

Koordinacijski spojevi kobalta(II) s halogenidnim ligandima kao akceptorima halogenske veze

Dubravec, Vedran

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:217:893123>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-01**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Vedran Dubravec

KOORDINACIJSKI SPOJEVI KOBALTA(II) S HALOGENIDNIM LIGANDIMA KAO AKCEPTORIMA HALOGENSKE VEZE

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra 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 molekularnih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (IP-2019-04-1868).

Zahvale

Hvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću i neposrednim voditeljima dr. sc. Katarini Lisac i dr. sc. Vinku Nemecu što ste me naučili toliko toga o kemiji čvrstog stanja i supramolekulskoj kemiji. Hvala vam na strpljenju, trudu i na svakoj pomoći i savjetu koju ste mi pružili prilikom izrade ovog rada.

Hvala kolegama iz labosa 108 na ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala cijeloj mojoj obitelji na ogromnoj podršci prilikom svih ovih godina studiranja, što ste uz mene i što beskrajno vjerujete u mene.

Hvala Emanueli na svakoj preslušanoj poruci, na strpljenju, na svakom savjetu i na ogromnoj podršci. Bez tebe sve bi ovo bilo puno teže.

Hvala i najdražim kolegama Dori, Tei, Lei i Dorianu na svim zajedničkim pripremama, na svim kavama, druženjima i slavljima na kraju semestara. Bez vas moji bi studentski dani sigurno bili puno teži i ni približno ovako zabavni.

Hvala i mojim Lašćinarima kojih je puno previše da bi stali na ovaj list papira. Hvala na svim jutarnjim kavama, druženjima na tribinama, zimskim grudanjima i ljetnim odbojkaškim turnirima. Te uspomene nosit ću cijeli život i posebno su mi uljepšali studentski život. Posebno hvala najboljem cimeru Kreši na svim razgovorima, izlascima i podukama iz medicine.

Hvala i Matiji, Robiju, Leonu, Adrianu i Borni na svim večernjim druženjima i razgovorima kad je trebalo predahnuti od studentskih obaveza.

Hvala i mojim Plivašima, Valentini, Klari, Ivani, Loreni, Nikolini i Zvonimiru na toliko prenesnog znanja, na toliko danih savjeta i na tome što ste mi usadili ljubav prema kristalima.

Hvala vam na najboljoj radnoj atmosferi i na strpljenju kad god na radiju zasvira Parni valjak.

Hvala i najboljoj ekipi za rad u labosu – Juraju, Valeriji, Mateji i Ivanu. Hvala na svakoj ranojutarnjoj kavi i na svim druženjima i pričama. Raditi s vama zbilja je pravi užitek.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	3
2.1.1. <i>Supramolekulski sintoni</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Koordinacijski spojevi u kristalnom inženjerstvu</i>	<i>4</i>
2.2. Halogenska veza	5
2.2.1. <i>Priroda i svojstva halogenske veze</i>	<i>5</i>
2.2.2. <i>Ugađanje jakosti halogenske veze</i>	<i>6</i>
2.2.3. <i>Međuhalogeni kontakti.....</i>	<i>7</i>
2.2.4. <i>Donori halogenske veze</i>	<i>8</i>
2.2.5. <i>Akceptori halogenske veze</i>	<i>10</i>
2.3. Višekomponentni kristali	10
2.3.1. <i>Podjela višekomponentnih kristala</i>	<i>10</i>
2.3.2. <i>Sinteza kokristala iz otopine</i>	<i>12</i>
2.3.3. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala.....</i>	<i>14</i>
2.4. Strategije dizajna metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi	16
2.4.1. <i>Halogenidi i pseudohalogenidi vezani za metalni centar kao akceptori halogenske veze.....</i>	<i>17</i>
2.4.2. <i>Kelatirajući ligandi koordinirani na metalni centar kao akceptori halogenske veze</i>	<i>18</i>
2.4.3. <i>Metalni centar koordinacijskog spoja kao akceptor halogenske veze</i>	<i>19</i>
2.5. Pretraga baze strukturnih podataka CSD.....	20
2.5.1. <i>Koordinacijski spojevi kobalta(II)</i>	<i>21</i>
2.5.2. <i>Višekomponentni sustavi koordinacijskih spojeva i odabranih donora halogenske veze</i>	<i>22</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Opis polaznog materijala.....	28
3.2. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II)	29
3.2.1. <i>Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva.....</i>	<i>29</i>
3.2.2. <i>Kristalizacija koordinacijskih spojeva iz otopine</i>	<i>29</i>
3.3. Priprava kokristala	30
3.3.1. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala.....</i>	<i>30</i>
3.3.2. <i>Kristalizacija kokristala iz otopine</i>	<i>32</i>

3.4. Instrumentne metode.....	33
3.4.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	33
3.4.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku</i>	33
3.4.3. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu</i>	33
3.4.4. <i>Termička analiza.....</i>	34
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. Sinteza koordinacijskih spojeva kobalta(II).....	35
4.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojevima kobalta(II).....	37
4.2.1. <i>Sinteza kokristala spoja $CoCl_2 \cdot L$ s donorima halogenske veze.....</i>	39
4.2.2. <i>Sinteza kokristala spoja $CoBr_2 \cdot L$ s donorima halogenske veze</i>	42
4.2.3. <i>Sinteza kokristala spoja $CoI_2 \cdot L$ s donorima halogenske veze.....</i>	45
4.3. Pokusi difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima pripremljenih spojeva....	48
4.3.1. <i>Strukturna analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II).....</i>	49
4.3.2. <i>Strukturna analiza kokristala.....</i>	51
4.3.3. <i>Supramolekulske arhitekture u kristalnim strukturama kokristala</i>	57
4.4. Termogravimetrijska analiza.....	61
§ 5. ZAKLJUČAK	63
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	65
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	66
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOORDINACIJSKI SPOJEVI KOBALTA(II) S HALOGENIDNIM LIGANDIMA KAO AKCEPTORIMA HALOGENSKE VEZE

Vedran Dubravec

U ovom diplomskom radu sintetizirana su tri koordinacijska spoja kobalta(II) korištena kao akceptori halogenske veze – dikloro-, dibromo- i dijodo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II). Koordinacijski spojevi kokristalizirani su s odabranim perfluoriranim jodbenzenskim spojevima kao donorima halogenske veze s ciljem usporedbe potencijala halogenog liganda kao akceptora halogenske veze $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kao i izučavanja utjecaja bromovih atoma na periferiji terpiridinskog liganda na ostvarivanje halogenskih veza, kao i njihov akceptorski potencijal. Sinteza koordinacijskih spojeva i kokristala provedena je mehanokemijski, dok su jedinični kristali dobiveni kristalizacijom iz otopine. Mehanokemijskom sintezom ukupno je dobiveno osam novih kristalnih produkata koji su okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku. Za one produkte čiji su jedinični kristali uspješno priređeni dodatno su okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i termogravimetrijskom analizom. Strukturnom analizom kokristala utvrđeno je kako je dominantna međumolekulska interakcija $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Atomi broma na periferiji liganda sudjeluju u kontaktima $\text{Br}\cdots\text{H}$, dok samo u jednom kokristalu ostvaruju halogenske veze $\text{Co-Br}\cdots\text{Br}$ i $\text{Br}\cdots\text{I}$ u kojima sudjeluju kao donori i kao akceptori.

(109 stranica, 76 slika, 32 tablica, 76 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, koordinacijski spojevi, mehanokemijska sinteza

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

Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Lisac, dr. sc. Vinko Nemeč

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. prof. dr. sc. Sanda Rončević
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 17. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COBALT(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH HALIDE LIGANDS AS HALOGEN BOND ACCEPTORS

Vedran Dubravec

In this diploma thesis three cobalt(II) coordination compounds were synthesized and used as halogen bond acceptors – dichloro-, dibromo-, and diiodo-(6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine)cobalt(II). Coordination compounds were cocrystallized with selected perfluorinated iodobenzene compounds as halogen bond donors in order to compare the potential for halogen bonding of the halogen atoms located peripherally on the terpyridine ligands, as well as their acceptor potential. Mechanochemical methods were used to synthesize bulk coordination compounds and cocrystals, whereas crystallization from solution was used to obtain single crystals. Mechanochemical synthesis resulted in eight new crystalline phases which were then identified using X-ray powder diffraction. The products were also characterized by thermogravimetric analysis and single crystal X-ray diffraction in cases where single crystals were successfully obtained. Structural analysis of the compounds revealed that the dominant intermolecular interaction is Co–X···I (X = halogen). The bromine atoms on the ligand's periphery participate in Br···H contacts, but in one cocrystal they participate in the halogen bonds Co–Br···Br and Br···I, where they act as both acceptors and donors.

(109 pages, 76 figures, 32 tables, 76 references, original in Croatian)

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

Keywords: cocrystals, coordination compounds, halogen bond, mechanochemical synthesis

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Supervisors: Dr. Katarina Lisac, Dr. Vinko Nemec

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

2. Dr. Sanda Rončević, Full Professor

3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: 17 February 2023

§ 1. UVOD

Zahvaljujući usmjerenosti i mogućnosti ugađanja jakosti, halogenska veza prepoznata je kao vrlo pouzdan „alat“ u kristalnom inženjerstvu.¹ Dok su za istraživanja halogenskih veza u višekomponentnim kristalima najviše izučavani organski sustavi s perfluoriranim aril- ili alkil-halogenidnima kao donorima halogenske veze, posljednjih godina sve se više istražuju i metaloorganski sustavi. Unatoč tome što je dizajn višekomponentnih sustava vrlo atraktivno područje u kristalnom inženjerstvu, u dosadašnjim istraživanjima supramolekulskih metaloorganskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi najviše su proučavani jednokomponentni sustavi, dok su višekomponentni metaloorganski sustavi znatno manje istraženi.²

Najslabije izučavanu skupinu višekomponentnih metaloorganskih sustava predstavljaju kokristali koji kao donore halogenske veze sadrže neutralne organske molekule i metaloorganske spojeve kao akceptore halogenske veze. Takvi su sustavi posebno zanimljivi pošto metaloorganski sustavi mogu sadržavati mnoštvo atoma koji mogu poslužiti kao akceptori halogenske veze, ali i zbog toga što je korištenjem koordinacijskih spojeva kao građevnih blokova moguće ostvariti supramolekulske arhitekture koje se teško mogu postići korištenjem organskih molekula. Najčešći takvi atomi ili skupine atoma jesu halogenidni ili pseudohalogenidni ligandi vezani na metalni centar, atomi poput kisikovih ili dušikovih atoma kelatirajućih liganada koji mogu biti smješteni na periferiji liganada ili direktno sudjelovati u koordinaciji s metalnim centrom, a u nekoliko je primjera akceptor halogenske veze i sam metalni ion.³

U ovom diplomskom radu istražena je mogućnost pripreme kokristala perfluoriranih jodbenzenâ s koordinacijskim spojevima kobalta(II) koji osim halogenidnih liganada direktno vezanih za metalni centar sadrže i dva atoma broma na periferiji kelatirajućeg liganada. Strukturnom analizom takvih spojeva proučen je utjecaj bromovih atoma liganada na ostvarivanje halogenskih veza $\text{Co-X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), kao i njihov akceptorski potencijal. U tu svrhu pripravljena su tri koordinacijska spoja kobalta(II) – dikloro-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II), dibromo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II) i dijodo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II), dok su kao donori halogenskih veza odabrana četiri perfluorirana jodbenzena – 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,4-

dijodtetrafluorbenzen i 1,3,5-trijodtrifluorbenzen. Priprava koordinacijskih spojeva, kao i kokristala provedena je mehanokemijskom sintezom, a u svrhu pripreme jediničnih kristala provedeni su pokusi kristalizacije iz otopine. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i u jediničnom kristalu te termogravimetrijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

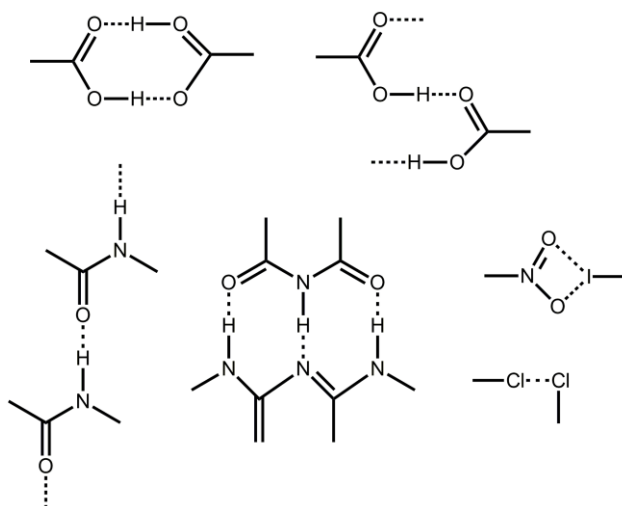
Kristalno inženjerstvo jest interdisciplinarno područje znanosti o čvrstom stanju koje se temelji na razumijevanju međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u čvrstom stanju, te to razumijevanje koristi za dizajn novih kristalnih tvari koja pokazuju željena fizikalna i kemijska svojstva.⁴ Predmet proučavanja su priroda, jakost i selektivnost raznih međumolekulskih interakcija s ciljem većeg razumijevanja međusobnog povezivanja molekula u kristalne strukture, ali i kako bi se određene specifične i ugodive interakcije mogle iskoristiti za dizajn kristalnih tvari s novim, poboljšanim svojstvima.² Termin *kristalno inženjerstvo* prvi je puta koristio znanstvenik R. Pepinsky 1955. godine⁵ te se od tada broj znanstvenih radova na tu temu neprestano povećava.

U kristalnom inženjerstvu posebno su zanimljive različite nekovalentne interakcije između molekula koje omogućuju međumolekulsko prepoznavanje (engl. *molecular recognition*) i spontano samouređenje molekula u kompleksnije strukture (engl. *self-assembly*).⁶ Takve se međumolekulske interakcije mogu podijeliti na slabe i jake – one slabe kojih se ostvaruje vrlo velik broj poglavito određuju stabilnost kristala, dok one jake i usmjerene određuju način povezivanja molekula u kristalnoj strukturi.

U fokusu supramolekulske kemije u čvrstom stanju upravo su jake, ali i usmjerene međumolekulske interakcije, odnosno one koje su predvidive u smislu duljine veza i kuteva. Takve su primjerice vodikova i halogenska veza koje su danas najčešće korištene u kristalnom inženjerstvu.

2.1.1. Supramolekulski sintoni

Po uzoru na retrosintetsku organsku kemiju gdje se molekula „cijepa“ na sintone – različite kemijske strukture poput karbokationa, aniona ili radikala čijim se (kovalentnim) povezivanjem dobije konačna struktura, u kristalnom inženjerstvu supramolekulski sinton podrazumijeva strukturne jedinice unutar supramolekulske strukture koje se mogu nekovalentno povezati i tako tvoriti složenije supramolekulske strukture.⁷ Primjeri takvih sintona koji su česti u kristalnom inženjerstvu prikazani su na slici 1.



Slika 1. Primjeri supramolekulskih sintona

Supramolekulski sintoni vrlo su koristan alat za predviđanje kako bi se molekule mogle međusobno povezivati u kristalnoj strukturi, no to ne mora nužno značiti da će se takve arhitekture zbilja i ostvariti. Supramolekulski sintoni se prilikom predviđanja povezivanja molekula promatraju kao izolirane strukturne jedinice, no u realnim sustavima kemijska okolina također utječe na način povezivanja molekula. Atomi u kemijskoj okolini sintona mogu pokazivati bolja donorska ili akceptorska svojstva zbog čega se međumolekulske interakcije mogu ostvariti između različitih kemijskih skupina. Osim međumolekulskih interakcija, u složenijim strukturama mogu biti prisutne i unutar molekulske interakcije. Zbog svega navedenog supramolekulski sintoni ponajprije se koriste prilikom odabira građevnih jedinica kristala, dok se stvarna supramolekulska struktura ne može predvidjeti.⁸

2.1.2. Koordinacijski spojevi u kristalnom inženjerstvu

Koordinacijski spojevi su molekule građene od metalnog kationa koji ima ulogu Lewisove kiseline i Lewisove baze koja se naziva ligand. Između metalnog kationa i liganada ostvaruje se koordinacijska veza, te pritom koordinacijski broj metala mora biti veći od njegovog oksidacijskog broja.⁹ Molekulske kristale građene od takvih koordinacijskih spojeva prvi put je opisao R. Robinson 1989. godine¹⁰ od kada se broj znanstvenih radova na tu temu počeo eksponencijalno povećavati. Iako je većina znanstvenih radova fokusirana na supramolekulske motive u jednokomponentnim metaloorganskim sustavima,^{11,12} danas se sve više istražuju i višekomponentni sustavi čije su građevne jedinice koordinacijski spojevi.¹³

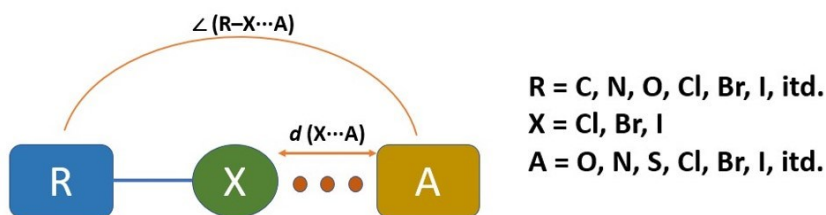
Koordinacijski spojevi vrlo su zanimljivi u kristalnom inženjerstvu kao građevni blokovi, ponajprije zbog velikog broja različitih geometrija koje se korištenjem organskih molekula teško mogu postići, poput oktaedarske, kvadratne, trigonsko bipiramidalne i sl.¹⁴ Također, koordinacijski spojevi u svojoj strukturi mogu sadržavati velik broj atoma koji su se pokazali kao vrlo dobri akceptori halogenskih veza. Takvi atomi su najčešće halogeni atomi koji su direktno vezani za metalni kation¹⁵ ili pak kisikovi ili dušikovi atomi prisutni u strukturama odgovarajućih liganada.¹⁶ Osim takvih višekomponentnih sustava u kojima se koriste neutralni koordinacijski spojevi, sve se više istražuju sustavi soli čiji su kation¹⁷, anion¹⁸ ili oba iona¹⁹ koordinacijski spojevi.

2.2. Halogenska veza

Halogenska veza u posljednjih je dvadesetak godina prepoznata kao vrlo korisna interakcija u kristalnom inženjerstvu. Zahvaljujući svojim karakteristikama poput jakosti, duljine i kuta veze, ali i mogućnosti ugađanja jakosti veze koja se postiže izmjenom halogenog atoma postala je izrazito popularna u sintezi novih kristalnih tvari i dizajnu funkcionalnih materijala, te je broj znanstvenih radova na tu temu u konstantnom porastu.²⁰

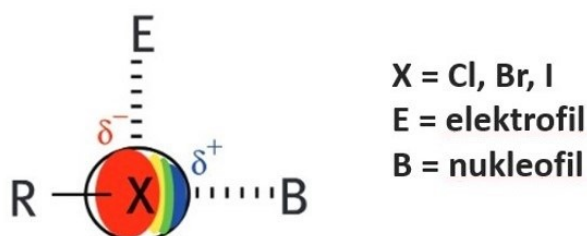
2.2.1. Priroda i svojstva halogenske veze

Halogenska veza je nekovalentna elektrostatska interakcija između polarizabilnog atoma halogena koji ima područje pozitivnog elektrostatskog potencijala (elektrofil) i drugog atoma (ne nužno halogena) koji ima područje negativnog elektrostatskog potencijala (nukleofil). Shematski se halogenska veza prikazuje kao $R-X\cdots A$ (slika 2), gdje je X atom halogena s područjem manje elektronske gustoće, a A atom bogat elektronima, poput kisika, dušika, halogenih atoma, itd. Pritom se atom halogena X naziva donor halogenske veze, dok je elektronima bogat atom A akceptor halogenske veze. Udaljenost između atoma X i A predstavlja duljinu halogenske veze, dok se kut koji zatvaraju atomi R, X i A definira kutem halogenske veze.²⁰



Slika 2. Shematski prikaz halogenske veze

Preduvjet za ostvarivanje elektrostatske interakcije između atoma halogena i atoma bogatog elektronima jest da na atomu halogena mora postojati područje pozitivnog elektrostatskog potencijala. Kada se atom halogena kovalentno veže s nekom skupinom koja je elektronegativnija, dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće na atomu halogena kojom nastaju područja s negativnim elektrostatskim potencijalom, ali i pozitivnim elektrostatskim potencijalom. Dijelovi pozitivnog elektrostatskog potencijala nazivaju se σ -šupljine²¹ te su u slučaju halogenih elemenata lokalizirane u produžetku kovalentne veze. Pošto se interakcija s akceptorskim atomom ostvaruje preko σ -šupljine, kut halogenske veze ograničen je veličinom iste, te se vrijednosti kuta kreću između 140 i 180°. Zbog toga halogenske veze pokazuju izrazitu usmjerenost, veću od one koje pokazuju vodikove veze.²² Shematski prikaz takve anizotropne raspodjele elektronske gustoće prikazan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko halogenog atoma (X) vezanog za elektronegativniju skupinu (R). Crvenom bojom prikazano je područje negativnog, a plavom bojom pozitivnog elektrostatskog potencijala²³

2.2.2. Ugađanje jakosti halogenske veze

Jakost halogenske veze može se definirati kao energija koju je potrebno utrošiti kako bi došlo do pucanja halogenske veze. Različite halogenske veze mogu poprimati široki raspon energija, od najmanjih vrijednosti oko 10 kJ mol⁻¹ za vezu N \cdots Cl²⁵ pa do 150 kJ mol⁻¹ poput halogenske veze I₂ \cdots I²⁶. Iako se za određivanje energija halogenskih veza najčešće koriste računalne metode²⁷, relativna jakost se može i procijeniti na temelju duljine veze i kuta. Jače halogenske

veze jesu one čije su duljine kraće i koje su linearnije, odnosno manje odstupaju od 180° , dok su slabije halogenske veze nešto duže i značajnije odstupaju od idealnog linearnog kuta.

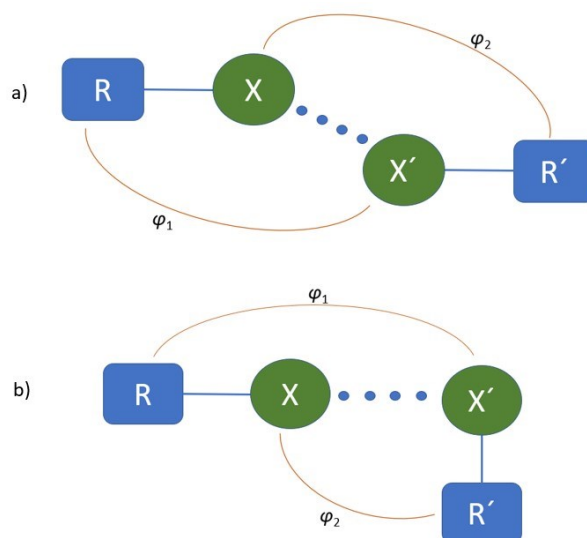
Halogenska veza također je zanimljiva zbog mogućnosti ugađanja njene jakosti, što se može postići na tri načina – odabirom atoma halogena kao donora halogenske veze, odabirom kemijske okoline atoma donora te odabirom akceptora halogenske veze. Jakost halogenske veze ovisi o veličini atoma donora halogenske veze – što je atom veći i polarizabilniji, veća je i jakost halogenske veze. Stoga, jakost halogenske veze raste u nizu $F \ll Cl < Br < I$.²⁸ Kemijska okolina oko atoma halogena utječe na veličinu σ -šupljine, odnosno u prisustvu elektron-odvlačećih funkcijskih skupina sama σ -šupljina postaje izraženija. Stoga je promjenom funkcionalnih skupina u blizini atoma halogena također moguće kontrolirati jakost halogenske veze.

Akceptor halogenske veze mora biti Lewisova baza da bi došlo do elektrostatske interakcije. Ukoliko je akceptorski atom jača Lewisova baza, on u konačnici ostvaruje jače halogenske veze, što je također jedan od načina ugađanja jakosti.²⁴

2.2.3. Međuhalogeni kontakti

Donori halogenskih veza uvijek su halogeni atomi, no ukoliko su akseptori također halogeni atomi takve se interakcije nazivaju međuhalogenim kontaktima. Prvi put su opaženi još 1948. godine u kristalnoj strukturi 2,2'-diklorbenzidina kao vrlo mala međuatomska udaljenost između dva atoma klora.²⁹ Daljnjim istraživanjima predloženo je da se takve interakcije podijele u dvije grupe³⁰ koje su kasnije nazvane tip I i tip II a koje se međusobno razlikuju po geometriji samih kontakata.

Shematski se međuhalogeni kontakti mogu prikazati kao $R-X \cdots X'-R'$, gdje su X i X' atomi halogena dok su R i R' atomi ili skupine kovalentno vezane za halogene atome. Na slici 4 shematski su prikazane geometrije međuhalogenih kontakata tipa I i tipa II.



Slika 4. Shematski prikaz međuhalogenih kontakata R–X⋯X'–R' a) tipa I i b) tipa II, gdje su X i X' atomi halogena, a R i R' atomi ili skupine kovalentno vezane na njih.

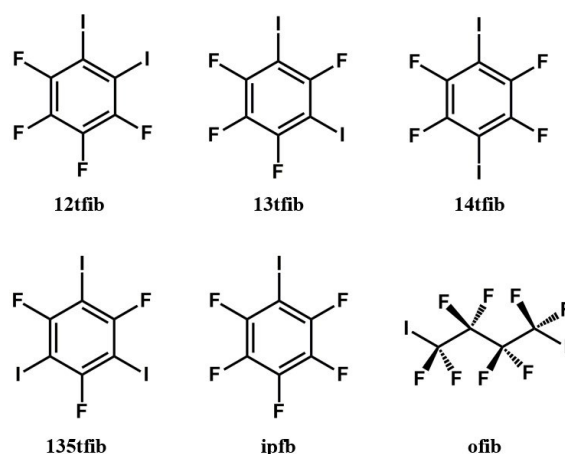
U slučaju interhalogenih kontakata tipa I, kutevi $\varphi_1(\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}')$ i $\varphi_2(\text{R}'-\text{X}'\cdots\text{X})$ približno su jednaki. Ovaj tip kontakta nije halogenska veza, pošto u kontaktu nisu σ -šupljina atoma donora i područje veće elektronske gustoće na atomu akceptora, već je takva interakcija posljedica gustog pakiranja molekula u kristalnoj strukturi. Do pojave interhalogenih kontakata tipa I dolazi zbog djelovanja disperznih sila, odnosno zbog minimizacije odbojnih sila koje se javljaju između atoma halogena.

Tip II međuhalogenih kontakata predstavlja halogensku vezu, pošto je to u suštini elektrostatska interakcija između elektronima osiromašenog područja atoma donora (σ -šupljine) i elektronima bogatog područja atoma akceptora. Shodno tome vrijednosti kuteva $\varphi_1(\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}')$ i $\varphi_2(\text{R}'-\text{X}'\cdots\text{X})$ su različite, te teže vrijednostima od 180° za kut φ_1 odnosno 90° za kut φ_2 .²⁰

2.2.4. Donori halogenske veze

Kako je posljednjih dvadesetak godina halogenska veza prepoznata kao koristan alat u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala, tako je i broj poznatih donora halogenske veze u konstantnom porastu. Molekule donora halogenske veze sadrže u strukturi osim atoma halogena i elektron-odvlačeće skupine koje doprinose anizotropnoj raspodjeli elektronske gustoće na donorskim atomima.

Kao česti donori halogenskih veza u binarnim kristalima koriste se perfluorirani brom- i jodbenzenski spojevi¹⁴ kao i perfluorirani brom- i jodugljikovodici³¹, tetrabrommetan³², *N*-halogenirani sukcinimidi³³ i sl. Velika prednost perfluoriranih halogenalkana i halogenarena jest njihova slaba reaktivnost, ali i stabilnost u otopini zbog čega su posebice pogodni za pokuse kokristalizacije iz otopine. U takvim molekulama atomi fluora vezani na okosnicu molekule perfluoriranog donora halogenske veze induktivnim efektom uvelike utječu na anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće na atomima halogena, čime pridonose povećanju σ -šupljine na istome. Stoga ne čudi da su se upravo takvi perfluorirani halogenalkani i halogenareni pokazali kao vrlo pouzdani donori halogenskih veza. Najčešći korišteni od tih spojeva jesu 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**), čije su strukture prikazane na slici 5.



Slika 5. Strukture često korištenih donora halogenske veze u supramolekulskoj kemiji.

Ovisno o broju potencijalnih donorskih halogenih atoma u strukturi, donori mogu sudjelovati u nastajanju jedne ili više halogenskih veza, po čemu se dijele na monotopične i politopične donore. Primjer monotopičnog donora halogenske veze jest molekula jodpentafluorbenzena (**ipfb**) koja sadrži samo jedan atom joda koji je donor halogenske veze. Konstitucijski izomeri dijodtetrafluorbenzena (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**) s dva atoma joda mogu biti ditopični donori halogenske veze, dok je primjer tritopičnog donora molekula **135tfib**. Pritom valja napomenuti da u različitim sustavima neće svaki donorski atom tvoriti halogensku vezu. Štoviše, pokazano je da vezanjem akceptora na jedan od donorskih atoma kod politopičnih donora dolazi do pada kiselosti ostalih donorskih atoma, čime njihova donorska moć opada.³⁴

2.2.5. Akseptori halogenske veze

Kao što se lista donora halogenskih veza neprestano povećava, tako je i broj poznatih akceptora halogenske veze u neprestanom porastu. Kao akseptori halogenske veze mogu poslužiti ioni, atomi te neutralne ili nabijene molekule. Važan je faktor da akseptor halogenske veze mora biti Lewisova baza, pa se u tu svrhu koriste nukleofilne vrste koje posjeduju nevezni elektronski par, poput atoma N, P, As, Sb, O, S, Se, Cl, Br, I, iona poput halogenidnih aniona, te π -sustava u alkenima, alkinima i arenima. Osim navedenih akseptorskih vrsta, kao dobri akseptori halogenske veze pokazali su se i koordinacijski spojevi, gdje akseptorski atom može biti direktno vezan na metalni kation, na periferiji liganda, ili pak akseptor halogenske veze u nekim slučajevima može biti i sam metalni kation.^{14,35}

Kao što je ranije spomenuto, donori halogenske veze mogu se opisati kao Lewisove kiseline, a akseptori kao Lewisove baze. Stoga se poznavanjem pK_a i pK_b vrijednosti za kiseline odnosno baze može pristupiti planskoj sintezi kristalnih sustava u kojima su molekule povezane halogenskom vezom. One Lewisove baze čija je pripadajuća pK_b vrijednost manja očekivano će biti bolji akseptori, dok će bolja donorska svojstva pokazivati one Lewisove kiseline koje imaju manju vrijednost pK_a .³⁶

2.3. Višekomponentni kristali

U kristalnom inženjerstvu sve više raste interes za sintezu višekomponentnih kristala, pošto je uočeno da se takvim pristupom u kemiji materijala mogu ugađati fizikalna i kemijska svojstva krutina.³⁷ Posebna se pažnja pridaje sustavima građenim od više nenabijenih komponenti – kokristalima. Postoji nekoliko načina sinteze takvih sustava, a najčešći pristupi podrazumijevaju sintezu iz otopine ili pak mehanokemijsku sintezu, koja je sve zanimljivija ne samo u znanosti, već i u industriji.³⁸

2.3.1. Podjela višekomponentnih kristala

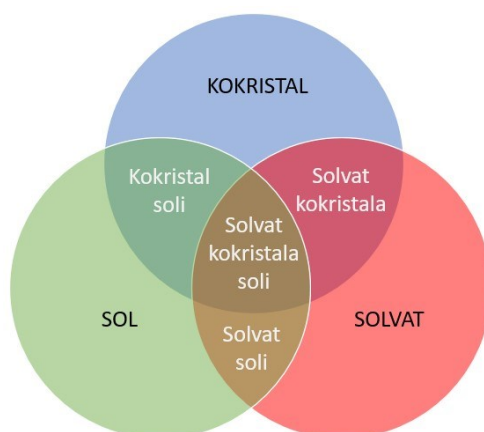
Kristalno inženjerstvo bavi se proučavanjem molekulskih kristala koji se mogu sastojati od jedne komponente ili više njih. Ukoliko je neka kristalna tvar građena od više kemijskih vrsta koje nisu povezane kovalentnim vezama, već isključivo međumolekulskim interakcijama riječ je o višekomponentnim kristalima. Ovisno o vrsti molekula koje grade takve sustave, kao i

prirodi samih interakcija kojima su one povezane, višekomponentni se kristali dijele u tri glavne skupine – kokristale, solvate i soli.

