

Tetraedarski koordinacijski spojevi vrste CoX₂L (X = Cl, Br i I) kao akceptori halogenske veze u metaloorganskim kokristalima

Čehulić, Laura

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:182428>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-22**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Laura Čehulić

**TETRAEDARSKI KOORDINACIJSKI
SPOJEVI VRSTE CoX_2L ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ i I) KAO
AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE U
METALOORGANSKIM KOKRISTALIMA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2023.

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 i dr.sc. Vinka Nemeca.

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

Zahvale

Od srca hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću što mi je dao priliku da zakoračim putevima kristala. Hvala Vam na velikoj predanosti i motivaciji, iznimnom strpljenju, nesebičnom dijeljenju znanja i mudrim životnim savjetima.

Veliko hvala mojim neposrednim voditeljima, dr. sc. Katarini Lisac i dr. sc. Vinku Nemecu, na beskrajnom strpljenju, pomoći i konstruktivnim savjetima. Hvala Vam na vremenu i na podršci prilikom izrade diplomskoga rada.

Hvala svim divnim ljudima iz labosa 108 na ugodnoj i veseloj radnoj atmosferi.

Hvala mojim počasnim članicama grupe Gurls, Nikolini i Emi, na svim zajedničkim kavama s nepresušnim razgovorima o životu i ljubavi, na veselju i neizmjerne podršci. Istinski sam sretna što mogu reći da sam stekla prijateljice za život.

Hvala mojim Dorama, mojim „ispušnim ventilima“, za sve savjete, podršku i za (ne)shvaćanje mojih izjava. Hvala vam za sve zagrljaje koje obožavate dijeliti.

Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene svih ovih godina i koji su me neumorno uveseljavali.

Hvala mom Luki, mom „ljubimcu“ i najboljem prijatelju. Veliko ti hvala što si uvijek tu za mene, uz sva moja raspoloženja i uz sve moje zahtjeve. Hvala ti za ljubav.

Najveća hvala mojoj obitelji za dugogodišnju podršku na odabranom putu. Posebno hvala mojim roditeljima koji su vjerovali u mene i koji su bili uz mene uz sve moje uspone i padove. Hvala vam na pruženoj ljubavi, sreći i hrabrosti. Hvala mom bratu Jakovu na neizmjerne podršci i bolnim zagrljajima. Hvala ti na svim kasnonoćnim društvenim igrama i na podsjetniku da u životu treba uživati.

Hvala mom anđelu čuvaru na životnoj snazi i utjesi.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	2
2.2. Halogenska veza	3
2.2.1. <i>Halogenska veza kroz povijest</i>	3
2.2.2. <i>Priroda halogenske veze i njene karakteristike.....</i>	4
2.2.3. <i>Međuhalogeni kontakti.....</i>	5
2.2.4. <i>Donori halogenske veze</i>	6
2.2.5. <i>Akceptori halogenske veze</i>	8
2.3. Višekomponentni sustavi.....	8
2.3.1. <i>Supramolekulske arhitekture višekomponentnih sustava povezanih halogenskim vezama.....</i>	10
2.4. Kokristali	11
2.4.1. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala.....</i>	11
2.4.2. <i>Sinteza kokristala iz otopine</i>	13
2.4.3. <i>Metaloorganski kokristali koji sadrže neutralne organske donore halogenske veze</i>	15
2.5. Pretraga baze strukturnih podataka.....	17
2.5.1. <i>Koordinacijski spojevi kobalta.....</i>	17
2.5.2. <i>Analiza topičnosti di- i trijodperfluoriranih donora halogenske veze</i>	20
2.5.3. <i>Višekomponentni sustavi donora halogenske veze i koordinacijskih spojeva.....</i>	22
2.5.4. <i>Metaloorganski kokristali donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena izravno vezanog na prijelazni metal.....</i>	23
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	25
3.1.1. <i>Akceptori halogenske veze - priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II).....</i>	25
3.1.1. <i>Donori halogenske veze</i>	27
3.2. Priprava kokristala	28
3.2.1. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala.....</i>	28
3.2.2. <i>Kristalizacija kokristala iz otopine</i>	29
3.3. Instrumentne metode.....	34
3.3.1. <i>Difrakcija rendgenskoga zračenja na praškastom uzorku.....</i>	34

3.3.2. Difrakcija rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu	34
3.3.3. Metode termičke analize	35
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II).....	36
4.1.1. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja 1 s donorima halogenske veze	38
4.1.2. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja 2 s donorima halogenske veze	40
4.1.3. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja 3 s donorima halogenske veze	43
4.2. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kokristala.....	46
4.2.1. Strukture kokristala s <i>14tfib</i>	47
4.2.2. Strukture kokristala s <i>13tfib</i>	49
4.2.3. Strukture kokristala s <i>135tfib</i>	50
4.2.4. Geometrija halogenske veze u pripremljenim kokristalima.....	53
4.3. Rezultati termogravimetrijske analize	54
§ 5. ZAKLJUČAK	56
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	58
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	59
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

TETRAEDARSKI KOORDINACIJSKI SPOJEVI VRSTE CoX_2L ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ i I) KAO AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE U METALOORGANSKIM KOKRISTALIMA

Laura Čehulić

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije koordinacijskih spojeva vrste CoX_2L (gdje je $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I , a $\text{L} = 6,6'$ -dimetil-2,2'-bipiridin) i perhalogeniranih donora halogenske veze, s ciljem izučavanja mogućnosti nastajanja kokristala s metaloorganskom podjedinicom te uspoređivanja akceptorskog potencijala halogenidnih iona koordiniranih na metalni centar za ostvarivanje halogenske veze. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine priređeno je sedam novih kokristala koji su okarakterizirani difrakcijom rendgenskoga zračenja na praškastom uzorku, difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu i termogravimetrijskom analizom. U svim strukturno okarakteriziranim kokristalima utvrđeno je kako je halogenska veza $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I) dominantna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog spoja kao donora halogenske veze i halogenidnog liganda koordinacijskog spoja kobalta(II) kao akceptora halogenske veze. Pokazano je i da se korištenjem perhalogeniranih donora različite topičnosti i geometrije može ugadati supramolekulska arhitektura i termička stabilnost dobivenih produkata.

(99 stranica, 57 slika, 26 tablica, 97 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, kristalizacija, kristalno inženjerstvo, mehanokemijska sinteza

Mentor: izv. prof. dr. sc. D. Cinčić

Neposredni voditelji: dr. sc. Katarina Lisac i dr. sc. Vinko Nemeč

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
 2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 13. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

TETRAHEDRAL COORDINATION COMPOUNDS CoX_2L ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ AND I) AS HALOGEN BOND ACCEPTORS IN METAL–ORGANIC COCRYSTALS

Laura Čehulić

Within this master thesis, the possibility of cocrystallization of coordination compound CoX_2L ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I , $\text{L} = 6,6'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine) and perhalogenated halogen bond donors was examined, with the aim of studying the plausibility of cocrystal formation with a metal-organic subunit and comparing the ability of the halide ions coordinated to the Co(II) metal center to act as a halogen bond acceptor. Seven new cocrystals were synthesized by mechanochemical synthesis and crystallization from solution. The obtained products were characterized by powder and single crystal X-ray diffraction, and by thermogravimetric analysis. Structural analysis of the cocrystals revealed that the dominant supramolecular interactions are $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ halogen bonds ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I) formed between the iodine atom of the halogen bond donor and the halogen ligand of the cobalt(II) coordination compound as a halogen bond acceptor. The results of this study also demonstrate the possibility of altering supramolecular architectures and thermal stabilities of the products by utilizing donors featuring different geometries and toxicities.

(99 pages, 57 figures, 26 tables, 97 references, original in Croatian)

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

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

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Supervisors: Dr. Katarina Lisac and Dr. Vinko Nemeč

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: February 13th, 2023

§ 1. UVOD

Halogenska veza privlačna je nekovalentna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule.¹ Nukleofilni dio najčešće je atom koji posjeduje nespareni elektronski par, π sustav ili anion. Posljednjih dvadesetak godina brojna istraživanja usmjerena su na izučavanje halogenskih veza u kristalnome inženjerstvu metaloorganskih krutina.² Uz izučavanje jednokomponentnih sustava u novije vrijeme razvilo se kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava s ciljem pripreme novih materijala željenih fizičkih i kemijskih svojstava.³ U takvim materijalima metaloorganski spojevi mogu biti upotrijebljeni kao akceptori halogenske veze na nekoliko različitih načina. Najnovija istraživanja pokazala su da su neutralni metaloorganski spojevi koji sadrže halogenidne ligande kao akceptore halogenske veze pouzdani građevni blokovi u dizajnu i sintezi metaloorganskih kokristala s perhalogeniranim aromatomima kao donorima halogenske veze.⁴

U ovome diplomskom radu istražena je mogućnost pripreme metaloorganskih kokristala odabranih perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta (II) s ciljem izučavanja akceptorskoga potencijala halogenidnih iona koordiniranih na metalni centar kobalta za ostvarivanje halogenske veze. Za istraživanje kokristalizacije, kao akceptori halogenske veze odabrana su tri koordinacijska spoja vrste CoX_2L (gdje je $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I , a $\text{L} = 6,6'$ -dimetil-2,2'-bipiridin), a kao donori halogenske veze odabrana su tri perfluorirana spoja: tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,4-dijodbenzen te trifluor-1,3,5-trijodbenzen. Odabrani donori razlikuju se po broju i rasporedu atoma joda u molekuli što može znatno utjecati na njihovu topičnost u strukturama kokristala koje tvore.

Priprava kokristala provedena je mehanokemijskom sintezom iz odgovarajućega koordinacijskog spoja i donora halogenske veze, a jedinični kristali pripravljeni su kristalizacijom iz otopine. Produkti su okarakterizirani difrakcijom rendgenskoga zračenja na praškastome uzorku i difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnome kristalu, a njihova termička postojanost određena je termogravimetrijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno je inženjerstvo interdisciplinarno znanstveno područje usmjereno na pripravu i dizajn novih kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava te na izučavanje nastajanja međumolekulskih interakcija u kristalima.⁵ Početci kristalnoga inženjerstva sežu do sredine prošloga stoljeća kad je G. M. J. Schmidt tijekom svojih fotokemijskih istraživanja uočio potrebu za razvojem teorije pakiranja molekula u kristalima te je uveo pojam „kristalnoga inženjerstva“.⁶ Glavni je cilj kristalnoga inženjerstva temeljem poznavanja ostvarivih međumolekulskih interakcija predvidjeti kristalno slaganje molekula u prostoru kako bi se modifikacijom kristalne strukture mogla ugađati svojstva tvari.⁷ U novosintetiziranim kristalnim materijalima zato se proučavaju priroda, selektivnost i jakost međumolekulskih interakcija u svrhu razumijevanja načina na koji se molekule pakiraju u kristale.

Međumolekulske interakcije obuhvaćaju velik broj različitih vrsta privlačnih i odbojnih sila koje djeluju između molekula, a možemo ih podijeliti na jake i slabe nekovalentne interakcije. Jake i usmjerene nekovalentne interakcije, poput vodikove i halogenske veze, određuju kako će se molekule povezati u kristalnoj strukturi, dok slabe interakcije, poput disperznih sila, utječu na stabilnost samoga kristala. U kristalnome inženjerstvu, u izgradnji supramolekulskih struktura, vodikova je veza najčešće korištena vrsta međumolekulske interakcije čija je uloga do danas jako dobro istražena. Za razliku od vodikove veze halogenska veza i njezin potencijal u kontekstu kristalnoga inženjerstva dugo je bio nepoznat. Danas je halogenska veza dobro prepoznata u sintezi i dizajnu funkcionalnih materijala, a njezina uloga u kristalnome inženjerstvu sve je češća tema istraživanja brojnih istraživačkih grupa.^{8,9}

2.2. Halogenska veza

2.2.1. Halogenska veza kroz povijest

Istraživanje halogenske veze seže do prije 200 godina kad je 1814. godine francuski kemičar Jean-Jacques Colin pomiješao plinoviti amonijak i jod stvarajući tekućinu metalnoga sjaja. Zahvaljujući Colinovu istraživanju, pedeset godina kasnije znanstvenik Frederick Guthrie uspostavio je i detaljno opisao prvi molekulski koordinacijski spoj povezan halogenskom vezom između molekule joda i amonijaka.^{10,11} Značajan napredak u razumijevanju prirode halogenske veze kao međumolekulske interakcije dogodio se 50-ih godina prošloga stoljeća zahvaljujući revolucionarnim otkrićima O. Hassela i R. S. Mullikena. Hassel i suradnici strukturno su okarakterizirali niz molekulskih krutina u kojima su uspostavljene interakcije između molekula joda ili broma i molekula otapala koje sadrže dušikove ili kisikove atome¹². Mulliken je promjene boja u otopinama joda i broma u benzenskim otapalima, alkoholima i ketonima objasnio kao posljedicu međumolekulskoga prijenosa naboja.¹³

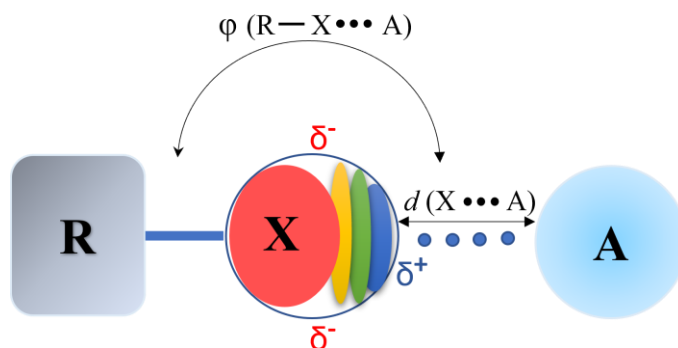


Slika 1. Odd Hassel, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1969. godine („atom halogena može biti elektrofil“)¹⁴

U literaturi se ova međumolekulska interakcija može naći pod raznim nazivima poput engl. „*bumps-in hollow*” ili „*pairs-in-pocket*”.¹⁵ Međutim, 1983. godine prvi su put, u revijalnome radu M. Dumasa, J. M. Gomela i M. Guerina, rezultati istraživanja ove međumolekulske interakcije u otopini, plinskome i čvrstome stanju objedinjeni pod pojmom halogenska veza.¹⁶ Procvat i značajan interes za istraživanja halogenske veze dogodio se 90-ih godina prošloga stoljeća u radovima Legona, Metrangola i Resnatija. Dok je Legon istraživao halogensku vezu u otopini i plinskoj fazi¹⁷, Resnati i Metrangolo uveli su uporabu halogenske veze u kristalno inženjerstvo.¹⁸

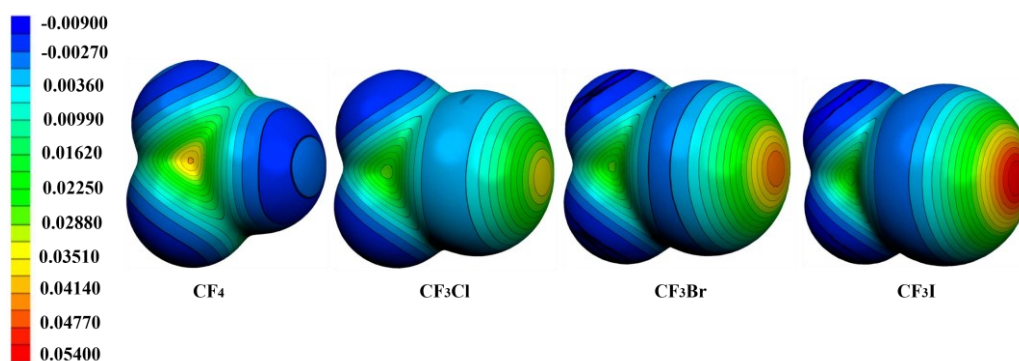
2.2.2. Priroda halogenske veze i njene karakteristike

Halogenska veza privlačna je nekovalentna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnoga dijela halogenoga atoma i nukleofilnoga dijela iste ili druge molekule.¹ Shematski se halogenska veza može označiti $R-X\cdots A$, gdje je X atom halogena, R je atom kovalentno vezan na atom halogena, a A je donor elektrona. Geometrija halogenske veze opisuje se dvama geometrijskim parametrima: udaljenošću od halogenoga atoma do akceptora $d(X\cdots A)$ te kutom $\varphi(R-X\cdots A)$ (slika 2). Vrste koje sadrže nukleofilni dio nazivamo akceptorima halogenske veze. Akceptori su halogenske veze (A) Lewisove baze, odnosno atomi, ioni ili funkcijske skupine negativnoga elektrostatskog potencijala (npr. N, O, S, Se, Cl, Br, I, π sustav, P, As, Sb, F^- , Cl^- , Br^- , I^-).² Vrste koje sadrže polarizabilni halogeni atom nazivamo donorima halogenske veze (Lewisove kiseline). Donorski atom halogena (X) najčešće je kovalentno vezan na fragment molekule ili iona ($R = C, N, Cl, Br, I$) koji sadrži polarizirajuće elektron-odvlačeće skupine.¹⁹ U takvome sustavu pozitivniji dio atoma halogena nalazi se u produžetku kovalentne veze zbog čega dolazi do nastanka tzv. „ σ -šupljine”, odnosno područja smanjene elektronske gustoće na halogenome atomu.²⁰



Slika 2. Shematski prikaz halogenske veze ($R = C, N, Cl, Br, I$; $X = Cl, Br, I$; $A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, \pi$ sustav, P, As, Sb...)

Sva četiri atoma halogena (F, Cl, Br, I) mogu biti donori halogenske veze, a jakost donora halogenske veze ovisi o polarizaciji halogenoga atoma te o prisustvu elektron-odvlačećih skupina kemijske vrste na koju je vezan. Što je veća σ -šupljina na halogenome atomu, to je on bolji donor. Stoga jačina halogenske veze raste s povećanjem radijusa, odnosno polarizabilnosti halogenoga atoma ($F \ll Cl < Br < I$, slika 3).²

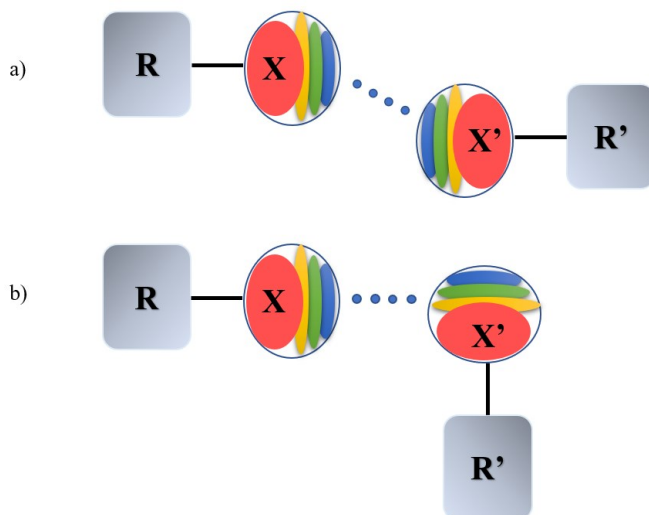


Slika 3. Elektrostatski potencijal u Hartree-ima mapiran na izoplohu elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0,001$ elektron Bohr⁻³) u molekulama perfluoriranih halogenalkana (CF₄, CF₃Cl, CF₃Br, CF₃I). Slika je obrađena i preuzeta iz reference 2.

Glavne su karakteristike halogenske veze njezina jakost, mogućnost ugađanja jakosti veze i usmjerenost u prostoru.²¹ Jakost halogenske veze izražava se preko pripadajuće vrijednosti energije koju posjeduje, a može varirati u rasponu od oko 10 kJ mol⁻¹ (slaba veza) do oko 150 kJ mol⁻¹ (jaka veza).² Mnoga eksperimentalna istraživanja pokazala su da se jakost halogenske veze može ugoditi izmjenom vrste atoma donora i njegove okoline te odabirom akceptora halogenske veze. Pokazano je da jakost halogenske veze raste s porastom radijusa atoma halogena u nizu F \ll Cl < Br < I, a odabirom boljega donora halogenske veze moguće je ugađati stabilnost i svojstva kristala.²² Također, u nastajanju halogenske veze i ugađanju njezine jakosti bitnu ulogu ima Lewisova bazičnost akceptora halogenske veze koja je uvjetovana njegovom molekulskom okolinom. Što je akceptor halogenske veze jača Lewisova baza, to će nastati jača halogenska veza.²³ Zahvaljujući lokaliziranosti σ -šupljine koja se javlja kao posljedica specifične raspodjele elektronske gustoće oko atoma donora, halogenska veza odlikuje se usmjerenošću s kutom R–X \cdots A bliskim 180°. Kratke i jake halogenske veze imaju veću usmjerenost u prostoru. Smanjivanjem polarizabilnosti donora halogenske veze opada njezina usmjerenost.²⁴

2.2.3. Međuhalogeni kontakti

Međuhalogeni kontakt je međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između dva atoma halogena. Shematski se međuhalogeni kontakti mogu prikazati kao R–X \cdots X'–R' gdje su X i X' atomi halogena, a R i R' su atomi kovalentno vezani na atome halogena X, odnosno X'. S obzirom na geometriju interakcije R–X \cdots X'–R, možemo razlikovati dvije vrste: I i II (slika 4).²⁵



Slika 4. Shematski prikaz interhalogenih kontakata R-X...X'-R' a) vrsta I i b) vrsta II

U međuhalogenoj interakciji vrste I dva halogena atoma prilaze jedan drugomu pri približno jednakome kutu čime dolazi do umanjivanja odbijanja naboja na polariziranim atomima uslijed gustoga pakiranja molekula u kristalnoj strukturi. Međuhalogeni kontakt vrste I zato se ne smatra halogenskom vezom.

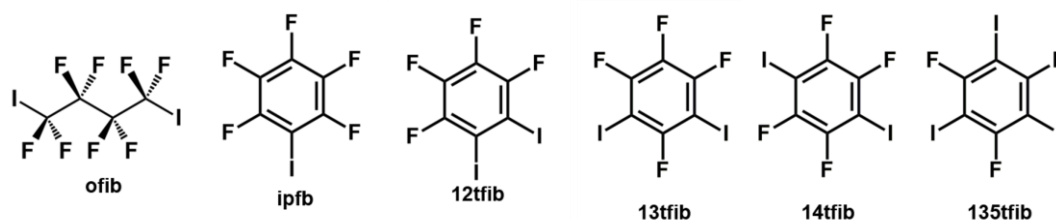
U međuhalogenoj interakciji vrste II jedan halogeni atom svojom σ -šupljinom prilazi području povećane elektronske gustoće drugoga halogenog atoma. Tako nastaje halogenska veza između elektrofilnoga dijela atoma halogena u ulozi donora halogenske veze i nukleofilnoga dijela drugoga atoma halogena u ulozi akceptora halogenske veze.²⁶

2.2.4. Donori halogenske veze

Kako su posljednjih dvadesetak godina brojna istraživanja usmjerena na izučavanje halogenskih veza u kristalnome inženjerstvu binarnih kristala, tako je i lista poznatih donora halogenske veze u stalnome porastu. Donori halogenske veze mogu biti monotopični ili politopični, ovisno o tome sudjeluju li u nastajanju jedne ili više halogenskih veza. Koliko će veza nastati, ovisi o broju donorskih skupina na molekuli donora, kao i o njihovu prostornome rasporedu te afinitetu donorske skupine za stvaranje halogenske veze. S porastom radijusa atoma halogena te elektron-odvlačećeg karaktera atoma ili skupine na koju je halogeni atom vezan, povećava se jačina donora halogenske veze.²⁴ Kao donori halogenske veze najčešće se rabe dvoatomne molekule halogenih elemenata, raznovrsni alifatski i aromatski spojevi s polariziranim atomom halogena, a u novije vrijeme i brojni koordinacijski spojevi s halogenim

atomom na periferiji liganda. Alifatski i aromatski donori halogenske veze mogu se prema vrsti podijeliti na halogenalkane i halogenarene, halogenalkene i halogenalkine te perfluorirane halogenalkane i perfluorirane halogenarene.^{1,2}

Skupina perfluoriranih halogenalkana i halogenarena najzastupljenija je među donorima halogenske veze prvenstveno zbog prisutnosti atoma fluora vezanih na okosnicu molekule, što za posljedicu ima povećanje σ -šupljine na halogenim atomima. Također, predstavnici ove skupine slabo su reaktivni i prema tome stabilni u uobičajenim uvjetima kokristalizacije u otopini ili u čvrstome stanju. Zahvaljujući svojim karakteristikama ova skupina donora pokazala se veoma pouzdanom u ostvarivanju halogenske veze u kokristalima s različitim akceptorima. Kao donori halogenske veze najčešće su korišteni perfluorirani halogenalkani jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i oktafluor-1,4-dijodbutan (**ofib**) te konstitucijski izomeri dijodtetrafluorbenzena, tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**) i tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), i trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**) (slika 5). Oni se razlikuju po broju i rasporedu atoma joda u molekuli što može znatno utjecati na njihovu topičnost u strukturama kokristala koje tvore. Jodpentafluorbenzen je monotopični donor halogenske veze jer sadrži samo jedan atom joda koji je donor halogenske veze. Konstitucijski izomeri **12tfib**, **13tfib** i **14tfib**, koji sadrže dva atoma joda, mogu biti ditopični donori halogenske veze, kao i molekula **ofib**. Molekula **135tfib** može biti tritopični donor halogenske veze jer ima tri atoma joda kao potencijalne donore halogenske veze. Međutim, u različitim sustavima s politopičnim donorima halogenske veze neće svaki donorski atom nužno sudjelovati u ostvarivanju halogenske veze. Naime, vezanjem molekule akceptora na jedan od donorskih atoma molekule politopičnog donora halogenske veze dolazi do pada kiselosti ostalih donorskih atoma. Zbog toga ostali donorski atomi ili ne sudjeluju u nastajanju halogenske veze ili tvore znatno slabije halogenske veze s molekulama akceptora.²⁷



Slika 5. Strukturne formule perhalogeniranih donora halogenske veze **ofib**, **ipfb**, **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**

2.2.5. Akseptori halogenske veze

Akseptorima halogenske veze smatraju se atomi, ioni te neutralne ili nabijene molekule ili fragmenti molekule koji djeluju kao Lewisove baze, odnosno kao donori elektrona.^{2,19} Najčešće se rabe nukleofilni atomi ili ioni koji posjeduju slobodan elektronski par poput atoma N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As, Sb, te iona F^- , Cl^- , Br^- , I^- , odnosno π sustava u alkenima, alkinima i arenima.³ Akseptori mogu biti monotopični ili politopični ovisno o tome posjeduju li jedno ili više mjesta koja mogu sudjelovati u stvaranju halogenskih veza. Pogodnost pojedinih akseptorskih skupina za ostvarivanje halogenske veze ovisi o prirodi molekule donora halogenske veze, a dokazano je da sparivanje ide u skladu s principom tzv. tvrdih i mekih kiselina i baza. Bolji akseptori halogenske veze bit će Lewisove baze kojima odgovara niža vrijednost pK_b ^{28,29} dok će bolji donori halogenske veze biti Lewisove kiseline s nižim vrijednostima pK_a .³⁰ Uočeno je da bazičnost najčešće korištenih akseptorskih atoma opada u nizu $N > P \approx Se > S > I \approx O > Br > Cl > F$.^{4,28,29}

U literaturi su se koordinacijski spojevi pokazali kao dobri akseptori halogenske veze. Akseptorski atom koordinacijskog spoja može se nalaziti na periferiji liganda ili biti vezan na metalni centar.² U nekim slučajevima središnji metalni ion koordinacijskoga spoja može biti akceptor halogenske veze. Najnovija istraživanja pokazala su da su neutralni metaloorganski spojevi koji sadrže halogenidne ligande kao akceptore halogenske veze pouzdani građevni blokovi u dizajnu i sintezi metaloorganskih kokristala s perhalogeniranim aromatom kao donorima halogenske veze. U nekim od tih istraživanja kao akseptori halogenske veze izučavani su metaloorganski koordinacijski spojevi vrste CoL_2Cl_2 ³¹, koordinacijski spojevi vrste $Ru(bpy)_2(CO)_2X_2$ ($X = Cl, Br$ i I)³² i $CpFe(CO)_2X$ ($Cp =$ ciklopentadien; $X = Cl, Br, I$)³³ te metaloorganski koordinacijski spojevi vrste $[Ru(CNtBu)_4X_2]$ ($X = Cl, Br, I$)³⁴.

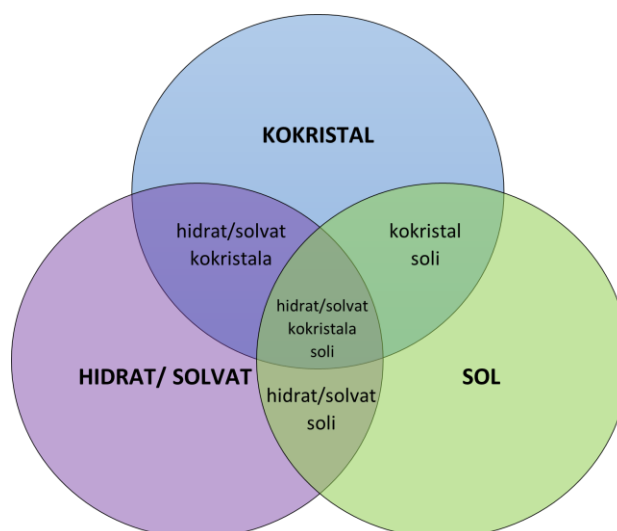
2.3. Višekomponentni sustavi

Molekulski su kristali tvori građene od neutralnih ili nabijenih molekula čija stabilnost i struktura ovise o kompleksnoj mreži međumolekulskih interakcija između molekula od kojih su građeni.³⁵ Predmet su brojnih istraživanja u području kristalnoga inženjerstva, a prema svom sastavu mogu se podijeliti na jednokomponentne i višekomponentne sustave. Kristalna struktura jednokomponentnoga sustava sadrži samo jednu vrstu molekula, dok kristalna struktura višekomponentnoga sustava sadrži dvije ili više različitih molekula.³⁶ Posljednjih 30-

ak godina višekomponentni su sustavi predmet brojnih istraživanja radi dobivanja materijala sa željenim magnetskim, optičkim ili električnim svojstvima.

Ovisno o vrsti molekule koje ih čine i prirodi interakcija kojima se one povezuju, višekomponentni se kristali dijele u tri glavne skupine: kokristale, solvate i soli. Problem klasifikacije kokristala i solvata desetljećima je bio predmet rasprave unutar znanstvene zajednice koja se bavi kristalnim inženjerstvom.^{19,37,38,39} Prema zasad prihvaćenoj definiciji, kokristali i solvati podrazumijevaju sustave građene od dviju ili više neutralnih komponenti koje se nalaze u istoj jediničnoj ćeliji. Pojedine komponente kokristala nazivaju se koformerima i oni su u većini slučajeva pri sobnim uvjetima krutine, dok se solvatima smatraju kristalne tvari koje u svojoj strukturi sadrže barem jednu komponentu koja je pri sobnim uvjetima krutina i jednu koja se nalazi u tekućem stanju.⁴⁰ Iako se ova definicija naizgled čini logička, postoje neke iznimke koje joj se protive. Naime, u literaturi postoje brojni primjeri kokristala koji su nastali reakcijom krutine i tekućine, a poznati su i primjeri kokristala koji su priređeni miješanjem dviju tekućina.⁴¹ Stoga je predloženo nekoliko rješenja problema razlikovanja kokristala i solvata. Jedno od njih predlaže da se solvati smatraju podskupom kokristala, dok drugo rješenje podrazumijeva provođenje termičkih istraživanja te detaljnu analizu međumolekulskih interakcija u takvim sustavima.⁴² Unatoč opisanim rješenjima problem klasifikacije kokristala i solvata i dalje ostaje predmetom brojnih rasprava znanstvenih zajednica. Soli pripadaju trećoj skupini višekomponentnih sustava, a građene su od iona, odnosno nabijenih atoma i/ili molekula. Razlikujemo ih od kokristala prema položaju protona između kiseline i baze koji se može odrediti difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnome kristalu, spektroskopijom NMR ili difrakcijom neutronskega zračenja u jediničnome kristalu.^{43,44}

Tri glavne skupine višekomponentnih sustava moguće je dalje kombinirati pri čemu dolazi do izgradnje složenijih višekomponentnih kristala. Ako se molekule otapala ugrade u kristalnu strukturu kokristala, odnosno soli, nastat će hidrat/solvat kokristala, odnosno hidrat/solvat soli. Interakcijom soli i neutralne molekule nastat će kokristal soli. Kombinacijom svih triju glavnih skupina nastaje posljednji podskup, hidratizirani/solvatirani oblik kokristala soli.⁴⁴⁻⁴⁶ Na slici 6 prikazana je podjela višekomponentnih sustava.

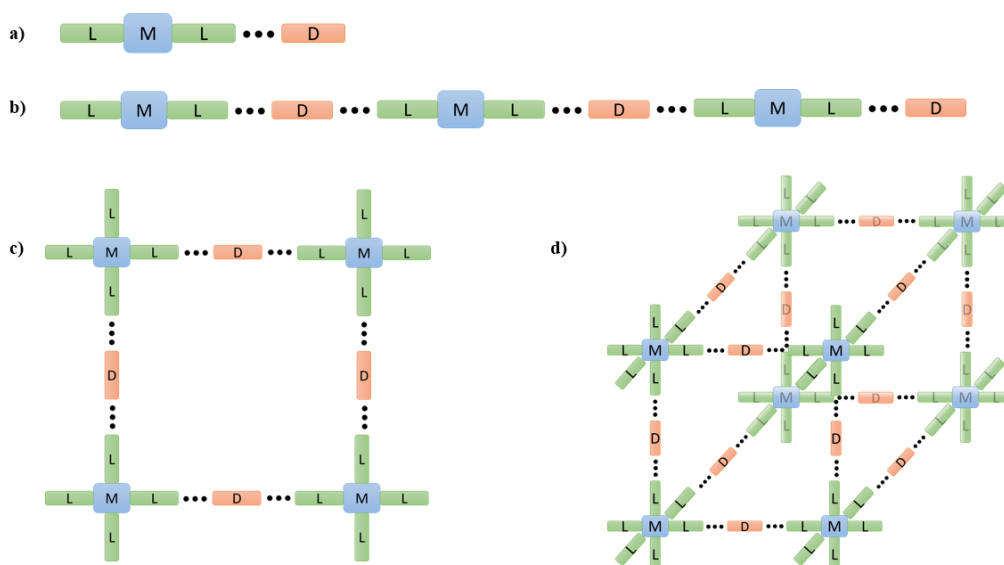


Slika 6. Shematski prikaz podjele višekomponentnih sustava. Slika obrađena i preuzeta iz reference 42.

2.3.1. Supramolekulske arhitekture višekomponentnih sustava povezanih halogenskim vezama

Na temelju načina povezivanja molekula dominantnom međumolekulskom interakcijom, na primjer halogenskom vezom, može se definirati dimenzionalnost supramolekulskih arhitektura. Povezivanje molekula u odgovarajuće supramolekulske arhitekture ovisi o broju donorskih, odnosno akceptorskih mjesta na molekulama, načinu njihova povezivanja te o steričkim faktorima. S obzirom na dimenzionalnost, supramolekulski metaloorganski sustavi u kojima dolazi do ostvarivanja halogenske veze između perhalogeniranih organskih molekula i halogenidnih liganada kompleksne vrste mogu se podijeliti na diskretne motive (0D), lance (1D), dvodimenzijske (2D) i trodimenzijske mreže (3D) (slika 7).

M. C. Etter postavila je pravila za sustave u kojima su molekule povezane vodikovom vezom⁴⁷, ali ona se analogno mogu primijeniti i na halogensku vezu. Na temelju postavljenih pravila očekuje se da će se jaki donor povezati s jakim akceptorom, a da će se slabiji donor povezati sa slabijim akceptorom. Međutim, kod nekih sustava dolazi do steričkih smetnji zbog kojih je dimenzionalnost supramolekulskih arhitektura manja od one maksimalno moguće s obzirom na broj donorskih i akceptorskih mjesta na molekulama u sustavu. Pregledom literature ustanovljeno je da će monotopični donor i monotopični akceptor u pravilu tvoriti diskretne molekulske komplekse povezane halogenskom vezom dok lance u kojima su molekule povezane halogenskom vezom najčešće nalazimo u sustavima koji sadrže ditopične donore i ditopične akceptore. U dizajnu 2D i 3D mreža povezanih halogenskom vezom važnu ulogu imaju višetopični donori, poput molekule **135tfib**.⁴⁸⁻⁵⁰



Slika 7. Shematski prikazi primjera povezivanja molekula u a) diskretni supramolekulski kompleks (0D), b) lanac (1D), c) dvodimenzijisku mrežu (2D) i d) trodimenzijisku mrežu (3D)

2.4. Kokristali

Početak ovog stoljeća javlja se velik interes za istraživanje kokristala zbog mogućnosti ugađanja njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava poput topljivosti, termičke stabilnosti i bioraspoloživosti.^{51,52} Zahvaljujući uvođenju širokoga spektra različitih svojstava, kokristali svoju primjenu pronalaze u farmaceutskoj industriji⁵³, industriji agrokemikalija⁵⁴ i pigmenta⁵⁵.

Osnovne metode sinteze kokristala podrazumijevaju mehanokemijsku sintezu, kristalizaciju iz otopine, kristalizaciju iz taline, sublimaciju te sintezu metodom ubrzanoga starenja. Metoda sinteze bira se ovisno o količini i čistoći uzorka, njegovoj topljivosti i termičkoj postojanosti te o raspoloživome vremenu za sintezu. Za pripremu kokristala najčešće se rabe mehanokemijska sinteza i kristalizacija iz otopine.⁵⁶

2.4.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

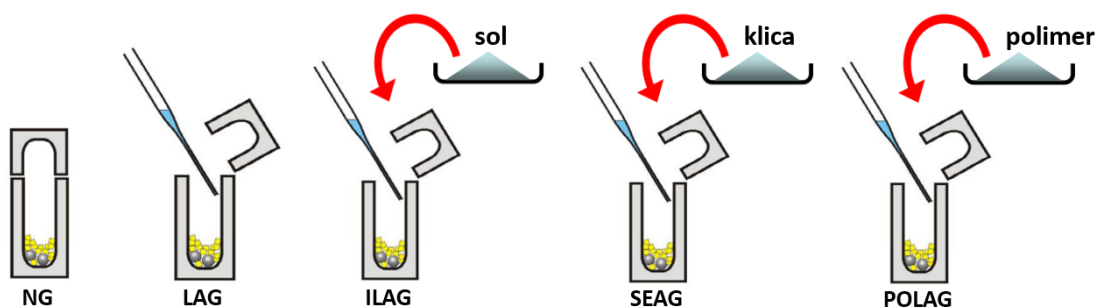
Njemački znanstvenik G. Heinicke predložio je 1984. godine definiciju mehanokemije koja glasi „Mehanokemija je grana kemije koja se bavi kemijskim i fizikalnim transformacijama tvari u svim agregacijskim stanjima induciranim mehaničkom energijom.“⁵⁷, a danas je ona široko prihvaćena. U proteklih 20 godina popularnost mehanokemijske sinteze neprestano raste jer se radi o jednostavnoj, brznoj i ekološki prihvatljivoj metodi kojom se može pripremiti širok spektar kristalnih materijala anorganske ili organske prirode. Mehaničku energiju moguće je

generirati ručnim mljevenjem s pomoću tarionika i tučka ili mehaničkoga kugličnog mlina. Budući da je ručno mljevenje fizički zahtjevno i nije uvijek reproducibilno, u današnje vrijeme najčešća je upotreba vibracijskoga i planetarnoga mlina.^{58,59} U planetarnome mlinu posudice su postavljene uspravno i mljevenje se provodi kružnim gibanjem oko centra mlina te oko osi posudice, dok su u vibracijskome mlinu posudice postavljene u horizontalnome položaju, a mljevenje se provodi njihovim vibriranjem lijevo-desno odabranom frekvencijom.⁶⁰ Reaktanti se stavljaju u posudice koje mogu biti različitoga volumena (5 ili 10 mL) i koje mogu biti izrađene od različitih materijala (teflona, čelika, pleksiglasa...). Zajedno s reaktantima stavljaju se kuglice željenoga broja, promjera, mase i materijala (čelik, teflon, bakar...). U mehanokemijskoj sintezi moguće je ugađati različite parametre: materijal i volumen posudice, vrstu i količinu dodane tekućine, frekvenciju mljevenja, temperaturu te broj, materijal i veličinu kuglica.^{61,62}

Metode mehanokemijske sinteze mogu se podijeliti na mljevenje bez prisutnosti tekućine (engl. *neat grinding*, NG)^{63,64}, tekućinski potpomognuto mljevenje (engl. *liquid-assisted grinding*, LAG)^{63,65}, mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG)⁶⁶, mljevenje potpomognuto dodatkom klica kristalne forme željenoga produkta reakcijskoj smjesi (engl. *seeding-assisted grinding*, SEAG)⁶² i mljevenje potpomognuto polimerom (engl. *polymer-assisted grinding*, POLAG)⁶⁷ (slika 8). Najjednostavnija je metoda mljevenje bez prisutnosti tekućine u kojoj se kruti reaktanti melju bez dodatka tekućine. Ova metoda nije najuspješnija jer nastaju nedovoljno kristalni produkti. Kako bi mehanokemijske reakcije kokristalizacije rezultirale željenim produktom, u reakcijski je sustav često potrebno dodati malu količinu tekućine. Stoga se u mehanokemijskoj sintezi kokristala najčešće rabi metoda mljevenja potpomognutoga tekućinom u kojoj se u smjesu reaktanata dodaje mala količina tekućine.⁵⁶ Dodana tekućina može biti u ulozi lubrikanta, pospješujući difuziju molekula reaktanata, a može biti i u ulozi katalizatora mehanokemijske reakcije u plinovitoj fazi, ovisno o vrsti i svojstvima otapala. Treća je metoda ionima i tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza gdje se uz katalitičku količinu otapala dodaje i katalitička količina jednostavnih soli, što ubrzava reakciju i usmjerava je u određenome smjeru. Kod SEAG metode reaktantima se dodaje klica željenoga polimorfnog produkta kojom se potiče nastanak produkta željene kristalne strukture. Zadnja metoda je polimerom potpomognuta mehanokemijska sinteza gdje se u reakcijsku smjesu dodaje polimer koji ima ulogu katalizatora. Polimorfni ishod ovisi o broju jedinica polimera, odnosno o polarnosti

aditivne vrste te omogućava kontrolu veličine čestica. Smatra se da ova metoda mljevenja eliminira rizik od dobivanja neželjenih solvata.⁶²⁻⁶⁷

Budući da se odabirom mehanokemijske sinteze izbjegava uporaba otapala, izbjegava se i problem topljivosti polaznih tvari, odnosno produkata u određenome otapalu. Zbog toga, i zahvaljujući velikomu broju mogućnosti u odabiru odgovarajućih akceptora i donora halogenske veze, mehanokemijska sinteza pokazala se najučinkovitijom metodom u sintezi kokristala. Međutim, i mehanokemijska sinteza ima svoja ograničenja, a neka od su njih nemogućnost dobivanja jediničnih kristala potrebnih za strukturnu karakterizaciju kao i moguće zaostajanje male količine reaktanata ili nusprodukata uz željeni produkt mehanokemijske reakcije.⁵⁸



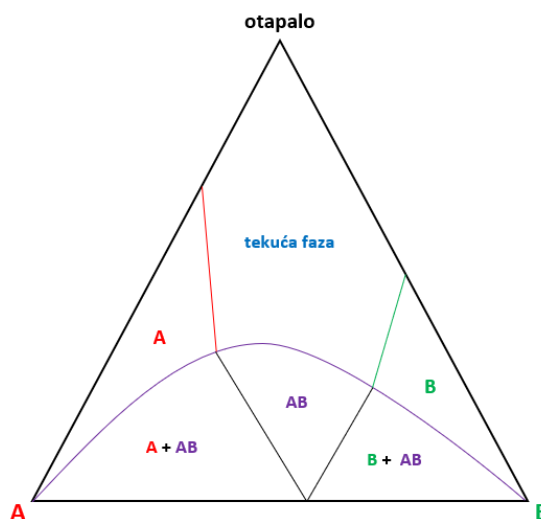
Slika 8. Shematski prikaz različitih metoda mehanokemijske sinteze⁶⁸

2.4.2. Sintaza kokristala iz otopine

Sintaza iz otopine je tradicionalna i najčešće korištena metoda pripreme jediničnih kristala odgovarajućih dimenzija i kvalitete. Glavni je izazov ove metode odabir odgovarajućega otapala ili smjese otapala u kojemu su svi reaktanti podjednako topljivi kako bi u konačnici nastali željeni jedinični kristali kokristala. Da bi došlo do kristalizacije kokristala, potrebno je pripremiti prezasićenu otopinu u odnosu na kokristal, a to je moguće postići hlađenjem otopine, evaporacijom otapala ili dodavanjem protuotapala.^{69,70}

Kako bi se odabrali pogodni uvjeti za kokristalizaciju, preporučuje se prvo proučiti odgovarajući trokomponentni (slika 9) ili višekomponentni fazni dijagram sustava. U njemu je u odnos dovedena topljivost komponenti u određenome otapalu i produkti kristalizacije, ovisno o uvjetima. Međutim, eksperimentalno određivanje trokomponentnoga (a pogotovo višekomponentnoga) faznog dijagrama vrlo je zahtjevno jer iziskuje mnogo vremena i znatan utrošak samih reaktanata i kokristala za ispitivanje njihove topljivosti. Stoga je najbolje rabiti otapalo u kojemu su obje komponentne podjednako dobro topljive kako bi se povećala šansa

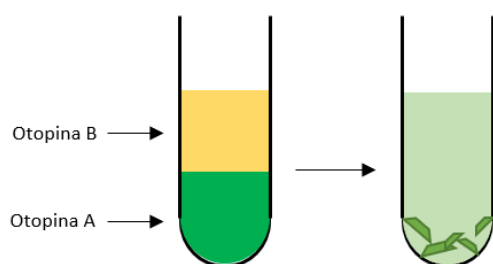
da će kristalizirati željeni produkt, kokristal, a ne polazna komponenta ili smjesa kokristala i polazne komponente.⁷¹ Ako obje tvari nisu podjednako topljive u odgovarajućemu otapalu, onda se na ishod reakcije može utjecati promjenom raznih sintetskih uvjeta poput temperature kristalizacije, oblika i veličine kristalizacijske posude, korištenjem smjesa otapala ili provođenjem difuzije otopina pojedinih reaktanata.



Slika 9. Shematski prikaz trokomponentnog faznog dijagrama. Obojene linije označavaju granice topljivosti komponenata A i B, odnosno kokristala AB u stehiometrijskom omjeru 1:1. Komponenta A je manje topljivosti od komponente B. Slika obrađena i preuzeta iz reference 72.

S obzirom na postavljene uvjete eksperimenta i način postizanja prezasićenoga stanja možemo razlikovati nekoliko metoda kristalizacije: kristalizacija promjenom temperature⁷³, kristalizacija isparavanjem otapala⁷⁴, kristalizacija difuzijom preko plinovite faze⁷⁵ i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze⁷⁶. Najčešće se u praktičnome radu rabi kristalizacija isparavanjem otapala, gdje se prezasićenje postiže povećanjem koncentracije otopljene tvari u otopini uslijed isparavanja otapala. U metodi kristalizacije promjenom temperature prezasićenje otopine postiže se hlađenjem otapala uslijed kojega dolazi do smanjena topljivosti otopljenih komponenti. U metodi kristalizacije difuzijom preko plinovite faze ili preko tekuće faze prezasićeno stanje postiže se dodavanjem protuotapala⁷³⁻⁷⁶, a potrebno je ispuniti dva uvjeta. Tijekom difuzije preko plinovite faze tlak para otapala mora biti niži od tlaka para protuotapala te se otapalo i protuotapalo moraju moći miješati kako bi došlo do difuzije para protuotapala u otopinu komponenti kokristala. U difuziji preko tekuće faze gustoća otapala mora biti veća od gustoće protuotapala te se otapalo i protuotapalo moraju moći miješati kako bi došlo do spore difuzije protuotapala u otopinu komponenti kokristala. Ova metoda uključuje

nastanak kvalitetnih i velikih kristala. Shematski prikaz difuzije preko tekuće faze prikazan je na slici 10.



Slika 10. Prikaz tijeka difuzije preko tekuće faze s dvije otopine, A i B. Otopina A je veće gustoće od otopine B.

2.4.3. Metaloorganski kokristali koji sadrže neutralne organske donore halogenske veze

Sinteza višekomponentnih kristala koji sadrže metaloorganske jedinice jedna je od atraktivnih tema u kristalnome inženjerstvu, a pretražujući literaturu pokazalo se da su najmanje istraživani metaloorganski kokristali neutralnih donora halogenske veze i metaloorganskih spojeva koji sadrže akceptorske skupine.¹⁹ Metaloorganski kokristali u kojima halogenska veza povezuje neutralne organske donore halogenske veze i metaloorganske spojeve kao akceptora mogu se podijeliti u nekoliko skupina ovisno o vrsti akceptorske skupine i metalne podjedinice.

Najbolje istražena skupina akceptora obuhvaća halogenide i pseudohalogenide vezane na metalni centar. Istražujući ovu skupinu, Torubaev i suradnici napravili su seriju kokristala s koordinacijskim spojem $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{X}$ (Cp = ciklopentadien; X = Cl, Br, I) kao akceptorom halogenske veze i molekulom **14tfib**. Pokazali su dominaciju halogenidnih liganada kao akceptora halogenske veze u odnosu na karbonilnu skupinu jer se u svim dobivenim kokristalima halogenska veza ostvarila s halogenidnim ligandom.⁷⁷ Nešto su kasnije Rissanen i njegovi suradnici napravili seriju kokristala u kojima halogenska veza povezuje donora **14tfib** i akceptor halogenske veze, koordinacijski spoj vrste $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br i I). Ovim istraživanjem pokazano je da su kokristali $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2](\text{14tfib})_2$ i $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{Br}_2](\text{14tfib})_2$ izomorfni te da su organometalne jedinice povezane s donorom halogenske veze u cik-cak lance preko sintona $\text{Ru}-\text{X}\cdots\text{I}-\text{C}$ (X = Cl, Br). Kod kokristala $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{I}_2](\text{14tfib})$ pokazano je povezivanje jednoga joda koordiniranoga na metalni centar s donorom halogenske veze u ravne lance.⁷⁸ U novije vrijeme značajan doprinos izučavanju navedene skupine kokristala ostvaren je istraživanjem u kojemu je ispitana mogućnost kokristalizacije četiriju koordinacijskih spojeva kobalta(II) opće formule CoCl_2L_2 (L = 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridin, 2-benzoilpiridin, 2-acetilpiridin) i perhalogeniranih donora

halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib**). U pripremljenim kokristalima halogenskim vezama su ostvarene različite supramolekulske arhitekture, od diskretnih supramolekulskih kompleksa do trodimenzijskih mreža.^{79,80}

Druga skupina, kao akceptore halogenske veze izučava kelatirajuće ligande na kojima se nalazi akceptorska skupina. Akceptorska skupina može biti prisutna na periferiji kelatirajućega liganda ili izravno koordinirana na metalni centar. Tako su Cinčić i njegovi suradnici napravili istraživanje kokristalizacije kvadratnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) s iminskim ligandima koji na svojoj periferiji sadrže karbonilnu skupinu. Dobili su niz metaloorganskih kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom $I \cdots O$ koja povezuje atom joda donora i atom kisika karbonilne skupine liganda.⁵⁶ Također su proučavali akceptorska svojstva kisikovih atoma acetilacetonatnih liganada u kokristalima kvadratnih kompleksa bakra(II), paladija(II) i platine(II) te piramidalnih akva kompleksa cinka(II) i vanadija(IV) gdje su pokazali kako kisikovi atomi acetilacetonatnih liganada tvore trocentričnu halogensku vezu s atomom joda ili broma perfluoriranih donora.⁸¹ Kukushkin i suradnici proučavali su još jedan slučaj gdje je akceptorska skupina izravno koordinirana na metalni centar. Oni su otkrili jednodimenzionalni motiv lanca koji je nastao povezivanjem molekula kvadratnog koordinacijskog spoja bakra(II) s dva acetilacetonatna liganda i **14tfib** halogenskom vezom $I \cdots O$.⁸²

Zadnja skupina obuhvaća metalne centre koordinacijskog spoja kao akceptore halogenske veze u metaloorganskim kokristalima. Ova je skupina najmanje istražena, ali postoji nekoliko literaturnih primjera ostvarivanja halogenske veze između atoma donora halogenske veze i metalnoga centra. Dosad su halogenske veze s metalnim centrima kao akceptorima izučavane u metaloorganskim sustavima s niklom(II), rodijem(I), paladijem(II), platinom(II), zlatom(0) i zlatom(I). Najpoznatiji je primjer u literaturi kokristal $[Pt(\text{acac})_2](\text{135tfib})_2$ u kojemu molekule **135tfib** ostvaruju halogensku vezu $I \cdots Pt$.⁸²⁻⁸⁵

2.5. Pretraga baze strukturnih podataka

Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD, verzija 5.42, studeni 2020)³ u rujnu 2022. godine sadržavala je više od 1,1 milijuna skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rendgenskoga i neutronskega zračenja u jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom rendgenskoga zračenja na praškastim uzorcima.⁸⁶ Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest* uz uvjete da su 3D koordinate atoma određene i da u strukturi ne smije biti pogrešaka.

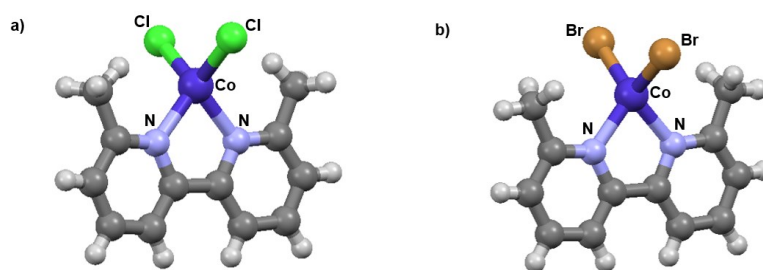
U svrhu ispitivanja mogućnosti nastanka višekomponentnih sustava temeljenih na halogenskim vezama pretraženi su motivi koordinacijskih spojeva kobalta(II), a zatim i perhalogenirani donori halogenske veze korišteni u ovome diplomskom radu: tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**) i trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**). Na temelju rezultata pretrage, provedene prema strukturnim formulama molekula akceptora i donora halogenske veze, napravljena je analiza topičnosti odabranih donora. S obzirom na to da su u ovome diplomskom radu sintetizirani kokristali koordinacijskih spojeva i odabranih donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**), dodatno je napravljena pretraga baze za sve višekomponentne sustave koji u svojoj strukturi sadrže koordinacijski spoj i neki od odabranih donora halogenske veze. Budući da je i jedan od ciljeva rada usporediti akceptorski potencijal halogenidnih iona izravno vezanih na metalni centar za ostvarivanje halogenske veze, pretraga baze sužena je na strukture kokristala u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekule donora (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) i atoma halogena (Cl, Br i I) izravno vezanog na središnji metalni ion.

2.5.1. Koordinacijski spojevi kobalta

Kobalt se smatra esencijalnim, biogenim mikroelementom koji značajno doprinosi općoj kvaliteti života i održivoj budućnosti. Istraživanja koordinacijskih spojeva kobalta sežu do početka prošloga stoljeća, kada je 1914. godine Alfred Werner otkrio prvi sintetizirani kiralni spoj koji ne sadrži ugljik – *heksol*, koordinacijski spoj kobalta.⁸⁷ U koordinacijskim spojevima kobalt može imati oksidacijsko stanje +IV, +III ili +II, a spojevi s oksidacijskim stanjem kobalta +IV izrazito su nestabilni i rijetki. Za razliku od njih, u najstabilnijem oksidacijskom stanju +II

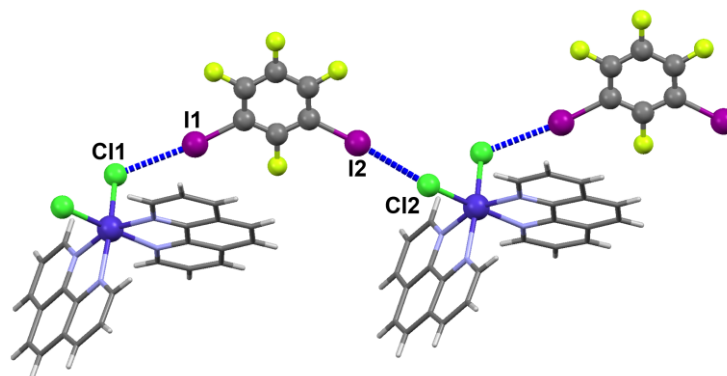
kobalt najčešće tvori spojeve oktaedarske i tetraedarske koordinacije, dok u oksidacijskom stanju +III kobalt uglavnom tvori oktaedarske koordinacijske spojeve.⁸⁸ Ako se koordinacijske spojeve koristi u istraživanju gdje se oni trebaju ukomponirati u supramolekulska arhitekturu važno je odabrati spoj stabilan u otopini i čvrstom stanju.

U bazi strukturnih podataka pretraženi su i odabrani koordinacijski spojevi kobalta(II) korišteni u ovome radu: (6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin)diklorkobalt(II) (**1**), (6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin)dibromkobalt(II) (**2**) i (6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin)dijodkobalt(II) (**3**). Dok za koordinacijski spoj **3** nije pronađen niti jedan podatak, pretraga je u slučaju koordinacijskoga spoja **1** i **2** rezultirala dvama pogodcima, tetraedarskim strukturama KUYHES⁶³ i BENBED⁶⁴ (slika 11).



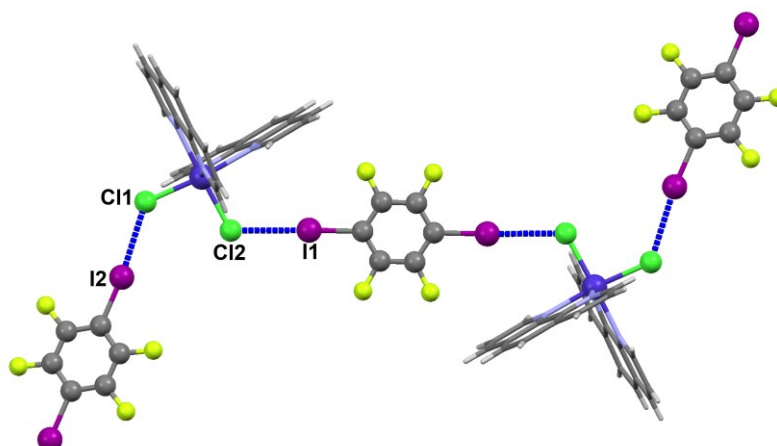
Slika 11. Molekulske strukture koordinacijskih spojeva: a) (6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin)diklorkobalt(II) (KUYHES), b) (6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin)dibromkobalt(II) (BENBED)

Navedeni koordinacijski spojevi odabrani su na temelju prethodnih istraživanja u kojima je opisana sinteza višekomponentnih metaloorganskih sustava gdje se halogenska veza ostvaruje između perhalogeniranih donora i metaloorganskih akceptora.⁸⁰ Pretragom baze pronađeno je nekoliko zanimljivih struktura s kobaltom(II) i donorima halogenske veze **14tfib**, **13tfib** i **135tfib**. U jednoj od pronađenih struktura kobalt(II) je oktaedarski koordiniran s dva kloridna liganda i dvije molekule fenantrolina. Takav koordinacijski spoj s donorem halogenske veze **13tfib** stvara kokristal u stehiometrijskom omjeru 1:1, pri čemu su akceptorski atomi kloridni ligandi izravno vezani na kobalt(II). U ovome kokristalu molekula **13tfib** je ditopičan donor halogenske veze, a povezivanjem donora halogenske veze s klorovim atomima metaloorganske jedinice dolazi do nastanka lanaca molekula povezanih halogenskim vezama $I \cdots Cl$ (slika 12).⁸⁰

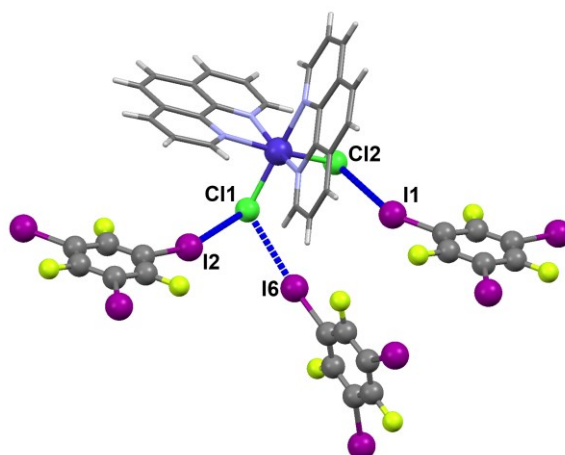


Slika 12. Prikaz kristalne strukture kokristala koordinacijskog spoja kobalta(II) i **13tfib** u kojem su molekule povezane haogenskim vezama I...Cl u lanac (refkod YEYKIZ). Halogenska veza naznačena je plavom bojom.

Daljnjom pretragom baze pronađena je struktura kokristala istog koordinacijskog spoja kobalta(II) s donorom **14tfib** (omjer 1:2 u korist donora) pod refkodom CILZEF, odnosno s donorom **135tfib** (omjer 1:3 u korist donora) pod refkodom YEYKOF (slika 14). U kokristalu CILZEF **14tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze te je povezan sa svakom metaloorganskom molekulom halogenskom vezom I...Cl što kao rezultat ima nastajanje cik-cak lanaca molekula povezanih halogenskom vezom (slika 13).⁸⁰ U strukturi kokristala YEYKOF svaka metaloorganska jedinica uključena je u povezivanje halogenskom vezom tvoreći tri halogenske veze I...Cl između atoma klora izravno vezanog na koordinacijski spoj i tri kristalografski neovisne molekule **135tfib** na način da je jedan atom klora molekule koordinacijskog spoja monofurkirani, a drugi dbifurkirani akceptor halogenske veze.⁸⁰ Prva molekula **135tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze te sudjeluje u stvaranju lanaca povezanih halogenskom vezom.



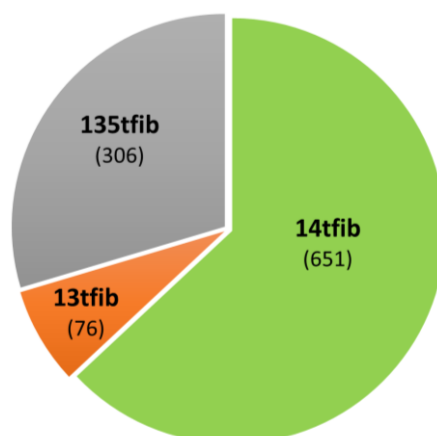
Slika 13. Prikaz kristalne strukture kokristala koordinacijskog spoja kobalta(II) i **14tfib** u kojem su molekule povezane haogenskim vezama I...Cl u lanac (refkod CILZEF). Halogenska veza naznačena je plavom bojom.



Slika 14. Prikaz kristalne strukture kokristala koordinacijskog spoja kobata(II) i **135tfib** u kojem su molekule povezane haogenskim vezama I \cdots Cl (refkod YEYKOF). Halogenska veza naznačena je plavom bojom.

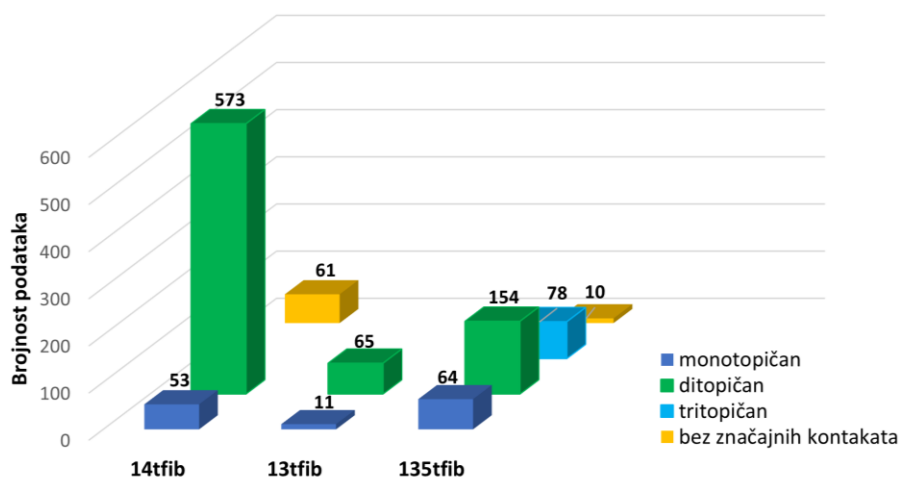
2.5.2. Analiza topičnosti di- i trijodperfluoriranih donora halogenske veze

Perhalogenirani spojevi najčešće su korišteni donori halogenske veze u kristalnome inženjerstvu kokristala zbog svoje komercijalne dostupnosti i dobre stabilnosti. Pretragom kristalnih struktura pohranjenih u bazi napravljena je analiza za tri odabrana donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) prema njihovim strukturnim formulama. Pronađen je 651 unos za kristalne strukture u kojima se nalazi molekula **14tfib**, 76 unosa za kristalne strukture u kojima se nalazi molekula **13tfib** te 306 unosa za kristalne strukture u kojima se nalazi molekula **135tfib** (slika 15).



Slika 15. Raspodjela broja skupova podataka dobivenih analizom tri odabrana donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) prema njihovim strukturnim formulama (u zagradi je prikazan točan broj pronađenih kristalnih struktura pohranjenih u bazi strukturnih podataka CSD³)

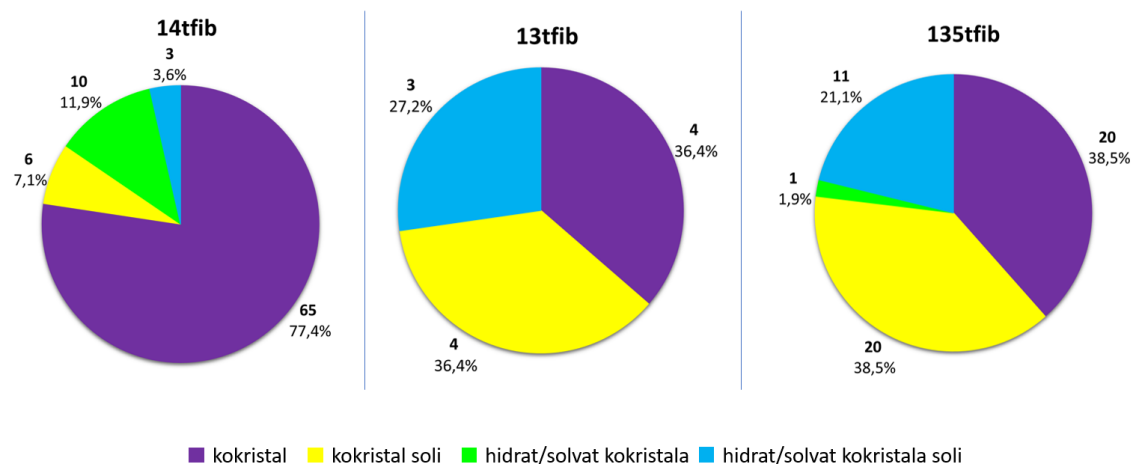
Konstitucijski izomeri **14tfib** i **13tfib** u svojoj strukturi imaju dva atoma joda te mogu imati ulogu ditopičnih donora halogenske veze, ali se razlikuju po rasporedu atoma joda u molekuli što znatno utječe na njihovu topičnost u strukturama koje tvore. Molekula **135tfib** je jedini komercijalno dostupni izomer trijodtrifluorbenzena i može imati ulogu tritopičnoga donora halogenske veze.⁸⁹ Međutim, pretražujući literaturu ustanovljeno je da u molekulama koje mogu biti politopični donori halogenske veze neće nužno svaki donorski atom sudjelovati u nastajanju halogenske veze. Zbog toga je u sljedećemu koraku provedena analiza topičnosti triju odabranih donora koji ostvaruju halogensku vezu s raznovrsnim akceptorskim atomima. U analizi postavljena su dva kriterija za ostvarivanje halogenske veze: udaljenost između atoma joda donora i atoma C, N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As ili Sb mora biti manja od zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma te kut $C-I \cdots A$, gdje je A akceptorski atom, mora biti između 140° i 180° . Radi pretraživanja kontakata s π -sustavom fenilnog fragmenta postavljeno je dodatno ograničenje da je kut između vektora $C-I$ i vektora normale prstena u rasponu od 0° do 20° . Rezultati analize topičnosti pokazali su da je najviše istražena molekula donora **14tfib** koja, zahvaljujući svojem povoljnom linearnom rasporedu atoma joda u molekuli, najčešće ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze. Kod donora **13tfib**, gdje kut između atoma joda iznosi 120° , 85 % molekula prisutnih u bazi ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze. Molekula **135tfib** u većini slučajeva ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze (slika 16).



Slika 16. Raspodjela topičnosti molekula donora halogenske veze: **14tfib**, **13tfib** i **135tfib** u kristalnim strukturama pohranjenim u strukturalnoj bazi podataka CSD³

2.5.3. Višekomponentni sustavi donora halogenske veze i koordinacijskih spojeva

U ovome diplomskom radu napravljena je pretraga za sve višekomponentne sustave koji u svojoj strukturi sadrže koordinacijski spoj i neki od odabranih donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**). Pretraga baze provedena je uz uvjete da u strukturi mora biti prisutan atom prijelaznog metala i da barem jedan atom joda molekule donora ostvaruje halogensku vezu. U analizi su postavljena dva kriterija za ostvarivanje halogenske veze: udaljenost između atoma joda donora i akceptorskog atoma mora biti manja od zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma te kut $C-I\cdots A$, gdje je A akceptorski atom, mora biti između 140° i 180° . Opisanom pretragom pronađeno je 147 kristalnih struktura koje su podijeljene s obzirom na vrstu višekomponentnoga sustava. Najveći broj struktura pronađen je za donor **14tfib** (84 strukture), dok je najmanji broj struktura pronađen za donor **13tfib** (11 struktura). Za donor **135tfib** pronađene su 52 strukture. Analizom raspodjele kristalnih struktura prema vrsti višekomponentnih sustava pronađeno je uvjerljivo najviše kokristala, njih čak 89, dok 30 struktura odgovara kokristalima soli, 17 struktura odgovara solvatima kokristala soli, a preostalih 11 struktura solvatima kokristala (slika 17).

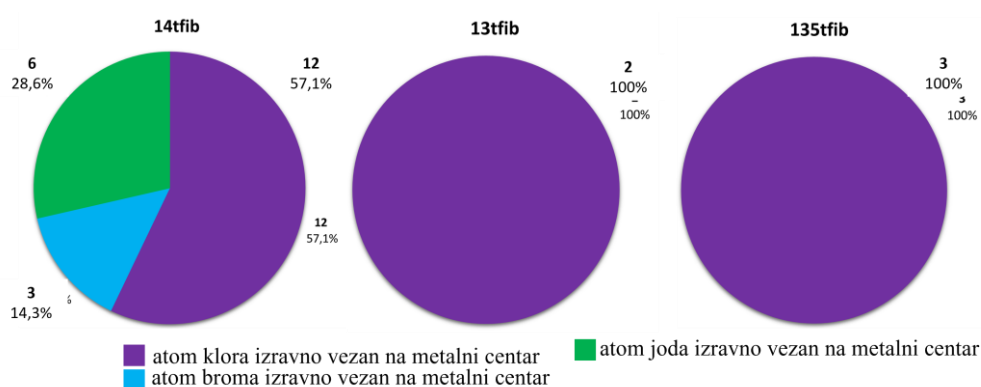


Slika 17. Raspodjela kristalnih struktura prema vrsti višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva s donorima **14tfib**, **13tfib** i **135tfib**

2.5.4. Metaloorganski kokristali donora halogenske veze koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena izravno vezanog na prijelazni metal

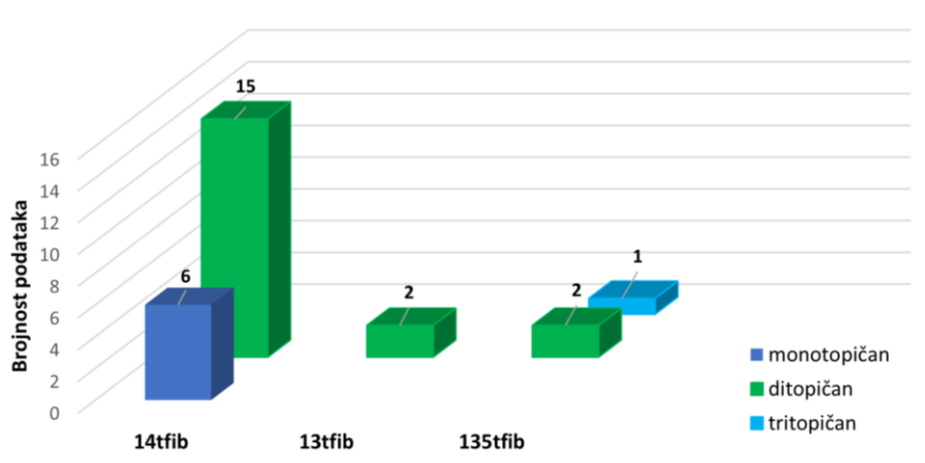
Budući da je cilj ovoga diplomskog rada izučiti mogućnost nastajanja kokristala s metaloorganskom podjedinicom i usporediti akceptorski potencijal halogenidnih iona izravno vezanih na metalni centar za ostvarivanje halogenske veze, pretraga baze sužena je na strukture kokristala u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekule donora (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) i atoma halogena izravno vezanog na središnji metalni ion. Kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzete su udaljenosti između atoma joda molekula donora i atoma Cl, Br ili I vezanog na atom prijelaznog metala manje od zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma te kut $C-I \cdots X$ ($X = Cl, Br$ ili I) koji iznosi između 140° i 180° .

Analizom rezultata dobivenih pretragom baze u slučaju donora **14tfib** pronađena je 21 struktura kokristala, od kojih se u 12 struktura halogenska veza ostvaruje između atoma joda molekule donora i atoma klora izravno vezanog na atom prijelaznog metala, odnosno u 3 strukture između atoma joda i atoma broma izravno vezanog na atom prijelaznog metala. U preostalih 6 struktura halogenska veza se ostvaruje između atoma joda molekule **14tfib** i atoma joda izravno vezanog na atom prijelaznog metala. U slučaju donora **13tfib**, odnosno **135tfib**, pronađene su dvije, odnosno tri, strukture kokristala u kojima je halogenska veza ostvarena između atoma joda molekule donora i atoma klora izravno vezanog na prijelazni metal (slika 18).



Slika 18. Raspodjela struktura kokristala s obzirom na halogensku vezu $I \cdots X$ ($X = Cl, Br$ ili I) koja se ostvaruje između atoma joda molekule donora (**14tfib**, **13tfib** ili **135tfib**) i atoma X izravno vezanog na atom prijelaznog metala

Za pronađene strukture kokristala provedena je dodatna analiza topičnosti za sva tri odabrana donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena vezanoga na atom prijelaznoga metala. Utvrđeno je da su sve tri molekule donora u većini slučajeva ditopični donori, a učestalost broja skupova podataka u kojima su navedene molekule ditopični donori opada u nizu **13tfib** (100 %), **14tfib** (71%), **135tfib** (66 %). Molekula **14tfib** je u 29 % slučajeva monotopičan donor halogenske veze, dok je molekula **135tfib** u 33 % slučajeva tritopičan donor halogenske veze. Na slici 19 prikazana je raspodjela topičnosti tri odabrana donora halogenske veze u kokristalima pohranjenima u strukturnoj bazi podataka CSD³.



Slika 19. Raspodjela topičnosti donora halogenske veze **14tfib**, **13tfib** i **135tfib** u kokristalima koji ostvaruju halogensku vezu s atomom halogena izravno vezanog na prijelazni metal

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

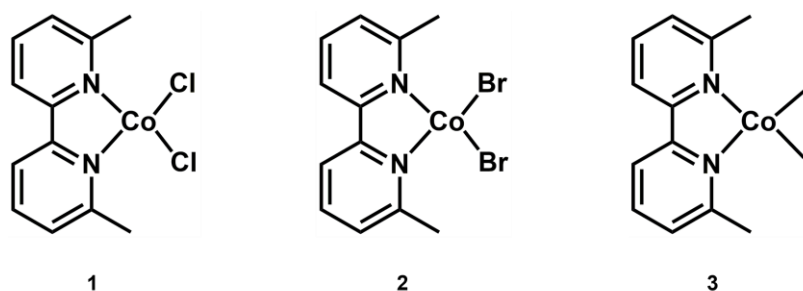
U ovom radu su svi polazni spojevi i otapala za sintezu korišteni bez prethodnog pročišćavanja. Pregled njihovog podrijetla te pripadajućih relativnih molekulskih masa dan je u tablici 1.

Tablica 1. Pregled podrijetla te pripadajućih relativnih molekulskih masa polaznih spojeva i korištenih otapala

Polazni spoj	Proizvođač	M_r
kobaltov(II) klorid heksahidrat	<i>BDH Prolabo</i>	237,93
kobaltov(II) bromid heksahidrat	<i>Acros Organics</i>	326,83
kobaltov(II) jodid	<i>ChemCruz</i>	312,73
6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin	<i>Apollo Scientific</i>	184,24
tetrafluor-1,4-dijodbenzen	<i>Apollo Scientific</i>	401,87
tetrafluor-1,3-dijodbenzen	<i>Apollo Scientific</i>	401,87
trifluor-1,3,5-trijodbenzen	<i>Apollo Scientific</i>	509,77
acetonitril	<i>Fisher Scientific</i>	41,05
etanol	<i>Gram-Mol</i>	46,07
kloroform	<i>Scharlau</i>	119,38
metanol	<i>Carlo Erba</i>	32,04
nitrometan	<i>Merck</i>	61,04
2,2,2-trifluoetanol	<i>Manchester Organics</i>	100,04

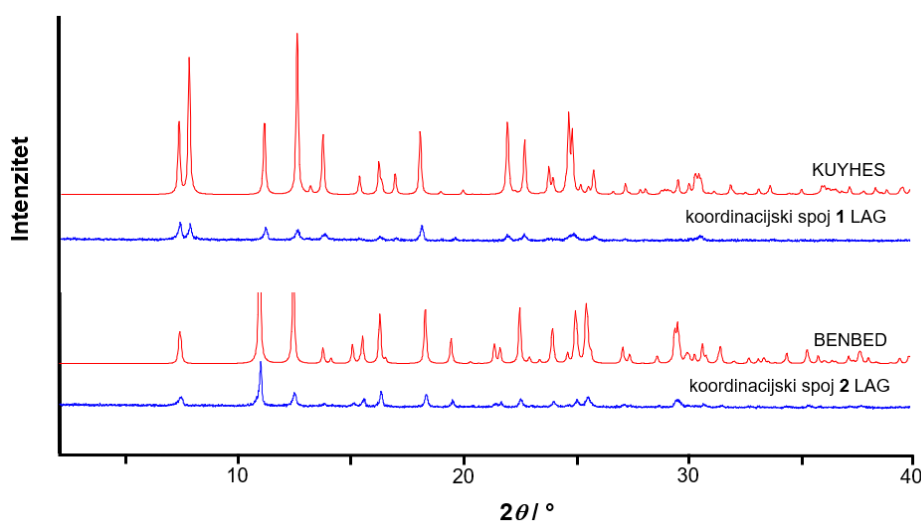
3.1.1. Akseptori halogenske veze - priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II)

Za sintezu koordinacijskih spojeva kobalta(II) (slika 20) korišteni su: kobaltov(II) klorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobaltov(II) bromid heksahidrat ($\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobaltov(II) jodid (CoI_2) i 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin (**6-dmbpy**). Svi koordinacijski spojevi pripremljeni su tekućinom potpomognutim mljevenjem (LAG) pomoću vibracijskog mlina *Retsch MM200*.



Slika 20. Molekulske strukture pripremljenih koordinacijskih spojeva

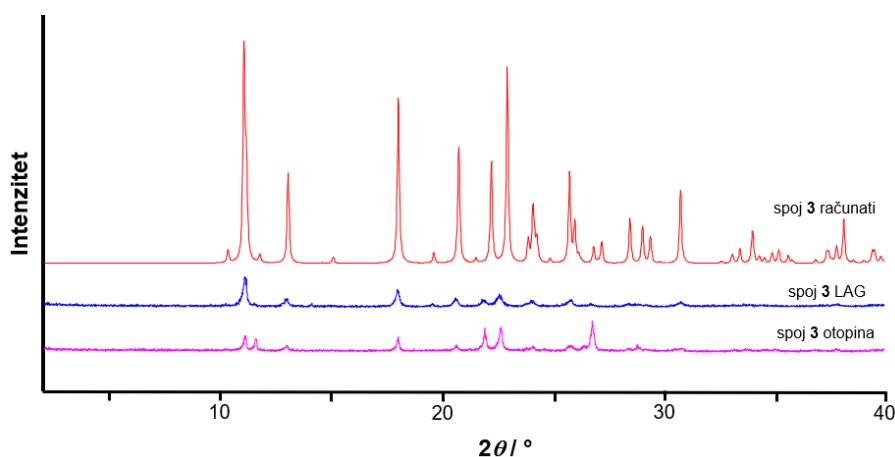
Za pripremu koordinacijskih spojeva **1** i **2** smjese reaktanata stavljene su u posudice za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istog materijala mase 1,39 g i promjera 7 mm te je dodana mala količina odgovarajuće tekućine. Reakcijske smjese su mljevene 60 minuta pri frekvenciji vibracija posudica od 25 Hz. Koordinacijski spoj **1** pripremljen je mljevenjem 225,43 mg (0,947 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 174,57 mg (0,947 mmol) **6-dmbpy** uz dodatak 200 μL etanola. Koordinacijski spoj **2** pripremljen je mljevenjem 255,80 mg (0,783 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 144,20 mg (0,783 mmol) **6-dmbpy** uz dodatak 200 μL etanola. Dobiveni koordinacijski spojevi **1** i **2** identificirani su uspoređivanjem difraktograma pripremljenog spoja i difraktograma računatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu (pohranjene u bazi strukturnih podataka CSD³). Ustanovljeno je dobro slaganje difraktograma praha za koordinacijski spoj **1** i strukturu pod refkodom KUYHES⁶³, odnosno za koordinacijski spoj **2** i strukturu pod refkodom BENBED⁶⁴, čime je utvrđeno da se radi o istom spoju (slika 21).



