

# Jodoform - zaboravljeni donor halogenske veze

---

Šeba, Tino

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:343712>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Tino Šeba

# **Jodoform – zaboravljeni donor halogenske veze**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava* (IP-2014-09-7367).



## **Zahvale**

*Veliko hvala mom mentoru doc. Vladimiru Stilinoviću na prenesenom znanju i uloženom trudu u moje obrazovanje.*

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću, svim asistentima i studentima u laboratoriju na ugodnom radnom okruženju, motivaciji i pomoći.*

*Posebice se zahvaljujem asistentu Vinku Nemecu koji je utrošio vrijeme pomažući mi.*

*Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na potpori koju su mi pružali svih ovih godina.*

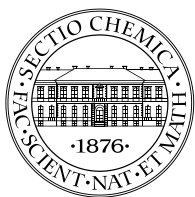


## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
2.1. Kristalno inženjerstvo .....	2
2.2. Međumolekulske interakcije .....	2
2.3. Jodoform.....	7
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>13</b>
3.1. Opis polaznih materijala .....	13
3.2. Sinteza kokristala jodoforma iz otopine .....	15
3.3. Opis instrumentacije i postupaka prikupljanje podataka.....	15
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>18</b>
4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima iz otopine.....	18
4.2. Kokristali jodoforma s neutralnim akceptorima halogenske veze .....	18
4.3. Kokristali jodoforma s ionskim akceptorima kalogenske veze.....	22
4.4. Okruženje jodoforma u kokristalima.....	38
4.5. Rezultati i rasprava termičkih i IR istraživanja kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze. ....	39
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>43</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>45</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XVII</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XLVII</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

Jodoform – zabavljeni donor halogenske veze

Tino Šeba

U sklopu ovog diplomskog rada izučavan je potencijal jodoforma kao donora halogenske veze pripremom kokristala jodoforma s nizom neutralnih i ionskih akceptora halogenske veze. S neutralnim ditopičnim akceptorima halogenske veze kao što su 4,4'-bipiridin, 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan jodoform tvori kokristale. Pokušaj pripreme ekvivalentne strukture s *N,N,N',N'*-tetrametiletildiaminom kao akceptorom halogenske veze jodoform kokristalizira s jodidom monoprotiranog *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina zbog raspada jodoforma u prisutstvu tetrametiletildiamina. To nas je otkriće navelo da istražimo kokristalizaciju jodoforma i organskih jodida detaljnije. Jodoform tvori kokristale sa sljedećim *N*-metil-3-supstituiranim piridinijevim jodidima: *N*-metil-3-metilpiridinijevim jodidom, *N*-metil-3-klorpiridinijevim jodidom, *N*-metil-3-brompiridinijevim jodidom, *N*-metil-3-jodpiridinijevim jodidom i *N*-metil-3-(metoksikarbonil) piridinijevim jodidom. Uspješno su još priređeni kokristali jodoforma s *N*-metil-2,4,6-trimetilpiridinijevim jodidom te s dva kvarterna ditopična amonijeva dijodida: *N,N,N,N',N',N'*-heksametiletildiamonijeva dijodida i 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijeva dijodida. U svim tim kokristalima jodidni ion akceptor je halogenske veze i većinom vodikove veze C–H⋯I<sup>-</sup> što dovodi do stvaranja anionskih mreža čije geometrije i topologije ovise o steričkim svojstvima organskih kationa.

(45 stranica, 85 slika, 18 tablica, 39 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: halogenska veza, jodoform, kristalno inženjerstvo, kokristali

Mentor: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. doc. dr. sc. Josip Požar
3. prof. dr. sc. Nives Galić

Datum diplomskog ispita: 28.09.2018.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Iodoform – a forgotten halogen bond donor

Tino Šeba

Within this master thesis the potential of iodoform as a halogen bond donor was studied by preparing cocrystals of iodoform with a series of neutral and ionic halogen bond acceptors. With neutral ditopic electron donors such as 4,4'-bipyridine and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane iodoform was found to form cocrystals. An attempt to prepare an equivalent structure with *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine yielded cocrystal of iodoform with iodide salt of monoprotonated tetramethylethylenediamine. This has prompted us to study the cocrystallisation of iodoform with iodides of organic cations in more detail. Iodoform was found to form cocrystals with following *N*-methyl-3-methylpyridinium iodides: *N*-methyl-3-methylpyridinium iodide, *N*-methyl-3-chloropyridinium iodide, *N*-methyl-3-bromopyridinium iodide, *N*-methyl-3-iodopyridinium iodide and *N*-methyl-3-(methoxycarbonyl)pyridinium iodide. Also, iodoform forms cocrystals with *N*-methyl-2,4,6-trimethylpyridinium iodide, *N,N,N',N',N',N'*-hexamethylethylenediamonium diiodide and 1,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium diiodide. In all those cocrystals, the iodide anion acts as halogen bond and frequently hydrogen bond acceptor forming anionic networks, the geometries and topologies of which are determined by the steric properties of the counterion.

(45pages, 85 figures, 18 tables, 39 references, original in Croatian)

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

Keywords: halogen bond, iodoform, crystal engineering, cocrystals

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor

Reviewers:

1. dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
2. dr. Josip Požar, Assistant Professor
3. dr. Nives Galić, Professor

Date of exam: 28.09.201

Tino Šeba

*Diplomski rad*



## § 1. UVOD

Prvi sintetizirani kompleks vezan halogenskom vezom najvjerojatnije je bio kompleks  $I_2 \cdots NH_3$ . Taj je kompleks pripremio J. J. Colin 1814. godine prilikom reakcije suhog joda i plinovitog amonijaka u laboratoriju J. L. Gay-Lussaca.<sup>1</sup> Pedeset godina kasnije otkrivena je tvar istog sastava u čistom obliku dodavanjem praškastog joda u vodenu otopinu amonijevog nitrata ili karbonata.<sup>2</sup> Uprkos tome bilo je potrebno još jedno stoljeće da R. Mulliken<sup>3</sup> i O. Hassel<sup>4</sup> dođu do značajnog napretka u razumijevanju interakcija zbog kojih dolazi do stvaranja takvih kompleksa.<sup>5</sup>

Jodoform, jedan je od prvih donora halogenske veze korišten u pripravi binarnih krutina povezanih halogenskom vezom. Korišten je u prvobitnim istraživanjima spojeva s prijenosom naboja koje je provodio Odd Hassel tijekom ranih 1950-ih. Međutim, otkako je interes za halogensku vezu počeo naglo rasti 1990-tih godina, veoma je malo pažnje posvećeno jodoformu tako da je potencijal jodoforma za kristalno inženjerstvo ostao uglavnom neistražen. Tijekom 1960-tih godina uspješno su priređeni kokristali jodoforma sa sljedećim neutralnim Lewisovim bazama: 1,4-ditian<sup>6</sup>, kinolin<sup>7</sup>, sumpor<sup>8</sup> ( $S_8$ ), 1,4-diselenan<sup>9</sup> i 1,4-dioksan<sup>10</sup> i urotropin.<sup>11</sup> 1990-tih godina istraživana je kokristalizacija jodoforma i tercijarnih amonijevih halida<sup>12</sup>, dok se u novije vrijeme više istraživala halogenska veza između metalnih centara i halometana.<sup>13</sup>

Cilj je ovog istraživanja izučavanje jodoforma kao donora halogenske veze pripremom niza kokristala jodoforma s različitim neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze. Kao neutralni akceptori halogenske veze koristili smo ditopične akceptore nalik ovima: 4,4'-bipiridin, 2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktan i *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamin. Kao ionski akceptori halogenske veze korišteni su *N*-metil-3-metilpiridinijev jodid, *N*-metil-3-klorpiridinijev jodid, *N*-metil-3-brompiridinijev jodid, *N*-metil-3-jodpiridinijev jodid, *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridinijev jodid, *N*-metil-2,4,6-trimetilpiridinijev jodid, *N,N,N,N',N',N'*-heksametiletildiamonijev dijodid, 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijev dijodid.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

Definiciju kristalnog inženjerstva dao je G. R. Desiraju 1989. godine kao „razumijevanje intermolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja i korištenje stečenog znanja u dizajnu novih krutina sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima“.<sup>14</sup> Glavni su ciljevi kristalnog inženjerstva predviđanje kristalne strukture, dizajn kristala te ugađanje fizikalnih i kemijskih svojstava strukturnim varijacijama molekula koje čine kristalnu strukturu.

G. M. J. Schmidt zaslužan je za uvođenje pojma kristalnog inženjerstva 1971. godine. Prilikom provođenja fotokemijskih istraživanja G. M. J. Schmidt uočava potrebu za boljim razumijevanjem pakiranja organskih molekula u njihovim kristalnim strukturama.<sup>15</sup> Za početke kristalnog inženjerstva također je zaslužan A. I. Kitaigorodski pošto prvi opisuje princip gustog pakiranja kao način pakiranja molekule u kojem je svaka molekula okružena najvećim brojem susjednih molekula.<sup>16</sup> Početkom devedesetih godina 20. stoljeća osim što dolazi do razvoja metoda u rentgenskoj kristalografiji dolazi i do porasta zanimanja za međumolekulske interakcije. Najveći je porast zanimanja usmjeren prema vodikovim i halogenskim vezeama što dovodi do procvata kristalnog inženjerstva.

Namjera je kristalnog inženjerstva uspostava vjerodostojnog odnosa između molekulske i supramolekulske strukture temeljem međumolekulskih interakcija.<sup>17</sup> Supramolekulski sinton definirana je strukturna jedinica unutar supermolekule koja izražava temeljne značajke kristalne strukture i koja sadrži suštinu kristala u smislu molekularnog prepoznavanja. Molekulsko prepoznavanje može biti zamišljeno kao proces u kojem se dvije ili više molekule vežu na specifičan način. Drugim riječima, supramolekulski sinton najmanja je jedinica koja opisuje način povezivanja unutar kristalne strukture. Sinton se sastoji od molekulskih fragmenata i međumolekulskih interakcija. Sintoni osim geometrijskih značajki posjeduju i kemijske značajke molekularnog prepoznavanja.

### 2.2. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije drže molekule unutar molekuskog kristala na okupu. Molekulski se kristali definiraju kao krutine koje se sastoje od diskretnih molekula čija

struktura i stabilnost ovisi o jačini međumolekulskih interakcija. Uglavnom možemo pretpostaviti da je međumolekulska interakcija slabija od unutarmolekulske interakcija (kovalentne veze), što naravno nije uvijek točno. Poznate su međumolekulske interakcije koje su jače od kovalentnih veza npr. najjača poznata vodikova veza je simetrična interakcija u  $[\text{HF}_2]^-$  anionu čija je vrijednost oko  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$  dok je vrijednost najslabije kovalentne veze C-I oko  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Jakost većine kovalentnih veza je između  $75$  i  $125 \text{ kcal mol}^{-1}$ , dok je jakost većine međumolekulskih interakcija između  $1$  i  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Osim jačine veze, svaka se interakcija odlikuje i usmjerenosću tako da interakcije mogu biti usmjerene (anizotropne) od kojih su najbitnije vodikove i halogenske veze te neusmjerene (izotropne) od kojih su za kristalni inženjering najvažnije Londonove sile jer uvelike doprinose ukupnoj energiji kristalne rešetke.<sup>18</sup> Usmjerenost veza rezultat je specifične elektronske raspodjele oko pojedinih atoma zbog čega je moguće predviđanje načina na koji se međusobno vežu molekule unutar kristalne strukture. Potrebno je proučiti velik broj struktura kako bi se utvrdila usmjerenost pojedine interakcije.

### 2.2.1. Disperzne interakcije

Londonove sile (inducirani dipol – inducirani dipol) slabe su neusmjerene interakcije koje proizlaze iz tzv. disperznog efekta. Ta je interakcija posljedica narušavanja sferne simetrije elektronskog oblaka. Posljedično nejednakom razmještaju elektrona dolazi do formiranja pozitivnijih i negativnijih dijelova atoma ili molekula; dolazi do nastajanja induciranih dipola. Jakost tih privlačnih interakcija proporcionalna je polarizabilnosti atoma ili molekula. Kod organskih molekula najčešće su to interakcije  $\text{C}\cdots\text{C}$ ,  $\text{C}\cdots\text{H}$  i  $\text{H}\cdots\text{H}$ . Jačine tih interakcija obično su između  $2$  i  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Iako je jakost tih interakcija mala, njihov doprinos osim što može utjecati na energiju kristalne rešetke, utječe i na pakiranje molekula u kristalu. Utjecaj ovih interakcija na pakiranje molekula znatno je vidljiv kod aromatskih ugljikovodika.<sup>19</sup>

### 2.2.2. Vodikove veze

Vodikova se veza prema IUPAC-u definira kao privlačna interakcija između vodikovog atoma molekule ili fragmenta molekule X-H u kojem je X elektronegativniji od vodikovog atoma, i atoma ili skupine atoma na istoj ili drugoj molekuli gdje postoji dokaz o nastanku veze.<sup>20</sup> Vodikovu vezu prikazujemo kao  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  s tim da je X donator vodikove veze



a Y akceptor vodikove veze. Zbog iznimne jakosti i usmjerenosti vodikova veza je najistraživanija međumolekulska interakcija te je izvrstan alat u kristalnom inženjerstvu.

Kada je vodikov atom vezan na elektronegativniji atom, dolazi do polarizacije što vodikov atom čini parcijalno pozitivnim te može sudjelovati u elektrostatskoj interakciji s parcijalno negativnim elektronegativnim atomom. Udaljenost između vodika i akceptora vodikove veze uglavnom je manja od sume van der Waalsovih radijusa pojedinačnih atoma, osim kod slučajeva slabe vodikove veze kao što su  $C-H \cdots O$ ,  $C-H \cdots N$ , ili  $C-H \cdots \pi$ .<sup>21</sup>

Općenito sve vodikove veze teže linearnosti zbog toga što je efektivnost vodikovog atoma kao vrste koja zasjenjuje negativan naboj dvaju elektronegativnih atoma najveća ukoliko se vodikov atom nalazi na pravcu između donora i akceptora vodikove veze. U kristalnim strukturama nije uvijek moguća linearna geometrija vodikovih veza jer i druge interakcije sudjeluju u izgradnji i stabilizaciji kristalne strukture. Obzirom da su interakcije većinom elektrostatske prirode, njihov je međusobni utjecaj značajan te je u nekim slučajevima linearna geometrija vodikove veze energetski nepovoljna.

Vodikova se veza definira se prema udaljenosti između donora i akceptora vodikove veze  $d(X,Y)$  koja je uglavnom manja od zbroja van der Waalsovih radijusa pojedinačnih atoma te kuta  $\angle(X-H \cdots Y)$  koji je veći od  $90^\circ$ . Jeffrey vodikove veze prema jakost veze dijeli na jake, srednje jake i slabe vodikove veze.<sup>21</sup> U tablici 1. dana je podjela vodikovih veza prema Jeffreyu gdje su navedena osnovna svojstva svake kategorije vodikovih veza.

Tablica 1. Podjela vodikovih veza prema Jeffreyu<sup>21</sup>

	Jake	Srednje jake	Slabe
$d(H \cdots Y) / \text{Å}$	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
Produljenje X-H veze / Å	0,08 - 0,25	0,02 - 0,08	< 0,02
$d(X-H) / d(H \cdots Y)$	$\approx 1$	> 1	$\gg 1$
$d(X-H \cdots Y) / \text{Å}$	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	> 3,2
$\angle(X-H \cdots Y) / ^\circ$	170 - 180	> 130	> 90
Energija veze / kcal mol <sup>-1</sup>	15 - 40	4 - 15	< 4

Vodikova veza može biti jednostavna što znači da se sastoji od jednog donora i jednog akceptora vodikove veze, bifurkirana što znači da se sastoji od jednog donora vodikove veze i dva akceptora vodikove veze, trifurkirana.<sup>22</sup> Donori vodikovih veza najčešće su kisikovi i

dušikovi atomi, međutim mogu biti i atomi fosfora, supora i rijeđe ugljika. Akceptori vodikove veze uglavnom su atomi kisika, dušika, fosfora, sumpora te halogeni ioni.

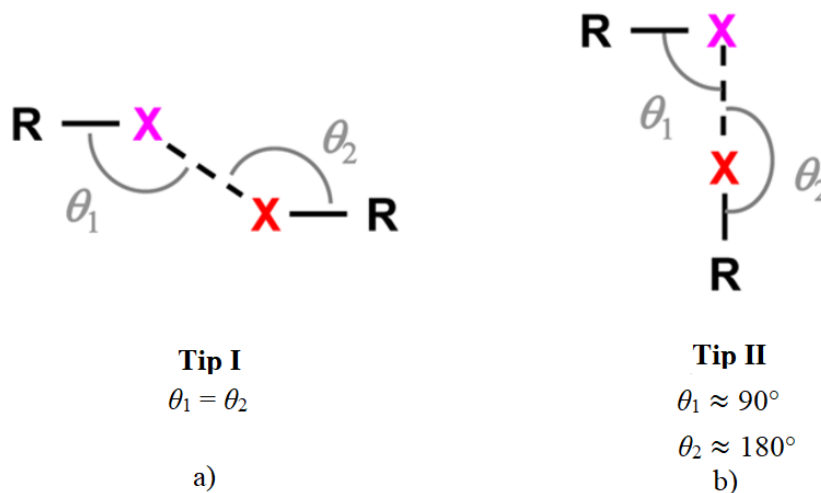
### 2.2.3. Halogenske veze

Halogenska veza ( $R-X\cdots Y$ ) nastaje kada postoji dokaz o privlačnoj interakciji između elektrofilnog područja atoma halogena X koji pripada molekuli ili molekulskom fragmentu R-X i nukleofilnog područja molekule ili molekulskog fragmenta Y s tim da je  $R = C, N$ , halogen;  $X = I, Br, Cl, F$ ;  $Y = N, O, S, Se, \Gamma, Br^-, Cl^-, F^-, \dots$ <sup>23</sup> U posljednja dva stoljeća tijekom istraživanja pojave u kojima atom halogena djeluje kao elektrofil korišten je niz pojmova za opisivanje takve interakcije. Najčešće su korišteni pojmovi zahvat elektrona (eng. *electron clutching*), interakcija donor-akceptor (eng. *donor-acceptor interaction*), interakcija prijenosa naboja (eng. *charge-transfer interaction*).<sup>24</sup> Pojam halogenske veze počeo se koristiti sredinom 20. stoljeća. 1961. godine R. Zingaro i R. Hedges najvjerojatnije su prvi koji su koristili pojam halogenske veze za opisivanje interakcije u kojoj atom halogena djeluje kao elektrofilna specija prema analogiji ponašanja vodika u vodikovim vezama.<sup>25</sup> R. Glaser i ostali 2006. godine predlažu kako bi se pojam halogenske veze mogao koristiti za označavanje bilo koje interakcije u kojoj sudjeluje atom halogena brz obzira da li djeluje kao elektrofil ili nukleofil.<sup>26</sup>

Mnogi elementi vezani kovalentnom vezom pokazuju jaku anizotropnost elektronske gustoće, odnosno posjeduju područja niže elektronske gustoće i područja više elektronske gustoće. Kovalentno vezan atom halogena polariziran je tako da se u produžetku kovalentne veze nalazi područje pozitivnog elektrostatskog potencijala (tzv.  $\sigma$ -šupljina). Halogenska je veza zapravo interakcija  $\sigma$ -šupljine atoma halogena i nekog nukleofilnog dijela molekule. Veličina  $\sigma$ -šupljine ovisi o polarizabilnosti i elektronegativnosti atoma halogena. Što je više atom polarizabilan i manje elektronegativan, elektrostatski je pozitivnija  $\sigma$ -šupljina na tom atomu. Iz tog razloga sposobnost kovalentno vezanog halogena da djeluje kao donor halogenske veze raste od fluora prema jodu. Osim  $\sigma$ -šupljine, na kovalentno vezanim atomima halogena primjećeno je i područje negativnog elektrostatskog potencijala oko kovalentne veze u kojoj sudjeluje atom halogena. Zbog negativnog elektrostatskog potencijala to je područje nukleofilno i prstenastog je oblika.

Anizotropnost elektronske gustoće atoma halogena u molekulama bila je primjećena sredinom 20. stoljeća. T. Sakurai i suradnici primjetili su da se  $R-X\cdots X-R$  interhalogeni

kontakti pojavljuju u dvije geometrije.<sup>27</sup> Dvije godine kasnije G. R. Desiraju i R. Parthasarathy nazivaju simetrični interhalogeni kontakt ( $\theta_1 = \theta_2$ ) tipom I, dok svinutu interhalogenu interakciju ( $\theta_1 \approx 90^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 180^\circ$ ) nazivaju tipom II. (slika 1.).<sup>28</sup>



Slika 1. Strukturna shema interhalogene interakcije tipa I (a) i tipa II (b). X = atom halogena, R = C, N, O, atom halogena, ...<sup>5</sup>

Kontakti tipa I dijele se još na *trans* i *cis* sustave ovisno o relativnom položaju R skupina kovalentno vezanih na atom halogena.<sup>29</sup> Kontakti tipa I i II se geometrijski i kemijski vrlo lako razlikuju. Kontakt tipa I proizlazi iz efekta gustog pakiranja i prema definiciji IUPAC-a ne spada u halogensku vezu. Kontakti tipa II pojavljuju se između elektrofilne  $\sigma$ -šupljine jednog atoma halogena i nukleofilnog dijela dugog atoma halogena.

Primjećeno je da su kod interhalogenih kontakata tipa I udaljenosti između atoma koji sudjeluju u kontaktu kraći od zbroja van der Waalsovih radiusa pojedinačnih atoma, dok su udaljenosti između atoma kod interhalogene interakcije tipa II usporedive sa zbrojem van der Waalsovih radiusa. Ta se činjenica objašnjava kao posljedica toga što je interhalogena interakcija tipa II elektrostatska interakcija koja omogućuje formiranje interhalogenog kontakta pri većim udaljenostima dok je kontakt tipa I disperzna sila koja je aktivna pri malim udaljenostima.<sup>5</sup>

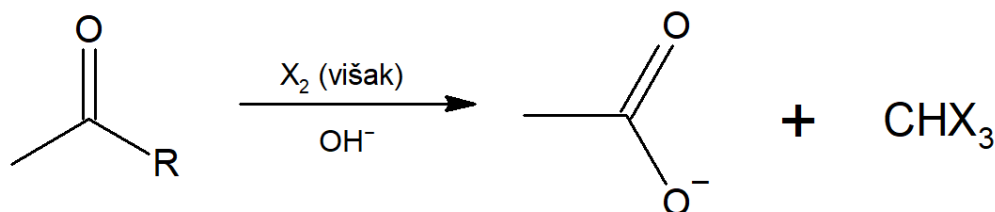
Teorijska i eksperimentalna istraživanja pokazala su kako je u monovalentnim halogenim atomima efektivni atomski radijus duž R-X veze kraći u odnosu na smjer okomir na R-X vezu. Kraći radius odgovara području koje smo nazvali  $\sigma$ -šupljinom. Usmjerenost halogenske veze proizlazi iz činjenice da prilikom nastajanja veze nukleofil ulazi u  $\sigma$ -šupljinu atoma halogena koja je uska te R-X...Y kut teži linearnosti. Usmjerenost je veća kod kratkih i

jakih halogenskih veza u odnosu na slabe i duge halogenske veze. Linearnost neznatno pada smanjenjem polarizabilnosti donora halogenske veze. Ako promotrimo usmjerenost halogenske veze od strane akceptora, halogenska veza nastaje duž osi doniranih elektronskih parova.

Jakost halogenske veze kreće se u rasponu  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  (npr kontakt.  $\text{R-N}\cdots\text{Cl-R}$ ) do  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  (npr.  $\text{I}_2\cdots\text{I}$  kontakt) . Stoga halogenske veze (kao i vodikove veze) imaju velik utjecaj na smjer i ishod supramolekulskih reakcija te su u skladu s tim od velikog značaja za proučavanje brojnih sustava.

### 2.3. Jodoform

Jodoform je organski spoj čija je kemijska formula  $\text{CHI}_3$ . Žuta je kristalna tvar karakterističnog mirisa „bolnice“ gdje se još uvijek koristi zbog antimikrobnog djelovanja. Dobiva se reakcijom ketonâ elementarnim jodom uz prisutnost natrijeva hidroksida. Ta se reakcija naziva jodoformna reakcija, proudukti te reakcije su karboksilatni anion i jodoform koji se taloži. Ukoliko se umjesto joda koristi brom ili klor, produkt reakcije bit će bromoform ili kloroform koji se ne miješaju s vodom i lako se odvajaju od vodene otopine. Haloformna reakcija osim što se koristi za sintezu haloformâ, koristi se kao test na metil-ketone i metilne sekundarne alkohole (koji oksidiraju u metil keton pod uvjetima reakcije) ili etanol pošto oksidira u etanal te je jedini aldehid koji daje pozitivan rezultat na haloformnu reakciju.<sup>30</sup> Na slici 2. prikazana je reakcijska shema haloformne reakcije.



Slika 2. Reakcijska shema haloform reakcije.

Zagrijavanjem se raspada na  $\text{I}_2$ , HI i ugljik.

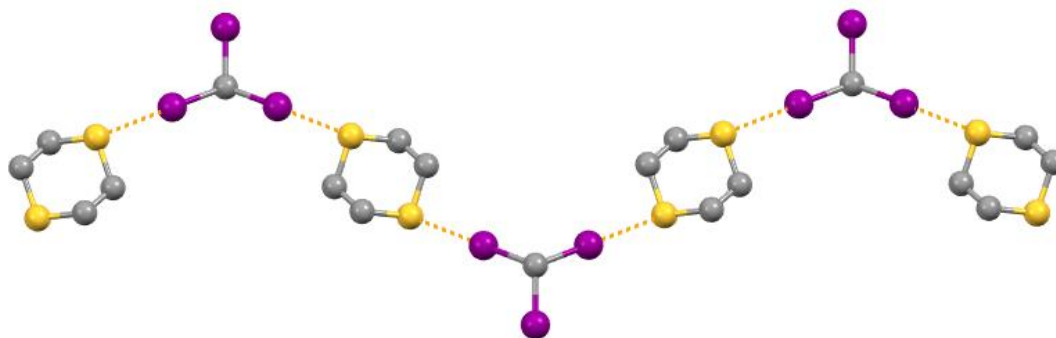
#### 2.3.1. Pretraga baze strukturnih podataka CSD-a za jodoform

Baza strukturnih podataka Cambridge Structural Database verzija 5.93 (studeni 2017. godina), koja je pretraživana programom ConQuest verzija 1.21, sadrži 12567 skupova podataka o koji se odnose na haloform ( $\text{CHX}_3$ ); od kojih se 1 odnosi na fluoroform, 12467 skupova podataka

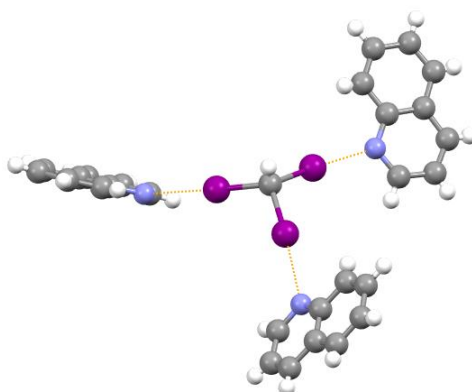
se odnosi na kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), 51 skup podataka se odnosi na bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) i 39 skupova podataka se odnosi na jodoform.

Od 39 skupova podataka koji se odnose na jodoform, 33 se odnosi na višekomponentne sustave. Osam se skupova podataka odnosi na dvokomponentne sustave jodoforma i neutralnih Lewisovih baza koje u sebi ne sadrže atome metala. Sedam skupova podataka odnose se na dvokomponentne sustave koji uz jodoform sadrže halogenidni anion, od toga su 5 jodida, 1 bromid i 1 klorid. Ostali skupovi podataka odgovaraju više komponentnim sustavima koji u sebi sadrže atome metala.

Tijekom 60-tih i početkom 70-tih godina 20. stoljeća za pripremu kokristala korištene su sljedeće neutralne Lewisove baze: 1,4-ditian<sup>6</sup>, kinolin<sup>7</sup>, sumpor<sup>8</sup> ( $\text{S}_8$ ), 1,4-diselenan<sup>9</sup> i 1,4-dioksan<sup>10</sup> i urotropin.<sup>11</sup> O. Hassel i T. Bjornvatten priredili su kokristal jodoforma i 1,4-ditiana čija se kristalna struktura sastoji od 1-D lanaca u kojima je svaki jodoform donor dvije halogenske veze i povezan je dvijema molekulama 1,4-ditiana<sup>6</sup> (slika 3.).

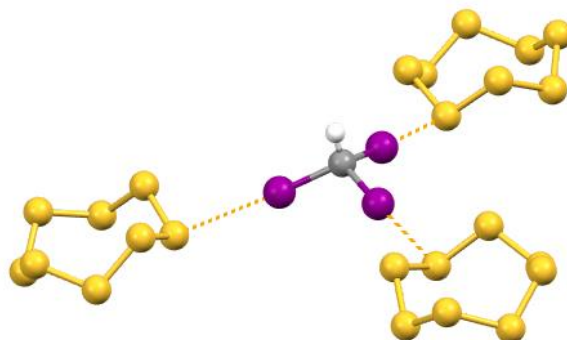


Slika 3. Lanci molekula  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2)$ .<sup>6</sup> Atomi su prikazani stilom kuglica i štapića. Godinu kasnije (1962. godine) objavljuju strukturu kokristala jodoforma kinolina (1:3) u kojoj je svaki jodoform donor tri halogenske veze čiji su akceptori molekule kinolina<sup>7</sup> (slika 4.).



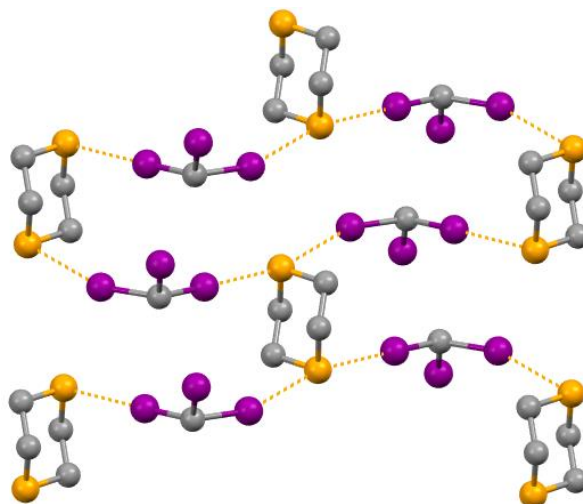
Slika 4. Povezivanje molekula u strukturi  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3$ .<sup>7</sup> Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

Iste je godine objavljena struktura kokristala jodoforma i sumpora<sup>8</sup> (1:3) u kojoj je jodoform donor 3 halogenske veze (slika 5.).



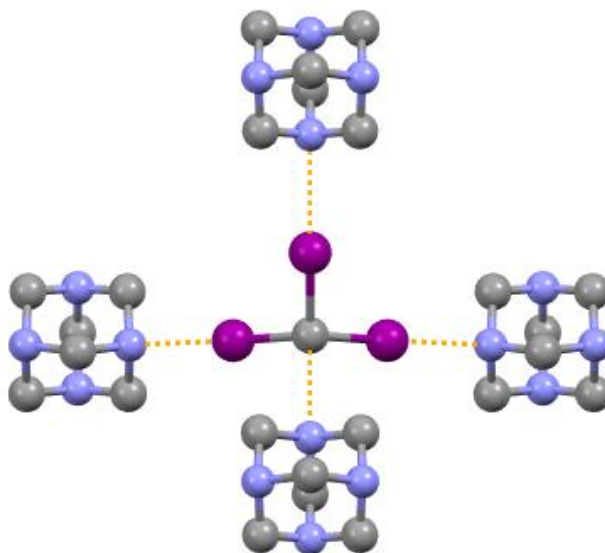
Slika 5. Povezivanje molekula u strukturi  $(\text{CHI}_3)(\text{S}_8)_3$ .<sup>8</sup> Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

1963. godine objavljena je struktura kokristala jodoforma i 1,4-diselenana (2:1) (slika 6.) čija se struktura razlikuje od strukture kokristala jodoforma i 1,4-ditiana na način da je svaka molekula 1,4-diselenana akceptor 4 halogenske veze, dok je svaka molekula jodoforma donor dvije halogenske veze što je identično prethodno opisanom kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2)$ . Struktura se sastoji od slojeva povezanih halogenskom vezom tako što svaki atom selenija služi kao akceptor njih dvije<sup>9</sup>



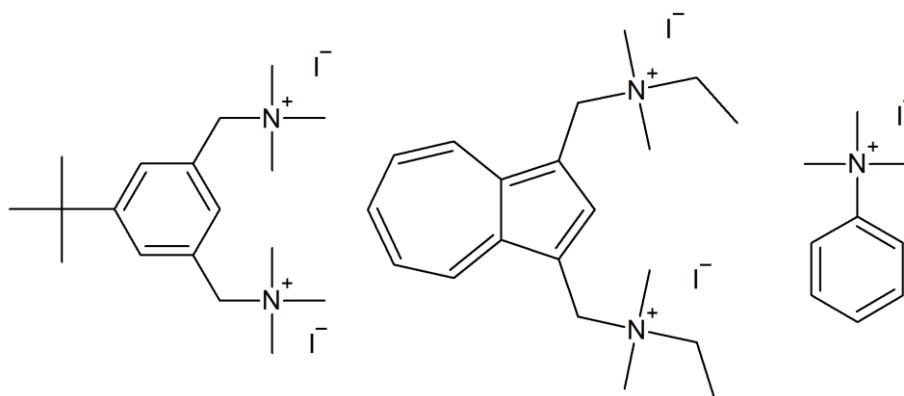
Slika 6. Prikaz strukture 2-D ploha kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{Se})$ .<sup>9</sup> Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

1969. godine T. Brojnvatten je priredio kokristal jodoforma i 1,4-dioksana (1:1) čija je struktura slična lančastoj strukturi kokristala jodoforma i 1,4-ditiana. U oba ta kokristala molekula jodoforma donor je dvije halogenske veze, a odgovarajuća Lewisova baza akceptor dvije halogenske veze s dvije molekule jodoforma.<sup>10</sup> T. Dahl i O. Hassel 1970. objavljuju strukturu kokristala jodoforma i urotropina (1:1) (slika 7.) u kojoj je urotropin akceptor 3 halogenske i jedne vodikove veze s 4 molekule jodoforma.<sup>11</sup>

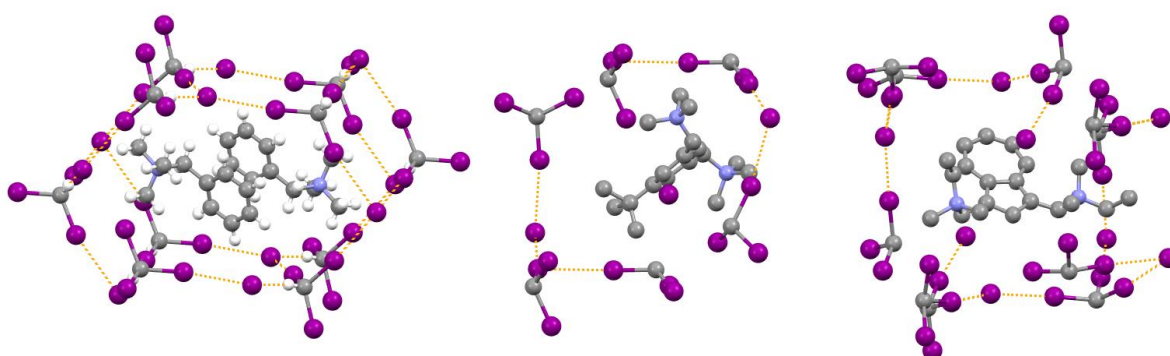


Slika 7. Povezivanje molekula u strukturi  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$ .<sup>11</sup> Atomi su prikazani stilom loptica i kuglica.