Kokristali i solvati jesu sustavi građeni od barem dvije komponente koje nisu električki nabijene, a nalaze se u istoj jediničnoj ćeliji. Pojedine komponente kokristala nazivaju se koformerima koji su pri sobnim uvjetima najčešće u čvrstom stanju, a ukoliko je barem jedan od koformera pri sobnim uvjetima tekućina, tada se prema zasad prihvaćenoj definiciji radi o solvatima.³⁹ Takva se definicija može doimati prilično intuitivna, što dokazuju i neki specifični slučajevi. Primjerice, česti donor halogenske veze **13tfib** je pri sobnim uvjetima tekućina, no višekomponentni kristali u čijem se sastavu nalazi spomenuti donor ne ubraja se u solvate, već u kokristale. Isto tako, poznati su i primjeri kokristala dobivenih miješanjem dviju tekućina.⁴⁰ Upravo zbog takvih slučajeva predloženo je nekoliko alternativnih načina kojima bi se jednoznačno definirali i razlikovali kokristali i solvati. Jedan od njih predlaže da se solvati tretiraju kao podskupina kokristala, dok drugi zahtijeva termičku analizu takvih sustava, kao i detaljnije izučavanje međumolekulskih interakcija kojima su molekule međusobno povezane. Isto tako, jedan od prijedloga temelji se na stehiometrijskom omjeru koformera koji se dodaju prilikom sinteze samih višekomponentnih kristala – ukoliko su koformeri prilikom sinteze dodani u točnom stehiometrijskom omjeru tada je riječ o kokristalima, dok ukoliko je neki koformer potreban u vrlo velikom suvišku (poput otapala) tada takvom sintezom nastaju solvati.⁴¹

Treća skupina višekomponentnih kristala, soli, građena je od iona. Iako se može doimati da je ova definicija nešto potpunija i da se soli i kokristali mogu vrlo jednostavno razlučiti, ponekad točno određivanje kojoj skupini neka tvar pripada nije trijvijalan zadatak. Prema definiciji, razlika između soli i kokristala jest u položaju protona između kiseline i baze – kod kokristala ne dolazi do prijenosa protona između njih, dok kod soli dolazi. Stoga je za potpuni dokaz je li riječ o kokristalu ili soli potrebna analitička tehnika kojom se može odrediti položaj protona. Takve su tehnike difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu u slučajevima kada postoje dodatni geometrijski parametri iz kojih je moguće zaključiti položaj protona, spektroskopija NMR te difrakcija neutronske zračenja u jediničnom kristalu. U specifičnim slučajevima, ukoliko kiselina i baza imaju veliku razliku između pK_a i pK_b vrijednosti može se zaključiti i bez navedenih analitičkih tehnika da je riječ o soli, međutim ukoliko su te vrijednosti relativno bliske takav se zaključak ne može donijeti sa sigurnošću.⁴²

Tri navedene skupine višekomponentnih kristala predstavljaju glavne skupine koje se mogu dalje kombinirati. Ukoliko se molekule otapala umetnu u strukturu soli ili kokristala, nastaju solvati soli odnosno solvati kokristala. Kod sustava građenih od barem tri komponente, moguće je da su neke komponentne nabijene, dok druge nisu, te je tada riječ o kokristalima soli, u čiju se kristalnu strukturu također mogu ugraditi molekule otapala tvoreći pritom solvate kokristala soli.^{39,41–43} Na slici 6 shematski je prikazana podjela višekomponentnih kristala.



Slika 6. Shematski prikaz podjele višekomponentnih kristala

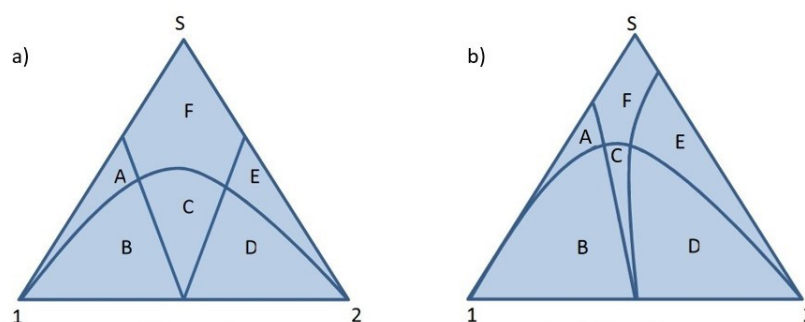
Iako naizgled potpuna podjela višekomponentnih kristala nije potrebna, već je dovoljna i ona intuitivna, to svakako nije točno. Osim toga što je broj znanstvenih radova koji se bave proučavanjem i sintezom višekomponentnih kristala u neprestanom porastu, takvi su sustavi izuzetno važni i u industriji, poput industrije agrokemikalija, pigmentata, organskih poluvodiča te farmaceutske industrije. Jasna podjela višekomponentnih kristala posebice je važna u farmaceutskoj industriji, pošto aktivne farmaceutske tvari u obliku kokristala ili soli nerijetko pokazuju bolja svojstva od same aktivne tvari, poput veće stabilnosti na određene stresove, primjerice visokih tlakova prilikom tabletiranja, veću stabilnost pri visokoj relativnoj vlažnosti i slično, ili pak bolju topljivost. Iz perspektive patentnih prava, kokristali i soli ne tretiraju se uvijek jednako. Stoga je prilikom istraživanja i razvoja lijekova izuzetno važno nedvojbeno odrediti skupinu višekomponentnog sustava kojoj potencijalni novi lijek pripada.^{42,44}

2.3.2. Sinteza kokristala iz otopine

Kokristali kao vrlo zanimljivi višekomponentni kristali sve se više istražuju, stoga ne čudi kako je razvijeno nekoliko načina za njihovu sintezu. Najčešći pristupi podrazumijevaju sintezu iz

otopine ili pak mehanokemijsku sintezu, no razvijene su i druge metode poput sinteze iz suspenzije ili taline, sinteza sublimacijom te metoda ubrzanog starenja.⁴⁵

Sinteza kokristala iz otopine često je korištena metoda pošto se kokristali ovakvim pristupom mogu dobiti u obliku jediničnih kristala. Sama se metoda temelji na potpunom otapanju koformera u pogodnom otapalu ili smjesi otapala te na neki način postizanju prezasićenja takve otopine s obzirom na željeni produkt. Takav pristup nije baš uvijek jednostavan, pošto je jedan od ključnih faktora izbor pogodnog otapala ili sustava otapala. Kako su kokristali višekomponentni kristali, prvo je potrebno izabrati sustav u kojem su sve komponente kokristala dobro topljive, ali isto tako da su topljivosti svih komponenti bliske. Ukoliko je neka komponenta značajno slabije topljiva u odnosu na druge, ishod takvog pokusa će najvjerojatnije biti taloženje samo tog koformera, a ne kokristala. Dakle ishod samog pokusa kokristalizacije uvelike ovisi o topljivosti svih komponenti kokristala, što je i vidljivo prema dijagramima topljivosti. Dijagram topljivosti dvokomponentnog kokristala shematski je prikazan na slici 7.⁴⁴⁻⁴⁷



Slika 7. Dijagram topljivosti koformera 1 i 2 u otapalu S u kojemu su topljivosti koformera podjednake (a) i različite (b). Oznake ishoda pokusa: A – kristalizira samo koformer 1, B – kristaliziraju kokristal i koformer 1, C – kristalizira kokristal, D – kristaliziraju kokristal i koformer 2, E – kristalizira samo koformer 2, F – područje nezasićene otopine⁴⁵

Nakon što je priređena otopina potrebno je postići prezasićeno stanje, te se prema tome razlikuju četiri metode kristalizacije – kristalizacija isparavanjem otapala, kristalizacija hlađenjem, kristalizacija difuzijom preko tekuće faze i kristalizacija difuzijom preko plinske faze. Kod kristalizacije hlađenjem prezasićenje se postiže zbog smanjenja topljivosti otopljenih tvari zbog snižavanja temperature, pošto topljivost većine tvari uvelike ovisi o temperaturi. Prilikom kristalizacije isparavanjem otapala, prezasićenje se postiže povećanjem koncentracije otopljenih tvari zbog kontinuiranog smanjenja volumena otopine. Kristalizacija difuzijom preko tekuće, odnosno plinske faze podrazumijeva postizanje prezasićenja dodatkom

precipitanta ili protuotapala, u kojem su komponente kokristala vrlo slabo topljive. Stoga je za ovakve pokuse kristalizacije potrebno koristiti barem dva otapala (ili sustava otapala), jedan kao otapalo, a drugo kao antiotapalo. Pritom valja obratiti pažnju i na neke specifične uvjete koje takva otapala moraju zadovoljavati.

Kristalizacija difuzijom preko tekuće faze zahtijeva dva uvjeta. Prvi je da se otapalo i precipitant dobro miješaju, što je važno kako bi došlo do difuzije precipitanta u otopinu komponenti kokristala. Drugi uvjet podrazumijeva da precipitant ima manju gustoću od otapala kako bi se otopina mogla nadslojiti precipitantom.^{44,45}

Kod kristalizacije difuzijom preko plinovite faze također valja paziti na dva uvjeta. Precipitant mora imati veći tlak para od otapala te se oni moraju međusobno miješati. Na taj se način omogućuje da pare precipitanta polako difundiraju u otopinu komponenti kokristala te se time smanjuje topljivost. Izvedba samog pokusa zahtijeva dvije kristalizirke, jednu manju u koju se dodaje otopina koformera, te jednu veću u koju se dodaje precipitant.⁴⁴

Ovisno o samim komponentama kokristala, nije uvijek moguće pronaći sustav u kojem su sve komponente topljive. U takvim se slučajevima često koristi modifikacija metode difuzije preko tekuće faze – kristalizacija reakcijom. Iako postoje razni načini izvedbe ove metode, najčešća podrazumijeva korištenje barem dva otapala ili sustava otapala, u kojima se zasebno otope komponente kokristala. Na taj način dobivaju se otopine koformera u različitim sustavima, koje se tada nadslojavaju, pazeći pritom da se otopina veće gustoće nadsloji onom manje gustoće. Cilj ovakvog pristupa jest polagano miješanje koformera i njihovo povezivanje u kokristal koji je slabije topljiv u odnosu na zasebne komponente. Time se omogućuje sporo postizanje prezasićenja s obzirom na kokristal, početak nukleacije te konačno rast jediničnih kristala.⁴⁷

2.3.3. *Mehanokemijska sinteza kokristala*

Mehanokemijska sinteza danas je sve popularnija tehnika kako u znanosti, tako i u industriji, a sinteza novih materijala mehanokemijskim putem tema je sve većeg broja znanstvenih radova. Takav pristup sintezi predstavlja prije svega brz i efikasan način pripreme anorganskih i organskih tvari. Isto tako, vrlo se često koristi za pripravu koordinacijskih spojeva, kao i koordinacijskih polimera poput metaloorganskih mreža koje su u kristalnom inženjerstvu izuzetno zanimljive.⁴⁸ Mehanokemijska sinteza pokazala se i kao vrlo dobra tehnika i za nešto složenije procese, pa je tako moguće da u jednom mehanokemijskom eksperimentu dođe do

sinteze liganda, koordiniranja tog liganda na metalni centar te nastajanja supramolekulskih interakcija s drugom molekulom.⁴⁹ Takav se sve češće korišten pristup mehanokemijskoj sintezi naziva sinteza u jednom koraku, odnosno *one-pot* sinteza. Osim toga, mehanokemijska sinteza također se koristi u farmaceutskoj industriji ne samo kao način brze sinteze uz visoka iskorištenja, već i kao vrlo brza metoda amorfizacije tvari.⁵⁰

Većina kemijskih reakcija zahtijeva određenu količinu energije koja se mora utrošiti da bi sama reakcija započela. Najčešće se u tu svrhu koristi toplinska energija, no mehanokemijska sinteza podrazumijeva korištenje mehaničke energije umjesto topline. Takva se mehanička energija generira mljevenjem tvari u mlinu uz pomoć kuglica prilikom čega dolazi do usitnjavanja tvari i miješanja reaktanata. Isto tako, mehanička se energija može generirati ručnim mljevenjem tvari u tarioniku gdje se umjesto kuglica koristi tučak. Ručno mljevenje međutim nije uvijek ponovljivo, ishod samog eksperimenta može varirati prilikom ponavljanja istog postupka te je fizički zahtjevno ukoliko je potrebno takav postupak provoditi kroz duže vrijeme. Taj se problem može riješiti korištenjem automatiziranog uređaja, poput kugličnog mlina, koji nudi mogućnost kontrole frekvencije mljevenja, čime se postiže kontrolirani unos energije te u konačnici veća ponovljivost samih eksperimenata.^{51,52}

Kuglični mlinovi dostupni su u dvije izvedbe, kao vibracijski i planetarni mlinovi. U slučaju vibracijskog mlina posudice su postavljene horizontalno, a mljevenje se provodi vibracijom posudica s kuglicama lijevo-desno određenom frekvencijom. Kod planetarnog mlina posudice su postavljene vertikalno, te se mljevenje postiže kružnim gibanjem posudica s kuglicama oko centra mlina i rotacijom posudica oko svoje osi u suprotnom smjeru.

Osim same vrste mlina prilikom mehanokemijske sinteze može se mijenjati velik broj parametara, poput volumena posudice i materijala od kojeg su one načinjene, broja, veličine i materijala kuglica, vremena i frekvencije mljevenja te temperature. Isto tako, prilikom sinteze se u reakcijsku posudicu osim reaktanata mogu dodati i razni aditivi.

Obzirom na vrstu dodanog aditiva u posudicu razlikuju se i same metode mehanokemijske sinteze. Kao aditivi mogu se koristiti tekućine, soli, polimeri ili pak klice određene kristalne forme, pa tako razlikujemo mljevenje potpomognuto kapljevnom (engl. *liquid assisted grinding*, LAG), mljevenje potpomognuto ionima i kapljevnom (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG), mljevenje potpomognuto polimerom (engl. *polymer assisted grinding*, POLAG) i mljevenje potpomognuto klicama željene forme (engl. *seeding assisted grinding*, SEAG). Ukoliko se ne koristi nikakav aditiv, već su u posudici prisutni samo reaktanti

i kuglice, takav se pristup naziva mljevenje bez prisutnosti kapljevine (engl. *neat grinding*, NG).^{52,53}

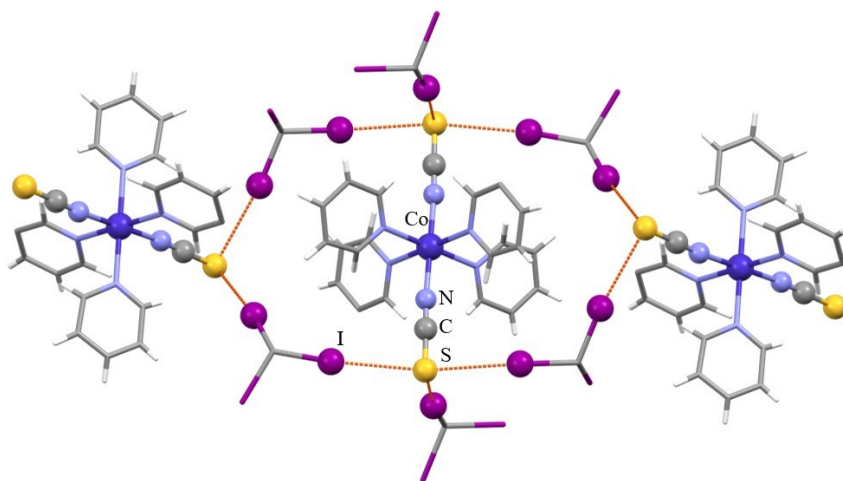
Dodatak tekućine u reakcijsku posudicu ima višestruku ulogu te postoji nekoliko predloženih objašnjenja. Jedna je pretpostavka da tekućina ima ulogu lubrikanta čija prisutnost pospješuje difuziju reaktanata, koja je u reakcijama čvrstih tvari vrlo spora. Druga je da se pomoću topline koja se generira samim mljevenjem postiže potpuno isparavanje tekućine pri čemu je reakcija katalizirana nastalom plinskom fazom. Još jedno je objašnjenje da se prilikom dodatka male količine tekućine postiže prezasićenje na površini čestica čime se postiže reakcija kokristalizacije. Ono što je eksperimentalno pokazano jest da prisustvo tekućine ima veliku ulogu na konačan ishod mehanokemijske sinteze, koji ovisi o vrsti same dodane tekućine te o volumenu iste.⁵⁴⁻⁵⁶

Konačno, mehanokemijska sinteza pruža brojne prednosti, pogotovo u usporedbi s „klasičnom“ sintezom u otopini. Prilikom mehanokemijske sinteze nije potrebno otopiti reaktante, što znatno olakšava postupak pripreme kokristala ovim putem. Kao što je ranije spomenuto, odabir pogodnog otapala u kojem su topljive sve komponente kokristala nije uvijek jednostavan zadatak, te tog problema u mehanokemijskom pristupu nema. Na kraju reakcije nije potrebno izdvajati kristalnu fazu od otopine, te su iskorištenja mehanokemijskih reakcija najčešće puno veća u usporedbi od onih koje su provedene u otopini. Dok pokusi sinteze iz otopine najčešće traju po nekoliko sati, a nerijetko i nekoliko dana, jedna od najvećih prednosti mehanokemijske sinteze jest vrijeme samog postupka – mehanokemijskom sintezom neki se produkti mogu pripremiti već nakon nekoliko minuta. Dodatan problem dugog trajanja pokusa u otopini može biti nastanak i nekog neželjenog produkta. S druge strane mehanokemijske su reakcije vrlo selektivne, te se često može kontrolirati stehiometrija željenog produkta, primjerice kokristala⁵⁷. Uz to, mehanokemijska sinteza često pruža i kontrolu nad polimorfnom formom produkta.⁵³

2.4. Strategije dizajna metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi

Kokristali koji u svojoj strukturi sadrže metaloorganske vrste koje su halogenskom vezom povezane s drugom komponentom kokristala predstavljaju najslabije istražene višekomponentne kristale temeljene na halogenskoj vezi. Na temelju do sada sintetiziranih

Osim halogenidnih liganada, i pseudohalogenidni ligandi vezani za metalni centar predstavljaju dobre akceptore halogenske veze. Pseudohalogenidni ligandi, poput tiocijanatnog iona, posebno su zanimljivi pošto su ambidentatni ligandi, odnosno mogu se za metalni centar koordinirati preko različitih atoma – u slučaju tiocijanatnog iona preko dušika ili sumpora, ostavljajući drugi atom slobodnim za druge međumolekulske interakcije. Unatoč tome, broj kokristala u kojima su pseudohalogenidni ligandi akceptori halogenske veze još je uvijek malen. Jedan od primjera je koordinacijski spoj kobalta(II) s četiri piridinska liganda, kao i dva tiocijanatna liganda koordinirana preko dušikovih atoma. Takve molekule koordinacijskog spoja ostvaruju halogensku vezu s jodoformom (trijodmetanom) kao donorom halogenske veze, a akceptori halogenske veze su sumporovi atomi tiocijanatnih liganada (slika 9).



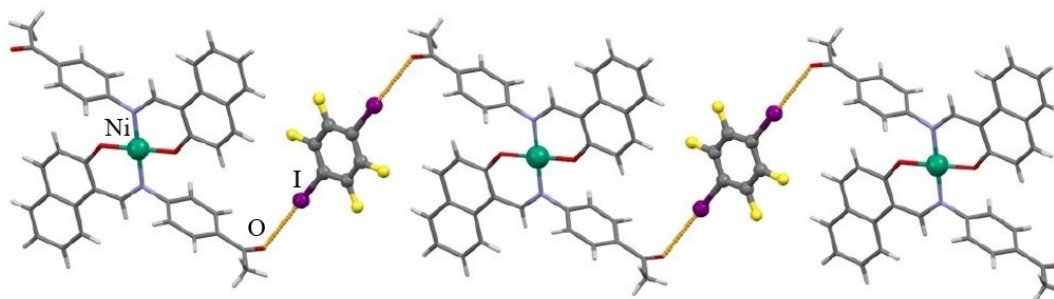
Slika 9. Kristalna struktura spoja $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{py})_4(\text{CHI}_3)_2$ (TCPYCO).⁵⁹ Halogenske veze označene su narančastom bojom.

Pokazano je da se ovom strategijom mogu prirediti različite supramolekulske arhitekture. Korištenjem koordinacijskih spojeva različitih geometrija, kao i različitih organskih molekula kao donora halogenskih veza moguće je postići strukture različitih dimenzionalnosti — od diskretnih motiva pa sve do trodimenzionalnih mreža.^{14,60}

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

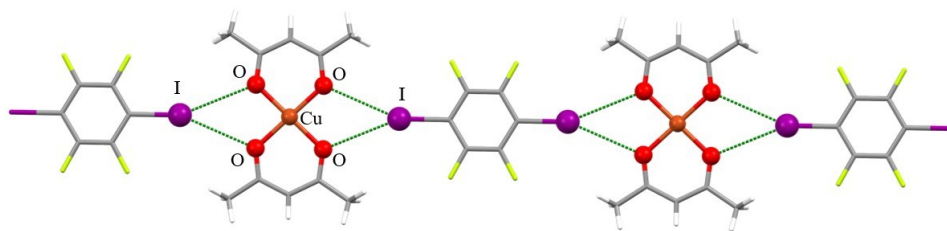
Druga strategija za dizajn kokristala temeljenih na halogenskim vezama jest korištenje kelatirajućih liganada na kojima se nalaze akceptorski atomi. Akceptorski atomi mogu biti oni koji su direktno koordinirani na metalni centar, ili pak oni koji su prisutni na periferiji kelatirajućeg liganda te nisu u direktnoj koordinaciji s metalnim kationom.

Pouzdanim supramolekulskim sintonom pokazala se halogenska veza $I\cdots O$. Primjer kokristala koji se temelji na navedenoj halogenskoj vezi jest kokristal građen od **14tfib** i koordinacijskog spoja nikla(II). Koordinacijski spoj sadrži dva kelatirajuća liganda na čijoj su periferiji atomi kisika karbonilne skupine koji sudjeluju u halogenskoj vezi s **14tfib**. Takvim povezivanjem nastaju jednodimenzionalne mreže koordinacijskog spoja i donora halogenske veze (slika 10).⁶¹



Slika 10. Jednodimenzionalni motiv lanca u kokristalu koordinacijskog spoja nikla(II) i donora halogenske veze **14tfib** nastao povezivanjem molekula halogenskom vezom $I\cdots O$ (ZEQLEP)⁶¹

Struktura koordinacijskog spoja bakra(II) s dva acetilacetonatna liganda koji je kokristaliziran s **14tfib** kao donorom halogenske veze primjer je sustava u kojem su atomi liganda koji direktno sudjeluju u koordinaciji akceptori halogenske veze. Uvidom u kristalnu strukturu uočeno je da se halogenske veze ostvaruju između atoma joda na molekuli donora i kisikovih atoma acetilacetonatnih liganada, koji osim halogenskih veza tvore i koordinacijske veze s bakrom(II). Pritom se molekule povezuju u jednodimenzionalni motiv lanca (slika 11).



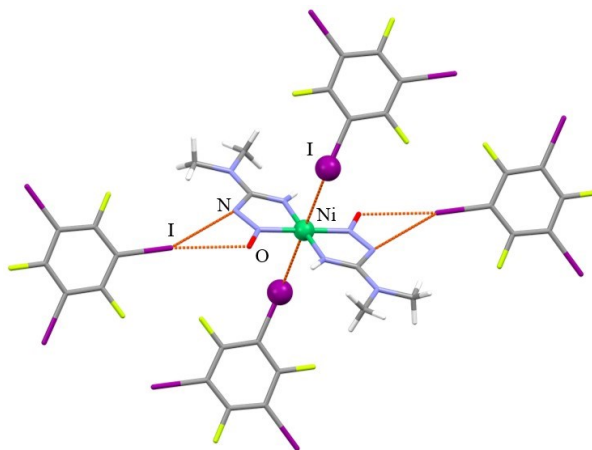
Slika 11. Jednodimenzionalni motiv lanca u strukturi kokristala bis(acetilacetonato)bakra(II) i **14tfib** (SESTAO02).⁶² Halogenske veze prikazane su zelenom bojom.

2.4.3. Metalni centar koordinacijskog spoja kao akceptor halogenske veze

U literaturi su najmanje zastupljeni kokristali u kojima je akceptor halogenske veze metalni kation. Koordinacijski spojevi kod kojih je uočeno da metalni centri sudjeluju u halogenskim vezama najčešće su koordinacijski nezasićeni, odnosno koordinacijski broj koji ostvaruju

metali nije najveći koji mogu ostvariti. Do sada su takve halogenske veze primijećene u kristalima koji sadrže koordinacijske spojeve nikla(II), paladija(II), platine(II) te zlata(I).^{63,64}

Tako je u primjeru kvadratnog spoja nikla(II) priređen kokristal s **135tfib** kao donomom halogenske veze. U kristalnoj strukturi koordinacijski spoj ostvaruje velik broj halogenskih veza, ponajprije onih čiji su akceptori dušikovi i kisikovi atomi na periferiji kelatnog liganda. Međutim, i sam nikel(II) ostvaruje po dvije halogenske veze s atomima joda molekule **135tfib**. Kristalna struktura navedenog spoja prikazana je na slici 12.



Slika 12. Kristalna struktura kokristala kvadratnog koordinacijskog spoja nikla(II) s **135tfib** (MEBXID).⁶⁵ Halogenske veze prikazane su narančastom bojom.

2.5. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

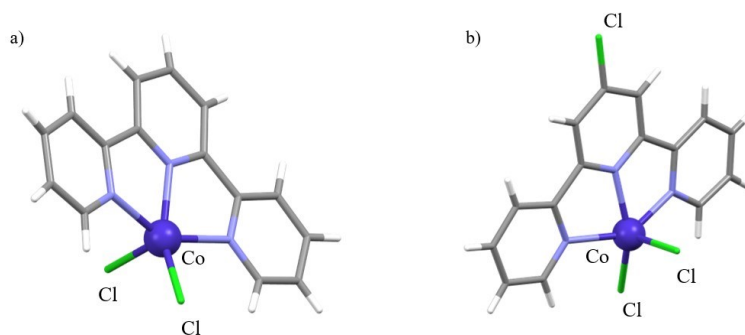
The Cambridge Structural Database (CSD)³ jest baza podataka koja sadrži informacije o molekulskim i kristalnim strukturama organskih spojeva, kao i spojeva koji u svojim strukturama sadrže i atome metala i polumetala, uz ugljikove atome. Osnovana 1965. godine kao baza podataka do tad riješenih struktura, danas je postala najveća baza strukturnih podataka za „male molekule“ koja broji više od 1,1 milijuna skupova podataka. Podaci u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rendgenskog i neutronskega zračenja u jediničnim kristalima te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima.

U bazi CSD pretraženi su koordinacijski spojevi kobalta(II) koji su priređeni u ovom radu, te također i višekomponentni sustavi između koordinacijskih spojeva i odabranih donora halogenske veze – **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest* uz uvjete da su 3D koordinate atoma određene te da u strukturi ne smije biti

pogrešaka. Verzija pretražene CSD baze podataka jest 5.42 koja je ažurirana u studenom 2020. godine.

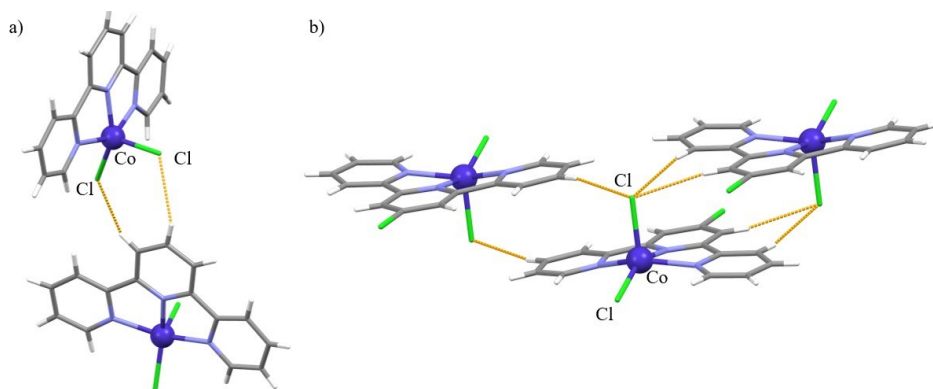
2.5.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II)

U ovom diplomskom radu sintetizirana su tri koordinacijska spoja kobalta(II) kao akceptora halogenske veze - dikloro-(6,6''-dibrom 2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II), (CoCl_2L), dibromo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II) (CoBr_2L) i dijodo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II) (CoI_2L). Pretragom baze utvrđeno je da za navedene spojeve nema strukturnih podataka. Stoga je baza pretražena za koordinacijske spojeve kobalta(II) koji sadrže motiv $\text{CoX}_2(\text{terpy})$, gdje je X halogeni atom, a **terpy** terpiridin. Broj skupova podataka koji odgovaraju ovakvoj pretrazi je 35. Nađena su i dva koordinacijska spoja koja su strukturno vrlo slična koordinacijskom spoju CoCl_2L čije su molekulske strukture prikazane na slici 13.



Slika 13. Strukture koordinacijskih spojeva kobalta(II) CTPYCO01⁶⁶ (a) i CUKFUL⁶⁷ (b).

Uvidom u kristalne strukture vidljivo je kako u ovim spojevima ne dolazi do ostvarivanja halogenskih veza, već se molekule povezuju vodikovim vezama čiji su akceptori kloridni ligandi vezani na kobalt. U slučaju spoja CTPYCO01 to ne iznenađuje pošto su oba kloridna liganda vezana direktno na kobalt(II), te su oni kao takvi vrlo dobri akceptori halogenskih veza, međutim nikako nisu pogodni kao donori. U slučaju strukture CUKFUL osim dva kloridna liganda direktno vezana za metalni centar prisutan je još jedan atom klora na periferiji terpiridinskog liganda, međutim iz strukture je vidljivo kako on nije donor halogenske veze, već su dominantne međumolekulske interakcije također vodikove veze. Međumolekulske interakcije koje se ostvaruju u kristalnim strukturama navedenih spojeva prikazane su na slici 14.



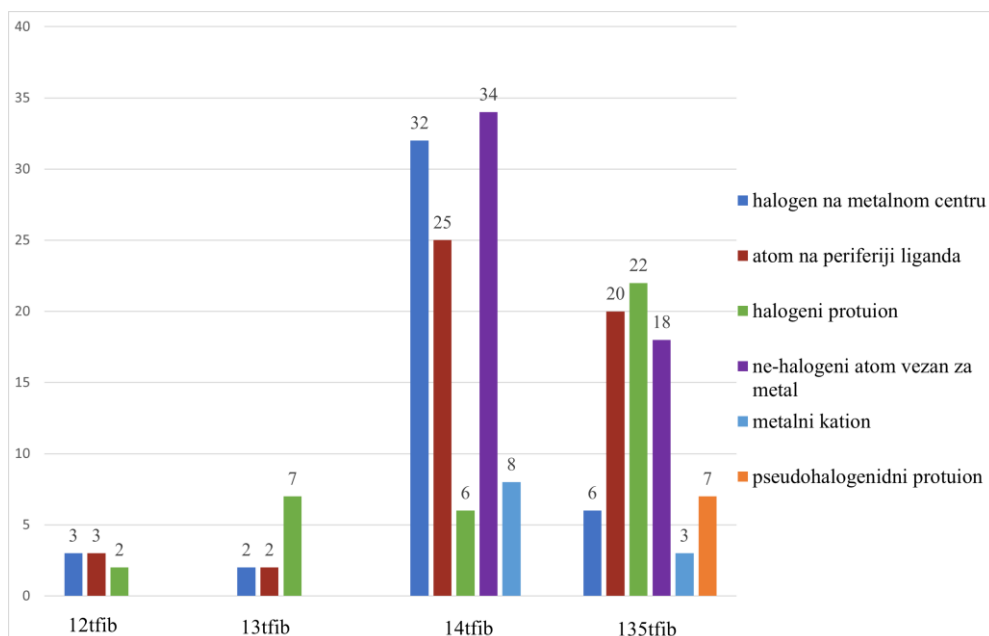
Slika 14. Međumolekulske interakcije koje se ostvaruju u kristalnim strukturama spojeva CTPYCO01⁶⁶ (a) i CUKFUL⁶⁷ (b). Vodikove veze prikazane su narančastom bojom.

U bazi nisu pronađeni spojevi koji su strukturno slični priređenim spojevima CoBr_2L i CoI_2L , čak niti koordinacijski spojevi samo s terpiridinskim ligandom i dva bromidna odnosno jodidna liganda vezana na kobalt(II). Udio skupova podataka u CSD bazi koji odgovaraju uvjetima pretrage najveći je za koordinacijske spojeve koji sadrže kloridne ligande, dok je najmanji broj struktura u slučaju koordinacijskih spojeva kobalta s jodidnim ligandima.

2.5.2. Višekomponentni sustavi koordinacijskih spojeva i odabranih donora halogenske veze

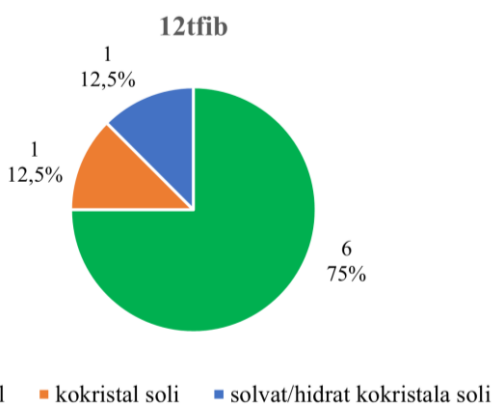
Kako su u ovom diplomskom radu sintetizirani kokristali koordinacijskih spojeva i odabranih donora halogenske veze – **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**, načinjena je pretraga za višekomponentne sustave koji u svojoj strukturi sadrže koordinacijski spoj i neki od gore navedenih donora halogenske veze. Pretraga baze provedena je uz uvjete da u strukturi mora biti prisutan atom prijelaznog metala, kao i da barem jedan atom joda molekule donora mora ostvarivati halogensku vezu, za što su dodatno unesena ograničenja na duljinu koja mora biti kraća od sume van der Waalsovih radijusa atoma u kontaktu, te na kut koji mora biti u rasponu od 140° do 180° . Strukture koje su pronađene opisanom pretragom analizirane su prema atomima koji u halogenskim vezama sudjeluju kao akceptori, te su sve dobivene strukture također podijeljene prema vrsti višekomponentnog sustava.

Svi skupovi podataka koji su zadovoljavali uvjete pretrage ostvarivali su halogenske veze najčešće s ligandima koji su direktno vezani za metalni centar, ili pak s halogenim protuionima u slučaju (solvata) soli, odnosno kokristala soli. Skupovi podataka razvrstani su prema donorima halogenskih veza te je provedena statistička analiza navedenih podataka prikazana na slici 15.



Slika 15. Statistička analiza skupova podataka koji odgovaraju uvjetima pretrage prema položaju akceptorskih atoma u strukturi koordinacijskog spoja.

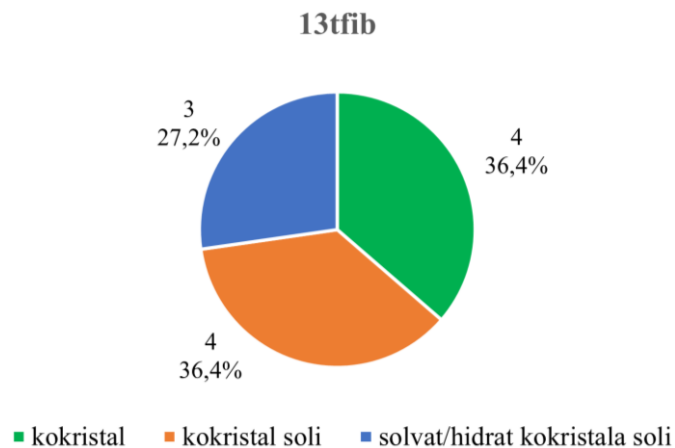
Najmanji broj višekomponentnih sustava s koordinacijskim spojevima pronađen je za donor halogenske veze **12tfib** – njih ukupno osam. U trima strukturama akceptori halogenske veze su ili halogenidni ligandi direktno vezani za metalni centar, ili pak atomi na periferiji kelatnog liganda. Preostale dvije strukture ostvaruju halogenske veze čiji su akceptori halogenidni protuioni. Prema vrsti višekomponentnog sustava dobivene se strukture mogu podijeliti na šest kokristala, te po jedan kokristal soli i solvat kokristala soli (slika 16).



Slika 16. Podjela prema vrsti višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva s donorom halogenske veze **12tfib**.

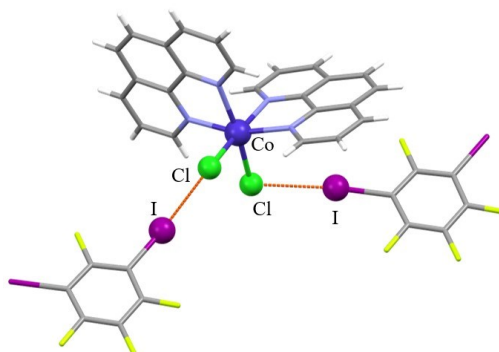
U slučaju donora **13tfib** pronađeno je 11 struktura koje odgovaraju svim uvjetima pretrage. Kod ovakvih višekomponentnih sustava najviše halogenskih veza ostvaruje se između atoma joda molekule donora i halogenidnih protuiona u strukturi – takvih je 7 struktura, dok su u dvjema strukturama akceptori halogenskih veza halogenidni ligandi direktno vezani za metalni

centar, odnosno s atomom na periferiji kelatnog liganda. Što se tiče vrste višekomponentnih sustava, po četiri strukture su kokristali i kokristal soli, dok su preostale tri strukture solvati kokristala soli (slika 17).



Slika 17. Podjela prema vrsti višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva s donorom halogenske veze **13tfib**.

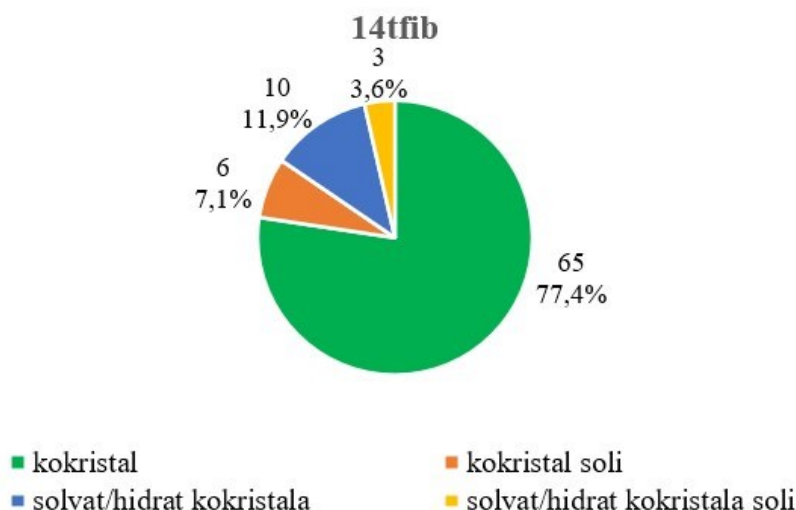
Svih 11 pronađenih struktura poprilično se razlikuju od sustava koji su priređeni u ovom diplomskom radu, međutim jedna struktura je zanimljiva. Radi se o kokristalu koordinacijskog spoja kobalta(II) koji sadrži dva kloridna liganda i dvije molekule fenantrolina. Donor halogenske veze je **13tfib**, pri čemu su akceptorski atomi kloridni ligandi direktno vezani na kobalt(II).⁶⁸ Struktura navedenog spoja prikazana je na slici 18.



Slika 18. Kristalna struktura kokristala koordinacijskog spoja kobalta(II) i **13tfib** (YEYKIZ)⁶⁸ uz naznaku halogenskih veza (narančasto).

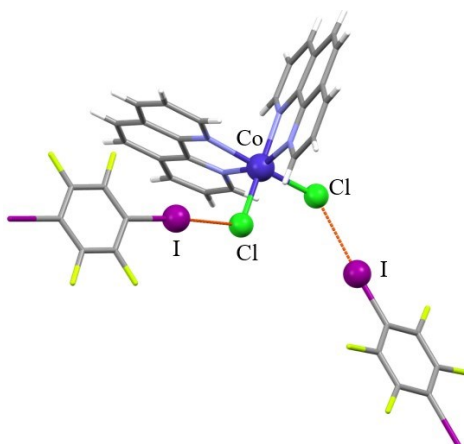
Najviše podataka u bazi pronađeno je za višekomponentne sustave koordinacijskih spojeva s donorom **14tfib** – njih 84. Kako je broj struktura mnogo veći, u tim kristalima pronađeno je nešto više „vrsta“ akceptorskih atoma. U najvećem broju struktura akceptorski atomi jesu nehalogenidni atomi kelatnih liganada koji direktno sudjeluju u koordinaciji s atomom metala, takvih je struktura 34. U nešto manje struktura, njih 32, ostvaruju se halogenske veze čiji su

akceptori halogenidni ligandi direktno vezani za metalni centar koordinacijskog spoja. Atomi na periferiji liganada akceptori su u 25 struktura, dok je u 8 struktura akceptor metalni kation. Zanimljivo, u samo 6 struktura halogenidni protuioni imaju ulogu akceptora halogenskih veza. Prema vrsti višekomponentnih sustava uvjerljivo je najviše kokristala – njih čak 65, 10 struktura odgovara solvatima kokristala. 6 struktura odgovara solima, dok su preostale tri strukture solvati kokristala soli (slika 19).



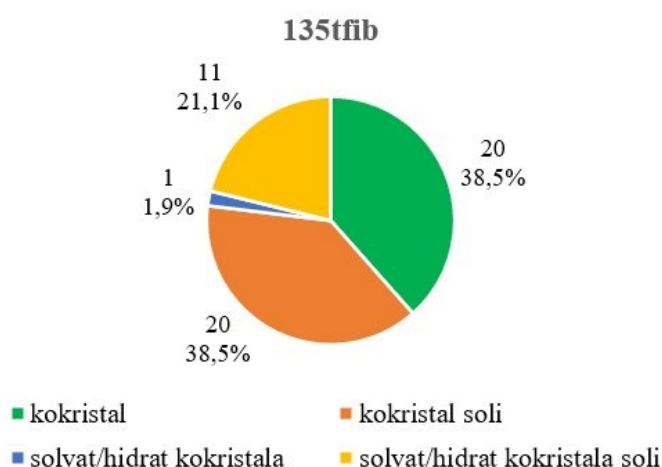
Slika 19. Podjela prema vrsti višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva s donorem halogenske veze **14tfib**.

Nađena je također struktura koordinacijskog spoja kobalta(II) s dva fenantrolina kao liganda te dva kloridna atoma, kao struktura koja je najbližnja strukturama kokristala priređenih u ovom diplomskom radu s donorem **14tfib**. Navedena struktura također je kokristal u omjeru 1:2 u korist donora halogenske veze (slika 20).



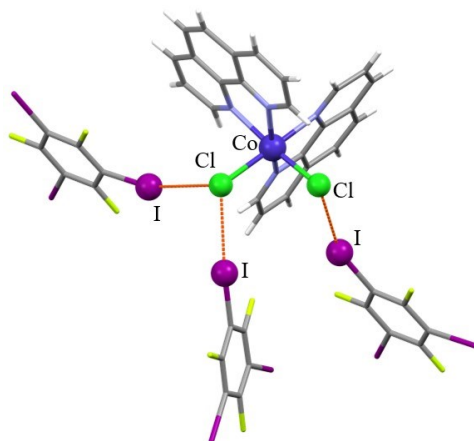
Slika 20. Kristalna struktura kokristala koordinacijskog spoja kobalta(II) i **13tfib** (CILZEF)⁶⁹ uz naznaku halogenskih veza (narančasto).

U slučaju pretrage višekomponentnih sustava i **135tfib** nađena su ukupno 162 strukturalna podatka. Uvidom u rezultate pretrage vidljivo je kako 113 skupova podataka odgovara trima strukturama koje su snimljene pri različitim temperaturama (s razmakom od po 10 °C) zbog čega su od navedenih uzete 3 strukture dok je preostalih 110 skupova podataka odbačeno, čime su preostale 52 strukture. U najvećem broju struktura akceptori halogenske veze su halogenidni protuioni (22 strukture) ili atom na periferiji kelatnog liganda (20 struktura). Nehalogeni atomi kelatnog liganda koji su koordinirani na metalni centar akceptori su u 18 struktura, dok su u 7 struktura akceptori pseudohalogenidni protuioni. Zanimljivo, vrlo mali broj struktura, njih 6, ostvaruje halogenske veze u kojima su halogenidni ligandi direktno vezani za metalni centar akceptori halogenske veze, dok je metalni kation akceptor halogenske veze u 3 strukture. Od 52 nađene strukture 20 je kokristala, 20 kokristala soli, 11 struktura odgovara solvatima kokristala soli, dok je samo jedna struktura solvat kokristala (slika 21).



Slika 21. Podjela prema vrsti višekomponentnih sustava koordinacijskih spojeva s donorom halogenske veze **135tfib**.

Također je pronađena struktura kokristala **135tfib** i koordinacijskog spoja kobalta(II) koji sadrži dva kloridna liganda i dva fenantrolina. Ovaj kokristal, za razliku od onog priređenog u ovom diplomskom radu, pokazuje stehiometriju 1:3 u korist donora halogenske veze, čiji su akceptori halogenidni ligandi direktno vezani za metalni centar. Kristalna struktura navedenog kokristala prikazana je na slici 22.



Slika 22. Kristalna struktura kokristala koordinacijskog spoja kobata(II) i **13tfib** (YEYKOF)⁶⁸ uz naznaku halogenskih veza (narančasto).

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

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

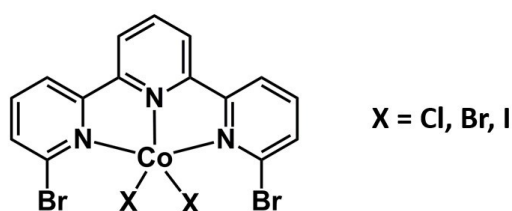
Tablica 1. Pregled podrijetla te pripadajućih relativnih molekulskih masa polaznih spojeva i korištenih otapala

Kemijski spoj	Proizvođač	Relativna molekulska masa
6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin	Sigma-Aldrich	391,06
kobaltov(II) klorid heksahidrat	Fisher Scientific	237,90
kobaltov(II) bromid heksahidrat	Acros Organics	326,83
kobaltov(II) jodid	ChemCruz	312,74
1,2-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,3-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,4-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,3,5-trijodtrifluorbenzen	Apollo Scientific	509,77
2,2,2-trifluoretanol	Manchester Organics	100,04
aceton	T.T.T.	58,08
diklormetan	Carlo Erba	84,93
etanol	GRAM-MOL	46,07
heptan	Kemika	100,21
kloroform	Kemika	119,38
nitrometan	Thermo Scientific	61,04
toluen	T.T.T.	92,14

3.2. Priprava koordinacijskih spojeva kobalta(II)

3.2.1. Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva

Mehanokemijska sinteza koordinacijskih spojeva kobalta(II) provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG. Strukture priređenih koordinacijskih spojeva shematski su prikazane na slici 23.



Slika 23. Shematski prikaz strukture priređenih koordinacijskih spojeva.

Na početku su reakcije rađene na maloj skali (ukupno 50 mg), a kasnije i na većoj skali (300 mg). Količine kobaltonih soli, liganda **L** (6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin) i volumen kapljevine koji su korišteni u reakcijama sinteze koordinacijskih spojeva navedeni su u tablici 2, dok su uvjeti mehanokemijske sinteze opisani u poglavlju 3.4.1.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu koordinacijskih spojeva kobalta(II)

Reaktanti		Omjer reaktanata $n(\text{sol}) : n(\text{L})$	$m(\text{sol}) / \text{mg}$	$m(\text{L}) / \text{mg}$	Otapalo	$V / \mu\text{L}$	t / min
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	L	1:1	18,9	31,1	EtOH	20	60
		1:1	113,4	186,6	EtOH	70	60
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1:1	22,8	27,2	EtOH	20	60
		1:1	136,6	163,4	EtOH	70	60
CoI_2		1:1	22,2	27,8	EtOH	20	60
		1:2	14,3	35,7	EtOH	20	60

3.2.2. Kristalizacija koordinacijskih spojeva iz otopine

U svrhu određivanja kristalne i molekulske strukture priređenih koordinacijskih spojeva, napravljen je niz kristalizacijskih pokusa čiji je cilj bio prirediti jedinične kristale pogodne veličine i kvalitete za provedbu difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Korištene su dvije metode dobivanja jediničnih kristala – metoda isparavanja otapala i metoda kristalizacije difuzijom preko tekuće faze.

Za pokuse kristalizacije metodom isparavanja otapala korištena su različita otapala i smjese otapala. Sustavi iz kojih su dobiveni jedinični kristali pomoću kojih je riješena kristalna i molekulska struktura navedeni su u tablici 3, a svi pokusi kristalizacije uz navedene eksperimentalne uvjete navedeni su u tablicama D1 i D2. Sve otopine pripravljene su tako da su uzorci samljevenih koordinacijskih spojeva dodani u epruvetu, a potom otopljeni u određenom volumenu otapala uz zagrijavanje do vrenja. Tako priređene otopine ostavljene su da polagano isparavaju na sobnoj temperaturi.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za dobivanje jediničnih kristala koordinacijskih spojeva kobalta(II)

Koordinacijski spoj	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
CoCl ₂ L	10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,0
CoCl ₂ L(NMT)	10,0	NMT	7,5
CoI ₂ L forma I	8,5	DCM/NMT (1:1)	10,5

Jedinični kristali koordinacijskog spoja CoBr₂L dobiveni su metodom difuzije preko tekuće faze. 8,4 mg CoBr₂·6H₂O otopljeno je u 3,5 mL etanola, dok je 10,0 mg liganda L otopljeno u 6,0 mL diklormetana. Zatim je u epruvetu prvo dodana otopina liganda u diklormetanu koja je nadslojena otopinom kobaltova(II) bromida heksahidrata u etanolu. Epruveta je začepljena gumenim čepom, osigurana parafilmom i ostavljena na sobnoj temperaturi.

U svrhu priprave koordinacijskog spoja CoI₂L korištena je i sinteza iz otopine. Napravljene su dvije zasebne otopine, jedna otapanjem 88,9 mg kobaltovog(II) jodida u nitrometanu uz zagrijavanje, te druga otapanjem 111,1 mg spoja L u 20,0 mL nitrometana uz zagrijavanje. Takve su otopine međusobno pomiješane te je tako priređena otopina puštena na sobnoj temperaturi na način da je omogućeno hlapljenje otapala. Nakon tjedan dana od postavljanja pokusa nastao je praškasti produkt koji je profiltriran, a zaostala matičnica puštena je da ispari do suha.

3.3. Priprava kokristala

3.3.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala priređenih koordinacijskih spojeva kobalta(II) s odabranim donorima halogenske veze provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG, a uvjeti mehanokemijske sinteze opisani su u poglavlju 3.4.1. Svi pokusi mehanokemijske sinteze kokristala napravljeni su na malim skalama, u dva različita molarna

omjera – 1:1 i 1:2 u korist donora halogenske veze. Eksperimentalni podaci provedenih pokusa navedeni su u tablicama 4, 5 i 6.

Tablica 4. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz CoCl_2L i donora halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata $n(\text{A}) : n(\text{D})$	$m(\text{A}) / \text{mg}$	$m(\text{D}) / \text{mg}$ ili $V(\text{D}) / \mu\text{L}$	Otapalo	$V / \mu\text{L}$	t / min
CoCl_2L	12tfib	1:1	28,2	21,8 mg	NMT	20	30
		1:2	19,7	30,3 mg	NMT	20	30
	13tfib	1:1	28,2	8,2 μL	NMT	15	30
		1:2	19,7	11,4 μL	NMT	15	30
	14tfib	1:1	28,2	21,8 mg	NMT	20	30
		1:2	19,7	30,3 mg	NMT	20	30
	135tfib	1:1	25,3	24,7 mg	NMT	20	30
		1:2	16,9	33,1 mg	NMT, EtOH, H_2O	20	30, 60

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz CoBr_2L i donora halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata $n(\text{A}) : n(\text{D})$	$m(\text{A}) / \text{mg}$	$m(\text{D}) / \text{mg}$ ili $V(\text{D}) / \mu\text{L}$	Otapalo	$V / \mu\text{L}$	t / min
CoBr_2L	12tfib	1:1	30,1	19,9 mg	EtOH	20	60
		1:2	21,6	28,4 mg	NMT, EtOH, H_2O	20	60
	13tfib	1:1	30,1	7,4 μL	EtOH	10	60
		1:2	21,6	10,7 μL	NMT, EtOH	10	30, 60
	14tfib	1:1	30,1	19,9 mg	EtOH	20	60
		1:2	21,6	28,4 mg	NMT, EtOH	20	30, 60
	135tfib	1:1	27,2	22,8 mg	EtOH	20	60
		1:2	18,7	31,3 mg	NMT, EtOH	20	30, 60

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala iz CoI_2L i donora halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata $n(\text{A}) : n(\text{D})$	$m(\text{A}) / \text{mg}$	$m(\text{D}) / \text{mg}$ ili $V(\text{D}) / \mu\text{L}$	Otapalo	$V / \mu\text{L}$	t / min
CoI_2L	12tfib	1:1	31,8 mg	18,2 mg	EtOH	20	60
		1:2	23,3 mg	26,7 mg	EtOH	20	60
	13tfib	1:1	31,8 mg	6,8 μL	EtOH	15	60
		1:2	23,3 mg	10,0 μL	EtOH	15	60
	14tfib	1:1	31,8 mg	18,2 mg	EtOH	20	60
		1:2	23,3 mg	26,7 mg	EtOH	20	60
	135tfib	1:1	29,0 mg	21,0 mg	EtOH	20	60
		1:2	20,4 mg	29,6 mg	EtOH	20	60

3.3.2. Kristalizacija kokristala iz otopine

Pokusi kristalizacije provedeni su u svrhu priprave jediničnih kristala kokristala priređenih mehanokemijskim putem. Korištene su dvije metode kristalizacije iz otopine, kristalizacija isparavanjem otapala i kristalizacija difuzijom preko tekuće faze. Kao polazne tvari za pokuse kristalizacije korišteni su produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom. Ukoliko je mehanokemijskom sintezom nastala nova kristalna faza, takav je samljeveni uzorak otopljen bez dodatne pripreme, dok ukoliko je samljeveni uzorak okarakteriziran kao smjesa reaktanata, tada je prije pokusa kristalizacije dodatno usitnjen i homogeniziran u tarioniku. U pokusima difuzije preko tekuće faze priređena je otopina samljevenog uzorka u pogodnom otapalu koja je nadslojena slojem precipitanta. U tablici 7 navedeni su eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kojima su dobiveni jedinični kristali kojima je riješena kristalna i molekulska struktura, a eksperimentalni podaci za sve postavljene pokuse kristalizacije navedeni su u tablicama D3, D4, D5 i D6.

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za dobivanje jediničnih kristala koordinacijskih spojeva kobalta(II)

Koordinacijski spoj	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
$\text{CoCl}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$	10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	7,5
$\text{CoCl}_2\text{L}(\text{14tfib})_2$	10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	9,0
$\text{CoCl}_2\text{L}(\text{135tfib})_2(\text{NMT})$	8,5	NMT	10,0
$\text{CoBr}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$	8,0	NMT	10,0
$\text{CoBr}_2\text{L}(\text{14tfib})_2$	10,0	DCM/3FEtOH (2:1)	8,0

3.4. Instrumentne metode

3.4.1. Mehanokemijska sinteza

Svi pokusi mehanokemijske sinteze provedeni su u vibracijskom mlinu *Retsch MM200*. Za reakcije na malim skalama (do 50 mg) korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL, te jedna kuglica od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm. Za reakcije na većoj skali (do 300 mg) korištena je posudica od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL, uz 2 kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm. Frekvencija vibracije posudica prilikom provedbe reakcije iznosila je 25 Hz.

3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku

Svi difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su na difraktometru rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku *Malvern Panalytical Aeris*. Uzorci prije snimanja difraktograma nisu prethodno smrvljeni, već su direktno nanijeti na silicijski nosač uzorka te poravnati i utisnuti pomoću metalne spatule da sav uzorak ima podjednaku visinu. Kao izvor zračenja korištena je klasična rendgenska cijev s bakrenom anodom, uz valne duljine izlaznog snopa rendgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a struja 15 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području kuta 2θ od 5° do 40° . Dobiveni difraktogrami polikristalnih uzoraka vizualizirani su i uspoređeni u programu *X'Pert Highscore Plus*.⁷⁰

3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

U svrhu određivanja kristalne i molekulske strukture priređenih jediničnih kristala korišten je četverokružni difraktometar *XtaLAB Synergy* tvrtke *Rigaku*. Kao izvor zračenja korištena je klasična rendgenska cijev s molibdenskom anodom ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) radnog napona 50 kV, uz struju jakosti 1 mA. Dobiveni jedinični kristali uhvaćeni su pomoću omče pogodne veličine te su tako učvršćeni na goniometarsku glavu instrumenta. Za upravljanje radom uređaja, određivanje jediničnih ćelija uzoraka, optimizaciju difrakcijskog postupka i obradu prikupljenih podataka korišten je programski paket *CrysAlisPro 171.41.93a*.⁷¹ Strukture su riješene direktnom metodom uporabom kristalografskog programa *SHELXT*,⁷² a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjeni modelom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL*.⁷³ Dobiveni podaci obrađeni su programskim paketom *WinGX*.⁷⁴ Za prikaz

molekulskih i kristalnih struktura korišten je program *Mercury 2021.1.0*.⁷⁵ Iz dobivenih kristalnih struktura generirani su računati difraktogrami polikristalnih uzoraka u svrhu potvrde uspješnosti mehanokemijske sinteze i sinteze iz otopine.

3.4.4. Termička analiza

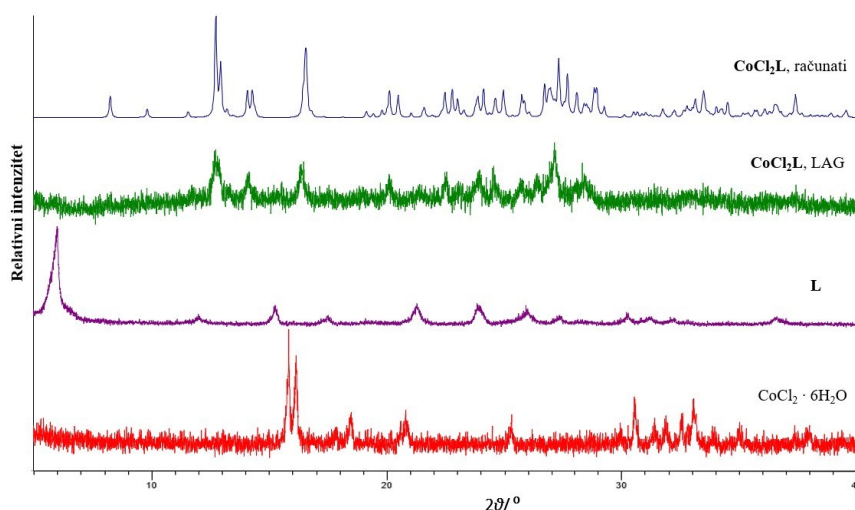
Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu *Mettler-Toledo TGA-DSC 3+*. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 25 °C do 600 °C, uz konstantnu brzinu zagrijavanja od 10 °C/min. Pokusi su provedeni u atmosferi kisika čiji protok je iznosio 50 mL/min. Uzorci su nanijeti u posudice načinjene od aluminijevog oksida, a za vizualizaciju dobivenih rezultata kao i evaluaciju podataka korišten je program *Mettler-Toledo STARe Evaluation Software 16.40*.⁷⁶

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

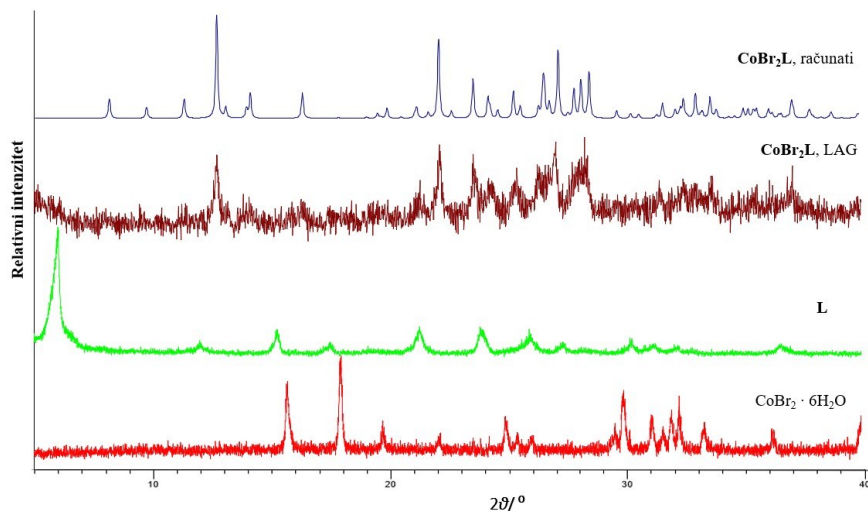
4.1. Sinteza koordinacijskih spojeva kobalta(II)

U ovom radu sintetizirana su tri koordinacijska spoja kobalta(II), dikloro-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II), (CoCl_2L), dibromo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II) (CoBr_2L) i dijodo-(6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin)kobalt(II) (CoI_2L). Svi navedeni spojevi pripremljeni su mehanokemijski na način koji je prethodno opisan u poglavlju 3.4.1. te su identificirani usporedbom difraktograma njihovih praškastih uzoraka s difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata, kao i izračunatih difraktograma na temelju određene kristalne i molekulske strukture. Na slikama 24–26 prikazane su usporedbe difraktograma praha dobivenih koordinacijskih spojeva, difraktograma reaktanata i izračunatih difraktograma dobivenih produkata na temelju riješene kristalne i molekulske strukture.

Mehanokemijska sinteza pokazala kao izuzetno brza i prigodna metoda za pripremu navedenih spojeva. Kristalizacijskim pokusima ukupno je dobiveno 5 novih kristalnih faza: 3 koje su identične onima nastalim mehanokemijskom sintezom, te dodatne dvije koje su okarakterizirane kao solvat spoja CoCl_2L s nitrometanom, te druga polimorfna forma spoja CoI_2L koja ne nastaje mehanokemijskom sintezom.

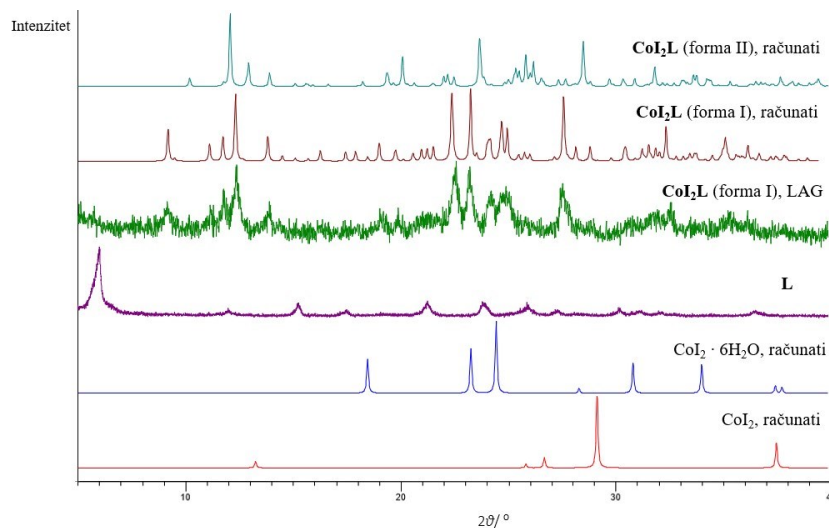


Slika 24. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja CoCl_2L s difraktogramima reaktanata $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i **L**, te difraktogramom izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu za spoj CoCl_2L



Slika 25. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja CoBr_2L s difraktogramima reaktanata $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i **L**, te difraktogramom izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu za spoj CoBr_2L

Prilikom mehanokemijske sinteze spoja CoI_2L kao reaktant je korišten bezvodni kobaltov(II) jodid koji je higroskopan te stajanjem na zraku može prijeći u heksahidratni oblik. Zbog tog su razloga prilikom usporedbe difraktograma praškastih uzoraka korišteni difraktogrami i bezvodnog i heksahidratnog oblika kobaltovog(II) jodida. Također valja napomenuti da je mehanokemijskim putem priređena samo forma I spoja CoI_2L , dok je forma II dobivena iz otopine, kristalizacijom spoja CoI_2L u pokusu kokristalizacije s **135tfib**.



Slika 26. Usporedba difraktograma praškastog uzorka spoja CoI_2L (forma I) s difraktogramima reaktanata CoI_2 te $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i **L**, te difraktogramima izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu za formu I i formu II spoja CoI_2L

Kristalizacijom spoja CoCl_2L iz nitrometanske otopine dobiveni su jedinični kristali još jedne nove kristalne faze, koja je SCXRD analizom okarakterizirana kao nitrometanski solvat, $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$.

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

Kokristali priređenih koordinacijskih spojeva s perfluoriranim jodbenzenskim spojevima kao donorima halogenske veze dobiveni su mehanokemijskom sintezom kao i sintezom iz otopine. U tablici 8 sažeto su prikazani rezultati mehanokemijske sinteze kokristala, dok su u tablicama 9–11 detaljnije navedeni ishodi mehanokemijske sinteze. Pritom se mehanokemijska sinteza pokazala kao vrlo dobra metoda za pripremu željenih kokristala, pošto je dobiveno 8 novih kristalnih faza, od kojih su samo 4 kristalizirale iz otopine te okarakterizirane kao kokristali pokusima difrakcije rendgenskog zračenja u priređenim jediničnim kristalima. Pokazalo se također da mehanokemijskom sintezom ne nastaju nove kristalne faze ukoliko se kao donor halogenske veze koristi **135tfib**. Međutim, sintezom iz otopine uspješno su priređeni jedinični kristali još jedne nove kristalne faze za koju je strukturna analiza pokazala da je solvat kokristala, $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{135tfib})_2(\text{NMT})$.

Tablica 8. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva kobalta(II). Skraćeno su akceptori halogenskih veza označeni slovom A, a donori halogenskih veza slovom D. Oznakom „✓“ označeni su pokusi koji su rezultirali novom kristalnom fazom, dok su oznakom „✗“ označeni pokusi gdje nije došlo do nastanka nove kristalne faze ili je nastala amorfna faza

	$n(\text{A}) : n(\text{D})$	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib
CoCl_2L	1:1	✓	✓	✓	✗
	1:2	✓	✓	✓	✗
CoBr_2L	1:1	✗	✓	✓	✗
	1:2	✗	✓	✓	✗
CoI_2L	1:1	✓	✓	✓	✗
	1:2	✓	✗	✓	✗

Tablica 9. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja CoCl_2L i donora halogenske veze

Donor	$n(\text{CoCl}_2\text{L}):$ $n(\text{donor})$	Kapljevina	t / min	Boja produkta	Ishod pokusa
12tfib	1:1	NMT	30	Maslinasto zelena	Nova faza I
	1:2	NMT	30	Maslinasto zelena	Nova faza I + reaktanti
13tfib	1:1	NMT	30	Zelena	$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$
	1:2	NMT	30	Zelena	$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$
14tfib	1:1	NMT	30	Maslinasto zelena	$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$
	1:2	NMT	30	Maslinasto zelena	$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$
135tfib	1:1	NMT, EtOH, H_2O	30, 60	Zelena	Smjesa reaktanata
	1:2	NMT, EtOH, H_2O	30, 60	Zelena	Smjesa reaktanata

Tablica 10. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja CoBr_2L i donora halogenske veze

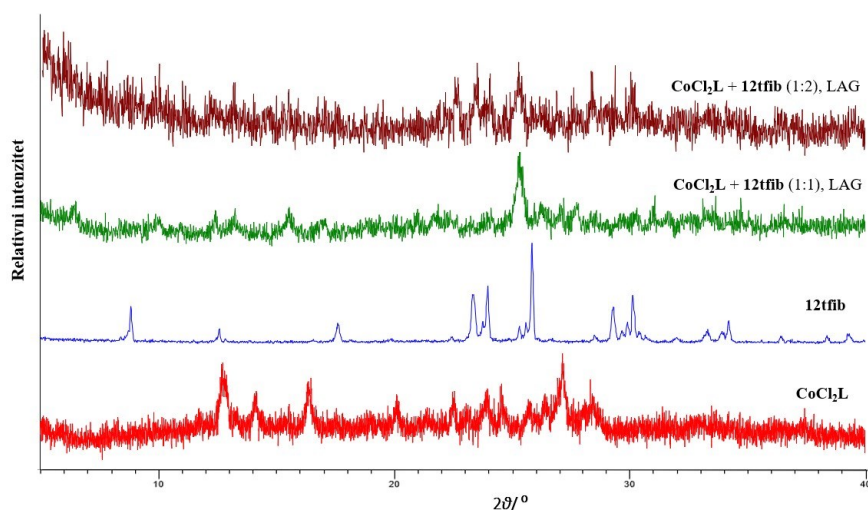
Donor	$n(\text{CoBr}_2\text{L}):$ $n(\text{donor})$	Kapljevina	t / min	Boja produkta	Ishod pokusa
12tfib	1:1	NMT, EtOH	60	Maslinasto zelena	Smjesa reaktanata
	1:2	NMT, EtOH	60	Maslinasto zelena	Smjesa reaktanata
13tfib	1:1	EtOH	60	Zelena	$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$
	1:2	EtOH	60	Zelena	$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$
14tfib	1:1	EtOH	60	Maslinasto zelena	$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$
	1:2	EtOH	60	Maslinasto zelena	$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$
135tfib	1:1	NMT, EtOH, H_2O	60	Zelena	Smjesa reaktanata
	1:2	NMT, EtOH, H_2O	60	Zelena	Smjesa reaktanata

Tablica 11. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala iz spoja CoI_2L i donora halogenske veze

Donor	$n(\text{CoI}_2\text{L}):$ $n(\text{donor})$	Kapljevina	t / min	Boja produkta	Ishod pokusa
12tfib	1:1	EtOH	30	Tamno zelena	(slabo kristalno)
	1:2	EtOH	30	Tamno zelena	Nova faza II
13tfib	1:1	EtOH	30	Zelena	Nova faza III
	1:2	EtOH	30	Zelena	Amorfna faza
14tfib	1:1	EtOH	30	Maslinasto zelena	Nova faza IV
	1:2	EtOH	30	Maslinasto zelena	Nova faza IV + 14tfib
135tfib	1:1	NMT, EtOH, H_2O	30, 60	Zelena	Smjesa reaktanata
	1:2	NMT, EtOH, H_2O	30, 60	Zelena	Smjesa reaktanata

4.2.1. Sinteza kokristala spoja CoCl_2L s donorima halogenske veze

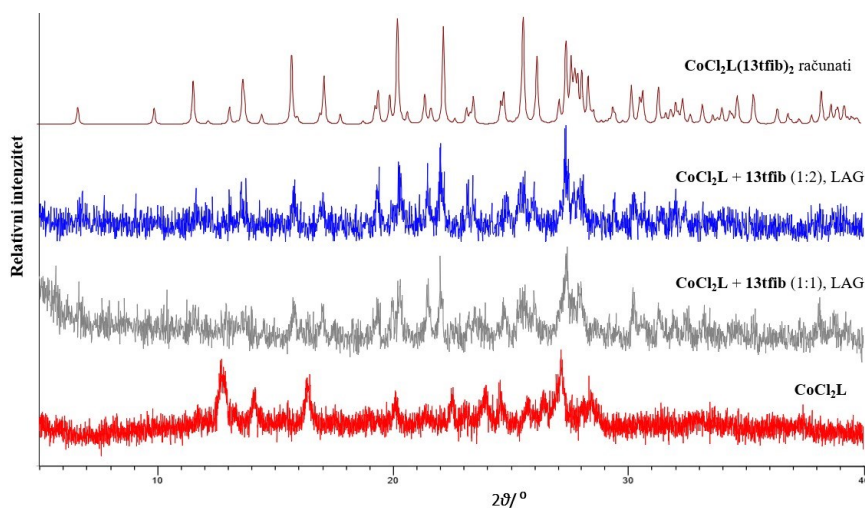
Koordinacijski spoj CoCl_2L pokazao se kao vrlo dobar akceptor za pripravu kokristala s odabranim perfluoriranim jodbenzenskim spojevima kao donorima halogenske veze. Mehanokemijskom sintezom kokristala dobivene tri nove kristalne faze, od kojih su dvije okarakterizirane kao kokristali koordinacijskog spoja s donatorom halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2. Mehanokemijskom sintezom s donatorom **12tfib** u omjeru 1:1 dobivena je nova kristalna faza I, dok u stehiometrijskom omjeru 1:2 također je dobivena kristalna faza I ali u smjesi sa zaostalim i neizreagiranim donatorom, što sugerira da bi ovaj koordinacijski spoj s **12tfib** mogao tvoriti kokristal u stehiometrijskom omjeru 1:1. Iako kristalna faza I nastaje mehanokemijski, pokusima kristalizacije nisu priređeni jedinični kristali iste, te je njezina struktura ostala nepoznata. Na slici 27 prikazana je usporedba difraktograma praškastih uzoraka nove faze I, te reaktanata iz kojih je dobivena, CoCl_2L te **12tfib**.



Slika 27. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoCl_2L i **12tfib** te produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2. Difraktogram praškastog uzorka prikazan zelenom bojom odgovara difraktogramu nove kristalne faze I

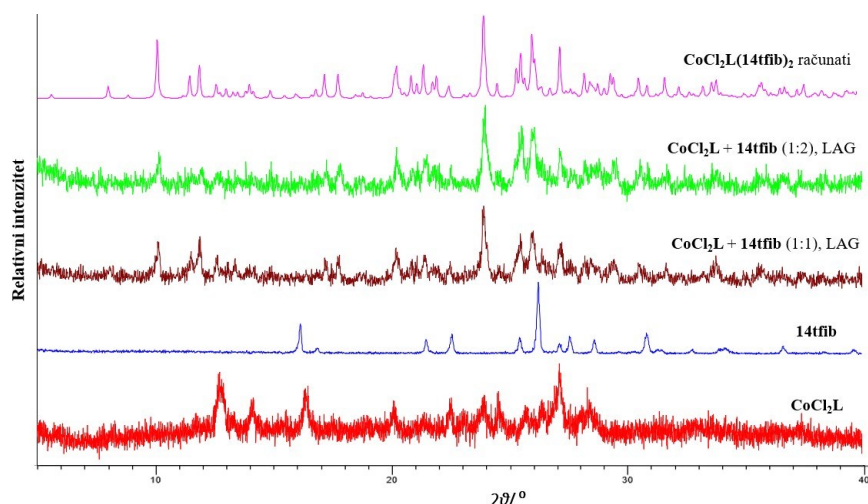
Mehanokemijskom sintezom s donatorom halogenske veze **13tfib** također nastaje nova kristalna faza, čiji su jedinični kristali uspješno priređeni. Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu nastala je kristalna faza okarakterizirana kao kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$. Zanimljivo je da mehanokemijskom sintezom u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:1 i 1:2 konačni difraktogram praška dobivenih produkata izgledaju identično (slika 28), odnosno u slučaju stehiometrijskog omjera 1:1 nisu vidljivi difrakcijski maksimumi koordinacijskog spoja

CoCl_2L koji je u suvišku, što je posljedica amorfizacije neizreagirano koordinacijskog spoja prilikom mljevenja.



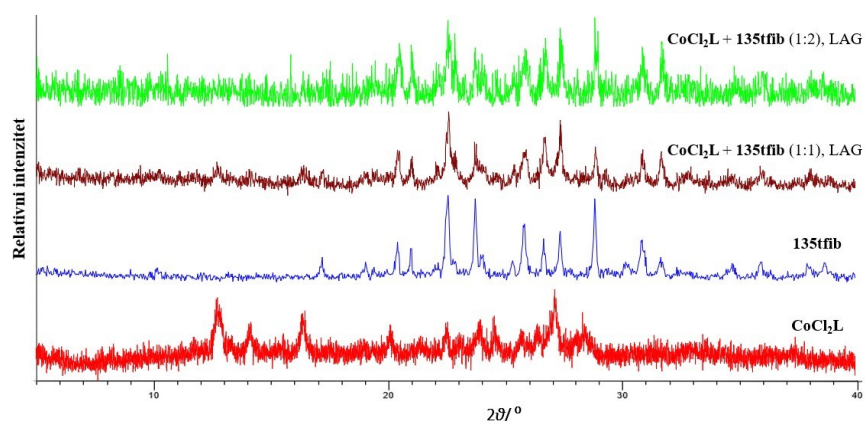
Slika 28. Usporedba difraktograma praškastog uzoraka CoCl_2L , produkata mljevenja CoCl_2L i **13tfib** u omjeru 1:1 i 1:2 i difraktograma kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Slično je opaženo i prilikom kokristalizacije s **14tfib**. Mehanokemijskom sintezom u stehiometrijskom omjeru CoCl_2L i donora halogenske veze 1:1 i 1:2 dobivena je nova kristalna faza. Pritom su difraktogrami dobivenih uzoraka jednaki (nisu prisutni dodatni difrakcijski maksimumi koji bi odgovarali suvišku koordinacijskog spoja u slučaju stehiometrije 1:1, ili pak maksimumi koji bi odgovarali suvišku donora u slučaju stehiometrije 1:2). Difrakcijom rendgenskog zračenja na jedničnom kristalu utvrđeno je da je pripremljen kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Na slici 29 uspoređeni su difraktogrami praha reaktanata iz kojih je dobiven navedeni kokristal, difraktogrami dobivenih produkata mljevenja te izračunati difraktogram praha kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$.



Slika 29. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoCl_2L i 14tfib , produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2 i difraktograma kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{14tfib})_2$ izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Za razliku od ostalih donora halogenske veze, mljevenjem CoCl_2L s 135tfib nije došlo do nastanka nove kristalne faze, već su u difraktogramima produkata mljevenja vidljivi samo difrakcijski maksimumi koji odgovaraju navedenim reaktantima. Zbog tog razloga je napravljeno više pokusa mehanokemijske sinteze s različitim trajanjem mljevenja, različitim kapljevinama i veličinama kuglica (korištene veličine su 7mm i 12mm). Svi takvi pokusi imali su isti ishod – smjesu reaktanata, dok je nastanak nove kristalne faze izostao, neovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata. Iz razloga što su svi dobiveni difraktogrami praha dobivenih produkata identični, na slici 30 prikazan je po jedan difraktogram praha za omjer 1:1 i 1:2.

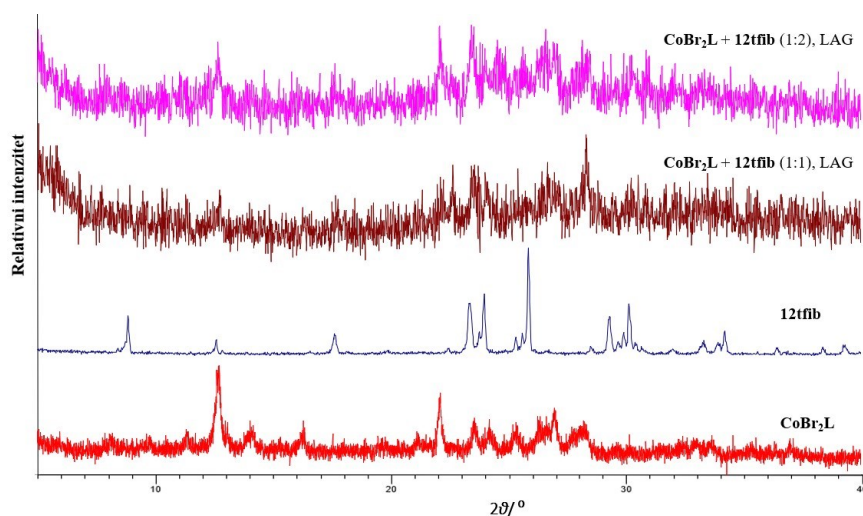


Slika 30. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoCl_2L i 135tfib , te produkata mehanokemijske sinteze u omjeru reaktanata 1:1 i 1:2

Iako mljevenjem nije dobivena nova kristalna faza, napravljeni su kristalizacijski pokusi te sinteza iz otopine. Pokazalo se da u otopini nastaje nova kristalna faza, te su priređeni i jedinični kristali. Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu okarakterizirana je nova kristalna faza kao solvat kokristala s nitrometanom, $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$.

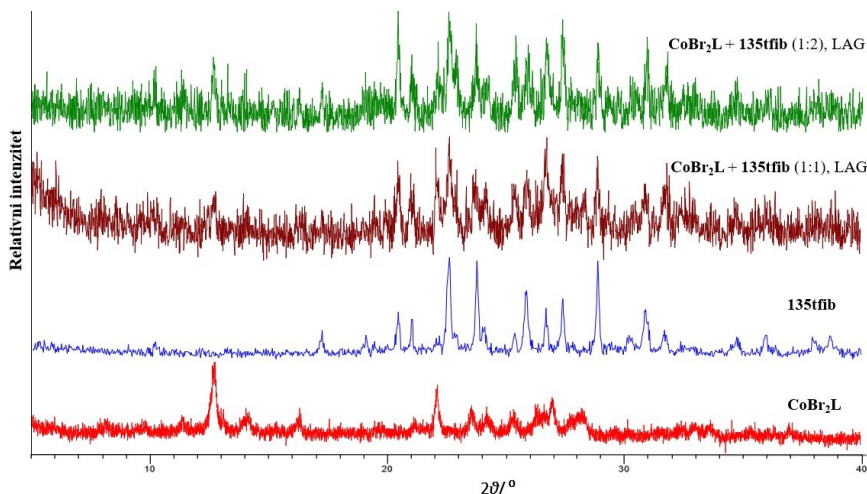
4.2.2. Sinteza kokristala spoja CoBr_2L s donorima halogenske veze

Za razliku od strukturnog analoga koji ima kloridne ligande vezane za kobalt, mljevenjem spoja CoBr_2L s donorima halogenske dobivene su samo dvije nove kristalne faze. S donorom **12tfib** u omjeru 1:1 i 1:2 u korist donora halogenske veze konačni produkt mljevenja okarakteriziran je kao smjesa reaktanata. Napravljeno je više mehanokemijskih sinteza u kojima je promijenjeno trajanje sinteze te kapljevina koja se prilikom iste koristi, međutim svi navedeni pristupi mehanokemijskoj sintezi imali su isti ishod. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka dobivenih produkata mehanokemijske sinteze s difraktogramima polaznih spojeva prikazana je na slici 31.



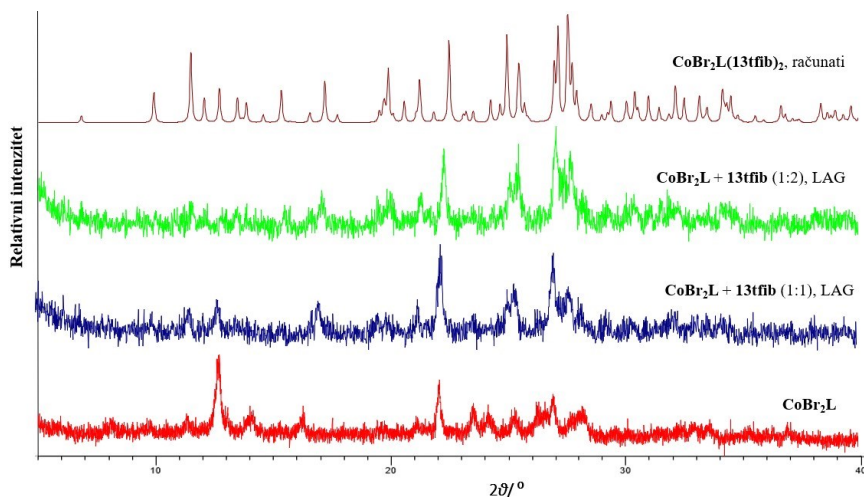
Slika 31. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoBr_2L i **12tfib**, te produkata mehanokemijske sinteze u omjeru reaktanata 1:1 i 1:2

S donorom **135tfib** također su rađeni pokusi mehanokemijske sinteze koji su imali identičan ishod – neovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata, vremenu sinteze ili kapljevine koja se koristi prilikom sinteze, konačan praškasti uzorak okarakteriziran je kao smjesa reaktanata (slika 32).



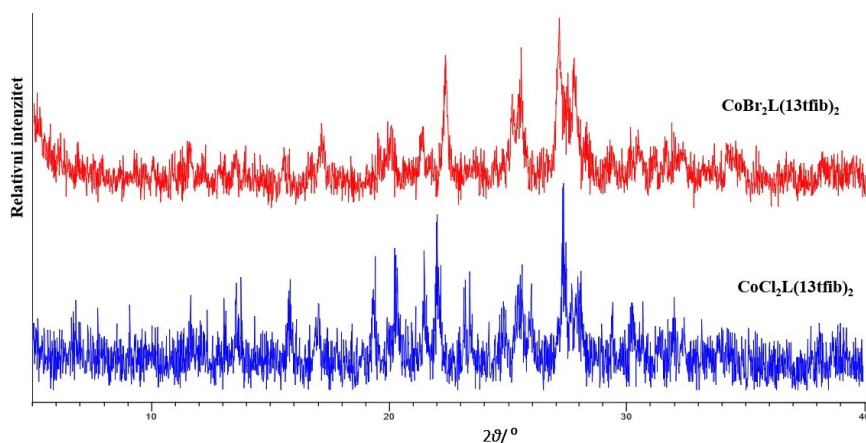
Slika 32. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoBr_2L i **135tfib**, te produkata mehanokemijske sinteze u omjeru reaktanata 1:1 i 1:2

Mljevenjem spoja CoBr_2L s **13tfib** dobivena je nova kristalna faza. Neovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata dobivena je ista kristalna faza, te difrakcijski maksimumi reaktanata izostaju iz konačnog difraktograma praha. Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu pokazano da se radi o kokristalu $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$. Usporedba difraktograma praha nove kristalne faze i korištenih reaktanata za sintezu iste prikazane su na slici 33.



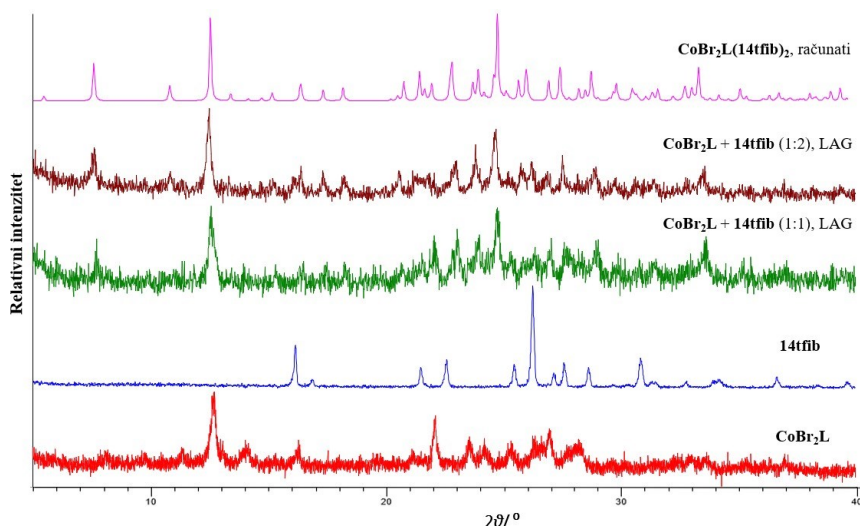
Slika 33. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoBr_2L i **13tfib**, produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2 i difraktograma kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Ukoliko se usporede difraktogrami praškastih uzoraka kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ i $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ (slika 34) vidljivo je da navedeni kokristali imaju vrlo slične difraktograme praškastih uzoraka, odnosno razlika je samo u difrakcijskim maksimumima na položaju 2 θ kuta od 23,4° , na kojem kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ pokazuje dva vrlo bliska difrakcijska maksimuma, koja izostaju u slučaju $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$.



Slika 34. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ i $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$

Slični ishod mehanokemijske sinteze uočen je i u slučaju da je kao donor halogenske veze korišten $\mathbf{14tfib}$. Neovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata, konačan produkt sinteze jest nova kristalna faza za koju su također dobiveni jedinični kristali. Strukturnom analizom priređenih jediničnih kristala nova kristalna faza okarakterizirana je kao kokristal $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka navedenog kokristala, kao i reaktanata iz kojih je dobiven prikazana je na slici 35.

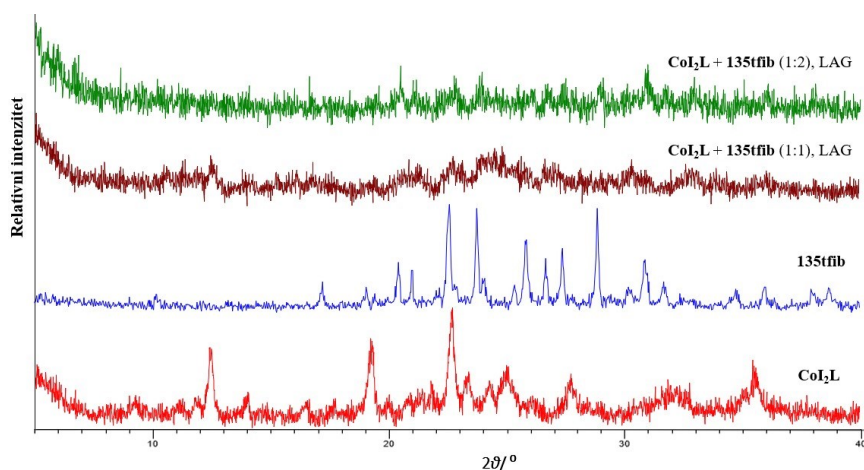


Slika 35. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoBr_2L i $\mathbf{14tfib}$, produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2 i difraktograma kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ izračunatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Kokristali koordinacijskih spojeva CoCl_2L i CoBr_2L s $\mathbf{14tfib}$ ne pokazuju slične difraktograme praha iz čega se može zaključiti da strukturno nisu toliko slični kao što su to kokristali s donorom $\mathbf{13tfib}$.

