

Metaloorganske jedinice CoCl_2L_2 kao akceptori halogenske veze u kokristalima s perhalogeniranim spojevima

Lisac, Katarina

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:217:435500>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Katarina Lisac

**METALOORGANSKE JEDINKE CoCl_2L_2 KAO
AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE U KOKRISTALIMA
S PERHALOGENIRANIM SPOJEVIMA**

DOKTORSKI RAD

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

Zagreb, 2020.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Katarina Lisac

**METAL-ORGANIC CoCl_2L_2 UNITS AS HALOGEN
BOND ACCEPTORS IN COCRYSTALS WITH
PERHALOGENATED COMPOUNDS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Zagreb, 2020.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića.

Doktorska disertacija izrađena je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom "Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava" (HRZZ-IP-2014-09-7367) i "Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekularnih kristala temeljenih na halogenskim vezama" (HRZZ-IP-2019-04-1868).

Zahvala

Mom mentoru, Dominiku Cinčiću. Hvala mu na vođenju prilikom izrade ove disertacije. Hvala mu na entuzijazmu i povjerenju, na svim raspravama oko raznih znanstvenih i manje znanstvenih tema. Hvala mu na svemu što me naučio.

Članovima komisije, Mirti Rubčić, Krunoslavu Užareviću i Ivanu Kodrinu, na diskusiji, komentarima i korisnim sugestijama.

Vinku, na čitanju disertacije, komentarima i pomoći oko borbi s wordom.

Vladi na čitanju disertacije i korisnim sugestijama. Također, hvala mu na kristalografskim i jezičnim (kako traženim, tako i samoinicijativnim) savjetima.

Svim ostalim bivšim i sadašnjim članovima i članicama grupe 108: Matei, Nikoli, Luki, Nei, Mariji i Lidiji na ugodnoj radnoj i povremeno manje radnoj atmosferi.

Instituciji DESY (Hamburg, Njemačka), članici Helmholtz društva HGF, za omogućavanje izvođenja eksperimenata praćenja mehanokemijskih reakcija *in situ*.

Luzii German na pomoći oko prikupljanja *in situ* podataka i obradi istih. Također, hvala joj na rješavanju strukture kokristala (*trans-3*)(**14tfib**) iz praha, a posebno na zaraznom entuzijazmu. Zahvala Martinu Etteru za pomoć prilikom korištenja radne stanice.

Mihailsu Arhangelskom na provedenim kvantno-kemijskim računima i diskusijama oko istih. Tomislavu Piteši na pomoći oko prevođenja dotične terminologije.

Tomislavu Friščiću, Filipu Topiću, Igoru Huskiću i svim ostalim članovima Friščić grupe koji su učinili da se osjećam dobrodošlo prilikom posjeta Kanadi.

Mladenu na čitanju disertacije i korisnim savjetima, ali prije svega na prijateljstvu.

Darku na potpori i međusobnim žalopojkama prilikom pisanja ovog rada.

Svim ostalim članovima Zavoda za opću i anorgansku kemiju s kojima sam imala priliku surađivati.

Gregoru na ljubavi i potpori.

Mom ocu na bezuvjetnoj podršci.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Halogenska veza	3
2.1.1. Priroda halogenske veze	4
2.1.2. Međuhalogeni kontakti.....	6
2.1.3. Donori halogenske veze	6
2.1.3.1 Topičnost mono-, di- i trijodperfluoriranih spojeva.....	9
2.1.4. Akceptori halogenske veze	14
2.1.5. Supramolekulske arhitekture višekomponentnih sustava povezanih halogenskom vezom.....	15
2.2. Kokristali	18
2.2.1. Definicija kokristala.....	18
2.2.2. Sinteza kokristala i mehanokemija.....	19
2.2.3. Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi kao funkcionalni materijali	24
2.2.4. Izomeri i kokristalizacija.....	26
2.3. Metalorganski sustavi koji sadrže halogensku vezu	28
2.3.1. Kokristali koji sadrže neutralne organske donore halogenske veze i metalorganske akceptore.....	31
2.4. Koordinacijski spojevi kobalta(II).....	37
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1. Materijali	39
3.1.1. Koordinacijskih spojevi.....	39
3.1.2. Donori halogenske veze	40
3.2. Priprava kokristala	41
3.2.1. Mehanokemijski pokusi kokristalizacije.....	41
3.2.2. Praćenje mehanokemijskih pokusa in situ difrakcijom na praškastom uzorku.....	43
3.2.3. Priprava jediničnih kristala	45
3.3. Instrumentne metode.....	50
3.3.1. Termička istraživanja.....	50
3.3.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku	50
3.3.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu	51

3.4. Kvantno-kemijski računi.....	52
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	53
4.1. Priprava koordinacijskih spojeva.....	53
4.2. Priprava kokristala	56
4.3. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kokristala.....	61
4.3.1. Diskretni supramolekulski kompleksi, lanci i mreže povezane halogenskom vezom u kristalnim strukturama kokristala spojeva 1 i 2	61
4.3.2. Diskretni supramolekulski kompleksi, lanci i mreže povezane halogenskom vezom u kristalnim strukturama kokristala spojeva 3 i 4	69
4.3.3. Supramolekulski motivi u kokristalima soli	79
4.3.4. Topičnost donora i akceptora halogenske veze u pripremljenim kokristalima.....	82
4.3.5. Geometrija halogenske veze u pripremljenim kokristalima i njihova termička stabilnost	84
4.1. Praćenje mehanokemijske sinteze kokristalâ <i>in situ</i>	86
4.1.1. Mehanokemijska reakcija spoja 3 i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 1	87
4.1.2. Mehanokemijska reakcija spoja 3 i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 2	88
4.1.3. Mehanokemijska reakcija $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bzpy i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2.....	89
4.1.4. Mehanokemijska reakcija spoja 4 i 12tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 2	90
§ 5. ZAKLJUČAK	92
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	94
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	95
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XCIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

METALOORGANSKE JEDINKE CoCl_2L_2 KAO AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE U KOKRISTALIMA S PERHALOGENIRANIM SPOJEVIMA

Katarina Lisac

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Ispitana je mogućnost kokristalizacije koordinacijskih spojeva CoCl_2L_2 ($\text{L} = 1,10$ -fenantrolin, 2,2'-bipiridin, 2-benzoilpiridin i 2-acetilpiridin) i perhalogeniranih donora halogenske veze mehanokemijskom sintezom te su pripravljene 42 nove kristalne faze koje su okarakterizirane difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Kristalizacijom iz otopine pripravljena su 34 jedinična kristala. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je kako je halogenska veza $\text{Co}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ dominantna međumolekulska interakcija u kokristalima. Supramolekulska arhitekturu određenu halogenskim vezama koje povezuju molekule u kokristalima može se podijeliti na diskretne supramolekulske komplekse, lance, dvodimenzijske i trodimenzijske mreže što se može u određenoj mjeri dovesti u svezu s vrstom korištenih donora, ali i akceptora. Pripremljenim spojevima je termogravimetrijskom analizom ispitana termička stabilnost. Nekoliko odabranih mehanokemijskih reakcija praćeno je *in situ* difrakcijom sinkrotronskog rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Utvrđeno je kako tijekom reakcija prvo dolazi do nastanka kokristala s *cis*- CoCl_2L_2 metaloorganskom jedinkom, a zatim dolazi do prelaska u termodinamički stabilniji kokristal s *trans*- CoCl_2L_2 metaloorganskom jedinkom.

(105+CIII stranice, 198 slike, 22 tablica, 205 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: halogenska veza/ izomerizacija/ kokristali/ kristalizacija / kristalno inženjerstvo/ mehanokemijska sinteza/ metaloorganski spojevi

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

Rad prihvaćen: 2. prosinca 2020.

Ocjenitelji :

1. izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF; Zagreb
2. dr. sc. Krunoslav Užarević, v. zn. sur., IRB, Zagreb
3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin, PMF, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

METAL-ORGANIC CoCl_2L_2 UNITS AS HALOGEN BOND ACCEPTORS IN COCRYSTALS WITH PERHALOGENATED COMPOUNDS

Katarina Lisac

Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

The possibility of cocrystallisation of CoCl_2L_2 metal complexes ($\text{L} = 1,10$ -phenanthroline, 2,2'-bipyridine, 2-benzoylpyridine and 2-acetylpyridine) and perhalogenated halogen donors was investigated by mechanochemical synthesis and 42 new crystal phases were prepared and characterised by powder X-ray diffraction. Solution-based crystallisation yielded 34 single crystals. It was determined that the halogen bond $\text{Co}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ is the dominant intermolecular interaction in the cocrystals by X-ray structural analysis. The halogen-bonded architectures in cocrystals can be divided into discrete supramolecular complexes, chains, two- and three-dimensional networks, which can be related, to some extent, to the type of donor and acceptor used. The thermal stability of the compounds was studied by thermogravimetric analysis. Several selected mechanochemical reactions were monitored *in situ* by powder synchrotron X-ray diffraction. It was found that during the reactions a cocrystal with *cis*- CoCl_2L_2 metal-organic unit is formed first, followed by a transition to a thermodynamically more stable cocrystal with *trans*- CoCl_2L_2 metal-organic unit.

(105+CIII pages, 198 figures, 22 tables, 205 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: cocrystals/ crystal engineering/ crystallization/ halogen bond/ isomerization/ mechanochemical synthesis/ metal-organic compounds

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Thesis accepted: December 2nd, 2020

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Krunoslav Užarević, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institut, Zagreb
3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb

§ 1. UVOD

Halogenske veze privlačne su interakcije koje se ostvaruju između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule te su po svojoj duljini i usmjerenosti usporedive s vodikovim vezama.^[1] Jake halogenske veze odlikuju se većom usmjerenošću od vodikovih veza, tako da je tipični kut veze $R-X\cdots A$ ($R = C, N, Cl, Br, I$; $X = Cl, Br, I$; $A = N, O, S\dots$) blizu 180° . Također je pokazano kako jakost halogenske veze izrazito ovisi o okruženju u kojem se halogeni atom nalazi, to jest prisutnosti skupina koje doniraju odnosno odvlače elektrone, a pokazano je i kako se može lako ugađati odabirom različitih halogena (Br ili I).^[2] Zbog svoje prirode, halogenske veze su uz vodikove veze primjerene za dizajn funkcionalnih materijala temeljenih na supramolekulskim udruženjima do čijeg nastajanja dolazi specifičnim molekulskim prepoznavanjem. Tijekom posljednja tri desetljeća halogenska veza se sve više istražuje unutar područja kao što su kristalno inženjerstvo, supramolekulsko prepoznavanje u otopini,^[3] biomolekulska kemija,^[4] kao i teorijska kemija.^[5] U svim navedenim područjima kemije istraživanja su uglavnom fokusirana na organske sustave, dok je povezivanje metaloorganskih gradivnih blokova halogenskom vezom još uvijek slabo istraženo. Po uzoru na kristalno inženjerstvo koordinacijskih spojeva u kojima su molekule povezane vodikovom vezom, mnoga priopćenja i pregledni radovi ističu potencijal metaloorganskih spojeva u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, a koji pružaju mogućnost za razvoj novih materijala sa zanimljivim magnetskim, optičkim ili električnim svojstvima. Predloženo je nekoliko potencijalnih rješenja i pristupa sintezi takvih materijala.^[6,7] Većina provedenih istraživanja fokusirala se na jednokomponentne metaloorganske krutine i na pristup koji uključuje sintezu metaloorganskih kompleksa koristeći ligande koji na sebi nose skupine koje su donori halogenske veze, poput halogeniranih derivata acetilacetona i halogenpiridina.

Sinteza višekomponentnih metaloorganskih materijala s organskim donorima halogenske veze do sada je manje bila u središtu istraživanja, unatoč činjenici da je proučavanje višekomponentnih krutina jedno od najatraktivnijih područja istraživanja u kemiji čvrstog stanja i kristalnom inženjerstvu. Jedan od glavnih povoda za istraživanje višekomponentnih krutina mogućnost je dobivanja novih materijala s ugodivim kemijskim i fizikalnim svojstvima koristeći jednostavne principe temeljene na supramolekulskom sintonu, motivu povezivanja

koji se sastoji od jedne ili više različitih funkcijskih skupina te točno definirane supramolekulske interakcije koje se ostvaruju između njih. U takvim materijalima metaloorganski gradivni blokovi mogu biti upotrijebljeni na nekoliko različitih načina kao akceptori halogenske veze. Većina radova iz ovog područja usmjerena je na pripravu ionskih struktura koje uključuju kompleksne anione s jednostavnim anorganskim ligandima (npr. Cl^- , CN^- , SCN^- itd.) vezanim na metalni centar kao akceptore i katione kao donore halogenske veze (npr. halogenpiridine). S druge strane, znatno su slabije istraženi metaloorganski kokristali gdje su gradivni blokovi neutralne koordinacijske jedinice u kojima su akceptorski atomi halogenidi ili pseudohalogenidi direktno vezani na metalni centar, ili pak atomi koji se nalaze na ligandima.

Hipoteza ovog istraživanja je da se temeljem halogenske veze $\text{Co}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ mogu pripremiti supramolekulske arhitekture u kokristalima koji sadrže metaloorganske jedinice CoCl_2L_2 i perhalogenirane spojeve. Za istraživanje kokristalizacije odabrana su četiri koordinacijska spoja: bis(1,10-fenantrolin)dikloridokobalt(II), bis(2,2'-bipiridin)dikloridokobalt(II), bis(2-benzoilpiridin)dikloridokobalt(II) i bis(2-acetilpiridin)dikloridokobalt(II) te šest donora halogenske veze: 1,4-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen, jodpentafluorbenzen i 1,4-dijodoktafluorbutan. Priprava kokristala provedena je mehanokemijskom sintezom iz reakcijske smjese odgovarajućeg koordinacijskog spoja i donora halogenske veze te mehanokemijskom sintezom u jednom koraku iz reakcijske smjese kobaltovog(II) klorida heksahidrata, odabranog liganda i donora halogenske veze. U svrhu pripreme jediničnih kokristala provedene su i kristalizacije iz otopine. Produkti su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja i termogravimetrijskom analizom.

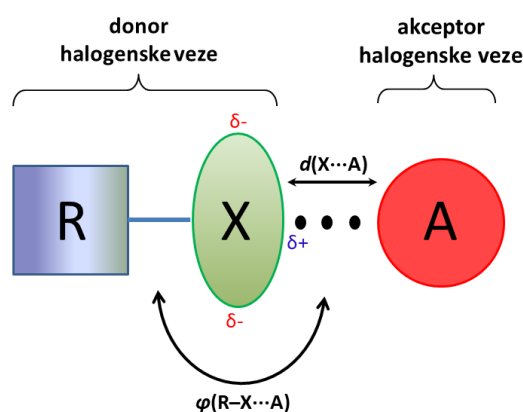
Ciljevi istraživanja bili su:

- i) pripremiti metaloorganske kokristale koji se temelje na halogenskim vezama
- ii) izučiti strukturu i termička svojstva pripremljenih kokristala
- iii) analizirati geometrijske parametre ostvarenih halogenskih veza i ostalih međumolekulskih interakcija u kokristalima
- iv) utvrditi utjecaj vrste metaloorganske jedinice i vrste donora halogenske veze na supramolekulsku arhitekturu kokristala
- v) ispitati mogućnost pripreme kokristala s *cis*- i *trans*- izomerima metaloorganskih jedinica.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Halogenska veza

Halogenska veza privlačna je interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule.^[1] Nukleofilni dio (Lewisova baza) najčešće je atom koji posjeduje nespareni elektronski par (npr. atom dušika u piridinskom prstenu, atom kisika u karbonilnoj skupini), π sustav (npr. dvostruka ili trostruka veza, arenski prstenovi) ili anion (npr. halogenidni i pseudohalogenidni anioni, oksoanioni). Vrste koje sadrže halogeni atom (Lewisove kiseline) nazivamo donorima halogenske veze (R–X), a vrste koje sadrže nukleofilni dio akceptorima halogenske veze (A). Geometrija halogenske veze opisuje se dvama geometrijskim parametrima: udaljenošću od halogenog atoma do akceptora $d(X\cdots A)$ te kutom $\varphi(R-X\cdots A)$ (slika 1).



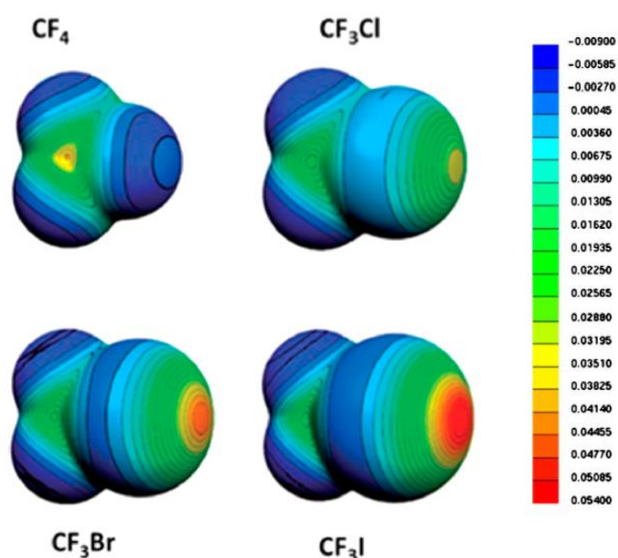
Slika 1. Shema halogenske veze (R = C, N, Cl, Br, I; X = Cl, Br, I; A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, π sustav, P, As, Sb...)

Prvim opisanim molekulskim kompleksom povezanim halogenskom vezom smatra se kompleks između molekule joda i amonijaka koji je pripremio J. J. Colin u 19. stoljeću.^[2] Prvi primjeri halogenske veze u čvrstom stanju koje su istraživali O. Hassel i suradnici bile su krutine u kojima su uspostavljene interakcije između molekula joda ili broma i molekula otapala koje sadrže dušikove ili kisikove atome poput pikolina, dioksana i acetona ili aromatskih otapala.^[8–10] Valja spomenuti i R. S. Mullikena^[11] koji je promjene boja u otopinama joda i broma u benzenskim otapalima, alkoholima i ketonima objasnio kao posljedicu međumolekulskog prijenosa naboja te su takvi kompleksi dugo nazivani kompleksni prijenosa naboja. Kroz povijest, halogenska veza mogla se u literaturi naći pod raznim nazivima npr.

engl. “*bumps-in hollow*”, “*pairs-in-pocket*” i ostalima koje je 1968. nabrojao H. A. Bent u svom revijalnom radu.^[12] Rezultati istraživanja ove interakcije u otopini, plinskom i čvrstom stanju prvi put su objedinjeni pod pojmom halogenska veza u revijalnom radu M. Dumasa, J. M. Gomela i M. Guerina 1983.^[13] Značajniji interes za istraživanja halogenske veze ponovno se pojavio tek 90-ih godina prošlog stoljeća. A. C. Legon^[14,15] je istraživao halogensku vezu u otopini i plinskoj fazi dok su G. Resnati i P. Metrangolo^[16–18] uveli korištenje halogenske veze kao alata u kristalnom inženjerstvu koristeći perfluorirane halogenarene i halogenalkane kao donore halogenske veze.

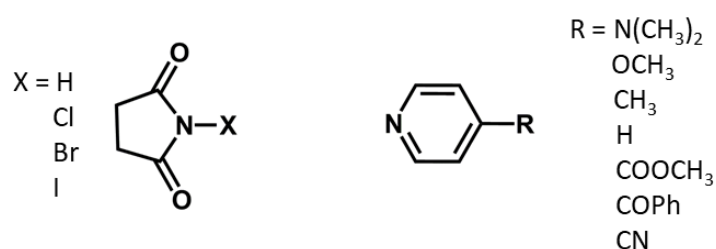
2.1.1. Priroda halogenske veze

Privlačna interakcija između halogenog atoma i Lewisove baze nastaje uslijed anizotropne raspodjele elektronske gustoće na halogenom atomu koji je kovalentno vezan na neki drugi atom, najčešće atom ugljika, dušika ili halogenog elementa. Pozitivniji dio atoma halogena nalazi se u produžetku σ -veze te se to područje smanjene elektronske gustoće na halogenom atomu naziva σ -šupljina.^[19,20] Na slici 2 prikazani su elektrostatski potencijali mapirani na izoplohe elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0,001 \text{ e a}_0^{-3}$) perfluoriranih halogenalkana te se može uočiti kako područje pozitivnog elektrostatskog potencijala postaje sve izraženije u nizu $F < Cl < Br < I$, stoga ne čudi što se u kristalnom inženjerstvu kao donori najčešće koriste polarizabilni halogenidi, jod i brom.



Slika 2. Prikaz elektrostatskog potencijala u Hartijima mapiranog na izoplohu elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0,001 \text{ elektron Bohr}^{-3}$) molekula CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br i CF_3I . Slika obrađena i preuzeta iz reference [2]

Tri bitne karakteristike halogenske veze su njezina jakost, usmjerenost i mogućnost ugađanja. Jakost halogenske veze može varirati od 10 kJ/mol (npr. halogenska veza između atoma dušika i atoma klora^[21]) do 150 kJ/mol (npr. halogenska veza uočena u aduktu $I_2 \cdots \Gamma$).^[22] U više eksperimentalnih istraživanja pokazano je kako se izmjenom halogenog atoma može ugoditi jakost halogenske veze te jakost veze raste u nizu $Cl < Br < I$.^[23–26] U radu V. Stilinovića i suradnika uspoređena je jakost halogenske i vodikove veze u jednakim okruženjima.^[27] Provedena je eksperimentalna i teorijska studija supramolekulskih kompleksâ sukcinimida i njegovih *N*-halogeniranih derivata (jod-, brom- i klor-) sa 7 derivata piridina različitih bazičnosti (slika 3) te je uspostavljena jasna hijerarhija međumolekulskih interakcija ovoga tipa. Istraživanje je pokazalo da su najjače interakcije halogenske veze s jodom, slijede vodikove veze, od kojih su nešto slabije halogenske veze s bromom, a halogenske veze s klorom su očekivano najslabije.



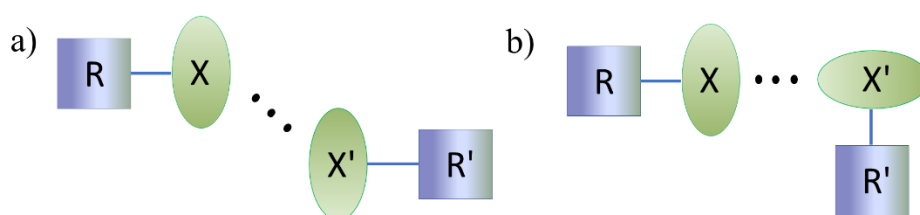
Slika 3. Sukcinimidi i derivati piridina korišteni u radu V. Stilinovića i suradnika^[27]

Halogenska veza se zahvaljujući lokaliziranosti σ -šupljine odlikuje izrazitom usmjerenošću, s kutom $R-X \cdots A$ bliskim 180° , koja nadilazi usmjerenost vodikove veze.^[28] Većina uočenih halogenskih veza u kristalima može se objasniti konceptom σ -šupljine, no računalni kemičari vode raspravu o količini utjecaja prijenosa naboja, elektrostatskih, disperznih, polarizacijskih interakcija te odbijajuće komponente koja je rezultat Paulijevog principa isključenja na jakost i usmjerenost halogenske veze. K. Molčanov, V. Stilinović i suradnici proveli su kristalografsko istraživanje u kojem su mapiranjem gustoće naboja u vezama u kristalnim strukturama *N*-bromsukcinimida, njegovog kokristala s 3,5-dimetilpiridinom i bis(3-metilpiridin)bromonijeva perklorata odredili djelomični kovalentni karakter halogenske veze $N \cdots Br$ u kokristalu te ju usporedili s nekovalentnom halogenskom vezom $O \cdots Br$ u strukturi *N*-bromsukcinimida te kovalentnom vezom $Br-N$ u bromonijevu kationu. Računskim dijelom istraživanja pokazano je da u slučaju povezivanja *N*-bromsukcinimida s 3,5-dimetilpiridinom prijenos naboja postaje znatan ukoliko je udaljenost između atomâ broma i dušika manja od 3 Å, što ukazuje na kontinuirani prijelaz iz elektrostatske u kovalentnu interakciju.^[29] Istraživanje koje su proveli

S. Rosokha i suradnici pokazalo je postojanje kontinuiranog povećanja kovalentnog karaktera skraćnjem halogenske veze $N \cdots Br$ ostvarene između 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana i donora halogenske veze različitih jakosti.^[30]

2.1.2. Međuhalogeni kontakti

G. Desiraju i R. Parthasarathy podijelili su kontakte između dva halogena na tip I i tip II (slika 4).^[31] Tip I je međuhalogeni kontakt koji se ne smatra halogenskom vezom jer se ne radi o interakciji između nukleofilnog i elektrofilnog dijela različitih halogenih atoma. Ukoliko su kutevi RXX' i $XX'R'$ približno jednaki može se reći da se radi o tipu I međuhalogenih kontakata. Smatra se da do takve interakcije dolazi zbog minimizacije međumolekulskih odbijanja ili zbog slabe privlačnosti uzrokovane disperzijskim silama. Tip II smatra se halogenskom vezom jer je riječ o interakciji elektrofilnog dijela halogenog atoma kao donora halogenske veze i nukleofilnog dijela drugog halogenog atoma kao akceptora halogenske veze. O takvoj se vrsti kontakata radi kada kut $XX'R'$ iznosi oko 90° . Ukoliko je halogen koji ima ulogu akceptora (X') vezan na metalni centar (R') onda kut $XX'R'$ kod međuhalogenog kontakta tipa II ne mora nužno težiti 90° jer se raspodjela elektronske gustoće na takvom atomu razlikuje od onog na halogenom atomu vezanom na organsku okosnicu. Teorijskim računima na kompleksima platine i paladija pokazano je kako područje σ -šupljine na halogenom atomu vezanom na metalni centar ima negativni elektrostatski potencijal koji je po iznosi ipak nešto manji od elektrostatskog potencijala na ekvatorijalnom dijelu halogenog atoma^[32,33] što znači da je atom polariziran, ali u znatno manjoj mjeri od halogenog atoma vezanog na organsku okosnicu.



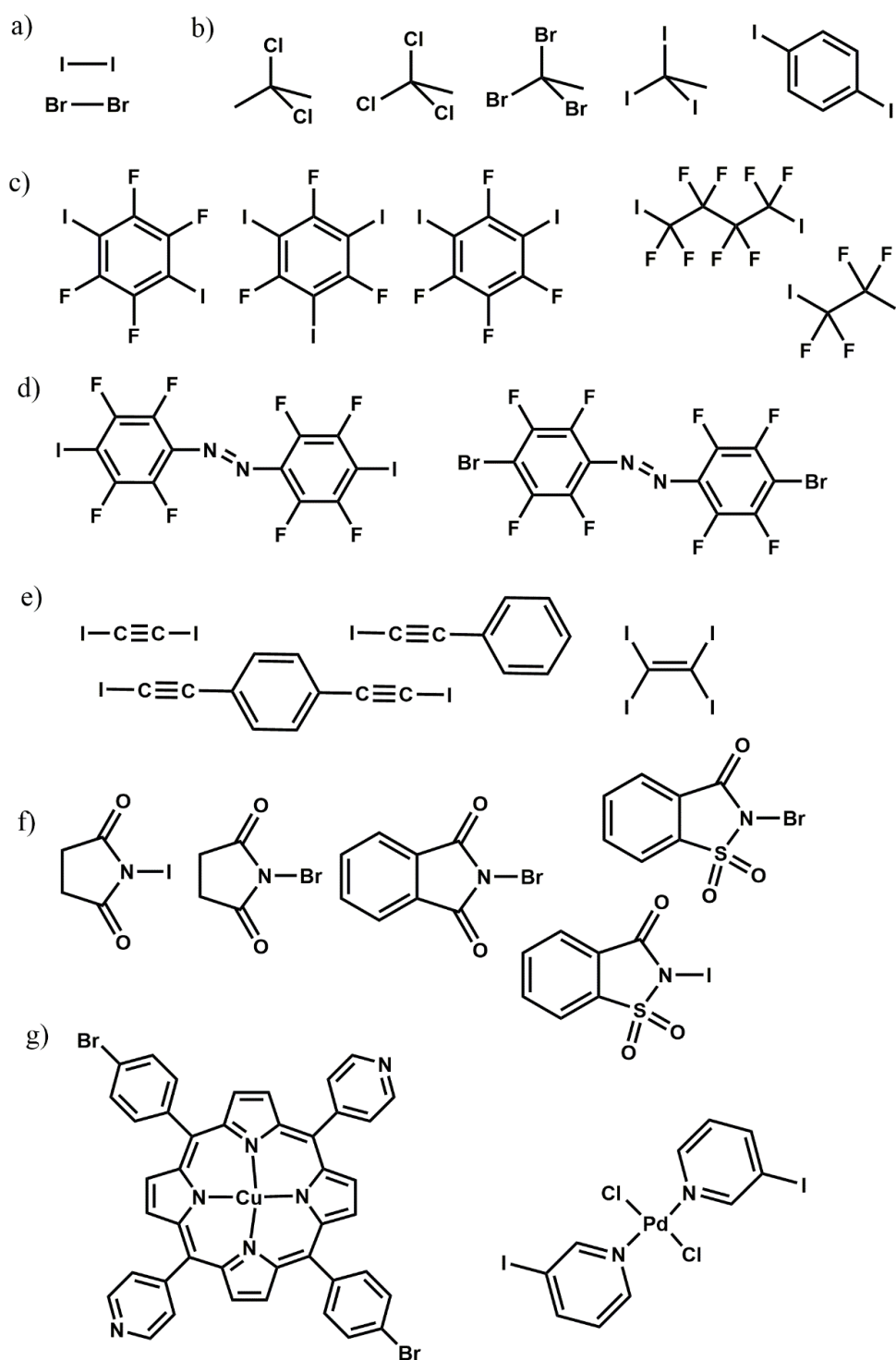
Slika 4. Međuhalogeni kontakti a) tip I, b) tip II (R = C, N, halogen)

2.1.3. Donori halogenske veze

Donori halogenske veze koji se spominju u literaturi mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- dvoatomne molekule halogenih elemenata,
- halogenalkane i halogenarene,
- perfluorirane halogenalkane i halogenarene,
- perhalogenirane azobenzene,
- halogenalkine i

halogenalkene, f) halogenimide i g) koordinacijske spojeve s halogenim atomom na periferiji liganda (slika 5).



Slika 5. Pregled različitih vrsta donora halogenske veze: a) elementarni brom i jod, b) halogenalkani i halogenareni, c) perfluorirani halogenalkani i halogenareni, d) halogenirani azobenzeni, e) halogenirani alkeni i alkini, f) *N*-halogenimidi i g) koordinacijski spojevi s halogenim atomom na periferiji liganda

U prvoj skupini donora halogenske veze treba istaknuti molekule joda i broma. Kao što je već ranije spomenuto, prvi kokristali gdje su molekule povezane halogenskom vezom uključuju upravo ove molekule kao donore halogenske veze. Pretraživanjem strukturne baze podataka CSD (Cambridge Structural Database)^[34] (verzija 5.41 svibanj 2020) za sustav u kojem je dihalogen, X–X (X = I, Br ili Cl) u kontaktu s atomom akceptora, A te gdje je kut X–X···A između 140 i 180° pronađeno je 729 unosa. Od tog broja 564 pripada sustavima gdje je dihalogen molekula joda, a 133 na sustave gdje je dihalogen molekula broma.

Drugu skupinu čine halogenirani alkani i areni. Ovoj skupini pripadaju npr. kloroform, diklormetan, dijodbenzen i dibrombenzen. U strukturnoj bazi podataka nalazi se čak 7965 unosa za sustave u kojima je molekula kloroforma povezana halogenskom vezom s atomom akceptora, A i gdje je kut C–Cl···A između 140 i 180°, te 12205 unosa za sustave s diklormetanom uz iste uvjete. Za bromoform je nađen 31 unos, dibrommetan 49 unosa, jodoform 29 unosa i dijodmetan 33. Ovako velik broj struktura koje sadrže molekule kloroforma i diklormetana povezane halogenskom vezom s nekim od atoma akceptora može se, iako je dokazano da su jod i brom bolji akceptori halogenske veze od klora, pripisati činjenici da su kloroform i diklormetan često korištena otapala u organskoj sintezi.^[2] U strukturnoj bazi podataka nalazi se 24 unosa za sustave gdje je 1,4-dijodbenzen povezan halogenskom vezom s atomom akceptora, A i gdje je kut C–I···A između 140° i 180° te samo 4 unosa za 1,4-dibrombenzen uz iste uvjete pretrage.

Skupina perfluoriranih halogenalkana i perfluoriranih halogenarena najzastupljenija je među donorima halogenske veze upravo zbog fluorovih atoma vezanih na okosnicu molekule što za posljedicu ima povećanje σ -šupljine na halogenim atomima te se ova skupina donora pokazala veoma pouzdanom u ostvarivanju halogenske veze s različitim akceptorskim atomima. Najčešće korišteni perfluorirani halogenalkani su 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**) s 61 unosom u strukturnoj bazi podataka i 1,2-dijodtetrafluoretan s 44 unosa. Kod perfluoriranih halogenarena najzastupljeniji donor halogenske veze u strukturnoj bazi podataka je 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**) s 477 unosa, zatim slijedi 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**135tfib**) s 140 unosa, 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**) s 69 unosa, 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**) s 44 unosa i jodpentafluorbenzen (**ipfb**) s 58, 1,4-dibromtetrafluorbenzen s 53 unosa te brompentafluorbenzen s 6 unosa. Kod imenovanja i kratica perhalogeniranih spojeva u ovom radu dana je prednost atomu joda što je u skladu s imenovanjem istih spojeva u većini

znanstvenih radova u kojima se istražuje njihova uloga u kontekstu kristalnog inženjerstva, a znatno pridonosi lakšem razumijevanju teksta.

Skupina halogeniranih azobenzena koju čine bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazen s 21 unosom u struktornoj bazi podataka i bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-bromfenil)diazen s 9 unosa zanimljiva je zbog mogućnosti *cis-trans* izomerizacije.

U skupini halogenalkina i halogenalkena najzastupljeniji su donori koji sadrže jodetenilnu skupinu, a to su npr. dijodacetilen s 23 unosa, 1,4-bis(jodetenil)benzen s 16 unosa i 1-jod-2-fenilacetilen s 9 unosa. U struktornoj bazi podataka nalazi se 317 unosa za jodetenilni fragment. Najkorišteniji donor halogenske veze koji ima dvostruku vezu je tetrajodeten s 60 unosa, dok tetrabrometen ima samo dva unosa.

Halogenimidi su dobri donori halogenske veze te u čvrstom stanju tvore jake halogenske veze unatoč činjenici da inače služe kao sredstva za halogeniranje. Predstavnici ove skupine su *N*-bromsukcinimid s 17 unosa u struktornoj bazi podataka, *N*-jodsukcinimid s 28 unosa, *N*-bromftalimid s 11 unosa, *N*-bromsaharin s 15 unosa i *N*-jodsaharin s 16 unosa.

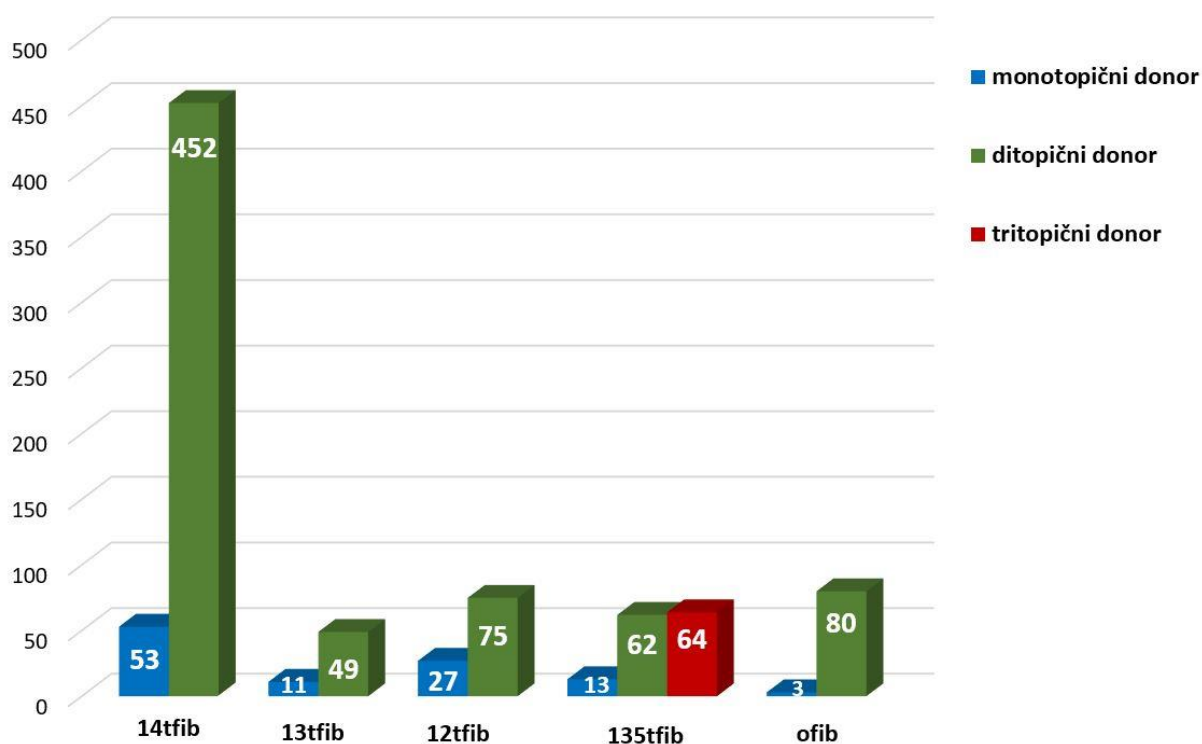
U posljednju skupinu spadaju koordinacijski spojevi s halogenim atomom na periferiji liganda. Halogeni atomi mogu biti vezani npr. na piridinskim^[35], acetalacetatnim^[36] ili porfirinskim ligandima.^[37]

2.1.3.1 Topičnost mono-, di- i trijodperfluoriranih spojeva

Perhalogenirani spojevi su najčešće korišteni donori halogenske veze u kristalnom inženjerstvu zbog svoje dobre stabilnosti i komercijalne dostupnosti. Napravljena je analiza topičnosti šest najčešće korištenih komercijalno dostupnih jodperfluoriranih spojeva u kokristalima čije su kristalne strukture pohranjene u struktornoj bazi podataka CSD^[34] (tablica 1 i slika 6). Za potrebe ove analize kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzeti su udaljenost između atoma joda i atoma N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, Sb ili As manja od zbroja van der Waalsovih radijusa navedenih atoma te kut C-I...A koji iznosi između 140 i 180°. U razmatranje su uzete halogenske veze s akceptorskim atomima koji su relativno jake do srednje jake baze^[38] i koji se u kristalnom inženjerstvu koriste za stvaranje predvidljivih interakcija.

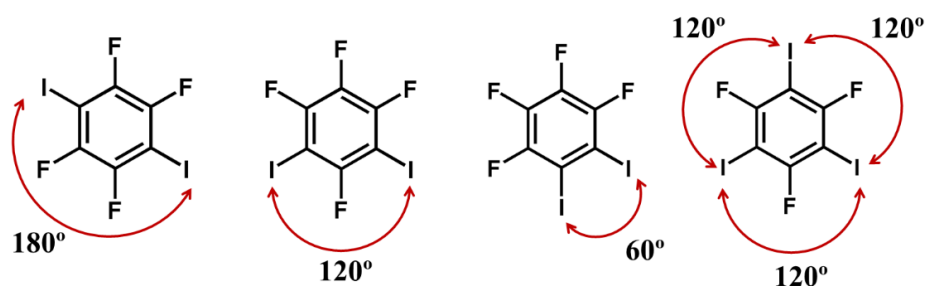
Tablica 1. Podaci dobiveni analizom struktura kokristala pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD (verzija 5.41 svibanj 2020) u kojima su prisutni donori halogenske veze: **14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **ipfb**, **135tfib** i **ofib**

	14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	ofib
broj skupova podataka	474	44	68	137	57	61
broj jedinstvenih kristalnih struktura	415	44	67	118	48	58
broj simetrijski neekvivalentnih molekula donora u jedinstvenim kristalnim strukturama	559	60	115	146	62	83
broj molekula u kojima je donor tritopičan (učestalost)				64 (43,8 %)		
broj molekula u kojima je donor ditopičan (učestalost)	452 (80,9 %)	49 (81,7 %)	75 (65,2 %)	62 (42,5 %)		80 (96,4 %)
broj molekula u kojima je donor monotopičan (učestalost)	53 (9,5 %)	11 (18,3 %)	27 (23,5 %)	13 (8,9 %)	56 (90,3 %)	3 (3,6 %)
broj molekula u kojima donor nema značajnih kontakata (učestalost)	54 (9,7 %)	0	13 (11,3 %)	7 (4,8 %)	6 (9,7 %)	0

**Slika 6.** Raspodjela topiçnosti molekula višetopiçnih donora halogenske veze: **14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **135tfib** i **ofib** u kokristalima ÷ije su kristalne strukture pohranjene u strukturnoj bazi podataka CSD (verzija 5.41 svibanj 2020)

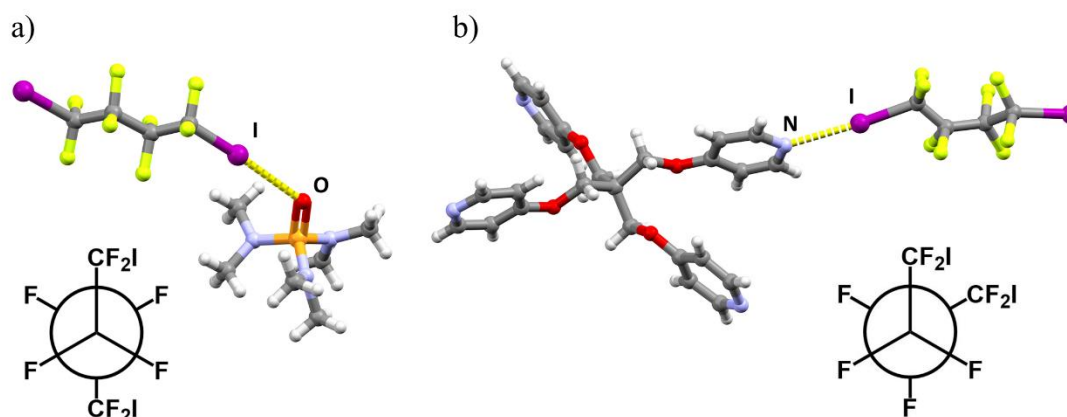
Konstitucijski izomeri tetrafluordijodbenzena **14tfib**, **13tfib** i **12tfib** u svojoj strukturi imaju dva atoma joda te mogu imati ulogu ditopiçnih donora halogenske veze, ali se razlikuju po

steričkom rasporedu atoma joda u molekuli (slika 7) što znatno utječe na njihovu topičnost u strukturama kokristala koje tvore. Iz rezultata analize prikazanih u tablici 1 i na slici 6 evidentno je kako je kokristalizacija donora **14tfib** najviše istražena te da znatno češće ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, nego monotopičnog što možemo pripisati sterički povoljnom linearnom rasporedu atoma joda u molekuli. Kod donora **13tfib**, gdje kut između atoma joda iznosi 120° , više od 80 % molekula prisutnih u bazi ima ulogu ditopičnog donora. S druge strane, kod izomera **12tfib** učestalost ditopičnih donora pada na 65 % što se može pripisati steričkom utjecaju blizine dvaju atoma joda.



Slika 7. Strukturne formule **14tfib**, **13tfib**, **12tfib** i **135tfib**

Dijodperfluorirani alkan **ofib** je ditopičan donor u čak 96 % slučajeva. Za razliku od aromatskih donora, alifatski donor pruža veću fleksibilnost zbog koje su molekule **ofib** u strukturama često uneređene tj. isti atomi se nalaze na više različitih položaja. U većini struktura molekule **ofib** imaju antiperiplanarnu konformaciju, u svega 8% struktura nalaze molekule **ofib** u sinklinalnoj konformaciji (slika 8), dok se u samo 1% struktura molekule **ofib** nalaze u sinperiplanarnoj konformaciji.



Slika 8. Primjeri kokristala u kojima molekula **ofib** ima a) antiperiplanarnu konformaciju s torzijskim kutem od $172,4^\circ$ (refkod ECUQUO) i b) sinklinalnu konformaciju s torzijskim kutem od $75,5^\circ$ (refkod PIFVOQ) u kristalnoj strukturi

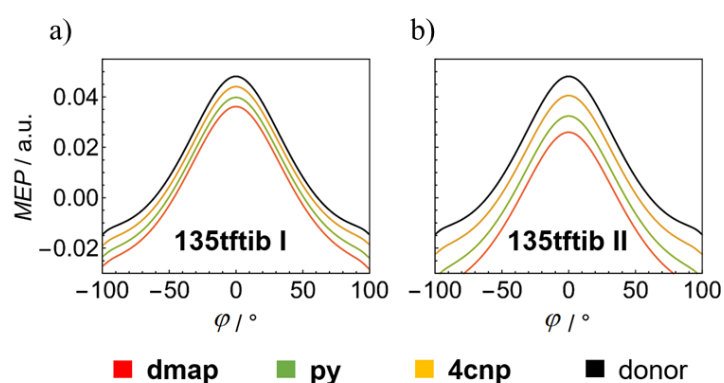
Jedini komercijalno dostupni izomer trijodtrifluorbenzena je **135tfib** i zbog svog povoljnog rasporeda atoma joda u molekuli često je korišten kada se žele ostvariti strukturni motivi 2D i 3D mreža povezanih halogenskom vezom.^[39] Prema analizi provedenoj na strukturama pohranjenima u strukturnoj bazi podataka CSD podjednaka je učestalost molekula **135tfib** koje imaju ulogu ditopičnog i tritopičnog donora. Valja uzeti u obzir da od svih molekula **135tfib** koje imaju ulogu tritopičnog donora, čak je 50 % onih koje sudjeluju u halogenskoj vezi potpomognutoj nabojem sa slobodnim halogenidnim anionom, dok samo 20 % ostvaruje tri halogenske veze s atomom dušika koji je najistraživaniji akceptorski atom u sustavima s halogenskom vezom (tablica 2). Također 16 % molekula **135tfib** koje imaju ulogu tritopičnog akceptora sudjeluju u barem jednom međuhalogenom kontaktu tipa II sa susjednom molekulom **135tfib**.

Tablica 2. Podaci o broju tritopičnih, ditopičnih i monotopičnih simetrijski neekvivalentnih molekula **135tfib** vezanim na pojedine atome akceptora

atomi akceptora za tritopične molekule 135tfib	broj tritopičnih molekula 135tfib	atomi akceptora za ditopične molekule 135tfib	broj ditopičnih molekula 135tfib	atomi akceptora za monotopične molekule 135tfib	broj monotopičnih molekula 135tfib
N/N/N	13	N/N	26	N	1
N/N/I	5	N,N/N	1	O	3
N/N/O	1	N/O	1	Se	1
N/N/O,O	1	N/I	5	I	5
N/N/S	1	N,N/Cl	1	P	1
N/S/S	1	N,N/Br	1	As	1
N/I/I	2	N,N/I	1	Sb	1
N/O/I	1	N,O/I	2		
O/O/O	2	N,O/O	1		
O/I/I	1	N,O/N,O	1		
O/O,N/I	1	O/O	4		
Cl/Cl/Cl	1	O/O,O	2		
Cl/Cl/I	1	Se/Se	1		
Cl ⁻ /Cl ⁻ /Cl ⁻	6	Cl/Cl	3		
Br ⁻ /Br ⁻ /Br ⁻	4	Cl/I	2		
I ⁻ /I ⁻ /I ⁻	22	I/I	2		
I ⁻ /I ⁻ /O	1	Cl ⁻ /Cl ⁻	2		
		Br ⁻ /Br ⁻	1		
		I ⁻ /I ⁻	5		
ukupno	64		62		13

*atomi akceptora koji su razdvojeni zarezom vezani su bifurkiranom halogenskom vezom na isti atom joda molekule **135tfib**, dok su oni razdvojeni kosom crtom vezani na različit atom joda

Mogućnosti molekule **135tfib** da tvori tri halogenske veze s tri molekule akceptora bila je predmet nekoliko istraživanja^[40,41], ali tek je nedavno N. Bedeković u svojoj doktorskoj disertaciji napravio sistematičnu studiju kokristalizacije **135tfib** s monotopičnim derivatima piridina različite bazičnosti.^[42] Pokazano je kako do ostvarivanja tri halogenske veze I⋯N dolazi samo s najjačim korištenim bazama, 3-metilpiridinom ($pK_a = 5,68$), 3,4-dimetilpiridin ($pK_a = 6,28$), 3,5-dimetilpiridinima ($pK_a = 6,24$) i 2,4,6-trimetilpiridinom ($pK_a = 7,48$). U istraživanju je računskim metodama pokazano da vezanje akceptora na jedan od dostupnih donorskih atoma smanjuje vrijednost elektrostatskog potencijala na slobodnim donorskim atomima **135tfib** stoga je energija vezanja svake iduće molekule akceptora sve manja (slika 9). Također su izračunate energije vezanja akceptora različite bazičnosti i molekule **135tfib** te je zaključeno da se upotrebom bazičnijih akceptora povećava vjerojatnost nastajanja većeg broja halogenskih veza jer su energije vezanja veće u odnosu na manje bazične akceptore, a time je veća i stabilizacija samog supramolekulskog kompleksa.

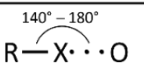
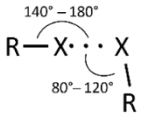
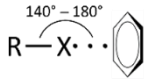
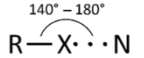
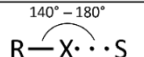
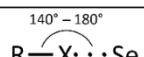
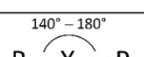


Slika 9. a) Molekulski elektrostatski potencijali (MEP) na slobodnim atomima joda u molekulskim kompleksima **135tfib** i odgovarajućih derivata piridina stehiometrije 1 : 1 i b) stehiometrije 1 : 2 (**dmap** = dimetilaminopiridin, **py** = piridin, **4cnp** = 4-cijanopiridin) izračunati DFT metodom na B3LYP/DGDZVP razini teorije. Slika je preuzeta iz reference [42]

2.1.4. Akceptori halogenske veze

Kao akceptore halogenske veze u literaturi nalazimo molekule koje djeluju kao Lewisove baze. Što baza ima nižu vrijednost pK_b , to je ona bolji akceptor halogenske veze.^[27,38] Prema strukturnoj bazi podataka CSD^[34] najčešći akceptori halogenske veze su molekule koje sadrže atome N, O, C (π sustavi), Cl, Br, I, S, Se i P (tablica 3). U pretrazi skupova podataka učestalost motiva halogenske veze je definirana kao omjer broja pronađenih skupova podataka za određeni motiv kako je prikazano u tablici (s naznačenim ograničenjima na vrste veza, geometrijske parametre međumolekulskih interakcija i vrste atoma) i broja svih struktura koje samo sadrže funkcijske skupine prisutne u tom motivu. Pri pretraživanju kontakata sa π -sustavom fenilnog fragmenta postavljeno je dodatno ograničenje da je kut između vektora R–X i vektora normale ravnine prstena u rasponu 0–20°.

Tablica 3. Motivi pretrage strukturne baze podataka CSD (verzija 5.41., svibanj 2020)

motiv	broj podataka gdje je X = Cl (učestalost)	broj podataka gdje je X = Br (učestalost)	broj podataka gdje je X = I (učestalost)
	9341 (6,0 %)	4816 (12,6 %)	2586 (15,7 %)
	4768 (6,8 %)	1963 (9,8 %)	1452 (11,4 %)
	3858 (2,7 %)	1521 (4,4 %)	628 (3,6 %)
	2834 (1,6 %)	1309 (3,3 %)	1645 (7,6 %)
	1429 (3,7 %)	549 (5,9 %)	548 (10,2 %)
	139 (5,7 %)	58 (8,2 %)	42 (8,8 %)
	58 (0,1 %)	9 (0,1 %)	34 (0,7 %)

U kontekstu kristalnog inženjerstva kokristala sustavno su kao akceptori halogenske veze najviše korišteni derivati piridina.^[43] Nešto slabije su kao akceptori halogenske veze istražene molekule s aromatskim i olefinskim ugljikovim atomom, molekule s kisikom i to akceptori s metoksi,^[44,45] karbonilnom,^[46,47] nitro,^[48,49] hidroksilnom^[50,51] i N-oksidnom skupinom.^[52,53] Slabije istraženi akceptori su oni koje sadrže sumpor poput tiocijanatne skupine^[54] te organskih molekula npr. tioksana i ditiana^[55]. U literaturi su opisani i primjeri gdje je akceptor molekula

koja sadrži atom selenija poput dibenzoselenofena i dibenzo[1,2]diselenina.^[56] Najnovija istraživanja pokazala su kako pniktogeni elementi teži od dušika, fosfor, arsen i antimon, te halkogeni element teži od selenija, telurij također mogu biti akseptori halogenske veze.^[57–59] U pojedinim su se kristalnim strukturama kao akseptorski atomi halogenske veze pokazali i metalni centri, platina i nikal u organometalnim spojevima.^[60,61]

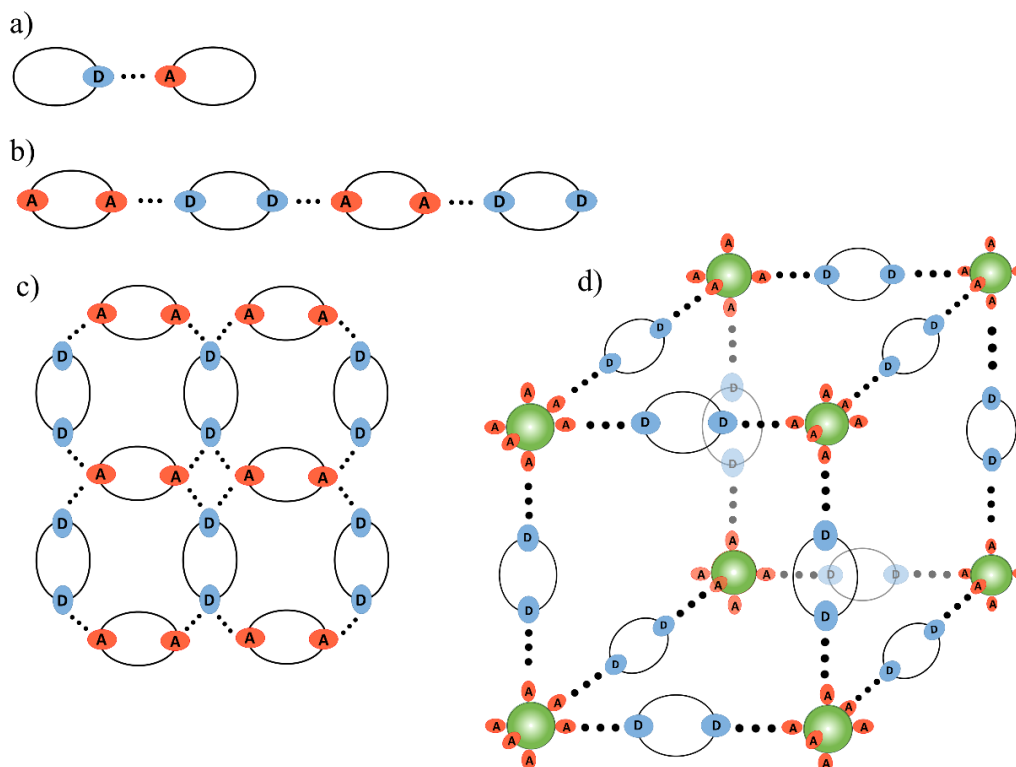
Ukoliko se fokus stavi na molekule u kojima je akseptorski atom halogena vezan na atom prijelaznog metala u strukturnoj bazi podataka,^[34] može se pronaći 3549 struktura koje sadrže motiv R–X···X–M gdje je M bilo koji prijelazni metal, a X atom klora, broma ili joda, pri čemu kut R–X···X iznosi između 140° i 180° (tablica 4).

Tablica 4. Motivi pretrage strukturne baze podataka CSD (verzija 5.41., svibanj 2020)

motiv	broj podataka gdje je X = Cl (učestalost)	broj podataka gdje je X = Br (učestalost)	broj podataka gdje je X = I (učestalost)
$\begin{array}{c} 140^\circ - 180^\circ \\ \text{R}-\text{Cl}\cdots\text{X} \\ \\ \text{M} \end{array}$	1886 (5,5 %)	180 (7,9 %)	104 (6,2 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ - 180^\circ \\ \text{R}-\text{Br}\cdots\text{X} \\ \\ \text{M} \end{array}$	204 (19,2 %)	469 (8,2 %)	45 (26,3 %)
$\begin{array}{c} 140^\circ - 180^\circ \\ \text{R}-\text{I}\cdots\text{X} \\ \\ \text{M} \end{array}$	130 (32,1 %)	43 (36,4 %)	488 (8,1 %)

2.1.5. Supramolekulske arhitekture višekomponentnih sustava povezanih halogenskom vezom

Dimenzionalnost supramolekulskih arhitektura može se definirati na temelju tipa povezivanja molekula međumolekulskom interakcijom od interesa, u ovom slučaju halogenskom vezom. Povezivanje molekula u diskretne supramolekulske komplekse (0D), lance (1D), dvo- i trodimenzijske mreže (2D i 3D) (slika 10) ovisi o broju akseptorskih, odnosno donorskih mjesta na molekulama, načinu njihovog povezivanja i o steričkim faktorima.

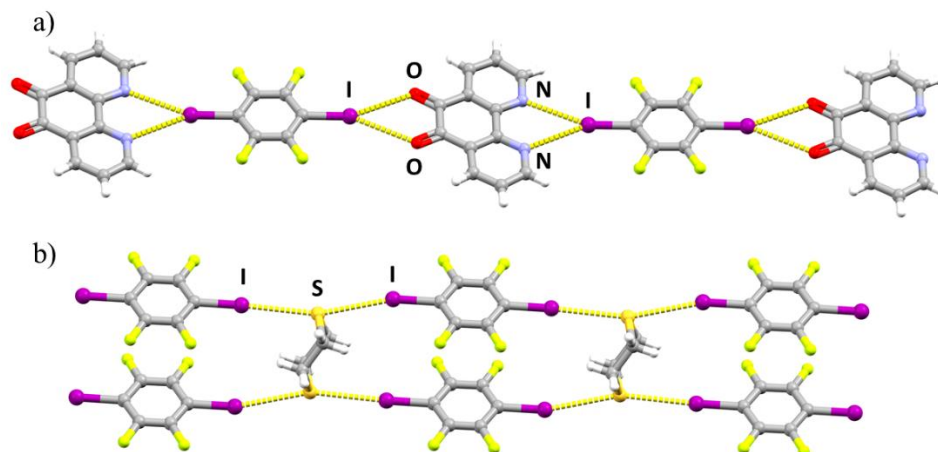


Slika 10. Shematski prikazi primjera povezivanja molekula u a) diskretni supramolekulski kompleks (0D), b) lanac (1D), c) dvodimenzijisku mrežu (2D) i d) trodimenzijisku mrežu (3D)

Prema pravilima koje je postavila M. C. Etter za sustave u kojima su molekule povezane vodikovim vezama^[62], ali se mogu analogno primijeniti i na halogensku vezu, očekivano je da će se jaki donori povezati s jakim akceptorima, a slabiji donori sa slabijim akceptorima. Međutim, kod nekih sustava će zbog steričkih smetnji dimenzionalnost biti manja od one maksimalno moguće s obzirom na broj donorskih i akceptorskih mjesta na molekulama u sustavu. Iz analize kristalnih struktura pronađenih u struktornoj bazi podataka koje sadrže donor halogenske veze **12tfib**, a opisana je u prethodnom poglavlju, vidi se da zbog nepovoljnog prostornog rasporeda atoma joda molekula **12tfib** rjeđe ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, nego izomeri **14tfib** i **13tfib**, što ima za posljedicu češće nastajanje diskretnih kompleksa umjesto lanaca.

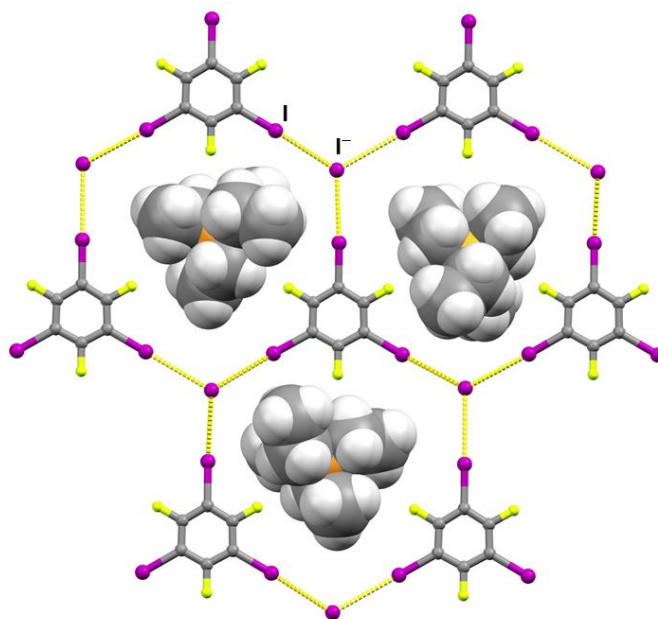
Monotopični donor i monotopični akceptor će u pravilu tvoriti diskretne molekulske komplekse povezane halogenskom vezom. Lance u kojima su molekule povezane halogenskom vezom nalazimo najčešće u sustavima koji sadrže ditopične donore i ditopične akceptore. Ovisno o geometriji molekula, 1D povezivanjem halogenskom vezom mogu nastati ravnolančani ili cik-cak lanci. Bifurkirane halogenske veze uključuju tri atoma te se mogu

ostvariti između dva akceptora i jednog donora (slika 11a) ili između dva donorska i jednog akceptorskog atoma (slika 11b) što ima za posljedicu nastajanje kompleksnijih 1D struktura poput vrpce i ljestava.^[55,63]



Slika 11. Primjeri kokristala u kojima su molekule povezane trocentričnom halogenskom vezom: a) kokristal 1,10-fenantrolin-2,6-diona i molekule **14tfib** (refkod EXIFEX), b) kokristal ditiana i molekule **14tfib** (refkod ANUPIJ)

Korištenje višetopičnih donora i akceptora važan je smjer u dizajnu 2D i 3D mreža molekula povezanih halogenskom vezom.^[64–66] Često korišteni višetopični donor halogenske veze **135tfib** pokazao se kao dobar građevni blok za stvaranje 2D mreža s halogenidnim anionima (slika 12).^[67]



Slika 12. Primjer 2D mreže koju tvore molekule **135tfib** povezane halogenskom vezom s jodidnim anionima, dok se u šupljinama nalaze tetraetilfosfonijevi kationi (refkod CODCEE)

različitih molekula povezanih specifičnim nekovalentnim interakcijama, dok Dunitz tvrdi da pojam molekulski kompleks ima šire značenje te se ne odnosi isključivo na kristalno stanje te mu je pojam kokristal bio prihvatljiv s obzirom da je već postao uvriježen u znanstvenoj literaturi. A. Bond je nekoliko godina kasnije ukazao kako se u velikom broju članaka pojavljuje kriva definicija pojma kokristal koja sugerira da sve komponente kokristala u svom čistom stanju moraju biti krutine pri sobnoj temperaturi.^[76] Tu su definiciju znanstvenici preuzeli iz rada C. B. Aakeröya i D. Salmon iako su oni istaknuli da to ne smatraju novom definicijom već se samo u tom radu ograničavaju na tu skupinu kokristala.^[77] Bond također navodi primjere zašto nema smisla na taj način definirati kokristale. Kao jedan od primjera uzima istraživanje u kojem su alkilkarboksilne kiseline od mravlje do tridekanske kiseline kokristalizirane s pirazinom.^[78,79] Kiseline od mravlje do nonanske kiseline pri sobnim uvjetima su tekućine, što bi značilo da po predloženoj definiciji njihovi spojevi s pirazinom ne pripadaju u kokristale. U kristalnom inženjerstvu kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom nalaze se slični primjeri gdje miješanjem dviju tekućina, donora halogenske veze **13tfib**, i različitih izomera metilpiridina nastaju kokristali.^[80] U radu pod naslovom ‘Polymorphs, Salts, and Co-crystals: What’s in a Name?’^[81] iz 2012. skupina autora predlaže definiciju kokristala kao krutina koje su jednofazni kristalni materijali koji se sastoje od dvije ili više različitih molekula i/ili ionskih spojeva obično u stehiometrijskom omjeru. Ova definicija donesena je kao reakcija na definiciju koju je predložila Američka agencija za hranu i lijekove koja glasi: „Kokristali su krutine, kristalni materijali koje se sastoje od dvije ili više molekula koje se nalaze u istoj kristalnoj rešetci“. Autori gore navedenog rada smatrali su da je ova definicija previše restriktivna u odnosu na bilo koju definiciju koja se koristi u znanstvenoj zajednici i da isključuje kokristale koji sadrže ionske komponente.

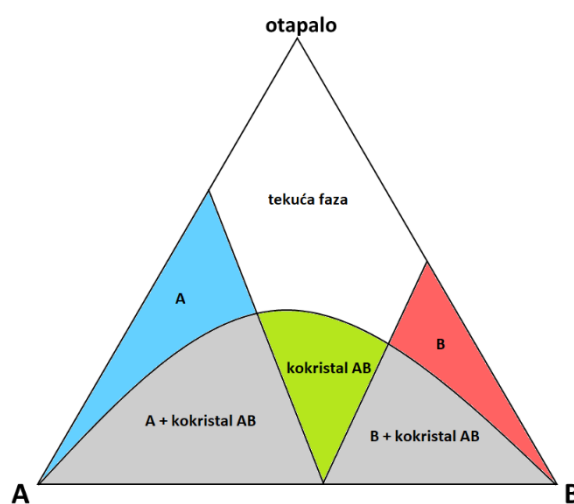
2.2.2. *Sinteza kokristala i mehanokemija*

Priprava kokristala može se provesti na nekoliko načina. Kao metode priprave kokristala u literaturi nalazimo: sintezu iz otopine, mehanokemijsku sintezu, sublimaciju i sintezu iz taline.

Sublimacija i sinteza iz taline, metode kod kojih se ne koristi otapalo, nisu pretjerano raširene u svojoj upotrebi zbog specifičnosti tehničke izvedbe. U literaturi se mogu naći primjeri gdje su kokristali pripremljeni sublimacijom komponenata kokristala,^[82,83] pa su tako D. L. Bryce i suradnici objavili rad u kojem su sublimacijom u posebno dizajniranoj peći pripremljeni kokristali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, a koji nisu dobiveni drugim metodama.^[84] Ova metoda pokazala se prihvatljivom za pripravu jediničnih kristala te pruža mogućnost ugađanja morfologije kristala.^[85] Sinteza iz taline pogodna je metoda za pripravu

kokristala ukoliko se koriste termički stabilni spojevi. Ova metoda koristi se u istraživanjima praćenja rasta kokristala.^[86,87] Često se provodi na način da se dvije tvari rastale te taline dovedu u kontakt, a sam proces prati se mikroskopom. Takva termomikroskopska metoda naziva se Koflerovom metodom.^[88] Na granici miješanja talina različitih komponenti može doći do kristalizacije kokristala ili nastanka eutektičke taljevine (taljevina koja nastaje pri temperaturi koja je niža od tališta objiju komponenti). Korištenjem diferencijalnog pretražnog kalorimetra također se pokazala izrazito korisnim za pretraživanje kokristala.^[89]

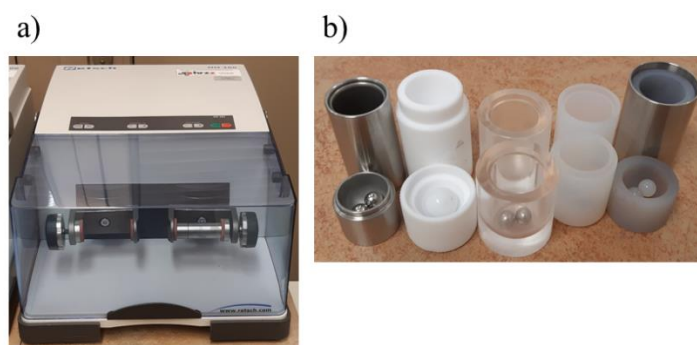
Sinteza iz otopine najčešće je korištena metoda za pripravu jediničnih kristala kokristala. Izazov kod ove metode predstavlja odabir odgovarajućeg otapala ili smjese otapala u kojem su sve komponente kokristala podjednako dobro topljive. Kako bi došlo do kristalizacije kokristala potrebno je postići prezasićenje otopine u odnosu na kokristal. Prezasićenje je moguće postići hlađenjem, evaporacijom otapala ili dodatkom protuotapala. Također valja uzeti u obzir da često dolazi do izdvajanja čistih reaktanata kao zasebnih faza. Kako bi se odabrali pogodni uvjeti za kokristalizaciju bilo bi dobro izučiti trokomponentni fazni dijagram sustava (slika 14), no za odabrani sustav oni su često neistraženi, a njihovo konstruiranje zahtijeva previše vremena i znatan utrošak samih reaktanata i kokristala za ispitivanje njihove topljivosti. Također ishod kokristalizacije iz otopine može biti kristalizacija solvata kokristala, a uslijed dugotrajnog stajanja umjesto kokristalizacije može doći do oksidacije ili raspada nedovoljno stabilnih reaktanata.^[90]



Slika 14. Shema trokomponentnog faznog dijagrama

Mehanokemijska sinteza je u proteklih 20 godina stekla značajnu popularnost u pripravi kokristala jer se radi o brznoj i ekološki prihvatljivoj metodi koja obično rezultira produktom u kvantitativnom iskorištenju. Za razliku od priprave kokristala iz otopine kod mehanokemijske

sinteze podjednaka topljivost reaktanata u odgovarajućem otapalu nije ograničavajući faktor jer se otapalo uopće ne koristi ili se koriste vrlo male količine tekućine. Mljevenje se može provoditi ručno uz pomoć tarionika i tučka, ali je u današnje vrijeme češća upotreba mehaničkog kugličnog mlina (slika 15a). Najčešće se upotrebljavaju vibracijski i planetarni mlinovi. Reaktanti se zajedno s kuglicama stavljaju u posudu koja može biti napravljena od različitih materijala, npr. čelika, teflona, cirkonijevog oksida, ahata, (slika 15b) U vibracijskom mlinu cilindrične posude u horizontalnom položaju vibriraju lijevo-desno odabranom frekvencijom, dok se u planetarnom mlinu posude vrte oko centra mlina i oko svoje osi.



Slika 15. a) Vibracijski mlin i b) posudice za mljevenje i kuglice od različitih materijala

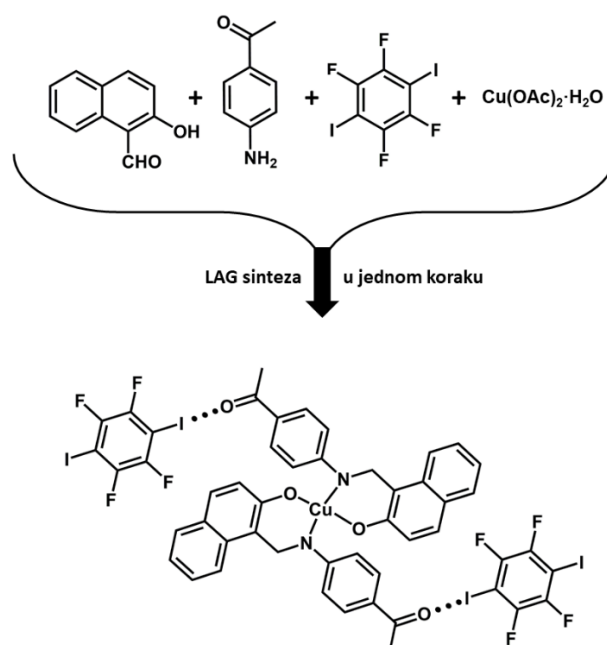
Parametri koji se mogu ugađati u mehanokemijskoj sintezi su: vrsta i količina dodane tekućine, masa kuglica i vrsta materijala od kojeg su izrađene, frekvencija mljevenja, vrijeme mljevenja, izloženost različitom elektromagnetskom zračenju, itd.^[91–93]

Najjednostavnija metoda mljevenja je mljevenje bez prisutnosti tekućine (NG, engl. *neat grinding*). Primjena ove metode često rezultira nedovoljno kristalnim produktima, a ima reakcija u kojima ne dolazi do kokristalizacije u potpuno suhim uvjetima. Iz tih razloga najčešće je korištena metoda mljevenje potpomognuto tekućinom (LAG, engl. *liquid-assisted grinding*)^{[94][95][96]} gdje se u smjesu reaktanata dodaje mala količina tekućine prije početka mljevenja. T. Friščić i suradnici definirali su parametar η koji označava omjer volumena dodanog otapala i mase reaktanata, te je za LAG metodu u sistematičnoj studiji kokristalizacije utvrđeno da η iznosi 0-2 $\mu\text{L}/\text{mg}$, a u tom rasponu topljivost reaktanata ne utječe na ishod reakcije.^[97] Variranjem različitih tekućina i njihove količine reakcija moguće je značajno utjecati na ishod reakcije.^[98]

Osim tekućine kao aditiva u literaturi nalazimo primjere gdje se dodaje katalitička količina soli kako bi se reakcija ubrzala i usmjerila u određenom smjeru. T. Friščić i suradnici istraživali su mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, engl. *ion and liquid assisted*

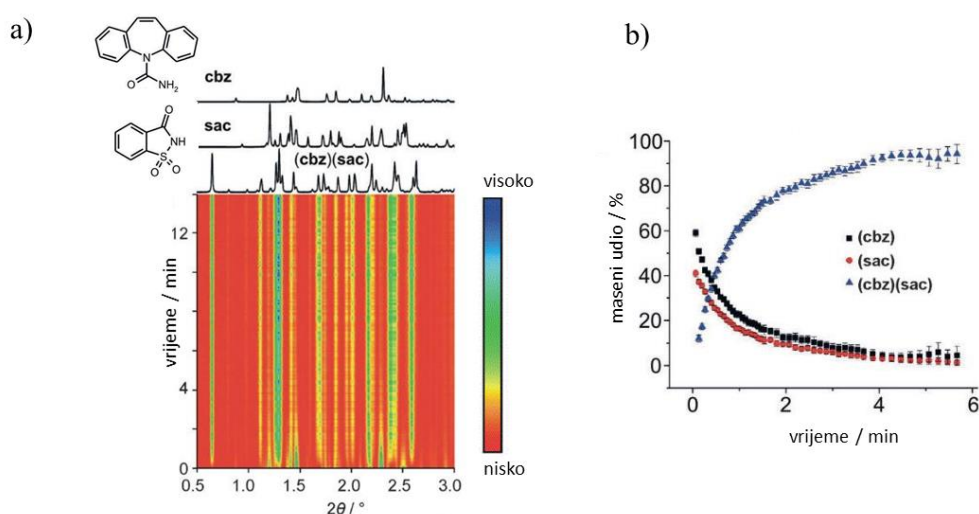
grinding)^[99] gdje su uz malu količinu otapala dodavali i katalitičku količinu nitratnih i sulfatnih soli te na taj način usmjerili sintezu metaloorganske mreže prema određenoj formi. Srodnu metodu, mljevenje potpomognuto ionskim tekućinama (IL-AG, engl. *ionic liquid-assisted grinding*)^[100], nedavno su primijenili A. S. Myerson i suradnici u sintezi kokristala kafeina gdje su kao aditiv dodavali imidazolne ionske tekućine te ugađanjem njihove hidrofobnost/hidrofilnosti i odabirom različitog aniona usmjerili sintezu kokristala prema nastajanju određenog polimorfa kokristala. Mljevenje potpomognuto polimerom (POLAG, engl. *polymer-assisted grinding*)^[101,102] istraživali su W. Jones i suradnici te pokazali kako upotreba polietilen-glikola ubrzava reakcije kokristalizacije kafeina i glutarne kiseline, polimorfni ishod ovisi o broju jedinica polimera odnosno o polarnosti aditivne vrste te omogućava kontrolu veličine čestica. Također smatraju da ova metoda mljevenja eliminira rizik od dobivanja neželjenih solvata što zna biti slučaj prilikom korištenja metode LAG.

Mehanokemijska metoda osim za sintezu supramolekulskih sustava poput kokristala koristi se i za kovalentnu sintezu, a moguće je i formiranje kovalentne i supramolekulske veze u istom eksperimentu (tzv. *one-pot* sinteza).^[91,103] Primjer takve reakcije je sinteza metaloorganskog kokristala gdje dolazi do sinteze iminskog liganda iz aldehida i amina, koordinacije liganada na metalni centar te kokristalizacije dobivenog kompleksnog spoja s organskim donorem halogenske veze u istoj reakciji (slika 16).^[104]



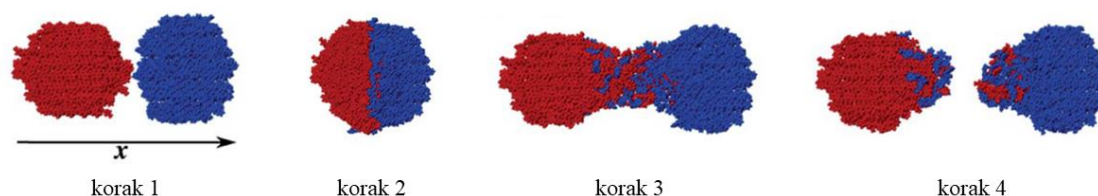
Slika 16. Mehanokemijska sinteza metaloorganskog kokristala u kojem su molekule povezane halogenskom vezom provedena u jednom koraku. Slika napravljena prema referenci [104]

Unatoč raširenoj primjeni mehanokemije u supramolekulskoj i kovalentnoj sintezi, mehanizmi mehanokemijskih reakcija počeli su se tek značajnije proučavati u posljednjem desetljeću. Prva istraživanja provedena su prekidajući reakciju u određenim intervalima i uzimajući uzorak reakcijske smjese koji je zatim analiziran *ex situ*.^[105,106] Nedostatak ovakvog pristupa je što se otvaranjem posudice za mljevenje mijenjaju reakcijski uvjeti poput temperature, tlaka i vlažnosti te postoji određeni vremenski odmak između uzimanja uzorka i njegove analize što ne daje realan opis reakcije ukoliko postoje brze transformacije u reakcijskoj smjesi. Prepreka proučavanju mehanokemijskih reakcija *in situ* bila je činjenica da se reakcija odvija u zatvorenoj, najčešće čeličnoj posudici. Ovom problemu doskočili su T. Frišić i suradnici izradivši posudice za vibracijski mlin od poli(metil-metakrilata) i primijenivši difrakciju rentgenskog zračenja na praškastom uzorku propustivši rentgensko zračenje visoke energije (~90 keV) kroz posudice za vrijeme odvijanja mehanokemijske reakcije.^[107] Na taj način bili su u mogućnosti detektirati sve kristalne faze koje se pojavljuju tijekom reakcije bez da prekidaju reakciju i otvaraju posudicu. Prvi supramolekulski sustavi na kojima su pokazane mogućnosti ove metode bili su farmaceutskih kokristala karbamazepina i saharina te nikotinamida i suberinske kiseline.^[108] U radu je pokazano kako je moguće pratiti reakcije mljevenja metodom NG i LAG uz vremensku razlučivost na sekundnoj skali, procijeniti promjenu veličine kristalnih čestica i identificirati kristalne međuprodukte. Prvi put je u realnom vremenu pokazano kako je kokristalizacija organskih kokristala metodom LAG izrazito brza, pa je u svega 4 minute moguće dobiti 0,5 g kokristala karbamazepina i saharina (slika 17).



Slika 17. a) *In situ* praćenje brzine nastajanja kokristala (cbz)(sac) tijekom mljevenja smjese reaktanata LAG metodom, b) ovisnost masenih udjela reaktanata i produkata o vremenu mljevenja u reakcijskoj smjesi tijekom mljevenja smjese reaktanata metodom LAG. Slike preuzete iz reference [108]

Osim difrakcije na praškastom uzorku, za praćenje mehanokemijskih reakcija *in situ* koristi se i Ramanova spektroskopija, koja se pokazala kao dobra komplementarna metoda difrakciji rentgenskih zraka jer je moguće uočiti amorfne i tekuće faze te steći uvid u odvijanje procesa na molekularnoj razini.^[109,110] U radu T. Friščića i A. Navrotsky napravljena je eksperimentalna i teorijska procjena stabilnosti polimorfa nekoliko metaloorganskih mreža te je na taj način objašnjena njihova mehanokemijska međupretvorba.^[111] Kombinacija praćenja mehanokemijske reakcije *in situ* i teorijskog pristupa primijenjena je i u radu koji se bavi selektivnošću mehanokemijske kokristalizacije u sustavu nikotinamida s antranilnom i salicilnom kiselinom.^[112] Osim eksperimentalnog pristupa proučavanju mehanizma mehanokemijske reakcije nedavno je primijenjena i metoda računalnog modeliranja na mehanokemijsku reakciju aspirina i meloksikama bez prisutnosti tekućine i s malom količinom tekućine na molekularnoj razini.^[113] Istraživanje je dovelo do nekoliko zaključaka o procesima koji se događaju tijekom mljevenja: 1) dolazi do relativno lakog miješanja među fazama bez prisutnosti otapala, 2) nije primijećen lokalni porast temperature, 3) uočena je lokalna amorfizacija u kontaktnim područjima sfernih klastera (nanočestica koje sadrže 530 molekula aspirina odnosno 302 molekula meloksikama)(slika 18) te u spojnicama koje nastaju nakon što se klasteri krenu razdvajati, te 4) male količine otapala imaju relativno mali efekt tijekom ranih stadija reakcije što ukazuje da se efekt koje otapalo ima na ubrzanje reakcije ispoljava u kasnijim fazama reakcije.



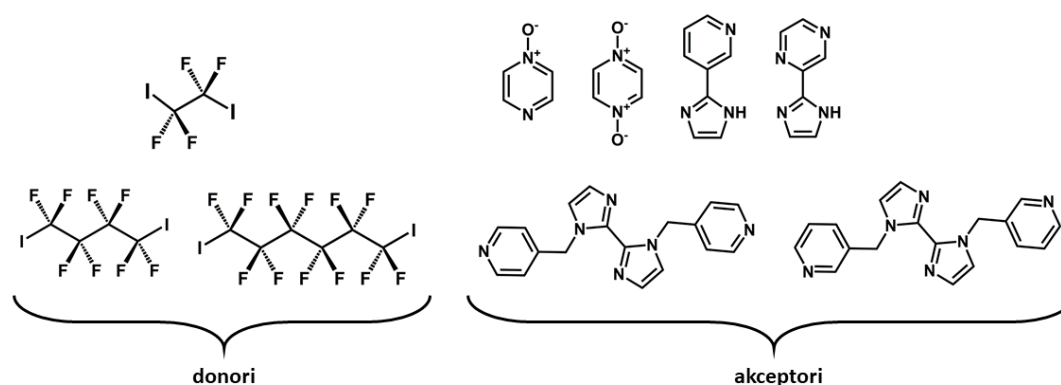
Slika 18. Simulacija miješanja sfernih klastera meloksikama (crveno) i aspirina (plavo) tijekom mehanokemijske reakcije. Slika preuzeta iz reference [113]

2.2.3. Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi kao funkcionalni materijali

Važan cilj kristalnog inženjerstva povezivanje je strukture kristala i njegovih svojstava kako bi se modifikacijom strukture mogla ugoditi svojstva krutine i dobiti funkcionalni materijali željenih svojstava. Velik broj radova o kokristalima čije su komponente povezane vodikovom vezom bavi se istraživanjem modifikacije svojstava farmaceutski aktivnih tvari poput

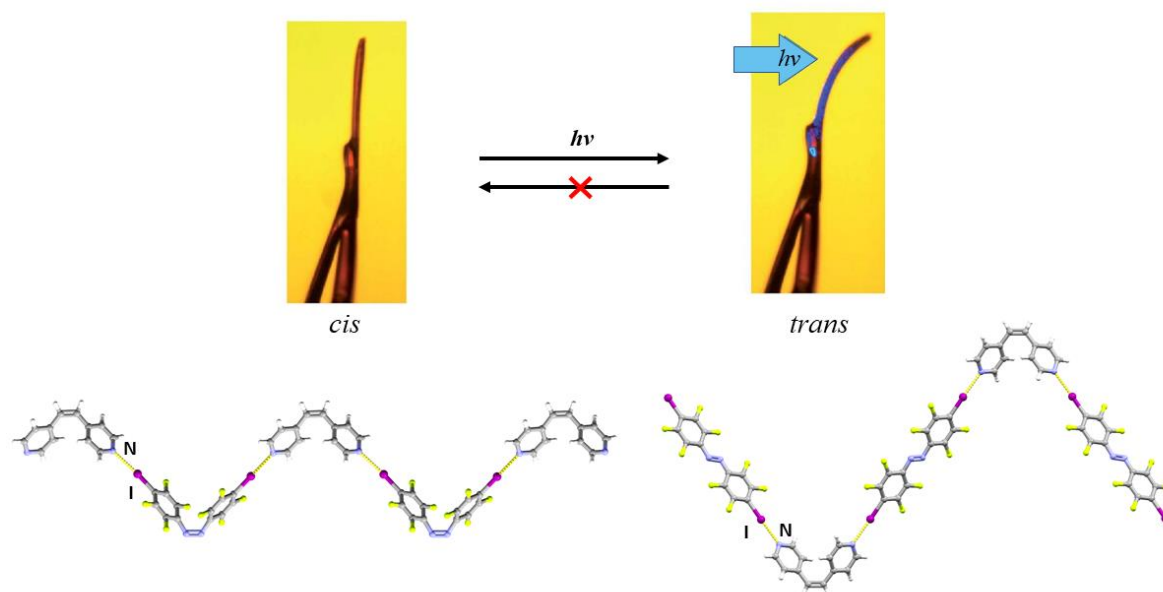
topljivosti, termičke stabilnosti, biorasploživosti itd.^[114] S druge strane među kokristalima čije su komponente povezane halogenskom vezom nalazimo znatno manji broj sustava u kojem je jedna od komponenata farmaceutski aktivna tvar.^[115–118] Većinom se radi o modelnim sustavima, jer jedna od komponenti, ili donor halogenske veze ili akceptor halogenske veze nisu farmakološki prihvatljivi. Iznimka je kokristal soli u kojem je aktivna farmaceutska tvar, 3-jod-2-propinil-*N*-butilkarbamat, kokristalizirana s CaCl_2 te je dobiveni materijal pokazao bolju termičku stabilnost i bolja kohezivna svojstva u odnosu na ishodnu tvar.^[119]

Zanimljiva istraživanja iz ovog područja bavila su se stabilizacijom lakohlapljivih tvari. C. B. Aakeröy i suradnici pokazali su kako je hlapljive diiodperfluorirane alkane moguće prevesti u kristalne materijale s malim tlakom para kokristalizacijom s aromatskim *N*-oksidima i derivatima imidazola (slika 19), koji posjeduju dobru termičku stabilnost te ih na taj način učiniti sigurnijim za transport i skladištenje.^[120] Nedavno su V. Y. Kukushkin i suradnici iskoristili formiranje halogenske veze između nekoliko donora halogenske veze i izocijano skupine na izocijanomezitilenu kako bi znatno smanjili karakteristični neugodni miris izocijanida te izocijanide učinili sigurnijim za laboratorijsku upotrebu bez smanjenja njihove reaktivnosti.^[121]



Slika 19. Donori i akceptori halogenske veze korišteni u istraživanju stabilizacije lakohlapljivih tvari prema referenci [120]

T. Friščić, C. J. Baret i suradnici priredili su nove donore halogenske veze, *cis*-4,4'-dijod- i dibromoktafluorazobenzen te pokazali da pod utjecajem ultraljubičastog zračenja dolazi do prelaza *cis* izomera u *trans* izomer, što je popraćeno ireverzibilnim svijananjem kristala.^[122] Kokristalizacijom priređenih donora s različitim organskim molekulama pokazali su kako je moguće zadržati fotomehanička svojstva kristala te ih dodatno ugoditi (slika 20).^[123]

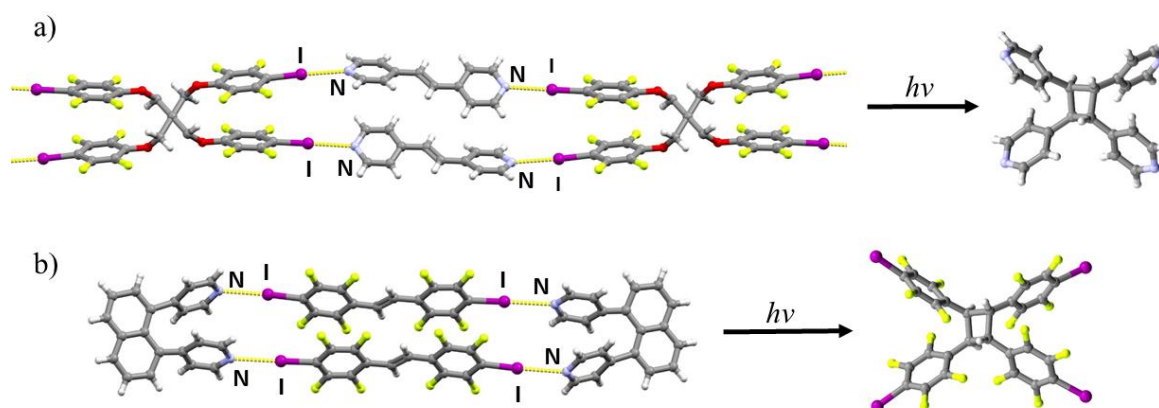


Slika 20. Prikaz foto mehaničke promjene jediničnog kristala kokristala (*cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen)((*E*)-4,4'-diazastilben) i fragmenata kristalne strukture kokristala (*cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen)((*E*)-4,4'-diazastilben) i (*trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen)((*E*)-4,4'-diazastilben)). Slika je preuzeta i obrađena iz reference [123]

Kokristalizacijom *trans*-4,4'-dijod- i -dibromoktafluorazobenzena s odabranim organskim koformerina pokazali su da je utjecajem na kristalno pakiranje moguće ugađati optička svojstva kristala, točnije dikroičnost.^[124] Ovaj pristup ugađanja optičkih svojstava uspješno su iz organskog sustava prenijeli u metaloorganski sustav povezivanjem istog donora halogenske veze, *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena, s dicijanoaureatnim(I) anionom u ionskom metaloorganskom kokristalu koji također pokazuje dikroična svojstva.^[125]

2.2.4. Izomeri i kokristalizacija

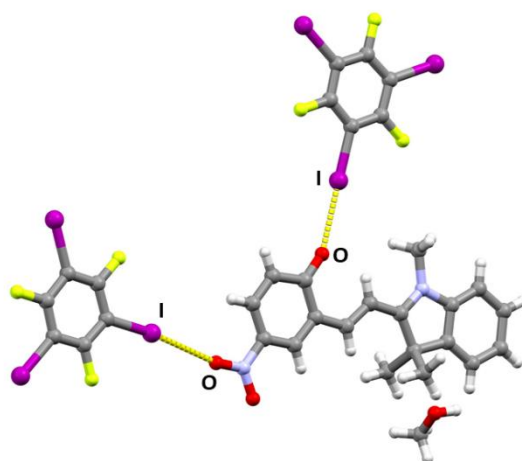
Postoji nekoliko zanimljivih primjera koji ukazuju na koji način kokristalizacija može utjecati na usmjeravanje sinteze prema određenom izomeru ili kako je samom kokristalizacijom moguće stabilizirati određeni izomer. Kokristal u kojem su molekule povezane halogenskom vezom korišten je za usmjeravanje [2+2] fotodimerizacijskih reakcija u čvrstom stanju. P. Metrangolo i suradnici iskoristili su tetratopični donor halogenske veze pentaeritritol-tetrakis(4-jod-2,3,5,6-tetrafluorfenil)-eter kako bi dvije molekule (*E*)-1,2-bis(4-piridil)etena doveli u pogodan položaj za [2+2] fotodimerizaciju^[126] (slika 21a), a L. MacGillvray i suradnici otišli su korak dalje i istu vrstu reakcije iskoristili za stereoselektivnu pripremu tetratopičnog donora halogenske veze *rcctt*-1,2,3,4-tetrakis(4-jod-2,3,5,6-tetrafluorfenil)ciklobutana (slika 21b).^[127]



Slika 21. [2+2] fotodimerizacija usmjerena kokristalizacijom: a) sinteza *rectt*-1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)ciklobutana^[126] i b) *rectt*-1,2,3,4-tetrakis(4-jod-2,3,5,6-tetrafluorfenil)ciklobutana^[127]

L. MacGillivray i suradnici također su iskoristili principe supramolekulske kemije da pokažu kako niz sinteza u čvrstom stanju u kojima se koriste molekule predloška pruža stereokontrolirani i kvantitativni pristup pripravi izomera molekula iz skupine [2.2]ciklofana. Tako su pomoću kokristala *meta*-di-[2-(4-piridil)etenila] i 4-klorbenzen-1,2-diola [2+2] fotodimerizacijom dobivene molekule koje sadrže metaciklofanski fragment (*mCp*). U većem je udjelu nastao sterički favoriziraniji stereoizomer *egzo*-,*egzo*-*mCp* (78 %), a u manjem *endo*-,*egzo*-*mCp* (22 %). Promjenom molekule predloška, odnosno koformera kokristala u 4-cikloheksilbenzen-1,2-diol, [2+2] fotodimerizacijom kvantitativno nastaje stereoizomer *endo*-,*egzo*-*mCp*. U tom radu je također po istom principu prvi put u čvrstom stanju sintetizirana molekula koja sadrži ortociklofanski fragment iz *orto*-di-[2-(4-piridil)etenila] i 4-klorbenzen-1,2-diola.

U literaturi nalazimo istraživanja koja pokazuju utjecaj kokristalizacije na stabilizaciju pojedinog izomera. T. Leyssens i suradnici pokazali su kako je kokristalizacijom moguće u čvrstom stanju stabilizirati otvoreni oblik spiropirana, merocijanin koji se obično pojavljuje samo u otopini. Kokristalizacijom merocijanina koji je derivatiziran nitro skupinom s donorima halogenske veze **135tfib** i **13tfib** dobiveni su kokristali u kojima je prisutna halogenska veza između atoma kisika nitro skupine i atoma joda donora halogenske veze, kao i fenolatnog atoma kisika i atoma joda donora halogenske veze (slika 22). U istom istraživanju je pokazano kako se prevođenjem merocijanina u kloridne soli i koordinacijski spoj te njihovom kokristalizacijom s donorima halogenske veze može stabilizirati željeni konstitucijski izomer.^[128]



Slika 22. Kokristal merocijanina i molekule **135tfib** u kojem su molekule povezane halogenskom vezom (refkod PUCZUL)

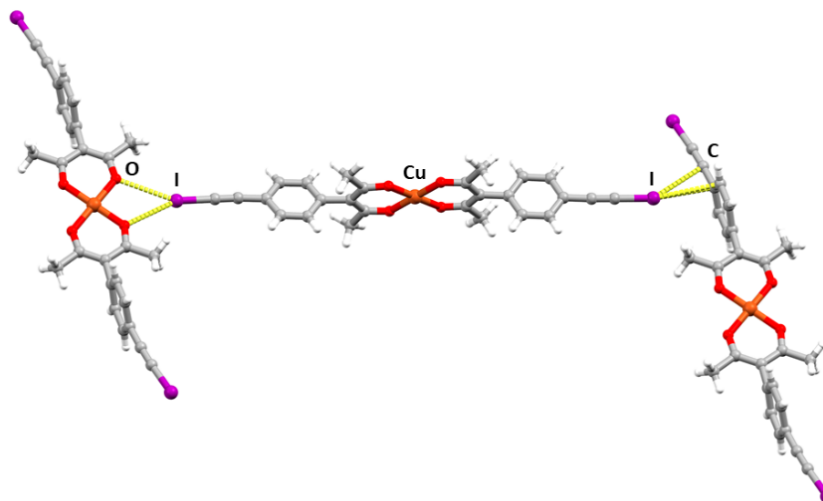
V. V. Krisyuk i suradnici uočili su da kokristalizacijom *trans*-bis- β -diketonatnih spojeva *trans*-CuL₂ i *trans*-PdL₂ (L = 2-metoksi-2,6,6-trimetilheptan-3,5-dionat) s Pb(hfa)₂ (hfa = 1,1,1,5,5,5-heksafluorpentan-2,4-dionat) iz toluenske otopine dolazi do kristalizacije bimetalne vrste u kojoj diketonatni kompleks bakra i paladija izomerizira iz *trans* izomera u *cis*.^[129]

2.3. Metaloorganski sustavi koji sadrže halogensku vezu

Uvođenje metala u sustave koji sadrže halogensku vezu potaknuto je željom za mogućnošću pripreme materijala s kanalima i šupljinama unutar struktura,^[130,131] kiralnim mrežama za primjenu u asimetričnim katalitičkim procesima^[132] te materijala s nelinearnim optičkim, piezoelektričnim, feroelektričnim ili magnetskim svojstvima.^[133]

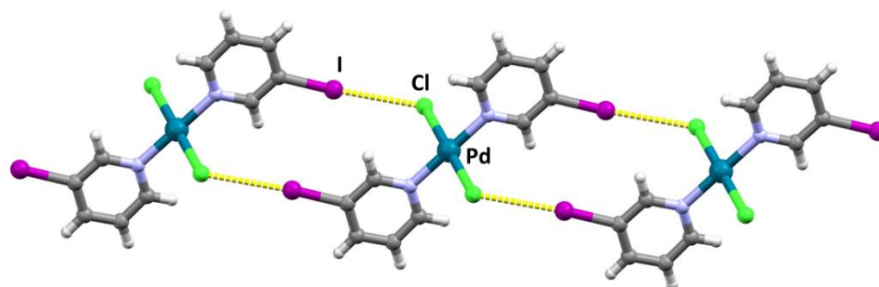
Istraživanje metaloorganskih sustava povezanih halogenskom vezom primarno se može podijeliti na istraživanje jednodijeljenih i višedijeljenih sustava. Pretraživanjem baze strukturnih podataka pronađeno je 742 skupova podataka koji odgovaraju jednodijeljenim sustavima koji sadrže prijelazni metal i X...A (X = Cl, Br ili I; A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, P, Sb ili As) halogensku vezu. Kod jednodijeljenih sustava metaloorganskih krutina istraživani su koordinacijski spojevi koji na različitim dijelovima molekule sadrže donorsku, odnosno akceptorsku skupinu. Tako su C. B. Aakeröy i suradnici uspoređivali povezivanje koordinacijskih spojeva bakra(II) s acetilacetonatnim ligandima koji na periferiji sadrže jod, brom i kloracetilensku skupinu. Kod kompleksa s klorovim atomom na periferiji se

metaloorganske jedinice ne povezuju halogenskom vezom, kod bromiranog derivata metalloorganske jedinice povezuju se halogenskom vezom s molekulom otapala (acetonitrilom i etil-acetatom), a samo se kod jodiranog derivata metalloorganske jedinice međusobno povezuju bifurkiranom C–I···O halogenskom vezom i halogenskom vezom C–I···C(π) (slika 23).^[36]



Slika 23. Molekule koordinacijskog spoja bakra(II) s acetilacetonatnim ligandima s jodacetilenskim fragmentom na periferiji povezane bifurkiranom halogenskom vezom I···O i I···C(π) (refkod CIPJUI)

M. Đaković i suradnici istraživali su povezivanje acetilacetonatnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) koji u aksijalnim položajima imaju vezane halogenpiridinske odnosno halogenpirazinske ligande. Utvrđeno je da je u kristalnim strukturama pripremljenih spojeva dominantna međumolekulska interakcija slaba vodikova veza C–H···O (62 % slučajeva), u 23% slučajeva utvrđeno je ostvarivanje halogenske veze C–X···O, međuhalogeni kontakt C–X···X–C tipa I utvrđen je u 15 % slučajeva, dok C–X···X–C halogenske veze (međuhalogenog kontakta tipa II) nema niti u jednoj strukturi. L. Brammer i suradnici su, vođeni zaključcima istraživanja koja su pokazala da su halogenidi vezani na metalni centar dobri akceptori vodikove veze,^[32] proveli istraživanja na sustavima kvadratnih kompleksa paladija i platine s 3- i 4-halogenpiridinima i kloridom kao ligandom gdje se pokazalo kako se kompleksi u većini slučajeva povezuju u lance i mreže halogenskom vezom C–X···Cl–M (X = Cl, Br, I) (slika 24). Provedenim istraživanjima ukazano je kako je C–X···Cl–M (X = Br, I) pouzdan supramolekulski sinton u kristalnom inženjerstvu.^[35,134] Druge skupine znanstvenika napravile su istraživanja na kvadratnim kompleksima bakra(II) i tetraedarskim kompleksima kobalta(II) s halogenim i halogenpiridinskim ligandima te je potvrđena prisutnost sintona C–X···X–M (X = Cl, Br, I).^[135–139]

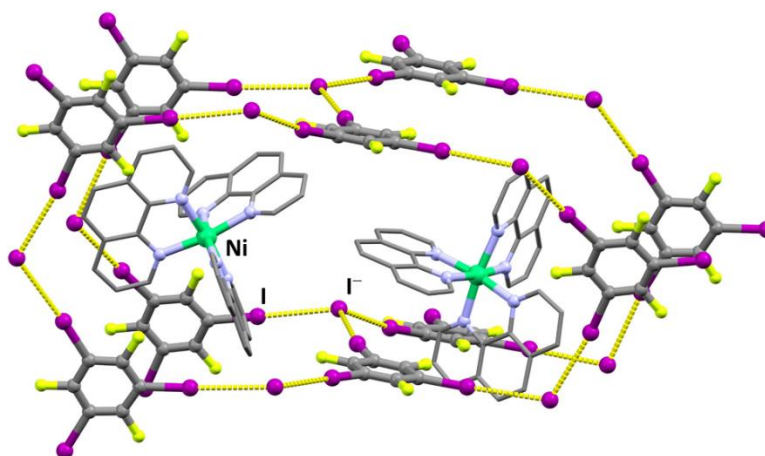


Slika 24. Molekule *trans*-bis(3-jodpiridin)dikloridopaladija(II) povezane I...Cl halogenskom vezom u lance (refkod RANTUW)

Nadalje, I. Goldberg i suradnici bavili su se istraživanjem halogenske veze u sustavima metaloporfirina. Asimetričnom funkcionalizacijom tetraarilporfirina s halogenfenilnim i piridilnim skupinama koje se povezuju halogenskom vezom N...X (X = Br, I) dobili su kiralna supramolekulska udruženja.^[140]

U smjeru dobivanja višekomponentnih sustava istraživale su se ionske krutine koje sadrže nabijene ili neutralne donore halogenske veze. Većina takvih sustava sadrži koordinacijske spojeve s jednostavnim anorganskim ligandima (npr. Cl⁻, CN⁻, SCN⁻ itd.) i katione kao donore halogenske veze (npr. halogenpiridini). L. Brammer i suradnici napravili su opsežno istraživanje u sustavima s 3 i 4-halogenpiridinijevim kationima i tetrahalogenkobaltatnim i tetrahalogenčinkatnim anionima.^[141,142] U njihovom istraživanju s 3-halogenpiridinima pokazano je da su halogenske veze kraće ukoliko je halogeni supstituent na piridinu teži, te da ne dolazi do nastanka halogenske veze u sustavu s 3-fluorpiridinom. Kod halogena vezanog na metalni centar uočen je suprotni trend te se klor pokazao kao bolji akceptor od broma i joda. Također su pokazali da cijanidni ligandi heksacijanorutenijevog(II) aniona tvore halogensku vezu s jodmetilpiridinijevim kationom.^[143] Drugi glavni smjer istraživanja ionskih sustava koji sadrže halogensku vezu sustavi su u kojima metaloorganski kationi služe kao protuioni u mrežama koju tvore halogenidni anioni i neutralni donori halogenske veze. J. C. McMurtrie i suradnici istraživali su sustav u kojem jedinice kationskog metalnog kompleksa, tris(1,10-fenantrolin)niklovog(II) kationa, služe kao protuioni u 3D mreži koju tvore halogenidni anioni (Cl⁻ i I⁻) i neutralni već spomenuti donori halogenske veze: **14tfib**, **13tfib**, **12tfib** i **135tfib** (slika 25),^[144] a nedavno su objavili i istraživanje u kojem su ispitana magnetska svojstva tris(2,2';6',2''-terpiridin)kobaltovog(II) kationa u kokristalu soli koji čine jodidni ioni i molekule **135tfib** odnosno **13tfib** te je zaključeno da se magnetska svojstva mogu mijenjati ovisno o vrsti mreže u kojoj se kation nalazi.^[145] M. Fourmigue i suradnici također su istraživali magnetska

svojstva sličnog sustava u kojem se nalazi koordinacijski spoj željeza(III) s iminskim ligandom u 2D mreži koju tvore jodidni anioni i molekule **135tfib**.^[146]



Slika 25. Tris(1,10-fenantrolin)niklovi(II) kationi u mreži koju tvore molekule **135tfib** povezane halogenskom vezom s jodidnim anionima (refkod GUYPAT)

2.3.1. Kokristali koji sadrže neutralne organske donore halogenske veze i metaloorganske akceptore

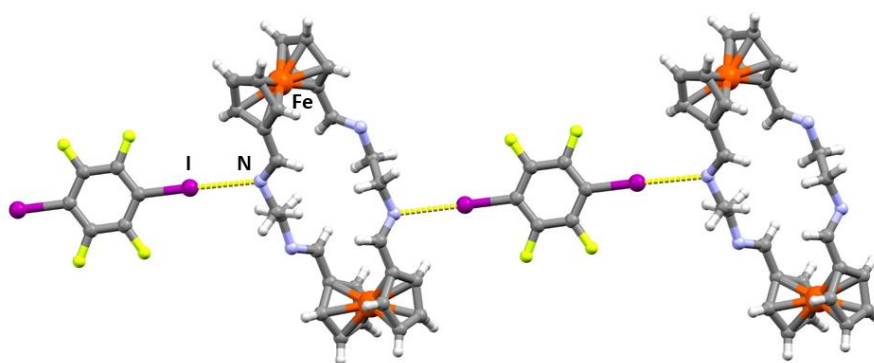
Pretragom strukturne baze podataka CSD^[34] utvrđeno je da su najmanje istraživani metaloorganski kokristali koji sadrže neutralne organske donore halogenske veze. Za takve neutralne sustave koji sadrže prijelazni metal (M) i komercijalno dostupne perfluorirane donore halogenske veze pronađeno je 76 struktura (tablica 5).

Tablica 5. Rezultati pretraga strukturne baze podataka CSD (verzija 5.41 svibanj 2020) za strukture koje sadrže prijelazni metal i perfluorirane donore halogenske veze

M + donor halogenske veze	broj struktura
M + 14tfib	47 (45)*
M + 13tfib	4 (2)*
M + 12tfib	3 (0)*
M + 135tfib	7 (5)*
M + ipfb	11 (9)*
M + ofib	4 (2)*

* Broj u zagradi predstavlja broj struktura koje ne uključuju strukture koje su dio ove disertacije, a objavljene su u radovima koji se nalaze u prilogu ove disertacije i pohranjene u bazi strukturnih podataka

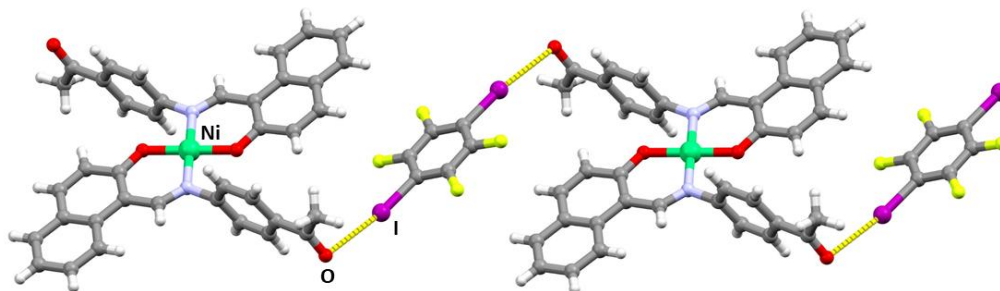
Pronađeni spojevi sastoje se od neutralnih donora halogenske veze i metaloorganskih spojeva koji na sebi nose akceptorske skupine i mogu se podijeliti u tri skupine. Prva skupina obuhvaća akceptore halogenske veze koji se nalaze na kelatirajućim ligandima koordinacijskih ili metaloorganskih spojeva. Najraniji radovi uključuju derivate ferocena. B. Schöllhorn i suradnici sintetizirali su kokristal tetraaminoferocenošana s **14tfib** u kojem je iminski dušik povezan halogenskom vezom s atomom joda donora halogenske veze čime nastaje lanac (slika 26).^[147]



Slika 26. Kokristal tetraaminoferocenošana i molekule **14tfib** gdje se molekule povezuju halogenskom vezom I...N u lance (refkod ISAHUF)

P. Metrangolo, G. Resnati i suradnici su kokristalizacijom *N,N*-dimetil-1-feroceniletilamina s diiodperfluoriranim alifatskim donorima halogenske veze također dobili lance u kojima je prisutna I...N i I...C(π) halogenska veza.^[148] P. Sgarbossa i suradnici su iskoristili halogensku vezu između atoma dušika na periferiji liganda, piridilacetilena, i atoma joda donora halogenske veze u pripravi kokristala organometalnog kompleksa platine i molekule **14tfib** odnosno *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)etilena te su ispitivanjem dielektričnih svojstava utvrdili kako kokristal s *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)etilenom ima potencijal kao dielektrični materijal za razvoj organskih mikroelektronskih sustava.^[149] Kod koordinacijskih spojeva piridinski dušikovi atomi na periferiji acetilacetonatnog liganada pokazali su se kao dobri akceptori halogenske veze i u višekomponentnim sustavima te su na taj način U. Englert i suradnici koristeći kompleks tris(4-okso-3-(4-piridinil)pent-2-en-2-olato)željezo(III) i **14tfib** dobili lance u kojima su molekule povezane halogenskom vezom I...N^[150] dok su J. C. McMurtrie i suradnici koristeći tris(μ -3-okso-1,3-bis(4-piridinil)prop-1-en-1-olato)željezo(III) i isti donor halogenske veze uspjeli sintetizirati kubičnu mrežu u kojoj su građevni blokovi povezani halogenskom vezom.^[151] Nadalje, D. Cinčić i suradnici napravili su opsežno

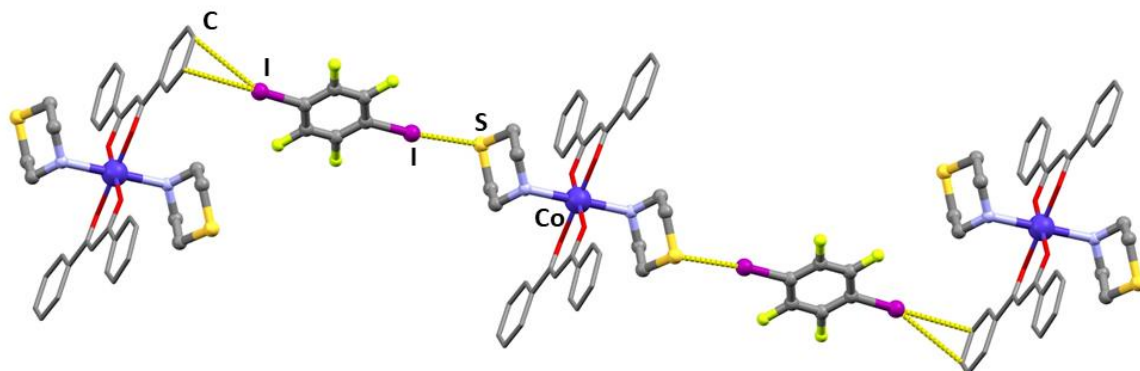
istraživanje kokristalizacije kvadratnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) s iminskim ligandima koji na svojoj periferiji sadrže karbonilnu skupinu^[104,152] (slika 27) ili morfolinski kisikov atom^[153] s perhalogeniranim benzenima. Obje skupine pokazale su se kao pouzdani akceptori halogenske veze te je dobiveno ukupno 9 novih metaloorganskih kokristala ove vrste koji sadrže halogensku vezu $O \cdots I$ ili $O \cdots Br$.



Slika 27. Kokristal kvadratnog kompleksa Ni(II) i molekule **14tfib** gdje se molekule povezuju halogenskom vezom $I \cdots O$ u lance (refkod ZEQLEP)

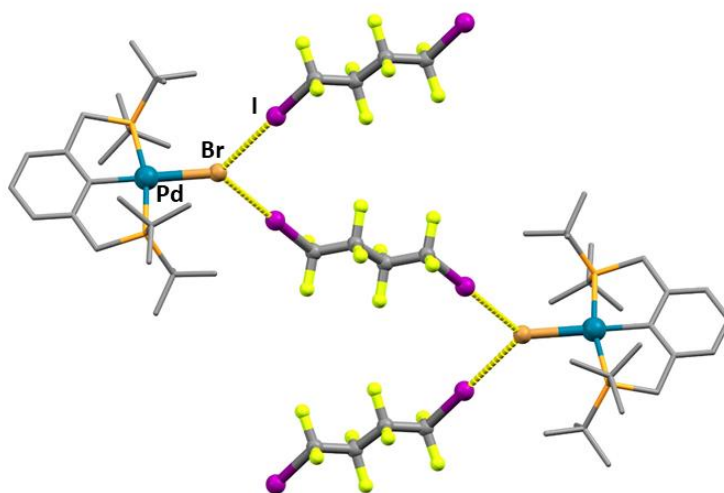
Od istih autora dolazi i istraživanje u kojem se acetilna skupina na periferiji monodentatnog aromatskog aminskog liganda bakrovog(II) kompleksa pokazala kao akceptor halogenske veze u konkurenciji s kloridnim anionima vezanim na metalni centar koji su ostali onemogućeni za stvaranje halogenske veze zbog sudjelovanja u snažnoj vodikovoj vezi $N-H \cdots Cl$.^[154] Osim kisikovih atoma na periferiji liganada, istraživana su i akceptorska svojstva kisikovih atoma acetilacetonatnih liganada.^[155–157] U kokristalima kvadratnih kompleksa bakra(II), paladija(II) i platine(II) te piramidalnih akva kompleksa cinka(II) i vanadija(IV) kisikovi atomi acetilacetonatnih liganada tvore trocentričnu halogensku vezu s atomom joda ili broma perfluoriranih donora halogenske veze. Pokazano je kako je bifurkirana veza simetrična za kvadratne komplekse dok je kod kompleksa koji imaju dodatni ligand (atom kisika na vanadiju ili molekulu vode na cinku) asimetrična. Također je teorijskim izračunima u plinskoj fazi potvrđeno kako je bifurkirana veza energetski povoljnija u usporedbi s jednostrukom halogenskom vezom u istim sustavima. U diakva acetilacetonatnim oktaedarskim kompleksima nikla(II) i kobalta(II) u aksijalnim su položajima koordinirane molekule vode koje se povezuju vodikovom vezom s kisikovim atomima acetilacetonatnih liganada susjednog kompleksa. Navedeno dovodi do nemogućnosti vezanja donora halogenske veze na acetilacetonatne kisikove atome te dolazi do povezivanja halogenskom vezom $I \cdots O$ između donora halogenske veze i koordinirane molekule vode. Ovaj primjer pripada u metaloorganske kokristale gdje neutralne molekule koordinirane na metalni kompleks imaju ulogu akceptora. Prvo istraživanje

u tom smjeru napravili su T. Friščić, W. Jones i suradnici pripremom kokristala heksakoordiniranih kompleksa kobalta(II) i nikla(II) koristeći neutralne molekule morfolina i tiomorfolina. Formiranjem halogenskih veza $I \cdots S$ i $I \cdots C(\pi)$ odnosno $I \cdots O$ i $I \cdots C(\pi)$ između koordinacijskog spoja i molekule **14tfib** nastaju lanci (slika 28).^[158]



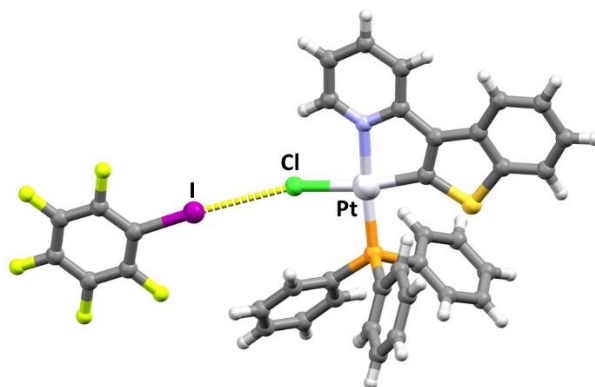
Slika 28. Kokristal bis(dibenzoilmetanoato)bis(tiomorfolin)kobalta(II) i molekule **14tfib** u kojem su molekule povezane halogenskim vezama $I \cdots S$ i $I \cdots C(\pi)$ u lance (refkod QUQXIK). Vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.

Treća skupina uključuje kokristale koji imaju halogenide i pseudohalogenide koordinirane na metalni centar gdje halogenid ima ulogu akceptora halogenske veze. K. Rissanen i suradnici prvi su uveli strategiju dizajna višekomponentnih sustava gdje su organometalni kompleksi povezani preko sintona $C-I \cdots X-M$ ($M = Pd, Pt$; $X = Cl, Br, I$) s perhalogeniranim spojevima (slika 29).^[159,160]



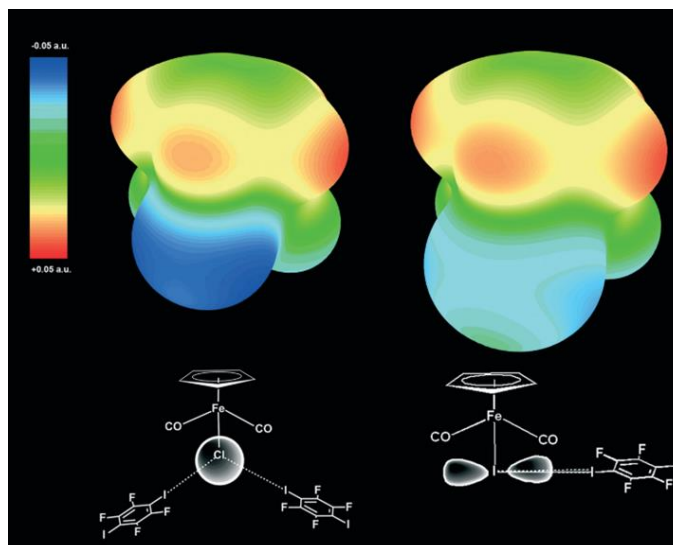
Slika 29. Kokristal kvadratnog kompleksa paladija(II) i molekule **ofib** u kojem su molekule povezane $I \cdots Br$ halogenskom vezom u cik cak lance (refkod YARMOV). Vodikovi atomi izostavljeni su radi preglednosti.

I. O. Koshevoy, P. T. Chou i suradnici koristili su kokristalizaciju s perhalogeniranim donorima halogenske veze kako bi poboljšali luminiscenciju ciklometalatih kompleksa platine koja na sebi ima koordiniran atom klora (slika 30) ili cijanidnu skupinu.^[161,162]



Slika 30. Kokristal kvadratnog kompleksa platine(II) i molekule **ipfb** gdje su molekule povezane halogenskom $I \cdots Cl$ vezom u diskretni kompleks (refkod NUQTIE)

U literaturi je opisan i rijedak primjer metaloorganskog kokristala u kojem je akceptor koordinacijski spoj nikla(II) koji na sebi ima vezane monodentatne ligande, četiri molekule 4-vinilpiridina i dva izotiocijanatna aniona koji ostvaruju halogensku vezu $I \cdots S$ s donorem halogenske veze **14tfib**.^[163] Y. V. Torubaev i suradnici napravili su seriju kokristala s kompleksom $CpFe(CO)_2X$ (Cp = ciklopentadien; X = Cl, Br, I) i molekulom **14tfib** kao donorem. Mapiranjem elektrostatskog potencijala na molekulu $CpFe(CO)_2I$ vidi se kako se nukleofilno područje na atomu joda nalazi u ekvatorijalnom pojasu koji je okomit na vezu $Fe-I$ te se ta dva maksimuma elektronske gustoće poklapaju s mjestima gdje je atom joda akceptora u kontaktu s atomima joda donora. S druge strane mapiranje elektrostatskog potencijala na molekuli $CpFe(CO)_2Cl$ pokazuje izotropnu raspodjelu elektronske gustoće na atomu klora što ukazuje da halogenska veza $I \cdots Cl-M$ ima veći udio elektrostatske prirode i da manje teži kutu od 90° od halogenske veze $I \cdots I-M$.^[59] (slika 31).

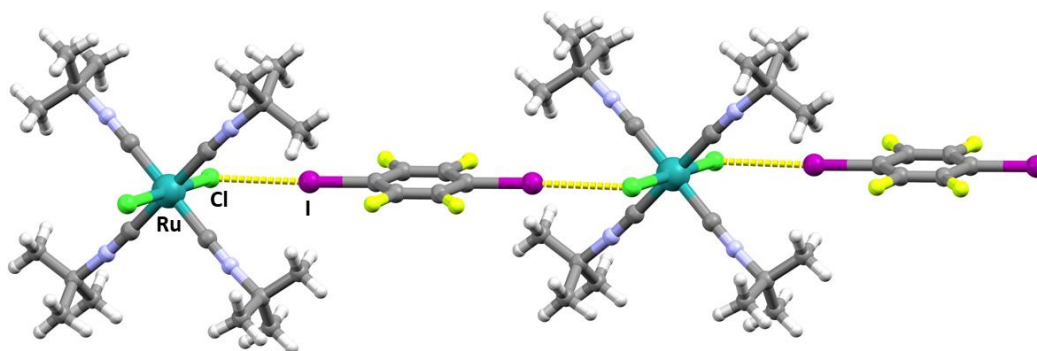


Slika 31. Elektrostatski potencijal mapiran na molekulu $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ i $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$. Slika preuzeta iz reference [59]

Isti autori pokazali su i da ako su na istom organometalnom spoju rutenija(II) kao akceptori halogenske veze dostupni atomi klora ili joda vezani na metalni centar i cijanidna skupina vezana na organski ligand doći će do stvaranja halogenske veze između halogenida vezanog na metalni centar i atoma joda donora halogenske veze.^[164]

Valja još istaknuti i dva primjera istraživanja u kojima su također pripremljeni organometalni spojevi sa sva tri halogenida te kokristalizirani s molekulom **14tfib** te uspoređeni s kokristalima organometalnih kompleksa i elementarnog joda. M. Haukka i suradnici pripremili su kokristale organometalnih spojeva $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ i I) i molekule **14tfib**.^[165] Kokristali $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2](\text{14tfib})_2$ i $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{Br}_2](\text{14tfib})_2$ su izomorfni te su organometalne jedinice povezane s donorom halogenske veze u cik-cak lance preko sintona $\text{Ru}-\text{X}\cdots\text{I}-\text{C}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Kod kokristala $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{I}_2](\text{14tfib})$ jedan jod koordiniran na metalni centar ima ulogu bifurkiranog akceptora halogenske veze te se na taj način povezuje s donorom u ravne lance. Uspoređujući seriju kokristala $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2](\text{14tfib})$ sa serijom $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2](\text{I}_2)$ ^[166] zaključili su kako su dvije halogenske veze $\text{X}\cdots\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) u kokristalima serije $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2](\text{14tfib})$ jednake dok u seriji $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2\text{X}_2](\text{I}_2)$ kontakt drugog atoma joda ovisi o jačini i prirodi halogenske veze koju prvi atoma joda ostvaruje s akceptorom. Na temelju tih zapažanja donor **14tfib** pokazao se kao pouzdanija poveznica istraživanih organometalnih jedinica. M. E. G. Mosquera i suradnici proveli su eksperimentalno i teorijsko istraživanje kokristalizacije organometalnog kompleksa $[\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_4\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) s molekulom **14tfib** (slika 32) te elementarnim jodom.^[167] Od svih očekivanih kombinacija u seriji jedino nije došlo do kokristalizacije $[\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_4\text{I}_2]$ i

14tfib. Izračunate energije vezanja pokazale su se manje za kokristale s jodom kao donorom, nego za kokristale s **14tfib** kao donorom. Također su eksperimentalna relativna skraćjenja halogenske veze $I \cdots X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) veća kod kokristala s jodom nego kod kokristala s **14tfib**. Analiza valne funkcije, koristeći molekularni elektrostatski potencijal mapiran na plohu elektronske gustoće i metodu kvantne teorije atoma u molekulama, pokazala je kako halogenska veza $X \cdots I$ u kokristalima s jodom ima veći udio kovalentne veze, dok je u kokristalima s **14tfib** gotovo u potpunosti elektrostatske prirode.



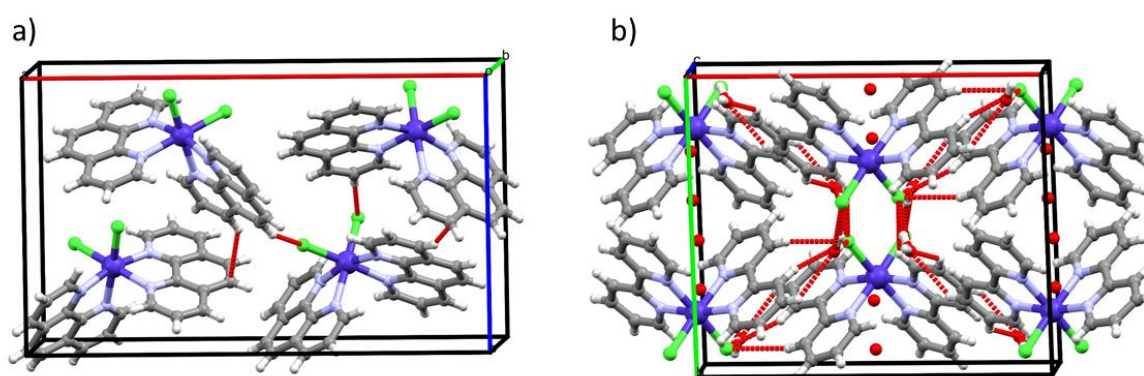
Slika 32. Kokristal oktaedarskog kompleksa rutenija(II) i molekule **14tfib** u kojem su molekule povezane halogenskom vezom $I \cdots \text{Cl}$ u lanac (refkod DUDVIK)

2.4. Koordinacijski spojevi kobalta(II)

Istraživanje koordinacijskih spojeva kobalta još od kraja 19. st. pokriva široko područje: od Wernerovih kompleksa, vitamina B12, do spojeva s terapijskim svojstvima. U koordinacijskim spojevima kobalt može imati oksidacijsko stanje +IV, +III ili +II. Koordinacijski spojevi s oksidacijskim stanjem +IV izrazito su rijetki i nestabilni, u oksidacijskom stanju +III kobalt uglavnom tvori oktaedarske komplekse, dok su u najstabilnijem oksidacijskom stanju +II spojevi najčešće oktaedarske i tetraedarske koordinacije. Elektronska konfiguracija valentne ljuske Co^{2+} iona je d^7 te oktaedarski kompleksi mogu biti u visokospinskom $t_{2g}^5 e_g^2$ ili niskospinskom stanju $t_{2g}^6 e_g^1$. Kation Co^{2+} u vodenim otopinama postoji kao heksaakvakobaltov(II) kation, a istu koordinaciju zauzimaju i molekule etanola u etanolnoj otopini.^[168]

Ukoliko se koordinacijske spojeve koristi u istraživanju gdje se oni trebaju ukomponirati u supramolekularnu arhitekturu važno je odabrati spoj stabilan u otopini i čvrstom stanju. Kako bi se pripremio stabilan koordinacijski spoj za tu svrhu uputno je koristiti kelatirajuće ligande. U strukturnoj bazi podataka pohranjene su 46 kristalne strukture koordinacijskih spojeva opće

formule CoCl_2L_2 gdje je L bidentatni ligand s *N,N*-koordinirajućim atomima. U tom skupu podataka nalazimo koordinacijske spojeve $\text{CoCl}_2\text{phen}_2$ i $\text{CoCl}_2\text{bpy}_2$ koji se odlikuju gore navedenim karakteristikama, a za potrebe ovog istraživanja uz njih odabrana su još dva spoja CoCl_2L_2 s *N,O*-koordinirajućim atomima u kojem su bidentatni ligandi L 2-benzoilpiridin i 2-acetilpiridin. Navedeni koordinacijski spojevi bili su i ranije predmet istraživanja. C. C. Su i S. M. Huang priredili su skupinu tetraedarskih i oktaedarskih halogenida Co^{2+} s 1,10-fenantrolinom (**phen**), 2,2'-bipiridinom (**bpy**), 2-acetilpiridinom i 2-benzoilpiridinom te ih okarakterizirali UV-Vis spektroskopijom i IR spektroskopijom.^[169] Koordinacijski spoj $\text{CoCl}_2\text{phen}_2$ bio je predmet još nekoliko istraživanja u kojima je jednom od polimorfa ovog spoja izmjerena magnetska susceptibilnost i UV-Vis spektar koji ukazuju da se radi o visokospinskoj elektronskoj konfiguraciji,^[170] a određeno je i nekoliko kristalnih struktura te sve pokazuju da se radi o *cis* izomeru spoja (slika 33a).^[171–173] Također je objavljena i kristalna struktura trihidrata spoja $\text{CoCl}_2\text{bpy}_2$ (slika 33b).^[174] M. Plytzanopoulos i suradnici priredili su oktaedarske koordinacijske spojeve halogenida metala prve prijelazne serije s bidentatnim ligandom 2-benzoilpiridinom te su mjerenjem magnetskog momenta kloridnog i bromidnog derivata pokazali da spojevi imaju visokospinsku elektronsku konfiguraciju, a IR spektri spojeva ukazuju da se radi o *cis*-izomerima spojeva.^[175]



Slika 33. Prikaz kristalnog pakiranja molekula u jediničnoj ćeliji koordinacijskog spoja: a) $\text{CoCl}_2\text{phen}_2$ (refkod MEQFOE01) i b) $\text{CoCl}_2\text{bpy}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (refkod UNOJEN)

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

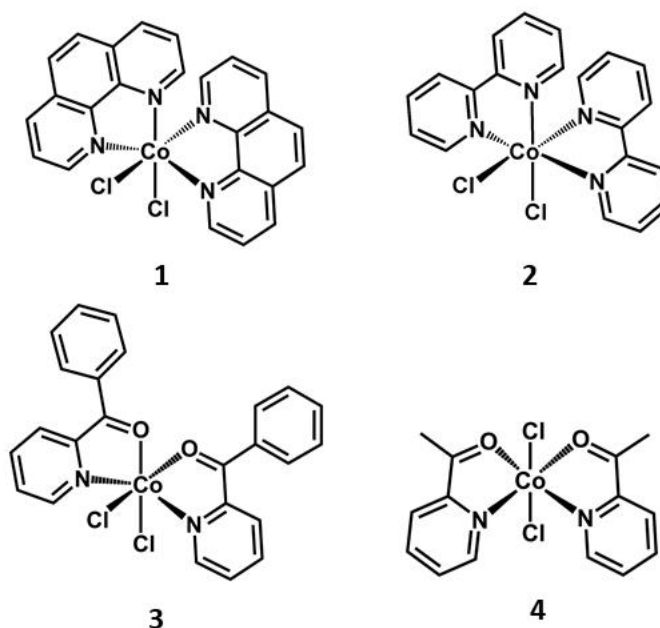
3.1.1. Koordinacijskih spojevi

Za sintezu koordinacijskih spojeva kobalta(II) (slika 34) korišteni su: kobaltov(II) klorid heksahidrat, 2,2'-bipiridin (**bpy**), 1,10-fenantrolin monohidrat (**phen**), 2-benzoilpiridin (**bzpy**) i 2-acetilpiridin (**acpy**).

Koordinacijski spoj bis(1,10-fenantrolin)dikloridokobalt(II) (**1**) pripremljen je otapanjem 375,1 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 625,0 mg **phen**· H_2O u 40 mL etanola te grijanjem otopine do vrenja uz povratno hladilo i miješanjem na magnetskoj miješalici tijekom 7 sati. Dobiveni spoj identificiran je usporedbom difraktograma pripremljenog spoja i difraktograma računatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pohranjene u strukturnoj bazi podataka CSD^[34] pod refkodom MEQFOE01. Ostali koordinacijski spojevi pripremljeni su mljevenjem odgovarajuće smjese reaktanata pomoću vibracijskog mlina Retsch MM200. Smjese reaktanata stavljene su u posudice za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istog materijala mase 1,39 g i promjera 7 mm te je dodana mala količina odgovarajuće tekućine. Posudice su vibrirale frekvencijom od 25 Hz. Za pripremu spoja bis(2,2'-bipiridin)dikloridokobalt(II) trihidrata (**2**· $3\text{H}_2\text{O}$) mljevena je smjesa 191,8 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 251,8 mg **bpy** uz dodatak 90 μL acetona u trajanju od 60 min. Dobiveni spoj identificiran je usporedbom difraktograma pripremljenog spoja i difraktograma računatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu pohranjene u strukturnoj bazi podataka CSD pod refkodom UNOJEN. Za pripremu spoja bis(2-benzoilpiridin)dikloridokobalt(II) (**3**) mljevena je smjesa 250,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 385,0 mg **bzpy** uz dodatak 50 μL acetonitrila u trajanju od 40 min. Za pripremu spoja bis(2-acetilpiridin)dikloridokobalt(II) (**4**) mljevena je smjesa 200,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 189,0 μL **acpy** u trajanju od 40 min.

Kako bi se identificirali spojevi **3** i **4** pripremljeni su odgovarajući jedinični kristali te su im određene molekulska i kristalna struktura iz podataka dobivenih eksperimentima difrakcije rentgenskog zračenja. Jedinični kristal spoja **3** pripremljen je na način da je 40,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

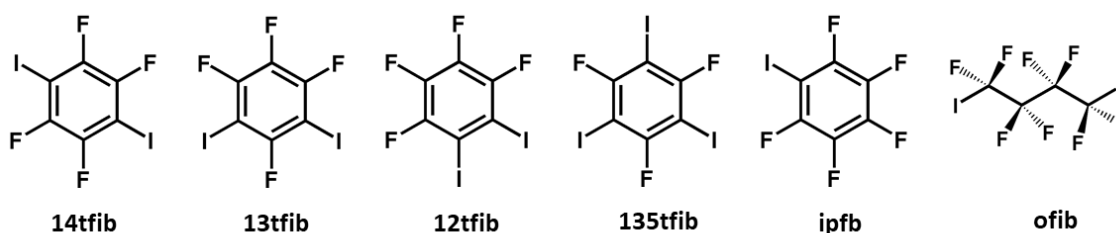
i 61,6 mg **bzpy** otopljeno u 0,7 mL etanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan. Jedinični kristal spoja **4** pripravljen je metodom difuzije tekuće faze. 45,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otopljeno je u 1,5 mL etanola te je otopina nadslojena s 0,25 mL čistog etanola, ta otopina nadslojena je otopinom koja je pripremljena otapanjem 46,2 mg **acpy** u 1,5 mL acetonitrila. Epruveta je začepljena i ostavljena dva dana na sobnoj temperaturi.



Slika 34. Molekulske strukture pripravljenih koordinacijskih spojeva prisutne u njihovim kristalnim strukturama

3.1.2. Donori halogenske veze

Za eksperimente kokristalizacije korišteni su u literaturnom pregledu već spomenuti donori halogenske veze: 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**135tfib**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i 1,4-dijodoktafluorbutan (**ofib**) (slika 35).



Slika 35. Molekulske strukture donora halogenske veze

3.2. Priprava kokristala

Mogućnost nastanka kokristala ispitivana je mehanokemijskim pokusima. Korištena su dva različita pristupa. Prvi pristup bio je sinteza kokristala mljevenjem odabranog kompleksa i donora halogenske veze, dok je drugi pristup bio sinteza u jednom koraku (engl. *one-pot synthesis*) gdje mljevenjem kobaltovog(II) klorida, odabranog liganda i donora u istom eksperimentu dolazi do nastanka kokristala željenog koordinacijskog spoja kobalta(II).

3.2.1. Mehanokemijski pokusi kokristalizacije

Mehanokemijska sinteza provedena je pomoću vibracijskog mlina Retsch MM200 s frekvencijom vibracije od 25 Hz. Smjesa reaktanata stavljena je u čelične posudice za mljevenje volumena 5 mL zajedno s dvije čelične kuglice mase 0,50 g i promjera 5 mm te odgovarajućom malom količinom tekućine (tablica 6 i 7).

Tablica 6. Pokusi mljevenja koordinacijskih spojeva s donorima halogenske veze u različitim stehiometrijskim omjerima

kompleks	donor	n (kompleks) : n (donor)	m (kompleks) / mg	m ili V (donor)	tekućina	V / μL	t / min
1	14tfib	1 : 1	55,0	45,1 mg	etanol	20	30
		1 : 1	38,5	31,5 mg	metanol	20	30
		1 : 1	38,5	31,5 mg	voda	20	60
		1 : 2	37,9	62,1 mg	etanol	20	30
		1 : 2	26,5	43,5 mg	metanol	20	30
		1 : 2	26,5	43,5 mg	voda	20	60
	13tfib	1 : 1	55,0	16,7 μL	etanol	10	30
		1 : 2	37,9	23,3 μL	etanol	10	30
	12tfib	1 : 1	55,0	45,1 mg	etanol	20	30
		1 : 2	37,9	62,1 mg	etanol	20	30
	135tfib	1 : 1	49,0	51,0 mg	etanol	20	30
		1 : 2	32,5	67,5 mg	etanol	20	30
		1 : 3	24,3	75,7 mg	etanol	20	30
	ipfb	1 : 2	45,5	24,7 μL	etanol	10	30
	ofib	1 : 1	51,9	19,4 μL	etanol	10	30
		1 : 2	35,1	26,2 μL	etanol	10	30
2·3H ₂ O	14tfib	1 : 1	55,3	44,8 mg	etanol	20	30
		1 : 2	38,2	61,8 mg	etanol	20	30
	13tfib	1 : 1	55,3	16,8 μL	etanol	10	30
		1 : 2	38,2	23,2 μL	etanol	10	30
	12tfib	1 : 1	55,3	44,8 mg	etanol	20	30
		1 : 2	38,2	61,8 mg	etanol	20	30
	135tfib	1 : 1	49,3	50,7 mg	etanol	20	30
		1 : 1	49,3	50,7 mg	etanol	50	10
		1 : 2	32,7	67,3 mg	etanol	20	30
		1 : 2	32,7	67,3 mg	etanol	50	10

		1 : 3	24,5	75,5 mg	etanol	20	30
		1 : 3	24,5	75,5 mg	etanol	50	10
	ipfb	1 : 2	45,8	24,6 μ L	etanol	10	30
	ofib	1 : 1	52,2	19,3 μ L	etanol	10	30
		1 : 2	35,4	26,1 μ L	etanol	10	30
	14tfib	1 : 1	55,3	44,8 mg	etanol	20	30
		1 : 2	38,2	61,8 mg	etanol	20	30
	13tfib	1 : 1	55,3	18,0 μ L	etanol	10	30
1 : 2		38,2	25,0 μ L	etanol	10	30	
12tfib	1 : 1	55,3	44,8 mg	etanol	20	30	
	1 : 2	38,2	61,8 mg	etanol	20	30	
135tfib	1 : 1	49,3	50,7 mg	etanol	20	30	
	1 : 2	32,7	67,3 mg	etanol	20	30	
ipfb	1 : 3	24,5	75,5 mg	etanol	20	30	
	1 : 2	45,8	26,0 μ L	etanol	10	30	
ofib	1 : 1	52,2	21,0 μ L	etanol	10	30	
	1 : 2	35,4	28,0 μ L	etanol	10	30	
3	14tfib	1 : 1	48,1	51,9 mg	etanol	20	20
		1 : 2	31,7	68,4 mg	etanol	20	20
	13tfib	1 : 1	48,1	20,5 μ L	etanol	10	20
		1 : 2	31,7	26,5 μ L	etanol	10	20
	12tfib	1 : 1	48,1	51,9 mg	etanol	20	20
		1 : 2	31,7	68,4 mg	etanol	20	20
	135tfib	1 : 1	42,2	57,8 mg	etanol	20	20
		1 : 1	42,2	57,8 mg	etanol	20	60
		1 : 2	26,7	73,3 mg	etanol	20	20
		1 : 2	26,7	73,3 mg	etanol	20	60
		1 : 3	19,6	80,4 mg	etanol	20	20
		1 : 3	19,6	80,4 mg	etanol	20	60
	ipfb	1 : 2	38,8	29,0 μ L	etanol	10	20
	ofib	1 : 1	45,1	23,5 μ L	etanol	10	20
		1 : 2	29,1	29,5 μ L	etanol	10	20
	4	14tfib	1 : 1	48,1	51,9 mg	etanol	20
1 : 2			31,7	68,4 mg	etanol	20	20
13tfib		1 : 1	48,1	20,5 μ L	etanol	10	20
		1 : 2	31,7	26,5 μ L	etanol	10	20
12tfib		1 : 1	48,1	51,9 mg	etanol	20	20
		1 : 2	31,7	68,4 mg	etanol	20	20
135tfib		1 : 1	42,2	57,8 mg	etanol	20	20
		1 : 1	42,2	57,8 mg	etanol	20	60
		1 : 2	26,7	73,3 mg	etanol	20	20
		1 : 2	26,7	73,3 mg	etanol	20	60
		1 : 3	19,6	80,4 mg	etanol	20	20
		1 : 3	19,6	80,4 mg	etanol	20	60
ipfb		1 : 2	38,8	29,0 μ L	etanol	10	20
ofib		1 : 1	45,1	23,5 μ L	etanol	10	20
		1 : 2	29,1	29,5 μ L	etanol	10	20

Tablica 7. Mehanokemijski pokusi provedeni u jednom koraku ($M = \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u različitim stehiometrijskim omjerima

m (M) / mg	ligand	donor	$n(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$: $n(\text{ligand})$: $n(\text{donor})$	m ili V (ligand)	m ili V (donor)	tekućina	$V / \mu\text{L}$	t / min
23,0	phen · H ₂ O	14tfib	1 : 2 : 1	38,3 mg	38,8 mg	etanol	20	60
16,5			1 : 2 : 2	27,6 mg	55,9 mg	etanol	20	60
23,0			1 : 2 : 1	38,3 mg	38,8 mg	metanol	20	60
16,5			1 : 2 : 2	27,6 mg	55,9 mg	metanol	20	60
23,0			1 : 2 : 1	38,3 mg	38,8 mg	voda	20	60
16,5			1 : 2 : 2	27,6 mg	55,9 mg	voda	20	60
23,0		13tfib	1 : 2 : 1	38,3 mg	15,5 μ L	etanol	10	60
16,5			1 : 2 : 2	27,6 mg	22,0 μ L	etanol	10	60
23,0		12tfib	1 : 2 : 1	38,3 mg	38,8 mg	etanol	20	60
16,5			1 : 2 : 2	27,6 mg	55,9 mg	etanol	20	60
20,8		135tfib	1 : 2 : 1	34,7 mg	44,6 mg	etanol	20	60
14,4			1 : 2 : 2	24,0 mg	61,6 mg	etanol	20	60
11,0			1 : 2 : 3	18,3 mg	70,7 mg	etanol	20	60

19,5		ipfb	1 : 2 : 2	32,4 mg	23,0 µL	etanol	10	60	
21,9		ofib	1 : 2 : 1	36,4 mg	18,0 µL	etanol	10	60	
15,4			1 : 2 : 2	25,7 mg	25,0 µL	etanol	10	60	
25,0	bpy	14tfib	1 : 2 : 1	32,8 mg	42,2 mg	etanol	20	60	
17,6			1 : 2 : 2	23,7 mg	59,4 mg	etanol	20	60	
25,0		13tfib	1 : 2 : 1	32,8 mg	17,0 µL	etanol	10	60	
17,6			1 : 2 : 2	23,7 mg	24,0 µL	etanol	10	60	
25,0		12tfib	1 : 2 : 1	32,8 mg	42,2 mg	etanol	20	60	
17,6			1 : 2 : 2	23,7 mg	59,4 mg	etanol	20	60	
22,4		135tfib	1 : 2 : 1	29,5 mg	48,1 mg	etanol	20	60	
15,2			1 : 2 : 2	20,0 mg	65,0 mg	etanol	20	60	
11,4			1 : 2 : 3	15,0 mg	73,5 mg	etanol	20	60	
20,9		ipfb	1 : 2 : 2	27,4 mg	23,4 µL	etanol	10	60	
23,7		ofib	1 : 2 : 1	31,1 mg	20,0 µL	etanol	10	60	
16,3			1 : 2 : 2	21,4 mg	25,2 µL	etanol	10	60	
23,7		bzpy	14tfib	1 : 2 : 1	36,4 mg	39,9 mg	etanol	20	60
23,7				1 : 2 : 1	36,4 mg	39,9 mg	etanol	40	10*
16,9				1 : 2 : 2	26,0 mg	57,1 mg	etanol	20	60
23,7	13tfib		1 : 2 : 1	36,4 mg	16,0 µL	etanol	10	60	
16,9			1 : 2 : 2	26,0 mg	22,5 µL	etanol	10	60	
23,7	12tfib		1 : 2 : 1	36,4 mg	39,9 mg	etanol	20	60	
16,9			1 : 2 : 2	26,0 mg	57,1 mg	etanol	20	60	
21,4	135tfib		1 : 2 : 1	32,9 mg	45,8 mg	etanol	20	60	
14,7			1 : 2 : 2	22,6 mg	62,8 mg	etanol	20	60	
11,2			1 : 2 : 3	17,2 mg	71,7 mg	etanol	20	60	
20,0	ipfb		1 : 2 : 2	30,7 mg	23,0 µL	etanol	10	60	
22,5	ofib		1 : 2 : 1	34,6 mg	18,0 µL	etanol	10	60	
15,7			1 : 2 : 2	24,2 mg	26,0 µL	etanol	10	60	
27,0	acpy		14tfib	1 : 2 : 1	25,4 µL	45,6 mg	etanol	10	60
18,5				1 : 2 : 2	17,5 µL	62,6 mg	etanol	10	60
27,0		13tfib	1 : 2 : 1	25,4 µL	17,1 µL	-	-	60	
18,5			1 : 2 : 2	17,5 µL	23,5 µL	-	-	60	
27,0		12tfib	1 : 2 : 1	25,4 µL	45,6 mg	etanol	10	60	
18,5			1 : 2 : 2	17,5 µL	62,6 mg	etanol	10	60	
24,0		135tfib	1 : 2 : 1	22,7 µL	51,5 mg	etanol	10	60	
15,9			1 : 2 : 2	15,0 µL	68,0 mg	etanol	10	60	
11,8			1 : 2 : 3	11,2 µL	76,1 mg	etanol	10	60	
22,8		ipfb	1 : 2 : 2	21,0 µ	25,0 µL	-	-	60	
25,5		ofib	1 : 2 : 1	24,0 µL	19,6 µL	-	-	60	
17,1			1 : 2 : 2	16,2 µL	26,4 µL	-	-	60	

*mljevenje provedeno u tarioniku

3.2.2. Praćenje mehanokemijskih pokusa *in situ* difrakcijom na praškastom uzorku

Eksperimenti praćenja tijekom reakcije *in situ* (tablica 8) provedeni su na sinkrotronu u Hamburgu (DESY), PETRA III, na radnoj stanici (engl. *beamline*) za difrakciju visokoenergetskog rentgenskog zračenja P02.1.^[107] U mehanokemijskoj sintezi korišteni su modificirani vibracijski mlin Retsch MM400 i prozirne posudice od pleksiglasa (poli(metilmetakrilata)) volumena 15 mL u koje je stavljena višekomponentna reakcijska smjesa,

odgovarajuća količina etanola (na način da prije početka mljevenja ne dolazi do miješanja reakcijske smjese i tekućine), te dvije čelične kuglice mase 1,38 g i promjera 7 mm. Frekvencija vibracija posudica bila je 25 Hz. Tijek reakcije praćen je svakih 10 sekundi difrakcijom nefokusiranog i kolimiranog snopa rentgenskog zračenja površine presjeka oko 1 mm², energije 60 keV ($\lambda = 0,20709 \text{ \AA}$ ili $0,20716 \text{ \AA}$) uz Perkin Elmer XRD 1621 dvodimenzijski detektor. Parametri udaljenosti uzorka od detektora, orijentacije i zakreta (engl. *tilting*) detektora kalibrirani su sa silicijem kao standardom pri ekvivalentnim eksperimentalnim uvjetima, programom Fit2D.^[176] Integriranje difrakcijskih slika *in situ* eksperimenata mehanokemijske sinteze provedeno je programom DIOPTAS.^[177]

Tablica 8. Uvjeti mehanokemijskih pokusa praćenih *in situ*

br.	smjesa	V (etanol) / μL	t / min
1	165,8 mg spoj 3 + 134,2 mg 14tfib	10	40
2	114,5 mg spoj 3 + 185,5 mg 14tfib	20	20
3	59,1 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 91,1 mg bzpy + 199,8 mg 14tfib	20	30
4	94,9 mg spoj 4 + 205,1 mg 12tfib	20	24

U svrhu dobivanja pojedinačnih difraktograma za direktne usporedbe signal pozadinskog zračenja je uklonjen primjenom Sonneveld-Visserovog algoritma^[178] u programu Powder3D.^[179] Dvodimenzijski prikazi promjene intenziteta signala u vremenu pri kutevima raspršenja 2θ od $0,3\text{--}8^\circ$ izrađeni su korištenjem skripte u programu Matlab.^[180] Za postupak Rietveldovog utočnjavanja^[181] korišten je program TOPAS V5.^[182] Pri opisu funkcije instrumentnog profila korišteni su difraktogrami silicija kao standarda uz ekvivalentne uvjete kao i pri provođenju eksperimenata *in situ* (frekvencija i ekspozicija). U opisu funkcije instrumentnog profila korišteni su parametri $Z/\cos^2\theta$ iz Gaussove komponente i $X \cdot \tan\theta$ iz Lorentzove komponente modificirane Thompson-Cox-Hastingsove pseudo-Voigtove funkcije. Parametri kristalne rešetke i mikrostrukture su za svaku fazu utočnjeni prema difraktogramu koji sadrži tu fazu u visokom udjelu, nakon čega su u postupku sekvencijalnog Rietveldovog utočnjavanja držani stalnim. Sekvencijalnim Rietveldovim utočnjavanjem određen je fazni sastav (u masenim udjelima) u ovisnosti o vremenu mljevenja, temeljem čega je izrađen grafički prikaz u programu Origin.^[183]

3.2.3. Priprava jediničnih kristala

U svrhu priprave jediničnih kristala za pokuse difrakcije rentgenskih zraka napravljeni su brojni pokusi kristalizacije iz otopine. Pokusi kristalizacija iz kojih su dobiveni jedinični kristali navedeni su u produžetku.

(1)(14tfib)

203,0 mg **14tfib** otopljeno je u 4 mL diklormetana i nadslojemo s 5,0 mL etanolne otopine u kojoj je otopljeno 30,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 50,0 mg **phen**. Epruveta je začepljena i otopina ostavljena da difundira na sobnoj temperaturi.

$[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$

30,0 mg spoja **1** i 68,7 mg **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL metanola te ostavljeno da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

$[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})$

20,0 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33,3 mg **phen** i 33,8 mg **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg etanola te ostavljeno da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(1)(13tfib)

40,0 mg spoja **1** i 23,0 μL **13tfib** otopljeno je u 6,0 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 4 : 1 te ostavljeno da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(12tfib)

40,0 mg spoja **1** i 32,8 mg **12tfib** otopljeno je u 2,5 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 4 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(135tfib)₃

20,0 mg spoja **1** i 64,4 mg **135tfib** otopljeno je u 7,0 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 6 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(ipfb)₂

40,0 mg spoja **1** i 50,5 μL **ipfb** otopljeno je u 3,0 mL metanola i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(1)(ofib)

80,0 mg spoja **1** i 33,0 μL **ofib** otopljeno je u 6,0 mL smjese kloroforma i metanola u volumnom omjeru 5 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(14tfib)

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 32,4 mg **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL vruće smjese etanola i diklormetana u volumnom omjeru 1 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(14tfib)(EtOH)

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 24,3 mg **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(13tfib)₂

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 13,0 μL **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(12tfib)

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 32,4 mg **12tfib** otopljeno je u 2,5 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(12tfib)₂

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 32,4 mg **12tfib** otopljeno je u 2,5 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(135tfib)(EtOH)

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 123,3 mg **135tfib** otopljeno je u 3,0 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(ipfb)₂

27,6 mg spoja **2**·3H₂O i 37,0 μL otopljeno je u 1,0 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(ofib)₂

40,0 mg spoja **2**·3H₂O i 30,0 μL **ofib** otopljeno je u 1,5 mL vruće smjese etanola i metanola u volumnom omjeru 2 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(cis-3)(14tfib)

10,0 mg CoCl₂·6H₂O, 15,4 mg **bzpy** i 33,8 mg **14tfib** otopljeni su u 0,5 mL etanola i otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan sat.

(cis-3)(14tfib)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 33,8 mg **14tfib** otopljeno je u 1,25 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 3 : 2 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi tri dana.

(trans-3)(14tfib)₂

40,0 mg CoCl₂·6H₂O, 61,6 mg **bzpy** i 67,6 mg **14tfib** otopljeno je u 2,5 mL smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 3 : 2 i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(cis-3)(13tfib)

40,0 mg CoCl₂·6H₂O, 61,6 mg **bzpy** i 25,5 μL **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL etanola i ostavljeno da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(trans-3)(13tfib)₂

40,0 mg CoCl₂·6H₂O, 61,6 mg **bzpy** i 25,5 μL **13tfib** otopljeno je u 0,75 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 2 : 1 i ostavljeno da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(cis-3)(12tfib)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 33,8 mg **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vruće smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 3 : 1 i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(trans-3)(12tfib)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 33,8 mg **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(trans-3)(135tfib)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 85,7 mg **135tfib** otopljeno je u 2,5 mL vrućeg etanola i otopina ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(cis-3)(ipfb)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 46 µL **ipfb** otopljeno je u 0,5 mL acetonitrila i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(trans-3)(ofib)

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 30,8 mg **bzpy** i 32,0 µL **ofib** otopljeno je u 0,75 mL smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 2 : 1 i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(cis-4)(14tfib)

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 19,5 µL **acpy** i 33,8 mg **14tfib** otopljeni su u 1,0 mL etanola i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

[Co(H₂O)₂(acpy)₂]Cl₂(14tfib)₂

27,0 mg CoCl₂·6H₂O, 26,0 µL **acpy** i 45,6 mg **14tfib** otopljeni su u 2,0 mL smjese etanola i 2,2,2-trifluoetanola u volumnom omjeru 4 : 1 i otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi tri dana.

(cis-4)(**13tfib**)₂

40,0 mg CoCl₂·6H₂O, 38,0 μL **acpy** i 25,5 μL **13tfib** otopljeni su u 2,0 mL etanola i otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(cis-4)(**12tfib**) i *(trans-4)*(**12tfib**)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O i 19,0 μL **acpy** otopljeni su u 0,7 mL smjese metanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 5 : 2. Druga otopina priređena je otapanjem 33,8 mg **12tfib** u 0,5 mL metanola te je sporo dokapana uz miješanje u prethodnu otopinu. Otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko sati. Na stijenci su narasli ljubičasti, pločasti kristali (*(cis-4)*(**12tfib**)), dok su na stijenci i na dnu izrasli žuti, pločasti kristali (*(trans-4)*(**12tfib**)₂).

(trans-4)(**12tfib**)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O i 19,0 μL **acpy** otopljeni su u 0,7 mL smjese metanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 5 : 2. Druga otopina je priređena otapanjem 33,8 mg **12tfib**-a u 0,5 mL metanola te je sporo dokapana uz miješanje u prethodnu otopinu. Otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko sati.

(cis-4)(**135tfib**)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 19,5 μL **acpy** i 85,7 mg **135tfib** otopljeni su u 2,5 mL vrućeg etanola i otopina je ostavljena da se hladi i isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(cis-4)(**ipfb**)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O i 19,0 μL **acpy** otopljeni su u 0,7 mL smjese metanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 5 : 2. Druga otopina je priređena otapanjem 56,0 μL **ipfb** u 0,5 mL metanola te je sporo dokapana uz miješanje u prethodnu otopinu. Otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko sati.

[Co(H₂O)₂(**acpy**)₂]Cl₂(**ofib**)₂

20,0 mg CoCl₂·6H₂O, 20,0 μL **acpy** i 155,0 μL **ofib** otopljeni su u 1,4 mL smjese metanola i 2,2,2-trifluoretanola u volumnom omjeru 5 : 2 i otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(14tfib)(bzpy)₂

26,2 mg 14tfib i 23,8 mg bzpy otopljeni su u 0,5 mL etanola i otopina je ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko sati.

3.3. Instrumentne metode

3.3.1. Termička istraživanja

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom Mettler Toledo TGA/SDTA 851e i Mettler-Toledo TGA-DSC 3+. Termička istraživanja provedena su u temperaturnom rasponu od 25 do 500 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min⁻¹ uz protok dušika od 150 mL min⁻¹. Uzorci su prije pokusa smrvljeni u sitan prah u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem na kojem su probušene tri rupe ili u otvorenu posudicu načinjenu od aluminijevog oksida. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,57 do 9,04 mg. Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program STARe Software 15.00.^[184]

3.3.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840 pri sobnoj temperaturi. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.^[185] Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah. Tako priređeni uzorak nanesen je na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu), tako da pokriva površinu $\approx 0,5 \text{ cm}^2$. Uzorak je poravnat pomoću predmetnog stakalca, kako bi površina nanesenog materijala bila što ravnija. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja je bila jakosti 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području 2θ od 3° do 40°. Korak pomicanja brojača bio je 0,03° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,3 s. Nakon snimanja načinjeno je odvajanje linije $K_{\alpha 2}$ iz difraktograma, te su difrakcijskim maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma načinjena je pomoću programa X'Pert Highscore Plus.^[186]

Podaci za rješavanje strukture kokristala (*trans-3*)(**14tfib**) prikupljeni su pri sobnoj temperaturi na transmisivskom rentgenskom difraktometru Stoe (STADI-P, STOE & CIE) koji je opremljen s tri detektora MYTHEN 1K (Dectris Ltd.) i monokromatorom Ge(111) Johann-tipa (STOE & CIE). Prilikom snimanja korišten je samo jedan detektor. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom i valnom duljinom izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,7093 \text{ \AA}$. Maksimumi su bilježeni u području 2θ od $1,7^\circ$ do $50,190^\circ$. Korak pomicanja brojača bio je $0,0075^\circ$. Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah i stavljen u staklenu kapilaru promjera 0,5 mm koja je za vrijeme snimanja rotirala kako bi se postigla bolja statistička raspodjela čestica. Indeksiranje kokristala (*trans-3*)(**14tfib**) provedeno je iterativnim postupkom dekompozicije singularne vrijednosti u programu TOPAS V5^[182], što je pokazalo da se radi o triklinskoj prostornoj grupi s parametrima ćelije prikazanim u tablici D4 u dodatku. Profil difrakcijskog maksimuma određen je Pawleyevim utočnjavanjem koristeći pristup s osnovnim parametrima koji je implementiran u TOPAS-u. Pozadinsko zračenje je modelirano pomoću Chebychevljeva polinoma 11 stupnja. Kristalna struktura je određena koristeći globalnu optimizacijsku metodu simuliranog kaljenja. Za vrijeme procesa *ab initio* rješavanja strukture i za konsekvantno Rietveldovo utočnjavanje korištena su tri kruta tijela u notaciji Z-matrice s idealiziranom duljinom veze i kutevima iz kristalne strukture srodnog spoja kako slijedi: **bzpy** je razdvojen u dva kruta tijela s fenilnom i 2-piridilketonskom podjedinicom koristeći ograničenje duljine između dva kruta tijela od $1,5 \text{ \AA}$ (C9 – C10), **14tfib** je opisan kao kruto tijelo u notaciji Z-matrice koje uključuje tzv. „dummy“ atom stavljen na centar inverzije (0, 0, 0) koji je u centru aromatskog prstena. U konačnom Rietveldovom utočnjavanju pozadinsko zračenje, parametri ćelije, mikrostruktura tj. veličina kristalita (Gaussova funkcija), mikronaprezanje (Gaussova i Lorentzove funkcije) i većina translacija i rotacija krutih tijela utočnjavani su bez ikakvih ograničenja. Samo je translacijska komponenta **14tfib** ograničena kako bi centar inverzije bio u centru molekule.

3.3.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu

Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na Xcalibur 3 Kappa CCD, četverokružni difraktometar tvrtke Oxford Diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja upravljan je programskim paketom CrysAlis CCD 171.34.^[187] Jedinične ćelije određivane su programskim

paketom CrysAlis RED 171.34^[188] na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određene jedinične ćelije, a uz pomoć programskog paketa CrysAlis RED 171.38.43 optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Sakupljeni podatci obrađeni su programskim paketom CrysAlisPro 171.38.43. Strukture su rješavane metodom dualnog prostora kristalografskim programom SHELXT^[189], a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.^[190] Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 2014.1.^[191] Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program Mercury 2020.1.^[192] Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom programa Mercury 2020.1.

3.4. Kvantno-kemijski računi

Kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) na izoliranim *cis* i *trans* izomerima CoCl_2L_2 (L = **phen**, **bpy**, **bzpy** i **acpy**) provedeni su programom Gaussian 16 (B.01)^[193] Pri tomu su geometrijske optimizacije obaju izomera provedene na razini teorije PBE/6-311G(d,p)^[194], i to u dubletnom (niskospinskom) i kvartetnom (visokospinskom) elektronskom stanju. Korišteni kriteriji konvergencije su: najveća komponenta sile $\leq 4,5 \cdot 10^{-4}$ a.u.; norma sile po atomu $\leq 3,0 \cdot 10^{-4}$ a.u.; najveća komponenta geometrijskog pomaka $\leq 1,8 \cdot 10^{-3}$ a.u.; norma pomaka po atomu $\leq 1,2 \cdot 10^{-3}$ a.u.

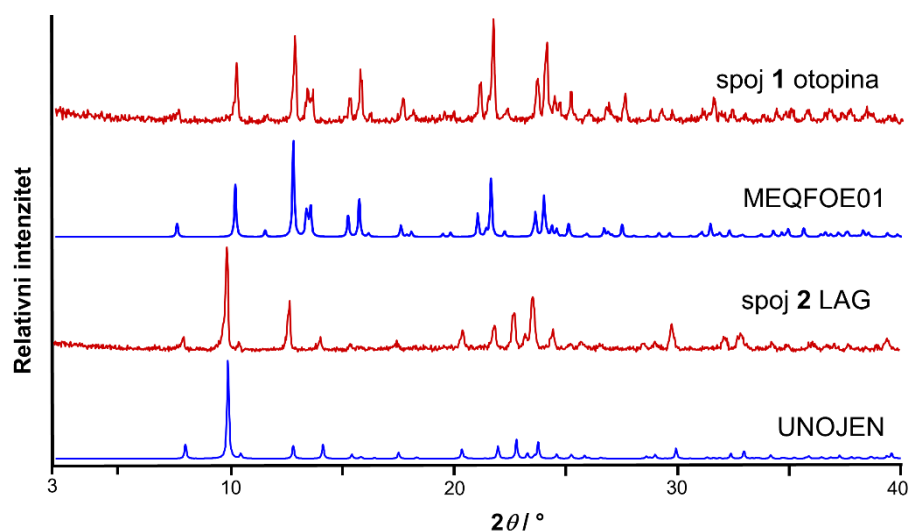
DFT izračuni na periodičkim sustavima provedeni su programom CASTEP 19 koji koristi formalizam ravnih valova.^[195] Strukture dobivene iz podataka sakupljenih difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu i pohranjene u CIF datoteci prebačene su u CASTEP ulaznu datoteku koristeći program cif2cell.^[196] Geometrije kristalnih struktura optimizirane su koristeći PBE funkcional,^[194] kombiniran s korekcijom na disperziju više tijela (MBD*^[197-199]). Izračuni su provedeni u spin-polariziranom načinu kako bi se uzeli u obzir spinski magnetski momenti kationa Co^{2+} . Tijekom optimizacije i parametri jedinične ćelije i atomske koordinate bili su slobodni, do na simetrijska ograničenja prostorne grupe. Osnovni skup ravnih valova odrezan je na 800 eV te su ultramekani pseudopotencijali korišteni za opis elektronske gustoće u blizini atomskih jezgara. Prva elektronska Brillouinova zona uzorkovana je Monkhorst-Packovom mrežom *k*-točaka gustoće $0,05 \text{ \AA}^{-1}$. U optimizaciji su korišteni sljedeći konvergenijski kriteriji: maksimalna promjena energije $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ eV/atom, najveća komponenta sile $\leq 0,05 \text{ eV \AA}^{-1}$, najveća komponenta geometrijskog pomaka $\leq 10^{-3} \text{ \AA}$ i najveća komponenta tenzora stresa $\leq 0,1 \text{ GPa}$.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava koordinacijskih spojeva

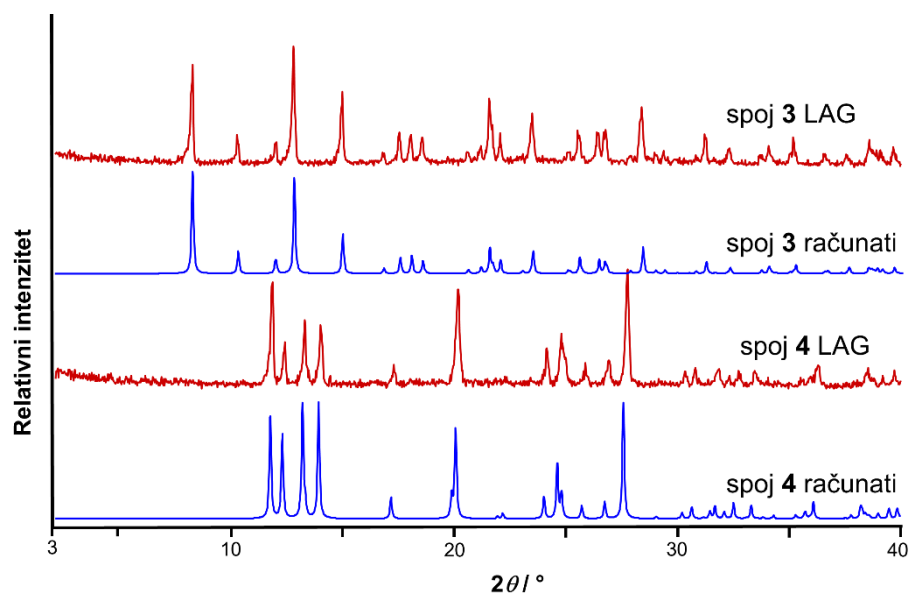
U ovom radu kao akceptori halogenske veze odabrani su koordinacijski spojevi opće formule CoCl_2L_2 gdje su ligandi (L) molekule **phen**, **bpy**, **bzpy** ili **acpy** (slika 34 i 38).

Za potrebe ovog istraživanja spoj **1** pripremljen je grijanjem otopine reaktanata uz povrat otapala te je usporedbom difraktograma praha pripremljenog spoja i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka za strukturu MEQFOE01 iz strukturne baze podataka CSD^[34] utvrđeno da se radi o istom spoju (slika 36). Spoj **2**·3H₂O pripremljen je mehanokemijskom sintezom te je usporedbom difraktograma praha pripremljenog spoja i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka za strukturu UNOJEN iz strukturne baze podataka CSD utvrđeno da se radi o istom spoju (slika 36).



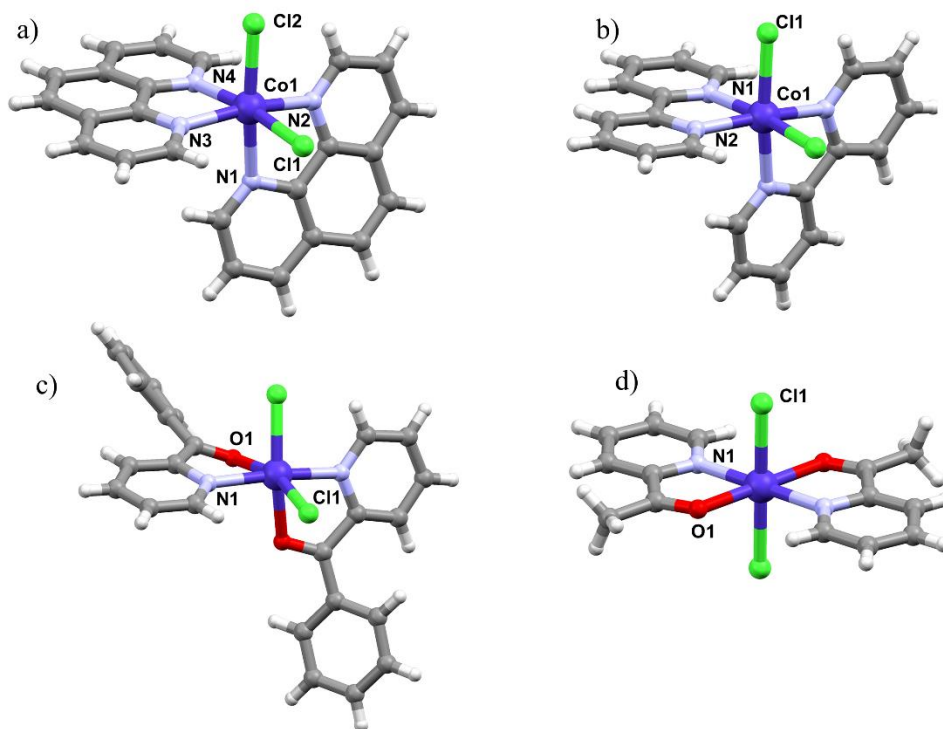
Slika 36. Usporedba difraktograma pripremljenih spojeva **1** i **2** s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura pohranjenih u strukturnoj bazi podataka

Molekulske i kristalne strukture spojeva **3** i **4** određene su eksperimentima difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu (dodatak, slika D62 i D63). Veća količina oba spoja potrebna za pokuse kokristalizacije priređena je mehanokemijskom sintezom. Usporedbom difraktograma praha mehanokemijski pripremljenih spojeva i računatih difraktograma na temelju strukturnih podataka za strukture spojeva **3** i **4** utvrđeno je dobro slaganje što je bilo dovoljno za njihovu identifikaciju (slika 37).



Slika 37. Usporedba difraktograma pripremljenih spojeva **3** i **4** s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura određenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Molekule četiriju korištenih koordinacijskih spojeva (slika 38) oktaedarske su geometrije. Centralni atom kobalta u spojevima **1** i **2** koordiniran je s 4 atoma dušika i 2 atoma klora, a u spojevima **3** i **4** s 2 atoma kisika, 2 atoma dušika i 2 atoma klora. Kod spojeva **1**, **2** i **3** atomi klora su u položaju *cis*, dok se kod spoja **4** nalaze u položaju *trans*. Odabrani geometrijski parametri koordinacijskih spojeva prikazani su u tablici 9.



Slika 38. Molekulske strukture koordinacijskih spojeva u kristalnoj strukturi spoja: a) 1, b) 2, c) 3 i d) 4

Tablica 9. Odabrani geometrijski parametri korištenih koordinacijskih spojeva

spoj	$d(\text{Co1}-\text{Cl1})/\text{Å}$ $d(\text{Co1}-\text{Cl2})/\text{Å}$	$d(\text{Co1}-\text{N1})/\text{Å}$ $d(\text{Co1}-\text{N2})/\text{Å}$ $d(\text{Co1}-\text{N3}/\text{O1})/\text{Å}$ $d(\text{Co1}-\text{N4})/\text{Å}$	$\theta(\text{Cl1}-\text{Co1}-\text{Cl1}/\text{Cl2})/^\circ$	$\theta(\text{N1}-\text{Co1}-\text{N2})/^\circ$ $\theta(\text{N3}-\text{Co1}-\text{N4})/^\circ$ $\theta(\text{N1}-\text{Co1}-\text{O1})/^\circ$
1	2,435 2,393	2,204 2,161 2,140 2,170	96,66	76,50 77,17
2	2,430	2,152 2,131	92,22	76,59
3	2,371	2,120 2,211	108,60	74,51
4	2,413	2,107 2,153	180,00	76,44

Kako bi se utvrdile relativne energije *cis*- i *trans*- izomera koordinacijskih spojeva te njihova elektronska konfiguracija provedeni su kvantno-kemijski izračuni. Rezultati izračuna (tablica 10, tablica D1) pokazali su da su u plinskoj fazi niskospinske konfiguracije kompleksa stabilnije od visokospinskih. Također u većini je slučajeva *cis*- izomer stabilniji od *trans*- izomera. Iznimka je niskospinski kompleks **3** gdje je *trans*- izomer stabilniji od *cis*- izomera za 12,74 kJ/mol. Uočljivo je kako je energetska razlika između *cis*- i *trans*- izomera za komplekse **3** i **4** znatno manja nego za komplekse **1** i **2** što se vjerojatno može objasniti destabilizacijom nastalom zbog steričkih smetnji između liganada u *trans*- izomerima koordinacijskih spojeva **1** i **2**. Usporedbom optimiziranih geometrija kompleksa s eksperimentalno određenim geometrijama kompleksa u kristalnim strukturama moglo bi se zaključiti da su kompleksi u čvrstom stanju visokospinske konfiguracije.

Tablica 10. Izračuni energija izomerizacije i elektronskih prijelaza spojeva **1**, **2**, **3** i **4**

	Koordinacijski spojevi			
	1	2	3	4
energija <i>trans</i> → <i>cis</i> izomerizacije visokospinskog stanja / kJ mol ⁻¹	-35,54	-32,22	-8,20	-9,43
energija <i>trans</i> → <i>cis</i> izomerizacije niskospinskog stanja / kJ mol ⁻¹	-34,83	-26,79	12,74	-6,27
energija elektronskog prijelaza iz visokospinskog u niskospinsko stanje za <i>cis</i> - izomer / kJ mol ⁻¹	9,42	20,20	28,01	17,40
energija elektronskog prijelaza iz visokospinskog u niskospinsko stanje za <i>trans</i> - izomer / kJ mol ⁻¹	10,13	25,63	48,94	20,56

4.2. Priprava kokristala

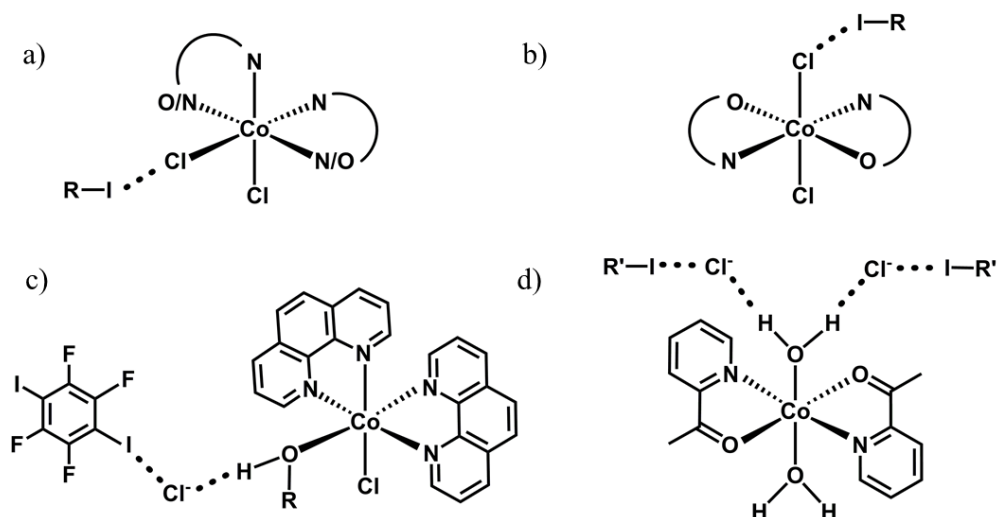
Mogućnost kokristalizacije koordinacijskih spojeva kao akceptora halogenske veze i organskih donora halogenske veze ispitivana je pokusima tekućinom potpomognutog mljevenja. Pokusima mljevenja pristupilo se na dva načina. U prvom pristupu mljeveni su odabrani koordinacijski spoj i donor halogenske veze, dok je kod drugog pristupa korištena sinteza u jednom koraku (engl. *one-pot synthesis*) gdje mljevenjem kobaltovog(II) klorida, odabranog liganda i donora u istom pokusu dolazi do formiranja koordinacijskih i međumolekulskih veza. Praškasti produkti dobiveni mljevenjem podvrgnuti su difrakciji rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku te su njihovi difraktogrami uspoređeni s difraktogramima reaktanata kako bi se utvrdilo je li došlo do nastajanja novog produkta te ukoliko je došlo do reakcije, jesu li reaktanti reagirali u željenom stehiometrijskom omjeru. Metoda LAG pokazala se iznimno

uspješnom za sintezu ciljanih spojeva. Mljevenjem su priređene 42 nove kristalne faze (tablica 11, 12 i 13, dodatak slike D9-D63).

Kako bi se utvrdila molekulska i kristalna struktura novodobivenih kristalnih faza pristupilo se pripravi jediničnih kristala iz otopine. S obzirom na razlike u topljivosti pojedinih komponenata ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ligand i donor halogenske veze) kristalizacija je u pojedinim slučajevima predstavljala izazov. U brojnim pokušajima dobivanja jediničnih kristala iz otopine korištena su različita otapala i smjese otapala, različite polazne tvari i dvije kristalizacijske metode. Za 34 spoja (30 kokristala i 4 soli) priređeni su jedinični kristali kojima je metodom difrakcije rentgenskih zraka određena molekulska i kristalna struktura (dodatak, tablica D3, slike (D63-D100), a za jedan kokristal kojem nije bilo moguće prirediti jedinični kristal molekulska i kristalna struktura određena je iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku (slika D83). Zanimljivo je istaknuti kako se kod kokristala koordinacijskih spojeva **1** i **2** u svih 14 kokristala kojima je određena kristalna struktura klorovi atomi nalaze u položaju *cis* (slika 39a), dok je u kristalnim strukturama kokristala spojeva **3** i **4** utvrđeno postojanje klorovih atoma i u položaju *cis* i u položaju *trans* (slika 39b). Kokristali soli dobiveni su u sustavima spoja **1** i **14tfib** (slika 39c), spoja **4** i **14tfib** te spoja **4** i **ofib** (slika 39d) te u njihovim strukturama donor halogenske veze tvori lance povezujući se s kloridnim anionom halogenskom vezom $\text{I} \cdots \text{Cl}^-$. Pripravljene spojevi također su okarakterizirani termogravimetrijskom analizom (dodatak, tablica D5, slike D102-D135).

Tablica 11. Kratki pregled ishoda mehanokemijske sinteze i sinteze iz otopine (broj pluseva označava broj različitih faza dobivenih pokusima mljevenja odnosno pokusima iz otopine)

		14tfib	13tfib	12tfib	135tfib	ipfb	ofib
1	mljev.	+++	+++	+	+	+	+++
	otop.	+++	+	+	+	+	+
2	mljev.	+++	+	++	+++	+	+
	otop.	++	+	++	+	+	+
3	mljev.	++++	++	++	+	++	++
	otop.	+++	++	++	+	+	+
4	mljev.	++	+	+		+	+
	otop.	++	+	++	+	+	+



Slika 39. Shematski prikaz a) kokristala u kojem je prisutan *cis*-izomer metaloorganske jedinice (lukovi predstavljaju ligande **phen**, **bpy**, **bzpy** ili **acpy**; RI = XB donor), b) kokristala u kojem je prisutan *trans*-izomer metaloorganske jedinice (lukovi predstavljaju ligande **bzpy** ili **acpy**; RI = XB donor), c) kokristala soli [CoCl(**phen**)₂(ROH)]Cl(**14tfib**) (R = CH₃ ili C₂H₅) i d) kokristala soli [Co(H₂O)₂(**acpy**)₂]Cl₂(R'I)₂ (R'I = **14tfib** ili **ofib**)

Tablica 12. Ishodi pokusa mljevenja kompleksa 1–4 i donora halogenske veze

kompleks	donor	<i>n</i> (kompleks) : <i>n</i> (donor)	tekućina	V/μL	t/min	ishod
1	14tfib	1 : 1	etanol	20	30	[CoCl(EtOH)phen ₂]Cl(14tfib)
		1 : 1	metanol	20	30	[CoCl(MeOH)phen ₂](14tfib)(MeOH)
		1 : 1	voda	20	30	(1)(14tfib)
		1 : 2	etanol	20	30	[CoCl(EtOH)phen ₂]Cl(14tfib) + 14tfib
		1 : 2	metanol	20	30	[CoCl(MeOH)phen ₂](14tfib)(MeOH) + 14tfib
		1 : 2	voda	20	30	(1)(14tfib) + 14tfib
	13tfib	1 : 1	etanol	10	30	(1)(13tfib)
		1 : 2	etanol	10	30	nepoznata faza I
	12tfib	1 : 1	etanol	20	30	(1)(12tfib)
		1 : 2	etanol	20	30	(1)(12tfib) + 12tfib
	135tfib	1 : 1	etanol	20	30	(1)(135tfib) ₃ + 1
		1 : 2	etanol	20	30	(1)(135tfib) ₃
		1 : 3	etanol	20	30	(1)(135tfib) ₃
	ipfb	1 : 2	etanol	10	30	(1)(ipfb) ₂
ofib	1 : 1	etanol	10	30	(1)(ofib)	
	1 : 2	etanol	10	30	nepoznata faza II	
2	14tfib	1 : 1	etanol	20	30	(2)(14tfib)
		1 : 2	etanol	20	30	nepoznata faza III
	13tfib	1 : 1	etanol	10	30	(2)(13tfib) ₂ + 2
		1 : 2	etanol	10	30	(2)(13tfib) ₂
	12tfib	1 : 1	etanol	20	30	(2)(12tfib)

	135tfib	1 : 2	etanol	20	30	(2)(12tfib)₂
		1 : 1	etanol	20	30	amorfno
		1 : 1	etanol	50	10	(2)(135tfib)(EtOH)
		1 : 2	etanol	20	30	nepoznata faza IV + 135tfib
		1 : 2	etanol	50	10	(2)(135tfib)(EtOH) + 135tfib
		1 : 3	etanol	20	30	nepoznata faza IV + 135tfib
		1 : 3	etanol	50	10	(2)(135tfib)(EtOH) + 135tfib
	ipfb	1 : 2	etanol	10	30	(2)(ipfb)₂
	ofib	1 : 1	etanol	10	30	(2)(ofib)₂ + 2
1 : 2		etanol	10	30	(2)(ofib)₂	
3	14tfib	1 : 1	etanol	20	30	<i>(cis-3)</i> (14tfib)₂ + <i>(cis-3)</i> [†]
		1 : 2	etanol	20	30	<i>(cis-3)</i> (14tfib)₂ [†]
	13tfib	1 : 1	etanol	10	30	<i>(trans-3)</i> (13tfib)₂ + <i>(cis-3)</i>
		1 : 2	etanol	10	30	<i>(trans-3)</i> (13tfib)₂
	12tfib	1 : 1	etanol	20	30	<i>(trans-3)</i> (12tfib)₂ + <i>(cis-3)</i>
		1 : 2	etanol	20	30	<i>(cis-3)</i> (12tfib)₂
	135tfib	1 : 1	etanol	20	30	<i>(trans-3)</i> (135tfib)₂ + <i>(cis-3)</i>
		1 : 2	etanol	20	30	<i>(trans-3)</i> (135tfib)₂
		1 : 3	etanol	20	30	<i>(trans-3)</i> (135tfib)₂ + 135tfib
	ipfb	1 : 2	etanol	10	30	<i>(cis-3)</i> (ipfb)₂
ofib	1 : 1	etanol	10	30	<i>(cis-3)</i>	
	1 : 2	etanol	10	30	<i>(cis-3)</i> + tragovi nepoznate faze V	
4	14tfib	1 : 1	etanol	20	20	<i>(cis-4)</i> (14tfib)
		1 : 2	etanol	20	20	<i>(cis-4)</i> (14tfib)
	13tfib	1 : 1	etanol	10	20	<i>(cis-4)</i> (13tfib)₂ + <i>(trans-4)</i>
		1 : 2	etanol	10	20	<i>(cis-4)</i> (13tfib)₂
	12tfib	1 : 1	etanol	20	20	<i>(trans-4)</i> (12tfib)₂ + <i>(trans-4)</i>
		1 : 2	etanol	20	20	<i>(trans-4)</i> (12tfib)₂
	135tfib	1 : 1	etanol	20	20	<i>(trans-4)</i> + 135tfib
		1 : 2	etanol	20	20	<i>(trans-4)</i> + 135tfib
		1 : 3	etanol	20	20	135tfib
	ipfb	1 : 2	etanol	10	20	<i>(cis-4)</i> (ipfb)₂
	ofib	1 : 1	etanol	10	20	(Co(H₂O)₂acpy₂)Cl₂(ofib)₂ + <i>(trans-4)</i>
1 : 2		etanol	10	20	(Co(H₂O)₂acpy₂)Cl₂(ofib)₂	

[†] Ova reakcija provedena je u kugličnom mlinu kako je opisano u eksperimentalnim podacima (str. 43) nije reproducibilna. U ponovljenim pokusima dolazilo je do nastajanja kokristala *(trans-3)***(14tfib)₂**. Kokristal *(cis-3)***(14tfib)₂** se ponovno mogao pripremiti ukoliko se reakcija provodi u tarioniku, ali je u tom slučaju produkt slabije kristalan.

Tablica 13. Ishodi eksperimenata mljevenja u jednom koraku

CoCl ₂ ·6H ₂ O	ligand	donor	$n(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{ligand}) : n(\text{donor})$	tekućina	V / μL	t / min	ishod	
phen · H ₂ O	14tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	[CoCl(phen ₂ EtOH)]Cl (14tfib)		
			metanol	20	60	[CoCl(phen ₂ MeOH)]Cl (14tfib)(MeOH)		
			voda	20	60	14tfib		
			etanol	20	60	[CoCl(phen ₂ EtOH)]Cl (14tfib) + 14tfib		
			metanol	20	60	[CoCl(phen ₂ MeOH)]Cl (14tfib)(MeOH) + 14tfib		
			voda	20	60	14tfib		
		13tfib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	(1)(13tfib) + nepoznata faza VI	
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	nepoznata faza VI	
		12tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	(1)(12tfib)	
			1 : 2 : 2	etanol	20	60	(1)(12tfib) + 12tfib	
		135tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	(1)(135tfib) ₃ + [CoCl(phen ₂ H ₂ O)]Cl (H ₂ O) _{1,5}	
				etanol	20	60	(1)(135tfib) ₃	
				etanol	20	60	(1)(135tfib) ₃	
		ipfb	1 : 2 : 2	etanol	10	60	(1)(ipfb) ₂	
		ofib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	nepoznata faza VII + [CoCl(phen ₂ H ₂ O)]Cl(H ₂ O) _{1,5}	
				etanol	10	60	nepoznata faza VII	
		bpy	14tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	nepoznata faza III + UNOJEN
				1 : 2 : 2	etanol	20	60	nepoznata faza III
	13tfib		1 : 2 : 1	etanol	10	60	(2)(13tfib) ₂ + 2·3H ₂ O	
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	(2)(13tfib) ₂	
	12tfib		1 : 2 : 1	etanol	20	60	(2)(12tfib) ₂ + 2·3H ₂ O	
1 : 2 : 2			etanol	20	60	(2)(12tfib) ₂		
135tfib	1 : 2 : 1		etanol	20	60	nepoznata faza VIII + 2·3H ₂ O		
			etanol	20	60	nepoznata faza VIII + 135tfib		
			etanol	20	60	nepoznata faza VIII + 135tfib		
ipfb	1 : 2 : 2		etanol	10	60	(2)(ipfb) ₂		
ofib	1 : 2 : 1		etanol	10	60	(2)(ofib) ₂		
			etanol	10	60	(2)(ofib) ₂		
bzpy	14tfib		1 : 2 : 1	etanol	20	60	(trans-3)(14tfib)	
			1 : 2 : 1	etanol	40	10*	(cis-3)(14tfib)	
			1 : 2 : 2	etanol	20	60	(trans-3)(14tfib) ₂	
	13tfib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	(cis-3)(13tfib)		
		1 : 2 : 2	etanol	10	60	(trans-3)(13tfib) ₂		
	12tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	(cis-3)(12tfib) ₂ + (cis-3)		
		1 : 2 : 2	etanol	20	60	(cis-3)(12tfib) ₂		

		135tfib	1 : 2 : 1	etanol	20	60	$(trans-3)(135tfib)_2 + (cis-3)$
			1 : 2 : 2	etanol	20	60	$(trans-3)(135tfib)_2$
			1 : 2 : 3	etanol	20	60	$(trans-3)(135tfib)_2 + 135tfib$
		ipfb	1 : 2 : 2	etanol	10	60	nepoznata faza IX
		ofib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	nepoznata faza X
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	nepoznata faza X
	acpy	14tfib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	$(Co(H_2O)_2acpy_2)Cl_2 (14tfib)_2 + (trans-4)$
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	$(Co(H_2O)_2acpy_2)Cl_2 (14tfib)_2$
		13tfib	1 : 2 : 1	-	-	60	$(cis-4)(13tfib)_2 + (trans-4)$
			1 : 2 : 2	-	-	60	$(cis-4)(13tfib)_2$
		12tfib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	$(trans-4)(12tfib)_2 + (trans-4)$
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	$(trans-4)(12tfib)_2$
		135tfib	1 : 2 : 1	etanol	10	60	$(trans-4) + 135tfib$
			1 : 2 : 2	etanol	10	60	$(trans-4) + 135tfib$
			1 : 2 : 3	etanol	10	60	$(trans-4) + 135tfib$
		ipfb	1 : 2 : 2	-	-	60	$(cis-4)(ipfb)_2$
		ofib	1 : 2 : 1	-	-	60	$[Co(H_2O)_2acpy_2]Cl_2 (ofib)_2 + (trans-4)$
			1 : 2 : 2	-	-	60	$[Co(H_2O)_2acpy_2]Cl_2 (ofib)_2$

4.3. Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kokristala

U strukturama pripremljenih kokristala različite supramolekulske arhitekture nastale povezivanjem molekula halogenskim vezama su: diskretni supramolekulski kompleksi (0D), lanci (1D) te mreže (2D i 3D). U kokristalima spojeva **1** i **2** klorovi atomi metaloorganske jedinice nalaze se isključivo u položaju *cis*, dok među kokristalima spojeva **3** i **4** ima primjera i s *trans* rasporedom klorovih atoma. Također, osim različitih izomera, među strukturama nalazimo i primjere stehiomorfa, kokristala koji se sastoje od istih komponenata, ali u različitim stehiometrijskim omjerima.^[200,201]

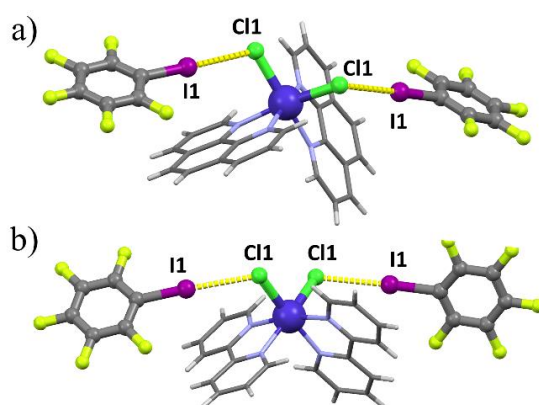
4.3.1. Diskretni supramolekulski kompleksi, lanci i mreže povezane halogenskom vezom u kristalnim strukturama kokristala spojeva **1** i **2**

Kokristalizacijom spojeva **1** i **2** s perhalogeniranim donorima halogenske veze dobiveno je 14 kokristala. Od toga broja u strukturama pet kokristala molekule se povezuju halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse, u strukturama sedam kokristala povezuju se u lance, a u po jednom kokristalu povezuju se u 2D i 3D mreže. Među ovdje opisanim

strukturama nalaze se dvije strukture solvata kokristala, $(2)(14\text{tfib})(\text{EtOH})$ i $(2)(135\text{tfib})(\text{EtOH})$ te dvije strukture stehiomorfa, $(2)(12\text{tfib})$ i $(2)(12\text{tfib})_2$. Geometrijski parametri halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ostvarenih u kokristalima spojeva **1** i **2** nalaze su u tablici 14 na kraju ovog poglavlja.

A) Diskretni supramolekulski kompleksi

U strukturama kokristala $(1)(\text{ipfb})_2$, $(2)(\text{ipfb})_2$, $(1)(12\text{tfib})$, $(2)(12\text{tfib})_2$ i $(2)(14\text{tfib})$ molekule se povezuju halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse. Kokristalizacija monotopičnog donora halogenske veze **ipfb** i spojeva **1** i **2** očekivano je rezultirala kokristalima $(1)(\text{ipfb})_2$ i $(2)(\text{ipfb})_2$ u kojima je stehiometrijski omjer akceptora i donora halogenske veze 1 : 2 te se atomi joda molekula **ipfb** i atomi klora metaloorganskih jedinica povezuju halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}$ (slika 40a i b). U strukturi kokristala $(1)(\text{ipfb})_2$ diskretni supramolekulski kompleksi povezani su u slojeve preko kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3,640(4) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}1) = 3,597(4) \text{ \AA}$), koji se nadalje povezuju u 3D mreže preko kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ između molekula **ipfb** i liganda **phen** koordinacijskog spoja **1**. U strukturi kokristala $(2)(\text{ipfb})_2$ diskretne jedinice povezane halogenskom vezom povezuju se u slojeve (paralelne s kristalografskom ravninom (001)) preko kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ između molekula **2** ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3,707(5) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}1) = 3,581(5) \text{ \AA}$), koji se dalje povezuju u 3D mreže preko kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ između molekula **ipfb** i liganda **bpy** koordinacijskog spoja **2**.

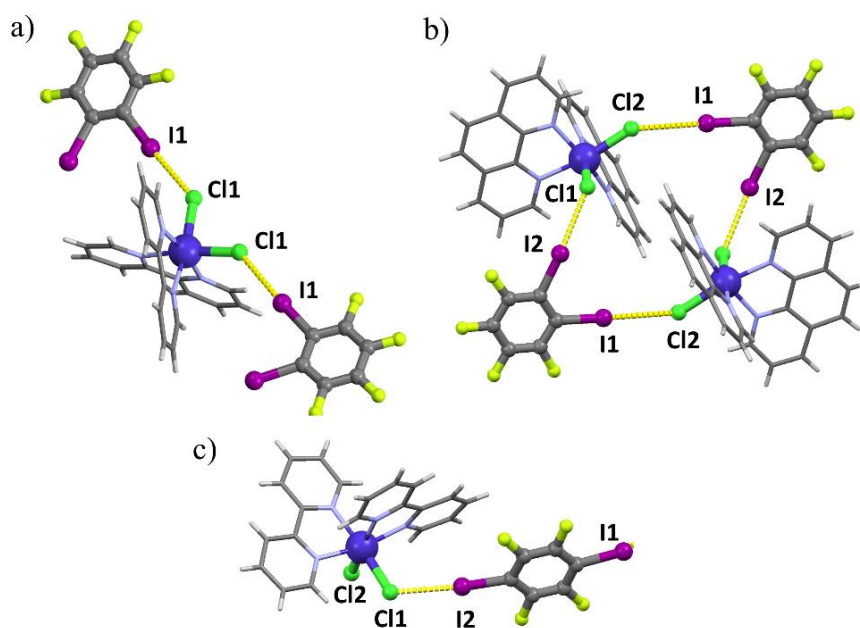


Slika 40. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse u kristalnim strukturama kokristala: a) $(1)(\text{ipfb})_2$ i b) $(2)(\text{ipfb})_2$

Kokristal stehiometrije 1 : 2 (akceptor : donor) također je nastao i kokristalizacijom spoja **2** i donora halogenske veze **12tfib**. U ovom kokristalu **12tfib** ima ulogu monotopičnog donora halogenske veze te obje molekule **12tfib** u diskretnom supramolekulskom kompleksu ostvaruju po jednu halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$ s molekulom spoja **2** (slika 41a). Supramolekulski kompleksi

povezani su u slojeve (paralelne s kristalografskom ravninom (010)) preko kontakata C–H···Cl ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3,817(6) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}20\cdots\text{Cl}1) = 3,511(7) \text{ \AA}$). Slojevi se dalje povezuju u 3D mreže preko C–H···F i C–H···C kontakata. Kokristalizacijom **12tfib** sa spojem **1** dobiven je kokristal stehiometrije 1 : 1 u kojem je diskretni supramolekulski kompleks heterotetramer. Dobiveni heterotetramer sadrži dvije molekule **12tfib** koje imaju ulogu ditopičnog donora halogenske veze i dvije molekule spoja **2** koje imaju ulogu ditopičnog akceptora halogenske veze te su donori i akceptori povezani s dvije različite halogenske veze I···Cl (slika 41b). Diskretni kompleksi povezani halogenskom vezom povezuju se u slojeve preko kontakata C–H···Cl između molekula **1** ($d(\text{C}4\cdots\text{Cl}1) = 3,493(5) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}7\cdots\text{Cl}1) = 3,845(4) \text{ \AA}$), a slojevi se dalje povezuju u 3D mreže preko kontakata C–H···F.

Najmanje očekivana struktura u ovoj seriji je kokristal (2)(**14tfib**) u kojem je donor **14tfib**, u literaturnom pregledu prezentiran kao pouzdan ditopični donor, monotopičan donor halogenske veze I···Cl (slika 40c). Jedan atom joda molekule **14tfib** povezuje se s atomom klora molekule **2** halogenskom vezom I···Cl te tvore diskretni supramolekulski kompleks (slika 41c), dok drugi atom joda ostvaruje međuhalogeni kontakt I vrste s atomom joda susjedne molekule **14tfib** ($d(\text{I}1\cdots\text{I}1) = 3,8506(8) \text{ \AA}$). Također valja napomenuti kako metaloorganska jedinka ima ulogu monotopičnog akceptora halogenske veze što ovaj kokristal čini jedinstvenim u ovoj seriji kokristala. Supramolekulski kompleksi se dalje povezuje u 3D mrežu kontaktima C–H···F i C–H···Cl ($d(\text{C}8\cdots\text{Cl}1) = 3,692(7) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}14\cdots\text{Cl}1) = 3,641(7) \text{ \AA}$).

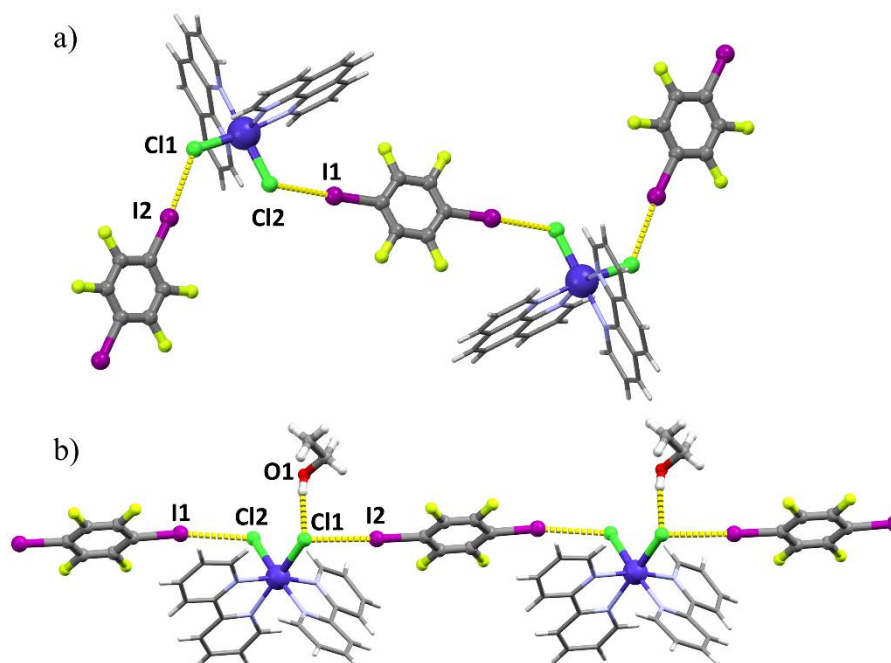


Slika 41. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulške komplekse u kristalnim strukturama kokristala: a) (2)(**12tfib**)₂ i b) (1)(**12tfib**)₂ i c) (2)(**14tfib**)

B) Lanci povezani halogenskom vezom

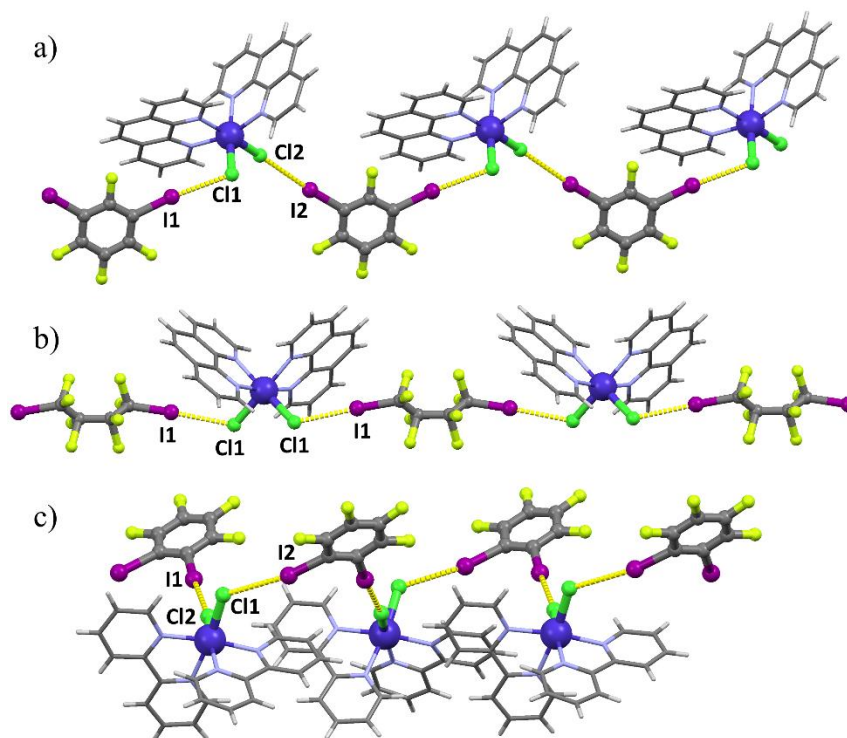
Kokristali u kojima su molekule povezane halogenskom vezom u lance su: **(1)(14tfib)**, **(1)(13tfib)**, **(1)(135tfib)₃**, **(1)(ofib)**, **(2)(14tfib)(EtOH)**, **(2)(12tfib)** i **(2)(135tfib)(EtOH)**.

Kokristalizacija spoja **1** s donorem **14tfib** dobiven je kokristal stehiometrije 1 : 1. U pripremljenom kokristalu **14tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze te je povezan sa svakom metaloorganskom molekulom halogenskom vezom $I \cdots Cl$ što kao rezultat ima nastajanje cik-cak lanaca molekula povezanih halogenskom vezom (slika 42a). Lanci se povezuju u slojeve kontaktima između aromatskih prstenova susjednih molekula ($d(C15 \cdots C16) = 3,387(6) \text{ \AA}$), a oni se dalje povezuju u 3D mreže preko dvije vrste kontakata $C-H \cdots I$ između molekule **14tfib** i liganda **phen** ($d(C8 \cdots I1) = 3,899(4) \text{ \AA}$, $d(C18 \cdots I2) = 3,808(5) \text{ \AA}$). Kokristalizacijom spoja **2** i **14tfib**, osim već ranije navedenog kokristala **(2)(14tfib)** dobiven je i etanolni solvat u kojem se molekule donora i akceptora halogenske veze očekivano povezuju u lance (slika 42b). Svaka molekula **14tfib** povezuje se dvjema halogenskim vezama $I \cdots Cl$ s dvije molekule **2**. Lanci se povezuju u slojeve preko molekula etanola koje spajaju susjedne metaloorganske jedinice interakcijama $O-H \cdots Cl$ ($d(O1 \cdots Cl1) = 3,251(8) \text{ \AA}$) i $C-H \cdots O$ ($d(O1 \cdots C7) = 3,42(1) \text{ \AA}$). Slojevi se povezuju dalje u 3D mreže interakcijama $C-H \cdots I$ ($d(I1 \cdots C12) = 4,105(7) \text{ \AA}$).



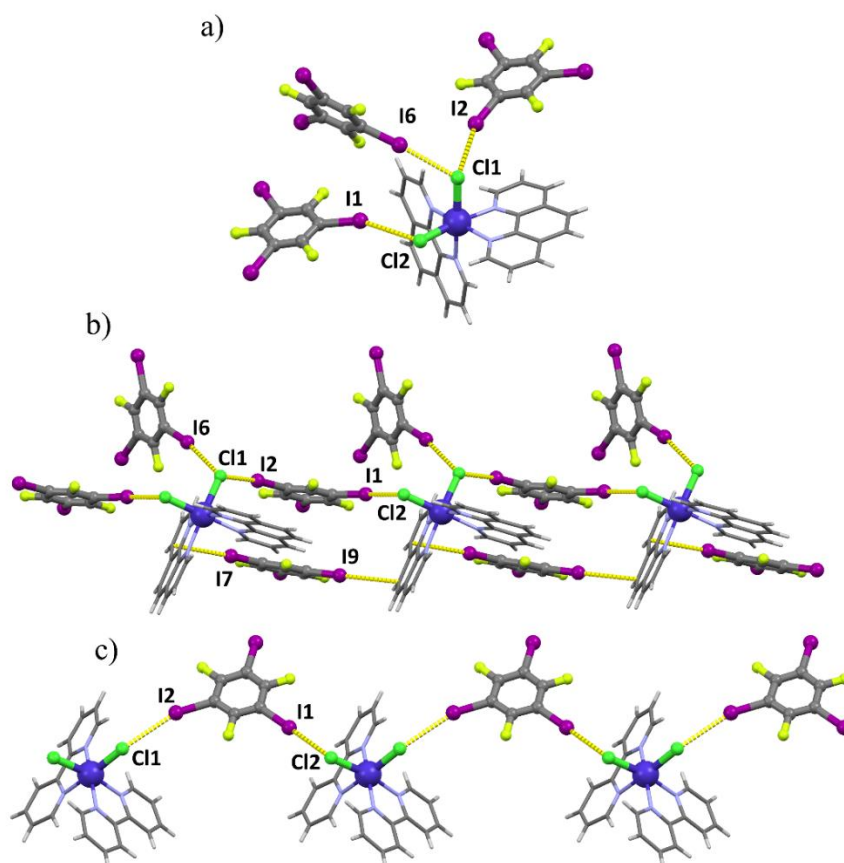
Slika 42. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lance u kristalnim strukturama kokristala: a) **(1)(14tfib)** i b) **(2)(14tfib)(EtOH)**

U kokristalima **(1)**(**13tfib**), **(1)**(**ofib**) i **(2)**(**12tfib**), u kojima su svi donori očekivano ditopični, povezivanjem donora halogenske veze s klorovim atomima metaloorganske jedinke dolazi do nastanka lanaca molekula povezanih halogenskim vezama I \cdots Cl (slika 43). U kokristalu **(1)**(**13tfib**) lanci su povezani u slojeve (koji su paralelni s kristalografskom ravninom (110)) kontaktima C–H \cdots C ($d(\text{C}8\cdots\text{C}24) = 3.672(3) \text{ \AA}$) i kontaktima C–H \cdots Cl ($d(\text{C}2\cdots\text{C}11) = 3.786(8) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}9\cdots\text{C}11) = 3.684(5) \text{ \AA}$). Slojevi se dalje povezuju u 3D mrežu pomoću kontakata C–H \cdots F. U strukturi kokristala **(1)**(**ofib**) lanci se povezuju u slojeve koji su paralelni s kristalografskom ravninom (100) preko kontakata C–H \cdots Cl ($d(\text{C}2\cdots\text{C}11) = 3,831(6) \text{ \AA}$). Slojevi se povezuju u 3D mrežu preko kontakata C–F \cdots C. Zanimljivo je primijetiti kako se u ovoj strukturi molekula **ofib** nalazi u sinklinalnoj konformaciji te torzijski kut C13-C14-C14'-C13' iznosi 88,7°, dok je torzijski kut u većini struktura pohranjenih u struktornoj bazi podataka^[34] kao i ostalih struktura koje sadrže **ofib** u ovom radu približno 180°. Osim kokristala **(2)**(**12tfib**)₂ spomenutog u dijelu A), kokristalizacijom spoja **2** i ditopičnog donora **12tfib** dobiven je još jedan kokristal, ovog puta stehiometrije 1 : 1. U tom kokristalu **(2)**(**12tfib**) svaka molekula **12tfib** sudjeluje u nastanku dviju halogenskih veza I \cdots Cl s dvije molekule spoja **2**. Lanci su povezani u slojeve preko kontakata C–H \cdots Cl ($d(\text{C}19\cdots\text{C}11) = 3,669(7) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}13\cdots\text{C}12) = 3,646(5) \text{ \AA}$), a slojevi se dalje povezuju u 3D mreže pomoću mreža kontakata C–H \cdots F.



Slika 43. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lance u kristalnim strukturama kokristala: a) **(1)**(**13tfib**), b) **(1)**(**ofib**) i c) **(2)**(**12tfib**)

Kokristal **(1)(135tfib)₃** jedini je kokristal u ovoj disertaciji koji ima stehiometrijski omjer akceptora i donora halogenske veze 1 : 3. Svaka metaloorganska jedinica uključena je u povezivanje halogenskom vezom tvoreći tri halogenske veze I···Cl između atoma klora molekule **1** i tri kristalografski neovisne molekule **135tfib** na način da je jedan atom klora molekule **1** monofurkirani, a drugi dbifurkirani akceptor halogenske veze (slika 44a). Prva molekula **135tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze te sudjeluje u stvaranju lanaca povezanih halogenskom vezom (slika 44b). U drugoj kristalografski neovisnoj molekuli **135tfib** jedan atom joda sudjeluje u halogenskoj vezi I···Cl s molekulom **1**, dok dva preostala atoma joda sudjeluju u halogenskoj vezi tipa II ($d(I4···I5) = 3,906(1) \text{ \AA}$) između susjednih i ekvivalentnih molekula **135tfib**. Treća kristalografski neovisna molekula **135tfib** nije povezana halogenskom vezom s metaloorganskom jedinkom. Od tri atoma joda, jedan sudjeluje u međuhalogenom kontaktu I. vrste s atomom joda susjedne simetrijski ekvivalentne molekule **135tfib** ($d(I8···I8) = 3,768(1) \text{ \AA}$). Nastali dimeri molekula **135tfib** se povezuju sa susjednim molekulama **1** preko kontakata I···C ($d(C21···I7) = 3,577(9) \text{ \AA}$ i $d(C18···I9) = 3,461(8) \text{ \AA}$). Kombinacijom spomenutih interakcija s kontaktima C–H···I i C–H···F dolazi do povezivanja molekula u 3D mreže. Kokristalizacijom spoja **2** i donora **135tfib** dobiven je još jedan etanolni solvat kokristala u ovoj seriji spojeva, **(2)(135tfib)(EtOH)**. U strukturi solvata kokristala svaka metaloorganska jedinka povezana je s molekulom **135tfib** halogenskom vezom I···Cl te **135tfib** ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze pri čemu nastaju lanci molekula povezanih halogenskom vezom (slika 44c). Lanci se povezuju u dvostruke lance kontaktima C–H···Cl ($d(C17···Cl1) = 3,637(5) \text{ \AA}$ i $d(C9···Cl2) = 3,679(9) \text{ \AA}$) koji se dalje povezuju u slojeve paralelne s kristalografskom ravninom 001 preko kontakata C–H···F ($d(C19···F1) = 3,33(1) \text{ \AA}$). Slojevi se povezuju u 3D mreže preko kontakata C–H···I ($d(C14···I2) = 3,766(6) \text{ \AA}$) i vodikovih veza C–H···O ($d(C4···O1a) = 3,37(1) \text{ \AA}$) koje uključuju molekule etanola.

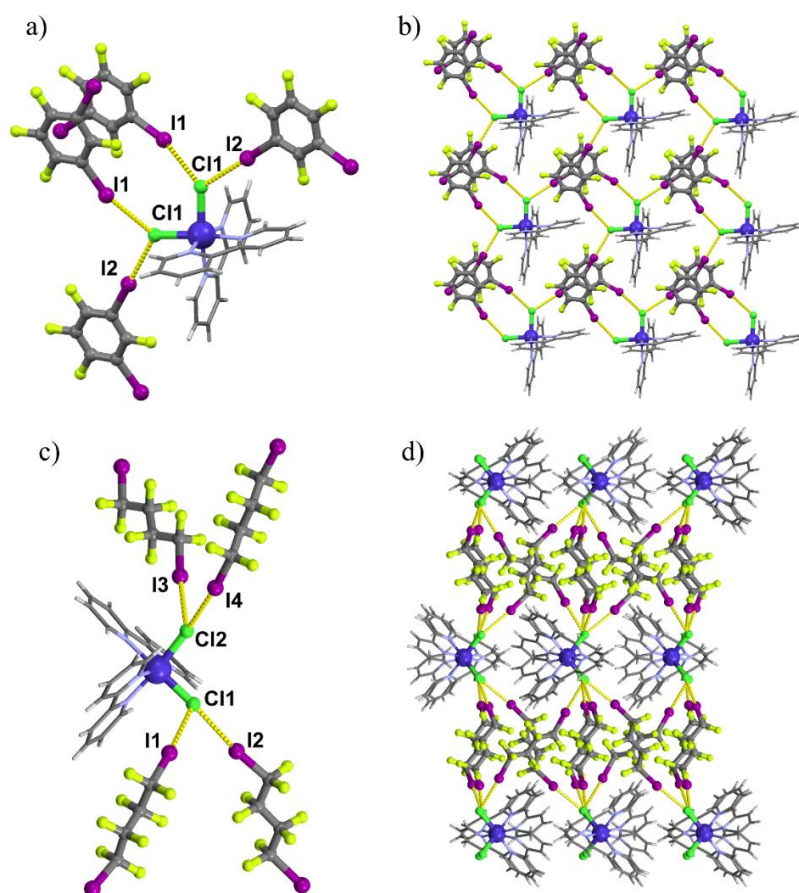


Slika 44. Dio kristalne struktura kokristala $(\mathbf{1})(\mathbf{135tfib})_3$ koji prikazuje: a) supramolekulske interakcije molekule $\mathbf{1}$ i tri molekule $\mathbf{135tfib}$ i b) lanac povezan halogenskim vezama. c) Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lance u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{2})(\mathbf{135tfib})(\text{EtOH})$, molekule EtOH izostavljene su zbog preglednosti

C) Mreže povezane halogenskom vezom

U seriji kokristala spojeva $\mathbf{1}$ i $\mathbf{2}$ samo dva kokristala, $(\mathbf{2})(\mathbf{13tfib})_2$ i $(\mathbf{2})(\text{ofib})_2$, koji kokristaliziraju u stehiometrijskom omjeru akceptora i donora halogenske veze 1 : 2 i u svojoj strukturi sadrže mreže povezane halogenskom vezom. U strukturi kokristala $(\mathbf{2})(\mathbf{13tfib})_2$ svaka metaloorganska jedinica ostvaruje četiri halogenske veze $\text{I}\cdots\text{Cl}$ između atoma klora spoja $\mathbf{2}$, koji ima ulogu bifurkiranog akceptora halogenske veze, i ditopičnog donora halogenske veze $\mathbf{13tfib}$ (slika 45a). Kao rezultat tog povezivanja nastaju 2D mreže povezane halogenskom vezom koje su paralelne s kristalografskom ravninom (001) (Slika 45b). Slojevi se dalje povezuju u 3D mreže preko kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C8}\cdots\text{F4}) = 3,238(5)$ Å). U strukturi kokristala $(\mathbf{2})(\text{ofib})_2$ svaka metaloorganska jedinica ostvaruje četiri halogenske veze $\text{I}\cdots\text{Cl}$ između atoma klora molekule $\mathbf{2}$ (slika 45c), koja ima ulogu bifurkiranog akceptora, i molekule ofib što kao rezultat ima nastanak 3D mreže povezane halogenskom vezom (slika 45d). Struktura je

stabilizirana pomoću kontakata C–H···F ($d(\text{C13}\cdots\text{F7}) = 3,339(6) \text{ \AA}$), C–H···Cl ($d(\text{C7}\cdots\text{Cl2}) = 3,535(7) \text{ \AA}$) i C–H···C ($d(\text{C18}\cdots\text{C10}) = 3,613(9) \text{ \AA}$).



Slika 45. Dio kristalne strukture kokristala **(2)(13tfib)** koji prikazuje: a) supramolekulske interakcije molekule **2** i četiri molekule **13tfib** i b) 2D mrežu povezanu halogenskim vezama. Dio kristalne strukture kokristala **(2)(ofib)₂** koji prikazuje: c) supramolekulske interakcije molekule **2** i četiri molekule **ofib** i d) 3D mrežu povezanu halogenskim vezama

U tablici 14 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza u kokristalima, te relativna skraćjenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

Tablica 14. Duljine, kutevi i relativna skraćjenja halogenskih veza u kokristalima spojeva **1** i **2**. *R.S.* je relativno skraćjenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R.S. (A \cdots B) = 1 - (d(A \cdots B) / [(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))])$. Van der Waalsovi radijusi prema referenci [202]

kokristal	vezni atomi I \cdots Cl	$d(I \cdots Cl) / \text{Å}$	kut veze C–I \cdots Cl / °	<i>R.S.</i> / %
(1)(14tfib)	I1 \cdots Cl2	3,137	169,7	15,9
	I2 \cdots Cl1	3,145	172,9	15,7
(1)(13tfib)	I1 \cdots Cl1	3,188	167,9	14,5
	I2 \cdots Cl2	3,174	175,4	14,9
(1)(12tfib)	I1 \cdots Cl1	3,145	171,1	15,7
	I2 \cdots Cl2	3,387	176,0	9,20
(1)(ipfb) ₂	I1 \cdots Cl1	3,147	178,2	15,6
(1)(135tfib) ₃	I2 \cdots Cl1	3,367	162,9	9,73
	I6 \cdots Cl1	3,240	167,7	13,14
	I1 \cdots Cl2	3,471	154,9	6,94
(1)(ofib)	I1 \cdots Cl1	3,167	177,8	15,1
(2)(14tfib)(EtOH)	I1 \cdots Cl2	3,165	171,3	13,6
	I2 \cdots Cl1	3,223	171,6	15,1
(2)(14tfib)	I2 \cdots Cl1	3,061	175,1	17,9
(2)(13tfib) ₂	I2 \cdots Cl1	3,225	177,4	13,5
	I1 \cdots Cl1	3,242	165,3	13,1
(2)(12tfib)	I1 \cdots Cl1	3,198	176,6	14,3
	I2 \cdots Cl2	3,199	170,4	14,2
(2)(12tfib) ₂	I1 \cdots Cl1	3,085	176,8	17,3
(2)(ipfb) ₂	I1 \cdots Cl1	3,094	176,2	17,1
(2)(135tfib)(EtOH)	I1 \cdots Cl2	3,235	175,1	13,3
	I2 \cdots Cl1	3,343	161,4	10,4
(2)(ofib) ₂	I1 \cdots Cl1	3,190	173,7	14,48
	I2 \cdots Cl1	3,226	173,4	13,51
	I3 \cdots Cl2	3,164	175,1	15,17
	I4 \cdots Cl2	3,186	170,4	14,58

4.3.2. Diskretni supramolekulski kompleksi, lanci i mreže povezane halogenskom vezom u kristalnim strukturama kokristala spojeva **3** i **4**

Za razliku od serije kokristala spojeva **1** i **2** gdje se klorovi atomi koordinirani na metalni centar nalaze u položaju *cis*, kod serije kokristala spojeva **3** i **4** uz *cis*- izomere metaloorganskih jedin的角度 dobiveni su i kokristali s *trans*- izomerom. Od 17 određenih kristalnih struktura, u 10 je utvrđeno da je metaloorganska jedin角度 u *cis* obliku, dok ju u 7 struktura u *trans* obliku. Uz različite izomere u strukturama također nalazimo i primjere stehiomorfa stehiometrijskih

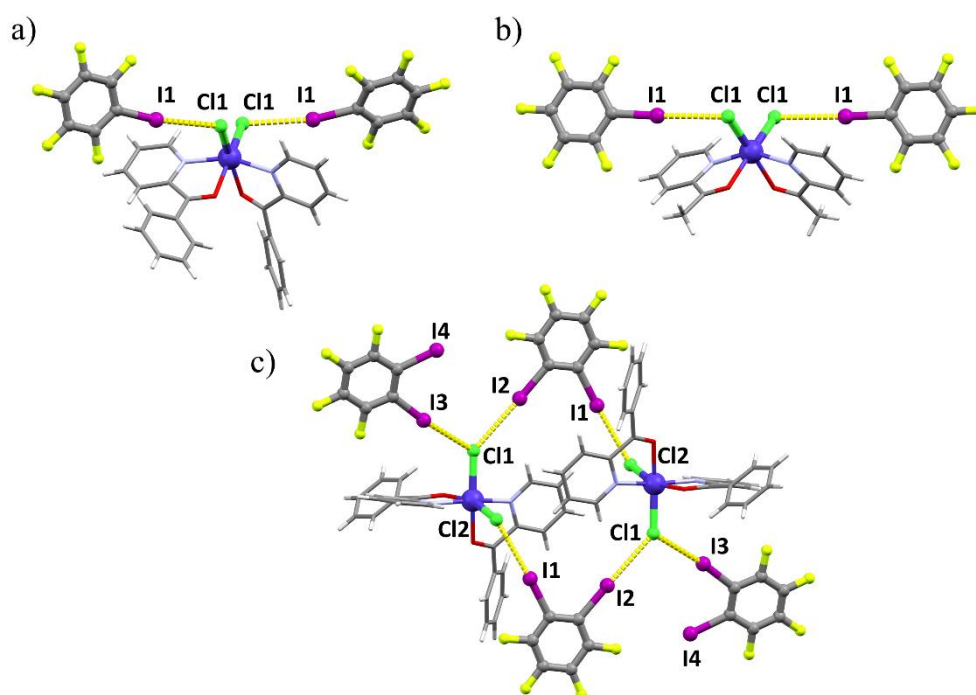
omjera akceptora i donora halogenske veze 1 : 1 i 1 : 2. Tako su kokristalizacijom spoja **3** i donora **14tfib** dobivena čak četiri različita kokristala: dva stehiomorfa s *cis*-izomerom metaloorganske jedinice, (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ i (*cis*-**3**)(**14tfib**), i dva stehiomorfa s *trans*-izomerom metaloorganske jedinice, (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ i (*trans*-**3**)(**14tfib**). Zbog jedinstvenosti ovog sustava on je odabran za proučavanje mehanokemijske pripreme kokristala *in situ* metodom difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku što je opisano u poglavlju 4.4. Geometrijski parametri halogenskih veza I⋯Cl ostvarenih u kokristalima spojeva **3** i **4** nalaze se u tablici 15 na kraju ovog poglavlja.

A) Diskretni supramolekulski kompleksi povezani halogenskom vezom

U strukturama kokristala (*cis*-**3**)(**ipfb**)₂, (*cis*-**4**)(**ipfb**)₂ i (*cis*-**3**)(**12tfib**)₂, nalaze se diskretni supramolekulski kompleksi povezani halogenskom vezom. Kokristalizacijom spojeva **3** i **4** s monotopičnim donorom **ipfb** dobivena su dva kokristala očekivane stehiometrije 1 : 2 akceptora i donora halogenske veze. U obje strukture svaka metaloorganska jedinica sudjeluje u halogenskoj vezi I⋯Cl između atoma klora spoja **3** odnosno **4** i atoma joda molekule **ipfb** (slika 46 a i b). U kokristalu (*cis*-**3**)(**ipfb**)₂ diskretni supramolekulski kompleksi se povezuju u lance kontaktima C–H⋯Cl ($d(\text{C}8\cdots\text{Cl}1) = 3,674(6) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}14\cdots\text{Cl}2) = 3,713(6) \text{ \AA}$), a lanci u 2D mreže kontaktima C–H⋯C ($d(\text{C}16\cdots\text{C}21) = 3,464(9) \text{ \AA}$, $d(\text{C}9\cdots\text{C}23) = 3,64(1) \text{ \AA}$ i $d(\text{C}10\cdots\text{C}23) = 3,71(1)$) i kontakata C⋯C susjednih aromatskih prstenova **ipfb** ($d(\text{C}28\cdots\text{C}34) = 3,39(1) \text{ \AA}$). 2D mreže se povezuju u 3D mreže kontaktima F⋯F ($d(\text{F}9\cdots\text{F}10) = 2,93(1) \text{ \AA}$). U kokristalu (*cis*-**4**)(**ipfb**)₂ diskretni kompleksi povezuju se u lance interakcijom C–H⋯O ($d(\text{O}1\cdots\text{C}5) = 3,326(7) \text{ \AA}$), a lanci u 2D mreže interakcijama C–H⋯F ($d(\text{C}1\cdots\text{F}2) = 3,56(1)$). 2D mreže koje su paralelne s kristalografskom ravninom (100) povezuju se u 3D mreže preko kontakata F⋯F ($d(\text{F}2\cdots\text{F}3) = 2,897(5) \text{ \AA}$).

Kokristalizacijom spoja **3** s ditopičnim donorom halogenske veze **12tfib** dobiven je kokristal stehiometrije 1 : 2 akceptora i donora halogenske veze u čijoj se strukturi također nalazi diskretni supramolekulski kompleks povezan halogenskom vezom slično kao i kod kokristala (**1**)(**12tfib**) (slika 46c). Kod kokristala (*cis*-**3**)(**12tfib**)₂ diskretni supramolekulski kompleks sadrži dvije metaloorganske jedinice i četiri molekule **12tfib**. Dvije simetrijski ekvivalentne molekule **12tfib** imaju ulogu ditopičnog donora halogenske veze te ostvaruju halogenske veze I⋯Cl s oba klorova atoma metaloorganske jedinice, dok su druge dvije simetrijski ekvivalentne molekule **12tfib** monotopični donori te ostvaruju halogensku vezu I⋯Cl sa samo jednim

klorovim atomom metaloorganske jedinice. Diskretni supramolekulski kompleksi povezuju se u lance interakcijom C–H...Cl ($d(\text{C14}\cdots\text{Cl2}) = 3,471(7) \text{ \AA}$) između susjednih metaloorganskih jedinica. Lanci se povezuju kontaktom C–H...C između susjednih molekula **3** ($d(\text{C15}\cdots\text{C12}) = 3,502(8) \text{ \AA}$ i $d(\text{C15}\cdots\text{C11}) = 3,561(8) \text{ \AA}$) u 2D mreže koje se dalje povezuju u 3D mreže kontaktima C–I...F ($d(\text{I4}\cdots\text{F3}) = 3,410(4) \text{ \AA}$) između simetrijski neekvivalentnih molekula i kontaktima između aromatskih prstenova susjednih molekula **12tfib** ($d(\text{C28}\cdots\text{C28}) = 3,263(8) \text{ \AA}$).



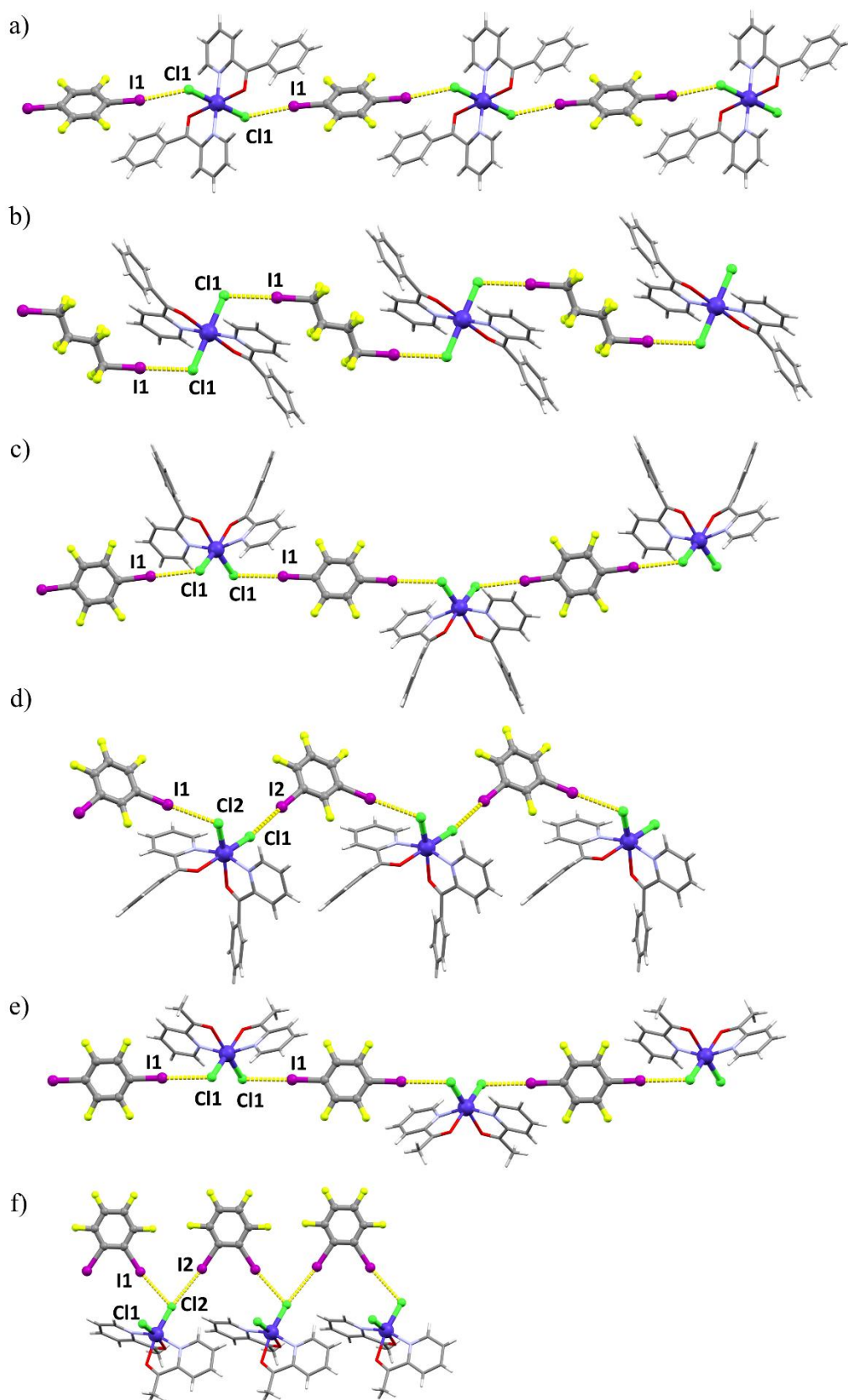
Slika 46. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse u kristalnim strukturama kokristala: a) $(\text{cis-3})(\text{ipfb})_2$ i b) $(\text{cis-4})(\text{ipfb})_2$ i c) $(\text{cis-3})(\text{12tfib})_2$

B) Lanci povezani halogenskom vezom

Broj kokristala spojeva **3** i **4** u kojima su molekule povezane halogenskom vezom u lance znatno je veći u odnosu na onaj u kojem su molekule u kokristalima spojeva **3** i **4** povezane u diskretne supramolekulske komplekse. Kokristali $(\text{trans-3})(\text{14tfib})$, $(\text{trans-3})(\text{13tfib})_2$, $(\text{trans-3})(\text{ofib})$ i $(\text{trans-4})(\text{12tfib})_2$ sadrže metaloorganske jedinice u kojima su klorovi atomi u *trans* položaju, dok kod $(\text{cis-3})(\text{14tfib})_2$, $(\text{cis-3})(\text{14tfib})$, $(\text{cis-3})(\text{13tfib})$, $(\text{cis-4})(\text{14tfib})$ i $(\text{cis-4})(\text{12tfib})$ metaloorganske jedinice imaju klorove atome u *cis* položaju. U kokristalima $(\text{trans-3})(\text{14tfib})$, $(\text{trans-3})(\text{ofib})$, $(\text{cis-3})(\text{14tfib})$, $(\text{cis-3})(\text{13tfib})$ i $(\text{cis-4})(\text{14tfib})$ u kojima je stehiometrijski omjer akceptora i donora halogenske veze 1 : 1 molekule se povezuju halogenskom vezom I...Cl u lance (slika 47a-e). Dimenzionalnost u navedenim kokristalima

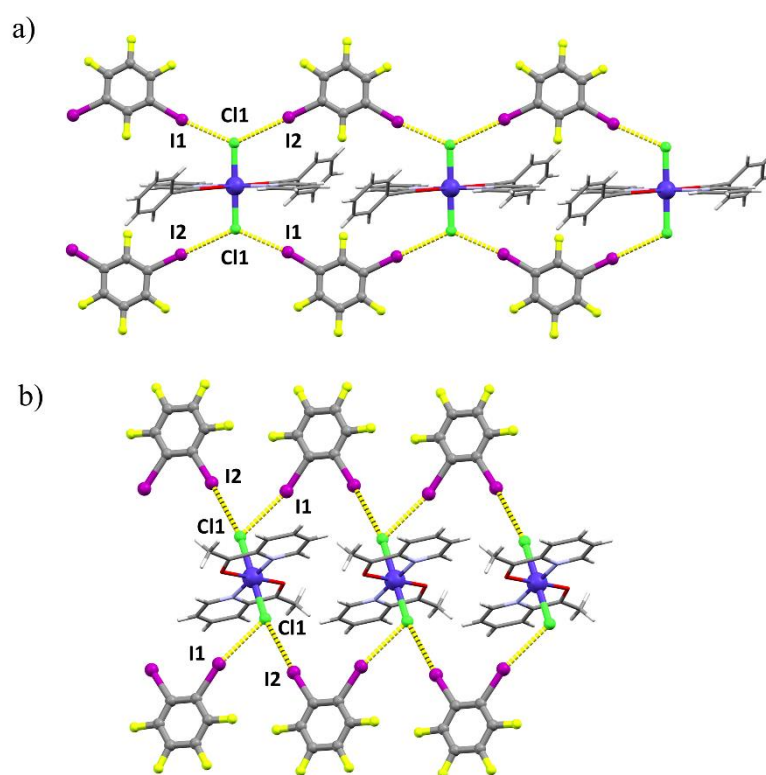
ne iznenađuje s obzirom da je analiza topičnosti navedenih donora u strukturama pohranjenih u strukturnoj bazi podataka pokazala da se radi o pouzdanim ditopičnim donorima halogenske veze. U strukturi kokristala (*trans*-**3**)(**14tfib**) lanci se povezuju u 2D mreže kontaktima C–H···I ($d(\text{C13}\cdots\text{I1}) = 3,875(9) \text{ \AA}$) i kontaktima između aromatskih prstenova susjednih molekula **3** ($d(\text{C14}\cdots\text{C14}) = 3,23(1) \text{ \AA}$). 2D mreže povezuju se u 3D mreže kontaktima C–H···Cl ($d(\text{C15}\cdots\text{C11}) = 3,595(9) \text{ \AA}$) i kontaktima između aromatskih prstenova susjednih molekula **3** ($d(\text{C14}\cdots\text{C10}) = 3,40(1) \text{ \AA}$). U strukturi (*trans*-**3**)(**ofib**) lanci se povezuju kontaktima C–H···Cl ($d(\text{C8}\cdots\text{C11}) = 3,709(6) \text{ \AA}$) u 2D mreže koje se zatim povezuju u 3D mreže kontaktima C–H···Cl ($d(\text{C2}\cdots\text{C11}) = 3,594(5) \text{ \AA}$). Lanci u strukturi (*cis*-**3**)(**14tfib**) povezuju se kontaktima C–H···F ($d(\text{C4}\cdots\text{F1}) = 3,133(6) \text{ \AA}$) u slojeve. Povezivanjem 2D mreža kontaktima C–H···Cl ($d(\text{C11}\cdots\text{C11}) = 3,832(3) \text{ \AA}$) nastaju 3D mreže. U strukturi (*cis*-**3**)(**13tfib**) lanac povezan halogenskom vezom povezuje se sa susjednim lancima interakcijama C–H···Cl ($d(\text{C14}\cdots\text{C12}) = 3,674(4) \text{ \AA}$) i ($d(\text{C4}\cdots\text{C11}) = 3,572(4) \text{ \AA}$) u 2D mreže. 2D mreže se zatim povezuju preko interakcija C–H···Cl ($d(\text{C2}\cdots\text{C12}) = 3,677(6) \text{ \AA}$) u 3D mreže. Lanci u strukturi kokristala (*cis*-**4**)(**14tfib**) povezani su interakcijama C–H···I ($d(\text{C7}\cdots\text{I1}) = 3,883(3) \text{ \AA}$) i interhalogenim I···I kontaktima ($d(\text{I1}\cdots\text{I1}) = 3,9278(5) \text{ \AA}$) u 2D mreže, koje su paralelne s kristalografskom ravninom 010, a nastali slojevi povezuju se interakcijama C–H···O ($d(\text{C5}\cdots\text{O1}) = 3,262(6) \text{ \AA}$) u 3D mreže.

U strukturi kokristala (*cis*-**4**)(**12tfib**) također se nalaze lanci donora i akceptora povezanih halogenskom vezom I···Cl, ali za razliku od prije navedene skupine u ovom kokristalu svaka je metaloorganska jedinka monotopičan akceptor bifurkirane halogenske veze, dok je **12tfib** ditopičan donor halogenske veze (slika 47f). Cik-cak lanac molekula povezanih halogenskom vezom povezuje se sa susjednim lancem interakcijama C–H···O ($d(\text{C11}\cdots\text{O1}) = 3,335(6) \text{ \AA}$) tvoreći dvostruke lance koji se zatim povezuju sa susjednim dvostrukim lancem interakcijama C–H···I ($d(\text{C4}\cdots\text{I1}) = 3,904(5) \text{ \AA}$) i interakcijama C–H···Cl ($d(\text{C12}\cdots\text{C11}) = 3,754(7) \text{ \AA}$) u 2D mreže paralelne s kristalografskom ravninom 001. Nastale mreže povezuju se dalje u prostoru preko kontakata F···C ($d(\text{F3}\cdots\text{C4}) = 3,058(7) \text{ \AA}$ i $d(\text{F3}\cdots\text{C3}) = 3,104(5) \text{ \AA}$) i kontakata C–H···F ($d(\text{F2}\cdots\text{C5}) = 3,269(7) \text{ \AA}$).



Slika 47. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lance u kristalnim strukturama kokristala: a) *(trans-3)(14tfib)*, b) *(trans-3)(ofib)*, c) *(cis-3)(14tfib)*, d) *(cis-3)(13tfib)*, e) *(cis-4)(14tfib)* i f) *(cis-4)(12tfib)*

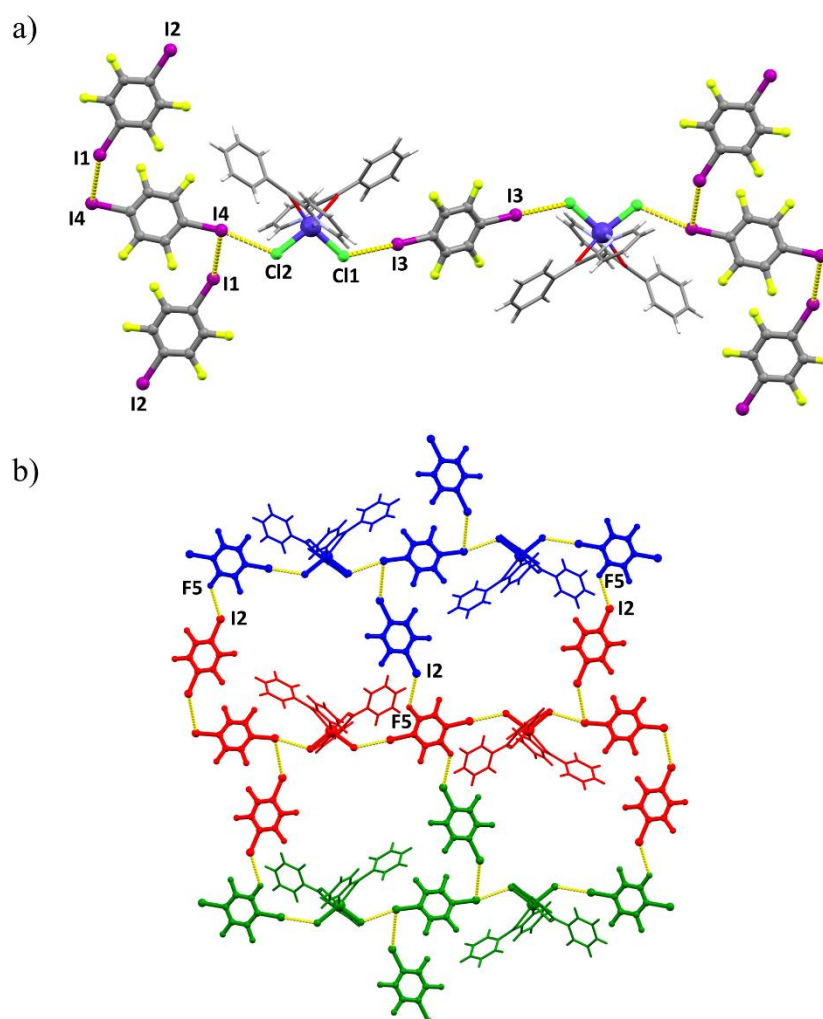
U kokristalima gdje je stehiometrijski omjer akceptora i donora halogenske veze 1 : 2 (*trans*-**3**)(**13tfib**)₂ i (*trans*-**4**)(**12tfib**)₂ opažaju se slični motivi povezivanja. Svaki atom klora ima ulogu bifurkiranog akceptora halogenske veze te se povezuje s atomom joda molekule donora halogenskom vezom I··Cl i na taj način nastaju vrpce koje se šire u jednoj dimenziji (slika 48a i b). U strukturi kokristala (*trans*-**3**)(**13tfib**)₂ vrpce nastale povezivanjem halogenskom vezom međusobno se povezuju interakcijama C–H··Cl ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3,615(4) \text{ \AA}$) u 3D mreže. U strukturi kokristala (*trans*-**4**)(**12tfib**)₂ vrpce povezane halogenskom vezom povezuju se interakcijama C–H··Cl ($d(\text{C}4\cdots\text{Cl}1) = 3,61(1) \text{ \AA}$) u 2D mreže. 2D mreže se kontaktima C··F ($d(\text{C}4\cdots\text{F}3) = 2,95(2) \text{ \AA}$) povezuju u 3D mreže.



Slika 48. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lance u kristalnim strukturama kokristala: a) (*trans*-**3**)(**13tfib**)₂ i b) (*trans*-**4**)(**12tfib**)₂

U strukturi kokristala (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ nalazi se specifičan motiv lanca (slika 49a). Dvije simetrijski neekvivalentne molekule ditopičnog donora **14tfib** povezuju se halogenskom vezom I··Cl s klorovim atomima metaloorganske jedinice. Treća simetrijski neekvivalentna molekula **14tfib** služi kao poveznica dvaju lanaca (slika 49b). Povezuje se s jednom od simetrijski neekvivalentnih molekula **14tfib** slabom halogenskom vezom I··I ($d(\text{I}1\cdots\text{I}4) = 3,9512(8) \text{ \AA}$, θ

= 140,29°, $R.S.$ = 0,22 %), a s drugom simetrijski neekvivalentnom molekulom **14tfib** kontaktom C–I···F ($d(I2\cdots F5) = 3,271(4)$ Å).

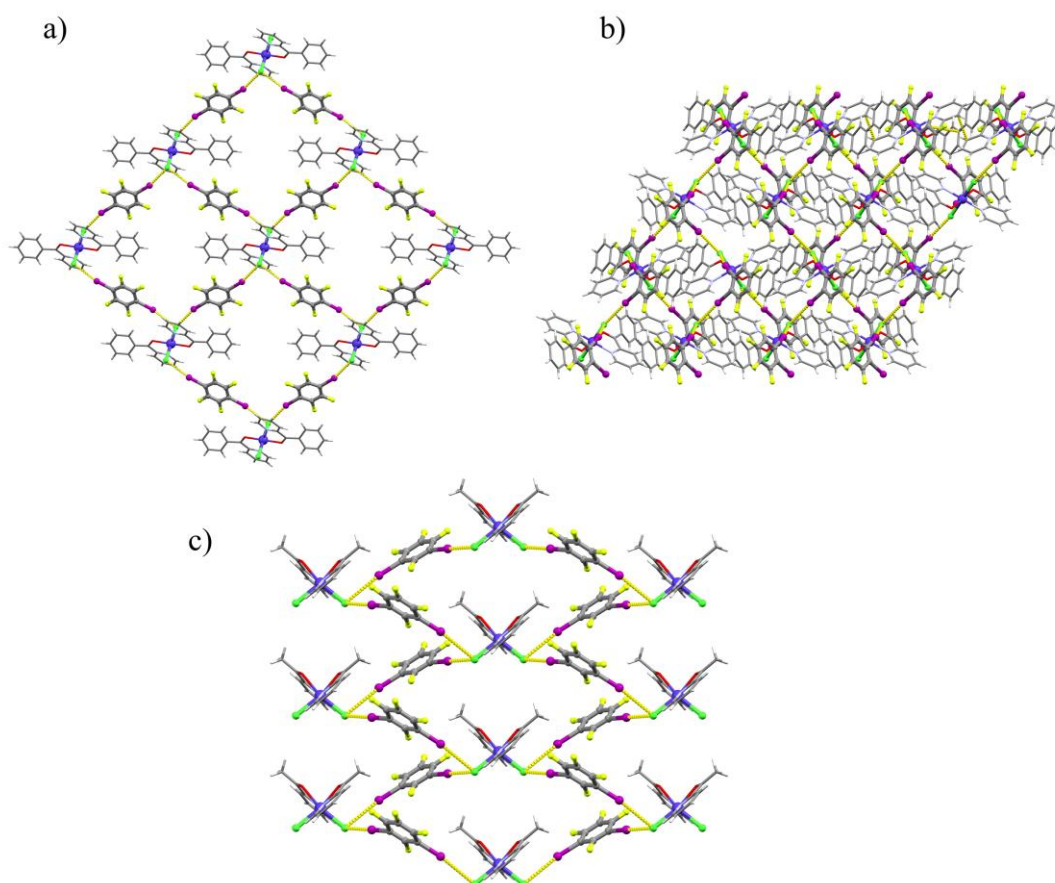


Slika 49. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u lanac u kristalnoj strukturi kokristala $(cis-3)(14tfib)_2$: a) lanac i b) povezivanja lanaca u 2D mrežu

C) Mreže povezane halogenskom vezom

Za razliku od serije kokristala sa spojevima **1** i **2** gdje nalazimo samo jedan kokristal u kojem se molekule povezuju halogenskom vezom u 2D mreže, kod serije kokristala sa spojevima **3** i **4** kristalizirano je čak pet takvih kokristala. Svi pripremljeni kokristali koji sadrže 2D mrežu kristaliziraju u stehiometrijskom omjeru akceptora i donora halogenske veze 1 : 2. U kokristalima $(trans-3)(14tfib)_2$, $(trans-3)(12tfib)_2$ i $(cis-4)(13tfib)_2$ povezivanjem atoma joda ditopičnih donora halogenske veze i oba atoma klora metaloorganskih jedinica kao bifurkiranih akceptora halogenske veze $I\cdots Cl$ nastaju različite 2D mreže (slika 50). U strukturi kokristala

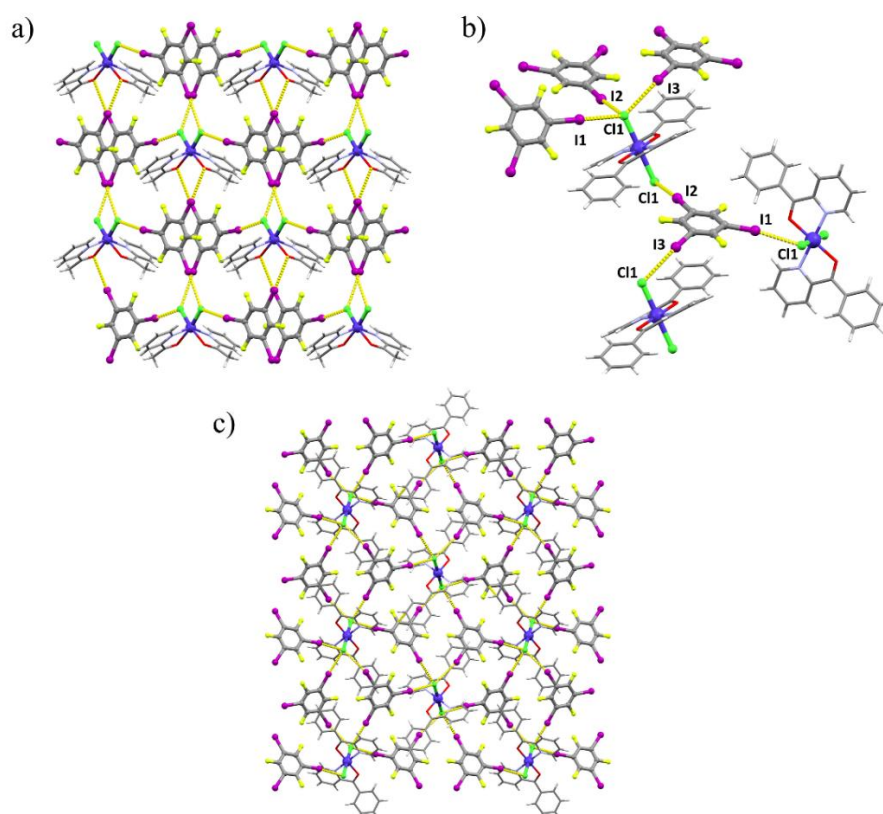
(*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ mreže rombskog tipa nastale povezivanjem molekula halogenskom vezom dalje se povezuju kontaktima C–H···C ($d(\text{C4}\cdots\text{C10}) = 3,601(6) \text{ \AA}$), kontaktima C–H···F ($d(\text{C9}\cdots\text{F3}) = 3,267(7) \text{ \AA}$) i kontaktima između aromatskih prstenova **14tfib** ($d(\text{C4}\cdots\text{C10}) = 3,395(6) \text{ \AA}$) sa susjednom mrežom koja je posmaknuta i čiji čvorovi mreže leže iznad centra šupljine ishodne mreže. Ishodna mreža još se povezuje s mrežom koja je na istom položaju kao i ona kontaktima C–H···Cl ($d(\text{C3}\cdots\text{C11}) = 3,596(6) \text{ \AA}$). U strukturi kokristala (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂ 2D mreže povezane halogenskom vezom povezuju se kontaktima C–H···F ($d(\text{C9}\cdots\text{F2}) = 3,362(6) \text{ \AA}$) i kontaktima F···F ($d(\text{F3}\cdots\text{F4}) = 3,005(5) \text{ \AA}$) u 3D mreže. U strukturi kokristala (*cis*-**4**)(**13tfib**)₂ 2D mreže molekula povezuju se interakcijama C–H···O ($d(\text{C3}\cdots\text{O1}) = 3,363(5) \text{ \AA}$), kontaktima F···F ($d(\text{F1}\cdots\text{F3}) = 2,781(3) \text{ \AA}$), kontaktima između aromatskih prstenova molekule **4** ($d(\text{C1}\cdots\text{C2}) = 3,388(5) \text{ \AA}$) i kontaktima I···C ($d(\text{I1}\cdots\text{C9}) = 3,642(3) \text{ \AA}$).



Slika 50. Prikazi 2D mreža povezanih halogenskom vezom u kokristalu a) (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂, b) (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂ i c) (*cis*-**4**)(**13tfib**)₂

U kokristalu (*cis*-4)(**135tfib**)₂, **135tfib** također ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, dok su atomi klora kao i u prethodnom slučaju bifurkirani akceptori halogenske veze I⋯Cl te dolazi do povezivanja u 2D mrežu (slika 51a). Treći atom joda molekule **135tfib** ostvaruje slabu halogensku vezu s atomom kisika susjedne metaloorganske jedinice ($d(\text{I3}\cdots\text{O1}) = 3,404(3) \text{ \AA}$, $\theta(\text{C12-I3}\cdots\text{O1}) = 135,3(1)^\circ$, $R.S. = 2,74 \%$) te se povezuje međuhalogenim kontaktom s atomom joda molekule **135tfib**-a u susjednom sloju ($d(\text{I3}\cdots\text{I3}) = 3,8169(9) \text{ \AA}$, $\theta(\text{C12-I3}\cdots\text{I3}) = 141,9(1)^\circ$, $R.S. = 3,61 \%$). Osim međuhalogenim kontaktima, 2D mreže povezuju se i interakcijama C–H⋯I ($d(\text{C4}\cdots\text{I2}) = 3,899(4) \text{ \AA}$) i interakcijama C–H⋯Cl ($d(\text{C5}\cdots\text{I1}) = 3,645(5) \text{ \AA}$) u 3D mreže.

Posljednji kokristal (*trans*-3)(**135tfib**)₂ predstavlja neuobičajen primjer povezivanja gdje donor **135tfib** ima ulogu tritopičnog donora halogenske veze I⋯Cl, dok su oba atoma klora trifurkirani akceptori halogenske veze (slika 51b). Povezivanjem molekula halogenskom vezom I⋯Cl nastaju 2D mreže (slika 51c) koje se preko kontakata C⋯F ($d(\text{C3}\cdots\text{F3}) = 3,094(5) \text{ \AA}$) povezuju u 3D mreže.



Slika 51. a) Prikazi 2D mreža povezanih halogenskom vezom u kokristalu (*cis*-4)(**135tfib**)₂. Dio kristalne struktura kokristala (*trans*-3)(**135tfib**)₂ koji prikazuje: b) supramolekulske interakcije tri molekule **3** i tri molekule **135tfib** i c) 2D mrežu ostvarenu povezivanjem halogenskim vezama

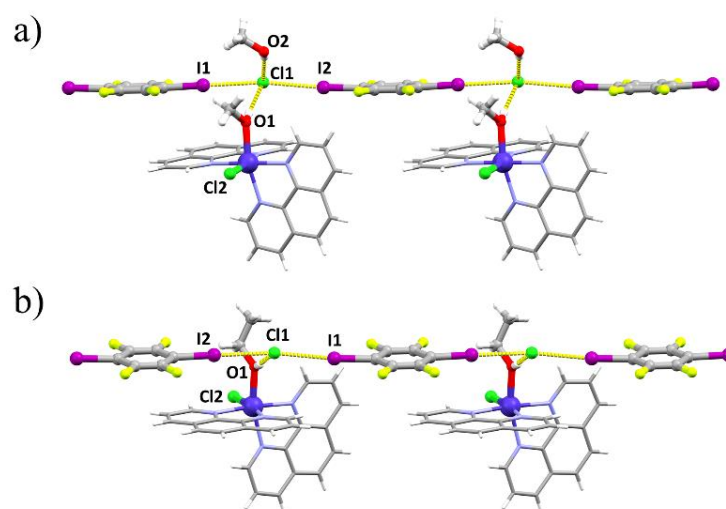
U tablici 15 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza, te relativna skraćenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

Tablica 15. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima spojeva **3** i **4**. *R. S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi *R. S.* $(A \cdots B) = 1 - d(A \cdots B) / [(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))]$. Van der Waalsovi radijusi prema referenci [202]

kokristal	vezni atomi I...Cl	$d(I \cdots Cl) / \text{Å}$	kut veze C-I...Cl / °	R.S. / %
<i>(trans-3)</i> (14tfib) ₂	I1...Cl1	3,197	166,7	14,3
	I2...Cl1	3,216	170,5	13,8
<i>(trans-3)</i> (14tfib)	I1...Cl1	3,138	172,1	15,9
<i>(cis-3)</i> (14tfib) ₂	I3...Cl1	3,189	178,9	14,5
	I4...Cl2	3,197	167,3	14,3
<i>(cis-3)</i> (14tfib)	I1...Cl1	3,178	177,9	14,8
<i>(trans-3)</i> (13tfib) ₂	I1...Cl1	3,214	172,3	13,8
	I2...Cl1	3,430	172,1	8,04
<i>(cis-3)</i> (13tfib)	I2...Cl1	3,221	177,6	13,7
	I1...Cl2	3,229	173,8	13,4
<i>(trans-3)</i> (12tfib) ₂	I1...Cl1	3,289	162,1	11,8
	I2...Cl1	3,546	177,0	4,9
<i>(cis-3)</i> (12tfib) ₂	I1...Cl2	3,264	173,6	12,5
	I2...Cl1	3,283	174,5	12,0
	I3...Cl1	3,229	173,4	13,4
<i>(trans-3)</i> (135tfib) ₂	I1...Cl1	3,270	172,4	12,3
	I2...Cl1	3,334	171,9	10,6
	I3...Cl1	3,491	155,8	6,41
<i>(cis-3)</i> (ipfb) ₂	I1...Cl2	3,182	171,2	14,7
	I2...Cl1	3,198	169,5	14,3
<i>(trans-3)</i> (ofib)	I1...Cl1	3,058	178,4	18,0
<i>(cis-4)</i> (14tfib)	I1...Cl1	3,167	179,7	15,1
<i>(cis-4)</i> (13tfib) ₂	I1...Cl1	3,482	166,7	6,65
	I2...Cl1	3,298	177,6	11,6
<i>(trans-4)</i> (12tfib) ₂	I1...Cl1	3,329	166,5	10,8
	I2...Cl1	3,435	176,0	7,91
<i>(cis-4)</i> (12tfib)	I1...Cl2	3,265	171,1	12,5
	I2...Cl2	3,378	175,5	9,44
<i>(cis-4)</i> (135tfib) ₂	I1...Cl1	3,163	172,2	15,2
	I2...Cl1	3,447	159,0	7,59
<i>(cis-4)</i> (ipfb) ₂	I1...Cl1	3,207	176,1	14,0

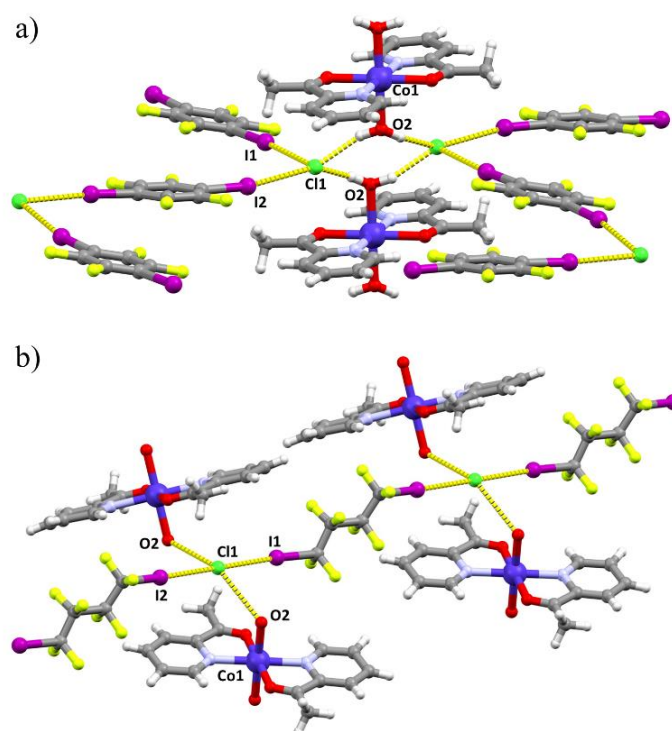
4.3.3. Supramolekulski motivi u kokristalima soli

U proučavanju sustavima gdje se molekule povezuju halogenskom vezom osim ciljanih kokristala dobivena su i četiri kokristala soli. Kokristali soli $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$ i $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})$ dobiveni su kao nusprodukti pokušaja sinteze kokristala spoja **1** i donora **14tfib**. Iz metanolne otopine reaktanata dobiven je jedinični kristal solvata kokristala soli $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$, dok je kokristal soli $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})$ dobiven iz etanolne otopine. Navedeni kokristali soli također su dobiveni mljevenjem spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 uz dodatak male količine metanola odnosno etanola. U strukturi oba kokristala soli molekule **14tfib** i kloridni anioni povezuju se u lance halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ (slika 52a). Koordinirane i nekoordinirane molekule alkohola povezane su vodikovom vezom $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ na lance. Lanac u solvatu kokristala soli $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$ povezuje se interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}8\cdots\text{Cl}1) = 3,784(4) \text{ \AA}$) i interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C}9\cdots\text{F}1) = 3,552(5) \text{ \AA}$) sa susjednim lancem te se dvostruki lanac povezuje sa susjednim dvostrukim lancima interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}20\cdots\text{Cl}2) = 3,635(6) \text{ \AA}$) u 2D mreže. Interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}14\cdots\text{Cl}2) = 3,657(8) \text{ \AA}$) i kontaktima među aromatskim prstenovima susjednih metaloorganskih jedinica ($d(\text{C}13\cdots\text{C}14) = 3,333(7) \text{ \AA}$) 2D mreže povezuju se u 3D mreže. Gotovo isti način povezivanja opaža se i u strukturi kokristala soli $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})$ gdje se lanac molekula povezanih halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ (slika 52b) povezuje interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}15\cdots\text{Cl}1) = 3,760(4) \text{ \AA}$) i interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($d(\text{C}14\cdots\text{F}3) = 3,500(5) \text{ \AA}$) sa susjednim lancem, a dvostruki lanci se dalje povezuju sa susjednim dvostrukim lancima interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}3\cdots\text{Cl}2) = 3,625(5) \text{ \AA}$) u 2D mreže. 2D mreže se povezuju u 3D mreže kontaktima među aromatskim prstenovima susjednih metaloorganskih jedinica ($d(\text{C}9\cdots\text{C}10) = 3,374(6) \text{ \AA}$).



Slika 52. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u lance u kristalnim strukturama kokristala soli: a) $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$ i b) $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})$

Druga vrsta kokristala soli nastaje prilikom kokristalizacije spoja **4** s donorem **14tfib**, odnosno **ofib**. Oba kokristala soli također su pripravljena i mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. Kod ove vrste kokristala soli u metaloorganskoj jedinki na kobaltovom(II) ionu koordinirane su dvije molekule vode koje se nalaze u *trans* položaju i bidentatno su koordinirane dvije molekule 2-acetilpiridina. U strukturi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acpy})_2]\text{Cl}_2(\mathbf{14tfib})_2$ molekule **14tfib** i kloridni anioni tvore cik cak lance povezane halogenskom vezom. Dvije molekule vode susjednih metaloorganskih jedinica povezuju susjedne lance vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{O}2\cdots\text{Cl}1) = 3,09(1) \text{ \AA}$) (slika 53a) tvoreći 2D mreže. U strukturi kokristala soli $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acpy})_2]\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$ molekule **ofib** i kloridni anioni tvore ravne lance povezane halogenskom vezom. Metaloorganske jedinice premošćuju lance u kojima su molekula povezane halogenskom vezom vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{O}2\cdots\text{Cl}1) = 3,14(2) \text{ \AA}$) i interakcijama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ($d(\text{C}7\cdots\text{Cl}1) = 3,69(2) \text{ \AA}$) (slika 53b) te tvore 3D mreže.



Slika 53. a) Lanci povezani halogenskom i vodikovom vezom u strukturi kokristala soli [Co(H₂O)₂(acpy)₂]Cl₂(14tfib)₂, b) povezivanje lanaca povezanih halogenskom vezom preko vodikovih veza u kokristalu soli [Co(H₂O)₂(acpy)₂]Cl₂(ofib)₂ (vodikovi atomi na molekulama vode izostavljeni su jer nisu locirani u mapi elektronske gustoće)

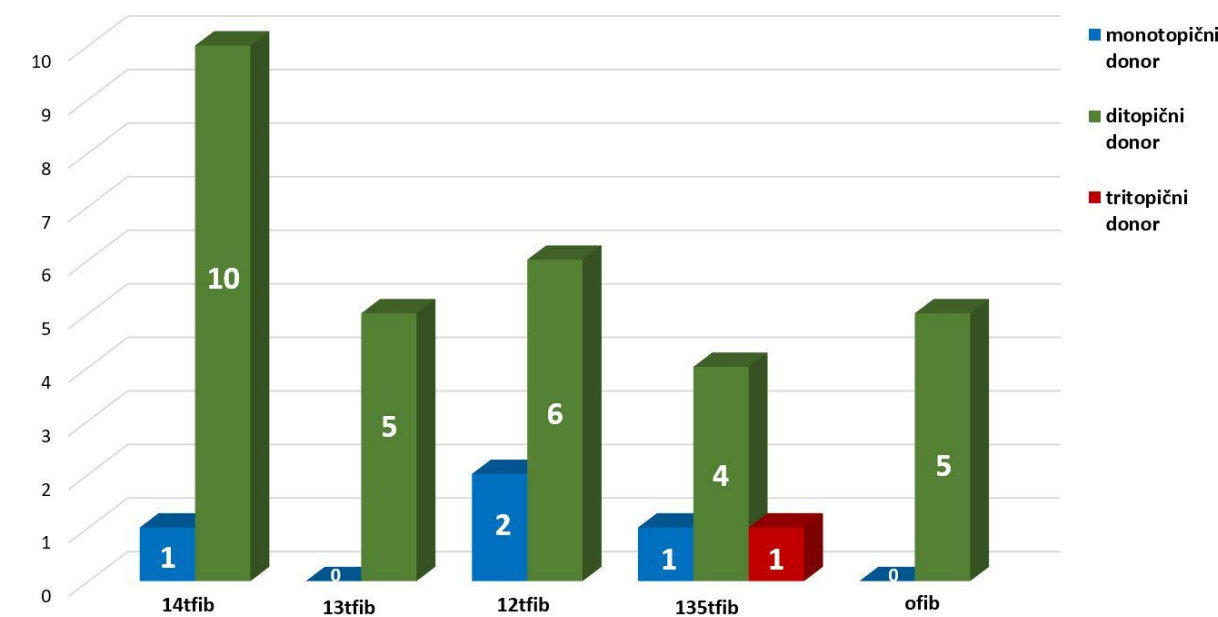
U tablici 16 dane su duljine i kutevi opaženih halogenskih veza, te relativna skraćenja u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma.

Tablica 16. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima soli. *R.S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R. S. (A \cdots B) = 1 - d(A \cdots B) / [r_{vdw}(A) + r_{vdw}(B)]$. Van der Waalsovi radijusi prema referenci [202]

kokristal soli	vezni atomi I ⁺ ...Cl ⁻	$d(I \cdots Cl) / \text{Å}$	kut veze C-I ⁺ ...Cl ⁻ / °	<i>R.S.</i> / %
[CoCl(phen) ₂ (MeOH)]Cl(14tfib)(MeOH)	I1...Cl1	3,159	178,5	13,5
	I2...Cl2	3,163	176,1	13,3
[CoCl(phen) ₂ (EtOH)]Cl(14tfib)	I1...Cl1	3,114	174,6	14,7
	I2...Cl1	3,109	177,6	14,8
[Co(H ₂ O) ₂ (acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂ (podaci prikupljeni pri 100 K)	I1...Cl1	3,243	167,3	11,2
	I2...Cl1	3,207	170,1	12,1
[Co(H ₂ O) ₂ (acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂	I1...Cl1	3,304	175,7	9,5
	I2...Cl1	3,196	174,9	12,4

4.3.4. Topičnost donora i akceptora halogenske veze u pripravljenim kokristalima

Temeljem 31 kristalne strukture priređenih kokristala proučena je topičnost donora halogenske veze s obzirom na halogensku vezu $I \cdots Cl$ (slika 54 i tablica 17). Navedeni podatci za ditopične donore s dva atoma joda pokazuju da **14tfib** u 91% slučajeva ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, **13tfib** u 100% slučajeva, **12tfib** u 75% slučajeva, a **ofib** u 100% slučajeva. Donor **135tfib** je češće ditopični, nego tritopični donor, iako sadrži tri atoma joda. Ovaj rezultat u skladu je s dosadašnjim istraživanjima koja su pokazala kako se kiselost drugog i trećeg atoma joda smanjuje vezanjem akceptora na prvi odnosno drugi jod.^[203]



Slika 54. Topičnost donora halogenske veze u kristalnim strukturama kokristala

Tablica 17. Podaci o broju donora halogenske veze u strukturama te o njihovoj topičnosti s obzirom na $I \cdots Cl$ halogensku vezu

	br. struktura	br. simetrijski neekvivalentnih molekula u strukturama	br. monotopičnih donora $I \cdots Cl$ veze	br. ditopičnih donora $I \cdots Cl$ veze	br. tritopičnih donora $I \cdots Cl$ veze	br. donora koji ne sudjeluju u $I \cdots Cl$ vezi
14tfib	8	12	1	10	-	1
13tfib	5	5	0	5	-	0
12tfib	7	8	2	6	-	0
135tfib	4	7	1	4	1	1
ipfb	4	5	5	0	-	0
ofib	3	5	0	5	-	0

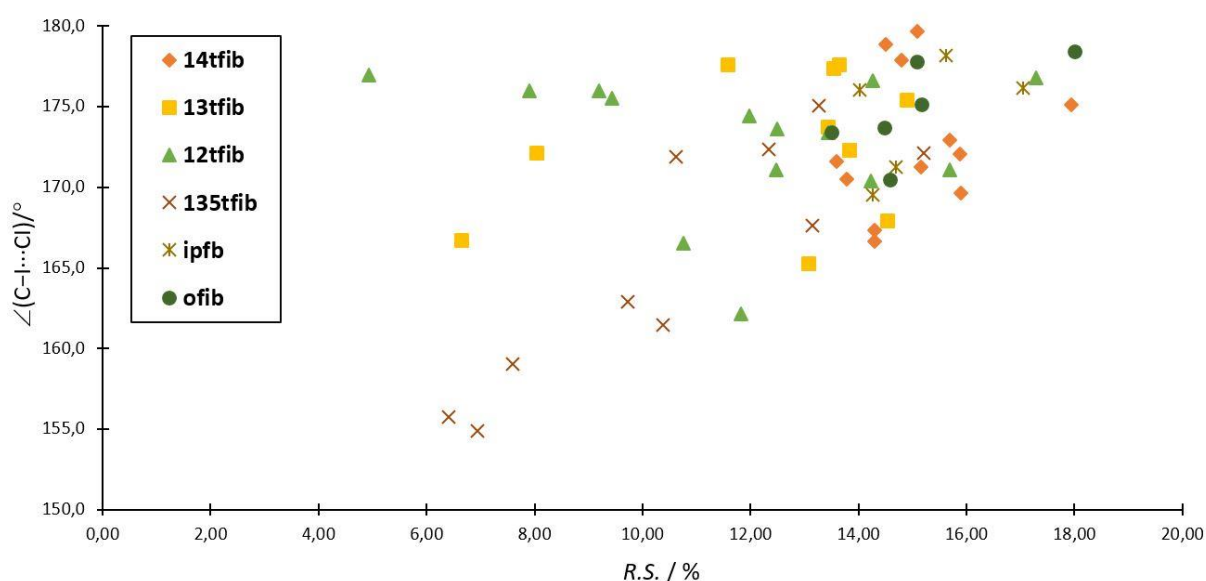
Podaci o topičnosti akceptora halogenske veze u kokristalima dani su u tablici 18. Prikazani podaci ukazuju da su metaloorganske jedinice ditopični akceptori u 94 % slučajeva. Također prikazani su i podaci koji govore o broju halogenskih veza koje pojedini klorov atom ostvaruje s donorima u strukturama kokristala. U čak 39 % slučajeva barem je jedan klorov atom akceptor više od jedne halogenske veze. Ukoliko se promotri dimenzionalnost supramolekulske arhitekture u kokristalima može se vidjeti da su kokristali u kojima svaki klorov atom ostvaruje po jednu halogensku vezu s atomom joda donora dimenzionalnosti 0D ili 1D, dok kokristali u kojima su ostvarene bifurkirane i trifurkirane veze u čak 58 % slučajeva imaju višu dimenzionalnost.

Tablica 18. Topičnosti akceptora halogenske veze u kokristalima, broj ostvarenih halogenskih veza svakog klorovog atoma u akceptoru te dimenzionalnost supramolekulske arhitekture u kokristalu

kokristal	topičnost akceptora halogenske veze (ditopičan D / monotopičan M)	broj halogenskih veza koje ostvaruju pojedini klorido ligandi (Cl1,Cl2) s donorima	dimenzionalnost supramolekulske arhitekture u kokristalu
(1)(14tfib)	D	1,1	1D
(1)(13tfib)	D	1,1	1D
(1)(12tfib)	D	1,1	0D
(1)(ipfb) ₂	D	1,1	0D
(1)(135tfib) ₃	D	2,1	1D
(1)(ofib)	D	1,1	1D
(2)(14tfib)(EtOH)	D	1,1	1D
(2)(14tfib)	M	1,0	0D
(2)(13tfib) ₂	D	2,2	2D
(2)(12tfib)	D	1,1	1D
(2)(12tfib) ₂	D	1,1	0D
(2)(ipfb) ₂	D	1,1	0D
(2)(135tfib)(EtOH)	D	1,1	1D
(2)(ofib) ₂	D	2,2	3D
(trans-3)(14tfib) ₂	D	2,2	2D
(trans-3)(14tfib)	D	1,1	1D
(cis-3)(14tfib) ₂	D	1,1	1D
(cis-3)(14tfib)	D	1,1	1D
(trans-3)(13tfib) ₂	D	2,2	1D
(cis-3)(13tfib)	D	1,1	1D
(trans-3)(12tfib) ₂	D	2,2	2D
(cis-3)(12tfib) ₂	D	2,1	0D
(trans-3)(135tfib) ₂	D	3,3	2D
(cis-3)(ipfb) ₂	D	1,1	0D
(trans-3)(ofib)	D	1,1	1D
(cis-4)(14tfib)	D	1,1	1D
(cis-4)(13tfib) ₂	D	2,2	2D
(trans-4)(12tfib) ₂	D	2,2	1D
(cis-4)(12tfib)	M	2,0	1D
(cis-4)(135tfib) ₂	D	2,2	2D
(cis-4)(ipfb) ₂	D	1,1	0D

4.3.5. Geometrija halogenske veze u pripravljenim kokristalima i termička stabilnost kokristala

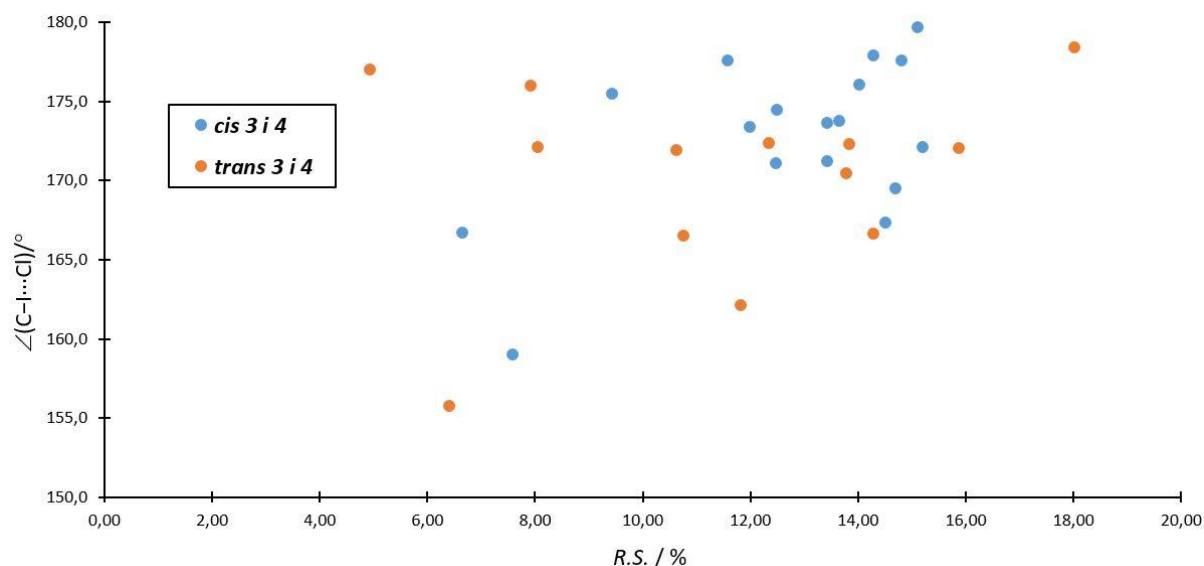
Prikaz ovisnosti kuta $C-I\cdots Cl$ o relativnom skraćenju veze $I\cdots Cl$ u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma (slika 55) pokazuje kako je većina ostvarenih halogenskih veza linearna i relativno jaka. Halogenske veze ostvarene u kokristalima s donorima **14tfib**, **ofib** i **ipfb** pokazuju najveću lokaliziranost u rasponu kuteva $165-180^\circ$ i relativnih skraćenja od 13 do 18 %. Većina halogenskih veza u kokristalima s donatorom **12tfib** pokazuje izrazitu usmjerenost $170-180^\circ$, ali relativna skraćenja variraju od 5 do 17 %. Halogenske veze ostvarene u kokristalima s donatorom **135tfib** imaju velik raspon kuteva $155-175^\circ$ i relativnih skraćenja od 6 do 15 %. Uočeni rasap u skladu je s dosadašnjim istraživanjima koja ukazuju kako vezanjem molekule akceptora na prvi atom joda molekule **135tfib** opada kiselost druga dva atoma joda te oni tvore slabije halogenske veze s akceptorom. Također je pokazano kako je bazičnost ekvatorijalnog dijela atoma joda koji nije donor halogenske veze veća te on postaje pogodniji akceptor što za posljedice ima često ostvarivanje $C-I\cdots I$ međuhalogenih interakcija tipa II u kokristalima s molekulom **135tfib**. Također valja uzeti u obzir da energija kristalnog pakiranja utječe na jakost halogenske veze.



Slika 55. Dijagram ovisnosti kuta halogenske veze u kokristalima o relativnom skraćenju halogenske veze

Prikaz ovisnosti kuta $C-I\cdots Cl$ o relativnom skraćenju veze $I\cdots Cl$ u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma za halogenske veze u kokristalima spojeva **3** i **4** (slika 56) napravljen je kako bi se vidjelo utječe li međusobni položaj klorovih atoma u metaloorganskoj jedinici na geometriju halogenske veze. Iz prikaza može se uočiti da je većina halogenskih veza

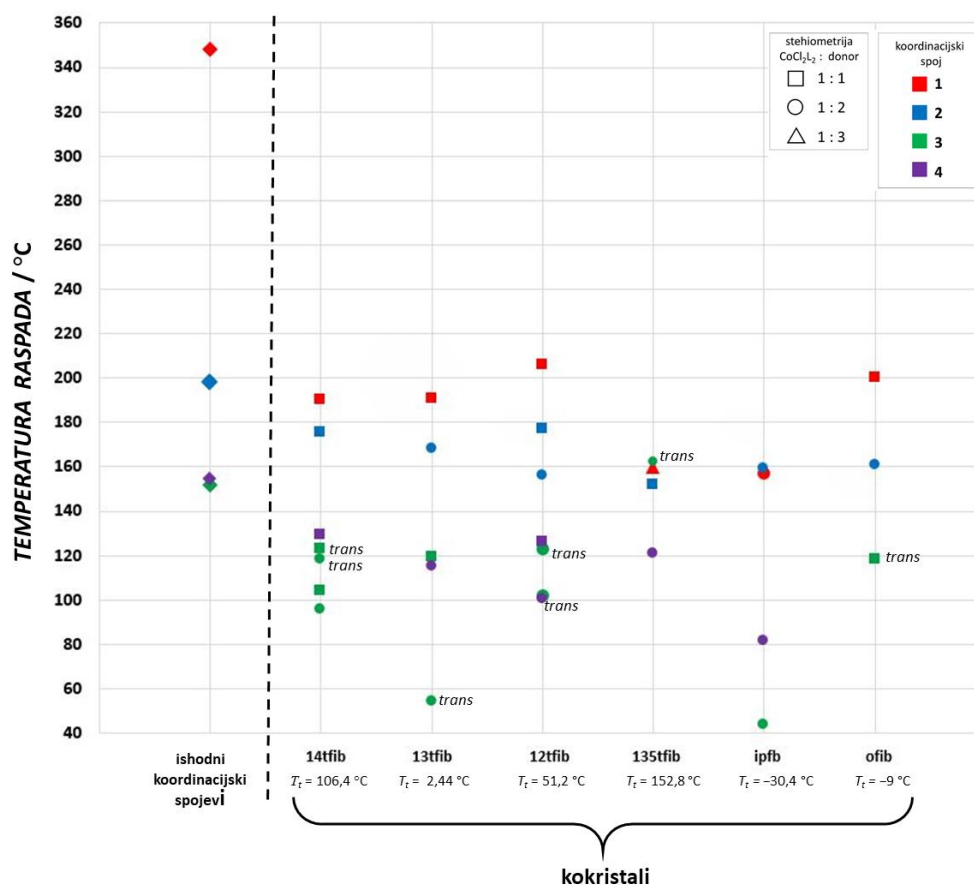
I...Cl u kokristalima gdje su klorovi atomi u položaju *cis* lokalizirana u rasponu kutova 170–180° i relativnih skraćenja 12–15 %, dok kod halogenskih veza u strukturama gdje su klorovi atomi u položaju *trans* relativno skraćenje jako varira, od 5–18 %. Veliki raspon relativnih skraćenja može se pripisati činjenici da u strukturama s *trans*-izomerom ista molekula donora ostvaruje više simetrijski neekvivalentnih halogenskih veza te je veza ostvarena s drugim atomom joda, odnosno trećim atomom joda kod molekule **135tfib** slabija.



Slika 56. Dijagram ovisnosti kuta halogenske veze u kokristalima spojeva **3** i **4** o duljini halogenske veze

Iz grafičkog prikaza temperatura raspada (slika 57) može se vidjeti kako termička stabilnost kokristala slijedi termičku stabilnost ishodnih koordinacijskih spojeva te da su shodno tome kokristali spojeva **1** i **2** termički stabilniji od kokristala spojeva **3** i **4**. Iznimka je kokristal (*trans*-**3**)(**135tfib**)₂ koji ima veću termičku stabilnost od svojih ishodnih komponenata. Zanimljivo je primijetiti da su kokristali (*trans*-**3**)(**14tfib**) i (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ termički stabilniji od kokristala (*cis*-**3**)(**14tfib**) i (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ što je u skladu s njihovom termodinamičkom stabilnošću uočenom tijekom mehanokemijske sinteze. Termogravimetrijska analiza (slika D119-D122) pokazala je da raspadom kokristala (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ dolazi do gubitka mase od 77,2 % (gubitak dvije molekule **14tfib** odgovara gubitku mase od 61,8 %). TG krivulja raspada kokristala (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ uključuje prvi korak naglog gubitka mase koji iznosi 62,9% te dva manja slabije razlučena koraka gubitka mase. Navedeni rezultati ukazuju da zagrijavanjem kokristala u kojima je stehiometrijski odnos akceptora i donora halogenske veze 1 : 2, dolazi do raspada kokristala bez međukoraka koji uključuje prelazak u kokristale u kojima je

stehiometrijska odnos akceptora i donora halogenske veze 1 : 1. Također na krivuljama dobivenim diferencijalnom termalnom analizom sva četiri kokristala spoja **3** i donora **14tfib** uočeni su signali endotermne promjene, čije se ekstrapolirane temperature početka signala (engl. *onset temperature*) poklapaju s početkom raspada kokristalâ što ukazuje da ne dolazi do faznih transformacija prilikom zagrijavanja kokristalâ.

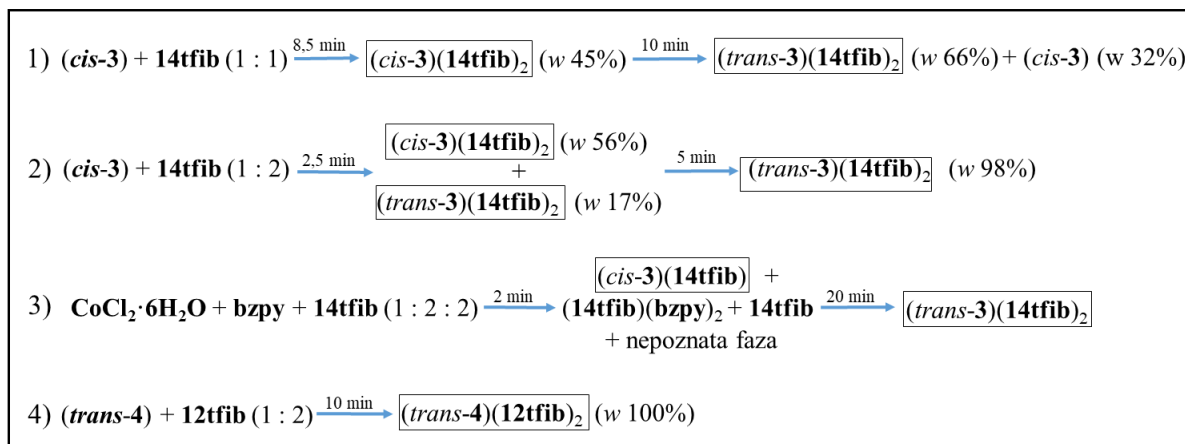


Slika 57. Grafički prikaz temperatura raspada ishodnih koordinacijskih spojeva i kokristala (za temperaturu raspada koordinacijskog spoja $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ uzet je početak drugog stupnja raspada jer prvi odgovara izlasku molekula vode, isto je napravljeno i za kokristal(2)(135tfib)(EtOH) gdje prvi stupanj odgovara izlasku molekule etanola. Vrijednosti tališta donora halogenske veze preuzeta su iz referenci ^[204,205])

4.1. Praćenje mehanokemijske sinteze kokristalâ *in situ*

Za praćenje mehanokemijske sinteze *in situ* difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku odabrane su četiri različite reakcije koje uključuju dva reakcijska sustava **3** i **14tfib** te **4** i **12tfib** za koji su poznati difraktogrami reaktanata, većine mogućih međuprodukata i konačnih produkata. Nadalje, navedeni sustavi odabrani su jer su kristalizacijom iz otopine dobiveni kokristali u kojima su prisutni *cis* i *trans* izomeri metaloorganskih jedinjenja te se htjelo izučiti

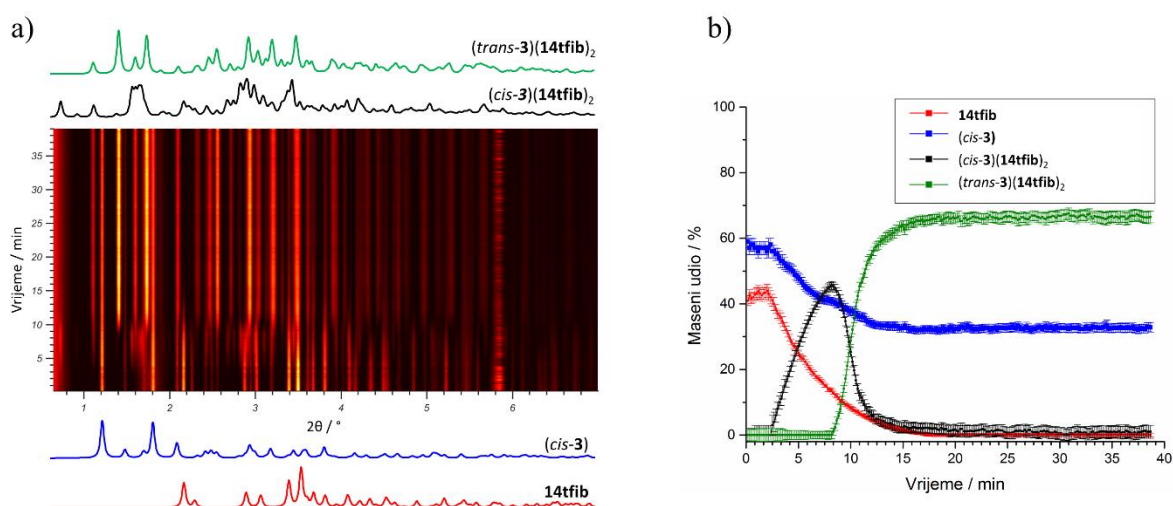
dolazi li i na koji način do izomerizacije u reakcijama u čvrstom stanju i na kojoj vremenskoj skali. Rezultati provedenih mehanokemijskih eksperimenata su sažeto prikazani na shemi (slika 58).



Slika 58. Shema tijeka mehanokemijskih pokusa praćenih *in situ* difrakcijom rentgenskih zraka u polikristalnom uzorku

4.1.1. Mehanokemijska reakcija spoja 3 i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 1

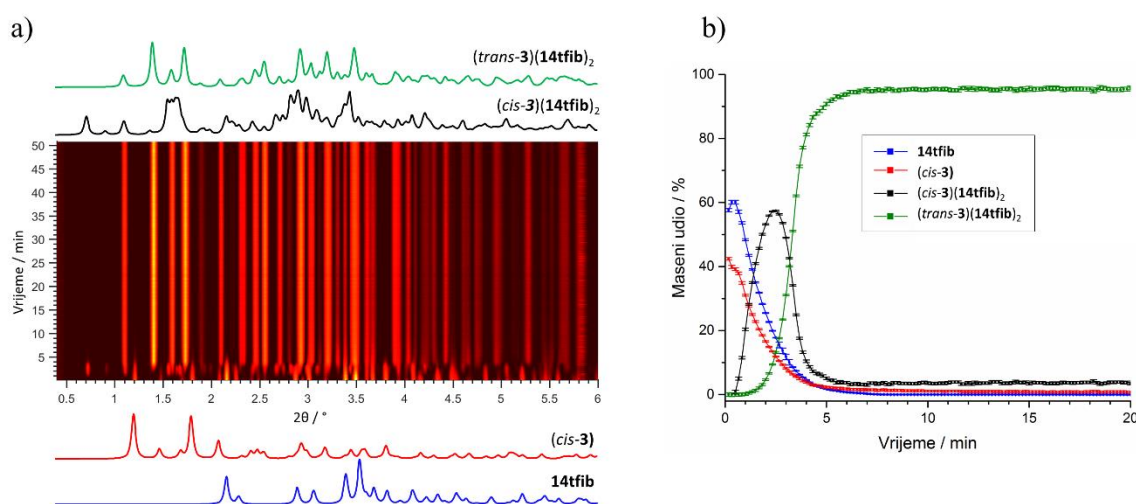
Iz reakcijskog profila mljevenja spoja 3 i spoja 14tfib (slika 59) u stehiometrijskom omjeru 1 : 1 može se vidjeti da nakon 3 min dolazi do nastanka međuprodukta, kokristala $(\text{cis-3})(\text{14tfib})_2$, koji svoj maksimalni maseni udio od 45% postiže nakon 8,5 min mljevenja te zatim započinje pretvorba u konačni produkt, kokristal $(\text{trans-3})(\text{14tfib})_2$, koji svoj maseni udio od 66% postiže nakon još 10 min mljevenja. U konačnoj smjesi reaktanata očekivano zaostaje spoje *cis-3* (32 %).



Slika 59. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mljevenja potpomognutog otapalom spoja 3 i 14tfib u stehiometrijskom omjeru 1 : 1. b) Promjena faznog sastava reakcijske smjese s vremenom. Maseni udjeli komponenata određeni su Rietveldovom metodom

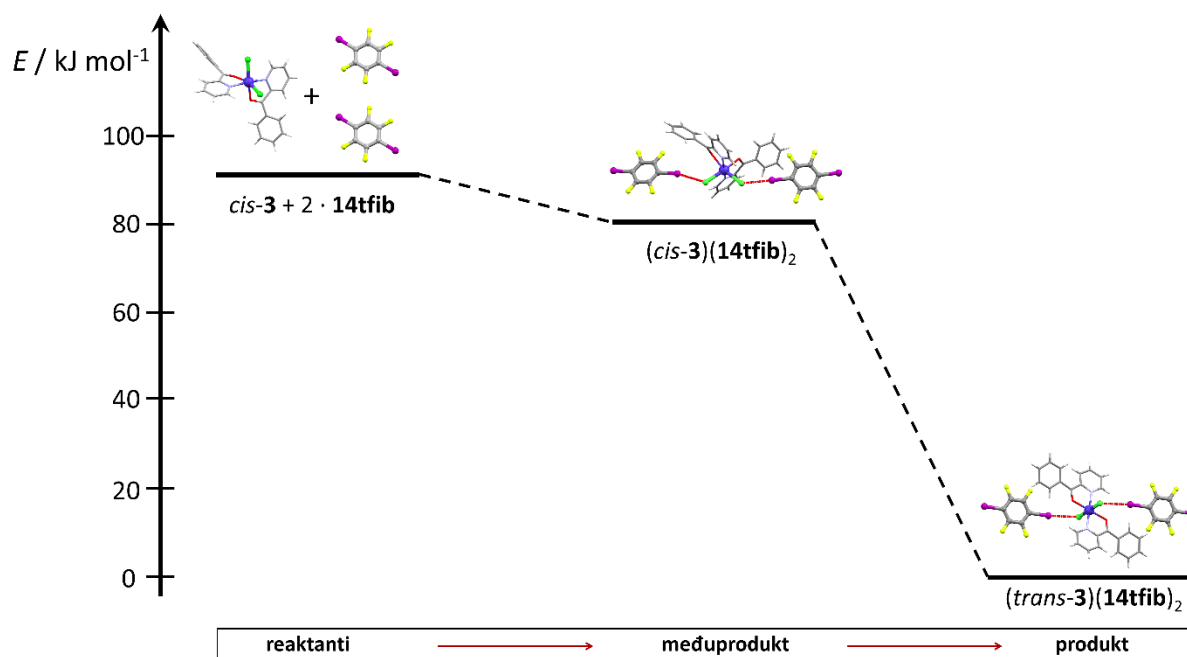
4.1.2. Mehanokemijska reakcija spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

Iz profila reakcije mljevenja spoja **3** i **14tfib** (slika 60) u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 može se vidjeti da u prvih 2,5 minute reakcije dominantno nastaje kokristal $(cis-3)(14tfib)_2$, dok je kokristal $(trans-3)(14tfib)_2$ prisutan u znatno manjoj količini.



Slika 60. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mljevenja potpomognutog tekućinom spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. b) Promjena faznog sastava reakcijske smjese s vremenom. Maseni udijeli komponenata određeni su Rietveldovom metodom

Kokristal $(cis-3)(14tfib)_2$ svoj maksimalni maseni udio od 56% postiže nakon 2,5 min reakcije te nakon još 5 min reakcije u potpunosti prelazi u konačni, termodinamički stabilniji produkt, kokristal $(trans-3)(14tfib)_2$. Kako bi se ti rezultati dodatno potvrdili, određene su relativne energije prisutnih faza periodičkim DFT izračunima. Utvrđeno je da reaktanti (molekula $cis-3$ i dvije molekule **14tfib**) imaju energiju $90,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ veću od termodinamički najstabilnije faze, kokristala $(trans-3)(14tfib)_2$, dok kokristal $(cis-3)(14tfib)_2$ ima energiju $80,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ veću od kokristala $(trans-3)(14tfib)_2$ (slika 61).

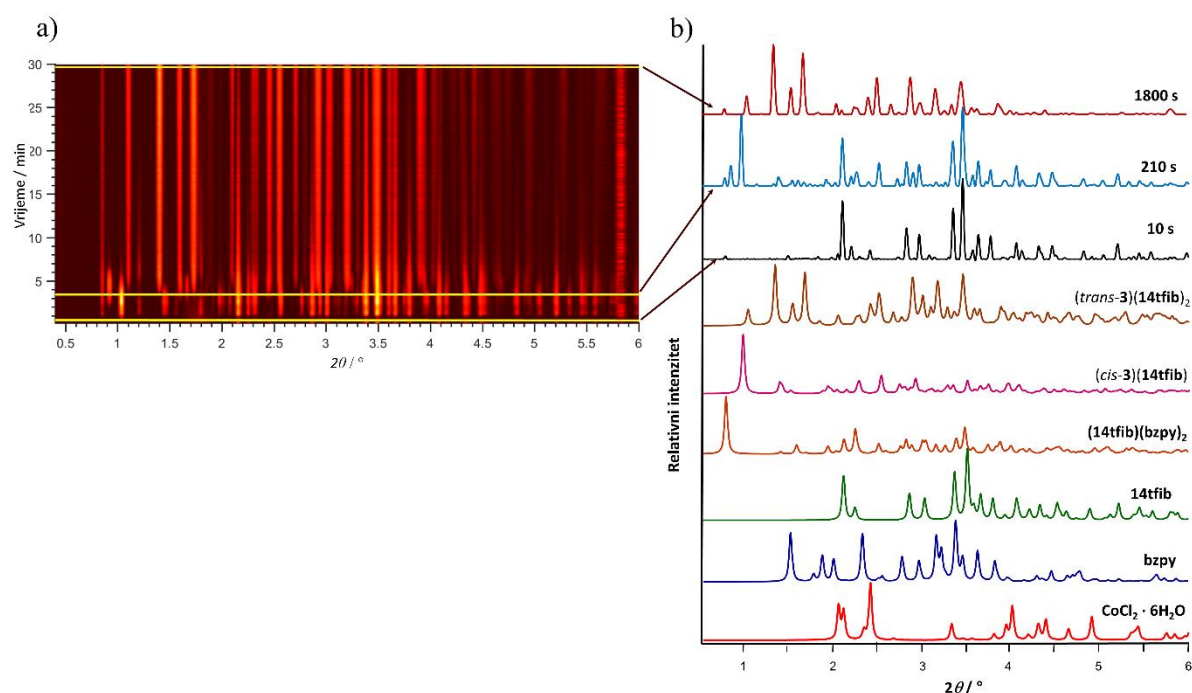


Slika 61. Energetski dijagram faza prisutnih tijekom odvijanja reakcija mljevenja spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

4.1.3. Mehanokemijska reakcija $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2

Tijekom ovog istraživanja mehanokemijski pokusi kokristalizacije su se osim mljevenja kompleksa i donora provodili sintezom u jednom koraku tj. mljevenjem kobaltovog(II) klorida, liganda i donora halogenske veze. U nekim sustavima ova dva pristupa mehanokemijskoj sintezi metaloorganskih kokristala dala su različite sintetske ishode. Zbog najvećeg broja dobivenih faza posebno se u tome ističe sustav kokristalizacije molekula **3** i **14tfib** te je provedeno *in situ* praćenje reakcija mljevenja $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2. Analiza reakcije mljevenja trokomponentnog sustava pokazala se nešto zahtjevnijom od analize dvokomponentnih sustava. Iz promjene difraktograma s vremenom može se uočiti da već u prvih 5 min reakcije nastaju međuprodukti (slika 62). Kao međuprodukti su identificirani kokristali **(14tfib)(bzpy)**₂ (dodatak, slika D101) i **(cis-3)(14tfib)**, dok su struktura i sastav trećeg međuprodukta ostali nepoznati. Kao konačni produkt nakon 20 min reakcije dominantan je kokristal **(trans-3)(14tfib)**₂ te su prisutni tragovi kokristala **(14tfib)(bzpy)**₂. Prisutnost tragova kokristala **(14tfib)(bzpy)**₂ prilikom praćenja reakcije *in situ* može se pripisati samoj izvedbi pokusa gdje rentgenska zraka prolazi samo kroz jedan dio posudice te je moguće da su se na tom dijelu zrna organskog kokristala zalijepila za posudicu te nije bilo omogućeno kvalitetno miješanje reaktanata. Kada se mljevenje istih reaktanata uz

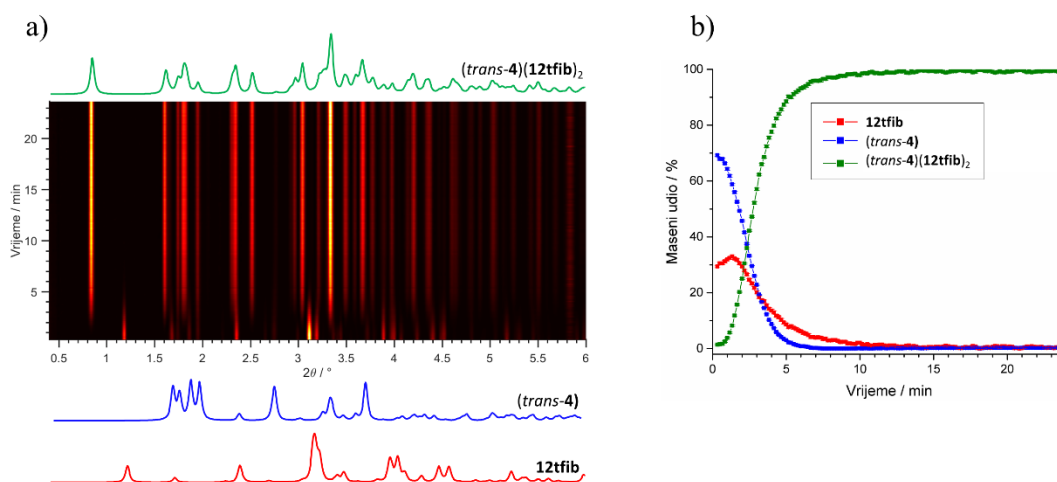
više dodane tekućine provodilo u čeličnim posudicama te je produkt analiziran *ex situ*, tragovi organskog kokristala nisu uočeni.



Slika 62. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mljevenja potpomognutog otapalom spojeva $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2, b) usporedba odabranih difraktograma reakcijske smjese s difraktogramima reaktanata, međuprodukata i konačnog produkta

4.1.4. Mehanokemijska reakcija spoja **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2

Kokristalizacijom spoja **4** i donora **12tfib** iz otopine dobivena su dva kokristala (*trans-4*)(**12tfib**)₂ i (*cis-4*)(**12tfib**), dok je mehanokemijskim putem dobiven samo (*trans-4*)(**12tfib**)₂. Kako bi se uvidjelo pojavljuje li se (*cis-4*)(**12tfib**) kao međuprodukt tijekom mehanokemijske reakcije, slično prethodno opisanim *in situ* pokusima, ovaj sustav također je odabran za praćenje *in situ*. Iz profila reakcije mljevenja spoja **4** i **12tfib** (slika 63) u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 vidi se da za svega 10 min reaktanti u potpunosti izravno prelaze u produkt, kokristal (*trans-4*)(**12tfib**)₂.



Slika 63. a) Promjena difraktograma s vremenom odvijanja mljevenja potpomognutog otapalom spoja **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2. b) Promjena faznog sastava reakcijske smjese s vremenom. Maseni udjeli komponenata određeni su Rietveldovom metodom

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove disertacije ispitana je mogućnost kokristalizacije četiri koordinacijska spoja CoCl_2L_2 ($\text{L} = \mathbf{phen}, \mathbf{bpy}, \mathbf{bzpy}$ i \mathbf{acpy}) i šest perhalogeniranih donora halogenske veze mehanokemijskom sintezom te su pripravljene 42 nove kristalne faze. Kristalizacijom iz otopine pripravljeno je 34 jediničnih kristala. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je kako je halogenska veza $\text{Co}-\text{Cl}\cdots\text{I}$ dominantna međumolekulska interakcija u kokristalima čime je potvrđena hipoteza ovog istraživanja. Usporedbom s literaturnim podacima vidi se da su ostvarene halogenske veze približno linearne i relativno jake. Nadalje, utvrđeno je kako su u seriji kokristala spojeva **1** i **2** u svih 14 kokristala klorido ligandi metaloorganske jedinke nalaze u položaju *cis*, dok su u seriji 17 kokristala spojeva **3** i **4** uz *cis*- izomere metaloorganskih jedinaka dobiveni i kokristali s *trans* izomerom. Kod 10 kokristala je utvrđeno da je metaloorganska jedinaka u položaju *cis*, dok je u 7 struktura u položaju *trans*. Arhitekturu vođenu halogenskim vezama koje povezuju molekule u kokristalima može se podijeliti na diskretne supramolekulske komplekse, lance, dvodimenzijske i trodimenzijske mreže. Dobiveno je 8 kokristala s diskretnim supramolekulskim kompleksima, 16 kokristala s lancima, 6 kokristala s 2D mrežama i 1 kokristal s 3D mrežom. Također je analizirana topičnost donora halogenske veze u kokristalima s obzirom na halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{Cl}$. Analiza je pokazala da je **14tfib** u 91% slučajeva ditopični donor halogenske veze, **13tfib** u 100% slučajeva, **12tfib** u 75% slučajeva, a **ofib** u 100% slučajeva. Donor **135tfib** je u 17 % slučajeva monotopičan, u 67 % slučajeva ditopičan i u 17 % slučajeva tritopičan, a monotopični donor **ipfb** je očekivano monotopičan u svim kokristalima. Uočena topičnost je u skladu s topičnošću donora u strukturama kokristala pohranjenih u strukturnoj bazi podataka. Analizom topičnosti akceptora halogenske veze primijećeno je kako se ostvarivanje višecentričnih halogenskih veza u kokristalima može dovesti u vezu s dimenzionalnošću. Kokristali u kojima svaki klorido ligand ostvaruje po jednu halogensku vezu s atomom joda donora su dimezionalnosti 0D ili 1D, dok kokristali u kojima su ostvarene bifurkirane ili trifurkirane veze u čak 58 % slučajeva imaju višu dimenzionalnost. Termičkom analizom utvrđeno je kako su kokristali koordinacijskih spojeva **1** i **2** termički stabilniji od kokristala spojeva **3** i **4**. Uz 30 kokristala pripravljena su i 4 kokristala soli u kojima se donori halogenske veze povezuju sa slobodnim kloridnim anionima tvoreći lance u kojima su molekule povezane halogenskom vezom.

Mehanokemijska sinteza se kao i u dosadašnjim istraživanjima pokazala brzom i efikasnom metodom za pripremu kokristala, a u ovom istraživanju provedena je na dva načina. Mljeveni su odabrani koordinacijski spoj i donor halogenske veze, a korištena je i sinteza u jednom koraku gdje su mljeveni kobaltov(II) klorid, odabrani ligand i donor. Oba pristupa pokazala su se učinkovitim za sintezu kokristala. Praćenjem mehanokemijske reakcije spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskim omjerima 1 : 1 i 1 : 2 *in situ* utvrđen je međuprodukt kokristal (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ koji nakon nekoliko minuta mljevenja prelazi u termodinamički najstabilniju fazu, kokristal (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ čija je stabilnost potvrđena i periodičkim DFT izračunom. Praćenjem mehanokemijske sinteze (u jednom koraku) kobaltovog(II) klorida, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 : 2 kao međuprodukti utvrđeni su kokristal (*cis*-**3**)(**14tfib**), (**14tfib**)(**bzpy**)₂ i još jedna nepoznata faza, a kao konačni produkt i u ovoj reakciji nastaje kokristal (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂. Kod mehanokemijske reakcija **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 nije utvrđeno nastajanje kristalnog međuprodukta već izravno nastaje kokristal (*trans*-**4**)(**12tfib**)₂.

Rezultati ovog istraživanja ukazuju kako je halogenska veza Co–Cl···I pouzdana interakcija za usmjeravanje povezivanja metaloorganskih jedinki i perhalogeniranih spojeva u različite supramolekulske arhitekture. Također, pokazano je kako priroda bidentatnih liganada (**acpy** i **bzpy** naspram **bpy** i **phen**) utječe na pojavnost *cis*- i *trans*-izomera metaloorganskih jedinki u čvrstom stanju. Daljnja istraživanja sličnih sustava metaloorganskih kokristala mogla bi uključivati različite katione metala, različite koordinacije oko metalnog centra te ligande koji su derivati fenantrolina i bipyridina sa zanimljivom periferijom.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

kratica	ime spoja
12tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
acpy	2-acetilpiridin
bpy	2,2'-bipiridin
bzpy	2-benzoilpiridin
ipfb	jodpentafluorbenzen
ofib	1,4-dijodoktafluorbutan
phen	1,10-fenantrolin

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- [1] G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [2] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [3] M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3547–3557.
- [4] A. Cousido-Siah, F. X. Ruiz, J. Fanfrlík, J. Giménez-Dejóz, A. Mitschler, M. Kamlar, J. Veselý, H. Ajani, X. Parés, J. Farrés, P. Hobza, A. D. Podjarny, *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 2693–2705.
- [5] C. Wang, D. Danovich, Y. Mo, S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3726–3737.
- [6] R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677–695.
- [7] B. Li, S. Q. Zang, L. Y. Wang, T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 1–21.
- [8] O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873.
- [9] K. O. S. O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 275–280.
- [10] O. Hassel, C. Rømming, T. Tufte, W. G. Terry, B. Sjöberg, J. Toft, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 967–974.
- [11] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600–608.
- [12] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 587–648.
- [13] M. Dumas, J.-M.; Gomel, M.; Guerin, in *Mol. Interact. Involv. Org. Halides. Halides, Pseudo-Halides Azides Vol. 2*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, U.K., **1983**, str. 985–1020.
- [14] A. C. Legon, *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4*, 1890–1897.
- [15] A. C. Legon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38*, 2686–2714.
- [16] V. Amico, S. V. Meille, E. Corradi, M. T. Messina, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8261–8262.
- [17] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7519–7523.
- [18] P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 2511–2519.
- [19] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [20] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178–11189.
- [21] K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 105–110.
- [22] M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 12446–12453.

- [23] T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 410–420.
- [24] G. R. Desiraju, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6757–6764.
- [25] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14, 747–753.
- [26] A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 1975–1984.
- [27] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 5244–5257.
- [28] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, 39, 1782–1786.
- [29] M. Eraković, D. Cinčić, K. Molčanov, V. Stilinović, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, 58, 15702–15706.
- [30] C. Weinberger, R. Hines, M. Zeller, S. V. Rosokha, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8060–8063.
- [31] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8725–8726.
- [32] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 277–290.
- [33] A. S. Novikov, D. M. Ivanov, M. S. Avdontceva, V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **2017**, 19, 2517–2525.
- [34] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, 72, 171–179.
- [35] F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5979–5989.
- [36] J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, C. B. Aakeröy, *Crystals* **2017**, 7, 226–244.
- [37] H. M. Titi, A. Karmakar, I. Goldberg, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2011**, 15, 1250–1257.
- [38] C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 10431–10444.
- [39] S. Triguero, R. Llusar, V. Polo, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2241–2247.
- [40] A. C. B. Lucassen, A. Karton, G. Leitus, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. Van Der Boom, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 386–392.
- [41] L. C. Roper, C. Präsang, V. N. Kozhevnikov, A. C. Whitwood, P. B. Karadakov, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3710–3720.
- [42] N. Bedeković, Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzena s jednostavnim derivatima piridina-komparativna evaluacija klasičnih donora halogenske veze, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2020**.
- [43] R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 165–175.
- [44] C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2008**, 2137–2139.

- [45] M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6381–6389.
- [46] J. L. Syssa-Magalé, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **2004**, *691*, 79–84.
- [47] V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 3251–3255.
- [48] B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskólski, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 355–358.
- [49] V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7425–7429.
- [50] A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters, F. Grepioni, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 5317–5329.
- [51] M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5576–5582.
- [52] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 28–31.
- [53] R. Puttreddy, J. M. Rautiainen, T. Mäkelä, K. Rissanen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 18610–18618.
- [54] P. Cauliez, V. Polo, T. Roisnel, R. Llusar, M. Fourmigué, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 558–566.
- [55] D. Cinčić, T. Frišćić, W. Jones, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3224–3231.
- [56] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, *636*, 1955–1961.
- [57] Y. Xu, J. Huang, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11041–11043.
- [58] K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Frišćić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, rad br. 61.
- [59] Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, A. A. Pasynskii, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 2258–2266.
- [60] D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5565–5568.
- [61] Z. M. Bikbaeva, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13562–13578.
- [62] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- [63] B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3622–3628.
- [64] C. A. Gunawardana, M. Daković, C. B. Aakeröy, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 607–610.
- [65] J. Lieffrig, A. G. Niassy, O. Jeannin, M. Fourmigué, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 50–57.
- [66] U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, Y. V. Matveychuk, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1364–1376.
- [67] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **2008**, *7345*, 1635.
- [68] G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1007–1026.

- [69] C. B. Aakeröy, J. Desper, M. Fasulo, I. Hussain, B. Levin, N. Schultheiss, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1816–1821.
- [70] M. K. Corpinot, D. K. Bučar, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1426–1453.
- [71] F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **1844**, *51*, 145–163.
- [72] G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8342–8360.
- [73] N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2950–2967.
- [74] G. R. Desiraju, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 466–467.
- [75] J. D. Dunitz, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 506.
- [76] A. D. Bond, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 833–834.
- [77] C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 439–448.
- [78] A. D. Bond, *Chem. Commun.* **2003**, 250–251.
- [79] A. D. Bond, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 333–337.
- [80] N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10584–10591.
- [81] S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. Kumar Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2147–2152.
- [82] H. F. Qian, Y. G. Wang, J. Geng, W. Huang, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2083–2086.
- [83] S. W. Robinson, D. A. Haynes, J. M. Rawson, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10205–10211.
- [84] P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Fourmigue, D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6227–6238.
- [85] X. Ye, Y. Liu, Q. Guo, Q. Han, C. Ge, S. Cui, L. Zhang, X. Tao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, rad br. 761.
- [86] D. P. McNamara, S. L. Childs, J. Giordano, A. Iarriccio, J. Cassidy, M. S. Shet, R. Mannion, E. O'Donnell, A. Park, *Pharm. Res.* **2006**, *23*, 1888–1897.
- [87] D. J. Berry, C. C. Seaton, W. Clegg, R. W. Harrington, S. J. Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. Storey, W. Jones, T. Friščić, N. Blagden, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1697–1712.
- [88] A. Kofler, *Mikroskopie* **1956**, *11*, 140–155.
- [89] E. Lu, N. Rodríguez-Hornedo, R. Suryanarayanan, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 665–668.
- [90] M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**,

- 18, 1182–1190.
- [91] 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.* **2012**, *41*, 413–447.
- [92] T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 1018–1029.
- [93] A. Bose, P. Mal, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 881–900.
- [94] N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, *2*, 2372–2373.
- [95] T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 7546–7550.
- [96] E. A. Losev, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3857–3866.
- [97] T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi, W. Jones, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 418–426.
- [98] D. Hasa, E. Miniussi, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4582–4588.
- [99] T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 712–715.
- [100] A. Mukherjee, R. D. Rogers, A. S. Myerson, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3817–3821.
- [101] D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 7479–7483.
- [102] D. Hasa, E. Carlino, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1772–1779.
- [103] M. Leonardi, M. Villacampa, J. C. Menéndez, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2042–2064.
- [104] D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10169–10172.
- [105] X. Ma, W. Yuan, S. E. J. Bell, S. L. James, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1585–1587.
- [106] I. A. Tumanov, A. F. Achkasov, E. V. Boldyreva, V. V. Boldyrev, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 2213–2216.
- [107] I. Halasz, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. C. Nightingale, R. E. Dinnebier, T. Friščić, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1718–1729.
- [108] I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 11752–11755.
- [109] D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 6193–6197.
- [110] L. Batzdorf, F. Fischer, M. Wilke, K. J. Wenzel, F. Emmerling, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 1799–1802.
- [111] Z. Akimbekov, A. D. Katsenis, G. P. Nagabhushana, G. Ayoub, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Friščić, A. Navrotsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7952–7957.
- [112] S. Lukin, I. Lončarić, M. Tireli, T. Stolar, M. V. Blanco, P. Lazić, K. Užarević, I. Halasz, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 1539–1547.

- [113] M. Ferguson, M. S. Moyano, G. A. Tribello, D. E. Crawford, E. M. Bringa, S. L. James, J. Kohanoff, M. G. Del Pópolo, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2924–2929.
- [114] N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discov. Today* **2008**, *13*, 440–446.
- [115] M. Baldrighi, D. Bartesaghi, G. Cavallo, M. R. Chierotti, R. Gobetto, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 5897–5904.
- [116] D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5293–5299.
- [117] V. Dichiarante, T. Kaiho, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4234–4237.
- [118] V. Nemeč, T. Vitasović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5573–5577.
- [119] M. Baldrighi, G. Cavallo, M. R. Chierotti, R. Gobetto, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Mol. Pharm.* **2013**, *10*, 1760–1772.
- [120] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Benton, J. Desper, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2425–2428.
- [121] A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, V. Y. Kukushkin, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, rad br. 2921.
- [122] O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556–12559.
- [123] O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3158–3164.
- [124] O. S. Bushuyev, T. Friščić, C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 541–545.
- [125] J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett, T. Friščić, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 441–457.
- [126] E. Guido, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, M. Ursini, T. A. Logothetis, *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 197–207.
- [127] M. A. Sinnwell, L. R. MacGillivray, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 3477–3480.
- [128] V. K. Seiler, N. Tumanov, K. Robeyns, B. Champagne, J. Wouters, T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 608–616.
- [129] V. V. Krisyuk, S. V. Tkachev, I. A. Baidina, I. V. Korolkov, A. E. Turgambaeva, I. K. Igumenov, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 1890–1902.
- [130] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [131] S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841.
- [132] S. G. Telfer, R. Kuroda, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 33–46.
- [133] C. Piguet, M. Borkovec, J. Hamacek, K. Zeckert, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 705–726.
- [134] F. Zordan, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1374–1379.
- [135] F. F. Awwadi, R. D. Willett, S. F. Haddad, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1833–1838.
- [136] F. F. Awwadi, R. D. Willett, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5316–5323.

- [137] R. Puttreddy, C. von Essen, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 2393–2398.
- [138] R. Puttreddy, C. von Essen, A. Peuronen, M. Lahtinen, K. Rissanen, *CrystEngComm* **2018**, 20, 1954–1959.
- [139] S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, *Crystals* **2020**, 10, 1–7.
- [140] S. Muniappan, S. Lipstman, I. Goldberg, *Chem. Commun.* **2008**, 1777–1779.
- [141] G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45, 435–440.
- [142] G. Mínguez. Espallargas, F. Zordan, L. A. Marín, H. Adams, K. Shankland, J. De Van Streek, L. Brammer, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15, 7554–7568.
- [143] S. Derossi, L. Brammer, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1666–1677.
- [144] M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 681–695.
- [145] M. C. Pfrunder, J. J. Whittaker, S. Parsons, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. A. Moggach, N. Sharma, A. S. Micallef, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 3229–3234.
- [146] I. R. Jeon, C. Mathonière, R. Clérac, M. Rouzières, O. Jeannin, E. Trzop, E. Collet, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10283–10286.
- [147] J. L. Syssa-Magale, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *CrystEngComm* **2005**, 7, 302–308.
- [148] M. Amati, F. Lelj, R. Liantonio, P. Metrangolo, S. Luzzati, T. Pilati, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **2004**, 125, 629–640.
- [149] P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 297–305.
- [150] C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm* **2013**, 15, 8153–8158.
- [151] M. C. Pfrunder, A. J. Brock, J. J. Brown, A. Grosjean, J. Ward, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 3974–3976.
- [152] V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 6169–6173.
- [153] V. Nemeč, T. Piteša, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 3617–3624.
- [154] V. Nemeč, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo, D. Cinčić, *Materials (Basel)*. **2020**, 13, 20–23.
- [155] V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1245–1256.
- [156] A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, D. M. Ivanov, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 3626–3636.
- [157] A. V. Rozhkov, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **2020**, 22, 554–563.
- [158] G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16, 7400–7403.

- [159] M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Öhrström, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 362–368.
- [160] B. N. Ghosh, M. Lahtinen, E. Kalenius, P. Mal, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2527–2534.
- [161] V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y. T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 14057–14060.
- [162] V. V. Sivchik, R. K. Sarker, Z. Y. Liu, K. Y. Chung, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 11475–11484.
- [163] M. D. Şerb, C. Merckens, I. Kalf, U. Englert, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 991–995.
- [164] Y. V. Torubae, I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 7057–7068.
- [165] X. Ding, M. Tuikka, K. Rissanen, M. Haukka, *Crystals* **2019**, *9*, 319–329.
- [166] X. Ding, M. J. Tuikka, P. Hirva, V. Y. Kukushkin, A. S. Novikov, M. Haukka, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1987–1995.
- [167] S. Dortéz, F. Fernández-Palacio, J. Damián, C. Gaitero, J. Ramos, P. Gómez-Sal, M. E. G. Mosquera, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 870–877.
- [168] Y. Inada, H. Hayashi, K. I. Sugimoto, S. Funahashi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1401–1406.
- [169] C. C. Su, S. M. Huang, *Transit. Met. Chem.* **1984**, *9*, 220–224.
- [170] M. Garai, D. Dey, H. R. Yadav, M. Maji, A. R. Choudhury, B. Biswas, *J. Chem. Sci.* **2017**, *129*, 1513–1520.
- [171] X. Chen, S. Han, R. Wang, Y. Li, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2016**, *72*, 6–13.
- [172] L. L. Li, D. X. Liu, T. F. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, *63*, m1880.
- [173] H. Y. Khan, M. O. Ansari, G. G. H. A. Shadab, S. Tabassum, F. Arjmand, *Bioorg. Chem.* **2019**, *88*, 102963–102975.
- [174] K. Arun Kumar, M. Amuthaselvi, A. Dayalan, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, *67*, m468.
- [175] M. Plytzanopoulos, G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis, D. Katakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 965–972.
- [176] A. P. Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, **1997**.
- [177] C. Prescher, V. B. Prakapenka, *High Press. Res.* **2015**, *35*, 223–230.
- [178] J. W. Visser, E. J. Sonneveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 1–7.
- [179] B. Hinrichsen, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Zeitschrift für Krist. Suppl.* **2006**, *1*, 231–236.
- [180] P. Julien, neobjavljena skripta.
- [181] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [182] Topas V5, Bruker AXS, **2014**.

- [183] Origin 2019, OriginLab Corporation, SAD, **2019**.
- [184] STARe Software v.15.00., Mettler-Toledo GmbH, **2016**.
- [185] Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V., **2001**, Nizozemska; Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V., **2001**, Nizozemska; Philips X'Pert Plus 1.0, Philips Analytical B. V., **2001**, Nizozemska.
- [186] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **2014**, *29*, S13–S18.
- [187] CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction, **2003**, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- [188] CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction, **2003**, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- [189] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [190] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [191] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [192] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
- [193] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, jr.; J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision B.01; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016. [194] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [195] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 567–570.
- [196] T. Björkman, *Comput. Phys. Commun.* **2011**, *182*, 1183–1186.
- [197] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 236402.
- [198] A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio, A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A508.
- [199] A. M. Reilly, A. Tkatchenko, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3289–3301.
- [200] M. Singh, D. Chopra, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6670–6680.

-
- [201] F. Topić, K. Lisac, M. Arhangelskis, K. Rissanen, D. Cinčić, T. Friščić, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 14066–14069.
- [202] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [203] T. Piteša, Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diimina kao akceptora halogenske veze, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2018**.
- [204] V. Nemeč, Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, **2019**.
- [205] M. Hauptschein, C. S. Stokes, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1974–1976.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Popis reagensa i otapala korištenih u ovom radu

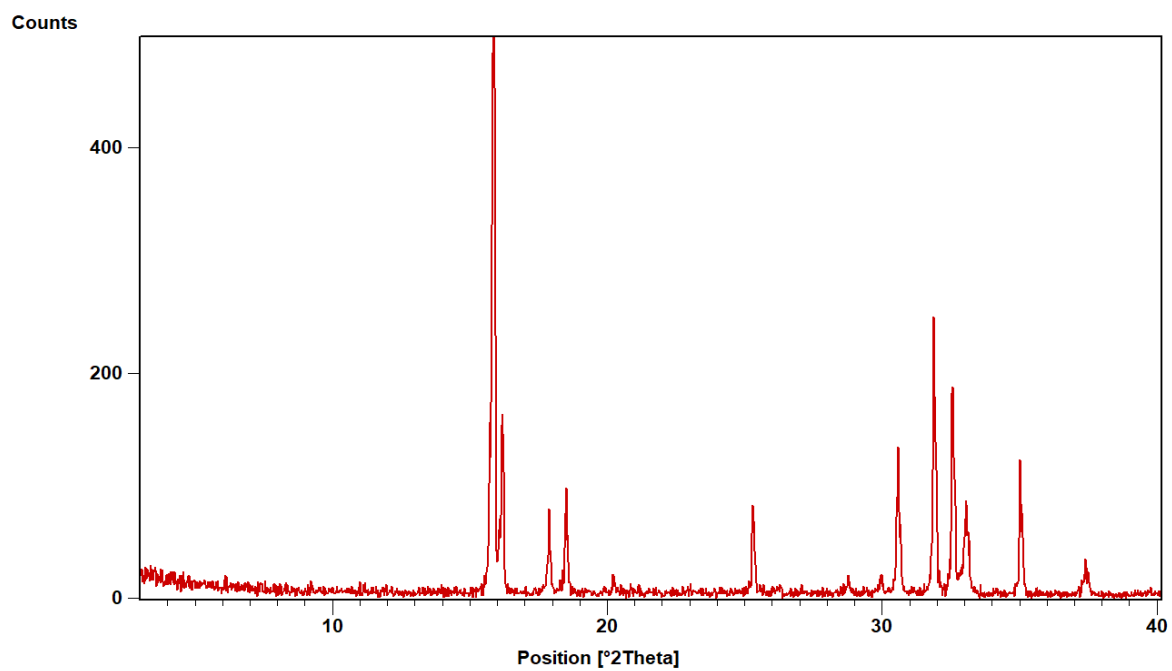
tvar	proizvođač
CoCl ₂ ·6H ₂ O	BDH Prolabo
phen	Merck
bpy	Kemika
bzpy	Acros Organics
acpy	Acros Organics
14tfib	Manchester Organics
13tfib	Manchester Organics
12tfib	Manchester Organics
135tfib	Manchester Organics
ipfb	Manchester Organics
ofib	Acros Organics
etanol	Gram-Mol
2,2,2-trifluoretanol	Merck
metanol	Carlo Erba
kloroform	Scharlau
acetonitril	J. T. Baker

Tablica D2. Relativne energije koordinacijskih spojeva **1**, **2**, **3** i **4** računane u plinskoj fazi

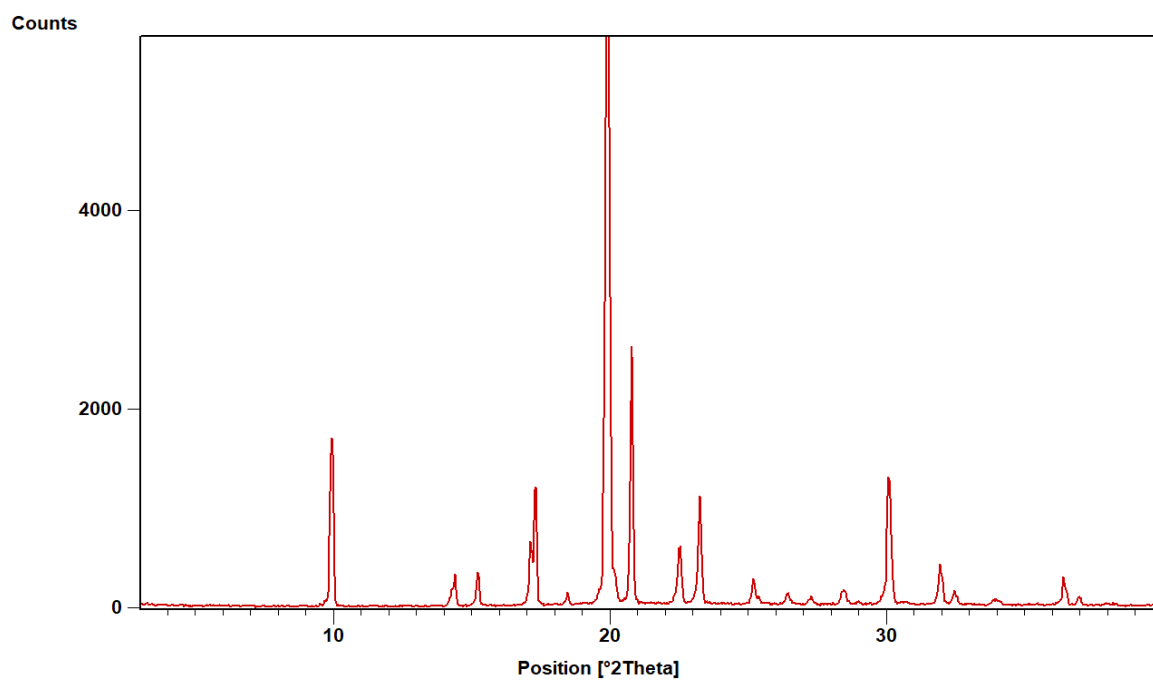
		Koordinacijski spojevi			
		1	2	3	4
energija <i>cis</i> - izomera / kJ mol ⁻¹	visokospinsko stanje	-9044272,9	-8644366,6	-9154717,206	-8148952,6
	niskospinsko stanje	-9044282,3	-8644386,8	-9154745,211	-8148970
energija <i>trans</i> - izomera / kJ mol ⁻¹	visokospinsko stanje	-9044237,4	-8644334,4	-9154709,004	-8148943,2
	niskospinsko stanje	-9044247,5	-8644360,1	-9154757,948	-8148963,7

Tablica D3. Duljine veza i kutevi u geometrijama optimiziranim u plinskoj fazi spojeva 1, 2, 3 i 4

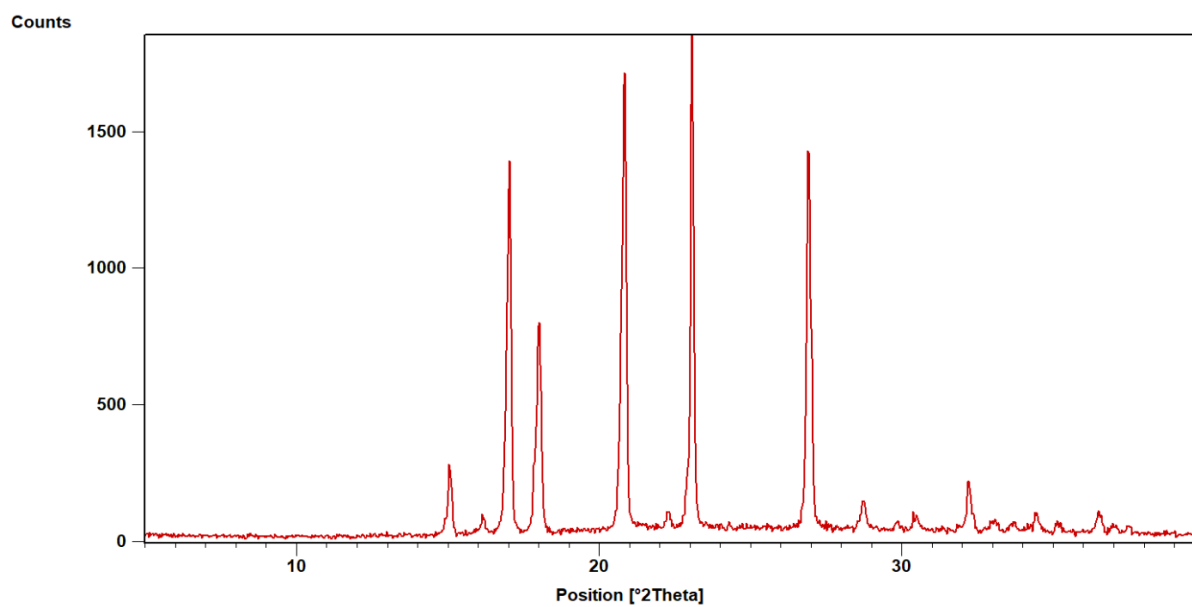
	koordinacijski spojevi	$d(\text{Co-Cl})/\text{Å}$	$d(\text{Co-N})/\text{Å}$	$d(\text{Co-O})/\text{Å}$	kut Cl-Co-Cl/ $^{\circ}$	kut N/O-Co-N/ $^{\circ}$
visokospinsko stanje	<i>cis-1</i>	2,370	2,116; 2,158	-	107,39	76,93
	<i>cis-2</i>	2,376	2,118; 2,135	-	107,75	75,81
	<i>cis-3</i>	2,328	2,077	2,150	107,52	76,08
	<i>cis-4</i>	2,331	2,072	2,170	109,46	75,96
	<i>trans-1</i>	2,379	2,143; 2,145	-	180,00	76,74
	<i>trans-2</i>	2,391	2,119	-	180,00	75,77
	<i>trans-3</i>	2,368	2,055	2,110	180,00	77,51
	<i>trans-4</i>	2,367	2,058	2,126	180,00	77,29
niskospinsko stanje	<i>cis-1</i>	2,265	1,952; 1,949	-	94,41	83,91
	<i>cis-2</i>	2,276	1,968; 1,940	-	94,28	82,47
	<i>cis-3</i>	2,250	1,910	1,913	92,90	83,83
	<i>cis-4</i>	2,246	1,909	1,921	93,75	84,34
	<i>trans-1</i>	2,320	1,914; 2,193	-	180,00	79,60
	<i>trans-2</i>	2,540	1,916	-	180,00	81,12
	<i>trans-3</i>	2,279	1,892	1,875	180,00	84,05
	<i>trans-4</i>	2,301	1,886	2,158	180,00	80,04



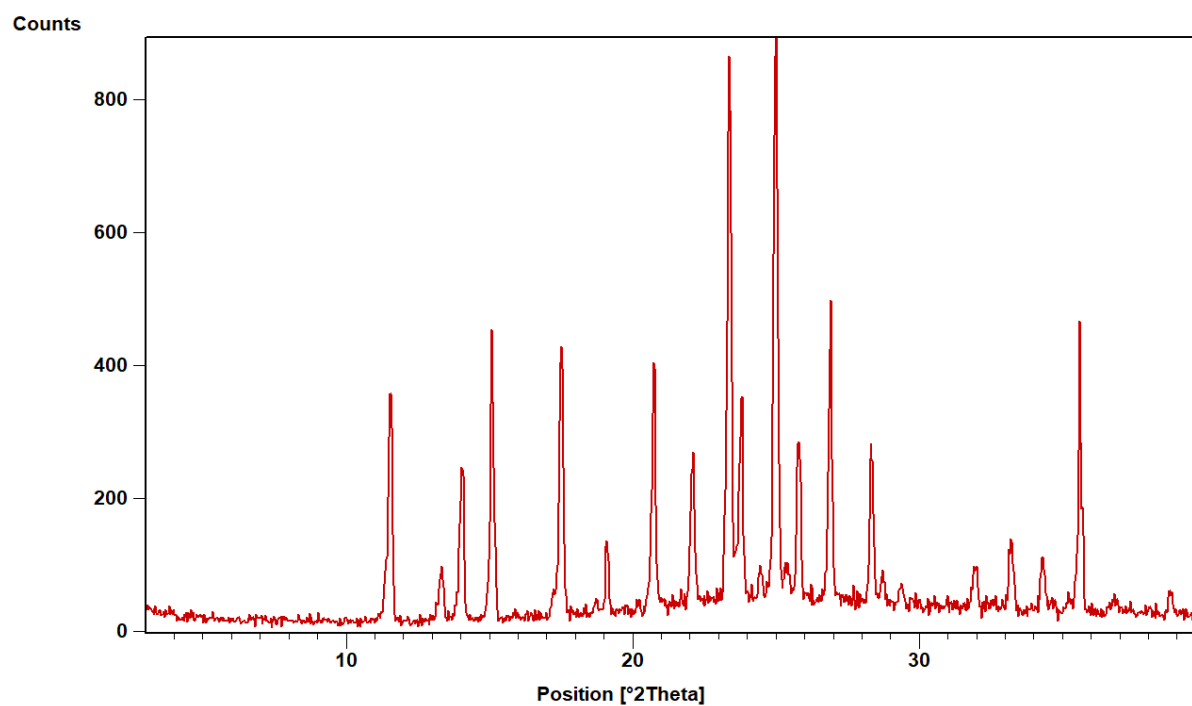
Slika D1. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



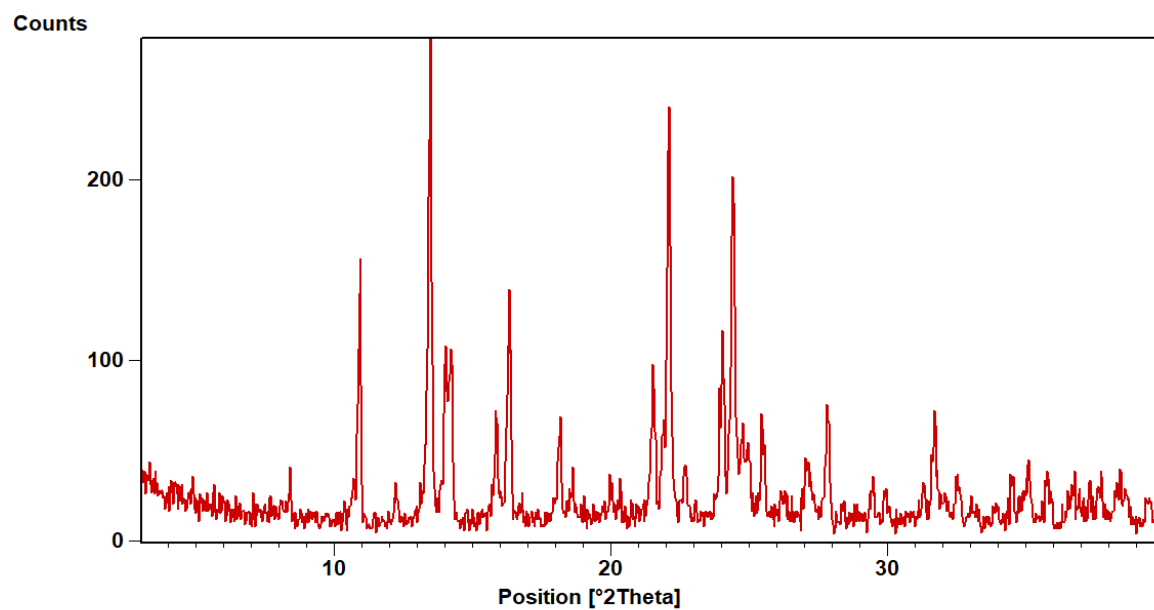
Slika D2. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka phen



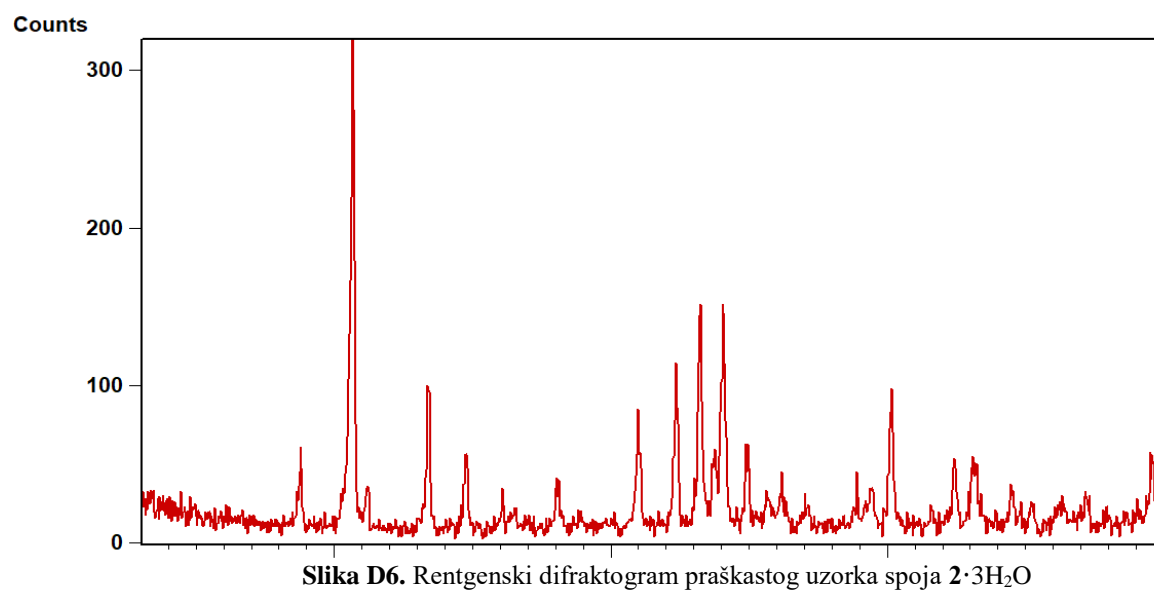
Slika D3. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **bpy**



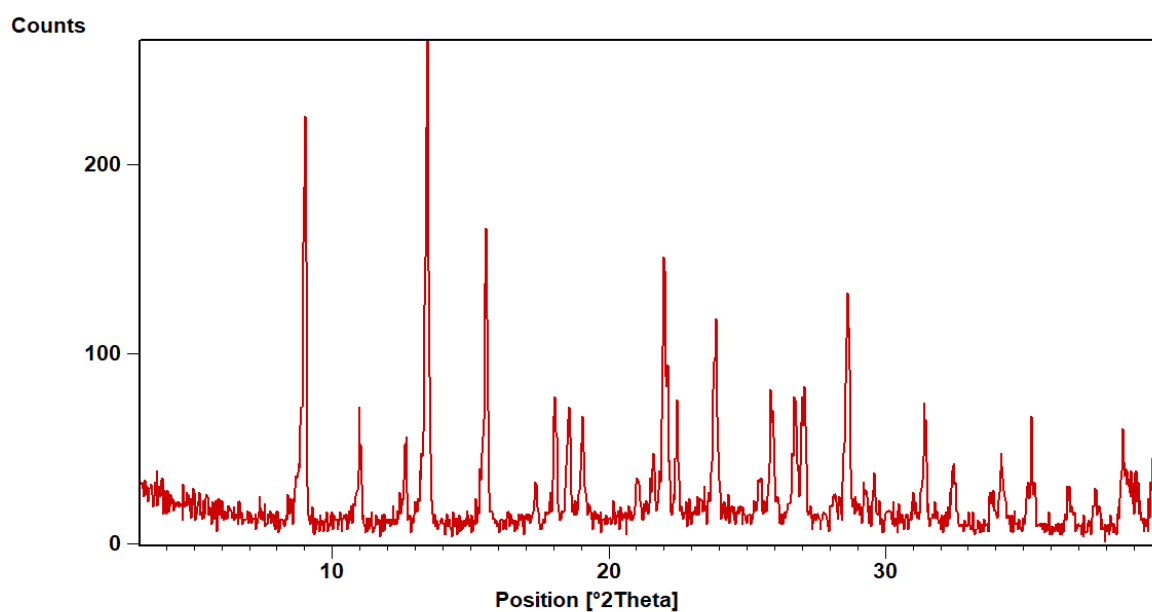
Slika D4. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **bzpy**



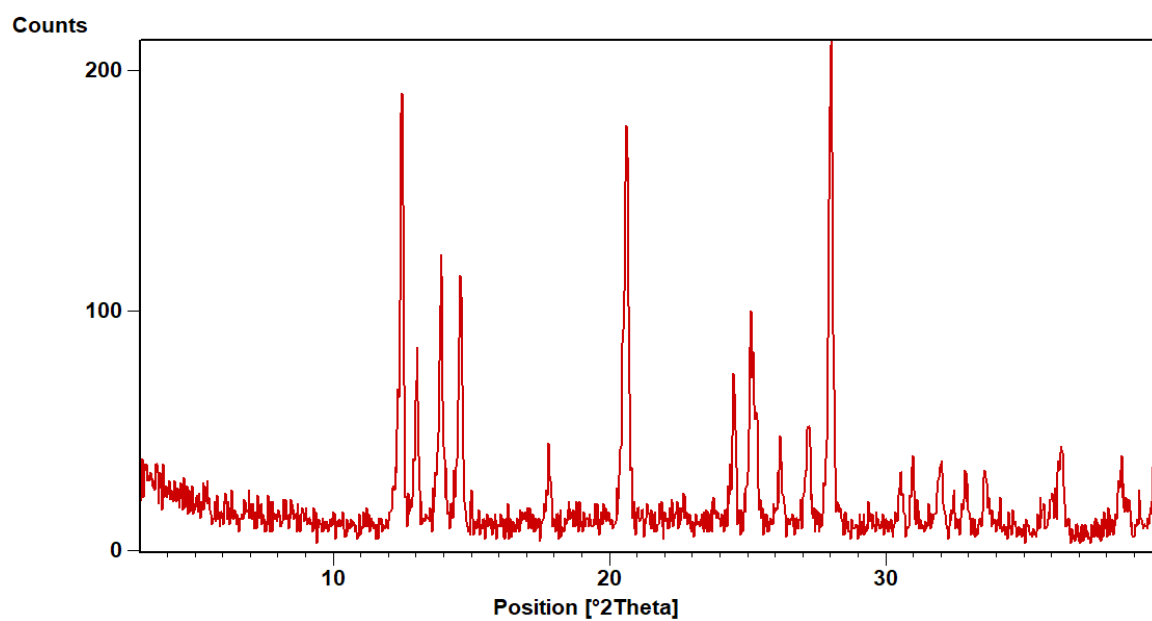
Slika D5. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja 1



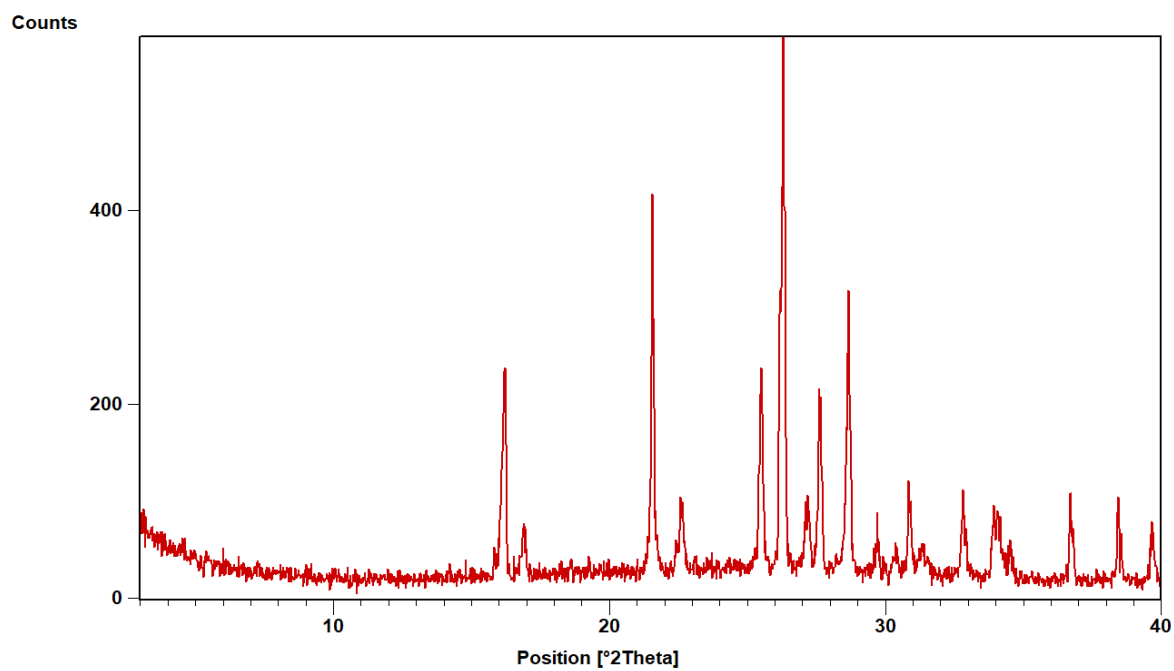
Slika D6. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja 2·3H₂O



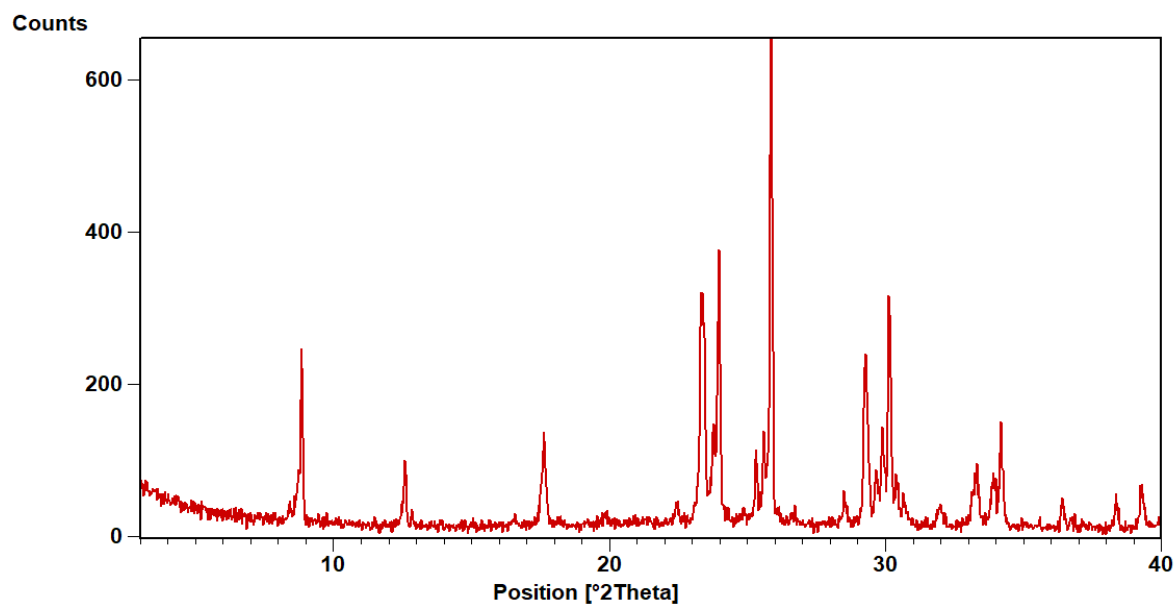
Slika D6. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja 3



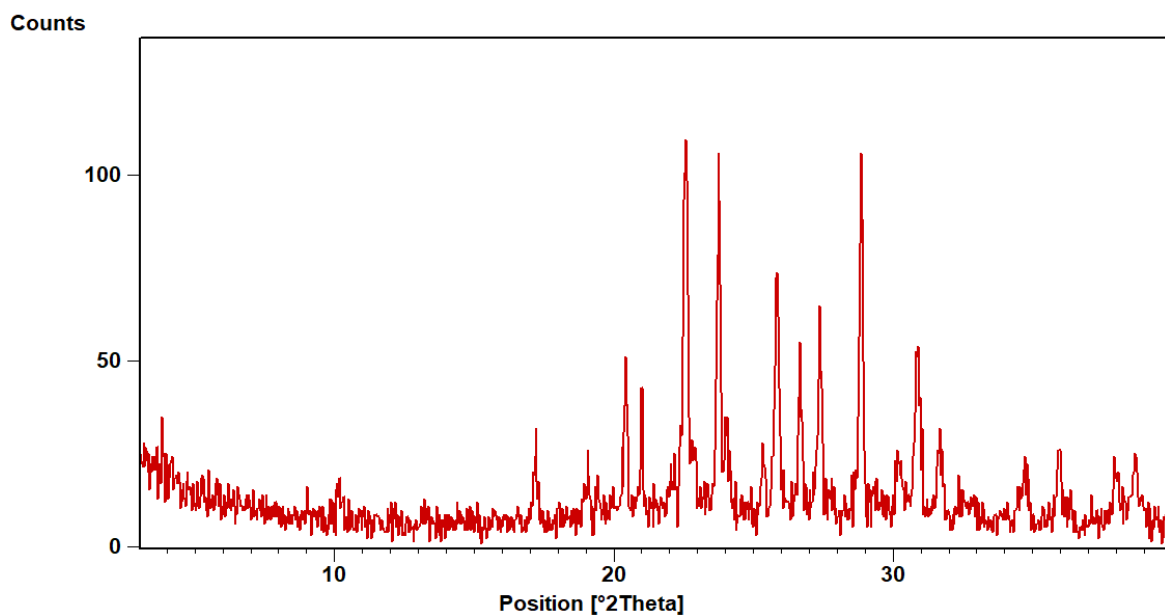
Slika D7. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja 4



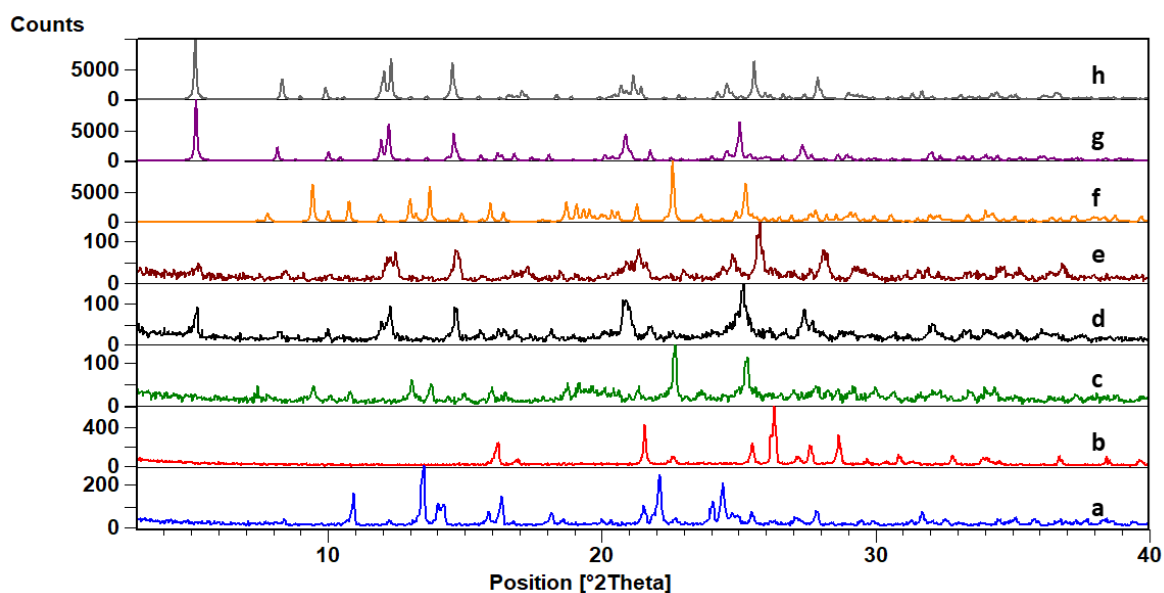
Slika D8. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka 14tfib



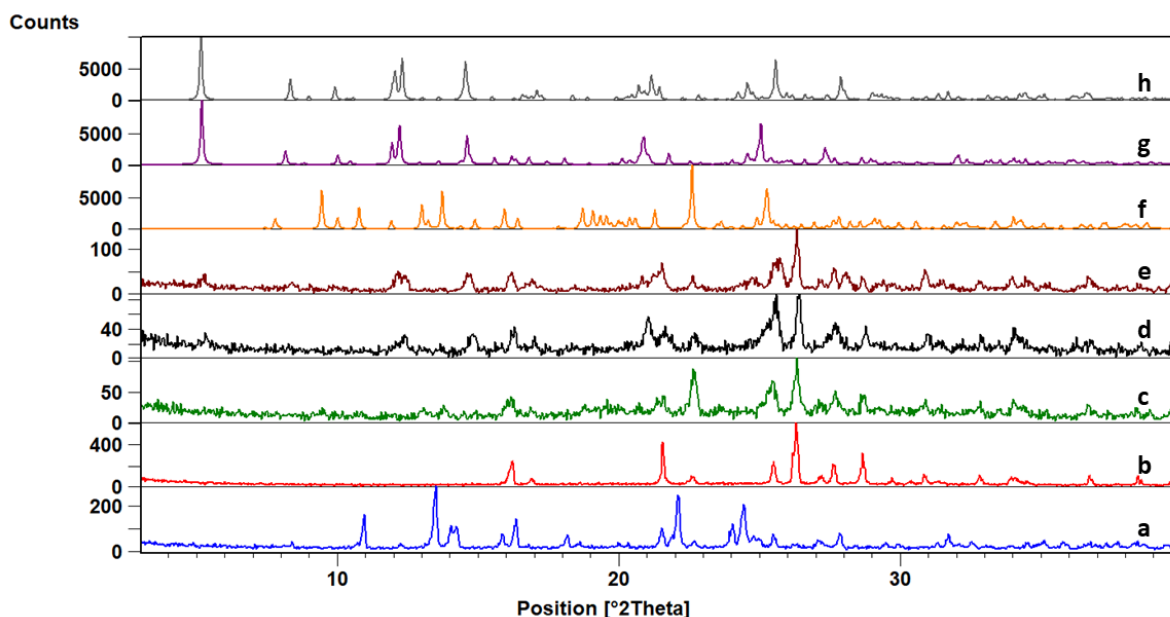
Slika D9. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka 12tfib



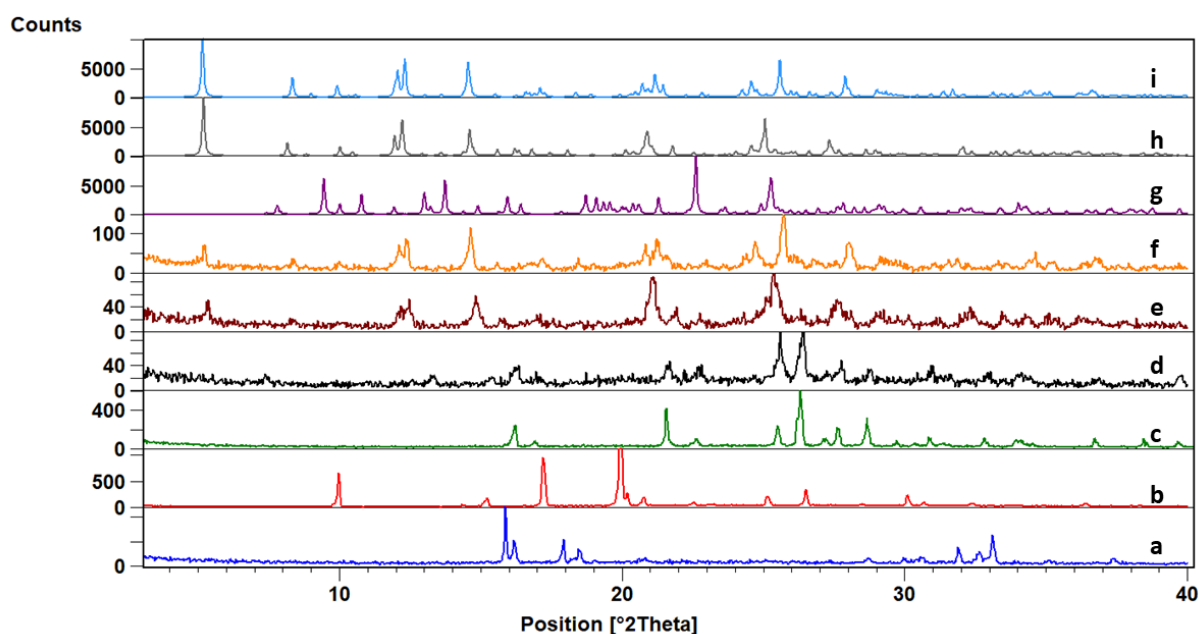
Slika D10. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **135tfib**



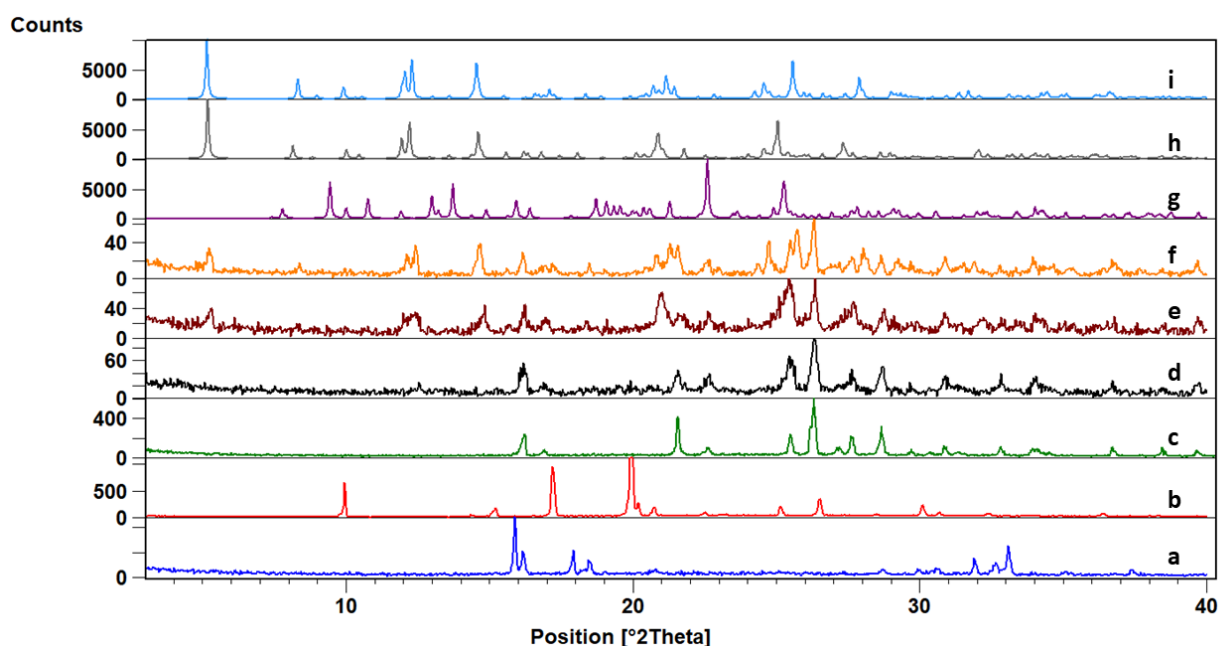
Slika D11. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine vode, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine metanola, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine etanola, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**14tfib**), g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})$



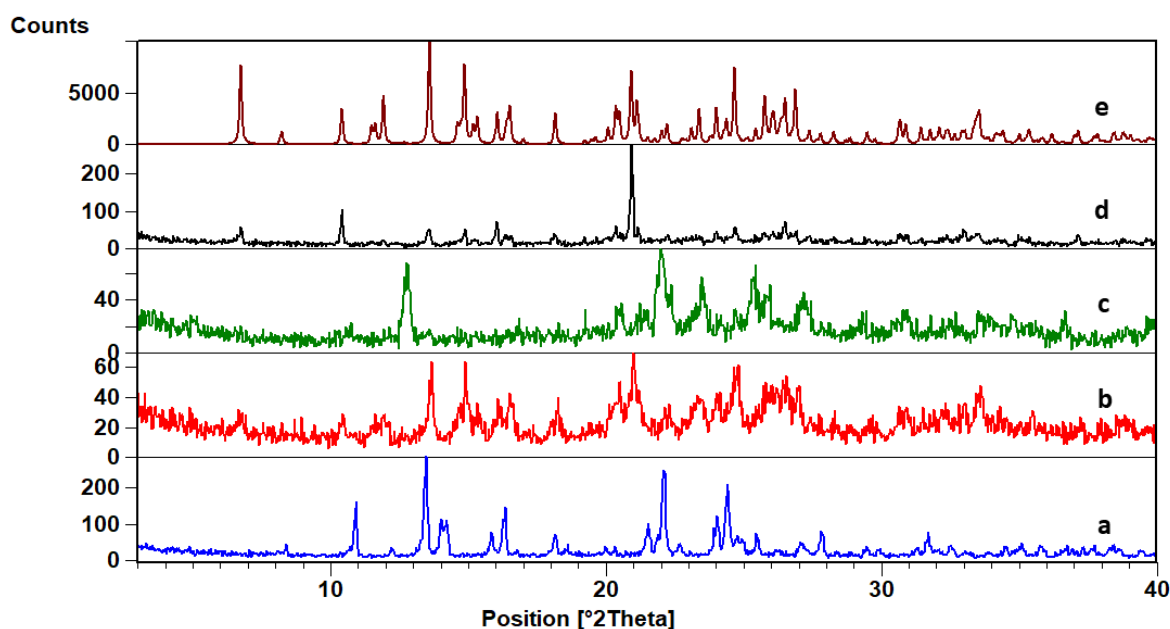
Slika D12. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 uz dodatak male količine vode, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine metanola, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak male količine etanola, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**14tfib**), g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})$



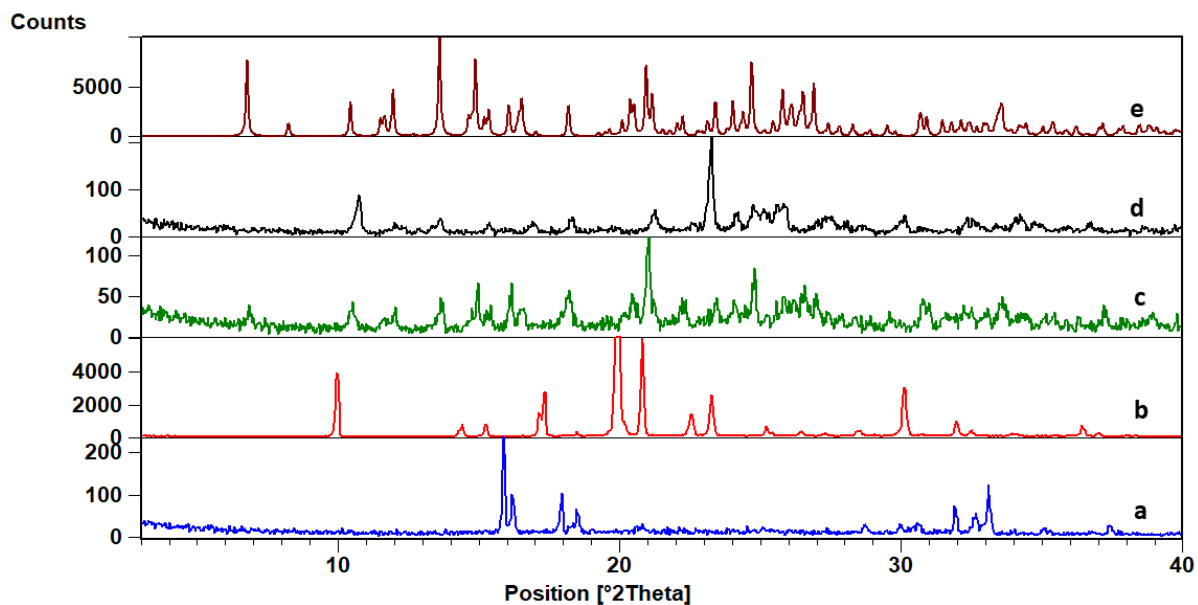
Slika D13. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) **14tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 uz dodatak male količine vode, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 uz dodatak male količine metanola, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 uz dodatak male količine etanola, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**14tfib**), h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$, i) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})$



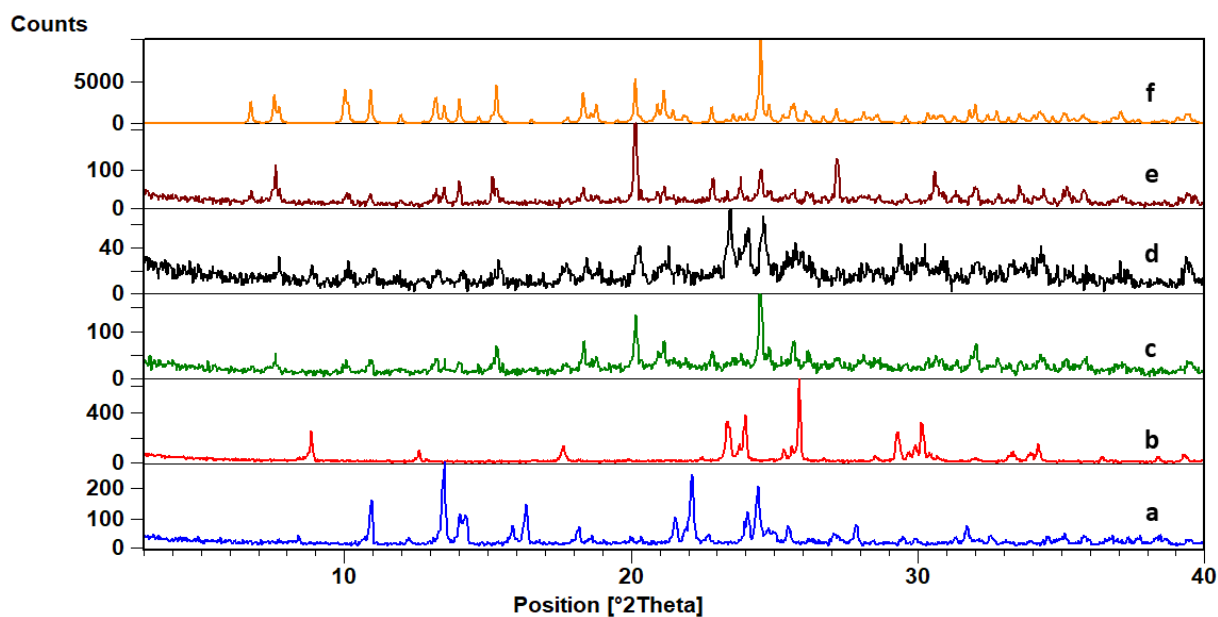
Slika D14. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) **14tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 uz dodatak male količine vode, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 uz dodatak male količine metanola, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 uz dodatak male količine etanola, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(1)**(**14tfib**), h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$, i) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $[\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{EtOH})]\text{Cl}(\text{14tfib})$



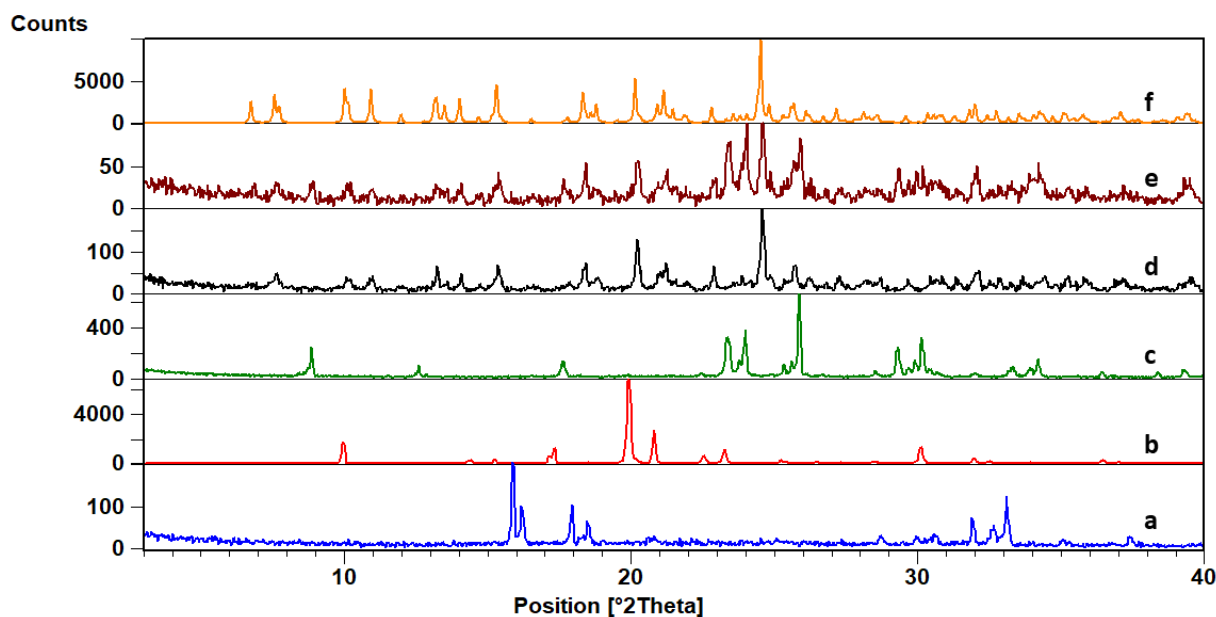
Slika D15. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta **(1)**(**13tfib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(1)**(**13tfib**)



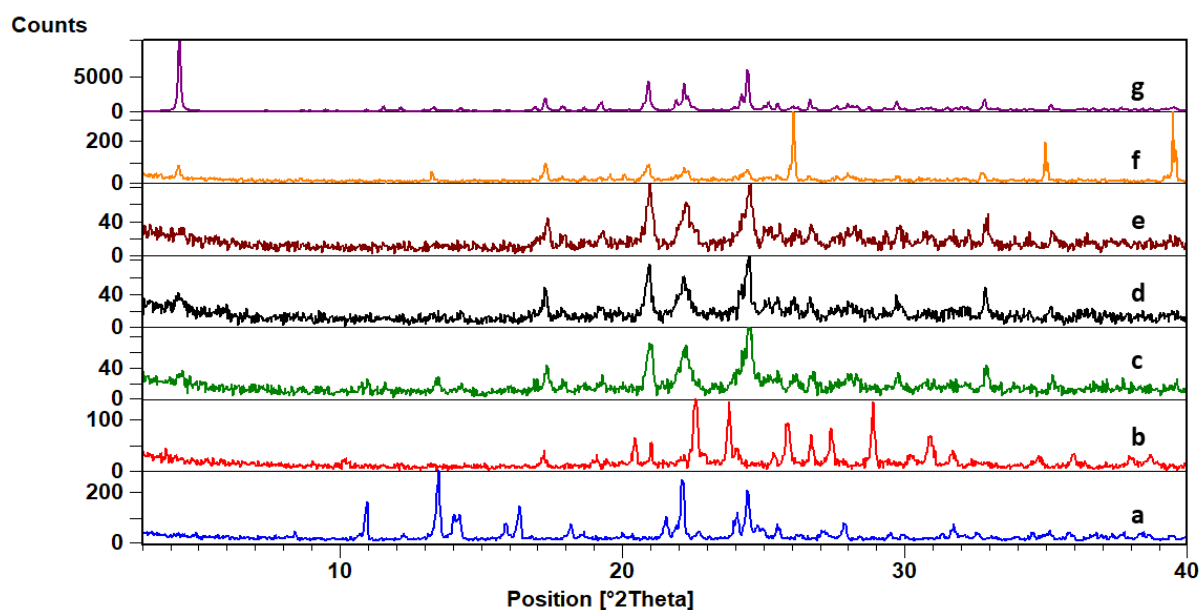
Slika D16. Difraktogrami: a) CoCl₂·6H₂O, b) **phen**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese CoCl₂·6H₂O, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese CoCl₂·6H₂O, **phen** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**13tfib**)



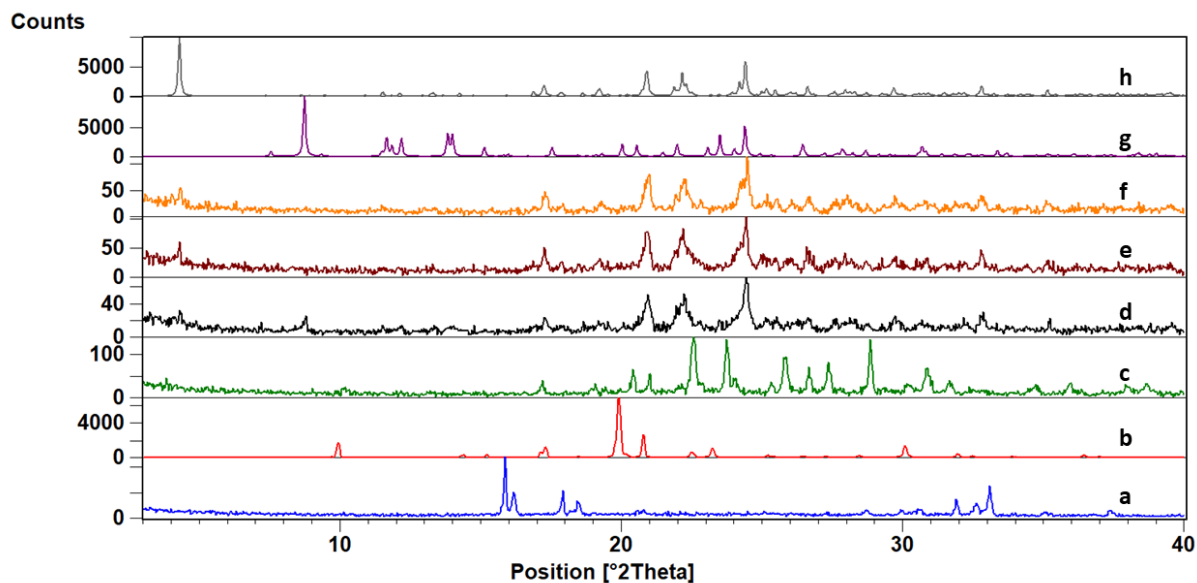
Slika D17. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta (**1**)(**12tfib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**12tfib**)



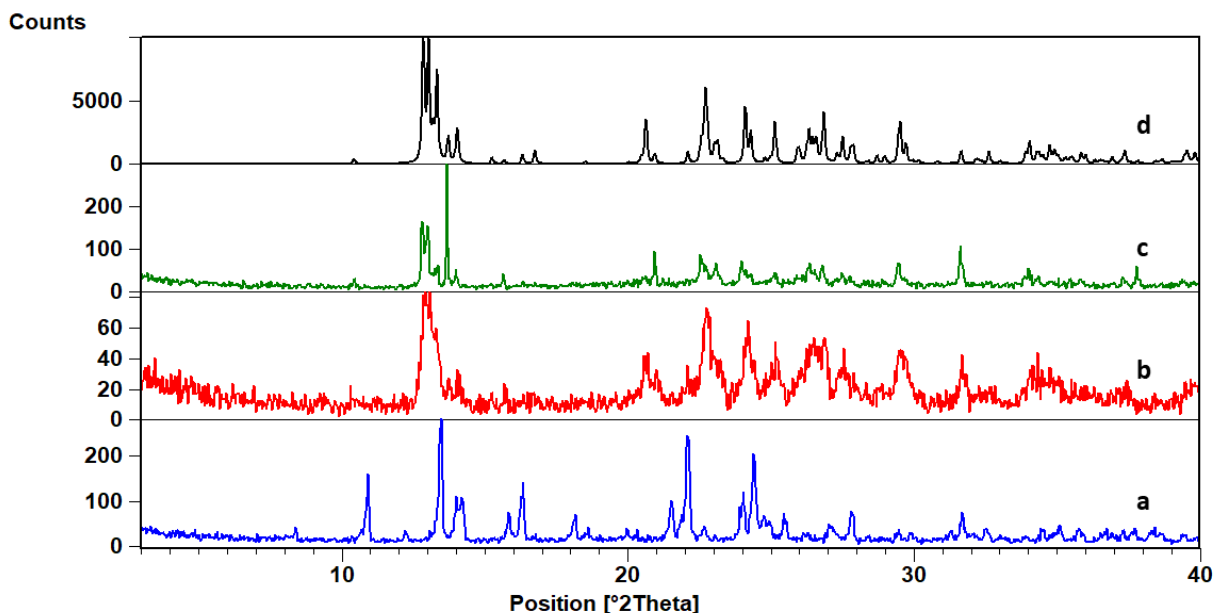
Slika D18. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) **12tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**12tfib**)



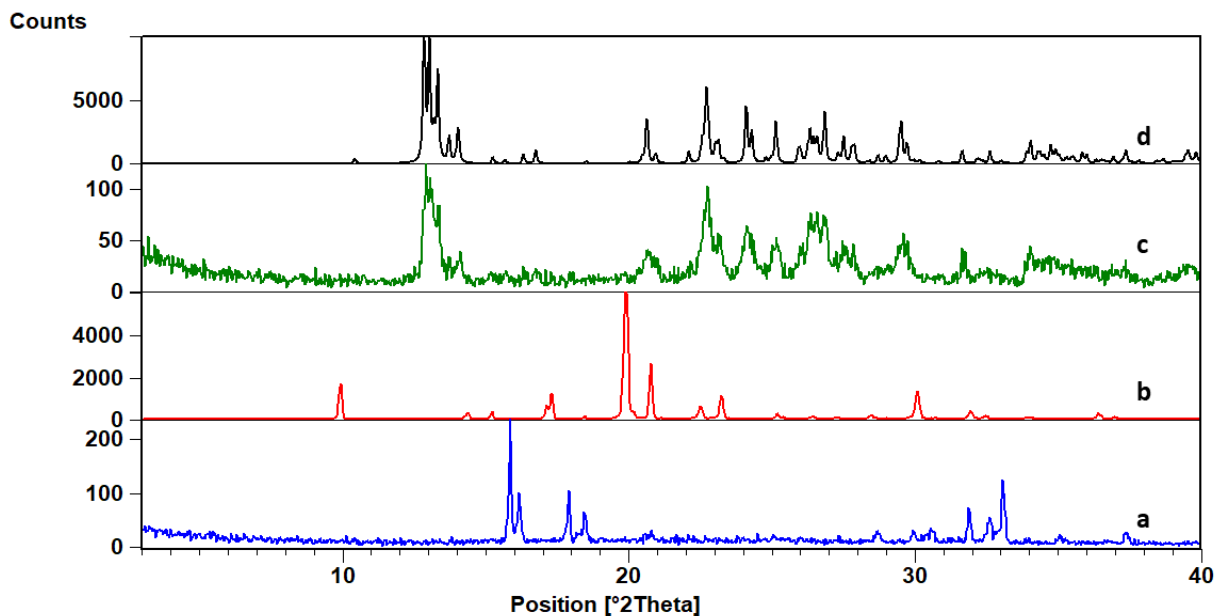
Slika D19. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3 f) praškastog uzorka kristalnog produkta (**1**)(**135tfib**)₃ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**1**)(**135tfib**)₃



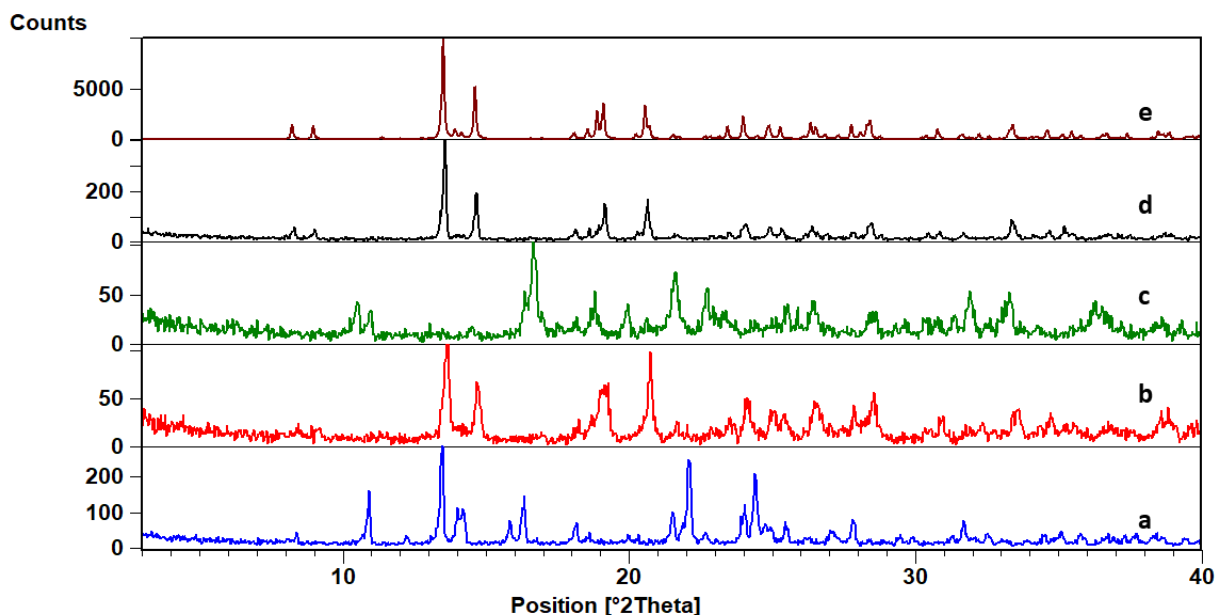
Slika D20. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) **135tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi spoja $[\text{CoCl}_2\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ deponiranog u CSD-u pod nazivom DULCOD, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(1)**(**135tfib**)₃



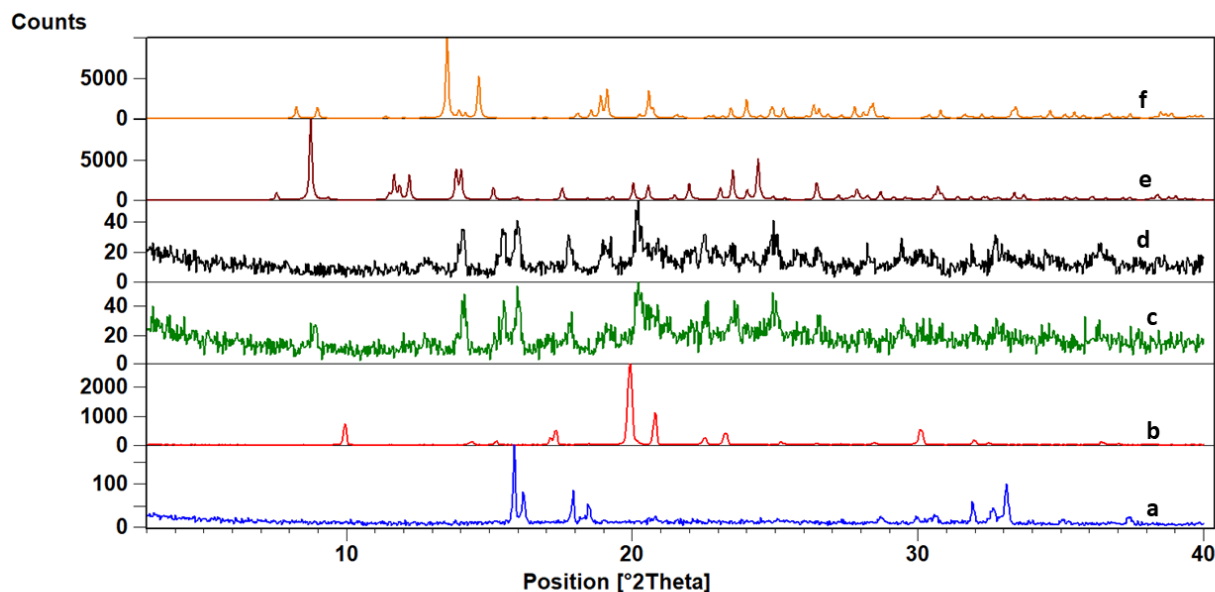
Slika D21. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2, c) praškastog uzorka kristalnog produkta **(1)**(**ipfb**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(1)**(**ipfb**)₂



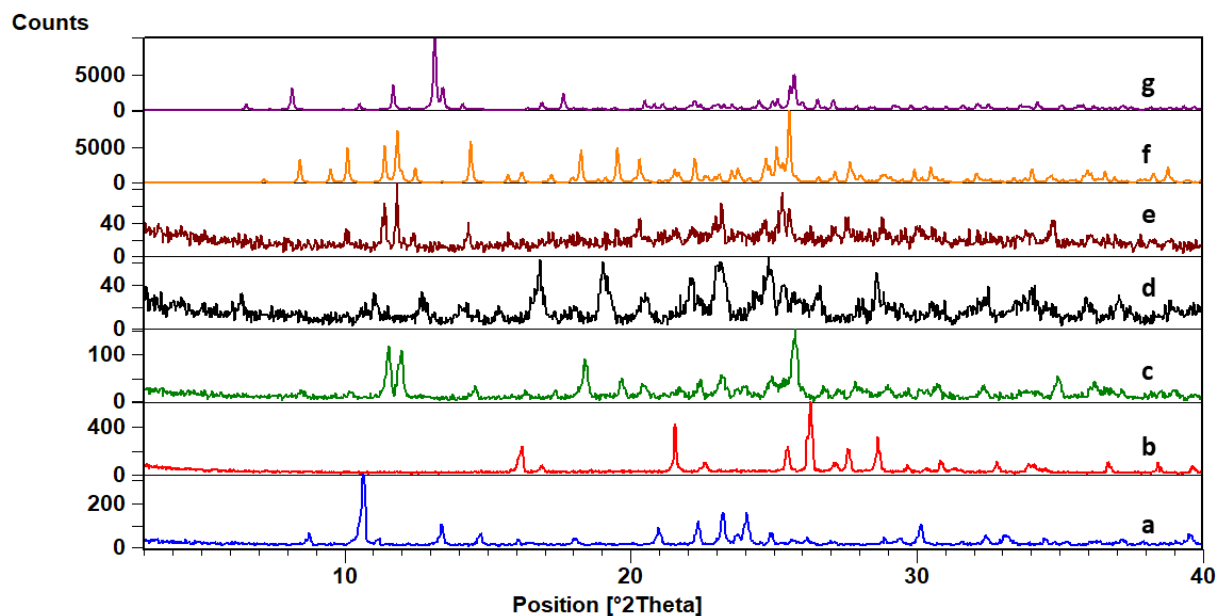
Slika D22. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(1)(\text{ipfb})_2$



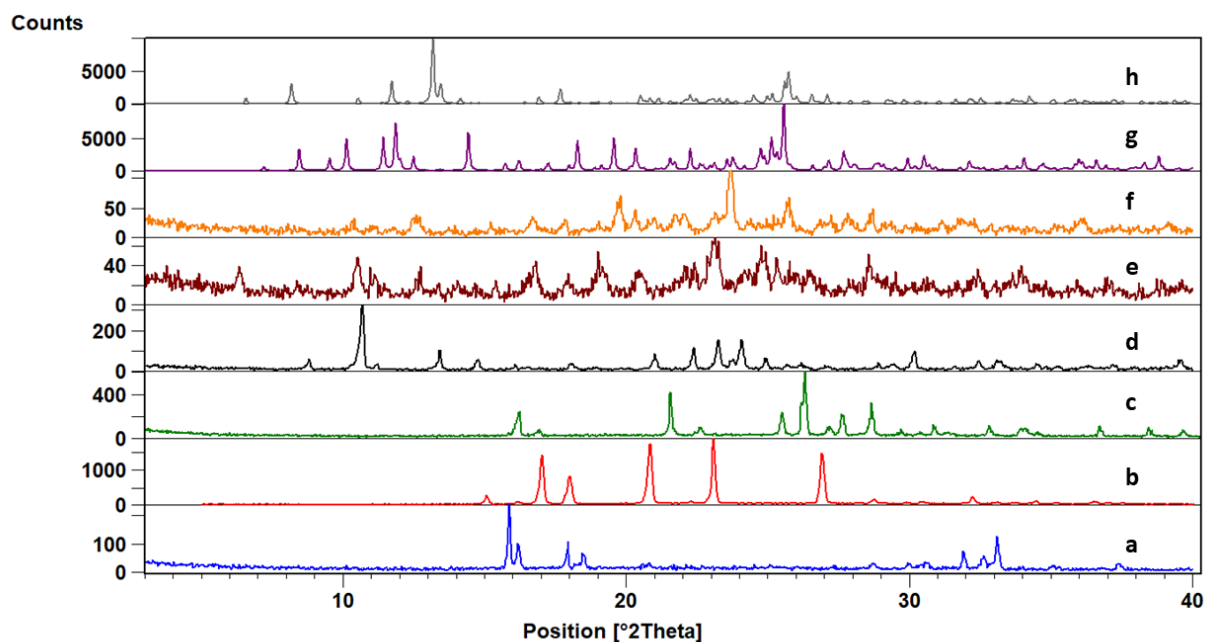
Slika D23. Difraktogrami: a) spoj **1** (MEQFOE01), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **1** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta $(1)(\text{ofib})$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(1)(\text{ofib})$



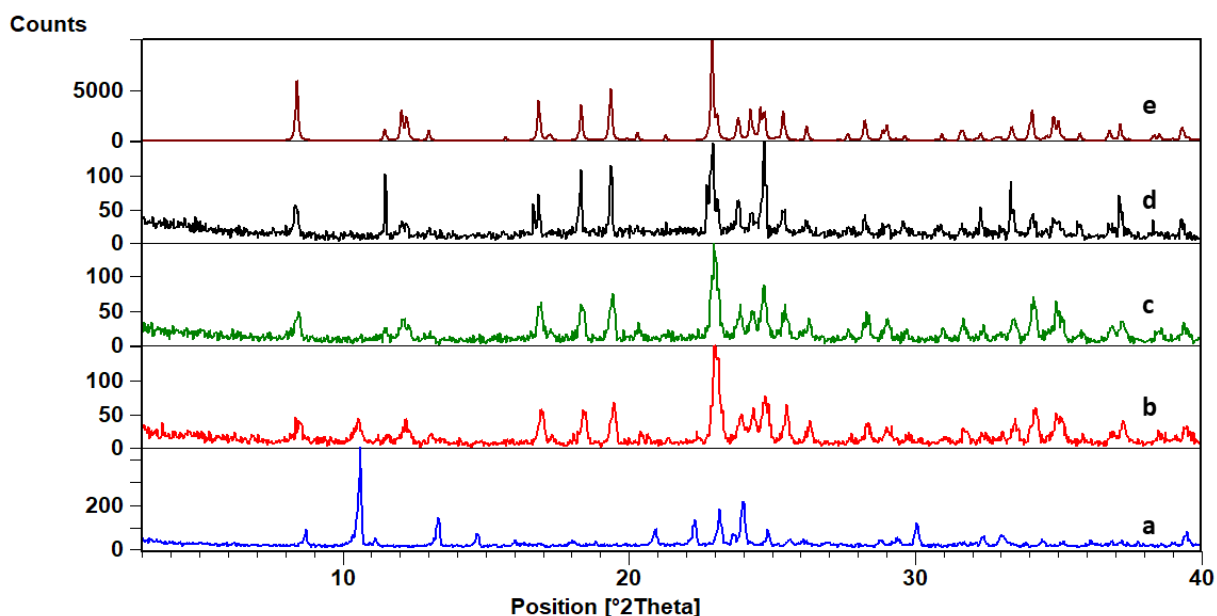
Slika D24. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **phen**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **phen** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi spoja $[\text{CoCl}_2\text{phen}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ deponiranog u CSD-u pod nazivom DULCOD, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (1)(**ofib**)



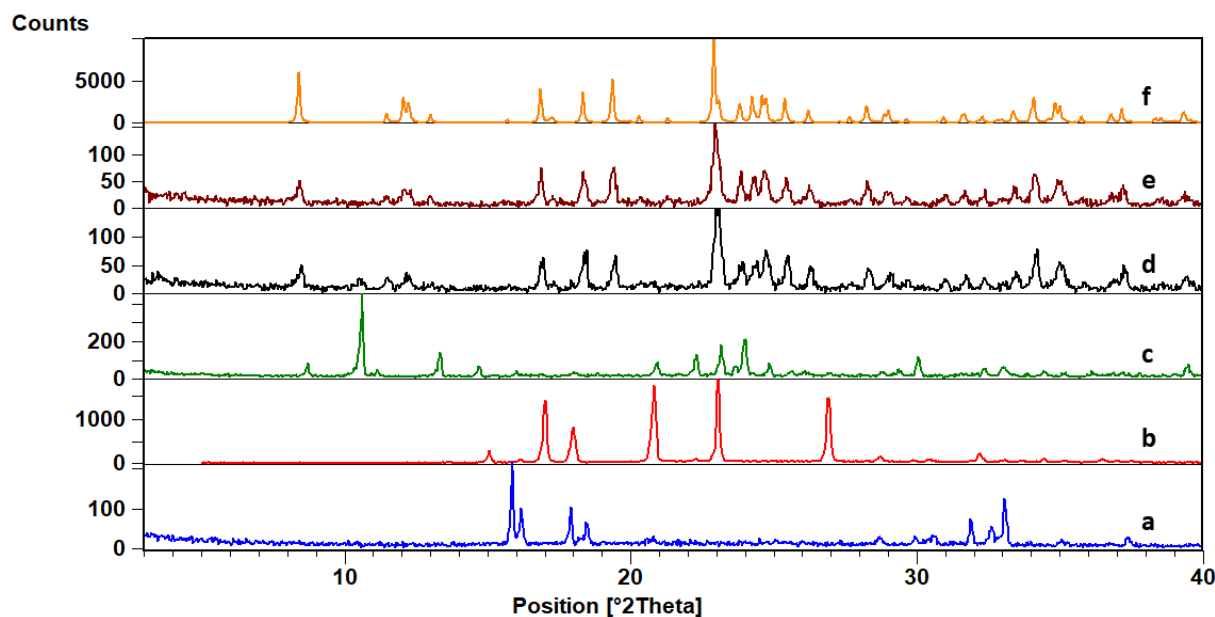
Slika D25. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta (**2**)(**14tfib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**2**)(**14tfib**), g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**2**)(**14tfib**)(EtOH)



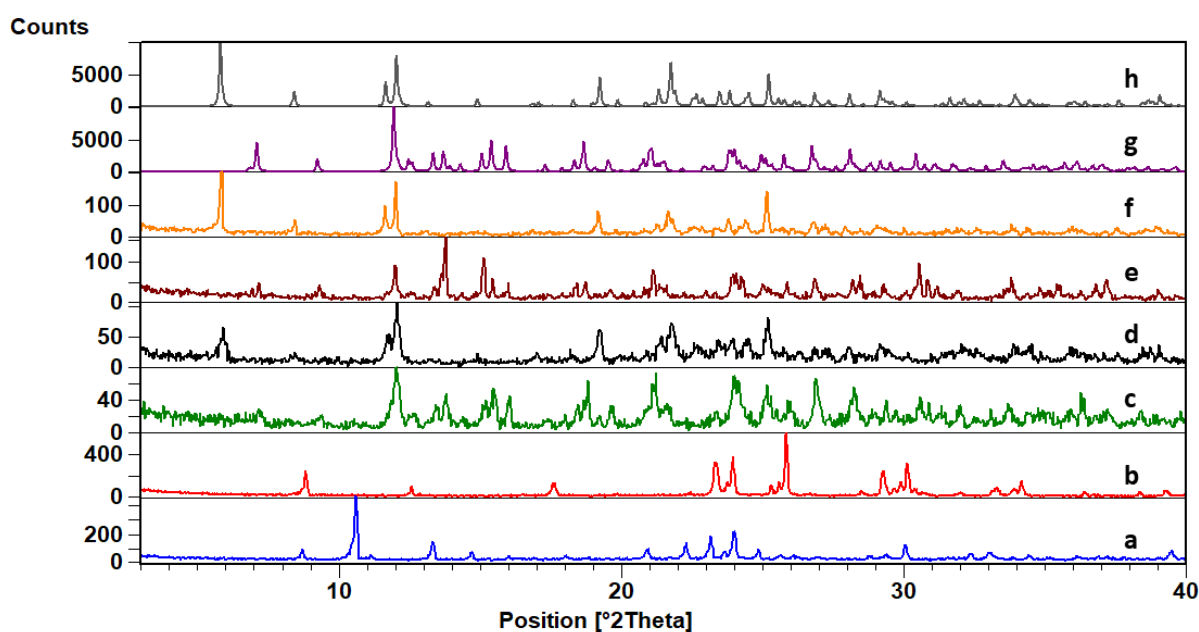
Slika D26. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) **14tfib**, d) spoj **2** (UNOJEN), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**2**)(**14tfib**), h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**2**)(**14tfib**)(EtOH)



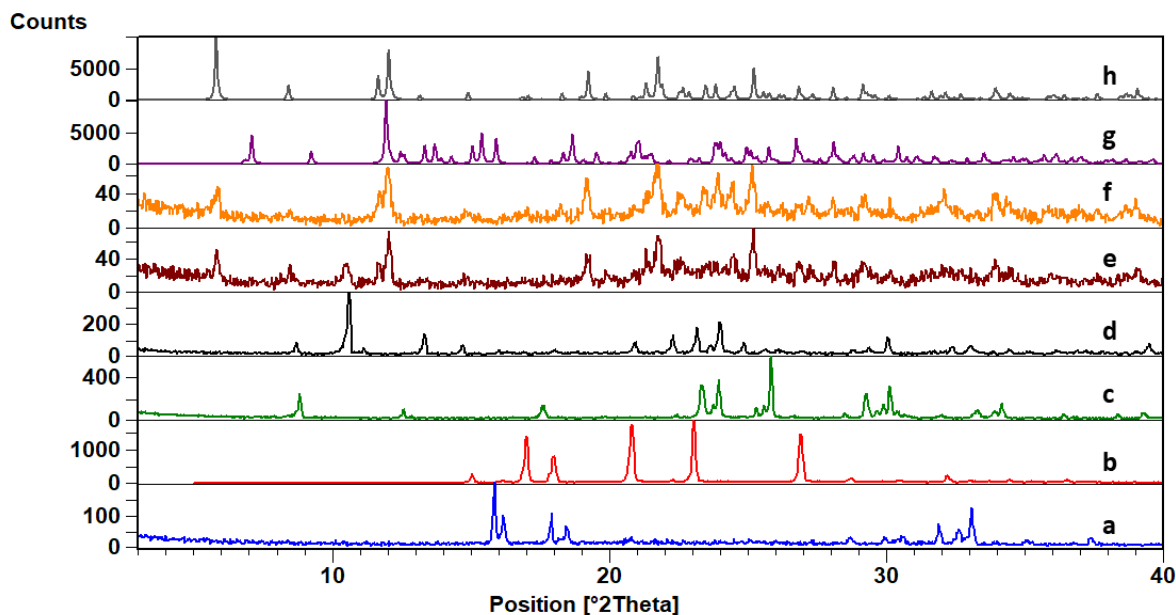
Slika D27. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta (**2**)(**13tfib**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**2**)(**13tfib**)₂



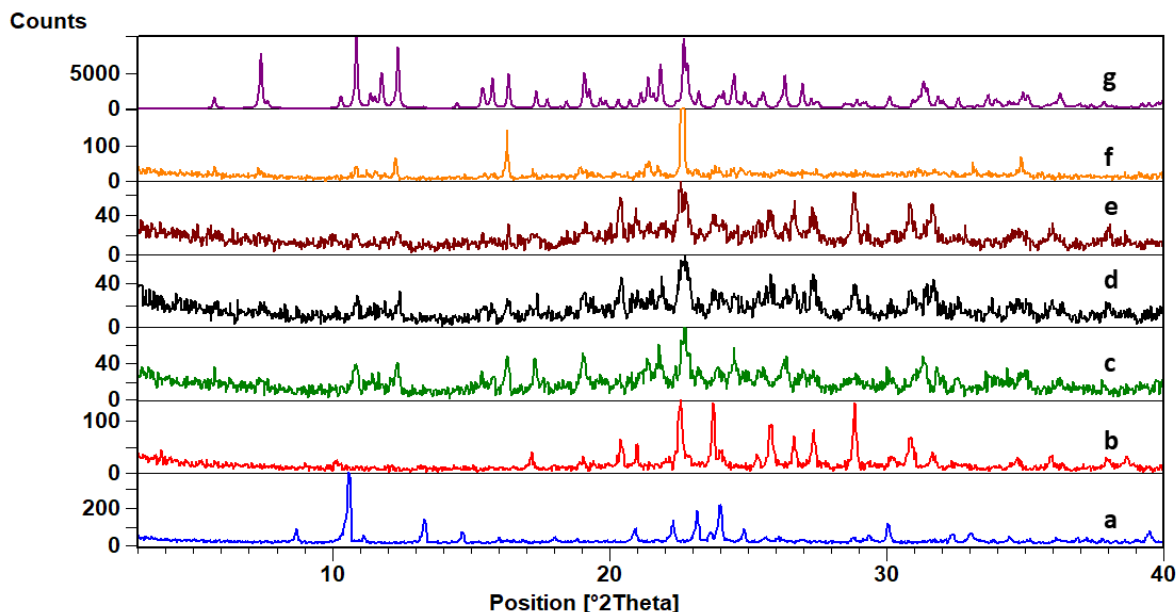
Slika D28. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) spoj **2**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(13\text{tfib})_2$



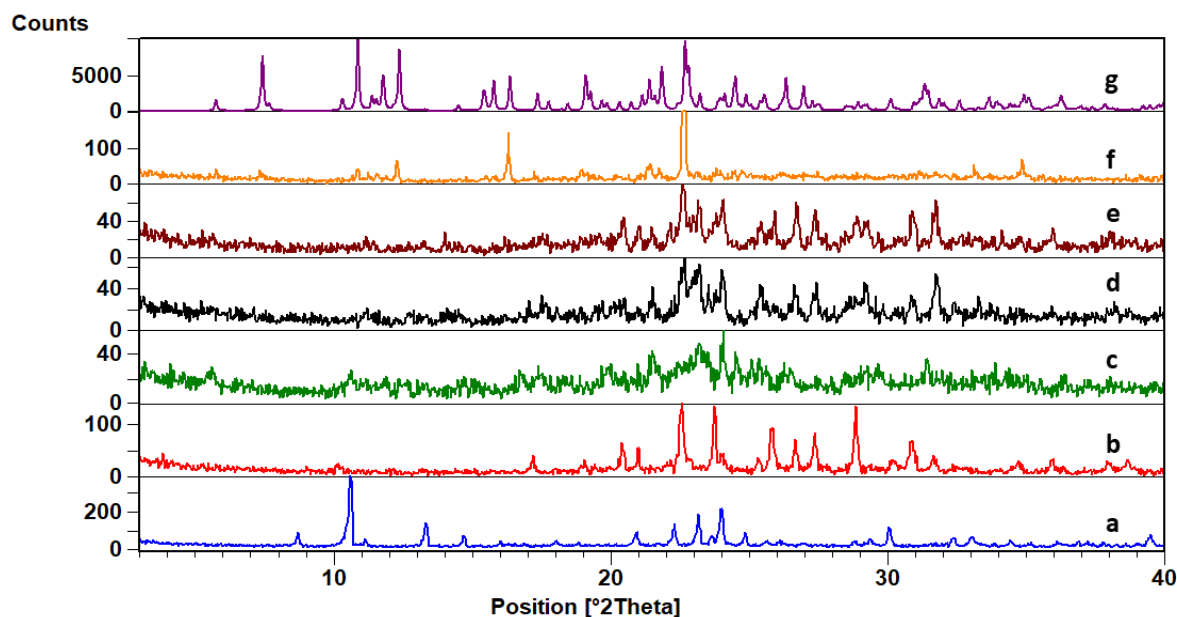
Slika D29. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta $(2)(12\text{tfib})$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) praškastog uzorka kristalnog produkta $(2)(12\text{tfib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(12\text{tfib})$, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(12\text{tfib})_2$



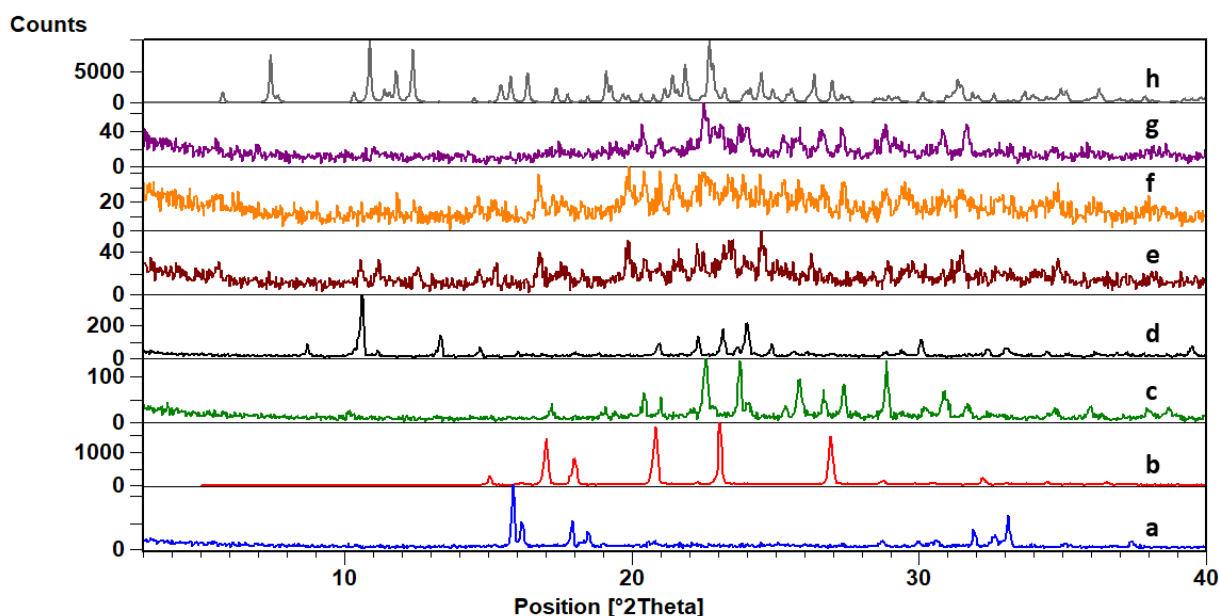
Slika D30. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) **12tfib**, d) spoj **2**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(12\text{tfib})$, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(12\text{tfib})_2$



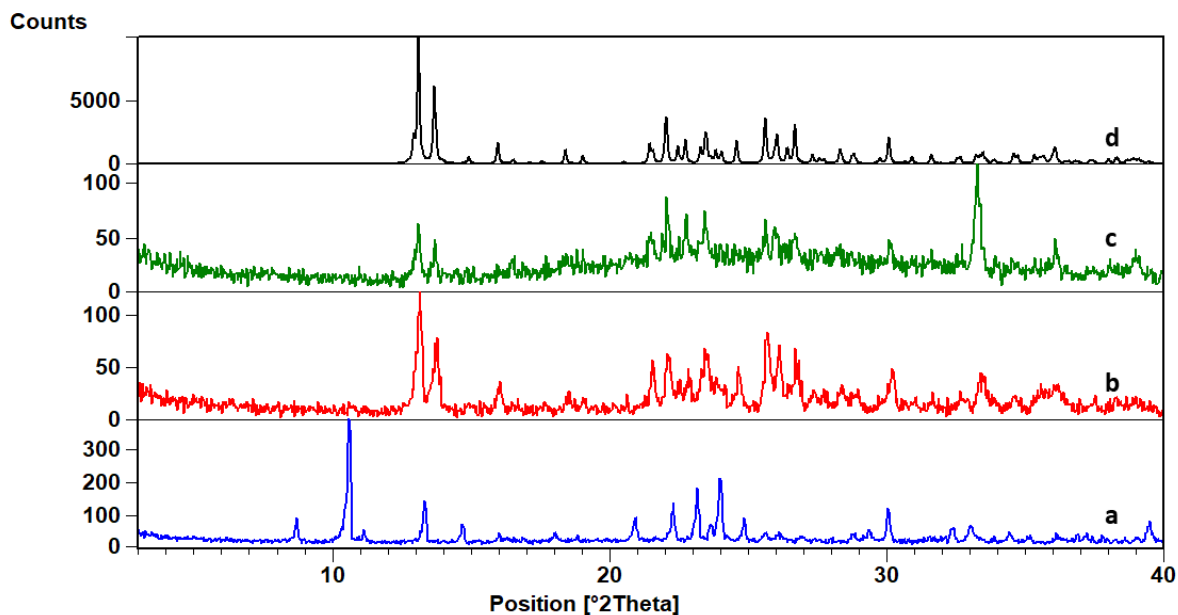
Slika D31. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) **135tfib**, c) produkta dobivenog 10 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog 10 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog 10 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, f) praškastog uzorka kristalnog produkta $(2)(135\text{tfib})(\text{EtOH})$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(135\text{tfib})(\text{EtOH})$



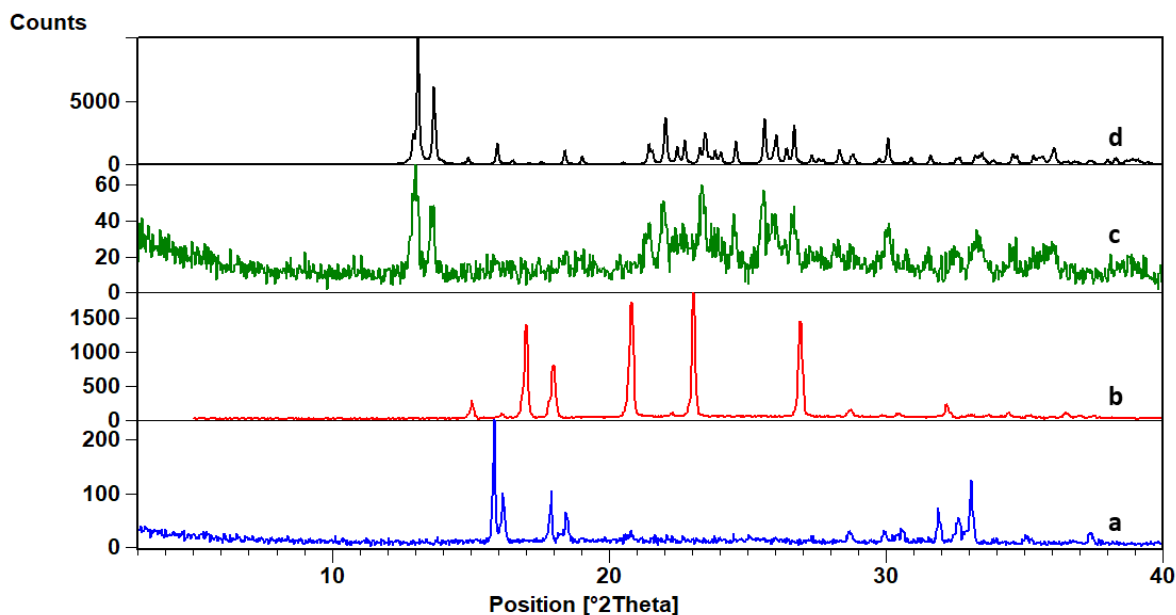
Slika D32. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) **135tfib**, c) produkta dobivenog 30 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog 30 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog 30 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, f) praškastog uzorka kristalnog produkta **(2)(135tfib)(EtOH)** dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(2)(135tfib)(EtOH)**



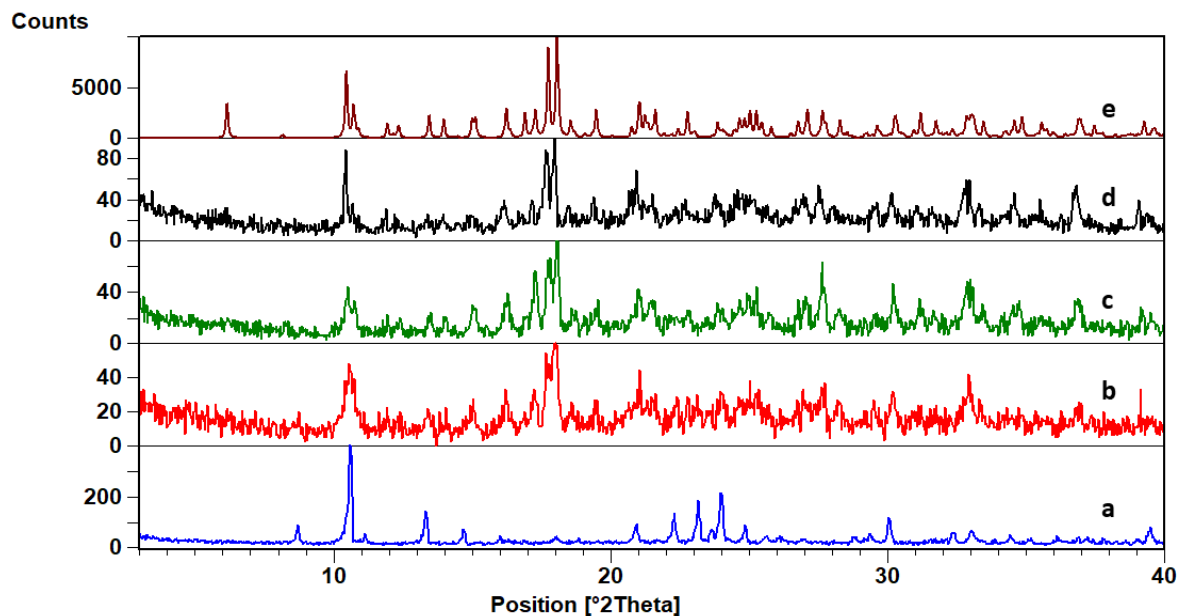
Slika D33. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) **135tfib**, d) spoj **2**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, h) **(2)(135tfib)(EtOH)**, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(2)(135tfib)(EtOH)**



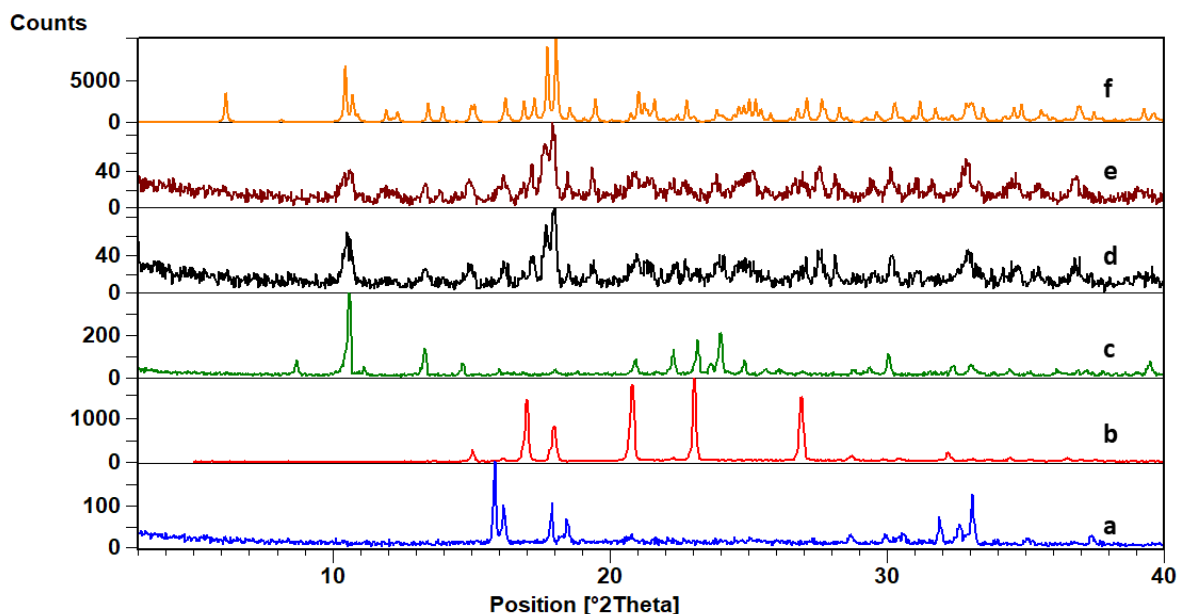
Slika D34. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2, c) praškastog uzorka kristalnog produkta $(2)(\text{ipfb})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(\text{ipfb})_2$



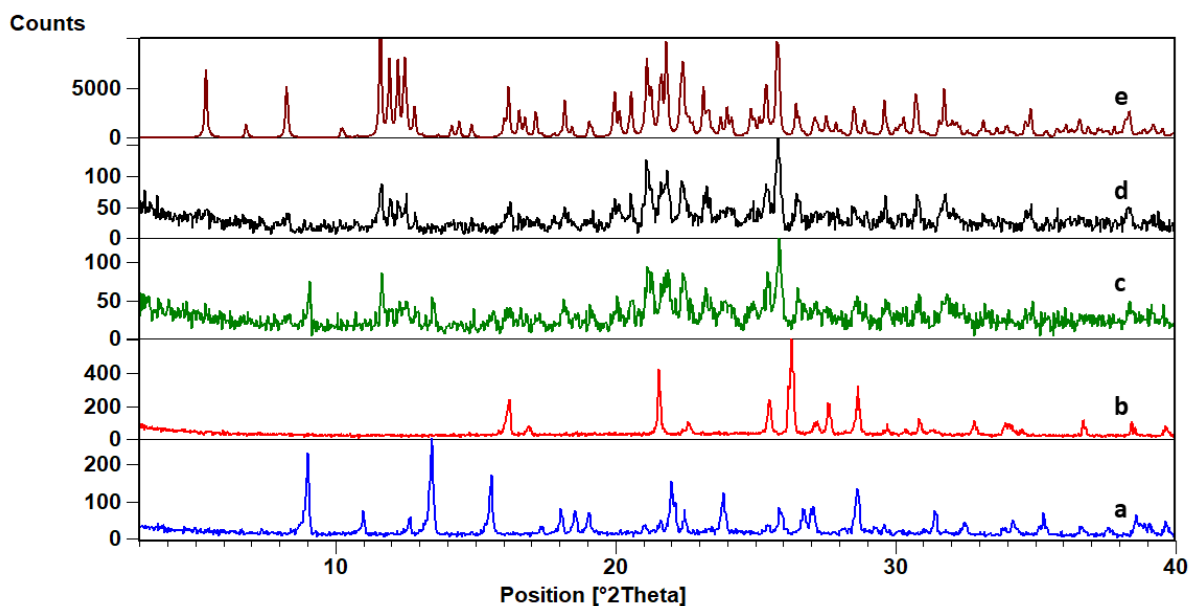
Slika D35. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(\text{ipfb})_2$



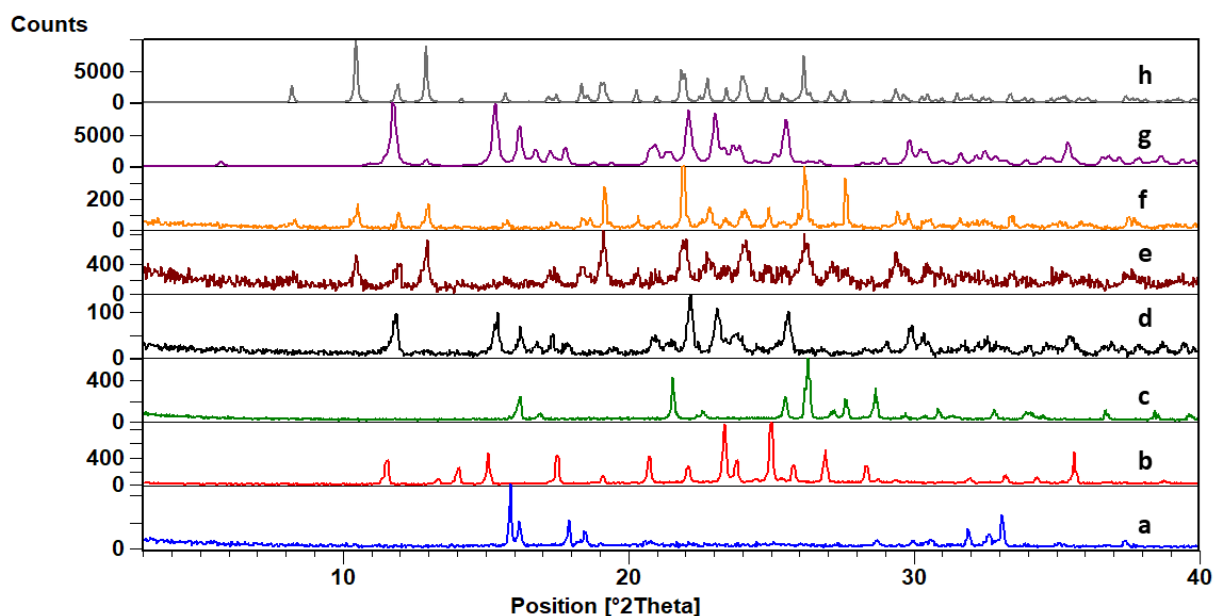
Slika D36. Difraktogrami: a) spoj **2** (UNOJEN), b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **2** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) praškastog uzorka kristalnog produkta $(2)(\text{ofib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(\text{ofib})_2$



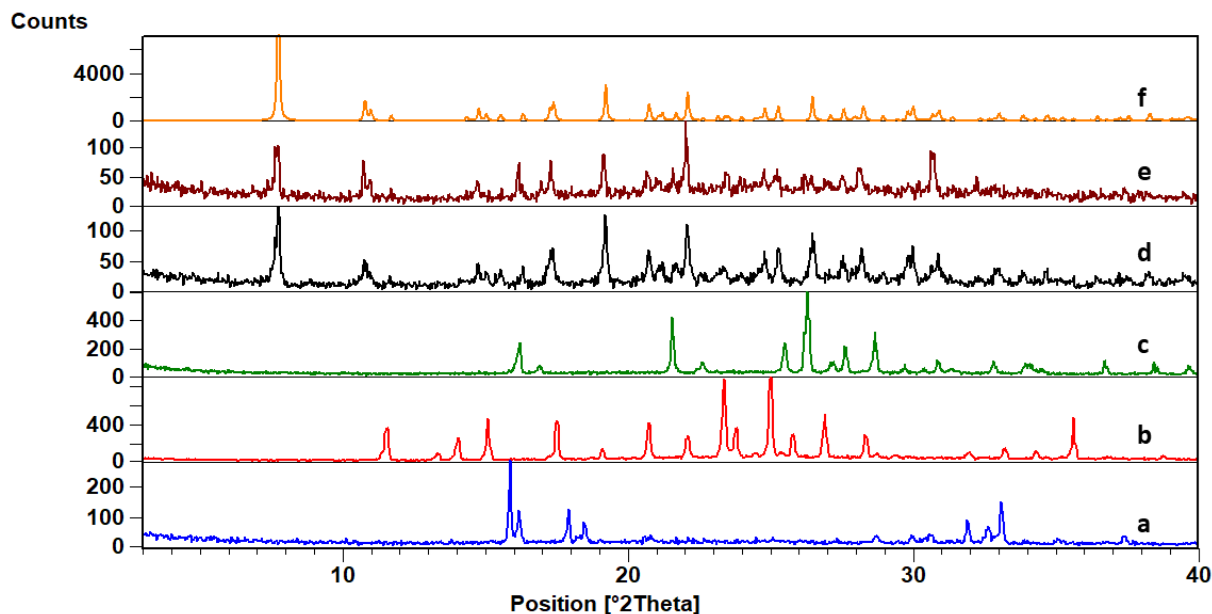
Slika D37. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bpy**, c) spoj **2**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(2)(\text{ofib})_2$



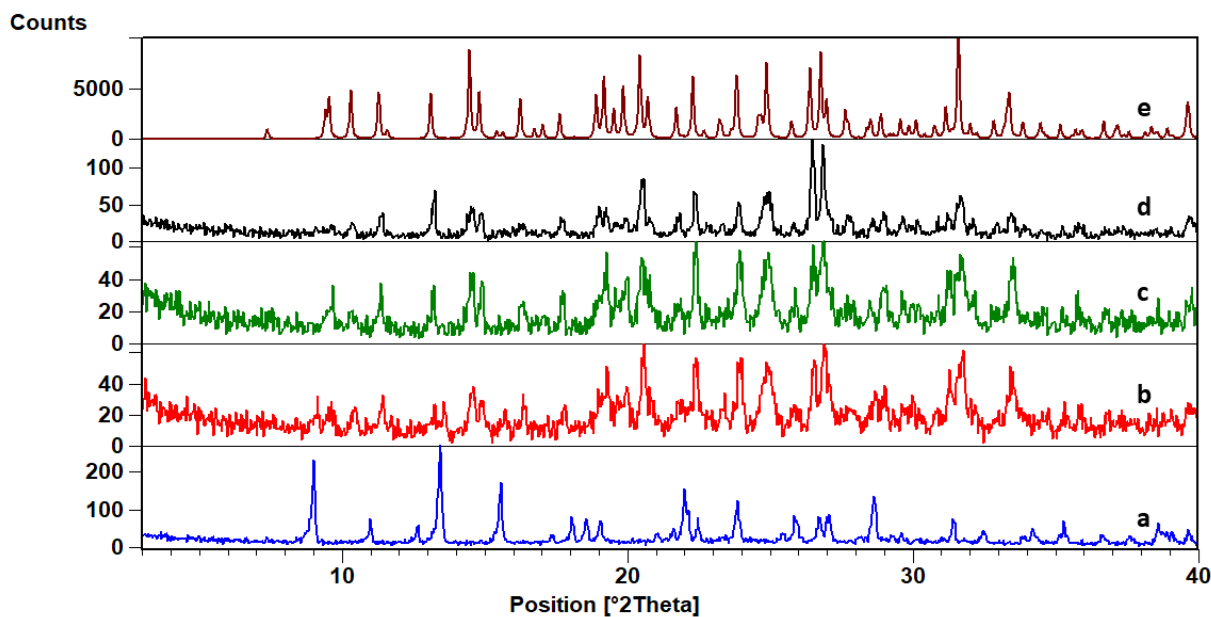
Slika D38. Difraktogrami: a) spoj **3**, b) **14tfib** c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂



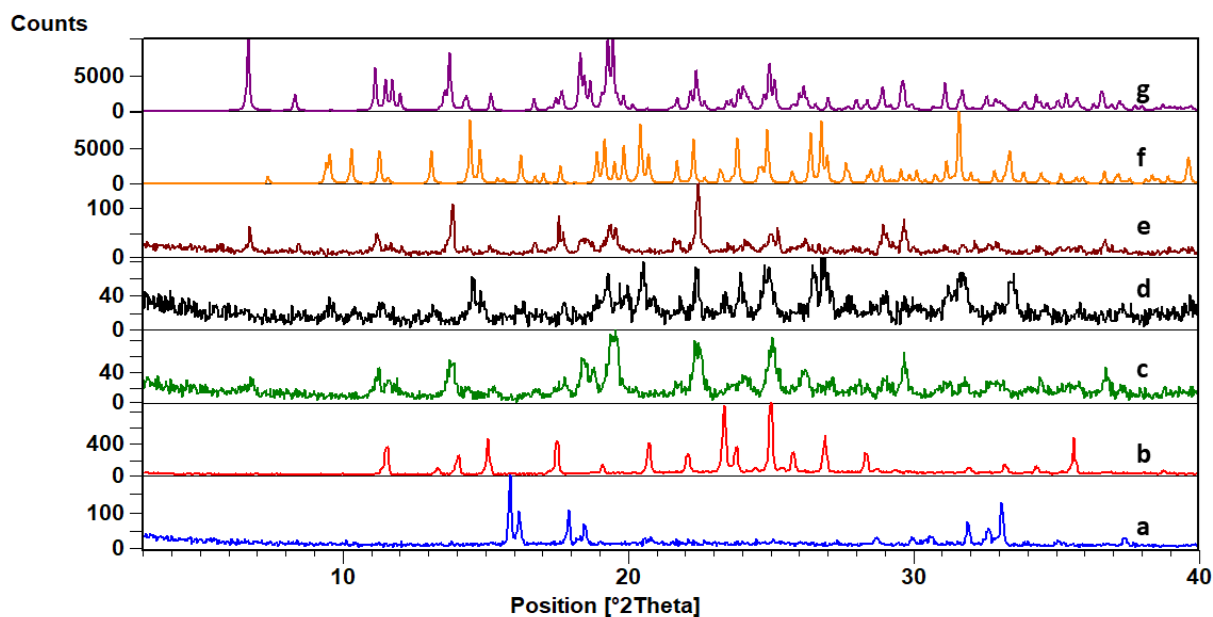
Slika D39. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) **14tfib**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) praškastog uzorka kristalnog produkta (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans*-**3**)(**14tfib**)₂



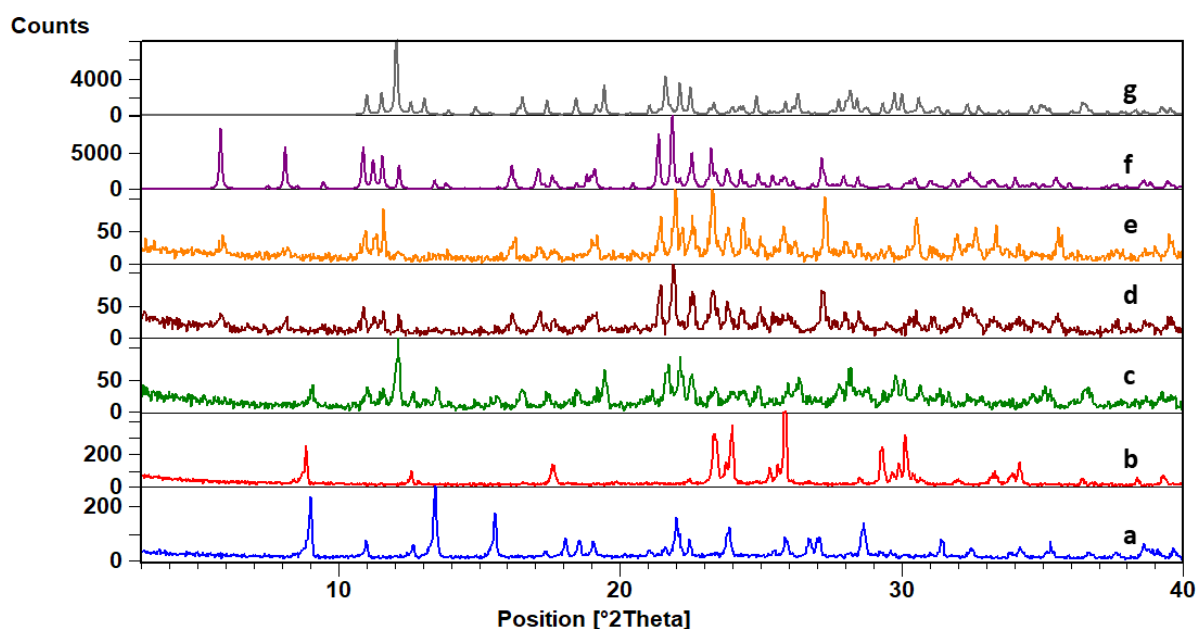
Slika D40. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) *bzpy*, c) *14tfib*, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *bzpy* i *14tfib* u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 u tarioniku, e) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis-3*)(*14tfib*) dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans-3*)(*14tfib*)



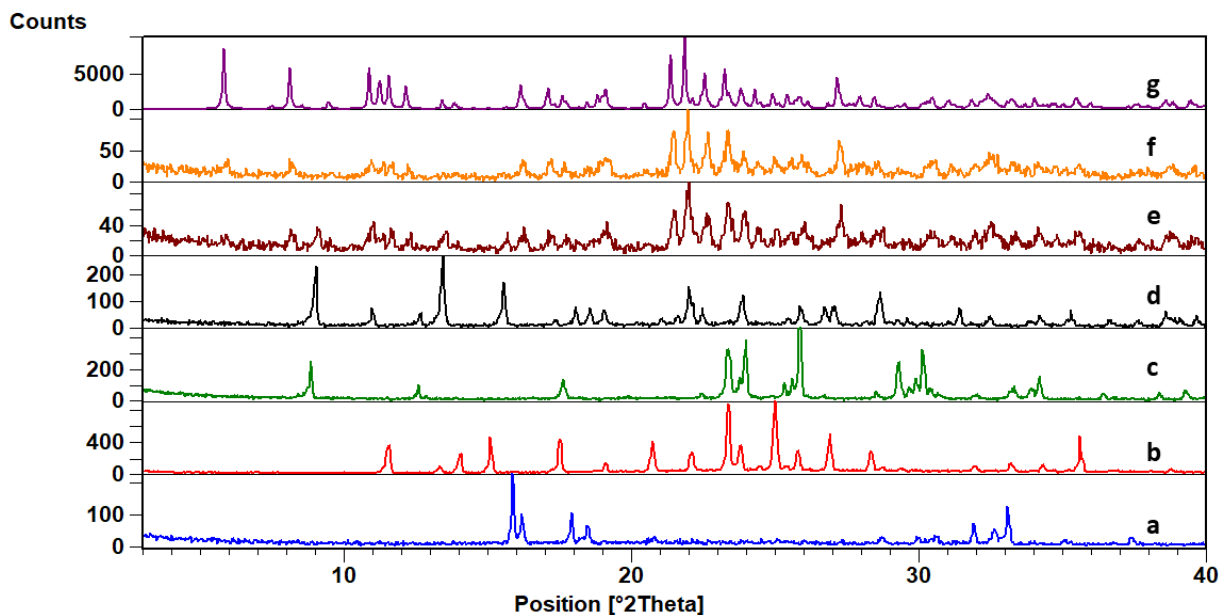
Slika D41. Difraktogrami: a) spoj 3, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja 3 i *13tfib* u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja 3 i *13tfib* u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta (*trans-3*)(*13tfib*)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans-3*)(*13tfib*)₂



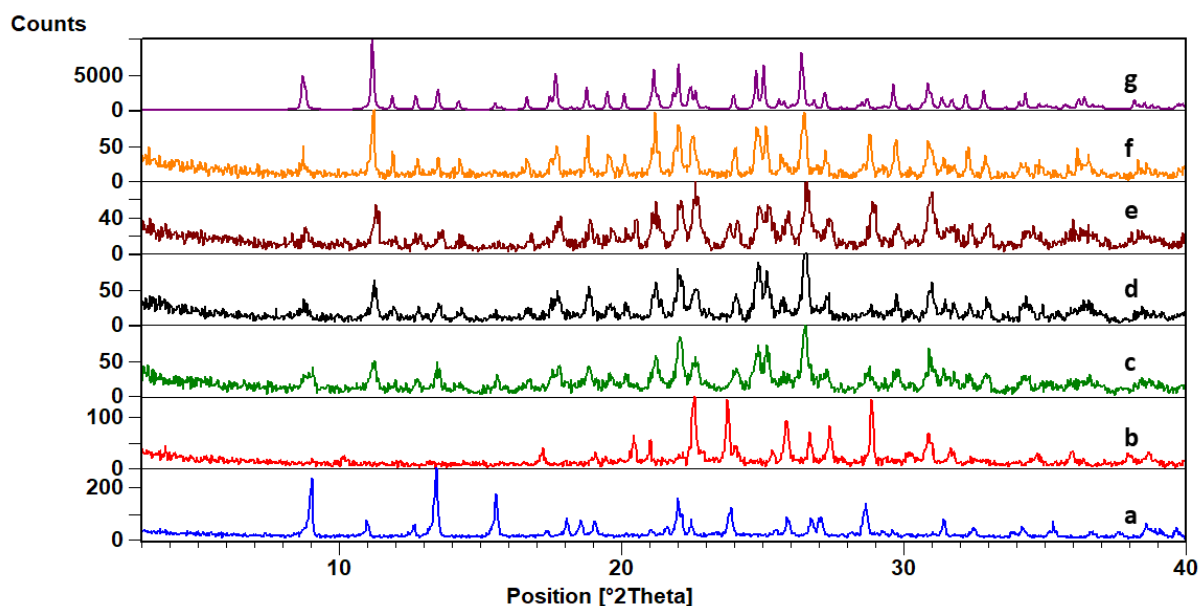
Slika D42. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 e) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis*-**3**)(**14tfib**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans*-**3**)(**13tfib**)₂, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis*-**3**)(**13tfib**)



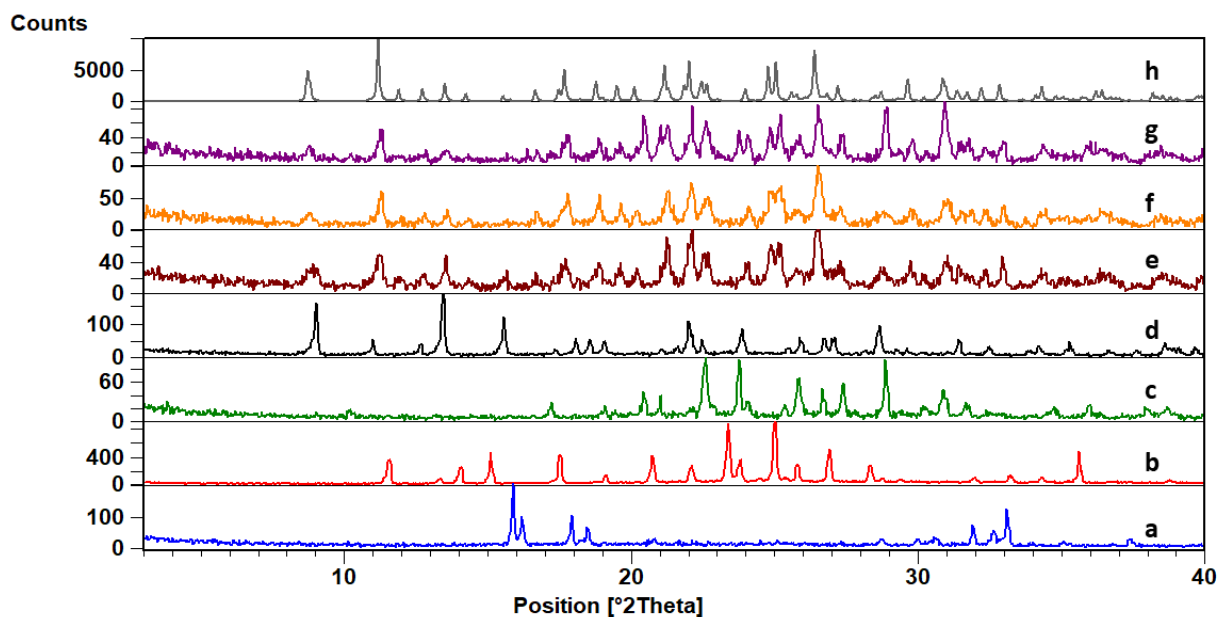
Slika D43. Difraktogrami: a) spoj **3**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis*-**3**)(**12tfib**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis*-**3**)(**12tfib**)₂, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans*-**3**)(**12tfib**)₂



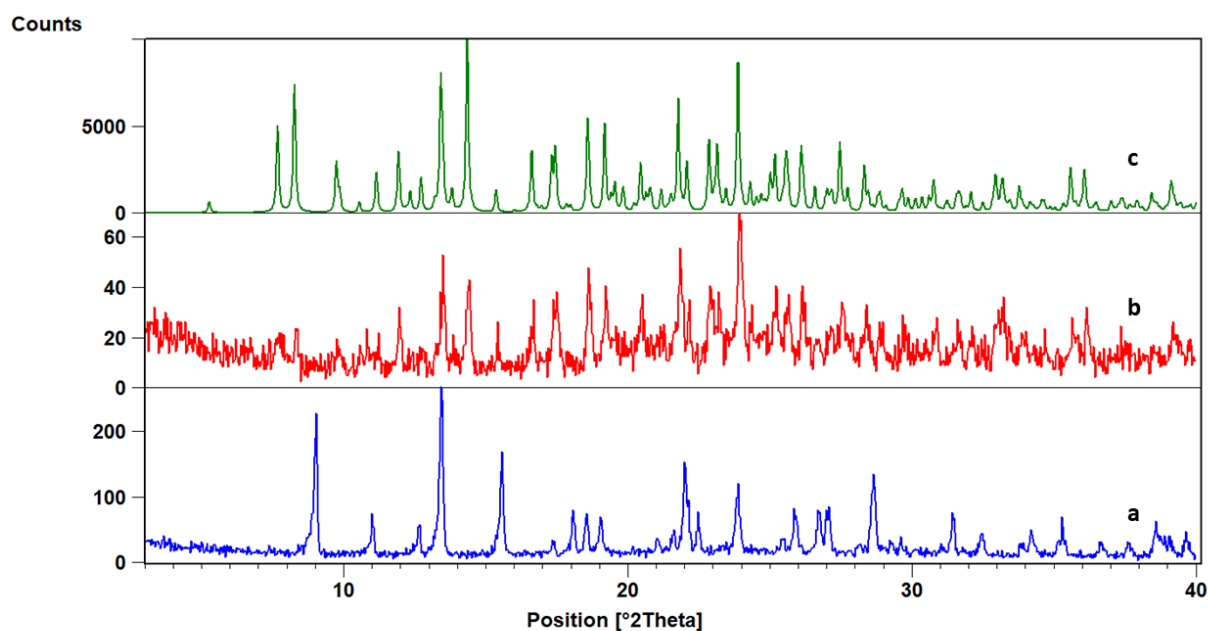
Slika D44. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) **12tfib**, d) spoj **3**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{cis-3})(\text{12tfib})_2$



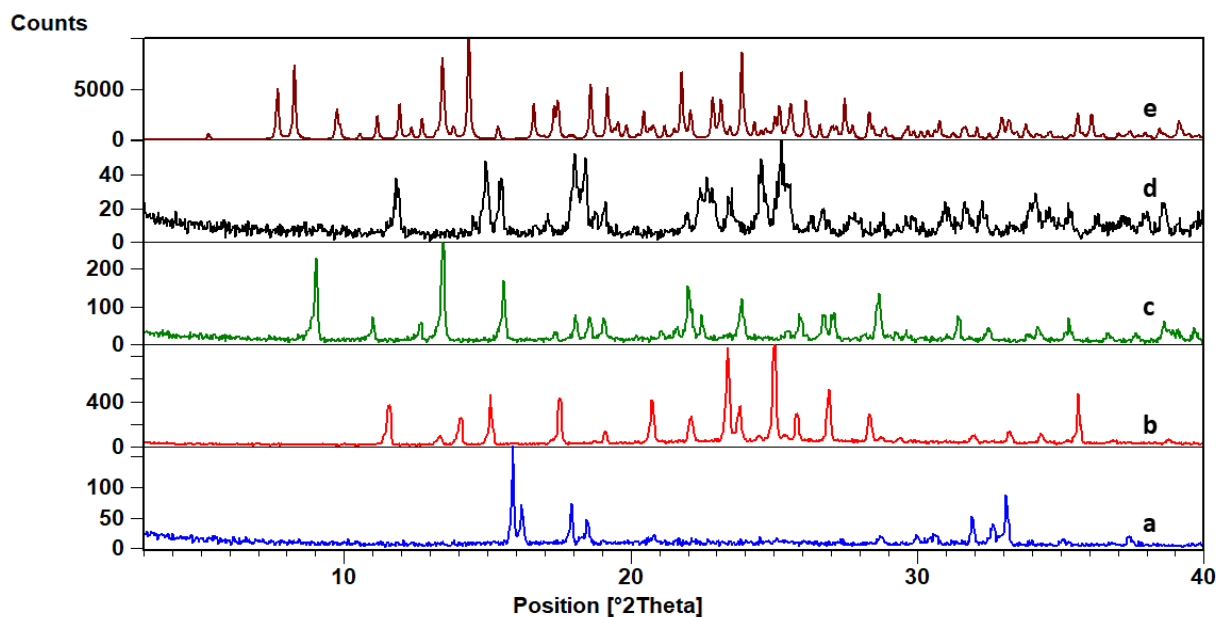
Slika D45. Difraktogrami: a) spoj **3**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, f) praškastog uzorka kristalnog produkta $(\text{trans-3})(\text{135tfib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{trans-3})(\text{135tfib})_2$



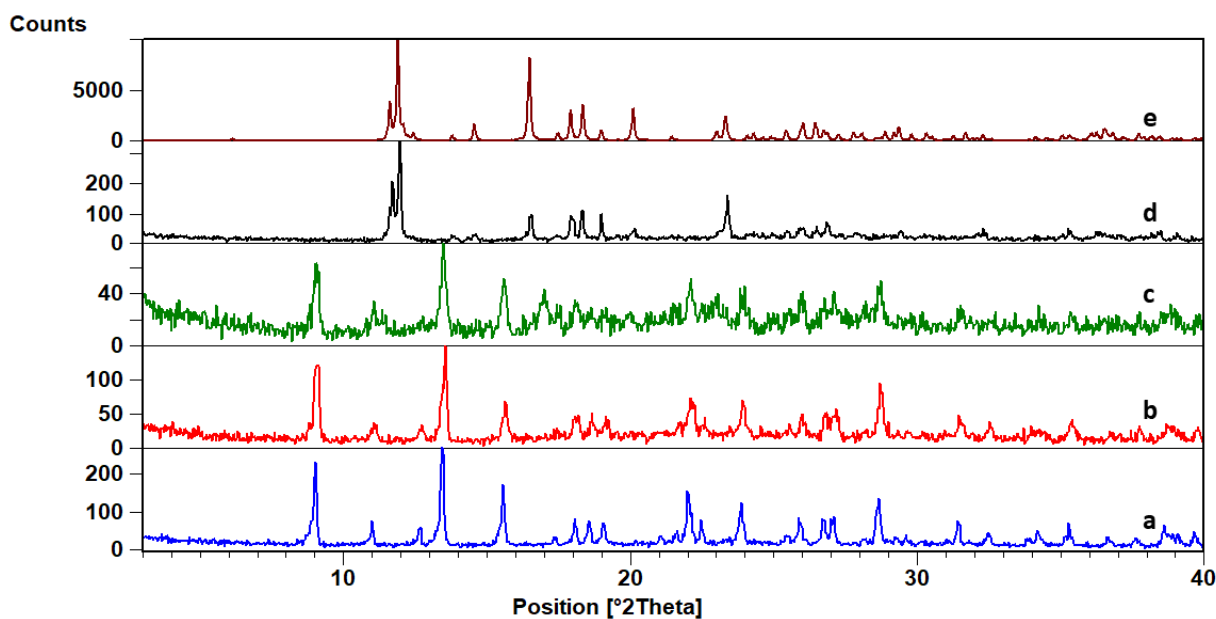
Slika D46. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) **135tfib**, d) spoj **3**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2 g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{trans-3})(\mathbf{135tfib})_2$



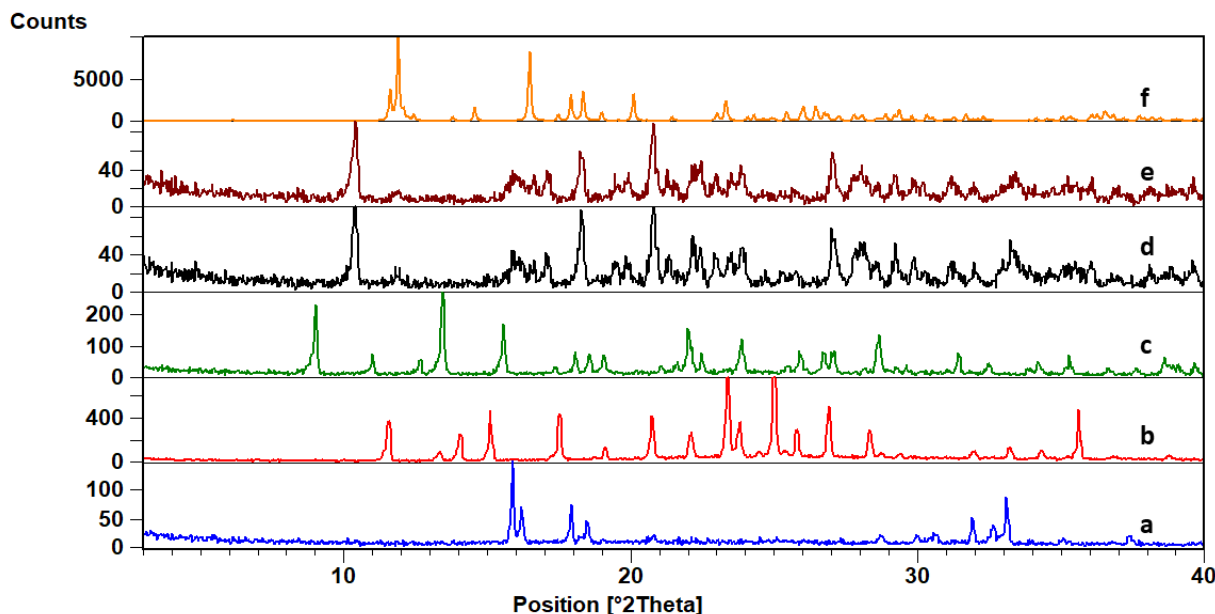
Slika D47. Difraktogrami: a) spoj **3**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{cis-3})(\mathbf{ipfb})_2$



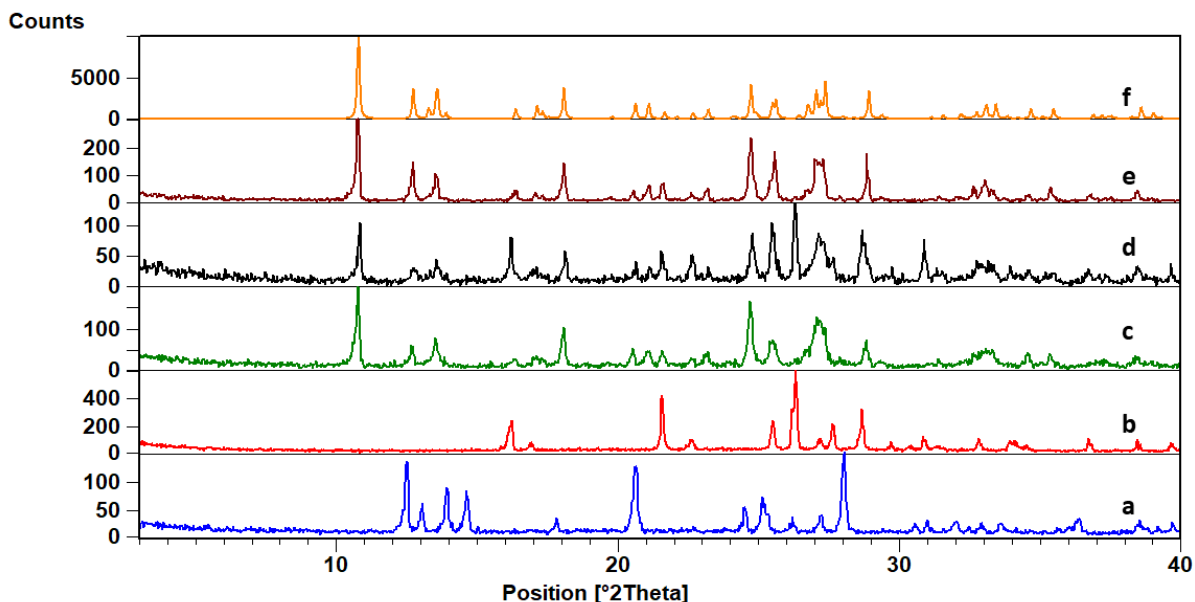
Slika D48. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) spoj **3**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis-3*)(**ipfb**)₂



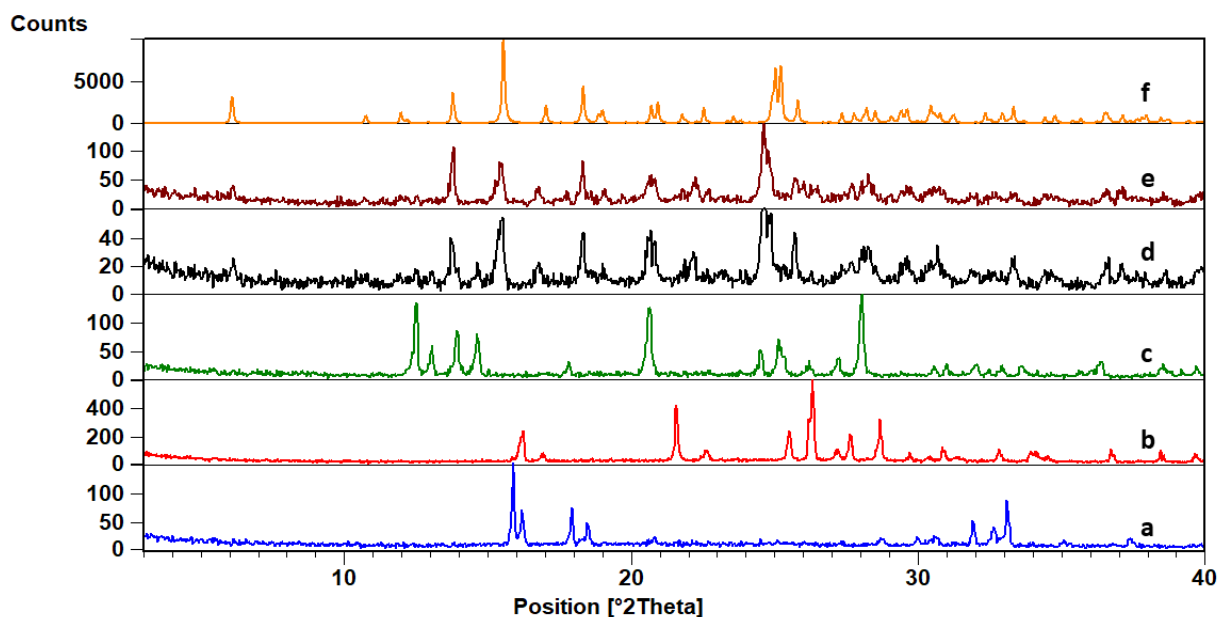
Slika D49. Difraktogrami: a) spoj **3**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **3** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta (*trans-3*)(**ofib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans-3*)(**ofib**)



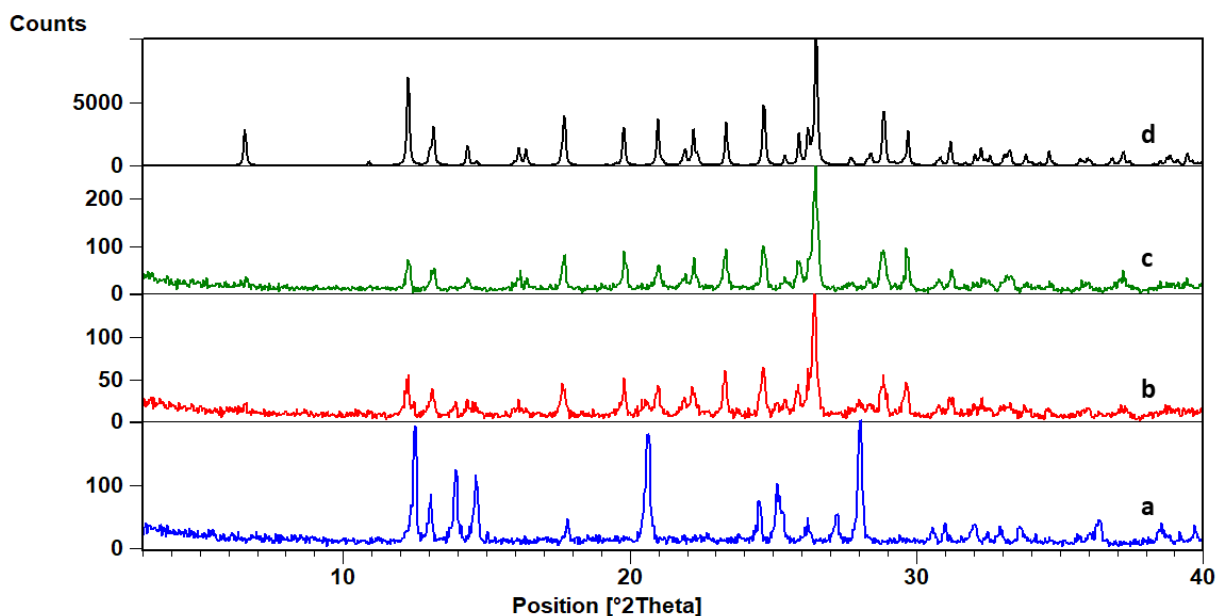
Slika D50. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **bzpy**, c) spoj **3**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **bzpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans-3*)(**ofib**)



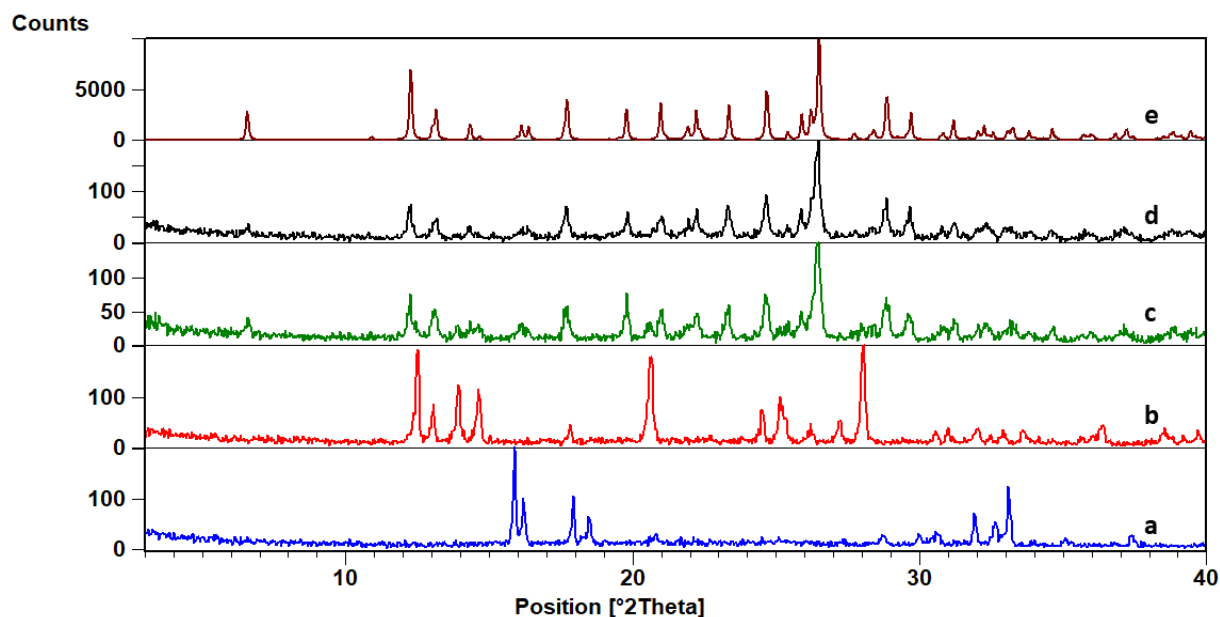
Slika D51. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis-4*)(**14tfib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis-4*)(**14tfib**)



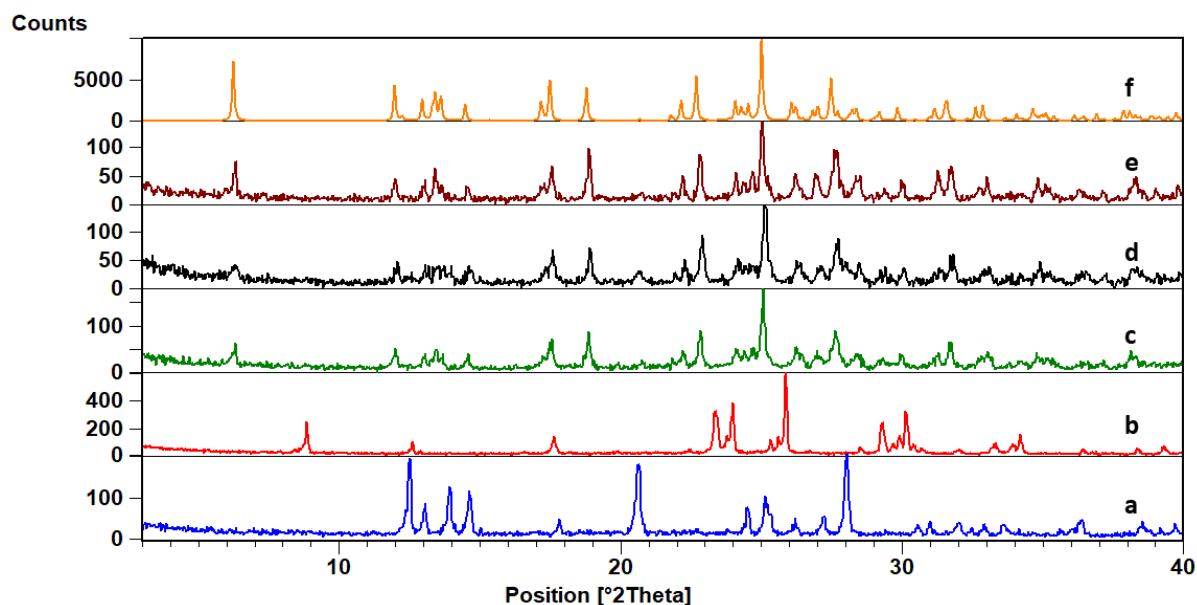
Slika D52. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **14tfib**, c) spoj **4**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acpy}_2)\text{Cl}_2(\text{14tfib})_2$



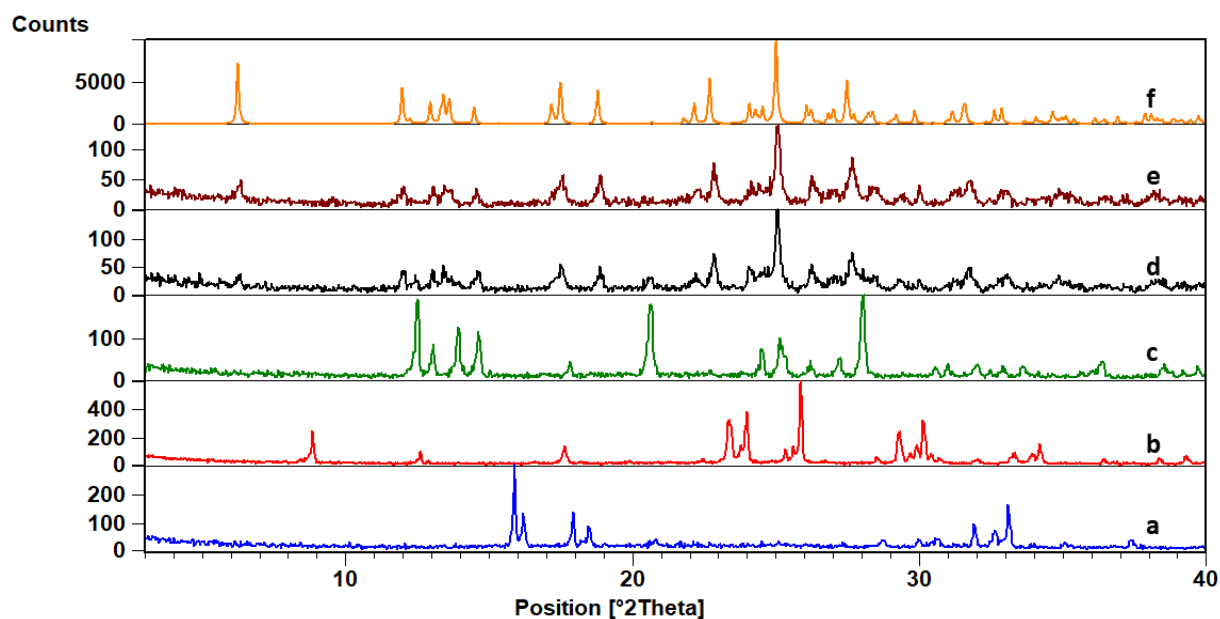
Slika D53. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{cis-4})(\text{13tfib})$



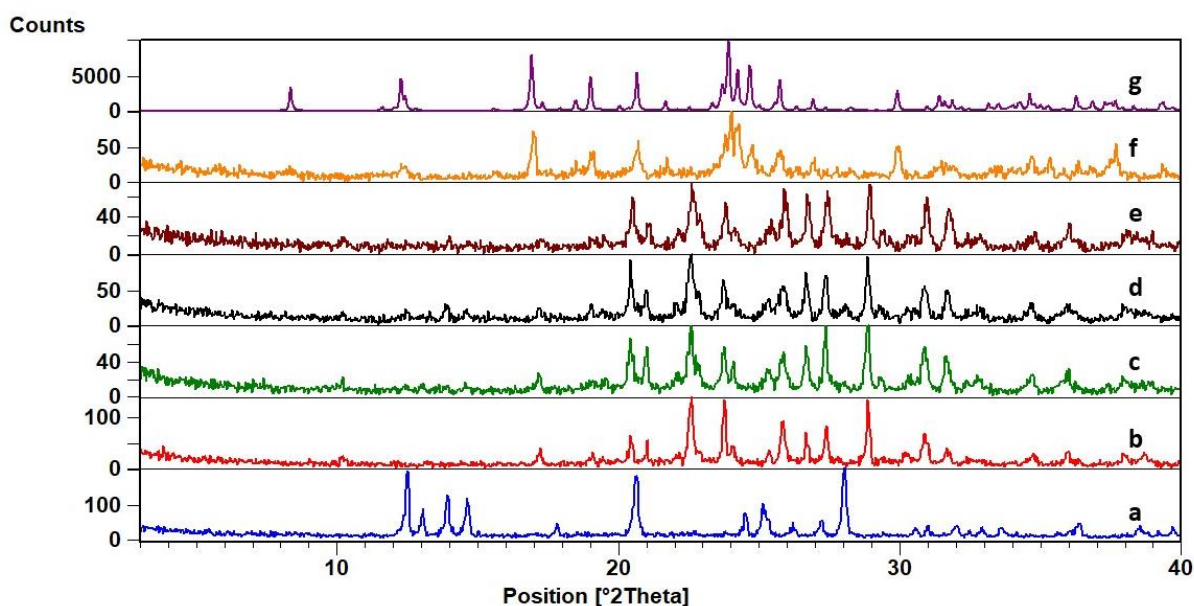
Slika D54. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) spoj **4**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{cis-4})(\mathbf{13tfib})_2$



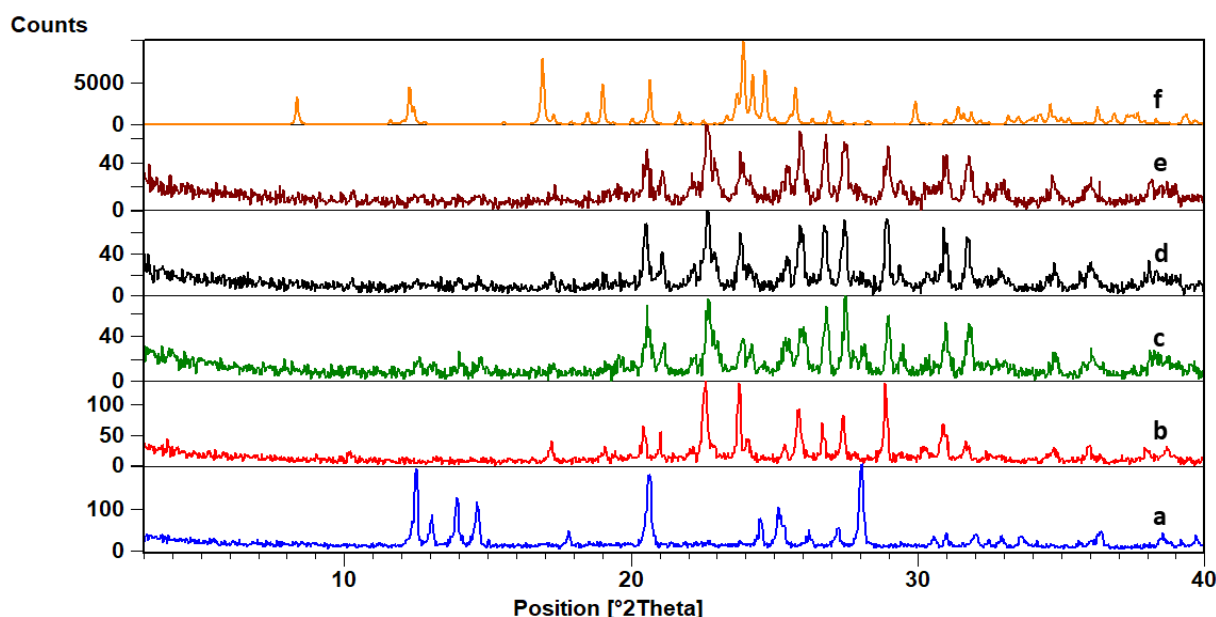
Slika D55. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) praškastog uzorka kristalnog produkta $(\text{trans-4})(\mathbf{12tfib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{trans-4})(\mathbf{12tfib})_2$



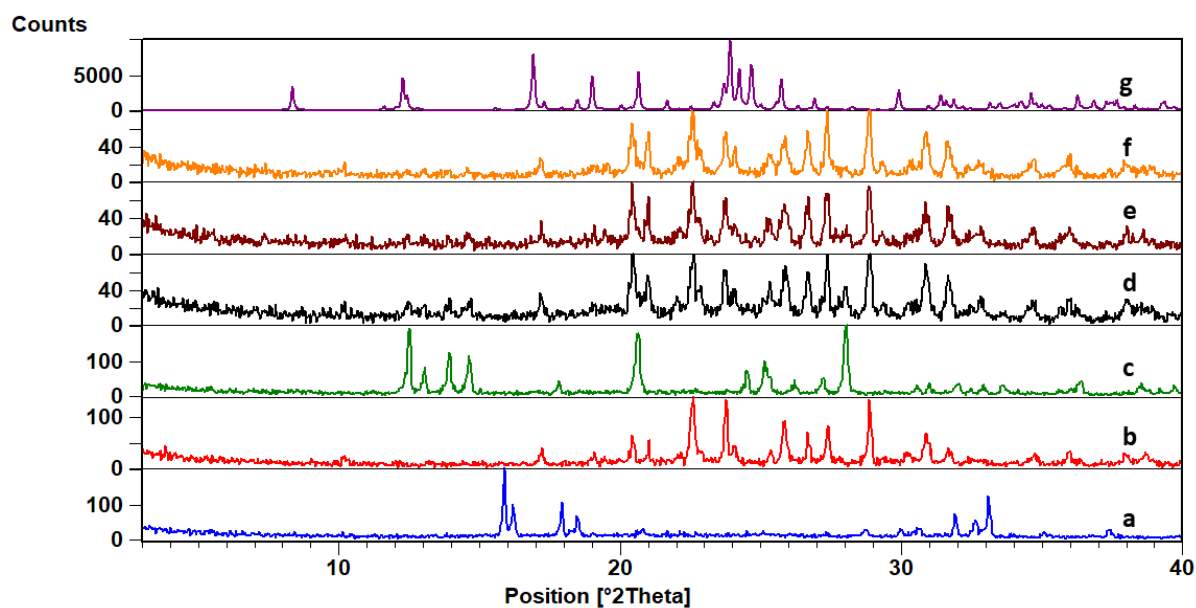
Slika D56. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) **12tfib**, c) spoj **4**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*trans*-**4**)(**12tfib**)₂



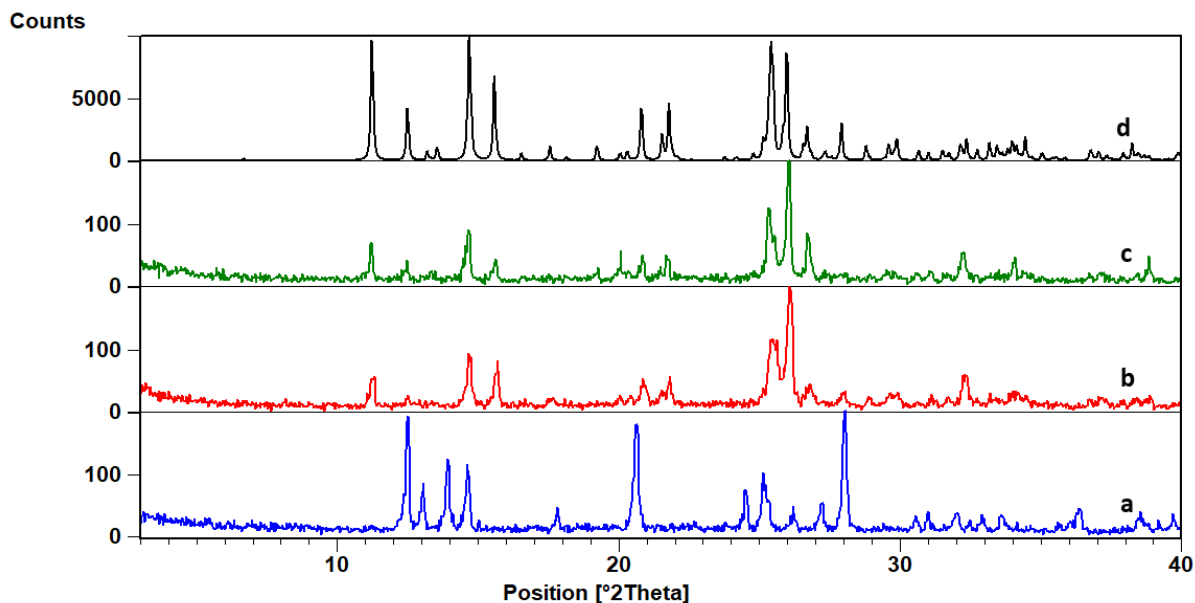
Slika D57. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog 20 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog 20 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog 20 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, f) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis*-**4**)(**135tfib**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis*-**4**)(**135tfib**)₂



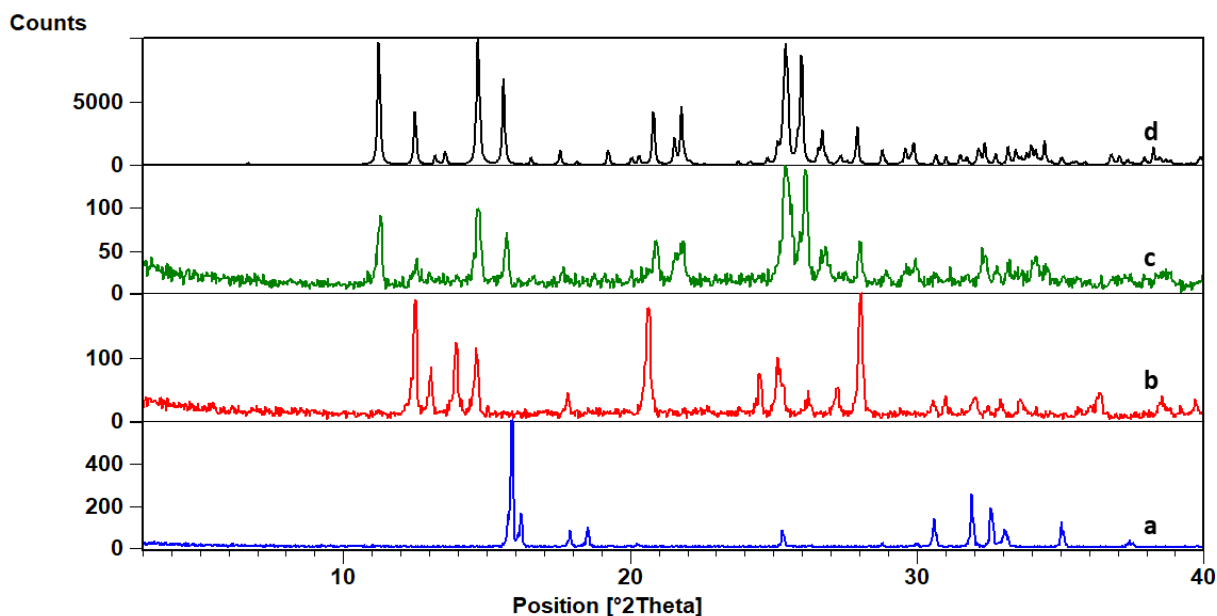
Slika D58. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) **135tfib**, c) produkta dobivenog 60 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, d) produkta dobivenog 60 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, e) produkta dobivenog 60 minutnim mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(cis-4)(135tfib)_2$



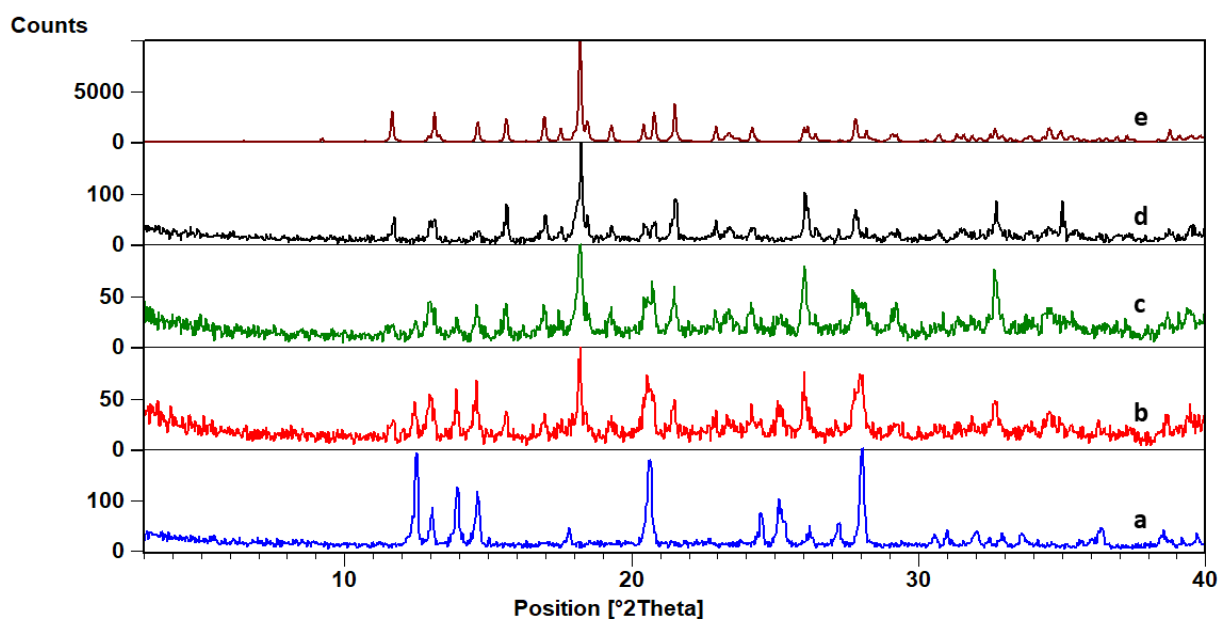
Slika D59. Difraktogrami: a) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, b) **135tfib**, c) spoj **4**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, **acpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, **acpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, **acpy** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:3, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(cis-4)(135tfib)_2$



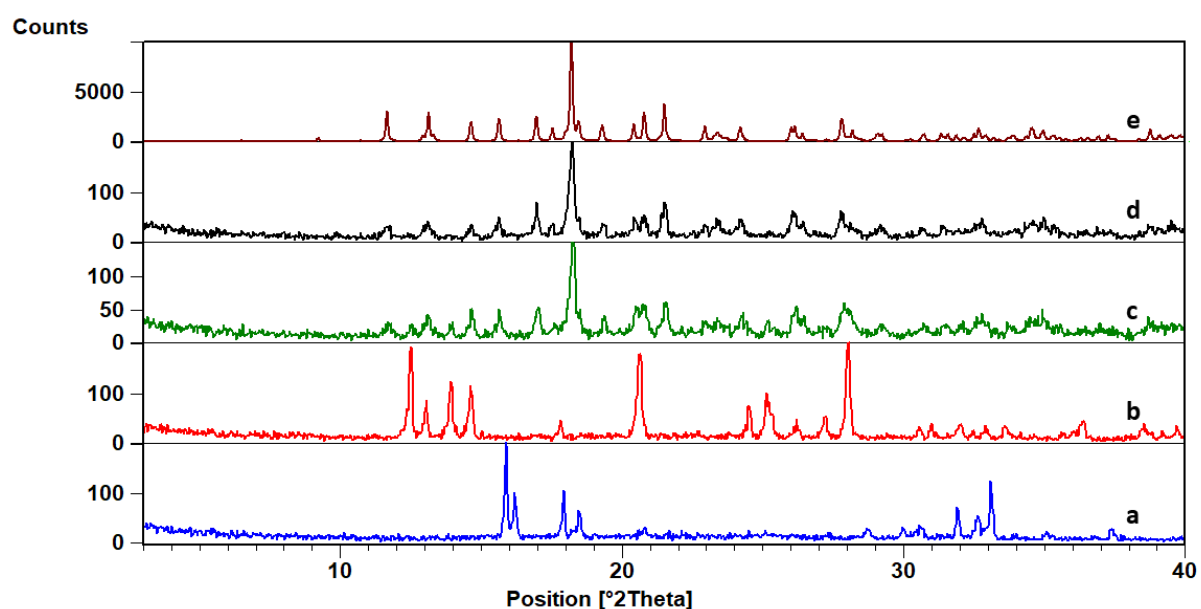
Slika D60. Difraktogrami: a) spoj **4**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja **4** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2, c) praškastog uzorka kristalnog produkta (*cis-4*)(**ipfb**)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis-4*)(**ipfb**)₂



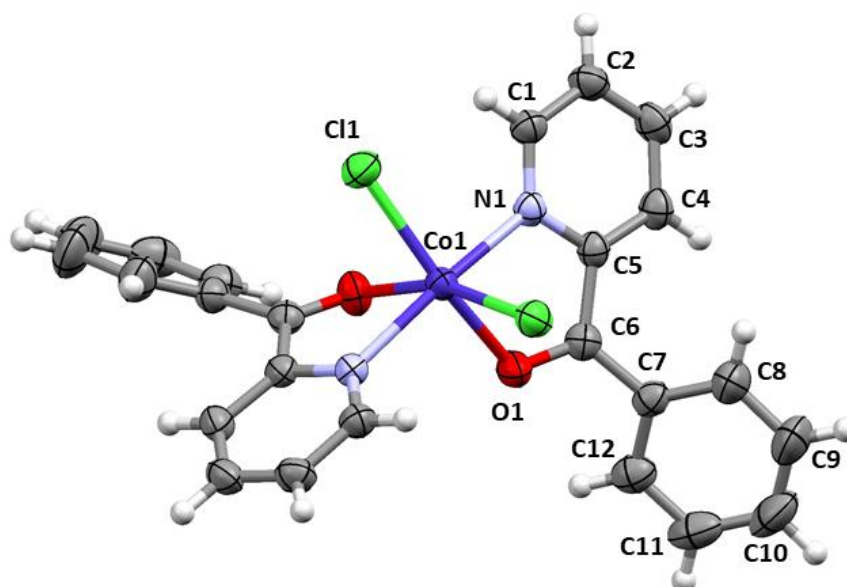
Slika D61. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) spoj **4**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (*cis-4*)(**ipfb**)₂



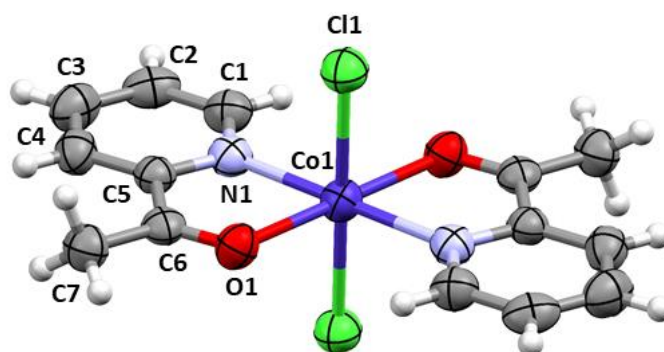
Slika D62. Difraktogrami: a) spoj 4, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja 4 i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:1, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese spoja 4 i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2, d) praškastog uzorka kristalnog produkta $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acpy}_2)\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acpy}_2)\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$



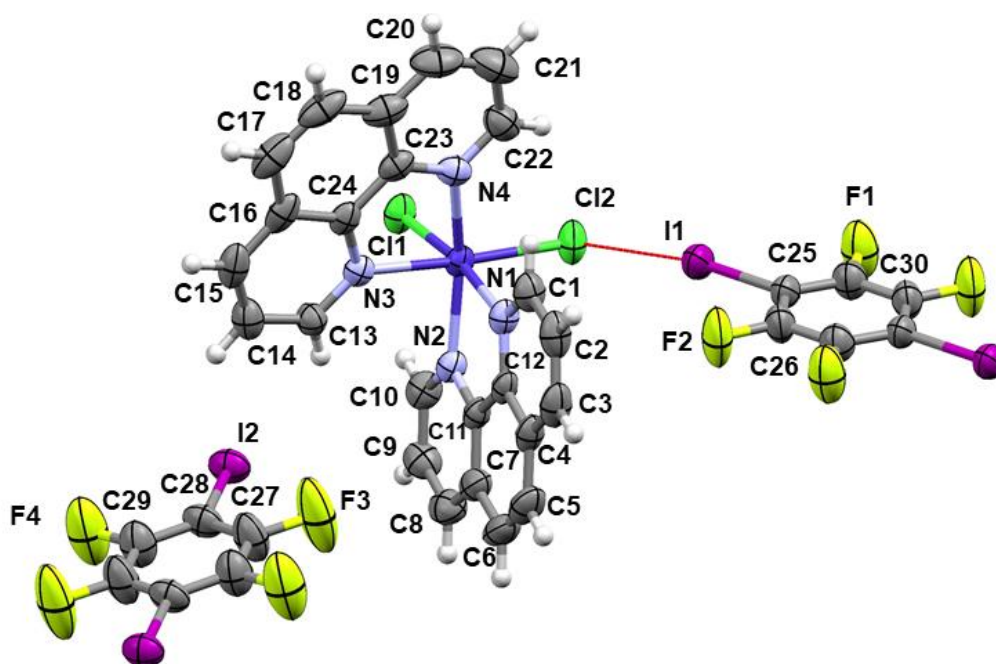
Slika D63. Difraktogrami: a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) spoj 4, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:1, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **acpy** i **ofib** u stehiometrijskom omjeru 1:2:2, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acpy}_2)\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$



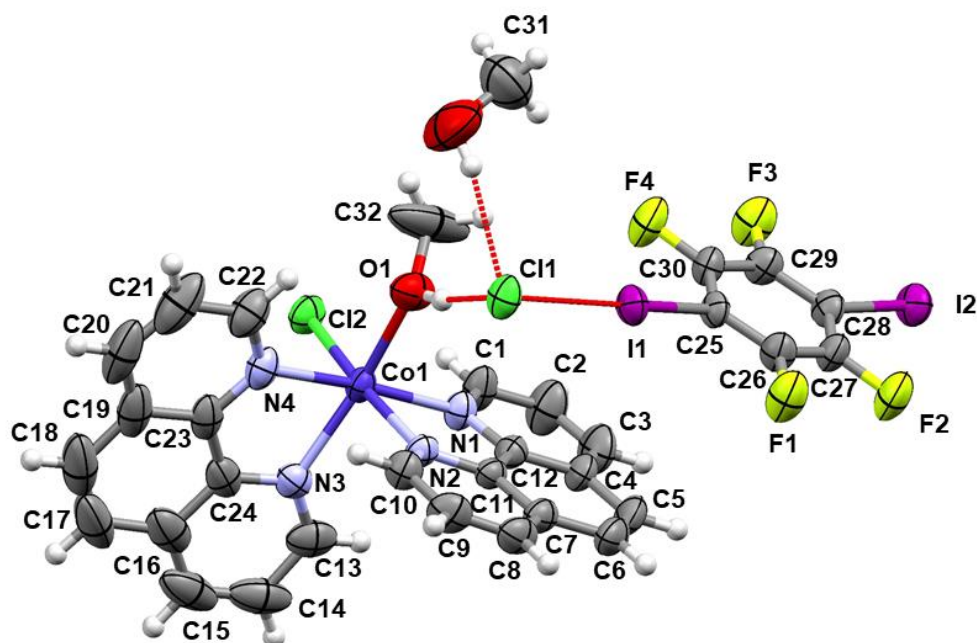
Slika D64. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja 3 s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



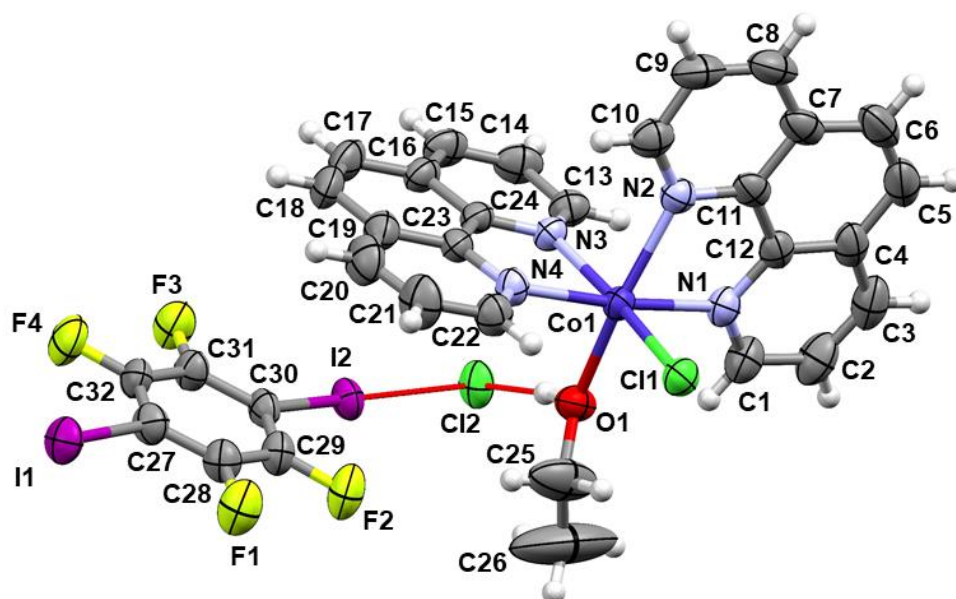
Slika D65. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja 4 s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



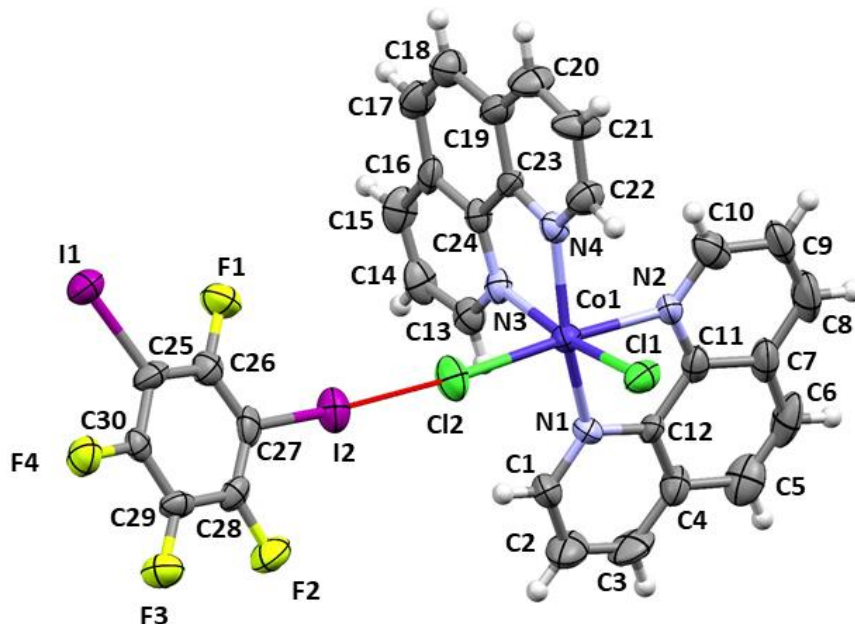
Slika D66. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (1)(14tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



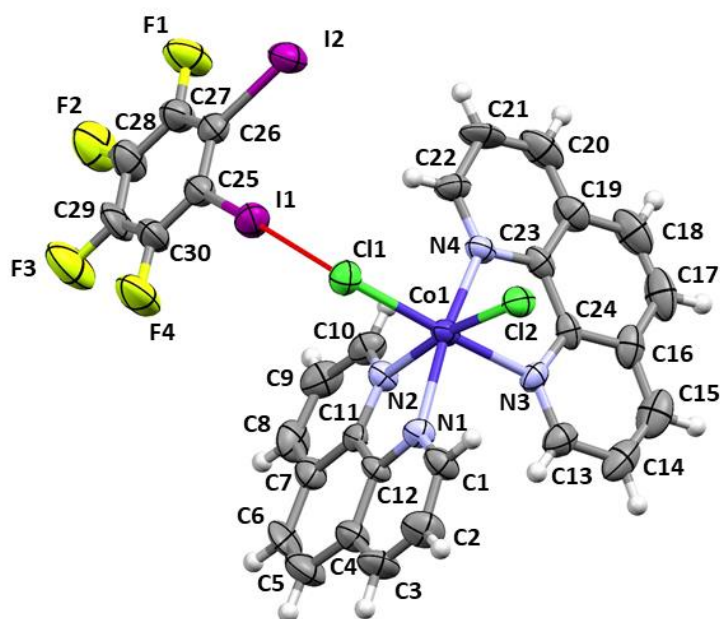
Slika D67. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [CoCl(MeOH)phen₂]Cl(14tfib)(MeOH) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



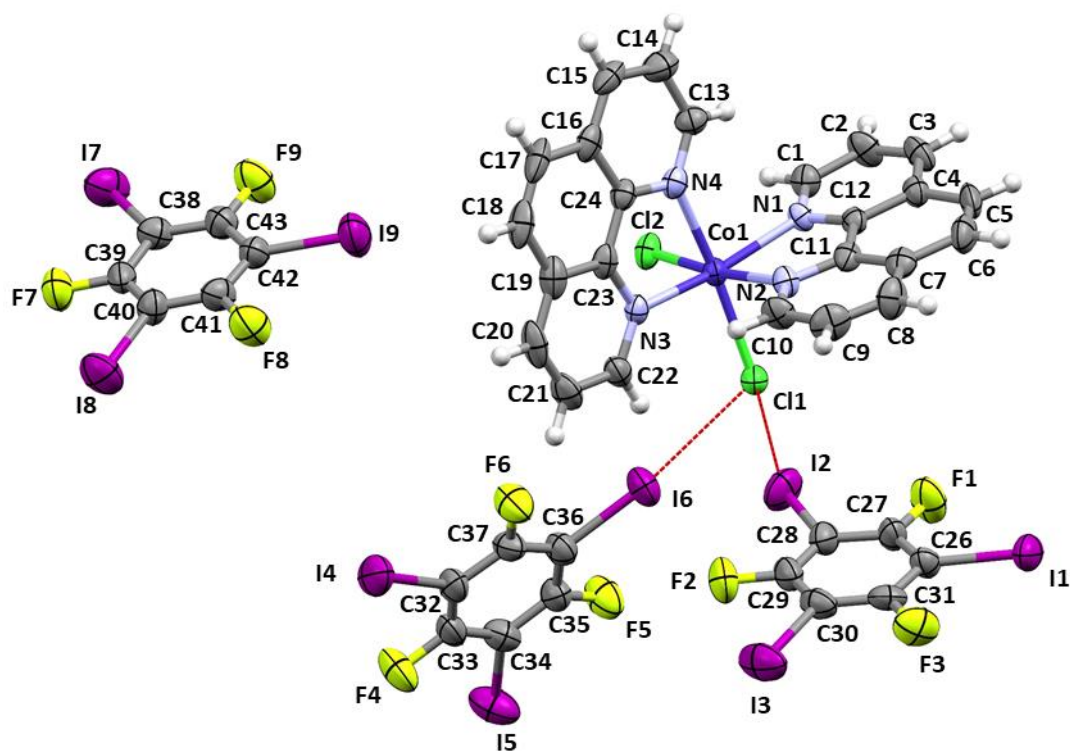
Slika D68. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[\text{CoCl}(\text{EtOH})\text{phen}_2]\text{Cl}$ (**14tfib**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



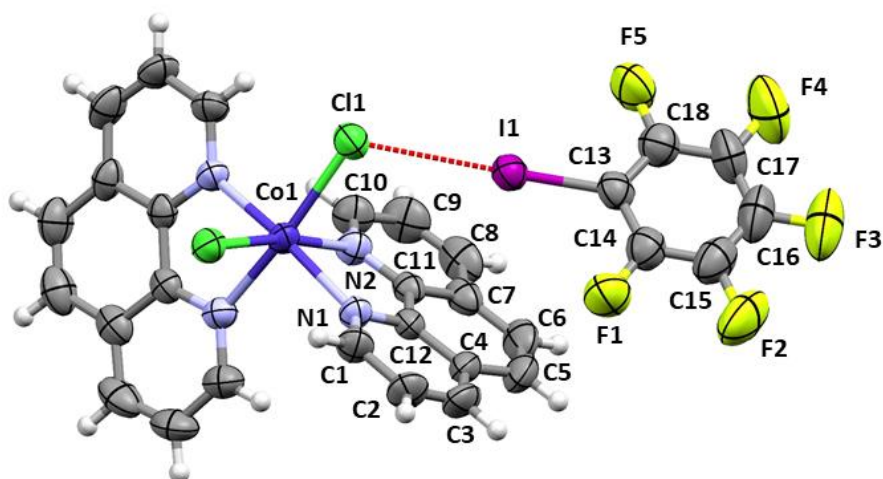
Slika D69. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)(13\text{tfib})$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



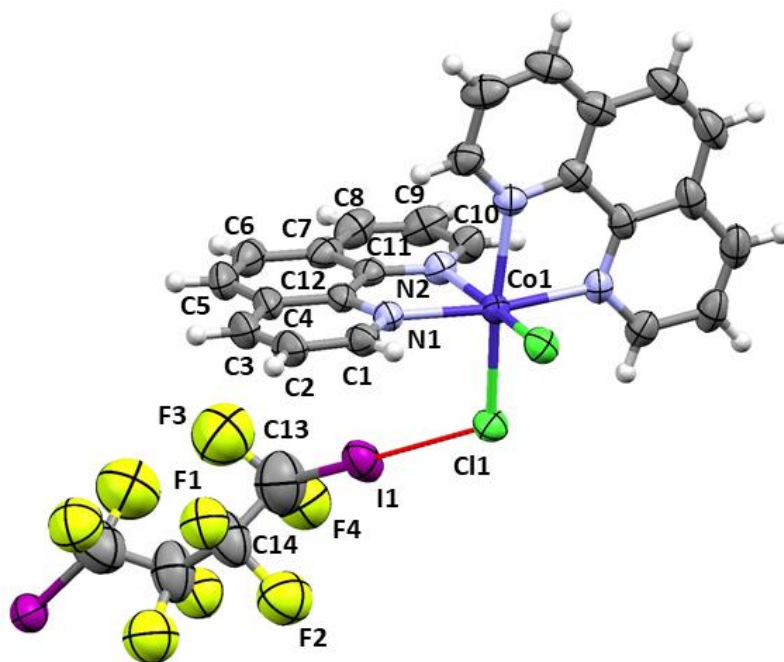
Slika D70. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (1)(12tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



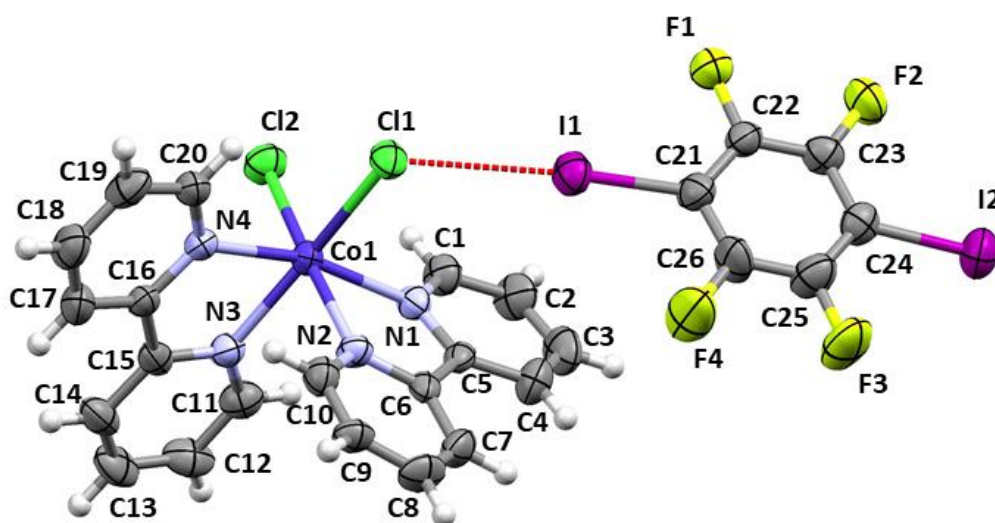
Slika D71. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (1)(135tfib)₃ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



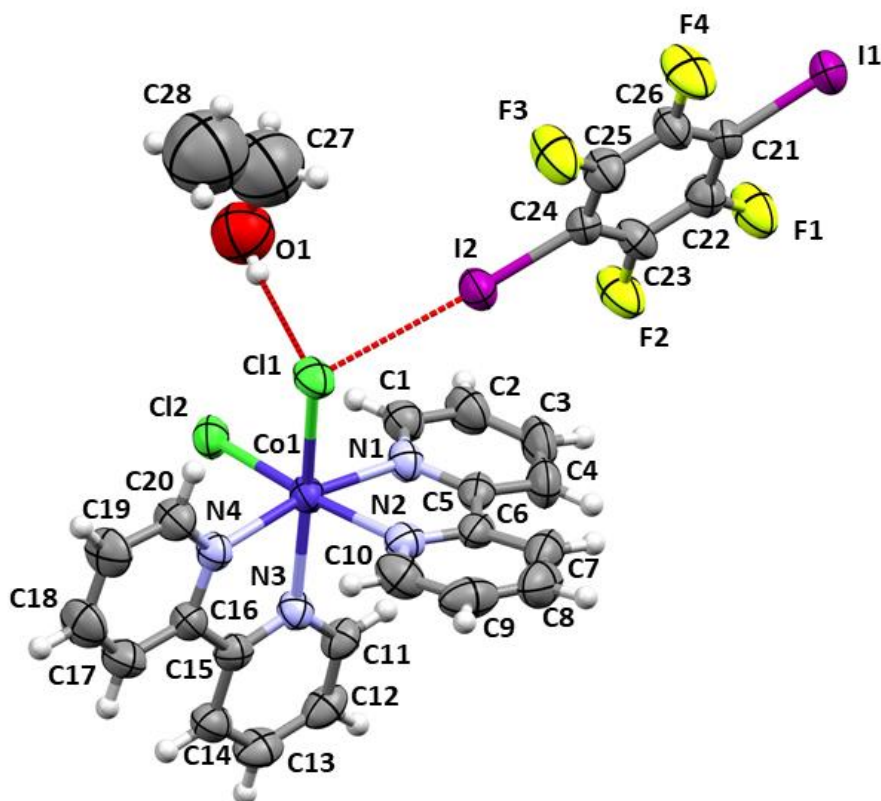
Slika D72. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(ipfb)₂** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



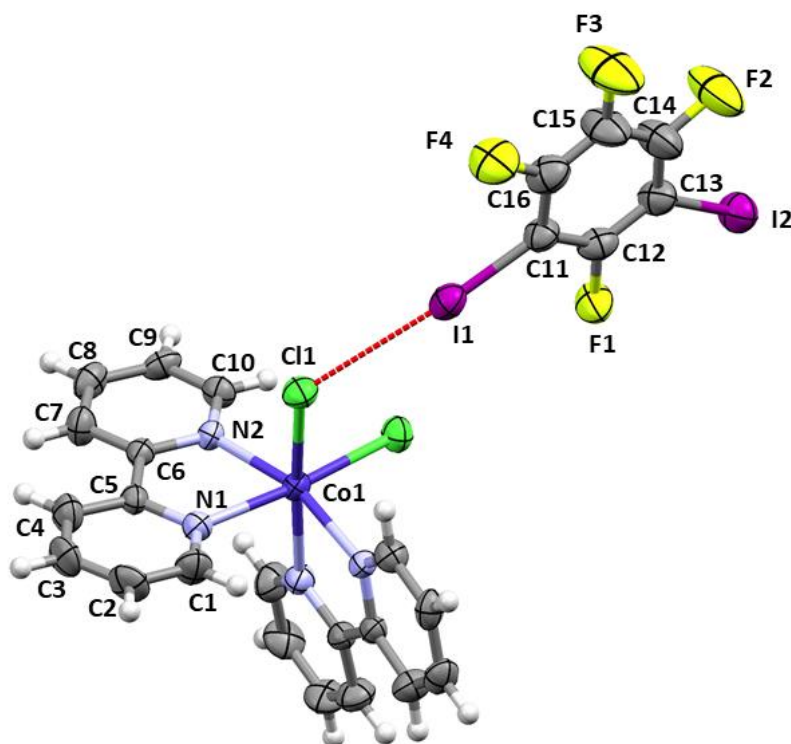
Slika D73. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(ofib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



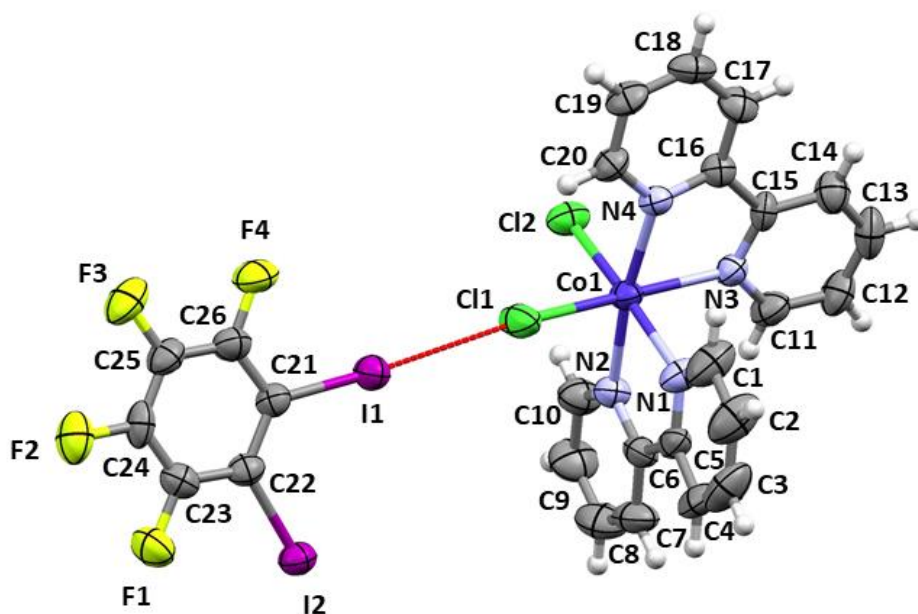
Slika D74. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (2)(14tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



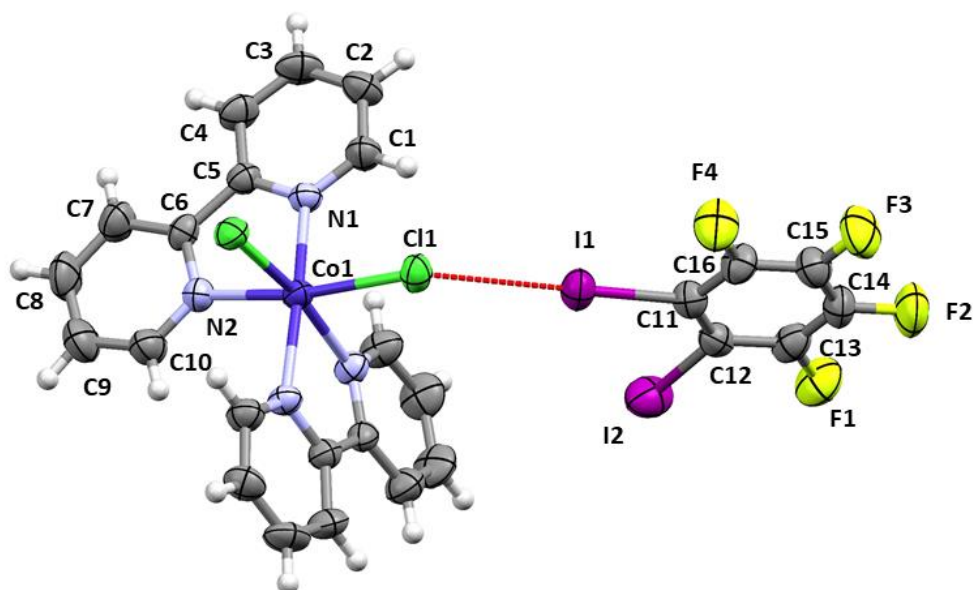
Slika D75. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (2)(14tfib)(EtOH) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



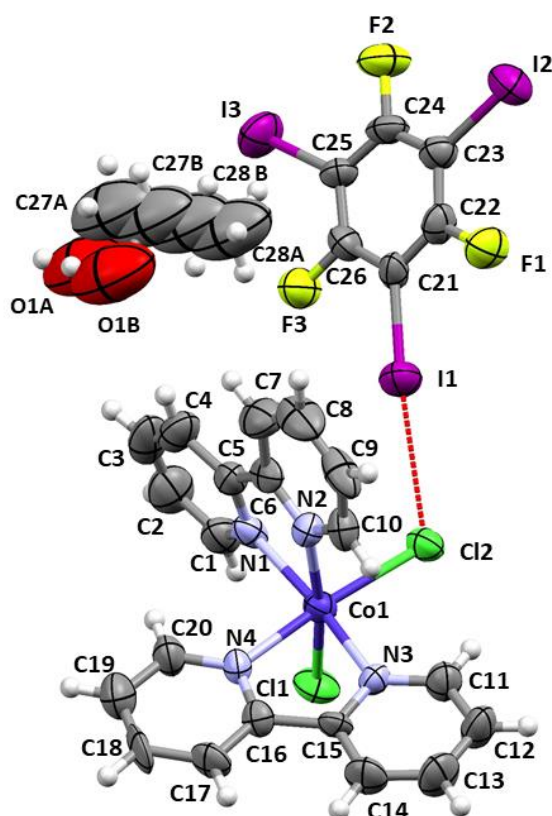
Slika D76. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(13tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



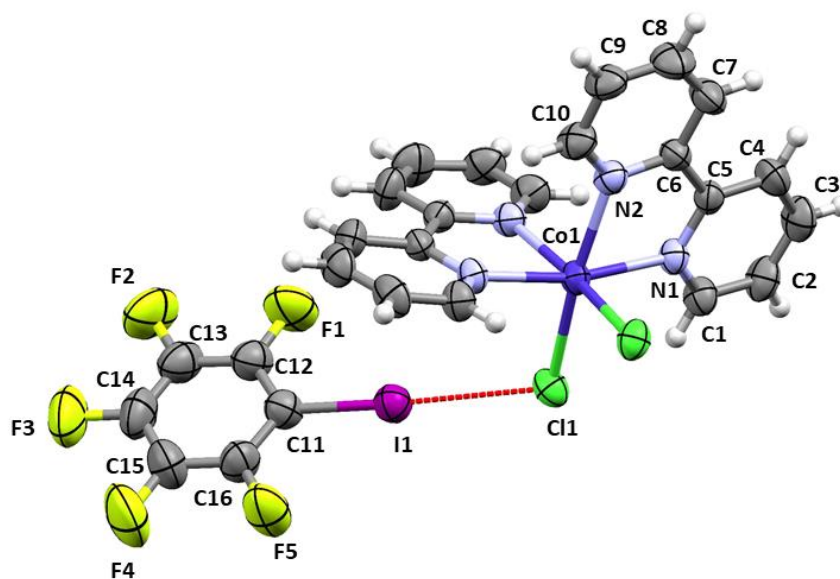
Slika D77. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(12tfib)$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



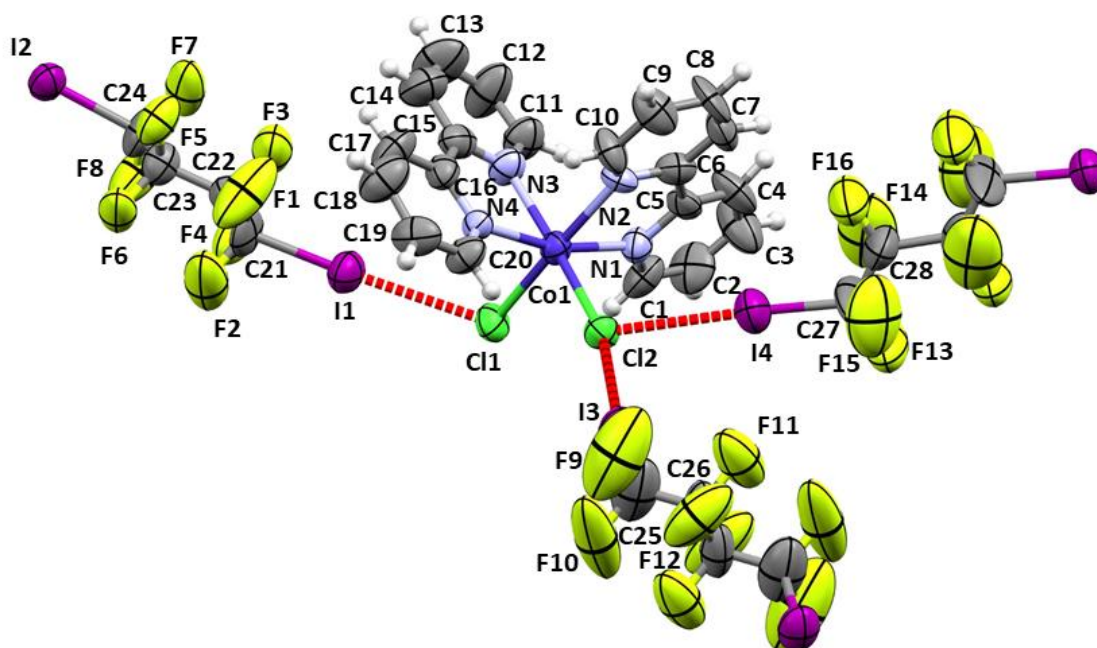
Slika D78. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(12tfib)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



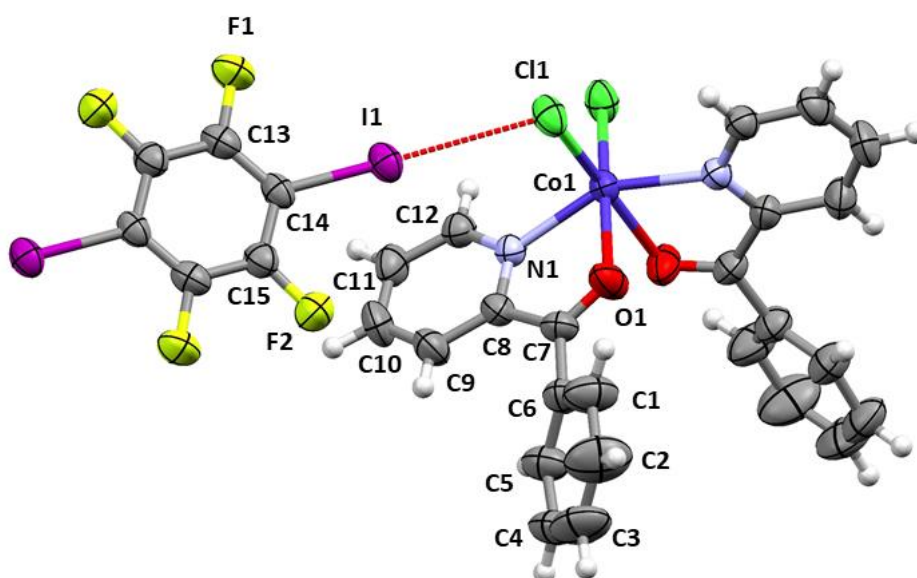
Slika D79. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(135tfib)(EtOH)$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



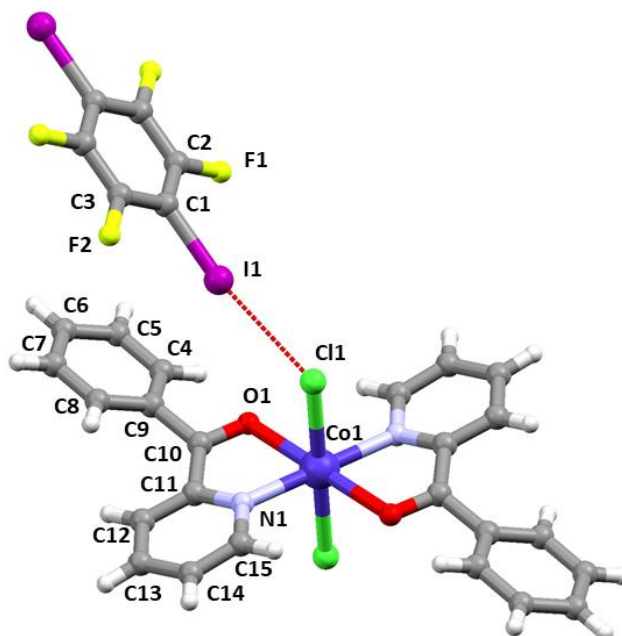
Slika D80. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (2)(ipfb)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



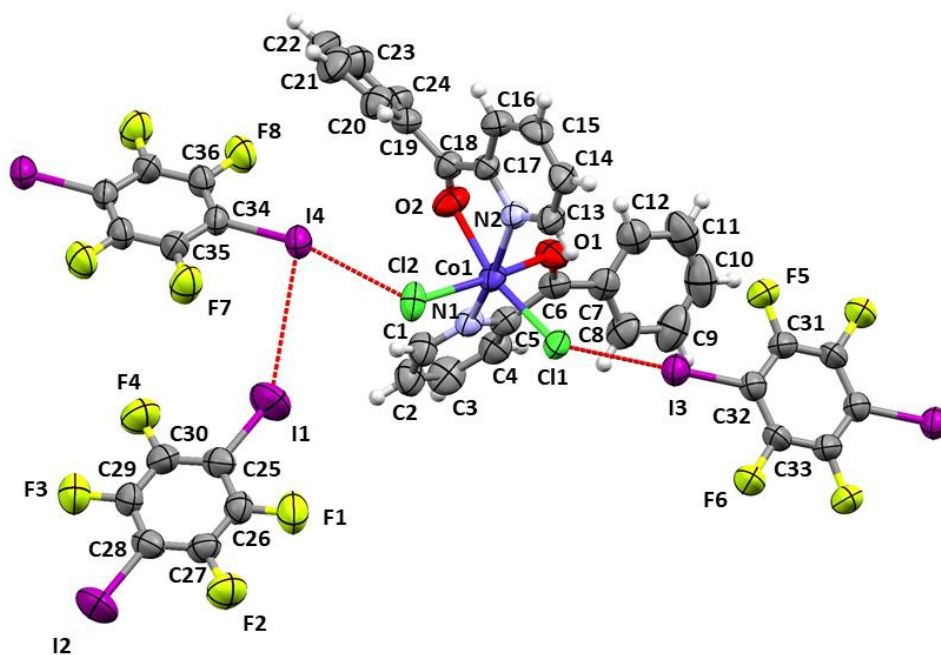
Slika D81. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (ofib)₂(2) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



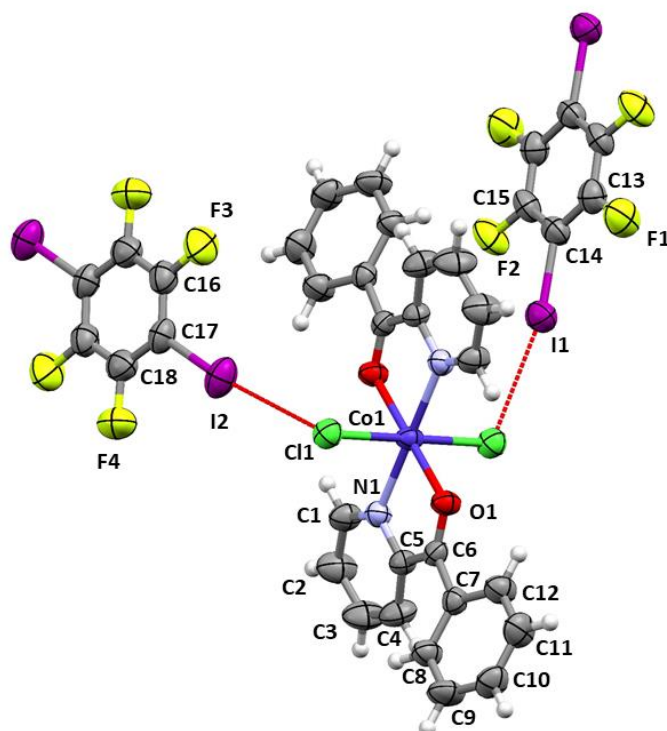
Slika D82. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis*-3)(14tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



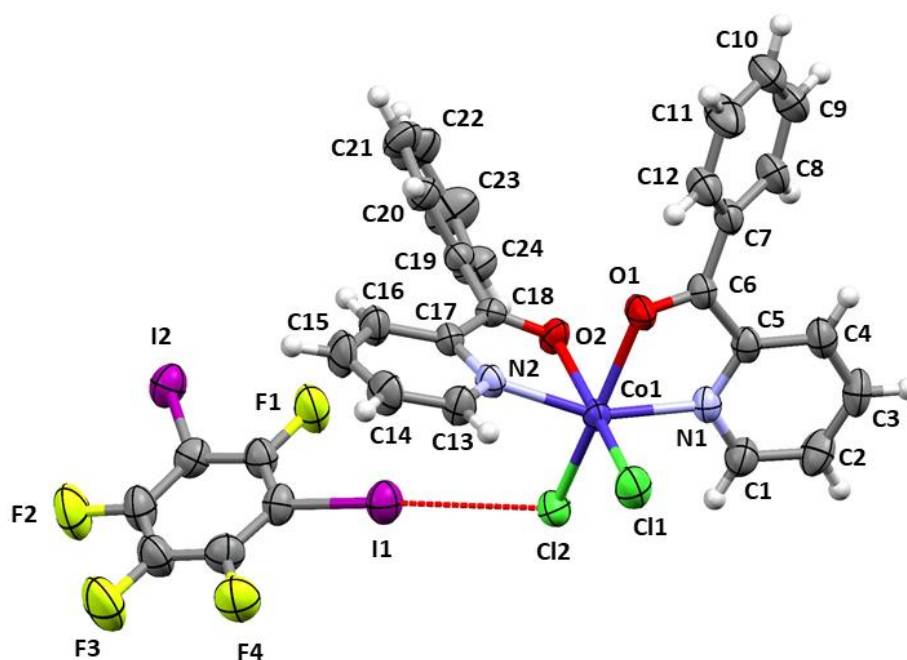
Slika D83. Prikaz molekulske strukture spoja (*trans*-3)(14tfib) s prikazanim oznakama atoma (struktura je dobivena iz podataka prikupljenih difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku te položaji atoma nisu anizotropno utočnjeni)



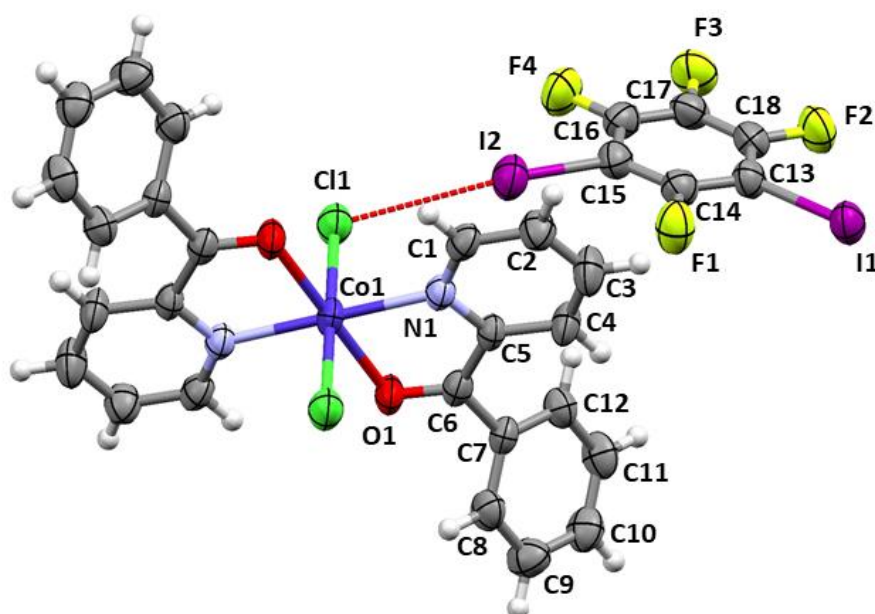
Slika D84. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis*-3)(14tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



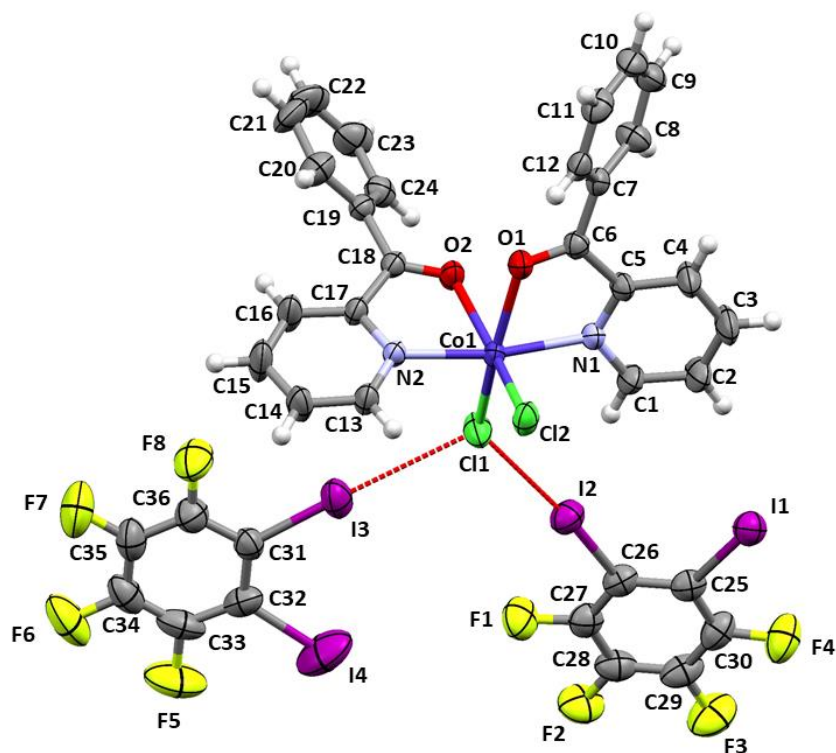
Slika D85. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans*-3)(14tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



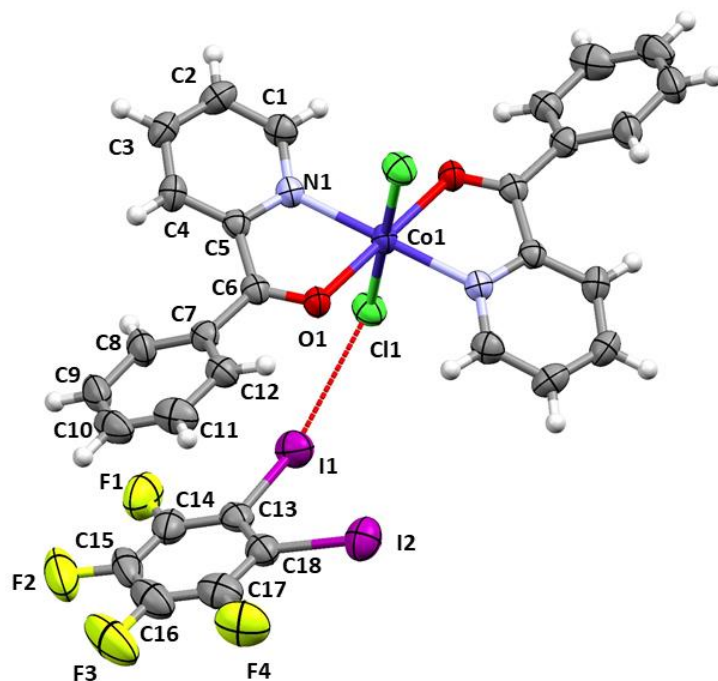
Slika D86. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis*-3)(13tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



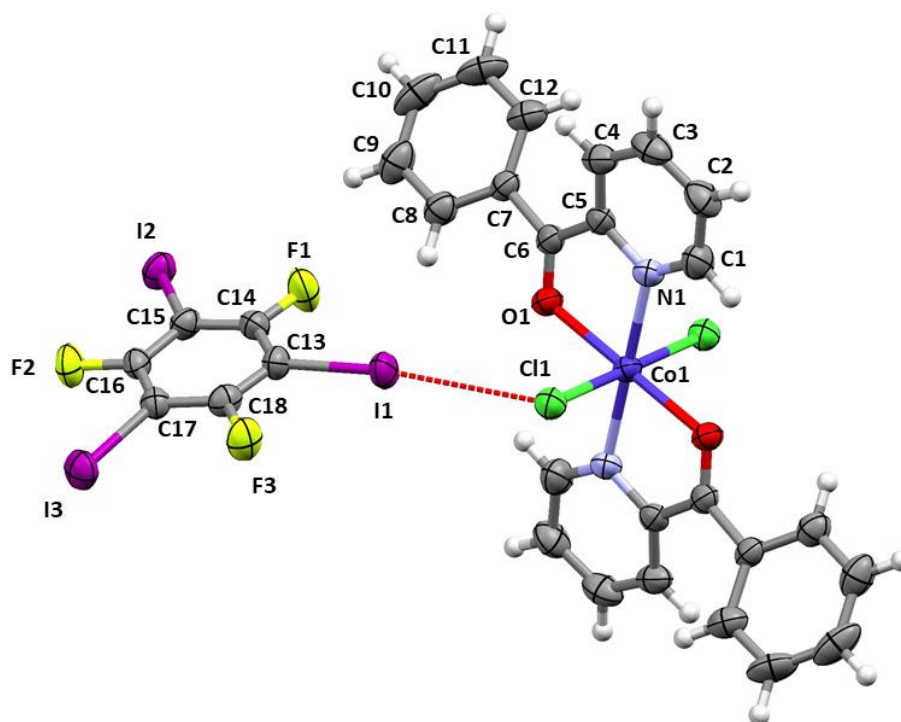
Slika D87. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans*-3)(13tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



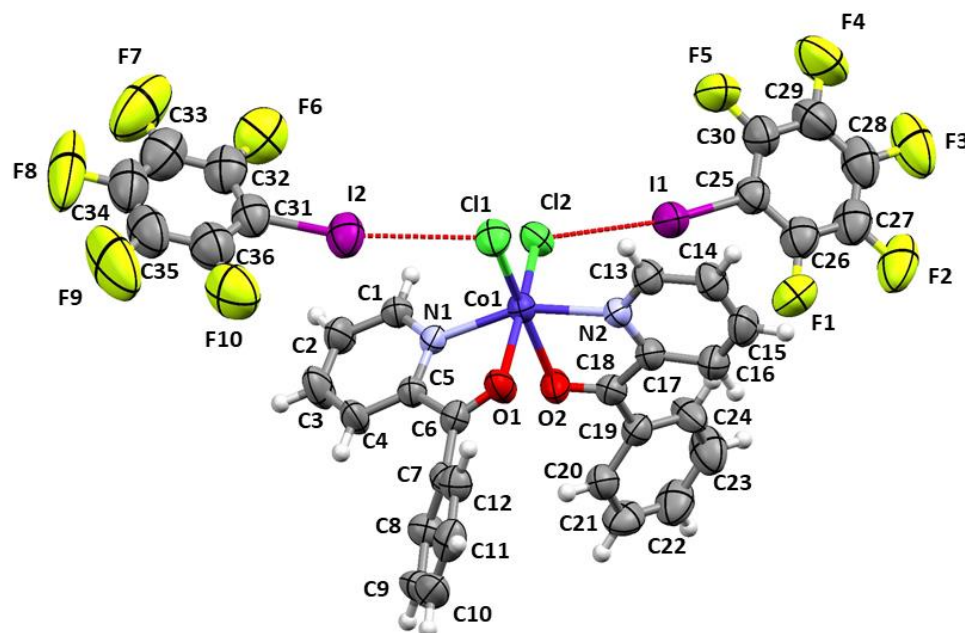
Slika D88. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis*-3)(12tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



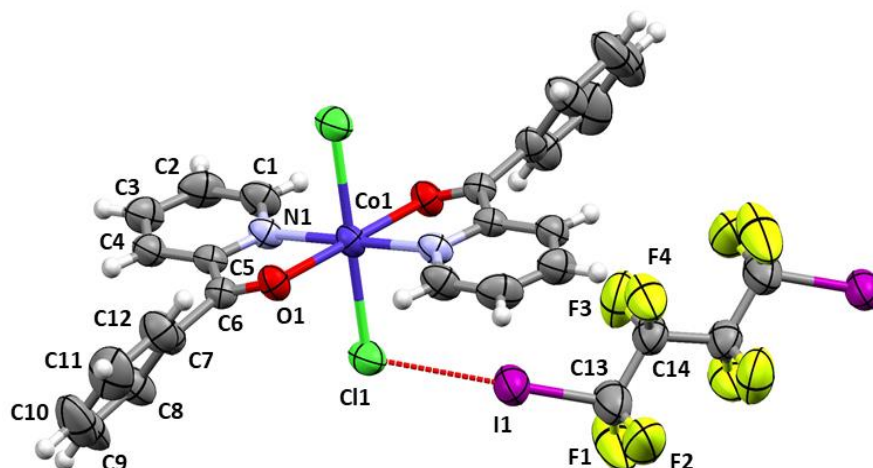
Slika D89. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans*-3)(12tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



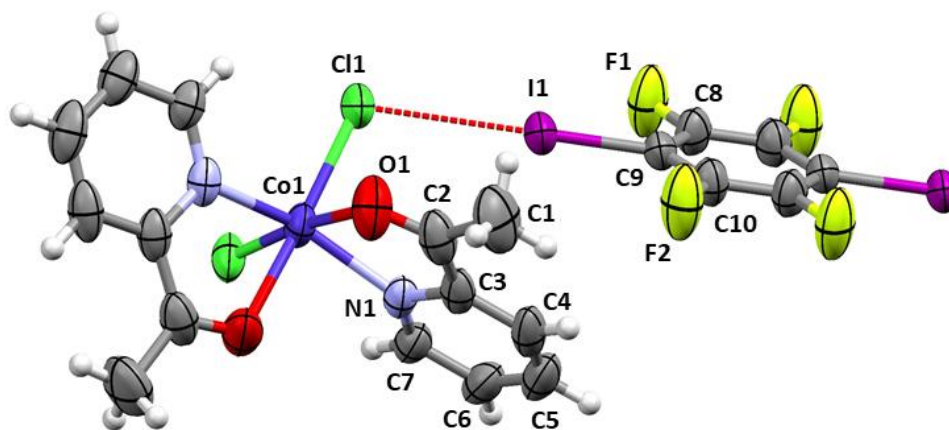
Slika D90. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(trans\text{-}3)(135tfib)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



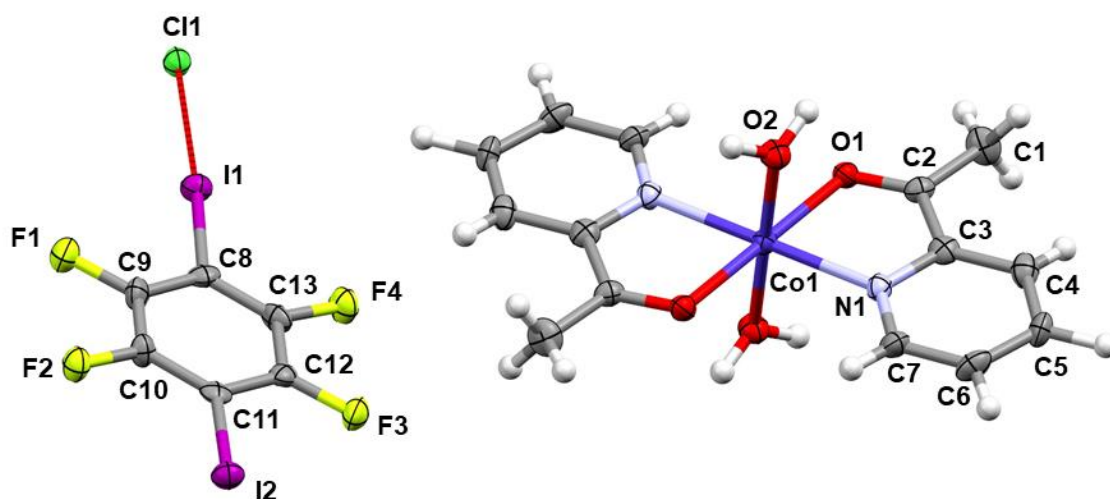
Slika D91. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(cis\text{-}3)(ipfb)_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



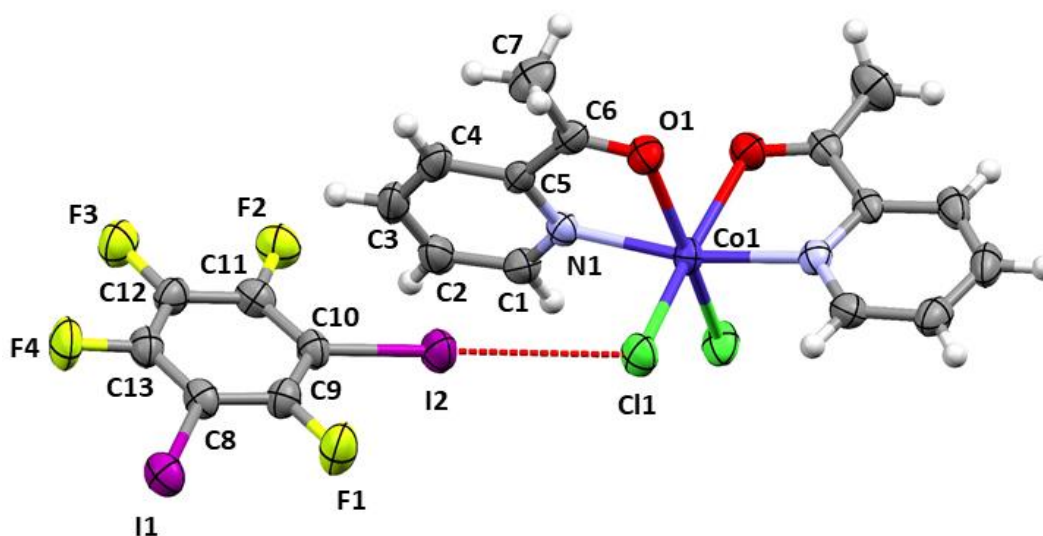
Slika D92. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans*-3)(ofib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



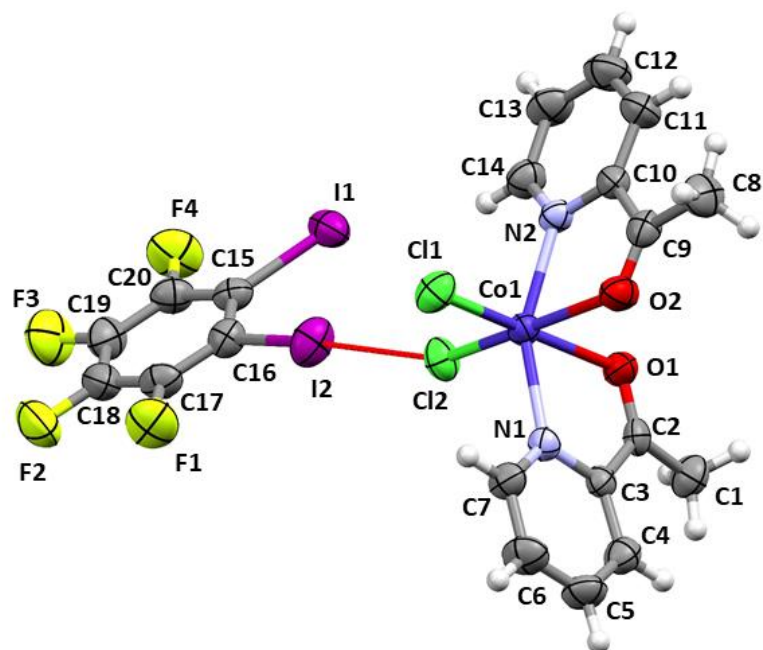
Slika D93. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis*-4)(14tfib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



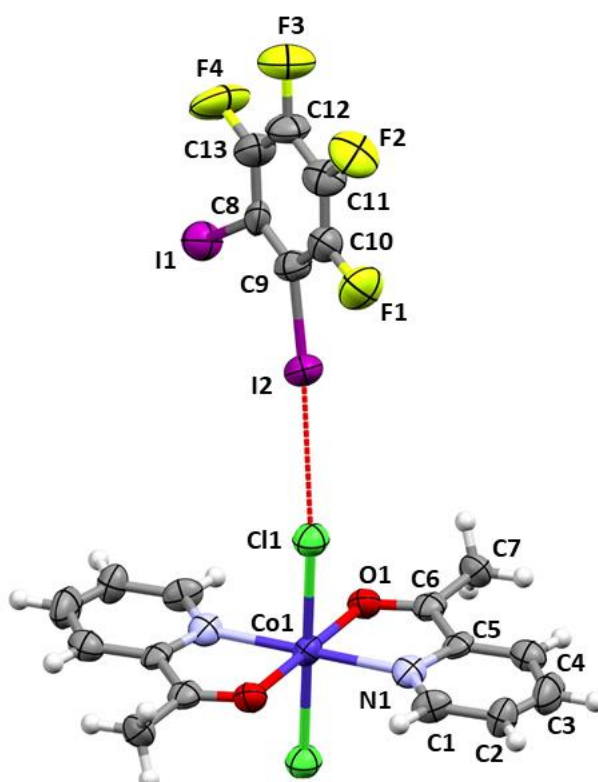
Slika D94. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acy}_2)\text{Cl}_2(\mathbf{14fib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



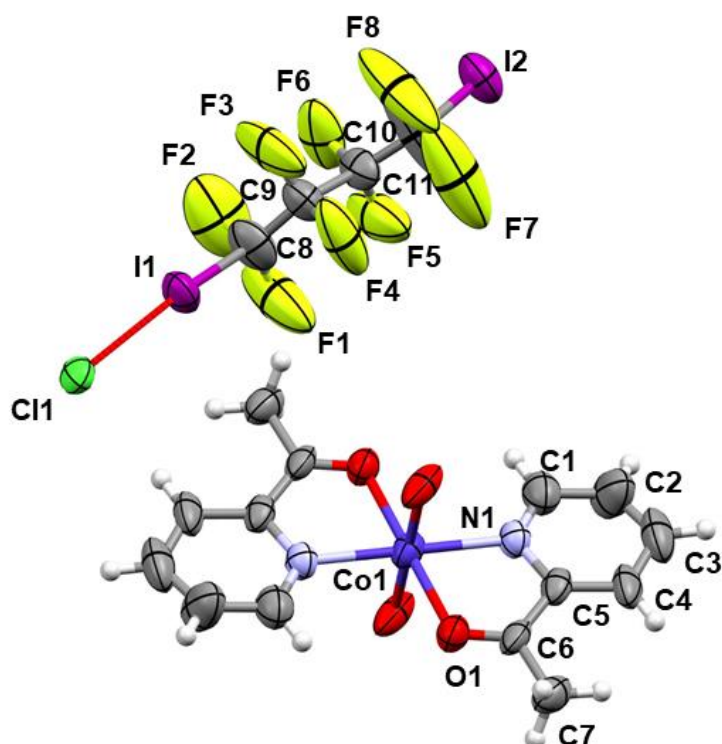
Slika D95. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(\text{cis-4})(\mathbf{13fib})_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



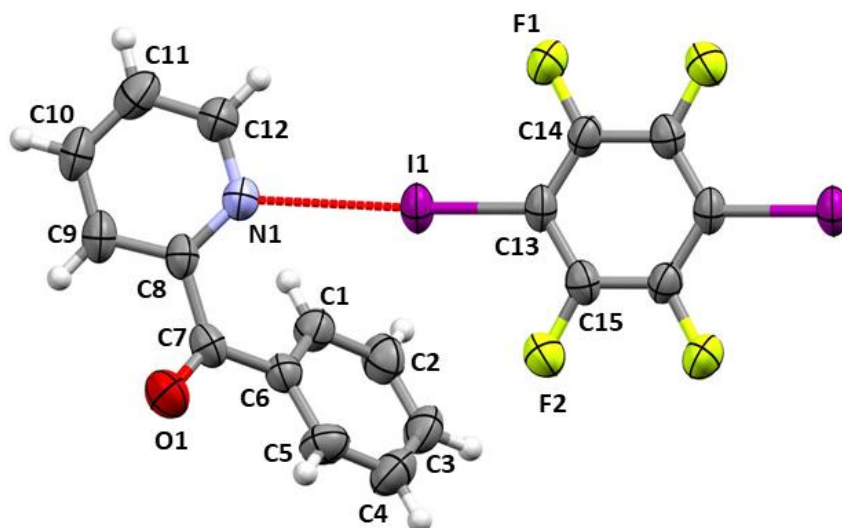
Slika D96. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*cis-4*)(12tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



Slika D97. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans-4*)(12tfib)₂ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama



Slika D100. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{acpy}_2)\text{Cl}_2(\text{ofib})_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama. Vodikovi atomi na molekulama vode nisu prikazani jer ih nije bilo moguće locirati u mapi elektronske gustoće



Slika 101. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(\text{bzpy})_2(\text{14tfib})$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama

Tablica D4. Kristalografski podaci

	(3)	(4)	(1)(14ffb)
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂)	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂)	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₄ I ₂)
M_r	496,23	372,10	892,10
kristalni sustav	rompski	triklinski	triklinski
prostorna grupa	$Pbcn$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	14,0203(7)	7,538(5)	9,9129(5)
$b / \text{Å}$	8,0548(5)	7,592(5)	12,8302(5)
$c / \text{Å}$	19,6213(9)	8,024(5)	14,0185(6)
$\alpha / ^\circ$	90	98,641(5)	116,357(4)
$\beta / ^\circ$	90	111,206(5)	103,424(4)
$\gamma / ^\circ$	90	109,014(5)	96,119(4)
$V / \text{Å}^3$	2215,9(2)	385,6(4)	1508,31(13)
Z	4	1	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,487	1,603	1,964
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,46 x 0,52 x 0,22	0,22 x 0,22 x 0,13	0,46 x 0,25 x 0,11
μ / mm^{-1}	1,039	1,463	2,846
$F(000)$	1012	189	854
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	2166/1430	1424/956	6632/4212
broj parametara	141	98	388
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,452; -0,285	1,258; -0,928	0,547; -0,632
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0264	0,0743	0,0294
$wR(F^2)$	0,0660	0,1860	0,0772
Goodness-of-fit, S	0,866	1,030	0,879

	[CoCl(MeOH)phen ₂]Cl (14tfib)(MeOH)	[CoCl(EtOH)phen ₂]Cl (14tfib)	(1)(13tfib)
molekulska formula	[(CoClC ₂₅ H ₂₀ N ₄ O)Cl] (C ₆ F ₄ I ₂) (CH ₄ O)	[(CoClC ₂₆ H ₂₂ N ₄ O)Cl] (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₄ I ₂)
M_r	956,18	938,17	892,10
kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	9,1111(3)	9,1385(3)	8,1204(7)
$b / \text{Å}$	11,1583(5)	10,8809(4)	13,9649(8)
$c / \text{Å}$	17,8104(8)	17,7730(7)	14,1470(7)
$\alpha / ^\circ$	77,661(4)	78,506(3)	99,902(4)
$\beta / ^\circ$	76,942(4)	78,604(3)	100,089(5)
$\gamma / ^\circ$	81,311(3)	82,223(3)	105,734(6)
$V / \text{Å}^3$	1713,04(13)	1689,19(11)	1478,96(18)
Z	2	2	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,854	1,844	2,003
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,60 x 0,55 x 0,31	0,58 x 0,25 x 0,18	0,49 x 0,20 x 0,08
μ / mm^{-1}	2,517	2,549	2,903
$F(000)$	926	906	854,0
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	5872/4242	7716/5773	3659/2167
broj parametara	430	419	388
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,586; -0,449	0,668; -0,510	0,548; -0,453
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0297	0,0331	0,0382
$wR(F^2)$	0,0655	0,0737	0,0744
Goodness-of-fit, S	0,940	1,046	0,806

	(1)(12tffb)	(1)(ipfb) ₂	(1)(135tffb) ₃
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₅ I) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₃ I ₃) ₃
M_r	892,10	1078,16	2019,52
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P 2_1/c$	$C 2/c$	$P 1$
$a / \text{Å}$	13,4604(9)	7,9892(4)	9,5760(4)
$b / \text{Å}$	23,4681(15)	13,5176(7)	13,1124(6)
$c / \text{Å}$	9,7735(9)	33,897(2)	21,2891(10)
$\alpha / ^\circ$	90	90	100,877(4)
$\beta / ^\circ$	102,252(7)	92,075(5)	99,440(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90	96,238(4)
$V / \text{Å}^3$	3017,0(4)	3658,3(4)	2562,6(2)
Z	4	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,964	1,958	2,617
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,31 x 0,08 x 0,04	0,32 x 0,25 x 0,058	0,50 x 0,24 x 0,071
μ / mm^{-1}	2,846	2,388	5,929
$F(000)$	1708	2068	1830
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	6922/3893	3563 / 2695	10011 / 6539
broj parametara	388	249	604
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,700; -0,654	0,350; -0,439	1,276; -1,584
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0474	0,0338	0,0485
$wR(F^2)$	0,0795	0,0598	0,1161
Goodness-of-fit, S	0,996	1,053	1,028

	(1)(ofib)	(2)(14tfib)	(2)(14tfib)(EtOH)
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₆ N ₄) (C ₄ F ₈ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄)(C ₆ F ₄ I ₂)(C ₂ H ₆ O)
M_r	944,08	844,06	890,13
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$I 2/a$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	13,7036(12)	12,6870(8)	9,1704(5)
$b / \text{Å}$	15,5273(10)	14,1661(10)	12,6392(7)
$c / \text{Å}$	15,8979(11)	16,0110(12)	14,4993(10)
$\alpha / ^\circ$	90	90	107,523(6)
$\beta / ^\circ$	111,746(9)	104,732(7)	102,428(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90	92,011(5)
$V / \text{Å}^3$	3142,0(4)	2783,0(3)	1556,00(18)
Z	4	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,996	2783,0(3)	1,900
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,42 x 0,28 x 0,15	0,55 x 0,22 x 0,14	
μ / mm^{-1}	2,756	3,079	2,761
$F(000)$	1804	1612	858,0
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	2765 2305	5447/3309	7061/4186
broj parametara	205	352	380
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,379; -1,434	0,766; -0,444	1,349; -0,539
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0599	0,0476	0,0518
$wR(F^2)$	0,1582	0,0938	0,1301
Goodness-of-fit, S	1,074	0,995	0,990

	(2)(13tffb) ₂	(2)(12tffb)	(2)(12tffb) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄)(C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
M_r	1245,92	844,06	1245,92
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	rompski
prostorna grupa	$C 2/c$	$P 2_1/n$	$P bcn$
$a / \text{Å}$	16,5798(17)	7,8226(6)	14,5049(5)
$b / \text{Å}$	15,3912(9)	25,788(2)	8,5031(4)
$c / \text{Å}$	16,652(2)	14,3532(9)	30,2853(13)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	119,758(16)	99,146(7)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	3689,0(9)	2858,6(4)	3735,3(3)
Z	4	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,243	1,961	2,216
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,39 x 0,27 x 0,27	0,19 x 0,12 x 0,024	0,37 x 0,35 x 0,20
μ / mm^{-1}	4,029	2,997	3,979
$F(000)$	2324	1612	2324,0
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	3237/2086	5601/3265	3271/2230
broj parametara	231	352	231
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,408; -0,865	0,490; -0,451	0,562; -0,848
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0302	0,0474	0,0288
$wR(F^2)$	0,0619	0,1060	0,0577
Goodness-of-fit, S	0,836	0,911	0,858

	(2)(ipfb) ₂	(2)(135tfib)(EtOH)	(2)(ofib) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄) (C ₆ F ₅ I) ₂	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄)(C ₆ F ₃ I ₃)(C ₂ H ₆ O)	(CoCl ₂ C ₂₀ H ₁₆ N ₄) (C ₄ F ₈ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	1030,12	1245,92	1349,88
kristalni sustav	monoclinic	triklinski	rompski
prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> <i>bca</i>
<i>a</i> / Å	8, 2507(6)	8,5903(5)	16,734(3)
<i>b</i> / Å	12, 9627(13)	12,7010(7)	16,734(3)
<i>c</i> / Å	32, 399(2)	16,2950(11)	28,774(6)
<i>α</i> / °	90	69,852(6)	90
<i>β</i> / °	92, 121(6)	88,600(5)	90
<i>γ</i> / °	90	84,665(5)	90
<i>V</i> / Å ³	3462,7(5)	1661,79(18)	8058(3)
<i>Z</i>	4	2	8
<i>D</i> _{calc} / g cm ⁻³	1,976	1,995	2,225
<i>λ</i> (MoK _α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,57 x 0,30 x 0,11	0,31 x 0,12 x 0,032	0,30 x 0,23 x 0,15
<i>μ</i> / mm ⁻¹	2,518	3,509	3,725
<i>F</i> (000)	1972	946	5032
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	3382/2897	5787/ 2467	7865/ 3426
broj parametara	231	377	496
<i>Δρ</i> _{max} , <i>Δρ</i> _{min} / e Å ⁻³	0,731; -0,553	0,508; -0,379	2,024; -0,680
<i>R</i> [<i>F</i> ² >4σ(<i>F</i> ²)]	0,0450	0,0350	0,0765
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0736	0,0478	0,2174
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,172	0,646	1,032

	<i>(trans-3)</i> (14tfib) ₂	<i>(cis-3)</i> (14tfib) ₂	<i>(trans-3)</i> (14tfib) [‡]
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	1299,95	1299,95	898,09
kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,257(5)	8,8731(4)	6,0886(2)
<i>b</i> / Å	10,357(5)	32,8016(16)	8,4410(3)
<i>c</i> / Å	11,670(5)	14,1022(8)	15,7482(6)
α / °	88,054(5)	90	93,424(3)
β / °	66,993(5)	91,807(5)	100,108(3)
γ / °	84,081(5)	90	105,483(2)
<i>V</i> / Å ³	1024,3(9)	4102,4(4)	763,022
<i>Z</i>	1	4	1
<i>D_{calc}</i> / g cm ⁻³	2,107	2,105	1,955
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,7093
<i>T</i> / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,68 x 0,47 x 0,28	0,70 x 0,30 x 0,15	-
μ / mm ⁻¹	3,634	3,630	2,828
<i>F</i> (000)	609	2436	
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	3567/ 2648	7171/4722	
broj parametara	250	496	
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0,727; -0,844	0,643; -0,736	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0292	0,0408	
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0665	0,0863	
Goodness-of-fit, <i>S</i>	0,949	1,049	

[‡] Molekulska i kristalna struktura kokristala *(trans-3)*(14tfib) riješeni su iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Parametri Rietveldovog utočnjavanja za danu strukturu iznose *R_{wp}* = 2,72 %, *R_p* = 2,09 %, *R_{exp}* = 1,02 % i *R_{Bragg}* = 1,15

	<i>(cis-3)</i> (14tfib)	<i>(cis-3)</i> (13tfib)	<i>(trans-3)</i> (13tfib) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	898,09	898,09	1299,95
kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12,0749(7)	10,8771(6)	15,7741(7)
<i>b</i> / Å	11,3956(7)	11,0862(6)	18,4993(7)
<i>c</i> / Å	12,5427(8)	14,0777(8)	13,5911(6)
α / °	90	73,381(5)	90
β / °	110,169(7)	76,797(5)	96,816(4)
γ / °	90	83,621(4)	90
<i>V</i> / Å ³	1620,05(18)	1581,75(16)	3938,0(3)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D_{calc}</i> / g cm ⁻³	1,841	1,886	2,193
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,75 x 0,63 x 0,45	0,78 x 0,66 x 0,39	0,53 x 0,27 x 0,17
μ / mm ⁻¹	2,653	2,718	3,781
<i>F</i> (000)	862	862	2436
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	3707/2596	5508/3996	4512/3225
broj parametara	195	388	250
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0,752; -0,575	0,623; -1,009	
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0279	0,0323	0,0357
$wR(F^2)$	0,0613	0,0748	0,0813
Goodness-of-fit, <i>S</i>	0,889	0,915	0,976

	<i>(trans-3)</i> (12tfib) ₂	<i>(cis-3)</i> (12tfib) ₂	<i>(trans-3)</i> (135tfib) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₃ I ₃) ₂
<i>M_r</i>	1299,95	1299,95	1515,75
kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	16,5692(6)	11,3352(5)	10.4306(8)
<i>b</i> / Å	8,7245(3)	11,7767(5)	13.8670(9)
<i>c</i> / Å	13,9836(5)	15,7880(6)	15.4718(12)
α / °	90	88,997(3)	90
β / °	104,255(4)	73,401(3)	105.912(8)
γ / °	90	87,977(3)	90
<i>V</i> / Å ³	1959,20(12)	2018,41(15)	2152.1(3)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D_{calc}</i> / g cm ⁻³	2,204	2,139	2,339
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,81 x 0,23 x 0,08	0,51 x 0,23 x 0,17	0,62 x 0,53 x 0,44
μ / mm ⁻¹	3,800	3,689	4,887
<i>F</i> (000)	1218	1218	1394
br. izmjerenih refleksa/br. neovisnih refleksa	3843/2532	7888/6166	4213/3410
broj parametara	250	496	250
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³	1,020; -0,728	1,236; -1,874	1,261; -0,998
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0294	0,0400	0,0287
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0635	0,0993	0,0710
Goodness-of-fit, <i>S</i>	0,860	1,068	0,974

	<i>(cis-3)(ipfb)</i> ₂	<i>(trans-3)(ofib)</i>
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₅ I) ₂	(CoCl ₂ C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂) (C ₄ F ₈ I ₂)
M_r	1084,15	950,07
kristalni sustav	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	16,7752(14)	7,6457(6)
$b / \text{Å}$	15,8580(9)	7,6859(6)
$c / \text{Å}$	14,5039(8)	14,9740(11)
$\alpha / ^\circ$	90	82,389(6)
$\beta / ^\circ$	91,036(5)	76,674(7)
$\gamma / ^\circ$	90	87,122(7)
$V / \text{Å}^3$	3857,7(4)	848,52(12)
Z	4	1
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,867	1,859
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	295	295
veličina kristala / mm ³	0,45 x 0,33 x 0,27	0,63 x 0,32 x 0,18
μ / mm^{-1}	2,268	2,554
$F(000)$	2084,0	455
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	7539/4364	2949/2378
broj parametara	496	205
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,515; -0,339	0,922; -0,598
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0481	0,0410
$wR(F^2)$	0,1112	0,1131
Goodness-of-fit, S	1,010	1,045

	<i>(cis-4)</i> (14tfib)	[Co(H ₂ O) ₂ (acpy) ₂]Cl ₂ (14tfib) ₂	<i>(cis-4)</i> (13tfib) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoC ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cl ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂
M_r	773,96	1211,85	1175,82
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P 2/c$	$P 2_1/c$	$C 2/c$
$a / \text{Å}$	11,3707(8)	8,8175(5)	27,878(2)
$b / \text{Å}$	8,1995(6)	29,0452(14)	8,5145(8)
$c / \text{Å}$	13,8810(11)	7,2286(5)	14,0076(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	109,520(9)	103,070(7)	105,161(9)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	1219,80(17)	1803,33(19)	3209,2(5)
Z	2	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,107	2,232	2,434
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	100	295
veličina kristala / mm ³	0,66 x 0,53 x 0,44	0,22 x 0,04 x 0,02	0,26 x 0,17 x 0,11
μ / mm^{-1}	3,505	4,123	4,625
$F(000)$	734	1130	2180
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	2374/1786	15893/12223	2822/2212
broj parametara	150	244	204
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,448; -0,528	2,129; -1,227	0,450; -0,499
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0252	0,0838	0,0200
$wR(F^2)$	0,0640	0,2367	0,0418
Goodness-of-fit, S	0,936	1,046	0,892

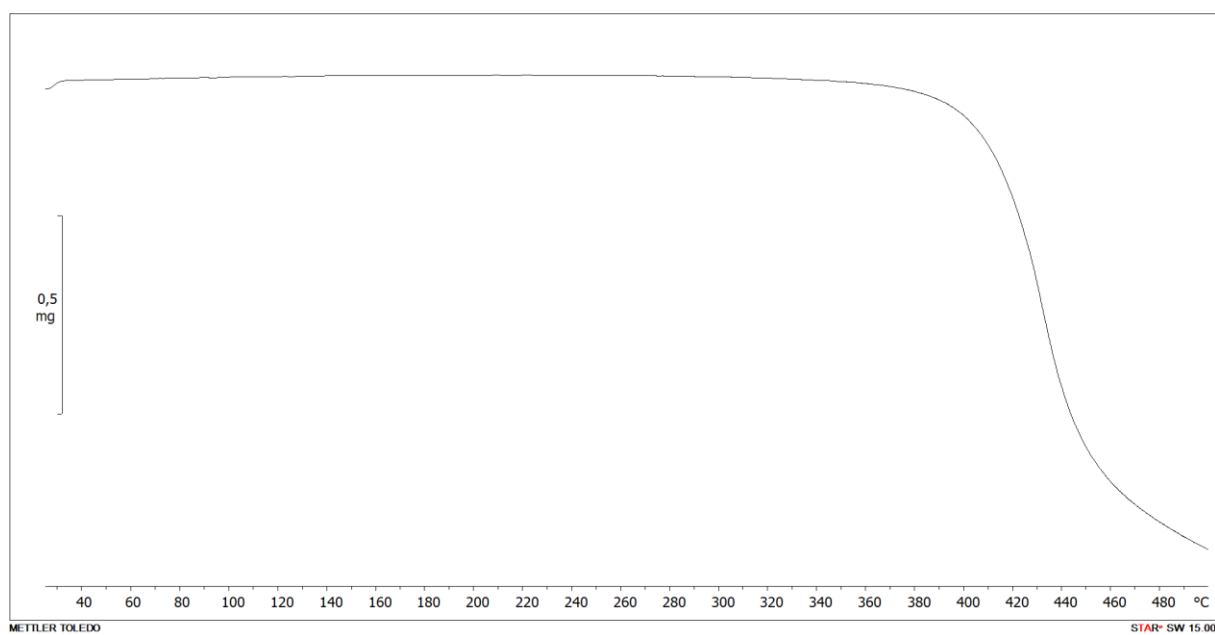
	<i>(trans-4)</i> (12tfib) ₂	<i>(cis-4)</i> (12tfib)	<i>(cis-4)</i> (135tfib) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₄ I ₂)	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₃ I ₃) ₂
M_r	1175,82	773,96	1391,62
kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$C 2/c$
$a / \text{Å}$	7,9265(17)	8.0310(7)	17.1205(12)
$b / \text{Å}$	8,0249(19)	8.2577(5)	15.2509(6)
$c / \text{Å}$	14,285(3)	18.8055(12)	16.4335(2)
$\alpha / ^\circ$	87,61(2)	95.119(5)	90
$\beta / ^\circ$	81,731(19)	93.800(6)	122.633(3)
$\gamma / ^\circ$	66,80(2)	96.056(6)	90
$V / \text{Å}^3$	826,4(3)	1231,62(15)	3613,5(3)
Z	1	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,363	2.087	2.558
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,22 x 0,15 x 0,07	0,46 x 0,34 x 0,11	0,82 x 0,77 x 0,43
μ / mm^{-1}	4,491	3,471	5,808
$F(000)$	545	734	2532
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	2884/1918	4314/3427	4119/3183
broj parametara	205	298	204
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	2,486; -1,383	0,853; -1,057	0,670; -1,676
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0826	0,0365	0,0335
$wR(F^2)$	0,2366	0,0889	0,0853
Goodness-of-fit, S	1,022	1,023	0,994

	<i>(cis-4)</i> (ipfb) ₂	[Co(H ₂ O) ₂ (acpy) ₂]Cl ₂ (ofib) ₂	(14tfib)(bzpy) ₂
molekulska formula	(CoCl ₂ C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂) (C ₆ F ₅ I) ₂	(CoC ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄)Cl ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(C ₆ F ₄ I ₂)(C ₁₂ H ₉ NO) ₂
<i>M_r</i>	960,02	1311,78	384,13
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski
prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	27,94(2)	13,9449(11)	6,0748(4)
<i>b</i> / Å	8,2441(17)	13,4834(14)	8,2423(6)
<i>c</i> / Å	14,116(3)	10,6395(10)	14,0271(12)
α / °	90	90	84,967(6)
β / °	108,11(4)	100,839(8)	83,436(6)
γ / °	90	90	81,268(5)
<i>V</i> / Å ³	3091(3)	1964,8(3)	687,88(9)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D_{calc}</i> / g cm ⁻³	2,063	2,217	1,855
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
veličina kristala / mm ³	0,73 x 0,56 x 0,39	0,67 x 0,45 x 0,21	0,54 x 0,32 x 0,10
μ / mm ⁻¹	2,815	3,821	2,344
<i>F</i> (000)	1828	1217	370
br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	2725/1821	4498/3226	2403/2233
broj parametara	204	232	181
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0,799; -0,728		2,173; -1,435
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0327	0,1773	0,0535
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0822	0,5345	0,1485
Goodness-of-fit, <i>S</i>	0,928	2,084	1,122

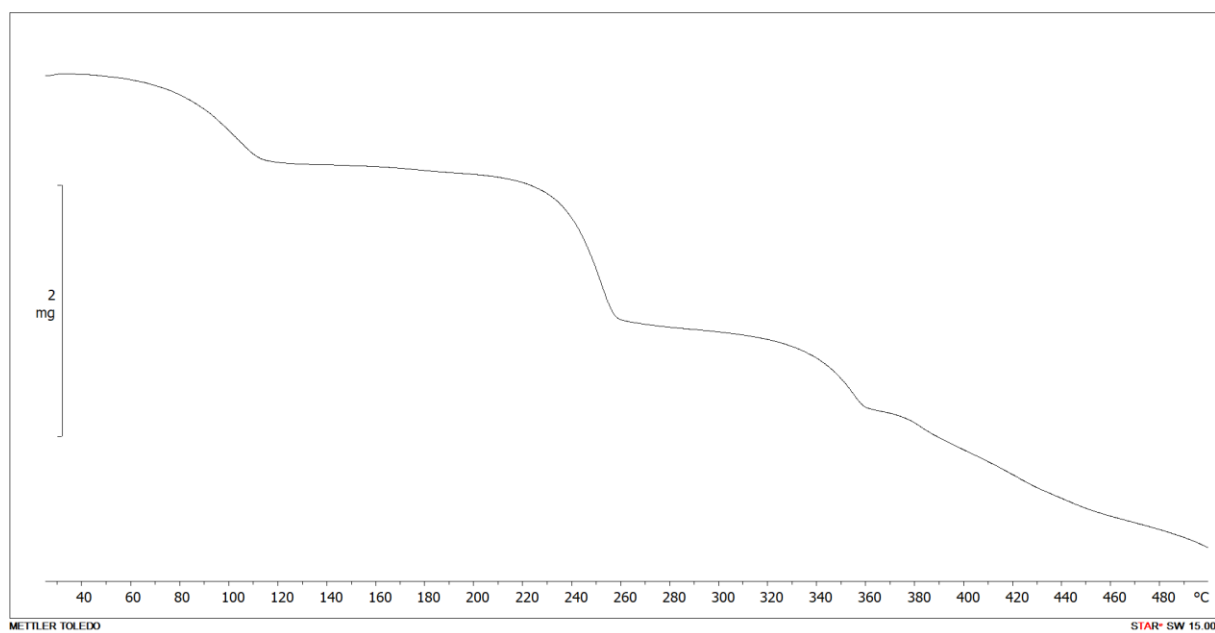
Tablica D5. Temperature početka raspada koordinacijskih spojeva i kokristala

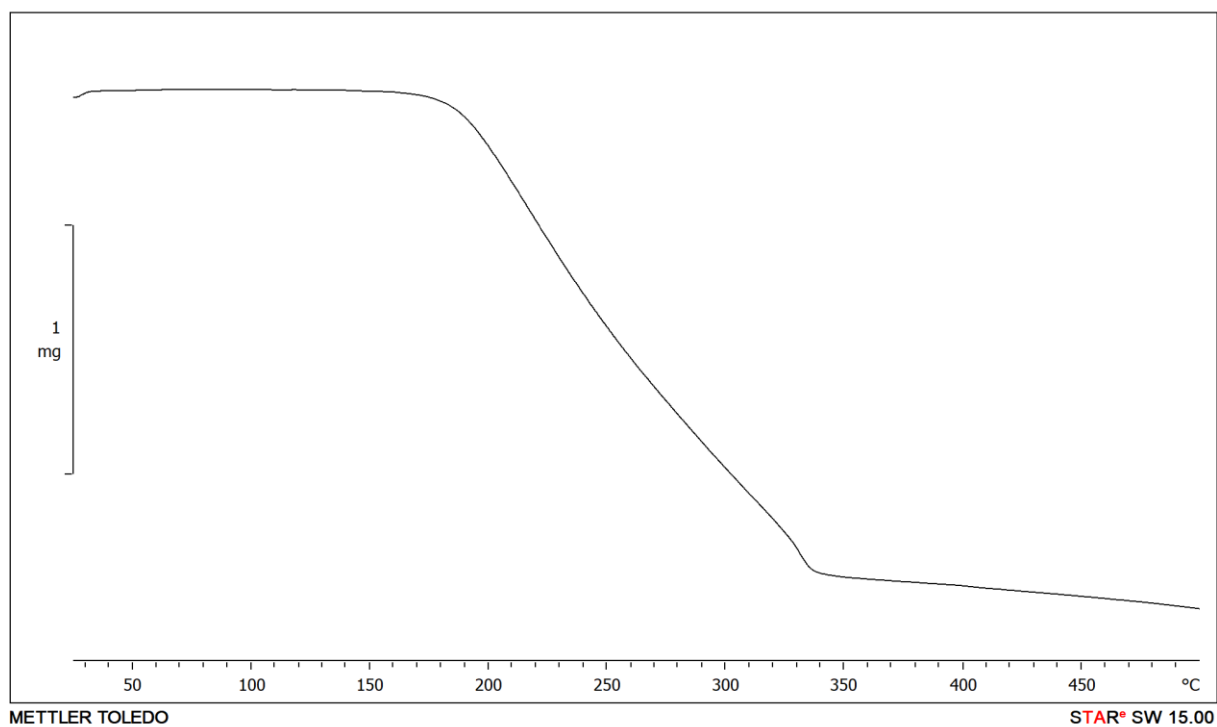
kokristal	temperatura početka raspada / °C
(1)	348,4
(1)(14tfib)	190,2
(1)(13tfib)	190,5
(1)(12tfib)	206,1
(1)(ipfb) ₂	157,0
(1)(135tfib) ₃	159,8
(1)(ofib)	200,0
(2)*3H ₂ O	51,7 198,0 303,7
(2)(14tfib)(EtOH) [§]	-
(2)(14tfib)	175,4
(2)(13tfib) ₂	168,4
(2)(12tfib)	176,8
(2)(12tfib) ₂	156,01
(2)(ipfb) ₂	159,0
(2)(135tfib)(EtOH)	47,8 151,8
(2)(ofib) ₂	161,0
(cis-3)	152,1
(trans-3)(14tfib) ₂	118,1
(trans-3)(14tfib)	123,2
(cis-3)(14tfib) ₂	95,8
(cis-3)(14tfib)	103,9
(trans-3)(13tfib) ₂	54,1
(cis-3)(13tfib)	119,4
(trans-3)(12tfib) ₂	122,9
(cis-3)(12tfib) ₂	102,1
(trans-3)(135tfib) ₂	162,3
(cis-3)(ipfb) ₂	43,9
(trans-3)(ofib)	118,2
(trans-4)	154,4
(cis-4)(14tfib)	129,4
(cis-4)(13tfib) ₂	114,9
(trans-4)(12tfib) ₂	100,2
(cis-4)(12tfib)	126,2
(cis-4)(135tfib) ₂	120,9
(cis-4)(ipfb) ₂	81,7

[§] Kokristal (2)(14tfib)(EtOH) nije pripremljen u dovoljnoj količini kako bi bilo moguće napraviti termogravimetrijsku analizu.

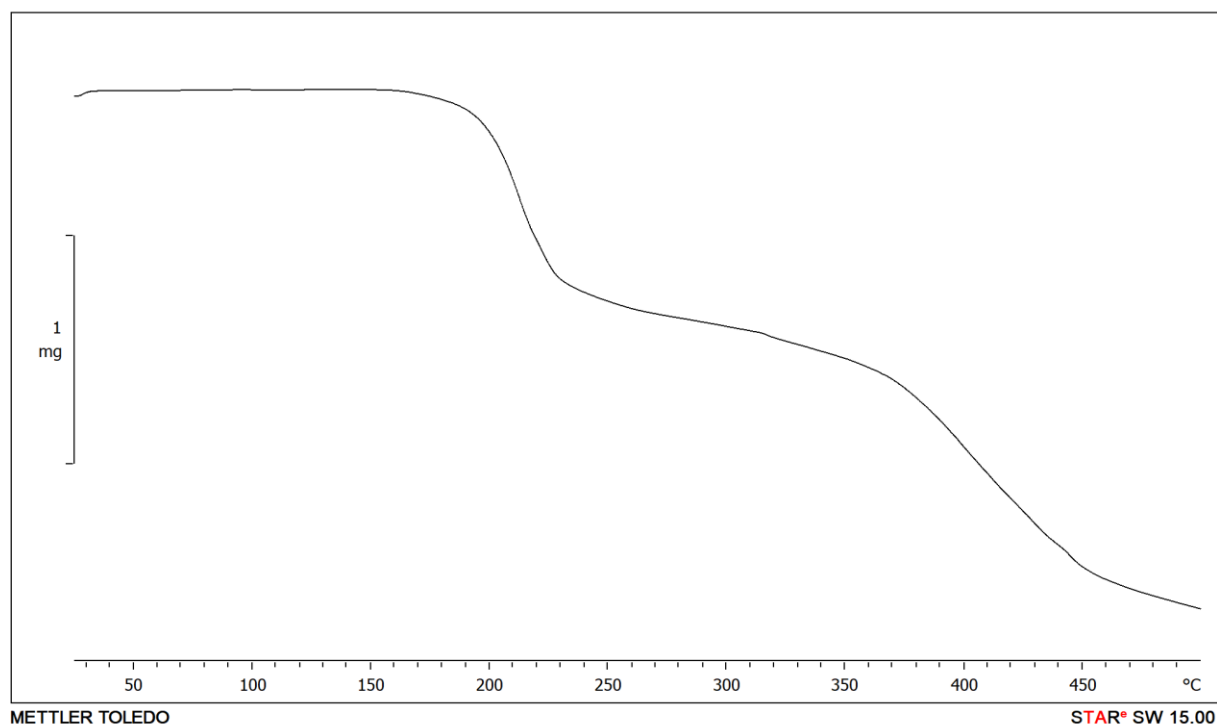


Slika D102. TG krivulja spoja 1

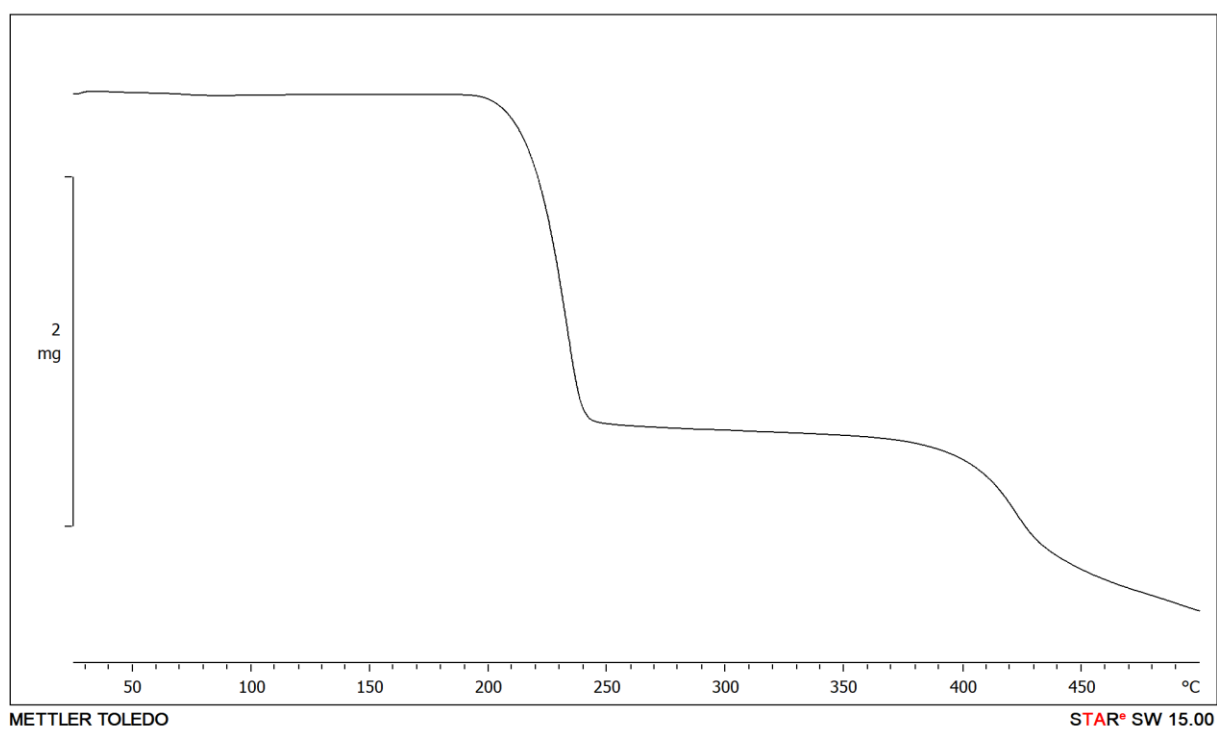
Slika D103. TG krivulja spoja 2·3H₂O



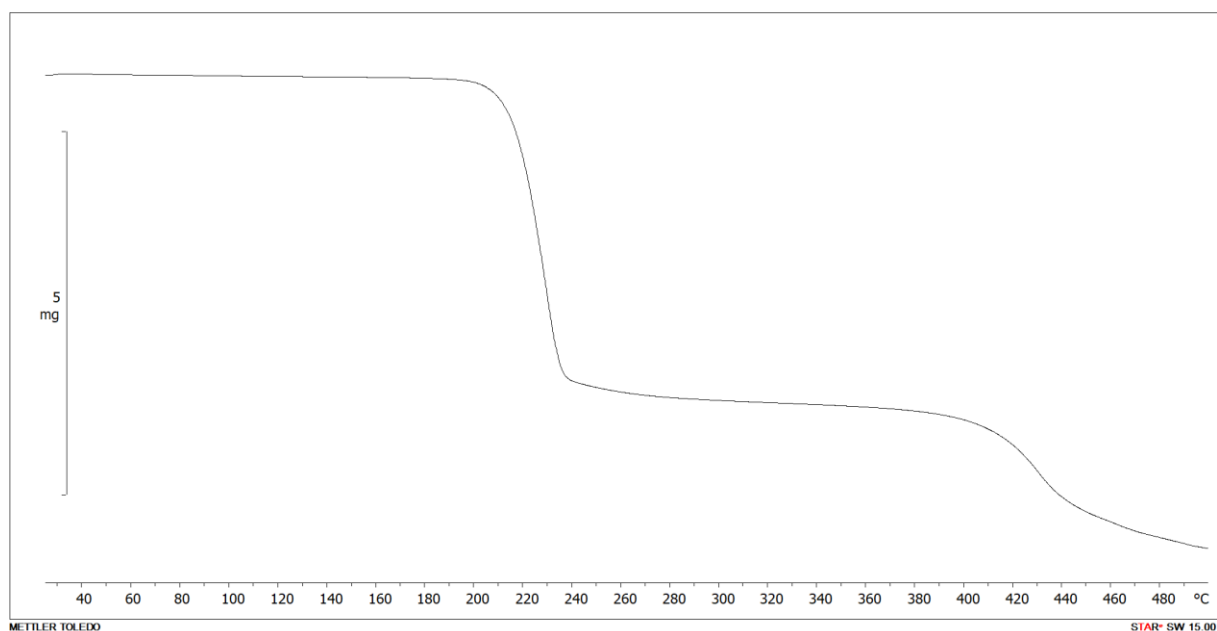
Slika D104. TG krivulja spoja 3



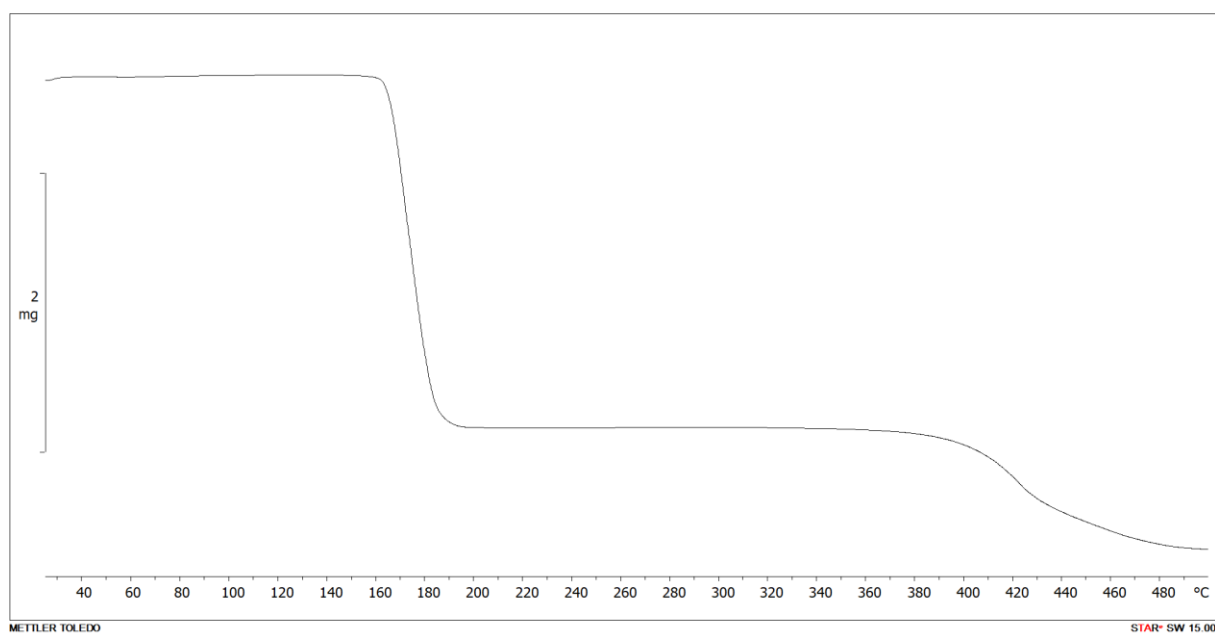
Slika D105. TG krivulja spoja 4



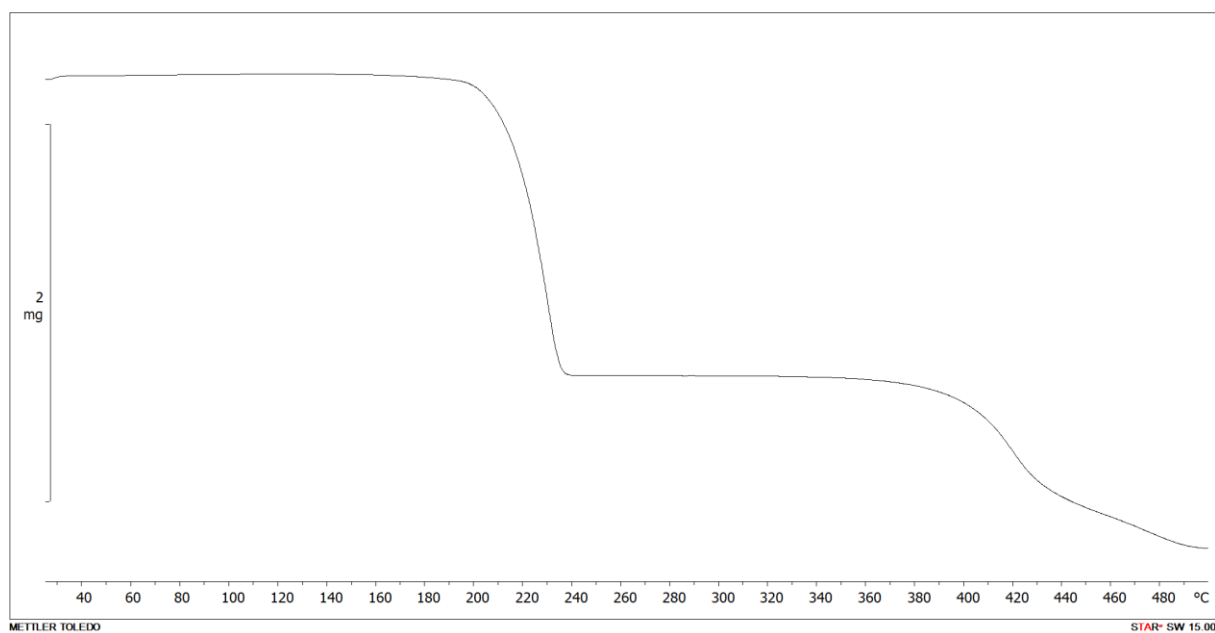
Slika D106. TG krivulja kokristala (1)(14tfib)

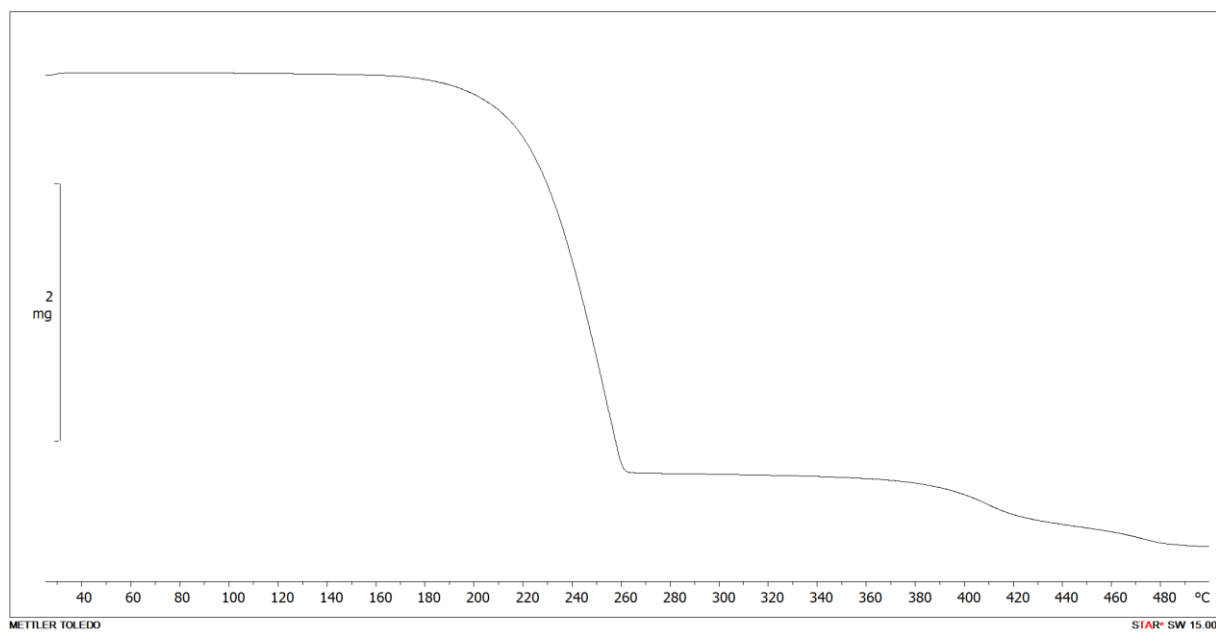
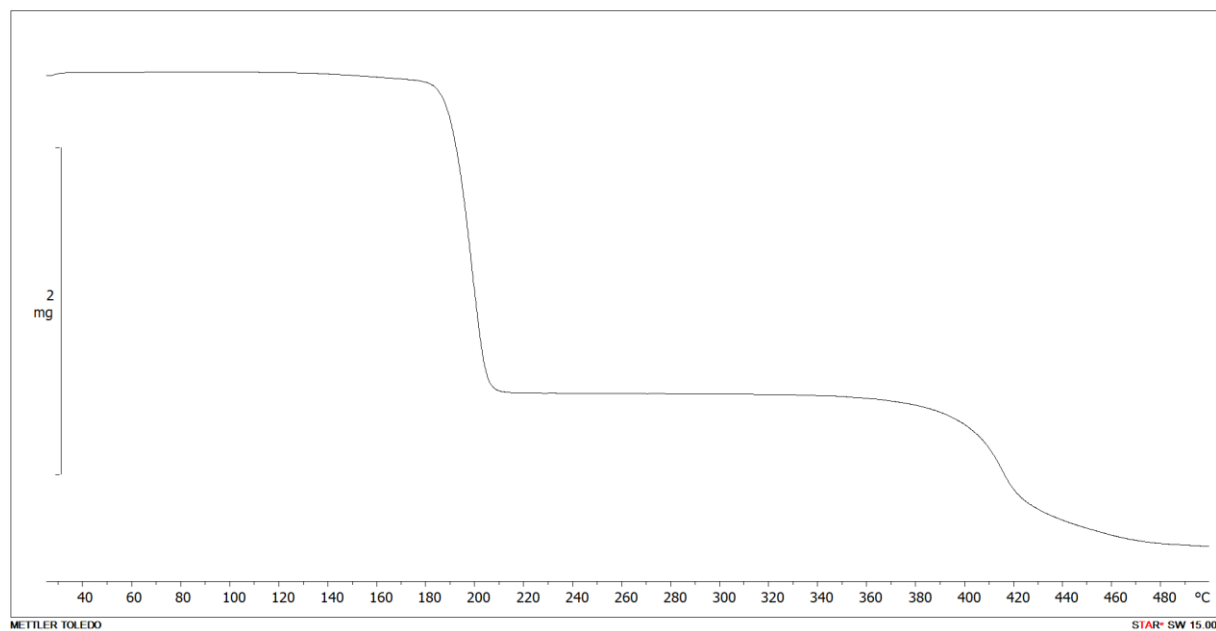


Slika D107. TG krivulja kokristala (1)(13tfib)

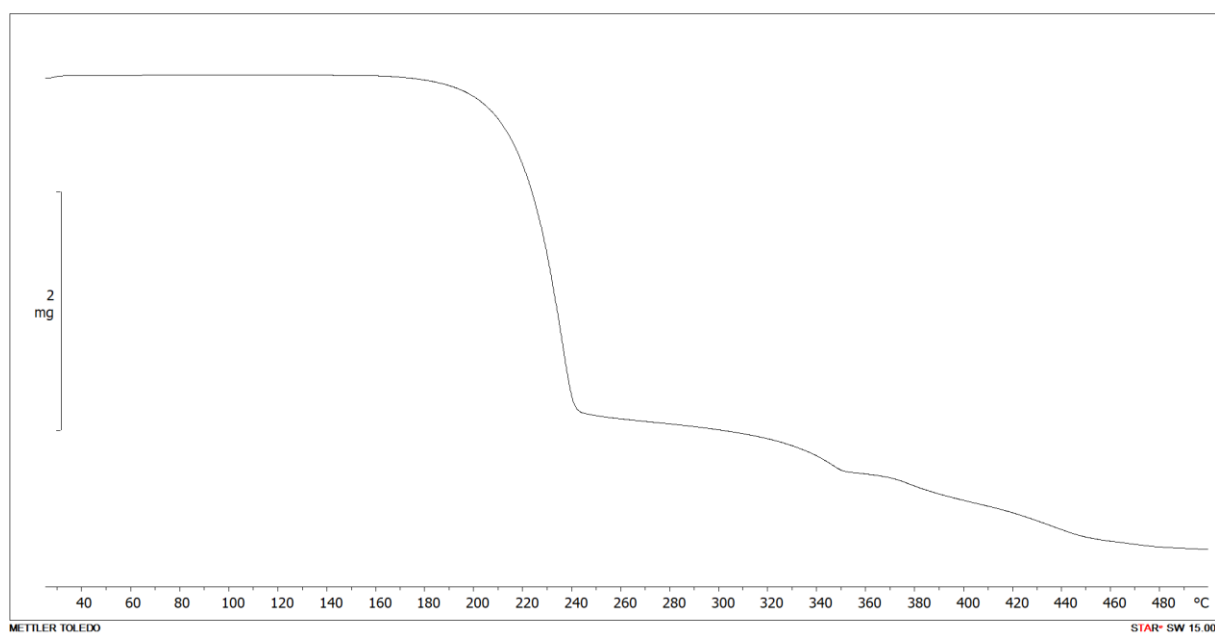


Slika D108. TG krivulja kokristala (1)(12tfib)

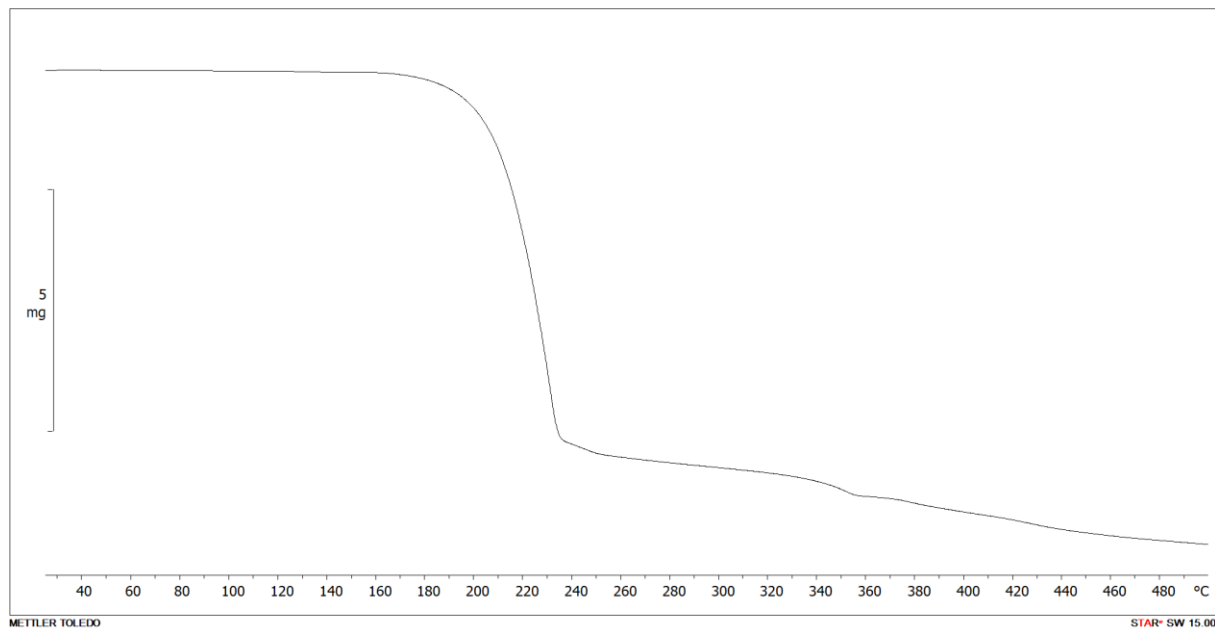
Slika D109. TG krivulja kokristala (1)(ipfb)₂

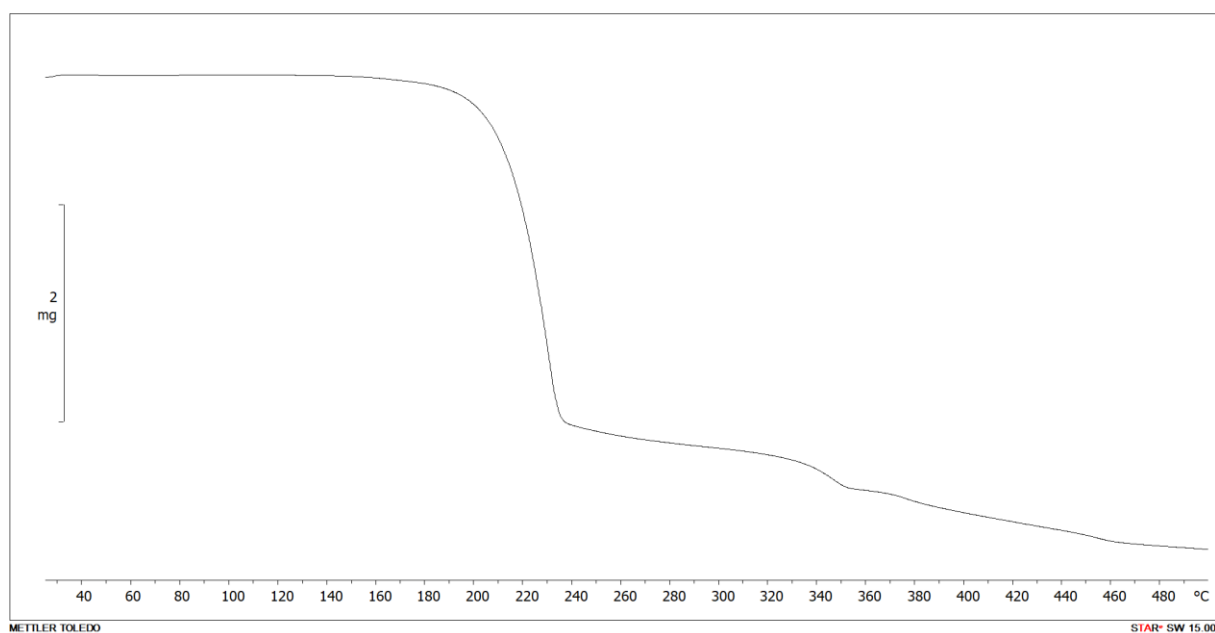
Slika D110. TG krivulja kokristala (1)(135tfib)₃

Slika D111. TG krivulja kokristala (1)(ofib)

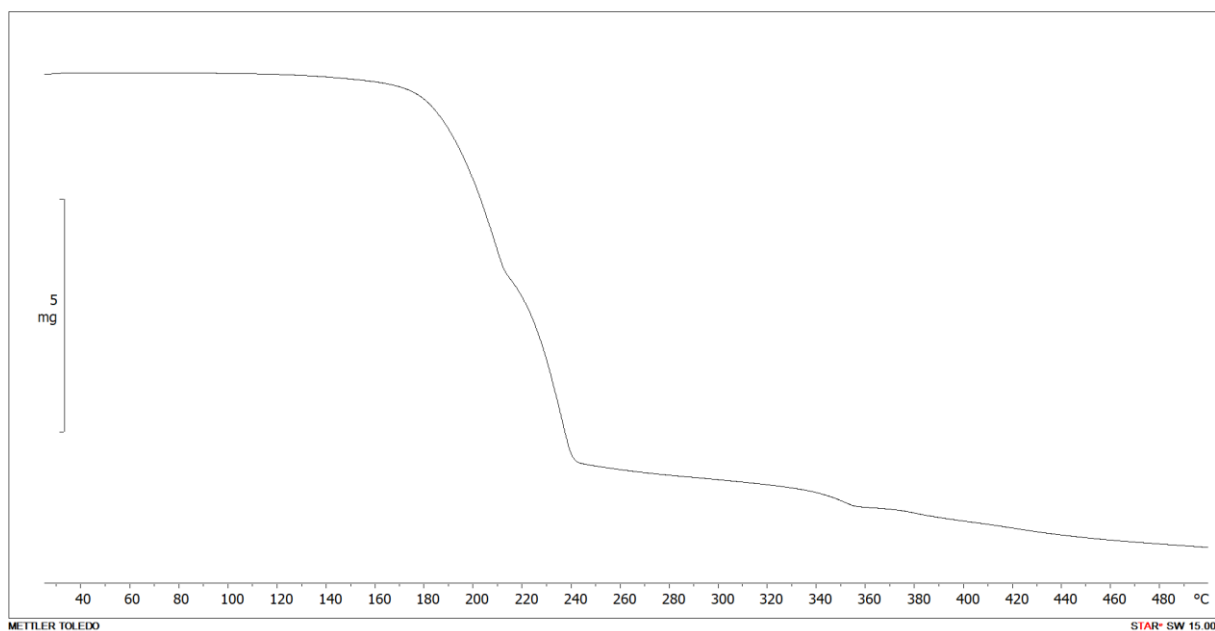


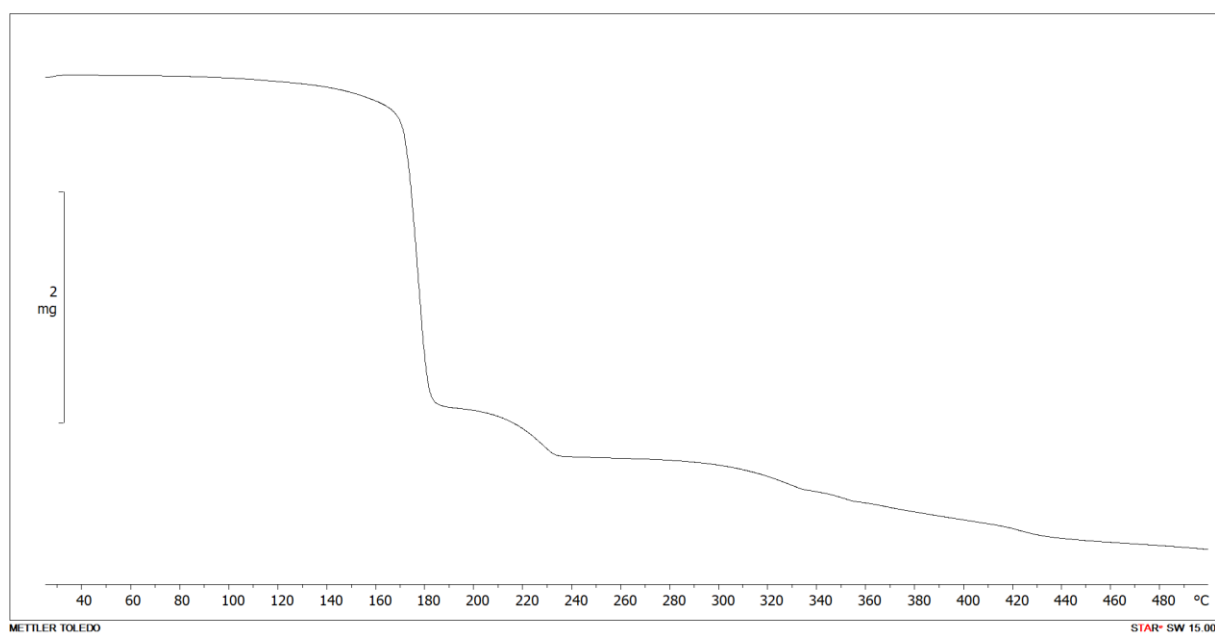
Slika D112. TG krivulja kokristala (2)(14fib)

Slika D113. TG krivulja kokristala (2)(13fib)₂

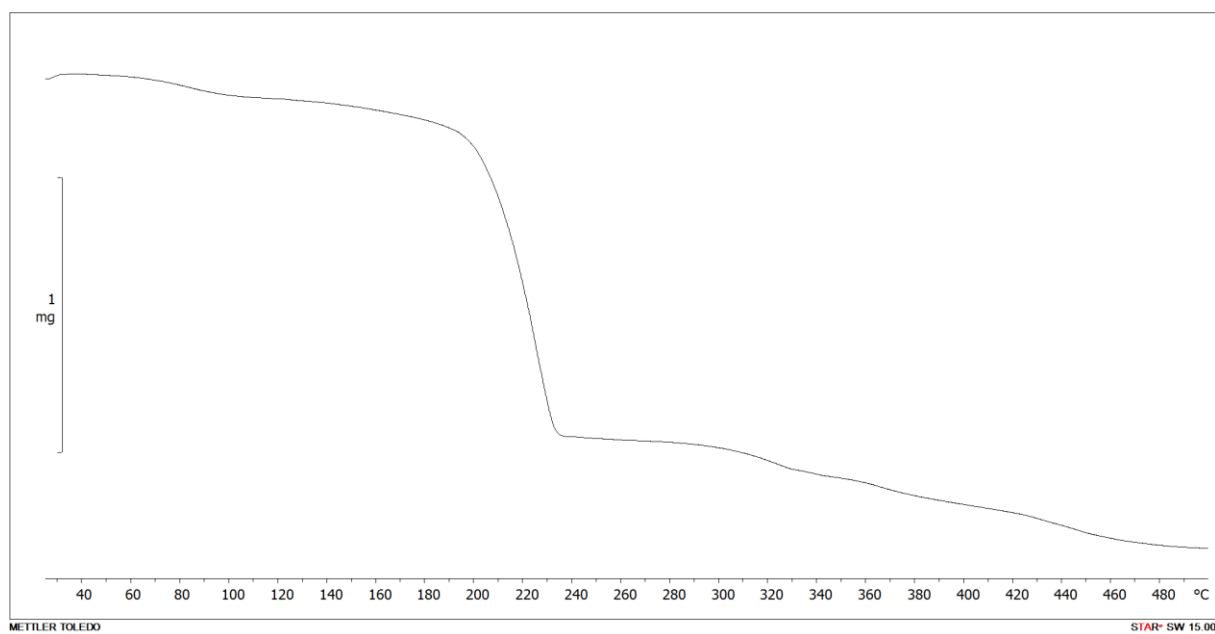


Slika D114. TG krivulja kokristala (2)(12tfib)

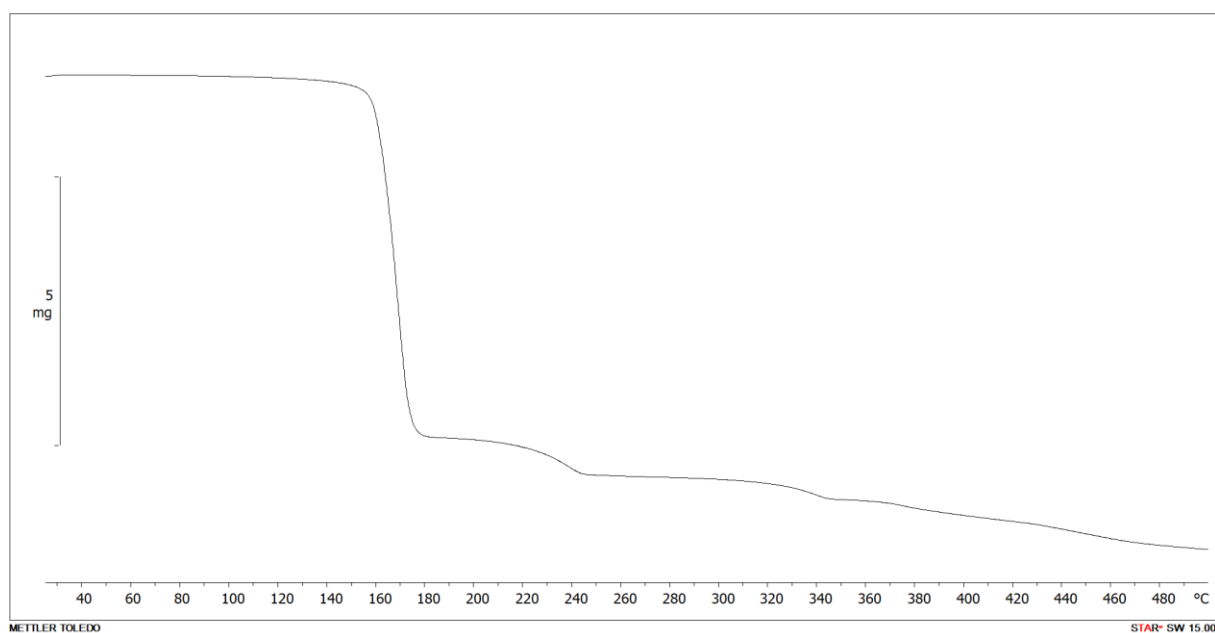
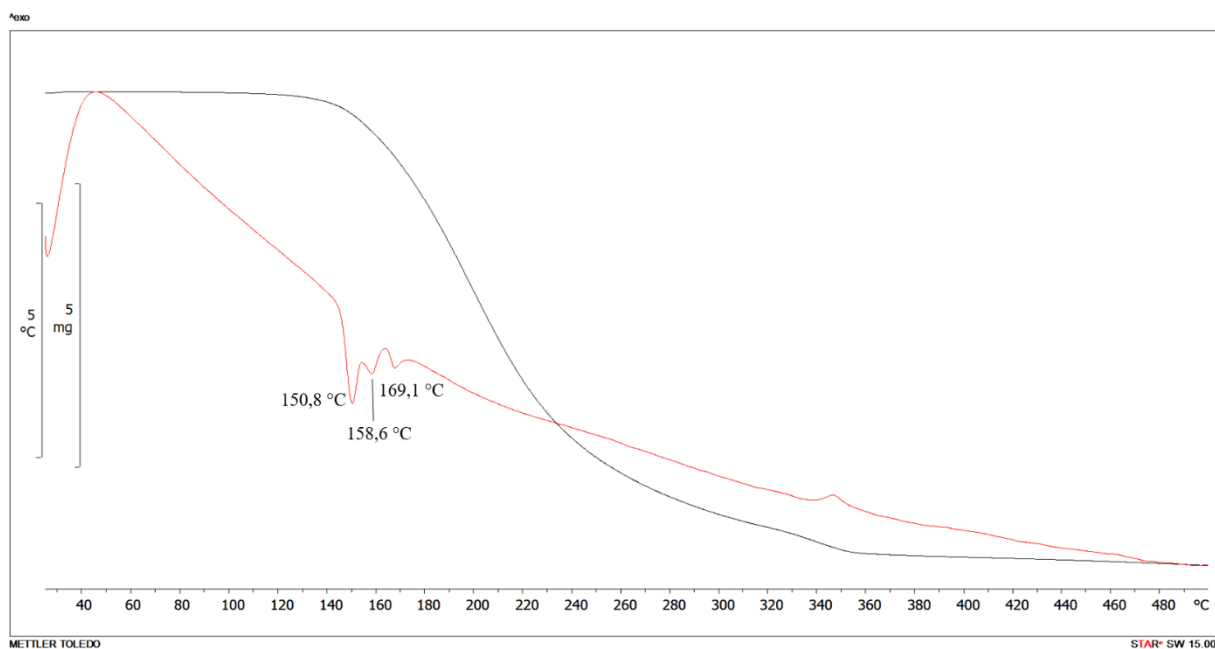
Slika D115. TG krivulja kokristala (2)(12tfib)₂

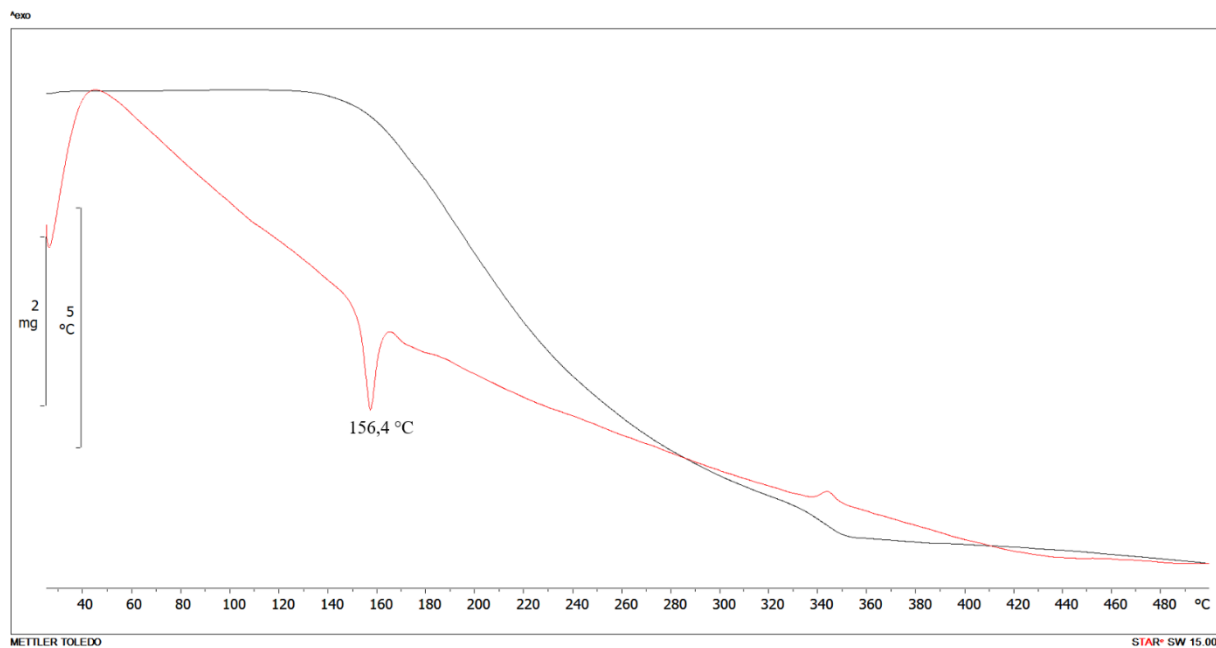


Slika D116. TG krivulja kokristala (2)(ipfb)₂

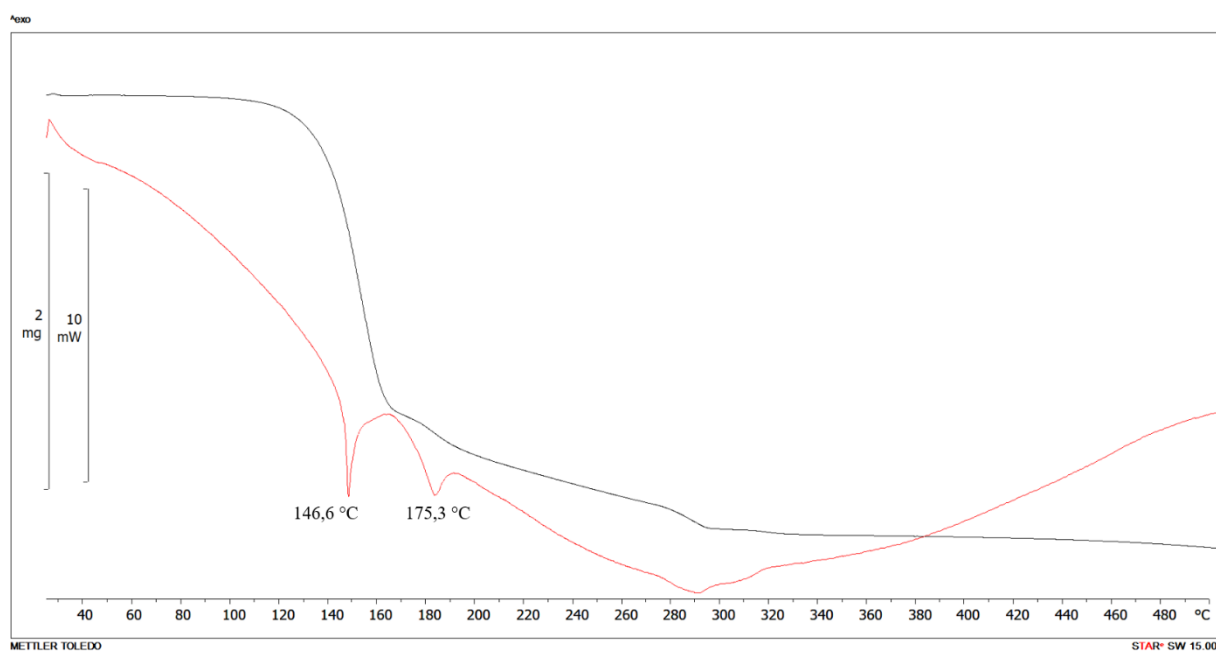


Slika D117. TG krivulja kokristala (2)(135tfib)(EtOH)

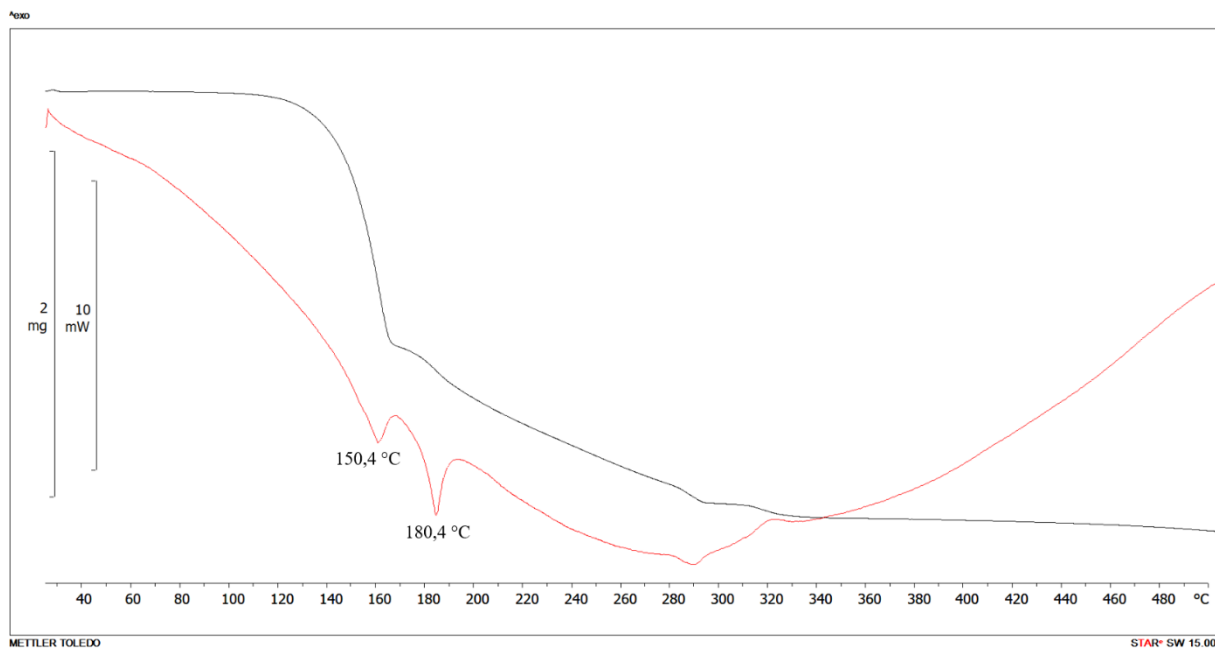
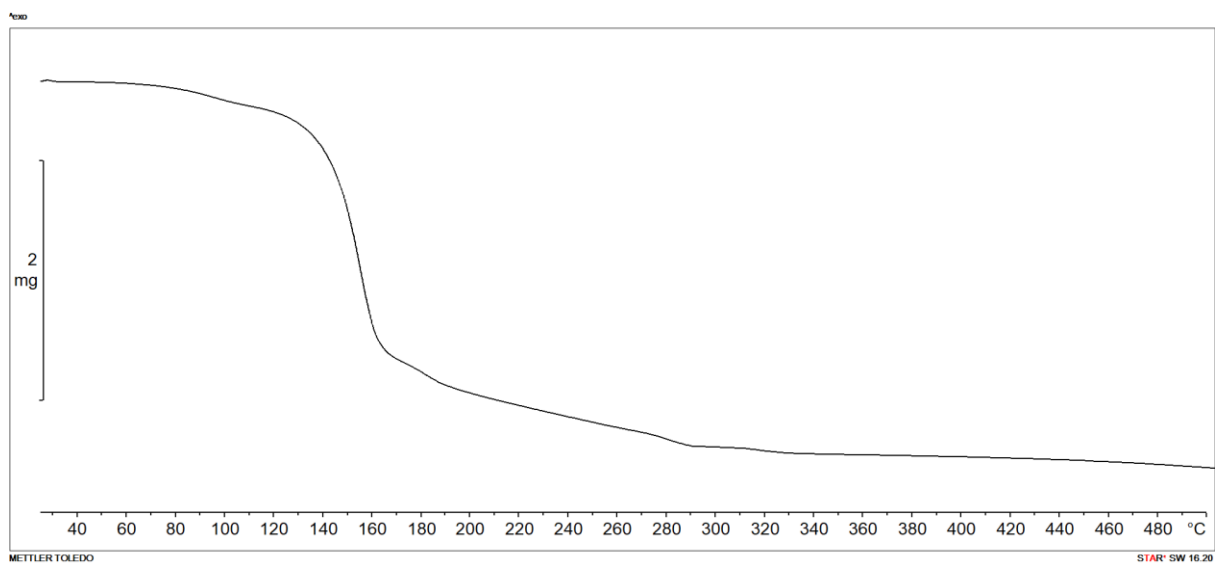
Slika D118. TG krivulja kokristala (2)(ofib)₂Slika D119. TG i SDTA krivulja kokristala (trans-3)(14tfib)₂

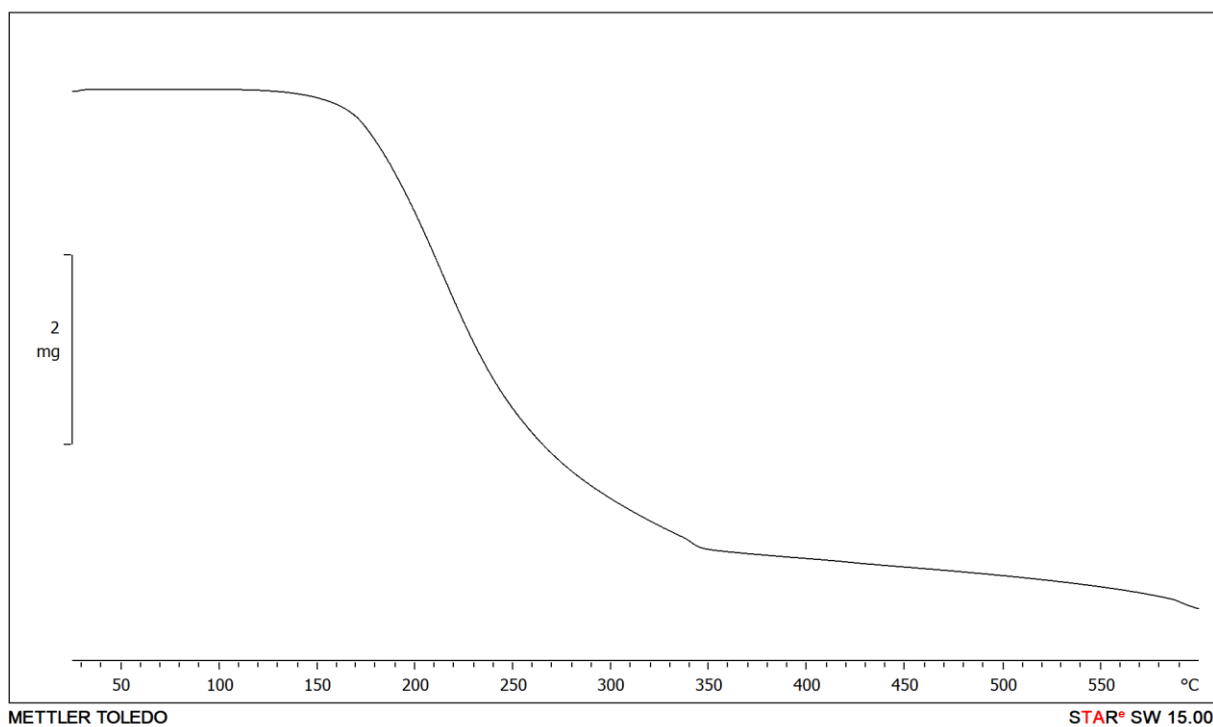


Slika D120. TG i SDTA krivulja kokristala (*trans*-3)(14fib)

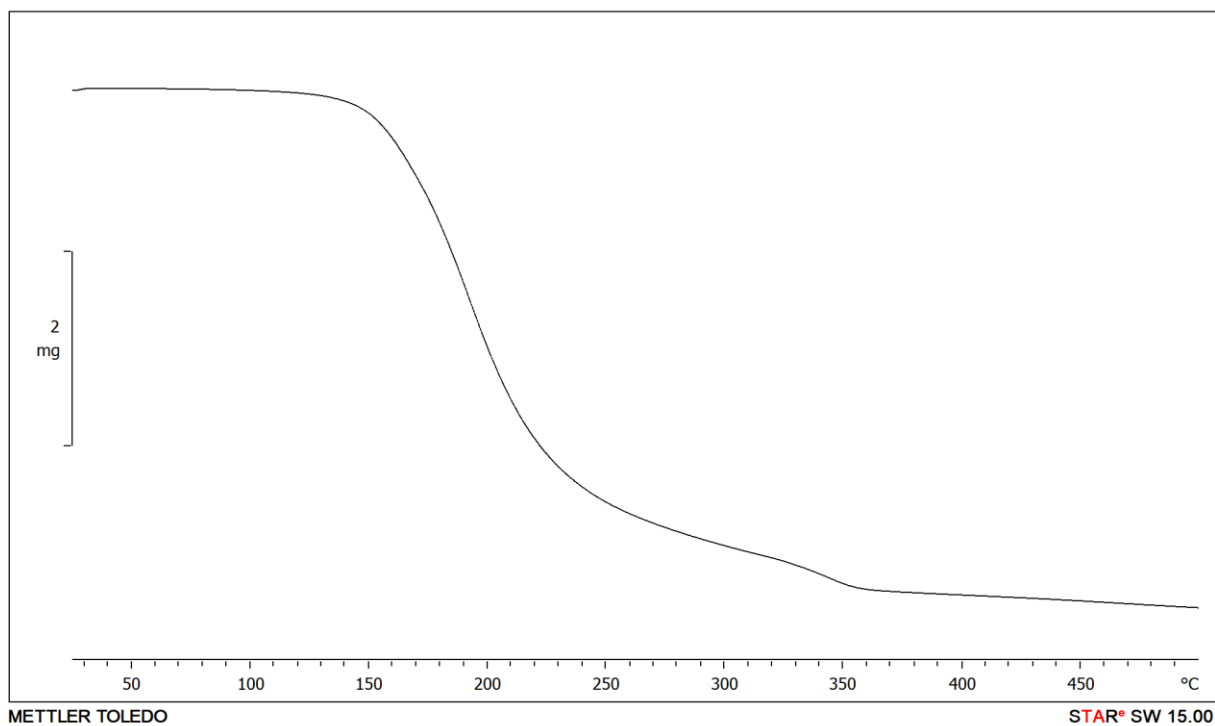


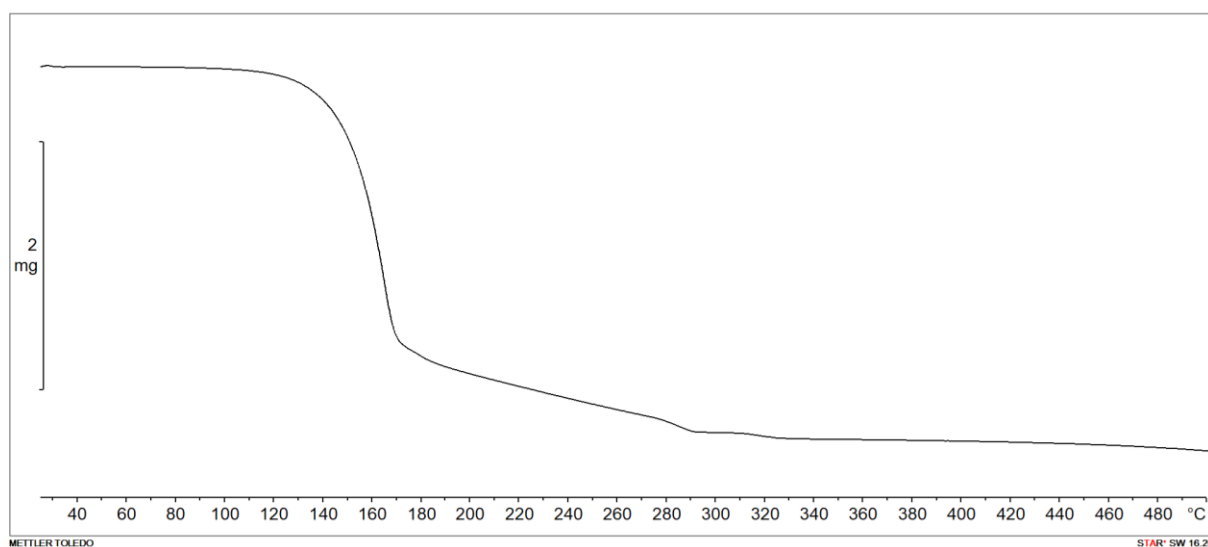
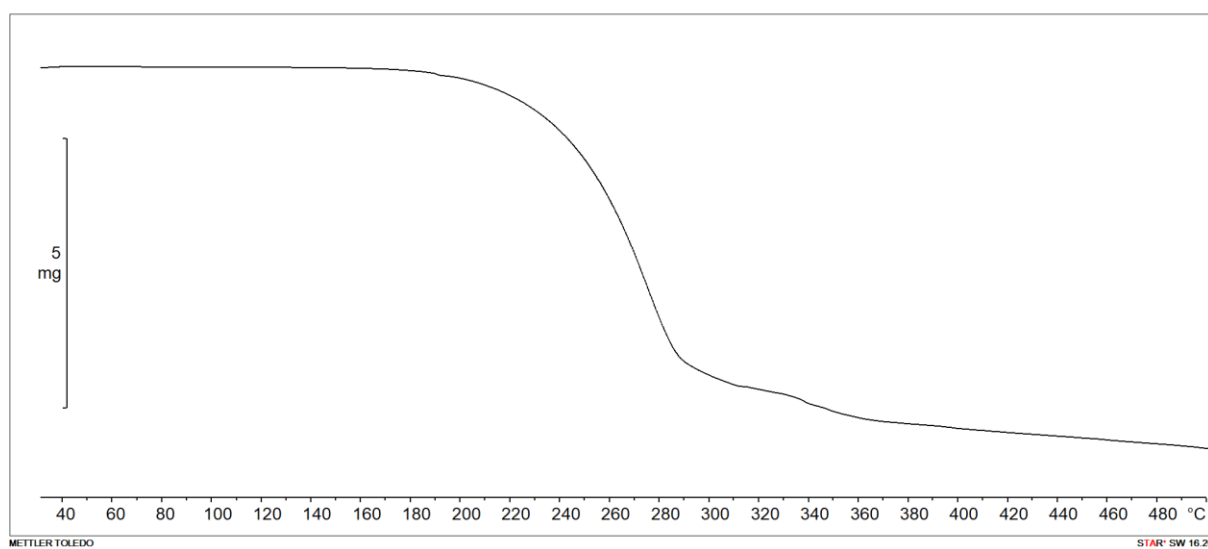
Slika D121. TG i DSC krivulja kokristala (*cis*-3)(14fib)₂

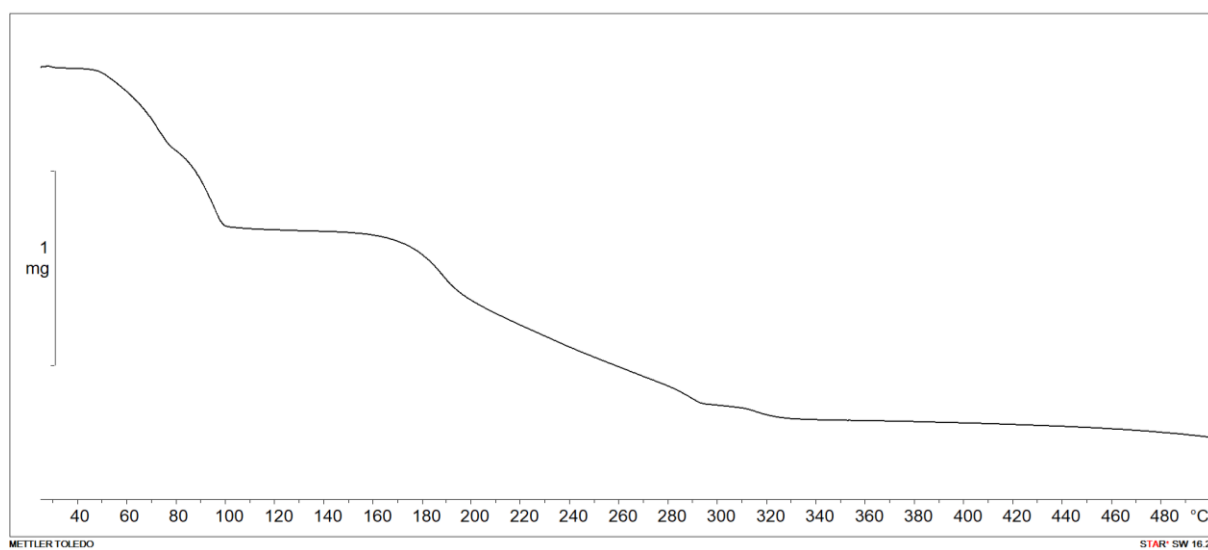
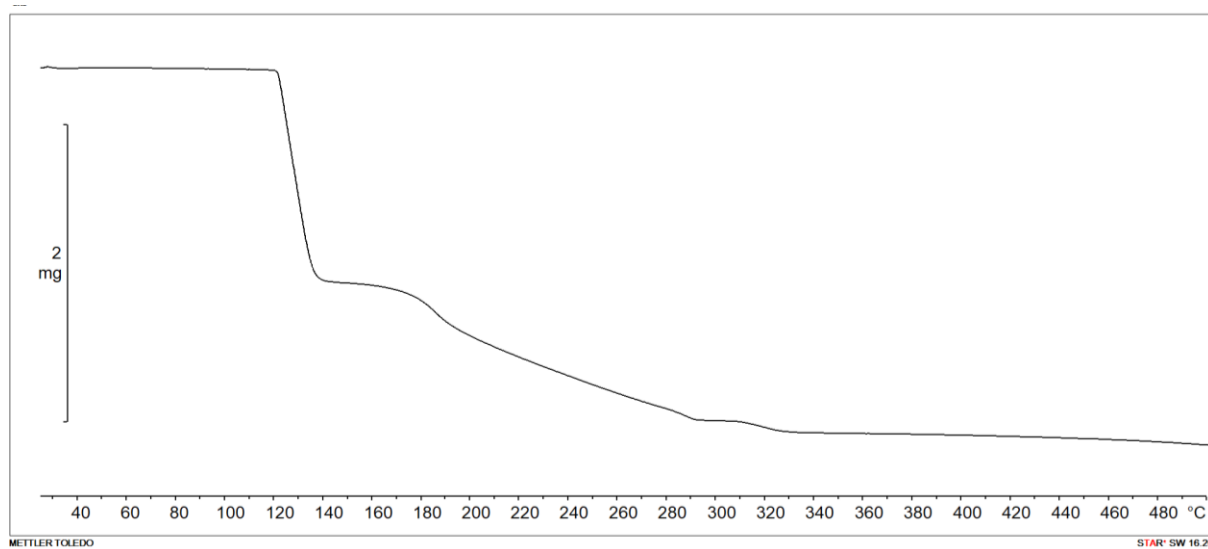
Slika D122. TG i DSC krivulja kokristala (*cis-3*)(14tfib)Slika D123. TG krivulja kokristala (*trans-3*)(13tfib)₂



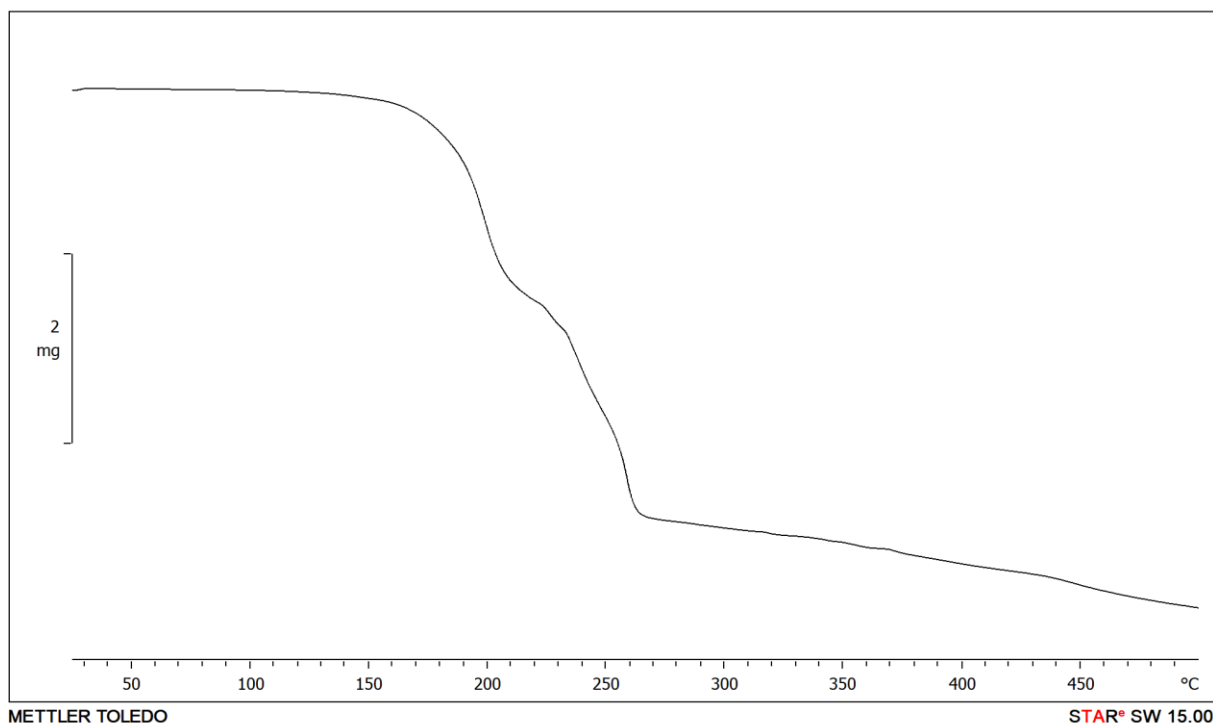
Slika D124. TG krivulja kokristala (cis-3)(13tfib)

Slika D125. TG krivulja kokristala (trans-3)(12tfib)₂

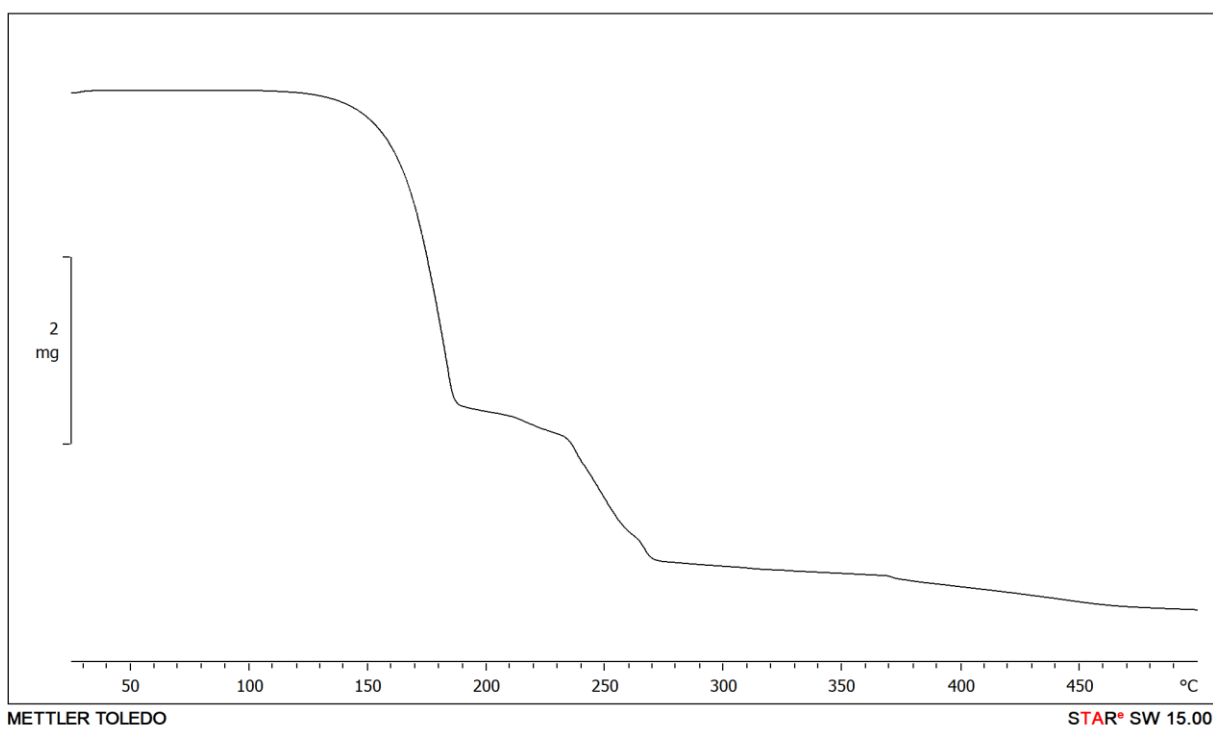
Slika D126. TG krivulja kokristala $(cis-3)(12tfib)_2$ Slika D127. TG krivulja kokristala $(trans-3)(135tfib)_2$

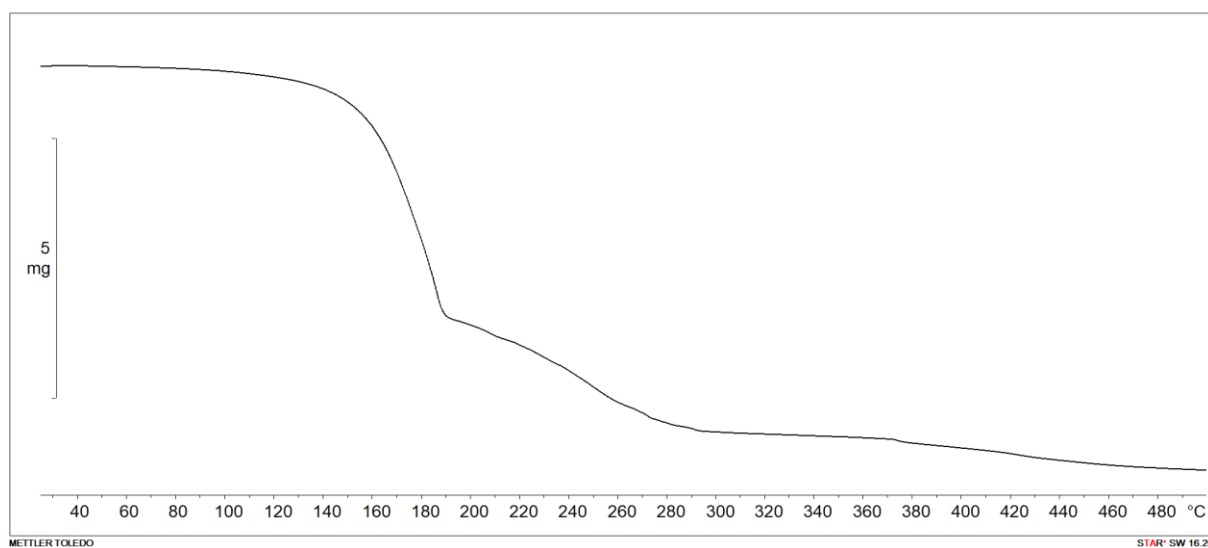
Slika D128. TG krivulja kokristala (cis-3)(ipfb)₂

Slika D129. TG krivulja kokristala (trans-3)(ofib)

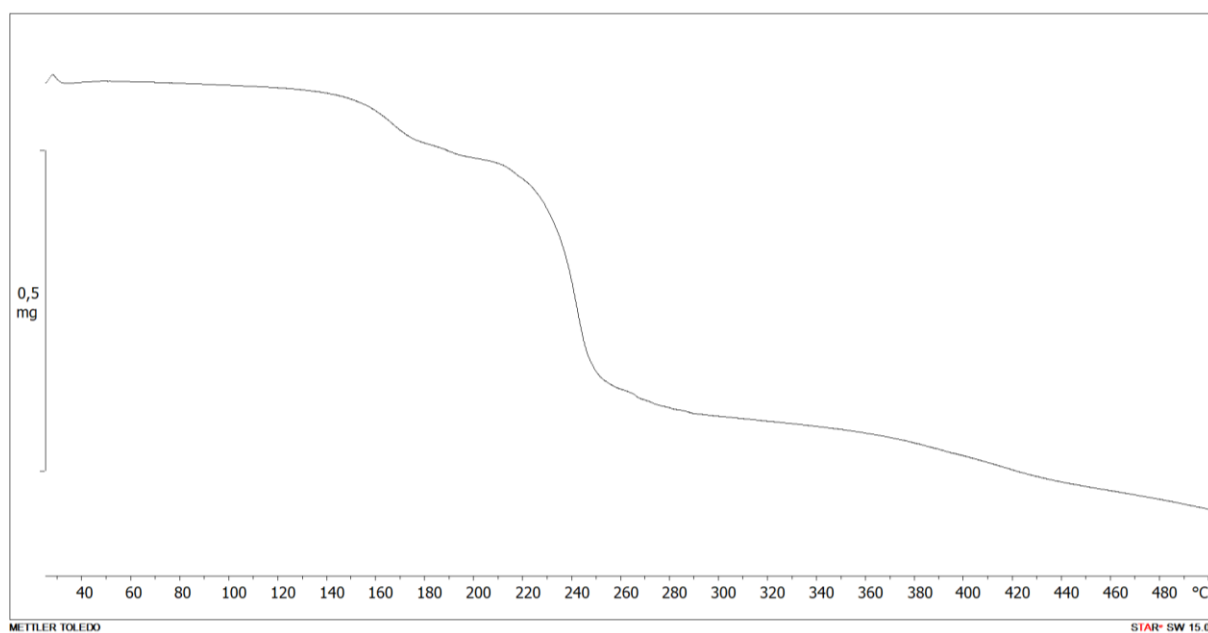


Slika D130. TG krivulja kokristala (cis-4)(14fib)

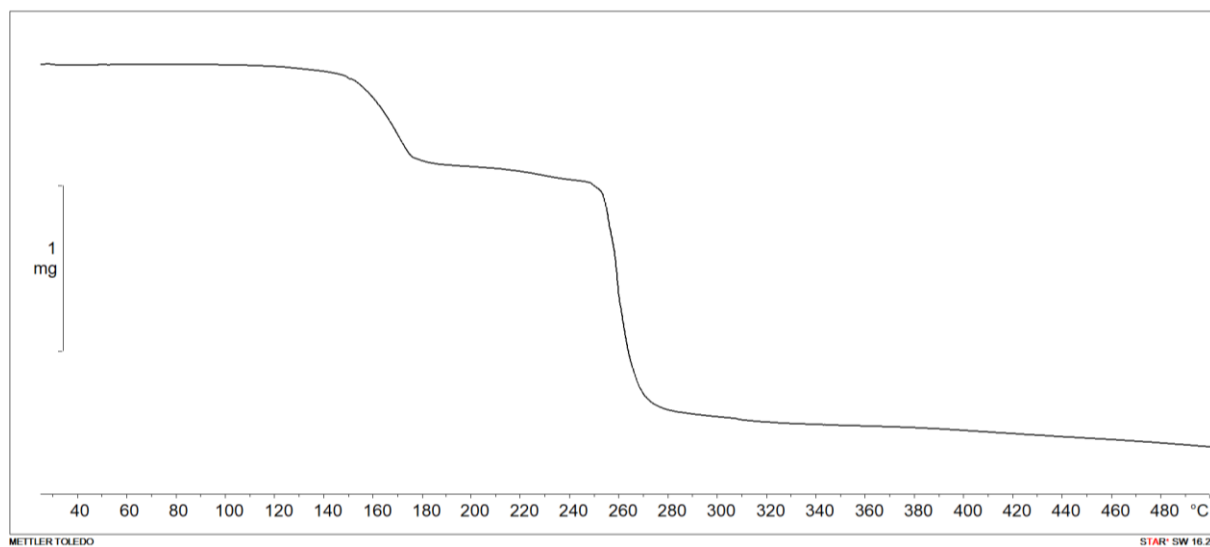
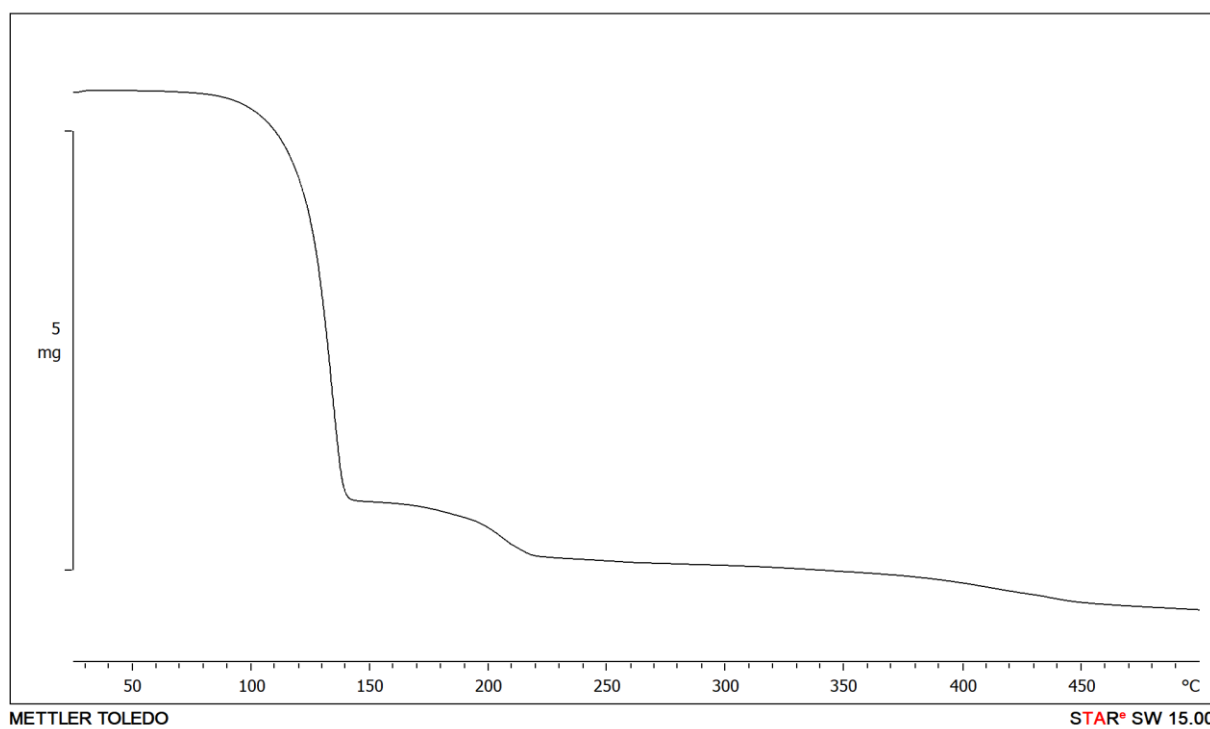
Slika D131. TG krivulja kokristala (cis-4)(13fib)₂



Slika D132. TG krivulja kokristala (*trans*-4)(12fib)₂



Slika D133. TG krivulja kokristala (*cis*-4)(12fib)

Slika D134. TG krivulja kokristala (cis-4)(135ffb)₂Slika D135. TG krivulja kokristala (cis-4)(ipfb)₂

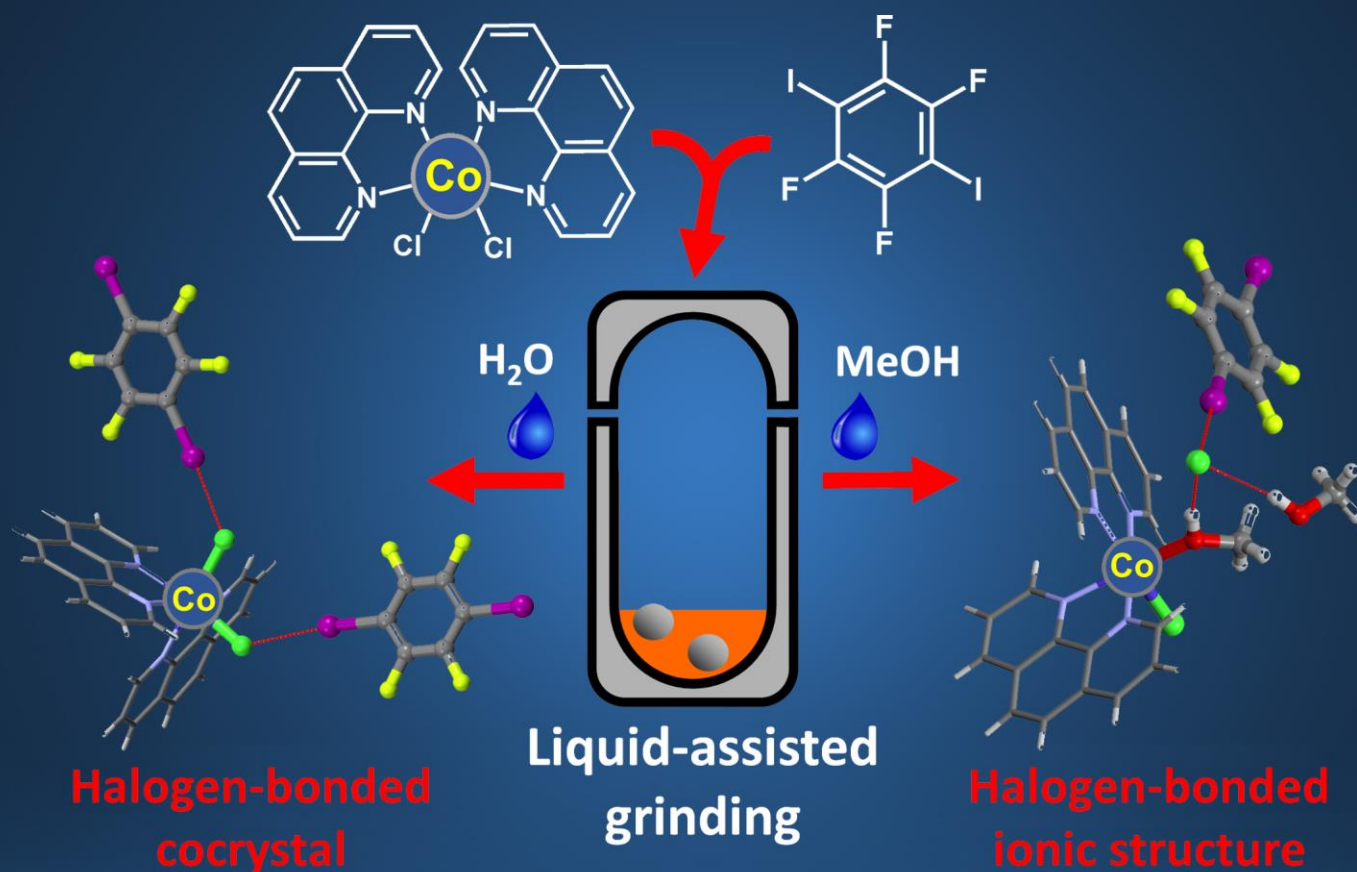
Znanstveni rad

The Influence of Liquid on the Outcome of Halogen-Bonded Metal–Organic Materials Synthesis by Liquid Assisted Grinding

K. Lisac i D. Cinčić, *Crystals* **2017**, *7*, 363-374.

reproducirano uz dozvolu MDPI-a *

* Reproducet with premission from *Crystals* **2017**, *7*, 363-374.. Published by MDPI.



Halogen-Bonded Metal-Organic Materials Synthesis by Liquid Assisted Grinding

Article

The Influence of Liquid on the Outcome of Halogen-Bonded Metal–Organic Materials Synthesis by Liquid Assisted Grinding

Katarina Lisac and Dominik Cinčić * 

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia; katarina.lisac@chem.pmf.hr

* Correspondence: dominik@chem.pmf.hr; Tel.: +385-1460-6362

Academic Editor: Franziska Emmerling

Received: 15 November 2017; Accepted: 4 December 2017; Published: 7 December 2017

Abstract: In this work, we describe novel multi-component halogen bonded solids of Co(II) complexes and 1,4-diodotetrafluorobenzene, **14tfib**. We present the important influence of liquid on the outcome of liquid assisted grinding of dichlorobis(1,10-phenantroline)cobalt(II), $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and **14tfib**. Grinding of solid reactants with a small amount of water gives the cocrystal product $[\text{CoCl}_2(\text{phen})_2](\text{14tfib})$ (**1**) while grinding with a small amount of methanol gives an ionic structure, the four-component solid $[\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2]\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$ (**2**). Both solid products were also obtained by crystallization from the solution. Single crystal X-ray diffraction reveals that the dominant supramolecular interaction in **1** is the $\text{I}\cdots\text{Cl}$ halogen bond between **14tfib** and $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ building blocks. On the other hand, the dominant supramolecular interactions in **2** are $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ charge-assisted halogen bonds between the halogen bond donor and the chloride anion as well as hydrogen bonds between the chloride anion and OH groups of coordinated and solvated methanol molecules.

Keywords: liquid assisted grinding; cocrystals; halogen bonding; ionic cocrystals; charge assisted halogen bond

1. Introduction

The study of multi-component materials, e.g., cocrystals and salts, has become one of the most attractive areas of research in the field of solid-state chemistry [1]. Effective synthesis of such materials utilizes appropriate molecular building blocks, either neutral or ionic, and supramolecular interactions which lead to reliable motifs of molecular assembly [2,3]. Over the past two decades, halogen bond [4] has been recognized as a reliable crystal engineering tool [5]. It is an attractive interaction between a positively charged area of a covalently bound halogen atoms (Br, I) and Lewis bases (nucleophilic atoms such as O, N, S, etc.) [6,7]. Typical halogen bonds are similar to hydrogen bonds in terms of both length and directionality [8,9]. Their strength strongly depends on the surroundings to which the halogen atom is bonded and on acceptor atom basicity [10,11].

The use of halogen bonding in crystal engineering of metal–organic materials remains a persistent challenge pursued by several groups [12–16]. Several reports and reviews have been published dealing with halogen bonding in crystal engineering of single component metal–organic solids [12,13]. In contrast, synthesis of multi-component metal–organic materials with halogen bond donors has received much less attention. In such materials, metal–organic building blocks can be employed in several different ways as halogen bond acceptors. Most reports have focused on the formation of ionic structures involving complexes of simple inorganic ligands (e.g., Cl^- , CN^- , etc.) [17–19]. On the other hand, much less explored systems, recently introduced, are neutral metal–organic cocrystals

where coordination compounds are building blocks which contain ligands with pendant halogen bond acceptors group [20–22].

Herein, following previous studies on halogen-bonded cocrystal syntheses with neutral metal–organic electron donor units which contain simple inorganic ligands (Cl^-) [12,17], and to explore the halogen bonding proclivity of the chlorine atom coordinated to metal, we report the synthesis of multi-component solids derived from dichlorobis(1,10-phenanthroline)cobalt(II), ($\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$), and a commonly used halogen bond donor, 1,4-diiodotetrafluorobenzene, (**14tfib**) (Figure 1). The complex $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ is stable in solution and can be easily prepared by reacting $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ with two equivalents of **phen** in various solvents, e.g., methanol, ethanol, acetonitrile, etc. [23,24]. Over the past several decades, **phen** has been used as a versatile reagent for analytical, inorganic and supramolecular chemistry, and numerous **phen** coordination compounds have been reported [25,26]. A survey of the Cambridge Structural Database (CSD; version 5.38) [27] based on **phen** complexes with transition metals ($\text{MCl}_2(\text{phen})_n$ units) has resulted in 70 hits. Restraining the search further, to Co complexes, has resulted in 17 hits. Of those, 15 structures correspond to salts, solvates or hydrates of $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and there are no entries corresponding to halogen bonded cocrystals. Furthermore, even though halogen atoms bonded to metal centers are potent as halogen bond acceptors, a survey based on the ability of any transition metal complexes, of the MX_nL_m type (X = halogen atom; L = any organic ligands) to act as a halogen bond acceptor with haloperfluorinated benzenes as halogen bond donors, via $\text{M}-\text{X}\cdots\text{X}$ halogen bond, has resulted in only five hits.

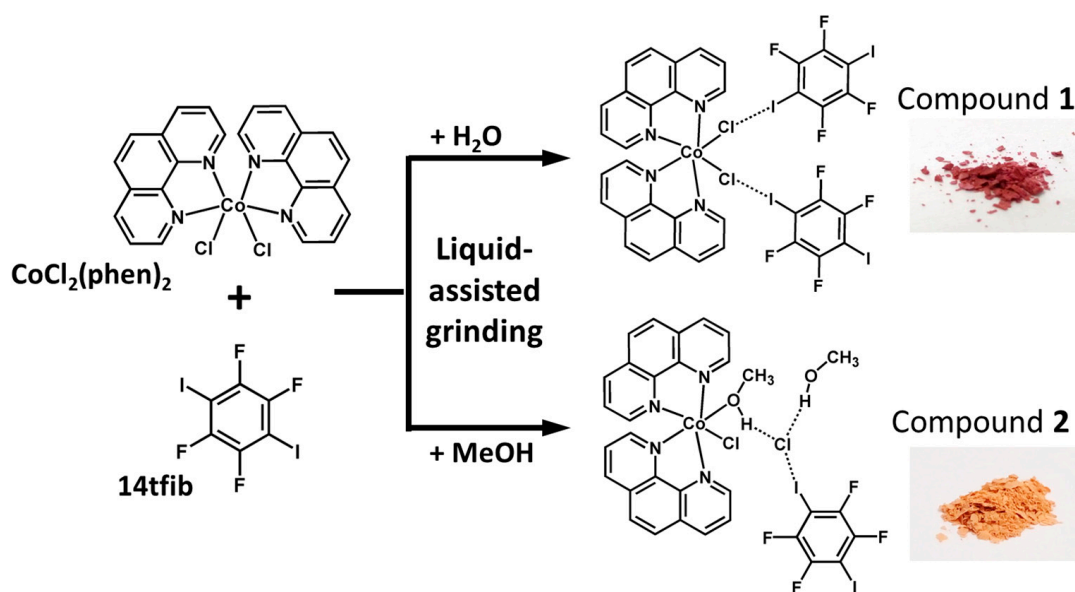


Figure 1. Mechanochemical synthesis of a halogen-bonded metal–organic structures: diagrams of **14tfib** and the $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ complex, and fragments of crystal structures of the resulting halogen-bonded metal–organic solids.

As the complex $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ is less soluble in organic solvents than the selected halogen bond donor, our cocrystal synthesis was based on mechanochemical liquid-assisted grinding (LAG), grinding of solid reactants in the presence of a small (catalytic) amount of liquid [28,29]. Throughout the last two decades, methods such as neat grinding (NG) and LAG have shown potential as efficient approaches for supramolecular and covalent synthesis applicable to a wide range of targets [30], including organic molecules, functional organic solids, organometallics, metal–organic materials, as well as inorganic materials [30–39]. In addition, LAG has been established as a fast and efficient screening method for desired crystal forms of molecular materials: for example, cocrystals, salts, solvates and polymorphs [40–43].

In the work presented herein, we describe the important role of liquid on the outcome of synthesis of halogen-bonded metal–organic materials by LAG. Grinding solid reactants with a small amount of water gives a two-component solid, the cocrystal product $[\text{CoCl}_2(\text{phen})_2](\mathbf{14tfib})$ (compound **1**), while grinding with a small amount of methanol gives a four-component ionic solid, the salt of cocrystal solvate $[\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$ (compound **2**) (Figure 1). Both solid products were also obtained by crystallization from the solution and characterized by single crystal X-ray diffraction. To the best of our knowledge, we report the first known cocrystal of neutral $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ building block with a $\text{I}\cdots\text{Cl}\cdots\text{M}$ halogen bond motif, as well as the first known ionic multi component solid of **14tfib** containing a cobalt complex cation, with a $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ charge-assisted halogen bond.

2. Results and Discussion

2.1. Syntheses

As the solid-state synthesis of halogen bonded cocrystals has been described in earlier studies [44–47], we have decided to attempt to synthesize the targeted cocrystals by LAG. All reactants and products have been characterized by means of powder X-ray diffraction (PXRD) (Figures S1 and S2) and thermogravimetry analysis (TGA). We first attempted grinding solid reactants, $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and **14tfib**, in the 1:1 stoichiometric ratio and in the presence of a small amount of methanol. The PXRD pattern of the orange solid product obtained after 60 min grinding, was measured and compared with powder patterns of reactants, and has shown that the obtained solid was a new phase (Figure 2). To observe the grinding experiment, as well as to produce single crystal suitable for X-ray diffraction experiment, we have performed the reaction from the methanol solution. Single crystal X-ray diffraction reveals that we obtained a methanol solvate of an ionic cocrystal, **2**, which consists of $\text{CoCl}(\text{phen})_2(\text{MeOH})$ cation units, a chloride anion and **14tfib**. PXRD pattern calculated from the obtained single crystal data was in good agreement with the diffraction pattern measured on the bulk material obtained by LAG (Figure 2). Repeating the synthesis by LAG of solid reactants, also in the 1:1 stoichiometric ratio and in the presence of a small amount of water, we obtained a new phase, a red solid product, its PXRD pattern different from that of **2**. Furthermore, through synthesis from a mixture of dichloromethane and ethanol, we obtained crystals of identical PXRD as that of the product obtained by LAG in the presence of water. Single crystal X-ray diffraction revealed that this time we obtained the cocrystal of $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and **14tfib**, **1** (Figure 2).

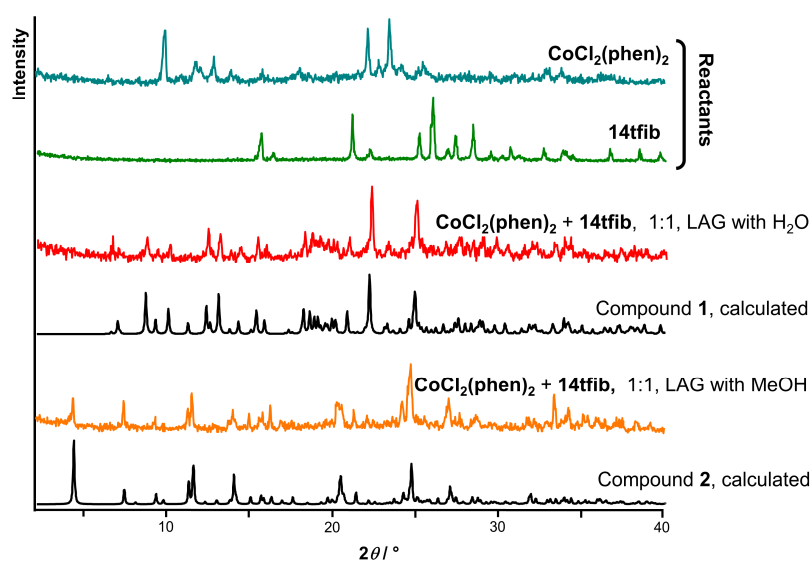


Figure 2. A comparison of the powder diffraction patterns of reactants, LAG products and diffraction patterns calculated from the obtained single crystal data of **1** and **2**.

TGA experiments show remarkably different thermal properties of the two prepared compounds (Figure 3). The TGA curve of **1** presents no obvious weight loss from 25 to 185 °C. In the range between 185 °C and 264 °C, a mass loss of 37% can be attributed to decomposition of the cocrystal. On the other hand, the TGA curve of **2** shows the start of decomposition at 123 °C (Figure 3). In the range between 123 °C and 178 °C, a mass loss of 7.8% can be attributed to decomposition of the complex due to the loss of methanol, both coordinated and solvated (calc. 6.7%). The second step is the same as for **1** and starts at 185 °C with a weight loss of 37% up to 185 °C. Annealing of **2** at 179 °C for 1 min promoted the formation of a red powder. Its PXRD pattern matched with that of **1** (see ESI, Figure S3). At room temperature, the reverse reaction could be achieved in the solid state by exposing **1** to methanol vapor for 16 h which yielded **2** (see ESI, Figure S4).

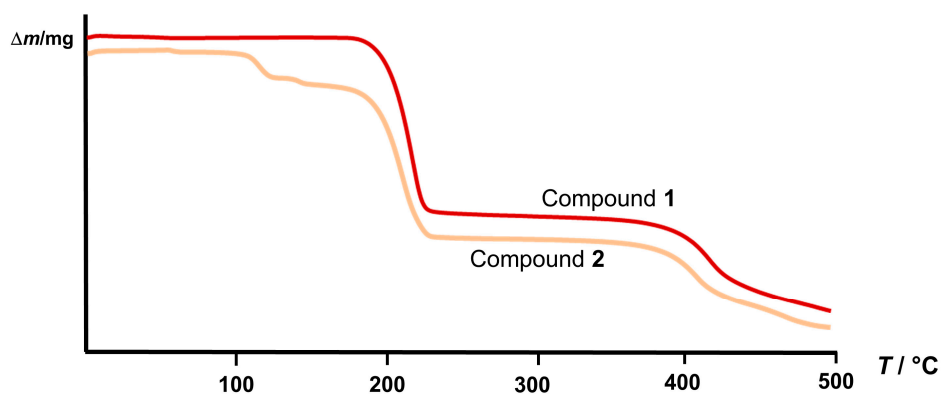


Figure 3. A comparison of the TG curves of **1** and **2**.

2.2. Structural Analysis

Molecular and crystal structure determination of the obtained single crystals revealed that we obtained solids containing different metal–organic building blocks which formed remarkably different supramolecular architecture in combination with **14tfib** (Figure 4). Compound **1** is a two-component solid, which consists of a neutral Co(II) complex and **14tfib**, while **2** is a four-component solid, in which Co(II) complex cations are the charge-balancing counterpart within halogen bond chains formed from Cl[−] and **14tfib**. General and crystallographic data for both compounds are given in Table 1.

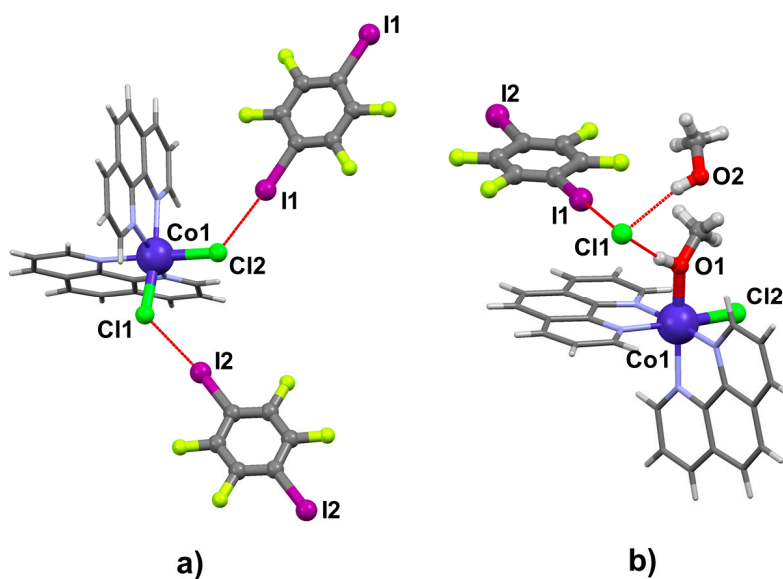
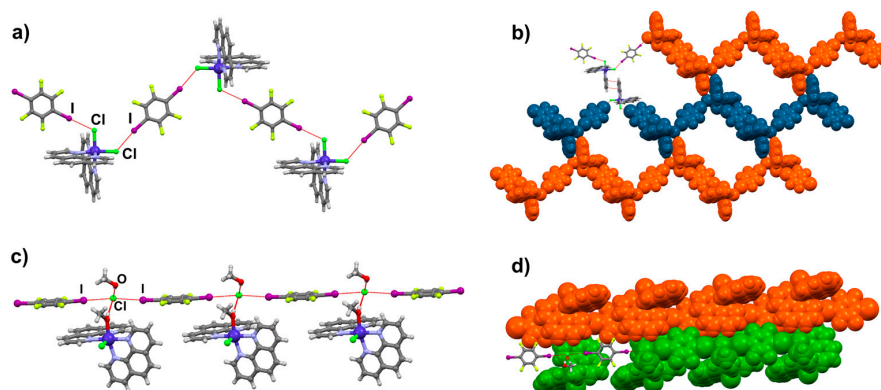


Figure 4. Structure of: (a) compound **1**; and (b) compound **2**.

Table 1. General and crystallographic data for the prepared compounds.

	Compound 1	Compound 2
Molecular Formula	(CoCl₂C₂₄H₁₆N₄)(C₆F₄I₂)	[(CoClC₂₅H₂₀N₄O)]Cl(CH₃OH)(C₆F₄I₂)
<i>M_r</i>	892.10	956.18
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Crystal data:		
<i>a</i> /Å	9.9129(5)	9.1111(3)
<i>b</i> /Å	12.8302(5)	11.1583(5)
<i>c</i> /Å	14.0185(6)	17.8104(8)
α /°	116.357(4)	77.661(4)
β /°	103.424(4)	76.942(4)
γ /°	96.119(4)	81.311(3)
<i>V</i> /Å ³	1508.31(13)	1713.04(13)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³	1.964	1.854
λ (MoK α)/Å	0.71073	0.71073
<i>T</i> /K	295	295
Crystal size/mm ³	0.46 × 0.25 × 0.11	0.60 × 0.55 × 0.31
μ /mm ⁻¹	2.846	2.517
<i>F</i> (000)	854	926
Refl. collected/unique	6632/4212	5872/4242
Parameters	388	430
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ /e Å ⁻³	0.547; -0.632	0.586; -0.449
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0.0294	0.0297
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0772	0.0655
Goodness-of-fit, <i>S</i>	0.879	0.940

The asymmetric unit of **1** contains one molecule of CoCl₂(**phen**)₂ and two symmetrically inequivalent halves of **14tfib** molecules. The molecular structure of the CoCl₂(**phen**)₂ unit is in a good agreement with that of the reported pure complex [23,24]. The Co(II) atom is coordinated by four N atoms from two **phen** molecules and two Cl atoms, forming a structure of distorted octahedral geometry with the following geometrical parameters: *d*(Co–N), ranging from 2.121 Å to 2.222 Å, *d*(Co1–Cl1) = 2.426 Å, *d*(Co1–Cl2) = 2.392 Å, \angle (N2–Co1–Cl1) = 97.0° and 87.4° between N–Co–N planes. In the crystal structure, each CoCl₂(**phen**)₂ unit is connected with **14tfib** via I⋯Cl halogen bonds (*d*(I2⋯Cl1) = 3.145 Å, \angle (C–I⋯Cl) = 172.9°; *d*(I1⋯Cl2) = 3.137 Å, \angle (C–I⋯Cl) = 169.7°) leading to the formation of zig-zag chains (Figure 5a, Table S1). The chains are connected into layers via contacts between aromatic rings of adjacent molecules (*d*(C15⋯C16) = 3.387 Å) and form layers (Figure 5b) which are further connected into a 3D network by two types of C–H⋯I interactions between **14tfib** and **phen** (*d*(C8⋯I1) = 3.899 Å, *d*(C18⋯I2) = 3.808 Å).

**Figure 5.** Parts of the crystal structure of prepared solids: halogen bonded zig-zag chain (a) and 2D network (b) of **1**; and halogen bonded chain (c) and 2D network (d) of **2**.

The asymmetric unit of **2** contains the $[\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2]^+$ cation complex, a Cl^- anion, a MeOH molecule and a **14tfib** molecule. The molecular structure of the $[\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2]^+$ cation is similar to $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$, where one Cl atom is substituted with a coordinated MeOH molecule. The Co(II) atom is coordinated by four N atoms from two **phen** molecules, one Cl atom, and one MeOH molecule forming a structure of distorted octahedral geometry with the following geometrical parameters: $d(\text{Co}-\text{N})$ range from 2.121 Å to 2.145 Å, $d(\text{Co1}-\text{Cl2}) = 2.416$ Å, $d(\text{Co1}-\text{O1}) = 2.110$ Å, $\angle(\text{N1}-\text{Co1}-\text{Cl2}) = 93.4^\circ$ and 87.9° between N–Co–N planes. In the crystal structure, dominant supramolecular interactions are $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ charge-assisted halogen bonds between **14tfib** and the Cl^- anion ($d(\text{I1}\cdots\text{Cl1}^-) = 3.159$ Å, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl}^-) = 178.5^\circ$; $d(\text{I2}\cdots\text{Cl1}^-) = 3.163$ Å, $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl}^-) = 176.1^\circ$) leading to the formation of chains (Figure 5c, Table S1). Since the Cl^- anion is a superior acceptor for both halogen and hydrogen bonds [48], the coordinated Cl atom acts only as an acceptor for weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds ($d(\text{C14}\cdots\text{Cl2}) = 3.657$ Å, $d(\text{C20}\cdots\text{Cl2}) = 3.635$ Å). In the crystal structure, each Cl^- anion is connected with two **14tfib** molecules via the described halogen bonds, with a solvent MeOH molecule and with a cation complex (over the coordinated MeOH molecule) via $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ hydrogen bonds ($d(\text{O1}\cdots\text{Cl1}^-) = 3.029$ Å, $d(\text{O2}\cdots\text{Cl1}^-) = 3.199$ Å) and with another cation complex via $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ hydrogen bond ($d(\text{C8}\cdots\text{Cl1}^-) = 3.784$ Å) (Table S2). Similar replacement of coordinated halide with a hydrogen donating solvent molecule, placing the halide in the second coordination sphere of the cation has already been described in bis(morpholine)diketonate Cu(II) compounds [49]. Formed halogen bonded chains (Figure 5c) are connected into layers via $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ interactions. Layers are further connected into a 3D network via $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ and $\text{C}\cdots\text{C}$ contacts (Figure 5d). The described charge-assisted halogen bond supramolecular motif has been recognized in earlier studies [50–52]. However, even though halide (Cl^- , Br^- , I^-) anions are potent halogen bond acceptors, a survey of the CSD based on **14tfib** cocrystals with the $\text{I}\cdots\text{X}^-$ motif has resulted in only 26 hits.

3. Materials and Methods

3.1. Synthesis of Complexes

A mixture of 1.876 g (7.88 mmol) $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and 3.125 g (15.76 mmol) **phen** was partially dissolved in 70.0 mL EtOH and refluxed with stirring for 3 h. The obtained red solid was filtered after one day.

3.2. Mechanochemical Synthesis of **1**

A mixture of 40.0 mg (0.082 mmol) $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and 32.9 mg (0.082 mmol) **14tfib** was placed in a 5 mL stainless steel jar along with 20 μL of water and two stainless steel balls 5 mm in diameter. The mixture was then milled for 60 min in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz frequency.

3.3. Mechanochemical Synthesis of **2**

A mixture of 40.0 mg (0.082 mmol) $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ and 32.9 mg (0.082 mmol) **14tfib** was placed in a 5 mL stainless steel jar along with 20 μL of methanol and two stainless steel balls 5 mm in diameter. The mixture was then milled for 60 min in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz frequency.

3.4. Crystallization of **1** and **2**

The single crystal of **1** was obtained by diffusion crystallization. A solution of **14tfib** (202.95 mg, 0.505 mmol) in 4.0 mL of dichloromethane was layered by a solution of $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (30.0 mg, 0.126 mmol) and **phen** (50.0 mg, 0.252 mmol) in 5.0 mL of ethanol. The vial was stoppered and left at room temperature for a month.

The single crystal of **2** was obtained by dissolving a mixture of $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ (30.0 mg, 0.0612 mmol) and **14tfib** (68.7 mg, 0.171 mmol) in 4.0 mL of hot methanol and the subsequent cooling and solvent evaporation at room temperature for 2 days.

3.5. Thermal Analysis

TG measurements were performed on a Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e module (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Switzerland). Samples were placed in sealed 40 μ L aluminum pans with three pinholes and heated from 25 to 500 $^{\circ}$ C at a rate of 10 $^{\circ}$ C min⁻¹ under nitrogen flow of 150 mL min⁻¹. Data collection and analysis were performed using the program package STARe Software v14.00 [53].

3.6. Single Crystal X-ray Diffraction Experiments

The crystal and molecular structures of the prepared samples were determined by single crystal X-ray diffraction. Details of data collection and crystal structure refinement are listed in Table 1. Thermal ellipsoid plots showing the atom-labelling schemes are given in ESI (Figures S5 and S6). The diffraction data for **1** and **2** were collected at 295 K. Diffraction measurements were made on an Oxford Diffraction Xcalibur Kappa CCD X-ray diffractometer (Oxford Diffraction, Oxford, UK) with graphite-monochromated MoK α ($\lambda = 0.71073$ \AA) radiation. The datasets were collected using the ω scan mode over the 2θ range up to 54° . Programs CrysAlis CCD and CrysAlis RED were employed for data collection, cell refinement, and data reduction [54]. The structures were solved by direct methods and refined using the SHELXS, SHELXT and SHELXL programs, respectively [55,56]. The structural refinement was performed on F^2 using all data. The hydrogen atoms not involved in hydrogen bonding were placed in calculated positions and treated as riding on their parent atoms [$d(\text{C}-\text{H}) = 0.93$ \AA and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$] while the others were located from the electron difference map. All calculations were performed using the WINGX crystallographic suite of programs [57]. The molecular structures of compounds are presented by ORTEP-3 [57], and their molecular packing projections were prepared by Mercury [58].

3.7. Powder X-ray Diffraction Experiments

PXRD experiments on the samples were performed on a PHILIPS PW 1840 X-ray diffractometer (Philips Analytical B. V., Almelo, The Netherlands) with CuK α 1 (1.54056 \AA) radiation at 40 mA and 40 kV. The scattered intensities were measured with a scintillation counter. The angular range was from 3 to 40° (2θ) with steps of 0.02–0.03 $^{\circ}$, and the measuring time was 0.2–0.5 s per step. Data collection and analysis was performed using the program package Philips X'Pert [59–61].

4. Conclusions

To conclude, we have obtained two novel multi-component halogen bonded solids of Co(II) complexes by both liquid-assisted grinding and the conventional solvent-based method. We report the important role of liquid in directing the mechanochemical synthesis toward the intended solid product. Grinding of $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ complex and **14tfib** with a small amount of water gives the cocrystal product [$\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$](**14tfib**), in which the dominant supramolecular interactions are $\text{I}\cdots\text{Cl}$ halogen bonds. Grinding solid reactants with a small amount of methanol gives an ionic structure, the four-component solid, [$\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2$] $\text{Cl}(\text{14tfib})(\text{MeOH})$, in which the dominant supramolecular interactions are $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ charge-assisted halogen as well as hydrogen bonds. To the best of our knowledge, we report the first known cocrystal of neutral $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$ building block with a $\text{I}\cdots\text{Cl}-\text{M}$ halogen bond motif. The coordinated chlorine can indeed be used as a reliable halogen acceptor in engineering multi-component metal–organic solids. We believe that the use of such metal–organic halogen bond acceptors may offer a general route to metal–organic halogen-bonded cocrystals. We are currently exploring the halogen bonding ability of other MCl_2L_2 building blocks with octahedrally coordinated Co(II) and Ni(II) metal centers.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2073-4352/7/12/363/s1, Figure S1: PXRD patterns of: (a) $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$; (b) **14tfib**; (c) **1** by LAG; and (d) calculated pattern from single crystal data of **1**, Figure S2: PXRD patterns of: (a) $\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$; (b) **14tfib**; (c) **2** obtained by LAG; and (d) calculated pattern from single crystal data of **2**, Figure S3: PXRD patterns of: (a) **2** obtained by LAG; (b) **2** after annealing at 179 $^{\circ}$ C; (c) calculated pattern from single crystal data of **2**; and (d) calculated pattern from

single crystal data of **1**, Figure S4: PXRD patterns of: (a) **1** obtained by LAG; (b) **1** after exposure to methanol vapor for 16 h; (c) calculated pattern from single crystal data of **2**; and (d) calculated pattern from single crystal data of **1**, Figure S5: Molecular structure of **1** showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radius, Figure S6: Molecular structure of **2** showing the atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radius, Table S1: Geometric parameters for the halogen bonds in **1** and **2**, Table S2: Geometric parameters for the hydrogen bonds in **1** and **2**. CCDC 1585631 and 1585632 contain crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CBZ 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgments: This research was supported by the Croatian Science Foundation under the project IP-2014-09-7367. We are grateful to Vladimir Stilinović and Vinko Nemec for helpful suggestions.

Author Contributions: Katarina Lisac and Dominik Cinčić conceived and designed the experiments; Katarina Lisac performed the experiments; Katarina Lisac and Dominik Cinčić analyzed the data; Dominik Cinčić and Katarina Lisac contributed reagents/materials/analysis tools; Katarina Lisac and Dominik Cinčić wrote the paper.

Conflicts of Interest: There are no conflicts to declare.

References

1. Desiraju, G.R. Crystal engineering: A holistic view. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Aakeröy, C.B.; Salmon, D.J. Building co-crystals with molecular sense and supramolecular sensibility. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 439–448. [[CrossRef](#)]
3. Friščić, T. Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: Cocrystals, cages, rotaxanes, open metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493–3510. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Hassel, O. Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding. *Science* **1970**, *170*, 497–502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimägi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Politzer, P.; Murray, J.S.; Clark, T. Halogen bonding: An electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748–7757. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Priimägi, A.; Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Resnati, G. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2686–2695. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Fourmigué, M. Halogen bonding: Recent advances. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *13*, 36–45. [[CrossRef](#)]
9. Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. Isostructural Materials Achieved by Using Structurally Equivalent Donors and Acceptors in Halogen-Bonded Cocrystals. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Metrangolo, P.; Neukirch, H.; Pilati, T.; Resnati, G. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 386–395. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Stilinović, V.; Horvat, G.; Hrenar, T.; Nemec, V.; Cinčić, D. Halogen and Hydrogen Bonding between (N-Halogeno)-succinimides and Pyridine Derivatives in Solution, the Solid State and In Silico. *Chem. Eur. J.* **2017**, *22*, 5244–5257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Bertani, R.; Sgarbossa, P.; Venzo, A.; Lelj, F.; Amati, M.; Resnati, G.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Terraneo, G. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677–695. [[CrossRef](#)]
13. Mahmudov, K.T.; Kopylovich, M.N.; Guedes da Silva, M.F.C.; Pombeiro, A.J.L. Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 54–72. [[CrossRef](#)]
14. Li, B.; Zhang, S.-Q.; Wang, L.-Y.; Mak, T.C.W. Halogen bonding: A powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 1–21. [[CrossRef](#)]
15. Gamekkanda, J.C.; Sinha, A.S.; Desper, J.; Đaković, M.; Aakeröy, C.B. The Role of Halogen Bonding in Controlling Assembly and Organization of Cu (II)-Acac Based Coordination Complexes. *Crystals* **2017**, *7*, 226. [[CrossRef](#)]

16. Aakeröy, C.B.; Schultheiss, N.; Desper, J.; Moore, C. Attempted assembly of discrete coordination complexes into 1-D chains using halogen bonding or halogen···halogen interactions. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 421–426. [[CrossRef](#)]
17. Johnson, M.T.; Džolić, Z.; Cetina, M.; Wendt, O.F.; Ohrstrom, L.; Rissanen, K. Neutral Organometallic Halogen Bond Acceptors: Halogen Bonding in Complexes of PCPPdX (X = Cl, Br, I) with Iodine (I₂), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene (F4DIBz), and 1,4-Diiodooctafluorobutane (F8DIBu). *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 362–368. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Christopherson, J.-C.; Potts, K.P.; Bushuyev, O.S.; Topić, F.; Huskić, I.; Rissanen, K.; Barrett, C.J.; Friščić, T. Assembly and dichroism of a four-component halogen-bonded metal-organic cocrystal salt solvate involving dicyanoaurate(I) acceptors. *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 441–457. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Ding, X.; Tuikka, M.J.; Hirva, P.; Kukushkin, V.Y.; Novikov, A.S.; Haukka, M. Fine-tuning halogen bonding properties of diiodine through halogen–halogen charge transfer—Extended [Ru(2,2′-bipyridine)(CO)₂X₂]₂·I₂ systems (X = Cl, Br, I). *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1987–1995. [[CrossRef](#)]
20. Cinčić, D.; Friščić, T. Synthesis of an extended halogen-bonded metal–organic structure in a one-pot mechanochemical reaction that combines covalent bonding, coordination chemistry and supramolecular synthesis. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10169–10172. [[CrossRef](#)]
21. Lapadula, G.; Judaš, N.; Friščić, T.; Jones, W. A Three-Component Modular Strategy to Extend and Link Coordination Complexes by Using Halogen Bonds to O, S and π Acceptors. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7400–7403. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Nemeč, V.; Fotović, L.; Friščić, T.; Cinčić, D. A Large Family of Halogen-Bonded Cocrystals Involving Metal–Organic Building Blocks with Open Coordination Sites. *Cryst. Growth Des.* **2017**. [[CrossRef](#)]
23. Chen, X.; Han, S.; Wang, R.; Li, Y. Four supramolecular isomers of dichloridobis(1,10-phenanthroline)cobalt(II): Synthesis, structure characterization and isomerization. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2016**, *72*, 6–13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Li, L.-L.; Liu, D.-X.; Liu, T.-F. A polymorph of *cis*-dichloridobis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')cobalt(II). *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m1880. [[CrossRef](#)]
25. Moulton, B.; Zaworotko, M.J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Ye, B.; Tong, M.; Chen, X. Metal-organic molecular architectures with 2,2′-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 545–565. [[CrossRef](#)]
27. Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. B* **2016**, *B72*, 171–179. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Braga, D.; Curzi, M.; Johansson, A.; Polito, M.; Rubini, K.; Grepioni, F. Simple and Quantitative Mechanochemical Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D Coordination Network for Uptake of Small Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 148–152. [[CrossRef](#)]
29. Friščić, T.; Childs, S.L.; Rizvi, S.A.A.; Jones, W. The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: A solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 418–426. [[CrossRef](#)]
30. James, S.L.; Adams, C.J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K.D.M.; Hyett, G.; Jones, W.; et al. Mechanochemistry: Opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Wang, G.-W. Mechanochemical organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668–7700. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Friščić, T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7599–7605. [[CrossRef](#)]
33. Braga, D.; Maini, L.; Grepioni, F. Mechanochemical preparation of co-crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7638–7648. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Boldyreva, E.V. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: What is similar, what is different? *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7719–7738. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Cinčić, D.; Kaitner, B. Schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and liquid-assisted mechanochemical synthesis of its isostructural Cu(II) and Co(II) complexes. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4351–4357. [[CrossRef](#)]

36. Šepelák, V.; Düvel, A.; Wilkening, M.; Becker, K.-D.; Heitjans, P. Mechanochemical reactions and syntheses of oxides. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7507–7520. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Cinčić, D.; Brekalo, I.; Kaitner, B. Effect of atmosphere on solid-state amine-aldehyde condensations: Gas-phase catalysts for solid-state transformations. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11683–11685. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Cinčić, D.; Juribašić, M.; Babić, D.; Molčanov, K.; Šket, P.; Plavec, J.; Ćurić, M. New insight into solid-state molecular dynamics: Mechanochemical synthesis of azobenzene/triphenylphosphine palladacycles. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11543–11545. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Baláž, P.; Achimovičová, M.; Baláž, M.; Billik, P.; Cherkezova-Zheleva, Z.; Criado, J.M.; Delogu, F.; Dutková, E.; Gaffet, E.; José Gotor, F.; et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571–7637. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Friščić, T.; Jones, W. Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1621–1637. [[CrossRef](#)]
41. Stilinović, V.; Cinčić, D.; Zbačnik, M.; Kaitner, B. Controlling solvate formation of a Schiff base by combining mechanochemistry with solution synthesis. *Croat. Chem. Acta* **2012**, *85*, 485–493. [[CrossRef](#)]
42. Braga, D.; Grepioni, F. Making crystals from crystals: A green route to crystal engineering and polymorphism. *Chem. Commun.* **2005**, 3635–3645. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Springuel, G.; Robeyns, K.; Norberg, B.; Wouters, J.; Leyssens, T. Cocrystal Formation between Chiral Compounds: How Cocrystals Differ from Salts. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3996–4004. [[CrossRef](#)]
44. Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. A Stepwise Mechanism for the Mechanochemical Synthesis of Halogen-Bonded Cocrystal Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7524–7525. [[CrossRef](#)]
45. Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. Structural Equivalence of Br and I Halogen Bonds: A Route to Isostructural Materials with Controllable Properties. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623–6626. [[CrossRef](#)]
46. Mavračić, J.; Cinčić, D.; Kaitner, B. Halogen bonding of N-bromosuccinimide by grinding. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3343–3346. [[CrossRef](#)]
47. Nemeč, V.; Cinčić, D. Uncommon halogen bond motifs in cocrystals of aromatic amines and 1,4-diodotetrafluorobenzene. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7425–7429. [[CrossRef](#)]
48. Brammer, L.; Bruton, E.A.; Sherwood, P. Understanding the Behavior of Halogens as Hydrogen Bond Acceptors. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 277–290. [[CrossRef](#)]
49. Stilinović, V.; Užarević, K.; Cvrtila, I.; Kaitner, B. Bis(morpholine) hydrogen bond pincer—A novel series of heteroleptic Cu(II) coordination compounds as receptors for electron rich guests. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7493–7501. [[CrossRef](#)]
50. Pfrunder, M.C.; Micallef, A.S.; Rintoul, L.; Arnold, D.P.; McMurtrie, J. Interplay between the Supramolecular Motifs of Polypyridyl Metal Complexes and Halogen Bond Networks in Cocrystals. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 681–695. [[CrossRef](#)]
51. Cavallo, G.; Biella, S.; Lu, J.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. Halide anion-templated assembly of di- and triiodoperfluorobenzenes into 2D and 3D supramolecular networks. *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1165–1172. [[CrossRef](#)]
52. Raatikainen, K.; Rissanen, K. Modulation of N⋯I and +N–H⋯Cl⋯I Halogen Bonding: Folding, Inclusion, and Self-Assembly of Tri- and Tetraamino Piperazine Cyclophanes. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *10*, 3638–3646. [[CrossRef](#)]
53. *STARe Software v.14.00*; MettlerToledo GmbH: Giessen, Germany, 2015.
54. Oxford Diffraction. *Xcalibur CCD System, CrysAlis CCD and CrysAlis RED*, version 1.171; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, UK, 2008.
55. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
56. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Farrugia, L.J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854. [[CrossRef](#)]

58. Macrae, C.F.; Bruno, I.J.; Chisholm, J.A.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.V.; Wood, P.A. Mercury CSD 2.0—New features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466–470. [[CrossRef](#)]
59. *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*; Philips Analytical B. V.: Almelo, The Netherlands, 2001.
60. *Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e Philips*; Analytical B. V.: Almelo, The Netherlands, 2001.
61. *Philips X'Pert Plus 1.0*; Philips Analytical B. V.: Almelo, The Netherlands, 1999.



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Znanstveni rad

Simple design for metal-based halogen-bonded cocrystals utilizing the $M-Cl\cdots I$ motif

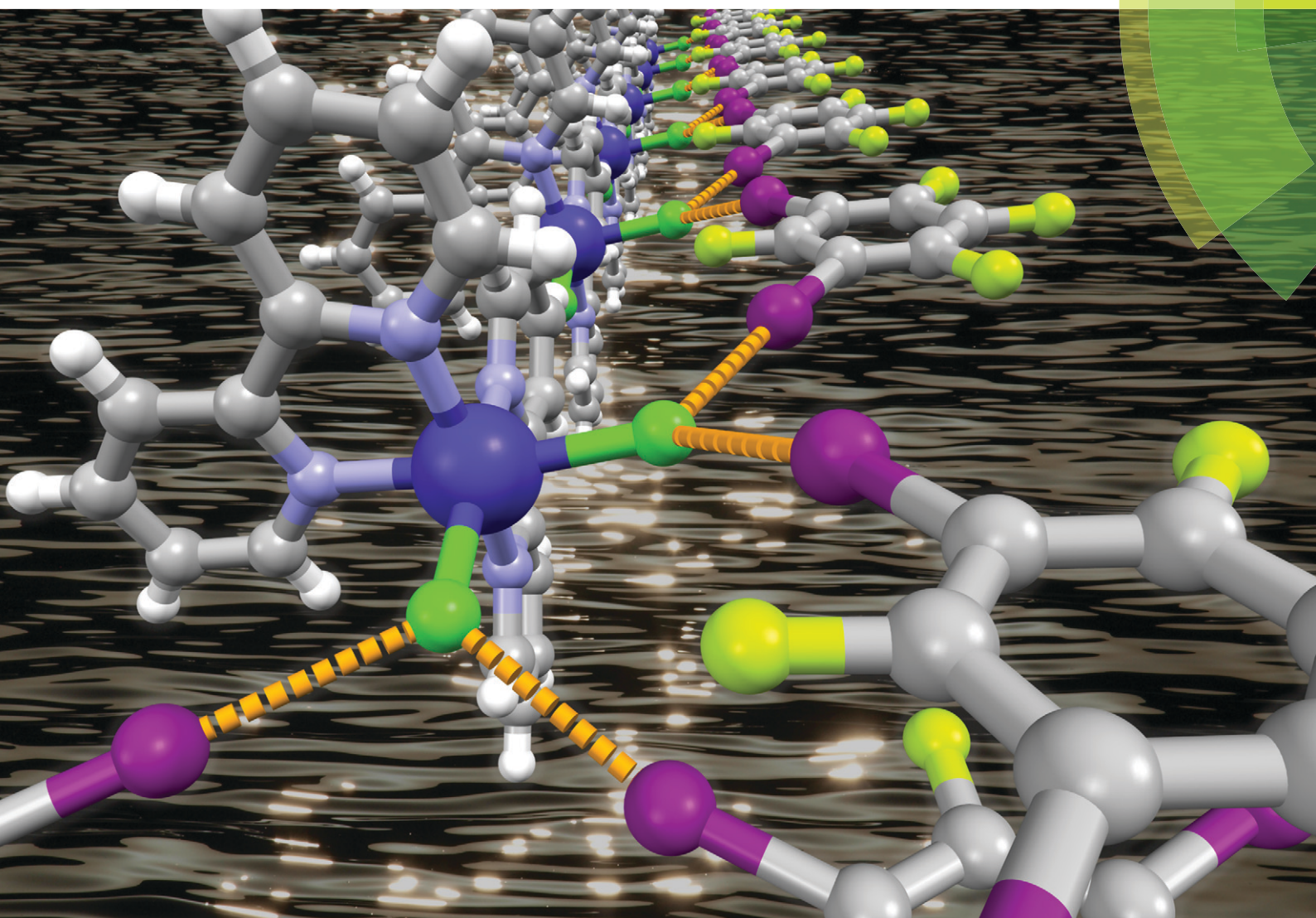
K. Lisac i D. Cinčić, *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 5955-5963.

reproducirano uz dozvolu Kraljevskog kemijskog društva* *

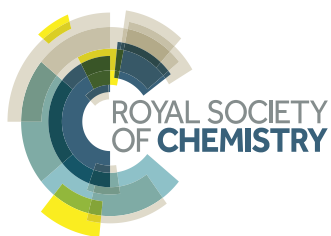
* Reproducet with premission from *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 5955-5963. Published by The Royal Society of Chemistry.

CrystEngComm

rsc.li/crystengcomm



Themed issue: New Talent 2018



PAPER

Katarina Lisac and Dominik Cinčić
Simple design for metal-based halogen-bonded cocrystals utilizing the M–Cl⋯I motif



Cite this: *CrystEngComm*, 2018, 20, 5955

Simple design for metal-based halogen-bonded cocrystals utilizing the $M-Cl\cdots I$ motif†

Katarina Lisac  and Dominik Cinčić *

We demonstrate a strategy for synthesizing halogen-bonded metal-organic cocrystals by utilizing metal complexes whose pendant chloride group enables halogen bonding. A series of 12 cocrystals involving octahedral $CoCl_2L_2$ complexes ($L = 2,2'$ -bipyridine or 1,10 phenanthroline) as halogen bond acceptors were prepared by both liquid-assisted grinding and conventional solution-based methods. The efficacy of this strategy is evident by the assembly of a large family of cocrystals involving six perfluorinated halogen bond donors: 1,4-diiidotetrafluorobenzene, 1,3-diiidotetrafluorobenzene, 1,2-diiidotetrafluorobenzene, 1,3,5-triiidotrifluorobenzene, iodopentafluorobenzene and octafluoro-1,4-diiiodobutane. Single crystal X-ray diffraction experiments have shown that cocrystals display different crystal packing governed by $Cl\cdots I$ halogen bonds between halogen bond donor iodine atoms and metal complex chlorine atoms (varying from 3.061 to 3.471 Å) based on zero-, one-, two- and three- dimensional halogen-bonded architectures.

Received 8th May 2018,
Accepted 6th June 2018

DOI: 10.1039/c8ce00754c

rsc.li/crystengcomm

Introduction

Halogen bonds are similar to hydrogen bonds both in terms of length and directionality.¹ Due to their nature halogen bonds are better suited for constructing functional materials by supramolecular self-assembly *via* specific molecular recognition.² Halogen bonds tend to be much more directional than hydrogen bonds with the typical $R-X\cdots Y$ bond angle being closer to 180°. ³ Also, it has been shown that halogen bond strength is strongly dependent on the surroundings to which the halogen atom is bound and can be easily tuned by the choice of halogen (I or Br).⁴ Over the past three decades halogen bonding has been a growing area of research covering the fields of crystal engineering,^{5,6} solution chemistry,⁷ biomolecular chemistry,⁸ as well as theoretical chemistry.⁹ In all these fields of chemistry, research into halogen bonding has mostly focused on organic systems.^{10,11} However, the use of halogen bonding to direct the assembly of metal-organic building blocks remains largely unexplored. Parallel to crystal engineering of hydrogen bonded networks of coordination compounds, many reports and reviews of halogen bonded metal-organic materials mention their potential for providing new magnetic, optical or electrical properties.^{12,13} A number of potential solutions and approaches have been proposed for the synthesis of such materials. An overwhelming majority of

reported studies and strategies for incorporating metals into halogen-bonded architectures have focused on single component metal-organic solids and on approaches which include the formation of metal-organic complexes using ligands with pendant halogen bond donor groups (*e.g.* acetylacetonate derivatives¹⁴ or halopyridines¹⁵).

Synthesis of multi-component metal-organic materials with organic halogen bond donors has received much less attention in spite of the fact that the study of multi-component solids has become one of the most attractive areas of research in the solid-state chemistry and crystal engineering.^{11,16} One of the main reasons for this interest lies in the ability to obtain new materials with tunable physical and chemical properties following simple principles based on supramolecular synthons.¹⁷ In such materials, metal-organic building blocks can be employed in several different ways as halogen bond acceptors. Most reports have focused on the formation of ionic structures involving metal complexes with simple inorganic ligands (*e.g.*, Cl^- , CN^- , SCN^- *etc.*) and cations as halogen bond donors (*e.g.* halopyridines) introduced by the Brammer group.¹⁸ Recently, in an alternate approach, metal complex cations were used as charge-balancing guests within a halogen bond framework formed from halide ions and neutral halogen bond donor molecules.¹⁹ On the other hand, much less explored are neutral metal-organic cocrystals. Few approaches have been presented as promising and they have generally been focused on cocrystals of neutral halogen bond donors and metal complex subunits with pendant acceptor groups: halogen atoms,²⁰ chelating ligands such as imines,²¹ acetylacetonates²² and pyridine derivatives,²³ neutral molecules coordinated to the metal complex

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10002 Zagreb, Croatia. E-mail: dominik@chem.pmf.hr

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1841844–1841855. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8ce00754c

such as morpholine or thiomorpholine.²⁴ Furthermore, in spite of a large variety of organic halogen bond donors employed in crystal engineering of such metal–organic cocrystals, perfluorinated iodo- and bromo-alkanes and arenes remain among the most commonly used building blocks.¹¹

Following our previous study, where we described the halogen bonding proclivity of the chlorine atom coordinated to the Co(II) metal centre by synthesizing metal–organic halogen-bonded cocrystal,²⁵ the main goal of our present work was to explore a general approach for synthesizing metal-containing halogen bonded cocrystals *via* the M–Cl⋯I motif which remains largely unexplored in crystal engineering of cocrystals. A cursory search of the Cambridge Structural Database (CSD)¹¹ based on the ability of the M–Cl moiety of any transition metal complex to form M–Cl⋯X–C intermolecular contacts (X = Cl, Br, I) has resulted in 1283 hits; 158 of those are for structures with the M–Cl⋯Br–C motif and 81 for structures with the M–Cl⋯I–C motif. Restraining the search further, to Co complexes, has resulted in only 3 hits. Of those, there are no entries corresponding to halogen-bonded cocrystals. Furthermore, a survey based on the ability of any transition metal complex, of the MX_nL_m type (X = halogen atom; L = any organic ligands) to act as a halogen bond acceptor with haloperfluorinated benzenes as halogen bond donors, *via* the M–X⋯X halogen bond, has resulted in only 8 hits.

In this work, we now describe a series of 12 halogen-bonded cocrystals involving octahedral CoCl₂L₂ complexes as halogen bond acceptors, bis(2,2'-bipyridine)dichlorocobalt(II) (1) and dichlorobis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) (2) (Scheme 1). Both complexes are stable in solution and can be easily prepared by reacting CoCl₂(H₂O)₆ with two equivalents of ligands in various solvents or mechanochemically. Over the past several decades, both ligands, 2,2'-bipyridine (**bpy**) and 1,10-phenanthroline (**phen**), have been used as versatile reagents in analytical and inorganic chemistry, and their numerous coordination compounds have been reported.²⁶ However, both molecules haven't been systematically explored as components of halogen-bonded cocrystals. As halogen bond donors, we have selected a wide range of mono- or ditopic

perfluorinated compounds of different geometries based on iodine (Scheme 1). Our expectations were the confirmation of the generality of this approach for synthesizing cocrystals as well as the synthesis of materials based on zero-, one-, two- and three-dimensional halogen-bonded architectures.

Results and discussion

Syntheses

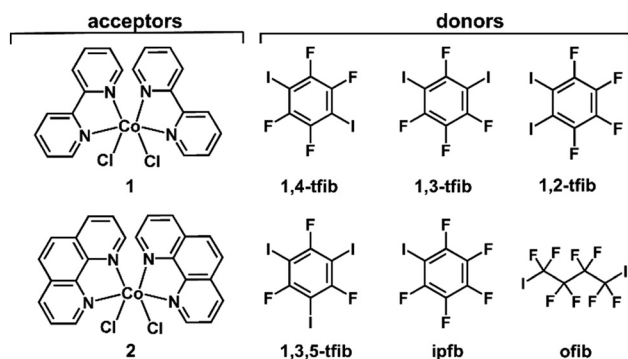
As both complexes (1 and 2) are less soluble in organic solvents than the selected halogen bond donors, our screen for cocrystal synthesis was based on mechanochemical liquid-assisted grinding (LAG).²⁷ As a means to explore the stoichiometric ratio of reactants, we performed LAG of the reactants (the complex and halogen bond donor) in stoichiometric ratios 1:3, 1:2 or 1:1, respectively, and in the presence of a small (catalytic) amount of ethanol. The grinding experiments were conducted in a Retsch MM200 mill using SmartSnap stainless steel jars under normal laboratory conditions (temperature *ca.* 25 °C, 40–60% relative humidity). All reactants and products have been characterized by means of PXRD and TGA (see the ESI†). To facilitate the characterization of the new cocrystals by single-crystal X-ray diffraction, mechanochemical experiments were accompanied by crystallization from the solution. Of the two methods, mechanochemical synthesis was preferable because it sidesteps having to find a solvent or solvent mixture that can dissolve the reactants equally. It also affords quick and complete conversion of the reactants into the cocrystal, resulting in bulk material of better phase purity needed for thermal measurements. In all cases, the measured PXRD patterns of cocrystals obtained by grinding are in good agreement with those calculated from single crystal data (Fig. 1).

Thermal analysis

TGA reveals that the prepared halogen-bonded cocrystals, except ethanol solvate of (1,3,5-**tfib**)(1) decompose upon heating in one step. Evaluating the inflection point temperature for the step of thermal degradation (*T*_d, Table 1, also see ESI†) reveals that thermal stability correlates with the nature of halogen bond donor in cocrystal. The cocrystals with 1,2-**tfib**, 1,3-**tfib**, 1,4-**tfib** and 1,3,5-**tfib** exhibit thermal degradation in the range of *ca.* 220–260 °C, and those with **ipfb** and **ofib** decompose between 170–200 °C (see ESI). The similarity in temperature of thermal degradation is remarkable, considering the different supramolecular architectures as well as that the six halogen bond donors exhibit a significant difference in melting points, 1,3-**tfib**, **ipfb** and **ofib** are liquids at room temperature while 1,2-**tfib**, 1,4-**tfib** and 1,3,5-**tfib** are solids with melting point at ~50 °C, ~108 °C and ~155 °C, respectively.

Molecular and crystal structures of cocrystals

Molecular and crystal structure determination of the obtained single crystals revealed that in all 12 cases



Scheme 1 Metal–organic halogen bond acceptors (left) and donors (right) used in this study.

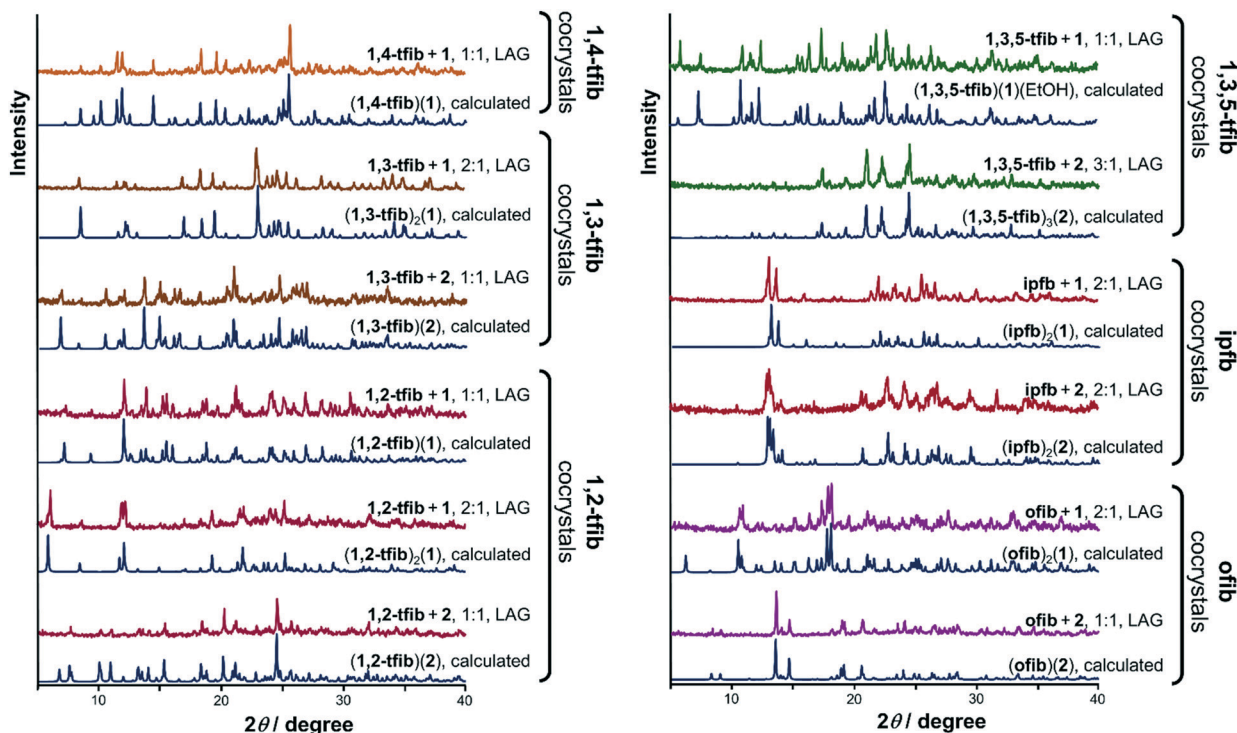


Fig. 1 Overlay of PXRD patterns for selected mechanochemical LAG experiments involving metal–organic complexes as halogen bond acceptors and halogen bond donors. Each experimental pattern is compared to the one simulated from a herein determined structure.

molecular complexes of halogen bond donors and acceptors are formed *via* Cl \cdots I halogen bonds involving donor iodine

Table 1 Halogen bond length (d) and angle (\angle), relative shortening (R.S.)^a of Cl \cdots I distances and decomposition temperatures (T_d) for herein prepared cocrystals

Cocrystal	$d(\text{I}\cdots\text{Cl})/\text{\AA}$	$\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{Cl})/^\circ$	R.S. ^a /%	$T_d/^\circ\text{C}$
(1,4-tfib)(1)	3.061(2)	175.1(2)	17.9	238
(1,3-tfib) ₂ (1)	3.242(1)	165.3(2)	13.1	233
	3.225(1)	177.4(2)	13.5	
(1,2-tfib)(1)	3.198(2)	176.6(2)	14.2	232
	3.199(2)	170.4(2)	14.2	
(1,2-tfib) ₂ (1)	3.085(1)	176.8(1)	17.3	237
(1,3,5-tfib)(1)(EtOH)	3.233(1)	175.1(2)	13.3	87, 223
	3.342(2)	161.6(2)	10.4	
(ipfb) ₂ (1)	3.094(1)	176.2(1)	17.1	174
(ofib) ₂ (1)	3.153(1)	176.2(2)	15.5	172
	3.194(1)	173.6(2)	14.4	
	3.159(1)	174.8(3)	15.3	
	3.170(1)	175.2(2)	15.0	
(1,4-tfib)(2)	3.137(2)	167.7(1)	15.9	236
	3.144(1)	172.9(1)	15.7	
(1,3-tfib)(2)	3.188(2)	167.9(2)	14.5	232
	3.174(2)	175.5(2)	14.9	
(1,2-tfib)(2)	3.396(1)	176.1(2)	9.0	227
	3.153(1)	171.2(2)	15.5	
(1,3,5-tfib) ₃ (2)	3.471(2)	154.9(2)	6.9	258
	3.367(2)	162.9(2)	9.7	
	3.240(2)	167.6(2)	13.1	
(ipfb) ₂ (2)	3.136(1)	178.1(1)	15.9	177
(ofib)(2)	3.167(2)	177.8(5)	15.1	196

^a Calculated as $\text{R.S.} = 1 - d(\text{X}\cdots\text{A})/[r_{\text{vdw}}(\text{X}) + r_{\text{vdw}}(\text{A})]$; T_d for pure 1-3H₂O is 110 °C (corresponds to the loss of water) and 254 °C (decomposition of the complex); T_d for pure 2 is 432 °C.

and a chlorine atom (Table 1). General and crystallographic data for all compounds (Tables S1 and S2[†]), as well as displacement ellipsoid plots showing the atom-labelling schemes are given in ESI[†] (Fig. S1–S12). The analysis of halogen bond parameters for each of the cocrystals confirm the formation of halogen bonds, as Cl \cdots I distance range from 3.06 to 3.47 Å and are considerably shorter than the sum of the van der Waals radii (3.73 Å) (Table 1). Also, it is noticeable that there is a wide distribution of angles Cl \cdots I–C (*ca.* 155–178°), which is to be expected as longer distance contacts are more flexible; *i.e.*, they are more distorted from the ideal geometry (closer to 180°) by the effects of crystal packing. In the majority of the cocrystals, the topologies of the halogen bond networks are related to the topicity and geometry of the halogen bond donor. As we expected, the monotopic donor iodopentafluorobenzene (ipfb) and ditopic donor 1,2-diiodotetrafluorobenzene (1,2-tfib) form discrete 2:1 or 1:1 halogen bonded complexes with both acceptors. The exception is 1,2-tfib which, with 1, acts as both a monotopic and ditopic donor thus forming two cocrystals of different stoichiometries, 2:1 (discrete complex) and 1:1 (chains). The halogen bond motifs in cocrystals based on 1,4-diiodotetrafluorobenzene (1,4-tfib), 1,3-diiodotetrafluorobenzene (1,3-tfib), 1,3,5-triiodotrifluorobenzene (1,3,5-tfib) and octafluoro-1,4-diiodobutane (ofib) exhibit a higher dimensionality, halogen-bonded chains. The exceptions are two cocrystals of 1, one with 1,3-tfib forming a two-dimensional (2-D) layered halogen-bonded structure, and with ofib forming a three-dimensional (3-D) halogen-bonded structure. In all cocrystals, the molecular structure of the CoCl₂L₂ unit

is in good agreement with those of the reported pure 1·3H₂O and 2 as *cis* isomers.²⁸ The Co(II) atom is coordinated by four N atoms from two **bpy** or **phen** molecules and two Cl atoms, forming a structure with a distorted octahedral geometry. Cocrystals (1,3-**tfib**)₂(1), (1,2-**tfib**)₂(1), (**ipfb**)₂(1), (**ipfb**)₂(2) and (**ofib**)₂(2) have a crystallographic twofold axis of symmetry through the metal atom.

Cocrystals of **ipfb**

Cocrystallisation of the monotopic donor **ipfb** with both 1 and 2 resulted in two cocrystals exhibiting the expected 2:1 stoichiometry of the halogen bond donor and acceptor (Fig. 2). The two cocrystals exhibit very similar structural motifs. In the structure of (**ipfb**)₂(1), each metal-organic molecule participates in halogen bonding, forming two I⋯Cl bonds between the chlorine atoms of 1 and **ipfb** (Fig. 2a). The discrete halogen bonded units are connected into layers (parallel to the crystallographic 001 plane) by C–H⋯Cl contacts between molecules of 1 ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3.707(5) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}1) = 3.581(5) \text{ \AA}$), which are further connected into a 3-D network by C–H⋯F contacts between **ipfb** and the **bpy** ligand. In the structure of (**ipfb**)₂(2) each metal-organic molecule also participates in I⋯Cl halogen bonds between chlorine atoms of 2 and **ipfb** (Fig. 2b). The discrete complexes are connected into layers *via* C–H⋯Cl contacts between molecules of 2 ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3.640(4) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}1) = 3.597(4) \text{ \AA}$), which are further connected into a 3-D network by C–H⋯F contacts between **ipfb** and the **phen** ligand.

Cocrystals of 1,2-**tfib**

Prepared cocrystals of the ditopic donor 1,2-**tfib** are interesting since 1,2-**tfib** crystallizes with 1 in 1:1 and 2:1 stoichiometric ratios. Like **ipfb** cocrystals, cocrystallization of 1,2-**tfib** and 1 in a 2:1 stoichiometric ratio resulted in the formation of discrete halogen bonded units. Each metal-organic molecule participates in halogen bonding, forming two I⋯Cl halogen bonds between chlorine atoms of 1 and 1,2-**tfib** (Fig. 3a). Discrete halogen bonded units are connected into layers *via* C–H⋯Cl contacts between molecules of 1 ($d(\text{C}4\cdots\text{Cl}1) = 3.493(5) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}7\cdots\text{Cl}1) = 3.845(4) \text{ \AA}$), which are further connected into a 3-D network by C–H⋯F contacts. Cocrystallization of 1,2-**tfib** and 1 in a 1:1 stoichiometric ra-

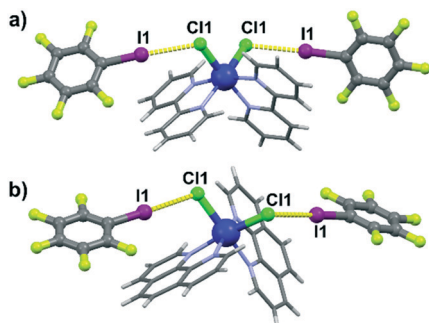


Fig. 2 Discrete halogen bonded units of a) (**ipfb**)₂(1) and b) (**ipfb**)₂(2).

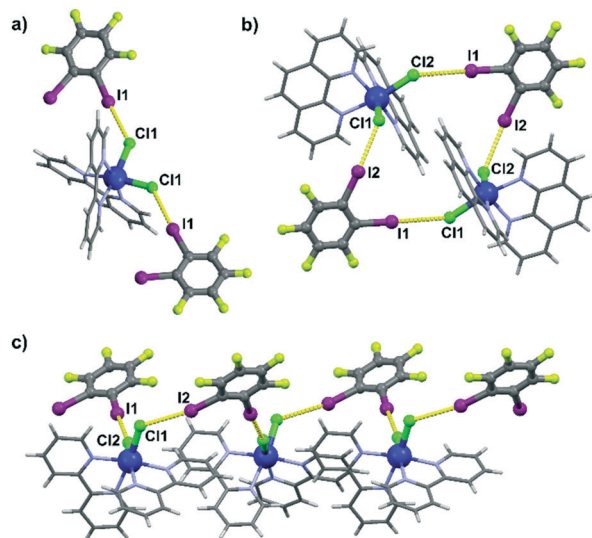


Fig. 3 Discrete halogen bonded units of a) (1,2-**tfib**)₂(1) and b) (1,2-**tfib**)₂(2), and c) halogen bonded chain in (1,2-**tfib**)(1).

tio resulted in the formation of halogen bonded chains. This time each 1,2-**tfib** molecule participates in halogen bonding, forming two I⋯Cl halogen bonds with two molecules of 1 (Fig. 3c). The chains are connected into layers by C–H⋯Cl contacts ($d(\text{C}19\cdots\text{Cl}1) = 3.669(7) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}13\cdots\text{Cl}2) = 3.646(5) \text{ \AA}$) and layers are further connected into a 3-D network by means of a network of C–H⋯F contacts.

In the structure of (1,2-**tfib**)(2), the 1,2-**tfib** molecule is also a ditopic halogen bond donor. Cocrystallisation with 2 resulted in the formation of discrete halogen bonded units exhibiting 1:1 stoichiometry, of two 1,2-**tfib** molecules and two molecules of 2 (Fig. 3b). Molecular complexes are connected into layers (parallel to the crystallographic 010 plane) by C–H⋯Cl contacts ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3.817(6) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}20\cdots\text{Cl}1) = 3.511(7) \text{ \AA}$). The layers are further connected into a 3-D network by means of C–H⋯F and C–H⋯C contacts.

Cocrystals of 1,4-**tfib**

With the most extensively used ditopic perfluorinated halogen bond donor,¹¹ 1,4-**tfib**, acceptors 1 and 2 yielded two cocrystals of different compositions and supramolecular architectures. In the previously reported structure of (1,4-**tfib**)₂(2) each metal-organic molecule is connected with 1,4-**tfib** by I⋯Cl halogen bonds, with 1,4-**tfib** acting as a ditopic halogen bond donor, forming halogen bonded chains (Fig. 4b).²⁵ In the structure of (1,4-**tfib**)(1), unexpectedly, 1,4-**tfib** acts as a monotopic donor. One iodine atom of each halogen bond donor molecule participates in I⋯Cl halogen bond formation with a molecule of 1, while the second iodine atom forms a type I interhalogen contact²⁹ with an iodine atom from a neighbouring 1,4-**tfib** molecule ($d(\text{I}1\cdots\text{I}1) = 3.8506(8) \text{ \AA}$). This results in a centrosymmetric four-component unit. Also, this cocrystal is unique among all

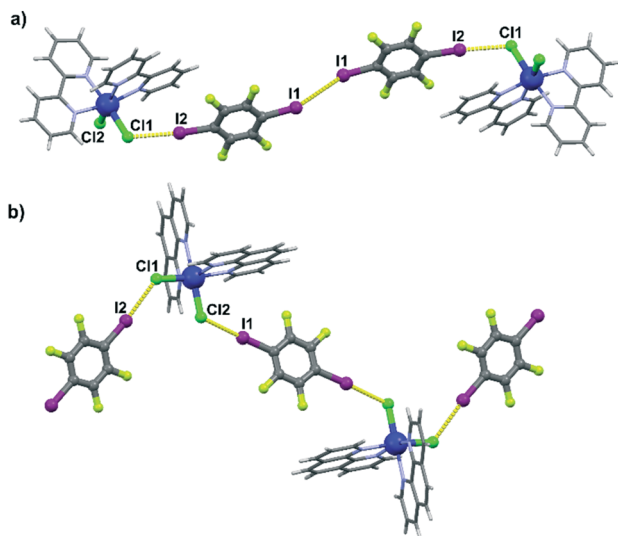


Fig. 4 Discrete molecular halogen bonded unit of a) (1,4-tfib)(1) and b) halogen bonded chain in (1,4-tfib)(2) (CCDC 1585631).²⁵

herein prepared cocrystals since the metal complex acts as a monotopic halogen bond acceptor (Fig. 4a). The molecular complexes are further connected into a 3-D network by C-H...F and C-H...Cl contacts ($d(\text{C}8\cdots\text{Cl}1) = 3.692(7) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}14\cdots\text{Cl}1) = 3.641(7) \text{ \AA}$).

Cocrystals of 1,3-tfib

Compared to 1,2-tfib, which is more commonly used and sterically hindered “bent” isomer of 1,4-tfib, the arrangement of donor atoms in 1,3-tfib is close to an angle of 120° , avoiding steric issues or secondary interactions upon cocrystal formation.³⁰ The two cocrystals, (1,3-tfib)₂(1) and (1,3-tfib)(2), exhibit very different structural motifs. However, in both, 1,3-tfib acts as a ditopic halogen bond donor. In the structure of (1,3-tfib)₂(1), each metal-organic molecule participates in halogen bonding, forming four I...Cl bonds between chlorine atoms of 1 (acting as a bifurcated halogen bond acceptor) and 1,3-tfib (Fig. 5a). This results in a 2-D halogen bonded network, parallel to the crystallographic 001 plane (Fig. 5b). The layers are connected into a 3-D network by C-H...F contacts. Similar to the previously described 1-D halogen bonded architectures with 1,2-tfib and 1,4-tfib, in the structure of (1,3-tfib)(2) each metal-organic molecule is connected with 1,3-tfib by I...Cl halogen bonds, forming halogen bonded chains (Fig. 5c). The chains are connected into layers (parallel to the crystallographic 100 plane) by C-H...C contacts ($d(\text{C}8\cdots\text{C}24) = 3.672(3) \text{ \AA}$) and C-H...Cl contacts ($d(\text{C}2\cdots\text{Cl}1) = 3.786(8) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}1) = 3.684(5) \text{ \AA}$). The layers are further connected into a 3-D network by means of C-H...F contacts.

Cocrystals of 1,3,5-tfib

Cocrystallisation of donor 1,3,5-tfib with 1 resulted in a cocrystal ethanol solvate exhibiting 1:1 stoichiometry of the halogen bond donor and acceptor. In the structure of (1,3,5-

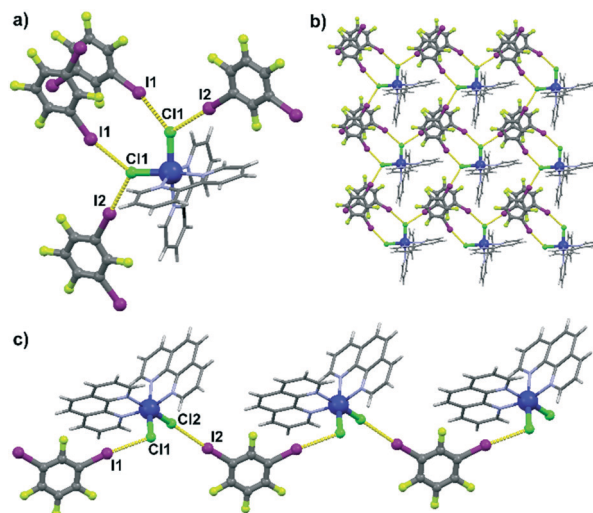


Fig. 5 Part of the crystal structure of (1,3-tfib)₂(1), showcasing a) supramolecular interactions of 1 with four 1,3-tfib molecules and b) 2-D halogen bonded network; c) halogen bonded chain in (1,3-tfib)(2).

tfib)(1)(EtOH) each metal-organic molecule is connected with 1,3,5-tfib by I...Cl halogen bonds, with 1,3,5-tfib acting as a ditopic halogen bond donor, forming halogen bonded chains (Fig. 6a). The chains are connected into double chains by C-H...Cl contacts ($d(\text{C}17\cdots\text{Cl}1) = 3.637(5) \text{ \AA}$ and $d(\text{C}9\cdots\text{Cl}2) = 3.679(9) \text{ \AA}$) which are further connected into layers (parallel to the crystallographic 001 plane) by means of C-H...F contacts. The layers are connected into a 3-D network by means of C-H...I contacts ($d(\text{C}14\cdots\text{I}2) = 3.766(6) \text{ \AA}$) and C-H...O hydrogen bonds including EtOH molecules. In the structure of (1,3,5-tfib)₃(2), each metal-organic molecule participates in

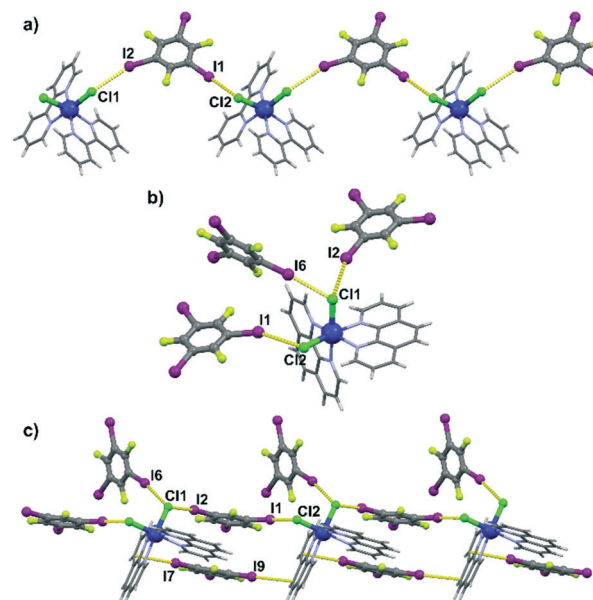


Fig. 6 a) Halogen bonded chain in (1,3,5-tfib)(1)(EtOH), EtOH molecules are omitted for clarity. Part of the crystal structure of (1,3,5-tfib)₃(2) showcasing b) supramolecular interactions of 2 with three 1,3,5-tfib molecules and c) halogen bonded chain.

halogen bonding, forming three $I\cdots Cl$ bonds between chlorine atoms of **2** and three crystallographically independent **1,3,5-tfib** molecules, in such a way that one chlorine atom of **2** is a monotopic and the other is a ditopic halogen bond acceptor (Fig. 6b). All three crystallographically independent **1,3,5-tfib** molecules exhibit different supramolecular bonding. The first **1,3,5-tfib** molecule participates in halogen bonding as a ditopic donor forming halogen bonded chains (Fig. 6c). In the second crystallographically independent **1,3,5-tfib** molecule one iodine atom participates in $I\cdots Cl$ halogen bonding with **2**, while the remaining two iodine atoms participate in type II halogen bonding ($d(I4\cdots I5) = 3.906(1)$ Å), between neighbouring and equivalent **1,3,5-tfib** molecules. The third crystallographically independent **1,3,5-tfib** molecule is not halogen bonded with the metal complex. Of three iodine atoms, one forms a type I interhalogen contact²⁹ with an iodine atom from a neighbouring **1,3,5-tfib** molecule ($d(I8\cdots I8) = 3.768(1)$ Å). Formed **1,3,5-tfib** dimers are connected with neighbouring molecules of **2** by $I\cdots C$ contacts ($d(C21\cdots I7) = 3.577(9)$ Å and $d(C18\cdots I9) = 3.461(8)$ Å). The combination of the mentioned interactions with $C-H\cdots I$ and $C-H\cdots F$ contacts gives rise to a 3-D network.

Cocrystals of ofib

Of the six halogen bond donors used in this work, **ofib** is an exception since it is aliphatic and structurally flexible. Furthermore, like **1,3-tfib**, it is a liquid at ambient conditions and as such was explored in several reports on halogen bonded materials stability.³¹ The two cocrystals, **(ofib)₂(1)** and **(ofib)(2)**, exhibit different structural motifs. In the structure of **(ofib)₂(1)**, each metal-organic molecule participates in halogen bonding, forming four $I\cdots Cl$ bonds between chlorine atoms of **1** (acting as a bifurcated halogen bond acceptor) and **ofib** (Fig. 7a) and this resulted in a 3-D halogen bonded network (Fig. 7b). The structure is further stabilized by means of $C-H\cdots F$ ($d(C13\cdots F7) = 3.339(6)$ Å), $C-H\cdots C$ ($d(C7\cdots Cl2) = 3.535(7)$ Å) and $C-H\cdots Cl$ ($d(C18\cdots Cl0) = 3.613(9)$ Å) contacts. Similar to all previously described 1-D halogen bonded architectures, in the structure of **(ofib)(2)** each metal-organic molecule is connected with **ofib** by $I\cdots Cl$ halogen bonds forming halogen bonded chains (Fig. 7c). The chains are connected into layers (parallel to the crystallographic 100 plane) by $C-H\cdots Cl$ contacts ($d(C2\cdots Cl1) = 3.831(6)$ Å). The layers are further connected into a 3-D network by means of $C-F\cdots C$ contacts.

Experimental

Synthesis

Halogen bond donors (**1,4-tfib**, **1,3-tfib**, **1,2-tfib**, **1,3,5-tfib**, **ipfb** and **ofib**) were purchased from Manchester Organics Company, while other used chemicals and solvents were purchased from Sigma-Aldrich Company and used as received. Pure $1\cdot 3H_2O$ was prepared by milling a mixture of 191.8 mg $CoCl_2\cdot 6H_2O$ and 251.8 mg **bpy** in a 15 mL stainless steel jar along with 90.0 μL of acetone, and two stainless steel balls 7

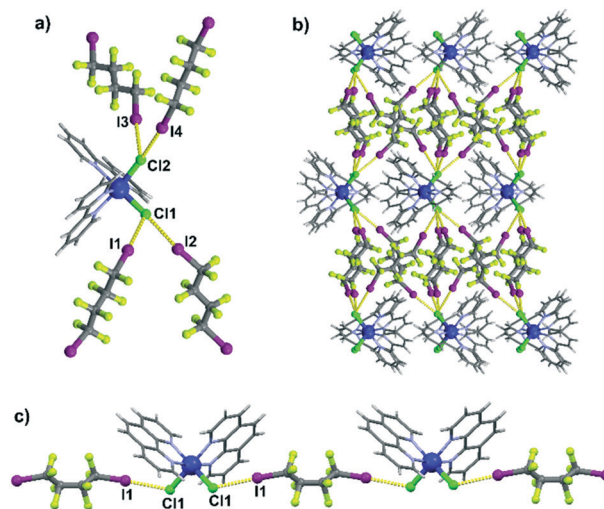


Fig. 7 Part of the crystal structure of **(ofib)₂(1)**, showcasing a) supramolecular interactions of **1** with four **ofib** molecules and b) 3-D halogen bonded network; c) halogen bonded chain in **(ofib)(2)**.

mm in diameter for 60 minutes in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz frequency. Pure **2** was prepared by partially dissolving a mixture of 1875.5 mg $CoCl_2\cdot 6H_2O$ and 3125.0 mg **phen** in 70.0 mL EtOH and reflux heating with stirring for 7 hours. The obtained red powder was filtered after one day. Both prepared $Co(II)$ complexes, $1\cdot 3H_2O$ and **2**, were clean as evidenced by PXRD and were in good agreement with those calculated from single crystal data of $1\cdot 3H_2O$ (**UNOJEN**)^{28a} and **2** (**MEQFOE01**)^{28b} respectively.

All mechanochemical experiments of preparing cocrystals were performed in a 5 mL stainless steel jar along with two stainless steel balls 5 mm in diameter in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz frequency.

(1,4-tfib)(1) was prepared by milling a mixture of 40.0 mg $1\cdot 3H_2O$ and 32.4 mg **1,4-tfib** along with 10.0 μL of ethanol for 10 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a mixture of $1\cdot 3H_2O$ (40.0 mg, 0.081 mmol) and **1,4-tfib** (32.4 mg, 0.081 mmol) in 4 mL of a hot mixture of ethanol and dichloromethane (volume ratio 1:1), and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(1,3-tfib)₂(1) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg $1\cdot 3H_2O$ and 51.0 μL **1,3-tfib** along with 20.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving $1\cdot 3H_2O$ (40.0 mg, 0.081 mmol) and **1,3-tfib** (13.0 μL, 0.086 mmol) in 2.0 mL of hot ethanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(1,2-tfib)(1) was prepared by milling a mixture of 40.0 mg $1\cdot 3H_2O$ and 32.4 mg **1,2-tfib** along with 20.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a mixture of $1\cdot 3H_2O$ (40.0 mg, 0.081 mmol) and **1,2-tfib** (32.4 mg, 0.081 mmol) in 2.5 mL of hot ethanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(1,2-tfib)₂(1) was prepared by milling a mixture of 40.0 mg $1\cdot 3H_2O$ and 64.8 mg **1,2-tfib** along with 30.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a

mixture of 1.3H₂O (40.0 mg, 0.081 mmol) and **1,2-tfib** (32.4 mg, 0.081 mmol) in 2.5 mL of hot ethanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(**ipfb**)₂(1) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg 1.3H₂O and 46.0 μL **ipfb** along with 30.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving 1.3H₂O (27.6 mg, 0.056 mmol) and **ipfb** (37.0 μL, 0.277 mmol) in 1.0 mL of ethanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for a day.

(**1,3,5-tfib**)₁(EtOH) was prepared by milling a mixture of 40.0 mg 1.3H₂O and 41.1 mg **1,3,5-tfib** along with 45.0 μL of ethanol for 10 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a mixture of 1.3H₂O (40.0 mg, 0.081 mmol) and **1,3,5-tfib** (123.3 mg, 0.242 mmol) in 3.0 mL of hot ethanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(**ofib**)₂(1) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg 1.3H₂O and 62.0 μL **ofib** along with 20.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving 1.3H₂O (40.0 mg, 0.081 mmol) and **ofib** (30.0 μL, 0.164 mmol) in 1.5 mL of a hot mixture of ethanol and methanol (volume ratio 2:1), and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

(**1,3-tfib**)₂(2) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg 2 and 27.5 μL **1,3-tfib** along with 30.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving 2 (40.0 mg, 0.082 mmol) and **1,3-tfib** (23.0 μL, 0.153 mmol) in 6.0 mL of a hot mixture of ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol in volume ratio 2:1, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for a few days.

(**1,2-tfib**)₂(2) was prepared by milling a mixture of 40.0 mg 2 and 32.8 mg **1,2-tfib** along with 40.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a mixture of 2 (40.0 mg, 0.082 mmol) and **1,2-tfib** (32.8 mg, 0.082 mmol) in 2.5 mL of a hot mixture of ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol (volume ratio 4:1), and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for a few days.

(**ipfb**)₂(2) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg 2 and 45.0 μL **ipfb** along with 30.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving 2 (40.0 mg, 0.082 mmol) and **ipfb** (50.5 μL, 0.379 mmol) in 3 mL of methanol, and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for a day.

(**1,3,5-tfib**)₃(2) was prepared by milling a mixture of 20.0 mg 2 and 62.4 mg **1,3,5-tfib** along with 40.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving a mixture of 2 (40.0 mg, 0.082 mmol) and **1,3,5-tfib** (77.5 mg, 0.152 mmol) in 7 mL of a hot mixture of ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol (volume ratio 6:1), and leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for a few days.

(**ofib**)₂(2) was prepared by milling a mixture of 80.0 mg 2 and 33.0 μL **ofib** along with 40.0 μL of ethanol for 30 minutes. Single crystals were obtained by dissolving 2 (40.0 mg, 0.082 mmol) and **ofib** (70.5 μL, 0.384 mmol) in 6 mL of a mixture of chloroform and methanol (volume ratio 5:1), and

leaving the solution to cool and evaporate at room temperature for 2 days.

X-ray diffraction measurements

Single crystal diffraction experiments were made on an Oxford Diffraction Xcalibur Kappa CCD X-ray diffractometer with graphite-monochromated MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation.³² Data sets were collected using the ω scan mode over the 2θ range up to 54°. The structures were solved and refined using SHELXT and SHELXL programs, respectively.³³ Structural refinement was performed on F^2 using all data. Hydrogen atoms were placed in calculated positions and treated as riding on their parent atoms [C–H = 0.93 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$; C–H = 0.97 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$]. All calculations were performed using the WinGX crystallographic suite of programs.³⁴ Data concerning the results of the crystallographic experiments are listed in Table S1 and S2.† Halogen bond geometries were calculated using Parst³⁵ and Platon.³⁶ Further details are available from the Cambridge Crystallographic Centre.¹¹ Molecular structures of compounds are presented by ORTEP-3 (ref. 37) and their packing diagrams were prepared using Mercury.³⁸

Powder X-ray Diffraction (PXRD) experiments on the samples were performed on a PHILIPS PW 1840 X-ray diffractometer with CuK_{α1} (1.54056 Å) radiation at 40 mA and 40 kV. The scattered intensities were measured with a scintillation counter. The angular range was from 3 to 40° (2θ) with a continuous step size of 0.02°, and measuring time of 0.5 s per step. Data collection and analysis were performed using the program package Philips X'Pert.³⁹

Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were performed on a Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e module. Samples were placed in sealed 40 μL aluminum pans with three pinholes and heated from 25 to 500 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ under nitrogen flow of 150 mL min⁻¹. Data collection and analysis were performed using the program package STARe Software v14.00.⁴⁰

Conclusions

Following our previous study where we described the halogen bonding proclivity of the chlorine atom coordinated to the Co(II) metal centre, in this work we have explored the ability of two octahedral CoCl₂L₂ complexes to act as halogen bond acceptors for cocrystal formation with six perfluorinated halogen bond donors. The herein prepared family of twelve halogen-bonded cocrystals demonstrates that neutral Co(II) complexes with coordinated chloride ions can indeed be used as reliable halogen bond acceptors in engineering multi-component metal–organic solids. We demonstrated that use of the M–Cl⋯I halogen bond motif enables rational and targeted synthesis of metal–organic supramolecular architectures and confirmed one of the general routes to metal–

organic halogen-bonded cocrystals. In most of the prepared cocrystals, the obtained supramolecular architectures are related to the topology and geometry of the halogen bond donor. The monotopic donor **ipfb** and ditopic donor **1,2-tfib** form discrete 2 : 1 or 1 : 1 halogen bonded complexes with both acceptors. The exception is **1,2-tfib** which, with **1**, acts as both a monotopic and ditopic donor thus forming two cocrystals, one with discrete units and another with halogen-bonded chains. Halogen bond motifs in cocrystals based on **1,4-tfib**, **1,3-tfib**, **1,3,5-tfib** and **ofib** exhibit a higher dimensionality, halogen bonded chains. The exceptions are two cocrystals of **1**, one with **1,3-tfib** forming a two-dimensional layered halogen-bonded structure, and with **ofib** forming a three-dimensional halogen-bonded structure. Although the geometry of both Co(II) complexes is very similar, only cocrystals with **ipfb** are of the same crystal packing. We are currently exploring the halogen bonding ability of other MCl₂L₂ building blocks including various bidentate ligands with Co(II), Ni(II) and Cu(II) metal centres.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This research was supported by the Croatian Science Foundation under the project IP-2014-09-7367. We are grateful to Prof. Tomislav Friščić and Vinko Nemeč for helpful suggestions.

Notes and references

- (a) G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati and K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711; (b) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2478.
- (a) A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo and G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2686; (b) C. B. Aakeroy, T. K. Wijethunga, J. Desper and M. Đaković, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 3853; (c) O. S. Bushuyev, D. Tan, C. J. Barrett and T. Friščić, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 73; (d) O. S. Bushuyev, A. Tomberg, J. R. Vinden, N. Moitessier, C. J. Barrett and T. Friščić, *Chem. Commun.*, 2016, 2103.
- (a) P. Politzer, J. S. Murray and T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748; (b) M. Saccone, G. Cavallo, P. Metrangolo, A. Pace, I. Pibiri, T. Pilati, G. Resnati and G. Terraneo, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 3102.
- (a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati and G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 386–395; (b) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 747; (c) V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč and D. Cinčić, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 5244; (d) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6623.
- (a) C. B. Aakeroy, T. K. Wijethunga, M. A. Haj, J. Desper and C. Moore, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 7218; (b) D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans and X. Duan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 12483; (c) C. Merckens, F. Pan and U. Englert, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8153; (d) A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters and F. Grapioni, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 5317.
- (a) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 1776; (b) D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3224; (c) M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 6381; (d) M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković and D. Cinčić, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 5576.
- (a) M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3547; (b) T. M. Beale, M. G. Chudzinski, M. G. Sarwar and M. S. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **42**, 1667.
- (a) J. Fanfrlík, F. X. Ruiz, A. Kadlčíková, J. Řezáč, A. Cousido-Siah, A. Mitschler, S. Haldar, M. Lepšík, M. H. Kolář, P. Majer, A. D. Podjarny and P. Hobza, *ACS Chem. Biol.*, 2016, **10**, 1637.
- (a) S. B. Hakkert and M. Erdélyi, *J. Phys. Org. Chem.*, 2015, **28**, 226; (b) C. Wang, D. Danovich, Y. Mo and S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 3726.
- (a) M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2009, **13**, 36; (b) R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen and K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 1617; (c) V. Nemeč and D. Cinčić, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 7425; (d) D. Cinčić, T. Friščić and W. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7524; (e) M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 1182.
- C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171.
- (a) R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo and G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 677.
- (a) B. Li, S.-Q. Zanga, L.-Y. Wang and T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 1.
- J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković and C. B. Aakeroy, *Crystals*, 2017, **7**, 226.
- (a) G. M. Espallargas, F. Zordan, L. A. Marin, H. Adams, K. Shankland, J. van de Streek and L. Brammer, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 7554; (b) M. Borovina, I. Kodrin and M. Đaković, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 539.
- (a) M. C. Etter and G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 10; (b) D. Braga, F. Grepioni and L. Maini, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6232; (c) T. Friščić and W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1621.
- (a) N. Schultheiss and A. Newman, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2950; (b) P. A. Wood, N. Feeder, M. Furlow, P. T. A. Galek, C. R. Groom and E. Pidcock, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 5839.
- (a) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, G. M. Espallargas, H. Adams and L. Brammer, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2339; (b) L. Brammer, G. M. Espallargas and S. Libri, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1712; (c) G. M. Espallargas, L. Brammer and P. Sherwood, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 435; (d) G. M.

- Espallargas, A. J. Florence, J. van de Streek and L. Brammer, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4400; (e) T. Imakubo, T. Shirahata, M. Kibune and H. Yoshino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4727; (f) F. F. Awwadi, R. D. Willet and B. Twamley, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 624.
- 19 M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold and J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 681.
- 20 (a) B. N. Ghosh, M. Lahtinen, E. Kalenius, P. Mal and K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 2527; (b) M. T. Johnson, Z. Džolić, M. Cetina, O. F. Wendt, L. Ohrstrom and K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 362; (c) Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, D. K. Rai and A. Singh, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 2258.
- 21 (a) D. Cinčić and T. Friščić, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 10169; (b) V. Nemeč, L. Fotović, T. Friščić and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 6169.
- 22 (a) C. Merckens, F. Pan and U. Englert, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8153; (b) M. C. Pfrunder, A. J. Brock, J. J. Brown, A. Grosjean, J. Ward, J. C. McMurtrie and J. K. Clegg, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3974.
- 23 P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo and G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 297.
- 24 G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić and W. Jones, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 7400.
- 25 K. Lisac and D. Cinčić, *Crystals*, 2017, **7**, 363.
- 26 (a) B. Ye, M. Tong and X. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 545; (b) W. W. Brandt, F. P. Dwyer and E. D. Gyrfas, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 959.
- 27 (a) 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 and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413–447; (b) T. Friščić and W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1621.
- 28 (a) K. Arun Kumar, M. Amuthaselvi and A. Dayalan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2011, **67**, m468; (b) L.-L. Li, D.-X. Liu and T.-F. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2007, **63**, m1880.
- 29 G. R. Desiraju and R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8725.
- 30 N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić and D. Cinčić, *New J. Chem.*, 2018, DOI: 10.1039/C8NJ01368C.
- 31 (a) C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Benton and J. Desper, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2425; (b) K. Lisac, V. Nemeč, F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, I. Huskić, A. J. Morris, T. Friščić and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 2387.
- 32 Oxford Diffraction (2003), *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*, Version 1.170., Oxford Diffraction Ltd, Wroclaw, Poland.
- 33 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 34 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- 35 M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659.
- 36 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- 37 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 38 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.*, 2008, **41**, 466.
- 39 *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*, Philips Analytical B. V., Netherlands, 2001; *Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e*, Philips Analytical B. V., Netherlands, 2001; *Philips X'Pert Plus 1.0*, Philips Analytical B. V., Netherlands, 1999.
- 40 *STARe Software V.14.00*, MettlerToledo GmbH, 2015.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Katarina Lisac
Datum i mjesto rođenja: 6. studeni 1990., Rijeka, Hrvatska
Adresa: Ulica Milana Pavelića 1a, Zagreb
E-mail: katarina.lisac@chem.pmf.hr
Strani jezici: engleski

OBRAZOVANJE

2016., upisan doktorski studij doktorski studij kemije– smjer: anorganska i strukturna kemija Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2015., mag. chem; Sveučilište u Zagrebu, PMF, Kemijski odsjek
2012., univ. bacc. chem; Sveučilište u Zagrebu, PMF, Kemijski odsjek

RADNO ISKUSTVO

studeni 2016.– danas, asistent-doktorand, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu

ak. g. 2015./2016. – naslovni asistent, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu

ISTRAŽIVAČKO ISKUSTVO

ožujak 2020.– danas; istraživač na projektu „*Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama*” (voditelj: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić; izvor financiranja: Hrvatska zaklada za znanost)

studeni 2016.– rujan 2019.; istraživač na projektu „*Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava*” (voditelj: doc. dr. sc. Dominik Cinčić; izvor financiranja: Hrvatska zaklada za znanost)

lipanj 2016. – listopad 2016., suradnik na stručnom projektu „*Pretraživanje kristalnih formi djelatnih tvari*“ (voditelj: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić), Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

srpanj 2014. – rujan 2014., ERASMUS stručna praksa, voditelji: prof. Kari Rissanen i Filip Topić, PhD, Kemijski odsjek, Sveučilište u Jyväskylä, Finska

NASTAVNE AKTIVNOSTI

listopad 2015.– veljača 2020., asistent na kolegiju Opća i anorganska kemija (praktikum)

neposredni voditelj tri završena diplomatska rada i dva koja su u izradi

GOSTOVANJE NA STRANIM USTANOVAMA

2018., gostovanje u grupi izv. prof. dr. sc. Tomislava Friščića, Kemijski odsjek Sveučilište McGill, Kanada (7/5-19/6/2018)

PUBLIKACIJE (citirane u bazi podataka Current Contents)

1. V. Nemeč, K. Lisac, M. Liović, I. Brekaló i D. Cinčić; Exploring the halogen-bonded cocrystallization potential of a metal-organic unit derived from copper(II) chloride and 4-aminoacetophenone, *Materials*, **13** (2020) 2385–395.
2. F. Topić, K. Lisac, M. Arhangelskis, K. Rissanen, D. Cinčić i T. Friščić; Cocrystal trimorphism as a consequence of the orthogonality of halogen- and hydrogen-bonds synthons, *ChemComm*, **55** (2019) 14066–14069.
3. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić i D. Cinčić; Halogen-bonded cocrystallization with phosphorus, arsenic and antimony acceptors, *Nat. Commun.*, **10** (2019) rad br. 61.
4. K. Lisac i D. Cinčić; Simple design for metal-based halogen-bonded cocrystals utilizing the M–Cl···I motif, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5955–5963.
5. K. Lisac, V. Nemeč, F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, I. Huskić, A. J. Morris, T. Friščić i D. Cinčić; Experimental and theoretical investigation of structures, stoichiometric diversity and bench stability of cocrystals with a volatile halogen bond donor, *Cryst. Growth Des.*, **18** (2018) 2387–2396.
6. K. Lisac i D. Cinčić; The influence of liquid on the outcome of halogen-bonded metal-organic materials synthesis by liquid assisted grinding, *Crystals*, **7** (2017) 363–374.
7. V. Nemeč, K. Lisac, V. Stilinović i D. Cinčić; Inorganic bromine in organic molecular crystals: Database survey and four case studies, *J. Mol. Struct.*, **1128** (2017) 400–409.

SUDJELOVANJE NA KONFERENCIJAMA

1. M. Arhangelskis, R. Tran, K. Lisac, F. Topić, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, Theoretical Studies of Halogen-Bonded Cocrystallization using Periodic DFT Calculations, 4th International symposium on halogen bonding, 2.–5.11.2020., Sveučilište Stellenbosch, Stellenbosch, Južna Afrika. (Online konferencija)
2. F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, K. Lisac, A. J. Morris, D. Cinčić, T. Friščić, Exploring the Stoichiometric Diversity and Mechanochemical Reactions of Halogen-Bonded Cocrystals, 4th International symposium on halogen bonding, 2.–5.11.2020., Sveučilište Stellenbosch, Stellenbosch, Južna Afrika. (Online konferencija)

3. K. Lisac, L. S. Germann, M. Etter, R. E. Dinnebier, T. Friščić, D. Cinčić, *In Situ* PXRD Monitoring the Mechanochemistry of Metal-Organic Halogen-Bonded Cocrystals, III. simpozij supramolekulske kemije, HAZU, 3.12. 2019., Zagreb, Hrvatska
4. V. Medvarić, K. Lisac, N. Cindro, D. Cinčić, Optimizacija reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze 1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena, 6. Simpozij studenata kemičara, 26.10. 2019., Zagreb, Hrvatska
5. K. Lisac, L. S. Germann, M. Etter, R. E. Dinnebier, T. Friščić, D. Cinčić, *In Situ* PXRD Monitoring the Mechanochemistry of Metal-Organic Halogen-Bonded Cocrystals, 32nd European Crystallographic Meeting, 18.–23. 8. 2019., Beč, Austrija
6. N. Baus, K. Lisac, D. Cinčić, Halogen bonded cocrystals of 4-benzoylpyridine with perhalogenated compounds, 2nd Solid-State Science & Research Meeting, 27.–29.6. 2019., Zagreb, Hrvatska
7. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, Phosphorus, arsenic and antimony acceptors in halogen-bonded cocrystals, 2nd Solid-State Science & Research Meeting, 27.–29.6. 2019., Zagreb, Hrvatska
8. K. Lisac, D. Cinčić, Halogenska veza u kokristalima koji sadrže CoCl_2L_2 metaloorganske jedinice, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 22.2.2019., Zagreb, Hrvatska
9. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, Halogen-bonding deeper into the periodic table: molecular cocrystals with phosphorus, arsenic and antimony acceptors, II. simpozij supramolekulske kemije, HAZU, 12.12. 2018., Zagreb, Hrvatska
10. V. Nemeč, K. Lisac, T. Friščić, D. Cinčić, Kooperativnost halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$) i kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ u kokristalima strukturno ekvivalentnih akceptora i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena, II. simpozij supramolekulske kemije, HAZU, 12.12. 2018., Zagreb, Hrvatska
11. S. Cepić, K. Lisac, D. Cinčić, Mehanokemijska sinteza u jednom koraku kokristala koordinacijskog spoja bakra(II) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena, 5. Simpozij studenata kemičara, 27.10. 2018., Zagreb, Hrvatska
12. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, Raznolikost motiva halogenske veze u kokristalima imina izvedenog iz *N*-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida, 5. Simpozij studenata kemičara, 27.10. 2018., Zagreb, Hrvatska
13. K. Lisac, D. Cinčić, Large family of halogen-bonded cocrystals involving CoCl_2L_2 building blocks, 31st European Crystallographic Meeting, 22.–27. 8. 2018., Oviedo, Španjolska
14. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, Halogen-bonded cocrystals of an imine derived from *N*-aminomorpholine and 4-nitrobenzaldehyde: a playground for

- halogen bonding, 26th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17.6.2018., Poreč, Hrvatska
15. S. Cepić, K. Lisac, D. Cinčić, One-pot mechanochemical synthesis of a metal-based halogen bonded cocrystal with the CuCl_2L_2 building block, 26th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17.6.2018., Poreč, Hrvatska
 16. K. Lisac, D. Cinčić, Halogen-Bonded Cocrystals of CoCl_2L_2 Complexes and 1,3-Diiodotetrafluorobenzene, Chemistry Conference for Young Scientists, 21.–23.2.2018., Blankenberge, Belgija
 17. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, Sinteza imina izvedenih iz *N*-aminomorfolina, XII. Susret mladih kemijskih inženjera, 22–23.2.2018., Zagreb, Hrvatska
 18. K. Lisac, D. Cinčić, Utjecaj kapljevine na ishod mehanokemijske sinteze metaloorganskih materijala povezanih halogenskim vezama, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, 9.2.2018., Zagreb, Hrvatska
 19. K. Lisac, D. Cinčić, The influence of liquid on the outcome of metal-organic cocrystal synthesis by liquid assisted grinding, Solid-State Science & Research Meeting, 28.–30.6. 2017., Zagreb, Hrvatska
 20. K. Lisac, D. Cinčić, Supramolecular architectures of halogen bonded cocrystals containing CoCl_2L_2 metal-organic units, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 19–22.4.2017., Poreč, Hrvatska
 21. K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, Halogen bonded cocrystals of acridine and phenazine with octafluoro-1,4-diiodobutane, 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, 22–24. 9. 2016., Bol, Hrvatska

SUDJELOVANJE NA RADIONICAMA I ŠKOLAMA

- 2020., COST Training School „*In situ monitoring of mechanochemical reactions using powder X-ray diffraction and Raman spectroscopy*“, Zagreb, Hrvatska
- 2019., 17th BCA/CCG Intensive Teaching School in X-Ray Structure Analysis, Durham, Ujedinjeno Kraljevstvo
- 2018., Advanced crystallography workshop „*Hot Topics in Contemporary Crystallography – HTCC3*“, Bol, Hrvatska
- 2014., *The 24th Jyväskylä Summer School*, Jyväskylä, Finska

SUDJELOVANJE U POPULARIZACIJI ZNANOSTI

- 2019., *Europska noć istraživača*
- 2019., *Čarolije u kemiji*, edukativna predstava Kemijskog odsjeka
- 2010., 2011., 2012., 2015., 2017., 2018., *Otvoreni dan Kemijskog odsjeka*
2010. – 2014. *Znanstvene Čarolije*, projekt popularizacije znanosti Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva

NAGRADE

2017., nagrada Hrvatske udruge kristalografa (HUK) za najbolje postersko rješenje iz područja strukturne kemije, strukturne biologije ili znanosti o materijalima na 25. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera

2011., Posebna Rektorova nagrada za projekt popularizacije znanosti „Znanstvene čarolije“