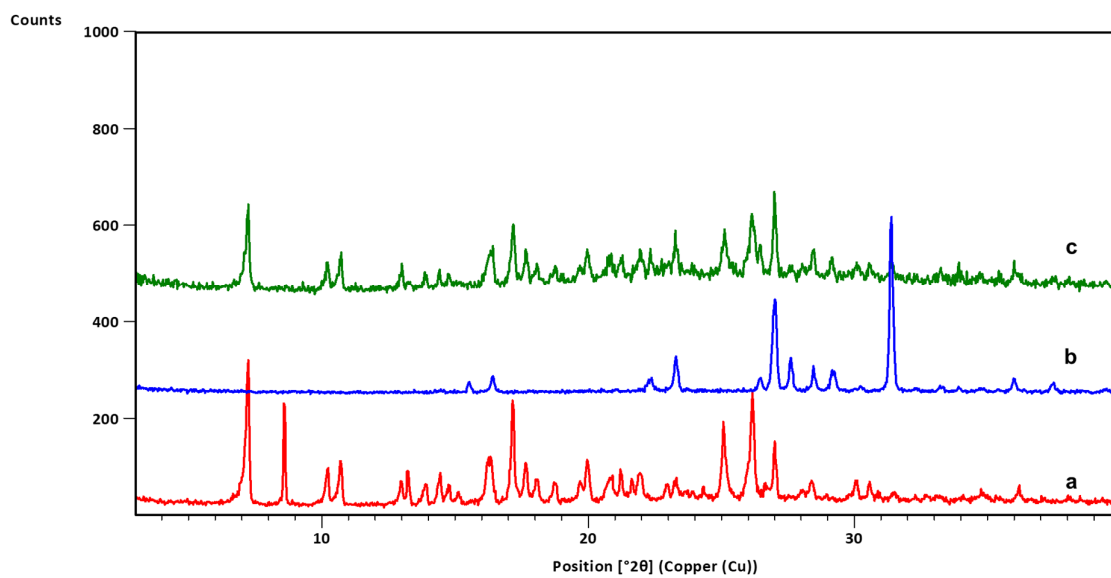
Slika D244. Difraktogrami: a) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



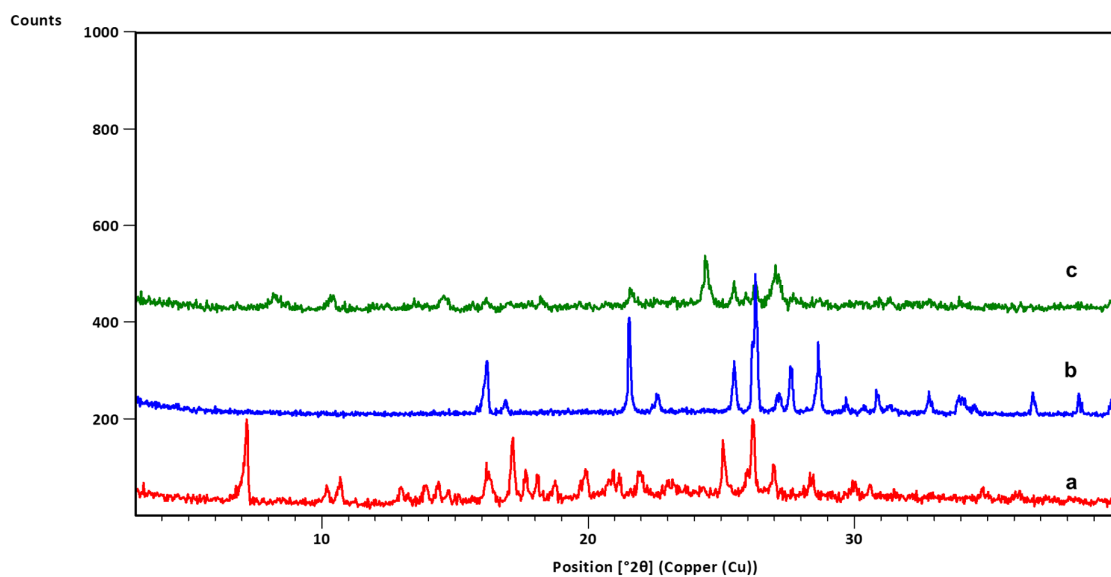
Slika D245. Difraktogrami: a) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



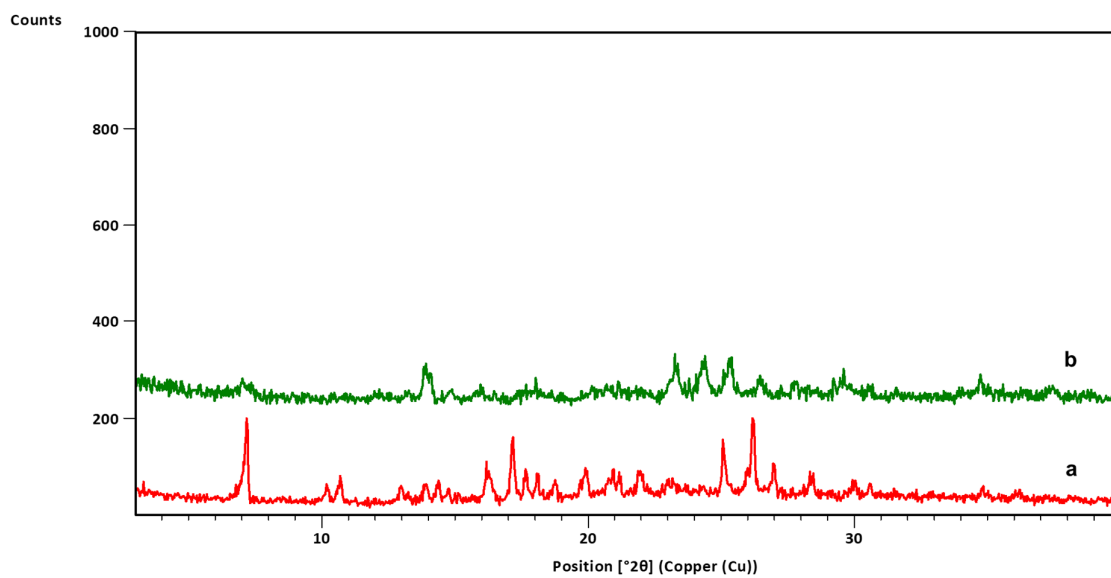
Slika D246. Difraktogrami: a) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, b) \mathbf{ipfb} , c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:1



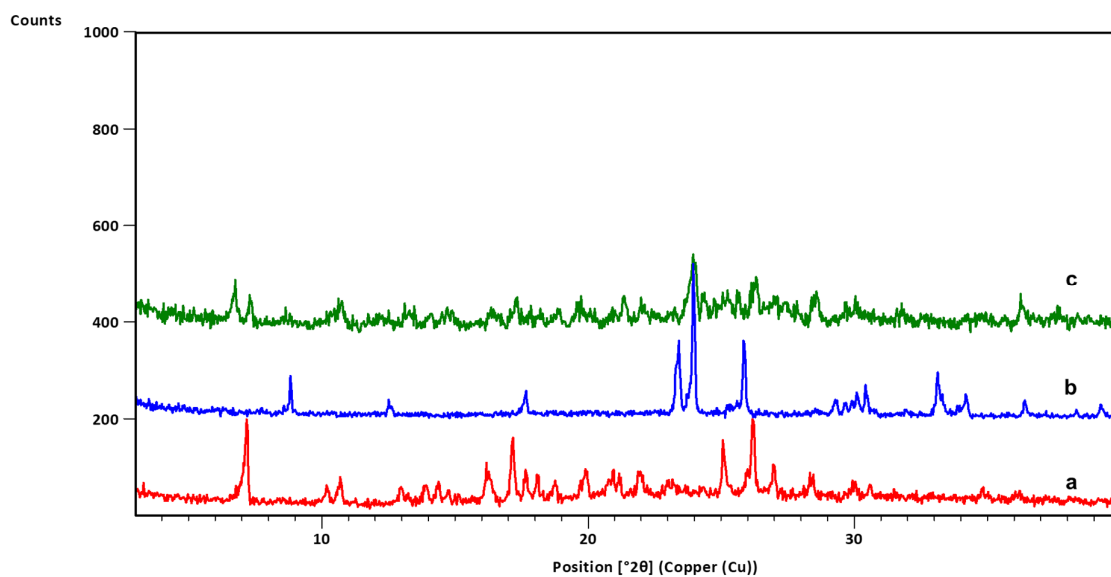
Slika D247. Difraktogrami: a) $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\mathbf{n4aa})_2$ i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



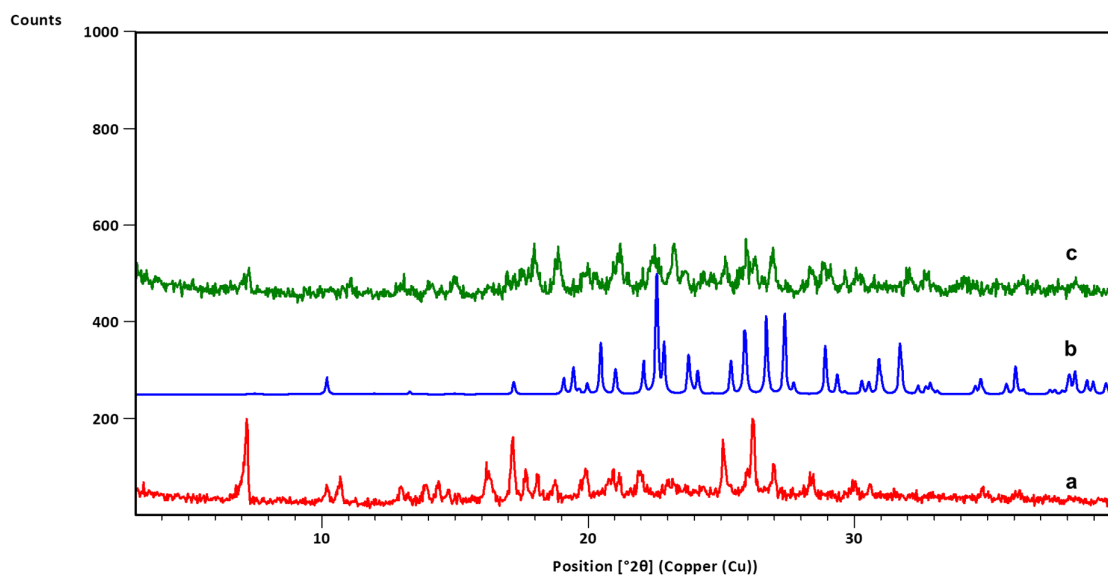
Slika D248. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



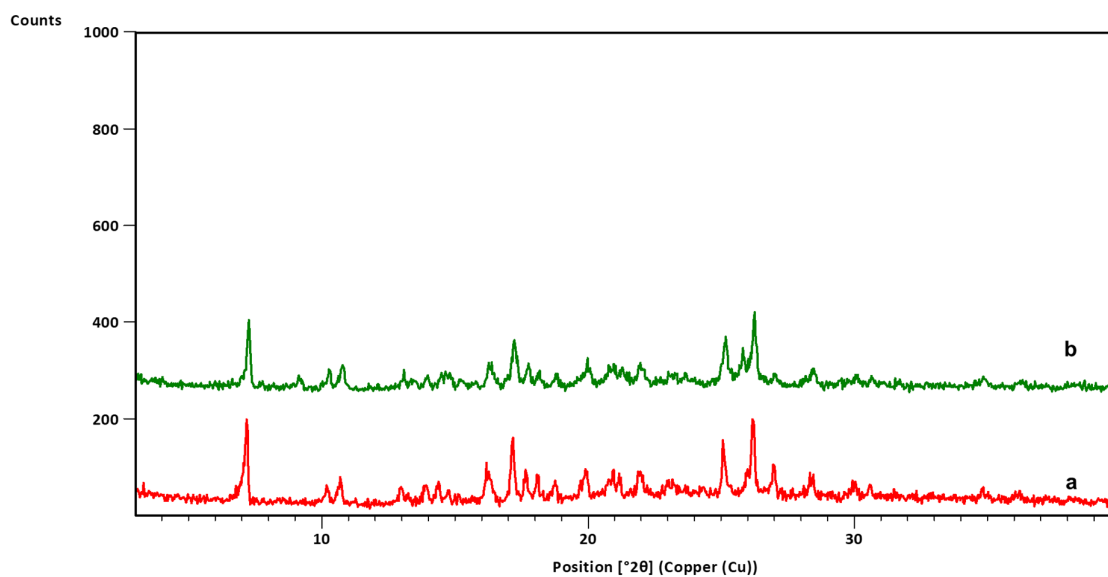
Slika D249. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{13tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



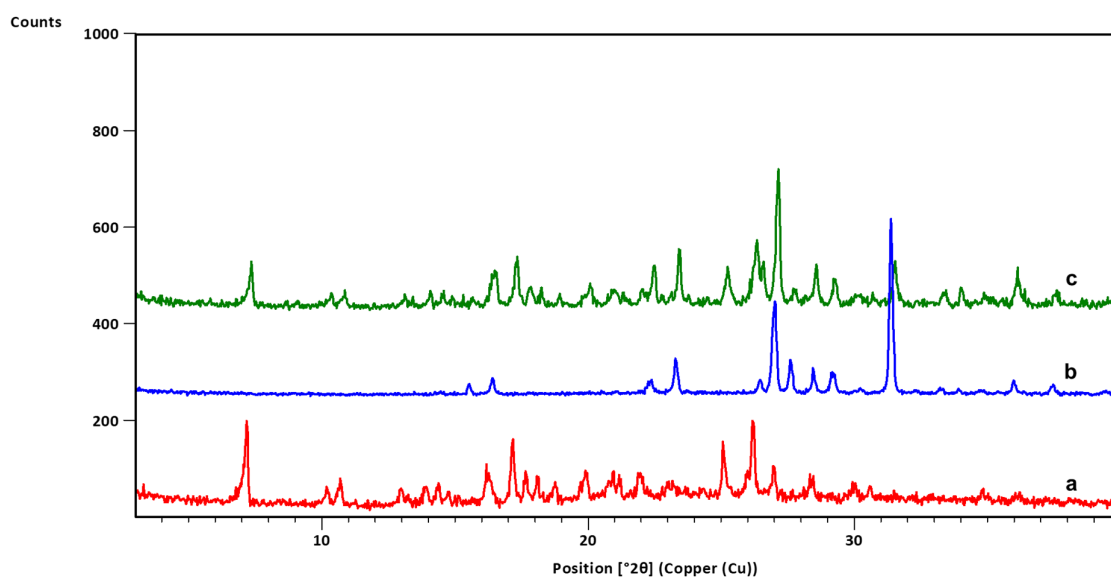
Slika D250. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{12tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{12tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



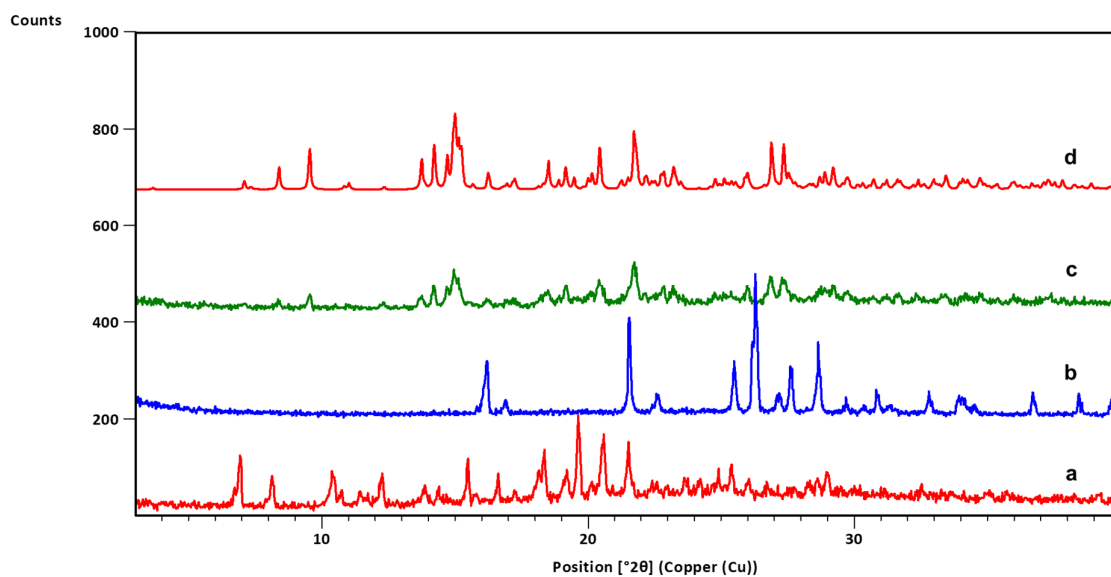
Slika D251. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



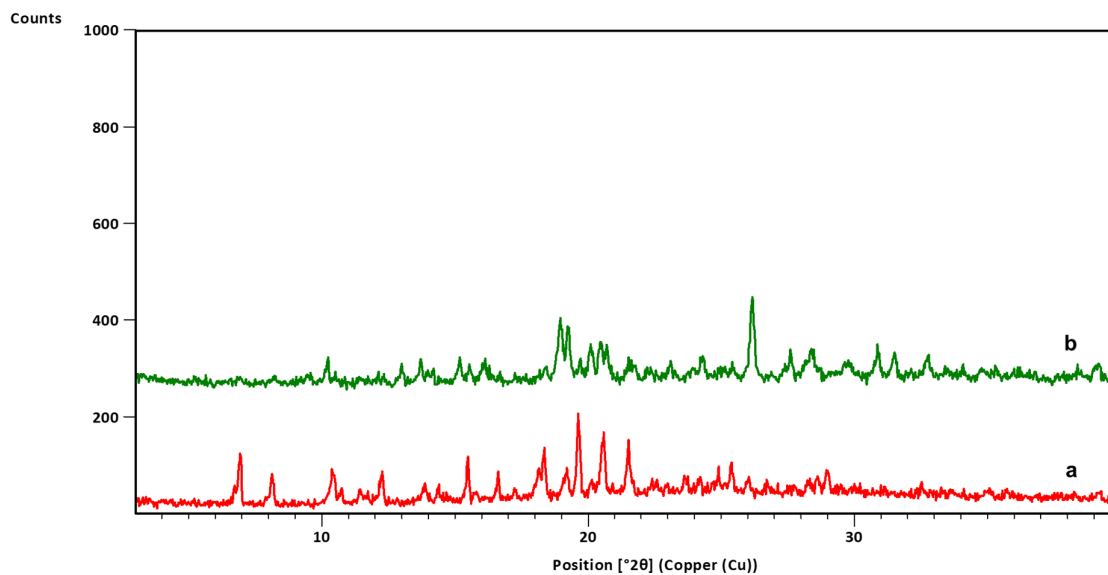
Slika D252. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i \mathbf{ipfb} u stehiometrijskom omjeru 1:1



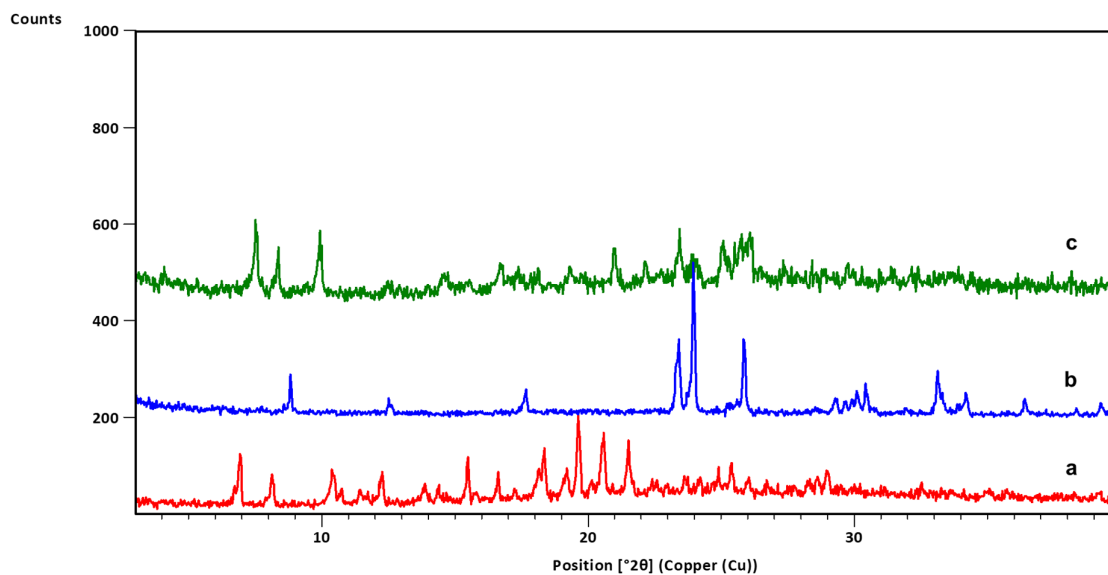
Slika D253. Difraktogrami: a) $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$, b) $\mathbf{14tfbb}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\mathbf{n4aa})_2$ i $\mathbf{14tfbb}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1



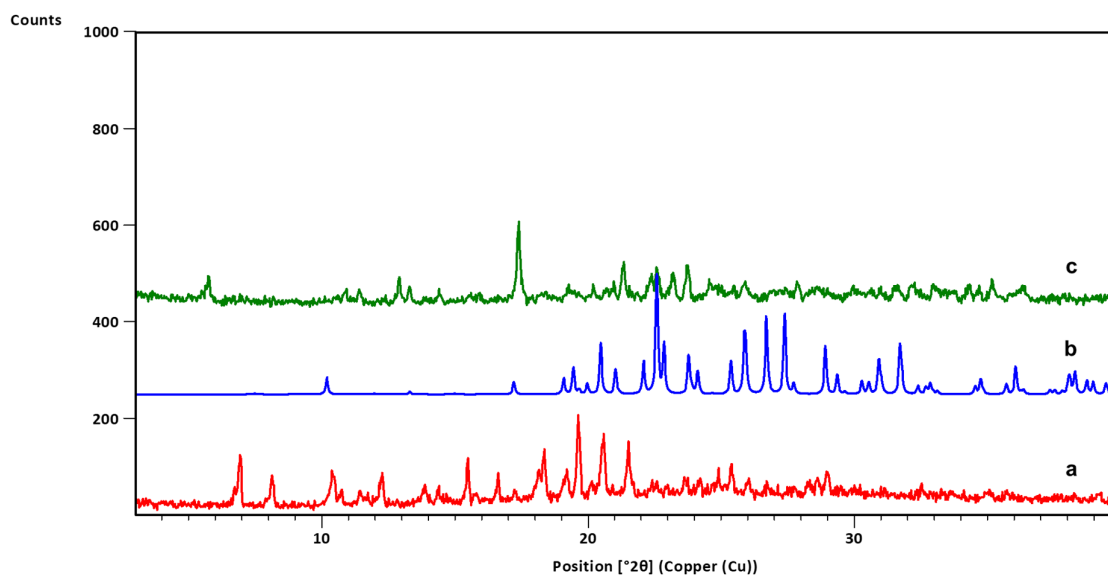
Slika D254. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\mathbf{nam})_2$, b) $\mathbf{14tfib}$, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\mathbf{nam})_2$ i $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{Cu}(\mathbf{nam})_2]_2(\mathbf{14tfib})_3$



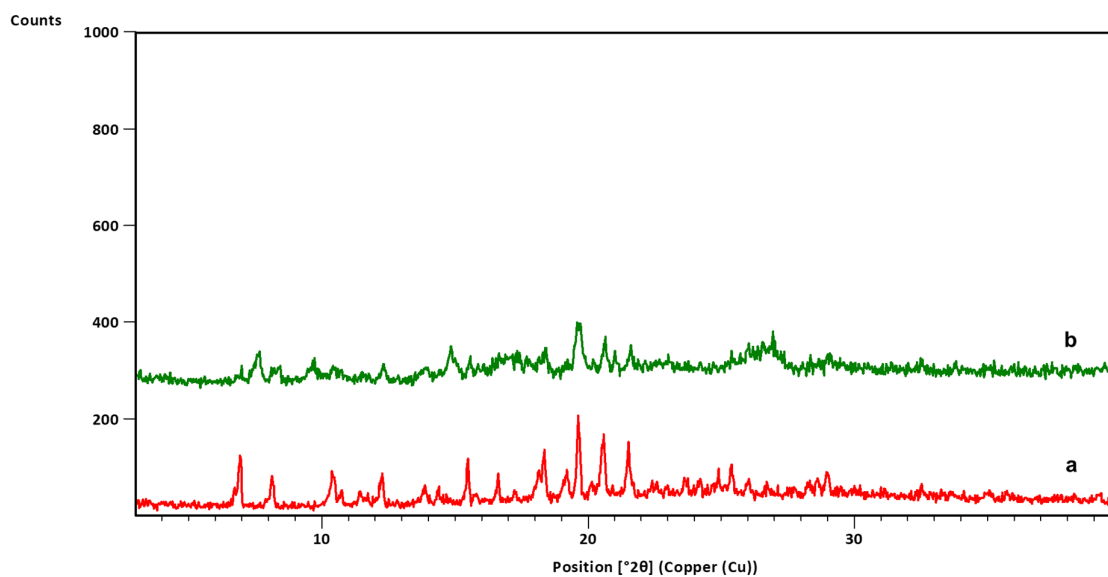
Slika D255. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{nam})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{nam})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



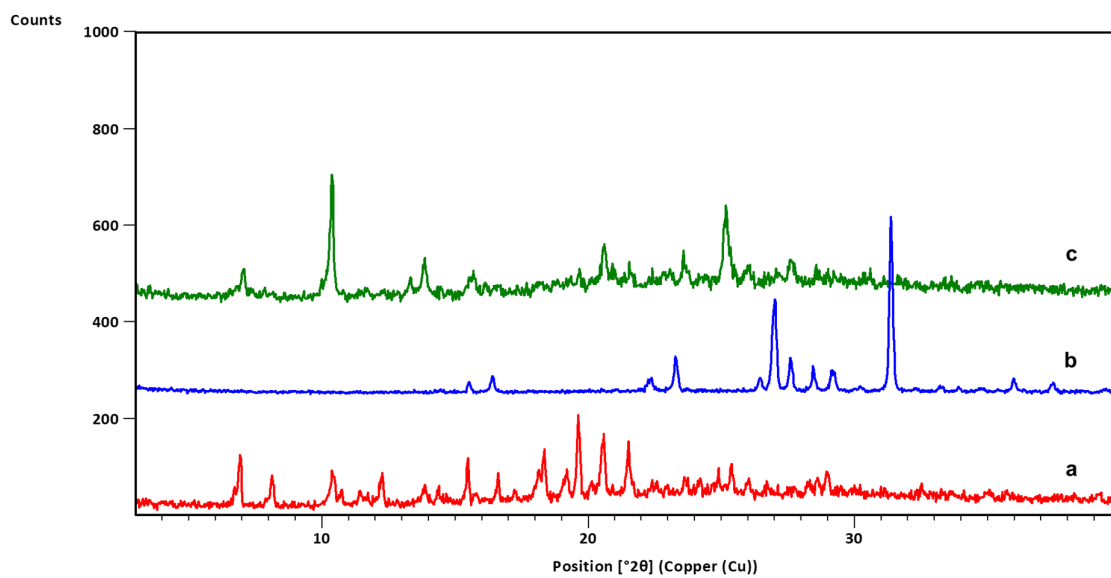
Slika D256. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{nam})_2$, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{nam})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



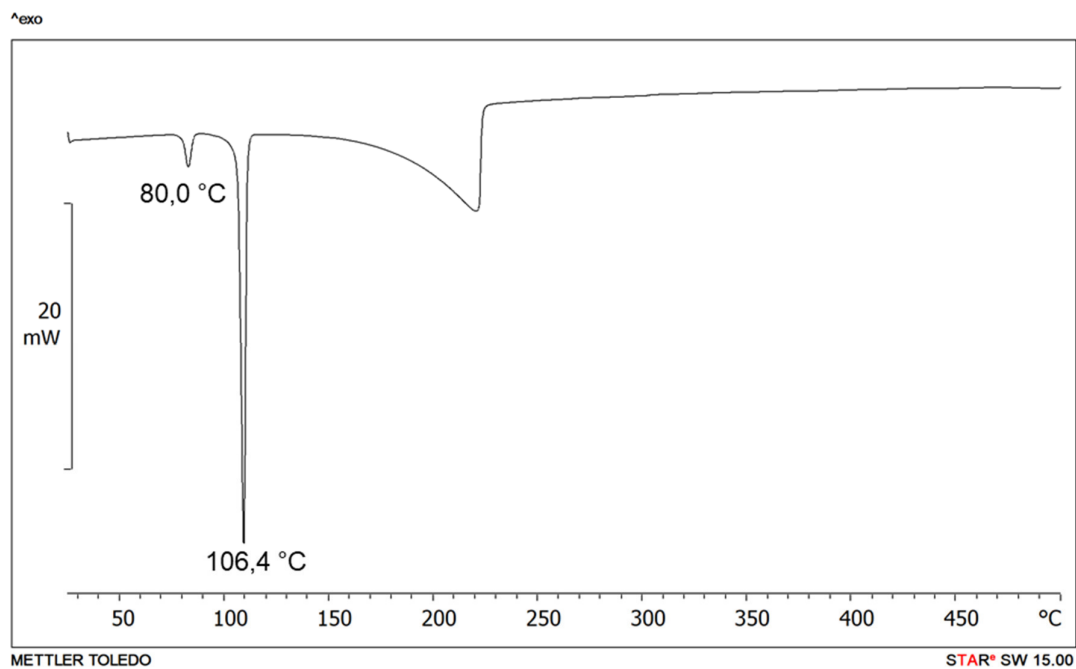
Slika D257. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{nam})_2$, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{nam})_2$ i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



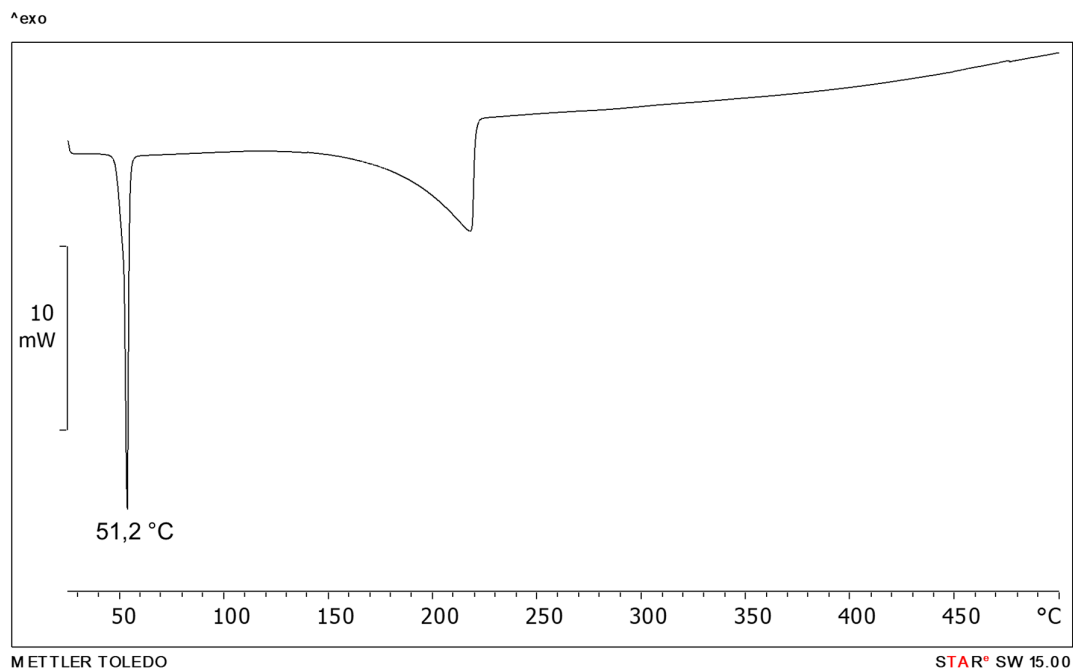
Slika D258. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{nam})_2$, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{nam})_2$ i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



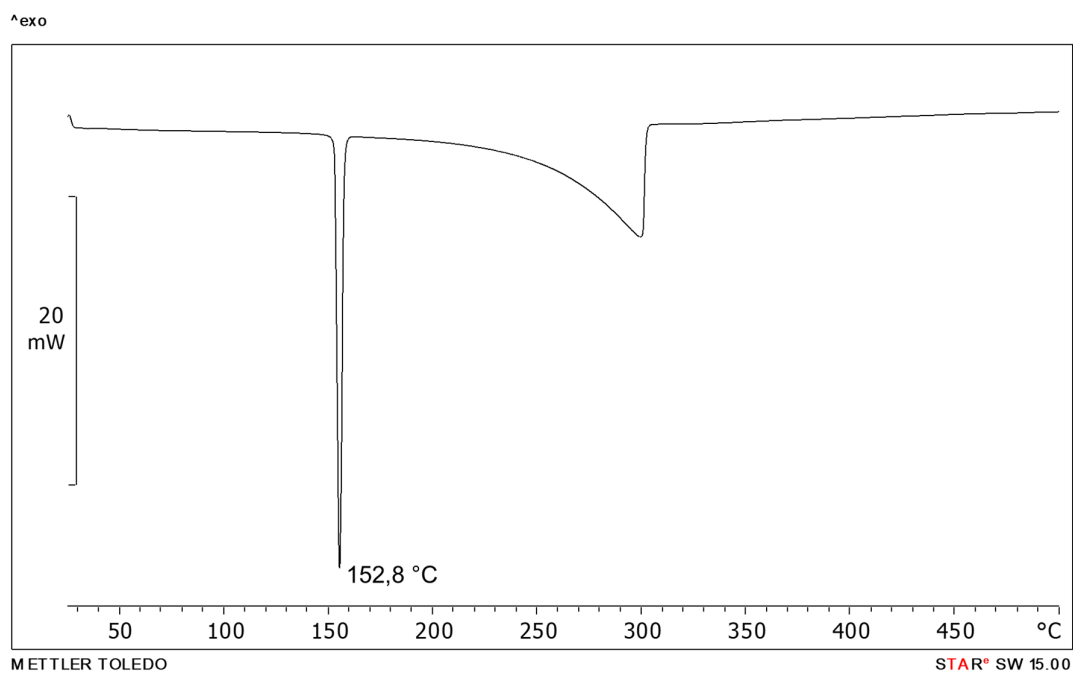
Slika D259. Difraktogrami: a) $\text{Cu}(\text{nam})_2$, b) **14tfbb**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{nam})_2$ i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



