

# Izocijanatni ligand kao akceptor halogenske veze u kokristalima koordinacijskog spoja nikla(II) s perhalogeniranim benzenima

---

**Pehar, Leo**

**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:217:026412>

*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  
Kemijski odsjek

Leo Pehar

**Izocijanatni ligand kao akceptor halogenske  
veze u kokristalima koordinacijskog spoja  
nikla(II) s perhalogeniranim benzenima**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom 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 Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom Lidije Posavec, mag. chem.

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



## Zahvale

*Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću i nesporednoj voditeljici mag. chem. Lidiji Posavec što ste mi pružili priliku za izradu ovog diplomskog rada. Hvala vam na strpljenu i trudu u izradi ovog rada i svim savjetima koji ste mi davali kroz proces izrade i izvan nje.*

*Hvala mojim roditeljima i sestrama na velikoj podršci koju te mi pružili tijekom svih godina studiranja, što ste bili uz mene, bodrili me i pomagali mi.*

*Hvala Anđeli i Martini koje me trpe skoro čitav život. Hvala vam na podršci, savjetima, iskrenosti i prekrasnim trenucima.*

*Hvala mojim L.A. bombama koji su obilježili moj život u Zagrebu.*

*„Idemo dalje sve do medalje“*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. Kristalno inženjerstvo</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2. Međumolekulske interakcije</b> .....	<b>2</b>
2.2.1. <i>Halogenska veza</i> .....	3
2.2.2. <i>Donori halogenske veze</i> .....	5
2.2.3. <i>Akceptori halogenske veze</i> .....	6
<b>2.3. Višekomponentni kristali</b> .....	<b>6</b>
2.3.1. <i>Sinteza kokristala iz otopine</i> .....	8
2.3.2. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i> .....	9
<b>2.4. Sinteza metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi</b> .....	<b>10</b>
2.4.1. <i>Halogenidi i pseudohalogenidi vezani za metalni centar kao akceptori halogenske veze</i> .....	11
2.4.2. <i>Ostale strategije dizajna metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi</i> .....	13
<b>2.5. Pretraga baze podataka CSD</b> .....	<b>15</b>
2.5.1. <i>Pretraga baze podataka po motivu R-X...Y</i> .....	15
2.5.2. <i>Pretraga baze podataka prema odabranim donorima halogenske veze</i> .....	17
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1. Opis polaznog materijala</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2. Priprava koordinacijskog spoja Ni(II)</b> .....	<b>20</b>
<b>3.3. Priprava kokristala</b> .....	<b>20</b>
3.3.1. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i> .....	20
3.3.2. <i>Priprava kokristala sintezom u otopini</i> .....	22
<b>3.4. Instrumente metode</b> .....	<b>26</b>
3.4.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku</i> .....	26
3.4.3. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku</i> .....	27
3.4.4. <i>Termička analiza</i> .....	27
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1. Sinteza koordinacijskog spoja nikla (II)</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II)</b> .....	<b>30</b>
4.2.1. <i>Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala</i> .....	30
4.2.2. <i>Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva</i> .....	35

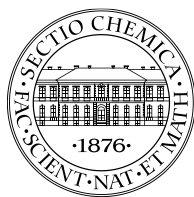




---

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize .....	41
§ 5. ZAKLJUČAK.....	43
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA .....	44
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	45
§ 8. DODATAK .....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXVI





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### IZOCIJANATNI LIGAND KAO AKCEPTOR HALOGENSKE VEZE U KOKRISTALIMA KOORINACIJSKOG SPOJA NIKLA(II) S PERHALOGENIRANIM BENZENIMA

Leo Pehar

U ovom diplomskom radu sintetiziran je koordinacijski spoj tetrakis(piridin)bis(cianato-*N*)nikal(II) s ciljem da se pri kokristalizaciji s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze istraži potencijal izocijanatnog liganda kao akceptora halogenske veze. Mehanokemijskom sintezom i sintezom u otopini pripravljeno je pet kokristala. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzoraku, termogravimetrijskom analizom te metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza  $\text{NCO}\cdots\text{I}$  koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog benzena kao donora halogenske veze i atoma kisika izocijanatnog liganda koordinacijskog spoja nikla(II) kao akceptora halogenske veze.

(74 stranica, 34 slika, 13 tablica, 52 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, kristalizacija, kristalno inženjerstvo, mehanokemijska sinteza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić  
Neposredni voditelj: Lidija Posavec, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
4. Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 20. veljače 2023.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ISOCYANATE LIGAND AS HALOGEN BOND ACCEPTOR IN COCRYSTALS OF Ni(II) COMPLEX AND PERHALOGENATED BENZENES

Leo Pehar

In this thesis, the coordination compound tetrakis(pyridine)bis(cyanato-*N*)nickel(II) was synthesized to investigate the potential of the isocyanate ligand as a halogen bond acceptor during cocrystallization with selected perhalogenated halogen bond donors. Five cocrystals were prepared by mechanochemical synthesis and solution synthesis. The obtained products were characterized by X-ray diffraction on a polycrystalline sample, thermogravimetric analysis and single crystal X-ray diffraction. The structural analysis of the prepared compounds revealed that in all co-crystals the dominant supramolecular interaction is the halogen bond  $\text{NCO} \cdots \text{I}$ , which occurs between the iodine atom of perhalogenated benzene as a halogen bond donor and the oxygen atom of the isocyanate ligand of the nickel(II) coordination compound as a halogen bond acceptor.

(74 pages, 34 figures, 13 tables, 52 references, original in Croatian)

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

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

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Lidija Posavec, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor
4. Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: February 20<sup>th</sup>, 2023



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je grana kemija koja svoje početke vuče od 50-tih godina prošlog stoljeća. To je područje koje se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija i dizajniranjem kristala. Kristalno inženjerstvo se može opisati kao planirana sinteza organskog ili metaloorganskog kristala s ciljem dobivanja nekog željenog svojstva.<sup>1,2</sup> Posebno zanimljivo područje kristalnog inženjerstva je istraživanje kokristala, višekomponentnih sustava čije su građevne jedinice (koformeri) povezane nekovalentnim interakcijama.<sup>3</sup> Do danas, metaloorganski kokristali temeljeni na halogenskoj vezi slabije su istraženi u odnosu na jednokomponentne metaloorganske sustave i organske kokristale.<sup>4</sup> Za dizajn i sintezu takvih višekomponentnih sustava najčešće se koriste koordinacijski spojevi s: i) kelatnim ligandima koji su čvrsto vezani za metalni ion (npr. Schiffove baze), ii) monodentatnim ligandima (heterociklički spojevi, amini) te monovalentnim (anorganskim) anionima (npr. halogenidima, pseudohalogenidima).<sup>1</sup> Odabrana vrsta liganda može poslužiti kao donor ili akceptor halogenske veze, na čemu se nadalje može temeljiti daljnja strategija dizajna kokristala.<sup>5</sup>

U ovom diplomskom radu istražena je mogućnost pripreme kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II) s ciljem da se istraži potencijal izocijanatnog liganda kao akceptora halogenske veze te se ispita mogućnost nastajanja supramolekulskog motiva Ni-NCO...I. Kao akceptor halogenske veze odabran je tetrakis(piridin)bis(cianato-*N*)nikal(II) dok su kao donori halogenske veze odabrani perhalogenirani organski spojevi: tetrafluor-1,4-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,2-dijodbenzen, trifluor-1,3,5-trijodbenzen i pentafluorodijodbenzen.

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



## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je znanstveno područje koje proučava međumolekulske interakcije u kristalima te je usmjereno na pripravu i dizajn novih kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.<sup>1</sup> To je interdisciplinarno područje koje obuhvaća različita znanstvena područja kao što su: kemija čvrstog stanja, supramolekulska kemija, rendgenska kristalografija i mnoga druga. Izraz kristalno inženjerstvo prvi je upotrijebio R. Pepinsky još u pedesetim godinama prošlog stoljeća<sup>8</sup>, a početci sežu iz područja fotokemije organskih spojeva te fizikalne kemije čvrstog stanja.<sup>2</sup> Poseban doprinos ovome području dali su G. M. J. Schmidt i A. I. Kitaigoridsky kroz svoje studije o gustom pakiranju molekula u kristalu.<sup>9</sup>

Danas je kristalno inženjerstvo interdisciplinarno područje koje uključuje: a) proučavanje međumolekulskih interakcija, b) proučavanje načina pakiranja molekula u kristalu s ciljem dizajna i pripreme kristala, i c) izučavanje kristala odnosno njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava.<sup>4</sup> Glavni „alat“ kristalnog inženjerstva su međumolekulske interakcije. One omogućavaju molekulsko prepoznavanje i spontano samouređenje u kompleksne strukture.<sup>10</sup> Međumolekulske interakcije možemo podijeliti na jake i slabe nekovalentne interakcije. Jake i usmjerene nekovalentne interakcije, poput vodikove i halogenske veze, određuju kako će se molekule povezati u kristalnoj strukturi, dok slabe interakcije, poput disperznih sila, utječu na stabilnost samoga kristala.

### 2.2. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije su nekovalentne interakcije koje povezuju molekule međusobno, one podrazumijevaju velik broj privlačnih i odbojnih sila a o njima ovise svojstva tvari poput tališta, vrelišta, topljivosti itd.<sup>11</sup>

Nekovalentne interakcije mogu se podijeliti na izotropne i anizotropne. Izotropne interakcije nisu prostorno usmjerene, odgovorne su za gusto pakiranje i većinom se odnose na interakcije privlačno-odbojnog tipa a to su disperzne sile te ionske interakcije. Anizotropne interakcije ovise o kemijskim svojstvima molekula odnosno o raspodjeli elektronske gustoće oko atoma u molekuli. To su usmjerene interakcije relativno dugog dometa, definirane geometrije i viših su

energija od izotropnih interakcija. U takve interakcije ubrajamo vodikovu i halogensku vezu.<sup>12,13</sup>

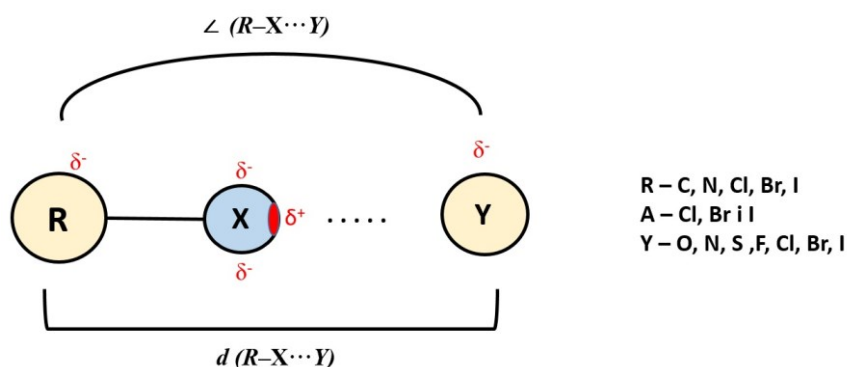
Prema građi molekula i načinu njihovog povezivanja može se definirati pet skupina:<sup>11</sup>

- Neutralne i polarne molekule – povezuju se disperznim silama.
- Polarne molekule ili molekule sa stalnim dipolnim momentom – dominantne su elektrostatske interakcije kao što su ion-ion, ion-dipol, dipol-dipol.
- Hidrofobne molekule u vodi – dominantne su hidrofobne sile zbog kojih dolazi do nakupljanja molekula okruženih vodom.
- Molekule koje sadrže kiselo-bazne funkcijske skupine (kisljine i baze po Bronsted-Lowryjevoj teoriji) – dominantne su vodikove veze.
- Molekule s elektron donorskom i elektron akceptorskom skupinom (kisljine i baze po Lewisovoj teoriji) – dominantne su halogenske veze i ostale interakcije prijenosa naboja.

Međumolekulske interakcije prve tri skupine uglavnom su fizičke prirode dok su preostale dvije skupine interakcije uglavnom kemijske prirode u kojima dominiraju usmjerene veze i definirane geometrije.<sup>11</sup>

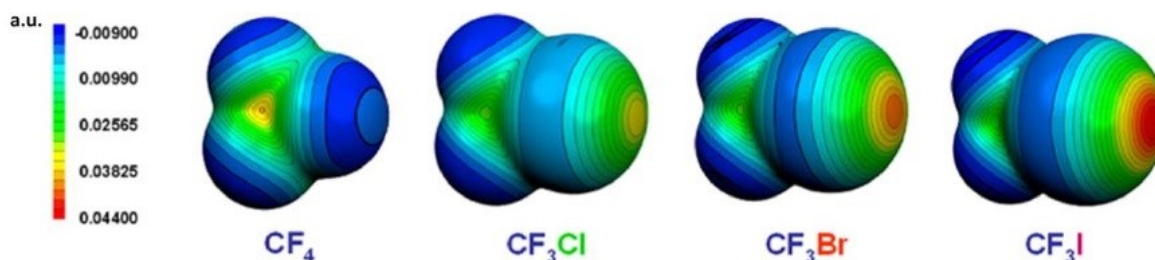
### 2.2.1. Halogenska veza

Halogenska veza može se definirati kao privlačna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnoga dijela halogenoga atoma i nukleofilnoga dijela iste ili druge molekule. Takva međumolekulska interakcija se može prikazati shemom  $R-X\cdots Y$  u kojoj X označava atom halogena, R je atom kovalentno vezan na atom halogena, a Y donor elektrona (slika 1). Atom halogena jest Lewisova kisljina, dok je atom donora Lewisova baza.<sup>14</sup>



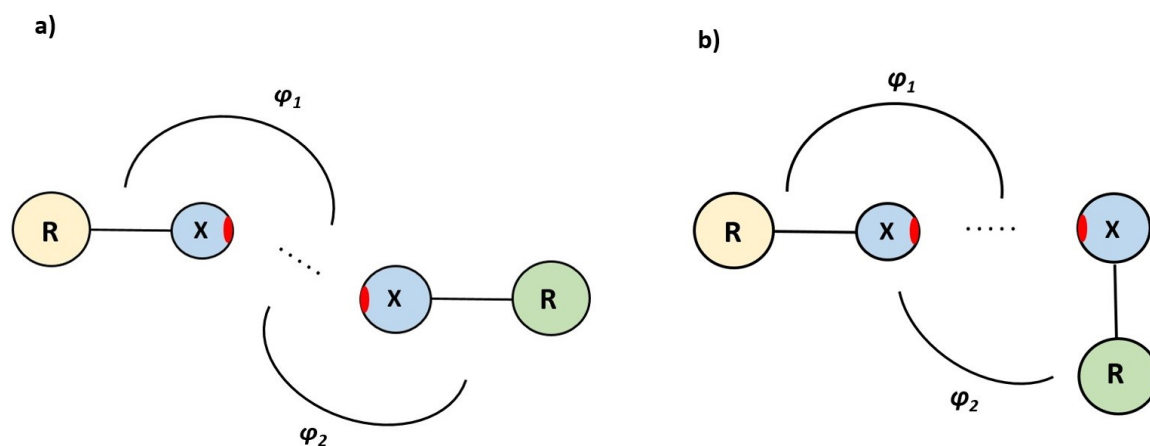
Slika 1. Shema halogenske veze

Kako bi došlo do privlačne interakcije između atoma halogena i nukleofilnog atoma, na atomu halogena mora doći do anizotropne raspodjele elektronske gustoće. To se događa kada se atom halogena kovalentno veže za neki elektronegativni atom. Tada na njemu dolazi do neravnomjerne raspodjele elektronske gustoće te se stvara takozvana  $\sigma$ -šupljina, područje pozitivnog elektrostatskog potencijala. To područje stupa u interakciju sa elektron bogatim atomom (akceptorom halogenske veze) pri čemu nastaje halogenska veza.<sup>15</sup> Pozitivni elektrostatski potencijal ( $\sigma$ -šupljina) nalazi se u ravnini s kovalentnom vezom R–X te na taj način utječe na geometriju veze. Budući da se  $\sigma$ -šupljina nalazi u malom području atoma halogena (slika 3), kut halogenske veze R–X···Y teži kutu od 180°. Posljedično, jakost halogenske veze ovisi o polarizabilnosti atoma halogena kao i o atomu na koji je vezan.<sup>16</sup> Na slici 2. nalazi se primjer raspodjele elektronskog potencijala u molekulama CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br i CF<sub>3</sub>I. Iz slike je vidljivo kako atomi flouora odvlače elektronsku gustoću sa atoma klora, broma i joda te kako se postepeno povećava  $\sigma$ -šupljina. Po tome se da zaključiti da je jod najbolji donor halogenske veze zatim brom pa klor. S druge strane, jakost halogenske veze raste s povećanjem radijusa atoma halogena (Cl < Br < I) jer što je veći radijus atoma lakše ga je polarizirati.<sup>17</sup>



Slika 2. Elektrostatski potencijal u Hartree-ima mapiran na izoplohu elektronske gustoće ( $\rho_{ei} = 0,001$  elektron Bohr<sup>-3</sup>) u molekulama perfluoriranih halogenalkana (CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br, CF<sub>3</sub>I)<sup>17</sup>

U slučaju kada je atom halogena i donor i akceptor halogenske veze tada se radi o međuhalogenom kontaktu tipa II a međuhalogeni kontakti mogu biti tipa I ili tipa II (slika 3).<sup>18</sup> Interakcija tipa I javlja se kao posljedica gustog pakiranja molekula u kristalu. Bliski kontakt je ostvaren zbog smanjenog odbijanja između polariziranih atoma halogena pod utjecajem rasporeda molekula u kristalu. Međuhalogeni kontakt tipa II je halogenska veza gdje je prisutna privlačna interakcija između elektrofilnoga dijela jednog halogenoga atoma i nukleofilnoga dijela drugog halogenog atoma.<sup>19,20</sup>



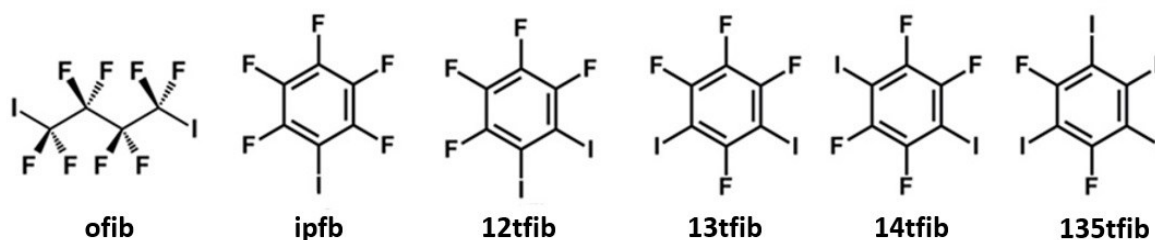
Slika 3. Međuhalogeni kontakti: a) tipa I ( $\varphi_1 \approx \varphi_2$ ) i b) tipa II ( $\varphi_1 = 180^\circ - 140^\circ$ ,  $\varphi_2 = 80^\circ - 120^\circ$ )

### 2.2.2. Donori halogenske veze

Zbog porasta istraživanja halogenske veze u kristalnom inženjerstvu, raste i broj poznatih donora halogenske veze. Donori halogenske veze mogu sudjelovati u nastajanju jedne (monotopični donori) ili više (politopični donori) halogenskih veza ovisno o broju atoma halogena koji se nalaze na molekuli donora i o afinitetu donorske skupine. To ne znači da donor s većim brojem atoma halogena stvara više veza, štoviše pokazalo se suprotno. Prilikom stvaranja halogenske veze između donora i akceptora dolazi do djelomičnog prijenosa naboja što utječe na raspodjelu elektronske gustoće u molekuli donora. Na taj način dolazi do smanjenja  $\sigma$ -šupljine što dovodi do smanjenja afiniteta za stvaranje novih veza.<sup>19</sup> Kao donori halogenske veze najčešće se koriste raznovrsni alifatski i aromatski spojevi s polariziranim atomom halogena te dvoatomne molekule halogenih elemenata. U posljednje vrijeme kao donori halogenske veze koriste se koordinacijski spojevi s halogenim atomom na periferiji liganda. Alifatski i aromatski donori se mogu podijeliti na halogenalkane, halogenalkene, halogenalkine, halogenarene te perfluorirane halogenalkane i perfluorirane halogenarene.<sup>21,22</sup>

Najzastupljeniji donori halogenske veze jesu perfluorirani halogenalkani i perfluorirani halogenareni. Zbog prisutnosti flouora koji jako polarizira atome koji se nalaze u njegovoj blizini dolazi do povećanja  $\sigma$ -šupljine na halogenim atomima. Ova skupina donora je slabo reaktivna i stabilna u uobičajenim uvjetima kokristalizacije što ih čini idealnim donorima halogenske veze. Najčešće korišteni donori halogenske veze jesu konstitucijski izomeri dijodtetrafluorobenzena, tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**) i tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), i trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**) te perfluorirani halogenalkani jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i oktafluor-1,4-dijodbutan (**ofib**).

