

# Kokristalizacija bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze

---

Cepić, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:336862>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Sara Cepić

**KOKRISTALIZACIJA BIS(2-BENZOIL  
PIRIDIN)DIKLORIDOBAKRA(II) S  
PERHALOGENIRANIM DONORIMA  
HALOGENSKE VEZE**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Lisac.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava* (IP-2014-09-7367) i *Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (IP-2019-04-1868).





## Zahvale

*Hvala od srca mom mentoru, izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na pomoći, strpljenju, svom prenesenom znanju, neumornoj podršci i uloženom trudu.*

*Hvala mu na motivaciji i na svim predavanjima na kojima sam uživala. Njegov entuzijazam i energija su me inspirirali da kemiju učim s ljubavlju.*

*Hvala mu što nam je svima bio uzor i potaknuo nas da budemo bolji u svakom pogledu.*

*Posebno hvala na mogućnosti da postanem dio njegove istraživačke grupe.*

*Veliko hvala mojoj neposrednoj voditeljici dr. sc. Katarini Lisac što je imala vremena za sva moja pitanja, što je uvijek bila spremna pomoći i nikad me nije ostavila na cjedilu. Hvala na svom strpljenju, savjetima i svemu što me naučila.*

*Hvala kolegama iz labosa 108 na smijehu, druženjima, ugodnoj atmosferi i podršci. Posebno hvala Eriku i Nikoli jer sam im oduzela jedan vikend za čitanje mog diplomskog rada.*

*Iskreno hvala mami i tati na svemu što su mi omogućili i što su mi bili potpora sve ove godine. Hvala sestri Hani za sva druženja i nezaboravne trenutke. Hvala Miri za sve što je učinila za mene.*

*Hvala mojoj Ketii za sve ove godine prijateljstva i neupitne podrške u svim trenucima.*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Supramolekulska kemija i kristalno inženjerstvo.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Sintoni.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3. Međumolekulske interakcije .....</b>	<b>5</b>
2.3.1. Vodikove veze .....	6
2.3.2. Halogenske veze .....	7
<b>2.4. Kokristali.....</b>	<b>9</b>
2.4.1. Metaloorganski kokristali.....	11
<b>2.5. Sinteza kokristala .....</b>	<b>12</b>
2.5.1. Mehanokemijska sinteza.....	13
2.5.2. Kristalizacija iz otopine.....	13
<b>2.6. Pretraga baze strukturnih podataka .....</b>	<b>15</b>
2.6.1. Pretraga po motivu halogenidnog donora i akceptora.....	15
2.6.2. Pretraga prema motivu jod-supstituiranih donora halogenske veze .....	16
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Opis polaznog materijala.....</b>	<b>19</b>
3.1.1. Priprava koordinacijskog spoja bakra(II) .....	19
<b>3.2. Priprava kokristala .....</b>	<b>19</b>
3.2.2. Kristalizacija kokristala iz otopine.....	22
<b>3.3. Instrumentne metode .....</b>	<b>24</b>
3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku .....	24
3.3.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture.....	25
3.3.3. Termička istraživanja.....	25
3.3.4. Metoda prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR).....	26
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Rezultati i rasprava mehanokemijske i otopinske sinteze.....</b>	<b>27</b>
4.1.1. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>135tfib</b> .....	31
4.1.2. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>14tfib</b> .....	33
4.1.3. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>13tfib</b> .....	34

---

4.1.4. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>12tffb</b> .....	35
4.1.5. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>ipfb</b> .....	36
4.1.6. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s <b>ofib</b> .....	37
<b>4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva</b>	<b>39</b>
4.2.1. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tffb})$ .....	40
4.2.2. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tffb})$ .....	41
4.2.3. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tffb})$ .....	42
4.2.4. Kokristal $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tffb})_2$ .....	43
<b>4.3. Rezultati termičke analize .....</b>	<b>45</b>
<b>4.4. Rezultati metode prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR).....</b>	<b>46</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>48</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....</b>	<b>50</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>51</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVIII</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOKRISTALIZACIJA BIS(2-BENZOILPIRIDIN)DIKLORIDOBAKRA(II) S PERHALOGENIRANIM DONORIMA HALOGENSKE VEZE

Sara Cepić

U ovom radu ispitivana je mogućnost kokristalizacije bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze: 1,4-dijodtetrafluorbenzenom, 1,3-dijodtetrafluorbenzenom, 1,2-dijodtetrafluorbenzenom, 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzenom, jodpentafluorbenzenom i 1,4-dijodoktafluorbutanom. Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je na dva načina: mljevenjem koordinacijskog spoja bakra(II) i donora te mljevenjem bakrovog(II) klorida dihidrata, 2-benzoilpiridina i donora. Dobiveni produkti su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku te je utvrđen nastanak deset novih kristalnih faza. Za četiri kokristala kristalizacijom iz otopine priređeni su jedinični kristali te im je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu iznađena molekulska i kristalna struktura. Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza  $\text{Cu}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ . Kokristali su okarakterizirani termogravimetrijskom analizom i metodom prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja.

(81 stranica, 62 slika, 18 tablica, 64 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, kokristali, mehanokemijska sinteza

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

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

Datum diplomskog ispita: 26. veljače 2021.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COCRYSTALLIZATION OF DICHLOROBIS(2-BENZOYLPYRIDINE)COPPER(II) WITH PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS

Sara Cepić

In this work, the possibility of forming cocrystals of bis(2-benzoylpyridine)dichlorido copper(II) with perhalogenated halogen bond donors: 1,4-diiodotetrafluorobenzene, 1,3-diiodotetrafluorobenzene, 1,2-diiodotetrafluorobenzene, 1,3,5-triiodo-2,4,6-trifluorobenzene, iodopentafluorobenzene and 1,4-diiodooctafluorobutane, was studied. The mechanochemical synthesis of cocrystals was carried out in two ways: by grinding the coordination compound of copper(II) and donor and by grinding copper(II) chloride dihydrate, 2-benzoylpyridine and donor. The obtained products were characterised by powder X-ray diffraction and the formation of ten new crystalline phases was determined. Single-crystals were obtained for four cocrystals by solution crystallisation and their molecular and crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction. Structural analysis has shown that the dominant intermolecular interaction in all cocrystal is the Cu–Cl···I halogen bond. The thermal stability of the cocrystals was examined by thermogravimetric analysis, and they were also analyzed by infrared spectroscopy.

(81 pages, 62 figures, 15 tables, 64 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: halogen bond, cocrystals, mechanochemical synthesis

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Assistant Professor

Assistant mentor: Dr. Katarina Lisac

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Tomica Hrenar, Full Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: 26<sup>th</sup> February 2021





## § 1. UVOD

Halogenske veze su privlačne interakcije koje se ostvaruju između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule.<sup>1</sup> U posljednjih desetak godina su za istraživanje halogenskih veza u kokristalima najčešće primjenjivani organski sustavi s perfluoriranim alkil- i aril-halogenidima kao donorima halogenske veze, dok su izučavanja metaloorganskih kristala temeljenih na halogenskim vezama zamjetno rjeđa.<sup>1,2</sup> U metaloorganskim materijalima povezanim halogenskim vezama koordinacijski spojevi mogu imati dvije različite uloge: kao akceptori i kao donori halogenske veze. Iako je objavljeno mnoštvo znanstvenih i preglednih radova na temu halogenske veze u kristalnom inženjerstvu jednokomponentnih metaloorganskih krutina, vrlo malo ih se usmjerilo na višekomponentne metaloorganske materijale.<sup>3-7</sup> Sastavljanje metaloorganskih jedinki povezanih halogenskim vezama privlačan je cilj kristalnom inženjerstvu i to ponajviše zbog mogućnosti pripreme materijala čija su magnetska, optička, električna i katalitička svojstva različita od svojstava organskih supramolekulskih materijala.<sup>2</sup>

Cilj ovog rada bio je izučiti potencijal atoma klora, koordiniranog na bakar(II), kao akceptora halogenske veze pripravom metaloorganskih kokristala koji se sastoje od koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) i perhalogeniranih donora halogenske veze. Kao donori halogenske veze odabrani su komercijalno dostupni perhalogenirani aromatski i alifatski spojevi: 1,4-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen, jodpentafluorbenzen i 1,4-dijodoktafluorbutan.

Mogućnost kokristalizacije kokristala različitih stehiometrijskih omjera reaktanata izučavana je mehanokemijskom sintezom koja je provedena na dva načina: mljevenjem reaktanata u jednom koraku (2-benzoilpiridin, bakrov(II) klorid dihidrat i odabrani donor halogenske veze) i mljevenjem koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) s odabranim donorom halogenske veze. Temeljem dobivenih rezultata napravljeni su pokusi kristalizacije iz otopine u svrhu dobivanja jediničnih kristala. Metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu određene su kristalne i molekulske strukture četiri pripremljena kokristala, a difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku potvrđene su još šest novih faza. U kristalnim strukturama kokristala analizirani su supramolekulski strukturni motivi koje

molekule koordinacijskog spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) ostvaruju s odabranim donorima halogenske veze. Sintetizirani spojevi dodatno su izučavani termogravimetrijskim metodama i metodom prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

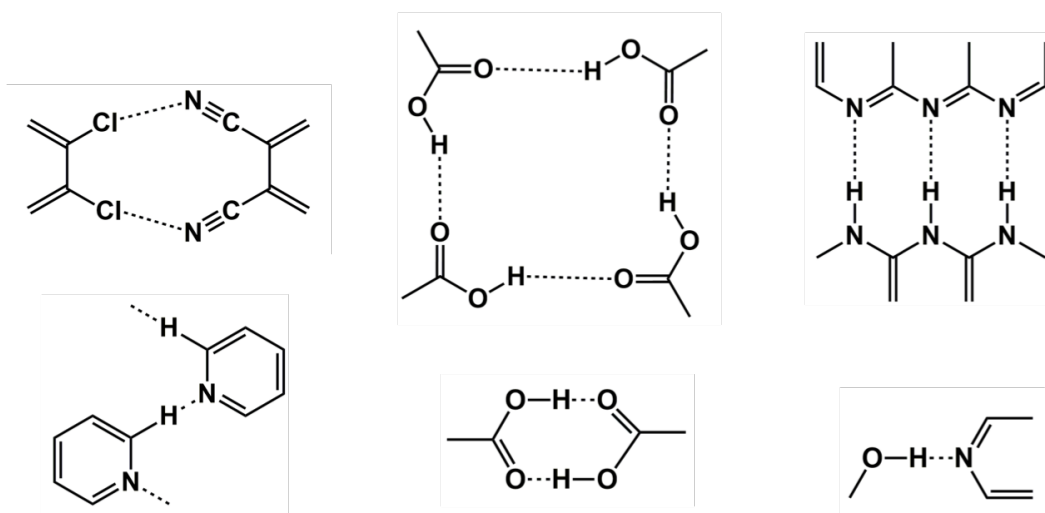
### 2.1. Supramolekulska kemija i kristalno inženjerstvo

Supramolekulska kemija je disciplina koja istražuje samoudruživanje molekula pomoću međumolekulskih interakcija u složenije sustave.<sup>8</sup> Privlačne interakcije koje su odgovorne za prostornu organizaciju supramolekulskog sustava su van der Waalsove, elektrostatske,  $\pi$ - $\pi$  interakcije te vodikove i halogenske veze. Važnost supramolekulске kemije prepoznata je još 1987. godine kada su Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn i Charles J. Pedersen dobili Nobelovu nagradu za rad na tom području. Supramolekulska kemija odigrala je važnu ulogu u kemiji biopolimera, tekućih kristala, kemiji materijala, nanotehnologiji i raznim drugim područjima.

Dio supramolekulске kemije koji se odnosi na čvrsto stanje pripada području koje se naziva kristalno inženjerstvo.<sup>9</sup> Ono je usmjereno na dizajn i sintezu materijala (kristala) sa željenim načinom povezivanja molekula kako bi se dobili materijali određenih svojstava.<sup>10</sup> Svojstva molekulskih krutina mogu se ugađati promjenom komponenata u krutini ili promjenom načina njihovog povezivanja tj. vrstom međumolekulskih interakcija. Svojstva krutina mogu ovisiti o vrsti, jakosti i usmjerenosti međumolekulskih interakcija, ali i o vrsti liganda i metalnog iona. Ta razlika na mikroskopskom nivou može imati makroskopske učinke poput različite tvrdoće, tališta, fleksibilnosti, boje, kalavosti itd. Termin kristalno inženjerstvo prvi je upotrijebio Gerhard Schimdt 1971. godine, a modernu definiciju uveo je Gautam Desiraju 1988. godine. Jedan od začetnika je također A. I. Kitajgorodski koji je opisao gusto pakiranje molekula kao njihovu težnju da se pakiraju tako da je svaka okružena maksimalnim brojem susjednih molekula. Nagli procvat kristalno inženjerstvo je doživjelo razvojem rentgenske kristalografije te je postalo sve popularnija tema za istraživanja diljem svijeta. Najznačajniji svjetski časopisi na tom području su *Crystal Growth and Design* Američkog kemijskog društva (eng. *American Chemical Society, ACS*) te *CrystEngComm* Kraljevskog kemijskog društva (eng. *Royal Society of Chemistry, RSC*). Danas je kristalno inženjerstvo sastavni dio istraživanja i razvoja u farmaceutskoj, prehrambenoj i agro industriji te proizvodnji materijala poput senzora, leća, katalizatora itd.<sup>11</sup>

## 2.2. Sintoni

Unutar kristalnog inženjerstva uveden je pojam supramolekulskog sintona, po uzoru na sinton u organskoj sintezi. Sinton je strukturni fragment dobiven "rastavljanjem" molekula pri retrosintezi. Uobičajeni sintoni koji se koriste u organskoj sintezi su kationi, anioni ili radikali, dok supramolekulski sinton predstavlja najmanju moguću građevnu jedinicu koja opisuje način povezivanja molekula u kristalu. Supramolekulski sintoni su obično veće jedinice sastavljene od molekulskih fragmenata i interakcija među njima, a uključuju i kemijske i geometrijske aspekte molekulskog prepoznavanja.<sup>9</sup> Primjeri supramolekulskih sintona prikazani su na slici 1.



Slika 1. Primjeri supramolekulskih sintona

Nije nimalo lako predvidjeti način interakcije molekula pri spajanju u lance ili mreže kao ni način na koji će te mreže međusobno interagirati. Određena strukturna jedinica ili interakcija nema ista svojstva kad je izolirana i kad je ukomponirana u supramolekulsku strukturu. U supramolekulskoj strukturi može doći do višestrukih i međusobno isprepletenih međumolekulskih interakcija. Posebno je zahtjevno velike i fleksibilne molekule složiti u ciljanu mrežu ili supramolekulske lance jer su međumolekulske interakcije i unutarmolekulske interakcije približno iste jakosti pa može doći do niza neočekivanih načina povezivanja koje nije moguće predvidjeti i uspješno kontrolirati.<sup>12</sup>

### 2.3. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije drže na okupu molekule koje izgrađuju tvari. Pojedinačne međumolekulske interakcije su u pravilu slabije od unutarmolekulskih, ali je zbog njihove brojnosti doprinos energiji kristalne rešetke znatan. Molekule se prema načinu međumolekulskog povezivanja mogu podijeliti na pet skupina:

i **Neutralne i polarne molekule**

- povezane su van der Waalsovima neveznim interakcijama te postoji ravnoteža između privlačnih i odbojnih disperzijskih sila. Jakost sila može biti od  $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  do  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$  ovisno o vrsti kemijske tvari (Slika 2 a)

ii **Polarne molekule ili molekule sa stalnim dipolnim momentom**

- povezane su van der Waalsovima neveznim interakcijama, ali ovdje ulogu imaju i elektrostatske višepolarne interakcije (ion-ion, ion-dipol, dipol-dipol) (Slika 2. b)

iii **Molekule s kiselo-baznim funkcijskim skupinama**

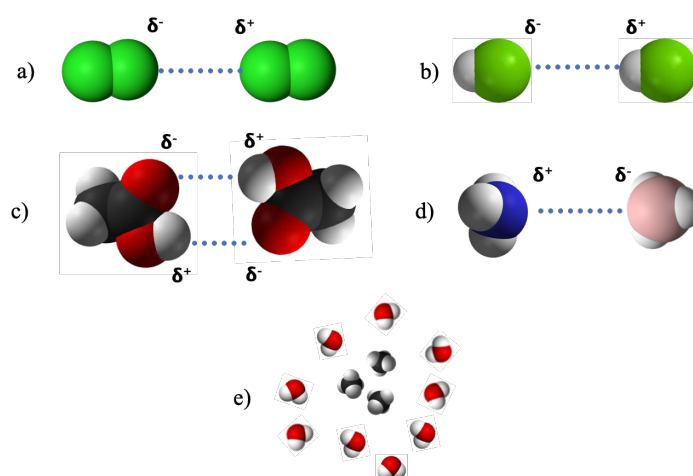
- ovakve molekule su kiseline i baze po Brønsted-Lowryjevoj teoriji, a povezuju se vodikovim vezama (Slika 2 c)

iv **Molekule s elektron donorskim i elektron akceptorskim skupinama**

- ovakve molekule su kiseline i baze po Lewisovoj teoriji, a povezivanje im se temelji na dijeljenju elektronskog para interakcijama prijenosa naboja ili interakcijama između donora i akceptora elektrona (Slika 2 d)

v **Hidrofobne molekule u vodi**

- zbog hidrofobnih sila se molekule okružene vodom nastoje skupiti zajedno kako bi što manja površina bila izložena vodi. (Slika 2 e)



Slika 2. Primjeri molekula s različitim načinom međumolekulskog povezivanja

Po jakosti su najznačajnije međumolekulske interakcije za supramolekulsku kemiju vodikova, halogenska, ion-dipol i ion-ion veza. Približni rasponi njihovih energija prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Rasponi energije međumolekulskih interakcija.<sup>8,13</sup>

Vrsta interakcije	Energija / kJ mol <sup>-1</sup>
Dipol-dipol	5-50
Ion-dipol	50-200
Ion-ion	100-350
Vodikova veza	4-60 (jaka vodikova 120 kJ mol <sup>-1</sup> )
Halogenska veza	5-180 kJ mol <sup>-1</sup>

Međumolekulske interakcije se osim po jakosti mogu razvrstati i po usmjerenosti. Postoje usmjerene (anizotropne) i neusmjerene (izotropne) interakcije. Usmjerenost interakcije je posljedica specifične raspodjele elektronske gustoće u prostoru.

### 2.3.1. Vodikove veze

Vodikove veze su jedne od najznačajnijih veza u prirodi. Odgovorne su za održavanje i definiranje trodimenzionalne strukture makromolekula. Nedostatak samo jedne vodikove veze može prouzročiti promjene u biološkoj aktivnosti makromolekula. Po jakosti se mogu podijeliti u tri skupine prikazane u tablici 2.

**Tablica 2.** Podjela vodikovih veza po jakosti, njihova obilježja i primjeri.<sup>8</sup>

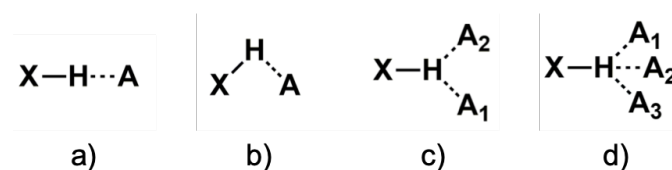
	Slaba vodikova veza	Jaka vodikova veza	Vrlo jaka vodikova veza
<b>Priroda veze</b>	elektrostatska	uglavnom elektrostatska	uglavnom kovalentna
<b>Energija veze (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<12	16-60	60-120
<b>H...A (Å)</b>	3,2-2,2	2,2-1,5	1,5-1,2
<b>D...A (Å)</b>	4,0-3,2	3,2-2,5	2,5-2,2
<b>∠D-H...A (°)</b>	90-150	130-180	175-180
<b>Primjer</b>	C-H vodikove veze O-H...π vodikove veze	Biološke molekule, alkoholi, kiseline	HF kompleksi

Vodikova veza se može promatrati kao poseban slučaj dipol-dipol interakcije u kojoj je vodikov atom vezan za elektronegativni atom ili skupinu koja odvlači elektrone, privučen susjednim dipolom na istoj ili drugoj molekuli. Uobičajeno se zapisuje u obliku D-H...A gdje je D donor protona tj. Brønstedova kiselina, a A je akceptor protona tj. Brønstedova baza. D je najčešće

elektronegativan atom kao O ili N, a A atom slične elektronegativnosti (N, O, F) iako postoje i slučajevi gdje je to atom ugljika.<sup>8</sup>

Zbog svoje usmjerenosti i jakosti ovo je jedna od najbitnijih veza za supramolekulsku kemiju. Kut  $\angle D-X\cdots A$  je približno  $180^\circ$  za jake vodikove veze. Uobičajena duljina vodikove veze  $O-H\cdots O$  je između 2,50 i 2,80 Å.<sup>8</sup>

S obzirom na broj donora i akceptora, vodikova veza može biti monocentrična, bifurkirana, trifurkirana itd., a s obzirom na položaj akceptorske grupe može biti inter- i intramolekulska. Strukturni motivi vodikove veze prikazani su na slici 3.



Slika 3. Strukturni motivi vodikove veze: a) linearna b) nelinearna c) bifurkirana i d) trifurkirana

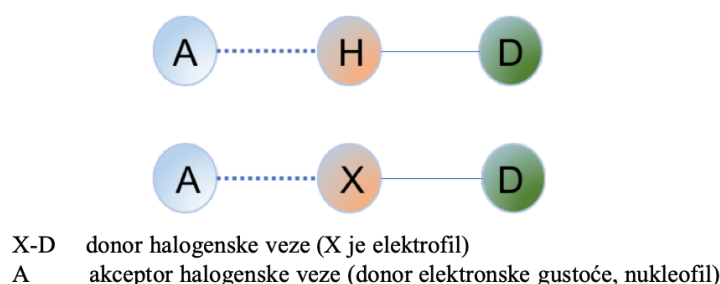
### 2.3.2. Halogenske veze

Poznato je da se atomima halogena zbog njihove visoke elektronegativnosti pripisuje velika elektronska gustoća, pa mogu djelovati kao donori elektrona, odnosno Lewisove baze. Međutim, kada je atom halogena kovalentno vezan na drugi atom, ta elektronska gustoća nije jednoliko raspodijeljena. Postoji područje veće elektronske gustoće i negativnog elektrostatskog potencijala okomito na kovalentnu vezu te područje manje elektronske gustoće (pozitivnijeg elektrostatskog potencijala) u produžetku kovalentne veze koje se naziva  $\sigma$ -šupljina. Područje manje elektronske gustoće može stvarati privlačnu interakciju s područjima koja su bogata elektronima, zbog čega se halogen ponaša kao Lewisova kiselina. Stoga je halogenska veza privlačna interakcija između elektrofilnog halogenog atoma koji je Lewisova kiselina i nukleofila koji je Lewisova baza.<sup>1</sup>

Prvim molekulskim kompleksom u kojem je ostvarena halogenska veza smatra se  $I_2\cdots NH_3$  kojeg je pripremio Jean-Jacques Colin 1814. godine. Do točnog molekulskog sastava za koji je pretpostavljena struktura došlo se tek 50 godina kasnije kad je Frederick Guthrie priredio isti kompleks.<sup>14</sup> Priroda te veze nije bila poznata sve do Mullikenovog otkrića interakcija prijenosa naboja tijekom 1950-ih i Hasselovog otkrića da atom halogena može biti elektrofil (za što je 1969. godine dobio Nobelovu nagradu).<sup>15</sup> Naziv halogenska veza uveden je

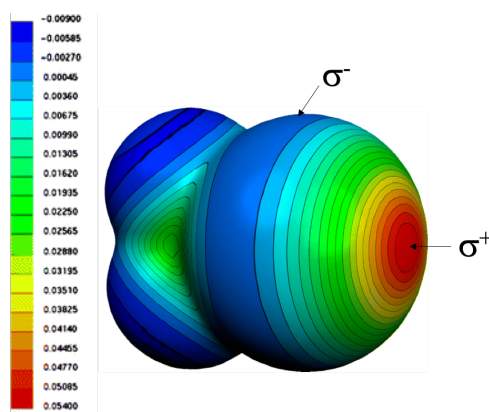


tek 1978. godine<sup>16</sup>, a intenzivno se počela proučavati sredinom 1990-ih kad je uočena sličnost s vodikovom vezom. U halogenskoj, kao i u vodikovoj vezi, postoje donor i akceptor elektrona. U vodikovoj vezi atom vodika ima ulogu akceptora elektrona (elektrofila) koji prihvaća elektrone iz područja velike elektronske gustoće, a u halogenskoj vezi je to atom halogenog elementa (slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz vodikove (gore) i halogenske (dolje) veze.

