



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Viktorija Medvarić

**MEHANOKEMIJSKA SINTEZA *TRANS*-1,2-
BIS(2,3,5,6-TETRAFLUOR-4-
JODFENIL)DIAZENA I NJEGOVA
KOKRISTALIZACIJA S *O*-HIDROKSI
IMINIMA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2020. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju i Zavodu za Organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i doc. dr. sc. Nikole Cindra te neposrednim voditeljstvom Katarine Lisac, mag. chem.

Diplomski izrađen je u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava* (IP-2014-09-7367) i *Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (IP-2019-04-1868).

Zahvale

Sadržaj

SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Molekulski kristali	2
2.1.1. <i>Međumolekulske interakcije</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Vodikova veza</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Halogenska veza</i>	<i>5</i>
2.1.4. <i>Kokristali</i>	<i>6</i>
2.2. Mehanokemijska sinteza	7
2.2.1. <i>Vrste mehanokemijske sinteze</i>	<i>9</i>
2.2.3. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i>	<i>12</i>
2.3. Azobenzeni	13
2.3.1. <i>Povijesni pregled azobenzena</i>	<i>15</i>
2.3.2. <i>Sinteza azobenzena</i>	<i>16</i>
2.3.3. <i>Azobenzeni u kristalnom inženjerstvu</i>	<i>19</i>
2.3.4. <i>Perhalogenirani azobenzeni kao donori halogenske veze</i>	<i>21</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Polazni materijal	24
3.2. Priprava spojeva	24
3.2.1. <i>Priprava azobenzena</i>	<i>25</i>
3.2.1.1. <i>Sinteza 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina</i>	<i>26</i>
3.2.1.2. <i>Mehanokemijska sinteza trans- i cis-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena</i>	<i>26</i>
3.2.1.3. <i>Sinteza trans-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena u otopini</i>	<i>28</i>
3.2.1.4. <i>Izomerizacija trans-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena u cis-izomer</i>	<i>28</i>
3.2.2. <i>Priprava kokristala</i>	<i>29</i>
3.2.2.1. <i>Sinteza iminâ</i>	<i>29</i>
3.2.2.2. <i>Mehanokemijska sinteza kokristalâ iminâ i trans-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena</i>	<i>29</i>
3.2.2.3. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala 1,2,4,5-tetrafluorjodanilina i 1,4-dioksana</i>	<i>29</i>
3.2.2.4. <i>Utjecaj mljevenja na cis-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazene</i>	<i>30</i>
3.2.2.5. <i>Kristalizacijski pokusi</i>	<i>30</i>

3.3. Analitičke metode	31
3.3.2. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku</i>	31
3.3.3. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu</i>	32
3.3.4. <i>Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti</i>	32
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1. Sinteza 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina	35
4.2. Rezultati i rasprava mehanokemijske sinteze <i>trans</i>- i <i>cis</i>-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil) diazena	37
4.3. Izomerizacija <i>trans</i>-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil) diazena	44
4.4. Rezultati i rasprava sinteze kokristala iminâ sa <i>trans</i>- i <i>cis</i>-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil) diazenom	46
4.4.1 <i>Sinteza imina</i>	46
4.4.2 <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i>	46
4.4.3 <i>Sinteza i kristalizacija kokristala iz otopine</i>	49
4.5. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva 51	
4.6. Rasprava rezultata termičke analize	55
§ 5. ZAKLJUČAK	57
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	58
§ 7. LITERATURNI IZVORI	59
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA *TRANS*-1,2-BIS(2,3,5,6-TETRAFLUOR-4-JODFENIL)DIAZENA I NJEGOVA KOKRISTALIZACIJA S *O*-HIDROKSI IMINIMA

Viktorija Medvarić

U sklopu ovog diplomskog rada pripremljen je 1,2,4,5-tetrafluorjodanilin (**itfa**) koji je korišten za izučavanje mehanokemijske sinteze *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena (*trans-azo*) i njegovog *cis*-izomera pri različitim reakcijskim uvjetima (trajanje mljevenja, vrsta i količina oksidansa, količina pomoćne krutine za mljevenje te vrsta dodane tekućine). Mogućnost nastajanja kokristala pripremljenih azo spojeva, kao donora halogenske veze, izučavana je s odabranim akceptorima halogenske veze, iminima dobivenim kondenzacijom *o*-vanilina i aromatskih amina, 3-aminoacetofenona (**ov3aa**) i 4-aminoacetofenona (**ov4aa**). Mehanokemijska sinteza azo spojeva je praćena visokodjelotvornom tekućinskom kromatografijom, a pripremljeni spojevi izučavani su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku i razlikovno-pretražnom kalorimetrijom. Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulska i kristalna struktura kokristala (**ov4aa**)₂(*trans-azo*) te dva nusprodukta sinteze spoja **itfa**: 1,2,4,6,7,9-heksafluor-3,8-dijodfenazina (**fzn**) i njegovog kokristala (*trans-azo*)₂(**fzn**).

(62 stranice, 57 slika, 14 tablica, 82 literaturna 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: azobenzen, halogenska veza, imini, kokristali, mehanokemija

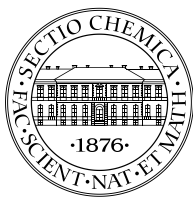
Mentori: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić i doc. dr. sc. Nikola Cindro

Neposredni voditelj: Katarina Lisac, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. doc. dr. sc. Nikola Cindro
3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
4. doc. dr. sc. Nikola Bregović
5. Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 14. prosinca 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF *TRANS*-1,2-BIS(2,3,5,6-TETRAFLUORO-4- IODOPHENYL)DIAZENE AND ITS COCRYSTALIZATION WITH *O*-HYDROXY IMINES

Viktorija Medvarić

Within this diploma thesis, 1,2,4,5-tetrafluoroiodaniline (**itfa**) was prepared and used to study the mechanochemical synthesis of *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenyl)diazene (*trans-azo*) and its *cis*-isomer under different reaction conditions (duration of grinding, type and amount of oxidant, amount of auxiliary grinding solid and type of added liquids). The possibility of cocrystal formation of prepared azo compounds as halogen bond donors was studied with selected halogen bond acceptors, imines obtained by condensation of *o*-vanillin and aromatic amines, 3-aminoacetophenone (**ov3aa**) and 4-aminoacetophenone (**ov4aa**). The mechanochemical synthesis of azo compounds was monitored by high performance liquid chromatography, and the prepared compounds were studied by X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry. The molecular and crystal structures of the cocrystal (**ov4aa**)₂(*trans-azo*) and two byproducts of **itfa** synthesis 1,2,4,6,7,9-hexafluoro-3,8-diiodphenazine (**fzn**) and its cocrystal (*trans-azo*)₂(**fzn**) were determined by single-crystal X-ray diffraction.

(62 pages, 57 figures, 14 tables, 82 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: azobenzene, halogen bond, imines, cocrystals, mechanochemistry

Mentors: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor and Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor:

Assistant mentor: Katarina Lisac, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor
3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor
4. Dr. Nikola Bregović, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: 14th December, 2020.

§ 1. UVOD

Azobenzeni su spojevi koji prilikom izlaganja svjetlu mogu reverzibilno izomerizirati (*trans* → *cis*) te ih ta karakteristika čini vrlo zanimljivim spojevima za dizajn obojenih i fotoosjetljivih materijala poput organskih poluvodiča i senzora.^{1,2} Fotomehaničko ponašanje azo spojeva rezultat je promjene svjetlosne energije u mehaničku energiju, izomerizacija je brza i rezultira značajnim promjenama u optičkim i fizičkim karakteristikama.² Prema literaturnim podacima sinteza azobenzenâ najčešće se provodi tradicionalnom metodom u otopini³, a u posljednje vrijeme koristi se i mehanokemijski pristup.^{4,5}

U ovom je radu jodiranjem tetrafluoranilina sintetiziran 1,2,4,5-tetrafluorjodanilin⁶ koji je korišten za izučavanje mehanokemijske sinteze *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena i njegovog *cis*-izomera pri različitim reakcijskim uvjetima. Reakcije su provedene uz različiti oksidans, variranje omjera reaktanata, različitu količinu pomoćne krutine za mljevenje, dodatak različite tekućine za mljevenje, te variranje vremena provođenja reakcije. Time se došlo do spoznaja o reaktivnosti reaktanata te je utvrđen utjecaj različitih reakcijskih uvjeta na ishod sinteze. Također, *trans*-azobenzen pripremljen je i sintezom u otopini te je provedena njegoa izomerizacija u *cis* izomer.⁷

Drugi cilj ovoga rada bio je izučiti mogućnost kokristalizacije pripremljenih perhalogeniranih azobenzena s odabranim akceptorima halogenske veze, iminima dobivenim kondenzacijom *o*-vanilina i aromatskih amina, 3-aminoacetofenona i 4-aminoacetofenona.⁸ Kokristalizacija je provedena mehanokemijskom sintezom bez i uz dodatak tekućine u različitim množinskim omjerima reaktanata.

Sintetizirani spojevi su izučavani difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, termogravimetrijskom analizom, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te visokodjelotvornom tekućinskom kromatografijom. Metodom difrakcije na jediničnom kristalu određene su kristalne i molekulske strukture pripremljenih spojeva.

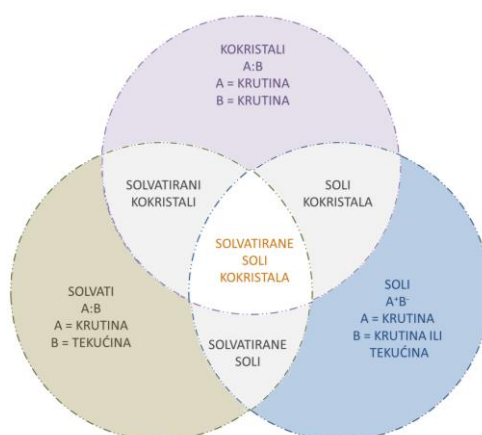
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Molekulski kristali

Kristalno inženjerstvo je grana kemije koja se bavi izučavanjem međumolekulskih interakcija u kristalima te primjenjuje stečene spoznaje na razvoj novih materijala željenih kemijskih i fizičkih svojstava.⁹

Molekulski kristali su uređeni kristalni sustavi čija kristalna struktura direktno ovisi o interakcijama koje se javljaju među molekulama koje ih grade. Ukoliko je sustav izgrađen od molekula iste vrste on se naziva jednokomponentnim, dok molekule različite vrste grade višekomponentne sustave, kokristale, soli, solvate i njihove kombinacije (slika 1).⁹

Kokristali su kristalne tvari definirane stehiometrije sastavljene od najmanje dvije neutralne komponente koje su pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregacijskom stanju, no njihove komponente zasebno na sobnoj temperaturi ne moraju nužno biti krutine, odnosno mogu biti tekućine (npr. salicilaldehid). Kokristali i solvati se uvijek sastoje od nenabijenih molekula, dok nabijene molekule isključivo izgrađuju soli. Kod solvata barem jedna komponenta koja ulazi u njegov sastav je pri sobnoj temperaturi tekućina (odnosno otapalo). Razlika između solvata i kokristala je što se kod pripreme kokristala tekuća komponenta dodaje u stehiometrijskom omjeru, a do kristalizacije solvata dolazi kada je tekuća komponenta (otapalo) u velikom suvišku u odnosu na drugu komponentu koja ulazi u sastav solvata.¹⁰⁻¹⁴



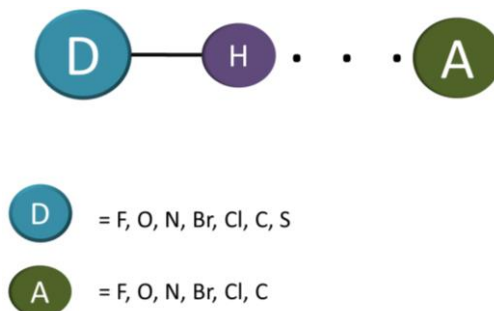
Slika 1. Prikaz podjele višekomponentnih sustava.¹⁴

2.1.1. Međumolekulske interakcije

Privlačne sile između molekula nazivaju se međumolekulske sile. Njihova priroda i prisutnost usko je povezana s fizikalnim svojstvima poput tališta, vrelišta, topljivosti, tlaka para, hlapljivosti, viskoznosti i napetosti površine, a imaju ključnu ulogu u sintezi kokristala, solvata i soli. Međumolekulske (nekovalentne) interakcije slabije su od unutarmolekulskih veza, dalekog su dometa i imaju značajan udio elektrostatskog karaktera. Inducirajuće sile posljedica su preraspodjele elektronske gustoće u prisutnosti susjedne molekule. Uvijek su privlačne, ali u pravilu kraćega dometa nego elektrostatske sile. U slučaju da nabijene molekule ili ioni induciraju dipolni moment susjedne neutralne molekule, te će dvije vrste ostvarivati privlačne međumolekulske interakcije. Sile koje nisu rezultat stalne raspodjele naboja, već promjene naboja, nazivaju se Londonove disperzne sile.¹⁵ Među najjačim međumolekulskim interakcijama su vodikova i halogenska veza. Odlikuju se usmjerenošću i definiranom geometrijom što proizlazi iz specifične elektronske raspodjele oko pojedinih atoma (npr. O, N, S, Cl, Br, I). U kristalnim sustavima to znači da se točno određeni atom ili skupina jedne molekule povezuje s točno određenim atomom ili skupinom druge molekule.^{16,17} Zahvaljujući tome moguće je predvidjeti položaje takvih interakcija unutar kristala. U ovom radu od interesa su vodikove i halogenske veze u kokristalima, koje spadaju u skupinu interakcija među elektron-donorskim i elektron-akceptorskim molekulama.

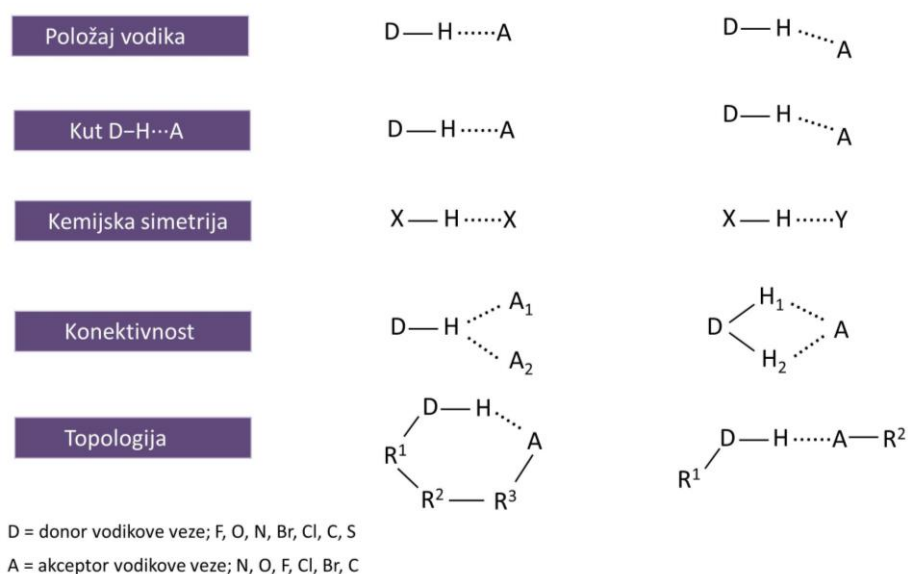
2.1.2. Vodikova veza

Vodikova veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između vodikovog atoma vezanog na donorski atom D i atom akceptora A, pri čemu su atomi D i A elektronegativniji od atoma vodika (slika 2).¹⁸



Slika 2. Shematski prikaz vodikove veze

Postoje mnoge podjele vodikovih veza, pa se tako prema topologiji vodikove veze dijele na intramolekulske i intermolekulske interakcije, prema položaju protona na simetrične i asimetrične, a prema kemijskoj simetriji na homonuklearne ($D = A$) i heteronuklearne. Osim jednostavnih (monofurkiranih) vodikovih veza u kojima je jedan donator u interakciji s jednim akceptorom, postoje i bifurkirane i trifurkirane veze u kojima je interakcija ostvarena preko dva ili tri akceptorska odnosno dva ili tri donorska atoma (slika 3).¹⁹



Slika 3. Podjele vodikovih veza

Umjereno jakim vodikovim vezama smatraju se prema Jeffreyju one od 4 do 15 kcal mol⁻¹, a srednje jakim vodikovim vezama one prisutne između biomolekula (šećeri, aminokiseline, proteini) ili između molekula vode, alkohola i karboksilnih kiselina. Sve vodikove veze kojima je energija manja od energije umjereno jakih veza su slabe ($C-H \cdots A$, $D-H \cdots \pi$ i sl.).²⁰ Parametri koji određuju vodikove veze su duljina $d(D-A)$ i vezni kut $\angle(D-H \cdots A)$. Vodikova veza jača je što je duljina kraća, a kut bliži 180°. U posebnim slučajevima, za jednake atome D i A te jednake udaljenosti $d(D-H)$ i $d(H-A)$ govorimo o najjačoj simetričnoj vodikovoj vezi. U kristalnom inženjerstvu primjenu pronalaze jake i srednje jake vodikove veze, dok je slabe teško predvidjeti, a samim time i iskoristiti u ciljanoj sintezi supramolekula. Za opis kompleksnih mreža međumolekulskih interakcija u molekulskim kristalima koristi se Teorija grafova koja se temelji na geometrijskom prikazu vodikove veze pomoću četiri motiva:²¹

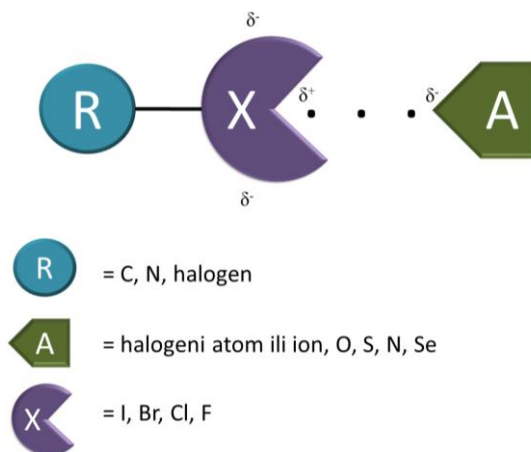
- C – lanac (eng. *chain*)
- R – prsten (eng. *ring*)

- *S* – unutarmolekulska veza (eng. *self*)
- *D* – dimer; uzorak koji se ne širi kroz kristal (eng. *finite*).

Iako je otkrivena prije stotinjak godina, vodikova veza je još uvijek predmet znanstvenih istraživanja zbog svoje značajne uloge u širokom rasponu kemijskih sustava, od anorganskih do bioloških.

2.1.3. Halogenska veza

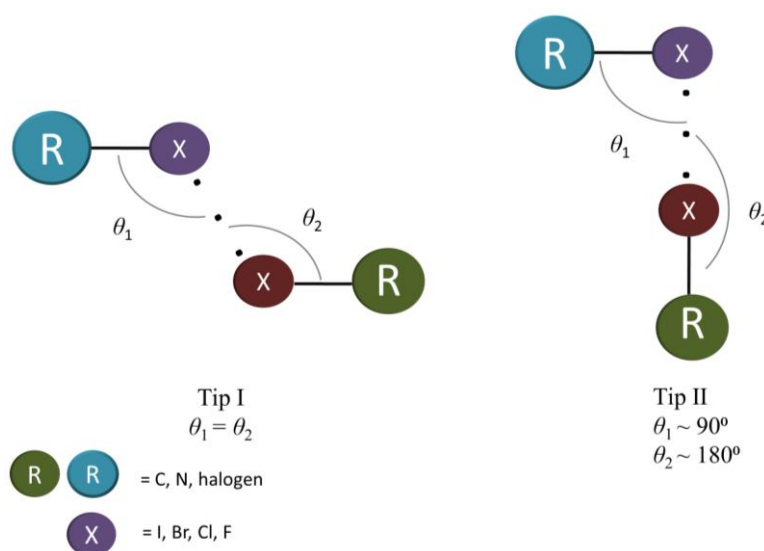
Halogenska veza je usmjerena (linearna), elektrostatska međumolekulska interakcija oblika $R-X\cdots A$ koja se ostvaruje između donora halogenske veze (halogeni atom *X*) i akceptora halogenske veze, Lewisove baze, odnosno područja veće elektronske gustoće, npr. drugi halogeni atomi ili ioni, atomi kisika, sumpora, selenija, dušika, fosfora ili π -sustavi.²² Kao atomi donora koriste se polarizabilni halogeni, najčešće atomi joda ili broma, kovalentno vezani na elektron-odvlačeću skupinu *R*. U takvom okruženju na atomu halogena dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće te se u produžetku *R-X* veze nalazi regija smanjene elektronske gustoće koja se naziva σ -šupljina. Navedena regija stupa u interakciju s nukleofilom te na taj način dolazi do ostvarivanja halogenske veze (slika 4).²³



Slika 4. Shematski prikaz halogenske veze²²

Halogenska veza je usmjerena, linearne geometrije ($160-180^\circ$), a parametri kojima opisujemo halogenske veze su duljina i kut. Udaljenost između atoma halogena (donora halogenske veze) i nukleofila (akceptora halogenske veze) naziva se duljinom halogenske veze, a kut

halogenske veze je onaj što ga zatvaraju kovalentna veza kojom je atom halogena vezan na molekulu donora te halogenska veza, odnosno veza između atoma halogena i nukleofila. Energija halogenske veze je u rasponu od slabih veza (oko 10 kJ mol^{-1}) do vrlo jakih (150 kJ mol^{-1}).²² Jakost halogenske veze ugodiva je izmjenom vrste atoma donora gdje jakost veze raste u nizu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Interakcije koje uključuju samo halogene atome, tzv. međuhalogene interakcije, mogu se podijeliti na dvije vrste: I i II (slika 5).²² U interakcijama donorni atomi i dva halogena atoma prilaze jedan drugom pri vrlo sličnom kutu, čime dolazi do umanjivanja odbijanja naboja na polariziranim atomima uslijed gustog slaganja molekula u kristalu. Interakcije vrste II smatraju se halogenskom vezom, zato što jedan halogeni atom svojom σ -šupljinom prilazi području povećane elektronske gustoće drugog halogenog atoma.²² