

Višekomponentna mehanokemijska sinteza kokristala soli bakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Babić, Kristina

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:217:725371>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-26**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Kristina Babić

**VIŠEKOMPONENTNA MEHANOKEMIJSKA
SINTEZA KOKRISTALA SOLI BAKRA(II) S
PERHALOGENIRANIM DONORIMA
HALOGENSKE VEZE**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2023. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Lisac i Nee Baus Topić, 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 halogenskim vezama* (IP-2019-04-1868).

Zahvale

Hvala od srca mom mentoru, izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću što mi je pružio priliku da postanem dio njegove znanstveno-istraživačke grupe i labosa 108 te upoznam jedan, za mene potpuno novi, pogled na svijet kemije. Hvala Vam na pristupačnosti, ohrabrenjima, vremenu i strpljenju te svemu što ste me naučili.

Mojim dragim neposrednim voditeljicama dr. sc. Katarini Lisac i Nei Baus Topić, mag.chem. veliko hvala na podršci, neizmjernom strpljenju, savjetima tijekom boravka u labosu i pomoći oko izrade diplomskog rada.

Hvala svima iz labosa 108 na savjetima, pristupačnosti i ugodnom radnom okruženju.

Hvala mojoj obitelji na ljubavi, podršci i ohrabrenjima. Mama i Tata, hvala vam na svemu što ste mi omogućili i što uvijek vjerujete u mene. Jele moja, hvala Ti što postojiš i što si uvijek tu za mene.

Hvala gospođi Mariji i gospodinu Kreši koji uvijek brinu i navijaju za mene.

Hvala Tereziji, Evi i cijeloj „ekipi iz knjižnice“ i fakulteta koji su obilježili moje studentske dane. Hvala vam na zajedničkom učenju, ohrabrenjima, smijehu i druženjima.

Hvala Laviniji na svakom danu ispunjenom smijehom. Hvala Ti na brizi, podršci i pomoći u najzahtjevnijim trenucima.

Hvala svim mojim prijateljima na podršci, razumijevanju, zabavnim druženjima i borama smijalicama. :)

Naposljetku, veliko hvala svima koji su bili uz mene tijekom svih ovih godina.

Sadržaj

SAŽETAK	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kristalno inženjerstvo	3
2.2. Višekomponentni molekularni kristali	5
2.3. Sinteza višekomponentnih sustava	7
2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD	9
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali	14
3.1.1. <i>Priprava bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida</i>	14
3.2. Kokristalizacija bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze	16
3.3. Instrumentne metode	20
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Priprava soli koordinacijskog spoja bakra(II)	22
4.2. Priprava kokristala soli	24
4.3. Termogravimetrijska analiza	39
§ 5. ZAKLJUČAK	41
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	42
§ 7. LITERATURNI IZVORI	43
§ 8. DODATAK	46
§ 9. ŽIVOTOPIS	LXXV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

VIŠEKOMPONENTNA MEHANOKEMIJSKA SINTEZA KOKRISTALA SOLI BAKRA(II) S PERHALOGENIRANIM DONORIMA HALOGENSKE VEZE

Kristina Babić

U ovom radu ispitana je mogućnost kokristalizacije soli bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze. Pokusima kokristalizacije mehanokemijskom sintezom pristupljeno je na dva načina. Prvi način uključivao je mljevenje soli koordinacijskog spoja bakra(II) i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima, dok je drugi način bila višekomponentna mehanokemijska sinteza u jednom koraku, odnosno mljevenje bakrova(II) klorida dihidrata, 1,10-fenantrolina monohidrata i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima. Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je 8 novih kristalnih produkata koji su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, dok je sintezom iz otopine pripravljeno 6 jediničnih kristala. Kokristalima pripremljenim iz otopine difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna i molekulska struktura, a termička stabilnost ispitana je termogravimetrijskom analizom. Strukturnom analizom utvrđeno je da u svim pripremljenim kokristalima nekoordinirani i koordinirani kloridi na atomu bakra sudjeluju u halogenskoj vezi $\text{Cl}\cdots\text{I}$ s donorima halogenske veze, a konačni ishod reakcije ne ovisi o načinu mehanokemijske sinteze.

(87 stranica, 88 slika, 20 tablica, 56 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, kristalno inženjerstvo, mehanokemijska sinteza

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

Neposredni voditelji: dr. sc. Katarina Lisac i Nea Baus Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

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

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

MULTICOMPONENT MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF COCRYSTALS OF COPPER(II) SALT WITH PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS

Kristina Babić

Within this work, cocrystallization of bis(1,10-phenanthroline)chloridocopper(II) chloride with perhalogenated halogen bond donors was studied. Cocrystallization experiments were approached in two ways. Firstly, grinding a complex salt of copper(II) and a halogen bond donor, and secondly, grinding copper(II) chloride dihydrate, 1,10-phenanthroline monohydrate and a halogen bond donor in different stoichiometric ratios. Eight new crystalline products were prepared by mechanochemical synthesis and characterized by powder X-ray diffraction, while six single crystals were prepared by crystallization from solution. The crystal and molecular structure of the cocrystals prepared from the solution was determined by single crystal X-ray diffraction. Thermal stability was tested by thermogravimetric analysis. Structural analysis revealed that in all prepared cocrystals, both coordinated and uncoordinated chloride participate in a halogen bond with the iodine atom of the halogen bond donor, and the final outcome of the reaction does not depend on the approach to mechanochemical synthesis.

(87 pages, 88 figures, 20 tables, 56 references, original in Croatian)

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

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

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Katarina Lisac and Nea Baus Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: February 21st, 2023

§ 1. UVOD

Višekomponentni materijali jedno su od atraktivnijih područja istraživanja u kemiji čvrstog stanja,¹ a halogenska veza² pokazala se kao značajna interakcija u području kristalnog inženjerstva u posljednjih dvadesetak godina.³⁻⁴ Metalorganski spojevi prepoznati su kao pouzdani građevni blokovi u sintezi materijala temeljenih na halogenskoj vezi zbog svojih relativno predvidljivih svojstava.^{3,5} Najviše istraživanja posvećeno je jednokomponentnim metalorganskim krutinama, dok je istraživanje višekomponentnih kristala s neutralnim metalorganskim molekulama ili neutralnim donorima halogenske veze slabije zastupljeno. Dizajnu i sintezi višekomponentnih metalorganskih krutina temeljenih na halogenskim vezama moguće je pristupiti na nekoliko načina ovisno o prirodi liganada koordiniranih na metalni centar, a jedan od manje istraženih smjerova je dizajn i sinteza kokristala soli.⁶ Pojam ionskog kokristala prvi je uveo D. Braga 2010.godine,⁷ a interes za njihovim proučavanjem javlja se zbog različitih fizikalnih svojstava koje je moguće ugoditi u odnosu na polazne molekule. Dizajnu višekomponentnih metalorganskih kristala značajno doprinose mogućnost kombinirane upotrebe kovalentnih veza i nekovalentnih interakcija, sposobnost modifikacije svojstava spojeva promjenom metalnog centra, mogućnost odabira različitih vrsta liganada te posljedično mogućnosti odabira različitih prostornih građa molekula koordinacijskog spoja koje nisu često prisutne u jednostavnim organskim molekulama.^{6,8,9} Uz sintezu u otopini, posljednjih desetak godina, mehanokemijska sinteza u fokusu je pripreve ove vrste spojeva zahvaljujući kvalitativnim iskorištenjima reakcije, te brzini i jednostavnosti izvođenja metode.¹⁰

U ovom radu istražena je mogućnost pripreve kokristala soli bakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze s ciljem izučavanja akceptorskog potencijala koordiniranog klorido liganada i nekoordiniranog kloridnog iona u soli koordinacijskog spoja bakra(II). S ciljem ispitivanja utjecaja različitih reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze na konačni ishod reakcije, mljevenju je pristupljeno na dva načina. Prvi način uključivao je mljevenje soli bakra(II) s donorima halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima, dok je drugi pristup bio višekomponentna mehanokemijska sinteza u jednom koraku (eng. *one-pot synthesis*), odnosno mljevenje bakrova(II) klorida dihidrata, 1,10-fenantrolina monohidrata (**phen**) i donora u različitim stehiometrijskim omjerima. Također, u svrhu pripreve pogodnih

jediničnih kristala za određivanje kristalne i molekulske strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu provedena je i sinteza iz otopine. Termička stabilnost novonastalih kokristala ispitana je termogravimetrijskom analizom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

Supramolekulska kemija usmjerena je na dizajn i sintezu kristala temeljenih na molekulama povezanim nekovalentnim interakcijama.^{11,12} Dominantnu ulogu u supramolekulskoj kemiji čine oblik, veličina i geometrijska komplementarnost molekula u odnosu na njihovu kemijsku reaktivnost.¹³ Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno znanstveno područje unutar supramolekulske kemije u čvrstom stanju koje se bavi dizajnom i sintezom kristala (materijala) određenih fizikalnih i kemijskih svojstava.^{13,14} Svojstva krutine moguće je ugađati promjenom sastava krutine ili promjenom načina povezivanja molekula unutar krutine, odnosno ugađanjem međumolekulskih interakcija.¹³ Poseban značaj za kristalno inženjerstvo predstavljaju usmjerene i predvidljive interakcije definirane geometrije, dugog dosega. Navedena svojstva pružaju mogućnost previđanja načina povezivanja molekula unutar kristala što posljedično utječe na jednostavnije planiranje sinteze materijala sa željenim svojstvima. Primjeri takvih usmjerenih interakcija su vodikova i halogenska veza,¹⁵⁻¹⁸ a u ovom je radu poseban naglasak na kristalima u kojima su dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze.

2.1.1. Halogenska veza

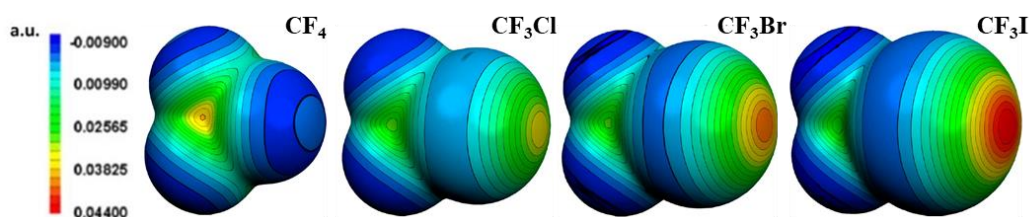
Halogenska veza privlačna je nekovalentna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog područja halogenog atoma i nukleofilnog područja iste ili druge molekule.¹⁹ Halogenska veza shematski se može opisati kao interakcija $R-X\cdots A$ u kojoj je X elektrofilni atom halogena (klor, brom, jod) kovalentno vezan na R (Lewisova kiselina), dok je A nukleofil (Lewisova baza). R-X definira se kao donor halogenske veze, a nukleofilni atom (atom s nesparenim elektronskim parom) kao akceptor halogenske veze (slika 1.).²⁰ Najčešće korištene Lewisove kiseline u ulozi donora halogenske veze su perhalogenirani areni, dok su najčešće korišteni akceptori spojevi s dušikom ili kisikom, π -sustavi i anioni. Dobrim akceptorima halogenske veze pokazali su se i koordinacijski spojevi u kojima akceptorski atom može biti vezan direktno na metalni centar, na periferiji liganda ili akceptorsku ulogu može imati i sam metalni centar.^{19,21} S obzirom da se govori o Lewisovim bazama i kiselinama, dobar

pokazatelj svojstava molekule da poprimi ulogu akceptora i donora halogenske veze su vrijednosti pK_a i pK_b . Lewisove baze s manjom pK_b vrijednosti, stoga će pokazivati bolja akceptorska svojstva, dok će Lewisove kiseline koje posjeduju manju vrijednost pK_a imati bolja donorska svojstva.²²



Slika 1. Shematski prikaz nastajanja halogenske veze

U spojevima u kojima atom halogena sudjeluje u stvaranju kovalentne veze s drugim atomom (najčešće ugljikom, dušikom ili drugim halogenom) dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće na atomu halogena. Područje pozitivnog elektrostatskog potencijala u produžetku σ -veze naziva se σ -šupljinom i zaslužno je za nastanak halogenske veze. Mogućnost atoma halogena da sudjeluje u halogenskoj vezi kao donor smanjuje se u nizu $I > Br > Cl > F$ što se objašnjava povećanjem pozitivnog elektrostatskog potencijala σ -šupljine koji se povećava s polarizabilnošću halogenog atoma, a smanjuje s povećanjem elektronegativnosti. Na slici 2. prikazana je raspodjela elektrostatskog potencijala mapiranog na izoplohu elektronske gustoće za perfluorirane alkane.^{3,20,23}



Slika 2. Elektrostatski potencijal u Hartree-ima mapiran na izoplohu elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0,001$ elektron Bohr⁻³) u molekulama perfluoriranih halogenalkana (CF₄, CF₃Cl, CF₃Br, CF₃I). Slika je obrađena i preuzeta iz reference [20]

Halogenska veza opisuje se dvama geometrijskim parametrima: udaljenošću od halogenog atoma do akceptora $d(X\cdots A)$ te kutom $\varphi(R-X\cdots A)$. Duljina halogenske veze kraća je od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma donora i akceptora, a vrijednost kuta halogenske veze kreće se u rasponu od 140° do 180°.³ Bitne značajke koje karakteriziraju halogensku vezu su jakost veze, usmjerenost i mogućnost ugađanja jakosti veze odabirom halogenog atoma.^{24,25} Usmjerenost halogenske veze posljedica je položaja σ -šupljine u produžetku kovalentne veze halogenog atoma koji u vezi sudjeluje.²⁰ Zbog navedenih svojstava,

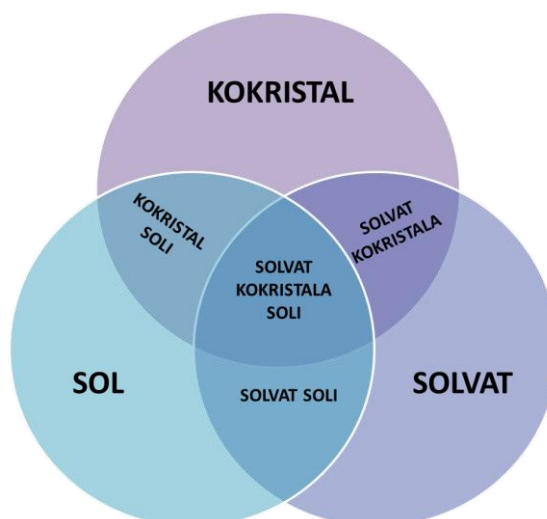
halogenska veza prepoznata je kao pouzdan i koristan „alat“ u supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu.

2.2. Višekomponentni molekularni kristali

Molekularni kristali u fokusu su istraživanja kristalnog inženjerstva, a građeni su od neutralnih ili nabijenih molekula međusobno povezanih nekovalentnim interakcijama.¹ Prema sastavu kristala razlikujemo jednokomponentne i višekomponentne sustave. Jednokomponentni sustavi sastoje se od iste vrste molekula, dok su višekomponentni sustavi sastavljeni od različitih molekula u određenom stehiometrijskom odnosu. Višekomponentni sustavi s obzirom na sastav mogu se podijeliti u tri glavne skupine: kokristale, solvate i soli.

Pojam „kokristal“ u kemiju čvrstog stanja prvotno je uveden od strane M. C. Etter i njenih suradnika 1990. godine za opis molekularnih kristala koji sadrže više od jedne kemijske vrste.²⁶ Oko definicije kokristala još se vode brojne rasprave, no u novije vrijeme primarno se kokristal opisuje kao krutina koja se sastoji od dvije ili više različitih molekularnih komponenti u određenom stehiometrijskom omjeru, a prema sastavu nije sol niti solvat.²⁷ Kokristali su predmet brojnih istraživanja u kemiji čvrstog stanja zahvaljujući raznolikim mogućnostima ugađanja svojstava poput topljivosti, termičke stabilnosti, optičkih, električnih i magnetskih svojstava. Komponente kokristala nazivaju se koforimerima, a s obzirom na vrstu koforimera razlikujemo molekularne i ionske kokristale. Molekularni kokristali sastoje se od dvije ili više neutralnih molekula u određenom stehiometrijskom omjeru povezanih međumolekulskim interakcijama (najčešće vodikova ili halogenska veza). Ionske kokristale prvi spominje D. Braga 2010. godine,⁷ a opisuju se kao višekomponentni sustavi u kojima je uz ione barem jedan koforimer neutralna molekula.

Kombinacijom osnovnih komponenti soli, solvata i kokristala moguće je dizajnirati višekomponentne kristale drugačijih svojstava. U slučaju ugradnje molekula otapala u strukturu kokristala ili soli, dobivaju se solvati kokristala, odnosno solvati soli. Nadalje, ugradnjom molekula otapala u strukturu ionskih kokristala možemo dobiti i solvate kokristala soli.²⁸⁻³¹ Podjela višekomponentnih sustava shematski je prikazana na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz podjele višekomponentnih sustava

2.2.1. Višekomponentni metaloorganski kristali

U kristalnom inženjerstvu višekomponentnih materijala temeljenih na halogenskim vezama većina istraživanja bavi se kokristalima organskih molekula, no sve više pažnje usmjerava se i na koordinacijske spojeve. Zanimljivost koordinacijskih spojeva proizlazi iz mogućnosti kombinirane upotrebe kovalentnih veza i nekovalentnih interakcija, sposobnosti modifikacije spojeva promjenom metalnog centra, mogućnosti odabira različitih vrsta liganada te posljedično odabira različitih prostornih građa molekula koordinacijskog spoja koje nisu često prisutne u jednostavnim organskim molekulama.⁶ Također, koordinacijski spojevi mogu imati zanimljiva magnetska, električna i optička svojstva primjenjiva za pripremu funkcionalnih materijala u različitim područjima.³²⁻³⁴ Unatoč brojnim prednostima upotrebe koordinacijskih spojeva, sinteza višekomponentnih materijala s metaloorganskim spojevima poprilično je izazovna. Jedan od izazova je zahtjevna kontrola prostornih građa molekula koordinacijskog spoja zbog malih energijskih barijera između različitih oblika pa čak i slabe interakcije ponekad mogu utjecati na konačnu konfiguraciju spoja. Nadalje, izazov pri planiranju supramolekulske sinteze predstavljaju i ligandi koji su koordinacijski vezani na metalni centar, a prema prirodi su Lewisove baze koje istovremeno mogu imati ulogu akceptora halogenske veze. Posljedično, dodatkom akceptorskih atoma na periferiju liganda postoji mogućnost kompeticije s ligandima koordiniranim na metalni centar.⁶

Pri dizajnu metaloorganskih višekomponentnih kristala temeljenih na halogenskim vezama potrebno je obratiti pažnju na nekoliko značajki: 1. stabilnost koordinacijskog spoja u otopini i čvrstom stanju i 2. mogućnost koordinacijskog spoja da sudjeluje u halogenskoj vezi

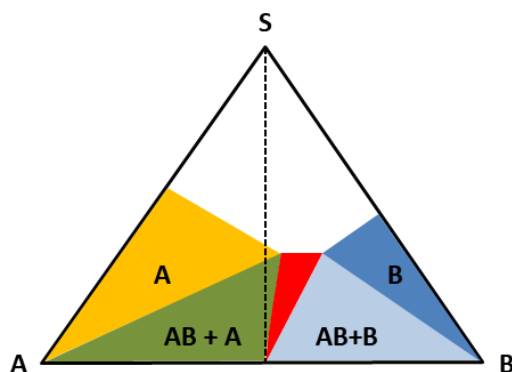
kao akceptor ili donor. Također, treba imati na umu da je stabilnost koordinacijskog spoja relativna i ovisna o reakcijskim uvjetima.⁶

2.3. Sinteza višekomponentnih sustava

Sinteza kokristala može se uspješno provesti različitim metodama. Osnovne metode sinteze kokristala su sinteza iz otopine i mehanokemijska sinteza, no primjenjuju se i metode poput kristalizacije iz taline, sublimacije, ubrzanog starenja i sl. Odabir sintetske metode ovisi o topljivosti pojedinih komponenti, čistoći uzorka, raspoloživom vremenu i termičkoj postojanosti uzorka.

2.3.1. Sinteza iz otopine

Sinteza iz otopine najčešće je korištena metoda za sintezu kokristala, a važna je za pripravu jediničnih kristala pogodnih za određivanje molekulske i kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja. Tijekom sinteze iz otopine komponente (koformeri) kokristala otapaju se u jednom ili smjesi više otapala. Dobra topljivost komponenti u odabranom otapalu ili smjesi otapala nužna je kako bi nastao željeni kokristal. Prezasićenjem otopine dolazi do spontane kristalizacije, a prezasićenje je moguće postići hlađenjem otopine, isparavanjem otapala ili dodatkom drugog otapala (protuotapala).³⁵ Sinteza iz otopine zahtjeva korištenje većih volumena otapala, a potreban je i dodatni korak izolacije kokristala.³⁶ Dodatni problemi koji se javljaju prilikom sinteze iz otopine su različita topljivost komponenata i različite interakcije između komponenata i molekula otapala.⁶ Nastanak dvokomponentnih kokristala koji se sastoje od komponenti A i B shematski se najbolje može objasniti trokomponentnim faznim dijagramom (slika 4.). Trokomponentni fazni dijagram prikazuje odnos topljivosti komponenti u odabranom otapalu i ishode kristalizacije ovisno o reakcijskim uvjetima. Na dijagramu uočavamo područje koncentracije koje je potrebno ugoditi tako da dolazi isključivo do nastanka željenog kokristala, a ne smjese kokristala i jedne od komponenti ili same komponente. Trokomponentni dijagrami iznimno su korisni pri planiranju pokusa kokristalizacije, no nije ih jednostavno utvrditi te ovise o vrsti otapala i dostupnoj količini komponenti i kokristala. Ukoliko je konstrukcija trokomponentnog dijagrama prezahtjevna, najjednostavniji pristup metodi kokristalizacije iz otopine je korištenje otapala u kojem su komponente podjednako topljive. Na taj način reakcija se usmjerava prema nastanku željenog kokristala.^{37,38}



Slika 4. Trokomponentni fazni dijagram za komponente A i B približno iste topljivosti. U crvenom području dolazi do kristalizacije kokristala AB

2.3.2. Mehanokemijska sinteza

Za razliku od prethodno opisane sinteze u otopini, reakcije u čvrstom stanju mogu se provoditi bez otapala ili s malim volumenom tekućine što doprinosi nastanku kristalnijih produkata i ubrzanju reakcije. Prema literaturi, mehanokemijska sinteza najzastupljenija je metoda pripreme kokristala u čvrstom stanju.³⁹ Ona se odnosi na reakcije primjenom mehaničke sile uslijed koje dolazi do usitnjavanja i mljevenja uglavnom čvrstih reaktanata.³⁹ U usporedbi sa sintezom kokristala iz otopine, sinteza mljevenjem je kraća i jednostavnija, a može se provoditi ručno mljevenjem pomoću tarionika i tučka ili češće korištenjem vibracijskog kugličnog mlina. Mehanička sila primjenjena na sustav pretvara se u kinetičku energiju, uslijed čega dolazi do kretanja čestica i povećanja njihove dodirne površine. Tijekom provođenja mehanokemijske sinteze u kugličnom vibracijskom mlinu moguće je ugađati reakcijske parametre odabirom posudice određenog materijala i volumena, broja, materijala i veličine kuglica, temperature, frekvencije, otapala i trajanja mljevenja.⁴⁰

Razlikujemo nekoliko vrsta mehanokemijske sinteze u ovisnosti o načinu izvođenja reakcija: 1) mljevenje bez prisutnosti kapljevine (engl. *neat grinding*, NG),³⁹ 2) mljevenje potpomognuto kapljevinom (engl. *liquid-assisted grinding*, LAG),⁴¹ 3) mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG),⁴² 4) mljevenje potpomognuto cijepljenjem reakcijske smjese klicom željenog produkta (engl. *seeding-assisted grinding*, SEAG)⁴³ i mljevenje potpomognuto polimerom (engl. *polymer-assisted grinding*, POLAG).⁴⁴ U reakciji mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG) tekućina služi kao lubrikant koji olakšava međusobnu interakciju čestica reaktanata i njihovu difuziju, odnosno kao katalizator u plinovitoj fazi ovisno o karakterističnim svojstvima samog otapala.⁴² Kod reakcija SEAG i ILAG, dodatak klice, odnosno jednostavne soli ubrzava i

usmjerava reakciju prema željenom ishodu. Metoda POLAG izvodi se bez dodatka otapala kako bi se izbjegao neželjeni nastanak solvata, a dodani polimer služi kao katalizator.⁴⁴

Jedna od prednosti mehanokemijske sinteze je mogućnost nastanka kovalentne i supramolekulske interakcije u jednoj reakciji (*one-pot* sinteza). Odnosno, sinteze liganda, koordinacije liganda na metalni centar i nastanka supramolekulskih interakcija u istom eksperimentu. *One-pot* sinteza korisna je metoda pripreve spojeva koje je teško sintetizirati konvencionalnim metodama jer se mogu sastojati od nestabilnih komponenti. Takvim pristupom smanjuje se broj reakcijskih koraka, a time i vrijeme potrebno za izvođenje reakcije te mogućnost nastanka poteškoća prilikom izolacije međuprodukta potrebnog za daljnju reakciju.^{39,45}

2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Baza strukturnih podataka *The Cambridge Structural Database* (CSD)⁴⁶ sadrži podatke o molekulskim i kristalnim strukturama organskih spojeva te spojeva koji, osim atoma ugljika, sadrže atome metala i polumetala. U studenom 2022. godine, baza je sadržavala 1195731 skupova podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog i neutronske zračenja na jediničnim kristalima ili polikristalnim uzorcima što ju danas čini najvećom strukturnom bazom podataka za male molekule. Baza podataka pretražena je putem programa *ConQuest*⁴⁷ uz uvjete da u strukturama nema pogrešaka te da su određene 3D koordinate atoma.