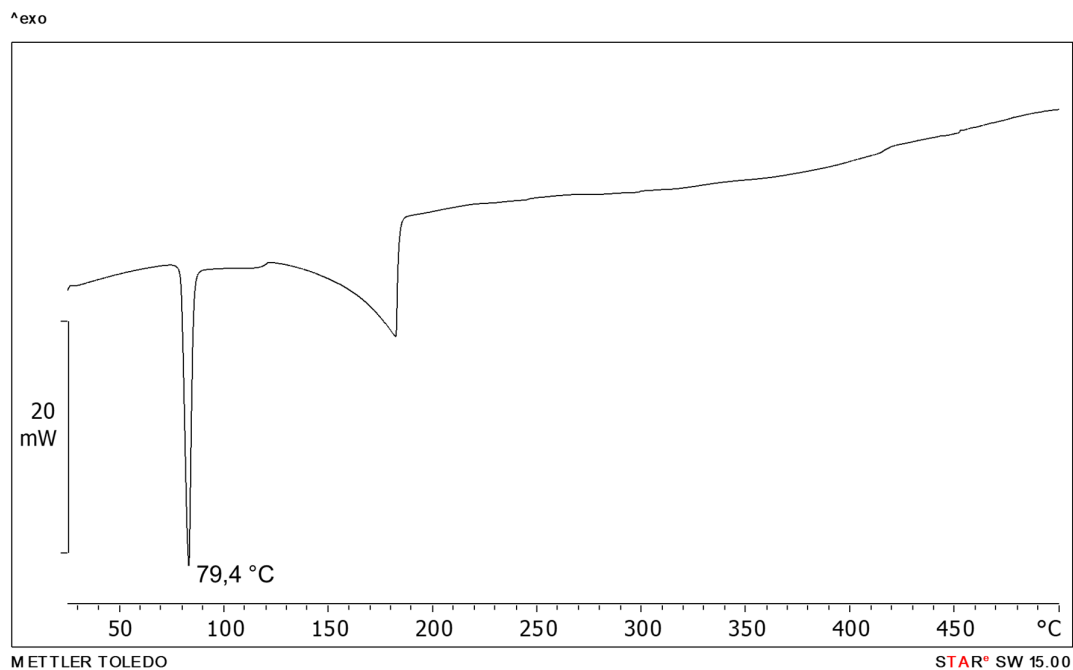
Slika D260. DSC krivulja **14tfbb**



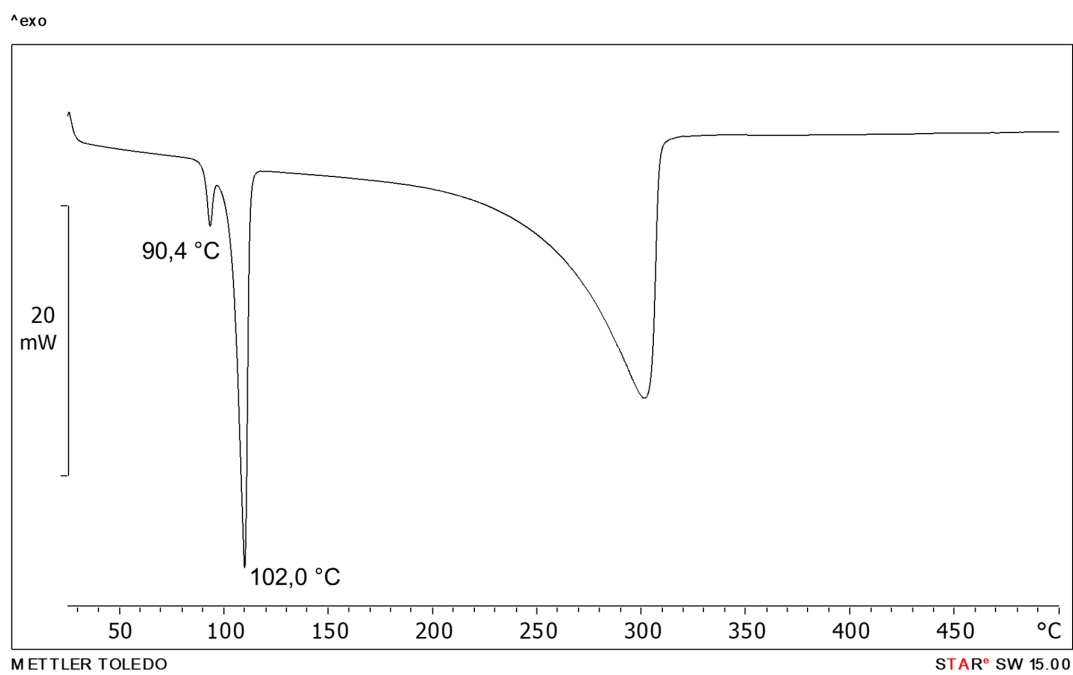
Slika D261. DSC krivulja 12tfib



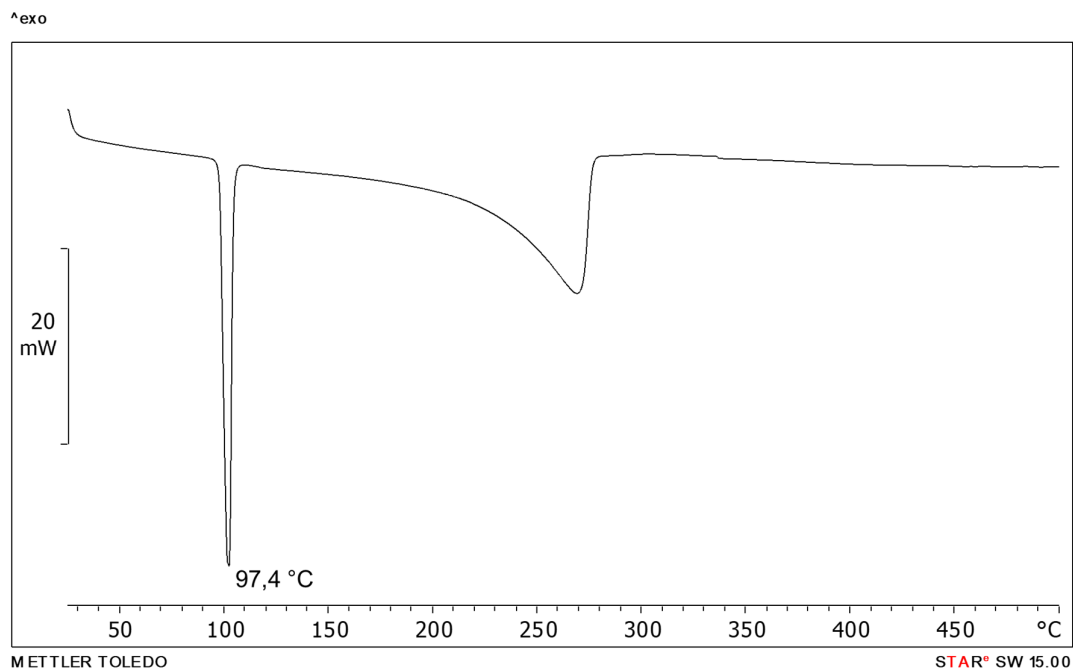
Slika D262. DSC krivulja 135tfib



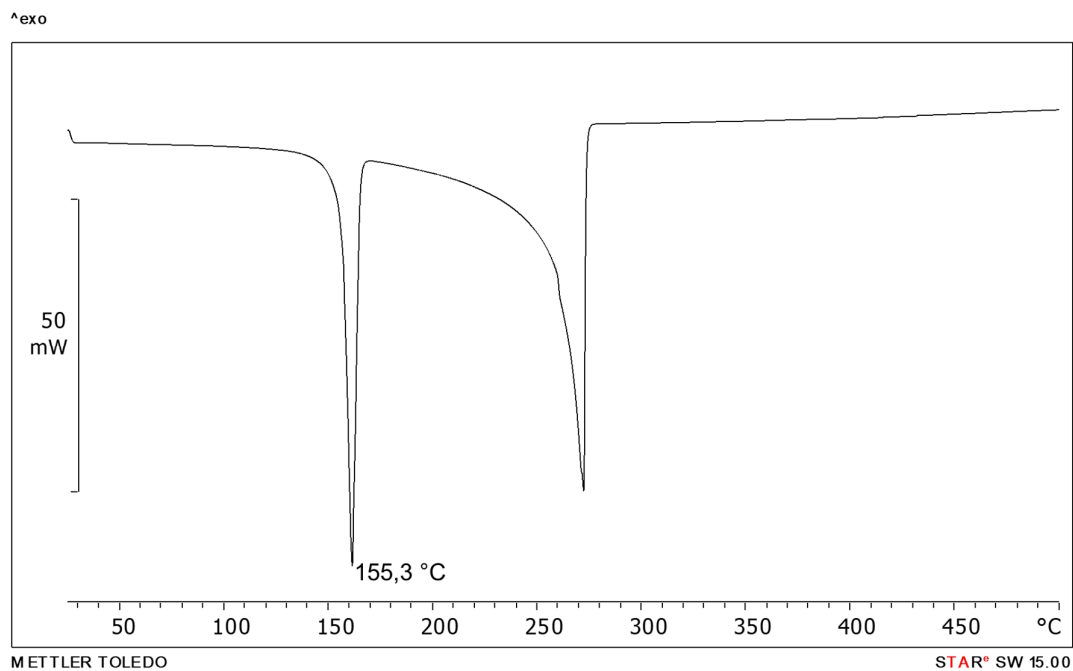
Slika D263. DSC krivulja 14tfbb



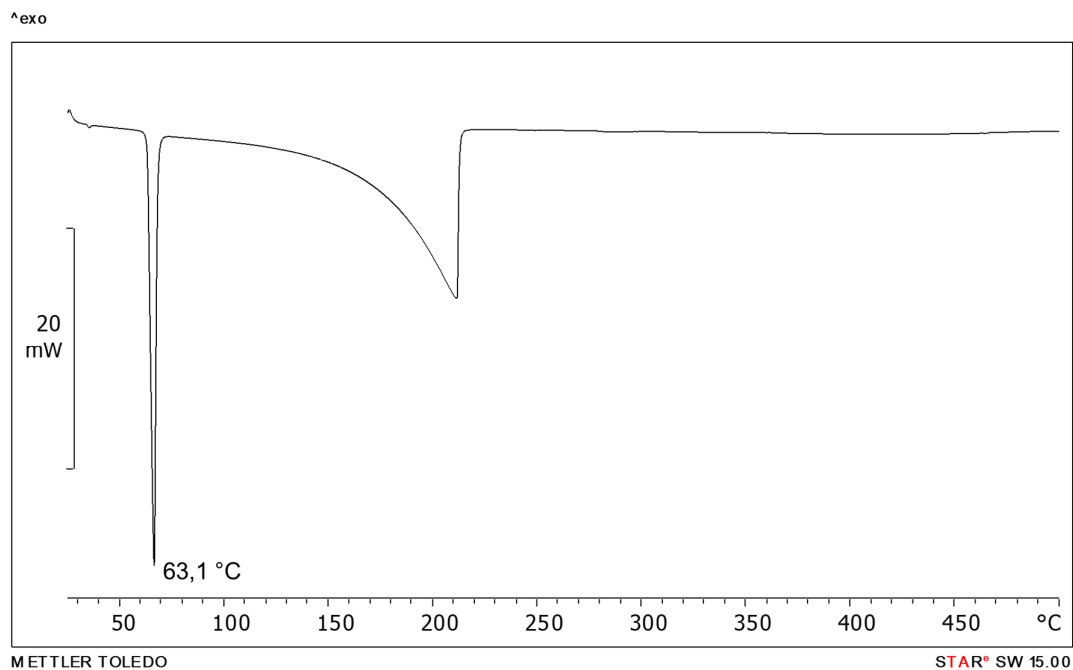
Slika D264. DSC krivulja 4aaf



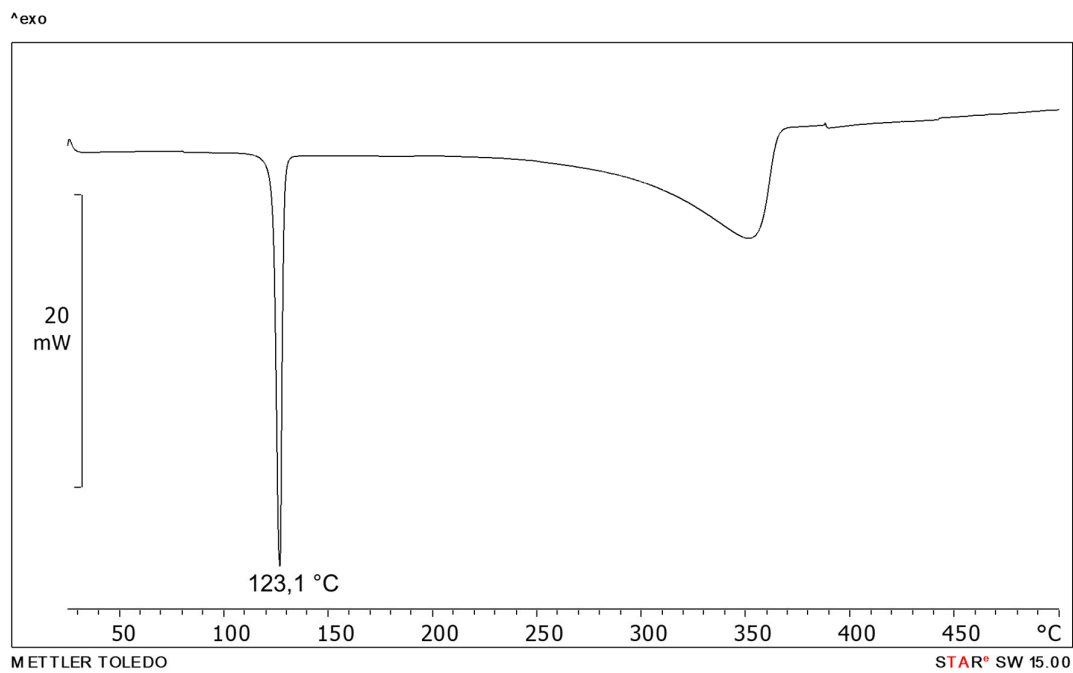
Slika D265. DSC krivulja 3aaf



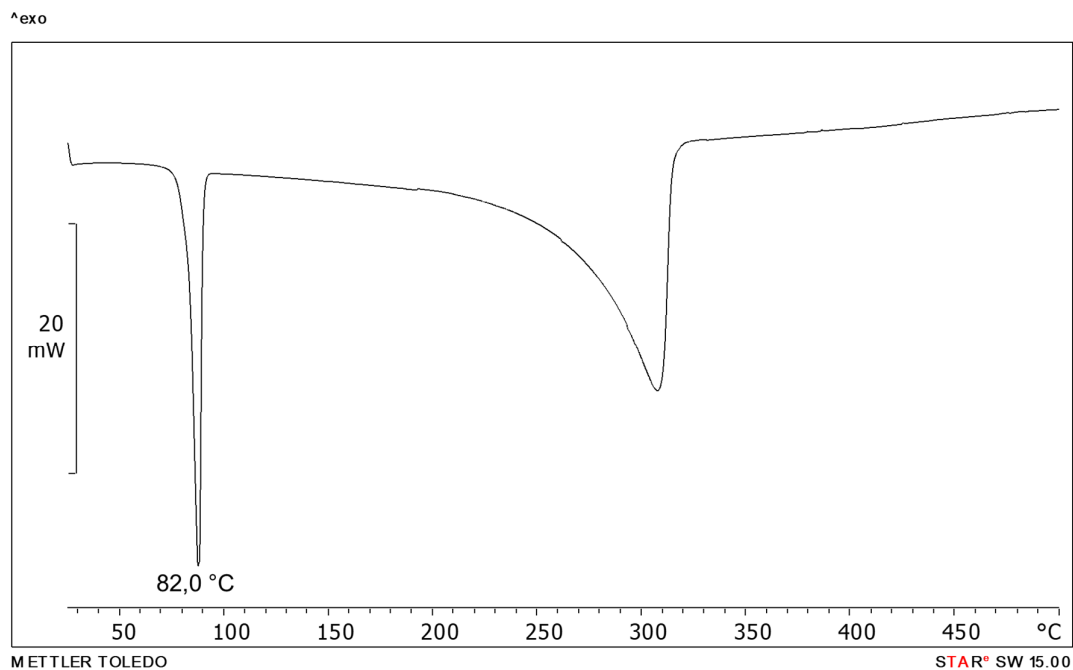
Slika D266. DSC krivulja 4ap



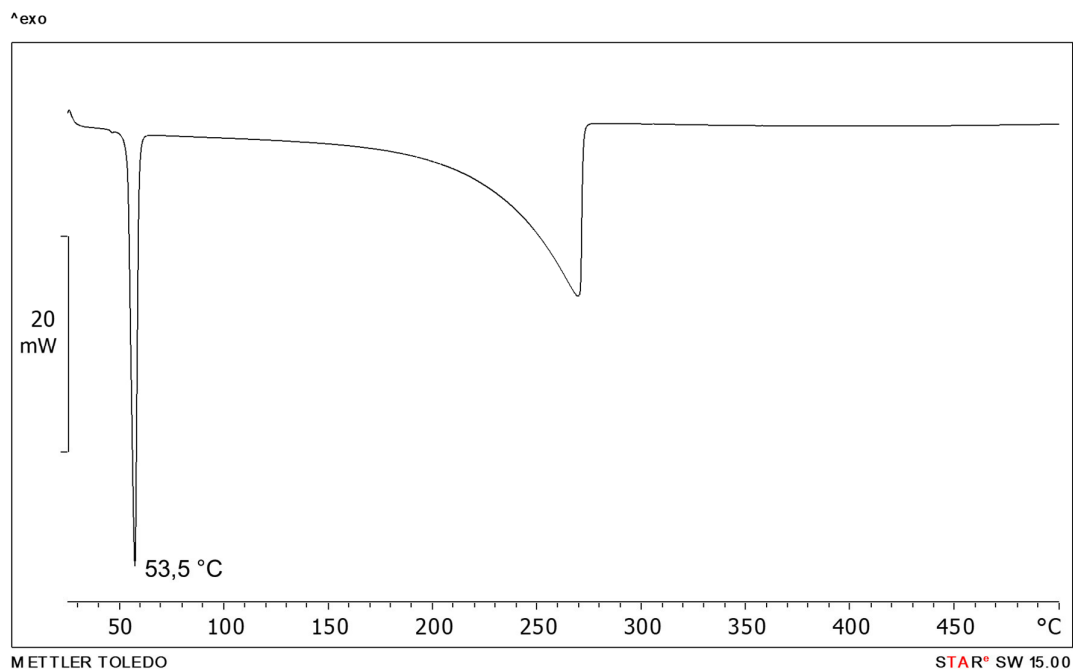
Slika D267. DSC krivulja 3ap



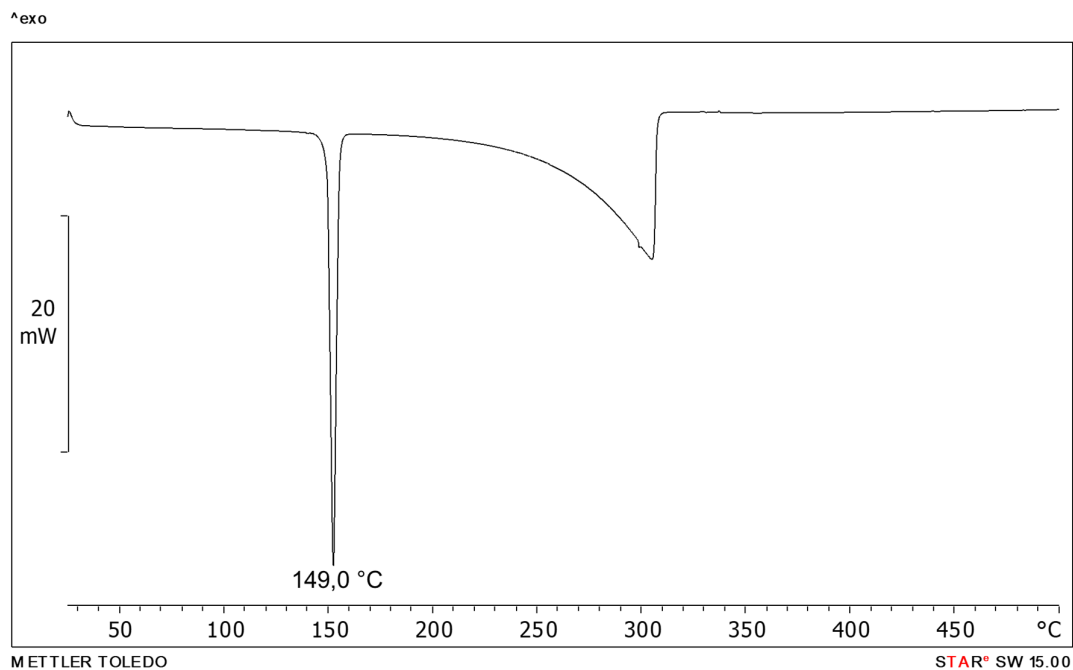
Slika D268. DSC krivulja 4ab



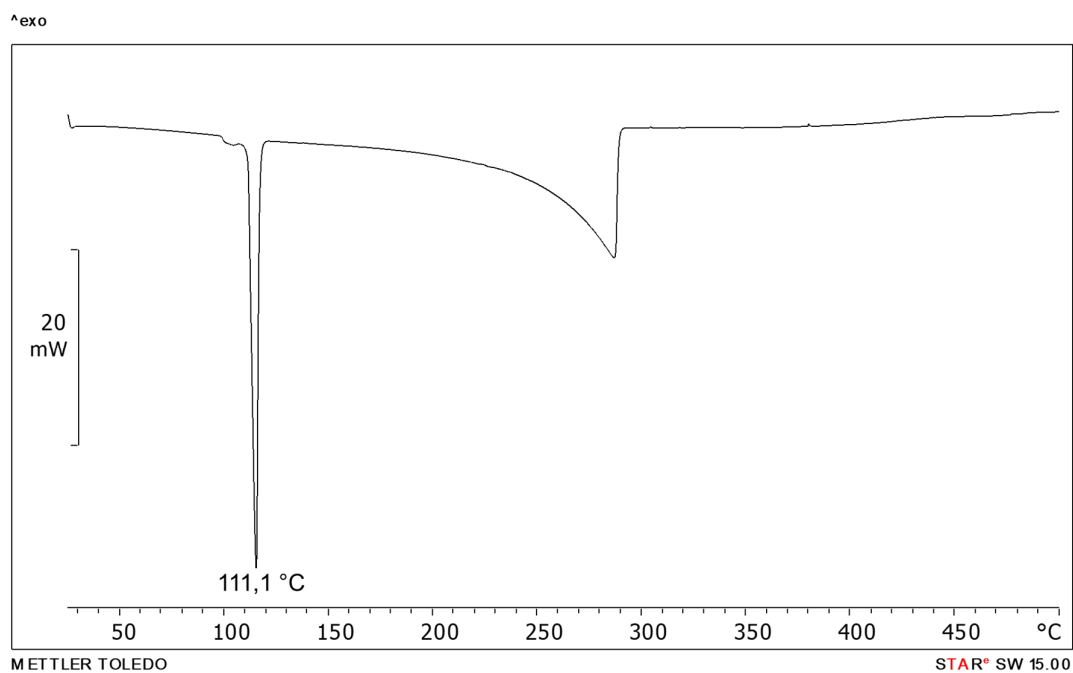
Slika D269. DSC krivulja 4abn



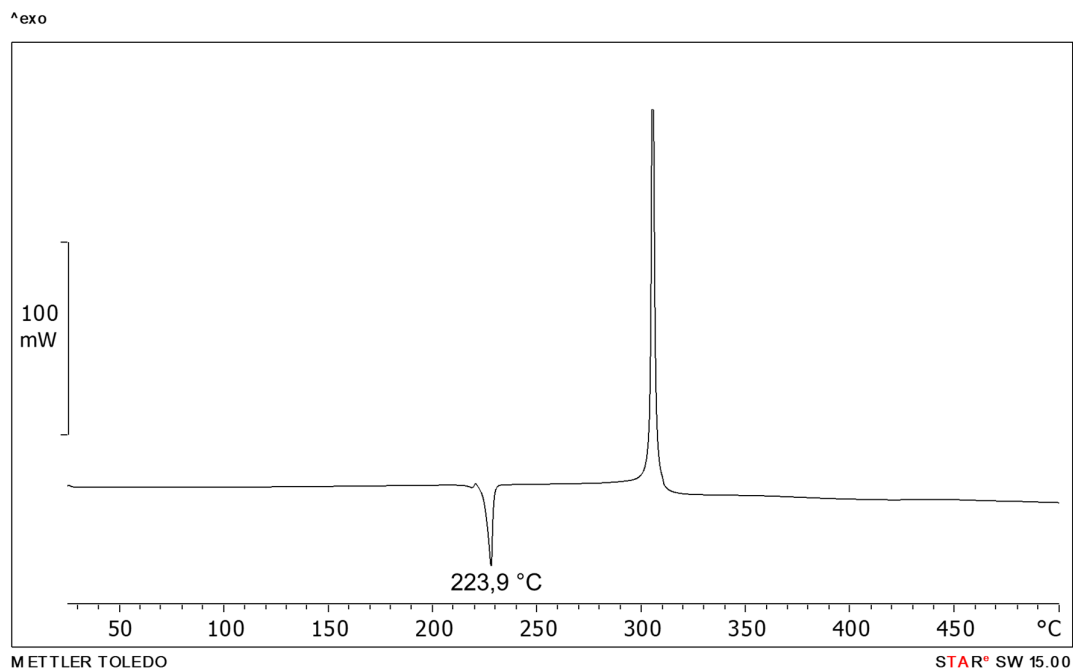
Slika D270. DSC krivulja 3abn



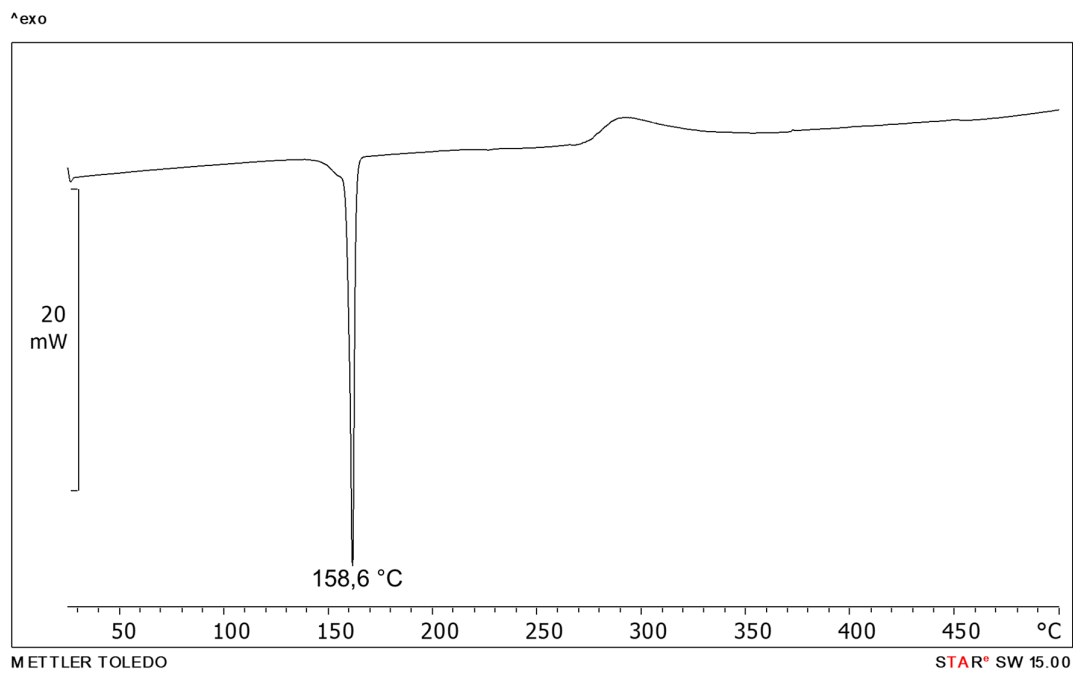
Slika D271. DSC krivulja 4noa



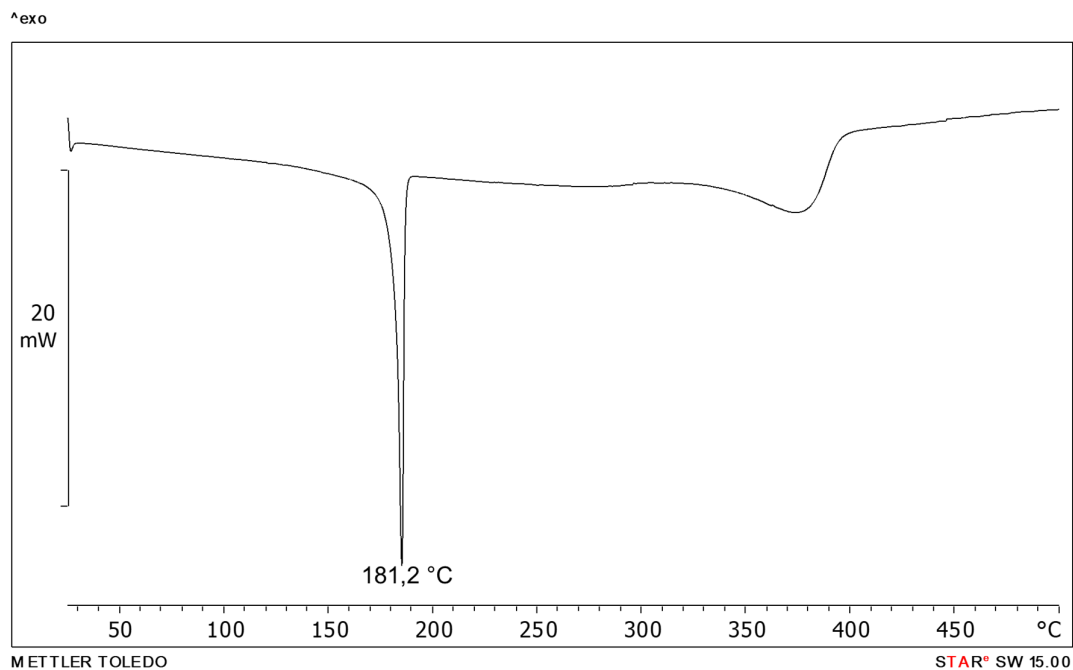
Slika D272. DSC krivulja 3noa



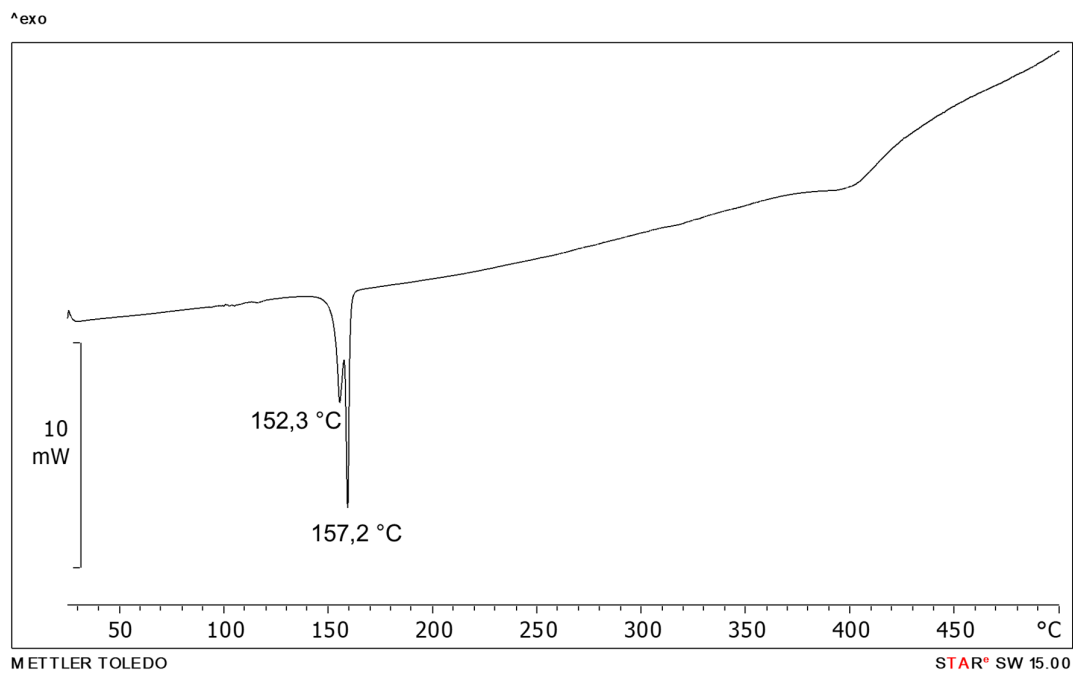
Slika D273. DSC krivulja n4aa



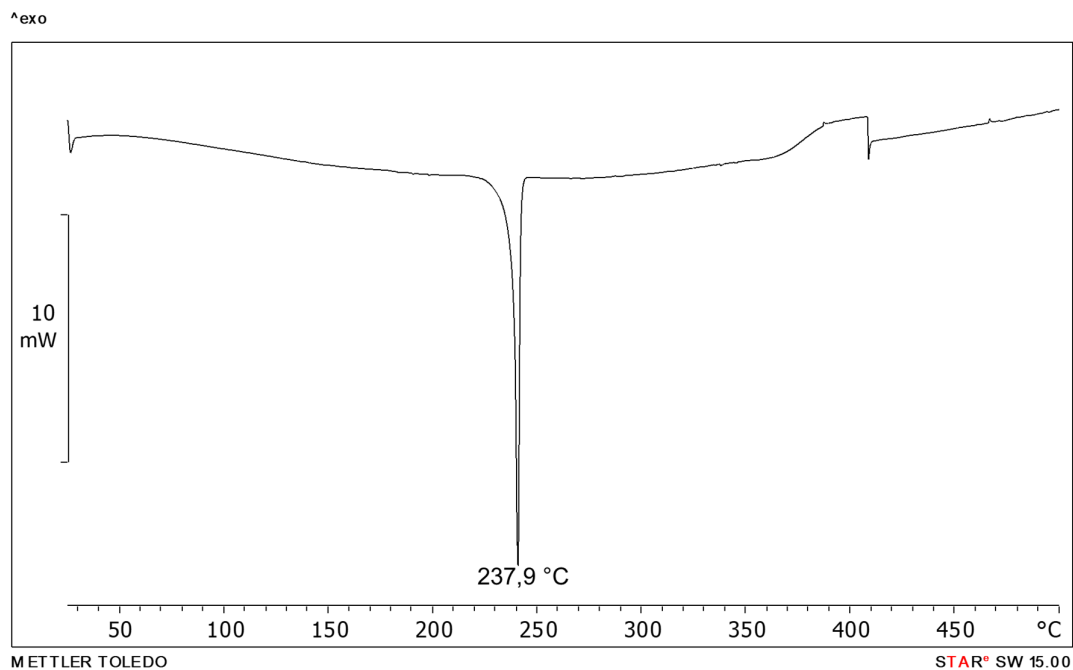
Slika D274. DSC krivulja n3aa



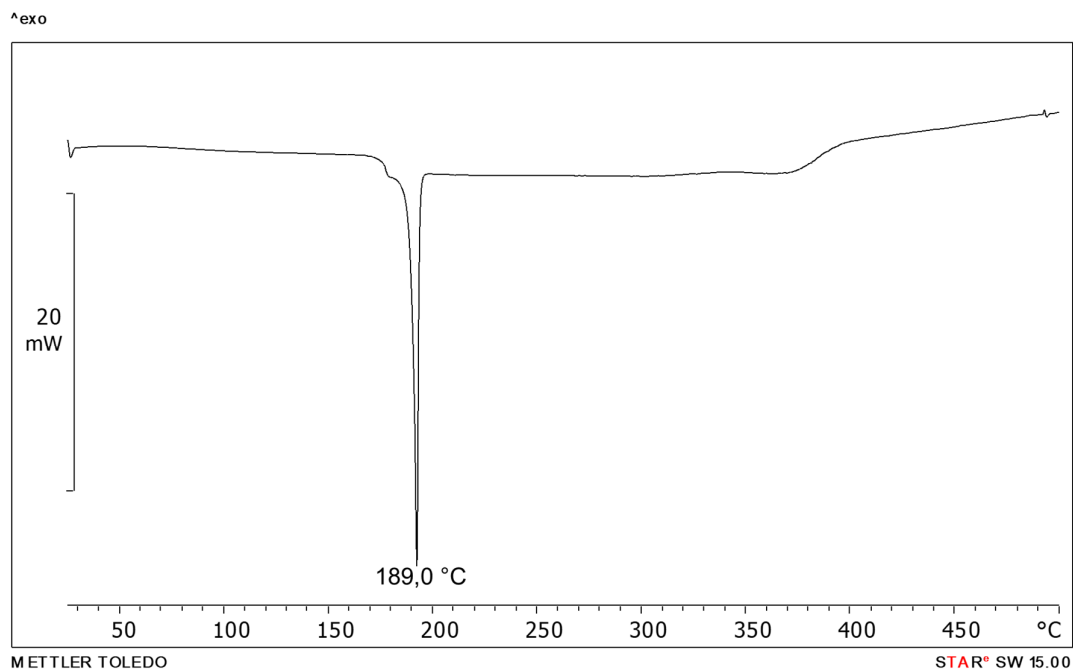
Slika D275. DSC krivulja n3ap



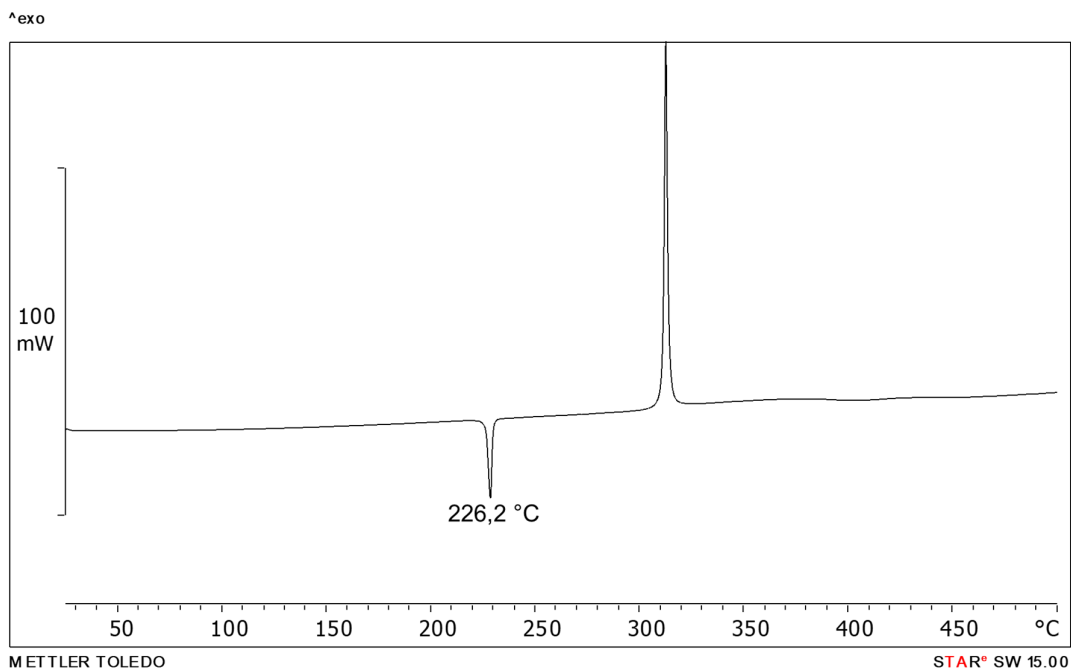
Slika D276. DSC krivulja n4ab



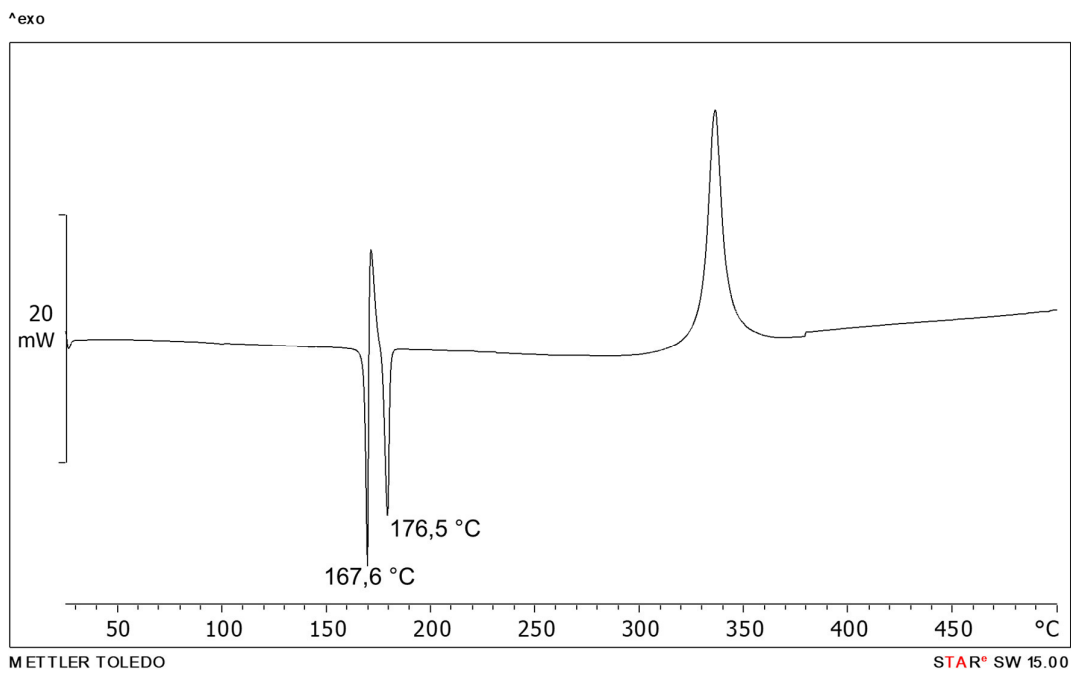
Slika D277. DSC krivulja n4abn



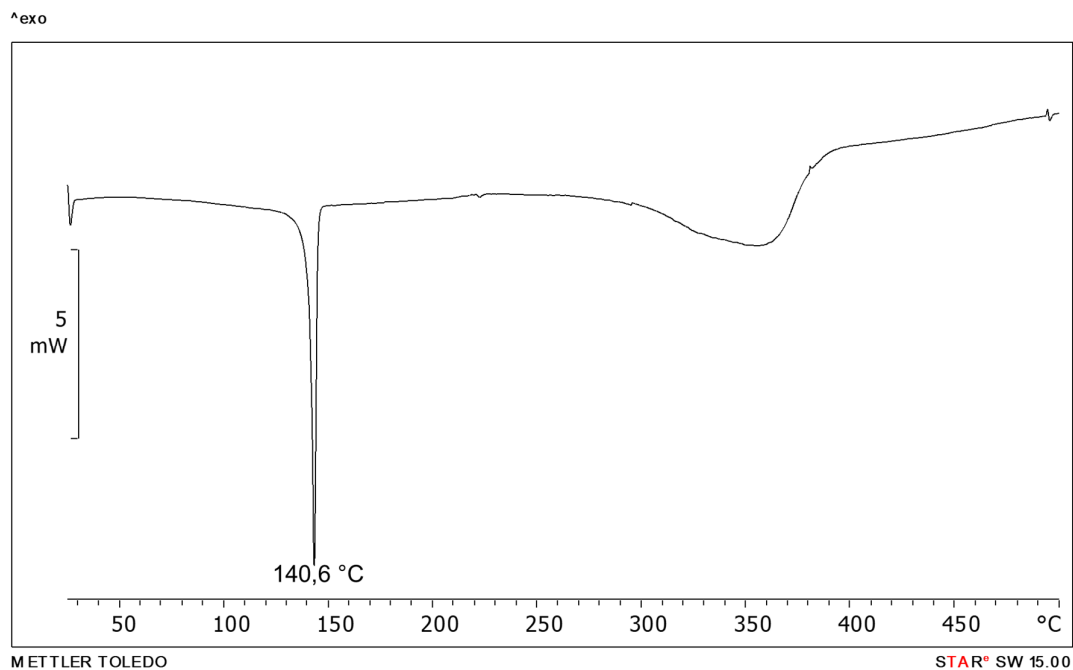
Slika D278. DSC krivulja n3abn



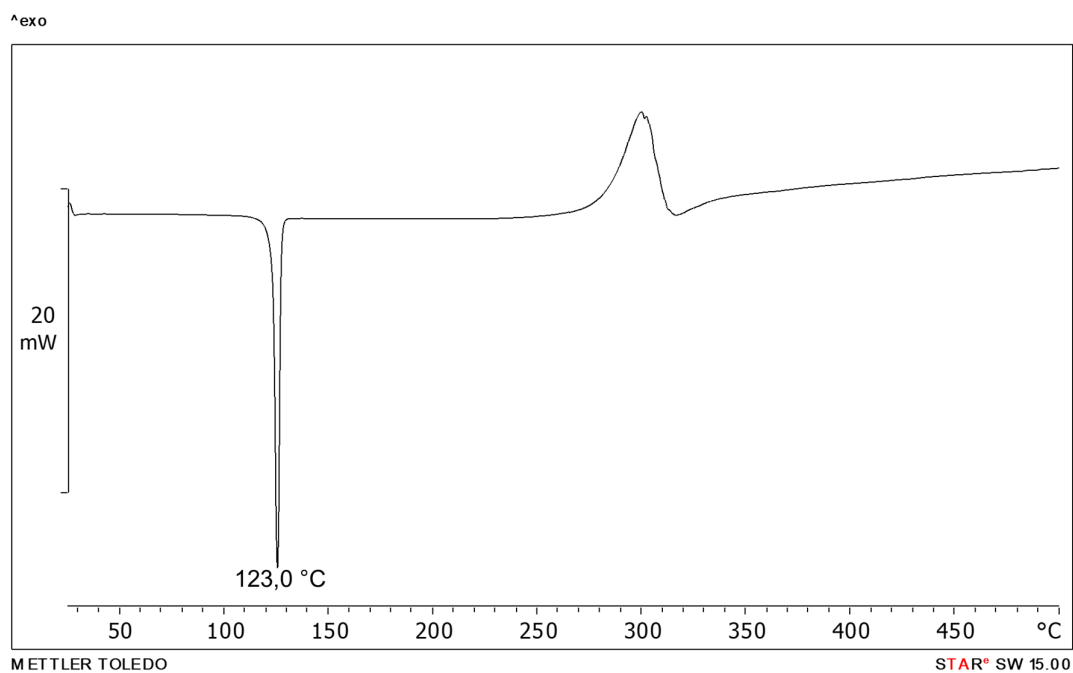
Slika D279. DSC krivulja forme II n4na



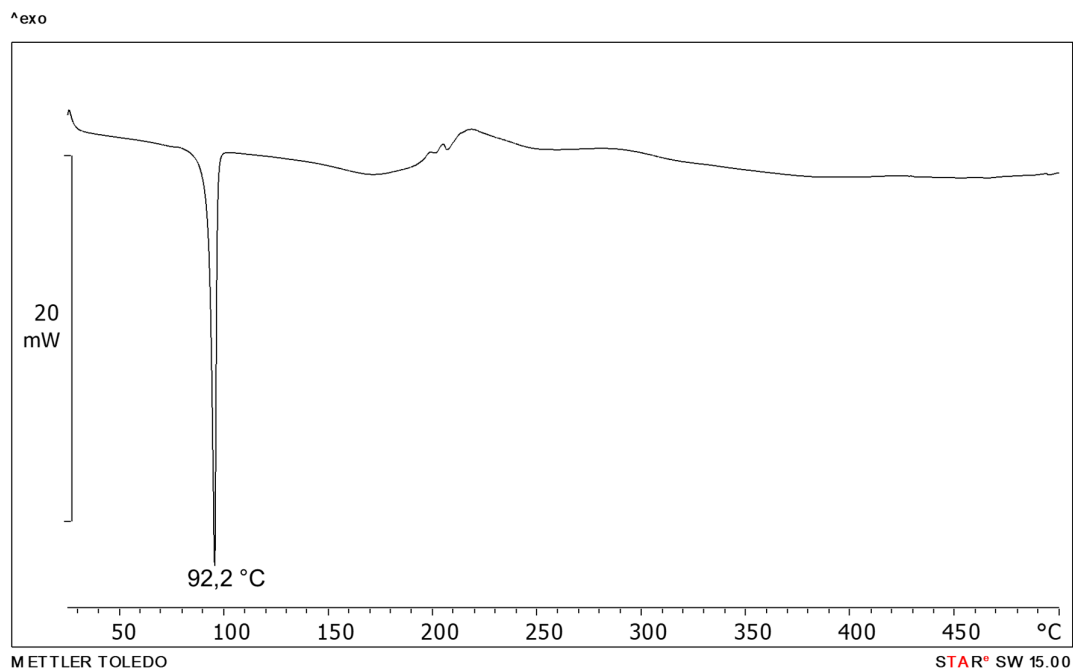
Slika D280. DSC krivulja n3na



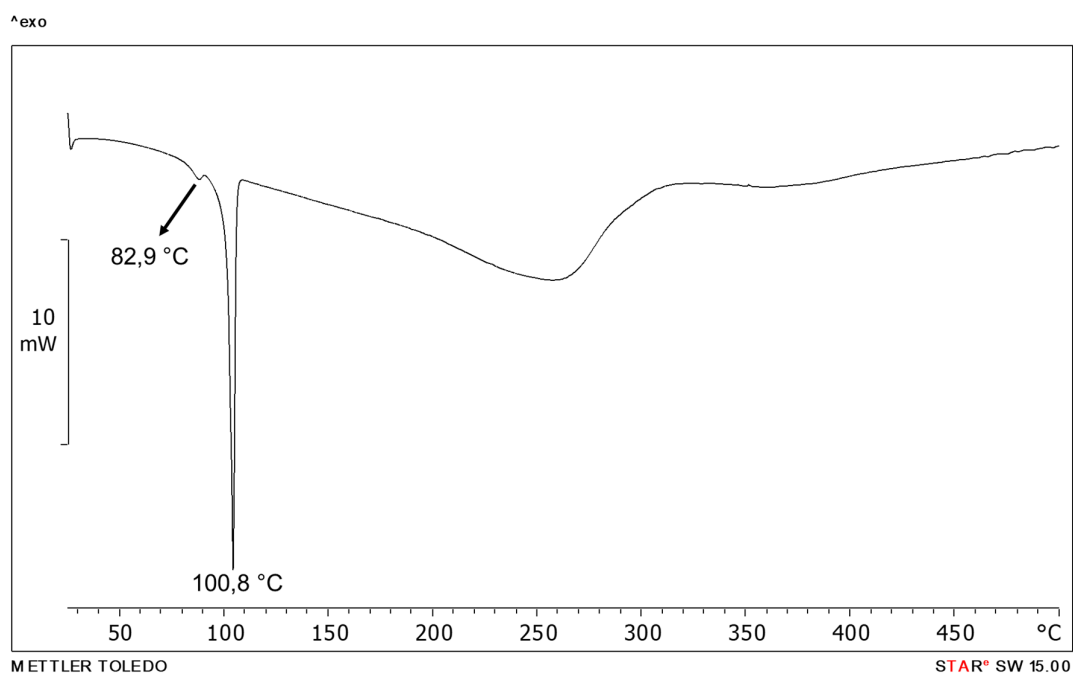