Löhr i suradnici 1984. godine prvi su priredili kokristale jodoforma i organskih jodida. Radilo se o tri kvarterna amonijeva jodida čije su strukturne formule prikazane na slici 8. Strukture ovih kokristala opisali su kao trodimenzijske prostorne mreže koju čine jodidni anioni i molekule jodoforma zbog međusobne interakcije. Primijećuju kako se ta prostorna mreža jodidnih aniona može izgraditi na različite načine te smatraju kako je razlog tome efekt kristalnog pakiranja.<sup>12</sup> Na slici 9. nalazi se prikaz anionskih mreža kokristala jodoforma i kvarternih amonijevih jodida koje su priredili Löhr i suradnici.

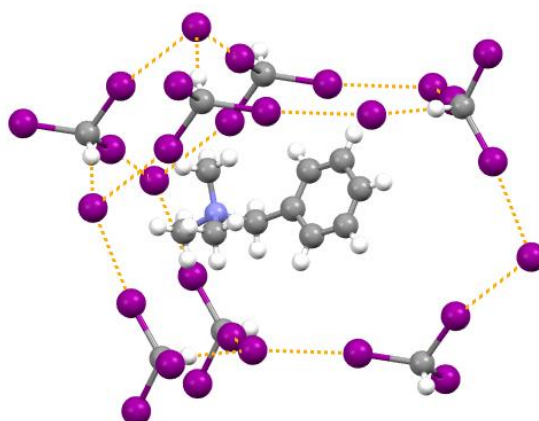


Slika 8. Kvarterni amonijevi jodidi korišteni za pripremu kokristala s jodoformom<sup>12</sup>



Slika 9. Prikaz anionskih mreža kokristala jodoforma i kvarternih amonijevih jodida koje su priredili Löhr i suradnici.<sup>12</sup> Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

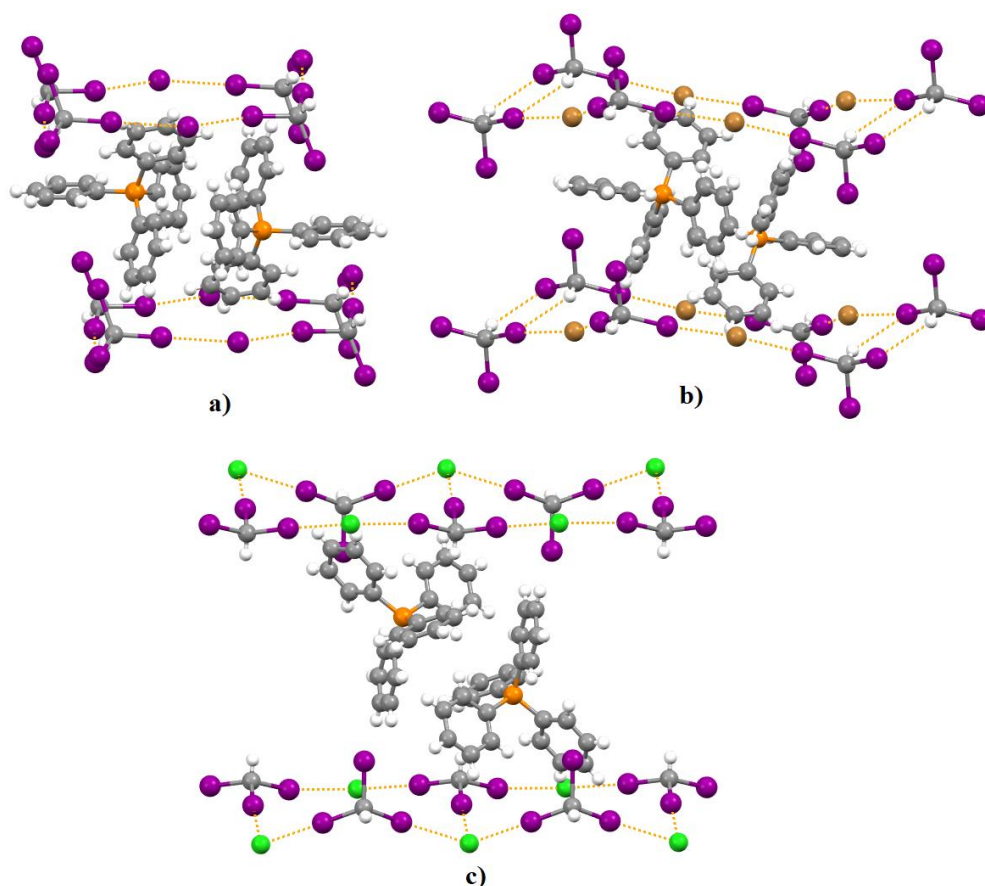
W.-W. du Mont i suradnici 1994. godine su priredili kokristal jodoforma benziltrimetilamonijeva jodida (slika 10.) čiju strukturu opisuju kao anionsku mrežu.<sup>31</sup>



Slika 10. Prikaz anionskih mreža kokristala  $(\text{CHI}_3)((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{-Ph})\text{I}^-$ .<sup>31</sup> Atomi su prikazani stilom loptica i kuglica.



H. Bock i S. Holl 2001. priredili su tri kokristala formule  $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]^+\text{X}^- \cdots \text{I}_3\text{CH}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (slika 11.) čije strukture uspoređuju s literaturno poznatim kokristalima jodoforma i kvarternih amonijevih jodida.<sup>32</sup> U novije je vrijeme više istraživana halogenska veza između metalnih centara i halometana.<sup>13</sup>



Slika 11. Prikaz anionskih mreža pripremljenih kokristala  $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{P}]^+\text{X}^- \cdots \text{I}_3\text{CH}$  ( $\text{X} = \text{I}$  (a),  $\text{Br}$  (b),  $\text{Cl}$  (c)).<sup>31</sup> Atomi su prikazani stilom loptica i kuglica.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

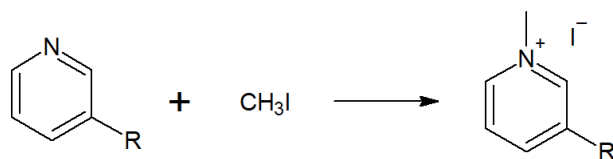
### 3.1. Opis polaznih materijala

U tablici 2. nalaze se podaci o proizvođaču i čistoći kemikalija. Svi polazni spojevi i otapala korišteni su bez prethodnog pročišćavanja.

Tablica 2. Podaci o proizvođaču i čistoći korištenih kemikalija.

Kemikalija	Proizvođač	w(čista tvar) / %
acetone	Gram-Mol	99,9
metanol	CARLO ERBA Reagents	99,9
etanol	Gram-Mol	99,9
diklormetan	CARLO ERBA Reagents	99,9
etil-acetat	Sigma-Aldrich	99,8
jodoform	Sigma-Aldrich	99,0
4,4'-bipiridin	MERCK	99,0
2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktan	Sigma-Aldrich	99,0
tetrametiletilendiamin	Sigma-Aldrich	99,0
jodmetan	Sigma-Aldrich	99,0
3-metilpiridin	MERCK	99,0
3-klorpiridin	Acros Organics	99,0
3-brompiridin	Alfa-Aesar	98,0
3-jodpiridin	Manchester Organics	98,0
metil-nikotinat	Sigma-Aldrich	99,0
2,4,6-trimetilpiridin	Sigma-Aldrich	99,0

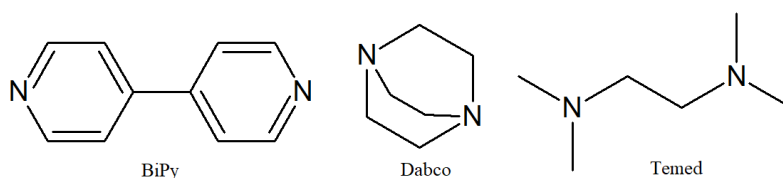
Polazni materijali koji nisu bili dostupni sintetizirani su od unaprijed dostupnih kemikalija. *N*-metil-3-metilpiridinijev jodid, *N*-metil-3-klorpiridinijev jodid, *N*-metil-3-brompiridinijev jodid, *N*-metil-3-jodpiridinijev jodid i *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridinijev jodid sintetizirani su prema reakcijskoj shemi (slika 12.).

Slika 12. Reakcijska shema dobivanja *N*-metil-3-supstituiranih piridinijevih jodida.

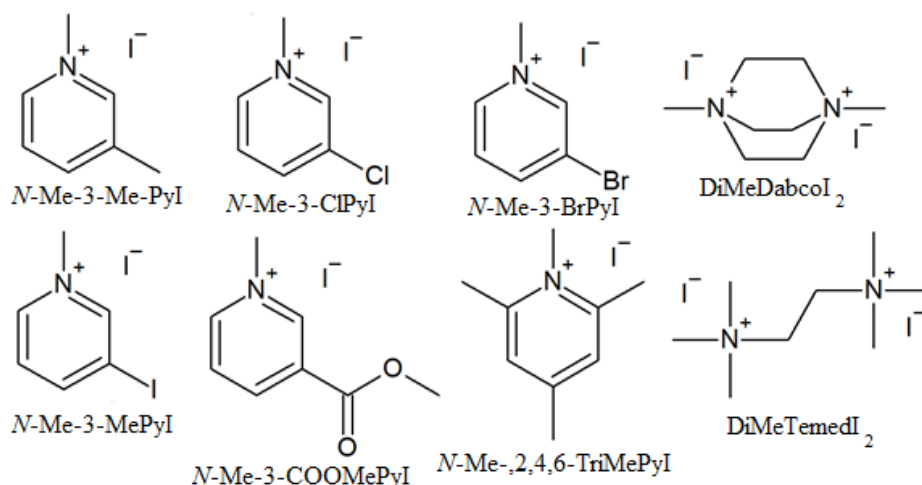
Određeni 3-supstituirani piridin (3-metilpiridin, 3-klorpiridin, 3-brompiridin, 3-jodpiridin ili metil-nikotinat) otopi se u maloj količini acetona nakon čega se dodaje ekvimolarna količina jodmetana. Bistra se otopina ostavi u digestoru na sobnoj temperaturi do kristalizacije produkta.

Isti se postupak koristi za dobivanje *N,N,N',N',N',N'*-heksametiletilendiamonijeva dijodida iz tetrametiletilendiamina, 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijeva dijodida iz 2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktana i *N*-metil-2,4,6-trimetiliridinijeva jodida iz 2,4,6-trimetilpiridina osim što kod pripreme prva dva spomenuta produkta koristi dvostruka množina jodmetana.

Na slici 12. i 13. prikazane su strukturne formule neutralnih i ionskih akceptora halogenske veze koji su kasnije korišteni za dobivanje kokristala jodoforma,



Slika 12. Strukturne formule neutralnih akceptora halogenske veze korištenih za pripremu kokristala s jodoformom



Slika 13. Ionski akceptori halogenske veze korišteni za pripremu kokristala s jodoformom

### 3.2. Sinteza kokristala jodoforma iz otopine

Svi su kokristali joodforma i odgovarajućeg akceptora dobiveni sličnom postupku. U svakom je pokusu kokristalizacije korišteno 100 mg jodoforma kao polaznog materijala koji je otopljen u što manjoj količini otapala. U drugoj posudi otopi se akceptor halogenske veze te se otopine pomiješaju i ostave na sobnoj temperaturi do kristalizacije produkta. Svi su kokristali dobiveni korištenjem jednakih molarnih omjera reaktanata. Dobiveni kristali profiltrirani su pod sniženim tlakom. U tablici 3. nalazi se popis korištenih akceptora halogenske veze u pripremi kokristala s jodoformom, njihove mase i otapalo iz kojeg su dobiveni kokristali.

Tablica 3. Popis korištenih akceptora halogenske veze u pripremi kokristala s jodoformom, njihove mase i otapalo iz kojeg su dobiveni kokristali.

Akceptor halogenske veze	<i>m</i> (akceptora halogenske veze) / mg	Otapalo
BiPy	39,7	Diklormetan
Dabco	28,5	Aceton
Temed	29,5	Etil-acetat
<i>N</i> -Me-3-MePyI	59,7	Etanol
<i>N</i> -Me-3-ClPyI	64,9	Metanol
<i>N</i> -Me-3-BrPyI	76,2	Metanol
<i>N</i> -Me-3-IPyI	88,1	Metanol
DiMeTemedI <sub>2</sub>	101,6	Metanol
DiMeDabcoI <sub>2</sub>	100,6	Metanol
<i>N</i> -Me-2,4,6-TriMePyI	66,8	Metanol
<i>N</i> -Me-3-COOMePyI	70,9	Metanol

### 3.3. Opis instrumentacije i postupaka prikupljanje podataka

#### 3.3.1. Opis difrakcijskih pokusa na jediničnom kristalu i postupka rješavanja strukture

Jedinični kristali istraživanih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te stavljen na Xcalibur 3 Kappa CCD, četvorkružni difraktometar tvrtke Oxford Diffraction. Izvor korištenog zračenja je rentgenska cijev s

molibdenskom anodom ( $\lambda = 0,71073$  nm) radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom CrysAlis 171.34.29. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34.30 na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.34 optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka tako da se prikupi 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Tako sakupljeni podaci obrađeni su programskim paketom CrysAlisPro 171.38.43. Strukture su rješavane direktnim metodama upotrebom kristalografskih programa SHELXS i SHELXT<sup>33</sup>, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL. Dobiveni su podaci obrađivani programskim paketima WinGX 2014.132<sup>34</sup> i CrystalExplorer17.<sup>35</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program Mercury v3.10.1.<sup>36</sup> Iz dobivenih su kristalnih struktura uporabom programa Philips X'Pert Highscore Plus generirani računati difraktogrami, koji su zatim korišteni za usporedbu s eksperimentalnim difraktogramima polikristalnih uzoraka.

### 3.3.2. Opis difrakcijskih pokusa na praškastom uzorku

Difrakcijske slike polikristalnih uzoraka snimljene su rentgenskim difraktometrom PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.<sup>37</sup> Dobiveni produkti nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu  $\approx 0,5$  cm<sup>2</sup> te su poravnati pomoću predmetnog stakalca kako bi se dobila što ravnija površina. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056$  Å i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439$  Å. Omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja je bila jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u području kuteva  $2\theta$  od 5° do 40°. Korak pomicanja brojača bio je 0,02° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,15 s. Nakon snimanja je iz difraktograma uklonjena komponenta  $K_{\alpha 2}$  i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kuteva i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedeni su uporabom programa Philips X'Pert Highscore Plus.

### 3.3.3. Termička istraživanja

Uzorci su po potrebi prethodno analizi smrvljeni u sitan prah. Zatim su stavljeni u zatvorene aluminijske posudice volumena 40  $\mu\text{L}$  kojima su u poklopcu probušene 3 rupice. Pokusi diferencijalne pretražne kalorimetrije provedeni su korištenjem modula Mettler-Toledo DSC823, brzinom zagrijavanja od 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , u temperaturnom intervalu od 25 do 500  $^{\circ}\text{C}$  i uz protok dušika od 150  $\text{mL min}^{-1}$ . Podaci eksperimenata termičke analize prikupljeni su i obrađivani programskim paketom STARe Software v15.00.<sup>38</sup>

### 3.3.4. IR spektroskopija

ATR spektri pripremljenih kokristala snimljeni su Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometrom opremljenim univerzalnim dijamantnim refleksijskim dodatkom, UATR, u području od 4500  $\text{cm}^{-1}$  do 450  $\text{cm}^{-1}$ . Prikupljanje i obrada dobivenih podataka provedeni su programskim paketom Perkin Elmer Spectrum 10.4.2.<sup>39</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima iz otopine

U svrhu izučavanja jodoforma kao donora halogenske veze pripremljen je niz kokristala s neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze. Pošto se koristila sinteza iz otopine kao metoda pripreme kokristala, veličina jediničnih kristala bila je povoljna za provedbu rendgenska strukturne analize. Nakon rješavanja strukture kokristala provedeni su difrakcijski pokusi na praškastom uzorku u svrgu potvrde da je uzorak kojem je određena struktura jednak uzorku na kojem je kasnije provedena termogravimetrijska analiza, razlikovna prtražna kalorimetrija i snimljen IR spektar. Preklopljeni difraktogrami snimljenog uzorka i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka nalaze se u dodatku 8. (slika D1. - slika D10.).

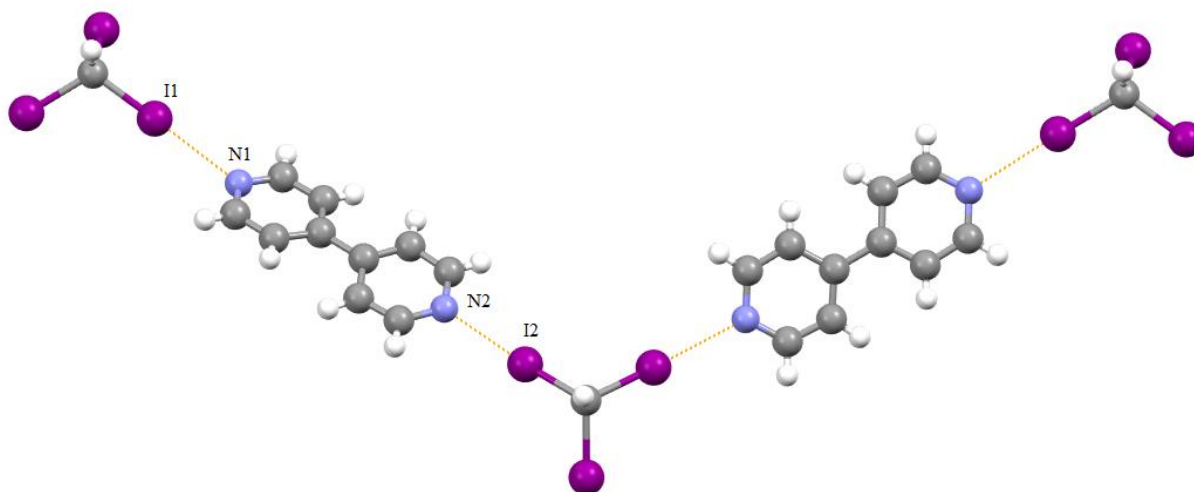
### 4.2. Kokristali jodoforma s neutralnim akceptorima halogenske veze

Uspješno su priređeni kokristali jodoforma s dva neutralna akceptora halogenske veze; BiPy i dabco, pokušaj pripreme kokristala jodoforma i temed-a rezultira neočekivanim ishodom.

#### 4.2.1. Kokristal jodoforma i 4,4'-bipiridina

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa *Pbca*). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jednu molekulu BiPy,  $Z = 8$ . Svaka je molekula BiPy akceptor dvije halogenske veze sa dvije molekule jodoforma i obratno, svaka je molekula jodoforma donor dvije halogenske veze. Te su veze odgovorne za nastajanje lanaca kokristala (Slika 14.). Struktura ovog kokristala može se usporediti sa strukturama dvaju literaturno poznata kokristala:  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2)^2$  i  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^6$ . Sličnosti je ovih kokristala u tome da je svaka molekula jodoforma donor dvije halogenske veze, a svaka Lewisova baza akceptor dvije halogenske veze s dvije molekule jodoforma čime se formiraju lanci. Možemo primijetiti kako ne postoje nikakve međumolekulske interakcije čija je duljina kraća od zbroja van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma koje bi ukazivale na međusobno vezanje lanaca. Možemo pretpostaviti kako atom vodika na molekuli jodoforma sudjeluje u trifurkiranoj vodikovoj vezi s obližnjim atomima joda molekula jodoforma (slika 15.). Promatranjem

Hirshfeldove plohe molekule jodoforma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  na kojoj je mapiran molekularni elektrostatički potencijal primjećujemo da se elektrostatički pozitivan (vodik, plavo) i elektrostatički negativan (negativan prsten atoma joda, crveno) dio susjednih molekula jodoforma dobro preklapa što nam ukazuje da između susjednih molekula jodoforma dolazi do elektrostatičke interakcije što drži lance na okupu. Prije smo već spomenuli kako je kod slabih vodikova veza udaljenost među atomima redovito veća od zbroja van der Waalsovih radijusa pojedinih atoma, zbog te je činjenice teško reći radi li se stvarno o vodikovoj vezi  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  ili ne. U ovom slučaju Hirshfeldova ploha molekule jodoforma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  na kojoj je mapiran molekularni elektrostatički potencijal i usmjerenost elektrostatički negativnog prstena atoma joda prema atomu vodika susjedne molekule jodoforma dobar su pokazatelj postojanja vodikove veze, dok udaljenost među atomima u ovom slučaju nije dobar pokazatelj postojanja ove slabe vodikove veze. U tablici 4. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza (ili produženje u slučaju pozitivne vrijednosti) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$ .

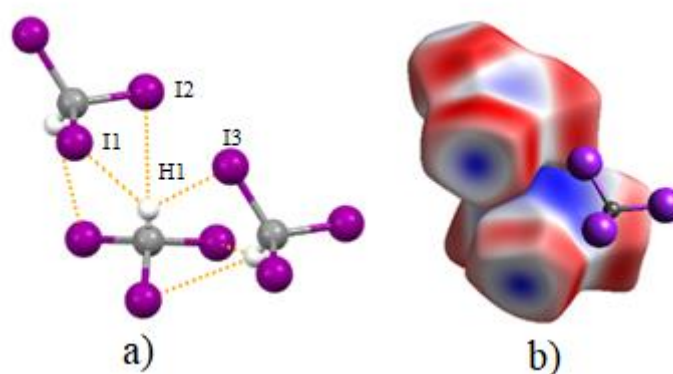


Slika 14. Lanaca kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$ . Atomi su prikazani stilom loptica i kuglica.

Tablica 4. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćanje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$ .



Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I1...N1	2,967	-0,159
I2...N2	2,908	-0,176
H1...I1	3,238	0,018
H1...I2	3,240	0,019
H1...I3	3,344	0,052



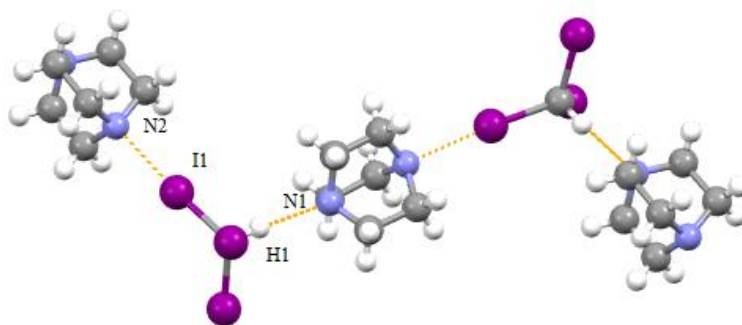
Slika 15. a) Povezivanje 1-D lanaca kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  trifurkiranom vodikovom vezom.

Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

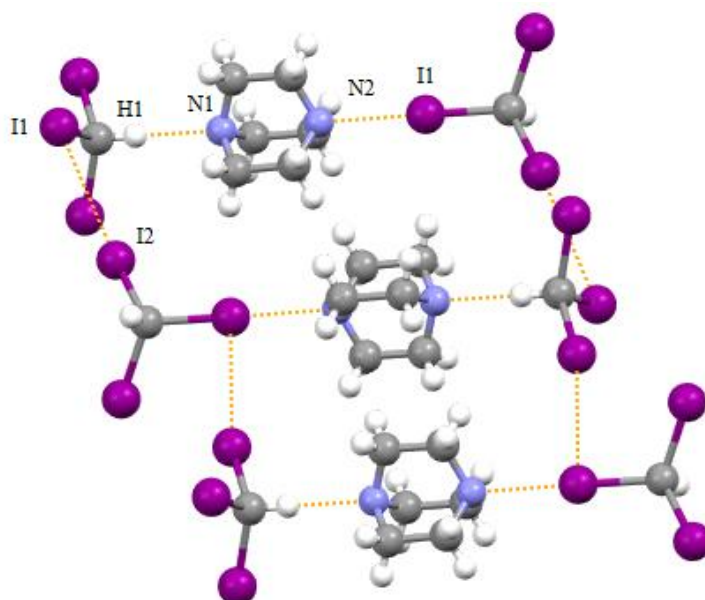
b) Hirshfeldove plohe molekule jodoforma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  na kojoj je mapiran molekularni elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

#### 4.2.2. Kokristal jodoforma i 2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktana

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{Dabco})$  kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa  $Pnam$ ). Asimetrična jedinica sadrži pola molekule jodoforma i pola molekule dabco,  $Z = 4$ . Svaka molekula jodoforma donor je jedne vodikove i tri halogenske veze. Za nastajanje lanaca odgovorna je vodikova i jedna halogenska veza kojom je jodoform povezan sa dvije molekule dabco-a, i obrnuto (Slika 16.). Ostala dva atoma joda u molekuli jodoformu sudjeluju interhalogenskom kontaktu tipa II kojom su međusobno povezani lanci. (Slika 17.). U tablici 5. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{dabco})$ . Ovaj kokristal možemo usporediti sa literaturno poznatim kokristalima  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2)$  i  $(\text{CHI}_3)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$  na način da se kokristal nastoji od lanaca jodoforma i Lewisove baze koji se u lancu izmjenjuju, ali sličnosti staju s tom činjenicom.



Slika 16. Prikaz 1-D lanaca kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{dabco})$ . Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.



Slika 17. Povezivanje 1-D lanaca u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{dabco})$  interhalogenskom interakcijom tipa II. Atomi su prikazani stilom štapića i kuglica.

Tablica 5. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćnje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{Dabco})$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
H1...N1	2,202	-0,199
I1...N2	2,767	-0,216
I1...I2	3,903	-0,0144

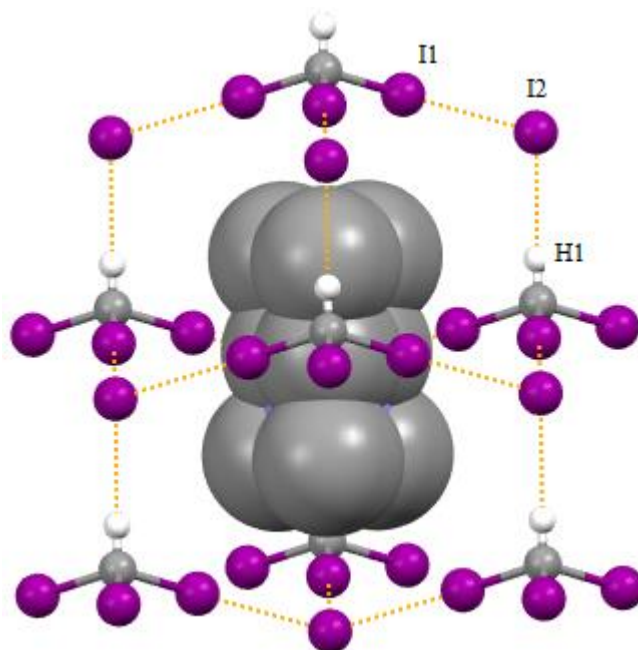
### 4.3. Kokristali jodoforma s ionskim akceptorima kalogenske veze

Prilikom pokušaja pripreme ekvivalentne ili slične lančaste strukture sa  $N,N,N,N'$ -tetrametiletilediaminom kao akceptorom halogenske veze priredili smo kokristal jodoforma i jodida monoprotiranog tetrametiletilediamina što nas je navelo da istražimo potencijal organskih jodida kao akceptora halogenske veze detaljnije. Pošto nismo koristili jodide prilikom pripreme ovog kokristala možemo zaključiti da je izvor jodidnih aniona jodoform koji se raspada duljim stajanjem u otopini. Uspješno smo priredili kokristale jodoforma sa sljedećim jodidima:  $N$ -metil-3-metilpiridinijevim jodidom,  $N$ -metil-3-klorpiridinijevim jodidom,  $N$ -metil-3-brompiridinijevim jodidom,  $N$ -metil-3-jodpiridinijevim jodidom,  $N,N,N,N',N',N'$ -heksametiletilediamonijevim dijodidom, 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijevim dijodidom,  $N$ -metil-2,4,6-trimetiliridinijevim jodidom i  $N$ -metil-3-(metoksikarbonil)piridinijevim jodidom.

#### 4.3.1. Kokristal jodoforma i jodida monoprotiranog $N,N,N',N'$ -tetrametiletilediamina

Struktura kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{temedH}^+\text{I}^-)$  (slika 18.) može opisati kao dijamantoidna mreža jodoforma i jodidnih iona unutar koje se nalazi kation  $\text{temedH}^+$ . Jodidni ion akceptor je tri halogene veze i jedne  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  vodikove veze s četiri molekule jodoforma. Kokristal kristalizira u trigonskom sustavu (prostorna grupa  $R3m$ ). U tablici 6. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa atoma u kokristalu  $\text{CHI}_3(\text{TemedH}^+\text{I}^-)$

Ovakve anionske mreže poznate su od 1980-tih godina kada su prvi put ovakve strukture primjetili Löhr i suradnici. Oni su ovakve strukture opisali kao “prostorne mreže” ili manje  $\text{CHI}_3\cdots\text{I}^-$  jedinice koju tvore interakcije između jodidnih aniona i atomima joda molekule jodoforma, što se veoma dobro poklapa s našim opažanjima.



Slika 18. Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{temedH}^+\text{I}^-)$ . Kation  $\text{temedH}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

Tablica 6. Međumolekulskih kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{TemedH}^+\text{I}^-)$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
H1...I2	2,834	-0,109
I1...I2	3,554	-0,103

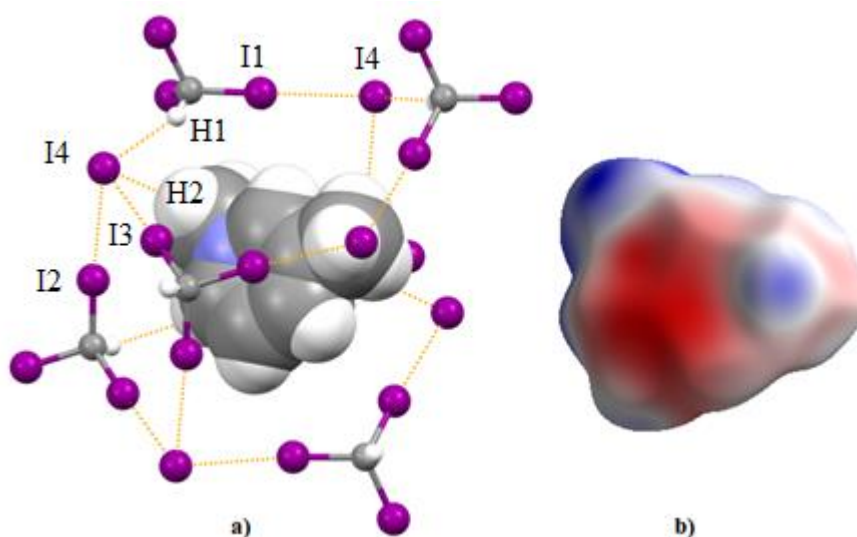
#### 4.3.2. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-metilpiridinijeva jodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$  kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa *Pbca*). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja *N*-Me-3-MePyI,  $Z = 4$ . Struktura se ovog kokristala, isto kao i prethodna, može opisati kao 3-D anionska mreža koju tvore molekule jodoforma i jodidni anioni pri čemu je svaki jodidni anion akceptor tri halogenske veze i jedne vodikove veze s četiri različite molekule jodoforma, dok kation popunjava prostor unutar mreže (Slika 19.). Pojavljuje se još jedan C-H...I međumolekulski kontakt čiji je donor *N*-metilni ugljikov atom. Taj smo kontakt istražili promatranjem plohe elektrostatskog potencijala kationa. Promatranjem Hirshfeldove plohe kationa  $\text{N-Me-3-MePy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal (slika 19.) primjećujemo da je područje *N*-metilnih vodikovih atoma

elektrostatski pozitivno te možemo zaključiti da dolazi do elektostatske interakcije između *N*-metilnih vodika i susjednih jodidnih aniona ili atoma joda molekule jodoforma. Također možemo uočiti kako su *N*-metilni atomi vodika elektrostatski pozitivniji od 3-metilnih vodika te zbog toga možemo očekivati da će *N*-metilni vodikovi atomi ubuduće potencijalno sudjelovati u vodikovoj vezi. U Tablici 7. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$ .