Konstruktivski izomeri **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** sadrže dva atoma joda kao i **ofib**, oni mogu biti ditopični donori halogenske veze. Donor **135tfib** sadrži tri atoma joda prema tome može biti tritopični donor halogenske veze, dok **ipfb** sadrži jedan atom joda pa je on monotopični donor halogenske veze. Navedeni donori halogenske veze prikazani su na slici 4.



Slika 4. Primjeri donora halogenske veze

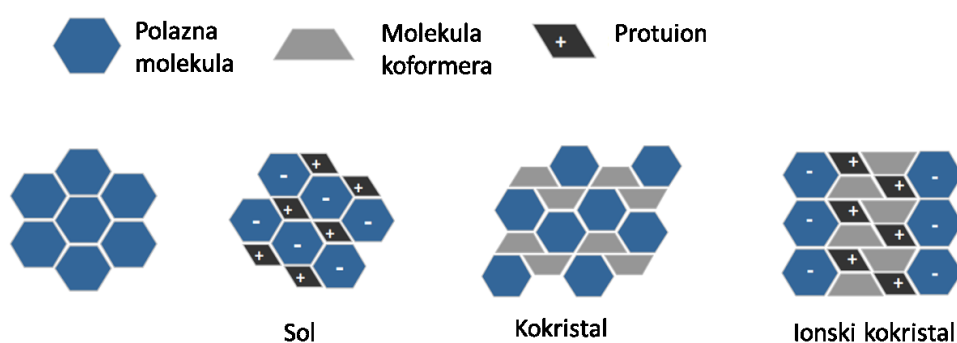
### 2.2.3. Akseptori halogenske veze

Akseptori halogenske veze mogu biti atomi, ioni, neutralne ili nabijene molekule te fragmenti koji djeluju kao Lewisove baze odnosno kao donori elektrona. Bolji akseptori halogenske veze bit će Lewisove baze kojima odgovara niža vrijednost  $pK_b$  dok će donori halogenske veze biti Lewisove kiseline kojima odgovara niža  $pK_a$  vrijednost.<sup>23</sup> Kao akseptori halogenske veze najčešće se koriste atomi koji imaju slobodan elektronski par (O, N, S, Se, Cl, Br, I, P), ioni ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) ili  $\pi$ -sustavi u alkenima, alkinima i arenima.<sup>24</sup> Koordinacijski spojevi također se ubrajaju u dobre akseptore halogenske veze. Atom akseptora se može nalaziti na periferiji koordinacijskog spoja, a može biti i vezan na metalni centar. Pretragom baze podataka CSD utvrđeno je kako je atom kisika najčešći akseptor halogenske veze, a zatim slijede atomi dušika, sumpora, selenija i fosfora.<sup>25</sup>

## 2.3. Višekomponentni kristali

Molekulski kristali su tvari građene od neutralnih ili nabijenih molekula koje su međusobno povezane međumolekulskim interakcijama<sup>4</sup>, a mogu se podijeliti na jednokomponentne ili višekomponentne kristale. Jednokomponentni kristali građeni su od jedne molekulske vrste dok se u višekomponentnim sustavima mogu nalaziti dvije ili više različitih molekulskih vrsta.<sup>3,26</sup> Višekomponentni kristali se mogu podijeliti u tri glave skupine: kokristale, solvate i soli.

Kokristali su višekomponentni sustavi koji su sastavljeni od dvije ili više različitih molekulskih komponenti u određenom stehiometrijskom omjeru, a koji sastavom ne odgovaraju solvatima ili jednostavnim solima.<sup>27</sup> Pojam „kokristal“ su uveli M. C. Etter i suradnici 90-ih godina za opis molekulskih kristala koji sadrže više od jedne kemijske vrste.<sup>28</sup> Posljednjih dvadesetak godina javlja se velik interes za istraživanje kokristala kao jedne od opcija ugađanja fizikalnih i kemijskih svojstava kristala poput topljivosti i termičke stabilnosti te optičkih, električnih ili magnetskih svojstva. Nadalje, s obzirom na vrstu koformera, postoje i ionski kokristali koji se sastoje od neutralnih i ionskih jedinica. Slika 5 prikazuje shematski prikaz sastava soli, kokristala i ionskih kokristala.

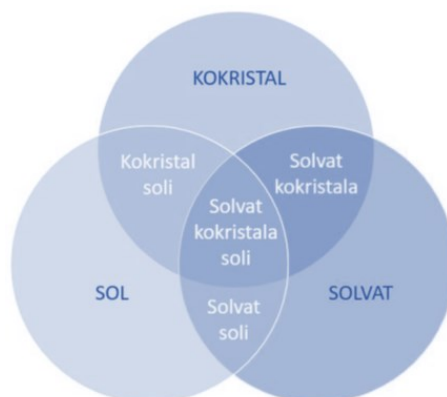


Slika 5. Shematski prikaz strukture soli, kokristala i ionskih kokristala

Solvati su kristalni spojevi koji su sastavljeni od dvije ili više neutralnih molekula koje se nalaze u istoj jediničnoj ćeliji. Solvati u svojoj kristalnoj strukturi sadrže uglavnom kristalizirane molekule otapala.

Soli su višekomponentni sustavi čije su građevne jedinice ioni ili nabijeni atomi/molekule. Glavna razlika između kokristala i soli je ta što kod kokristala ne dolazi do prijenosa protona između kiseline i baze kao što je slučaj sa solima.<sup>29</sup>

Ove tri glavne skupine višekomponentnih sustava mogu se međusobno kombinirati što rezultira mnoštvom novih višekomponentnih sustava (slika 6). Tako molekule otapala mogu stupiti u interakciju sa kokristalima čime nastaje solvat kokristala. Ukoliko se molekule otapala ugrade u kristalnu strukturu soli tada nastaje solvat soli. Interakcijom kokristala kao neutralnih molekula sa solima nastaju posebna vrsta kokristala koju nazivamo ionski kokristali.<sup>30,31,32</sup>



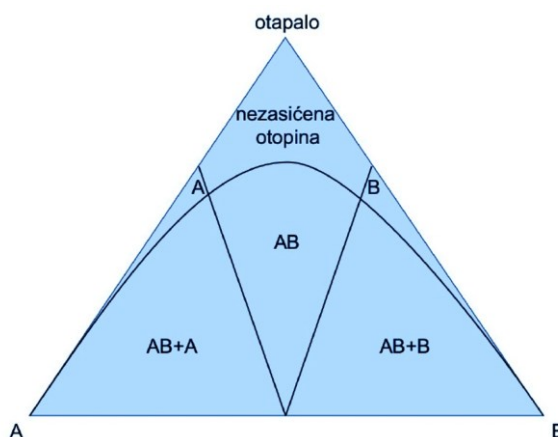
Slika 6. Shematski prikaz podjele višekomponentnih sustava

### 2.3.1. Sinteza kokristala iz otopine

Sinteza kokristala iz otopine jedna je od najčešće korištenih metoda pripreme jediničnih kokristala odgovarajuće dimenzije i kvalitete. Nastali kokristali pogodni su za difrakcijsku karakterizaciju čime se dobivaju podaci o strukturi kokristala.

Iako se na prvu čini dosta jednostavna, kristalizacija kokristala iz otopine je metoda koja je dosta zahtjevna. Već na početku potrebno je odabrati otapalo u kojem će se otopiti svi reaktanti budući da imamo višekomponentni sustav. Nadalje, zbog različite topljivosti pojedinih komponenti u sustavu može doći do izdvajanja faza stoga je najbolje odabrati otapalo ili smjesu otapala u kojem su reaktanti podjednako topljivi. Da bi došlo do kristalizacije potrebno je dobiti prezasićenu otopinu kako bi se mogli dobiti željeni kristali kokristala. Na kraju, da bi došlo do kristalizacije kokristala potrebno je postići prezasićeno stanje u odnosu na kokristal. To se može postići na tri načina: isparavanjem otapala, hlađenjem otapala ili dodatkom protuotapala.<sup>33,34,35</sup>

Dobivanje kokristala metodom kristalizacije iz otopine može se opisati pomoću dvokomponentnog faznog dijagrama (slika 7) koji sadrži molekulu A i molekulu B kao reaktante. Na dijagramu postoji točka u kojoj pri određenoj koncentraciji iz otopine kristaliziraju kokristal AB i molekula A. Također postoji i druga točka pri čijoj koncentraciji kristalizira kokristal AB i molekula B. Između te dvije točke nalazi se područje u kojem je kokristal manje topljiv od molekule A i molekule B te u tom slučaju dolazi kristalizacije samo kokristala AB.



Slika 7. Prikaz dijagrama topljivosti kokristala. A – kristalizira samo molekula A, B – kristalizira samo molekula B, AB+A – kristaliziraju kokristal AB i molekula A, AB+B – kristaliziraju kokristal AB i molekula B, AB – kristalizira samo kokristal AB.

### 2.3.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemija je grana kemije koja se bavi kemijskim i fizikalno-kemijskim transformacijama tvari u svim agregacijskim stanjima uz pomoć mehaničke energije. Definiciju mehanokemije dao je Heinicke 1984. godine i danas je široko primijenjena.<sup>36</sup> Mehanokemijska sinteza danas je sve popularnija tehnika za sintezu krutina. Zbog brzine i efikasnosti same sinteze pogodna je za pripravu anorganskih i organskih tvari. Također, koristi se za pripravu koordinacijskih spojeva kao i za sintezu polimera kao što su metaloorganske mreže.<sup>37</sup> Jedna od vrsta mehanokemijske sinteze jest takozvana *one-pot* sinteza odnosno sinteza u jednom koraku. Ona se koristi za složenije procese u kojima se u jednom mehanokemijskom eksperimentu dolazi do stvaranja liganda, koordiniranje tog liganda na metalni centar i nastajanje supramolekulskih interakcija s drugom molekulom.<sup>38</sup>

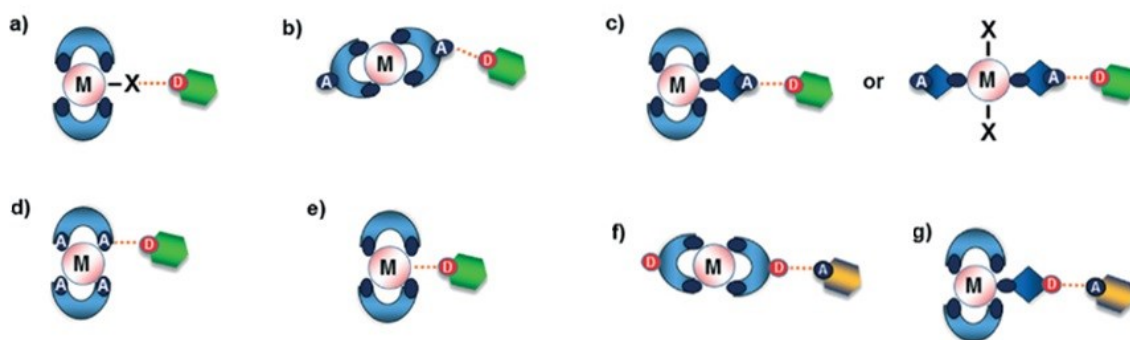
Mehanokemijska sinteza se može provesti na više načina, ručnim mljevenjem u tarioniku, mljevenjem u kugličnom mlinu, mljevenje u planetarnom mlinu, ekstruderu itd. Ručno mljevenje nije pouzdana metoda jer uvelike ovisi o osobi koja izvodi eksperiment, ishod eksperimenta može varirati prilikom ponavljanja eksperimenta te je fizički zahtjevno ukoliko sinteza traje duže vrijeme.<sup>39</sup> Zbog toga se puno češće koriste kuglični mlinovi koji se mogu podijeliti na vibracijske i planetarne mlinove. Kod vibracijskog mlina posudice u kojima se nalaze kuglice se stavljaju horizontalno. Vibracijom posudica kuglice idu lijevo-desno određenom frekvencijom te tako usitnjavaju i miješaju reaktante. Kod planetarnog mlina posudice se stavljaju vertikalno, a mljevenje se postiže kružnim gibanjem posudica u kojima u također prisutne kuglice. Gibanjem kuglica oko centra mlina i rotacijom posudica oko svoje osi omogućava se usitnjavanje i miješanje reaktanata. Posudice mogu biti napravljene od različitog



materijala i veličine. Volumen posudica najčešće je 5 mL ili 10 mL. Kuglice mogu biti različitog promjera i mase, a mogu biti napravljene od različitog materijala poput teflona, bakra, čelika itd. Osim odabira posudica i kuglica, parametri koji se mogu mijenjati u mehanokemijskoj sintezi su: vrijeme same sinteze, temperatura, frekvencija te otapalo i volumen otapala koji se dodaje u reakcijsku smjesu. Mljevenje se može odvijati bez prisustva kapljevine (engl. *Neat Grinding* (NG)), mljevenje potpomognuto cijepljenjem reakcijske smjese kristalnom formom željenog produkta (engl. *Seeding Assisted Grinding* (SEAG)), mljevenje uz prisustvo kapljevine (engl. *Liquid Assisted Grinding* (LAG)), mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *Ion and Liquid Assisted Grinding* (ILAG)).<sup>36,40</sup> Velika prednost mehanokemijske sinteze u odnosu na sintezu u otopini je znatno manja upotreba otapala što je čini ekološki prihvatljivom sintezom. Mehanokemijska sinteza može trajati od nekoliko minuta do nekoliko sati, što je dosta manje u odnosu na sintezu u otopini koja može trajati po nekoliko dana. U većini situacija produkt reakcije nije potrebno dodatno pročišćavati, energetski je prihvatljiva, nusprodukti su rijetki, a iskorištenje je veliko.<sup>39,41</sup>

#### 2.4. Sinteza metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi

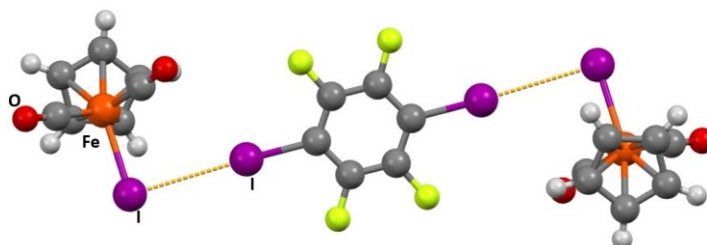
Dizajn metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi se najčešće zasniva na strategijama koje uključuju neutralne koordinacijske spojeve kao akceptore halogenske veze i neutralne organske molekule kao donore (slika 8). Akceptorska mjesta se na koordinacijske spojeve uvode kroz halogenidne, pseudohalogenidne i okso ligande (strategija **a**), dodatkom akceptorskih funkcionalnih skupina na periferiju kelatirajućeg liganda (strategija **b**) ili dodatkom labilnih liganada (strategija **c**). Neki koordinacijski spojevi mogu biti akseptori halogenske veze i bez dodatka dodatnih funkcionalnih skupina. Takav primjer je implementacija kelatirajućih liganada čiji su atomi vezani na metal te su ujedno i akseptori halogenske veze ili samih metalnih iona kao akceptorskih mjesta.<sup>19</sup>



Slika 8. Prikaz strategija za dizajn metaloorganskih kokristala koji se temelje na halogenskoj vezi.<sup>19</sup>

#### 2.4.1. Halogenidi i pseudohalogenidi vezani za metalni centar kao akceptori halogenske veze

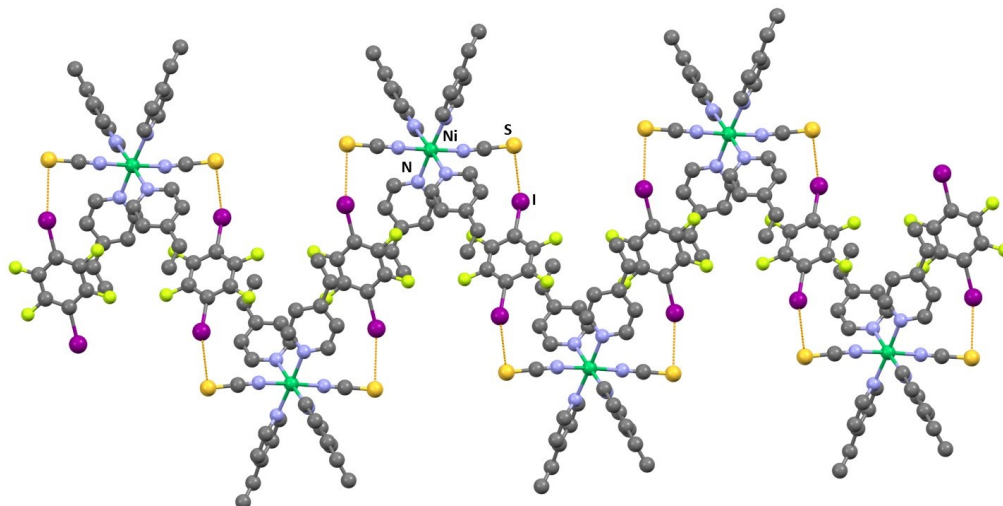
Strategija **a** pokazala se kao vrlo pouzdana metoda u sintezi metaloorganskih kokristala koja uključuje halogenidne ligande kao akceptore halogenske veze. Torubaev i suradnici su sintetizirali niz kokristala s **14fib** i koordinacijskim spojem željeza na koji je koordiniran ciklopentandienilni prsten te dvije karbonilne skupine [Fe(Cp)(CO)<sub>2</sub>I] (slika 9). Pokazalo se kako halogenska veza nastaje isključivo između atoma joda i halogenidnog liganda, bez obzira na prisutnost karbonilne skupine vezane ne atom željeza.<sup>42</sup>



Slika 9. Prikaz motiva povezivanja halogenskim vezama u spoju [Fe(Cp)(CO)<sub>2</sub>I].<sup>42</sup> Halogenske veze označene su narančastom bojom.

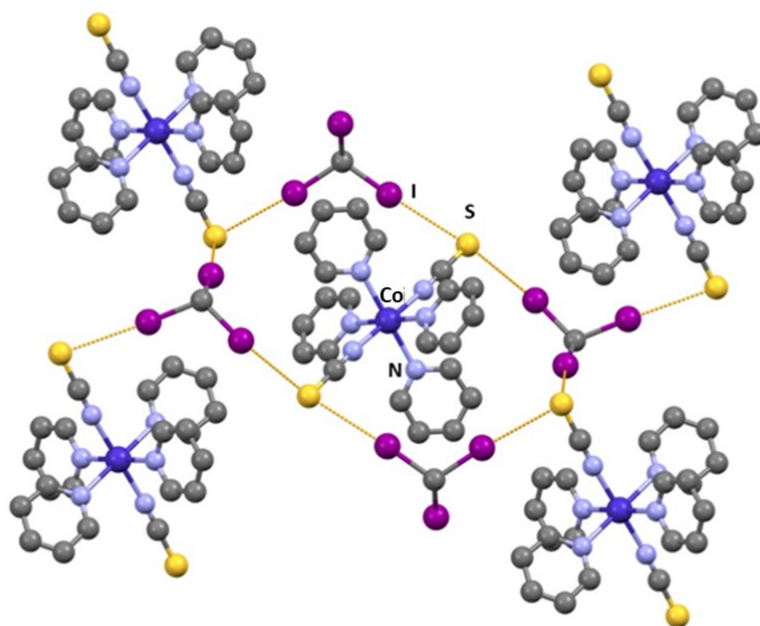
Osim halogenidnih liganada, pokazalo se da pseudohalogenidni ligandi vezani za metalni centar predstavljaju jako dobre akceptore halogenske veze. Pretragom baze podataka s motivom najčešće korištenih pseudohalogenidnih liganada koordinacijskih spojeva (-CN, -NC, -SCN, -NCS, -OCN I -NCO) ukupno je pronađeno 157 kristalnih struktura u kojima pseudohalogenidni ligandi stvaraju halogensku vezu u metaloorganskim koordinacijskim spojevima. Tiocijanatna funkcionalna skupina je jedan od primjera pseudohalogenidnog liganda, a izuzetno je zanimljiva zbog mogućnosti koordinacije na metalni centar preko različitih atoma. Koordinacijom preko atoma dušika (izotiocijanatni ligand) atom sumpora može poslužiti ako

akceptor halogenske veze, dok u obrnutom slučaju (tiocijanatni ligand) atom dušika postaje potencijalan akceptorski atom. Jedan od takvih primjera je kokristal bis(izotiocijanato)-tetrakis(4-vinilpiridin)-nikla(II) i **14tfib** čiju su strukturu objavili Englert i suradnici (slika 10). U kokristalu dolazi do stvaranja halogenske veze između atoma sumpora izotiocijanatnog liganda i atoma joda perhalogeniranog benzena pri čemu se ostvaruje motiv lanaca.<sup>43</sup>



Slika 10. Prikaz stvaranja cik-cak lanca u strukturi kokristala bis(izotiocijanato)-tetrakis(4-vinilpiridin)-nikla(II) i **14tfib**.<sup>43</sup> Halogenske veze označene su narančastom bojom, a vodikovi atome su izostavljeni zbog boljeg prikazan strukture.