Slika 21. Usporedba difraktograma pripremljenih koordinacijskih spojeva **1** i **2** s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura pohranjenih u strukturnoj bazi podataka

Koordinacijski spoj **3** pripremljen je mljevenjem 50,34 mg (0,161 mmol) CoI_2 i 29,66 mg (0,161 mmol) **6-dmbpy** uz dodatak 20 μL etanola u posudici za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL zajedno s jednom kuglicom od istog materijala mase 1,39 g i promjera 7 mm. Reakcijska smjesa je mljevena 60 minuta pri frekvenciji vibracija posudica od 25 Hz. Kako bi se identificirao dobiveni produkt pripremljen je odgovarajući jedinični kristal te mu je određena molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskoga zračenja u

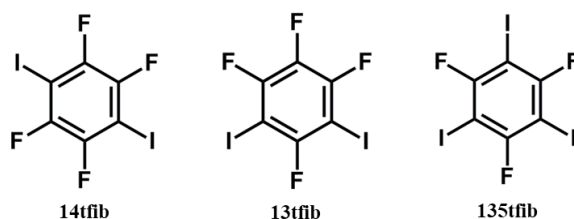
jediničnom kristalu. Jedinični kristal koordinacijskog spoja **3** pripremljen je kristalizacijom iz otopine na način da je 9,83 mg (0,020 mmol) produkta dobivenog mljevenjem i 20,16 mg (0,040 mmol) **135tfib** (stehiometrijski omjer 1:2) otopljeno u smjesi 1,1 mL nitrometana i 0,4 mL acetonitrila. Tako pripremljena otopina ostavljena je da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi, te je nakon nekoliko dana dobiven jedinični kristal pogodan za pokus difrakcije rentgenskoga zračenja. Za daljnje pokuse kokristalizacije pripravljena je veća količina koordinacijskog spoja **3** kristalizacijom iz otopine tako da je 260,25 mg (0,832 mmol) CoI_2 i 153,17 mg (0,832 mmol) **6-dmbpy** (stehiometrijski omjer 1:1) otopljeno u 7 mL etanola. Uspoređivanjem difraktograma dobivenog produkta i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka za strukturu koordinacijskog spoja **3** utvrđeno je dobro slaganje što je bilo dovoljno za njegovu identifikaciju i daljnju upotrebu u pokusima kokristalizacije (slika 22).



Slika 22. Usporedba difraktograma pripremljenog koordinacijskog spoja **3**, mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine, s difraktogramom izračunatim temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskoga zračenja u jediničnom kristalu

3.1.1. Donori halogenske veze

Za eksperimente kokristalizacije korišteni su komercijalno dostupni donori halogenske veze: **14tfib**, **13tfib** i **135tfib** koji se razlikuju po broju i rasporedu atoma joda u molekuli. Molekulske strukture perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane su na slici 23.



Slika 23. Molekulske strukture donora halogenske veze

3.2. Priprava kokristala

Kao metode za izučavanje mogućnosti pripreve kokristala koristile su se tekućinom potpomognuto mljevenje i kristalizacija iz otopine.

3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je pomoću vibracijskog mlina *Retsch MM200* s frekvencijom vibracije od 25 Hz. Smjesa reaktanata stavljena je u posudicu od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL zajedno s jednom čeličnom kuglicom mase 1,39 g i promjera 7 mm. U navedenu posudicu dodana je odgovarajuća mala količina tekućine. Varirani su stehiometrijski omjeri reaktanata, vrsta odgovarajuće tekućine, volumen tekućine i vrijeme mljevenja. Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci mljevenja koordinacijskih spojeva **1**, **2** i **3** s donorima halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima

Reaktanti		Omjer reaktanata KS:D	$m(\text{KS})/\text{mg}$	m ili V (D)	tekućina	$V_{\text{tekućina}}/\mu\text{L}$	t/min
koordinacijski spoj (KS)	donor (D)						
1	14tfib	1:1	30,7	39,3 mg	NMT	20	30
		1:2	19,7	50,3 mg	NMT	20	30
	13tfib	1:1	30,7	14,7 μL	NMT	20	30
		1:2	19,7	18,8 μL	NMT	20	30
	135tfib	1:1	26,7	43,3 mg	NMT	20	30
		1:2	16,5	53,5 mg	NMT	20	30
2	14tfib	1:1	35,0	35,0 mg	NMT	20	30
		1:2	23,4	46,6 mg	NMT	20	30
	13tfib	1:1	35,0	13,1 μL	NMT	20	30
		1:2	23,4	17,5 μL	NMT	20	30
	135tfib	1:1	30,9	39,1 mg	NMT	20	30
		1:2	19,8	50,2 mg	NMT	20	30
3	14tfib	1:1	38,7	31,3 mg	ACN	20	30
		1:2	26,8	43,2 mg	ACN	15	30
	13tfib	1:1	38,7	11,7 μL	NMT	20	30
		1:2	26,8	16,2 μL	NMT	20	30
		1:3	14,6	13,3 μL	NMT	15	30
		1:4	11,8	14,3 μL	NMT	15	30
	135tfib	1:1	34,6	35,4 mg	NMT	20	30
		1:2	22,9	47,1 mg	NMT	20	30
		1:1	34,6	35,5 mg	ACN	20	60
		1:2	22,9	47,1 mg	ACN	20	60
		1:1	34,6	35,4 mg	EtOH	20	60
		1:2	22,9	47,1 mg	EtOH	20	60

3.2.2. Kristalizacija kokristala iz otopine

U svrhu nastanka jediničnih kristala napravljeni su brojni pokusi kristalizacije iz otopine. Kristalizaciji iz otopine pristupljeno je na četiri različita načina.

Prvi način bila je prekrystalizacija produkta mehanokemijske sinteze u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala. Tako pripravljena otopina ostavljena je da se hladi i isparava nekoliko dana. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala prekrystalizacijom produkta mehanokemijske sinteze u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa koordinacijskim spojevima **1**, **2** i **3** prekrystalizacijom produkta mehanokemijske sinteze u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala

Uzorak – produkt LAG-a		Omjer KS:D	$m(\text{uzorak}) / \text{mg}$	Otapalo ili smjesa otapala	$V_{\text{otapalo}} / \mu\text{L}$	
koordinacijski spoj (KS)	donor (D)					
1	14tfib	1:1	9,80	NMT	600	
		1:2	9,80	NMT	600	
		1:1	6,40	ACN	1200	
		1:1	10,15	NMT ACN	400 200	
		1:2	8,70	NMT ACN	200 600	
		1:1	10,00	NMT	600	
	13tfib	1:2	10,00	NMT	700	
		1:1	9,90	NMT ACN	350 350	
		1:2	10,30	NMT	500	
	2	14tfib	1:1	8,90	NMT	500
			1:2	9,80	NMT	500
			1:2	4,00	ACN	600
1:1			10,20	NMT ACN	600 600	
1:1			2,00	NMT ACN	300 300	
1:1			9,40	NMT ACN	200 900	
1:2			9,30	NMT ACN	350 150	
1:2			10,00	EtOH	3000	
1:1			8,00	ACN	1200	
13tfib		1:1	9,00	NMT	350	
		1:2	3,30	NMT	100	
		1:1	9,10	NMT ACN	1000 250	
		1:1	11,70	NMT ACN	900 300	
		1:2	3,70	NMT ACN	100 100	

3	135tfib	1:1	9,20	NMT ACN	200 400
		1:1	10,20	NMT	500
		1:2	9,80	NMT	350
	14tfib	1:1	5,00	NMT ACN	200 800
		1:2	5,00	NMT ACN	100 700
	13tfib	1:1	6,00	ACN	900
		1:2	7,80	ACN	700
		1:1	9,00	NMT	800
		1:3	2,40	ACN EtOH	300 100
		1:4	2,90	ACN MeOH	500 100
1:2		9,80	NMT ACN	400 100	
1:2		1,00	NMT ACN	300 300	
1:3		5,00	NMT ACN	400 400	
1:4		1,50	NMT ACN	200 200	

Drugi način bila je sinteza kokristala otapanjem odabranog koordinacijskog spoja **1**, **2**, ili **3** i donora halogenske veze u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala. Tako pripremljena otopina ostavljena je da se hladi i isparava nekoliko dana. Eksperimentalni podaci kristalizacije prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa koordinacijskim spojevima **1**, **2** i **3** isparavanjem otapala ili smjese otapala

koordinacijski spoj (KS)	donor (D)	Omjer KS:D	$m(KS)/mg$	m ili $V(D)$	Otapalo ili smjesa otapala	$V_{otapalo}/\mu L$
1	14tfib	1:1	13,2	16,8 mg	ACN	1400
		1:2	8,4	21,6 mg	ACN	1400
		1:1	6,6	8,4 mg	NMT	1200
		1:1	6,6	8,4 mg	NMT ACN	300 300
	13tfib	1:1	11,1	3,3 μL	ACN	1000
		1:2	7,7	4,6 μL	ACN	1100
		1:1	11,1	3,3 μL	NMT ACN	500 750
	135tfib	1:1	11,4	18,6 mg	ACN	1600
		1:2	7,1	22,9 mg	ACN	1500
	2	14tfib	1:1	15,0	15,0 mg	ACN
1:2			10,0	20,0 mg	ACN	2450
1:2			5,00	10,00 mg	NMT ACN	100 300
13tfib		1:1	11,9	3,1 μL	ACN	1500
		1:2	8,4	4,3 μL	ACN	1000

		1:2	4,2	2,2 μ L	NMT	800
		1:2	8,4	4,3 μ L	NMT ACN	250 250
		1:1	11,9	3,1 μ L	NMT ACN	1000 500
		1:2	8,4	4,3 μ L	NMT EtOH	800 400
		1:1	11,9	3,1 μ L	NMT ACN	300 1200
	135tfib	1:1	13,2	16,8 mg	ACN	2500
		1:2	8,5	21,5 mg	ACN	2000
3	14tfib	1:1	16,59	13,41 mg	NMT ACN	2000 1000
		1:2	11,46	18,54 mg	NMT ACN	2600 400
		1:1	11,05	8,95 mg	NMT ACN	1100 1600
	13tfib	1:2	11,46	6,94 μ L	NMT	1200
		1:2	11,46	6,94 μ L	NMT ACN	1000 1000
	135tfib	1:2	9,83	20,16 mg	NMT ACN	1100 400
		1:2	9,83	20,16 mg	ACN EtOH	500 1500
		1:2	9,83	20,16 mg	NMT	1400

Treći način bila je sinteza kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza). Odgovarajući polazni spoj ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili CoI_2), ligand **6-dmbpy** i donor otopljeni su u jednom eksperimentu u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala te je tako pripravljena otopina ostavljena da se hladi i isparava nekoliko dana. Eksperimentalni podaci kristalizacije kokristala u jednom koraku prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Eksperimentalni podaci kristalizacije kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka

Reaktanti			Omjer PS:L:D	$m(\text{PS}) /$ mg	$m(\text{L}) /$ mg	m ili V (D)	Otopalo ili smjesa otapala	V_{otapalo} / μL		
polazni spoj (PS)	ligand(L)	donor (D)								
CoCl ₂ ·6H ₂ O	6,6- dmbpy	14fib	1:1:2	5,8	4,5	19,7 mg	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	250 100		
			1:1:2	5,8	4,5	19,7 mg	EtOH ACN	200 130		
			1:1:2	5,8	4,5	19,7 mg	CHCl ₃ ACN	200 130		
			1:1:2	5,8	4,5	19,7 mg	MeOH ACN	250 100		
			1:1:2	5,8	4,5	19,7 mg	NMT ACN	200 850		
			1:1:2	5,8	4,5	7,4 μL	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	150 100		
		13fib	1:1:2	5,8	4,5	7,4 μL	EtOH ACN	100 130		
			1:1:2	5,8	4,5	7,4 μL	CHCl ₃ ACN	100 130		
			1:1:2	5,8	4,5	7,4 μL	MeOH ACN	250 250		
			1:1:2	5,8	4,5	7,4 μL	MeOH ACN	250 250		
		CoBr ₂ ·6H ₂ O	6,6- dmbpy	14fib	1:1:2	7,5	4,2	18,3 mg	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	300 100
					1:1:2	7,5	4,2	18,3 mg	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	550 150
1:1:2	7,5				4,2	18,3 mg	EtOH ACN	180 150		
1:1:2	7,5				4,2	18,3 mg	CHCl ₃ ACN	220 150		
1:1:2	7,5				4,2	18,3 mg	MeOH ACN	350 100		
1:1:4	3,1				1,7	15,2 mg	NMT ACN	500 300		
1:1:6	2,3				1,2	16,5 mg	ACN	700		
13fib	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	250 100		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	EtOH ACN	80 120		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	MeOH ACN	250 100		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	ACN	950		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	EtOH NMT	300 500		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	CHCl ₃ ACN	200 200		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	NMT ACN	1000 200		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	CF ₃ CH ₂ OH ACN	300 600		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	ACN NMT	600 900		
	1:1:2			7,5	4,2	6,9 μL	ACN NMT	600 900		
	1:1:2			7,2	4,3	6,9 μL	ACN NMT	600 900		

			1:1:2	7,2	4,3	6,9 μL	ACN NMT	1100 500
			1:1:4	3,0	1,8	5,7 μL	EtOH	600
			1:1:6	2,2	1,3	6,2 μL	EtOH	900
			1:1:8	1,7	1,0	6,5 μL	EtOH	1100
		135tfib	1:1:2	6,2	3,6	20,2 mg	ACN	750

Za četvrti način nastajanja jediničnih kristala korištena je metoda kristalizacije difuzijom preko tekuće faze. Pokusi su izvedeni tako da je u epruveti prvo otopljen **6-dmbpy** u otapalu A. Nakon toga je pažljivim dokapavanjem uz stijenku epruvete dodana otopina polaznog spoja ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ili CoI_2) i odgovarajućeg donora halogenske veze u otapalu B koje je manje gustoće u odnosu na otapalo A, pritom pazeći da se slojevi ne pomiješaju. Na kraju je epruveta začepljena gumenim čepom i ostavljena na sobnoj temperaturi nekoliko dana. Varirani su volumeni otapala. Pokusi kristalizacije kokristala difuzijom preko tekuće faze provedeni su prema eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 6.

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju kokristala difuzijom preko tekuće faze

Donor (D)	Redni broj pokusa	Sloj	Otapalo (V/mL)	Otopljena tvar	<i>m</i> ili <i>V</i> (otopljena tvar)
14tfib	1.	Gornji sloj	ACN (2)	14tfib $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130,89 mg 38,73 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (2)	6-dmbpy	30 mg
	2.	Gornji sloj	ACN (1)	14tfib $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130,89 mg 38,73 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (1)	6,6-dmbpy	30 mg
	3.	Gornji sloj	ACN (2)	14tfib $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130,89 mg 53,22 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (2)	6,6-dmbpy	30 mg
	4.	Gornji sloj	ACN (1)	14tfib $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130,89 mg 53,22 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (1)	6,6-dmbpy	30 mg
13tfib	5.	Gornji sloj	ACN (2)	13tfib $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 μL 38,73 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (2)	6,6-dmbpy	30 mg
	6.	Gornji sloj	ACN (2)	13tfib $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 μL 53,22 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (2)	6,6-dmbpy	30 mg
	7.	Gornji sloj	ACN (1)	13tfib $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 μL 53,22 mg
		Donji sloj	CHCl_3 (1)	6,6-dmbpy	30 mg

8.	Gornji sloj	ACN (2)	13tfib CoI ₂	49 μ L 52,66 mg
	Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6,6-dmbpy	30 mg
9.	Gornji sloj	ACN (1)	13tfib CoI ₂	49 μ L 52,66 mg
	Donji sloj	CHCl ₃ (1)	6,6-dmbpy	30 mg

3.3. Instrumentne metode

Uspješnost sinteze kokristala praćena je metodom difrakcije rendgenskih zraka na praćkastom uzorku, a molekulska i kristalna struktura prirećdenih jedinićnih kristala odrećdene su difrakcijom rendgenskih zraka u jedinićnom kristalu. Termićka postojanost novonastalih spojeva odrećdena je termogravimetrijskom analizom.

3.3.1. Difrakcija rendgenskoga zraćenja na praćkastom uzorku

Difraktogrami praćkastih uzoraka snimljeni su na rendgenskome difraktometru *Malvern Panalytical Aeris* pri sobnoj temperaturi. U svrhu ove analize, produkti mehanokemijske sinteze nisu dodatno usitnjavani, dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine prethodno smrvljeni u ahatnom tarioniku. Tako pripremljeni uzorci nanesen su na silicijski nosać, te poravnati i utisnuti pomoću metalne spatule kako bi površina nanesenog materijala bila što ravnija. Kao izvor zraćenja korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rendgenskoga zraćenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi na difraktometru iznosio je 40 kV, dok je struja bila jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području 2θ od 3° do 40° . Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma ućinjena je pomoću programa *Data Viewer*.

3.3.2. Difrakcija rendgenskoga zraćenja u jedinićnom kristalu

U svrhu provedbe difrakcijskoga eksperimenta jedinićni kristal pogodne velićine i kvalitete, dobiven pokusom kristalizacije iz otopine, prićvršćen je na staklenu nit bezbojnim lakom. U slućaju snimanja pri niskim temperaturama kristal je dodatno presvućen uljem. Takav kristal na nosaću sa staklenom niti ućvršćen je na goniometarsku glavu te je postavljen na četverokružni difraktometar *XtaLAB Synergy* tvrtke *Rigaku*. Kao izvor zraćenja korištena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kV, dok je katoda grijana strujom

jakosti 1 mA. Za rad uređaja, određivanje jediničnih ćelija uzoraka, optimizaciju difrakcijskog postupka i obradu prikupljenih podataka korišten je programski paket *CrysAlisPro 171.41.93a*.⁹⁰ Strukture su riješene uporabom kristalografskog programa SHELXT⁹¹ a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.⁹² Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketom *WinGX*.⁹³ Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program *Mercury 2020.2.0*.⁹⁴ U svrhu potvrde uspješnosti mehanokemijske i otopinske sinteze iz dobivenih kristalnih struktura generirani su računati difraktogrami koji su korišteni za usporedbu s eksperimentalnim difraktogramima praškastih uzoraka.

3.3.3. Metode termičke analize

Termogravimetrijska analiza provedena je modulom *Mettler-Toledo TGA-DSC 3+*. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C brzinom zagrijavanja uzoraka od 10°C/min uz protok kisika od 50 mL min⁻¹. Uzorci su prije termičke analize smrvljeni u sitan prah u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u posudice načinjene od aluminijevog oksida. Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 16.30*.⁹⁵

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II)

U svrhu pripreme kokristala korištene su dvije metode, tekućinom potpomognuto mljevenje i kristalizacija iz otopine. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine uspješno je priređeno devet novih kristalnih faza, sedam kokristala i dvije nepoznate faze (tablica 7, tablica D1–D4).

Stehiometrijski omjeri reaktanata za mehanokemijsku sintezu odabrani su ovisno o topičnosti donora, odnosno akceptora halogenske veze, uz dodatak male količine acetonitrila, nitrometana ili etanola (tablica 8). Dobiveni praškasti produkti mehanokemijske sinteze analizirani su difrakcijom rendgenskoga zračenja na praškastom uzorku te su njihovi difraktogrami uspoređeni s difraktogramima reaktanata kako bi se utvrdilo je li došlo do reakcije, je li nastala nova kristalna faza te jesu li reaktanti reagirali u željenom stehiometrijskom omjeru. Metoda mljevenja potpomognutog tekućinom pokazala se dobrom za pripravu ciljanih spojeva.

Kristalizacija iz otopine provedena je s ciljem pripreme jediničnih kristala novonastalih kristalnih faza kako bi se utvrdila njihova molekulska i kristalna struktura. U usporedbi s mehanokemijskom metodom, kristalizacija iz otopine je u većini slučajeva predstavljala velik izazov zbog velike razlike u topljivosti polaznih koordinacijskih spojeva i donora. Provedeni pokusi kristalizacije često su rezultirali kristalizacijom reaktanata kao zasebnih faza i nastankom neželjenih produkata. S obzirom da je najčešće dolazilo do izdvajanja samog metalnog koordinacijskog spoja iz većine otopina reaktanata koristile su se dvije metode kristalizacije iz otopine: kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. U pokusima kristalizacije kokristala iz otopine korištena su različita otapala uz različite koncentracije polaznih reaktanata (tablice 3-6). Metodama kristalizacije uspješno su priređeni jedinični kristali sedam kokristala pogodnih za provedbu difrakcijskog eksperimenta. Uspoređivanjem difraktograma praškastih uzoraka s difraktogramima izračunanim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnim kristalima utvrđeno je da su sintetizirani praškasti produkti fazno čisti. Takvi produkti okarakterizirani su termogravimetrijskom analizom.

Tablica 7. Kratak pregled ishoda mehanokemijske sinteze i kristalizacije kokristala iz otopine (znakom „✓“ označeni su pokusi u kojima je došlo do nastajanja nove faze, a znakom „x“ pokusi u kojima nije došlo do nastajanja novog kristalnog produkta)

		14tfib	13tfib	135tfib
koordinacijski spoj 1	LAG	✓	✓	✓
	sinteza iz otopine	✓	✓	✓
koordinacijski spoj 2	LAG	x	✓	✓
	sinteza iz otopine	x	✓	✓
koordinacijski spoj 3	LAG	✓	✓	✓
	sinteza iz otopine	✓	x	✓

Tablica 8. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz koordinacijskih spojeva i donora halogenske veze u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru

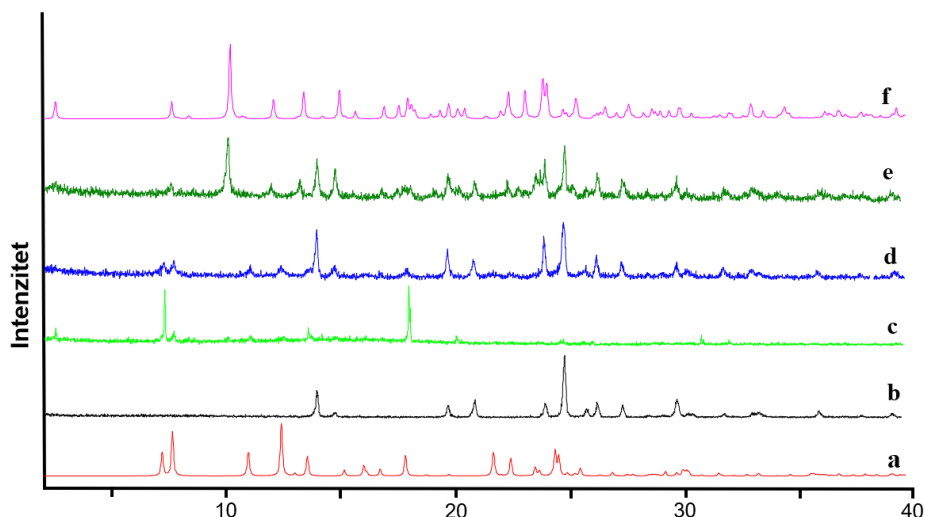
Reaktanti		Omjer reaktanata KS:D	tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	Ishod
koordinacijski spoj (KS)	donor (D)					
1	14tfib	1:1	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(14tfib)] + ostatak 14tfib
		1:2	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(14tfib)] + ostatak 14tfib
	13tfib	1:1	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib)]
		1:2	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib)]
	135tfib	1:1	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(135tfib)]
		1:2	NMT	20	30	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(135tfib)] + ostatak 135tfib
2	14tfib	1:1	NMT	20	30	smjesa reaktanata
		1:2	NMT	20	30	smjesa reaktanata
	13tfib	1:1	NMT	20	30	nova faza I + ostatak KS 2
		1:2	NMT	20	30	nova faza I + ostatak KS 2
	135tfib	1:1	NMT	20	30	[CoBr ₂ (6-dmbpy)(135tfib)]
		1:2	NMT	20	30	[CoBr ₂ (6-dmbpy)(135tfib)] + ostatak 135tfib
3	14tfib	1:1	ACN	20	30	[CoI ₂ (6-dmbpy)(14tfib)]
		1:2	ACN	15	30	[CoI ₂ (6-dmbpy)(14tfib)] + ostatak 14tfib
	13tfib	1:1	NMT	20	30	nova faza II + ostatak KS 3
		1:2	NMT	20	30	nova faza II + ostatak KS 3
		1:3	NMT	15	30	nova faza II + ostatak KS 3
		1:4	NMT	15	30	nova faza II + ostatak KS 3
	135tfib	1:1	NMT	20	30	smjesa reaktanata
		1:2	NMT	20	30	smjesa reaktanata
		1:1	ACN	20	60	smjesa reaktanata
		1:2	ACN	20	60	[CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)] + ostatak 135tfib
		1:1	EtOH	20	60	[CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)] + ostatak KS 3
		1:2	EtOH	20	60	[CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)] + ostatak KS 3

4.1.1. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja 1 s donorima halogenske veze

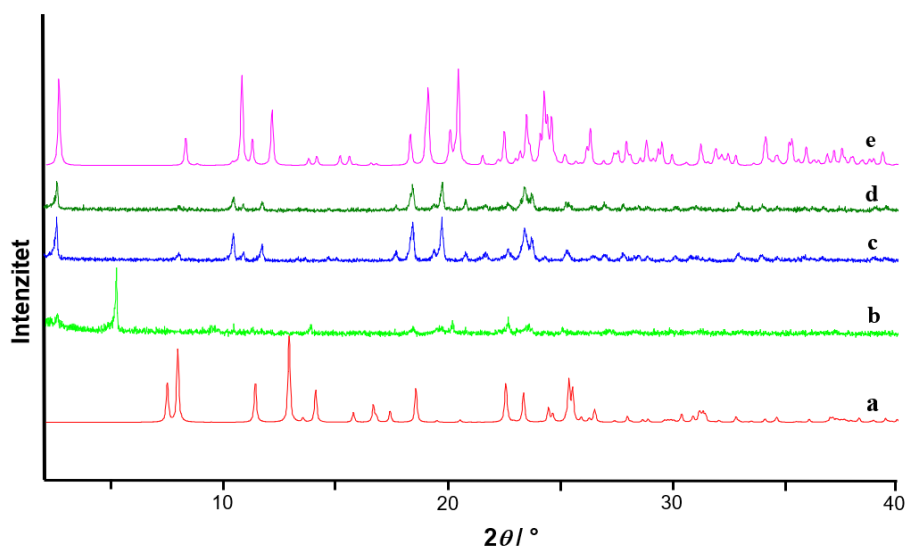
Koordinacijski spoj **1** pokazao se kao odlična polazna komponenta za kokristalizaciju s korištenim donorima halogenske veze što nije iznenađujući rezultat s obzirom na to da su pretragom literature pronađene strukture kokristala sličnih koordinacijskih spojeva kobalta(II) koji sadrže kloridne ligande izravno vezane na metalni centar kobalta(II) kao akceptore halogenske veze.^{79,80} Mehanokemijskom sintezom uz dodatak male količine nitrometana priređene su tri nove kristalne faze, od kojih su sve tri strukturno okarakterizirane kao kokristali koordinacijskog spoja i donora u stehiometrijskom omjeru 1:1.

Mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja **1** i donora halogenske veze **14tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 u korist donora nastala je nova kristalna faza uz zaostatak donora **14tfib**. Za dobivenu novu kristalnu fazu uspješno su priređeni jedinični kristali prekrizacijom produkta mehanokemijske sinteze te je difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu dobivena faza okarakterizirana kao kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$. Na slici 24 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja **1** i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog prekrizacijom iz otopine te izračunatog difraktograma.

Mljevenja istog koordinacijskog spoja s donorom **13tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 u korist donora rezultirala su nastankom nove kristalne faze čiji je jedinični kristal uspješno priređen metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze te okarakteriziran kao kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$. Zanimljivo je primijetiti da su difraktogrami mljevenja identični iako je bilo za očekivati da će se u slučaju stehiometrije 1:2 pojaviti maksimumi koji bi odgovarali suvišku donora. Na slici 25 prikazana je usporedba difraktograma praškastog uzorka koordinacijskog spoja **1**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog metodom kristalizacije te izračunatog difraktograma.



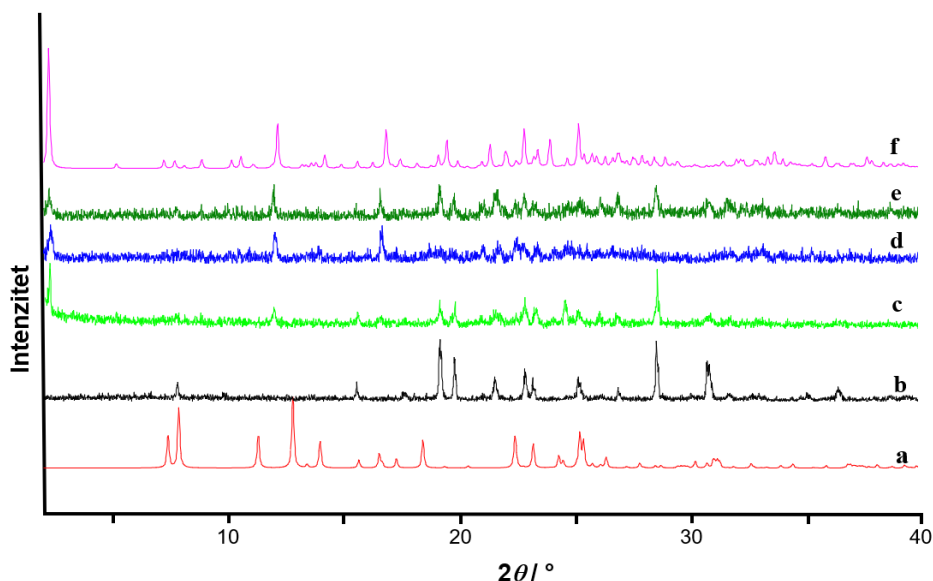
Slika 24. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **1** (KUYHES), b) donora **14tfib**, c) produkta dobivenog prekrizacijom produkta mehanokemijske sinteze u smjesa otapala acetonitril/nitrometan, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana, f) $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu



Slika 25. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **1** (KUYHES), b) produkta dobivenog metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze, c) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **1** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, d) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **1** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana, e) $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu

Kao i u prethodno opisanim pokusima, mljevenjem koordinacijskog spoja **1** s donorom **135tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 u korist donora nastala je nova kristalna faza čiji je jedinični kristal uspješno priređen metodom kristalizacije isparavanjem otapala te

okarakteriziran kao kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$. U usporedbi s $\mathbf{13tfib}$, ovdje se difraktogrami dobiveni mljevenjem razlikuju. Iako se u oba slučaja opaža nastanak nove iste kristalne faze, u slučaju stehiometrije 1:2 došlo je do pojave maksimuma koji odgovaraju suvišku donora što je očekivano obzirom da je nova faza okarakterizirana kao kokristal stehiometrije 1:1. Na slici 26 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja $\mathbf{1}$ i $\mathbf{135tfib}$, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog kristalizacijom te izračunatog difraktograma.



Slika 26. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja $\mathbf{1}$ (KUYHES), b) donora $\mathbf{135tfib}$, c) produkta dobivenog kristalizacijom isparavanjem otapala d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja $\mathbf{1}$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja $\mathbf{1}$ i $\mathbf{135tfib}$ u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana, f) $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu

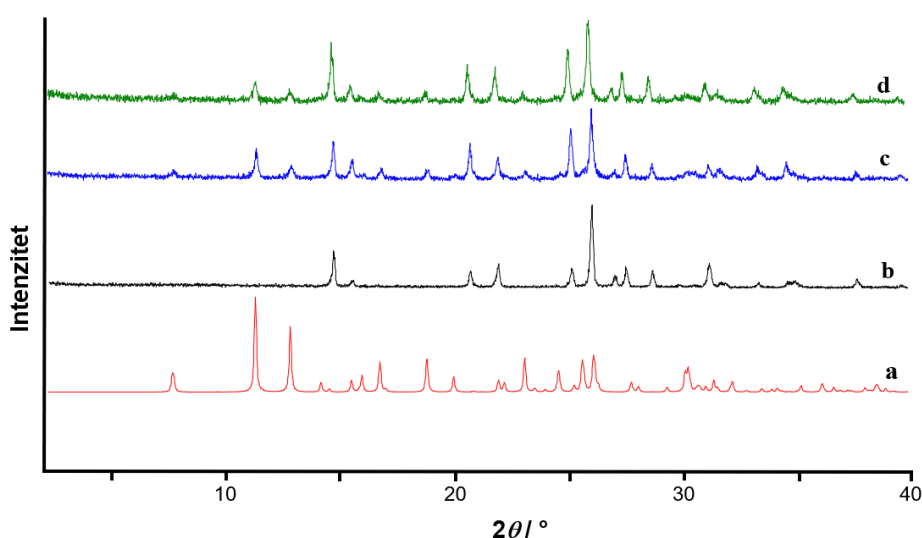
4.1.2. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja $\mathbf{2}$ s donorima halogenske veze

Strukturni analog koordinacijskog spoja $\mathbf{1}$, koordinacijski spoj $\mathbf{2}$, pokazao se nešto slabijim akceptorom halogenske veze u kokristalizaciji s istim donorima halogenske veze ($\mathbf{14tfib}$, $\mathbf{13tfib}$ i $\mathbf{135tfib}$) jer su mehanokemijskom sintezom priređene dvije nove kristalne faze koje su strukturno okarakterizirane kao kokristali koordinacijskog spoja i donora.

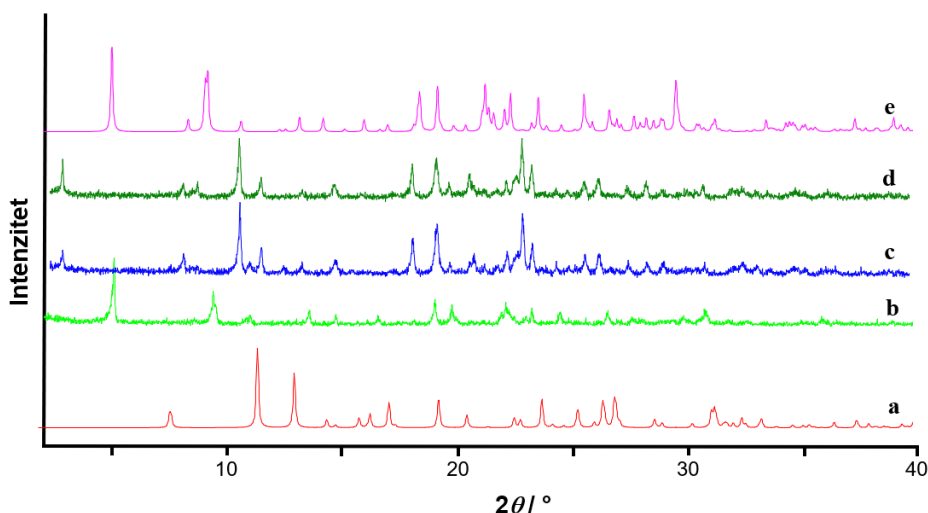
Mehanokemijska sinteza koordinacijskog spoja $\mathbf{2}$ s donatorom $\mathbf{14tfib}$ u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 u korist donora halogenske veze rezultirala je produktima koji su okarakterizirani kao smjesa reaktanata jer su u difraktogramima produkata vidljivi samo difrakcijski maksimumi koji odgovaraju navedenim reaktantima. Zbog toga je napravljeno više

mehanokemijskih pokusa u kojima je varirano trajanje reakcije i korištena tekućina, međutim ishod reakcije ostao je nepromijenjen, a svi pokušaji kristalizacije iz otopine rezultirali su taloženjem koordinacijskog spoja **2**. Ovakav ishod je neočekivan budući da se u dosadašnjim istraživanjima reakcija kokristalizacije molekula **14tfib** pokazala kao pouzdan donor halogenske veze. Na slici 27 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja **2** i **14tfib**, te produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja **2** i donora halogenske veze **14tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2.

Eksperimenti mljevenja istog koordinacijskog spoja s donorom halogenske veze **13tfib** su neovisno o stehiometrijskom omjeru rezultirala nastankom nove iste kristalne faze **I** uz zaostatak neizreagirano koordinacijskog spoja **2**. Jedinični kristal pogodan za difrakcijsku analizu uspješno je pripremljen metodom kristalizacije difuzijom preko tekuće faze te je kristalna faza okarakterizirana kao kokristal $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$. Međutim, difraktogram produkta dobivenog mljevenjem ne podudara se s difraktogramom dobivenog kristalizacijom i s izračunatim difraktogramom, što sugerira da je mljevenjem dobivena nova faza **I** koja za sada ostaje nepoznata. Na slici 28 prikazana je usporedba difraktograma praškastog uzorka koordinacijskog spoja **2**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog kristalizacijom te izračunatog difraktograma.

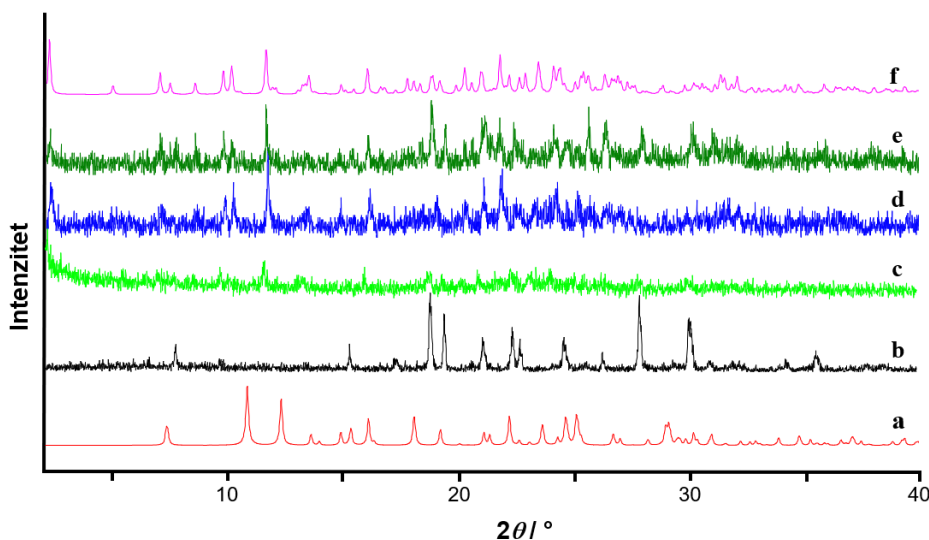


Slika 27. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **2** (BENBED), b) donora **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana



Slika 28. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **2** (BENBED), b) produkta dobivenog kristalizacijom metodom difuzije preko tekuće faze, c) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, d) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana e) $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu

Mehanokemijskom sintezom koordinacijskog spoja **2** s donorom **135tfib** (stehiometrijski omjeri 1:1 i 1:2) pripravljena je nova kristalna faza čiji je jedinični kristal uspješno priređen prekrizacijom produkta mehanokemijske sinteze te okarakteriziran kao kokristal $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$. Difraktogrami dobiveni mljevenjem razlikuju se na isti način kao i kod njegovog strukturnog analoga koji ima kloridne ligande vezane na metalni centar kobalta(II). U oba slučaja opaža se nastanak iste, nove kristalne faze, dok se u slučaju stehiometrije 1:2 dodatno javljaju maksimumi koji odgovaraju suvišku donora što je i očekivano obzirom da je nova faza okarakterizirana kao kokristal stehiometrije 1:1. Na slici 29 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja **2** i **135tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog prekrizacijom isparavanjem nitrometana te difraktograma izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu kokristala $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$.



Slika 29. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **2** (BENBED), b) produkta dobivenog prekrizacijom isparavanjem nitrometana, c) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, d) praškastog produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana, e) $\text{CoBr}_2(\text{6-dmbpy})(\text{135tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu

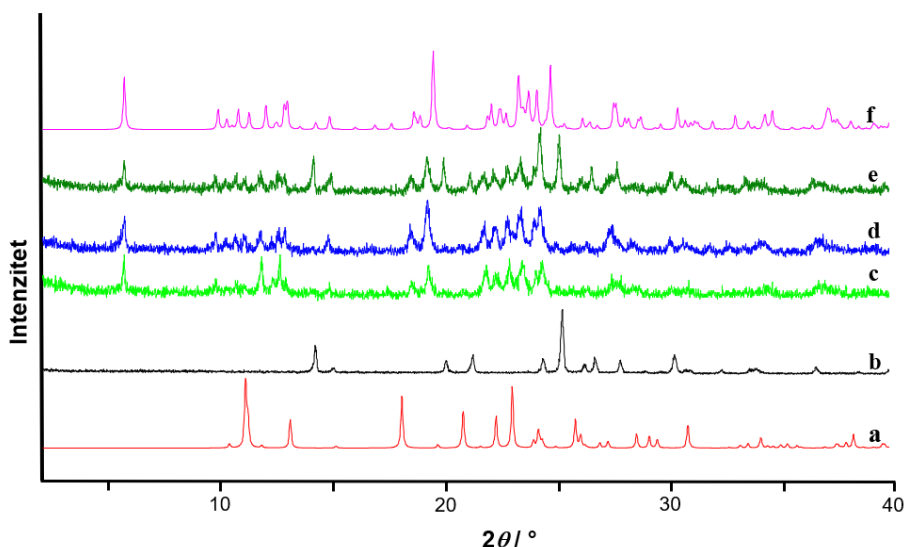
4.1.3. Sinteza kokristala koordinacijskog spoja **3** s donorima halogenske veze

Mehanokemijska sinteza koordinacijskog spoja **3** s donorima halogenske veze rezultirala je nastankom tri nove kristalne faze, od kojih su dvije uspješno okarakterizirane kao kokristali koordinacijskog spoja i donora stehiometrije 1:1.

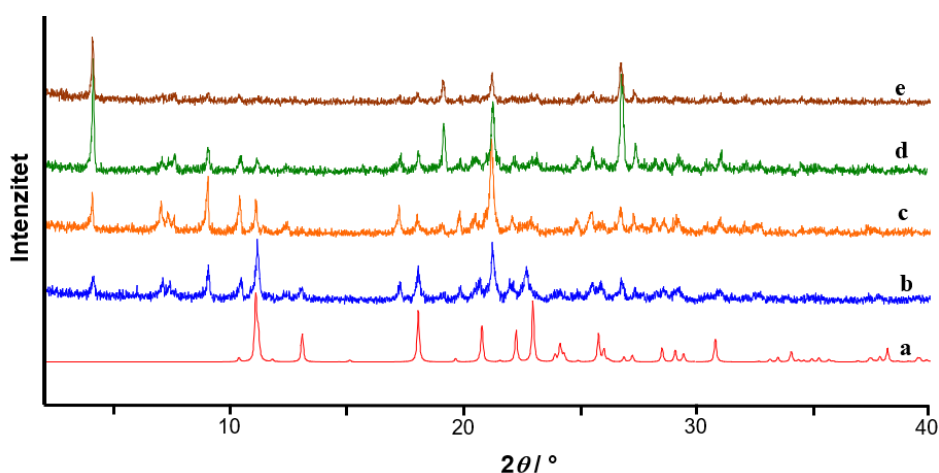
Produkti mljevenja koordinacijskog spoja **3** s donorem **14tfib** u omjeru 1:1 i 1:2 u korist donora halogenske veze okarakterizirani su kao nove iste kristalne faze, a pritom se dobiveni difraktogrami razlikuju jer se u slučaju stehiometrije 1:2 dodatno javljaju maksimumi koji odgovaraju suvišku donora. Jedinični kristal nove faze pogodan za difrakcijsku analizu uspješno je pripremljen metodom kristalizacije isparavanjem smjese otapala te okarakteriziran rendgenskom strukturom analizom kao kokristal $\text{CoI}_2(\text{6-dmbpy})(\text{14tfib})$. Na slici 30 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja **3** i **14tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog kristalizacijom te izračunatog difraktograma.

Ekperimenti mljevenja s donorem **13tfib**, uz različite uvjete mljevenja i stehiometriju, rezultirali su nastankom nove faze **II** uz zaostatak neizreagiranog koordinacijskog spoja **3**, a isti takav ishod imali su i svi pokušaji kristalizacije iz otopine u kojima su dobiveni sitni crveni kristali koji dimenzijama i kvalitetom nisu bili pogodni za određivanje kristalne i molekulske

strukture difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu. Na slici 31 prikazana je usporedba difraktograma praškastog uzorka koordinacijskog spoja **3** te produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom iz koordinacijskog spoja **3** i donora halogenske veze **13tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1, 1:2, 1:3 i 1:4.

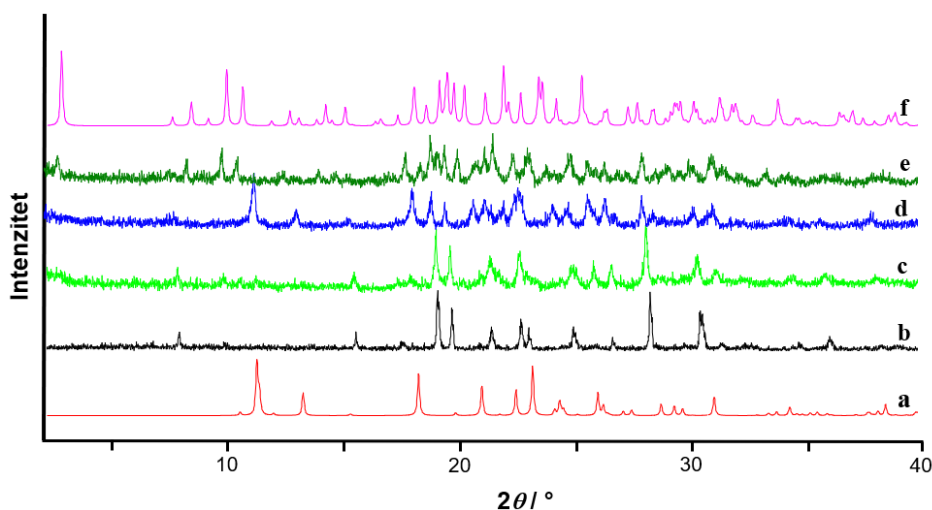


Slika 30. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **3**, b) donora **14tfib**, c) produkta dobivenog kristalizacijom isparavanjem otapala d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine acetonitrila e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine acetonitrila, f) $\text{CoI}_2(\text{6-dmbpy})(\text{14tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu



Slika 31. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **3**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine nitrometana, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine nitrometana d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3 uz dodatak male količine nitrometana e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:4 uz dodatak male količine nitrometana

Za razliku od prethodna dva koordinacijska spoja, mljevenje koordinacijskog spoja **3** s donorom **135tfib** provodilo se na više načina, varirajući vrstu i volumen tekućine te trajanje reakcije. Mehanokemijski pokusi uz dodatak male količine nitrometana, u trajanju od 30 i 60 minuta, rezultirale su smjesom reaktanata jer su u difraktogramima produkata vidljivi samo difrakcijski maksimumi koji odgovaraju navedenim reaktantima. Mljevenje uz dodatak male količine acetonitrila, u trajanju od 60 minuta, u stehiometrijskom omjeru 1:1 također je rezultiralo nastankom smjese reaktanata, dok je u stehiometrijskom omjeru 1:2 rezultiralo nastankom smjese nove kristalne faze i donora **135tfib** što sugerira nastanak kokristala u stehiometrijskom omjeru 1:1. Jedinični kristal pogodan za difrakcijsku analizu uspješno je pripremljen metodom kristalizacije isparavanjem otapala te je okarakteriziran kao kokristal $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$. Na slici 32 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, koordinacijskog spoja **3** i **135tfib**, produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom, produkta dobivenog kristalizacijom te izračunatog difraktograma.



Slika 32. Usporedba difraktograma: a) koordinacijskog spoja **3**, b) donora **135tfib**, c) produkta dobivenog kristalizacijom isparavanjem otapala d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine acetonitrila, u trajanju od 60 minuta e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese koordinacijskog spoja **3** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine acetonitrila, u trajanju od 60 minuta f) $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, izračunatog iz podataka o kristalnoj i molekularskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu

4.2. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kokristala

Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, kristalizacijom iz otopine priređeno je sedam jediničnih kristala kokristala: $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$, $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ i $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$. Njihove molekulske i kristalne strukture određene su metodom difrakcije rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu (Dodatak, tablice D8–D14, slike D1–D7). Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I) kojom se povezuju tetraedarski koordinacijski spojevi kobalta(II) i perhalogenirane organske molekule. Iako su sva tri koordinacijska spoja iste geometrije, njihov se akceptorski potencijal razlikuje. Koordinacijski spoj **1** koji sadrži klorido ligande kao akceptore halogenske veze stvara kokristale sa sva tri donora što je očekivani rezultat s obzirom da je klorido ligand u odnosu na druga dva liganda bolji akceptor halogenske veze. U prilog tome je i prethodno spomenuta statistika dobivena pretragom baze CSD koja je također u korist klorido liganda. Također, u bazi su pronađeni su podaci za kokristale koordinacijskih spojeva kobalta(II) sa sva tri odabrana donora u kojima su molekule povezane halogenskom vezom $\text{Co-Cl}\cdots\text{I}$.⁸⁰ Za razliku od spoja **1**, koordinacijski spoj **2** koji sadrži bromido ligande kao akceptore halogenske veze dao je kokristale s donorima **13tfib** i **135tfib**, dok je koordinacijski spoj **3** koji sadrži jodido ligande kao akceptore halogenske veze dao kokristale s donorima **14tfib** i **135tfib**. U kristalnim strukturama svih priređenih kokristala povezivanjem molekula halogenskom vezom $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I) nastaju diskretni supramolekulski kompleksi. U slučaju kokristala s koordinacijskim spojem **1** nastanak diskretnih supramolekulski kompleksa neočekivani je rezultat jer je pretragom literature ustanovljeno da su u većini struktura kokristala molekule joda donora i klorido ligand koordinacijskog spoja povezani halogenskim vezama u jednodimenzionalne lance.⁸⁰

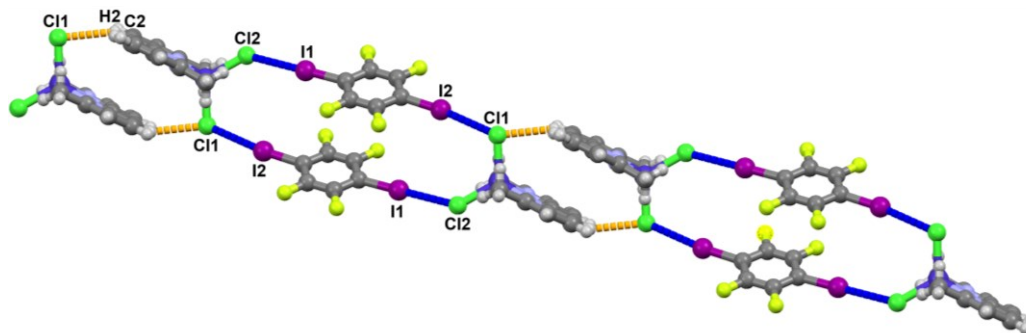
Povezivanje diskretnih supramolekulskih kompleksa u kristalnim strukturama kokristala $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ i $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ slijedi isti motiv, stvaranje jednodimenzionalnih lanaca povezanih halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$ između susjednih molekula donora halogenske veze, dok se u kristalnoj strukturi kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ diskretni supramolekulski kompleksi povezuju u lanac interakcijama $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ između susjednih metaloorganskih jedinki.

Temeljem sedam kristalnih struktura priređenih kokristala proučena je topičnost donora halogenske veze s obzirom na halogensku vezu $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br ili I) koja povezuje atom halogena vezanog na atom kobalta i atom joda donora halogenske veze. U kokristalima $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ i $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ topičnost donora je maksimalna, pa tako molekula **14tfib** sudjeluje u povezivanju kao ditopični donor halogenske veze što je u skladu s rezultatima dobivenih pretragom baze strukturnih podataka. Molekula **13tfib** u kokristalima $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$ i $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$ ima ulogu monotopičnog donora halogenske veze što je iznenađujući rezultat obzirom na dosadašnja istraživanja⁸⁰ i rezultate dobivene pretragom baze strukturnih podataka u kojima je donor **13tfib** u svim slučajevima ditopičan donor halogenske veze. Molekula **135tfib** sadrži tri atoma joda, ipak u strukturama kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ i $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, dok je u strukturi kokristala $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ monotopičan donor halogenske veze. Ovi rezultati su u skladu s pretragom baze strukturnih podataka i dosadašnjim istraživanjima koja su pokazala kako se kiselost drugog i trećeg atoma joda smanjuje vezanjem akceptora na prvi, odnosno drugi atom joda²⁷.

4.2.1. Strukture kokristala s **14tfib**

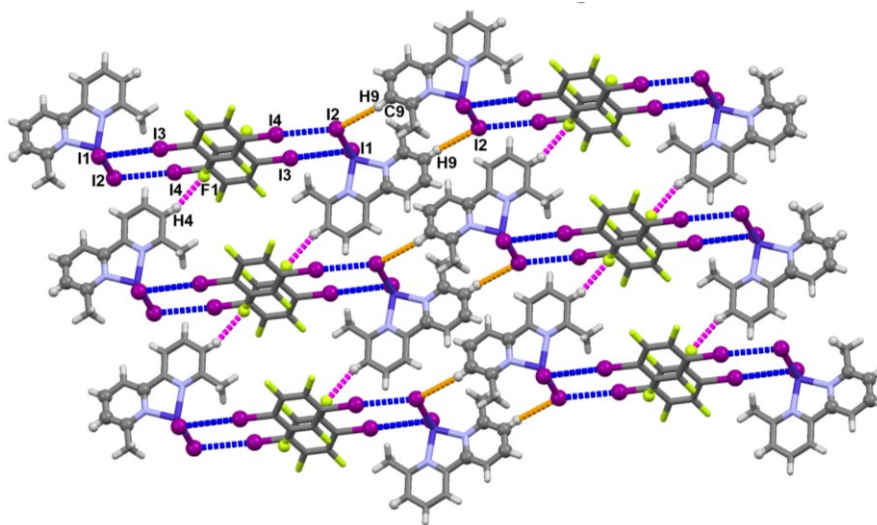
Kokristalizacijom koordinacijskih spojeva **1** i **3** s ditopičnim donorom **14tfib** dobivena su dva kokristala stehiometrije 1:1 u kojima su diskretni supramolekulski kompleksi heterotetrameri. Heterotetramer kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$, odnosno $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$, sadrži dvije molekule **14tfib** koje imaju ulogu ditopičnog donora halogenske veze i dvije molekule koordinacijskog spoja **1**, odnosno **3**, koje imaju ulogu ditopičnog akceptora halogenske veze. Asimetrične jedinice ovih kokristala sadrže jednu molekulu **14tfib** i jednu molekulu koordinacijskog spoja **1**, odnosno **3** (Dodatak, slika D1 i D6).

U kokristalu $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ donori i akceptori povezani su u diskretne komplekse halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{I1}\cdots\text{Cl1}) = 3,263 \text{ \AA}$ i $d(\text{I2}\cdots\text{Cl2}) = 3,201 \text{ \AA}$). Dobiveni diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u lanac interakcijama $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{C2}\cdots\text{Cl1}) = 3,545 \text{ \AA}$) između susjednih metaloorganskih jedinki (slika 33).



Slika 33. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u lanac u strukturi kokristala $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ s naznačenim halogenskim vezama (plavo) i interakcijom $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (narančasto).

U kokristalu $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ molekule su povezane u diskretne komplekse halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$ ($d(\text{I3}\cdots\text{I1}) = 3,775 \text{ \AA}$ i $d(\text{I4}\cdots\text{I2}) = 3,588 \text{ \AA}$) između atoma joda donora halogenske veze i atoma joda vezanog za metalni centar. Dobiveni diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u slojeve kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{I}$ ($d(\text{C9}\cdots\text{I2}) = 3,952 \text{ \AA}$) između susjednih metaloorganskih jedin的角度ki, a slojevi se dalje povezuju u 3D mreže kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C4}\cdots\text{F1}) = 3,415 \text{ \AA}$) (slika 34).



Slika 34. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u strukturi kokristala $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ (povezivanje u slojeve preko kontakata $\text{C-H}\cdots\text{I}$ naznačeno je narančastom bojom, dok je povezivanje slojeva u 3D mreže preko kontakata $\text{C-H}\cdots\text{F}$ naznačeno ružičastom bojom).