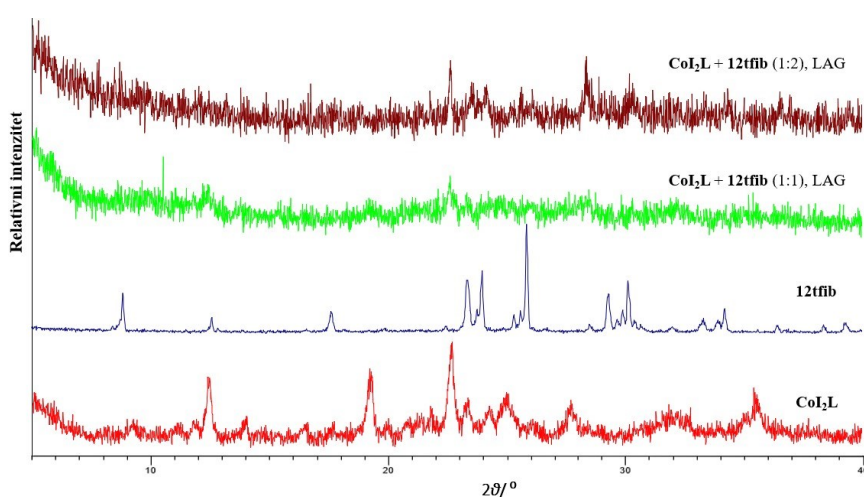
4.2.3. Sinteza kokristala spoja CoI_2L s donorima halogenske veze

Mehanokemijska sinteza kokristala spoja CoI_2L rezultirala je nastankom 3 nove kristalne faze, za koje nisu uspješno priređeni jedinični kristali te njihove strukture ostaju nepoznate. Kao i u slučaju prethodna dva koordinacijska spoja kobalta(II), ni za ovaj spoj mehanokemijski nije pripremljen kokristal (ili nova kristalna faza) s $\mathbf{135tfib}$, neovisno o stehiometrijskom omjeru reaktanata i o kapljevini koja se dodaje prilikom sinteze. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata i produkata mehanokemijske sinteze u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 1:2 prikazani su na slici 36.



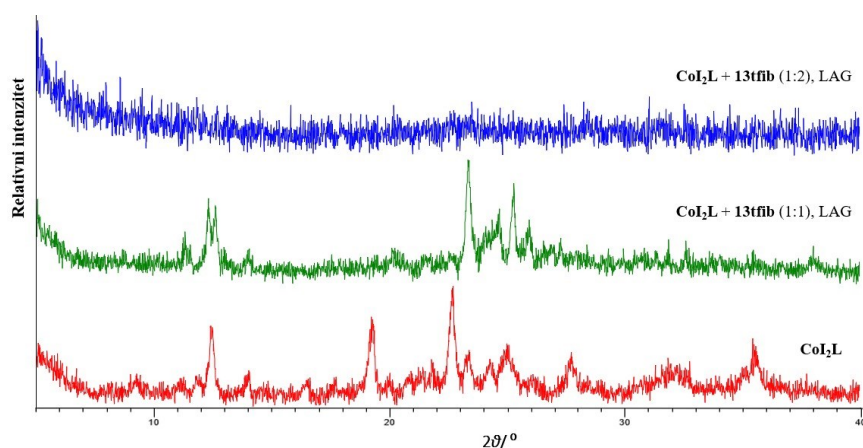
Slika 36. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka Co_2L (forma I), **135tfib** i produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2

S donorom **12tfib** u omjeru 1:2 u korist donora dobivena je nova kristalna faza II. Iako se najizraženiji difrakcijski maksimum pri 2θ kutu od $22,6^\circ$ poklapa s difrakcijskim maksimumom forme I koordinacijskog spoja Co_2L , ne može se sa sigurnošću tvrditi da je zaostalo reaktanata, pošto je vidljiv samo jedan takav difrakcijski maksimum koji bi mogao odgovarati i novoj kristalnoj formi II. U stehiometrijskom omjeru 1:1 nastali produkt je vrlo slabo kristalan, te se difrakcijski maksimumi vrlo teško razlučuju od bazne linije (slika 37), pa se ne može sa sigurnošću tvrditi da je nastala nova kristalna faza II. I u ovom difraktogramu je najizraženiji difrakcijski maksimum upravo onaj pri 2θ kutu od $22,6^\circ$, što dodatno komplicira točnu asignaciju kojoj kristalnoj fazi taj maksimum pripada.



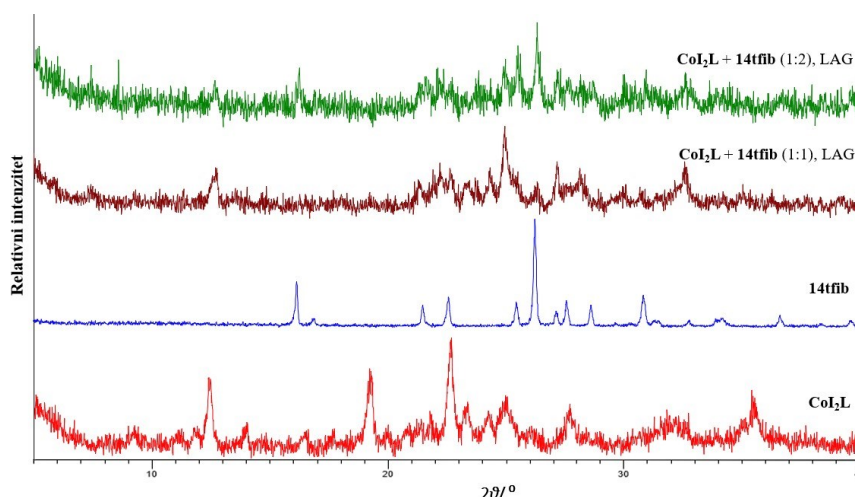
Slika 37. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka Co_2L (forma I), **12tfib** te produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2

Mehanokemijskom sintezom kokristala s **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 nastaje nova kristalna faza III, dok mljevenjem raktanata u omjeru 1:2 u korist donora nastaje amorfnu fazu. Iako bi difraktogram praha u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:1 sugerirao da nastaje kokristal takve stehiometrije, temeljem dobivenih kokristala **13tfib** i ostalih koordinacijskih spojeva to se ne može sa sigurnošću tvrditi. Postoji mogućnost da nastaje kokristal stehiometrijskog omjera 1:2, dok se suvišak koordinacijskog spoja amorfizira. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka prikazana je na slici 38.



Slika 38. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoI_2L (forma I), **13tfib** i produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2. Difraktogram praškastog uzorka prikazan zelenom bojom odgovara difraktogramu nove kristalne faze III

Mljevenje s donorom **14tfib** dobivena je nova kristalna faza IV, i to u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:1, dok su u slučaju omjera 1:2 osim nove kristalne faze IV u difraktogramu vidljivi i difrakcijski maksimumi koji odgovaraju zaostalom **14tfib**. U navedenim difraktogramima praškastih uzoraka (slika 39) vidljivo je da se nekoliko difrakcijskih maksimuma nove kristalne faze slaže s difrakcijskim maksimumima donora, što ne mora nužno značiti da je riječ o zaostalom donoru. Na temelju kokristala čije su molekulske i kristalne strukture riješene vidljivo je da se neki difrakcijski maksimumi koji su prisutni i u računatim difraktogramima kokristala slažu s difrakcijskim maksimumima reaktanata (primjerice za slučaj kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$ što je vidljivo na slici 28).



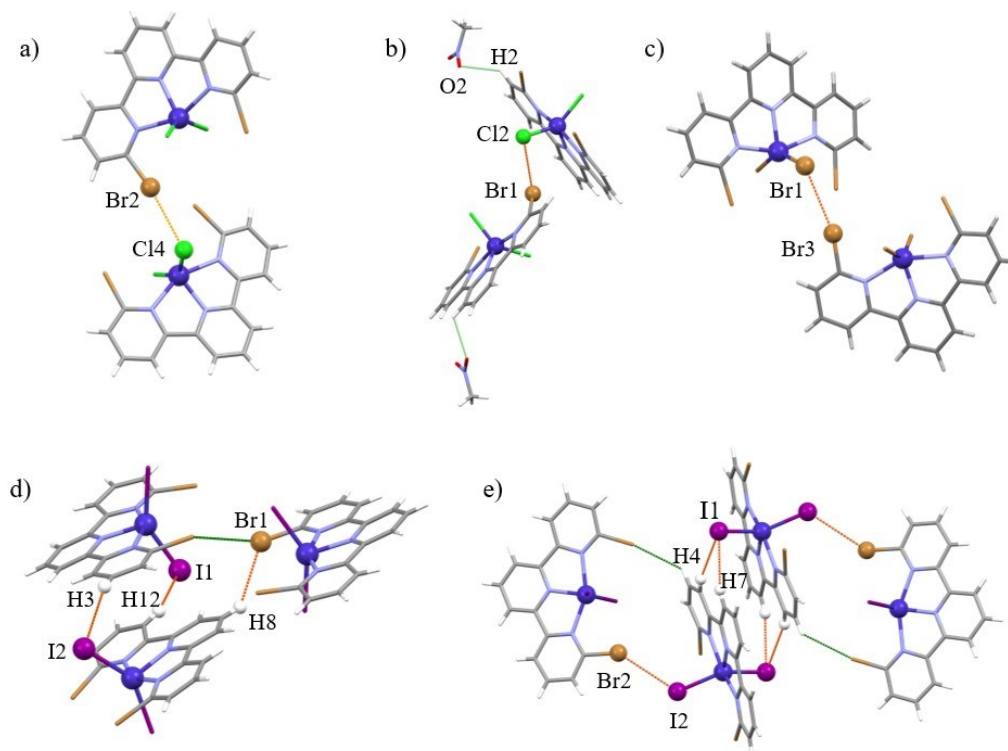
Slika 39. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka CoI_2L (forma I), 14tfib i produkata mljevenja navedenih reaktanata u omjeru 1:1 i 1:2. Difraktogram praškastog uzorka prikazan tamnom crvenom bojom odgovara difraktogramu nove kristalne faze IV

4.3. Pokusi difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

Pokusima kristalizacije pripremljeno je ukupno 10 jediničnih kristala, od kojih 5 pripada kristalima pripremljenih koordinacijskih spojeva kobalta(II), dok 5 pripada kokristalima koordinacijskih spojeva s donorima halogenske veze. Strukturnom analizom koordinacijskih spojeva kobalta(II) utvrđeno je da se molekule u kristalu međusobno povezuju halogenskim vezama $\text{Br}\cdots\text{X}-\text{Co}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) čiji je donator bromov atom na periferiji liganda **L**, a akceptor halogenidni ligand vezan za kobalt. Osim halogenskim vezama, molekule se povezuju i vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Strukturna analiza kokristala pokazala je da je u svim kristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza $\text{I}\cdots\text{X}-\text{Co}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a atomi broma na periferiji liganda sudjeluju u kontaktima $\text{Br}\cdots\text{H}$, dok samo u jednom kristalu ostvaruju halogenske veze $\text{Co}-\text{Br}\cdots\text{Br}$ i $\text{Br}\cdots\text{I}$ u kojima sudjeluju kao donori i kao akseptori.

4.3.1. Strukturna analiza koordinacijskih spojeva kobalta(II)

Povezivanje molekula u kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva prikazano je na slici 40.



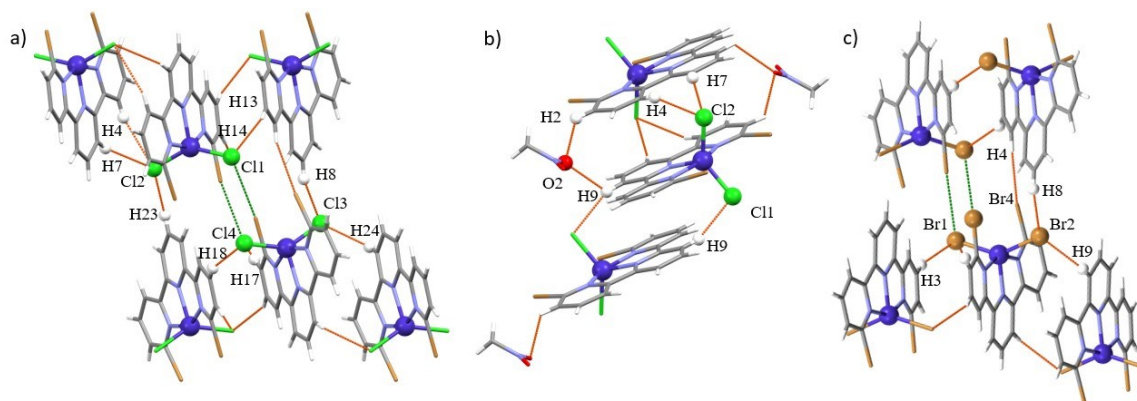
Slika 40. Povezivanje molekula u kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva: a) CoCl_2L , b) $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$, c) CoBr_2L , d) CoI_2L (forma I) i e) CoI_2L (forma II). Narančastom bojom prikazane su halogenske i vodikove veze, dok su zelenom bojom označeni $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakti i međuhalogeni kontakt tipa I.

Kristalizacijskim pokusima dobiveno je pet jediničnih kristala – tri kristala koordinacijskih spojeva, jedan solvat spoja CoCl_2L s nitrometnom i druga polimorfna forma spoja CoI_2L . Kao što je prethodno spomenuo u kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva molekule se povezuju halogenskim vezama čiji je donor bromov atom na periferiji liganda **L**, a akseptori halogenidni ligandi direktno vezani za kobalt(II). Parametri halogenskih veza dani su u tablici 12. Jedini kristal koordinacijskog spoja u kojoj se molekule ne povezuju halogenskom vezom, već isključivo vodikovim vezama jest polimorfna forma I spoja CoI_2L .

Tablica 12. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim koordinacijskim spojevima kobalta(II): duljina halogenske veze ($d(X_D \cdots X_A)$), kut halogenske veze ($\angle(C-X_D \cdots X_A)$) i relativno skraćenje veze ($R. S.$) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

koordinacijski spoj	vezni atomi	$d(X_D \cdots X_A) / \text{Å}$	$\angle(C-X_D \cdots X_A) / ^\circ$	$R. S. / \%$
CoCl ₂ L	Br2...Cl4	3,328	167,8	8,3
CoCl ₂ L(NMT)	Br1...Cl2	3,504	149,1	3,5
CoBr ₂ L	Br3...Br1	3,511	166,5	6,1
CoI ₂ L forma II	Br2...I2	3,741	143,6	4,1

Uz halogenske veze, molekule koordinacijskih spojeva CoCl₂L, CoCl₂L(NMT) i CoBr₂L također su povezane vodikovim vezama, a prikaz povezivanja molekula spomenutih spojeva vodikovim vezama prikazan je na slici 41. Geometrijski parametri vodikovih veza navedeni su u tablici 13.



Slika 41. Prikaz povezivanja molekula vodikovim vezama u kristalnim strukturama: a) CoCl₂L, b) CoCl₂L(NMT) i c) CoBr₂L. Narančastom bojom prikazane su vodikove veze, a zelenom halogenske veze.

Tablica 13. Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama koordinacijskih spojeva CoCl_2L , $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$ i CoBr_2L .

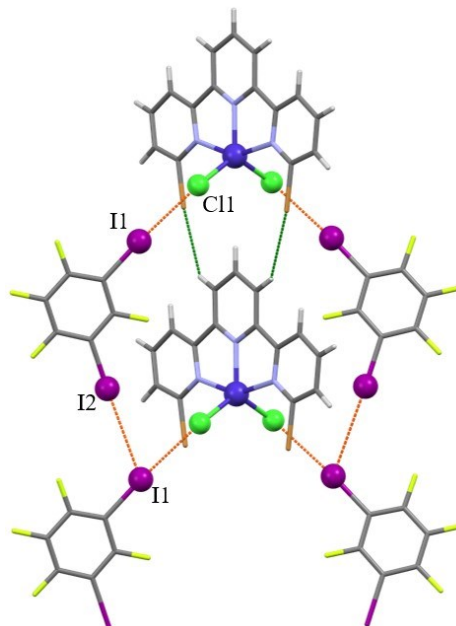
Koordinacijski spoj	Vezni atomi	$d(\text{C}_D\cdots\text{X}_A) / \text{Å}$	$\angle(\text{C}_D\text{-H}_D\cdots\text{X}_A) / ^\circ$
CoCl_2L	C13–H13 \cdots C11	3,588	146,5
	C114–H14 \cdots C11	3,643	157,8
	C4–H4 \cdots C12	3,855	160,9
	C7–H7 \cdots C12	3,764	147,5
	C23–H23 \cdots C12	3,610	138,2
	C8–H8 \cdots C13	3,528	135,2
	C24–H24 \cdots C13	3,587	137,4
	C17–H17 \cdots C14	3,729	162,7
	C18–H18 \cdots C14	3,682	154,7
$\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$	C9–H9 \cdots C11	3,464	141,0
	C4–H4 \cdots C12	3,766	153,9
	C7–H7 \cdots C12	3,650	149,1
	C2–H2 \cdots O2	3,281	128,2
	C9–H9 \cdots O2	3,262	122,8
CoBr_2L	C3–H3 \cdots Br1	3,761	155,7
	C8–H8 \cdots Br2	3,638	135,0
	C9–H9 \cdots Br2	3,654	140,9
	C4–H4 \cdots Br4	3,654	160,2
CoI_2L (forma I)	C3–H3 \cdots I2	3,949	145,8
	C8–H8 \cdots Br1	3,736	135,4
	C12–H12 \cdots I1	3,834	143,6
CoI_2L (forma II)	C4–H4 \cdots I1	3,997	158,4
	C7–H7 \cdots I1	4,033	166,7

Na slici 41b vidljivo je da se u kristalnoj strukturi solvata $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$ molekule nitrometana povezuju s molekulama koordinacijskog spoja dvjema vodikovim vezama, a atom kisika O2 jest bifurkirani akceptor vodikove veze.

4.3.2. Strukturna analiza kokristala

Svim kokristalima pripremljenih spojeva kobalta(II) s odabranim donorima halogenske veze, kojima su određene molekulska i kristalna struktura, je stehiometrijski omjer 1:2 u korist donora. Dominantna međumolekulska interakcija u svim kokristalima jest halogenska veza između atoma joda molekule donora te halogenidnog liganda direktno vezanog za metalni centar. Iako su stehiometrijski omjeri donora i akceptora halogenske veze jednaki za sve kokristale, oni tvore različite supramolekulske arhitekture (poglavlje 4.3.3.), kao i različit broj halogenskih veza po donoru i akceptoru.

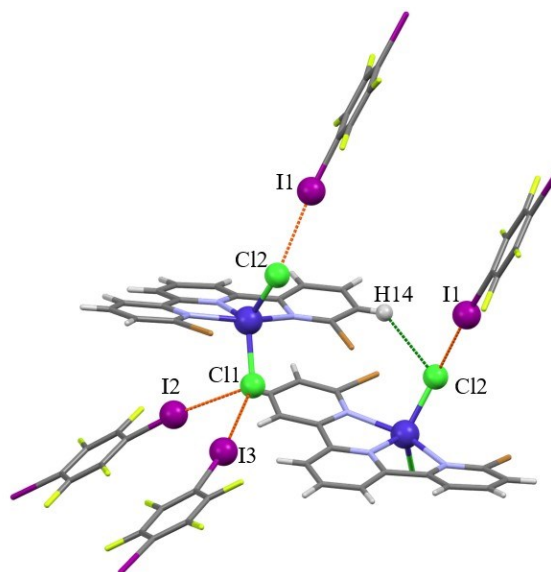
U strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ molekule su osim halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$ između atoma joda molekule donora i kloridnog liganda vezanog na kobalt povezane još jednom halogenskom vezom $\text{I}_2\cdots\text{I}_1$ kojom se povezuju dvije molekule donora (slika 42).



Slika 42. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ s naznačenim halogenskim vezama (narančasto) i kontaktom $\text{Br}\cdots\text{H}$ (zeleno)

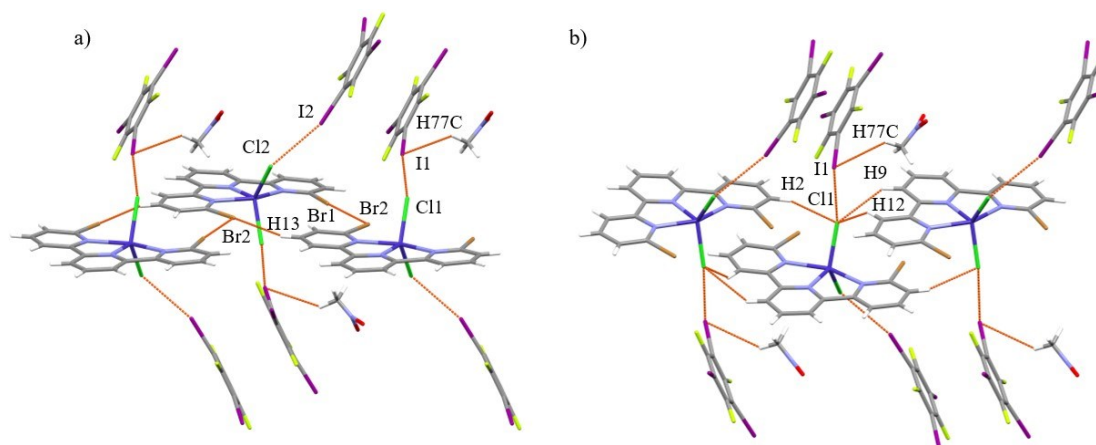
Zanimljivo je istaknuti da je atom I1 ujedno donor i akceptor halogenske veze, jer u slučaju povezivanja s atomom Cl1 jest donor halogenske veze, dok je u interakciji s atomom I2 akceptor halogenske veze. Atomi broma na periferiji liganda **L** ne sudjeluju u halogenskim vezama, već u kontaktu s vodikovim atomima na drugoj molekuli koordinacijskog spoja (prikazano zelenom bojom na slici 42). Pritom valja napomenuti kako navedeni $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakt nije vodikova veza, već samo posljedica gustog slaganja molekula.

Struktura kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ prikazana je na slici 43. Molekule su povezane halogenskim vezama $\text{I}_1\cdots\text{Cl}_2$, $\text{I}_2\cdots\text{Cl}_1$ i $\text{I}_3\cdots\text{Cl}_1$. Atomi broma na periferiji liganda **L** ne sudjeluju u ostvarivanju nikakvih specifičnih međumolekulskih interakcija, ali su molekule koordinacijskih spojeva međusobno povezane vodikovom vezom $\text{C}_{14}\text{--H}_{14}\cdots\text{Cl}_2$ (slika 43). Parametri halogenskih veza u strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ navedeni su u tablici 14, a parametri vodikove veze su $d(\text{C}_{14}\text{--H}_{14}\cdots\text{Cl}_2) = 3,600 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}_{14}\text{--H}_{14}\cdots\text{Cl}_2) = 134,9^\circ$.



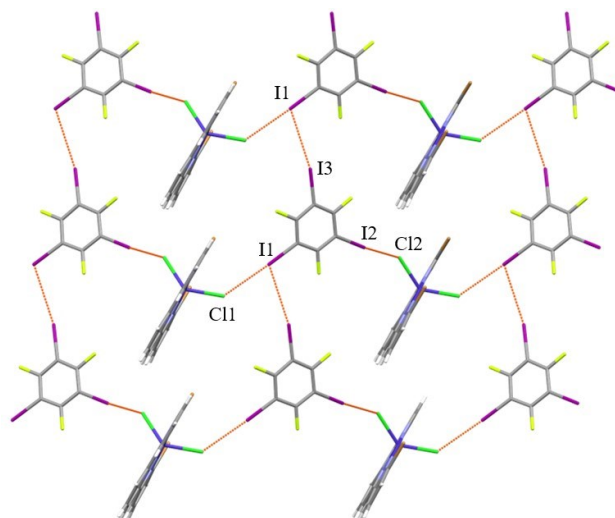
Slika 43. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u kristalnoj strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Narančastom bojom prikazane su halogenske, a zelenom bojom vodikove veze

Kokristal koordinacijskog spoja CoCl_2L s **135tfib** kristalizirao je u obliku solvata s nitrometanom. U strukturi ovog kokristala molekule se međusobno povezuju halogenskim i vodikovim vezama. Prikaz dijela strukture uz naglasak na povezivanje molekula koordinacijskih spojeva prikazan je na slici 44. Uvidom u kristalnu strukturu uočeno je da se molekule koordinacijskih spojeva međusobno povezuju trima halogenskim vezama: $\text{I1}\cdots\text{Cl1}$, $\text{I2}\cdots\text{Cl2}$ i $\text{Br1}\cdots\text{Br2}$ (geometrijski parametri navedeni su u tablici 14). Molekule nitrometana povezuju se s molekulama **135tfib** vodikovom vezom $\text{C77-H77C}\cdots\text{I1}$, čiji su parametri $d(\text{C77}\cdots\text{I1}) = 3,977\text{Å}$ i $\angle(\text{C77-H77C}\cdots\text{I1}) = 142,0^\circ$. Atomi broma na periferiji liganda **L** sudjeluju u halogenskim, ali i vodikovim vezama $\text{C13-H13}\cdots\text{Br2}$, čiji su parametri $d(\text{C13}\cdots\text{Br2}) = 3,794\text{Å}$ i $\angle(\text{C13-H13}\cdots\text{Br2}) = 150,5^\circ$. Na slici 44b vidljivo je kako se molekule koordinacijskih spojeva osim halogenskim, povezuju i vodikovim vezama čiji je akceptor kloridni ligand: $\text{C2-H2}\cdots\text{Cl1}$ ($d(\text{C2}\cdots\text{Cl1}) = 3,595\text{Å}$, $\angle(\text{C2-H2}\cdots\text{Cl1}) = 152,3^\circ$), $\text{C9-H9}\cdots\text{Cl1}$ ($d(\text{C9}\cdots\text{Cl1}) = 3,624\text{Å}$, $\angle(\text{C9-H9}\cdots\text{Cl1}) = 136,5^\circ$) i $\text{C12-H12}\cdots\text{Cl1}$ ($d(\text{C12}\cdots\text{Cl1}) = 3,605\text{Å}$, $\angle(\text{C2-H2}\cdots\text{Cl1}) = 143,2^\circ$).



Slika 44. Prikaz dijela strukture kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ iz kojeg je vidljivo: a) povezivanje molekula koordinacijskih spojeva i b) povezivanje molekula vodikovim vezama čiji je akceptor kloridni ligand. Halogenske i vodikove veze prikazane su narančastom bojom.

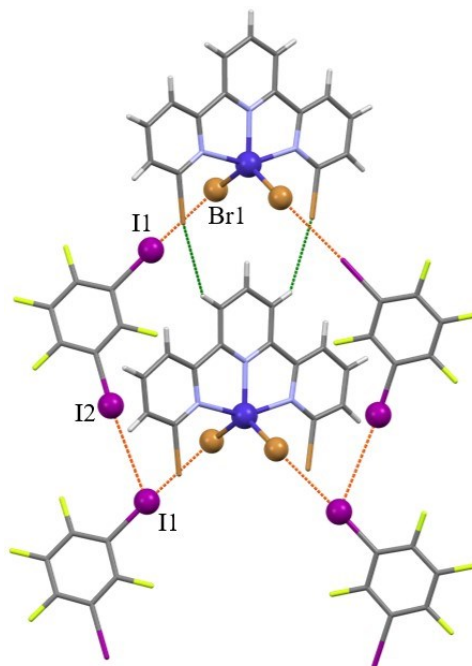
U strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ donor halogenske veze **135tfib** sudjeluje u dvjema halogenskim vezama čiji su akseptori kloridni ligandi, međutim međusobno se molekule donora također povezuju halogenskom vezom $\text{I3}\cdots\text{I1}$ (geometrijski parametri navedeni u tablici 14), što je prikazano na slici 45. Stoga je molekula **135tfib** u strukturi navedenog kokristala tritopičan donor halogenske veze.



Slika 45. Prikaz povezivanja molekula u strukturi kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$. Halogenske veze prikazane su narančastom bojom, dok molekule nitrometana nisu prikazane radi preglednosti.

Struktura kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ vrlo je slična strukturi analognog kokristala s koordinacijskim spojem s kloridnim ligandima, što se moglo uočiti već po difraktogramima praškastih uzoraka koji su gotovo identični. Osim što pripadaju istoj prostornoj grupi ($C 2/c$), povezivanje molekula u kristalnoj strukturi slijedi isti motiv, što je prikazano na slici 46.

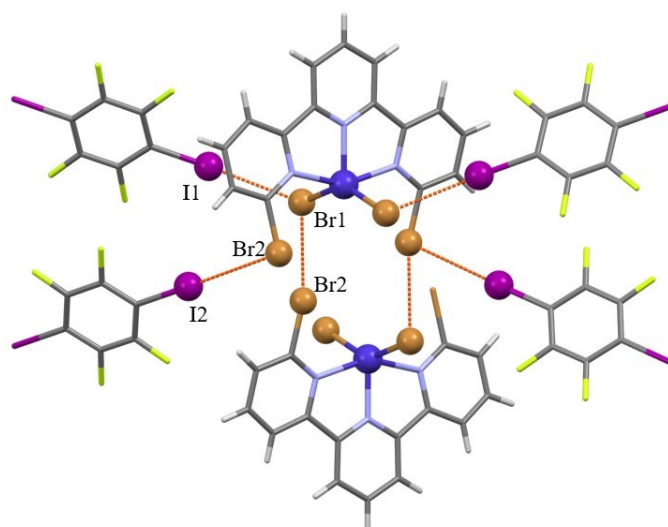
Molekule se povezuju halogenskim vezama između atoma joda molekula donora te bromidnih liganada direktno vezanih na kobalt. Dva atoma joda različitih molekula donora također se povezuju halogenskom vezom (parametri halogenskih veza navedeni su u tablici 14). Atomi broma na periferiji liganda **L** ne sudjeluju ni u kakvim specifičnim interakcijama, već ostvaruju $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakte koji su posljedica gustog pakiranja molekula.



Slika 46. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u kristalnoj strukturi kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ s naznačenim halogenskim vezama (narančasto) i kontaktom $\text{Br}\cdots\text{H}$ (zeleno) uz navedene oznake veznih atoma

Povezivanje molekula u kokristalu $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ (slika 47) nije isto kao u analognom kokristalu s kloridnim ligandima. Jedina sličnost je kristalni sustav u kojem kristaliziraju – rompskom. Za razliku od svih ostalih kokristala, kristalna struktura $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ je jedina u kojoj svi atomi broma sudjeluju u halogenskim vezama. Štoviše, svaki atom broma u strukturi, neovisno je li vezan na kobalt ili na periferiju liganda **L** sudjeluje u dvjema halogenskim vezama. Bromidni ligandi direktno vezani za kobalt(II) su akceptori u objema halogenskim vezama u kojima sudjeluju, za koje su donori atomi joda molekule **14tfib** i atomi broma na periferiji liganda **L**. Međutim, za razliku od prethodno opisanih kokristala, u ovoj strukturi atomi broma na periferiji liganda **L** sudjeluju u još jednoj halogenskoj vezi u kojoj su akceptori, a donori su atomi joda molekula **14tfib**. Tako su atomi broma na periferiji liganda **L** u slučaju ovog kokristala ujedno i donori i akceptori halogenskih veza. Zanimljivo je i to da halogenske veze između atoma joda molekule donora i bromovih atoma po svojim geometrijskim

parametrima, posebice po kutevima od $177,9^\circ$ i $179,0^\circ$ vrlo malo odstupaju od 180° . Svi parametri halogenskih veza navedeni su u tablici 14.