Tablica 7. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih aatoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I1...I4	3,518	-0,112
I2...I4	3,572	-0,098
I3...I4	3,562	-0,101
H1...I4	2,932	-0,078
H2...I4	3,093	-0,027

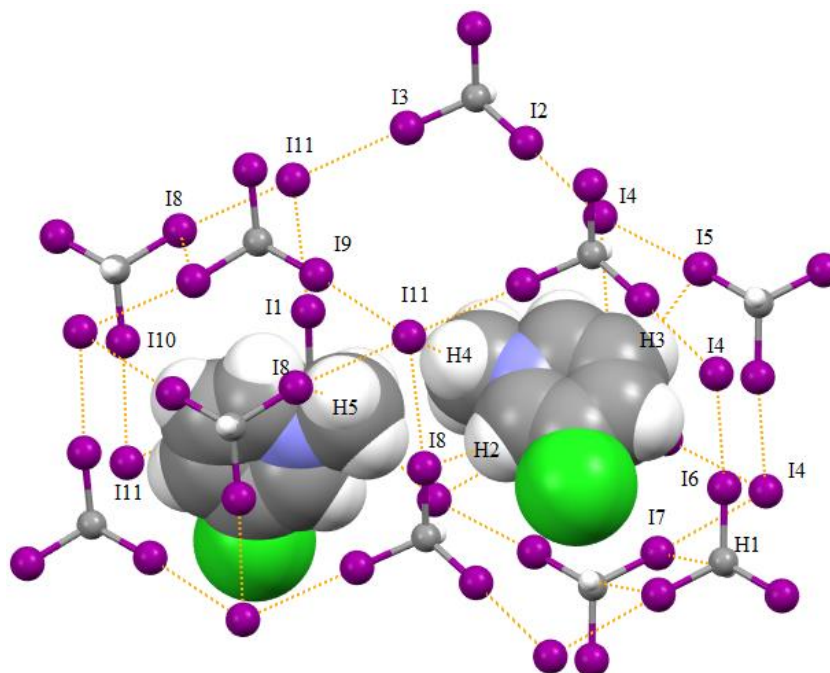


Slika 19. a) Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$ . Kation  $\text{N-Me-3-MePy}^+$  prikazan je stilom „spacefill“, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

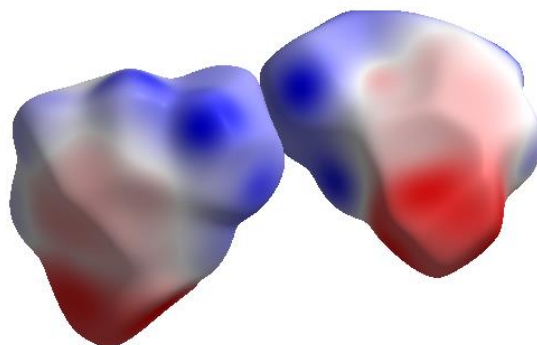
b) prikaz Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-Me-3-MePy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-MePyI})$  na kojoj je mapiran molekularni elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

#### 4.3.3. Kokristal jodoforma i $N\text{-metil-3-klorpiridinijeva jodida}$

Kokristal  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-ClPyI})_2$  (slika 20.) kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa  $P\bar{1}$ ). Asimetrična jedinica sadrži tri molekule jodoforma i dvije jedinice ionskog spoja  $N\text{-Me-3-ClPyI}$ ,  $Z = 2$ . Jedan je jodidni anion akceptor četiri halogenske veze s četiri molekule jodoforma, dok je drugi jodidni anion akceptor pet halogenskih veza s pet molekula jodoforma. Kationi su donori nekoliko vodikovih veza čije postojanje možemo potvrditi promatranjem Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-Me-3-ClPy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-ClPyI})_2$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal (slika 21.); akceptori tih vodikovih veza su jodidni anioni ili atomi joda susjednih molekula jodoforma. Kovalentno vezan klor na kationu ne sudjeluje ni u kakvoj međumolekularnoj interakciji. U tablici 8. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-ClPyI})$ .



Slika 20. Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-ClPyI})_2$ . Kation  $N\text{-Me-3-ClPy}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.



Slika 21. Prikaz Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-Me-3-CIPy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-CIPyI})_2$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

Tablica 8. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-CIPyI})_2$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I5...I4	3,445	-0,130
I2...I4	3,495	-0,117
I3...I11	3,591	-0,115
I11...I8	3,598	-0,091
I11...I10	3,625	-0,085
I11...I9	3,733	-0,057
I8...H5	2,975	-0,064
I1...I11	3,769	-0,048
I7...I4	3,770	-0,048
H3...I5	3,057	-0,039
H2...I8	3,088	-0,029
I11...H4	3,133	-0,015
I7...H1	3,139	-0,013
I4...I6	3,924	-0,036
H6...I6	3,167	-0,009

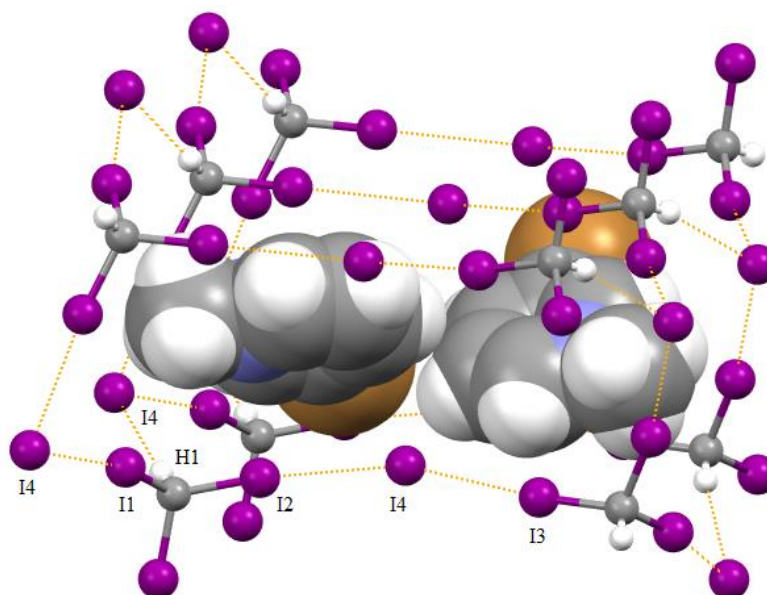
#### 4.3.4. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-brompiridinijeva jodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$  kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa  $P2_12_12_1$ ). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja *N*-Me-3-BrPyI,  $Z = 8$ . Jodidni anion, kao i u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$  i  $(\text{CHI}_3)(\text{temedHI})$ , akceptor je 3 halogenske i jedne vodikove veze s četiri molekule jodoforma (slika 22.). U tablici 9. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$ . Možemo primjetiti kako model kristalne strukture kokristala sugerira da *N*-metilni vodici ne sudjeluju u međumolekulskim kontaktima, odnosno udaljenost *N*-metilnih vodika od susjednih atoma joda molekula jodoforma ili jodidnih aniona veća je od zbroja van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma, čime se ovaj kokristal razlikuje u odnosu na kokristale  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-MePyI})$  i  $(\text{CHI}_3)_3(N\text{-Me-3-ClPyI})_2$ . Iz te činjenice možemo zaključiti da topologija kokristala jodoforma s ionskim akceptorima uvelike ovisi o steričkim svojstvima kationa dok elektrostatska interakcija *N*-metine skupine kationa sa susjednim atomima joda molekula jodoforma ili jodidnim anionima ne utječe signifikantno na pakiranje kristalne strukture. Zanimljivo je spomenuti da atom broma, kao ni atom klora u prethodno opisanom kokristalu, ne sudjeluje ni u kakvoj međumolekularnoj interakciji.

Tablica 9. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$ .

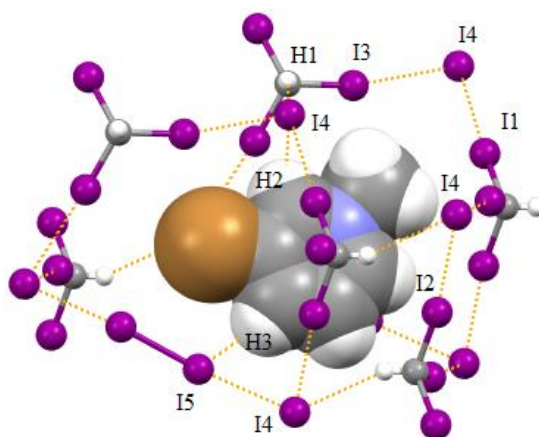
Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I1...I4	3,489	-0,119
H1...I4	2,964	-0,068
I3...I4	3,825	-0,034
I2...I4	3,583	-0,095





Slika 22. Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$ . Kation  $N\text{-Me-3-BrPy}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

Ukoliko se kokristal  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-BrPyI})$  ostavi u otapalu iz kojeg je pripremljen, dolazi do nastanka kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(N\text{-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$  (slika 23.). Njegova se asimetrična jedinica sastoji od pola molekule joda, jedne molekule jodoforma i jedinice ionskog spoja  $N\text{-Me-3-BrPyI}$ . Prije smo već primijetili da se jodoform dužim stajanjem u otopini raspada; pripremom kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{TemedHI})$  dokazali smo kako je jedan od produkta raspada jodidni anion (odnosno HI). Pripremom kokristala primjećujemo  $(\text{CHI}_3)_2(N\text{-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$  da prilikom raspada jodoforma nastaje i molekularni jod. Kokristal kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $P2_1$ ). Svaki jodidni anion akceptor je 3 halogenske i jedne vodikove veze s 4 molekule jodoforma, jedne halogenske veze čiji je donator molekula joda i jedne vodikove veze čiji je donator  $N\text{-Me-3-BrPy}^+$  kation. Molekula joda također je akceptor vodikove veze čiji je donator kation  $N\text{-Me-3-BrPy}^+$ . U Tablici 10. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristau  $(\text{CHI}_3)_2(N\text{-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$ .



Slika 23. Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{N-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$ . Kation  $\text{N-Me-3-BrPy}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

Tablica 10. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)_2(\text{N-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I1...I4	3,588	-0,094
I2...I4	3,664	-0,075
I3...I4	3,621	-0,086
H1...I4	3,123	-0,018
I5...I4	3,344	-0,156
H2...I4	3,080	-0,031
H3...I5	3,120	-0,019

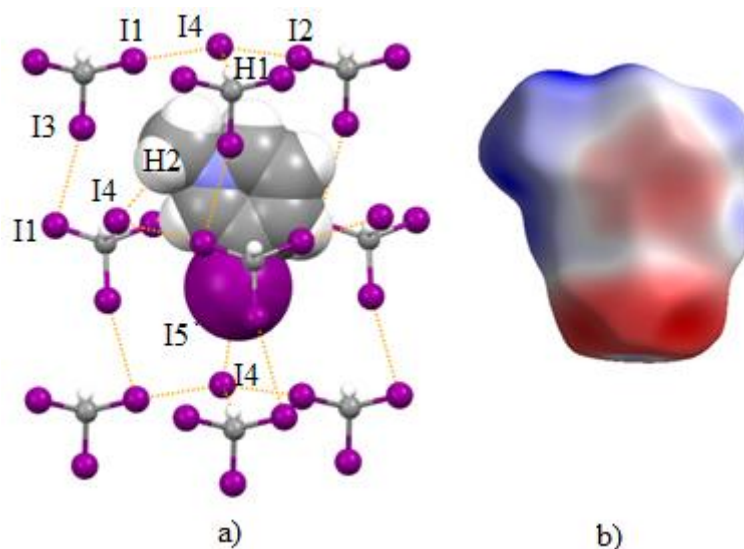
#### 4.3.5. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-jodpiridinijeva jodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa  $P2_1$ ). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja  $\text{N-Me-3-IPyI}$ ,  $Z = 2$ . Jodidni anion akceptor je dvije halogenske i jedne vodikove veze s tri molekule jodoforma, jedne halogenske veze čiji je donator  $\text{N-metil-3-jodpiridinijev}$  kation koji ispunjava šupljine anionske mreže i jedne vodikove veze u kojoj sudjeluje atom vodika  $\text{N-metilne}$  skupine što možemo potvrditi promatranjem Hirshfeldove plohe kationa  $\text{N-Me-3-IPy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal. U izgradnji

anionske mreže sudjeluje još jedan interhalogeni kontakt između dva atoma joda s dvije molekule jodoforma (slika 24.). U tablici 11. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-IPyI})$ .

Tablica 11. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-IPyI})$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I1...I3	3,763	-0,050
H1...I4	3,013	-0,053
I1...I4	3,546	-0,105
I2...I4	3,555	-0,102
I4...I5	3,629	-0,084
H2...I4	3,118	-0,019



Slika 24. a) Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-IPyI})$ . Kation  $N\text{-Me-3-IPy}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica. b) Prikaz Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-Me-3-IPy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-IPyI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

Usporedbom pripremljenih kokristala jodoforma i *N*-metil-3-supstituiranih piridinijevih jodida prvo primjećujemo kako od svih atoma ili skupina na položaju 3 jedino atom joda sudjeluje u međumolekulskoj interakciji. Anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-BrPyI})$  i  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$  gradi najmanji broj različitih veza, naime u oba kokristala jodidni ion akceptor je 3 halogenske i jedne vodikove veze s četiri molekule jodoforma; razlikuju se po tome što je kation *N*-Me-3-MePy<sup>+</sup> donor jedne vodikove veze čiji je akceptor jodidni ion. U izgradnji anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  sudjeluje pet međumolekulskih kontakata; jodidni je ion akceptor dvije halogenske veze s dvije molekule jodoforma, jedne halogenske veze čiji je donor molekula jodoforma jedne halogenske veze čiji je donor kation *N*-Me-3-IPy<sup>+</sup> (što je ujedno i sličnost s prije opisanim kokristalima u kojima je jodidni ion akceptor 4 veze). U izgradnji anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  sudjeluje još jedan interhalogeni kontakt tipa II između dva atoma joda s dvije molekule jodoforma. Kation *N*-Me-3-IPy<sup>+</sup> također je donor vodikove veze čiji je akceptor jodidni ion, za tu vezu ne možemo reći da sudjeluje u izgradnji anionske mreže. Kokristal  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-ClPyI})_2$  najviše se razlikuje od ostalih kokristala jodoforma i *N*-metil-3-supstituiranih piridinijevih jodida. Prvo primjećujemo razliku što ne nastaje u stehiometrijskom omjeru (1:1). U izgradnji anionske mreže jedan jodidni ion akceptor je 5 halogenske veze s 5 molekule jodoforma dok je drugi jodidni anion akceptor 4 halogenske veze s 4 molekule jodoforma. Kationi *N*-Me-3-ClPy<sup>+</sup> donori su većeg broja vodikovih veza od kationa u prethodno opisanim kokristalima. Jedan je kation *N*-Me-3-ClPy<sup>+</sup> donor 3 vodikove veze, dok je drugi donor dvije vodikove veze. U kokristalu  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-ClPyI})_2$  samo je jedan jodoform donor vodikove veze. U izgradnji anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{N-Me-3-BrPyI})_2(\text{I}_2)$  sudjeluje 5 veza; jodidni anion akceptor je 3 halogenske i jedne vodikove veze s 4 molekule jodoforma i jedne halogenske s molekule joda. *N*-Me-3-BrPy<sup>+</sup> kation donor je dvije vodikove veze dok isti kation u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-BrPyI})$  nije donor ni jedne veze.

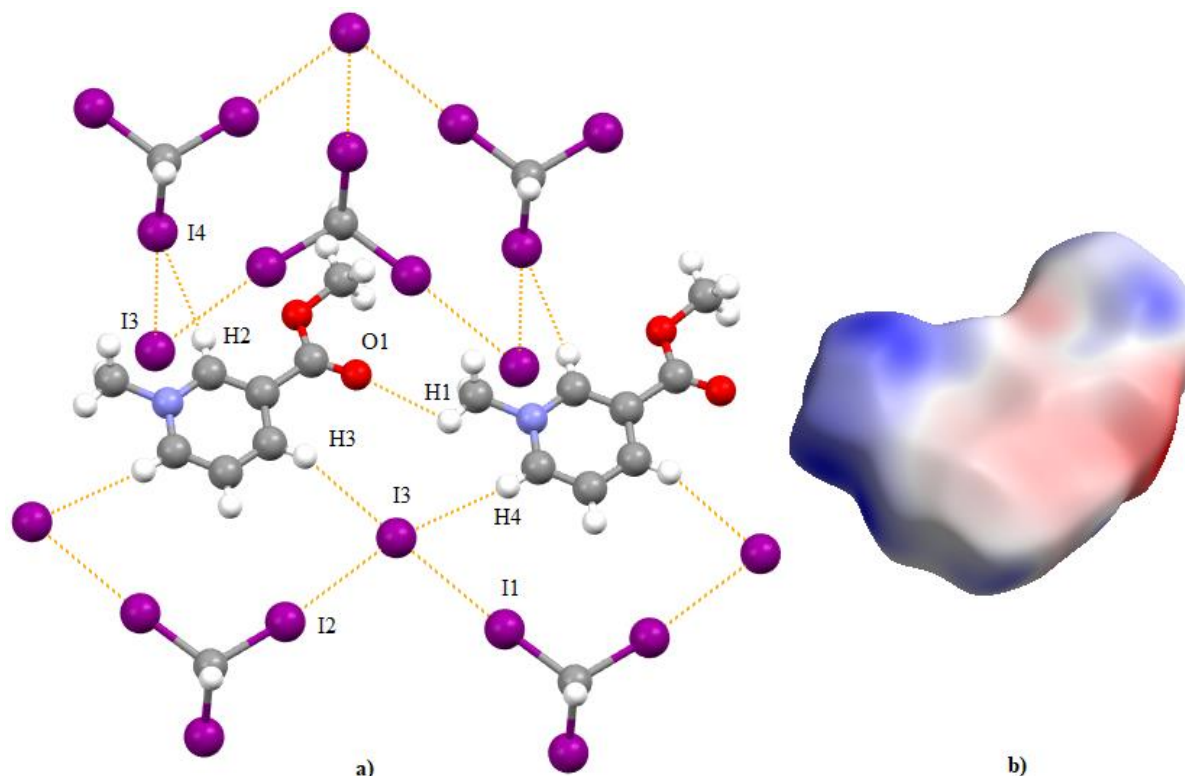
#### 4.3.6. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridinijeva jodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-COOMePyI})$  kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa  $P\bar{1}$ ). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja *N*-Me-3-COOMePyI,  $Z = 2$ . Svaki je jodidni anion akceptor tri halogenske veze s tri molekule jodoforma i dvije vodikove veze ( $\text{H}_2 \cdots \text{I}_3$  i  $\text{H}_2 \cdots \text{I}_3$ ) s dva kationa *N*-Me-3-COOMePy<sup>+</sup>. Jodoform osim što je donor 3 halogenske veze, akceptor je jedne vodikove veze čiji je donor

kation  $N\text{-Me-3-COOMePy}^+$ . Kationi se međusobno vežu u lance elektrostatskom interakcijom između  $N$ -metilne skupine i kisika karbonilne skupine (slika 25.). U tablici 12. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-COOMePyI})$ . Zanimljivo je spomenuti činjenicu kako je ovo prvi kokristal u ovom istraživanju pri čemu jodoform nije donor vodikove veze. U tablici 12. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-MeMeNiI})$ . Na slici 25. prikazana je Hirshfeldova ploha kationa  $N\text{-Me-3-COOMePy}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-COOMePy})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal.

Tablica 12. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćanje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-MeMeNiI})$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
H1...O1	2,597	-0,045
H2...I4	3,063	-0,037
H3...I3	3,018	-0,051
H4...I3	3,009	-0,054
I3...I1	3,628	-0,084
I2...I3	3,586	-0,094
I4...I3	3,647	-0,079



Slika 25. a) Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-MeMeNiI})$ . Atomi i veze prikazani su stilom štapića i kuglica.

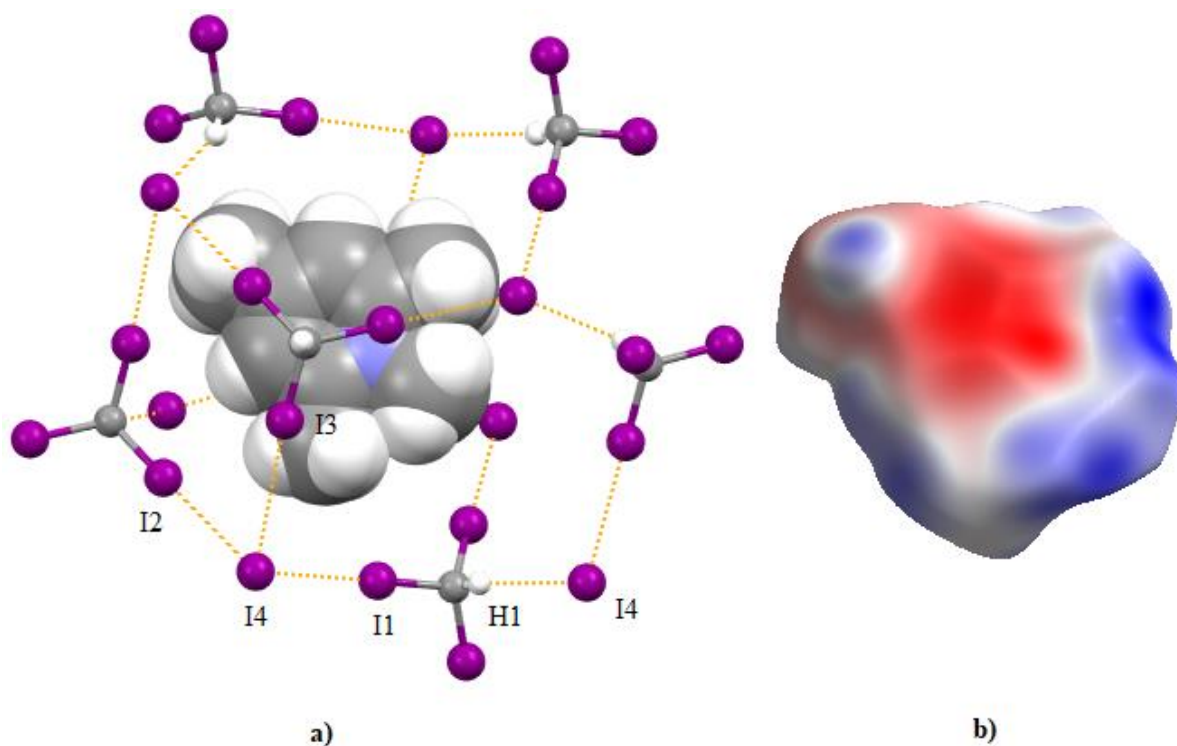
b) Prikaz Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-MeMeNi}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-MeMeNiI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

#### 4.3.7. Kokristal jodoforma i *N*-metil-2,4,6-trimetilpiridinijeva jodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$  kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa *Pbca*). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja *N*-Me-2,4,6-TriMePyI,  $Z = 8$ . Jodidni anion akceptor je tri halogenske i jedne vodikove veze s četiri molekule jodoforma (slika 26.). Udaljenost između jodidnog iona i atoma joda I3 molekule jodoforma duža je od zbroja van der Waalsovih radijusa. Promatranjem Hirshfeldove plohe molekule jodoforma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$  (slika 27.) na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal ukazuje da tu interakciju ima smisla nazvati vezom, međutim možemo primjetiti da je elektrostatski potencijal na atomu I3 manje pozitivan od ostala dva atoma joda molekule jodoforma što naravno ima smisla, kraća je veza ujedno i jača. U tablici 13. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$ .

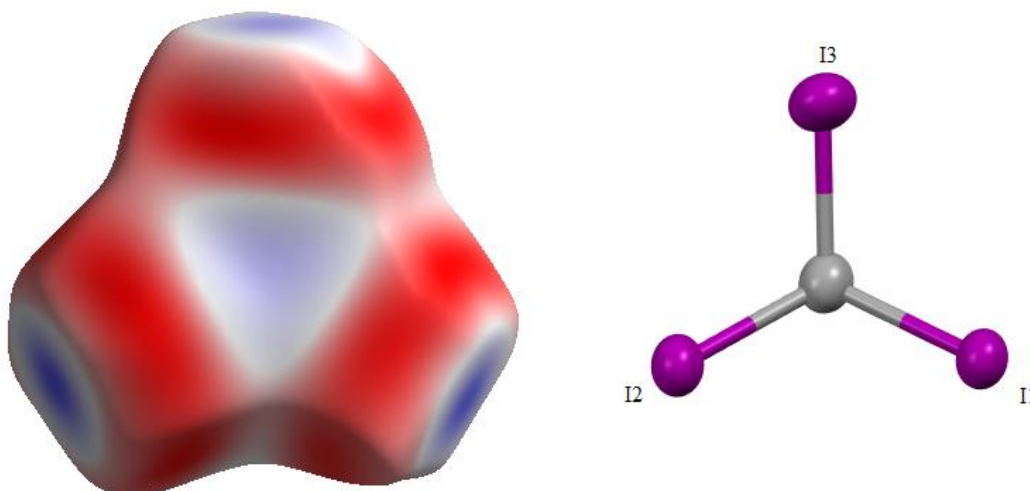
Tablica 13. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I4...H1	3,049	-0,041
I4...I3	4,055	0,024
I4...I2	3,608	-0,089
I4...I1	3,534	-0,108



Slika 26. a) Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$ . Kation  $N\text{-Me-2,4,6-TriMePy}^+$  prikazan je kalotnim modelom, atomi anionske mreže i veze prikazani su stilom štapića i kuglica.

b) Prikaz Hirshfeldove plohe kationa  $N\text{-MeMeNi}^+$  u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

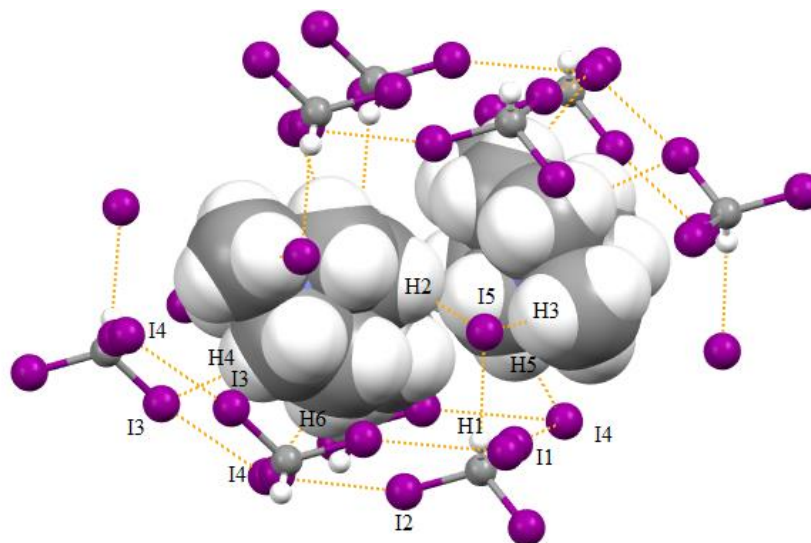


Slika 27. Prikaz Hirshfeldove plohe molekule jodoforma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyI})$  na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal računat HF metodom i baznim skupom STO-3G.

#### 4.3.8. Kokristal jodoforma i 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijeva dijodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$  (slika 28.) kristalizira u rombskom sustavu (prostorna grupa  $P2_1/n$ ). Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu jodoforma i jedinku ionskog spoja  $(\text{DiMeDabcoI}_2)$ . Molekula jodoforma donor je 3 halogenske i jedne vodikove veze. Akceptor te 3 halogenske veze je jodidni ion I4 dok je akceptor vodikove veze jodidni ion I5. Kation  $\text{DiMeDabco}^{2+}$  donor je 6 vodikovih veza; akceptor 3 vodikove veze je jodidni ion I5; akceptor dvije vodikove veze je jodidni ion I4; akceptor jedne vodikove veze je atom joda molekule jodoforma. U tablici 14. nalazi se popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ .





Slika 28. Prikaz anionske mreže kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ . Kation  $\text{DiMeDabco}^{2+}$  prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionska mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

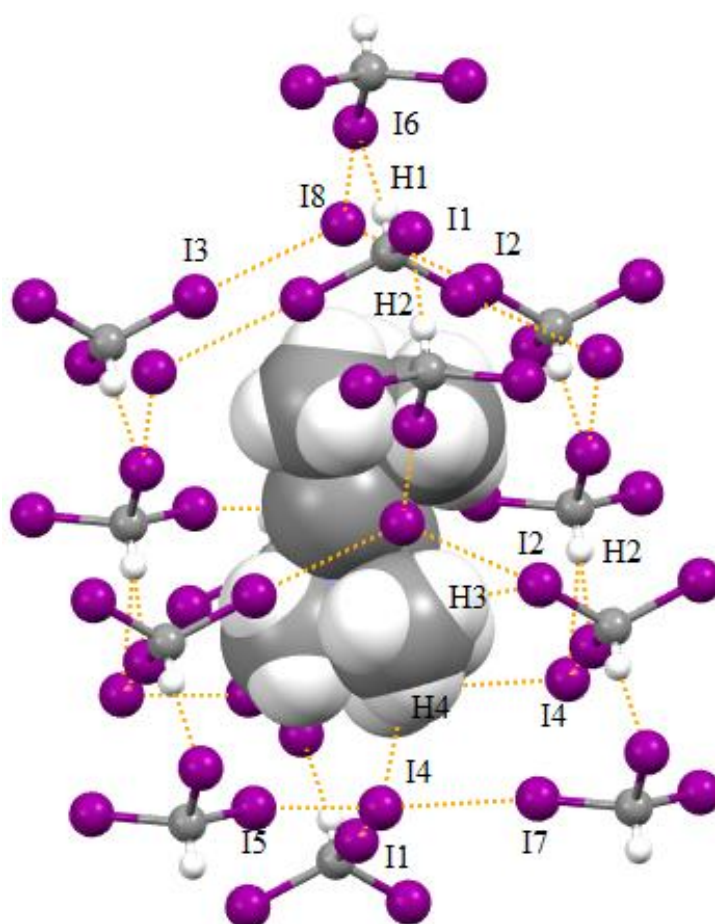
Tablica 14. Međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno skraćenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ .

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I4...I3	3,636	-0,082
I5...H1	2,973	-0,065
I5...H2	2,943	-0,075
I5...H3	3,114	-0,021
H4...I3	3,178	-0,002
H5...I4	2,927	-0,080
H6...I4	3,143	-0,011
H7...I5	3,174	-0,002
I1...I4	3,492	-0,123
I2...I4	3,785	-0,044

#### 4.3.9. Kokristal jodoforma i $N,N,N,N',N',N'$ -heksametiletilendiamonijeva dijodida

Kokristal  $(\text{CHI}_3)_2(\text{DiMeTemedI}_2)$  (slika 29.) kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa  $P\bar{1}$ ). Asimetrična jedinica sadrži dvije molekule jodoforma i jedinku ionskog spoja  $\text{DiMeTemedI}_2$ . Jedna molekula jodoforma donor je 3 halogenske veze, od toga je jodidni ioni

I4 akceptor dvije veze dok je jodidni ion I8 akceptor jedne halogenske veze. Ta je molekula jodoforma donor jedne bifurkirane vodikove veze čiji su akseptori jodidni ion I4 i atom joda druge molekule jodoforma. Druga je molekula jodoforma donor 3 halogenske veze, od toga je jodidni ion I8 akceptor dvije a jodidni ion I4 akceptor jedne vodikove veze. Ta je molekula jodoforma donor vodikove veze čiji je akceptor atom joda druge molekule jodoforma. Kation DiMeTemed<sup>2+</sup> donor je dvije vodikove veze čiji su akseptori jodidni ion I4 i atom joda molekule jodoforma. U tablici 15. nalazi popis međumolekulskih kontakata, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa pojedinih atoma u kokristala (CHI<sub>3</sub>)(DiMeTemedI<sub>2</sub>).



Slika 28. Prikaz anionske mreže kokristala (CHI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DiMeTemedI<sub>2</sub>). Kation DiMeTemed<sup>2+</sup> prikazan je kalotnim modelom, atomi i veze anionske mreže prikazani su stilom štapića i kuglica.

Tablica 15. međumolekulski kontakti, duljine veza i relativno smanjenje duljine veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih radiusa kokristala (CHI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DiMeTemedI<sub>2</sub>).