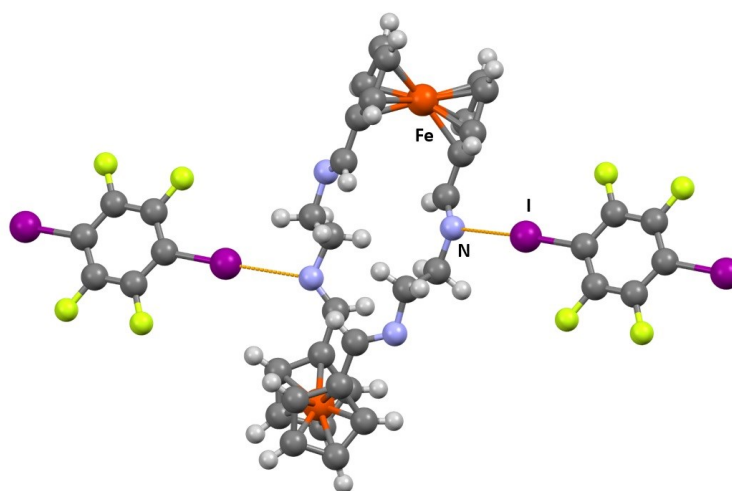
Jedan od prvih metaloorganskih kokristala u kojem je pseudohalogenidni ligand akceptor halogenske veze objavljen je 1980. godine. Riječ je o kokristalu jodoforma i kobaltovog metalnog kompleksa, trans-bis(izotiocijanato) tetrakis(piridin)kobalta(II). U ovom metaloorganskom kokristalu halogenska veza se ostvaruje između atoma joda jodoforma i atoma sumpora izotiocijanatne skupine (slika 11).<sup>44</sup>



Slika 11. Prikaz motiva povezivanja halogenskim vezama u strukturi kokristala trans-bis(izotiocijanato) tetrakis(piridin)kobalt(II) i jodoforma.<sup>44</sup> Halogenske veze označene su narančastom bojom, a vodikovi atomi su izostavljeni zbog boljeg prikaza strukture.

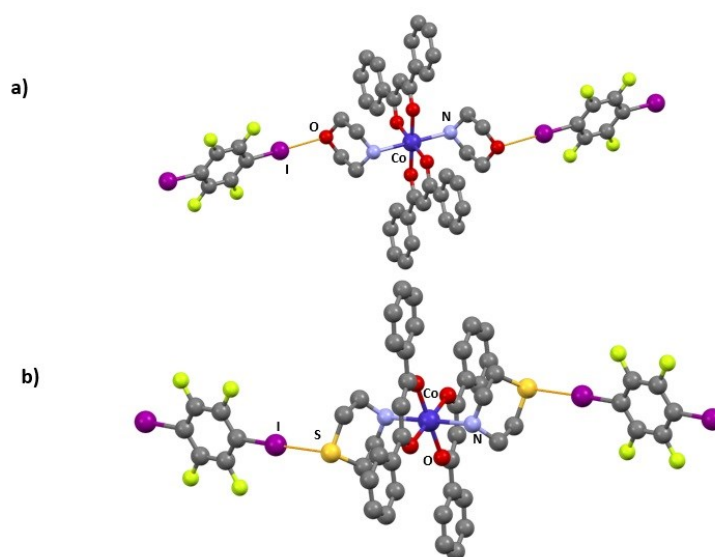
#### 2.4.2. Ostale strategije dizajna metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi

Strategija **b** je široko primijenjena za pripremu metaloorganskih kokristala u kojima su akceptori halogenske veze smješteni na periferiji kelatirajućeg liganda. Strategiju su među prvima predstavili Schöllhorn i suradnici koji su koristili bis(ferocenil)tetraazaferocenofan kao akceptor halogenske veze s donorom **14tfib** (slika 12).<sup>45</sup>



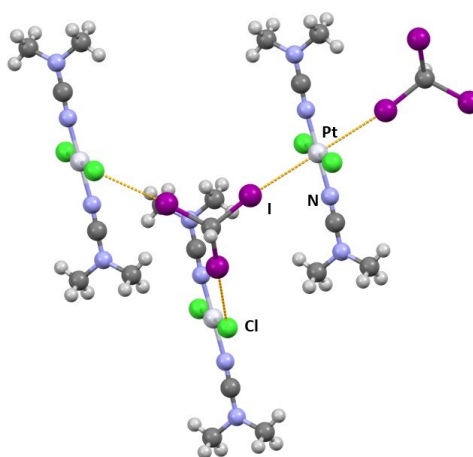
Slika 12. Prikaz motiva povezivanja halogenskim vezama između atoma joda i atoma dušika na periferiji liganda. (refkod ISAHUF).<sup>45</sup> Halogenske veze označene su narančastom bojom.

Strategija **c** uključuje slabo vezane ligande kao akceptore halogenske veze. Glavni izazov u njihovoj izvedbi leži u prilagodbi sintetskog postupka jer u otopini vrlo lako može doći do raspada koordinacijskog spoja zbog gubitka liganda te kokristalizacije donora sa slobodnim ligandom. Ovu strategiju prvi su proveli Friščić i suradnici prilikom planirane kokristalizacije kompleksa nikla(II) i kobalta(II) s morfolinskim i tiomorfolinskim ligandima kao akceptorima halogenske veze. (slika 13). U oba kokristala ligandi koordiniraju metalni atom preko atoma dušika ostavljajući atom kisika ili sumpora slobodnim za stvaranje halogenske veze s molekulom donora (**14tfib**).<sup>46</sup>



Slika 13. Prikaz strategije **2c** u metloorganskim kokristalima a) QUQXOQ i b) QUQXIK<sup>46</sup>

Strategija **e** uključuje sustave u kojima je akceptor halogenske veze metalni centar, a prvi put je opisana u radovima Kukushkina i suradnika.<sup>47</sup> Na prvi pogled ta strategija izgleda neobično jer bi pozitivno nabijeni metalni centar trebao biti u interakciji sa  $\sigma$ -šupljinom halogenog atoma koja ima pozitivni elektrostatski potencijal. Međutim, istraživanje je pokazalo da neki prijelazni metali pokazuju akceptorska svojstva prilikom interakcija s donorom halogenske veze. Kukushkin i suradnici su istraživali *trans*-dikloro i dibromo platina(II) komplekse s dialkilkcijanidamidnim ligandima i jodoformom kao donor halogenske veze. Istraživanje je pokazalo da uz očekivanu halogensku vezu I...I nastaje i halogenska veza I...Pt s metalnim centrom kao akceptorom što je potvrđeno kvantno-kemijskim izračunima (slika 14).<sup>47</sup>



Slika 14. Prikaz halogenske veze između atoma joda jodoforma i metalnog centra (halogenska veza naznačena je narančastom bojom).<sup>47</sup>

## 2.5. Pretraga baze podataka CSD

Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD, verzija 5.43, studeni 2021) u siječnju 2023. godine sadržavala je više od 1,1 milijuna skupova podataka o kristalnim i molekularnim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rendgenskoga i neutronskega zračenja u jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom rendgenskoga zračenja na praškastim uzorcima.<sup>48</sup> Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest* uz uvjete da su 3D koordinate atoma određene i da u strukturi ne smije biti pogrešaka.

Provedena je pretraga baze prema strukturnim formulama spojeva s kojima su provedeni kokristalizacijski eksperimenti u ovom diplomskom radu. Prilikom pretraživanja korištena su specifična ograničenja za geometriju međumolekulske interakcije, kako bi kao rezultat pretraživanja prikupili samo skupove podataka u kojima je prisutna halogenska veze. Prisutnost halogenske veze utvrđena je u onim podacima u kojima je udaljenost između dva atoma, koji su u kontaktu, kraća od sume van der Waalsovog radijusa te je kut između  $R-X\cdots Y$  ( $X$  = atom halogena) između  $140^\circ$  i  $180^\circ$ .

### 2.5.1. Pretraga baze podataka po motivu $R-X\cdots Y$

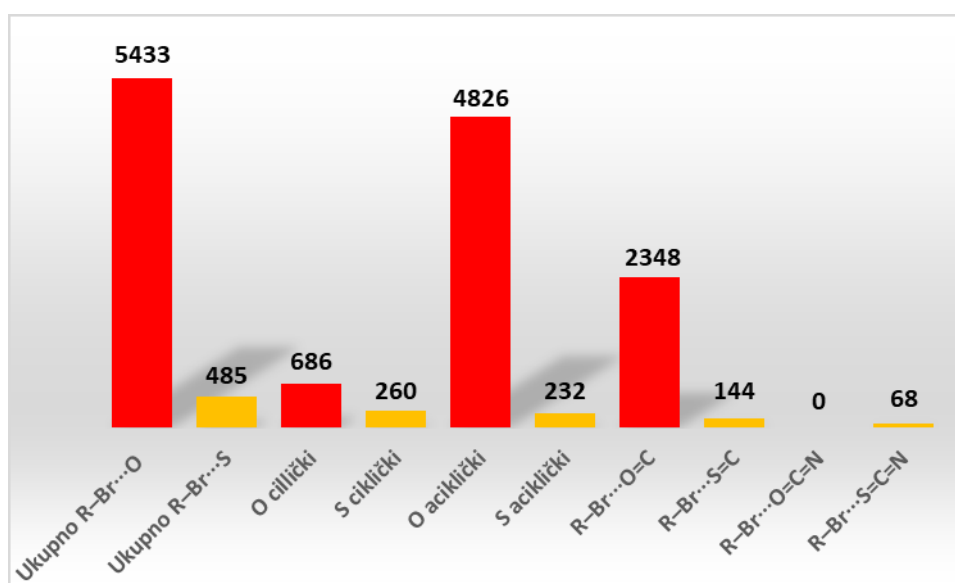
S obzirom da je cilj ovo diplomskog rada bio ispitati potencijal izocijanatne skupine kao akceptora halogenske veze, baza je najprije bila pretražena s motivom koordinacijskih spojeva

koji sadrže pesudohalogenidne ligande kao akceptore halogenske veze. Najviše skupova podataka bilo je prikupljeno za izotiocijanatni ligand, dok za izocijanatni ligand nije pronađen niti jedna struktura. S obzirom da su u tim spojevima akceptorski atomi sumpor, odnosno kisik, napravljena je općenita statistika za navedene atome kao akceptore halogenske veze.

Baza podataka pretražena je po motivu  $R-X\cdots Y$ , gdje R označava atom dušika, ugljik, broma ili joda na koji je vezan atom broma ili joda. Valja napomenuti ako je donor halogenske veze jod, onda je R dušik, kisik ili jod, a ako je donor brom onda je R dušik, ugljik ili brom. Y označava atom akceptora halogenske veze koji je u ovoj pretrazi atom kisika ili sumpora.

Pretragom baze podataka po motivu  $R-Br\cdots O$  dobiveno je 5433 skupa podataka u kojima je atom kisika dio cikličkog fragmenta u 12,4% slučajaja, a u 87,6% slučajaja je dio acikličkog fragmenta. Motiv  $R-Br\cdots S$  pojavljuje se znatno manje u odnosu na prethodni motiv. Pronađeno je 485 skupova podataka od kojih je u 52,8% slučajaja sumpor dio cikličkog fragmenta, a u 47,2% slučajaja je dio acikličkog fragmenta.

Sljedeći motivi koji su istraženi jesu motiv  $R-Br\cdots O=C$  koji se pojavljuje u 2348 skupova podataka, motiv  $R-Br\cdots O=S$  koji se pojavljuje u 144 skupova podataka, motiv  $R-Br\cdots S=C=N$  koji se pojavljuje u 68 skupova podataka. Kao što je prethodno spomenuto, za motiv  $R-Br\cdots O=C=N$  nije pronađena niti jedna struktura. Slika 15. prikazuje rezultate pretrage baze za motive u kojima je atom broma donor halogenske veze, a atomi kisika i sumpora su akceptori halogenske veze.

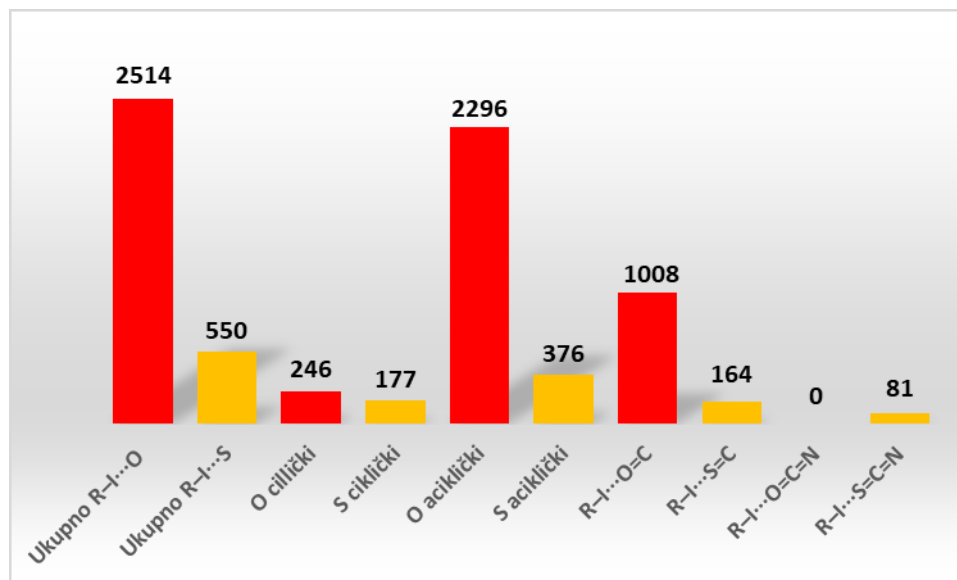


Slika 15. Brojnost podataka pohranjenih u CSD bazi podataka u kojima je atom brom donor halogenske veze, a atomi kisika i sumpora su akceptori halogenske veze.

U slučaju pretrage baze s motivom  $R-I\cdots O$  pronađeno je 2514 skupova podataka. Kako bi detaljnije istražili atom kisika kao akceptora halogenske veze, pretražena je baza gdje se kisik pojavljuje u cikličkim i acikličkim fragmentima. U 9,7% slučajeva atom kisika je dio cikličkog fragmenta, a u čak 90,3% slučajeva je dio acikličkog fragmenta.

Ista pretraga učinjena je za atom sumpora kao akceptora halogenske veze. Motiv  $R-I\cdots S$  se pojavljuje 550 što je u odnosu na kisik skoro pet puta manje. U 32% slučajeva atom sumpora je dio cikličkog fragmenta, a u 68% slučajeva je dio acikličkog fragmenta.

Sljedeći motivi koji su istraženi jesu motiv  $R-I\cdots O=C$  koji se pojavljuje u 1088 skupova podataka, motiv  $R-I\cdots O=S$  koji se pojavljuje u 164 skupova podataka, motiv  $R-I\cdots S=C=N$  koji se pojavljuje u 24 skupova podataka. Za motiv  $R-I\cdots O=C=N$  nije pronađena niti jedna struktura. Slika 16. prikazuje rezultate pretrage baze za motive u kojima je atom joda donor halogenske veze, a atomi kisika i sumpora su akceptori halogenske veze.



Slika 16. Brojnost podataka pohranjenih u CSD bazi podataka u kojima je atom joda donor halogenske veze, a atomi kisika i sumpora su akceptori halogenske veze.

### 2.5.2. Pretraga baze podataka prema odabranim donorima halogenske veze

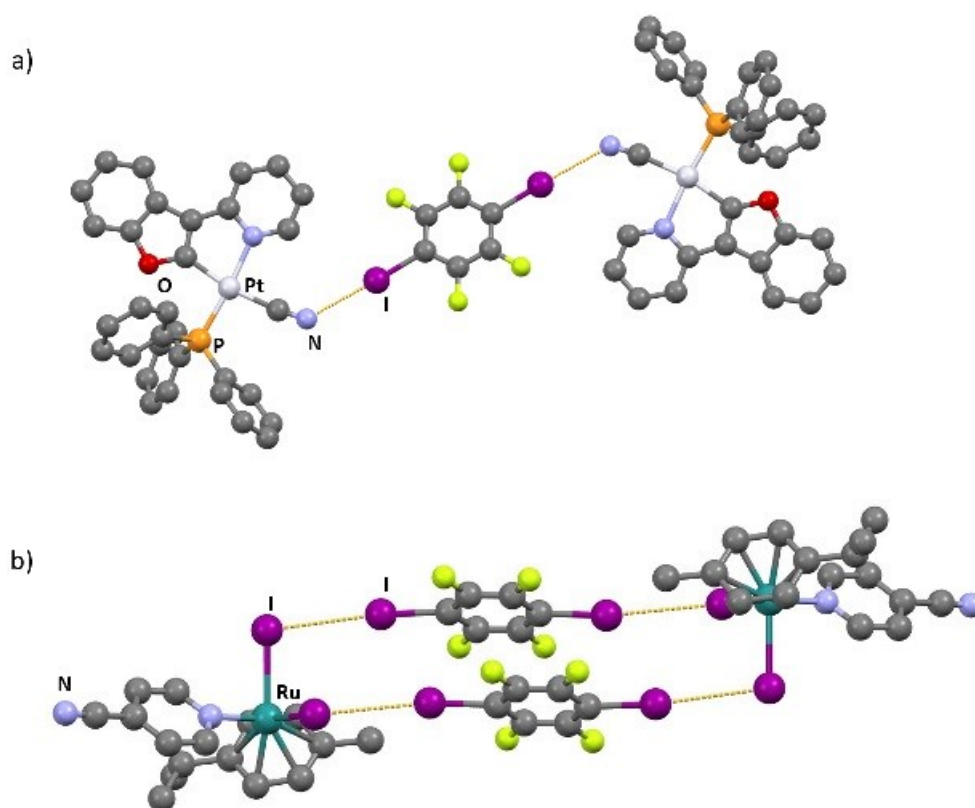
U ovom diplomskom radu kao donori halogenske veze odabrani su tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**) i pentafluorjodbenzen (**ipfb**). Pretragom baze podataka s motivom navedenih donora koji ostvaraju halogensku vezu s atomima dušika, kisika, sumpora i svih halogenih elemenata dobiveno je ukupno 1355 skupova podataka. U tablici 1. nalazi se prikaz



učestalosti pojavljivanja pojedinih donora halogenske veze. Slika 17. prikazuje primjere kokristala s nekim od navedenih donora halogenske veze.

