



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Lidija Posavec

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI NIKLA(II) S
IZOTIOCIJANATNIM LIGANDIMA KAO
AKCEPTORIMA HALOGENSKE VEZE U
VIŠEKOMPONENTNIM KRISTALIMA S
PERFLUORIRANIM JODBENZENIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Lidija Posavec

**NICKEL(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH
ISOTHIOCYANATE LIGANDS AS HALOGEN BOND
ACCEPTORS IN MULTICOMPONENT CRYSTALS
CONTAINING PERHALOGENATED IODOBENZENES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Full Professor

Zagreb, 2025.

Zahvale

Najprije veliko hvala mentoru, prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću, na prilici da radim na njegovom projektu, na svim korisnim savjetima i razgovorima tijekom izrade disertacije te na trudu oko čitanja i komentiranja rada, čak i tijekom godišnjeg odmora. Hvala na svom prenesenom znanju, podršci i razumijevanju.

Zatim hvala doc. dr. sc. Vinku Nemecu na pomoći i savjetima tijekom izrade disertacije, kao i na čitanju i komentiranju brojnih draftova kroz protekle godine. Veliko hvala na pomoći oko kristalografskih, anglističkih i gramatičkih pitanja te pomoći s instrumentima.

Hvala prof. dr. sc. Tomislavu Friščiću na gostoprimstvu i prenesenom znanju tijekom mojeg studijskog boravka na Sveučilištu u Birminghamu u Velikoj Britaniji. Veliko hvala dr. sc. Stefanu Canossi na rješavanju kristalne strukture kvaternog kokristala, dr. sc. Mihailsu Arhangelskisu na kvantno-kemijskim računima te dr. sc. Mirti Herak na provedenim magnetskim mjeranjima.

Veliko hvala cijeloj sadašnjoj i prošloj ekipi labosa 108 na dobroj atmosferi na poslu. Posebno hvala Nei na pomoći i društvu u labosu te na nezaboravnim školama i konferencijama. Veliko hvala i mojoj Lei na divnom prijateljstvu, zabavi i svim korisnim životnim savjetima. Hvala Nikoli na znanstvenim i neznastvenim razgovorima u megiću.

Hvala i ostaloj ekipi s PMF-a, posebno Filipiću i Matejici, na dobrom društvu i smijehu. Hvala ekipi s ručka što su svijetla točka svakog dana. Posebno hvala mojoj Mariji na podršci tijekom teških i frustrirajućih dana, hvala ti na svakom razgovoru i lijepoj poruci te tona slatkiša kojom si me hranila.

Hvala mojim curama Martini, Valentini, Leonardi, Ani, Gabici i Karli na prijateljstvu, smijehu i nezaboravnim trenucima.

Najviše hvala mojoj obitelji, bez čije ljubavi i podrške ništa od ovoga ne bi bilo moguće!

Ti si andeo iz moje mašte, najljepši cvijet iz moje bašte, ti si kraljica nebeskog raja, voljet ću te vječno do kraja života mog.

"There's nobody in the world that I love more than my sisters."

Nikolina i Elena ova disertacije je za vas!

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Halogenska veza	4
2.1.1. Definicija i priroda halogenske veze.....	4
2.1.2. Usporedba vodikove i halogenske veze.....	7
2.1.3. Halogenske veze u kristalima.....	9
2.1.4. Računalne metode u proučavanju halogenske veze	11
2.2. Kristalno inženjerstvo.....	14
2.2.1. Kokristali.....	14
2.2.2. Donori halogenske veze	16
2.2.3. Akceptori halogenske veze	19
2.2.4. Kokristali višeg reda	21
2.2.5. Kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama	25
2.2.6. Mehanokemijska sinteza kokristala.....	27
2.2.7. Rezonatno akustično miješanje	30
2.3. Metalorganski sustavi temeljeni na halogenskoj vezi	32
2.3.1. Koordinacijski spojevi kao akceptori halogenske veze	34
2.4. Koordinacijski spojevi nikla(II).....	41
2.4.1. Izotocijanatni koordinacijski spojevi nikla(II).....	42
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	47
3.1. Materijali	47
3.1.1. Koordinacijski spojevi.....	47
3.1.2. Donori halogenske veze	48
3.2. Priprava kokristala	49
3.3. Instrumentne metode.....	59
3.3.1. Termogravimetrijska analiza	59
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja u praškastom uzorku.....	59
3.3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu	59
3.3.4. Magnetska mjerenja	60
3.4. Kvantno-kemijski računi.....	60

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	62
4.1. Priprava koordinacijskih spojeva.....	62
4.2. Priprava kokristala	64
4.2.1. Kokristali koordinacijskih spojeva 1 i 2	65
4.2.2. Kokristali koordinacijskih spojeva 3, 4 i 5	69
4.2.3. Sinteza kokristala spoja 1 i ipfb metodom rezonantnog akustičnog miješanja.....	70
4.3. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spojeva 1 i 2	76
4.3.1. Supramolekulski motivi u kokristalima s 12tfib	79
4.3.2. Supramolekulski motivi u kokristalima s 13tfib	80
4.3.3. Supramolekulski motivi u kokristalima s 135tfib	81
4.3.4. Supramolekulski motivi u kokristalima s 14tfib	82
4.3.5. Supramolekulski motivi u kokristalima s ipfb	84
4.3.6. Kokristali višeg reda spoja 1	85
4.3.7. Kokristali višeg reda spoja 2	96
4.4. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spojeva 3 i 4	98
4.4.1. Supramolekulski motivi u kokristalima s metaloorgasnom jedinkom u obliku cis-izomera	100
4.4.2. Supramolekulski motivi u kokristalima spoja 4 u trans obliku	106
4.5. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spoja 5	109
4.6. Analiza topičnosti donora i akceptora u pripremljenim kokristalima	113
4.7. Termička stabilnost proučavanih spojeva	118
4.8. Magnetska svojstva proučavanih spojeva.....	120
§ 5. ZAKLJUČAK	129
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICÂ I SIMBOLA.....	131
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	132
§ 8. DODATAK	XIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

KOORDINACIJSKI SPOJEVI NIKLA(II) S IZOTIOCIJANATNIM LIGANDIMA KAO AKCEPTORIMA HALOGENSKE VEZE U VIŠEKOMPONENTNIM KRISTALIMA S PERFLUORIRANIM JODBENZENIMA

Lidija Posavec

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

U sklopu disertacije ispitana je mogućnost kokristalizacije izotiocijanatnih koordinacijskih spojeva nikla(II) s perfluoriranim jodbenzenima mehanokemijskom sintezom te je pripravljeno 35 novih kristalnih faza koje su okarakterizirane rentgenskom difrakcijom u praškastom uzorku. Kristalizacijom iz otopine pripravljeno je 40 jediničnih kristala kokristala kojima je rentgenskom strukturnom analizom određena molekulska i kristalna struktura. Utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna interakcija halogenska veza $I \cdots S$, te su potvrđena odlična akceptorska svojstva izotiocijanatnog sumpora. Ispitan je utjecaj prostornog razmještaja izotiocijanatne skupine metaloorganskih jedinki na akceptorska svojstva atoma sumpora i dimenzionalnost ostvarenih supramolekulskih motiva. Pripravljenim spojevima je termogravimetrijskom analizom ispitana termička stabilnost, dok su SQUID-VMS mjerenjima određena magnetska svojstva. Uz to, po prvi puta su sintetizirani metaloorganski kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama za koje su kvantno-kemijskim izračunima određene energije nastajanja i energije halogenskih veza.

(139+CVI stranice, 217 slika, 54 tablice, 179 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/ kokristali/ kristalno inženjerstvo/ koordinacijski spojevi/ mehanokemijska sinteza/

Mentor: prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Rad prihvaćen: 8. listopada 2025.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb
2. dr. sc. Krunoslav Užarević, zn. savj., IRB, Zagreb
3. dr. sc. Krešimir Molčanov, zn. savj., IRB, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

NICKEL(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH ISOTHIOCYANATE LIGANDS AS HALOGEN BOND ACCEPTORS IN MULTICOMPONENT CRYSTALS CONTAINING PERHALOGENATED IODOBENZENES

Lidija Posavec

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 nickel(II) isothiocyanate coordination compounds with perfluorinated iodobenzenes was investigated by mechanochemical synthesis. 35 new crystal phases were prepared and characterised by powder X-ray diffraction. Solution-based crystallisation yielded 40 single crystals. X-ray structural analysis has shown that the I...S halogen bond is the dominant intermolecular interaction in the obtained cocrystals, confirming the excellent acceptor properties of the isothiocyanate sulfur atom. The influence of the spatial arrangement of the isothiocyanate group within the coordination compounds on the acceptor properties of the sulfur atom and on the dimensionality of the resulting supramolecular motifs was also examined. Thermal stabilities of the prepared compounds were evaluated by thermogravimetric analysis, while their magnetic properties were determined using SQUID-VSM measurements. Furthermore, higher-order halogen-bonded metal-organic cocrystals were synthesised for the first time, and their energetics were evaluated using quantum chemical calculations.

(139+CVI pages, 217 figures, 54 tables, 179 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: halogen bond/ cocrystals/ crystal engineering/ coordination compounds/ mechanochemistry/

Supervisor: Dr. Dominik Cinčić, Full Professor

Thesis accepted: 8th October 2025

Reviewers:

Dr. Mirta Rubčić, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb

Dr. Krunoslav Užarević, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institut, Zagreb

Dr. Krešimir Molčanov, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institut, Zagreb

§ 1. UVOD

Istraživanje povezivanja molekula halogenskom vezom je jedno od najdinamičnijih područja u kristalnom inženjerstvu i supramolekularnoj kemiji posljednjih dvadesetak godina.¹ Iako su prvi sustavi s halogenskom vezom izučavani još u 19. stoljeću, tek krajem dvadesetog stoljeća u istraživanjima predvođenima P. Metrangolom i G. Resnatiem dolazi do pravog procvata područja.^{2,3} Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule, a može se objasniti s prisutnošću područja pozitivnog elektrostatskog potencijala, takozvane σ -šupljine, u dijelu halogenog atoma suprotno od kovalentne veze. Ova je interakcija vrlo usmjerena, pošto se σ -šupljina nalazi lokalizirana u uskom području halogenog atoma.⁴ Primarno je elektrostatska interakcija, međutim jakosti halogenske veze značajno doprinosi i prijenos naboja te disperzijske sile.⁵ Energije halogenskih veza usporedive su s energijama vodikovih veza, a najviše ovise o veličini σ -šupljine, koja ovisi o veličini, odnosno polarizabilnosti halogenog atoma, te tako pada u nizu: $I > Br > Cl \gg F$.⁶ Jakost halogenske veze može se ugađati i promjenom svojstava funkcijske skupine na koju je halogeni atom kovalentno vezan. Elektron-odvlačeće funkcijske skupine (poput atoma fluora) polariziraju halogeni atom, čime povećavaju područje pozitivnog elektrostatskog potencijala, te posljedično povećavaju i jakost halogenske veze.⁷ Zbog značajki kao što su usmjerenost, lako ugađanje jakosti interakcije, i hidrofobnost, halogenska veza pruža niz zanimljivih mogućnosti za kristalno inženjerstvo. Predvidivost ove međumolekulske interakcije u kontekstu supramolekulske organizacije, uz primjenu precizno definiranih strategija, omogućava ciljanu sintezu kristalnih materijala.⁸

U posljednjih nekoliko godina, s boljim razumijevanjem prirode i svojstava interakcije, halogenska veza postala je jedan od standardnih "alata" za dizajn višekomponentnih supramolekulskih sustava.⁹ Ključni motiv za proučavanje višekomponentnih krutina leži u mogućnosti razvoja novih kristalnih materijala s ciljanim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Inicijalno su istraživanja halogenske veze bila usmjerena isključivo na višekomponentne organske sustave, uz primjenu racionalnog dizajna temeljenog na konceptu supramolekulskog sintona.¹⁰ Većina dosadašnjih studija fokusirala se na kokristale sastavljene od dviju komponenti povezanih halogenskom vezom, dok su sustavi koji uključuju tri ili više koformera znatno manje istraženi.¹¹ Sintaza kokristala višeg reda vrlo je izazovna, budući da zahtijeva

upotrebu precizno definiranih strategija koje će omogućiti ugradnju više različitih molekulskih vrsta u kristal.¹² Posljednjih desetak godina istraživanja halogenske veze šire se s organskih sustava, među ostalim, i na metaloorganske materijale povezane halogenskim vezama. Sinteza i analiza višekomponentnih metaloorganskih kokristala atraktivno je područje istraživanja pošto se uvođenjem metalnog centra u kristal mogu uvesti dodatna svojstva poput magnetskih, električnih i optičkih svojstava.^{13,14} Koordinacijski spojevi posebno su značajni u vidu dizajna višekomponentnih sustava, jer mogu pružiti širok raspon različitih molekulskih geometrija koje se rijetko pojavljuju kod jednostavnih organskih molekula te se mogu vrlo lako modificirati izmjenom metalnog centra ili liganada vezanih na metalni centar, čime se omogućuju specifične interakcije između koordinacijskog spoja i njegove okoline. Prema dostupnim literaturnim podacima dizajn većine metaloorganskih kokristala povezanih halogenskim vezama temelji se na strategijama koje uključuju neutralne koordinacijske spojeve kao akceptore halogenske veze i neutralne organske molekule kao donore. Akceptorska mjesta se na koordinacijske spojeve uvode kroz halogenidne, pseudohalogenidne ili okso ligande, dodatkom akceptorskih funkcijskih skupina ili na periferiju kelatirajućih liganada ili vezanjem labilnih liganada.¹⁵ Metaloorganski kokristali u kojima građevne jedinice čine neutralni koordinacijski spojevi s akceptorskim atomima pseudohalogenida izravno vezanima na metalni centar predstavljaju vrlo slabo istraženo područje kristalnog inženjerstva, dok metaloorganski kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama nisu literaturno poznati.

Hipoteza ovog istraživanja je da se temeljem halogenske veze Ni–NCS⋯I mogu pripremiti supramolekulske arhitekture u kokristalima koji sadrže izotiocijanatanne koordinacijske spojeve kao akceptore i perhalogenirane benzene kao donore halogenske veze. Za istraživanje kokristalizacije odabrano je pet koordinacijskih spojeva nikla(II) različitih geometrija: tetra(piridin)diizotiocijanatonikal(II), tetra(4-metilpiridin)diizotiocijanatonikal(II), bis(2,2'-bipiridin)diizotiocijanatonikal(II), bis(2-benzoilpiridin)diizotiocijanatonikal(II) i (2-aminoetilpirolidin)diizotiocijanatonikal(II) te pet donora halogenske veze: 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen, 1,4-dijodtetrafluorbenzen i jodpentafluorbenzen. Pokusi kokristalizacije provedeni su primjenom mehanokemijske sinteze, polazeći od reakcijske smjese sastavljene od koordinacijskog spoja u kombinaciji s odgovarajućim donatorom halogenske veze. Paralelno su korištene i metode kristalizacije iz otopine s ciljem dobivanja jediničnih kristala novih spojeva. Dobiveni produkti okarakterizirani su primjenom rentgenske difrakcije na jediničnim kristalima, SQUID-VMS

mjerenjima i termogravimetrijskom analizom, dok su energije halogenskih veza u kokristalima višeg reda određene kvantno-kemijskim izračunima.

Ciljevi istraživanja bili su:

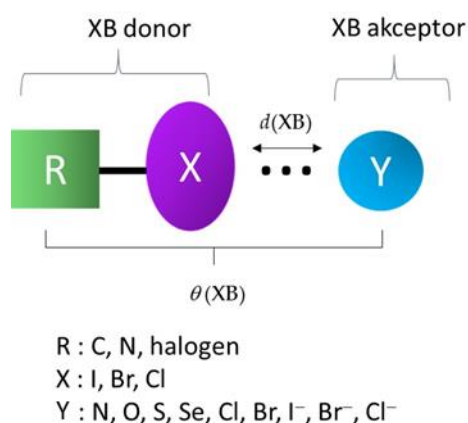
- i) pripremiti metaloorganske kokristale koji se temelje na halogenskim vezama,
- ii) izučiti strukturu, magnetska i termička svojstva kokristala,
- iii) analizirati geometrijske parametre halogenskih veza i ostalih međumolekulskih interakcija u metaloorganskim kokristalima
- iv) utvrditi utjecaj vrste metaloorganske jedinice i vrste donora halogenske veze na supramolekulsku arhitekturu kokristala
- v) ispitati mogućnost ciljane pripreme metaloorganskih kokristala višeg reda.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Halogenska veza

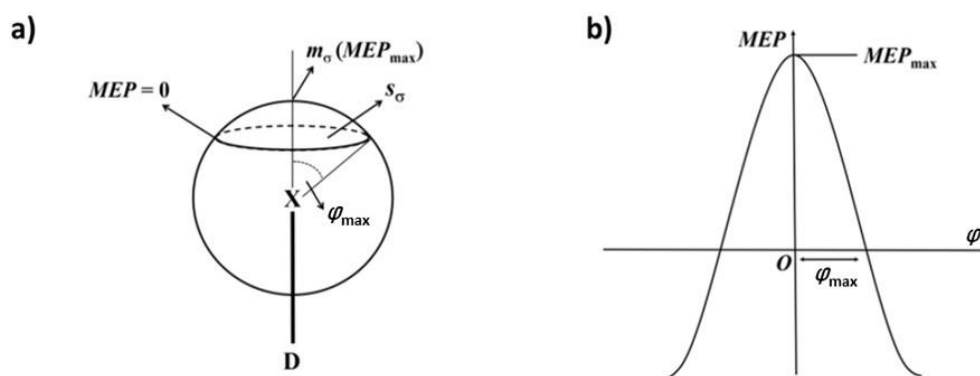
2.1.1. Definicija i priroda halogenske veze

Halogene atome se tradicionalno prikazuje sferama bogatim elektronskom gustoćom, što je pojednostavljeni opis ponašanja kovalentno vezanih halogena kao akceptora vodikovih veza ili njihove interakcije s metalnim kationima.^{18,19} Međutim, elektronska gustoća oko halogena nije jednoliko raspoređena, već je anizotropna, zbog čega oko atoma halogena postoje dva područja elektronske gustoće. Područje koje je izravno uključeno u halogensku vezu jest elektropozitivno područje u dijelu valentne sfere halogenog atoma suprotno od kovalentne veze R–X. Ovo područje pozitivnog elektrostatskog potencijala naziva se σ -šupljinom, jer predstavlja lokalizirani manjak elektronskog naboja nasuprot σ -vezi.⁶ Halogenska veza je, dakle, privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela halogenog atoma i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule i može se pojednostavljeno prikazati shemom na slici 1, gdje je X pozitivno polarizirani atom halogena (donor halogenske veze, Lewisova kiselina), a Y donor elektronske gustoće (akceptor halogenske veze, Lewisova baza). Halogeni atom X najčešće je vezan na atom ugljika, dušika ili drugi atom halogena.¹⁶



Slika 1. Shematski prikaz nastajanja halogenske veze (XB)

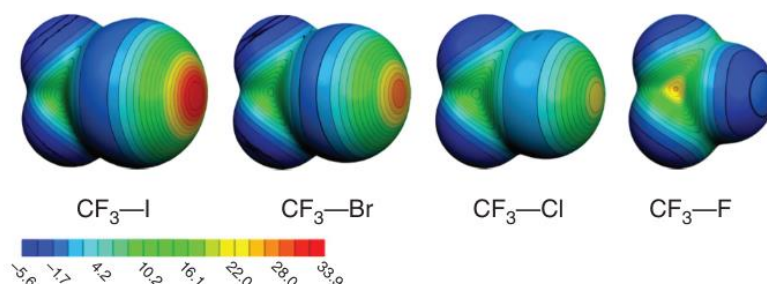
Prema P. Hobzi, σ -šupljina se može opisati s nekoliko karakterističnih parametara, a to su: maksimalni molekulski elektrostatski potencijal σ -šupljine (MEP_{max}), koji se još naziva magnituda σ -šupljine (m_σ), te veličina σ -šupljine (s_σ), koja predstavlja površinu sferne kalote na halogenom atomu gdje MEP poprima pozitivne vrijednosti (slika 2a).²⁰ Vjerojatnost odstupanja halogenske veze od linearne geometrije raste s povećanjem veličine σ -šupljine, odnosno što veći dio donorskog atoma sadrži pozitivne vrijednosti MEP-a. U takvim slučajevima, vrijednosti MEP-a se sporije mijenjaju pri odstupanju od idealnog linearnog kuta $180^\circ - \varphi$ (blaži nagib krivulje). S druge strane, manja σ -šupljina s većom magnitudom rezultira gotovo linearnom halogenskom vezom (brža promjena vrijednosti MEP-a s kutom $180^\circ - \varphi$, slika 2b).



Slika 2. a) Definicija parametara za opisivanje σ -šupljine; b) ovisnost vrijednosti molekulskog elektrostatskog potencijala (MEP) o odklonu od linearnog kuta D–X···A, gdje je kut φ_{max} kut između produžetka veze D–X i točke na sferi gdje je MEP = 0

Drugo područje oko atoma halogena je tzv. elektronegativni pojas, koji nastaje ortogonalno na kovalentnu vezu u koju je uključen atom halogena. Na taj način se na površini halogena stvara svojevrsni elektrostatski gradijent – od elektropozitivnog dijela na „vrhu” do elektronegativnog dijela na pojasu atoma. Na slici 3 prikazan je elektrostatski potencijal (ESP) mapiran na na izoplohi elektronske gustoće molekula perhalogeniranih metana, gdje se vidi da je σ -šupljina najizraženija u molekuli CF₃I koja je ovom slučaju prikazana kao područje crvene boje s pozitivnom vrijednošću ESP-a.²¹ Područja koja odgovaraju σ -šupljini mogu se kvantificirati i usporediti s drugim donorima tako da se izračuna maksimalna vrijednost ESP ($V_{s,max}$) na atomu halogena. Porastom polarizabilnosti i smanjenjem elektronegativnosti atoma halogena raste pozitivni elektrostatski potencijal u području σ -šupljine što se očituje u rastu donorske

spособnosti niz skupinu ($F < Cl < Br < I$). Posljedično, moguće je ugađanje jakosti halogenske veze odabirom halogenog atoma molekule donora.



Slika 3. Elektrostatski potencijal mapiran na izoplohi elektronske gustoće molekula perhalogeniranih metana konturne razine 0,001 a.u. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala (σ -šupljina) dok su vrijednost na skali izražene u kcal/mol²¹

Jakost halogenske veze utječe na njene geometrijske parametre (duljinu i kut) te u pravilu što je potencijal σ -šupljine pozitivniji to je energija halogenske veze veća, te je ona kraća i linearnija. Osim navedenoga, jakost donora halogenske veze ovisi i o prisustvu elektron-odvlačećih skupina kemijske vrste na koju je vezan.²² Tako se na jakost donora halogenske veze može utjecati na nekoliko načina²:

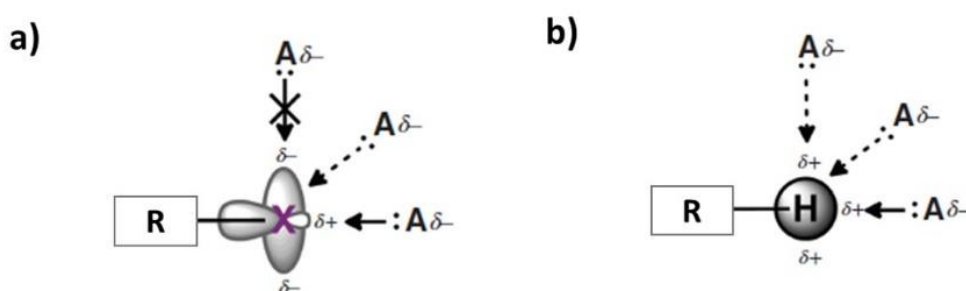
- Promjenom hibridizacije atoma na koji je halogen vezan. Primjerice, kod ugljika, veći udio s-karaktera povećava sposobnost odvlačenja elektrona, što rezultira pozitivnijem elektrostatskim potencijalom na vezanom atomu halogena ($C(sp) > C(sp^2) > C(sp^3)$).
- Promjenom atoma na koji je halogen vezan. Uvođenjem elektronegativnijeg atoma može se povećati σ -šupljina (npr. $N-I > C-I$).
- Povećanjem elektron-odvlačećih karakteristika funkcijskih skupina vezanih na molekulu donora. Uvođenje skupina koje imaju vrlo dobru sposobnost odvlačenja elektrona dovest će do nastajanja veće σ -šupljine, što u većini slučajeva znači jaču međumolekulsku interakciju. Nasuprot tome, elektron donorske skupine često će oslabiti halogensku vezu.

Valja još istaknuti da na jakost donora može utjecati i interakcija halogenog atoma s donorem vodikove veze. Ostvarivanjem vodikove veze s elektronegativnim pojasom halogena može doći do njegove dodatne polarizacije, što rezultira jačom halogenskom vezom. Ovakva vrsta

interakcija naziva se vodikovom vezom potpomognuta halogenska veza (eng. *hydrogen bond-enhanced halogen bond*).²³

2.1.2. Usporedba vodikove i halogenske veze

Halogenske veze su po svojoj duljini i usmjerenosti vrlo slične vodikovim vezama, no u određenim aspektima su značajno različite. Na slici 4 shematski je prikazana mogućnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija s halogenim, odnosno s vodikovim atomom. Vidljivo je da se oko atoma halogena nalaze dva prostorno različita područja elektronske gustoće, što omogućuje specifičan način vezanja. Jakost interakcije halogenske veze može se ugađati izmjenom jednog jedinog (halogenog) atoma, dok se za izmjenu jakosti vodikove veze treba uvesti velike izmjene u ostatku molekule donora (i/ili akceptora) veze.¹

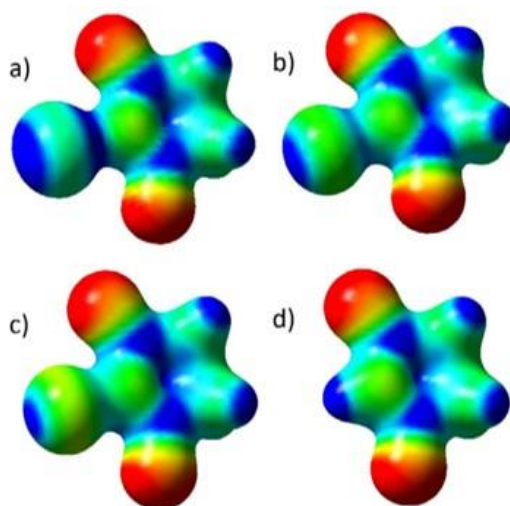


Slika 4. Shematski prikaz međumolekulskih interakcija halogenog atoma, odnosno vodikovog atoma s Lewisovom bazom (A): a) halogenska veza, b) vodikova veza. Strelice s punom crtom označavaju jaku privlačnu interakciju, strelice s iscrtkanom linijom slabiju privlačnu interakciju, dok prekrižene strelice označavaju odbojne interakcije

Značajne razlike ove dvije međumolekulske interakcije su:

- Halogeni atomi su relativno veliki, što dovodi do duljih R–X veza u usporedbi s odgovarajućim R–H vezama (za atome F, Cl, Br, I i H van der Waalsovi radijusi iznose: 1,46, 1,82, 1,86, 2,04 i 1,20 Å). Razlika u radijusima atoma izavno utječe i na duljine vodikovih, odnosno halogenskih veza.²⁴
- Za razliku od halogenih atoma, vodik ne posjeduje prsten negativnog elektrostatskog potencijala te ne može biti akceptor vodikove ili halogenske veze. To je objašnjeno u radu V. Stilinovića i suradnika gdje je eksperimentalno i teorijski ispitana jakost halogenskih i vodikovih veza u kokristalima sukcinimida i njegovih N-halogeniranih derivata s derivatima piridina. Na slici 5 prikazan je raspored pozitivnog elektrostatskog potencijala na atomu vodika i na halogenim atomima. U radu je utvrđena je hijerarhija međumolekulskih interakcija, pri

čemu su u ispitivanom sustavu najjače halogenske veze s jodom, slijede ih vodikove veze, zatim halogenske veze s bromom, dok su halogenske veze s klorom najslabije međumolekulske interakcije.²⁵



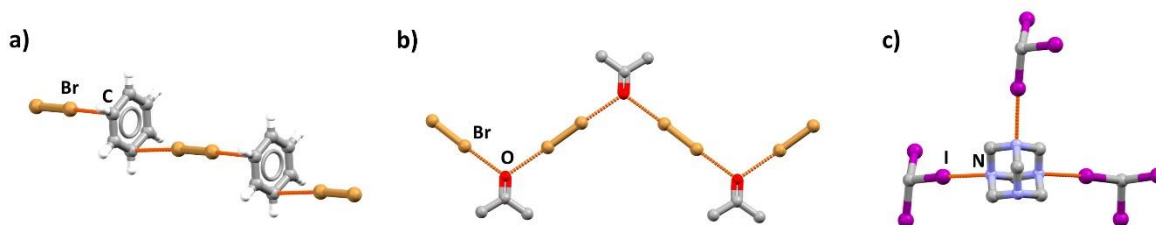
Slika 5. Elektrostatski potencijal mapiran na izoplohi elektronske gustoće molekula: a) *N*-jodsukcinimid, b) *N*-bromsukcinimid, c) *N*-klorosukcinimid, d) sukcinimid, konturne razine 0,038 a.u.²⁵

- Atomi halogena hidrofobniji su od atoma vodika i ostalih heteroatoma koji su obično vezani za njih. Hidrofobnost halogena dobro je poznat fenomen koji se često koristi u razvoju lijekova, gdje uvođenje halogena u molekule farmaceutski aktivnih tvari često rezultira boljom sposobnošću prolaska kroz lipidne dvosloje.²⁶
- Atomi halogena polarizabilniji su od vodikovih atoma, što donore halogenske veze s većim radijusima čini komplementarnijim mekim Lewisovim bazama (prema HSAB teoriji, eng. Hard and Soft Acid-Base Theory).²⁷
- Vodikove veze se po jačini mogu podijeliti na slabe ($\Delta H \sim 10\text{--}50$ kJ / mol), jake ($\Delta H \sim 50\text{--}100$ kJ / mol) i vrlo jake ($\Delta H > 100$ kJ / mol).²⁸ Slabe vodikove veze često odstupaju od linearnosti. Halogenske veze također pokazuju širok raspon jakosti – od vrlo slabih (~ 10 kJ/mol, npr. interakcija između atoma dušika i klora) do izrazito jakih (> 150 kJ/mol, npr. u aduktu $\text{I}_2 \cdots \text{I}^-$) – što ih po energiji čini usporedivima s vodikovim vezama.¹ Ono što ih razlikuje jest njihova geometrija: halogenske veze u pravilu su snažno usmjerene, a kut međumolekulske interakcije $\text{R-X} \cdots \text{Y}$ u idealnim slučajevima teži vrijednosti bliskoj 180° . Takva linearna geometrija

najčešće se ostvaruje kod joda, dok kod broma kutovi pokazuju širi raspon (od približno 180° do oko 100°), a kod klora su odstupanja još izraženija.²

2.1.3. Halogenske veze u kristalima

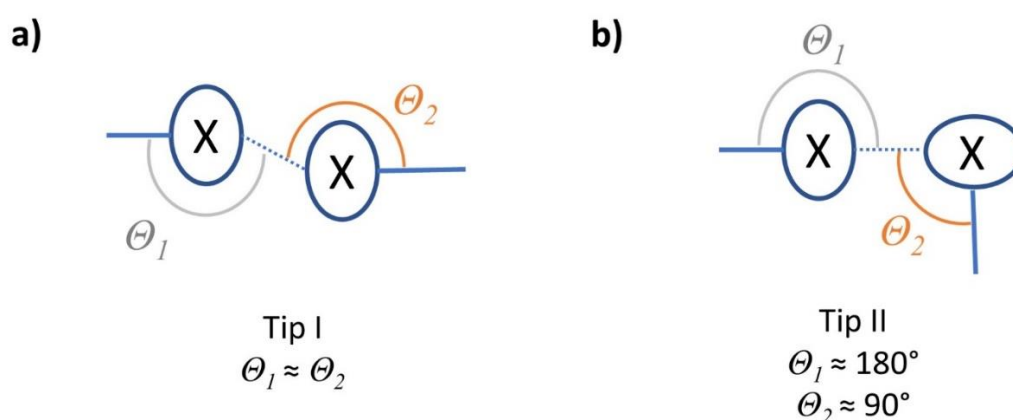
Prva kristalografska istraživanja koja su otkrila ključna strukturna obilježja halogenske veze proveo je O. Hassel u pedesetim godinama prošlog stoljeća. Neke od najranije zabilježenih kristalnih struktura sadržavale su adukte različitih organskih molekula s bromom, klorom, jodoformom itd.²⁹⁻³¹ Primjeri navedenih kristalnih struktura prikazani su na slici 6. Analizom strukturnih parametara, Hassel je odredio ključne karakteristike halogenske veze, uključujući njezinu izraženu usmjerenost te prisutnost međumolekulskih kontakata kraćih od zbroja van der Waalsovih radijusa.



Slika 6. Motivi povezivanja u kristalnim strukturama kokristala koje je okarakterizirao O. Hassel: a) refkod BENZBR³⁰, b) refkod ACETBR³¹ c) refkod HEXAIF10³¹

H. A. Bent je 1968. godine napravio pregled i detaljnu analizu ranih kristalografskih studija, u kojima je iznio i važne karakteristike vezane za halogensku vezu.³² U svojem preglednom radu utvrdio je hijerarhiju donora halogenskih veza koje je povezao s kontaktnim udaljenostima u kokristalima sa selenijevim spojevima. P. Murray-Rust i W. D. S. Motherwell su 1979. godine napravili prvu evaluaciju onoga što danas prepoznajemo kao halogensku vezu, kada su analizirali geometrije interakcije $C-I\cdots O$ u kristalnim strukturama pohranjenim u bazi Cambridge Structural Database (CSD).^{33,34} Primijetili su anizotropnu raspodjelu kontaktnih udaljenosti kao funkciju kuta $C-I\cdots O$, pri čemu su kraći kontakti (i manja varijabilnost) zabilježeni kod gotovo linearnih kontakata (kut $C-I\cdots O \approx 180^\circ$). Sličan trend, iako manje izražen, utvrdili su i kod spojeva s bromom i klorom, što danas pripisujemo njihovom slabijem donorskom potencijalu. Slično istraživanje ponovljeno je sedam godina kasnije, kada je broj struktura u bazi porastao na 40 000. Tada su N. Ramasubbu, R. Parthasarathy i P. Murray-Rust analizirali halogenirane ugljikovodike ($C-X$, gdje je $X = Cl, Br, I$) i njihove kontakte s

metalima, Lewisovim bazama i drugim halogenim atomima.³⁵ Analizom geometrijskih parametara međumolekulskih kontakata utvrdili su da atom halogena može u kontaktima s metalima sudjelovati kao nukleofil, a u kontaktima s Lewisovim bazama kao elektrofil. Dodatnim proučavanjem halogen-halogen kontakata, G. Desiraju i R. Parthasarathy uspostavili su klasifikacijski sustav za interakcije između halogenih atoma koji se koristi i danas.³⁶ Postoje dvije vrste kontakata između dva halogena, tip I i tip II, a razlikuju se prema anizotropnoj raspodjeli elektrona i polarizabilnosti halogena, kao i prema specifičnim geometrijskim uvjetima (slika 7).



Slika 7. Međuhalogeni kontakti i geometrijske karakteristike za međumolekulske kontakte: a) tipa I (nije halogenska veza), b) tipa II (halogenska veza)

Interakcija tipa II je halogenska veza – elektropozitivni dio jednog halogena stupa u interakciju s nukleofilnim mjestom drugoga. Kasnijim istraživanjima G. R. Desiraju je pokazao da su ove interakcije osobito česte kod polarizabilnijih, težih halogena, pri čemu slijed učestalosti odgovara redoslijedu $I > Br > Cl > F$.^{37,38} Kontakti tipa I smatraju se međumolekulskim kontaktima koji proizlaze iz gustog pakiranja molekula. Iako nisu halogenske veze, kontakti tipa I također se često koriste pri dizajnu kristalnih struktura. Halogenske veze u kristalima obično se kvantitativno opisuju pomoću kontaktne udaljenosti $X \cdots Y$ i kuta $R-X \cdots Y$. Osim toga, često se uz opis halogenskih veza u kristalnim strukturama navodi i postotak relativnog skraćanja veze ($R.S.$) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi. Relativno skraćenje veze računa se prema sljedećoj jednadžbi:

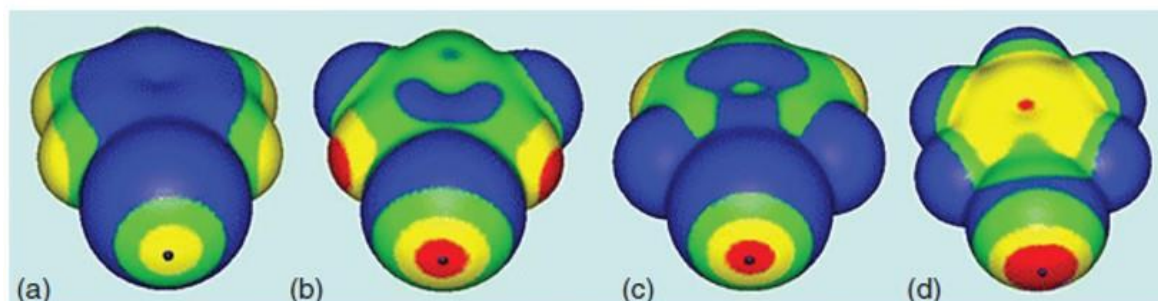
$$R.S. (X \cdots Y) = 1 - \frac{d(X \cdots Y)}{r_{vdW}(X) + r_{vdW}(Y)} \quad (1)$$

Prilikom navođenja vrijednosti van der Waalsovih radijusa bitno je koristiti podatke iz ujednačenih izvora (vrijednosti korištene u izradi ove doktorske disertacije su radijusi prema A. Bondiju).³⁹ Vrijednost relativnog skraćenja omogućuje međusobnu usporedbu međumolekulskih interakcija, a posebice halogenskih veza zato što, za razliku od udaljenosti atoma u interakciji (izrazito ovisne o veličini samog halogenog atoma), veće vrijednosti relativnog skraćenja veza ukazuju na jače halogenske veze i obrnuto. Međutim, bitno je napomenuti da vrijednost relativnog skraćenja veze daje samo djelomičnu kvantifikaciju jakosti halogenskih veza i ne može se uzeti kao jedini kriterij za procjenu jakosti interakcije. Za detaljniji opis halogenskih veza u čvrstom stanju često se koriste računalne metode.

2.1.4. Računalne metode u proučavanju halogenske veze

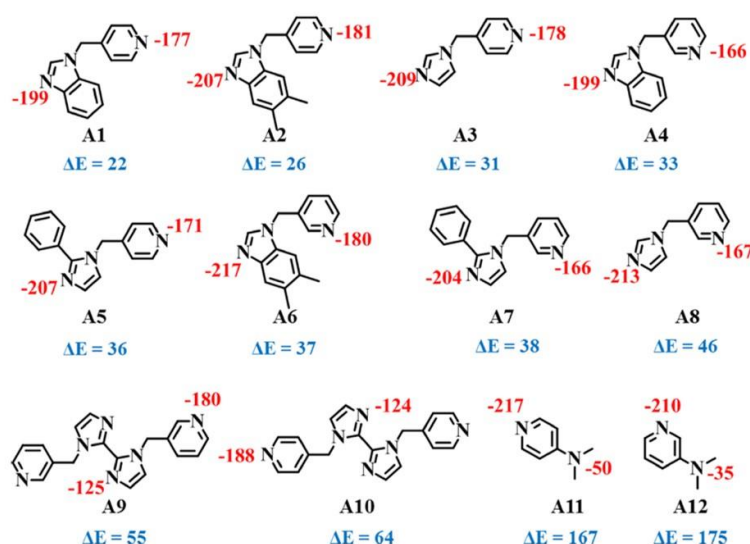
Računalna kemija pokazala se vrlo korisnom za bolje razumijevanje prirode halogenske veze i često nadopunjuje opažene eksperimentalne podatke. Računalne studije su pokazale kako halogenska veza sadrži nekoliko doprinosa koji utječu na jačinu interakcije (prijenos naboja, elektrostatske sile, disperzija) te da relativni udio tih komponenata ovisi o prirodi donora halogenske veze (anorganski, organski, neutralni, nabijeni) i akceptora (neutralni, nabijeni, mekana ili tvrda Lewisova baza).⁴⁰⁻⁴² Jedan od načina definiranja halogenske veze temelji se na raspodjeli elektrona u izoliranoj molekuli u osnovnom stanju. Kao što je prethodno navedeno, kada polarizirani halogeni atom sudjeluje u kovalentnoj vezi s elektron-odvlačećom skupinom, dolazi do preraspodjele elektronske gustoće što rezultira elektronima bogatim i siromašnim područjima oko halogenog atoma. Zbog toga elektronski oblak oko atoma halogena poprima sferoidni oblik, pri čemu je polumjer halogena koji se prostire od kovalentne veze do vanjske površine manji od polumjera izmjerene okomito na kovalentnu vezu. Ta pojava se naziva "*polar flattening*" i koristi se za opis oblika elektronskog oblaka na koji nastaje uslijed smanjenja elektronskog naboja na kraju halogena, što je pokazano eksperimentalnom analizom gustoće naboja.^{43,44} Ta pojava nije ograničena samo na halogene, već se primjenjuje na sve atome koji su kovalentno povezani s drugim atomom. Računalno mapiranje anizotropne elektronske gustoće danas predstavlja rutinsku metodu, a temelji se na određivanju elektrostatskog potencijala (ESP) na površini molekule. ESP se obično računa i vizualizira kao mapa koja prekriva površinu molekule. Površina mape odabire se proizvoljno, međutim,

najčešće korištena površina za mapiranje je vanjska kontura elektronske gustoće. U praksi se obično koristi konturna razina 0,001 a.u. (elektron/bohr³) ili druge slične konturne razine (slika 8).⁴⁵



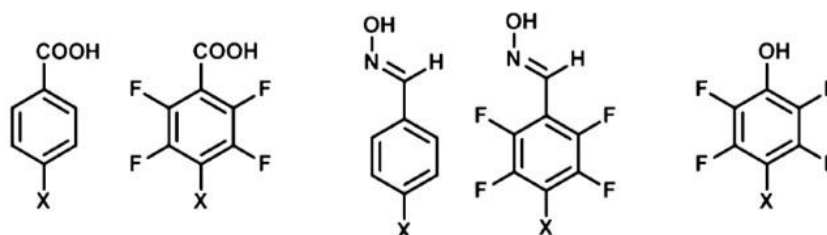
Slika 8. Elektrostatski potencijal mapiran na izoplohi elektronske gustoće molekula: a) jodbenzena, b) *meta*-difluorjodbenzena, c) *orto*-difluorjodbenzena, d) jodpentafluorbenzena, konturne razine 0,001 a.u.²¹

C. B. Aakeröy i suradnici proučavali su ulogu ESP vrijednosti prilikom kokristalizacije različitih donora i akceptora halogenske veze.⁴⁶ U istraživanju su kao akceptore halogenske veze odabrali različite *N*-heterocikličke molekule s dva moguća akceptorska mjesta koje su kokristalizirali s donorima halogenskih veza različite jačine. Utvrđeno je da su mjesta u molekuli s najnegativnijom ESP vrijednošću akceptori halogenske veze u dobivenim kokristalima. Također, uveli su ΔE vrijednost, koja predstavlja razliku u ESP vrijednostima između dvaju mogućih akceptorskih mjesta kako bi se mogla odrediti mogućnost nastajanja halogenskih veza s pojedinim akceptorskim atomom (slika 9).



Slika 9. Molekulske strukture akceptora korištenih u istraživanju C. B. Aakeröya, uz izračunate MEP vrijednosti za svako akceptorsko mjesto te pripadajuće ΔE vrijednosti u kJ/mol⁴⁶

Provedenim pokusima potvrdili su da ako je vrijednost ΔE veća od 75 kJ/mol donor halogenske veze će selektivno odabrati najbolji akceptorski atom, dok u slučajevima kada je vrijednost ΔE manja od 35 kJ/mol nema selektivnosti, oba akceptorska mjesta sudjeluju u halogenskoj vezi. U slučajevima kada su vrijednosti ΔE između 35 i 75 kJ/mol nije bilo pravilnosti. Slično istraživanje napravljeno je na sustavima u kojima može istovremeno doći do ostvarivanja i vodikovih i halogenskih veza. U ovom istraživanju su C. B. Aakeröy i suradnici kokristalizirali molekule koje sadržavaju funkcijske skupine koje su donori vodikove i halogenske veze (slika 10) s različitim ditopičnim akceptorima.⁴⁷ Za navedene slučajeve uveden je novi pokazatelj – Q vrijednost, koja predstavlja razliku u ESP-u vrijednosti između donora vodikove i donora halogenske veze unutar iste molekule. U istraživanju je utvrđeno da veće Q vrijednosti upućuju na to da će vodikova veza biti dominantna supramolekulska interakcija u strukturi kokristala. S druge strane, niže Q vrijednosti povećavaju vjerojatnost da će se u strukturi istodobno pojaviti i vodikove i halogenske veze. Autori istraživanja navode da su navedene pravilnosti više orijentacijsko pravilo, a ne stroga zakonitost te da su potrebna dodatna istraživanja kako bi se ovaj pristup dalje razvijao i potvrdio.



Slika 10. Molekulske strukture donora vodikove/halogenske veze korištenih u istraživanju C. B. Aakeröya, X = I, Br⁴⁷

Kao što je prethodno opisano, mape ESP pokazale su se vrlo korisnima u predviđanju područja molekule sklonih sudjelovanju u halogenskoj vezi. Ipak, ova metoda ima svoja ograničenja – može pouzdano predvidjeti interakcije elektrostatske prirode, dok su interakcije koje uključuju polarizaciju ili prijenos naboja znatno teže predvidive tim pristupom. Isto tako, mape ESP odnose se samo na izolirane molekule i ne uračunavaju promjene koje nastaju prilikom kontakta dvije molekule. Zbog toga, za točnije predviđanje jačine halogenske veze potrebno je koristiti složenije računalne metode koje uzimaju u obzir dodatne varijable kao što su prijenos naboja, disperzija i polarizacijska komponenta. U posljednjih desetak godina se za izračune energije interakcija obično koriste kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) s različitim osnovnim skupovima i dodatnim korekcijama za prethodno navedene

slučajeve.^{48,49} Takvi kvantno-kemijski računi omogućuju predviđanje optimalnih geometrija supramolekulskih kompleksa temeljenih na halogenskim vezama, kao i procjenu njihovih energetske svojstava. Korištenjem DFT računa također je moguće analizirati i komponente halogenske veze, kao što su elektrostatski doprinos, indukcija, disperzija i kovalentni karakter, pomoću analize NBO (eng. Natural Bond Orbital) ili QTAIM (eng. Quantum Theory of Atoms in Molecule).^{50,51}

2.2. Kristalno inženjerstvo

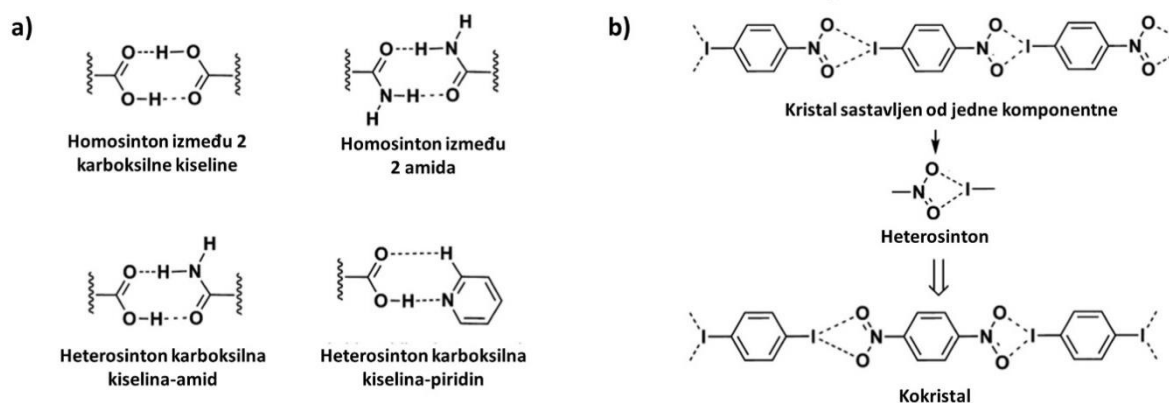
Kristalno inženjerstvo predstavlja istraživačko područje čiji je primarni cilj dizajn, sinteza i primjena molekulskih i metaloorganskih kristala.^{52,53} Ovo područje kemije svoj procvat je doživjelo devedesetih godina prošlog stoljeća, a riječ je o interdisciplinarnom području koje uključuje istraživanja međumolekulskih interakcija, sintezu materijala s ciljanim i ugodivim svojstvima te primjenu takvih materijala. Istraživanja u ovom području su složena i zahtjevnja, osobito kada je riječ o dizajnu kristalnih materijala sa unaprijed definiranim svojstvima. Činjenica je da i malom promjenom molekulske strukture (primjerice zamjena atoma vodika sa fluorom) može doći do znatnih promjena u kristalnom pakiranju, dok veće promjene, poput uvođenja dodatnih funkcijskih skupina mogu utjecati i na topologiju supramolekulskog povezivanja.⁵⁴ Upravo zbog toga bitan je razvoj smjernica i strategija koje će omogućiti pouzdanu sintezu novih kristalnih materijala, kao što je to slučaj sa ciljanom sintezom molekula u organskoj kemiji. Trenutna temeljna istraživanja u kristalnom inženjerstvu bazirana su ponajviše na sintezi i dizajnu višekomponentnih kristala: kokristala i soli.^{55,56} Izučavanja kokristala doprinose i mogu doprinositi značajno unaprjeđenju razumijevanja supramolekulskih interakcija⁵⁷, molekulskog prepoznavanja⁵⁸, nukleacije⁵⁹ i rasta kristala⁶⁰, a istovremeno mogu otvarati mogućnosti za sintezu materijala s poboljšanim svojstvima, poput veće topljivosti⁶¹, bolje termičke stabilnosti⁶² te unaprijeđenih optičkih⁶³, električnih⁶⁴ i magnetskih⁶⁵ karakteristika.

2.2.1. Kokristali

Kokristali su krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekulskih komponenata u određenom stehiometrijskom odnosu, a koje sastavom ne odgovaraju solvatima ili

jednostavnim solima.⁶⁶ Pojam kokristal u kemiju čvrstog stanja uveli su M. C. Etter i suradnici 90-ih godina za opis molekulskih kristala koji sadržavaju više od jedne kemijske vrste.⁶⁷ Najjednostavnija podjela kokristala je s obzirom na vrstu i broj koformera te se tako razlikuju molekulski i ionski kokristali. Molekulski kokristali sastavljeni su od dvije ili više vrsta neutralnih molekula s definiranom stehiometrijom, a koje su međusobno povezane nekovalentnim interakcijama, najčešće vodikovom ili halogenskom vezom. Ionski kokristali su višekomponentni sustavi u kojima je barem jedna komponenta (jedinka koformera) ionski spoj, odnosno sol.

Kokristali predstavljaju idealne sustave za ugađanje pakiranja molekula u čvrstom stanju koristeći strategije za dizajn koje se temelje na supramolekulskim sintonima. U istraživanjima koja su proveli M. C. Etter i G. R. Desiraju u osamdesetim i devedesetim godinama prošlog stoljeća utvrđeno je da se vodikove i halogenske veze ostvaraju između funkcijskih skupina molekula tvoreći dobro definirane strukturne jedinice koje se ponavljaju u kristalnoj strukturi.^{68,69} G. R. Desiraju je takve strukturne fragmente koji uvode element usmjerenosti u kristalnu strukturu nazvao *supramolekulski sinton*.⁷⁰ Identifikacija i klasifikacija supramolekulskih sintona temeljenih na vodikovim vezama provodi se graf-set oznakama. Oznake predstavljaju četiri tipa jednostavnih uzoraka koje se najčešće susreću u kristalnim strukturama: lanci (C), prstenovi (R), podjedinice s intramolekulskim vodikovim vezama (S) i diskretne podjedinice (D).⁷¹ U posljednja tri desetljeća izučavani su brojni robustni sintoni, strukturni motivi koji se pojavljuju u velikom broju molekulskih kristala, a koji mogu biti sastavljeni ili od identičnih komplementarnih funkcijskih skupina (*supramolekulski homosintoni*) ili od različitih, ali komplementarnih funkcijskih skupina (*supramolekulski heterosintoni*).⁷² Na slici 11a prikazani su reprezentativni primjeri sintona temeljenih na vodikovim vezama: homosintoni karboksilna kiselina–karboksilna kiselina i amid–amid, te heterosintoni karboksilna kiselina–amid i karboksilna kiselina–piridin. Ovi motivi predstavljaju ključne elemente u dizajnu kokristala. Posebno su važni heterosintoni, jer omogućuju integraciju dviju različitih molekula u istu kristalnu strukturu putem specifičnih međumolekulskih interakcija. Primjena takvih sintona u sintezi binarnih kokristala prikazana je na slici 11b, gdje se dvije molekule koje posjeduju komplementarne funkcijske skupine zajedno ugrađuju u kristalnu strukturu.



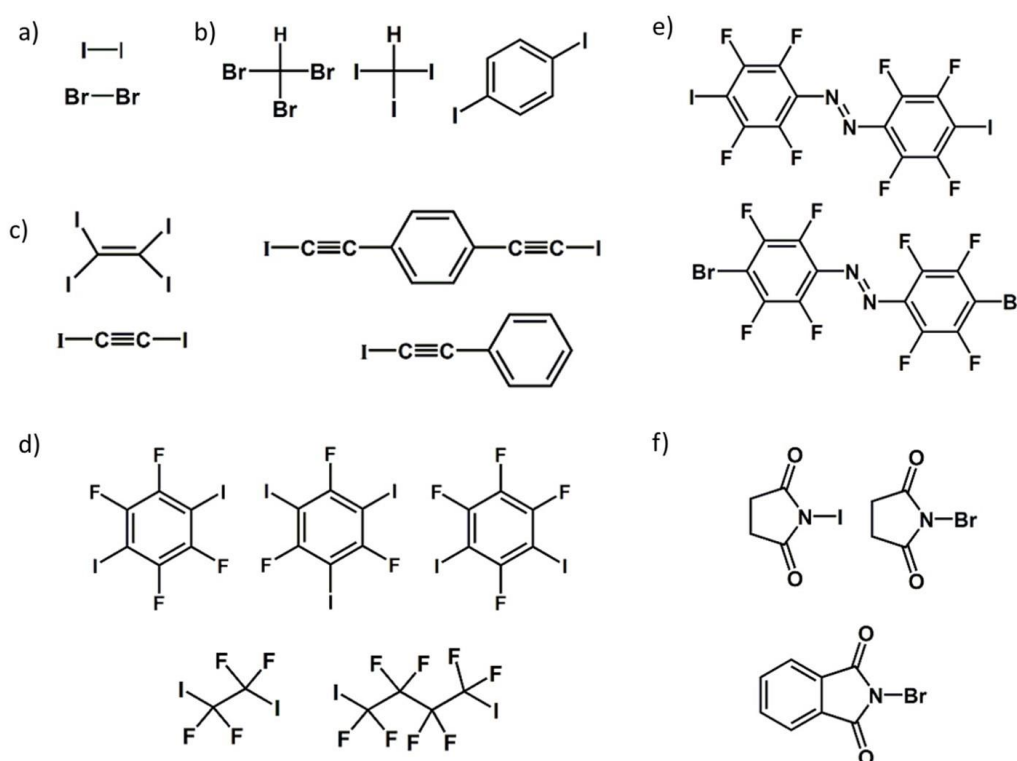
Slika 11. a) homosintoni i heterosintoni temeljeni na vodikovim vezama, b) primjena heterosintona u sintezi binarnih kokristala

Nedavna istraživanja dodatno nadograđuju ovaj koncept, pokazujući da se supramolekulski sintoni ne oblikuju isključivo prema vrsti atoma ili funkcijskih skupina, već prvenstveno prema lokalnoj elektrostatskoj komplementarnosti između elektrofilnih i nukleofilnih regija unutar molekula. U radu E. Espinose i suradnika detaljno su analizirani motivi tipa $R_2^2(4)$ koji nastaju halkogenskim vezama (npr. $S\cdots S$, $S\cdots I$, $Se\cdots Se$, $Se\cdots O$), pri čemu je pokazano da smjer i selektivnost tih interakcija proizlaze iz prostornog rasporeda nabojem obogaćenih i osiromašenih zona u valentnim sferama uključenih atoma.⁷³ U tom kontekstu autori predlažu proširenje tradicionalnog sustava graf-set oznaka, pri čemu se umjesto broja donora i akceptora vodikovih veza koristi broj nukleofilnih i elektrofilnih mjesta. Ovakav pristup omogućuje sveobuhvatniji opis supramolekulskih motiva temeljenih na elektrostatskim interakcijama, čime se sustavno obuhvaćaju ne samo vodikove, već halogenske i halkogenske veze te ostale interakcije σ -šupljine.

2.2.2. Donori halogenske veze

Kako je ranije spomenuto, da bi halogeni atom bio što bolji donor halogenske veze, potrebno je povećati elektrostatski potencijal na području σ -šupljine. Zbog toga se najučinkovitijim donorima halogenskih veza smatraju molekule u kojima je atom halogena vezan za elektronegativniji atom, poput kisika, dušika ili drugog halogena. U višekomponentnim kristalima najjednostavniji donori halogenske veze su molekule halogena, dok se strukturno zahtjevniji donori mogu pripremiti uvođenjem halogenih supstituenata na zasićene

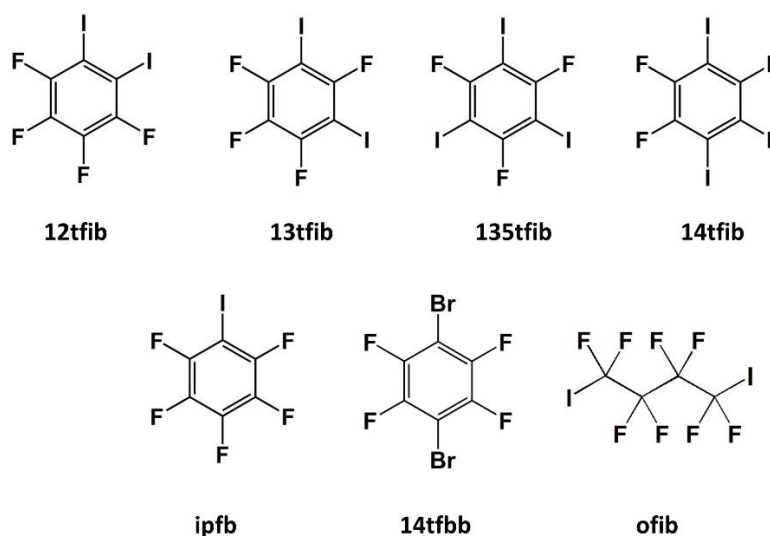
ugljikovodike, alkene, alkine ili aromatske spojeve (slika 12).^{1,74} U brojnim istraživanjima su kao jaki donori halogenske veze često korišteni spojevi poput interhalogena i *N*-halogenoimida.⁷⁵ Međutim, kao i same molekule halogena, takve molekule su vrlo reaktivne (često se koriste kao sredstva za halogeniranje u organskoj sintezi) te je zbog toga s njima teško rukovati i koristiti ih kao pouzdane građevne jedinice u supramolekulskoj sintezi.



Slika 12. Strukturne formule najčešće korištenih donora halogenske veze: a) molekule halogena, b) halogenalkani i halogenareni, c) halogenirani alkeni i alkini, d) perfluorirani halogenareni i halogenalkani, e) halogenirani azobenzeni, f) *N*-halogenimidi

G. Resnati i P. Metrangolo u kasnim 90-im godinama prošlog stoljeća kao donore halogenske uvode stabilnije i manje reaktivne molekule, perhalogenirane ugljikovodike.⁷⁶ Elektron-odvlačeći efekt atoma fluora na okosnici perfluorirane molekule značajno povećava elektropozitivno područje na atomima joda ili broma, čineći ih tako odličnim donorima halogenske veze. Tako se u novijim istraživanjima za sintezu kokristala najčešće korištene sljedeće perfluorirane molekule donora koji su komercijalno dostupni: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**), oktafluor-1,4-dijobutan (**ofib**) i 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**) (slika 13). Zahvaljujući većem broju donorskih atoma i njihovom prostornom rasporedu unutar molekule, ovi spojevi omogućavaju sintezu kokristala

s različitim stehiometrijama i supramolekulskim arhitekturama. Molekule donora se tako mogu povezivati halogenskim vezama u diskretne molekulske komplekse (nuldimenzijski motiv, 0D), lance (jednodimenzijski motiv, 1D), te dvo- ili trodimenzijske mreže (2D, 3D), a dimenzionalnost supramolekulske arhitekture može se ugađati odabirom pogodnog akceptora.¹



Slika 13. Strukturne formule najčešće korištenih perfluoriranih donora halogenske veze

Najbolje istraženi donor iz ove skupine spojeva je **14tfib** s ukupno 831 unosom u bazi podataka CSD.⁷⁷ Slijede ga **135tfib** s 375 unosa te ostali donori s bitno manjim brojem struktura (tablica 1). Rezultati analize topičnosti pet najčešće korištenih donora, jodperfluorinanih benzena, u kristalnim strukturama višekomponentnih sustava pohranjenima u bazi podataka CSD dani su u tablici 1.³⁴

Tablica 1. Podaci dobiveni analizom struktura kokristala pohranjenih u strukturnoj bazi podataka CSD (verzija 5.45., rujan 2024) u kojima su prisutni donori halogenske veze: **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib** i **ipfb**. Kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzeti su udaljenost između atoma joda i atoma akceptora koja je manja od zbroja van der Waalsovih radijusa navedenih atoma te kut C–I⋯X koji iznosi između 140 i 180°.

	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb
broj skupova podataka	129	98	831	375	139
skupovi podataka kojima je donor tritopičan	/	/	/	193 (51 %)	/
skupovi podataka u kojima je donor ditopičan	112 (87 %)	94 (96 %)	812 (98 %)	117 (31 %)	/
skupovi podataka u kojima je donor monotopičan	17 (13 %)	4 (4 %)	19 (2 %)	37 (10 %)	126 (91 %)

Utvrđeno je da su konstitucijski izomeri tetrafluordijodbenzena **14tfib**, **13tfib** i **12tfib** u najvećem broju slučajeva ditopični donori halogenske veze. Donor sa samo jednim atomom joda, **ipfb**, može biti samo monotopičan no u nekoliko struktura ne ostvaruje uopće halogensku vezu. Donor **135tfib** u svojoj strukturi sadrži nelinearno raspoređena tri atoma joda, te se zbog takvog rasporeda atoma često koristi kada se žele ostvariti strukturni motivi 2D i 3D mreža povezanih halogenskom vezom. Utvrđeno je da može imati ulogu tritopičnog i ditopičnog donora, s većom učestalošću nastajanja tri halogenske veze. Takvo ponašanje ovog donora objasnili su D. Cinčić, V. Stilinović i suradnici u istraživanju kokristalizacije **135tfib** s piridinima različite kiseline.⁷⁸ Pokazali su da do ostvarivanja tri halogenske veze $I \cdots N$ dolazi samo prilikom kokristalizacije s najbazičnijim piridinima, 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 ($pK_a = 7,48$). Računalne metode korištene u istraživanju pokazale su da vezanje akceptorske molekule na jedan od dostupnih donorskih atoma u **135tfib** dovodi do smanjenja elektrostatskog potencijala na preostalim slobodnim donorskim atomima. Kao rezultat toga, energija vezanja svake sljedeće akceptorske molekule postupno se smanjuje.

2.2.3. Akseptori halogenske veze

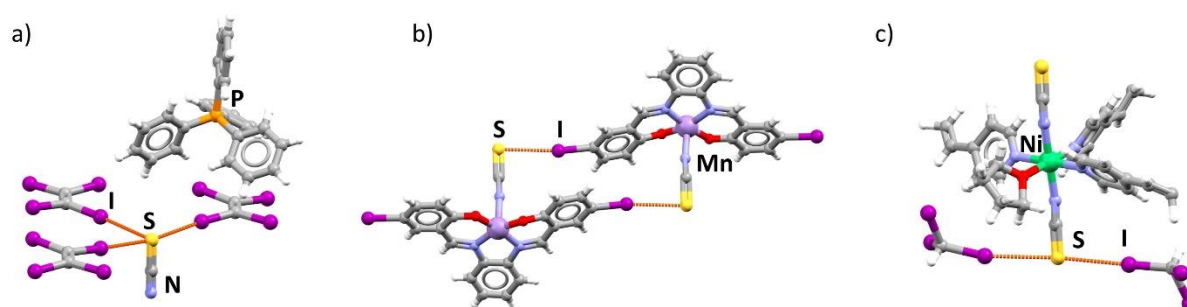
U literaturi se kao akseptori halogenske veze navode jedinke koje djeluju kao Lewisove baze. Kao što je ranije spomenuto, akseptori mogu biti neutralne ili nabijene organske i anorganske Lewisove baze, kao i kompleksni spojevi prijelaznih metala. Veća elektronska gustoća na akceptorskom atomu povećava bazičnost i pogoduje nastajanju halogenskih veza. Prema bazi podataka CSD najčešći akseptori halogenske veze su molekule koje sadrže atome O, N, C (π sustavi), Cl, Br, I, S, Se i P (tablica 2).³⁴ U pretrazi podataka učestalost motiva halogenske veze definirana je kao omjer broja struktura koje sadrže određeni motiv (uz jasno definirana ograničenja poput vrste veza, geometrijskih parametara međumolekulskih interakcija i uključenih atoma) i ukupnog broja struktura koje sadrže samo funkcijske skupine prisutne u tom motive.

Tablica 2. Motivi pretrage strukturne baze podataka CSD (verzija 5.45., rujan 2024). Kao kriteriji ostvarivanja halogenske veze uzeti su udaljenost između atoma donora i atoma akceptora koja je manja od zbroja van der Waalsovih radijusa navedenih atoma te kut interakcije koji je definiran između 140 i 180°.

motiv	Broj podataka gdje je X = I (učestalost)	Broj podataka gdje je X = Br (učestalost)	Broj podataka gdje je X = Cl (učestalost)
R–X···O	3488 (16 %)	5666 (11 %)	9677 (5 %)
R–X···N	2376 (8 %)	1579 (3 %)	2808 (1 %)
R–X··· π	906 (4 %)	2121 (5 %)	4874 (3 %)
R–X···X–R	1942 (11 %)	2413 (9 %)	5205 (6 %)
R–X···S	834 (12 %)	595 (5 %)	1279 (3 %)
R–X···Se	51 (9 %)	46 (5 %)	119 (4 %)
R–X···P	43 (0,06 %)	7 (0,008 %)	48 (0,008 %)

Dušikovi atomi, primjerice oni u aminima i derivatima piridina, općenito tvore jače halogenske veze u usporedbi s kisikovim i sumporovim atomima, kao što su oni prisutni u eterima, alkoholima i tioeterima.⁷⁹⁻⁸² U većini slučajeva, dušik se pokazao kao učinkovitiji akceptor halogenske veze od kisika. Ipak, iznimka se javlja pri usporedbi piridina i njihovih odgovarajućih *N*-oksida, što je u skladu s razlikama u elektronskoj gustoći na akceptorskim atomima.⁸³ Relativna sposobnost kisika i sumpora da tvore halogenske veze često ovisi i o svojstvima molekule donora, budući da su interakcije povoljnije kada su u skladu s principima teorije tvrdih i mekih kiselina i baza (HSAB). Osim elektronskih čimbenika, važnu ulogu ima i sterička okolina oko akceptorskog mjesta – prisutnost sterički zahtjevnih skupina može značajno utjecati na nastajanje halogenske veze, kao što je primijećeno kod supstituiranih bipiridina.⁸⁴ U bazi podataka CSD pronađen je 351 unos za koordinacijske spojeve kao akceptore halogenske veze u višekomponentnim kristalima s prethodno navedenim perhalogeniranim benzenima. Od navedenih kokristala, u 58 struktura se akceptorska mjesta uvode kroz halogenidne ione, dok su pseudohalogenidi akceptori halogenske veze u samo 8 struktura. Od tih kokristala u 7 struktura akceptor halogenske veze je cijano skupina, dok je izotiocijanatna skupina akceptor u samo jednoj strukturi. Fokusirajući se općenito na izotiocijanatni sumpor kao akceptor halogenske veze, u bazi podataka CSD postoji 166 unosa koji se odnose na strukture koje sadrže halogensku vezu NCS···I (uključujući neutralan i nabijeni sumpor). Analizom iznađenog skupa podataka utvrđeno je da najveći broj struktura sadrži tiocijanatni ion kao akceptor halogenske veze, a osim toga pronađeno je i nekoliko struktura koordinacijskih spojeva i kokristala koordinacijskih spojeva.⁸⁵⁻⁸⁷ Neke od kristalnih struktura koji sadrže izotiocijanatni sumpor kao akceptor halogenske veze prikazane su na slici 14. Kada se pretraga ograniči na strukture koje sadrže motiv M–NCS···I, gdje je M bilo koji

prijelazni metal, dolazi se do 22 strukture (tablica 3). Od pronađenih 22 unosa samo jedan pripada kokristalu, gore već navedenom, u kojemu je izotiocijanatni koordinacijski spoj akceptor, dok je **14tfib** donor halogenske veze. Radi se o kokristalu koordinacijskog spoj nikla(II) koji u svojoj strukturi sadrži 4-vinilpiridinske i izotiocijanatne ligande.⁸⁸ Također, baza podataka pretražena je i za organske molekule koje sadrže izotiocijanatnu skupinu kao akceptor halogenske veze prilikom čega su pronađena samo dva unosa, od kojih oba odgovaraju molekuli 4-bromfenil-izotiocijanata.



Slika 14. Motivi povezivanja halogenskim vezama I...S u strukturi a) ionskog kokristala (refkod XOZBUJ)⁸⁵, b) koordinacijskog spoja (refkod GOWTET)⁸⁶, c) kokristala koordinacijskog spoja (refkod VAXVIZ)⁸⁷

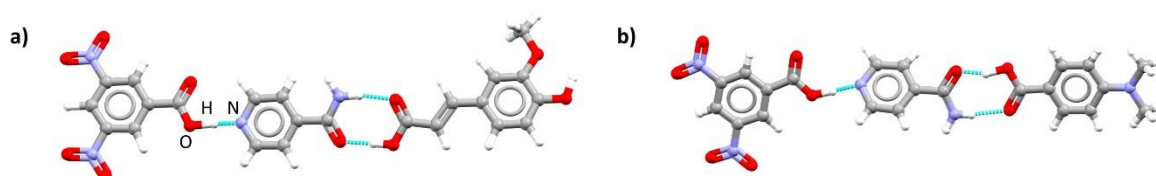
Tablica 3. Motivi pretrage baze podataka CSD (verzija 5.45., rujan 2024)

motiv	Broj podataka gdje je X = I (učestalost)	Broj podataka gdje je X = Br (učestalost)	Broj podataka gdje je X = Cl (učestalost)
R–X...SCN	166 (86 %)	77 (36 %)	71 (8 %)
R–X...SCN–M	22 (61 %)	63 (39 %)	67 (9 %)
R–X...SCN–C	0	2 (33 %)	0

2.2.4. Kokristali višeg reda

Usklađivanje i ugradnja više vrsta molekula u kristal i kontrola specifičnih međumolekulskih interakcija vrlo je zahtjevna, zbog čega je sinteza ternarnih ili kvaternih kokristala izazovno područje.¹² U literaturi je poznato nekoliko strategija za sintezu višekomponentnih kristala s tri ili više komponenti: i) strategija hijerarhije sintona, u kojoj se najbolji donor povezuje s najboljim akceptorom, sljedeći najbolji donor sa sljedećim najboljim akceptorom te se na taj način dizajnira višekomponentni sustav⁸⁹; ii) strategija mimikrije molekula u kojoj se treća molekula koja je vrlo slična jednoj od molekula prisutnoj u dvokomponentnom kokristalu

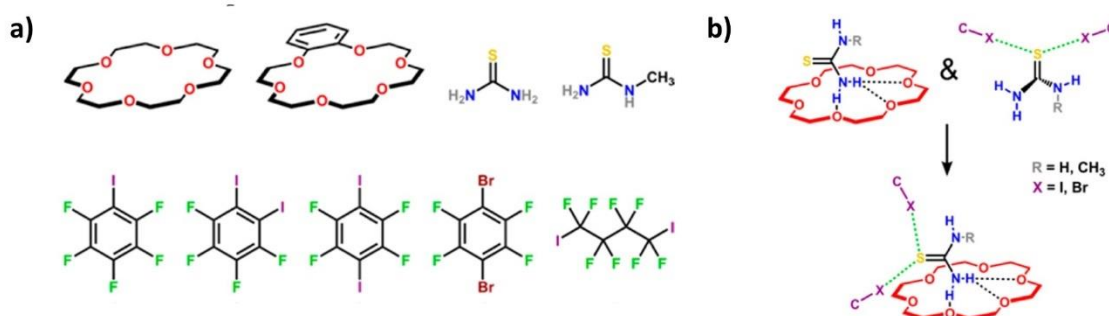
smješta u kristalnu strukturu po principu supstitucije⁹⁰; iii) strategija strukturne neekvivalentnosti istih građevnih blokova, odnosno da se, ako se u kristalnoj strukturi nalaze dvije iste simetrijski neekvivalentne molekule, jednu od njih može se zamijeniti sa strukturno sličnom molekulom čime se dobiva kokristal s tri ili više komponenti⁹¹; iv) strategija kombinatoričke kristalne sinteze, koja se temelji na odabiru najpovoljnijih interakcija ili skupova interakcija od više mogućih kompetitivnih interakcija (kada je moguće povezivanje više sintona na različite načine, sustav sam odabire najpovoljniju kombinaciju interakcija).⁹² Strategija hijerarhije sintona je primjer prve opće strategije za sintezu ternarnih kokristala temeljenih na vodikvim vezama koju su uveli C. B. Aakeröy i suradnici.⁹³ Oni su proveli kokristalizaciju nikotinamida s ekvimolarnim količinama dviju karboksilnih kiselina različitih kiselosti. Na taj način su sintetizirali ternarni kokristal u kojem jača kiselina ostvaruje vodikove veze s najboljim akceptorom tvoreći sinton s piridinskim dušikom, dok slabija kiselina ostvaruje sinton s amidnom skupinom (slika 15). Navedena strategija pokazala se općenitom, odnosno pokazalo se da se vodikove veze između molekula ostvaruju hijerarhijski tako da se najbolji donor povezuje s najboljim akceptorom, drugi najbolji donor s drugim najboljim akceptorom itd.



Slika 15. Prikaz povezivanja vodikovim vezama u ternarnom kokristalu sastavljenom od molekula 3,5-dinitrobenzojeve kiseline i izonikotinamida te a) 4-hidroksi-3-metoksicimnetne kiseline (refkod BUFQAO), b) 4-(dimetilamino)benzojeve kiseline (refkod BUFBIP)⁹³

Ostale tri prethodno navedene strategije uveli su G. R. Desiraju i suradnici za sintezu kokristala višeg reda također temeljenih na vodikovim vezama. Većina istraživanja provedena je kokristalizacijom aromatskih organskih molekula s različitim akceptorskim i donorskim skupinama te utvrđivanjem pouzdanih heterosintona, koji su onda upotrijebljeni za sintezu kokristala višeg reda.^{94,95} Strategije za sintezu kokristala višeg reda su se s vremenom proširile i na druge supramolekulske interakcije osim vodikovih veza. Tako se sve češće susreću strategije koje se zasnivaju na kombinaciji ortogonalnih supramolekulskih interakcija: vodikovih i halogenskih veza. K. Rissanen i suradnici uveli su strategiju za sintezu ternarnih kokristala koja se zasniva upravo na ortogonalnosti ove dvije supramolekulske interakcije.⁹⁶ Strategija je utvrđena za sustave koji sadrže tioureu i *N*-metiltioureu, krunaste etere i

perhalogenirane donore halogenske veze (slika 16a). Pristup se temelji na tome da se tiourea istovremeno može povezivati vodikovom vezom s krunastim eterom i halogenskom vezom s molekulom donora (slika 16b). Navedeno proizlazi iz različite prirode navedenih interakcija, naime, vodikova veza je dominantno elektrostatska interakcija dok kod halogenske veze postoji značajan doprinos prijenosa naboja.

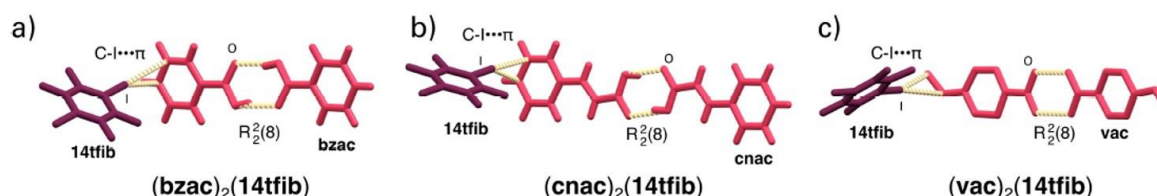


Slika 16. a) prikaz korištenih krunastih etera, urea i perfluoriranih donora halogenske veze korištenih u istraživanju K. Rissanena, b) shema ostvarenih supramolekulskih interakcija u sintetiziranim ternarnim kokristalima⁹⁶

Uspješna selektivna organizacija ovih sustava može se dodatno pojasniti pomoću HSAB principa. Vodikov atom u vodikovim vezama djeluje kao tvrda kiselina, dok su kisikovi atomi u krunastim eterima tvrde baze, što pogoduje stabilnom vezanju. S druge strane, sumpor iz tiouree je mekša baza i bolje se veže s mekim kiselinama, poput joda prisutnog u donorima halogenskih veza. Nakon povezivanja tiouree na krunasti eter vodikovom vezom, sumporov atom postaje sterički dostupniji što još dodatno olakšava uspostavu halogenske veze. Ova kombinacija različitih tipova interakcija i njihove prostorne neovisnosti omogućuje učinkovitu i predvidljivu izgradnju ternarnih kokristala. Uspješnost nastanka ternarnog kokristala u ovom istraživanju je iznosila 75%, što znači da je čak 15/20 kombinacija koformera rezultiralo nastankom bar jednog kokristala.

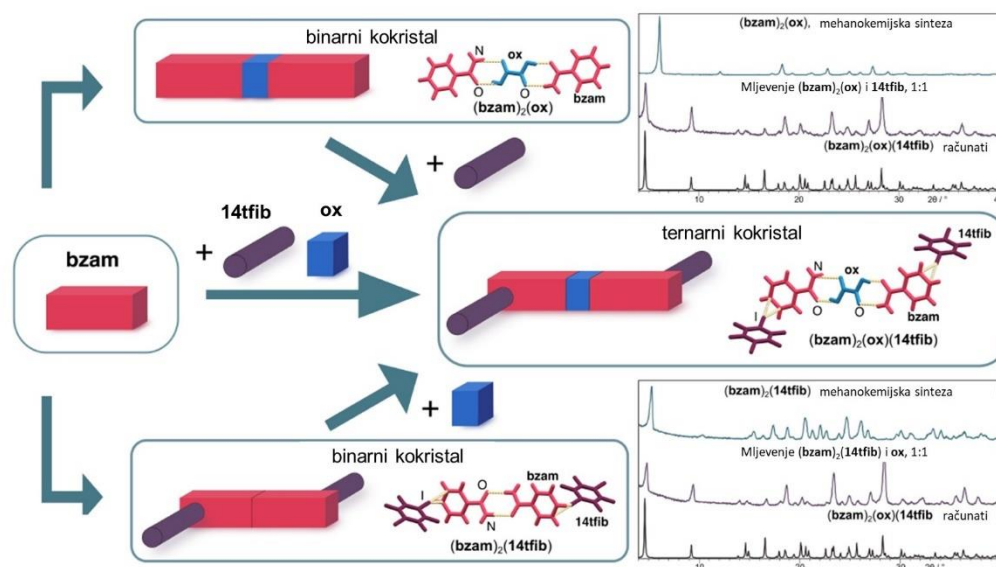
T. Friščić i suradnici opisali su strategiju za evoluciju binarnih u ternarne kokristale korištenjem π -sustava kao akceptorskog mjesta za halogensku vezu.⁹⁷ Ovaj pristup vrlo je zanimljiv jer su π -sustavi tradicionalno zanemareni kao vrsta akceptora u kristalnom inženjerstvu, a mogu omogućiti dizajn kokristala višeg reda koristeći molekule koje ne sadrže nikakve dodatne akceptorske skupine. Korištenjem ove strategije, vezanjem molekula donora na π -sustav ciljane molekule, moguće je redizajnirati kristalne strukture koje sadrže dimere povezane vodikovim vezama, kao što su karboksilne kiseline, amidi i fenoli. Ova strategija se može koristiti na molekulskim kompleksima sastavljenih od jednostavnih homosintona za sintezu binarnih kristala ili za komplekse sastavljene od heterosintona za sintezu ternarnih

kokristala. Molekule na kojima je naprije utvrđena strategija bile su aromatske karboksilne kiseline (benzojeva kiselina, **bzac**, cimetna kiselina, **cnac** i vinilbenzojeva kiselina, **vac**) koje su kokristalizirane s donorem halogenske veze **14tfib**. Dobiven je sustav binarnih kokristala koji je sadržavao dimere odabranih karboksilnih kiselina i molekulu donora koja je halogenskom vezom C–I $\cdots\pi$ vezana na aromatski prsten ili vinilnu skupinu (slika 17).



Slika 17. Prikaz ostvarenih vodikovih veza i halogenskih veza C–I $\cdots\pi$ u binarnim kokristalima: a) (**bzac**)₂(**14tfib**), b) (**cnac**)₂(**14tfib**), c) (**vac**)₂(**14tfib**)⁹⁷

Nakon toga, ovaj pristup je potvrđen i kokristalizacijom aromatskih amida s donorom **14tfib** te su dobiveni kokristali u kojima se molekula donora očekivano veže na π -sustav, dok su homosintoni vodikovih veza između amida očuvani u strukturi.⁹⁷ Kako bi se utvrdilo može li se ova strategija koristiti za sintezu ternarnih kokristala, napravljena je kokristalizacija benzamida (**bzam**), oksalne kiseline (**ox**) i donora halogenske veze **14tfib**. Navedene molekule odabrane su jer posjeduju mogućnost stvaranja stabilnog heterosintona između amida i karboksilne kiseline, dok aromatski amid nudi mogućnost stvaranja halogenske veze preko π -sustava. Kokristalizacijom molekula zaista je dobiven ternarni kokristal (**bzam**)₂(**ox**)(**14tfib**) u kojemu su ostvarene predviđene supramolekulske interakcije: heterosinton vodikovih veza između **ox** i **bzam**, te halogenska veza C–I $\cdots\pi$ s aromatskim prstenom **bzam**. Zanimljivo je da se nastali ternarni kokristal može dobiti *one-pot* pristupom (sintezom u jednom koraku) ili mehanokemijskom sintezom iz binarnih kokristala (**bzam**)₂(**ox**) ili (**bzam**)₂(**14tfib**) dodatkom treće komponente (slika 18).

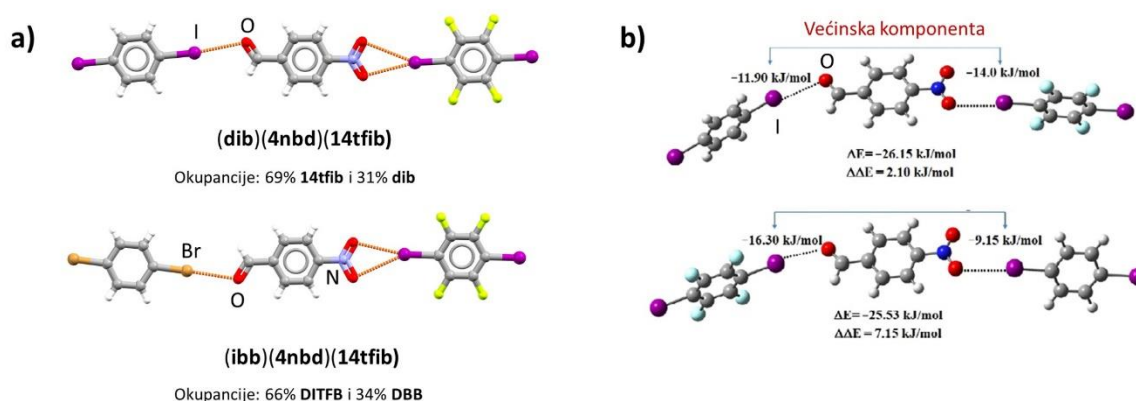


Slika 18. Shematski prikaz mehanokemijske sinteze ternarnog kokristala $(bzam)_2(ox)(14tfib)$ iz binarnih kokristala dodatkom trećeg koformera ili one-pot sintezom iz polaznih reaktanata⁹⁷

2.2.5. Kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama

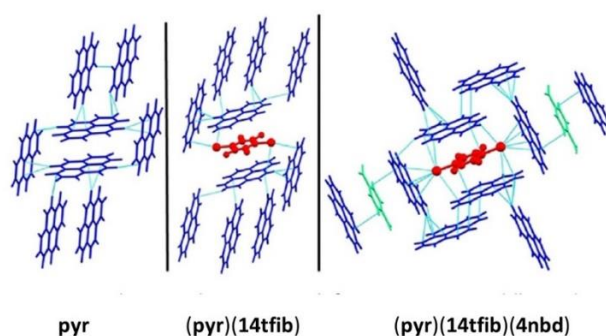
Sinteza kokristala višeg reda temeljenih isključivo na halogenskim vezama predstavlja područje kristalnog inženjerstva koje je vrlo slabo istraženo. U bazi podataka CSD može se pronaći oko 200 istraživanih ternarnih kokristala, od kojih samo desetak sadrži isključivo halogenske veze kao dominantne međumolekulske interakcije.³⁴ Od toga skupa podataka, šest kokristala uz akceptor halogenske veze sadrži dva različita donora halogenske veze.⁹⁸⁻¹⁰⁰ G. R. Desiraju i suradnici opisali su tri sintetske strategije za dobivanje ternarnih kokristala temeljenih isključivo na halogenskoj vezi.¹⁰⁰ Prva strategija temelji se na korištenju molekula koji sadrže više akceptorskih ili donorskih atoma različite nukleofilnosti odnosno elektrofilnosti. Takve stupnjevite razlike u svojstvima donorskih i akceptorskih atoma omogućuju nastanak ternarnih kokristala vrste ABC koji se temelje na dva tipa halogenskih veza $A \cdots B$ i $B \cdots C$, koje pokazuju malu razliku u energijama. Ova strategija potvrđena je sintezom ternarnog kokristala koji kao akceptor sadrži 4-nitrobenzaldehyd (**4nbd**) s aldehidnom i nitro skupinom kao akceptorskim mjestima. S druge strane, kao donori halogenske veze korišteni su 1,4-dijodbenzen (**dib**) i **14tfib**. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određeno je da ternarni kokristal, $(dib)(4nbd)(14tfib)$, sadrži neuređenu strukturu, u kojoj molekule **dib** i **14tfib** dijele isti kristalografski položaj. Određene okupancije odgovaraju postotku od 69 % za **14tfib** i 31 % za **dib** na strani nitro skupe te obrnuti postotak kod aldehidne skupine. Nered u strukturi

utvrđen je i kod ternarnog kokristala u kojem je kao drugi donor halogenske veze korišten 1-brom-4-jodbenzen (**ibb**), formule (**ibb**)(**4nbd**)(**14tfib**). U oba kokristala utvrđeno je da nastaju dvije halogenske veze različite jačine, dok se donori pozicioniraju na način koji je energetski najpovoljniji (da je razlika u energijama između dvije halogenske veze manja) (slika 19).



Slika 19. a) prikaz povezivanja halogenskim vezama u većinskim komponentama ternarih kokristala: (**dib**)(**4nbd**)(**14tfib**) (refkod AXOGIG) i (**ibb**)(**4nbd**)(**14tfib**) (refkod AXOGOM), b) računate energije interakcija među koformerima u kokristalu (**dib**)(**4nbd**)(**14tfib**)¹⁰⁰

Druga strategija temelji se na zamjeni međumolekulskih interakcija, odnosno zamjeni vodikove veze C–H $\cdots\pi$ halogenskom vezom C–I $\cdots\pi$. Strategija je temeljena na mimikriji vodikove i halogenske veze koristeći **14tfib** kao donor i piren (**pyr**) kao akceptor halogenske veze. Na taj način sintetizirano je nekoliko ternarnih kokristala koji kao treću komponentu sadrže strukturno pogodne molekule kao donore vodikove veze. Slaganje molekula u kristalu ternarnog kokristala sintetiziranog korištenjem ove strategije vrlo je slično onome u polaznom aromatskom spoju (slika 20).



Slika 20. Prikaz kristalnog pakiranja pirena (**pyr**), binarnog kokristala (**14tfib**)(**pyr**) i ternarnog kokristala (**pyr**)(**14tfib**)(**4nbd**)¹⁰⁰

Treća strategija za pripremu ternarnih kokristala temelji se na korištenju koformera koji mogu ostvarivati međumolekulske interakcije različite jakosti. Na taj način sintetizirana su dva

kokristala koji sadrže vrlo jake halogenske veze i slabe vodikove veze.¹⁰⁰ Sve prethodno opisane strategije za sintezu ternarnih kokristala koriste isključivo organske molekule dok koordinacijski spojevi kao akceptor ili donori halogenske veze u ternarnim kokristalima nisu literaturno poznati. Također, u literaturi nisu poznati ni kvaterni kokristali koji se temelje isključivo na halogenskim vezama.