Međumolekulski kontakt	$d / \text{Å}$	$(d - \sum vdV) / \sum vdV$
I6...H1	3,028	-0,048
H2...I1	2,964	-0,068
I5...I4	3,595	-0,092
H2...I4	3,135	-0,013
I1...I4	3,600	-0,091
I4...I7	3,603	-0,067
I8...I3	3,618	-0,086
H3...I2	2,893	-0,090
H4...I4	3,034	-0,046
I6...I8	3,549	-0,104
I2...I3	3,666	-0,026

#### 4.4. Okruženje jodoforma u kokristalima

##### 4.4.1. Okruženje jodoforma u kokristalima s neutralnim akceptorima halogenske veze

Uspješno smo pripremili dva kokristala jodoforma s neutralnim ditopičnim akceptorima halogenske veze. U kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  jodoform je donor dvije halogenske veze i jedne trifurkirane vodikove veze, dok je u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{Dabco})$  jodoform donor tri halogenske i jedne vodikove veze. Dosad su poznata tri kokristala jodoforma s ditopičnim akceptorima halogenske veze a to su  $(\text{CHI}_3)(1,4\text{-ditian})$ ,  $(\text{CHI}_3)_2(1,4\text{-diselenan})$  i  $(\text{CHI}_3)(1,4\text{-dioksan})$ . U kokristalu  $(\text{CHI}_3)_2(1,4\text{-diselenan})$  jodoform je donor 3 halogenske veze i jedne vodikove veze, dok je u ostala dva jodoform donor dvije halogenske veze. Iz ovih podataka možemo primjetiti da je u kokristalima jodoforma s ditopičnim akceptorima halogenske veze jodoform donor između dvije i 4 jake veze; prosjek je 2,4 halogenske i 0,6 vodikove veze. Ukoliko uključimo kokristale  $(\text{CHI}_3)_3(\text{kinolin})$ ,  $(\text{CHI}_3)(\text{S}_8)$  i  $(\text{CHI}_3)(\text{urotropin})$  u kojima je jodoform donor tri halogenske veze (i jedne vodikove veze u kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{urotropin})$ ) jodoform je prosječno donor 2,65 halogenske i 0,5 vodikove veze u kokristalima s neutralnim akceptorima halogenske veze.

##### 4.4.2. Okruženje jodoforma u kokristalima s ionskim akceptorima halogenske veze

U većini kokristala jodoforma i ionskih akceptora halogenske veze jodoform je donor 3 halogenske i jedne vodikove veze tako da ćemo spomenuti samo iznimke. U kokristalu  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-ClPyI})_2$  od tri molekule jodoforma u asimetričnoj jedinici, samo je jedan jodoform donor 3 halogenske i jedne vodikove veze, dok su ostale dvije molekule jodoforma donori samo 3 halogenske veze. U kokristalu  $(\text{CHI}_3)(\text{N-MeMeNiI})$  jodoform također nije donor vodikove veze. Korištenjem ovih podataka jodoform je prosječno donor 3 halogenske veze i 0,77 vodikove veze. Uzmemo li u obzir literaturno poznate kokristale jodoforma i ionskih akceptora halogenske veze, jodoform je prosječno donor 3 halogenske i 0,61 vodikove veze. Ovime zapažamo kako je jodid bolji akceptor halogenske i vodikove veze u odnosu na neutralne akceptore halogenske veze.

#### **4.5. Rezultati i rasprava termičkih i IR istraživanja kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze.**

IR spektroskopija pripremljenih kokristala korištena je kao dopuna metodi difrakcije rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima. IR spektri kokristala i reaktanata nalaze se u dodatku (slika D39.-D57.).

##### **4.5.1. Kokristal jodoforma i 4,4'-bipiridina**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$  (slika D12.) primjećujemo dva endotermna maksimuma, jedan pri 94,45 °C i jedan pri 100,26 °C. Prvi maksimum koji nije intenzivan može upućivati na polimorfni prijelaz, dok intenzivan maksimum pri 100,26 °C ukazuje na talište kokristala. Dva široka egzotermna maksimuma između 150 °C i 200°C i 250 °C i 300 °C popraćeni su gubitkom mase (slika 13.) što upućuje na raspad kokristala. Talište pojedinih reaktanata je više od kokristala, jodoform ima talište pri 121,97 °C (slika D14.), a 4,4'-bipiridin ima talište pri 114,70 °C (slika D15.).

##### **4.5.2. Kokristal jodoforma i 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{dabco})$  (slika D16.) pri 128,17 °C nalazi se široki egzotermni maksimum što ukazuje na raspad kokristala, usporedbom s TG krivuljom (slika D17.) primjećujemo da pri toj temperature dolazi do male promjene mase te daljnjim zagrijavanjem dolazi do većeg gubitka mase. Talište dabco-a je pri 174 °C (lit.).

##### **4.5.3. Kokristal jodoforma i jodida monoprotiranog tertametilendiamina**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{TemedH}^+\text{I}^-)$  (slika D18.) pri 92,89 °C nalazi se endotermni maksimum te usporedbom s TG krivuljom kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{TemedH}^+\text{I}^-)$  (slika D19.) primjećujemo da pri toj temperaturi ne dolazi do gubitka mase što nam ukazuje da pri toj temperaturi dolazi do taljenja uzorka. Pri višim se temperaturama nalaze egzoterman maksimumi i dolazi do gubitka mase što ukazuje raspad uzorka.

#### 4.5.4. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-metilpiridinijeva jodida

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-MePyI})$  (slika D20.) pri 128,95 °C nalazi se uzak endoterman maksimum koji nije popraćen gubitkom mase (slika D21.) što upućuje da se pri toj temperature kokristal tali. Pri višim temperaturama nalazi se široki endotermni maksimum koji je popraćen gubitkom mase što ukazuje na isparavanje uzorka.

#### 4.5.5. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-klorpiridinijeva jodida

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-ClPyI})_2$  (slika D22.) primjećujemo dva endotermna maksimuma; jedan blagi maksimum pri temperaturi 69,24 °C, a drugi intenzivniji i uski maksimum pri 73,54 °C. Prvi bi maksimum mogao upućivati na temperaturu pri kojoj se odvija polimorfni prijelaz, a drugi na temperaturu tališta. Pri temperaturi 150 °C – 210 °C nalazi se široki egzotermni maksimum koji je popraćen gubitkom mase (slika D23.) što upućuje na egzoterman raspad uzorka. Na DSC krivulji reaktanta *N*-Me-3-ClPyI (slika D24.) primjećujemo dva uska endotermna maksimuma, 128,25 °C, a drugi pri 137,50 °C od kojih prvi najvjerojatnije odgovara polimorfnom prijelazu a drugi ukazuje na talište uzorka.

#### 4.5.6. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-brompiridinijeva jodida

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-BrPyI})$  (slika D25.) nalazi se uzak intenzivan endoterman maksimum pri temperaturi 110,11 °C koji ukazuje da se pri toj temperature uzorak tali. Široki endoterman maksimum proteže se od oko 170 °C do 280 °C uz gubitak mase (slika D26.) koji ukazuje na isparavanje uzorka. Talište spoja *N*-Me-3-BrPyI odvija se pri 143,72 °C na što ukazuje uzak i intenzivan endotermni maksimum (slika D27.).

#### 4.5.7. Kokristal jodoforma i *N*-Metil-3-jodpiridinijeva jodida

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  (slika D28.) primjećujemo dva endotermna maksimuma; jedan maksimum slabog intenziteta pri  $118,44\text{ }^\circ\text{C}$  koji može ukazivati na polimorfni prijelaz i intenzivan maksimum pri  $148,85\text{ }^\circ\text{C}$  koji odgovara talištu kokristala. Daljnjim zagrijavanjem iznad temperature tališta dolazi do gubitka mase (slika D29.), najvjerojatnije isparavanje, što se na DSC krivulji očituje kao blagi, široki endotermnan maksimum.

#### **4.5.8. Kokristal jodoforma i *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridinijeva jodida**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$  (slika D30.) primjećujemo uzak endoterman maksimum pri  $154,41\text{ }^\circ\text{C}$  koji je popraćen egzotermnim prijelazom. Pri toj se temperature uzorak tali te daljnjim zagrijavanjem dolazi do raspada uzorka koji je popraćen gubitkom mase (slika D31.).

#### **4.5.9. Kokristal jodoforma i *N*-metil-2,4,6-trimetilpiridinijeva jodida**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-2,4,6-TriMePyI})$  (slika D32.) primjećujemo uzak endoterman maksimum pri  $169,42\text{ }^\circ\text{C}$  koji je popraćen egzotermnim prijelazom. Pri toj se temperature uzorak tali te daljnjim zagrijavanjem dolazi do raspada uzorka koji je popraćen gubitkom mase (slika D33.). Talište spoja *N*-Me-2,4,6-TriMePyI je pri  $187,48\text{ }^\circ\text{C}$  što se očituje uskim endotermnim maksimumom na DSC krivulje spoja *N*-Me-2,4,6-TriMePyI (slika D34.).

#### **4.5.10. Kokristal jodoforma i 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dijeva dijodida**

Na DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$  (slika D35.) primjećujemo široke endotermne maksimume iz kojih ne možemo sa sigurnošću očitati temperaturu tališta kokristala. Na slici D36. nalazi se TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ .

#### **4.5.11. Kokristal jodoforma i *N,N,N,N',N',N'*-heksametilendiamonijeva dijodida**

Na DSC krivulji kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{DiMeTemedI}_2)$  (slika D37.) pri temperaturi  $203,97\text{ }^\circ\text{C}$  nalazi se uzak endotermni maksimum koji je popraćen egzotermnim maksimumom uz gubitak

mase (slika D38.). Talište je kokristala pri temperaturi 203,97 °C nakon čega se uzorak egzotermno raspada.

#### 4.5.12. Pregled tališta i entalpija taljenja kokristala

Tablica 16. Tališta i entalpije taljenja kokristala

Kokristal	Talište / °C	Entalpija taljenja / J g <sup>-1</sup>
(CHI <sub>3</sub> )(BiPy)	100,26	-38,28
(CHI <sub>3</sub> )(Dabco)	128,17 (raspad)	95,76
(CHI <sub>3</sub> )(TemedH <sup>+</sup> T <sup>-</sup> )	92,89	-24,12
(CHI <sub>3</sub> )(N-Me-3-MePyI)	128,95	-40,79
(CHI <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (N-Me-3-ClPyI) <sub>2</sub>	73,54	-8,19
(CHI <sub>3</sub> )(N-Me-3-BrPyI)	110,11	-31,97
(CHI <sub>3</sub> )(N-Me-3-IPyI)	148,85	-38,22
(CHI <sub>3</sub> )(N-Me-3-COOMePyI)	154,41	-47,54
(CHI <sub>3</sub> )(N-Me-2,4,6-TriMePyI)	169,42	-43,80
(CHI <sub>3</sub> )(DiMeDabcoI <sub>2</sub> )	(raspad)	-
(CHI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DiMeTemedI <sub>2</sub> )	203,97	-37,72

## § 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je izučavanje potencijala jodoforma kao donora halogenske veze pripremom niza kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze. Uspješno su pripravljena dva kokristala jodoforma s neutralnim akceptorima halogenske veze i deset kokristala jodoforma s ionskim akceptorima halogenske veze. S neutralnim bitopičnim akceptorima halogenske veze jodoform tvori lance u kojima je jodoform donor dvije do četiri veze, prosječno je donor 2,4 halogenske veze i 0,6 halogenske veze ukoliko se uzmu u obzir unaprijed literaturno poznati kokristali jodoforma s bitopičnim akceptorima halogenske veze. S kvarternim amonijevim jodidima jodoform tvori kristalne strukture koje najjednostavnije opisujemo kao prostorne anionske mreže koju tvore interakcije među molekulama jodoforma i jodidnih iona te šupljina unutar kojih se nalazi kation. Topologija i geometrija ovih kokristala najviše ovisi o steričnim svojstvima kationa. Od ovih zapažanja odstupa kokristal jodoforma i *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridinijeva jodida jer se *N*-metil-3-(metoksikarbonil)piridin kationi međusobno vežu u lance vodikovim vezama. U kokristalima jodoforma i kvarternih amonijevih halogenida jodoform je prosječno donor 3 halogenske veze i 0,61 vodikove veze ukoliko se uzmu u obzir unaprijed literaturno poznati kokristali. Usporedbom broja dobivenih kokristala jodoforma s neutralnim i ionskim akceptorima halogenske veze i usporedbom prosječnog broja veza koje tvore molekule jodoforma možemo sa sigurnošću tvrditi kako je potencijal jodoforma kao donora halogenske veze (i vodikove veze) daleko veći u kokristalima s kvarternim amonijevim jodidima. Sama priprema tih kokristala bila je veoma jednostavna i brza; svi kokristali jodoforma i kvarternih amonijevih soli dobiveni su iz alkoholnih otopina (etanolnih ili metanolnih), produkt kristalizira unutar nekoliko minuta nakon što su pomiješane otopine reaktanata.

Provedena su termička istraživanja u svrhu usporedbe temeprature tališta kokristala i čistih komponenata koje čine kokristal. Zbog nedostatka kemikalija nismo uspjeli provesti termička istraživanja svih reaktanata. Kokristal jodoforma i 4,4-bipiridina, jodoforma i jodida monoprotiranog tertametilendiamina, jodoforma i *N*-metil-3-klorpiridinijeva jodida te jodoforma i *N*-metil-3-klorpiridinijeva jodida imaju nižu temperaturu tališta od temperature tališta pojedinih reaktanata. Ostali pripremljeni kokristali uglavnom imaju temperaturu



---

tališta između temperature tališta jodoforma i temperature tališta druge komponente koju čini kokristal.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

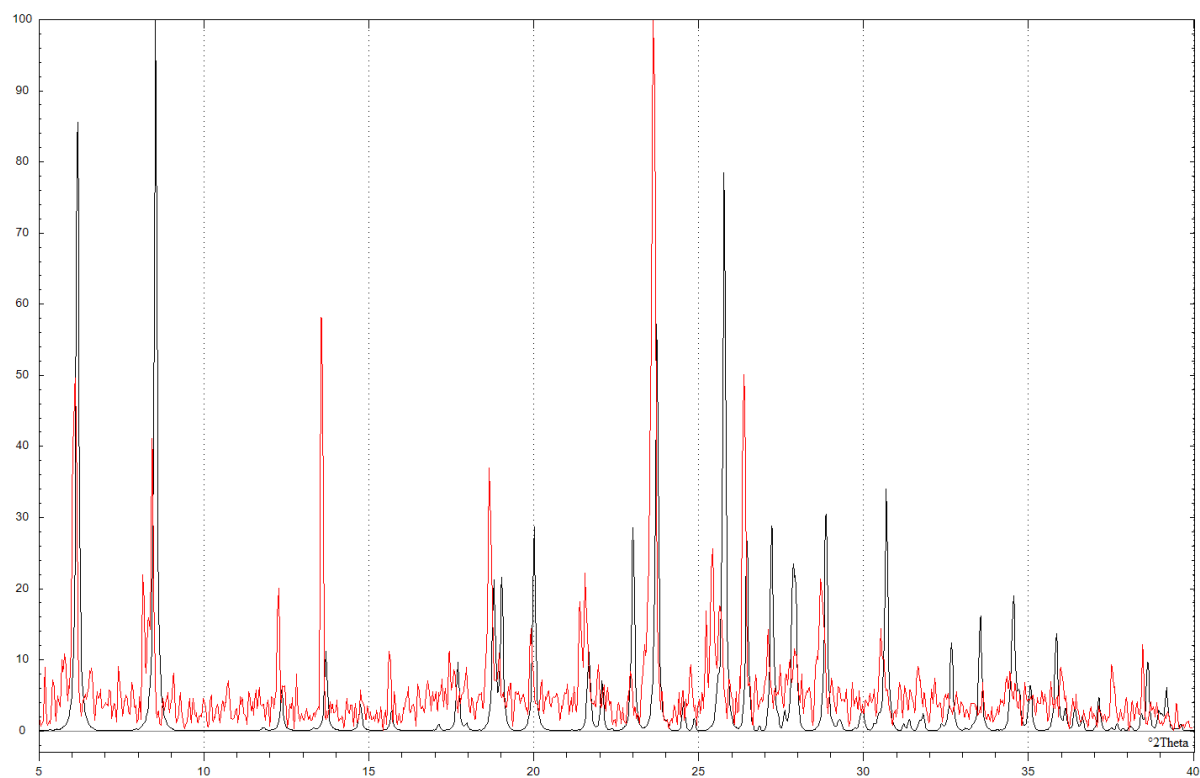
Dabco	2,2-diazabiciklo[2.2.2]oktan
DiMeDabcoI <sub>2</sub>	1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan-1,4-dij dijodid
DiMeTemedI <sub>2</sub>	<i>N,N,N,N',N',N'</i> -heksametiletilendiamonijev dijodid
<i>N</i> -Me-2,4,6-TriMePyI	<i>N</i> -metil-2,4,6-trimetilpiridinijev jodid
<i>N</i> -Me-3BrPyI	<i>N</i> -metil-3-brompiridinijev jodid
<i>N</i> -Me-3-ClPyI	<i>N</i> -metil-3-klorpiridinijev jodid
<i>N</i> -Me-3-IPyI	<i>N</i> -metil-3-jodpiridinijev jodid
<i>N</i> -Me-3-MePyI	<i>N</i> -metil-3-metilpiridinijev jodid
Temed	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin
TemedHI	Monoprotonirani jodid tetrametiletilendiamina

## § 7. LITERATURNI IZVORI

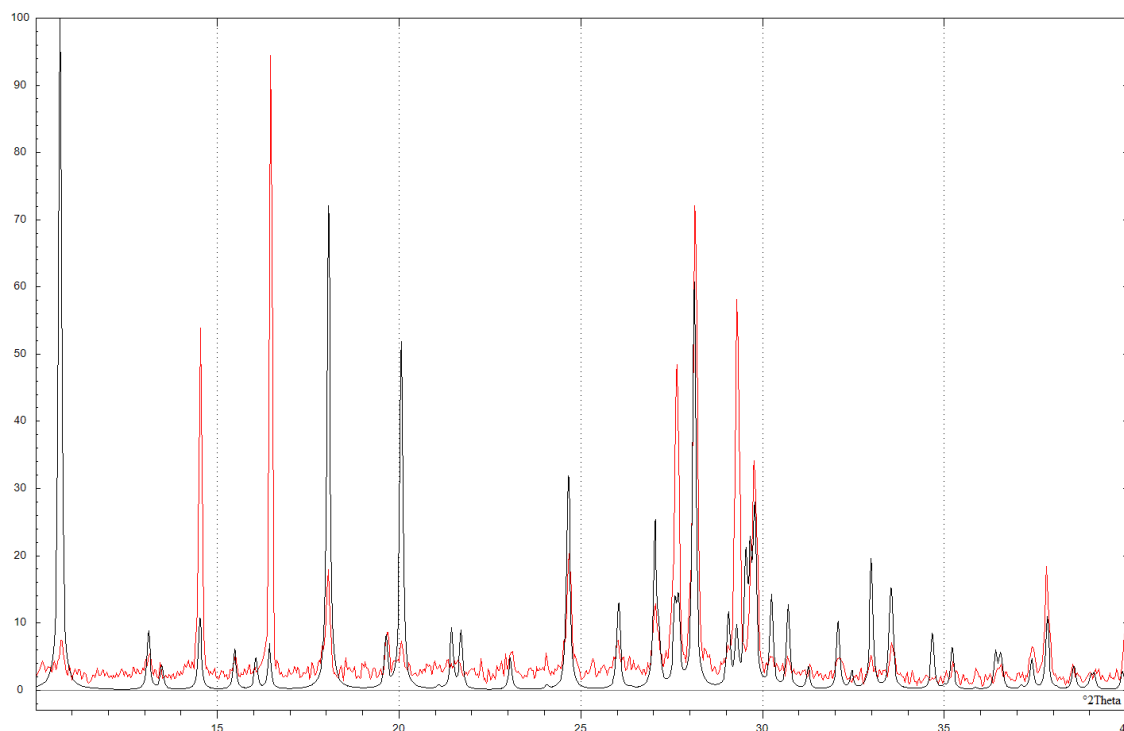
1. M. M. Colin, *Ann. Chim.* **90** (1814) 87-100.
2. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1864) 252-272.
3. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem.* **72** (1950) 600-608.
4. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1969/hassel-lecture.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1969/hassel-lecture.pdf)  
(27.8.2018.)
5. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478-2601.
6. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1429-1436.
7. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 249-255.
8. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 749-754.
9. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 2292-2300.
10. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1109-1118.
11. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 377-383.
12. H.-G. Löher, A. Engel, H.-P. Josel, Fritz Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1621-1627.
13. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.* **52** (2016) 5565-5569.
14. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46** (2007) 8342-8356.
15. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647-678.
16. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
17. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311-2327.
18. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, London, 2011.
19. R. J. Desiraju, *Chem. Commun.* (1997) 1475-1482.
20. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1619-1636.
21. T. Steiner *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48-76.
22. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397-407.

23. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013.) 1711-1713
24. Bent, H. Structural Chemistry of Donor-Acceptor Interactions. *Chem. Rev.* **68** (1968) 587–648.
25. R. A. Zingaro, R. M. Hedges, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1132–1138.
26. R. Glaser, R. F. Murphy, *CrystEngComm* **12** (2006) 948-951.
27. T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffry, *Acta Cryst.* **16** (1963) 354-363.
28. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725-8726.
29. D. Chopra, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 541-546
30. J. G. Smith, *Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 2006, str. 846-847.
31. W.-W. du Mont, V. Stenzel, J. Jeske, P. G. Jones, A. Sebald, S. Pohl, W. Saal, M. Bätcher, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 1502-1505.
32. H. Bock, S. Holl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci* **56** (2001) 152-163.
33. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112-122.
34. L. J. Farugia, *J. Appl. Cryst.* **28** (1999) 837-838.
35. J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta. Crystallogr.* **B60** (2004) 627-668.
36. C. F. Macrae, P. R. Edington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 452-457.
37. *Philips X'pert Data Collector 1.3e*, Philips analytical B. V. Netherlands, 2001.
38. STARE Software v15.00., MettlerToledo GmbH, 2017.
39. *Perkin-Elmer Spectrophotometer 10.4.2*. Waltham, MA: Perkin-Elmer, 2003.

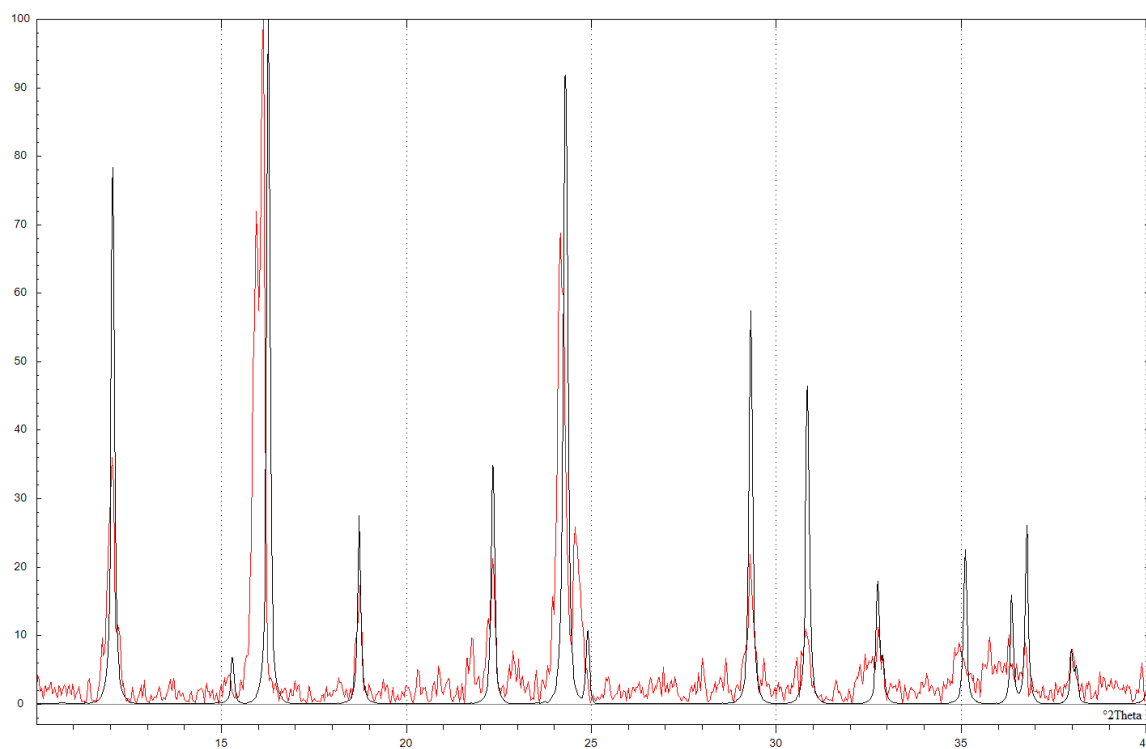
## § 8. DODATAK



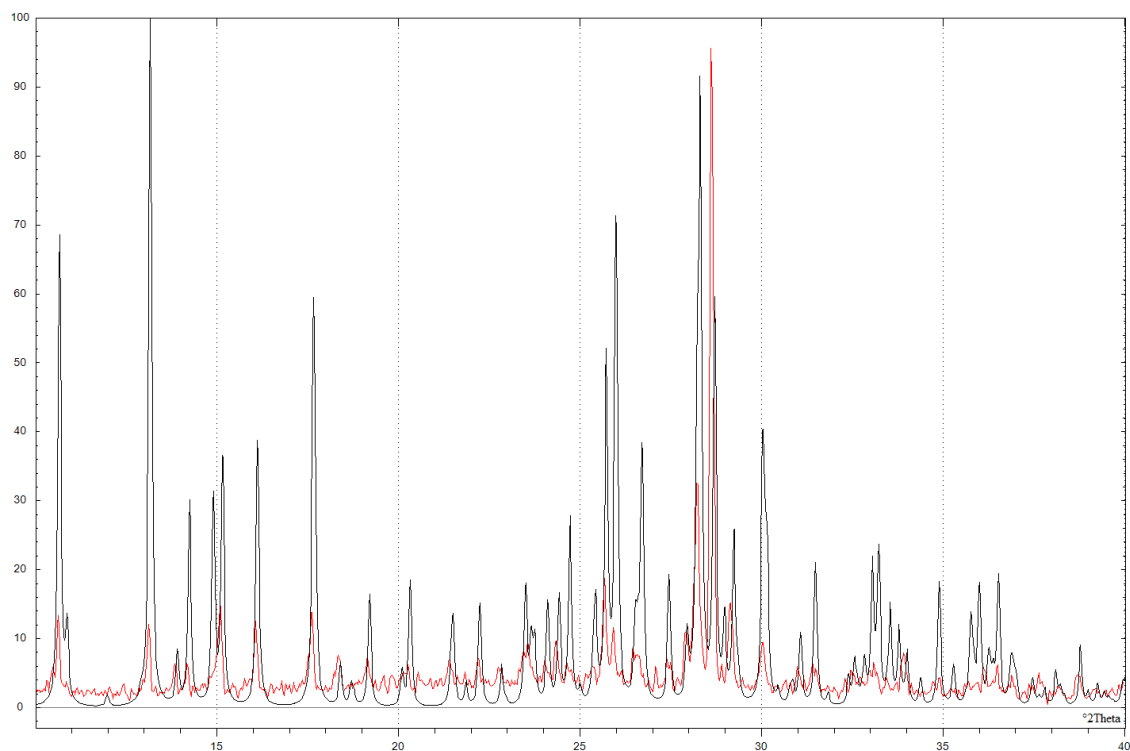
Slika D1. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(BiPy) (crveno) s generiranim difraktogram istog uzorka (crno).



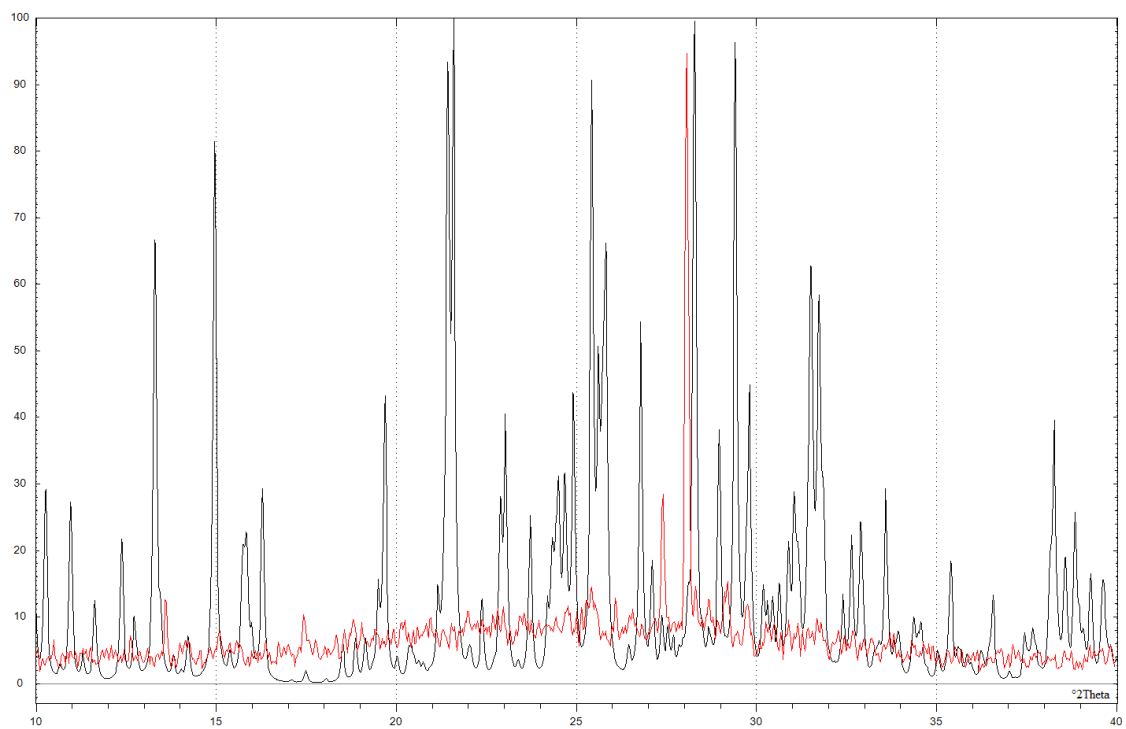
Slika D2. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(dabco) (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).



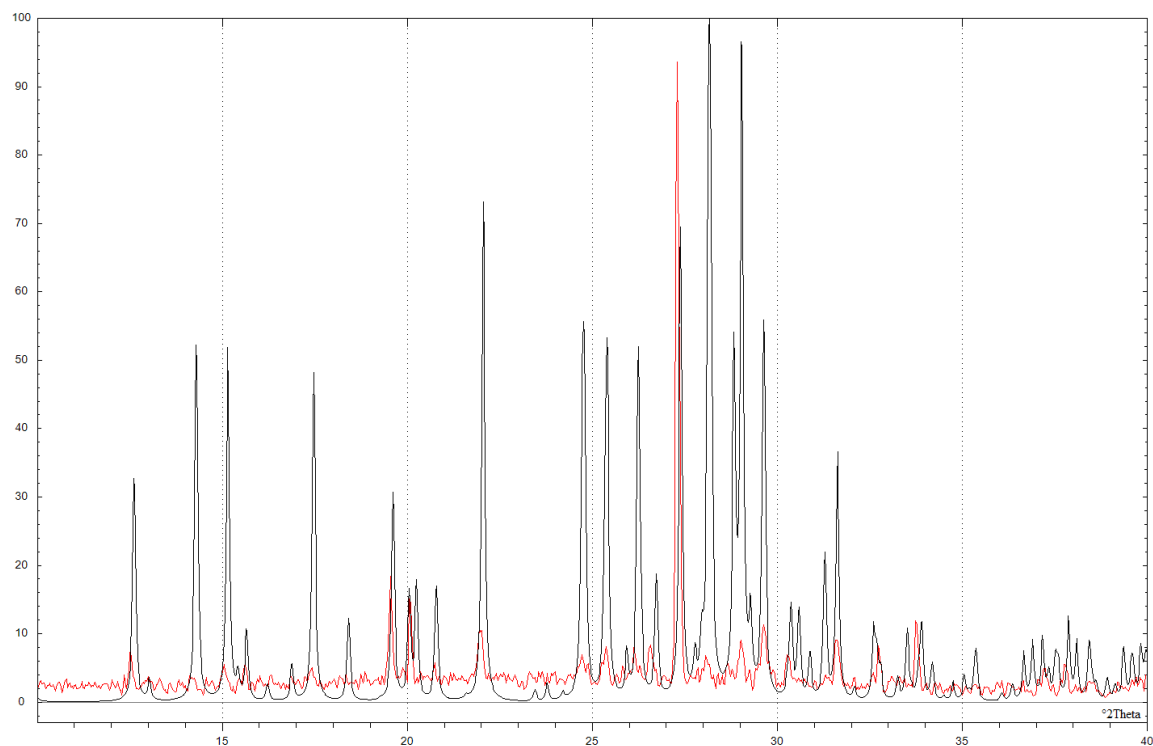
Slika D3. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(TemedH<sup>+</sup>Γ) (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).