U tablici 9 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza u kokristalima, te relativna skraćjenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

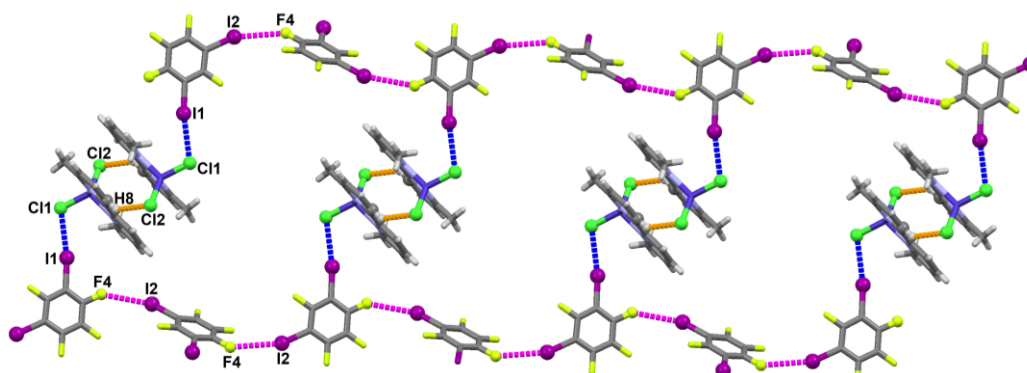
Tablica 9. Parametri halogenske veze u kokristalima koordinacijskih spojeva. $d(X_D \cdots X_A)$ je duljina halogenske veze, $\angle(C-X_D \cdots X_A)$ je kut halogenske veze, a $R. S.$ je relativno skraćivanje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi.

kokristal	vezani atomi	$d(X_D \cdots X_A) / \text{Å}$	$\angle(C-X_D \cdots X_A) / ^\circ$	$R. S. / \%$
CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib)	I1...Cl1	3,263	173,0	12,5
	I2...Cl2	3,201	169,8	14,2
CoI ₂ (6-dmbpy)(14tfib)	I3...I1	3,775	175,1	5,2
	I4...I2	3,588	175,9	9,9

4.2.2. Strukture kokristala s 13tfib

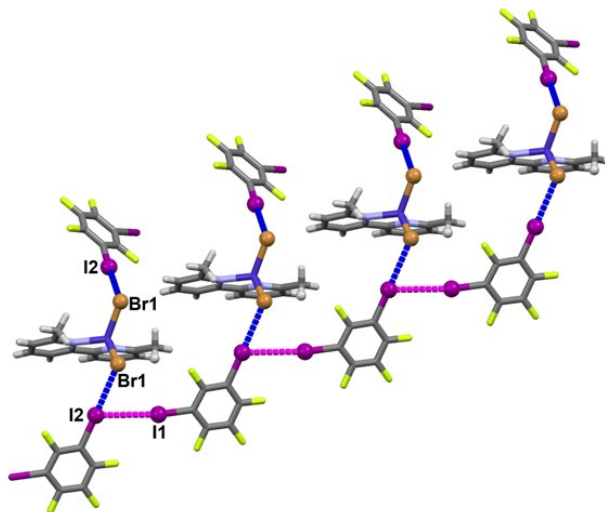
Kokristalizacija donora **13tfib** s koordinacijskim spojem **1** rezultirala je nastankom kokristala stehiometrije 1:1, dok je s koordinacijskim spojem **2** rezultirala nastankom kokristala stehiometrije 1:2 u korist donora. U oba slučaja molekula **13tfib** ima ulogu monotopičnog donora halogenske veze s obzirom na halogensku vezu Co–X...I (X = Cl ili Br). Asimetrična jedinica kokristala CoCl₂(6-dmbpy)(**13tfib**) sadrži jednu molekulu koordinacijskog spoja **1** i jednu molekulu **13tfib** (Dodatak, slika D2), dok asimetrična jedinica kokristala CoBr₂(6-dmbpy)(**13tfib**)₂ sadrži pola molekule koordinacijskog spoja **2** i jednu molekulu **13tfib** (Dodatak, slika D4).

U kokristalu CoCl₂(6-dmbpy)(**13tfib**) molekule su povezane halogenskim vezama I...Cl ($d(I1 \cdots Cl1) = 3,237 \text{ Å}$) između atoma klora koordinacijskog spoja **1** i atoma joda donora tvoreći diskretne supramolekulske komplekse. Molekule donora međusobno su povezane kontaktima I...F ($d(I2 \cdots F4) = 3,336 \text{ Å}$) u lanac, a interakcijama C–H...Cl ($d(C8 \cdots Cl2) = 3,515 \text{ Å}$) između susjednih metaloorganskih jedinki dolazi do međusobnog povezivanja lanaca u 2D mrežu (slika 35).



Slika 35. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u strukturi kokristala CoCl₂(6-dmbpy)(**13tfib**) (povezivanje molekula donora u lanac naznačeno je ružičastom bojom, halogenska veza između atoma joda i kloridnog liganda koordinacijskog spoja naznačena je plavom bojom, a interakcija C–H...Cl između susjednih metaloorganskih jedinki naznačena je narančastom bojom).

U kokristalu $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$ molekule su povezane halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Br}$ ($d(\text{I2}\cdots\text{Br1}) = 3,305\text{\AA}$) između atoma broma koordinacijskog spoja **2** i atoma joda donora tvoreći diskretni supramolekulski kompleksi. Molekule donora halogenske veze **13tfib** međusobno se povezuju halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{I}$ ($d(\text{I1}\cdots\text{I2}) = 3,749\text{\AA}$) u lanac (slika 36).



Slika 36. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u strukturi kokristala $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$ (povezivanje molekula donora u lanac naznačeno je ružičastom bojom, a halogenska veza između atoma joda i bromidnog liganda koordinacijskog spoja naznačena je plavom bojom).

U tablici 10 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza u kokristalima, te relativna skraćenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

Tablica 10. Parametri halogenske veze u kokristalima koordinacijskih spojeva. $d(\text{X}_D\cdots\text{X}_A)$ je duljina halogenske veze, $\angle(\text{C}-\text{X}_D\cdots\text{X}_A)$ je kut halogenske veze, a $R. S.$ je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi.

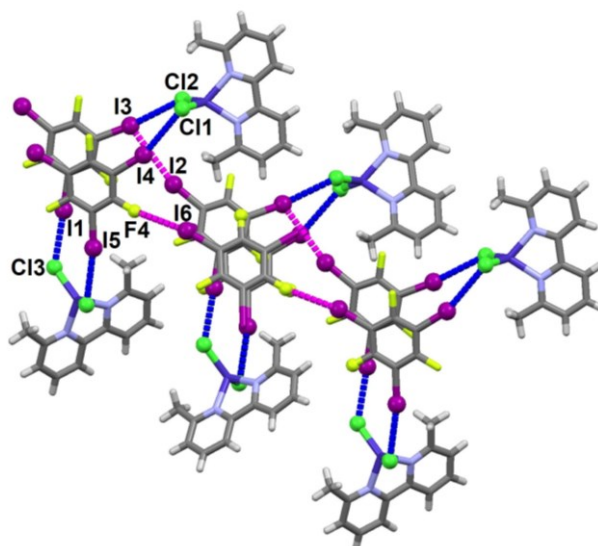
kokristal	vezani atomi	$d(\text{X}_D\cdots\text{X}_A) / \text{\AA}$	$\angle(\text{C}-\text{X}_D\cdots\text{X}_A) / ^\circ$	$R. S. / \%$
$\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$	$\text{I1}\cdots\text{Cl1}$	3,237	170,9	13,2
$\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$	$\text{I2}\cdots\text{Br1}$	3,305	177,9	13,7

4.2.3. Strukture kokristala s **135tfib**

Kokristalizacijom sva tri koordinacijska spoja s donorom **135tfib** dobivena su tri kokristala stehiometrije 1:1 u kojima su molekule povezane halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse. Strukturno okarakterizirani kokristali razlikuju se po topičnosti donora **135tfib** s obzirom na halogensku vezu $\text{Co}-\text{X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I). U kokristalima s koordinacijskim spojem **1** i **2** molekula **135tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze,

dok je u kokristalu s koordinacijskim spojem **3** molekula **135tfib** monotopičan donor halogenske veze. Povezivanje diskretnih supramolekulskih kompleksa u kristalnim strukturama sva tri kokristala slijedi isti motiv, stvaranje jednodimenzionalnih lanaca povezanih halogenskim vezama između susjednih molekula **135tfib**.

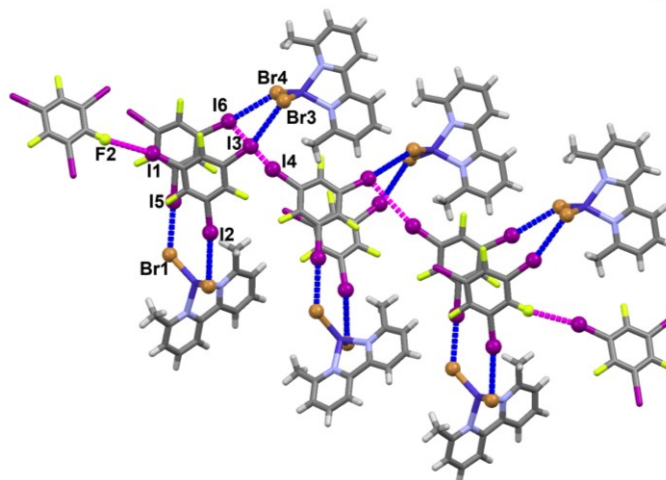
Asimetrična jedinica kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ sadrži dvije molekule koordinacijskog spoja **1** i dvije molekule **135tfib** (Dodatak, slika D3). Svaka molekula **135tfib** povezana je halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$ s atomom klora svake molekule koordinacijskog spoja **1** ($d(\text{I1}\cdots\text{Cl2}) = 3,183 \text{ \AA}$, $d(\text{I3}\cdots\text{Cl3}) = 3,399 \text{ \AA}$, $d(\text{I4}\cdots\text{Cl4}) = 3,467 \text{ \AA}$ i $d(\text{I5}\cdots\text{Cl1}) = 3,303 \text{ \AA}$) tvoreći diskretni supramolekulski kompleks. Diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u lance halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$ ($d(\text{I2}\cdots\text{I3}) = 3,933 \text{ \AA}$) i kontaktima $\text{I}\cdots\text{F}$ ($d(\text{I6}\cdots\text{F4}) = 3,217 \text{ \AA}$) između susjednih molekula **135tfib** (slika 37).



Slika 37. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u lanac u strukturi kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ (povezivanje molekula donora u lanac naznačeno je ružičastom bojom, a halogenska veza između atoma joda i kloridnog liganda koordinacijskog spoja naznačena je plavom bojom).

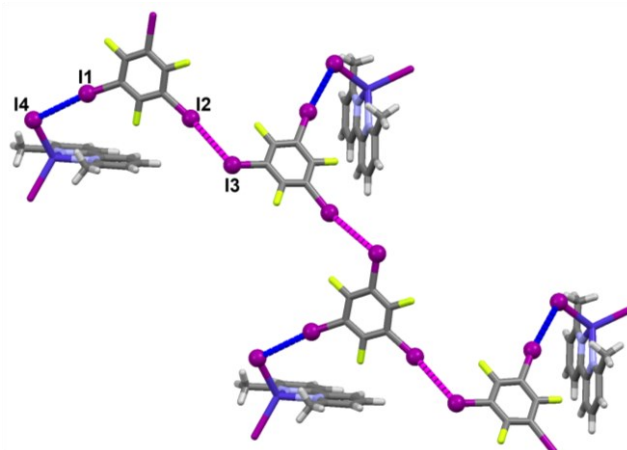
Struktura kokristala $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ vrlo je slična strukturi analognog kokristala s koordinacijskim spojem s kloridnim ligandima. Također, asimetrična jedinica ovog kokristala sadrži dvije molekule koordinacijskog spoja **2** i dvije molekule trifluor-1,3,5-trijodbenzena, a svaka molekula **135tfib** povezana je halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Br}$ s atomom broma svake molekule koordinacijskog spoja **2** ($d(\text{I2}\cdots\text{Br2}) = 3,423 \text{ \AA}$, $d(\text{I3}\cdots\text{Br3}) = 3,546 \text{ \AA}$, $d(\text{I6}\cdots\text{Br4}) = 3,488 \text{ \AA}$ i $d(\text{I5}\cdots\text{Br1}) = 3,310 \text{ \AA}$) tvoreći diskretni supramolekulski kompleks (Dodatak, slika D5). Diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u lance halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$

($d(I4 \cdots I6) = 3,950 \text{ \AA}$) i kontaktima $I \cdots F$ ($d(I1 \cdots F2) = 3,265 \text{ \AA}$) između susjednih molekula **135tfib** (slika 38).



Slika 38. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u lanac u strukturi kokristala $\text{CoBr}_2(6\text{-dmbpy})(135\text{tfib})$ (povezivanje molekula donora u lanac naznačeno je ružičastom bojom, a halogenska veza između atoma joda i bromidnog liganda koordinacijskog spoja naznačena je plavom bojom).

Za razliku od prethodna dva kokristala, asimetrična jedinica kokristala $\text{CoI}_2(6\text{-dmbpy})(135\text{tfib})$ sadrži jednu molekulu koordinacijskog spoja **3** i jednu molekulu **135tfib** (Dodatak, slika D7). Molekula **135tfib** povezana je halogenskom vezom $I \cdots I$ s atomima joda koordinacijskih spojeva ($d(I1 \cdots I4) = 3,549 \text{ \AA}$) tvoreći diskretne supramolekulske komplekse. Diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u lance halogenskim vezama $I \cdots I$ ($d(I2 \cdots I3) = 3,876 \text{ \AA}$) između susjednih molekula **135tfib** (slika 39).



Slika 39. Prikaz međusobnog povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa u lanac u strukturi kokristala $\text{CoI}_2(6\text{-dmbpy})(135\text{tfib})$ (povezivanje molekula donora u lanac naznačeno je ružičastom bojom, a halogenska veza između atoma joda i jodidnog liganda koordinacijskog spoja naznačena je plavom bojom).

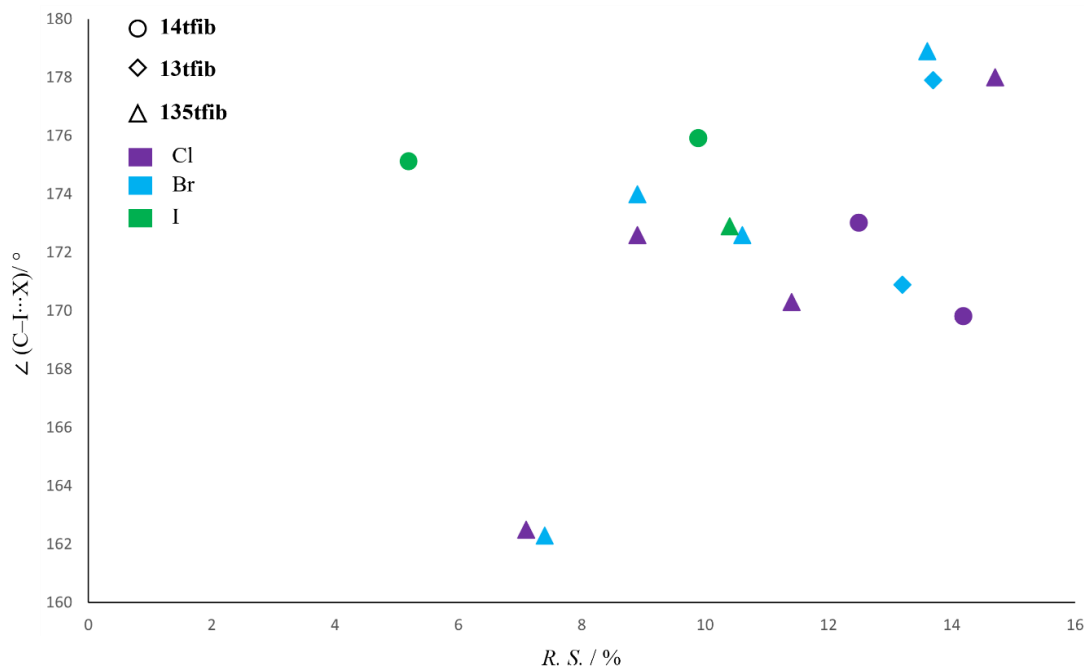
U tablici 11 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza u kokristalima, te relativna skraćjenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

Tablica 11. Parametri halogenske veze u kokristalima koordinacijskih spojeva. $d(X_D \cdots X_A)$ je duljina halogenske veze, $\angle(C-X_D \cdots X_A)$ je kut halogenske veze, a $R. S.$ je relativno skraćjenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi.

kokristal	vezani atomi	$d(X_D \cdots X_A) / \text{Å}$	$\angle(C-X_D \cdots X_A) / ^\circ$	$R. S. / \%$
CoCl ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	I1...Cl2	3,183	178,0	14,7
	I3...Cl3	3,399	172,6	8,9
	I4...Cl4	3,467	162,5	7,1
	I5...Cl1	3,303	170,3	11,4
CoBr ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	I2...Br2	3,423	172,6	10,6
	I3...Br3	3,546	162,3	7,4
	I6...Br4	3,488	174,0	8,9
	I5...Br1	3,310	178,9	13,6
CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	I1...I4	3,549	172,9	10,4

4.2.4. Geometrija halogenske veze u pripravljenim kokristalima

Prikaz ovisnosti kuta C-I...X (X = Cl, Br i I) o relativnom skraćnju veze I...X (X = Cl, Br i I) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma (slika 40) pokazuje kako je većina ostvarenih halogenskih veza linearna i relativno jaka. Halogenske veze u kokristalima s donorom **13tfib** gotovo su linearne u rasponu kutova od 170° do 178° i relativnih skraćjenja od 13 do 14 %, dok halogenske veze u kokristalima s donorom **14tfib** nešto više odstupaju od 180° (169–176°), a relativna skraćjenja variraju od 5 do 14 %. Halogenske veze u kokristalima s donorom **135tfib** imaju veliki raspon kutova i relativnih skraćjenja. Iz prikaza se može uočiti da su halogenske veze I...Cl, odnosno I...Br, u kokristalima s donorom **135tfib** u rasponu kutova 162–179° i relativnih skraćjenja 7–15 %. Halogenska veza I...I u kokristalu s donorom **135tfib** pokazuje izrazitu usmjerenost (173°) s relativnim skraćnjem od 10,4 %. Uočeni rasap u skladu je s dosadašnjim istraživanjima koja ukazuju kako vezanjem molekule akceptora na prvi atom joda molekule **135tfib** opada kiselost druga dva atoma joda te oni posljedično tome tvore slabije halogenske veze s molekulom akceptora. Također je pokazano kako je bazičnost ekvatorijalnog dijela atoma joda koji nije donor halogenske veze veća te on postaje pogodniji akceptor što za posljedicu ima često ostvarivanje C-I...I međuhalogenih interakcija tipa II sa susjednom molekulom **135tfib**.



Slika 40. Dijagram ovisnosti kuta halogenske veze C-I...X (X = Cl, Br i I) u kokristalima o relativnom skraćenju halogenske veze

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza provedena je za ishodne koordinacijske spojeve te za kokristale kojima su određene kristalna i molekulska struktura. Uzorci za analizu odabrani su prema rezultatima difrakcijskih pokusa. Odabrani su oni produkti mehanokemijske sinteze čiji difraktogrami ukazuju na nastanak novih kristalnih faza, odnosno odabrani su produkti najbolje fazne čistoće. Kod svih analiziranih spojeva termogravimetrijska analiza uz protok kisika u temperaturnom rasponu od 25 °C do 600 °C pokazala je da se priređeni kokristali termički raspadaju u dva ili više koraka (Dodatak, slika D8–D17). Kod većine analiziranih uzoraka, u prvom koraku dolazi do naglog gubitka mase nakon čega se raspad postepeno nastavlja. S obzirom na to da su pojedini koraci raspada teško razlučivi, iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja nije bilo moguće odrediti masene udjele pojedinih komponenti sustava. Interpretacija rezultata je zato usmjerena na temperature početka raspada, odnosno na termičku stabilnost analiziranih kemijskih spojeva. Pripadajuće temperature početka raspada analiziranih kristala prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati termogravimetrijske analize kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima **1**, **2** i **3**

Kemijski spoj	Temperatura početka raspada / °C
koordinacijski spoj 1	367
CoCl ₂ (6-dmbpy)(14tfib)	120
CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib)	113
CoCl ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	178
koordinacijski spoj 2	360
CoBr ₂ (6-dmbpy)(13tfib) ₂	116
CoBr ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	170
koordinacijski spoj 3	271
CoI ₂ (6-dmbpy)(14tfib)	139
CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	205

Iz navedene tablice može se zaključiti da su koordinacijski spojevi kobalta znatno stabilniji od njihovih kokristala. Temperatura početka raspada koordinacijskog spoja **1** iznosi oko 367 °C, a termička stabilnost njegovih kokristala opada u nizu: CoCl₂(**6-dmbpy**)(**135tfib**), CoCl₂(**6-dmbpy**)(**14tfib**), CoCl₂(**6-dmbpy**)(**13tfib**). U sustavima sa koordinacijskim spojem **2**, čija temperatura početka raspada iznosi oko 360 °C, termička stabilnost opada u nizu: CoBr₂(**6-dmbpy**)(**135tfib**), CoBr₂(**6-dmbpy**)(**13tfib**)₂. Temperatura početka raspada pripremljenog koordinacijskog spoja **3** iznosi oko 271 °C, a termička stabilnost njegovih kokristala opada u nizu: CoI₂(**6-dmbpy**)(**135tfib**), CoI₂(**6-dmbpy**)(**14tfib**). Općenito su u ovim sustavima kokristali s donorom **135tfib** termički stabilniji od kokristala s donorima **14tfib** i **13tfib**.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovome diplomskom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije koordinacijskih spojeva vrste CoX_2L (gdje je $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I , a $\text{L} = 6,6'$ -dimetil-2,2'-bipiridin) s trima perhalogeniranim donorima halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**) metodama mehanokemijske sinteze i kristalizacijom iz otopine. Mehanokemijska se sinteza, kao i u dosadašnjim istraživanjima, pokazala vrlo brzom i efikasnom metodom kojom je priređeno devet novih kristalnih faza. Za njih sedam uspješno su priređeni jedinični kristali s pomoću kojih je određena molekulska i kristalna struktura kokristala. Za razliku od mehanokemijske sinteze, kristalizacija kokristala iz otopine pokazala se vrlo izazovnom zbog slabe topljivosti koordinacijskih spojeva i kokristala priređenih mehanokemijskom metodom. Zbog toga su se rabile dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. Najpogodnijom metodom pokazala se kristalizacija isparavanjem otapala kojom je priređeno pet jediničnih kristala kokristala, dok su pokusi kristalizacije difuzijom preko tekuće faze rezultirali samo dvama kvalitetnim jediničnim kristalima pogodnima za provedbu difrakcijskoga eksperimenta.

Metodom difrakcije rendgenskoga zračenja u jediničnome kristalu određene su molekulske i kristalne strukture sedam kokristala: $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$, $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$, $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$ i $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$. Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza $\text{Co}-\text{X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I) koja povezuje atom halogena vezanog na atom prijelaznog metala i atom joda donora halogenske veze, a kojom su molekule povezane u diskretne supramolekulske komplekse. Koordinacijski spoja **1** koji sadrži klorido ligande pokazao se kao najbolji akceptor halogenske veze s kojim su priređeni kokristali sa sva tri korištena donora halogenske veze (**14tfib**, **13tfib** i **135tfib**). Ovaj rezultat u skladu je s pretragom baze i dosadašnjim istraživanjima u kojima su pronađeni slični koordinacijski spojevi kobalta(II) koji stvaraju kokristale sa sva tri odabrana donora te u kojima halogenska veza povezuje molekulu joda donora i klorido ligand koordinacijskog spoja.⁸⁰ Za razliku od spoja **1**, koordinacijskim spojem **2** koji sadrži bromido ligande dobiveni su kokristali s **13tfib** i **135tfib**, dok su s koordinacijskim

spojem **3** koji sadrži jodido ligande dobiveni kokristali s **14tfib** i **135tfib**. Uspoređivanjem geometrijskih parametara halogenskih veza u pripremljenim kokristalima s literarnim podacima pokazano je kako je većina ostvarenih halogenskih veza linearna i relativno jaka.

Topičnost donora u priređenim kokristalima različita je s obzirom na halogensku vezu $\text{Co}\cdots\text{X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ili I). Molekula **14tfib** u svim je slučajevima ditopični donor halogenske veze što je u skladu s topičnošću donora u strukturama kokristala pohranjenih u strukturnoj bazi podataka. Međutim, iako im se topičnost ne razlikuje, pripravljene strukture kokristala s donorom **14tfib** različite su supramolekulske arhitekture u odnosu na strukture pohranjene u bazi podataka. Dok su u ovome radu u kokristalima s donorom **14tfib** molekule povezane halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse, u strukturama pohranjenima u bazi podataka one su povezane u jednodimenzionalne lance⁸⁰. Molekula **13tfib** u svim je slučajevima monotopični donor halogenske veze, što je iznenađujući rezultat s obzirom na dosadašnja istraživanja metaloorganskih kokristala u kojima se molekula **13tfib** pokazala kao pouzdan ditopični donor halogenske veze⁷⁹. To možemo objasniti činjenicom da vezanjem molekule akceptora na jedan od donorskih atoma molekule politopičnog donora halogenske veze dolazi do pada kiselosti ostalih donorskih atoma. Zbog toga ostali donorski atomi ili ne sudjeluju u nastajanju halogenske veze ili tvore znatno slabije halogenske veze s molekulama akceptora.²⁷ U kokristalima s koordinacijskim spojem **1** i **2** molekula **135tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, dok je u kokristalu s koordinacijskim spojem **3** molekula **135tfib** monotopičan donor halogenske veze što je u skladu s pretragom baze strukturnih podataka i dosadašnjim istraživanjima koja su pokazala kako se kiselost drugoga i trećega atoma joda smanjuje vezanjem akceptora na prvi odnosno drugi jod. Također, bazičnost korištenih akceptorskih atoma opada u nizu $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, a što je niža vrijednost $\text{p}K_{\text{b}}$ to je on bolji akceptor halogenske veze.^{28,29} Stoga je i očekivano da je jodido ligand koordinacijskog spoja **3** najslabiji akceptor halogenske veze.

Termogravimetrijska analiza svih analiziranih spojeva pokazala je da se svi priređeni kokristali raspadaju u dva ili više koraka te da su koordinacijski spojevi **1**, **2** i **3** znatno stabilniji od produkata pokusa kokristalizacije. Također je pokazano da se termičku stabilnost može ugađati izmjenom samo određenih podjedinica, bilo donorskih bilo akceptorskih, pa su tako kokristali koji sadrže donore **135tfib** termički stabilniji u odnosu na kokristale s preostalim dvama donorima.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

kratica	ime spoja ili metode
13tfib	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
135tfib	1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen
14tfib	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
6-dmbpy	6,6'-dimetil-2,2'-bipiridin
ACN	acetonitril
EtOH	etanol
LAG	mljevenje potpomognuto tekućinom (engl. <i>liquid-assisted grinding</i> , LAG)
MeOH	metanol
NMT	nitrometan

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
2. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
3. 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.
4. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063–3083.
5. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
6. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
7. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
8. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
9. G. Resnati, E. Boldyreva, P. Bombicz, M. Kawano, *IUCrJ* **2** (2015) 675–690.
10. J.-J. Colin, H.-F. Gaultier de Claubry, *Annales de Chimie* **90** (1814) 87–100.
11. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
12. O. Hassel, C. Rømming, T. Tufte, W. G. Terry, B. Sjöberg, J. Toft, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 967–974.
13. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 600–608.
14. <https://www.muV.uio.no/english/history-uio/odd-hassel-nobel-laureate-chemistry.html> (datum pristupa 05. rujna 2022.)
15. A. C. Legon, *Chem. - A Eur. J.* **4** (1998) 1890–1897.
16. M. Dumas, J.-M.; Gomel, M.; Guerin, in *Mol. Interact. Invol. Org. Halides. Halides, Pseudo-Halides Azides* Vol. 2, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., 1983, str. 985–1020
17. A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
18. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7519–7523.

19. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
20. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
21. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
22. A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 1975–1984.
23. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257
24. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240-16247.
25. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994) 2353–2360.
26. K. Lamberts, P. Handels, U. Englert, E. Aubert, E. Espinosa, *CrystEngComm* **18** (2016) 3832–3841.
27. N. Bedeković, T. Piteša, M. Eraković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 2644–2653.
28. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444
29. J.-Y. Le Questel, C. Laurence, J. Graton, *CrystEngComm* **15** (2013) 3212–3221
30. P.K. Chattaraj, H. Lee, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1855-1856.
31. K Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
32. X. Ding, M. Tuikka, K. Rissanen, M. Haukka, *Crystals* **9** (2019) 319-329.
33. Y. V. TorubaeV, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, A. A. Pasynskii, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **20** (2018) 2258–2266.
34. S. Dortéz, F. Fernández-Palacio, J. Damián, C. Gaiteiro, J. Ramos, P. Gómez-Sal, M. E. G. Mosquera, *CrystEngComm* **22** (2020) 870–877.
35. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973
36. J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, str. 12–20.
37. G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1007–1026.

38. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **7** (2005) 439–448.
39. N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discov Today*. **13** (2008) 440–446.
40. A.D. Bond, *CrystEngComm* **9** (2007) 833.
41. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
42. S. Aitipamula, R. Banerjee, A.K. Bansal, K. Biradha, M.L. Cheney, A.R. Choudhury, G.R. Desiraju, A.G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P.P. Ghogale, S. Ghosh, P.K. Goswami, N.R. Goud, R.R.K.R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A.S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C.M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R.D. Rogers, T.N.G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C.C. Sun, J.A. Swift, R. Thaimattam, T.S. Thakur, R. Kumar Thaper, S.P. Thomas, S. Tothadi, V.R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D.R. Weyna, M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
43. S. L. Childs, G. P. Stahly, A. Park, *Mol. Pharmaceutics* **4** (2007) 323–338.
44. C. B. Aakeröy, M. E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharmaceutics* **4** (2007) 317–322.
45. G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1007–1026.
46. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J.H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
47. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
48. C. A. Gunawardana, M. Daković, C. B. Aakeröy, *Chem. Commun.* **54** (2018) 607–610.
49. J. Lieffrig, A. G. Niassy, O. Jeannin, M. Fourmigué, *CrystEngComm* **17** (2015) 50–57.
50. U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, Y. V. Matveychuk, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1364–1376
51. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
52. N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2950–2967.
53. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
54. B. Sandhu, A. S. Sirha, J. Desper, C. B. Aakeröy, *Chem. Commun.* **54** (2018) 4657–4660.
55. D.-K. Bučar, S. Filip, M. Arhangelskis, G. O. Lloyd, W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 6289–6291.
56. V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173.
57. G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin, 1986.

58. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
59. G. A. Bowmaker, *Chem. Commun.* **49** (2013) 334–348.
60. M. Leonardi, M. Villacampa, J. C. Menéndez, *Chem. Sci.* **9** (2018) 2042–2064.
61. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59** (2020) 1018–1029.
62. D. Cinčić, I Brekalo, B. *Chem. Commun.* **12** (2012) 44–48.
63. N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discov Today.* **13** (2008) 440–446.
64. E. A. Losev, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* **16** (2014) 3857–3866.
65. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
66. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712–715.
67. D. Hasa, E. Carlino, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 1772–1779
68. D. Cinčić, *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio*, predavanje iz kolegija Kemija molekulskih krutina, ak. god. 2020/2021., Zagreb
69. J. Chen, B. Sarma, J. M. B. Evans, A. S. Myerson, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 887–895.
70. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300
71. J. Holaň, F. Štěpánek, P. Billot, L. Ridvan, *Eur. J. Pharm. Sci.* **63** (2014) 124–131.
72. R. A. Chiarella, R. J. Davey i M. L. Peterson, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1223–1226.
73. X. Bogdanović, W. Hinrichs, *Acta Cryst.* **67** (2011) 421–423.
74. J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 143–162.
75. E. L. Forsythe, D. L. Maxwell, M. Pusey, *Acta Cryst.* **58** (2002) 1601–1605.
76. S. Supriya, S. Sushmitha, K. Srinivasan, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6315–6323.
77. Y. V. TorubaeV, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, A. A. Pasynskii, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **20** (2018) 2258–2266.
78. X. Ding, M. Tuikka, K. Rissanen, M. Haukka, *Crystals* **9** (2019) 319–329.
79. K Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
80. K. Lisac, *Metaloorganske jedinice $CoCl_2L_2$ kao akceptori halogenske veze u kokristalima s perhalogeniranim spojevima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
81. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256

82. A. V. Rozhkov, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **22** (2020) 554–563.
83. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Y. Kukushkin, *Chem. Comm.* **52** (2016) 5565–5568.
84. S. V. Baykov, U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 5973–5980.
85. U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, Y. V. Matveychuk, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1364–1376.
86. A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połośki, *CrystEngComm* **9** (2007) 203–206.
87. A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47** (1914) 3087–3094.
88. Y. Inada, H. Hayashi, K. I. Sugimoto, S. Funahashi, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 1401–1406.
89. S. Triguero, R. Llusar, V. Polo, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 2241–2247
90. CrysAlisPro, v171.41.93a, Oxford Diffraction / Agilent Technologies Uk Ltd., Yarnton, Engleska
91. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **71** (2015) 3–8.
92. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
93. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837–838.
94. C.F. Macrae, I. Sovago, S.J. Cottrell, P.T.A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G.P. Shields, J.S. Stevens, M. Towler, P.A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
95. STARe Evaluation Software, v16.30, Mettler-Toledo GmbH (2021).
96. N.A.Torbati, A.R.Rezvani, N.Safari, H.Saravani, V.Amani, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* **66** (2010) 1284.
97. S.A.Shirvan, S.Haydari Dezfuli, F.Khazali, M.Aghajeri, A.Borsalani, *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* **68** (2012) 1363.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Ishodi sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima 1, 2 i 3 prekrizacijom produkta mehanokemijske sinteze u odgovarajućem otapalu ili smjesi otapala

Uzorak – produkt LAG-a		Omjer KS:D	Otapalo ili smjesa otapala	$V_{\text{otapalo}}/\mu\text{L}$	Ishod	
koordinacijski spoj (KS)	donor (D)					
1	14tfib	1:1	NMT	600	KS 1	
		1:2	NMT	600	KS 1	
		1:1	ACN	1200	KS 1	
		1:1	NMT ACN	400 200	KS 1	
		1:2	NMT ACN	200 600	CoCl ₂ (6-dmbpy)(14tfib)	
	13tfib	1:1	NMT	600	KS 1	
		1:2	NMT	700	KS 1	
		1:1	NMT ACN	350 350	KS 1	
	135tfib	1:2	NMT	500	KS 1	
	2	14tfib	1:1	NMT	500	KS 2
1:2			NMT	500	KS 2	
1:2			ACN	600	KS 2	
1:1			NMT ACN	600 600	KS 2	
1:1			NMT ACN	300 300	KS 2	
1:1			NMT ACN	200 900	KS 2	
1:2			NMT ACN	350 150	KS 2	
13tfib		1:2	EtOH	3000	KS 2	
		1:1	ACN	1200	KS 2	
		1:1	NMT	350	KS 2	
		1:2	NMT	100	KS 2	
		1:1	NMT ACN	1000 250	KS 2	
		1:1	NMT ACN	900 300	KS 2	
		1:2	NMT ACN	100 100	KS 2	
		1:1	NMT ACN	200 400	KS 2	
135tfib		1:1	NMT	500	KS 2	
		1:2	NMT	350	CoBr ₂ (6-dmbpy)(135tfib)	
3		14tfib	1:1	NMT ACN	200 800	KS 3
			1:2	NMT ACN	100 700	KS 3

13tfib	1:1	ACN	900	KS 3
	1:2	ACN	700	KS 3
	1:1	NMT	800	KS 3
	1:3	ACN EtOH	300 100	KS 3
	1:4	ACN MeOH	500 100	KS 3
	1:2	NMT ACN	400 100	KS 3
	1:2	NMT ACN	300 300	KS 3
	1:3	NMT ACN	400 400	KS 3
	1:4	NMT ACN	200 200	KS 3

Tablica D2. Ishodi sinteze kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima 1, 2 i 3 metodama isparavanja otapala ili smjese otapala iz otopine reaktanata

koordinacijski spoj (KS)	donor (D)	Omjer KS:D	Otapalo ili smjesa otapala	$V_{\text{otapalo}}/\mu\text{L}$	Ishod
1	14tfib	1:1	ACN	1400	KS 1
		1:2	ACN	1400	KS 1
		1:1	NMT	1200	KS 1
		1:1	NMT ACN	300 300	KS 1
	13tfib	1:1	ACN	1000	KS 1
		1:2	ACN	1100	KS 1
		1:1	NMT ACN	500 750	KS 1
	135tfib	1:1	ACN	1600	$\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$
		1:2	ACN	1500	$\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$
2	14tfib	1:1	ACN	1250	KS 2
		1:2	ACN	2450	KS 2
		1:2	NMT ACN	100 300	KS 2
	13tfib	1:1	ACN	1500	KS 2
		1:2	ACN	1000	KS 2
		1:2	NMT	800	KS 2
		1:2	NMT ACN	250 250	KS 2
		1:1	NMT ACN	1000 500	KS 2
		1:2	NMT EtOH	800 400	KS 2
		1:1	NMT ACN	300 1200	KS 2
	135tfib	1:1	ACN	2500	KS 2
		1:2	ACN	2000	KS 2
	3	14tfib	1:1	NMT ACN	2000 1000
1:2			NMT ACN	2600 400	$\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$

	13tfib	1:1	NMT ACN	1100 1600	CoI ₂ (6-dmbpy)(14tfib)
		1:2	NMT	1200	KS 3
		1:2	NMT ACN	1000 1000	nepoznata faza I + KS 3
	135tfib	1:2	NMT ACN	1100 400	KS 3
		1:2	ACN EtOH	500 1500	KS 3
		1:2	NMT	1400	CoI ₂ (6-dmbpy)(135tfib)

Tablica D3. Ishodi kristalizacije kokristala u jednom koraku reakcijskog postupka

Reaktanti			Omjer PS:L:D	Otapalo ili smjesa otapala	V _{otapalo} /μL	Ishod
polazni spoj (PS)	ligand(L)	donor (D)				
CoCl ₂ ·6H ₂ O	6,6- dmbpy	14tfib	1:1:2	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	250 100	koordinacijski spoj 1
			1:1:2	EtOH ACN	200 130	koordinacijski spoj 1
			1:1:2	CHCl ₃ ACN	200 130	koordinacijski spoj 1
			1:1:2	MeOH ACN	250 100	smjesa reaktanata
			1:1:2	NMT ACN	200 850	smjesa reaktanata
		13tfib	1:1:2	EtOH CF ₃ CH ₂ OH	150 100	smjesa reaktanata
			1:1:2	EtOH ACN	100 130	CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib) + koordinacijski spoj 1
			1:1:2	CHCl ₃ ACN	100 130	koordinacijski spoj 1
			1:1:2	MeOH ACN	250 250	CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib) + koordinacijski spoj 1
		CoBr ₂ ·6H ₂ O	6,6- dmbpy	14tfib	1:1:2	EtOH CF ₃ CH ₂ OH
1:1:2	EtOH CF ₃ CH ₂ OH				550 150	koordinacijski spoj 2
1:1:2	EtOH ACN				180 150	koordinacijski spoj 2
1:1:2	CHCl ₃ ACN				220 150	koordinacijski spoj 2
1:1:2	MeOH ACN				350 100	koordinacijski spoj 2
1:1:4	NMT ACN				500 300	smjesa reaktanata
1:1:6	ACN				700	smjesa reaktanata
13tfib	1:1:2			EtOH CF ₃ CH ₂ OH	250 100	koordinacijski spoj 2
	1:1:2			EtOH ACN	80 120	koordinacijski spoj 2
	1:1:2			MeOH ACN	250 100	CoBr ₂ ·6H ₂ O

			1:1:2	ACN	950	CoBr ₂ (6-dmbpy)(13tfib) ₂ + koordinacijski spoj 2
			1:1:2	EtOH NMT	300 500	koordinacijski spoj 2
			1:1:2	CHCl ₃ ACN	200 200	koordinacijski spoj 2
			1:1:2	NMT ACN	1000 200	koordinacijski spoj 2
			1:1:2	CF ₃ CH ₂ OH ACN	300 600	koordinacijski spoj 2
CoI ₂	6,6-dmbpy	13tfib	1:1:2	ACN NMT	600 900	koordinacijski spoj 3
			1:1:2	ACN NMT	1100 500	nepoznata faza I + koordinacijski spoj 3
			1:1:4	EtOH	600	nepoznata faza I + koordinacijski spoj 3
			1:1:6	EtOH	900	nepoznata faza I + koordinacijski spoj 3
		1:1:8	EtOH	1100	nepoznata faza I + koordinacijski spoj 3	
		135tfib	1:1:2	ACN	750	koordinacijski spoj 3

Tablica D4. Ishodi kristalizacije kokristala difuzijom preko tekuće faze

Donor (D)	Redni broj pokusa	Sloj	Otopalo (V/mL)	Otopljeni tvar	Ishod
14tfib	1.	Gornji sloj	ACN (2)	14tfib CoCl ₂ ·6H ₂ O	koordinacijski spoj 1
		Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6-dmbpy	
	2.	Gornji sloj	ACN (1)	14tfib CoCl ₂ ·6H ₂ O	koordinacijski spoj 1
		Donji sloj	CHCl ₃ (1)	6,6-dmbpy	
	3.	Gornji sloj	ACN (2)	14tfib CoBr ₂ ·6H ₂ O	koordinacijski spoj 2
		Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6,6-dmbpy	
	4.	Gornji sloj	ACN (1)	14tfib CoBr ₂ ·6H ₂ O	koordinacijski spoj 2
		Donji sloj	CHCl ₃ (1)	6,6-dmbpy	
13tfib	5.	Gornji sloj	ACN (2)	13tfib CoCl ₂ ·6H ₂ O	[CoCl ₂ (6-dmbpy)(13tfib)]
		Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6,6-dmbpy	
	6.	Gornji sloj	ACN (2)	13tfib CoBr ₂ ·6H ₂ O	koordinacijski spoj 2
		Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6,6-dmbpy	
	7.	Gornji sloj	ACN (1)	13tfib CoBr ₂ ·6H ₂ O	[CoBr ₂ (6-dmbpy)(13tfib) ₂]
		Donji sloj	CHCl ₃ (1)	6,6-dmbpy	
	8.	Gornji sloj	ACN	13tfib	koordinacijski spoj 3

		(2)	CoI ₂	
	Donji sloj	CHCl ₃ (2)	6,6-dmbpy	
9.	Gornji sloj	ACN (1)	13tfib CoI ₂	koordinacijski spoj 3
	Donji sloj	CHCl ₃ (1)	6,6-dmbpy	

Tablica D5. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj 1

Molekulska formula	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ CoN ₂
Relativna molekulska masa, M_r	314,07
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	7,6292
b (Å)	9,8034
c (Å)	17,980
α (°)	90
β (°)	93,990
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1341,5
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	1,555
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	1,66
Temperatura, T (K)	298
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	636
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	2642
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3609
Broj parametara	154
Faktor nepouzdanosti, R	0,064
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,226
Faktor slaganja, S	1,13
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,47
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,92

Tablica D6. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj 2

Molekulska formula	$C_{12}H_{12}Br_2CoN_2$
Relativna molekulska masa, M_r	402,97
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	7,6550
b (Å)	10,2577
c (Å)	18,0030
α (°)	90
β (°)	95,779
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1406,5
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	1,903
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	6,88
Temperatura, T (K)	298
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	780
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	1753
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	2766
Broj parametara	154
Faktor nepouzdanosti, R	0,045
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,089
Faktor slaganja, S	0,95
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0,51
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-0,56

Tablica D7. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj 3

Molekulska formula	$C_{12}H_{12}CoI_2N_2$
Relativna molekulska masa, M_r	496,97
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	13,1478
b (Å)	8,3920
c (Å)	13,7863
α (°)	90
β (°)	105,25
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1467,6
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,249
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	5,36
Temperatura, T (K)	170
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	924
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	1619
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	1683
Broj parametara	79
Faktor nepouzdanosti, R	0,0306
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0781
Faktor slaganja, S	1,03
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0,52
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-1,06

Tablica D8. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$

Molekulska formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoF}_4\text{I}_2\text{N}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	715,93
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	17,0831
b (Å)	7,7289
c (Å)	17,8061
α (°)	90
β (°)	107,84
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	2238,0
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,125
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	3,80
Temperatura, T (K)	169,98
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	1348
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3564
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4868
Broj parametara	264
Faktor nepouzdanosti, R	0,0454
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1106
Faktor slaganja, S	1,03
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,41
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,97

Tablica D9. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})$

Molekulska formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoF}_4\text{I}_2\text{N}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	715,93
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	16,2551
b (Å)	7,9151
c (Å)	17,0969
α (°)	90
β (°)	100,30
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	2164,24
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,197
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	3,93
Temperatura, T (K)	170
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	1348
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4554
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4982
Broj parametara	264
Faktor nepouzdanosti, R	0,0260
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0649
Faktor slaganja, S	1,05
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,68
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,54

Tablica D10. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$

Molekulska formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoF}_3\text{I}_3\text{N}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	823,83
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	34,0017
b (Å)	7,46760
c (Å)	18,3841
α (°)	90
β (°)	91,69
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	4665,9
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,346
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	4,97
Temperatura, T (K)	170
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	3048
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	9540
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	10705
Broj parametara	523
Faktor nepouzdanosti, R	0,0276
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0593
Faktor slaganja, S	1,07
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,20
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-1,20

Tablica D11. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$

Molekulska formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{CoF}_8\text{I}_4\text{N}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	1206,71
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	16,4649
b (Å)	8,5210
c (Å)	23,1752
α (°)	90
β (°)	105,07
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	3139,6
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,553
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	7,09
Temperatura, T (K)	169,99
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	2204
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4575
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	5907
Broj parametara	187
Faktor nepouzdanosti, R	0,0669
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1693
Faktor slaganja, S	1,10
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	2,68
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-3,19

Tablica D12. Osnovni kristalografski podaci za kokristal CoBr₂(6-dmbpy)(135tfib)

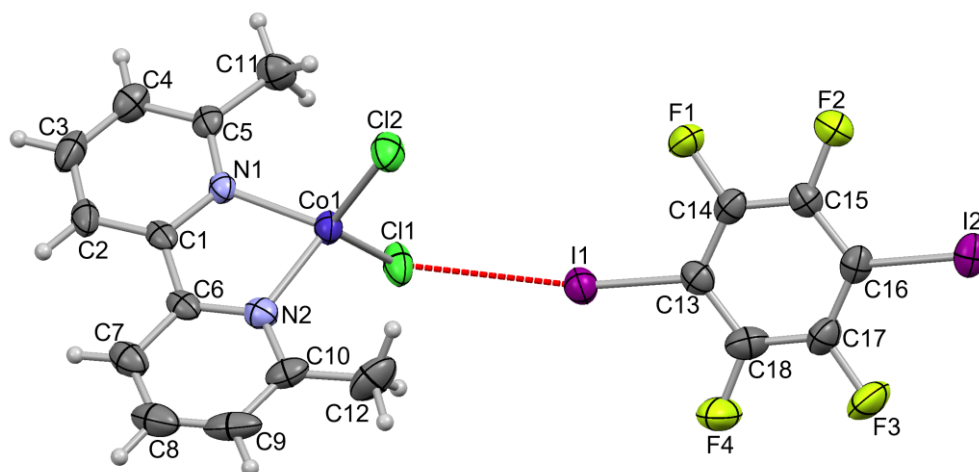
Molekulska formula	C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ CoF ₃ I ₃ N ₂
Relativna molekulska masa, M_r	912,75
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	35,5709
b (Å)	7,58220
c (Å)	18,5007
α (°)	90
β (°)	103,46
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	4852,77
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,499
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	7,85
Temperatura, T (K)	170
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	3336
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	9844
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	11106
Broj parametara	523
Faktor nepouzdanosti, R	0,0375
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0883
Faktor slaganja, S	1,04
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,29
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-1,65

Tablica D13. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoI}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{14tfib})$

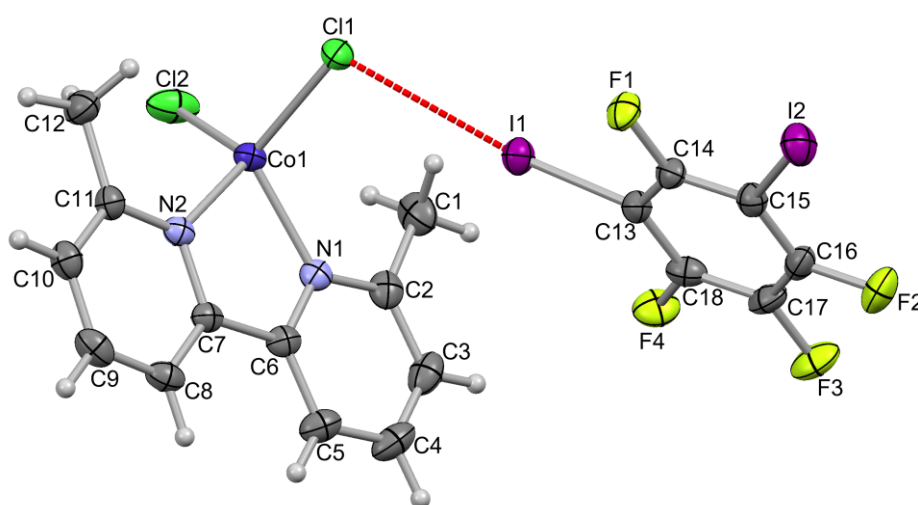
Molekulska formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CoF}_4\text{I}_4\text{N}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	898,83
Kristalni sustav	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	7,5684
b (Å)	7,7435
c (Å)	21,2252
α (°)	90,40
β (°)	93,84
γ (°)	110,03
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	1165,46
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,561
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	6,07
Temperatura, T (K)	169,99
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	818
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	5409
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	8131
Broj parametara	264
Faktor nepouzdanosti, R	0,0402
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0725
Faktor slaganja, S	0,98
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,09
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-0,89

Tablica D14. Osnovni kristalografski podaci za kokristal CoI₂(6-dmbpy)(135tfib)

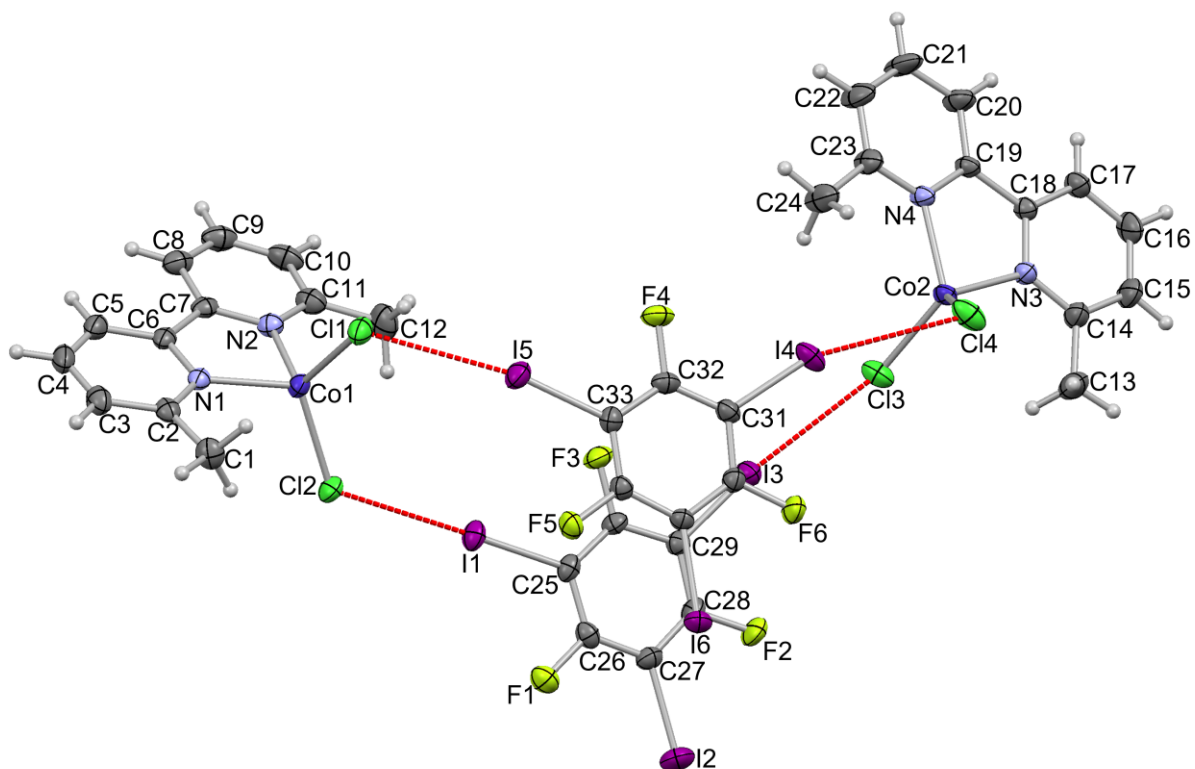
Molekulska formula	C ₁₈ H ₁₂ CoF ₃ I ₅ N ₂
Relativna molekulska masa, M_r	1006,73
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
a (Å)	15,9936
b (Å)	8,9190
c (Å)	17,9260
α (°)	90
β (°)	98,20
γ (°)	90
Volumen jedinične ćelije, V (Å ³)	2530,93
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, D_{calc} (g cm ⁻³)	2,642
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo- K_α) (mm ⁻¹)	6,81
Temperatura, T (K)	170
Valna duljina zračenja, λ (Å)	0,71073
$F(000)$	1812
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4486
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4968
Broj parametara	262
Faktor nepouzdanosti, R	0,0380
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0977
Faktor slaganja, S	1,05
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	1,07
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	-1,51



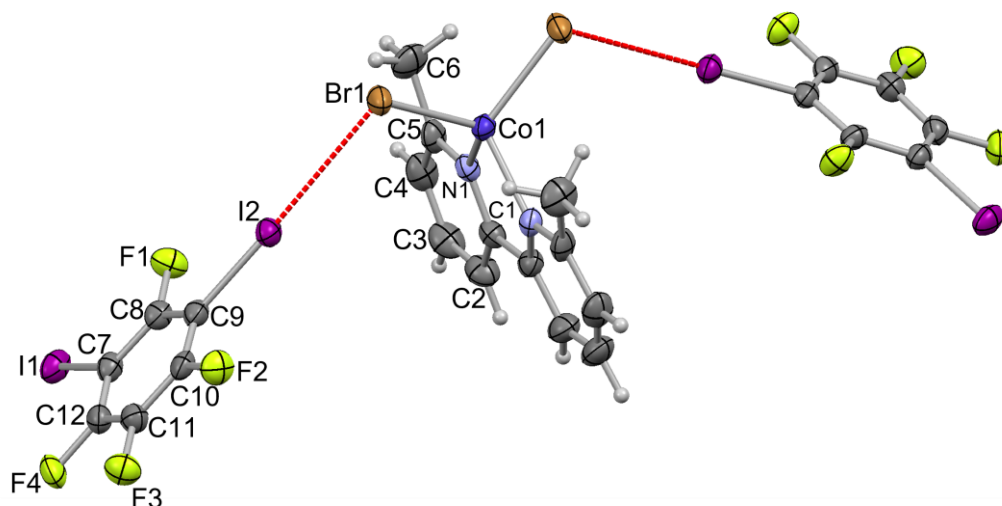
Slika D1. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoCl}_2(6\text{-dmbpy})(14\text{tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