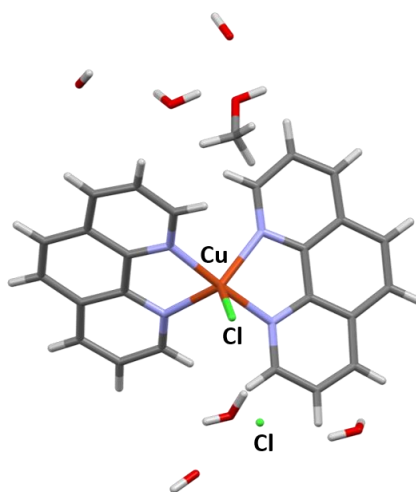
Pretraga baze provedena je u nekoliko koraka. U prvom koraku provedena je općenita pretraga prema strukturnim formulama spojeva korištenih u pokusima kokristalizacije:

1,2-dijodtetrafluorbenzena (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzena (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzena (**14tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzena (**135tfib**), jodpentafluorbenzena (**ipfb**), 1,4-dijodoktafluorbutana (**ofib**) te soli koordinacijskog spoja bakra(II), bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida. U drugom koraku pretraga je usmjerena na višekomponentne sustave koji sadrže navedene donore halogenske veze uz uvjet da je ostvarena halogenska veza između atoma joda donora halogenske veze i akceptorskog atoma Q (C, N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As ili Sb). Kao uvjeti za ostvarivanje halogenske veze postavljene su vrijednosti udaljenosti između atoma joda donora i atoma Q manje od zbroja van der Waalsovih radijusa te kut veze C–I⋯Q u rasponu od 140-180°. U trećem koraku pretraga je sužena na sustave u kojima je akceptor halogenske veze atom klora, a halogenska veza ostvaruje se s atomom joda odabranih donora. S obzirom na to da je u ovom radu

naglasak na usporedbi akceptorskog potencijala klorido liganda i nekoordiniranog klorida, pretraga je u četvrtom koraku sužena na sustave s prijelaznim metalom u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda donora i atoma klora. Naposljetku, pretraga je dodatno sužena na sustave u kojima je atom klora koordiniran na prijelazni metal i ostvaruje halogensku vezu s atomom joda donora.

2.4.1. Bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrov(II) klorid

U ovom diplomskom radu kao akceptor halogenske veze odabrana je sol koordinacijskog spoja bakra(II), bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrov(II) klorid. Pretragom baze za navedenu sol pronađeni su unosi pod različitim refkodovima ovisno o udjelu i vrsti molekula otapala koji se nalaze u kristalnoj strukturi. Pronađena su tri metanolna solvata: $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})_2$ (refkod SIGREI), $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})$ (refkod GOCVUQ), $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})$ (refkod GOCVUQ01), tri hidrata: $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{6,5}$ (refkod IWUWIH) i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}$ (refkod TUMPEX) te jedan metanolni solvat hidrat: $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}$ (refkod ATUSEN). Struktura metanolnog solvata hidrata pod refkodom ATUSEN prikazana je na slici 5. Prostorni raspored molekula oko bakrovog atoma u spoju ATUSEN odgovara trigonsko bipiramidalnoj geometriji. Na atom bakra vezana su četiri dušikova atoma iz dva fenantrolinska liganda i jedan atom klora. Usporedbom parametara jediničnih ćelija za solvate ATUSEN, IWUWIH i TUMPEX utvrđeno je da su izostrukturni.

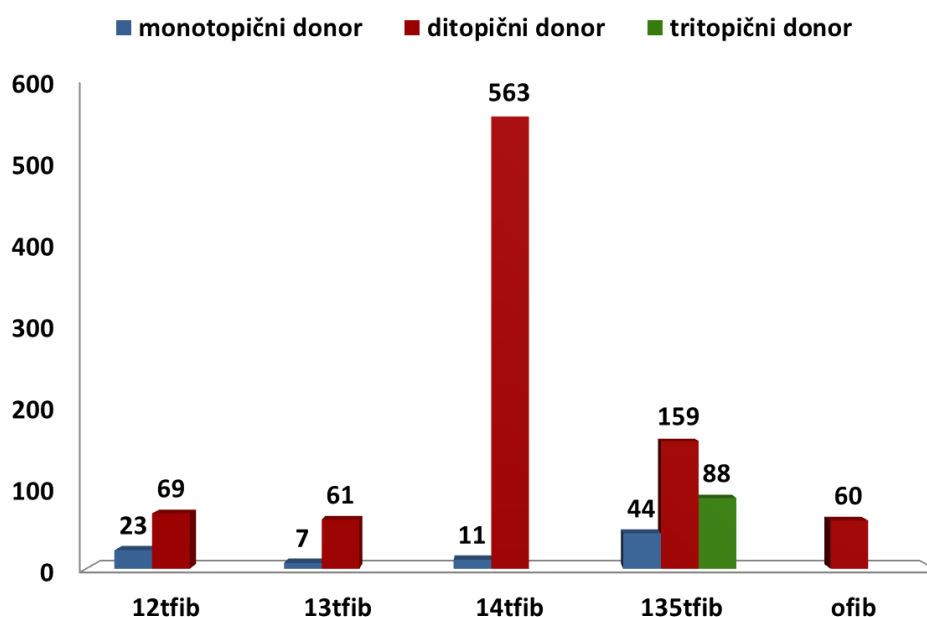


Slika 5. Prikaz asimetrične jedinice metanolnog solvata hidrata $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}$ pohranjenog u bazi strukturnih podataka CSD pod refkodom ATUSEN

2.4.2. Donori halogenske veze

Pretraga baze prema strukturnim formulama korištenih donora halogenske veze pokazala je da je među kristalnim strukturama najviše zastupljen donor **14tfib** sa 621 unosom, zatim **135tfib** s 299 unosa i **ipfb** s 111 unosa. Donor **12tfib** pronađen je u 95 unosa, **13tfib** u 69 unosa te **ofib** u 64 unosa.

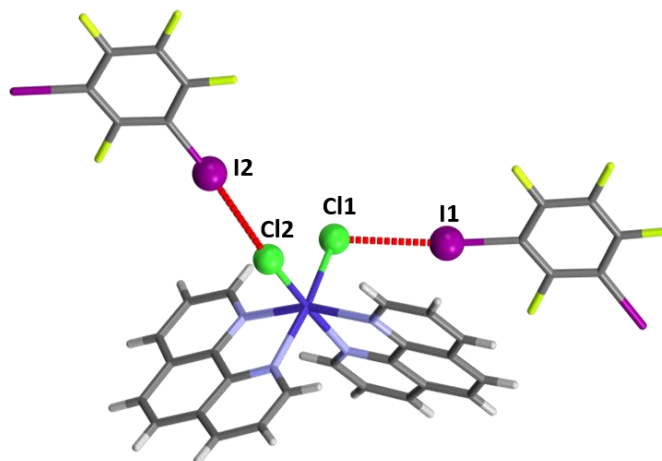
Topičnost donora analizirana je u drugom koraku pretrage u kojem je uvedeno ograničenje da atom joda donora sudjeluje u halogenskoj vezi s akceptorskim atomom Q (C, N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, As ili Sb) uz uvjete vrijednosti udaljenosti između atoma joda donora i atoma Q manje od zbroja van der Waalsovih radijusa te kuta veze C-I...Q u rasponu od 140-180°. Pronađeno je 579 unosa za donor **14tfib**, 291 unos za donor **135tfib** i 81 unos za donor **ipfb**. Donor **12tfib** ostvaruje halogensku vezu u 92 unosa, **13tfib** u 68 unosa te **ofib** u 60 unosa. Raspodjela topičnosti donora shematski je prikazana na slici 6.



Slika 6. Pregled topičnosti donora halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib** i **ofib** u višekomponentnim kristalnim strukturama pronađenim u bazi strukturnih podataka CSD⁴⁶

Uvođenjem dodatnih uvjeta da višekomponentni sustav mora sadržavati prijelazni metal i da se halogenska veza ostvaruje između atoma joda donora i atoma halogena, broj rezultata pretrage značajno se smanjuje. Najviše je zastupljen donor **135tfib** s 39 unosa, zatim donor **14tfib** s 33 unosa i donor **ipfb** s 11 unosa. Donor **13tfib** pronađen je u 9 unosa, **12tfib** u 6, dok se **ofib** pronalazi u samo 3 unosa. Pretragom baze za sustave u kojima je akceptor

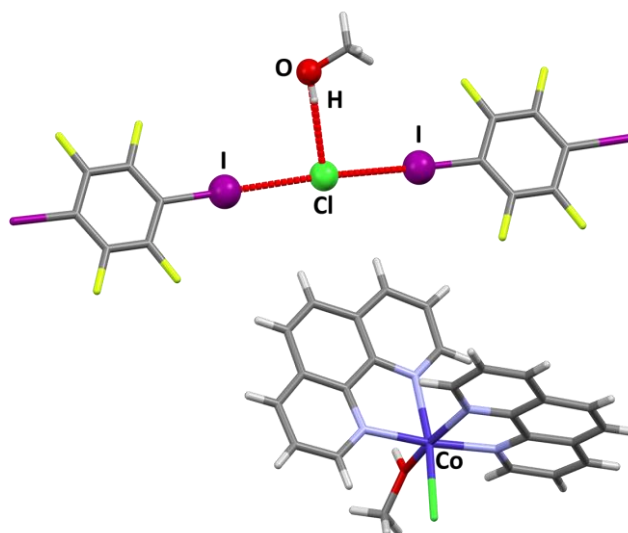
isključivo klorid bez uvjeta prisutnosti prijelaznog metala u sustavu, u rezultatima je najviše zastupljen donor **14tfib** s 13 unosa, zatim **135tfib** s 9 unosa i **12tfib** sa 6 unosa. Donor **ofib** pronađen je u 3 unosa, **13tfib** u 2, dok se **ipfb** pronalazi u samo jednom unosu. Uvođenjem dodatnog uvjeta da u strukturi, osim klorida koji je akceptor halogenske veze, postoji i prijelazni metal, broj rezultata značajno se smanjuje. Najviše unosa, njih 4, pronađeno je za donor **135tfib**. Donor **14tfib** pronađen je u 2 unosa, dok je za donore **13tfib** i **ipfb** pronađen jedan unos. S obzirom na to da je u ovom radu cilj ispitati i usporediti akceptorski potencijal klorido liganda i nekoordiniranog klorida u sustavu s prijelaznim metalom i dva atoma klora, dobiveno je 17 unosa za donor **14tfib**. Za donore **13tfib** i **12tfib** pronađena su 3 unosa, dok je za donore **135tfib** i **ipfb** pronađeno 6 unosa. U većini slučajeva radi se o kristalnim strukturama u kojima se halogenska veza ostvaruje između atoma joda donora i klorido liganda vezanog na metalni centar. Najzastupljeniji metalni centri su kobalt, zatim rodij, rutenij, platina i nikal. Na slici 7. prikazano je povezivanje molekula **13tfib** s koordinacijskim spojem kobalta(II) halogenskom vezom C-I \cdots Cl u kristalnoj strukturi kokristala pohranjenog u bazi strukturnih podataka pod refkodom YEYKIZ. U priloženoj strukturi, halogenska veza C-I \cdots Cl ostvaruje se između koordiniranih klorido liganada i atoma joda donora molekule **13tfib**.



Slika 7. Prikaz povezivanja molekula **13tfib** halogenskom vezom C-I \cdots Cl s koordinacijskim spojem kobalta (II). (YEYKIZ)

U bazi strukturnih podataka nisu pronađene pohranjene strukture za kokristale soli bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima, no pronađena je zanimljiva struktura s kobaltom i **14tfib**. U kristalnoj strukturi kokristala spoja kobalta(II)

pohranjenog u bazi strukturnih podataka pod refkodom CILZIJ,⁴⁹ klorido ligand na metalnom centru ne sudjeluje u halogenskoj vezi, dok slobodni kloridni anion sudjeluje u halogenskoj vezi $C-I\cdots Cl^-$ s 2 molekule **14tfib** te vodikovoj vezi $C-H\cdots Cl^-$ s molekulom metanola vezanom na metalni centar i slobodnom molekulom metanola. Struktura kokristala kobalta(II) pod refkodom CILZIJ prikazana je na slici 8.



Slika 8. Prikaz povezivanja molekula unutar kokristala kobalta(II) s donorom **14tfib** (CILZIJ)

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu izučavana je mogućnost kokristalizacije soli bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze. Sol koordinacijskog spoja bakra(II) i pokusi kokristalizacije pripravljene soli i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima pripravljene su mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine.

3.1. Materijali

Materijali i otapala korištena u istraživanju uz njihove pripadajuće relativne molekulske mase prikazani su u tablici 1.

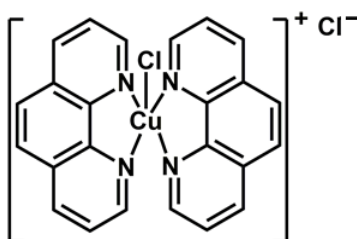
Tablica 1. Materijali i otapala korištena u istraživanju uz pripadajuće relativne molekulske mase.

Tvar	Relativna molekulska masa, M_r	Proizvođač
bakrov(II) klorid dihidrat	170,483	Kemika
1,10-fenantrolin monohidrat	198,226	Merck
1,2-dijodtetrafluorbenzen	401,87	Apollo Scientific
1,3-dijodtetrafluorbenzen	401,87	Apollo Scientific
1,4-dijodtetrafluorbenzen	401,87	Apollo Scientific
1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen	509,77	Apollo Scientific
jodpentafluorbenzen	293,96	Apollo Scientific
1,4-dijodoktafluorbutan	453,85	Acros Organics
metanol	32,04	GramMol

3.1.1. Priprava bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida

Sintezi akceptora halogenske veze bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida pristupljeno je na dva načina, mehanokemijski i sintezom iz otopine pri sobnoj temperaturi.

Za pripravu soli koordinacijskog spoja bakra(II) kao polazni spojevi korišteni su bakrov(II) klorid dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i 1,10-fenantrolin monohidrat (**phen**) u stehiometrijskom omjeru 1:2. Molekulska struktura akceptora halogenske veze prikazana je na slici 9.



Slika 9. Molekulska struktura akceptora halogenske veze $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}$

3.1.1.1. Mehanokemijska sinteza

Sol koordinacijskog spoja bakra(II), (spoj **1a**), pripravljena je mljevenjem smjese $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30,1 mg, 0,177 mmol) i **phen** (69,9 mg, 0,353 mmol) uz dodatak 40 μL metanola u trajanju od 30 min pri frekvenciji vibracija od 25 Hz. Mljevenje je provedeno u posudici od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL s dvije kuglice od istog materijala promjera 7 mm.

3.1.1.2. Sinteza iz otopine

Za sintezu soli koordinacijskog spoja bakra(II) iz otopine korištena je metoda isparavanja otapala pri sobnoj temperaturi. Eksperimentalni podaci za pokuse priprave soli koordinacijskog spoja, odnosno različite solvate soli (spoj **1a**, **1b** i **1c**) prikazani su u tablici 2.

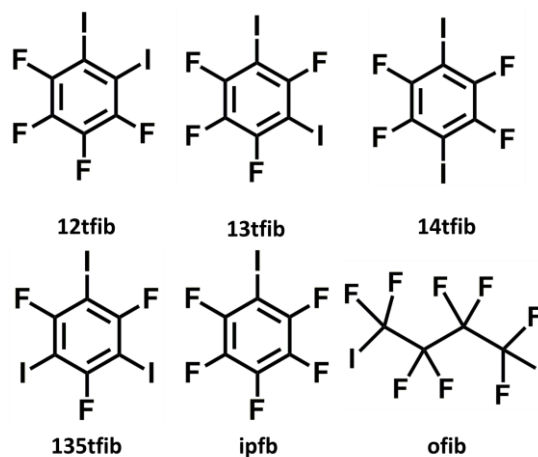
Tablica 2. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i **phen** u stehiometrijskom omjeru 1:2 metodom isparavanja otapala pri sobnoj temperaturi.

pokus	$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	$m(\text{phen}) / \text{mg}$	otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{mL}$
1	9,0	21,0	MeOH/ H_2O	1/1
2	60,1	139,9	MeOH/ H_2O	10/10
3	90,2	209,7	MeOH/ H_2O	2/2
4	90,2	209,7	MeOH/ H_2O	2/2

3.1.2. Donori halogenske veze

U ovom radu kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani benzeni: 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**135tfib**) i jodpentafluorbenzen (**ipfb**). Također, mogućnost kokristalizacije ispitana je i s donorom halogenske veze 1,4-

dijodoktafluorbutanom (**ofib**). Strukturne formule korištenih donora halogenske veze prikazane su na slici 10.



Slika 10. Strukturne formule donora halogenske veze

3.2. Kokristalizacija bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Mogućnost kokristalizacije bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze ispitana je mehanokemijskom i sintezom iz otopine pri sobnoj temperaturi.

3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala soli

Pokusi kokristalizacije mehanokemijskom sintezom izvedeni su metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG) na dva različita načina.

Prvi pristup uključivao je mljevenje soli koordinacijskog spoja bakra(II) s donorima u različitim stehiometrijskim omjerima (tablica 3.). Drugi pristup uključivao je mljevenje bakrova(II) klorida dihidrata ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1,10-fenantrolina monohidrata (**phen**) i donora u različitim stehiometrijskim omjerima, odnosno sintezu u jednom koraku (eng. *one-pot synthesis*) (tablica 4.).

Za oba pristupa mljevenje je provedeno na vibracijskom mlinu *Retsch MM200* u posudicama od teflona volumena 10 mL i 2 kuglice s čeličnom jezgrom presvučene teflonom promjera 12 mm i mase 3,32 g.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu bis(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s donorima halogenske veze u trajanju od 30 minuta uz dodatak 20 μ L metanola.

Donor	Akceptor	$n(\text{akceptor}):$ $n(\text{donor})$	$m(\text{akceptor})/$ mg	$m(\text{donor})$ ili $V(\text{donor})$
12tfib	1a	1:1	34,0	26,0 mg
		1:2	23,8	36,2 mg
		1:3	18,2	41,8 mg
		1:4	14,8	45,2 mg
13tfib	1b	1:1	34,0	9,7 μ L
		1:2	23,8	13,6 μ L
		1:3	18,2	15,6 μ L
		1:4	14,8	16,9 μ L
14tfib	1b	1:1	34,0	26,0 mg
		1:2	23,8	36,2 mg
		1:3	18,2	41,8 mg
		1:4	14,8	45,2 mg
135tfib	1a	1:1	30,5	29,5 mg
	1b	1:2	20,4	39,6 mg
	1b	1:3	15,4	44,6 mg
	1a	1:4	12,3	47,7 mg

Tablica 4. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u trajanju od 60 minuta uz dodatak 20 μ L metanola.

donor	$n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}):$ $n(\text{phen}): n(\text{donor})$	$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	$m(\text{phen}) / \text{mg}$	m ili $V(\text{donor})$
12tfib	1:2:1	10,6	24,6	24,9 mg
	1:2:2	7,5	17,4	35,2 mg
	1:2:3	5,8	13,4	40,8 mg
	1:2:4	4,7	10,9	44,4 mg
13tfib	1:2:1	10,6	24,6	9,3 μ L
	1:2:2	7,5	17,4	13,2 μ L
	1:2:3	5,8	13,4	15,3 μ L
	1:2:4	4,7	10,9	16,6 μ L
14tfib	1:2:1	10,6	24,6	24,9 mg
	1:2:2	7,5	17,4	35,2 mg
	1:2:3	5,8	13,4	40,8 mg
	1:2:4	4,7	10,9	44,4 mg
135tfib	1:2:1	9,5	22,1	28,4 mg
	1:2:2	6,4	15,0	38,6 mg
	1:2:3	4,9	11,3	43,8 mg
	1:2:4	3,9	9,1	47,0 mg
ipfb	1:2:2	8,9	20,6	13,9 μ L
ofib	1:2:2	6,9	16,1	14,9 μ L

Nadalje, mehanokemijskom sintezom u jednom koraku ispitana je i mogućnost kokristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i dva donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1. Eksperimentalni podaci prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 uz 20 μL metanola.

d(I)	d(II)	$n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$: $n(\text{phen}) : n(\text{d(I)})$: $n(\text{d(II)})$	$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ / mg	$m(\text{phen})$ / mg	m (d(I))/ mg	m ili $V(\text{d(II)})$	t/min
14tfib	13tfib	1:2:1:1	7,5	17,4	17,6	6,6 μL	60
14tfib	12tfib	1:2:1:1	7,5	17,4	17,6	17,6 mg	60
14tfib	135tfib	1:2:1:1	6,9	16,1	16,3	20,7 mg	60
14tfib	13tfib	1:2:1:1	7,5	17,4	17,6	6,6 μL	120
14tfib	12tfib	1:2:1:1	7,5	17,4	17,6	17,6 mg	120
14tfib	135tfib	1:2:1:1	6,9	16,1	16,3	20,7 mg	120

3.2.2. *Sinteza kokristala soli bakra (II) iz otopine*

Mogućnost kokristalizacije soli bakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze ispitana je i sintezom iz otopine pri sobnoj temperaturi u svrhu dobivanja jediničnih kristala pogodnih za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Sinteza je provedena metodom isparavanja otapala pri sobnoj temperaturi miješanjem metanolnih otopina $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima. Eksperimentalni podaci prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za pokuse kokristalizacije iz metanolne otopine $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima.

donor	$n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$:		$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ / mg	$m(\text{phen})$ / mg	m ili $V(\text{donor})$	$V(\text{MeOH})$ / mL
	$n(\text{phen})$:	$n(\text{donor})$				
12tfib	1:2:1		5,3	12,3	12,4 mg	3
	1:2:2		3,7	8,7	17,6 mg	3
	1:2:3		2,9	6,7	20,4 mg	3
	1:2:4		2,4	5,5	22,2 mg	3
13tfib	1:2:1		5,3	12,3	4,7 μL	2
	1:2:2		3,7	8,7	6,6 μL	2
	1:2:3		2,9	6,7	7,6 μL	1,75
	1:2:4		2,4	5,5	8,3 μL	1,5
14tfib	1:2:1		5,3	12,3	12,4 mg	3
	1:2:2		3,7	8,7	17,6 mg	3
	1:2:3		2,9	6,7	20,4 mg	3
	1:2:4		2,4	5,5	22,2 mg	3
135tfib	1:2:1		4,8	11,0	14,2 mg	2,5
	1:2:2		3,2	7,5	19,3 mg	3
	1:2:3		2,4	5,7	21,9 mg	3
	1:2:4		2,0	4,6	23,5 mg	3
	1:2:4		23,5	54,7	83,0 mg	4
ipfb	1:2:2		8,9	20,6	13,9 μL	6
	1:2:3		7,1	16,4	16,6 μL	6
	1:2:4		5,9	13,6	18,4 μL	6
ofib	1:2:2		6,9	16,1	14,9 μL	5

3.3. Instrumentne metode

3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Podaci o difrakciji rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku prikupljeni su pri sobnoj temperaturi na rentgenskom difraktometru *Malvern PANalytical Aeris*. Uzorci su nanoseni na nosač od silicija i poravnati metalnom spatulom pri čemu su dodatno usitnjeni. Kao izvor zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom pri radnom naponu cijevi 40 kV i zagrijavanju anode strujom jakosti 15 mA. Valne duljine izlaznog snopa rentgenskog zračenja iznosile su $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,540598 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,544426 \text{ \AA}$, dok je omjer intenziteta $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$ iznosio 0,5. Difrakcijski maksimumi prikupljeni su u rasponu 2θ od 5 do 40° , a dobiveni difraktogrami uspoređeni su u programu *Data Viewer*.⁵⁰