Slika 47. Povezivanje molekula u kristalnoj strukturi kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Halogenske veze prikazane su narančastom bojom, uz navedene oznake veznih atoma.

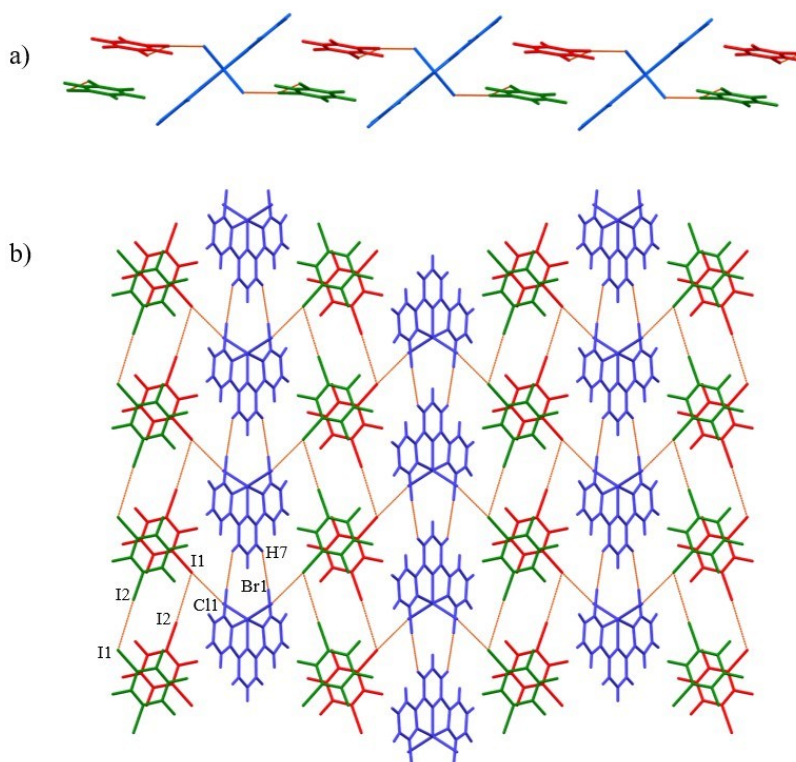
Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima, kao i relativna skraćenja veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma navedeni su u tablici 14.

Tablica 14. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima: duljina halogenske veze ($d(X_D \cdots X_A)$), kut halogenske veze ($\angle(C-X_D \cdots X_A)$) i relativno skraćenje veze ($R. S.$) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

kokristal	vezni atomi	$d(X_D \cdots X_A) / \text{Å}$	$\angle(C-X_D \cdots X_A) / ^\circ$	$R. S. / \%$
$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$	I1...Cl1	3,237	176,4	14,6
	I2...I1	3,878	161,0	4,5
$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$	I2...Cl1	3,201	173,1	15,5
	I3...Cl1	3,319	170,0	12,4
	I1...Cl2	3,136	173,1	17,3
$\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$	I1...Cl1	3,228	171,0	14,8
	I2...Cl2	3,301	162,7	12,9
	I3...I1	3,698	161,5	8,9
	Br1...Br2	3,527	173,3	5,7
$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$	I1...Br1	3,337	177,8	14,4
	I2...I1	3,94	163,2	3,0
$\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$	I1...Br1	3,394	177,9	13,0
	I2...Br2	3,651	179,0	6,4
	Br2...Br1	3,454	163,8	7,6

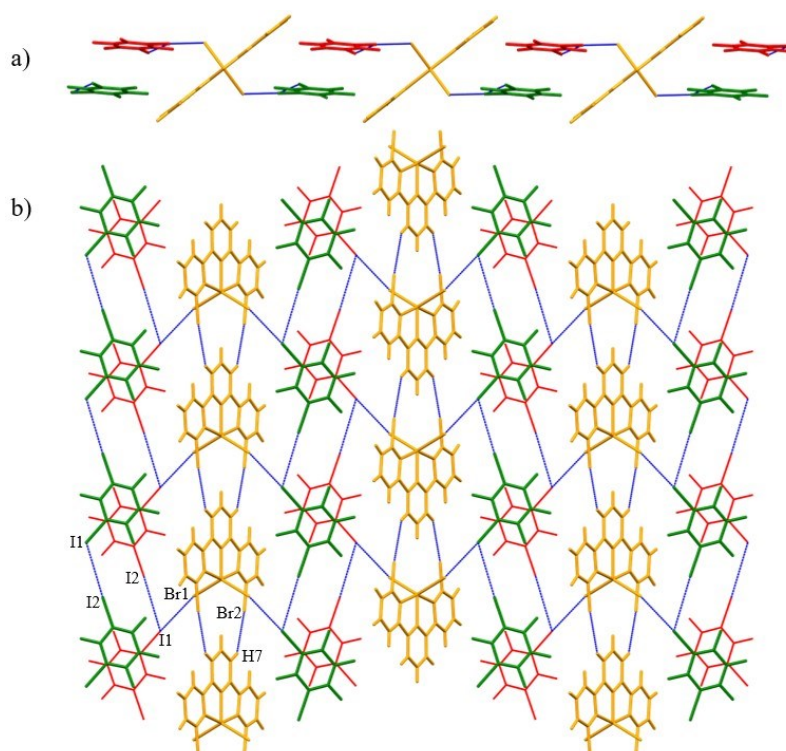
4.3.3. Supramolekulske arhitekture u kristalnim strukturama kokristala

Supramolekulska arhitektura kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ prikazana je na slici 48. Vidljivo je da se molekule koordinacijskih spojeva povezuju u lance kontaktima $\text{Br}\cdots\text{H}$, a halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}$ se povezuju s molekulama donora halogenske veze. Dodatno se halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$ povezuju i molekule $\mathbf{13tfib}$, također u lanac. Takvi se lanci prostiru duž kristalografske osi b . Lanci su međusobno povezani halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$. Na slici 48b su crvenom i zelenom bojom prikazani lanci molekula $\mathbf{13tfib}$, da se naglasi da molekula koordinacijskog spoja ne povezuje dva paralelna lanca molekula donora, već da se lanci molekula $\mathbf{13tfib}$ slažu jedan na drugi, no ne potpuno paralelno već je jedan lanac posmaknut u odnosu na drugi.



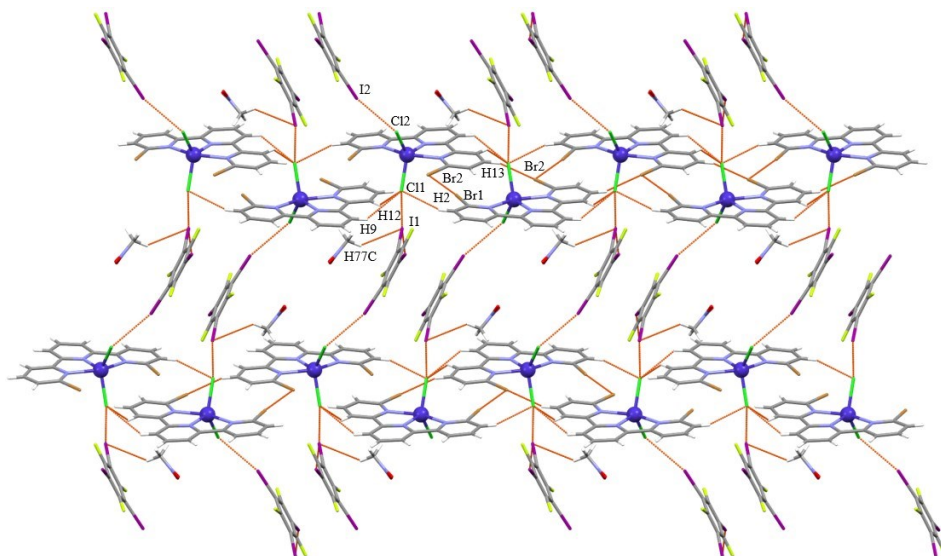
Slika 48. Supramolekulska arhitektura kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$. Plavom bojom prikazane su molekule koordinacijskog spoja CoCl_2L , zelenom i crvenom bojom molekule $\mathbf{13tfib}$, dok su narančastom bojom istaknute halogenske veze i $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakti. Slika a) pokazuje pogled duž kristalografske osi b , dok b) duž c kristalografske osi

Isti su motivi i supramolekulska arhitektura prisutni u kristalnoj strukturi kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$. Na jednak se način kontaktima $\text{Br}\cdots\text{H}$ molekule CoBr_2L povezuju u lance. Molekule donora halogenske veze međusobno se povezuju halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{I}$, a halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Br}-\text{Co}$ dolazi do međusobnog povezivanja lanaca u 2D mrežu. Prikaz supramolekulske arhitekture kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ prikazan je na slici 49.



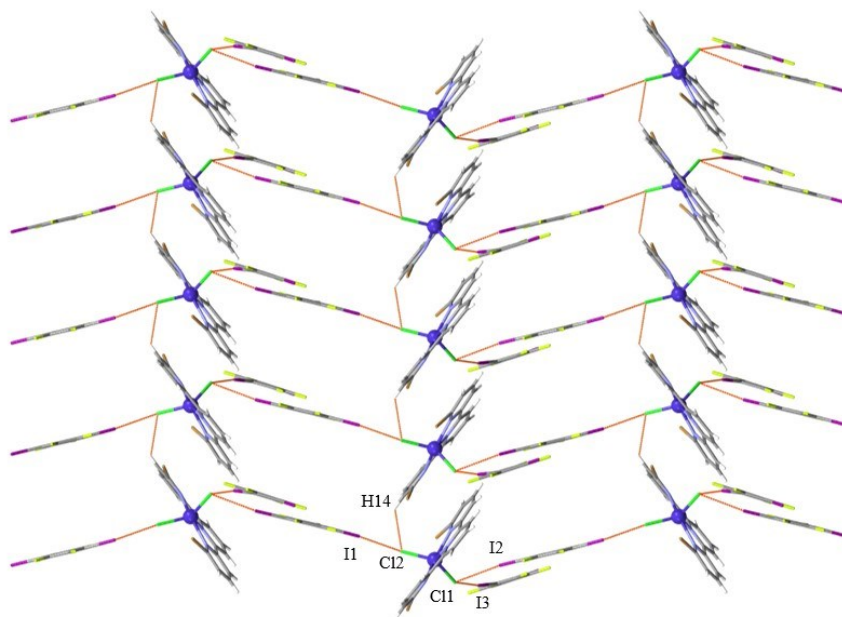
Slika 49. Supramolekulska arhitektura kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$. Narančastom bojom prikazane su molekule koordinacijskog spoja CoBr_2L , zelenom i crvenom bojom molekule $\mathbf{13tfib}$, dok su plavom bojom istaknute halogenske veze i $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontakti. Slika a) pokazuje pogled duž kristalografske osi b, dok b) duž c kristalografske osi

Supramolekulska arhitektura kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ prikazana je na slici 50. Molekule koordinacijskih spojeva međusobno se povezuju preko specifičnih interakcija: halogenskim vezama $\text{Br}\cdots\text{Br}$ i vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Takvim interakcijama nastaju 1D cik-cak (engl. *zig-zag*) motivi koji se slažu jedan iznad drugog. Između takvih 1D motiva prisutne su molekule $\mathbf{135tfib}$ koje premošćuju dva takva motiva halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$. Takvim povezivanjem molekula u konačnici nastaje 2D mreža.



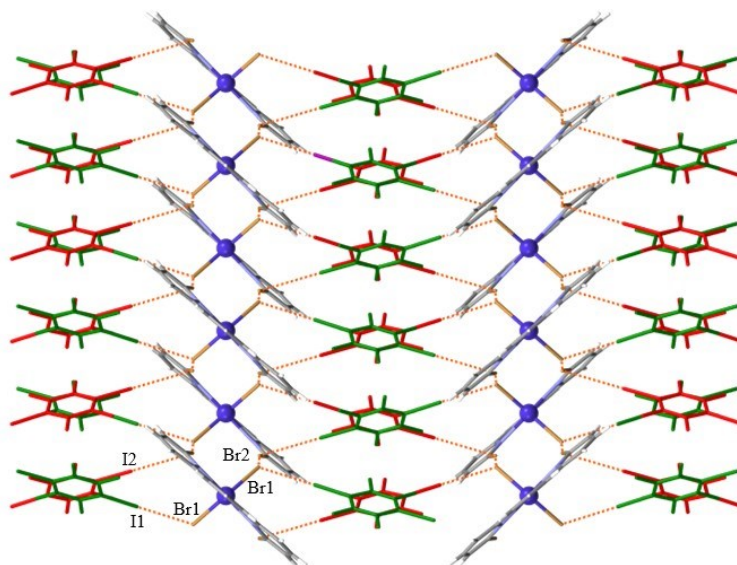
Slika 50. Supramolekulska arhitektura solvata kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$. Slika prikazuje pogled duž kristalografske osi *a*. Halogenske i vodikove veze prikazane su narančastom bojom.

Kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ gradi vrlo slične motive, a njegova struktura prikazana je na slici 51. Molekule koordinacijskih spojeva međusobno se povezuju vodikovom vezom $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$. Takvim povezivanjem nastaje lanac molekula koordinacijskog spoja, a lanci su međusobno premošteni preko molekula $\mathbf{14tfib}$, halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}-\text{Co}$. Takvim povezivanjem u konačnici dolazi do formiranja 2D mreže.



Slika 51. Kristalna struktura kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Slika prikazuje pogled duž kristalografske osi *a*. Narančastom bojom prikazane su halogenske veze, dok su vodikove veze prikazane zelenom bojom.

Kao što je prethodno spomentuo struktura kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ je jedina u kojoj svi atomi broma sudjeluju u halogenskim vezama, a konačna supramolekulska arhitektura vrlo je slična ostalim kokristalima (slika 52). Molekule koordinacijskih spojeva međusobno se povezuju halogenskim vezama $\text{Br}\cdots\text{Br}$ tvoreći lanac. Takvi su lanci međusobno premošteni preko molekula $\mathbf{14tfib}$ halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Br}$ tvoreći pritom 2D mrežu. Na slici 52 vidljivo je da postoje 2 različita položaja molekula $\mathbf{14tfib}$ koja su naglašena različitim bojama.



Slika 52. Kristalna struktura kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$. Slika prikazuje pogled duž kristalografske osi b. Molekule $\mathbf{14tfib}$ prikazane su crvenom i zelenom bojom da se naglase 2 različite orijentacije molekula, dok su narančastom bojom prikazane halogenske veze.

S obzirom na halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{X}-\text{Co}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molekule se povezuju u lance, osim u kokristalima s donorem $\mathbf{13tfib}$ u kojima su molekule povezane u diskretne motive. Međutim, u svim strukturama se molekule koordinacijskih spojeva međusobno povezuju u 1D motive različitim međumolekulskim interakcijama, poput vodikovim i halogenskim vezama te $\text{Br}\cdots\text{H}$ kontaktima. Dominantnim međumolekulskim interakcijama – halogenskim vezama između atoma joda molekula donora i halogenidnih liganada direktno vezanih za kobalt takvi se 1D motivi koordinacijskih spojeva međusobno povezuju tvoreći u konačnici dvodimenzionalne mreže.

4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je za spojeve koji su uspješno okarakterizirani SCXRD analizom, odnosno kojima je određena kristalna i molekulska struktura. Od pripremljenih koordinacijskih spojeva termički su analizirani CoCl_2L , CoBr_2L i CoI_2L (forma I), dok za polimorfnu formu II spoja CoI_2L termogravimetrijska analiza nije provedena pošto prilikom kristalizacije dolazi do taloženja i drugih kristalnih faza, pa nije uspješno izolirana čista polimorfna forma II. Od pripremljenih kokristala termički su okarakterizirani $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$, $\text{CoCl}_2(\mathbf{14tfib})_2$, $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ i $\text{CoBr}_2(\mathbf{14tfib})_2$. Solvat kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ također nije izoliran u čistom obliku pošto prilikom kristalizacije istovremeno kristalizira i kompleks CoCl_2L .

Termogravimetrijska analiza koordinacijskih spojeva pokazala je da se raspad događa u više koraka koji su teško razlučivi, stoga je teško odrediti točne postotke gubitka mase za zasebne korake te je pažnja usmjerena na temperature početka raspada i termičku stabilnost koordinacijskih spojeva. Prema DSC krivuljama vidljivo je da je većina tih koraka endotermna, dok je posljednji korak raspada egzoterman proces (slike D27 – D32). U tablici 15 navedene su temperature početka raspada pripremljenih koordinacijskih spojeva. Pritom valja napomenuti da je za temperaturu početka raspada uzeta temperatura pri kojoj se sijeku tangente na TG krivulju prije i nakon naglog pada mase (*onset*).

Tablica 15. Rezultati termogravimetrijske analize pripremljenih koordinacijskih spojeva

Koordinacijski spoj	Temperatura početka raspada / °C
CoCl_2L	367,5
CoBr_2L	386,1
CoI_2L forma I	265,4

Prema rezultatima termogravimetrijske analize zaključeno je da je termički najstabilniji koordinacijski spoj CoBr_2L , dok je najmanje termički stabilna forma I koordinacijskog spoja CoI_2L . Kako se mjerenje provodi u struji kisika, a posljednji je korak raspada egzoterman, u zadnjem koraku vjerojatno dolazi do reakcije produkata raspada s kisikom i do nastajanja smjese kobaltovih oksida.

Termogravimetrijska analiza pripremljenih kokristala pokazala je da se kokristali raspadaju u više koraka, od kojih je prvi korak dobro razlučen od preostalih. Shodno tome,

određen je postotak gubitka mase u prvom koraku te uspoređen s teorijskim vrijednostima masenog udjela donora halogenske veze u kokristalima. Prema DSC krivulji prvi korak je endoterman. Ostali koraci raspada slabo su razlučivi te stoga nije određen postotak gubitka mase, a prema DSC krivuljama samo je zadnji korak raspada egzoterman proces, dok su ostali endotermni (slike D33 – D40). U tablici 16 navedeni su temperaturni rasponi prvog koraka raspada kokristala uz pripadajuće gubitke mase.

Tablica 16. Rezultati termogravimetrijske analize pripremljenih kokristala koordinacijskih spojeva i perhalogeniranih donora halogenske veze, uz navedene gubitke mase u prvom koraku raspada te pripadajuće masene udjele donora halogenske veze u kokristalima

Kokristal	Onset prvog koraka raspada / °C	Temperaturni raspon prvog koraka raspada / °C	Gubitak mase	w (donor)	Onset drugog koraka raspada / °C
CoCl ₂ L(13tfib) ₂	120,7	87,1 – 181,9	0,5986	0,6068	337,6
CoCl ₂ L(14tfib) ₂	144,6	97,3 – 182,3	0,6421	0,6068	353,0
CoBr ₂ L(13tfib) ₂	126,7	82,6 – 186,2	0,5441	0,5686	359,2
CoBr ₂ L(14tfib) ₂	89,0	56,5 – 165,3	0,5603	0,5686	358,1

Usporedbom gubitka mase u prvom koraku raspada kokristala i masenog udjela donora halogenske veze u kokristalima, prvi je korak raspada prepoznat kao gubitak donora halogenske veze iz strukture kokristala. Pošto su *onset* temperature početka drugog koraka raspada za sve analizirane kokristale nešto niže od temperatura raspada čistih koordinacijskih spojeva, očekivano je da u drugom koraku dolazi do raspada preostalih koordinacijskih spojeva kobalta(II). Rezultat nešto nižih temperatura raspada jest sama okolina u kojem se reakcije termičkog raspada događaju, odnosno nakon gubitka donora halogenske veze iz strukture kokristala moguće je da dio takvih spojeva zaostaje u okolini što ima utjecaj na temperaturu pri kojoj se opaža početak sljedećeg koraka raspada. Reakcije oksidacije prilikom gubitka donora halogenske veze nisu očekivane pošto u DSC krivulji nije vidljiv egzoterman korak koji bi u tom slučaju bio očekivan. Isto tako je vidljivo da je kokristal CoCl₂L(14tfib)₂ termički najstabilniji, dok je analogni kokristal CoBr₂L(14tfib)₂ najmanje termički stabilan.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost mehanokemijske sinteze tri nova koordinacijska spoja kobalta(II) – CoCl_2L , CoBr_2L i CoI_2L . Ta metoda sinteze pokazala se kao odlična i vrlo brza metoda pripreme spomenutih spojeva. Nadalje, ispitana je i mogućnost kokristalizacije pripremljenih koordinacijskih spojeva s četiri perfluorirana jodbenzenska spoja, donora halogenske veze. Mehanokemijskom sintezom uspješno je priređeno ukupno osam novih kristalnih faza, te su za četiri uspješno priređeni i jedinični kristali pomoću kojih je određena molekulska i kristalna struktura kokristala. Iako je mehanokemijska sinteza obično superiornija kao metoda pretraživanja mogućnosti nastajanja kokristala u odnosu na sintezu iz otopine, u slučaju **135tfib** kao donora halogenske veze pokazalo se suprotno jer su kokristali dobiveni samo metodom kristalizacije iz otopine.

Kristalizacijski pokusi i sinteza kokristala iz otopine bili su posebice izazovni, ponajprije zbog vrlo male topljivosti koordinacijskih spojeva i vrlo dobre topljivosti donora halogenskih veza. Za razliku od mehanokemijskih pokusa, kristalizacijom iz otopine priređen je solvat CoCl_2L i njegovog kokristala s **135tfib** te dva polimorfna oblika spoja CoI_2L . Za kristalizacijske pokuse odabrane su dvije metode pripreme jediničnih kristala, metoda isparavanja otapala i metoda difuzije preko tekuće faze. Kao učinkovitija se u ovom istraživanju pokazala metoda isparavanja otapala, pošto je tom metodom dobiveno ukupno devet jediničnih kristala, dok je metodom difuzije preko tekuće faze dobiven svega jedan jedinični kristal.

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima određene su molekulske i kristalne strukture za deset novih spojeva, pet od kojih pripadaju strukturama koordinacijskih spojeva, dok preostalih pet kokristalima. Jedan od ciljeva ovog rada bio je ispitivanje svojstava atoma broma prisutnih na periferiji terpiridinskog liganda, odnosno utječu li takvi atomi na ostvarivanje halogenskih veza. Strukturna analiza pripremljenih koordinacijskih spojeva pokazala je da se molekule u svim kristalima, osim u formi I spoja CoI_2L , međusobno povezuju halogenskim vezama $\text{Br}\cdots\text{X}-\text{Co}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) čiji je donor bromov atom na periferiji liganda **L**, a akceptor halogenidni ligand vezan za kobalt. Osim halogenskim vezama, molekule se povezuju i vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Strukturna analiza kokristala pokazala je da je u svim kristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza $I\cdots X-Co$ ($X = Cl, Br, I$) a atomi broma na periferiji liganda sudjeluju u kontaktima $Br\cdots H$, dok samo u jednom kristalu ostvaruju halogenske veze $Co-Br\cdots Br$ i $Br\cdots I$ u kojima sudjeluju kao donori i kao akceptori.

U strukturama priređenih kokristala su dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze $I\cdots X-Co$ ($X = Cl, Br, I$) između atomâ joda molekula donora i halogenidnih liganada vezanih na kobalt. U odnosu na spomenute halogenske veze u kristalima koordinacijskih spojeva takve su halogenske veze kraće i usmjerenije od veza u kojima sudjeluju atomi broma, a također i vrlo malo odstupaju od linearnosti. Međutim, utjecaj atomâ broma na periferiji terpiridinskog liganda uočen je i kod povezivanja molekula u kokristalima. Pokazano je da atomi broma na periferiji sudjeluju u kontaktima $Br\cdots H$, dok samo u jednom kristalu, $CoBr_2L(14tfib)_2$, ostvaruju halogenske veze $Co-Br\cdots Br$ i $Br\cdots I$ u kojima sudjeluju kao donori i kao akceptori.

Strukturna analiza kokristala pokazala je da je u svim kokristalima topičnost donora halogenske veze maksimalna, odnosno **13tfib** i **14tfib** su ditopični, dok je **135tfib** tritopični donor halogenske veze. Halogenidni ligandi direktno vezani za kobalt najčešće su akceptori jedne halogenske veze $I\cdots X-Co$ ($X = Cl, Br, I$) osim u strukturama kokristala s **14tfib** gdje su uočeni i bifurkirani akceptori. Zbog velikog broja halogenskih veza kojima su povezane molekule u strukturama kokristala, takvi sustavi grade supramolekulske arhitekture više dimenzionalnosti. Molekule koordinacijskih spojeva međusobno se povezuju u lance različitim međumolekulskim interakcijama, poput $Br\cdots H$ kontakata te vodikovim i halogenskim vezama. Molekule donora povezuju takve lance molekula koordinacijskih spojeva halogenskim vezama $I\cdots X-Co$ ($X = Cl, Br, I$) tvoreći u konačnici dvodimenzionalne mreže.

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

Oznaka spoja ili metode	Ime spoja ili metode
12tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trijodtrifluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
3FEtOH	2,2,2-trifluoetanol
DCM	diklormetan
EtOH	etanol
L	6,6''-dibrom-2,2':6',2''-terpiridin
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. <i>liquid-assisted grinding</i> , LAG)
NMT	nitrometan
PXRD	Difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
SCXRD	Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, S. Biella, *Struct. Bond.* **126** (2007) 105–136.
2. G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
3. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
4. G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
5. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **100** (1955) 971.
6. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
7. A. Mukherjee, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3076–3085.
8. G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
9. B.W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2015, str. 484–490.
10. B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5962–5964.
11. 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.
12. B. Li, S.-Q. Zang, L.-Y. Wang, T.C.W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **308** (2016) 1–21.
13. V. Nemeč, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo, D. Cinčić, *Materials* **13** (2020).
14. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063–3083.
15. M.T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O.F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 362–368.
16. J.-L. Syssa-Magalé, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **691** (2004) 79–84.
17. F. Tinti, M. Verdager, O. Kahn, J.M. Savariault, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2380–2384.
18. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.* **73** (1995) 117–122.
19. Y. Wei, B. Xu, C.L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4083–4084.
20. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
21. J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 1033–1038.

22. J.Y.C. Lim, P.D. Beer, *Chem.* **4** (2018) 731–783.
23. P.J. Costa, *Phys. Rev.* **2** (2017).
24. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
25. K. Xu, D.M. Ho, R.A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 105–110.
26. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. – Eur. J.* **16** (2010) 12446–12453.
27. I. Alkorta, G. Sánchez-Sanz, J. Elguero, *CrystEngComm* **15** (2013) 3178.
28. G. Resnati, E. Boldyreva, P. Bombicz, M. Kawano, *IUCrJ* **2** (2015) 675–690.
29. D.L. Smare, *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 150–154.
30. T. Sakurai, M. Sundaralingam, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 354–363.
31. V. Amico, S.V. Meille, E. Corradi, M.T. Messina, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8261–8262.
32. S. v. Rosokha, I.S. Neretin, T.Y. Rosokha, J. Hecht, J.K. Kochi, *Heteroat. Chem.* **17** (2006) 449–459.
33. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. – Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
34. N. Bedeković, *Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzenâ s jednostavnim derivatima piridina – komparativna evaluacija donora halogenske veze*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2020.
35. G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
36. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M.J. El Ghomari, *Chem. – Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
37. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *Chem. Comm.* **46** (2010) 6232.
38. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Comm.* **52** (2016) 8342–8360.
39. A.D. Bond, *CrystEngComm* **9** (2007) 833.
40. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Frišćić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
41. 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.
42. C.B. Aakeröy, M.E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharm.* **4** (2007) 317–322.
43. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J.H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
44. D.D. Gadade, S.S. Pekamwar, *Adv. Pharm. Bull.* **6** (2016) 479–494.
45. M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G.M. Walker, D.M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6370–6387.
46. J.W. Steed, *Trends Pharmacol. Sci.* **34** (2013) 185–193.
47. I.F.B. Biscaia, S.N. Gomes, L.S. Bernardi, P.R. Oliveira, *Pharmaceutics* **13** (2021) 898.
48. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493.
49. D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
50. V. v. Boldyrev, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 5117–5120.
51. J.-L. Do, T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2016) 13–19.
52. T. Friščić, C. Mottillo, H.M. Titi, *Angew. Chem.* **132** (2019) 1030–1041.
53. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
54. D. Hasa, E. Miniussi, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4582–4588.
55. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7638.
56. K. Lisac, D. Cinčić, *Crystals (Basel)* **7** (2017) 363.
57. S. Karki, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **11** (2009) 470–481.
58. Y. v. Torubaev, I. v. Skabitskiy, P. Rusina, A.A. Pasynskii, D.K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **20** (2018) 2258–2266.
59. H. Hartl, S. Steidl, *Acta Crystallogr. B* **36** (1980) 65–69.
60. K. Lisac, S. Cepić, M. Herak, D. Cinčić, *Chem. Met.* **2** (2022).
61. V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173.
62. A. v. Rozhkov, A.S. Novikov, D.M. Ivanov, D.S. Bolotin, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3626–3636.

63. U. Dabranskaya, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, Y. v. Matveychuk, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1364–1376.
64. D.M. Ivanov, A.S. Novikov, I. v. Ananyev, Y. v. Kirina, V.Yu. Kukushkin, *Chem. Comm.* **52** (2016) 5565–5568.
65. Z.M. Bikbaeva, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, I. v. Ananyev, N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 13562–13578.
66. Y. Sato, Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 744–750.
67. G. Zhang, J. Tan, Y.Z. Zhang, C. Ta, S. Sanchez, S.-Y. Cheng, J.A. Golen, A.L. Rheingold, *Inorganica Chim. Acta* **435** (2015) 147–152.
68. K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
69. K. Lisac, D. Cinčić, *Crystals (Basel)* **7** (2017) 363.
70. X'Pert Highscore Plus 2.2, PANalytical B. V., (2006), Almelo, Nizozemska
71. CrysAlisPro, v171.41.93a, Oxford Diffraction/ Agilent Technologies, Uk Ltd., Yarnton, Engleska
72. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **71** (2015) 3–8.
73. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
74. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837–838.
75. 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.
76. STARE Evaluation Software, v16.40, Mettler-Toledo GmbH (2021).