Glavne značajke halogenske veze su mogućnost ugađanja jakosti veze i usmjerenost u prostoru.<sup>17</sup> Usmjerenost halogenske veze (kut  $\angle D-X\cdots A$  teži  $180^\circ$ ) je posljedica  $\sigma$ -šupljine, područja manje elektronske gustoće na halogenom atomu u produžetku  $\sigma$ -veze. Položaj  $\sigma$ -šupljine prikazan je na slici 5. Kratke i jake halogenske veze imaju veću usmjerenost nego one duge i slabije. Usmjerenost također opada smanjivanjem polarizabilnosti donora halogenske veze. Ovo svojstvo joj u nekim područjima daje znatnu prednost pred vodikovim vezama, ponajviše slabim, koje su bitno manje usmjerene.<sup>1</sup>



Slika 5. Elektrostatski potencijal mapiran na izoplohu elektronske gustoće ( $\rho_{el} = 0,001$  elektron Bohr<sup>-3</sup>) molekule CF<sub>3</sub>I gdje je elektrofilno područje ( $\sigma$ -šupljina) označeno crvenom bojom, a nukleofilno područje je označeno plavom bojom<sup>1</sup>

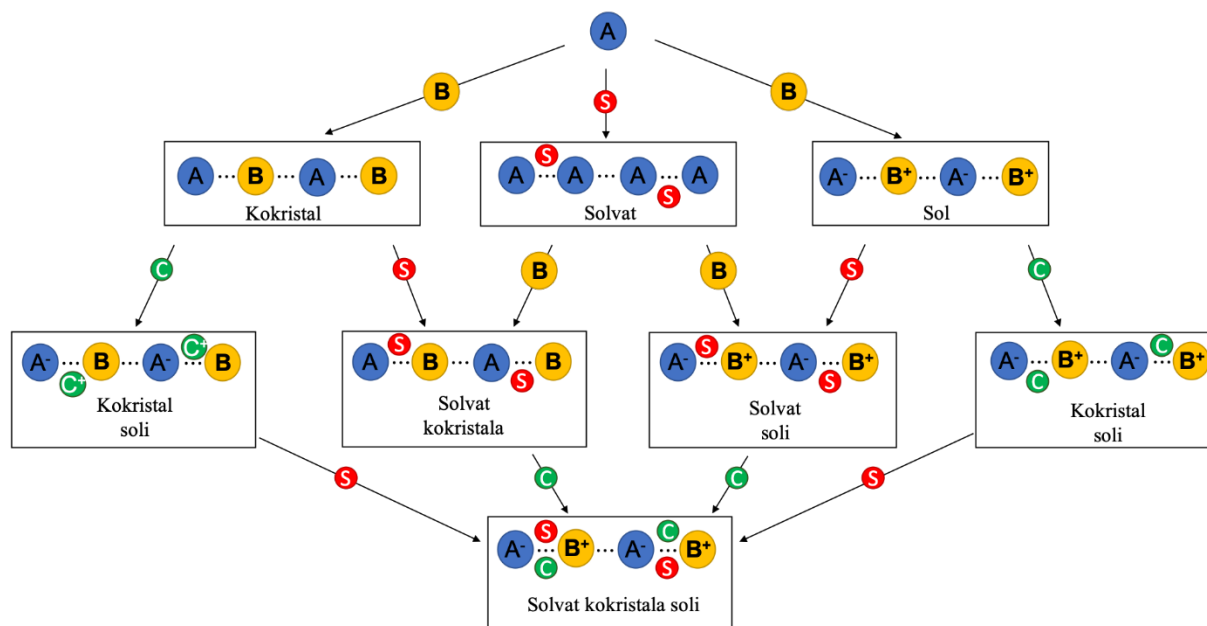
Ugađanje jakosti veze može se jednostavno postići promjenom atoma halogena ili skupina na koje je vezan halogen. Halogeni atomi koji mogu sudjelovati u halogenskoj vezi kao donori

veze su jod, brom i klor. Jod stvara najjače interakcije, a jakost opada navedenim redoslijedom sve do klora koji je slab donor. Ovakav poredak objašnjava se pomoću pozitivnog karaktera  $\sigma$ -šupljine koji raste s polarizabilnošću, a pada s elektronegativnošću atoma halogena.<sup>1</sup> Halogenska veza je jača ukoliko je halogen povezan na molekulsku okosnicu na kojoj se nalaze atomi ili skupine koje odvlače elektronsku gustoću poput atoma fluora i nitro skupine.<sup>1</sup> Mijenjanje hibridizacije ugljikovog atoma na koji je vezan donor halogenske veze također je jedan od načina na koji se može utjecati na jakost halogenske veze. Uočen je redoslijed smanjivanja jakosti halogenske veze prema redoslijedu  $sp > sp^2 > sp^3$ .<sup>1</sup> Jakost halogenske veze može se kretati od 10 kJ mol<sup>-1</sup> (za slabe Cl...N interakcije) do 180 kJ mol<sup>-1</sup> (za jake I<sub>2</sub>...I<sup>-</sup> interakcije). Zbog privlačne prirode veze ujedno je i udaljenost između donora i akceptora bitno manja od zbroja van der Waalsovih radijusa (u pravilu od 10 do 30 % manja).

Zbog ovakvih svojstava halogenska se veza pokazala izuzetno obećavajućom u brojnim segmentima supramolekulske kemije i kristalnog inženjerstva. Ima široku primjenu u kemiji materijala, kemiji tekućih kristala, optoelektrici, biomimetici, proizvodnji fosforescentnih materijala itd.<sup>18</sup> Hidrofobnost atoma halogenih elemenata u mnogim je slučajevima korisno svojstvo, primjerice u lijekovima pomaže pri prolasku supstance kroz hidrofobnu membranu stanice. Veličina halogenih atoma omogućuje dizajniranje organskih kristala koji emitiraju svjetlost, a to pronalazi primjenu u optoelektrici. Ovi primjeri demonstriraju raznolikost i potencijal koji halogenska veza može pružiti u dizajnu funkcionalnih materijala.<sup>18</sup>

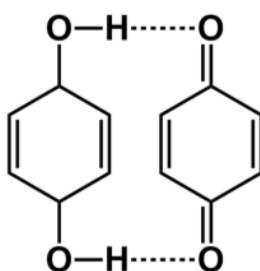
## 2.4. Kokristali

Prema sastavu, molekulski kristali se dijele na jednokomponentne i višekomponentne sustave. Jednokomponentni sustavi sadrže samo jednu vrstu molekula, dok se višekomponentni sustavi sastoje od više različitih molekula koje mogu tvoriti kokristale, solvate ili soli. Podjela višekomponentnih sustava je prikazana je na slici 6.



Slika 6. Shematska podjela višekomponentnih kristalnih sustava

Prvi poznati kokristal, kinhidron (slika 7), sintetizirao je Friedrich Wöhler 1844. godine iz kinola i kinona u stehiometrijskom omjeru 1:1<sup>19</sup>, no kokristalima je posvećena značajnija pažnja tek 1990. godine kad je M. C. Etter sa suradnicima intenzivno počela proučavati ulogu vodikove veze u sintezi višekomponentnih kristala u organskim sustavima.<sup>20,21</sup>



Slika 7. Strukturni prikaz povezivanja molekula kinola i kinona u kinhidronu

Oko definicije kokristala i dalje se vode rasprave. Temeljni koncept je da su kokristali kristalne tvari koje sadrže više od jedne vrste molekula, a nisu soli niti hidrati.<sup>8</sup> Desiraju ih je definirao kao molekulske komplekse koji obuhvaćaju vrste sastavljene od različitih molekula povezanih specifičnim nekovalentnim interakcijama.<sup>22</sup> Dunitz je utvrdio da pojam molekulski kompleks ima širu uporabu koja nije nužno vezana za kemiju čvrstog stanja te je svoju definiciju kokristala suzio na višekomponentne sustave poput hidrata, solvata i čvrstih otopina.<sup>23</sup> Prema

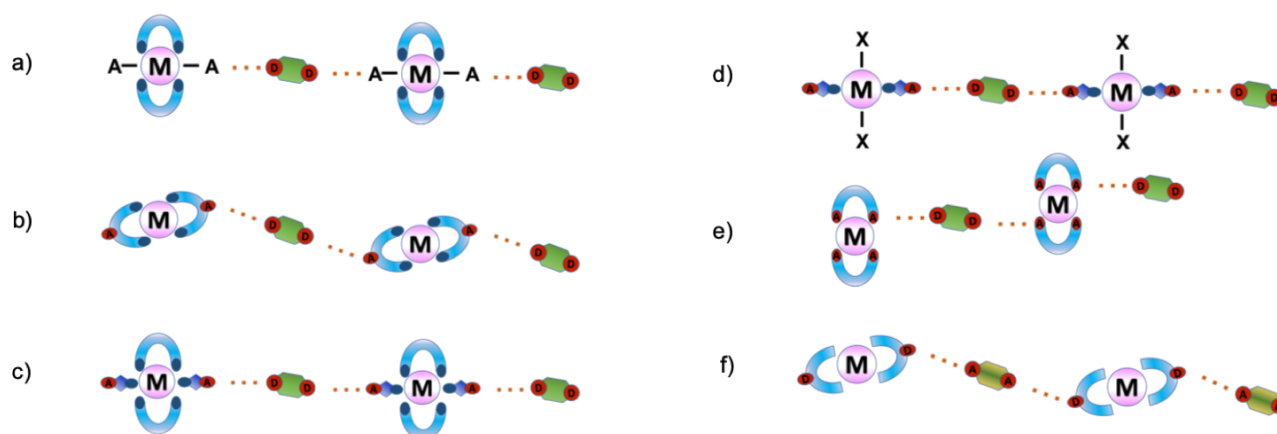
Aakeröyevoj definiciji kokristali su kristalne tvari definirane stehiometrije sastavljene od dviju ili više neutralnih molekula koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregacijskom stanju.<sup>24</sup> Međutim prema nekim drugim izvorima, molekule koje čine kokristal pri sobnoj temperaturi mogu biti u krutom ili u tekućem stanju.<sup>25</sup> Za razliku od soli, građevne jedinice im nisu anioni i kationi pa se njihove sastavne komponente mogu razdvojiti. Od solvata se razlikuju u postupku pripreme jer se tekuća komponenta dodaje u stehiometrijskom omjeru, a ne u suvišku kao otapalo. Do nastanka kokristala dolazi kada su sile između komplementarnih funkcijskih skupina raznovrsnih molekula energetski povoljnije nego sile između istovrsnih molekula. Tada je kokristal termodinamički stabilan (ne nužno i kinetički).<sup>12</sup>

Danas kokristali polako ulaze u sve više područja istraživanja molekulskih kristala zahvaljujući mogućnosti manipuliranja njihovim svojstvima koja se razlikuju od svojstava njihovih komponenata. Zbog ugodivih svojstava kao što su topljivost, higroskopsnost, stlačivost, itd. pronalaze primjenu u farmaceutskoj industriji kao aktivne tvari, u agronomiji kao fungicidi, u proizvodnji eksploziva, kao molekulski supravodiči, kao optički materijali itd.

#### 2.4.1. *Metaloorganski kokristali*

Većina istraživanja višekomponentnih metaloorganskih sustava u kojima su molekule povezane halogenskom vezom bavi se ionskim strukturama u kojima su anorganski ligandi poput  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$  itd. akceptori halogenske veze. S druge strane, neutralni metaloorganski kokristali znatno su slabije istraženi, a omogućuju veću strukturnu prilagodljivost i uvođenje širokog spektra različitih svojstava.<sup>6</sup> Metaloorganski spojevi su se relativno nedavno počeli koristiti kao građevne jedinice u kristalnom inženjerstvu te se njihove mogućnosti još istražuju. Zahvaljujući kombinaciji koordinativne veze između metala i liganda te nekovalentnih interakcija između organskih liganada, metaloorganski spojevi posjeduju usmjerenost i fleksibilnost. Zbog predvidljivosti supramolekulskog povezivanja molekula posebna se pažnja pridaje metaloorganskim spojevima u kojima se ostvaruje vodikova ili halogenska veza. Na pakiranje molekula u kristalu mogu utjecati geometrija središnjeg metalnog iona i priroda nekovalentnih interakcija.<sup>26</sup> U metaloorganskim kokristalima donori ili akceptori na metalnim podjedinicama povezani su poveznicama s kojima ostvaruju halogenske veze. Istraživanje metaloorganskih kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom može se podijeliti u nekoliko skupina (slika 8):<sup>27</sup>

- na metalni atom vezani su kelatirajući ligandi i mali ligandi koji imaju ulogu akceptora halogenske veze (halogenidi ili pseudohalogenidi)<sup>28-30</sup>
- akceptori halogenske veze se nalaze na periferiji kelatirajućih liganada<sup>31,32,6</sup>
- uz kelatirajuće ligande, na metalni centar je vezana mala molekula (npr. morfolin, voda) koja je akceptor halogenske veze<sup>33</sup>
- na metalni centar su vezani halogenidi i male molekule koje su akceptor halogenske veze<sup>34</sup>
- kelatirajuća skupina liganda je istovremeno i akceptor halogenske veze<sup>35,36</sup>
- donori halogenske veze se nalaze na kelatirajućim ligandima<sup>37</sup>



Slika 8. Shematski prikaz vrsta metaloorganskih kokristala s obzirom na položaj donora i akceptora halogenske veze

## 2.5. Sinteza kokristala

Prema literaturnim podacima do danas je izučavan širok spektar uspješnih metoda pripreme kokristala: mehanokemijska sinteza, kristalizacija iz otopine, kristalizacija iz taline, sublimacija, reakcijska kristalizacija, metoda starenja, kristalizacija iz suspenzije itd.<sup>8,38,39</sup> Načini pripreme kokristala mogu se podijeliti na sintezu u krutom stanju i sintezu iz otopine. Metode sinteze u krutom stanju mogu se provoditi bez otapala ili uz malu količinu otapala. Metode sinteze iz otopine uključuju veliki suvišak otapala što zahtijeva dodatni korak u postupku pripreme da bi se kokristal odvojio od matične tekućine.<sup>39</sup> Ova vrsta sinteze važna je jer omogućuje pripremu jediničnih kristala potrebnih za pokuse difrakcije rentgenskog zračenja kako bi se iz dobivenih podataka odredila molekulska i kristalna struktura kokristala.

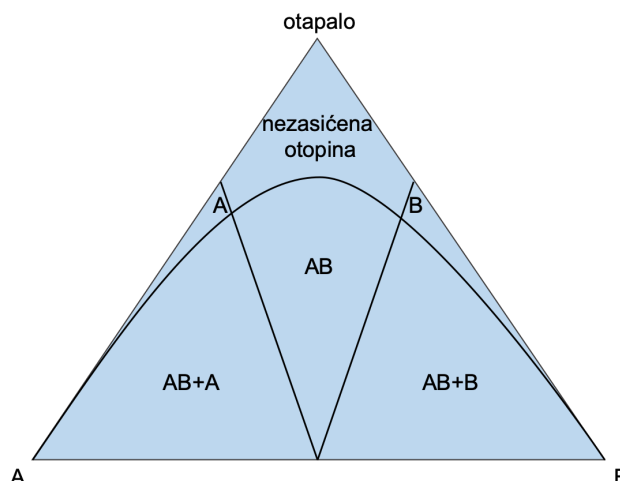
### 2.5.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemija je grana kemije koja se bavi kemijskim i fizikalno kemijskim transformacijama tvari u svim agregacijskim stanjima iduciranim mehaničkom energijom. Ovu definiciju je 1984. godine dao Heinicke i danas je široko prihvaćena.<sup>40</sup> Mehanokemijska reakcija između dvije krutine u laboratorijskim uvjetima provodi se ručnim mljevenjem u tarioniku ili češće mljevenjem u vibracijskom kugličnom mlinu. Reaktanti se stavljaju u valjkaste posudice koje mogu biti izrađene od teflona, čelika, pleksiglasa itd. Volumen posudice je najčešće 5 ili 10 mL. Zajedno se s reaktantima stavlja željeni broj kuglica. Kuglice mogu biti različitog promjera i mase, a mogu biti načinjene i od različitog materijala (čelik, teflon, bakar itd.). Mljevenje se može vršiti bez korištenja tekućine (engl. *Neat Grinding* (NG), engl. *Seeding Assisted Grinding* (SEAG)) ili se može dodati tekućina u malim količinama (engl. *Liquid Assisted Grinding* (LAG), engl. *Ion and Liquid Assisted Grinding* (ILAG)). Uz odabir materijala posudica za mljevenje i kuglica može se varirati trajanje mljevenja, frekvencija i tekućina koja se dodaje u reakcijsku smjesu.<sup>40,41</sup>

Mehanokemijska sinteza je ekološki prihvatljiva jer nema potrebe za korištenjem velikih količina organskih otapala, energetski je prihvatljivija, selektivnija, veće je iskorištenje reakcije i rjeđe nastaju nusprodukti. Moguća je istovremena sinteza koordinacijskih i međumolekulskih veza. Osim toga, dok sinteza u otopini često može trajati i nekoliko dana, mehanokemijska traje od nekoliko minuta do par sati.<sup>42,43</sup>

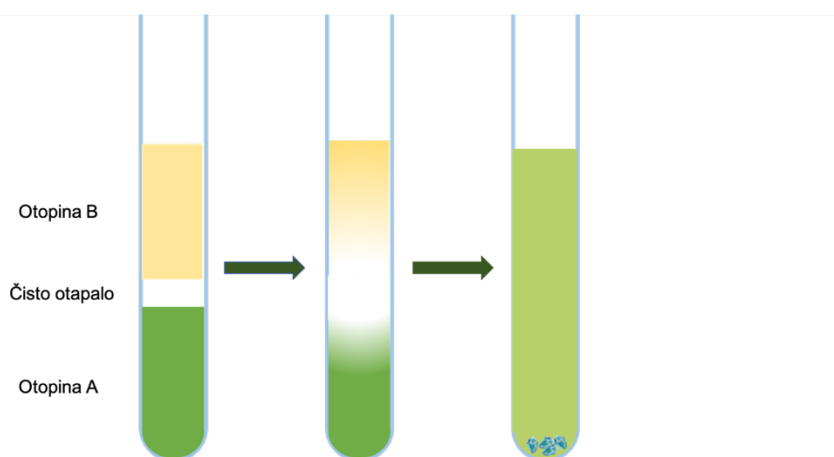
### 2.5.2. Kristalizacija iz otopine

Da bi došlo do kristalizacije tvari bitno je da je otopina prezasićena na tu tvar, tj. količina tvari u otopini mora biti veća od količine koja se pri toj temperaturi nalazi u zasićenoj otopini. Kod kokristala, koji se sastoji od molekula A i molekula B, moraju se uzeti u obzir koncentracija molekule A i koncentracija molekule B. Na trokomponentnom faznom dijagramu (slika 9) postoji eutektička točka gdje pri određenoj koncentraciji otopine kristaliziraju kokristal i molekula A te druga eutektička točka pri nekoj drugoj koncentraciji gdje kristaliziraju kokristal i molekula B. Kokristal će biti stabilan i manje topljiv od molekule A i molekule B pri koncentraciji između tih dviju točaka.<sup>39</sup>



**Slika 9.** Prikaz dijagrama topljivosti kokristala. A – kristalizira samo molekula A, B – kristalizira samo molekula B, AB+A – kristaliziraju molekula A i kokristal, AB+B – kristaliziraju molekula B i kokristal, AB – kristalizira kokristal

Neke od metoda kokristalizacije u otopini su kokristalizacija hlađenjem, isparavanjem, reakcijom itd.<sup>39</sup> Najčešće korištena metoda kristalizacije u otopini je kristalizacija isparavanjem gdje se prezasićenje otopine postiže isparavanjem otapala. Ako obje tvari nisu podjednako topljive u istom otapalu može se koristiti metoda difuzije preko tekuće faze. Ova metoda uključuje sporo difundiranje jedne otopine u drugu. Kao prvo otapalo se odabire ono u kojem je tvar dobro topljiva (otopina A) te se ulijeva se na dno epruvete ili neke druge posude odabrane za kristalizaciju. Otapalo manje gustoće u kojemu je prva tvar manje topljiva dolijeva se na vrh tako da se ne poremeti granica između dvaju otapala. U drugom otapalu može se otopiti druga tvar koja treba stupiti u reakciju s prvom (otopina B). Otopina B polako difundira u otopinu A te se stvara gradijent koncentracije, pri čemu postupno nastaje smjesa u kojoj su tvari sve manje i manje topljive u usporedbi s topljivošću u čistom otapalu. Smanjenjem topljivosti formiraju se kristali na granici otapala. Između te dvije otopine moguće je dodati sloj čistog otapala A kako bi se difuzija još više usporila, što uzrokuje nastanak kvalitetnijih i većih kristala. Shematski prikaz difuzije preko tekuće faze prikazan je na slici 10.



Slika 10. Prikaz tijeka difuzije preko tekuće faze s dvije otopine i slojem čistog otapala između njih

## 2.6. Pretraga baze strukturnih podataka

Baza strukturnih podataka Cambridge Structural Database<sup>44</sup> je u siječnju 2021. godine sadržavala 1090358 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podaci zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronskog zračenja na jediničnim kristalima te difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest*<sup>45</sup> u svrhu ispitivanja mogućnosti nastanka višekomponentnih sustava s halogenskom vezom između odabranih donora halogenske veze te halogenidnih iona kao akceptora.

Prisutnost halogenske veze je utvrđena u onim strukturama za koje vrijedi da je udaljenost između atoma u kontaktu kraća od sume van der Waalsovog radijusa te je kut  $C-I\cdots X$  ( $X = \text{halogenid}$ ) između  $140^\circ$  i  $180^\circ$ .

### 2.6.1. Pretraga po motivu halogenidnog donora i akceptora

Baza je pretražena za motive prikazane na slici 11.

- a)  $Cu-X\cdots I-R$
- b)  $Cu-Cl\cdots X-R$

Slika 11. Pretraženi strukturni motiv u CSD bazi gdje je R bilo koji atom, a X predstavlja F, Cl, Br ili I

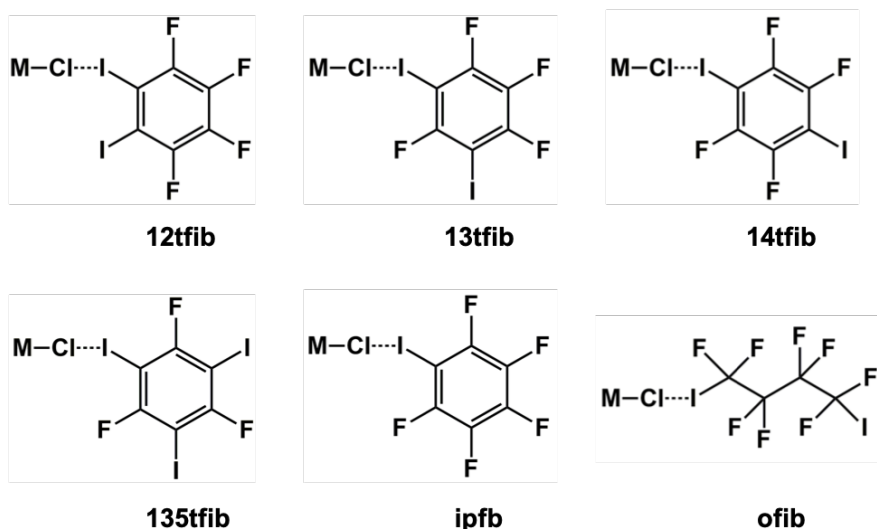


U slučaju a) za svaki od halogenidnih iona koji sudjeluju kao akceptori halogenske veze, a u slučaju b) za svaki od halogenidnih iona koji sudjeluju kao donori halogenske veze. Pretrage baze su provedene uz prije navedene uvjete udaljenosti i kuta između atoma. Za slučaj a) najmanje je istražen sustav s atomima fluora za koji nije pronađen niti jedan skup podataka. Slijede sustavi s atomima broma i atomima klora za koje je nađeno 11 i 23 skupa podataka sa učestalošću od 35,5 % i 41 %. Najviše istražen sustav je s atomima joda za koji je pronađeno 29 skupova podataka sa učestalošću od 1,1 %. Zamjene li se neutralni halogeni atomi anionima ne dobije se niti jedan skup podataka.

Za slučaj b) postoji 6 skupova podataka kad je fluor donor halogenske veze, s učestalošću od 1%. Zatim slijede jod i brom sa 23 tj. 46 skupa podataka i učestalošću od 41 % i 28 % . Najčešći akceptor je klor sa 118 skupova podataka i učestalošću od 2,4 %.