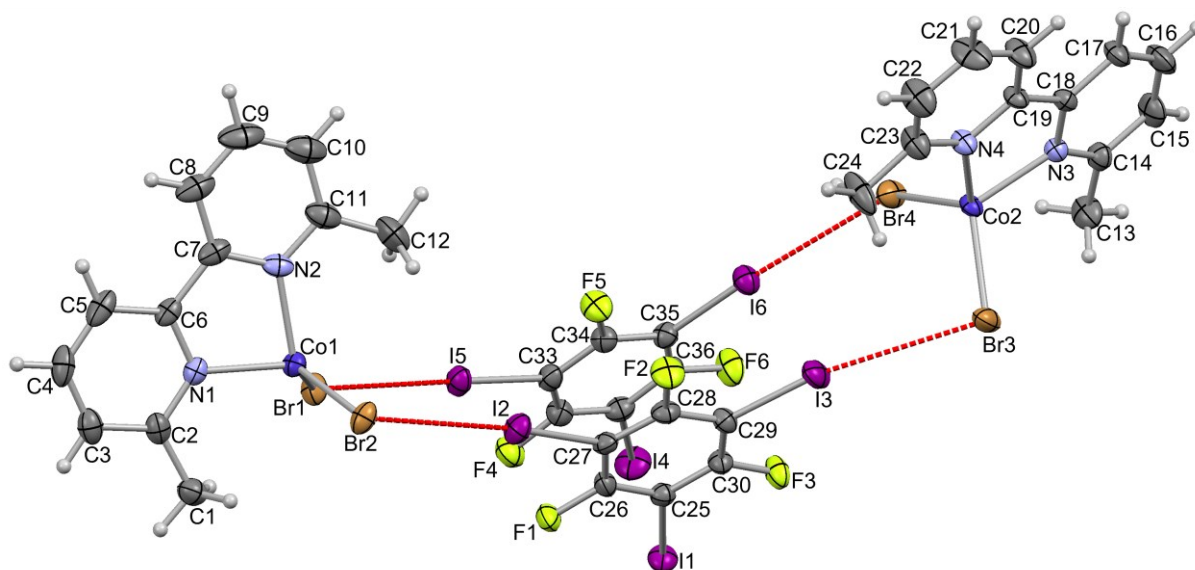
Slika D2. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoCl}_2(6\text{-dmbpy})(13\text{tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



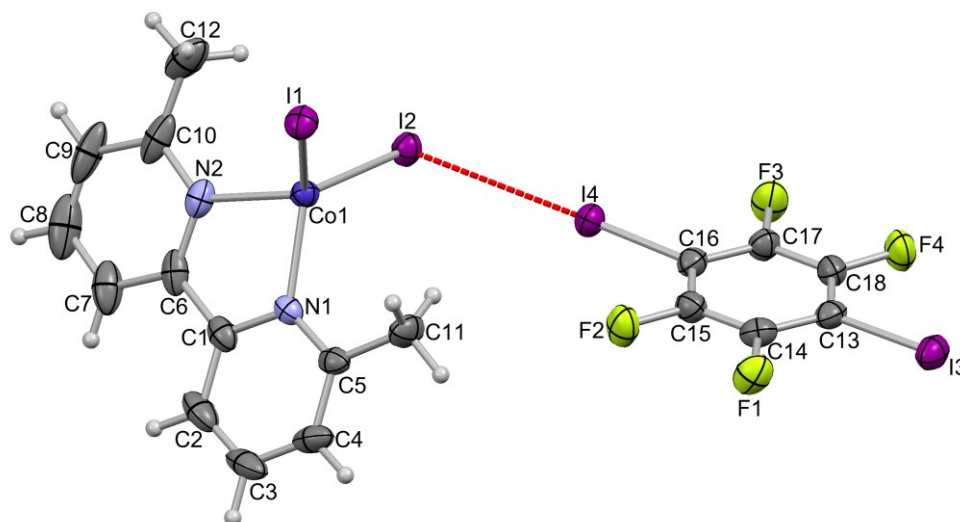
Slika D3. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoCl}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{135tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



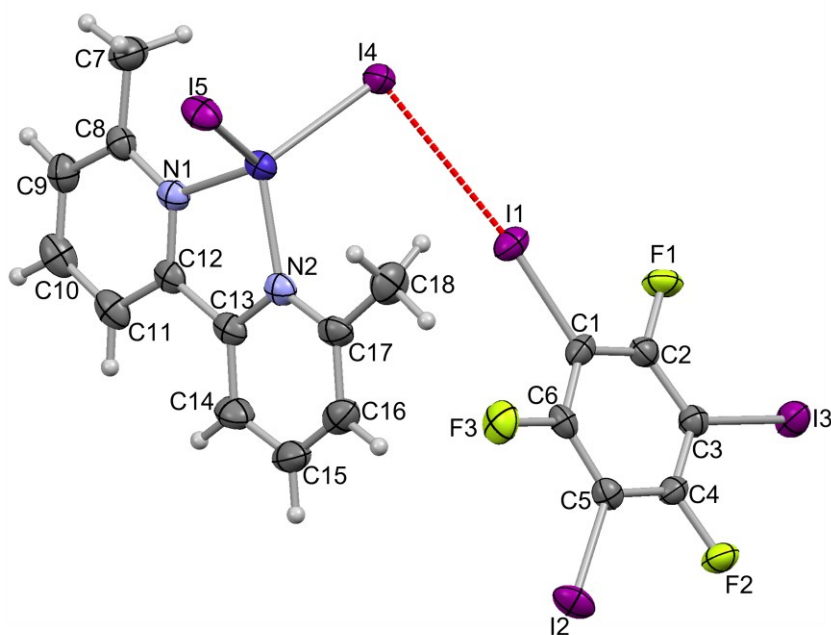
Slika D4. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoBr}_2(\mathbf{6-dmbpy})(\mathbf{13tfib})_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



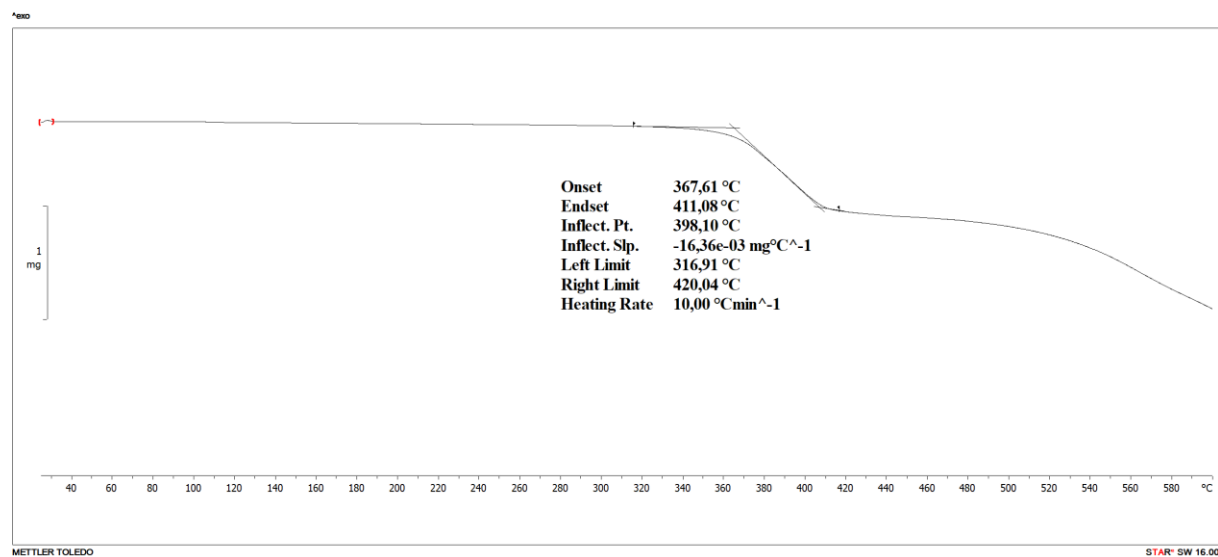
Slika D5. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoBr}_2(\text{6-dmbpy})(\text{135tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



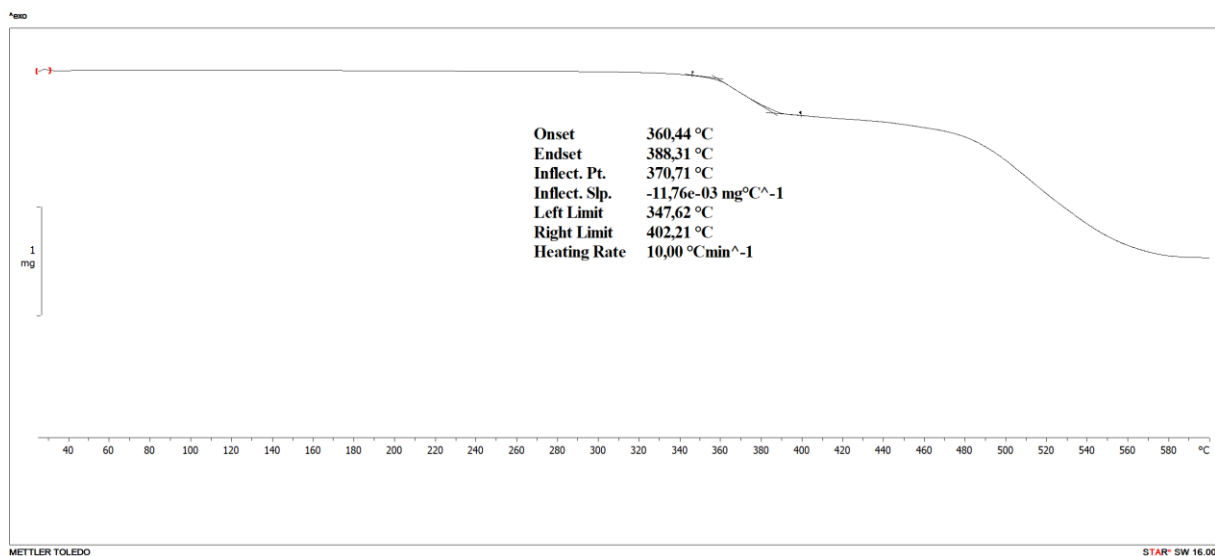
Slika D6. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoI}_2(\text{6-dmbpy})(\text{14tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



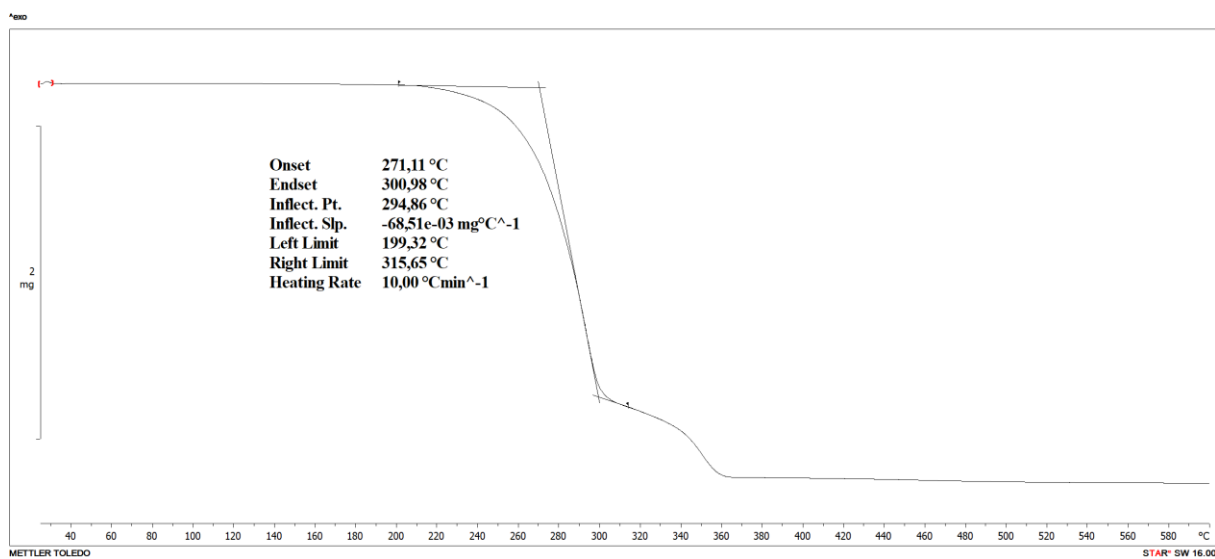
Slika D7. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoI}_2(6\text{-dmbpy})(135\text{tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



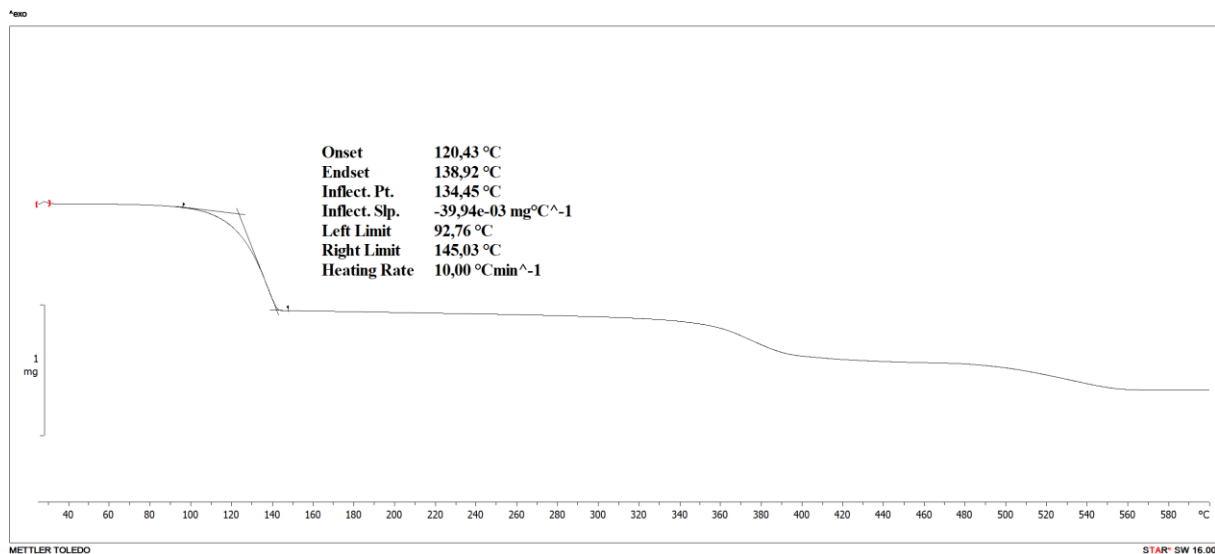
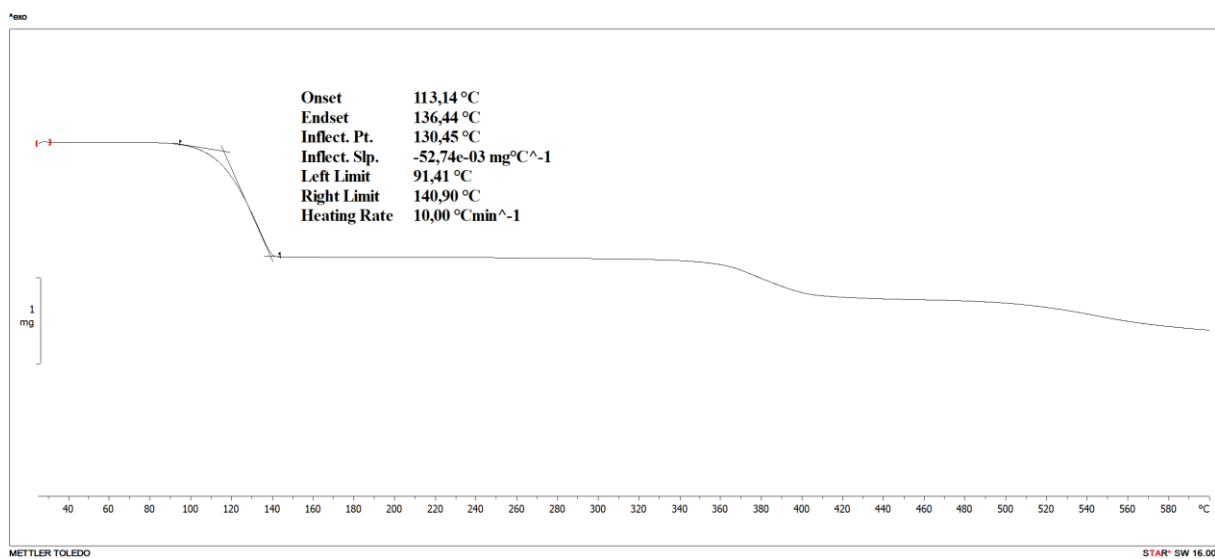
Slika D8. TG krivulja koordinacijskog spoja 1

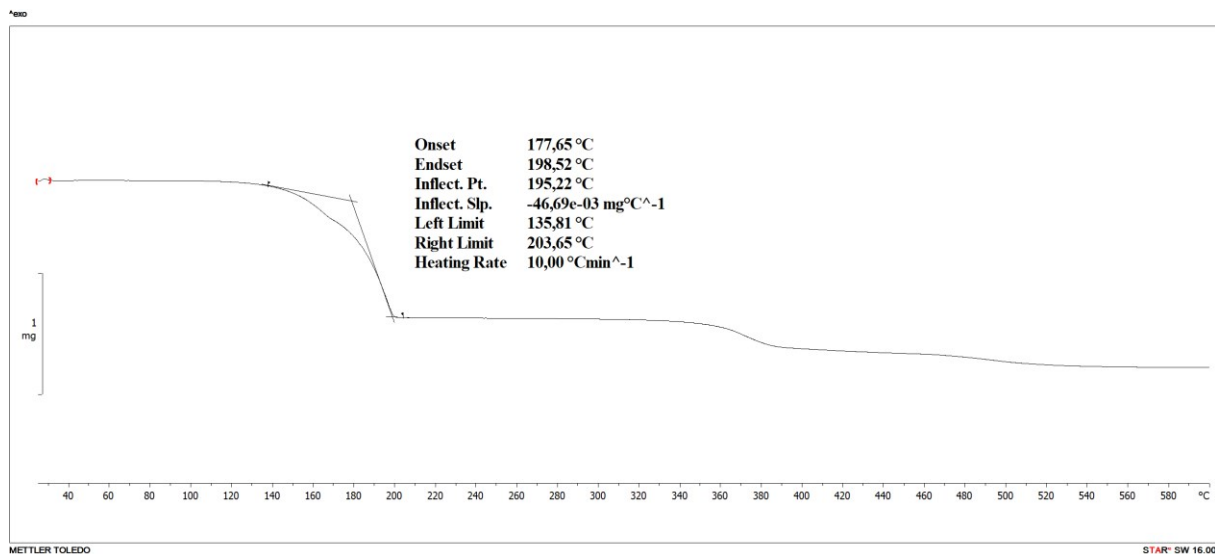
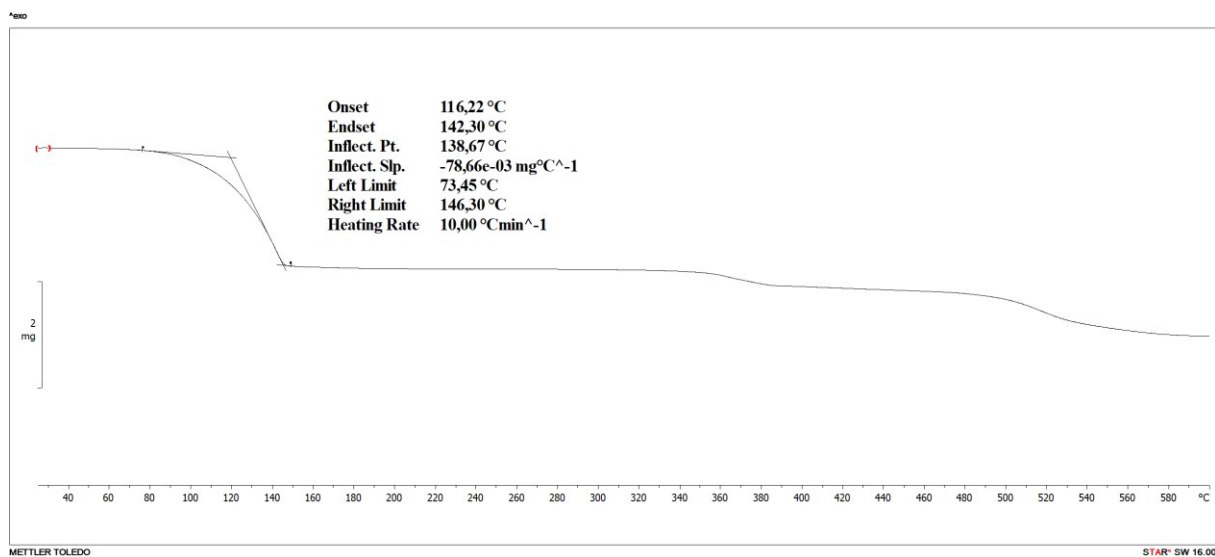


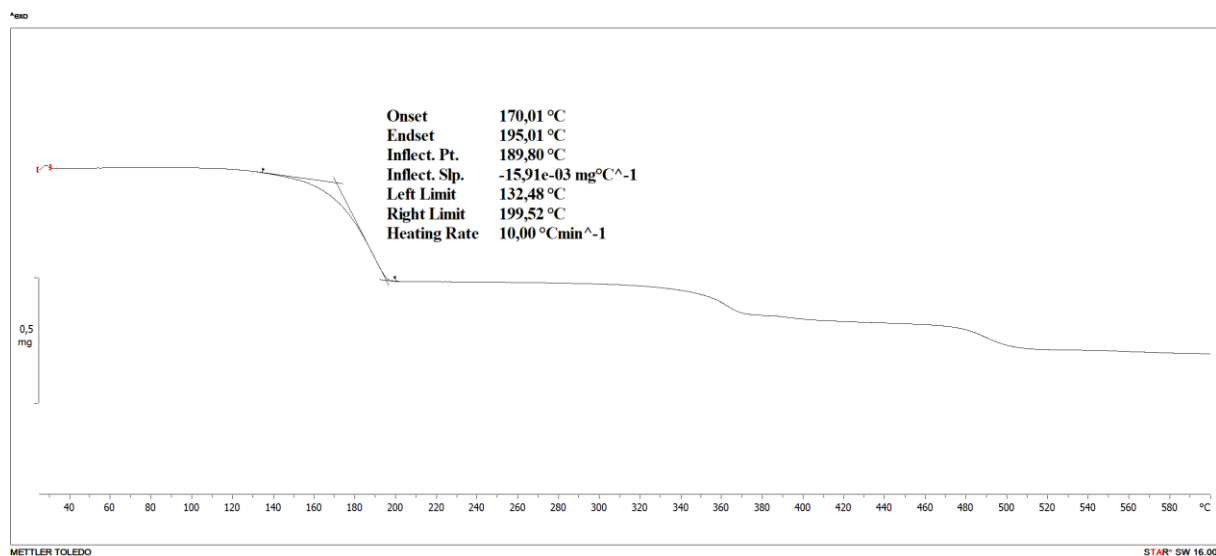
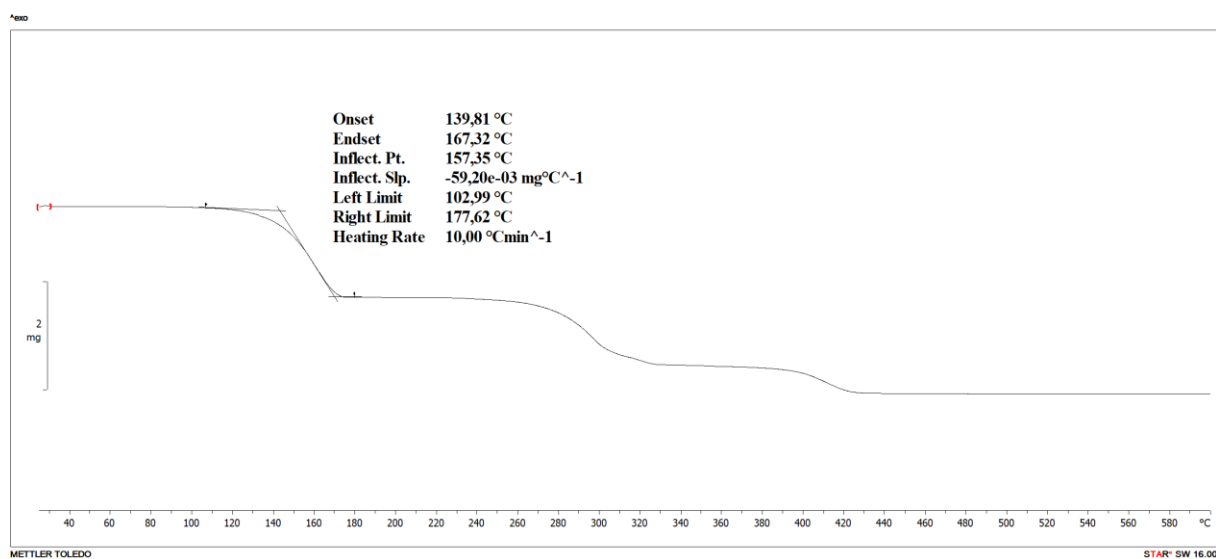
Slika D9. TG krivulja koordinacijskog spoja 2

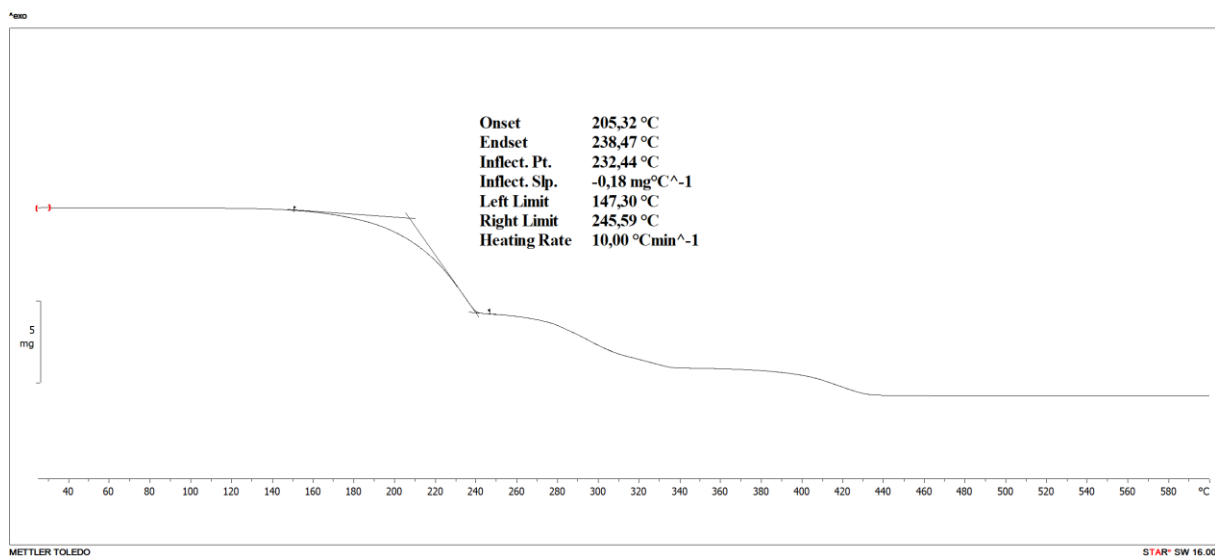


Slika D10. TG krivulja koordinacijskog spoja 3

Slika D11. TG krivulja kokristala CoCl₂(6-dmbpy)(14tfib)Slika D12. TG krivulja kokristala CoCl₂(6-dmbpy)(13tfib)

Slika D13. TG krivulja kokristala CoCl₂(6-dmbpy)(135tfib)Slika D14. TG krivulja kokristala CoBr₂(6-dmbpy)(13tfib)₂

Slika D15. TG krivulja kokristala CoBr₂(6-dmbpy)(135fib)Slika D16. TG krivulja kokristala CoI₂(6-dmbpy)(14fib)



Slika D17. TG krivulja kokristala $\text{CoI}_2(6\text{-dmbpy})(135\text{ffb})$

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Laura Čehulić

Datum rođenja: 29. rujna 1997.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Granešina, Zagreb

2011.–2016. Škola suvremenog plesa Ane Maletić, Zagreb

2012.–2016. XV. gimnazija, Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2020.–2023. Diplomski studij kemije, istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

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

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

Postersko izlaganje

L. Čehulić, K. Lisac, D. Cinčić, *Tetraedarski kompleksi CoX_2L ($X = Cl, Br i I$) kao akseptori halogenske veze u metaloorganskim kokristalima*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2021.