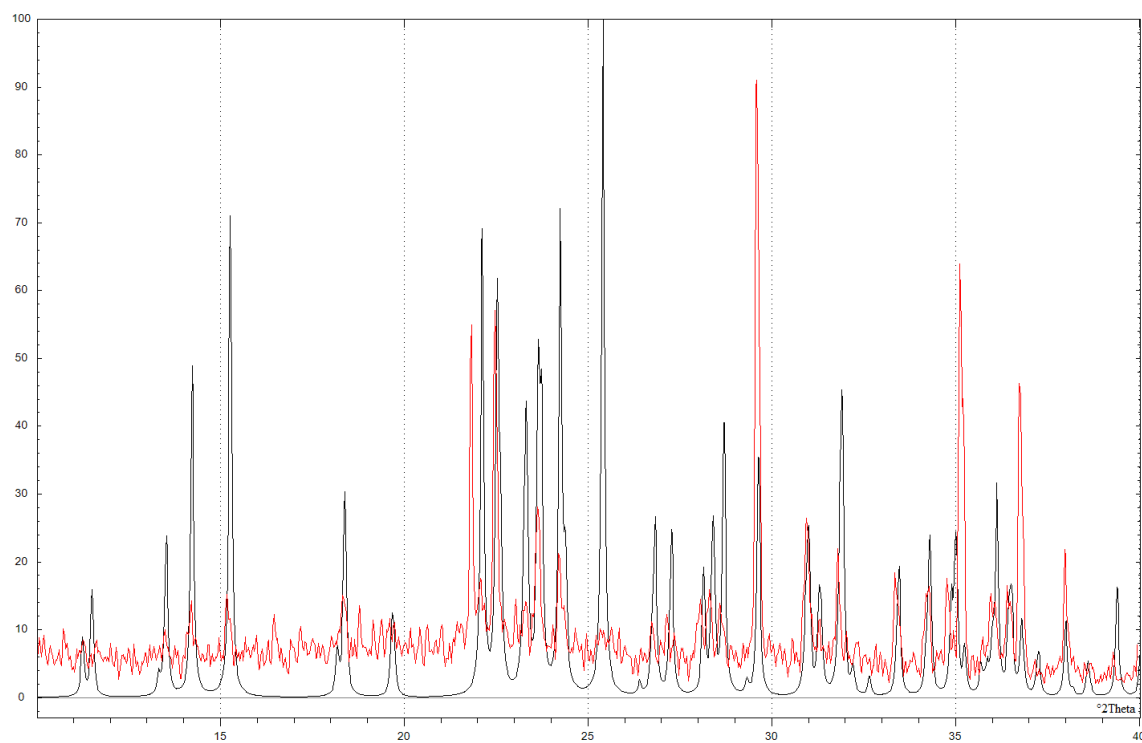
Slika D4. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(N-Me-3-MePyI) (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).



Slika D5. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(N-Me-3-ClPyI)<sub>2</sub> (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).

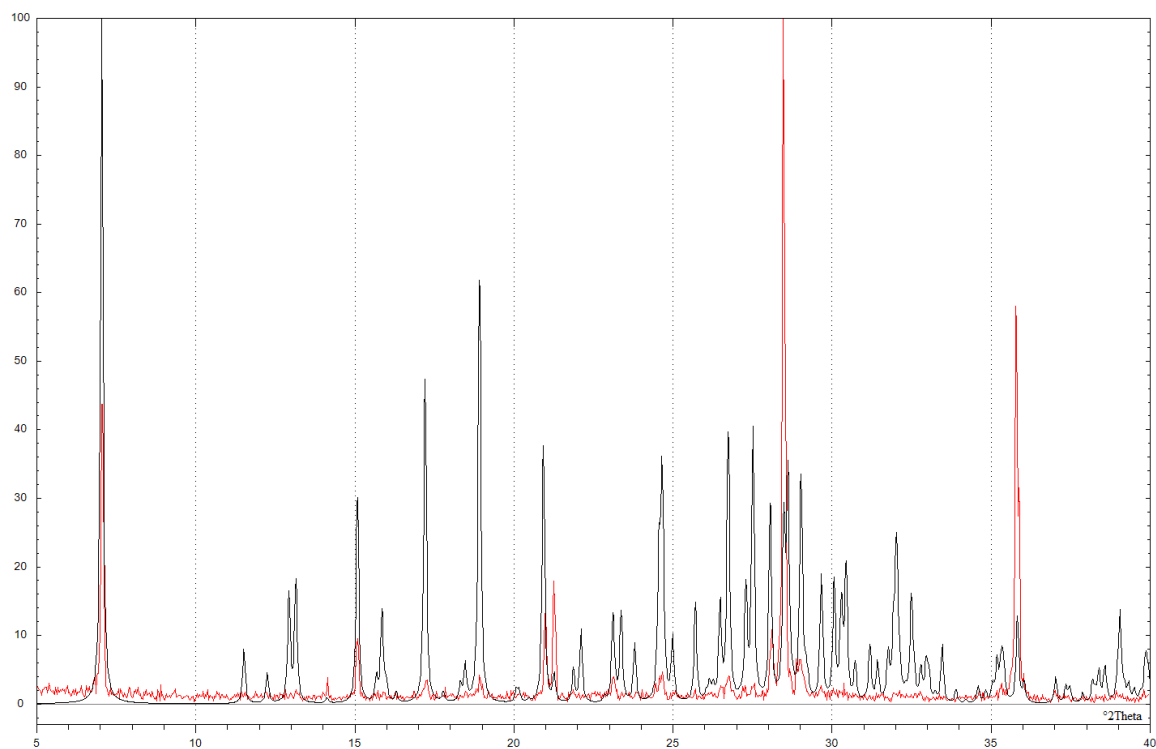


Slika D6. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka  $(\text{CH}_3)_3\text{N-Me-3-BrPyI}$  (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).

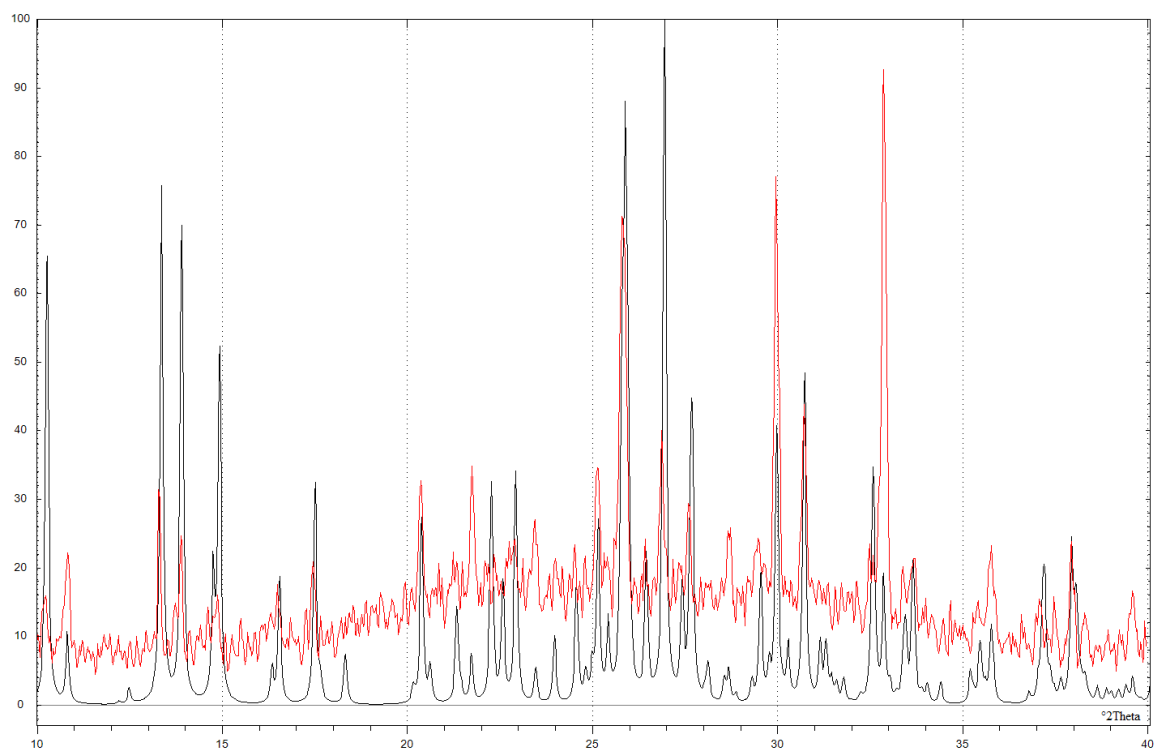


Slika D7. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka  $(\text{CH}_3)_3\text{N-Me-3-IPyI}$  (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).

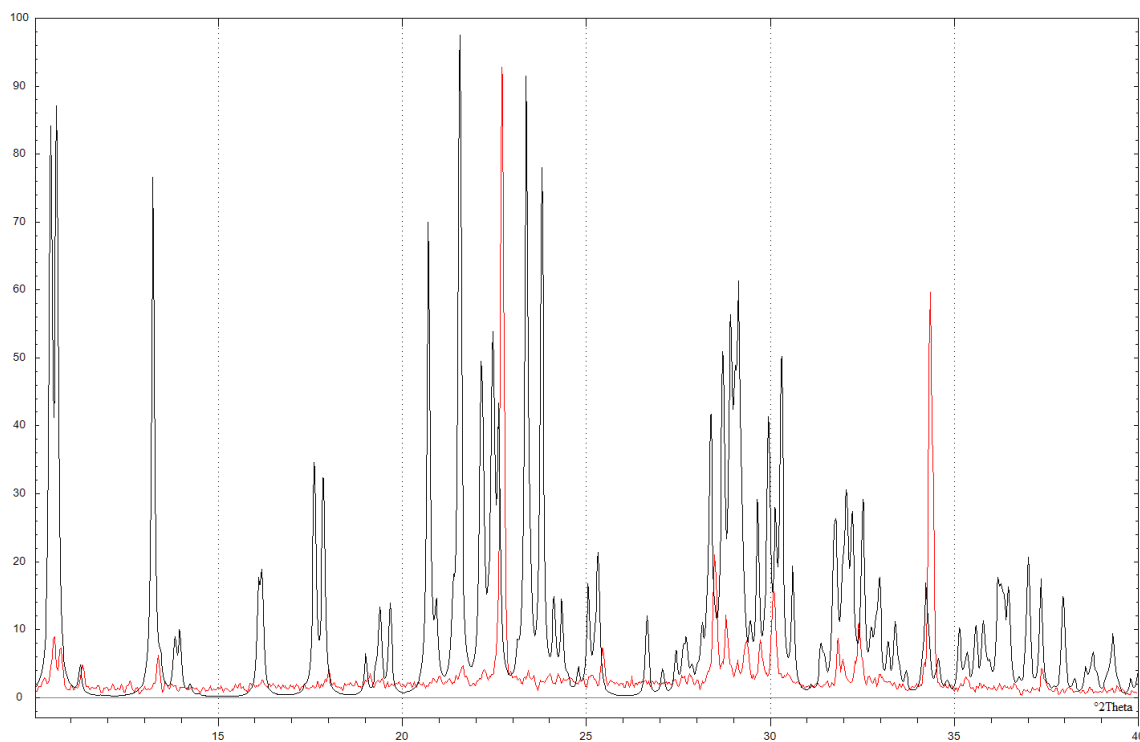




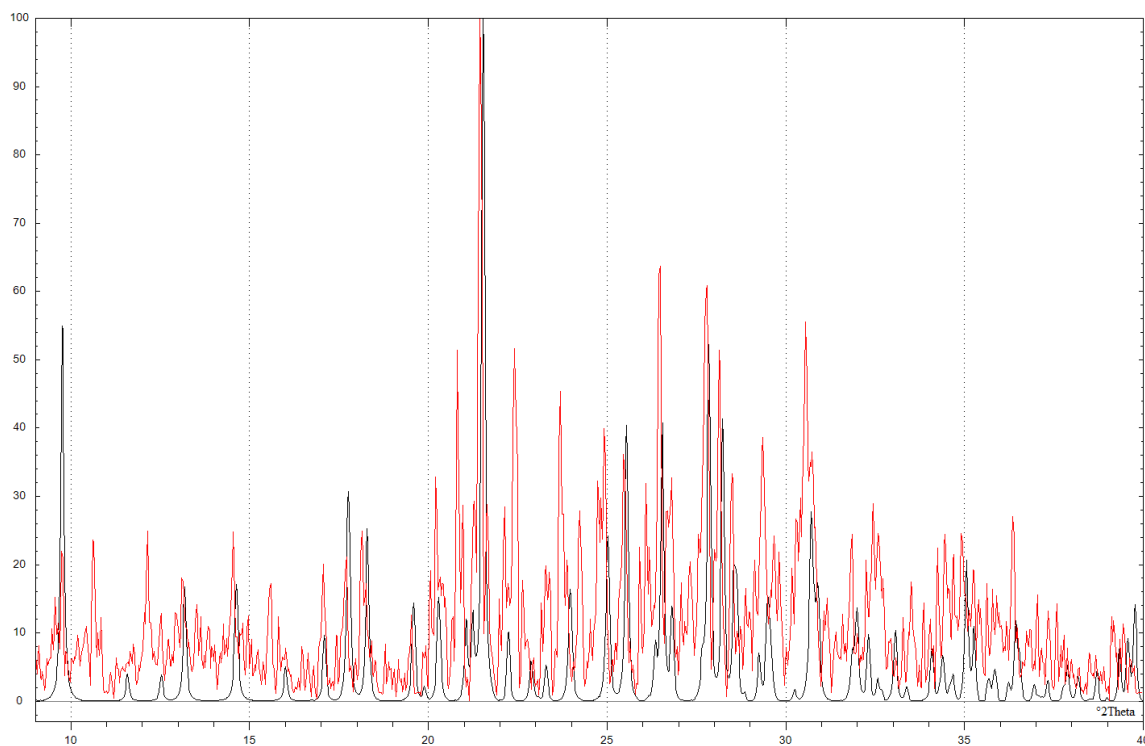
Slika D8. Preklapljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(N-Me-MeNiI) (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).



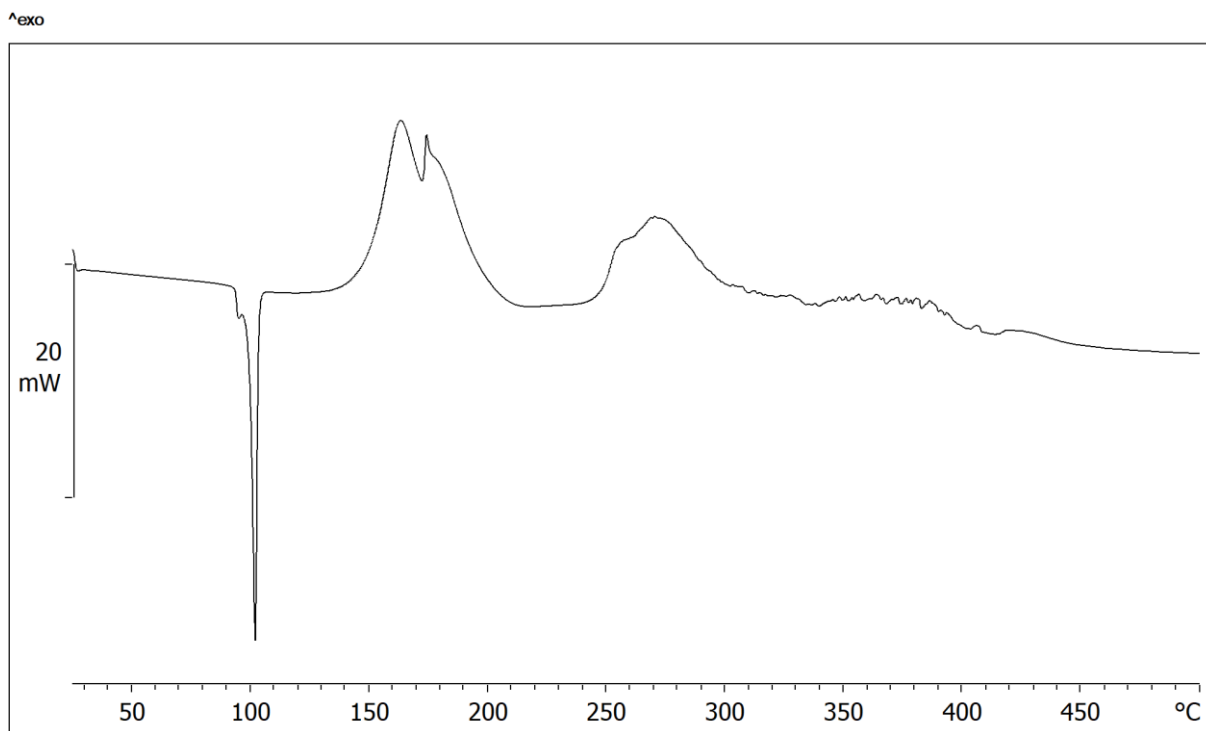
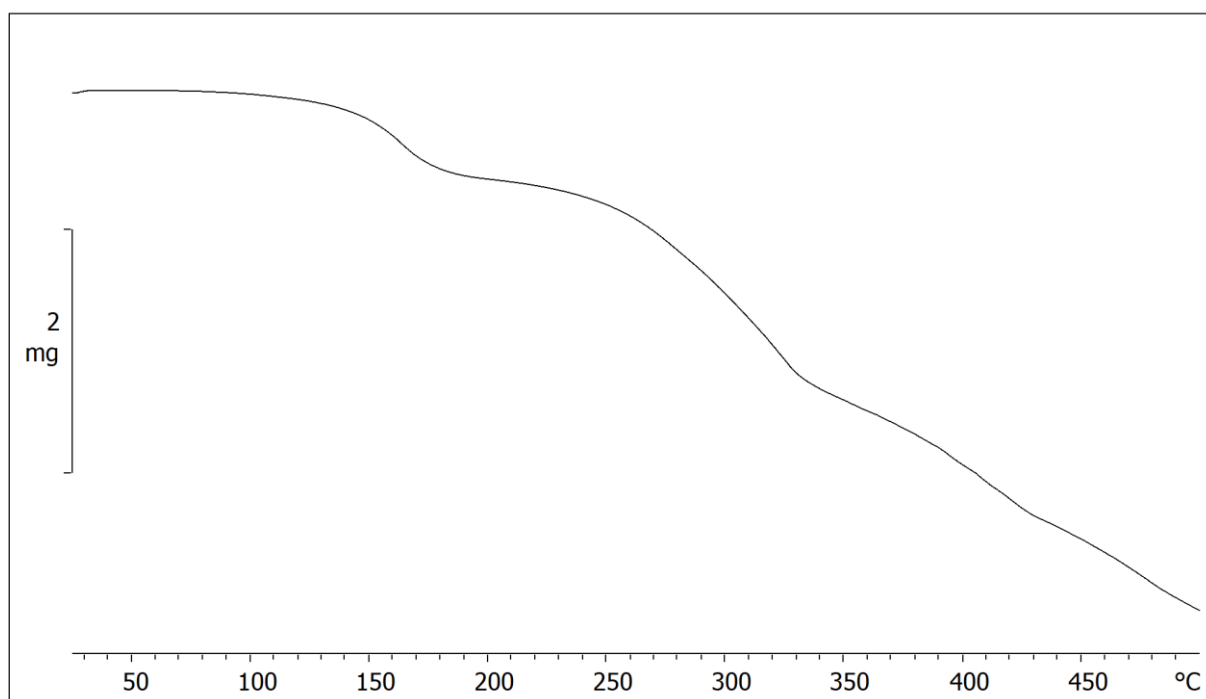
Slika D9. Preklapljeni difraktogram praškastog uzorka (CHI<sub>3</sub>)(N-Me-2,4,6-TriMePyI) (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).

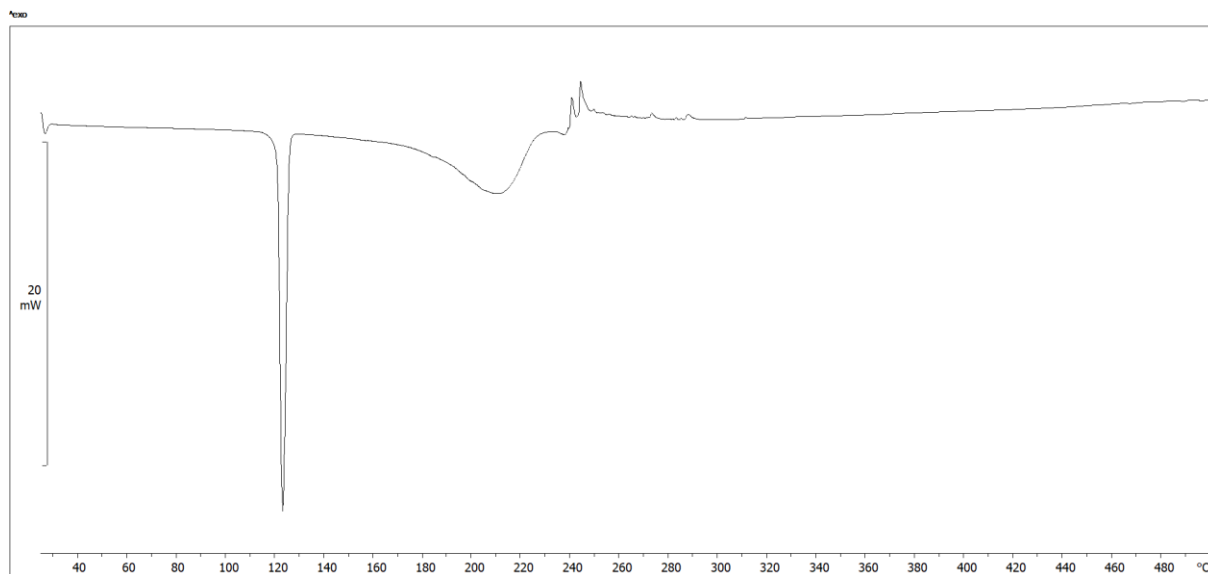


Slika D10. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeTemedI}_2)$  (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno)

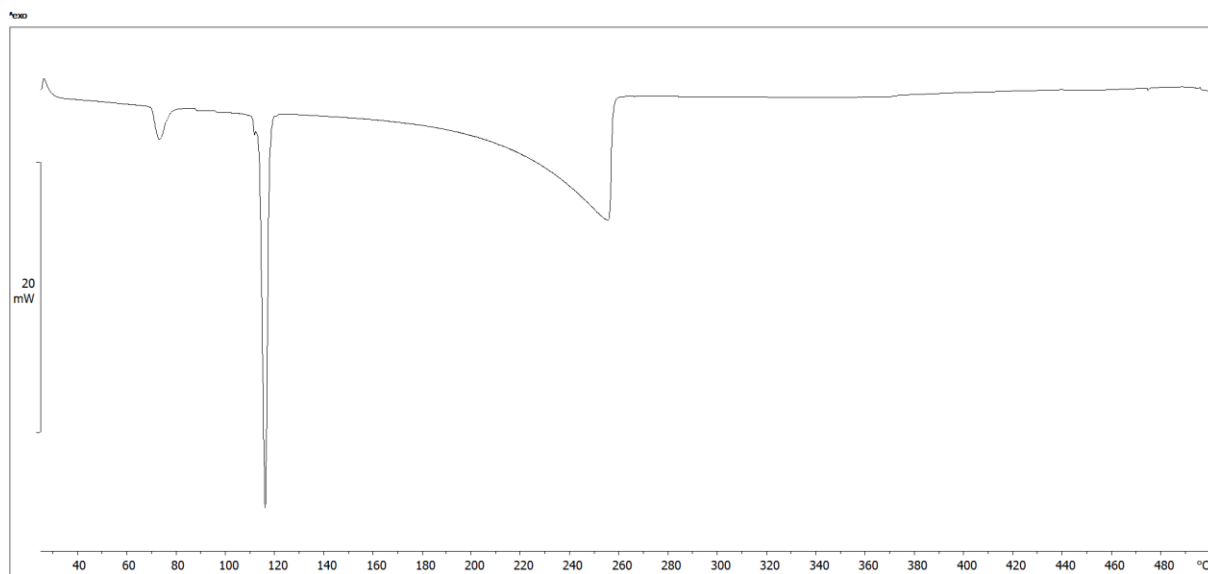


Slika D11. Preklopljeni difraktogram praškastog uzorka  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$  (crveno) s generiranim difraktogramom istog uzorka (crno).

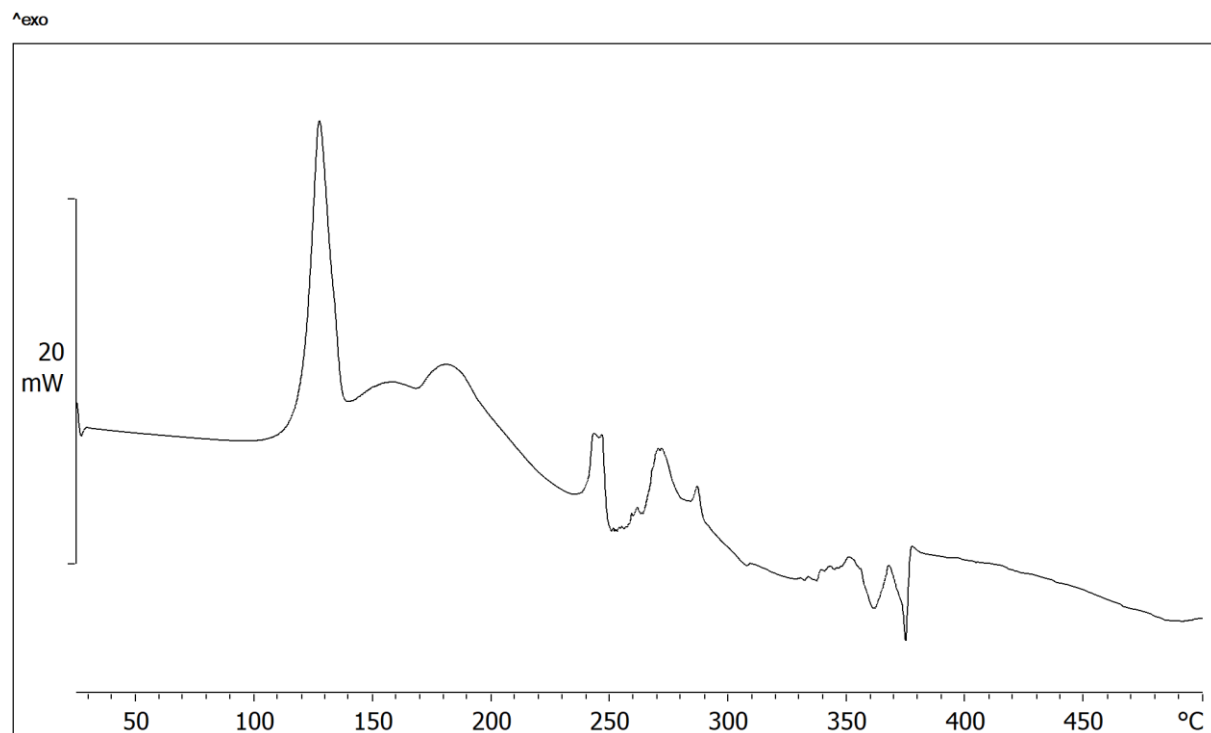
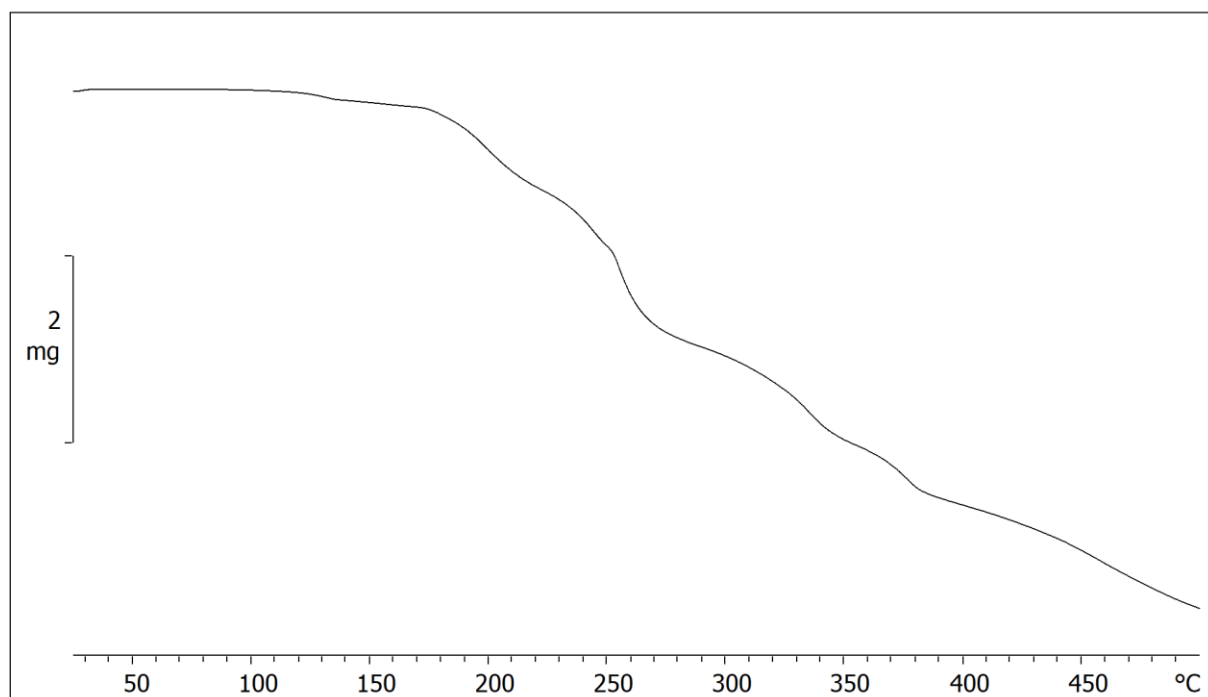
Slika D12. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$ .Slika D13. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{BiPy})$ .

