

# Benzoil-4-piridoilmetan kao akceptor halogenske veze

---

Martinez, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:326321>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Valentina Martinez

# **Benzoil-4-piridoilmetan kao akceptor halogenske veze**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2019.



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 i neposrednim voditeljstvom Nikole Bedekovića, mag. chem.

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



## Zahvale

*Prije svega, zahvaljujem se mom mentoru doc. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću što mi je pomogao u izradi diplomskog rada, na iznimnom strpljenju, utrošenom vremenu i prenošenju svog znanja. Hvala mu na svemu što me naučio tijekom boravka u labosu, a posebno tijekom izrade ovog rada. Hvala mu na brojnim sugestijama bez kojih bi ovaj rad bio puno siromašniji.*

*Hvala mom neposrednom voditelju Nikoli Bedekoviću, mag.chem na strpljenju, pomoći i prijateljstvu, a posebno na vremenu utrošenom na mene. Hvala mu na prenesenom znanju i vještinama, savjetima i sugestijama.*

*Hvala izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na pruženoj prilici za rad u laboratoriju 108. Hvala mu što mu nismo samo brojevi nego ljudi. Hvala mu što nas inspirira da budemo bolji ljudi i pokazuje nam da se rad i trud isplate.*

*Hvala bivšim i sadašnjim studentima te doktorandima iz 108-ice na ugodnim druženjima, uvijek dobrodošlim sugestijama i ugodnoj radnoj atmosferi. Hvala Matei za sva zanimljiva druženja i rasprave u labosu.*

*Hvala svim prijateljima koji su bili uz mene tijekom ovih godina na lijepim uspomnama na studentske dane. Hvala vam na druženjima, savjetima i razgovorima. Hvala vam na svakom osmijehu koji ste mi izmamili na lice. Hvala na motivaciji i riječima podrške.*

*Hvala svim mojim profesorima, nastavnicima i učiteljima na usmjeravanju u mom životnom i profesionalnom putu.*

*Hvala mojim cimerima Barbari i Filipu na ugodnom suživotu, lijepim uspomnama i brojnim iskustvima koje smo zajedno stekli.*

*Hvala mom Toniju na neizmjernom strpljenju i ljubavi. Hvala ti što vjeruješ u mene.*

*Hvala mojoj Mami na svemu što mi je omogućila te na razumijevanju i podršci kroz život i školovanje. Bez nje i njezine pomoći i vjere u mene ništa od ovog ne bi bilo moguće.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Kristalno inženjerstvo – razvoj i principi.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Halogenska veza .....</b>	<b>6</b>
2.2.1. Razvoj koncepta halogenske veze .....	7
2.2.2. Otkriće i istraživanja $\sigma$ -šupljine .....	7
2.2.3. Karakteristike $\sigma$ -šupljine .....	8
2.2.4. Usmjerenost halogenske veze .....	10
2.2.5. Jakost halogenske veze.....	10
2.2.6. Međudnos nekovalentnih interakcija .....	11
2.2.7. $\beta$ -diketoni u kristalnom inženjerstvu .....	13
2.2.8. Pretraga baze strukturnih podataka (CSD).....	16
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Opis polaznog materijala.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Sinteze .....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Priprava benzoil-4-piridoilmetana ( <b>b4pm</b> ) .....	24
3.2.2. Priprava benzoil-3-piridoilmetana ( <b>b3pm</b> ) .....	24
3.2.3. Priprava kokristala kristalizacijom iz otopine.....	24
3.2.4. Priprava kokristala mljevenjem potpomognutim kapljevnom (LAG) .....	25
<b>3.3. Instrumentalne metode .....</b>	<b>26</b>
3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku.....	26
3.3.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture .....	26
3.3.3. Termička istraživanja.....	27
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Pregled rezultata provedenih mehanokemijskih sinteza i sinteza iz otopine .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva</b>	<b>32</b>
4.2.1. Kristal benzoil-3-piridoilmetana .....	33
4.2.2. Kokristal (b4pm)(ipfb) .....	34
4.2.3. Kokristal (b4pm)(1,2-tfib) .....	37
4.2.4. Kokristal (b4pm)(1,3-tfib).....	40



---

4.2.5. Kokristal (b4pm) <sub>2</sub> (1,4-tfib).....	45
4.2.6. Kokristal (b4pm)(1,3,5-tifb).....	47
4.3. Utvrđivanje tautomerne forme molekule diketona b3pm te molekula b4pm u pripravljenim kokristalima analizom razlikovne mape elektronske gustoće .....	53
4.4. Termička istraživanja .....	61
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>65</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>67</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>69</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXI</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### BENZOIL-4-PIRIDOILMETAN KAO AKCEPTOR HALOGENSKE VEZE

Valentina Martinez

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljeni su asimetrični  $\beta$ -diketoni, benzoil-3-piridoilmetan (**b3pm**) i benzoil-4-piridoilmetan (**b4pm**) te je mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine proučen njihov potencijal kao akceptora halogenske veze kroz piridinske atome dušika odnosno karbonilne atome kisika. Metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku izučena je mogućnost nastajanja kokristala sa slijedećim donorima halogenske veze: jodpentafluorbenzenom (**ipfb**), 1,2-, 1,3- i 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (**1,2-tfib**, **1,3-tfib** i **1,4-tfib**) te 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzenom (**1,3,5-titfb**). Za pet pripravljenih kokristala **b4pm**-a i spomenutih donora halogenske veze, metodom rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu iznađena je molekulska i kristalna struktura. Kako bi se ispitala korelacija između molekulske i kristalne strukture i termičkih svojstava pripravljenih kokristala isti su izučeni termogravimetrijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

(104 stranice, 82 slike, 12 tablica, 76 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: diketoni, halogenska veza, kokristali, rentgenska strukturalna analiza

Mentor: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović  
Neposredni voditelj: Nikola Bedeković, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
  2. doc. dr. sc. Gordan Horvat
  3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: doc. dr. sc. Josip Požar

Datum diplomskog ispita: 11. listopada, 2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### BENZOYL-4-PYRIDOYLMETHANE AS A HALOGEN BOND ACCEPTOR

Valentina Martinez

Within this master thesis asymmetric  $\beta$ -diketones, benzoyl-3-pyridoylmethane (**b3pm**) and benzoyl-4-pyridoylmethane (**b4pm**) were prepared and their potential as halogen bond acceptors through pyridine nitrogen atoms and carbonyl oxygen atoms was studied by mechanochemical and solution synthesis. Their ability to form cocrystals with the following halogen bond donors: iodopentafluorobenzene (**ipfb**), 1,2-, 1,3- and 1,4-diodotetrafluorobenzene (**1,2-tfib**, **1,3-tfib** and **1,4-tfib**) and 1,3,5-triiodo-2,4,6-trifluorobenzene (**1,3,5-tifb**), was examined by X-ray powder diffraction. The crystal and molecular structures of five prepared cocrystals derived from **b4pm** and above mentioned halogen bond donors was determined by single crystal X-ray diffraction. In order to examine a correlation between their molecular and crystal structure and thermal properties, prepared cocrystals were studied by thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

(104 pages, 82 figures, 12 tables, 76 references, original in Croatian)

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

Keywords: cocrystals, diketones, halogen bond, X-ray structural analysis

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor  
Assistant mentor: Nikola Bedeković, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
  2. Dr. Gordan Horvat, Assistant Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Josip Požar, Assistant professor

Date of exam: 11th October 2019



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje čiji je glavni cilj napredovanje u razumijevanju jakih usmjerenih međumolekulskih interakcija kako bi se utvrdile neke zakonitosti u kontekstu kristalnog pakiranja u svrhu dizajna novih krutina željenih kemijskih i fizikalnih svojstava.<sup>1</sup>

Uz vodikovu vezu, halogenska veza pokazala se kao značajna nekovalentna interakcija u sintezi supramolekulskih struktura, dok su perhalogenirani ugljikovodici prepoznati kao izvrsni donori halogenske veze.<sup>2</sup> Interakcija je po energiji slična vodikovoj vezi, no ono što je čini pogodnijom za primjenu u kristalnom inženjerstvu jest njezina usmjerenost.

Pretragom struktura organskih molekula primijećeno je da se u prisutnosti više mogućih akceptorskih mjesta halogenska veza preferencijalno ostvaruje s jačim akceptorima. Odnedavna se u bazi strukturnih podataka *Cambridge Structural Database*<sup>3</sup> mogu pronaći strukture u kojima takvo vezanje potpomaže ostvarivanje slabijih interakcija.<sup>4-6</sup> Za razliku od monokarbonilnih spojeva dikarbonilni spojevi poput  $\beta$ -diketona slabo su istraženi u ovom pogledu.<sup>7</sup>

Cilj ovog rada bio je prirediti asimetrične  $\beta$ -diketone, fenil-3-(piridin-3-il)propan-1,3-dion (u daljnjem tekstu benzoil-3-piridoilmetan (**b3pm**)) i fenil-3-(piridin-4-il)propan-1,3-dion (u daljnjem tekstu benzoil-4-piridoilmetan (**b4pm**)) te ispitati preferenciju odabranih donora halogenske veze prema vezanju karbonilnog atoma kisika diketona odnosno piridinskog atoma dušika kao akceptora halogenske veze te utvrditi koja od tautomernih formi diketona pogoduje ostvarivanju takvih interakcija. U tu svrhu korištene su mehanokemijska sinteza te kristalizacija iz otopine uz odabir pogodnih otapala.

Kako bi predviđanje supramolekulskih strukturnih motiva pri ostvarivanju navedenih interakcija u proučavanom sustavu bilo uspješnije izučavana je kompeticija različitih donora odnosno akceptora prisutnih u srodnim sustavima. Nastanak kokristala praćen je metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su kristalne i molekulske strukture dobivenog kristala diketona **b3pm** i pet pripremljenih kokristala diketona **b4pm**.



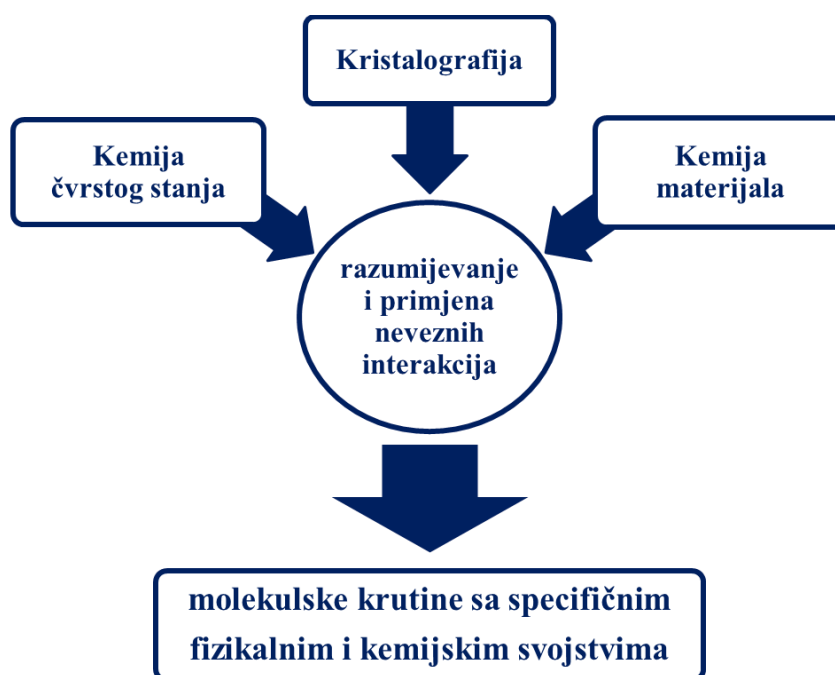
Proučavanjem struktura ustvrđene su geometrijske značajke ostvarenih interakcija te su analizirani supramolekulski strukturni motivi koje molekule benzoil-4-piridoilmetana ostvaruju s odabranim donorima halogenske veze. Termička svojstva pripremljenih kokristala izučavana su termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo – razvoj i principi

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje koje obuhvaća saznanja kemije čvrstog stanja, kemije materijala i rentgenske kristalografije, te spoznaje o međumolekulskim interakcijama u svrhu razvoja i pripreve novih materijala.<sup>8</sup>

Orijentacija i organizacija molekula u prostoru određena simetrijom i uređenjem dugog doseg a određuje mnoga fizikalna svojstva tvari. Prema tome, ako možemo uspješno primijeniti načela molekulskog prepoznavanja u čvrstom stanju iskorištavanjem usmjerenosti i selektivnosti nekovalentnih interakcija, tada se one mogu iskoristiti kao temelj dizajna krutina ugodivih kemijskih i fizikalnih svojstava (slika 1).<sup>9</sup>



**Slika 1.** Shema procesa razvoja novih materijala željenih svojstava

Značajan doprinos kristalografiji organskih spojeva, čije molekule su većinom niske simetrije, postavili su A. I. Kitaigorodski i suradnici 1950ih godina.<sup>10</sup> Osnovna ideja koja je dopuštala sustavnu analizu u ovom području bio je Kitaigorodskijev princip gustog pakiranja molekula prema kojem je svaka molekula okružena s maksimalnim brojem susjednih molekula. Pritom

su molekule građene od sfera koje odgovaraju van der Waalsovom radijusu atoma, a međusobna orijentacija molekula u kristalu uvjetovana je najkraćom udaljenošću između atoma susjednih molekula. Ovaj postulat objasnio je vrlo neujednačenu raspodjelu organskih spojeva po prostornim grupama s predominacijom kristalnih struktura niskih simetrija, veliki broj susjednih molekula koje tvore kratke nevezne kontakte s danom molekulom i druge posebne značajke organskih kristala.<sup>11</sup>

Velika većina strukturnih podataka pohranjenih u bazi strukturnih podataka (koja danas broji više od milijun skupova podataka) u suglasju je sa Kitaigorodskijevim postulatima formuliranim prije više od 60 godina.<sup>3,12</sup> Dok je fizičar Kitaigorodski dao geometrijsku definiciju molekulskih kristala koja je vrlo korisna i danas, takve kristale moguće je definirati i s kemijske strane u pogledu izučavanja interakcija koje molekule u molekulskom kristalu ostvaruju obzirom na njihov kemijski karakter.

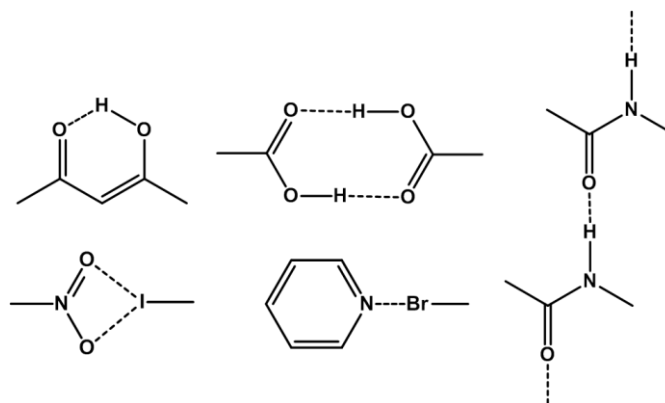
Iako sam pojam kristalnog inženjerstva prvi spominje R. Pepinsky 1955. godine<sup>13</sup> najčešće se uz pojam asocira G. M. J. Schmidt, svojedobno njegov suradnik. On u radu iz 1971. godine radi korelaciju između fotoaktivnosti (ili fotostabilnosti) polaznih molekula i njihove kristalne strukture baziranu na topokemijskom principu.<sup>14</sup> Proučavanjem fotodimerizacijskih reakcija 1960-ih godina G. M. J. Schmidt i suradnici uvidjeli su važnost rentgenske kristalografije organskih spojeva i potrebu za boljim razumijevanjem principa pakiranja organskih molekula u svrhu konstrukcije fotoreaktivnih kristalnih struktura.

Molekule se međusobno prepoznaju kroz složenu kombinaciju geometrijskih i kemijskih čimbenika što je Desiraju prepoznao još 1989. godine, kad u svojoj knjizi udružuje kemijsko gledište (međumolekulske interakcije) i fizikalni princip gustog pakiranja.<sup>8</sup> Uočeno je da mala odstupanja od gustog pakiranja uzrokovana kemijskim faktorima (funkcijske skupine koje stvaraju usmjerujuće interakcije i sl.) dovode do kristalnih struktura koje se mogu konstruirati na sustavan način, a usmjerenost nekovalentnih interakcija jest ona koja omogućuje dizajn kristala.

Koncepti i principi prepoznavanja molekula u supramolekulskoj sintezi gotovo su isti u otopini i u čvrstom stanju te obuhvaćaju specifične nekovalentne interakcije između molekula kao što su: vodikova veza, halogenska veza, Keesomove sile i sl. Međutim, razlike u ranim fazama razvoja ovih dviju grana dovele su do toga da se istraživanja supramolekulskih struktura u otopini nazivaju molekulskim prepoznavanjem, a ona u čvrstom stanju kristalnim inženjerstvom.<sup>15</sup>

Osnovni problem kristalnog inženjerstva je taj da se kristalne strukture ne mogu jednostavno predvidjeti iz molekulskih struktura nego uvelike ovise o vrsti i poziciji funkcijskih skupina u molekulama i mogućnosti da one ostvaruju neke teško predvidljive međumolekulske interakcije. Molekule u kristalima često istovremeno ostvaruju više vrsta interakcija, stoga je za uspješnu sintezu neophodno poznavati hijerarhiju povezivanja funkcijskih skupina prisutnih u polaznim molekulama.

Radi pojednostavljenja opisa povezivanja unutar supramolekule uveden je pojam supramolekulskog sintona. Supramolekulski sintoni su najmanje, definirane jedinice unutar supramolekula koje opisuju način povezivanja unutar kristalne strukture. Sintoni se sastoje od molekulskih fragmenata i interakcija među tim fragmentima, a posjeduju geometrijske i kemijske značajke međumolekulskog prepoznavanja.<sup>16</sup> Neki primjeri sintona prikazani su na slici 2.

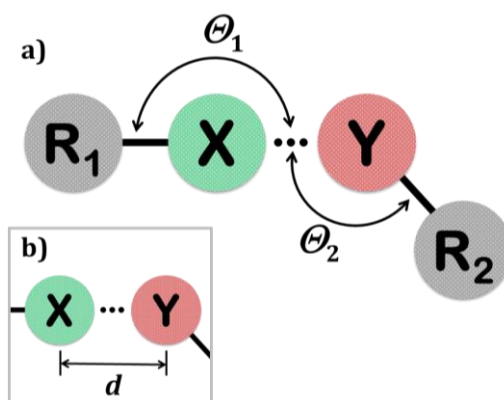


**Slika 2.** Primjeri supramolekulskih sintona u kojima je prisutna vodikova ili halogenska veza

Jednostavan način opisivanja supramolekulskih motiva povezivanja u kristalnoj strukturi uveli su Etter i suradnici.<sup>17,18</sup> Temelji se na topološkoj (*graf-set*) analizi, gdje je motiv povezivanja moguće u potpunosti opisati odgovarajućim deskriptorom  $G_d^a(r)$  gdje  $G$  predstavlja uzorak veza koji može biti: lanac (C), prsten (R), unutarmolekulska veza (S) ili neki drugi konačan uzorak (D);  $r$  predstavlja ukupan broj atoma u promatranom uzorku;  $a$  i  $d$  su brojevi akceptora odnosno donora vodikove odnosno halogenske veze.

## 2.2. Halogenska veza

Halogenska veza je primjer šire klase nekovalentnih interakcija (takozvanih interakcija sigma-šupljine) koje karakterizira pozitivno nabijena odnosno elektrofilna regija jednog od dvaju atoma u interakciji.<sup>19</sup> Kada takva regija osiromašena elektronskom gustoćom (pozitivno nabijena) pripada halogenom atomu proučavane molekule (donor, Lewisova kiselina) i stupa u interakciju s regijom obogaćenom elektronskom gustoćom (negativno nabijenom) koja pripada atomu ili skupini iste ili druge molekule (akceptor, Lewisova baza) ostvarena interakcija se naziva halogenskom vezom.<sup>20</sup>



**Slika 3.** Shematski prikaz halogenske veze. **R<sub>1</sub>** je elektron-odvlačeća skupina ili elektronegativni atom kovalentno povezan s atomom halogena **X**, dok je **Y** atom bogat elektronima ili funkcijska skupina kovalentno vezana na **R<sub>2</sub>** molekulski fragment. Takvoj interakciji definiraju se: a) pripadajući vezni kutevi i b) duljina interakcije.

Ako je samo X halogeni atom, tada se kao jedan od parametara halogenske veze uz duljinu interakcije  $d$  definira kut  $R_1-X\cdots Y$ , na slici 3 a) prikazan kao kut  $\theta_1$ . Međutim, ako su i X i Y halogeni atomi, tada ovisno o kutevima  $\theta_1$  i  $\theta_2$  možemo definirati dva različita interhalogena kontakta, tip I i tip II. Tip I nije halogenska veza i rezultat je kristalnog slaganja molekula na način da su minimizirana njihova odbijanja. Kutevi  $\theta_1$  i  $\theta_2$  prilikom takvih kontakata su otprilike jednaki. Kontakt tipa II je posljedica povezivanja elektrofilne regije jednog atoma halogena s nukleofilnom regijom drugog atoma halogena te se smatra halogenskom vezom. Za njega su tipične vrijednosti kuteva  $\theta_1 \simeq 180^\circ$  i  $\theta_2 \simeq 90^\circ$ .<sup>21</sup> Kontakti tipa I disperzivne su prirode i ostvaruju se na kraćim udaljenostima dok se kontakti tipa II zbog elektrostatske prirode mogu ostvarivati i na udaljenostima bliskima sumi van der Waalsovih radijusa atoma u interakciji.<sup>2</sup>

### 2.2.1. Razvoj koncepta halogenske veze

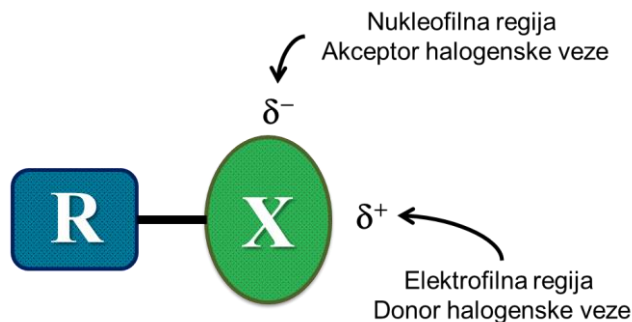
J.J. Colin je 1814. godine sintetizirao kompleks amonijaka i elementarnog joda koji se danas smatra prvim zabilježenim slučajem kompleksa povezanog halogenskom vezom.<sup>22</sup> Kemijski sastav danog kompleksa odredio je F. Guthrie pedeset godina kasnije ponovivši Colinov pokus,<sup>23</sup> no tek su otkrića interakcija prijenosa naboja R. Mullikena i O. Hassela stotinu godina nakon Guthrieja mogla razjasniti prirodu, tada još neimenovane, nove interakcije.<sup>24,25</sup>

U narednim godinama provedena su mnoga teorijska i eksperimentalna istraživanja značajna za razumijevanje halogenske veze, no dugo su razmatrana tek u okvirima njihovih područja. Pored toga, trebalo je mnogo vremena kako bi se prepoznalo da je elektrofilna priroda atoma halogena uobičajena i da može potaknuti predvidljivo stvaranje jakih i vrlo usmjerenih interakcija.<sup>2</sup> Odlučujući doprinos stereoelektronskom razumijevanju halogenske veze dala su računski istraživanja o raspodjeli elektronske gustoće u atomima halogena objavljena početkom 1990-ih. Među njima su od posebnog značaja istraživanja P. Politzera i J. S. Murray te T. Clarka jer su ukazala na anizotropnu raspodjelu naboja na kovalentno vezanim atomima halogena i utrla put definiciji sigma-šupljine.<sup>26-29</sup>

### 2.2.2. Otkriće i istraživanja $\sigma$ -šupljine

Raspodjela elektronske gustoće oko halogenog atoma koji je kovalentno vezan na neki atom nije izotropna (slika 4). Mapiranjem elektrostatskog potencijala na izoplohu elektronske gustoće uočavaju se regije pozitivnih i negativnih vrijednosti. Ovo je prvi puta primijećeno prilikom analize molekuskog elektrostatskog potencijala halogeniranih metana 1992. godine.<sup>26</sup> Pozitivna regija uočena u produžetku kovalentne veze C–X proučavanih halogeniranih metana (X = Cl, Br ili I) prozvana je sigma-šupljinom budući da se uočava kao lokalni manjak negativnog naboja nasuprot  $\sigma$ -veze, a negativnija regija pritom tvori pojas oko veze C–X.

Elektrostatski potencijal je moguće procijeniti računalnim metodama ili iz eksperimentalno određene elektronske gustoće pokusima rentgenske difrakcije. U većini slučajeva računa se na vanjskoj konturi plohe ukupne elektronske gustoće iz razloga što susjedne molekule odnosno potencijalne molekule s kojim će se interakcija ostvariti „osjećaju“ vanjski elektrostatski potencijal molekule.<sup>2</sup> Prema preporuci R. F. W. Badera i suradnika,<sup>30</sup> računa se na konturnoj razini  $\rho(r) = 0.001$  a.u., koja obuhvaća više od oko 97 % ukupnog elektronskog naboja molekule.

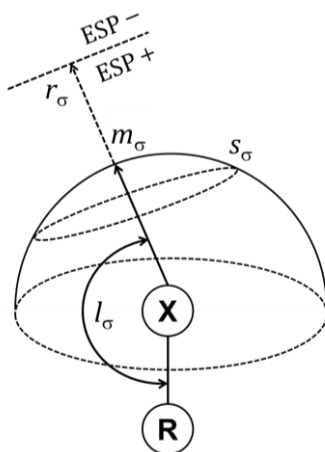


**Slika 4.** Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko atoma halogena **X** koji je kovalentno vezan na elektron-odvlačeću skupinu **R** (prema ref.2)

Kako je već spomenuto, sigma-šupljine nisu ograničene na atome halogena već se mogu pojaviti u produžetku bilo koje kovalentne veze te su pronađeni spojevi s pniktogenskim, tetrelnim, trielnim i aerogenskim vezama.<sup>31,32</sup> Međutim, elementi koji imaju ulogu donora u takvim interakcijama mogu imati više od jedne sigma-šupljine pa su interakcije samim time slabije i manje usmjerene od halogenske veze.

### 2.2.3. Karakteristike $\sigma$ -šupljine

Sigma-šupljina je trodimenzionalan objekt i kao takvu moguće ju je opisati pomoću dogovorenih deskriptora prikazanih na slici 5. Magnituda sigma-šupljine ( $m_\sigma$ ) odgovara vrijednosti maksimalnog elektrostatskog potencijala ( $V_{S,max}$ ). To je elektrostatski potencijal (ESP) izračunat u točki gdje molekulska površinu definiranu elektronskom gustoćom pri konturnoj razini od 0,001 a.u. siječe zamišljeni pravac u produžetku veze R–X. Kada je određena takva točka moguće je definirati i linearnost ( $l_\sigma$ ), dok se veličina sigma-šupljine ( $s_\sigma$ ) može definirati kao područje gotovo kružnog oblika na mapi elektrostatskog potencijala s pozitivnim  $V(r)$ . Domet sigma-šupljine ( $r_\sigma$ ) definira se kao udaljenost između najudaljenijeg dijela površine atoma halogena i točke pri kojoj elektrostatski potencijal mijenja predznak iz pozitivnog u negativan.<sup>19</sup>



**Slika 5.** Shematski prikaz deskriptora za opis topologije elektrostatskog potencijala na sigma-šupljini atoma halogena **X** kovalentno vezanog na elektron-odvlačeću skupinu ili elektronegativni atom **R** gdje  $m_\sigma$  predstavlja magnitudu,  $s_\sigma$  veličinu,  $l_\sigma$  linearost, a  $r_\sigma$  domet sigma-šupljine. (prema ref. 19)

Treba naglasiti da postojanje sigma-šupljine na donorskom atomu nije inducirano atomom s kojim se interakcija ostvaruje već je molekularno svojstvo. Budući da se  $\sigma$ -šupljina opisuje kao područje ESP-a s određenim svojstvima, usko je povezana s gustoćom elektrona. Manjak elektronske gustoće u produžetku kovalentne veze R–X, gdje je X atom halogena, a R ostatak molekule, posljedica je toga da se elektroni halogenog atoma nisu skloni lokalizirati u produžetku takve veze. Usljed sklapanja kovalentne veze između X i R dolazi do takve preraspodjele elektronske gustoće da u produžetku veze ostaje regija osiromašena elektronskom gustoćom.