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja CoBr₂L metodom isparavanja otapala

Redni broj pokusa	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	15	NMT	7,5
2.	15	NMT/3FEtOH(1:1)	5,0
3.	15	NMT/DCM (1:1)	6,0
4.	15	DCM/3FEtOH (1:1)	5,0

Tablica D2. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju spoja CoI₂L metodom isparavanja otapala

Redni broj pokusa	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	10,0	NMT	4,0
2.	10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	3,5
3.	5,0	DCM/NMT (1:1)	3,0
4.	10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	5,0
5.	10,0	NMT/3FEtOH (1:2)	5,0
6.	7,0	3FEtOH/acetone (1:1)	3,5
7.	7,0	3FEtOH/acetone (2:1)	3,5
8.	7,0	DCM/acetone (1:1)	4,5
9.	7,0	DCM/acetone (2:1)	4,5
10.	10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	5,0
11.	10,0	DCM/3FEtOH (2:1)	5,0
12.	7,0	DCM/acetone (3:1)	5,0
13.	7,0	DCM/3FEtOH (3:1)	4,0
14.	15,0	DCM/NMT/acetone (1:1:1)	7,5

Tablica D3. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem $\text{CoCl}_2\cdot\text{L}$ metodom isparavanja otapala

Redni broj pokusa	Donor	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	12tfib	10,0	NMT	8,5
2.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	6,0
3.		10,0	3FEtOH	5,0
4.		7,0	DCM	6,0
5.		7,5	DCM/3FEtOH(1:1)	6,0
6.		7,0	CHCl_3	10,0
7.		7,5	$\text{CHCl}_3/3\text{FEtOH}$ (1:1)	8,5
8.	13tfib	10,0	NMT	8,0
9.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	6,0
10.		10,0	3FEtOH	5,0
11.		8,0	DCM	10,0
12.		10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,5
13.		10,0	DCM/NMT (1:1)	6,5
14.	14tfib	10,0	NMT	8,0
15.		10,0	3FEtOH	5,0
16.		10,0	CHCl_3/DCM (1:1)	10,5
17.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	6,0
18.		10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,0
19.		10,0	DCM/3FEtOH (2:1)	8,5
20.	135tfib	10,0	NMT	7,5
21.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	5,0
22.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	5,0
23.		10,0	DCM/NMT (1:1)	8,0
24.		10,0	DCM/NMT (2:1)	8,0

Tablica D4. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem CoBr_2L metodom isparavanja otapala

Redni broj pokusa	Donor	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	12tfib	10,0	NMT	8,5
2.		10,0	3FEtOH	6,0
3.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	6,5
4.		8,0	NMT/DCM (1:1)	8,0
5.		8,0	DCM/3FEtOH(1:1)	7,0
6.	13tfib	10,0	NMT	8,5
7.		10,0	NMT/3FEtOH(1:1)	6,0
8.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	7,0
9.		15,0	NMT/3FEtOH(1:2)	5,5
10.		8,0	DCM/NMT (1:1)	10,0
11.		9,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,0
12.	14tfib	10,0	NMT	8,0
13.		10,0	NMT/3FEtOH(1:1)	6,0
14.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	7,0
15.		8,0	DCM	10,0
16.		10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,5
17.		9,0	DCM/3FEtOH (1:1)	9,0
18.		7,0	acetone	10,0
19.	135tfib	10,0	NMT	8,0
20.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	7,0
21.		10,0	NMT/3FEtOH(2:1)	8,0
22.		10,0	NMT/3FEtOH (1:2)	6,5
23.		8,0	DCM/3FEtOH (1:1)	8,5
24.		8,0	DCM/3FEtOH (2:1)	10,0
25.		8,0	DCM/3FEtOH(1:2)	7,5
26.		7,0	DCM/acetone (1:1)	10,0

Tablica D5. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze sa spojem CoI₂L metodom isparavanja otapala

Redni broj pokusa	Donor	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	12tfib	10,0	NMT	8,0
2.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	7,0
3.		8,0	DCM	10,0
4.		10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	8,5
5.		8,0	DCM/NMT (1:1)	10,0
6.		7,0	acetone	10,0
7.		7,0	DCM/acetone (1:1)	10,0
8.	13tfib	10,0	NMT	8,0
9.		10,0	NMT/3FEtOH(1:1)	8,0
10.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	8,0
11.		10,0	NMT/3FEtOH(1:2)	7,0
12.		8,0	DCM	10,0
13.		8,0	DCM/NMT(1:1)	10,0
14.		8,0	DCM/3FEtOH (1:1)	9,0
15.		6,0	acetone	10,0
16.	7,0	DCM/acetone (1:1)	10,0	
17.	14tfib	10,0	NMT	8,0
18.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	8,0
19.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	8,0
20.		10,0	NMT/3FEtOH (1:2)	7,0
21.		8,0	DCM	10,0
22.		8,0	DCM/NMT (1:1)	10,0
23.		8,0	DCM/3FEtOH (1:1)	9,0
24.		6,0	acetone	10,0
25.		7,0	DCM/acetone (1:1)	10,0
26.	135tfib	10,0	NMT	8,0
27.		10,0	NMT/3FEtOH (1:1)	8,0
28.		10,0	NMT/3FEtOH (2:1)	8,0
29.		10,0	NMT/3FEtOH (1:2)	7,0
30.		8,0	DCM/NMT (1:1)	10,0

Tablica D5. (nastavak)

31.	135tfib	8,0	DCM/3FEtOH (1:1)	8,5
32.		7,0	NMT/acetone (1:1)	10,0

Tablica D6. Eksperimentalni podaci za pokuse kokristala perhalogenih donora halogenske veze s CoBr_2L i CoI_2L metodom difuzije preko tekuće faze

Redni broj pokusa	Sloj	Otopljena tvar	Masa otopljene tvari / mg	Otapalo	Volumen otapala / mL
1.	gornji	-	-	EtOH	5,0
	donji	$\text{CoBr}_2\text{L} + 135\text{tfib}$	10,0	DCM/NMT (1:1)	8,0
2.	gornji	-	-	Heptan	5,0
	donji	$\text{CoBr}_2\text{L} + 12\text{tfib}$	10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,5
3.	gornji	-	-	EtOH	6,0
	donji	$\text{CoBr}_2\text{L} + 12\text{tfib}$	8,5	DCM/NMT (1:1)	7,0
4.	gornji	-	-	EtOH	5,0
	donji	$\text{CoI}_2\text{L} + 135\text{tfib}$	10,0	DCM/NMT (1:1)	8,0
5.	gornji	-	-	Heptan	5,0
	donji	$\text{CoI}_2\text{L} + 135\text{tfib}$	10,0	DCM/NMT (1:1)	8,0
6.	gornji	-	-	EtOH	6,0
	donji	Nova faza III	10,0	DCM/NMT (1:1)	7,0
7.	gornji	-	-	Heptan	5,0
	donji	Nova faza IV	10,0	Aceton	8,0
8.	gornji	-	-	Heptan	6,0
	donji	$\text{CoBr}_2\text{L}(14\text{tfib})_2$	10,0	DCM/3FEtOH (1:1)	7,5
9.	gornji	-	-	Heptan	5,0
	donji	Nova faza IV	10,0	DCM/NMT (1:1)	8,0
10.	gornji	-	-	Heptan	6,0
	donji	Nova faza III	10,0	DCM/NMT (1:1)	7,0

Tablica D7. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj CoCl_2L

Molekulska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CoN}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	520,90
Kristalni sustav	Trikliniski
Prostorna grupa	$P-1$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	8,4362(5)
$b / \text{Å}$	10,6950(6)
$c / \text{Å}$	17,9896(10)
$\alpha / ^\circ$	90,860(4)
$\beta / ^\circ$	90,235(4)
$\gamma / ^\circ$	91,024(4)
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1622,66(16)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,132
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	6,311
Temperatura, T / K	169,98
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1004
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	4978
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	8005
Broj parametara	415
Faktor nepouzdanosti, R	0,1124
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,2883
Faktor slaganja, S	1,052
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	3,516
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,866

Tablica D8. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{NMT})$

Molekulska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_2$
Relativna molekulska masa, M_r	581,95
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	10,3949(5)
$b / \text{Å}$	13,3872(4)
$c / \text{Å}$	15,0731(7)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	110,065(5)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1970,24
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,962
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	5,218
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1132
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3786
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	4525
Broj parametara	245
Faktor nepouzdanosti, R	0,041
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0972
Faktor slaganja, S	1,045
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	0,615
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,772

Tablica D9. Osnovni kristalografski podaci za koordinacijski spoj CoBr_2L

Molekulska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Br}_4\text{CoN}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	609,82
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	10,8269(3)
$b / \text{Å}$	8,6388(2)
$c / \text{Å}$	18,1495(5)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90,043(2)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1697,55(8)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,386
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	10,426
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1148
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	2973
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3317
Broj parametara	208
Faktor nepouzdanosti, R	0,0312
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0715
Faktor slaganja, S	1,106
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	0,745
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,635

Tablica D10. Osnovni kristalografski podaci za polimorfnu formu I spoja CoI₂L

Molekulska formula	C ₁₅ H ₉ Br ₂ CoI ₂ N ₃
Relativna molekulska masa, M_r	703,80
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/n$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	8,8273(3)
$b / \text{Å}$	18,4511(9)
$c / \text{Å}$	11,2994(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	99,077(4)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1817,32(15)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,572
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8,740
Temperatura, T / K	169,98(10)
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1292
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3085
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3968
Broj parametara	208
Faktor nepouzdanosti, R	0,0518
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1268
Faktor slaganja, S	1,037
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	3,317
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,312

Tablica D11. Osnovni kristalografski podaci za polimorfnu formu II spoja CoI_2L

Molekulska formula	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Br}_2\text{CoI}_2\text{N}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	703,80
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	7,7593(2)
$b / \text{Å}$	17,3106(5)
$c / \text{Å}$	14,1257(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	104,956(3)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1833,06(9)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,550
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8,665
Temperatura, T / K	172
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1292
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3343
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3606
Broj parametara	208
Faktor nepouzdanosti, R	0,0256
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0617
Faktor slaganja, S	1,052
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	1,148
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,984

Tablica D12. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$

Molekulska formula	$\text{C}_{27}\text{H}_9\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CoF}_8\text{I}_4\text{N}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	1324,62
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	26,6401(7)
$b / \text{Å}$	9,4143(2)
$c / \text{Å}$	13,6326(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	99,880(2)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	3368,32(14)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,612
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	6,778
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	2428
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3115
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3320
Broj parametara	214
Faktor nepouzdanosti, R	0,0389
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1094
Faktor slaganja, S	1,093
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	1,119
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,042

Tablica D13. Osnovni kristalografski za kokristal $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{14tfib})_2$

Molekulska formula	$\text{C}_{27}\text{H}_9\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CoF}_8\text{I}_4\text{N}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	1324,62
Kristalni sustav	Rompski
Prostorna grupa	$P\ bca$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	15,3632(3)
$b / \text{Å}$	14,3439(3)
$c / \text{Å}$	31,4855(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	6938,4(2)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	8
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,536
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	6,581
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	4856
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	6236
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	6813
Broj parametara	424
Faktor nepouzdanosti, R	0,0414
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1040
Faktor slaganja, S	1,027
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	2,887
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,995

Tablica D14. Osnovni kristalografski podaci za solvat kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(135\text{tfib})_2(\text{NMT})$

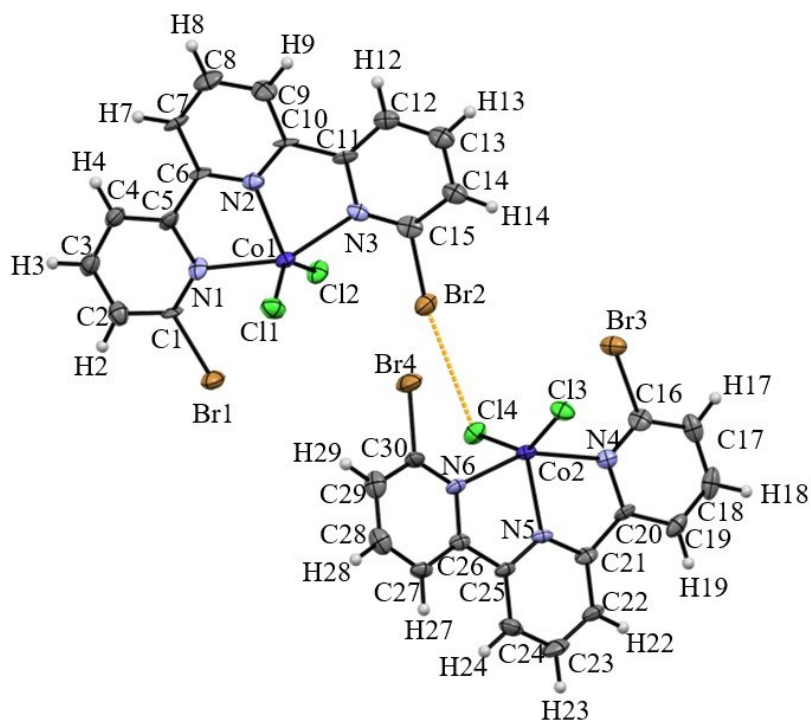
Molekulska formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{13,75}\text{Cl}_2\text{CoF}_3\text{I}_3\text{N}_4$
Relativna molekulska masa, M_r	913,66
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	9,0977(2)
$b / \text{Å}$	13,3930(3)
$c / \text{Å}$	27,2486(5)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	97,865(2)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	3288,89(12)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,845
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-}K_\alpha) / \text{mm}^{-1}$	3,535
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	1707
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	6803
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	7550
Broj parametara	388
Faktor nepouzdanosti, R	0,0355
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,0846
Faktor slaganja, S	0,939
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	2,173
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,472

Tablica D15. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoBr}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$

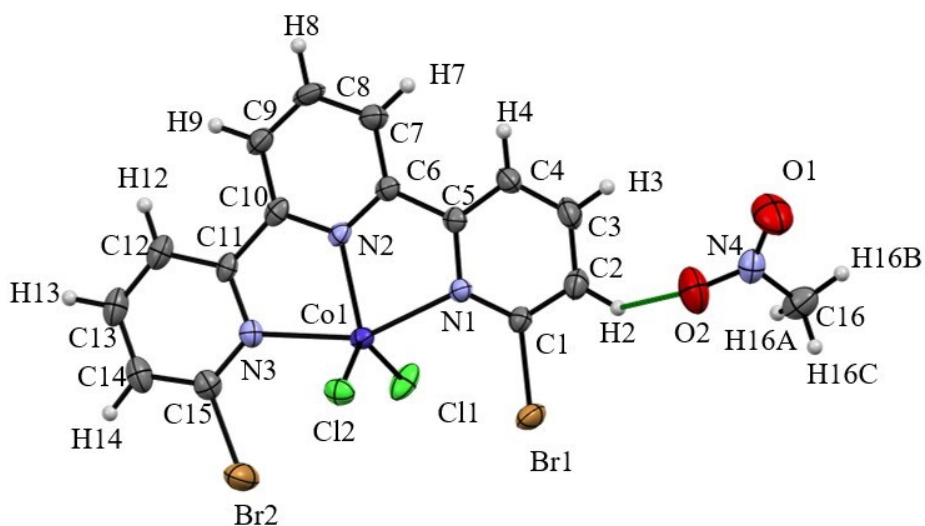
Molekulska formula	$\text{C}_{27}\text{H}_9\text{Br}_4\text{CoF}_8\text{I}_4\text{N}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	1413,54
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$C 2/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	26,1557(15)
$b / \text{Å}$	9,4793(4)
$c / \text{Å}$	14,0669(7)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	98,891(5)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	3445,8(3)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,725
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	8,789
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	2572
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	2617
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3213
Broj parametara	214
Faktor nepouzdanosti, R	0,0463
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1181
Faktor slaganja, S	1,036
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	1,685
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-1,149

Tablica D16. Osnovni kristalografski podaci za kokristal $\text{CoBr}_2\text{L}(14\text{tfib})_2$

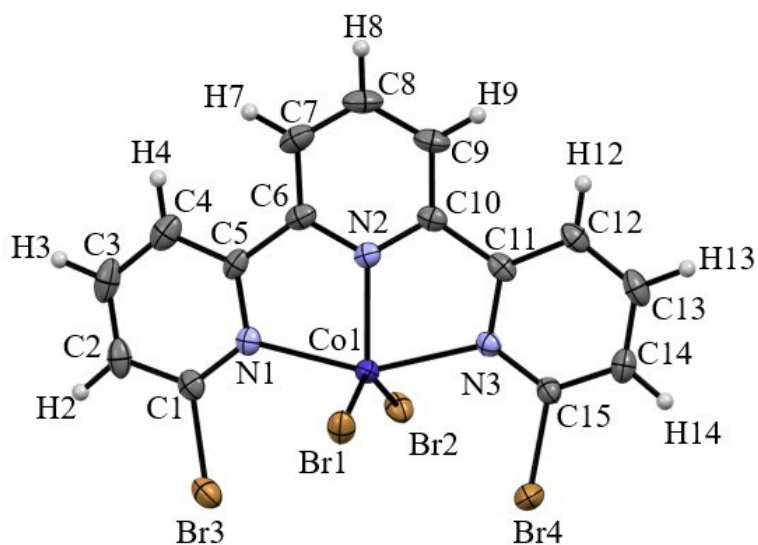
Molekulska formula	$\text{C}_{27}\text{H}_9\text{Br}_4\text{CoF}_8\text{I}_4\text{N}_3$
Relativna molekulska masa, M_r	1413,54
Kristalni sustav	Rompski
Prostorna grupa	$P\ \text{bcn}$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	32,2640(9)
$b / \text{Å}$	12,4268(4)
$c / \text{Å}$	8,7953(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	3526,37(19)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,663
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ (Mo-K_α) / mm^{-1}	8,589
Temperatura, T / K	170
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	0,71073
$F(000)$	2572
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	3115
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	3320
Broj parametara	214
Faktor nepouzdanosti, R	0,0431
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	0,1076
Faktor slaganja, S	1,060
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	2,348
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,934



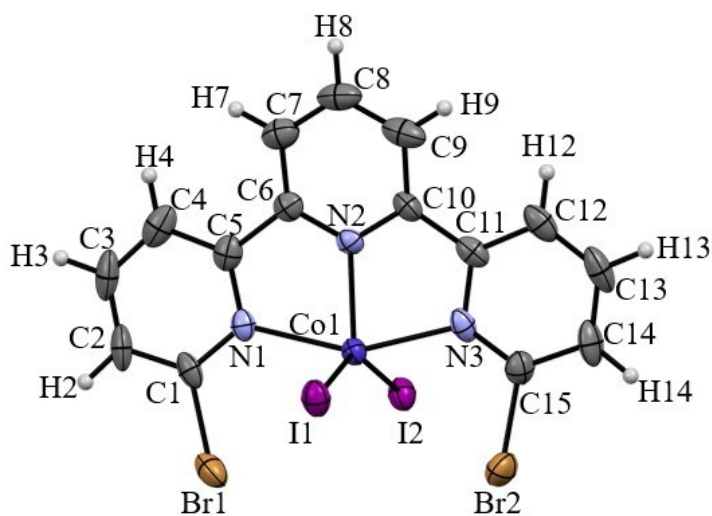
Slika D17. ORTEP prikaz strukture spoja CoCl_2L s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenska veza prikazana je narančastom bojom



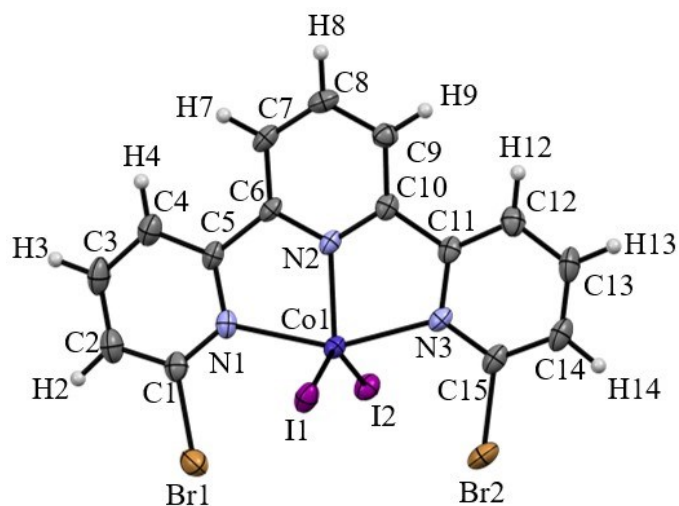
Slika D18. ORTEP prikaz strukture spoja $\text{CoCl}_2\text{L(NMT)}$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Vodikova veza prikazana je zelenom bojom



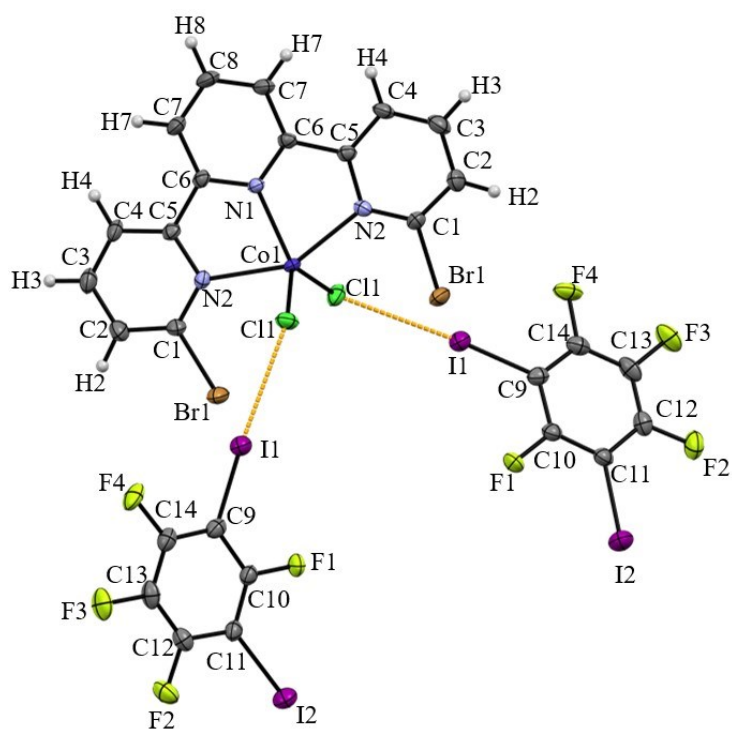
Slika D19. ORTEP prikaz strukture spoja CoBr_2L s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



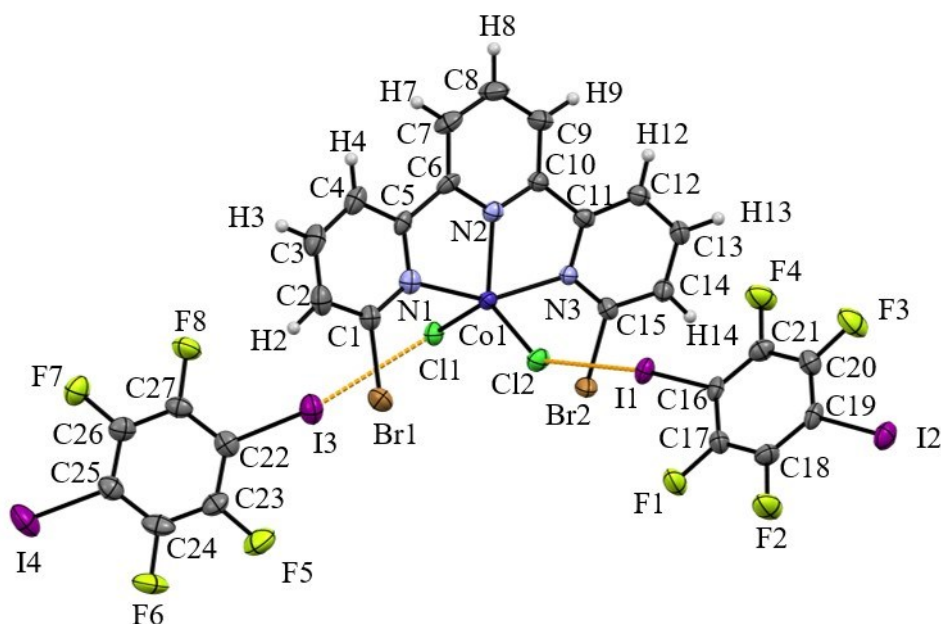
Slika D20. ORTEP prikaz strukture polimorfne forme I spoja CoI_2L s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



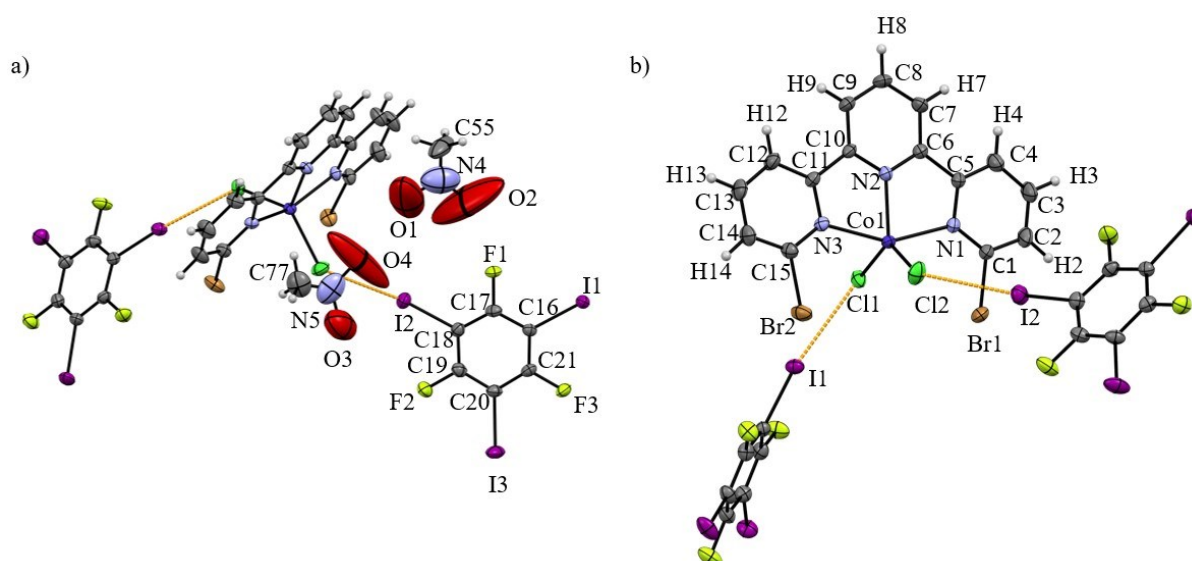
Slika D21. ORTEP prikaz polimorfne forme II spoja Co_2L s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



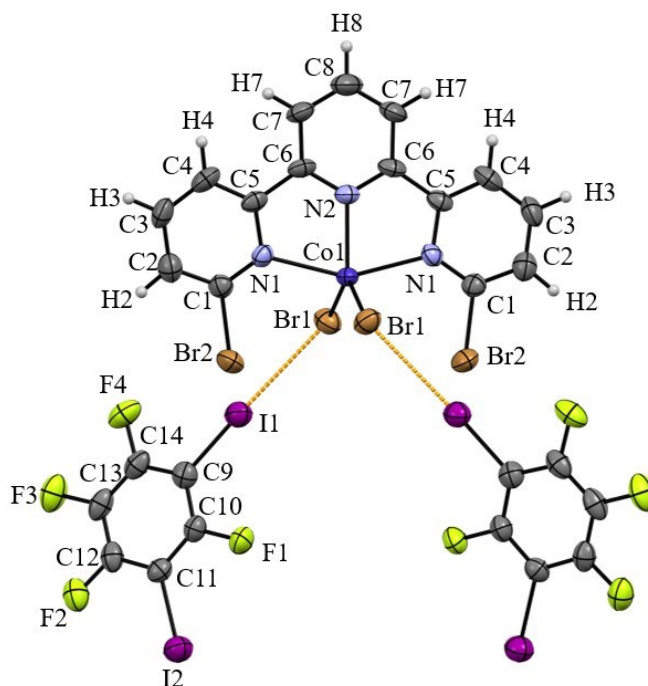
Slika D22. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenska veza prikazana je narančastom bojom.



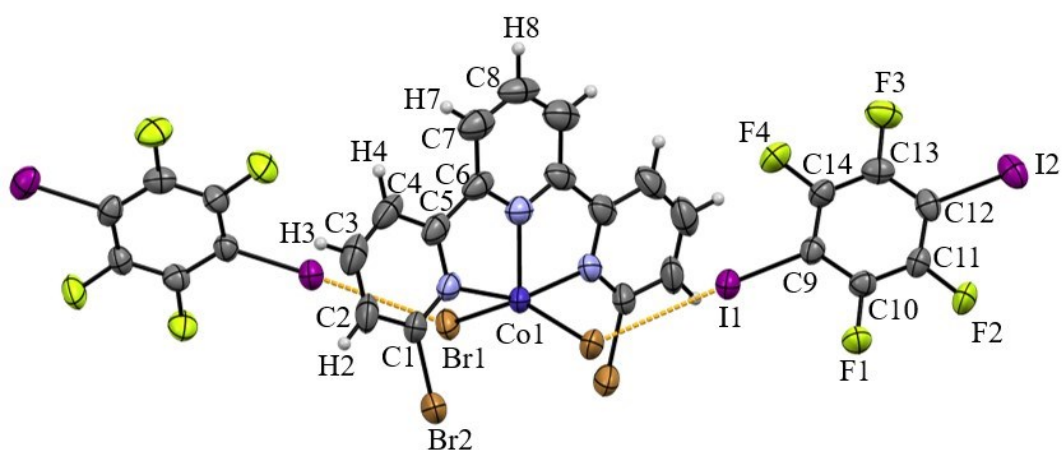
Slika D23. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenska veza prikazana je narančastom bojom.



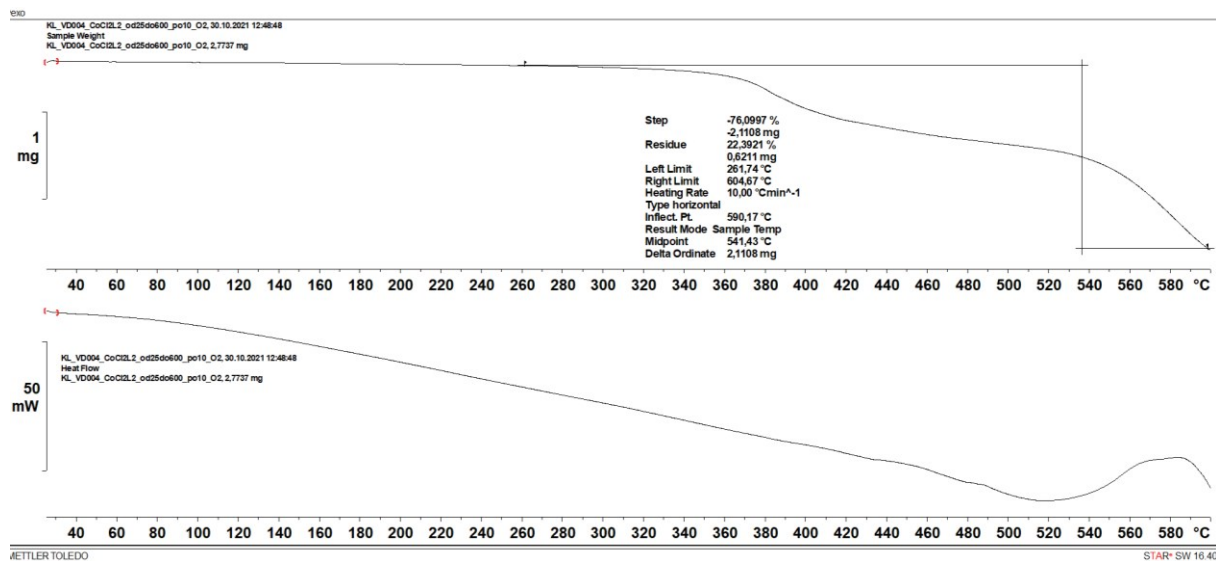
Slika D24. a) ORTEP prikaz molekulske strukture solvata kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenske veze prikazane su narančastom bojom. b) Istovrsni prikaz strukture solvata kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{135tfib})_2(\text{NMT})$ bez prikazanih molekula nitrometana radi preglednosti.



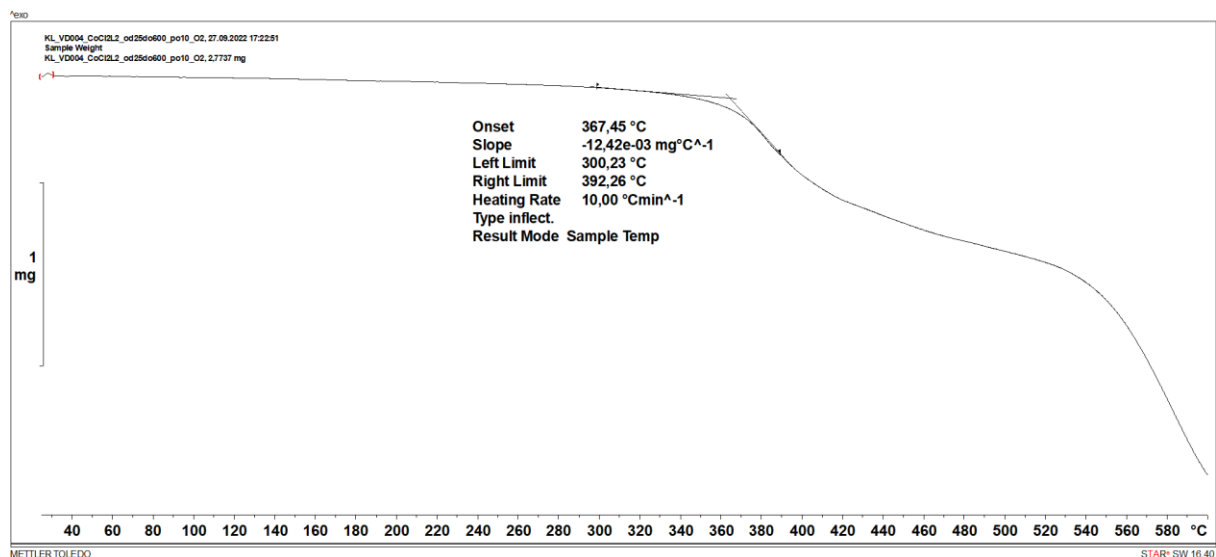
Slika D25. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{13tfib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenska veza prikazana je narančastom bojom.



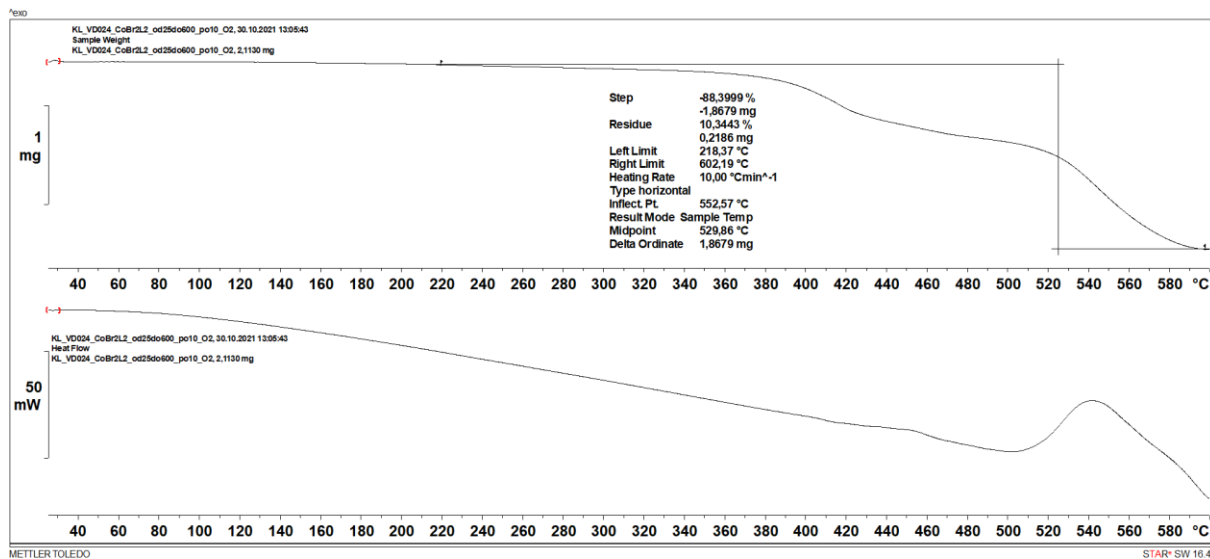
Slika D26. ORTEP prikaz strukture kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama. Halogenska veza prikazana je narančastom bojom.



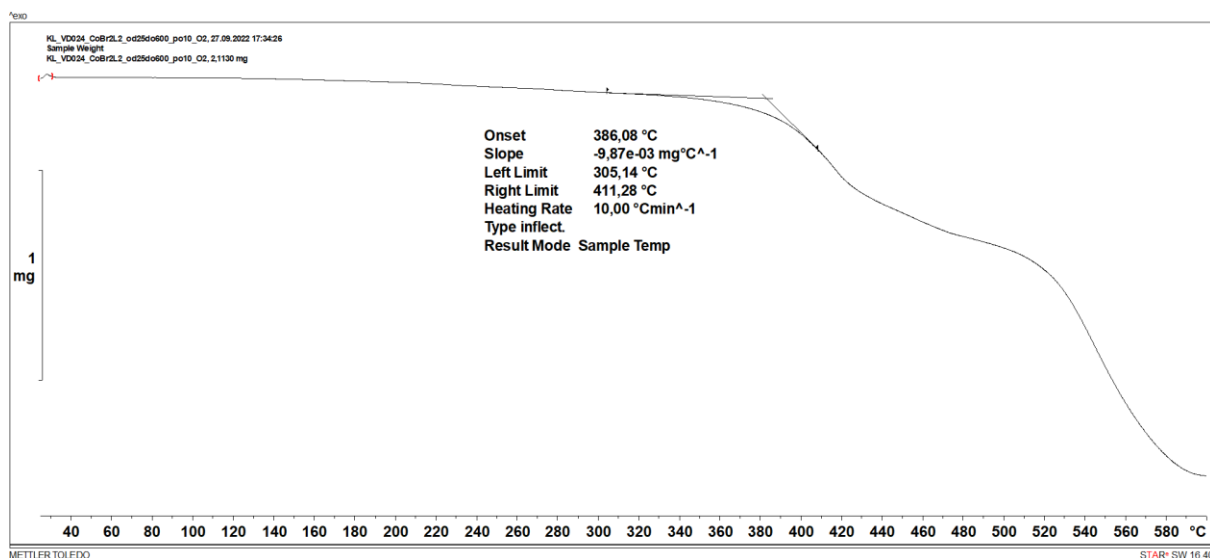
Slika D27. TG i DSC krivulja koordinacijskog spoja CoCl_2L



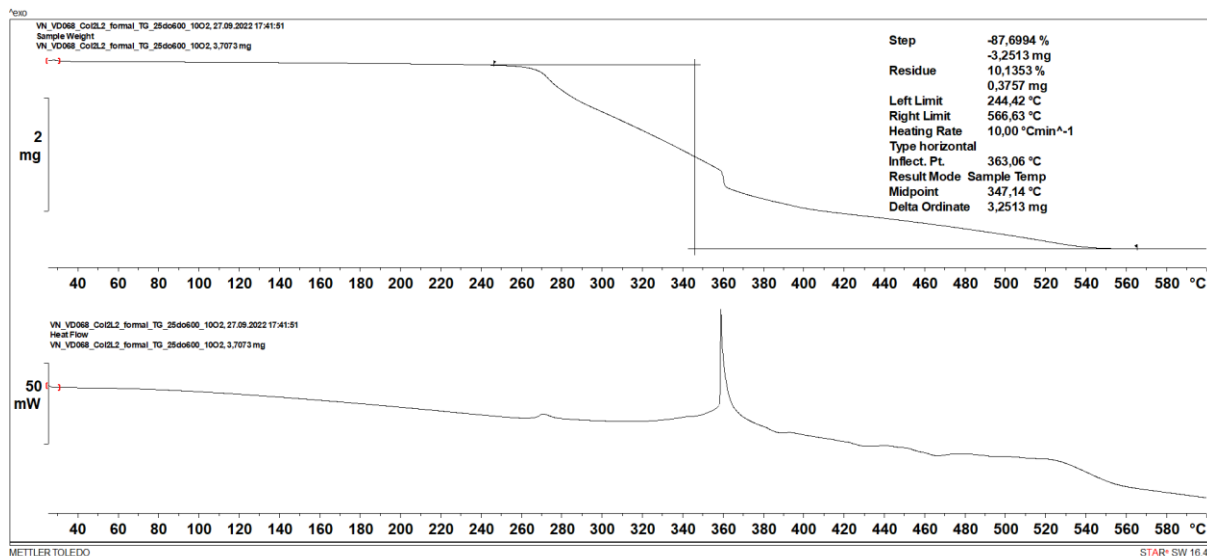
Slika D28. Određivanje *onset* temperature za prvi korak raspada koordinacijskog spoja CoCl_2L



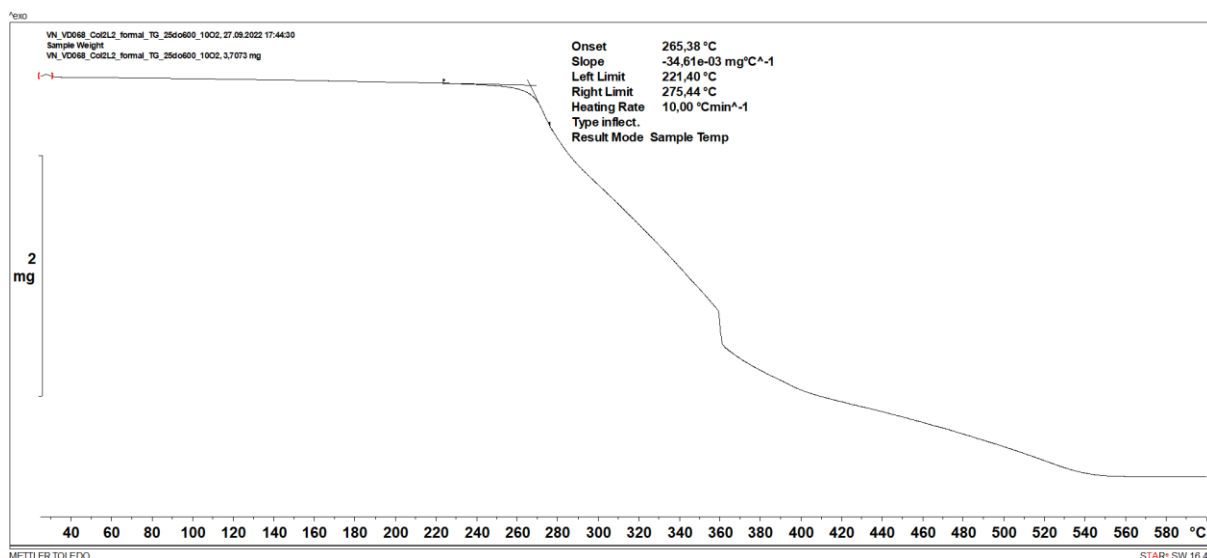
Slika D29. TG i DSC krivulja koordinacijskog spoja CoBr₂L



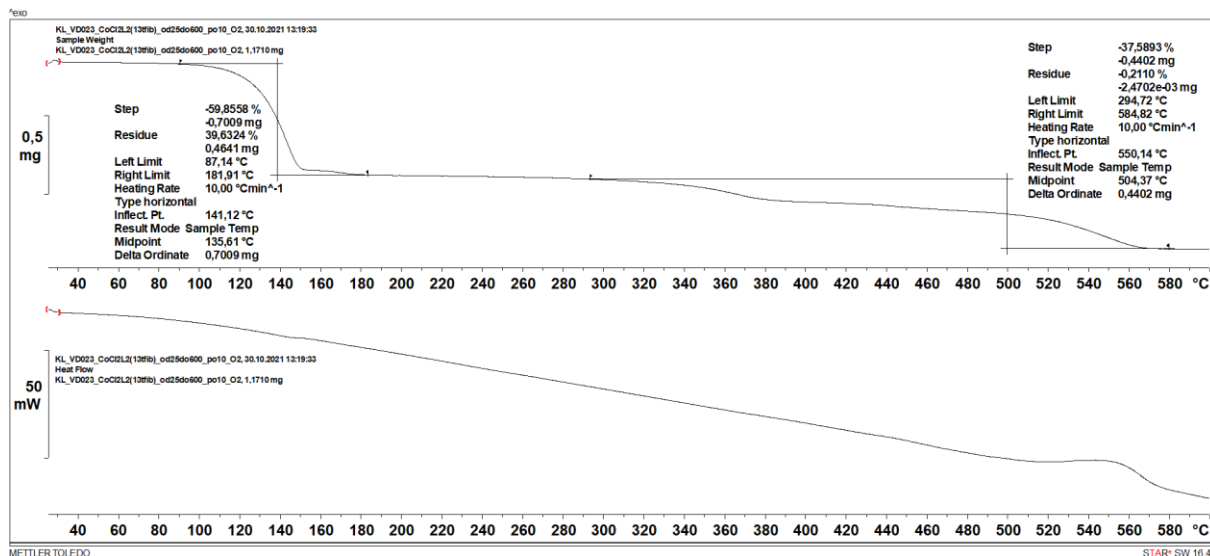
Slika D30. Određivanje *onset* temperature za prvi korak raspada koordinacijskog spoja CoBr₂L



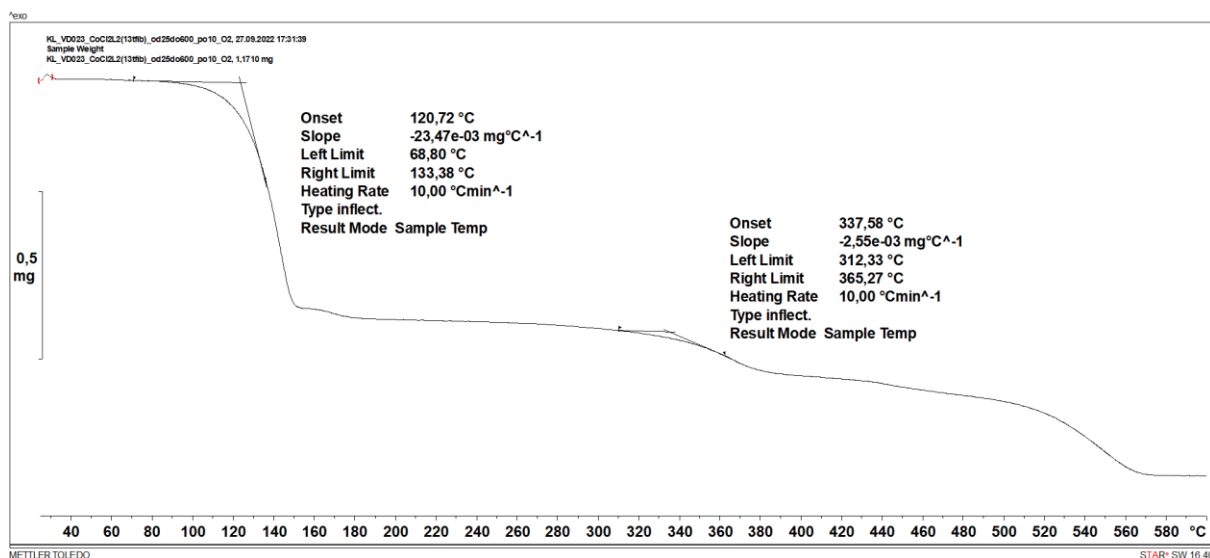
Slika D31. TG i DSC krivulja forme I spoja Co₂L



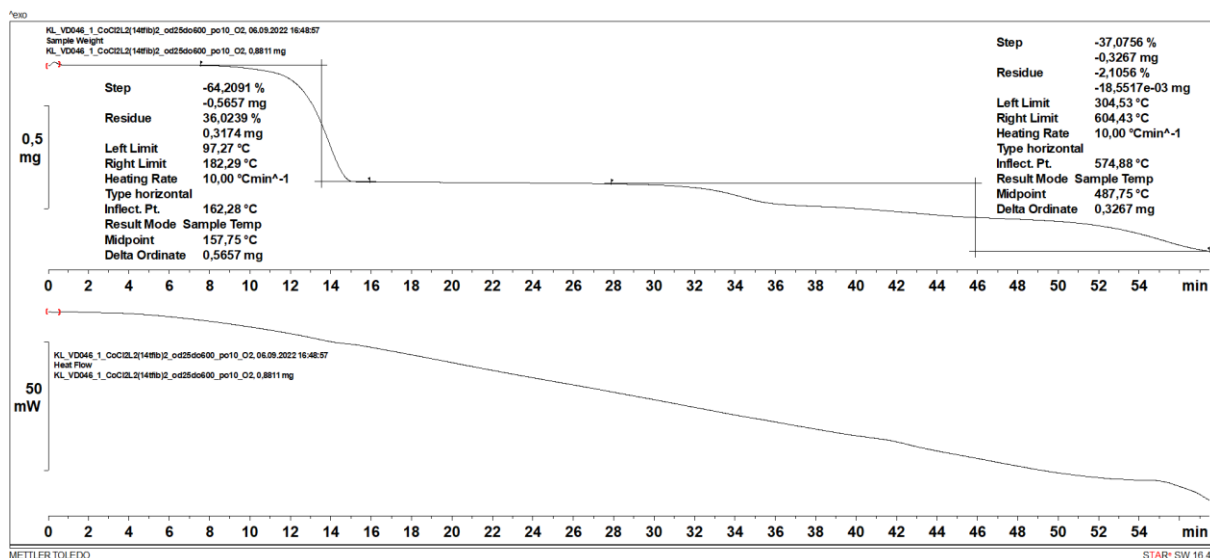
Slika D32. Određivanje *onset* temperature za prvi korak raspada forme I spoja Co₂L



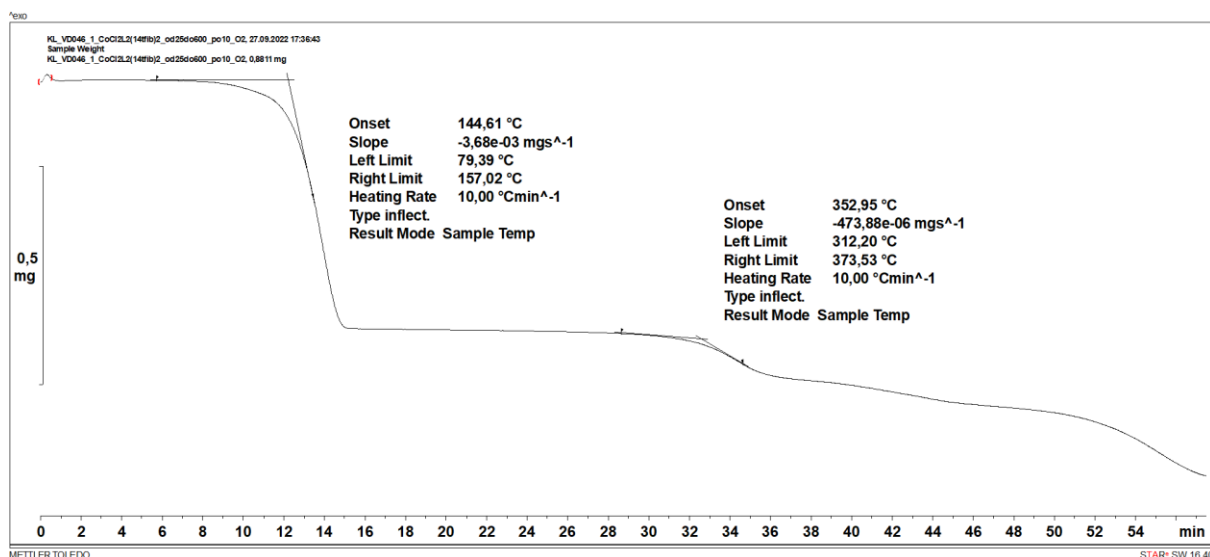
Slika D33. TG i DSC krivulja kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{13fib})_2$



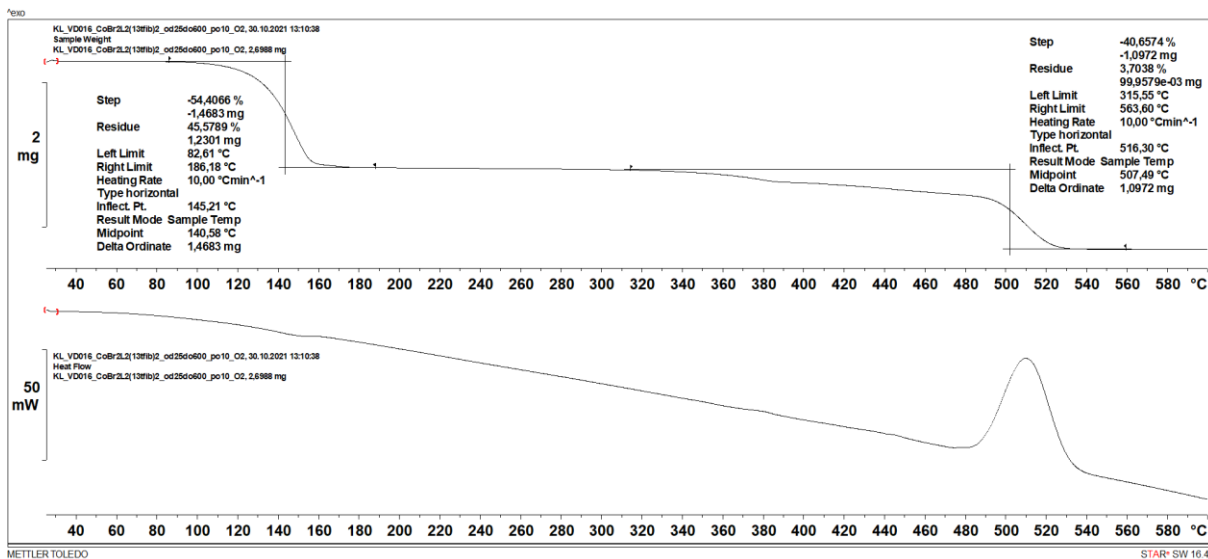
Slika D34. Određivanje *onset* temperature za prvi i drugi korak raspada kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\text{13fib})_2$



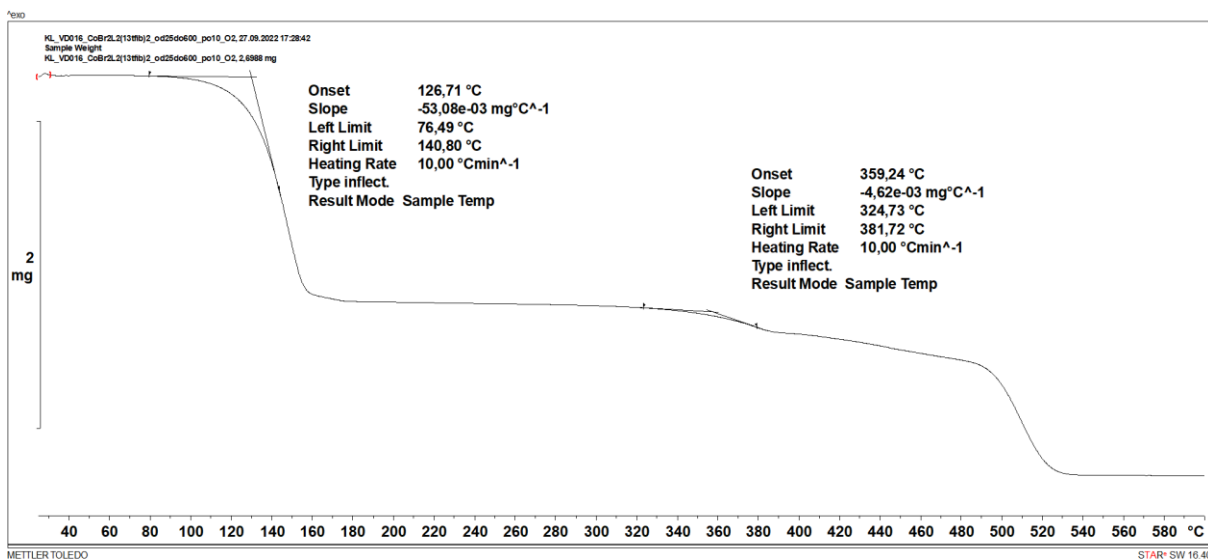
Slika D35. TG i DSC krivulja kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$



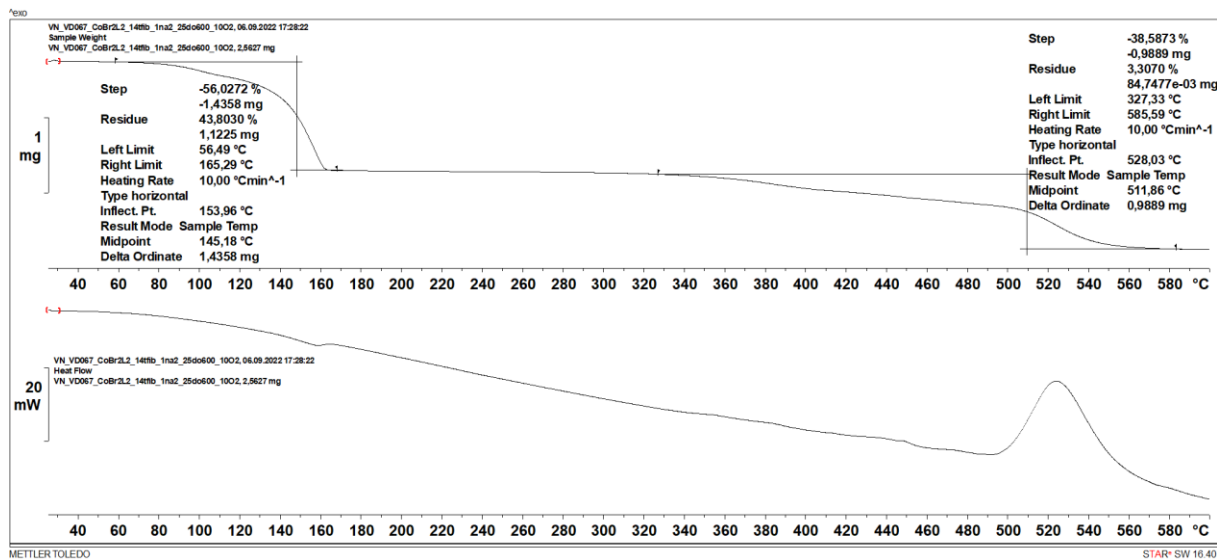
Slika D36. Određivanje *onset* temperature za prvi i drugi korak raspada kokristala $\text{CoCl}_2\text{L}(\mathbf{14tfib})_2$



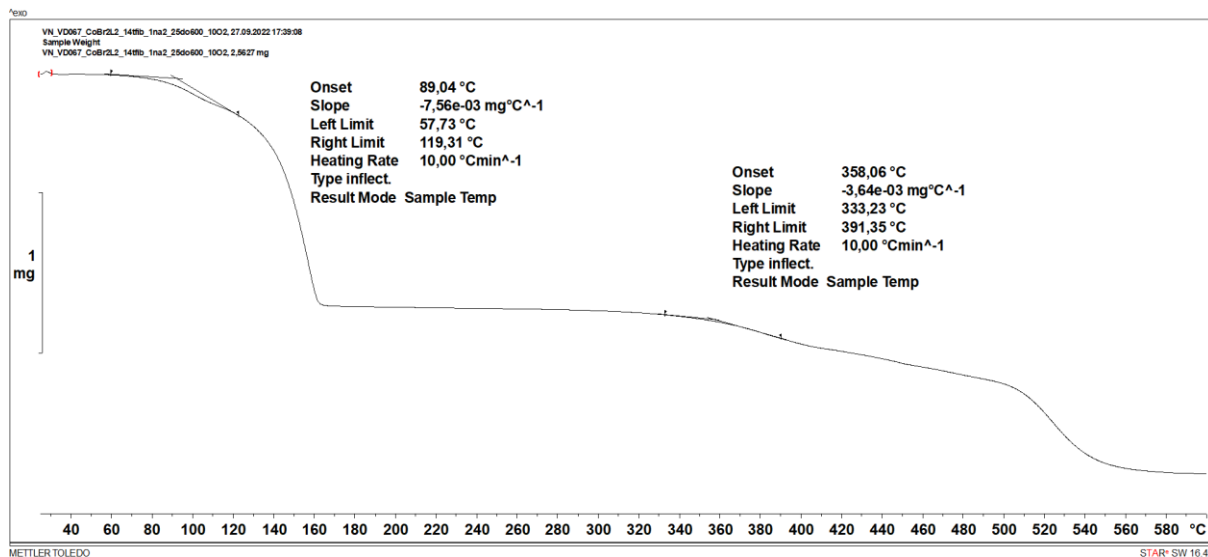
Slika D37. TG i DSC krivulja kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$



Slika D38. Određivanje *onset* temperature za prvi i drugi korak raspada kokristala $\text{CoBr}_2\text{L}(\text{13tfib})_2$



Slika D39. TG i DSC krivulja kokristala CoBr₂L(14tfib)₂



Slika D40. Određivanje onset temperature za prvi i drugi korak raspada kokristala CoBr₂L(14tfib)₂

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Vedran Dubravec

Datum rođenja: 15. svibnja 1998.

Mjesto rođenja: Varaždin

Obrazovanje

2005.–2013. Osnovna škola Metel Ožegović, Radovan

2013.–2017. Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin

2017.–2020. Preddiplomski studij kemije, 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

V. Dubravec, K. Lisac, D. Cinčić, *Kompleksni spojevi kobalta(II) s halogenido ligandima kao akceptorima halogenske veze*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2021.

Sudjelovanje bez priopćenja

Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2021.