Slika D281. DSC krivulja n5a2mp



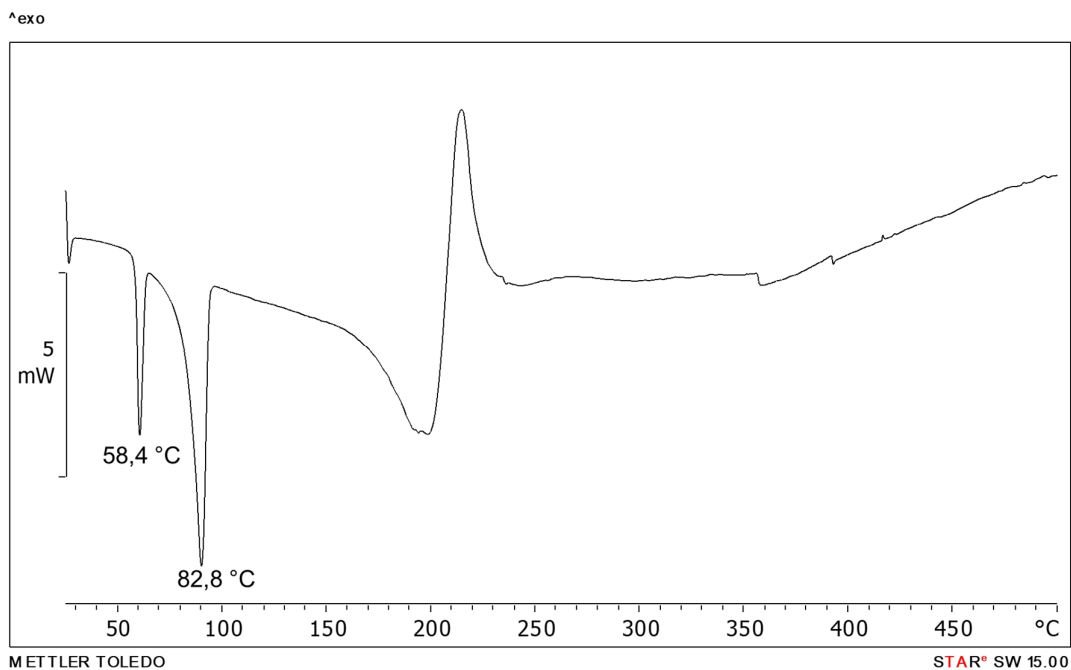
Slika D282. DSC krivulja nam



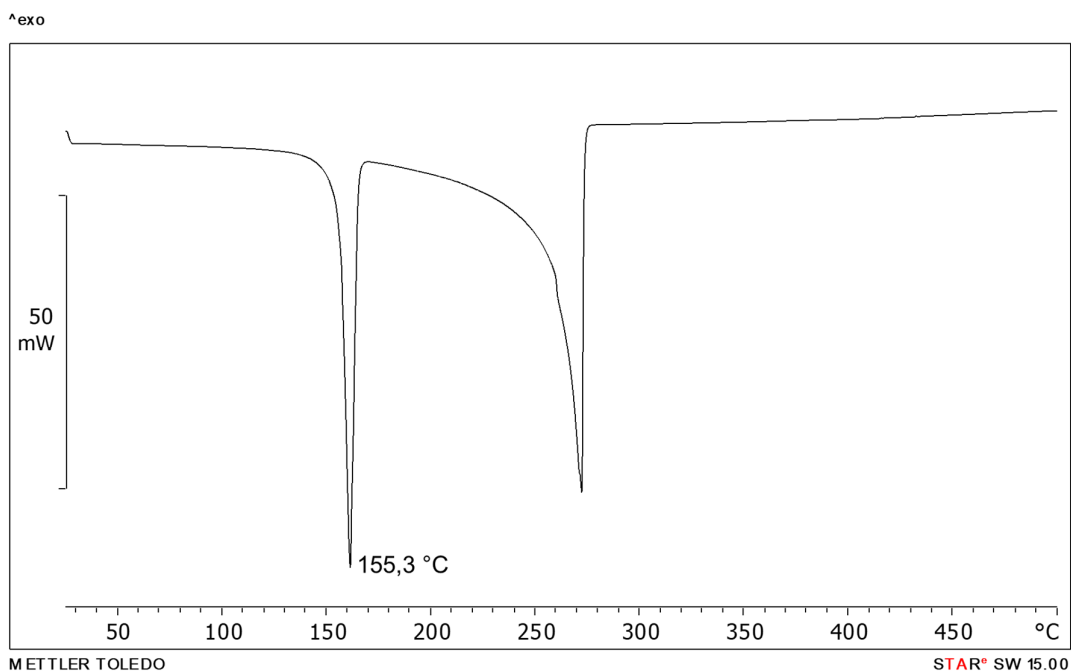
Slika D283. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



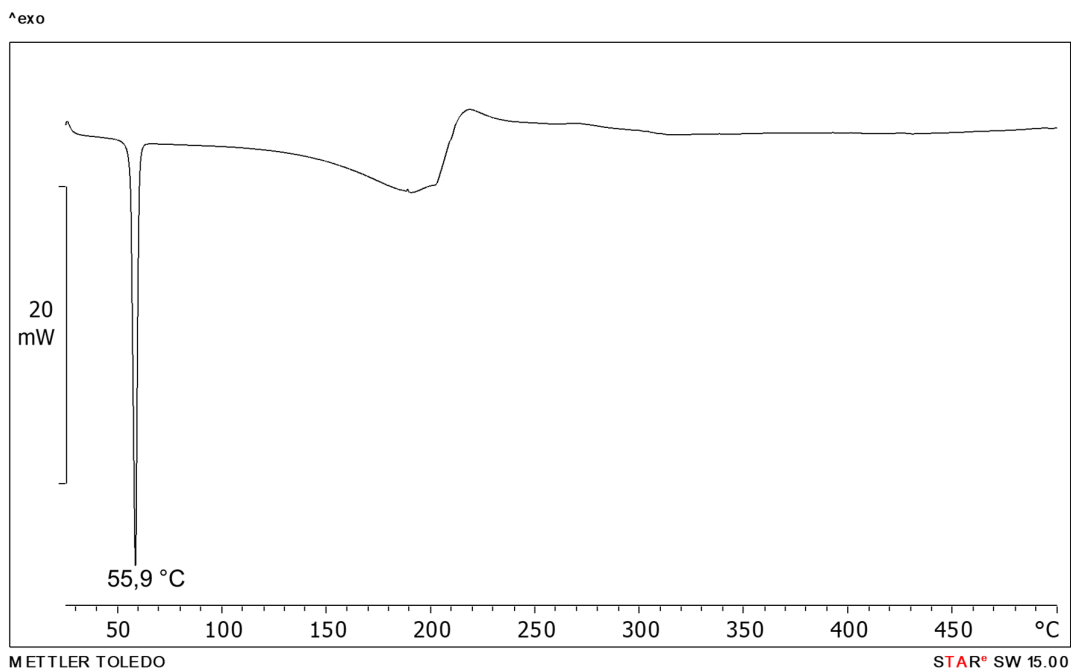
Slika D284. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4aaf** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



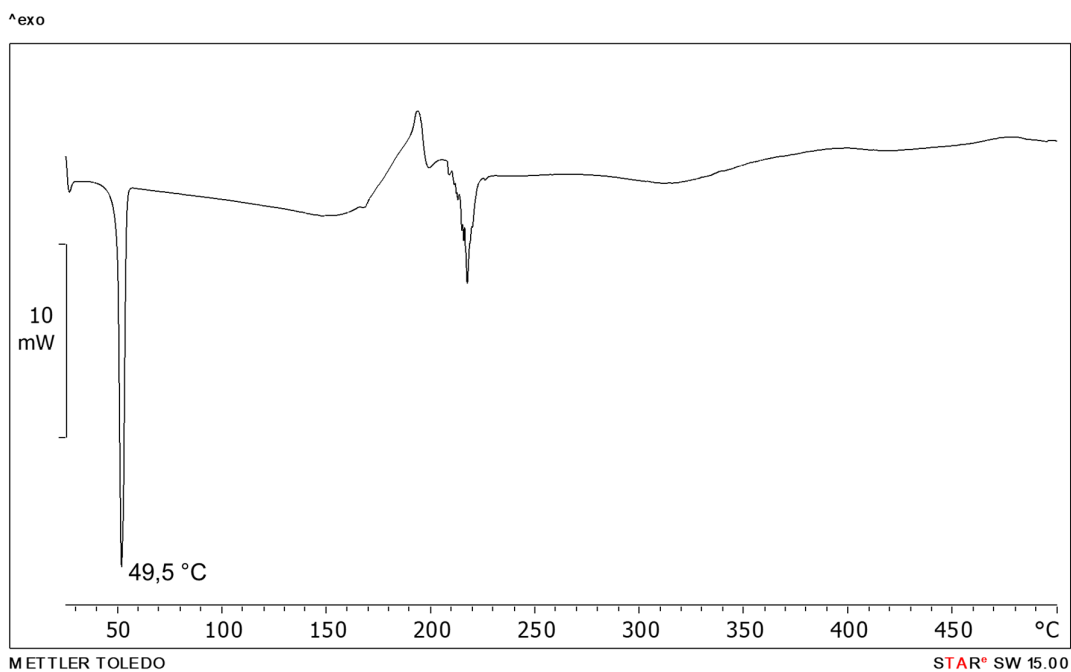
Slika D285. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3aaf** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



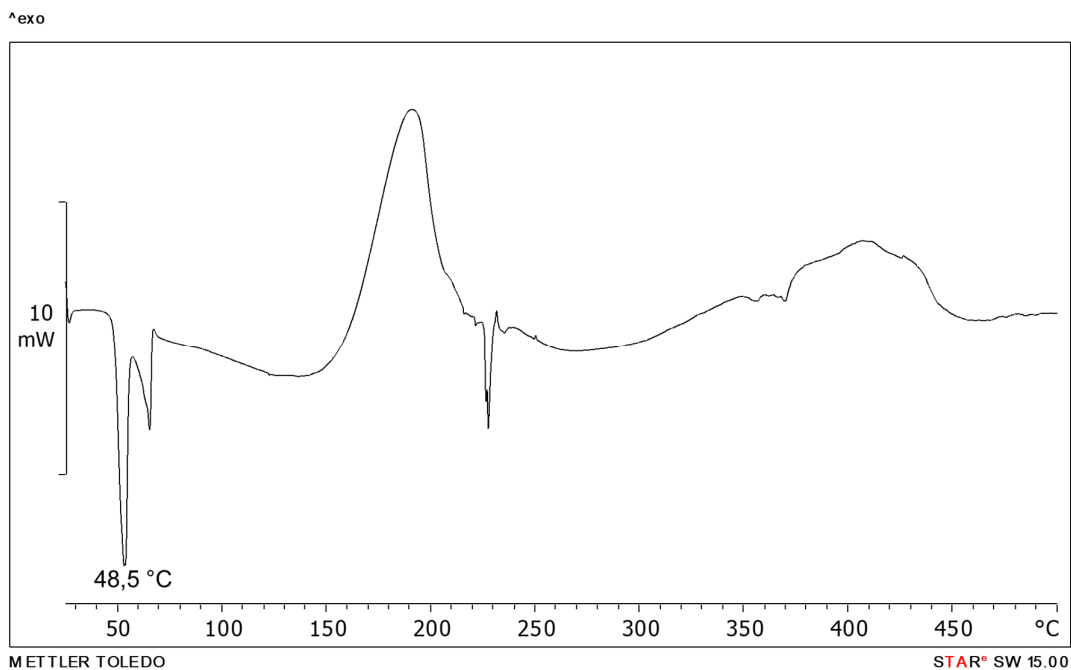
Slika D286. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ap** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



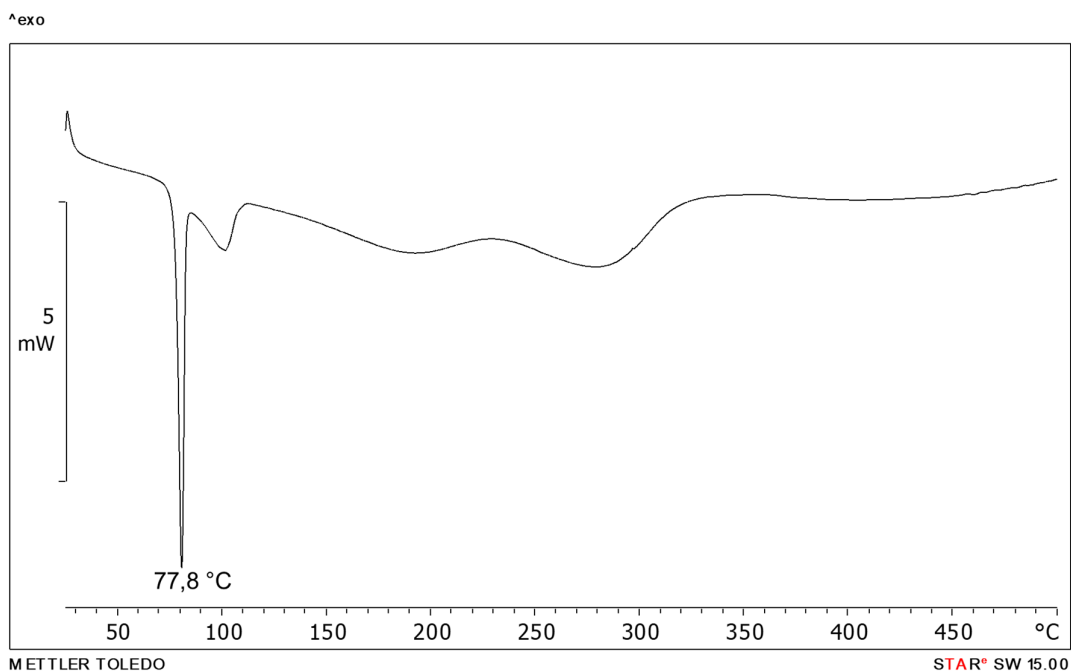
Slika D287. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



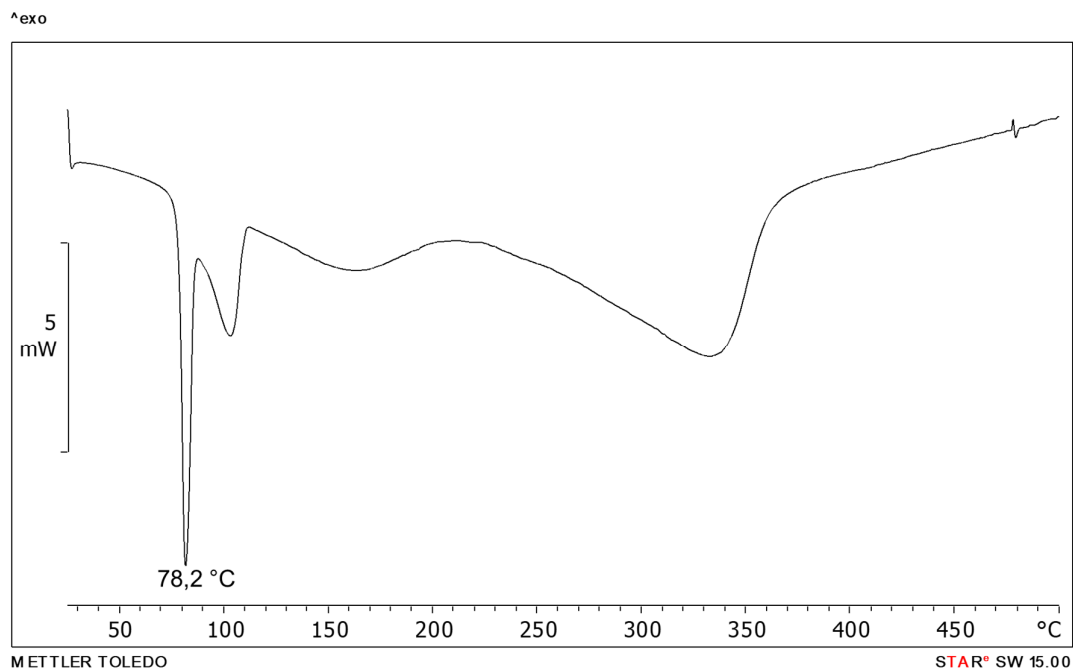
Slika D288. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



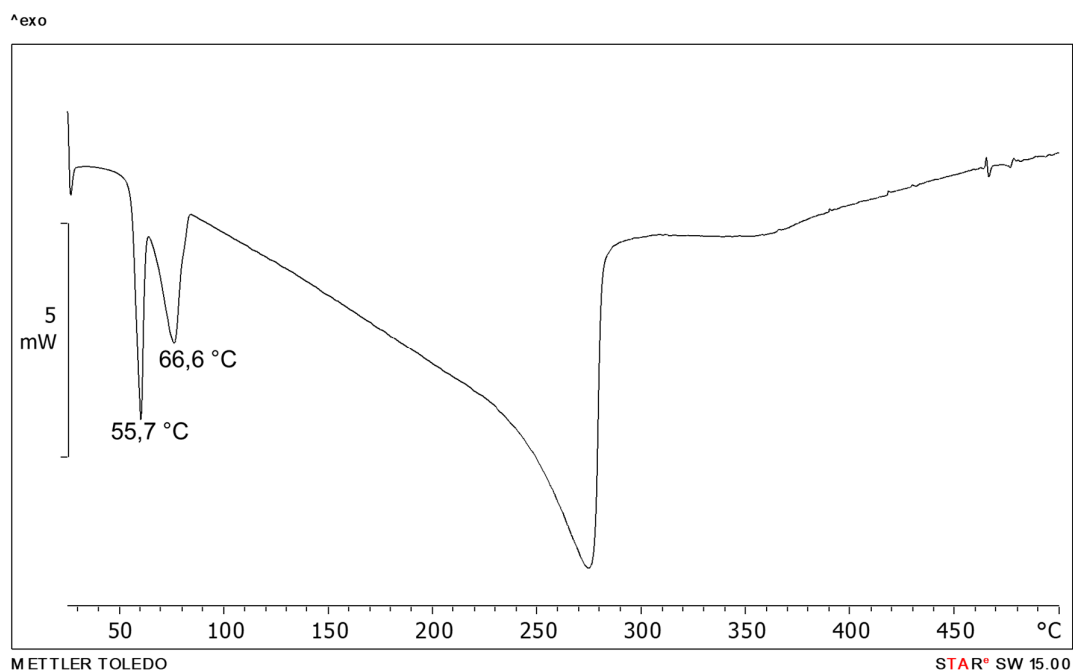
Slika D290. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3ap** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



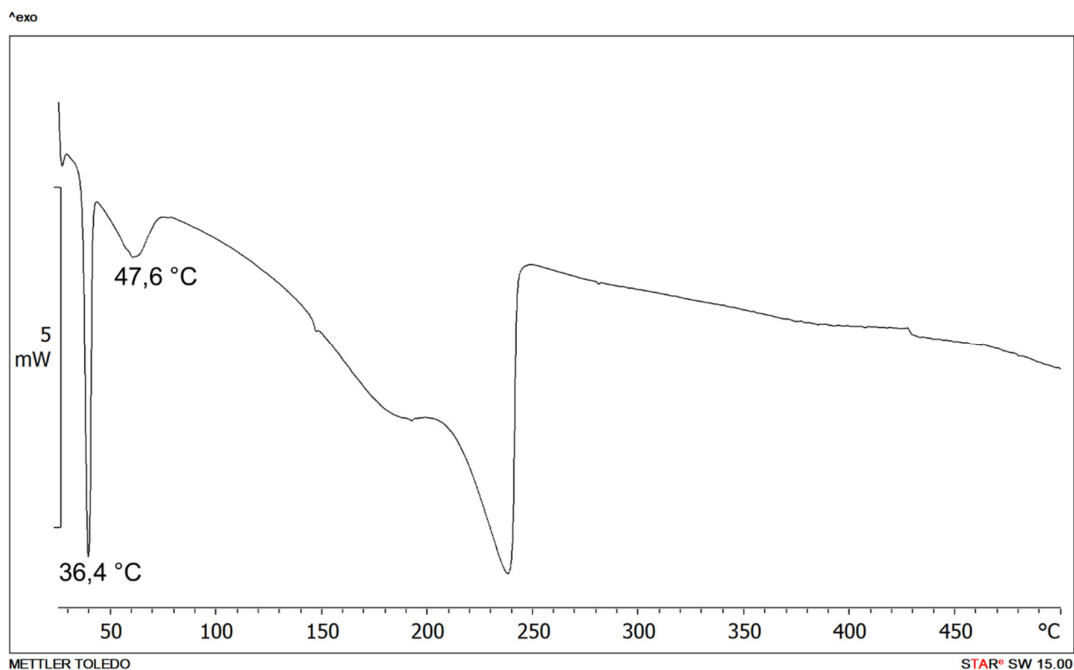
Slika D291. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



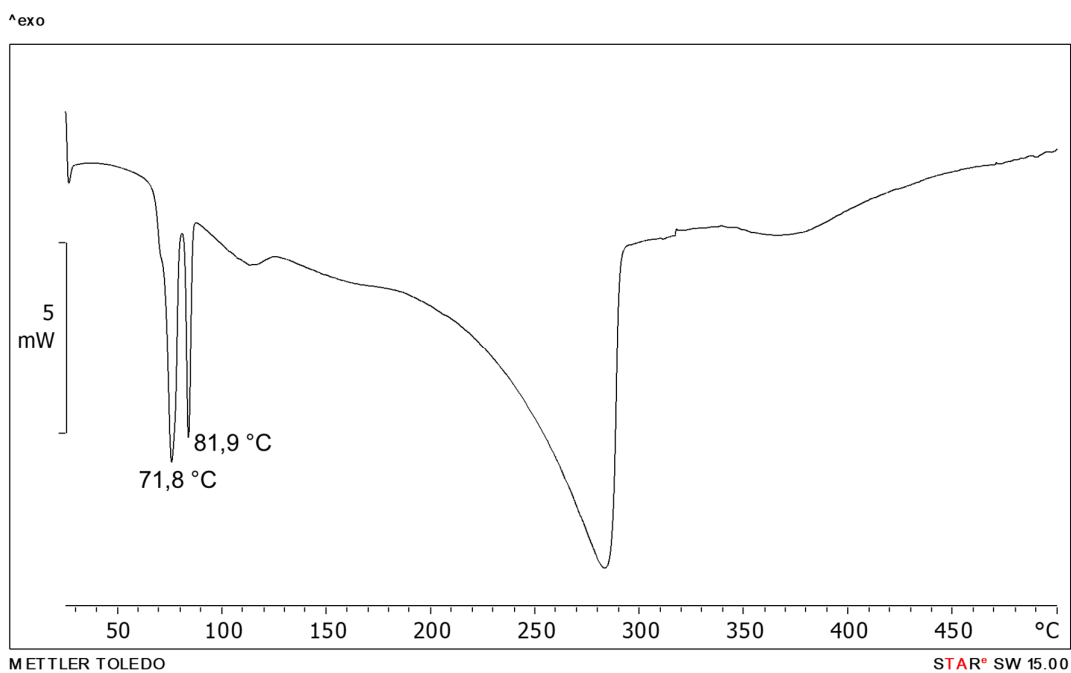
Slika D292. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4ab** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



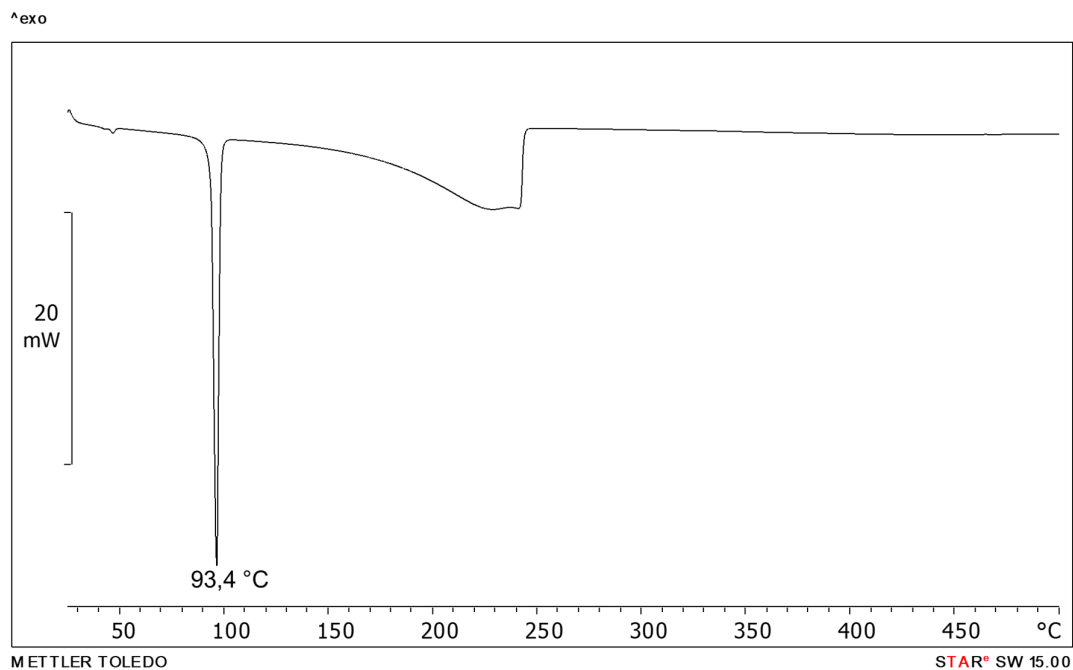
Slika D293. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



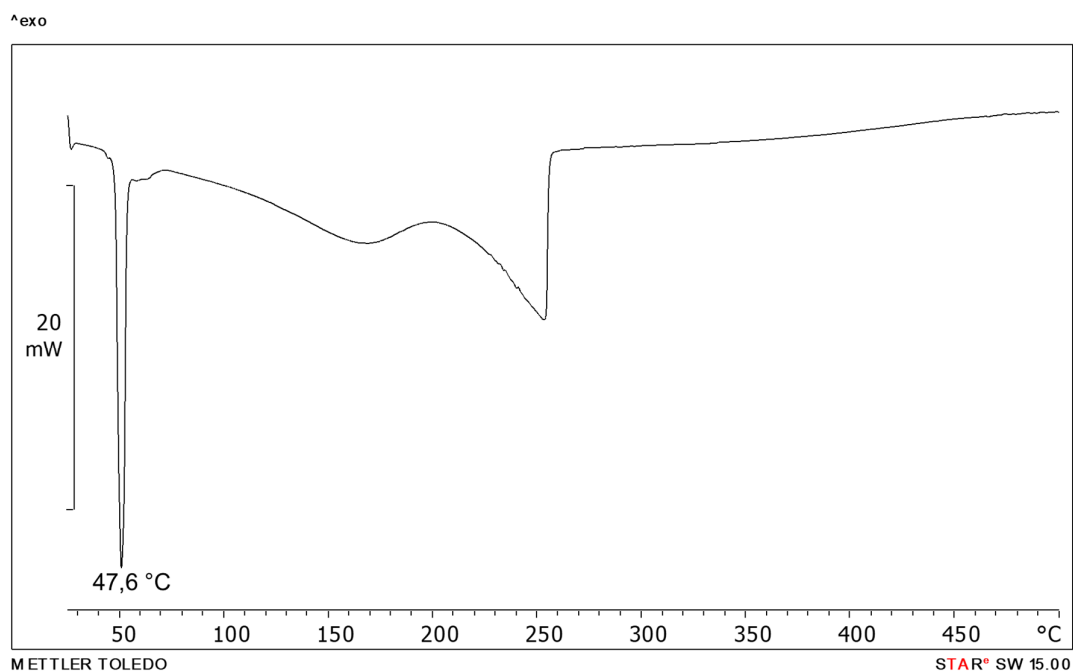
Slika D294. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