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Jedinični kristali pogodne kvalitete i veličine za snimanje difrakcije rentgenskog zračenja pripremljeni su sintezom iz otopine. Kristali su izolirani i pomoću ulja uhvaćeni na nosač u obliku najlonske omče prigodne veličine ovisno o veličini kristala. Najlonska omča pričvršćena je magnetom na goniometarsku glavu te instalirana na četvokružni difraktometar *Xcalibur 3 Kappa CCD* proizvođača Oxford Diffraction. Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ($\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$) pri radnom naponu cijevi 50 kV i zagrijavanju anode strujom jakosti 1 mA. Podatci o difrakciji rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu prikupljeni su pri sobnoj temperaturi (295 K). Uređajem je upravljano putem programskog paketa *CrysAlis CCD* 171.34.⁵¹ Jedinične ćelije određene su programskim paketom *CrysAlis RED* 171.34.⁵¹ te su na temelju određenih jediničnih parametara optimizirani difrakcijski pokusi i sam postupak prikupljanja podataka tako da prikupljanje pokrije 99,0% simetrijski neovisnih refleksa. Obrada sakupljenih podataka načinjena je unutar programskog paketa *CrysAlisPro* 171.38.43. Strukture su riješene direktnim metodama kristalografskim programom *SHELXT*,⁵² dok su njihovi osnovni strukturni modeli utočnjeni metodom najmanjih kvadrata kristalografskim programom *SHELXL*.⁵² Dobiveni podaci obrađeni su programskim paketima *WinGX*⁵³ i *OLEX2* 1.3.⁵⁴ Molekulske i kristalne strukture prikazane su pomoću programa *Mercury2020.1*⁵⁵ u kojem su

također i izračunati difraktogrami praškastih uzoraka na temelju dobivenih strukturnih parametara.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je na uređaju *Mettler-Toledo* TGA-DSC 3+ u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min⁻¹ uz protok kisika ili dušika od 50 mL min⁻¹. Uzorci za analizu usitnjeni su u ahatnom tarioniku i ravnomjerno nanoseni u posudice od aluminijevog oksida volumena 70 μL u rasponu masa od 1,78 mg do 3,81 mg. Podaci su prikupljeni i obrađeni pomoću programskog paketa *Mettler-Toledo STARe Software* 16.30.⁵⁶

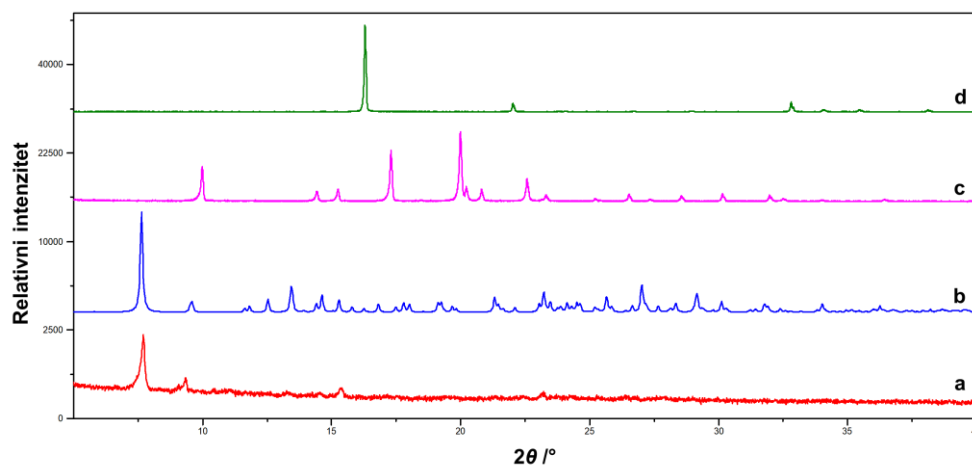
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava soli koordinacijskog spoja bakra(II)

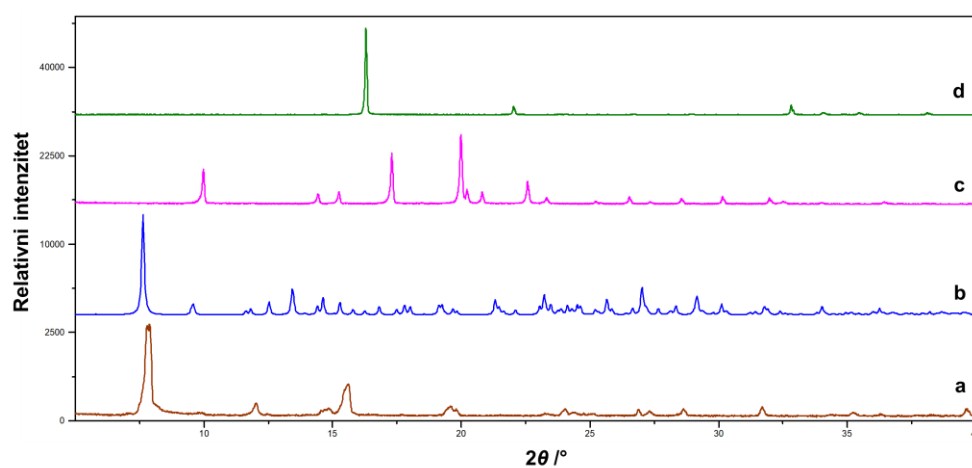
Mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine pripremljen je i identificiran spoj **1a** usporedbom difraktograma praha dobivenog difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku s računatim difraktogramom metanolnog solvata hidrata $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}$ pohranjenog u bazi strukturnih podataka CSD pod refkodom ATUSEN (slika 11.). Osim spoja **1a**, sintezom iz otopine, pripremljeni su i spojevi **1b** i **1c** (tablica 7.). Difraktogrami prahova kristalnih produkata **1b** i **1c** uspoređeni su s računatim difraktogramima solvata i hidrata pohranjenih u strukturnoj bazi podataka. Usporedbe navedenih difraktograma prahova prikazane su na slikama 12-15. Analizom je utvrđeno da spojevi **1b** i **1c** ne odgovaraju postojećim solvatima iz baze, međutim uočeno je da su međusobno vrlo slični. Difraktogram praha kristalnog produkta **1c** odgovara difraktogramu praha kristalnog produkta **1b** uz prisutnost dodatnih signala pri $7,5^\circ$ i $8,25^\circ 2\theta$. Budući da je termogravimetrijskom analizom spojeva **1b** i **1c** u 1. koraku raspada do 170°C uočen gubitak mase, može se zaključiti da se radi o solvatima.

Tablica 7. Rezultati pokusa kristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i **phen** u stehiometrijskom omjeru 1:2 metodom isparavanja otapala pri sobnoj temperaturi.

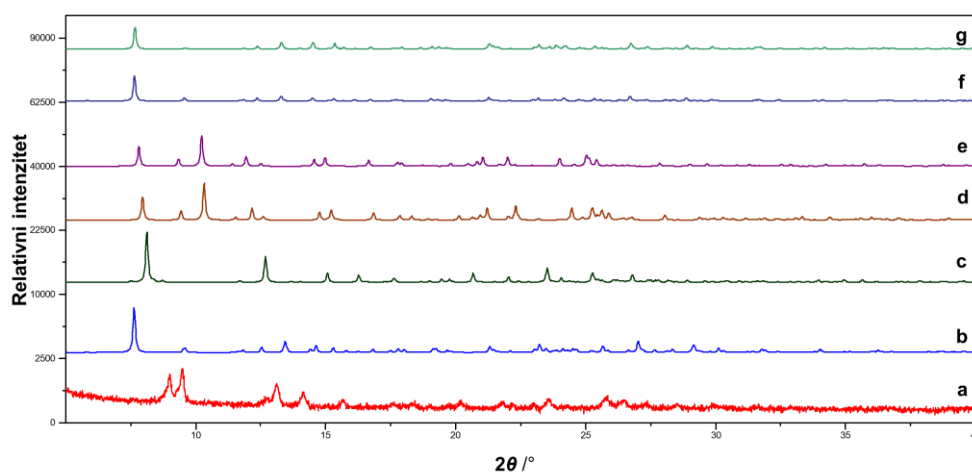
pokus	$m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ mg	$m(\text{phen})/$ mg	otapalo	$V(\text{otapalo})/$ mL	ishod
1	9,0	21,0	MeOH/H ₂ O	1/1	spoj 1a
2	60,1	139,9	MeOH/H ₂ O	10/10	spoj 1b
3	90,2	209,7	MeOH/H ₂ O	2/2	spoj 1a
4	90,2	209,7	MeOH/H ₂ O	2/2	spoj 1c



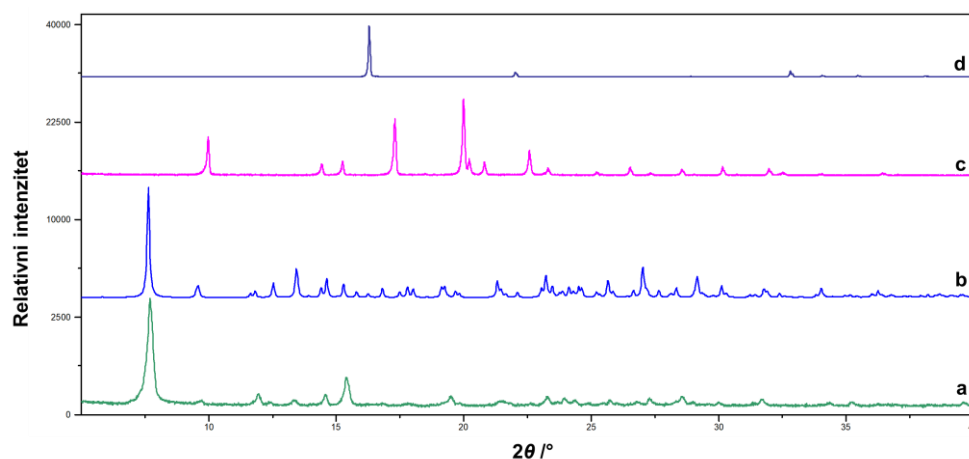
Slika 11. Usporedba difraktograma praha a) soli koordinacijskog spoja bakra(II) dobivene mehanokemijskom sintezom s b) poznatim metanolnim solvatom hidratom ATUSEN, c) **phen** i d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



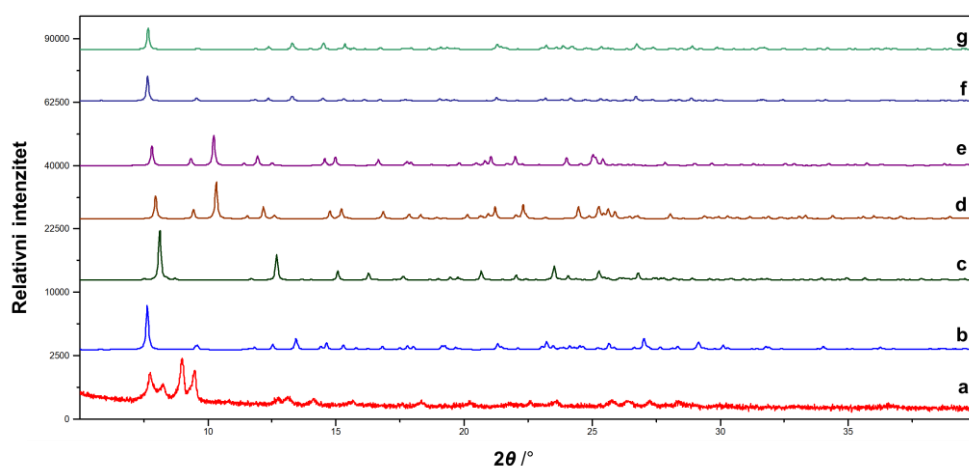
Slika 12. Usporedba difraktograma praha a) **1a** dobivenog sintezom iz otopine u kristalizacijskom pokusu 1 s b) metanolnim solvatom hidratom ATUSEN, c) **phen** i d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 13. Usporedba difraktograma praha a) **1b** dobivenog sintezom iz otopine u kristalizacijskom pokusu 2 s b) metanolnim solvatom hidratom ATUSEN, metanolnim solvatima: c) SIGREI, d) GOCVUQ01, e) GOCVUQ i hidratima f) TUMPEX i g) IWUWIH soli koordinacijskog spoja u struktornoj bazi podataka CSD



Slika 14. Usporedba difraktograma praha a) **1a** dobivenog sintezom iz otopine u kristalizacijskom pokusu 3 s b) metanolnim solvatom hidratom ATUSEN, c) **phen** i d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 15. Usporedba difraktograma praha a) **1c** dobivenog sintezom iz otopine u kristalizacijskom pokusu 4 s b) poznatim metanolnim solvatom hidratom ATUSEN, poznatim metanolnim solvatima c) SIGREI, d) GOCVUQ01, e) GOCVUQ i hidratima f) TUMPEX i g) IWUWIH soli koordinacijskog spoja u strukturalnoj bazi podataka CSD

4.2. Priprava kokristala soli

Sintezom koordinacijskog spoja bakra(II) iz otopine, izolirana su tri različita oblika soli bis-(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida: **1a**, **1b** i **1c**. U pokusima kokristalizacije s donorima halogenske veze korišteni su spojevi **1a** i **1b** kako bi se utvrdilo utječe li početni oblik soli na konačni ishod reakcije kokristalizacije. Produkti dobiveni mljevenjem analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Dobiveni difraktogrami praha uspoređeni su s difraktogramima praha polaznih spojeva kako bi se utvrdilo dolazi li do nastanka nove kristalne faze te, ukoliko dolazi do reakcije, odgovara li nametnuti omjer stehiometriji konačnog produkta. Oba pristupa mehanokemijskoj sintezi pokazala su se

uspješnima za pripremu kokristala određene stehiometrije. Način provođenja mehanokemijske sinteze nije se pokazao značajnim za ishod sinteze, već su u oba pristupa dobiveni istovjetni produkti. Mehanokemijskom sintezom dobiveno je 8 novih kristalnih faza. Rezultati mehanokemijske sinteze prikazani su u tablicama 8-12.

Tablica 8. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala soli iz soli koordinacijskog spoja bakra(II) i donora halogenske veze u trajanju od 30 minuta uz 20 μ L metanola.

Donor	Akceptor	$n(\text{akceptor}):$ $n(\text{donor})$	Ishod
12tfib	1a	1:1	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \mathbf{1a}$
		1:2	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$
		1:3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \text{donor}$
		1:4	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \text{donor}$
13tfib	1b	1:1	$\mathbf{1c} + \text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4 +$ $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$
		1:2	kristalni produkt I
		1:3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4 + \mathbf{1b}$
		1:4	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$
14tfib	1b	1:1	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3 + \text{reaktanti}$
		1:2	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$
		1:3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$
		1:4	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3 + \text{donor}$
135tfib	1a	1:1	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{reaktanti}$
	1b	1:2	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{donor}$
	1b	1:3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{donor}$
	1a	1:4	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{reaktanti}$

Tablica 9. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala soli iz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 uz 20 μL metanola.

donor	t/min	Ishod
12tfib	30	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \mathbf{1a}$
13tfib	30	$\mathbf{1c} + \text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4 +$ $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$
14tfib	30	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 + \mathbf{1b} + \mathbf{14tfib}$
135tfib	30	kristalni produkt II
14tfib/12tfib	60	reaktanti + $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{12tfib})_2(\text{MeOH})$
14tfib/13tfib	60	reaktanti + $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4 +$ $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$
14tfib/135tfib	60	reaktanti + $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$
14tfib/12tfib	120	reaktanti + $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{12tfib})_2(\text{MeOH})$
14tfib/13tfib	120	reaktanti + $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4 +$ $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$
14tfib/135tfib	120	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3 +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$

Tablica 10. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala soli iz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 uz 20 μL metanola.

donor	t/min	Ishod
12tfib	30	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$
13tfib	30	kristalni produkt I
14tfib	30	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$
135tfib	30	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{donor}$
ipfb	60	1a
ofib	60	kristalni produkt III + reaktanti

Tablica 11. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala soli iz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:3 uz 20 μL metanola u trajanju od 30 minuta.

donor	Ishod
12tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \text{donor}$
13tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$
14tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$
135tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{donor}$

Tablica 12. Rezultati mehanokemijske sinteze kokristala soli iz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u stehiometrijskom omjeru 1:2:4 uz 20 μL metanola u trajanju od 30 minuta.

donor	Ishod
12tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \text{donor}$
13tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$
14tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3 + \text{reaktanti}$
135tfib	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \text{reaktanti}$

U svrhu određivanja molekulske i kristalne strukture kristalnih faza dobivenih mehanokemijskom sintezom pristupljeno je pripravi jediničnih kristala sintezom iz otopine. Uspješno je pripravljeno 6 novih kokristala soli kojima je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena molekulska i kristalna struktura. Rezultati pokusa kristalizacija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima prikazani su u tablicama 13-16.

Tablica 13. Rezultati pokusa kokristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze iz metanolne otopine u stehiometrijskom omjeru 1:2:1.

donor	V(MeOH) / mL	Ishod
12tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) + \mathbf{1a}$
13tfib	2	-
14tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$
135tfib	2,5	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$

Tablica 14. Rezultati pokusa kokristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze iz metanolne otopine u stehiometrijskom omjeru 1:2:2.

donor	V(MeOH) / mL	Ishod
12tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$
13tfib	2	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4 + \mathbf{1a}$
14tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH}) +$ $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$
135tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$
ipfb	6	1c
ofib	5	1c + reaktanti

Tablica 15. Rezultati pokusa kokristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze iz metanolne otopine u stehiometrijskom omjeru 1:2:3.

donor	V(MeOH) / mL	Ishod
12tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH}) +$ reaktanti
13tfib	1,75	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4 +$ $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4 +$ reaktanti
14tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$
135tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2 + \mathbf{135tfib}$
ipfb	6	1c

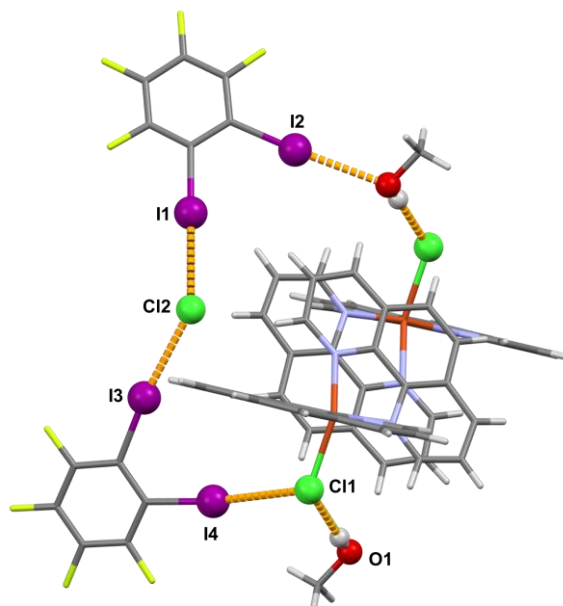
Tablica 16. Rezultati pokusa kokristalizacije $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i donora halogenske veze iz metanolne otopine u stehiometrijskom omjeru 1:2:4.

donor	V(MeOH) / mL	Ishod
12tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{12tfib})_2(\text{MeOH})$ + reaktanti
13tfib	1,5	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$
14tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3$ + donor
135tfib	3	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$ + donor
ipfb	6	1c
13tfib*	4	$(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$

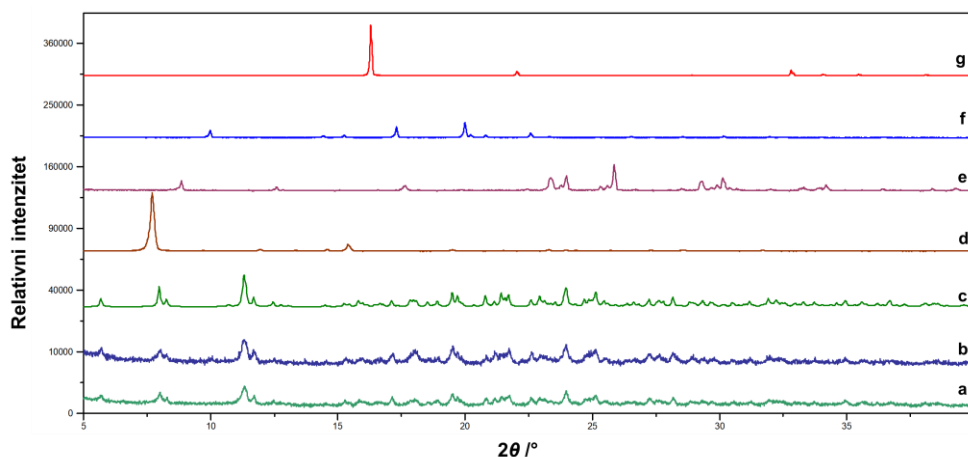
*visoko koncentrirana otopina

4.2.1. Priprava kokristala soli s donorom halogenske veze **12tfib**

Sintezom iz otopine i u oba pristupa mehanokemijskoj sintezi u svim ispitanim stehiometrijskim omjerima dobiven je kokristal soli stehiometrije 1:2 (sol:donor). U kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{12tfib})_2(\text{MeOH})$ molekule se povezuju halogenskom vezom $\text{I} \cdots \text{Cl}$ u diskretni kompleks, a diskretni kompleksi povezani su preko molekula metanola halogenskom vezom $\text{I} \cdots \text{O}$ ($d(\text{O1} \cdots \text{I2}) = 3,992(5) \text{ \AA}$, $R.S. = 16,98\%$, $\angle(\text{C32}-\text{I2} \cdots \text{O1}) = 173,2(2)^\circ$) (slika 16.). Koordinirani atom klora ostvaruje halogensku vezu $\text{I} \cdots \text{Cl}$ s jednom molekulom donora **12tfib** ($d(\text{C11} \cdots \text{I4}) = 3,313(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 11,2\%$, $\angle(\text{C26}-\text{I4} \cdots \text{C11}) = 167,3(1)^\circ$) i vodikovu vezu $\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ s molekulom metanola ($d(\text{C11} \cdots \text{O1}) = 3,207(5) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O1}-\text{H1A} \cdots \text{C11}) = 176,6^\circ$), dok slobodni klorid ostvaruje dvije halogenske veze $\text{I} \cdots \text{Cl}$ s dvije molekule **12tfib** ($d(\text{Cl2} \cdots \text{I1}) = 3,033(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 18,7\%$, $\angle(\text{C25}-\text{I1} \cdots \text{Cl2}) = 173,6(1)^\circ$); $d(\text{Cl2} \cdots \text{I3}) = 3,107(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 16,7\%$, $\angle(\text{C31}-\text{I3} \cdots \text{Cl2}) = 177,5(1)^\circ$). Usporedba difraktograma praha dobivenog produkta s reaktantima i izračunatim difraktogramom prikazana je na slici 17.



Slika 16. Povezivanje molekula unutar kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$

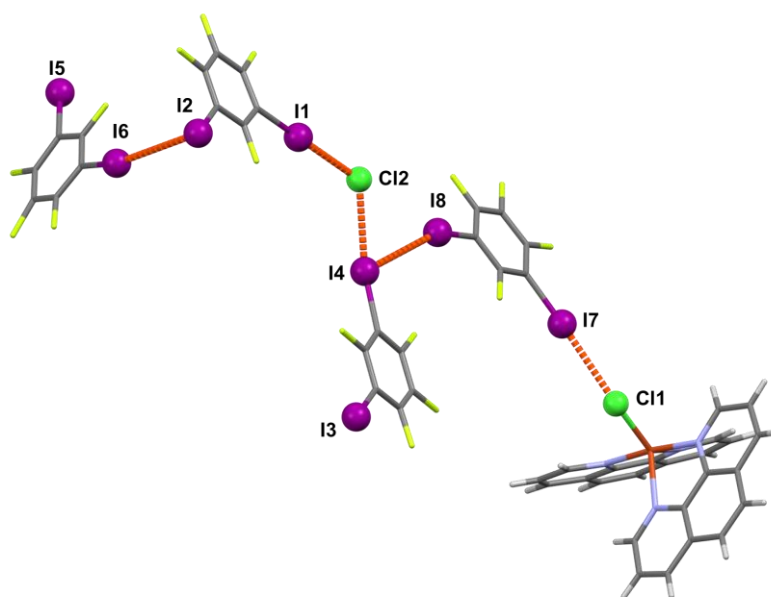


Slika 17. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1a** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **12tfib**, f) **phen**, g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

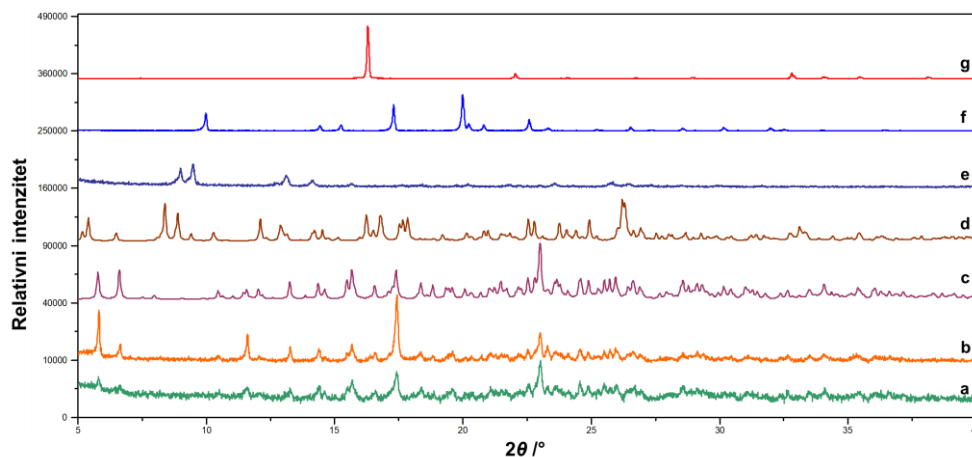
4.2.2. Priprava kokristala soli s donorom halogenske veze **13tfib**

U oba pristupa mehanokemijskoj sintezi u stehiometrijskim omjerima reaktanata 1:3 i 1:4 pripremljen je kokristal soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$ koji je pripremljen i sintezom iz otopine. Usporedba difraktograma praha dobivenog produkta s reaktantima i izračunatim difraktogramom na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu prikazana je na slici 19. U dobivenom kokristalu soli

molekule se povezuju u složeni lanac u kojem se ostvaruju halogenske veze I \cdots Cl i halogenske veze I \cdots I (slika 18.). Atom klora koordiniran na bakar ostvaruje jednu halogensku vezu I \cdots Cl s jednom molekulom **13tfib** ($d(\text{Cl1}\cdots\text{I7}) = 3,252(2) \text{ \AA}$, $R.S. = 12,8\%$, $\angle(\text{C43-I7}\cdots\text{Cl1}) = 176,8(2)^\circ$), dok slobodni klorid ostvaruje dvije halogenske veze I \cdots Cl s dvije molekule **13tfib** ($d(\text{Cl2}\cdots\text{I4}) = 3,149(2) \text{ \AA}$, $R.S. = 18,5\%$, $\angle(\text{C33-I4}\cdots\text{Cl2}) = 171,4(2)^\circ$; $d(\text{Cl2}\cdots\text{I1}) = 3,092(2) \text{ \AA}$, $R.S. = 17,1\%$, $\angle(\text{C25-I1}\cdots\text{Cl2}) = 179,7(2)^\circ$). Halogenska veza I \cdots I ostvaruje se između dvije molekule **13tfib** ($d(\text{I4}\cdots\text{I8}) = 3,919 \text{ \AA}$, $R.S. = 1,0\%$, $\angle(\text{C45-I8}\cdots\text{I4}) = 155,8(2)^\circ$, $\angle(\text{C33-I4}\cdots\text{I8}) = 108,0(2)^\circ$); $d(\text{I2}\cdots\text{I6}) = 3,814 \text{ \AA}$, $R.S. = 3,8\%$, $\angle(\text{C39-I6}\cdots\text{I2}) = 161,6(3)^\circ$, $\angle(\text{C27-I2}\cdots\text{I6}) = 78,3(3)^\circ$).

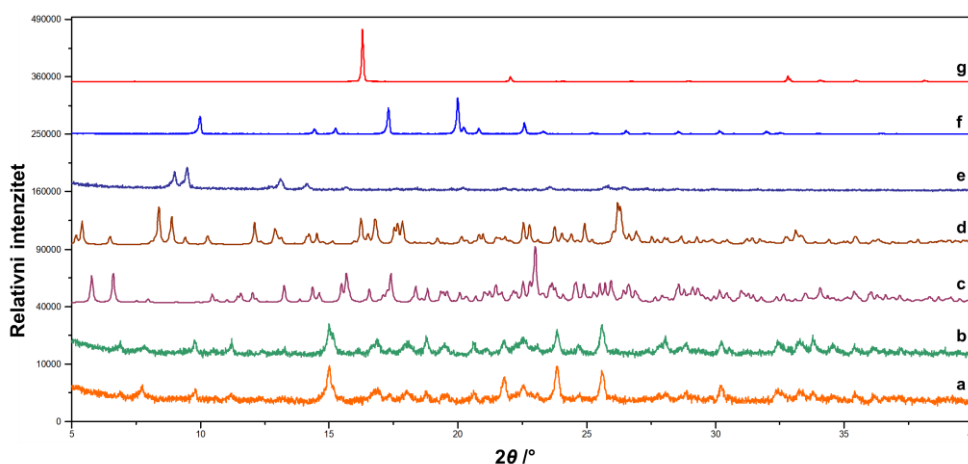


Slika 18. Povezivanje molekula u kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$



Slika 19. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:4, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, e) **1b**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

U reakciji mljevenja stehiometrijskog omjera 1:2 (sol:donor) dobivena je kristalna faza **I** kojoj nije potvrđen sastav s obzirom da nisu pripremljeni kokristali pokusima u otopini. Usporedba difraktograma praha dobivene kristalne faze i reaktanata prikazana je na slici 20.

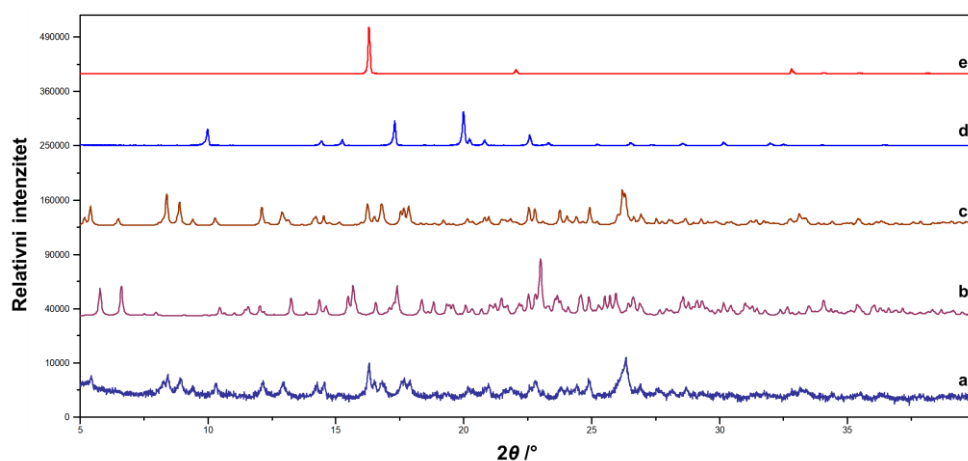


Slika 20. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, e) **1b**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

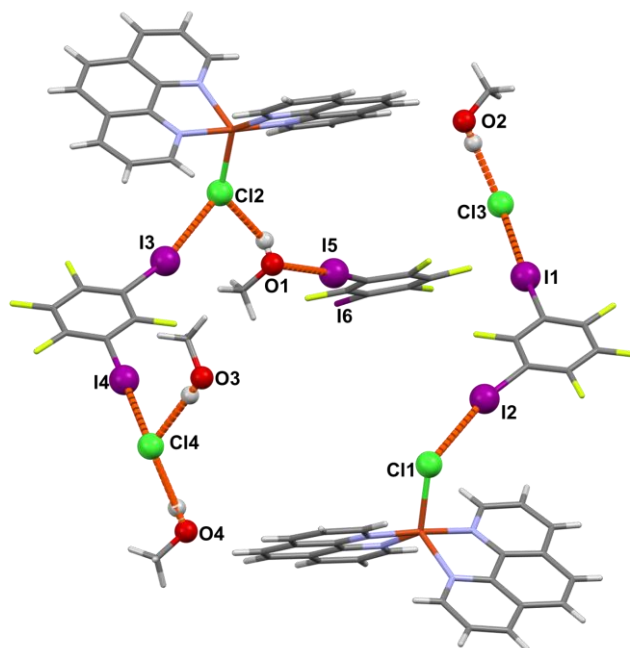
Pokusima kristalizacije u otopini dobiven je i kokristal soli $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$ koji u svojoj strukturi sadrži metanol. U dobivenom

solvatu molekule se povezuju u lanac u kojem se ostvaruju halogenske veze I··Cl s obje vrste kloridnih iona. Koordinirani atom klora Cl1 ostvaruje halogensku vezu I··Cl ($d(I2··Cl1) = 3,290(2) \text{ \AA}$, $R.S. = 13,4\%$, $\angle(C3-I2··Cl1) = 169,6(2)^\circ$), a koordinirani atom klora Cl2 halogensku vezu I··Cl ($d(I3··Cl2) = 3,288(2) \text{ \AA}$, $R.S. = 11,8\%$, $\angle(C7-I3··Cl2) = 166,9(2)^\circ$) i vodikovu vezu O-H··Cl ($d(O1··Cl2) = 3,25(1) \text{ \AA}$, $\angle(O1-H1··Cl2) = 130,6^\circ$). Slobodni klorid Cl3 ostvaruje halogensku vezu I··Cl ($d(I1··Cl3) = 3,138(3) \text{ \AA}$, $R.S. = 15,9\%$, $\angle(C1-I1··Cl3) = 170,0(2)^\circ$), i vodikovu vezu O-H··Cl ($d(O2··Cl3) = 3,08(1) \text{ \AA}$, $\angle(O2-H2··Cl3) = 175,4^\circ$), dok slobodni klorid Cl4 ostvaruje halogensku vezu I··Cl ($d(I4··Cl4) = 3,149(3) \text{ \AA}$, $R.S. = 15,6\%$, $\angle(C9-I4··Cl4) = 176,2(2)^\circ$) te dvije vodikove veze ($d(O3··Cl4) = 3,10(1) \text{ \AA}$, $\angle(O3-H3··Cl4) = 171^\circ$; $d(O4··Cl4) = 3,12(1) \text{ \AA}$, $\angle(O4-H4··Cl4) = 162,8^\circ$). Osim navedenih veza, između atoma joda donora i metanolnog kisika ostvaruje se halogenska veza I··O ($d(I5··O1) = 3,313 \text{ \AA}$, $R.S. = 10,5\%$, $\angle(C14-I5··O1) = 171,13^\circ$) (slika 22.).

Uvjet za dobivanje solvata ove stehiometrije je miješanje visoko koncentriranih metanolnih otopina bakrova(II) klorida dihidrata ($c = 0,069 \text{ mol dm}^{-3}$) i **phen** ($c = 0,138 \text{ mol dm}^{-3}$) te donora **13tfib** ($c = 0,138 \text{ mol dm}^{-3}$) u stehiometrijskom omjeru 1:2:4. Budući da se radi o specifičnim uvjetima u otopini, ovaj produkt nije pripremljen mehanokemijskom sintezom. Usporedba difraktograma praha kokristala soli stehiometrije 2:3 s izračunatim difraktogramima stehiometrije 2:3 i 1:4 te reaktantima prikazana je na slici 21.



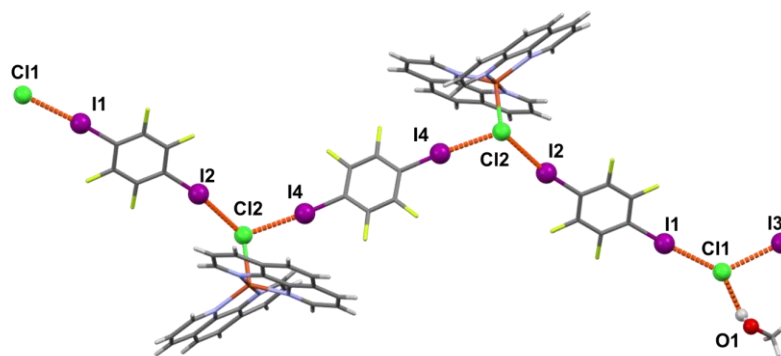
Slika 21. Usporedba difraktograma a) $(CuCl(\mathbf{phen})_2Cl)_2(\mathbf{13tfib})_3(MeOH)_4$, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $CuCl(\mathbf{phen})_2Cl(\mathbf{13tfib})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(CuCl(\mathbf{phen})_2Cl)_2(\mathbf{13tfib})_3(MeOH)_4$, d) **phen** i e) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.



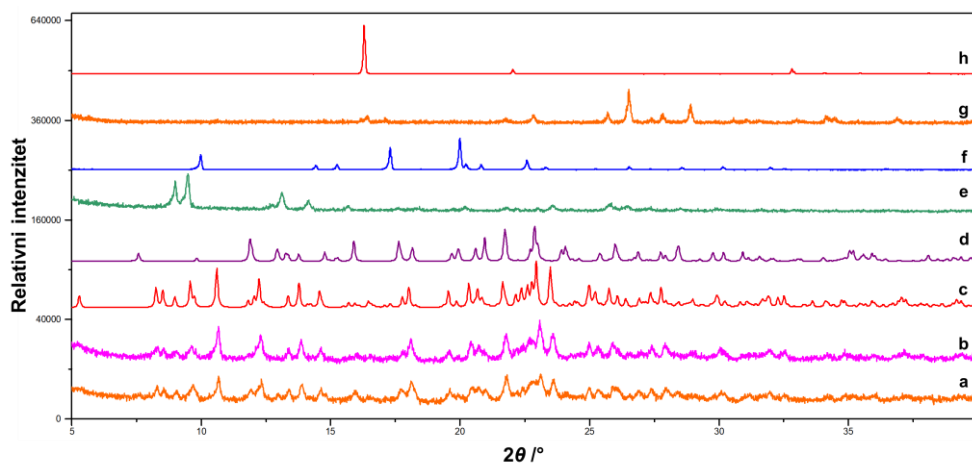
Slika 21. Povezivanje molekula u kokristalu soli $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$

4.2.3. Priprava kokristala soli s donorom halogenske veze **14tfib**

Pokusima kristalizacije u otopini pripremljeni su kokristali soli i donora halogenske veze **14tfib** u stehiometrijskim omjerima 1:2 i 1:3 (sol:donor). Kokristali soli uspješno su pripremljeni i mehanokemijskom sintezom, mljevenjem reaktanata u stehiometrijskim omjerima 1:2, 1:3 i 1:4, dok je u reakciji mljevenja u stehiometrijskom omjeru 1:1 dobivena smjesa kokristala soli stehiometrijskog omjera 1:2 i 1:3 te reaktanata. U kokristalu soli stehiometrije 1:2 (sol:donor) molekule se povezuju halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$ u lanac koji sadrži i koordinirani atom klora i slobodni klorid (slika 23.). Koordinirani atom klora ostvaruje halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$ s dvije molekule **14tfib** ($d(\text{I}2\cdots\text{Cl}2) = 3,252(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 12,8\%$, $\angle(\text{C}4-\text{I}2\cdots\text{Cl}2) = 169,5(1)^\circ$; $d(\text{I}4\cdots\text{Cl}2) = 3,145(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 15,7\%$, $\angle(\text{C}10-\text{I}4\cdots\text{Cl}2) = 170,0(1)^\circ$). Slobodni klorid također ostvaruje halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$ s dvije molekule **14tfib** ($d(\text{I}1\cdots\text{Cl}1) = 3,121(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 16,3\%$, $\angle(\text{C}1-\text{I}1\cdots\text{Cl}1) = 172,5(1)^\circ$; $d(\text{I}3\cdots\text{Cl}1) = 3,149(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 15,6\%$, $\angle(\text{C}7-\text{I}3\cdots\text{Cl}1) = 177,0(2)^\circ$) i vodikovu vezu $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ s molekulom metanola ($d(\text{O}1\cdots\text{Cl}1) = 3,147(7) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}1-\text{H}1\cdots\text{Cl}1) = 162,4^\circ$). Usporedba difraktograma praha kokristala soli dobivenog mehanokemijskom sintezom u stehiometrijskom omjeru 1:2 s reaktantima i izračunatim difraktogramima prikazana je na slici 24.

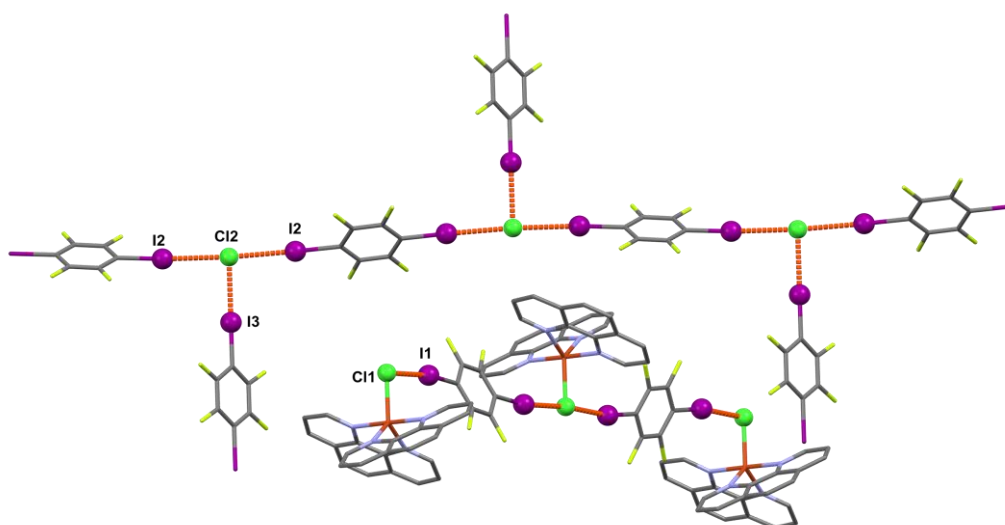


Slika 23. Povezivanje molekula u kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH})$

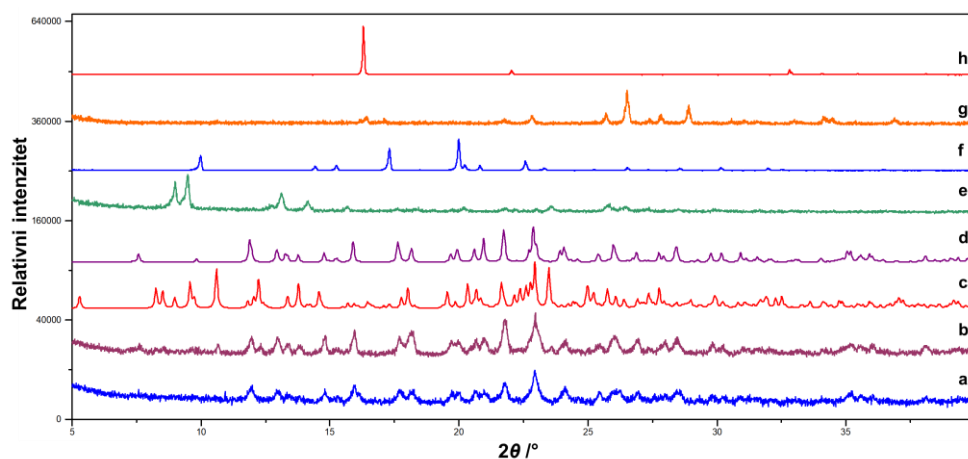


Slika 24. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3$ e) **1b**, f) **14tfib**, g) **phen** i h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

U kokristalu soli stehiometrije 1:3 (sol:donor), molekule su povezane halogenskim vezama u dva različita lanca. Jedan lanac nastaje povezivanjem kationa $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ i molekula **14tfib** halogenskom vezom $\text{I} \cdots \text{Cl}$ ($d(\text{I1} \cdots \text{Cl1}) = 3,2217(1) \text{ \AA}$, $R.S. = 13,9\%$, $\angle(\text{C13}-\text{I1} \cdots \text{Cl1}) = 170,6^\circ$), a drugi slobodnih klorida i molekula **14tfib** ($d(\text{I2} \cdots \text{Cl2}) = 3,1427 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,7\%$, $\angle(\text{C16}-\text{I2} \cdots \text{Cl2}) = 172,3^\circ$; $d(\text{I3} \cdots \text{Cl2}) = 3,099 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,9 \%$, $\angle(\text{C19}-\text{I3} \cdots \text{Cl2}) = 180,0^\circ$) (slika 25.). Usporedba difraktograma praha kokristala soli dobivenog mehanokemijskom sintezom u stehiometrijskom omjeru 1:3 (sol:donor) s reaktantima i izračunatim difraktogramima prikazana je na slici 26.



Slika 25. Povezivanje molekula u kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$. Atomi vodika izostavljeni su radi preglednosti.

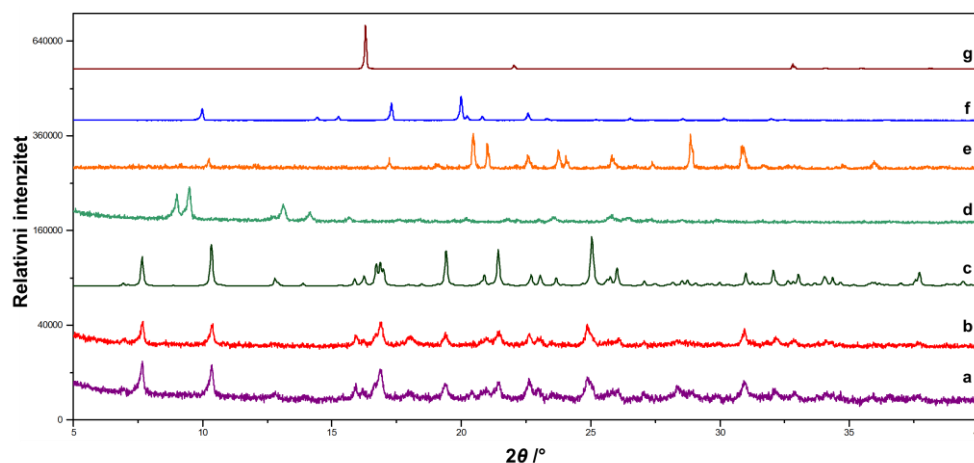


Slika 26. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, e) **1b**, f) **14tfib**, g) **phen** i h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

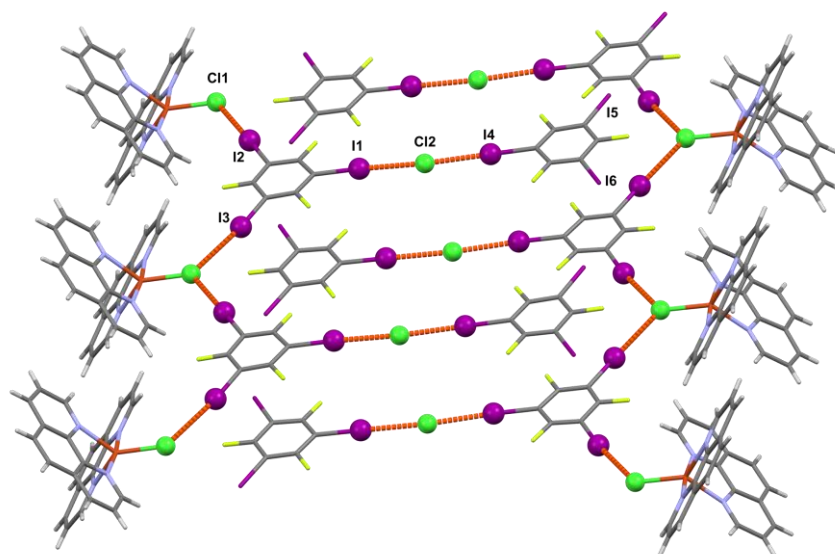
4.2.4. Priprava kokristala soli s donorom halogenske veze **135tfib**

Mehanokemijskom sintezom i sintezom kokristala iz otopine s donorom **135tfib** u svim ispitanim stehiometrijskim omjerima dobiven je kokristal soli stehiometrije 1:2 (sol:donor). Pristup mehanokemijskoj sintezi pokazao se značajnim samo u slučaju reakcije stehiometrijskog omjera 1:1 gdje je sintezom u jednom koraku dobivena kristalna faza **II**, a reakcijom iz soli koordinacijskog spoja i donora **135tfib** dobiven je kokristal soli stehiometrije 1:2 (sol:donor). Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih u oba

pristupa mehanokemijskoj sintezi s izračunatim difraktogramom praha kokristala soli stehiometrije 1:2 (sol:donor) pripremljenim sintezom iz otopine i reaktantima prikazana je na slici 27. U kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$ molekule se povezuju u lance čiju glavnu okosnicu čine **135tfib** i kationi $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ između kojih se ostvaruju halogenske veze $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{I2}\cdots\text{Cl1}) = 3,664(2)$ Å, $R.S. = 1,77\%$, $\angle(\text{C3}-\text{I2}\cdots\text{Cl1}) = 174,2(2)^\circ$; $d(\text{I3}\cdots\text{Cl1}) = 3,582(2)$ Å, $R.S. = 3,97\%$, $\angle(\text{C5}-\text{I3}\cdots\text{Cl1}) = 177,9(2)^\circ$). Slobodni klorid ostvaruje halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{I1}\cdots\text{Cl2}) = 3,051(2)$ Å, $R.S. = 18,2\%$, $\angle(\text{C1}-\text{I1}\cdots\text{Cl2}) = 175,4(2)^\circ$) s trećim atomom joda molekule **135tfib** iz lanca te halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{I4}\cdots\text{Cl2}) = 3,062(2)$ Å, $R.S. = 17,9\%$, $\angle(\text{C7}-\text{I4}\cdots\text{Cl2}) = 178,1(2)^\circ$) s drugom molekulom **135tfib** (slika 28.).



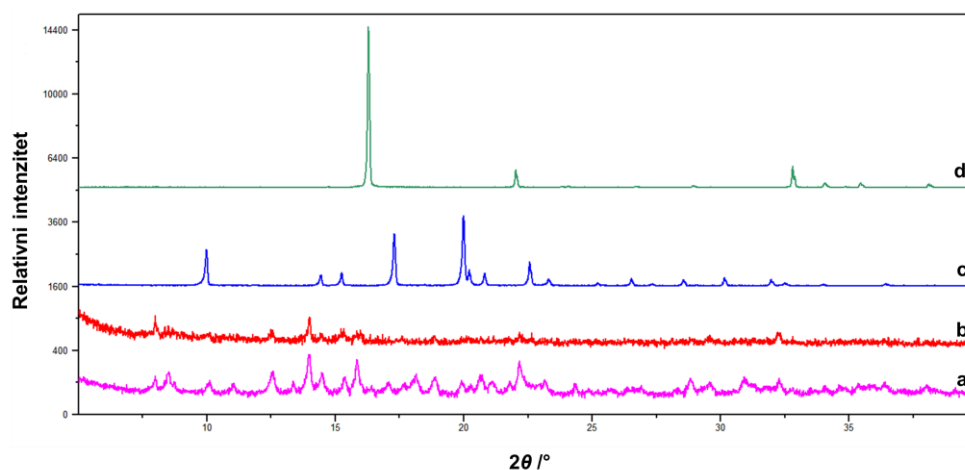
Slika 27. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **135 tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$, d) **1b**, e) **135tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 28. Povezivanje molekula u kokristalu soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$

4.2.5. Priprava kokristala soli s donorom halogenske veze *ofib*

Mogućnost kokristalizacije soli koordinacijskog spoja bakra(II) i donora halogenske veze *ofib* ispitana je mehanokemijskom sintezom u jednom koraku i sintezom iz otopine reakcijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *phen* i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1:2:2. Analizom dobivenih produkata difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku pokazano je kako u oba slučaja uz postojanje difrakcijskih maksimuma polaznih reaktanata dolazi i do nastanka novih difrakcijskih maksimuma, odnosno nastanka novog kristalnog produkta **III**. Usporedba difraktograma praha dobivenog sintezom iz otopine i mehanokemijskom sintezom s reaktantima prikazana je na slici 29.



Slika 29. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *phen* i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, b) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *phen* i *ofib* u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, c) *phen*, d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je za koordinacijske spojeve bakra(II) dobivene sintezama iz otopine (**1a**, **1b** i **1c**) te kokristale soli kojima je difrakcijom rentgenskog zračenja na jedničnom kristalu određena kristalna i molekulska struktura $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{12tfib})_2(\text{MeOH})$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_2(\text{MeOH})$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{14tfib})_3$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$, $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{135tfib})_2$ (tablica 17.). Termogravimetrijska analiza novonastalih kokristala soli i soli koordinacijskog spoja bakra(II) **1a** i **1b** provedena je u struji kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C, dok je za sol koordinacijskog spoja bakra(II) **1c** analiza provedena u inertnoj struji dušika u temperaturnom rasponu od 30 do 200 °C.

Analizom je utvrđeno da kod svih spojeva dolazi do složenih raspada u tri ili više koraka. Termogravimetrijske krivulje prikazane su na slikama D49.-D59.

Tablica 17. Rezultati termogravimetrijske analize pripremljenih koordinacijskih spojeva i kokristala soli.

Spoj	Broj koraka raspada	Temperaturni raspon / °C	Gubitak mase / %
1a	3	do 170	7,5
		230–330	33,66
		360–600	42,47
1b	3	do 170	9,7
		200–330	31,42
		340–600	49,05
1c	slabo razlučeni	do 170	14,74
CuCl(phen) ₂ Cl(12tfib) ₂ (MeOH)	4	do 150	4,27
		150–220	57,7
		230–330	13,37
		350–600	19,77
CuCl(phen) ₂ Cl(13tfib) ₄	6	do 110	5,78
		110–150	25,12
		150–180	27,12
		180–230	19,26
		230–300	8,2
		300–600	13,4
(CuCl(phen) ₂ Cl) ₂ (13tfib) ₃ (MeOH) ₄	5	do 130	6,52
		130–170	15,44
		170–240	35,6
		240–330	15,2
		380–600	21,1
CuCl(phen) ₂ Cl(14tfib) ₂ (MeOH)	4	do 160	7,4
		160–240	57,9
		240–310	12,8
		340–600	19,1
CuCl(phen) ₂ Cl(14tfib) ₃	3	do 220	71,4
		230–310	10,1
		350–600	15,2
CuCl(phen) ₂ Cl(135tfib) ₂	2 složena	do 300	79,0
		300–600	18,2

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu, ispitana je mogućnost nastanka kokristala soli bis-(1,10-fenantrolin)kloridobakrova(II) klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze: **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb** i **ofib**. Pokusima kokristalizacije iz otopine pripravljeno je šest novih kokristala soli: $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$ i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, a njihove kristalne i molekulske strukture određene su difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Mehanokemijskom sintezom uspješno je pripravljeno pet kokristala identičnih onima pripremljenim iz otopine te tri nova kristalna produkta koji su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Cilj ovog rada bio je ispitati akceptorski potencijal klorido liganda i nekoordiniranog klorida u soli koordinacijskog spoja bakra(II). Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da su dominantne interakcije u svim novonastalim kokristalima soli halogenska veza $\text{Cu}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ koja se ostvaruje između klorido liganda i atoma joda donora halogenske veze te halogenska veza $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ između atoma joda donora halogenske veze i nekoordiniranog klorida. Vrijednosti kuteva halogenskih veza kreću se u rasponu od 166 do 180°. Istraživanje je pokazalo da obje vrste klorida ravnomjerno sudjeluju u stvaranju halogenske veze u svim strukturama. Osim toga, u tri kokristala ostvaruju se i vodikove veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ s molekulama metanola te u jednom kokristalu halogenske veze $\text{I}\cdots\text{I}$ između molekula donora. U svim kokristalima molekule se povezuju u lance, osim u kokristalu s **12tfib** gdje se povezuju u diskretni supramolekulski kompleks. Nadalje, usporedbom rezultata i uvjeta za dva pristupa mehanokemijskoj sintezi, mljevenjem soli koordinacijskog spoja bakra(II) i donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima i mehanokemijske sinteze u jednom koraku ustanovljeno je da su oba pristupa bila jednako učinkovita u pripravi ciljanih spojeva.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

kratica	ime spoja
12tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trijodtriflorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
ipfb	jodpentafluorbenzen
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevino (engl. <i>liquid-assisted grinding</i> , LAG)
MeOH	metanol
NG	mljevenje bez priustnosti kapljevine (eng. <i>neat grinding</i>)
ofib	1,4-dijodoktafluorbutan
phen	1,10-fenantrolin monohidrat
TGA	termogravimetrijska analiza

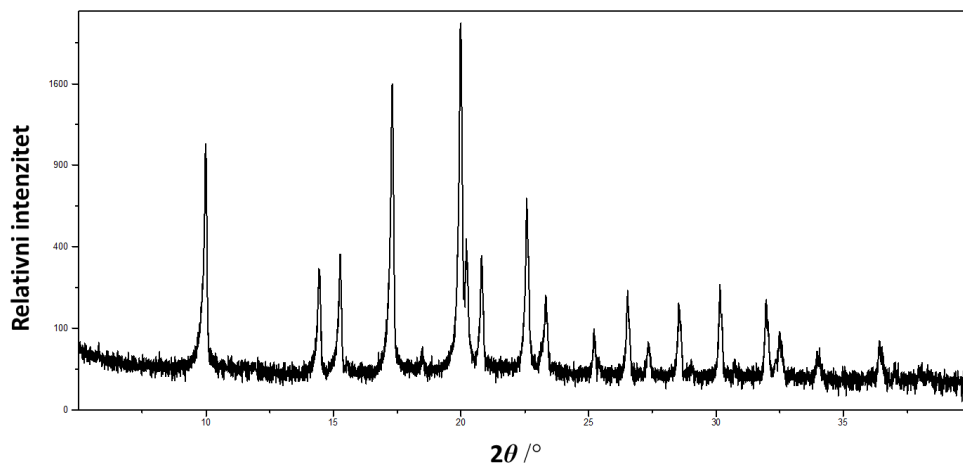
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
2. J.-M. Dumas, H. Peurichard, M. Gomel, *J. Chem. Res.(S)*. **2** (1978) 54–57.
3. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
4. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6232–6242.
5. B. Li, S-Q. Zang, L-Y. Wang, T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **308** (2016) 1–21.
6. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063.
7. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prospero, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
8. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
9. J.-C. Christopherson, F. Topić, C. J. Barrett, T. Friščić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1245–1259.
10. T. Friščić, V. Halasz, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, R. E. Dinnebier, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 367–378.
11. J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 2378.
12. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd edition John Wiley & Sons, England, 2009, str. 27-36.
13. D. V. Soldatov, I. S. Terekhova, *J. Struct. Chem.* **46** (2005) S1–S8
14. G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **16** (1997) 1475-1482.
15. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 896–898.
16. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
17. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
18. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 41–76.
19. 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.
20. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.

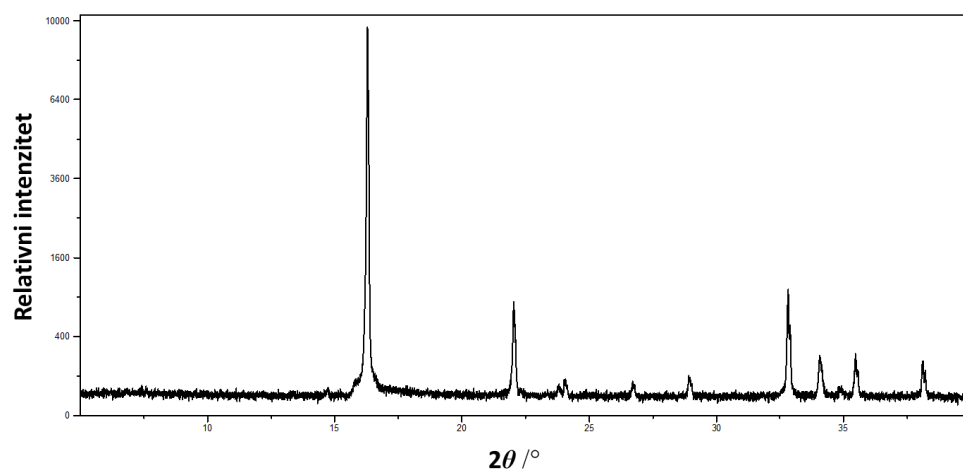
21. V. Nemec, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063–3083.
22. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M.J. El Ghomari, *Chem. – Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
23. P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
24. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chemie - Int.Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
25. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
26. M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
27. N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
28. A.D. Bond, *CrystEngComm* **9** (2007) 833.
29. S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
30. C.B. Aakeröy, M.E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharm.* **4** (2007) 317–322.
31. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J.H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
32. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598.
33. H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6974–6979.
34. J. J. Soldevila-Barreda, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **119** (2019) 829–869.
35. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
36. M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G.M. Walker, D.M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6370–6387.
37. J. Holaň, F. Štěpánek, P. Billot, L. Ridvan, *Eur. J. Pharm. Sci.* **63** (2014) 124–131.
38. R. A. Chiarella, R. J. Davey, M. L. Peterson, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1223–1226.
39. 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.
40. A. A. L. Michalchuk, I. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm.* **21** (2019) 2174–2179.

41. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
42. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
43. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
44. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
45. M. Leonardi, M. Villacampa, J. C. Menéndez, *Chem. Sci.* **9** (2018) 2042–2064.
46. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
47. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B: Structural Science* **58** (2002) 389–397
48. L. Lu, S. Qin, P. Yang, M. Zhu, *Acta Cryst.* **E60** (2004) m574–m576
49. K. Lisac, D. Cinčić, *Crystals*, **7** (2017) 363
50. Data Viewer Version 1.9a, PANalytical B.V. Amelo, The Netherlands, 2018.
51. Rigaku Oxford Diffraction, Gemini CCD system, CrysAlis Pro software, Version 171.41.93a, 2020.
52. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2008, **64**, 112–122; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **71** (2015) 3–8.
53. Farrugia, L. J. WinGXandORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
54. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
55. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. v. d. Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.
56. STARe Evaluation Software Version 16.30, Mettler–Toledo GmbH, 2020.

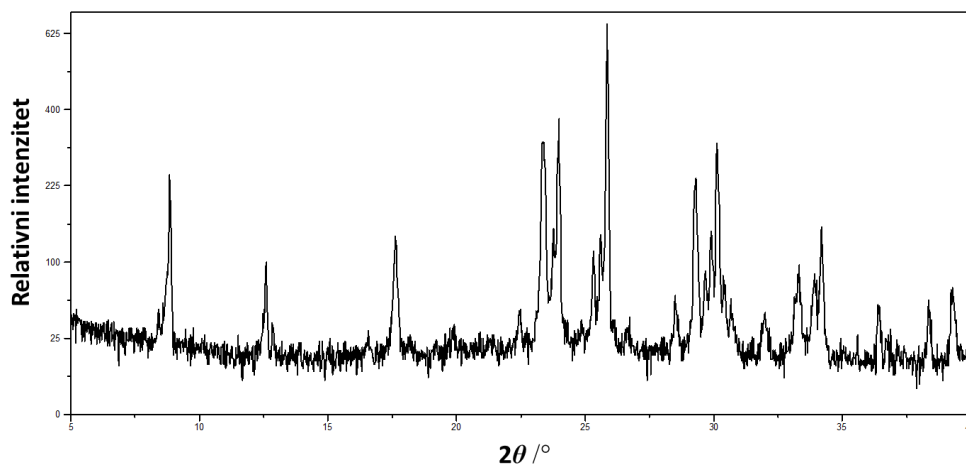
§ 8. DODATAK



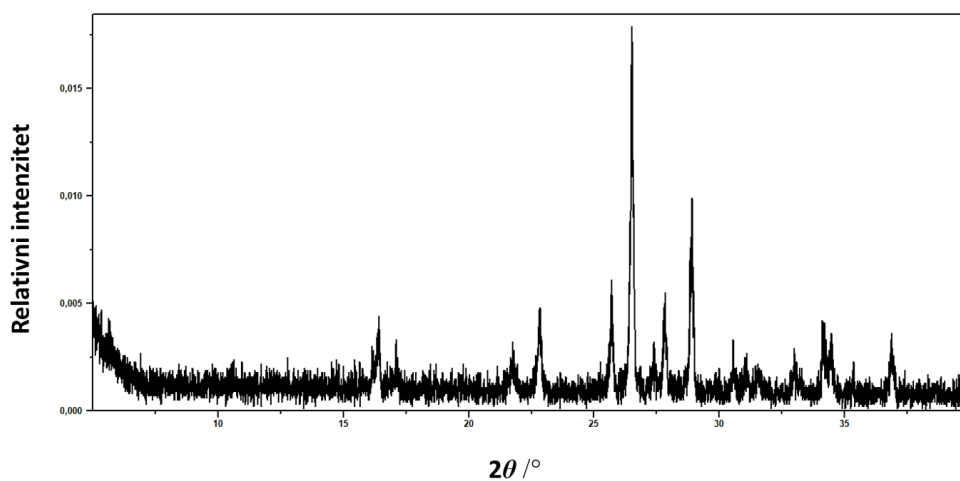
Slika D1. Difraktogram praškastog uzorka phen



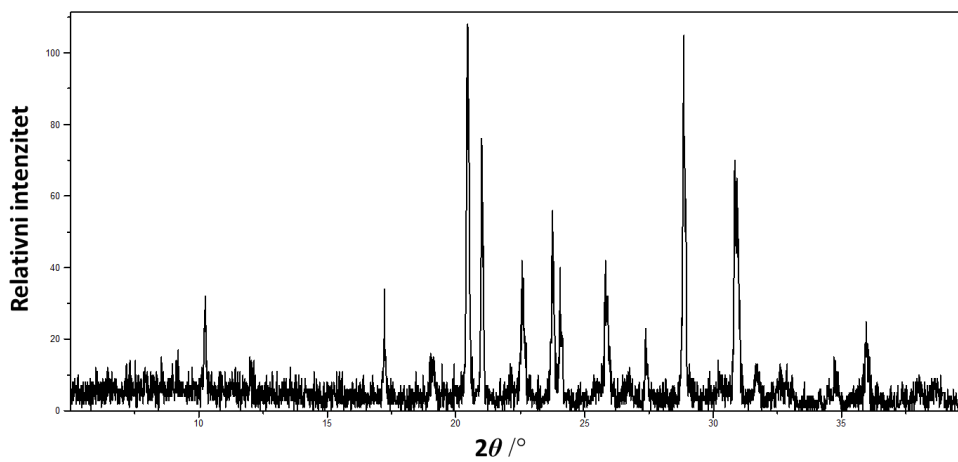
Slika D2. Difraktogram praškastog uzorka CuCl₂·2H₂O



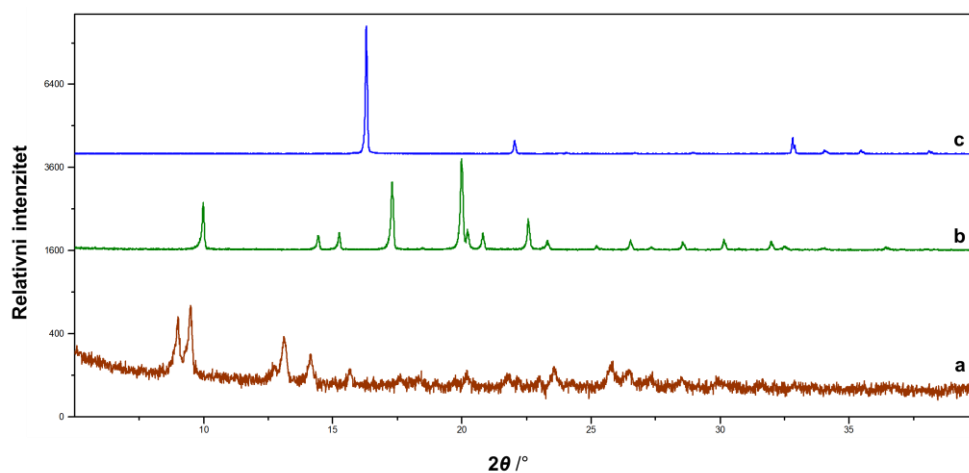
Slika D3. Difraktogram praškastog uzorka 12tfib



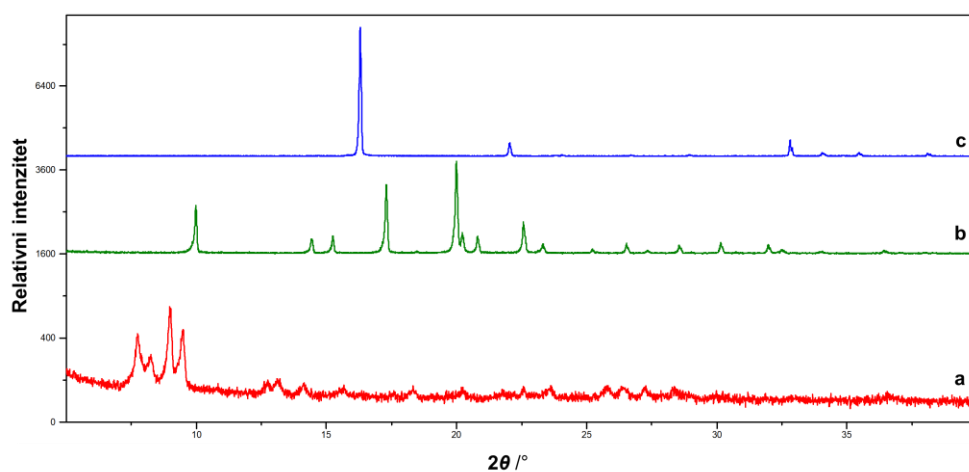
Slika D4. Difraktogram praškastog uzorka 14tfib



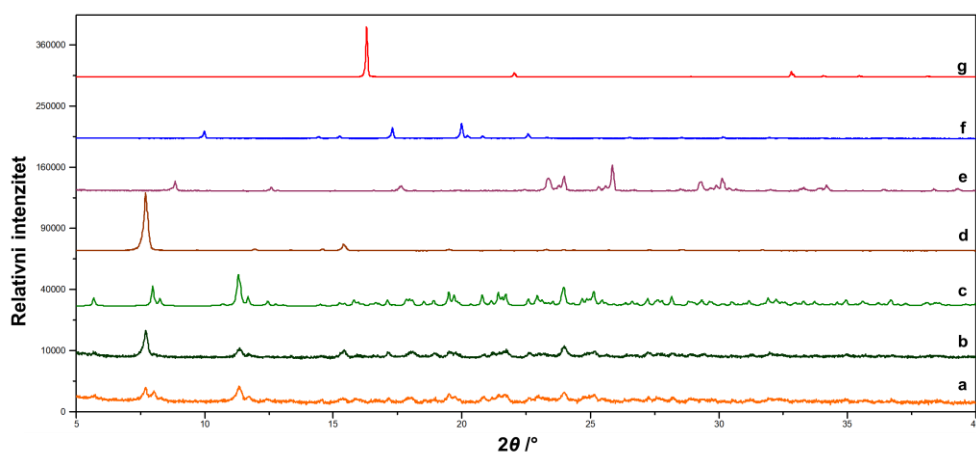
Slika D5. Difraktogram praškastog uzorka 135tfib



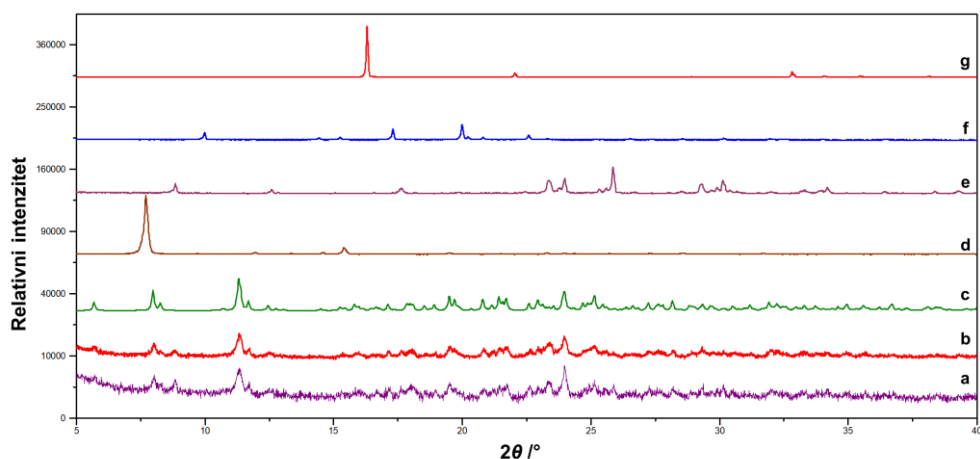
Slika D6. Usporedba difraktograma praha a) **1b**, b) **phen** i c) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



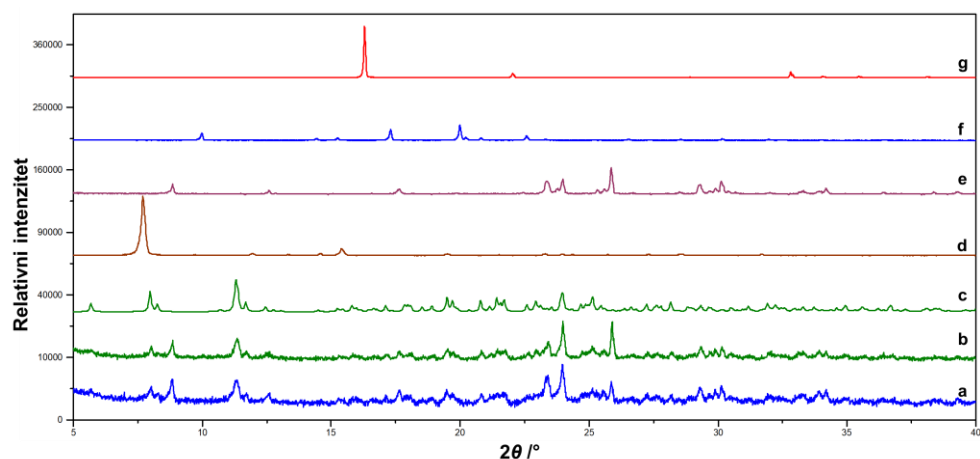
Slika D7. Usporedba difraktograma praha a) **1c**, b) **phen** i c) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



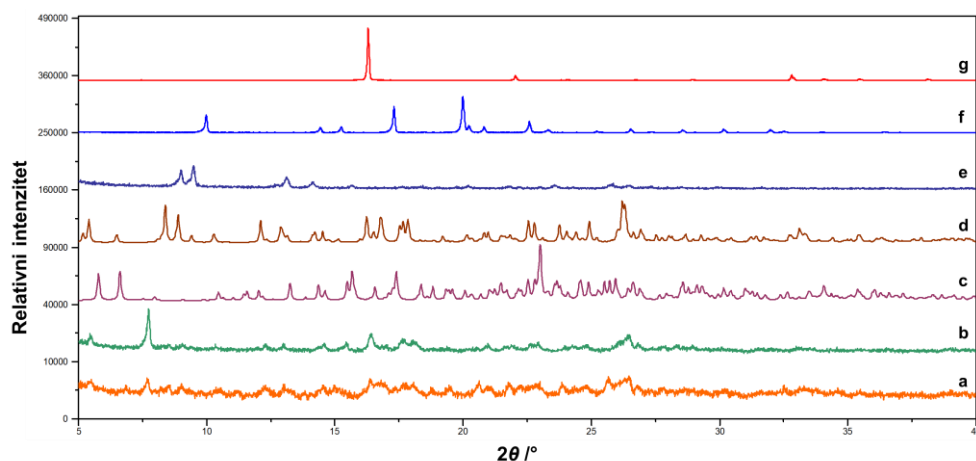
Slika D8. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1a** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **12tfib**, f) **phen**, g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



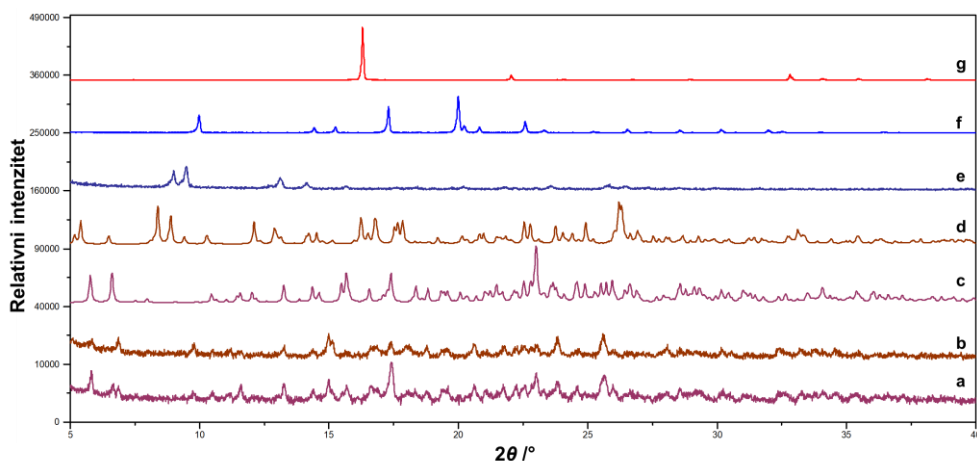
Slika D9. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1a** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **12tfib**, f) **phen**, g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



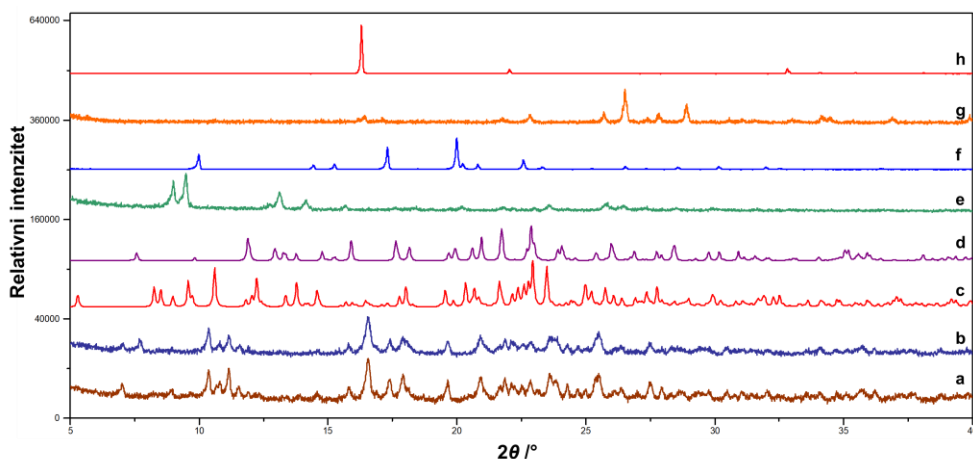
Slika D10. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1a** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:4, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **12tfib**, f) **phen**, g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



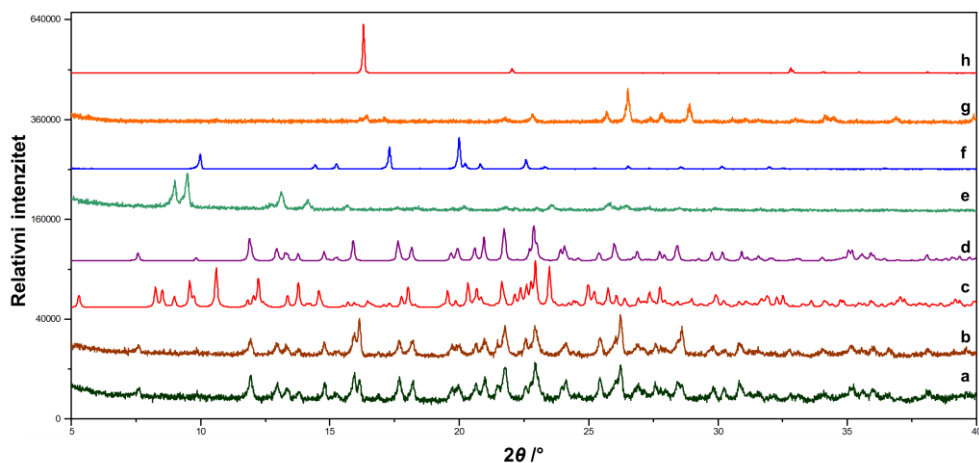
Slika D11. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, e) **1b**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



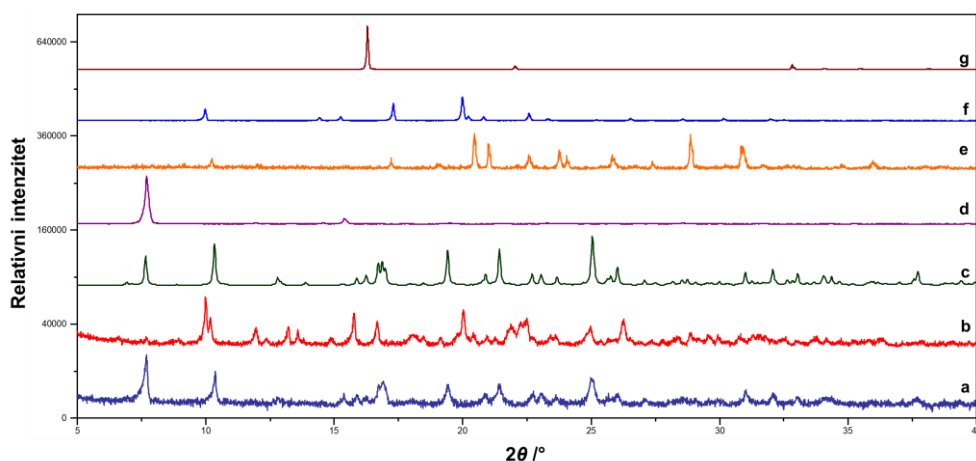
Slika D12. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, e) **1b**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



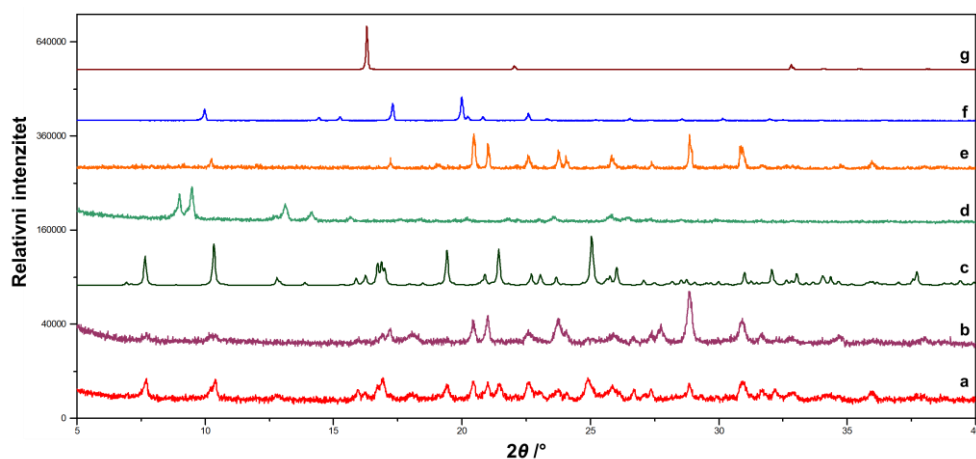
Slika D13. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, e) **1b**, f) **14tfib** g) **phen** i h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



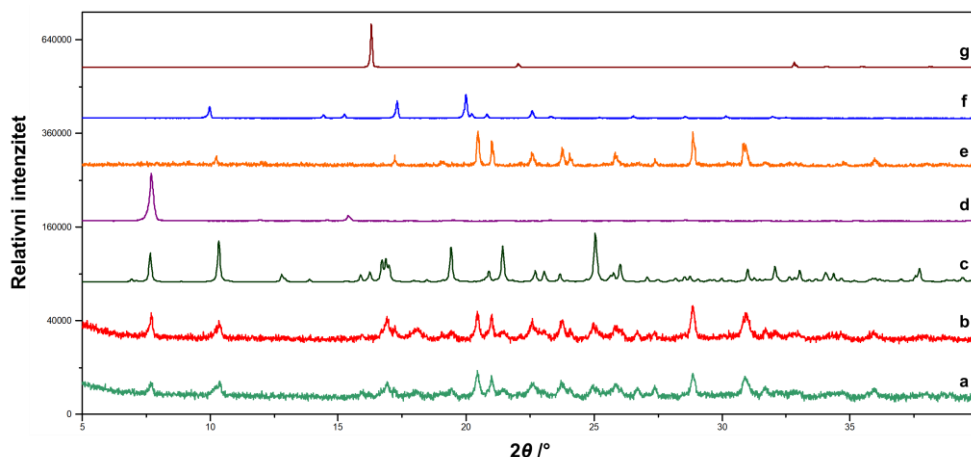
Slika D14. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:4, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, e) **1b**, f) **14tfib** g) **phen** i h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



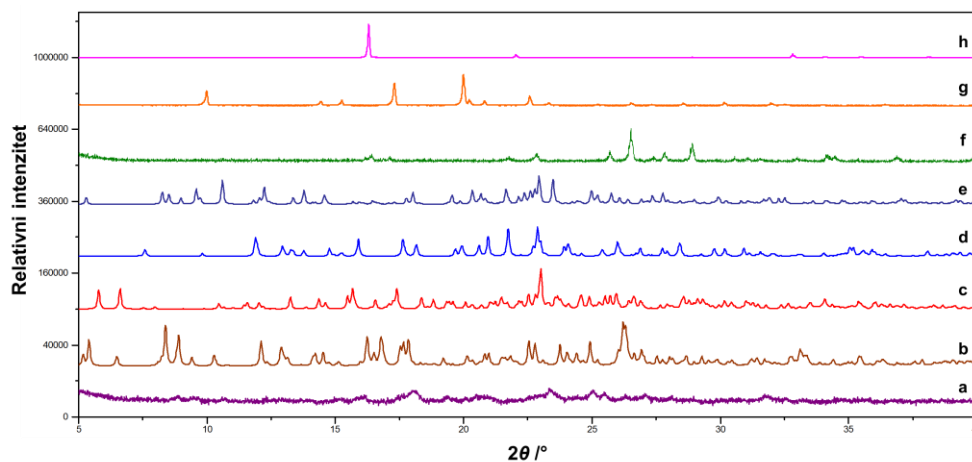
Slika D15. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, d) **1b**, e) **135tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



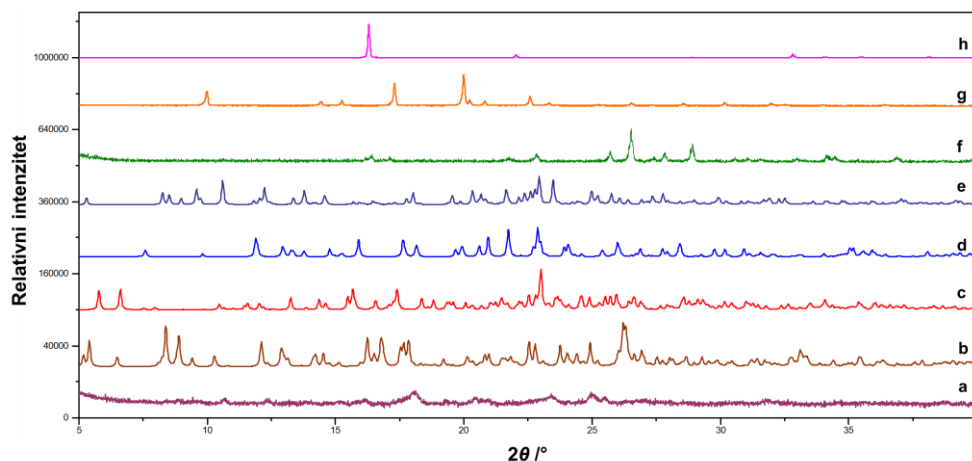
Slika D16. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, d) **1b**, e) **135tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



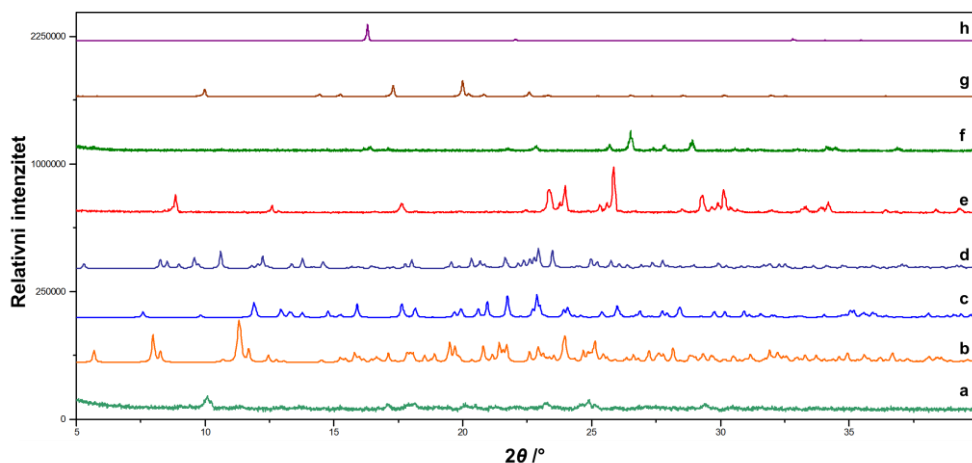
Slika D17. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem **1b** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:4, b) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, d) **1b**, e) **135tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



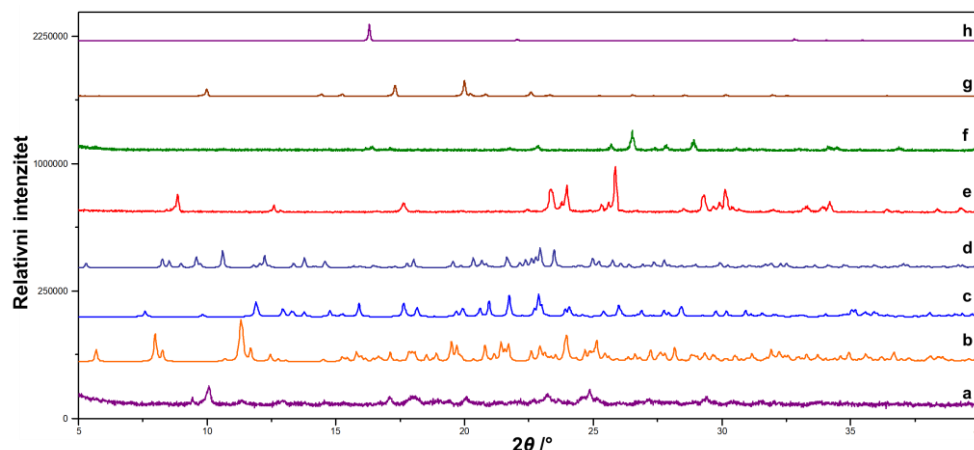
Slika D18. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 60 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, e) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



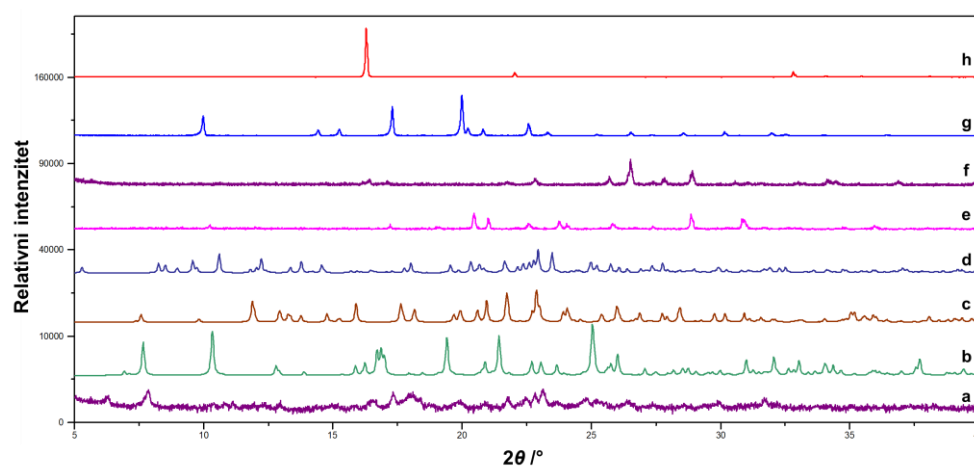
Slika D19. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 120 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, e) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



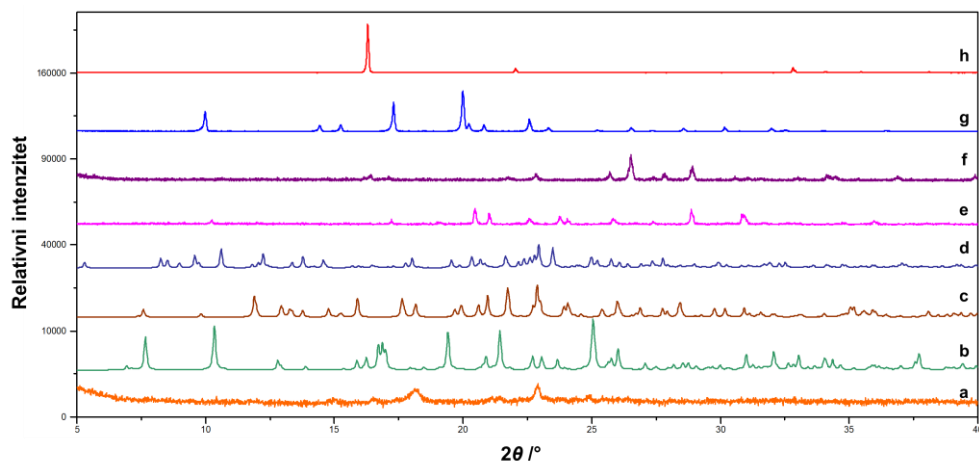
Slika D20. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 60 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, e) **12tfib**, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



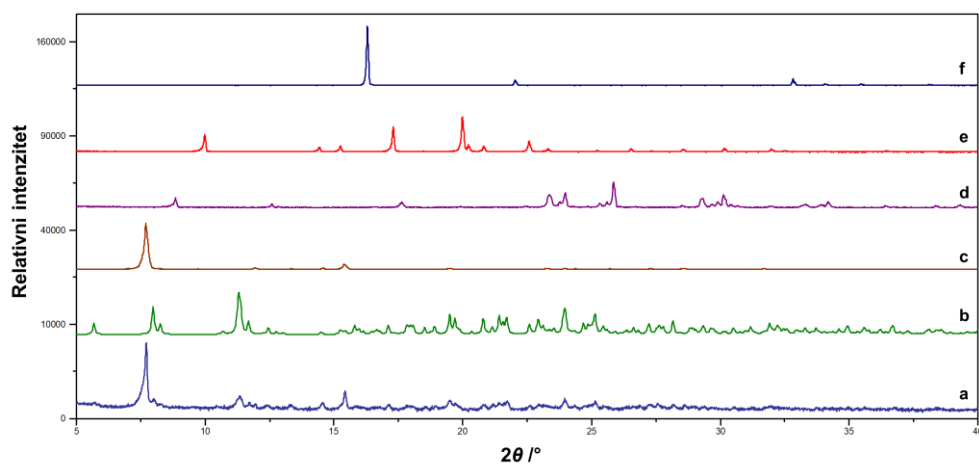
Slika D21. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 120 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, e) **12tfib**, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



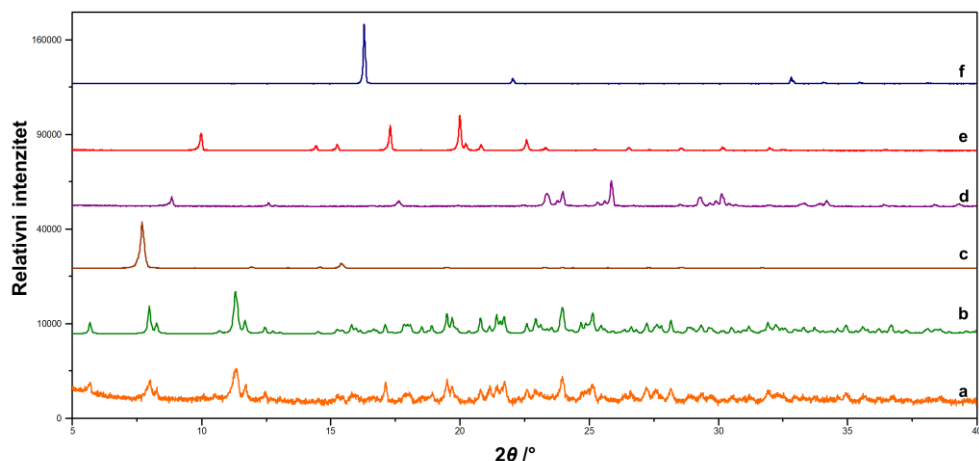
Slika D22. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 60 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{135tfib})_2$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, e) **135tfib**, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



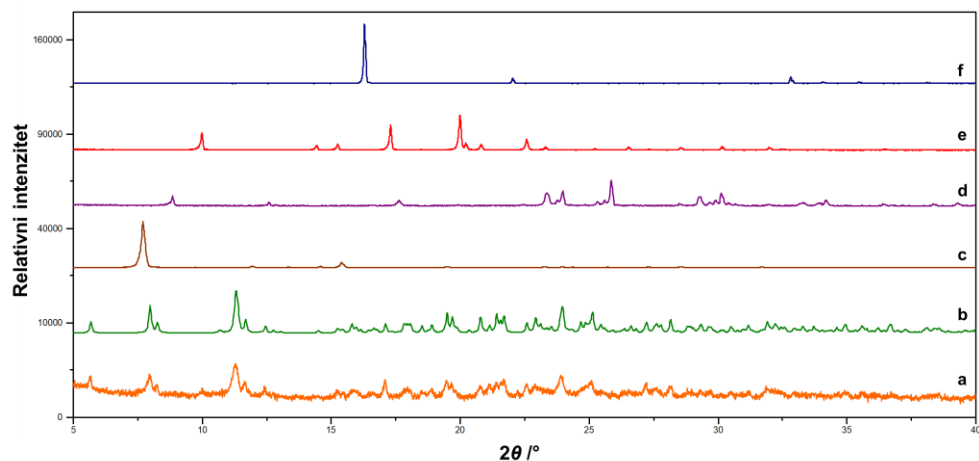
Slika D23. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog mljevenjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen**, **14tfib** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1:1 u trajanju od 120 minuta, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{135tfib})_2$ c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, d) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, e) **135tfib**, f) **14tfib**, g) **phen**, h) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



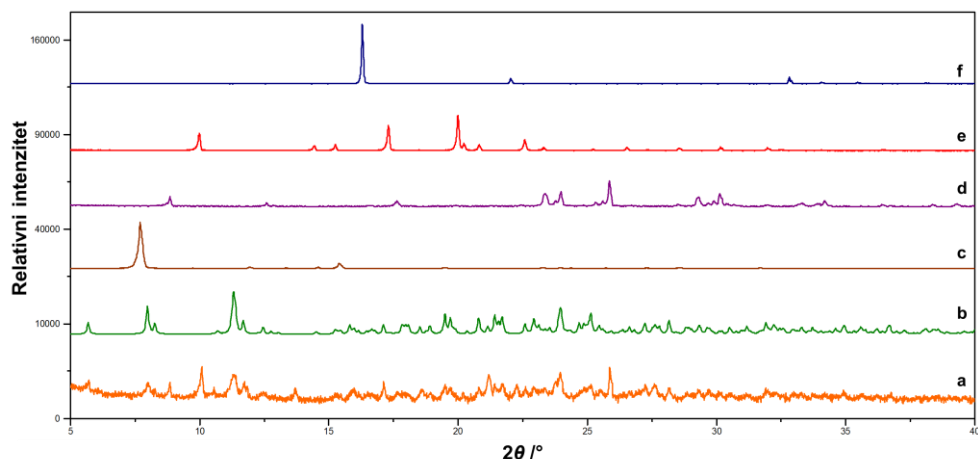
Slika D24. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$, c) **1a** d) **12tfib**, e) **phen**, f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



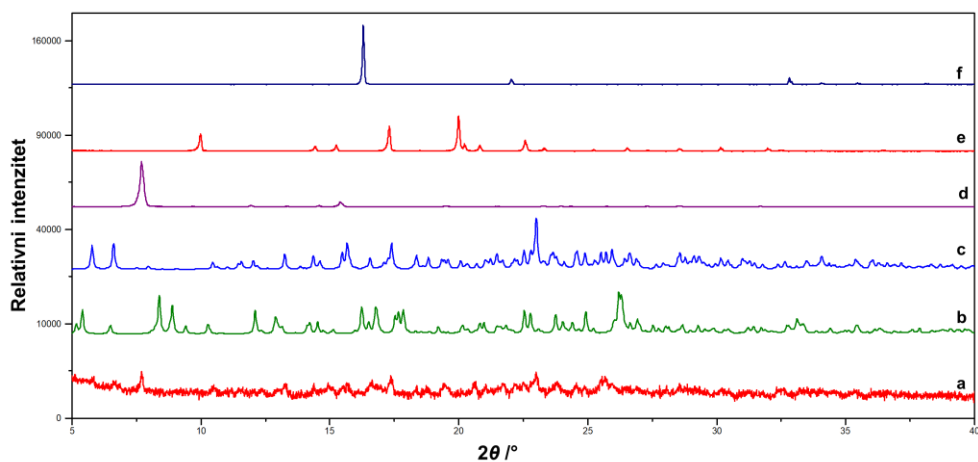
Slika D25. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu ($\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$), c) **1a** d) **12tfib**, e) **phen**, f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



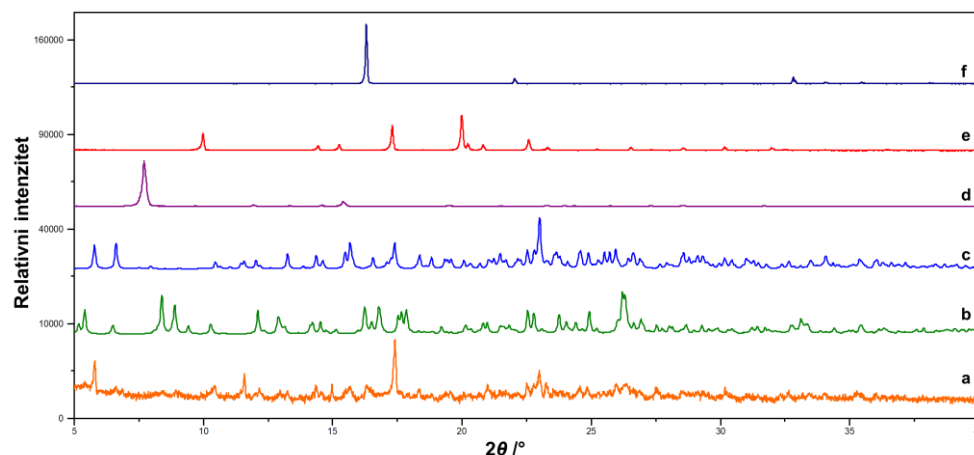
Slika D26. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu ($\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}_2(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$), c) **1a** d) **12tfib**, e) **phen**, f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



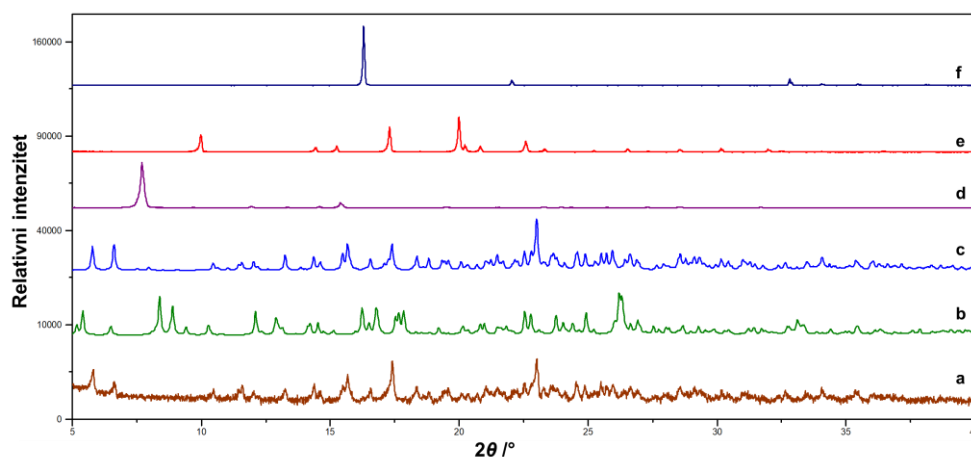
Slika D27. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom CuCl₂·2H₂O, phen i 12tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (CuCl(phen)₂Cl)₂(12tfib)₂(MeOH), c) 1a, d) 12tfib, e) phen, f) CuCl₂·2H₂O



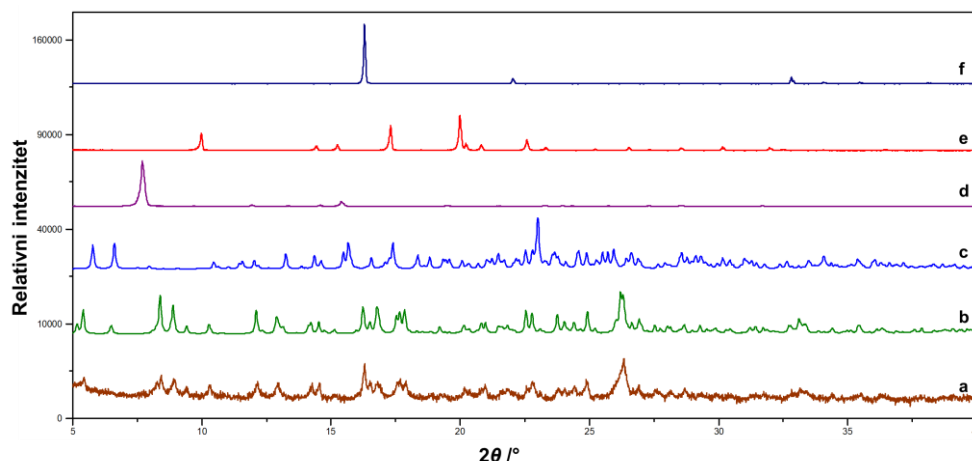
Slika D28. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom CuCl₂·2H₂O, phen i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (CuCl(phen)₂Cl)₂(13tfib)₃(MeOH)₄, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu CuCl(phen)₂Cl(13tfib)₄, d) 1a, e) phen i f) CuCl₂·2H₂O



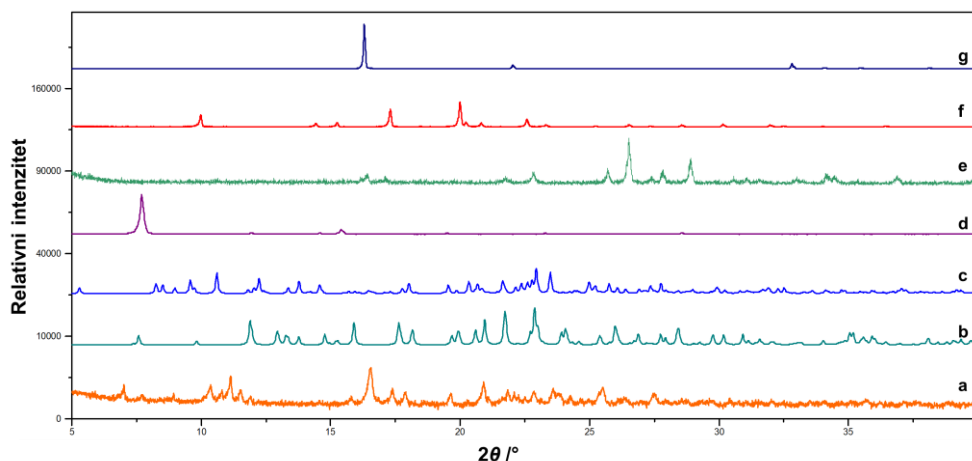
Slika D29. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phen i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) 1a, e) phen i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



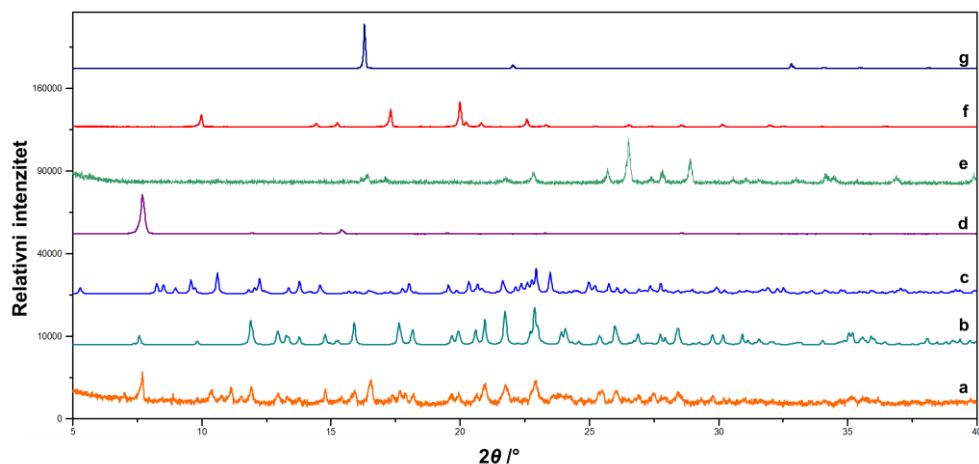
Slika D30. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phen i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) 1a, e) phen i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



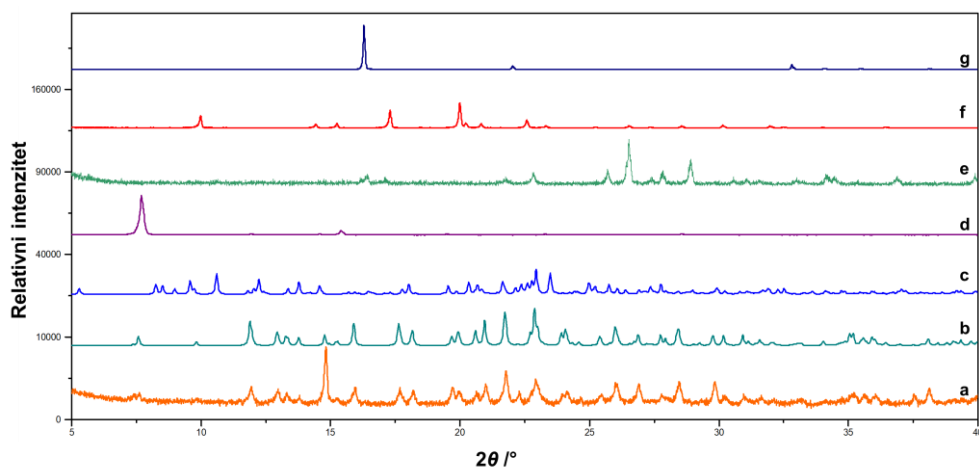
Slika D31. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phen i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:4 (konc.), b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$, d) 1a, e) phen i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



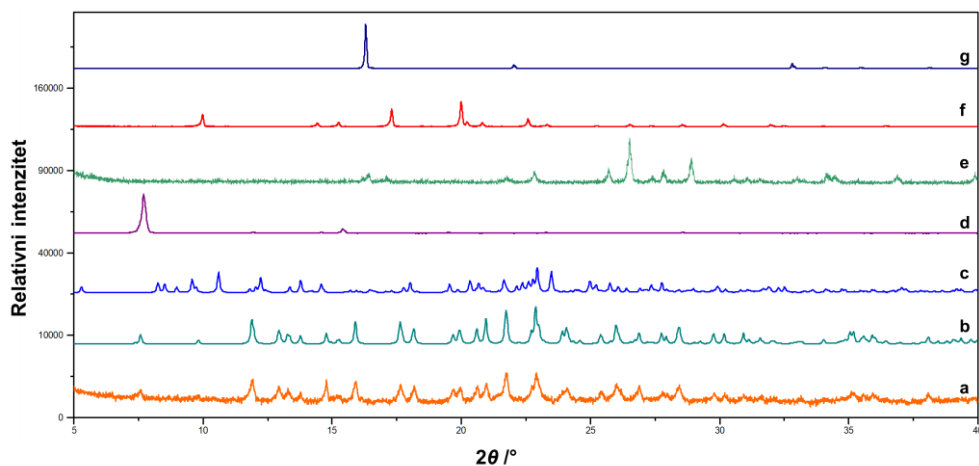
Slika D32. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phen i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) 1a, e) 14tfib, f) phen i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



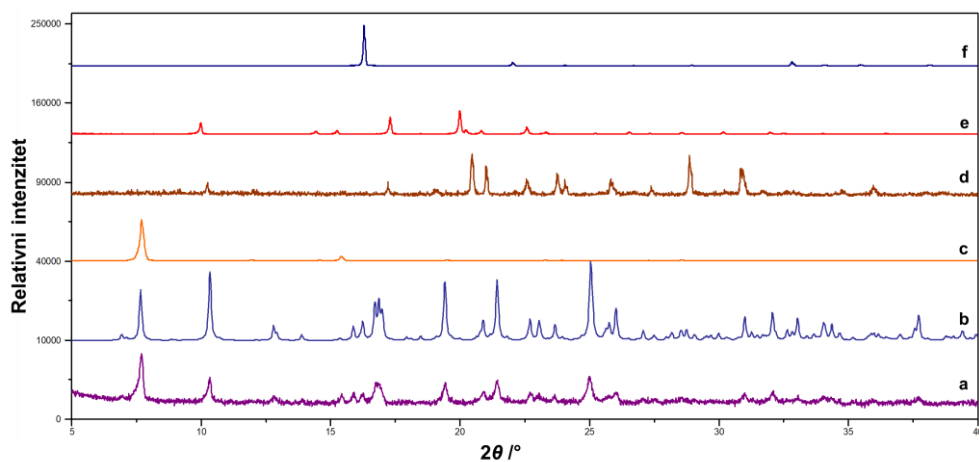
Slika D33. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **14tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



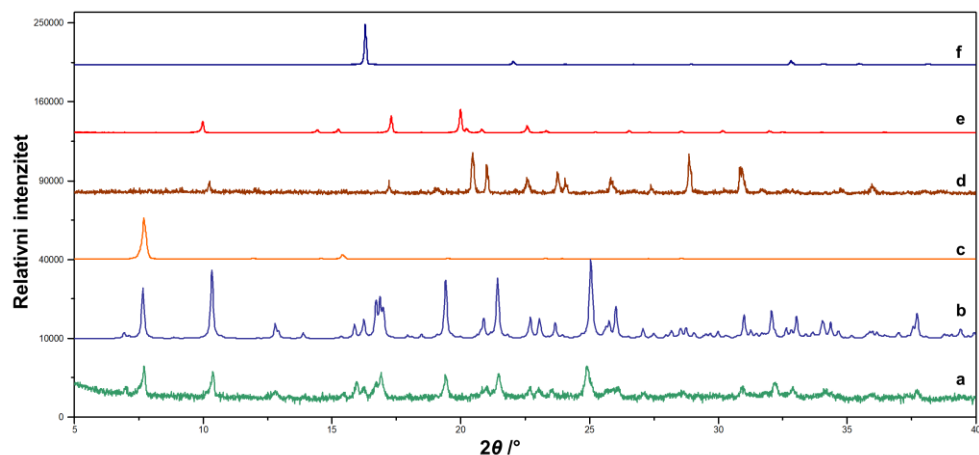
Slika D34. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **14tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



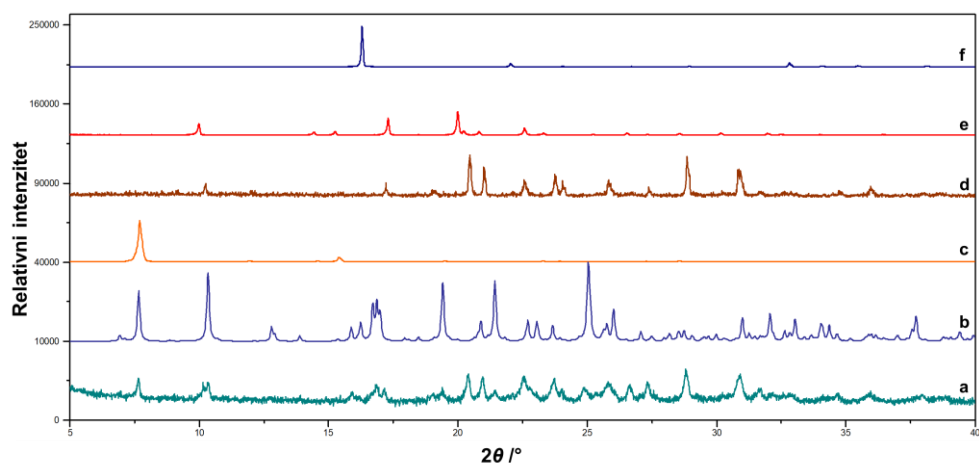
Slika D35. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$, c) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$, d) **1a**, e) **14tfib**, f) **phen** i g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



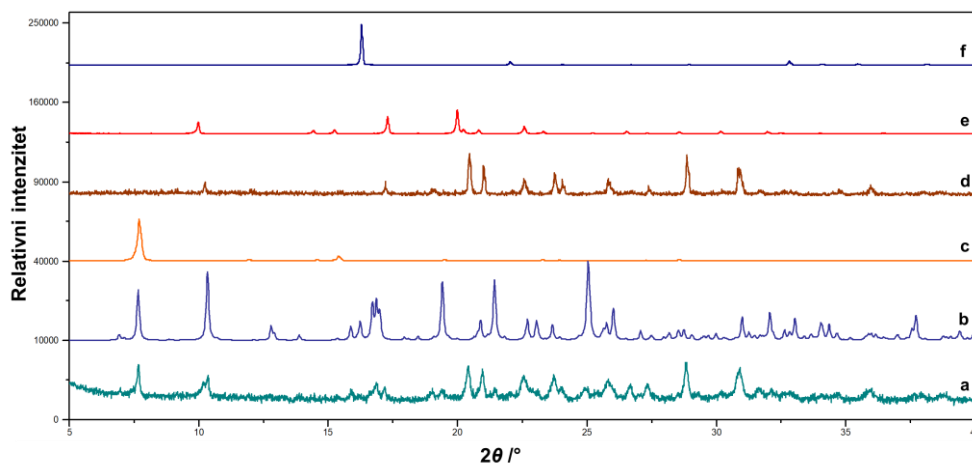
Slika D36. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, c) **1a**, d) **135tfib**, e) **phen** i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



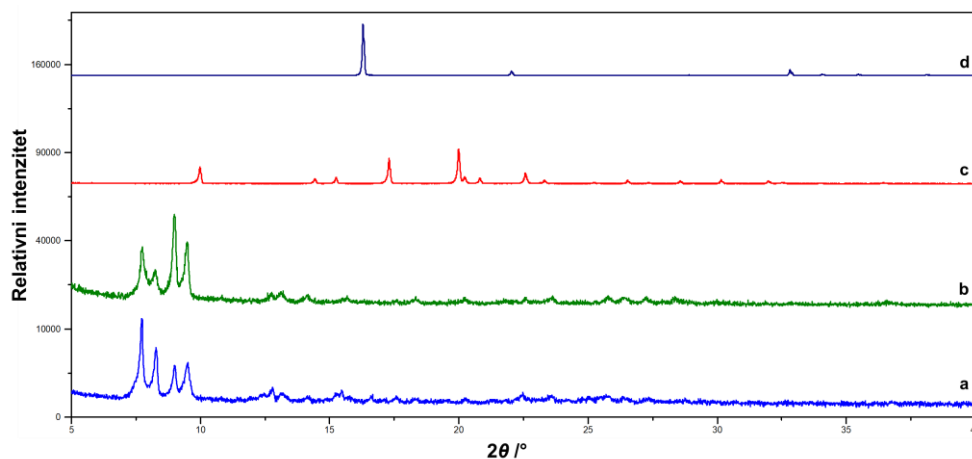
Slika D37. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, c) **1a**, d) **135tfib**, e) **phen** i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



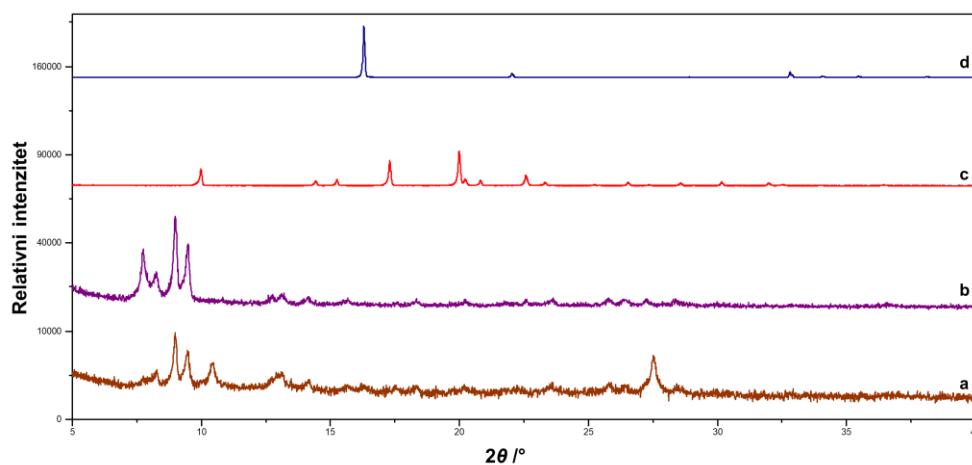
Slika D38. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, c) **1a**, d) **135tfib**, e) **phen** i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



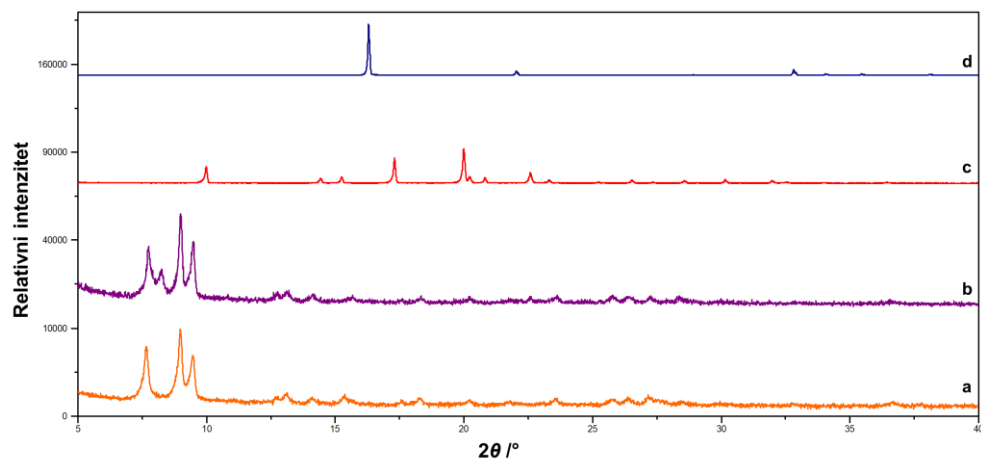
Slika D39. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, b) računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$, c) **1a**, d) **135tfib**, e) **phen** i f) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



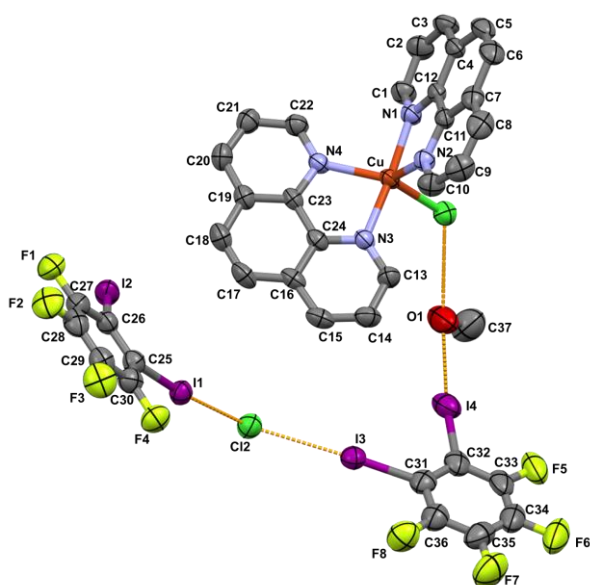
Slika D40. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, b) **1c**, c) **phen**, d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



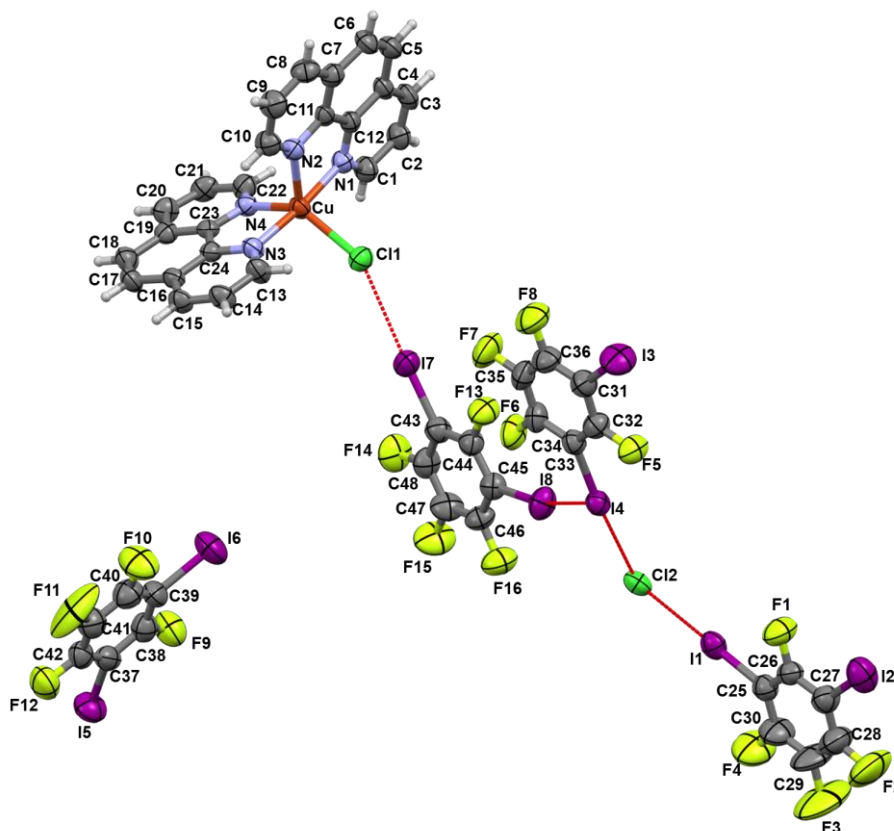
Slika D41. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, b) **1c**, c) **phen**, d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



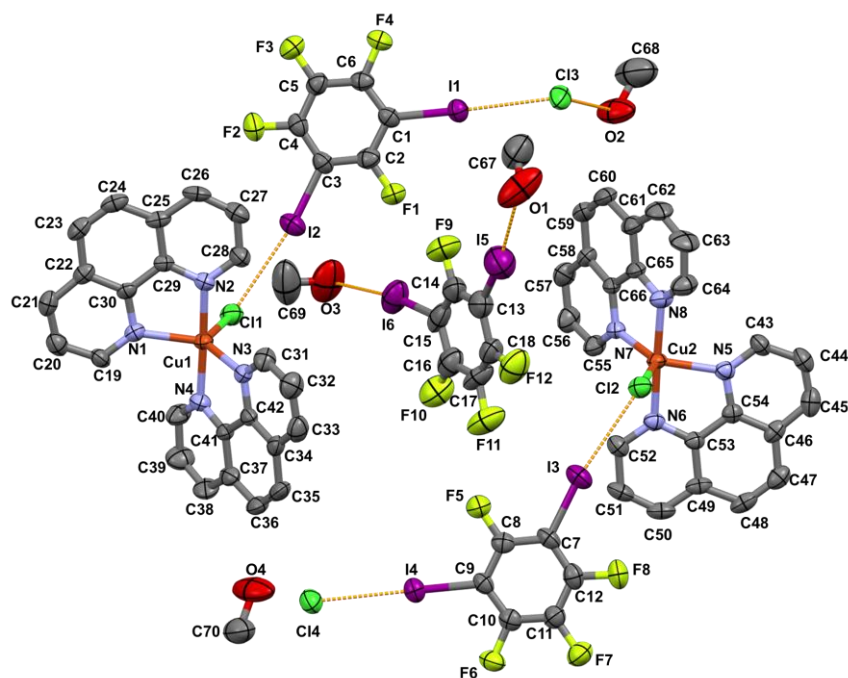
Slika D42. Usporedba difraktograma a) produkta dobivenog kristalizacijom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, phen i ipfb u stehiometrijskom omjeru 1:2:4, b) 1c, c) phen, d) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



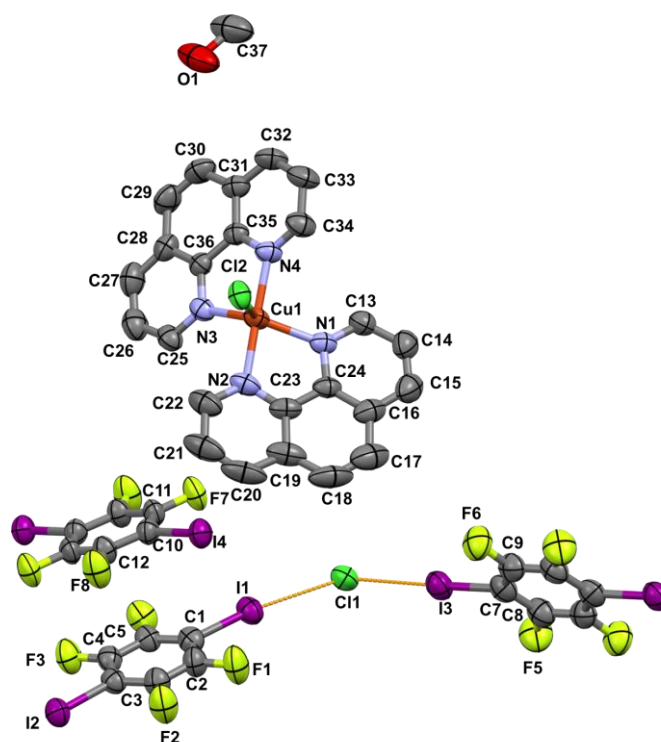
Slika D43. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi izostavljeni su iz prikaza radi preglednosti.



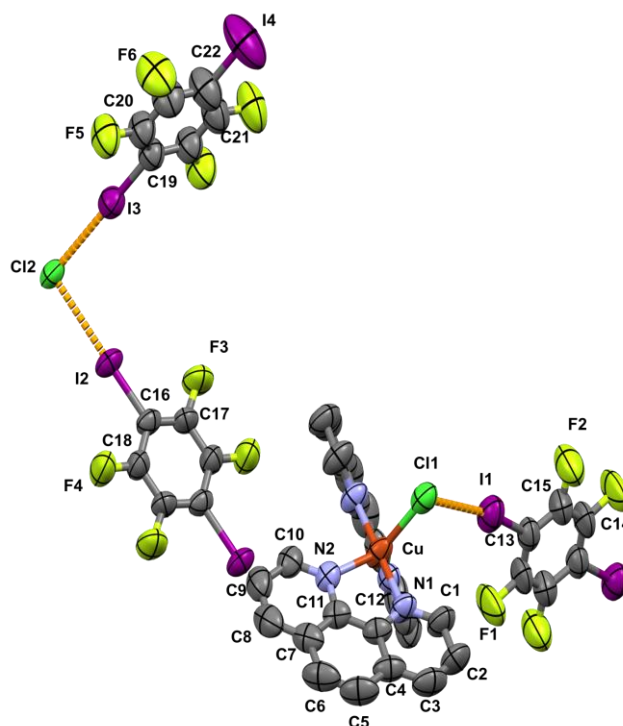
Slika D44. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\mathbf{13tfib})_4$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



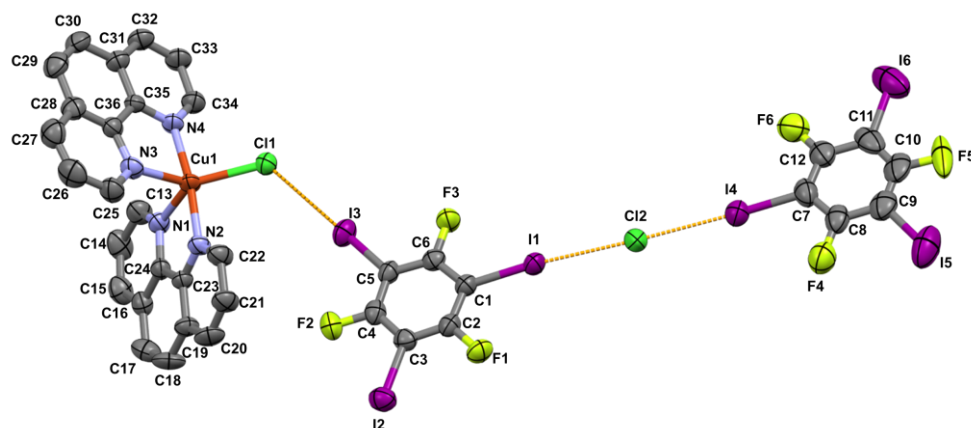
Slika D45. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\mathbf{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.



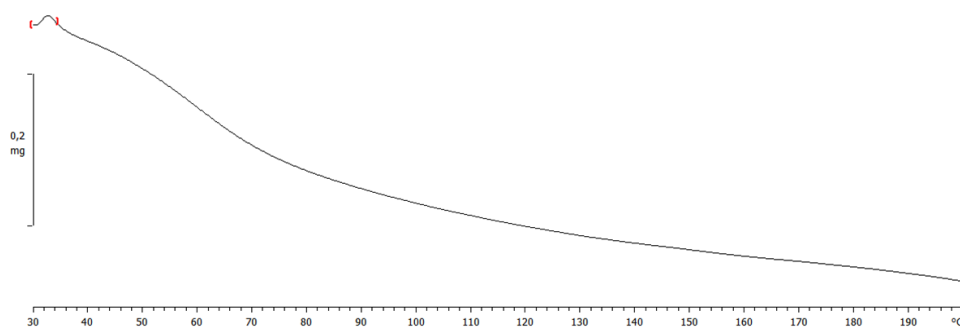
Slika D46. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.



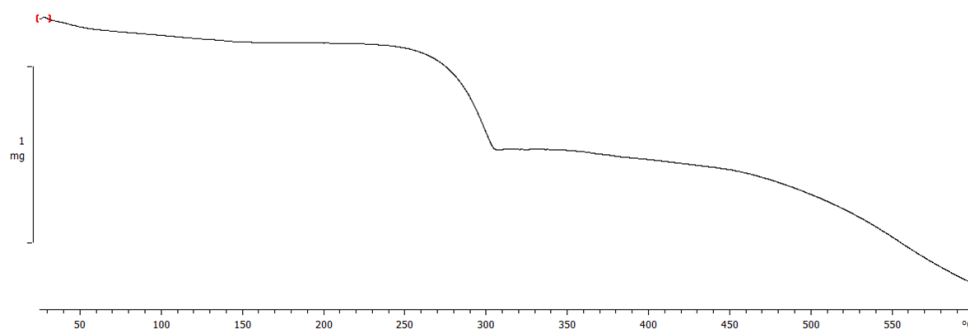
Slika D47. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.



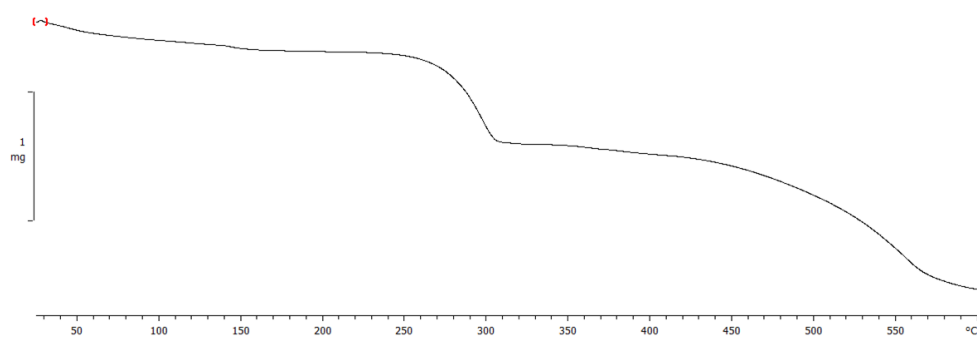
Slika D48. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$ s pridruženim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.



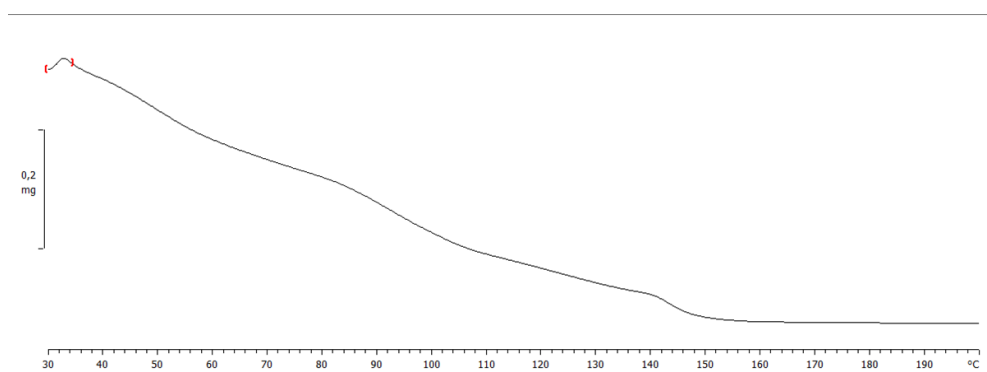
Slika D49. TG krivulja spoja **1a** pripremljenog mehanokemijskom sintezom



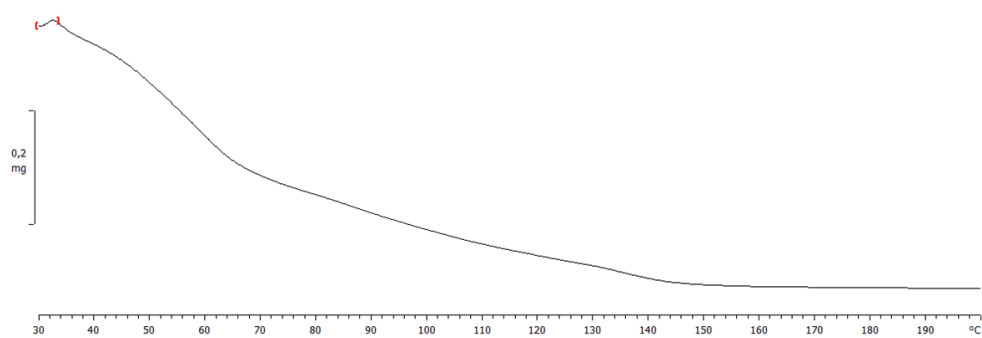
Slika D50. TG krivulja spoja **1a** pripremljenog kristalizacijskim pokusom **1**



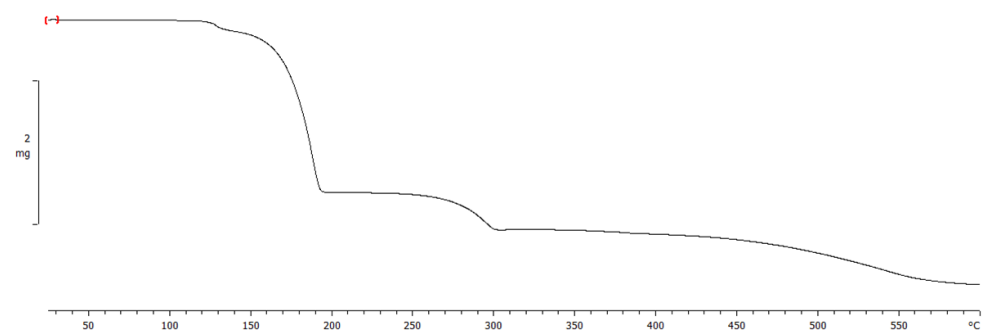
Slika D51. TG krivulja spoja 1b

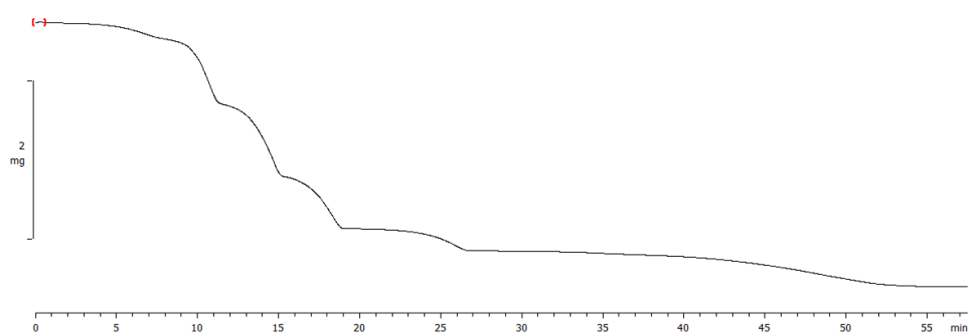
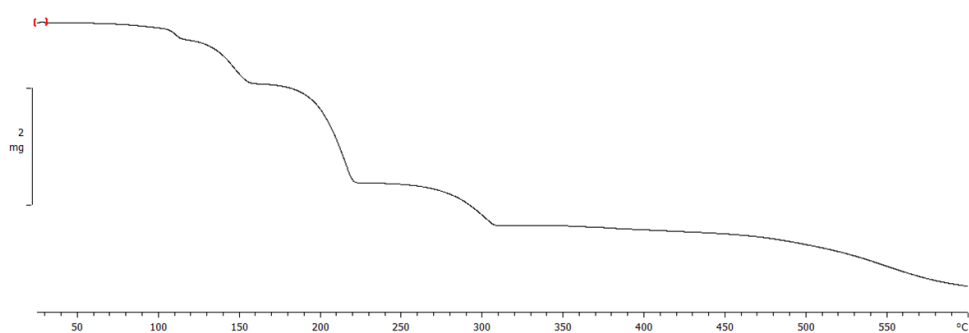
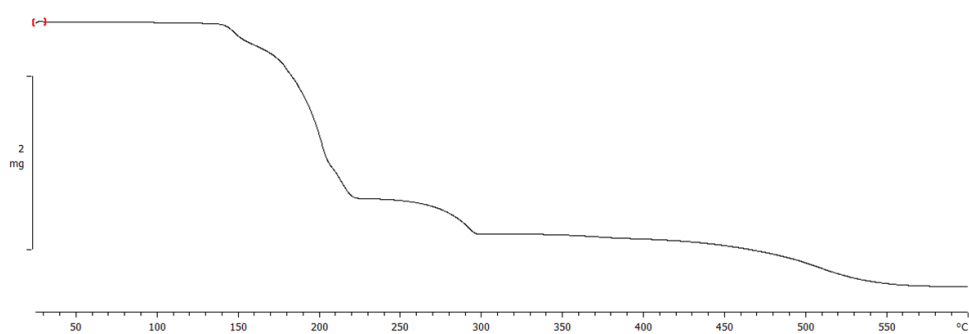
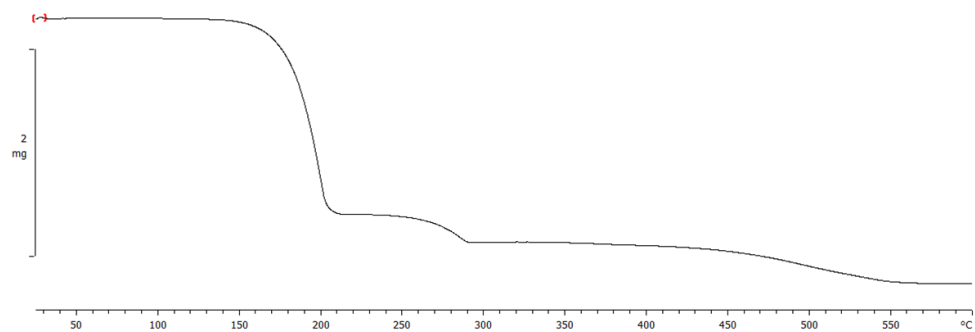


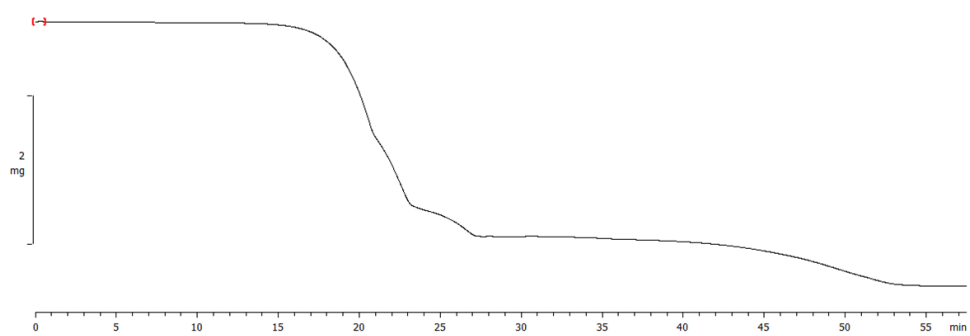
Slika D52. TG krivulja spoja 1a pripravljenog u kristalizacijskom pokusu 3



Slika D53. TG krivulja spoja 1c

Slika D54. TG krivulja kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12fib})_2(\text{MeOH})$

Slika D55. TG krivulja kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$ Slika D56. TG krivulja kokristala soli $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$ Slika D57. TG krivulja kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$ Slika D58. TG krivulja kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$



Slika D59. TG krivulja kokristala soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$

Tablica D1. Kristalografski podaci za kokristale soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$ i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$.

molekulska formula	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{12tfib})_2(\text{MeOH})$ $\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CuF}_8\text{I}_4\text{N}_4\text{O}$	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{13tfib})_4$ $\text{C}_{48}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuF}_{16}\text{I}_8\text{N}_4$
M_r	1330,62	2102,30
kristalni sustav	triklinski	Triklinski
prostorna grupa	$P-1$	$P-1$
$a / \text{Å}$	11,3566(3)	12,6877(3)
$b / \text{Å}$	11,5865(3)	15,8213(4)
$c / \text{Å}$	16,7838(4)	16,8883(4)
$\alpha / ^\circ$	71,227(3)	65,272(2)
$\beta / ^\circ$	77,280(2)	85,398(2)
$\gamma / ^\circ$	86,273(2)	68,385(2)
$V / \text{Å}^3$	2039,62(10)	2851,73(14)
Z	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,167	2,448
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	289
veličina kristala / mm^3	0,3 x 0,3 x 0,2	0,3 x 0,26 x 0,22
μ / mm^{-1}	3,767	4,898
$F(000)$	1250,0	1926,0
refleksi prikupljeni/ jedinstveni	30000/ 9345	39050/ 9996
parametri	517	713
R	0,0403(7751)	0,0473(8344)
wR	0,1052(9345)	0,1399(9996)
$\Delta\phi_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,811	-1,570
$\Delta\phi_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,074	2,516
S	1,055	1,091

Tablica D2. Kristalografski podaci za kokristale soli $(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$ i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$.

molekulska formula	$(\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl})_2(\text{13tfib})_3(\text{MeOH})_4$ $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{I}_6\text{N}_8\text{O}_4$	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_2(\text{MeOH})$ $\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CuF}_8\text{I}_4\text{N}_4\text{O}$
M_r	2323,46	1330,62
kristalni sustav	triklinski	Monoklinski
prostorna grupa	$P-1$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	13,6431(2)	17,4918(8)
$b / \text{Å}$	16,9740(3)	13,2468(4)
$c / \text{Å}$	17,6721(3)	19,0384(7)
$\alpha / ^\circ$	75,050(2)	90
$\beta / ^\circ$	89,801(2)	107,565(5)
$\gamma / ^\circ$	85,218(1)	90
$V / \text{Å}^3$	3939,49(12)	4205,7(3)
Z	2	4
izračunata $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,959	2,102
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
veličina kristala / mm^3	0,4 x 0,2 x 0,1	0,4 x 0,3 x 0,2
μ / mm^{-1}	3,107	3,654
$F(000)$	2216,0	2500,0
refleksi prikupljeni/ jedinstveni parametri	57282/ 14653 963	32929/ 7811 517
R	0,0710(11684)	0,0381(6244)
wR	0,2602(14653)	0,1105(7811)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-2,048	-0,622
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	3,281	1,033
S	1,065	1,057

Tablica D3. Kristalografski podaci za kokristale soli $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$ i $\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$

Molekulska formula	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{14tfib})_3$ $\text{C}_{42}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuF}_{12}\text{I}_6\text{N}_4$	$\text{CuCl}(\text{phen})_2\text{Cl}(\text{135tfib})_2$ $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuF}_6\text{I}_6\text{N}_4$
M_r	1700,44	1514,38
kristalni sustav	Monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$C2/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	15,2280(7)	12,1883(5)
$b / \text{Å}$	23,9673(8)	25,4922(8)
$c / \text{Å}$	15,5458(7)	15,0271(6)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	118,861(6)	108,932(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	4969,1(5)	4416,5(3)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,273	2,278
$\lambda / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
veličina kristala / mm^3	0,58 x 0,44 x 0,42	0,4 x 0,15 x 0,04
μ / mm^{-1}	4,355	4,866
$F(000)$	3140,0	2780,0
refleksi prikupljeni/ jedinstveni	36248/ 4899	42422/ 8211
parametri	306	496
R	0,0394(3978)	0,0494(6366)
wR	0,1040(4899)	0,1427(8211)
$\Delta\varphi_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	-0,940	-1,979
$\Delta\varphi_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$	0,984	2,069
S	1,031	1,054

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Kristina Babić

Datum rođenja: 14. prosinca 1998.

Mjesto rođenja: Bjelovar

Obrazovanje

2005–2013 Osnovna škola III. Osnovna škola, Bjelovar

2013–2017 Srednja škola Opća gimnazija, Bjelovar

2017–2020 Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2020-2023 Diplomski sveučilišni studij Kemija, smjer: istraživački, smjer Anorganska kemija i biokemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018 Volonterski angažman tijekom *Otvorenog dana Kemijskog odsjeka*

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Babić, K. Lisac, D. Cinčić; *Višekomponentna mehanokemijska sinteza kokristala soli bakra(II) s perhalogeniranim donorima halogenske veze*, XIV. Susret mladih kemijskih inženjera, 24.–25.2.2022., Zagreb, Hrvatska. (postersko priopćenje)