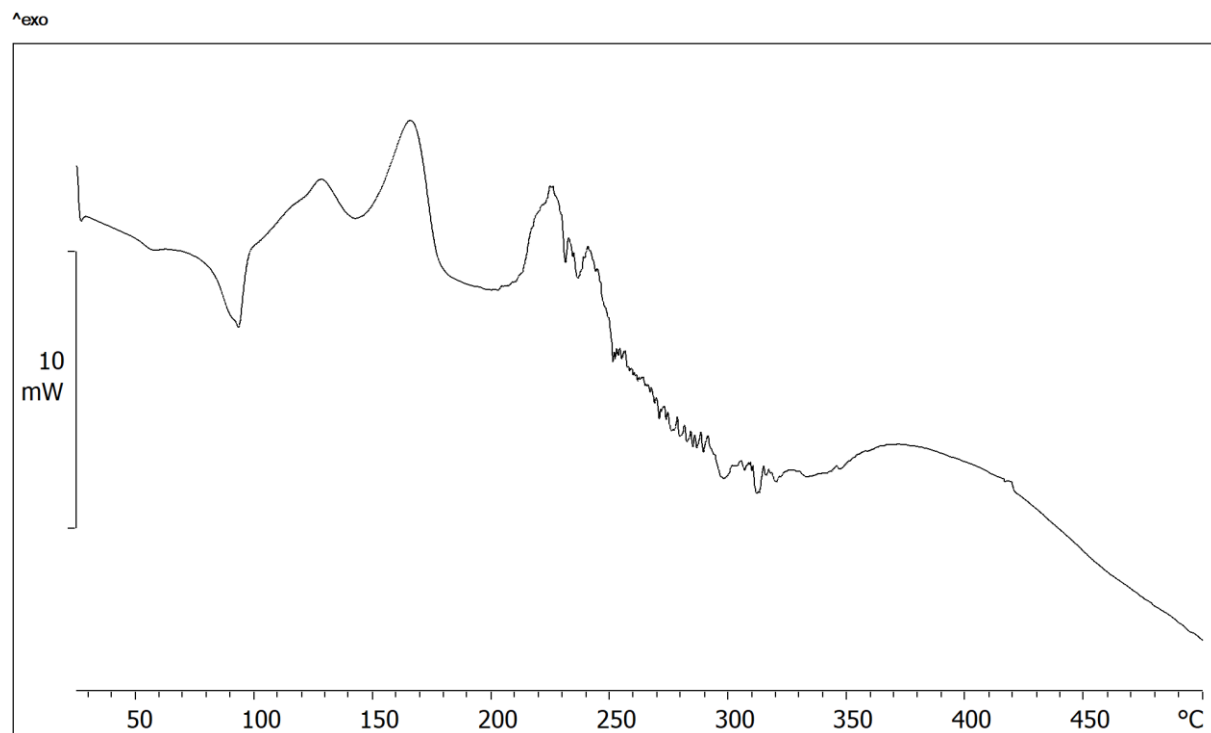
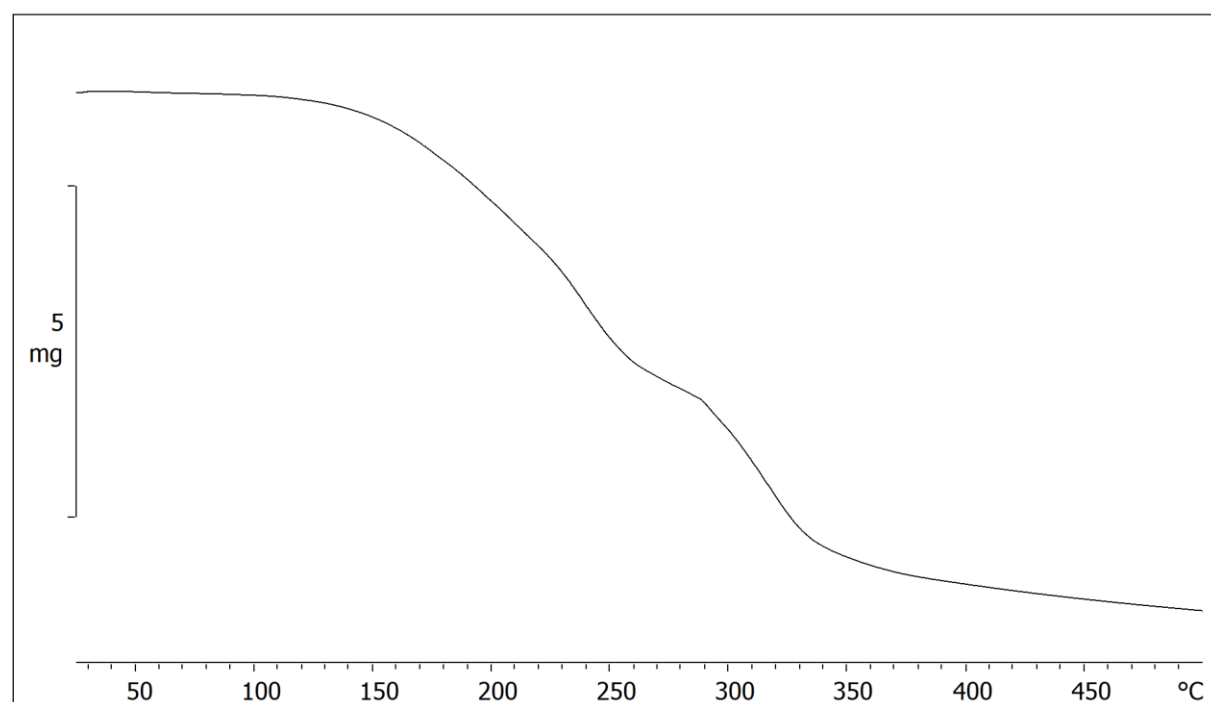


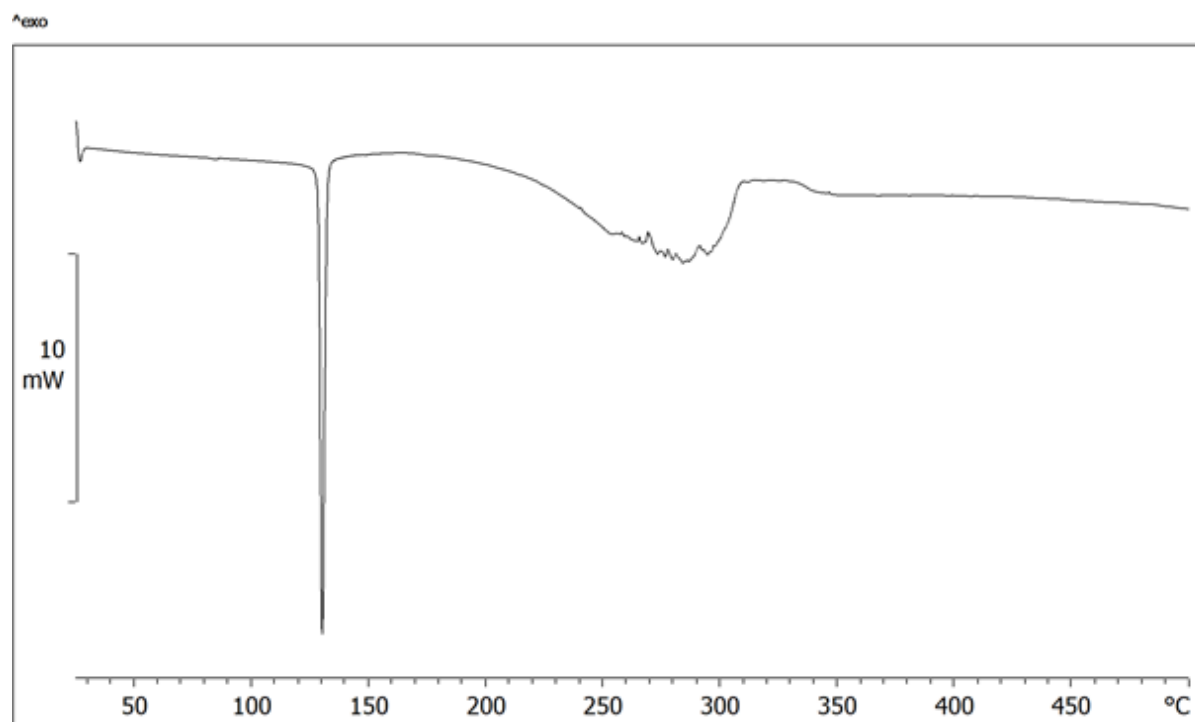
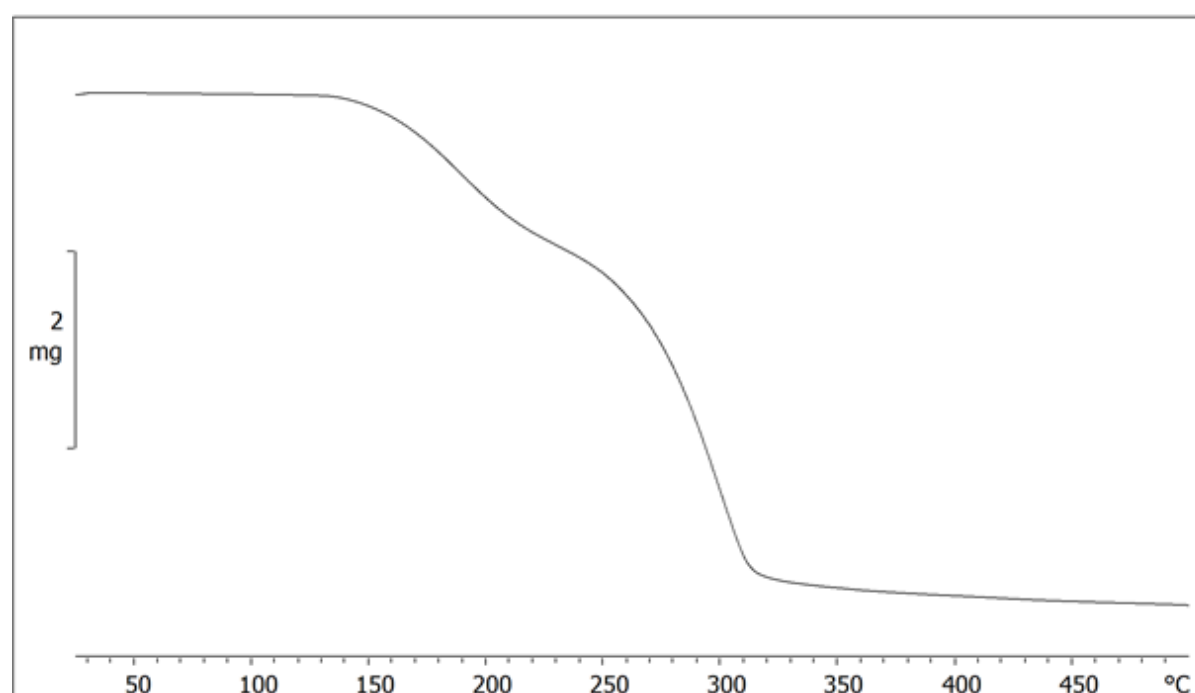
Slika D14. DSC krivulja spoja jodoform.

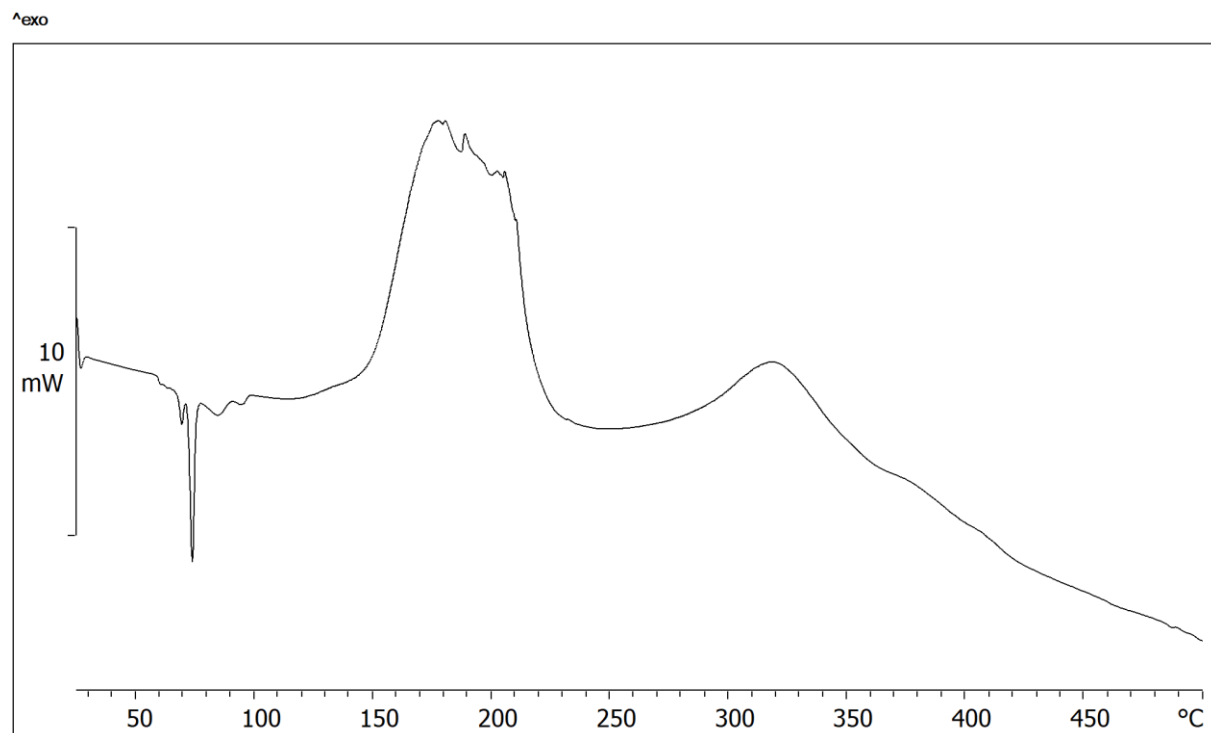
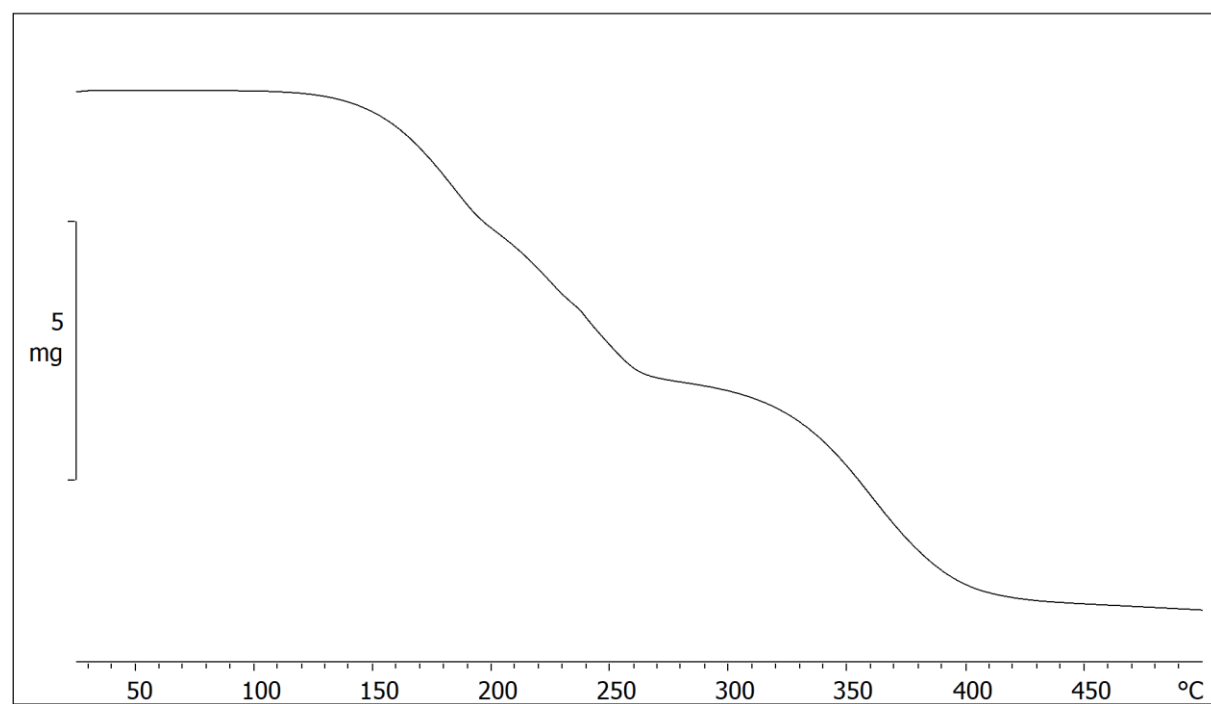


Slika D15. DSC krivulja spoja 4,4-bipiridin.

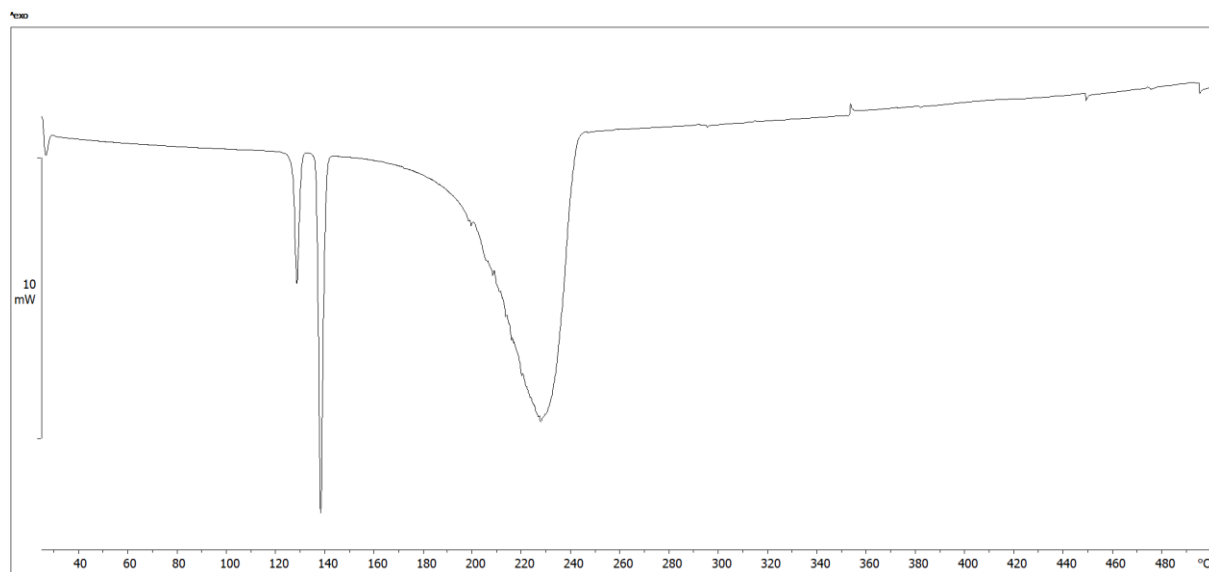
Slika D16. DSC krivulja kokristala (CHI<sub>3</sub>)(dabco).Slika D17. TG krivulja kokristala (CHI<sub>3</sub>)(dabco).

Slika D18. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{temedH}^+\text{I}^-)$ .Slika D19. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{temedH}^+\text{I}^-)$ .

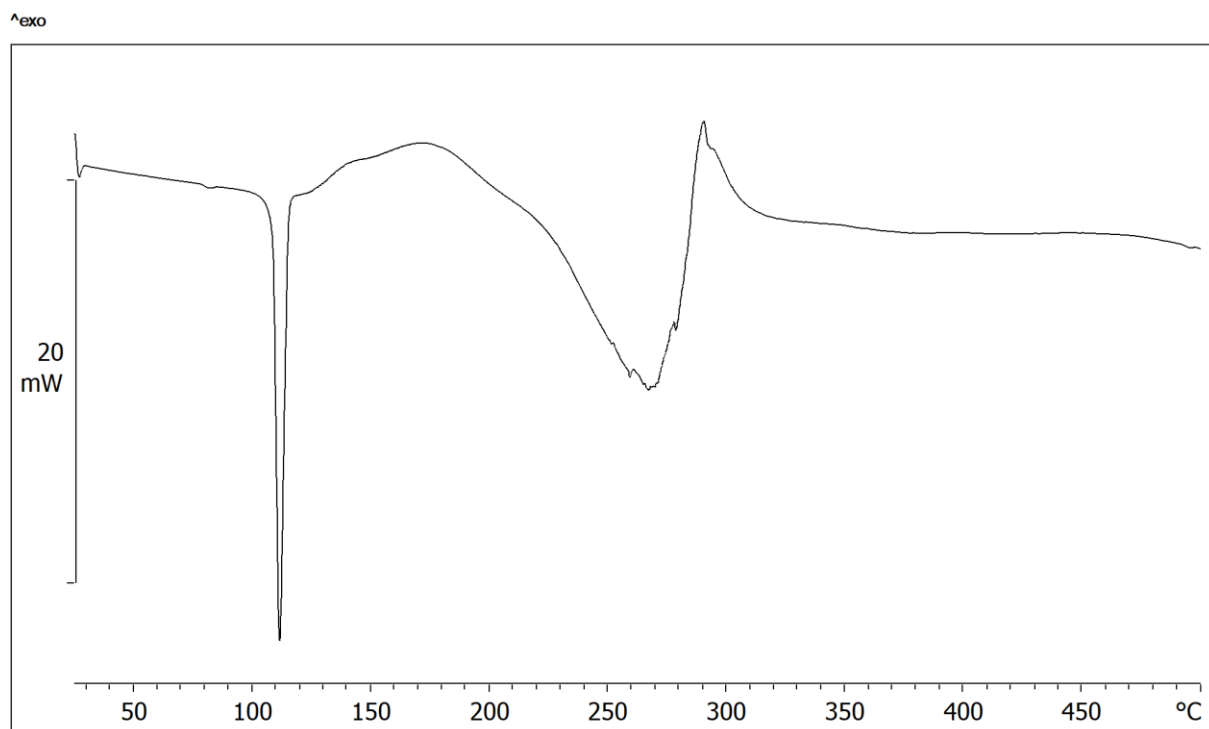
Slika D20. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3MePyI})$ .Slika D21. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3MePyI})$ .

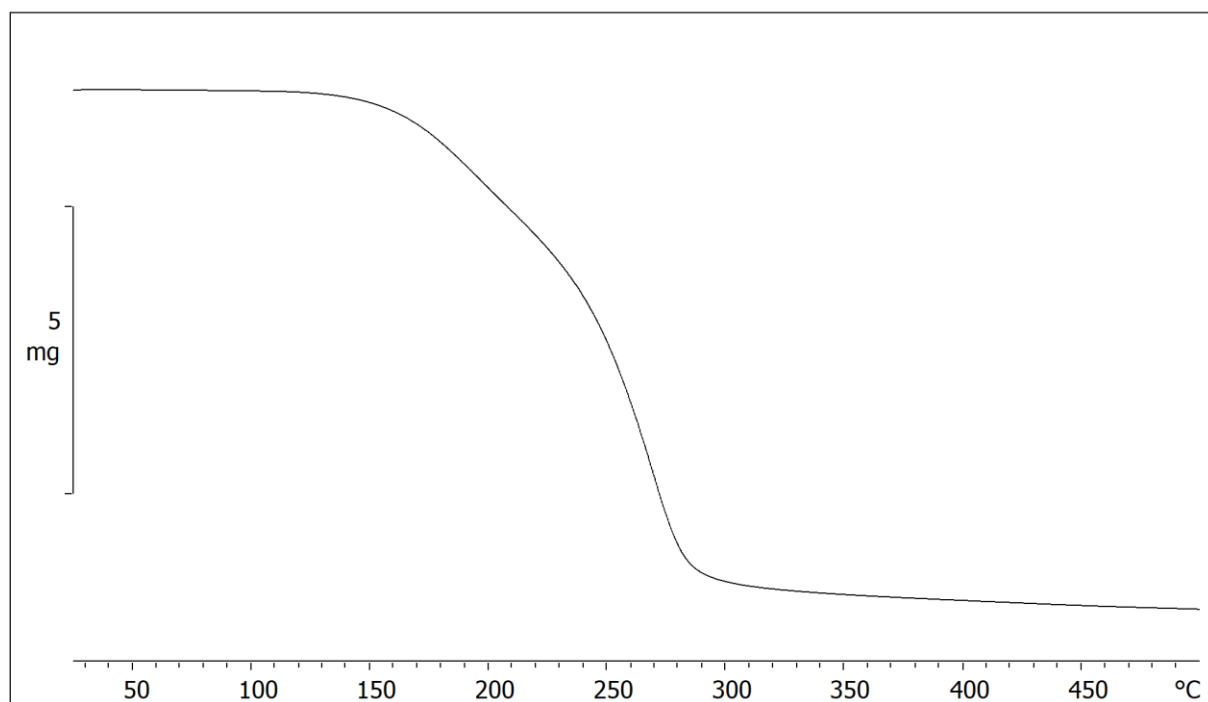
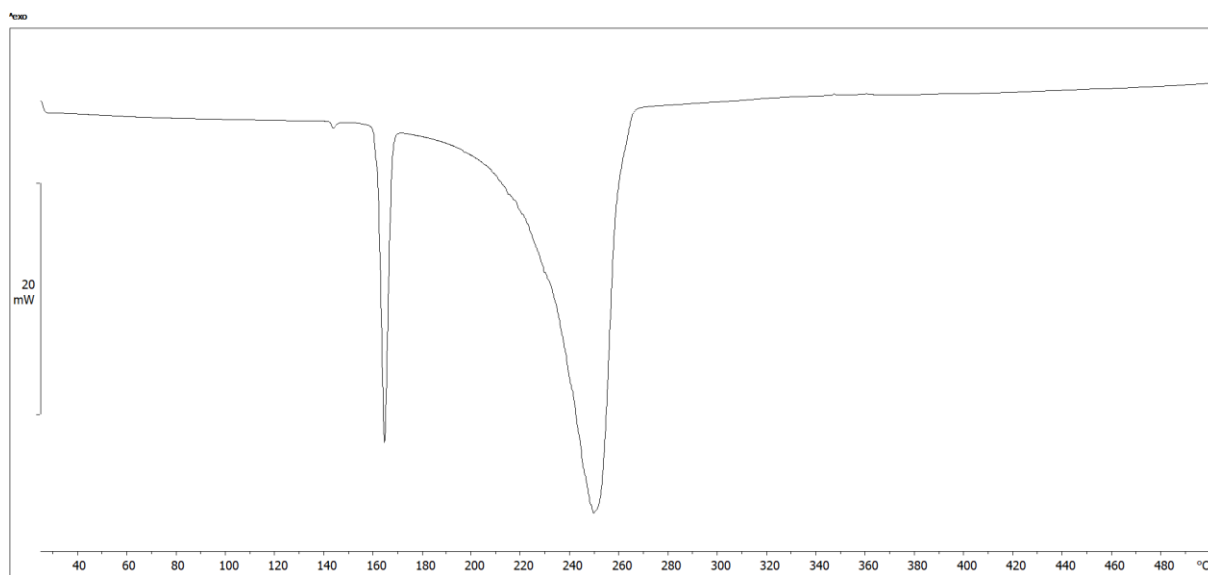
Slika D22. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-CIPyI})_2$ Slika D23. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-CIPyI})_2$ .



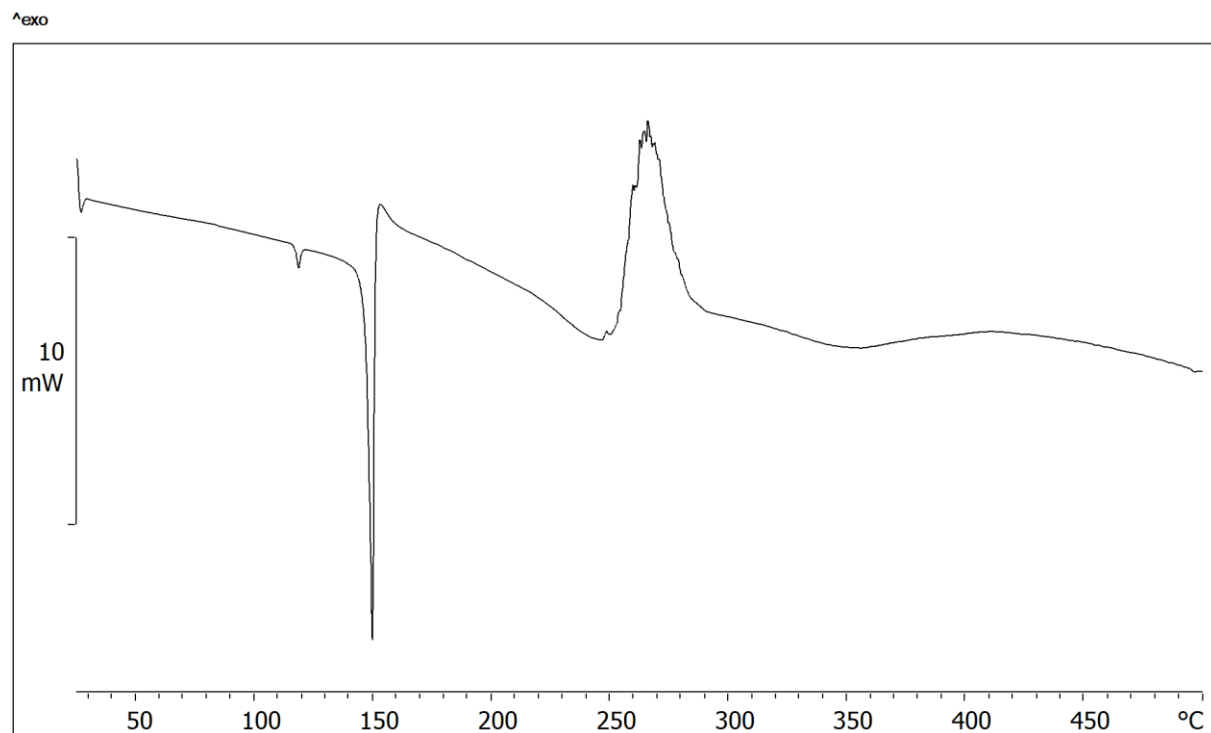
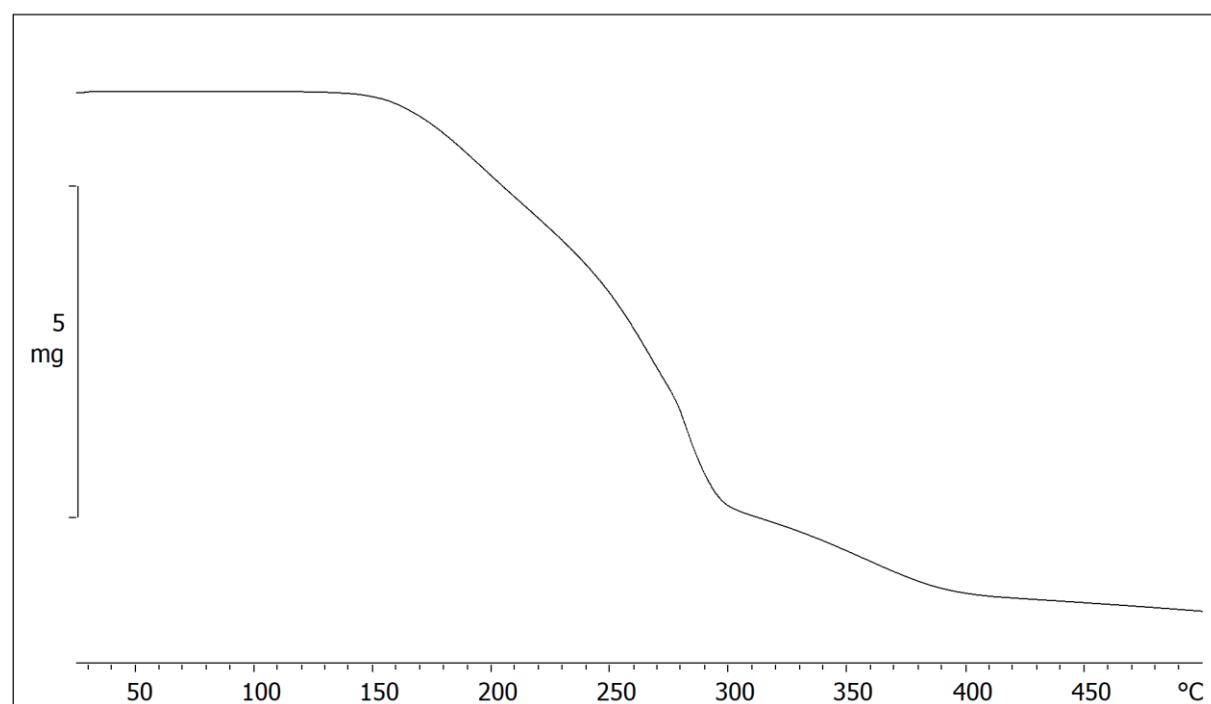


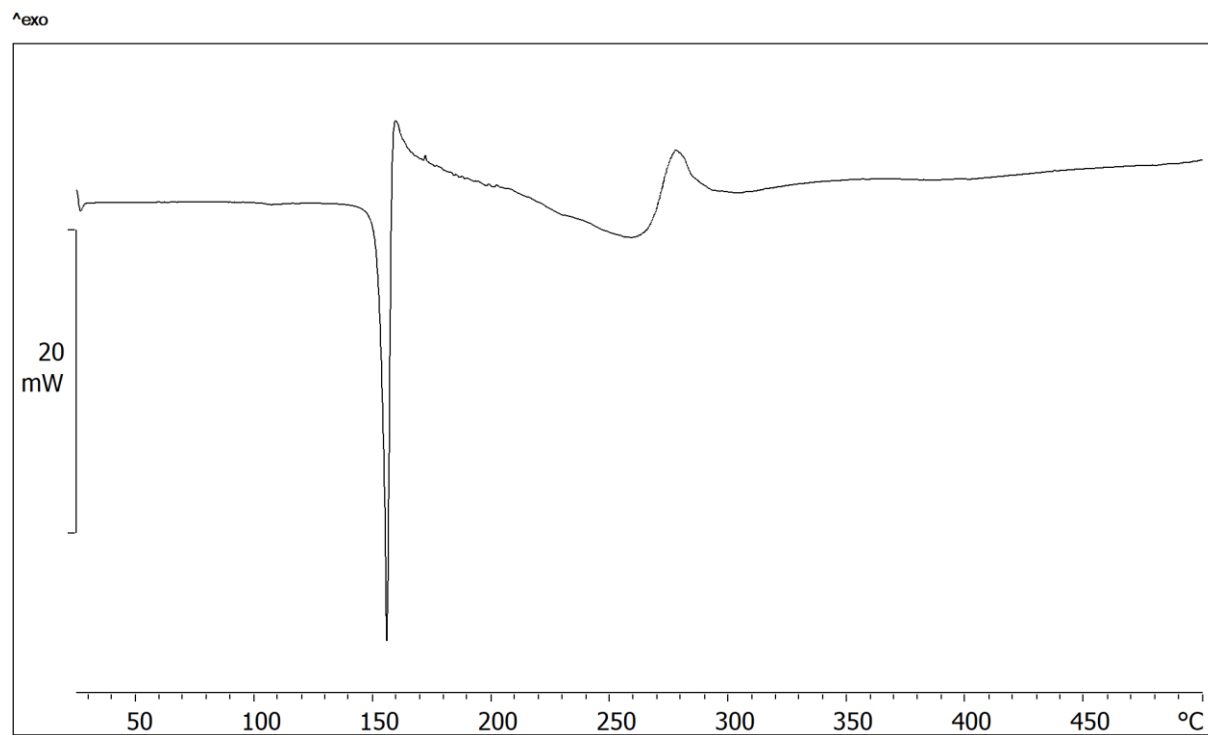
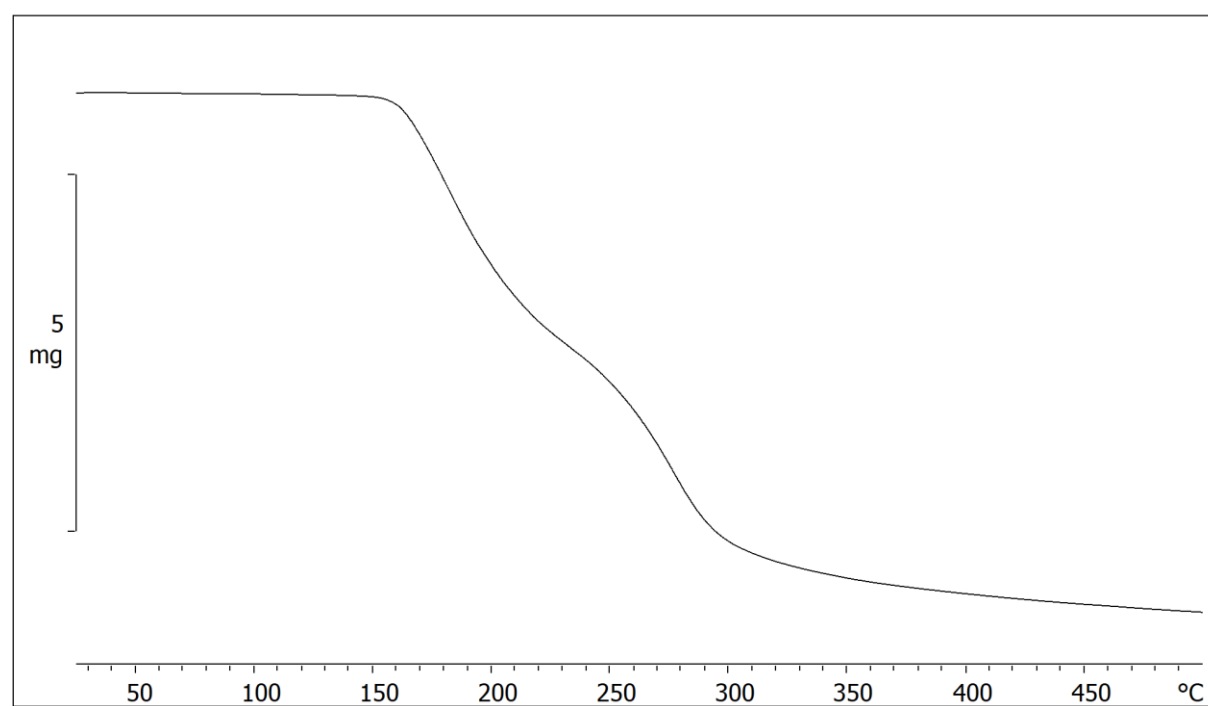
Slika D24. DSC krivulja spoja N-Me-CIPyI.

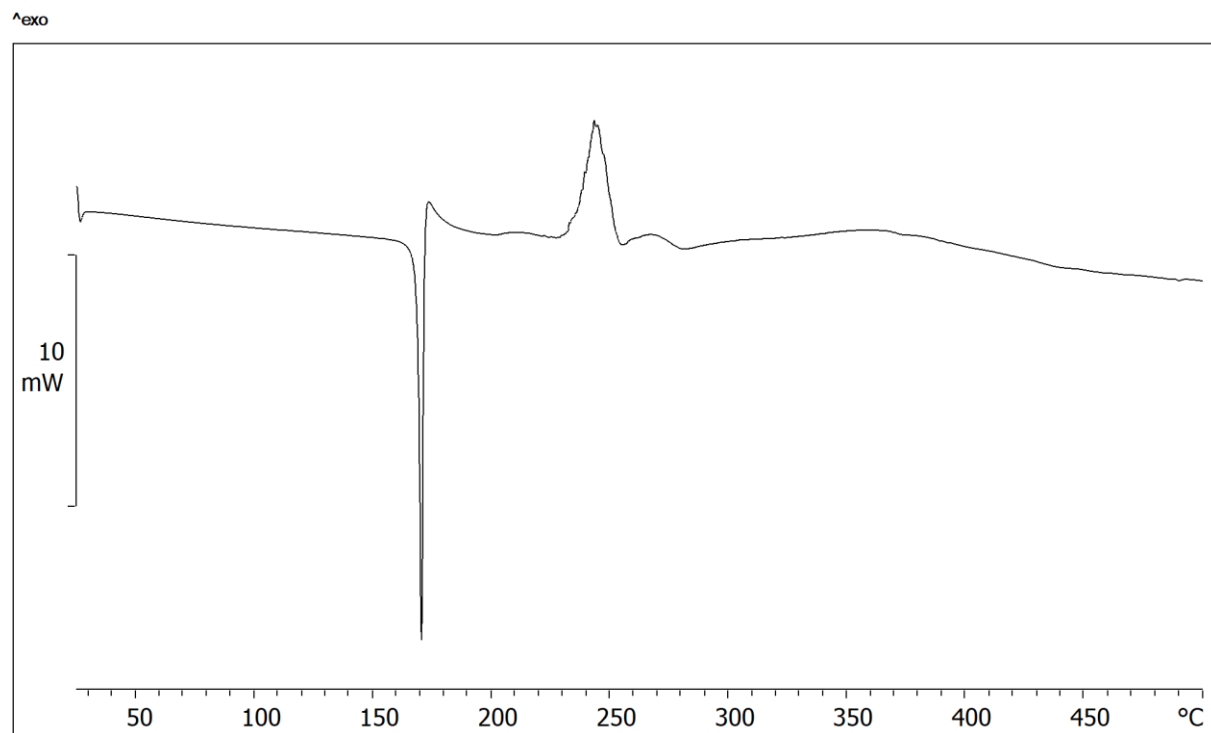
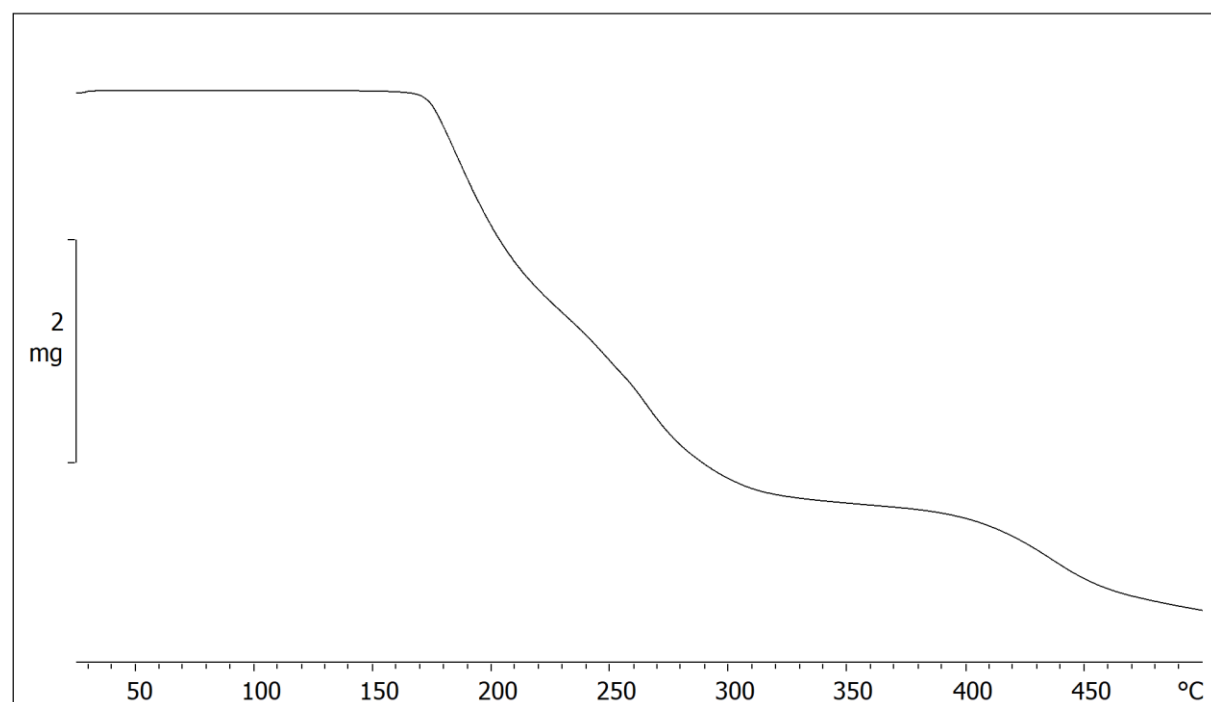
Slika D25. DSC krivulja kokristala (CHI<sub>3</sub>)(N-Me-3-BrPyI).

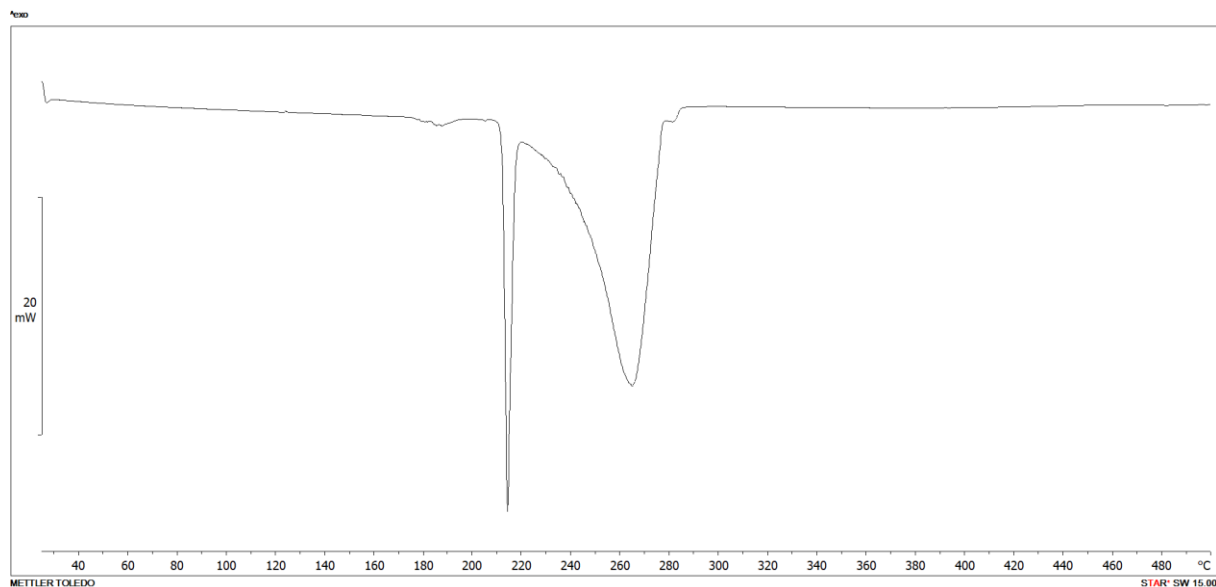
Slika D26. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-BrPyI})$ .

Slika D27. DSC krivulja spoja N-Me-3-BrPyI.

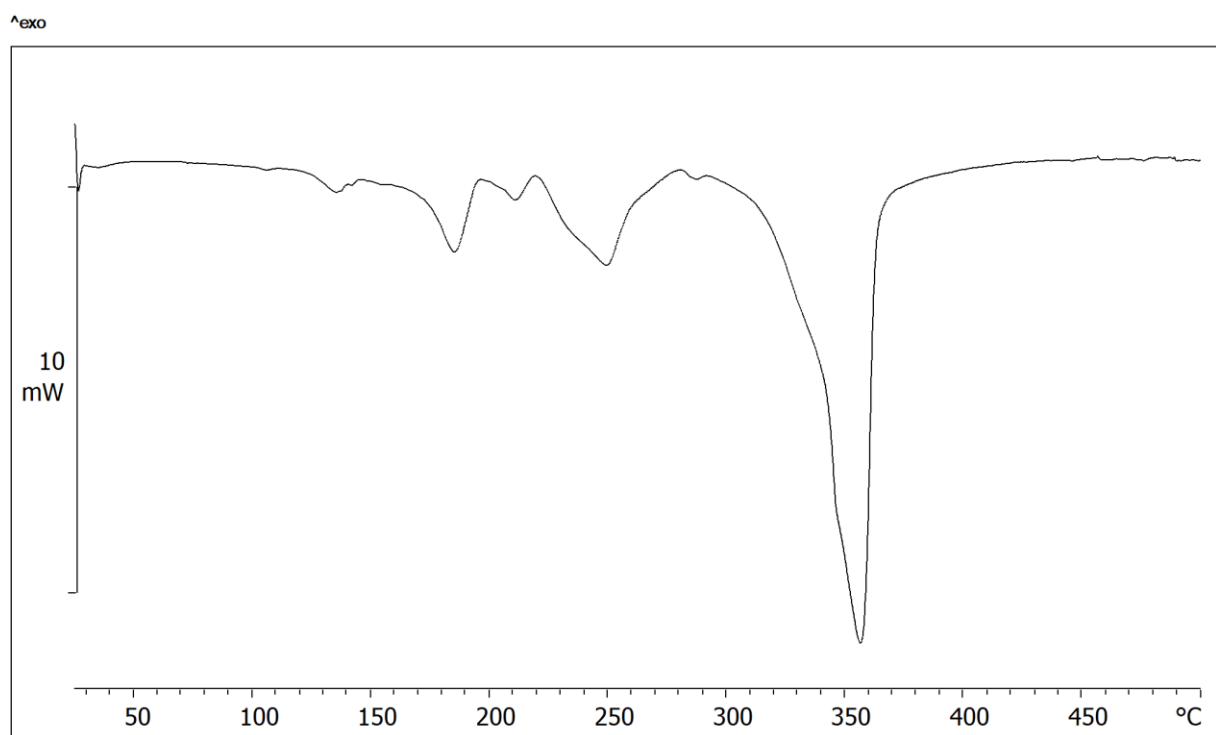
Slika D28. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$ .Slika D29. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-3-IPyI})$ .

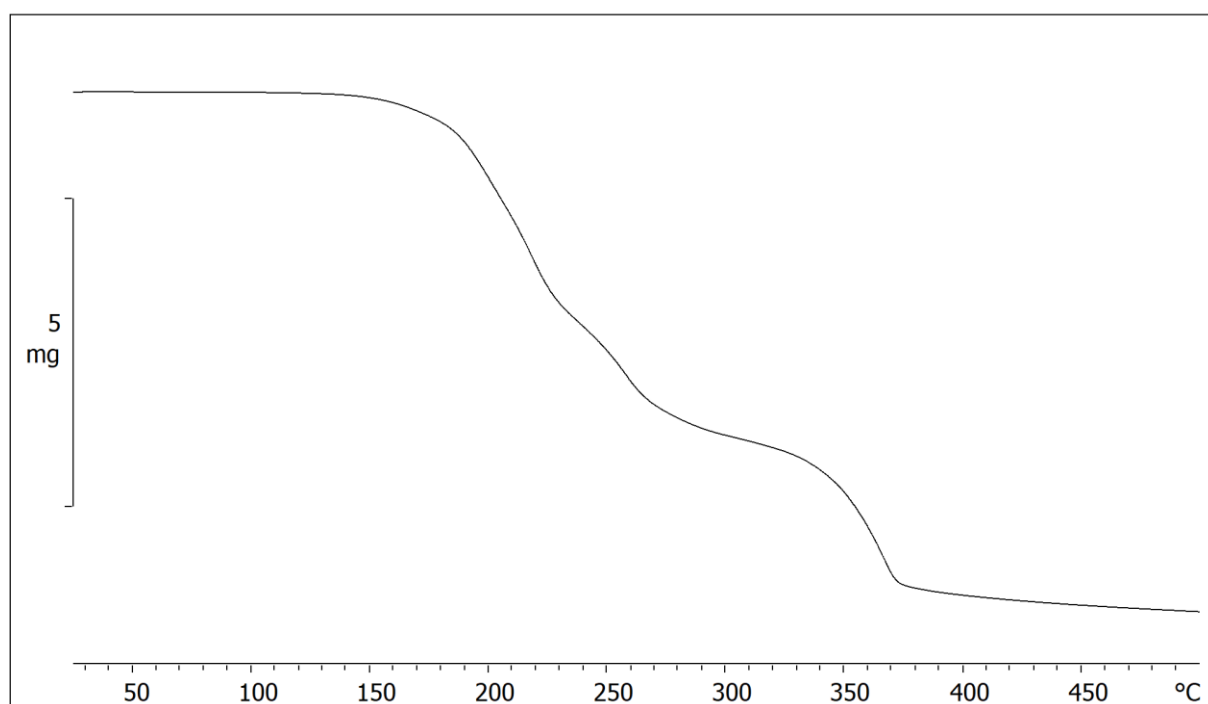
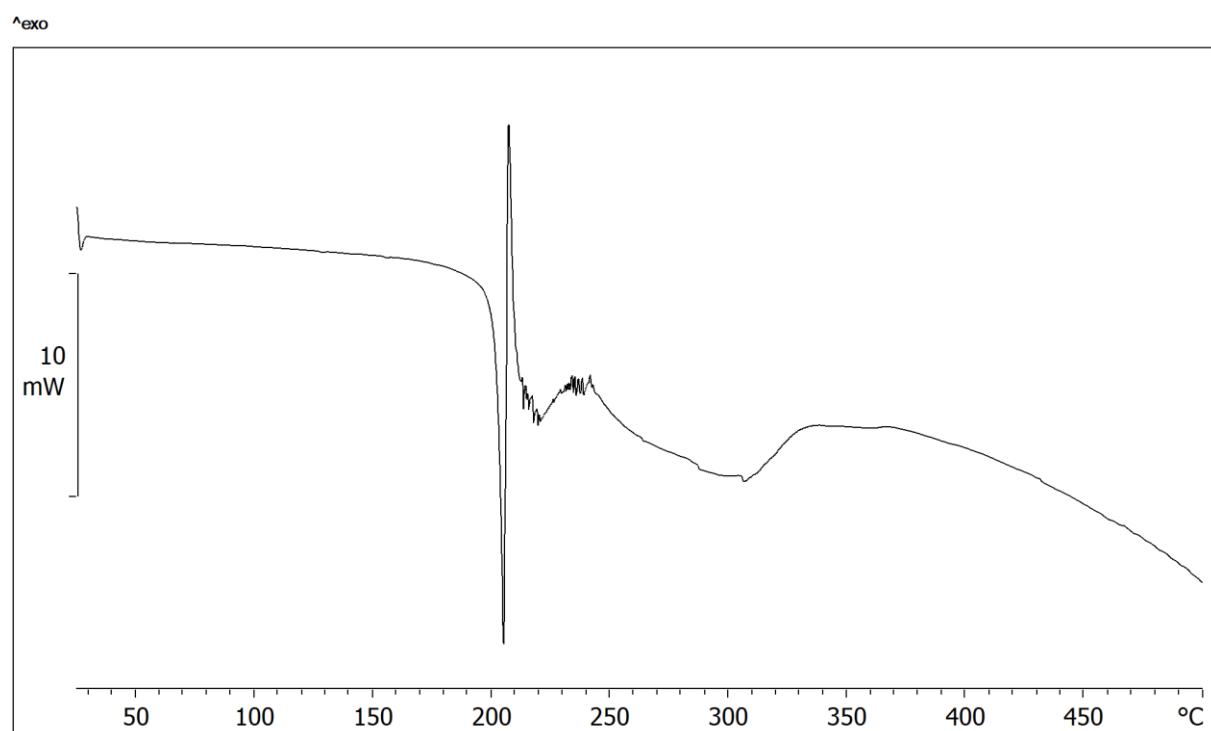
Slika D30. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-MeMeNiI})$ .Slika D31. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-MeMeNiI})$ .

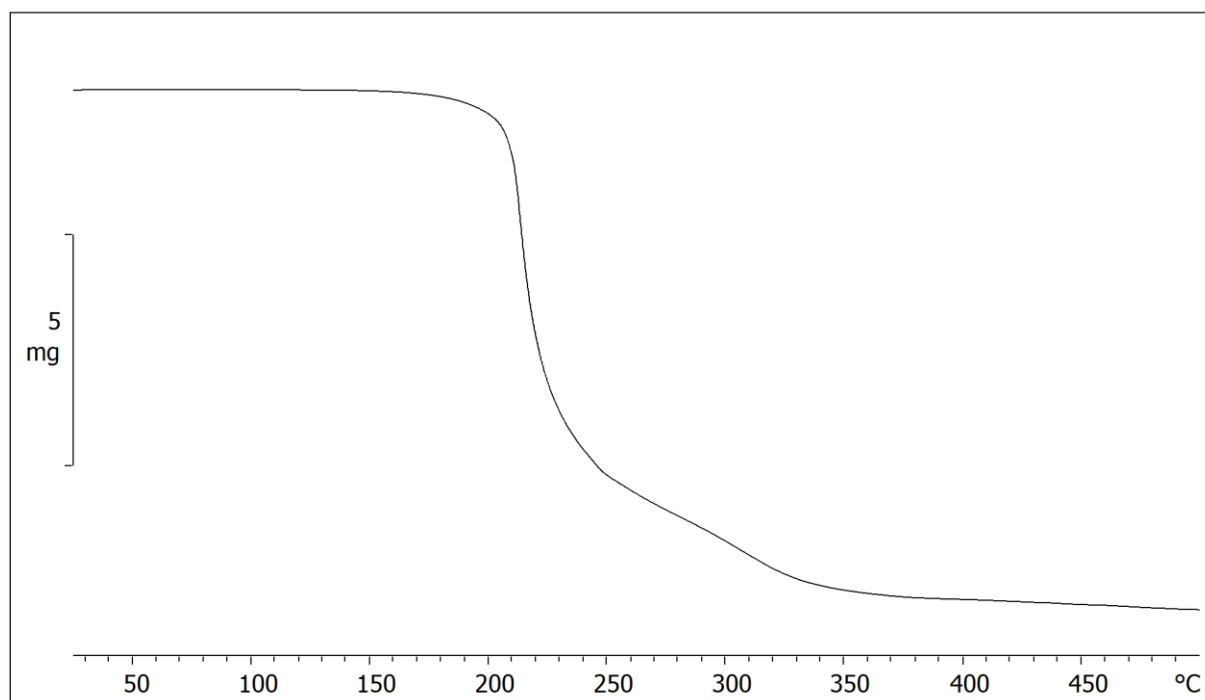
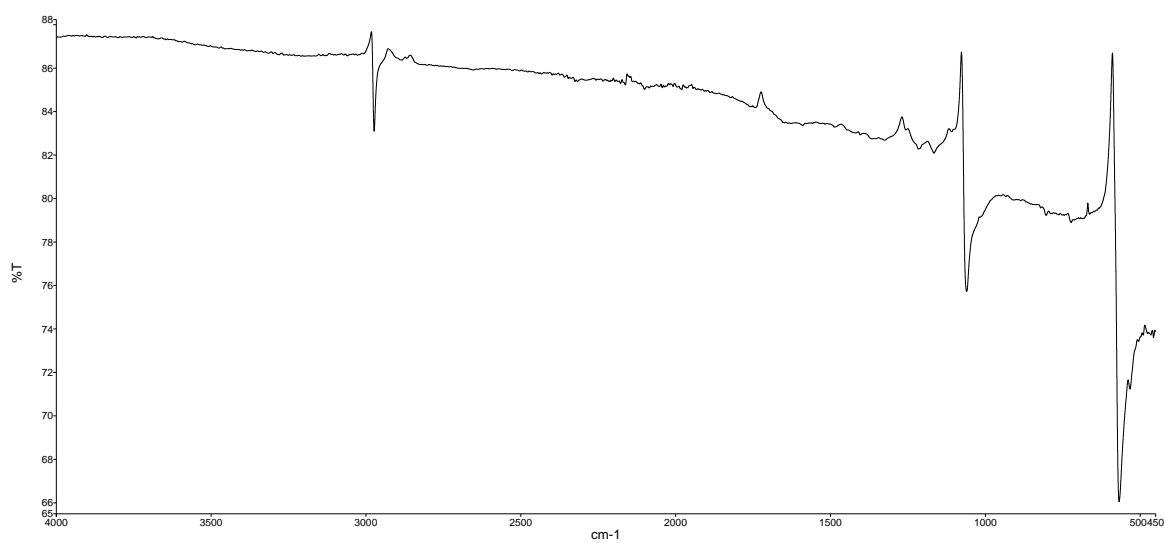
Slika D32. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-2,4,6-TriMePyI})$ .Slika D33. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{N-Me-2,4,6-TriMePyI})$ .



Slika D34. DSC krivulja spoja N-Me-2,4,6-TriMePyI.

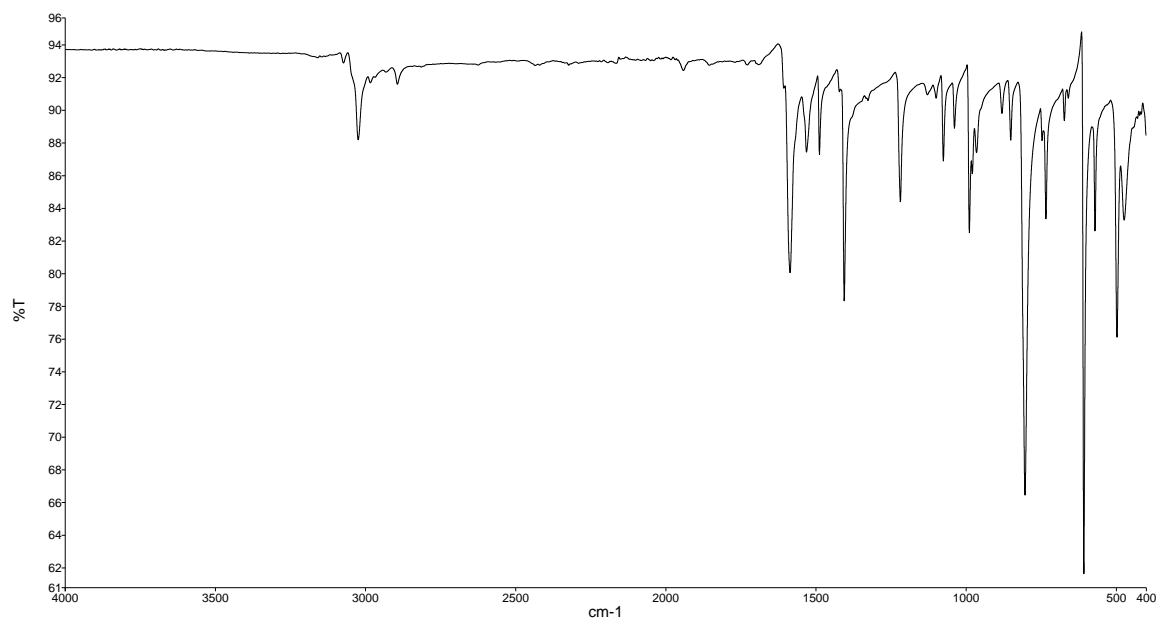
Slika D35. DSC krivulja kokristala (CHI<sub>3</sub>)(DiMeDabcoI<sub>2</sub>).

Slika D36. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ .Slika D37. DSC krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{DiMeTemedI}_2)$ .

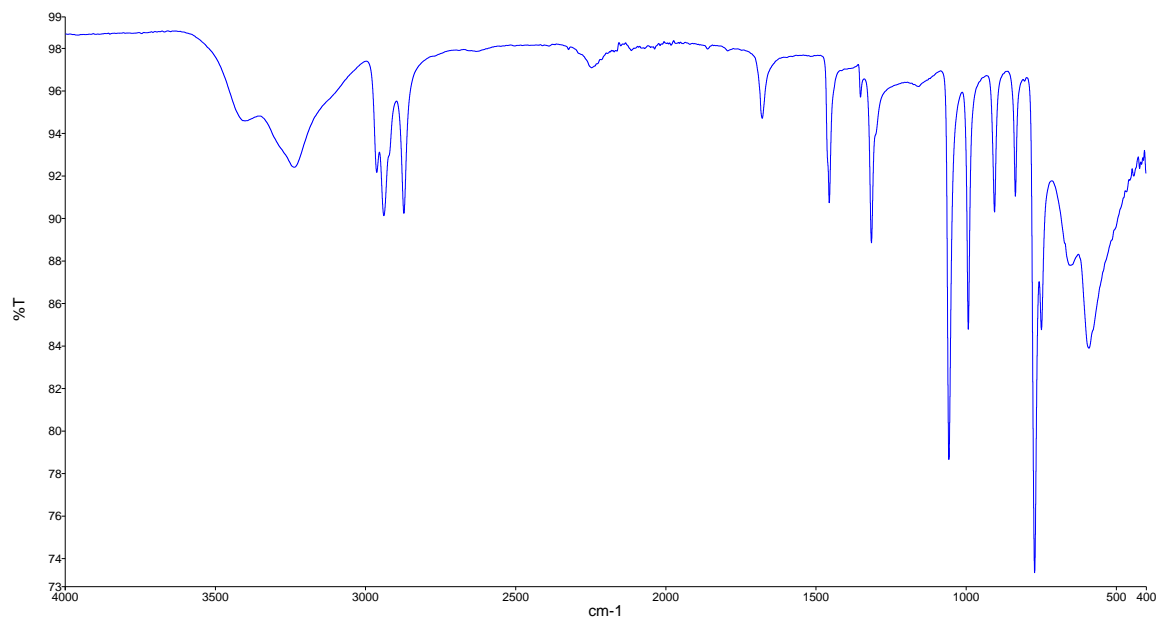
Slika D38. TG krivulja kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{DiMeTemedI}_2)$ .

Slika D39. IR spektar jodoforma.

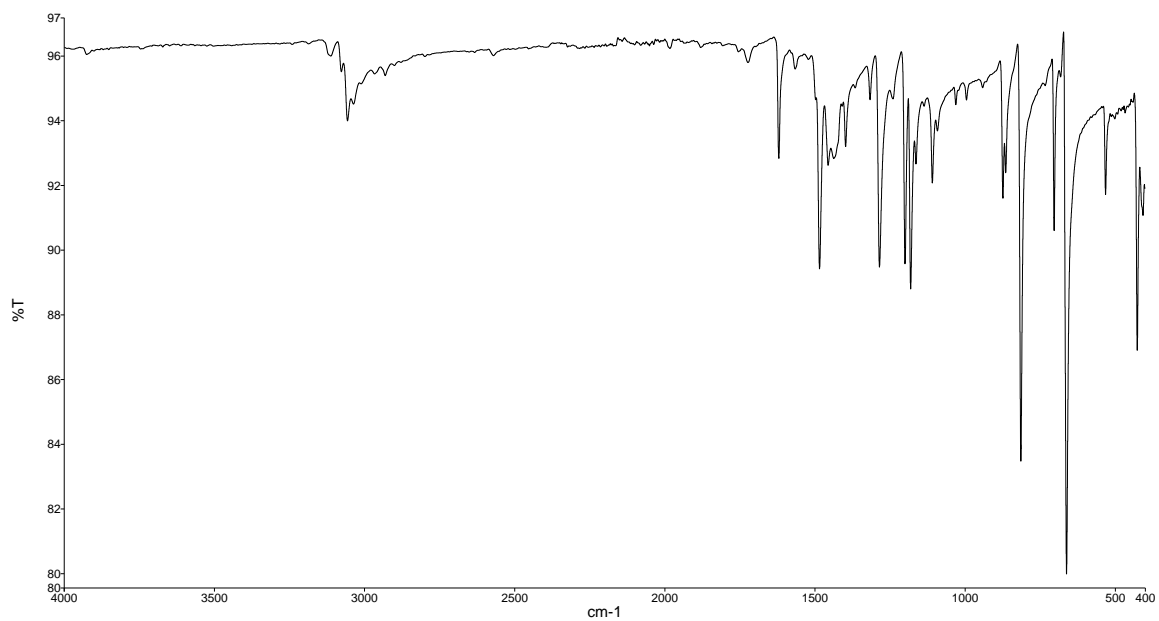
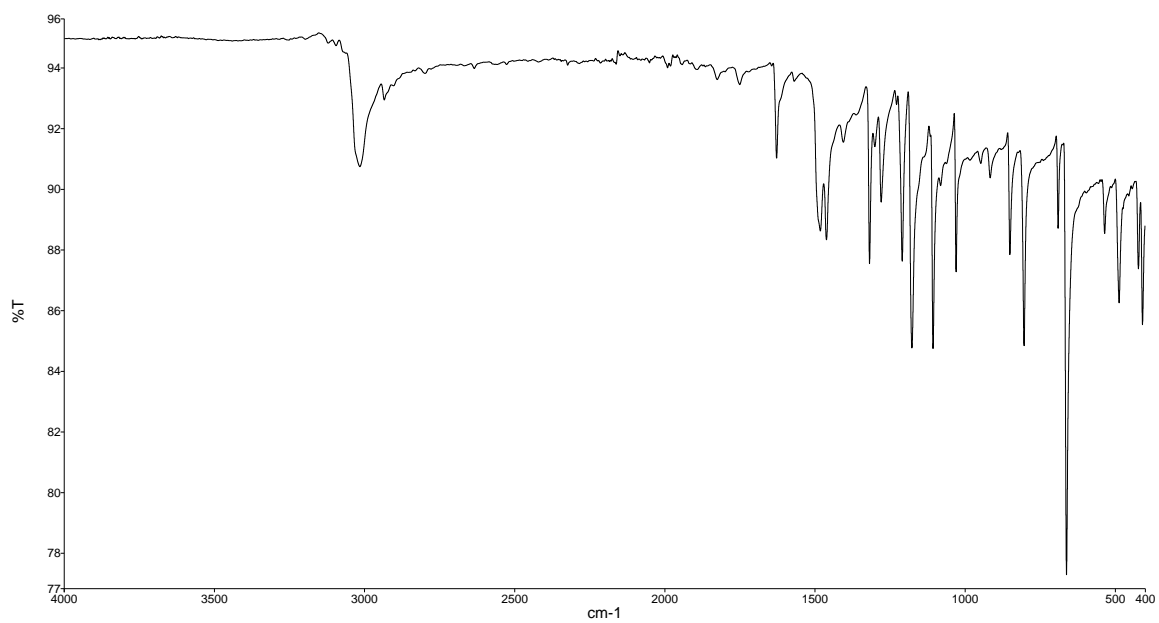


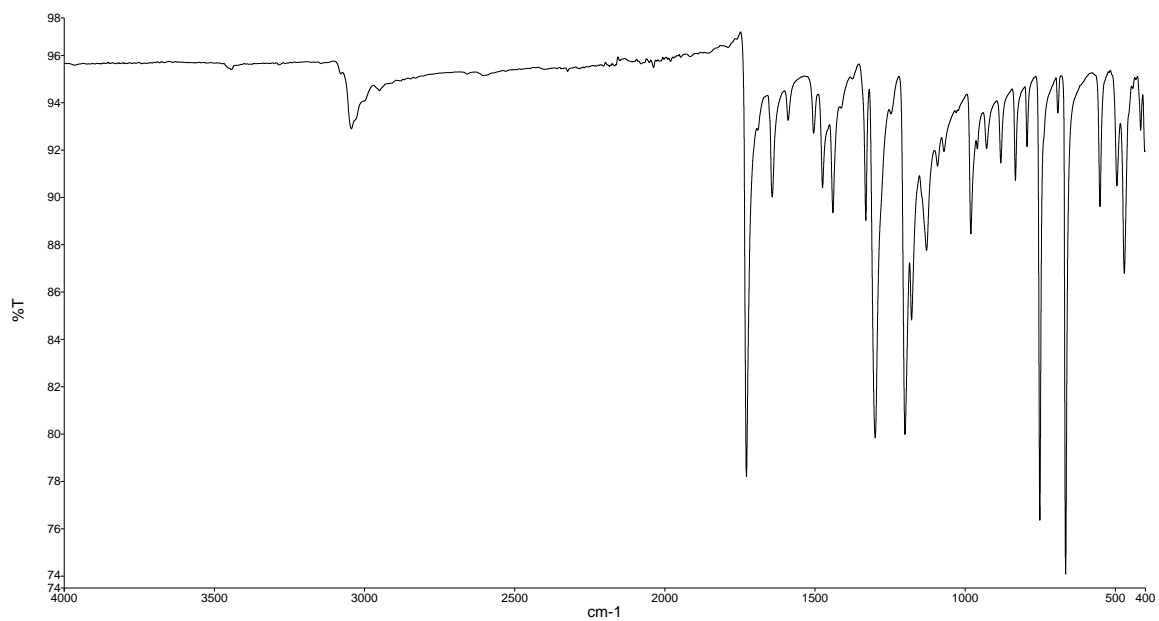
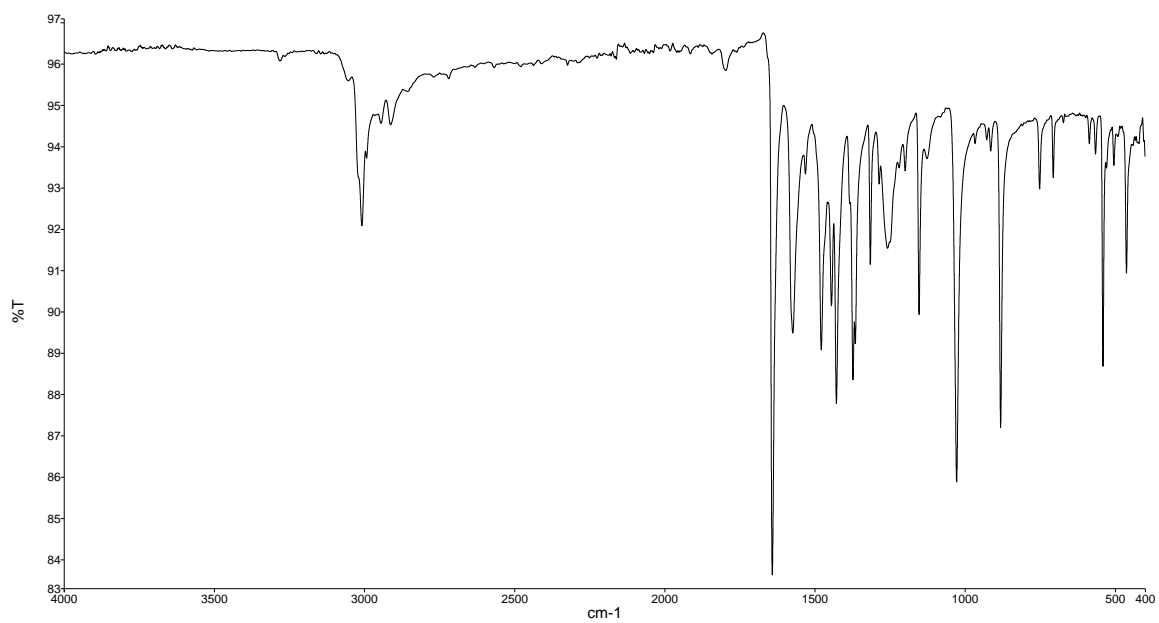


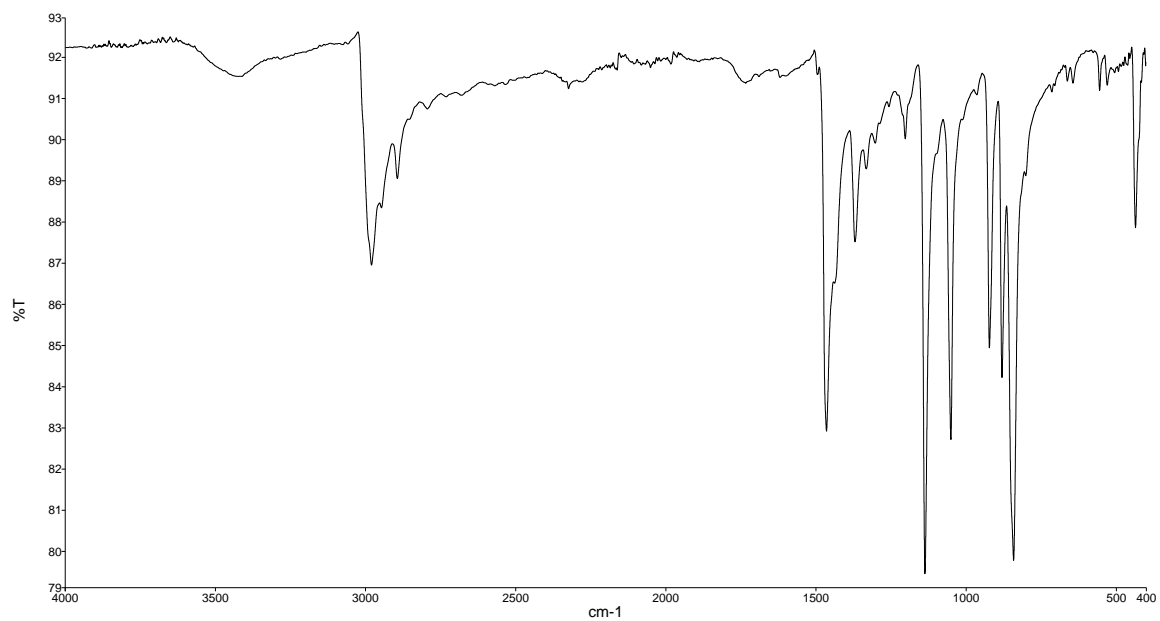
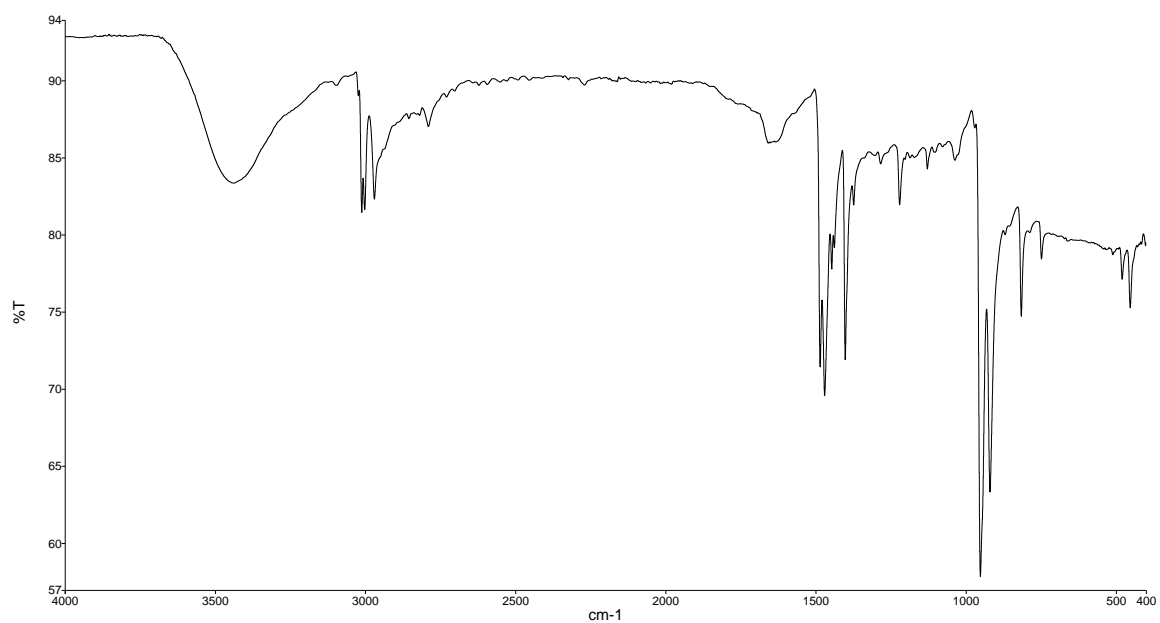
Slika D40. IR spektar 4,4'-bipiridina.

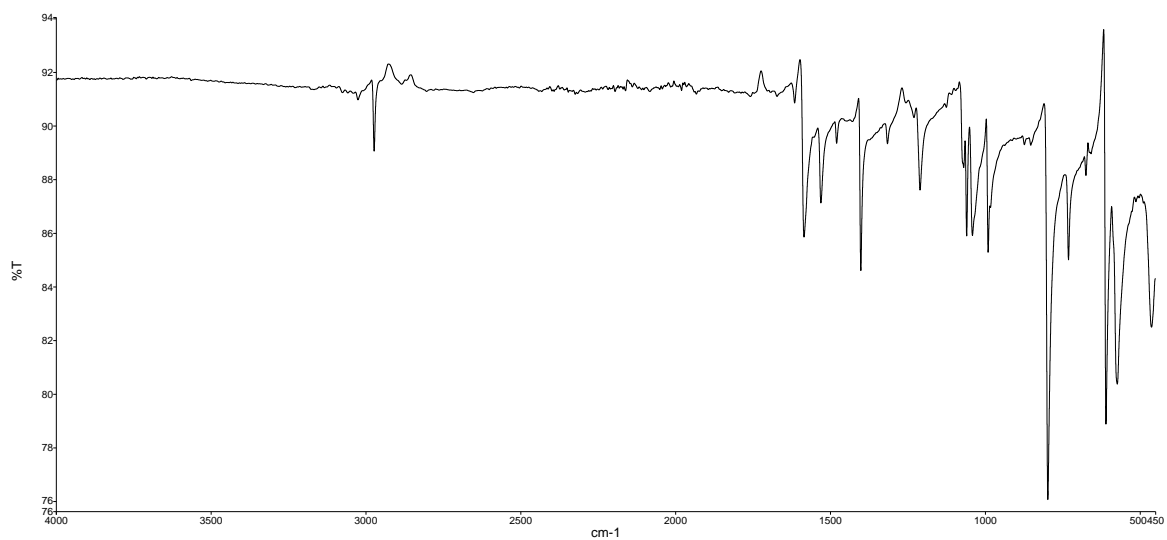
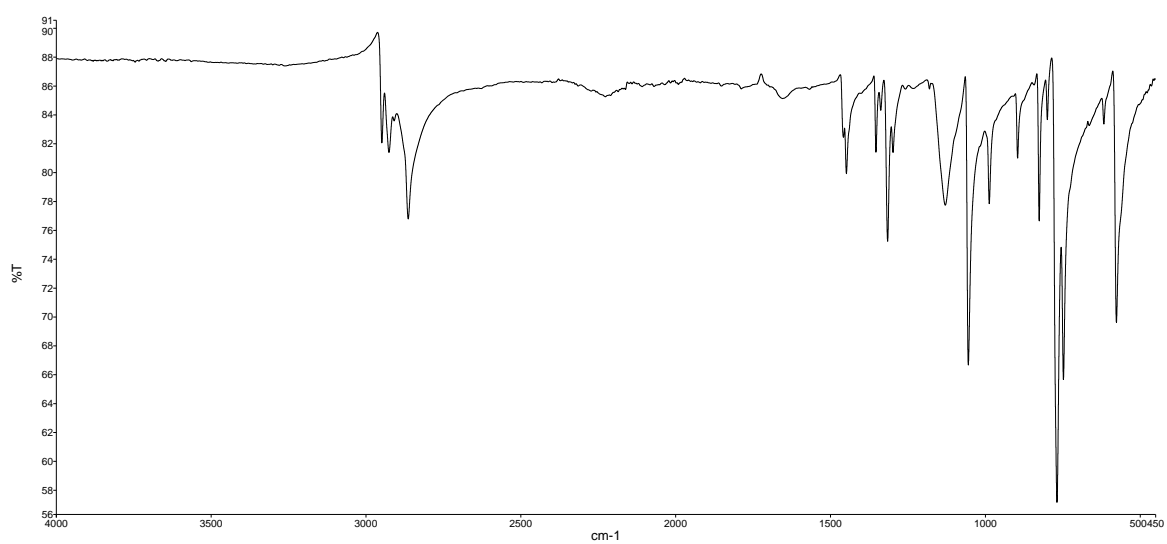


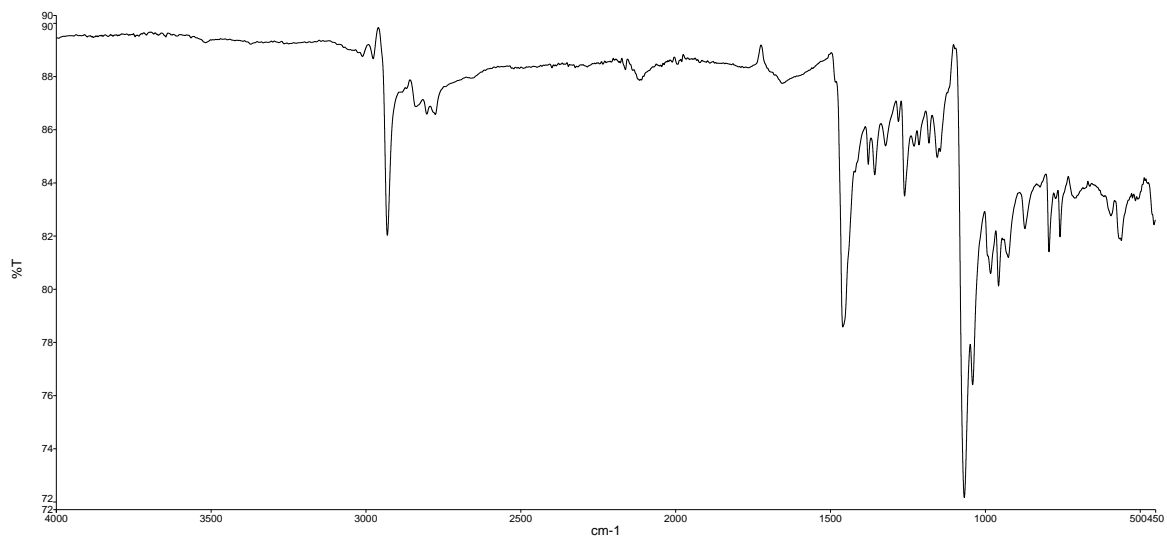
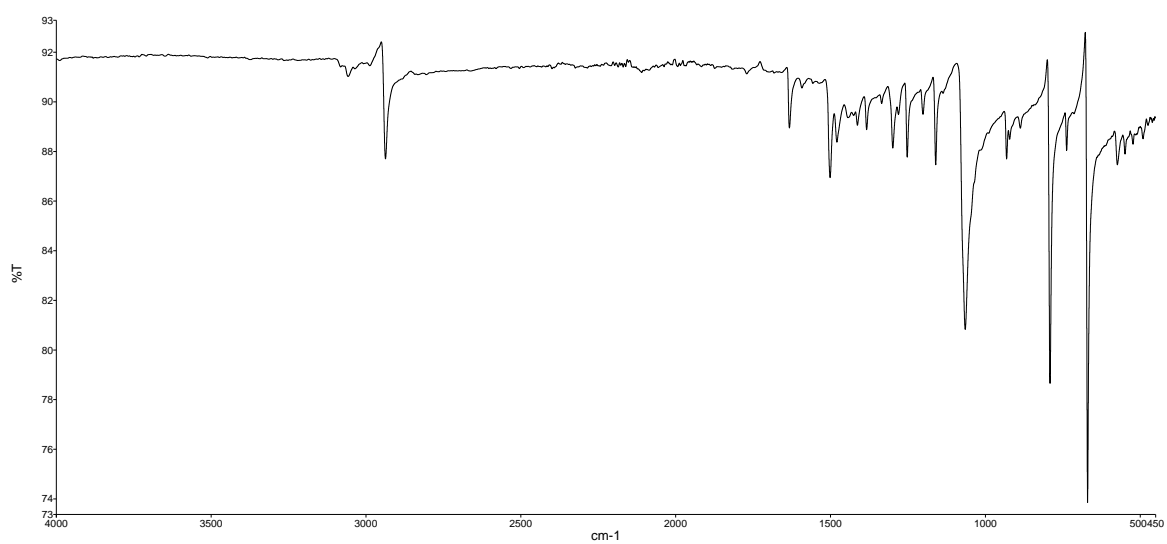
Slika D41. IR spektar dabco-a.

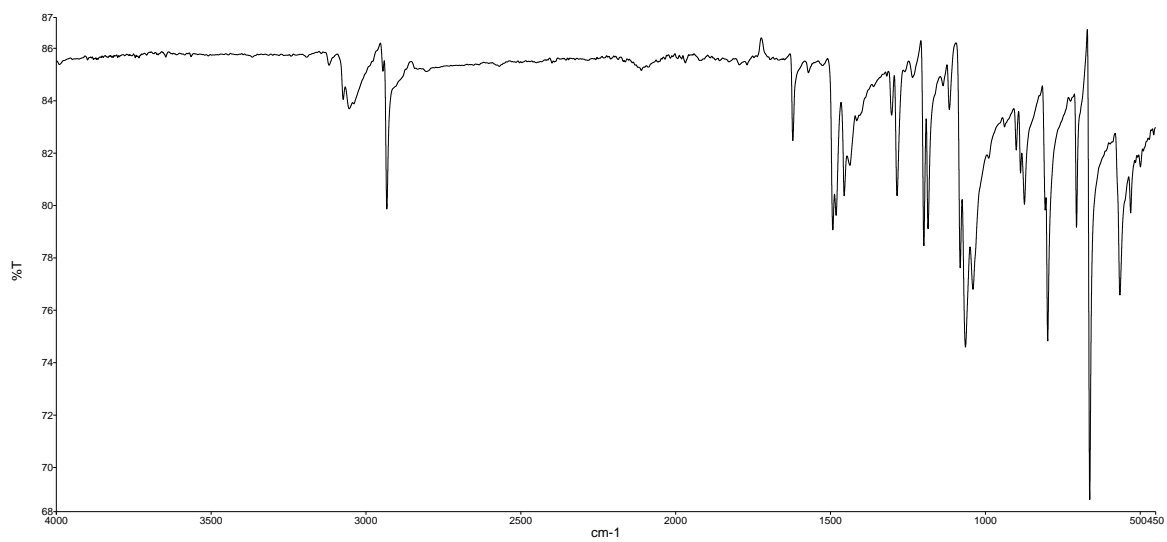
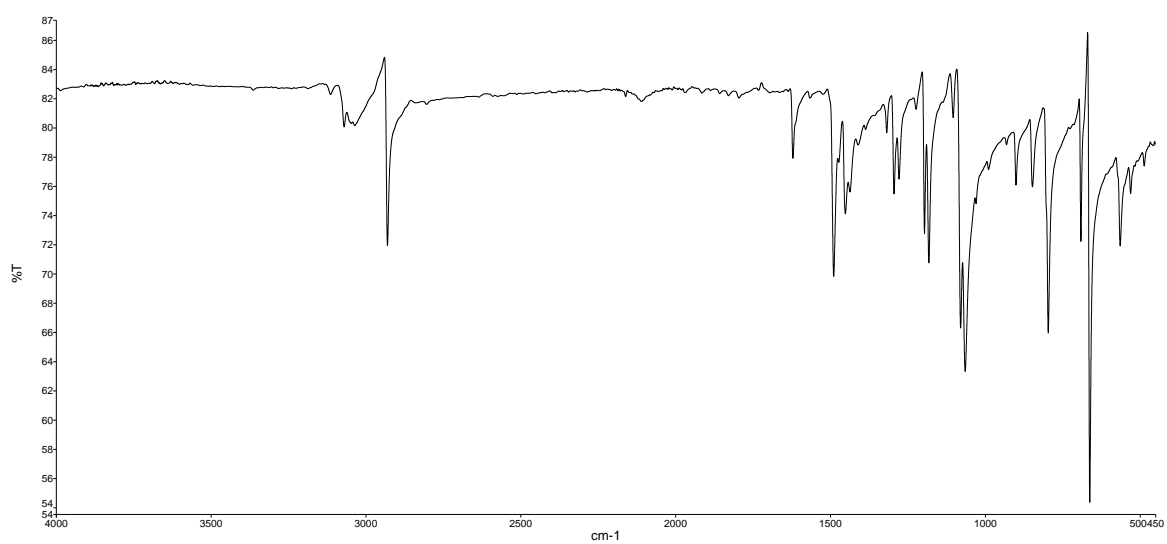
Slika D42. IR spektar ionskog spoja *N*-Me-3-CIPyI.Slika D43. IR spektar ionskog spoja *N*-Me-3-CIPyI.

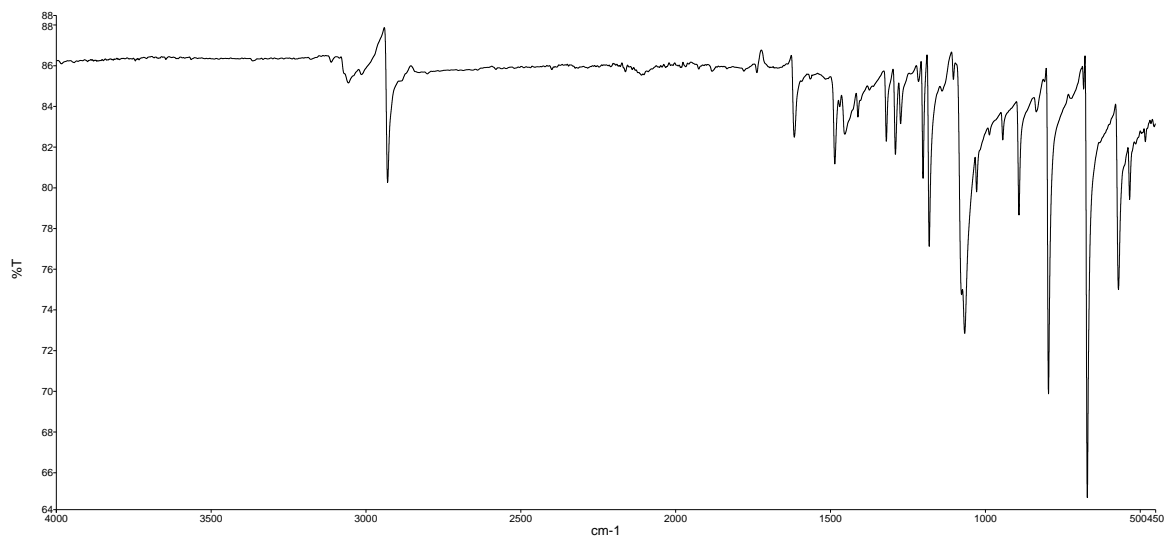
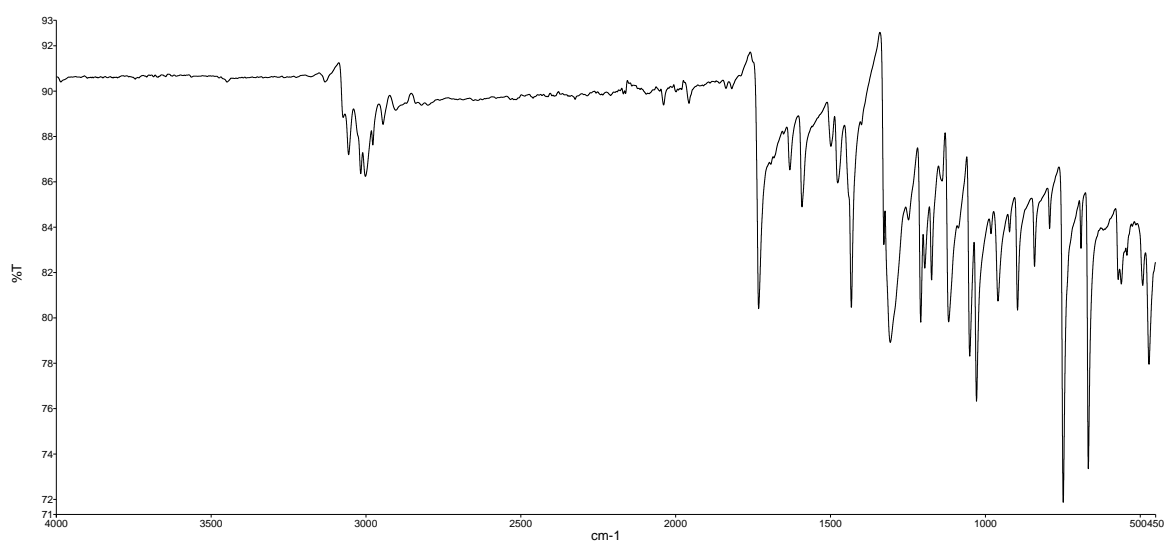
Slika D44. IR spektar ionskog spoja *N*-Me-3-COOMePyI.Slika D45. IR spektar ionskog spoja *N*-Me-2,4,6-TriMePyI.

Slika D46. IR spektar ionskog spoja DiMeDabcoI<sub>2</sub>.Slika D47. IR spektar ionskog spoja DiMeTemedI<sub>2</sub>.

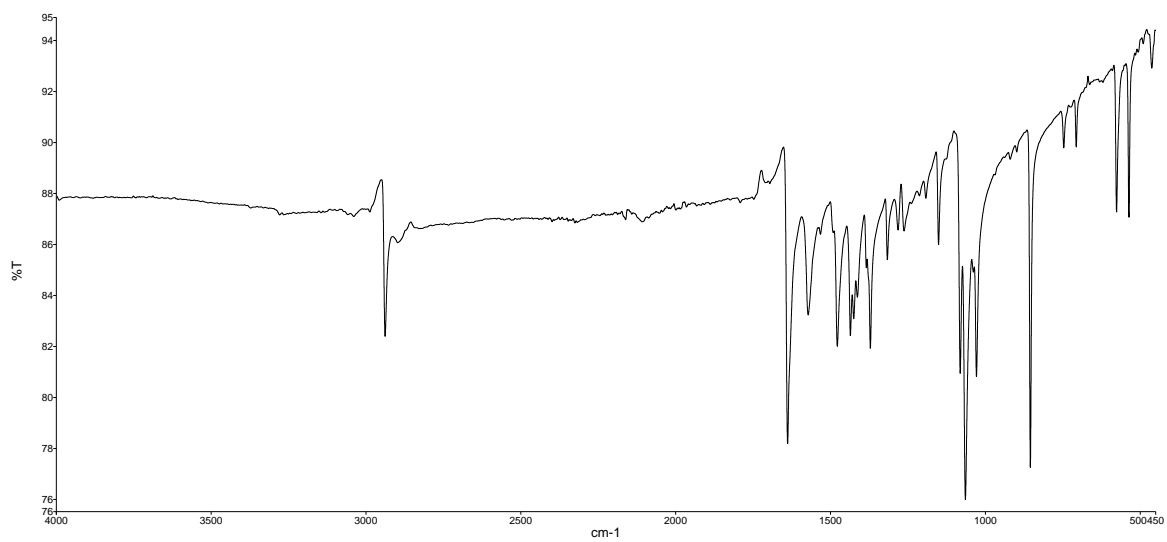
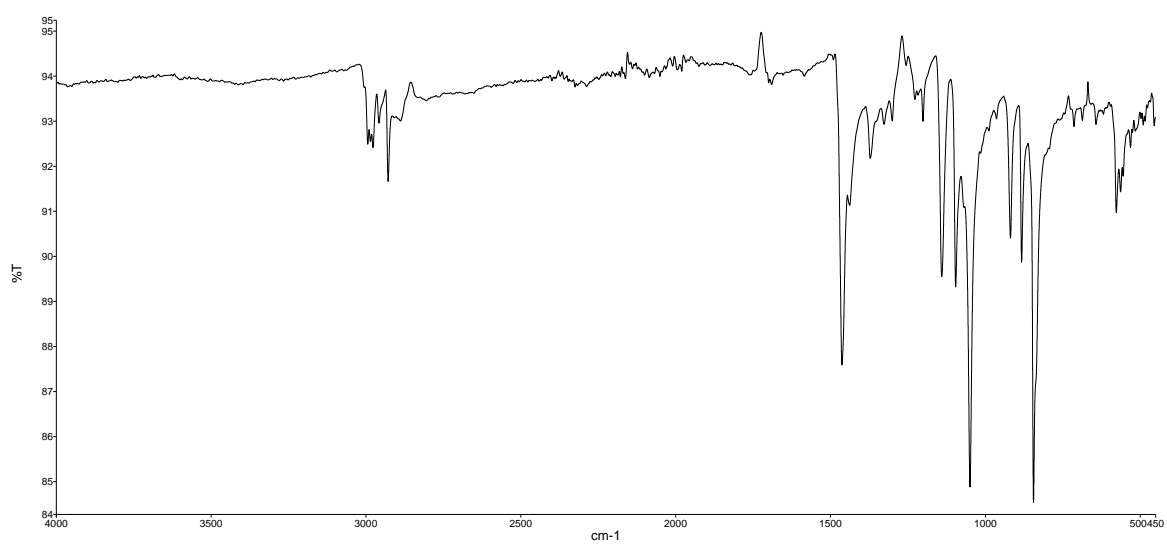
Slika D48. IR spektar kokristala (CHI<sub>3</sub>)(BiPy).Slika D49. IR spektar kokristala (CHI<sub>3</sub>)(Dabco).

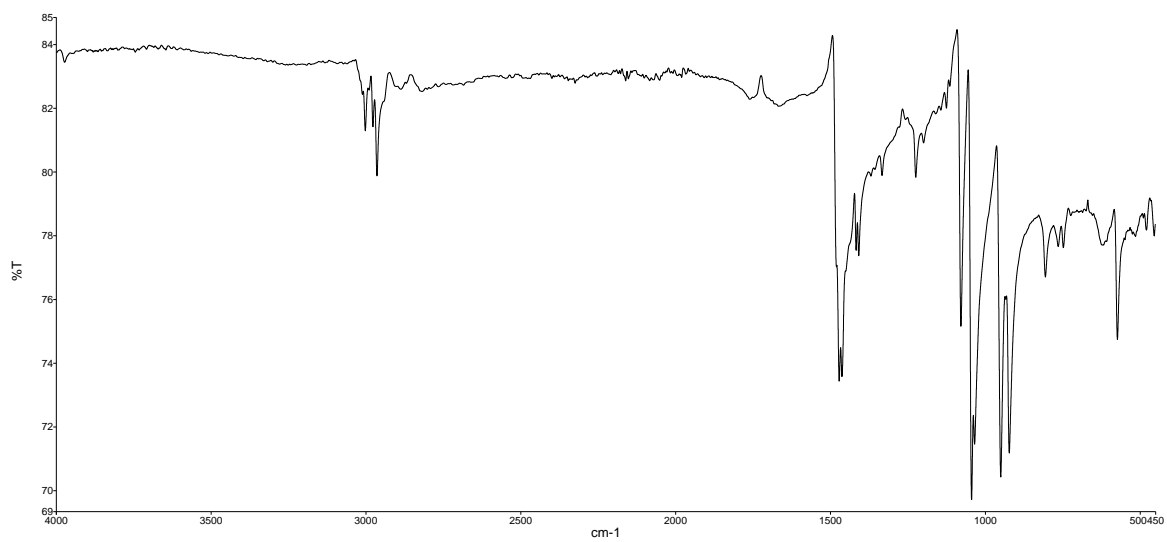
Slika D50. IR spektar kokristala (CHI<sub>3</sub>)(TemedHI).Slika 51. IR spektar kokristala (CHI<sub>3</sub>)(N-Me-3-MePyI).

Slika D52. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-ClPyI})_2$ .Slika D52. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)_3(\text{N-Me-3-BrPyI})$ .

Slika D53. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-IPyI})$ .Slika D54. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-3-COOMePyI})$ .



Slika D55. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)(N\text{-Me-2,4,6-TriMePyD})$ .Slika D56. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)(\text{DiMeDabcoI}_2)$ .



Slika D57. IR spektar kokristala  $(\text{CHI}_3)_2(\text{DiMeTemedI}_2)$ .

---

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Tino Šeba

Datum rođenja: 8.10.1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2000–2008 Osnovna škola Ludbreg, Ludbreg

2008–2012 Medicinska škola Varaždin, Varaždin

2012–2015 Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Sudjelovanje u organizaciji desetog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. T. Šeba, N. Glumac, N. Sakač, *Smartphone kao detektor koncentracije obojanih otopina*, 4. međunarodna konferencija INOVACIJE, TEHNOLOGIJE, EDUKACIJE i MENADŽMENTA, Sveti Martin na Muri 2016. ,Zbornik radova str.449-459.