2.2.6. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza odnosi se na kemijske reakcije koje su potaknute apsorpcijom mehaničke energije te obuhvaća metode u kojima se polazni spojevi (reaktanti) usitnjavaju i miješaju mljevenjem.¹⁰¹ Najjednostavniji način provođenja mehanokemijskih reakcija jest ručno mljevenje, korištenjem tarionika i tučka, dok se u praksi najčešće koriste specijalizirani uređaji. Od uređaja, najčešće se koriste kuglični i planetarni mlinovi jer omogućuju veću reproducibilnost i efikasnost pri izvođenju reakcija.¹⁰² Ishod mehanokemijske sinteze može ovisiti o nekoliko temeljnih parametara: vrsti, intenzitetu i trajanju mljevenja, omjeru korištenih reaktanata te prisutnosti aditiva.¹⁰³ Aditivi se u reakcijsku smjesu dodaju kako bi spriječili agregaciju čestica, stabilizirali međuprodukte ili usmjerili sintezu prema nastanku željenog produkta ili polimorfa.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Najčešće korišteni aditiv u mehanokemijskim reakcijama jest vrlo mala količina tekućine, što se u literaturi spominje pod nazivom eng. *liquid-assisted grinding*, LAG.¹⁰⁷ Prve detaljne informacije o utjecaju male količine tekućine na mehanokemijsku reaktivnost dobivene su proučavanjem reakcije kokristalizacije kafeina i limunske kiseline.¹⁰⁸ Utvrđeno je da mljevenjem bez dodatka aditiva (eng. *neat grinding*, NG), ne dolazi do nastajanja kokristala. Međutim, dodatkom male količine vode u reakcijsku smjesu dolazi do nastajanja kokristala u stehiometrijskom omjeru 1:1. Također, uočeno je da kokristal nastaje i ako se umjesto kafeina kao reaktant koristi hidrat kafeina, čija kristalizacijska vode također omogućuje reakciju. Količina tekućine koja se dodaje u reakciju prvenstveno bi trebala ovisiti o masi reakcijske smjese, jer dodatkom velikih volumena tekućine može doći do nastajanja paste ili suspenzije (engl. *slurry*). Kako bi se kvantificirala količina tekućine koja se koristi u mehanokemijskoj reakciji, uveden je empirijski parametar η , koji odgovara omjeru volumena tekućine u μL i masi korištenih reaktanta u mg (jednadžba 2).¹⁰⁹

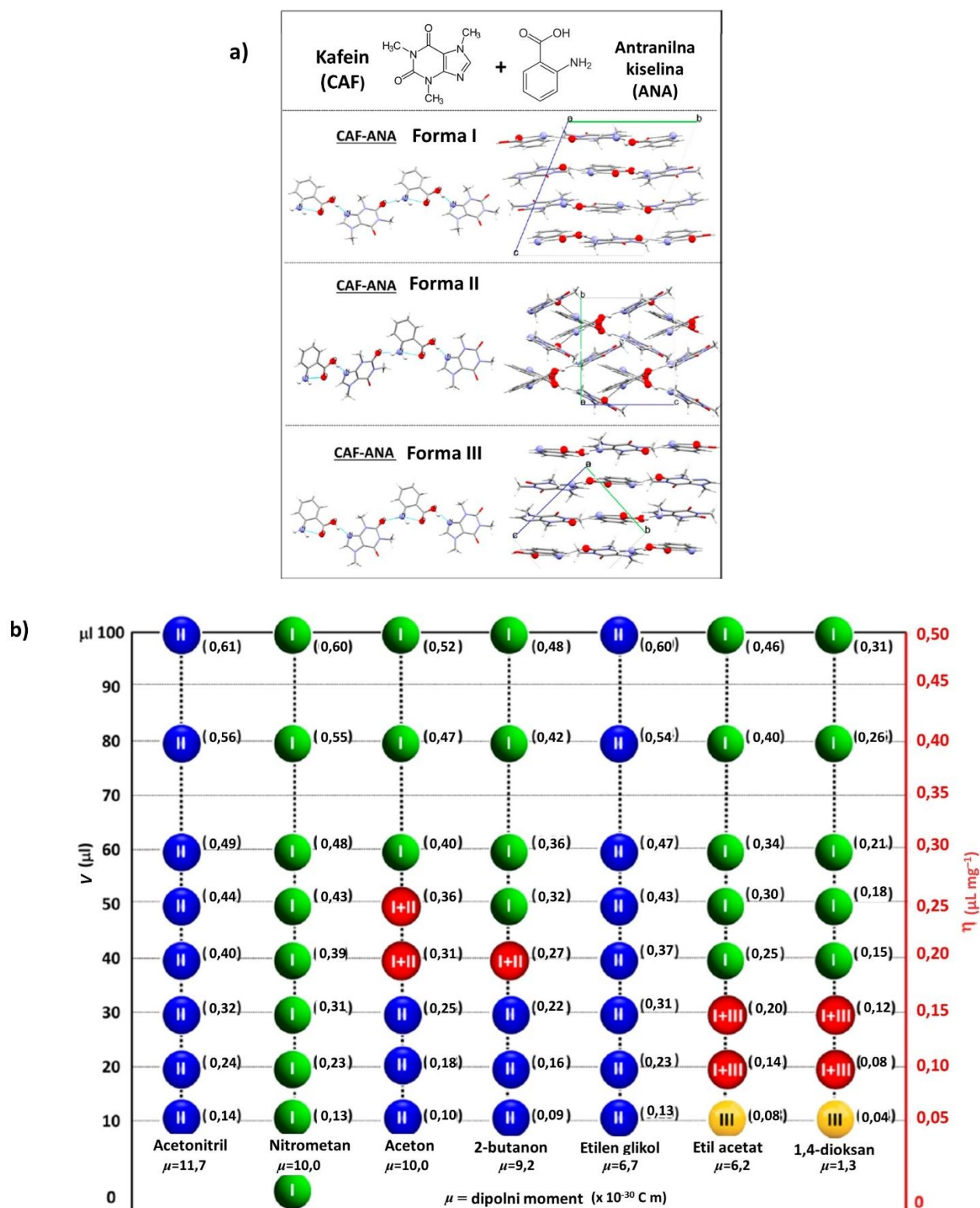
$$\eta = \frac{V(\text{tekućina, } \mu\text{L})}{m(\text{uzorak, mg})} \quad (2)$$

Područje koje odgovara tekućinom potpomognutim reakcijama, LAG, kreće se u rasponu $0 < \eta < 2 \mu\text{L mg}^{-1}$. Parametar η je najprije bio izučen na reakcijama kokristalizacije farmaceutski aktivnih tvari, teofilina i kafeina, s L-jabučnom i L-vinskom kiselinom kao koformerima. Utvrđeno je da mljevenjem u suhim uvjetima ne dolazi do nastanka kokristala, međutim pri uvjetima LAG ($\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$) dolazi do nastanka kokristala korištenjem gotovo svih proučavanih otapala. Istraživanjem nije utvrđena točna korelacija između topljivosti reaktanta u LAG aditivu (otapalu) i mogućnosti nastanka kokristala, štoviše, u LAG uvjetima topljivost reaktanta nije uopće utjecala na ishod reakcije. Točna uloga tekućine u LAG reakcijama nije poznata, međutim smatra se da dodatak tekućine povećava mobilnost molekula reaktanta, najvjerojatnije zbog djelomičnog otapanja kristalnih polaznih spojeva. Na taj način LAG omogućuje dodatne stupnjeve slobode molekulama reaktanta (orijentacijske i konformacijske) što utječe na ishod reakcije.^{110,111}



Slika 21. Raspon vrijednosti empirijskog parametara η za različite načine sinteze

Potvrdu važnosti empirijskog parametra η pružilo je istraživanje W. Jonesa i suradnika, koji su ispitali utjecaj različitih volumena dodane tekućine na polimorfni ishod kokristalizacije kofeina i antranilne kiseline. (slika 22a).¹¹² U istraživanju su provedeni pokusi mljevenja u kojima je variran volumen dodanog otapala (η parametar u rasponu od $0,05$ – $0,5 \mu\text{L mg}^{-1}$) te je ispitano 15 otapala različite polarnosti. Svi ostali parametri kao što je eksperimentalni postav, frekvencija i vrijeme mljevenja ostali su nepromijenjeni. Rezultati su pokazali da korištenjem polarnih otapala (acetonitrila, nitrometana, etilen-glikola i 1,6-heksandiola) nastaje jedna polimorfna forma pri svim odabranim vrijednostima η . Međutim, kada se u reakcijsku smjesu dodaju nepolarna otapala, kao produkt reakcije mogu nastati dvije ili više polimorfni forma (slika 22b). Ovim istraživanjem je pokazano da se sinteza polimorfa može kontrolirati polarnošću otapala i određivanjem povoljnog parametra η čime je opovrgnuta česta zabluda da korištenjem jedne tekućine u LAG pokusima može nastati samo jedan polimorf.

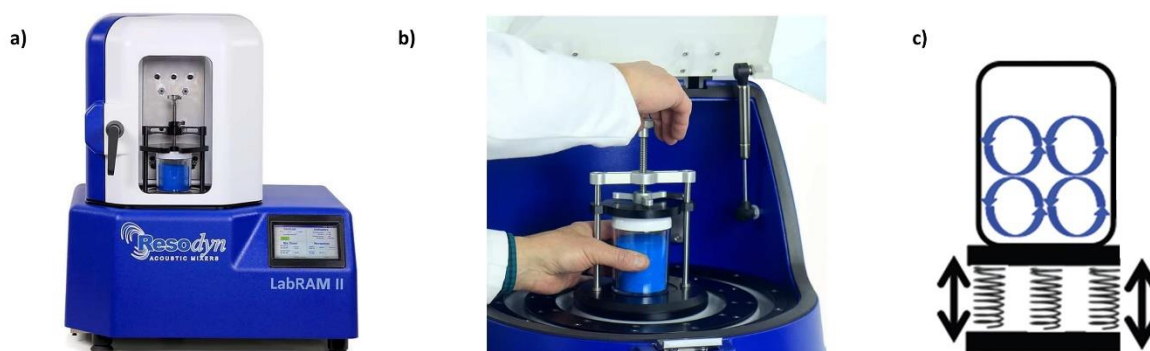


Slika 22. a) polimorni oblici kokristala kafeina i antranilne kiseline, b) ishodi reakcija kokristalizacija provedenih u LAG uvjetima korištenjem različitih volumena i vrsta otapala. U zagradama je naveden molarni udio dodane tekućine u odnosu na ukupnu količinu svih početnih komponenti.¹¹²

Uz vrstu mehaničkog tretmana, na ishod mehanokemijske reakcije značajno utječe i mehanička sila primijenjena pri mljevenju (veličina i masa korištenih kuglica). Međutim, korištenje kuglica ili nekog drugog medija za mljevenje može imati nepovoljan efekt na reakciju kao što su neželjene transformacije ili kontaminacija produkata zbog abrazije materijala.^{113,114} Zbog toga su se u novije vrijeme za mehanokemijske reakcije počeli upotrebljavati specijalizirani uređaji i tehnike koji ne koriste medije za mljevenje, a od kojih se izdvaja tehnika rezonantnog akustičnog miješanja (engl. resonance acoustic mixing (RAM)).¹¹⁵

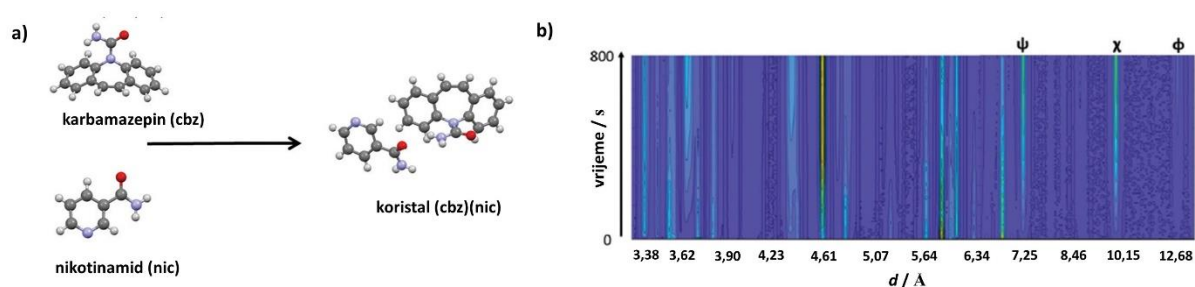
2.2.7. Rezonatno akustično miješanje

Metoda rezonantnog akustičnog miješanja temelji se na mehanokemijskoj aktivaciji reaktanata specifičnom frekvencijom uređaja, bez korištenja bilo kakvog medija za mljevenje ili gnječenje. Reakcijska posuda postavlja se na ploču koja je spojena s ležajem opruga koje osciliraju na fiksnoj frekvenciji uređaja (slika 23). Miješanje se provodi vertikalnom oscilacijom reakcijske posude pri frekvenciji od 60 Hz i željenoj akceleraciji koja se izražava kao umnožak gravitacijske sile (g). Parametri koji se mogu mijenjati pri izvođenju eksperimenta su: amplituda oscilacije (relativna akceleracija koja utječe na čestice reaktanata, tzv. gravitacijska sila), reakcijsko vrijeme, količina tekućeg aditiva, temperatura, dodatak katalizatora i slično.¹¹⁶ Ova metoda ima prednost nad konvencionalnim mlinovima u vidu skaliranja reakcija, smanjenja kontaminacije te potencijalne primjene mehanokemijske sinteze novih materijala na industrijskoj skali. RAM je tehnika koja je prvotno dizajnirana za intenzivno miješanje praškastih uzoraka na neinvazivan način kako bi se očuvala veličina i oblik čestica. Iz tog razloga se navedena metoda najviše koristi u proizvodnji eksploziva i pogonskih goriva na industrijskoj skali.¹¹⁷



Slika 23. a) prikaz komercijalno dostupnog uređaja LabRAM II za tehniku rezonantnog akustičnog miješanja, b) prikaz montiranja reakcijske posude na ploču koja oscilira, c) shematski prikaz RAM uređaja ¹¹⁵

Iako je izučavanje i primjena ove tehnike u mehanokemijskoj sintezi tek u začetku i dostupnost specijaliziranih uređaja rijetka, u zadnjih nekoliko godina sve više raste broj istraživanja u području sinteze farmaceutskih kokristala, organskoj sintezi, pa čak i katalizi.^{118,119} Zbog specifičnih uvjeta provođenja reakcija često je moguće izolirati produkte reakcija koje nije moguće dobiti drugim metodama sinteze. Optimizacijom uvjeta mehanokemijske sinteze RAM-om moguće je selektivno izolirati specifične produkte reakcije kao što su solvati, polimorfi i stehiomorfi. E. V. Boldyreva i suradnici proveli su jedno od prvih detaljnih istraživanja kokristalizacije metodom RAM.¹²⁰ Korištenjem sinkrotronskog rentgentskog zračenja provedeno je *in situ* praćenje reakcije kokristalizacije nikotinamida (**nic**) i farmaceutski aktivne tvari karbamazepina (**cbz**) (slika 24). Reakcija je provedena uz dodatak male količine tekućine (20 μ L vode) jer je utvrđeno da u NG uvjetima ne dolazi do kokristalizacije. Reakcija je zatim praćena pri dvije različite akceleracije (50 g i 100 g). Mehanokemijskom reakcijom navedenih reaktanata kao potencijalni produkti mogu nastati kokristal (**cbz**)(**nic**) ili dihidrat karbamazepina (**cbzdh**).



Slika 24. Reakcija karbamazepina i nikotinamida: a) molekulske strukture korištenih reaktanata i termodinamički stabilnijeg produkta dobivenog u reakcijama, b) promjena difraktograma reakcijske smjese tijekom RAM pokusa¹²⁰

Provođenjem reakcije pri akceleraciji od 50 g utvrđeno je da kao većinski produkt ne nastaje termodinamički stabilniji (**cbz**)(**nic**), nego **cbzdh** koji je kinetički kontrolirani produkt. Pretvorba u kokristal najvjerojatnije je limitirana površinskom hidratacijom **cbz** koja je onemogućila prodiranje vode u dublje slojeve reakcijske smjese. Povećanjem akceleracije na 100 g kao većinski produkt reakcije dobiven je termodinamički stabilniji kokristal (**cbz**)(**nic**). U RAM tehnici povećanjem akceleracije ne dolazi do povećanja frekvencije miješanja, već samo do povećanja amplitude oscilacija. Ovim istraživanjem pokazano je da povećanjem akceleracije dolazi do povećanja brzine reakcije kokristalizacije, jer veće akceleracije omogućuju potpunije miješanje i bolje usitnjavanje aglomerata čestica čime nastaje veći broj

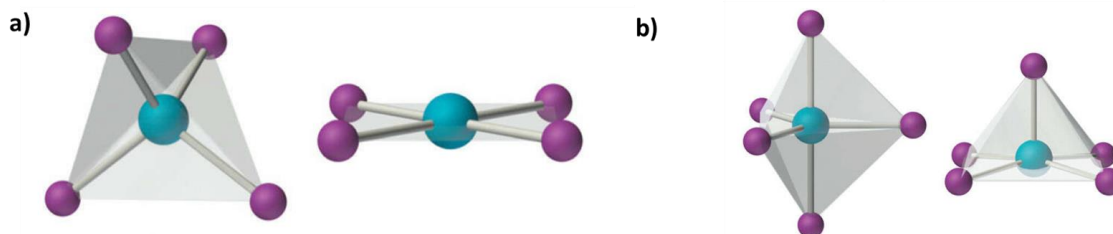
reakcijskih zona. Reakcijske zone u mehanokemijskoj sintezi nalaze se na međupovršinama čestica te su izuzetno bitne za provođenje reakcija koje uključuju dvije ili više komponenata. Ovim istraživanjem potvrđeno je da do mehanokemijske reakcije može doći i bez medija za mljevenje, ali samo ako se omoguće dovoljno dobri uvjeti miješanja kako bi međupovršine čestica (reaktanata) mogle međusobno reagirati.

2.3. Metaloorganski sustavi temeljeni na halogenskoj vezi

Koordinacijski spojevi su vrlo zanimljive građevne jedinice za sintezu višekomponentnih kristala jer pružaju širok raspon različitih molekulskih geometrija koje se rijetko pojavljuju kod organskih molekula (primjerice: oktaedarska, kvadratna, trigonsko-bipiramidalna itd.). Time se značajno proširuje raspon arhitektura koje se mogu ostvariti supramolekulskim povezivanjem. Još jedna prednost koordinacijskih spojeva je ta da se mogu vrlo lako modificirati izmjenom metalnog centra ili promjenom liganada vezanih na metal. Osim toga, moguće je i modificirati periferiju liganda, uvođenjem akceptorskih ili donorskih skupina te na taj način omogućiti specifične interakcije između koordinacijskog spoja i njegove okoline.¹²¹ Razlozi za korištenje koordinacijskih spojeva u dizajnu višekomponentnih sustava su mnogobrojni: od zanimljivih magnetskih, električnih i optičkih svojstava, pa do mogućnosti primjene takvih sustava u procesu katalize.^{122,123} U kristalnom inženjerstvu višekomponentnih materijala povezanih halogenskim vezama, kokristali organskih molekula su i dalje najviše proučavani sustavi, no koordinacijski spojevi kao građevne jedinice kokristala počinju dobivati sve veći značaj.

Dizajn kokristala s koordinacijskim spojevima kao građevnim jedinkama može predstavljati izazovan zadatak. Veze između metala i liganda često su slabije od kovalentnih veza prisutnih u organskim molekulama, što u otopini može dovesti do neželjenih reakcija kao što su supstitucija liganda ili izomerizacija, zbog čega je teško kontrolirati točan oblik koordinacijske vrste koja će kristalizirati u konačnom produktu. Osim toga, geometrija mnogih koordinacijskih spojeva često je vrlo fleksibilna zbog niskih energetske barijere između različitih strukturnih oblika (primjerice: tetraedarska / kvadratna, kvadratno-piramidalna / trigonsko-bipiramidalna).¹²⁴ To omogućava čak i slabim međumolekulskim interakcijama da kontroliraju konačnu konfiguraciju koordinacijskog spoja (slika 25). Dodatni izazov predstavljaju i ligandi koji, osim što djeluju kao Lewisove baze i stvaraju koordinacijske veze s metalnim centrom, mogu istovremeno služiti i kao akseptori halogenskih veza. Ta činjenica otežava planiranje

supramolekulske sinteze, jer će dodatak akceptorskih atoma na periferiju liganda potencijalno kompetirati s koordinirajućim atomima liganada koji se vežu na metalni centar. Međutim, kako svaki izazov predstavlja potencijalnu priliku za istraživanje, prethodno navedene poteškoće specifične za koordinacijske spojeve daju zanimljivu podlogu za stvaranje strategija koje će omogućiti pouzdanu sintezu višekomponentnih metaloorganskih sustava.



Slika 25. Shematski prikaz geometrija koordinacijskih spojeva s niskim energetske barijerama za međupretvorbu: a) tetraedarska / kvadratna, b) trigonsko-bipiramidalna / kvadratno-piramidalna

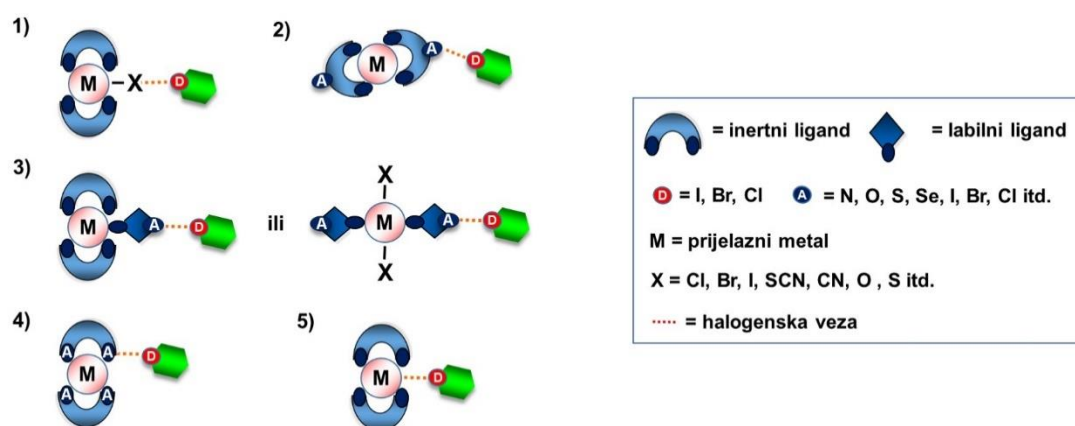
Na temelju navedenog, pri dizajnu metaloorganskih materijala povezanih halogenskim vezama ključno je uzeti u obzir sljedeće aspekte: i) stabilnost metaloorganskog koordinacijskog spoja i ii) njegovu sposobnost sudjelovanja u interakcijama kao donor ili akceptor halogenske veze. Stabilnost koordinacijskog spoja može se najlakše kontrolirati odabirom odgovarajućeg metalnog iona, primjerice onog koji tvori inertne komplekse, ili izborom liganda s visokim afinitetom vezanja, čime se osigurava stvaranje termodinamički stabilnog kompleksa. Stabilnost koordinacijskog spoja može se dodatno modulirati promjenom reakcijskih uvjeta, osobito odabirom otapala. Svojstva otapala poput polarnosti, protičnosti i bazičnosti mogu utjecati na stabilizaciju ili destabilizaciju spoja. Odabir otapala ima ključnu ulogu u sintezi metaloorganskih materijala, jer molekule otapala koje su nukleofili mogu konkurirati ligandima za vezanje na metalni centar, što može dovesti do djelomične ili potpune supstitucije postojećih liganada. Prilikom sinteze višekomponentnih metaloorganskih materijala iz otopine dodatan izazov predstavlja razlika u interakcijama između molekula komponenti i otapala te različita topljivost pojedinih komponenti. Ovaj problem može se zaobići primjenom metoda koje ne uključuju otapalo, poput (ko)sublimacije, kristalizacije iz taline, mehanokemijske sinteze ili starenja.^{125,126} Osobito korisna se pokazala mehanokemijska sinteza, pošto je takva sinteza relativno najbrža, jednostavne izvedbe, i često daje veća iskorištenja.¹⁰¹

Najjednostavniji pristup odabiru kinetički inertnih koordinacijskih spojeva u pogledu supstitucije liganada jest izbor metalnih centara koji inherentno posjeduju takvu karakteristiku

(Cr^{III}, Co^{III}, Rh^{III}, Pd^{II}, Pt^{II}).¹²⁷ Na navedenim metalnim centrima, supstitucija liganda je u pravilu spora što omogućuje izolaciju različitih izomera i termodinamički nestabilnih koordinacijskih spojeva. Međutim, kako je takav pristup ograničen na mali broj metalnih centara, puno je bolji pristup odabir pogodnih liganda koji će omogućiti da koordinacijski spojevi tijekom daljnje supramolekulske sinteze ostanu nepromijenjeni. Ligandi koji se najčešće koriste u sintezi koordinacijskih spojeva mogu se svrstati u tri osnovne kategorije. Prva kategorija obuhvaća inertne ligande, koji se snažno vežu za metalni ion i zbog toga nisu skloni supstituciji tijekom kristalizacije ili otapanja koordinacijskog spoja u otapalima koja mogu kompetirati za metalni centar. U tu skupinu liganda se ubrajaju kelatni te anionski ligandi, primjerice organske molekule kao što su Schiffove baze ili β-diketoni.^{128,129} Ako se takav tip liganada planira koristiti kao akceptor ili donor halogenske veze u dizajnu strategije za sintezu višekomponentnih sustava, oni se mogu unaprijed ugoditi odgovarajućim funkcijskim skupinama. Druga kategorija liganada odnosi se na takozvane "labilne" ligande. Takvi ligandi slabo su vezani na metalni ion te zbog toga mogu sudjelovati u reakcijama adicije, eliminacije ili supstitucije u otapalu ili prilikom kristalizacije. Labilni ligandi su monodentatni neutralni ligandi, a to mogu biti organske molekule (amini, alkoholi, ketoni, heterociklički spojevi) ili anorganske molekule (voda, amonijak). Posljednja skupina liganada odnosi se na monovalentne (anorganske) anione, kao što su halogenidi, pseudohalogenidi, oksidi, sulfidi i slično. Ovaj tip liganada sličniji je inertnim ligandima jer uglavnom neće sudjelovati u reakcijama supstitucije, no ograničenje je da se ne mogu dodatno funkcionalizirati.¹⁵

2.3.1. Koordinacijski spojevi kao akseptori halogenske veze

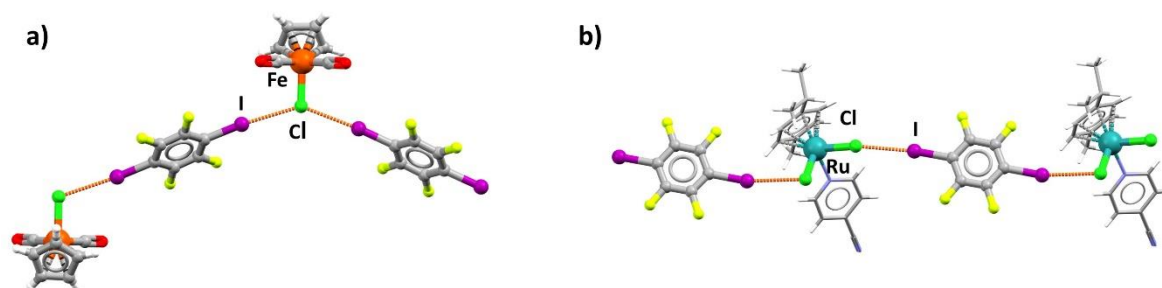
Dizajn većine metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskim vezama zasniva se na strategijama koje uključuju neutralne koordinacijske spojeve kao akceptore halogenske veze i neutralne organske molekule kao donore.^{14,15} Akceptorska mjesta se na koordinacijske spojeve uvode kroz halogenidne, pseudohalogenidne i okso ligande (strategija **1**, slika 26), dodatkom akceptorskih funkcijskih skupina na periferiju kelatirajućeg liganda (strategija **2**, slika 26) ili dodatkom labilnih liganada (strategija **3**, slika 26). Mnogi koordinacijski spojevi mogu biti akseptori halogenske veze i bez uvođenja dodatnih funkcijskih skupina, primjerice putem uvođenja kelatirajućih akceptorskih atoma ili čak samih metalnih iona kao akceptorskih mjesta (strategije **4** i **5**, slika 26).



Slika 26. Pregled istraženih strategija za dizajn metaloorganskih kokristala povezanih halogenskim vezama¹⁵

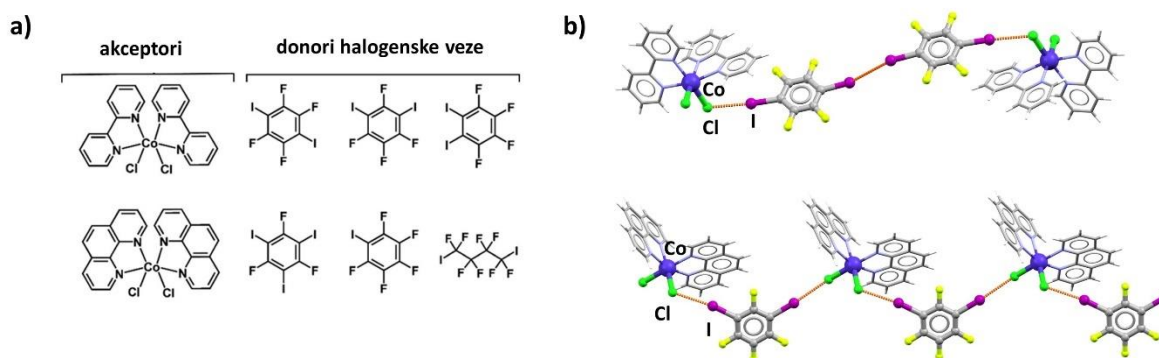
i) halogenidni i pseudohalogenidni ligandi kao akceptori

Strategija 1, koja uključuje halogenidne i pseudohalogenidne ligande kao akceptore halogenske veze, pokazala se vrlo pouzdanom metodom za sintezu metaloorganskih kokristala. Kada koordinacijski spoj sadrži više akceptorskih mjesta, halogenska veza se primarno ostvaruje s koordiniranim halogenidnim ionima. Y. V. Torubaev i suradnici sintetizirali su niz kokristala s donorom **14tfib** i koordinacijskim spojem željeza koji sadrži ciklopentandienilni prsten (Cp) - $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Br}]$ te uz halogenidne, posjeduje i karbonilne ligande.¹³⁰ Istraživanjem su utvrdili da se halogenska veza ostvaruje isključivo s halogenidima, bez obzira na prisutnost karbonilnih liganada (slika 27a). Slično je pokazano i na rutenijevom kompleksu s kloridnim ligandima. Utvrđeno je da kada u sustavu postoji kompeticija između cijano skupine i halogenida, halogenska veza nastaje isključivo s halogenidom (slika 27b).¹³¹



Slika 27. Motivi povezivanja halogenskim vezama u strukturi s: a) željezovim koordinacijskim spojem $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (refkod SEZQIA),¹³⁰ b) rutenijevim koordinacijskim spojem (refkod NUBSAH)¹³¹

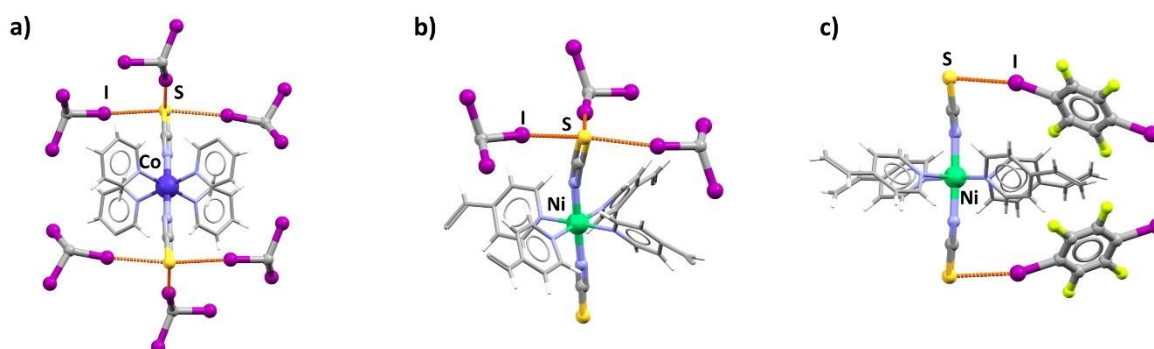
Pouzdanost strategije **1** utvrdili su D. Cinčić i K. Lisac kokristalizacijom koordinacijskih spojeva kobalta(II).¹³² Napravljeno je prvo sustavno istraživanje u kojem je izolirana serija od 12 kokristala koji su sadržavali oktaedarske koordinacijske spojeve tipa CoCl_2L_2 ($\text{L} = 2,2'$ -bipiridin ili 1,10-fenantrolin) kao akceptore halogenske veze i šest različitih perhalogeniranih donora halogenske veze (slika 28a). Rentgenska strukturna analiza otkrila je da je u svim kokristalima dominantna interakcija halogenska veza $\text{I}\cdots\text{Cl}$, između atoma joda donora halogenske veze i kloridnih liganada koordinacijskih spojeva (slika 28b).



Slika 28. a) molekulske strukture akceptora i donora halogenske veze korištenih u istraživanju D. Cinčića, b) motivi povezivanja halogenskim vezama u strukturi s koordinacijskim spojevima tipa CoCl_2L_2 (refkod YEYKAR i YEYKIZ)¹³²

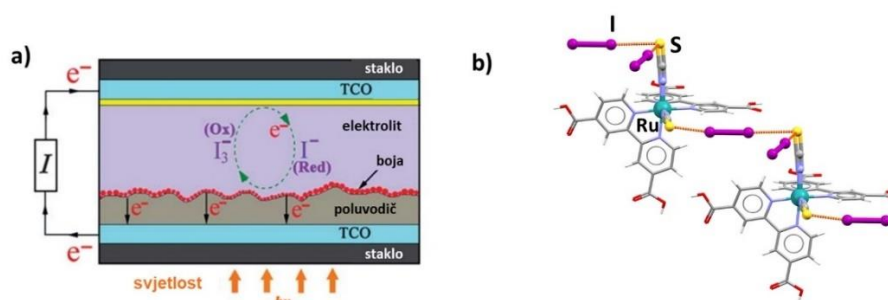
Strategija **1**, uz halogenidne ligande, uključuje i pseudohalogenidne ligande kao akceptore halogenske veze. Iako su koordinacijski spojevi s pseudohalogenidnim ligandima značajno manje istraženi od koordinacijskih spojeva s halogenidnima, postoji nekoliko istraživanja s izotiocijanatnim ligandom kao akceptorom halogenske veze. Godine 1980. sintetiziran je metaloorganski kokristal temeljen na halogenskim vezama, sastavljen od jodoforma i koordinacijskog spoja *trans*-bis(izotiocijanato)tetrakis(piridin)kobalta(II) (slika 29a), pri čemu su halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$, koje povezuju koformere, prepoznate tek naknadno.¹³³ Nekoliko godina kasnije, 1989. godine određena je i kristalna struktura kokristala koji sadrži strukturno vrlo sličan koordinacijski spoj nikla(II) tipa $\text{ML}_4(\text{NCS})_2$, $\text{L} = 4$ -vinilpiridin.¹³⁴ U navedenom kokristalu izotiocijanatna skupina, odnosno atom sumpora ima ulogu akceptora halogenske veze, dok je jodoform donor halogenske veze (lika 29b). U obje kristalne strukture atom sumpora je akceptor čak tri halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$. U. Englert i suradnici su prvi dizajnirali metaloorganski kokristal temeljen na koordinacijskom spoju s izotiocijanatnim ligandima kao akceptorima i perhalogeniranom benzenom kao donorom halogenske veze.⁸⁸ U istraživanju su

koristili koordinacijski spoja nikla(II) s 4-vinilpirdinskim ligandima (tipa $ML_4(NCS)_2$) koji je prethodno istraživao zbog mogućnosti stvaranja klatrata. U navedenom koordinacijskom spoju piridinski prstenovi imaju veliku rotacijsku slobodu oko Ni-N veze što omogućava ugrađivanje različitih molekula gosta u kristalnu strukturu. Navedeni koordinacijski spoj kokristaliziran je s donatorom halogenske veze **14tfib** pri čemu je izoliran kokristal u kojem je koordinacijski spoj akceptor dvije halogenske veze $I \cdots S$ koja se ostvaruje između izotiocijanatnog sumpora i joda molekule **14tfib** (slika 29c).



Slika 29. Motivi povezivanja halogenskim vezama $I \cdots S$ u strukturi kokristala s koordinacijskim spojevima tipa $ML_4(NCS)_2$: a) refkod TCPYCO1¹³³, b) refkod VAXVEV1¹³⁴, c) refkod WUXZIA⁸⁸

Jedno od zanimljivijih istraživanja napravljeno je s izotiocijanatnim kompleksom rutenija(II), $[Ru(dcbpy)_2(SCN)_2]$, **dcbpy** – bipiridilkarboksilat, koji se koristi kao bojilo u bojnom senzibiliziranim solarnim ćelijama.¹³⁵ Tipična bojnom senzibilizirana solarna ćelija sastoji se od dvije staklene plohe, jedna ploha prekrivena je slojem nanostrukturnih mezoporoznih poluvodiča senzibiliziranih bojnom, dok je druga prekrivena katalizatorom, koji djeluje kao protuelektroda. Prostor između elektroda ispunjen je elektrolitom, koji je obično redoks par u organskom otapalu, dok molekule boje imaju sposobnost apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja (slika 30a).¹³⁶

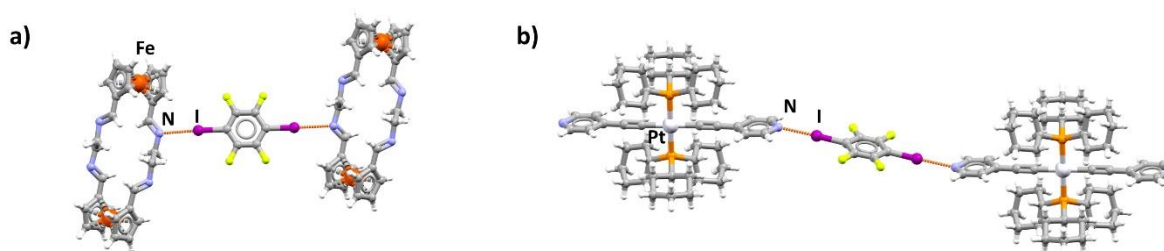


Slika 30. a) Shematski prikaz bojnom senzibilizirane solarne ćelije¹³⁶, b) struktura kokristala s izotiocijanatnim koordinacijskim spojem Ru(II) (refkod EPISEC)¹³⁵

Svrha senzibilizacije bojama je u tome da se ostvari što bolja upotreba sunčeve svjetlosti za pretvaranje energije fotona u električnu struju u ćeliji. U procesu stvaranja struje, boja se najprije oksidira, a zatim reducira elektrolitom koji je najčešće redoks par I^-/I_3^- . U istraživanju koje je uključivalo rutenijev(II) kompleks, jednu od često korištenih boja, uspješno je izoliran kokristal $[Ru(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2] \cdots 2I_2 \cdots 4(\text{CH}_3\text{OH})$, u kojem je molekula joda vezana za izotiocijanatni sumpor koji ima ulogu akceptora halogenske veze (slika 30b). Otkriće ovog međuprodukta dovelo je do poboljšanja objašnjenja mehanizma regeneracije boje, te je otkriveno da kokristal rutenijevog kompleksa nije samo kratkoživući adukt u reakcijama u solarnoj ćeliji.¹³⁵

ii) ligandi s akceptorskim skupinama na periferiji kao akceptor

Druga često korištena strategija (strategija 2, Slika 26) za pripremu metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskim vezama zasniva se na uvođenju funkcijskih skupina koje imaju ulogu akceptora halogenske veze na periferiju stabilnog (kelatirajućeg) liganda. Ovu strategiju prvi su uveli B. Schöllhorn i suradnici, koji su koristili koordinacijski spoj bis(ferocenil)tetraazaferocenofan kao akceptor halogenske veze za kokristalizaciju s donorom **14tfib** (Slika 31a).¹³⁷ Rentgenskom strukturnom analizom kokristala potvrđeno je da se halogenska veza ostvaruje između atoma joda iz molekule donora i iminskih dušikovih atoma smještenih u mostovima.



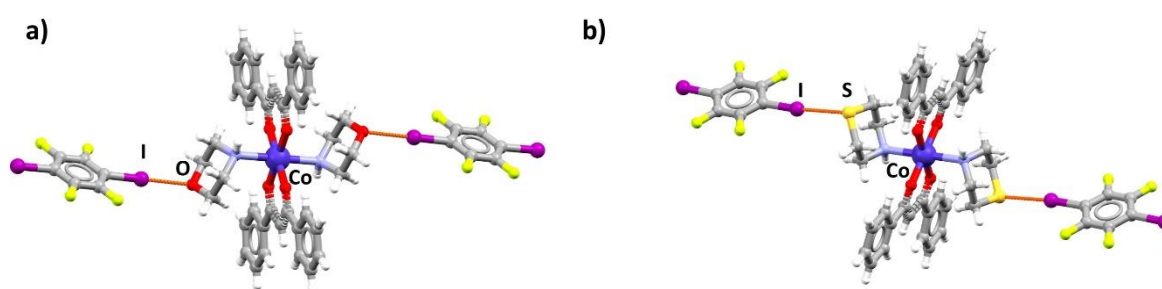
Slika 31. Motivi povezivanja halogenskim vezama u kokristalima **14tfib** i koordinacijskih spojeva: a) željeza(II) (refkod ISAHUF)¹³⁷, b) platine(II) (refkod YARGUV)^{138z}

Posljednjih nekoliko godina ova strategija se najviše koristi za pripravu metaloorganskih kokristala sastavljenih od koordinacijski zasićenih metalnih centara s ligandima koji sadrže dodatne (nekoordinirane) piridinske skupine te za istraživanje alternativnih vrsta akceptora halogenskih veza. P. Sgarbossa i suradnici su korištenjem ove strategije priredili supramolekulske vrpce kombiniranjem ditopičnog donora halogenske veze, **14tfib** ili *trans*-1,2-

bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)etilen, s koordinacijski zasićenim organometalnim spojem platine koji sadrži dva slobodna akceptorska atoma dušika iz piridinske skupine (Slika 31b).¹³⁸

iii) labilni ligandi kao akceptori

Strategija 3 uključuje labilne (slabo vezane) ligande kao akceptore halogenskih veza. Glavni izazov u primjeni ove strategije je u optimizaciji sintetskog postupka kako bi se spriječio raspad koordinacijskog spoja (zbog disocijacije liganda). Ovu strategiju su uveli T. Friščić i suradnici planiranom kokristalizacijom koordinacijskih spojeva nikla(II) i kobalta(II) s morfolinskim i tiomorfolinskim ligandima kao akceptorima halogenskih veza (Slike 32a i b).¹³⁹ U obje kristalne strukture kokristala ligandi koordiniraju metalni centar putem dušikovog atoma, dok kisikov ili sumporov atom ostaje slobodan za sudjelovanje u halogenskim vezama s molekulom donora (**14tfib**).

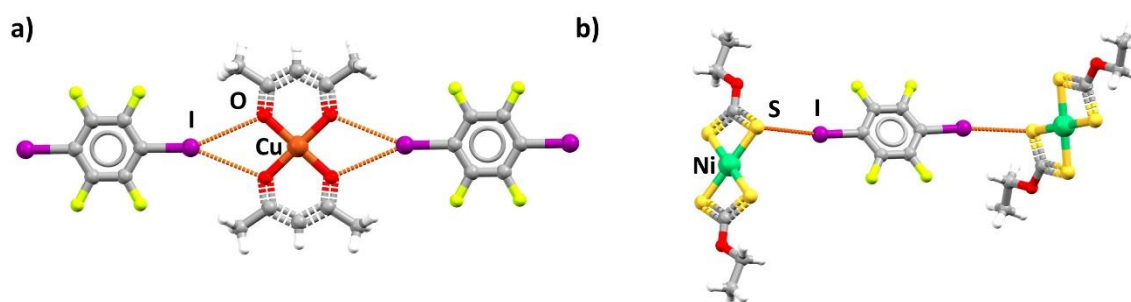


Slika 32. Motivi povezivanja halogenskim vezama u kokristalima **14tfib** i koordinacijskih spojeva kobalta(II) s: a) morfolinskim ligandom (refkod QUXOQ)¹³⁹, b) tiomorfolinskim ligandom (refkod QUXXIK)¹³⁹

iv) kelatirajući atomi liganada kao akceptori

Strategija 4 koja uključuje kelatirajuće atome liganada kao akceptore halogenske veze također se pokazala vrlo pouzdanom metodom sinteze metaloorganskih kokristala. Primjena ovog sintetskog pristupa predstavljena je u nizu istraživanja. V. Y. Kukushkin i suradnici su strukturno i računalno okarakterizirali tri izomorfna kokristala acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva bakra(II), paladija(II) i platine(II) s donorom **14tfib** (Slika 33a).¹⁴⁰ Analizom kristalnih struktura priređenih kokristala utvrdili su da se halogenske veze ostvaruju isključivo s kelatirajućim kisikovim atomima. Također, u istraživanju su identificirane kritične točke veza za simetrično bifurkirane I...O halogenske veze. Istovremeno, D. Cinčić, V. Stilinović i suradnici proučavali su kokristale acetilacetonatnih koordinacijskih spojeva

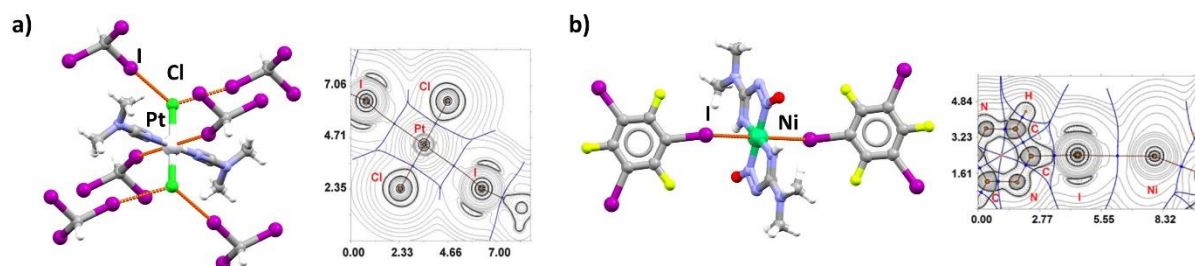
bakra(II), paladija(II), nikla(II), kobalta(II), oksovanadija(IV) i cinka(II) s donorima halogenske veze **14tfib** i **14tfbb**.¹⁴¹ Usporedbom podataka dobivenih analizom kristalne strukture s podacima dobivenim kvantno-kemijskim proračunima, utvrdili su da je u proučavanim sustavima bifurkirana halogenska veza s kelatirajućim atomima kisika povoljnija od monocentrične halogenske veze. N. A. Bokach, A. Frontera, V. Y. Kukushkin i suradnici su utvrdili da i kelatirajući atomi sumpora mogu imati ulogu akceptora halogenske veze (slika 33b).¹⁴² U istraživanju su proveli kokristalizaciju koordinacijskog spoja bis(etilditiokarbonato)nikla(II) s donorima halogenske veze **14tfib** i **135tfib** te su utvrdili da se u kristalnim strukturama izoliranih kokristala halogenske veze prvenstveno ostvaraju s kelatirajućim atomima sumpora.



Slika 33. Motivi povezivanja halogenskim vezama u kokristalima **14tfib** i koordinacijskih spojeva: a) bakra(II) (refkod SESTAO02)¹⁴⁰, b) nikla(II) (refkod RADWOM)¹⁴²

v) metalni centar kao akceptor

Strategija 5, koja koristi metalni centar kao akceptor halogenske veze, predstavlja intrigantan pristup dizajnu metaloorganskih kokristala. Iako se nastajanje halogenske veze s metalnim kationom čini kontraintuitivnim – budući da bi podrazumijevalo interakciju pozitivno nabijenog metalnog centra s područjem pozitivnog elektrostatskog potencijala, tzv. σ -šupljinom – istraživanja su pokazala da prijelazni metali, posebno Pt(II), mogu djelovati kao akceptori halogenskih veza. Nastajanje halogenske veze s metalom prvi puta su opisali V. Y. Kukushkin i suradnici 2016. godine.¹⁴³ Sustavna istraživanja provedena na *trans*-dikloro i dibromo platina(II) koordinacijskim spojevima s dialkilcijanidamidnim ligandima i jodoformom kao donorem halogenske veze ukazala su na halogensku vezu s metalnim centrom platine(II), koja je potvrđena i kvantno-kemijskim izračunima (slika 34a).



Slika 34. Ostvarivanje halogenskih veza s metalnim centrom u strukturi: a) koordinacijskog spoja Pt(II) (refkod UKEKOM)¹⁴³, b) koordinacijskog spoja Ni(II) (refkod MEBXID01)¹⁴⁴

Osim platine(II), otkriveno je da i nikal(II) može sudjelovati kao akceptorska vrsta pri nastajanju halogenske veze s perhalogeniranim donorima halogenske veze. U kokristalu koordinacijskog spoja nitrozogvanidinnikla(II) i donora halogenske veze **135tfib** utvrđeno je nastajanje halogenske veze s metalnim centrom. Uz to, kvantno-kemijskim izračunima je pokazano da nikal(II) sudjeluje u interakciji halogen...metal sa svojim d_{z^2} orbitalnim elektronima (slika 34b).¹⁴⁴ Nedavno je nastajanje halogenske veze potvrđeno i s metalnim centrima rodija(I) i paladija(II).¹⁴⁵

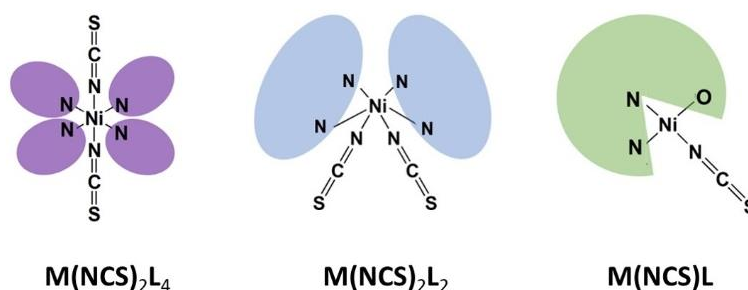
2.4. Koordinacijski spojevi nikla(II)

Nikal(II) tvori koordinacijske spojeve različitih geometrija s koordinacijskim brojevima od 3 do 6. Prema HSAB teoriji¹⁴⁶, mekši ligandi poput fosfora i sumpora imaju tendenciju s niklom(II) stvarati vrste koordinacijskog broja četiri te jakom preferencijom prema kvadratnoj geometriji. Otopine koordinacijskih spojeva nikla(II) često sadrže složen sustav ravnoteža koje su ovisne o temperaturi i koncentraciji, a uključuju postojanje različitih strukturnih tipova. Neke od navedenih ravnoteža uključuju: i) adiciju liganda na planarne koordinacijske spojeve, čime nastaju petero- ili šesterokoordinirane vrste, ii) ravnotežu između monomernih i polimernih vrsta, iii) ravnotežu između kvadratnih i tetraedarskih strukturnih oblika, iv) ravnotežu između trigonski bipiramidalnih i kvadratnih strukturnih vrsta. Maksimalni koordinacijski broj koordinacijskih spojeva nikla(II) je šest koji omogućuje stvaranje metaloorganskih vrsta oktaedarske geometrije. Oktaedarski koordinacijski spojevi pokazuju paramagnetska svojstva što je posljedica elektronske konfiguracije Ni^{2+} iona. Konfiguracija d -elektrona nikla(II) u oktaedarskom kristalnom polju je $t_{2g}^6 e_g^2$, što upućuje na dva nesparena elektrona te je očekivani magnetski moment za navedene spojeve u rasponu od 2,9 do 3,4 Bohrova magnetona. Za spojeve s koordinacijskim brojem 4 preferirana je geometrija kvadratna. Navedena geometrija

je posljedica d^8 konfiguracije. Budući da planarno raspoređeni ligandi uzrokuju da jedna d orbitala ($d_{x^2-y^2}$) bude izrazito visoke energije, elektroni popunjavaju preostale četiri d orbitale ostavljajući protuveznu orbitalu praznu. Zbog opisane pojave, gotovo svi kvadratni koordinacijski spojevi nikla(II) su dijamagnetični.¹⁴⁷

2.4.1. Izotiocijanatni koordinacijski spojevi nikla(II)

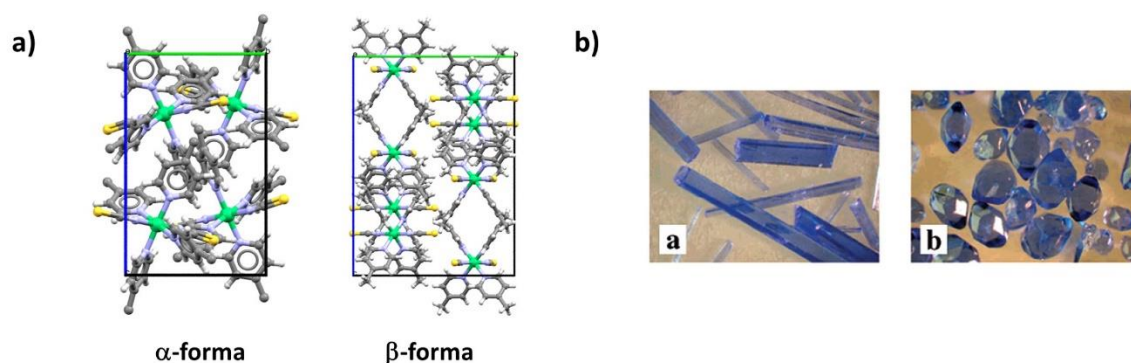
Tiocijanatni ion (SCN^-) u koordinacijskim spojevima pokazuje različite načine vezanja, najčešće kao monodentani ili premošćujući ligand. Prilikom vezanja tiocijanatog iona na metalni centar može doći do koordinacije preko dušikovog ili sumporovog atoma (izotiocijanatni ili tiocijanatni ligand). U spojevima nikla(II) očekivano je vezanje preko dušikova atoma (tvrde baze) pošto niklov(II) ion spada u kategoriju tvrdih kiselina.¹⁴⁸ U oktaedarskim koordinacijskim spojevima s kelatirajućim ligandima izotiocijanatni ligandi mogu biti vezani u *cis* ili *trans* konfiguraciji. U okviru ove doktorske disertacije proučavani su koordinacijski spojevi tipa $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_4$ (L = monodentatni ligand), $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ (L = bidentatni kelatirajući ligand), i $\text{Ni}(\text{NCS})\text{L}$ (L = tridentani kelatirajući ligand), slika 35.



Slika 35. Sheme koordinacijskih spojeva nikla(II) s monodentanim ligandima (ljubičasto), bidentanim ligandima (plavo) i tridentanim ligandom (zeleno) koji su korišteni prilikom izrade doktorske disertacije

U bazi podataka CSD pohranjene su ukupno 49 172 kristalne strukture koje sadrže spojeve nikla(II).³³ 39 963 unosa odnosi se na koordinacijske spojeve i koordinacijske polimere nikla(II). Kada se pretraga dodatno suzi isključivo na koordinacijske spojeve nikla(II), broj pronađenih struktura iznosi 33 062. Nadalje, pretragom baze podataka CSD za koordinacijske spojeve nikla(II) koji sadrže izotiocijanatne ligande iznađeno je 1 146 kristalnih struktura, među kojima se 222 unosa odnose na spojeve opće formule $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_4$, gdje je L monodentatni ligand koordiniran preko dušikovog atoma. Detaljnijom analizom iznađenih kristalnih

struktura, utvrđeno je da svi rezultati pretrage odgovaraju tzv. Wernerovim koordinacijskim spojevima, koji su detaljno istraživani zbog mogućnosti stvaranja klatrata. Wernerovi koordinacijski spojevi su skupina spojeva opće formule MX_2L_4 , gdje je M divalentni kation, obično Ni(II), Co(II), Fe(II), Cu(II), Mn(II), X je jednostavni anionski ligand (SCN^- , NCO^- , CN^- , NO_3^-), dok je L supstituirani piridin ili α -arilalkilamin.¹⁴⁹ Najzanimljivija značajka ovih spojeva je rotacijska sloboda veze metal–N(piridin), dok za supstituirane piridinske ligande postoji i dodatna torzijska fleksibilnost na supstituentu. Zbog navedenih svojstava ovi spojevi mogu prilagoditi svoju geometriju u interakcijama s različitim molekulama gosta te stvarati klatrate. Jedan od najistraženijih Wernerovih koordinacijskih spojeva je $\text{Ni(4-metilpiridin)}_4(\text{NCS})_2$ koji kao monodentne ligande sadrži molekule 4-metilpiridina.¹⁵⁰ Poznato je da ovaj spoj kristalizira u dva polimorfna oblika: neporoznoj, gusto pakiranoj formi (α -forma) i mikroporoznoj (β -forma) koja se može transformirati u različite tipove klatrata u interakciji s molekulama gosta (slika 36).

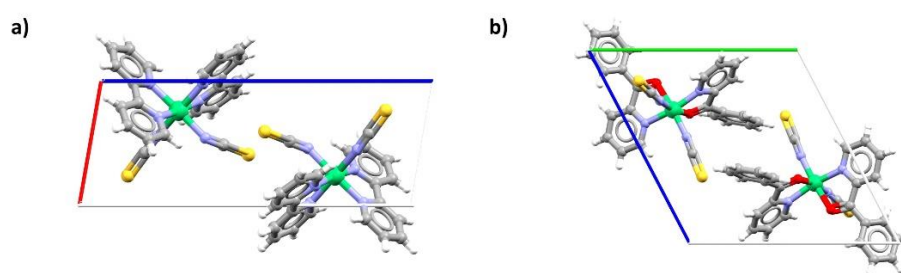


Slika 36. a) prikaz kristalnog pakiranja polimorfnih oblika koordinacijskog spoja $\text{Ni(4-metilpiridin)}_4(\text{NCS})_2$, b) kristalna morfolologija α -forme (a) i β -forme (b) (refkod ICMPNI01 i ICMPNI02)¹⁵⁰

Izmjenom vrste piridinskog liganda u koordinacijskoj sferi, Wernerovi koordinacijski spojevi mogu pokazivati različita inkluzijska svojstva. Tako, primjerice, koordinacijski spoj $\text{Ni(piridin)}_4(\text{NCS})_2$, koji nema supstituenta na piridinskom prstenu, prema literaturi tvori samo jedan tip klatrata, što se pripisuje preferiranom nastajanju gusto pakirane α -forme.

Pretragom baze podataka CSD za koordinacijske spojeve tipa $\text{Ni(NCS)}_2\text{L}_2$, gdje je L bidentatni ligand s *N,N*-koordinirajućim atomima, iznađene su 64 kristalne strukture. Analizom dobivenih skupova podataka utvrđeno je da se uglavnom radi o oktaedarskim koordinacijskim spojevima s izotocijanatnim ligandima u *cis* konfiguraciji. Na koordinacijskim spojevima tipa $\text{Ni(NCS)}_2\text{L}_2$ s 2,2-bipiridinom (**bpy**) i 2-benzoilpiridinom (**bzpy**) kao ligandima su napravljena strukturna istraživanja i istraživanja magnetskih svojstava (slika 37).¹⁵¹ Treća skupina koordinacijskih spojeva koja je bila pretraživana u kristalografskoj bazi su koordinacijski

spojevi tipa $\text{Ni}(\text{NCS})\text{L}$, gdje je L tridentani ligand s *N,N,O*-koordinirajućim atomima. Iznadeno je 35 kristalnih struktura, koje sadržavaju koordinacijske spojeve kvadratne geometrije s različitim Schiffovim bazama kao ligandima. Koordinacijski spojevi sa Schiffovim bazama izučavaju se i zbog biomimetičkih svojstava, odnosno zato što mogu oponašati strukturne značajke aktivnih mjesta, što se može primijeniti u biokemijskim reakcijama ili u proučavanju biološke regulacije.¹⁵²

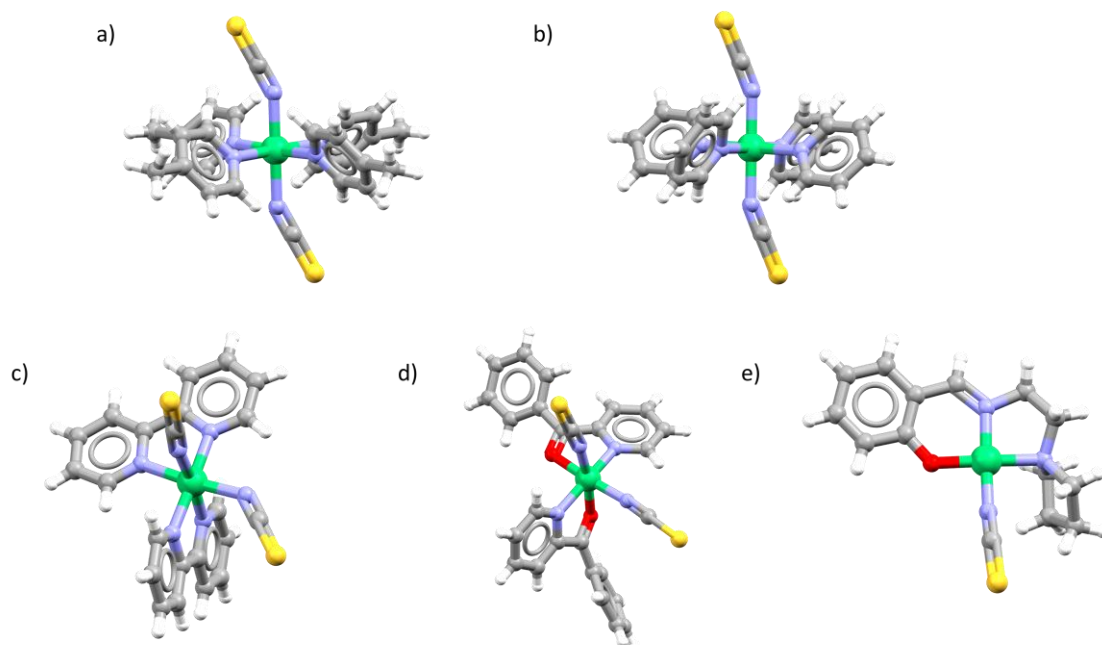


Slika 37. Prikaz kristalnog pakiranja molekula u jediničnoj ćeliji koordinacijskog spoja: a) $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2$ (refkod YEJGOJ02)¹⁵³ i b) $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bpy})_2$ (refkod OPUKOA)¹⁵⁴

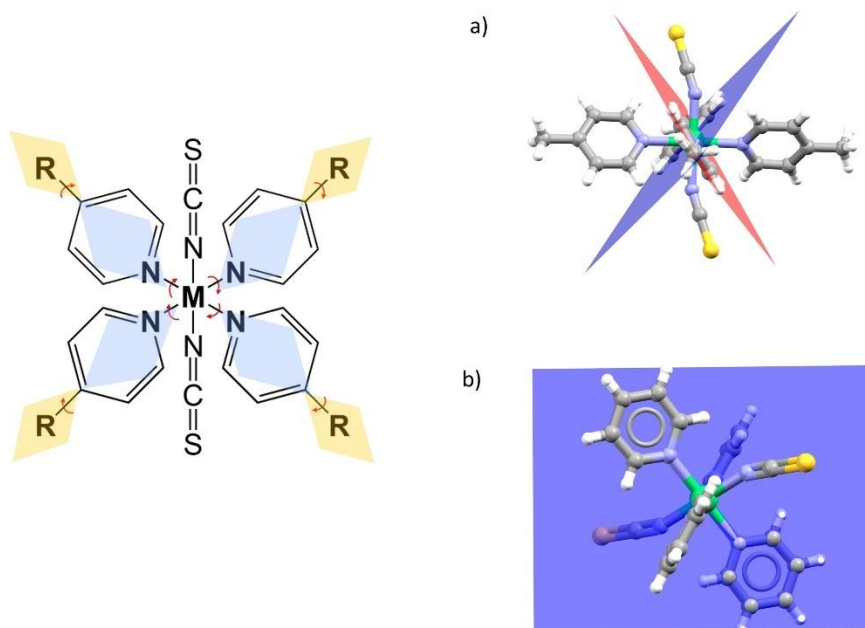
U sklopu ove doktorske disertacije kao akceptori halogenske veze korišteni su izotiocijanatni koordinacijski spojevi nikla(II) kako bi se izučila akceptorska svojstva izotiocijanatne skupine. Korišteni su spojevi opće formule $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_4$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$, $\text{Ni}(\text{NCS})\text{L}$, gdje je NCS izotiocijanatni, a L monodentatni, bidentatni ili tridentatni kelatirajući ligand. Kao monodentatni ligandi odabrani su 4-metilpiridin (spoj **1**) i piridin (spoj **2**), kao bidentatni 2,2'-bipiridin (spoj **3**) i 2-benzoilpiridin (spoj **4**), dok je kao tridentatni ligand odabran imin izveden iz 2-aminoetilpirolidina i salicilaldehida (spoj **5**). Za sve navedene spojeve karakteristično je da posjeduju supramolekulski 'inertne' ligande, odnosno ligande koji ne sadrže dodatne akceptorske atome u svojoj strukturi. Odabirom takvih liganda eliminirane su dodatne akceptorske skupine na periferiji koordinacijskog spoja kako bi fokus bio isključivo na izotiocijanatnoj skupini kao akceptoru. Molekulske strukture svih pet akceptora su prikazane na slici 38 a opis njihovih geometrijskih parametara dan je u tablici 4.

Spojevi **1** i **2** spadaju u skupinu Wernerovih koordinacijskih spojeva u kojima je niklov atom koordiniran s četiri dušikova atoma piridinskih molekula i dva dušikova atoma izotiocijanatne skupine, tvoreći strukturu s iskrivljenom oktaedarskom geometrijom. U spoju **1** piridinski ligandi su raspoređeni u takozvanoj 'propelerskoj' konformaciji (gdje su suprotni piridinski prsteni ortogonalni), dok su u spoju **2** suprotni piridinski prsteni paralelni (slika 39).¹⁵⁰ Kao što

je već ranijr navedeno, ovi spojevi mogu prilagoditi svoju geometriju u interakcijama s različitim molekulama gosta.



Slika 38. Molekulske strukture koordinacijskih spojeva u kristalnoj strukturi spoja: a) **1** (refkod ICMPNI)¹⁵⁵, b) **2** (refkod CNSPY03)¹⁵⁶, c) **3** (refkod YEGJ02)¹⁵³, d) **4** (refkod OPUKOA)¹⁵⁴ i e) **5** (refkod VITMUK)¹⁵⁷



Slika 39. Rotacijska sloboda Wernerovih koordinacijskih spojeva (lijevo) i moguće konformacije (desno): a) propelerska konformacija spoja **1**, b) ortogonalni pirdinski prstenovi u spoju **2**

Spojevi **3** i **4** su oktaedarske geometrije te sadrže izotiocijanatne skupine u *cis* položaju, za razliku od spojeva **1** i **2** u kojima se iste nalaze u *trans* položaju.^{153,154} Atom nikla u spoju **3** koordiniran je sa šest atoma dušika, dok je u spoju **4** koordiniran s dva atoma kisika i četiri atoma dušika. Odabirom ovih spojeva omogućeno je proučavanje akceptorskih svojstva izotiocijanatog sumpora u geometrijski drukčijim koordinacijskim okolinama u odnosu na spojeve **1** i **2**.

Spoj **5** je kvadratne geometrije i razlikuje se od ostalih koordinacijskih spojeva po tome što sadrži samo jednu izotiocijanatnu skupinu.¹⁵⁷ Centralni niklov atom u spoju **5** okružen je s tri atoma dušika i jednim atomom kisika.

Tablica 4. Odabrani geometrijski parametri spojeva 1-5.

Spoj	d (Ni-N/O(ligand)) / Å	d (Ni-N(NCS)) / Å	θ (Ni-N-C(NCS)) / °
1	2,142 2,140	2,070	155,13
2	2,151 2,164	2,050	156,90
3	2,069 2,098 2,091 2,069	2,067 2,061	171,58 135,79
4	2,145 2,064 2,150 2,064	2,002 2,017	164,31
5	1,846 1,961 1,835	1,863	175,23

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Koordinacijski spojevi

Za sintezu izotiocijanatnih koordinacijskih spojeva nikla(II) (slika 35) korišteni su: niklov(II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), niklov(II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), niklov(II) acetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kalijev tiocijanat (KSCN), amonijev tiocijanat (NH_4NCS), piridin, 4-metilpiridin, 2,2'-bipiridin, 2-benzoilpiridin, salicilaldehid, 2-aminoetilpirolidin. Popis korištenih reagensa, otapala i njihovih proizvođača dan je u Dodatku tablica D1, a sve kemikalije korištene su bez dodatnog pročišćavanja.

Spoj 1 (slika 40) pripremljen je prema prilagođenom postupku iz literature¹⁵⁸, otapanjem 1,0 g (4,2 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 820,0 mg (8,4 mmol) KSCN u 40 mL vode, miješanjem na magnetskoj miješalici, nakon čega je u otopinu postupno dodano 1,64 mL (16,8 mmol) 4-metilpiridina. Nakon pola sata miješanja dobiven je ljubičast praškast produkt (1,602 g, iskorištenje reakcije 69 %).

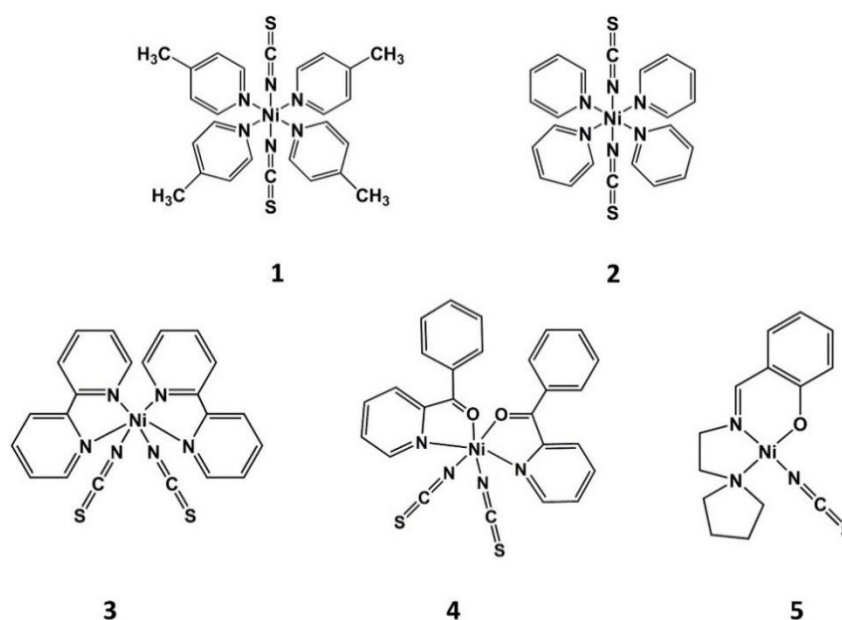
Spoj 2 (slika 40) sintetiziran je prema prilagođenom postupku iz literature¹⁵⁹, otapanjem 500,0 mg (2,1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 410,0 (4,2 mmol) mg KSCN u 30 mL vode, miješanjem na magnetskoj miješalici, nakon čega je u otopinu postupno dodano 0,68 mL (8,4 mmol) piridina. Dobiven je plav praškast produkt (0,802 g, iskorištenje reakcije 81 %).

Spoj 3 (slika 40) pripremljen je otapanjem 435,0 mg (1,5 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 291,0 mg (3,0 mmol) KSCN u 15 mL smjese metanola i vode volumnog omjera (2:1) na magnetskoj miješalici, nakon čega je u otopinu postupno dodano 485 mg (3 mmol) 2,2'-bipiridina otopljenog u 5 mL metanola. Dodatkom liganda u otopinu dolazi do kristalizacije žutog praškastog produkta (0,560 g, iskorištenje reakcije 77 %).

Spoj 4 (slika 40) sintetiziran je otapanjem 237,7 mg (1,0 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 192,8 mg (2,0 mmol) NH_4NCS i 366,4 (2,0 mmol) mg 2-benzoilpiridina u 40 mL metanola te grijanjem otopine do vrenja uz povratno hladilo i miješanjem na magnetskoj miješalici u trajanju od 30

min. Isparavanjem tako pripravljene otopine kroz jedan dan dolazi do kristalizacije zelenog produkta (0,420 g, iskorištenje reakcije 78 %).

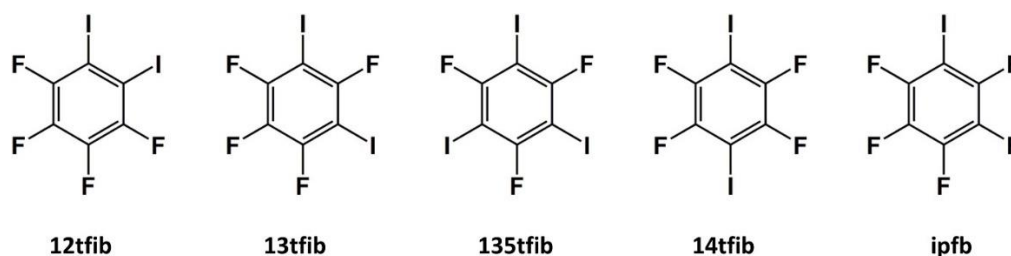
Spoj 5 (slika 40) pripremljen je prema prilagođenom postupku iz literature¹⁶⁰, dodatkom 0,253 mL (2 mmol) 2-aminoetilpirolidina u vruću otopinu koja je sadržavala 0,209 mL (2 mmol) salicilaldehida otopljenog u 10 mL metanola. Tako pripravljena otopina je zatim grijana do vrenja uz povratno hladilo i miješana na magnetskoj miješalici u trajanju od 30 min. Nakon toga se u otopinu dodaje 497,0 mg (2 mmol) $(\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ otopljenog u 5 mL metanola te se nastavi miješati još sat vremena na sobnoj temperaturi. U zadnjem koraku se u otopinu dodaje 194,0 mg (2 mmol) KSCN otopljenog u 5 mL vode, te se otopina nastavi miješati još 15 minuta do nastanka crvenog praškastog produkta (0,470 g, iskorištenje reakcije 74 %).



Slika 40. Molekulske strukture pripremljenih koordinacijskih spojeva

3.1.2. Donori halogenske veze

Za sintezu kokristala kao donori halogenske veze korišteni su perfluorirani jodbenzeni koji su opisani u prethodnom poglavlju: **12tfib**, **13tfib**, **135tfib**, **14tfib** i **ipfb** (slika 41). Svi donori nabavljeni su od tvrtke Manchester Organics te su korišteni bez prethodnog pročišćavanja.



Slika 41. Molekulske strukture donora halogenskih veza

3.2. Priprava kokristala

3.2.1. Mehanokemijski pokusi kokristalizacije

Mogućnost nastanka kokristala ispitana je mehanokemijskim pokusima koji su provedeni mljevenjem koordinacijskog spoja i donora halogenske veze uz dodatak male količine tekućine. Mehanokemijska sinteza provedena je pomoću vibracijskog mlina Retsch MM200 s frekvencijom vibracije od 25 Hz. Polazni reaktanti stavljeni su u čelične posudice za mljevenje volumena 10 mL zajedno s dvije čelične kuglice mase 1,40 g i promjera 7 mm te je dodan odabrani volumen tekućine (tablica 5).

Tablica 5. Pokusi mljevenja koordinacijskih spojeva s donorima halogenske veze

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$	$m(\text{kompleks})$ / mg	m ili V (donor)	tekućina	$V / \mu\text{L}$	t / min
1	12tfib	1:1	57,8	42,2 mg	metanol	20	30
		1:2	40,7	59,3 mg	metanol	20	30
	13tfib	1:2	28,5	15,6 μL	metanol	20	30
	135tfib	1:2	35,1	64,9 mg	metanol	20	30
	14tfib	1:2	40,7	59,3 mg	metanol	20	30
		2:3	38,2	41,8 mg	acetone	20	30
		2:3	38,2	41,8 mg	acetonitril	20	30
		2:3	38,2	41,8 mg	nitrometan	20	30

	ipfb	1:2	48,4	23,5 µL	metanol	20	30
		2:3	55,6	20,2 µL	metanol	20	30
2	12tfib	1:2	38,3	61,7 mg	aceton	20	30
	13tfib	1:2	38,3	23,0 µL	aceton	20	30
	135tfib	1:2	26,3	53,7 mg	aceton	20	30
		1:1	49,4	50,6 mg	aceton	20	30
	14tfib	1:2	38,3	61,7 mg	aceton	20	30
		2:3	45,2	54,8 mg	aceton	20	30
	ipfb	1:2	45,9	24,6 µL	aceton	20	30
3	12tfib	1:1	43,8	36,2 mg	metanol	20	30
		1:2	30,2	49,8 mg	metanol	20	30
	13tfib	1:1	43,9	13,5 µL	metanol	20	30
		1:2	30,2	18,7 µL	metanol	20	30
	135tfib	1:1	39,1	40,9 mg	metanol	20	30
	14tfib	1:1	43,8	36,2 mg	metanol	20	30
		3:2	64,5	35,5 mg	metanol	20	30
		3:2	64,5	35,5 mg	acetonitril	20	30
	ipfb	1:2	45,3	25 µL	metanol	20	30
4	12tfib	1:2	28,2	41,9 mg	acetonitril	20	30
	13tfib	1:2	28,2	16 µL	acetonitril	20	30
	135tfib	1:2	24,3	45,7 mg	acetonitril	20	30
	14tfib	1:2	28,2	41,9 mg	acetonitril	20	30
	ipfb	1:2	38,4	19 µL	acetonitril	20	30
5	12tfib	1:1	35,3	44,7 mg	etanol	20	30
	13tfib	1:1	35,3	16,8 µL	etanol	20	30
	135tfib	1:1	30,7	49,3 mg	etanol	20	30
	14tfib	1:1	35,3	44,7 mg	etanol	20	30
	ipfb	1:1	51,9	22 µL	etanol	20	30

3.2.2. Priprava kokristala metodom rezonantnog akustičnog miješanja (RAM)

Kokristali spojeva **1** i **2** pripremljeni su i metodom rezonantnog akustičnog miješanja. Svi mehanokemijski pokusi provedeni su u Resodyn LabRAM II uređaju uz relativnu akceleraciju

(G-silu) od 100 g i vrijeme trajanja 60 minuta. Polazni spojevi izvagani su u staklene posudice volumena 4 mL, koje su zatim zatvorene čepom i učvršćene u nosač koji je montiran na uređaj (tablica 6 i 7).

Tablica 6. Mehanokemijski pokusi izvedeni metodom RAM za spoj 1

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$	$m(\text{kompleks})$ / mg	m ili V (donor)	tekućina	V / μL
1	12tfib	1:1	86,8	63,2 mg	metanol	50
	13tfib	1:2	61,0	33,0 μL	/	/
		1:2	61,0	33,0 μL	<i>n</i> -heksan	30
		1:2	61,0	33,0 μL	dietil-eter	30
		1:2	61,0	33,0 μL	metanol	30
		1:2	61,0	33,0 μL	<i>n</i> -heksan	60
		1:2	61,0	33,0 μL	metanol	60
	135tfib	1:2	61,0	89,0 mg	metanol	50
	14tfib	1:2	61,0	89,0 mg	metanol	50
		2:3	71,6	78,3 mg	aceton	70
		2:3	71,6	78,3 mg	aceton	120
		2:3	71,6	78,3 mg	aceton	150
		2:3	71,6	78,3 mg	acetonitril	50
		2:3	71,6	78,3 mg	nitrometan	50
		2:3	71,6	78,3 mg	metanol	50
		2:3	71,6	78,3 mg	etanol	50
	ipfb	1:2	72,6	35,0 μL	/	/
		1:2	72,6	35,0 μL	metanol	30
		1:2	72,6	35,0 μL	nitrometan	30
		1:2	72,6	35,0 μL	<i>n</i> -heksan	30
		1:2	72,6	35,0 μL	acetonitril	30
		1:2	72,6	35,0 μL	dietil-eter	30
		1:2	72,6	35,0 μL	etil-acetat	30
		1:2	72,6	35,0 μL	etanol	30
		1:2	72,6	35,0 μL	<i>n</i> -heksan	60
		1:2	72,6	35,0 μL	acetonitril	60

1:2	72,6	35,0 µL	dietil-eter	60
1:2	72,6	35,0 µL	metanol	60
1:2	72,6	35,0 µL	<i>n</i> -heksan	120
1:2	72,6	35,0 µL	acetonitril	120
1:2	72,6	35,0 µL	dietil-eter	120
1:2	72,6	35,0 µL	metanol	120
1:2	72,6	35,0 µL	<i>n</i> -heksan	150
1:2	72,6	35,0 µL	acetonitril	150
1:2	72,6	35,0 µL	dietil-eter	150
1:2	72,6	35,0 µL	metanol	150
1:2	72,6	35,0 µL	<i>n</i> -heksan	200
1:2	72,6	35,0 µL	acetonitril	200
1:2	72,6	35,0 µL	dietil-eter	200
1:2	72,6	35,0 µL	metanol	200
2:3	83,4	30 µL	metanol	30
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	30
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	30
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	60
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	90
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	120
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	150
2:3	83,4	30 µL	<i>n</i> -heksan	200
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	30
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	60
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	90
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	120
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	150
2:3	83,4	30 µL	dietil-eter	200

Tablica 7. Mehanokemijski pokusi izvedeni metodom RAM za spoj 2

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$	$m(\text{kompleks})$	m ili V	tekućina	$V / \mu\text{L}$
		$: n(\text{donor})$	/ mg	(donor)		
2	12tfib	1:2	57,4	92,6 mg	aceton	30
	13tfib	2:3	57,4	92,6 mg	aceton	40
	135tfib	1:2	49,2	100,8 mg	aceton	30
	14tfib	1:2	67,9	82,1 mg	aceton	40
		1:2	67,9	82,1 mg	metanol	40
		2:3	57,4	92,6 mg	aceton	40
		2:3	57,4	92,6 mg	metanol	40
	ipfb	1:2	68,8	37,0 μL	aceton	30

3.2.3. Priprava jediničnih kristala

U svrhu priprave jediničnih kristala za pokuse difrakcije rentgenskih zraka napravljeni su mnogobrojni pokusi kristalizacije iz otopine (dodatak tablice D20–D26). Ovdje su navedeni pokusi kristalizacija kojima su dobiveni jedinični kristali dovoljno dobre kvalitete za određivanje kristalne i molekulske strukture kokristala.

(1)(12tfib)

12,6 mg (23 μmol) spoja **1** i 10 mg (25 μmol) **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg kloroforma. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 3,0 mL metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(13tfib)₂

10 mg (18 μmol) spoja **1** i 3,0 μL (18 μmol) **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg dioksana te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(135tfib)₂

10 mg (18 μmol) spoja **1** i 9,3 mg (18 μmol) **135tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(1)(14tfib)₂

10 mg (18 µmol) spoja **1** i 7,3 mg (18 µmol) **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg dioksana te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(ipfb)₂

13,1 mg (24 µmol) spoja **1** i 4,0 µL (30 µmol) **ipfb** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg metanola te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(ipfb)₃

13,1 mg (24 µmol) spoja **1** i 4,0 µL (30 µmol) **ipfb** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL acetona te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(14tfib)₃(ACT)₂

10 mg (18 µmol) spoja **1** i 7,3 mg (18 µmol) **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg acetona te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(14tfib)₃(ACN)₂

10 mg (18 µmol) spoja **1** i 7,3 mg (18 µmol) **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg acetonitrila te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(14tfib)₃(NMT)₂

10 mg (18 µmol) spoja **1** i 7,3 mg (18 µmol) **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg nitrometana te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(2)(12tfib)₂

10 mg (20 µmol) spoja **2** i 7,3 mg (18 µmol) **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg kloroforma. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 3,0 mL metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(2)₂(13tfib)₃

10 mg (20 µmol) spoja **2** i 3,0 µL **13tfib** (18 µmol) otopljeno je u vrućoj smjesi 3,0 mL metanola i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)(135tfib)₂

10 mg spoja **2** i 10,4 mg **135tfib** otopljeno je u vrućoj smjesi 3,0 mL metanola i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi dva dana.

(2)₂(14tfib)₃

10 mg (20 µmol) spoja **2** i 8,2 mg (20 µmol) **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi jedan dan.

(2)(ipfb)₂

12,6 mg (25 µmol) spoja **2** i 8,0 µL (60 µmol) **ipfb** otopljeno je u 3,0 mL vrućeg metanola te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi tri dana.

(3)(12tfib)₂

11 mg (23 µmol) spoja **3** i 9,0 mg (23 µmol) **12tfib** otopljeno je u vrućoj smjesi 5,0 mL acetona i 200 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)(13tfib)₂

11,0 mg (23 µmol) spoja **3** i 3,5 µL (23 µmol) **13tfib** otopljeno je u vrućoj smjesi 6,0 mL acetona i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)(135tfib)

9,8 mg (20 µmol) spoja **3** i 10,2 mg (20 µmol) **135tfib** otopljeno je u vrućoj smjesi 6,0 mL acetona i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)₃(14tfib)₂

12,9 mg (26 µmol) spoja **3** i 7,0 mg (17 µmol) **14tfib** otopljeno je u vrućoj smjesi 6,0 mL acetona i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)(ipfb)₂

12,5 mg (26 µmol) spoja **3** i 4,0 µL (30 µmol) **ipfb** otopljeno je u vrućoj smjesi 6,0 mL acetona i 400 µL destilirane vode te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)₃(14tfib)₂(ACN)

11 mg (23 µmol) spoja **3** i 9,0 mg (23 µmol) **14tfib** otopljeno je u 6,0 mL vrućeg acetonitrila te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(3)(135tfib)(ACN)

11 mg (23 µmol) spoja **3** i 9,0 mg (23 µmol) **135tfib** otopljeno je u 6,0 mL vrućeg acetonitrila te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(cis-4)(12tfib)₃

16,1 mg (30 µmol) spoja **4** i 23,9 mg (60 µmol) **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg kloroforma. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 4,0 mL metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(trans-4)₂(13tfib)₄

16,1 mg (23 µmol) spoja **4** i 9,0 µL (46 µmol) **13tfib** otopljeno je u 3,0 mL vrućeg diklormetana. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(trans-4)(135tfib)₂

13,9 mg (26 µmol) spoja **4** i 26,1 mg (51 µmol) **135tfib** otopljeno je u 3,0 mL vrućeg diklormetana. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 4,0 mL metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(trans-4)(14tfib)

8,5 mg (16 µmol) spoja **4** i 12,0 mg (30 µmol) **14tfib** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg acetonitrila te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(trans-4)(ipfb)₂

19,2 mg (35 µmol) spoja **4** i 9,5 µL (70 µmol) **ipfb** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg acetonitrila te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(5)(12tfib)

13,3 mg (42 μmol) spoja **5** i 16,8 mg (42 μmol) **12tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 4,0 mL acetonitrila te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(5)(13tfib)

13,2 mg (42 μmol) spoja **5** i 7,0 μL (42 μmol) **13tfib** otopljeno je u 4,0 mL vrućeg acetona. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 3,0 mL acetonitrila te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(5)₂(135tfib)₂(MeOH)

11,5 mg (37 μmol) spoja **5** i 18,5 mg (37 μmol) **135tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 4,0 mL acetona te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(5)(14tfib)

13,3 mg (42 μmol) spoja **5** i 16,8 mg (42 μmol) **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 4,0 mL acetonitrila te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(135tfib)(13tfib)

11,3 mg (21 μmol) spoja **1**, 10,5 mg (21 μmol) **135tfib** i 3,0 μL (21 μmol) **13tfib** otopljeno je u 3,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL acetona te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(14tfib)(135tfib) forma C 2/c

11,3 mg (21 μmol) spoja **1**, 8,2 mg **14tfib** (21 μmol) i 10,5 mg (21 μmol) **135tfib** otopljeno je u 5,0 mL vrućeg metanola te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(14tfib)(135tfib) forma P 2₁/c

11,3 mg (21 µmol) spoja **1**, 8,2 mg (21 µmol) **14tfib** i 10,5 mg (21 µmol) **135tfib** otopljeno je u 4,0 mL vruće smjese metanola i etanola (1:1) te otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(14tfib)(13tfib)₃

12,2 mg (22 µmol) spoja **1**, 4,5 mg (11 µmol) **14tfib** i 5 µL (33 µmol) **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL etanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)₂(14tfib)(13tfib)_{1,6}(135tfib)_{1,4}

13,2 mg (22 µmol) spoja **1**, 4,5 mg (11 µmol) **14tfib**, 11,3 mg (22 µmol) **135tfib** i 4 µL (22 µmol) **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL acetona te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(1)(12tfib)(135tfib)

11,3 mg (21 µmol) spoja **1**, 8,2 mg (21 µmol) **12tfib** i 10,5 mg (21 µmol) **135tfib** otopljeno je u 5,0 mL vrućeg metanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(2)(135tfib)₃(14tfib)_{0,5}

6,2 mg (13 µmol) spoja **2**, 18,9 mg (37 µmol) **135tfib** i 5 mg (13 µmol) **14tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL etanola te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

(2)(135tfib)₂(13tfib)

7,8 mg (16 µmol) spoja **2**, 16,0 mg (32 µmol) **135tfib** i 3,0 µL (21 µmol) **13tfib** otopljeno je u 2,0 mL vrućeg metanola. Nakon otapanja, u kristalizirku je dodano 2,0 mL acetona te je otopina ostavljena da isparava na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

3.3. Instrumentne metode

3.3.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza koordinacijskih spojeva i kokristala provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA-DSC 3+. Uzorci su smješteni u posudice od aluminijevog oksida i grijani u rasponu temperatura od 30 do 800 °C. Brzina zagrijavanja je iznosila 10 °C min⁻¹ dok je protok dušika za vrijeme mjerenja iznosio 50 mL min⁻¹. Prikupljanje podataka i analiza provedeni su pomoću programskog paketa Mettler-Toledo STARe Evaluation Software 16.4.¹⁶¹

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja u praškastom uzorku

Difraktogrami koordinacijskih spojeva i kokristala snimljeni su na rentgenskom difraktometru Malvern Panalytical AERIS. Uzorci dobiveni mehanokemijskom sintezom nisu dodatno usitnjavani dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine prethodno smrvljeni u ahatnom tarioniku. Tako pripremljeni uzorci su zatim ravnomjerno nanášeni na silicijski nosač te zatim analizirani. Kao izvor zračenja korištena 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 je iznosio 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području 2θ od 5° do 40°. Dobiveni difraktogrami obrađeni su i uspoređeni u programu X'Pert Highscore Plus.¹⁶²

3.3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Jedinični kristali pogodne veličine i kvalitete za provedbu difrakcijskog pokusa pričvršćeni su na staklenu nit pomoću bezbojnog laka. Kristal na nosaču sa staklenom niti potom je učvršćen na goniometarsku glavu te postavljen na četverokružni difraktometar XtaLAB Synergy tvrtke Rigaku. Kao izvor zračenja korištena je rentgenska cijev s molibdenskom anodom valne duljine

MoK α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), radnog napona 50 kV uz struju jakosti 40 mA. Programski paket CrysAlis CCD 171.41.93a¹⁶³ korišten je za upravljanje uređajem. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.41.93a¹⁶⁴ na temelju 15 difrakcijskih slika. Difrakcijski pokus i postupak sakupljanja podataka optimiziran je pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.41.93a. Sakupljeni podaci obrađeni su programskim paketom CrysAlisPro 171.41.93a. Kristalne strukture određivane su metodom dualnog prostora kristalografskim programom SHELXT¹⁶⁵, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL¹⁶⁶ u programskom paketu WinGX 2014.1.¹⁶⁷ Nevodikovi atomi utočnjeni su anizotropno, a vodikovi atomi postavljeni na računate položaje i utočnjeni izotropno. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je programski paket Mercury 2024.2.0¹⁶⁸ Uz to, programski paket Mercury 2024.2.0 korišten je i za računanje difraktograma praškastog uzorka iz određenih strukturnih faktora. Tablica s kristalografskim podacima pripremljenih spojeva nalazi se u dodatku (Tablica D2–D15).

3.3.4. Magnetska mjerenja

Magnetska svojstva sintetiziranih koordinacijskih spojeva i odabranih kokristala određena su SQUID-VMS mjerenjima, korištenjem sustava Quantum Design Magnetic Properties Measurements System (QD MPMS3). Praškasti uzorci su bili smješteni u standardni nosač tzv. QD VSM kapsulu za praškaste uzorke, koja je zatim montirana na standardni QD nosač napravljen od mjedi. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 5 do 300 K, u magnetskom polju od –7 do 7 T. Magnetska mjerenja provela je dr. sc. Mirta Herak, v. zn. sur. sa Instituta za Fiziku u Zagrebu.