Tablica 1. Prikaz broja struktura za odbrane donore halogenske veze

Donor	Akceptori			Ukupno
	O	N	S	
<b>ipfb</b>	9	43	8	120
<b>12tfib</b>	24	55	20	112
<b>13tfib</b>	16	51	11	112
<b>14tfib</b>	172	326	63	679
<b>135tfib</b>	97	142	131	332



Slika 17. Prikaz kristalne strukture a) MIRJOP u kojoj **14tfib** stvara halogensku vezu s atomom kisika <sup>48</sup> i b) NUBSOV u kojem **14tfib** stvara halogensku vezu s atomom joda. <sup>42</sup> U oba slučaja halogenska veza je naznačena narančastom bojom.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

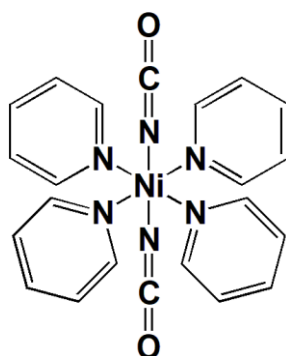
Sva otapala i polazne tvari za sintezu i kristalizaciju su korištene bez prethodnog pročišćavanja. Popis korištenih kemikalija, njihovih proizvođača i relativnih molekulskih masa prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Prikaz korištenih kemikalija, njihovih proizvođača i relativnih molekulskih masa

Kemijski spoj	Proizvođač	Relativna molekulska masa
1,2-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,3,5-trijodtrifluorbenzen	Apollo Scientific	509,77
1,3-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
1,4 dioksan	Sigma-Aldrich	88,11
1,4-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87
2-propanol	Merck	60,10
Aceton	T.T.T.	58,08
Acetonitril	LACH NER	41,05
Dietileter	J. T. Baker	74,12
Diklormetan	Carlo Erba	84,93
DMF	Fisher Scientific	73,09
Etanol	GRAM-MOL	46,07
Kloroform	Kemika	119,38
KNCO	Merck	81,11
Metanol	GRAM-MOL	32,04
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Kemika	290,79
Nitrometan	Thermo Scientific	61,04
Pentafluorjodbenzen	Apollo Scientific	293,96
Piridin	Kemika	79,10
Tert-butanol	Kemika	74,12

### 3.2. Priprava koordinacijskog spoja Ni(II)

Koordinacijski spoj tetrakis(piridin)bis(cianato-*N*)nikal(II) (slika 18) pripremljen je sintezom u otopini tako da je 1,46 g (0,005 mol)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  otopljeno u 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  i pomiješano s otopinom KNCO pripremljenom otapanjem 0,81 g spoja u 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , nakon čega je u smjesu dodano još 2 mL DMF. U nastalu otopinu je zatim postepeno dodana smjesa piridina i vode u omjeru 1:1 ( 2,5 mL : 2,5 mL) uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon 30 minuta miješenja dobiven je plavi praškasti talog koji se profiltriran uz sniženi tlak. Dobiveni talog je još dodatno ispran s 5% otopinom piridina.<sup>49</sup> Nastali talog je okarakteriziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i utvrđeno je da je dobiven piridinski solvat koordinacijskog spoja. Izolirano je 2,21 g solvata koordinacijskog spoja uz iskorištenje od 72%.

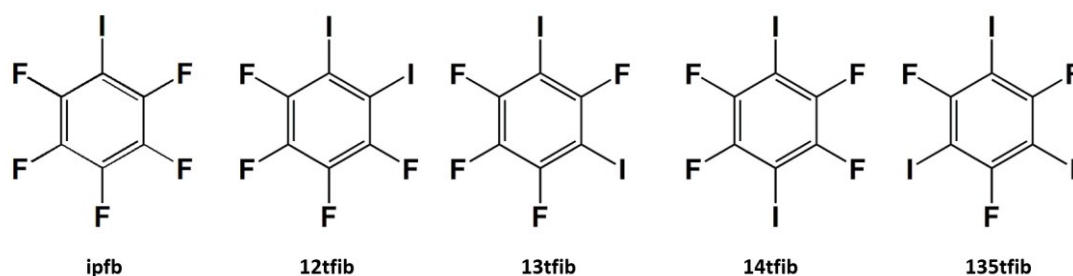


Slika 18. Shema sintetiziranog koordinacijskog spoja nikla(II)

### 3.3. Priprava kokristala

#### 3.3.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala koordinacijskog spoja nikla(II) s perhalogeniranim benzenima provodila se u kugličnom mlinu *Retsch MM200* koristeći metodu mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG). Za kokristalizaciju korišteni su komercijalno dostupni donori halogenske veze: tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**) i pentafluorjodbenzen (**ipfb**). Molekulske strukture perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane su na slici 19.



Slika 19. Prikaz struktura perhalogeniranih benzena

Ukupna masa reaktanata korištena za sintezu bila je 100 mg, dok je omjer koordinacijskog spoja nikla(II) i pojedinih donora halogenske veze iznosio 1 : 1. Sinteza se odvijala u teflonskim posudicama volumena 5 mL s dvije male kuglice obložene teflonom promjera 5 mm. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, a trajanje sinteze je ugađano s obzirom na rezultate mljevenja. Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze kompleksa  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu\text{L}$	Otapalo	V / $\mu\text{L}$	t / min
$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$	12tfib	1:1	53,38 mg	46,62 mg	EtOH	15	30
		1:1	53,38 mg	46,62 mg	EtOH	15	60
		1:1	36,39 mg	63,61 mg	EtOH	15	60
		1:1	36,39 mg	63,61 mg	NTM	15	60
		1:2	36,39 mg	63,61 mg	EtOH	15	30
		1:2	36,39 mg	63,61 mg	ACT	15	60
		1:2	36,39 mg	63,61 mg	ACT	15	30
		1:2	36,39 mg	63,61 mg	/	/	30
		1:2	36,39 mg	63,61 mg	ACT	15	30
	1:2	36,39 mg	63,61 mg	/	/	30	
14tfib	1:1	53,38 mg	46,62 mg	EtOH	15	30	

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	V / $\mu$ L	t / min
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub>	14tfib	1:1	53,38 mg	46,62 mg	EtOH	15	60
		1:1	59,8 mg	40,2 mg	EtOH	15	30
	13tfib	1:1	53,38 mg	17 $\mu$ L	EtOH	15	30
	135tfib	1:1	47,49 mg	52,51 mg	EtOH	15	30
	ipfb	1:1	60,90 mg	39,10 $\mu$ L	EtOH	15	30

### 3.3.2. Priprava kokristala sintezom u otopini

Sinteza u otopini provedena je u svrhu priprave jediničnih kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II). Kristalizacija kokristala metodom isparavanja otapala provedena je miješanjem koordinacijskog spoja nikla(II) i donora halogenske veze ( $n$  (kompleks) :  $n$  (donor) = 1 : 1)). Tako priređene otopine ostavljene su na sobnoj temperaturi te su produkti dobiveni uslijed isparavanja otapala. Pokusi kristalizacije provedeni su uz uporabu različitih vrsta otapala te smjese otapala pri čemu je korišten različit volumen otapala. Eksperimentalni podaci za kristalizaciju kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II) prikazani su u tablicama 4. – 8.

Tablica 4. Eksperimentalni podaci sinteze kokristala Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub> i 12tfib u otopini

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub>	12tfib	1:1	10 mg	9 mg	MeOH	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	EtOH	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Aceton	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	ACN	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Dioksan	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	2-propanol	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Propanol	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	DKM	5 mL

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
<b>Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub></b>	<b>12tfib</b>	1:1	10 mg	9 mg	Kloroform	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Tert-butanol	5 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : ACT ( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : DEE( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : EtOH ( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : DKM( 1:1)	4 mL

Tablica 5. Eksperimentalni podaci sinteze kokristala **Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>** i **13tfib** u otopini

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
<b>Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub></b>	<b>13tfib</b>	1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	MeOH	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	EtOH	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	Aceton	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	ACN	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	Dioksan	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	2-propanol	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	Propanol	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	DKM	5 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	Kloroform	3 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	Tert-butanol	5 mL
1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	MeOH : ACT( 1:1)	4 mL		

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
$\text{Ni(py)}_4(\text{NCO})_2$	13tfib	1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	MeOH : DEE( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	MeOH: EtOH ( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	3,4 $\mu$ L	MeOH : DKM( 1:1)	4 mL

Tablica 6. Eksperimentalni podaci sinteze kokristala  $\text{Ni(py)}_4(\text{NCO})_2$  i 14tfib u otopini

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
$\text{Ni(py)}_4(\text{NCO})_2$	14tfib	1:1	10 mg	9 mg	MeOH	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	EtOH	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	ACT	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	ACN	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Dioksan	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	2-propanol	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Propanol	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	DKM	5 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Kloroform	3 mL
		1:1	10 mg	9 mg	Tert-butanol	5 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : ACT( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : DEE( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	9 mg	MeOH : EtOH ( 1:1)	4 mL

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub>	14tfib	1:1	10 mg	9 mg	MeOH : DKM( 1:1)	4 mL

Tablica 7. Eksperimentalni podaci sinteze kokristala Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub> i 135tfib u otopini

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer ( A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu$ L	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub>	135tfib	1:1	10 mg	13,7 mg	MeOH	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	EtOH	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	ACT	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	ACN	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	Dioksan	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	2-propanol	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	Propanol	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	DKM	5 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	Kloroform	3 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	Tert-butanol	5 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	MeOH : ACT( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	MeOH : DiEE( 1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	13,7 mg	MeOH : EtOH ( 1:1)	4 mL
1:1	10 mg	13,7 mg	MeOH : DKM( 1:1)	4 mL		



Tablica 8. Eksperimentalni podaci sinteze kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **ipfb** u otopini

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	m (A) / mg	m (D)/mg ili V (D)/ $\mu\text{L}$	Otapalo	Ukupni volumen (otapala)
$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$	<b>ipfb</b>	1:1	10 mg	2,9 $\mu\text{L}$	MeOH : ACT(1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	2,9 $\mu\text{L}$	MeOH : DEE(1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	2,9 $\mu\text{L}$	MeOH:EtOH (1:1)	4 mL
		1:1	10 mg	2,9 $\mu\text{L}$	MeOH:DKM (1:1)	4 mL

### 3.4. Instrumente metode

#### 3.4.1. Mehanokemijska sinteza

Svi pokusi mehanokemijske sinteze provedeni su u vibracijskom mlinu *Retsch MM200*. Za reakcijske smjese ukupne smjese do 200 mg korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL te dvije čelične kuglice promjera 5 mm i mase 0,50 mg. Frekvencija vibracija posudica iznosila je 25 Hz.

#### 3.4.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami dobivenih kokristala snimljeni su na rendgenskom difraktometru *Malvern Panalytical Aeris*. Uzorak nastalih kokristala je ravnomjerno nanesen na silicijski nosač, a višak uzorka je uklonjen. Uzorci dobiveni mehanokemijskom sintezom nisu dodatno usitnjavani dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine prethodno smrvljeni u ahatnom tarioniku. Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama 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 cijevi je iznosio 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $40^\circ$ . Dobiveni difraktogrami su obrađeni i uspoređeni u programu *X'Pert Highscore Plus*.<sup>50</sup>

### 3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Jedinični kristali pogodne veličine i kvalitete za provedbu difrakcijskog eksperimenta pričvršćeni su na staklenu nit pomoću bezbojnog laka. Kristal na nosaču sa staklenom niti potom je učvršćen na goniometarsku glavu te je postavljen na četverokružni difraktometar *XtaLAB Synergy* tvrtke *Rigaku*. Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s molibdenskom anodom valne duljine  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), radnog napona 50 kV uz struju jakosti 40 mA. Jedinični kristali pogodne veličine i kvalitete su nanoseni na staklu nit pomoću bezbojnog laka. Staklena nit pričvršćena je na goniometarsku glavu te je postavljena na četverokružni difraktometar. Programski paket *CrysAlis CCD 171.41.93a*<sup>51</sup> korišten je za upravljanje uređajem. Za određivanje jediničnih ćelija pojedinih kokristala i obradu skupljenih podataka korišten je programski paket *CrysAlis RED 171.41.93a*.<sup>52</sup> Strukture su riješene upotrebom kristalografskog programa SHELXT, a osnovni strukturni modeli utočnjeni su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL. Dobiveni podatci obrađeni su programskim paketom *WinGX*. Za prikaz strukturnih i molekulskih struktura korišten je program *Mercury 2021.1.0*.

### 3.4.4. Termička analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu *Mettler-Toledo TGA-DSC 3+*. Uzorci su stavljani u posudice od aluminijevog oksida i grijani u rasponu temperatura od 25 do 800 °C. Brzina zagrijavanja je bila 10 °C min<sup>-1</sup> dok je protok dušika za vrijeme eksperimenta iznosio 50 mL min<sup>-1</sup>. Prikupljanje podataka i analiza provedeni su pomoću programskog paketa *Mettler-Toledo STARe EvaluationSoftware16.4*.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu sintetiziran je koordinacijski spoj tetrakis(piridin)bis(cianato-*N*)nikal(II) kako bi se istražila mogućnost njegove kokristalizacije s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze s ciljem nastajanja supramolekulskog motiva Ni-NCO...I te da se prouči uloga različitih donora halogenske veze u izgradnji metaloorganskih supramolekulskih struktura.

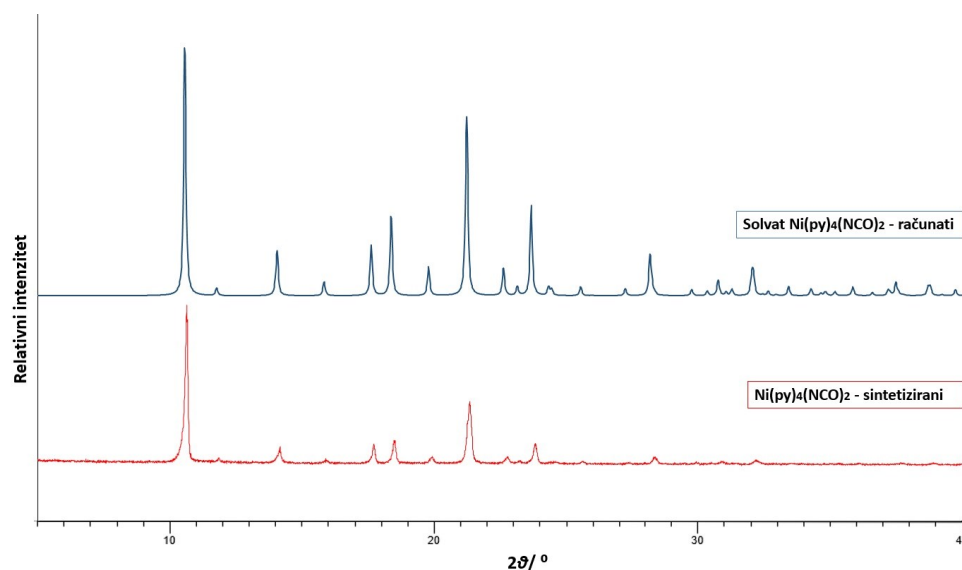
Mehanokemijska sinteza provedena je metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom. Stehiometrijski omjeri u mehanokemijskoj sintezi na početku pokusa su bili  $n$  (*kompleks*) :  $n$ (*donor*) = 1 : 1, ovisno o dobivenim rezultatima omjeri su se mijenjali u korist donora halogenske veze. Kako bi se dobili što kristalniji produkti, u pokusima mljevenja potpomognutog kapljevinom, korištene su tri lako hlapljive tekućine, acetonitril, etanol i aceton. Metoda mljevenja potpomognutog kapljevinom pokazala se izuzetno dobrom za pripremu kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze te je mehanokemijskom sintezom uspješno priređeno pet novih kristalnih faza.

Sinteza u otopini provedena je s ciljem pripreme jediničnih kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II). U pokusima sinteze u otopini korištena je metoda kristalizacije isparavanjem otapala uz upotrebu različitih otapala i smjesa otapala različitih razrijeđena. Metodom kristalizacije isparavanjem otapala uspješno je priređeno pet jediničnih kokristala.

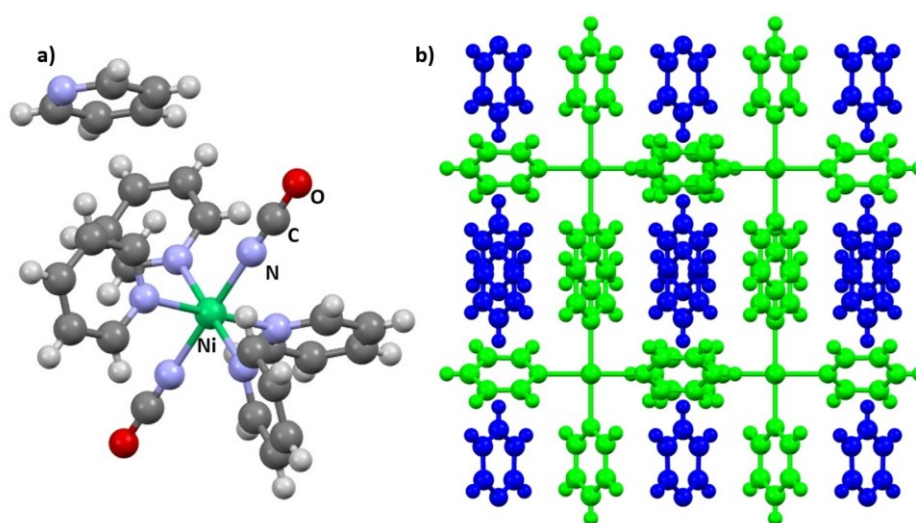
Svi dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te je rezultat sinteze provjeren usporedbom difraktograma reaktanata i produkata. Kokristalima kojima su uspješno priređeni jedinični kristali pomoću difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura. Konačna potvrda sastava kokristala dobivena je usporedbom difraktograma praškastih uzoraka s difraktogramima izračunatima iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima. Uspoređivanjem difraktograma praškastih uzoraka s difraktogramima izračunanim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnim kristalima utvrđeno je da su sintetizirani praškasti produkti fazno čisti. Takvi produkti okarakterizirani su termogravimetrijskom analizom.

### 4.1. Sinteza koordinacijskog spoja nikla (II)

Koordinacijski spoj  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  priređen je u obliku piridinskog solvata, što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku. Snimljen difraktogram pripravljenog koordinacijskog spoja je uspoređen s računatim difraktogramom solvata koordinacijskog spoja<sup>50</sup> preuzetim iz kristalografske baze podataka CSD (slika 20). Molekulska struktura solvata koordinacijskog spoja nikla(II) i pakiranje molekula u kristalu prikazana je na slici 21.



Slika 20. Usporedba difraktogram praha sintetiziranog kompleksa i solvata kompleksa preuzetog iz baze podataka CSD



Slika 21. a) Kristalna struktura solvata koordinacijskog spoja nikla(II), b) Prikaz pakiranja koordinacijskog spoja nikla(II) po osi a. Plavom bojom naznačene su molekule otapala.

## 4.2. Sinteza kokristala perhalogeniranih donora halogenske veze s koordinacijskim spojem nikla(II)

### 4.2.1. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala

Mehanokemijska sinteza potpomognuta kapljevinom pokazala se kao dobra metoda pripreme kokristala jer je dobiveno pet novih faza. Parametri koji su ugađani tijekom pojedine sinteze su omjeri reaktanata, vrsta otapala, volumen otapala te trajanje sinteze. U tablici 9. se nalaze rezultati dobiveni mehanokemijskom sintezom potpomognuto kapljevinom.