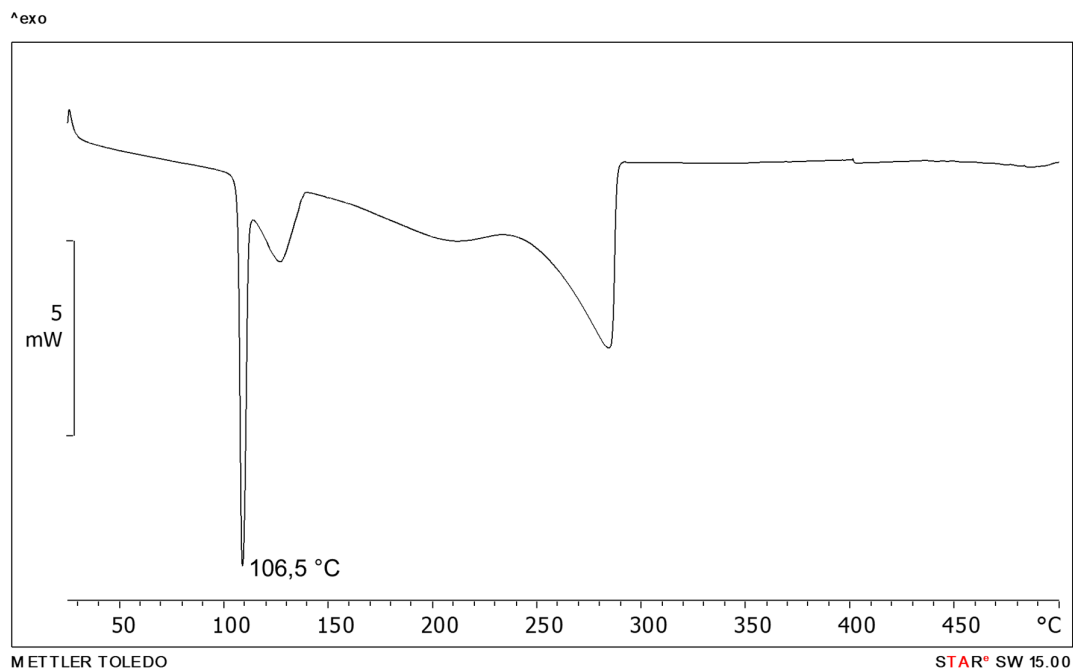
Slika D295. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4abn** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



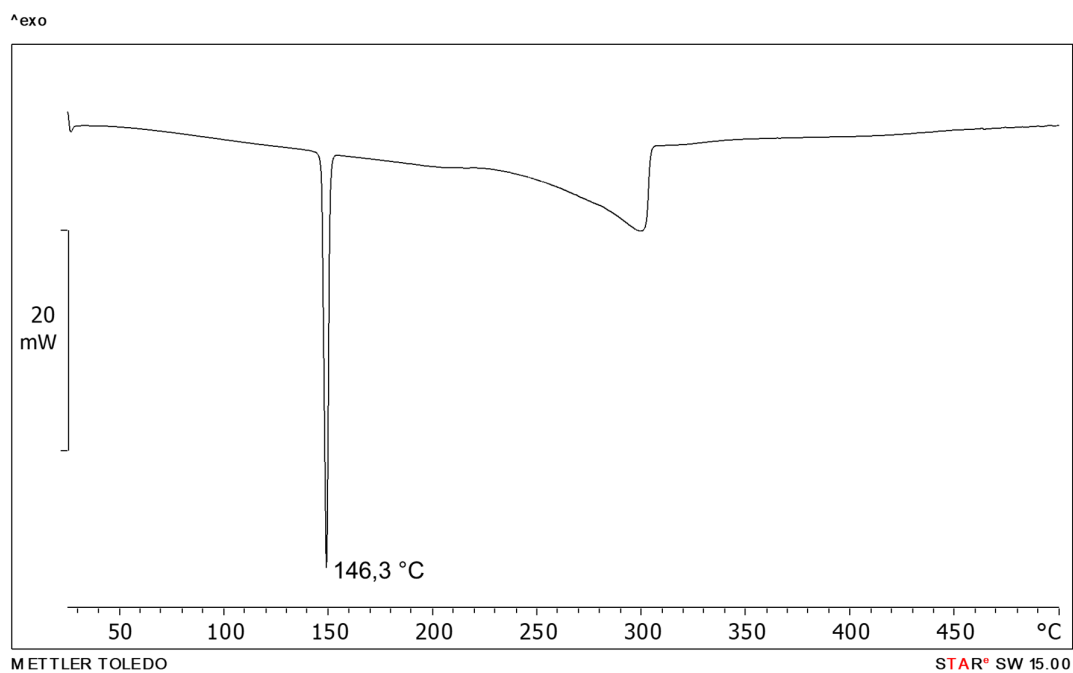
Slika D296. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3abn** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



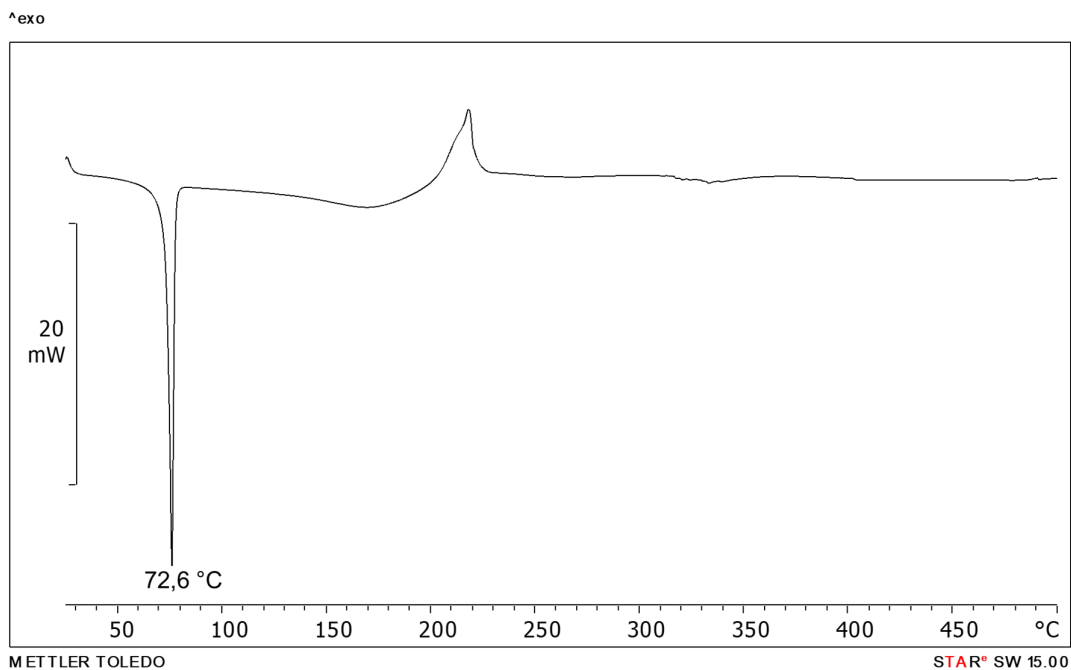
Slika D297. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



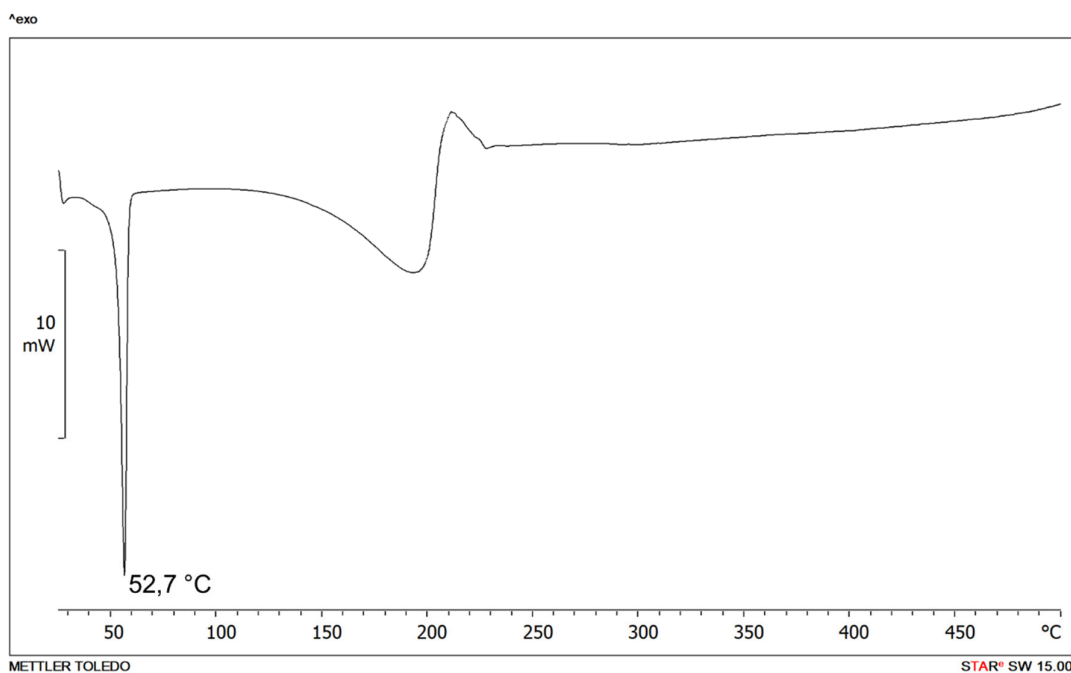
Slika D298. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese 4noa i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 2:1



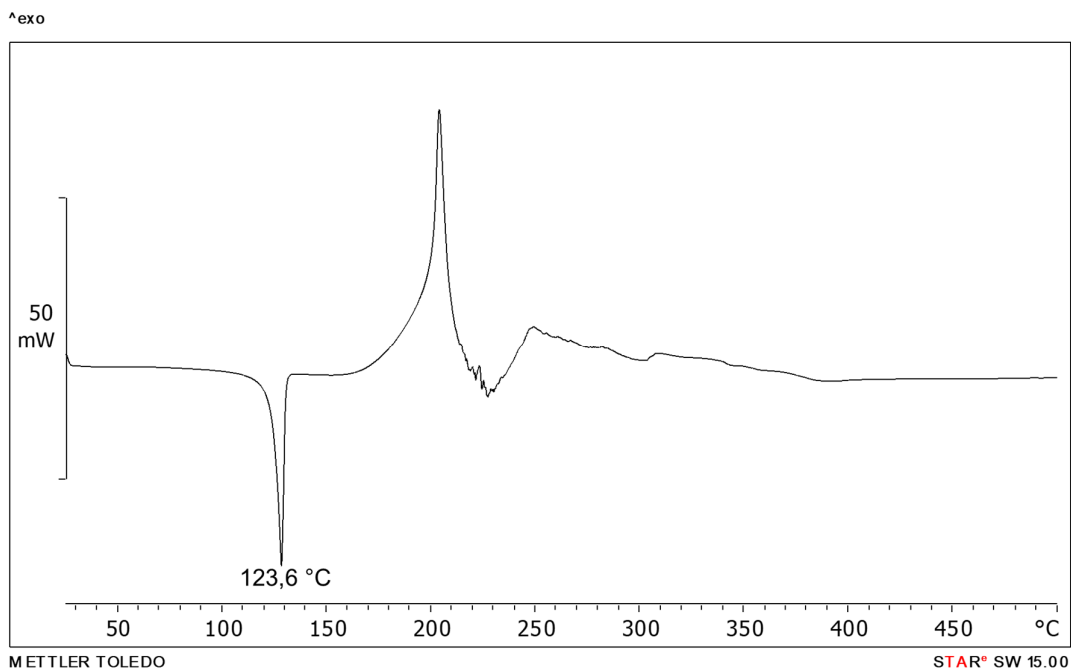
Slika D299. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese 4noa i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 2:1



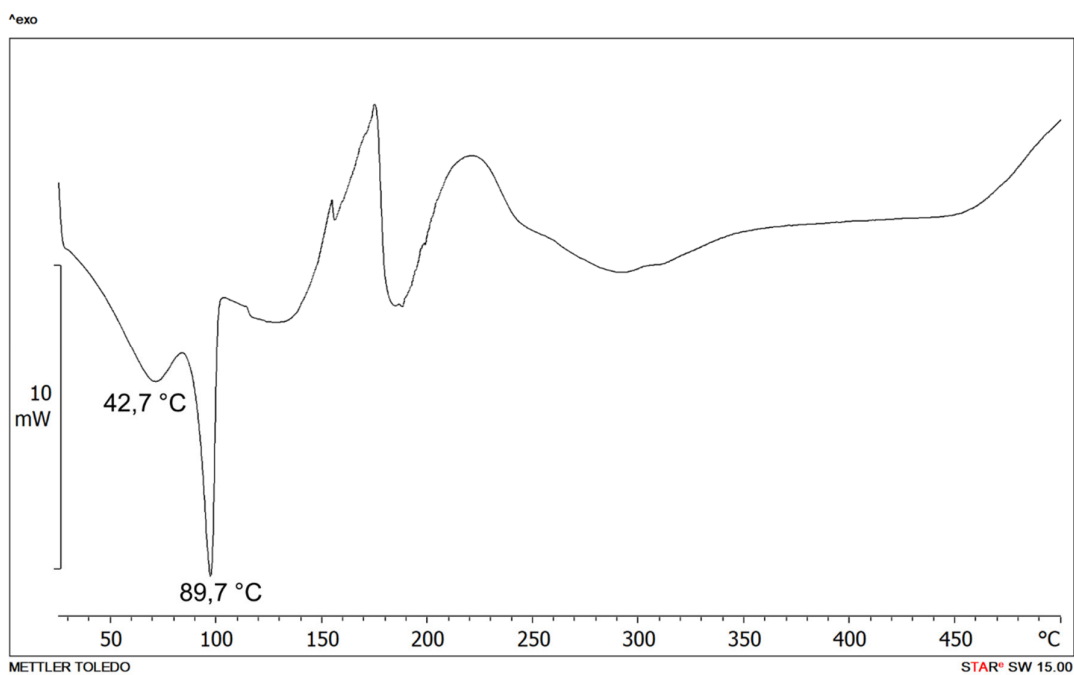
Slika D300. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **5a2mp** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



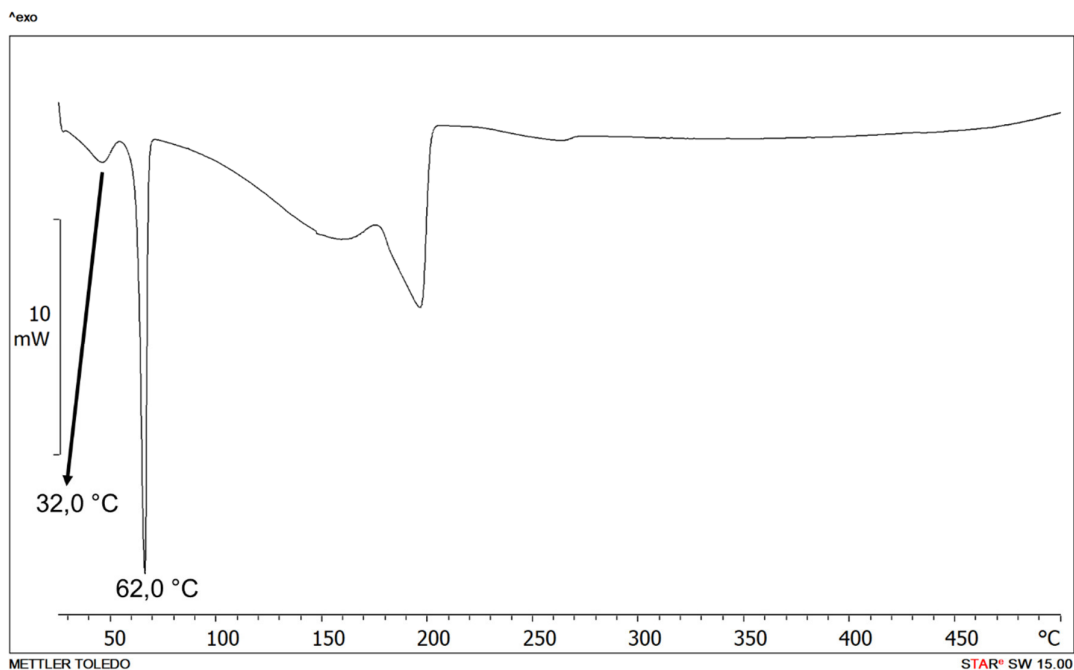
Slika D301. DSC krivulja uzorka dobivenog kristalizacijom reakcijske smjese **5a2mp** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



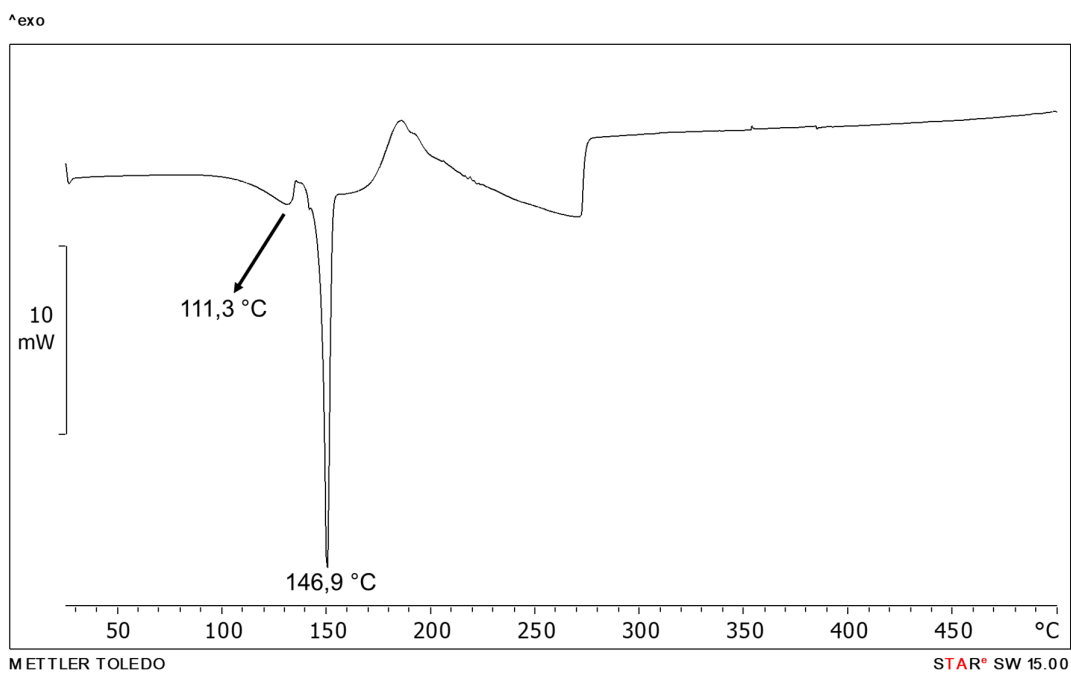
Slika D302. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **5a2mp** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



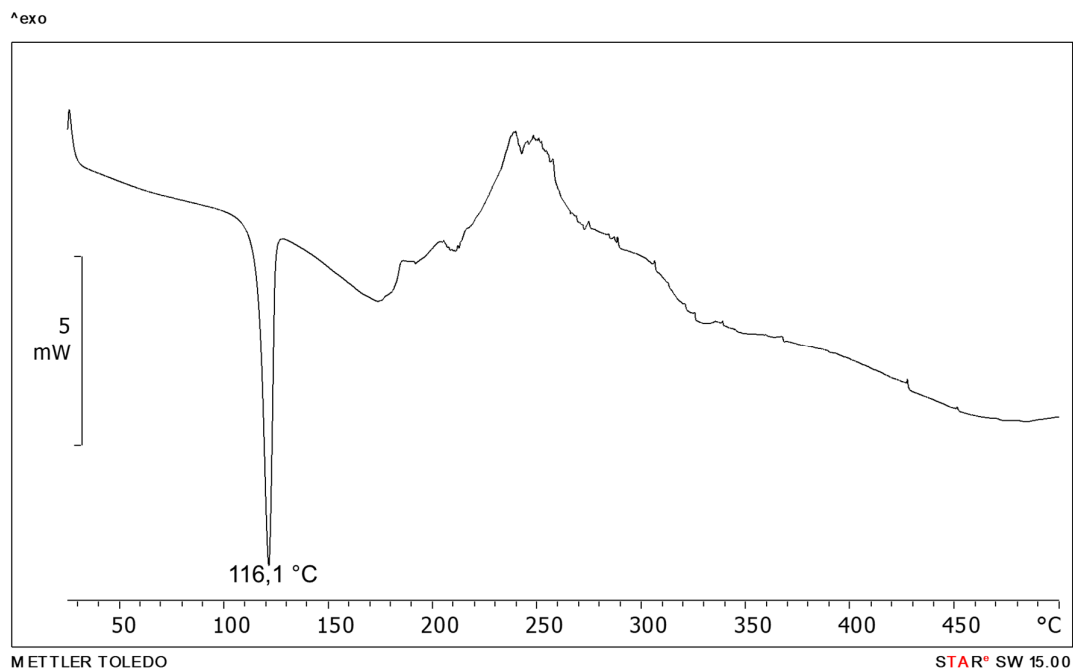
Slika D303. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **am** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



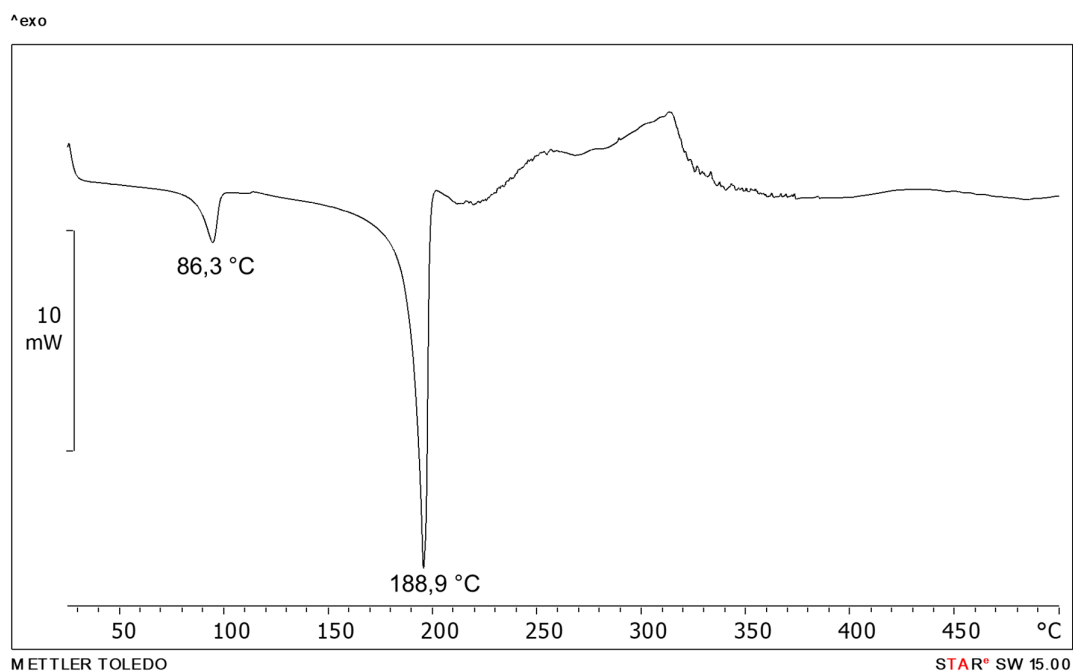
Slika D304. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **am** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



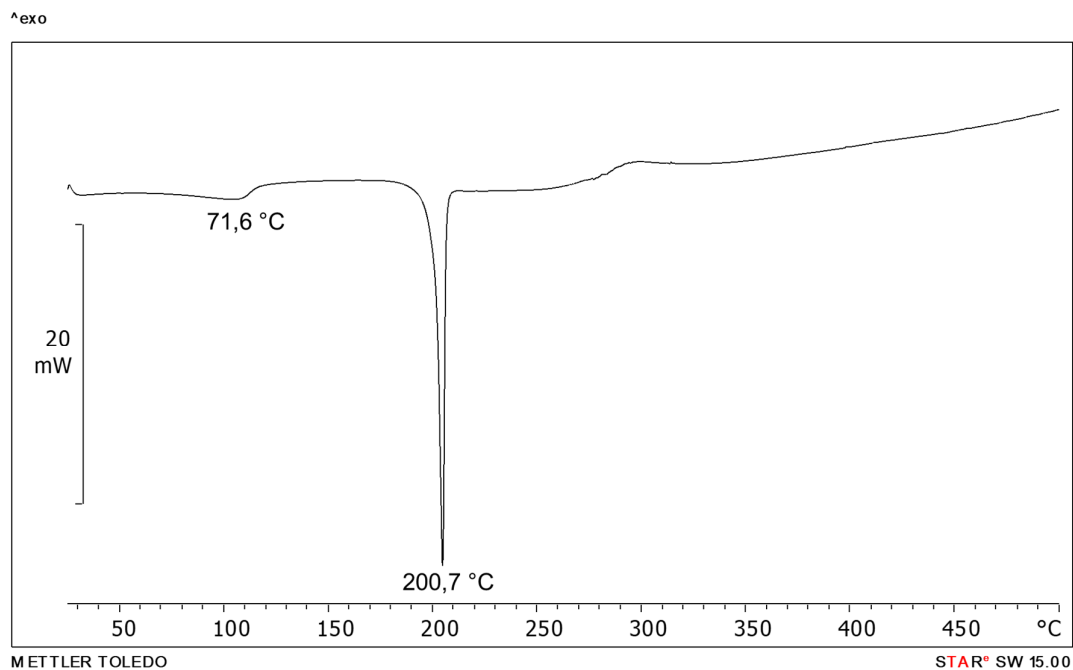
Slika D305. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **am** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2



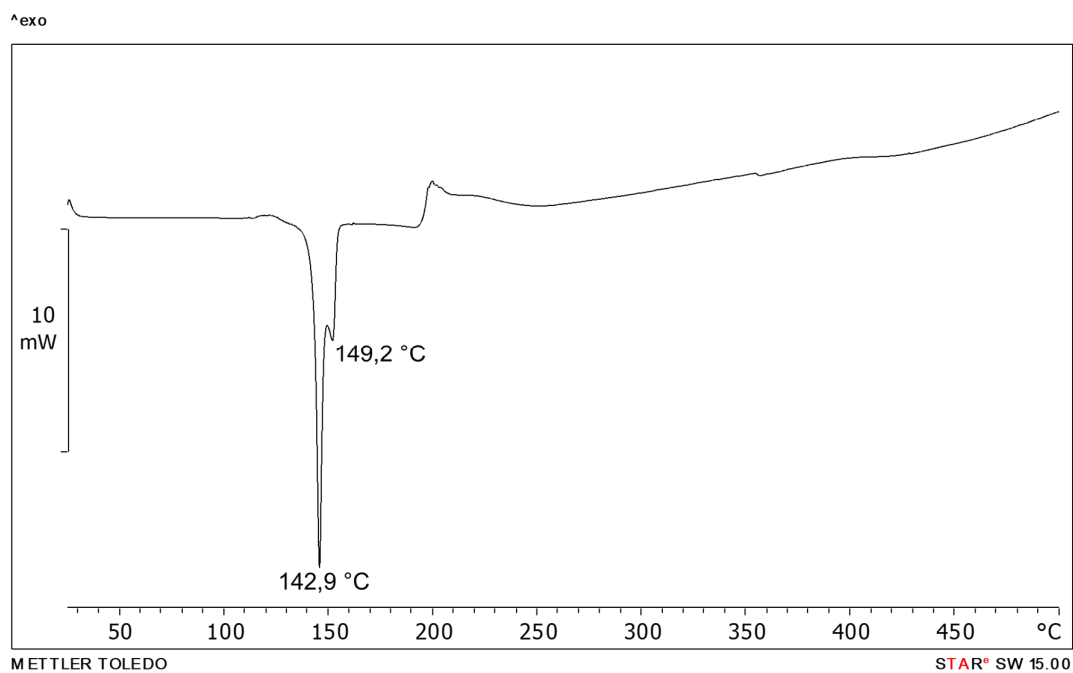
Slika D306. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



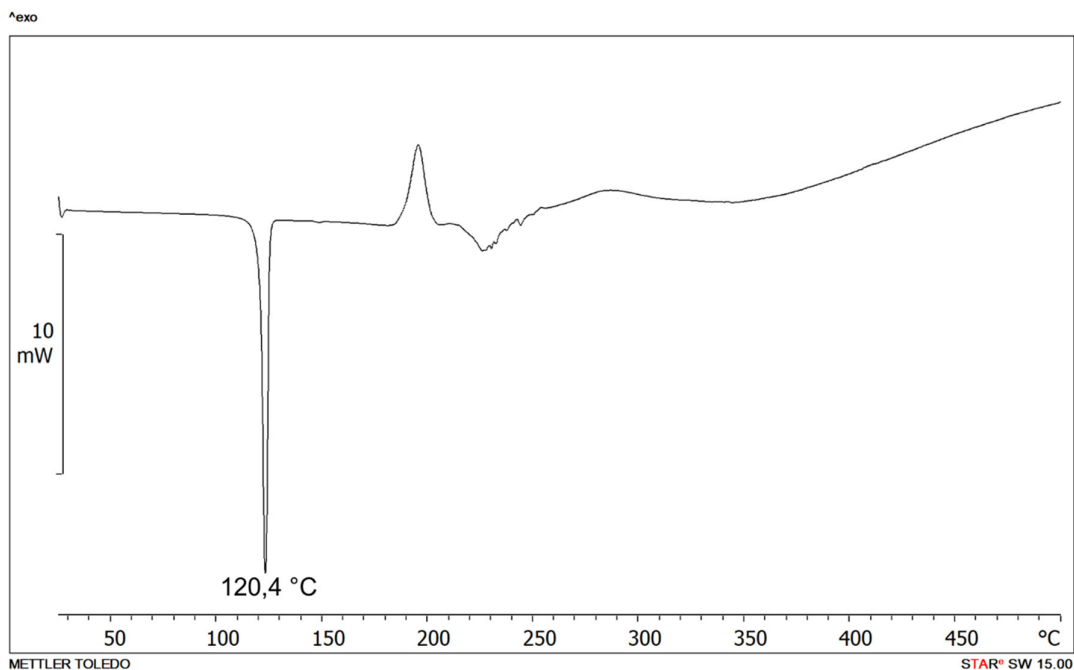
Slika D307. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 4:1



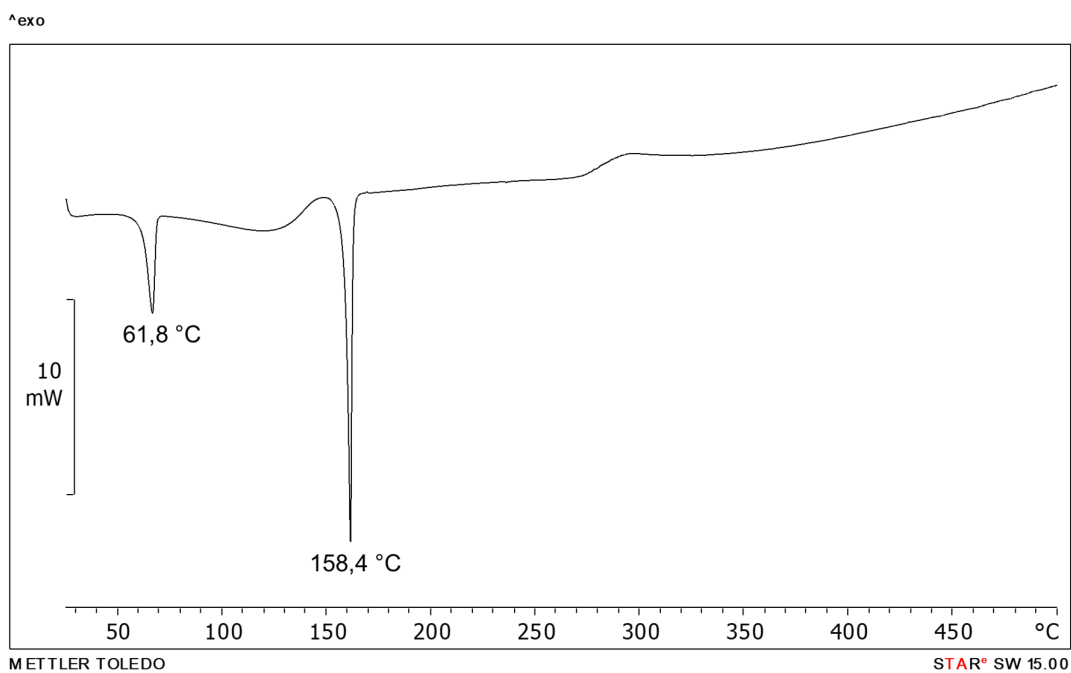
Slika D308. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4aa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



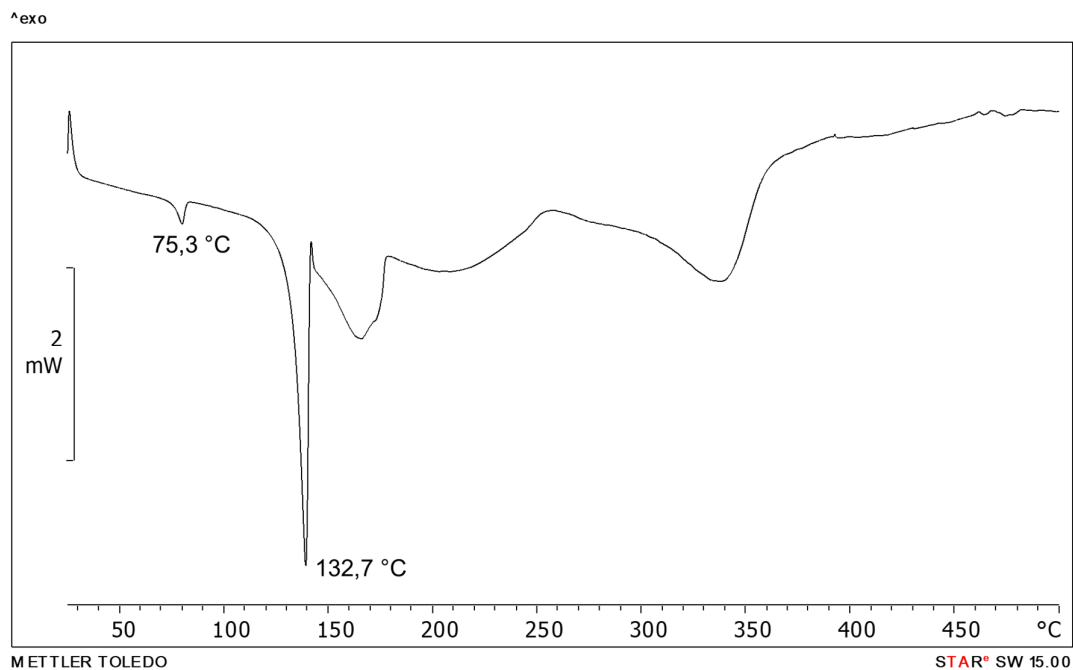
Slika D309. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 4:1



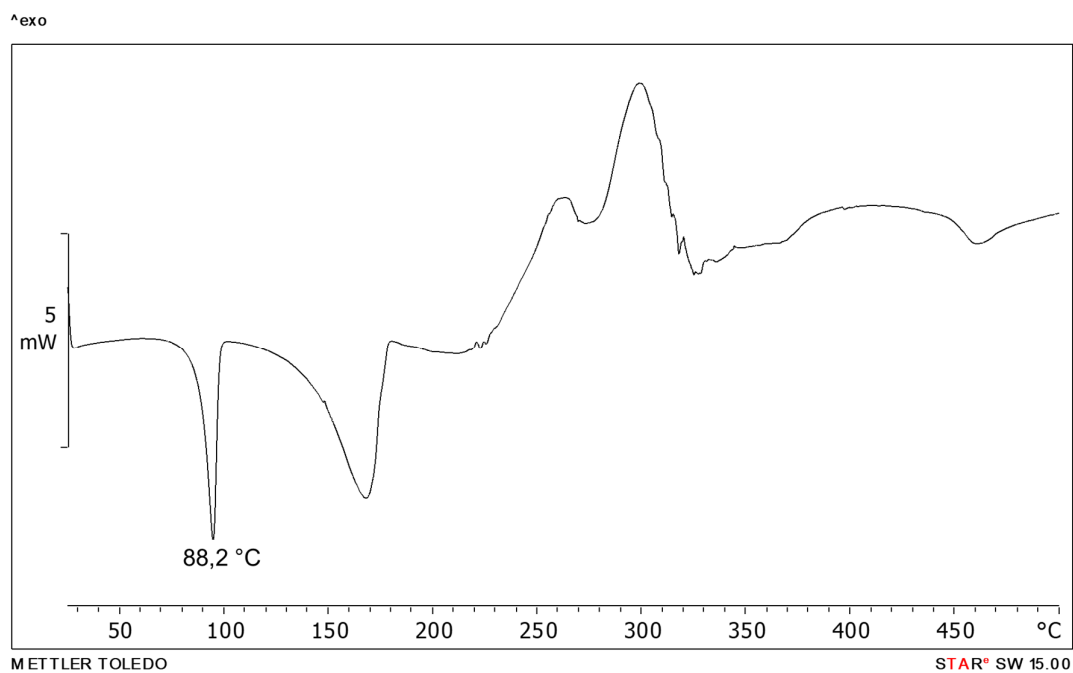
Slika D310. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