3.4. Kvantno-kemijski računi

Za optimizaciju geometrije kristalnih struktura provedeni su kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) pomoću softvera CASTEP22¹⁶⁹. Strukturni podaci za spoj **1** i analizirane kokristale preuzeti su iz eksperimentalno određenih CIF datoteka i pretvoreni u CASTEP ulaznu datoteku koristeći program cif2cell.¹⁷⁰ Geometrijska optimizacija izvedena je korištenjem PBE funkcionala¹⁷¹ kombiniranog s Grimmeovom D3 korekcijom za disperzijske sile.¹⁷² Osnovni skup odrezan je na 800 eV te su ultramekani pseudopotencijali korišteni za opis

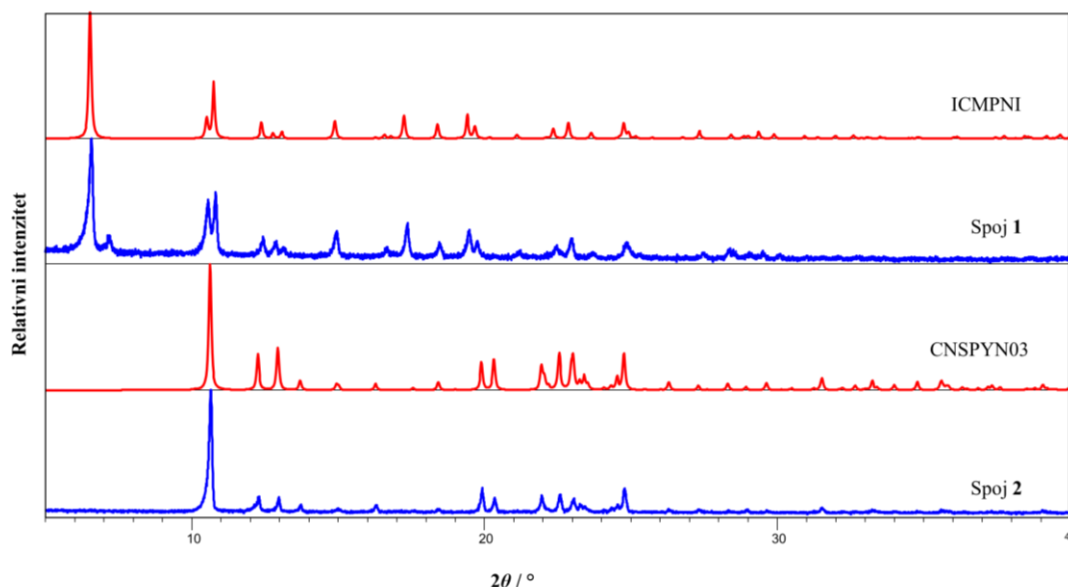
elektronske gustoće u blizini atomskih jezgara. Prva elektronska Brillouinova zona uzorkovana je Monkhorst-Packovom mrežom k -točaka gustoće $2\pi \cdot 0,07 \text{ \AA}^{-1}$.¹⁷³ Izračuni su provedeni u spin-polariziranom načinu rada. Na početku računa svakom atomu nikla dodijeljena su dva nesparena elektrona u spin-up konfiguraciji, dok tijekom izračuna spinsko stanje sustava nije bilo ograničeno. Sve kristalne strukture optimirane su obzirom na položaje atoma i parametre jedinične ćelije, uz poštivanje simetrijskih operatora. U optimizaciji su korišteni sljedeći konvergenijski kriteriji: maksimalna promjena energije $2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/atom}$, najveća komponenta sile $0,05 \text{ eV \AA}^{-1}$, najveća komponenta geometrijskog pomaka $10^{-3} \text{ \AA}$ i najveća komponenta tenzora stresa $0,05 \text{ GPa}$. Za izračun energije interakcija dimera, atomske koordinate za pojedine dimere povezane halogenskim vezama preuzete su iz optimiziranih kristalnih struktura. Zatim su zasebno provedeni proračuni za: dimer molekula, molekulu donora i molekulu akceptora. U svakom od navedenih proračuna odgovarajući molekulski fragment smješten je unutar kubične kutije dimenzije $30 \text{ \AA}$. Tako velika dimenzija kutije osigurala je da su periodične slike molekula dovoljno udaljene kako bi se smanjile interakcije među njima. Energetski proračuni su provedeni koristeći iste DFT parametre kao i za optimizaciju geometrije kristalnih struktura. Kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) na izoliranim molekulama spojeva **1**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib** provedeni su programom Gaussian 16¹⁷⁴, na razni teorije def2-TZVP. Korišteni kriteriji konvergencije bili su: najveća komponenta sile $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$; norma sile po atomu $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$; najveća komponenta geometrijskog pomaka $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$; norma pomaka po atomu $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ a.u.}$. Nakon optimizacije geometrije, pomoću alata cubegen generirane su mreže elektronske gustoće i datoteke MEP-a, dok su površine MEP-a prikazane korištenjem programa MoleCoolQt.¹⁷⁵ Kvantno kemijske račune proveo je izv. prof. dr. sc. Mihails Arhangeliskis sa Sveučilišta u Varšavi.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

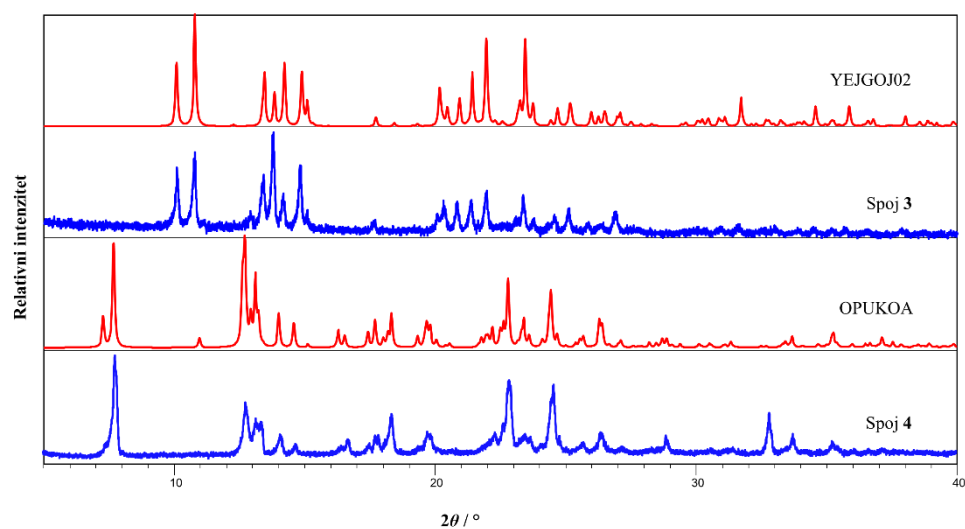
4.1. Priprava koordinacijskih spojeva

Za potrebe ovog istraživanja koordinacijski spojevi **1–5** pripremljeni su prethodno opisanom sintezom u otopini, te su identificirani usporedbom difraktograma praha pripremljenog spoja i difraktograma računatog temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pohranjene u bazi podataka CSD (slike 42–44).

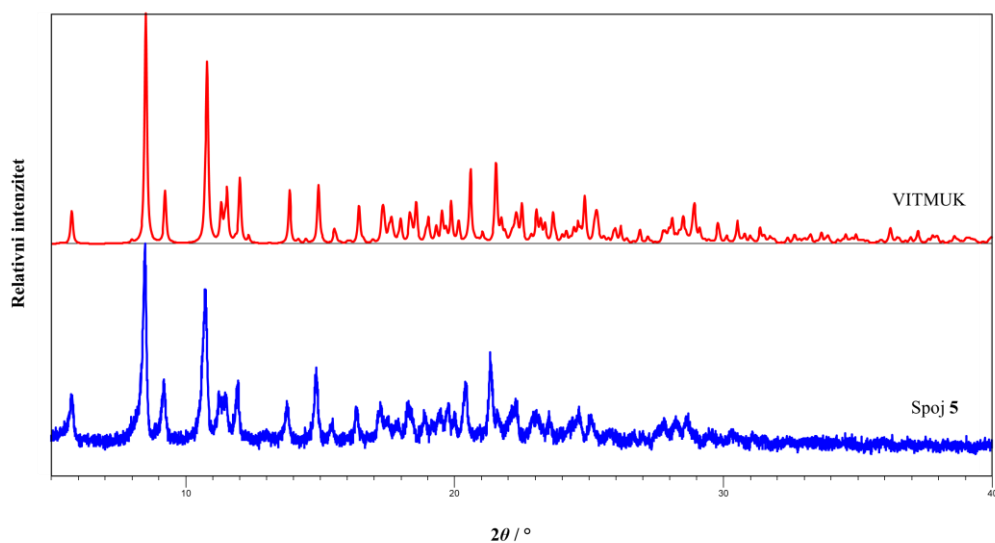
U svim slučajevima dobiveni su čisti produkti koji su kasnije korišteni za sintezu kokristala.



Slika 42. Usporedba difraktograma pripremljenih spojeva **1** i **2** s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura pohranjenih u strukturnoj bazi podataka.



Slika 43. Usporedba difraktograma pripravljenih spojeva 3 i 4 s difraktogramima izračunatim temeljem kristalnih struktura pohranjenih u strukturnoj bazi podataka



Slika 44. Usporedba difraktograma pripravljenog spoja 5 s difraktogramom izračunatim temeljem kristalne strukture pohranjene u strukturnoj bazi podataka

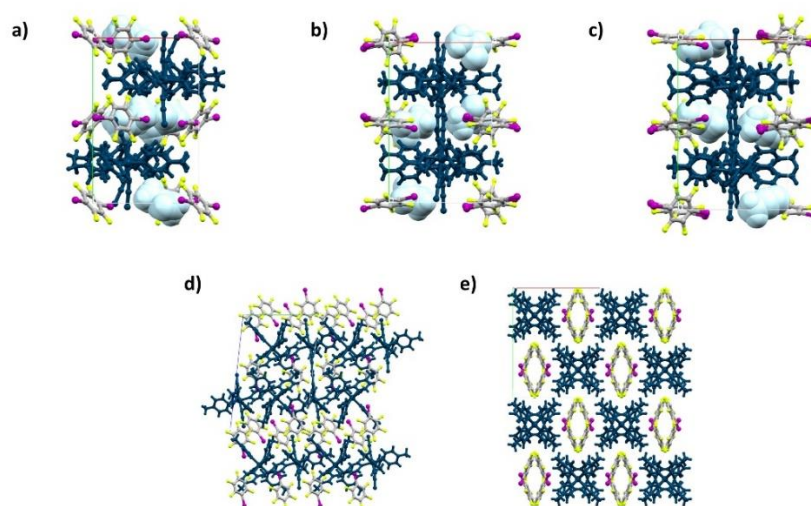
4.2. Priprava kokristala

Mogućnost kokristalizacije koordinacijskih spojeva kao akceptora halogenske veze i perhalogeniranih jodbenzena kao donora halogenske veze ispitana je tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom. Stehiometrijski omjeri za pokuse mehanokemijske sinteze odabrani su ovisno o maksimalnoj topičnosti pojedinog donora odnosno akceptora halogenske veze. Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Dobiveni difraktogrami produkta mehanokemijske sinteze zatim su uspoređeni s difraktogramima reaktanata da se utvrdi ishod reakcije i nastanak novog kristalnog produkta. Mehanokemijska sinteza pokazala se uspješnom za sintezu većine kokristala koordinacijskih spojeva te je mljevenjem priređeno 35 novih kristalnih faza (tablica 8 i 11, slike D45–D53 i D56–80). Kako bi se identificirali kokristali i odredila njihova kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja pripravljeni su odgovarajući jedinični kristali. U tu svrhu provedeni su brojni pokusi kristalizacije iz otopine koji su uključivali korištenje različitih otapala i smjesa otapala, te varijacije u volumenima otapala i masama polaznih tvari (tablice D20–D26). Tijekom kristalizacije kokristala uočen je niz problema koji su otežali dobivanje željenih produkata. U nekoliko slučajeva došlo je do izdvajanja pojedinačnih komponenti sustava, pri čemu su donor i koordinacijski spoj kristalizirali zasebno. Osim toga, u sustavima u kojima je korišteno otapalo koje ima mogućnost koordinacije, zabilježeno je vezanje molekule otapala na metalni centar kompleksa, što je dovelo do stvaranja neželjenih koordinacijskih vrsta i njihove kokristalizacije s donorima (vidi dodatak slika D23). U jednom od pokusa koordinacija molekule otapala rezultirala je polimerizacijom metalnog kompleksa, a zatim i kokristalizaciju nastalog polimera s donatorom (vidi dodatak slika D24). Posebno složen izazov pojavio se tijekom kristalizacije kokristalâ višeg reda, ternarnih sustava, gdje je često dolazilo do istovremenog nastajanja više različitih kristalnih faza. U takvim slučajevima, uz željeni ternarni kokristal, istovremeno je došlo i do kristalizacije binarnih kokristala, a u nekim slučajevima i kristalizacije polaznih spojeva. Prisutnost više kristalnih faza u istoj kristalizacijskoj posudici otežavala je izolaciju i analizu ciljanih kokristala. Ipak, kristali su se mogli razdvojiti zahvaljujući vidljivim razlikama u boji (od plave do različitih nijansi ljubičaste) i obliku kristala, što je omogućilo njihovo vizualno prepoznavanje i daljnju karakterizaciju. Zbog tih problema pri planiranju i izvedbi pokusa kristalizacije bilo je potrebno

odrediti pogodna otapala ili smjesu otapala u kojem je donor dobro topljiv kao i koordinacijski spoj, ali da prilikom otapanja ne dolazi do njegovog raspada ili do koordinacije molekula otapala. Za 40 kokristala (38 i 2 neočekivana produkta) priređeni su jedinični kristali kojima određena molekulska i kristalna struktura (dodatak, tablice D2–D15, slike D1–D40). Za 6 kristalnih faza koje su priređene pokusima mljevenja nije bilo moguće uspješno prirediti odgovarajuće jedinične kristale.

4.2.1. Kokristali koordinacijskih spojeva **1** i **2**

Kokristalizacijom spojeva **1** i **2** uspješno su pripremljeni kokristali sa svih pet donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**, **ipfb**) (tablica 8). Kako su prilikom kristalizacije kokristala korištena različita otapala i smjese otapala, u nekim slučajevima dobiveni su solvati kokristala te stehiomorfi (kokristali koji se sastoje od istih komponenata, ali u različitim stehiometrijskim omjerima). Tako su u poksim kokristalizacije spoja **1** i **14tfib** izolirani solvati kokristala s acetonom, acetonitrilom i nitrometanom, a kokristalizacijom s **ipfb** pripremljena su dva stehiomorfa (slika 45). Zanimljivo je da solvat s acetonom $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})_3(\text{ACT})_2$ nije bilo moguće dobiti mehanokemijskom sintezom u mlinu, kao ni stehiomorf $(\mathbf{1})(\mathbf{ipfb})_2$. Za razliku od toga svi kokristali spoja **2** koji su dobiveni kokristalizacijom u otopini uspješno su pripremljeni i mehanokemijski.



Slika 45. Solvati i stehiomorfi spoja **1**, a) $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})_3(\text{ACT})_2$, b) $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})_3(\text{NMT})_2$, c) $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})_3(\text{ACN})_2$, d) $(\mathbf{1})_2(\mathbf{ipfb})_3$, e) $(\mathbf{1})(\mathbf{ipfb})_2$ (molekule otapala su prikazane kalotnim modelom svijetloplave boje, a molekule koordinacijskog spoja tamnoplavo)

Tablica 8. Ishodi pokusa mljevenja spojeva **1** i **2** i donora halogenske veze

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$	Tekućina	$V / \mu\text{L}$	t / min	ishod
1	12tfib	1:1	Metanol	20	30	(1)(12tfib)
		1:2	Metanol	20	30	(1)(12tfib) + 12tfib
	13tfib	1:2	Metanol	20	30	(1)(13tfib) ₂
	135tfib	1:2	Metanol	20	30	(1)(135tfib) ₂
	14tfib	1:2	Metanol	20	30	(1)(14tfib) ₂
		2:3	Aceton	20	30	(1)(14tfib) ₂
		2:3	Acetonitril	20	30	(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACN) ₂
		2:3	Nitrometan	20	30	(1) ₂ (14tfib) ₃ (NMT) ₂
		1:2	Metanol	20	30	nepoznata kristalna faza
	ipfb	1:2	Acetonitril	20	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2	Aceton	20	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2	/	/	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		2:3	Metanol	20	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
2	12tfib	1:2	Aceton	20	30	(2)(12tfib) ₂
	13tfib	2:3	Aceton	20	30	(2) ₂ (13tfib) ₃
	135tfib	1:2	Aceton	20	30	(2)(135tfib)
		1:1	Aceton	20	30	(2)(135tfib)
	14tfib	1:2	Aceton	20	30	(2) ₂ (14tfib) ₃
		2:3	Aceton	20	30	(2) ₂ (14tfib) ₃
	ipfb	1:2	Aceton	20	30	(2)(ipfb) ₂

S obzirom na sastav dobivenih kokristala, ponajviše spoja **1**, njihova priprava dodatno je ispitana metodom rezonantnog akustičnog miješanja (RAM). Po prvi put korištenjem ove metode za sintezu metaloorganskih kokristala, uspješno su sa oba akceptora sintetizirani svi prethodno opisani kokristali, osim acetonskog solvata (**1**)₂(**14tfib**)₃(**ACT**)₂ (tablica 9 i 10). Zanimljivo je istaknuti da su ovom metodom priređena oba stehiomorfa (**1**)(**ipfb**)₂ (**1**)₂(**ipfb**)₃. Rasprava o optimizaciji uvjeta pokusa za njihovu pripravu i međupretvorbu detaljno je opisana u idućem poglavlju 4.2.3.

Tablica 9. Ishodi pokusa rezonantnog akustičnog miješanja spoja **1** i donora halogenske veze pri akceleraciji od 100 g i vremenu od 60 min

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$		tekućina	$V / \mu\text{L}$	ishod
1	12tfib	1:1		metanol	50	(1)(12tfib)
	13tfib	1:2	/	/	/	(1)(13tfib) ₂
		1:2	<i>n</i> -heksan	30		(1)(13tfib) ₂
		1:2	dietil-eter	30		(1)(13tfib) ₂
		1:2	metanol	30		(1)(13tfib) ₂
		1:2	<i>n</i> -heksan	60		(1)(13tfib) ₂
		1:2	metanol	60		(1)(13tfib) ₂
	135tfib	1:2		metanol	50	(1)(135tfib) ₂
	14tfib	1:2		metanol	50	(1)(14tfib) ₂
		2:3		aceton	70	(1)(14tfib) ₂
		2:3		aceton	120	(1)(14tfib) ₂
		2:3		aceton	150	(1)(14tfib) ₂
		2:3		acetonitril	50	(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACN) ₂
		2:3		nitrometan	50	(1) ₂ (14tfib) ₃ (NMT) ₂
		2:3		metanol	50	(1)(14tfib) ₂
		2:3		etanol	50	(1)(14tfib) ₂
	ipfb	1:2	/	/	/	(1)(ipfb) ₂
		1:2		metanol	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		nitrometan	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		<i>n</i> -heksan	30	(1)(ipfb) ₂
		1:2		acetonitril	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		dietil-eter	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		acetonitril	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		etanol	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		<i>n</i> -heksan	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		acetonitril	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		dietil-eter	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		metanol	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		<i>n</i> -heksan	120	(1) ₂ (ipfb) ₃
		1:2		acetonitril	120	nepoznata kristalna faza

	1:2	dietil-eter	120	(1) ₂ (ipfb) ₃
	1:2	metanol	120	(1) ₂ (ipfb) ₃
	1:2	<i>n</i> -heksan	150	(1) ₂ (ipfb) ₃
	1:2	acetonitril	150	nepoznata kristalna faza
	1:2	dietil-eter	150	(1)(ipfb) ₂
	1:2	metanol	150	(1) ₂ (ipfb) ₃
	1:2	<i>n</i> -heksan	200	(1) ₂ (ipfb) ₃
	1:2	acetonitril	200	nepoznata kristalna faza
	1:2	dietil-eter	200	(1)(ipfb) ₂
	1:2	metanol	200	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	metanol	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	/	/	(1)(ipfb) ₂
	2:3	<i>n</i> -heksan	30	(1)(ipfb) ₂
	2:3	<i>n</i> -heksan	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	<i>n</i> -heksan	90	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	<i>n</i> -heksan	120	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	<i>n</i> -heksan	150	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	<i>n</i> -heksan	200	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	dietil-eter	30	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	dietil-eter	60	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	dietil-eter	90	(1) ₂ (ipfb) ₃
	2:3	dietil-eter	120	smjesa oba kokristala
	2:3	dietil-eter	150	smjesa oba kokristala
	2:3	dietil-eter	200	(1)(ipfb) ₂

Tablica 10. Ishodi pokusa rezonantnog akustičnog miješanja spoja **2** i donora halogenske veze pri akceleraciji od 100 g i vremenu od 60 min

	kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$	tekućina	$V / \mu\text{L}$	ishod
2		12tfib	1:2	acetone	30	(2)(12tfib) ₂
		13tfib	2:3	acetone	40	(2)(13tfib) ₂
		135tfib	1:2	acetone	30	(2)(135tfib) ₂
		14tfib	1:2	acetone	40	(2) ₂ (14tfib) ₃
			1:2	metanol	40	(2) ₂ (14tfib) ₃

	2:3	acetone	40	(2) ₂ (14tfib) ₃
	2:3	metanol	40	(2) ₂ (14tfib) ₃
ipfb	1:2	acetone	30	(2)(ipfb) ₂

4.2.2. Kokristali koordinacijskih spojeva 3, 4 i 5

Kao i za spojeve **1** i **2**, kokristalizacijom spojeva **3** i **4** uspješno su pripremljeni kokristali sa svih pet donora halogenske veze (tablica 11). Kokristalizacijom spoja **3** i **14tfib** odnosno **135tfib**, osim odgovarajućih željenih kokristala, izolirani su i njihovi solvati s acetonitrilom. U pokusima kokristalizacije spoja **4** došlo je do izomerizacije i prelaska koordinacijskog spoja iz *cis* u *trans* oblik. Tako je *trans* spoja prisutan u svim kokristalima spoja **4**, osim u kokristalu s **12tfib**. Priprava jediničnih kristala kokristala spoja **4** bila je vrlo zahtjevana, te su kao produkti kristalizacije često dobiveni ili praškasti produkti ili amorfi. Kokristalizacijom spoja **4** s donorima **12tfib**, **13tfib** i **135tfib** mehanokemijskom sintezom dobiveni su kristalni produkti kojima difraktogrami ne odgovaraju difraktogramima kokristala izoliranim iz otopine te nije bilo moguće prirediti njihove jedinične kristale. Spoj **5** koji sadrži samo jednu izotiocijanatnu skupinu, uspješno je kokristaliziran sa svim odabranim donorskim molekulama osim s donatorom **ipfb**. Utvrđeno je kako mehanokemijskom sintezom s **ipfb** nastaje nova kristalna faza, međutim nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale dovoljno dobre kvalitete kako bi se odredila molekulska i kristalna struktura. Kokristali spoja **5** uglavnom nastaju u stehiometrijskom omjeru 1:1 (koordinacijski spoj:donor) što je bilo očekivano zbog samo jedne izotiocijanatne akceptorske skupine. Prilikom kokristalizacije s donatorom **135tfib**, nije bilo moguće sintetizirati željeni kokristal, nego je izoliran njegov solvat s acetonitrilom.

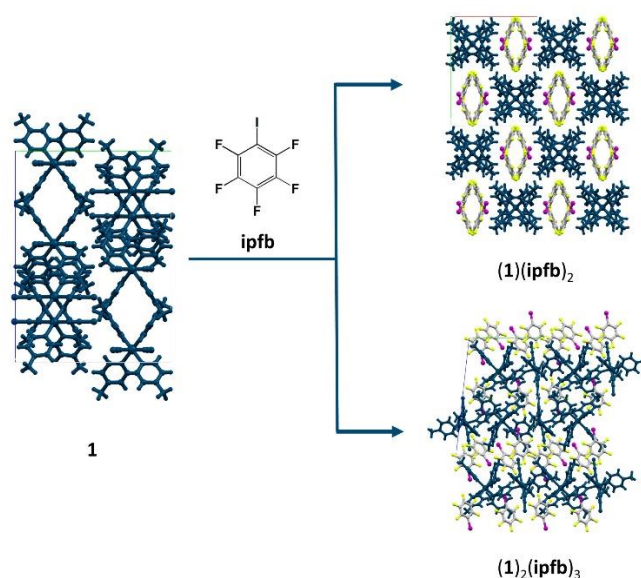
Tablica 11. Ishodi pokusa mljevenja spojeva 3-5 i donora halogenske veze

kompleks	donor	$n(\text{kompleks})$: $n(\text{donor})$	tekućina	$V / \mu\text{L}$	t / min	ishod
3	12tfib	1:1	metanol	20	30	(3)(12tfib) ₂
		1:2	metanol	20	30	(3)(12tfib) ₂
	13tfib	1:2	metanol	20	30	(3)(13tfib) ₂
	135tfib	1:1	metanol	20	30	(3)(135tfib)
	14tfib	1:1	metanol	20	30	(3) ₃ (14tfib) ₂

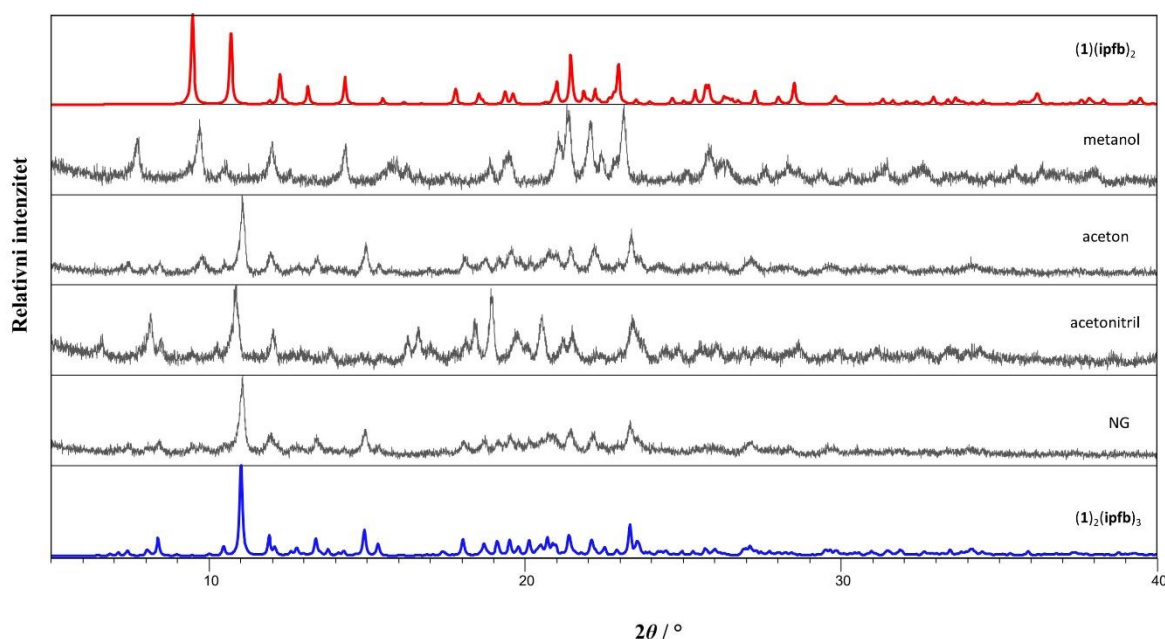
4		1:2	Metanol	20	30	$(3)_3(14\text{tfib})_2$
		3:2	Metanol	20	30	$(3)_3(14\text{tfib})_2$
		3:2	Acetonitril	20	30	$(3)_3(14\text{tfib})_2(\text{ACN})$
	ipfb	1:2	Metanol	20	30	$(3)(\text{ipfb})_2$
	12tfib	1:2	Acetonitril	20	30	nepoznata kristalna faza
	13tfib	1:2	Acetonitril	20	30	nepoznata kristalna faza
	135tfib	1:2	Acetonitril	20	30	nepoznata kristalna faza
	14tfib	1:2	Acetonitril	20	30	$(\text{trans-4})(14\text{tfib})$
	ipfb	1:2	Acetonitril	20	30	$(\text{trans-4})(\text{ipfb})_2$
	12tfib	1:1	Etanol	20	30	$(5)(12\text{tfib})$
5	13tfib	1:1	Etanol	20	30	$(5)(13\text{tfib})$
	135tfib	1:1	Etanol	20	30	nepoznata kristalna faza
	14tfib	1:1	Etanol	20	30	$(5)(14\text{tfib})$
	ipfb	1:1	Etanol	20	30	nepoznata kristalna faza

4.2.3. Sinteza kokristala spoja **1** i **ipfb** metodom rezonantnog akustičnog miješanja

Kristalizacijom iz otopine uspješno su izolirana dva stehiomorfa kokristala spoja **1** i donora **ipfb**: $(1)_2(\text{ipfb})_3$ koji kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$ i $(1)(\text{ipfb})_2$ koji kristalizira u prostornoj grupi $Pccn$ (slika 46). Mehanokemijskom sintezom, korištenjem stehiometrijskih količina reaktanata sintetiziran je samo kokristal $(1)_2(\text{ipfb})_3$. Kako bi se sintetizirao kokristal $(1)(\text{ipfb})_2$ iskušane su različite tekućine (aditivi), međutim bezuspješno. Iako je stehiometrija reaktanata bila 1:2, u većini slučajeva ishod mljevenja je bio kokristal $(1)_2(\text{ipfb})_3$ ili nepoznata kristalna faza u slučaju mljevenja s metanolom (slika 47). Iz navedenog, pripravi ovog stehiomorfa pristupilo se korištenjem metode RAM. Uvjeti sinteze i rezultati dani su u tablici 9.



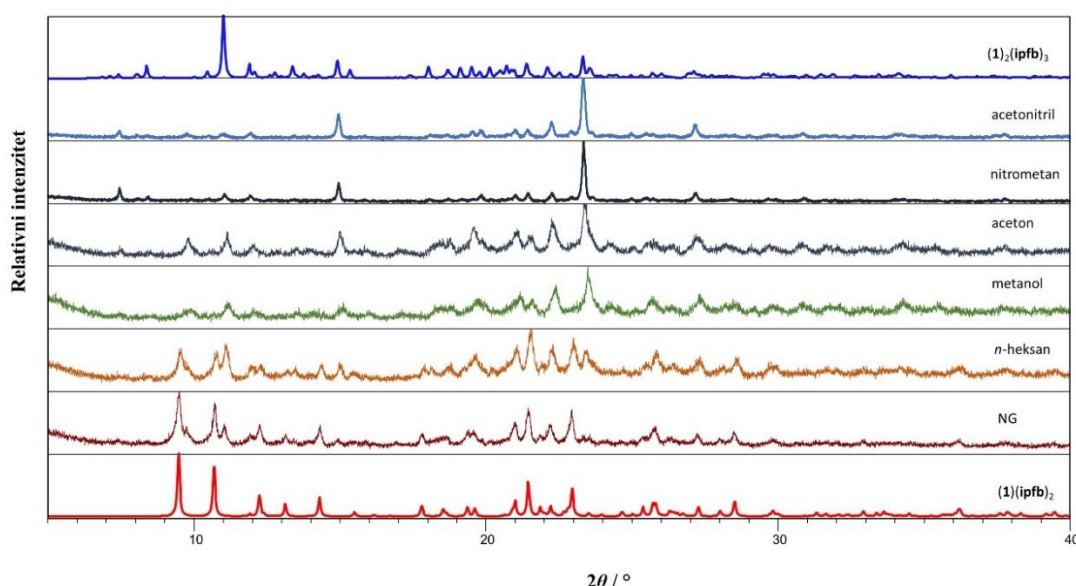
Slika 46. Prikaz kristalnog pakiranja kokristala pripremljenih korištenjem spoja **1** i donora **ipfb**



Slika 47. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih mljevenjem u vibracijskom mlinu u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih tekućina ($\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$) ili bez dodatka tekućine (NG), s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura

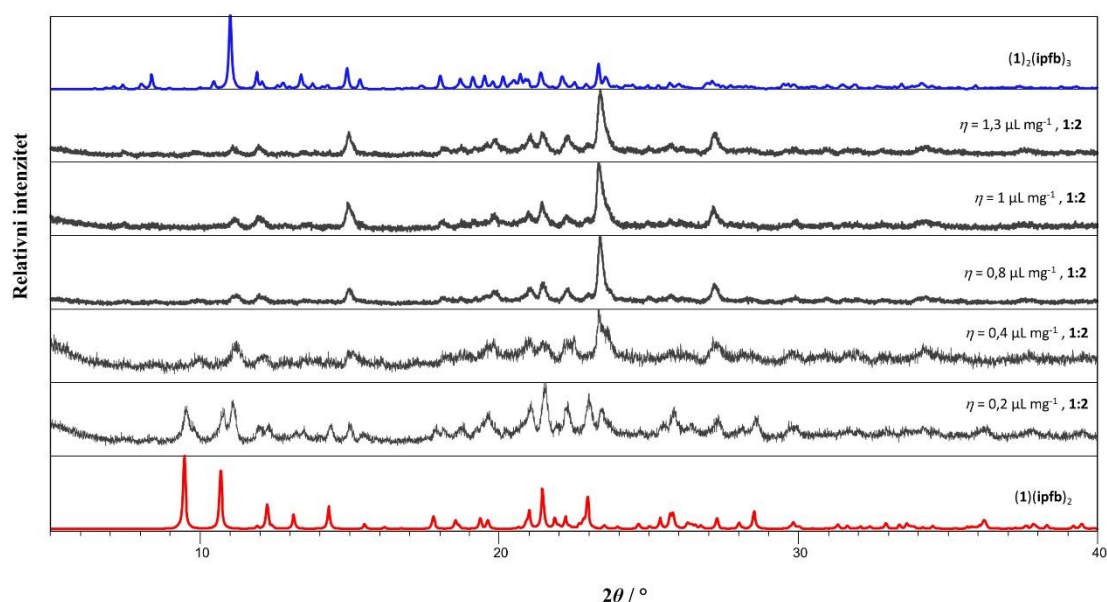
Kako bi se utvrdili optimalni uvjeti za sintezu $(1)(ipfb)_2$, najprije je napravljeno nekoliko preliminarnih pokusa s različitim omjerima reaktanata i količinama tekućine (aditiva) na sintezi kokristala $(1)(14tfib)_2$ za koji je bilo poznato da je stabilan i može nastati mehanokemijski. Ovim pokusima je utvrđeno da je za sintezu kokristala dostatna ukupna masa od 150 mg, te količina tekućine od 30 μL , što odgovara parametru $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$. Isto tako utvrđeno je da

na akceleracijama manjima od 100 g u nekim slučajevima ne dolazi do nastanka kokristala, zbog čega su svi pokusi provedeni na 100 g. Nakon optimizacije, izvedeni su pokusi u stehiometrijskim omjerima rekatanta 1:2 kako bi se pokušao sintetizirati kokristal $(1)(ipfb)_2$. Najprije su napravljeni RAM pokusi korištenjem različitih tekućina (acetonitril, nitrometan, aceton, metanol, *n*-heksan) sa parametrom $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ i jedan pokus u uvjetima bez dodatka tekućine (slika 48). Dobiveni praškasti produkti analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, te su dobiveni difraktogrami uspoređeni s difraktogramima računatima temeljem kristalne strukture određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu za proučavane stehiomorfe. Difraktogram produkta koji je sintetiziran u suhim uvjetima gotovo u potpunosti odgovara difraktogramu računatom iz strukture $(1)(ipfb)_2$, uz blago proširenje prva dva difrakcijska maksimuma i dva dodatna difrakcijska maksimuma koji se ne podudaraju s $(1)(ipfb)_2$. Vrlo dobra podudarnost dobivena je i u pokusu u kojem je kao tekućina korišten *n*-heksan, međutim u navedenom difraktogramu je također nastalo nekoliko dodatnih difrakcijskih maksimuma koji se ne podudaraju s $(1)(ipfb)_2$. Korištenjem metanola i acetona dobiveni su produkti čiji difraktogrami pokazuju vrlo proširene difrakcijske maksimume koje je teško pripisati jednom ili drugom stehimorfu. S druge strane, korištenjem acetonitrila i nitrometana kao tekućine, dobiven je produkt čiji difraktogram odgovara kokristalu $(1)_2(ipfb)_3$. Također, treba napomenuti da je polazni koordinacijski spoj dobro topljiv u svim korištenim tekućinama, osim u *n*-heksanu.



Slika 48. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih metodom RAM u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih tekućina ($\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$) s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura

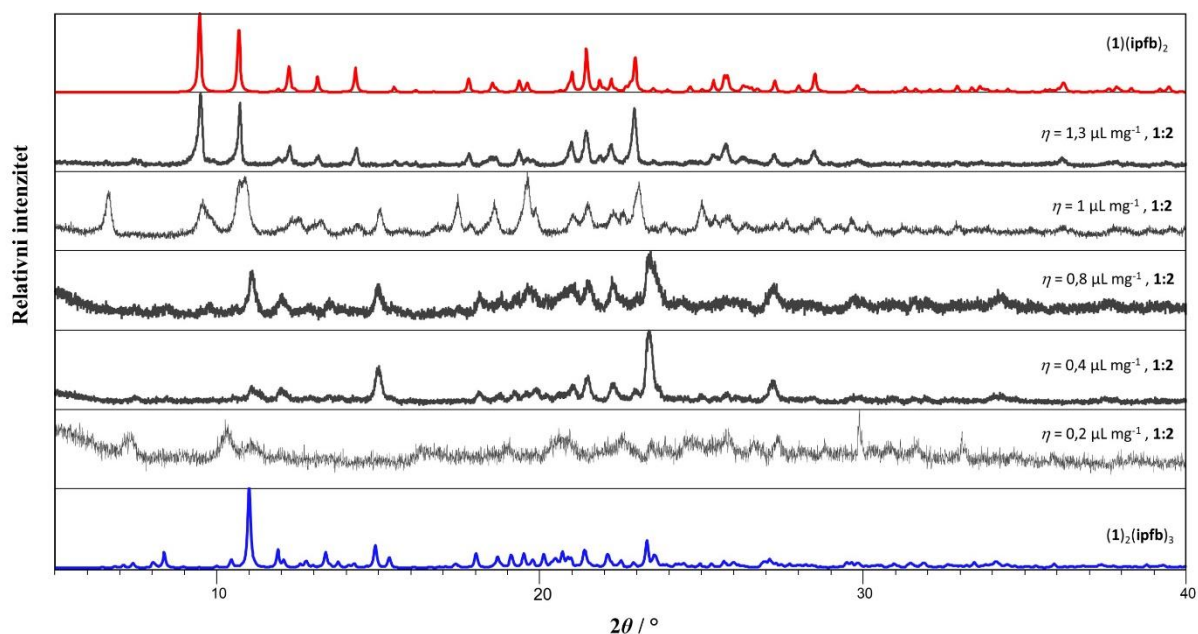
Budući da je u pokusu s *n*-heksanom nastao produkt koji se najviše podudara s ciljanim kokristalom $(1)(\text{ipfb})_2$, dalje se sintezi pristupilo na način da su varirani volumeni dodanog *n*-heksana kako bi se pokušao dobiti što čišći produkt. Količina tekućine koja je dodana u smjesu reaktanata odgovaraju parametru η od 0,2, 0,4, 0,8, 1 i 1,3 $\mu\text{L mg}^{-1}$ (slika 49). Treba napomenuti da je pri vrijednosti η od 1 i 1,3 $\mu\text{L mg}^{-1}$ dobivena suspenzija, a ne praškasti produkt. Nakon analize difraktograma dobivenih produkata utvrđeno je da se dodatkom veće količina tekućine dobiva suprotan efekt od željenog. Prvo dolazi do proširenja difrakcijskih maksimuma, a povećanjem vrijednosti η na 0,8 $\mu\text{L mg}^{-1}$ i više nastaju produkti čiji difraktogrami odgovaraju kokristalu $(1)_2(\text{ipfb})_3$. U slučaju *n*-heksana povećanje dodanog volumena *n*-heksana vodi k nastanju kokristala $(1)_2(\text{ipfb})_3$ iako je stehiometrija reaktanata u pokusu bila 1:2.



Slika 49. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih tehnikom RAM u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih volumena *n*-heksana s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura

Sljedeće što je pokušano je promijeniti vrstu dodane tekućine i pokušati iskoristiti tekućinu u kojem spoj **1** nije topljiv kako bi se RAM pokusi mogli provesti pri visokim vrijednostima η . Iz tog razloga kao tekućina je odabran dietil-eter, a količine tekućine korištene u pokusima bile su jednake kao i u slučaju *n*-heksana (slika 50). Kada je u reakcijsku smjesu dodana najmanja količina dietil-etera, dobiven je slabo kristalni produkt. U pokusima u kojima je vrijednost η u rasponu 0,4–0,8 $\mu\text{L mg}^{-1}$ dobivaju se produkti koji odgovaraju kokristalu $(1)_2(\text{ipfb})_3$. Iznenadujuće, povećanjem volumena dietil-etera do vrijednosti η od 1 $\mu\text{L mg}^{-1}$ dobiva se

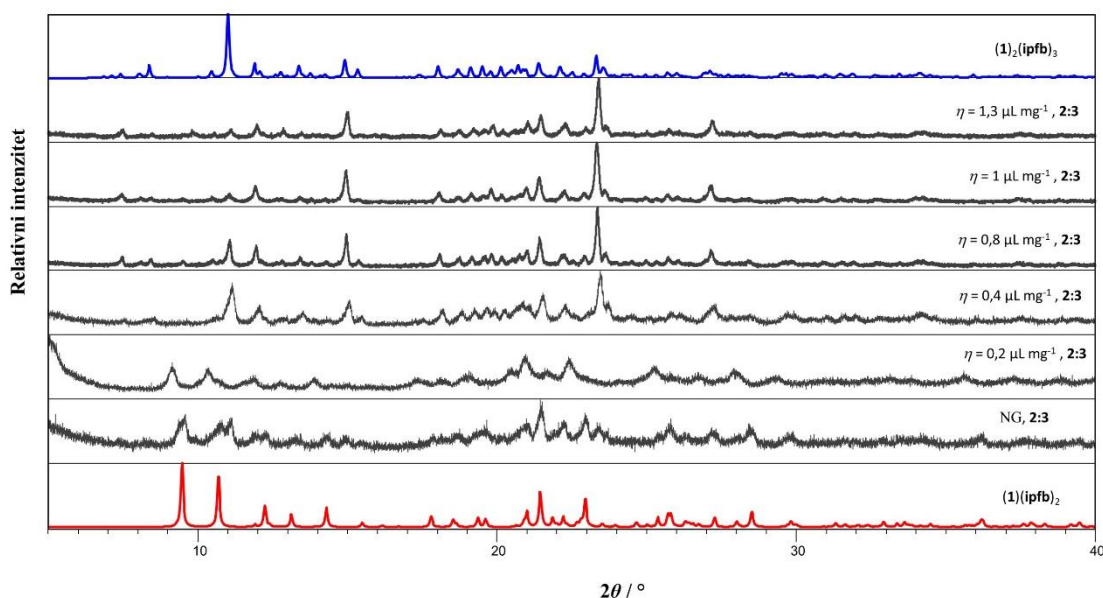
produkt čiji se difrakcijski maksimumi poklapaju s maksimumima prisutnim u difraktogramu kokristala **(1)(ipfb)₂**. Povećanjem volumena dietil-etera do vrijednosti η od $1,3 \mu\text{L mg}^{-1}$ nastaje produkt čiji se difraktogram praha u potpunosti slaže s difraktogramom kokristala **(1)(ipfb)₂**.



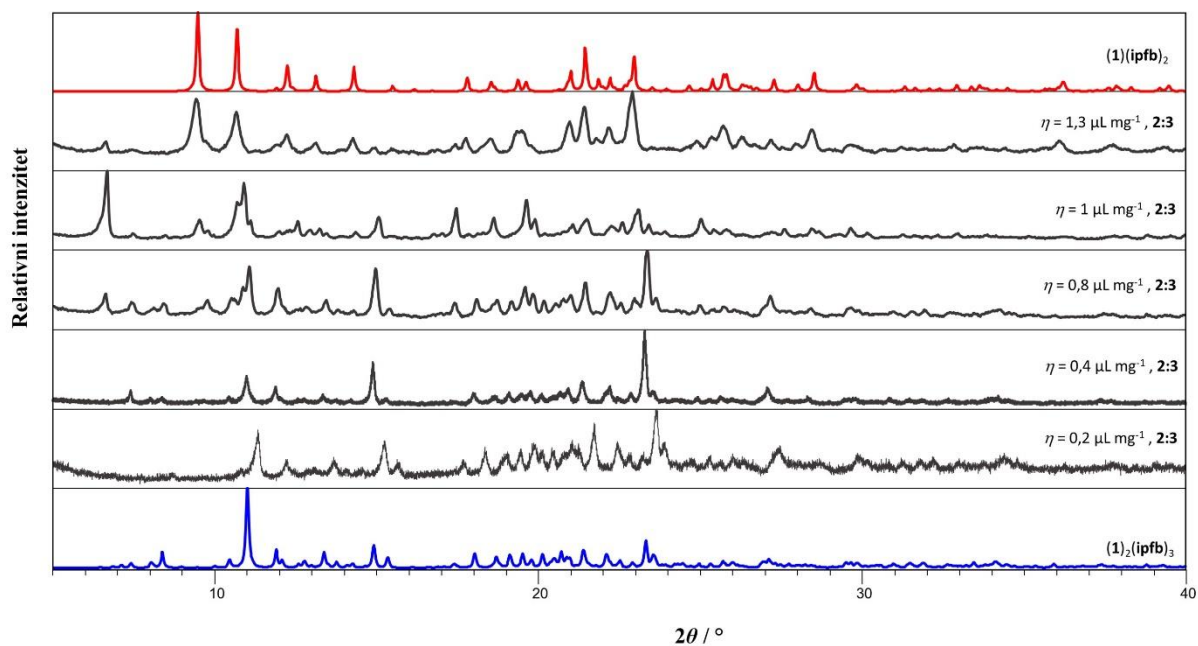
Slika 50. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih tehnikom RAM u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih volumena dietil-etera s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura

Pošto su korištenjem *n*-heksana i dietil-etera dobiveni zanimljivi rezultati, isti pokusi ponovljeni su i za stehiometrijski omjer reaktanata 2:3 (slike 51 i 52). Za navedenu stehiometriju, pokusom bez dodatka tekućine dobiven je produkt koji u najvećoj mjeri odgovara kokristalu **(1)(ipfb)₂**. U pokusima kada je korišten *n*-heksan, pri vrijednosti η od $0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ također je dobiven produkt koji odgovara kokristalu **(1)(ipfb)₂**, međutim povećanjem količine tekućine na vrijednost η od $0,4 \mu\text{L mg}^{-1}$ i više dobiven je kokristal **(1)₂(ipfb)₃** (slika 48). U pokusima s dietil-eterom, pri vrijednostima η od $0,2$ i $0,4 \mu\text{L mg}^{-1}$ dobiven je kokristal **(1)₂(ipfb)₃**. Povećanjem vrijednosti η do $0,8$ i $1 \mu\text{L mg}^{-1}$ na difraktogramu dobivenih produkata se počinju pojavljivati dodatni maksimumi koji odgovaraju kokristalu **(1)(ipfb)₂**. Povećanjem faktora η do $1,3 \mu\text{L mg}^{-1}$ kao produkt nastaje kokristal **(1)(ipfb)₂** iako je nametnuta stehiometrija u sustavu 2:3. Ako usporedimo ove rezultate s prethodnim pokusima za stehiometriju 1:2 moguće je uočiti poveznicu, a to je da je ishod sinteze najviše ovisan o količini tekućine dodane u sustav i ne ovisi značajno o nametnutoj stehiometriji. U pokusima s *n*-heksanom, korištenjem malih volumena tekućine dobiva se kokristal **(1)(ipfb)₂**, dok se

povećanjem volumena ishod sinteze se usmjerava prema nastanku kokristala $(1)_2(ipfb)_3$. U pokusima s dietil-eterom rezultat je obrnut, korištenjem malih volumena tekućine najprije dolazi do nastanka kokristala $(1)_2(ipfb)_3$, dok se značajnim povećanjem volumena tekućine opaža nastanak kokristala $(1)(ipfb)_2$.



Slika 51. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih metodom RAM u stehiometrijskom omjeru 2:3 korištenjem različitih volumena *n*-heksana s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura



Slika 52. Usporedba difraktograma kokristala građenih od **1** i **ipfb** pripremljenih tehnikom RAM u stehiometrijskom omjeru 2:3 korištenjem različitih volumena dietil-etera s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura

4.3. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spojeva 1 i 2

Kokristalizacijom spojeva **1** i **2** s prethodno navedenim donorima sintetizirano je i okarakterizirano ukupno 14 kokristala. Određivanjem molekulske i kristalne strukture pripremljenih kokristala utvrđeno je da su u svim kokristalima metaloorganske jedinice i donori povezani halogenskom vezom $I \cdots S$ preko atoma sumpora iz izotiocijanatne skupine i atoma joda iz molekule donora. U pripravljenim kokristalima topologija i dimenzionalnost supramolekulskih motiva nastalih povezivanjem molekula halogenskim vezama najviše je povezana s geometrijom molekula donora te brojem atoma joda koji mogu sudjelovati u halogenskim vezama. Prisutnost halogenskih veza potvrđena je analizom parametara halogenskih veza za svaki sintetizirani kokristal (tablice 12 i 13). Utvrđeno je da relativna skraćjenja udaljenosti veze $I \cdots S$ iznose od 7,0 do 14,7 %, dok su kutovi $S \cdots I-C$ u rasponu od 160 do 180°.

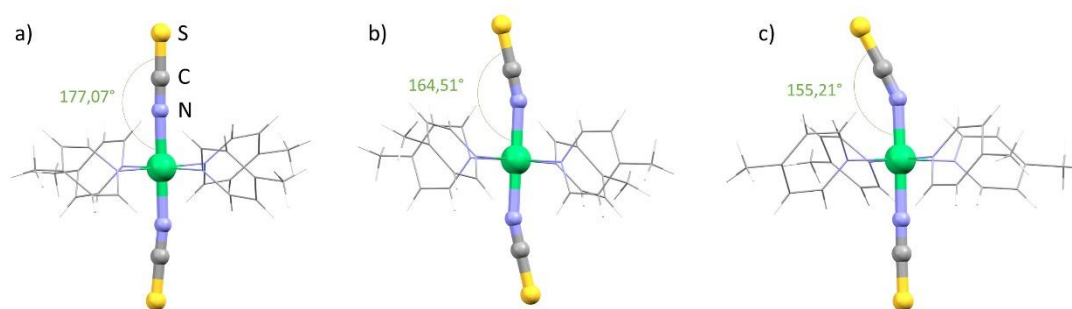
Tablica 12. Duljine, kutevi i relativna skraćjenja halogenskih veza u kokristalima spoja **1**. *R.S.* je relativno skraćjenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R.S. (A \cdots B) = 1 - (d(A \cdots B) / [(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))])$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 39

Kokristal	D-X $\cdots$ A	$d(X \cdots A)$ / Å	$\angle (D-X \cdots A)$ / °	<i>R.S.</i> * / %
(1)(12tfib)	C4-I2 $\cdots$ S1	3,329	169,5	11,9
	C3-I1 $\cdots$ S2	3,358	172,9	11,1
(1)(13tfib)₂	C18-I1 $\cdots$ S1	3,305	171,2	12,6
(1)(135tfib)₂	C31-I3 $\cdots$ S1	3,306	168,0	12,5
	C37-I6 $\cdots$ S1	3,401	178,0	10,0
	C29-I2 $\cdots$ S2	3,336	166,7	11,8
	C33-I4 $\cdots$ S2	3,321	172,1	12,1
	C27-I1 $\cdots$ S2	3,264	175,6	13,7
(1)(14tfib)₂	C19-I1 $\cdots$ S1	3,336	176,9	11,8
	C16-I2 $\cdots$ S1	3,516	171,9	7,0
(1)₂(14tfib)₃(ACT)₂	C7-I1 $\cdots$ S1	3,269	175,1	13,5
	C35-I2 $\cdots$ S1	3,350	169,9	11,4
	C32-I3 $\cdots$ S2	3,327	173,4	12,0
(1)₂(14tfib)₃(NMT)₂	C6-I3 $\cdots$ S1	3,236	173,6	14,4
	C3-I1 $\cdots$ S2	3,397	172,0	10,1
	C9-I2 $\cdots$ S2	3,305	178,32	12,6
(1)₂(14tfib)₃(ACN)₂	C1-I1 $\cdots$ S1	3,398	172,8	10,1
	C7-I3 $\cdots$ S1	3,324	177,2	12,1
	C4-I2 $\cdots$ S2	3,229	174,0	14,6
(1)(ipfb)₂	C18-I1 $\cdots$ S1	3,331	171,7	11,9
(1)₂(ipfb)₃	C12-I1 $\cdots$ S1	3,340	174,6	11,6
	C4-I2 $\cdots$ S2	3,380	176,9	10,6
	C14-I3 $\cdots$ S2	3,325	173,9	12,0

Tablica 13. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima spoja **2**. *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 ref. 39

Kokristal	D-X...A	$d(X \cdots A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X \cdots A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(2)(12tfib)₂	C6-I2...S1	3,389	165,0	10,3
	C36-I8...S1	3,313	163,7	12,35
	C13-I3...S2	3,345	173,7	11,5
	C18-I5...S2	3,378	168,3	10,6
	C5-I2...S3	3,333	171,7	11,8
	C14-I4...S3	3,392	165,8	10,3
	C24-I7...S4	3,292	176,8	12,9
	C19-I6...S4	3,394	173,9	10,2
(2)₂(13tfib)₃	C17-I6...S1	3,408	168,8	9,8
	C6-I1...S1	3,317	173,5	12,2
	C13-I5...S2	3,322	166,3	12,1
	C2-I2...S3	3,292	173,9	12,9
	C12-I3...S4	3,382	168,4	10,5
	C10-I4...S4	3,488	163,1	7,7
(2)(135tfib)	C27-I2...S1	3,431	164,9	9,2
	C25-I1...S2	3,264	175,2	13,7
(2)₂(14tfib)₃	C3-I3...S1	3,367	173,9	10,9
	C16-I2...S2	3,277	173,7	13,3
(2)(ipfb)₂	C19-I1...S1	3,225	177,5	14,7

Uspoređene su geometrije molekula polaznih koordinacijskih spojeva i metaloorganskih jedinki u kokristalima. Najveća razlika uočena je u orijentaciji piridinskih liganada vezanih na metalni centar. Kao što je literaturno poznato, u čistom spoju **1** piridinski ligandi su raspoređeni u tzv. propelerskoj konformaciji, dok su u čistom spoju **2** suprotni piridinski prsteni paralelni. U svim kokristalima piridinski ligandi metaloorganskih jedinki se nalaze u propelerskoj konformaciji, osim u kokristalu **(1)(14tfib)₂**. Nadalje, uz konformaciju analizirana je i rotacijska sloboda Ni–N(piridin) veze kako bi se kvantificirala fleksibilnost metaloorganskih jedinki u sintetiziranim kokristalima. U tu svrhu, analizirani su kutovi između ravnine piridinskih prstenova i ravnine paralelne s metalnim centrom te četiri dušikova atoma iz piridinskih liganada (tablice D16 i D17). Za spoj **1** ti kutovi variraju od 36 do 77°, a za spoj **2** od 43 do 65°. Osim promjena na piridinskim ligandima, u oba koordinacijska spojeva uočena je i značajna fleksibilnost izotiocijanatnog liganda (slika 53). Kada se promatraju izotiocijanatne skupine metaloorganskih jedinki u kokristalima uočena je njihova značajna fleksibilnost. Kutovi savijanja izotiocijanatne skupine (Ni–N–C) u kokristalima spoja **1** iznose od 155 do 177°, dok su u kokristalima spoja **2** u rasponu od 150 do 174° (Tablice D18 i D19).



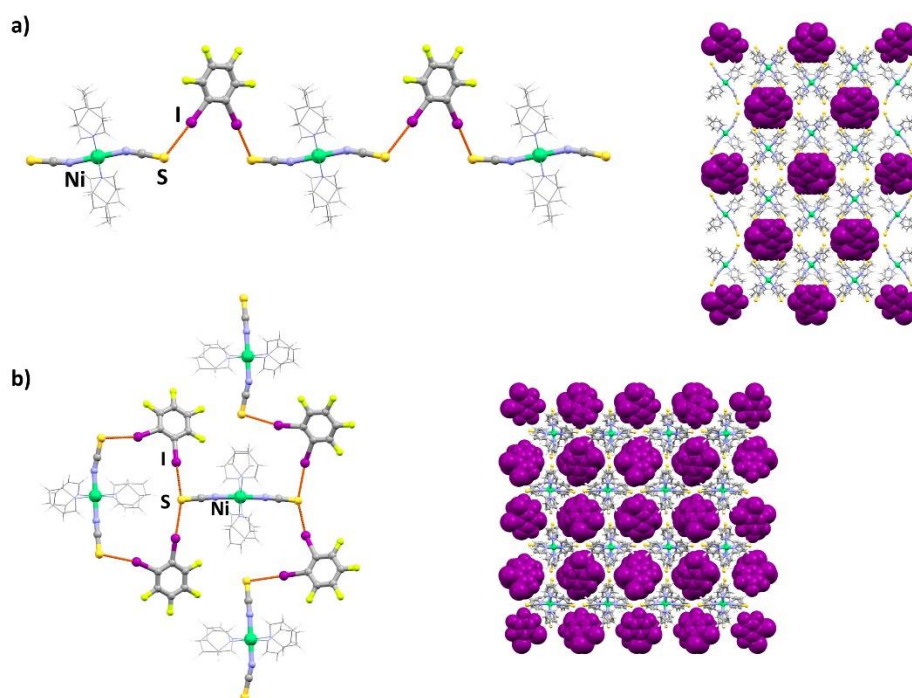
Slika 53. Kutovi savijanja izotiocijanatne skupine u kokristalima spoja **1**: a) $(1)_2(\text{ipfb})_3$, b) $(1)(14\text{tfib})_2$ i c) $(1)_2(14\text{tfib})_3(\text{ACN})_2$

Analizom halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{S}$ u kokristalima spojeva **1** i **2** utvrđeno je da izotiocijanatni sumpor može biti akceptor do tri halogenske veze. Mogućnost nastajanja većeg broja halogenskih veza rezultat je dobrog akceptorskog potencijala izotiocijanatnog sumpora, ali i geometrije odabranih koordinacijskih spojeva. U usporedbi sa sličnim koordinacijskim spojevima koji sadrže jednostavne ligande kao akceptore halogenskih veza (npr. $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$), sumporov atom je udaljeniji od metalnog centra i drugih liganada, što ga čini sterički pristupačnijim za stvaranje halogenskih veza. Budući da oba akceptora sadrže dvije izotiocijanatne skupine, riječ je o multitopičnim akceptorima koji mogu ostvarivati relativno veliki broj halogenskih veza (do pet halogenskih veza u kokristalu spoja **1** s **135tfib**) u usporedbi sa većinom kako organskih tako i metaloorganskih akceptora poznatih u literaturi. Iako se spojevi **1** i **2** razlikuju tek po jednoj metilnoj skupini, kokristali koje tvore značajno se razlikuju. Piridinski ligandi prisutni u spoju **2** imaju sklonost grupiranju u kristalnoj strukturi. S druge strane, spoj **1** posjeduje dodatnu torzijsku fleksibilnost zbog metilnog supstituenta i može dodatno prilagoditi svoj oblik prilikom kokristalizacije. Osim geometrije koordinacijskog spoja, na stehiometriju i pakiranje molekula u kokristalu značajno utječu topičnost i geometrija molekule donora. Spoj **1** u kokristalima teži ostvarivanju većeg broja halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{S}$ s istim molekulama donora u usporedbi sa spojem **2** (Tablica 12). Iznimke su kokristali s ditopičnim donorskim molekulama koje posjeduju donorske atome pod kutom od 120° , odnosno 60° (**13tfib** i **12tfib**), a koje tvore višestruke halogenske veze sa spojem **2** (Tablica 13). Mogući razlog tome je izostanak metilne skupine, što omogućava izravno povezivanje dviju molekula koordinacijskih spojeva s jednom molekulom donora, zahvaljujući geometrijskim karakteristikama i manjoj veličini piridinskog liganda. Detaljni pregled supramolekulskih motiva u sintetiziranim kokristalima dan je u sljedećim podpoglavljima.

4.3.1. Supramolekulski motivi u kokristalima s **12tfib**

Kokristalizacija donora **12tfib** sa spojevima **1** i **2** rezultirala je nastajanjem kokristala s različitim stehiometrijama i supramolekulskim motivima. U kokristalu (**1**)(**12tfib**), svaka metaloorganska jedinka povezana je s dvije molekule donora halogenskom vezom $I\cdots S$ preko sumporovih atoma izotiocijanatanne skupine i atoma joda iz **12tfib**, pri čemu je **12tfib** ditopičan donor halogenske veze (slika 54a). Takvo povezivanje rezultira nastankom lanaca molekula povezanih halogenskim vezama, koji su zatim dodatno povezani vodikovim vezama $C-H\cdots S$ u trodimenzionalnu mrežu, s međuatomskom udaljenošću $d(C30\cdots S2) = 3,826 \text{ \AA}$.

Kokristal (**2**)(**12tfib**)₂ u asimetričnoj jedinici sadrži četiri kristalografski neovisne molekule **12tfib** i dvije kristalografski neovisne metaloorganske jedinice spoja **2**. Svaka metaloorganska jedinka ostvaruje četiri halogenske veze $I\cdots S$ s molekulama donora (slika 54b). Tako se metaloorganske jedinice i molekule donora halogenskim vezama povezuju u dvodimenzionalne mreže, koje se dodatno povezuje u treću dimenziju putem kontakata $C-H\cdots F$. Unatoč činjenici da oba kokristala sadrže istu molekulu donora, u kokristalu spoja **2** postoje višestruke halogenske veze $I\cdots S$ prema istom akceptorskom atomu. Ova razlika može se pripisati smanjenoj steričkoj zahtjevnosti piridinskih liganada, budući da spoj **2** sadrži jednostavne piridinske prstene, koji su prostorno manje zahtjevni i manjih dimenzija u odnosu na 4-metilpiridin. Iz tog razloga, molekule **12tfib** koji sadrže donorske atome pod kutom od 60° imaju lakši pristup akceptorskom atomu sumpora te mogu lakše premostiti dvije metaloorganske jedinice. Slaganje molekula u kristalu sličnog je tipa, pri čemu su metaloorganske jedinice gusto raspoređene u jednom sloju, dok su molekule donora smještene u zasebnom sloju.

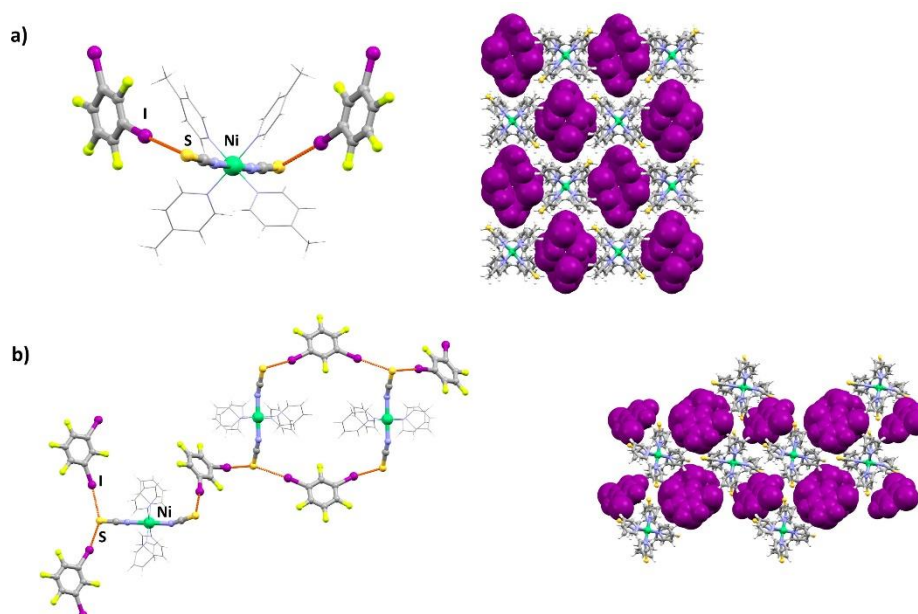


Slika 54. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) $(1)(12\text{tfib})$ i b) $(2)(12\text{tfib})_2$ te kristalnog pakiranja za pripadne kokristale (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

4.3.2. Supramolekulski motivi u kokristalima s **13tfib**

Kokristali s donorom **13tfib** pokazuju značajne razlike u stehiometriji i načinu supramolekulskog povezivanja. U kokristalu $(1)(13\text{tfib})_2$ svaka metaloorganska jedinica je povezana halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ s dvije molekule **13tfib** tvoreći tako diskretne supramolekulske komplekse (slika 55a). Takav način povezivanja je posljedica uloge **13tfib** kao monotopičnog donora. Diskretne jedinice povezane halogenskim vezama dodatno se povezuju u slojeve putem kontakata $\text{C}-\text{I}\cdots\text{F}$, koji se zatim povezuju u trodimenzionalnu mrežu pomoću kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$; $d(\text{C5}\cdots\text{S2}) = 3,578 \text{ \AA}$.

Kokristal $(2)_2(13\text{tfib})_3$ u asimetričnoj jedinici sadrži tri simetrijski neekvivalentne molekule **13tfib** i dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinice. Svaka metaloorganska jedinica povezana je pomoću tri halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$ s tri molekule **13tfib**. Atom sumpora iz jedne izotiocijanatne skupine tvori dvije halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$, dok drugi tvori samo jednu halogensku vezu (slika 55b). Takvo povezivanje rezultira dvodimenzionalnom mrežom halogenskih veza, koja se dalje povezuje u treću dimenziju putem kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$.



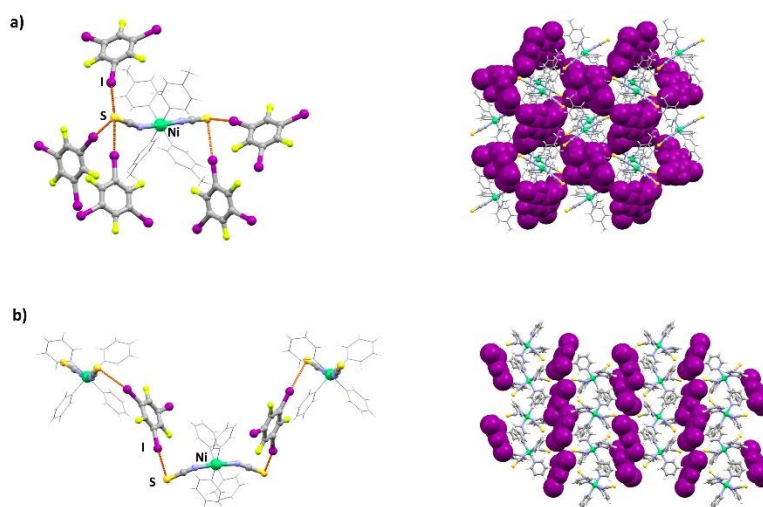
Slika 55. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) $(1)(135\text{tfib})_2$ i b) $(2)_2(135\text{tfib})_3$ te kristalnog pakiranja za pripadne kokristale (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

4.3.3. Supramolekulski motivi u kokristalima s **135tfib**

Kao i kod prethodno opisanih kokristala, kokristalizacija **135tfib** sa spojevima **1** i **2** rezultirala je kokristalima s različitim stehiometrijama i značajno različitim supramolekulskim motivima. U kokristalu $(1)(135\text{tfib})_2$ svaka je metaloorganska jedinka povezana halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ s pet molekula **135tfib**. Atom sumpora jedne izotiocijanatne skupine akceptor je tri halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$, dok je drugi akceptor dvije halogenske veze (Slika 56a). Budući da su molekule **135tfib** u ovom kokristalu ditopične i tritopične, mogu premostiti susjedne metaloorganske jedinice. Takvo povezivanje halogenskim vezama rezultira dvodimenzijskim slojevima, koji su dalje povezani kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{I}$ ($d(\text{C14}\cdots\text{I2}) = 3,911 \text{ \AA}$) u trodimenzionalnu strukturu.

Kokristal $(2)(135\text{tfib})$ sadrži vrlo slične supramolekulske motive povezivanja kao kokristal $(1)(12\text{tfib})$. Svaka metaloorganska jedinka povezana je s dvije molekule **135tfib** putem halogenskih veza $\text{I}\cdots\text{S}$. Molekule **135tfib** su ditopični donori halogenske veze i povezuju metaloorganske jedinice halogenskim vezama u lance (Slika 56b), koji su onda dodatno

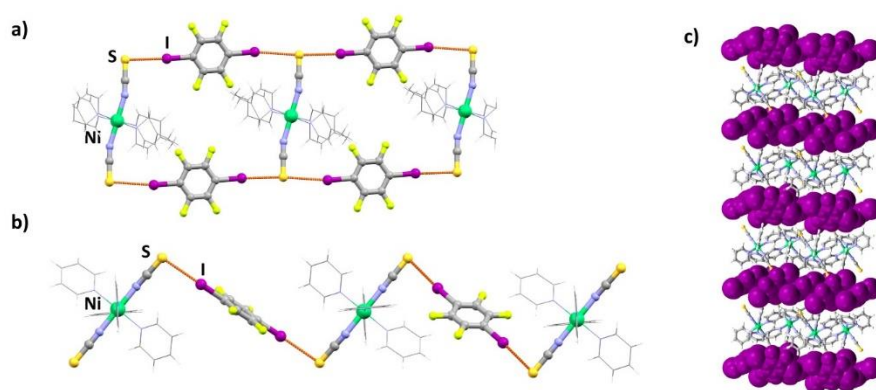
povezani vodikovim vezama C–H···S ($d(\text{C16}\cdots\text{S2}) = 3,687 \text{ \AA}$) i bliskim kontaktima I···I ($d(\text{I3}\cdots\text{I1}) = 4,051 \text{ \AA}$) u trodimenzionalnu mrežu.



Slika 56. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) **(1)(135tfib)₂** i b) **(2)(135tfib)** te kristalnog pakiranja za pripadne kokristale (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

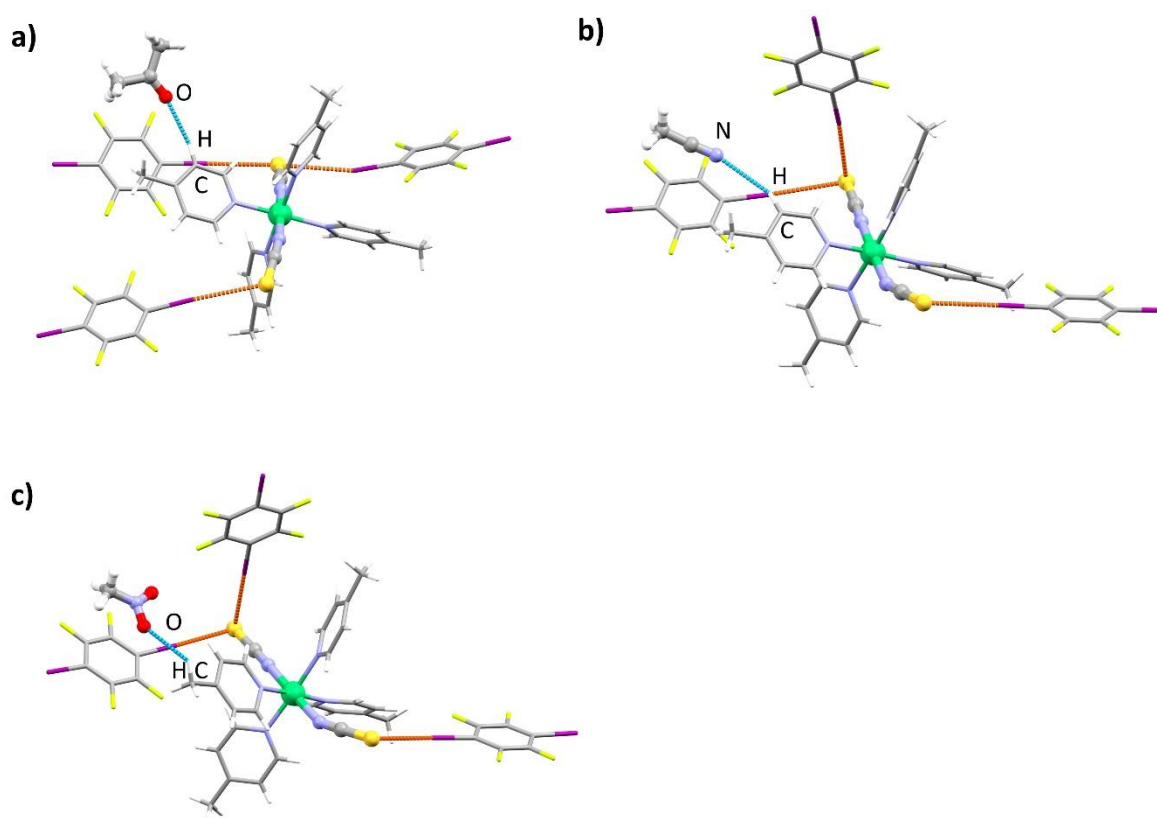
4.3.4. Supramolekulski motivi u kokristalima s **14tfib**

U kokristalu **(1)(14tfib)₂** svaka metaloorganska jedinka je povezana halogenskim vezama I···S s četiri molekule **14tfib**. Takvo povezivanje halogenskim vezama dovodi do stvaranja lančane strukture nalik ljestvama (slika 57a), koja se zatim dodatno povezuje u trodimenzionalnu mrežu putem kontakata C–H···F. Kokristalizacijom spoja **2** i **14tfib** dobiven je kokristal **(2)₂(14tfib)₃**. Asimetrična jedinica kokristala sadrži tri simetrijski neekvivalentne molekule **14tfib** od kojih dvije ostvaruju slične supramolekulske interakcije. Navedene molekule **14tfib** su ditopični donori u halogenskim vezama I···S, dok su metaloorganske jedinice ditopični akceptori halogenskih veza te tako nastaju lanci (slika 57b). Treća kristalografski neovisna molekula **14tfib** ne sudjeluje u povezivanju halogenskom vezom – ni s metaloorganskim jedinkama spoja **2**, niti s ostalim molekulama **14tfib**, te ima ulogu popunjavanja šupljina unutar kristalne rešetke. Opisani lanci nastali povezivanjem molekula halogenskim vezama dalje se povezuju u slojeve putem kontakata C–H···S ($d(\text{C14}\cdots\text{S1}) = 3,784 \text{ \AA}$), koji se onda povezuju u trodimenzionalnu mrežu pomoću kontakata C–H···F.



Slika 57. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) $(1)(14tfib)_2$, b) $(2)_2(14tfib)_3$, te prikaz kristalnog pakiranja kokristala $(2)_2(14tfib)_3$ (c)

Kao što je već prethodno navedeno, pokusima kokristalizacije spoja **1** i **14tfib** dodatno su izolirani i tri solvata kokristala (s nitrometanom, acetonom ili acetonitrilom). Zanimljivo je da isti pokusi kokristalizacije provedeni s navedenim otapalima i spojem **2** nisu doveli do nastanka solvata. S obzirom na način povezivanja halogenskim vezama, supramolekulske arhitekture u sva tri solvata međusobno su usporedive i vrlo slične. U njihovim kristalnim strukturama metaloorganska jedinka akceptor je tri halogenske veze $I \cdots S$. Jedan sumporov atom izotiocijanatne skupine sudjeluje u dvije halogenske veze $I \cdots S$, dok je drugi akceptor samo jedne halogenske veze $I \cdots S$. Ovakav tip povezivanja halogenskim vezama povezuje metaloorganske jedinice i molekule donora u dvodimenzionalne slojeve, koji su dodatno povezani u trodimenzionalnu mrežu putem kontakta $C-H \cdots F$. Molekule otapala prisutne u kristalnim strukturama povezane su s metaloorganskim jedinkama vodikovim vezama $C-H \cdots O/N$: vodikovom vezom $C-H \cdots O$ u acetonском solvatu ($d(C10 \cdots O1) = 3,396 \text{ \AA}$), vodikovom vezom $C-H \cdots N$ u acetonitrilnom solvatu ($d(C27 \cdots N7) = 3,674 \text{ \AA}$) te vodikovom vezom $C-H \cdots O$ u nitrometanskom solvatu ($d(C27 \cdots O1) = 3,312 \text{ \AA}$). Međumolekulsko povezivanja u strukturama solvata prikazano je na slici 58.

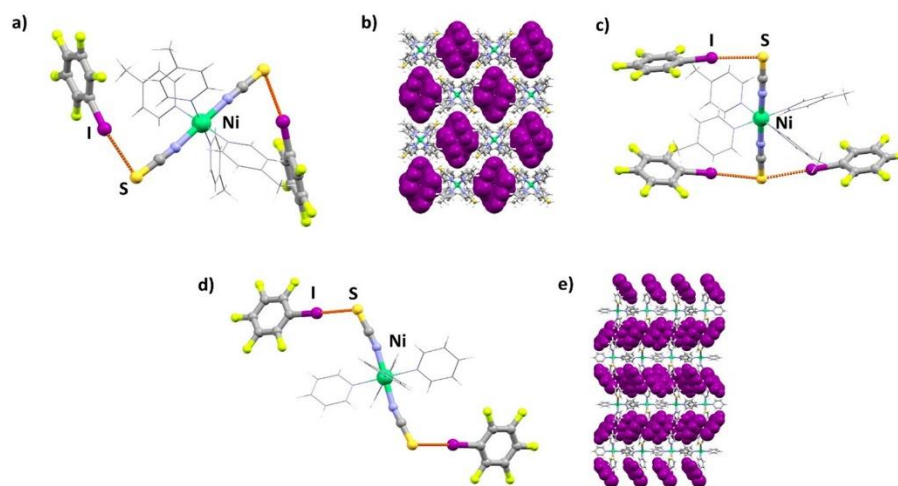


Slika 58. Prikaz međumolekuskog povezivanja u kokristalima: a) $(1)_2(14\text{tfib})_3(\text{ACT})_2$, b) $(1)_2(14\text{tfib})_3(\text{ACN})_2$, c) $(1)_2(14\text{tfib})_3(\text{NMT})_2$, vodikove veze prikazane su plavom bojom, dok su halogenske veze prikazane narančasto

4.3.5. Supramolekulski motivi u kokristalima s **ipfb**

Kokristalizacijom spoja **1** s donorem **ipfb** dobivena su dva stehiomorfa. Kokristal $(1)(\text{ipfb})_2$ sadrži supramolekulske motive vrlo slične onima u kokristalu $(1)(13\text{tfib})_2$, pri čemu je svaka metaloorganska jedinica povezana halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ s dvije molekule **ipfb**, tvoreći diskretne supramolekulske komplekse (slika 59a). Takvi trimeri dalje su povezani u dvije i tri dimenzije pomoću kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$, $d(\text{C}3\cdots\text{S}1) = 3,660 \text{ \AA}$ i $d(\text{C}11\cdots\text{S}1) = 3,820 \text{ \AA}$. Kada se usporede kristalne strukture ova dva kokristala, njihova supramolekulska arhitektura gotovo je identična, a jedina razlika leži u molekuli donora. Asimetrična jedinica drugog stehiomorfa, kokristala $(1)_2(\text{ipfb})_3$, sadrži tri simetrijski neekvivalentne molekule **ipfb** i dvije metaloorganske jedinice, od kojih samo jedna sudjeluje u halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ i to s tri molekule **ipfb** (slika 59c). Druga kristalografski neovisna metaloorganska jedinica sudjeluje samo u kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ s drugim susjednim metaloorganskim jedinicama.

U strukturi $(2)(\text{ipfb})_2$, kao i u slučaju $(1)(\text{ipfb})_2$, svaka metaloorganska jedinka sudjeluje u povezivanju halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ s dvije molekule donora, stvarajući pritom diskretne supramolekulske komplekse (slika 59d). Takvi trimeri dalje su povezani u lanac pomoću kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, $d(\text{C}8\cdots\text{F}2) = 3,251 \text{ \AA}$, koji su onda povezuju u drugu i treću dimenziju pomoću kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$, $d(\text{C}13\cdots\text{S}1) = 3,719 \text{ \AA}$.

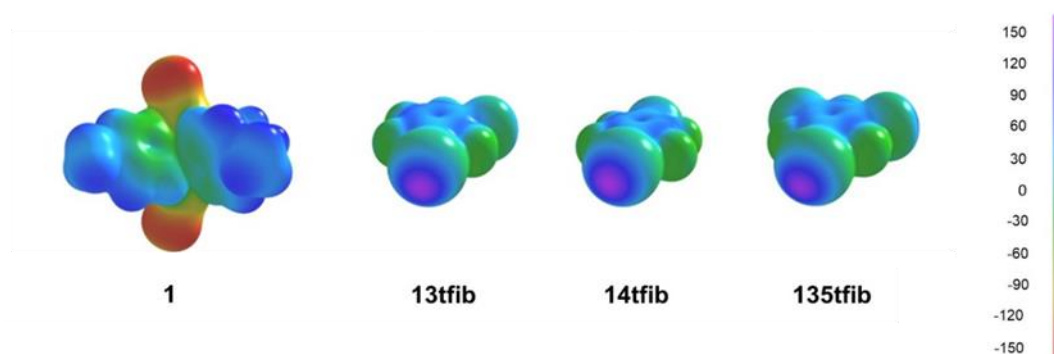


Slika 59. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) $(1)(\text{ipfb})_2$, c) $(1)_2(\text{ipfb})_3$, d) $(2)(\text{ipfb})_2$ te prikaz kristalnog pakiranja kokristala: b) $(1)(\text{ipfb})_2$, e) $(2)(\text{ipfb})_2$ (molekule donora prikazane su kalotnim modelom i naznačene ljubičasto)

4.3.6. Kokristali višeg reda spoja 1

Strukturnom analizom binarnih kokristala spojeva **1** i **2**, primijećena je tendencija nastajanja kristalnih sustava veće kompleksnosti (solvata kokristala i stehiomorfa) te je potvrđeno da izotiocijanatni sumpor posjeduje izvrsna akceptorska svojstva. Također je utvrđeno da atom sumpora iz izotiocijanatne skupine može sudjelovati u nastajanju višestrukih halogenskih veza, djelujući kao bifurkirani ili trifurkirani akceptor. Potencijal spoja **1** da tvori višestruke halogenske veze s molekulama donora bio je poticaj za provođenje pokusa kokristalizacije s više od jedne vrste donora, s ciljem pripreme kokristala višeg reda. Za takve su pokuse odabrane kombinacije molekula **14tfib**, **13tfib** i **135tfib**, budući da posjeduju sličan donorski potencijal te su slične molekulske građe, čime se povećava vjerojatnost ugradnje dodatne donorske molekule u kristalnu strukturu. Osim toga, izračunati molekulski elektrostatski potencijal

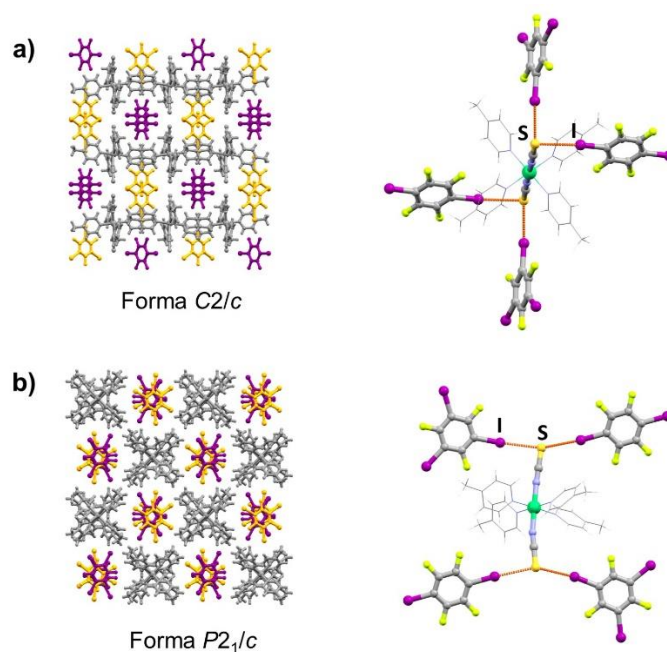
(MEP) na atomima joda kod navedenih molekula ukazuje na njihovu podjednaku jakost, što bi trebalo omogućiti njihovu sličnu interakciju s akceptorskim atomom sumpora (slika 60). Izračunate vrijednosti MEP_{max} za odabrane molekule donora iznose: **135tfib** ($163 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$), **13tfib** ($168 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$) i **14tfib** ($173 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$). Odabir molekula sličnog donorskog potencijala ključan je za izbjegavanje njihovog kompetitivnog vezanja, pri čemu bi samo jedna vrsta molekule s izrazito jačim donorskim potencijalom imala prednost pri interakciji s akceptorskim atomom. Prilikom odabira donora uzeta je u obzir i njihova slična topičnost. Kao što je prethodno spomenuto (tablica 1), sve odabrane molekule su u kokristalima najčešće ditopični donori. Računanjem molekulskog elektrostatskog potencijala za spoj **1** utvrđeno je da vrijednost MEP_{min} na atomu sumpora iznosi $-158 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$. Najnegativniji elektrostatski potencijal lokaliziran je na bočnim područjima atoma sumpora (s obzirom na os kovalentne veze C=S) što potvrđuje da je pogodan za povezivanje halogenskim vezama s dva ili više donora. Pokusi kokristalizacije spoja **1** i donora provedeni su otapanjem početnih spojeva u odabranom otapalu ili kombinaciji otapala koje je bilo praćeno isparavanjem otapala na sobnoj temperaturi (dodatak tablica D25). Sintetizirana su četiri ternarna kokristala: **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $C2/c$, **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $P2_1/c$, **(1)(135tfib)(13tfib)** i **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃** te jedan kvaterni kokristal **(1)₂(14tfib)(13tfib)_{1,6}(135tfib)_{1,4}**.



Slika 60. Izračunati molekulske elektrostatske potencijali mapirani na izoplohu elektronske gustoće konturne razine 0,002 a.u. molekula korištenih za sintezu kokristala višeg reda. Izoplohe su obojene prema pripadajućim vrijednostima elektrostatskog potencijala (MEP) izraženim u $\text{kJ mol}^{-1} e^{-1}$, prema skali prikazanoj s desne strane

Kokristalizacijom spoja **1** s **14tfib** i **135tfib** pripravljena su dva polimorfa. Kristalizacijom reaktanata u smjesi metanol/etanol (1:1) dobiveni su ljubičasti kristali ternarnog kokristala **(1)(14tfib)(135tfib)** koji kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$, dok kristalizacijom istih reaktanata u metanolu dobiveni su plavi kristali kokristala **(1)(14tfib)(135tfib)** koji kristalizira u prostornoj grupi $C2/c$. Supramolekulska arhitektura oba kokristala je vrlo slična – svaki

sumporov atom je ditopični akceptor te ostvaruje jednu halogensku vezu s **14tfib** i drugu s **135tfib**. Temeljna razlika jest u kutu $I\cdots S\cdots I$ pod kojim su molekule povezane halogenskim vezama. U kokristalu **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $C2/c$, molekule donora su pozicionirane pod kutom od približno 90° , dok u kokristalu **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $P2_1/c$ molekule donora zauzimaju gotovo linearni raspored od približno 180° (slika 61). Ovakvim načinom povezivanja metaloorganskih jedinki i molekula donora u kokristalu **(1)(14tfib)(135tfib)** forme $C2/c$ nastaju dvodimenzionalne mreže.



Slika 61. Kristalno pakiranje (lijevo) i dio kristalne strukture koji pokazuje način povezivanja halogenskim vezama (desno) u ternarnim kokristalima a) **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $C2/c$, b) **(1)(14tfib)(135tfib)** forma $P2_1/c$

Nadalje, spoj **1** je zatim kokristaliziran s donorima **13tfib** i **14tfib**. Kristalizacijom reaktanata u smjesi otapala metanol/etanol (1:1) dobiveni su svijetloljubičasti igličasti kristali. Rentgenskom difrakcijom potvrđeno je da se radi o ternarnom kokristalu sastava **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃** čija asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne molekule spoja **1**, tri molekule **13tfib** i jednu molekulu **14tfib**. Svaki atom sumpor sudjeluje u dvije halogenske veze $I\cdots S$. Jedna simetrijski neovisna metaloorganska jedinka povezuje se halogenskim vezama isključivo s molekulama **13tfib**, dok se druga molekula povezuje halogenskim vezama sa susjednim molekulama **13tfib** i s molekulom **14tfib**. Ovakvo povezivanje halogenskom vezom dovodi do stvaranja trodimenzionalnih mreža.

Kokristalizacijom spoja **1** s **135tfib** i **13tfib**, kombinacijom strukturno najbližnjih donora, iz smjese metanol/acetona (1:1) dobiveni su tamnoljubičasti pločasti kristali. Strukturnom analizom utvrđeno je da se radi o ternarnom kokristalu (**1**)(**135tfib**)(**13tfib**), koji kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/n$, isto kao i prethodno izolirani binarni kokristal (**1**)(**135tfib**)₂, koji je identične supramolekulske arhitekture odnosno iste topologije povezivanja halogenskim vezama $I \cdots S$. Jedan izoticijanatni sumpor metaloorganske jedinice sudjeluje u stvaranju dvije halogenske veze, dok drugi sudjeluje u stvaranju tri halogenske veze s molekulama donora.

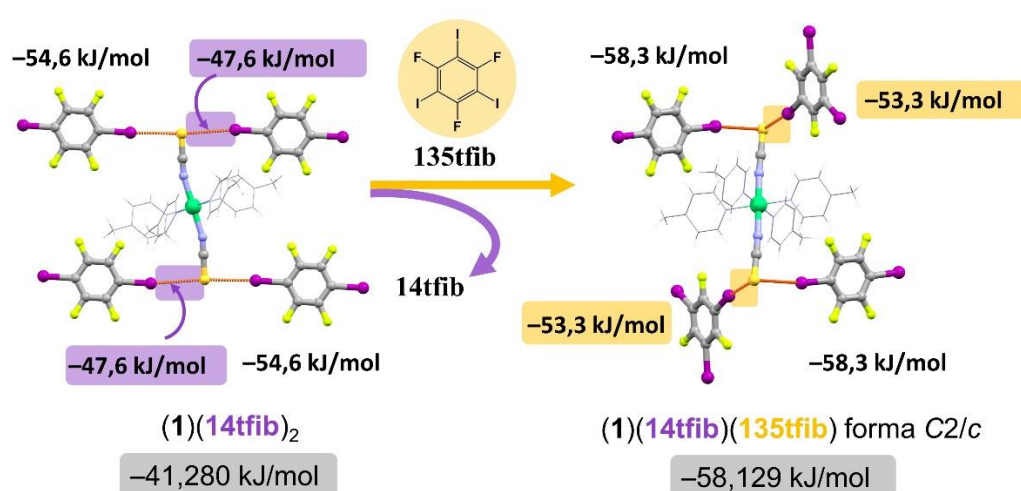
Parametri halogenskih veza za pripravljene kokristale višeg reda dani su u tablici 14. Uz strukturnu analizu napravljeni su i kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) kako bi se detaljnije objasnio mehanizam nastanka ternarnih kokristala. Dobiveni izračuni korišteni su za određivanje energije nastajanja kokristala, kao i energije međumolekulskih interakcija. Energije nastajanja određene su za sve binarne i ternarne kokristale te je uspoređena njihova međusobna stabilnost. Za detaljniju analizu sustava korištene su energije pojedinih međumolekulskih interakcija (halogenskih veza) kako bi se utvrdilo ima li kakvih pravilnosti u progresiji sustava iz binarnih u ternarne kokristale.

Tablica 14. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima višeg reda spoja **1**. 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 ref. 39

Kokristal	D-X $\cdots$ A	$d(X \cdots A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X \cdots A) / ^\circ$	R.S.* / %
(1)(135tfib)(13tfib)	C30-I3 $\cdots$ S1	3,647	146,7	3,5
	C28-I4 $\cdots$ S2	3,239	178,3	14,3
	C32-I5 $\cdots$ S2	3,383	167,9	10,5
	C34-I1 $\cdots$ S1	3,413	178,4	9,7
	C38-I2 $\cdots$ S2	3,528	156,1	6,7
(1)₂(14tfib)(13tfib)₃	C15-I7 $\cdots$ S2	3,407	171,1	9,9
	C12-I8 $\cdots$ S2	3,271	175,9	13,5
	C22-I1 $\cdots$ S3	3,265	169,2	13,6
	C9-I6 $\cdots$ S3	3,186	172,3	15,7
	C7-I5 $\cdots$ S4	3,272	170,5	13,4
	C28-I4 $\cdots$ S4	3,310	175,9	12,4
	C24-I3 $\cdots$ S2	3,432	162,7	9,2
	C20-I2 $\cdots$ S1	3,320	164,4	12,2
(1)(14tfib)(135tfib) forma $P2_1/c$	C28-I5 $\cdots$ S1	3,261	176,8	13,7
	C31-I4 $\cdots$ S2	3,382	158,8	10,5
	C37-I1 $\cdots$ S1	3,244	170,2	14,2
	C33-I2 $\cdots$ S2	3,246	175,0	14,1
	C15-I1 $\cdots$ S1	3,422	172,4	9,5

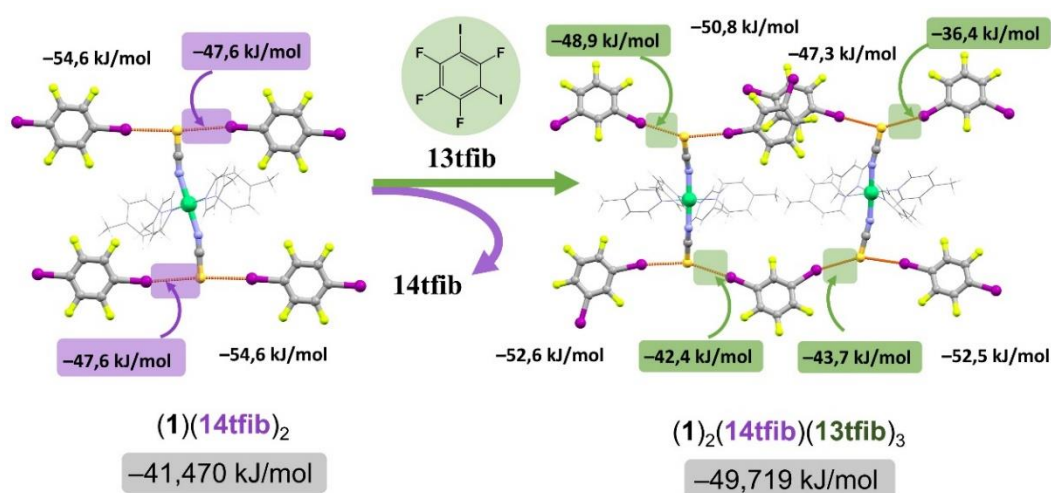
(1)(14tfib)(135tfib) forma <i>C2/c</i>	C19-I3...S1	3,400	171,1	10,1
(1)₂(14tfib)(13tfib)_{1,6} (135tfib)_{1,4}	C19-I9...S2	3,266	176,1	13,6
	C3-I6...S2	3,308	167,8	12,5
	C7-I3...S1	3,450	163,1	8,7
	C22-I10...S1	3,390	169,5	10,3
	C1-I4...S4	3,278	171,5	13,3
	C16-I8...S4	3,161	171,8	16,43
	C18-I7...S3	3,282	172,3	13,2
	C9-I2...S3	3,334	170,8	11,8

Usporedbom kristalnih pakiranja ternarnih kokristala i binarnih kokristala koji sadrže samo jedan tip donora uočene su velike sličnosti. Primjerice, kristalno pakiranje kokristala **(1)(14tfib)(135tfib)** forma *C2/c* je slojevito, pri čemu se slojevi s metaloorganskim jedinkama izmjenjuju sa slojevima s molekulama donora. Takav način pakiranja gotovo je identičan onom u binarnom kokristalu **(1)(14tfib)₂**. Jedina razlika je u sloju molekula **135tfib** koji je prividno „dodan” u kristalno pakiranje binarnog kokristala. Kako bi se dodatno razjasnili uočeni trendovi, provedena je detaljna analiza energija halogenskih veza. U binarnom kokristalu **(1)(14tfib)₂** svaki izotiocijanatni sumpor sudjeluje u dvije halogenske veze s molekulama **14tfib**: jednoj jačoj (−54,6 kJ/mol) i jednoj slabijoj (−47,6 kJ/mol) (slika 62). U ternarnom kokristalu zadržane su samo jače halogenske veze, dok su molekule koje su povezane slabijom halogenskom vezom zamijenjene. Usporedbom supramolekulske arhitekture temeljene na halogenskoj vezi I...S, uočava se progresija iz binarnog u ternarni kokristal praćena zamjenom molekule donora, u ovom slučaju zamjena s **135tfib** (slika 62).