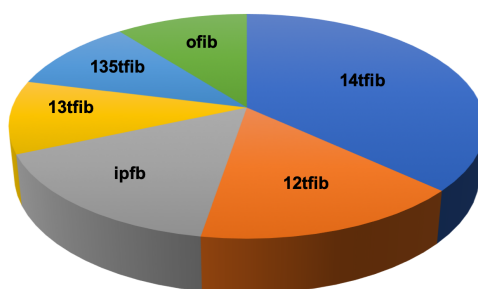
### 2.6.2. Pretraga prema motivu jod-supstituiranih donora halogenske veze

U ovom radu su kao donori halogenske veze korišteni 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**) . Njihove molekulske strukture prikazane su na slici 12. Baza strukturnih podataka je pretražena za ostvarivanje halogenske veze između atoma klora vezanog na metalni centar i svakog pojedinog donora halogenske veze. Pretraženi strukturni motivi prikazani su na slici 12.



Slika 12. Pretraženi strukturni motivi u CSD bazi gdje je M atom bilo kojeg metala

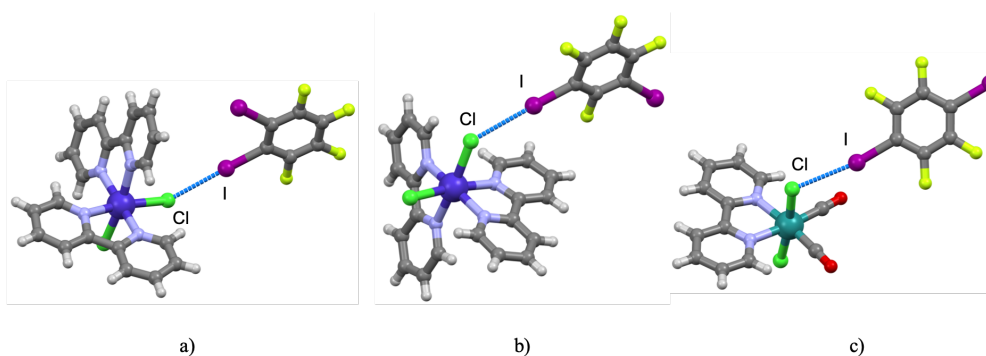
Rezultati pretrage pokazuju da su u bazi strukturnih podataka najučestalije strukture s **14tfib** za koje je pronađeno 10 skupova podataka sa učestalošću od 77 %. Nešto rjeđe su strukture s **12tfib** i **ipfb** sa 3 skupa podataka sa učestalošću od 100 % i 75 %. Strukture s **13tfib** i **ofib** imaju po 2 skupa podataka sa učestalošću od 100 %, a sa **135tfib** ima 3 skupa podataka također sa učestalošću od 100 %. Kao metalni centar najčešće se javljaju kobalt, platina i rutenij, a ako se umjesto bilo kojeg metala pretraga suzi na bakar ne dobije se niti jedan rezultat. Udio struktura s pojedinim donorima prikazan je na slici 13. Primjeri nekih pronađenih struktura prikazani su na slici 14, a prikaz broja pronađenih struktura i učestalosti se nalazi u tablici 3.



Slika 13. Grafički prikaz raspodjele broja struktura s pojedinim donorem halogenske veze

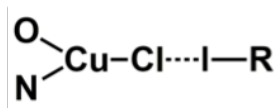
Tablica 3. Prikaz broja struktura i učestalosti u CSD bazi za odbrane donore u pretraženim strukturnim motivima

Donor	Broj struktura	Učestalost/%
<b>12tfib</b>	3	100
<b>13tfib</b>	2	100
<b>14tfib</b>	10	77
<b>135tfib</b>	3	100
<b>ipfb</b>	3	75
<b>ofib</b>	2	100



Slika 14. Primjeri struktura s halogenskom vezom između atoma klora koordiniranog na metal i a) donora **12tfib** (refkod YEYLAS)<sup>4</sup>, b) **13tfib** (refkod YEYKEV)<sup>4</sup> i c) **14tfib** (refkod LOJXOA)<sup>46</sup>

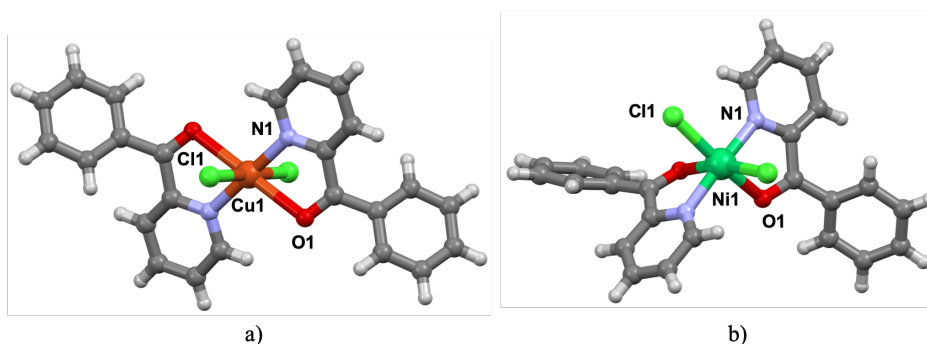
U ovom radu kao akceptor je odabran koordinacijski spoj  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Molekula **bzpy** se na bakrov atom veže preko kisika i dušika stoga su u bazi pretraženi svi strukturni motivi koji uključuju bakrov atom koordiniran atomom kisika, atomom dušika i atomom klora koji je halogenskom vezom povezan na atom joda. Opisani motiv prikazan je na slici 15.



**Slika 15.** Pretraženi strukturni motiv u CSD bazi gdje je R ugljikov atom aromatskog prstena ili alifatskog lanca

Rezultati ove pretrage pokazali su da za ovu strukturu postoje samo dva skupa podataka, jedan kad je R ugljikov atom koji pripada aromatskom prstenu i drugi kada je ugljikov atom alifatskog lanca. Ova pretraga ne daje rezultate ukoliko se umjesto atoma klora za akceptor halogenske veze stave atomi broma, joda ili fluora. Baza je također pretražena za strukture koje u sebi sadrže koordinacijski spoj bakra(II), bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakar(II) ( $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ ). Nije pronađen niti jedan skup podataka koji odgovara višekomponentnom sustavu koji sadrži navedeni spoj. Molekulska struktura spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  oktaedarske je geometrije s centralnim atomom bakra koji je koordiniran s dva atoma klora, dva atoma kisika i dva atoma dušika s udaljenostima između atoma  $d(\text{Cu}\cdots\text{Cl})=2,281 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu}\cdots\text{O})=2,495 \text{ \AA}$  i  $d(\text{Cu}\cdots\text{N})=2,006 \text{ \AA}$ . Atomi klora nalaze su u *trans* položaju. Struktura kompleksa je prikazana na slici 16 a).

Pretraži li se baza za koordinacijske spojeve s bilo kojim metalnim centrom koji sadrže dvije molekule **bzpy** kao ligande dobije se 30 rezultata. Ako se ponovi ista pretraga uz uvjet da su i atomi klora koordinirani na metalni centar dobije se 8 skupova podataka. Osim bakra kao metalni centri pronađeni su nikal, rutenij i kadmij. Na slici 16 b) je prikazan jedan od koordinacijskih spojeva s atomima klora u *cis* položaju.



**Slika 16.** Prikaz molekulske strukture  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  (OPULIV)<sup>47</sup> i molekulske strukture  $\text{NiCl}_2(\text{bzpy})_2$  (TOVPAY)<sup>48</sup> s označenim atomima.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

#### 3.1.1. Priprava koordinacijskog spoja bakra(II)

Sva otapala i polazne tvari za sintezu i kristalizaciju su korištene bez prethodnog pročišćavanja. Za sintezu koordinacijskog spoja bakra(II) korišteni su bakrov(II) klorid dihidrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i 2-benzoilpiridin (**bzpy**).

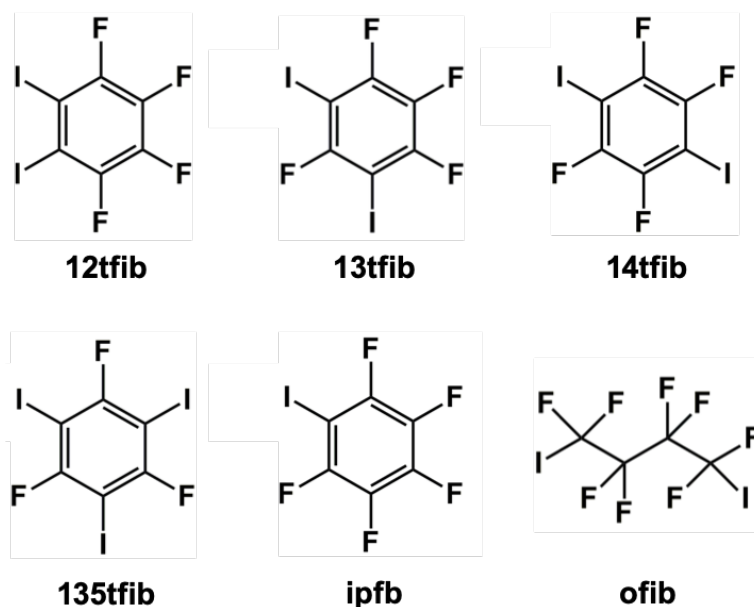
Koordinacijski spoj bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakar(II) ( $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ ) je pripremljen mehanokemijskom sintezom mljevenjem 25,4 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i 54,6 mg **bzpy** uz dodatak 25  $\mu\text{L}$  acetonitrila u kugličnom mlinu Retsch MM200, u posudici od teflona volumena 10 mL uz dvije kuglice s čeličnom jezgrom presvučenom teflonom promjera 12 mm i mase 3,32 g. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, a mljevenje je trajalo 60 min. Dobiveni spoj identificiran je usporedbom difraktograma pripremljenog spoja i difraktograma računatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pohranjene u bazi strukturnih podataka pod refkodom OPULIV<sup>48</sup>.

Sinteza kokristala  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i donora halogenske veze prvo se provodila mehanokemijskim putem, a zatim kristalizacijom, metodom difuzije preko tekuće faze. Podatci o podrijetlu, molarnim masama, talištima i vrelištima za korištena otapala i polazne spojeve za sintezu nalaze se u tablici D1. Popis korištenih kratica i akronima dan je u tablici 15.

### 3.2. Priprava kokristala

#### 3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Za pripravu kokristala korišteni su komercijalno dostupni donori halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ofib** i **ipfb**. Molekulske strukture perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane su na slici 17.



Slika 17. Molekulske formule perhalogeniranih donora halogenske veze

Kao i sinteza koordinacijskog spoja, mehanokemijska sinteza kokristala provodila se u kugličnom mlinu Retsch MM200 s frekvencijom vibracije posudica od 25Hz, u posudicama od teflona volumena 10 mL s dvije kuglice s čeličnom jezgrom presvučene teflonom promjera 12 mm i mase 3,32 g. Mljevenja su se odvijala uz malu količinu odabrane tekućine. Varirane su vrste dodane tekućine, volumen tekućine, vrijeme mljevenja i stehiometrijski omjeri reaktanata. Eksperimentalni podatci mljevenja prikazani su u tablici 4 i 5. Sintezi je pristupljeno na dva načina. Prvi pristup je bio sinteza kokristala mljevenjem  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i donora halogenske veze (tablica 4), dok je drugi pristup bio sinteza u jednom koraku (engl. *one-pot synthesis*) gdje mljevenjem  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i odabranog donora u istom eksperimentu dolazi do nastanka željenog kokristala koordinacijskog spoja bakra(II) (tablica 5).

Tablica 4. Eksperimentalni podatci mljevenja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s donorima

Reaktanti		Omjer reaktanata $n(\text{A}) : n(\text{D})$	$m(\text{A})$ /mg	$m(\text{D})$ / mg ili $V(\text{D})$ / $\mu\text{L}$	Otapalo	V/ $\mu\text{L}$	$t$ / min	
A	D							
$\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$	12tfib	1:1	25,0	20,1 mg	$\text{H}_2\text{O}$	50	60	
		1:1	25,0	20,1 mg	ACN	50	60	
		1:1	55,5	44,5 mg	ACN	40	120	
		1:1	55,5	44,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	90	
	13tfib	1:1	25,0	7,51 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	50	60	
		1:1	25,0	7,51 $\mu\text{L}$	ACN	50	60	
		1:1	55,5	16,67 $\mu\text{L}$	ACN	40	105	
		1:1	55,5	16,67 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	40	90	
	14tfib	1:1	50,0	40,1 mg	EtOH	40	60	
		1:1	25,0	20,1 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	60	
		1:1	25,0	20,1 mg	ACN	40	60	
		1:1	55,5	44,5 mg	ACN	40	105	
		1:1	55,5	44,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	90	
		1:1	55,5	44,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	5	90	
		1:1	55,5	44,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	10	90	
		1:1	55,5	44,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	10	90	
	135tfib	1:2	74,6	151,9 mg	MeOH	40	60	
		1:1	50,0	50,9 mg	EtOH	40	60	
		1:1	50,0	50,9 mg	ACN	30	10	
		1:1	50,0	50,9 mg	ACN	30	30	
		1:1	50,0	50,9 mg	$\text{CHCl}_3$	40	30	
		1:1	50,0	50,9 mg	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30	
		1:1	25,0	25,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	30	
		1:1	25,0	25,5 mg	$\text{CHCl}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	20, 20	30	
		1:1	25,0	25,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	60	
		1:1	25,0	25,5 mg	$\text{CHCl}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	10, 30	60	
		1:1	25,0	25,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	50	60	
		1:1	49,6	50,5 mg	ACN	30	30	
		1:1	49,6	50,5 mg	ACN	30	90	
		1:1	49,6	50,5 mg	$\text{H}_2\text{O}$	40	90	
	ofib	1:2	25,0	53,80 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	50	60	
		1:2	25,0	53,80 $\mu\text{L}$	ACN	50	60	
	ipfb	1:2	25,0	39,12 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	50	60	
		1:2	46,0	41,74 $\mu\text{L}$	ACN	40	120	
			1:2	46,0	41,74 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	40	90

Tablica 5. Eksperimentalni podatci mljevenja donora s (**bzpy**) i ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Reaktanti			Omjer reaktanata $n(\text{A}) : n(\text{L}) : n(\text{D})$	$m(\text{A})$ /mg	$m(\text{L})$ /mg	$m(\text{D})$ / mg ili $V(\text{D})$ / $\mu\text{L}$	Otapalo	V/ $\mu\text{L}$	t / min
A	L	D							
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>bzpy</b>	<b>12tfib</b>	1:2:1	25,4	54,6	59,9 mg	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30
			1:2:1	25,4	54,6	59,9 mg	ACN	50	60
			1:2:2	25,4	54,6	119,7 mg	ACN	30	90
			1:2:2	25,4	54,6	119,7 mg	$\text{H}_2\text{O}$	30	90
		<b>13tfib</b>	1:2:1	25,4	54,6	22,43 $\mu\text{L}$	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30
			1:2:1	25,4	54,6	22,43 $\mu\text{L}$	ACN	50	60
			1:2:1	25,4	54,6	22,43 $\mu\text{L}$	ACN	40	60
			1:2:2	25,4	54,6	44,85 $\mu\text{L}$	$\text{H}_2\text{O}$	20	90
			1:2:2	25,4	54,6	44,85 $\mu\text{L}$	ACN	30	90
		<b>14tfib</b>	1:2:1	25,4	54,6	59,9 mg	ACN	50	60
			1:2:1	25,4	54,6	59,9 mg	ACN	10	120
			1:2:1	25,4	54,6	59,9 mg	ACN, $\text{H}_2\text{O}$	10, 20	120
		<b>135tfib</b>	1:2:1	25,4	54,6	75,9 mg	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30
			1:2:1	25,4	54,6	75,9 mg	ACN	50	60
			1:2:1	25,4	54,6	75,9 mg	ACN	40	60
			1:1:1	25,4	27,3	75,9 mg	ACN	30	60
			1:1:1	25,4	27,3	75,9 mg	EtOH	30	60
		<b>ofib</b>	1:2:1	25,4	54,6	27,33 $\mu\text{L}$	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30
			1:2:1	25,4	54,6	27,33 $\mu\text{L}$	ACN	50	60
		<b>ipfb</b>	1:2:1	25,4	54,6	19,87 $\mu\text{L}$	$\text{CHCl}_3$ , ACN	40, 20	30
			1:2:1	25,4	54,6	19,87 $\mu\text{L}$	ACN	50	60

### 3.2.2. Kristalizacija kokristala iz otopine

Za kristalizacija kokristala korištena je metoda difuzije jer je izravnim miješanjem otopina bakrova(II) klorida dihidrata i 2-benzoilpiridina dolazilo do trenutnog taloženja koordinacijskog spoja. Za uspješnu kristalizaciju bilo je potrebno iskušati niz otapala. Između gornjeg i donjeg sloja je kod većine eksperimenata dokapano 0,5 mL čistog otapala donjeg sloja kako bi se spriječilo prebrzo miješanje slojeva. Pokusi su izvedeni na način da je u epruvetu prvo stavljena otopina **bzpy** u otapalu (A). Zatim je polako iz kapalice dodano 0,5 mL čistog otapala (A) tako da se ne naruši struktura donjeg sloja. Na kraju je također kapalicom dodana otopina  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i donora halogenske veze u otapalu (B) koje je manje gustoće od otapala

(A). Tako napravljen sustav ostavljen je na mirnom mjestu sve dok na dnu nisu počeli nastajati kristali. U tablici 6 prikazani su eksperimentalni podatci o tvarima korištenim pri sintezama kokristala. U pokusima 8., 9., 13., 14., 15., 16. nije dokapano otapalo donjeg sloja između gornjeg i donjeg sloja.

Tablica 6. Eksperimentalni podatci pokusa difuzije preko tekuće faze

Donor	Redni broj pokusa	Sloj	Otapalo (V/mL)	Otopljena tvar	m ili V (otopljena tvar)
135tfib	1.	Gornji sloj	ACN (4,5)	135tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	76,0 mg 25,4 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	bzpy	54,6 mg
	2.	Gornji sloj	dietileter (2)	bzpy	54,6 mg
		Srednji sloj	EtOH	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	25,4 mg
		Donji sloj	diklormetan (2)	135tfib	76,0 mg
14tfib	3.	Gornji sloj	ACN (4)	14tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	bzpy	35,5 mg
13tfib	4.	Gornji sloj	ACN (4)	13tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	14,57 μL 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	bzpy	35,5 mg
12tfib	5.	Gornji sloj	ACN (4)	12tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	bzpy	35,5 mg
	6.	Gornji sloj	ACN (3)	12tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (2)	bzpy	35,5 mg
	7.	Gornji sloj	MetOH (2)	12tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (2)	bzpy	35,5 mg
	8.	Gornji sloj	EtOH (2)	12tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (2)	bzpy	35,5 mg
	9.	Gornji sloj	ACN (2)	12tfib CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,9 mg 16,5 mg
		Donji sloj	diklormetan (2)	bzpy	35,5 mg
	10.	Gornji sloj	ACN (2)	12tfib	17,3 mg
		Donji sloj	222-trifluoretanol (6)	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](12tfib)	21,6 mg



<b>ofib</b>	11.	Gornji sloj	ACN (4)	<b>ofib</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	17,75 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
<b>ipfb</b>	12.	Gornji sloj	ACN (4)	<b>ipfb</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21,31 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (4)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
	13.	Gornji sloj	ACN (2)	<b>ipfb</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21,31 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (2)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
	14.	Gornji sloj	MetOH (2)	<b>ipfb</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21,31 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	CHCl <sub>3</sub> (2)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
	15.	Gornji sloj	EtOH (2)	<b>ipfb</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21,31 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	diklormetan (2)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
	16.	Gornji sloj	ACN (2)	<b>ipfb</b> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21,31 $\mu$ L 16,5 mg
		Donji sloj	222-trifluoretanol (2)	<b>bzpy</b>	35,5 mg
	17.	Gornji sloj	ACN (2)	<b>ipfb</b>	21,31 $\mu$ L
		Donji sloj	222-trifluoretanol (6)	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](ipfb)	8,4 mg

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka su snimljeni na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector<sup>©</sup> 1.3e.<sup>49</sup> Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom su nanoseni na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu oko 0,5 cm<sup>2</sup> te su poravnati pomoću predmetnog stakalca kako bi se dobila što ravnija površina. Višak uzorka je uklonjen. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi je iznosio 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od 5° do 40°. Korak pomicanja brojača je bio 0,02° - 0,03° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,2 - 0,5 s. Nakon snimanja je iz difraktograma uklonjena  $K_{\alpha 2}$

komponenta i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom seta programa Philips X'Pert Graphic & Identify<sup>50</sup> te ConvX.<sup>51</sup>

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

Jedinični kristali pripremljenih kokristala pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na četverokružni difraktometar Xcalibur 3 Kappa CCD, tvrtke Oxford diffraction. Izvor zračenja 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.<sup>52</sup> Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34<sup>53</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.34 optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci također su obrađeni programskim paketom CrysAlis RED 171.34. Strukture su rješavane direktnom metodom kristalografskim programom SHELXS97<sup>54</sup>, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL97.<sup>54</sup> Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 1.64.05<sup>55</sup>, PARST95<sup>56,57</sup> i CrystalExplorer 2.1.<sup>58</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi Mercury v3.5.1.<sup>45,59</sup> i Ortep-3 v1.076.<sup>60</sup> Dobiveni strukturni parametri su korišteni za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom seta programa Philips X'Pert Plus.<sup>61</sup>

### 3.3.3. Termička istraživanja

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom Mettler-Toledo TGA-DSC 3+. Termička istraživanja načinjena su u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min<sup>-1</sup> uz protok kisika od 50 mL min<sup>-1</sup>. Uzorci su prije pokusa smrvljeni u sitan prah u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u otvorenu posudicu načinjenu od aluminijevog oksida. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,57 do 3,59 mg. Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program STARE Software 16.30.

#### 3.3.4. Metoda prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR)

Spektroskopska analiza provedena je korištenjem Nicolet iS50 FTIR spektrometra s ATR modulom, uz korištenje čvrstog supstrata kao sjeckala snopa (engl. *solid substrate beam splitter*). Uzorci priređenih kokristala usitnjeni su po potrebi i analizirani pri sobnoj temperaturi spektroskopijom u infracrvenom području, u rasponu  $800\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ . Svaki spektar je razlučivosti  $4\text{ cm}^{-1}$  i dobiven kombinacijom 32 snimka (engl. *scans*).

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati i rasprava mehanokemijske i otopinske sinteze

U ovom radu sintetizirana su četiri nova kokristala i šest novih kristalnih faza (**I**, **II**, **III**, **IIIa**, **IV** i **V**) s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze. Za četiri kokristala je rješena kristalna i molekulska struktura:  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$ ,  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$ .

Prvo je provedena mehanokemijska sinteza uz dodatak malih količina otapala kako bi se provjerilo dolazi li do reakcije i u kojem stehiometrijskom omjeru reaktanti reagiraju. Potom su pripremljeni jedinični kristali kako bi se odredila molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Jedinični kristali dobiveni su metodom difuzije preko tekuće faze i evaporacijom otapala iz otopine.

Kao što je već spomenuto u prethodnom poglavlju, mehanokemijska sinteza se provodila na dva načina: mljevenjem koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i odabranih donora halogenske veze i sintezom u jednom koraku, mljevenjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i donora halogenske veze. Rentgenski difraktogrami dobivenih praškastih uzoraka uspoređeni su s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata. Također su uspoređeni rentgenski difraktogrami mehanokemijski dobivenih kokristala s difraktogramima izračunatim na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Produkti kristalizacije dobiveni metodom difuzije preko tekuće faze analizirani su difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu, termogravimetrijski i metodom prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja.

Svi mehanokemijski pokusi kokristalizacije izvedeni su prema istom općem postupku sinteze te su se pokazali dobrima za brzo i učinkovito ispitivanje mogućnosti pripreve kokristala koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i odabranog donora halogenske veze te za određivanje stehiometrijskog omjera u kojem reaktanti reagiraju. Pregled rezultata mljevenja koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i odabranih donora halogenske veze se nalazi u tablici 7, a pregled rezultata mehanokemijskih pokusa provedenih sintezom u jednom koraku u tablici 8. Jedinični kristali kokristala koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s donorima halogenske veze **13tfib**, **14tfib** i **135tfib** u omjeru 1:1 pripremljeni su iz ACN i  $\text{CHCl}_3$ .

S donorima **ofib** i **ipfb** mehanokemijski su pripremljeni polikristalni uzorci (faza **I** i faza **II**) kojima se rentgenski difraktogram razlikuje od rentgenskih difraktograma praškastih uzoraka reaktanata i koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Faze **I** i **II** dobivene su mljevenjem koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i donora te sintezom u jednom koraku. Pokušaji dobivanja jediničnih kristala faze **I** i **II** rezultirali su kristalizacijom kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Za ta dva donora ustanovljeno je da s  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  reagiraju u stehiometrijskom omjeru 1:2 ( $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  : donor).

Pokušaji kokristalizacije iz otopine s donorom **12tfib** također su rezultirali kristalizacijom  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Međutim potvrđen je nastanak dvije nove faze. Iz difraktograma praškastog uzorka dobivenog mehanokemijskom sintezom u jednom koraku može se uočiti nastanak faze **IIIa**. Donor **12tfib** je reagirao u stehiometrijskom omjeru  $\text{CuCl}_2:\text{bzpy}:\text{12tfib}=1:2:2$ . Mehanokemijskom reakcijom **12tfib** i kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  dobivena je faza **III**. Donor **12tfib** je reagirao u stehiometrijskom omjeru  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:\text{12tfib}=1:1$ .

Mljevenjem kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s donorima **13tfib** i **14tfib** u omjeru 1:1 dobiven je difraktogram koji uz signale reaktanata sadrži i signale novih faza (faza **IV** i faza **V**) različitih od dobivenih kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$  i  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$ . Oba donora su reagirala u stehiometrijskom omjeru 1:1.

Ovisno o uvjetima i načinu izvođenja eksperimenta u sustavu  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **135tfib** dobivena su dva različita produkta. Ako se sinteza provodila mljevenjem koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i donora **135tfib** uz dodatak ACN, EtOH ili  $\text{CHCl}_3$  dobiven je žuti praškasti produkt za koji je potvrđeno da se radi o kokristalu dinuklearnog koordinacijskog spoja  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$ . Mljevenjem reaktanta uz dodatak vode dobiven je kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$  no pokazalo se da ishod sinteze u jednom koraku ovisi o stehiometrijskom omjeru reaktanata. S omjerom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bzpy} : \text{135tfib} = 1:2:1$  dobiven je kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$ , a s omjerom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy} : \text{135tfib} = 1:1:1$  dobiven je kokristal s dinuklearnim koordinacijskim spojem  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$ . Jedinični kristal kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  dobiven je prekrizacijom produkta mehanokemijske sinteze iz ACN.

U tablici 9 prikazani su rezultati svih pokusa provedenih kristalizacija metodom difuzije tekuće faze.

Tablica 7. Prikaz svih provedenih mehanokemijskih pokusa iz koordinacijskog spoja i donora

Reaktanti		Omjer reaktanata	Otapalo	V/ $\mu$ L	t/min	Ishod
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	12tfib	1:1	H <sub>2</sub> O	50	60	smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	40	90	faza III+smjesa reaktanata
			ACN	50	60	smjesa reaktanata
			ACN	40	120	faza III+smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	13tfib	1:1	H <sub>2</sub> O	50	60	smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	40	90	smjesa reaktanata
			ACN	50	60	smjesa reaktanata
			ACN	40	100	faza IV+smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	14tfib	1:1	EtOH	40	60	faza V+smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	40	60	smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	40	90	smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	5	90	faza V+smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	10	90	faza V+smjesa reaktanata
			ACN	40	60	smjesa reaktanata
			ACN	40	100	faza V+smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	135tfib	1:1	MeOH	40	60	smjesa reaktanata
			MeOH	40	60	smjesa reaktanata
			EtOH	40	60	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			ACN	30	10	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			ACN	30	30	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			CHCl <sub>3</sub>	40	30	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			CHCl <sub>3</sub> , ACN	20, 20	30	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			H <sub>2</sub> O	40	30	amorfni produkt
			CHCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	20, 20	30	amorfni produkt
			H <sub>2</sub> O	40	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)
			CHCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	30, 10	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)
			H <sub>2</sub> O	50	60	smjesa reaktanata
			ACN	30	30	smjesa reaktanata
			ACN	30	60	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
			H <sub>2</sub> O	30	90	smjesa reaktanata
			ACN	30	90	smjesa reaktanata
			EtOH	30	90	smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	ofib	1:2	H <sub>2</sub> O	50	60	faza I+smjesa reaktanata
			ACN	50	60	faza I+smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	ipfb	1:2	H <sub>2</sub> O	50	60	smjesa reaktanata
			H <sub>2</sub> O	40	90	faza II+smjesa reaktanata
			ACN	40	120	faza II+smjesa reaktanata

Tablica 8. Prikaz svih provedenih mehanokemijskih pokusa u jednom koraku

Reaktanti			Omjer reaktanata	Otapalo	V/ $\mu$ L	t/min	Ishod
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	12tfib	1:2:1	CHCl <sub>3</sub> , ACN	40, 20	30	faza IIIa+smjesa reaktanata
				ACN	50	60	faza IIIa+smjesa reaktanata
			1:2:2	H <sub>2</sub> O	30	90	smjesa reaktanata
				ACN	30	90	faza IIIa
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	13tfib	1:2:1	CHCl <sub>3</sub> , ACN	40, 20	30	smjesa reaktanata
				ACN	50	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](13tfib)
			1:2:2	ACN	40	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](13tfib)
				ACN	30	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](13tfib)
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	14tfib	1:2:1	H <sub>2</sub> O	20	90	smjesa reaktanata
				ACN	50	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](14tfib)
			1:2:1	ACN	10	120	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](14tfib)
				ACN, H <sub>2</sub> O	10, 20	120	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](14tfib)
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	135tfib	1:2:1	CHCl <sub>3</sub> , ACN	40, 20	30	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)
				ACN	50	60	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)
			1:1:1	ACN	30	60	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
				EtOH	30	60	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	ofib	1:2:1	CHCl <sub>3</sub> , ACN	40, 20	30	faza I+smjesa reaktanata
				ACN	50	60	faza I+smjesa reaktanata
CuCl <sub>2</sub>	bzpy	ipfb	1:2:1	CHCl <sub>3</sub> , ACN	40, 20	30	faza II+smjesa reaktanata
				ACN	50	60	faza II+smjesa reaktanata

Tablica 9. Eksperimentalni podatci za kristalizacije provedene metodom difuzije preko tekuće faze

Donor		Donji sloj	Srednji sloj	Gornji sloj	Ishod
12tfib	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>12tfib</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>12tfib</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>12tfib</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>
	Otapalo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	EtOH	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>12tfib</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>
	Otapalo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
Reaktant	faza IIIa	x	<b>12tfib</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>	
Otapalo	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	EtOH	ACN		
13tfib	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>13tfib</b>	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](13tfib)
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
14tfib	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>14tfib</b>	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](14tfib)
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
135tfib	Reaktant	<b>135tfib</b>	CuCl <sub>2</sub>	<b>bzpy</b>	CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub>
	Otapalo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH	EtOH	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>135tfib</b>	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	

<b>ofib</b>	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ofib</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
<b>ipfb</b>	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	ACN	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	x	ACN	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CHCl <sub>3</sub>	x	MeOH	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	x	EtOH	
	Reaktant	<b>bzpy</b>	x	CuCl <sub>2</sub> , <b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
	Otapalo	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	x	ACN	
	Reaktant	faza <b>II</b>	x	<b>ipfb</b>	CuCl <sub>2</sub> ( <b>bzpy</b> ) <sub>2</sub>
Otapalo	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	EtOH	ACN		

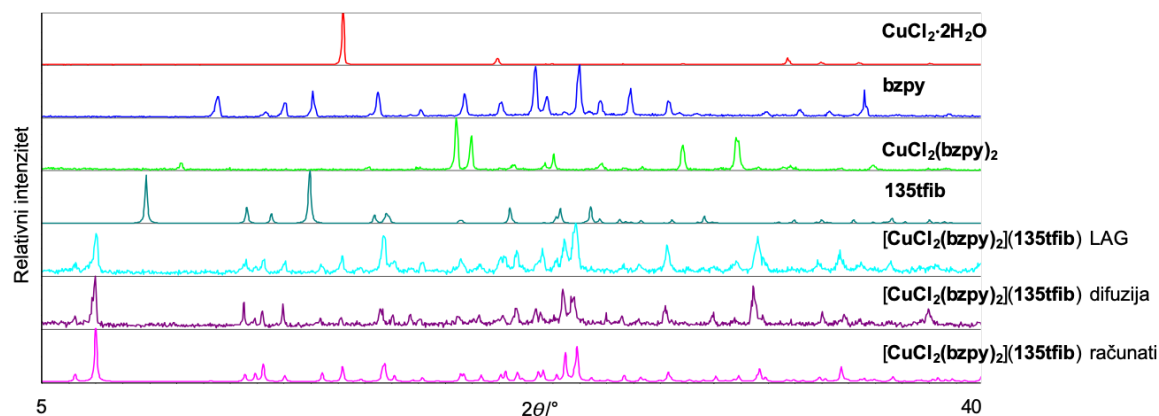
Mljevenjem kompleksa CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub> s donorima **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **ofib** i **ipfb**, dobiven je zeleni praškasti produkt tj. faze **III**, **IV**, **V**, **I** i **II**. Mljevenjem u jednom koraku s donorima **12tfib**, **ofib** i **ipfb** dobivene su faze **IIIa**, **I** i **II**. Prema rentgenskim difraktogramima tih produkata i reaktanata zaključuje se da difraktogrami posjeduju difrakcijske maksimume koji ne odgovaraju ni reaktantima ni kokristalima kojima je određena molekulska i kristalna struktura. U pokušaju dobivanja jediničnog kristala u svrhu određivanja strukture iskristalizirao je kompleks CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub>.

#### 4.1.1. Kokristalizacija CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub> s **135tfib**

Iz mljevenja u jednom koraku uz dodatak male količine ACN potvrđeno je da reaktanti CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, **bzpy** i **135tfib** reagiraju u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 te nastaje kokristal [CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub>](**135tfib**). Kokristal je bilo moguće dobiti i mljevenjem kompleksa CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub> s donatorom **135tfib** uz dodatak male količine vode. Jedinični kristal je dobiven metodom difuzije preko tekuće faze tako da su donor halogenske veze **135tfib** i CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O otopljeni u ACN, a **bzpy** u CHCl<sub>3</sub>. Rentgenskom strukturnom analizom na jediničnom kristalu utvrđeno je da je dobiven kokristal [CuCl<sub>2</sub>(**bzpy**)<sub>2</sub>](**135tfib**).

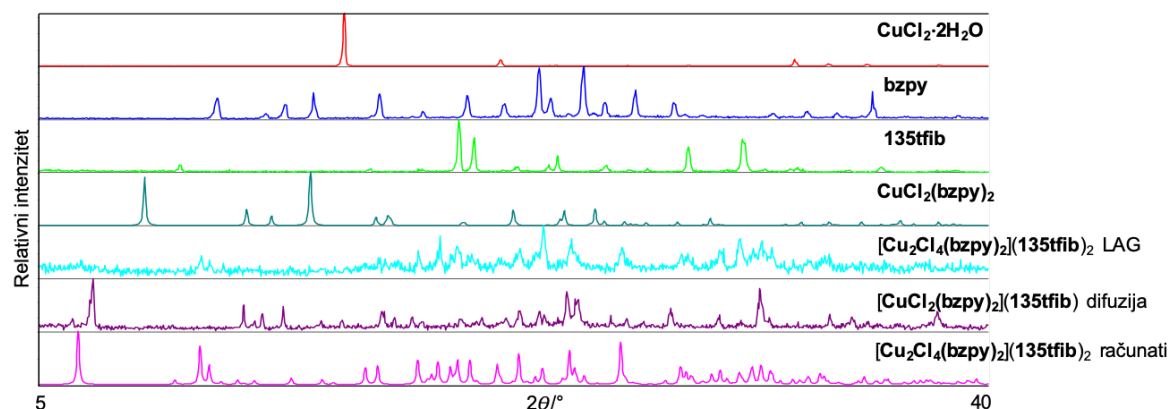
Difraktogram praškastog uzorka dobivenog mljevenjem reaktanata u mlinu slaže se s difraktogramom praškastog uzorka kokristala dobivenog metodom difuzije i difraktogramom računatim na temelju strukturnih podataka, što ukazuje na uspješnost sinteze kokristala i daje uvid u njegovu faznu čistoću. Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 18.





**Slika 18.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})$ , reaktanata, kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i izračunatog difraktograma kokristala. Mljevenje je provedeno uz dodatak ACN ( $50\mu\text{L}$ ), vrijeme mljevenja je bilo 60 min, a omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:135\text{tfib}=1:2:1$

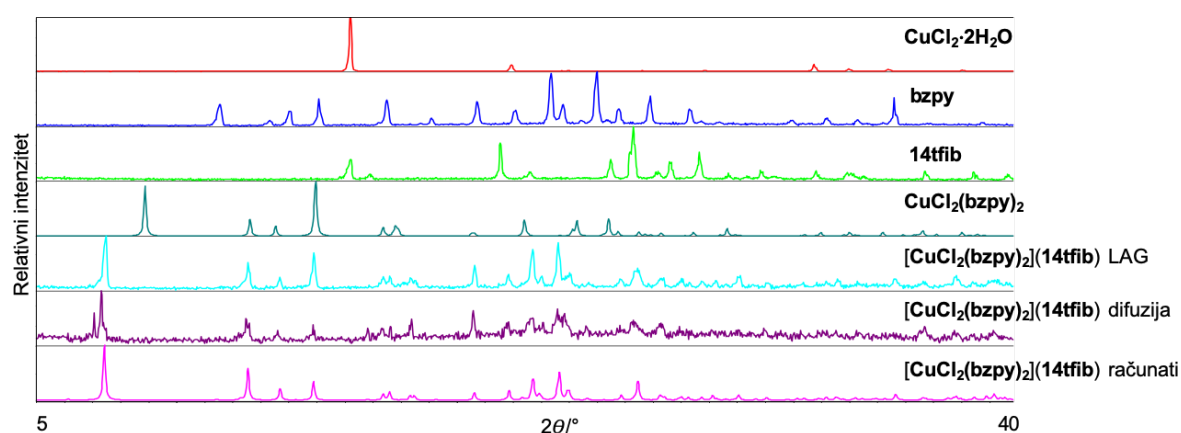
Mljevenjem kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s donatorom **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, uz dodatak male količine ACN,  $\text{CHCl}_3$  ili EtOH, dobiven je žuti praškasti produkt za koji je kasnije potvrđeno da je kokristal  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})_2$ . Prvo mljevenje je provedeno uz dodatak ACN u trajanju od 60 minuta, ali je kasnijim pokusima ustanovljeno da isti produkt nastaje nakon 10 minuta mljevenja. Priređena je zasićena otopina žutog produkta mljevenja u ACN i ostavljena je da iskristalizira jedinični kristal. Rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu je utvrđeno da je produkt kokristal  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})_2$ . Rentgenski difraktogrami dobivenog kokristala, reaktanata i računatog difraktograma kokristala prikazani su na slici 19.



**Slika 19.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})_2$ , reaktanata, kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ , kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})$  i izračunatog difraktograma kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](135\text{tfib})_2$ . Mljevenje je provedeno uz dodatak EtOH ( $30\mu\text{L}$ ), vrijeme mljevenja je bilo 60 min, a omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:135\text{tfib}=1:1:1$

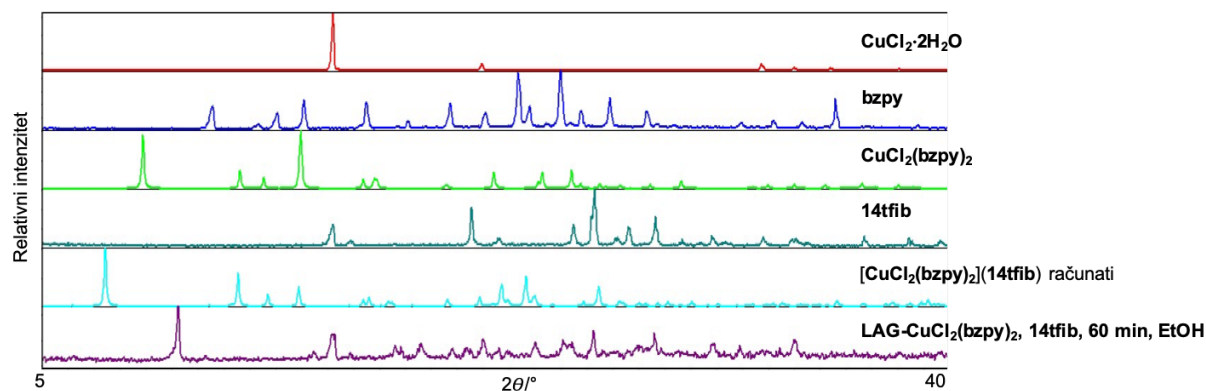
#### 4.1.2. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s **14tfib**

Mljevenjem reaktanata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 uz dodatak male količine ACN dobiven je tirkizni praškasti produkt za koji je potvrđeno da se radi o kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$ . Mljevenje je trajalo 60 minuta. Na difraktogramu praškastog uzorka nisu se vidjeli difrakcijski maksimumi zaostalih reaktanata ili kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pa se s tim omjerom krenulo u postupak kristalizacije metodom difuzije. Difraktogram kristala dobivenih iz otopine je uspoređen s difraktogramom računatim na temelju strukturnih podataka te s difraktogramom praškastog produkta mljevenja. Rezultati su prikazani na slici 20.



**Slika 20.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$ , reaktanata, kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i računatog difraktograma kokristala. Mljevenje je provedeno uz dodatak ACN ( $50\mu\text{L}$ ), vrijeme mljevenja je bilo 60 min, a omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{bzpy} : \text{14tfib} = 1:2:1$

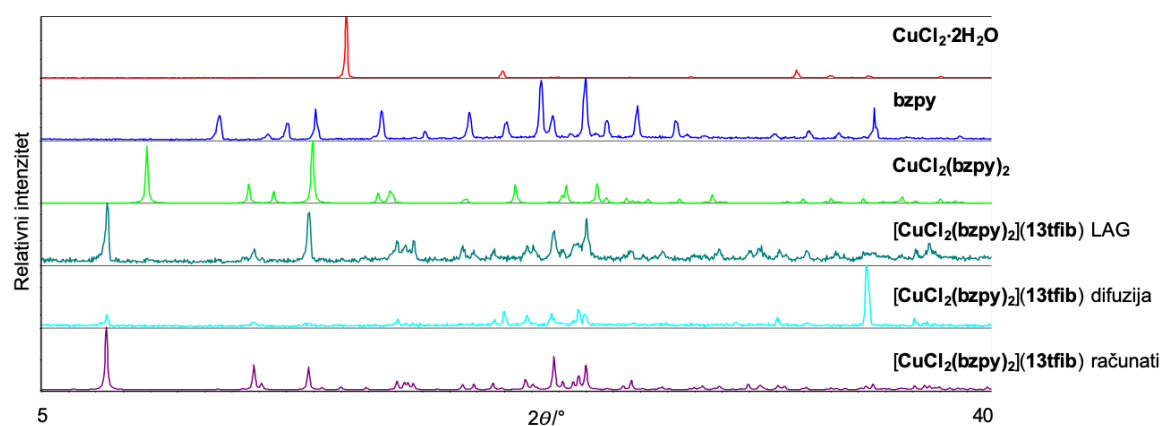
Mljevenjem koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s **14tfib** u omjeru 1:1 uz dodatak male količine ACN, EtOH ili  $\text{H}_2\text{O}$  dobiveni su praškasti uzorci čiji su difraktogrami pokazivali difrakcijske maksimume faze **V** uz difrakcijske maksimume reaktanata. Difraktogram faze **V** uspoređen je s difraktogramima reaktanata i računatim difraktogramom kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$  na slici 21.



**Slika 21.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivene faze nakon 60 min mljevenja uz dodatak male količine EtOH. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:14\text{tfib}=1:1$

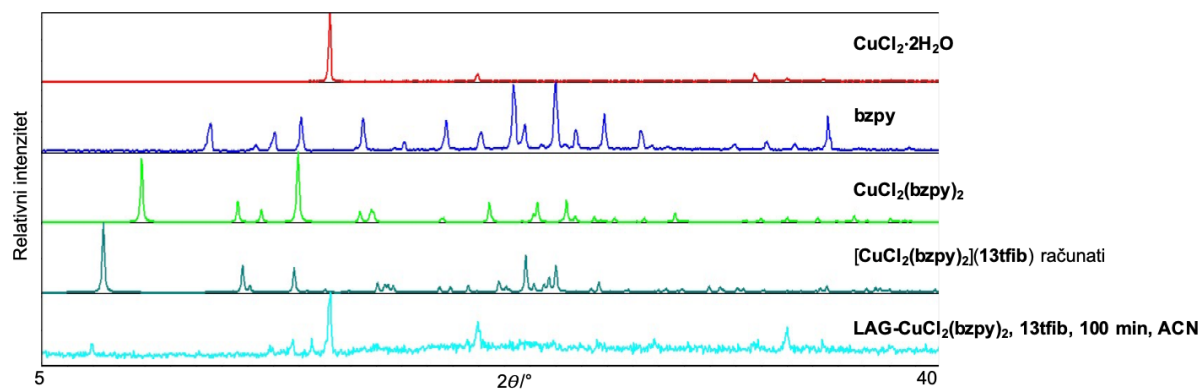
#### 4.1.3. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s **13tfib**

Mljevenje reaktanata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 provedeno je uz dodatak male količine ACN te je trajalo 60 minuta. Dobiveni difraktogram praškastog uzorka nije pokazivao difrakcijske maksimume zaostalih krutih reaktanata ili koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pa se s tim omjerom krenulo u postupak kristalizacije metodom difuzije. Difraktogram praškastog uzorka dobivenog mljevenjem slaže se s difraktogramom praškastog uzorka kokristala dobivenog metodom difuzije i difraktogramom računatim na temelju strukturnih podataka, što ukazuje na uspješnost sinteze kokristala te daje uvid u njegovu faznu čistoću. Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 22.



**Slika 22.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](13\text{tfib})$ , reaktanata, kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i izračunatog difraktograma kokristala. Mljevenje je provedeno uz dodatak ACN ( $50\mu\text{L}$ ), vrijeme mljevena je bilo 60 min, a omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:13\text{tfib}=1:2:1$

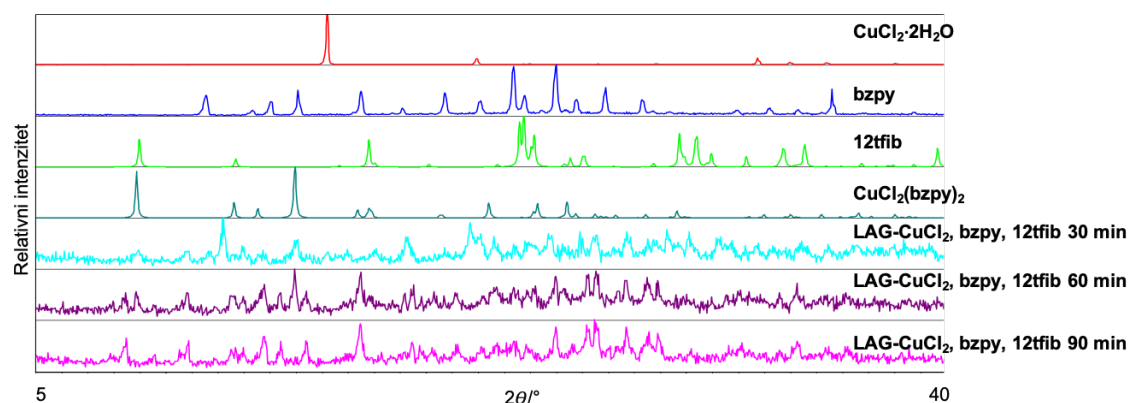
Mljevenjem kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s **13tfib** u omjeru 1:1 uz dodatak male količine ACN dobiven je praškasti uzorak čiji je difraktogram pokazivao difrakcijske maksimume faze **IV** uz difrakcijske maksimume reaktanata. Difraktogram faze **IV** uspoređen je s difraktogramima reaktanata i računatim difraktogramom kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$  na slici 23.