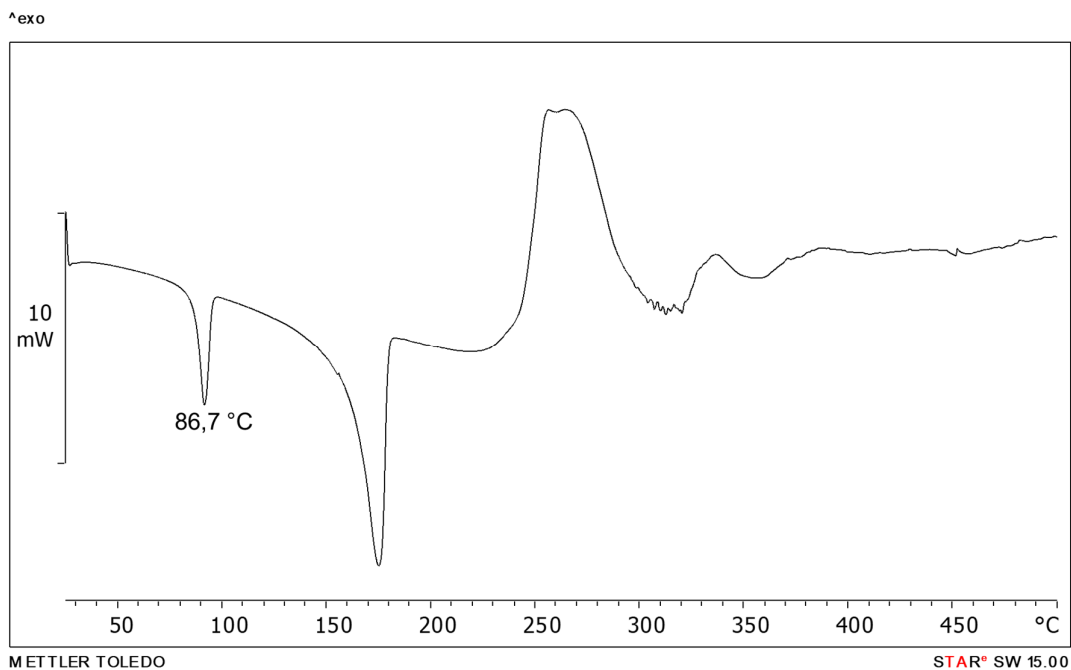
Slika D311. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3aa** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



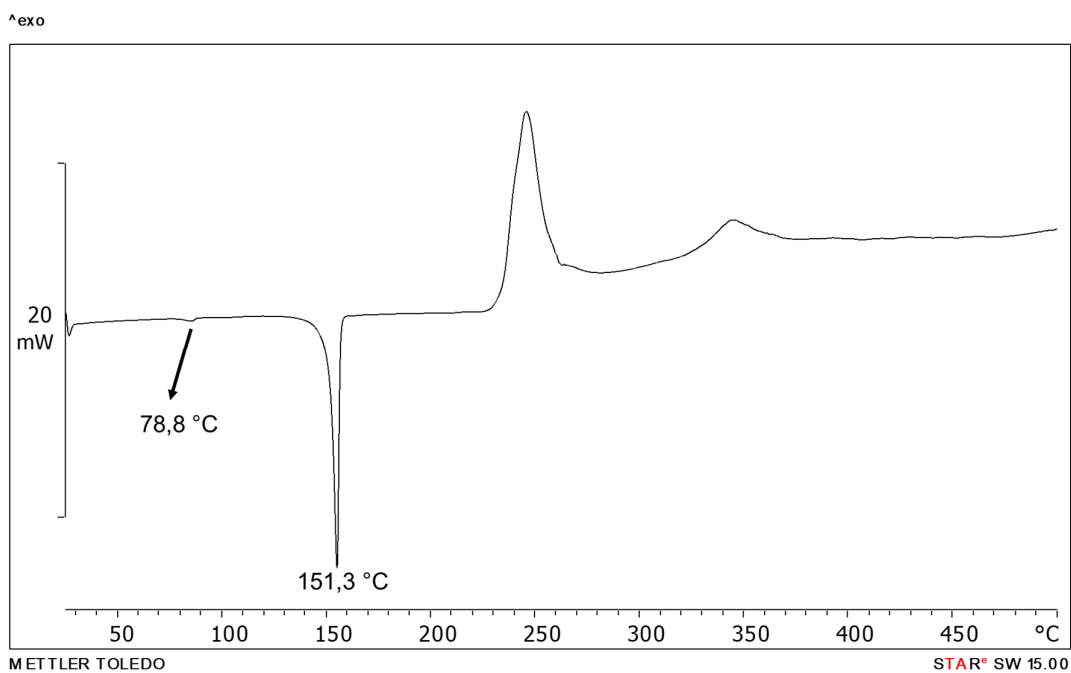
Slika D312. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



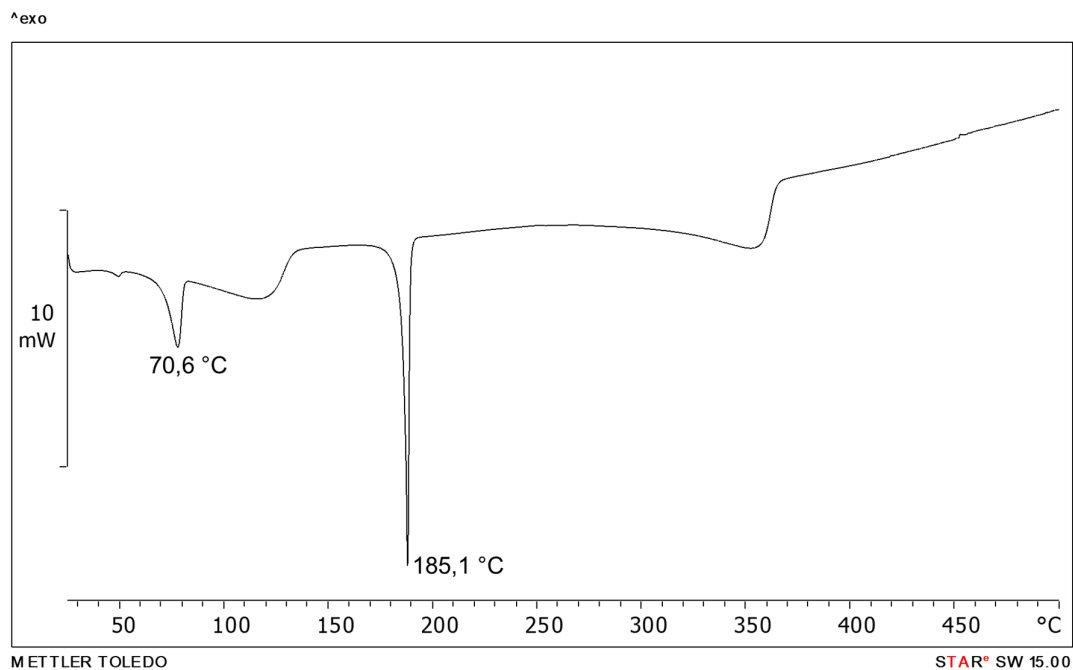
Slika D313. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, što prema podacima difrakcije u polikristalnom uzorku odgovara formi I



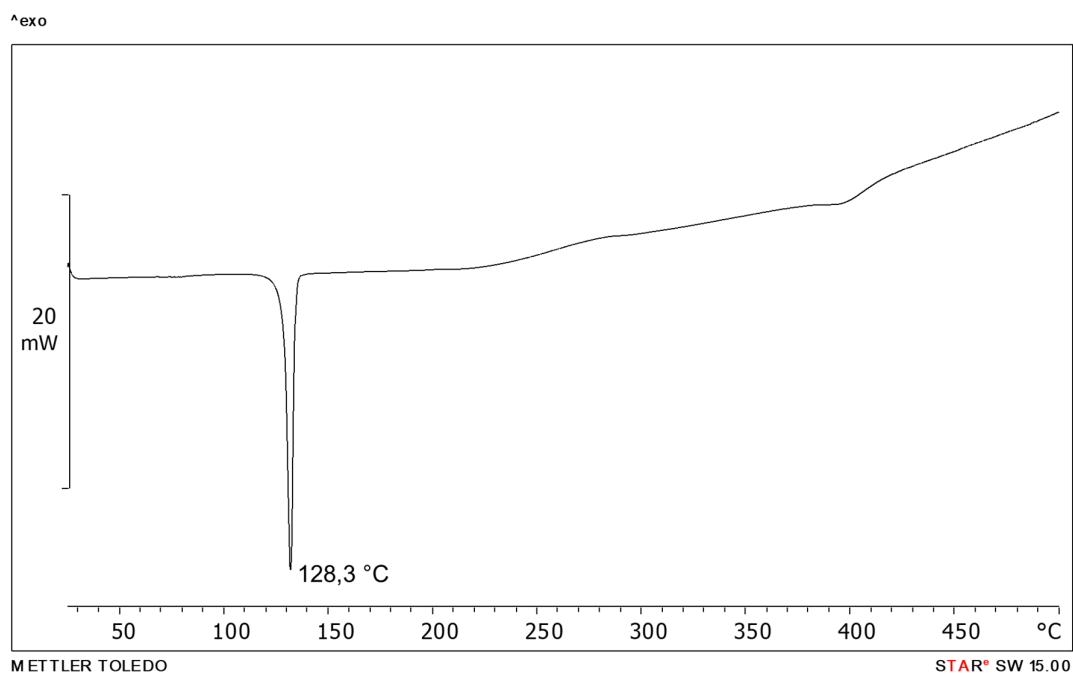
Slika D314. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 3:1



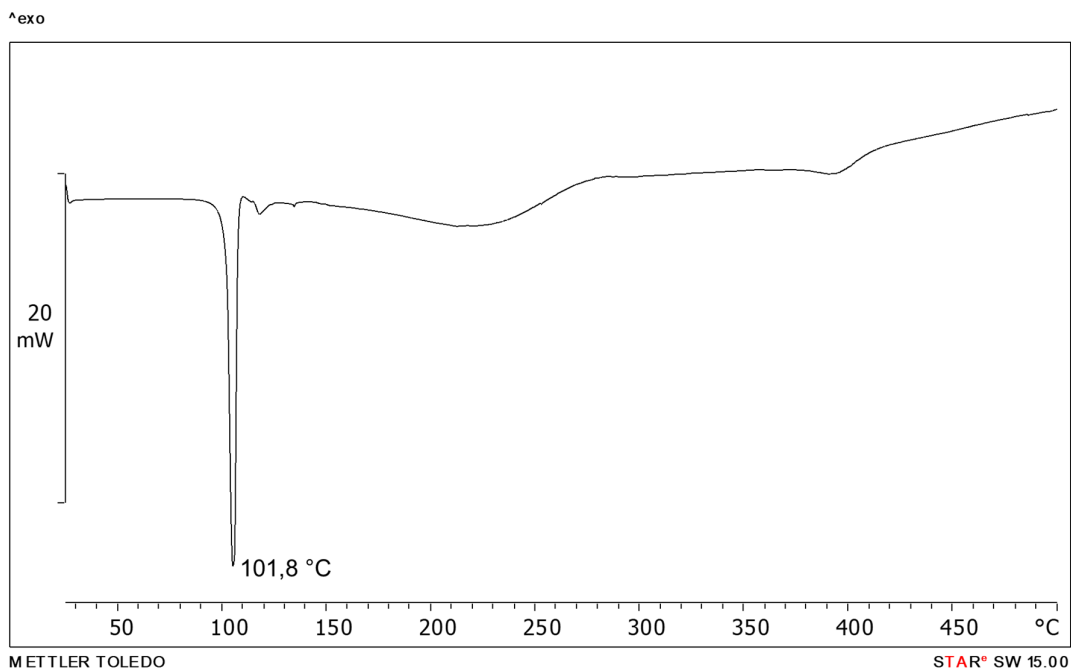
Slika D315. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



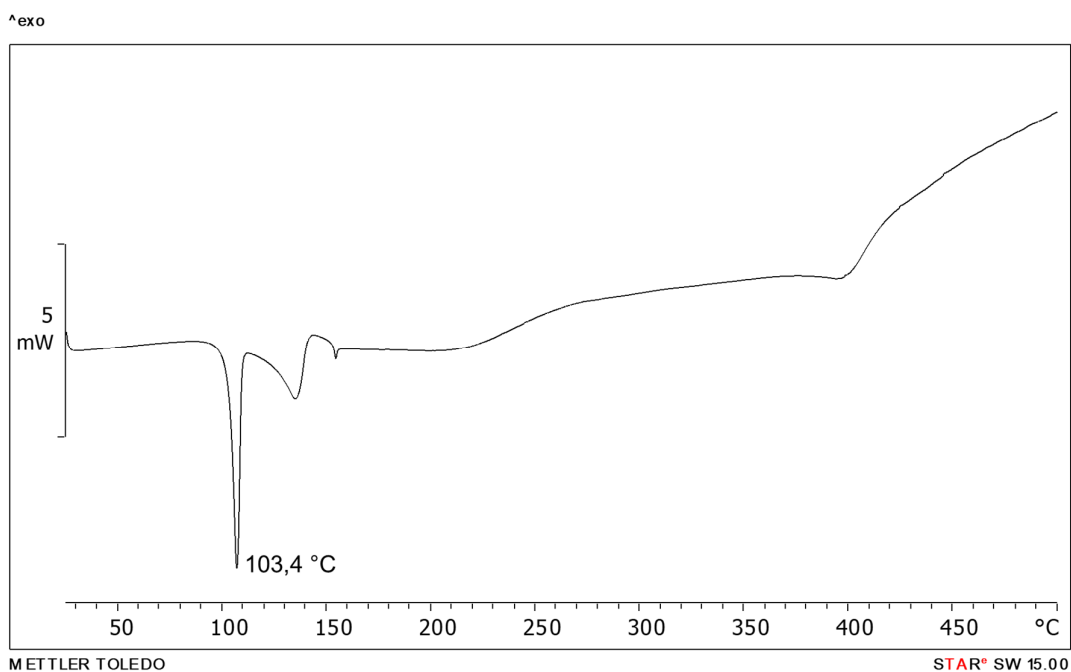
Slika D316. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3ap** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



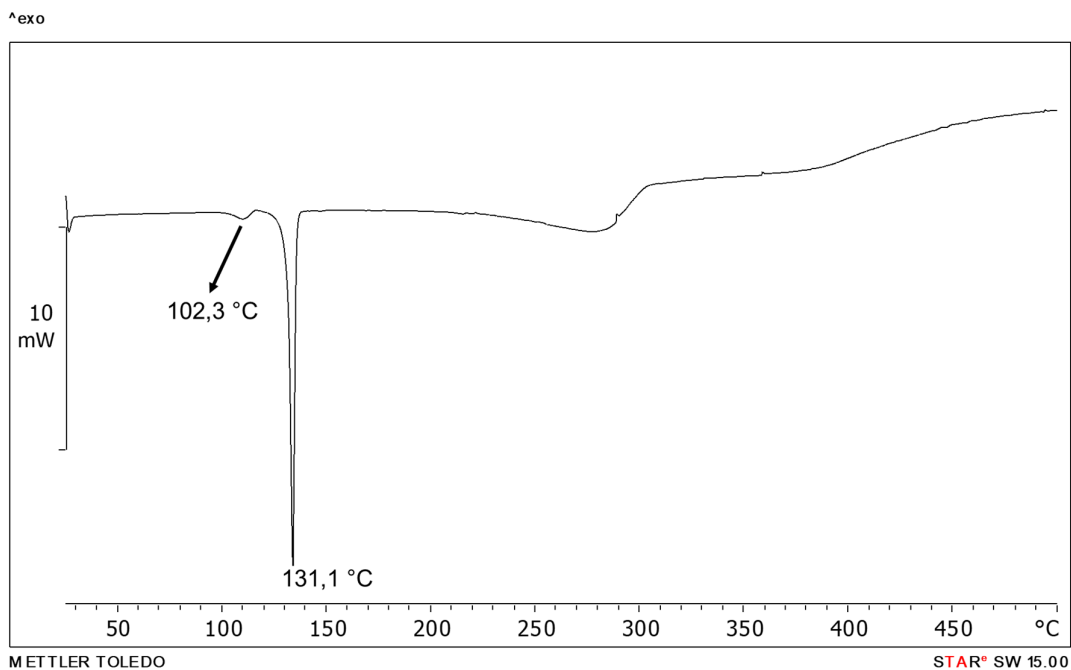
Slika D317. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



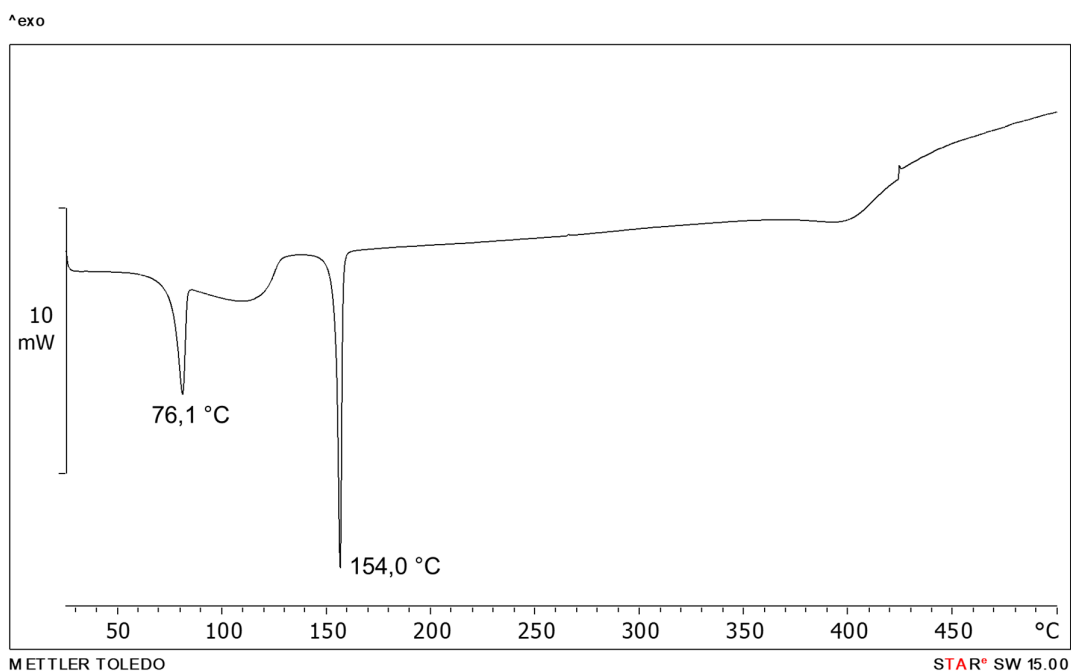
Slika D318. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



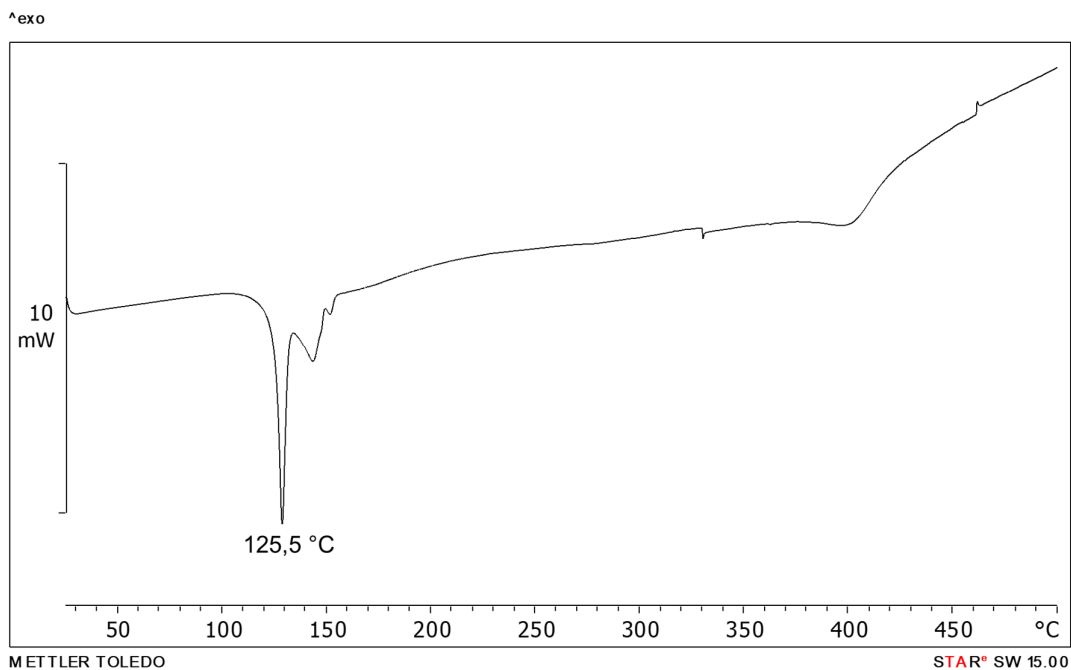
Slika D319. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



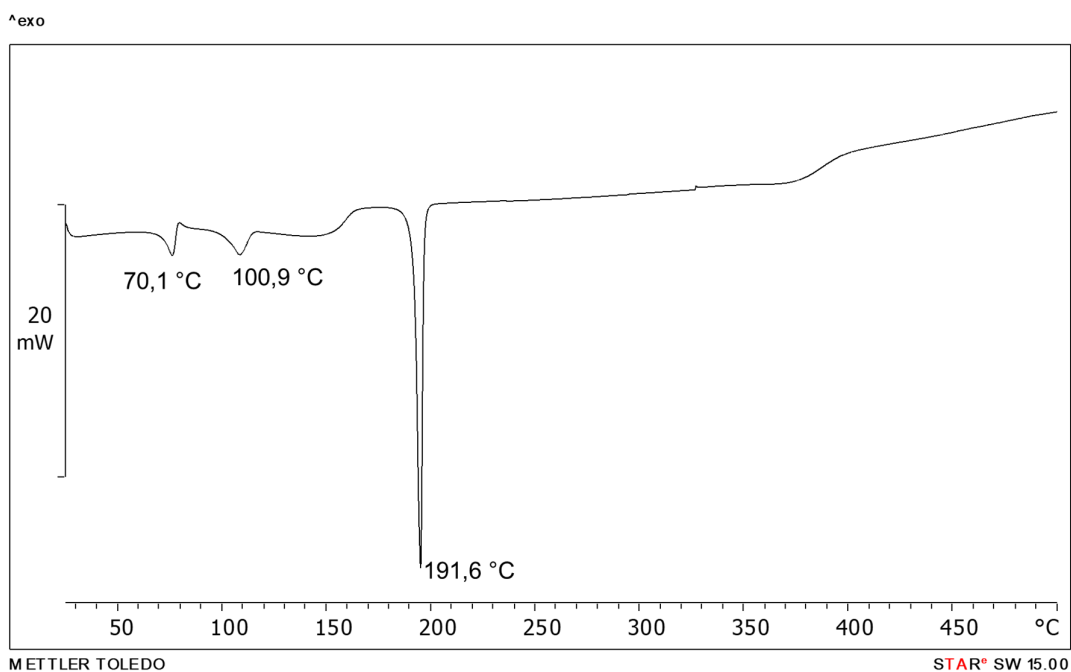
Slika D320. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **135tfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



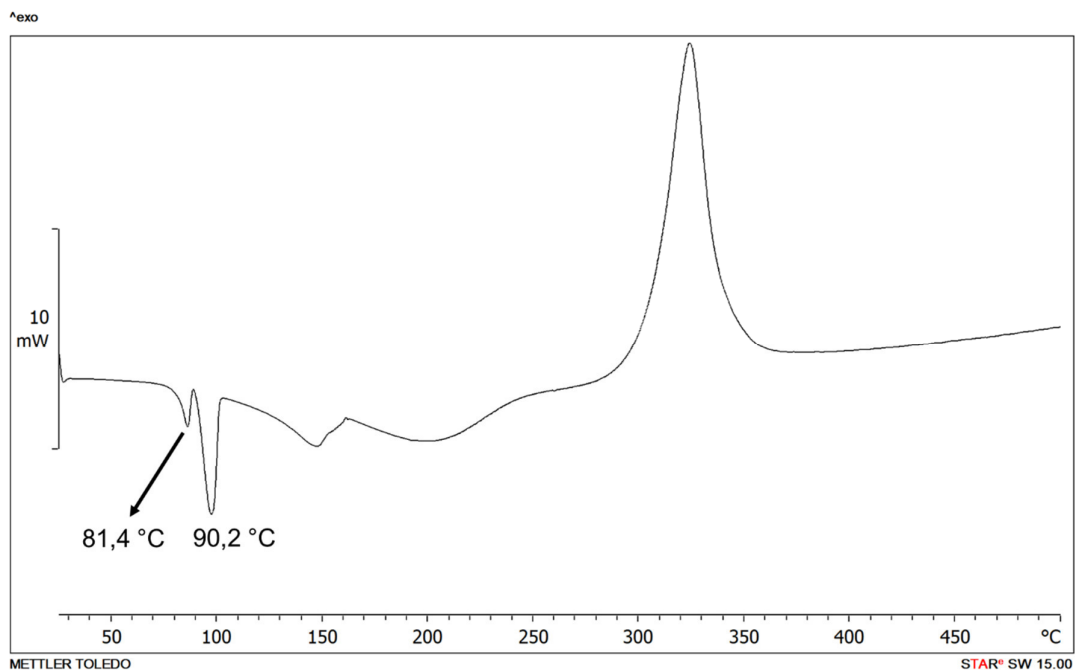
Slika D321. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



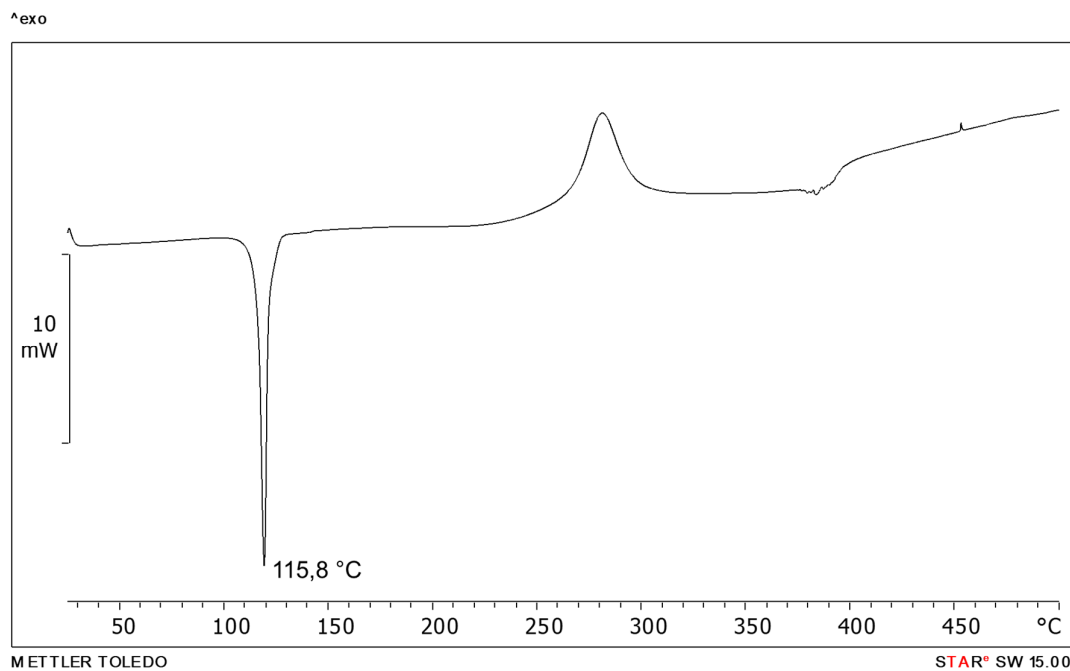
Slika D322. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n4ab** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



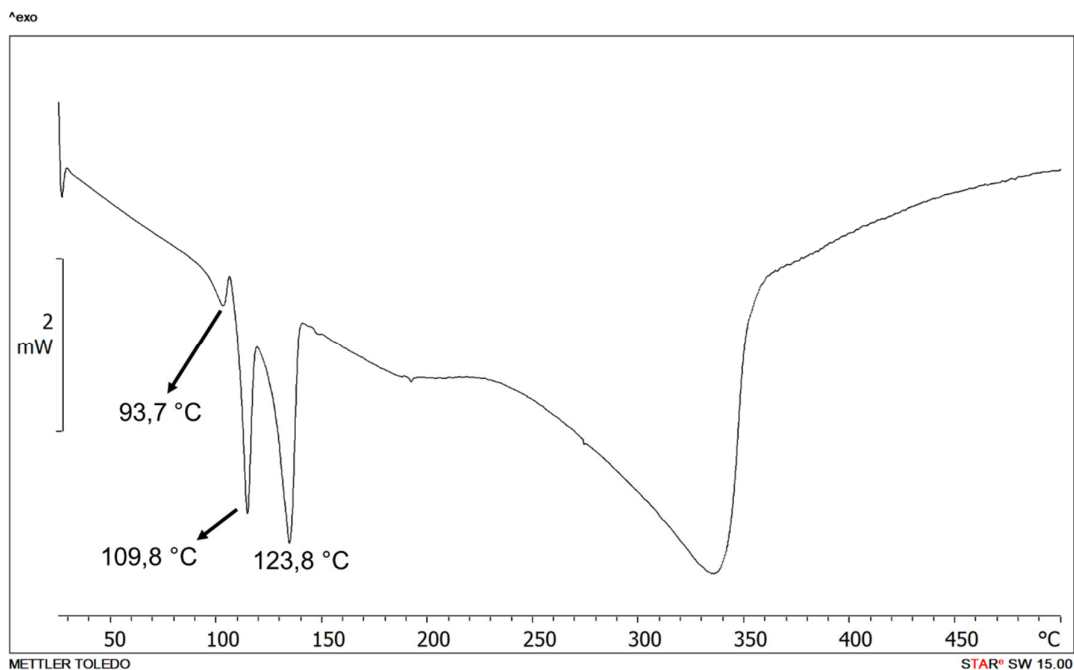
Slika D323. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3abn** i **14tfbb** u stehiometrijskom omjeru 2:1



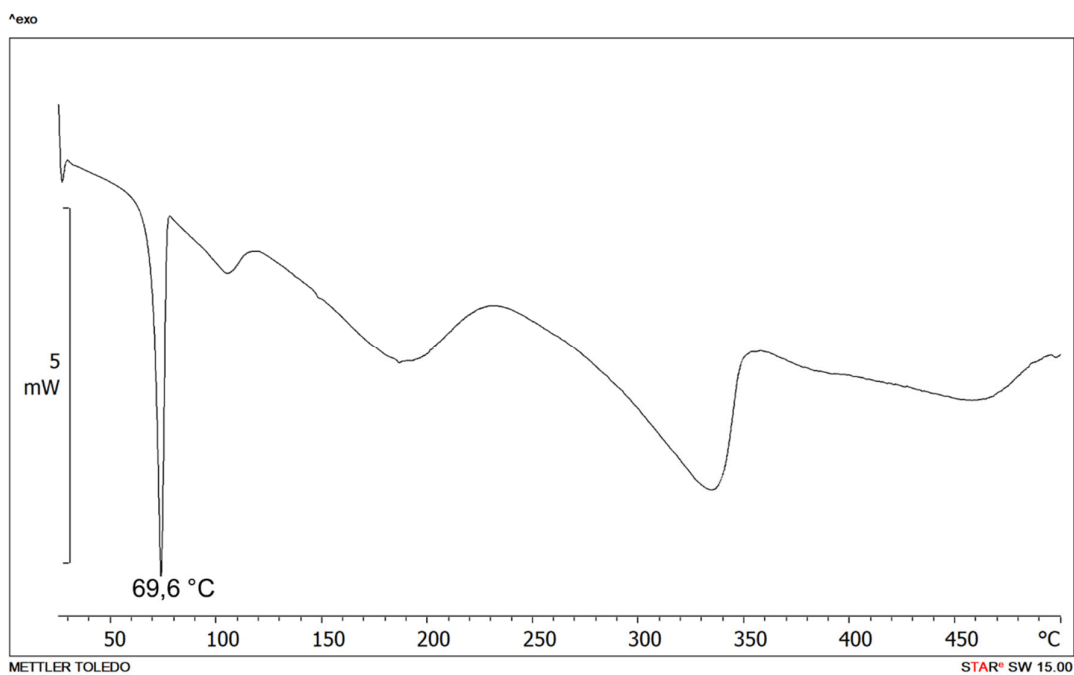
Slika D324. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n3na** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



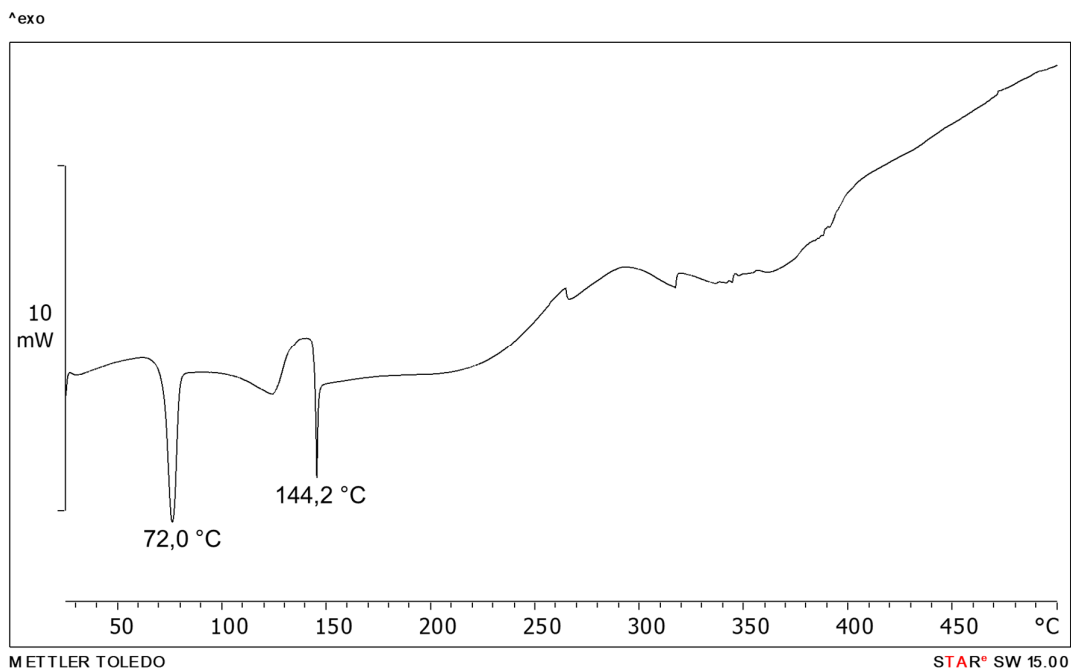
Slika D325. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



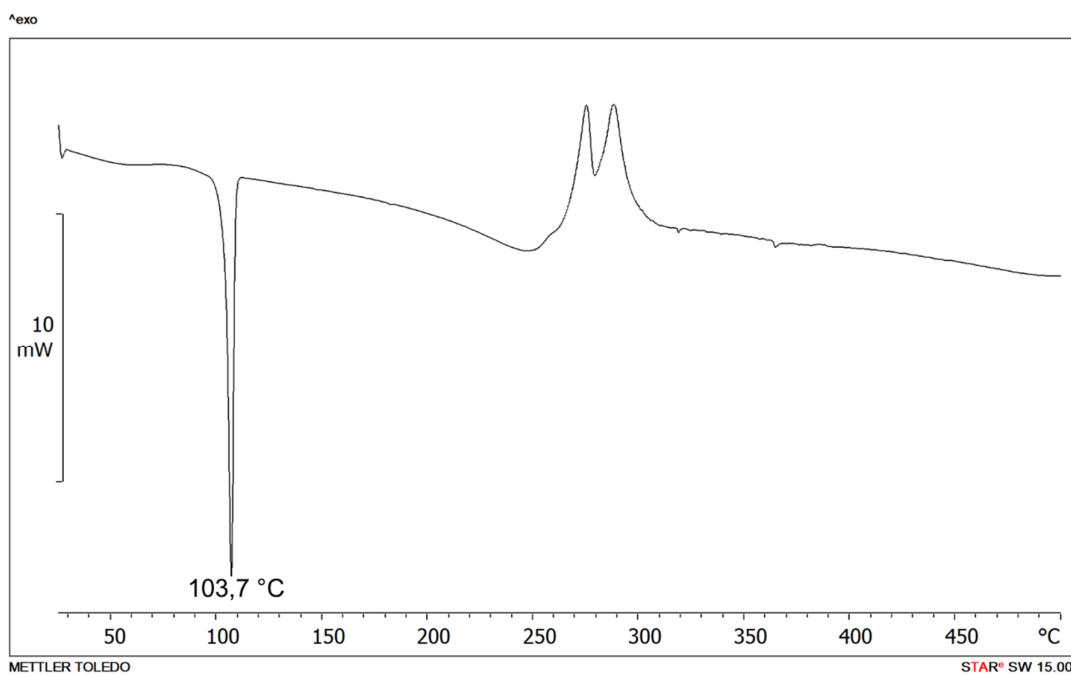
Slika D326. DSC krivulja uzorka dobivenog kristalizacijom iz pentan-2-onske otopine reakcijske smjese **n5a2mp** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



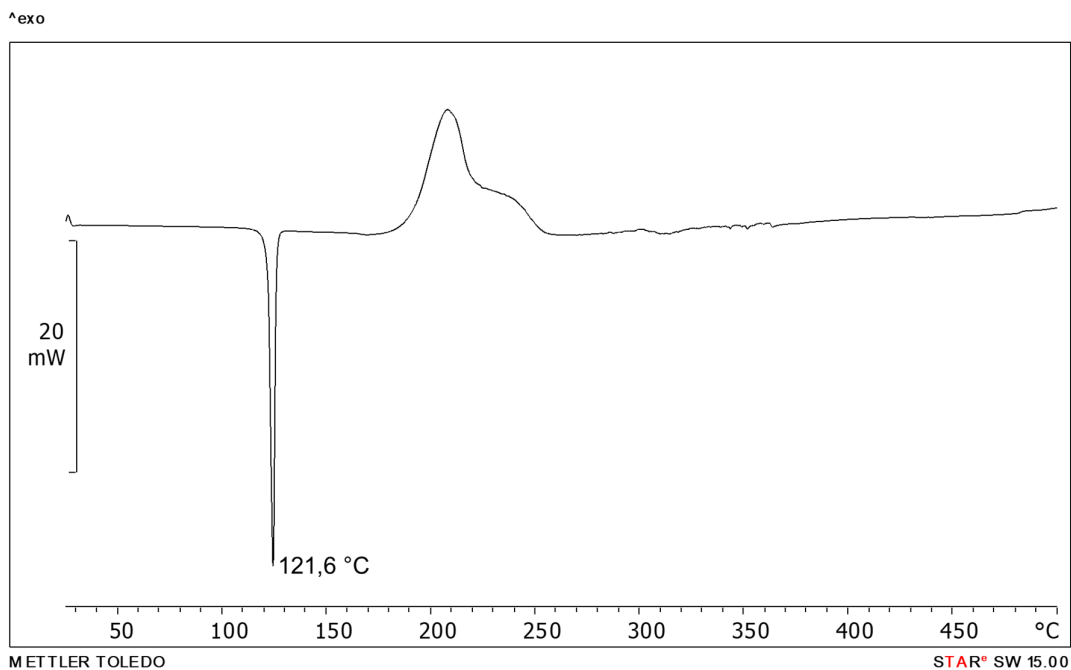
Slika D327. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



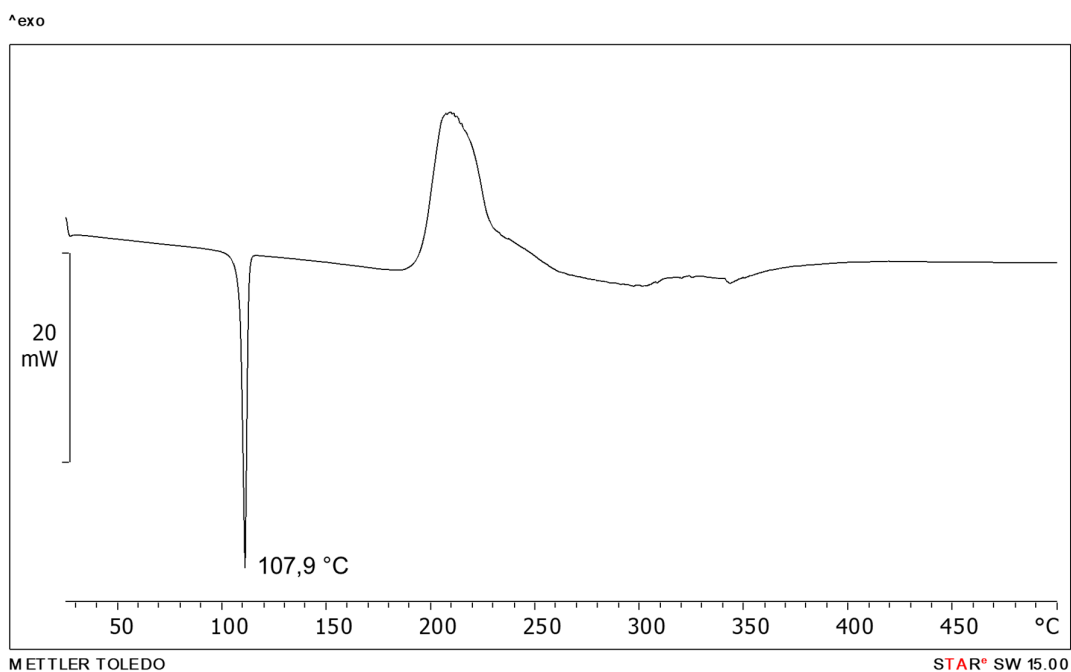
Slika D328. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



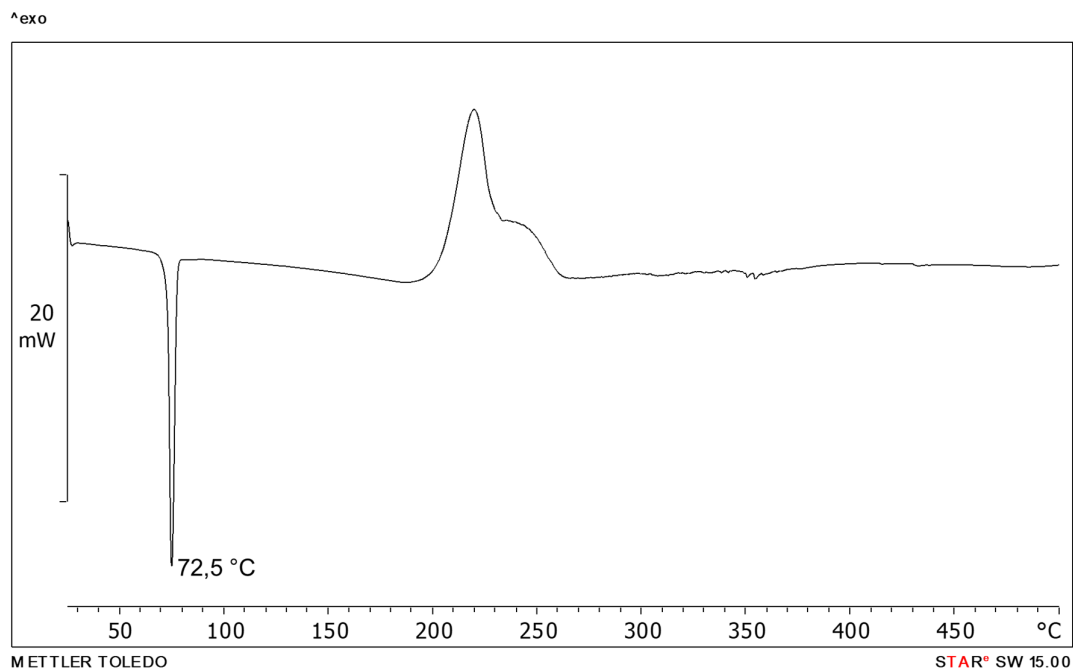
Slika D329. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **n5a2mp** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



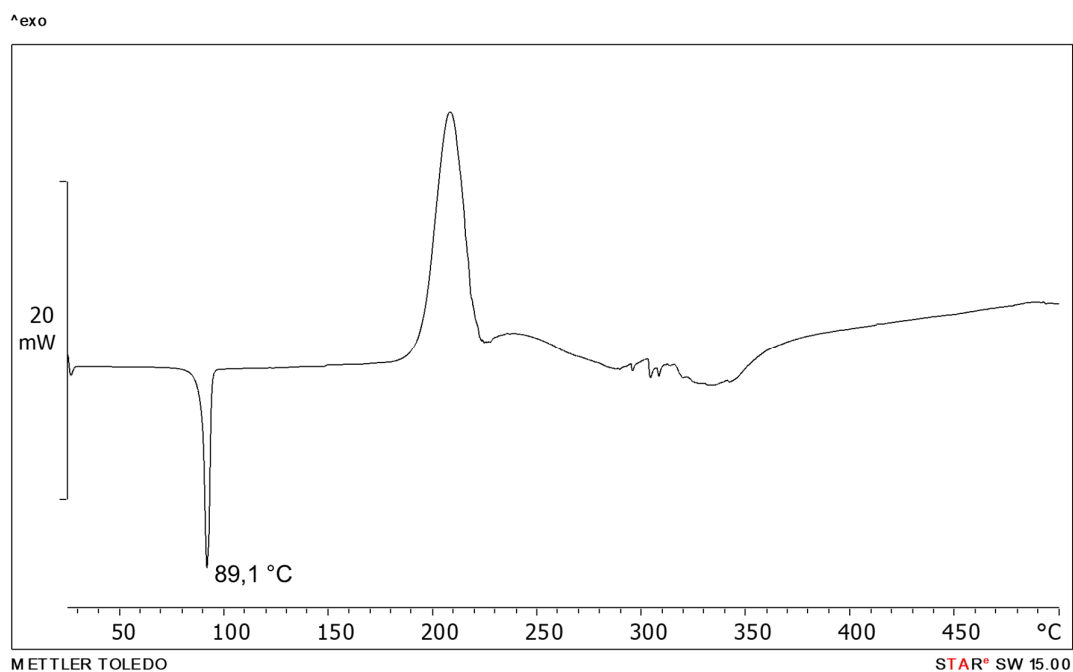
Slika D330. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



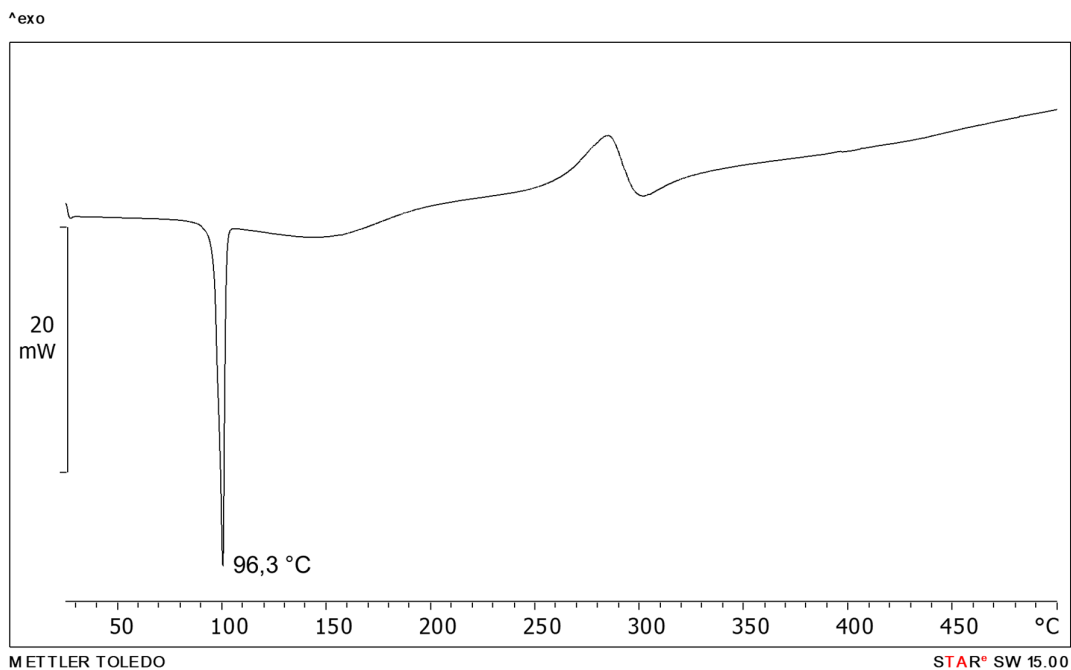
Slika D331. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



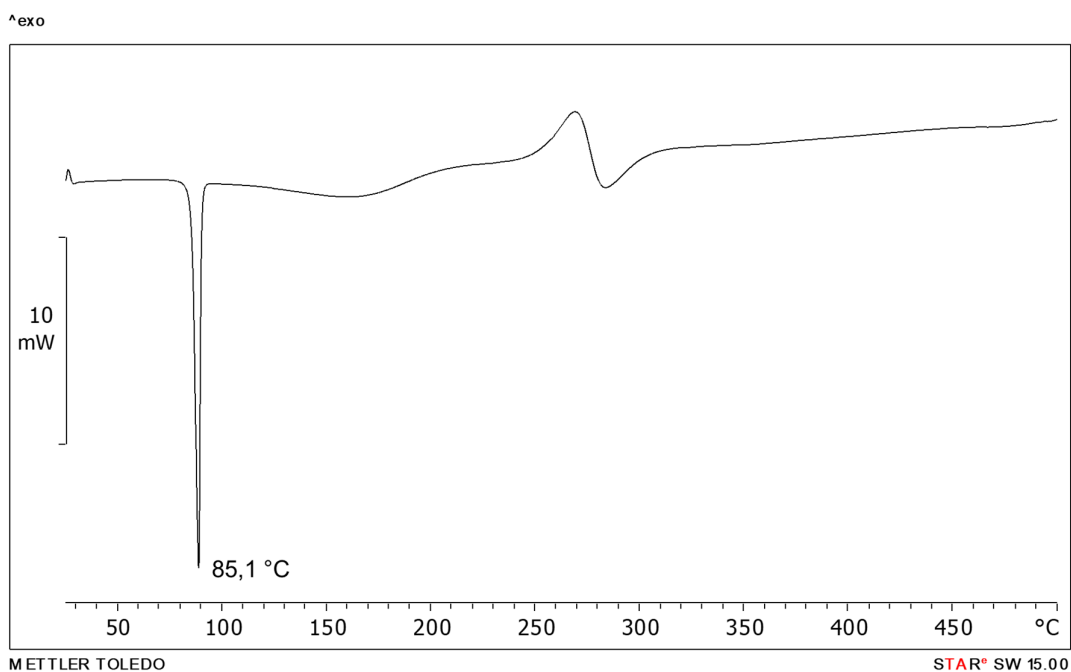
Slika D332. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



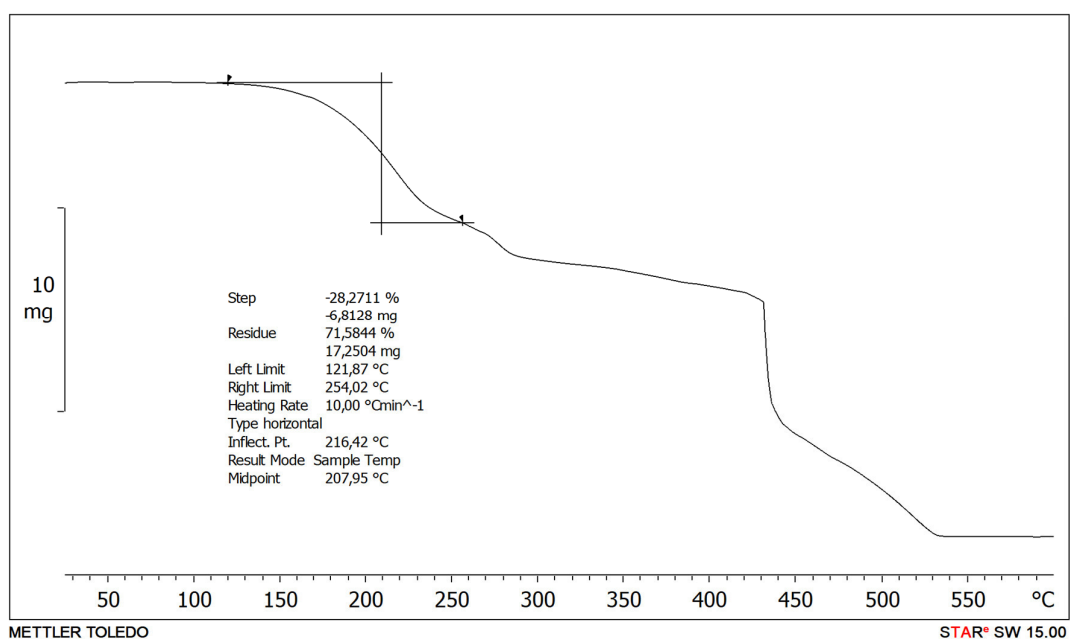
Slika D333. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



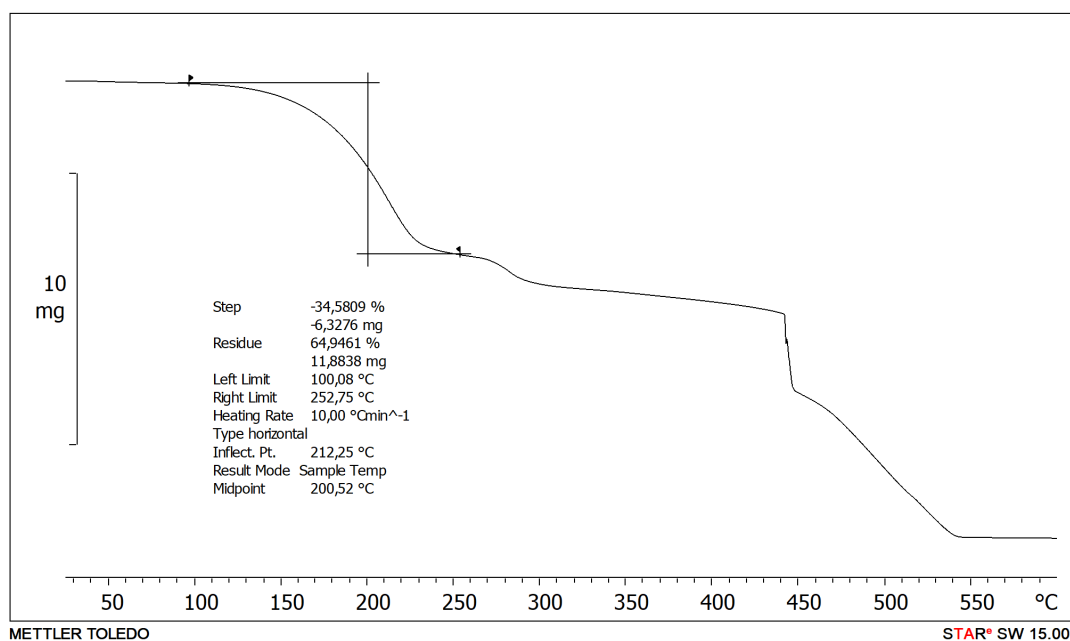
Slika D334. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



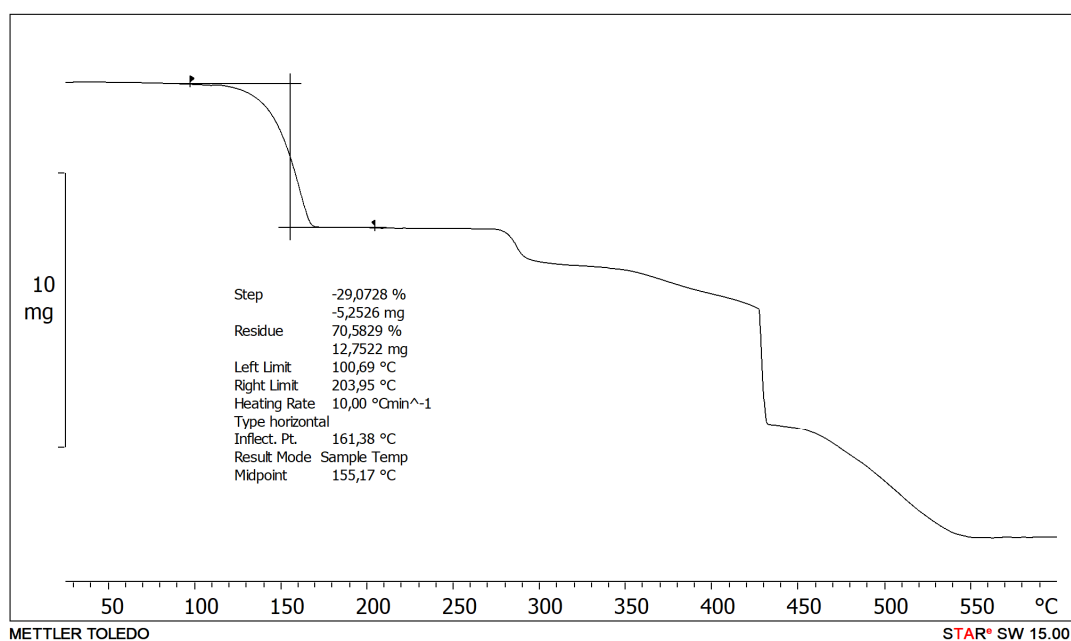
Slika D335. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nam** i **14tffb** u stehiometrijskom omjeru 1:1



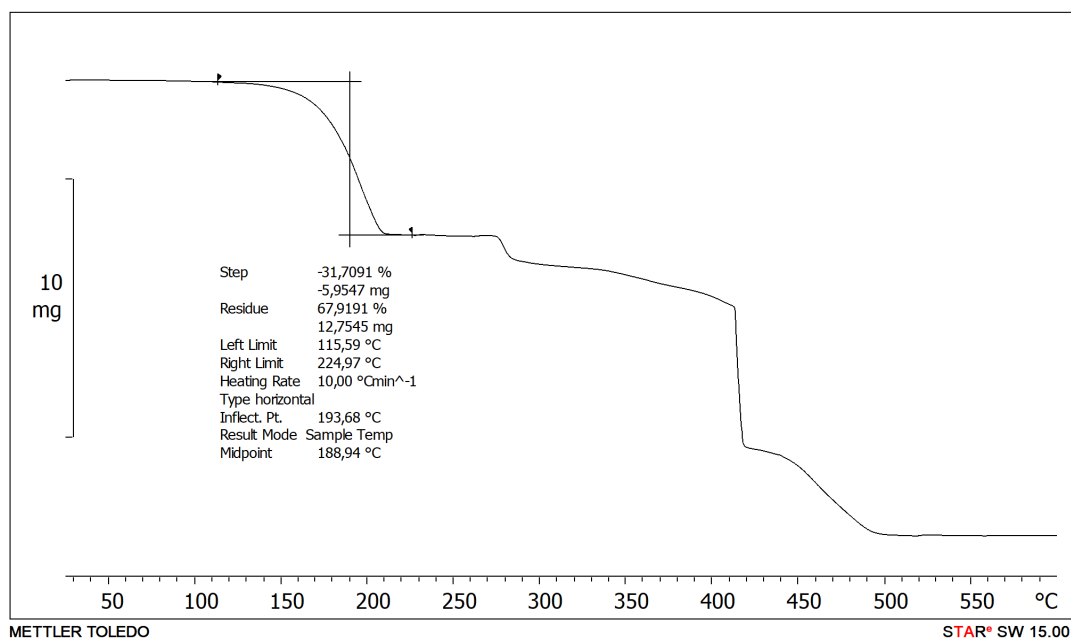
Slika D336. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n4aa})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



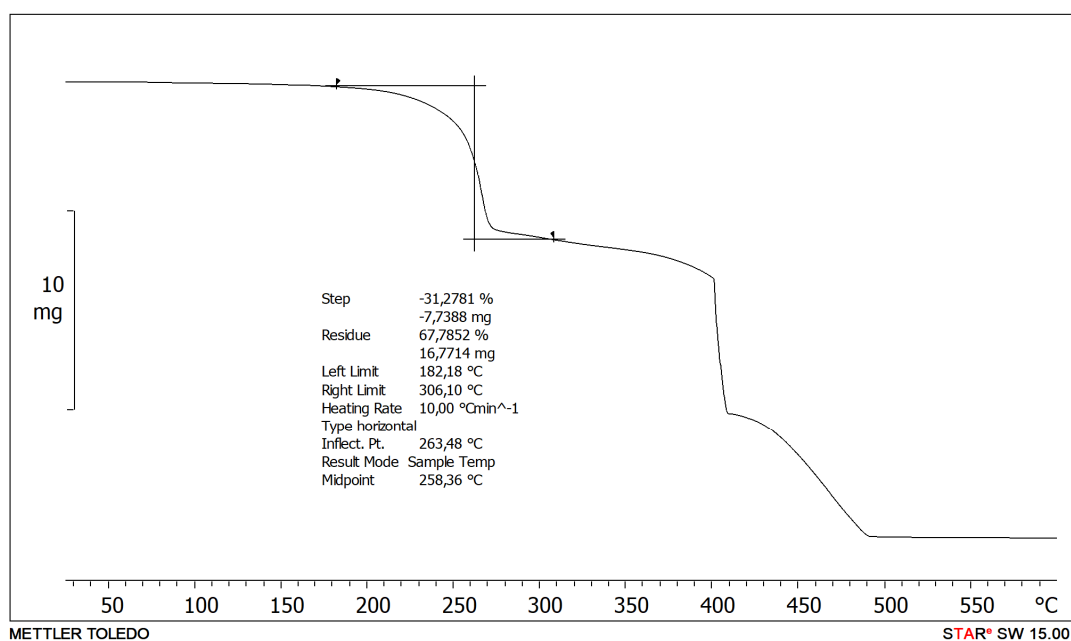
Slika D337. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n4aa})_2$ i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



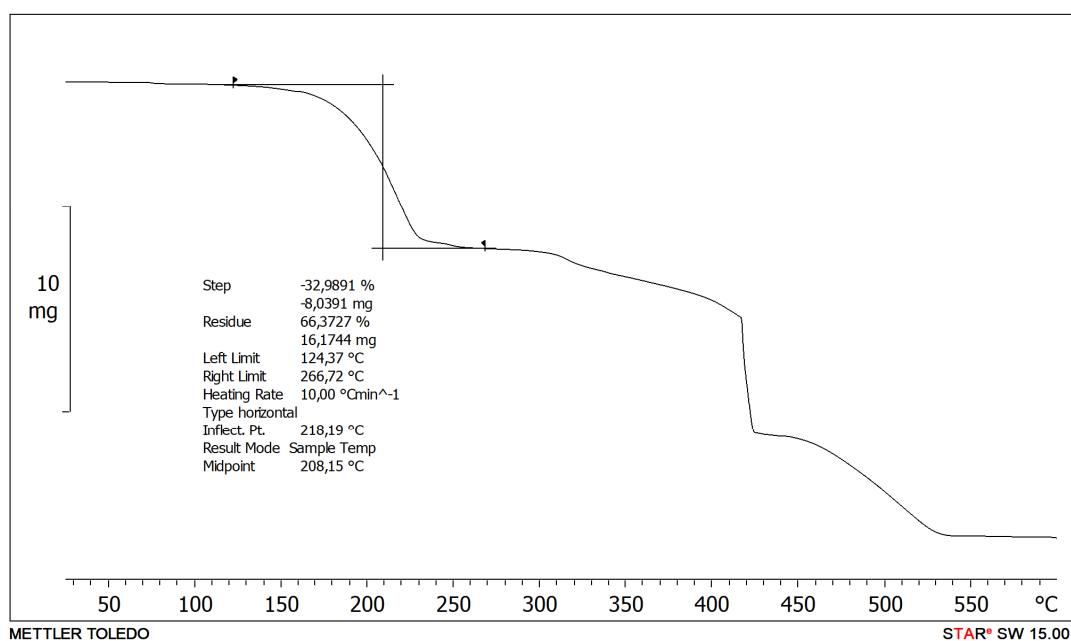
Slika D338. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n4aa})_2$ i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1:1



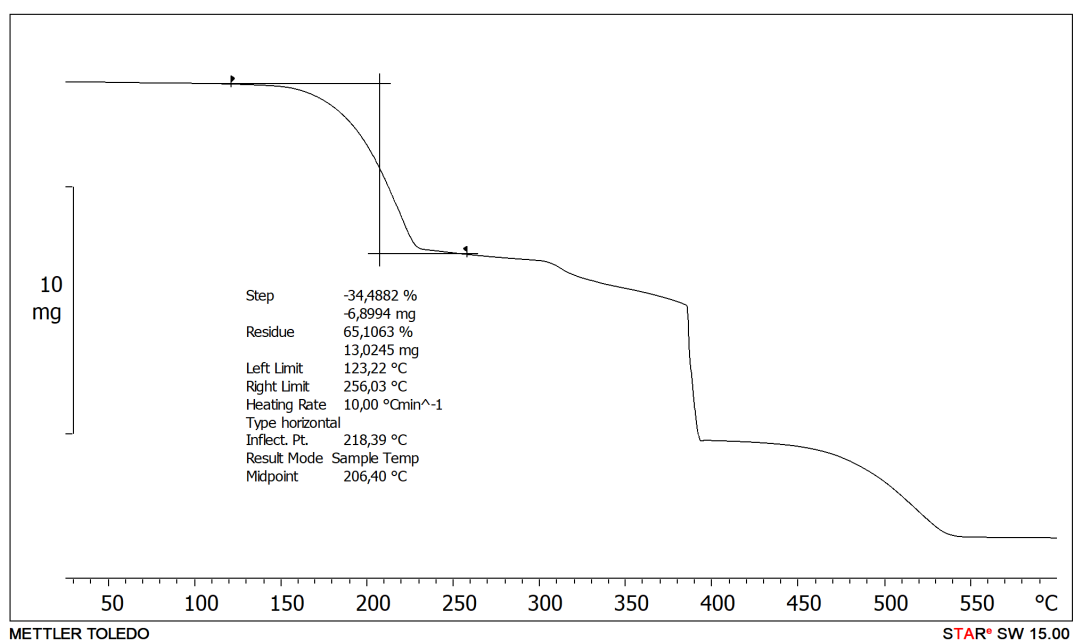
Slika D339. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Cu}(\text{n4aa})_2$ i 14tfbb u stehiometrijskom omjeru 1:1



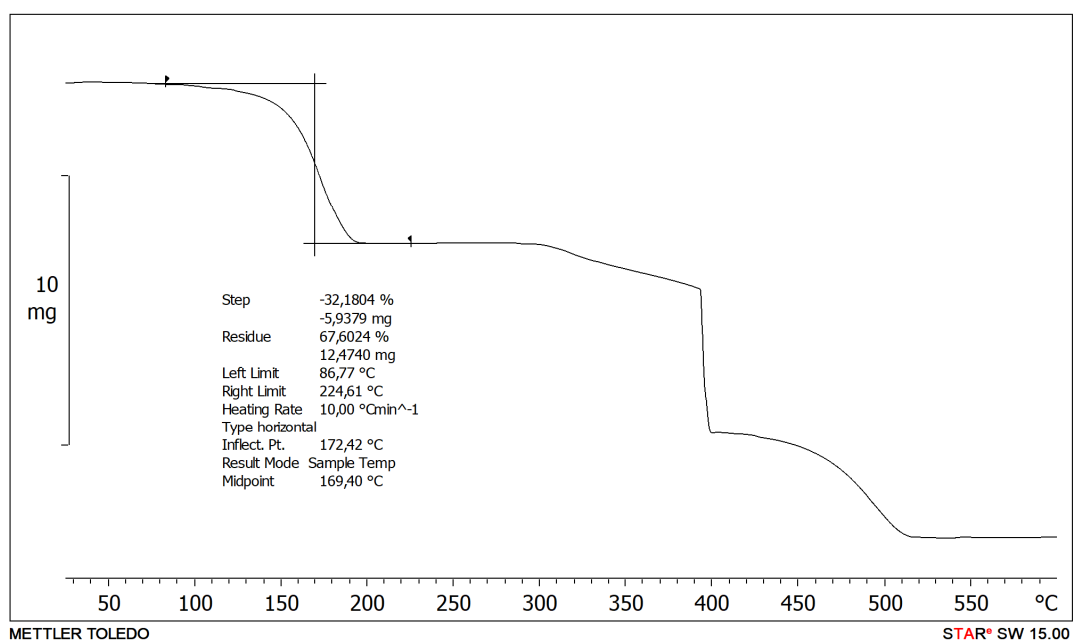
Slika D340. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



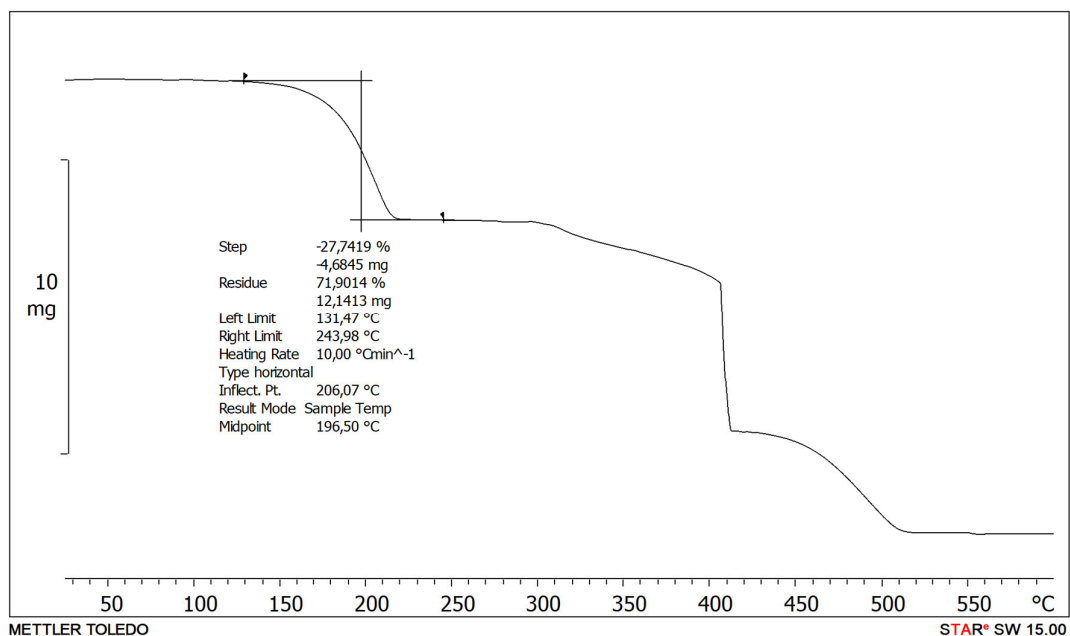
Slika D341. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



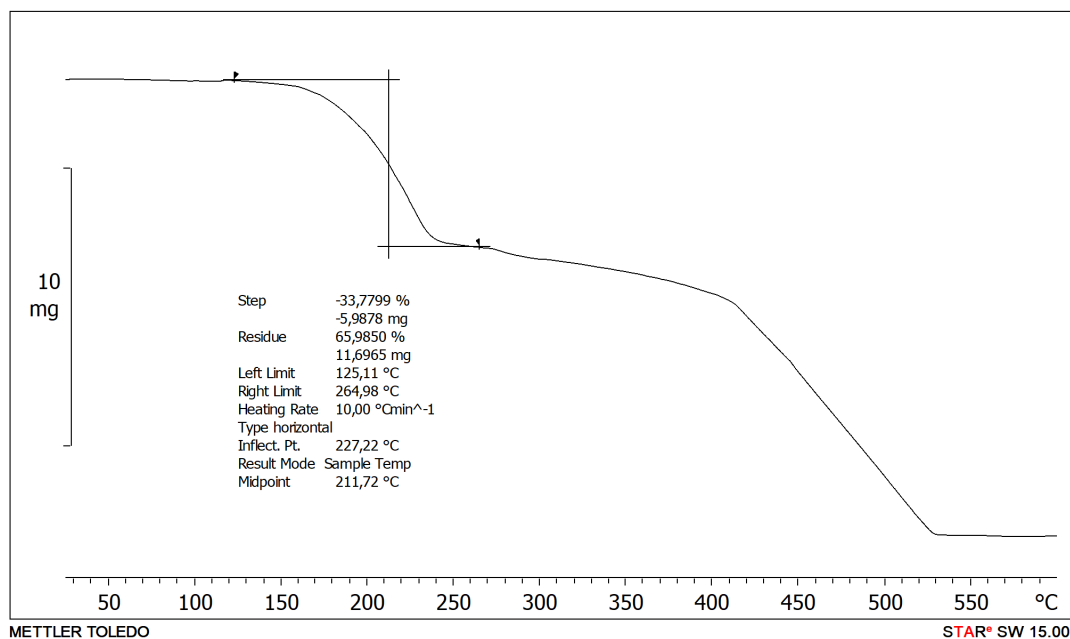
Slika D342. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 12tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



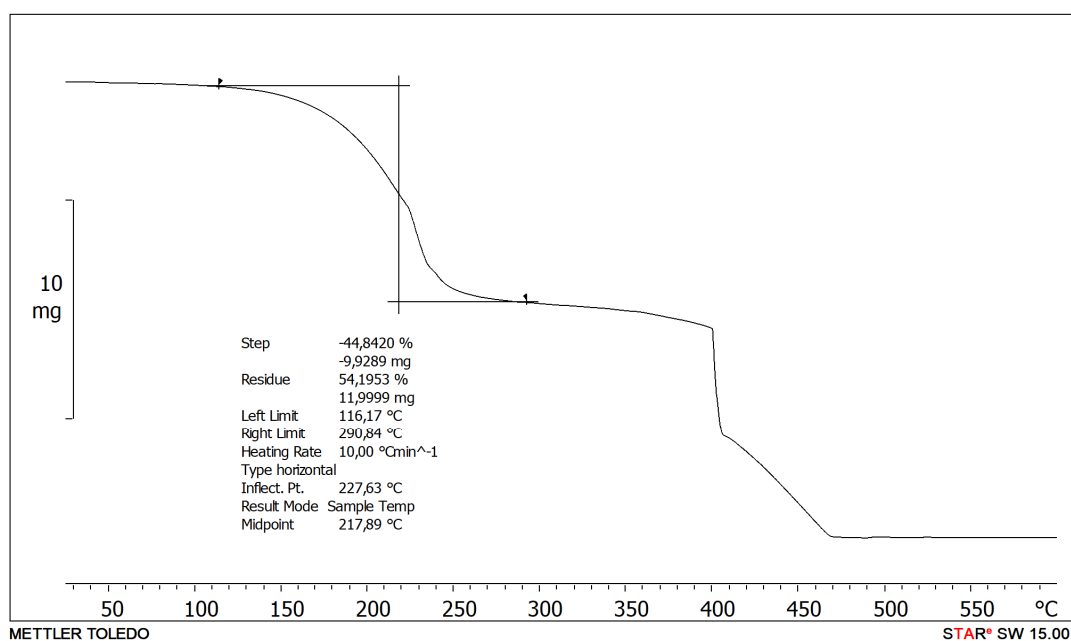
Slika D343. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1:1



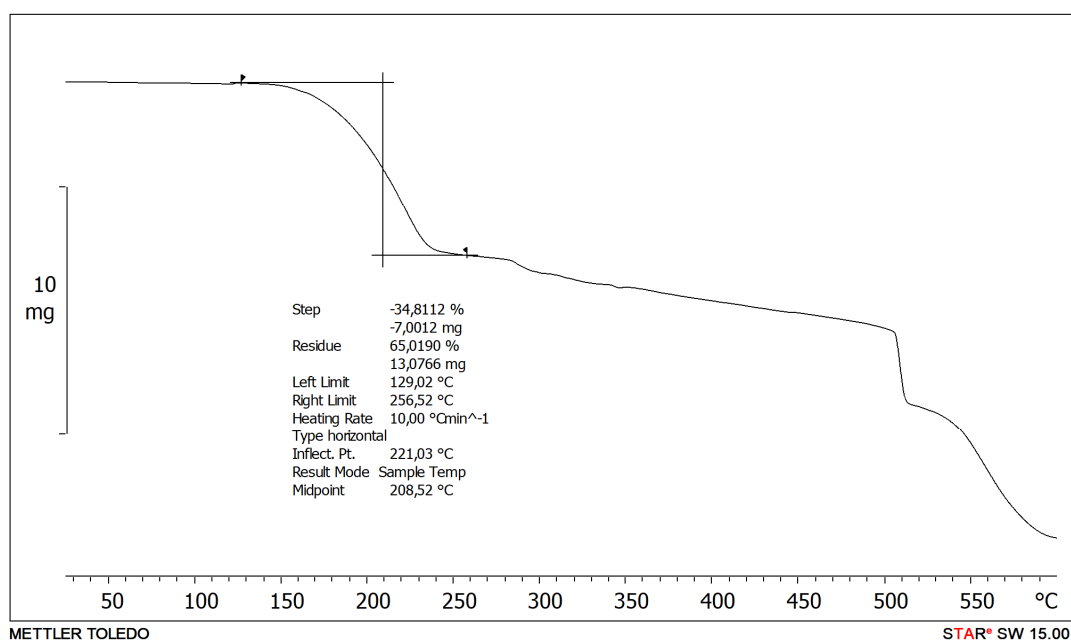
Slika D344. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Ni(n4aa)₂ i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



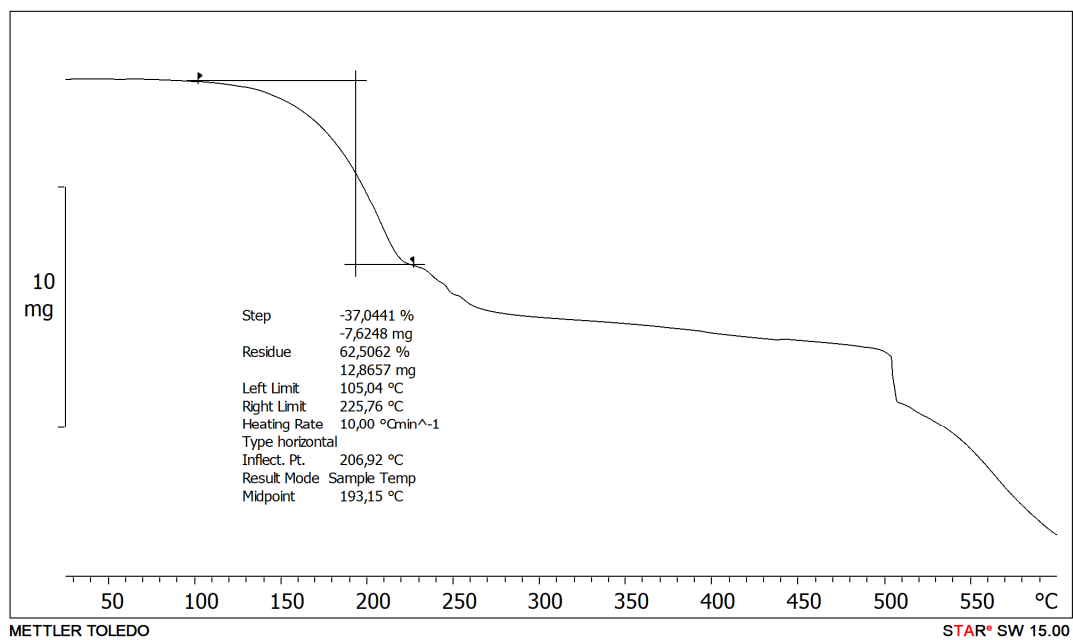
Slika D345. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese Co(n4aa)₂ i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



Slika D346. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Co}(\text{n4aa})_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



Slika D347. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{Zn}(\text{n4aa})_2$ i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



Slika D348. TG krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $Zn(n4aa)_2$ i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1

Znanstveni rad

Uncommon halogen bond motifs in cocrystals of aromatic amines and 1,4-diiodotetrafluorobenzene

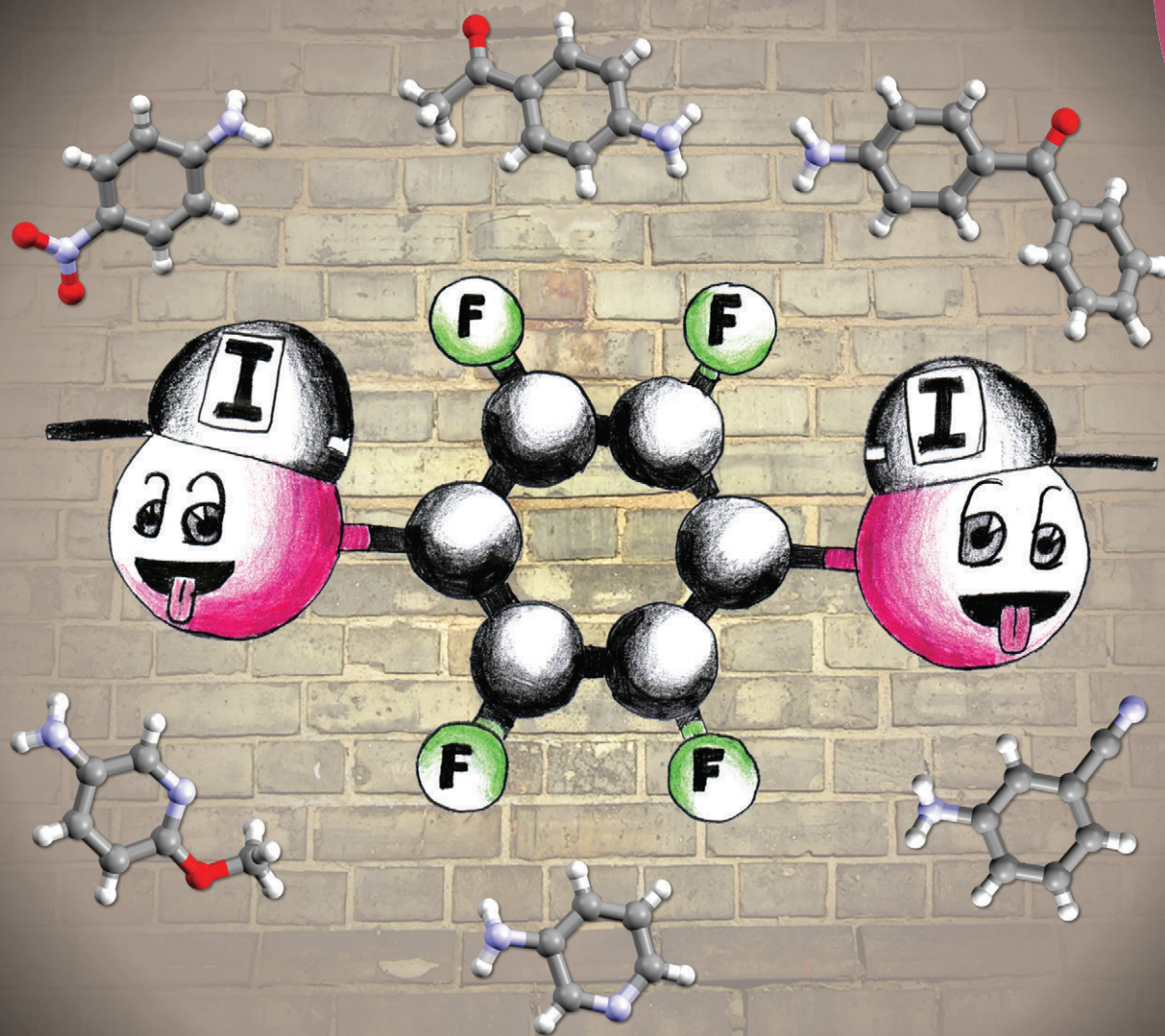
V. Nemeč i D. Cinić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425–7429

reproduciran uz dozvolu Kraljevskog kemijskog društva*

* Reproduced with permission from *CrystEngComm*, 2016, **18**, 7425–7429. Published by The Royal Society of Chemistry

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm



COMMUNICATION

Vinko Nemeč and Dominik Cinčič
Uncommon halogen bond motifs in cocrystals of aromatic amines and
1,4-difluorobenzene

175 YEARS



CrossMark
click for updates

Uncommon halogen bond motifs in cocrystals of aromatic amines and 1,4-diiodotetrafluorobenzene†

Vinko Nemeč and Dominik Cinčič*

Cite this: *CrystEngComm*, 2016, 18, 7425

Received 4th August 2016,
Accepted 17th August 2016

DOI: 10.1039/c6ce01703g

www.rsc.org/crystengcomm

A number of novel halogen-bonded aromatic amine cocrystals with 1,4-diiodotetrafluorobenzene have been synthesized *via* both mechanochemical and solution syntheses, offering valuable insight into potential halogen bond acceptor species.

Halogen bonding relies on the presence of an anisotropically polarized halogen atom, usually bromine or iodine, and its interaction with an electron-rich region on another atom, the halogen bond acceptor.¹ The halogen bond strength is strongly dependent on the surroundings to which the halogen atom is bonded.² Due to this fact, the halogen bond is, similarly to the well-researched hydrogen bond, significantly directional.³ Throughout the past decade, the halogen bond has played an increasingly prominent role in crystal engineering⁴ and is one of the most interesting non-covalent interactions used for constructing supramolecular assemblies.⁵ Additionally, halogen bonding is a growing area of research covering the fields of solution chemistry,⁶ biomedicine⁷ and biomolecular chemistry,⁸ as well as fundamental chemistry.⁹ In spite of the continuously expanding research on halogen bonds, the data available in the Cambridge Structural Database (CSD)¹⁰ are still insufficient for establishing a complete insight into the halogen bond hierarchy, *i.e.* how these interactions may compete with each other and with hydrogen bonds, as well as the flexibility and predictability of halogen bond synthons.

In this study, we set out to investigate the binding abilities of a classic halogen bond donor, 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**tfib**),¹¹ with acceptors containing various functional groups able to take part in halogen bonding. The acceptors we were

interested in are aromatic amines: 4-aminoacetophenone (**4aap**), 4-aminobenzophenone (**4ab**), 4-nitroaniline (**4noa**), 3-aminopyridine (**3ap**), 3-aminobenzonitrile (**3abn**) and 5-amino-2-methoxypyridine (**5a2mp**) (Fig. 1a).

The selected amines substituted with halogen bond acceptor species (a nitro, a pyridine, a carbonyl, a nitrile or a methoxy group) are useful compounds from a crystal engineering standpoint, since not only can they participate in the formation of halogen bonds but also of hydrogen bonds with the donor amino group. Interestingly, while there is a solid amount of data in the CSD on halogen bonds between **tfib** and a pyridine nitrogen atom (61 hits), identifying this motif as a reliable one, there are significantly fewer results for halogen bonds between **tfib** and either the carbonyl oxygen atom (10 hits), the cyano nitrogen atom (5 hits), or the methoxy oxygen atom (0 hits). To the best of our knowledge, we report the first known cocrystal of **tfib** with a robust I(⋯O)₂ halogen

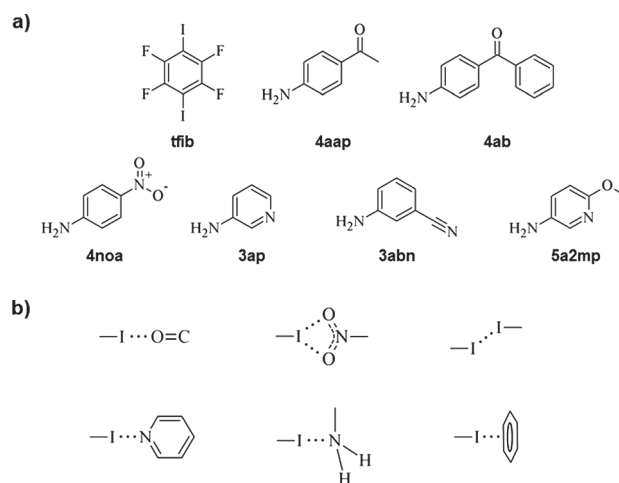


Fig. 1 (a) Structures of 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**tfib**) and aromatic amines used in this work and (b) halogen bond motifs present in our synthesized cocrystals.

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia. E-mail: dominik@chem.pmf.hr; Fax: +385 14606341; Tel: +385 14606362

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the mechanochemical and solution syntheses, instrumental analysis, PXRD, and DSC data. CCDC 1494268–1494273 contains crystallographic data for this paper. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6ce01703g

bond motif, containing a bifurcated halogen bond donor with nitro group oxygen atoms as halogen bond acceptors.¹²

In our work, we first attempted mechanochemical¹³ cocrystal screening experiments by liquid-assisted grinding (LAG)¹⁴ solid reactants with a 2:1 amine:tfib molar ratio (see the ESI†). Milling was conducted in a Retsch MM200 mill using a stainless steel milling assembly under normal laboratory conditions (temperature of *ca.* 25 °C, 40–60% relative humidity). To observe the grinding experiments, as well as to facilitate the characterization of the new cocrystals by single-crystal X-ray diffraction, mechanochemical experiments were accompanied by crystallization from the solution. All reactants and products have been characterized by means of PXRD and DSC. In the solution experiments, single crystals were obtained either by dissolving reactant mixtures in a solvent or a solvent mixture or by recrystallizing LAG samples. The solutions were left at room temperature, and the product crystallized upon cooling (see the ESI†). A variety of experimental parameters have been tested for obtaining the (4noa)₂(tfib) cocrystal (see Table S1 in the ESI†), but the desired product was only obtained by dissolving an equimolar mixture of the copper(II) chloride complex CuCl₂(4noa)₂ and tfib in acetone. The (4noa)₂(tfib) product crystallized upon solvent evaporation and cooling at room temperature. The measured PXRD patterns of the cocrystals obtained by both methods, grinding and from the solution, are in good agreement with those calculated from single crystal data, thus confirming that all products were obtained as pure single phases (Fig. 2). Crystal structure determination of the prepared cocrystals revealed that the molecules are connected *via* halogen bonds and they form various uncommon halogen bond motifs (Fig. 1b).

While both nitro group oxygen atoms in the (4noa)₂(tfib) cocrystal participate in halogen bonding, the iodine atom being a bifurcated donor in this case, their participation in various hydrogen bonds results in different halogen bond geometries: one oxygen atom is more strongly bound to iodine ($d(\text{I}\cdots\text{O}) = 3.18 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{O}) = 163^\circ$) and therefore participates only in a weak C–H \cdots O hydrogen bond, while the other oxygen atom that is more distant ($d(\text{I}\cdots\text{O}) = 3.36 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{O}) = 158^\circ$) participates in a strong N–H \cdots O hydrogen bond ($d(\text{N}2\cdots\text{O}3) = 3.14 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}2-\text{H}2\text{N}\cdots\text{O}3) = 139^\circ$; $d(\text{N}4\cdots\text{O}2) = 3.15 \text{ \AA}$, $\angle(\text{N}4-\text{H}3\text{N}\cdots\text{O}2) = 142^\circ$). The combination of the mentioned interactions with N–H \cdots F and C–H \cdots F hydrogen bonds gives rise to layers (Fig. 3, see the ESI†). The 3D structure is a result of layer stacking.

In the (3ap)(tfib) cocrystal, apart from the expected strong halogen bond between tfib iodine and a pyridine nitrogen atom ($d(\text{I}\cdots\text{N}) = 2.81 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{N}) = 175^\circ$), the other iodine atom participates in an iodine–iodine halogen interaction ($d(\text{I}\cdots\text{I}) = 3.78 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{I}) = 141^\circ$). The obtained structure infers that this halogen–halogen interaction is competitive enough with the iodine–pyridine halogen bond, although not exclusively preferred to it. These interactions give rise to a discrete halogen bonded structure (Fig. 4a).

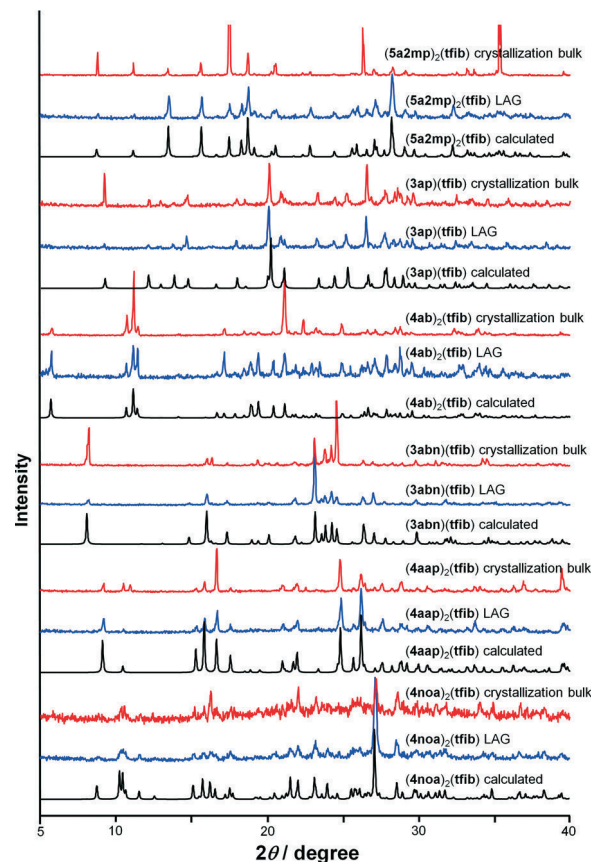


Fig. 2 Comparison of diffraction patterns calculated from the obtained single crystal data and those of mechanochemical and bulk crystallization products.

The 3D structure is the result of combining the mentioned halogen bonds with N–H \cdots F and C–H \cdots F hydrogen bonds (see the ESI†).

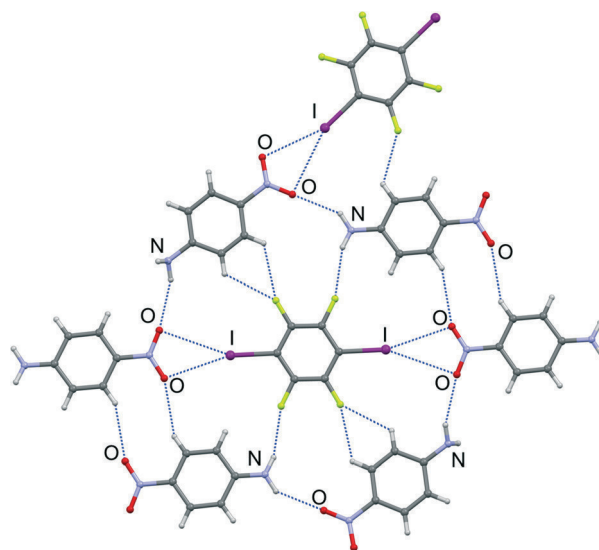


Fig. 3 Part of the crystal structure of (4noa)₂(tfib), showcasing supramolecular interactions present in a 2D layer.

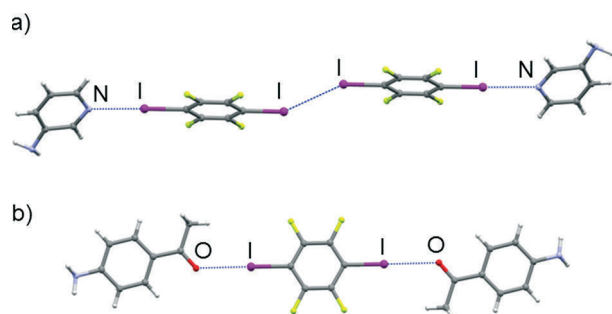


Fig. 4 Structures of discrete complexes: (a) $(3ap)(tfib)$ and (b) $(4aap)_2(tfib)$.

The $(4aap)_2(tfib)$ cocrystal is a good example for the potential of the carbonyl oxygen atom as a halogen bond acceptor: each iodine atom in a **tfib** molecule forms a strong halogen bond with an oxygen atom ($d(I\cdots O) = 2.89 \text{ \AA}$, $\angle(C-I\cdots O) = 178^\circ$), giving rise to a discrete molecular complex (Fig. 4b). The discrete molecular complexes form chains *via* weak C–H \cdots F hydrogen bonds ($d(C\cdots F) = 3.29 \text{ \AA}$, $\angle(C-H\cdots F) = 140^\circ$). The 3D crystal structure results from stacking and N–H \cdots F contacts (see the ESI †). Contrary to the above, in the $(4ab)_2(tfib)$ cocrystal, the carbonyl oxygen atom is a much better hydrogen bond acceptor, forming a strong N–H \cdots O ($d(N\cdots O) = 2.92 \text{ \AA}$, $\angle(N-H\cdots O) = 175^\circ$) and a weak C–H \cdots O hydrogen bond ($d(C\cdots O) = 3.30 \text{ \AA}$, $\angle(C-H\cdots O) = 131^\circ$). This leaves the π -system of the aromatic amine as the next best halogen bond acceptor, each **tfib** molecule forming halogen bonds with two **4ab** molecules ($d(I\cdots C_\pi) = 3.46 \text{ \AA}$, $\angle(C-I\cdots C_\pi) = 167^\circ$). The combination of the **4ab** bridging by **tfib** along the *c* crystallographic axis and hydrogen bonding between **4ab** molecules along the *a* crystallographic axis gives rise to a ladder-like structural motif and a densely-packed crystal structure when hydrogen bonds along the *b* crystallographic axis are taken into account (Fig. 5a).

In $(5a2mp)_2(tfib)$ and $(3abn)(tfib)$, the pyridine nitrogen atom in **5a2mp**, and the cyano nitrogen atom in **3abn**, turned out to possess much better hydrogen bond acceptor qualities than halogen bond ones, evident by preferentially forming strong N–H \cdots N hydrogen bonds (in $(3abn)(tfib)$ $d(N\cdots N) = 3.10 \text{ \AA}$, $\angle(N-H\cdots N) = 170^\circ$, while in $(5a2mp)_2(tfib)$ $d(N\cdots N) = 3.26 \text{ \AA}$, $\angle(N-H\cdots N) = 172^\circ$). Additionally, in both cases, the electron density on the amino group unexpectedly¹⁵ turned out to be a decent halogen bond acceptor (in $(3abn)(tfib)$ $d(I\cdots N) = 2.97 \text{ \AA}$, $\angle(C-I\cdots N) = 179^\circ$, while in $(5a2mp)_2(tfib)$ $d(I\cdots N) = 3.04 \text{ \AA}$, $\angle(C-I\cdots N) = 177^\circ$ – in both cases significantly shorter than the sum of the van der Waals radii of nitrogen and iodine, which amounts to 3.53 \AA) (Fig. 5). The free methoxy group in **5a2mp**, in keeping with the current CSD data, does not participate in halogen bonding with **tfib**. Furthermore, in $(3abn)(tfib)$, while one molecule of **tfib** forms halogen bonds with amino groups of two **3abn** molecules, another one forms $I\cdots C_\pi$ halogen bonds with π -systems of two **3abn** molecules. These interactions lead to the formation of chains that are connected in two dimensions *via* the afore-

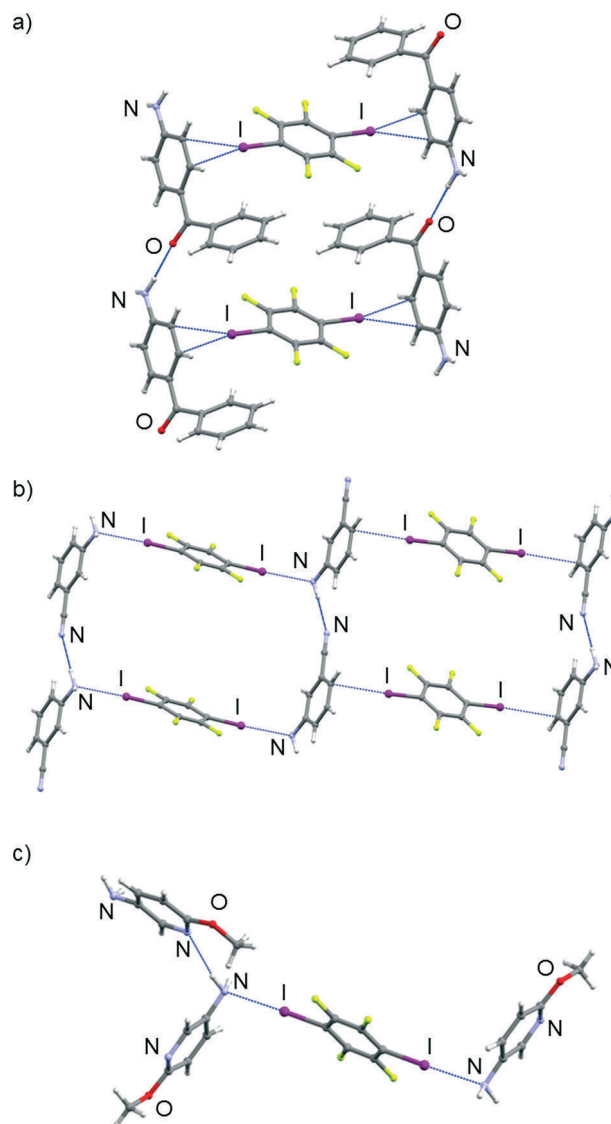


Fig. 5 Parts of the crystal structure of (a) $(4ab)_2(tfib)$, a ladder-like motif running along the *a* crystallographic axis, (b) $(3abn)(tfib)$, a 2D layer formed by a combination of halogen and hydrogen bonds, with the halogen bond acceptors alternating in a 1D chain, and (c) halogen and hydrogen bonding pattern in the $(5a2mp)_2(tfib)$ crystal structure. The methoxy group oxygen atoms do not participate in any supramolecular interactions, while the pyridine nitrogen atoms are occupied in hydrogen bonding and are therefore unable to participate in halogen bonding.

mentioned N–H \cdots N hydrogen bonds. The 3D structure is again a result of stacking layers.

The thermal analysis experiments have shown that out of the six obtained cocrystals, three ($(4aap)_2(tfib)$, $(3abn)(tfib)$ and $(4noa)_2(tfib)$) have a melting point higher and the other three ($(4ab)_2(tfib)$, $(3ap)(tfib)$ and $(5a2mp)_2(tfib)$) lower than that of pure **tfib** (ESI † , Table S4). $(4noa)_2(tfib)$ has the highest melting point of all cocrystals, albeit a lower one than that of pure **4noa**, while $(3ap)(tfib)$ has the lowest melting point, lower than that of pure **3ap**. This observation is in good agreement with the crystal and molecular structure of these

compounds, seeing as in $(4\text{noa})_2(\text{tfib})$ numerous strong hydrogen and halogen bonds give rise to an intricate layer, while $(3\text{ap})(\text{tfib})$ is a discrete complex that also features a combination of $\text{I}\cdots\text{N}$ and $\text{I}\cdots\text{I}$ halogen interactions.

To conclude, we have proven the potential of the nitro group to act as a halogen bond acceptor by synthesizing the $(4\text{noa})(\text{tfib})$ cocrystal which is the first known cocrystal of **tfib** with a robust $\text{I}(\cdots\text{O})_2$ halogen bond motif, containing a bifurcated halogen bond donor with nitro group oxygen atoms. By comparing the crystal structures of the obtained cocrystals to the crystal structures of pure halogen bond acceptors,¹⁶ we have found that only in two out of the five cases, $(4\text{noa})_2(\text{tfib})$ and $(4\text{ab})_2(\text{tfib})$, motifs of the strong hydrogen bonds (*i.e.* $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ or $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$) were very similar. In agreement with previous research in the field of halogen bonding, the pyridine nitrogen atom has again proven itself a strong halogen bond acceptor, although only when it is preferred to the formation of competing hydrogen bonds. The methoxy group oxygen atom and the cyano group nitrogen atom turned out to be poor halogen bond acceptors in this study, weaker than even the electron density on the amino group or that belonging to the π -system of the aromatic amine. Due to the fact that halogen bonds with cyano groups are known to exist, we propose that their absence in our cocrystal is a result of them preferentially functioning as hydrogen bond acceptors. The described results are an important step in the understanding of the halogen bond hierarchy and the competition between them and with hydrogen bonds and could have significant implications for the future design and synthesis of halogen bonded materials.

Acknowledgements

This research was supported by the Croatian Science Foundation under the project IP-2014-09-7367. We are grateful to Prof. Vladimir Stilinović for helpful suggestions and to Ulla Cinčić for help on the Graphical Abstract.

Notes and references

- (a) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2478–2601; (b) P. Politzer, J. S. Murray and T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748–7757; (c) A. Priimägi, G. Cavallo, P. Metrangolo and G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2686–2695.
- (a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati and G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 386–395.
- (a) M. Saccone, G. Cavallo, P. Metrangolo, A. Pace, I. Pibiri, T. Pilati, G. Resnati and G. Terraneo, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 3102–3105; (b) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 747–753.
- (a) C. B. Aakeröy, J. Desper, M. Fasulo, I. Hussain, B. Levin and N. Schultheiss, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1816–1821; (b) G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić and W. Jones, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 7400–7403; (c) P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo and G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 297–305; (d) M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström and K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 362–368; (e) K. Raatikainen and K. Rissanen, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6972–6977; (f) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper and M. Đaković, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 2662–2670.
- (a) C. Merckens, F. Pan and U. Englert, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8153–8158; (b) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6623–6626; (c) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 1776–1781; (d) O. S. Bushuyev, D. Tan, C. J. Barrett and T. Friščić, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 73–80; (e) D. Cinčić and T. Friščić, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 10169–10172; (f) R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen and K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 1617–1637; (g) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7524–7525.
- (a) T. M. Beale, M. G. Chudzinski, M. G. Sarwar and M. S. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **134**, 8260–8267; (b) M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3547–3557; (c) M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3547–3557.
- (a) Y. Lu, T. Shi, Y. Wang, H. Yang, X. Yan, X. Luo, H. Jiang and W. Zhu, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 2854–2862.
- (a) A. R. Voth, F. A. Hays and P. S. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 6188–6193; (b) J. Fanfrlik, F. X. Ruiz, A. Kadlčíková, J. Řezáč, A. Cousido-Siah, A. Mitschler, S. Haldar, M. Lepšik, M. H. Kolář, P. Majer, A. D. Podjarny and P. Hobza, *ACS Chem. Biol.*, 2016, **10**, 1637–1642.
- (a) J. Fanfrlik, A. Prada, Z. Padelkova, A. Pecina, J. Machacek, M. Lepšik, J. Holub, A. Ruzicka, D. Hnyk and P. Hobza, *Angew. Chem.*, 2014, **58**, 10139–10142; (b) C. Wang, D. Danovich, Y. Mo and S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 3726–3737.
- F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380–388.
- An overview of the currently available literature reveals that studies of halogen bonding have largely focused on cocrystals of perfluorohalocarbons as classic halogen bond donors, see: (a) M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2009, **13**, 36–45; (b) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, M. A. Haj, J. Desper and C. Moore, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 7218–7225; (c) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3224–3231.
- The nitro group oxygen atoms as halogen bond acceptors are well known in other halogen bonded systems and have been described in the recent literature. For examples, see: (a) J. C. Bennion, L. Vogt, M. E. Tuckerman and A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 4688–4693; (b) S. Saha, S. Ganguly and G. R. Desiraju, *Aust. J. Chem.*, 2014, **67**, 1840–1848; (c) S. Tothadi, P. Sanphui and G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5293–5302; (d) S. Tothadi and G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7791–7793; (e) S. Ghosh and C. M. Reddy, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 2444–2453; (f) V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard and G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 1996, 401–402; (g) S. J. Garden, F. R. da Cunha, C. Glidewell,

- J. N. Low, J. M. S. Skakle and J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2004, **60**, o12–o14.
- 13 (a) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413–447; (b) T. Friščić and W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1621–1637; (c) J. Mavračić, D. Cinčić and B. Kaitner, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 3343–3346.
- 14 The amounts of liquid corresponded to liquid-to-solid ratios ranging from $\eta = 0.09 \mu\text{L mg}^{-1}$ to $\eta = 0.38 \mu\text{L mg}^{-1}$, see: T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi and W. Jones, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 418–426.
- 15 The CSD search of **tfib** halogen bonded to an amino group returned only 3 crystal structures, refcodes JEFFUW, RUWVUB, and RUWWAI.
- 16 Five out of the six used amines are solids, refcodes AMACPH01, VOFAN, BERTIB, NANILI21, and AMIPYR.

Znanstveni rad

A Large Family of Halogen-Bonded Cocrystals Involving Metal-Organic Building Blocks with Open Coordination Sites

V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173

reproduciran uz dozvolu Američkog kemijskog društva*

* Reproduced with permission from *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 6169–6173. Copyright 2017 American Chemical Society

A Large Family of Halogen-Bonded Cocrystals Involving Metal–Organic Building Blocks with Open Coordination Sites

Published as part of a *Crystal Growth and Design* virtual special issue Honoring Prof. William Jones and His Contributions to Organic Solid-State Chemistry

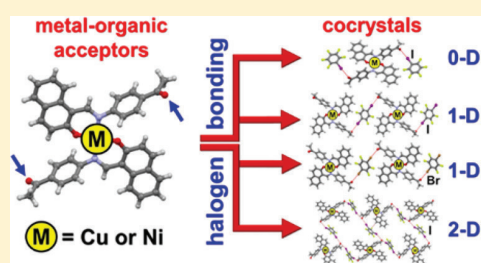
Vinko Nemeč,[†] Luka Fotović,[†] Tomislav Friščić,[‡] and Dominik Cinčić^{*,†}

[†]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

[‡]Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke St. West, Montréal, Québec H3A 0B8, Canada

Supporting Information

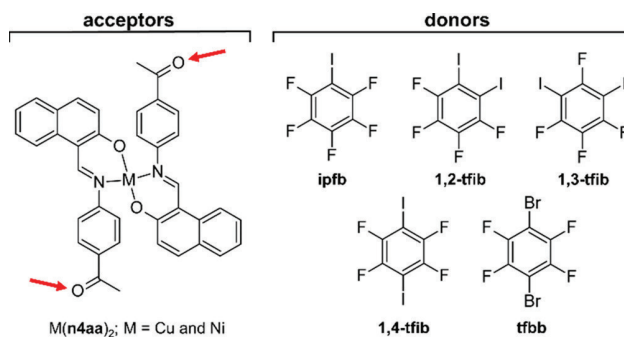
ABSTRACT: We demonstrate a design for halogen-bonded metal–organic cocrystals involving coordinatively unsaturated square-planar Cu(II) and Ni(II) centers, by utilizing a Schiff base ligand whose pendant acetyl group enables halogen bonding. The robustness of this design is evident by the assembly of a large family of eight cocrystals based on zero-, one-, and two-dimensional halogen bonded architectures involving mono- or ditopic halogen bond donors based on iodine or bromine.



Halogen bonding has emerged as a complementary mode of assembly to hydrogen bonding in crystal engineering¹ and is currently the only class of σ -hole interactions^{2,3} commonly used in the rational assembly of multicomponent crystals (cocrystals),⁴ liquid crystals,⁵ and other types of functional materials.⁶ However, the use of halogen bonding to direct the assembly of metal–organic building blocks remains a persistent challenge for which a number of potential solutions have been proposed.⁷ Most reports of incorporating metals into halogen-bonded architectures have focused on the formation of ionic structures involving anionic complexes of simple inorganic ligands^{8,9} (e.g., Cl^- , CN^- , SCN^- , NO_3^-) as halogen bond acceptors. In contrast, cocrystal formation with neutral metal–organic complexes as building blocks, expected to provide access to a much wider tunability and range properties, has been much less explored.^{10,11} One promising design for metal–organic complexes as components of halogen-bonded cocrystals is by using ligands with pendant halogen bond acceptor groups. However, in order to circumvent coordination polymer formation, such designs are limited to complexes without exposed coordination sites. Indeed, whereas open coordination sites can impart a range of interesting properties to metal–organic materials,¹² a review of the literature reveals that so far reported examples of halogen-bonded metal–organic cocrystals have utilized mostly coordinatively saturated metal ions.^{7,10,11,13}

As a step toward developing a general approach for synthesizing metal-containing halogen-bonded materials, we now describe a family of eight halogen-bonded cocrystals involving metal complexes with open coordination sites. The cocrystals are based on square-planar Ni(II) and Cu(II) centers, held by $\text{I}\cdots\text{O}$ and $\text{Br}\cdots\text{O}$ halogen bonds, and were

Scheme 1. Metal–Organic Halogen Bond Acceptors (Left) and Donors (Right) Used in This Study^a



^aArrows indicate pendant acetyl groups of **n4aa** available for halogen bonding.

obtained by using a chelating imine¹⁴ ligand (**n4aa**) bearing a peripheral acetyl moiety that easily forms¹⁵ halogen bonds (Scheme 1). Our work is based on the observation that $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ (Scheme 1) forms a halogen-bonded cocrystal with 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**1,4-tfib**) via its pendant acetyl groups,¹¹ leading us to speculate that both the central metal ion as well as the halogen bond donor in this system could be replaced, enabling the synthesis of a range of halogen-bonded cocrystals involving open metal sites.

Received: September 18, 2017

Revised: October 23, 2017

Published: November 2, 2017

Complexes $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ were made by reacting corresponding metal acetates with the ligand, and their structures were confirmed by X-ray diffraction on crystals grown from CH_2Cl_2 . Structural analysis and powder X-ray diffraction (PXRD) showed that the two complexes are isostructural, and that the bulk material was identical to the structurally characterized single crystals. Both solids contain discrete centrosymmetric molecules with a square-planar cation coordinated by two $\mathbf{n4aa}$ ligands. Acetyl groups of $\mathbf{n4aa}$ are not involved in coordination bonds, indicating the anticipated availability for halogen bonding (Figure 1).

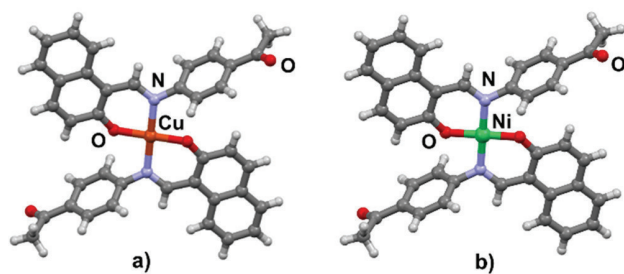


Figure 1. Molecular structures of (a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and (b) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, based on single crystal X-ray diffraction.

As both complexes are only sparingly soluble in organic solvents, our screen for cocrystal formation was based on mechanochemical liquid-assisted grinding (LAG), an efficient tool used by the Jones group in screening for cocrystals of poorly soluble reactants.¹⁶ As shown by PXRD, LAG of metal complexes with the linear ditopic halogen bond donors $\mathbf{1,4-tfbb}$ and $\mathbf{1,4-dibromotetrafluorobenzene}$ ($\mathbf{1,4-tfbb}$) led to new phases (Figure 2).

PXRD patterns for all milled reaction mixtures were similar and a good fit to that simulated for the reported $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, indicating both isostructurality and, consequently, formation of halogen-bonded cocrystals in all cases. Varying the stoichiometric ratios of reactants in LAG confirmed that the cocrystal compositions were $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, as reactant stoichiometric ratios besides 1:1 led to residual reactant signals in the reaction mixture PXRD pattern. Single crystals of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$ were grown from CH_2Cl_2 , and X-ray structure analysis confirmed their isostructurality to $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$ (Figure 3).¹¹

Each cocrystal forms a halogen-bonded architecture similar to that in $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, with the metal complex acting as a ditopic halogen bond acceptor via the acetyl group oxygen atoms, forming one-dimensional (1-D) halogen-bonded zigzag chains in the crystallographic [101] direction. The $\text{I}\cdots\text{O}$ and $\text{Br}\cdots\text{O}$ distances in the cocrystals range from 3.08 Å in $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$ to 3.17 Å in $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, corresponding to a shortening of interatomic contacts between ca. 6% and 12%,¹⁷ consistent with halogen bonding. Structures of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$, and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$ demonstrate the ability to vary the metal center in the $\mathbf{n4aa}$ -based halogen bond acceptor, and the ability of resulting metal–organic complex to form $\text{I}\cdots\text{O}$ and $\text{Br}\cdots\text{O}$ halogen bonds.

Next, we explored cocrystallization of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ with a halogen bond donors of different geometry,

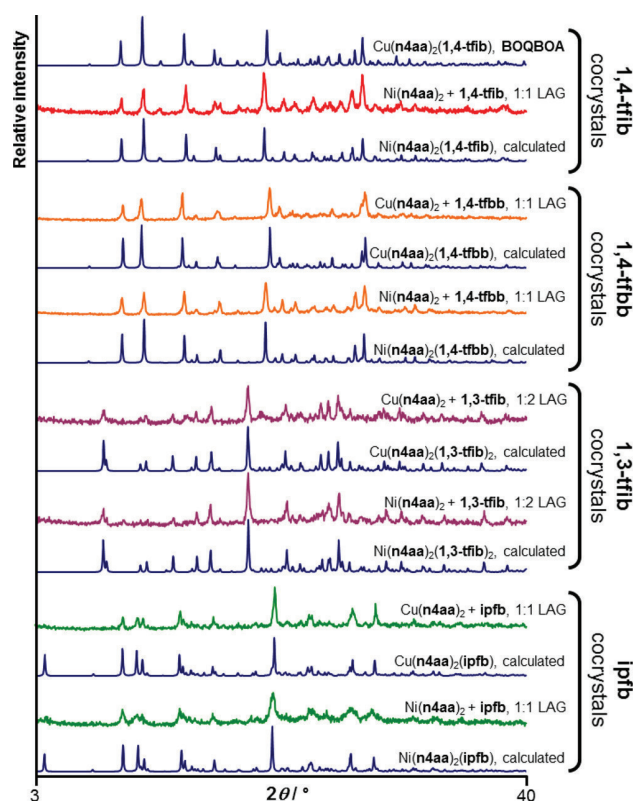


Figure 2. Overlay of PXRD patterns for selected mechanochemical LAG experiments involving metal–organic complexes as halogen bond acceptors and $\mathbf{1,4-tfbb}$, $\mathbf{1,4-tfbb}$, $\mathbf{1,3-tfbb}$, and \mathbf{ipfb} as donors. Each experimental pattern is compared to the one simulated from a herein determined or a previously published (for $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,4-tfbb})$) structure.

$\mathbf{1,3-diidodotetrafluorobenzene}$ ($\mathbf{1,3-tfbb}$). In this case also, milling of the metal complexes with the halogen bond donor led to new Bragg reflections in the PXRD pattern of the reaction mixture (Figure 2). Again, the PXRD pattern of the product obtained with $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ strongly resembled that obtained with $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, indicating isostructurality. However, in this case the stoichiometric ratio of the halogen bond donor to the metal complex was found to be 2:1. Single crystals were obtained from CH_2Cl_2 , and X-ray diffraction confirmed the formation of halogen bonds. Unexpectedly, each $\mathbf{1,3-tfbb}$ molecule was found to form only one halogen bond (Figure 4a,b) to the acetyl group oxygen atom of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ or $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ that was significantly shorter (3.060(5) and 3.087(7) Å, respectively) than the sum of van der Waals radii for O and I (3.50 Å).¹⁷

The second iodine atom of each $\mathbf{1,3-tfbb}$ molecule was found to form a longer interaction with the acetyl oxygen atom of a neighboring complex. In that way, each acetyl group simultaneously participates in a short and a long halogen bonding interaction, with the oxygen atom effectively acting as a distorted bifurcated halogen bond acceptor. Both $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,3-tfbb})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\mathbf{1,3-tfbb})_2$ are two-dimensional (2-D) layered halogen-bonded structures, with layers parallel to the crystallographic 110 plane (Figure 4c,d). We have also explored cocrystallization with the donor $\mathbf{1,2-diidodotetrafluorobenzene}$ ($\mathbf{1,2-tfbb}$). However, while PXRD and thermal analysis (TGA) indicate the formation of new phases with both $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$, we have not yet

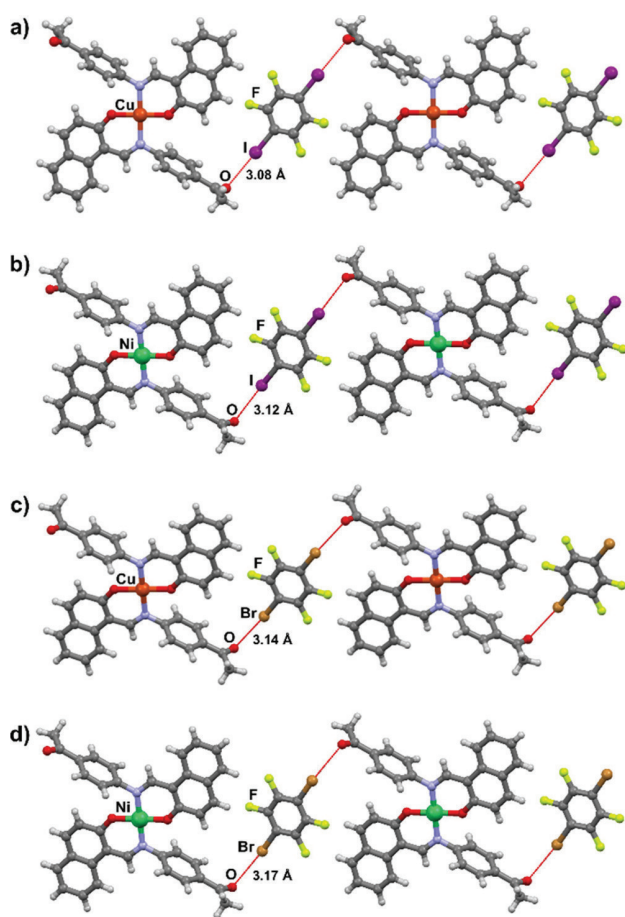


Figure 3. One-dimensional halogen-bonded metal–organic chains in (a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfib})$; (b) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfib})$; (c) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfbb})$; and (d) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfbb})$.

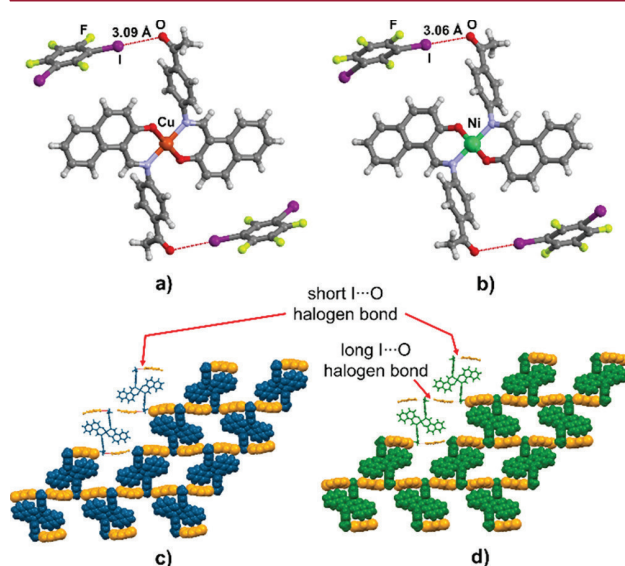


Figure 4. A single molecule of (a) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$ and (b) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$ with only the short halogen bonds displayed. A single halogen-bonded layer in (c) $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$ and (d) $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$.

been able to obtain diffraction-quality crystals of these products (see [Supporting Information](#)).

The utility of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ as halogen bond acceptors was also explored with a monotopic halogen bond donor, iodopentafluorobenzene (**ipfb**). Milling of the metal–organic complexes with **ipfb** gave a new crystalline phase, as shown by PXRD analysis of the reaction mixture after 30 min milling ([Figure 2](#)). Single crystals of the new phase were grown by evaporation from CH_2Cl_2 , and X-ray crystallography revealed discrete (0-D) halogen-bonded units composed of the metal–organic complex and **ipfb** in an unexpected 1:1 stoichiometric ratio. Crystal structures of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$ contain two crystallographically independent molecules of the metal complex, and only one type of **ipfb** molecule. Importantly, in each structure only one of the crystallographically independent metal–organic molecules participates in halogen bonding, forming two $\text{I}\cdots\text{O}$ bonds between the oxygen atoms of the acetyl groups and **ipfb** ([Figure 5a,b](#)).

The second symmetry-independent molecule of the metal–organic complex does not participate in any particularly short intermolecular interactions and appears to have a largely space filling role, involved in a range of $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ contacts with neighboring metal complex molecules, and $\pi\cdots\pi$ and $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ contacts with neighboring **ipfb** molecules. The crystal structures of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$ can be described in terms of alternating layers of metal complexes involved and not involved in halogen bonding ([Figure 5c,d](#)). Molecular conformations of symmetry-independent molecules of the metal complex in each structure are very similar. The cocrystals with **1,4-tfib**, **1,4-tfbb**, **1,3-tfib**, and **ipfb** clearly demonstrate the ability to use $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ and $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ as metal–organic building blocks for halogen bonding. The analysis of halogen-bonding parameters for each of the cocrystals confirms the formation of halogen bonds, as all $\text{X}\cdots\text{O}$ distances ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) are ca. 6–13% shorter than expected based on van der Waals radii of the corresponding atoms ([Table 1](#)).¹⁷

Table 1. Halogen Bond Length (d) and Angle (\angle), Relative Shortening (R.S.)^a of $\text{O}\cdots\text{Halogen}$ Distances and Decomposition Temperatures (T_d) for Herein Prepared Cocrystals

cocrystal	$d(\text{X}\cdots\text{O})/\text{\AA}$	$\angle(\text{C}\cdots\text{X}\cdots\text{O})/\text{deg}$	R.S. ^a /%	$T_d/^\circ\text{C}$
$\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfib})^b$	3.084(3)	168.0(1)	11.9	239 ^c
$\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$	3.087(7)	172.8(3)	11.8	216 ^c
$\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\text{tfbb})$	3.135(3)	168.3(1)	7.0	193 ^c
$\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$	3.038(7)	167.9(3)	13.2	161 ^c
$\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfib})$	3.117(4)	168.1(2)	10.9	263 ^d
$\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(1,3\text{-tfib})_2$	3.060(5)	172.8(3)	12.6	218 ^d
$\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\text{tfbb})$	3.174(6)	166.2(3)	5.8	206 ^d
$\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2(\text{ipfb})$	3.070(2)	168.23(9)	12.3	172 ^d

^aCalculated as $\text{R.S.} = 1 - d(\text{X}\cdots\text{O})/[r_{\text{vdw}}(\text{X}) + r_{\text{vdw}}(\text{O})]$.¹⁷ ^bCSD code BOQBOA.¹¹ ^c T_d for pure $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ is 284 °C. ^d T_d for pure $\text{Ni}(\mathbf{n4aa})_2$ is 313 °C.

TGA reveals that the prepared halogen-bonded cocrystals decompose upon heating in two or more steps. Evaluating the inflection point temperature for the first step of thermal degradation (T_d , [Table 1](#), also see [Supporting Information](#)) reveals the following trend for solid-state stability of $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2$ cocrystals: $\text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(1,4\text{-tfib}) > \text{Cu}(\mathbf{n4aa})_2(\text{tfbb}) > \text{Cu}$

(n4aa)₂(1,3-tfib)₂ > Cu(n4aa)₂(ipfb). This trend does not follow the expected trend of halogen bonding strength, evaluated from X...O distance shortening: Cu(n4aa)₂(ipfb) > Cu(n4aa)₂(1,4-tfib) ≈ Cu(n4aa)₂(1,3-tfib)₂ > Cu(n4aa)₂(tfbb). Similar behavior was observed for Ni(n4aa)₂ cocrystals (Table 1). Thermal stability correlates qualitatively with the number of halogen bonds formed per halogen bond donor molecule: in cocrystals of 1,4-tfib and 1,4-tfbb each donor is participating in two halogen bonds, while cocrystals of 1,3-tfib contain donor molecules involved in one short and one long contact. The least thermally stable ipfb cocrystals exhibit only one halogen bond per donor.

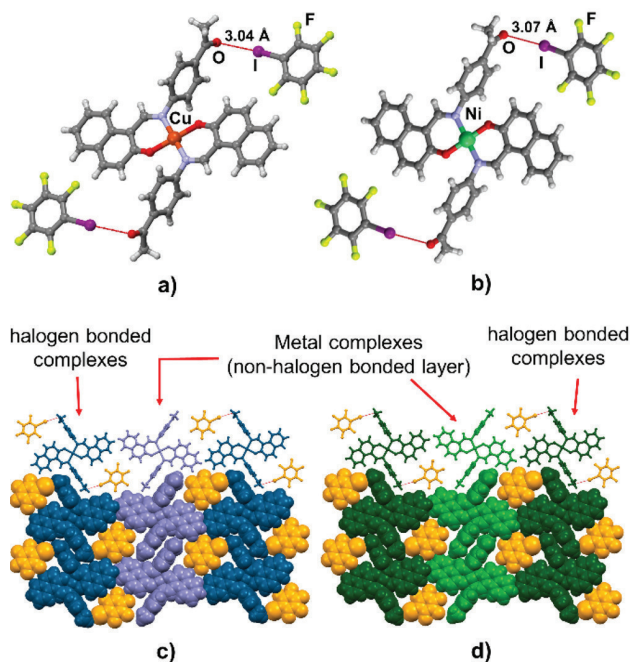


Figure 5. A discrete halogen-bonded complex of (a) Cu(n4aa)₂(ipfb) and (b) Ni(n4aa)₂(ipfb). Alternating layers of metal complexes involved and not involved in halogen bonding in the structures of (c) Cu(n4aa)₂(ipfb) and (d) Ni(n4aa)₂(ipfb).

In summary, the herein prepared family of eight halogen-bonded cocrystals demonstrates that Schiff base metal complexes with a pendant acetyl group can be reliably used as halogen bond acceptors for the synthesis of metal–organic cocrystals, even in the presence of coordinatively unsaturated metal sites. Notably, the size of this family of cocrystals is significantly larger than for any other previously reported designs, which did not exceed two or four members.^{10b,c} We believe that this design of metal–organic halogen bond acceptors may offer a general route to metal–organic halogen-bonded cocrystals. We are currently exploring the halogen bonding ability of n4aa complexes of tetrahedrally coordinated Zn and Co(II), with preliminary results indicating cocrystal formation and confirming the robustness of n4aa as a hub for formation of coordination complexes and halogen bonds.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01325.

Experimental details, including TGA curves, PXRD patterns, and single crystal diffraction data (PDF)

■ Accession Codes

CCDC 1571613–1571621 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: dominik@chem.pmf.hr.

ORCID

Tomislav Friščić: 0000-0002-3921-7915

Dominik Cinčić: 0000-0002-4081-2420

Funding

Croatian Science Foundation (HRZZ-IP-2014-09-7367), NSERC Discovery Grant (RGPIN-2017-06467), the NSERC E. W. R. Steacie Memorial Fellowship (SMFSU 507347–17), and FRQNT Team Grant (FRQ-NT PR-191918).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Croatian Science Foundation. T.F. acknowledges NSERC Discovery Grant, the NSERC E. W. R. Steacie Memorial Fellowship, and FRQNT Team Grant for support.

■ REFERENCES

- (1) (a) Hassel, O. *Science* **1970**, *170*, 497. (b) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimägi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478. (c) Stilinović, V.; Horvat, G.; Hrenar, T.; Nemeč, V.; Cinčić, D. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5244.
- (2) Clark, T. *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 9.
- (3) (a) Scheiner, S. J. *Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5561. (b) Servati Gargari, M.; Stilinović, V.; Bauza, A.; Frontera, A.; McArdle, P.; Van Derveer, D.; Ng, S. W.; Mahmoudi, G. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 17951.
- (4) (a) Troff, R. W.; Mäkelä, T.; Topić, F.; Valkonen, A.; Raatikainen, K.; Rissanen, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1617. (b) Aakeröy, C. B.; Wijethunga, T. K.; Haj, M. A.; Desper, J.; Moore, C. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 7218. (c) Bruce, D. W.; Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Präsang, C.; Resnati, G.; Terraneo, G.; Wainwright, S. G.; Whitwood, A. C. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9511. (c1) Yan, D.; Delori, A.; Lloyd, G. O.; Friščić, T.; Day, G. M.; Jones, W.; Lu, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12483. (d) Sinnwell, M. A.; MacGillivray, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3477. (e) Choquesillo-Lazarte, D.; Nemeč, V.; Cinčić, D. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5293.
- (5) Präsang, C.; Nguyen, H. L.; Horton, P. N.; Whitwood, A. C.; Bruce, D. W. *Chem. Commun.* **2008**, 6164.
- (6) (a) Bushuyev, O. S.; Friščić, T.; Barrett, C. J. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 541. (b) Sgarbossa, P.; Bertani, R.; Di Noto, V.; Piga, M.; Giffin, G. A.; Terraneo, G.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Resnati, G. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 297. (c) Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623.
- (7) (a) Gamekkanda, J. C.; Sinha, A. S.; Desper, J.; Đaković, M.; Aakeröy, C. B. *Crystals* **2017**, *7*, 226. (b) Aakeröy, C. B.; Schultheiss, N.; Desper, J.; Moore, C. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 421. (c) Bertani, R.; Sgarbossa, P.; Venzo, A.; Lelj, F.; Amati, M.; Resnati, G.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Terraneo, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677. (d) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Guedes da Silva, M. F. C.;

Pombeiro, A. J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 54. (e) Li, B.; Zang, S.-Q.; Wang, L.-Y.; Mak, T. C. W. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 1.

(8) (a) Resnati, G.; Boldyreva, E.; Bombicz, P.; Kawano, M. *IUCrJ* **2015**, *2*, 675. (b) Johnson, M. T.; Džolić, Z.; Cetina, M.; Wendt, O. F.; Ohrstrom, L.; Rissanen, K. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 362. (c) Christopherson, J.-C.; Potts, K. P.; Bushuyev, O. S.; Topić, F.; Huskić, L.; Rissanen, K.; Barrett, C. J.; Friščić, T. *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 441.

(9) (a) Rosokha, S. V.; Stern, C. L.; Vinakos, M. K. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 488. (b) Brammer, L.; Espallargas, G. M.; Libri, S. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1712. (c) Ding, X.; Tuikka, M. J.; Hirva, P.; Kukushkin, V. Yu.; Novikov, A. S.; Haukka, M. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1987.

(10) (a) Sivchik, V. S.; Solomatina, A. I.; Chen, Y.-T.; Karttunen, A. J.; Tunik, S. P.; Chou, P.-T.; Koshevoy, I. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14057. (b) Lapadula, G.; Judaš, N.; Friščić, T.; Jones, W. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 7400. (c) Merckens, C.; Pan, F.; Englert, U. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8153. (d) Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10859.

(11) Cinčić, D.; Friščić, T. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10169.

(12) (a) Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Science* **2012**, *335*, 1606. (b) Wood, P. A.; Sarjeant, A. A.; Yakovenko, A. A.; Ward, S. C.; Groom, C. R. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10048.

(13) Ivanov, D. M.; Novikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Kirina, Y. V.; Kukushkin, V. Yu. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5565.

(14) Blagus, A.; Cinčić, D.; Friščić, T.; Kaitner, B.; Stilinović, V. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2010**, *29*, 117.

(15) (a) Nemeč, V.; Cinčić, D. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7425. (b) Zbačnik, M.; Vitković, M.; Vulić, V.; Nogalo, I.; Cinčić, D. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6381.

(16) (a) Friščić, T.; Childs, S. L.; Rizvi, S. A. A.; Jones, W. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 418. (b) Karki, S.; Fábíán, L.; Friščić, T.; Jones, W. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3133. (c) Hasa, D.; Miniussi, E.; Jones, W. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4582. (d) Hasa, D.; Schneider Rauber, G.; Voinovich, D.; Jones, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7371.

(17) Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Vinko Nemeč
Datum i mjesto rođenja: 15. ožujka 1990., Zagreb, Republika Hrvatska
Zvanje: mag. chem
Adresa: Gupčeva Zvijezda 4B, 10000 Zagreb
Telefon: 01/468 4426
E-mail: vnemeč@chem.pmf.hr
Strani jezici: engleski

Obrazovanje:

27. rujna 2013. – mag. chem;
26. rujna 2011. – univ. bacc. chem;

Radno iskustvo:

2014. – asistent na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Obveze u ustanovi zaposlenja:

2018.– predstavnik suradnika i znanstvenih novaka Zavoda za opću i anorgansku kemiju u Vijeću kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
2016.–2017. član Vijeća prirodoslovnog područja Sveučilišta u Zagrebu

Nastavne aktivnosti:

Preddiplomski studij

2017.– Praktikum anorganske kemije 1 (instrumentne vježbe)
2014.– Opća i anorganska kemija (seminar), Praktikum opće kemije, Praktikum opće i anorganske kemije

Diplomski studij

2015.– Anorganski reakcijski mehanizmi (seminar)
2015.– Kemija molekulskih krutina (seminar)
2014., 2016. Metali i liganatna reaktivnost (seminar)

Neposredna voditeljstva

2014. Nikola Škvorc
2015. Katarina Lisac, Juraj Nikolić
2017. Davor Tolj
2018. Martina Ivković, Luka Fotović, Tino Šeba

Radovi:**Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima (11)**

1. V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović i D. Cinčić, "Halogen bonding of the aldehyde oxygen atom in cocrystals of aromatic aldehydes and 1,4-diodotetrafluorobenzene" *CrystEngComm* (2019) doi: 10.1039/C9CE00340A (Q2)
2. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256 (Q1)
3. K. Lisac, V. Nemeč, F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, I. Huskić, A. J. Morris, T. Frišćić i D. Cinčić, "Experimental and Theoretical Investigation of Structures, Stoichiometric Diversity, and Bench Stability of Cocrystals with a Volatile Halogen Bond Donor", *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 2387–2396 (Q1)
4. M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović i D. Cinčić, "Halogen Bonding of *N*-Bromophthalimide by Grinding and Solution Crystallization", *Cryst. Growth Des.* **18** (2018), 1182–1190 (Q1)
5. D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč i D. Cinčić, "Halogen bonded cocrystals of active pharmaceutical ingredients: pyrazinamide, lidocaine and pentoxifylline in combination with haloperfluorinated compounds", *CrystEngComm* **19** (2017), 5293–5299 (Q1)
6. V. Nemeč, L. Fotović, T. Frišćić i D. Cinčić, "A Large Family of Halogen-Bonded Cocrystals Involving Metal–Organic Building Blocks with Open Coordination Sites", *Cryst. Growth Des.* **17** (2017), 6169–6173 (Q1)
7. V. Nemeč, H. Kaper, G. Pétaud, M. Ivanda i G. Štefanić, "Impact of Mg²⁺ ion incorporation on the phase development of ZrO₂-type solid solutions and their application in the catalytic oxidation of carbon monoxide", *J. Mol. Struct.* **1140** (2017), 127–141 (Q3)
8. V. Nemeč, K. Lisac, V. Stilinović i D. Cinčić, "Inorganic bromine in organic molecular crystals: Database survey and four case studies", *J. Mol. Struct.* **1128** (2017), 400–409 (Q3)
9. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč i D. Cinčić, "Halogen and Hydrogen Bonding between (*N*-Halogeno)-succinimides and Pyridine Derivatives in Solution, the Solid State and In Silico", *Chem. Eur. J.* **23** (2017), 5244–5257 (Q1)
10. V. Nemeč i D. Cinčić, "Uncommon halogen bond motifs in cocrystals of aromatic amines and 1, 4-diodotetrafluorobenzene", *CrystEngComm* **18** (2016), 7425–7429 (Q1)
11. V. Nemeč, N. Škvorc i D. Cinčić, "Mechanochemical and solution-based cocrystallization of 9, 10-phenanthrenequinone and thiourea", *CrystEngComm* **17** (2015), 6274–6277 (Q1)

Sudjelovanja na projektima:

- 2014.– Istraživački projekt: Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava (izvor financiranja: Hrvatska zaklada za znanost, voditelj: doc. dr. sc. Dominik Cinčić)

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima:

1. L. Fotović, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, "The halogen bonding proclivity of the aldehyde group in cocrystals of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and

- perfluorohalogenobenzenes", Seventh National Crystallographic Symposium with International Participation, 03.–05. 10. 2018., Sofija, Bugarska (poster)
2. S. Marijan, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, "Halogen bonded cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro- and 2-bromopyridine", The Twenty-Sixth Croatian - Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17. 06. 2018., Poreč, Hrvatska (predavanje)
 3. S.-M. Franov, V. Nemeč, D. Cinčić, "Cooperativity of halogen bonds in cocrystals of 4-halogenoanilines and 1, 4- diiodotetrafluorobenzene", The Twenty-Sixth Croatian - Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17. 06. 2018., Poreč, Hrvatska (predavanje)
 4. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, V. Nemeč, D. Cinčić, "Structural and DFT study of pyridine and imine nitrogen atoms as halogen bond acceptors: interplay of halogen bonds in the solid state", The Twenty-Sixth Croatian - Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17. 06. 2018., Poreč, Hrvatska (predavanje)
 5. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "Halogen-bonded cocrystals of an imine derived from N-aminomorpholine and 4-nitrobenzaldehyde: a playground for halogen bonding", The Twenty-Sixth Croatian - Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17. 06. 2018., Poreč, Hrvatska (predavanje)
 6. V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović, D. Cinčić, "The Propensity of the Carbonyl Functional Group for Halogen Bonding in 1,4-diiodotetrafluorobenzene Cocrystals", ChemCYS 2018, 21.–23. 02. 2018., Blankenberge, Belgija (predavanje)
 7. V. Nemeč, D. Cinčić, "Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji aminâ, iminâ i njihovih koordinacijskih spojeva s perfluoriranim aromatima", Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 09. 02. 2018., Zagreb, Hrvatska (predavanje)
 8. M. Liović, V. Nemeč, D. Cinčić, V. Stilinović, "Imini izvedeni iz 2,4-diklorbenzalheida", 4. simpozij studenata kemičara, 28. 10. 2017., Zagreb, Hrvatska (predavanje)
 9. S. Marijan, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, "Izostrukturni kokristali N-bromftalimida s 2-klor i 2-brompiridinom", 4. simpozij studenata kemičara, 28. 10. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 10. S. Marijan, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, "Isostructural cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro- and 2-bromopyridine", Solid-State Science & Research, 28.–30. 06. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 11. L. Fotović, V. Nemeč, D. Cinčić, "The influence of reaction conditions on the supramolecular outcome of a copper(II) complex synthesis", Solid-State Science & Research, 28.–30. 06. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 12. D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, "Halogen bonded cocrystals of active pharmaceutical ingredients: pyrazinamide, lidocaine and pentoxifylline", Solid-State Science & Research, 28.–30. 06. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 13. L. Fotović, T. Vitasović, V. Nemeč, D. Cinčić, "Novel halogen-bonded cocrystals of aromatic aldehydes with 1,4-diiodotetrafluorobenzene", Solid-State Science & Research, 28.–30. 06. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 14. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, V. Nemeč, D. Cinčić, "Agonistic-antagonistic effects of multiple halogen bonding in the cocrystals of polytopic donors and acceptors", Solid-State Science & Research, 28.–30. 06. 2017., Zagreb, Hrvatska (poster)
 15. V. Nemeč, D. Cinčić, "Imines derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde as halogen bond acceptors", 25th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, 19.–22. 04. 2017., Poreč, Hrvatska (poster)
 16. V. Nemeč, D. Cinčić, "Halogen-bonded metal-organic cocrystals: structure and synthesis", 9th Crystal Forms at Bologna, 04.–06. 06. 2017., Bologna, Italija (poster)

17. V. Nemeć, D. Cinćić, "Analiza strukturnih motiva u novim kokristalima 1,4-dijodtetrafluorbenzena", XI. Susret mladih kemijskih inženjera, 18.–19. 02. 2016., Zagreb, Hrvatska (poster)
18. M. Eraković, T. Lež, I. Porupski, V. Nemeć, N. Smrećki-Lolić, V. Stilinović, D. Cinćić, "*N*-bromftalimid kao donor halogenske veze", XI. Susret mladih kemijskih inženjera, 18.–19. 02. 2016., Zagreb, Hrvatska (poster)
19. L. Fotović, V. Nemeć, D. Cinćić, "Sinteza porozne supramolekulske mreže nikla(II) metodama starenja i mljevenja", XI. Susret mladih kemijskih inženjera, 18.–19. 02. 2016., Zagreb, Hrvatska (poster)
20. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeć, D. Cinćić, "A Three-Pronged Approach to Strong Halogen Bonds – Crystallographic, Solution and Computational Study of *N*-Halosuccinimide-Pyridine Complexes", 30th European Crystallographic Meeting, 28. 08.–01. 09. 2016., Basel, Švicarska (predavanje)
21. V. Nemeć, D. Cinćić, "Mechanochemical and solution synthesis of halogen-bonded cocrystals of aromatic amines", COST Action Meeting CM1402, 06.–08. 04. 2016., Coimbra, Portugal (poster)
22. D. Cinćić, M. Eraković, T. Lež, I. Porupski, V. Nemeć, V. Stilinović, "Halogen Bonding of *N*-bromophthalimide via Grinding and Solution", 2nd International Symposium on Halogen Bonding, 06.–10. 06. 2016., Goteborg, Švedska (predavanje)
23. D. Cinćić, V. Nemeć, Z. Popović, "Halogen-bonded cocrystals of aromatic amines: the competition between halogen and hydrogen bonds", 6th EuCheMS Chemistry Congress, 11.–15. 09. 2016., Sevilla, Španjolska. (poster)
24. V. Nemeć, D. Cinćić, "*N*-pyrid-3-yl fragment as a halogen bond acceptor: one-pot combined covalent and supramolecular synthesis of an imine cocrystal", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
25. D. Tolj, V. Stilinović, E. Topić, V. Nemeć, D. Cinćić, "Incommensurately modulated structure of the halogen bonded cocrystal of urotropine and octafluoro-1,4-diidobutane", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
26. M. Eraković, T. Lež, V. Stilinović, V. Nemeć, F. Topić, K. Rissanen, D. Cinćić, "Competition between halogen bond donors in the solid state", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
27. L. Fotović, V. Nemeć, D. Cinćić, "Adduct formation from a copper(II) complex with an imine ligand by combining mechanochemical and solution synthesis", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
28. M. Eraković, T. Lež, I. Porupski, V. Nemeć, V. Stilinović, D. Cinćić, "Halogen bonded cocrystals of *N*-bromophthalimide with pyridine derivatives", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
29. T. Vitasović, V. Nemeć, D. Cinćić, "Synthesis and structure of a halogen-bonded donepezil cocrystal", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
30. S. Marijan, V. Nemeć, V. Stilinović, D. Cinćić, "Cocrystals of *N*-bromosuccinimide with 2- and 3-methylpyridine: interplay between halogen and hydrogen bonds", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
31. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeć, D. Cinćić, "Crystallographic, solution and computational study of strong halogen bonds in *N*-halosuccinimide-pyridine

- complexes", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
32. K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "Halogen bonded cocrystals of acridine and phenazine with octafluoro-1,4-diodobutane", 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22.–24. 09. 2016., Bol, Hrvatska (predavanje)
33. L. Fotović, V. Nemeč, D. Cinčić, "Sinteza adukata kompleksnog spoja bakra(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-nitroanilina", 3. Simpozij studenata kemičara, 22. 10. 2016., Zagreb, Hrvatska (predavanje)
34. T. Vitasović, V. Nemeč, D. Cinčić, "Sinteza i struktura kokristala donepezila s donatorom halogenske veze", 3. Simpozij studenata kemičara, 22. 10. 2016., Zagreb, Hrvatska (predavanje)
35. S. Marijan, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, "Kokristali *N*-bromsukcinimida s derivatima piridina", 3. Simpozij studenata kemičara, 22. 10. 2016., Zagreb, Hrvatska (predavanje)
36. M. Eraković, T. Lež, V. Stilinović, V. Nemeč, F. Topić, K. Rissanen, D. Cinčić, "Kompeticija donora halogenske veze u čvrstom stanju", 3. Simpozij studenata kemičara, 22. 10. 2016., Zagreb, Hrvatska. (predavanje)
37. L. Fotović, V. Nemeč, D. Cinčić, "Utjecaj reakcijskih uvjeta na supramolekulski ishod sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida", 2. Simpozij studenata kemičara, 24. 10. 2015., Zagreb, Hrvatska (poster)
38. K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "Kokristalizacija fenazina s donatorima vodikove i halogenske veze", 24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2015., Zagreb, Hrvatska (poster)
39. J. Nikolić, V. Nemeč, D. Cinčić, "Sinteza metaloorganskih polimera 5-aminoizofthalne kiseline metodama starenja i mljevenja", 24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2015., Zagreb, Hrvatska (poster)
40. N. Škvorc, V. Nemeč, D. Cinčić, "Kokristalizacija 9, 10-fenantrenkinona i tiouree", 24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 2015., Zagreb, Hrvatska (poster)
41. N. Bregović, K. Užarević, V. Nemeč, V. Tomišić, "An Enaminone Derivative of Dehydroacetic Acid as an Effective Anion Receptor in Methanol and Acetonitrile Solutions", E-WISPOC, 27. 01.–01. 02. 2013., Bressanone, Italija (poster)

Nagrade:

2018. – Priznanje istaknutom mladom znanstveniku Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu
2017. – Nagrada Studentskog zbora Prirodoslovno-matematičkog fakulteta "Brdo 2017." za najboljeg asistenta na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu
2016. – Nagrada Studentskog zbora Prirodoslovno-matematičkog fakulteta "Brdo 2016." za najboljeg asistenta na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu
2013. – medalja Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za akademsku uspješnost
2013. – Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje na 6. Otvorenom danu Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na Sveučilištu u Zagrebu