Međutim, karakteristike sigma-šupljine itekako su osjetljive na kemijsko okruženje i ovise o prirodi halogena definiranoj njegovim atomskim brojem. Primjerice, veličina sigma-šupljine se povećava s povećanjem atomskog broja halogena kako slijedi:  $F < Cl < Br < I$ . Navedeni poredak tumači se povećanjem polarizabilnosti i smanjenjem elektronegativnosti od lakšeg prema težem halogenu.<sup>19</sup>

Što se tiče kemijskog okruženja, susjedne elektron-odvlačeće skupine (pr. -F, -CN) sigma-šupljinu obično čine pozitivnijom i većom, dok elektron-donirajuće skupine (pr. -CH<sub>3</sub>) čine šupljinu manje pozitivnom i manjom.<sup>33-35</sup> Kod halogena vezanih na aromatski prsten ovo je posebno naglašeno pa su se halogeni derivati perfluoriranih benzena istaknuli kao dobri donori halogenske veze.<sup>36,37</sup>



#### 2.2.4. Usmjerenost halogenske veze

Pozitivna regija ( $\sigma$ -šupljina) na atomu kovalentno vezanog halogena i njezin  $V_{S,max}$  u produžetku kovalentne veze R–X uzrokuju usmjerenost halogenske veze koja se ostvaruje s atomom ili skupinom Y. Budući da halogeni atomi posjeduju samo jednu sigma-šupljinu i to u produžetku R–X kovalentne veze takva interakcija teži lineranosti. Odnosno, kutevi R–X···Y su bliski  $180^\circ$ , a manja odstupanja mogu se pripisati dodatnim interakcijama u kojima sudjeluju dani X odnosno Y. Sigma-šupljina je jače usmjerujuća kad je R više elektron-odvlačeći, a X polarizabilniji i manje elektronegativan.<sup>38-40</sup>

#### 2.2.5. Jakost halogenske veze

Ovisno o atomima među kojima se interakcija ostvaruje, halogenska veza primijećena je u rasponu energija od  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  za slabije halogenske veze poput  $\text{Cl}\cdots\text{N}$  pa sve do  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  kod jakih interakcija poput onih kod adukata  $\text{I}_2\cdots\text{I}^-$ , odnosno trijodidnih iona.<sup>2</sup>

Već su ranija istraživanja sugerirala, a danas je dobro utvrđeno, da je jakost halogenske veze povezana s polarizabilnošću donorskog atoma halogena. Budući da je najmanje polarizabilni atom halogena, fluor je najmanje sklon biti uključen u halogensku vezu i može djelovati kao donor samo kada je vezan za posebno jake elektron-odvlačeće skupine.<sup>2,41-44</sup>

Jakosti interakcija koreliraju s pozitivnim potencijalom halogena, odnosno što je  $V_{S,max}$  pozitivniji to je interakcija jača, a  $V_{S,max}$  je to pozitivniji što je sam atom halogena polarizabilniji i manje elektronegativan.<sup>38</sup> Kako bi se postigao pozitivniji  $V_{S,max}$  za određeni atom halogena potrebno je povećati odvlačenje elektronske gustoće od strane skupine na koju je halogeni atom kovalentno vezan dodatkom elektron-odvlačećih skupina, poput  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ . Ako mijenjamo atom koji je kovalentno vezan na atom halogena, onda će  $V_{S,max}$  biti to pozitivniji što je taj atom elektronegativniji odnosno uspješnije odvlači elektronsku gustoću s halogenog atoma. Osim elektronegativnosti u obzir je potrebno uzeti i afinitet prema elektronu, odnosno sposobnost atoma da primi elektronsku gustoću i time polarizira atom halogena.<sup>45</sup>

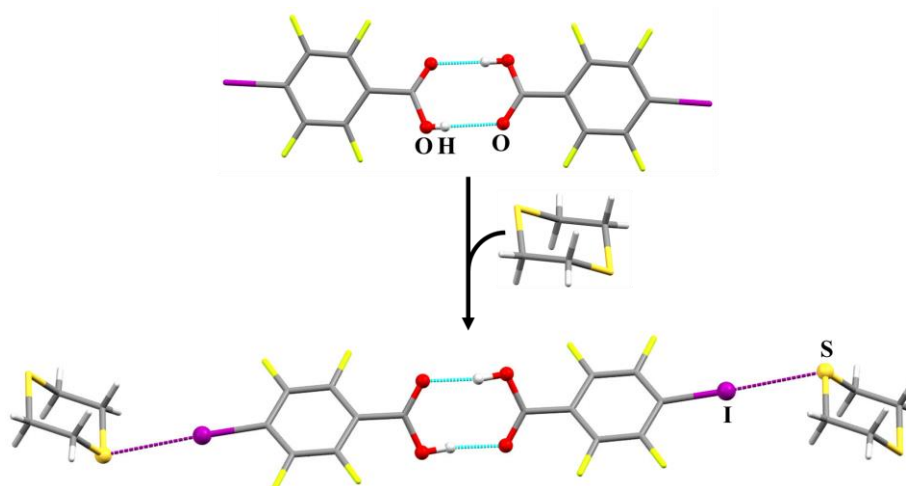
Proučavanjem kokristalizacije halogensukcinimida sa serijom piridinskih derivata širokog raspona bazičnosti utvrđeno je da što je atom halogena bolja Lewisova kiselina, to će ostvarena interakcija biti jača, dakle  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ . Ako se u analognom sustavu u istom okruženju pročava atom vodika umjesto atoma halogena, utvrđeno je da je odgovarajuća vodikova veza slabija od halogenske ostvarene s jodom, ali jača od one ostvarene s bromom.<sup>46</sup>

### 2.2.6. *Međudnos nekovalentnih interakcija*

Jake nekovalentne interakcije, poput halogenskih i vodikovih veza nerijetko prevladaju one slabije. Međutim, slabe interakcije su često brojnije i međusobnom suradnjom stvaraju strukture stabilnog kristalnog pakiranja. U nekim slučajevima mogu dovesti molekule u položaj pogodan za ostvarivanje interakcija koje pogoduju stvaranju manje vjerojatnih sintona.<sup>1</sup>

Vodikova i halogenska veza često se uspoređuju zbog sličnih jakosti. Kada u višekomponentnom sustavu barem jedna od komponenti ima potencijala sudjelovati u obje interakcije, tada postoji mogućnost da dođe do kooperacije, kompeticije ili antagonizma navedenih interakcija.<sup>47</sup> Kompeticija je dobro istražena kod molekula koje s pogodnim Lewisovim bazama imaju potencijala djelovati i kao donori vodikove i kao donori halogenske veze. Teško je pretpostaviti koja će, od ove dvije interakcije, u danom supramolekulskom sustavu biti primarna pogotovo ako su za proučavani sustav one usporedivih jakosti i geometrijskih značajki.<sup>48</sup>

Dodatkom nove komponente u sustav može doći do ostvarivanja novih nekovalentnih interakcija koje s postojećima mogu biti u kooperaciji ili kompetirati za isti akceptor ili donor. Dobar primjer kooperacije interakcija uočen je kod karboksilnih kiselina koje posjeduju halogen kao dodatnu funkcijsku skupinu (slika 6). Atom halogena ostvaruje halogensku vezu s novom komponentom bez da se pritom poremeti vodikova veza između karboksilnih skupina.<sup>47</sup>



**Slika 6.** Kooperacija vodikove i halogenske veze. Vodikove veze između karboksilnih skupina označene su isprekidanom linijom svijetlo plave boje, a halogenske veze atoma joda 4-jodtetrafluorbenzojeve kiseline s atomom sumpora 1,4-ditiana isprekidanom linijom ljubičaste boje (prema ref. 47)

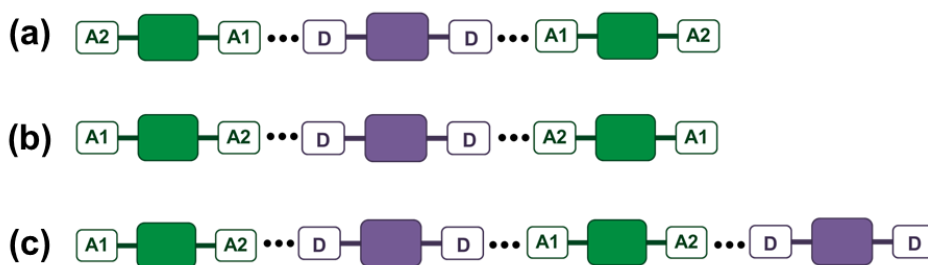
Među organskim molekulama primijećeno je da se u prisutnosti više mogućih akceptorskih mjesta halogenska odnosno vodikova veza preferencijalno ostvaruje s jačim akceptorima, no ponekad takvo vezanje potpomaže ostvarivanje slabijih interakcija. Bilo da vezanje molekulu smješta u pogodan položaj za ostvarivanje takve slabije interakcije ili lokalno elektrostatski promijeni molekulu što pogoduje ostvarivanju interakcije.

Kao najjednostavniji primjer se može uzeti često viđen slučaj, homoditopični donor i heteroditopični akceptor. Ova kombinacija daje barem tri rezultata različitih sastava i strukture, ovisno o tome koje interakcije se ostvare, kao što je prikazano na slici 7. Pritom **A1** predstavlja jači akceptor, a **A2** slabiji.

Slučaj (a) se ostvaruje kada **A1** kao bolji akceptor stvara jaču interakciju koja je uz to i geometrijski i elektrostatski najpovoljnija.

Slučaj (b) se ostvaruje kada **A2** stvara interakciju koja je geometrijski i elektrostatski najpovoljnija. To je slučaj u kojem **A2** ostvaruje interakcije nametnute pogodnijim kristalnim pakiranjem. Primjerice, jer je to geometrijski povoljno zbog kuta pod kojim se nalaze donorski atomi kod homoditopičnog donora (kao što su **1,2 tfib** i **1,3 tfib**) i/ili razmještaja akceptorskih atoma u danom heteroditopičnom akceptoru.

Slučaj (c) se ostvaruje kada, kako je već spomenuto, vezanje s jačim akceptorom **A1** potpomaže ostvarivanje interakcije sa slabijim akceptorom, **A2**.

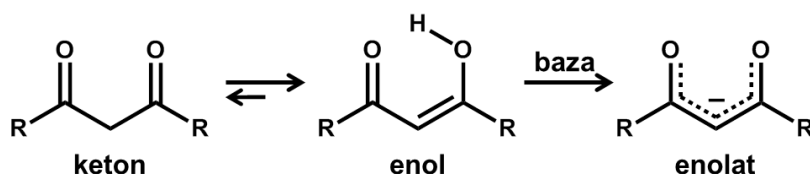


**Slika 7.** Shematski prikaz rezultata kombinacije homoditopičnog donora i heteroditopičnog akceptora neke nekovalentne interakcije. Pritom A1 predstavlja atom ili funkcijsku skupinu koja je u danoj molekuli jači akceptor, a A2 onu koja je slabiji dok je D donorski atom.

(prema ref. 9)

### 2.2.7. $\beta$ -diketoni u kristalnom inženjerstvu

$\beta$ -diketoni su organski spojevi koji sadrže dvije acilne skupine vezane na isti ugljikov atom. Osim što je poznato da ovi spojevi tautomeriziraju u otopinama, NMR u čvrstom stanju i računski istraživanja potvrđuju da je tautomerizacija prisutna i u čvrstom stanju.<sup>49,50</sup> Okarakterizirani su kao slabe kiseline i lako ih je deprotonirati korištenjem odgovarajuće baze. Pritom nastaje enolati anion koji može poslužiti kao didentatni ligand koji se veže na metalne ione tvoreći time kelatne spojeve,  $\beta$ -diketonate (slika 8).



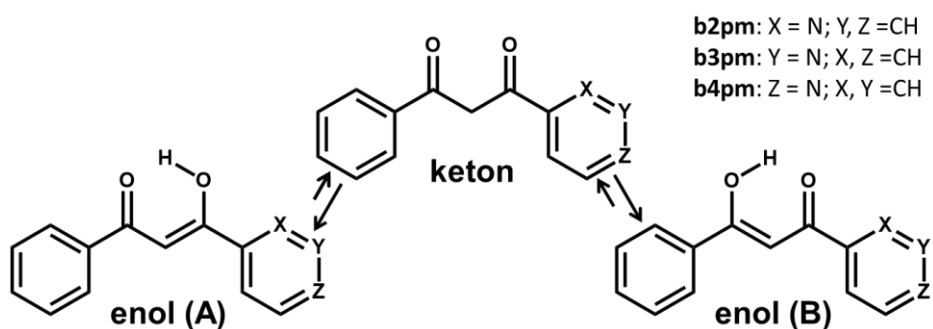
**Slika 8.** Shematski prikaz tautomerizacije  $\beta$ -diketona i nastajanja enolata.

Diketoni se obično pripremaju kondenzacijom estera i ketona. Na taj su način prvi puta izolirani i benzoil-4-piridoilmetan (**b4pm**) te njegovi izomeri benzoil-3-piridoilmetan (**b3pm**) i benzoil-2-piridoilmetan (**b2pm**) 1951. godine. Acilacija acetofenona metil-pikolinatom odnosno metil-nikotinatom i metil-izonikotinatom rezultirala je trima izomerima koji se razlikuju samo u položaju piridinskog atoma dušika (položaj-2, položaj-3 ili položaj-4).<sup>51</sup>

Tautomerizacija je ravnotežna kemijska reakcija kod koje dolazi do premještanja vodikova atoma s jednog položaja na drugi uz istodobnu zamjenu dvostruke veze jednostrukom i jednostruke dvostrukom. Pojava da se kemijski spoj javlja u dva ili više tautomernih oblika zove se tautomerija, a tautomeri su vrsta strukturnih izomera.

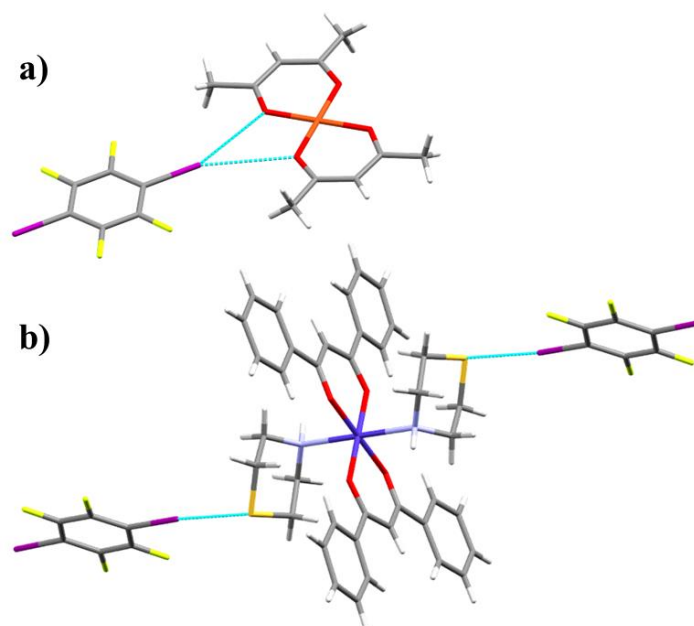
Keto-enolna tautomerija je slučaj tautomerije kod koje se vodikov atom vezan na alfa-ugljikov atom karbonilnoga spoja premješta na karbonilni kisikov atom. Tautomeri koji su pri ovoj reakciji u ravnoteži su keton (koji u susjedstvu keto-skupine ima barem jedan ugljikov atom s barem jednim atomom vodika) i enol (spoj koji ima hidroksilnu skupinu na ugljikovom atomu koji je sa susjednim ugljikovim atomom vezan dvostrukom vezom).

Ravnoteža reakcije tautomerizacije obično je pomaknuta u korist jednog od tautomernih oblika, a u slučaju  $\beta$ -diketona to je enolni tautomer. U slučaju benzoil-4-piridoilmetana i njegovih izomera radi se o asimetričnim diketonima te tautomerizacija daje tri moguća tautomerna oblika prikazana na slici 9. NMR istraživanja u čvrstom stanju provedena na ovim spojevima dovela su do saznanja da je u čvrstom stanju sva tri proučavana izomera preferirani enolni oblik **A**.<sup>52</sup>



**Slika 9.** Tri moguća tautomerna oblika izomera benzoilpiridoilmetana, **b2pm**-a, **b3pm**-a i **b4pm**-a. (prema ref. 52)

U pogledu kristalnog inženjerstva, a posebice u pogledu halogenske veze same  $\beta$ -diketone se gotovo zapostavilo. Međutim, metalni kompleksi  $\beta$ -diketona istraženi su kao akceptori i donori halogenske veze. Akceptorska i donorska svojstva navednih diketonata rezultat su toga da koordinirani  $\beta$ -diketon posjeduje donorsku<sup>53</sup> ili akceptorsku<sup>54</sup> skupinu. U nekim slučajevima diketonat može biti modificiran na način da su na koordinacijski nezasićeni metalni centar vezani dodatni ligandi koji imaju funkcijske skupine odgovorne za akceptorska<sup>55</sup> odnosno donorska<sup>56</sup> svojstva kompleksa. Primjeri sustava u kojima diketonati posjeduju akceptorska svojstva prikazani su na slici 10



**Slika 10.**  $\beta$ -Diketonatni kompleksi kao akceptori halogenske veze u slučaju kada: a) sam  $\beta$ -diketon posjeduje akceptorsku skupinu (SESTAO02<sup>54</sup>) b) dodatni ligand vezan na koordinacijski nezasićeni metalni centar ima funkcijsku skupinu odgovornu za akceptorska svojstva (QUQXIK<sup>55</sup>)

Postojeća istraživanja provedena na diketonima u pogledu sustava sklopljenih halogenskom vezom obuhvaćaju simetrične diketone (1,3-di(piridin-*n*-il)propan-1,3-dione ( $n=2, 3$  ili  $4$ ) odnosno *ortho*-, *meta*- i *para*- izomere dipiridoilmetana). Kokristalizacija navedenih diketona provedena je samo sa **1,4-tfib**-om kako bi se proučila preferencija vezanja joda s prisutnim potencijalnim akceptorskim skupinama.<sup>7</sup> Halogenska veza  $I \cdots N_{py}$  se u istaknula kao dominantna halogenska veza, no u jednom slučaju je uz nju primijećena i halogenska veza  $I \cdots O_{karb}$ . Diketoni koji su predmet istraživanja ovog rada do sada su u pogledu kristalnog inženjerstva istraženi samo u vidu kompleksacija.<sup>57</sup> Ovo ostavlja pitanje jesu li i oni poput gore navedenih simetričnih diketona pogodni za konstrukciju supramolekulskih struktura povezanih halogenskom vezom i, ako jesu, kakav je kod njih omjer mogućih halogenskih veza.

## 2.2.8. Pretraga baze strukturnih podataka (CSD)

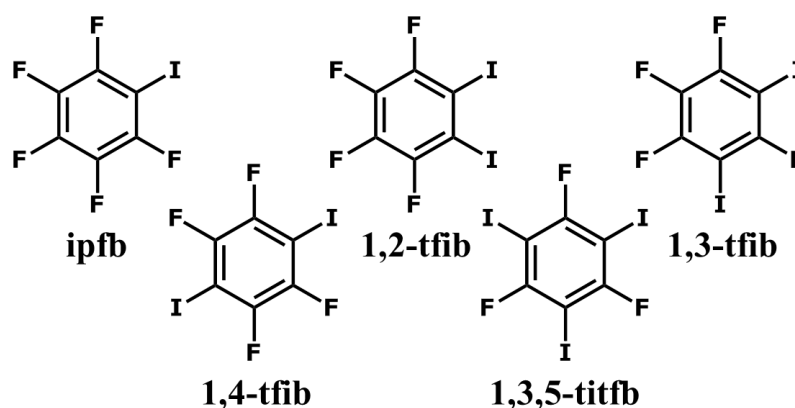
Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database*<sup>3</sup> (verzija 5.40 (studeni 2018.) s nadopunama iz svibnja 2019.) u svibnju 2019. godine sadržavala je 997246 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronskega zračenja na jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom na praškastim uzorcima. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest v2.02*.<sup>58</sup>

Baza je pretražena kako bi se ispitala vjerojatnost nastanka halogenske veze između atoma joda molekule donora i piridinskog atoma dušika odnosno karbonilnog ili hidroksilnog atoma kisika molekule akceptora u organskim sustavima koji posjeduju navedene kontaktne skupine. Pretraga je izvršena bez ograničenja na jednokomponentne ili višekomponentne sustave.

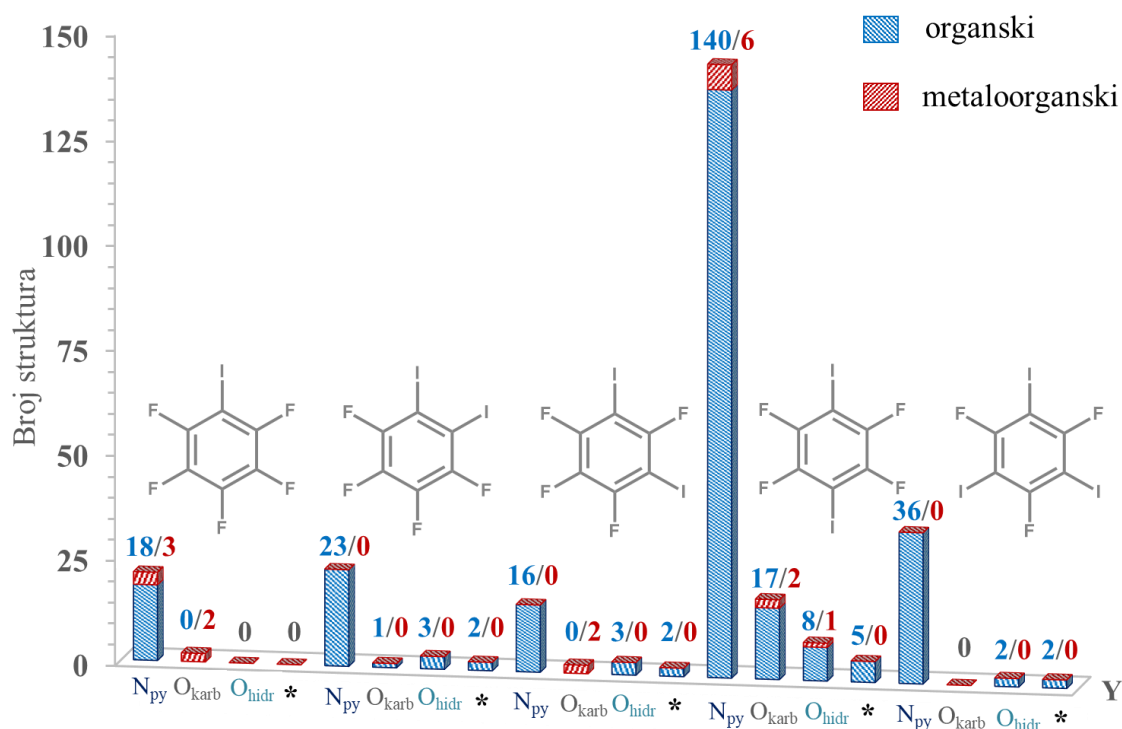
**Tablica 1.** Pretraga organskih struktura s definiranim kontaktom  $I \cdots Y$  i struktura u kojima kontaktne skupine Y i C–I egzistiraju bez da su u kontaktu neovisno o tome kojoj organskoj molekuli pripada dani atom ugljika

Y	Broj struktura s definiranim kontaktom $I \cdots Y$	Ukupan broj struktura koje posjeduju kontaktne skupine C–I i Y	Vjerojatnost ostvarenja kontakta $I \cdots Y$
$N_{py}$	554	933	59,4 %
$O_{karb}$	113	543	20,8 %
$O_{hidr}$	116	1064	10,9 %

Dodatno je ispitana mogućnost nastanka višekomponentnih sustava s halogenskom vezom između atoma joda odabranih donora halogenske veze i funkcijskih skupina koje su na pripremljenom diketonu potencijalni akceptori halogenske veze. U ovom radu korišteni su sljedeći donori halogenske veze: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), 1,2-, 1,3- i 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**1,2-tfib**, **1,3-tfib** i **1,4-tfib**) te 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**1,3,5-titfb**). Njihove molekulske strukture i kratice prikazane su na slici 11. Budući da akceptori halogenske veze na pripremljenim diketonima, benzoil-3-piridoilmetanu i benzoil-4-piridoilmetanu mogu biti atomi kisika i dušika, baza podataka je pretražena s obzirom na ostvarivanje halogenskih veza  $I \cdots O$  (karbonilni i hidroksilni atom kisika) i  $I \cdots N$  (piridinski atom dušika) za svaki od korištenih donora te su dobiveni rezultati prikazani na slici 12.



Slika 11. Molekulske strukture korištenih donora halogenske veze

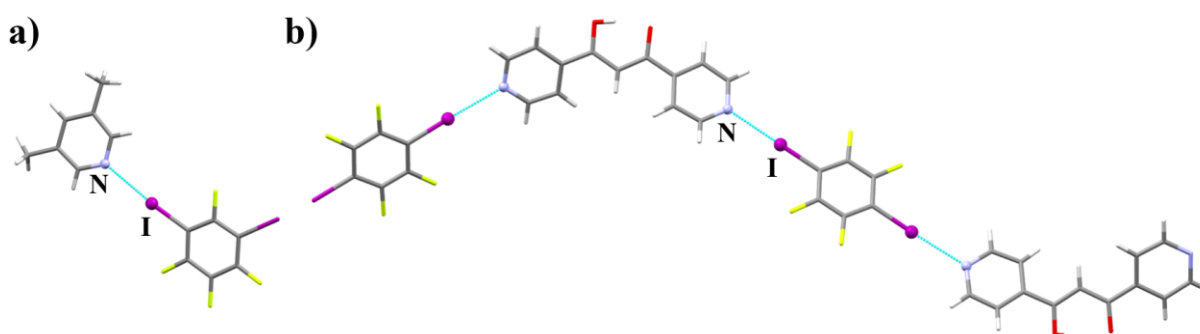
Slika 12. Rezultati pretrage CSD baze podataka obzirom na ostvarivanje  $I \cdots Y$  halogenskih veza s prikazanim donorima, gdje  $Y$  mogu biti piridinski atom dušika ili karbonilni odnosno hidroksilni atom kisika, a \* označava da se ostvaruju dvije od navedenih interakcija

Pretraživanjem strukturnih podataka za  $I \cdots N_{py}$  halogensku vezu koja se ostvaruje s odabranim donorima pronađen je sljedeći broj skupova podataka: 21 za **ipfb**, 23 za **1,2-tfib**, 16 za **1,3-tfib**, 146 za **1,4-tfib**-te 36 skupova podataka za **1,3,5-tifb**. Od ukupnog broja pronađenih skupova podataka koji se odnose na  $I \cdots N_{py}$  halogensku vezu, kod **1,2-tfib**, **1,3-**



**tfib** i **1,3,5-titfb** svi pronađeni skupovi pripadaju višekomponentnim organskim sustavima. U slučaju **ipfb** kao donora 18 skupova odnosi se na organske strukture, a 3 na metaloorganske, dok se kod **1,4-tfib** 140 skupova odnosi na organske sustave, a 6 na metaloorganske.

Pritom piridinski atom dušika koji ostvaruje interakciju pripada molekuli koja u 233 slučaja nije koordinirana, a u 9 slučaja jest koordinirana na metal. Piridinski atom dušika koji ostvaruje interakciju  $I \cdots N_{py}$  u 33 slučajeva pripada jednostavnom piridinskom sustavu, a u 210 je piridinski prsten dio složenije strukture. Jednostavnim piridinskim sustavom se ovdje smatra piridinski prsten na koji su vezane određene funkcijske skupine na neki od atoma ugljika. Neki od primjera takvih struktura prikazani su na slici 13.

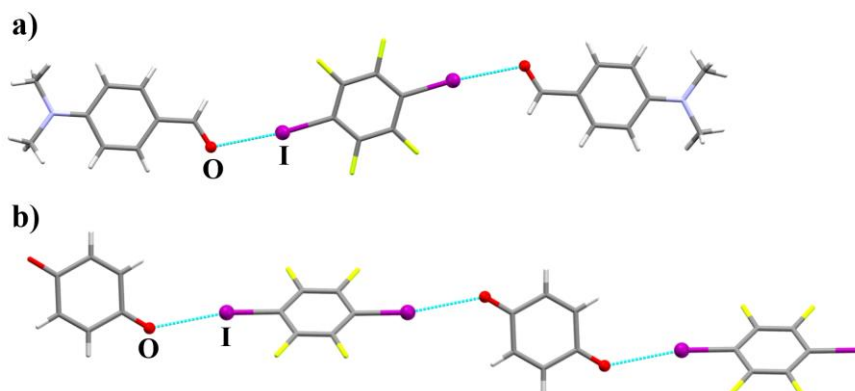


**Slika 13.** Prikaz molekulskih kompleksa koji nastaju povezivanjem halogenskom vezom

$I \cdots N_{py}$  gdje je akceptorska molekula: a) jednostavni piridinski sustav (WIHDOJ<sup>59</sup>)  
b)  $\beta$ -diketon (TAXZAW<sup>7</sup>)

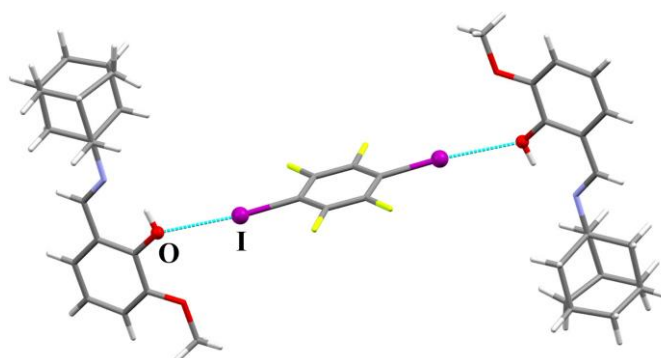
Pretraživanjem strukturnih podataka za halogensku vezu  $I \cdots O_{karb}$  koja se ostvaruje s odabranim donorima pronađen je sljedeći broj skupova podataka: 2 za **ipfb**, 1 za **1,2-tfib**, 2 za **1,3-tfib**, 19 za **1,4-tfib**. Za **1,3,5-titfb** nije pronađena nijedna struktura u kojoj se ostvaruje halogenska veza  $I \cdots O_{karb}$ . Od ukupnog broja pronađenih skupova podataka koji se odnose na halogensku vezu  $I \cdots O_{karb}$ , kod **ipfb** i **1,3-tfib** svi pronađeni skupovi pripadaju višekomponentnim metaloorganskim sustavima, dok kod **1,2-tfib** jedina pronađena struktura pripada skupini organskih kokristala. U slučaju **1,4-tfib** kao donora 17 skupova odnosi se na organske, a 2 na metaloorganske sustave. Pritom karbonilni atom kisika koji ostvaruje interakciju u 9 slučajeva pripada iminu koji je u 3 slučaja slobodan, a u 6 slučaja koordiniran na metal. Što se tiče ostalih nekoordiniranih molekula akceptora, u 5 slučajeva karbonilni atom kisika pripada aldehidu, u 6 slučajeva pripada ketonu, a u 4 slučaja diketonu. Karbonilni atom kisika se u 13 slučajeva pojavljuje se kao monotopični, a u 11 slučajeva kao ditopični

akceptor bilo dvije halogenske ili vodikove i halogenske veze. Na slici 14 dan je primjer dva organska kokristala u kojima se ostvaruje navedena halogenska veza.



**Slika 14.** Prikaz molekularnih kompleksa koji nastaju povezivanjem halogenskom vezom  $I \cdots O_{\text{karb}}$  gdje je akceptorska molekula: a) aldehid (ROFCAT<sup>6</sup>) b) diketon (ZARFUV<sup>60</sup>)

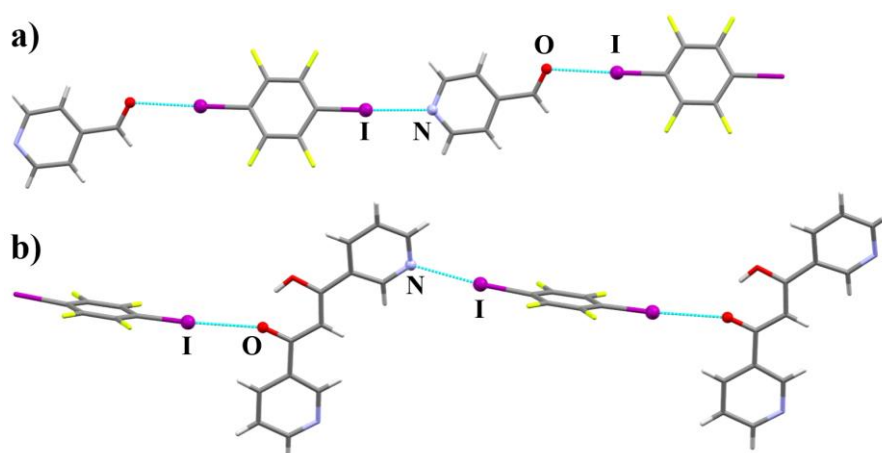
Pretraživanjem strukturnih podataka za halogensku vezu  $I \cdots O_{\text{hidr}}$  koja se ostvaruje s odabranim donorima pronađen je sljedeći broj skupova podataka: 3 za **1,2-tfib**, 3 za **1,3-tfib**, 9 za **1,4-tfib** te 2 za **1,3,5-titfb**. Za **ipfb** nije pronađena nijedna struktura. Pritom hidroksilni atom kisika koji ostvaruje interakciju u 15 slučajeva pripada iminu te po jednom derivatu imidazola i jednom molekuli metanola vezanoj u kaliksarensku šupljinu. U većini slučajeva radi se o bifurkiranoj halogenskoj vezi, a na slici 15 je prikazan jedan od izuzetaka.



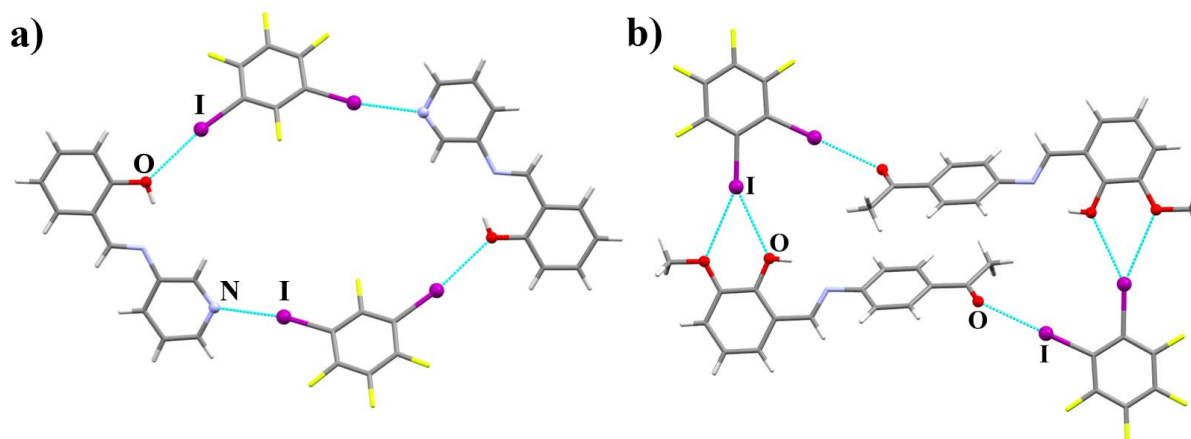
**Slika 15.** Prikaz molekularnog kompleksa koji nastaje povezivanjem halogenskom vezom  $I \cdots O_{\text{hidr}}$  između **1,4tfib**-a i imina (VAZNAO<sup>61</sup>)

Dodatno su pretraženi organski sustavi u kojima se istodobno pojavljuju dvije od navedenih interakcija. Halogenske veze  $I \cdots N_{\text{py}}$  i  $I \cdots O_{\text{karb}}$  ostvaruju se u 4 slučaja. Od toga po jedan pripada: aldehidu (slika 16 a)), cikličkom 1,2-diketonu, asimetričnom  $\beta$ -diketonu

(slika 16 b)), te jedan cikličkom ketonu. Pronađeno je 6 struktura u kojima se istodobno ostvaruju halogenske veze  $I \cdots N_{py}$  i  $I \cdots O_{hidr}$  i od toga ih 5 pripada kokristalima s iminima, a 1 kokristalu s derivatom imidazola. Jedna od struktura kokristala imina s **1,3-tfib**-om prikazan je na slici 17 a). Jedina pronađena struktura u kojoj se istodobno ostvaruju halogenske veze  $I \cdots O_{karb}$  i  $I \cdots O_{hidr}$  jest ona u kojoj se dane interakcije ostvaruju između imina i **1,2-tfib**-a, prikazana na slici 17 b).