**Slika 23.** Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivene faze nakon 100 min mljevenja uz dodatak male količine ACN. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:\text{13tfib}=1:1$

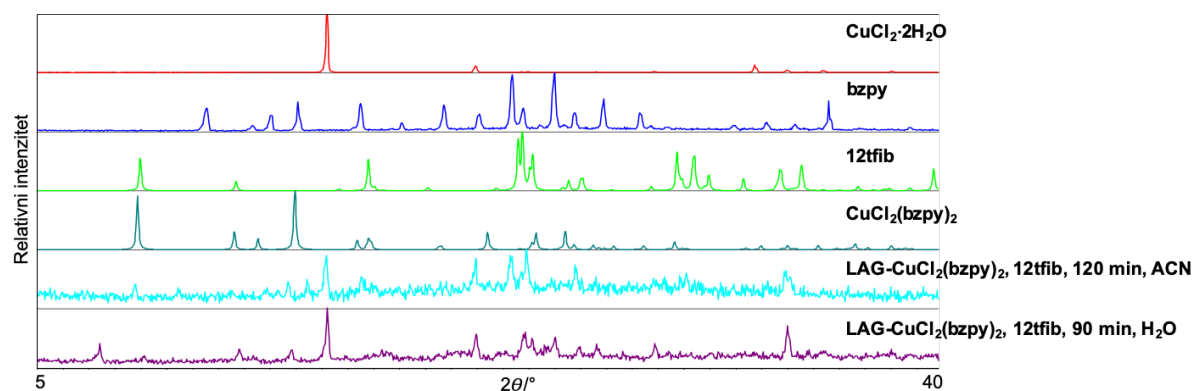
#### 4.1.4. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s **12tfib**

Mljevenjem reaktanata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 provedeno je uz dodatak male količine ACN ili  $\text{CHCl}_3$ . Provedena su mljevenja u trajanju od 30, 60 i 90 min. Na difraktogramu praškastog produkta dobivenog nakon 30 minuta mljevenja bili su vidljivi difrakcijski maksimumi zaostalih krutih reaktanata ili koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pa su napravljeni novi pokusi mljevenja dužeg trajanja. Dužim mljevenjem dobiveni su produkti u čijim se difraktogramima pojavljuju novi difrakcijski maksimumi (faza **IIIa**), ali i dalje zaostaju reaktanti u smjesi. S tim omjerom krenulo u postupak kristalizacije metodom difuzije, ali dobiven je jedinični kristal koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Uspoređeni difraktogram prikazani su na slici 24.



Slika 24. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza nakon 30, 60 i 90 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:\text{12tfib}=1:2:1$  za mljevenja od 30 i 60 min, a  $\text{CuCl}_2:\text{bzpy}:\text{12tfib}=1:2:2$  za mljevenje od 90 min

Također je napravljeno mljevenje kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1. Dobiveni difraktogrami su pokazivali nove difrakcijske maksimume faze **III** uz difrakcijske maksimume reaktanata. Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 25.

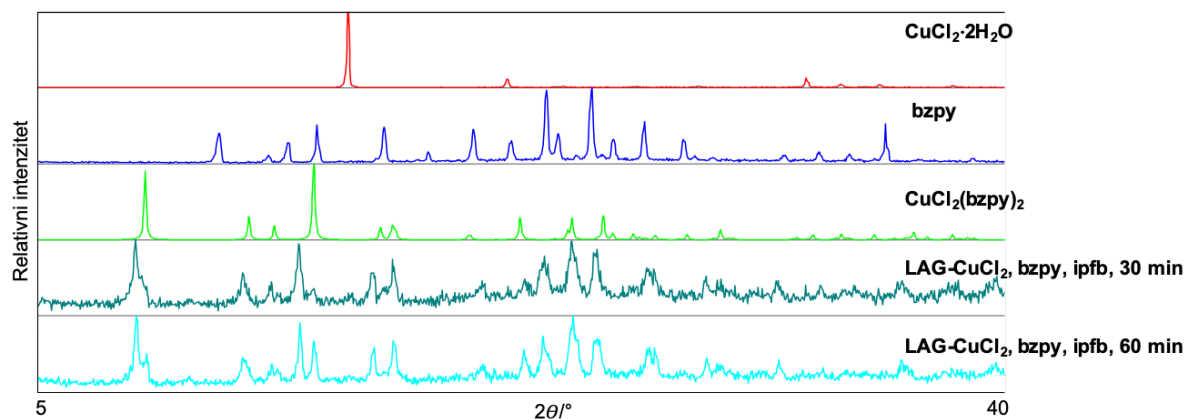


Slika 25. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza nakon 120 i 90 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:\text{12tfib}=1:1$

#### 4.1.5. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s **ipfb**

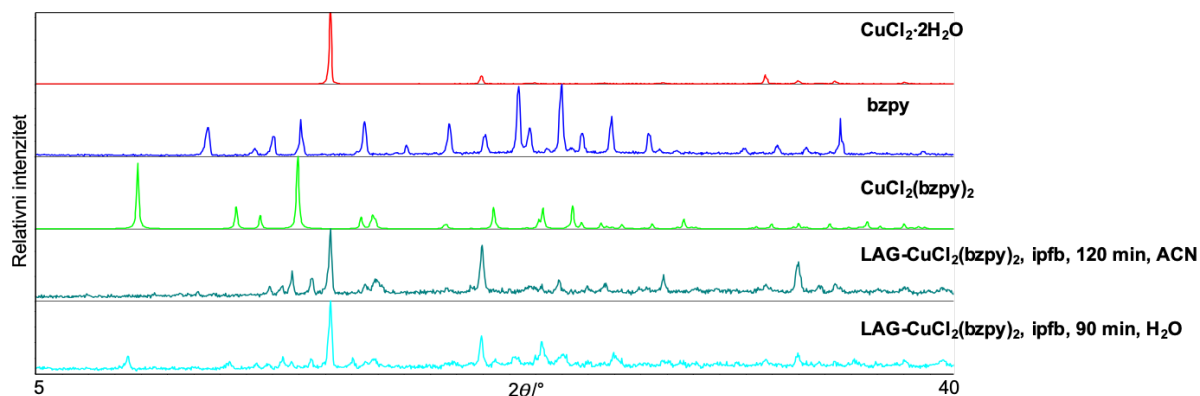
Mljevenje reaktanata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 provedeno je uz dodatak male količine ACN ili  $\text{CHCl}_3$ . Na difraktogramu praškastog uzorka dobivenog nakon 30 minuta mljevenja bili su vidljivi difrakcijski maksimumi zaostalih krutih reaktanata ili kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pa je mljevenje produženo na 60 min. Dužim mljevenjem dobiveni su difraktogrami s novim difrakcijskim maksimumima faze **II**, ali i zaostalim difrakcijskim maksimumima reaktanata. S tim omjerom krenulo se u postupak kristalizacije metodom

difuzije, ali dobiven je jedinični kristal kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 26.



Slika 26. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza nakon 30 i 60 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:\text{ipfb}=1:2:1$

Također je napravljeno mljevenje koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2. Dobiveni difraktogrami također su pokazivali nove difrakcijske maksimume faze **II** uz difrakcijske maksimume reaktanata. Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 27.

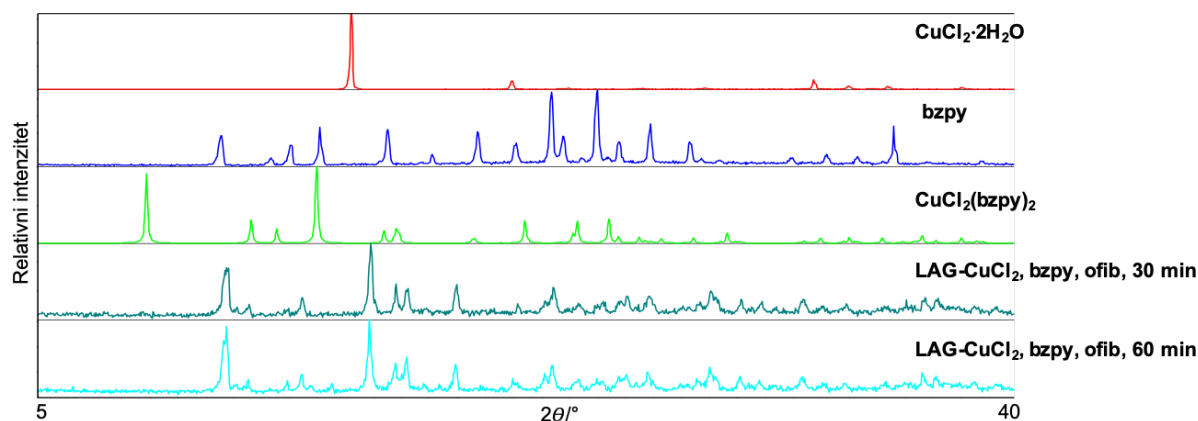


Slika 27. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza nakon 120 i 90 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:\text{ipfb}=1:2$

#### 4.1.6. Kokristalizacija $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ s **ofib**

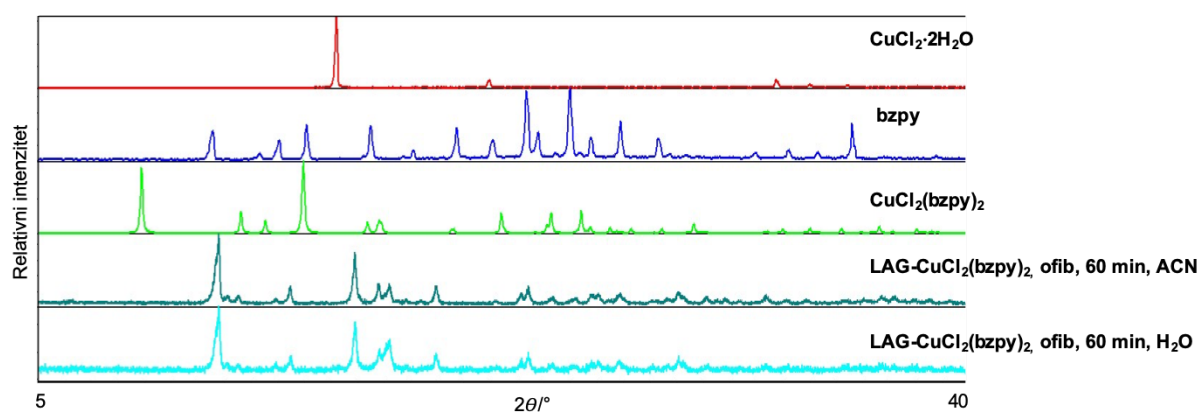
Mljevenje reaktanata  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 provedeno je uz dodatak ACN i  $\text{CHCl}_3$ . Na difraktogramima praškastih uzorka dobivenih nakon 30 minuta mljevenja bili su vidljivi difrakcijski maksimumi zaostalih krutih reaktanata ili koordinacijskog

spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pa je mljevenje produženo na 60 min. Dužim mljevenjem dobiveni su praškasti produkti u čijim su difraktogrami bili prisutni novi difrakcijski maksimumi faze **I**, ali i zaostali difrakcijski maksimumi reaktanata. S tim omjerom krenulo se u postupak kristalizacije metodom difuzije, ali dobiven je jedinični kristal koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 28.



Slika 28. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza nakon 30 i 60 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}:\text{bzpy}:\text{ofib}=1:2:1$

Također je napravljeno mljevenje koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i  $\text{ofib}$  u stehiometrijskom omjeru 1:2. Dobiveni difraktogrami pokazivali su nove difrakcijske maksimume faze **I** uz difrakcijske maksimume reaktanata. Uspoređeni difraktogrami prikazani su na slici 29.



Slika 29. Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata i difraktograma dobivenih faza uz otapala  $\text{H}_2\text{O}$  i ACN nakon 60 min mljevenja. Omjer reaktanata je  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2:\text{ofib}=1:2$



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

U okviru ovog rada pripravljena su četiri kokristala kojima je određena molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pri sobnoj temperaturi. Pri rješavanju struktura kod svih spojeva vodikovi atomi aromatskih prstenova smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje.

Rješavanjem strukture potvrđen je stehiometrijski omjer donora i akceptora u strukturama kokristala. Priređeni kokristali su  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$  i  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$ , a njihovi kristalografski podatci su dani u tablicama **D1** i **D2**. ORTEP prikazi struktura dobivenih kokristala dani su na slikama 29, 31, 33 i 35. Dominantna međumolekulska interakcija u svim dobivenim kokristalima je halogenska veza  $\text{Cu}-\text{Cl}\cdots\text{I}$  ostvarena između atoma klora na molekuli akceptora i atoma joda na molekuli donora. Novodobiveni kokristali još jednom potvrđuju da je koordiniran kloridni ion dobar akceptor halogenske veze. U tablici 10 prikazani su geometrijski parametri halogenske veze u dobivenim kokristalima.

**Tablica 10.** Prikaz geometrijskih parametara halogenske veze u pripremljenim kokristalima: udaljenost između dva atoma u kontaktu ( $d(\text{D}-\text{X}\cdots\text{A})$ ), vezni kut  $\text{D}-\text{X}\cdots\text{A}$  ( $\alpha$ ) te relativno skraćivanje halogenske veze u odnosu na sumu van der Waalsovog radijusa atoma u interakciji ( $\text{RS} = 1 - d(\text{X}\cdots\text{A})/[r_{\text{vdw}}(\text{X}) + r_{\text{vdw}}(\text{A})]$ ).

Kokristal	D-X...A	$d(\text{D}-\text{X}) / \text{Å}$	$d(\text{X}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	R.S. / %
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$	C-I...Cl	2,099	3,226	177,09	13,51
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$	C-I...Cl	2,089	3,177	178,96	14,83
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$	C-I...Cl	2,083	3,210	173,43	13,94
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$	C13-I1...C12	2,088	3,346	174,91	10,29
	C15-I2...C11	2,072	3,719	159,36	0,29
	C15-I2...O1	2,072	3,487	145,35	0,37

Napravljena je usporedba geometrijskih parametara molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  u strukturama kokristala i u strukturi koordinacijskog spoja pohranjenog u strukturnoj bazi podataka (OPULIV). Podatci su prikazani u tablici 11. Duljine i kutevi u oktaedarskoj koordinaciji neznatno su se promijenile. Kut između dvije ravnine koje sadrže atome prstenova liganda **bzpy** veći je kod molekula  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  u kokristalima nego u koordinacijskom spoju. U svim kokristalima izuzev dinuklearnog spoja kloridni atomi se nalaze u *trans* položaju.

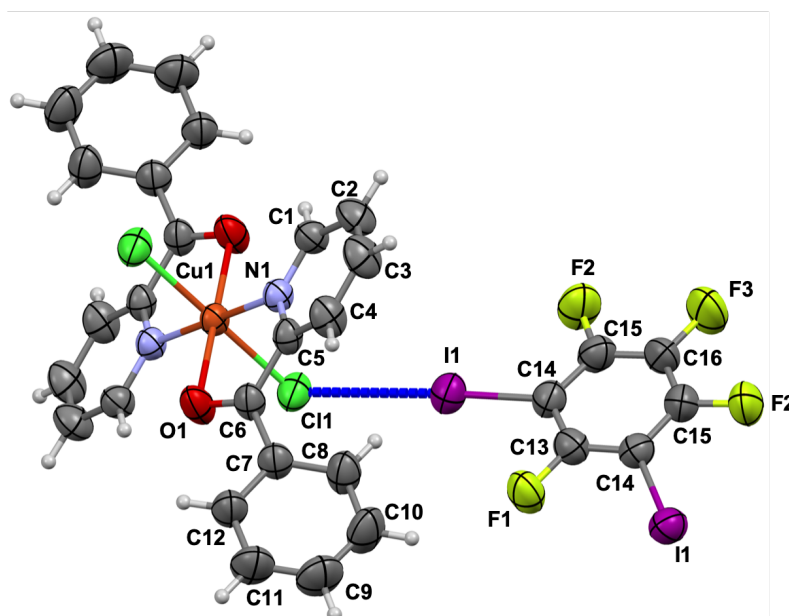


**Tablica 11.** Prikaz geometrijskih parametara molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  kao akceptora u kokristalu i kao čistog koordinacijskog spoja. Prikazane su udaljenost između atoma bakra i atoma direktno vezanih na njega te kut  $\alpha$  između dvije ravnine koje sadrže atome prstenova iz **bzpy**

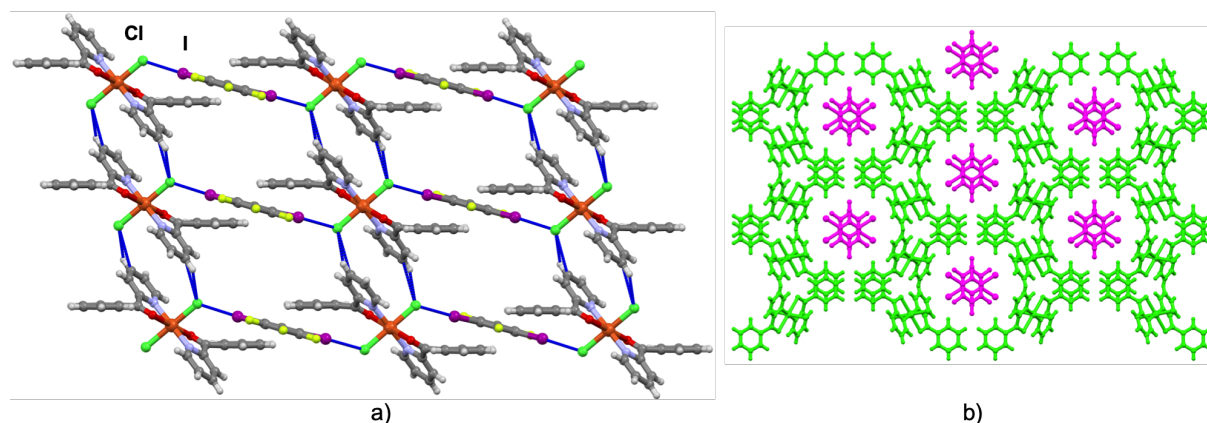
Kokristal	$d(\text{Cu}-\text{Cl}) / \text{Å}$	$d(\text{Cu}-\text{O}) / \text{Å}$	$d(\text{Cu}-\text{N}) / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$
$\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$	2,281	2,494	2,006	45,53
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$	2,289	2,505	1,990	48,96
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$	2,284	2,478	1,982	47,66
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$	2,270	2,559	1,982	54,85
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$	2,209	2,234	2,000	51,80
	2,284			

#### 4.2.1. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$

Kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$  kristalizira u monoklinskom sustavu. Asimetrična jedinica kokristala sadrži pola molekule donora halogenske veze **13tfib** i pola molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Jedinичna ćelija sadrži četiri molekule **13tfib** i četiri molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Struktura kokristala prikazana je na slici 30. Molekule **13tfib** i molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  povezuju se halogenskom vezom  $\text{Cl}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{Cl1}\cdots\text{I1}) = 3,226 \text{ Å}$ ) u lance. Lanci se preko kontakata  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $d(\text{C3}\cdots\text{Cl1}) = 3,401 \text{ Å}$ ) između aromatskog prstena liganda i atoma klora povezuju u slojeve (slika 31 a)) koji se kontaktima  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{C2}\cdots\text{O1}) = 3,134 \text{ Å}$ ) između aromatskog prstena liganda i atoma kisika povezuju u trodimenzionalnu strukturu prikazanu na slici 31 b).



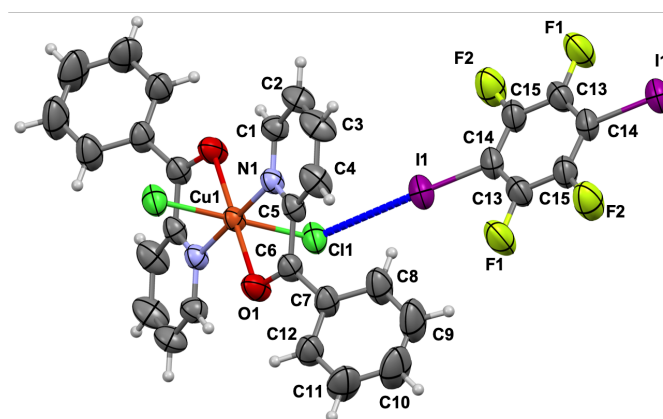
**Slika 30.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



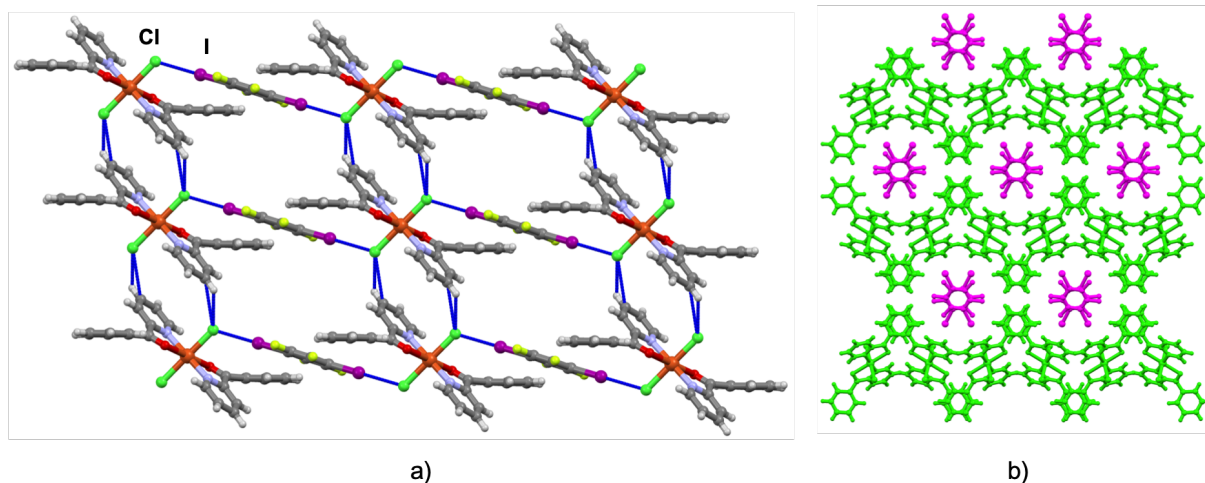
Slika 31. a) Prikaz 2D mreže koje nastaju povezivanjem molekula  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **13tfib** halogenskom i vodikovom vezom u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$ . b) Prikaz 3D mreže koja nastaje povezivanjem slojeva u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$

#### 4.2.2. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$

Kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$  kristalizira u monoklinskom sustavu. Asimetrična jedinica kokristala sadrži pola molekule donora halogenske veze **14tfib** i pola molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Jedinična ćelija sadrži četiri molekule **14tfib** i četiri molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Struktura kokristala prikazana je na slici 32. Molekule **14tfib** i molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  povezuju se halogenskom vezom  $\text{Cl}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{Cl1}\cdots\text{I1}) = 3,177 \text{ \AA}$ ) u lance. Lanci se preko kontakata  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $d(\text{C3}\cdots\text{Cl1}) = 3,375 \text{ \AA}$ ) između aromatskog prstena liganda i atoma klora povezuju u slojeve (slika 33 a)) koje se kontaktima  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{C2}\cdots\text{O1}) = 3,293 \text{ \AA}$ ) između aromatskog prstena liganda i atoma kisika povezuju u trodimenzionalnu strukturu prikazanu na slici 33 b).



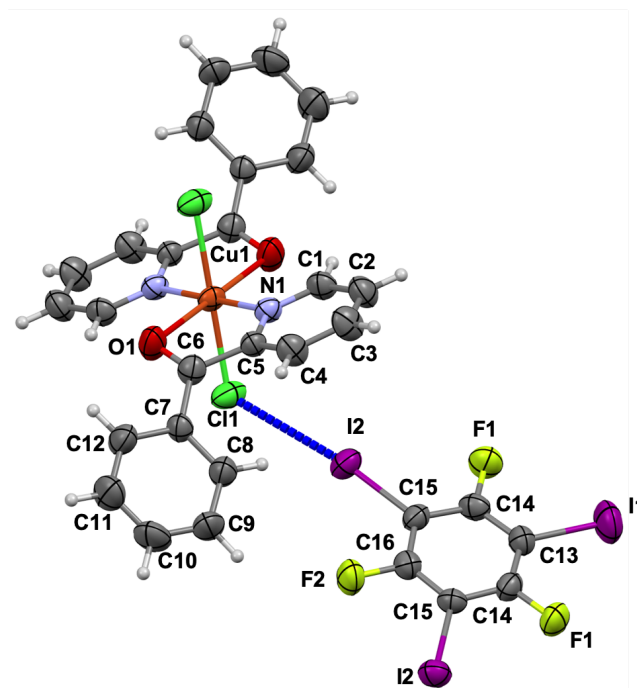
Slika 32. ORTEP prikaz strukture kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$ .