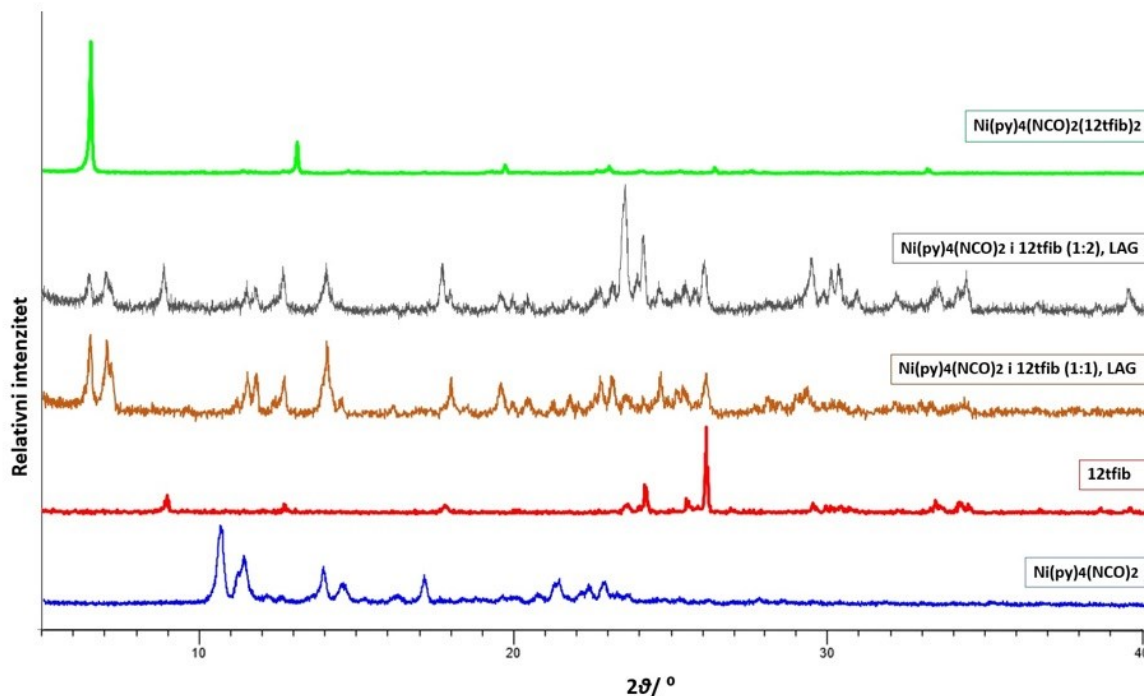
Tablica 9. Rezultati mehanokemijske sinteze kompleksa  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  s perhalogeniranim donorima halogenske veze.

Kompleks (A)	Donor (D)	Omjer (A:D)	Otapalo	V / $\mu\text{L}$	t / min	Rezultat
$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$	<b>12tfib</b>	1:1	EtOH	15	30	Nova faza I
		1:1	EtOH	15	60	Nova faza I
		1:1	EtOH	15	60	Nova faza I
		1:1	NTM	15	60	Nova faza I
		1:2	EtOH	15	30	Nova faza I + suvišak donora
		1:2	ACT	15	60	Nova faza I + suvišak donora
		1:2	ACT	15	30	Nova faza I + suvišak donora
		1:2	/	/	30	Nova faza I + suvišak donora
		1:2	ACT	15	30	Nova faza I + suvišak donora
		1:2	/	/	30	Nova faza I + suvišak donora
	<b>14tfib</b>	1:1	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$
		1:2	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$
	<b>13tfib</b>	1:1	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$
	<b>13tfib</b>	1:2	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$
	<b>135tfib</b>	1:1	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$
	<b>ipfb</b>	1:1	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$
	<b>ipfb</b>	1:2	EtOH	15	30	$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$

Koordinacijski spoj  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  pokazao se kao jako dobar akceptor halogenske veze za kokristalizaciju s korištenim donorima halogenske veze. Mehanokemijskom sintezom uz dodatak male količine etanola uspješno je priređeno pet novih kristalnih faza od kojih su četiri

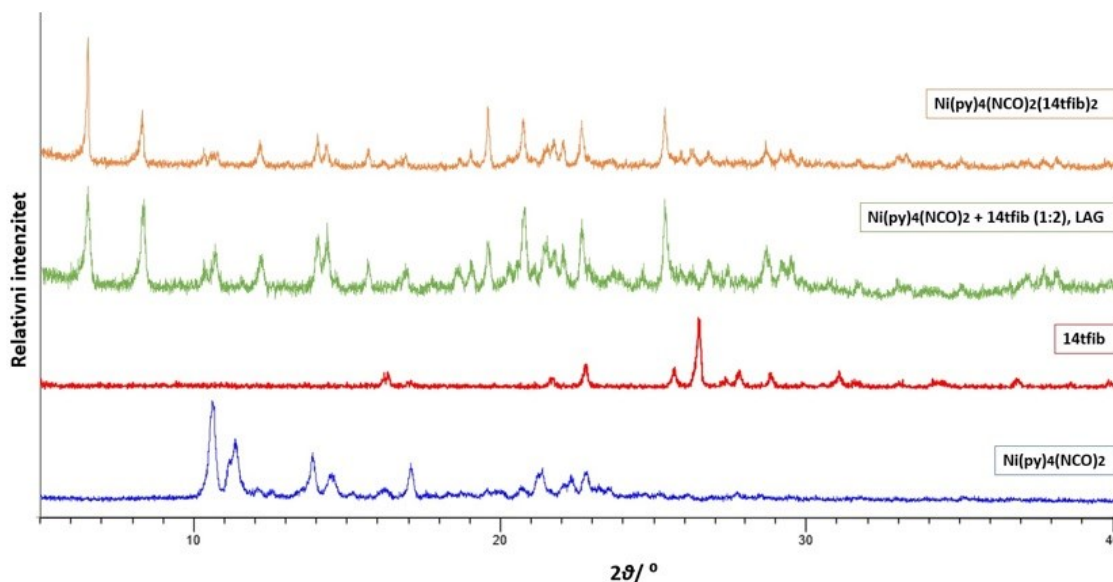
strukturno okarakterizirani kao kokristali koordinacijskog spoja nikla(II) i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:1 ili 1:2 u korist donora halogenske veze.

Mehanokemijskom sintezom koordinacijskog spoja  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i donora halogenske veze **12tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 u korist donora nastala je ista nova kristalna faza. Kristalizacijom u otopini koordinacijskog spoja  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i donora halogenske veze **12tfib** uspješno je priređen jedinični kristal te je difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu okarakteriziran kao kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{12tfib})_2$ . Međutim usporedbom difraktograma praha kristalne faze dobivene mehanokemijskom sintezom i difraktograma praha jediničnog kristala ustanovljeno je da produkti nisu isti. Unatoč promjeni različitih parametara poput omjera kompleksa i donora, promjenom kapljevine i trajanja mljevenja nije dobivena kristalna faza koja bi odgovarala kokristalu dobivenom sintezom u otopini. Iako kristalna faza I nastaje mehanokemijski, pokusima kristalizacije nisu priređeni jedinični kristali iste, te je njezina struktura ostala nepoznata. Na slici 22 su prikazani difraktogrami praha reaktanata, difraktogram praha dobivenog mehanokemijskom sintezom i izračunati difraktogram praha kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{12tfib})_2$ .



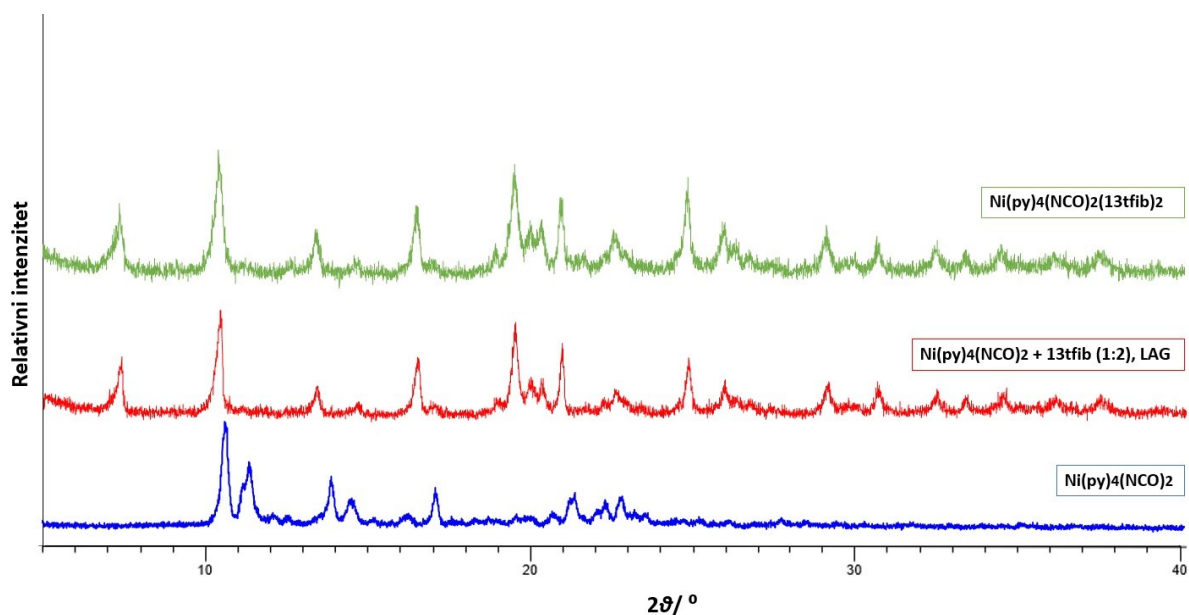
Slika 22. Prikaz difraktograma praškastih uzoraka  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **12tfib**, produkta mljevenja navedenih reaktanata i difraktograma kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{12tfib})_2$  izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Mljevenjem istog koordinacijskog spoja s donorom **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 1:2 u korist donora rezultiralo je nastankom iste nove kristalne faze čiji je jedinični kristal uspješno priređen metodom kristalizacije isparavanjem otapala kao kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ . Na slici 23 prikazana je usporedba difraktograma praha reaktanata te difraktogram praha dobivenog produkta te izračunati difraktogram praha kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ .



Slika 23. Prikaz difraktograma praškastih uzoraka  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **14tfib**, produkta mljevenja navedenih reaktanata i difraktograma kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$  izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

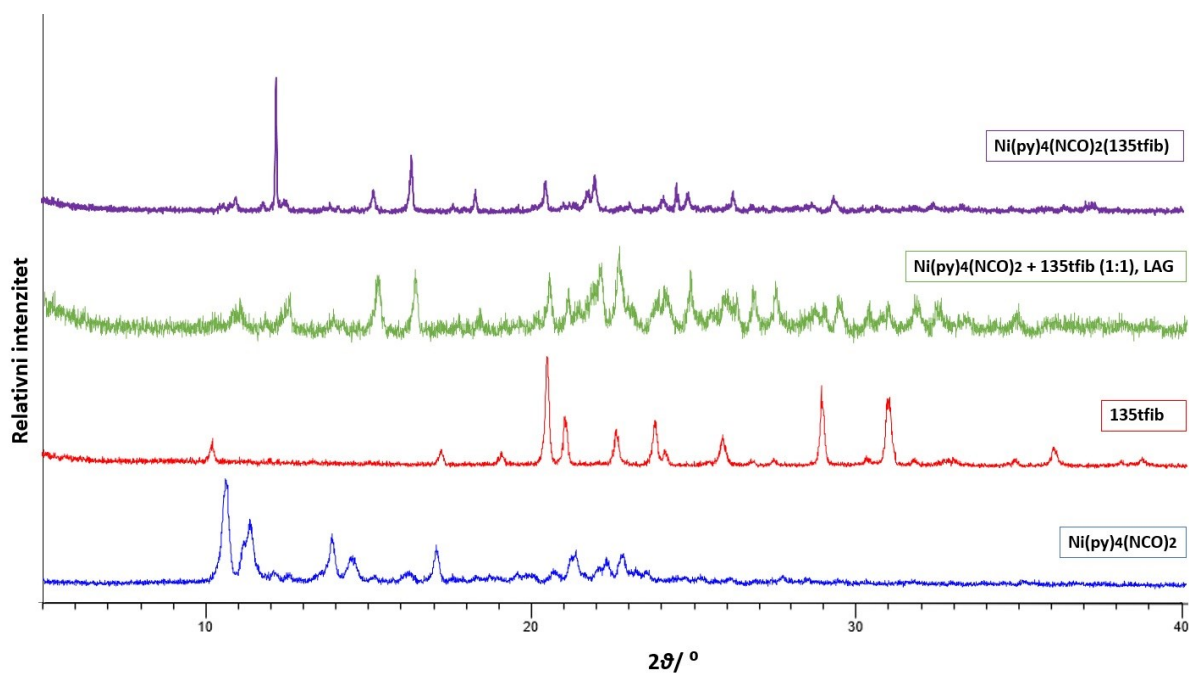
Mehanokemijskom sintezom koordinacijskog spoja  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 1:2 dobivena je ista nova kristalna faza. Za dobivenu novu kristalnu fazu uspješno su priređeni jedinični kristali metodom kristalizacije isparavanjem otapala te je difrakcijom rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu dobivena faza okarakterizirana kao kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$ . Slika 24. prikazuje uspoređene difraktograme reaktanata. Difraktogram praha kokristala dobivenog mehanokemijskom sintezom odgovara računatom difraktogramu generiranom iz kristalne strukture.



Slika 24. Prikaz difraktograma praškastih uzoraka  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **13tfib**, produkta mljevenja navedenih reaktanata i difraktograma kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{13tfib})_2$  izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

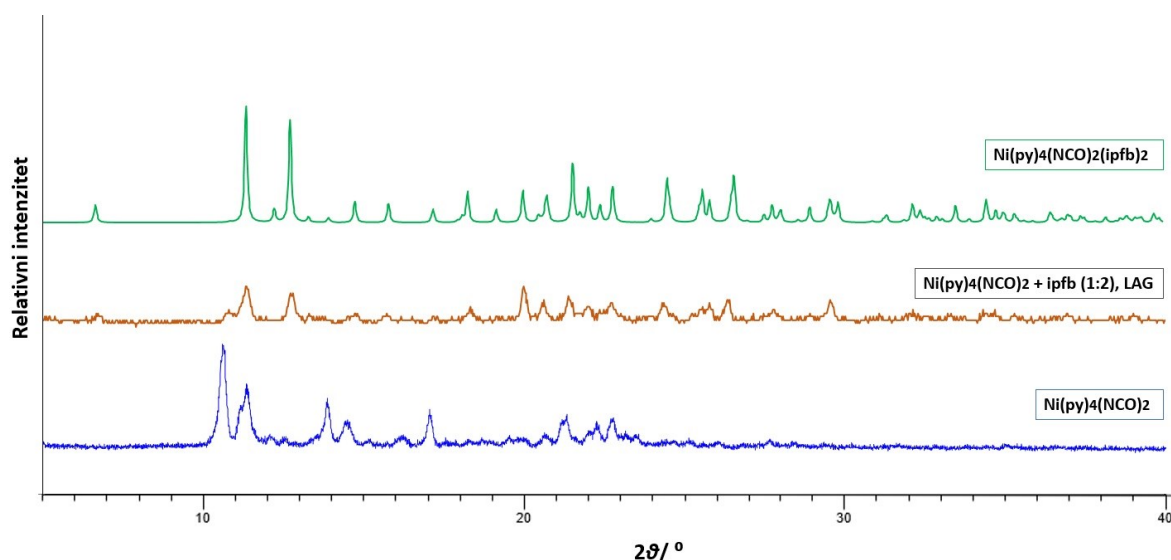
Mehanokemijska sinteza koordinacijskog spoja  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 rezultirala je nastankom nove kristalne faze. Metodom kristalizacije isparavanjem otapala uspješno je priređen jedinični kristal koji je okarakteriziran kao  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{135tfib})$ . Slika 25. prikazuje difraktogram praha koordinacijskog spoja, difraktogram praha kokristala dobivenog LAG metodom i izračunati difraktogram. Difraktogram praha kokristala dobivenog mehanokemijskom sintezom odgovara računatom difraktogramu generiranom iz kristalne strukture.





Slika 25. Prikaz difraktograma praškastih uzoraka  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **135tfib**, produkta mljevenja navedenih reaktanata i difraktograma kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{135tfib})$  izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

Mehanokemijska sinteza koordinacijskog spoja  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **ipfb** u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 rezultirala je nastankom iste nove kristalne faze. Metodom kristalizacije isparavanjem otapala uspješno je priređen jedinični kristal koji je okarakteriziran kao  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{ipfb})_2$ . Slika 26 prikazuje difraktogram praha koordinacijskog spoja, difraktogram praha kokristala dobivenog LAG metodom i izračunati difraktogram.



Slika 26. Prikaz difraktograma praškastih uzoraka  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  i **ipfb**, produkta mljevenja navedenih reaktanata i difraktograma kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{ipfb})_2$  izračunatog iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

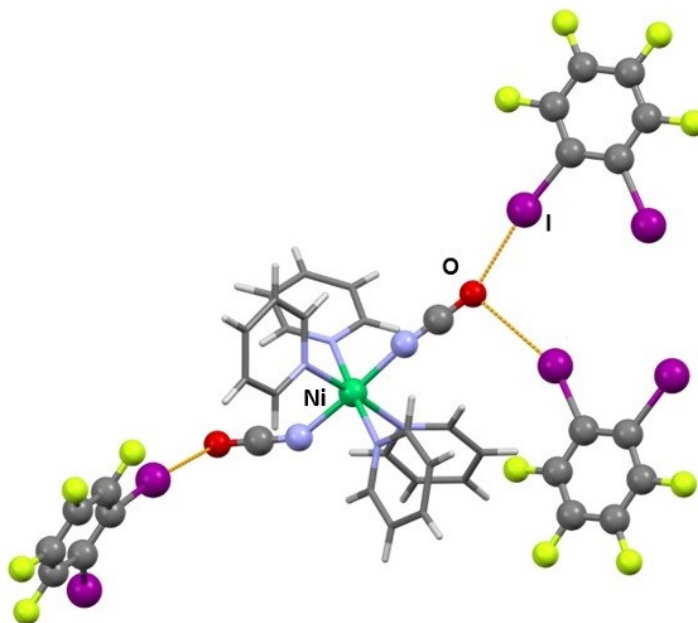
## 4.2.2. Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, kristalizacijom iz otopine priređeno je pet jediničnih kristala kokristala:  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$  i  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$ . Molekulske i kristalne strukture dobivenih kokristala određene su metodom difrakcije rendgenskoga zračenja u jediničnom kristalu (Dodatak, slike D1–D5, tablice D1–D5). Strukturnom analizom priređenih spojeva utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza  $\text{Ni}-\text{NCO}\cdots\text{I}$  kojom se povezuju koordinacijski spoj nikla(II) i perhalogenirani benzeni.

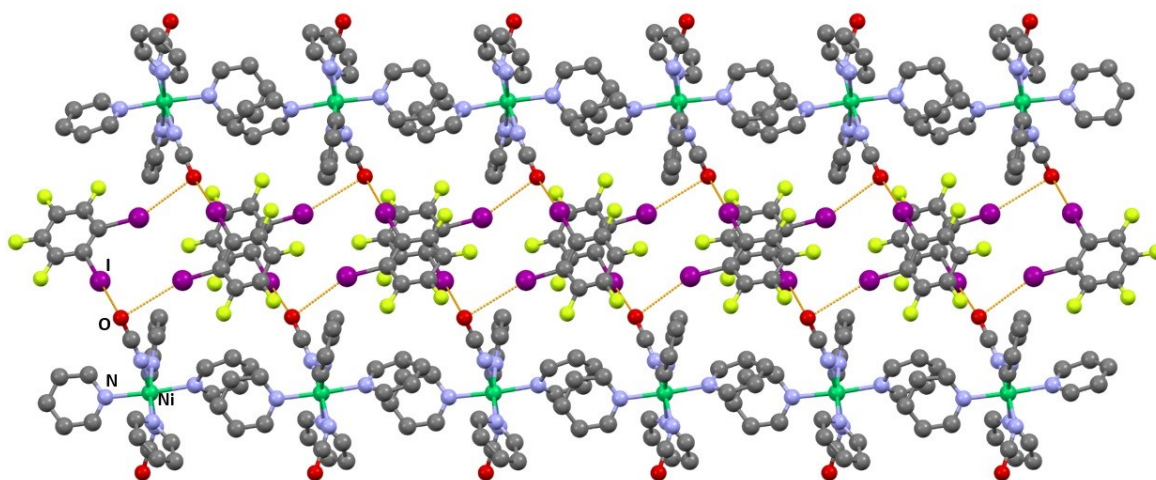
U kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$  (slika 27) molekule su povezane u diskretne komplekse, heksamere, halogenskim vezama  $\text{O}\cdots\text{I}$  između atoma joda donora halogenske veze i atoma kisika iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar. Stehiometrijski odnos dobivenog kokristal je 1:2 u korist donora. Asimetrična jedinica kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$  sadrži dvije molekule koordinacijskog spoja nikla(II) i dvije molekule **12tfib**. Diskretni supramolekulski kompleksi gusto se pakiraju i disperznim silama povezuju u slojeve (slika 28). Koordinacijski spoj nikla(II) ima ulogu tritopičnog akceptora halogenske veze. U tablici 10 navedene su duljine halogenskih veza koje se pojavljuju u kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ , kut između atoma koji tvore vezu te relativno skraćenje halogenske veze.