**Slika 16.** Prikaz molekulskih kompleksa povezanih halogenskom vezom u kojima se istodobno ostvaruju halogenske veze  $I \cdots O_{karb}$  i  $I \cdots N_{py}$  gdje je akceptorska molekula: a) aldehyd (ROFBOG<sup>6</sup>) b)  $\beta$ -diketon (TAXYID<sup>7</sup>)



**Slika 17.** Prikaz molekulskih kompleksa povezanih halogenskom vezom u kojima se istodobno ostvaruju halogenske veze: a)  $I \cdots N_{py}$  i  $I \cdots O_{hidr}$  između imina i **1,3-tfib**-a (ODIQIE<sup>4</sup>) b)  $I \cdots O_{karb}$  i  $I \cdots O_{hidr}$  između imina i **1,2-tfib**-a (IWONUF<sup>62</sup>)

Rezultati provedene pretrage ukazuju na to da su višekomponentni sustavi s **1,4-tfib**-om najviše istraženi od odabranih donora. Također se može uočiti da je trenutno u bazu pohranjeno više kristalnih struktura s halogenskom vezom  $I \cdots N_{py}$ , nego s  $I \cdots O_{karb}$  ili  $I \cdots O_{hidr}$ .

Piridinski atom dušika je nešto bolji akceptor od karbonilnog i hidroksilnog atoma kisika pa raste i vjerojatnost ostvarivanja interakcije s njime u sustavima s više potencijalnih akceptora. Ova tvrdnja potvrđena je pretragom baze obzirom na vjerojatnost ostvarivanja navedenih interakcija čiji su rezultati prikazani u tablici 1.

Kao što je vidljivo prema rezultatima pretrage uz halogensku vezu  $I \cdots N_{py}$  moguće je ostvarivanje i interakcija sa slabijim akceptorima poput karbonilnog ili hidroksilnog atoma kisika. Ostvarivanje takvih interakcija može biti nametnuto kristalnim pakiranjem ili upravo vezanje s piridinskim atomom dušika potpomaže ostvarivanje slabijih interakcija tako da usmjeruje molekulu u pogodan položaj.

Asimetrični  $\beta$ -diketon, benzoil-4-piridoilmetan (**b4pm**) koji je predmet ovog istraživanja pored piridinskog dušika dostupnog za interakciju ima i karbonilni i hidroksilni atom kisika. Kao takav dobar je modelni sustav za proučiti u kojim će se slučajevima donor uz prisutan piridinski atom dušika vezati i na kisikov atom. Očekivano je da će se ovisno o donorskom potencijalu molekula donora kao i njihovim različitim geometrijskim značajkama ostvarivati različite interakcije koje mogu dovesti do nekih zaključaka u vezi ove problematike.

Odabran je ovaj izomer benzoilpiridoilmetana jer je relativno lako predvidjeti motive povezivanja pošto eventualna rotacija piridina neće uvelike utjecati na usmjerenje piridinskog dušika. Dodatno će se ispitati i mogućnosti ostvarivanja navedenih interakcija njegova izomera benzoil-3-piridoilmetana (**b3pm**). Obzirom na rotaciju piridina i potencijalne steričke i druge utjecaje koji su vezani uz nju u slučaju **b3pm** mogu se očekivati različiti strukturni motivi ovisno o usmjerenju piridinskog dušika.



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

**Tablica 2.** Pregled podrijetla i čistoće polaznih spojeva i otapala te njihovih molarnih masa, tališta i vrelišta.

Spoj	Proizvođač	$M_r$	$t_t/^\circ\text{C}$	$t_v/^\circ\text{C}$
benzen	Kemika	78,11	-	80
natrijev amid	Kemika	39,01	210	400
metil-izonikotinat	Sigma Aldrich	137,14	8	205
metil-nikotinat	Sigma Aldrich	137,14	38-43	209
acetofenon	Fluka	120,15	20	202
heksan	Kemika	86,18	-	69
HCl, 37 %	Gram-mol	36,46		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	105,99	851	1600
jodpentafluorbenzen	Sigma Aldrich	293,96	-	166
1,2-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87	49-50	-
1,3-dijodtetrafluorbenzen	Apollo Scientific	401,87	-	140
1,4-dijodtetrafluorbenzen	Sigma Aldrich	401,87	107-110	-
1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen	Manchester Organics	509,77	151-159	-
metanol	Carlo Elba	32,04	-98	65
etanol	Gram-mol	46,07	-114	78
acetonitril	J. T. Baker	41,05	-48	81-82

## 3.2. Sinteze

### 3.2.1. Priprava benzoil-4-piridoilmetana (**b4pm**)

U okruglu tikvicu volumena  $100\text{ cm}^3$  ulije se  $11\text{ cm}^3$  benzena i pomiješa sa  $2,02\text{ g}$  ( $52\text{ mmol}$ ) fino usitnjenog natrijevog amida upotrebom magnetske miješalice. Pomoću lijevka za dokapavanje u tu smjesu lagano se dokapa  $4,60\text{ cm}^3$  ( $39\text{ mmol}$ ) metil-izonikotinata, a odmah potom i  $3,00\text{ cm}^3$  ( $26\text{ mmol}$ ) acetofenona, nakon čega se dobivena otopina miješa na sobnoj temperaturi sve do početka kristalizacije.

Dobivena krutina se prebaci na Büchnerov lijevak te ispere tri puta sa po  $7,0\text{ cm}^3$  heksana. Ako zaostane neizreagiranog amida može doći do burne reakcije s kiselinom pa sljedeći korak valja raditi polako i oprezno! Osušeni produkt se, uz miješanje, otopi u  $10,0\text{ cm}^3$  klorovodične kiseline ( $c = 1,0\text{ mol dm}^{-3}$ ). Otapanje rezultira žuto-narančastom otopinom u koju se kap po kap doda odgovarajuća količina otopine natrijevog karbonata ( $c = 2,0\text{ mol dm}^{-3}$ ) dovoljna da dođe do taloženja blijedožute krutine ( $4,58\text{ g}$ ; iskor.  $52\%$ ) koja se potom filtrira preko Büchnerovog lijevka i ispire vodom.

### 3.2.2. Priprava benzoil-3-piridoilmetana (**b3pm**)

Benzoil-3-piridoilmetan pripravljen je na analogan način kao i benzoil-4-piridoilmetan. Pritom je upotrijebljeno  $2,02\text{ g}$  ( $52\text{ mmol}$ ) amida,  $5,34\text{ g}$  ( $39\text{ mmol}$ ) metil-nikotinata i  $3,00\text{ cm}^3$  ( $26\text{ mmol}$ ) acetofenona koji su pomješani u  $15\text{ cm}^3$  benzena. Konačan produkt je bio blijedožuta krutina ( $3,16\text{ g}$ ; iskor.  $36\%$ ) koja se tretirala na analogan način opisan za **b4pm**.

### 3.2.3. Priprava kokristala kristalizacijom iz otopine

Svi pokusi kristalizacije provedeni su na način da su pomiješane ekvivalentne množine **b4pm** odnosno **b3pm** i odgovarajućeg donora u posudici za kristalizaciju i zatim je dodan odgovarajući volumen otapala. Kada je za to bilo potrebe, smjesa je zagrijana ili je posudica za kristalizaciju uronjena u ultrazvučnu kupelj kako bi se dobila bistra otopina. Posudica za kristalizaciju s bistrom otopinom ostavljena je na sobnoj temperaturi do nastanka kristalnog produkta. U Tablici 3 dan je pregled eksperimentalnih podataka pokusa kristalizacije.

**Tablica 3** Pregled eksperimentalnih podataka pokusa kristalizacije **b4pm** i **b3pm** (A) sa donorima halogenske veze (D)

Reaktanti		Omjer $n(A) : n(D)$	$m(D) / \text{mg}$	$m(A) / \text{mg}$	Otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{cm}^3$
A	D					
<b>b4pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	7,1	5,4	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,4-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,3,5-titfib</b>	1:1	8,7	3,9	EtOH ili MeOH	3,00
<b>b3pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	7,1	5,4	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,4-tfib</b>	1:1	8,0	4,5	EtOH ili MeOH	3,00
	<b>1,3,5-titfib</b>	1:1	8,7	3,9	EtOH ili MeOH	3,00

#### 3.2.4. Priprava kokristala mljevenjem potpomognutim kapljevnom (LAG)

Mehanokemijski pokusi provedeni su mljevenjem **b4pm** odnosno **b3pm** i odabranih donora halogenske veze u različitim stehiometrijskim odnosima, bez ili uz dodatak otapala. U Tablici 4 dan je pregled eksperimentalnih podataka svih provedenih mehanokemijskih pokusa. Mehanokemijska sinteza provodila se u kugličnom mlinu Retsch MM 200 pri frekvenciji od 25 Hz, u posudici od nehrđajućeg čelika volumena  $4,5 \text{ cm}^3$ . Korištene su dvije čelične kuglice promjera 5 mm.

**Tablica 4.** Pregled eksperimentalnih podataka provedenih mehanokemijskih pokusa sa **b4pm** ili **b3pm** (A) i donorima halogenske veze (D)

Reaktanti		Omjer $n(A) : n(D)$	$m(D) / \text{mg}$	$m(A) / \text{mg}$	$V(\text{MeCN}) / \mu\text{L}$
A	D				
<b>b4pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	28,3	21,7	30
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	32,0	18,0	30
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	32,0	18,0	30
	<b>1,4-tfib</b>	2:1	24,0	26,0	30
	<b>1,3,5-titfib</b>	1:1	34,7	15,3	30
<b>b3pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	28,3	21,7	30
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	32,0	18,0	30
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	32,0	18,0	30
	<b>1,4-tfib</b>	2:1	24,0	26,0	30
	<b>1,3,5-titfib</b>	1:1	34,7	15,3	30



### 3.3. Instrumentalne metode

#### 3.3.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku

Kako bi se utvrdila uspješnost sinteze kokristala mehanokemijskom sintezom bilo je potrebno usporediti difraktogramе pripravljenih produkata sa difraktogramima korištenih polaznih supstanci. U tu svrhu su na rentgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840* (Bragg-Brentano geometrija) snimljeni difraktogrami praškastih uzoraka reaktanata te praškastih uzoraka dobivenih mljevenjem. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*.<sup>63</sup>

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da pokriju površinu od oko  $0,5 \text{ cm}^2$  te su poravnati pomoću metalne spatule. Izvor zračenja korišten u analizi bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgeskog zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54060 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54443 \text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $40^\circ$ . Korak pomicanja brojača bio je  $0,03^\circ$  uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,3 s. Nakon snimanja  $K_{\alpha 2}$  komponenta iz difraktograma je uklonjena i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom programa *X'Pert HighScore Plus*.<sup>64</sup>

Konačni sastav kokristala pripravljenih mehanokemijskom i sintezom iz otopine potvrđen je usporedbom rentgenskih difraktograma njihovih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima izračunatima na temelju strukturnih podataka dobivenih iz rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu.

#### 3.3.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture

Produkti pripravljeni kristalizacijom iz otopine strukturno su okarakterizirani difrakcijom rentgeskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijski podatci za određivanje molekulske i kristalne strukture **b3pm**-a i pripravljenih kokristala **b4pm**-a prikupljeni su pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nije dobiven kristal čistog **b4pm**-a pogodan za difrakcijski pokus. Jedinični kristali pričvršćivani su bezbojnim lakom na staklenu nit koja je potom učvršćena na goniometarsku glavu te instalirana na četverokružni difraktometar *Xcalibur 3 Kappa CCD*, tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor zračenja korišten u ovom slučaju je rentgenska cijev s molibdenskom anodom

( $\lambda = 0,71073$  nm) radnog napona 50 kW, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.34*.<sup>65</sup> Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*.<sup>66</sup> 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. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci također su obrađeni programskim paketom *CrysAlis RED 171.34* Strukture su rješavane direktnom metodom uporabom kristalografskog programa *SHELXS*,<sup>67</sup> a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL*.<sup>67</sup> Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima *WinGX 1.80.05*<sup>68</sup> i *PARST*.<sup>69,70</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi *Mercury* (verzija 4.1.0)<sup>71</sup> i *POVRay*.<sup>72</sup> Elektrostatski potencijal, mapiran na Hirshfeldove plohe oko molekula diektona i odabranih donora, računat na razini teorije HF-3-21G računat je i vizualiziran u programu *CrystalExplorer*.<sup>73-75</sup>

Pri rješavanju struktura kod svih spojeva vodikovi atomi aromatskih prstenova smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje dok je vodikov atom vezan na kisikov atom  $\beta$ -diketona pronađen u razlikovnoj Fourierovoj mapi elektronske gustoće te mu je položaj fiksiran prije utočnjavanja strukture.

### 3.3.3. Termička istraživanja

Pripravljene kokristali termički su okarakterizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Termička istraživanja obavljena su razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler Toledo DSC823*, a termogravimetrijski pokusi provedeni termovagom *Mettler Toledo TGA/SDTA 851*. Sva termička istraživanja provedena su u temperaturnom rasponu od 25 do 500 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min<sup>-1</sup> u dinamičkoj atmosferi dušika uz protok od 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Uzorci su prije pokusa usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u aluminijski lončić s poklopcem na kojem su probušene tri rupe. Za prikupljanje podataka i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 10.00*.<sup>76</sup>



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Pregled rezultata provedenih mehanokemijskih sinteza i sinteza iz otopine

Svi mehanokemijski pokusi kokristalizacije napravljeni su prema istom općem postupku sinteze te su se pokazali dobrima za brzo i učinkovito ispitivanje mogućnosti nastajanja kokristala između pripremljenog  $\beta$ -diketona, benzoil-3-piridoilmetana odnosno benzoil-4-piridoilmetana i odabranih donora halogenske veze. Pregled svih mehanokemijskih pokusa nalazi se u tablici 5, a pregled sinteza iz otopine u tablici 6.

**Tablica 5.** Pregled rezultata mehanokemijskih sinteza kokristala **b4pm** ili **b3pm** (A) s donorima halogenske veze (D)

Reaktanti		Omjer $n(\text{A}) : n(\text{D})$	$V(\text{MeCN})/\mu\text{l}$	Ishod
A	D			
<b>b4pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	30	<b>(b4pm)(ipfb)</b>
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	30	<b>(b4pm)(1,2-tfib)</b>
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	30	<b>(b4pm)(1,3-tfib)</b>
	<b>1,4-tfib</b>	2:1	30	<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>
	<b>1,3,5-titfb</b>	1:1	30	<b>(b4pm)(1,3,5-titfb)</b>
<b>b3pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	30	smjesa reaktanata
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	30	smjesa reaktanata
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	30	smjesa reaktanata
	<b>1,4-tfib</b>	2:1	30	smjesa reaktanata
	<b>1,3,5-titfb</b>	1:1	30	smjesa reaktanata

**Tablica 6.** Pregled rezultata sinteza kokristala kristalizacijom iz otopine između **b4pm** ili **b3pm** (A) i donora halogenske veze (D)

Reaktanti		Omjer $n(A) : n(D)$	Otapalo	$V(\text{otapalo})$ $/\text{cm}^3$	Ishod
A	D				
<b>b4pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	<b>(b4pm)(ipfb)</b>
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	<b>(b4pm)(1,2-tfib)</b>
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	<b>(b4pm)(1,3-tfib)</b>
	<b>1,4-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>
	<b>1,3,5-titfb</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	<b>(b4pm)(1,3,5-titfb)</b>
<b>b3pm</b>	<b>ipfb</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	smjesa reaktanata
	<b>1,2-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	smjesa reaktanata
	<b>1,3-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	smjesa reaktanata
	<b>1,4-tfib</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	smjesa reaktanata
	<b>1,3,5-titfb</b>	1:1	EtOH ili MeOH	3	smjesa reaktanata

Mehanokemijskom sintezom, uz katalitički dodatak acetonitrila, između pripravljenog diketona **b4pm** i donora halogenske veze s dobiveni su kokristali **(b4pm)(ipfb)**, **(b4pm)(1,2-tfib)**, **(b4pm)(1,3-tfib)**, **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** i **(b4pm)(1,3,5-titfb)**. Mehanokemijska sinteza kokristala **b4pm**-a s **ipfb**, **1,2-tfib**, **1,3-tfib** ili **1,3,5-titfb**-om rezultirala je kokristalima s omjerom komponenti 1:1. Mehanokemijska sinteza kokristala **b4pm**-a i **1,4-tfib**-a provedena je u omjeru 2:1 budući da **1,4-tfib** preferira biti ditopični donor te daje kokristale s omjerom komponenti 2:1 što je i ovdje bio slučaj. Svi dobiveni spojevi bili su fazno čisti.

Kristalizacijom iz otopine nisu dobiveni kristali benzoil-4-piridoilmetana pogodni za pokus difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, no uspješno su dobiveni kristali svih njegovih kokristala. Svi pokusi provedeni su u omjeru 1:1 te su dobiveni kristali istih omjera komponenti kao i kod mehanokemijske sinteze. Kristali kokristala dobiveni u metanolu i etanolu međusobno se stuktorno ne razlikuju. U Dodatku se nalaze difraktogrami

praškastih uzoraka polaznih spojeva i odgovarajućih kokristala uspoređeni s računatim difraktogramima strukturno okarakteriziranih kokristala.

Mehanokemijska sinteza kokristala **b3pm**-a provedena s identičnim donorima nije rezultirala kokristalima već je uočeno da je zaostala smjesa reaktanata. Kristalizacijom iz otopine dobiven je kristal **b3pm**-a, no nisu dobiveni kristali kokristala pogodni za pokus difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Štoviše, vizualnim pregledom kristala zaostalih u posudici za kristalizaciju zamijećeno je da komponente kristaliziraju zasebno. Pripadajući difraktogrami praškastih uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom nalaze se u Dodatku.

## 4.2. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovog rada pripravljeno je pet kokristala **b4pm** s korištenim donorima halogenske veze te su za sve kokristale određene molekulske i kristalne strukture. U svim navedenim kokristalima prisutna je halogenska veza  $I \cdots N_{py}$  između atoma joda pripadajuće molekule donora i piridinskog dušika. U kokristalima **(b4pm)(1,2-tfib)** i **(b4pm)(1,3-tfib)** karbonilni atom kisika diketona ostvaruje dodatne halogenske veze  $I \cdots O_{karb}$  s odgovarajućim donorom. U slučaju kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** i **(b4pm)(1,3,5-titfb)** pojavljuje se halogenska veza  $I \cdots F$  između molekula donora, a u slučaju **(b4pm)(1,3,5-titfb)** i halogenska veza  $I \cdots I$ . Kristalografski podatci pripremljenih kokristala **b4pm**-a s odabranim donorima kojima su određene kristalne strukture kao i kristala **b3pm**-a nalaze se u Dodatku, a geometrijski parametri halogenskih veza prisutnih u kokristalima u tablici 7.

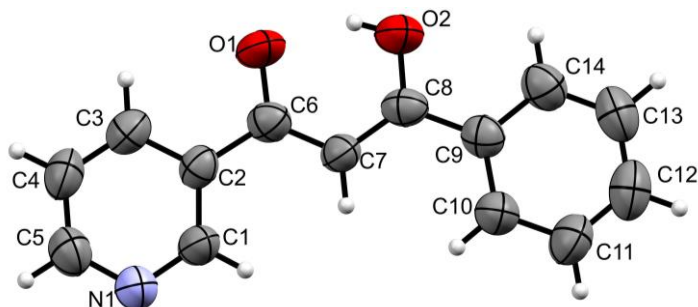
**Tablica 7.** Geometrijski parametri halogenskih veza prisutnih u pripremljenim kokristalima; udaljenost između dva atoma u kontaktu ( $d(D-X \cdots A)$ ), vezni kut  $C-I \cdots O$  ili  $C-I \cdots N$  ( $\alpha$ ) te relativno skraćenje halogenske veze u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa atoma koji sudjeluju u interakciji ( $RS = 1 - d(X \cdots A) / [r_{vdW}(X) + r_{vdW}(A)]$ ).

Spoj	D-X...A	$d(D-X)/\text{Å}$	$d(X...A)/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	RS/ %
<b>(b4pm)(ipfb)</b>	C15-I1...N1	2,084(5)	2,785(4)	179,5(2)	21,1
<b>(b4pm)(1,2-tfib)</b>	C15-I1...N1	2,107(3)	2,829(4)	176,3(1)	19,9
	C16-I2...O2	2,088(3)	3,048(3)	162,5(1)	12,9
<b>(b4pm)(1,3-tfib)</b>	C51-I6...N1	2,084(7)	2,832(7)	176,0(2)	19,8
	C45-I2...N2	2,083(6)	2,845(6)	173,1(2)	19,4
	C57-I4...N3	2,088(7)	2,839(7)	175,9(2)	19,6
	C43-I1...O6	2,076(8)	3,027(5)	167,3(2)	13,5
	C49-I5...F3	2,061(5)	3,109(3)	165,4(2)	9,88
<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>	C15-I1...N1	2,086(5)	2,871(5)	172,7(2)	18,7
		2,086(5)	2,871(5)*	172,7(2)	18,7
<b>(b4pm)(1,3,5-titfb)</b>	C15-I1...N1	2,094(7)	2,865(7)	175,2(2)	18,8
	C17-I2...F2	2,090(7)	3,101(5)	163,5(2)	10,1
	C19-I3...I2	2,064(7)	3,8034(9)	173,7(2)	4,13

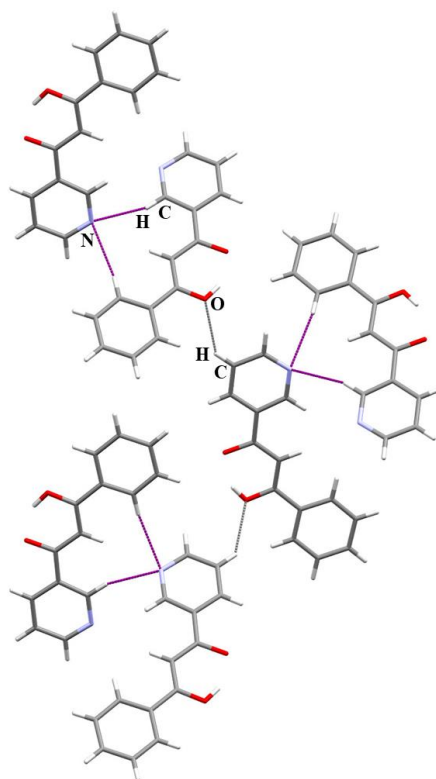
\* veze su povezane ravninom simetrije

#### 4.2.1. Kristal benzoil-3-piridoilmetana

Benzoil-3-piridoilmetan (**b3pm**) kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi  $P 2_12_12_1$ . Jedinična ćelija kristala sadrži 4 formulske jedinice. Molekule benzoil-3-piridoilmetana (slika 18) u kristalu međusobno su povezane vodikovom vezama  $C-H\cdots O$  ( $d(H3\cdots O2) = 2,599 \text{ \AA}$ ) i  $C-H\cdots N$  ( $d(H1\cdots N1) = 2,656 \text{ \AA}$ ;  $d(H6\cdots N1) = 2,693 \text{ \AA}$ ) (slika 19). Molekule povezane vodikovim vezama  $C-H\cdots O$  tvore cik-cak lance, a cik-cak lance različitih slojeva povezuju spomenute  $C-H\cdots N$  vodikove veze (slika 20).

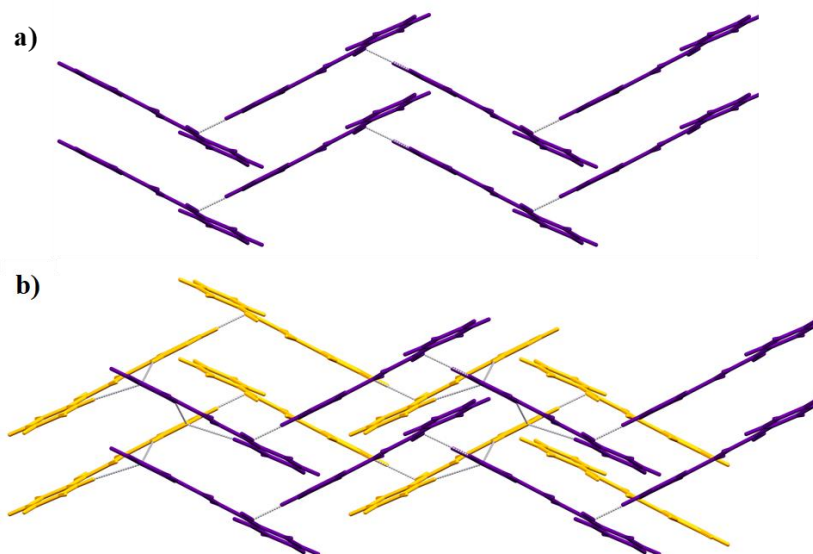


**Slika 18.** ORTEP prikaz molekule u strukturi **b3pm** s označenim atomima. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



**Slika 19.** Prikaz povezivanja molekula benzoil-3-piridoilmetana smjeru osi *a*. Vodikove veze  $C-H\cdots O$  prikazane su sivom, a one  $C-H\cdots N$  ljubičastom isprekidanom linijom.

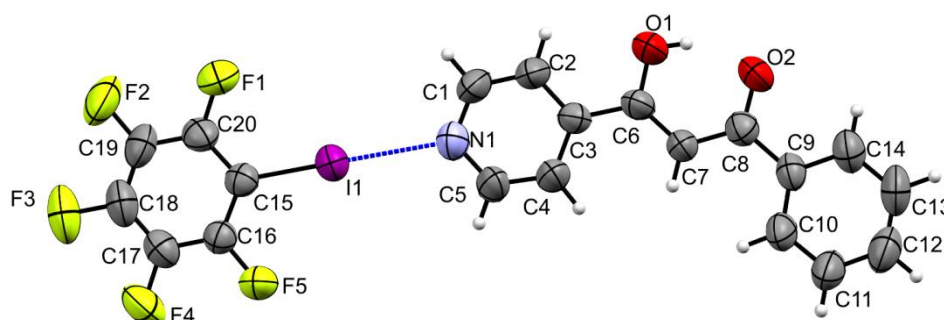




**Slika 20.** Prikaz povezivanja molekula benzoil-3-piridoilmetana u cik-cak lance u smjeru osi *b* a) u jednom sloju b) u dva sloja Sve vodikove veze prikazane su sivom isprekidanom linijom

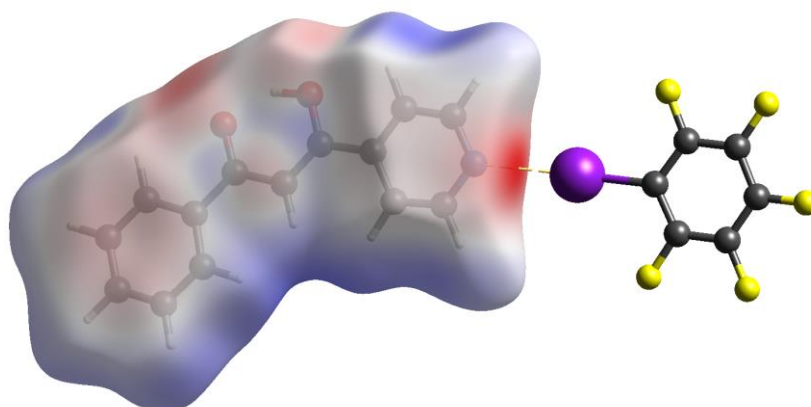
#### 4.2.2. Kokristal (*b4pm*)(*ipfb*)

Kokristal (***b4pm***)(***ipfb***) kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi *P*-1. Jedinčna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Molekule u kokristalu povezane su halogenskim vezama  $I \cdots N_{py}$  ( $d(I \cdots N1) = 2,785(4) \text{ \AA}$ ) u diskretne komplekse sastavljene od jedne molekule ***b4pm*** i jedne molekule ***ipfb*** (slika 21). Kontakt  $I \cdots N_{py}$  je 21,1 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i dušika. Prilikom nastajanja kokristala dolazi do produljenja veze C-I ( $d(C-I) = 2,084 \text{ \AA}$ ) za  $0,007 \text{ \AA}$  u odnosu na duljinu veze u slobodnoj molekuli ***ipfb***-a ( $d(C-I) = 2,077 \text{ \AA}$ ).



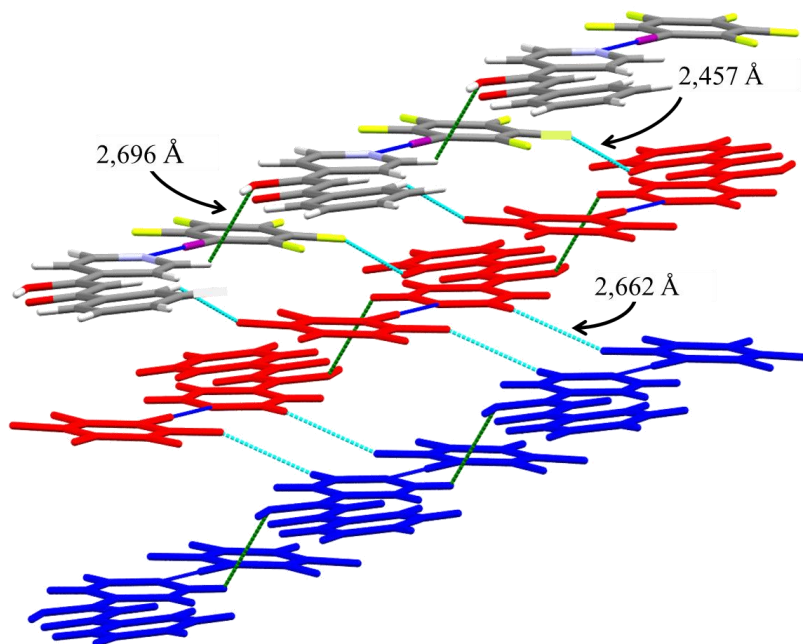
**Slika 21.** ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala (***b4pm***)(***ipfb***) s označenim atomima i halogenskom vezom (halogenske veze prikazane su isprekidanom tamno plavom linijom ). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(ipfb)** može se uočiti područje negativnog elektrostatskog potencijala na atomu dušika na mjestu gdje dolazi do interakcije  $I \cdots N_{py}$ . Navedeni minimum negativnog elektrostatskog potencijala iznosi  $-0,127$  a.u.(slika 22). Elektrostatski potencijal mapiran je i na Hirshfeldovu plohu molekule **ipfb**-a što je prikazano na slici D12 u Dodatku. Pripadajući maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala iznosi  $0,1563$  a.u..



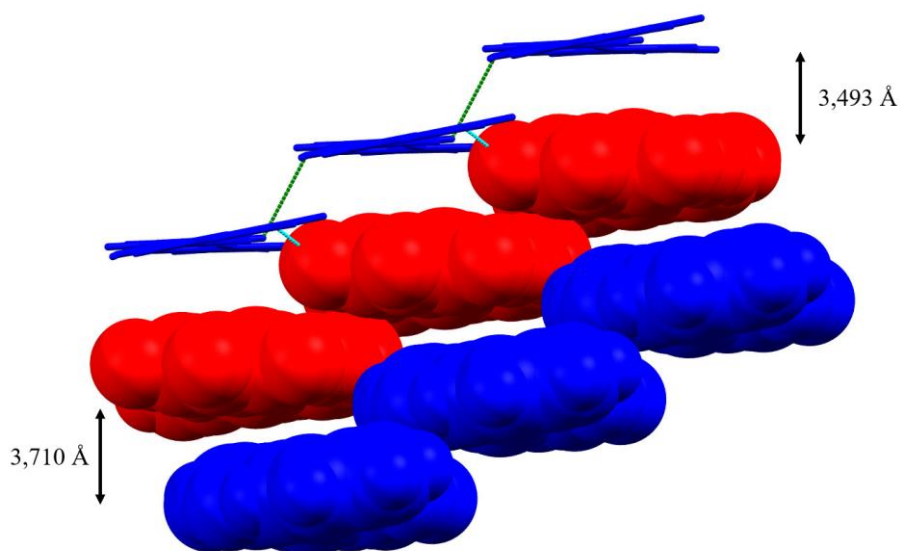
**Slika 22.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(ipfb)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max.  $0,156$  a.u.), a crvenom negativni (min.  $-0,127$  a.u.) elektrostatski potencijal.

Povezivanje navedenih diskretnih kompleksa u lance ostvaruje se kroz slabe nekovalentne interakcije  $C-H \cdots O$  ( $d(H5 \cdots O1) = 2,696 \text{ \AA}$ ) dok se slaganje u stepenastu strukturu prikazanu na slici 23 ostvaruje uz pomoć interakcija  $C-H \cdots F$  ( $d(H1 \cdots F1) = 2,662 \text{ \AA}$ ;  $d(H10 \cdots F4) = 2,457 \text{ \AA}$ ).



**Slika 23.** Prikaz povezivanja diskretnih molekula benzoil-4-piridoilmetana i jodpentafluorbenzena u kokristalu **(b4pm)(ipfb)**. Halogenske veze prikazane su tamno plavom, vodikove veze C–H...O zelenom, a C–H...F svijetlo plavom isprekidanom linijom

Udaljenosti između slojeva lanaca u prikazanoj stepenastoj strukturi naizmjenično su 3,493 Å odnosno 3,710 Å. (slika 24) Navedene udaljenosti određene su na način da su mjerene udaljenosti između ravnina koje sadrže molekule **ipfb**-a u pojedinom sloju.

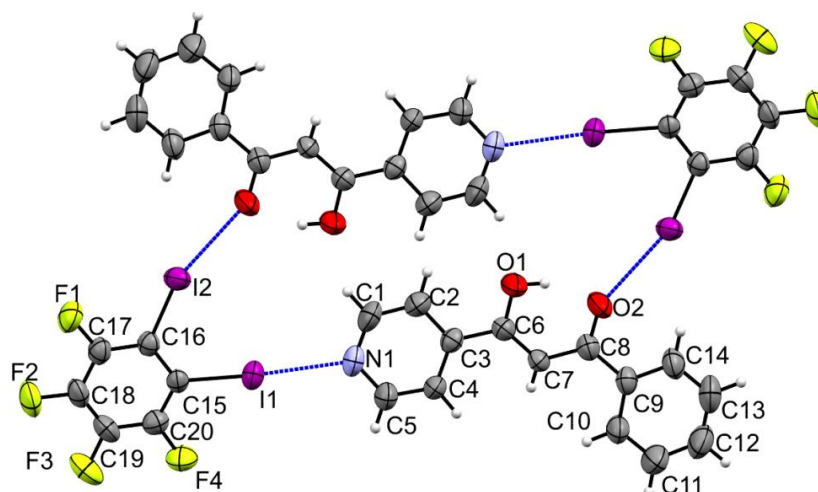


**Slika 24.** Prikaz slaganja lanaca u strukturi kokristala **(b4pm)(ipfb)** s označenim udaljenostima među slojevima.

4.2.3. Kokristal (*b4pm*)(*1,2-tfib*)

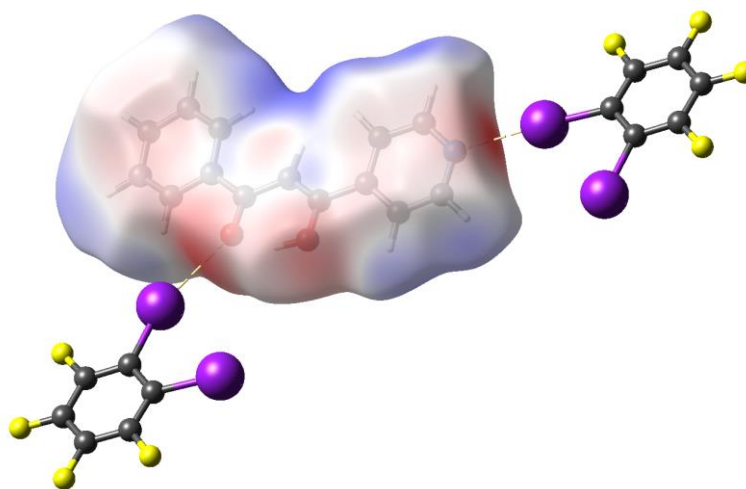
Kokristal (**b4pm**)(**1,2-tfib**) kristalizira u *P*-1 prostornoj grupi triklinskoga sustava. Jedinčna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **b4pm** i jednu molekulu **1,2-tfib**-a. Za razliku od (**b4pm**)(**ipfb**) u ovom kokristalu ostvaruju se dvije halogenske veze,  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  ( $d(\text{I1}\cdots\text{N1}) = 2,829(4) \text{ \AA}$ ) i  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  ( $d(\text{I2}\cdots\text{O2}) = 3,048(3) \text{ \AA}$ ) koje povezuju molekule u molekularni kompleks od dvije molekule **b4pm** i dvije molekule **1,2-tfib** (slika 25). Kontakt  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  je 19,9 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i dušika, a kontakt  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  12,9 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i kisika.

Prilikom nastajanja kokristala, u slučaju ostvarivanja halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  dolazi do produljenja veze C–I ( $d(\text{C–I})=2,107 \text{ \AA}$ ) za  $0,019 \text{ \AA}$  u odnosu na duljinu veze u slobodnoj molekuli **1,2-tfib**-a ( $d(\text{C–I})= 2,088 \text{ \AA}$ ), dok kod ostvarivanja halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  dolazi do neznatnog produljenja veze C–I ( $d(\text{C–I})= 2,083 \text{ \AA}$ ) od  $0,005 \text{ \AA}$ . Sve ovo potvrđuje da su ostvarene halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  jače od halogenskih veza  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  kao što je i očekivano.



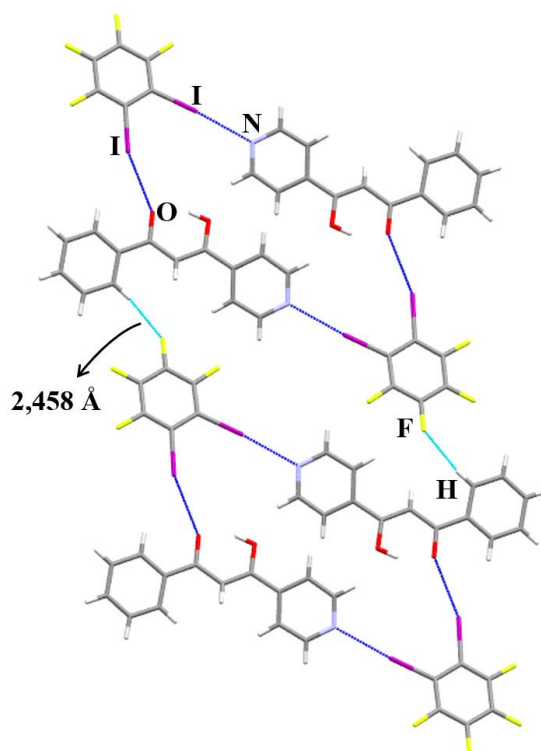
**Slika 25.** ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala (**b4pm**)(**1,2-tfib**) s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu molekule **b4pm** u kokristalu (**b4pm**)(**1,2-tfib**) može se uočiti da je na atomu dušika u **b4pm** izraženiji minimum negativnog elektrostatskog potencijala ( $-0,126$  a.u.) usmjeren prema jednom od atoma joda (atom I1) molekule **1,2-tfib**-a tvoreći tako interakciju koja je dominantna, dok interakcija atoma kisika na kojem minimum iznosi  $-0,095$  a.u. s drugim atomom joda (atom I2) ima sporednu ulogu (slika 26). Elektrostatski potencijal mapiran je i na Hirshfeldovu plohu molekule **1,2-tfib**-a što je prikazano na slici D13 u Dodatku. Pripadajući maksimumi pozitivnog elektrostatskog potencijala iznose  $0,144$  a.u.(atom I1) odnosno  $0,097$  a.u. (atom I2).

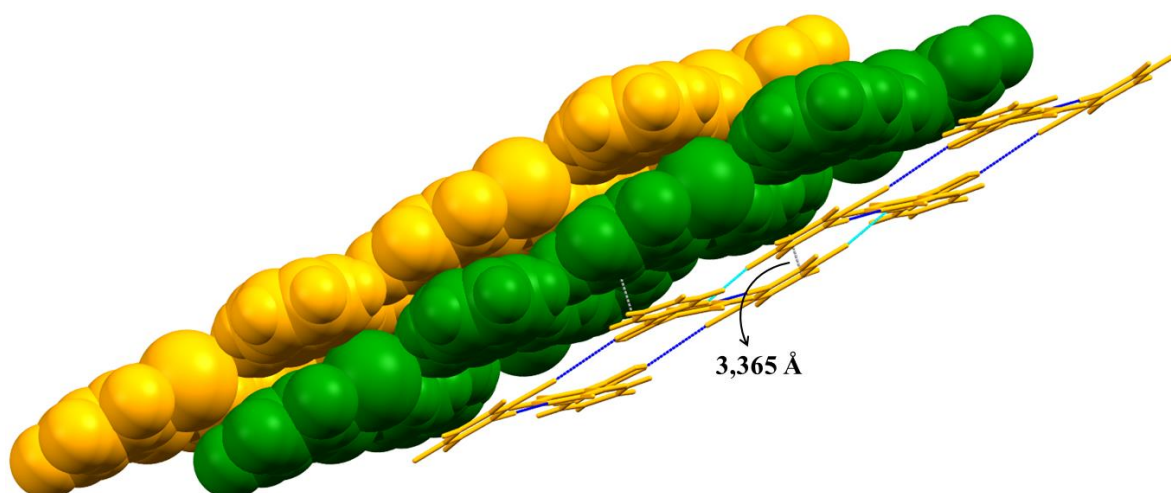


**Slika 26.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu (**b4pm**)(**1,2-tfib**) na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max.  $0,072$  a.u.), a crvenom negativni (min.  $-0,127$  a.u.) elektrostatski potencijal.

Molekulski kompleksi sastavljeni od **b4pm** i **1,2-tfib**-a čine slojeve unutar kojih se povezuju pomoću slabih nekovalentnih interakcija  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  ( $d(\text{H7}\cdots\text{F3}) = 2,458$  Å) na način prikazan na slici 27. Tako nastali slojevi povezani su slabim nekovalentnim interakcijama između aromatskih prstenova diketona i donora ( $d(\text{C14}\cdots\text{C18}) = 3,365(6)$  Å). Prikaz slaganja u slojeve dan je na slici 28



**Slika 27.** Prikaz povezivanja molekula benzoil-4-piridoilmetana i 1,2-dijodtetrafluorbenzena u smjeru osi *b* u kokristalu **(b4pm)(1,2-tfib)**. Halogenske veze prikazane su tamno plavom, a vodikove veze svijetlo plavom isprekidanom linijom.



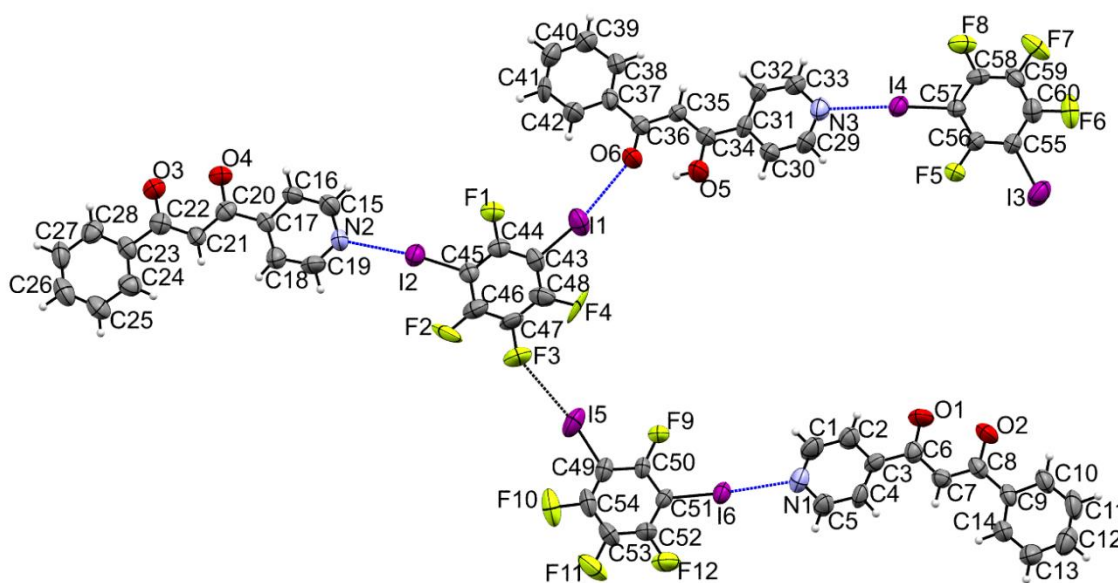
**Slika 28.** Prikaz slaganja u smjeru osi *c* u strukturi kokristala **(b4pm)(1,2-tfib)** s označenom udaljenosti između slojeva

Prema dostupnim literaturnim podacima ovo je tek drugi organski sustav, a i sustav općenito u kojem se ostvaruje halogenska veza  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  između atoma joda molekule **1,2-tfib** i karbonilnog atoma organske molekule i jedini u kojem se ostvaruju obje proučavane interakcije.<sup>3</sup>



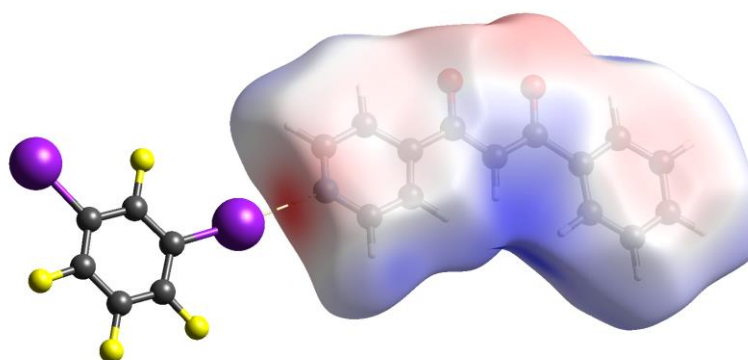
4.2.4. Kokristal (*b4pm*)(*1,3-tfib*)

Kokristal (***b4pm***)(***1,3-tfib***) kristalizira u *P*-1 prostornoj grupi triklinskog sustava. Jedinčna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži tri molekule ***b4pm*** i tri molekule ***1,3-tfib***-a koje su kristalografski neovisne te shodno tome pokazuju drugačije vezanje (slika 29). Jedna od molekula ***b4pm*** ostvaruje halogenske veze  $I \cdots N_{py}$  ( $d(I4 \cdots N3) = 2,839(7) \text{ \AA}$ ) i  $I \cdots O_{karb}$  ( $d(I1 \cdots O6) = 3,027(5) \text{ \AA}$ ) s dvije kristalografski neovisne molekule ***1,3-tfib***-a. S jednom od dvije navedene molekule ***1,3-tfib***-a veže se druga molekula ***b4pm*** halogenskom vezom  $I \cdots N_{py}$  ( $d(I2 \cdots N2) = 2,845(6) \text{ \AA}$ ). Preostala molekula ***1,3-tfib***-a povezana je halogenskom vezom  $I \cdots N_{py}$  ( $d(I6 \cdots N1) = 2,832(7) \text{ \AA}$ ) s preostalim molekulom ***b4pm***-a te interhalogenim kontaktom  $I \cdots F$  ( $d(I5 \cdots F3) = 3,109(3) \text{ \AA}$ ) s jednom od molekula ***1,3-tfib***. Kontakti  $I \cdots N_{py}$  su 19,6 % ( $I4 \cdots N3$ ), 19,4 % ( $I2 \cdots N2$ ) odnosno 19,8 % ( $I6 \cdots N1$ ) kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i dušika, a kontakt  $I \cdots O_{karb}$  13,5 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i kisika.



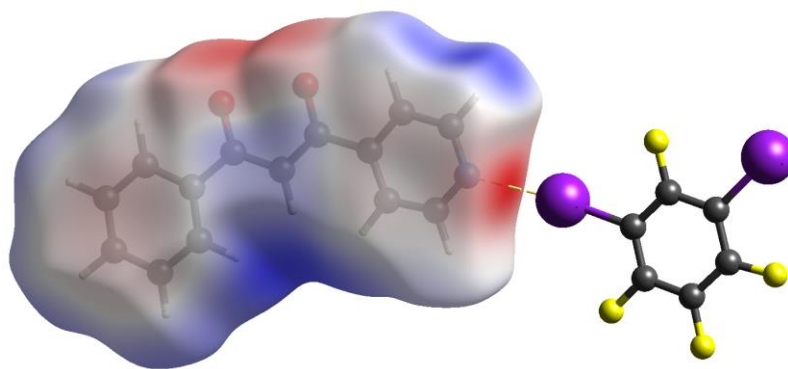
**Slika 29.** ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala (***b4pm***)(***1,3-tfib***) s označenim atomima, halogenskom vezom (plavo) te interhalogenim kontaktom (crno). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu jedne od molekula **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** može se uočiti područje negativnog elektrostatskog potencijala na atomu dušika na mjestu gdje dolazi do interakcije  $I \cdots N_{py}$ . Navedeni minimum negativnog elektrostatskog potencijala iznosi  $-0,131$  a.u. (slika 30). Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu sljedeće molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** može se uočiti područje negativnog elektrostatskog potencijala na atomu dušika na mjestu gdje dolazi do interakcije s atomom joda pripadajućeg donora. Navedeni minimum negativnog elektrostatskog potencijala u ovom slučaju iznosi  $-0,130$  a.u. (slika 31). Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu zadnje od molekula **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** može se uočiti da je na atomu dušika u **b4pm** izraženiji minimum negativnog elektrostatskog potencijala od  $-0,126$  a.u. usmjeren prema jednom od atoma joda **1,3-tfib** tvoreći tako interakciju koja je dominantna dok interakcija atoma kisika na kojem minimum iznosi  $-0,092$  a.u. s drugim atomom joda ima sporednu ulogu (slika 32). Elektrostatski potencijal mapiran je i na Hirshfeldovu plohu za sve tri neovisne molekule **1,3-tfib**-a što je prikazano na slikama D14, D15 i D16 u Dodatku. Pripadajući maksimumi pozitivnog elektrostatskog potencijala označeni su na navedenim slikama.

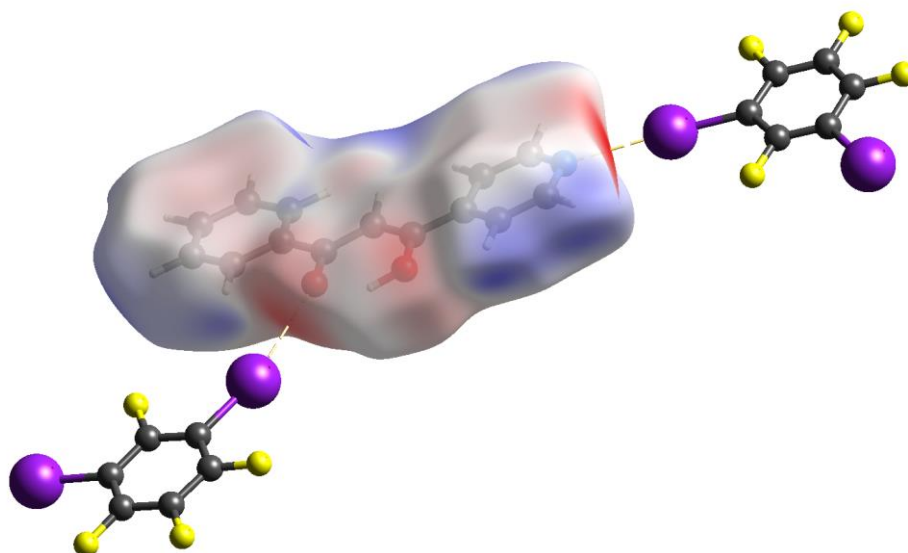


**Slika 30.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max.  $0,074$  a.u.), a crvenom negativni (min.  $-0,131$  a.u.) elektrostatski potencijal.



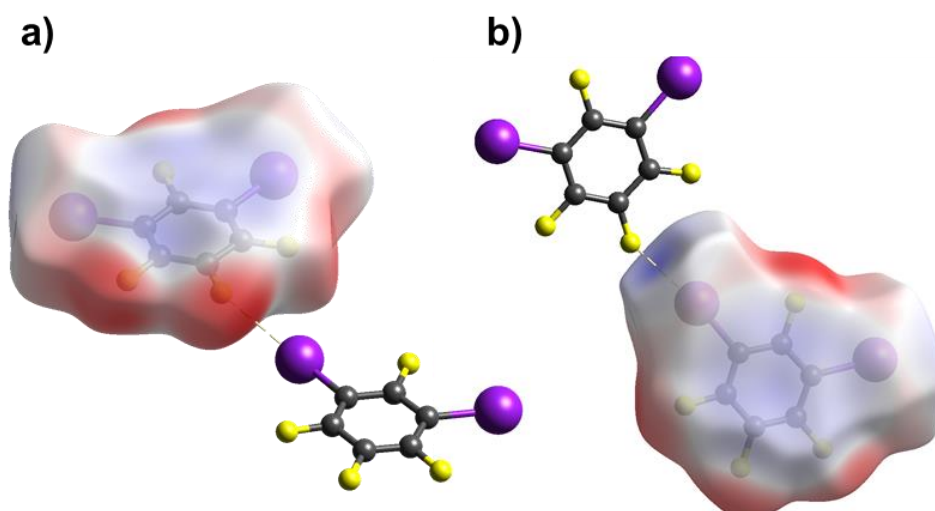


**Slika 31.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,055 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,130 a.u.) elektrostatski potencijal.



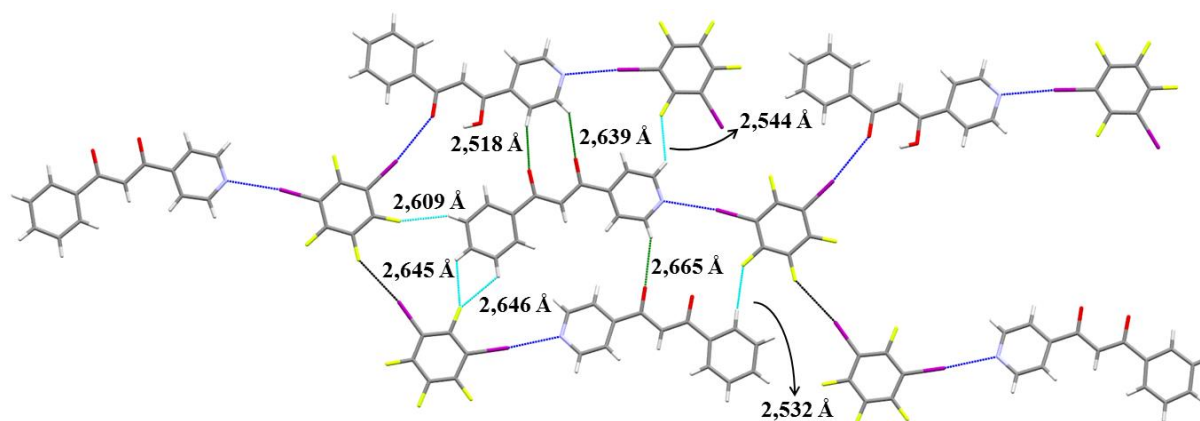
**Slika 32.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,058 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,126 a.u.) elektrostatski potencijal.

Zbog mogućnosti da je interhalogeni kontakt ostvaren između atoma I5 i F3 halogenska veza analiziran je elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu molekula **1,3-tfib**-a kojima navedeni atomi pripadaju. Na atomu fluora jasno je vidljiv minimum negativnog elektrostatskog potencijala od -0,298 a.u., dok je na atomu joda partnerske molekule vidljiv maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala od 0,085 a.u., usmjeren prema atomu fluora. (slika 33). Ovime je potvrđeno da se uistinu radi o halogenkoj vezi

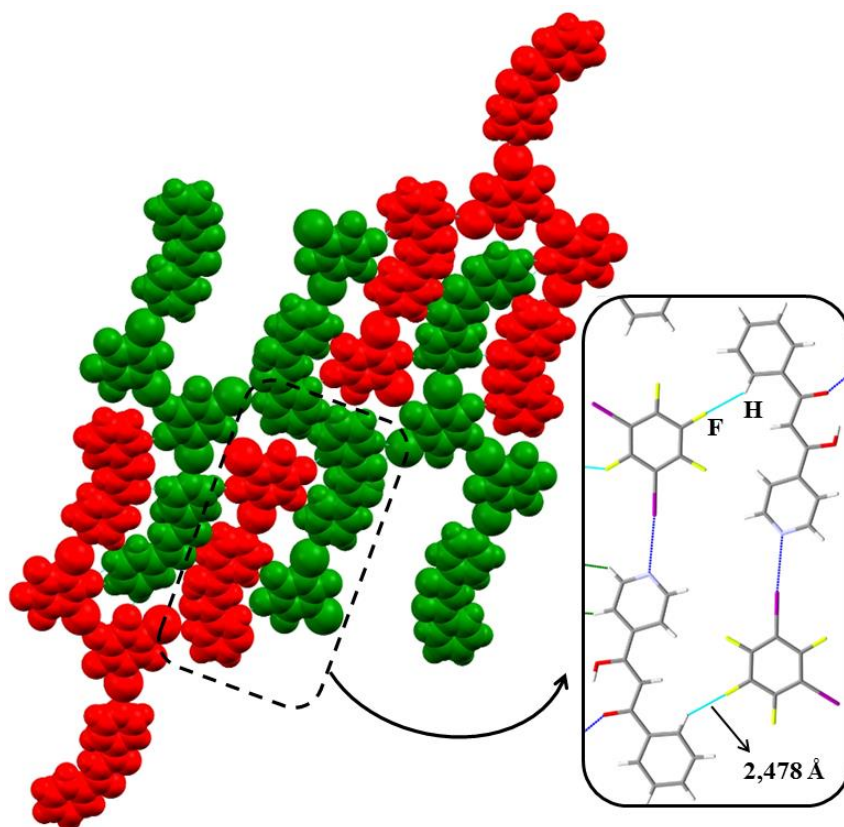


**Slika 33.** Hirshfeldova ploha molekula **1,3-tfib**-a koje sudjeluju u interhalogenom kontaktu **I...F** u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koje je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. a) Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,030 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,138 a.u.) elektrostatski potencijal. b) Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,033 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,143 a.u.) elektrostatski potencijal.

Unutar sloja supramolekulski kompleksi prikazani na slici 29 povezuju se interakcijama **C-H...F** ( $d(\text{H}204\cdots\text{F}2) = 2,532 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}1\cdots\text{F}4) = 2,609 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}9\cdots\text{F}9) = 2,645 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}17\cdots\text{F}9) = 2,646 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}44\cdots\text{F}5) = 2,544 \text{ \AA}$ ) i slabim vodikovim vezama **C-H...O** ( $d(\text{H}30\cdots\text{O}3) = 2,518 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}202\cdots\text{O}4) = 2,639 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{H}40\cdots\text{O}1) = 2,665 \text{ \AA}$ ) u molekularni kompleks koji sadrži šest molekula **b4pm** i šest molekula **R-1,3-tfib** (slika 34) i dalje pomoću interakcija **C-H...F** ( $d(\text{H}24\cdots\text{F}7) = 2,478 \text{ \AA}$ ) u molekularne mreže poput one prikazane na slici 35.

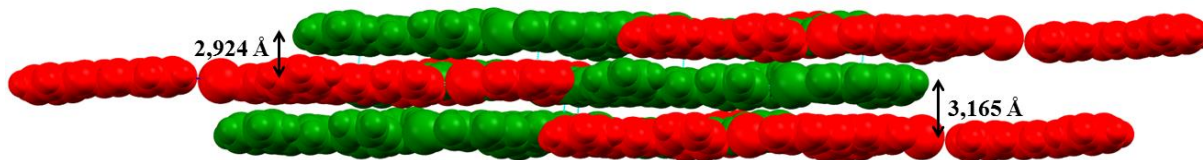


**Slika 34.** Prikaz povezivanja molekula benzoil-4-piridoilmetana i 1,3-dijodtetrafluorbenzena u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)**. Halogenske veze prikazane su tamno plavom, a interhalogeni kontakt isprekidanom linijom crne boje, dok su vodikove veze  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  prikazane zelenom, a  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  isprekidanom linijom svijetlo plave boje.



**Slika 35.** Pakiranje u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** u smjeru osi  $a$ . Supramolekulski kompleksi bočno se povezuju nekovalentnim interakcijama  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  prikazanima isprekidanom linijom svijetlo plave boje.

Slojeve sastavljene od navedenih molekulskih mreža naizmjenično povezuju slabe nekovalentne interakcije  $\text{F}\cdots\text{F}$  ( $d(\text{F9}\cdots\text{F7}) = 2,924(6) \text{ \AA}$ ) i  $\text{F}\cdots\text{C}$  ( $d(\text{F2}\cdots\text{C46}) = 3,165 \text{ \AA}$ ). Prikaz takvog slaganja dan je na slici 36.

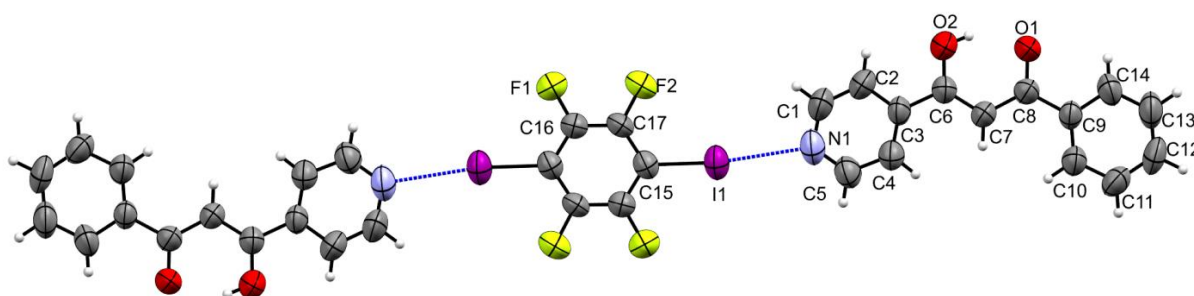


**Slika 36.** Prikaz slaganja slojeva u kokristalu  $(\text{b4pm})(1,3\text{-tfib})$  s označenim udaljenostima između slojeva

Prema dostupnim literaturnim podacima ovo je jedini organski sustav u kojem se ostvaruje halogenska veza  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$  između atoma joda molekule  $1,3\text{-tfib}$  i karbonilnog atoma organske molekule. Kao takav, također je i prvi organski sustav u kojem se s navedenim donorem ostvaruju obje proučavane halogenske veze,  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  i  $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karb}}$ .<sup>3</sup>

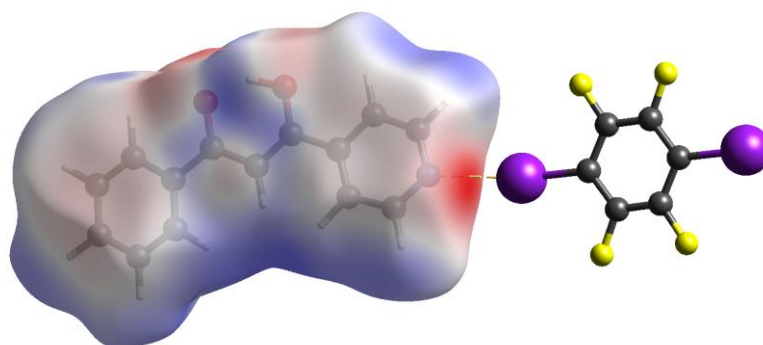
#### 4.2.5. Kokristal $(\text{b4pm})_2(1,4\text{-tfib})$

Kokristal  $(\text{b4pm})_2(1,4\text{-tfib})$  kristalizira u  $P-1$  prostornoj grupi triklinskog sustava. Jedinčna ćelija kokristala sadrži jednu formulsku jedinku. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu  $\text{b4pm}$  i polovicu molekule  $1,4\text{-tfib}$ -a (slika 37). Molekule u kokristalu povezane su halogenskim vezama  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  ( $d(\text{I1}\cdots\text{N1}) = 2,871(5) \text{ \AA}$ ) u molekularni kompleks koji sadrži jednu molekulu  $\text{b4pm}$ -a i dvije molekule  $1,4\text{-tfib}$ -a. Dakle, kao što je za njega svojstveno,  $1,4\text{-tfib}$  djeluje kao ditopični donator. Kontakt  $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{py}}$  je 18,7 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i dušika.



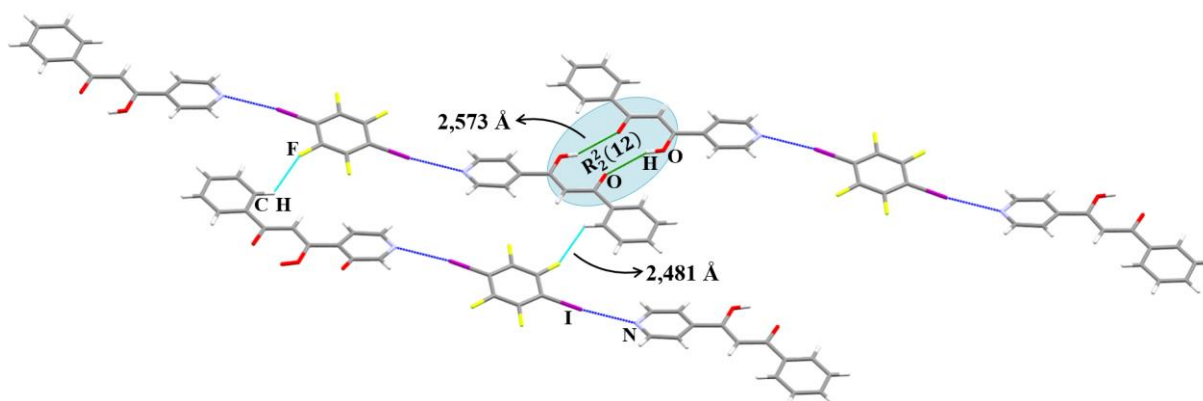
**Slika 37.** ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala  $(\text{b4pm})_2(1,4\text{-tfib})$  s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa  $0,15 \text{ \AA}$

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu molekule **b4pm** u kokristalu  $(\mathbf{b4pm})_2(\mathbf{1,4-tfib})$  može se uočiti područje negativnog elektrostatskog potencijala na atomu dušika na mjestu gdje dolazi do interakcije  $\mathbf{I}\cdots\mathbf{N}_{\text{py}}$ . Navedeni minimum negativnog elektrostatskog potencijala iznosi  $-0,126$  a.u. (slika 38). Elektrostatski potencijal mapiran je i na Hirshfeldovu plohu molekule **1,4tfib**-a što je prikazano na slici D17 u Dodatku. Pripadajući maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala iznosi  $0,137$  a.u..



**Slika 38.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu  $(\mathbf{b4pm})_2(\mathbf{1,4-tfib})$  na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max.  $0,055$  a.u.), a crvenom negativni (min.  $-0,127$  a.u.) elektrostatski potencijal

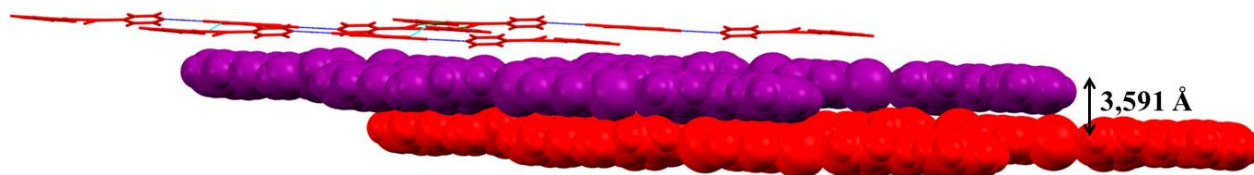
Nastali molekularni kompleksi povezuju se na način da se između molekula susjednih lanaca ostvaruju vodikove veze  $\mathbf{O-H}\cdots\mathbf{O}$  ( $d(\text{H11}\cdots\text{O1}) = 2,573$  Å) i  $\mathbf{C-H}\cdots\mathbf{F}$  ( $d(\text{H6}\cdots\text{F2}) = 2,481$  Å) stvarajući tako motiv  $R_2^2(\mathbf{12})$  prikazan na slici 39.



**Slika 39.** Prikaz povezivanja molekularnih kompleksa benzoil-4-piridoilmetana i 1,4-dijodtetrafluorbenzena u kokristalu  $(\mathbf{b4pm})_2(\mathbf{1,4-tfib})$  sklopljenih halogenskim vezama  $\mathbf{I}\cdots\mathbf{N}_{\text{py}}$  (tamno plave) u molekularnu mrežu pomoću vodikovih veza  $\mathbf{O-H}\cdots\mathbf{O}$  (zelene) i  $\mathbf{C-H}\cdots\mathbf{F}$  (svijetlo plave).



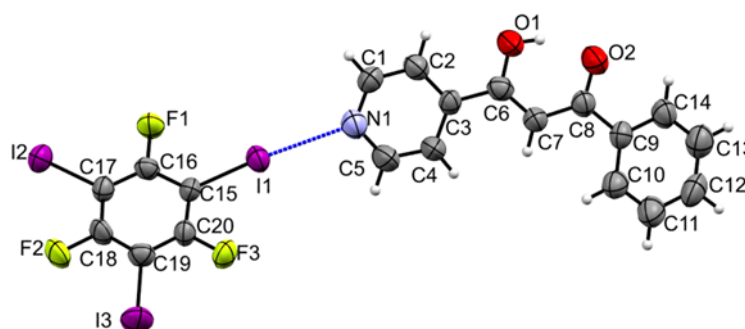
Između slojeva nastalih povezivanjem molekulskih kompleksa u molekulsku mrežu prikazanih na slici 40 ne ostvaruju se dodatne interakcije, a udaljenost među slojevima iznosi 3,591 Å ako se mjeri kao udaljenost srednjih ravnina ravnina molekulskih kompleksa **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)**.



**Slika 40.** Slaganje slojeva u kokristalu **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** s označenom udaljenošću između slojeva

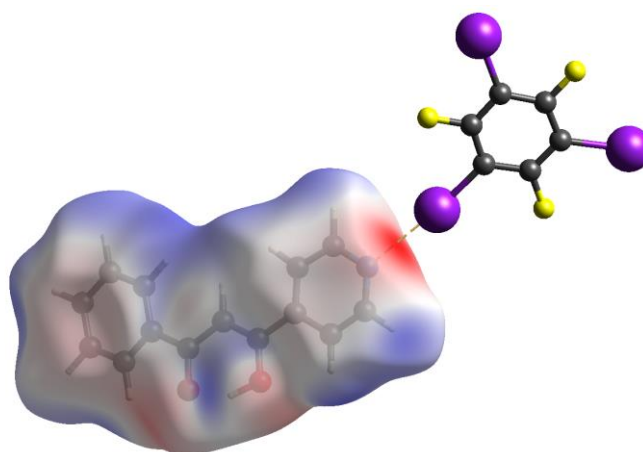
#### 4.2.6. Kokristal **(b4pm)(1,3,5-titfb)**

Kokristal **(b4pm)(1,3,5-titfb)** kristalizira u  $P 2_1/c$  prostornoj grupi monoklinskog sustava. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica je prikazana na slici 41 te sadrži jednu molekulu **b4pm** i jednu molekulu **1,3,5-titfb**. Molekule u kokristalu povezane su halogenskim vezama  $I \cdots N_{py}$  ( $d(I1 \cdots N1) = 2,865(7)$  Å) u molekulski kompleks koji sadrži četiri molekule **b4pm** i četiri molekule **1,3,5-titfb** pri čemu je kontakt  $I \cdots N_{py}$  18,8 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i dušika.



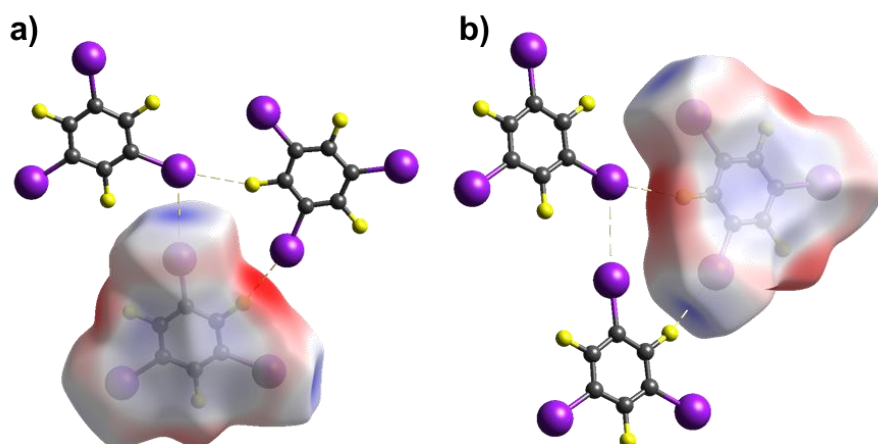
**Slika 41.** ORTEP prikaz molekula u strukturi kokristala **(b4pm)(1,3,5-titfb)** s označenim atomima i halogenskom vezom (plavo). Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å

Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** može se uočiti područje negativnog elektrostatskog potencijala na atomu dušika na mjestu gdje dolazi do interakcije s atomom joda. Navedeni minimum negativnog elektrostatskog potencijala u ovom slučaju iznosi  $-0,126$  a.u. (slika 42). Elektrostatski potencijal mapiran je i na Hirshfeldovu plohu molekule **1,3,5-titfb**-a što je prikazano na slici D18 u Dodatku. Pripadajući maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala za atom joda u interakciji s atomom dušika iznosi  $0,133$  a.u..



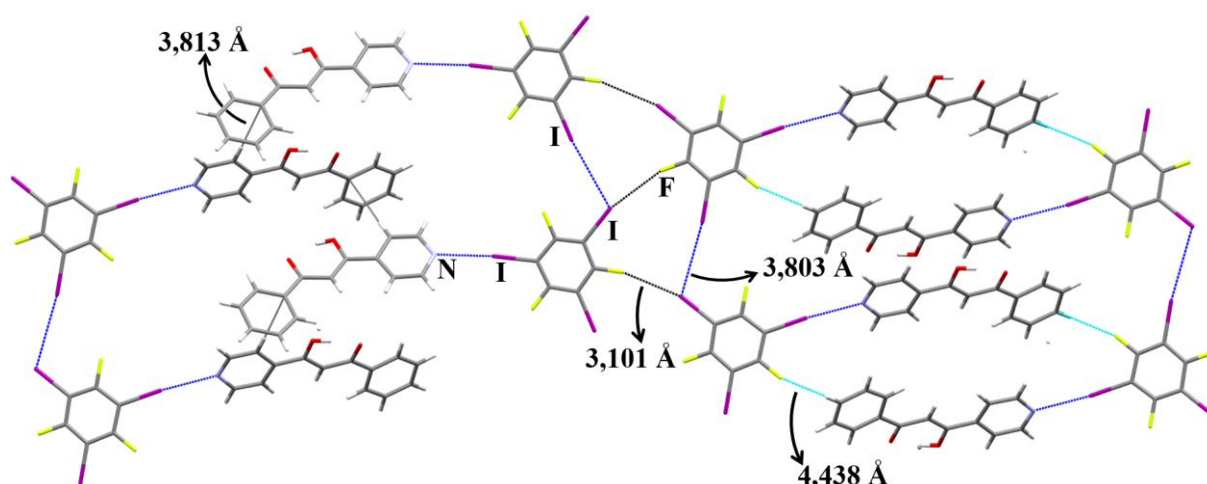
**Slika 42.** Hirshfeldova ploha **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max.  $0,057$  a.u.), a crvenom negativni (min.  $-0,127$  a.u.) elektrostatski potencijal.

Dodatno, između molekula **1,3,5-titfb**-a ostvaruju se interhalogeni kontakti  $\text{I}\cdots\text{F}$  ( $d(\text{I2}\cdots\text{F2}) = 3,101(5)$  Å) te interhalogeni kontakti  $\text{I}\cdots\text{I}$  ( $d(\text{I3}\cdots\text{I2}) = 3,8034(9)$  Å). Pritom je kontakt  $\text{I}\cdots\text{F}$  10,1 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda i fluora, a kontakt  $\text{I}\cdots\text{I}$  4,13 % kraći od sume van der Waalsovih radijusa atoma joda. Analizom elektrostatskog potencijala mapiranog na Hirshfeldovu plohu utvrđeno da se u oba slučaja uočenih interhalogenih kontakata radi o halogenskim vezama. pošto je na atomu fluora F2 jasno vidljiv minimum negativnog elektrostatskog potencijala od  $-0,031$  a.u. dok je na atomu joda I2 partnerske molekule **1,3,5-titfb** vidljiv maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala od  $0,082$  a.u., usmjeren prema atomu fluora. Odnosno, pošto je maksimum pozitivnog elektrostatskog potencijala na atomu joda I3 od  $0,079$  a.u. usmjeren prema prstenu negativnog elektrostatskog potencijala atoma joda I2 od oko  $-0,008$  a.u. (slika 43). Spomenuti interhalogeni kontakti povezuju diskretne komplekse **(b4pm)(1,3,5-titfb)** u 1-D lance odnosno 2-D strukturu (slika 44).



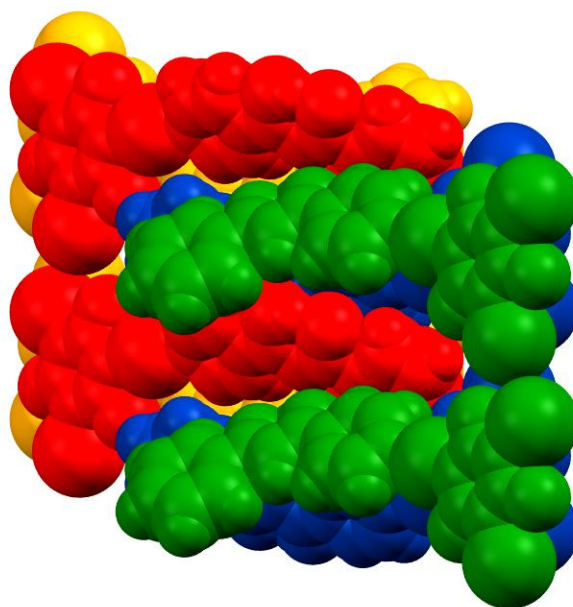
**Slika 43.** Hirshfeldove plohe molekula **1,3,5-titfb**-a koje sudjeluju u interhalogenim kontaktima **I...I** i **I...F** u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** na koje je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,134 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,032 a.u.) elektrostatski potencijal.

Nadalje, slaganje potpomognuto dodatnim slabim nekovalentnim interakcijama stvara strukturu prikazanu na slici 45 na način da se između molekula donora i diketona susjednih lanaca ostvaruju interakcije **C-F...C** ( $d(\text{C}20\text{-F}3\cdots\text{C}12) = 4,438 \text{ \AA}$ ), a među molekulama diketona susjednih lanaca vodikove veze **C-H...C** ( $d(\text{C}2\text{-H}2\cdots\text{C}9) = 3,813 \text{ \AA}$ ). Radi jednostavnosti prikaza na slici 44 je sa svake strane označena po jedna od mogućih vrsta interakcija koje ostvaruje spomenuti lanac.



**Slika 44** Povezivanje lanaca unutar strukture kokristala **(b4pm)(1,3,5-titfb)**. Halogenske veze prikazane su tamno plavom, a interhalogeni kontakti isprekidanom linijom crne boje, dok su slabe nekovalentne interakcije **C-H...C** prikazane sivom, a **C-F...C** isprekidanom linijom svijetlo plave boje.

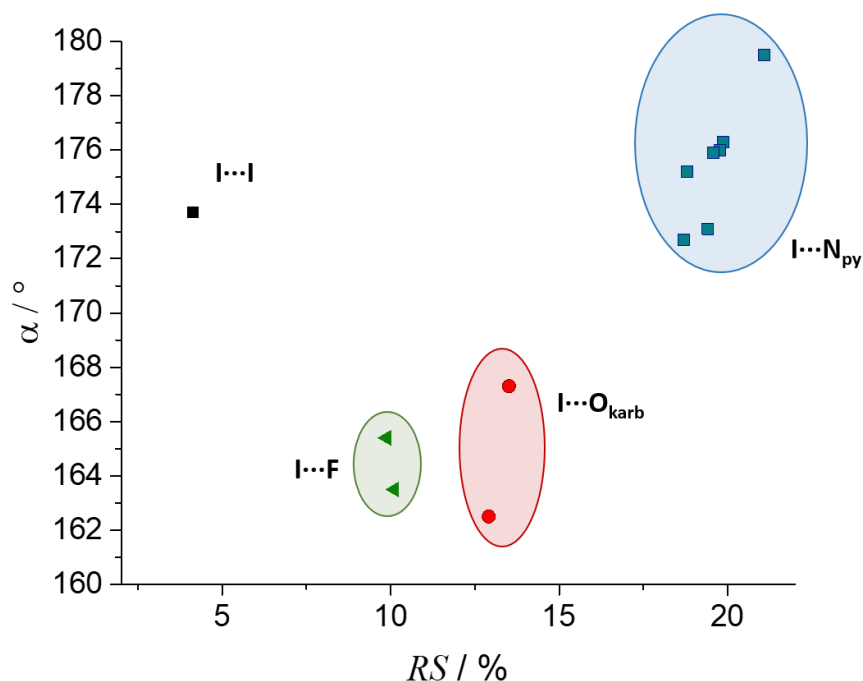




**Slika 45.** Pakiranje u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** u smjeru osi *c*. Crveni i plavi lanci odnosno žuti i zeleni lanci povezuju se interakcijama  $C-F\cdots C$ , a crveni i zeleni odnosno žuti i plavi lanci interakcijama  $C-H\cdots C$ .

Uočeno je da za sve halogenske veze prisutne u kokristalima vrijedi pravilo da su usmjerenije veze (s kutem  $C-I\cdots Y$  bližim  $180^\circ$ ) jače (kraće i s većim RS). Prema podacima iz tablice 7 od pravila odstupa samo  $I\cdots N_{py}$  veza u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** koja iako je dosta usmjerena je nešto dulja od očekivanog. Ovo se može pripisati dodatnim interakcijama koje ostvaruju komponente kokristala, a posebno dodatnim halogenskim vezama  $I\cdots I$  i  $I\cdots F$  koje međusobno ostvaruju molekule **1,3,5-titfb** u kokristalu. U dva slučaja u koja je **b4pm** ditopičan akceptor halogenske veze uočeno je da su halogenske veze  $I\cdots N_{py}$  jače su od ostvarenih halogenskih veza  $I\cdots O_{karb}$ , sudeći prema relativnim skraćanjima navedenih interakcija.

Među svim halogenskim vezama prisutnima u pripremljenim kokristalima halogenske veze  $I\cdots N_{py}$  su najusmjerenije i imaju najviše vrijednosti relativnih skraćenja. Halogenska veza  $I\cdots I$  je dosta usmjerena no malog je relativnog skraćenja. Halogenske veze  $I\cdots O_{karb}$  i  $I\cdots F$  su umjerenih vrijednosti relativnih skraćenja no nisu posebno usmjerene što se može pripisati tome da su u ovom slučaju sekundarne interakcije. Pritom su halogenske veze  $I\cdots O_{karb}$  nešto jače odnosno imaju više vrijednosti relativnih skraćenja (slika 46).



**Slika 46.** Prikaz ovisnosti kuta C–I···Y o relativnom skraćenju halogenske veze I···Y u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa atoma koji sudjeluju u interakciji

Kristalnost **b4pm** je neminovna (difraktogram praha na slici D1 u Dodatku), no nemogućnost dobivanja monokristala daje naslutiti da se kristalizacija samog **b4pm** treba provesti u odgovarajućem otapalu i uvjetima koji će stimulirati rast kristala do veličine pogodne za difrakcijski pokus. Tome u prilog idu i prijašnja istraživanja kompleksacije **b4pm** i njegovih izomera,<sup>57</sup> gdje je također nije dobiven monokristal samog **b4pm**-a već kokristal s benzojevom kiselinom, kao i činjenica da u strukturnoj bazi podataka<sup>3</sup> nije pohranjena struktura samog **b4pm** iako je prvi puta sintetiziran još 1951.godine.<sup>51</sup>

Srodna istraživanja provedena na simetričnim diketonima (izomerima dipiridoilmetana) kokristaliziranim samo sa **1,4-tfib**-om daju rezultate slične onima dobivenima u ovom radu.<sup>7</sup> Halogenska veza I···N<sub>py</sub> se i u njihovom slučaju istaknula kao dominantna halogenska veza. Izuzetak je jedan od dva dobivena kokristala *meta*-dipiridoilmetana koji ovisno o rotaciji piridoilnih prstena ostvaruje samo halogensku vezu I···N<sub>py</sub> ili kombinaciju halogenskih veza I···N<sub>py</sub> i I···O<sub>karb</sub>. Ovo potvrđuje da se pojedine interakcije ostvaruju ovisno o steričkom okruženju i ne iznenađuje što se upravo kod nelinearnih ditopičnih donora **1,2-tfib** i **1,3-tfib** uz očekivane halogenske veze I···N<sub>py</sub> sa **b4pm** ostvaruju i one I···O<sub>karb</sub>.

**Tablica 8.** Usporedba geometrijskih parametara halogenskih veza uočenih u sintetiziranim kokristalima s prosječnim vrijednostima istih parametara za srodne sustave

Kokristal	Eksperimentalne vrijednosti				Literaturne vrijednosti		
	X...A	$d(X...A)/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	RS/ %	$d(X...A)/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	RS/ %
<b>(b4pm)(ipfb)</b>	I1...N1	2,785(4)	179,5(2)	21,1	2,823(5)	167,8(7)	20,0
<b>(b4pm)(1,2-tfib)</b>	I1...N1	2,829(4)	176,3(1)	19,9	2,991(3)	171,0(1)	15,3
	I2...O2	3,048(3)	162,5(1)	12,9	2,997(2)	177,7(4)	14,4
<b>(b4pm)(1,3-tfib)</b>	I6...N1	2,832(7)	176,0(2)	19,8	2,842(4)	174,7(4)	19,5
	I2...N2	2,845(6)	173,1(2)	19,4			
	I4...N3	2,839(7)	175,9(2)	19,6			
	I1...O6	3,027(5)	167,3(2)	13,5	-	-	-
	I5...F3	3,109(3)	165,4(2)	9,88	3,247(1)	162,7(8)	5,88
<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>	I1...N1	2,871(5)	172,7(2)	18,7	2,902(3)	172,7(8)	17,8
		2,871(5)*	172,7(2)	18,7			
<b>(b4pm)(1,3,5-tifb)</b>	I1...N1	2,865(7)	175,2(2)	18,8	2,929(4)	172,2(1)	17,0
	I2...F2	3,101(5)	163,5(2)	10,1	3,108(2)	166,7(3)	9,91
	I3...I2	3,8034(9)	173,7(2)	4,13	3,842(2)	173,5(9)	2,97

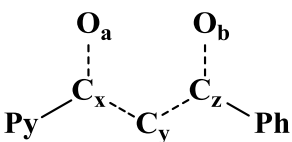
\* veze su povezane ravninom simetrije

U tablici 8 dana je usporedba geometrijskih parametara halogenskih veza uočenih u sintetiziranim kokristalima s prosječnim vrijednostima istih parametara za srodne sustave. U većini slučajeva u sintetiziranim kokristalima ostvarene su usmjerenije i kraće halogenske veze  $I...N_{py}$  od prosjeka dok su halogenske veze  $I...O_{carb}$  nešto manje usmjerene i duže od prosjeka za srodne sustave. Ostvarene halogenske veze  $I...F$  i  $I...I$  sličnih su geometrijskih karakteristika kao i u srodnim sustavima

### 4.3. Utvrđivanje tautomerne forme molekule diketona **b3pm** te molekula **b4pm** u pripravljenim kokristalima analizom razlikovne mape elektronske gustoće

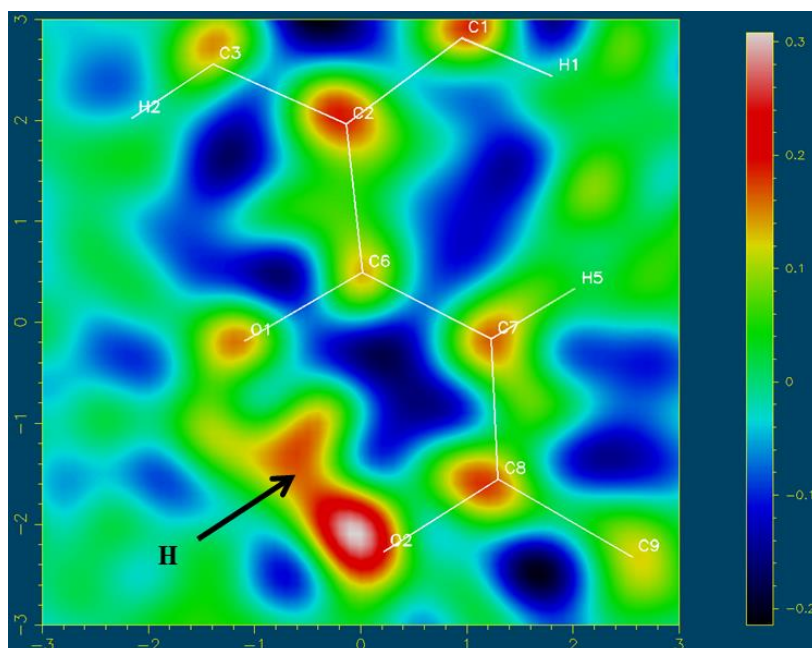
Kao što je spomenuto, sintetizirani  $\beta$ -diketon, benzoil-4-piridoilmetan može se pojavljivati u tri različita tautomerna oblika, keto ili jednom od dva enolna oblika (A ili B prikazani na slici 9). Kako bi se utvrdilo u kojem od tautomernih oblika se nalazi **b3pm** u čvrstom stanju odnosno u kojem se **b4pm** pojavljuje u sintetiziranim kokristalima proučene su razlikovne mape elektronske gustoće za dane karbonilne odnosno hidroksilne skupine molekule **b4pm**-a i **b3pm**-a. U tablici 9 dane su duljine pripadajućih veza C–C i C–O benzoil-3-piridoilmetana i benzoil-4-piridoilmetana za svaki od kokristala bez definicije reda veze.

**Tablica 9.** Duljine veza C–C i C–O u molekuli benzoil-3-piridoilmetana odnosno benzoil-4-piridoilmetana u sintetiziranim kokristalima.

	$d(C_x-O_a)/\text{Å}$	$d(C_x-C_y)/\text{Å}$	$d(C_y-C_z)/\text{Å}$	$d(C_z-O_b)/\text{Å}$
<b>b3pm</b>	1,302(6) (C6-O1)	1,381(7)	1,389(7)	1,293(6) (C8-O2)
<b>(b4pm)(ipfb)</b>	1,300(7) (C6-O1)	1,369(8)	1,396(7)	1,270(7) (C8-O2)
<b>(b4pm)(1,2-tfib)</b>	1,311(4) (C6-O1)	1,372(5)	1,417(5)	1,269(4) (C8-O2)
<b>(b4pm)(1,3-tfib)</b>	1,269(9) (C6-O1)	1,396(8)	1,372	1,289(9) (C8-O2)
	1,294(8) (C20-O4)	1,387	1,390	1,287(8) (C22-O3)
	1,313(9) (C34-O5)	1,352	1,412	1,245(9) (C36-O6)
<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>	1,294 (C6-O2)	1,374(8)	1,432(8)	1,264 (C8-O1)
<b>(b4pm)(1,3,5-titfb)</b>	1,307 (C6-O1)	1,371	1,419	1,273 (C8-O2)

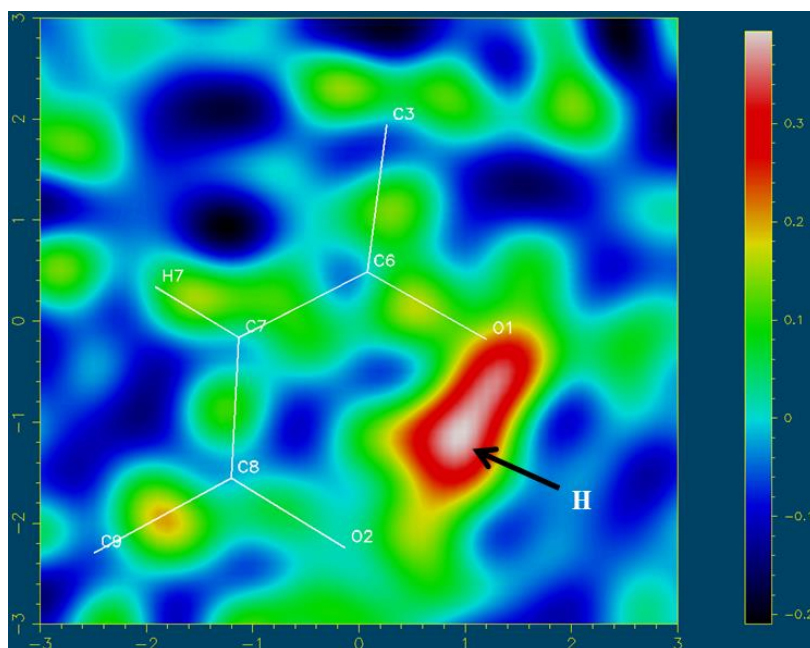
\* u svim slučajevima je na atom  $C_y$  vezan jedan atom vodika

Analizom razlikovne mape elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu molekule **b3pm** prikazane na slici 47. uočen je maksimum koji odgovara atomu vodika u blizini atoma **O2**. Ovo atom **O2** čini hidroksilnim atomom dok je atom **O1** karbonilni atom kisika. U ovom su slučaju duljine pripadajućih veza C–C i C–O navedene u tablici 9. sličnih vrijednosti pa se bez analize razlikovne mape elektronske gustoće teško dolazi do položaja vodika. Temeljem ovih informacija možemo zaključiti da je **b3pm** prisutan u enolnom obliku **B**.



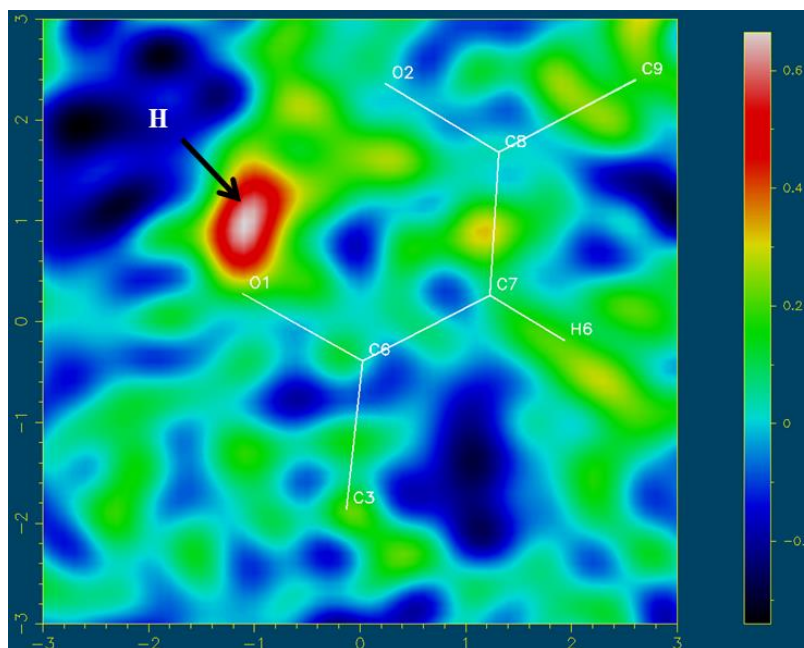
**Slika 47.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu molekule **b3pm** s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O2**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

U slučaju kokristala **(b4pm)(ipfb)** na razlikovnoj mapi elektronske gustoće (slika 48) u blizini atoma **O1** vidljiv je maksimum koji odgovara atomu vodika. Također, duljine veza C–C i C–O dane u tablici 9 idu u prilog tome da je atom **O1** hidroksilni atom kisika dok je **O2** karbonilni atom kisika. Prema tome, možemo zaključiti da je **b4pm** u ovom kokristalu prisutan u enolnom obliku **A**.