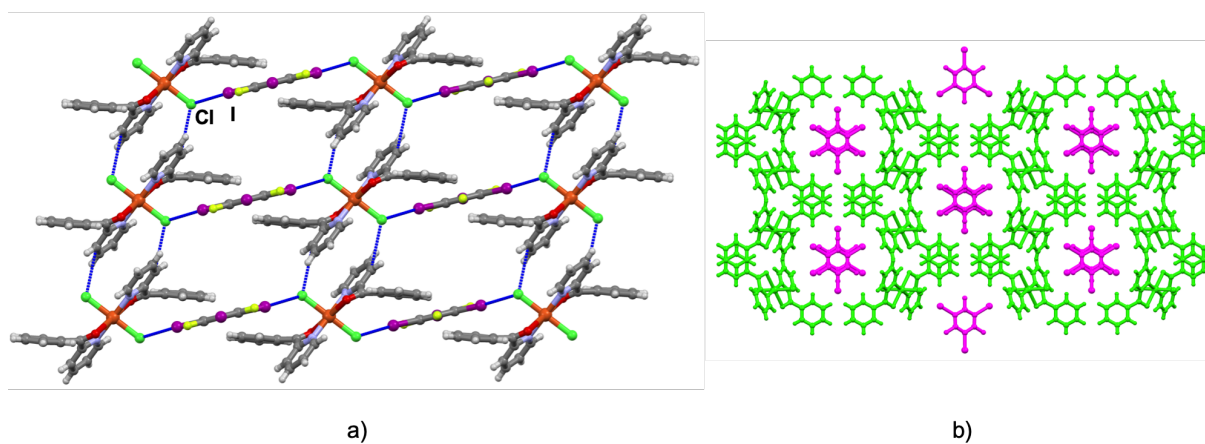
**Slika 33.** a) Prikaz 2D mreže koje nastaju povezivanjem molekula  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **14tfib** halogenskom i vodikovom vezom u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$ . b) Prikaz 3D mreže koja nastaje povezivanjem slojeva u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$

#### 4.2.3. Kokristal $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$

Kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$  kristalizira u monoklinskom sustavu. Asimetrična jedinica kokristala sadrži pola molekule donora halogenske veze **135tfib** i pola molekule kompleksa  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Jedinična ćelija sadrži četiri molekule **135tfib** i četiri molekule  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ . Struktura kokristala prikazana je na slici 34. Molekule **135tfib** i  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  povezuju se halogenskom vezom  $\text{Cl}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{Cl1}\cdots\text{I2}) = 3,210 \text{ \AA}$ ) u lance. Lanci se preko kontakata  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  ( $d(\text{C4}\cdots\text{Cl1}) = 3,448 \text{ \AA}$ ) između aromatskog prstena na molekuli liganda i atoma klora povezuju u ravnine (slika 35 a)) koje se kontaktima  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{C2}\cdots\text{O1}) = 3,261 \text{ \AA}$ ) između aromatskog prstena na molekuli liganda i atoma kisika povezuju u trodimenzionalnu strukturu prikazanu na slici 35 b). Struktura je slojevita, a udaljenost između slojeva je  $7,070 \text{ \AA}$ .



**Slika 34.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

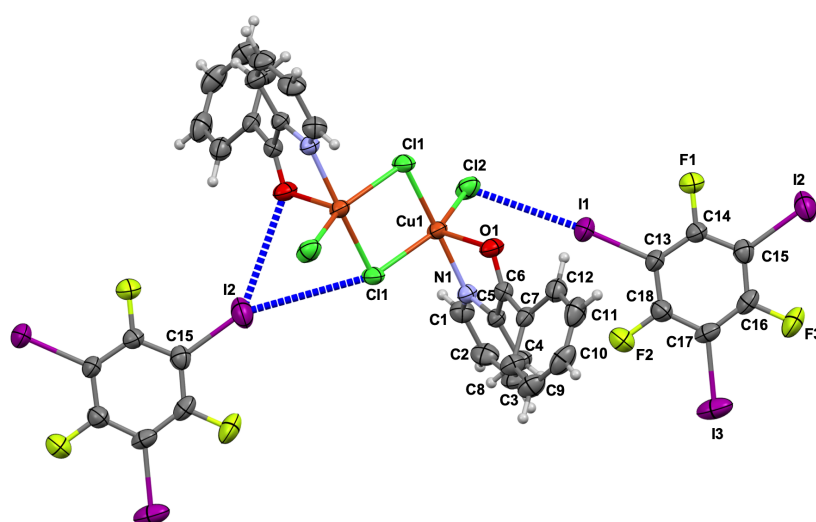


**Slika 35.** a) Prikaz 2D mreže koje nastaju povezivanjem molekula  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i  $\mathbf{135tfib}$  halogenskom i vodikovom vezom u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$ . b) Prikaz 3D mreže koja nastaje povezivanjem slojeva u kokristalu  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$

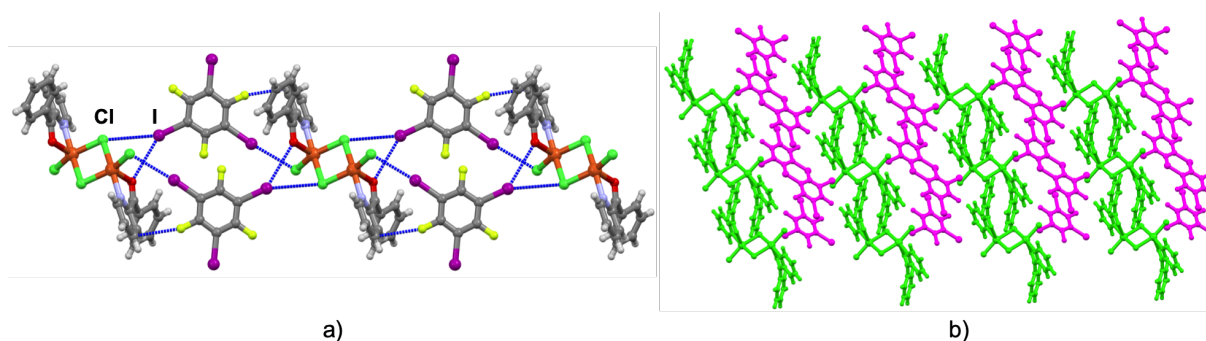
#### 4.2.4. Kokristal $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$

Kokristal  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$  kristalizira u triklinskom sustavu. Asimetrična jedinica kokristala sadrži molekulu donora halogenske veze  $\mathbf{135tfib}$  i pola molekule  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2$ .

Jedinična ćelija sadrži dvije molekule **135tfib** i jednu molekulu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2$ . Struktura kokristala prikazana je na slici 36. Molekule dinuklearnog koordinacijskog spoja su preko dvije molekula donora **135tfib** povezane halogenskim vezama  $\text{Cl}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{Cl1}\cdots\text{I2}) = 3,719 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cl}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{Cl2}\cdots\text{I1}) = 3,346 \text{ \AA}$ ) i  $\text{O}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{O1}\cdots\text{I2}) = 3,487 \text{ \AA}$ ) te kontaktima  $\text{C}\cdots\text{C}$  ( $d(\text{C3}\cdots\text{C18}) = 4,3899 \text{ \AA}$ ) u lance (slika 37 a)). Atom joda I2 molekule **135tfib** je bifurkiran donor pri čemu ostvaruje vezu s atomom klora i atomom kisika koji su koordinirani na bakar. Zanimljivo je istaknuti da je veza  $\text{O}\cdots\text{I}$  kraća i manje linearna nego  $\text{Cl}\cdots\text{I}$ . Lanci povezanih molekula donora i akceptora se preko kontakata  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $d(\text{C16}\cdots\text{Cl2}) = 4,271 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $d(\text{C3}\cdots\text{Cl2}) = 3,793 \text{ \AA}$ ) i  $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{C14}\cdots\text{I3}) = 4,511 \text{ \AA}$ ) dalje povezuju u ravnine (slika 37 b)). Udaljenost između dva susjedna lanca je  $7,447 \text{ \AA}$ .

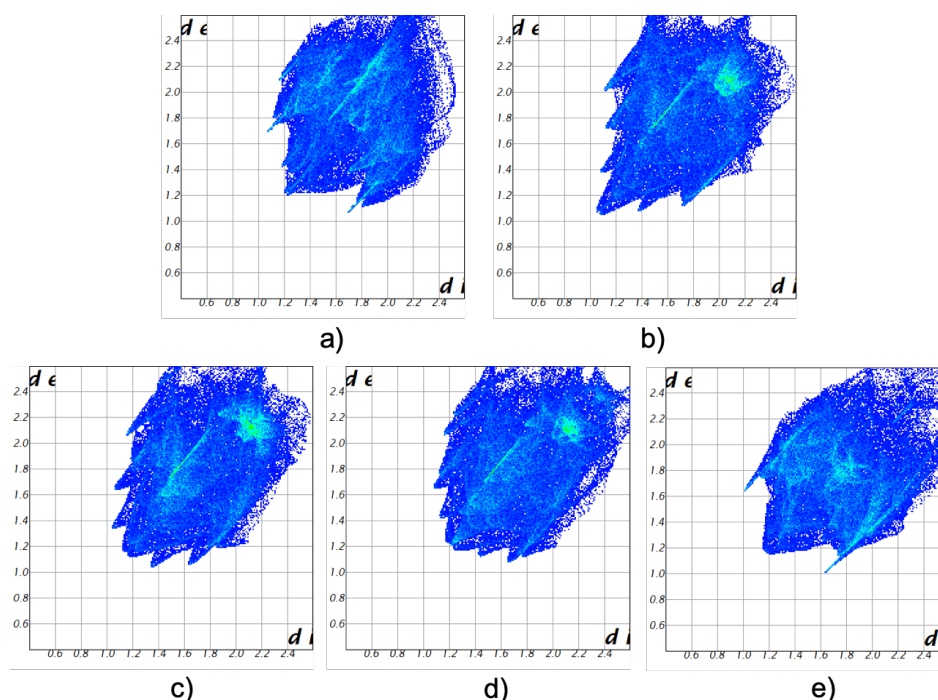


**Slika 36.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  s označenim atomima i halogenskim vezama (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$ .



**Slika 37.** a) Prikaz lanca koji nastaje povezivanjem molekula kompleksa i molekula donora halogenske veze. b) Prikaz sloja u strukturi kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$

Iz 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 molekulu akceptora u kokristalima vidljive su razlike u međumolekulskom povezivanju. Dominiraju halogenske veze  $I \cdots Cl$  te  $C-H \cdots Cl$  i  $C-H \cdots O$  kontakti, a kod  $[Cu_2Cl_4(bzpy)_2](135tfib)_2$  uz ove postoje još  $C-F \cdots C$  i  $C-F \cdots I$  kontakti. Dijagrami su grafički prikazani na slici 38. pomoću programa CrystalExplorer 3.1.<sup>62,63</sup>



**Slika 38.** Grafički prikazi ovisnosti  $d_e$  o  $d_i$  izračunatih na temelju Hirshfeldovih ploha oko molekule  $CuCl_2(bzpy)_2$  u kristalnim strukturama: a)  $[Cu_2Cl_4(bzpy)_2](135tfib)_2$ , b)  $[CuCl_2(bzpy)_2](135tfib)$ , c)  $[CuCl_2(bzpy)_2](13tfib)$ , d)  $[CuCl_2(bzpy)_2](14tfib)$  i e) molekula koordinacijskog spoja  $CuCl_2(bzpy)_2$ . iz baze strukturnih podataka

### 4.3. Rezultati termičke analize

Termička istraživanja provedena su za one kokristale kojima je dobivena molekulska i kristalna struktura te za pripremljeni kompleks  $CuCl_2(bzpy)_2$ . Uzorci sintetiziranih produkata odabrani su prema rezultatima difrakcijskih pokusa gdje su metode sinteze dale produkte najbolje fazne čistoće. U tablici 12 prikazani su rezultati termičke analize pripremljenih kokristala i kompleksa. Pripadajuće TG i DTG krivulje nalaze se u prilogu.



Tablica 12. Rezultati termičke analiza pripremljenih kokristala i kompleksa

Spoj	$T_{0-e}$ / °C	Gubitak mase / %
$\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$	192,79 – 238,18	72,1
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$	172,31 – 205,09	81,0
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$	177,14 - 210,73	85,7
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$	192,16 – 226,33	82,1
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$	198,22 – 225,68	89,1

Kod svih spojeva je vidljiv značajan gubitak mase u prvom koraku raspada i manji gubitak mase u drugom koraku. Temperature početka i završetka prvog koraka raspada te izgubljeni postotak mase prikazani su u tablici 25. Kokristali s donorom **135tfib** s temperaturama početka pirolitičkog raspada 192,16 i 198,22 °C su nešto termički stabilniji od kokristala s donorima **13tfib** i **14tfib** kojima su temperature početka pirolitičkog raspada 172,31 i 177,14 °C. Koordinacijski spoj  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  je također termički stabilniji od kokristala s donorima **13tfib** i **14tfib**. Po postotku gubitka mase u prvom koraku raspada kod kokristala se može zaključiti da ostaje samo bakrov(II) klorid koji zatim u drugom koraku raspada prelazi u bakrov(II) oksid.

#### 4.4. Rezultati metode prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR)

Metoda prigušene totalne refleksije infracrvenog zračenja (ATR) korištena je kao dopuna metodi difrakcije rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima i TG pokusima za potvrdu identiteta pripremljenih koordinacijskih spojeva. Spektri su snimljeni u području infracrvenog zračenja od 800–110  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce snimljenih spojeva su asignirane i sažete u tablicama 13 i 14.

Tablica 13. Asignirane IR vrpce reaktanata<sup>64</sup>

$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$			
<b>13tfib</b>	<b>14tfib</b>	<b>135tfib</b>	$\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$
$\nu(\text{C-I})$ 224	$\nu(\text{C-I})$ 243	$\nu(\text{C-I})$ 225	$\nu(\text{Cu-O})$ 351
$\nu(\text{C-I})$ 200	$\nu(\text{C-I})$ 210	$\nu(\text{C-I})$ 217	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 298
			$\nu(\text{Cu-N})$ 244

Tablica 14. Asignirane IR vrpce sintetiziranih kokristala<sup>64</sup>

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13\text{tfib}})$	$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14\text{tfib}})$	$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})$	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})_2$
$\nu(\text{Cu-O})$ 331	$\nu(\text{Cu-O})$ 330	$\nu(\text{Cu-O})$ 330	$\nu(\text{Cu-O})$ 333
$\nu(\text{Cu-Cl})$ 280	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 298	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 299	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 310
$\nu(\text{Cu-N})$ 249	$\nu(\text{Cu-N})$ 244	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 285	$\nu(\text{Cu-Cl})$ 287
$\nu(\text{C-I})$ 237	$\nu(\text{C-I})$ 233	$\nu(\text{Cu-N})$ 240	$\nu(\text{Cu-N})$ 244
$\nu(\text{C-I})$ 201	$\nu(\text{C-I})$ 211	$\nu(\text{C-I})$ 225	$\nu(\text{C-I})$ 225
		$\nu(\text{C-I})$ 218	

Iz podataka iz tablica 13 i 14 se vidi da se vrpca istezanja Cu–Cl nalazi između  $280 \text{ cm}^{-1}$  i  $310 \text{ cm}^{-1}$ . Najveća vrijednost vrpce istezanja Cu–Cl pripada kokristalu  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})_2$ . Kod kokristala sa donorom **135tfib** pojavljuje se dodatni signal za vrpce istezanja Cu–Cl dok ostali kokristali imaju samo jedan. Vrpce istezanja Cu–O kod kokristala pomaknute su prema manjim vrijednostima valnih brojeva nego ista ta vrpca kod kompleksa. Vrijednosti su im između  $330 \text{ cm}^{-1}$  i  $333 \text{ cm}^{-1}$ . Vrijednost za vrpce istezanja Cu–N kod kompleksa iznosi  $244 \text{ cm}^{-1}$ , a vrijednosti za istu tu vrpce kod kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})_2$  i  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14\text{tfib}})$  su približno iste. Vrijednost valnih brojeva za kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})$  je malo manja, a za kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13\text{tfib}})$  nešto veća. Za C–I istezanja se pojavljuju po dvije vrpce osim za dinuklearni kokristal  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})_2$ . Kokristali s **135tfib** imaju zajedničku vrpce na  $225 \text{ cm}^{-1}$  s tim da kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135\text{tfib}})$  ima još jednu vrpce pri valnom broju od  $218 \text{ cm}^{-1}$ . Kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13\text{tfib}})$  ima vrpce na valnim brojevima  $237 \text{ cm}^{-1}$  i  $201 \text{ cm}^{-1}$ , a kokristal  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14\text{tfib}})$  na valnim brojevima  $233 \text{ cm}^{-1}$  i  $211 \text{ cm}^{-1}$ .



## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog rada mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine ispitana je mogućnost sinteze kokristala bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) ( $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ ) s odabranim perhalogeniranim spojevima kao donorima halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ofib** i **ipfb**). Mehanokemijskom sintezom utvrđen je nastanak deset novih kristalnih faza, a za njih četiri iznađena je molekulska i kristalna struktura:  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$  i  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$ . Kokristali  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{14tfib})$  i  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})$  su dobiveni mehanokemijskom sintezom i kristalizacijskom metodom difuzije preko tekuće faze, a kokristal  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  dobiven je mehanokemijskom sintezom te mu je jedinični kristal priređen prekristalizacijom produkta mljevenja. Pokusima mljevenja **bzpy** i  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s donorima **12tfib**, **ofib**, i **ipfb**, dobivene su nove kristalne faze no pokusi kristalizacije iz otopine rezultirali su kristalizacijom čistog koordinacijskog spoja. Također su dobivene nove kristalne faze mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  s donorima **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **ofib** i **ipfb**. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da su u svim kokristalima dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze  $\text{Cu}-\text{Cl} \cdots \text{I}$  koje povezuju molekule u lance. Struktura kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  razlikuje se od struktura ostalih dobivenih kokristala s obzirom da je kokristal stehiometrijskog odnosa 1:2 u korist donora. U tom kokristalu **135tfib** je ditopični donor halogenske veze, a jedan od dvaju atoma joda koji sudjeluje u halogenskim vezama je bifurkiran i povezan istovremeno s atomom klora i atomom kisika koji su kooordinirani na atom bakra. Zamjetna je razlika u relativnom skraćenju halogenskih veza kod kokristala  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  u odnosu na ostale kokristale. Relativna skraćenja halogenske veze  $\text{Cl} \cdots \text{I}$  u kokristalu  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  za vezu s premošćujućim kloridom iznosi 0,29 %, a za vezu s nepremošćujućim 10,29 %, dok kod ostalih dobivenih kokristala vrijednosti između 13,51 i 14,82 %. Razlika je zamjetna i u iznosu kuta  $\angle(\text{C}-\text{I} \cdots \text{A})$ . Veze  $\text{C}15-\text{I}2 \cdots \text{O}1$  ( $\angle(\text{C}15-\text{I}2 \cdots \text{O}1)=145,35^\circ$ ) i  $\text{C}15-\text{I}2 \cdots \text{C}11$  ( $\angle(\text{C}15-\text{I}2 \cdots \text{C}11)=159,36^\circ$ ) u kokristalu  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\text{135tfib})_2$  su očekivano manje usmjerene od veze  $\text{C}13-\text{I}1 \cdots \text{C}12$  ( $\angle(\text{C}13-\text{I}1 \cdots \text{C}12)=174,91^\circ$ ) zbog bifurkiranosti. Halogenske veze u ostalim dobivenim kokristalima su bitno usmjerene s kutevima između  $175^\circ$  i  $180^\circ$ . Termičkom analizom je utvrđeno da su kokristali  $[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\text{13tfib})$  i

[CuCl<sub>2</sub>(bzpy)<sub>2</sub>](14tfib) termički nestabilniji od ishodnog koordinacijskog spoja, dok se kokristali [CuCl<sub>2</sub>(bzpy)<sub>2</sub>](135tfib) i [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(bzpy)<sub>2</sub>](135tfib)<sub>2</sub> raspadaju pri temperaturama koje su približno jednake temperaturi raspada koordinacijskog spoja.

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

Tablica 15. Popis kratica i oznaka te sustavnih imena spojeva i metoda korištenih u tekstu

Oznaka	Ime
ACN	acetonitril
ATR	prigušena totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i> )
<b>bzpy</b>	2-benzoilpiridin
CSD	kristalografska baza podataka (The Cambridge Structural Database)
$\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$	bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakar(II)
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{13tfib})$	kokristal bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakara(II) i 1,3-dijodtetrafluorbenzena
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})$	kokristal bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) i 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzena
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2](\mathbf{135tfib})_2$	dinuklearni kokristal di- $\mu$ -kloro-bis(2-benzoilpiridin)dikloridobakra(II) i 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen
$[\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2](\mathbf{14tfib})$	kokristal bis(2-benzoilpiridin)diklorobakra(II) i 1,4-dijodtetrafluorbenzena
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
EtOH	etanol
<b>ipfb</b>	jodpentafluorbenzen
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. <i>liquid assisted grinding</i> )
MetOH	metanol
<b>ofib</b>	1,4-dijodoktafluorbutan
<b>12tfib</b>	1,2-dijodtetrafluorbenzen
<b>13tfib</b>	1,3-dijodtetrafluorbenzen
<b>135tfib</b>	1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen
<b>14tfib</b>	1,4-dijodtetrafluorbenzen
TG	termogravimetrija (engl. <i>thermogravimetry</i> )

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
2. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, G. Terraneo, *Coordin. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
3. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
4. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
5. D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
6. V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173.
7. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
8. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry, 2nd edition* John Wiley & Sons, England, 2009, str. 27–36
9. G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **16** (1997) 1475–1482.
10. D. V. Soldatov, I. S. Terekhova, *J. Struct. Chem.* **46** (2005) S1–S8
11. K. M. Hutchins, *Advanced applications of crystal engineering: semiconductors, photochromism, thiophene photoreactivity and thermal expansion*, Doktorska disertacija, University of Iowa, 2015, str. 13–21
12. E. R. T. Tiekink, J. J. Vittal, *Frontiers in crystal engineering*, John Wiley & Sons, England, 2006, str. 13
13. C. B. Aakeröy, S. Panikkattu, P. D. Chopade, J. Desper, *CrystEngComm* **15(16)** (2013) 3125–3136.
14. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
15. O. Hassel, *Science* **170** (1970) 497–502.
16. J.-M. Dumas, H. Peurichard, M. Gomel, *J. Chem. Res.(S)*. **2** (1978) 54–57.
17. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
18. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
19. F. Wöhler, J. Liebig, *Ann.* **51** (1884) 153.

20. M. C. Etter, G.M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10-12.
21. M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4601-4610.
22. G. R. Desiraju, *CrystEngComm* **5** (2003) 466-467.
23. J. D. Dunitz, *CrystEngComm* **5** (2003) 506-506.
24. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **7** (2005) 439-448.
25. C. Phurat, T. Teerawatananond, N. Muangsin, *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Commun.* **66** (2010) 2423.
26. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
27. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 33-38.
28. M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 362–368.
29. V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54** (2015) 14057–14060.
30. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955-5963.
31. M. Amati, F. Lejl, R. Liantonio, P. Metrangolo, S. Luzzati, T. Pilati, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **125** (2004) 629–640.
32. C. Merckens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm* **15** (2013) 8153–8158.
33. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010) 7400–7403.
34. V. Nemeč, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo, D. Cinčić, *Materials.* **13** (2020) 20–23.
35. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
36. 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.
37. J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, C. B. Aakeröy, *Crystals* **7** (2017) članak 226.
38. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621-1637.
39. M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G.M. Walker, D.M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **18**(2018) 6370-6387.

40. M. de Oliveira, *Investigation of mechanochemical synthesis of condensed 1, 4-diazines and pharmaceutically attractive hydrazones*, Doktorska disertacija, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2015, str. 9.
41. C. A. Tao, J. F. Wang, *Crystals*, **11** (2021) 15.
42. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, 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.
43. T. Frišćić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59** (2020) 1018–1029.
44. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
45. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B: Structural Science* **58** (2002) 389–397.
46. X. Ding, M. Tuikka, K. Rissanen, M. Haukka, *Crystals* **9** (2019) 319.
47. J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, J. Kusz, *Polyhedron* **30** (2010) 410–418.
48. P. Danelli, S. T. Tsantis, A. Kitos, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A. Tsipis, S.P. Perlepes, *New J. Chem.* **43** (2019) 17141–17145.
49. Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
50. Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
51. ConvX, [www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/). (7.11.2016.).
52. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
53. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
54. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112–122.
55. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
56. M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7** (1983) 95–97.
57. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 659–667.
58. J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr.* **B60** (2004) 627–668.
59. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
60. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 565.
61. Philips X'Pert Plus 1.0, Philips Analytical B. V., Netherlands, 1999.

- 
62. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, University of Western Australia, 2012.
  63. M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm*. **4** (2002) 378-392:
  64. P. M. Drożdżewski, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **38** (1982) 855-857.

## § 8. DODATAK

**Tablica D1.** Prikaz podataka (njihovo podrijetlo, temperatura tališta, temperatura vrelišta i molarna masa) za korištena otapala i polazne spojeve za sintezu.

Spoj	Proizvodač	Mr	$t_v / ^\circ\text{C}$	$t_l / ^\circ\text{C}$
Aceton	Gram-Mol	58,08	56	-95
Acetonitril	J. T. Baker	41,05	-48	81-82
Bakrov(II) klorid dihidrat	Kemika	170,48	993	498
2-benzoilpiridin	Aldrich	183,21	317	41-43
1,2-dijodtetrafluorbenzen	Aldrich	401,87	-	49-50
1,3-dijodtetrafluorbenzen	Aldrich	401,87	140	-
1,4-dijodtetrafluorbenzen	Aldrich	401,87	-	108-110
Diklormetan	Carlo Erba	84,93	-97	39,8-40
Etanol, 96%	Carlo Erba	46,07	-114	78
Eter	J. T. Baker	74,12	35	-116,3
Jodpentafluorbenzen	Aldrich	293,96	161	-
Kloroform	Scharlau	119,37	-63	61
Metanol	Carlo Erba	32,04	-97	64
Nitrometan	Kemika	61,04	-29	101,2
Oktafluoro-1,4-dijodobutan	Aldrich	453,84	-	108-110
2,2,2-trifluoretanol	Aldrich	100,04	78	- 43,5
1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen	Aldrich	509,773	-	152

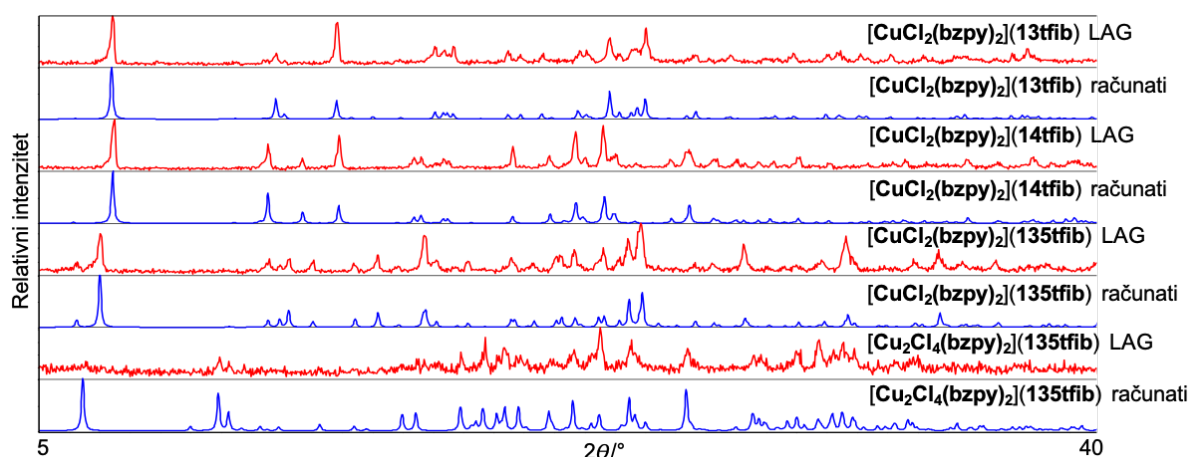
**Tablica D2.** Opći i kristalografski podaci pripremljenih kristala i kokristala

	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](13fib)	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](14fib)
Opći podatci		
Molekulska formula	(C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Relativna molekulska masa, $M_r$	902,73	902,73
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$	$I 2/a$
Parametri jedinične ćelije		
$a / \text{Å}$	28,5312(14)	8,3819(7)
$b / \text{Å}$	13,1527(7)	13,0485(9)
$c / \text{Å}$	8,3288(5)	28,8175(18)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	93,172(5)	93.430(6)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	3120,7	3146,16
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	4	4
Eksperimentalni podatci		
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,921	1,906
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	293	293
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2,905	2,881
$F(000)$	1732,0	1732,0
Broj sakupljenih refleksa	3577	3079
Broj utočnjavanih parametara	198	196
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0300	0,0278
$wR(F^2)$	0,0927	0,0858
Faktor slaganja, $S$	0,903	0,853

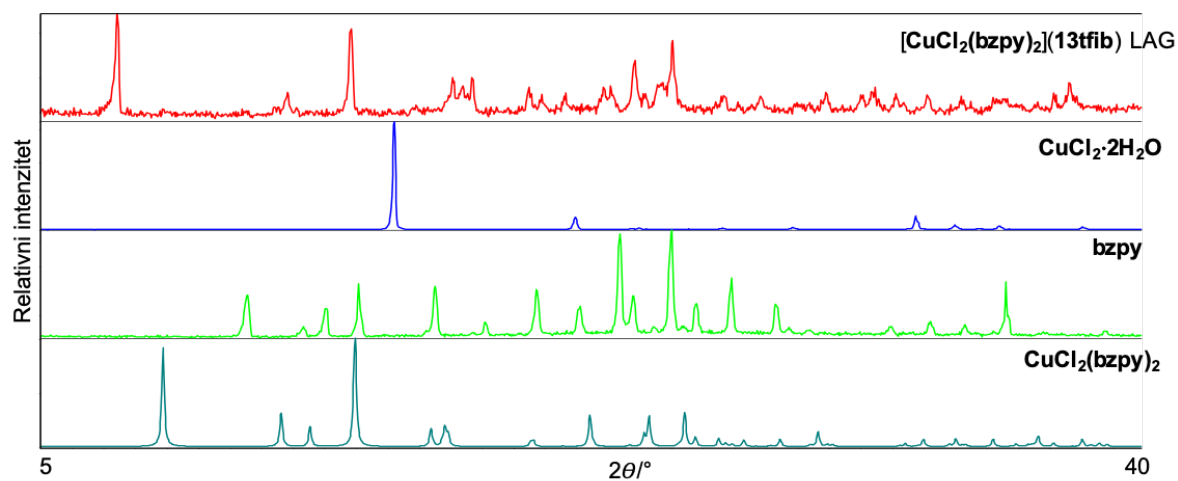


Tablica D3. Opći i kristalografski podaci pripremljenih kristala i kokristala

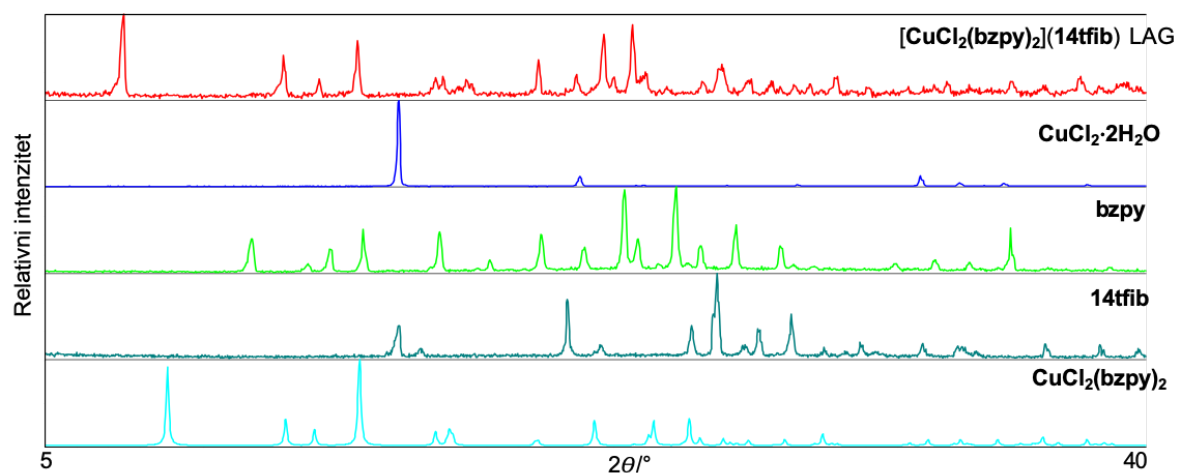
	[CuCl <sub>2</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib)	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bzpy) <sub>2</sub> ](135tfib) <sub>2</sub>
Opći podatci		
Molekulska formula	(C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu)(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> I <sub>3</sub> )	(C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Relativna molekulska masa, <i>M<sub>r</sub></i>	1010,64	1145,09
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Parametri jedinične ćelije		
<i>a</i> /Å	8,3266(12)	9,0926(3)
<i>b</i> /Å	14,0735(6)	9,5519(3)
<i>c</i> /Å	8,0160(4)	14,3513(4)
$\alpha$ / °	90	90,227(3)
$\beta$ / °	93,246(4)	106,009(3)
$\gamma$ / °	90	111,352(3)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3190,49	1108,25
Broj formulskih jedinica u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	4	1
Eksperimentalni podatci		
Računata gustoća, <i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2,104	2,480
Valna duljina zračenja, $\lambda$ (MoK $\alpha$ ) / Å	0,71073	0,71073
<i>T</i> /K	293	293
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,804	5,440
F(000)	1908,0	762,0
Broj sakupljenih refleksa	3656	5077
Broj utočnjavanih parametara	198	262
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0337	0,0336
$wR(F^2)$	0,0676	0,0731
Faktor slaganja, <i>S</i>	0,990	1,032



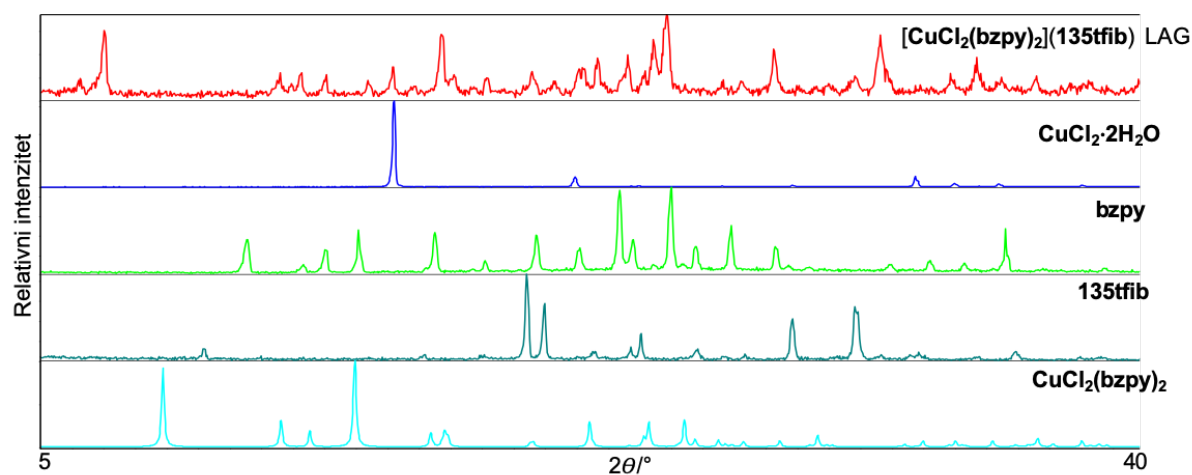
Slika D1. Usporedba difraktograma praha mehanokemijski sintetiziranih kokristala s difraktogramima izračunatim na temelju skupa podataka dobivenih rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu



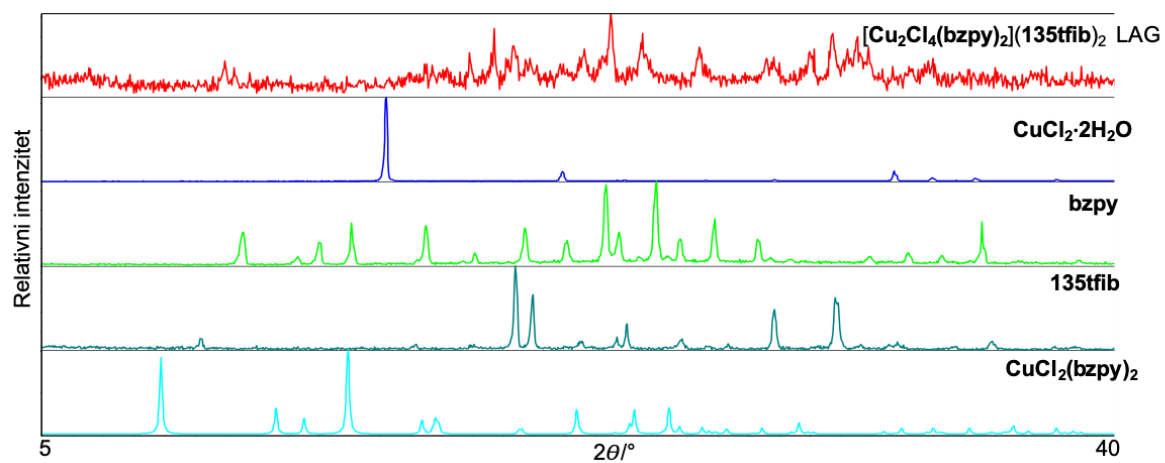
**Slika D2.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem **bzpy**, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i **13fib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



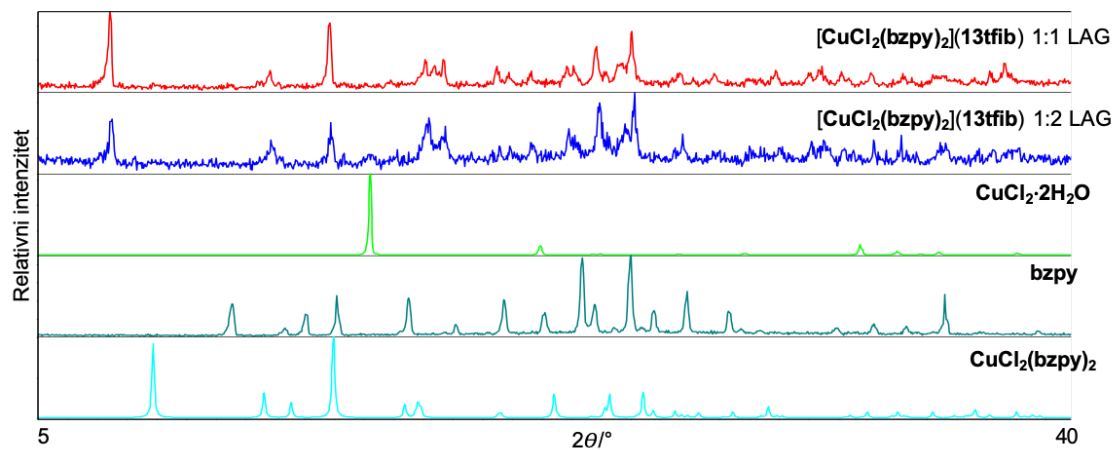
**Slika D3.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem **bzpy**, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i **14fib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



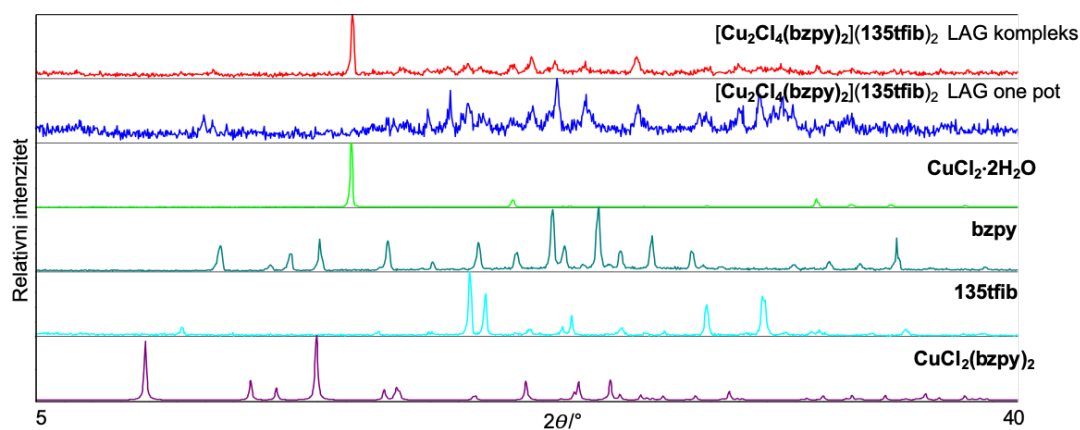
**Slika D4.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem **bzpy**,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



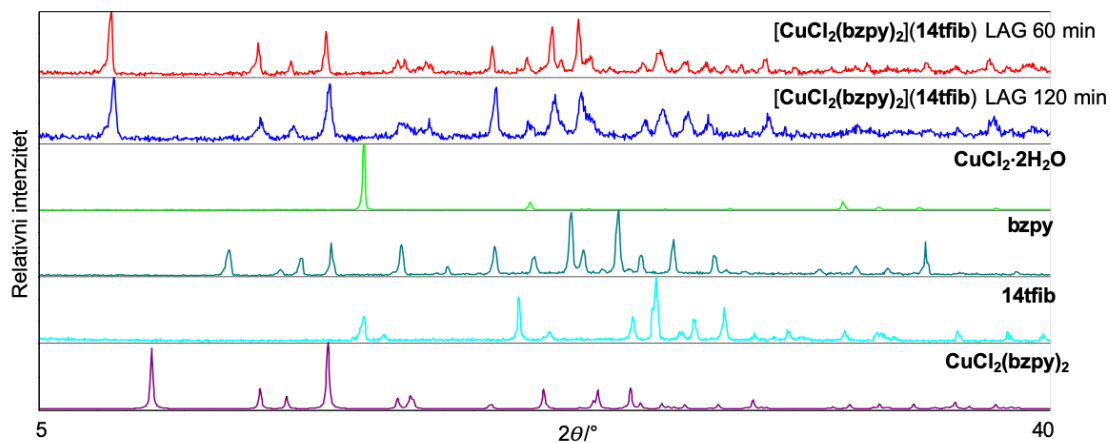
**Slika D5.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



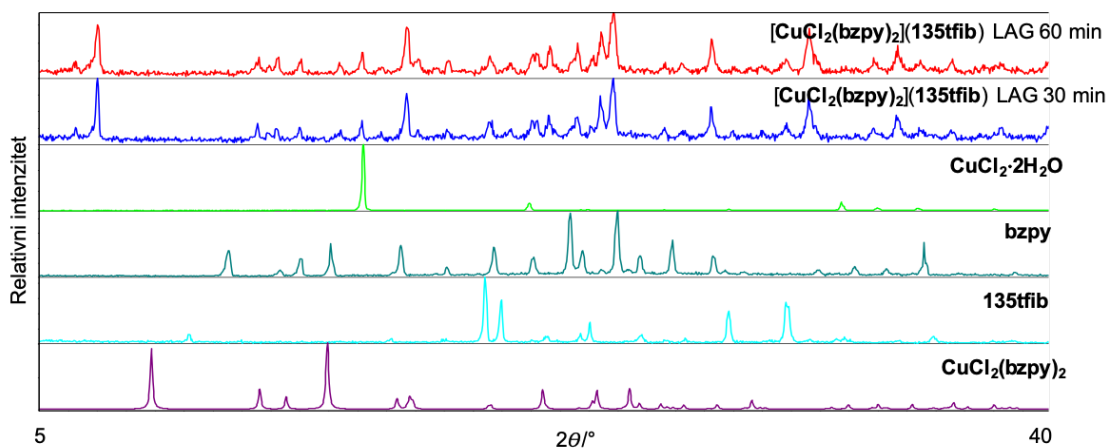
**Slika D6.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 1:2 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



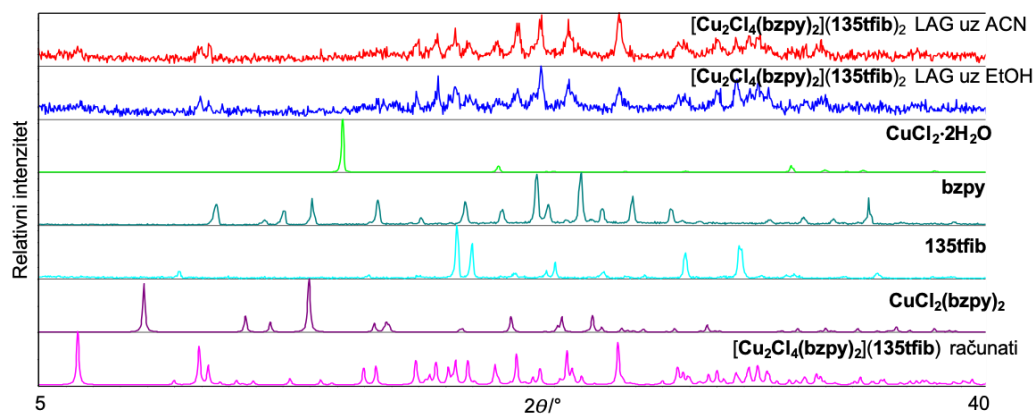
**Slika D7.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, te mljevenjem **bzpy**,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



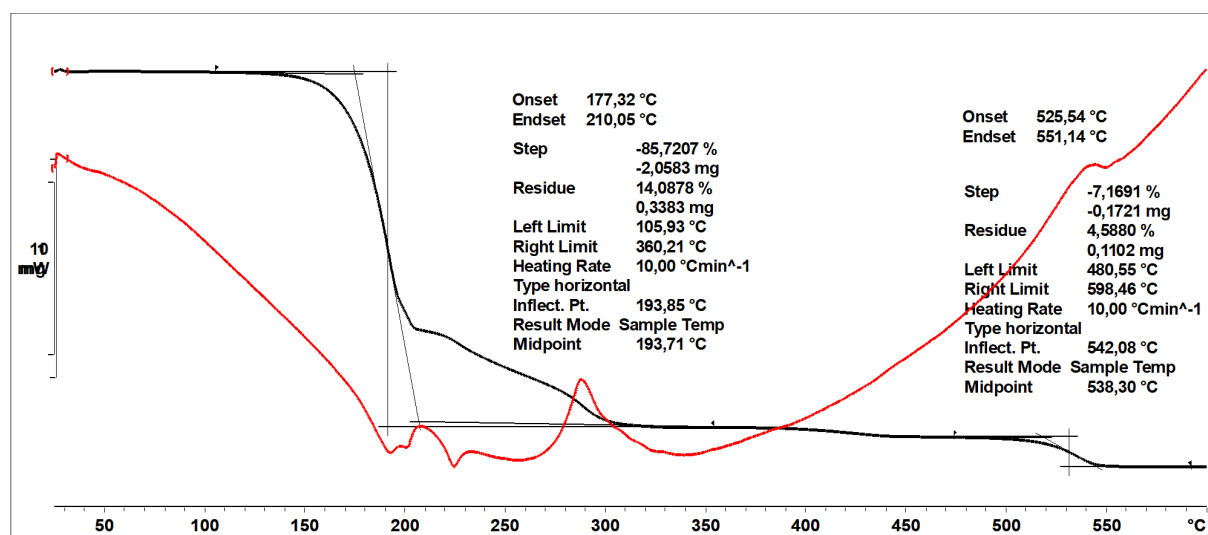
**Slika D8.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem **bzpy**,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i **14tfib**, u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te 120 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



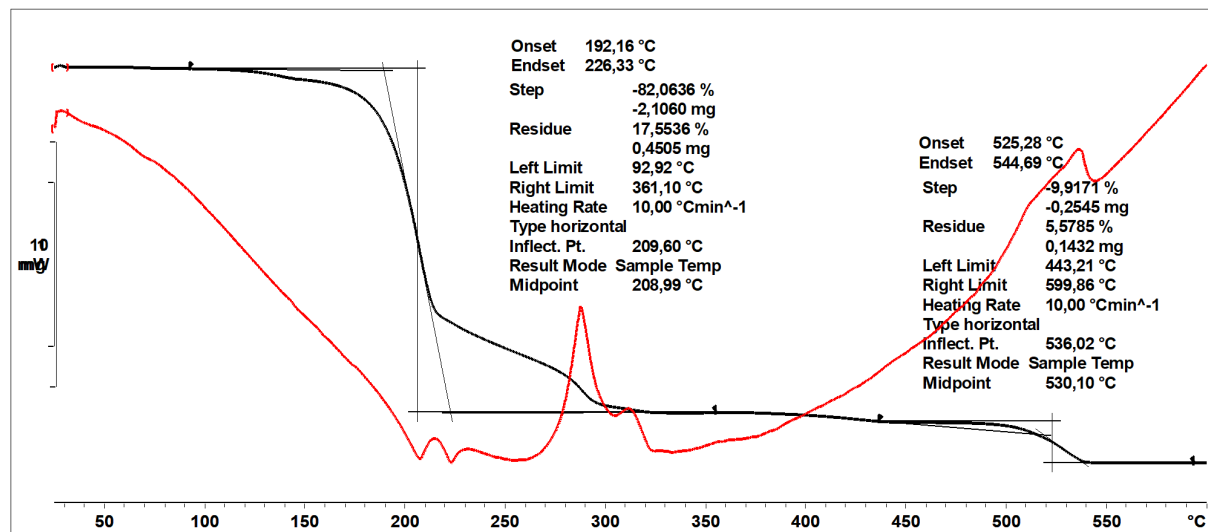
**Slika D9.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem **bzpy**,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i **135tfib**, u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te 30 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