Tablica 10. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripremljenim kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ : duljina halogenske veze ( $d(\text{XD}\cdots\text{XA})$ ), kut halogenske veze ( $\angle(\text{C}-\text{XD}\cdots\text{XA})$ ) i relativno skraćenje veze ( $R. S.$ ) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

Kokristal	Vezani atomi	$d(\text{XD}\cdots\text{XA}) / \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{XD}\cdots\text{XA}) / ^\circ$	$R. S. / \%$
$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$	C5–I5 $\cdots$ O2	2,931	173,84	16,25
	C24–I2 $\cdots$ O1	2,872	169,42	17,92
	C22–I8 $\cdots$ O1	3,242	156,42	7,4
	C23–I1 $\cdots$ O4	3,421	149,19	2,3
	C17–I7 $\cdots$ O4	2,908	174,23	16,91
	C12–I4 $\cdots$ O3	2,935	173,36	16,14



Slika 27. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$  s naznačenim halogenskim vezama (narančasta boja)



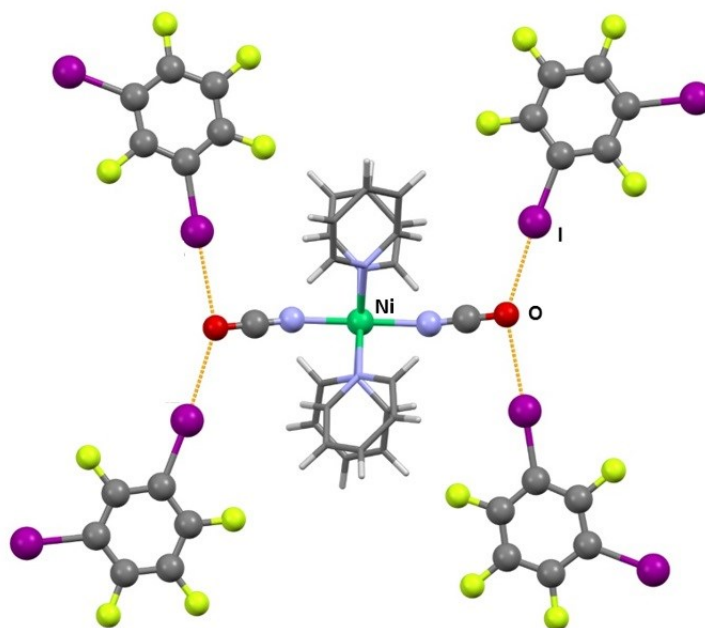
Slika 28. Supramolekulska arhitektura kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ . Prikaz slojeva po osi a koji nastaju povezivanjem molekula koordinacijskog spoja Ni(II) i molekula donora halogenske veze. Narančastom bojom su označene halogenske veze, vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti slike.

Kokristalizacija donora **13tfib** s koordinacijskim spojem  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  rezultirala je nastankom kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$  (slika 29) stehiometrije 1:2 u korist donora halogenske veze. Asimetrična jedinica kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$  sadrži četiri molekule koordinacijskog spoja nikla(II) i četiri molekule **13tfib**. Molekule u kokristalu su povezane u 2D mreže (slika 30) halogenskim vezama  $\text{O}\cdots\text{I}$  između atoma joda donora

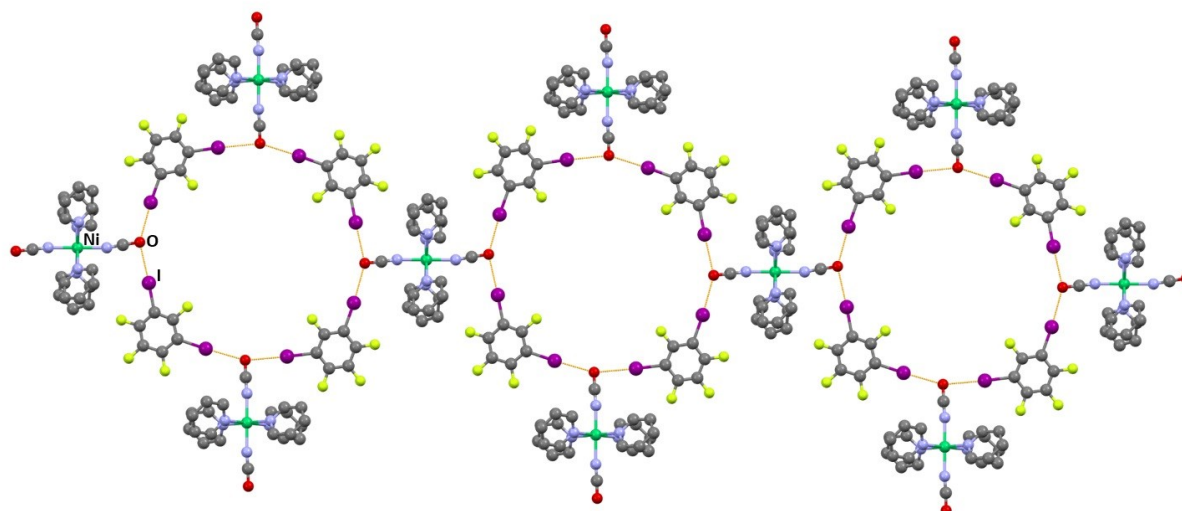
halogenske veze i atoma kisika iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar. Koordinacijski spoj nikla(II) ima ulogu tetratopičnog akceptora s obzirom na halogensku vezu  $O \cdots I$ . U tablici 11 navedene su duljine halogenskih veza koje se pojavljuju u kokristali  $Ni(py)_4(NCO)_2(\mathbf{13tfib})_2$ , kut između atoma koji tvore vezu te relativno skraćenje halogenske veze.

Tablica 11. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalu  $Ni(py)_4(NCO)_2(\mathbf{13tfib})_2$ : duljina halogenske veze ( $d(XD \cdots XA)$ ), kut halogenske veze ( $\angle(C-XD \cdots XA)$ ) i relativno skraćenje veze (R. S.) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

Kokristal	Vezani atomi	$d(XD \cdots XA) / \text{Å}$	$\angle(C-XD \cdots XA) / ^\circ$	R. S. / %
$Ni(py)_4(NCO)_2(\mathbf{13tfib})_2$	C6–I1 $\cdots$ O1	2,895	178,53	17,29
	C14–I6 $\cdots$ O1	2,897	178,64	17,23
	C12–I5 $\cdots$ O2	2,854	174,93	18,46
	C8–I2 $\cdots$ O2	2,868	178,04	18,06
	C23–I7 $\cdots$ O3	2,899	176,41	17,17
	C21–I4 $\cdots$ O3	2,863	175,74	18,2
	C17–I3 $\cdots$ O4	2,922	175,70	16,51
	C27–I8 $\cdots$ O4	2,863	177,38	18,2



Slika 29. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala  $Ni(py)_4(NCO)_2(\mathbf{13tfib})_2$  s naznačenim halogenskim vezama (narančasta boja)

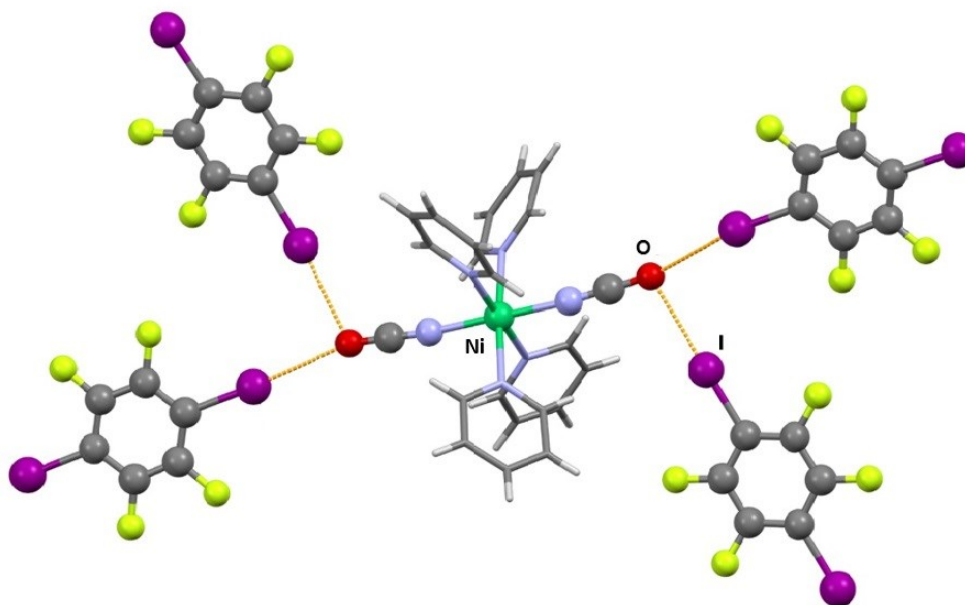


Slika 30. Supramolekulska arhitektura kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})$ . Prikaz dijela 2D mreže koja nastaje povezivanjem molekula koordinacijskog spoja Ni(II) i molekula donora halogenske veze. Narančastom bojom su označene halogenske veze, vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti slike.

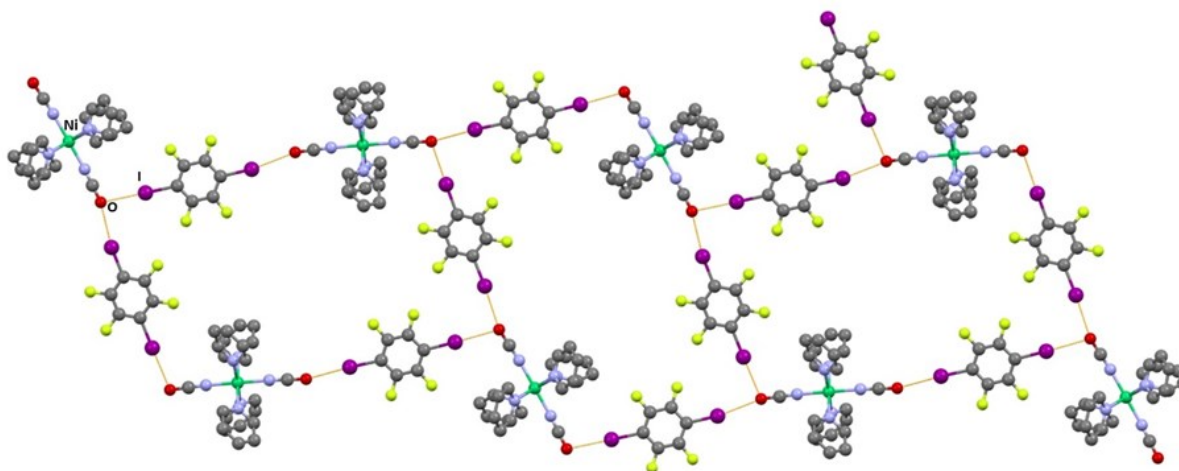
U kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$  (slika 31) molekule su povezane halogenskim vezama  $\text{O}\cdots\text{I}$  između atoma joda donora halogenske veze i atoma kisika iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar. Stehiometrijski odnos dobivenog kokristal je 1:2 u korist donora. Asimetrična jedinica kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$  sadrži jednu molekulu koordinacijskog spoja nikla(II) i dvije molekule  $\mathbf{14tfib}$ . Molekule donora i akceptora halogenskom vezom  $\text{O}\cdots\text{I}$  se povezuju u 2D mrežu (slika 31). Koordinacijski kompleks nikla(II) ima ulogu tetratopičnog akceptora halogenske veze. U tablici 12 navedene su duljine halogenskih veza koje se pojavljuju u kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ , kut između atoma koji tvore vezu te relativno skraćenje halogenske veze.

Tablica 12. Geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalu  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ : duljina halogenske veze ( $d(\text{XD}\cdots\text{XA})$ ), kut halogenske veze ( $\angle(\text{C}-\text{XD}\cdots\text{XA})$ ) i relativno skraćenje veze (R. S.) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

Kokristal	Vezani atomi	$d(\text{XD}\cdots\text{XA}) / \text{Å}$	$\angle(\text{C}-\text{XD}\cdots\text{XA}) / ^\circ$	R. S. / %
$\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$	C31–I4 $\cdots$ O1	2,994	171,00	14,46
	C34–I3 $\cdots$ O1	2,935	177,23	16,14
	C26–I2 $\cdots$ O2	2,942	172,49	15,94
	C23–I1 $\cdots$ O2	2,950	175,59	15,71



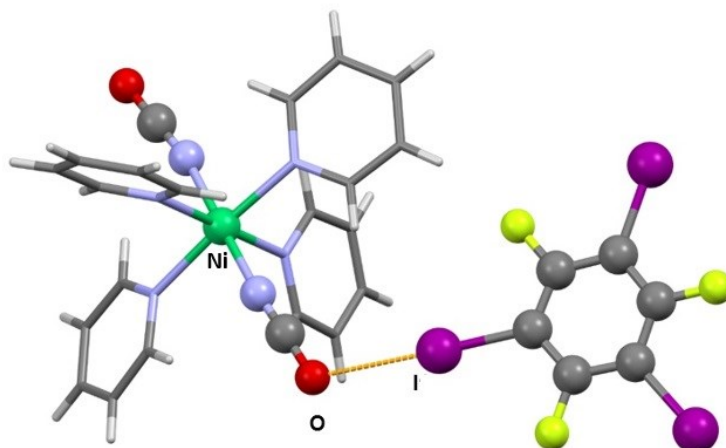
Slika 30. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$  s označenim atomima i halogenskom veza narančaste boje.



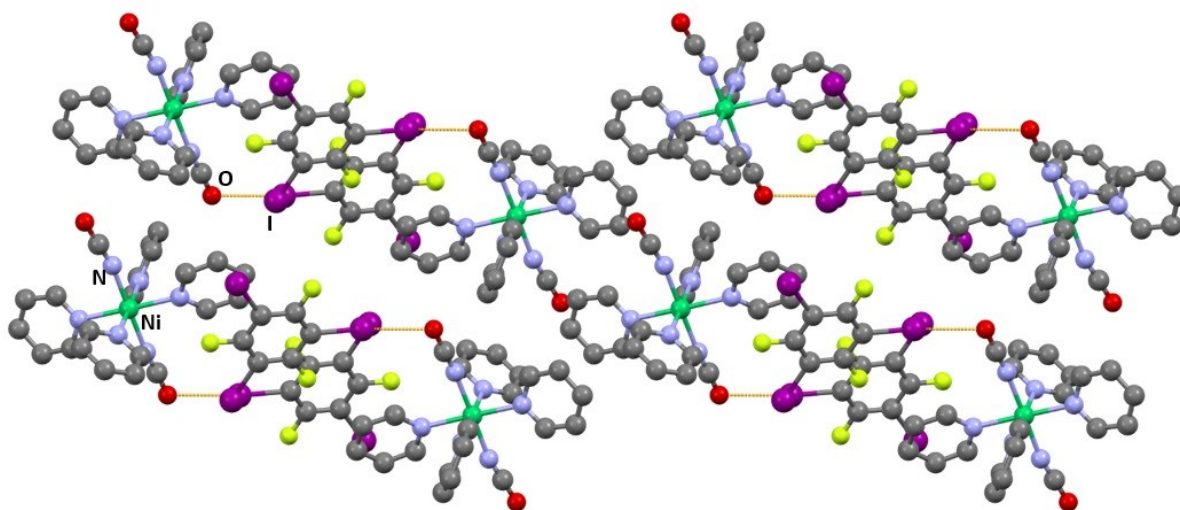
Slika 31. Supramolekulska arhitektura kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ . Prikaz 2D mreže koja nastaje povezivanjem molekula koordinacijskog spoja Ni(II) i molekula donora halogenske veze. Narančastom bojom su označene halogenske veze, vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti slike.

Kokristalizacija donora **135tfib** s koordinacijskim spojem nikla(II) rezultirala je nastankom kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$  stehiometrije 1:1 (slika 32). Asimetrična jedinica kokristala sadrži jednu molekule koordinacijskog spoja nikla(II) i jednu molekulu **135tfib**. Koordinacijski kompleks nikla(II) ima ulogu monotopičnog akceptora halogenske veze s obzirom na halogensku vezu  $\text{O}\cdots\text{I}$ . Molekule u kokristalu su povezane u diskretne komplekse, dimere (slika 33) halogenskim vezama  $\text{O}\cdots\text{I}$  između atoma joda donora halogenske veze i atoma kisika

iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar. Veza se ostvaruje između atoma kisika O2 i atoma joda I1, duljina te veze iznosi 2,897 Å, kut  $\angle(\text{C23-I1}\cdots\text{O2}) = 174,28^\circ$  a relativno skraćenje veze (*R.S.*) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi iznosi 17,23%.



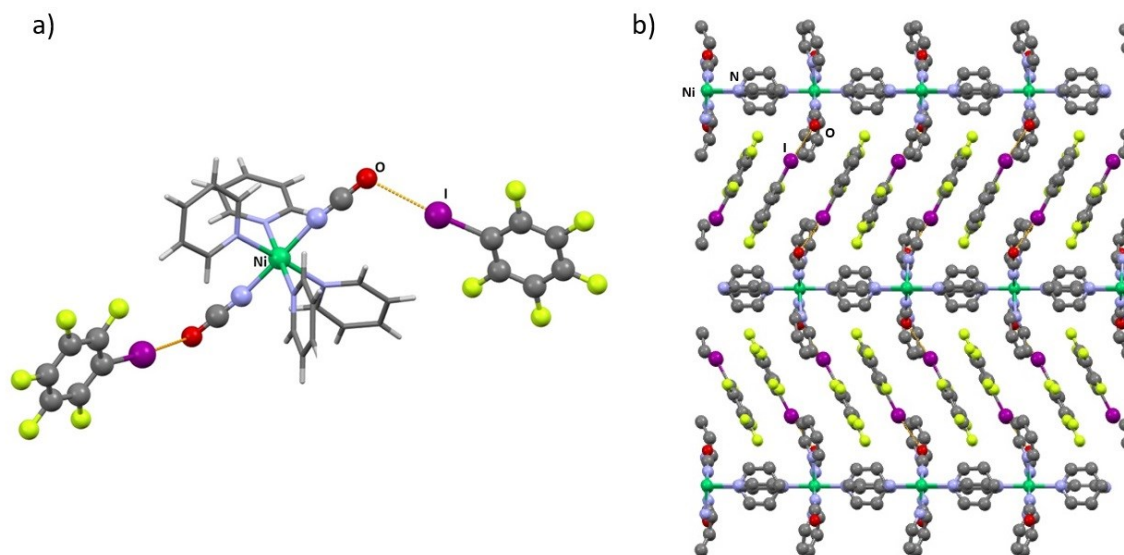
Slika 32. Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$  s naznačenim halogenskim vezama (narančasta boja).



Slika 33. Supramolekulska arhitektura kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})_2$ . Prikaz slojeva po osi b koji nastaju povezivanjem molekula koordinacijskog spoja Ni(II) i molekula donora halogenske veze. Narančastom bojom su označene halogenske veze, vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti slike.

Kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$  (slika 34a) nastaje povezivanjem koordinatnog spoja nikla(II) i perhalogeniranog donora halogenske veze **ipfb** u omjeru 1:2 u korist donora. Asimetrična

jedinica kokristala sadrži pola molekule koordinacijskog spoja nikla(II) i jednu molekulu **ipfb**. Molekule u kokristalu su povezane u diskretne komplekse halogenskim vezama  $O \cdots I$  između atoma joda donora halogenske veze i atoma kisika iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar. Diskretni supramolekulski kompleksi se gusto pakiraju i disperznim silama povezuju u slojeve (slika 34b). Koordinacijski kompleks nikla(II) ima ulogu dipičnog akceptora halogenske veze. Donor **ipfb** ditopični donor koji stvara po jednu halogensku vezu sa kisikom od obje izocijanatne skupine koje su simetrijski ekvivalentne. Duljina te veze između atoma O1 i I1 iznosi 2,890 Å, a kut  $\angle(C18-I1 \cdots O1) = 173,95^\circ$ . Relativno skraćenje veze (*R.S.*) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi iznosi 17,43%.



Slika 34. a) Prikaz međusobnog povezivanja molekula u strukturi kokristala  $Ni(py)_4(NCO)_2(ipfb)_2$  s naznačenim halogenskim vezama (narančasta boja), b) Prikaz slojeva po osi a koji nastaju povezivanjem molekula koordinacijskog spoja Ni(II) i molekula donora halogenske veze. Narančastom bojom su označene halogenske veze, vodikovi atomi nisu prikazani zbog bolje preglednosti slike.

### 4.3. Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza provedena je za dobivene kokristale kojima je određena molekulska i kristalna struktura:  $Ni(py)_4(NCO)_2(12tfib)_2$ ,  $Ni(py)_4(NCO)_2(13tfib)_2$ ,  $Ni(py)_4(NCO)_2(14tfib)_2$ ,  $Ni(py)_4(NCO)_2(135tfib)$  te  $Ni(py)_4(NCO)_2(ipfb)_2$ . Za provedbu termogravimetrijske analize odabrani su oni uzorci kojima je na temelju difrakcijskih pokusa određena dobra fazna čistoća. U tablici 13 prikazani su rezultati termogravimetrijske analize pripremljenih kokristala.



Tablica 13. Rezultati termogravimetrijske analize pripremljenih kokristala i odabranog kompleksa, uz navedene gubitke mase u prvom koraku raspada

<b>Spoj</b>	<b>Onset prvog koraka raspada / °C</b>	<b>Temperaturni raspon prvog koraka raspada / °C</b>	<b>Gubitak mase / %</b>
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ( <b>12tfib</b> ) <sub>2</sub>	112,82	33,99 – 353,36	81,68
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ( <b>13tfib</b> ) <sub>2</sub>	113,66	39,88 – 378,82	84,51
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ( <b>14tfib</b> ) <sub>2</sub>	110,99	34,33 – 380,44	71,98
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> <b>135tfib</b>	163,10	40,88 – 388,46	80,02
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub> ( <b>ipfb</b> ) <sub>2</sub>	114,53	35,14 – 177,06	53,02

Kod svih analiziranih spojeva, termogravimetrijska analiza rezultirala je složenim procesima raspada u dva ili više koraka (Dodatak, slika D7. – D12.). Kod većine produkata kokristalizacijskih pokusa, u prvom koraku dolazi do naglog gubitka mase nakon kojega se raspad nastavlja postepeno.

Kod svih spojeva kokristala vidljiv je značajan gubitak mase u prvom koraku što se može opisati kao raspad uz izlazak donora halogenske veze iz kristala.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije koordinacijskog spoja nikla(II) s pet perhalogeniranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib** i **ipfb**) metodama mehanokemijske sinteze i kristalizacijom iz otopine. Mehanokemijska sinteza se pokazala vrlo brzom i efikasnom metodom kojom je priređeno pet novih kristalnih faza dok je metodom kristalizacije isparavanjem otapala dobiveno također pet novih kristalnih faza.

Metodom difrakcije rendgenskoga zračenja u jediničnome kristalu određene su molekulske i kristalne strukture pet kokristala:  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$  te  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$ . Strukturnom analizom priređenih spojeva je utvrđeno da je u svim kokristalima dominantna međumolekulska interakcija halogenska veza  $\text{Ni}-\text{NCO}\cdots\text{I}$  koja povezuje atom kisika iz izocijanatne skupine vezane na metalni centar i atom joda donora halogenske veze. Kristalne faze s donorima **14tfib**, **13tfib**, **135tfib** i **ipfb** odgovaraju kokristalima dobivenim metodom kristalizacije u otopini što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu. Kristalna faza s **12tfib** koja nastaje mehanokemijskom sintezom se ne poklapa s produktom koji nastaje kristalizacijom u otopini. Pokusi mehanokemijske sinteze uključivali su različite stehiometrijske omjere te se zbog toga može isključiti nastanak stehiomorfa te bi se dalo pretpostaviti da je riječ o polimorfu kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$ . Molekule u kokristalu s donorima **12tfib**, **135tfib** i **ipfb** se povezuju u diskretne komplekse, dok se molekule u kokristalu s **13tfib** i kokristalu s **14tfib** pomoću interakcija  $\text{O}\cdots\text{I}$  povezuju u 2D mreže.

Topičnost akceptora halogenske veze je različita s obzirom na halogensku vezu  $\text{Ni}-\text{NCO}\cdots\text{I}$  i donora koji sudjeluje u vezi. Koordinacijski spoj  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  stvara jednu ( $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$ ), dvije ( $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{ipfb})_2$ ), tri  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$  i četiri ( $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$  i  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$ ) halogenske veze što ga čini politopičnim akceptorom halogenske veze. Kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{135tfib})$  kristalizira u stehiometrijskom omjeru 1:1 dok svi ostali kokristali kristaliziraju u omjeru 1:2 u korist donora halogenske veze. Termogravimetrijskom analizom utvrđen je znatan gubitak mase u prvom koraku raspada kokristala što se može pripisati gubitku donora halogenske veze.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Oznaka spoja ili metode	Ime spoja ili metode
12tfib	1,2,3,4-tetrafluoro-5,6-dijodbenzen
135tfib	1,3,5-tetrafluoro-2,4,6-dijodbenzen
13tfib	1,2,3,5-tetrafluoro-4,6-dijodbenzen
14tfib	1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dijodbenzen
ACT	aceton
ACN	acetonitril
DEE	dietileter
DKM	diklormetan
EtOH	etanol
ipfb	1,2,3,4,5-pentafluoro-6-jodbenzen
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. <i>liquid-assisted grinding</i> , LAG)
NMT	nitrometan
Ni(py) <sub>4</sub> (NCO) <sub>2</sub>	tetrakis(piridin)bis(cianato- <i>N</i> )nikal(II)
MeOH	metanol

## § 7. LITERATURNI IZVORI

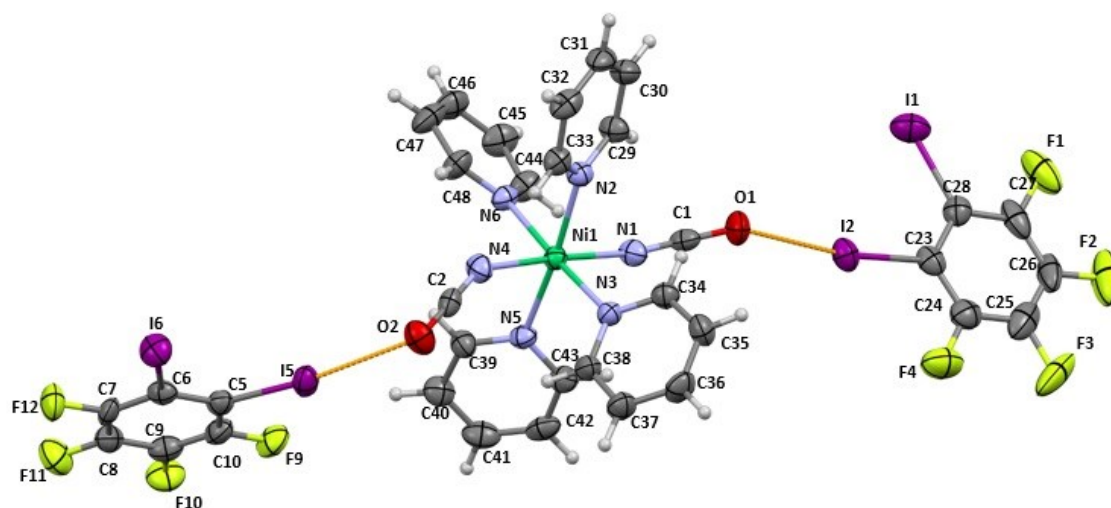
- [1] G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.*, 2003.
- [2] G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry. A Colletion of Papers*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976. str. 64.
- [3] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun*, **46** (2010) 7715-7717.
- [4] G. R. Desiraju, *Anegeu. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342-8356.
- [5] R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Verzo, F. Lejl, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Tertraneo, *Coor. Chem. Rew.* **254** (2010) 677-695.
- [6] 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.
- [7] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, , *Chem. Rev.* **166** (2016) 2478-2601.
- [8] R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **42** (1955) str. 289.
- [9] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
- [10] K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro,, *Coord. Chem. Rew.* **345** (2017) 54-72.
- [11] P. Gilli, G. Gilli,, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd. 2012.
- [12] G. R. Desiraju, J.J. Vittal, A. Ramannan, *Crystal Engineering: A Textbook*, Singapore, World Scientific Publishing Company, 2011.
- [13] M. K. Corpinot, D. K. Bučar, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1426-1453.
- [14] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
- [15] J.Y.C. Lim, P.D. Beer, *Chem.* **4** (2018) 731–783.

- [16] C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
- [17] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
- [18] N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591
- [19] V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063-3083.
- [20] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
- [21] G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
- [22] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
- [23] C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M.J. El Ghomari, *Chem. – Eur. J.* **17** (2011) 10431-10444.
- [24] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **72** (2016) 171–179.
- [25] V. Nemeč, Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim ar, »Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromati, Doktorski rad,« V. Nemeč, Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijski Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
- [26] J. D. Wright,, *Molecular Crystals*, Cambridge,, Cambridge University Press,, 1995 str. 12–20.
- [27] N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
- [28] M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
- [29] S. L. Childs, G. P. Stahly, A. Park, *Mol. Pharmaceutics*, **4** (2007) 323–33.
- [30] G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1007–1026.

- [31] 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. Kuma, *Cryst. Growth Des* **12** (2012) 2147-2152.
- [32] E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237-3243.
- [33] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 143–162.
- [34] J. Chen, B. Sarma, J. M. B. Evans, A. S. Myerson, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 887–895.
- [35] G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2011) 2286–2300.
- [36] M. de Oliveira,, Investigation of mechanochemical synthesis of condensed 1, 4-diazines and pharmaceutically attractive hydrazones, Doktorska disertacija, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2015. str. 9.
- [37] T. Friščić,, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493.
- [38] D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
- [39] T. Friščić, C. Mottillo, H.M. Titi, *Angew. Chem.* **132** (2019) 1030–1041.
- [40] C. A. Tao, J. F. Wang, *Crystals* **11** (2021) 15.
- [41] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
- [42] Y. V. Torubaev, I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **21** (2019) 7057.
- [43] M.-D. Serb, C. Merkens, I. Kalf and U. Englert, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **71** (2015) 991–995.
- [44] V. H. Hartl and S. Steidl, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. I,* **36** (1980) 65–69.
- [45] J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut and B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **691** (2004) 79-84.
- [46] G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić and W. Jones, *Chem. – Eur. J.*, **16** (2010) 7400–7403.

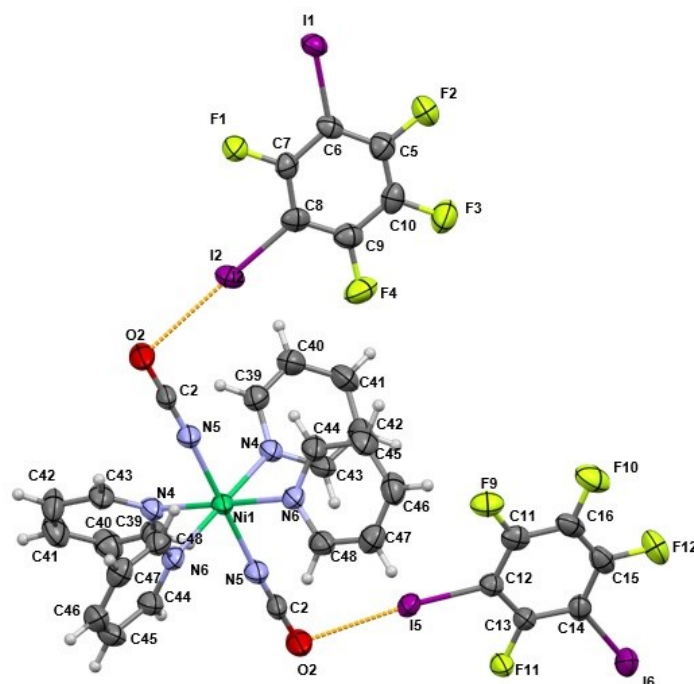
- 
- [47] D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirinaand, V. Y. Kukushkin, , *Chem. Commun.* **52** (2016) 5565–5568.
- [48] A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połoński, *CrystEngComm* **9** (2007) 203–206.
- [49] D. V. Soldatov, V. A. Logvinenko, Yu. A. Dyadin, J. Lipkowski, K. Suwinska, *J. Struct. Chem.* **40** (1999) 757-771.
- [50] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) 13–18.
- [51] CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- [52] CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.

## § 8. DODATAK

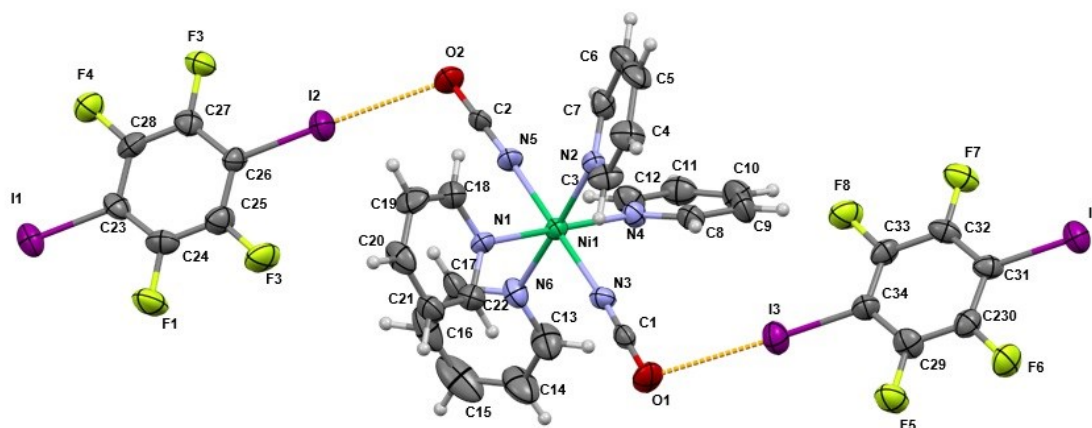


**Slika D1.** ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{12tfib})_2$  s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.

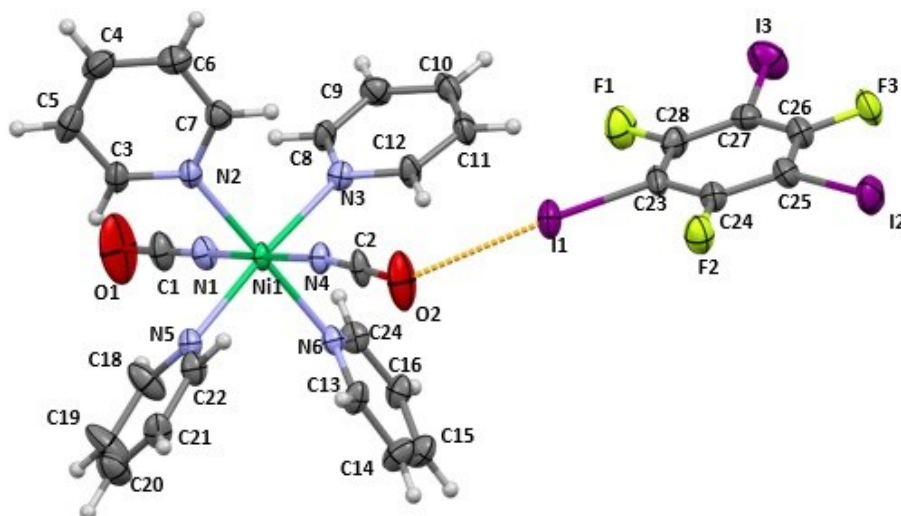




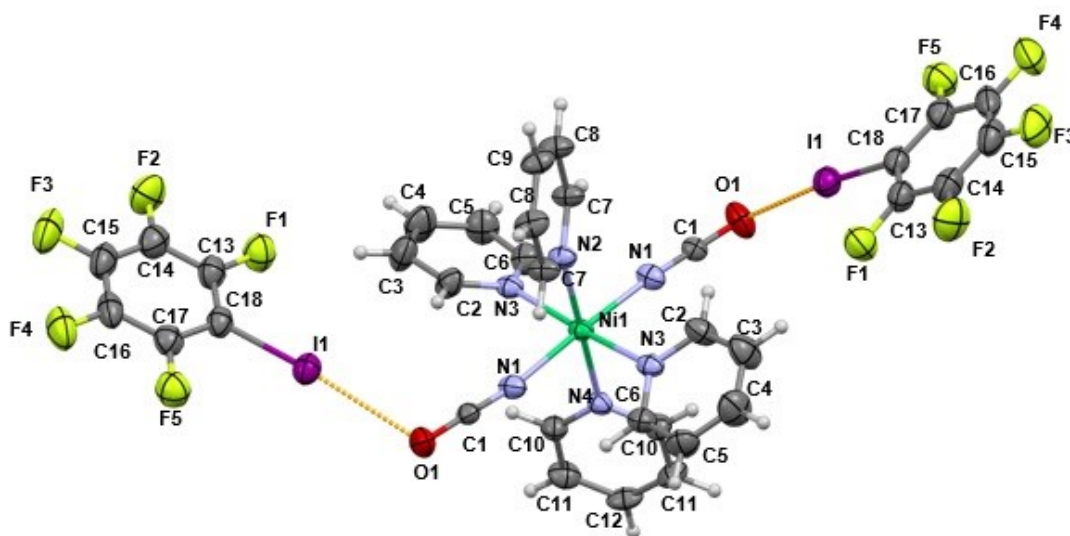
**Slika D2.** ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$  s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



**Slika D3.** ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$  s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



**Slika D4.** ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2 \cdot 135\text{tfib}$  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 D5.** ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2 \cdot (\text{ipfb})_2$  s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka za nevodikove atome prikazani su s 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, dok su vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.

**Tablica D1.** Osnovni kristalografski podaci za kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(12\text{tfib})_2$ 

Molekulska formula	<b>C34H20F8I4N6NiO2</b>
Relativna molekulska masa, Mr	<b>1262.87</b>
Kristalni sustav	<b>Trikliniski</b>
Prostorna grupa	<b>P -1</b>
Parametri jedinične ćelije	
a / Å	<b>9.0010(2)</b>
b / Å	<b>16.2460(3)</b>
c / Å	<b>27.0190(5)</b>
$\alpha$ / °	<b>27.0190(5)</b>
$\beta$ / °	<b>86.436(2)</b>
$\gamma$ / °	<b>89.132(2)</b>
Volumen jedinične ćelije, V / Å <sup>3</sup>	<b>3942.55(14)</b>
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	<b>4</b>
Izračunata gustoća, D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	<b>2.128</b>
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	<b>3.702</b>
Temperatura, T / K	<b>170</b>
Valna duljina zračenja, $\lambda$ / Å	<b>0.71073</b>
F (000)	<b>2376</b>
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	<b>19888</b>
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	<b>13185</b>
Broj parametara	<b>991</b>
Faktor nepouzdanosti, R	<b>0,0602</b>
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	<b>0,157</b>
Faktor slaganja, S	<b>1,039</b>
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>1,119</b>
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>-1,042</b>

**Tablica D2.** Osnovni kristalografski podaci za kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(13\text{tfib})_2$ 

Molekulska formula	<b>C34H20F8I4N6NiO2</b>
Relativna molekulska masa, $M_r$	<b>1262.87</b>
Kristalni sustav	<b>Monoklinski</b>
Prostorna grupa	<b>P 2/c</b>
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	<b>23.8278(6)</b>
$b / \text{Å}$	<b>14.0925(5)</b>
$c / \text{Å}$	<b>24.1837(7)</b>
$\alpha / ^\circ$	<b>90</b>
$\beta / ^\circ$	<b>90.182(2)</b>
$\gamma / ^\circ$	<b>90</b>
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	<b>8120.7(4)</b>
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	<b>8</b>
Izračunata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	<b>2.066</b>
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	<b>3.595</b>
Temperatura, $T / \text{K}$	<b>170</b>
Valna duljina zračenja, $\lambda / \text{Å}$	<b>0.71073</b>
$F(000)$	<b>4752</b>
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	<b>25552</b>
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	<b>16980</b>
Broj parametara	<b>993</b>
Faktor nepouzdanosti, $R$	<b>0,0689</b>
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR$	<b>0,1753</b>
Faktor slaganja, $S$	<b>1,057</b>
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}} / e \text{ Å}^{-3}$	<b>1,68</b>
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}} / e \text{ Å}^{-3}$	<b>-1,193</b>

**Tablica D3.** Osnovni kristalografski podaci za kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(14\text{tfib})_2$ 

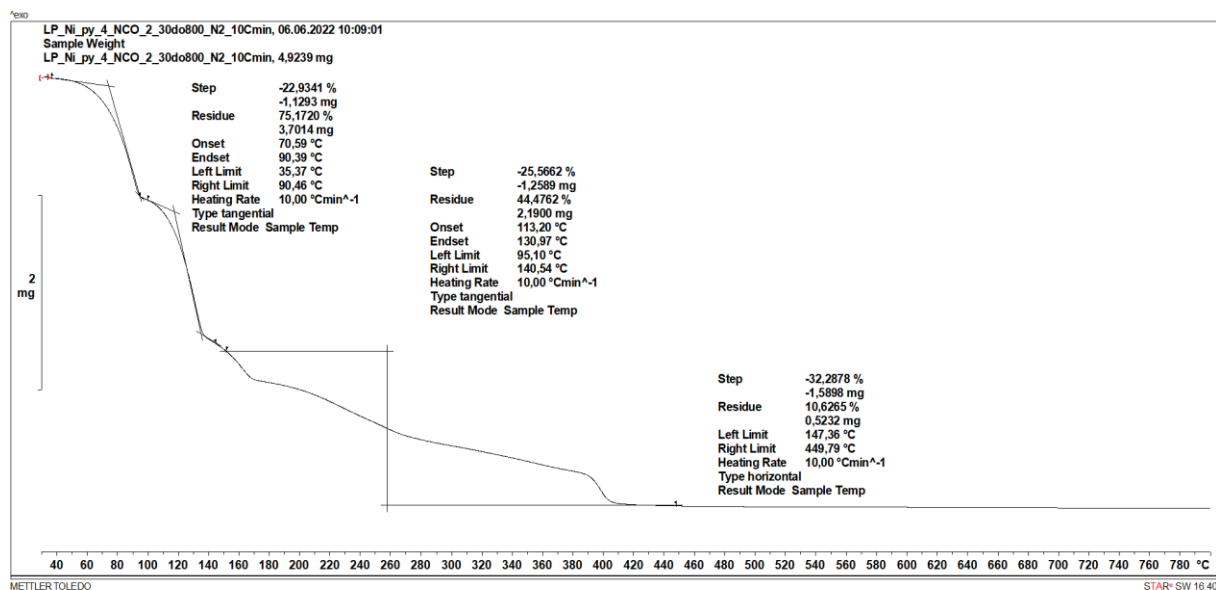
Molekulska formula	<b>C34H20F8I4N6NiO2</b>
Relativna molekulska masa, Mr	<b>1262.87</b>
Kristalni sustav	<b>Monoklinski</b>
Prostorna grupa	<b>P 21</b>
Parametri jedinične ćelije	
a / Å	<b>8.6882(3)</b>
b / Å	<b>17.2439(7)</b>
c / Å	<b>13.8282(5)</b>
$\alpha / ^\circ$	<b>90</b>
$\beta / ^\circ$	<b>102.064(4)</b>
$\gamma / ^\circ$	<b>90</b>
Volumen jedinične ćelije, V / Å <sup>3</sup>	<b>2025.97(13)</b>
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	<b>2</b>
Izračunata gustoća, D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	<b>2.070</b>
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	<b>3.602</b>
Temperatura, T / K	<b>170</b>
Valna duljina zračenja, $\lambda$ / Å	<b>0.71073</b>
F (000)	<b>1188</b>
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	<b>8604</b>
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	<b>6682</b>
Broj parametara	<b>496</b>
Faktor nepouzdanosti, R	<b>0,0617</b>
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	<b>0,1282</b>
Faktor slaganja, S	<b>1,033</b>
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>1,798</b>
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>-1542</b>

**Tablica D4.** Osnovni kristalografski podaci za kokristal **Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>135tfib**

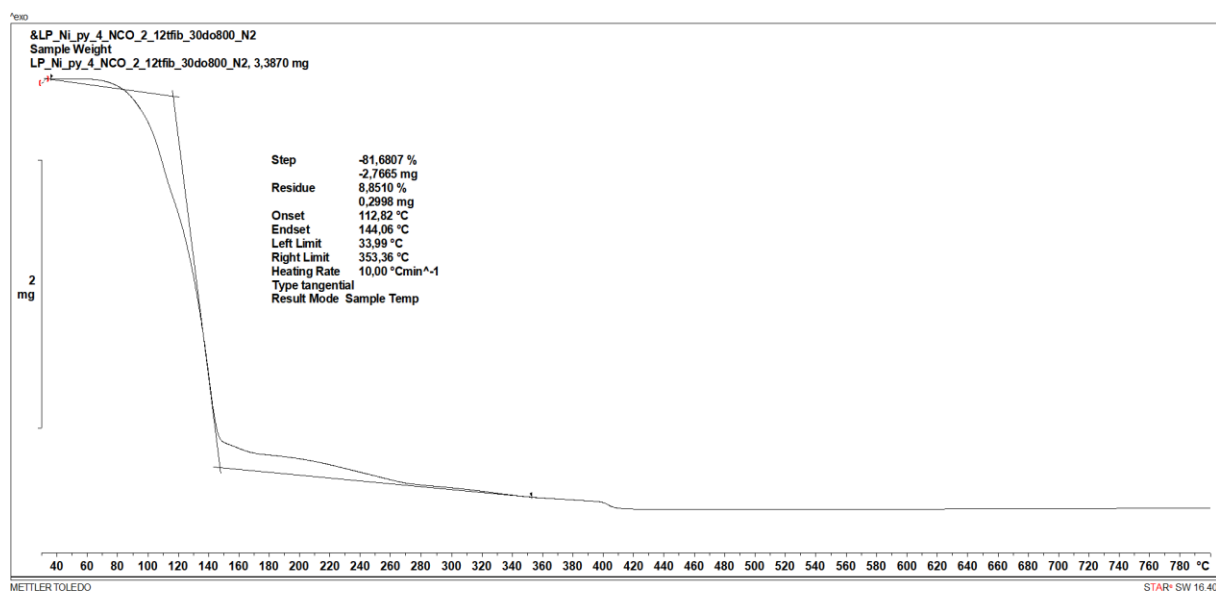
Molekulska formula	<b>C28H20F3I3N6NiO2</b>
Relativna molekulska masa, Mr	<b>968.91</b>
Kristalni sustav	<b>Trikliniski</b>
Prostorna grupa	<b>P -1</b>
Parametri jedinične ćelije	
a / Å	<b>8.7386(2)</b>
b / Å	<b>9.0754(2)</b>
c / Å	<b>22.0809(4)</b>
$\alpha$ / °	<b>92.283(2)</b>
$\beta$ / °	<b>100.854(2)</b>
$\gamma$ / °	<b>111.103(2)</b>
Volumen jedinične ćelije, V / Å <sup>3</sup>	<b>1593.38(6)</b>
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	<b>2</b>
Izračunata gustoća, D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	<b>2.020</b>
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	<b>3.569</b>
Temperatura, T / K	<b>170</b>
Valna duljina zračenja, $\lambda$ / Å	<b>0.71073</b>
F (000)	<b>920</b>
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	<b>8027</b>
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	<b>6174</b>
Broj parametara	<b>388</b>
Faktor nepouzdanosti, R	<b>0,0669</b>
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	<b>0,168</b>
Faktor slaganja, S	<b>1,01</b>
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\max}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>1,353</b>
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>-2.445</b>

Tablica D5. Osnovni kristalografski podaci za kokristal  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\text{ipfb})_2$ 

Molekulska formula	<b>C34H20F10I2N6NiO2</b>
Relativna molekulska masa, Mr	<b>1047.07</b>
Kristalni sustav	<b>Rompski</b>
Prostorna grupa	<b>C 2 2 21</b>
Parametri jedinične ćelije	
a / Å	<b>9.8726(5)</b>
b / Å	<b>14.4681(7)</b>
c / Å	<b>26.6220(11)</b>
$\alpha / ^\circ$	<b>90</b>
$\beta / ^\circ$	<b>90</b>
$\gamma / ^\circ$	<b>90</b>
Volumen jedinične ćelije, V / Å <sup>3</sup>	<b>3802.6(3)</b>
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	<b>4</b>
Izračunata gustoća, D <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	<b>1.829</b>
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / mm <sup>-1</sup>	<b>2.223</b>
Temperatura, T / K	<b>170</b>
Valna duljina zračenja, $\lambda$ / Å	<b>0.71073</b>
F (000)	<b>2024</b>
Broj jedinstvenih difrakcijskih maksimuma	<b>4534</b>
Broj opaženih difrakcijskih maksimuma	<b>4148</b>
Broj parametara	<b>251</b>
Faktor nepouzdanosti, R	<b>0,0245</b>
Težinski faktor nepouzdanosti, wR	<b>0,0633</b>
Faktor slaganja, S	<b>1,04</b>
Maksimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>0.604</b>
Minimalna rezidualna elektronska gustoća, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	<b>-0.452</b>

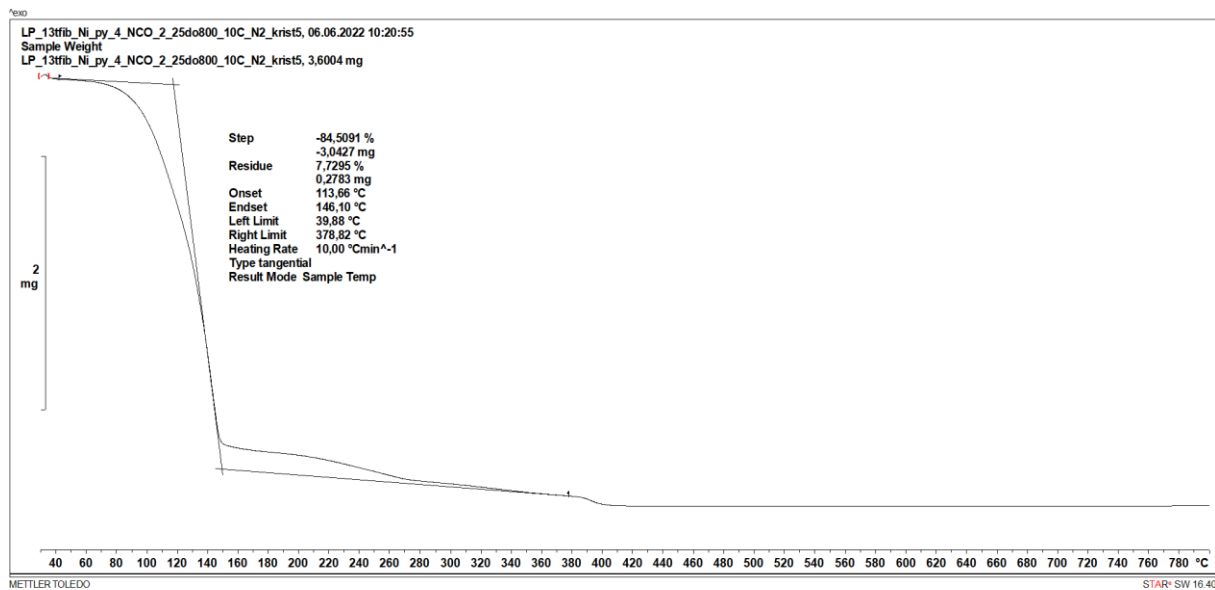


**Slika D7.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada koordinacijskog spoja Ni(II)

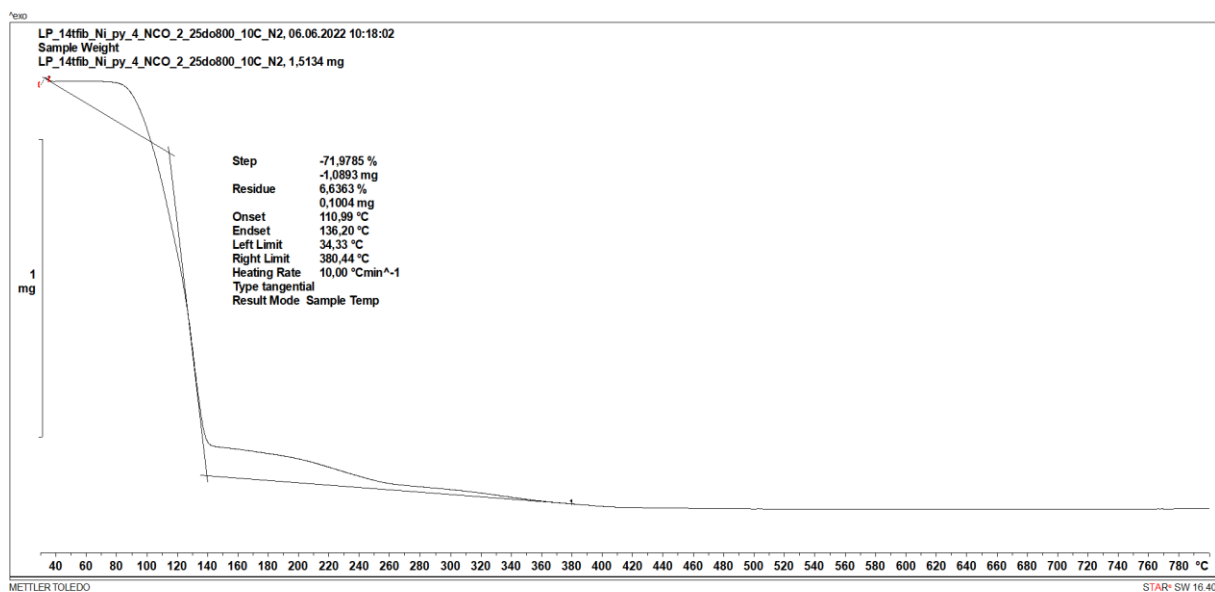


**Slika D8.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada kokristala Ni(py)<sub>4</sub>(NCO)<sub>2</sub>(12tfib)<sub>2</sub>

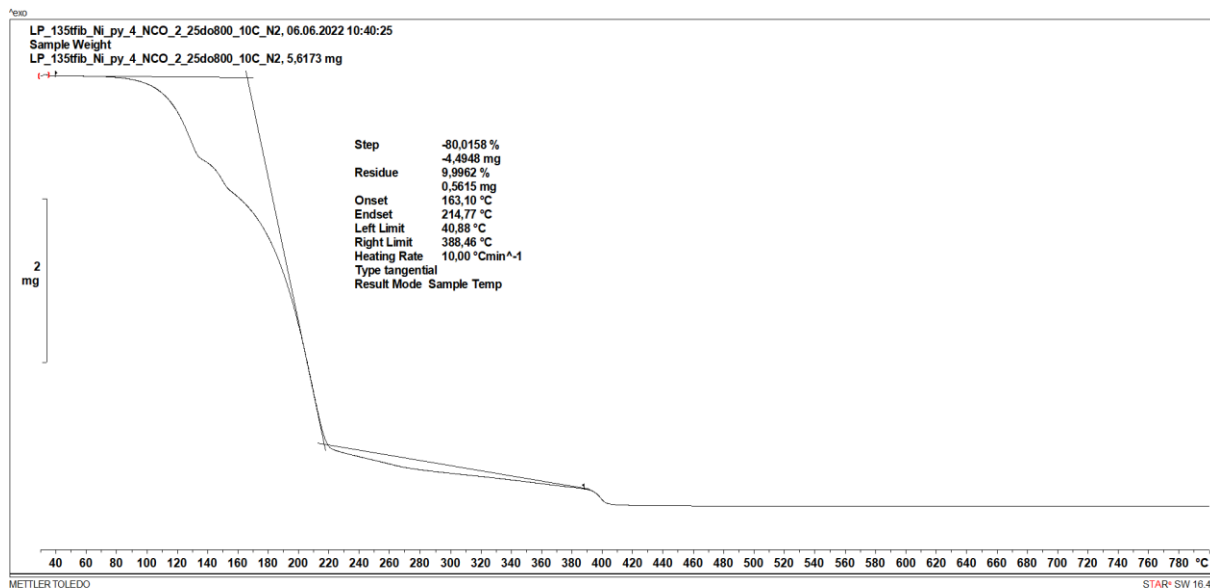




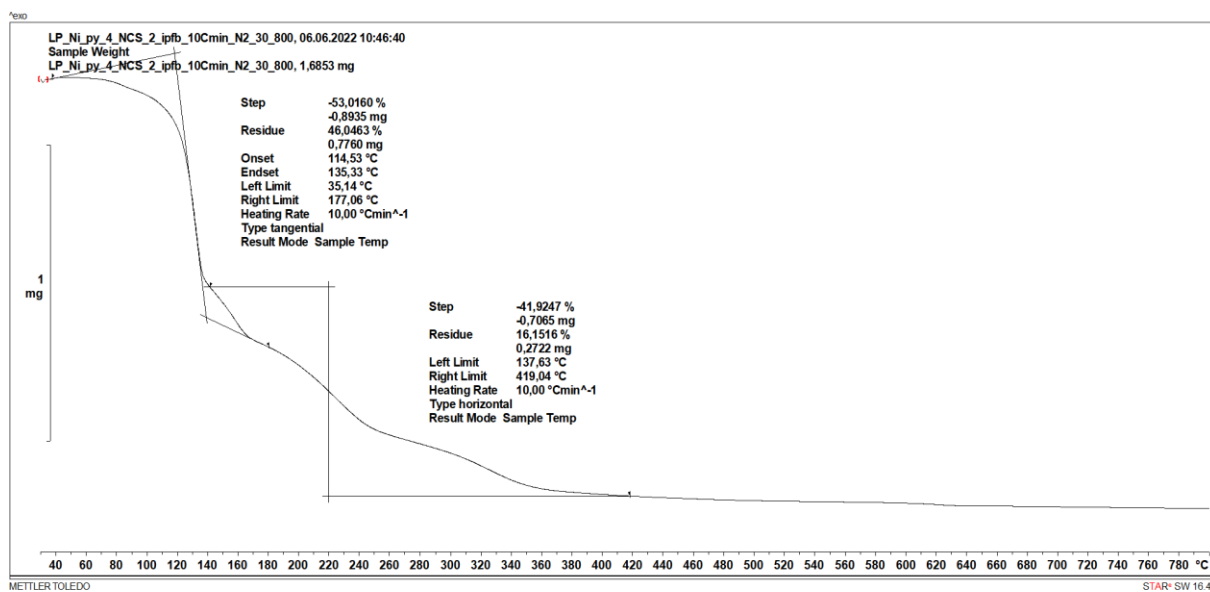
**Slika D9.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{13tfib})_2$



**Slika D10.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2(\mathbf{14tfib})_2$



**Slika D11.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  **135tfib**



**Slika D12.** Određivanje onset temperature za prvi korak raspada kokristala  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{NCO})_2$  **(ipfb)<sub>2</sub>**

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Leo Pehar

Datum rođenja: 03.04.1997.

Mjesto rođenja: Mostar

### Obrazovanje

2004–2012	Osnovna škola fra Didaka Buntića, Čitluk
2012–2016	Srednja škola fra Slavka Barbarića, Čitluk
2016–2019	Preddiplomski studij, Kemija, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti (FPMOZ), Sveučilište u Mostaru
2019–2023	Diplomski studij, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017	Otvoreni dani Studija kemije, FPMOZ
2018	Otvoreni dani Studija kemije, FPMOZ