**Slika 48.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonsku odnosno hidroksilnu skupinu molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(ipfb)** s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O1**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

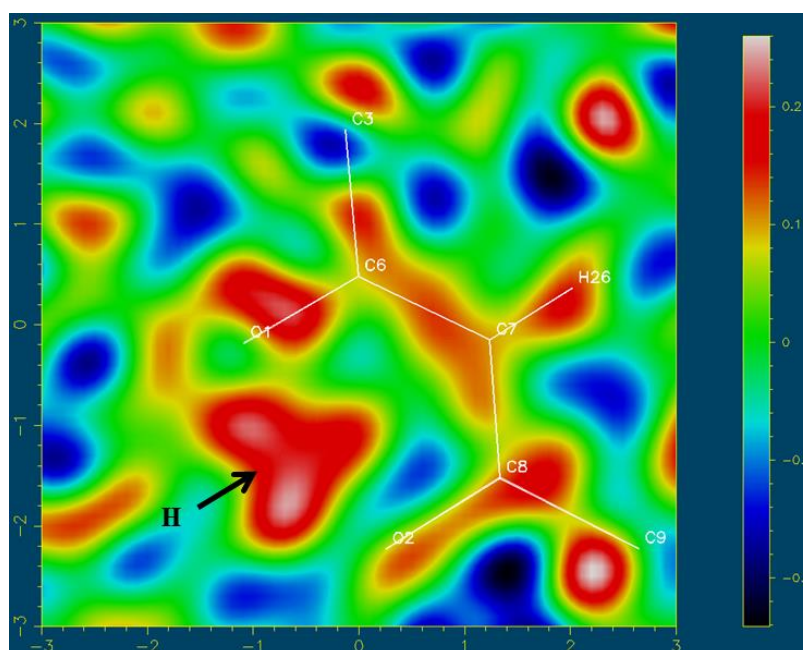
Analizom razlikovne mape elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu molekule **b4pm** prisutne u kokristalu **(b4pm)(1,2-tfib)** prikazane na slici 49 uočen je maksimum koji odgovara atomu vodika u blizini atoma **O1**. Ovo atom **O1** čini hidroksilnim atomom dok je atom **O2** karbonilni atom kisika. U prilog tome idu i duljine pripadajućih veza C–C i C–O navedene u tablici 9. Temeljem ovih informacija možemo zaključiti da je **b4pm** i u ovom kokristalu prisutan u obliku **A**.



**Slika 49.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,2-tfib)** s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O1**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

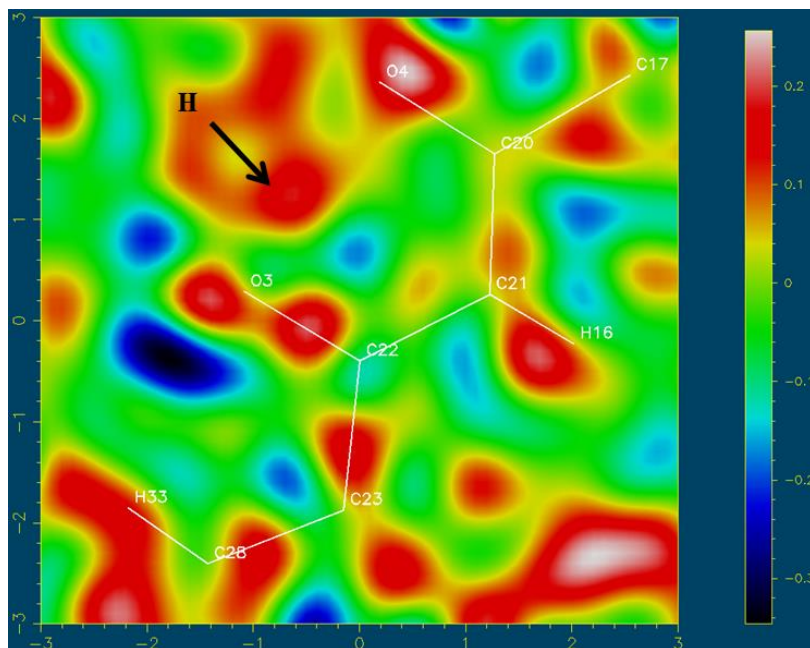


U strukturi kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** nalaze se tri neovisne molekule **b4pm**. Kod dvije molekule **b4pm**-a nailazimo na problem s lociranjem položaja vodikova atoma. Na razlikovnoj mapi elektronske gustoće prikazanoj na slici 50 možemo vidjeti maksimum koji odgovara vodikovu atomu između atoma **O1** i **O2**, te samo temeljem mape ne možemo pouzdano tvrditi koji je od ta dva atoma kisika protoniran. Isti slučaj je na razlikovnoj mapi prikazanoj na slici 51 gdje možemo vidjeti maksimum koji odgovara vodikovu atomu između atoma **O3** i **O4**. Stoga su proučene duljine veza C–C i C–O prikazane u tablici 9 te je utvrđeno da je veća vjerojatnost da je protonirani atom **O2** odnosno atom **O4**. Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu treće molekule **b4pm** prikazana je na slici 52 te se na njoj u blizini atoma **O5** može uočiti maksimum koji odgovara atomu vodika. Dakle, dvije od tri molekule **b4pm**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** nalaze se u enolnom obliku **A** (slike 51 i 52) dok se jedna nalazi u enolnom obliku **B** (slika 50).

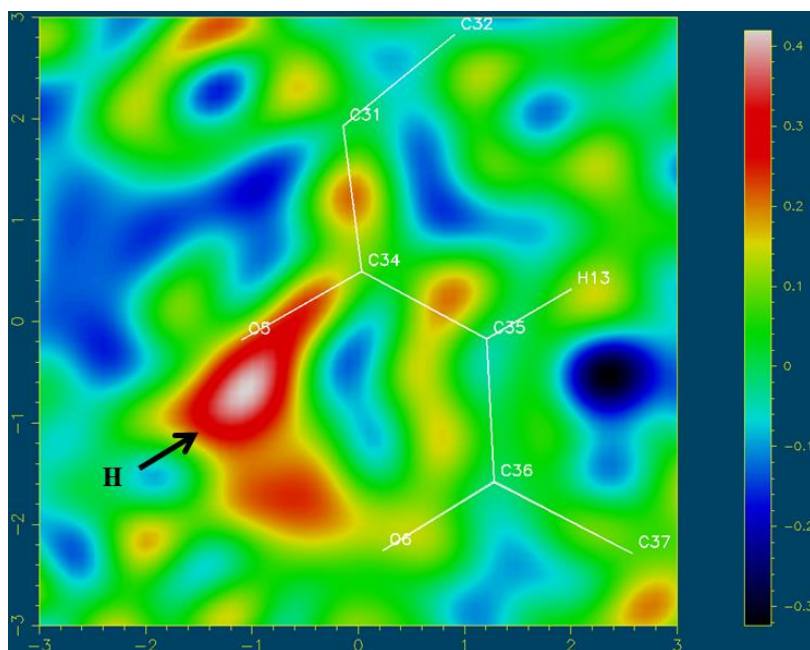


**Slika 50.** Razlikovna mapa elektronske gustoće karbonske odnosno hidroksilne skupine jedne od molekule **b4pm**-a prisutne u formulskoj jedinici kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** s naznačenim položajem atoma vodika između atoma **O1** i **O2**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .



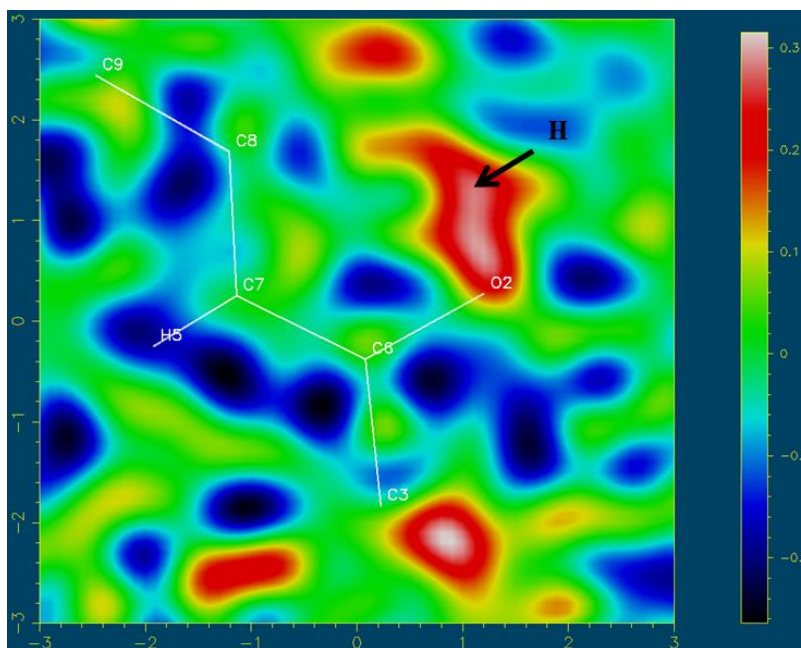


**Slika 51.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilnu odnosno hidroksilnu skupinu jedne od molekula **b4pm** prisutne u formulskoj jedinici kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** s naznačenim položajem atoma vodika između atoma **O3** i **O4**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .



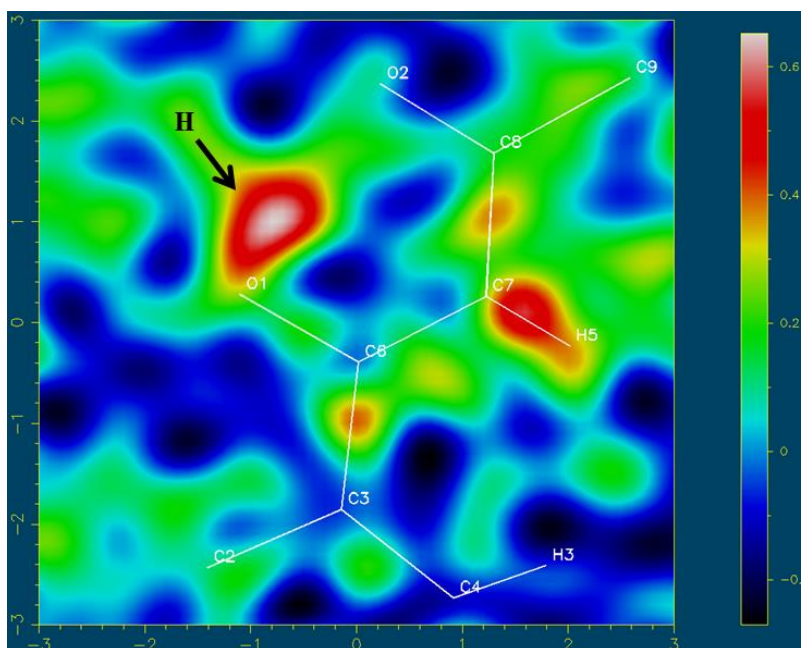
**Slika 52.** Razlikovna mapa elektronske gustoće karbonilne odnosno hidroksilne skupine jedne od molekule **b4pm**-a prisutne u formulskoj jedinici kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O5**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

Na razlikovnoj mapi elektronske gustoće molekule karbonilne odnosno hidroksilne skupine **b4pm**-a prisutne u kokristalu **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** u blizini atoma **O2** jasno je vidljiv maksimum koji odgovara atomu vodika (slika 53). Temeljem uočenog i duljina veza C–C i C–O prikazanih u tablici 9 možemo zaključiti da je **O2** hidroksilni atom kisika dok je **O1** karbonilni atom kisika, odnosno da se **b4pm** u kokristalu **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** nalazi u enolnom obliku **A**.



**Slika 53.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilne odnosno hidroksilne skupine molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O2**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

U slučaju kokristala **(b4pm)(1,3,5-titfb)** na razlikovnoj mapi elektronske gustoće prikazanoj na slici 54 u blizini atoma **O1** jasno je vidljiv maksimum koji odgovara atomu vodika što upućuje na to da je **O1** hidroksilni atom kisika dok je **O2** i u ovom slučaju karbonilni atom kisika. U tablici 9 dane su duljine veza C–C i C–O koje idu tome u prilog. Ovo dovodi do zaključka da se **b4pm** nalazi u obliku **A**.



**Slika 54.** Razlikovna mapa elektronske gustoće za karbonilne odnosno hidroksilne skupine molekule **b4pm** u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)**s naznačenim položajem atoma vodika u blizini atoma **O1**. Visina i širina slike iznose 6 Å, a elektronska gustoća izražena je u  $e/\text{Å}^2$ .

Analizom razlikovnih mapa elektronske gustoće i duljina pripadajućih veza C–C i C–O primijećeno je da se **b4pm** u svim kokristalima pojavljuje u jednom od dva moguća enolna tautomerna oblika. U kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** jedna molekula benzoil-4-piridoilmetana pojavljuje se u formi **B** dok se ostale dvije molekule diketona kao i molekule diketona u ostalim kokristalima pojavljuju isključivo u stabilnijoj formi **A**. **b3pm** se pojavljuje u formi **B**.

#### 4.4. Termička istraživanja

U tablicama 10 i 11 prikazani su rezultati termičke analize pripremljenih kokristala, a pripadajuće TG i DSC krivulje se nalaze u Dodatku.

**Tablica 10.** Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije sintetiziranih kokristala ( $t_o$  – ekstrapolirana temperatura početka signala (engl. onset temperature);  $\Delta_r H$  – entalpija događaja).

Spoj	$t_o / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	Proces
(b4pm)(ipfb)	84,6	31,78	raspad
(b4pm)(1,2-tfib)	50	-	mogući fazni prijelaz
	101,4	27,05	taljenje
	130	-	raspad
(b4pm)(1,3-tfib)	74,1	-	raspad
	86,9	21,52	taljenje
(b4pm) <sub>2</sub> (1,4-tfib)	70	-	mogući fazni prijelaz
	108,6	37,55	taljenje
	140	-	raspad
(b4pm)(1,3,5-titfb)	99,8	27,48	taljenje
	220	-	raspad

**Tablica 11.** Rezultati pokusa termogravimetrijske analize sintetiziranih kokristala ( $t_o$  – ekstrapolirana temperatura početka signala (engl. onset temperature);  $\Delta m_{\text{rel}}$  – relativni gubitak mase).

Spoj	$t_o / ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{\text{rel}} / \%$	Događaj
(b4pm)(ipfb)	84,6	55,76	izlazak ipfb
(b4pm)(1,2-tfib)	50	-	-
	101,4	66,35	-
	130	-	izlazak 1,2-tfib
(b4pm)(1,3-tfib)	74,1	64,40	izlazak 1,3-tfib
	86,9	-	-
(b4pm) <sub>2</sub> (1,4-tfib)	70	-	-
	108,6	-	-
	140	77,87	izlazak 1,4 tfib-a
(b4pm)(1,3,5-titfb)	99,8	-	-
	220	72,35	izlazak 1,3,5-titfb

DSC krivulja (slika D19 u Dodatku) kokristala **(b4pm)(ipfb)** sadrži dva endotermna signala, jedan oštar pri temperaturi od 84,6 °C te drugi širok pri temperaturi od 100 °C. U pripadnoj TG krivulji (slika D24 u Dodatku) prvi korak s gubitkom mase od 55,76 % (teorijski: 56,62 %) odgovara isparavanju **ipfb**-a dok u drugom koraku dolazi do raspada ostatka.

DSC krivulja (slika D20 u Dodatku) kokristala **(b4pm)(1,2-tfib)** ima tri endotermna signala. Od njih se prvi, oštri, ali mali signal nalazi pri temperaturi od oko 50 °C. Drugi oštri, veliki signal nalazi se pri temperaturi od 101,4 °C, a treći, široki nalazi se pri temperaturi od oko 130 °C. Prvi signal odgovara mogućem faznom prijelazu, drugi taljenju kokristala pošto u TG krivulji (slika D25 u Dodatku) nije uočen gubitak mase, dok treći odgovara isparavanju **1,2-tfib**-a i detektiran je na TG krivulji kao gubitak mase od 66,35 % (teorijski: 64,08 %).

U DSC krivulji (slika D21 u Dodatku) kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** prvi veliki oštri endotermni signal pojavljuje se pri 86,9 °C, a drugi manji endotermni signal pri temperaturi od oko 130 °C. Iz pripadajuće TG krivulje (slika D26 u Dodatku) vidljivo da već pri 74,1 °C dolazi do raspada kokristala odnosno isparavanja **1,3-tfib**-a što se očituje kao gubitak mase od 64,40 % (teorijski: 61,17 %).

DSC krivulja (slika D22 u Dodatku) kokristala **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** sadrži tri signala, jedan mali i jedan veliki oštri endotermni signal pri oko 70 °C, odnosno 108,6 °C i drugi široki endotermni signal koji se pojavljuje pri temperaturi od oko 140 °C. Od njih prva dva signala nemaju pripadne signale u TG krivulji (slika D27 u Dodatku) odnosno ne dolazi do gubitka mase što upućuje na to da se radi mogućem faznom prijelazu, odnosno o taljenju kokristala. Treći korak detektira se na TG krivulji kao gubitak mase od 77,87 % (teorijski: 78,11 %), što odgovara raspadu kokristala, odnosno izlasku **1,4-tfib**-a.

U DSC krivulji kokristala **(b4pm)(1,3,5-titfb)** prvi veliki oštri endotermni signal pojavljuje se pri 99,8 °C, a drugi oštri, no mali endotermni signal pri temperaturi od oko 220 °C. Usporedbom DSC i TG krivulja (slike D 23 i D28 u Dodatku) kokristala može se zaključiti da prvi veliki široki endotermni signal pri 99,8 °C odgovara taljenju kokristala jer ne dolazi do gubitka mase, dok drugi mali oštri endotermni signal pri 220 °C odgovara raspadu kokristala odnosno isparavanju **1,3,5-titfb**-a što se očituje gubitkom mase od 72,35 % (teorijski: 69,35 %).

Prema dobivenim rezultatima termičke analize može se zaključiti da je kokristal **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** u kojem jedna molekula donora ostvaruje dvije halogenske veze **I...N<sub>py</sub>** s molekulama diketona termički stabilniji od **(b4pm)(ipfb)** u kojemu se ostvaruje samo jedna. Ostala tri kokristala nije moguće uspoređivati s njima niti međusobno pošto u kombinaciji s halogenskom vezom **I...N<sub>py</sub>** ostvaruju različite dodatne halogenske veze **I...O<sub>karb</sub>**, **I...I** ili **I...F**. Međutim, kao termički najstabilniji kokristal se ističe **(b4pm)(1,3,5-titfb)** do čijeg raspada dolazi tek pri 220 °C. Uočeno je da su kokristali koji kao donor imaju **ipfb** ili **1,3-tfib**, koji su pri sobnoj temperaturi tekućine, nešto nižih temperatura tališta od ostalih kokristala.



## § 5. ZAKLJUČAK

Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura pet novih kokristala. Uspješno su izolirani kokristali benzoil-4-piridoilmetana (**b4pm**) sa svim upotrebljenim donorima, dok za čisti **b4pm** nisu uspješno pripremljeni jedinični kristali. Suprotno od toga, pripremljeni su jedinični kristali čistoga **b3pm**, ali nije uspješno pripremljen niti jedan njegov kokristal.

U svim istraženim kristalnim strukturama molekule **b4pm** i **b3pm** pojavljuju se u jednom od dva moguća enolna oblika. Kokristali kristaliziraju u stehiometrijskom omjeru 1:1 čemu je iznimka kokristal (**b4pm**)<sub>2</sub>(**1,4-tfib**) s dvije molekule **b4pm** vezane na **1,4-tfib**. U kokristalima je dominantna interakcija halogenska veza  $I \cdots N_{py}$ , no u kokristalima (**b4pm**)(**1,2-tfib**) i (**b4pm**)(**1,3-tfib**) uz nju diketon ostvaruje i dodatne halogenske veze  $I \cdots O_{karb}$  s odgovarajućim donorom. Opaženo je da su veze  $I \cdots N_{py}$  kraće od veza  $I \cdots O_{karb}$ , a opažena su i veća izduženja pripadajuće veze C–I molekule donora. Hidroksilni atom kisika ostvaruje unutarmolekulsku vodikovu vezu s karbonilnim atomom kisika te ni u kojem slučaju nije opaženo da ostvaruje halogensku vezu.

Dakle, piridinskom atomu dušika se i u slučaju **b4pm** pripisuju bolja akceptorska svojstva u odnosu na ostale prisutne potencijalne akceptorske skupine. Međutim, ovisno o geometrijskim značajkama kao i donorskom potencijalu molekula donora ostvaruju se halogenske veze i s nekima od prisutnih kisikovih atoma, čije funkcijske skupine karakteriziraju slabija akceptorska svojstva. Monotopični donor, **ipfb** povezuje se sa **b4pm** halogenskom vezom  $I \cdots N_{py}$  tvoreći tako diskretne komplekse. Sva tri izomera dijodtetrafluorbenzena (**1,2-tfib**, **1,3-tfib**, **1,4-tfib**) ostvaruju svoj potencijal ditopičnih donora halogenske veze. **1,4-tfib** s oba atoma joda ostvaruje halogensku vezu s atomom s boljim akceptorskim svojstvima, piridinskim atomom dušika. Kod **1,2-tfib**-a i **1,3-tfib**-a uslijed stvaranja halogenske veze  $I \cdots N_{py}$  preostalom slobodnom atomu joda slabe donorska svojstva te se kao takav veže sa slabijim akceptorom, karbonilnim atomom kisika. Valja napomenuti da kokristal (**b4pm**)(**1,3-tfib**) ima nešto kompleksniju strukturu pa gore navedeno vrijedi za jednu od tri molekule **1,3-tfib**-a prisutne u jediničnoj ćeliji dok preostale dvije ne ostvaruju halogensku vezu  $I \cdots O_{karb}$ , no jedna od njih ostvaruje halogensku vezu  $I \cdots F$  s gore navedenom molekulom **1,3-tfib**-a. Jedan od atoma joda **1,3,5-titfib**-a ostvaruje halogensku



vezu  $I \cdots N_{py}$ , dok druga dva sudjeluju u halogenskim vezama  $I \cdots F$  i  $I \cdots I$  sa susjednim molekulama **1,3,5-titfb-a**.

Činjenica da nije dobiven jedinični kristal **b4pm**, dok su uspješno sintetizirani njegovi kokristali, daje naslutiti da se uspostavljanjem nekovalentnih interakcija unutar kokristala omogućava učinkovitije kristalno pakiranje i stabilnija kristalna rešetka no što je to slučaj kod samog **b4pm** dok je kod **b3pm** obrnuto. Pri tome svakako valja uzeti u obzir utjecaj korištenih otapala na dane procese.

Na temelju termičkih istraživanja, uočeno je da kokristali **(b4pm)(ipfb)** i **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** kojima u kristalnom slaganju sudjeluje jedna vrsta interakcija, dominantna halogenska veza  $I \cdots N_{py}$  imaju više vrijednosti entalpija taljenja od onih koji uz nju ostvaruju i dodatne halogenske veze  $I \cdots O_{karb}$ ,  $I \cdots I$  ili  $I \cdots F$ . Pritom je kokristal **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** termički stabilniji od kokristala **(b4pm)(ipfb)**. Kokristali koji kao donore imaju perhalogenirane benzene, koji su pri sobnoj temperaturi tekućine, nešto su nižih temperatura tališta i pri nižim temperaturama dolazi do njihova raspada, odnosno manje su termički stabilni od ostalih. Također, može se zaključiti da je od svih pripremljenih kokristala, kokristal **(b4pm)(1,3,5-titfb)** termički najstabilniji pošto do njegova raspada dolazi na najvišoj temperaturi. Samo na temelju provedenih istraživanja nije moguće donijeti zaključke o povezanosti stabilnosti kokristala i jačina interakcija koje se ostvaruju u njima već bi trebalo provesti istraživanja srodnih kokristala proučavanih diketona s donorima u kojima će se ostvarivati međusobno usporedivi skupovi interakcija.

Benzoil-4-piridoilmetan poslužio je kao dobar modelni sustav za molekulske kristale koji uz piridinski dušikov atom kao atom s boljim akceptorskim svojstvima posjeduju i karbonilni kisikov atom. Saznanja dobivena istraživanjem ovih sustava potvrđuju da je moguće iskoristiti molekule koje imaju donorske atome pod pogodnim kutem za ostvarivanje manje očekivanih nekovalentnih interakcija sa slabijim akceptorskim atomima ako je to pogodno za kristalno pakiranje i dokazuju da se u sintezi supramolekulskih sustava uz kemijske značajke komponenti ne smiju zapostaviti one geometrijske.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

oznaka	ime
1,2-tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
1,3-tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
1,4-tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
1,3,5-titfb	1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen
b3pm	benzoil-3-piridoilmetan; fenil-3-(piridin-3-il)propan-1,3-dion
b4pm	benzoil-4-piridoilmetan; fenil-3-(piridin-4-il)propan-1,3-dion
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. differential scanning calorimetry)
ESP	elektrostatski potencijal
EtOH	etanol
ipfb	jodpentafluorbenzen
LAG	mljevenje potpomognuto kapljevinom (eng. liquid assisted grinding)
MeOH	metanol
N <sub>py</sub>	piridinski atom dušika
O <sub>karb</sub>	karbonilni atom kisika
O <sub>hidr</sub>	hidroksilni atom kisika
r <sub>vdW</sub>	van der Waalsov radijus
$\rho(r)$	elektronska gustoća
TG	termogravimetrija



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific, London, 2011.
2. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati i G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
3. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
4. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters i D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332–5339.
5. B. A. DeHaven, A. L. Chen, E. A. Shimizu, S. R. Salpage, M. D. Smith i L. S. Shimizu, *Supramol. Chem.* **30** (2018) 315–327.
6. V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović i D. Cinčić, *CrystEngComm* **21** (2019) 3251–3255.
7. J. J. Brown, A. J. Brock, M. C. Pfrunder, J. P. Sarju, A. Z. Perry, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, J. C. McMurtrie i J. K. Clegg, *Aust. J. Chem.* **70** (2017) 594–600.
8. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
9. C. A. Gunawardana, C. B. Aakeroy, *Chem. Commun.* **54** (2018) 14047–14060.
10. A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
11. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular crystals and molecules*, Academic Press, New York, 1973.
12. Y. L. Slovokotov, *Struct Chem* **30** (2019) 551–558.
13. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **100** (1955) 971.
14. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
15. A. Nangia, G. R. Desiraju, u E. Weber i ostali (ur.) *Design of Organic Solids. Topics in Current Chemistry*, Vol. 198, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998, str. 57–95.
16. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
17. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126
18. M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4601–4610
19. M. H. Kolar, P. Hobza, *Chem. Rev.* **116** (2016) 5155–5187.

20. G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati i K. Rissanen, *Pure Appl. Chem* **85** (2013) 1711–1713.
21. P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **1** (2014) 5–7.
22. J. J. Colin, *Ann. Chim.* **91** (1814) 252–272.
23. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
24. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 600–608.
25. O. Hassel, *Science* **170** (1970) 497–502.
26. T. Brinck, J. S. Murray i P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **44** (1992) 57–64.
27. T. Brinck, J. S. Murray i P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **48** (1993) 73–88.
28. J. S. Murray, K. Paulsen i P. Politzer, *Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **106** (1994) 267–275.
29. P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
30. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman i C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7968–7979.
31. J. S. Murray, P. Lane i P. Politzer, *J. Mol. Model.* **15** (2009) 723–729.
32. J. S. Murray, K. E. Riley, P. Politzer i T. Clark, *Aust. J. Chem.* **63** (2010) 1598–1607.
33. M. Kolar, J. Hostaš i P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987–9996.
34. K. E. Riley, J. S. Murray, P. Politzer, M. C. Concha i P. Hobza, *Chem. Theory Comput.* **5** (2009) 155–163.
35. K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Rezač, R. J. Sola, M. C. Concha, F. M. Ramos i P. Politzer, *J. Mol. Model.* **17** (2011) 3309–3318.
36. C. Prasang, A. C. Whitwood i D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
37. C. B. Aakeröy, M. Baldryghi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem.-Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
38. P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010), 7748–7757.
39. M. Saccone, G. Cavallo, P. Metrangolo, A. Pace, I. Pibiri, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *CrystEngComm* **15** (2013) 3102–3105.
40. R. Bianchi, A. Forni i T. Pilati, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **60** (2004) 559–568.
41. Y. Lu, J. Zou, Q. Yu, Y. Jiang, W. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **449** (2007) 6–10.
42. P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati i G. Terraneo, *CrystEngComm* **13** (2011) 6593–6596.

43. P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati i G. Terraneo, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 4238–4246.
44. K. Eskandari, M. Lesani, *Chem.-Eur. J.* **21** (2015) 4739–4746.
45. J. S. Murray, L. Macaveiu i P. Politzer, *J. Comp. Sci.* **4** (2014) 590–596.
46. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč i D. Cinčić, *Chem.-Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
47. A. Takemura, L. J. McAllister, P. B. Karadakov, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood i D. W. Bruce, *CrystEngComm* **16** (2014) 4254–4264.
48. C. B. Aakeröy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre i J. Despera, *IUCrJ* **2** (2015) 498–510.
49. A. J. Vila, C. M. Laguer i A. C. Olivieri, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5069–5073.
50. A. J. Vila, C. M. Lagier i A. C. Olivieri, *J. Chem. Soc. Perkin* **2** (1990) 1615–1618.
51. R. Levine, J. K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5614–5616.
52. P. E. Hansen, E. V. Borisov i J. C. Lindon, *Specrochim Acta A* **136** (2015) 107–112.
53. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković i C. B. Åakeroy, *Crystals* **7** (2017) 226.
54. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
55. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić i W. Jones, *Chem.-Eur.J.* **16** (2010) 7400–7403.
56. M. Borovina, I. Kodrin i M. Đaković, *CrystEngComm* **20** (2018) 539–549.
57. M. Dudek, J. K. Clegg, C. R. K. Glasson, N. Kelly, K. Gloe, K. Gloe, A. Kelling, H.J. Buschmann, K. A. Jolliffe, L.F. Lindoy i G.V. Meehan, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1697–1704.
58. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 389–397.
59. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić i D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
60. P. Liu, C. Ruan, T. Li i B. Ji, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **68** (2012) o1431
61. M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković i D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5576–5582.
62. M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6381–6389.

63. Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.; Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
64. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König i G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (dodatak S2) (2014) S13-S18.
65. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
66. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
67. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112–122.
68. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32**(1999) 837–838.
69. M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7** (1983) 95–97.
70. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995) 659–667.
71. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek i P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41**(2008) 466–470.
72. Persistence of Vision Pty (2004). Persistence of Vision Raytracer (POV-RAY), verzija 3.7.
73. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, CrystalExplorer 3.1 (2012) University of Western Australia: Crawley, Australia
74. M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* **4** (2002) 378–392.
75. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **11** (2009) 9–32.
76. STARe Software 10.00., MettlerToledo GmbH, 2006.