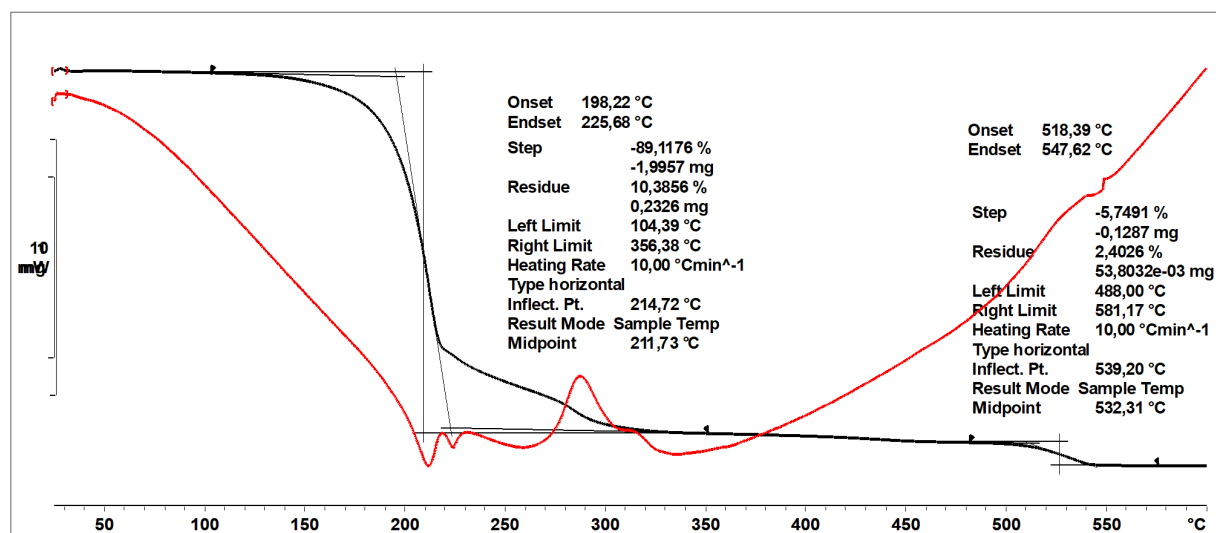
**Slika D10.** Usporedba difraktograma praha za produkt dobiven mljevenjem  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i **135tfib** potpomognuti etanolom i acetonitrilom, u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 60 minuta te difraktograma praha polaznih spojeva



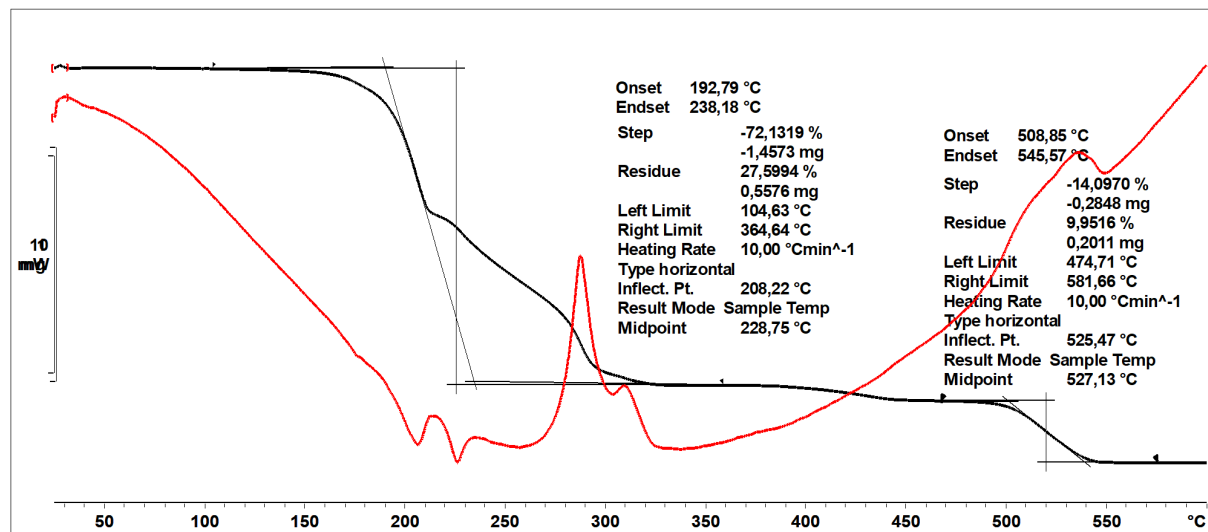
**Slika D11.** TG krivulja spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(\mathbf{14tfib})$  pripremljenog kristalizacijom iz otopine acetonitrila (crno) i odgovarajuća DSC krivulja (crveno)



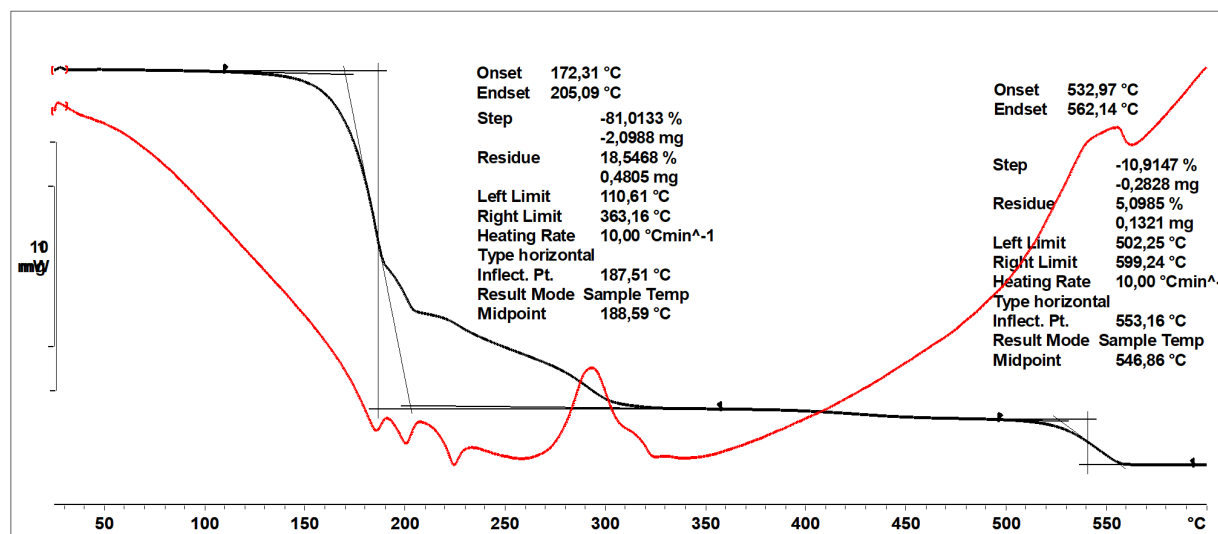
Slika D12. TG krivulja spoja  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2(135\text{tfib})_2$  pripremljenog kristalizacijom iz otopine acetonitrila (crno) i odgovarajuća DSC krivulja (crveno)



Slika D13. TG krivulja spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(135\text{tfib})$  pripremljenog kristalizacijom iz otopine acetonitrila (crno) i odgovarajuća DSC krivulja (crveno)

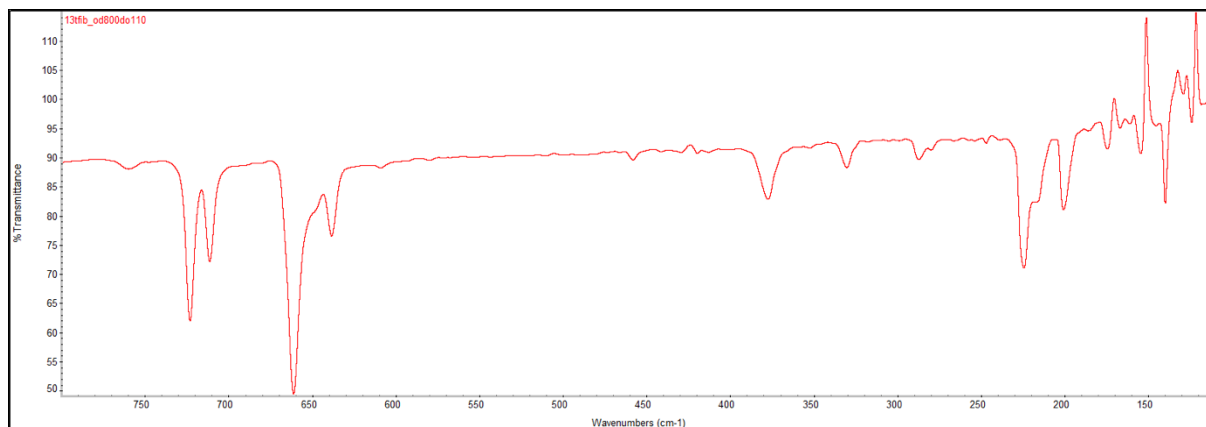


Slika D14. TG krivulja spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  pripremljenog kristalizacijom iz otopine acetonitrila (crno) i odgovarajuća DSCkrivulja (crveno)

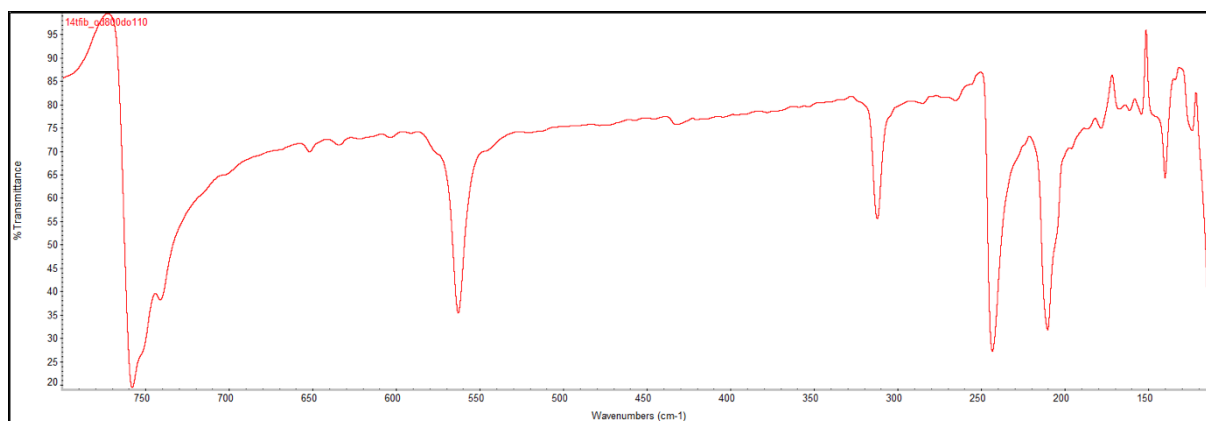


Slika D15. TG krivulja spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(13\text{tfib})$  pripremljenog kristalizacijom iz otopine acetonitrila (crno) i odgovarajuća DSC krivulja (crveno)

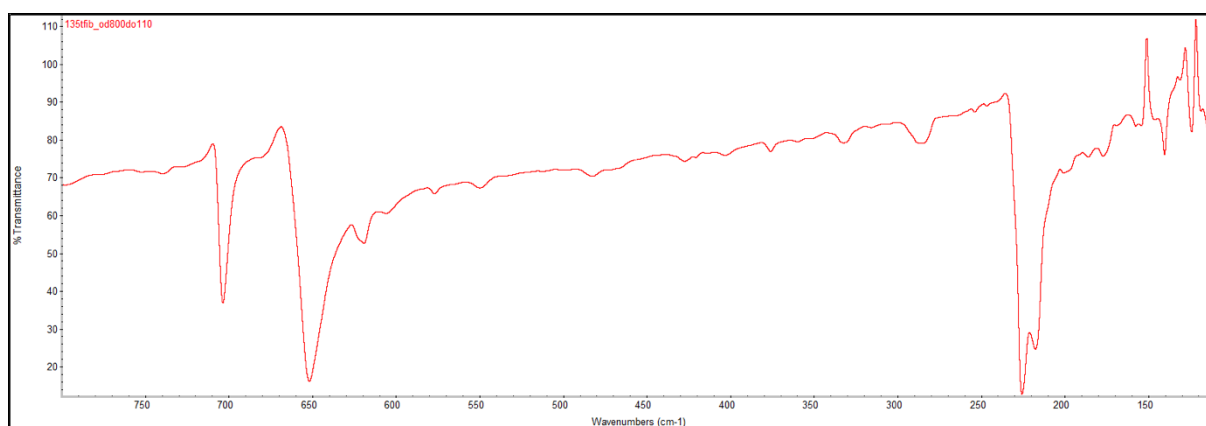




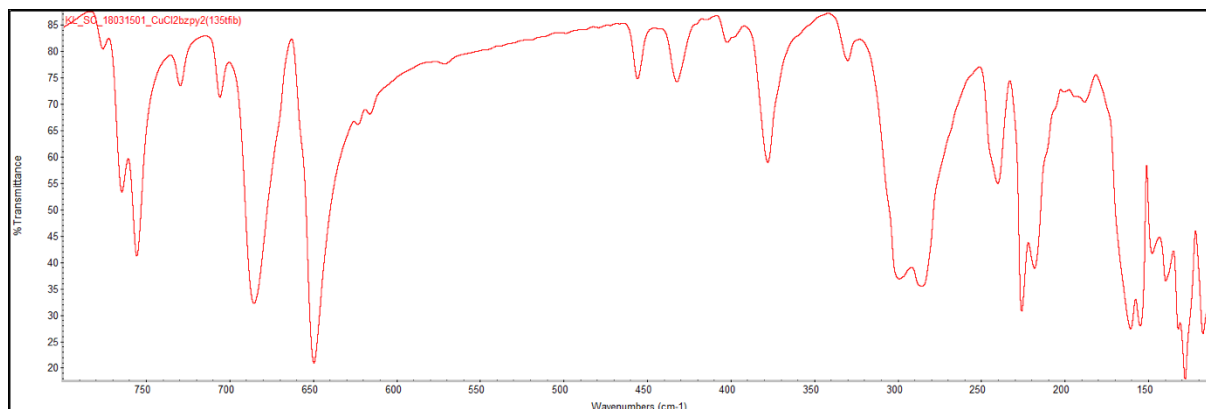
Slika D16. IR spektar spoja 13tfib snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110 cm<sup>-1</sup>



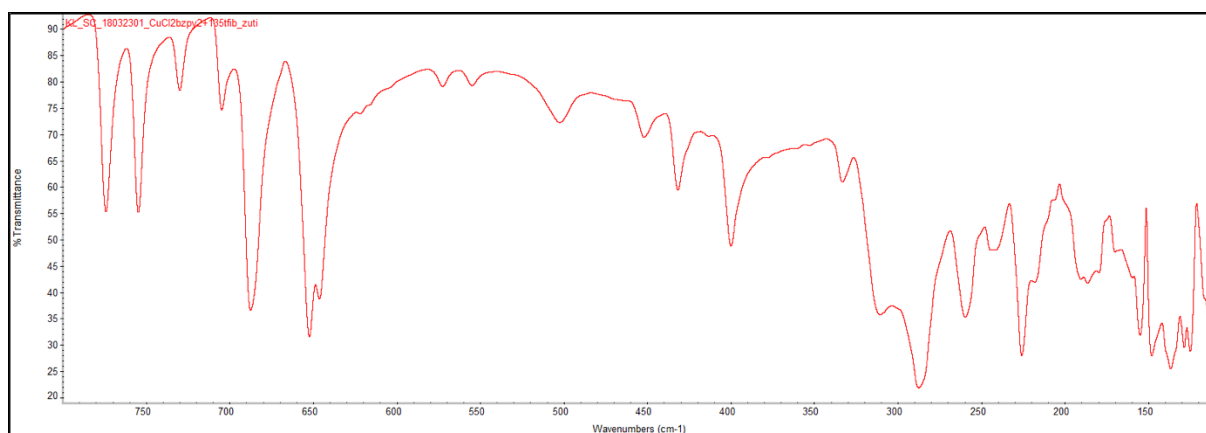
Slika D17. IR spektar spoja 14tfib snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110 cm<sup>-1</sup>



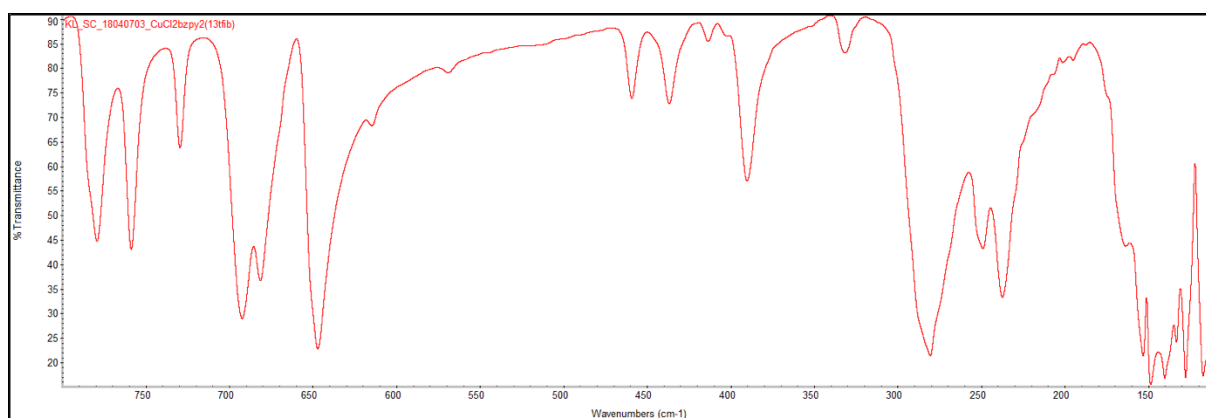
Slika D18. IR spektar 135tfib snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110 cm<sup>-1</sup>



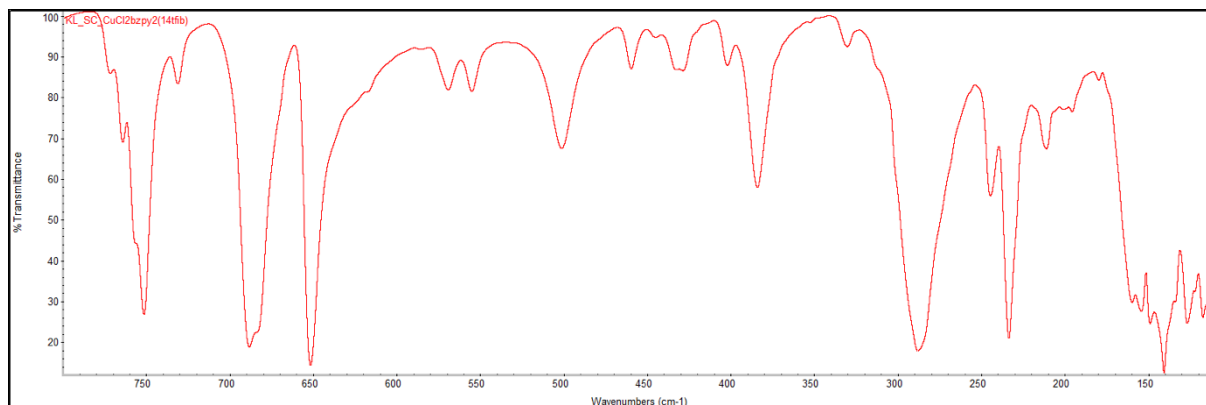
Slika D19. IR spektar spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(135\text{fib})$  snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



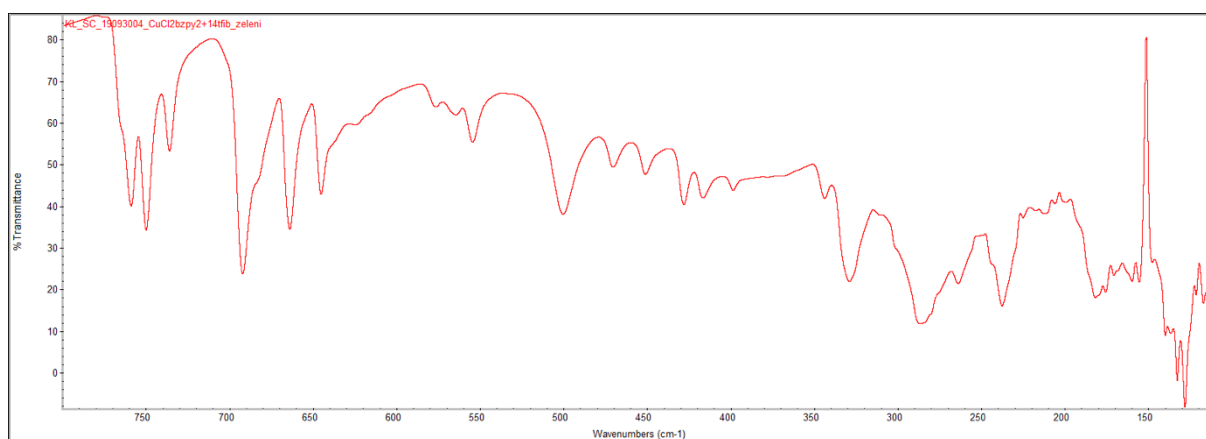
Slika D20. IR spektar spoja  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{bzpy})_2(135\text{fib})_2$  snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



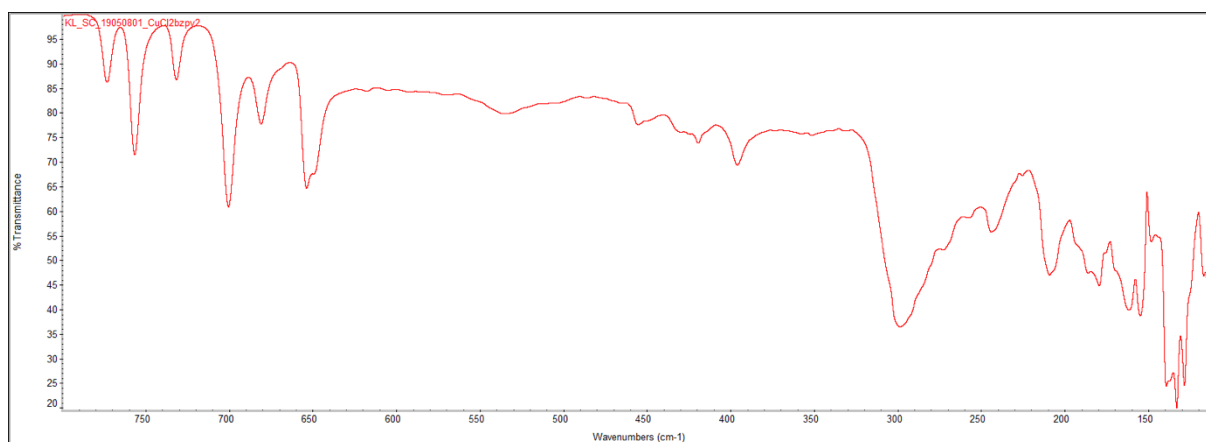
Slika D21. IR spektar spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(13\text{fib})$  snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



Slika D22. IR spektar spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(14\text{fib})$  snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



Slika D23. IR spektar nepoznatog spoja  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  i 14fib snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



Slika D24. IR spektar  $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$  snimljen tehnikom ATR u području od 800 do 110  $\text{cm}^{-1}$



## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Sara Cepić

Datum rođenja: 01. travnja 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Luka, Sesvete

2011.–2015. Gimnazija Sesvete, opći smjer, Sesvete

2015.–2018. **Preddiplomski studij kemije**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018.–2021. **Diplomski studij kemije**, istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2019. Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenata u akad. god. 2018./2019.

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

travanj 2017. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

travanj 2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

travanj 2019. Otvoreni dan PMF-a,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

lipanj 2019. Sudjelovanje u organizaciji simpozija Solid-State Science & Research  
2019 Meeting u Zagrebu

## Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

### Usmeno izlaganje:

S. Cepić, K. Lisac, D. Cinčić, *One-pot mechanochemical synthesis of a metal-based halogen-bonded cocrystal with the CuCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> building block*, Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, 2018

### Sudjelovanje bez priopćenja:

5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2018.

6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2019.

2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2019.

## Publikacije

K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Moriss, T. Friščić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) rad br. 61.

K. Sović, T. Ostojić, S. Cepić, A. Ramić, R. Odžak, M. Skočibušić, T. Hrenar, I. Primožič, *Croat. Chem. Acta* **92** (2019) 1-10.