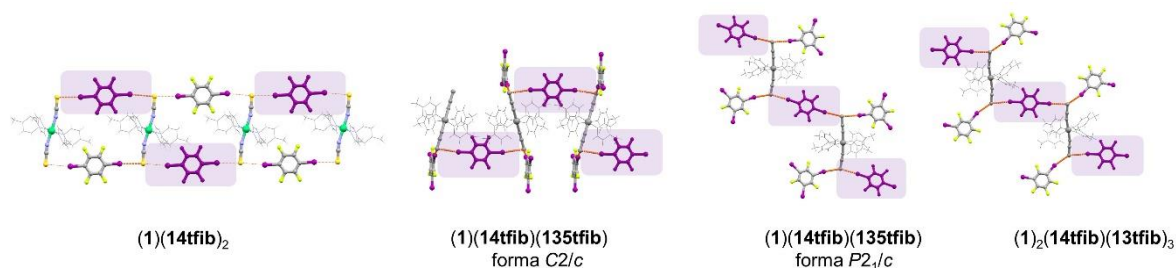
Slika 62. Energije pojedinih međumolekulskih interakcija između molekula donora i spoja **1** u binarnom kokristalu **(1)(14tfib)₂** i ternarnom kokristalu **(1)(14tfib)(135tfib)** forme *C2/c*, uz pripadajuće energije nastajanja kokristala

Sličan trend u progresiji iz binarnog kokristala $(1)(14\text{tfib})_2$ uočava se i kod ternarnog kokristala $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$. Jedna simetrijski neovisna metaloorganska jedinka slijedi prethodno opažen trend, pri čemu su jače halogenske veze $\text{I}\cdots\text{S}$ ($-54,5$ kJ/mol) s **14tfib** zadržane u strukturi, dok su preostale dvije zamijenjene molekulama **13tfib**. Druga kristalografski neovisna molekula spoja **1** sudjeluje isključivo u halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ s molekulama **13tfib** (slika 63). Izračunata energija nastajanja za kokristal $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$ iznosi $-49,7$ kJ/mol, što upućuje na to da je ovaj kokristal tek neznatno stabilniji od binarnog kokristala $(1)(14\text{tfib})_2$, ali manje stabilan od binarnog kokristala $(1)(13\text{tfib})_2$ čija energija nastajanja iznosi $-54,7$ kJ/mol.



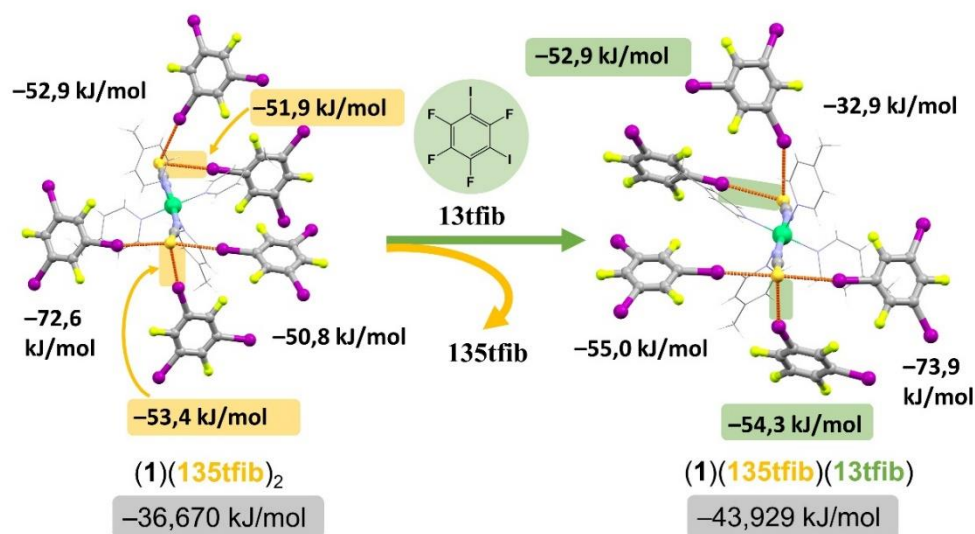
Slika 63. Energije pojedinih međumolekulskih interakcija između molekula donora i spoja **1** u binarnom kokristalu $(1)(14\text{tfib})_2$ i ternarnom kokristalu $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$, uz pripadajuće energije nastajanja kokristala

U svim pripremljenim ternarnim kokristalima koji sadrže molekulu donora **14tfib** uočeni su vrlo slični motivi halogenskih veza. To se može pripisati činjenici da je **14tfib** najsnažniji donor halogenske veze u sustavu, prema računatoj vrijednosti elektrostatskog potencijala (ESP_{max}). Molekule **14tfib** ostvaruju interakciju s metaloorganskim akceptorom stvarajući robustni motiv halogenske veze $1\cdots 14\text{tfib}\cdots 1$, koji ostaje očuvan i nakon uključivanja drugih vrsta donora halogenskih veza u sustav (slika 64).



Slika 64. Očuvani supramolekulski motivi (halogenske veze $I\cdots S$) u kokristalima s **14tfib** (naznačeno ljubičastom bojom)

Kod ternarnog kokristala **(1)(135tfib)(13tfib)** u kojem je prvotno uočena izuzetna sličnost s binarnim kokristalom, situacija je malo složenija. U binarnom kokristalu **(1)(135tfib)₂** spoj **1** je pentatopični akceptor halogenske veze: jedan izotiocijanatni atom sumpora sudjeluje kao akceptor tri, a drugi dvije halogenske veze $I\cdots S$. Analizom energija međumolekulskih interakcija u binarnom kokristalu utvrđeno je da je jedna halogenska veza značajno jača ($-73,9$ kJ/mol) dok su ostale vrlo slične energije (± 3 kJ/mol). U ovom slučaju ne postoji jasan trend u interakcijskim energijama koji bi dao uvid u to koje molekule **135tfib** bi se mogle „zamijeniti” tijekom strukturne progresije od binarnog do ternarnog kokristala. Ako se razmotri topičnost molekula donora, onda se može istaknuti da od pet molekula **135tfib**, koje se povezuje na jednu metaloorgansku jedinku, dvije imaju ulogu ditopičnog donora, dok su preostale tri tritopični donori kojima sva tri atoma joda sudjeluju u povezivanju halogenskim vezama $I\cdots S$. Upravo dvije molekule **135tfib** koje su ditopični donori zamijenjene su molekulama **13tfib**, koja je ditopični donor, ali i geometrijski vrlo slična **135tfib** (slika 65). Ovo opažanje ukazuje važnost topičnosti donora halogenske veze u dizajnu kokristala višeg reda, odnosno poslužiti kao smjernica za određivanje molekula koje bi se mogle zamijeniti kako bi mogao nastati ternarni kokristal. Ako binarni sustav sadrži ditopične molekule donora, samo molekule s istom ili većom topičnošću se mogu uvesti u sustav s ciljem nastanka ternarnog kokristala.



Slika 65. Energije pojedinih međumolekulskih interakcija između molekula donora i spoja **1** u binarnom kokristalu **(1)(135tfib)₂** i ternarnom kokristalu **(1)(135tfib)(13tfib)**, uz pripadajuće energije nastajanja kokristala

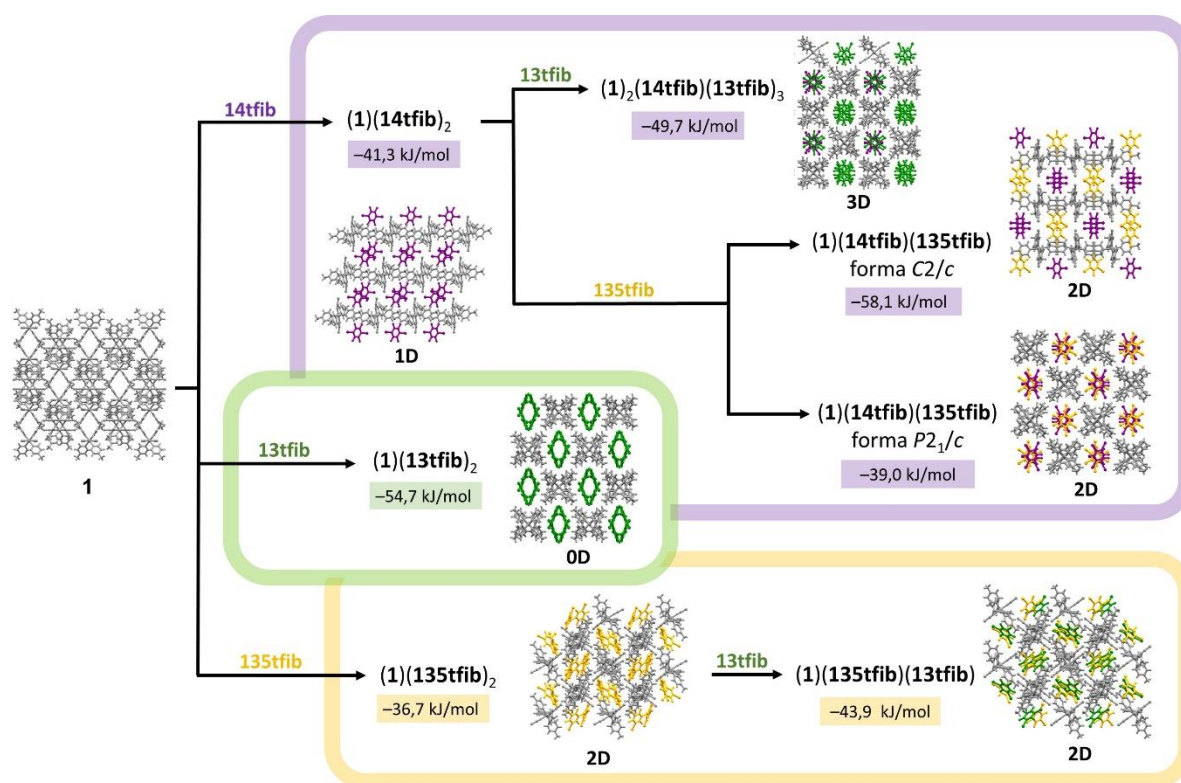
Kao što je prethodno navedeno, kako bi se objasnio nastanak ternarnih kokristala, detaljno su analizirane energije nastajanja binarnih kokristala „prethodnika“ i uspoređene su s energijama nastajanja ternarnih kokristala (tablica 15). Naziv kokristali prethodnici odnosi se na binarne kokristale koji sadrže jedan od donora koji se nalazi u strukturi ternarnog kokristala. DFT izračuni potvrdili su da svi pripremljeni ternarni kokristali pokazuju veću stabilnost od barem jednog od binarnih prethodnika. Međutim, ne postoji jasan trend u strukturnoj progresiji iz binarnih u ternarne kokristale kada se uzmu u obzir energije nastajanja kokristala.

Tablica 15. Računate energije nastajanja za binarne i ternarne kokristale spoja **1**

Binarni kokristal	Energija nastajanja/ kJmol ⁻¹	Ternarni kokristal	Energija nastajanja/ kJmol ⁻¹
(1)(13tfib)₂	-54,718	(1)₂(14tfib)(13tfib)₃	-49,719
(1)(14tfib)₂	-41,280		
(1)(13tfib)₂	-54,718	(1)(135tfib)(13tfib)	-43,929
(1)(135tfib)₂	-36,670		
(1)(135tfib)₂	-36,670	(1)(14tfib)(135tfib) forma C2/c	-58,129
(1)(14tfib)₂	-41,280	(1)(14tfib)(135tfib) forma P2 ₁ /c	-39,037

Nadalje, analizirana je i supramolekulska arhitektura koja se ostvaruje halogenskim vezama I⋯S te je uspoređena sa supramolekulskim uređenjem u odgovarajućim kokristalima prethodnicima (slika 66). Zamjenom molekula **14tfib** u binarnom kokristalu **(1)(14tfib)₂** molekulama **135tfib**, supramolekulska 1D arhitektura (lanaci povezanih halogenskim vezama)

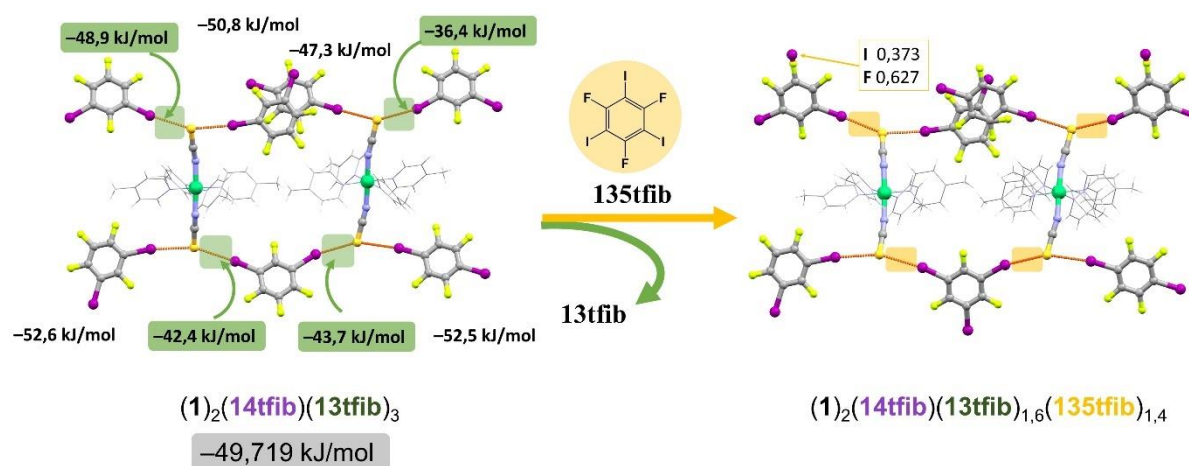
prelazi u dvodimenzionalnu mrežu halogenskih veza (2D) u oba polimorfa spoja $(1)(14\text{tfib})(135\text{tfib})$. Slična progresija – od 1D halogenskih lanaca u $(1)(14\text{tfib})_2$ prema trodimenzionalnoj supramolekularnoj arhitekturi opaža se i u kokristalu $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$. U svim je slučajevima za takvu promjenu razlog uvođenje druge vrste molekule donora halogenske veze, koji može ostvarivati halogenske veze na sličan, ali ne posve jednak način kao **14tfib**, zbog različitih položaja atoma joda u molekuli. Očekivano, takava progresija supramolekulske arhitekture nije opažena u kokristalu $(1)(135\text{tfib})(13\text{tfib})$, budući da molekule **13tfib** i **135tfib** imaju sličnu geometriju i, kao što je opaženo u literaturnom pregledu, primarno su ditopični donori halogenskih veza.^{34,78} Kao rezultat toga, i binarni i ternarni kokristali u ovom slučaju sadrže gotovo identične dvodimenzionalne mreže halogenskih veza.



Slika 66. Prikaz kristalnih pakiranja sintetiziranih binarnih i ternarnih kokristala uz pripadajuće energije nastajanja kokristala i dimenzionalnost supramolekulskih motiva ostvarenih halogenskom vezom $I \cdots S$

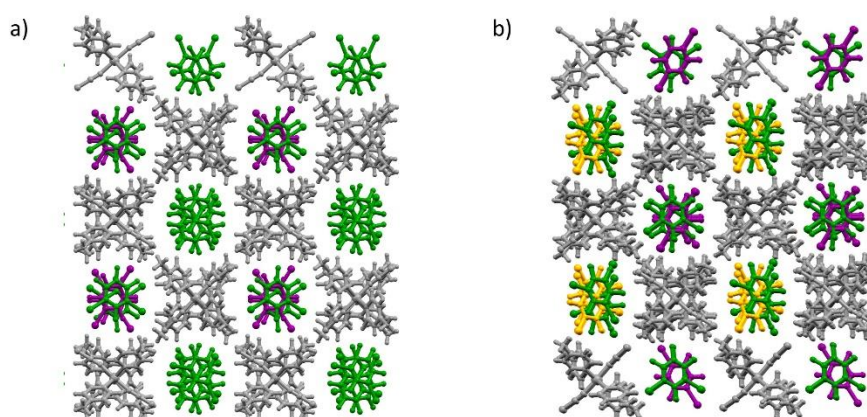
Na temelju dobivenih ternarnih kokristala i uspostavljene strategije koja se temelji na jednom sintonu $I \cdots S$, postavljena je hipoteza o mogućnosti sinteze kvaternog kokristala. Vođeni opisanom kristalnom strukturom $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$, pretpostavljeno je da se jedna ili dvije molekule od tri kristalografski neovisne molekule **13tfib** mogu zamijeniti s **135tfib**. Budući da obje dijele slične geometrije, očekivano je nastajanje kvaternarnog kokristala očuvanjem

supramolekulske arhitekture ternarnog kokristala prethodnika. Sukladno tome, napravljen je pokus kokristalizacije **1** s **14tfib**, **13tfib** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1:1:2, iz iste smjese metanola/acetona kao i za prethodni ternarni kokristal. Dobiveni su ljubičasti igličasti kristali koji su se doista pokazali kao kvaterni kokristal, za koji je rendgenska difrakcija potvrdila sastav $(1)_2(14tfib)(13tfib)_{1,6}(135tfib)_{1,4}$, i kako se pretpostavljalo, gotovo identičnu supramolekulsku arhitekturu kao i prethodni ternarni kokristal $(1)_2(14tfib)(13tfib)_3$ (slika 67). Od tri kristalografski neovisne molekule **13tfib**, jedna je zamijenjena s **135tfib**, a druga dijeli isto kristalografsko mjesto s **135tfib** u kvaternarnom kokristalu. Navedene molekule su u takozvanom supstitucijskom neredu, **13tfib** s 63 % zauzetosti mjesta i **135tfib** s 37 % zauzetosti mjesta. Treća molekula **13tfib** zadržala je isti položaj kao u ternarnom kokristalu (slika 67). Zanimljivo je napomenuti da se osim supstitucijskog nereda, u strukturi susreće i dinamički nered za položaje svih četiriju aromatskih prstenova jedne metaloorganske jedinice (dodatak slika D20).



Slika 67. Način supramolekulskog povezivanja i energije pojedinih međumolekulskih interakcija između molekula donora i spoja **1** u ternarnom kokristalu $(1)_2(14tfib)(13tfib)_3$ te način supramolekulskog povezivanja u kvaternom kokristalu $(1)_2(14tfib)(13tfib)_{1,6}(135tfib)_{1,4}$

I u ovom slučaju se nastavlja prethodno opažen trend, pri čemu su jače halogenske veze $I \cdots S$ s molekulama **13tfib** ($-50,8$ kJ/mol, $-52,6$ kJ/mol) zadržane u strukturi, dok su preostale zamijenjene ili dijelomično zamjenjene molekulama donora **135tfib**. Kristalno pakiranje kvaternog kokristala je slojevito i gotovo identično pakiranju ternarnog kokristala $(1)_2(14tfib)(13tfib)_3$ sa molekulama spoja **1** smještenima u jednom sloju, dok su molekule donora naizmjenično smještene u zasebnim slojevima (slika 68).

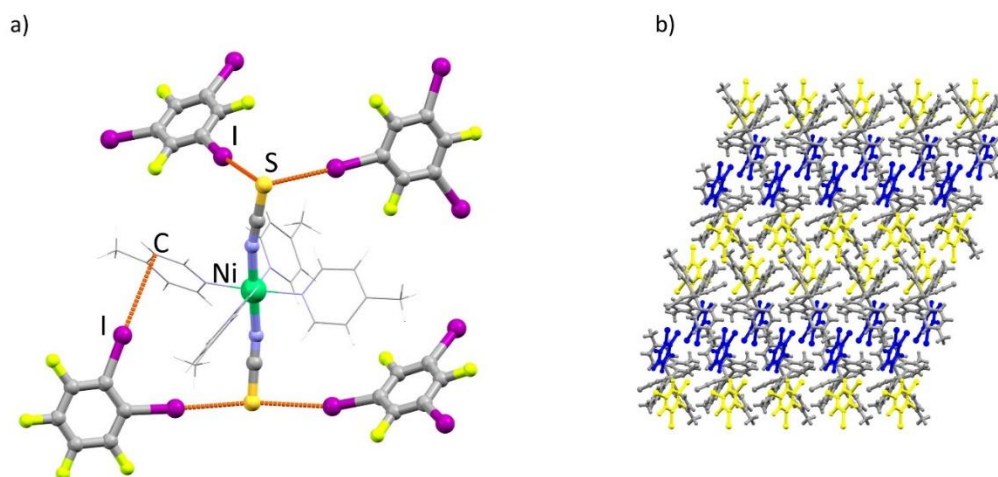


Slika 68. a) prikaz kristalnog pakiranja ternarnog kokristala $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$ duž osi c , b) prikaz kristalnog pakiranja kvaternog kokristala $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_{1,6}(135\text{tfib})_{1,4}$ duž osi c (molekule spoja **1** su prikazane sivo, molekule **14tfib** ljubičasto, **13tfib** zeleno, a **135tfib** žuto)

Dobiveni kokristal $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_{1,6}(135\text{tfib})_{1,4}$ je prvi literaturno poznati kvaterni kokristal temeljen na halogenskim vezama, dok su opisani ternarni kokristali prvi literaturno poznati metaloorganski kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama. Utvrđena je strategija sinteze ternarnih kokristala temeljena isključivo na halogenskim vezama, u kojoj se koordinacijski spoj s izotiocijanatnim ligandima koristi kao multitopični akceptor, dok je ključni element strategije izotiocijanatni sumpor koji omogućuje nastanak pouzdanih sintona $I\cdots S$. Ovakav pristup, tzv. strategija jednog sintona, zaobilazi ograničenja prethodno razvijenih strategija, koje se u velikoj mjeri oslanjaju na kombinaciju donora i akceptora različitih kiselinsko-baznih svojstava i često uključuju molekule s više vrsta donorskih ili akceptorskih mjesta.¹⁰⁰

Kako bi se dodatno potvrdila učinkovitost navedene sintetske strategije, pristupilo se sintezi ternarnih kokristala spoja **1** s preostalim ditopičnim donorom halogenske veze **12tfib**. U pokusima su korištene kombinacije ranije ispitanih donora i molekule **12tfib**. Nakon niza pokusa uspješno je sintetiziran jedan ternarni kokristal i to kokristalizacijom spoja **1** s molekulama **12tfib** i **135tfib**. U smjesi otapala metanol/etanol (1:1) nastali su ljubičasti kristali. Rentgenskom difrakcijom potvrđeno je da se radi o ternarnom kokristalu sastava $(1)(135\text{tfib})(12\text{tfib})_3$ čija asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu spoja **1** te po jednu molekulu **135tfib** i **12tfib**. Slično kao u prethodno sintetiziranim ternanim kokristalima svaki atom sumpora je akceptor dvije halogenske veze $I\cdots S$. Povezivanjem halogenskim vezama ovog tipa dovodi do stvaranja dvodimenzionalnih mreža. Zanimljivo je da osim očekivane halogenske veze $I\cdots S$, molekula **12tfib** stvara i po jednu halogensku vezu $C-I\cdots\pi$ s jednim 4-

metilpiridinskim prstenom metaloorganske jedinke (slika 69). Ovaj tip halogenske veze je puno slabiji od halogenske veze $I \cdots S$ što je vidljivo u tablici 16, a nastaje zbog bliskog steričkog rasporeda jodovih atoma u molekuli **12tfib**.



Slika 69. a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u ternarnom kokristalu **(1)(135tfib)(12tfib)** i b) prikaz kristalnog pakiranja kokristala **(1)(135tfib)(12tfib)** (molekule **12tfib** su prikazane plavo, molekule **135tfib** žuto, a metaloorganske jedinke sivo)

Tablica 16. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalu **(1)(135tfib)(12tfib)**. *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 ref. 39

Kokristal	D-X...A	$d(X \cdots A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X \cdots A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(1)(135tfib)(12tfib)	C28-I1...S2	3,238	177,6	14,3
	C30-I2...S2	3,351	173,3	11,3
	C32-I3...S1	3,365	165,7	11,0
	C36-I5...S1	3,270	173,8	13,5
	C37-I4...C4	3,3,619	174,7	1,7

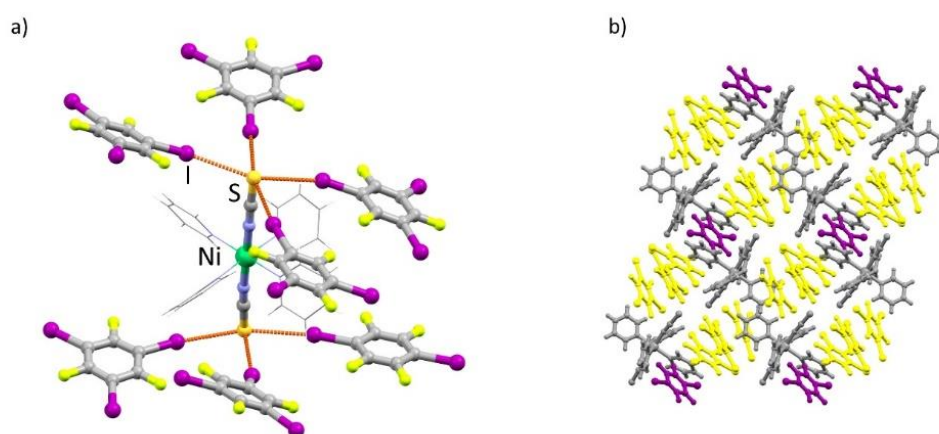
4.3.7. Kokristali višeg reda spoja 2

Na temelju dobivenih rezultata i kokristala višeg reda spoja **1** provedeni su i pokusi kokristalizacije kombinacije molekula donora sa spojem **2** (dodatak tablica D26). Uspješno su sintetizirana dva ternarna kokristala: **(2)(14tfib)_{0,5}(135tfib)₃** i **(2)(135tfib)₂(13tfib)**. Kao i kod kokristala spoja **1**, u oba kokristala dominantne interakcije su halogenske veze $I \cdots S$ te imaju sličnu supramolekulsku arhitekturu, ipak zamjetno drugačiju od ternarnih kristala spoja **1**. Parametri halogenskih veza za pripravljene kokristale višeg reda dani su u tablici 17.

Tablica 17. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima višeg reda spoja 2. *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 ref. 39

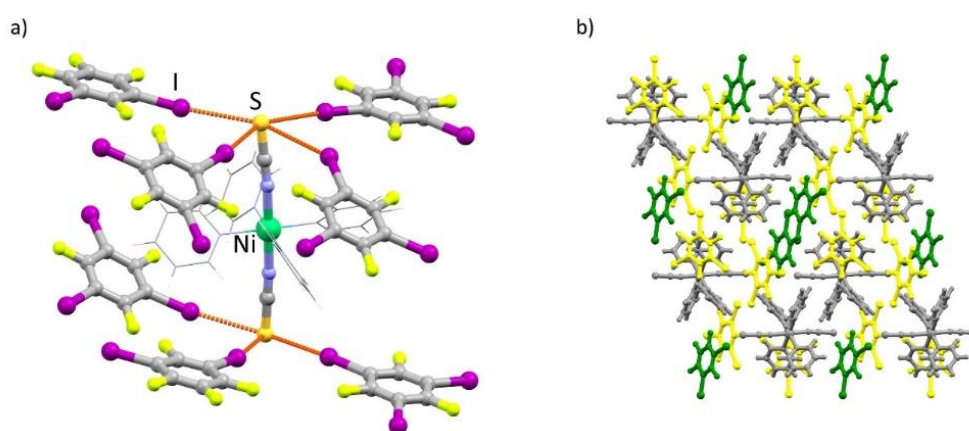
Kokristal	D-X...A	$d(X \cdots A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X \cdots A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(2)(14tfib) _{0,5} (135tfib) ₃	C2-I2...S1	3,386	171,3	10,4
	C5-I3...S1	3,494	163,5	7,6
	C16-I5...S1	3,403	177,6	10,0
	C10-I7...S1	3,439	154,2	9,0
	C20-I6...S2	3,421	169,2	9,5
	C12-I8...S2	3,645	156,8	3,6
	C7-I10...S2	3,383	171,9	10,5
(2)(135tfib) ₂ (13tfib)	C28-I7...S2	3,456	172,5	8,6
	C32-I6...S2	3,361	174,5	11,1
	C37-I3...S2	3,722	146,3	15,3
	C39-I2...S2	3,357	171,0	11,2
	C35-I1...S1	3,316	168,3	12,3
	C26-I8...S1	3,538	164,7	6,4
	C34-I4...S1	3,298	172,8	12,8

Kokristal (2)(14tfib)_{0,5}(135tfib)₃ u asimetričnoj jedinici sadrži jednu metaloorgansku jedinku, tri molekule donora 135tfib i polovicu molekule 14tfib. Jedan sumporov atom metaloorganske jedinice stvara isključivo halogenske veze s molekulama 135tfib, dok drugi stvara dvije halogenske veze s molekulom 135tfib i jednu s 14tfib (slika 70a). Molekule se na taj način halogenskim vezama I...S povezuju u trodimenzionalne mreže. Slaganje molekula u kristalu je slojevito, tako da su slojevi koji sadrže metaloorganske jedinice odvojeni od slojeva s molekulama donora (slika 70b).



Slika 70. a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u ternarnom kokristalu (2)(14tfib)_{0,5}(135tfib)₃ i b) prikaz kristalnog pakiranja kokristala (1)(14tfib)_{0,5}(135tfib)₃ (molekule 14tfib su prikazane ljubičasto, molekule 135tfib žuto, a metaloorganske jedinice sivo)

Kokristal $(2)(135\text{tfib})_2(13\text{tfib})$ u asimetričnoj jedinici sadrži jednu metaloorgansku jedinku, dvije molekule donora **135tfib** i jednu molekulu **13tfib**. U ovom slučaju jedan sumporov atom metaloorganske jedinice stvara tri halogenske veze s molekulama **135tfib** i jednu halogensku vezu s **13tfib**, dok drugi stvara dvije halogenske veze s molekulom **135tfib** i jednu s **13tfib** (slika 71). Molekule se na taj način halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ povezuju u trodimenzionalne mreže. Sinteza ternarnih kokristala spoja **2** dodatno je potvrdila općenitost strategije jednog sintona, što upućuje na mogućnost njezine primjene i na druge izotiocijanatne derivate Wernerovih koordinacijskih spojeva.



Slika 71. a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u ternarnom kokristalu $(2)(135\text{tfib})_2(13\text{tfib})$ i b) prikaz kristalnog pakiranja kokristala $(2)(135\text{tfib})_2(13\text{tfib})$ (molekule **13tfib** su prikazane zeleno, molekule **135tfib** žuto, a metaloorganske jedinice sivo)

4.4. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spojeva **3** i **4**

Kokristalizacijom spojeva **3** i **4** s odabranim molekulama donora sintetizirano je i okarakterizirano ukupno 12 kokristala. Uvidom u mogućnosti nastajanja halogenske veze s ovom vrstom koordinacijskih spojeva utvrđeno je koliko prostorni razmještaj izotiocijanatnog liganda utječe na topičnost sumporova atoma. Za oba koordinacijska spoja dobiven je po jedan kokristal sa svakom molekulom donora, međutim prilikom kokristalizacije spoja **4** došlo je do izomerizacije metalorganske jedinice iz *cis* u *trans* oblik. Stoga je u većini kokristala spoja **4**, metaloorganska jedinka je u *trans* obliku, osim u kokristalu s **12tfib** gdje je u obliku izvorne geometrije kakva je u čistom spoju **4**. Strukturnom analizom pripremljenih kokristala utvrđeno je da su u svim kokristalima metaloorganske jedinice i donori povezani halogenskom vezom

I⋯S preko atoma sumpora izotiocijanatne skupine i atoma joda molekule donora. Utvrđeno je da relativna skraćenja udaljenosti I⋯S u kokristalima spoja **3** iznose od 6,2 do 15,6 %, dok su kutovi S⋯I–C u rasponu od 155 do 180° (tablica 18). Za spoj **4** relativna skraćenja kreću se od 2,8 do 14,7 %, dok su kutovi S⋯I–C u rasponu od 160 do 180°, kada se izostavi kokristal **12tfib** u kojem je spoj **4** u *cis* obliku (tablica 19).

Tablica 18. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima spoja **3**. *R.S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R.S. (A⋯B) = 1 - (d(A⋯B)/[(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))])$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 39

Kokristal	D-X⋯A	$d(X⋯A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X⋯A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(3)(12tfib)₂	C4-I1⋯S1	3,260	169,5	13,8
	C5-I2⋯S2	3,445	172,9	8,9
	C13-I4⋯S2	3,545	162,96	6,2
(3)(13tfib)₂	C10-I1⋯S1	3,222	175,9	14,8
	C12-I2⋯S2	3,497	154,7	7,6
	C6-I4⋯S2	3,306	169,9	12,5
(3)(135tfib)	C3-I2⋯S1	3,294	178,3	12,9
	C7-I2⋯S2	3,377	168,6	10,7
	C5-I3⋯S2	3,389	172,7	10,3
(3)(135tfib)(ACN)	C3-I2⋯S1	3,294	178,3	12,9
	C7-I1⋯S2	3,377	168,6	10,7
	C5-I3⋯S2	3,389	172,7	10,3
(3)₃(14tfib)₂	C13-I3⋯S1	3,303	171,8	12,6
	C16-I4⋯S5	3,211	175,7	15,6
	C11-I1⋯S4	3,230	172,2	14,6
	C8-I2⋯S3	3,301	168,8	12,7
(3)₃(14tfib)₂(ACN)	C12-I1⋯S5	3,199	177,0	15,4
	C9-I2⋯S2	3,270	172,6	13,5
	C13-I3⋯S4	3,201	172,3	15,3
	C16-I4⋯S3	3,292	169,0	12,9
(3)(ipfb)₂	C7-I1⋯S2	3,381	170,3	10,6
	C12-I2⋯S1	3,269	173,73	13,57

Tablica 19. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima spoja **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 $R.S. (A⋯B) = 1 - (d(A⋯B)/[(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))])$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 39

Kokristal	D-X⋯A	$d(X⋯A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X⋯A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(cis-4)(12tfib)₃	C79-I7⋯S2	3,503	174,3	7,3
	C54-I2⋯S2	3,348	174,1	11,4
	C55-I1⋯S1	3,353	175,8	11,3
	C60-I4⋯S1	3,347	176,5	11,5
	C84-I12⋯S3	3,373	160,9	10,8
	C71-I9⋯S3	3,272	174,0	13,4

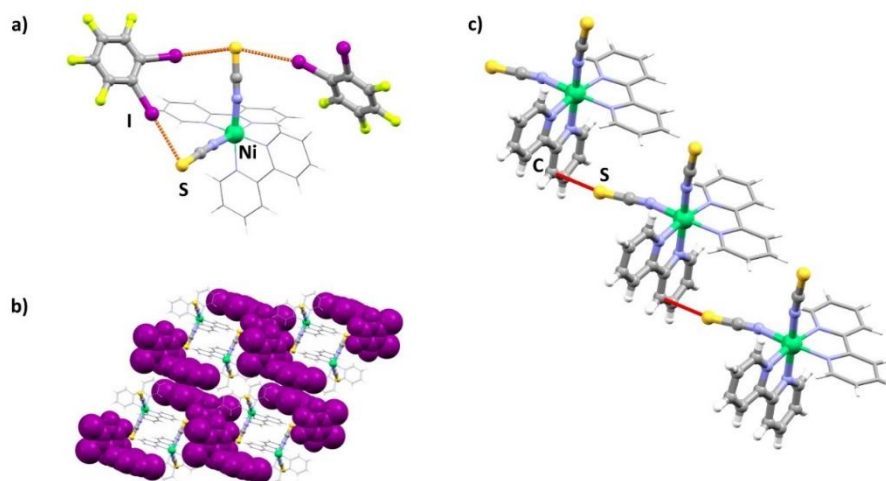
	C76-I10...S4	3,239	169,7	14,3
	C81-I8...O3	3,155	175,5	9,9
(trans-4)(13tfib)₂	C15-I1...S1	3,591	172,4	5,0
	C17-I2...S1	3,672	164,8	2,9
	C25-I3...S1	3,675	163,5	2,8
	C23-I4...S1	3,448	175,4	8,8
(trans-4)(135tfib)₂	C19-I1...S1	3,276	178,1	13,3
	C17-I2...S1	3,294	172,4	12,9
(trans-4)(14tfib)	C14-I1...S1	3,224	177,8	14,7
(trans-4)(ipfb)₂	C17-I1...S1	3,275	175,2	13,4

4.4.1. Supramolekulski motivi u kokristalima s metaloorganskom jedinkom u obliku cis-izomera

U ovom potpoglavlju bit će raspravljani supramolekulski motivi prisutni u kokristalima spoja **3** i u kokristalu **(cis-4)(12tfib)₃** u kojem je metaloorganska jedinka u obliku cis-izomera. Analizom kristalnih struktura navedenih kokristala utvrđeno je da koordinacijski spojevi cis oblika posjeduju znatno drukčija akceptorska svojstva od prethodno opisanih spojeva **1** i **2**, koji su *trans* oblika. Zbog bliskog prostornog razmještaja izotiocijanatnih skupina, akceptorski atom sumpora sudjeluje u stvaranju manjeg broja halogenskih veza. Osim toga, utjecaj geometrije koordinacijskog spoja vidljiv je i na dimenzionalnosti ostvarenih supramolekulskih motiva. Uglavnom se radi o diskretnim supramolekulskim kompleksima i lancima molekula povezanih halogenskim vezama, dok su u kokristalima s **135tfib** koji ima ulogu tritopičnog donora dobivene supramolekulske arhitekture veće dimenzionalnosti.

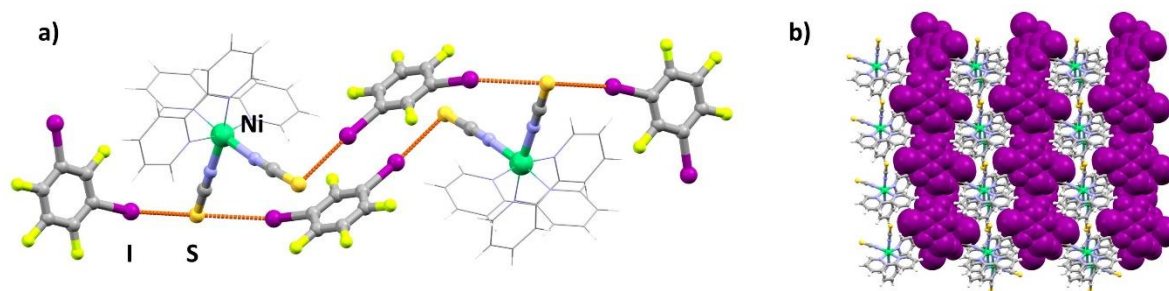
Kokristalizacija donora **12tfib** sa spojem **3** rezultirala je nastajanjem kokristala **(3)(12tfib)₂** čija asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne molekule **12tfib** i jednu metaloorgansku jedinku. Molekule donora i metaloorganske jedinice se halogenskim vezama I...S povezuju u diskretne supramolekulske komplekse (trimere). Atom sumpora jedne izotiocijanatne skupine je monotopičan, dok je drugi ditopičan akceptor halogenske veze (slika 72a). Zbog bliskog prostornog rasporeda izotiocijanatnih skupina spoja **3**, jedna molekula **12tfib** sudjeluje u halogenskoj vezi I...S s oba sumporova atoma. Prostorno povezivanje molekula u treću dimenziju ostvaruje se vodikovim vezama C–H...S ($d(\text{C21}\cdots\text{S2}) = 4,051 \text{ \AA}$) i halkogenskim kontaktima između pozitivno nabijenog područja na sumporovom atomu i aromatskog sustava bipridinskog liganda S...C(π) ($d(\text{C18}\cdots\text{S2}) = 3,378 \text{ \AA}$, $R.S. = 3,5 \%$). Pozitivno nabijeno područje na sumporu nastaje uslijed preraspodjele elektronske gustoće,

najvjerojatnije zbog toga što navedeni sumporov atom istovremeno djeluje kao akceptor dviju halogenskih veza i jedne vodikove veze. Pakiranje molekula u kokristalu jest slojevito, s naizmjenično raspoređenim slojem donora u jednom i metaloorganskim jedinicama u drugom sloju (slika 72b).



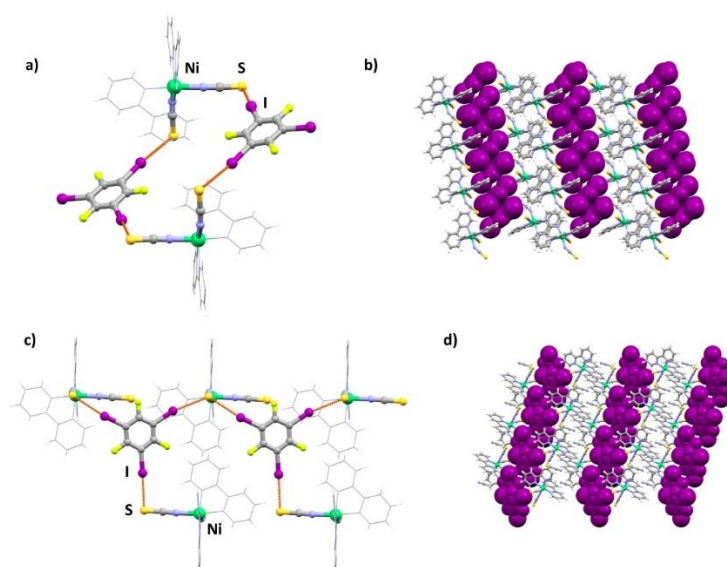
Slika 72. Kokristal $(3)(12tfib)_2$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora prikazane su kalotnim modelom ljubičaste boje), c) prikaz povezivanja metaloorganskih jedinica halkogenskom vezom (crvene linije)

Kokristalizacijom spoja **3** s donorem **13tfib** dobiven je kokristal $(3)(13tfib)_2$ koji je iste stehiometrije kao i kokristal s **12tfib**. U asimetričnoj jedinici kokristala nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne molekule donora i jedna metaloorganska jedinka. Molekule donora i akceptora se i u ovom kokristalu povezuju u diskretne supramolekulske komplekse, no ovdje u motivu heksamera. Dvije molekule **13tfib** premošćuju dvije metaloorganske jedinice halogenskim vezama $I \cdots S$, dok se druge dvije molekule **13tfib** periferno vežu za izotiocijanatni sumpor (slika 73a). Na taj je način atom sumpora jedne izotiocijanatne skupine monotopičan, a druge skupine ditopičan akceptor. Daljnje povezivanje u treću dimenziju ostvareno je vodikovim vezama $C-H \cdots S$ ($d(C18 \cdots S2) = 4,051 \text{ \AA}$) i slaganjem molekula donora. Kristalno pakiranje je slojevito sa naizmjeničnim slojevima molekula donora i akceptora (slika 73b).



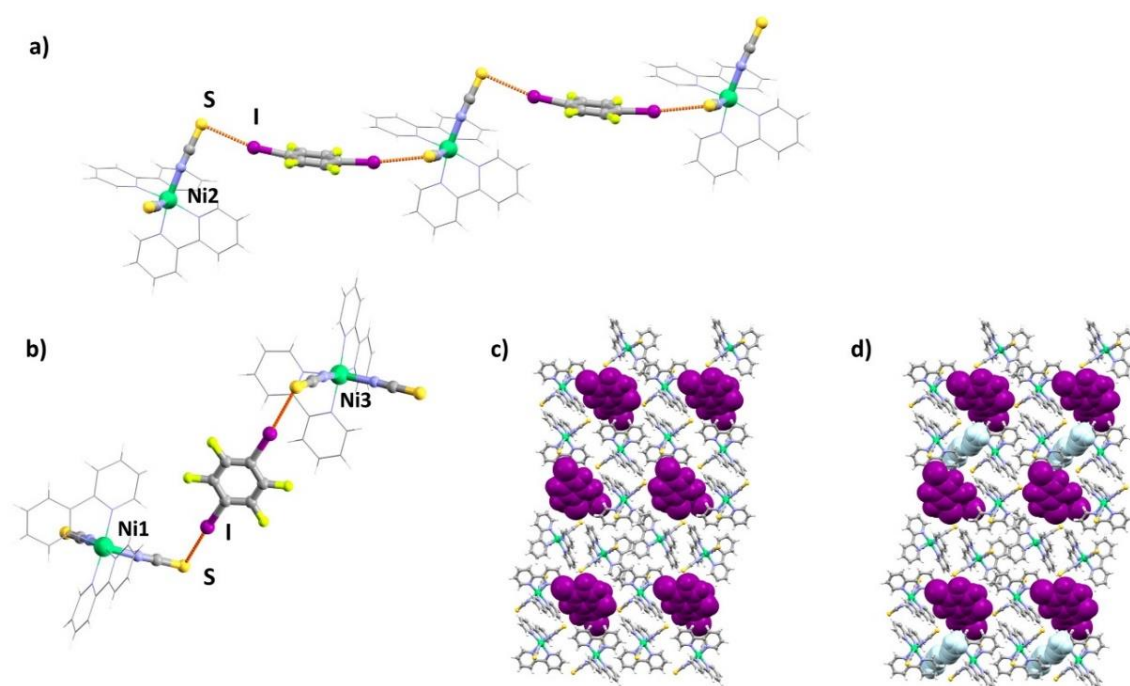
Slika 73. Kokristal $(3)(13tfib)_2$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

Kokristalizacijom spoja **3** s donorom **135tfib** dobiven je kokristal $(3)(135tfib)$ koji u asimetričnoj jedinici sadrži jednu molekulu donora i jednu metaloorgansku jedinku kojoj je svaki izotiocijanatni sumpor monotopičan akceptor halogenske veze. Molekule donora i metaloorganske jedinke povezuju se halogenskim vezama $I\cdots S$ u diskretne supramolekulske komplekse. Dvije molekule **135tfib** su ditopični donori te premošćuju dvije metaloorganske jedinke tvoreći tako tetramere povezane halogenskim vezama (slika 74a). Diskretni supramolekulski tetrameri se dalje povezuju u treću dimenziju pomoću međumolekulskih kontakata $C-H\cdots F$ ($d(C27\cdots F1) = 3,286 \text{ \AA}$) i $C-H\cdots C$ ($d(C25\cdots C2) = 3,667 \text{ \AA}$) i ($d(C22\cdots C2) = 3,700 \text{ \AA}$). Osim navedenog kokristala, prilikom kokristalizacije spoja **3** i donora **135tfib** dodatno je dobiven solvat kokristala s acetonitrilom $(3)(135tfib)(ACN)$ koji u asimetričnoj jedinici sadrži jednu metaloorgansku jedinku, jednu molekulu donora i molekula acetonitrila. Zanimljivo, razlika između ova dva kristalna oblika jest u topičnosti molekule donora **135tfib**. U acetonitrilnom solvatu, molekula **135tfib** djeluje kao tritopični donor halogenske veze, što omogućuje ostvarivanje supramolekulskih motiva veće dimenzionalnosti (slika 74c). Metaloorganske jedinke i molekule donora se halogenskim vezama $I\cdots S$ povezuju u dvodimenzionalne slojeve, koji se zatim pomoću međumolekulskih kontakata $C-H\cdots F$ ($d(C12\cdots F3) = 3,184 \text{ \AA}$) i $C-H\cdots C$ ($d(C25\cdots C1) = 3,599 \text{ \AA}$) povezuju u treću dimenziju.



Slika 74. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalima a) $(3)(135tfib)$, c) $(3)(135tfib)(ACN)$, te prikaz kristalnog pakiranja kokristala: b) $(3)(135tfib)$, d) $(3)(135tfib)(ACN)$ (molekule donora prikazane su kalotnim modelom i naznačene ljubičasto)

Kokristalizacija donora **14tfib** sa spojem **3** rezultirala je nastajanjem kokristala $(3)_3(14tfib)_2$ čija asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne molekule **14tfib** i tri simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinice koje tvore dva tipa supramolekulskih arhitektura. Dvije simetrijski neovisne metaloorganske jedinice povezane su halogenskim vezama $I \cdots S$ s jednom molekulom **14tfib** u diskretne supramolekulske komplekse – trimere (slika 75b). U ovom slučaju samo jedna izotiocijanatna skupina iz svakog koordinacijskog spoja sudjeluje u nastajanju halogenskih veza. Treća simetrijski neovisna metaloorganska jedinka je halogenskim vezama $I \cdots S$ povezana s drugom simetrijskim neovisnom molekulom **14tfib** što rezultira nastankom lanaca. U navedenoj metaloorganskoj jedinci sumporov atom oba izotiocijanatna liganda je akceptor jedne halogenske veze. Zanimljivo je istaknuti da molekula **14tfib** koja povezuje metaloorganske jedinice u lance odstupa od planarnosti te poprima savijen oblik (slika 75a). Dolazi do značajnog izvijanja C–I veze u molekuli izvan ravnine benzenskog prstena što je uočeno u kristalografskoj bazi podataka CSD, ali je deformacija od $5,5^\circ$ (kut u odnosu na ravninu prstena računat je iz ugljikovog atoma na koji je vezan atom joda) relativno rijetka, naime od 827 unosa u tek 48 je navedeni kut veći ili jednak $3,8^\circ$.

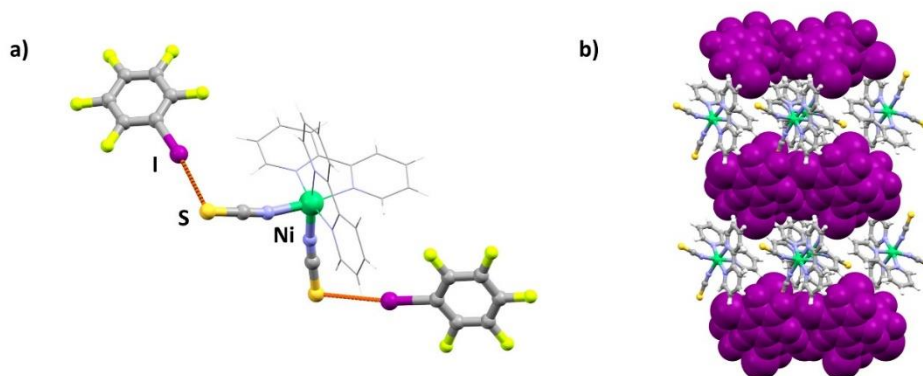


Slika 75. Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu $(3)_3(14tfib)_2$: a) jednodimenzionalni lanci, b) diskretni supramolekulski kompleksi — trimeri te prikaz kristalnog pakiranja kokristala c) $(3)_3(14tfib)_2$, d) $(3)_3(14tfib)_2(ACN)$ (molekule donora prikazane su kalotnim modelom i naznačene ljubičasto, a molekule ACN svijetloplavo)

Povezivanje lanaca molekula u treću dimenziju ostvaruje se vodikovim vezama $C-H\cdots S$ ($d(C42\cdots S2) = 3,573 \text{ \AA}$) i halkogenskim kontaktima $S\cdots C(\pi)$ ($d(S5\cdots C65) = 3,394 \text{ \AA}$, $R.S. = 3 \%$). Uz opisani kokristal, prilikom pokusa kokristalizacije dodatno je izoliran i njegov solvat s acetonitrilom $(3)_3(14tfib)_2(ACN)$ u kojemu asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne molekule **14tfib**, tri simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinice i jednu molekulu acetonitrila. Supramolekulska arhitektura i povezivanje halogenskim vezama identični su kao u kokristalu $(3)_3(14tfib)_2$. Jedina razlika je u dodatnim molekulama otapala koje su uklopljene u šupljine u kristalnoj strukturi, no nemaju nikakavu značajniju ulogu u supramolekulskom povezivanju donora i metaloorganskih jedinica (slike 75c i d).

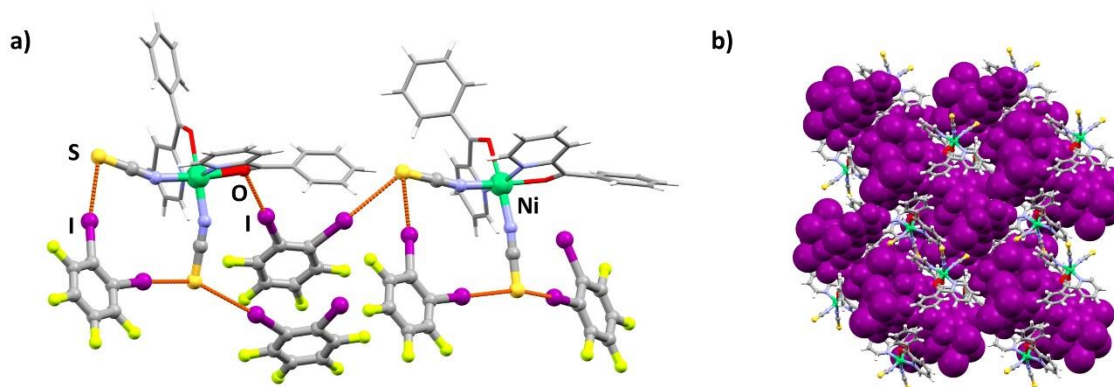
Kokristalizacija donora **ipfb** sa spojem **3** rezultirala je nastajanjem kokristala $(3)(ipfb)_2$. U asimetričnoj jedinici kokristala nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne molekule **ipfb** i jedna metaloorganska jedinica. Svaka metaloorganska jedinica povezana je s dvije molekule **ipfb** halogenskim vezama $I\cdots S$, tvoreći tako diskretne supramolekulске komplekse (trimere) (slika 76a). Dalje se navedeni trimeri povezuju u treću dimenziju preko vodikovih veza

C–H $\cdots$ S ($d(\text{C18}\cdots\text{S1}) = 3,710 \text{ \AA}$) i halkogenskih kontakata S $\cdots$ C(π) ($d(\text{S1}\cdots\text{C20}) = 3,381 \text{ \AA}$, $R.S. = 3,4 \%$).



Slika 76. Kokristal $(3)(\text{ipfb})_2$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

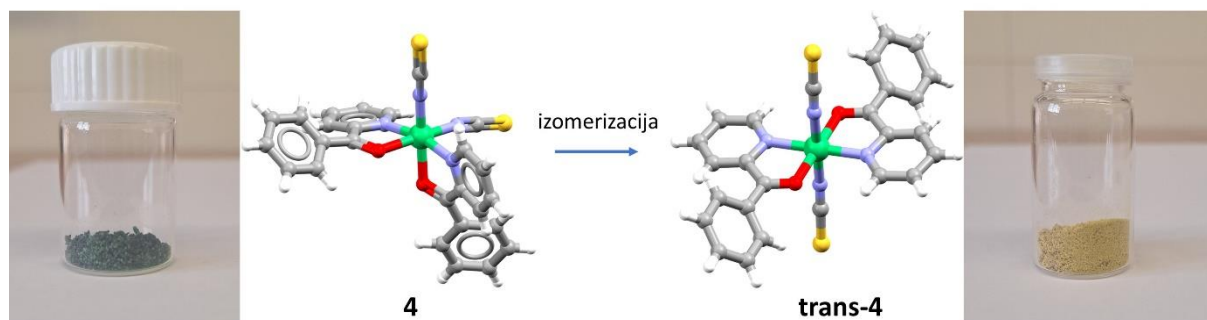
Kokristalizacijom spoja **4** s donorom **12tfib** dobiven je jedini kokristal tog akceptora u kojem je metaloorganska jedinica u *cis* obliku. U asimetričnoj jedinici kokristala $(4)(\text{12tfib})_3$ nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinice i šest molekula **12tfib**. Metaloorganske jedinice i molekule **12tfib** povezuju se halogenskim vezama na način da nastaju diskretni supramolekulski kompleksi (heptameri). Dvije metaloorganske jedinice premoštene su jednom molekulom **12tfib** na način da se jedna halogenska veza ostvaruje s izotiocijanatnim sumporom, a druga s kelatirajućim atomom kisika (slika 77a). Halogenske veze s izotiocijanatnim sumporom pokazuju isti trend kao u kokristalu $(3)(\text{12tfib})_2$. Molekule **12tfib** stvaraju po jednu halogensku vezu I $\cdots$ S sa svakim od dva sumporova atoma iz susjednih izotiocijanatnih skupina. U jednoj simetrijski neekvivalentnoj metaloorganskoj jedinici jedan atom sumpora je monotopičan, a drugi je ditopičan akceptor, dok su u drugoj simetrijski neekvivalentnoj metaloorganskoj jedinici oba sumpora ditopični akceptori. Zanimljivo, jedna simetrijski neekvivalentna molekula **12tfib** ne sudjeluje ni u kakvim međumolekulskim interakcijama u strukturi. Supramolekulsko povezivanje u treću dimenziju ostvareno je vodikovim vezama C–H $\cdots$ S ($d(\text{C2}\cdots\text{S4}) = 3,648 \text{ \AA}$) te međumolekulskim kontaktima C–H $\cdots$ C i C–H $\cdots$ F.



Slika 77. Kokristal $(4)(12tfib)_3$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

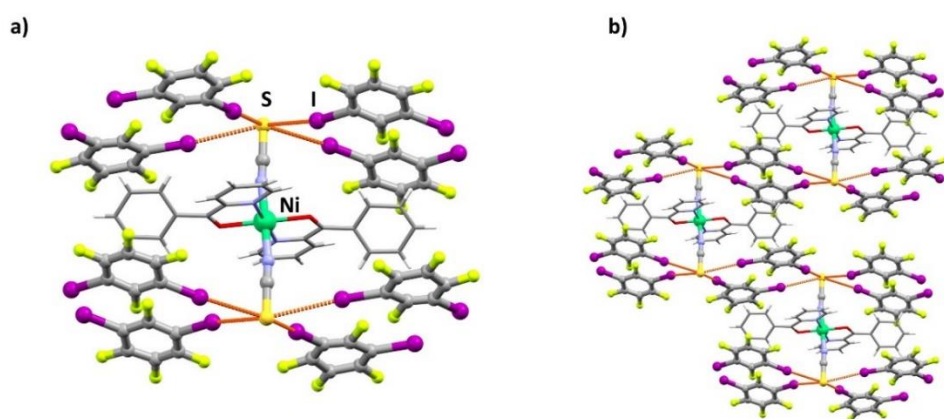
4.4.2. Supramolekulski motivi u kokristalima spoja **4** u *trans* obliku

Kokristalizacijom spoja **4** s donorima halogenske veze došlo je do izomerizacije spoja iz *cis* u *trans* oblik. Prva opažanja takve izomerizacije prilikom kokristalizacije uočena je ranije kod analognog koordinacijskog spoja kobalta(II) s kloridnim ligandima.¹⁷⁶ Ova promjena oblika spoja **4** uočena je i već tijekom izolacije kristala dobivenih u pokusima kristalizacije. Naime, primijećeno je da zeleni polazni spoj **4** nakon kokristalizacije s donorima daje žute kristalne produkte. Da promjena boje iz zelene u žutu ukazuje na izomerizaciju koordinacijskog spoja potvrđeno je i izolacijom čistog koordinacijskog spoja u *trans* obliku – **trans-4**, koji je obojen žuto (slika 78). Spoj je sintetiziran istim načinom kao i *cis* oblik, samo što je završni korak sinteze (miješanja) produžen za dva sata. Taj rezultat upućuje na to da je energijska barijera između dva izomera vrlo niska jer miješanjem u otopini dolazi do procesa izomerizacije. Analizom kristalnih struktura kokristala spoja **4** uočene su značajne sličnosti s kokristalima spojeva **1** i **2**. Najveće sličnosti zamijećene su u načinu povezivanja molekula te dimenzionalnosti supramolekulskih motiva, koji su više dimenzionalnosti od onih u kokristalima s *cis* izomerima.



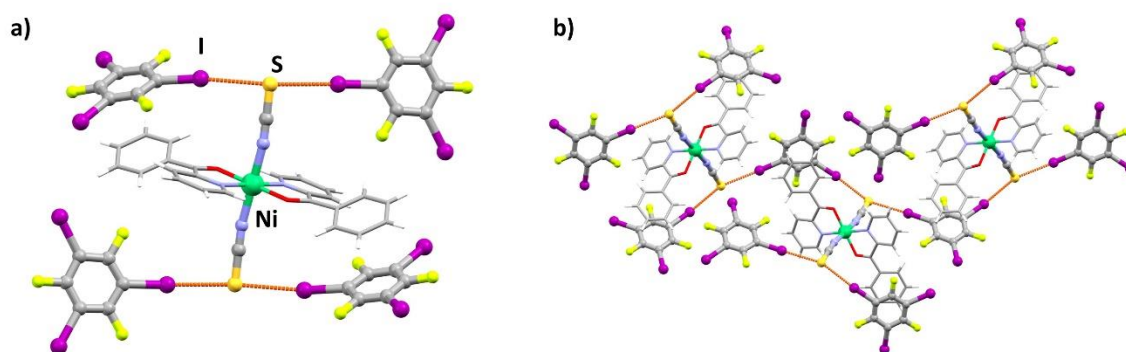
Slika 78. Prikaz izomerizacije spoja **4** iz *cis* oblika u *trans* oblik uz pripadne slike kristalnih uzoraka navedenih spojeva

Kokristalizacijom spoja **4** s donorom **13tfib** dobiven je kokristal $(trans-4)(13tfib)_2$. Asimetrična jedinica kokristala sadrži pola molekule metaloorganske jedinice i jednu molekulu **13tfib**. Molekule donora i metaloorganske jedinice se halogenskim vezama $I \cdots S$ povezuju u trodimenzionalnu mrežu (slika 79b). Naime, sumporov atom oba izotiocijanatna liganda je akceptor četiri halogenske veze $I \cdots S$ što je najveća topičnost sumpora opažena u ovom istraživanju. Ako se uzme u obzir da koordinacijski spoj posjeduje dvije izotiocijanatne skupine, cijela je metaloorganska jedinica akceptor ukupno osam halogenskih veza (slika 79a). Tako velika topičnost vjerojatno je posljedica geometrije koordinacijskog spoja. Izotiocijanatne skupine nalaze se u *trans* položaju, a ligandi metaloorganske jedinice su bidentatni te se gotovo nalaze u ravnini, osim benzenskog dijela liganda koji je malo izbočen. Zbog takvog položaja liganada, oko izotiocijanatnog sumpora ima dovoljno mjesta da se njegov akceptorski potencijal iskoristi u potpunosti.



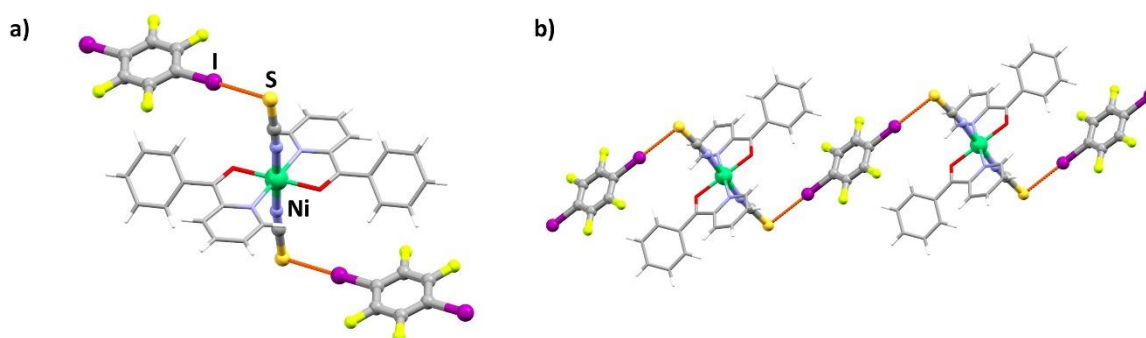
Slika 79. Kokristal $(trans-4)(13tfib)_2$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) trodimenzionalne mreže nastale povezivanja molekula donora i metaloorganskih jedinica halogenskim vezama

Kokristalizacijom spoja **4** s donorem **135tfib** dobiven je kokristal **(trans-4)(135tfib)₂**. U asimetričnoj jedinici nalazi se pola metaloorganske jedinke i jedna molekula **135tfib**. Molekule **135tfib** i metaloorganske jedinke se halogenskim vezama I $\cdots$ S povezuju u dvodimenzionalne slojeve (slika 80). Povezivanje u treću dimenziju ostvaruje se naslagivanjem slojeva. U ovom kokristalu sumporov atom oba izotiocijanatna liganda je ditopičan akceptor halogenske veze, dok su molekule **135tfib** ditopični donori halogenske veze.



Slika 80. Kokristal **(trans-4)(135tfib)₂**: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) dvodimenzionalne mreže nastale povezivanja molekula donora i metaloorganskih jedinki halogenskim vezama

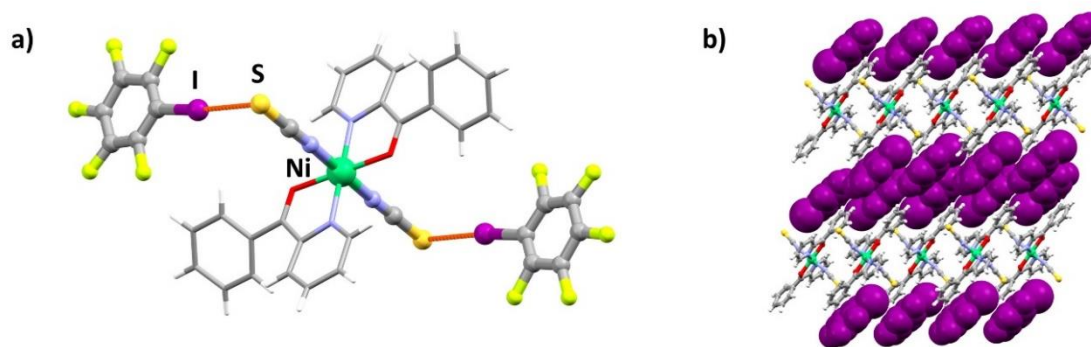
Kokristalizacijom s donorem **14tfib** nastao je kokristal **(trans-4)(14tfib)** u kojem se molekule donora i metaloorganske jedinke halogenskim vezama I $\cdots$ S povezuju u lance (slika 81). Sumporov atom oba izotiocijanatna liganda je akceptor jedne halogenske veze i jedne vodikove veze C–H $\cdots$ S. Povezivanje vodikovom vezom C–H $\cdots$ S ($d(\text{C2}\cdots\text{S1}) = 3,635 \text{ \AA}$) omogućuje povezivanje u treću dimenziju.



Slika 81. Kokristal **(trans-4)(14tfib)**: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) jednodimenzionalni lanci nastali povezivanjem molekula donora i metaloorganskih jedinki halogenskim vezama

Kokristalizacijom spoja **4** s donorem **ipfb** dobiven je kokristal **(trans-4)(ipfb)₂**. U asimetričnoj jedinici kokristala nalazi se jedna molekula **ipfb** i pola metaloorganske jedinke. Dvije molekule

ipfb i jedna metaloorganska jedinica se halogenskim vezama $I\cdots S$ povezuju u diskretne trimere (slika 82). Postoje određene sličnosti u supramolekulskom povezivanju s kokristalom (**trans-4**)(**14tfib**) gdje je sumporov atom oba izotiocijanatna također monotopični akceptor halogenske veze, ali je i akceptor vodikove veze. Vodikovom vezom $C-H\cdots S$ ($d(C2\cdots S1) = 3,701 \text{ \AA}$) se ostvaruje povezivanje u treću dimenziju.



Slika 82. Kokristal (**trans-4**)(**ipfb**)₂: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

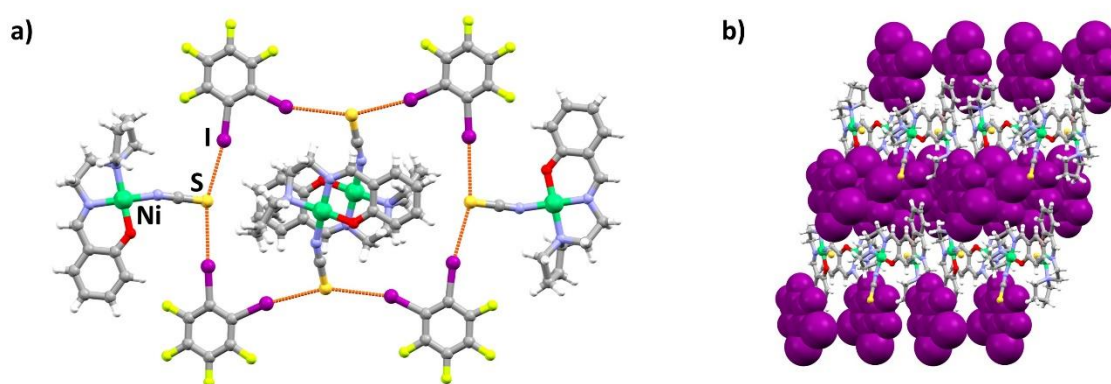
4.5. Supramolekulski motivi i geometrija halogenskih veza u kokristalima spoja 5

Spoj 5 se od ostalih koordinacijskih spojeva u ovom radu razlikuje prvenstveno po svojoj geometriji te sadrži samo jedan izotiocijanatni ligand. Kokristalizacijom spoja 5 s odabranim donora sintetizirana su i okarakterizirana četiri kokristala. Kristalne i molekulske strukture određene su za kokristale sa svim donorima, osim za kokristal s **ipfb**. Iako je mehanokemijskim pokusima utvrđeno da za navedeni slučaj nastaje nova kristalna faza, nije bilo moguće pripremiti jedinične kristale zadovoljavajuće kvalitete kako bi se odredila kristalna struktura. Kao i za sve kokristale spojeva **1–4**, strukturnom analizom pripremljenih kokristala spoja 5 utvrđeno je da su u svim kokristalima metaloorganske jedinice i donori povezani halogenskom vezom $I\cdots S$. Utvrđeno je da relativna skraćenja udaljenosti $I\cdots S$ u kokristalima iznose od 4,8 do 16,9 %, dok su kutovi $S\cdots I-C$ u rasponu od 154 do 180° (Tablica 20). Također, utvrđeno je da je u svim kokristalima spoja 5 izotiocijanatni sumpor ditopični akceptor halogenske veze, što pogoduje ostvarivanju supramolekulskih motiva niže dimenzionalnosti – diskretnih supramolekulskih kompleksa i lanaca. Takav način povezivanja preferiran je najvjerojatnije zbog kvadratne geometrije koordinacijskog spoja, ali i zbog postojanja samo jedne izotiocijanatne skupine zbog čega je broj akceptorskih mjesta ograničen.

Tablica 20. Duljine, kutevi i relativna skraćenja halogenskih veza u kokristalima spoja **5**. *R.S.* je relativno skraćenje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R.S. (A \cdots B) = 1 - (d(A \cdots B) / [(rvdW(A) + rvdW(B))])$. Van der Waalsovi radijusi prema ref. 39

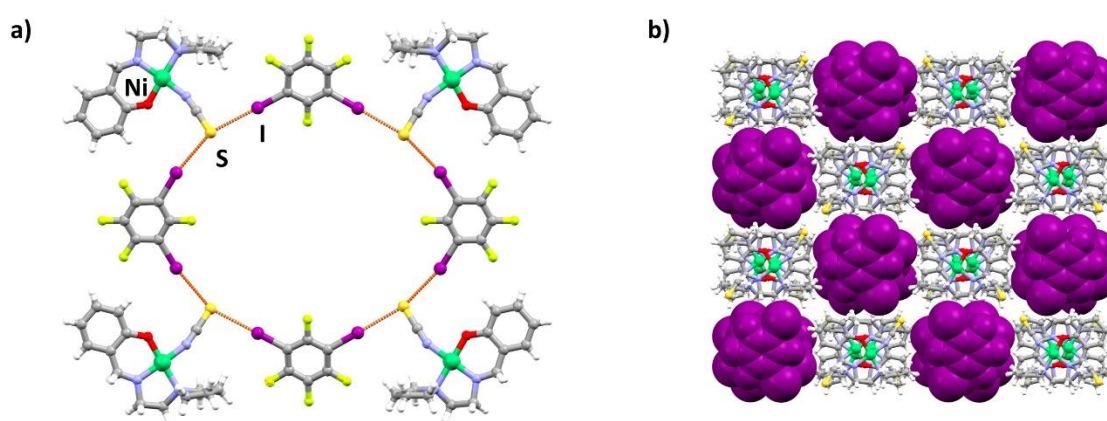
Kokristal	D-X...A	$d(X \cdots A) / \text{\AA}$	$\angle (D-X \cdots A) / ^\circ$	<i>R.S.</i> * / %
(5)(12tfib)	C8-I1...S1	3,355	170,2	11,2
	C11-I3...S1	3,599	159,7	4,8
	C7-I2...S2	3,516	178,0	7,0
	C12-I4...S2	3,409	170,5	9,8
(5)(13tfib)	C15-I2...S2	3,317	171,4	12,3
	C12-I4...S2	3,226	176,7	14,7
	C10-I3...S1	3,217	174,1	14,9
	C4-I1...S1	3,276	168,2	13,3
(5)₂(135tfib)₂(MeOH)	C13-I4...S1	3,277	173,1	13,3
	C8-I3...S1	3,255	167,4	13,9
	C4-I1...S2	3,453	157,3	8,7
	C6-I2...S2	3,393	154,8	16,2
(5)(14tfib)	C17-I1...S1	3,194	170,2	15,5
	C17-I2...S1	3,213	173,5	15,0
	C17-I2...S1	3,162	177,4	16,4
	C17-I2...S1	3,143	174,3	16,9

Kokristalizacijom spoja **5** s donorem **12tfib** izoliran je kokristal **(5)(12tfib)**. U asimetričnoj jedinici kokristala se nalaze dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinke i dvije molekule **12tfib**. Molekule donora i metaloorganske jedinke se halogenskim vezama I...S povezuju u diskretne supramolekulske komplekse – oktamere (slika 83). Izotiocijanatni sumpor obje simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinke je ditopičan akceptor halogenske veze, dok su molekule **12tfib** ditopični donori. Takvi supramolekulski kompleksi se dalje povezuju međumolekulskim kontaktima C-H...C i C-H...O u trodimenzionalnu strukturu.



Slika 83. Kokristal **(5)(12tfib)**: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

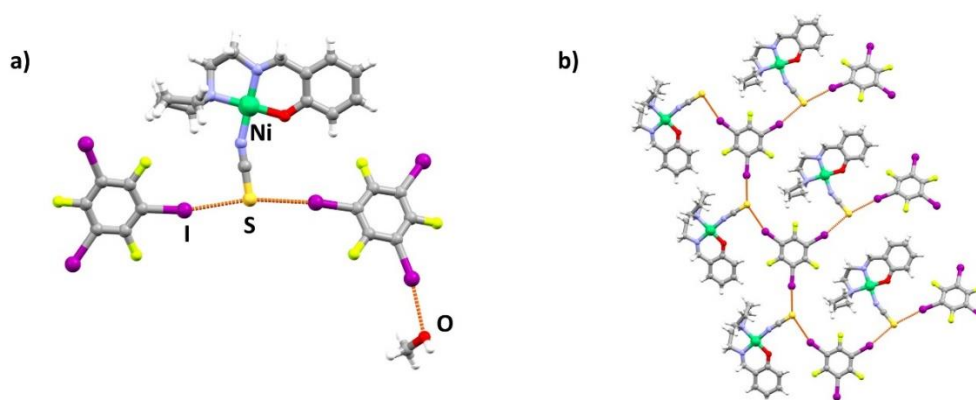
Kokristalizacijom geometrijski sličnog donora **13tfib** sa spojem **5** nastao je kokristal **(5)(13tfib)** koji u asimetričnoj jedinici sadrži dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinke i dvije molekule donora. Povezivanje u kokristalu jest slično kao u kokristalu s **12tfib**. Molekule donora i metaloorganske jedinke se halogenskim vezama $I\cdots S$ također povezuju u diskretne oktamere, međutim prostorni raspored donora i akceptora je malo drugačiji. Svaki izotiocijanatni sumpor je ditopični akceptor, dok su molekule **13tfib** ditopični donori halogenske veze (slika 84). Povezivanje u treću dimenziju se ostvaruje kontaktima $C-H\cdots C$ i $C-H\cdots S$ među metaloorganskim jedinkama i kontaktima $C-H\cdots F$ između donora i metaloorganskih jedinki. Pakiranje molekula u kokristalu je slojevito sa naizmjenično raspoređenim slojem donora u jednom i metaloorganskim jedinicama u drugom sloju.



Slika 84. Kokristal **(5)(13tfib)**: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

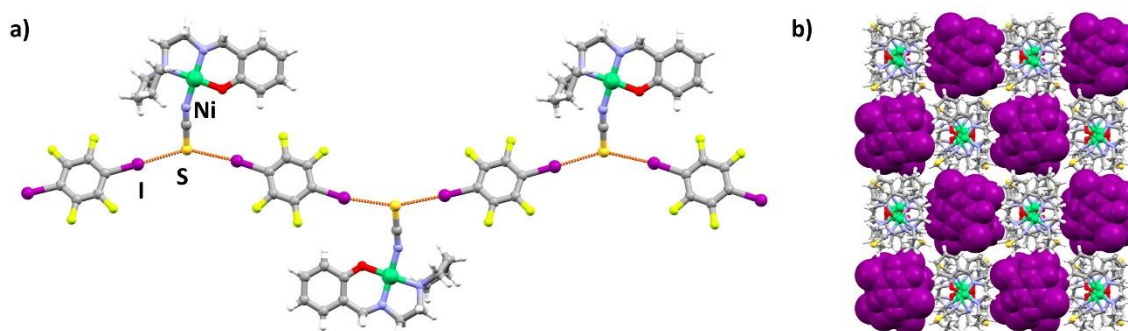
Kokristalizacijom spoja **5** s donorom **135tfib** izoliran je metanolni solvat **(5)₂(135tfib)₂(MeOH)**. U asimetričnoj jedinici kokristala nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinke, dvije molekule **135tfib** i jedna molekula metanola. Metaloorganske jedinke i molekule donora se halogenskim vezama $I\cdots S$ povezuju u lance. Koordinacijski spojevi su ditopični akceptori halogenske veze, jedna simetrijski neekvivalentna molekula **135tfib** je ditopični donor, a druga tritopični donor halogenske veze (slika 85). Osim halogenskih veza sa izotiocijanatnim sumporom, jedna molekula **135tfib** sudjeluje u halogenskoj vezi $I\cdots O$ s atomom kisika iz molekule metanola. Daljnje povezivanje u treću

dimenziju se ostvaruje vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($d(\text{O3}\cdots\text{O2}) = 2,773 \text{ \AA}$) s molekulom metanola i međumolekulskim kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ između metaloorganskih jedininki.



Slika 85. Kokristal $(5)_2(135\text{tfib})_2(\text{MeOH})$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) jednodimenzionalni lanci nastali povezivanjem molekula donora i metaloorganskih jedininki halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$

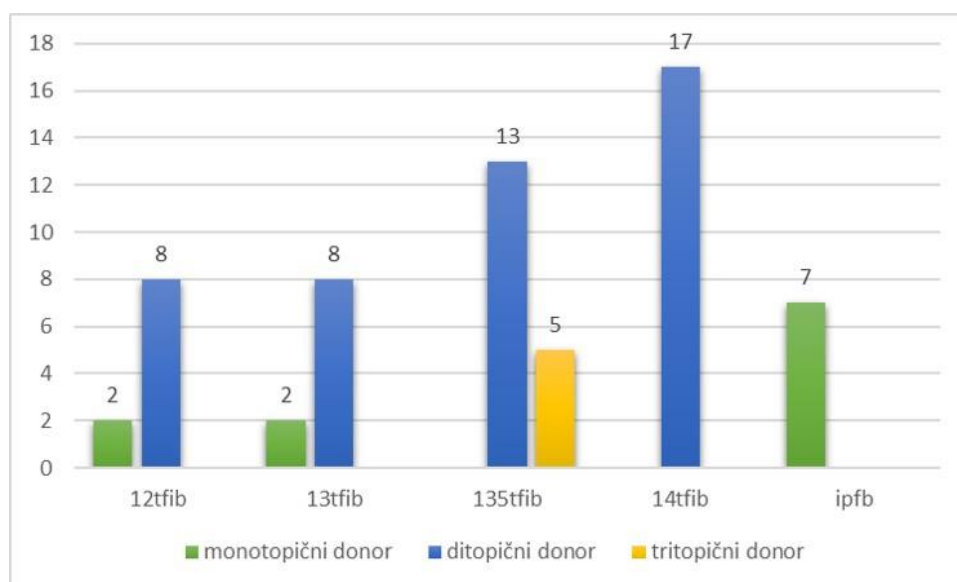
Kokristalizacija spoja **5** s donorom **14tfib** rezultirala je nastankom kokristala $(5)(14\text{tfib})$ čija asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne metaloorganske jedinice i dvije molekule **14tfib**. Halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$ molekule se povezuju u lance (slika 86). I u ovom kokristalu, kao i u svim do sad opisanim kokristalima spoja **5**, izotiocijanatni sumpor je ditopični akceptor halogenske veze. Povezivanje lanaca u treću dimenziju se ostvaruje međumolekulskim kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ između metaloorganskih jedininki.



Slika 86. Kokristal $(5)(14\text{tfib})$: a) prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u kokristalu, b) prikaz kristalnog pakiranja (molekule donora su prikazane kalotnim modelom ljubičaste boje)

4.6. Analiza topičnosti donora i akceptora u pripravljenim kokristalima

Na temelju 38 kristalnih struktura priređenih kokristala proučena je topičnost donora halogenske veze s obzirom na halogensku vezu $I \cdots S$ (slika 87 i tablica 21). Analizom nastalih halogenskih veza utvrđeno je da su donori koji sadrže dva atoma joda u određenim slučajevima monotopični, dok su u ostalim slučajevima ditopični donori halogenske veze. Za donor **14tfib** utvrđeno je da u 95 % slučajeva ima ulogu ditopičnog donora halogenske veze, za **13tfib** u 80 % slučajeva, dok za **12tfib** ta brojka iznosi 73 %. Za donor **135tfib** utvrđeno je da je češće ditopičan nego tritopičan donor halogenske veze. Donor **ipfb** koji sadrži jedan atom joda je monotopičan donor halogenske veze u svim analiziranim kristalnim strukturama.

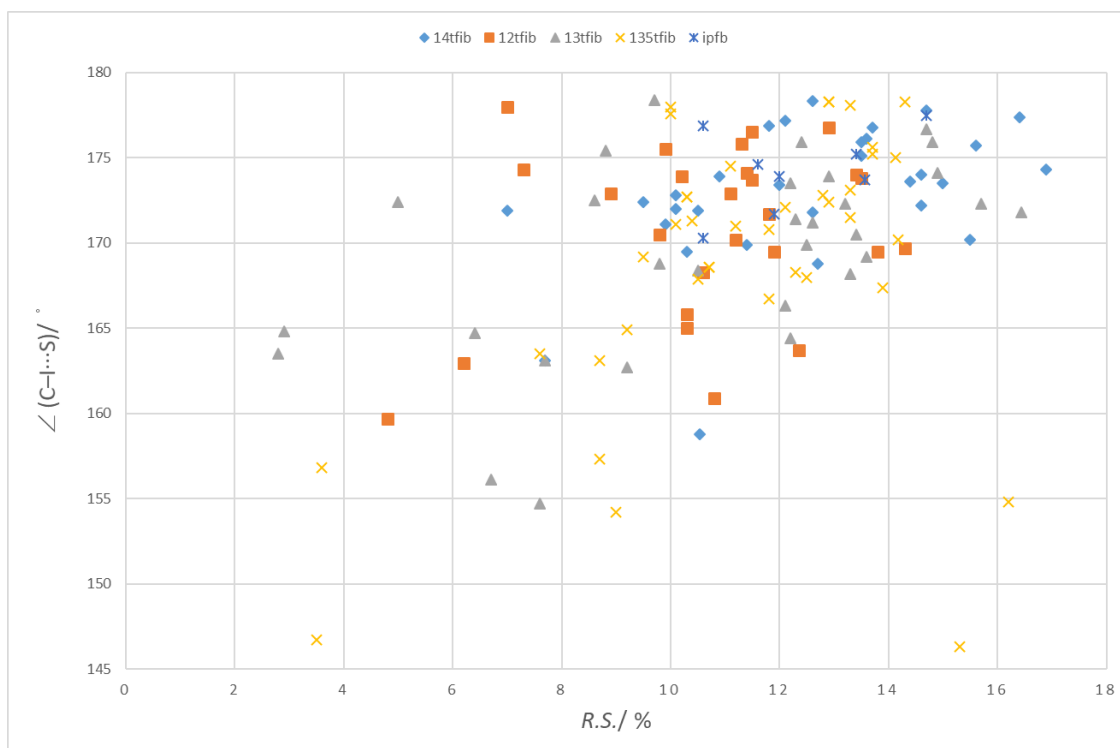


Slika 87. Topičnost pojedinih donora halogenske veze u kristalnim strukturama kokristala

Tablica 21. Podaci o broju molekula donora halogenske veze u kristalnim strukturama te o njihovoj topičnosti s obzirom na halogensku vezu $I \cdots S$.

	Br. struktura	Br. simetrijski neekvivalentnih molekula u strukturama	Br. monotopičnih donora $I \cdots S$ veze	Br. ditopičnih donora $I \cdots S$ veze	Br. tritopičnih donora $I \cdots S$ veze	Br. Molekula koje ne sudjeluju u vezi $I \cdots S$
12tfib	6	11	2	8	0	1
13tfib	9	10	2	8	0	0
135tfib	13	18	0	13	5	0
14tfib	14	18	0	17	0	1
Ipfb	5	7	7	0	0	0

Prikaz ovisnosti kuta $C-I\cdots S$ o relativnom skraćenju halogenske veze $I\cdots S$ u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma (slika 88) pokazuje kako je većina ostvarenih halogenskih veza linearna i relativno jaka. Kutovi ostvarenih interakcija se u većini kokristala (70 %) kreću u rasponu od 170° do 180° , dok se postotak relativnih skraćenja najviše kreće u rasponu od 10 do 16 %. Halogenske veze u kokristalima s donorima **14tfib** i **ipfb** pokazuju najveću lokaliziranost u rasponu kuteva od 168° do 180° i relativnih skraćenja od 10 do 16 %. Većina halogenskih veza (90 %) u kokristalima s donatorom **12tfib** pokazuje dobru usmjerenost od 165° do 178° , ali relativna skraćenja variraju od 5 do 14 %. U kokristalima s donorima **13fib** i **135tfib** uočen je velik raspon kuteva – halogenske veze pokazuju kutove u rasponu od 155° do 178° za **13fib**, odnosno od 147° do 178° za **135tfib**, uz relativna skraćenja od 3 do 15 % i 4 do 15 %. Takvo opažanje je u skladu s dosadašnjim istraživanjima kojima je potvrđeno kako vezanjem molekule akceptora na prvi atom joda molekule **135tfib** opada kiselost druga dva atoma joda te oni posljedično tvore slabije halogenske veze s akceptorom.⁷⁸ Također, treba napomenuti da je jakost halogenske veze ovisna i o energiji kristalnog pakiranja. Najveća odstupanja u jakosti halogenske veze javljaju se u dvije kristalne strukture u kojima je relativno skraćenje manje od 4 %. U kristalnoj strukturi kokristala (*trans*-4)(**13tfib**)₂ ostvaruju se dvije halogenske veze s molekulama **13tfib** relativnog skraćenja oko 3 %, što je posljedica visoke topičnosti akceptora u strukturi (izotiocijanatni sumpor je akceptor čak 4 halogenske veze). Vezanjem više molekula donora na jedan akceptorski atom dolazi do smanjenja bazičnosti akceptora te se posljedično tome ostvaruju slabije halogenske veze. S druge strane, u kokristalu (**1**)(**135tfib**)(**13tfib**) halogenska veza s tritopičnim donatorom **135tfib** relativnog je skraćenja 3,5 %, što ide u prilog o prethodno navedenoj činjenici o antikooperativnosti višestrukih halogenskih veza.⁷⁸



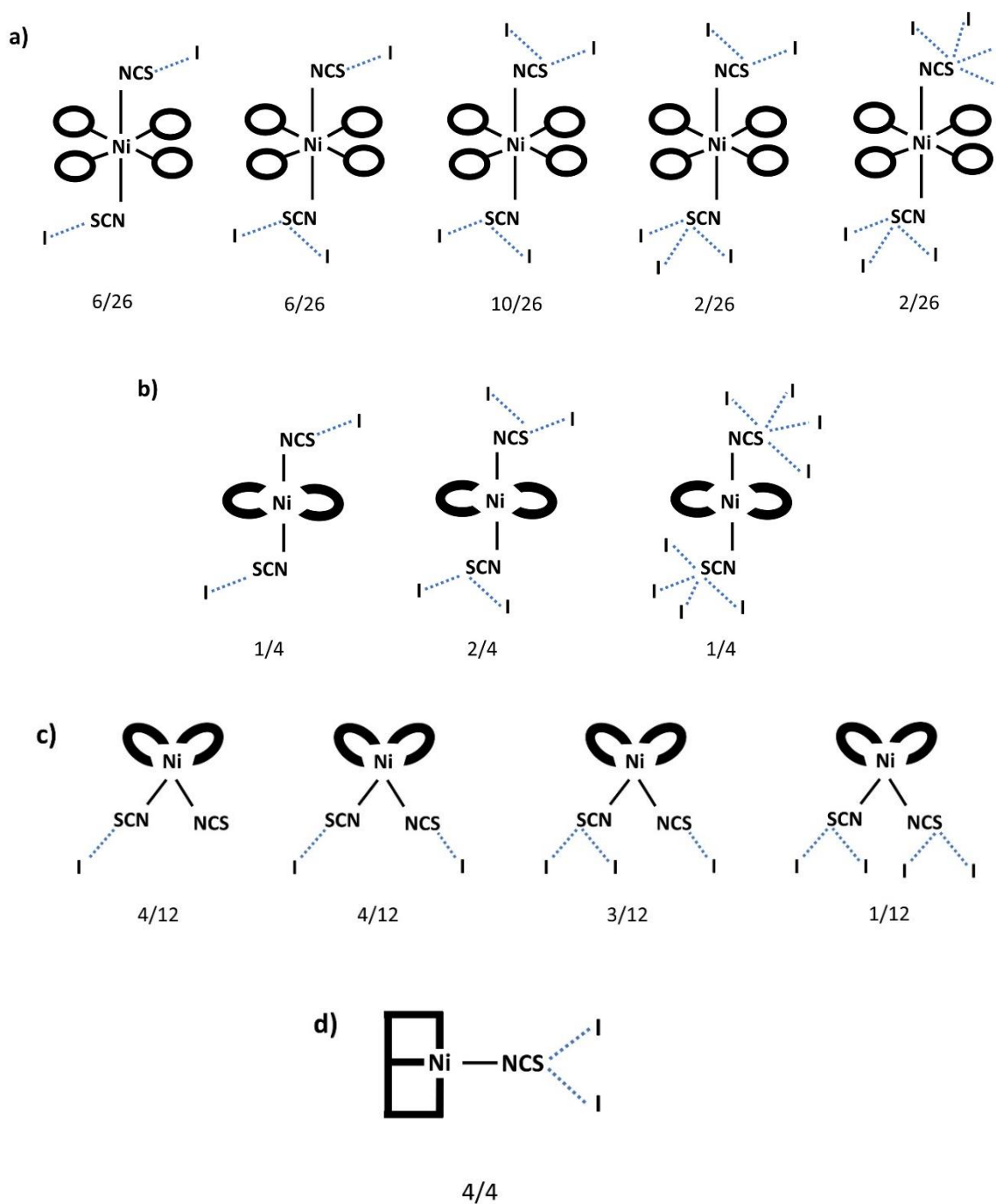
Slika 88. Dijagram ovisnosti kuta halogenske veze u kokristalima o relativnom skraćenju halogenske veze

Podaci o topičnosti akceptora halogenske veze u kokristalima prikazani su u tablici 22 i na slici 89. Analizirana je topičnost svih kristalografski neekvivalentnih donorskih atoma i metaloorganskih jedinaka u kristalnim strukturama, zbog čega je njihov broj veći od stvarnog broja kokristala. Prikazani podaci ukazuju da su koordinacijski spojevi **1–4** koji sadrže dvije izotiocijanatne skupine ditopični akseptori halogenske veze u 89 % slučajeva. Također, sheme na slici 89. prikazuju koliki broj halogenskih veza pojedini sumporov atom ostvaruje s donorima u strukturama kokristala. U čak 61 % slučajeva barem je jedan sumporov atom akceptor više od jedne halogenske veze. To znači da je izotiocijanatni sumpor u većini slučajeva ditopični akceptor halogenske veze. Iznimno, u četiri kristalne strukture potvrđeno je da je tritopičan, a u tri kristalne strukture čak i tetratopičan akceptor halogenske veze. U uspoređivanju s topičnošću kloridnog liganda u sličnim koordinacijskim spojevima, uočava se značajna razlika. U do sada provedenim istraživanjima, kloridni ligand u najvećem broju slučajeva monotopični akceptor, iako ima sustava u kojima akceptor dvije ili tri halogenske veze.¹⁷⁶ Kao što je već spomenuto u ovom radu, veća topičnost izotiocijanatnog sumpora, za razliku od kloridnog liganada može se pripisati geometrijskim karakteristikama akceptora koji je periferno smješten na fleksibilnoj izotiocijanatnoj skupini, čime je prostorno odvojen od metala i ostalih liganada što omogućava lakši pristup većeg broja molekula donora. Također, opažena topičnost je i posljedica prostorne raspodjele elektronske gustoće na sumporovom atomu izotiocijanatnog

liganda. Naime, najnegativniji elektrostatski potencijal lokaliziran je na bočnim područjima atoma sumpora (s obzirom na os kovalentne veze C=S) što ga čini pogodnim za sudjelovanje u halogenskim vezama s dvije ili više molekule donora.

Tablica 22. Topičnosti akceptora halogenske veze u kokristalima, broj ostvarenih halogenskih veza svakog atoma sumpora u akceptoru te dimenzionalnost supramolekulske arhitekture u kokristalu.

kokristal	broj halogenskih veza koje ostvaruju pojedini atomi joda s akceptorom	broj halogenskih veza koje ostvaruju pojedini atomi sumpora(S1,S2) s donorima	dimenzionalnost supramolekulske arhitekture u kokristalu
(1)(12tfib)	1,1	1,1	1D
(1)(13tfib) ₂	1,0	1,1	0D
(1)(14tfib) ₂	1,1	2,2	1D
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACT) ₂	1,1; 1,1	1,2	2D
(1) ₂ (14tfib) ₃ (NMT) ₂	1,1; 1,1	1,2	2D
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACN) ₂	1,1; 1,1	1,2	2D
(1)(135tfib) ₂	1,1,1; 1,1,0	2,3	2D
(1)(ipfb) ₂	1	1,1	0D
(1) ₂ (ipfb) ₃	1; 1; 1	1,2	0D
(1)(14tfib)(135tfib) C2/c	1,1; 1,1,0	2,2	2D
(1)(14tfib)(135tfib) P2 ₁ /c	1,1; 1,1,0	2,2	2D
(1) ₂ (14tfib)(13tfib) ₃	1,1; 1,1; 1,1; 1,1	2,2	3D
		2,2	
(1)(135tfib)(13tfib)	1,1,1; 1,1	2,3	2D
(1)(135tfib)(12tfib)	1,1,1; 1,1	2,2	2D
(1) ₂ (14tfib)(13tfib) _{1,6} (135tfib) _{1,4}	1,1; 1,1; 1,1,0; 1,1,0	2,2	3D
		2,2	
(2)(14tfib) _{0,5} (135tfib) ₃	1,1; 1,1,0; 1,1,0; 1,1,0	4,3	3D
(2)(135tfib) ₂ (13tfib)	1,1,0; 1,1,0; 1,1	4,3	3D
(2)(12tfib) ₂	1,1; 1,1; 1,1; 1,1	2,2	2D
		2,2	
(2) ₂ (13tfib) ₃	1,1; 1,1; 1,1	1,2	2D
		1,2	
(2) ₂ (14tfib) ₃	1,1; 1,1; 0,0	1,1	1D
(2)(135tfib)	1,1,0	1,1	1D
(2)(ipfb) ₂	1	1,1	0D
(3)(12tfib) ₂	1,1; 1,0	1,2	0D
(3)(13tfib) ₂	1,1; 1,0	1,2	0D
(3) ₃ (14tfib) ₂	1,1; 1,1	1,1	1D
		0,1	0D
		0,1	
(3) ₃ (14tfib) ₂ (ACN)	1,1; 1,1	1,1	1D
		0,1	0D
		0,1	
(3)(135tfib)	1,1,1	1,1	2D
(3)(135tfib)(ACN)	1,1,1	1,2	2D
(3)(ipfb) ₂	1; 1	1,1	0D
(4)(12tfib) ₃	1,1; 1,1; 1,0; 1,0; 1,0; 0,0	2,2	0D
		1,2	
(trans-4)(13tfib) ₂	1,1; 1,1	4,4	3D
(trans-4)(14tfib) ₂	1,1	1,1	1D
(trans-4)(135tfib) ₂	1,1,1	2,2	2D
(trans-4)(ipfb) ₂	1	1,1	0D
(5)(12tfib)	1,1	2	0D
(5)(13tfib)	1,1; 1,1	2	0D
(5)(14tfib)	1,1; 1,1	2	1D
(5)(135tfib)(MeOH)	1,1,1; 1,0,0	2	1D



Slika 89. Sheme povezivanja halogenskim vezama $I \cdots S$ u kristalnim strukturama kokristala: a) koordinacijskih spojeva s monodentatnim ligandima *trans*- geometrije, b) koordinacijskih spojeva s bidentatnim ligandima *trans*- geometrije, c) koordinacijskih spojeva s bidentatnim ligandima *cis* geometrije, c) koordinacijskih spojeva s tridentatnim ligandom

4.7. Termička stabilnost proučavanih spojeva

Termička stabilnost koordinacijskih spojeva i kokristala određena je termogravimetrijskom analizom, a temperature raspada prikazane su u tablicama 23–25. Termička stabilnost kokristala u pravilu korelira s termičkom stabilnosti donora prisutnog u strukturi. Tako su kokristali s molekulama donora **12tfib**, **14tfib** i **135tfib** uglavnom termički stabilniji od kokristala s donorima **13tfib** i **ipfb**. Takvo ponašanje odgovara prirodi donora halogenske veze pošto su donori **ipfb** i **13tfib** tekućine s temperaturama taljenja od ~ -31 °C i ~ 23 °C, dok su donori **12tfib**, **14tfib** i **135tfib** krutine s temperaturama taljenja od ~ 50 , ~ 108 i ~ 155 °C. Kod uspoređivanja stabilnosti kokristala različitih koordinacijskih spojeva, može se primijetiti da termička stabilnost kokristala slijedi termičku stabilnost polaznih koordinacijskih spojeva. Isto tako, utvrđeno je da solvati kokristala pokazuju manju termičku stabilnost od čistih kokristala.

Tablica 23. Temperature raspada kokristala i koordinacijskih spojeva s monodentatnim ligandima

Koordinacijski spoj	Temperatura raspada / °C	Koordinacijski spoj	Temperatura raspada / °C
1	90	2	70
Kokristali		Kokristali	
(1)(12tfib)	97	(2)(12tfib) ₂	90
(1)(13tfib) ₂	70	(2) ₂ (13tfib) ₃	80
(1)(135tfib) ₂	115	(2)(135tfib)	111
(1)(14tfib) ₂	105	(2) ₂ (14tfib) ₃	96
(1)(ipfb) ₂	69	(2)(ipfb) ₂	48
(1) ₂ (ipfb) ₃	68		
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACT) ₂	67		
(1) ₂ (14tfib) ₃ (NMT) ₂	65		
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACN) ₂	62		
(1) ₂ (14tfib)(13tfib) ₃	102		
(1)(135tfib)(13tfib)	104		
(1)(14tfib)(135tfib) forma C2/c	108		
(1) ₂ (14tfib)(13tfib) _{1,6} (135tfib) _{1,4}	110		

Analizom termogravimetrijskih krivulja kokristala spojeva **1** i **2** utvrđeno je da do raspada spojeva dolazi u dva koraka (dodatak slike D75–D113). Određivanjem temperature prvog koraka raspada utvrđeno je da je termička stabilnost kokristala povezana s vrstom donora halogenske veze. Kokristali s **12tfib**, **14tfib** i **135tfib** raspadaju se pri temperaturama između

90 i 115 °C, dok se oni s **ipfb** i **13tfib** raspadaju pri nižim temperaturama (između 50 i 80 °C). Čisti spoj **1** svoj raspad počinje pri ~90 °C, a spoj **2** na temperaturi od ~70 °C. Stoga kokristali spoja **1** u većini slučajeva pokazuju veću termičku stabilnost od kokristala spoja **2**. Analizom termogravimetrijskih krivulja ternarnih kokristala spoja **1** utvrđeno je da imaju isti oblik kao i krivulje binarnih kokristala s istim spojem. Određivanjem temperature prvog koraka raspada utvrđeno je da svi ternarni kokristali pokazuju veću termičku stabilnost u usporedbi s čistim spojem **1**. Također, iako se strukture ternarnih kokristala dosta razlikuju, temperature prvog koraka raspada svih kokristala vrlo su slične. I u ovom slučaju je utvrđeno da termička stabilnost najviše ovisi o vrsti molekula donora prisutnih u strukturi. Donor **13tfib** je tekućina na sobnoj temperaturi (talište oko 23 °C), dok su donori **14tfib** i **135tfib** krutine s višim talištima (oko 108 °C i 155 °C). Shodno tome, kokristal **(1)(14tfib)(135tfib)** forme *C2/c* se počinje raspadati pri 108 °C, što je 3 °C više od kokristala **(1)(14tfib)₂**. S druge strane, kokristal **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃** se počinje raspadati pri 102 °C, što je 3 °C manje. Ternarni kokristal **(1)(135tfib)(13tfib)** se počinje raspadati pri 104 °C, što je 11 °C manje od kokristala **(1)(135tfib)₂**, ali 34 °C više od **(1)(13tfib)₂**. Kvaterni kokristal pokazao je najveću termičku stabilnost s temperaturom raspada od 110 °C.

Tablica 24. Temperature raspada kokristala i koordinacijskih spojeva s bidentatnim ligandima

Koordinacijski spoj	Temperatura raspada / °C	Koordinacijski spoj	Temperatura raspada / °C
3	272	4	134
		<i>trans-4</i>	160
Kokristali		Kokristali	
(3)(12tfib)₂	127	(4)(12tfib)₃	97
(3)(13tfib)₂	154	(trans-4)(13tfib)₃	90
(3)(135tfib)	219	(trans-4)(135tfib)₂	140
(3)(135tfib)(ACN)	190	(trans-4)(14tfib)₂	96
(3)₃(14tfib)₂	211	(trans-4)(ipfb)₂	185
(3)₃(14tfib)₂(ACN)	180		
(3)(ipfb)₂	73		

Tablica 25. Temperature raspada kokristala i koordinacijskog spoja s tridentanim ligandom

Koordinacijski spoj	Temperatura raspada / °C
5	252
Kokristali	
(5)(12tfib)	129

(5)(13tfib)	114
(5)(135tfib)(MeOH)	156
(5)(14tfib)	140

Koordinacijski spojevi s bidentanim i tridentatnim ligandima pokazali su veću termičku stabilnost od koordinacijskih spojeva s monodentatnim ligandima. Termička stabilnost kokristala slijedi termičku stabilnost ishodnih koordinacijskih spojeva te su tako kokristali spojeva **3**, **4** i **5** termički stabilniji od kokristala spojeva **1** i **2**. U slučaju koordinacijskog spoja **4** kod kojeg dolazi do izomerizacije određeno je da je *trans* izomer koordinacijskog spoja termički stabilniji od *cis* izomera.

4.8. Magnetska svojstva proučavanih spojeva

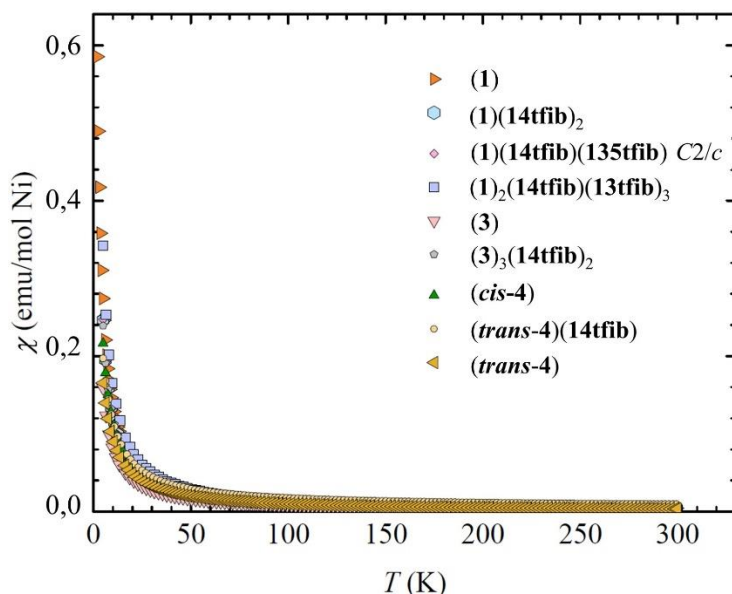
Magnetska svojstva određivana su s obzirom na ligandno polje i geometriju koordinacijskih spojeva, zbog čega su oktaedarski spojevi proučavani zasebno od kvadratnih. Magnetska mjerenja napravljena su za sljedeće oktaedarske koordinacijske spojeve: **1**, **3**, **4** i *trans*-**4** te za kokristale **(1)(14tfib)₂**, **(1)(14tfib)(135tfib)** forma *C2/c*, **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃**, **(3)₃(14tfib)₂**, **(trans-4)(14tfib)₂**. Analizirani koordinacijski spojevi pripremljeni su sintezom iz otopine, dok su njihovi kokristali pripremljeni mehanokemijskom sintezom u čeličnim i ahatnim posudicama. Za koordinacijske spojeve i kokristale s Ni²⁺ u oktaedarskom ligandnom polju mjerena je temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti u polju $H = 1000$ Oe (slika 90). Svi proučavani spojevi imaju pozitivnu magnetsku susceptibilnost te pokazuju Curie-Weissov u temperaturnu ovisnost sve do najnižih temperatura (slika 91). Izmjerena susceptibilnost može se opisati Curie-Weissovom zakonom (3), gdje C predstavlja Curiejevu konstantu, θ je Curie-Weissova temperatura, a χ_0 je temperaturno neovisna susceptibilnost.¹⁷⁷

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (3)$$

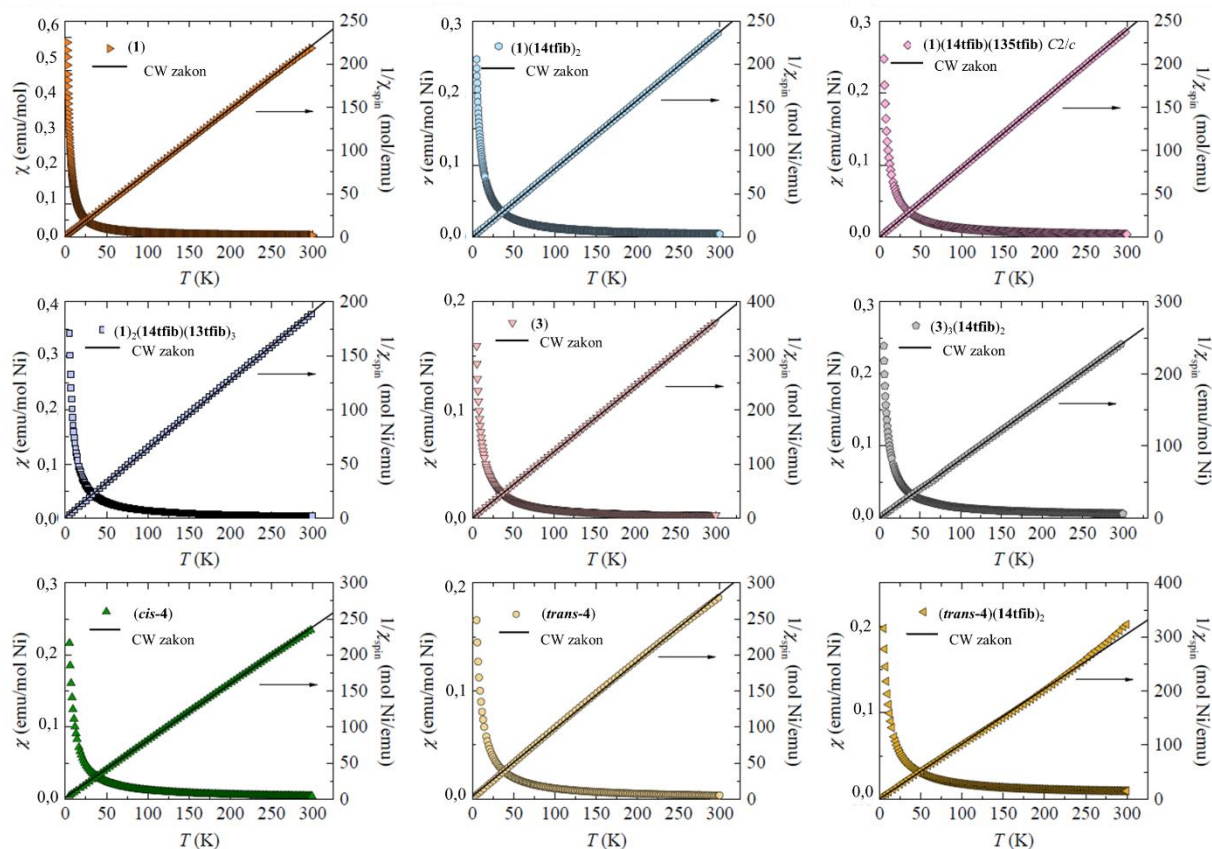
Curiejeva konstanta ovisi o efektivnom magnetskom momentu μ_{eff} na sljedeći način

$$C = N_A \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (4)$$

gdje N_A označava Avogadrovu, a k_B Boltzmannovu konstantu. Efektivni magnetski moment je dan jednadžbom $\mu_{\text{eff}}^2 = g^2 \mu_B^2 S(S+1)$, u kojoj je g elektronski g faktor, μ_B Bohrov magneton, a $S = 1$ je elektronski spin Ni²⁺ iona u oktaedarskom ligandnom polju.



Slika 90. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke s oktaedarskom koordinacijom u polju $H = 1000$ Oe (za koordinacijske spojeve pripravljene sintezom iz otopine i kokristale pripravljene mehanokemijskom sintezom u ahatnim posudicama)



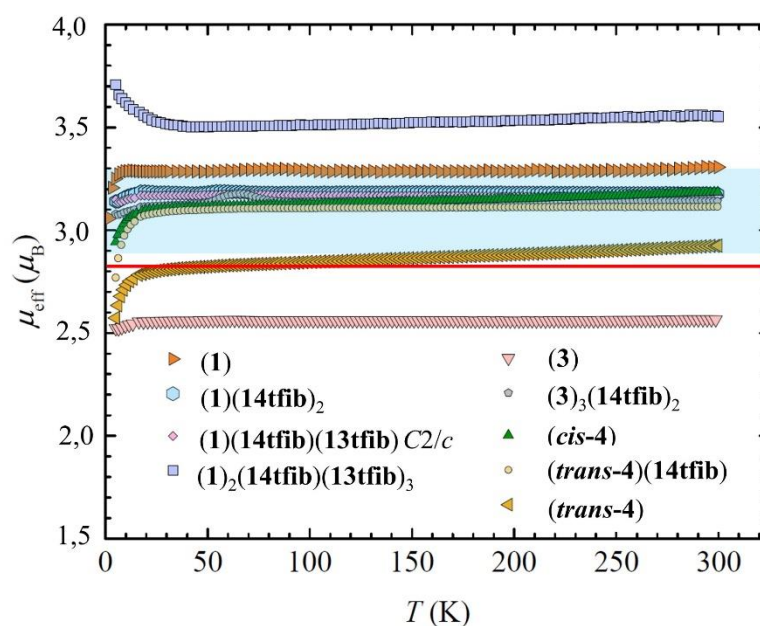
Slika 91. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke s oktaedarskom koordinacijom u polju $H = 1000$ Oe i Curie-Weissova temperaturna ovisnost (za koordinacijske spojeve pripravljene sintezom iz otopine i kokristale pripravljene mehanokemijskom sintezom u ahatnim posudicama)

Aproksimacijom eksperimentalnih podataka za susceptibilnost oktaedarskih koordinacijskih spojeva krivuljom iscrtanom prema jednadžbi (3) dobivene su vrijednosti efektivnog magnetskog momenta (μ_{eff}) i temperaturno neovisne susceptibilnosti (χ_0) (Tablica 26). Za kokristale pripravljene mehanokemijskom sintezom u čeličnim posudicama primijećen je velik paramagnetski doprinos (visoke vrijednosti temperaturno neovisne susceptibilnosti χ_0). Taj se doprinos pripisuje manjem udjelu ekstrinzičnih feromagnetskih nečistoća u uzorku zbog korištenja čeličnih dijelova za mljevenje. Korištenjem ahatnih posudica taj doprinos je postao zanemariv u većini uzoraka, osim kod kokristala (*trans*-4)(14tfib)₂. Paramagnetski doprinos je u ovom slučaju manji nego kod uzorka pripremljenog s čeličnim dijelovima, no nije dijamagnetičan kao što bi se očekivalo za uzorak bez nečistoća. Također, zanimljivo je da je efektivni magnetski moment dobiven za uzorak sintetiziran u ahatnim posudicama veći nego kod uzorka sintetiziranog u čeliku, te odgovara vrijednosti očekivanoj za Ni²⁺ sa spinom $S = 1$.

Tablica 26. Efektivni magnetski moment μ_{eff} , Curie-Weissova temperatura Θ i temperaturno neovisna susceptibilnost χ_0 dobivena aproksimacijom mjerenih susceptibilnosti jednadžbom (1). ^asinteza u čeličnim posudicama, ^bsinteza u ahatnim posudicama, otopinska sinteza bez oznake

Spoj	μ_{eff} (μ_B)	Θ (K)	χ_0 (10^{-3} emu/mol)
1	3,293	-1,17	-0,1
(1)(14tfib) ₂ ^a	3,227	-0,49	+48,7
(1)(14tfib) ₂ ^b	3,18	0,24	-1,8
(1) ₂ (14tfib)(13tfib) ₃	3,506	0,54	-1,8
(1)(14tfib)(135tfib) C2/c ^a	3,275	-0,51	+1,45
(1)(14tfib)(135tfib) C2/c ^b	3,16	0,51	-5,9
3	2,57	-0,21	-0,03
(3) ₃ (14tfib) ₂ ^b	3,10	0,82	+0,05
<i>cis</i> -4	3,15	-0,72	-0,18
<i>trans</i> -4	2,87	-1,16	-0,25
(<i>trans</i> -4)(14tfib) ₂ ^a	2,807	-1,54	+32,0
(<i>trans</i> -4)(14tfib) ₂ ^b	3,12	+0,78	+1,9

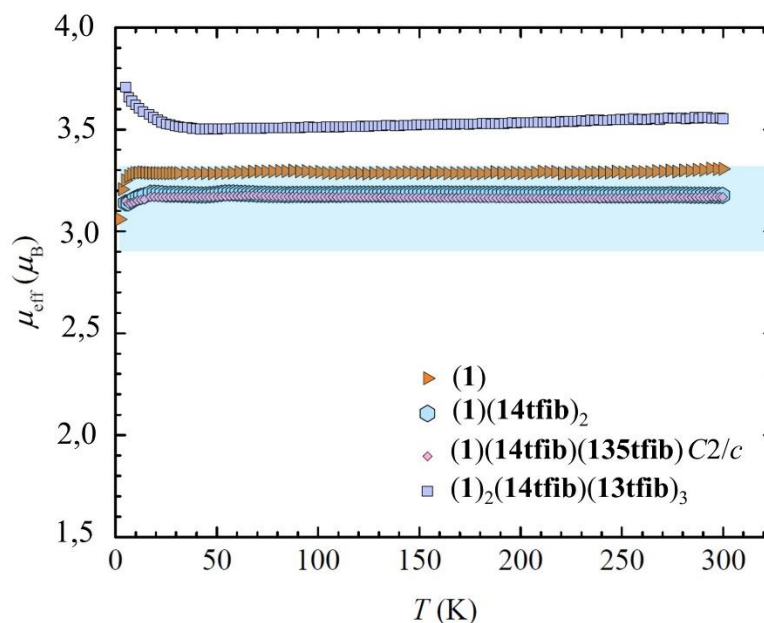
Vrijednosti efektivnog magnetskog momenta za većinu analiziranih spojeva oktaedarske geometrije nalaze se unutar očekivanog raspona za Ni^{2+} ion sa spinom $S = 1$ ($2,9\text{--}3,3 \mu_B$).¹⁷⁷ Iznimke su spoj **3** za koji je vrijednost magnetskog momenta manja i kokristal $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})(\mathbf{13tfib})_3$ za koji je veća. Temperaturna ovisnost efektivnog magnetskog momenta prikazana je samo za spojeve pripremljene sintezom iz otopine i mehanokemijskom sintezom u ahatnim posudicama (slika 92). Utvrđeno je da su vrijednosti efektivnog magnetskog momenta konstantne na visokim temperaturama za sve analizirane spojeve.



Slika 92. Temperaturna ovisnost efektivnog magnetskog momenta o temperaturi za sve oktaedarske spojeve. Puna crvena linija predstavlja izračunatu vrijednost efektivnog momenta za $S = 1$. Osjenčano plavo područje predstavlja raspon vrijednosti koje su običajene za koordinacijske spojeve Ni^{2+} , $S = 1$ u oktaedarskom ligandnom polju

Efektivni magnetski momenti kokristala spoja **1** izdvojeni su zasebno na slici 93. Analizirani su samo kokristali koji sadržavaju donor **14tfib**, te je utvrđeno da binarni kokristal $(\mathbf{1})(\mathbf{14tfib})_2$ i ternarni kokristal $(\mathbf{1})(\mathbf{14tfib})(\mathbf{135tfib})$ forma $C2/c$ pokazuju gotovo jednaku vrijednost efektivnog magnetskog momenta od $\sim 3,2 \mu_B$. Ta vrijednost je za $0,1 \mu_B$ manja od vrijednost efektivnog magnetskog momenta za čisti spoj **1** i za $0,3 \mu_B$ manja od vrijednost efektivnog magnetskog momenta za ternarni kokristal $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})(\mathbf{13tfib})_3$. Takve razlike posljedica su malih geometrijskih i konformacijskih promjena u koordinacijskoj sferi spoja **1** (tablica 27). Geometrijski parametri spoja **1** u kokristalima $(\mathbf{1})(\mathbf{14tfib})_2$ i $(\mathbf{1})(\mathbf{14tfib})(\mathbf{135tfib})$ forma $C2/c$ vrlo su slični, u oba kokristala piridinski prstenovi na niklu nalaze se paralelno jedan drugome. U čistom spoju **1** piridinski ligandi su raspoređeni u propelerskoj konformaciji, dok su u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})(\mathbf{13tfib})_3$ obje simetrijski neekvivalentne molekule

spoja **1** u propelerskoj konformaciji. Navedeni rezultati upućuju na to da i suptilne promjene u koordinacijskoj sferi metaloorganske jedinice, do kojih dolazi tijekom kokristalizacije, mogu značajno utjecati na magnetska svojstva metalnog centra. U ovom slučaju, kokristalizacijom spoja **1** dolazi do promjene magnetskog momenta u rasponu od čak $0,3 \mu_B$, što ukazuje na mogućnost podešavanja vrijednosti magnetskog momenta odabirom pogodnih koformera prilikom kokristalizacije.



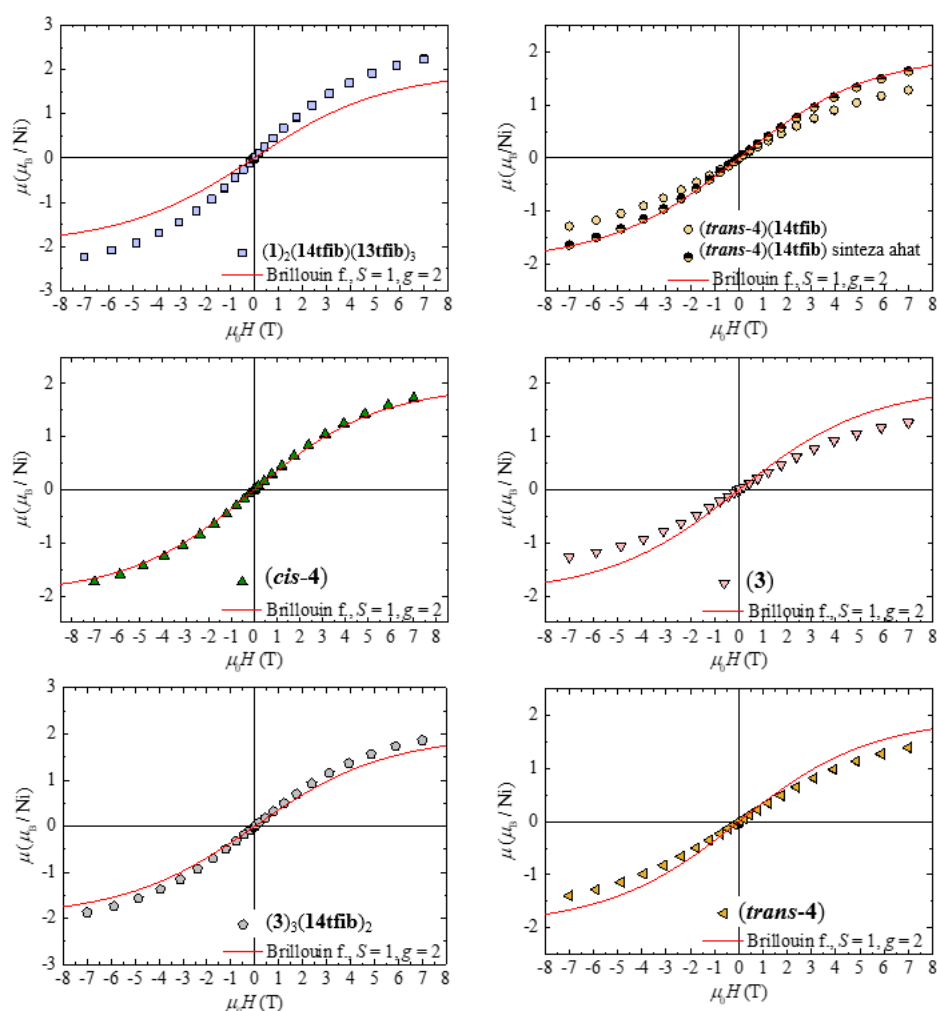
Slika 93. Temperaturna ovisnost efektivnog magnetskog momenta o temperaturi za kokristale spoja **1**. Osjenčano plavo područje predstavlja raspon vrijednosti koje su običajene za koordinacijske spojeve Ni^{2+} , $S = 1$ u oktaedarskom ligandnom polju

Tablica 27. Gemetrijski parametri za koordinacijsku sferu spoja **1** u analiziranim spojevima (duljine veza s metalnim centrom i kutovi rotacije dva suprotna piridinska prstena)

	Ni-N	$d(Ni-N) / \text{\AA}$	py(N)/py(N)	$\angle \text{py(N)/py(N)} / ^\circ$
(1)	Ni1-N1	2,142	py(N1)/ py(N3)	73,73
	Ni1-N3	2,140	py(N1)/ py(N3)	73,73
	Ni1-N2	2,070		
(1)(14tfib)₂	Ni1-N2	2,119	py(N3)/ py(N3)	0
	Ni1-N3	2,178	py(N2)/ py(N2)	0
	Ni1-N1	2,084		
(1)(14tfib)(135tfib) C2/c	Ni1-N1	2,151	py(N1)/ py(N1)	0
	Ni1-N2	2,162	py(N2)/ py(N2)	0
	Ni1-N3	2,047		
(1)₂(14tfib)(13tfib)₃ simetrijski neovisna jedinka 1	Ni1-N1	2,137	py(N1)/ py(N4)	74,62
	Ni1-N2	2,125	py(N2)/ py(N5)	74,98
	Ni1-N4	2,120		
	Ni1-N5	2,129		
	Ni1-N6	2,051		
	Ni1-N3	2,057		

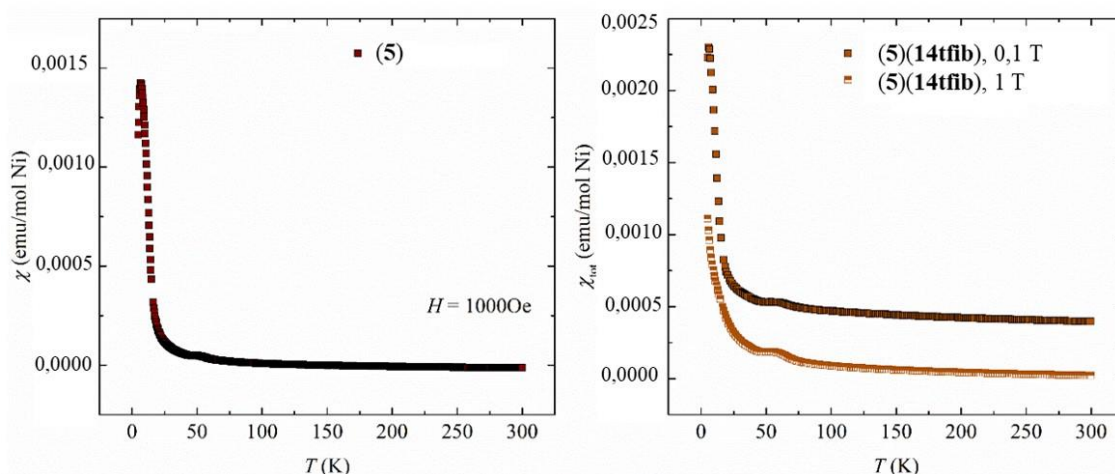
simetrijski neovisna jedinka 2	Ni2-N7	2,133	py(N7)/ py(N9)	74,02
	Ni2-N11	2,126	py(N10)/ py(N11)	69,80
	Ni2-N9	2,116		
	Ni2-N10	2,138		
	Ni2-N12	2,035		
	Ni2-N8	2,061		

Za nekoliko uzoraka s oktaedarskom geometrijom je provedeno i mjerenje magnetskog momenta u ovisnosti o magnetskom polju. Eksperimentalno određeni podaci za većinu spojeva dobro odgovaraju Brillouinovoj funkciji koja opisuje potpuno paramagnetske momente (slika 94). Malo lošija podudarnost vidljiva je kod spoja (*trans*-4) i $(3)_3(14\text{tfib})_2$, dok je za spoj 3 i kokristal $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$ podudarnost vrlo loša.



Slika 94. Ovisnost magnetskog momenta o magnetskom polju za spojeve s oktaedarskom geometrijom mjerena na $T = 5$ K. Puna crvena linija prikazuje Brillouinovu funkciju za $S = 1$ izračunatu za $T = 5$ K

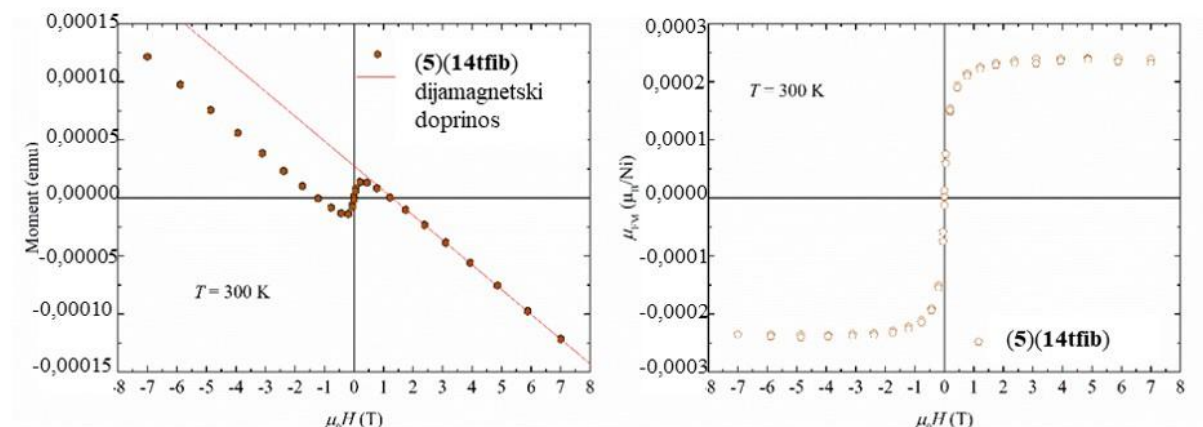
Spojevi s kvadratnom geometrijom izučavani su zasebno, a analizirana su magnetska svojstva spoja **5** dobivenog sintezom iz otopine i kokristala **(5)(14tfib)** dobivenog mehanokemijskom sintezom u čeličnim i ahatnim posudicama. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke s Ni^{2+} ionom u kvadratnom ligandnom polju prikazana je na slici 95. Mjerenje u magnetskom polju $H = 1000$ Oe pokazuje vrlo slabu pozitivnu susceptibilnost i za spoj **5** i za kokristal **(5)(14tfib)** dobiven sintezom u čeliku. Budući da se Ni^{2+} ion u kvadratnom ligandnom polju gotovo uvijek nalazi u niskospinskom stanju $S = 0$, zbog jakog cijepanja nivoa e_g , pozitivna susceptibilnost najvjerojatnije je posljedica prisutnosti male količine feromagnetskih nečistoća.^{178,179} To se očituje u manjoj vrijednosti susceptibilnosti izmjerenoj pri jačem magnetskom polju (1 T) u usporedbi s mjerenjem pri slabijem polju (0,1 T), što je karakteristično za prisutnost feromagnetskih nečistoća čiji doprinos ne ovisi o jačini vanjskog polja. Susceptibilnost za oba uzorka raste slabo sa sniženjem temperature i pokazuje tzv. signal kisika oko $T = 50$ K, koji potječe od male količine zraka zarobljenog unutar kapsule i praškastog uzorka (slika 95). Signal kisika vidljiv je zbog vrlo slabog signala samog uzorka. Ispod približno 25 K susceptibilnost naglo raste sa smanjenjem temperature i ima maksimum oko $T = 6,7$ K za spoj **5**, odnosno $T = 5,8$ K za kokristal **(5)(14tfib)**. Maksimum se pojavljuje samo pri mjerenju u polju $H = 1000$ Oe.



Slika 95. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za uzorke s kvadratnom koordinacijom u polju $H = 1000$ Oe

Slabi feromagnetski doprinos dodatno je proučen za kokristal pripravljen u čeličnim posudicama **(5)(14tfib)** na sobnoj temperaturi. Na slici 96. prikazana je ovisnost magnetskog momenta o magnetskom polju pri $T = 300$ K. Vidljiva je prisutnost slabe feromagnetske

komponente koja se nadovezuje na dijamagnetizam uzorka i nosača uzorka. Kada se dijamagnetski doprinos oduzme, dobiva se tipično feromagnetsko ponašanje sa zasićenjem magnetskog momenta pri poljima iznad $H = 1$ T.



Slika 96. Ovisnost ukupnog magnetskog momenta kokristala (5)(14tfib) o magnetskom polju, izmjerena pri $T = 300$ K (lijevo). Puna crvena linija označava dijamagnetski doprinos. Desno: slaba feromagnetska komponenta dobivena oduzimanjem dijamagnetskog doprinosa od ukupnog momenta

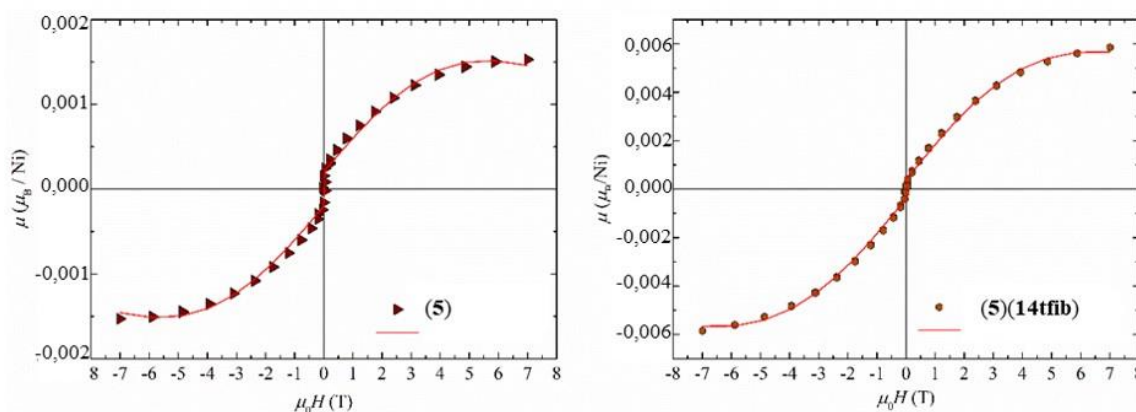
Na slici 97. prikazana je ovisnost magnetskog momenta o magnetskom polju pri $T = 5$ K. Magnetski moment manji je od $2 \mu_B/\text{Ni}$, što je očekivano za visokospinsko stanje ($S = 1$) Ni^{2+} iona. Međutim, osim naglog porasta pri nižim poljima, uočen je i postupan porast koji nalikuje Brillouinovoj funkciji. Zbog toga su izmjerene vrijednosti magnetskog momenta za spoj 5 i kokristal (5)(14tfib) aproksimirane jednačbom (5).

$$\mu(H) = c_{\text{PM imp.}} g S B_S(g, S, H, T) + \mu_{\text{FM}} + \chi_{\text{dia}} H \quad (5)$$

Prvi član jednačbe opisuje doprinos paramagnetskih nečistoća sa spinom $S = 1$, drugi član predstavlja slabi feromagnetski doprinos nečistoća, a treći član $\chi_{\text{dia}} H$ dijamagnetski doprinos uzorka i nosača. Rezultati aproksimacije prikazani su u Tablici 28 te su uspoređeni s eksperimentalnim podacima pomoću punih crvenih linija na slici 97.

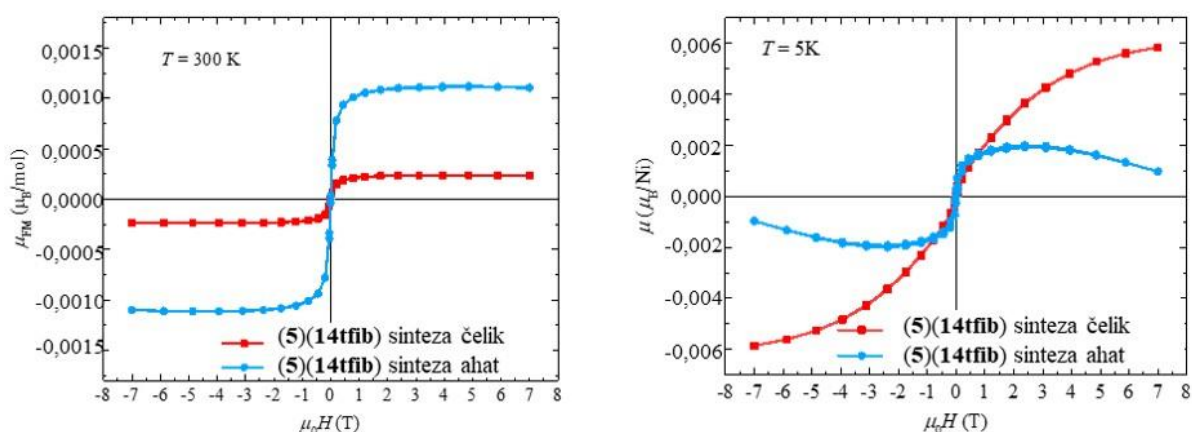
Tablica 28. Rezultati aproksimacije magnetskog momenta jednačbom (3) za spojeve kvadratne geometrije

spoj	$c_{\text{PM imp.}} (\%)$	$\mu_{\text{FM}} (\mu_B/\text{Ni})$	$\chi_{\text{dia}} (\mu_B/\text{Oe})$
5	0,2	0,00020	$-2,65 \cdot 10^{-8}$
(5)(14tfib)*	0,6	0,00038	$-6,74 \cdot 10^{-8}$



Slika 97. Ovisnost magnetskog momenta o magnetskom polju pri $T = 5$ K za spoj 5 (lijevo) i (5)(14tfib) (desno). Puna crvena linija predstavlja aproksimaciju prema jednadžbi (3)

Analizirani su i uspoređeni uzorci kokristala (5)(14tfib) sintetizirani pomoću čeličnih i ahatnih dijelova za mljevenje (slika 98). Suprotno očekivanjima, uzorak sintetiziran u ahatnim posudicama pokazuje veći feromagnetski doprinos po molu uzorka pri sobnoj temperaturi. Pri $T = 5$ K ovisnost magnetskog momenta o magnetskom polju razlikuje se za oba uzorka zbog manjeg udjela feromagnetskih nečistoća u uzorku dobivenom sintezom u ahatnim posudicama. Ovi rezultati pokazuju da feromagnetske nečistoće nisu intrinzične uzorku te čine vrlo mali postotak ukupne mase uzorka. Glavni dio uzorka je dijamagnetski, što je i očekivano za Ni^{2+} ion u kvadratnom ligandom polju.



Slika 98. Usporedba ovisnosti magnetskog momenta o magnetskom polju za uzorke (5)(14tfib) dobivene mljevenjem s magnetskim i nemagnetskim dijelovima. Doprinos feromagnetskih nečistoća pri $T = 300$ K je prikazan lijevo, a ukupni magnetski moment izmjeren pri $T = 5$ K desno

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog istraživanja ispitana je mogućnost kokristalizacije pet koordinacijskih spojeva opće formule $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_4$, $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$, $\text{Ni}(\text{NCS})\text{L}$ (L = monodentatni, bidentatni ili tridentatni ligand) s perfluoriranim jodbenzenima. Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je 35 novih kristalnih faza, dok je kristalizacijom iz otopine izolirano 40 jediničnih kristala kokristala (38 kokristala i 2 neočekivana produkta). Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna interakcija halogenska veza $\text{I}\cdots\text{S}$, čime je potvrđena hipoteza istraživanja. Uz to, utvrđeno je da izotiocijanatni sumpor može sudjelovati kao akceptor čak četiri halogenske veze, što se može pripisati njegovom perifernom položaju na fleksibilnoj izotiocijanatnoj skupini te specifičnoj prostornoj raspodjeli elektronske gustoće na samom atomu sumpora. Korištenjem koordinacijskih spojeva s različitim geometrijskim karakteristikama istražen je utjecaj prostornog razmještaja izotiocijanatne skupine na akceptorska svojstva atoma sumpora i dimenzionalnost ostvarenih supramolekulskih motiva. Supramolekulska arhitektura koju ostvaruju molekule povezane halogenskim vezama varira od diskretnih supramolekulskih kompleksa do trodimenzionalnih mreža. Utvrđeno je da oktaedarski koordinacijski spojevi s izotiocijanatnim skupinama u *trans* položaju ostvaruju veći broj halogenskih veza s molekulama donora te supramolekulske motive veće dimenzionalnosti. Takav trend proizlazi iz prostorne udaljenosti izotiocijanatnih skupina kako međusobno tako i u odnosu na ostale ligande, čime se omogućuje lakši pristup većem broju donorskih molekula atomu sumpora. Na temelju navedene činjenice uspostavljena je nova strategija za sintezu kokristala višeg reda te je sintetizirano pet ternarnih kokristala i jedan kvatarni kokristal spoja **1** te dva ternarna kokristala spoja **2**. Opisana strategija temelji se isključivo na halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{S}$, a ključni element strategije je izotiocijanatni sumpor koji omogućuje nastanak bifurkiranih i trifurkiranih halogenskih veza. Ovakav pristup nadilazi ograničenja ranije razvijenih strategija koje se uvelike oslanjaju na kombinaciju donora i akceptora različitih kiselo-baznih karakteristika te često zahtijevaju prisutnost molekula s višestrukim donorskim ili akceptorskim mjestima. Sintetizirani kvatarni kokristal je prvi literaturno poznati kvatarni kokristal temeljen na halogenskim vezama, dok su opisani ternarni kokristali prvi literaturno poznati metaloorganski kokristali višeg reda temeljeni na halogenskim vezama.

Koordinacijski spojevi s izotiocijanatnim skupinama u *cis* položaju uglavnom ostvaruju supramolekulske motive niže dimenzionalnosti te manji broj halogenskih veza u usporedbi sa spojevima *trans* oblika. Koordinacijski spoj **5** također pokazuje tendenciju stvaranja supramolekulskih motiva niže dimenzionalnosti, što je i očekivano s obzirom da sadrži samo jedan izotiocijanatni ligand. Osim topičnosti koordinacijskih spojeva, analizirana je i topičnost donora halogenske veze u kokristalima s obzirom na halogensku vezu $I \cdots S$. Analizom je utvrđeno da je **14tfib** u 95 % slučajeva ditopičan donor halogenske veze, dok je **13tfib** ditopičan u 80 % slučajeva, a **12tfib** u 73 % slučajeva. Donor **135tfib** je u 72 % slučajeva ditopičan, a u 28 % slučajeva tritopičan donor, dok je **ipfb** očekivano monotopičan donor u svim kokristalima. Termičkom analizom utvrđeno je kako su kokristali koordinacijskih spojeva s bidentatnim i tridentatnim ligandima termički stabilniji od kokristala spojeva s monodentatnim ligandima. SQUID-VSM analizom određena su magnetska svojstva koordinacijskih spojeva i kokristala s **14tfib**. Za spojeve oktaedarske geometrije zabilježeno je očekivano paramagnetsko ponašanje, dok su spojevi kvadratne geometrije pokazali dijamagnetska svojstva. Dodatno je potvrđeno da se vrijednosti efektivnog magnetskog momenta za većinu oktaedarskih spojeva nalaze unutar očekivanog raspona za Ni^{2+} ion sa spinom $S = 1$. Također, utvrđeno je da se kokristalizacijom spoja **1** s različitim donorima halogenskih veza mogu fino podešavati vrijednosti efektivnog magnetskog momenta.

Rezultati ovog istraživanja potvrđuju odličan akceptorski potencijal izotiocijanatnog sumpora, koji je dosad u području kristalnog inženjerstva bio zanemaren kao akceptor halogenske veze. Mogućnost stvaranja višestrukih halogenskih veza s ovom vrstom sumporovog atoma otvara cijeli niz mogućnosti za sintezu kompleksnijih supramolekulskih sustava te u ciljanom ugađanju njihovih svojstava. U ovom istraživanju to se očituje kroz sintezu kokristala višeg reda i mogućnost ugađanja magnetskih svojstava putem kokristalizacije, pri čemu se istovremeno otvara prostor i prema ugađanju drugih svojstava metaloorganskih materijala. S druge strane, organske molekule koje sadrže izotiocijanatne skupine su gotovo potpuno zanemarene u kontekstu istraživanja njihovih kokristala koji se temelje na halogenskoj vezi, što otvara prostor za daljnja istraživanja i u tom smjeru.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

Kratica	Ime spoja
12tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen
ipfb	jodpentafluorbenzen
1	tetra(4-metilpiridin)diizotiocijanatonikal(II)
2	tetra(piridin)diizotiocijanatonikal(II)
3	bis(2,2'-bipiridin)diizotiocijanatonikal(II)
4	bis(2-benzoilpiridin)diizotiocijanatonikal(II)
5	(2-aminoetilpirolidin)diizotiocijanatonikal(II)
py	piridin
4mepy	4-metilpiridin
bpy	2,2'-bipiridin
2bzpy	2-benzoilpiridin
ACN	acetonitril
NMT	nitrometan
ACT	aceton

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati i G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
2. P. Metrangolo i G. Resnati, *Halogen bonding: fundamentals and applications*, Springer, Berlin, 2008.
3. P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. – Eur. J.* **7** (2001) 2511–2519.
4. P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
5. V. Oliveira, E. Krakaa i D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 33031–33046.
6. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma i J. S. Murray, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 305–311.
7. V. Amico, S. V. Meille, E. Corradi, M. T. Messina i G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **32** (1998) 8261–8262.
8. P. J. Costa, *Phys. Sci. Rev.* **2** (2017) 20170136
9. R. Siddiqui, J. Rani, H. M. Titi i R. Patra, *Coord. Chem. Rev.* **517** (2024) 215994
10. P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 2511–2519.
11. C. A. Gunawardana i C. B. Aakeröy, *Chem. Commun.* **54** (2018) 14047–14060.
12. N. A. Mir, R. Dubey i G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **52** (2019) 2210–2220.
13. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo i G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
14. B. Li, S. Q. Zang, L. Y. Wang i T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **308** (2016) 1–21.
15. V. Nemec, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović i D. Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063–3083.
16. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati i G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 386–395.
17. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati i K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
18. P. Von, R. Schleyer i R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3164–3165.
19. N. Ramasubbu, R. Parthasarathy i P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4308–4314.
20. M. H. Kolář i P. Hobza, *Chem. Rev.* **116** (2016) 5155–5187.
21. S. Huber, *Halogen Bonding in Solution*, John Wiley & Sons, 2021, str. 1–41.
22. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.

23. A. M. S. Riel, M. J. Jessop i D. A. Decato, *Acta Crystallogr. Sect. B Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **73** (2017) 203–209.
24. S. Alvarez, *Dalton Trans.* **42** (2013) 8617–8636.
25. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec i D. Cinčić, *Chem. – Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
26. A. Priimägi, G. Cavallo, P. Metrangolo i G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
27. A. M. S. Riel, M. J. Jessop i D. A. Decato, *Acta Crystallogr. Sect. B Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **73** (2017) 203–209.
28. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 48–76.
29. O. Hassel, J. Hvoslef, E. H. Vihovde i N. A. Sörensen, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873–873.
30. O. Hassel, K. O. Strømme i H. Haraldsen, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1146–1146.
31. O. Hassel, K. O. Strømme i E. Hammarsten, *E. Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1781–1786.
32. H. A. Bent, *Chem. Rev.* **68** (1968) 587–648.
33. P. Murray-Rust i W. D. S. Motherwell, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4374–4376.
34. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
35. N. Ramasubbu, R. Parthasarathy i P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986). 4308–4314.
36. G. R. Desiraju i R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
37. A. Mukherjee, S. Tothadi i G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
38. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae i G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., PerkinTrans.* **2** (1994) 2353–2360.
39. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
40. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray i P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
41. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma i J. S. Murray, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 305–311.
42. P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
43. D. Chopra, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 9791–9801.
44. R. Sedlak, M. H. Kolár i P. Hobz, *J. Chem. Theor. Comput.* **11** (2015) 4727–4732.
45. J. S. Murray i P. Politzer, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **1** (2011) 153–163.
46. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper i M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2662–2670.
47. C. B. Aakeröy, C.L. Spartz i S. Dembowski, *IUCrJ*, **2** (2015) 498–510.
48. J. Řezáč i A. de la Lande, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 791–803.
49. K. E. Riley i P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 17742–17751.
50. E. Kraka, D. Setiawan i D. Cremer, *J. Comput. Chem.* **37** (2016) 130–142.
51. S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 1838–1845.
52. G. R. Desiraju, *Prog. Solid State Chem.* **17** (1987) 295–353.
53. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 231–2327.

54. E. Jaime-Adán, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, J. Ma. Germán-Acacio, A. Da. Sánchez-Pacheco, M. Hernández-Vergara, J. E. Barquera i J. Valdés-Martínez, *Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 1888–1897
55. M. C. Etter, J. C. MacDonald i J. Bernstein, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–262.
56. O. Almarsson i M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **83** (2004) 1889–1896.
57. M. K. Corpinot, S. A. Stratford, M. Arhangelskis, J. Anka-Lufford, I. Halasz, N. Judaš, W. Jones i D. K. Bučar, *CrystEngComm*, **18** (2016) 5434–5439.
58. S. Ren, G. Qiao i J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **53** (2024) 10312–10334.
59. N. Wang, H. Hao, H. Lu i R. Xu, *CrystEngComm*, **19** (2017) 3746–3752.
60. A. Saha, A. A. Ahangar, A. A. Dar, S. Thirunahari i J. V. Parambil, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 7558–7581.
61. D. J. Good i N. Rodríguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2252–2264.
62. A. V. S. D. Surampudi, S. Rajendrakumar, J. B. Nanubolu, S. Balasubramanian, A. O. Surov, A. P. Voronin i G. L. Perlovich, *CrystEngComm*, **22** (2020) 6536–6558.
63. S. Du, S. Ma, B. Xu i W. Tian, *J. Phys. Chem. Lett.* **12** (2021) 9233–9238.
64. J. Guo, Y. Zeng, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202202336.
65. Z. Jiang, Y. Li, X. Zhang, et al., *Front. Chem.* **9** (2021) 764628.
66. N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson i M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
67. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
68. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
69. G. R. Desiraju, *Prog. Solid State Chem.* **17** (1987) 295–353.
70. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 231–2327.
71. M. C. Etter, J. C. MacDonald i J. Bernstein, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–262.
72. V. R. Thalladi, B. S. Goud, V. J. Hoy, F. H. Allen, J. A. K. Howard i G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* (1996) 401–402.
73. R. Shukla, E. Aubert, M. Brezgunova, S. Lebègue, M. Fourmigué i E. Espinosa, *IUCrJ*, **12** (2025) 334–357.
74. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
75. S. d'Agostino, D. Braga, F. Grepioni, P. Taddei, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 821–829.
76. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7519–7523.
77. X. H. Ding¹, Y. Z. Chang, C. J. Ou, J. Y. Lin, L. H. Xie. i W. Huang, *Natl. Sci. Rev.* **7** (2020) 1906–1932.

78. N. Bedeković, T. Piteša, M. Eraković, V. Stilinović i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 2644–2653.
79. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, E. Ragg i G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **39** (1998) 9069–9072.
80. P. Metrangolo, W. Panzeri, F. Recupero i G. Resnati, *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 114, 27–33.
81. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić i D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
82. A. Schmidt, A. Krupp, J. Kleinheider, T. M. L. Binnenbrinkmann, R. Wang, U. Englert i C. Strohmman, *ACS Omega*, **32** (2024) 35037–35045.
83. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati i G. Resnati, *Tetrahedron*, **57** (2001) 8543–8550.
84. F. Kučas, L. Posavec, V. Nemec, N. Bedeković i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 8482–8487.
85. H. Bock i S. Holl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **57** (2005) 384.
86. J. Nishijo, T. Yoshida i M. Enomoto, *Polyhedron*, **87** (2015) 233.
87. L. R. Nassimbeni, M. L. Niven i A. P. Suckling, *Inorg. Chim. Acta*, **159** (1989) 209.
88. M. D. Serb, C. Merckens, I. Kalf i U. Englert, *Acta Crystallogr., Sect. C.* **71** (2015) 991–995.
89. S. Tothadi, P. Sanphui i G. R. Desiraju, *G. R. Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 5293–5302.
90. S. Tothadi, A. Mukherjee i G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **47** (2011) 12080–12082.
91. N. A. Mir, R. Dubey i G. R. Desiraju, *IUCrJ*, **3** (2016) 96–101.
92. N. A. Mir, R. Dubey, S. Tothadi i G. R. Desiraju, *CrystEngComm*, **17** (2015) 7866–7869.
93. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty i B. A. Helfrich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40** (2001) 3240–3242.
94. R. Dubey i G. R. Desiraju, *IUCrJ*, **2** (2015) 402–408.
95. S. Chakraborty, L. Rajput i G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2571–2577.
96. F. Topić i K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 6610–6616.
97. J. Vainauskas, A. Wahrhaftig-Lewis i T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** (2024) e202408053
98. Y. J. Gao, C. Li, R. Liu i W. J. Jin, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr.* **173** (2017) 792–799.
99. L. Kumar, S. G. Dash, K. Leko, D. Trzybiński, N. Bregović, D. Cinčić i M. Arhangelskis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** (2023) 28576–28580.
100. H. Jain, D. Sutradhar, S. Roy i G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** (2021) 12841–12846.
101. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
102. J. L. Howard, Q. Cao i D. L. Browne, *Chem. Sci.* **9** (2018) 3080–3094.
103. J.-L. Do i T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.

104. D. Hasa, G. S. Rauber, D. Voinovich i W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
105. P. J. Beldon, L. Fábán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham i T. Frišćić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9640–9643.
106. W. Yuan, T. Frišćić, D. Apperley i S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **112** (2010) 4008–4011.
107. T. Frišćić i William Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
108. S. Karki, T. Frišćić, W. Jones i W. D. S. Motherwell, *Mol. Pharm.* **4** (2007) 347–354.
109. T. Frišćić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvic i W. Jones, *CrystEngComm*, **11** (2009) 418–426.
110. M. Arhangelskis, D.-K. Bučar, S. Bordignon, M. R. Chierotti, S. A. Stratford, D. Voinovich, W. Jones i D. Hasa, *Chem. Sci.* **12** (2021) 3264–3269.
111. E. A. Losev i E. V. Boldyreva, *CrystEngComm*, **16** (2014) 3857–3866.
112. D. Hasa, E. Miniussi i W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4582–4588.
113. J. Jablan, E. Marguí, L. Posavec, D. Klarić, D. Cinčić, N. Galić i M. Jug, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **238** (2023) 115855
114. G. Štefanić, S. Krehulaa i I. Štefanić, *Chem. Commun.* **49** (2013) 9245–9247.
115. D. J. am Ende, S. R. Anderson i J. S. Salan, *Org. Process Res. Dev.* **18** (2014) 331–341.
116. L. Gonnet, C. B. Lennox, J.-L. Do, I. Malvestiti, S. G. Koenig, K. Nagapudi i T. Frišćić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202115030
117. S. R. Anderson, D. J. Am Ende, J. S. Salan i P. Samuels, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **38** (2014) 637–640.
118. F. Effaty, L. Gonnet, S. G. Koenig, K. Nagapudi, X. Ottenwaelder i T. Frišćić, *Chem. Commun.* **59** (2023) 1010–1013.
119. K. Nagapudi, E. Y. Umanzor, C. Masui, *Int. J. Pharm.* **521** (2017) 337–345.
120. A. A. L. Michalchuk, K. S. Hope, S. R. Kennedy, M. V. Blanco, E. V. Boldyreva i C. R. Pulham, *Chem. Commun.* **54** (2018) 4033–4036.
121. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598
122. J. J. Soldevila-Barreda i N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **119** (2019) 829–869.
123. G. L. Miessler, P. J. Fischer i D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 5. izd., Pearson Education, Boston, 2014
124. K. N. Aziz, K. M. Ahmed, R. A. Omer, A. F. Qader i E. I. Abdulkareem, *Rev Inorg Chem*, **45** (2025) 1–19.
125. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Fourmigué i D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6227–6238.
126. S.-W. Zhang, M. T. Harasimowicz, M. M. de Villiers i L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 18981–18989.

127. S. Ašperger, *Kemijska kinetika i anorganski reakcijski mehanizmi*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1999.
128. P. A. Vigato, V. Peruzzo i S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 1099–1201.
129. A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner i V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **29** (2010) 117–138.
130. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, D. K. Rai i A. Singh, *CrystEngComm*, **20** (2018) 2258–2266.
131. Y. V. Torubaev i I. V. Skabitskiy, *CrystEngComm*, **21** (2019) 7057–7068.
132. K. Lisac i D. Cinčić, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5955–5963.
133. V. H. Hartl i S. Steidl, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36** (1980) 65–69.
134. L. R. Nassimbeni, M. L. Niven i A. P. Suckling, *Inorganica Chim. Act.* **159** (1989) 209–217.
135. M. Tuikka, P. Hirva, K. Rissanen, J. Korppi-Tommola i M. Haukka, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4499–4501.
136. F. Xu i L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 818–841.
137. J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut i B. Schöllhorn, *J. Mol. Struct.* **691** (2004) 79–84.
138. P. Sgarbossa, R. Bertani, V. di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangola i G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 297–305.
139. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić i W. Jones, *Chem. – Eur. J.* **16** (2010) 7400–7403.
140. A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, D. M. Ivanov, D. S. Bolotin, N. A. Bokach i V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3626–3636.
141. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemec i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
142. L. E. Zelenkov, D. M. Ivanov, E. K. Sadykov, N. A. Bokach, B. Galmés, A. Frontera i V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 6956–6965.
143. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirinaand i V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.* **52** (2016) 5565–5568.
144. Z. M. Bikbaeva, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach i V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 13562–13578.
145. D. M. Ivanov, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin i A. Frontera, *Chem. Eur. J.* **28** (2022) e202103173.
146. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533–3539.
147. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo i M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, John Wiley & sons, Inc. New York, 1999. str. 835–852.

148. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., Wiley, Hoboken, 2009.
149. M. Wicht, *Werner clathrates: structure and selectivity*, Doktorski rad, Sveučilište u Cape Townu, 2016., str. 12–32.
150. D. V. Soldatov, G. D. Enright i J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 1185–1194.
151. G. Charron, E. Malkin, g. Rogez, L. J. Batchelor, S. Mazerat, R. Guillot, N. Guihéry, A.-L. Barra, T. Mallah i H. Bolvin, *Chem. Eur. J.* **22** (2016) 16850–16862.
152. P. Ghanghas, A. Choudhary, D. Kumar, K. Poonia, *Inorg. Chem. Commun.* **130** (2021) 108710
153. K. Ha, *Z. Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **232** (2017) 151.
154. J. G. Malecki, B. Machura, A. Switlicka i J. Kusz, *Polyhedron*, **30** (2011) 410.
155. G. D. Andreetti, G. Bocelli i P. Sgarabotto, *Cryst.Struct.Comm.* **1** (1972) 51.
156. C.-F. Wang, Z.-Y. Zhu, X.-G. Zhou, L.-H. Weng, Q.-S. Shen, Y.-G. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* **9** (2006) 1326.
157. M. K. Mahish, E. Zangrando, A. Patra, P. Vojtisek i S. C. Manna, *Polyhedron*, **243** (2023) 116543.
158. W. D. Schaeffer, W. S. Dorsey, D. A. Skinner, C. G. Christian, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5870–5876.
159. G. D. Andreetti, G. Bocelli i P. Sgarabotto, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1** (1972) 51
160. J. Adhikary, P. Kundu, S. Dasgupta, S. Mukherjee, S. Chattopadhyay, G. Aullón, D. Das, *Polyhedron*, **101** (2015) 93–102.
161. STARE Evaluation Software Version 15.00; Mettler–Toledo, GmbH, 2016.
162. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
163. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
164. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
165. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
166. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
167. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
168. 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 i P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
169. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson i M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 567–570.
170. T. Björkman, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 1183–1186.

171. J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
172. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich i H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
173. H. J. Monkhorst i J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188–5192.
174. Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
175. C. B. Hübschle i B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 238–240.
176. K. Lisac, *Metaloorganske jedinke CoCl_2L_2 kao akceptori halogenske veze u kokristalima s perhalogeniranim spojevima*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2020., str. 54–92.
177. S. Mugiraneza i A. M. Hallas, *Commun. phys.* **5** (2022) 1–12.
178. R. D. Smyth et al., *Chem. Mater.* **34** (2022) 9503–9516.
179. Y. Matsumoto, T. Yamamoto, K. Nakano, H. Takatsu, T. Murakami, K. Hongo, R. Maezono, H. Ogino, D. Song, C. M. Brown, C. Tassel, H. Kageyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 756.

§ 8.DODATAK

Tablica D1. Popis reagensa i otapala korištenih u ovome radu te njihovih proizvođača

Tvar	Proizvođač
12tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
13tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
14tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
135tfib	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
ipfb	Sigma-Aldrich, Manchester Organics
NiCl₂·6H₂O	AppliChem Panreac
Ni(NO₃)₂·6H₂O	Merck
Ni(acac)₂·4H₂O	Merck
KSCN	BioChem Chemopharma
NH₄NCS	BioChem Chemopharma
4-metilpiridin	Sigma-Aldrich
piridin	Fisher Chemical
2,2'-bipiridin	Alkaloid
2-benzoilpiridin	Aeros Organics
acetonitril	J. T. Baker
nitrometan	Fluka
aceton	GramMol
diklormetan	Alkaloid
kloroform	Scharlau
metanol	GramMol
etanol	Carlo Erba
dietil-eter	T.T.T.
benzen	Kemika
1,4-dioksan	Aldrich
dimetilsulfoksid	Scharlau
propan-2-ol	Merck

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(1)(12tfib)	(1)(13tfib) ₂	(1)(14tfib) ₂
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂)	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	949,23	1351,09	1351,09
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	triklinski
Prostorna grupa	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>Pccn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	16,6553(7)	14,9090(8)	9,8344(3)
<i>b</i> / Å	17,2744(7)	18,3951(9)	10,5674(4)
<i>c</i> / Å	27,4413(10)	16,9356(8)	11,9171(4)
α / °	90	90	98,059(3)
β / °	106,074(4)	90	107,691(3)
γ / °	90	90	94,734(3)
<i>V</i> / Å ³	7586,5(5)	4644,6(4)	1157,93(7)
<i>Z</i>	8	4	1
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,662	1,932	1,938
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
Dimenzije kristala / mm ³	0,40 x 0,25 x 0,2	0,48 x 0,31 x 0,1	0,44 x 0,30 x 0,21
μ / mm ⁻¹	2,299	3,233	3,242
<i>F</i> (000)	3712	2568	642
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	38704 / 8356	24675/ 4418	18483/ 4722
Broj utočnjavanih parametara	428 / 0	269/ 0	270/ 0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0,871; -0,534	3,573; -2,546	1,315; -0,959
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0345	0,0696	0,0402
$wR(F^2)$	0,0852	0,2032	0,1090
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,050	1,044	1,062

Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(1)(135tfib) ₂	(1)(ipfb) ₂	(2)(12tfib) ₂
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₅ I) ₂	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	1566,89	1135,29	1294,99
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P2₁/n</i>	<i>Pccn</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	17,8895(19)	14,8446(7)	23,0898(4)
<i>b</i> / Å	13,9062(8)	18,6509(10)	15,6231(3)
<i>c</i> / Å	20,8113(11)	16,5380(8)	23,3866(4)
<i>α</i> / °	90	90	90
<i>β</i> / °	107,672(8)	90	90,0240(10)
<i>γ</i> / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	4933,0(7)	4578,8(4)	8436,3(3)
<i>Z</i>	4	4	8
<i>D_{račun.}</i> / g cm ⁻³	2,110	1,647	2,039
<i>λ</i> (MoK _α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	170	295	293
Dimenzije kristala / mm ³	0,49x 0,33 x 0,13	0,48 x 0,37 x 0,27	0,47x 0,44 x 0,20
<i>μ</i> / mm ⁻¹	4,289	1,938	3,555
<i>F</i> (000)	2920	2216	4880
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	59839/ 13648	21435/ 4047	167279/ 14888
Broj utočnjavaanih parametara	536/ 0	269/ 0	991/ 0
<i>Δρ_{max}</i> , <i>Δρ_{min}</i> / e Å ⁻³	1,147; -1,299	1,086; -1,079	1,242; -1,351
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0435	0,0582	0,0694
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1372	0,1868	0,1817
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,141	1,070	1,100

Tablica D4. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(2) ₂ (13tfib) ₃	(2) ₂ (14tfib) ₃	(2)(135tfib)
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₅ I ₂) ₃	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₅ I ₂) ₃	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃)
<i>M_r</i>	2188,12	1094,06	1001,03
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	12,4614(3)	10,3526(4)	9,6263(4)
<i>b</i> / Å	15,9741(3)	12,8846(5)	25,3845(12)
<i>c</i> / Å	20,4845(5)	28,9055(10)	13,7817(7)
α / °	91,881(2)	90	90
β / °	96,469(2)	96,679(3)	94,250(4)
γ / °	112,583(2)	90	90
<i>V</i> / Å ³	3728,12(15)	3829,5(2)	3358,4(3)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,949	1,898	1,980
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	295	295
Dimenzije kristala / mm ³	0,44 x 0,32 x 0,15	0,31 x 0,26 x 0,11	0,49 x 0,26 x 0,12
μ / mm ⁻¹	3,178	3,094	3,505
<i>F</i> (000)	2084	2084	1904
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	103559/ 14142	38104 / 7818	27276 / 5938
Broj utočnjavaanih parametara	883/ 0	442 / 0	388 / 0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	3,510; -1,299	0,981; -1,491	1,716; -1,921
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0998	0,0470	0,0707
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2726	0,1439	0,1724
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,116	1,034	1,050

Tablica D5. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(2)(ipfb)₂	(1)₂(ipfb)₃	(1)₂(14tfib)₃(ACT)₂
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₅ I) ₂	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₅ I) ₃	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₃ (C ₃ H ₆ O) ₂
<i>M_r</i>	1079,19	1976,62	1208,24
Kristalni sustav	rompski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>Pnna</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	15,9678(5)	14,2683(2)	11,4323(4)
<i>b</i> / Å	26,2901(8)	14,7546(3)	17,7800(5)
<i>c</i> / Å	9,6727(3)	21,7239(3)	22,8990(7)
α / °	90	91,1330(10)	90
β / °	90	102,6490(10)	94,899(3)
γ / °	90	111,747(2)	90
<i>V</i> / Å ³	4060,6(2)	4119,02(13)	4637,6(3)
<i>Z</i>	4	2	4
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,765	1,594	1,730
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	293	293
Dimenzije kristala / mm ³	0,30 x 0,20 x 0,19	0,42 x 0,35 x 0,33	0,35 x 0,29 x 0,11
μ / mm ⁻¹	2,180	1,763	2,565
<i>F</i> (000)	2088	1948	2340
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	21435/ 4047	111351/ 14524	45172/ 8790
Broj utočnjavanih parametara	252 / 0	963/ 0	516/ 1
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	0,821; -0,723	1,328; -1,091	1,188; -0,725
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0355	0,0438	0,0356
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0976	0,1339	0,0937
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,043	1,047	1,040

Tablica D6. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(1)₂(14tfib)₃(ACN)₂	(1)₂(14tfib)₃(NMT)₂	(1)(135tfib)(13tfib)
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I) ₃ (C ₂ H ₃ N) ₂	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₃ (CH ₃ NO ₂) ₂	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃)(C ₆ F ₄ I ₂)
<i>M_r</i>	1191,22	1211,21	1458,99
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	11,3988(4)	11,4202(3)	17,4583(15)
<i>b</i> / Å	17,5672(6)	17,7131(5)	13,7300(9)
<i>c</i> / Å	22,5234(8)	22,4475(8)	21,046(2)
<i>α</i> / °	90	90	90
<i>β</i> / °	95,110(3)	95,732(3)	107,655(9)
<i>γ</i> / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	4492,3(3)	4518,1(2)	4807,2(7)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,761	1,781	2,016
<i>λ</i> (MoK _α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295	293	295(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,49 x 0,36 x 0,15	0,41 x 0,21 x 0,15	0,41 x 0,28 x 0,14
<i>μ</i> / mm ⁻¹	2,646	2,635	3,762
<i>F</i> (000)	2300	2340	2744
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	50268 / 15515	40241/ 9231	55981 / 16118
Broj utočnjavanih parametara	511 / 0	519 / 0	536/0
<i>Δρ</i> _{max} , <i>Δρ</i> _{min} / e Å ⁻³	1,272; -1,529	0,924; -0,981	2,291; -1,499
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0543	0,0363	0,1062
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0,1737	0,0946	0,3853
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,041	1,050	1,073

Tablica D7. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(1) (14tfib)(135tfib) forma $P2_1/c$	(1) (14tfib)(135tfib) forma $C2/c$	(1) ₂ (14tfib)(13tfib) ₃
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) (C ₆ F ₄ I ₂) (C ₆ F ₃ I ₃)	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) (C ₆ F ₄ I ₂) (C ₆ F ₃ I ₃)	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) (C ₆ F ₄ I ₂) ₃
M_r	1458,99	1458,99	1351,09
Kristalni sustav	monokliniski	monokliniski	monokliniski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$C2/c$	Pc
$a / \text{\AA}$	17,3367(5)	18,4272(8)	17,7513(6)
$b / \text{\AA}$	18,3102(5)	22,4822(7)	16,7696(5)
$c / \text{\AA}$	16,2807(6)	11,2287(4)	16,5991(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	102,578(3)	95,808(4)	107,183(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{\AA}^3$	5044,1(3)	4628,0(3)	4720,7(3)
Z	4	4	4
$D_{\text{račun.}} / \text{g cm}^{-3}$	1,921	2,094	1,901
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	295(2)	295(2)	170(2)
Dimenzije kristala / mm^3	0,44 x 0,31 x 0,12	0,39 x 0,26 x 0,20	0,44 x 0,26 x 0,17
μ / mm^{-1}	3,586	3,908	3,181
$F(000)$	2744	2744	2568
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	70781/ 17151	23821 / 8022	63300/ 25652
Broj utočnjavanih parametara	536/ 0	272/ 0	1071/ 2
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e \AA}^{-3}$	1,225; -1,046	1,324; -3,593	1,665; -1,331
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0461	0,0594	0,0628
$wR(F^2)$	0,1405	0,1949	0,1745
Goodness-of-fit, S	1,044	1,074	1,031

Tablica D8. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(3)(12tfib)₂	(3)(13tfib)₂	(3)₃(14tfib)₂
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂) ₂	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni) ₃ (C ₆ F ₄ I ₂) ₂
<i>M_r</i>	1290,96	1290,96	2257,37
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8,8302(2)	8,9800(2)	8,7380(2)
<i>b</i> / Å	16,0645(4)	15,6375(2)	15,9719(4)
<i>c</i> / Å	16,1244(4)	16,0996(3)	31,9906(7)
α / °	116,614(2)	61,336(2)	95,614(2)
β / °	102,344(2)	81,121(2)	96,056(2)
γ / °	95,906(2)	78,1830(10)	99,873(2)
<i>V</i> / Å ³	1945,29(9)	1937,53(7)	4343,29(18)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	2,204	2,213	1,726
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	170(2)	170(2)	298(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,42 x 0,32 x 0,12	0,39 x 0,36 x 0,21	0,38 x 0,32 x 0,16
μ / mm ⁻¹	3,854	3,869	2,280
<i>F</i> (000)	1212	1212	2196
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	42311/ 13113	40663/ 13036	61764/ 27199
Broj utočnjavanih parametara	496	496	1054
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³	0,965; -1,406	2,167; -1,736	1,905; -1,090
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0421	0,0463	0,0569
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1025	0,1234	0,1952
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,101	0,999	1,053

Tablica D9. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(3)(135tfib)	(3)(ipfb) ₂	(3) ₃ (14tfib) ₂ (ACN)
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃)	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₅ I) ₂	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni) ₃ (C ₆ F ₄ I ₂) ₂ (C ₂ H ₃ N)
<i>M_r</i>	997,00	1075,16	2306,49
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8,6339(2)	8,4798(6)	8,66480(10)
<i>b</i> / Å	11,8588(3)	15,6991(11)	16,2069(3)
<i>c</i> / Å	17,1798(3)	16,2520(10)	31,8163(4)
α / °	75,213(2)	65,686(7)	94,8700(10)
β / °	76,073(2)	76,995(6)	95,9480(10)
γ / °	76,203(2)	82,954(6)	99,9730(10)
<i>V</i> / Å ³	1621,10(7)	1920,0(2)	4352,56(11)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	2,043	1,860	1,760
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	170(2)	293(2)	170(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,47 x 0,38 x 0,31	0,44 x 0,36 x 0,30	0,38 x 0,32 x 0,25
μ / mm ⁻¹	3,631	2,305	2,277
<i>F</i> (000)	944	1036	2256
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	33124/ 10865	41048/ 12909	178034/ 29957
Broj utočnjavanih parametara	388	496	1082
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	2,769; -1,622	0,624; -0,533	2,890; -1,936
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0458	0,0428	0,0567
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1197	0,1191	0,1603
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,065	1,020	1,046

Tablica D10. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(3)(135tfib)(ACN)	trans-4	(4)(12tfib)₃
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₁₆ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃)(C ₂ H ₃ N)	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni	(C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni) (C ₆ F ₄ I ₂) ₃
<i>M_r</i>	1038,05	541,27	1746,83
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,8766(2)	11,4216(5)	16,3117(3)
<i>b</i> / Å	11,0716(3)	9,2317(3)	16,9834(3)
<i>c</i> / Å	18,1830(5)	11,8687(5)	18,9593(3)
α / °	95,578(2)	90	95,0490(10)
β / °	105,323(2)	99,462(4)	98,0370(10)
γ / °	109,815(2)	90	95,3670(10)
<i>V</i> / Å ³	1765,45(8)	1234,42(9)	5150,58(16)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,953	1,456	2,253
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	293(2)	170(2)	170(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,38 x 0,32 x 0,26	0,35 x 0,32 x 0,11	0,38 x 0,25 x 0,19
μ / mm ⁻¹	3,339	0,986	4,139
<i>F</i> (000)	988	556	3248
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	38036/ 11887	11958/ 4107	35332 / 25849
Broj utočnjavanih parametara	416	160	1264
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³	1,440; -1,109	0,434; - 0,512	0,335; - 7,978
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0429	0,0368	0,0927
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0,1070	0,0917	0,2918
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,029	1,065	0,997

Tablica D11. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(<i>trans</i>-4)(13tfib)₂	(<i>trans</i>-4)(14tfib)	(<i>trans</i>-4)(135tfib)₂
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₄	(C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni)(C ₆ F ₄ I ₂)	(C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃) ₂
<i>M_r</i>	2148,71	943,13	541,27
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8,7806(2)	12,6085(5)	8,6486(4)
<i>b</i> / Å	13,7923(3)	9,2602(3)	13,5061(7)
<i>c</i> / Å	14,1280(3)	28,4911(10)	20,8714(8)
α / °	75,312(2)	90	90
β / °	80,530(2)	97,970(3)	94,350(4)
γ / °	85,493(2)	90	90
<i>V</i> / Å ³	1631,28(6)	3294,4(2)	2430,94(19)
<i>Z</i>	1	4	2
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	2,187	1,902	2,132
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	293(2)	170(2)	170(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,41 x 0,28 x 0,21	0,36 x 0,33 x 0,21	0,39 x 0,32 x 0,12
μ / mm ⁻¹	4,232	2,650	4,353
<i>F</i> (000)	990	1824	1444
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	67785 / 11215	12226/ 2900	30041/ 8201
Broj utočnjavanih parametara	376	214	268
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	5,405; – 3,316	4,890; – 2,402	2,902; – 2,401
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,1193	0,0707	0,0987
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0,4488	0,1778	0,2833
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,470	1,053	1,047

Tablica D12. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

	(<i>trans</i> -4)(ipfb) ₂	(5)(12tfib)	(5)(13tfib)
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ S ₂ Ni)(C ₆ F ₅ I) ₂	(C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS Ni)(C ₆ F ₄ I ₂)	(C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS Ni)(C ₆ F ₄ I ₂)
<i>M_r</i>	1129,19	735,93	736,94
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	17,2312(11)	13,1129(3)	15,4867(9)
<i>b</i> / Å	9,4484(7)	14,0338(3)	37,8714(11)
<i>c</i> / Å	12,5452(9)	14,7052(4)	16,8802(7)
α / °	90	114,701(2)	90
β / °	100,694(7)	102,059(2)	101,338(4)
γ / °	90	91,234(2)	90
<i>V</i> / Å ³	2007,0(2)	2386,14(11)	9707,1(8)
<i>Z</i>	2	4	16
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,869	2,049	2,017
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,39 x 0,35 x 0,28	0,41 x 0,26 x 0,21	0,41 x 0,21 x 0,14
μ / mm ⁻¹	2,212	3,537	3,478
<i>F</i> (000)	1092	1408	5648
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	27222 / 6775	49814/ 16002	110171/16576
Broj utočnjavanih parametara	268	585	581
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	2,454; – 0,731	0,917; – 0,817	1,715; – 1,129
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0864	0,0366	0,1235
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2997	0,0873	0,4445
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,013	1,039	1,040

Tablica D13. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

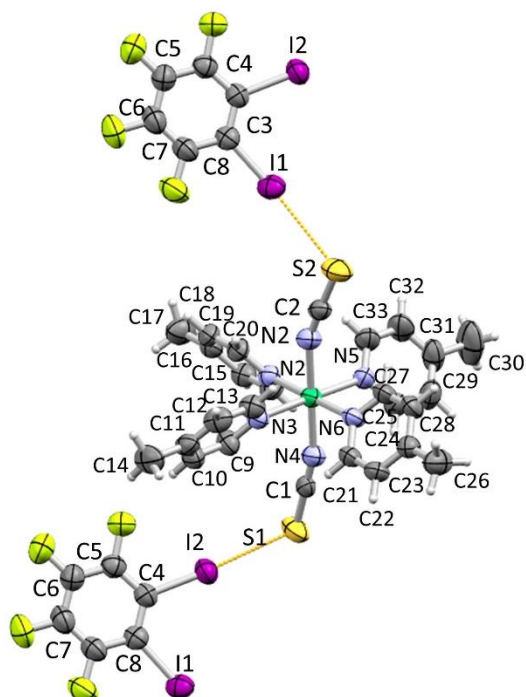
	(5)(14tfib)	(5) ₂ (135tfib) ₂ (MeO H)	(1)(135tfib)(12tfib)
Molekulska formula	(C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS Ni)(C ₆ F ₄ I ₂)	(C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS Ni) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂) ₂ (CH ₄ O)	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) (C ₆ F ₃ I ₃) (C ₆ F ₄ I ₂)
<i>M_r</i>	736,94	1721,73	5835,97
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna 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	17,2489(3)	11,9901(2)	22,4369(6)
<i>b</i> / Å	18,9866(3)	13,7293(2)	14,7310(3)
<i>c</i> / Å	15,3990(3)	16,8739(3)	14,7953(5)
α / °	90	73,8340(10)	90
β / °	107,819(2)	75,5950(10)	107,727(3)
γ / °	90	88,3790(10)	90
<i>V</i> / Å ³	4801,21(16)	2581,49(8)	4657,9(2)
<i>Z</i>	8	2	1
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	2,039	2,215	2,081
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	170(2)	170(2)	170(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,44 x 0,36 x 0,32	0,42 x 0,36 x 0,25	0,39 x 0,26 x 0,20
μ / mm ⁻¹	3,516	4,463	3,883
<i>F</i> (000)	2824	1624	2744
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	64762/ 16170	57025/ 17357	53692/ 12088
Broj utočnjavanih parametara	577	268	536/ 0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	1,713; – 1,088	2,677; – 2,195	2.323; –1.482
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0338	0,0523	0,0581
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0864	0,1436	0,1622
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,079	1,016	1,137

Tablica D14. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

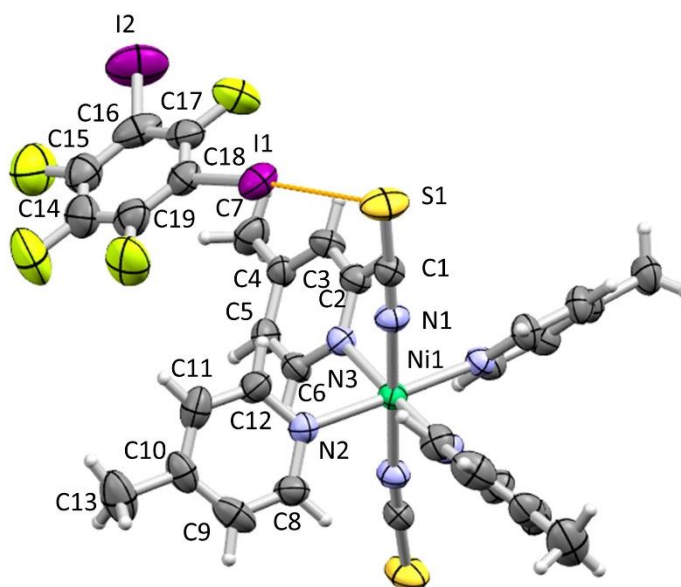
	(1)(14tfib)(13tfib) _{1,6} (135tfib) _{1,4}	(2)(135tfib) ₂ (13tfib)	(2)(14tfib) _{0,5} (135tfib) ₃
Molekulska formula	(C ₂₆ H ₂₈ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₃ I ₃) (C ₆ F ₄ I ₂) ₂ (C ₆ F _{3,637} I _{2,373})	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni)(C ₆ F ₃ I ₃) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂)	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ S ₂ Ni) ₂ (C ₆ F ₃ I ₃) ₃ (C ₆ F ₄ I ₂)
<i>M_r</i>	2850,55	1912,65	2221,48
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>Pc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	17,7148(4)	12,7503(2)	14,2191(6)
<i>b</i> / Å	16,8499(3)	14,1464(2)	14,9829(7)
<i>c</i> / Å	16,5844(4)	16,0348(3)	17,0177(8)
α / °	90	72,7370(10)	92,970(4)
β / °	106,816(2)	82,0500(10)	110,872(4)
γ / °	90	81,6500(10)	114,170(4)
<i>V</i> / Å ³	4738,64(18)	2718,74(8)	3006,4(3)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	1,998	2,336	2,454
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å	1,54184	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	100(2)	170(2)	295(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,40 x 0,36 x 0,32	0,39 x 0,28 x 0,25	0,39 x 0,25 x 0,11
μ / mm ⁻¹	25,944	5,045	5,596
<i>F</i> (000)	2689	1752	2018
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	19796/ 19796	63011/ 18324	46310/ 13106
Broj utočnjavanih parametara	1094	604	659
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³	1,402; – 1,671	4,716; – 3,812	3,107; – 3,504
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4σ(<i>F</i> ²)]	0,0773	0,0895	0,1068
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2094	0,2601	0,3260
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,158	1,065	1,191

Tablica D15. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih spojeva

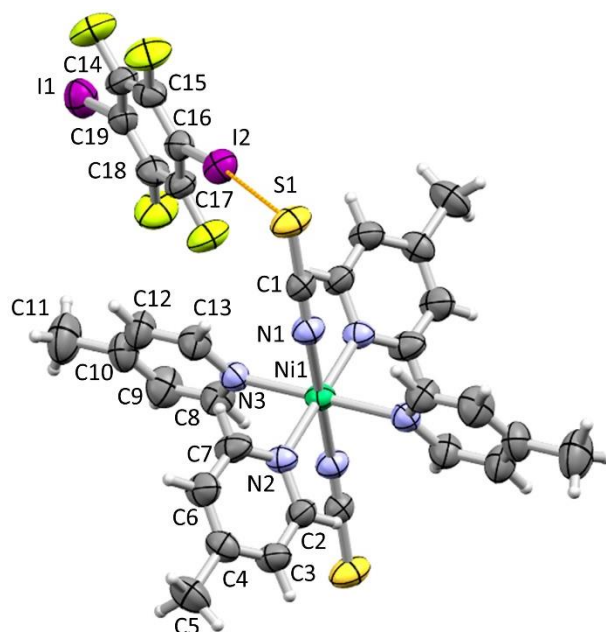
	(2)(2')(12tfib) ₃ (135tfib)	[Ni ₂ (py) ₄ (MeOH) ₂ (NCS) ₄] _n (14tfib) _{2n}
Molekulska formula	(C ₂₂ H ₂₀ N ₆ NiS ₂) (C ₁₉ H ₁₈ N ₆ NiS ₂)(C ₆ F ₄ I ₂) ₃ (C ₆ F ₃ I ₃)	(C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S ₂ ONi) ₂ (C ₆ F ₄ I ₂)
<i>M_r</i>	2659,83	795,02
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8,47480(10)	9,5276(4)
<i>b</i> / Å	19,0929(2)	9,9027(5)
<i>c</i> / Å	25,1590(2)	15,3091(6)
α / °	90,7860(10)	74,669(4)
β / °	93,9950(10)	84,869(4)
γ / °	92,5690(10)	80,547(4)
<i>V</i> / Å ³	4056,39(7)	1372,47(11)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{račun.} / g cm ⁻³	2,178	1,924
λ (MoK α) / Å	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	170(2)	295(2)
Dimenzije kristala / mm ³	0,35 x 0,20 x 0,15	0,48 x 0,29 x 0,19
μ / mm ⁻¹	29,145	3,157
<i>F</i> (000)	2488	764
Br, izmjerenih refleksa/br, neovisnih refleksa	75497/ 17384	25471/ 9243
Broj utočnjanih parametara	965	325
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å ⁻³	3,546; – 5,517	3,045; – 2,188
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 4 σ (<i>F</i> ²)]	0,0869	0,0763
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,2371	0,2064
Goodness-of-fit, <i>S</i>	1,040	0,968



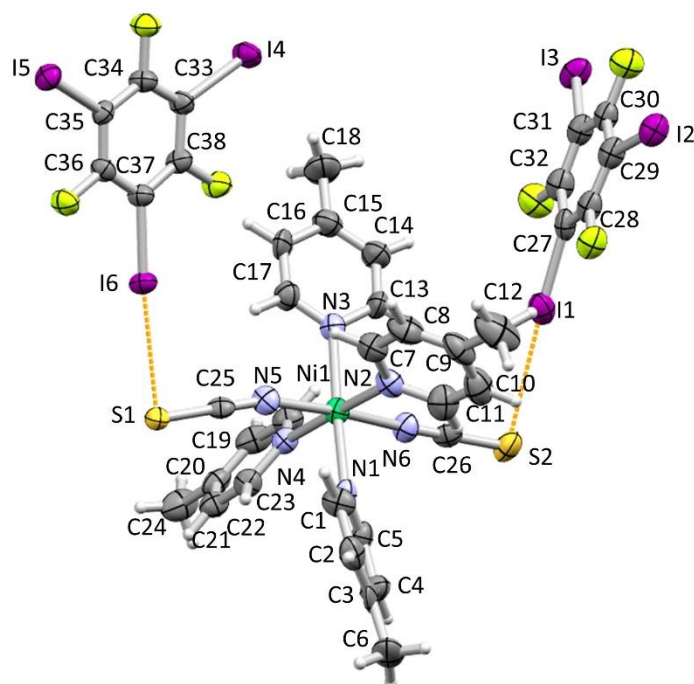
Slika D1. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (1)(12tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



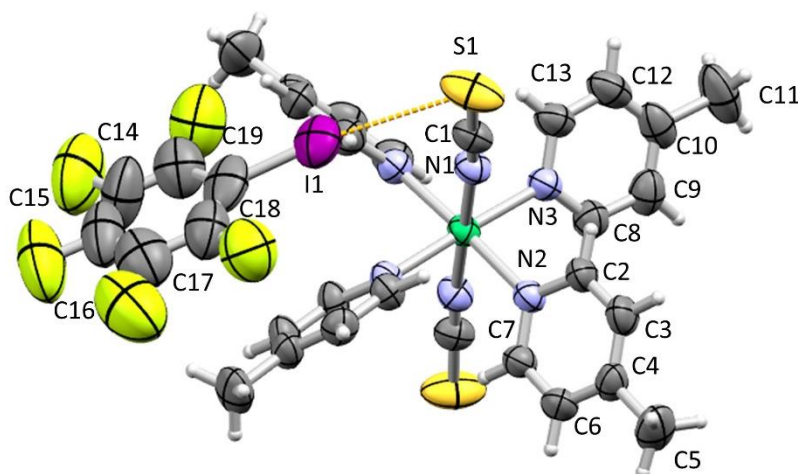
Slika D2. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (1)(13tfib)₂ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



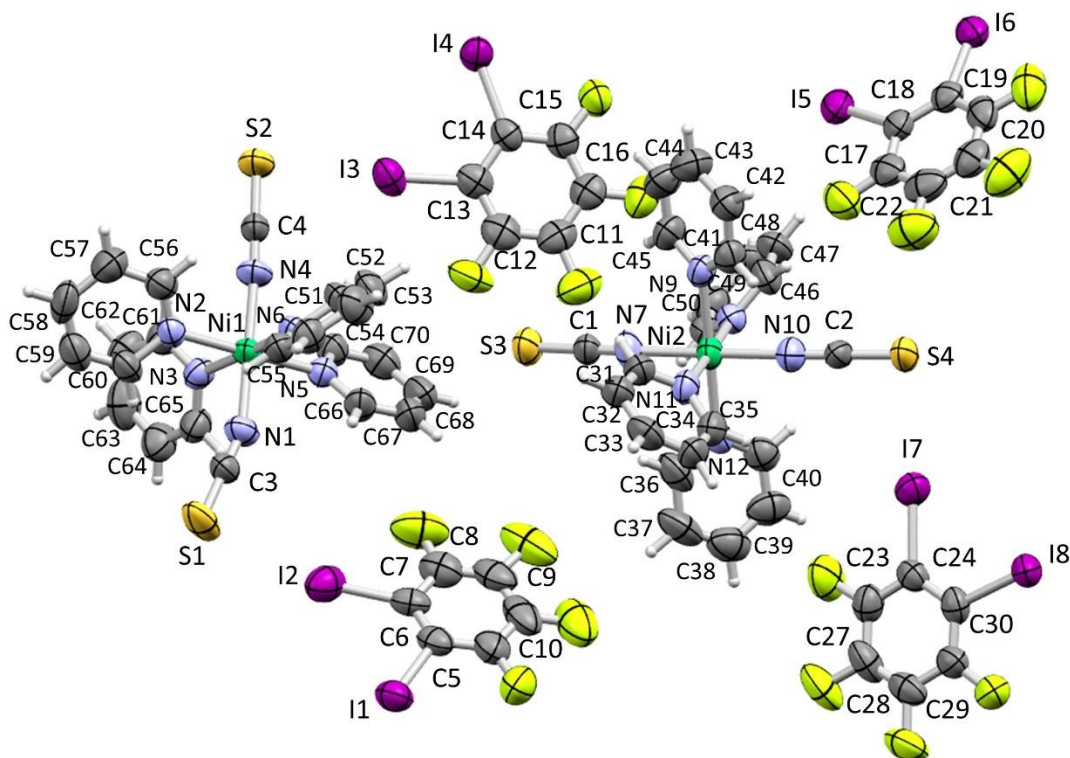
Slika D3. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)(14tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



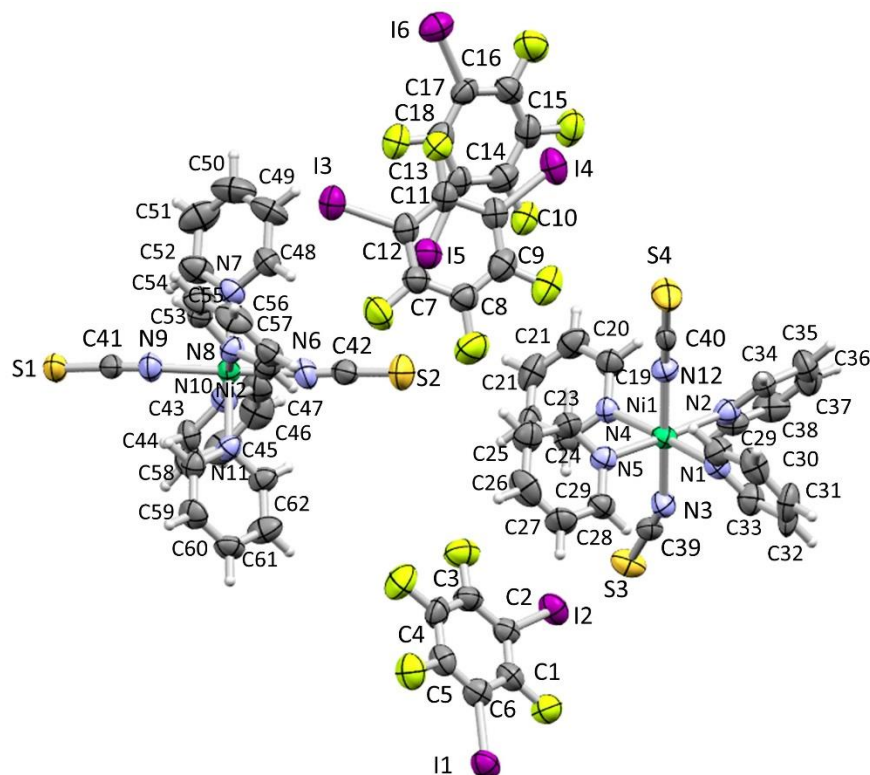
Slika D4. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)(135tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



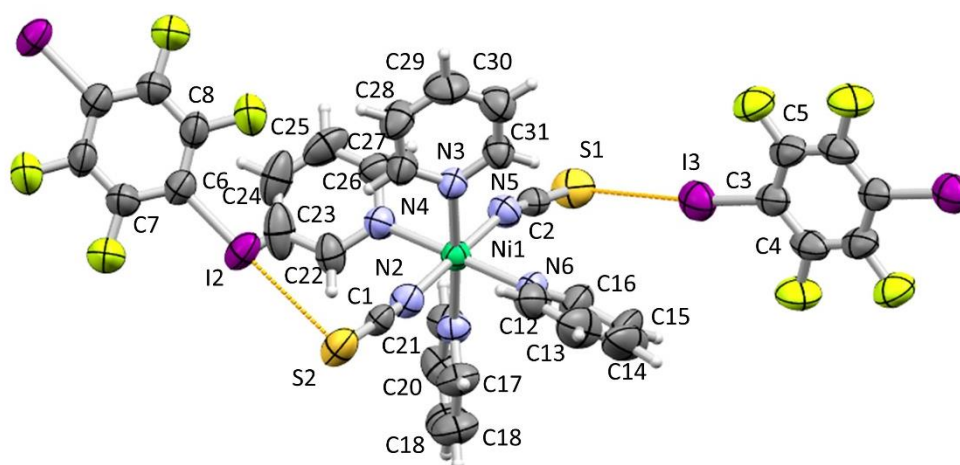
Slika D5. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(ipfb)₂** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



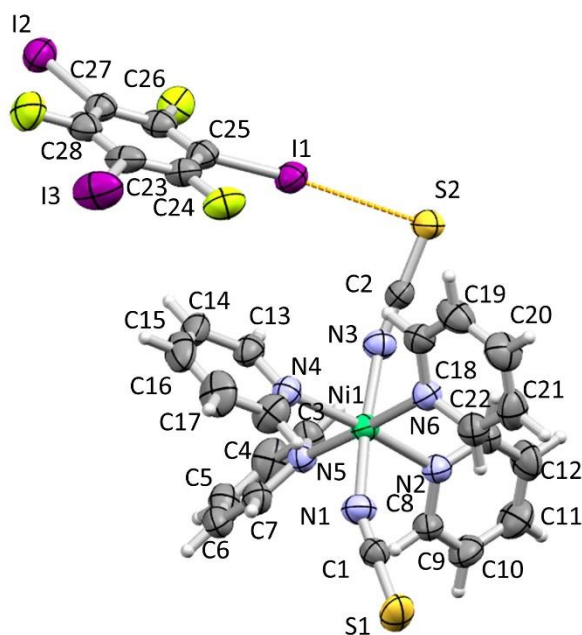
Slika D6. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(2)(12tfib)₂** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



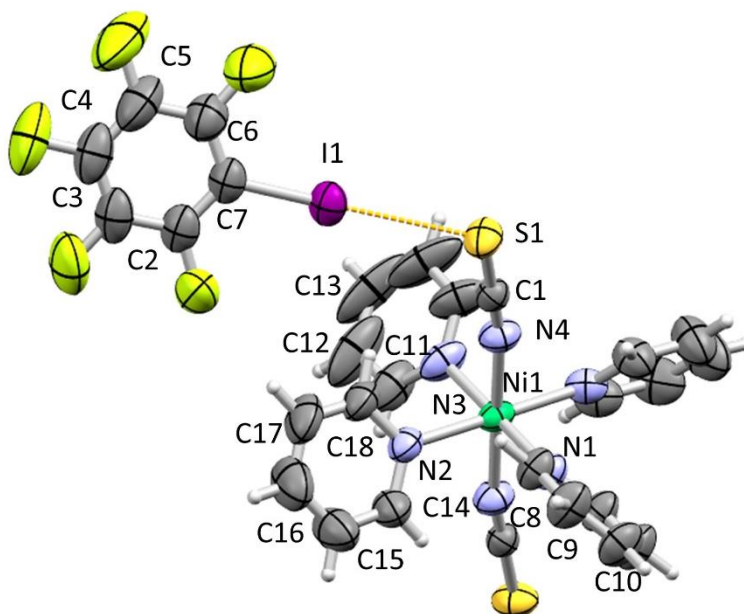
Slika D7. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)_2(13fib)_3$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



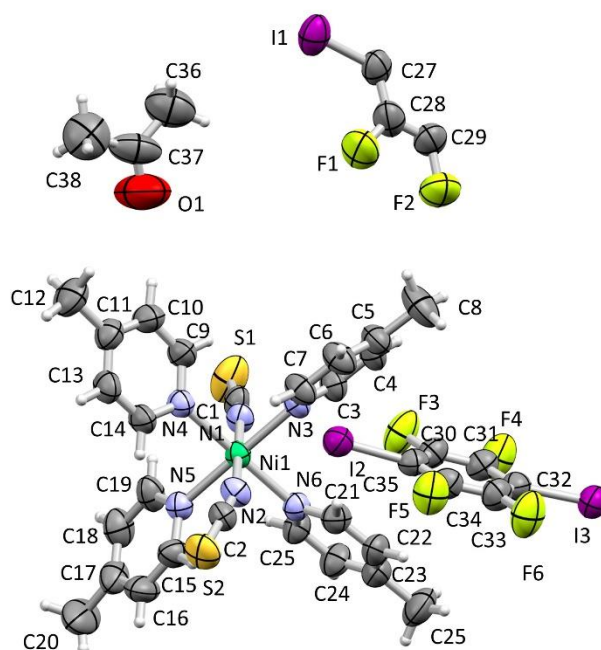
Slika D8. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)_2(14fib)_3$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



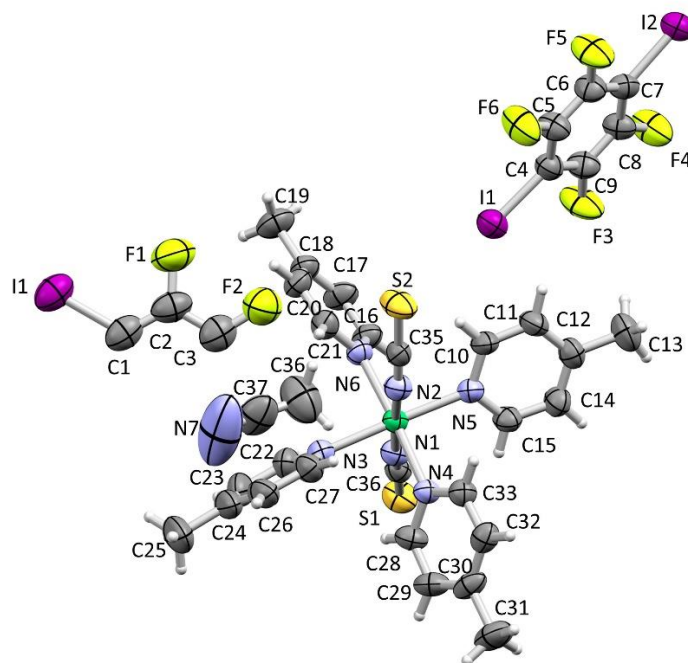
Slika D9. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (2)(135tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



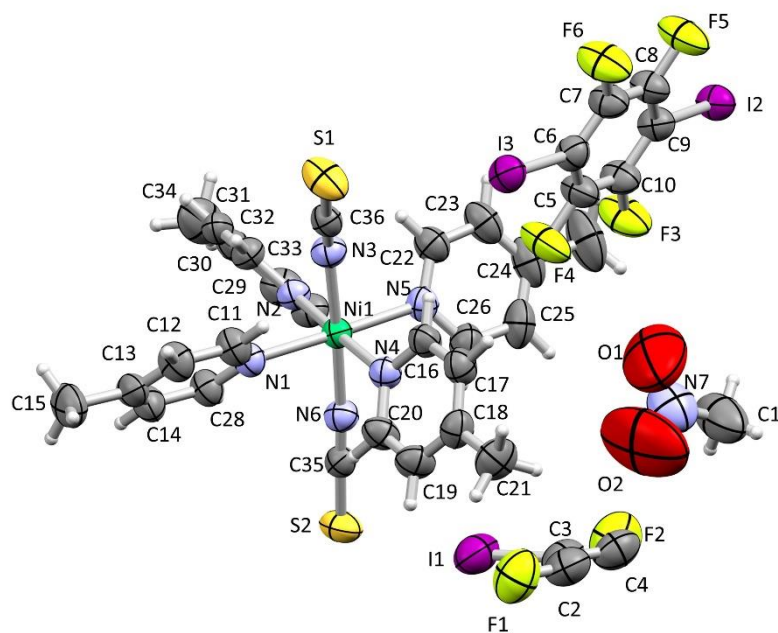
Slika D10. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (2)(ipfb)₂ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



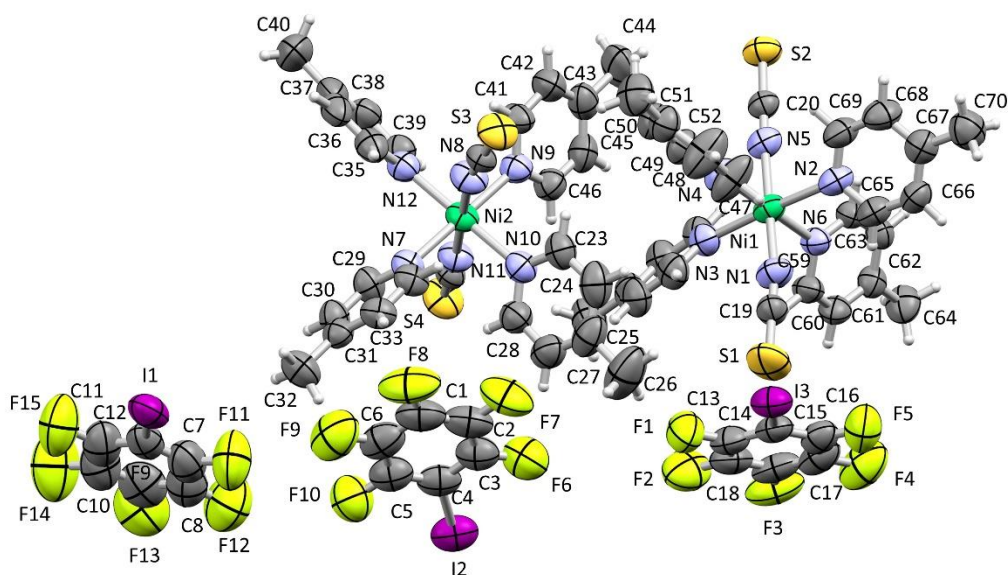
Slika D11. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)_2(14tfib)_3(ACT)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



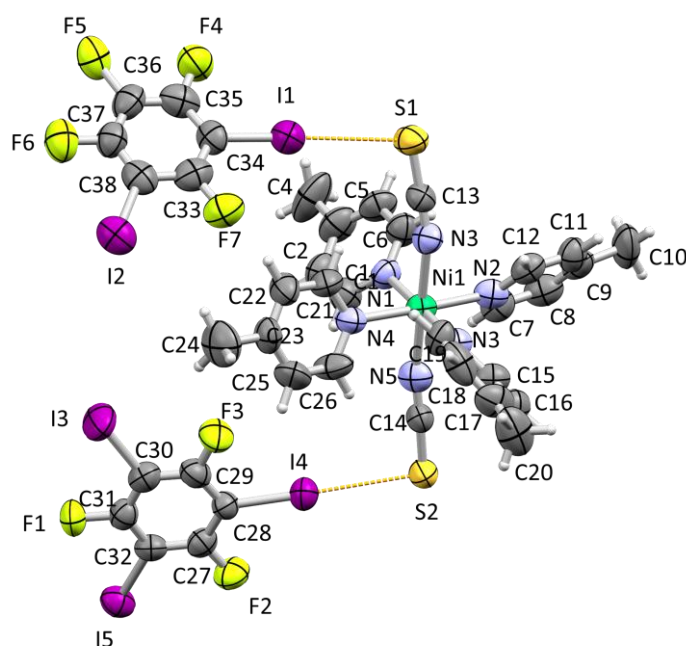
Slika D12. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)_2(14tfib)_3(ACN)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



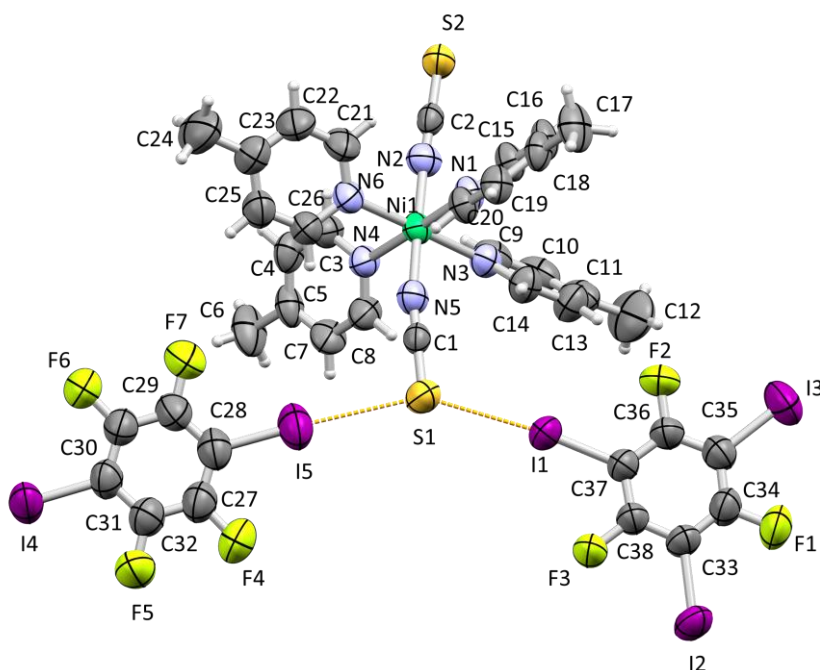
Slika D13. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)_2(14tfib)_3(NMT)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



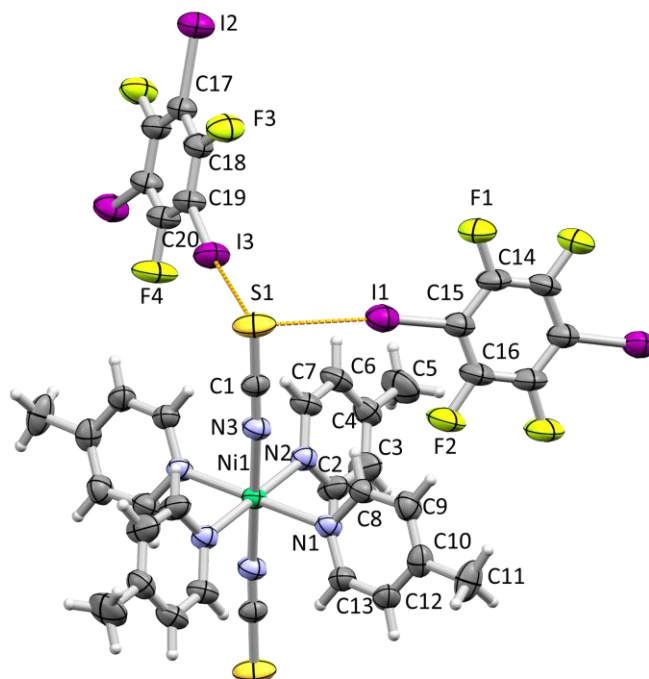
Slika D14. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(1)_2(ipfb)_3$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



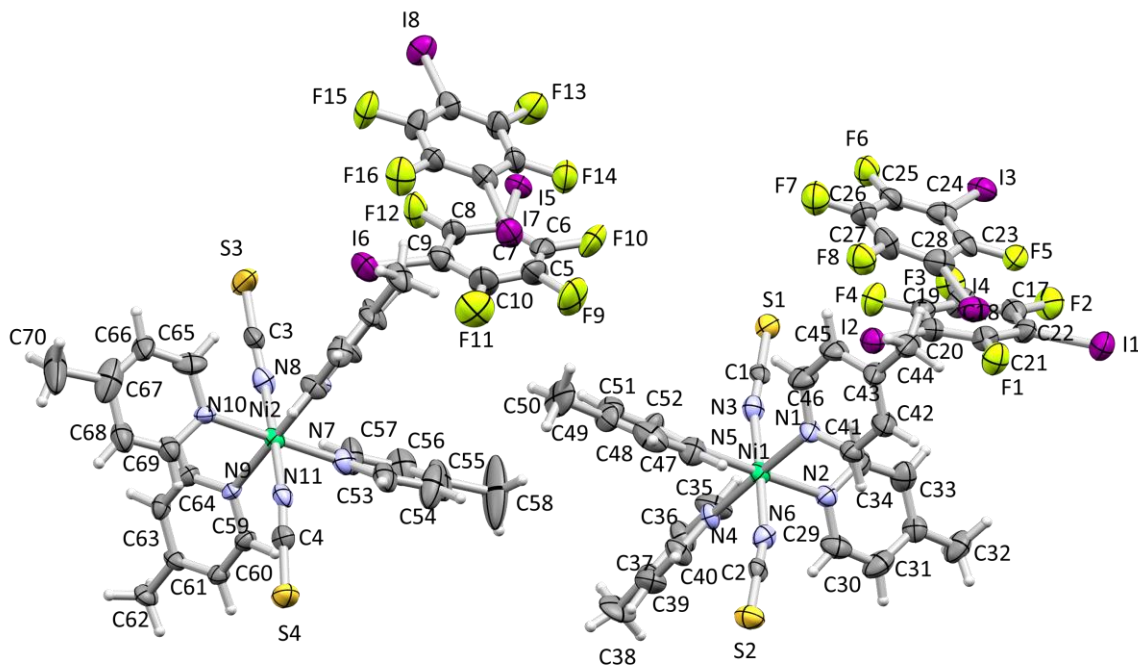
Slika D15. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(135tfib)(13tfib)** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



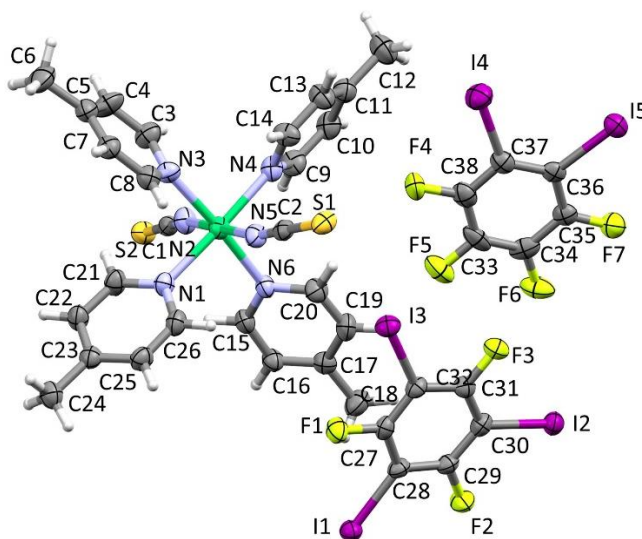
Slika D16. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(14tfib)(135tfib)** forma ***P*₂₁/*c*** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



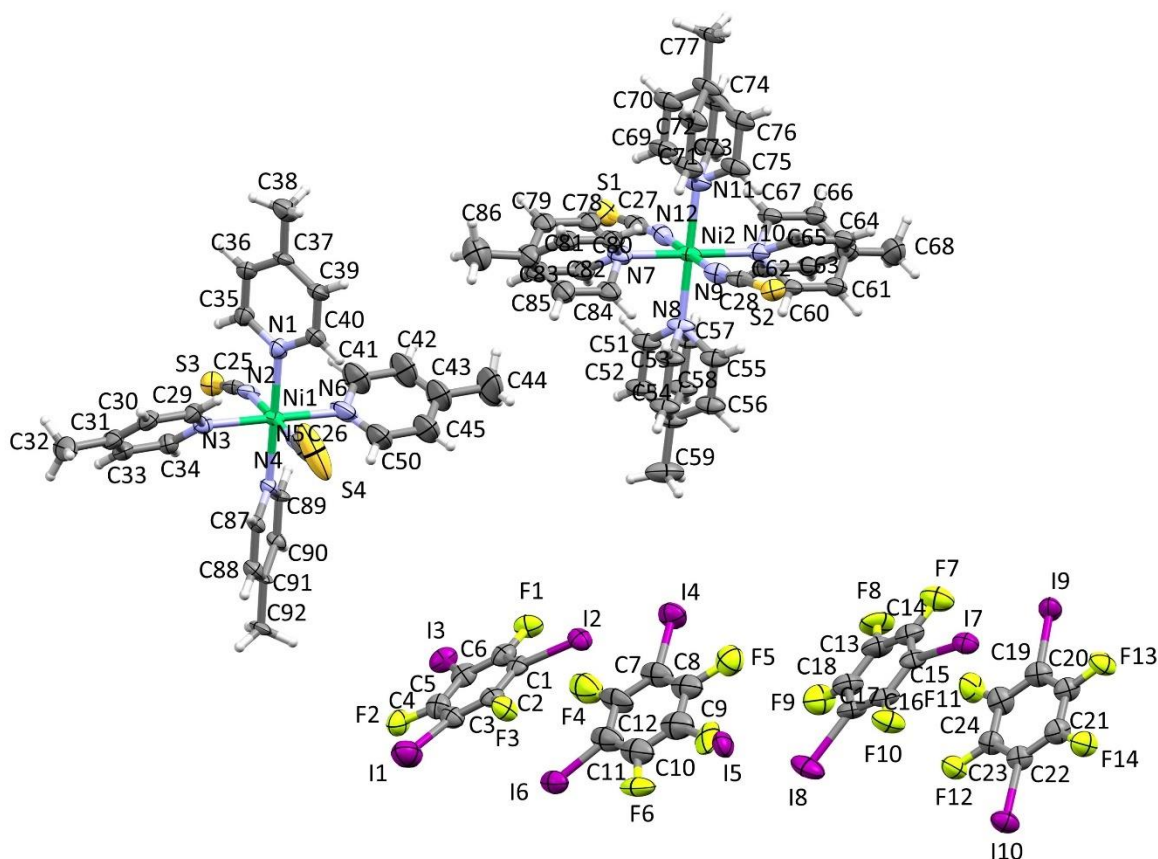
Slika D17. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(14tfib)(135tfib)** forma **C2/c** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



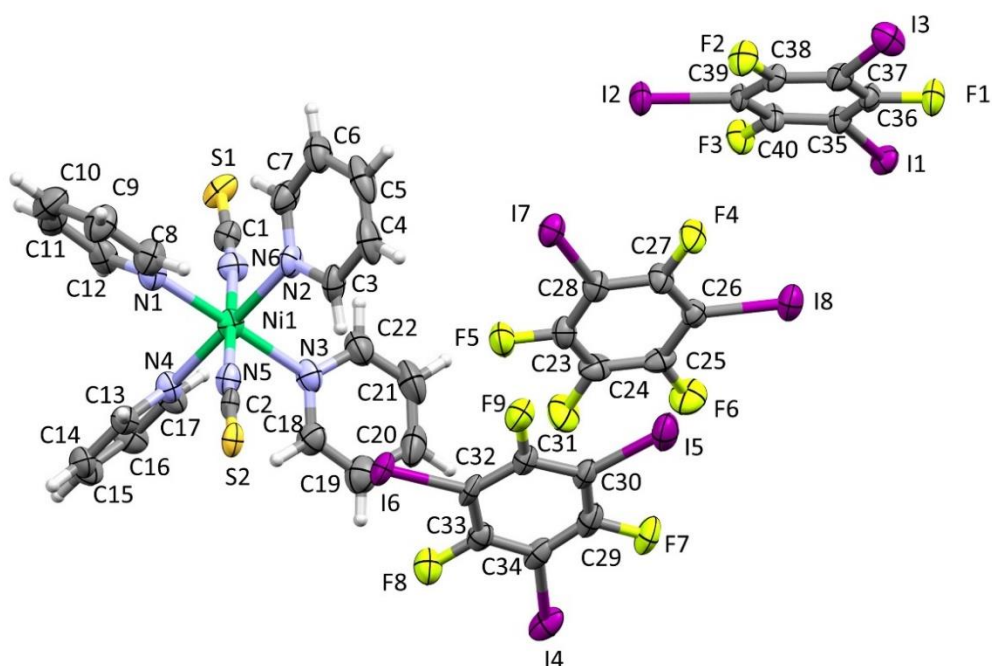
Slika D18. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



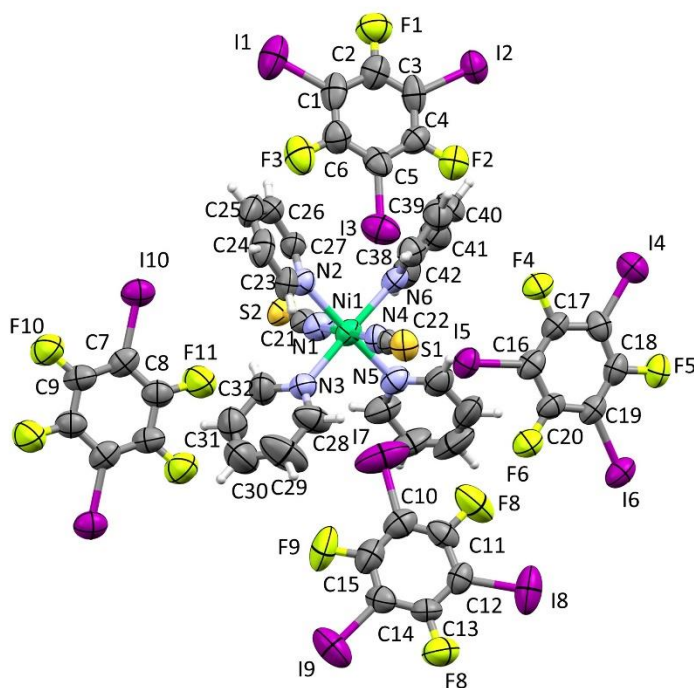
Slika D19. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(135tfib)(12tfib)** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



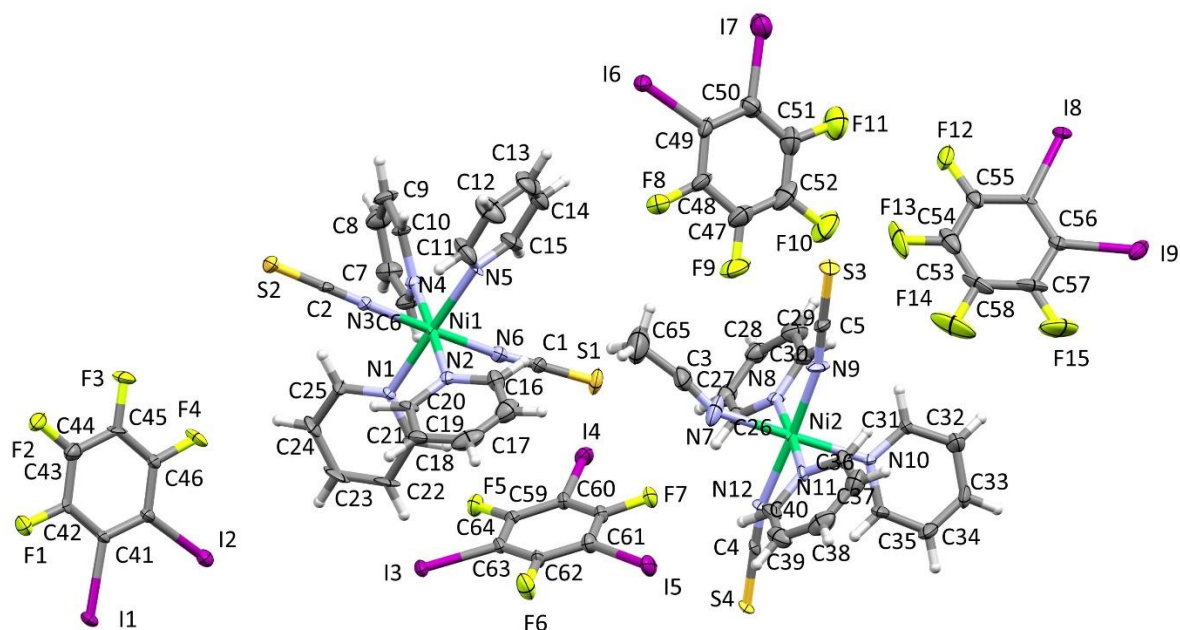
Slika D20. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(1)(14tfib)(13tfib)_{1,6}(135tfib)_{1,4}** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



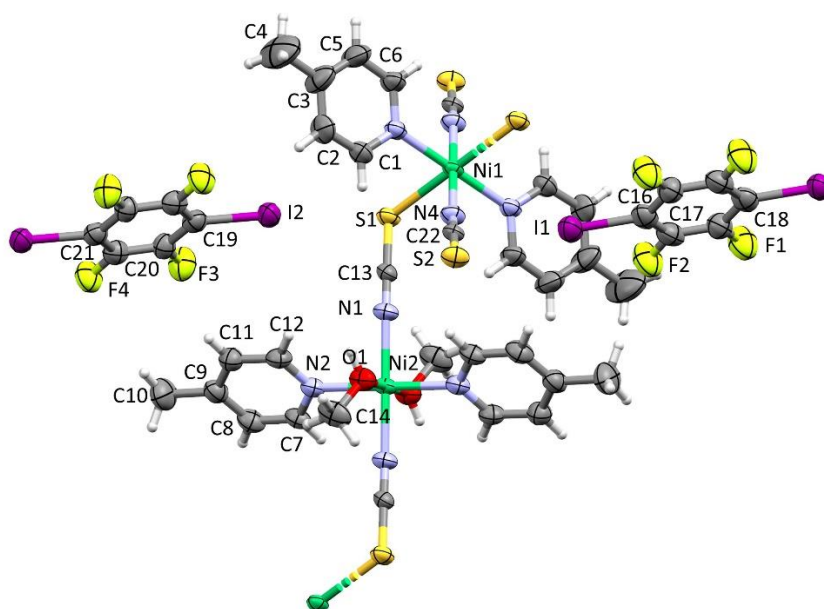
Slika D21. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(135\text{tfib})_2(13\text{tfib})$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



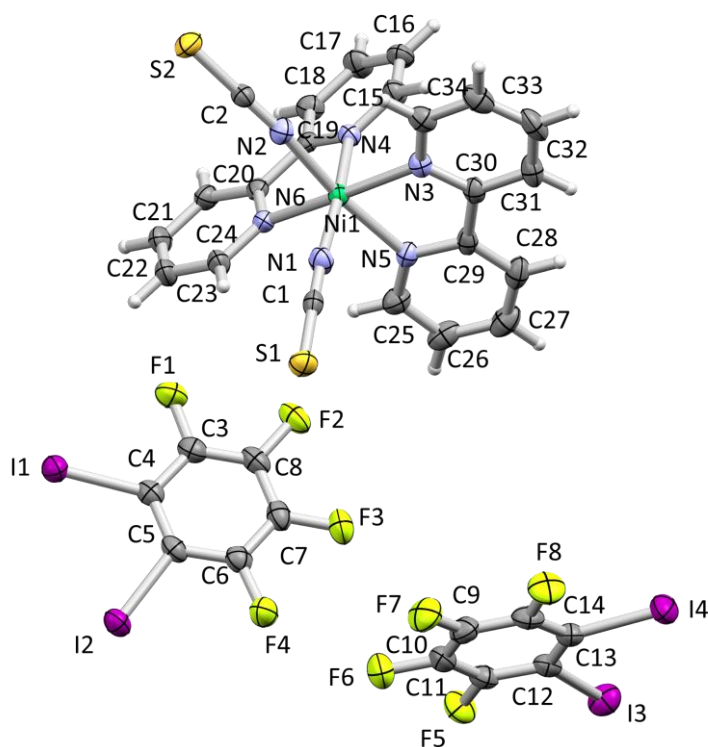
Slika D22. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(14\text{tfib})_{0.5}(135\text{tfib})_3$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



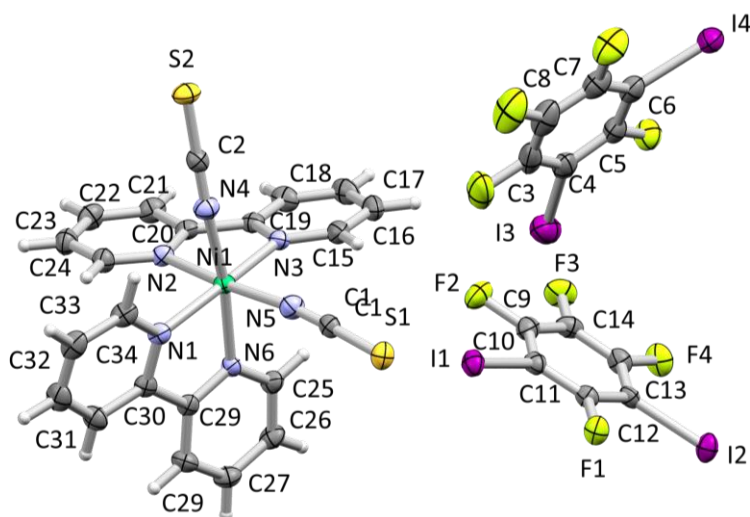
Slika D23. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(2)(2')(12tfib)_3(135tfib)$ sa prikazanim oznakama atoma, gdje se $2'$ odnosi na spoj $Ni(py)_3(ACN)(NCS)_2$ koji je nastao raspadom spoja **2**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



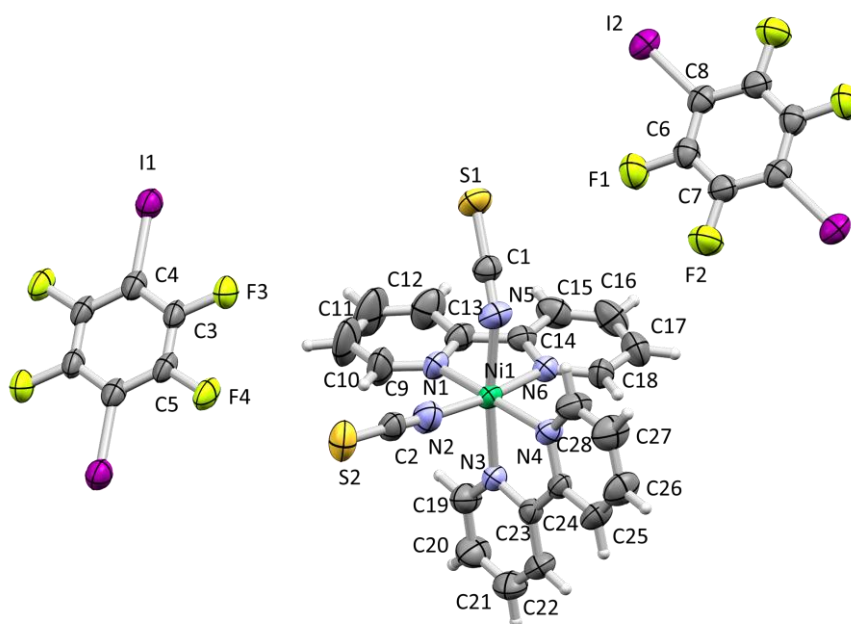
Slika D24. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $[Ni_2(py)_4(MeOH)_2(NCS)_4]_n(14tfib)_{2n}$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



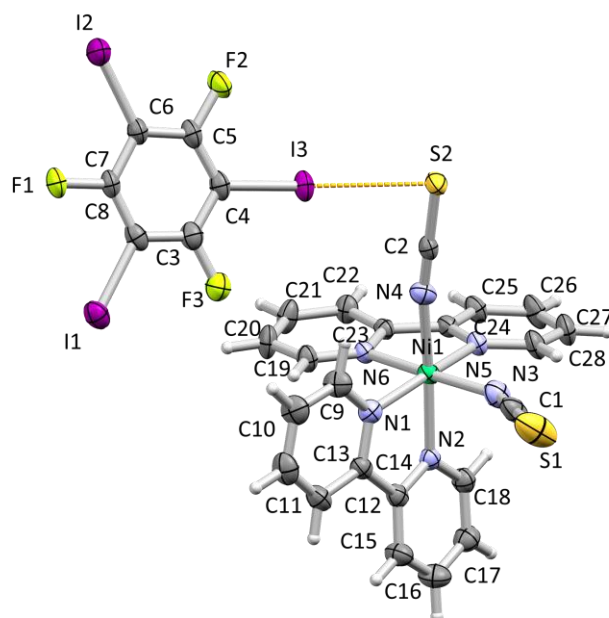
Slika D25. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(3)(12tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



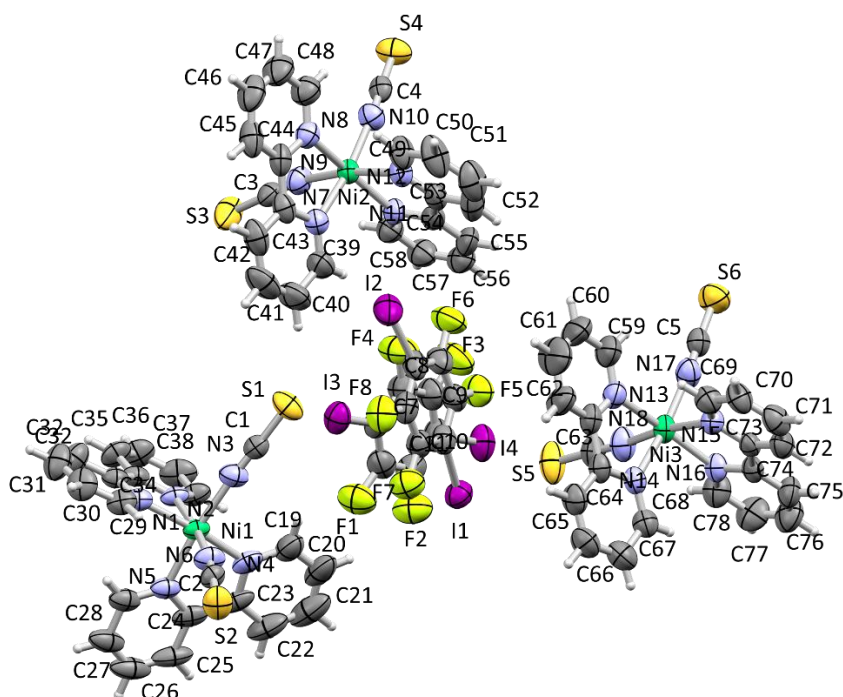
Slika D26. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(3)(13tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera..



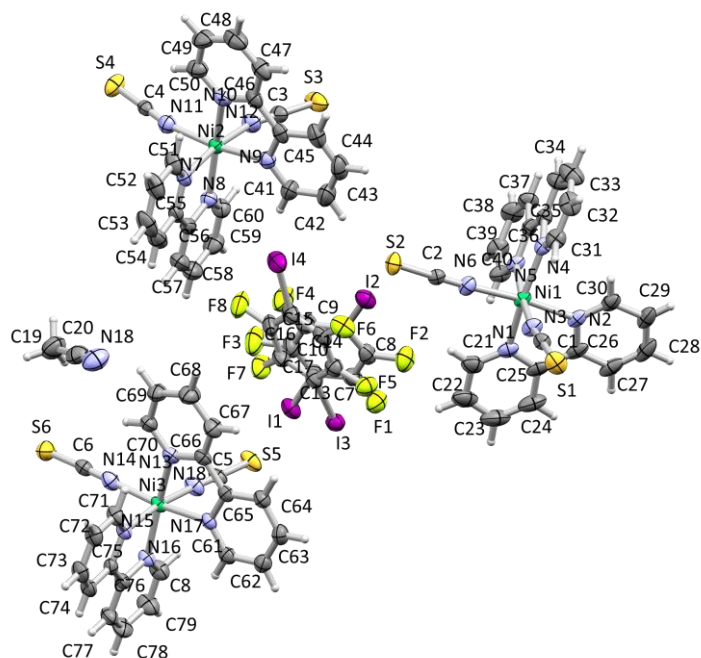
Slika D27. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (3)(14tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



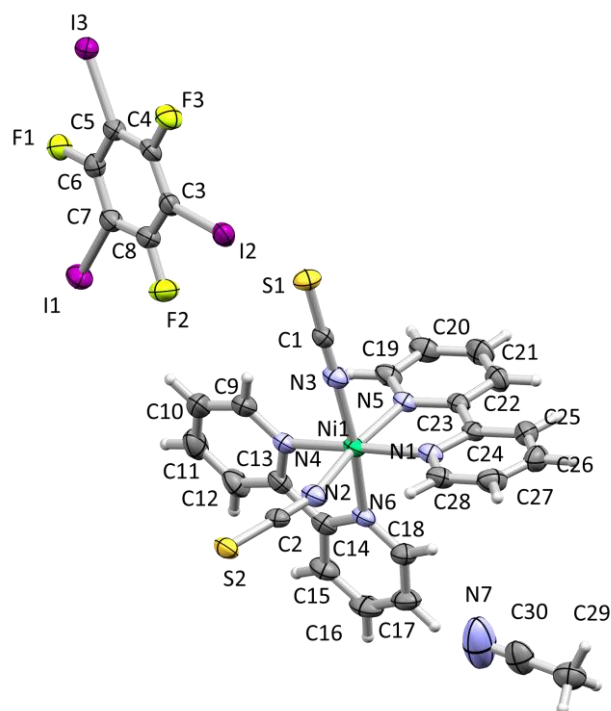
Slika D28. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (3)(135tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



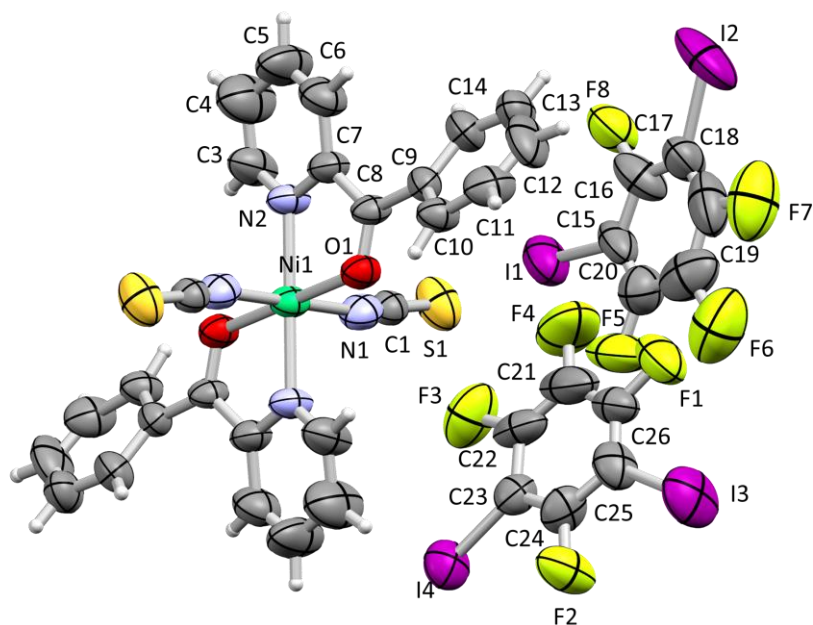
Slika D29. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(3)_3(14tfib)_2$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



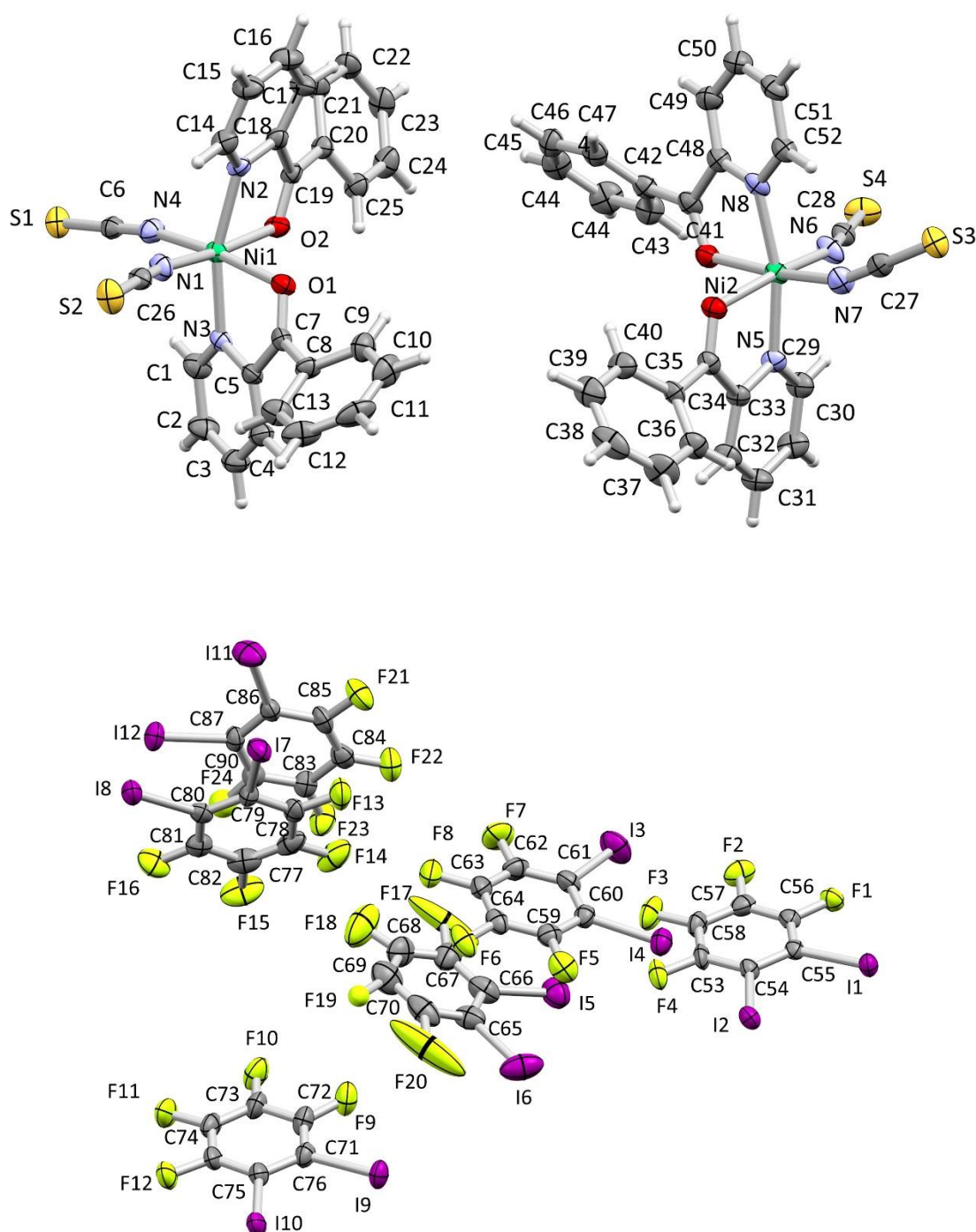
Slika D30. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(3)_3(14tfib)_2(ACN)$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



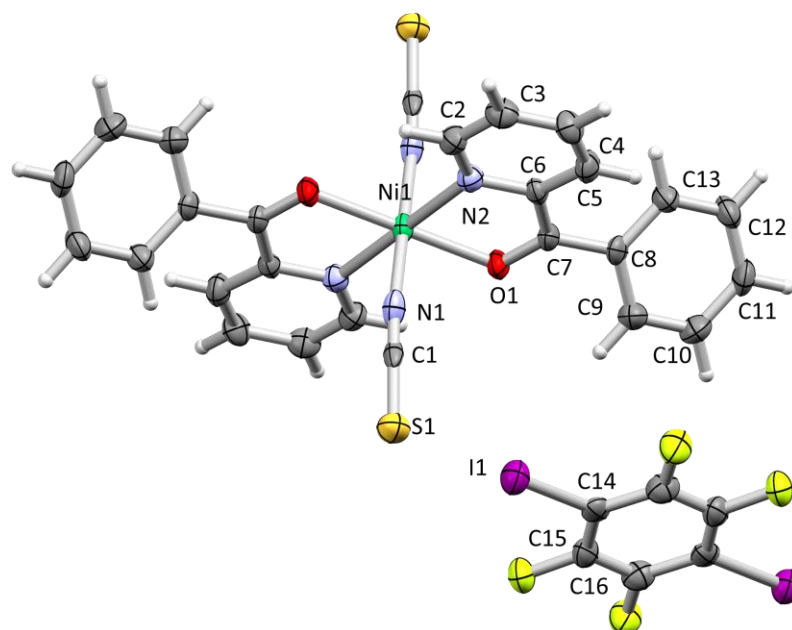
Slika D31. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(3)(135tfib)(ACN)** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



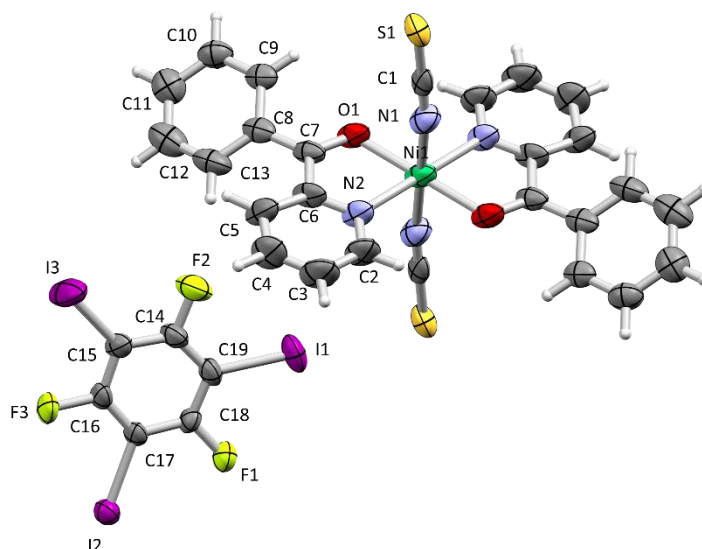
Slika D32. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(trans-4)(13tfib)₂** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



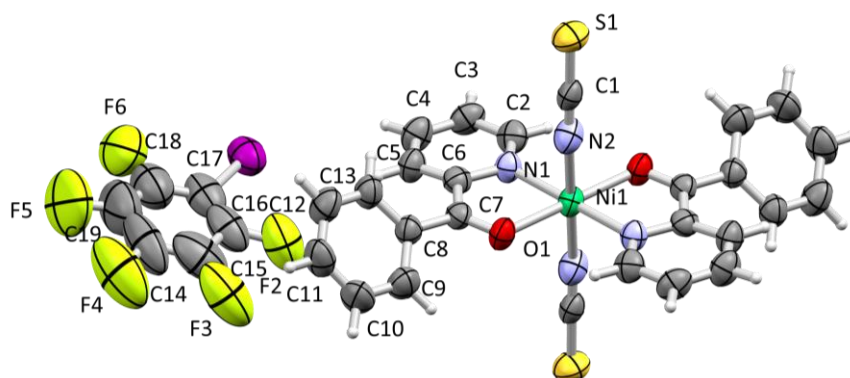
Slika D33. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(4)(12tfib)₃** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer (zbog jasnoće prikaza molekule donora i akceptora su prikazane odvojeno).



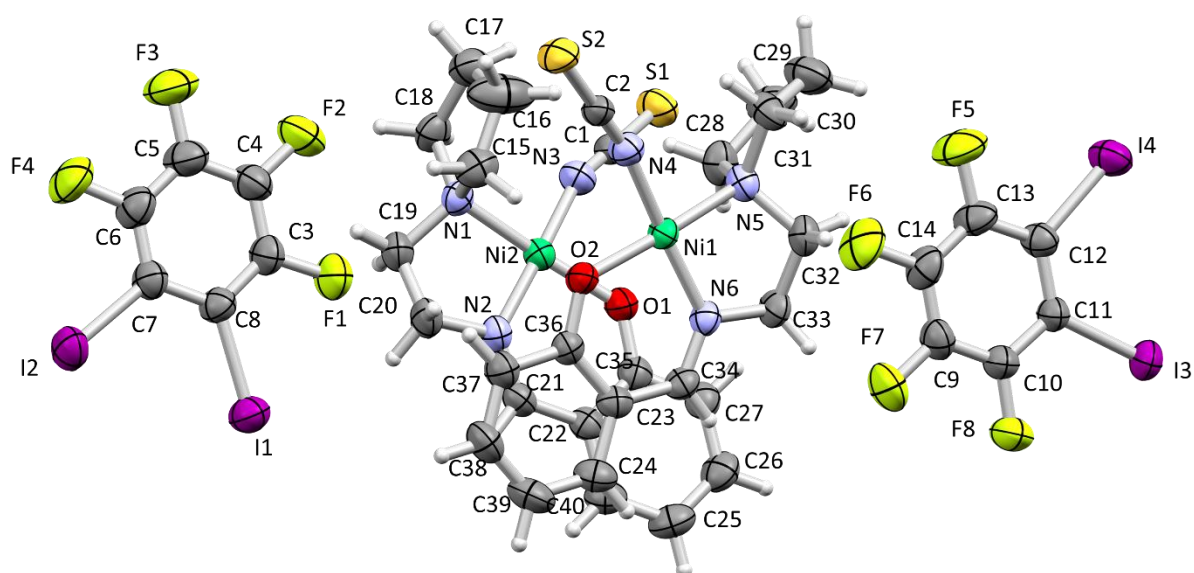
Slika D34. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans-4*)(14tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



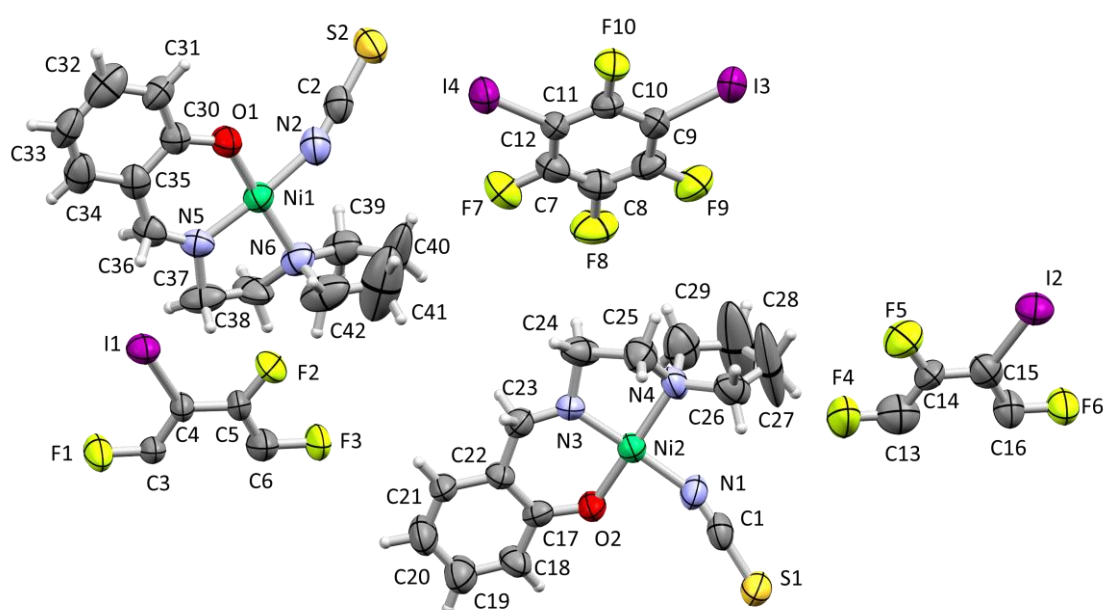
Slika D35. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (*trans-4*)(135tfib)₂ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



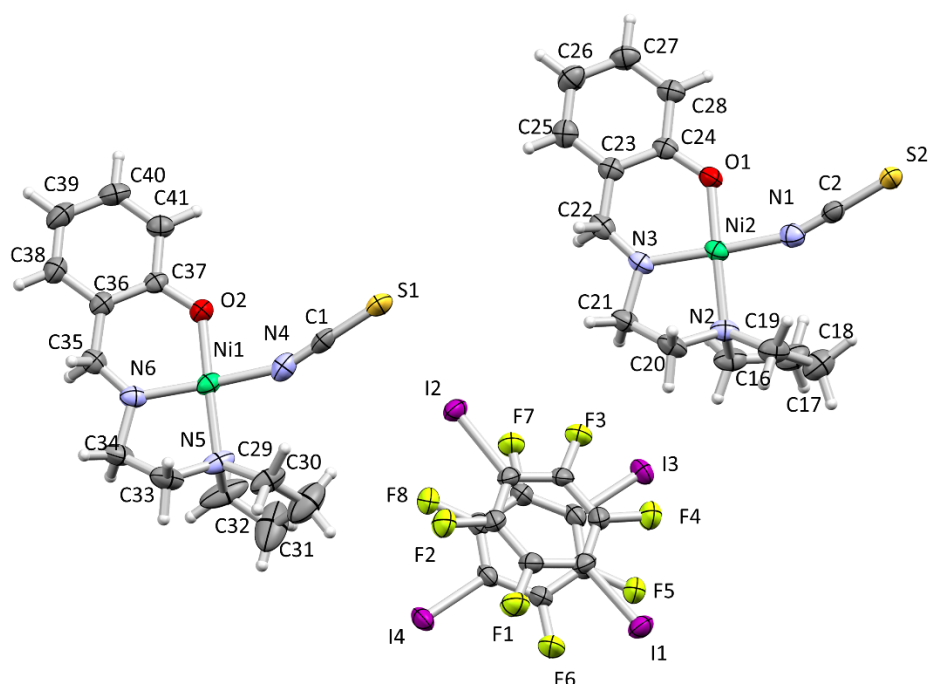
Slika D36. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja *(trans-4)(ipfb)*₂ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



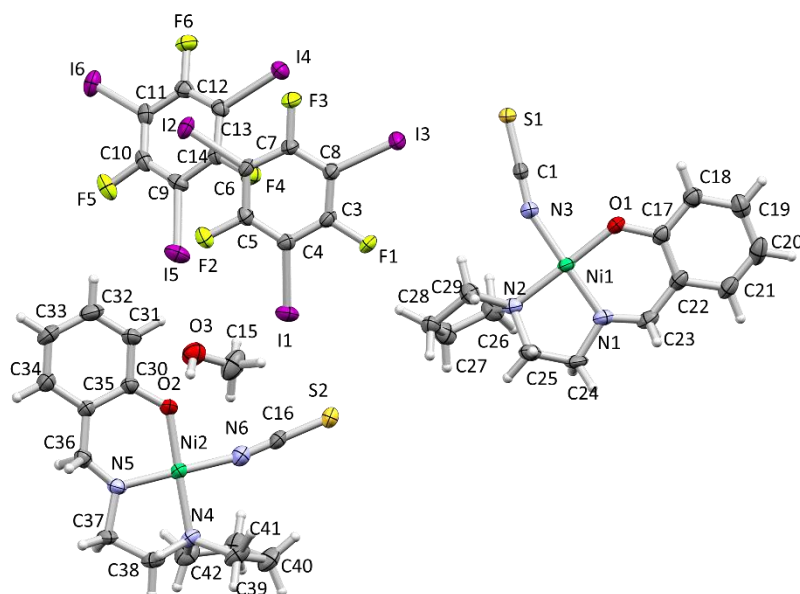
Slika D37. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja *(5)(12tfib)* sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



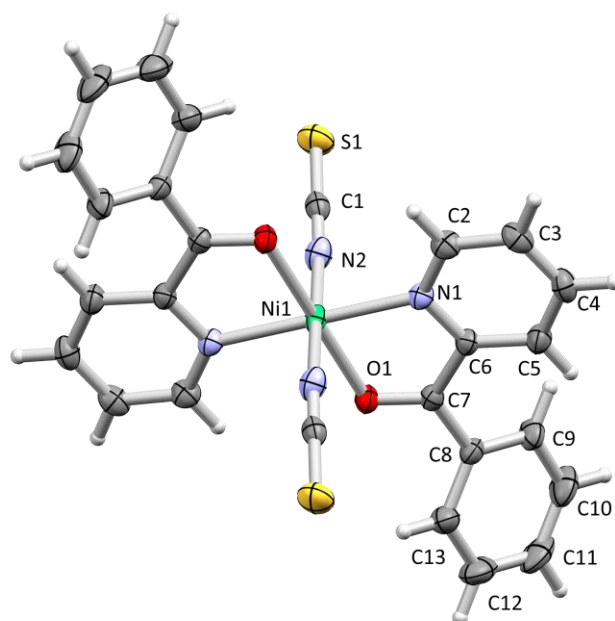
Slika D38. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (5)(13tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



Slika D39. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (5)(14tfib) sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



Slika D40. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja $(5)_2(135tfib)_2(MeOH)$ sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.



Slika D41. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja *trans-4* sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjer.

Tablica D16. Kutovi rotacije ($\angle$) piridinskih prstenova prisutnih u pripremljenim kokristalima spoja **1**: A) kutovi rotacije ravnina paralelnih s piridinskim prstenovima (py) i ravnina koja sadrži atom nikla i četiri atoma dušika (od piridinskih liganda), B) kutovi rotacije dva suprotna piridinska prstena

Kokristal	ravnina(Ni)-py(N)	A		B	
		$\angle$ ravnina(Ni)- py(N) / °	py(N)/py(N)	$\angle$ py(N)/py(N) / °	
(1)(12tfib)	ravnina(Ni)- py(N2)	54,17	py(N2)/py(N5)	76,21	
	ravnina(Ni)- py(N3)	51,30	py(N3)/ py(N6)	76,53	
	ravnina (Ni)- py(N5)	49,62			
	ravnina(Ni)- py(N6)	52,21			
(1)(13tfib)₂	ravnina(Ni)- py(N2)	51,16	py(N2)/ py(N3)	78,76	
	ravnina(Ni)- py(N3)	51,32	py(N2)/ py(N3)	78,76	
(1)(14tfib)₂	ravnina(Ni)- py(N2)	49,88	py(N3)/ py(N3)	0	
	ravnina(Ni)- py(N3)	77,33	py(N2)/ py(N2)	0	
(1)₂(14tfib)₃(ACT)₂	ravnina(Ni)- py(N3)	58,33	py(N3)/ py(N5)	56,58	
	ravnina(Ni)- py(N4)	50,88	py(N4)/ py(N6)	82,91	
	ravnina(Ni)- py(N5)	66,29			
	ravnina(Ni)- py(N6)	46,53			
(1)₂(14tfib)₃(NMT)₂	ravnina(Ni)- py(N1)	48,96	py(N1)/ py(N5)	71,13	
	ravnina(Ni)- py(N2)	53,60	py(N2)/ py(N4)	68,94	
	ravnina(Ni)- py(N4)	57,76			
	ravnina(Ni)- py(N5)	60,63			
(1)₂(14tfib)₃(ACN)₂	ravnina(Ni)- py(N3)	60,82	py(N3)/ py(N5)	72,06	
	ravnina(Ni)- py(N4)	52,49	py(N4)/ py(N6)	70,12	
	ravnina(Ni)- py(N5)	47,93			
	ravnina(Ni)- py(N6)	57,76			
(1)(135tfib)₂	ravnina(Ni)- py(N1)	49,77	py(N1)/ py(N3)	56,74	
	ravnina(Ni)- py(N2)	62,81	py(N2)/ py(N4)	81,43	
	ravnina(Ni)- py(N3)	73,74			
	ravnina(Ni)- py(N4)	35,83			
(1)(ipfb)₂	ravnina(Ni)- py(N2)	50,70	py(N2)/ py(N3)	79,40	
	ravnina(Ni)- py(N3)	50,96	py(N2)/ py(N3)	79,40	
(1)₂(ipfb)₃	ravnina(Ni1)- py(N2)	51,58	py(N2)/ py(N3)	74,99	
	ravnina(Ni1)- py(N3)	53,87	py(N4)/ py(N6)	84,77	
	ravnina(Ni1)- py(N4)	47,71			
	ravnina(Ni1)- py(N6)	47,52			
	ravnina(Ni2)- py(N7)	54,29	py(N7)/ py(N9)	72,57	
	ravnina(Ni2)- py(N9)	53,14	py(N10)/ py(N12)	76,18	
	ravnina(Ni2)- py(N10)	49,69			
	ravnina(Ni2)- py(N12)	54,17			
1	ravnina(Ni)- py(N1)	47,76	py(N1)/ py(N3)	73,73	
	ravnina(Ni)- py(N3)	56,58	py(N1)/ py(N3)	73,73	

Tablica D17. Kutovi rotacije ($\angle$) piridinskih prstenova prisutnih u pripremljenim kokristalima spoja 2: A) kutovi rotacije ravnina paralelnih s piridinskim prstenovima (py) i ravnina koja sadrži atom nikla i četiri atoma dušika (od piridinskih liganda), B) kutovi rotacije dva suprotna piridinska prstena

Kokristal	ravnina(Ni)-py(N)	A		B	
		$\angle$ ravnina(Ni)-py(N) / °	py(N)/py(N)	$\angle$ py(N)/py(N) / °	
(2)(12tfib) ₂	ravnina(Ni1)-N2(py)	50,36	py(N2)/ py(N5)	80,46	
	ravnina(Ni1)-N3(py)	60,87	py(N3)/ py(N6)	73,83	
	ravnina(Ni1)-N5(py)	50,20			
	ravnina(Ni1)-N6(py)	45,79			
	ravnina(Ni2)-N8(py)	48,89	py(N8)/ py(N11)	81,50	
	ravnina(Ni2)-N9(py)	56,47	py(N9)/ py(N12)	73,34	
	ravnina(Ni2)-N11(py)	73,83			
	ravnina(Ni2)-N12(py)	50,47			
(2) ₂ (13tfib) ₃	ravnina(Ni)-N1(py)	57,28	py(N1)/ py(N4)	75,85	
	ravnina(Ni)-N2(py)	51,14	py(N2)/ py(N5)	76,01	
	ravnina(Ni)-N4(py)	47,03			
	ravnina(Ni)-N5(py)	52,87			
	ravnina(Ni07)-N7(py)	50,86	py(N7)/ py(N11)	73,66	
	ravnina(Ni07)-N8(py)	53,07	py(N8)/ py(N10)	77,43	
	ravnina(Ni07)-N10(py)	50,54			
	ravnina(Ni07)-N11(py)	55,84			
(2) ₂ (14tfib) ₃	ravnina(Ni)-N1(py)	55,81	py(N1)/ py(N4)	66,23	
	ravnina(Ni)-N3(py)	44,82	py(N3)/ py(N6)	86,91	
	ravnina(Ni)-N4(py)	57,97			
	ravnina(Ni)-N6(py)	48,63			
(2)(135tfib) ₂	ravnina(Ni)-N2(py)	51,32	py(N2)/ py(N4)	71,84	
	ravnina(Ni)-N4(py)	60,02	py(N5)/ py(N6)	77,29	
	ravnina(Ni)-N5(py)	59,77			
	ravnina(Ni)-N6(py)	42,94			
(2)(ipfb) ₂	ravnina(Ni)-N1(py)	44,83	py(N1)/ py(N3)	87,12	
	ravnina(Ni)-N2(py)	54,76	py(N2)/ py(N2)	70,74	
	ravnina(Ni)-N3(py)	48,05			
2	ravnina(Ni)-N1(py)	57,14	py(N1)/ py(N1E)	0	
	ravnina(Ni)-N2(py)	65,04	py(N2)/ py(N2E)	0	
	ravnina(Ni)-N1E(py)	57,14			
	ravnina(Ni)-N2E(py)	65,04			

Tablica D18. Kutovi rotacije ($\angle$) izotiocijantane skupine (Ni-NCS) prisutne u kristalima spoja **1**.

Kokristal	Ni-N-C	$\angle$ (Ni-N-C)/°
(1)(12tfib)	Ni1-N1-C1	165,13
	Ni1-N4-C2	159,19
(1)(13tfib) ₂	Ni1-N1-C1	137,60
(1)(14tfib) ₂	Ni1-N1-C1	164,51
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACT) ₂	Ni1-N1-C1	172,16
	Ni1-N2-C2	162,75
(1) ₂ (14tfib) ₃ (NMT) ₂	Ni1-N3-C36	155,66
	Ni1-N6-C35	176,24
(1) ₂ (14tfib) ₃ (ACN) ₂	Ni1-N1-C34	176,97
	Ni1-N1-C35	155,21
(1)(135tfib) ₂	Ni1-N1-C1	173,60
(1)(ipfb) ₂	Ni1-N1-C1	172,59
(1) ₂ (ipfb) ₃	Ni1-N1-C19	172,59
	Ni1-N1-C20	177,07
	Ni2-N8-C22	168,33
	Ni2-N11-C21	172,31
1	Ni-N-C	155,13

Tablica D19. Kutovi rotacije ($\angle$) izotiocijantane skupine (Ni-NCS) prisutne u kristalima spoja **2**.

Kokristal	Ni-N-C	$\angle$ (Ni-N-C)/°
(2)(12tfib) ₂	Ni1-N1-C3	160,15
	Ni1-N4-C4	174,04
	Ni2-N7-C1	170,87
	Ni2-N10-C2	170,70
(2)(13tfib) ₂	Ni1-N3-C39	150,86
	Ni1-N07-C40	164,29
	Ni07-N6-C42	155,44
	Ni07-N9-C41	155,37
(2) ₂ (14tfib) ₃	Ni1-N1-C1	173,89
(2)(135tfib) ₂	Ni1-N1-C1	159,16
	Ni1-N3-C2	152,36
(2)(ipfb) ₂	Ni1-N4-C1	168,56
	Ni1-N4-C1	168,56
2	Ni-N-C	156,90

Tablica D20. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala spoja 1

Polazni materijal	Otapalo
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	4,0 mL aceton
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	4,0 mL acetonitril
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	2,0 mL etanol
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	2,0 mL 2-propanol
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	2,0 mL kloroform
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	2,0 mL acetonitril + 2,0 mL dietil-eter
10,0 mg 1 + 7,30 mg 14tfib	4,0 mL nitrometan
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	4,0 mL aceton
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	4,0 mL etanol
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	2,0 mL metanol
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	2,0 mL kloroform + 3,0 mL metanol
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	2,0 mL acetonitril
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	4,0 mL diklometan + 400 µL voda
12, 6 mg 1 + 10 mg 12tfib	2,0 mL tetrahidrofuran
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	4,0 mL aceton
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	4,0 mL etanol
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	2,0 mL metanol
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	2,0 mL 2-propanol
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	2,0 mL kloroform
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	2,0 mL acetonitril + 2,0 mL dietil-eter
10,0 mg 1 + 9,30 mg 135tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	4,0 mL aceton
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL etanol
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL metanol
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL kloroform + 600 µL voda
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL acetonitril
10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	6,0 mL diklormetan

10,0 mg 1 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL acetonitrile + 3,0 mL dietil-eter
13,1 mg 1 + 4,0 µL ipfb	4,0 mL metanol
13,1 mg 1 + 4,0 µL ipfb	4,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
13,1 mg 1 + 4,0 µL ipfb	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
13,1 mg 1 + 4,0 µL ipfb	4,0 mL metanol + 2,0 mL petroleter
13,1 mg 1 + 4,0 µL ipfb	2,0 kloroform + 3,0 mL metanol
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	4,0 mL metanol
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL petroleter
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	4,0 mL aceton + 2,0 mL metanol
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,6 mg 1 + 4,2 mg 14tfib + 1,6 µL 13tfib	2 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	4,0 mL metanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	2,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL petroleter
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 2,0 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL kloroform
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	4,0 mL metanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	3,0 mL metanol + 1,0 mL aceton
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL acetnitril
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL petroleter
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL kloroform
11,0 mg 1 + 4,0 mg 14tfib + 5,0 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter

Tablica D21. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala spoja 2

Polazni materijal	Otapalo
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	4,0 mL aceton + 600 µL voda
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	2,0 mL nitrometan
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	2,0 mL kloroform
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	2,0 mL acetonitril + 2,0 mL dietil-eter
10,0 mg 2 + 8,20 mg 14tfib	2,0 mL acetonitril
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL diklormetan
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL acetonitril
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL kloroform + 3,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL diklormetan + 400 µL voda
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL etanol + 2,0 mL diklormetan
10,0 mg 2 + 7,30 mg 12tfib	2,0 mL acetonitrile + 2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	4,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL aceton + 600 µL voda
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL etanol + 1,0 mL voda
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 400 µL voda
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL acetonitrile + 2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 3,0 µL 13tfib	2,0 mL 1,4-dioksan
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	4,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	4,0 mL aceton
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	4,0 mL klorofom
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	3,0 mL metanol + 400 µL voda
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	2,0 mL acetonitrile + 2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	4,0 mL acetonitril
10,0 mg 2 + 10,40 mg 135tfib	3,0 mL 1,4-dioksan

12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	3,0 mL metanol
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	4,0 mL etanol
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	4,0 mL kloroform + 1,0 mL metanol
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	2,0 mL 1,4-dioksan
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	2,0 mL kloroform + 3 mL metanol
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	6 mL acetonitril
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	3,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol
12,6 mg 2 + 8,0 µL ipfb	4,0 mL aceton + 600 µL voda

Tablica D22. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala spoja 3

Polazni materijal	Otapalo
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	6,0 mL metanol
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	3,0 mL diklormetan
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	5,0 mL acetonitril
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	2,0 mL nitrometan
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	6,0 mL aceton + 400 µL voda
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	7,0 mL aceton + 400 µL voda
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	5,0 mL metanol + 3,0 mL acetonitril
12,9 mg 3 + 7,0 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 3,0 mL aceton
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	6,0 mL metanol
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	3,0 mL diklormetan
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	5,0 mL acetonitril
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	2,0 mL nitrometan
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	6,0 mL aceton + 400 µL voda
11,0 mg 3 + 9,0 mg 12tfib	6,0 mL metanol
11,0 mg 3 + 3,5 µL 13tfib	6,0 mL acetonitril
11,0 mg 3 + 3,5 µL 13tfib	3,0 mL nitrometan
11,0 mg 3 + 3,5 µL 13tfib	6,0 mL aceton + 400 µL voda
11,0 mg 3 + 3,5 µL 13tfib	6,0 mL metanol
9,8 mg 3 + 10,2 mg 135tfib	6,0 mL metanol

9,8 mg 3 + 10,2 mg 135tfib	6,0 mL acetonitril
9,8 mg 3 + 10,2 mg 135tfib	3,0 mL nitrometan
9,8 mg 3 + 10,2 mg 135tfib	6,0 mL aceton + 400 µL voda
12,5 mg 1 + 4,0 µL ipfb	4,0 mL metanol
12,5 mg 1 + 4,0 µL ipfb	6,0 mL metanol
12,5 mg 1 + 4,0 µL ipfb	6,0 mL acetonitril
12,5 mg 1 + 4,0 µL ipfb	3,0 mL nitrometan
12,5 mg 1 + 4,0 µL ipfb	6,0 mL aceton + 400 µL voda

Tablica D23. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala spoja **4**

Polazni materijal	Otapalo
8,3 mg 4 + 10,5 mg 12tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
8,3 mg 4 + 10,5 mg 12tfib	4,0 mL acetonitril
8,3 mg 4 + 10,5 mg 12tfib	4,0 mL aceton + 2,0 mL acetonitril
8,3 mg 4 + 10,5 mg 12tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL acetonitril
16,1 mg 4 + 23,9 mg 12tfib	3,0 mL kloroform + 3,0 mL etanol
16,1 mg 4 + 23,9 mg 12tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL kloroform
16,1 mg 4 + 23,9 mg 12tfib	2,0 mL kloroform + 4,0 mL metanol
16,1 mg 4 + 23,9 mg 12tfib	3,0 mL diklormetan + 3,0 mL acetonitril
16,1 mg 4 + 23,9 mg 12tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL etanol
8,0 mg 4 + 5,0 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
8,0 mg 4 + 5,0 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril
8,0 mg 4 + 5,0 µL 13tfib	4,0 mL aceton + 2,0 mL acetonitril
8,0 mg 4 + 5,0 µL 13tfib	2,0 mL diklormetan + 2,0 mL acetonitril
16,1 mg 4 + 9,0 µL 13tfib	3,0 mL kloroform + 3,0 mL etanol
16,1 mg 4 + 9,0 µL 13tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL kloroform
16,1 mg 4 + 9,0 µL 13tfib	2,0 mL kloroform + 4,0 mL acetonitril
16,1 mg 4 + 9,0 µL 13tfib	3,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol

16,1 mg 4 + 9,0 µL 13tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL etanol
8,1 mg 4 + 12,0 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
8,1 mg 4 + 12,0 mg 14tfib	4,0 mL acetonitril
8,1 mg 4 + 12,0 mg 14tfib	4,0 mL aceton
8,1 mg 4 + 12,0 mg 14tfib	6,0 mL diklormetan
16,1 mg 4 + 23,9 mg 14tfib	3,0 mL kloroform + 3,0 mL etanol
16,1 mg 4 + 23,9 mg 14tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL kloroform
16,1 mg 4 + 23,9 mg 14tfib	2,0 mL kloroform + 4,0 mL acetonitril
16,1 mg 4 + 23,9 mg 14tfib	3,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol
16,1 mg 4 + 23,9 mg 14tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL etanol
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	3,0 mL diklormetan + 4,0 mL metanol
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	3,0 mL kloroform + 3,0 mL etanol
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL kloroform
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	2,0 mL kloroform + 4,0 mL metanol
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	3,0 mL diklormetan + 4,0 mL acetonitril
13,9 mg 4 + 26,1 mg 135tfib	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL etanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL kloroform + 3,0 mL etanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL kloroform
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	2,0 mL kloroform + 4,0 mL metanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL diklormetan + 3,0 mL acetonitril
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL acetonitril + 3,0 mL etanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	4,0 mL acetonitril
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL kloroform + 2,0 mL metanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL kloroform + 2,0 mL etanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	3,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol
11,4 mg 4 + 9,0 µL ipfb	5,0 mL diklormetan
19,2 mg 4 + 9,5 µL ipfb	4,0 mL acetonitril
19,2 mg 4 + 9,5 µL ipfb	5,0 mL diklormetan
19,2 mg 4 + 9,5 µL ipfb	3,0 mL kloroform + 2,0 mL metanol
19,2 mg 4 + 9,5 µL ipfb	3,0 mL kloroform + 2,0 mL etanol
19,2 mg 4 + 9,5 µL ipfb	3,0 mL diklormetan + 2,0 mL metanol

Tablica D24. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala spoja 5

Polazni materijal	Otapalo
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	8,0 mL etanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	8,0 mL etanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	6,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	6,0 mL acetonitril
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	6,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 16,8 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL acetonitril
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	8,0 mL etanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	6,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	8,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	6,0 mL acetonitril
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	6,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 16,8 mg 12tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL acetonitril
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	8,0 mL etanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	8,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	6,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	6,0 mL acetonitril
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	6,0 mL acetonitril + 2,0 mL dietil-eter
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	6,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 3,0 mL dietil-eter
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	6,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL aceton
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	4,0 mL aceton + 2,0 mL metanol
13,3 mg 5 + 7 µL 13tfib	8,0 mL metanol
11,5 mg 5 + 18,5 mg 135tfib	6,0 mL metanol
11,5 mg 5 + 18,5 mg 135tfib	6,0 mL aceton
11,5 mg 5 + 18,5 mg 135tfib	6,0 mL acetonitril
11,5 mg 5 + 18,5 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton

11,5 mg 5 + 18,5 mg 135tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	6,0 mL metanol
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	8,0 mL metanol
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	6,0 mL aceton
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	6,0 mL acetonitril
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
15,6 mg 5 + 6,5 µL ipfb	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	6,0 mL metanol
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	8,0 mL metanol
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	6,0 mL aceton
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	6,0 mL acetonitril
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
8,8 mg 5 + 10 µL ipfb	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	4,0 mL aceton + 3,0 mL dietil-eter
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	4,0 mL aceton + 3,0 mL acetonitril
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	8,0 mL metanol
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	4,0 mL aceton + 2,0 mL etanol
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	6,0 mL acetonitril + 2,0 mL dietil-eter
15,5 mg 5 + 7,0 µL ipfb	6,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol

Tablica D25. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala višeg reda spoja 1

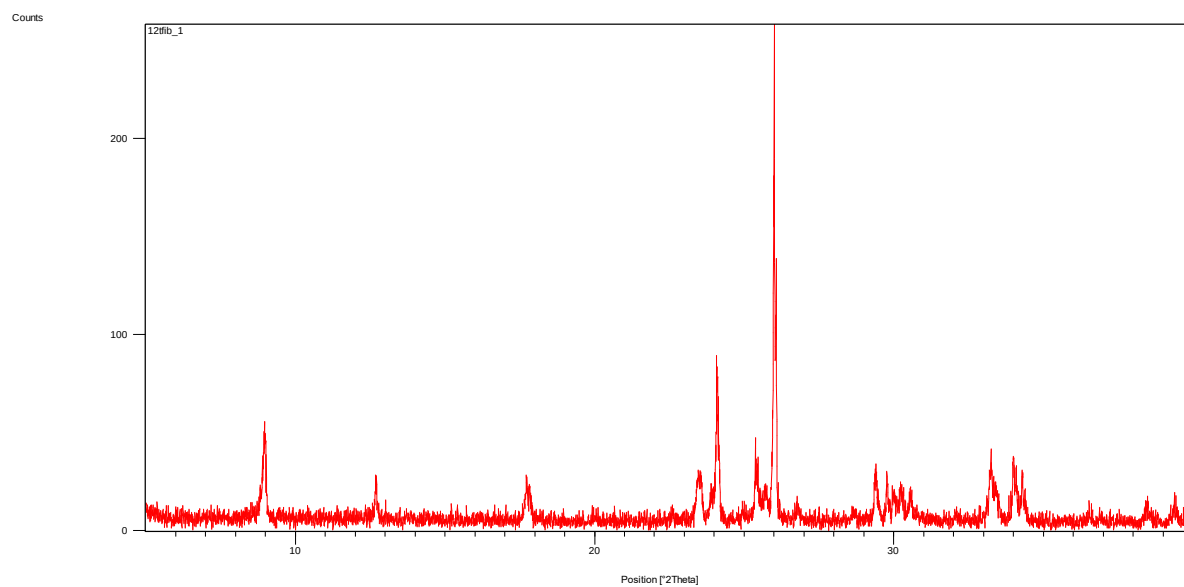
Polazni materijal	Otapalo
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	5,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	5,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	5,0 mL metanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol

11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 8,2 mg 14tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL metanol
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 10,5 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	4,0 mL metanol
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
12,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 5 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	4,0 mL metanol
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	4,0 mL etanol
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib +	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter

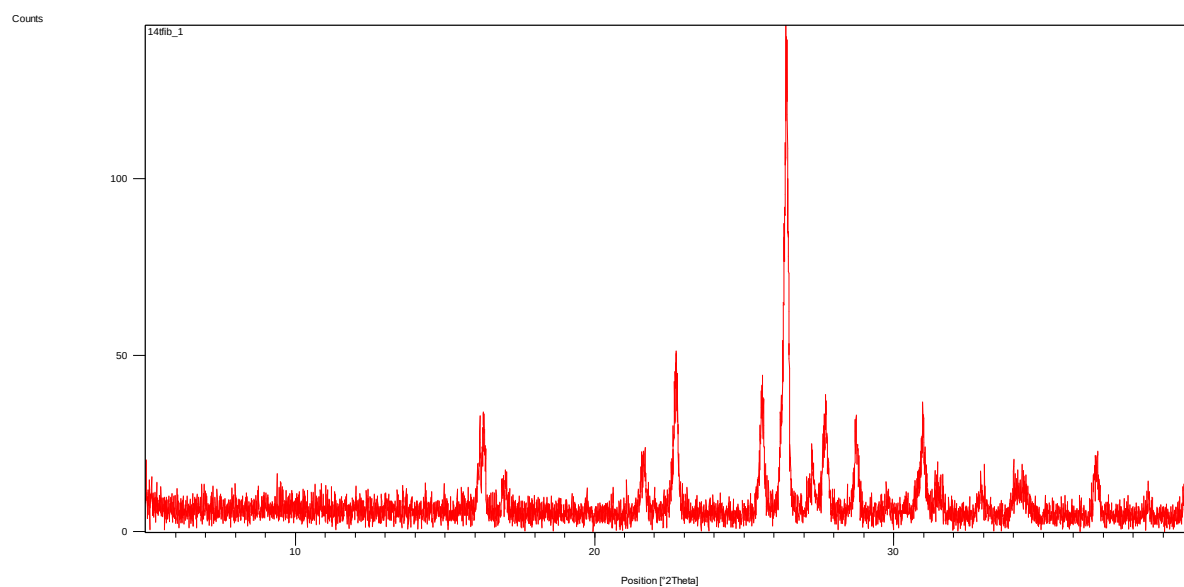
4 µL 13tfib	
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
13,2 mg 1 + 4,5 mg 14tfib + 11,3 mg 135tfib + 4 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	5,0 mL metanol
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	5,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	3,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
11,3 mg 1 + 8,2 mg 12tfib + 10,5 mg 135tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol

Tablica D26. Eksperimentalni podaci za pokuse kristalizacije kokristala višeg reda spoja 2

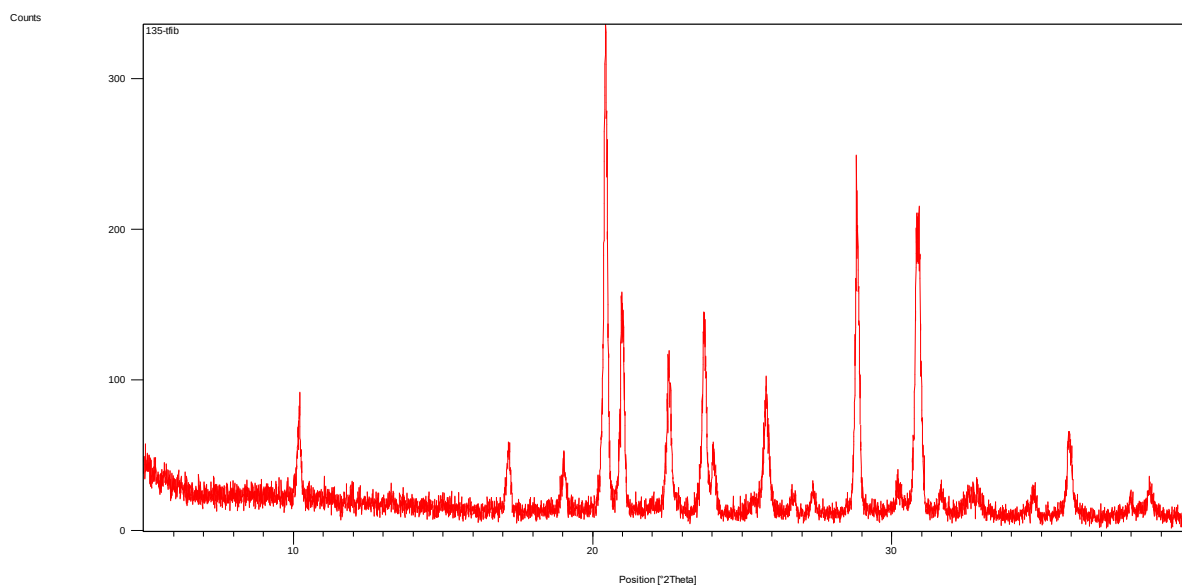
Polazni materijal	Otapalo
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	5,0 mL etanol
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	5,0 mL metanol
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
6,2 mg 2 + 18,9 mg 135tfib + 5 mg 14tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	5,0 mL aceton
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	5,0 mL etanol
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	5,0 mL metanol
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 4,0 mL aceton
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL acetonitril + 2,0 mL metanol
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL aceton
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL etanol
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL dietil-eter
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	2,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril
7,8 mg 2 + 16,0 mg 135tfib + 3 µL 13tfib	4,0 mL metanol + 2,0 mL acetonitril



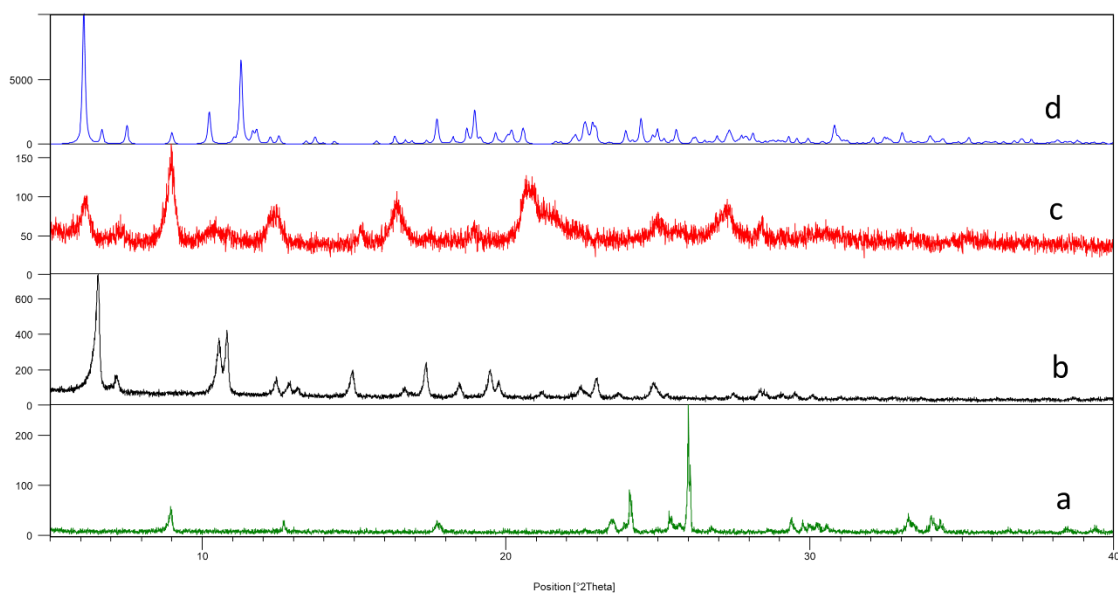
Slika D42. Difraktogram praškastog uzorka **12tfib**.



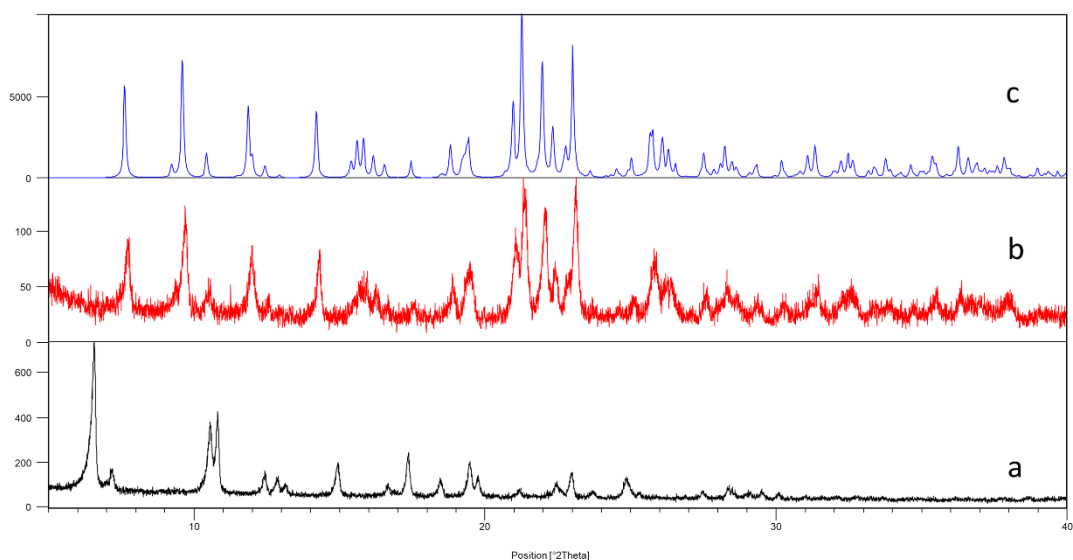
Slika D43. Difraktogram praškastog uzorka **14tfib**.



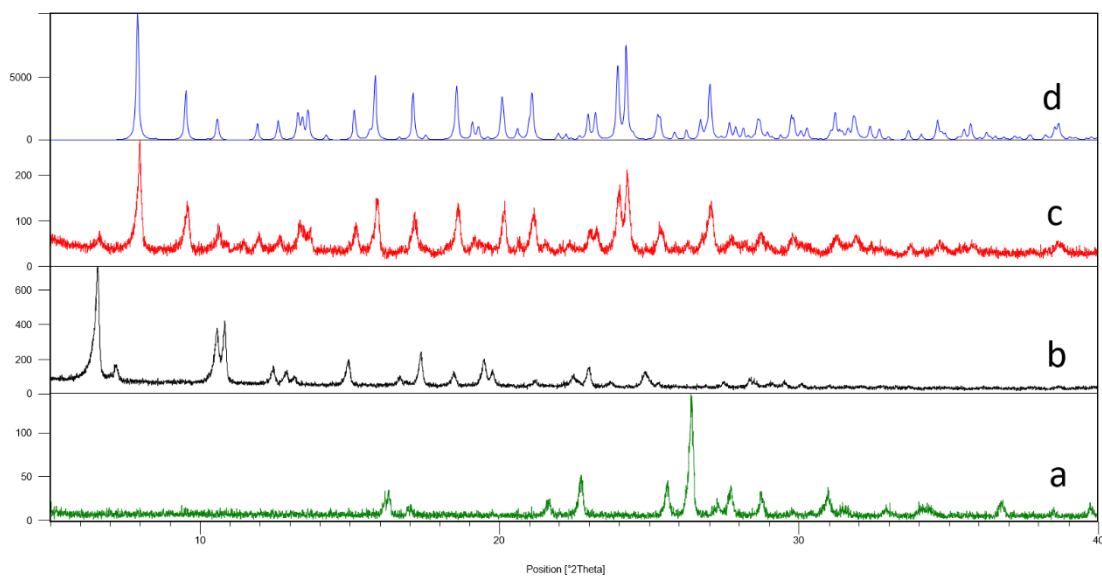
Slika D44. Difraktogram praškastog uzorka **135tfib**.



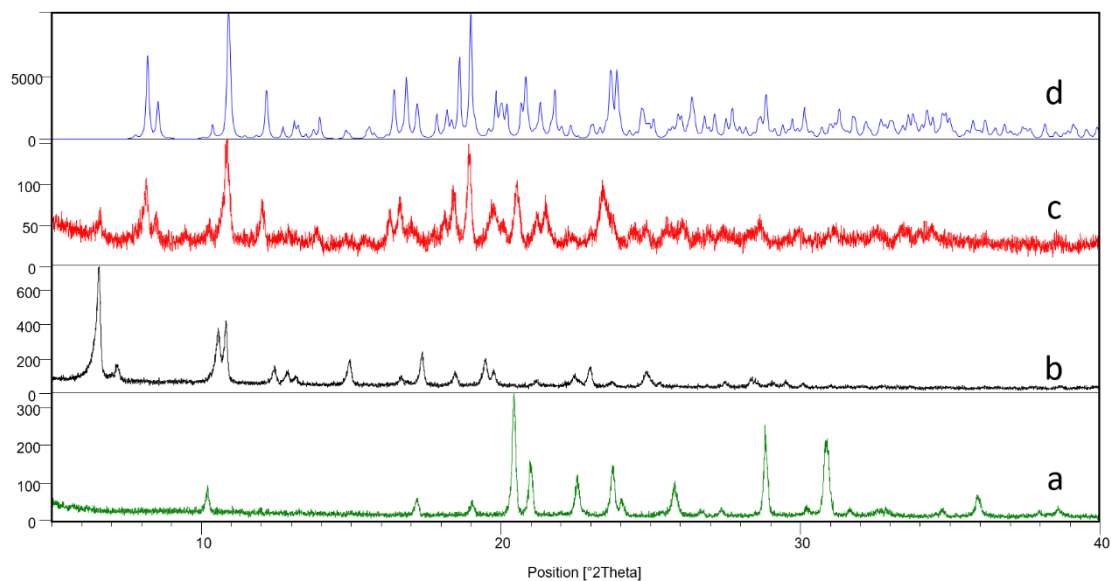
Slika D45. Difraktogrami: a) **12tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **12tfib** i **1** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**1**)(**12tfib**)



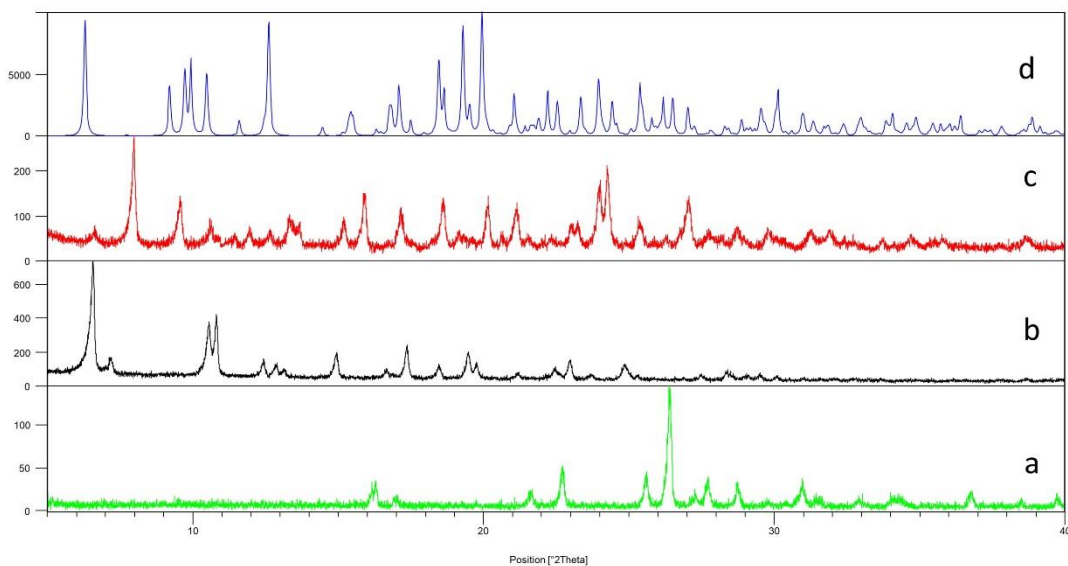
Slika D46. Difraktogrami: a) **1**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)(13tfib)₂**



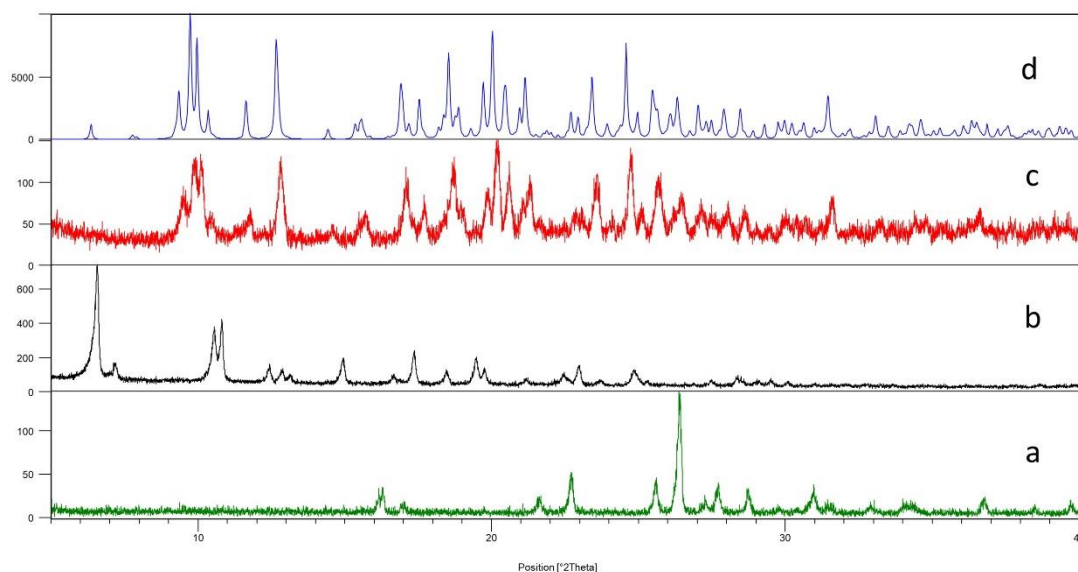
Slika D47. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)(14tfib)₂**



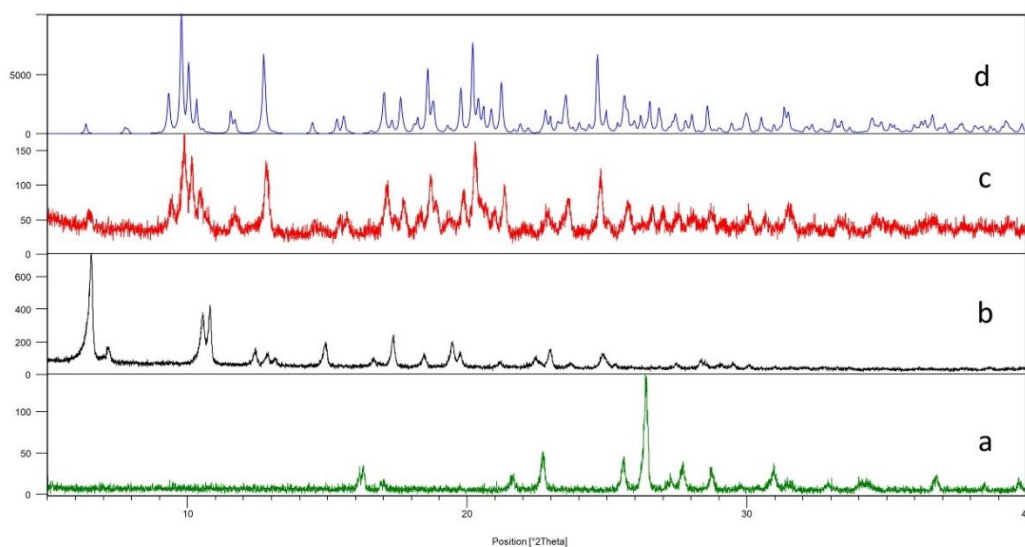
Slika D48. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala $(\mathbf{1})(\mathbf{135tfib})_2$



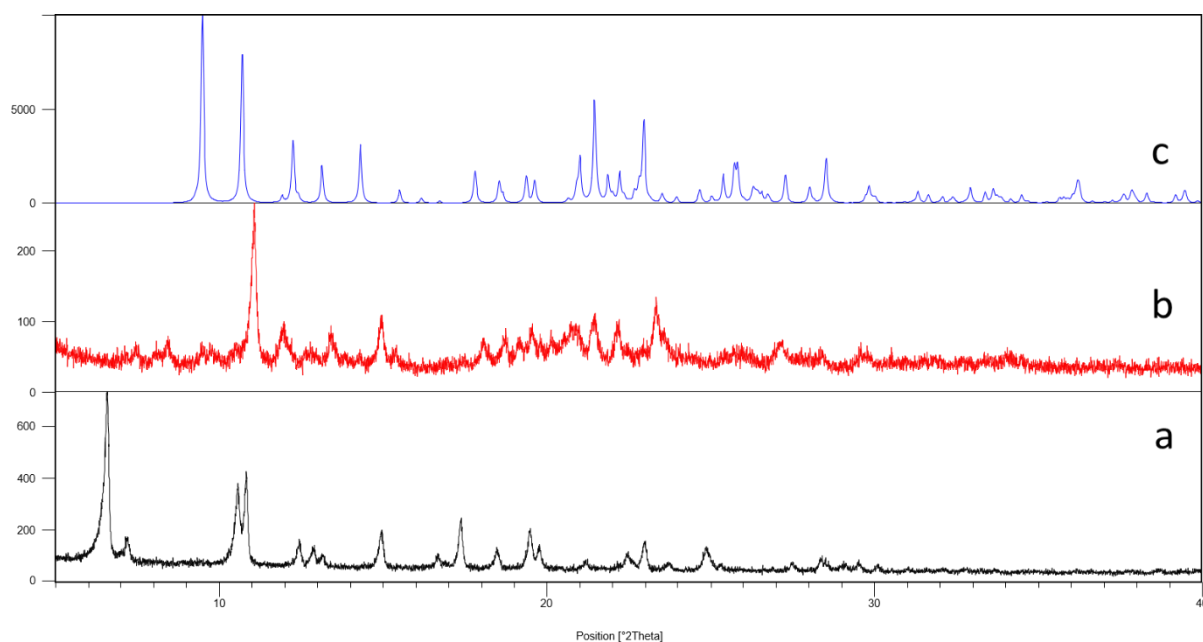
Slika D49. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:3 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala $(\mathbf{1})_2(\mathbf{14tfib})_3(\mathbf{ACT})_2$



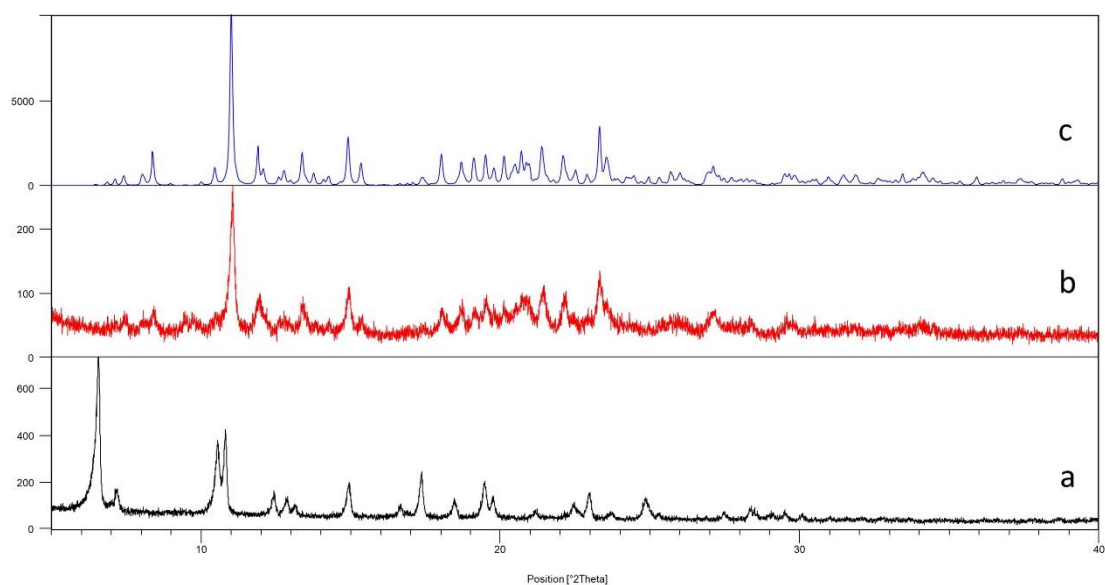
Slika D50. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:3 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)₂(14tfib)₃(NMT)₂**



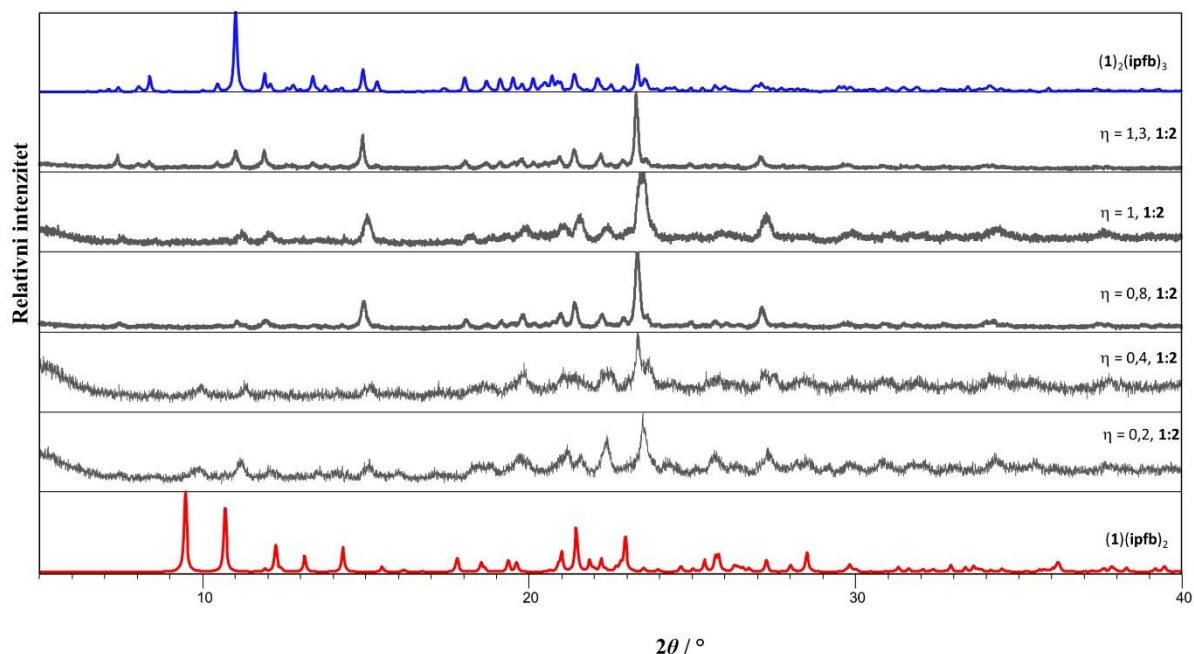
Slika D51. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:3 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)₂(14tfib)₃(ACN)₂**



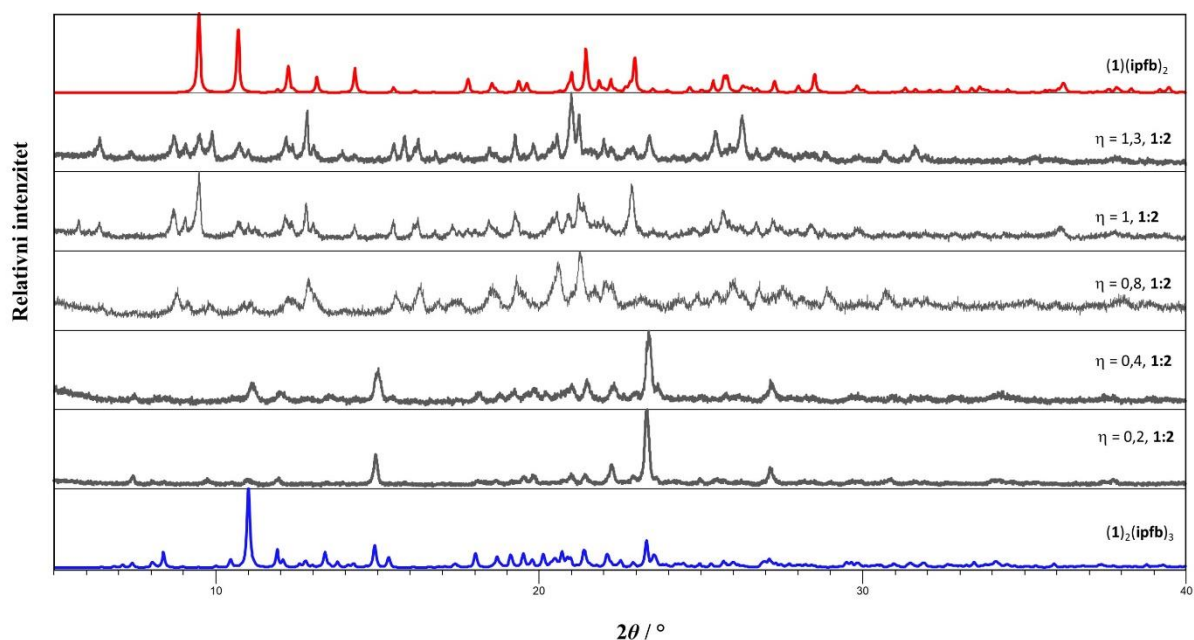
Slika D52. Difraktogrami: a) **1**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)(ipfb)₂**



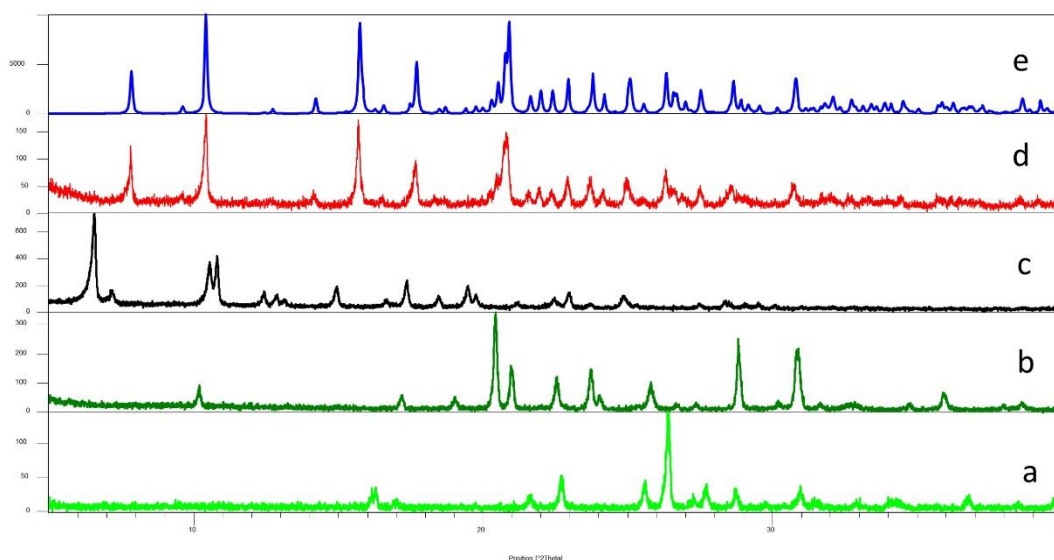
Slika D53. Difraktogrami: a) **1**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **1** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 2:3 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)₂(ipfb)₃**



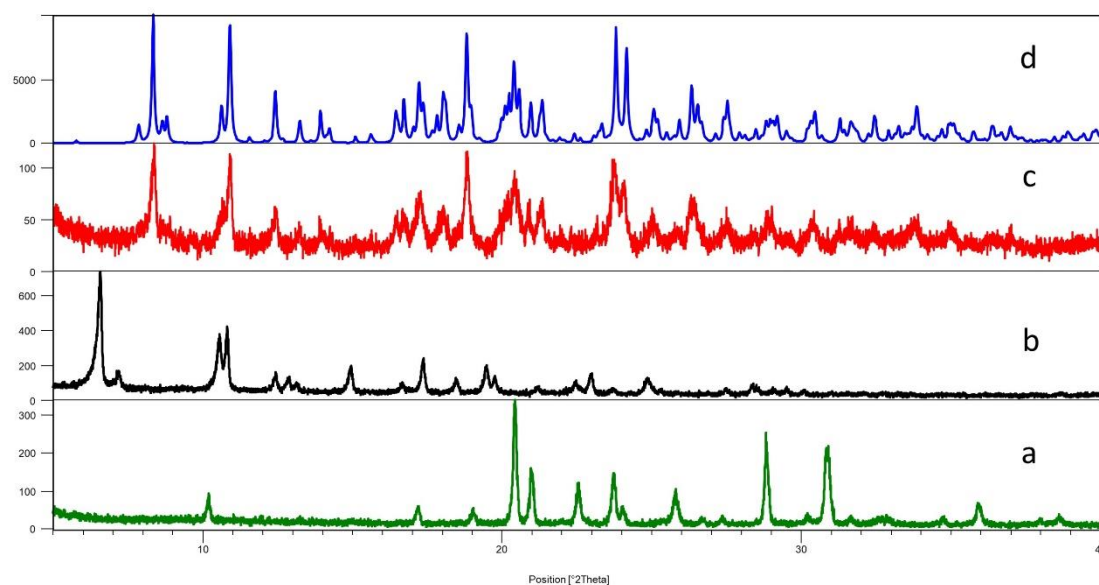
Slika D54. Usporedba difraktograma kokristala **1** i **ipfb** pripremljenih tehnikom RAM u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih volumena metanola s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura



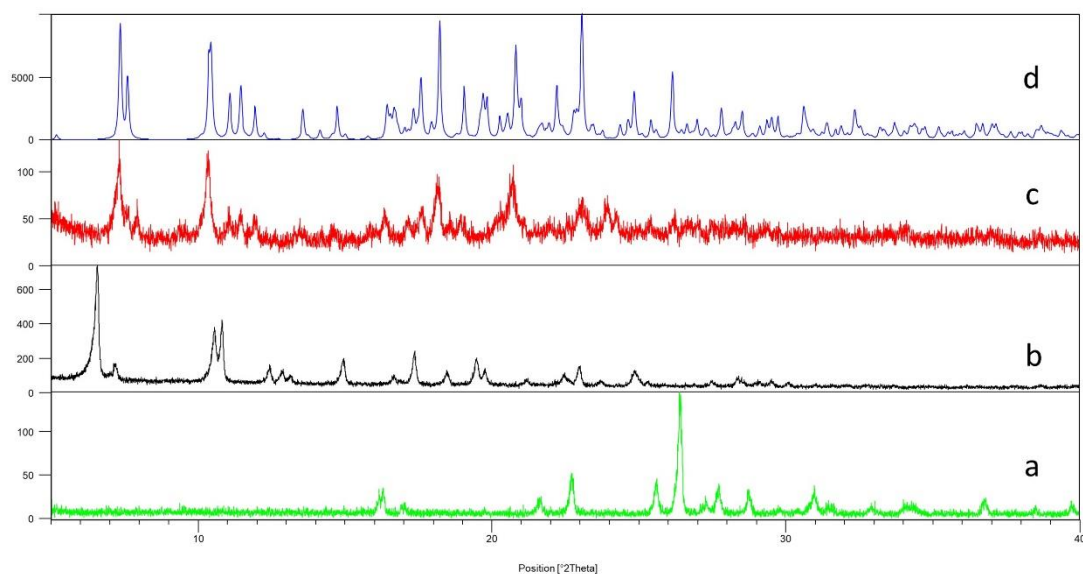
Slika D55. Usporedba difraktograma kokristala **1** i **ipfb** pripremljenih tehnikom RAM u stehiometrijskom omjeru 1:2 korištenjem različitih volumena acetonitrila s difraktogramima kokristala izračunatih temeljem kristalnih struktura



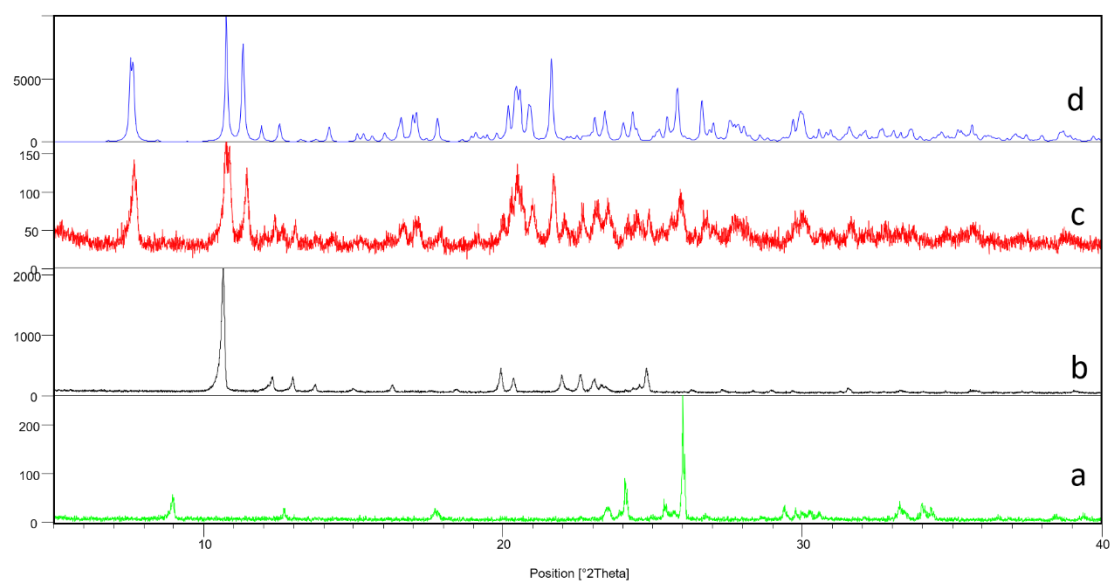
Slika D56. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **135tfib**, c) **1**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **14tfib**, **135tfib** i **1** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**1**)(**14tfib**)(**135tfib**) forma *C2/c*



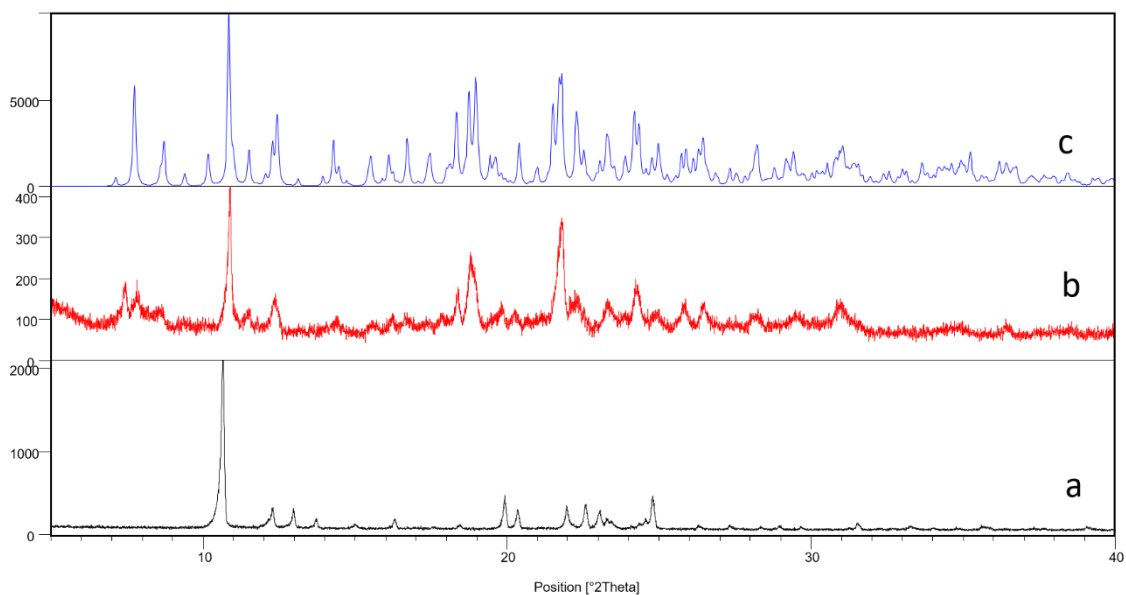
Slika D57. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **13tfib**, **135tfib** i **1** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**1**)(**135tfib**)(**13tfib**)



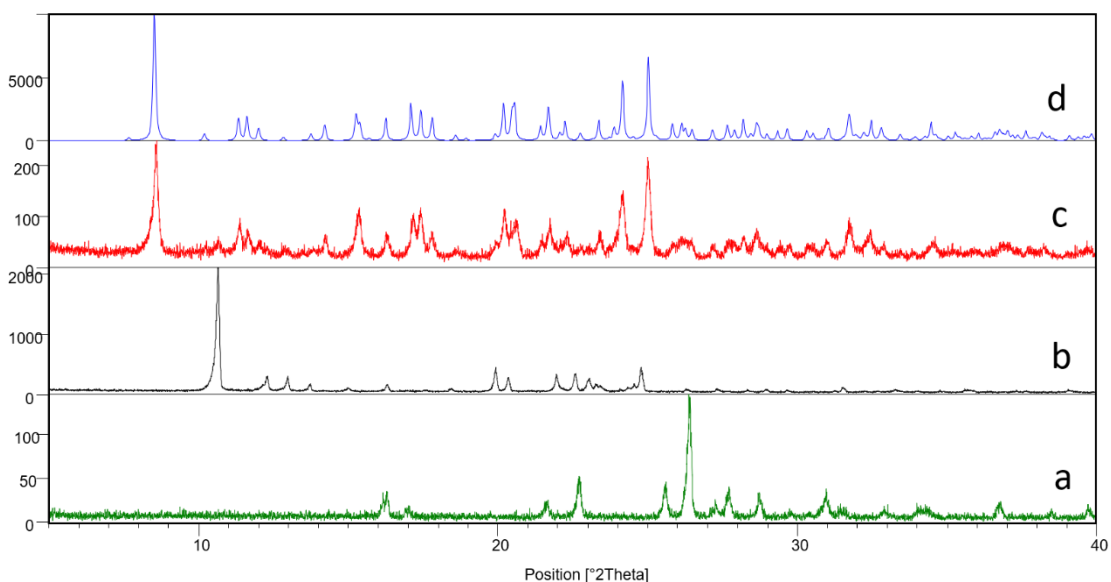
Slika D58. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **1**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **13tfib**, **14tfib** i **1** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(1)₂(14tfib)(13tfib)₃**



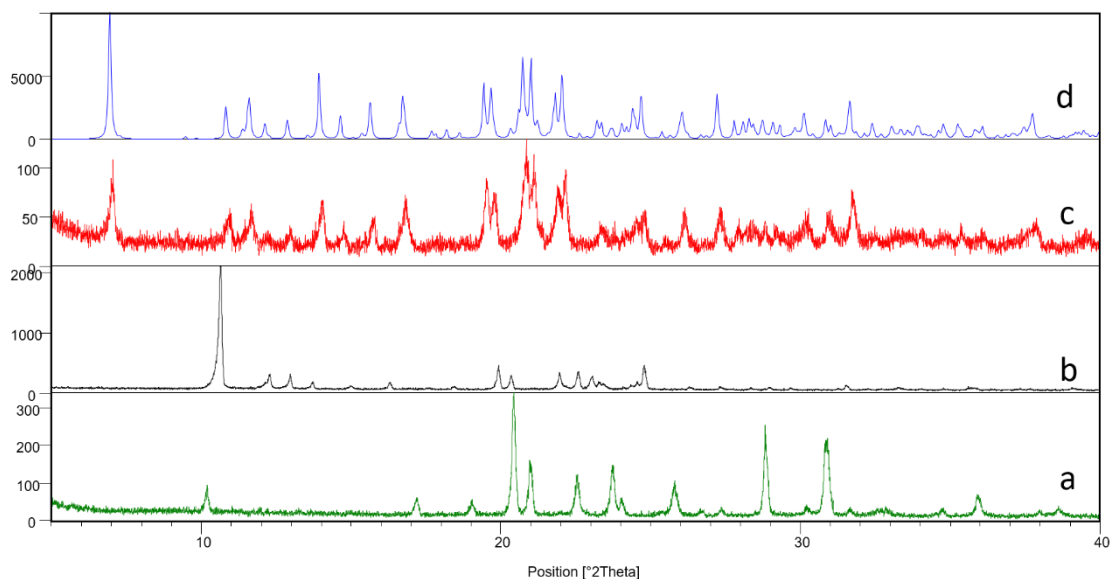
Slika D59. Difraktogrami: a) **12tfib**, b) **2**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **2** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(2)(12tfib)₂**



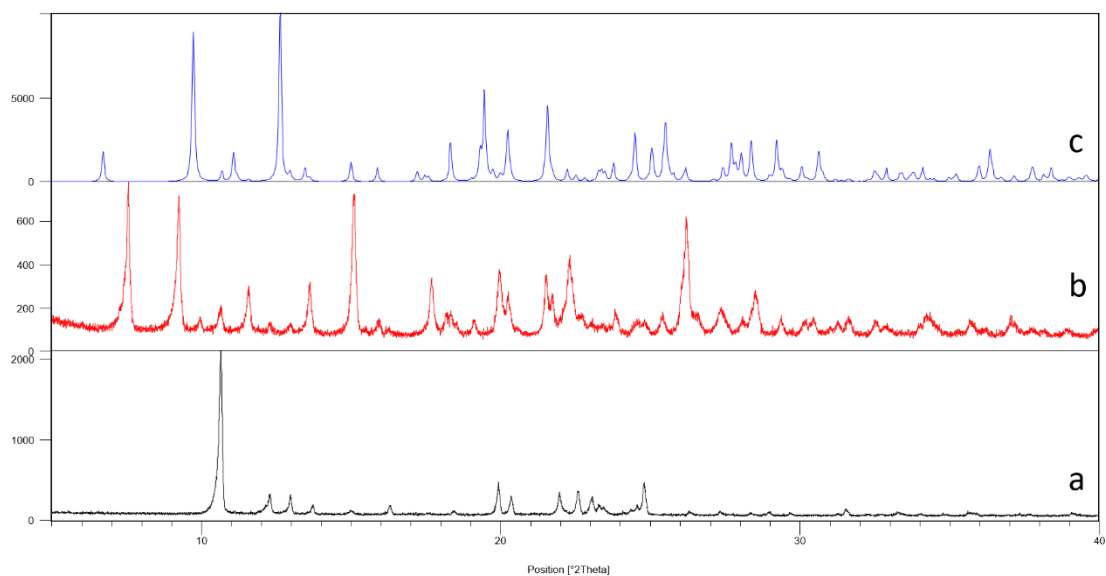
Slika D60. Difraktogrami: a) **2**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **2** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:3 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**2**)₂(**13tfib**)₃



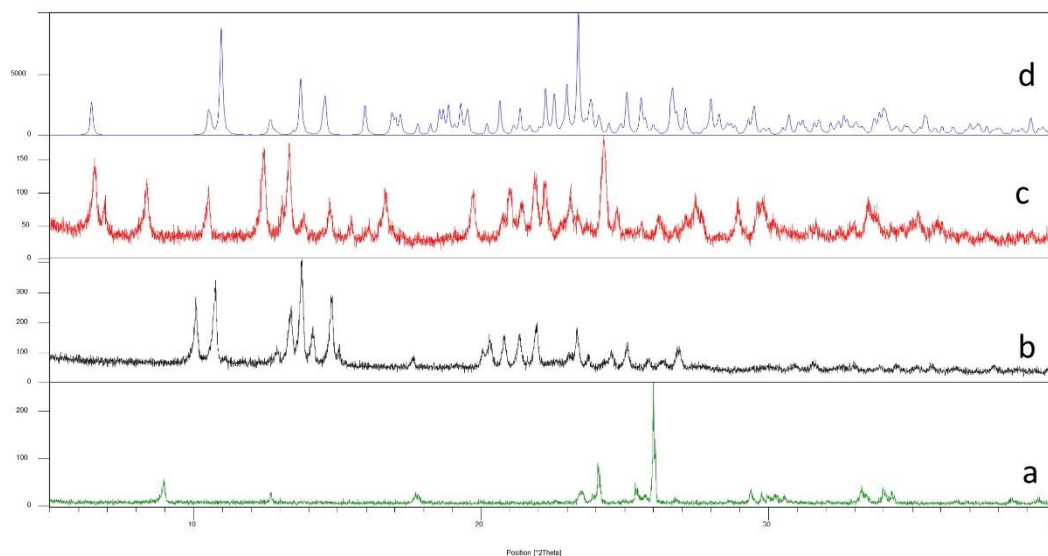
Slika D61. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **2**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **2** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:3 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**2**)₂(**14tfib**)₃



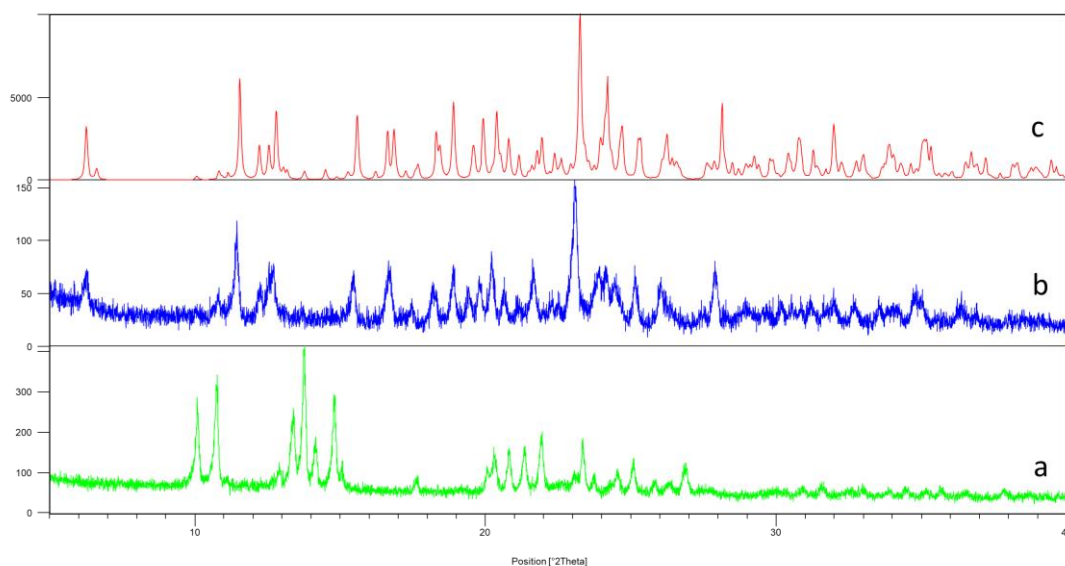
Slika D62. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **2**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **135tfib** i **2** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**2**)(**135tfib**)



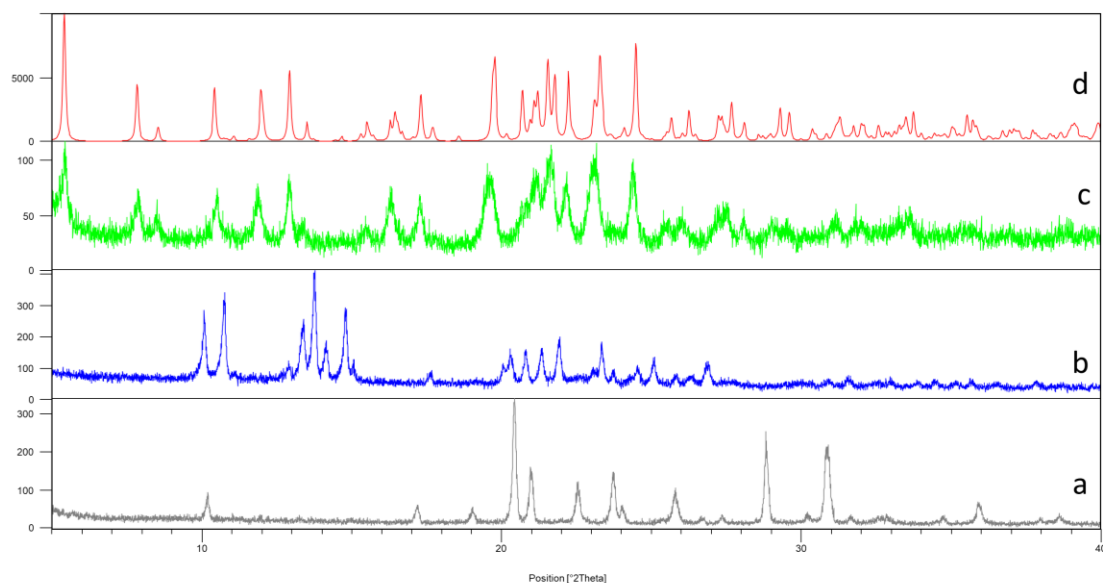
Slika D63. Difraktogrami: a) **2**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **2** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**2**)(**ipfb**)₂



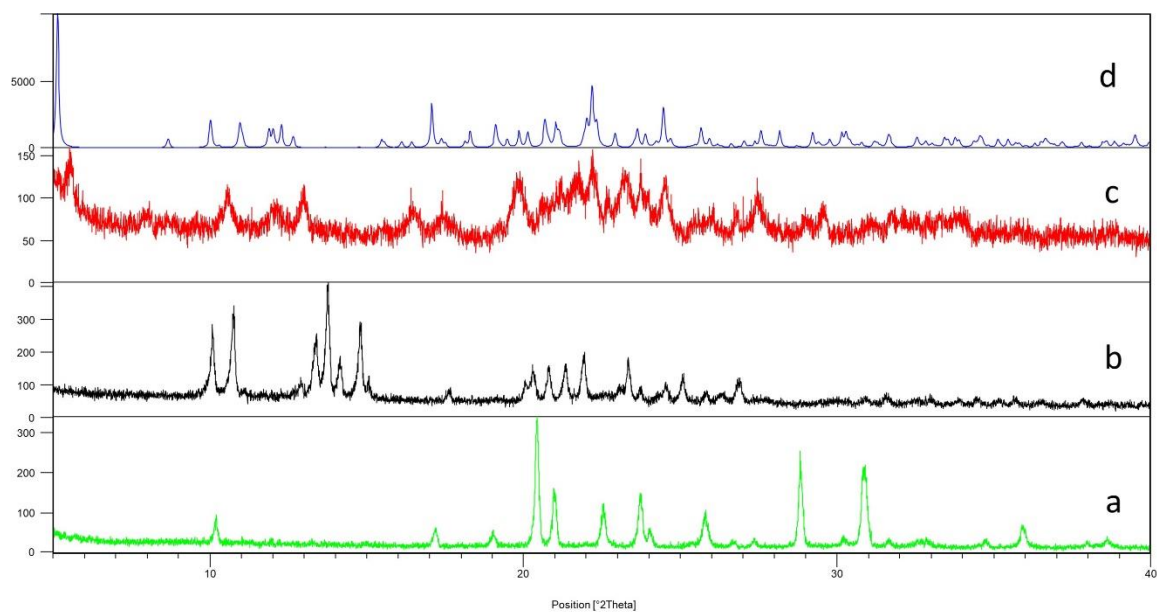
Slika D64. Difraktogrami: a) **12tfib**, b) **3**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)(12tfib)₂**



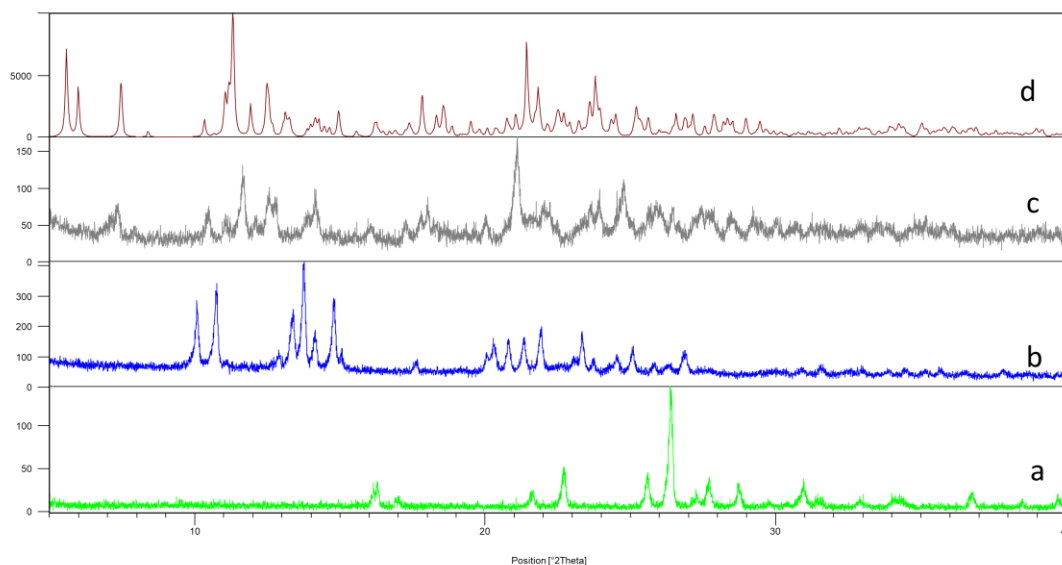
Slika D65. Difraktogrami: a) **3**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)(13tfib)₂**



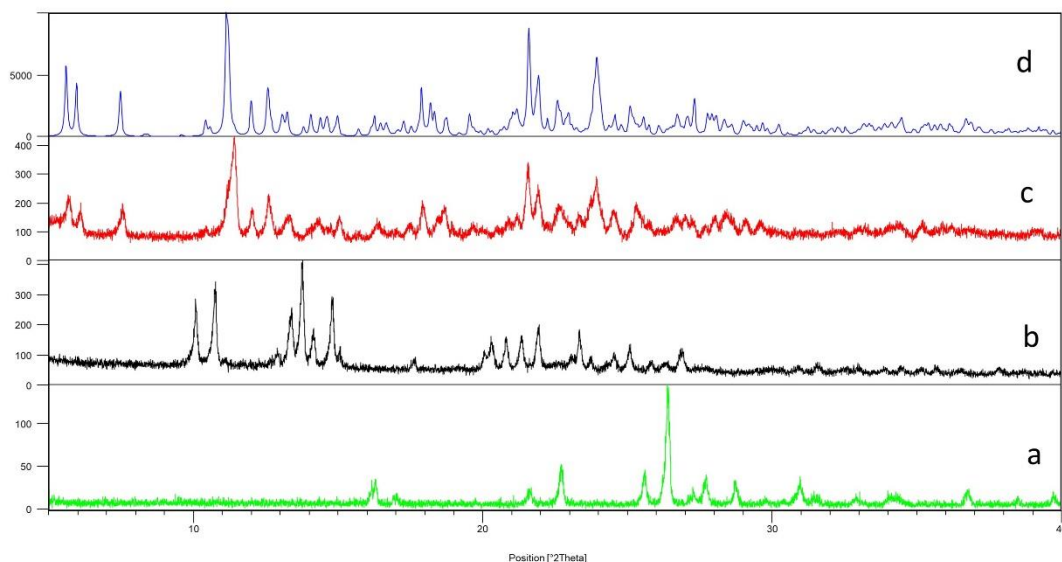
Slika D66. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **3**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **135tfib** i **3** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)(135tfib)**



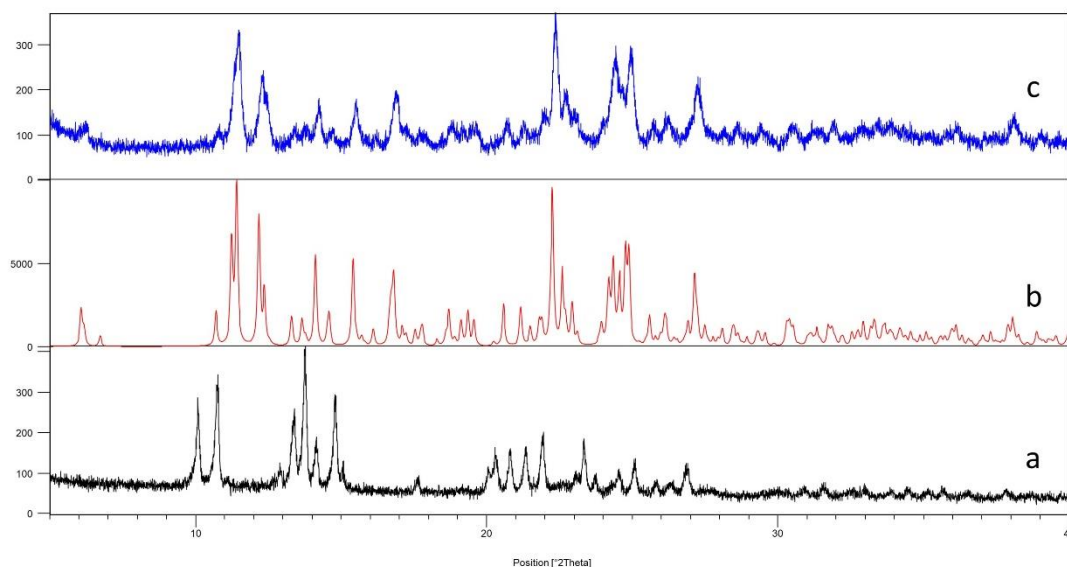
Slika D67. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **3**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **135tfib** i **3** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)(135tfib)(ACN)**



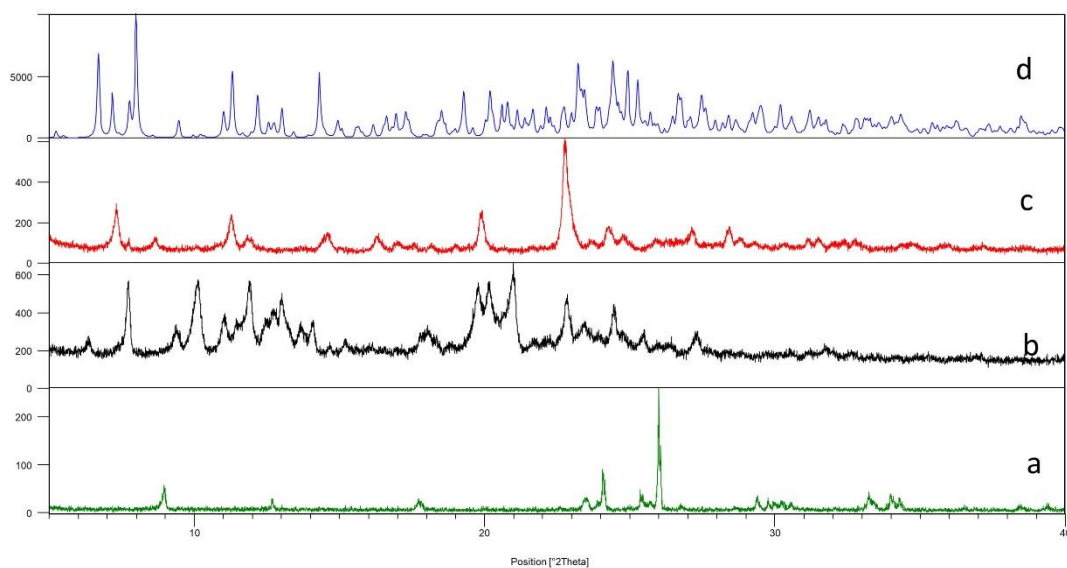
Slika D68. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **3**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 3:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)₃(14tfib)₂**



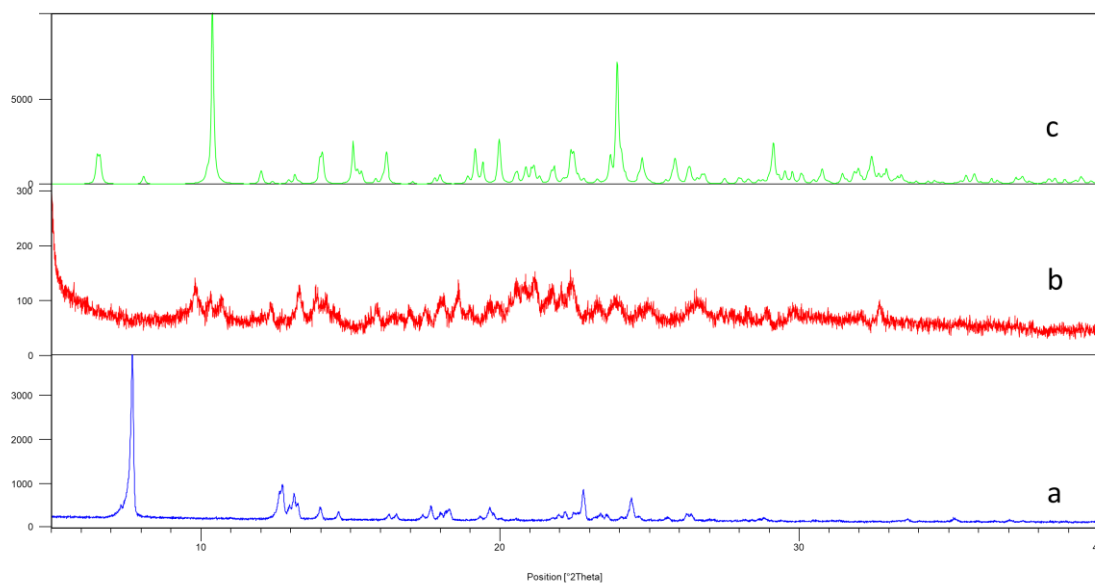
Slika D69. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **3**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 3:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)₃(14tfib)₂(ACN)**



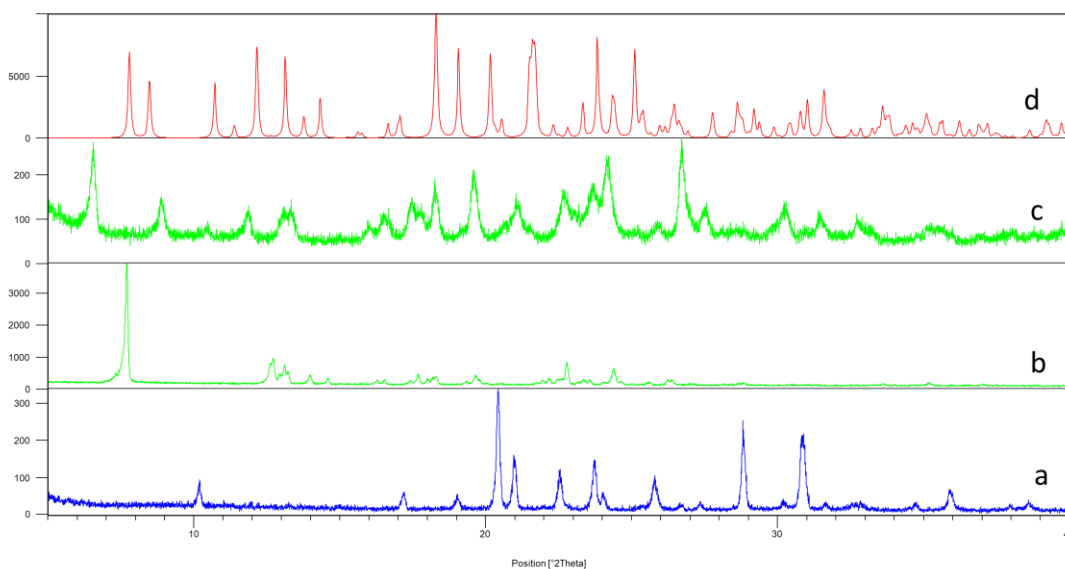
Slika D70. Difraktogrami: a) **3**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **3** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(3)(ipfb)₂**



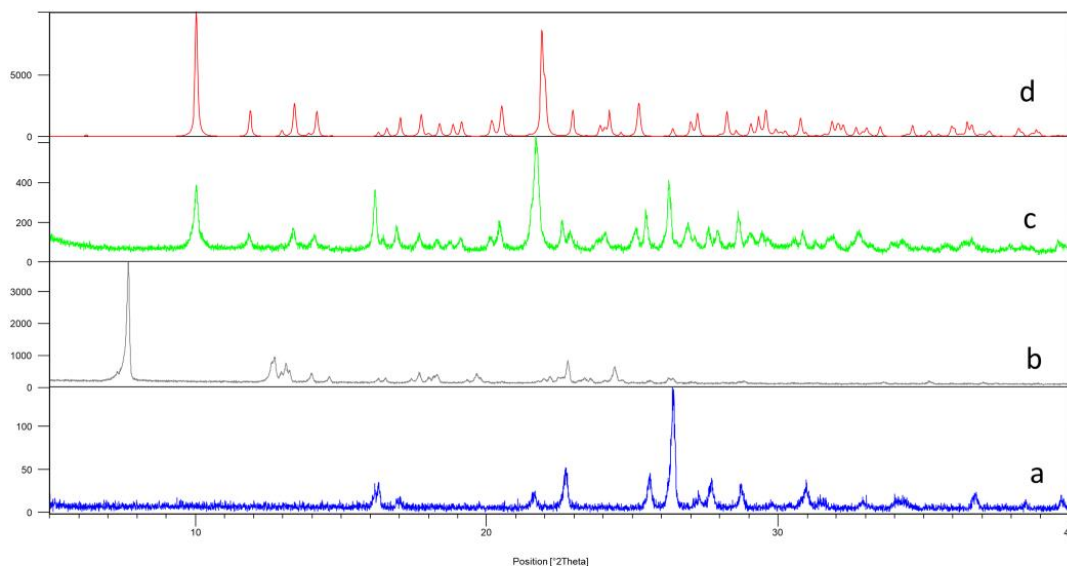
Slika D71. Difraktogrami: a) **12tfib**, b) **4**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:3 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala **(4)(12tfib)₃**



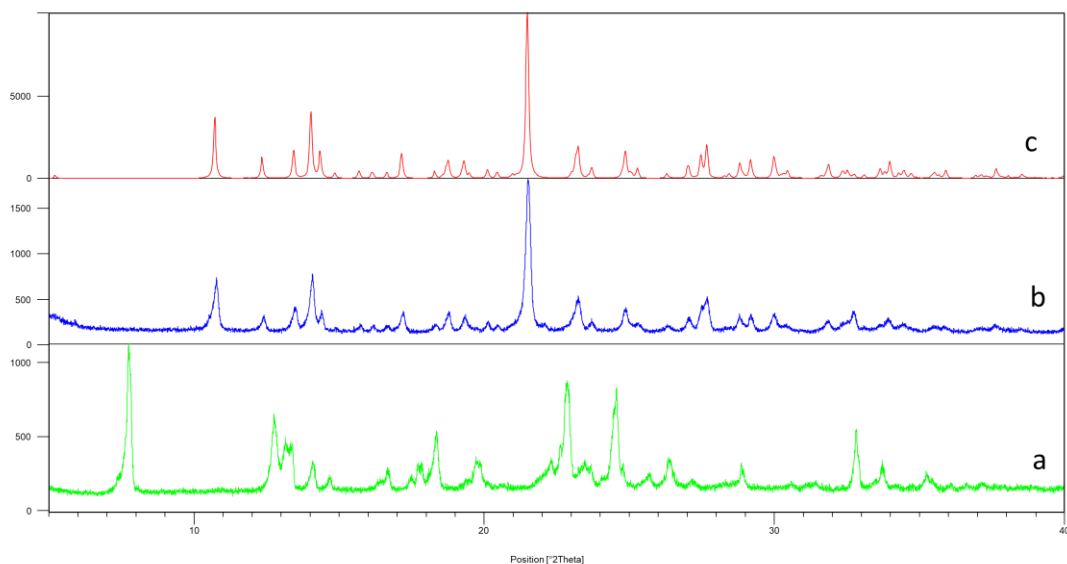
Slika D72. Difraktogrami: a) **4**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**4**)(**13tfib**)₂



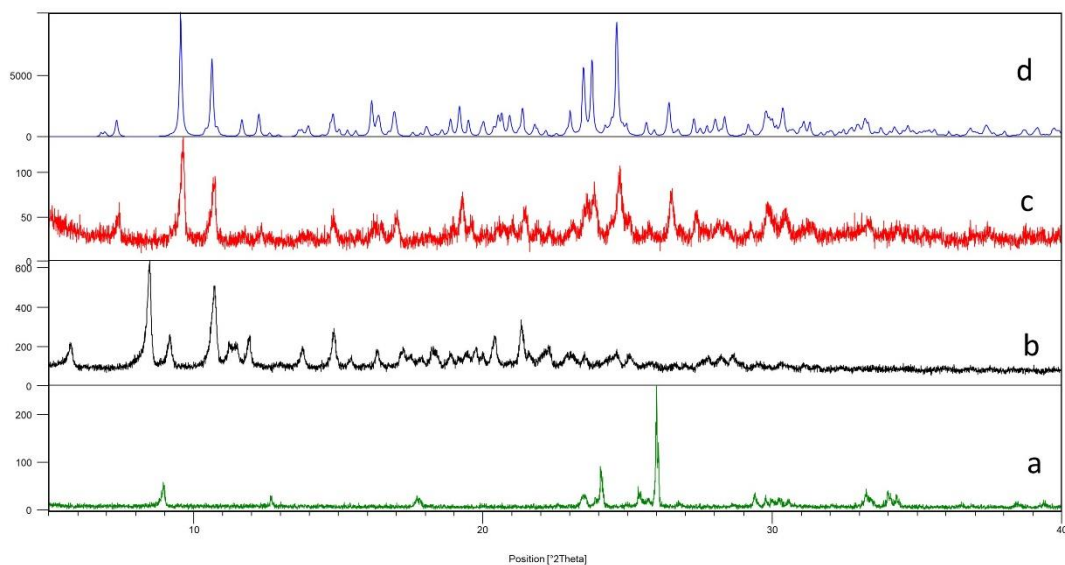
Slika D73. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **4**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**4**)(**135tfib**)₂



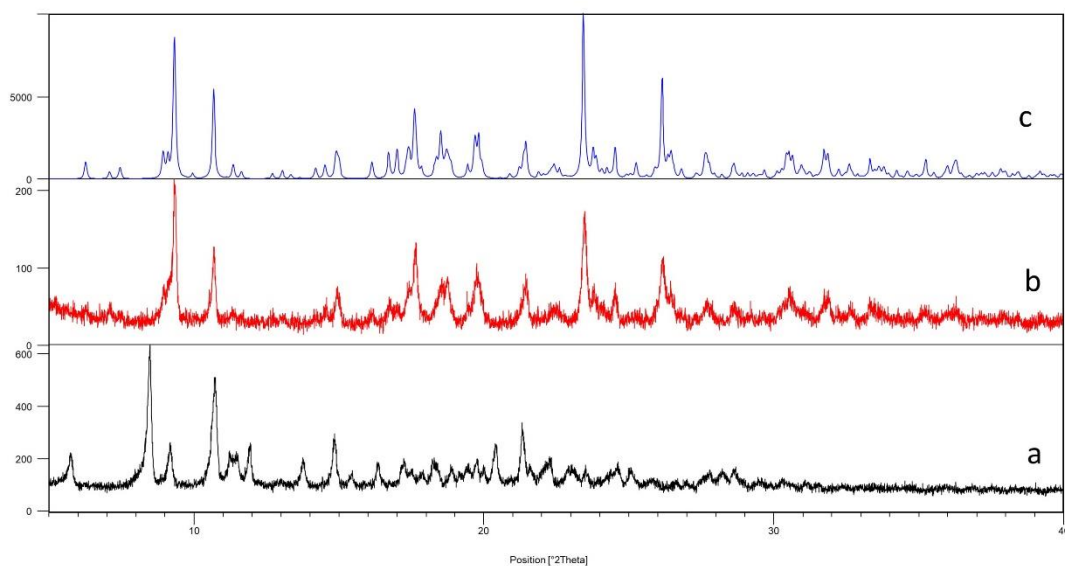
Slika D74. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **4**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **14tfib** i **4** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**4**)(**14tfib**)



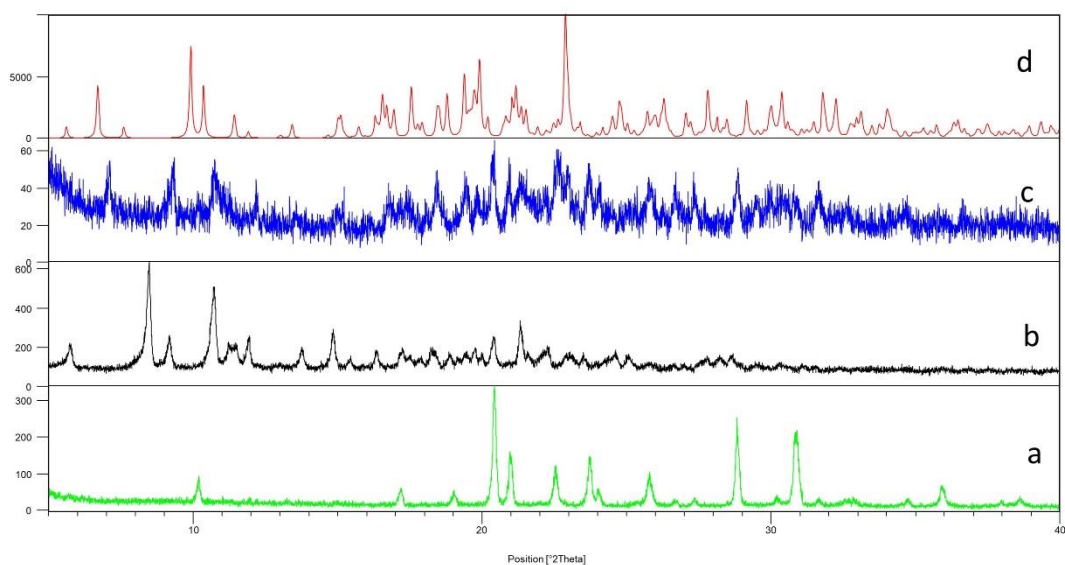
Slika D75. Difraktogrami: a) **4**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **4** i **ipfb** u stehiometrijskom omjeru 1:2 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (*trans*-**4**)(**ipfb**)₂



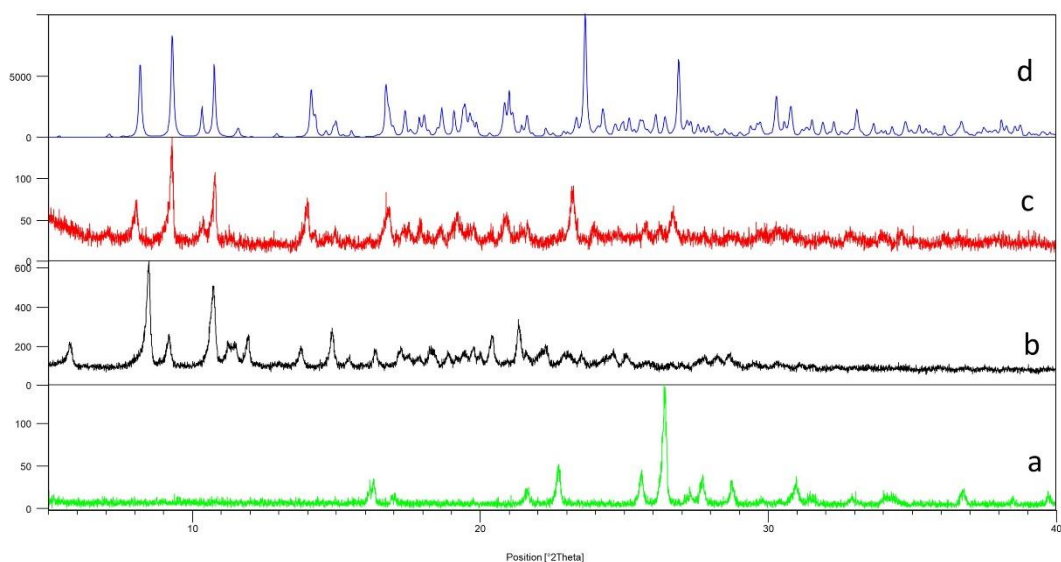
Slika D76. Difraktogrami: a) **12tfib**, b) **5**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **12tfib** i **5** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**5**)(**12tfib**)



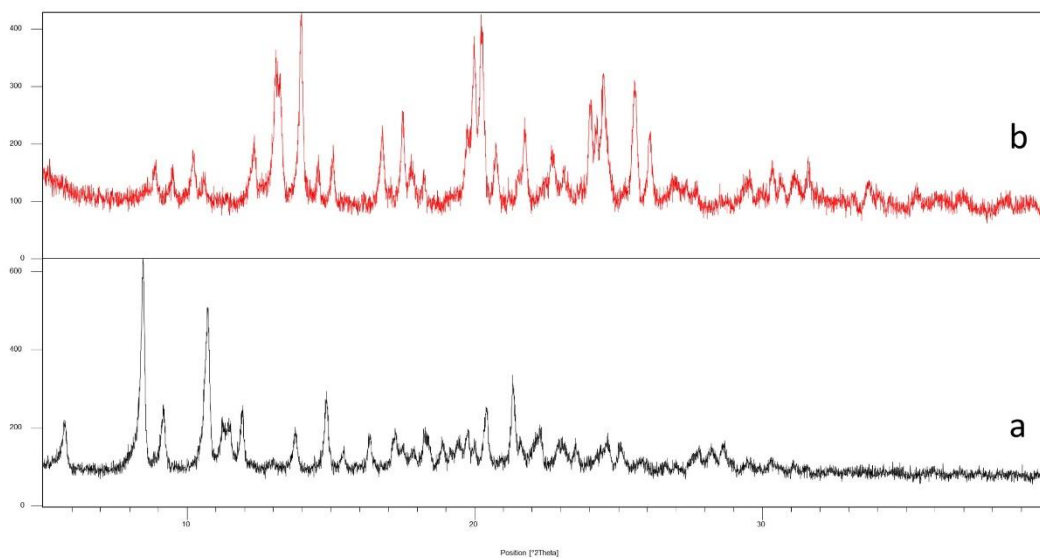
Slika D77. Difraktogrami: a) **5**, b) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **13tfib** i **5** u stehiometrijskom omjeru 1:1 c) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala (**5**)(**13tfib**)



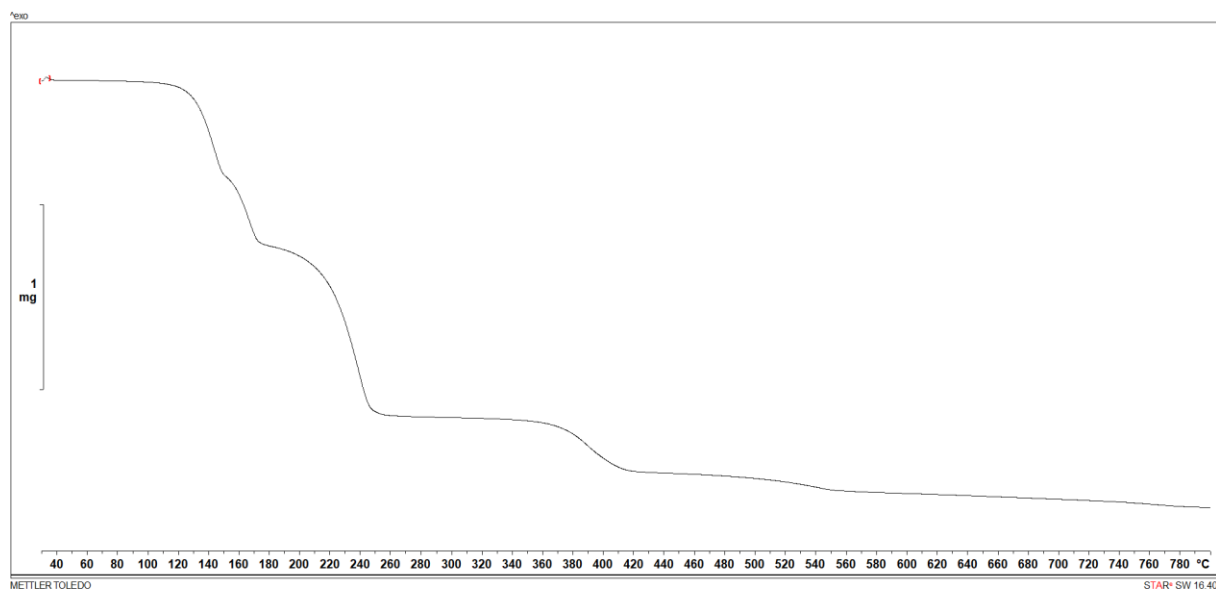
Slika D78. Difraktogrami: a) **135tfib**, b) **5**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **135tfib** i **5** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala $(5)_2(135tfib)_2(MeOH)$



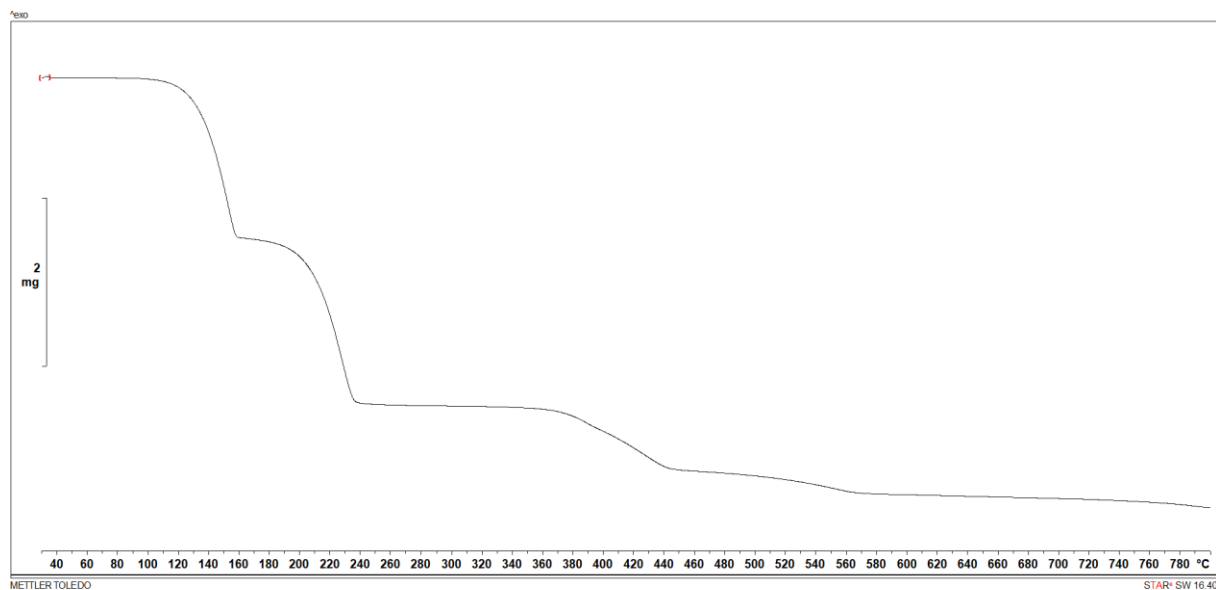
Slika D79. Difraktogrami: a) **14tfib**, b) **5**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **14tfib** i **5** u stehiometrijskom omjeru 1:1 d) izračunati iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu kokristala $(5)(14tfib)$



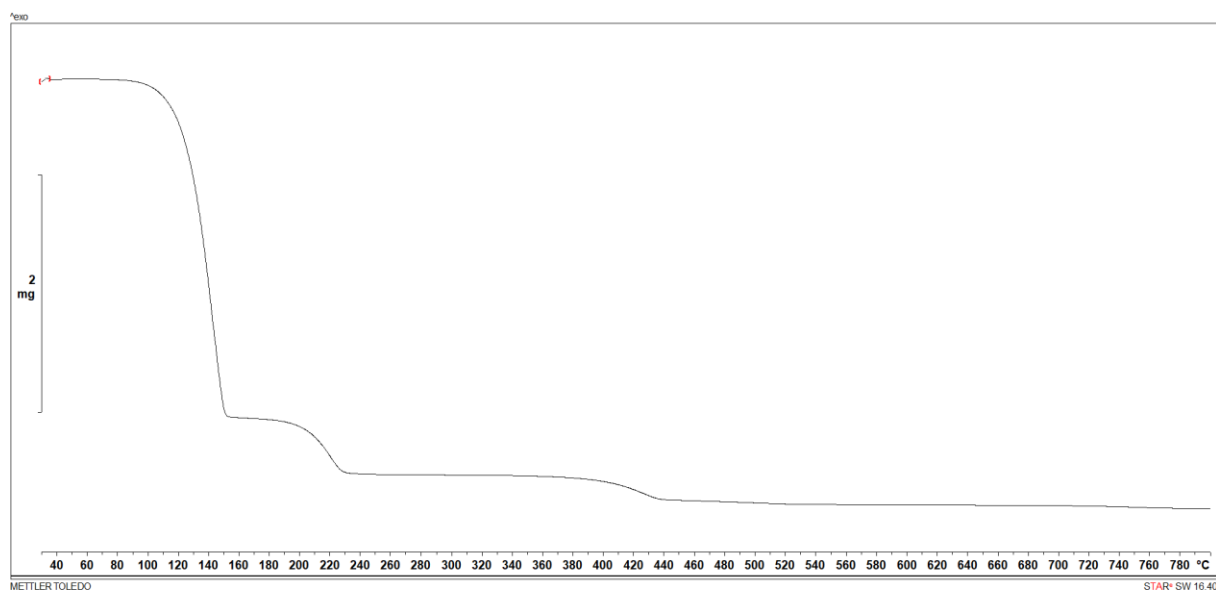
Slika D80. Difraktogrami: a) **5**, a) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **ipfb** i **5** u stehiometrijskom omjeru 1:1



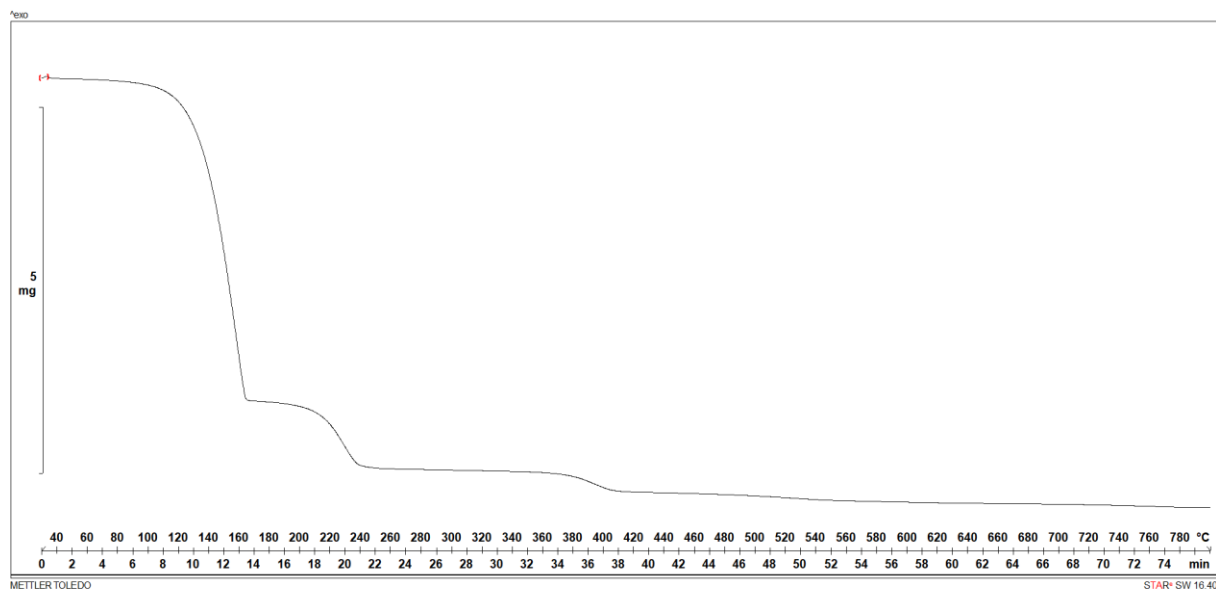
Slika D81. Termogravimetrijska krivulja spoja **1** dobivenog sintezom iz otopine.



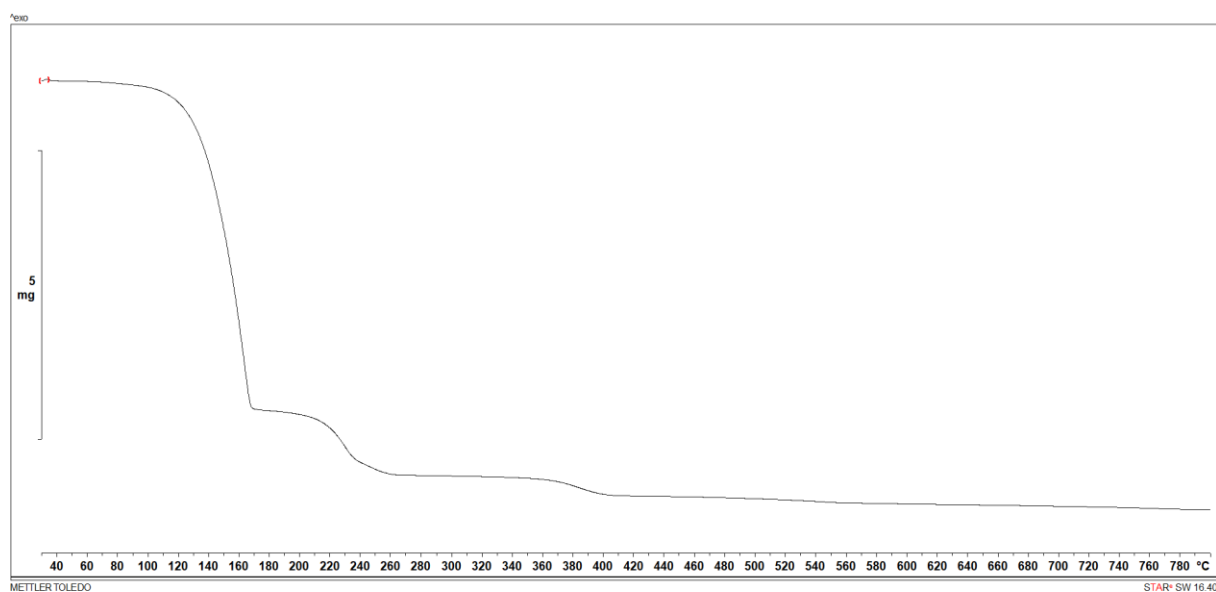
Slika D82. Termogravimetrijska krivulja spoja **2** dobivenog sintezom iz otopine.



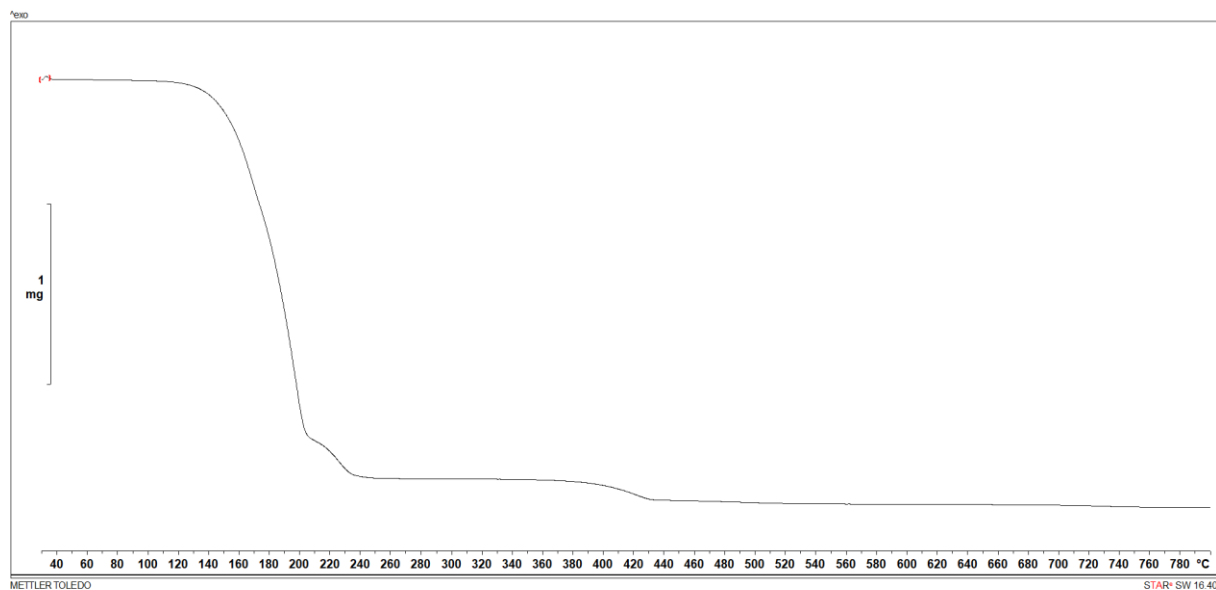
Slika D83. Termogravimetrijska krivulja kokristala **(1)(12tfib)** dobivenog kristalizacijom iz otopine.



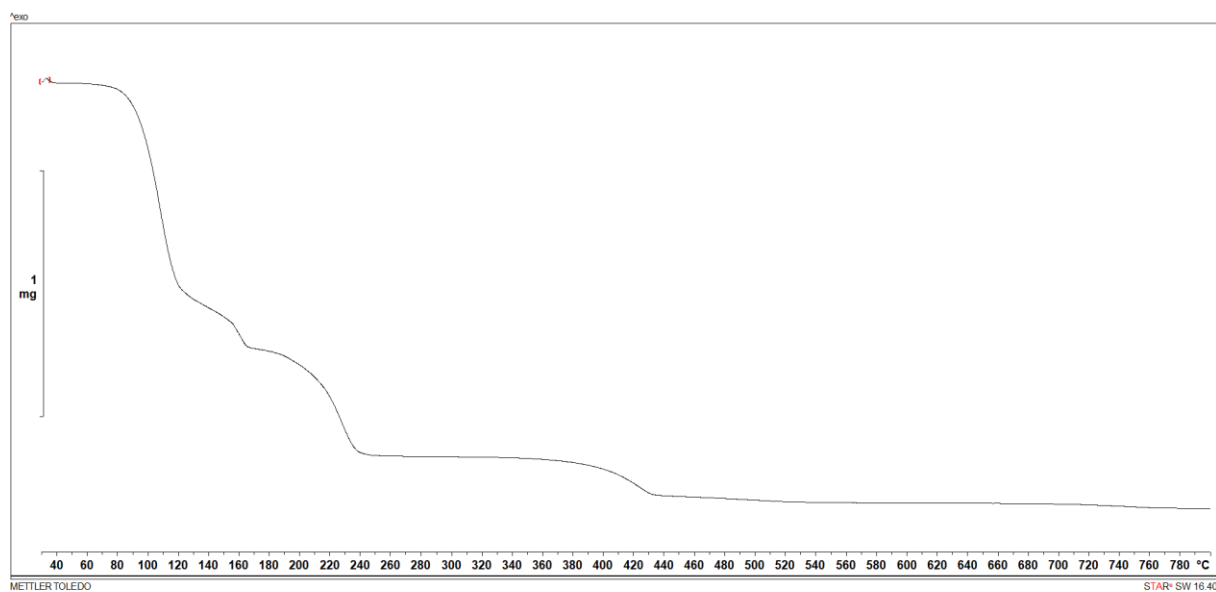
Slika D84. Termogravimetrijska krivulja kokristala **(1)(13tfib)₂** dobivenog kristalizacijom iz otopine.



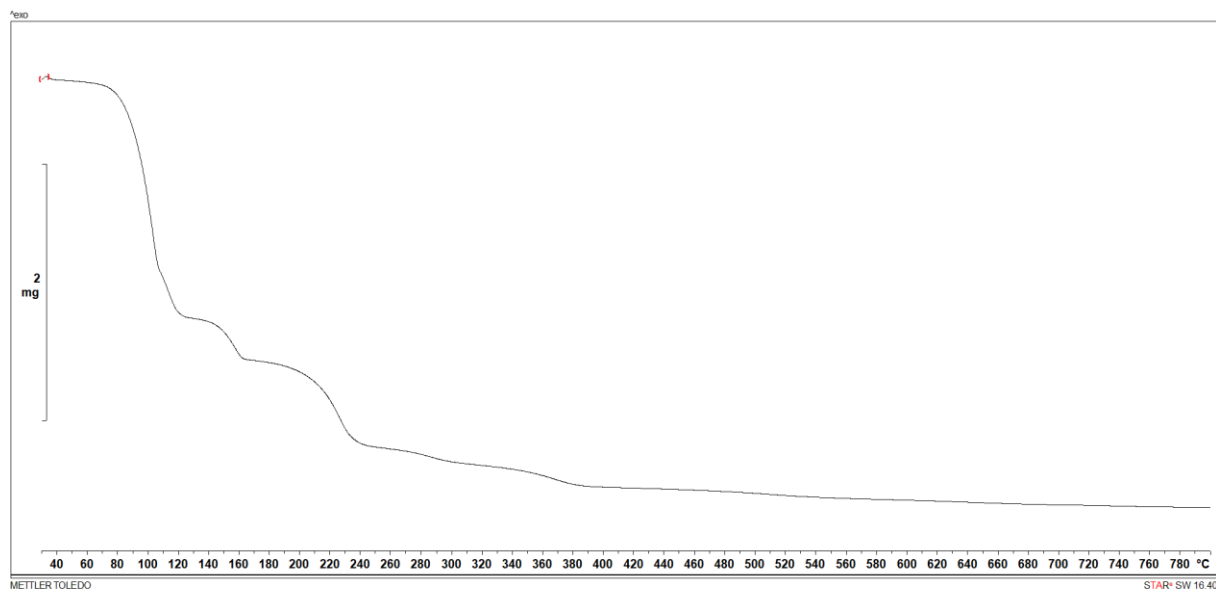
Slika D85. Termogravimetrijska krivulja kokristala **(1)(14tfib)₂** dobivenog kristalizacijom iz otopine.



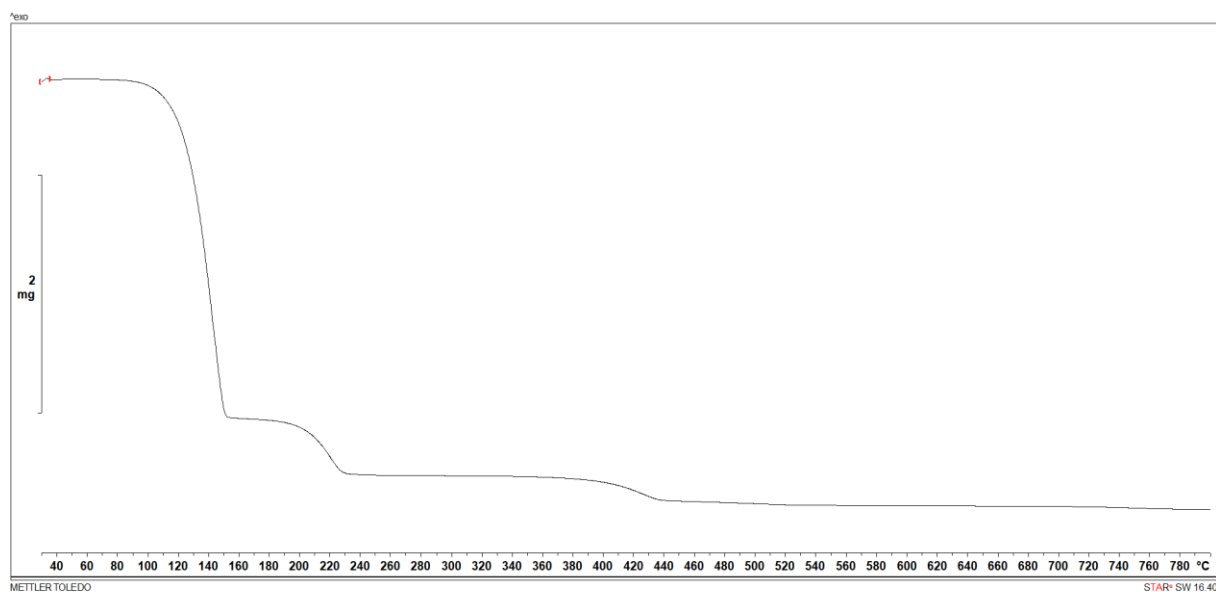
Slika D86. Termogravimetrijska krivulja kokristala (1)(135tfib)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



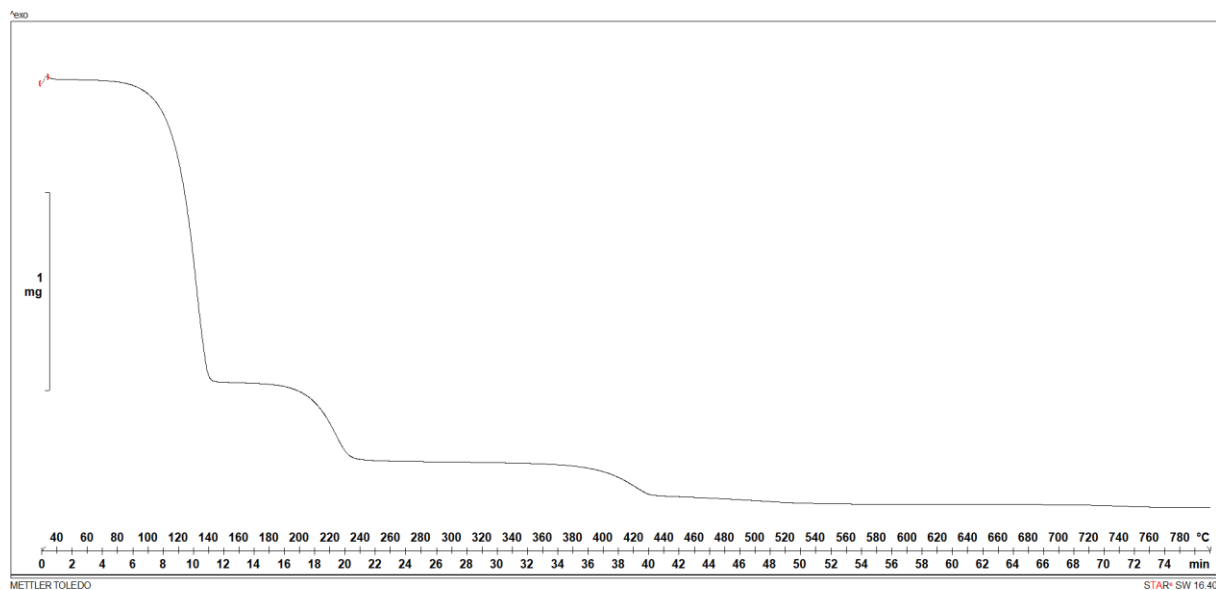
Slika D87. Termogravimetrijska krivulja kokristala (1)(ipfb)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



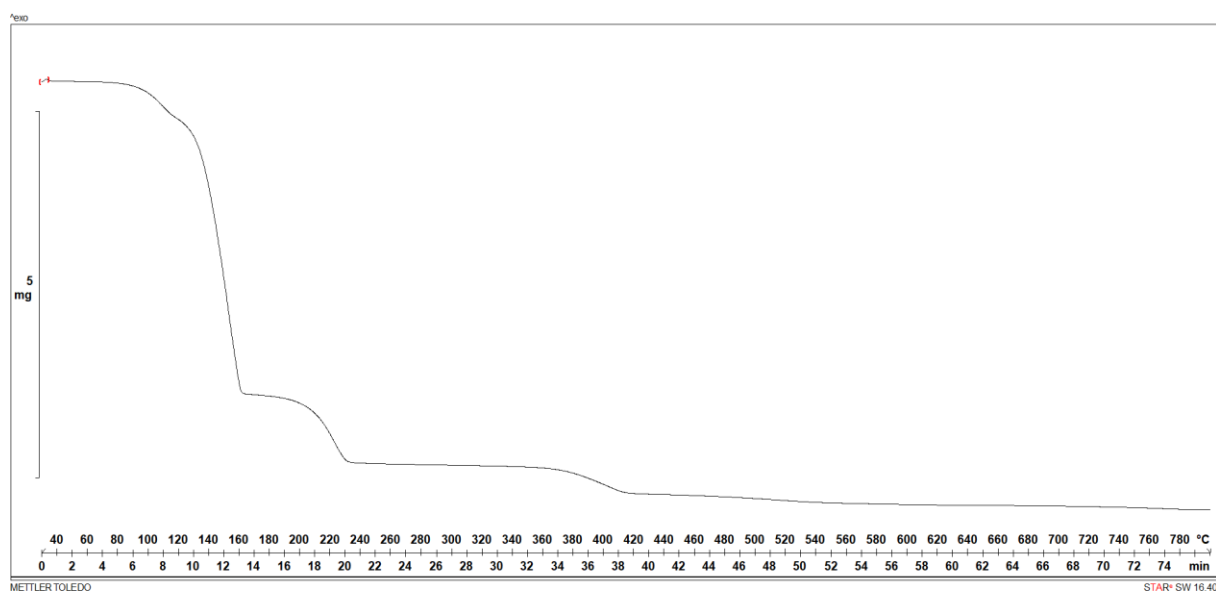
Slika D88. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(1)_2(ipfb)_3$ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



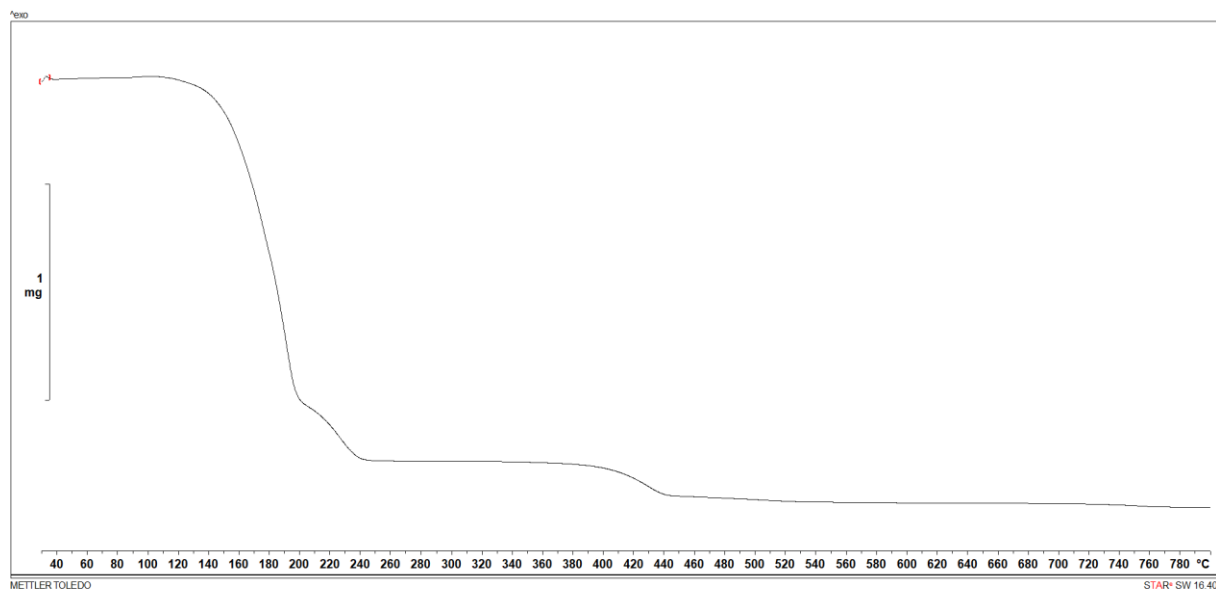
Slika D89. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(2)(12tfib)_2$ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



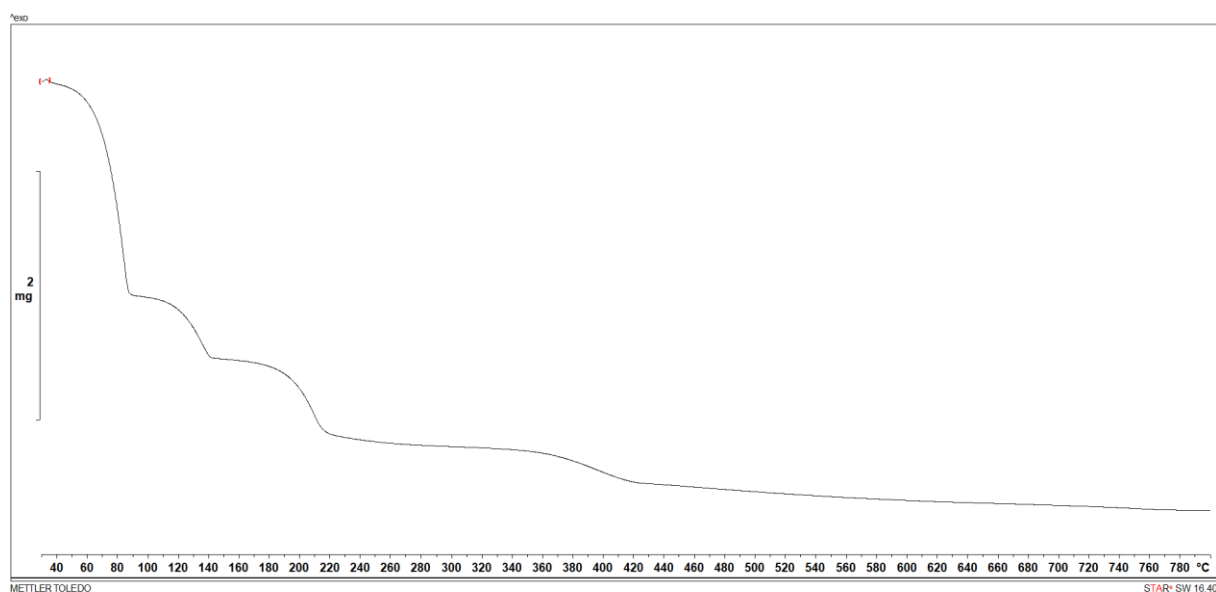
Slika D90. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(2)_2(13\text{tfib})_3$ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



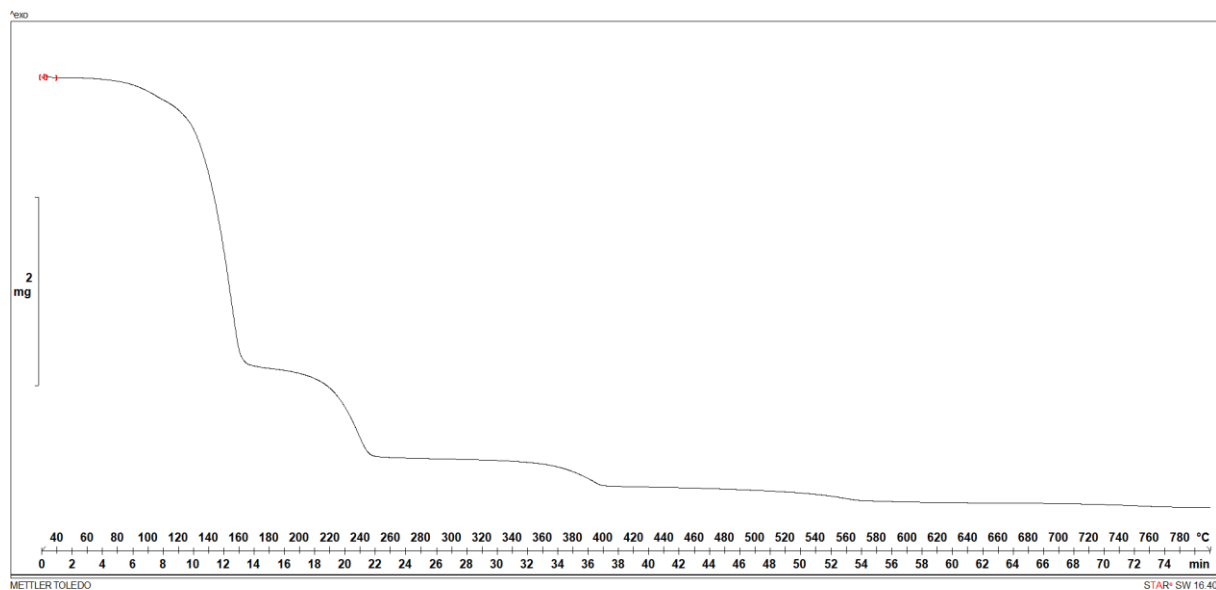
Slika D91. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(2)_2(14\text{tfib})_3$ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



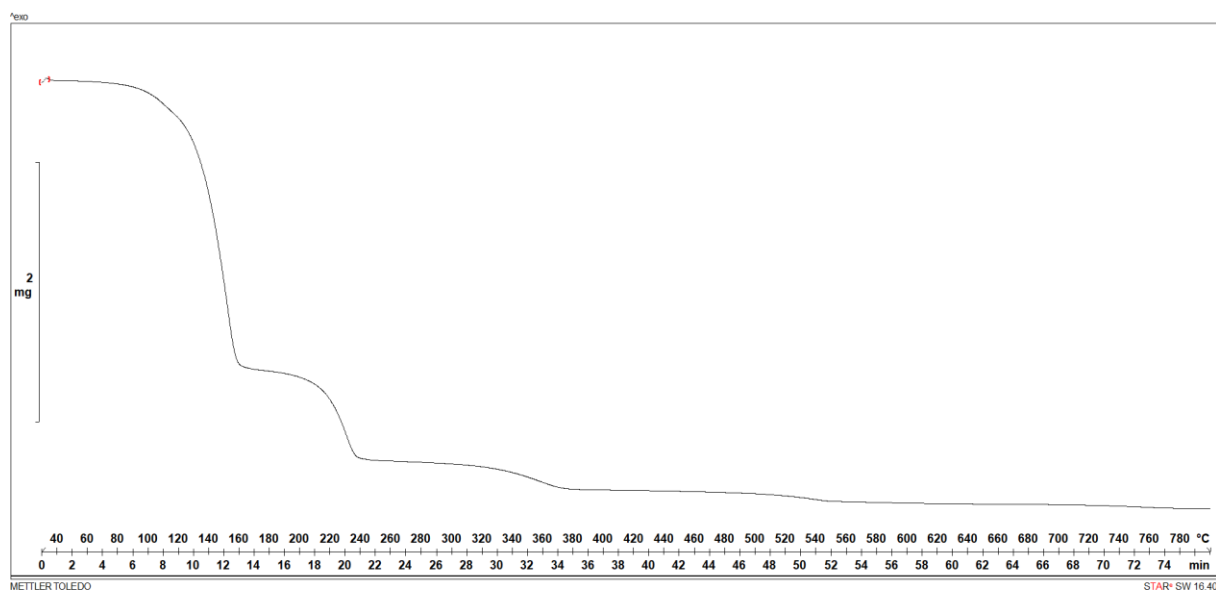
Slika D92. Termogravimetrijska krivulja kokristala (2)(135tfib) dobivenog kristalizacijom iz otopine.



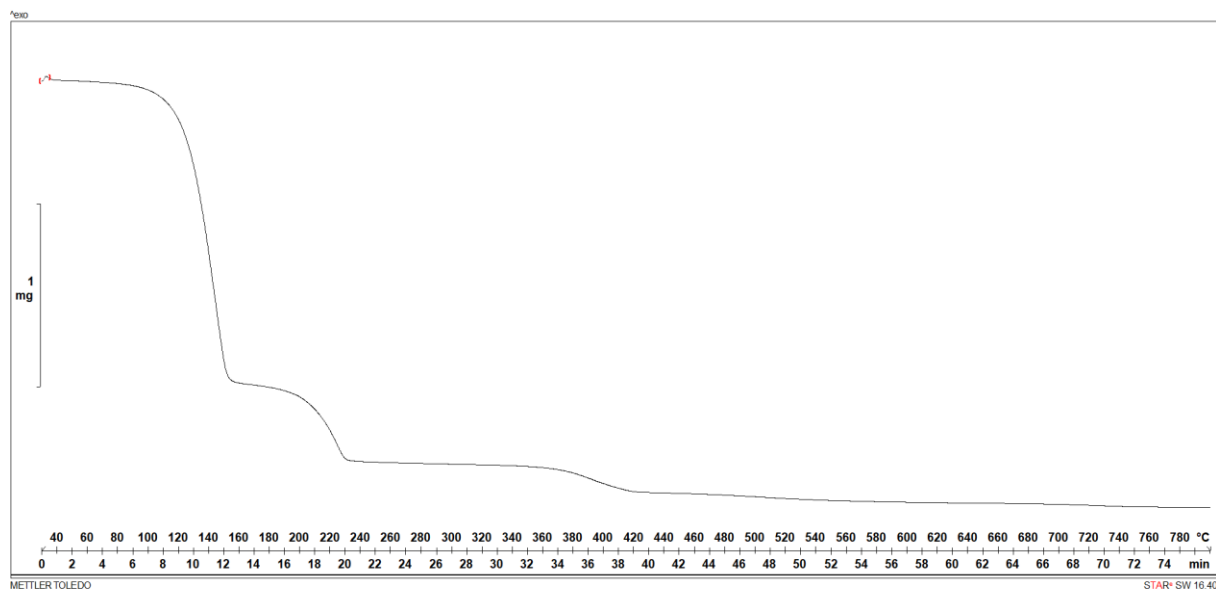
Slika D93. Termogravimetrijska krivulja kokristala (2)(ipfb)₂ dobivenog kristalizacijom iz otopine.



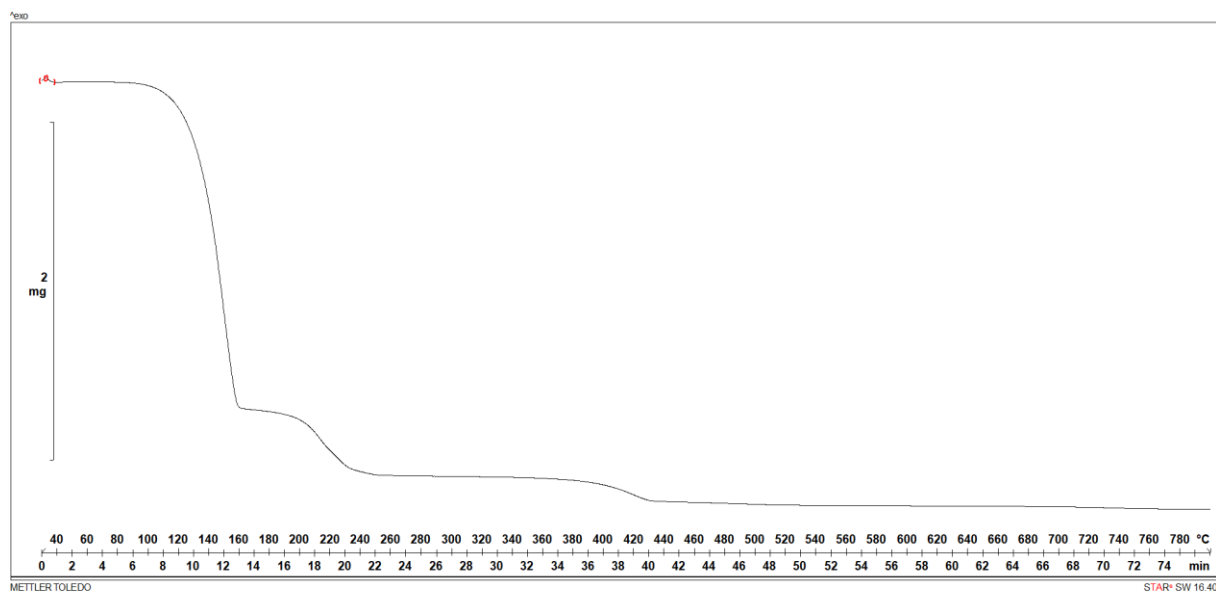
Slika D94. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(1)_2(14tfib)_3(ACN)_2$ dobivenog mljevenjem reaktanta.



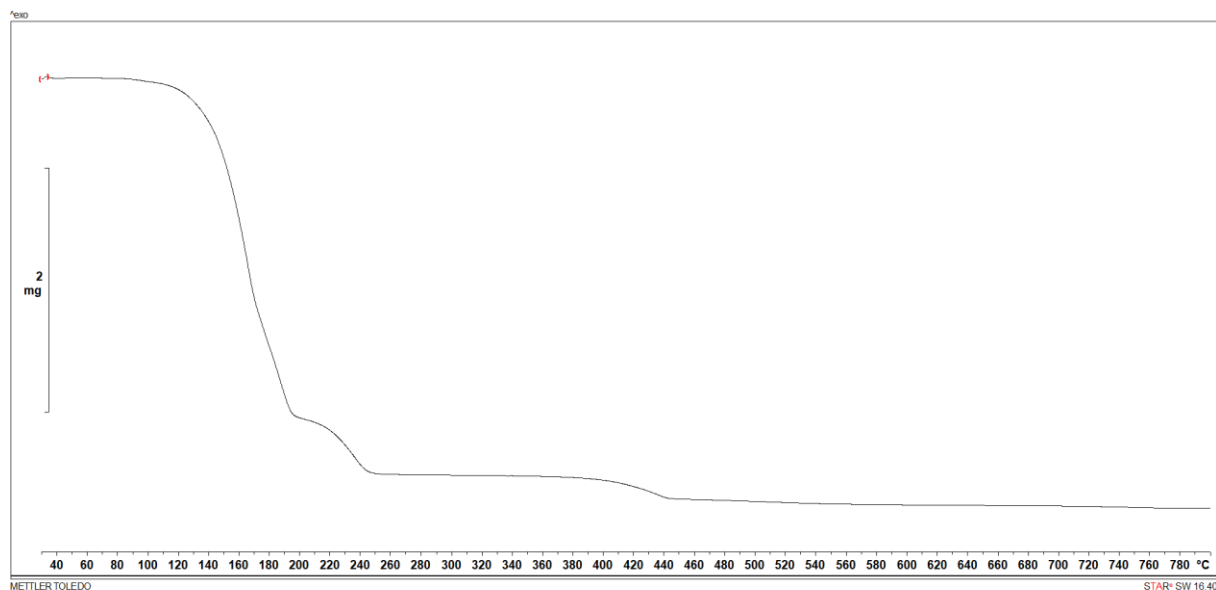
Slika D95. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(1)_2(14tfib)_3(NMT)_2$ dobivenog mljevenjem reaktanta.



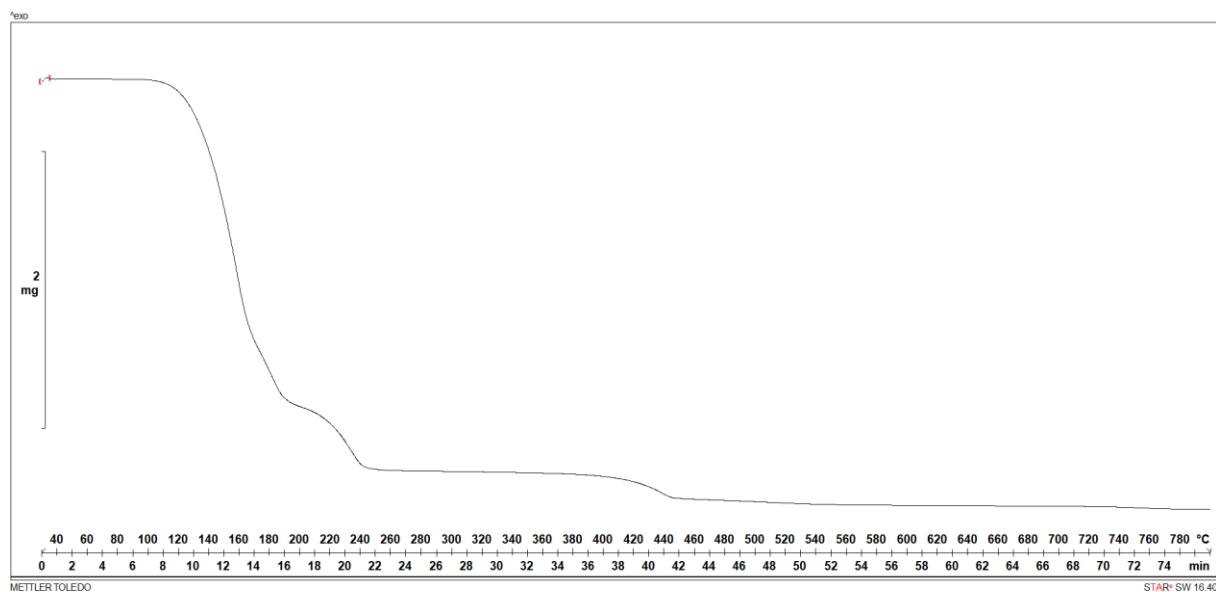
Slika D96. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(1)_2(14\text{tfib})_3(\text{ACT})_2$ kristalizacijom iz otopine.



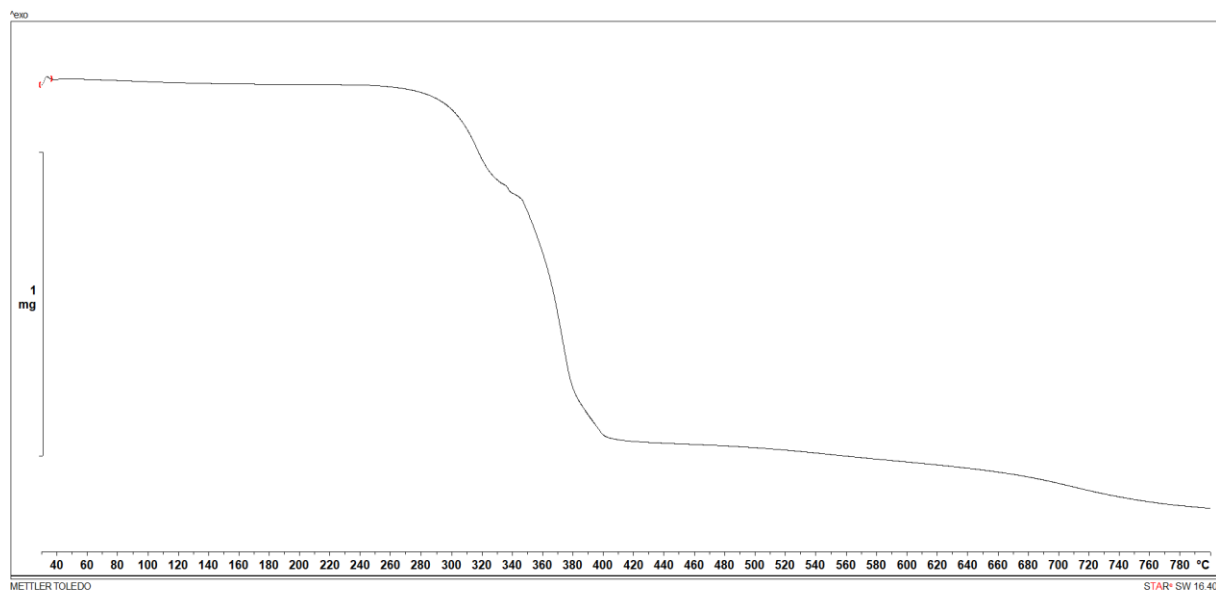
Slika D97. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(1)_2(14\text{tfib})(13\text{tfib})_3$ kristalizacijom iz otopine.



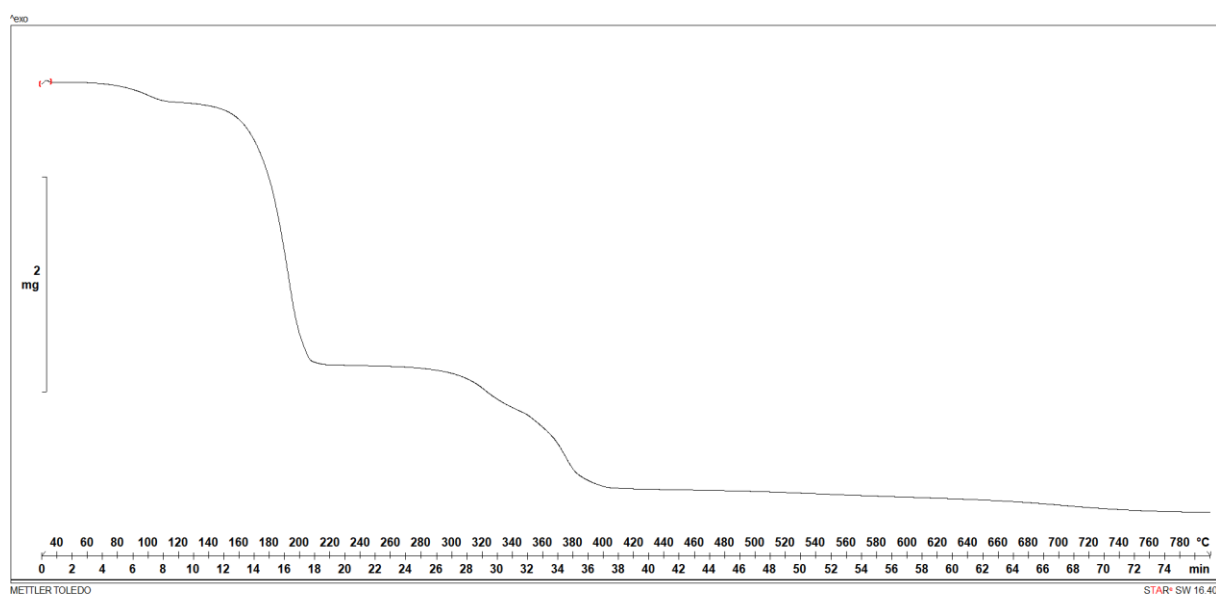
Slika D98. Termogravimetrijska krivulja kokristala (1)(14tfib)(135tfib) formiranih C2/c kristalizacijom iz otopine.



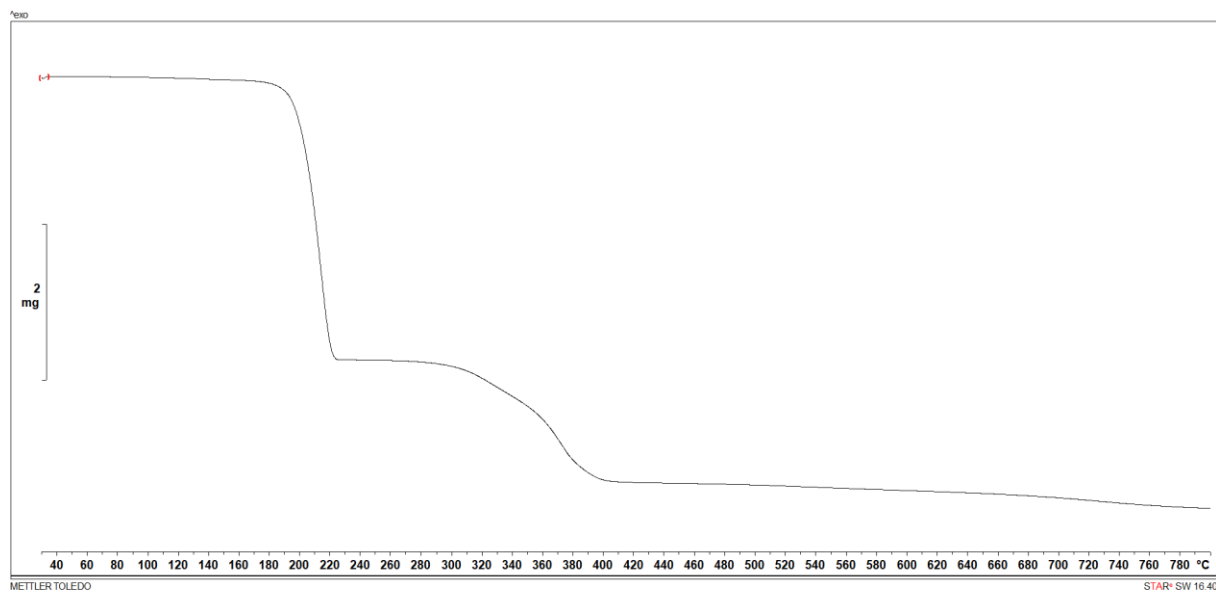
Slika D99. Termogravimetrijska krivulja kokristala (1)(135tfib)(13tfib) kristalizacijom iz otopine.



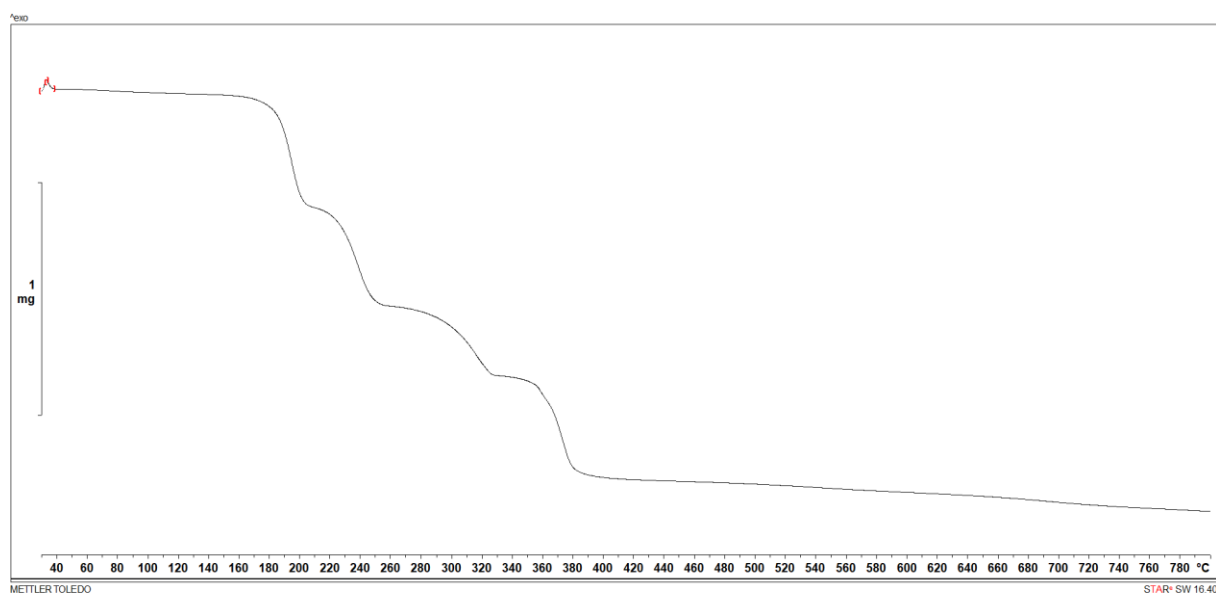
Slika D100. Termogravimetrijska krivulja spoja 3 dobivenog sintezom iz otopine.



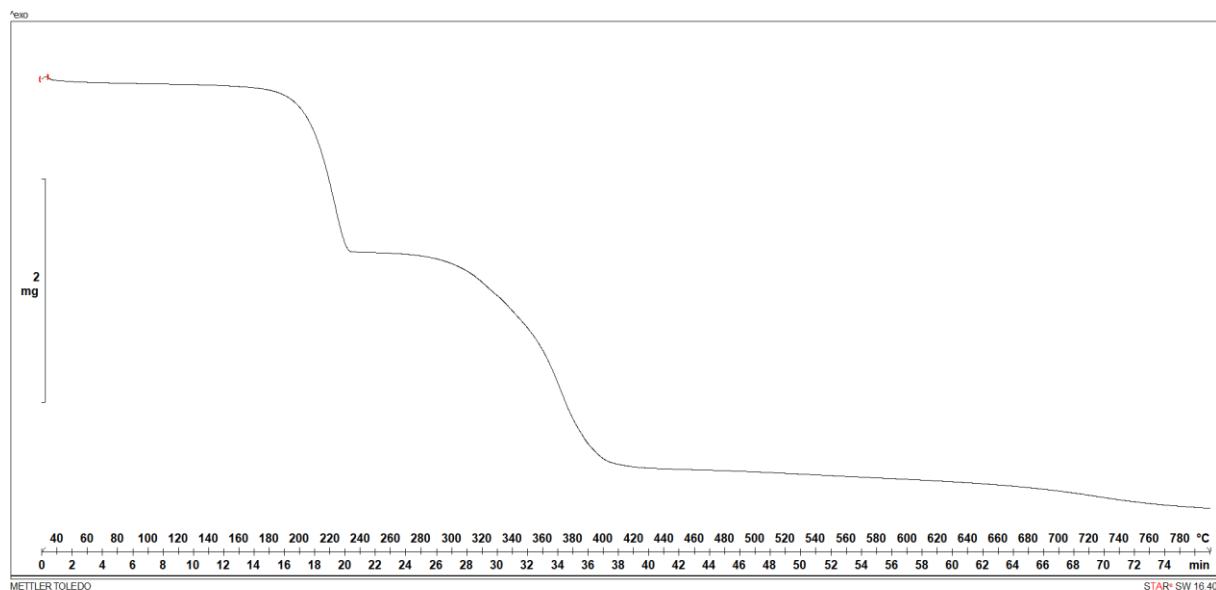
Slika D101. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(3)(12\text{tfib})_2$ dobivenog sintezom iz otopine.



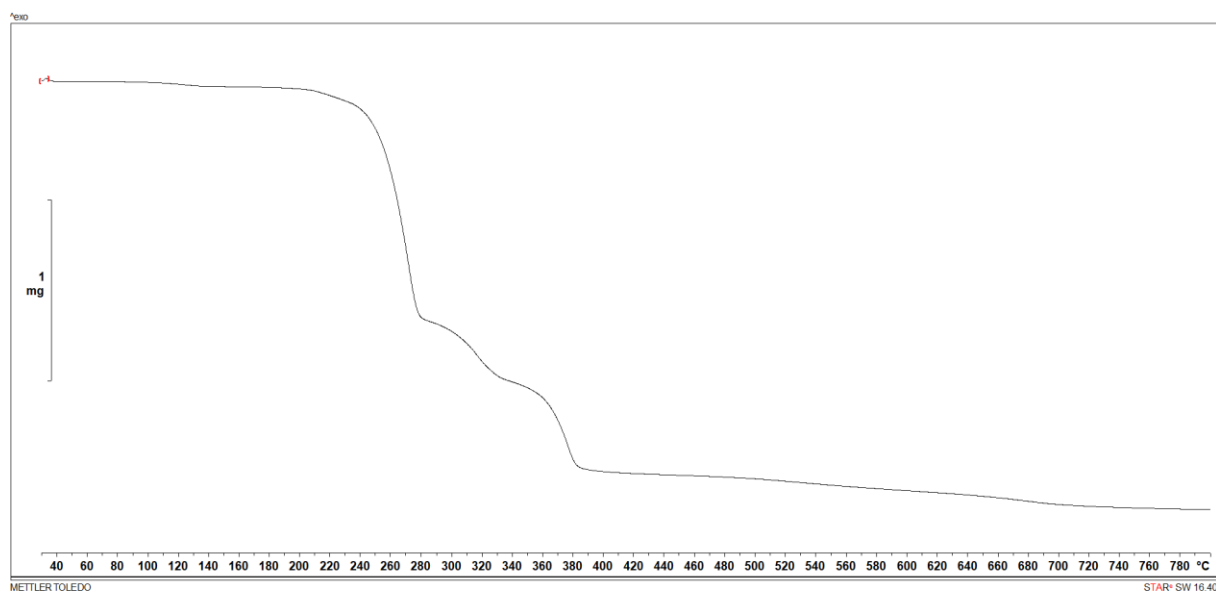
Slika D102. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(3)(13\text{tfib})_2$ dobivenog sintezom iz otopine.



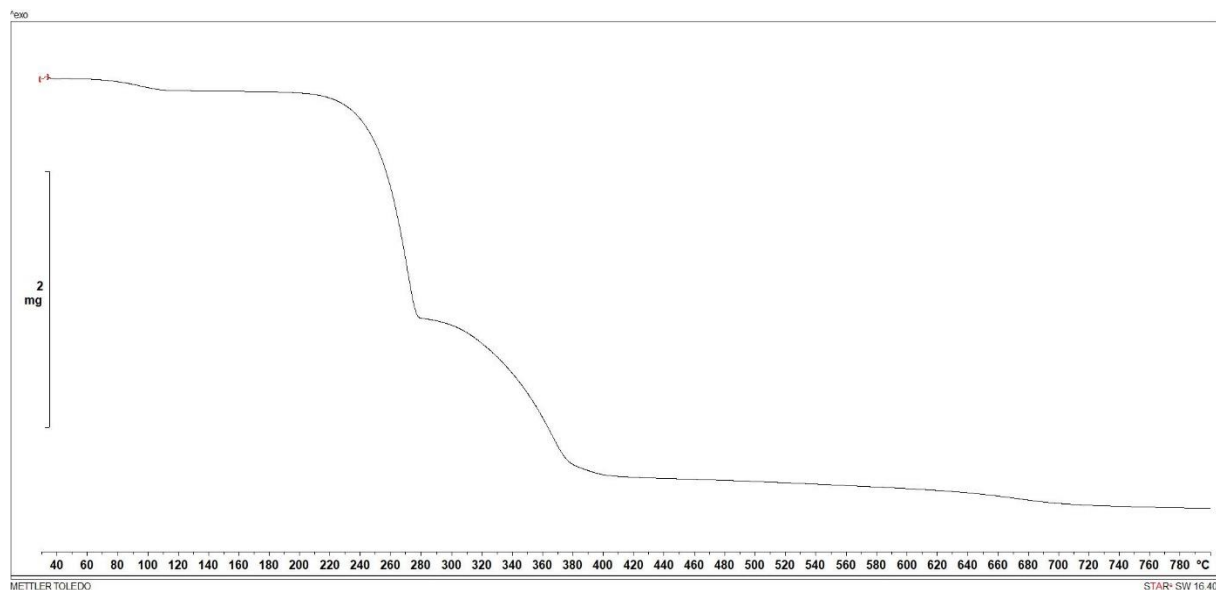
Slika D103. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(3)_3(14\text{tfib})_2$ dobivenog sintezom iz otopine.



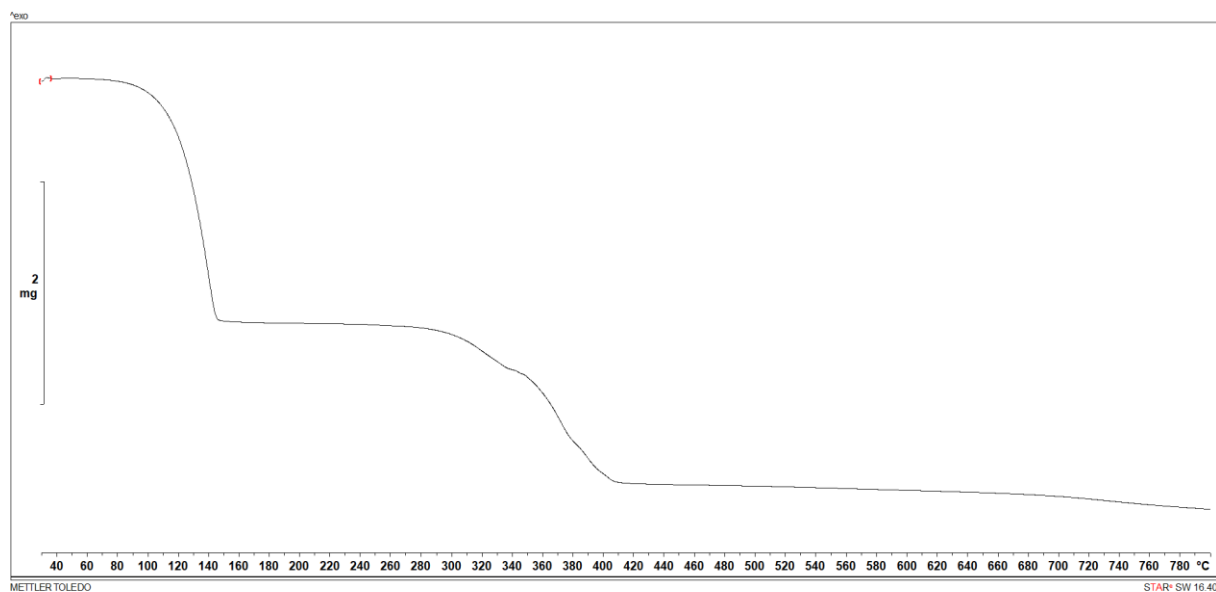
Slika D104. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(3)_3(14tfib)_2(ACN)$ dobivenog mehanokemijskom sintezom.



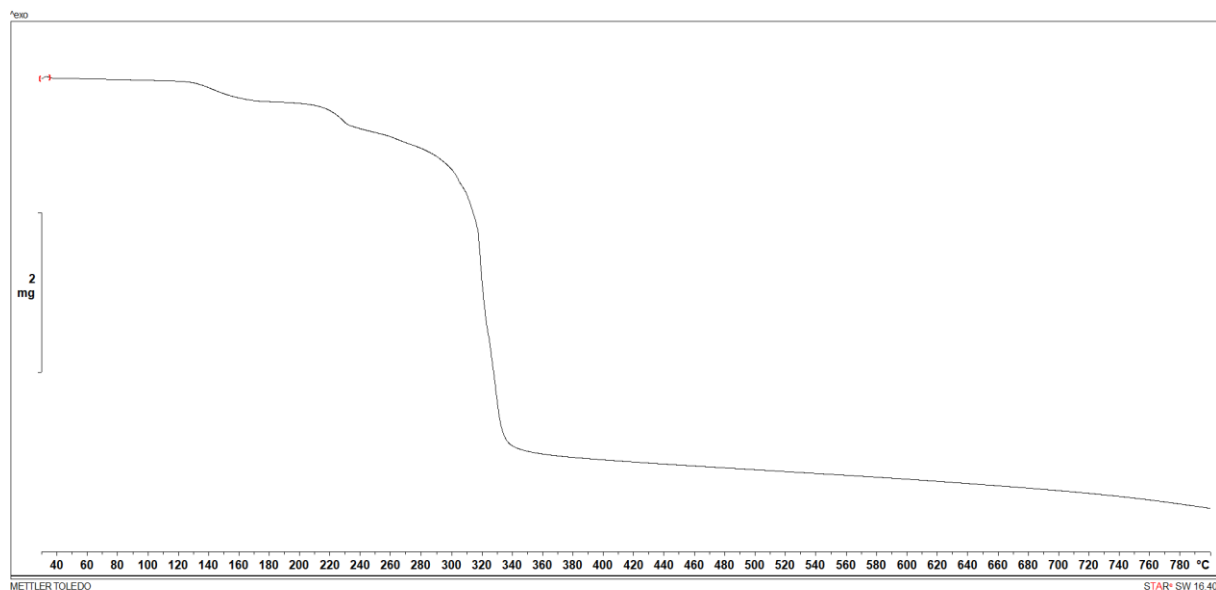
Slika D105. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(3)(135tfib)_2$ dobivenog sintezom iz otopine.



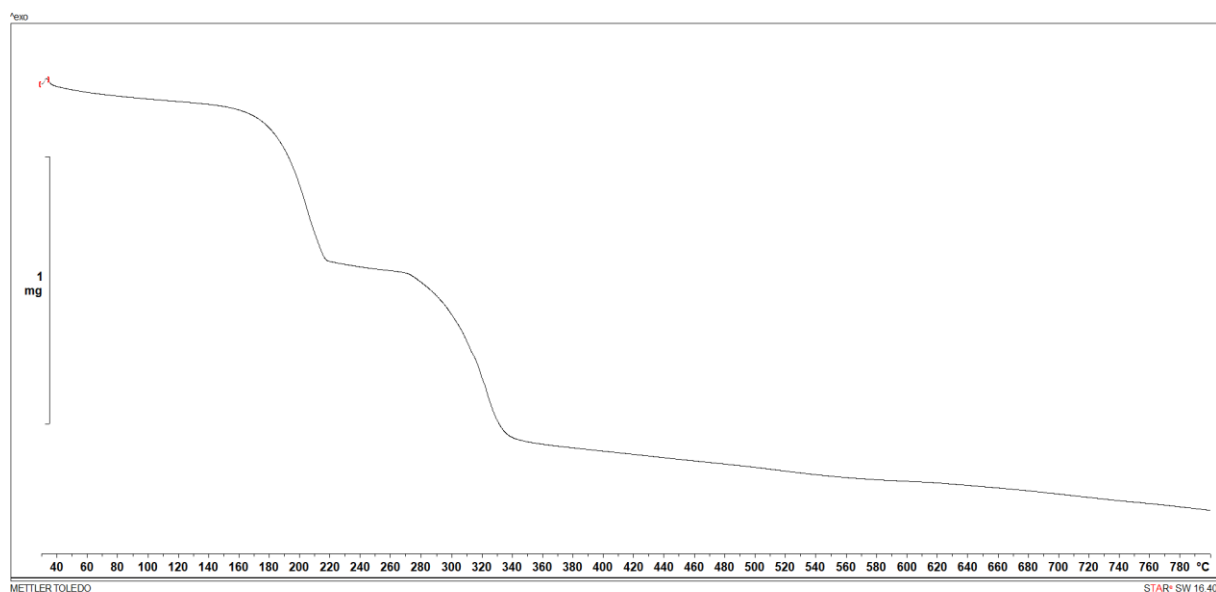
Slika D106. Termogravimetrijska krivulja kokristala (3)(135tfib)₂(ACN) dobivenog sintezom iz otopine.



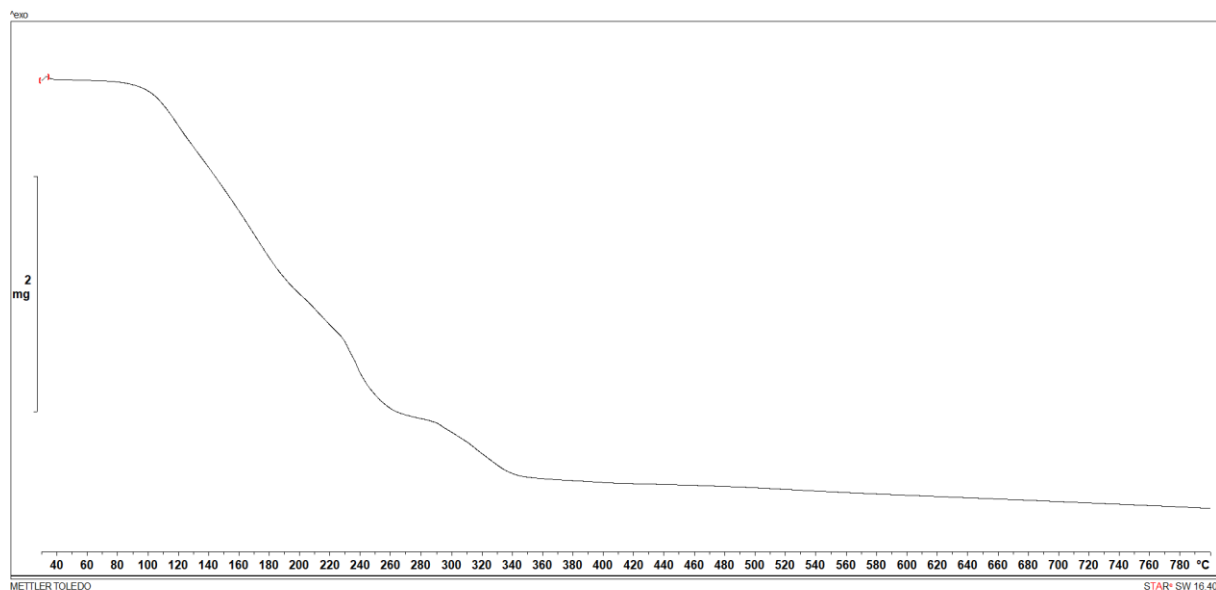
Slika D107. Termogravimetrijska krivulja kokristala (3)(ipfb)₂ dobivenog sintezom iz otopine.



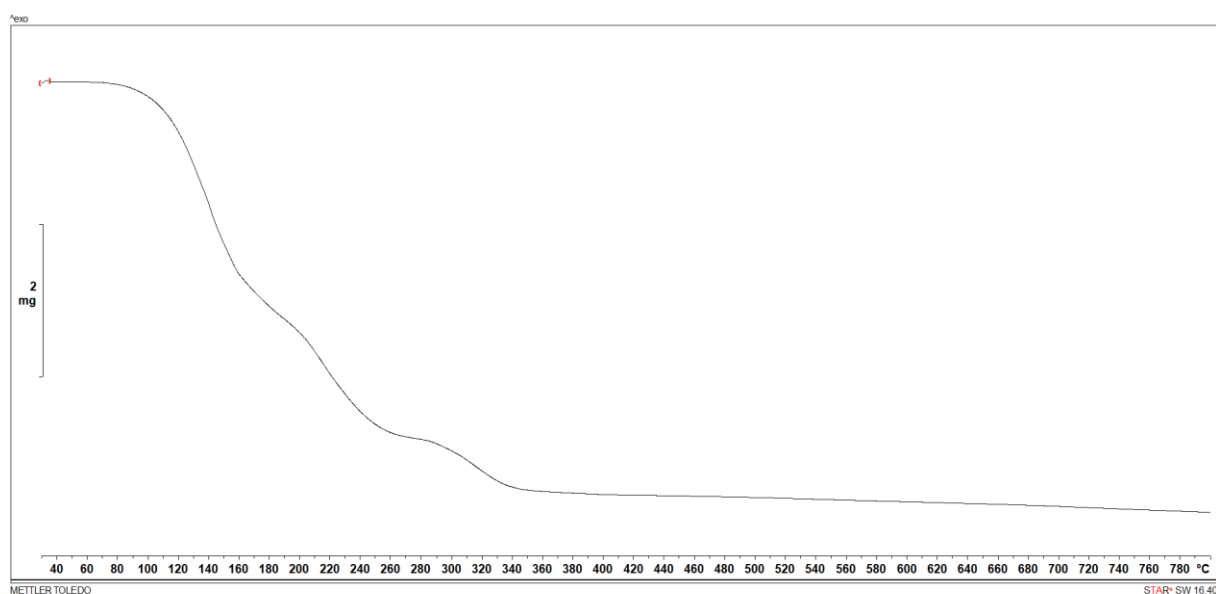
Slika D108. Termogravimetrijska krivulja spoja **4** dobivenog sintezom iz otopine.



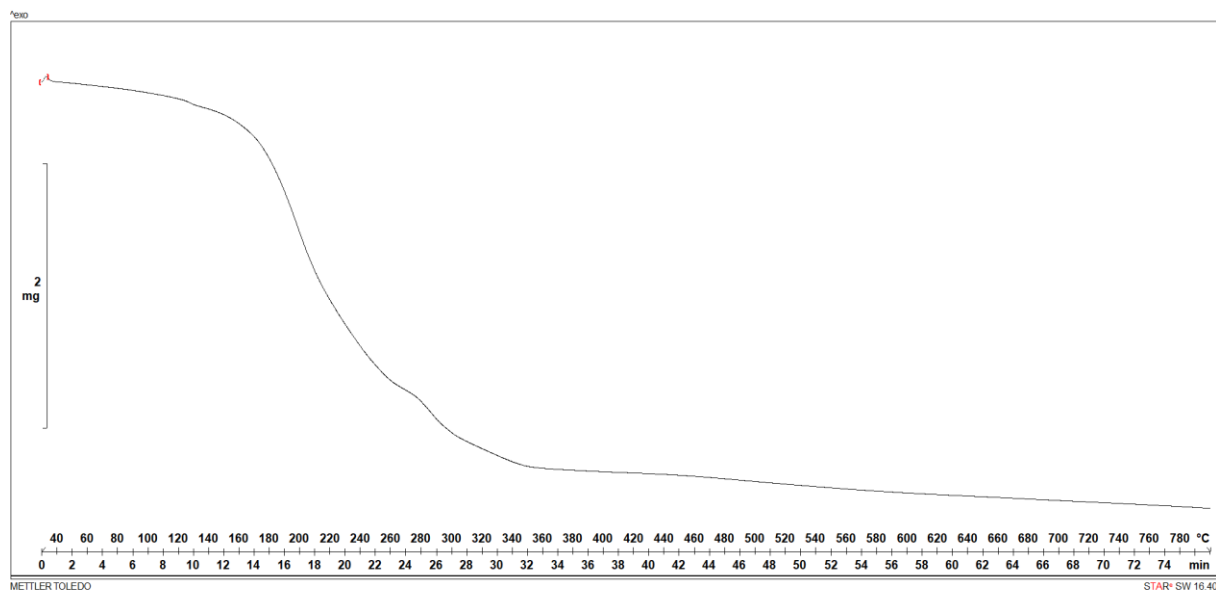
Slika D109. Termogravimetrijska krivulja spoja **trans-4** dobivenog sintezom iz otopine.



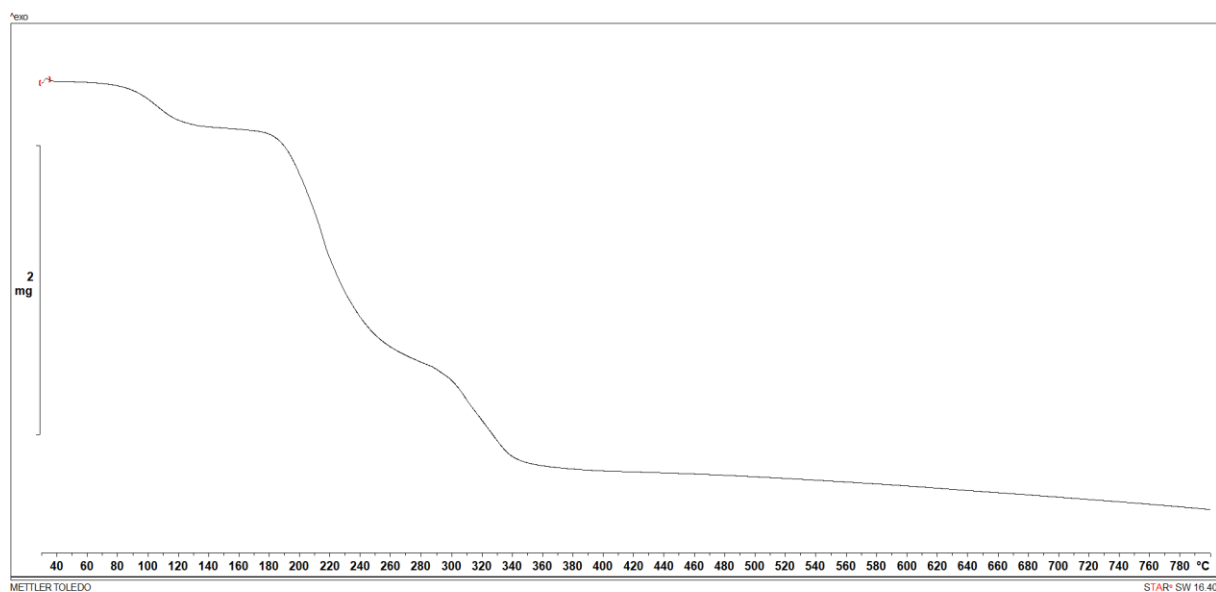
Slika D110. Termogravimetrijska krivulja kokristala (4)(12tfib)₃ dobivenog sintezom iz otopine.



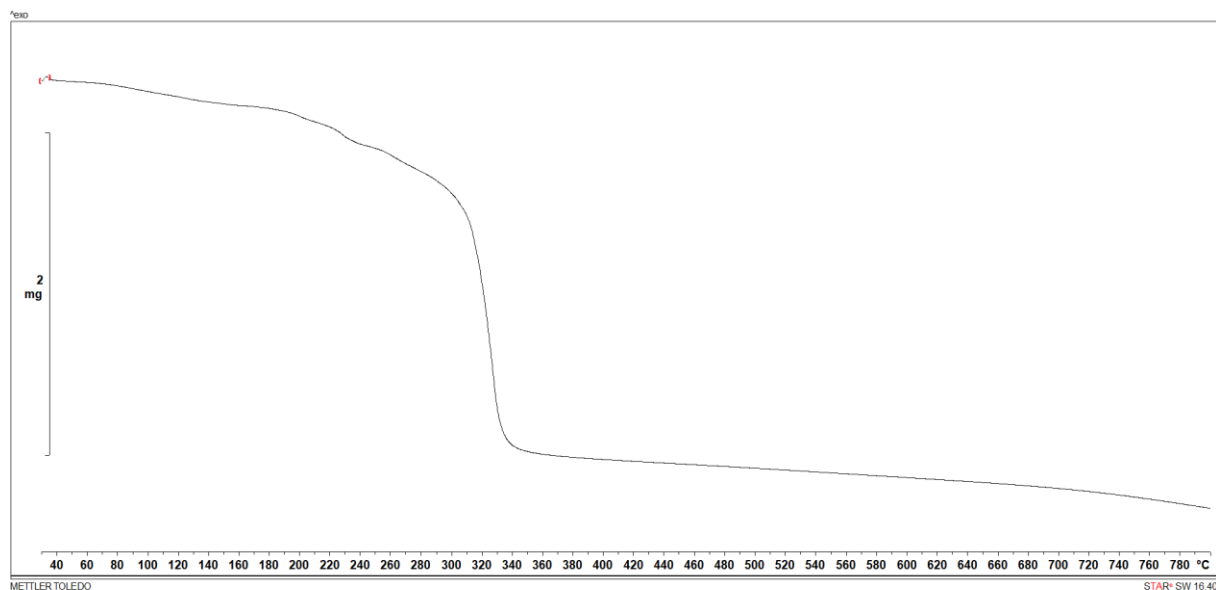
Slika D111. Termogravimetrijska krivulja kokristala (trans-4)(13tfib)₃ dobivenog sintezom iz otopine.



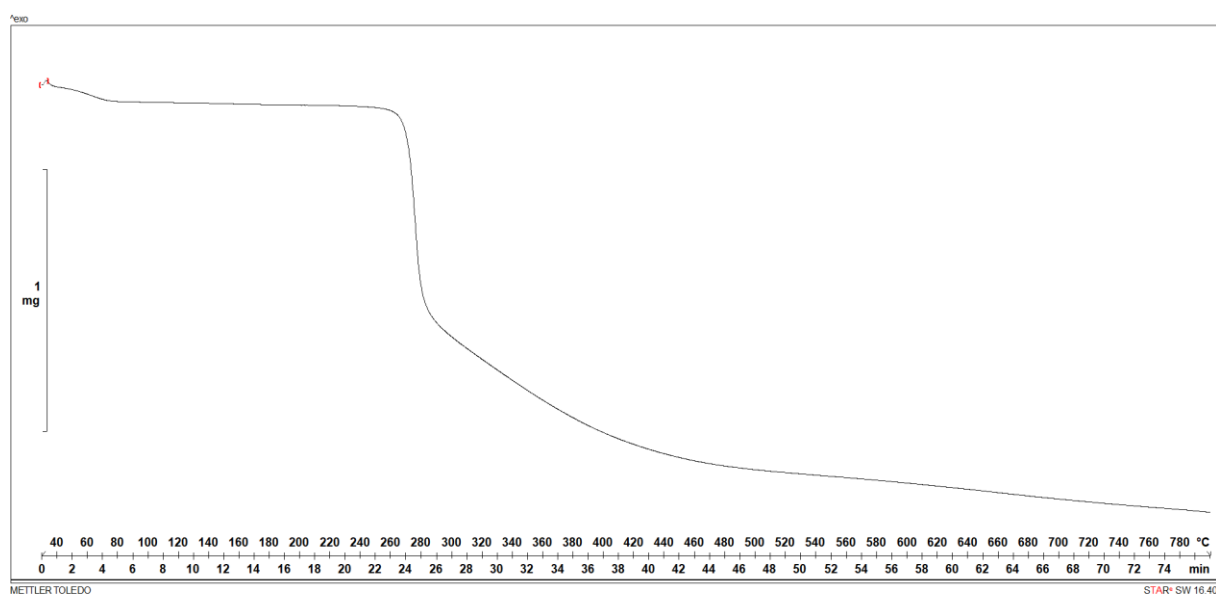
Slika D112. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(\text{trans-4})(135\text{tfib})_2$ dobivenog sintezom iz otopine.



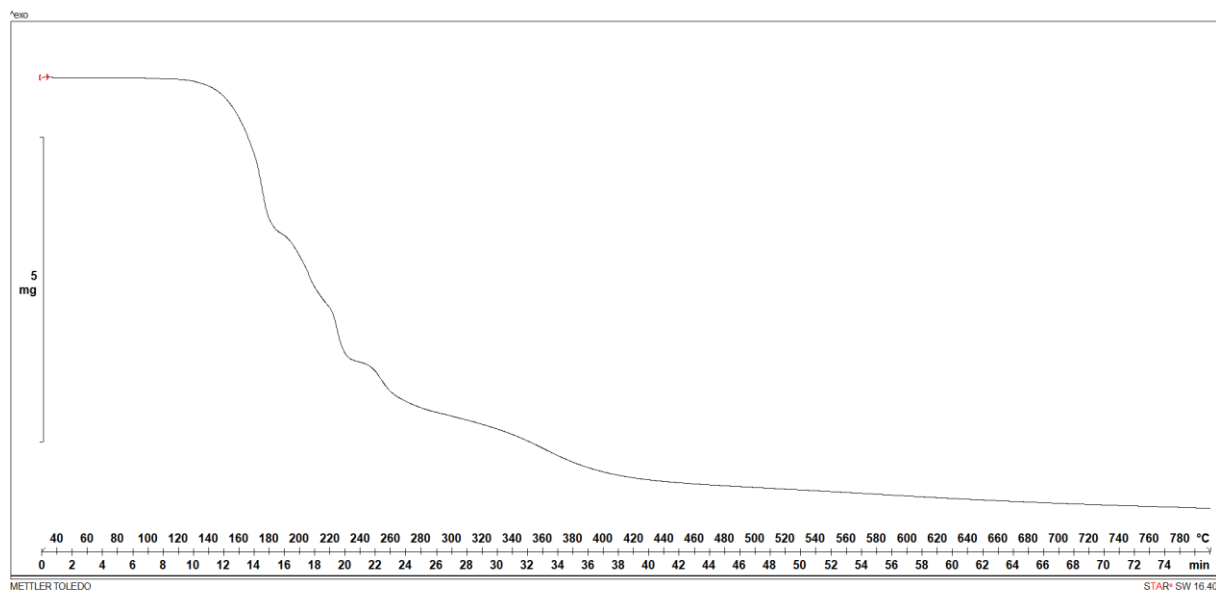
Slika D113. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(\text{trans-4})(14\text{tfib})$ dobivenog sintezom iz otopine.



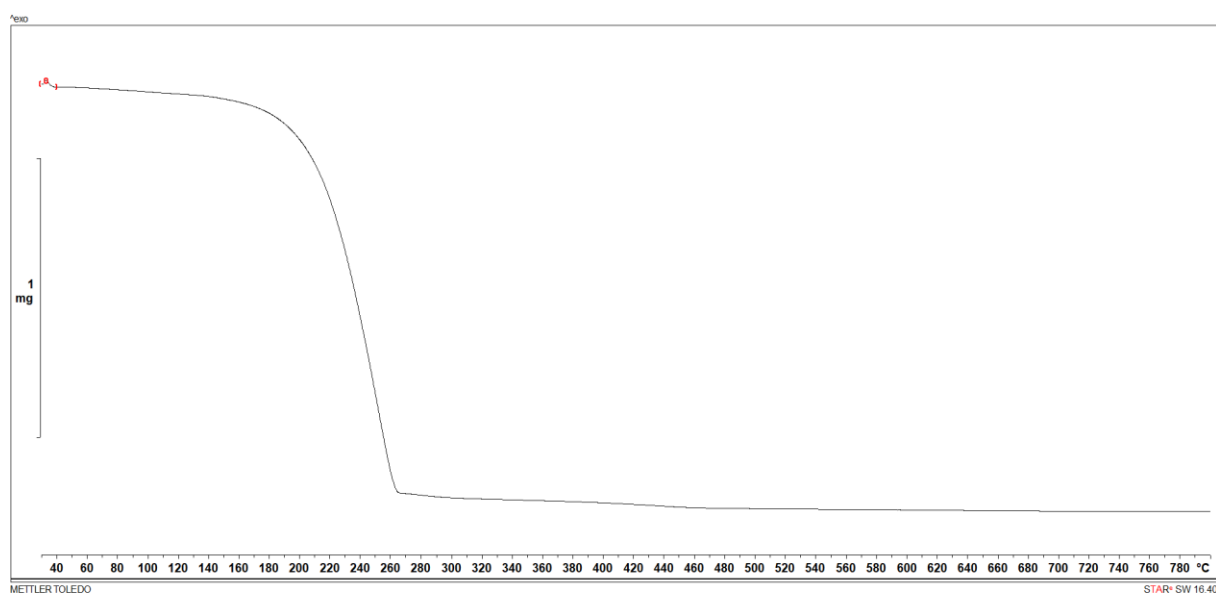
Slika D114. Termogravimetrijska krivulja kokristala **(trans-4)(ipfb)₂** dobivenog sintezom iz otopine.



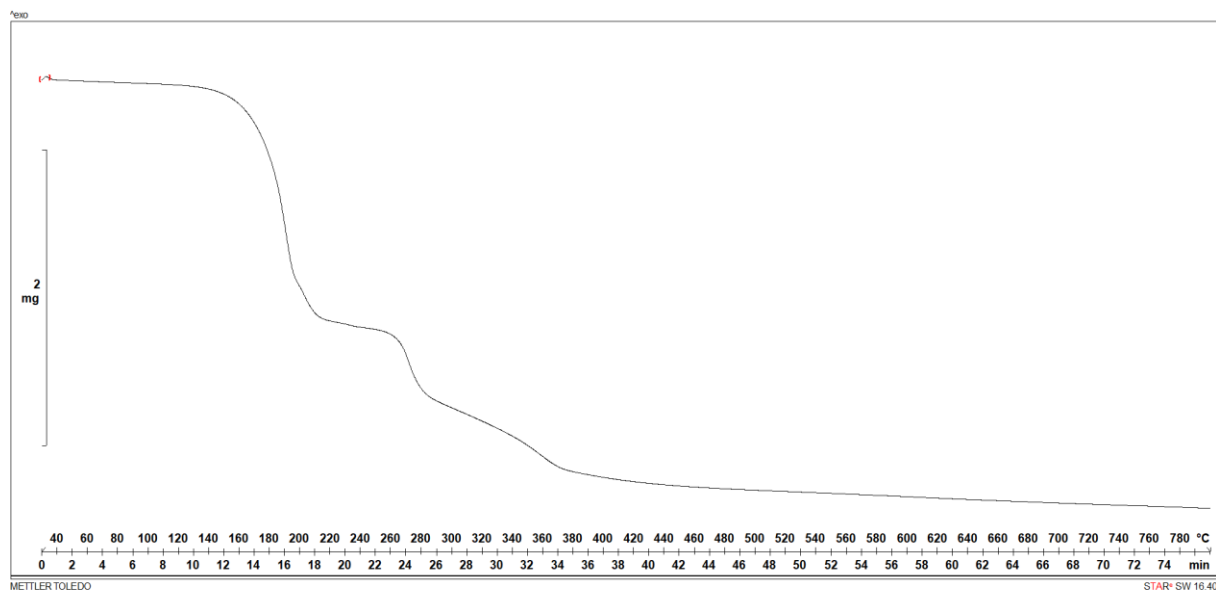
Slika D115. Termogravimetrijska krivulja spoja **5** dobivenog sintezom iz otopine.



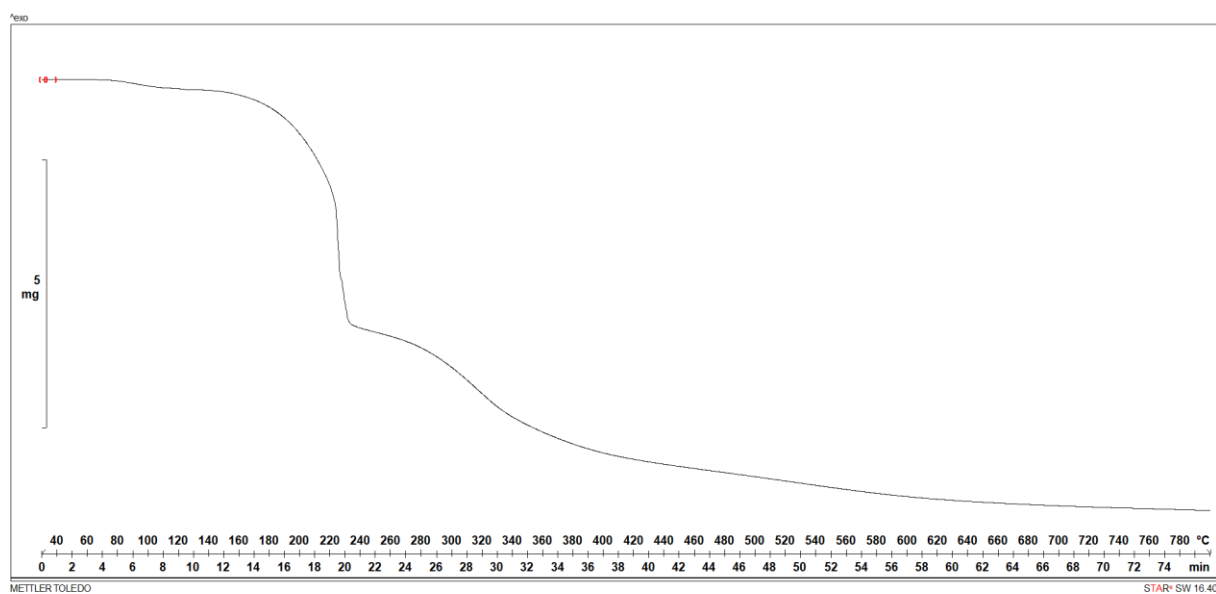
Slika D116. Termogravimetrijska krivulja kokristala (5)(12tfib) dobivenog sintezom iz otopine.



Slika D117. Termogravimetrijska krivulja kokristala (5)(13tfib) dobivenog sintezom iz otopine.



Slika D118. Termogravimetrijska krivulja kokristala (5)(14tfib)₂ dobivenog sintezom iz otopine.



Slika D119. Termogravimetrijska krivulja kokristala (5)(135tfib)(MeOH) dobivenog sintezom iz otopine.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Lidija Posavec
Datum i mjesto rođenja: 21. 02. 1995., Varaždin
Prebivalište: Leskovec Toplički
E-adresa: lposavec@chem.pmf.hr; lidijaposavec95@gmail.com

Obrazovanje

listopad 2021. – danas

Poslijediplomski studij anorganske i strukturne kemije, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska; mentor: prof. dr. sc. Dominik Cinčić

rujan 2017. – veljača 2020.

Diplomski studij kemije (smjer: anorganska i organska kemija), Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska (za stjecanje stupnja: magistra kemija = mag. chem.)
Tema diplomskog rada: *Kokristalizacija 3-klor- i 3-brompiridinijevog klorida i bromida s perhalogeniranim donorima halogenske veze*
Mentor diplomskog rada: prof. dr. sc. Dominik Cinčić

rujan 2013. – rujan 2017.

Preddiplomski studij kemije, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska

rujan 2009. – lipanj 2013.

Prva gimnazija Varaždin, Varaždin, Hrvatska

rujan 2001. – lipanj 2009.

Osnovna škola Svibovec, Svibovec, Hrvatska

Radno iskustvo

listopad 2021. – danas

asistentica; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, Hrvatska

listopad 2020. – listopad 2021.

stručni suradnik za određene poslove (na projektu „Pretraživanje kristalnih formi djelatnih tvari“); Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, Hrvatska

listopad 2018. – listopad 2019.

istraživač volonter, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, Hrvatska

Nastavne aktivnosti

- Opća i anorganska kemija 1 (laboratorijske vježbe) – 240 sati nastave
- Kemija 2 (laboratorijske vježbe) – 60 sati nastave
- Praktikum opće kemije 1 (laboratorijske vježbe) – 60 sati nastave
- Neposredno voditeljstvo diplomskog rada: Mehanokemijska sinteza i karakterizacija inkluzijskog kompleksa loratadina i hidroksipropil- β -ciklodekstrina, Mateja Cader, mag. chem., mentori: izv. prof. dr. sc. Nives Galić, prof. dr. sc. Dominik Cinčić
- Neposredno voditeljstvo diplomskog rada: Izocijanatni ligand kao akceptor halogenske veze u kokristalima koordinacijskog spoja nikla(II) s perhalogeniranim benzenima, Leo Pehar, mag. chem., mentor: prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Znanstvene publikacije

1. F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, N. Bedeković, D. Cinčić, *Evaluation of Azobenzene Ethers Carrying a Perhalogenated Moiety as Halogen Bond Donors by Cocrystallization with Nitrogen-Containing Acceptors*, *Cryst. Growth Des.* **2025**, 25, 16, 6810–6819.
2. **L. Posavec**, D. Cinčić, *Isothiocyanate Sulfur Atom as an Acceptor Site for Halogen-Bonded Cocrystallization of Werner Ni(II) Coordination Compounds and Perfluorinated Iodobenzenes*, *Cryst. Growth Des.* **2024**, 24, 18, 7514–7523.
3. J. Jablan, E. Marguí, **L. Posavec**, D. Klarić, D. Cinčić, N. Galić, M. Jug, *Product contamination during mechanochemical synthesis of praziquantel co-crystal, polymeric dispersion and cyclodextrin complex*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2023**, 238, članak 115855
4. F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, N. Bedeković, D. Cinčić, *2,2'-Bipyridine Derivatives as Halogen Bond Acceptors in Multicomponent Crystals*, *Cryst. Growth Des.* **2023**, 23, 12, 8482–8487.
5. **L. Posavec**, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen and Hydrogen Bond Motifs in Ionic Cocrystals Derived from 3-Halopyridinium Halogenides and Perfluorinated Iodobenzenes*, *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21, 11, 6044–6050.

Aktivna sudjelovanja na znanstvenim skupovima

Prezentirajući autor (11 priopćenja)

1. 6th International Symposium on Halogen Bonding, Dubrovnik, 2024.
L. Posavec, A. Tripathi, M. Arhangleskis, D. Cinčić, Ternary halogen-bonded cocrystals based on a Werner nickel(II) coordination compound (postersko priopćenje)
2. 34th European Crystallographic Meeting, Padova, Italija, 2024.
L. Posavec, A. Tripathi, M. Arhangleskis, D. Cinčić, Ternary halogen-bonded cocrystal design using Ni(II) complex containing isothiocyanate ligands as halogen bond acceptor species (postersko priopćenje)
3. XV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024.
L. Posavec, L. Pehar, D. Cinčić, Halkogeni atomi u ulozi akceptora halogenske veze u metaloorganskim kokristalima (postersko priopćenje)

4. Solid-State Science & Research 2023, Zagreb, 2023.
L. Posavec, A. Tripathi, M. Arhangelskis, D. Cinčić, From binary to ternary halogen-bonded cocrystals using Werner coordination compound (postersko priopćenje)
5. 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Topolšica, Slovenija, 2023.
L. Posavec, D. Cinčić, Structures, stoichiometric diversity and solvates of halogen bonded cocrystals with Werner complex as acceptor (usmeno priopćenje)
6. XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022.
L. Posavec, D. Cinčić, Izotocijanatni sumpor kao akceptor halogenske veze u kokristalima s Wernerovim koordinacijskim spojevima (postersko priopćenje)
7. 6. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, 2022.
L. Posavec, D. Cinčić, Wernerovi koordinacijski spojevi kao građevne jedinice u kokristalima temeljenim na halogenskim vezama (postersko priopćenje)
8. 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2022.
L. Posavec, D. Cinčić, Building ternary halogen bonded cocrystals with Werner coordination compound and perhalogenated benzenes (usmeno priopćenje)
9. 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Veli Lošinj, 2021.
L. Posavec, F. Kučas, V. Nemec, D. Cinčić, 2,2'-bipyridine derivatives as halogen bond acceptors in multicomponent crystals (postersko priopćenje)
10. Solid State Science and Research 2021, Zagreb, 2021.
L. Posavec, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, Ionic cocrystals derived from 3-halogenpyridinium halogenides and perfluorinated iodobenzenes (postersko priopćenje)
11. 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019.
L. Posavec, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, Kokristalizacija bromidne i kloridne soli 3-halogenpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze (usmeno priopćenje)

Koautor (13 priopćenja)

1. Solid State Science and Research 2025, Zagreb, 2025.
M. Grgurić, **L. Posavec**, V. Nemec, M. Herak, D. Cinčić, A Series of Six Isostructural Halogen-Bonded Cocrystals (postersko priopćenje)
2. XV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024.
M. Grgurić, **L. Posavec**, D. Cinčić, Kokristalizacijom potaknuta adicija nikotinamida na koordinacijaki spoj Cu(nikotinamid)₂(NCS)₂ (postersko priopćenje)
3. 12th Bologna's convention on crystal forms, Bologna, Italija, 2023.
J. Jablan, E. Margui, **L. Posavec**, D. Klarić, D. Cinčić, N. Galić, M. Jug, Exploring contamination during ball milling of praziquantel with malic acid, poloxamer F-127 and hydroxypropyl-β-cyclodextrin (postersko priopćenje)

4. International Conference of Biochemists and Molecular Biologists in Bosnia and Herzegovina, Sarajevo, BiH, 2023.
J. Jablan, E. Margui, **L. Posavec**, D. Klarić, D. Cinčić, N. Galić, M. Jug, Transfer of metal impurities during the mechanochemical synthesis of praziquantel cocrystals, polymeric dispersion and cyclodextrin complex (postersko priopćenje)
5. The 2nd Newcastle Mechanochemistry Symposium, Newcastle, UK, 2023.
F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, N. Bedeković, D. Cinčić, Mechanochemical and solution cocrystallization of 2,2'-bipyridine derivatives with halogen bond donors (postersko priopćenje)
6. Solid State Science and Research 2023, Zagreb, 2023.
F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, D. Cinčić, Cocrystallization of novel 4-iodotetrafluorophenoxy azobenzene ethers with bipyridyl derivatives (postersko priopćenje)
7. 8. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2023.
M. Cader, **L. Posavec**, M. Pocrnić, D. Cinčić, N. Galić, Mehanokemijska sinteza i karakterizacija inkluzijskog kompleksa loratadina i hidroksipropil-β-ciklodekstrina (usmeno priopćenje)
8. 8. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2023
E. Petrović Hađar, N. Jakupec, **L. Posavec**, A. Palčić, Karakterizacija i određivanje svojstava jodidnih kompleksa prijelaznih metala pripremljenih mehanokemijskom modifikacijom zeolita FAU (usmeno priopćenje)
9. 8. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2023
M. Grgurić, **L. Posavec**, D. Cinčić, Koordinacijski spojevi bakra(II) s izotiocijanatom i piridinskim ligandima kao akceptorima halogenske veze (postersko priopćenje)
10. 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Topolšica, Slovenija, 2023
L. Čolakić, **L. Posavec**, D. Cinčić, Picky halogen bonding in isocyanate-based Werner complexes (usmeno priopćenje)
11. 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Topolšica, Slovenija, 2023
F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, D. Cinčić, Novel 4-iodotetrafluorophenoxy azobenzene ethers as halogen bond donors in synthesis of cocrystals with bipyridyl derivatives (usmeno priopćenje)
12. XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022.
N. Jakupec, **L. Posavec**, D. Cinčić, A. Palčić, Utjecaj $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-mepy, 3,5-lut) kompleksa na sintezu silikalita-1 (usmeno priopćenje)
13. XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022.
F. Kučas, **L. Posavec**, V. Nemec, D. Cinčić, 2,2'-bipiridinski derivati kao akceptori halogenske veze u binarnim kristalima (postersko priopćenje)

Projekti

15.5. – 17.6.2024. *MOBDOK-2023-6116*

Projekt kratkotrajnog boravka dodijeljen od strane Hrvatske zaklade za znanost: Program mobilnosti – odlazna mobilnost asistenata, University of Birmingham, Ujedinjeno Kraljestvo

Stipendije

2025. *Stipendija Grada Zagreba* za sudjelovanje na 10. Europskoj kristalografskoj školi (10th European Crystallography School), Ohrid, Sjeverna Makedonija

2024. *Stipendija Europske kristalografske zajednice* za sudjelovanje na kongresu 34th European Crystallographic Meeting, Padova, Italija

2022. *Stipendija Europske kristalografske zajednice* za sudjelovanje na 7. Europskoj kristalografskoj školi (7th European Crystallography School), Lisabon, Portugal

Škole i radionice

10th European Crystallography School, Ohrid, Sjeverna Makedonija, 2025.

18th International Summer School on Crystal Growth, Parma, Italija, 2023.

7th European Crystallography School), Lisabon, Portugal, 2022.

Determination of X-ray charge density, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2022.

Online Training School “Mechanochemistry: from supramolecular to covalent bonds – synthesis and structural characterization” Instituto Superior Técnico, Lisabon, Portugal, 2021.

Profesionalna članstva

2020. – Hrvatsko kemijsko društvo

2023. – Hrvatska kristalografska zajednica

2024. – European Crystallographic Association

Organizacija kongresa i skupova

Solid-State Science & Research meeting 2025 (2.-4.7.2025.), Zagreb, članica mlađeg organizacijskog odbora

6th International Symposium on Halogen Bonding - ISXB6 (20.-25.10.2024.), Dubrovnik, članica lokalnog organizacijskog odbora

4th Solid-State Science & Research meeting (28.-30.6.2023.), Zagreb, članica mlađeg organizacijskog odbora

Solid-State Science & Research meeting 2019 (27.-29.6.2019.), Zagreb, članica mlađeg organizacijskog odbora

Popularizacija znanosti

Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u): 2014. – 2019. & 2023. – 2024.