## § 8. DODATAK

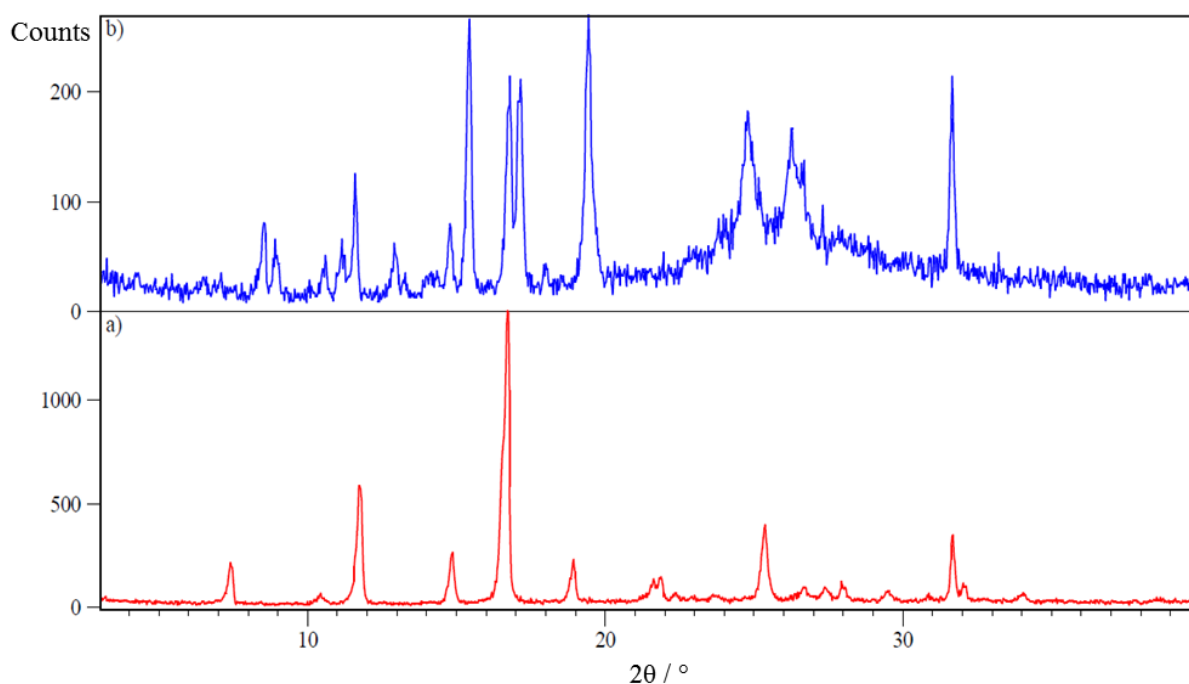


Tablica D1 Opći i kristalografski podatci pripremljenih kristala i kokristala

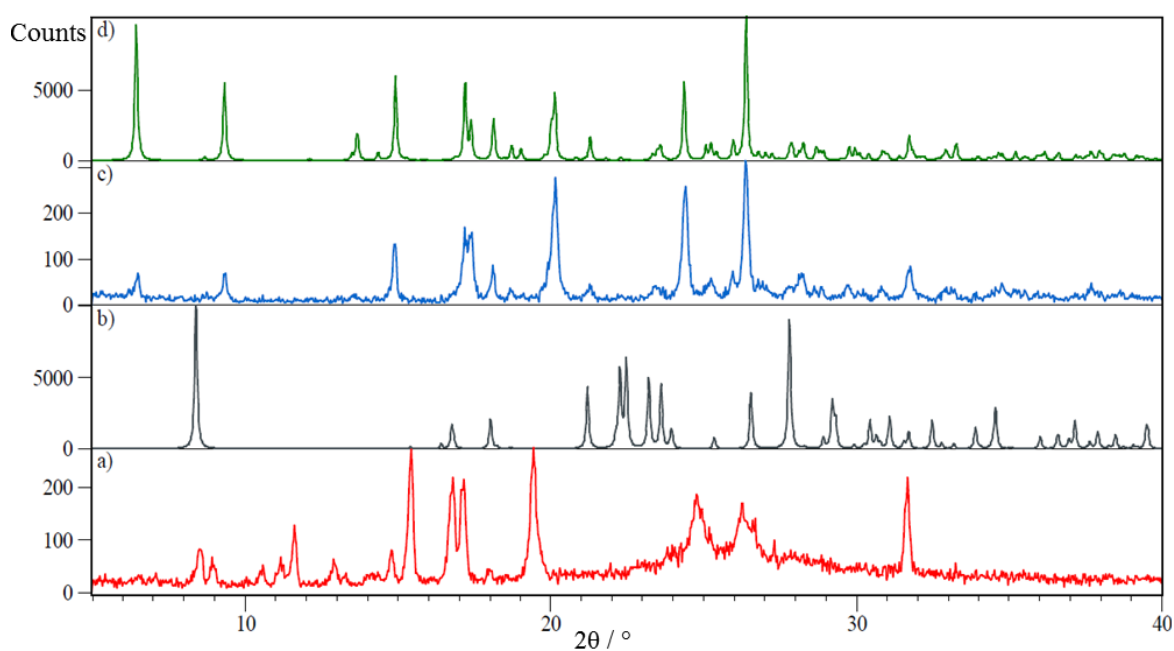
	<b>b3pm</b>	<b>(b4pm) (ipfb)</b>	<b>(b4pm) (1,2-tfib)</b>
Molekulska formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N) (C <sub>6</sub> I <sub>1</sub> F <sub>5</sub> )	(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N) (C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
Relativna molekulska masa, <i>M<sub>r</sub></i>	225,24	519,20	627,10
Kristalni sustav	rompski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1
Parametri jedinične ćelije:			
<i>a</i> / Å	3,9563(6)	6,6164(11)	7,1884(3)
<i>b</i> / Å	16,725(2)	10,7159(14)	7,6487(3)
<i>c</i> / Å	16,961(2)	14,4376(16)	19,5677(7)
<i>α</i> / °	90	73,350(11)	81,468(3)
<i>β</i> / °	90	80,309(12)	80,454(3)
<i>γ</i> / °	90	80,607(13)	78,710(4)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1122,2(3)	959,5(2)	1032,94(7)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	4	2	2
Računata gustoća, <i>D<sub>calc</sub></i> / g cm <sup>-3</sup>	1,333	1,797	2,016
valna duljina zračenja, <i>λ</i> (MoK <sub>α</sub> ) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	295(2)	295(2)	295(2)
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	0,090	1,732	3,096
<i>F</i> (000)	472	504	592
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	13400/2420	6154/3360	12476/8278
Broj utočnjavanih parametara	155	263	270
<i>Δρ<sub>max</sub></i> , <i>Δρ<sub>min</sub></i> / e Å <sup>-3</sup>	0,16/–0,21	0,67/–0,51	1,18/–0,95
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 4σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,0684	0,0371	0,0409
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,2035	0,0751	0,1012
Faktor slaganja, <i>S</i>	1,027	0,862	0,775

Tablica D1(nastavak) Opći i kristalografski podatci pripremljenih kristala i kokristala

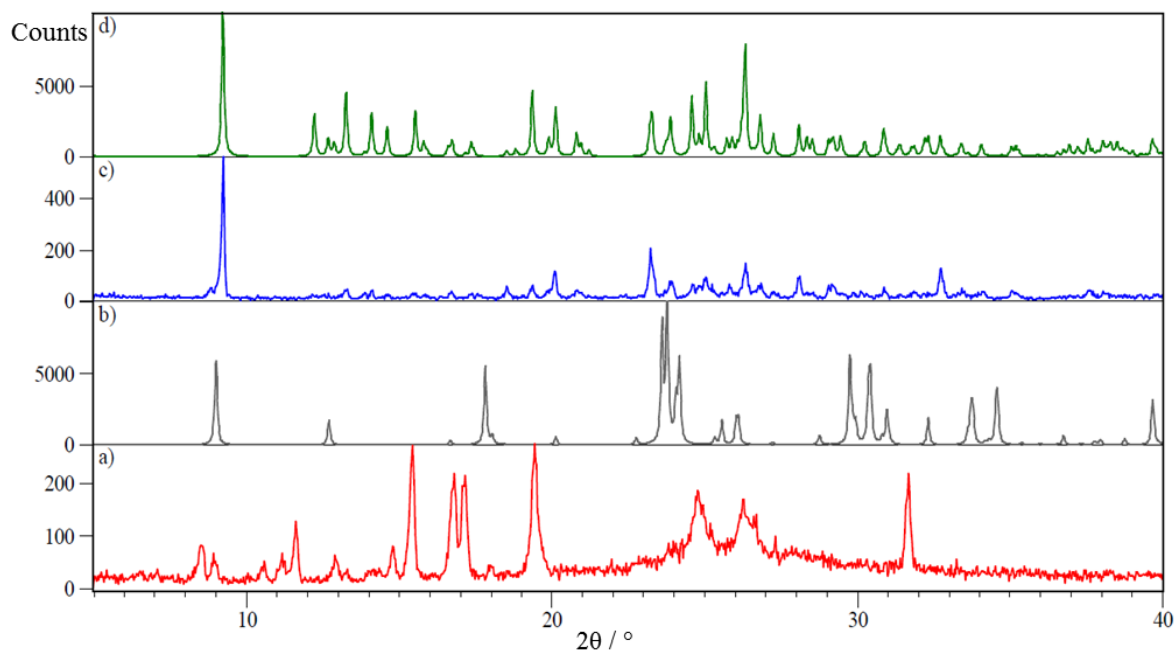
	<b>(b4pm) (1,3-tfib)</b>	<b>(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)</b>	<b>(b4pm)(1,3,5-titfb)</b>
Molekulska formula	(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N)(C <sub>6</sub> I <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub>	(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N)(C <sub>6</sub> I <sub>3</sub> F <sub>3</sub> )
Relativna molekulska masa, $M_r$	1879,28	426,17	735,00
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$P-1$	$P 2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:			
$a / \text{Å}$	13,1561(12)	6,3741(6)	22,121(2)
$b / \text{Å}$	13,2886(13)	11,6659(10)	9,3223(8)
$c / \text{Å}$	19,2683(19)	12,4722(13)	10,6288(10)
$\alpha / ^\circ$	104,524(9)	109,136(9)	90
$\beta / ^\circ$	95,406(8)	103,357(8)	92,355(9)
$\gamma / ^\circ$	107,822(8)	104,772(7)	90
$V / \text{Å}^3$	3050,6(5)	795,40(14)	2190,0(4)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	2	2	4
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,046	1,779	2,229
valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,144	2,042	4,323
$F(000)$	1772	414	1360
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	21837/10573	6732/3534	25188/4744
Broj utočnjavanih parametara	785	209	263
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,25/-0,59	0,44/-0,57	1,14/-1,22
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0373	0,0462	0,0541
$wR(F^2)$	0,0723	0,1544	0,1562
Faktor slaganja, $S$	0,779	0,854	1,007



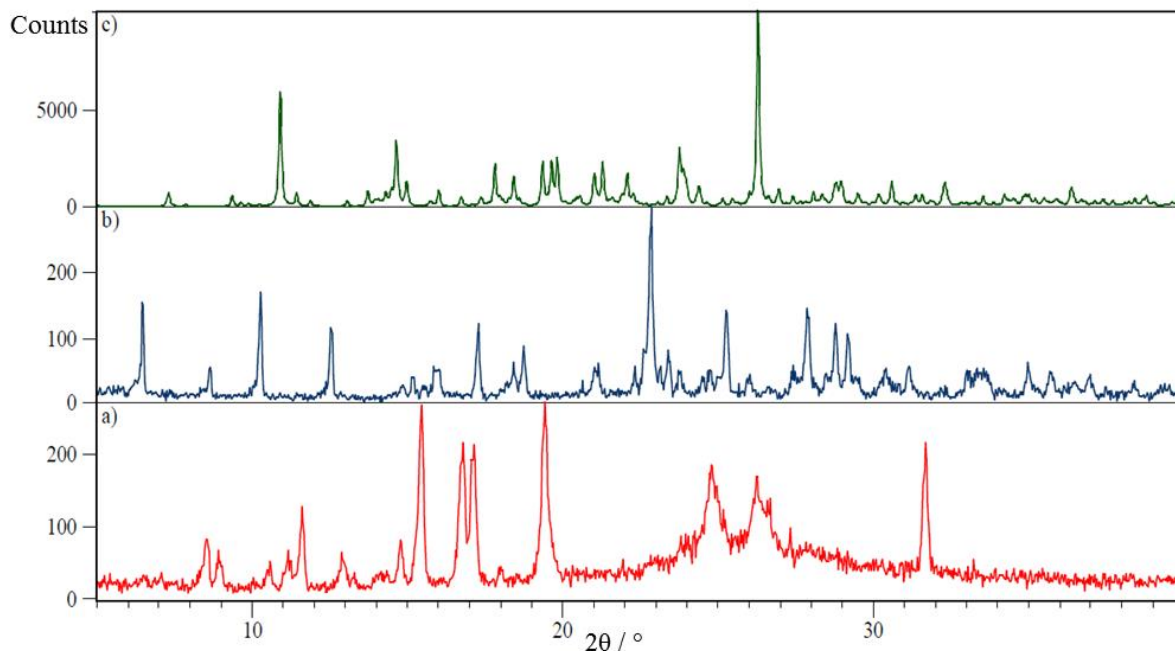
**Slika D1.** Difraktogrami praha čistih: a) benzoil-3-piridoilmetana: b) benzoil-4-piridoilmetana



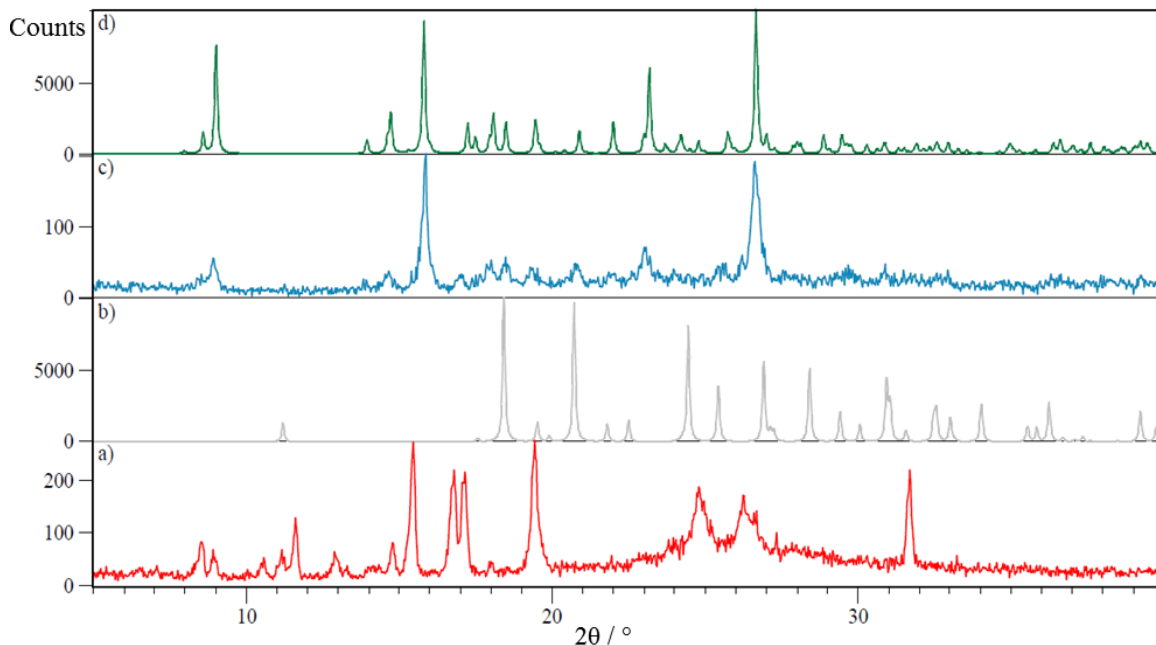
**Slika D2.** Difraktogrami praha: a) benzoil-4-piridoilmetana, b) jodpentafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **ipfb**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30 μL acetonitrila, d) računatog na temelju strukturnih podataka kokristala **(b4pm)(ipfb)** dobivenog otopinskom sintezom.



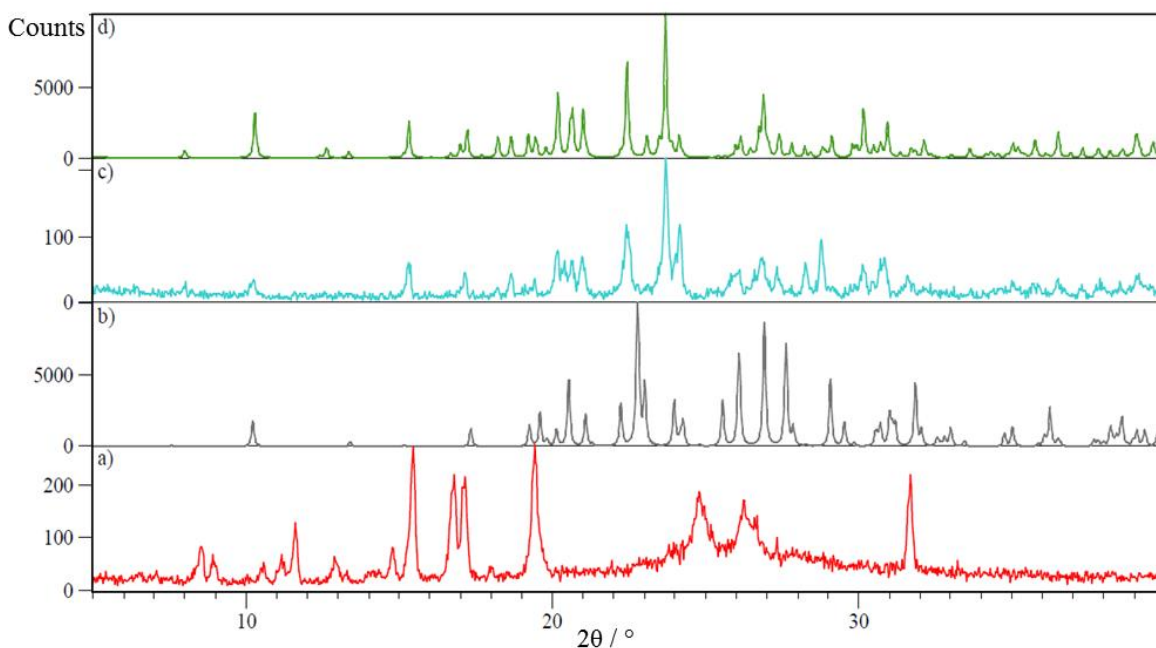
**Slika D3.** Difraktogrami praha: a) benzoil-4-piridoilmetana, b) 1,2-dijodtetrafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,2-tfib**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila, d) računatog na temelju strukturnih podataka kokristala **(b4pm)(1,2-tfib)** dobivenog otopinskom sintezom.



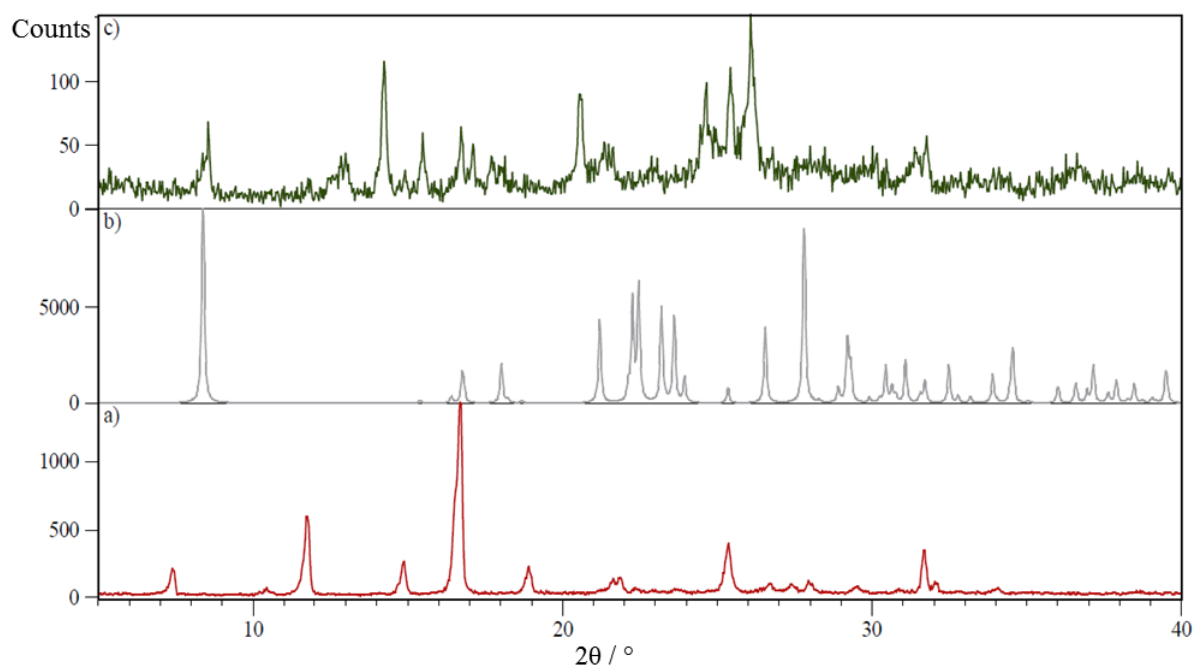
**Slika D4.** Difraktogrami praha: a) benzoil-4-piridoilmetana, b) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,3-tfib**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak  $\mu$ L acetonitrila, c) računatog na temelju strukturnih podataka kokristala **(b4pm)(1,3-tfib)** dobivenog otopinskom sintezom.



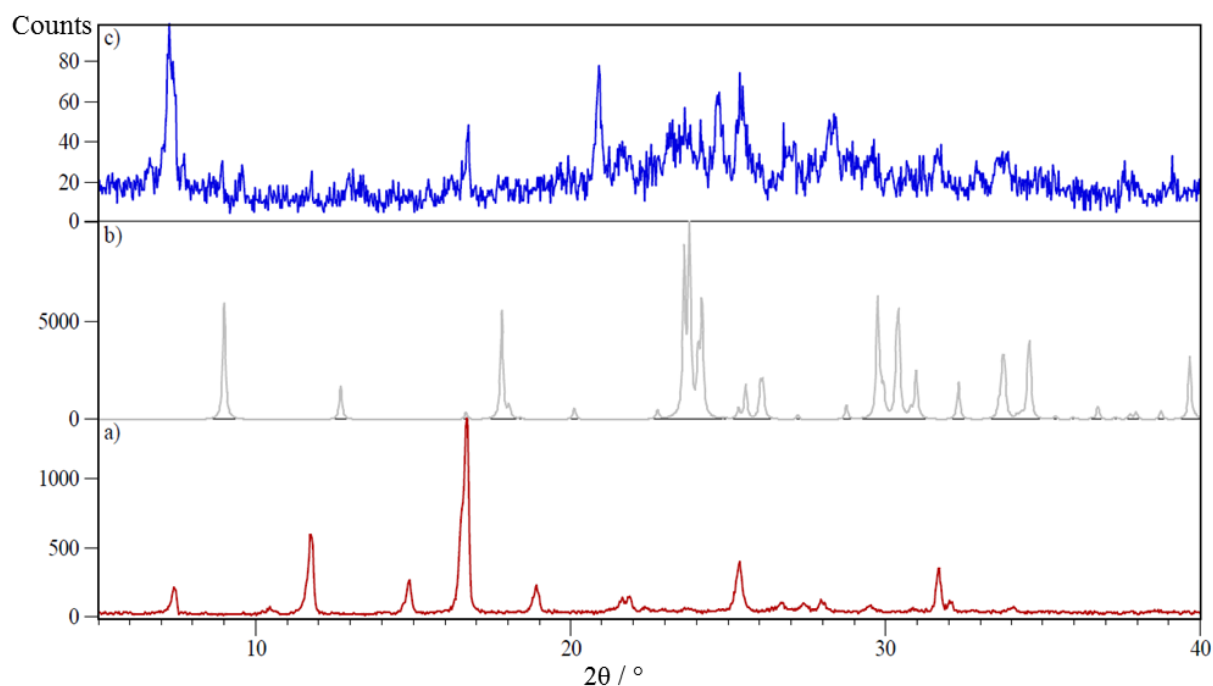
**Slika D45** Difraktogrami praha: a) benzoil-4-piridoilmetana, b) 1,4-dijodtetrafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,4-tfib**-a u množinskom omjeru 2:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila, d) računatog na temelju strukturnih podataka kokristala **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** dobivenog otopinskom sintezom.



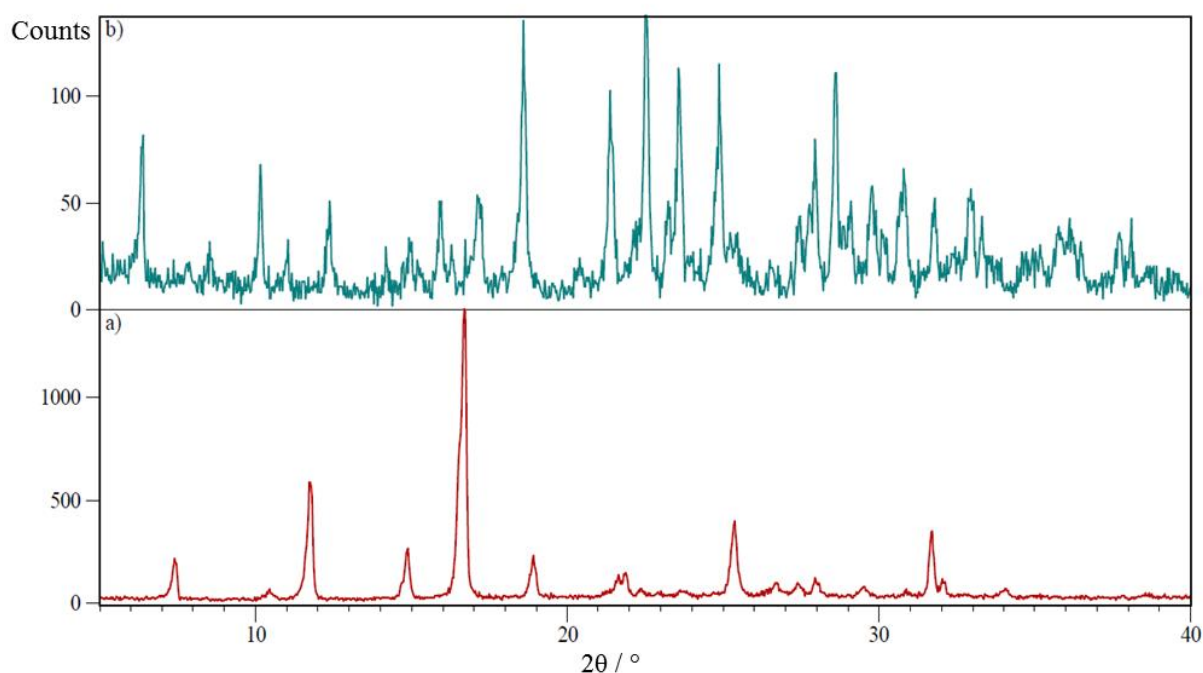
**Slika D6.** Difraktogrami praha: a) benzoil-4-piridoilmetana, b) 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,3,5-titfb**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila, d) računatog na temelju strukturnih podataka kokristala **(b4pm)(1,3,5-titfb)** dobivenog otopinskom sintezom



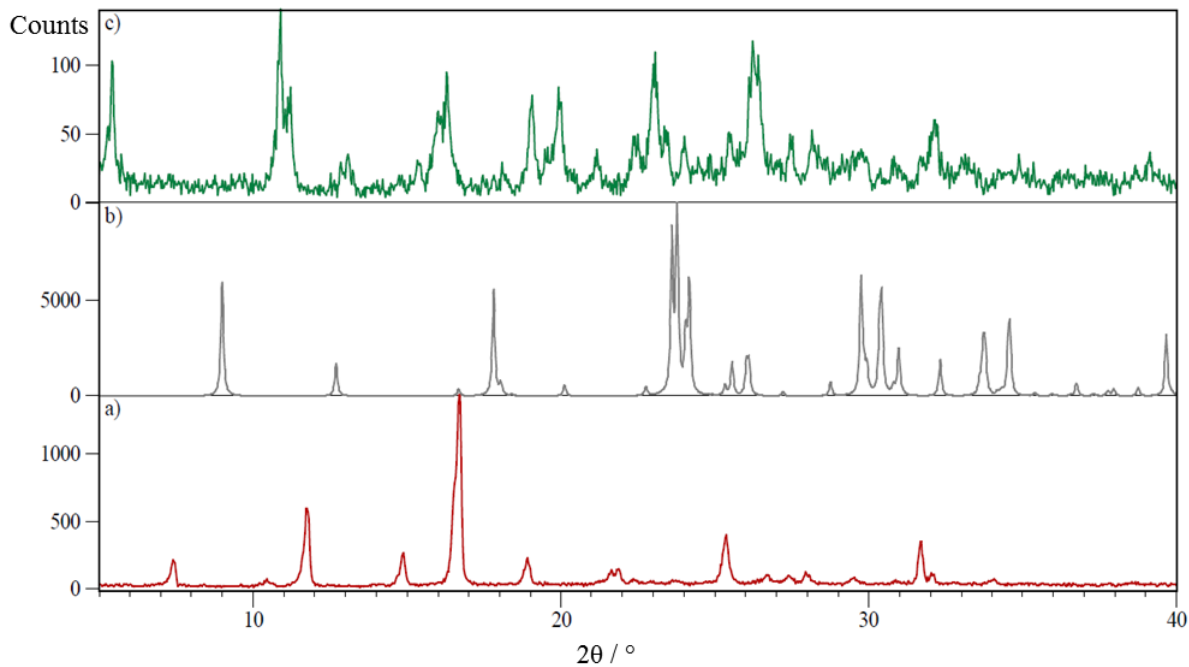
**Slika D7.** Difraktogrami praha: a) benzoil-3-piridoilmetana, b) jodpentafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **ipfb**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila



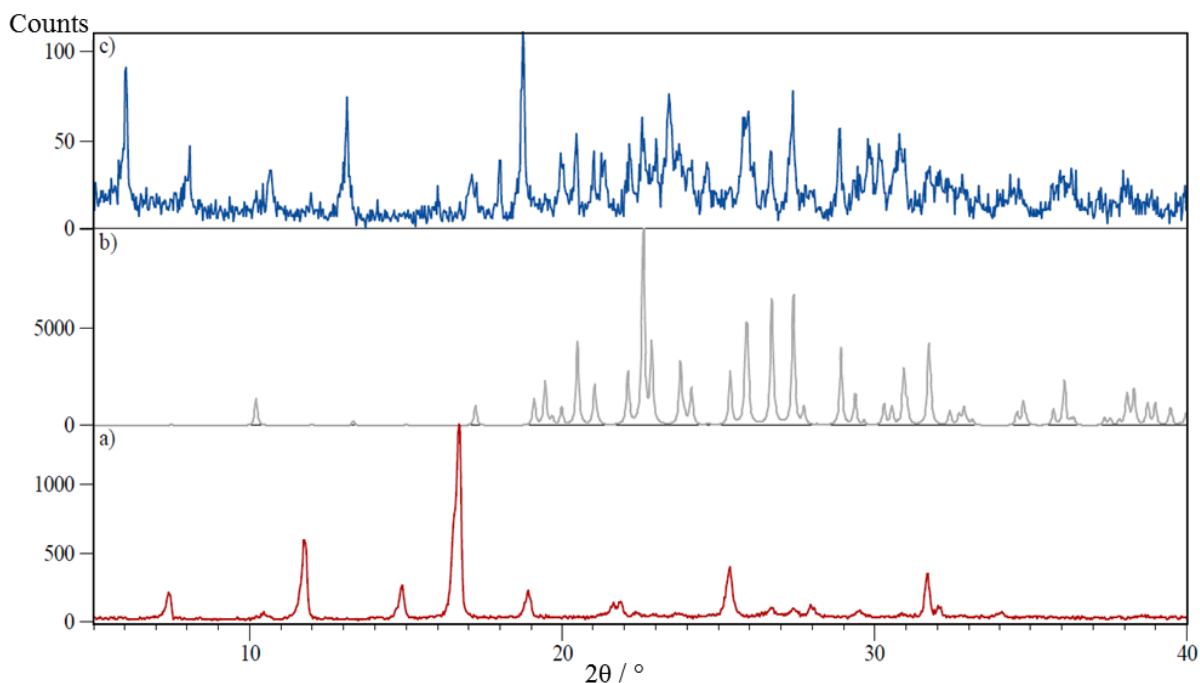
**Slika D8.** Difraktogrami praha: a) benzoil-3-piridoilmetana, b) 1,2-dijodtetrafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,2-tfib**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila



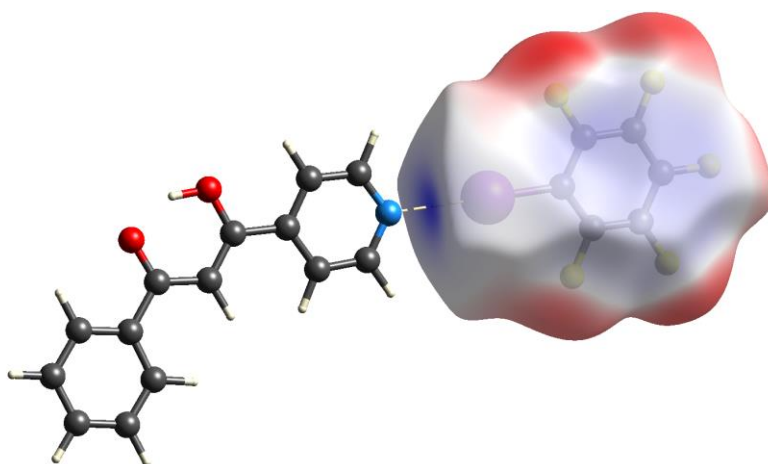
**Slika D9.** Difraktogrami praha: a) benzoil-3-piridoilmetana, b) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,3-tfib**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila



**Slika D10.** Difraktogrami praha: a) benzoil-3-piridoilmetana, b) 1,4-dijodtetrafluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,4-tfib**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu$ L acetonitrila

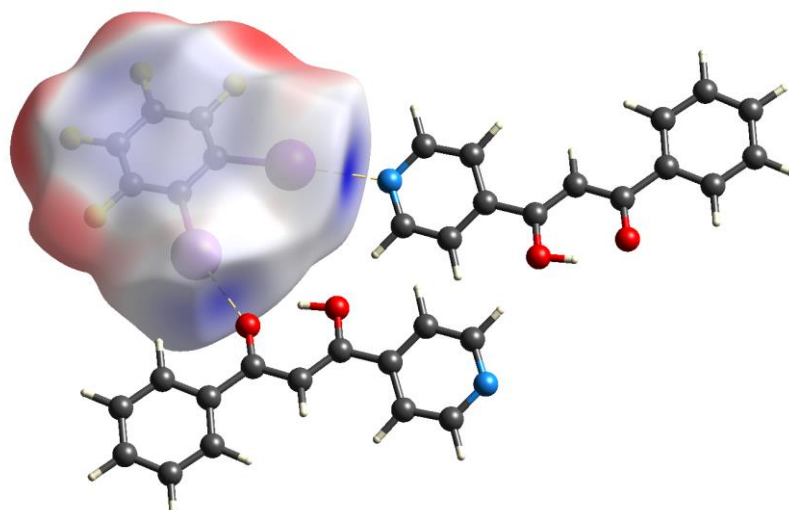


**Slika D11.** Difraktogrami praha: a) benzoil-3-piridoilmetana, b) 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzena c) produkta dobivenog mljevenjem smjese **b4pm**-a i **1,3,5-tifb**-a u množinskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u vremenu od 30 min i uz dodatak 30  $\mu\text{L}$  acetonitrila

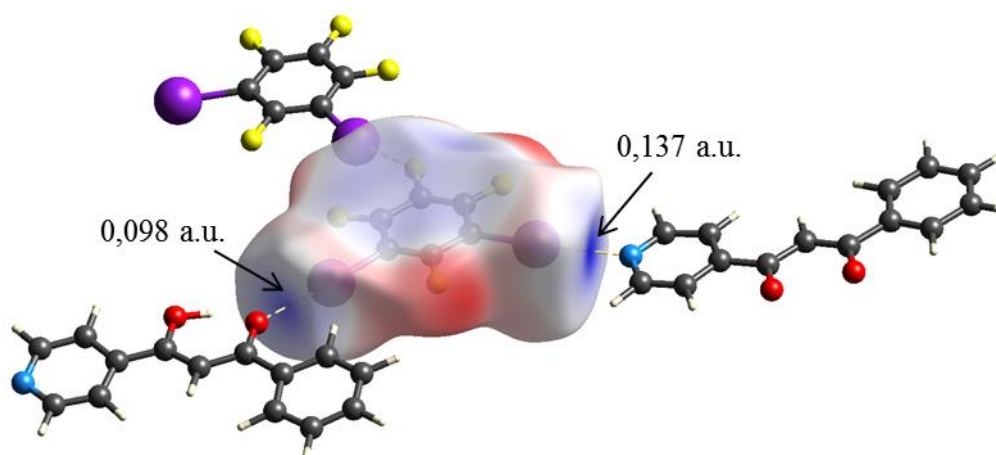


**Slika D12.** Hirshfeldova ploha **ipfb**-a u kokristalu **(b4pm)(ipfb)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,156 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,028 a.u.) elektrostatski potencijal.

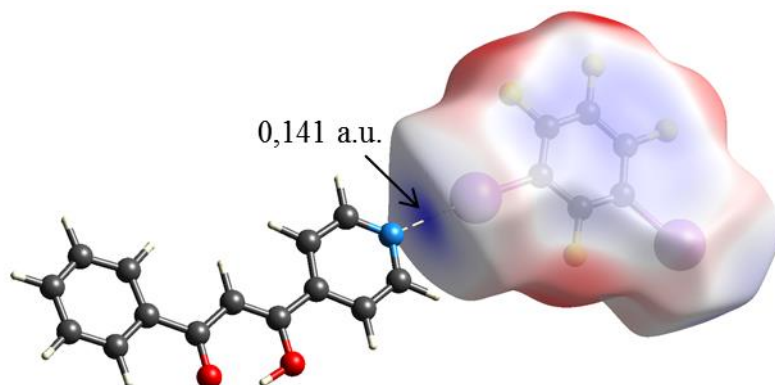




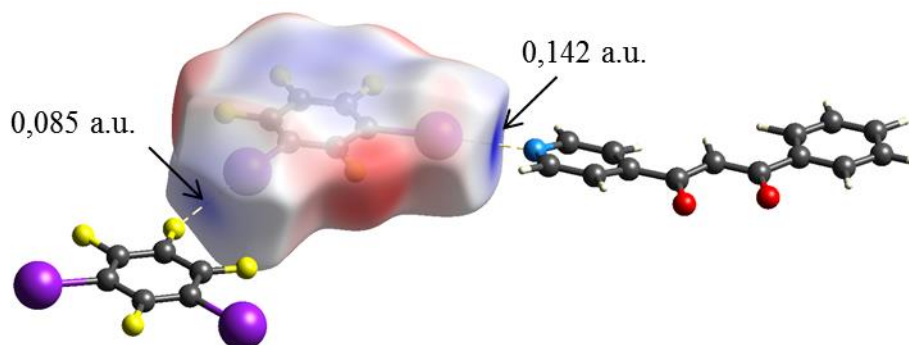
**Slika D13.** Hirshfeldova ploha **1,2-tfib**-a u kokristalu **(b4pm)(1,2-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,144 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,030 a.u.) elektrostatski potencijal.



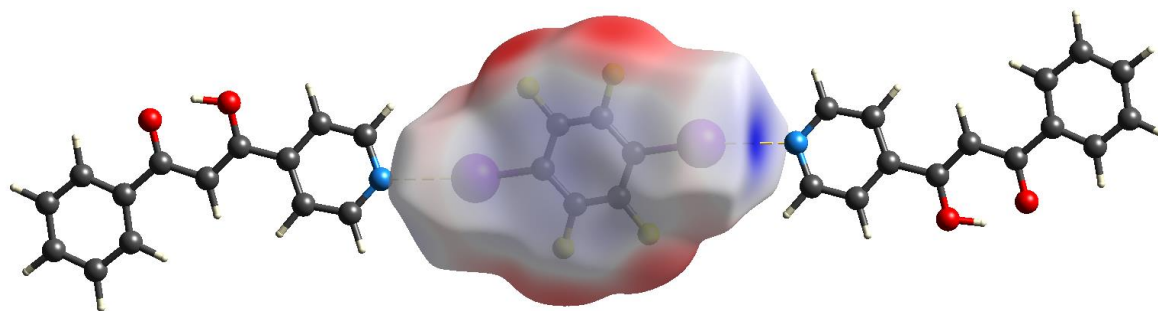
**Slika D14.** Hirshfeldova ploha **1,3-tfib**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,138 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,030 a.u.) elektrostatski potencijal



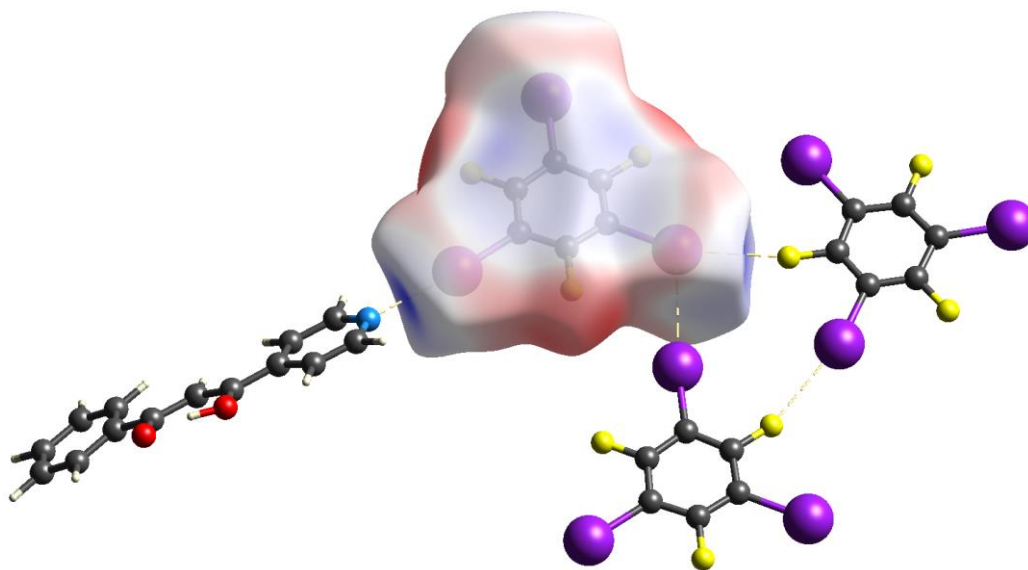
**Slika D15.** Hirshfeldova ploha **1,3-tfib**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,142 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,031 a.u.) elektrostatski potencijal



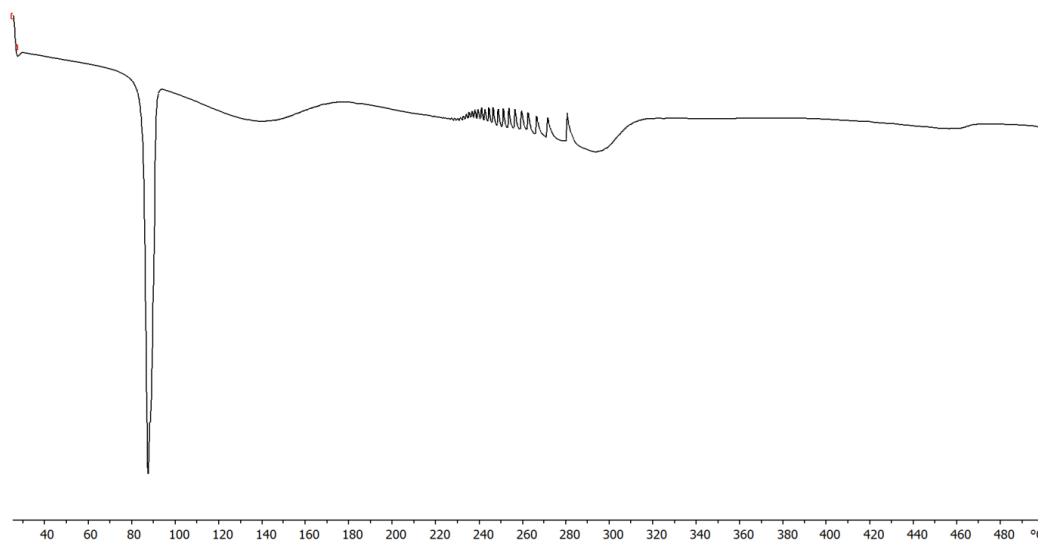
**Slika D16.** Hirshfeldova ploha **1,3-tfib**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,143 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,033 a.u.) elektrostatski potencijal



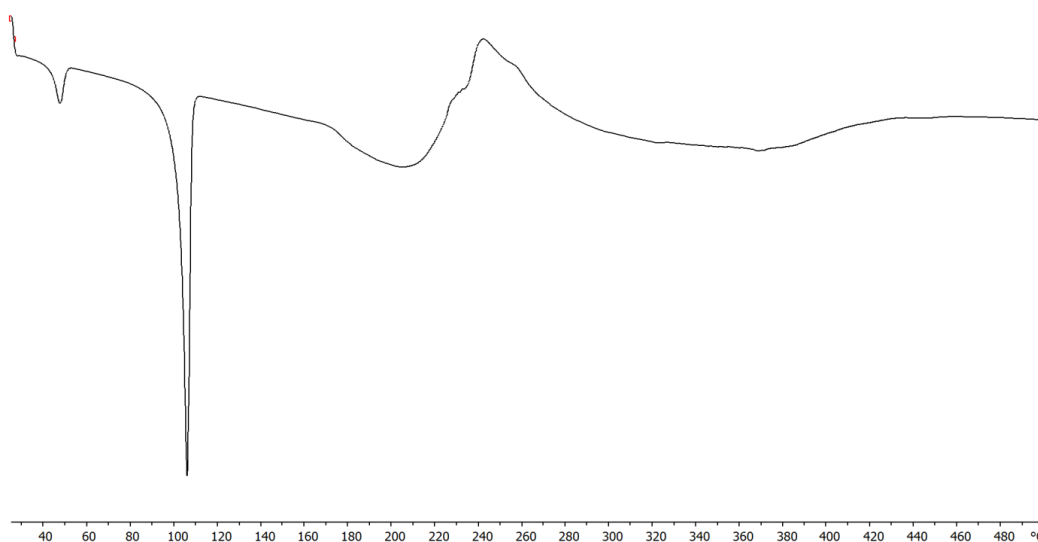
**Slika D17.** Hirshfeldova ploha **1,4-tfib**-a u kokristalu **(b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,138 a.u.), a crvenom negativni (min. -0,032 a.u.) elektrostatski potencijal



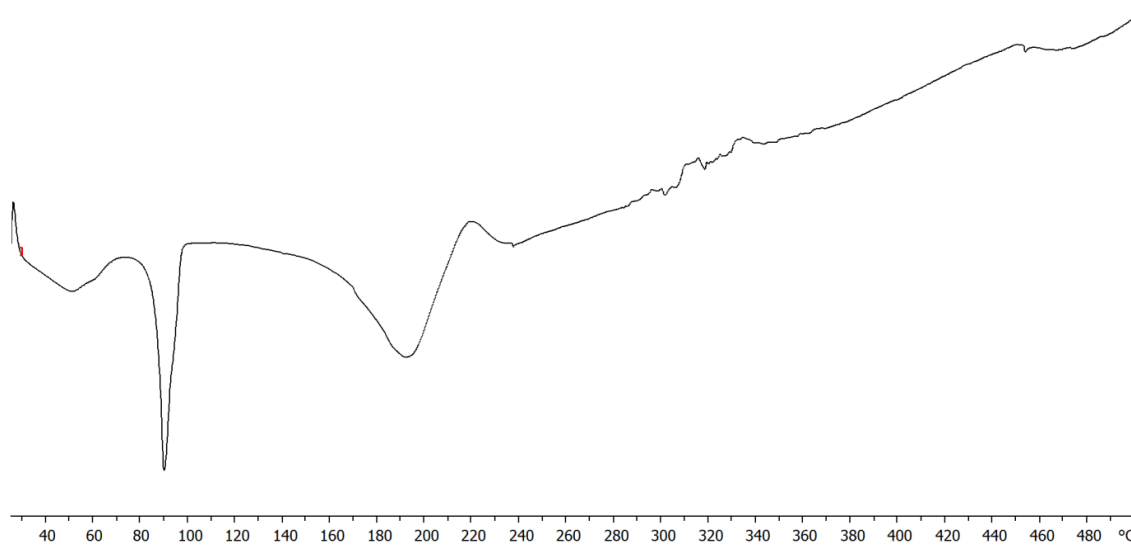
**Slika D18.** Hirshfeldova ploha **1,3,5-titfb**-a u kokristalu **(b4pm)(1,3,5-titfb)** na koju je mapiran elektrostatski potencijal računat na razini teorije HF-3-21G. Plavom bojom označen je pozitivni (max. 0,1384a.u.), a crvenom negativni (min. -0,032 a.u.) elektrostatski potencijal



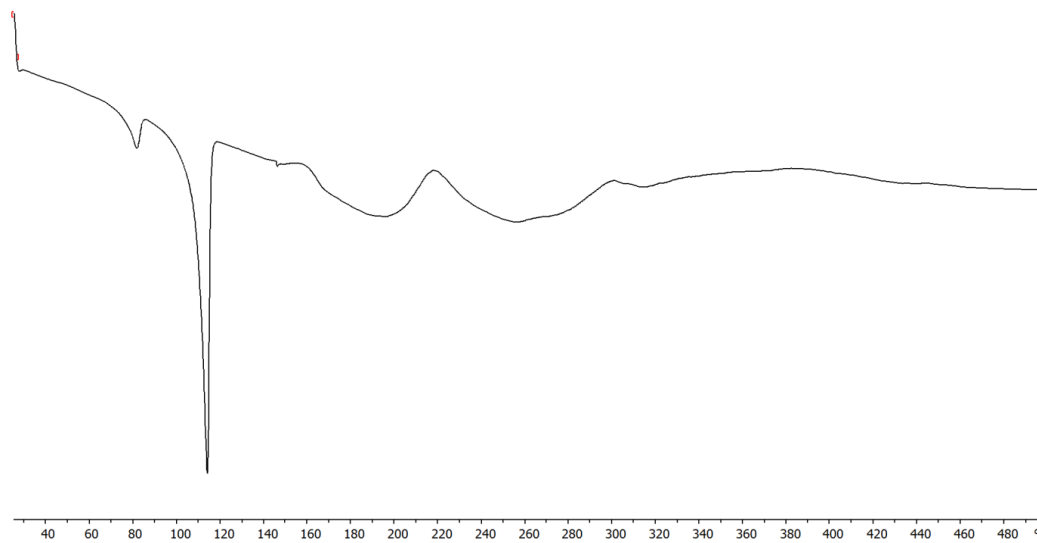
Slika D19. DSC krivulja kokristala (b4pm)(ipfb)



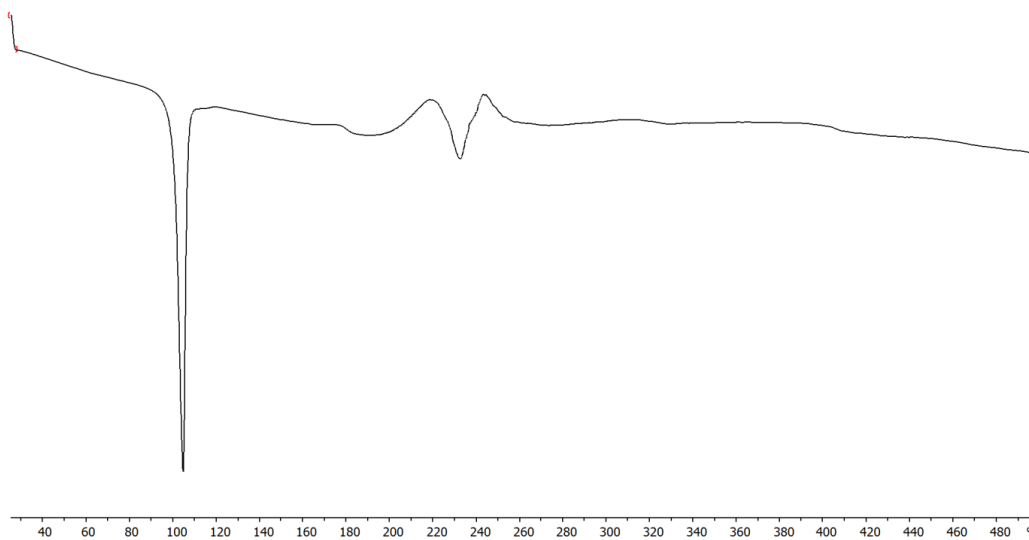
Slika D20. DSC krivulja kokristala (b4pm)(1,2-tfib)



Slika D21. DSC krivulja kokristala (b4pm)(1,3-tfib)

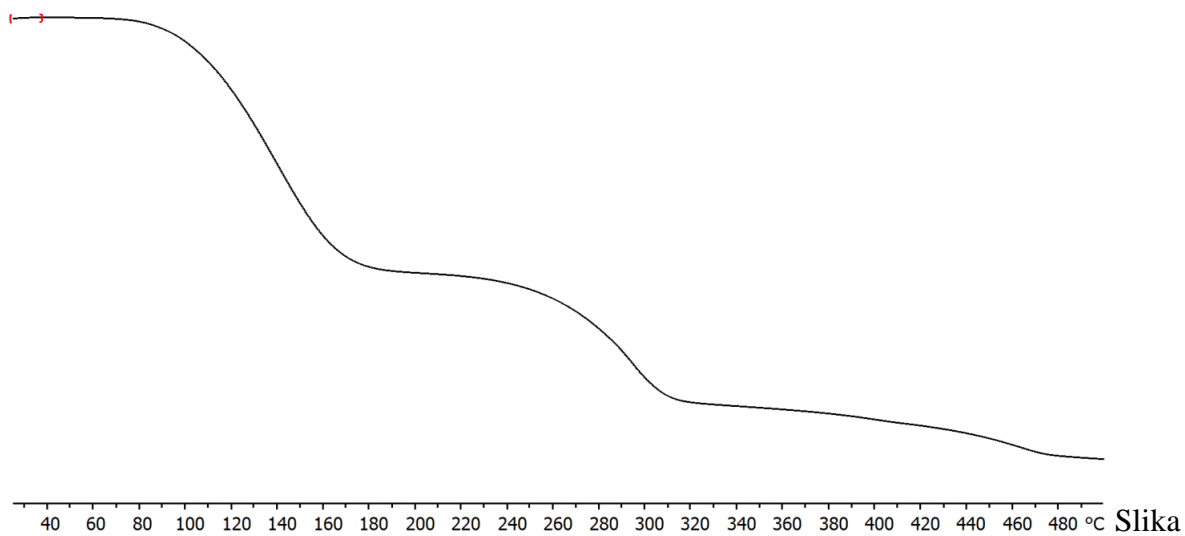


Slika D9.

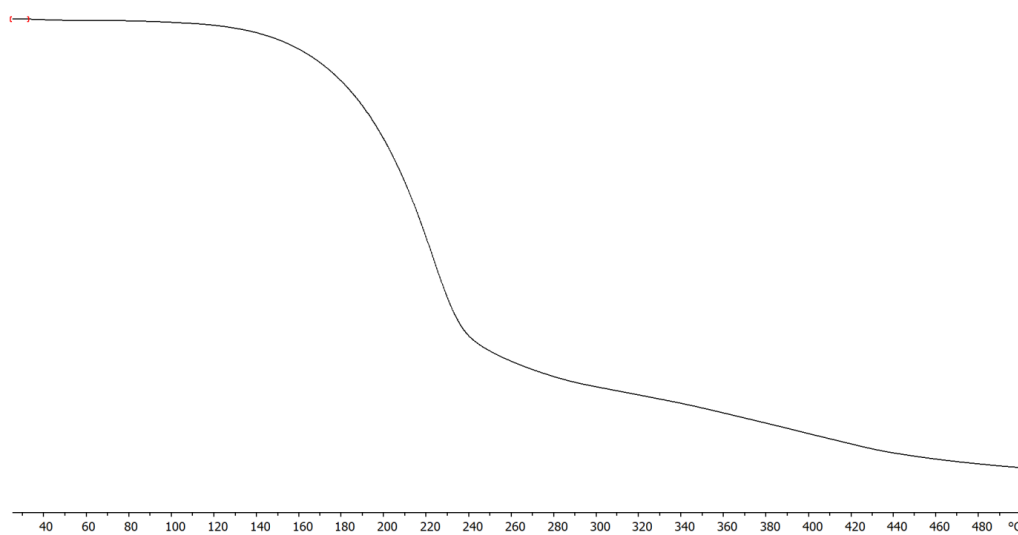
**Slika D22. DSC krivulja kokristala (b4pm)<sub>2</sub>(1,4-tfib)**

Slika D10.

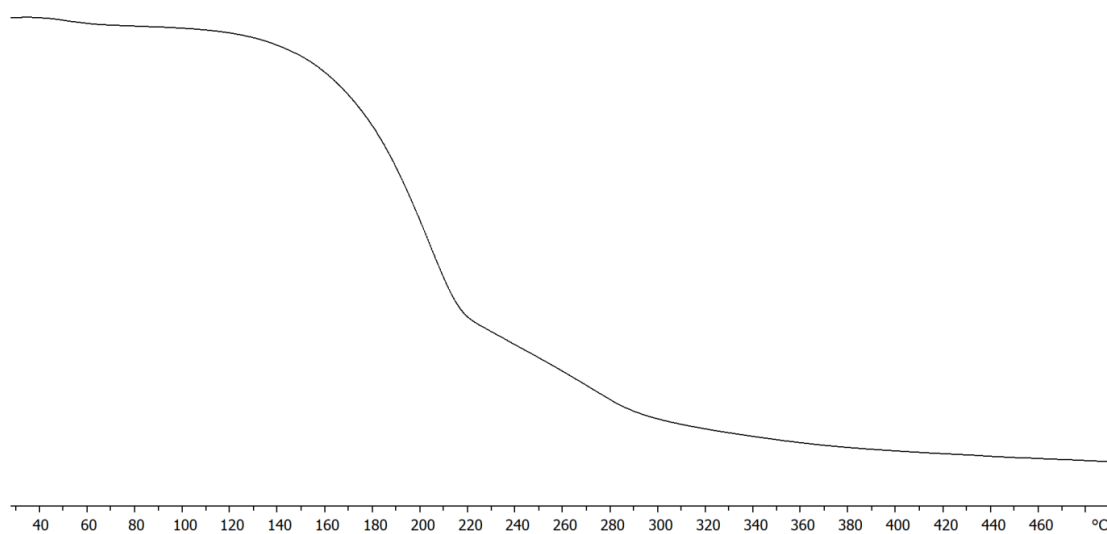
**Slika D23. DSC krivulja kokristala (b4pm)(1,3,5-titfb)**



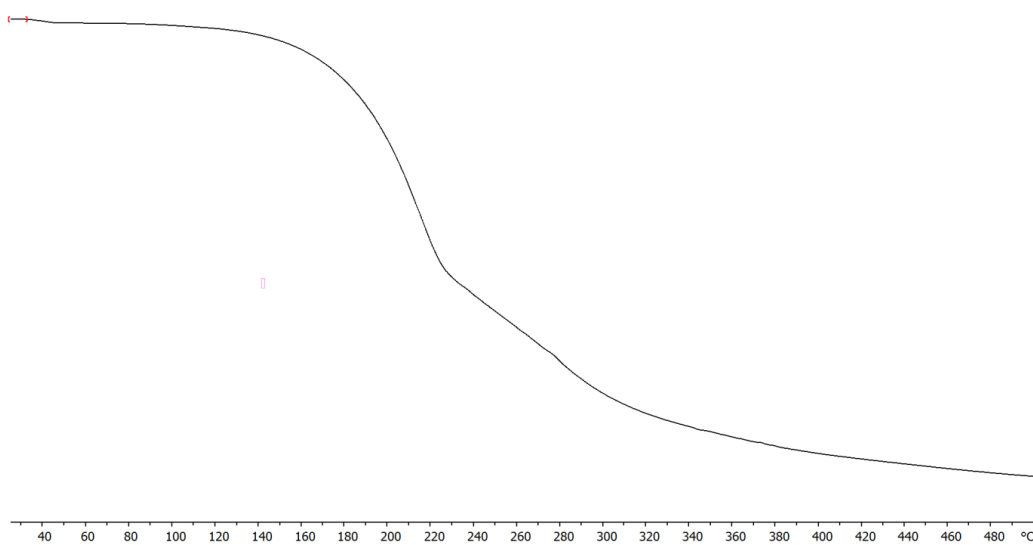
**Slika D24.** TG krivulja kokristala (b4pm)(ipfb)



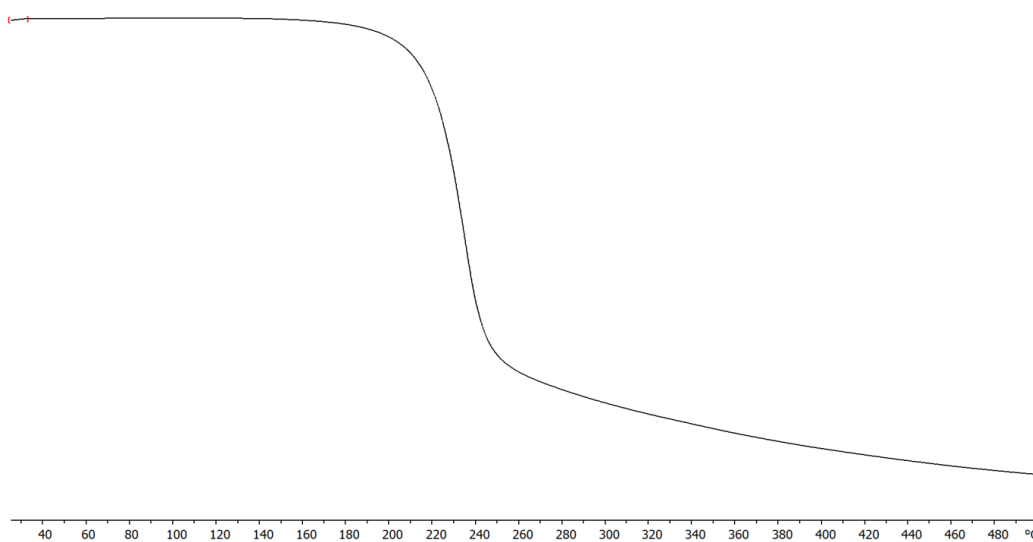
**Slika D25.** TG krivulja kokristala (b4pm)(1,2-tfib)



**Slika D26.** TG krivulja kokristala (b4pm)(1,3-tfib)



Slika D27. TG krivulja kokristala  $(b4pm)_2(1,4-tfib)$



Slika D28. TG krivulja kokristala  $(b4pm)(1,3,5-titfb)$

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Martinez

Datum rođenja: 23. svibnja 1994.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

2001.–2009. Šesta osnovna škola, Varaždin

2009.–2013. Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, kemijski tehničar, Varaždin

2013.–2017. Preddiplomski sveučilišni studij kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2017.–2019. Diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014.–2019. sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

2017.–2019. pomoć pri provedbi predstave „Čarolije u kemiji“

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

#### Usmena izlaganja:

1. V. Martinez, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen-bonded complexes of perhalogenated hydrocarbons and benzoyl-4-pyridoylmethane*, 26th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, Hrvatska, .2018, Knjiga sažetaka str. 61.

2. N. Bedeković, V. Martinez, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cobaloximes as building blocks in halogen-bonded systems*, 2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2019, Knjiga sažetaka str. 49 .



**Posterska priopćenja:**

1. V. Martinez, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristali benzoil-4-piridoilmetana s perhalogeniranim ugljikovodicima*, 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2018, Knjiga sažetaka str. 51.
2. N. Bedeković, V. Martinez, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen bonding in the systems of benzoyl-4-pyridoylmethane and perhalogenated hydrocarbons*, 7th Bulgarian Crystallographic Symposium, Sofia, Bugarska, 2018, Knjiga sažetaka str. 36.

**Sudjelovanje bez priopćenja:**

2. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2015.
  3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2016.
  4. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2017.
- 2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2019.

**Ostalo**

- 2017.–2019.      volonterski rad na projektu *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava*, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet u Zagrebu; IP-2014-09-7367; voditelj projekta: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić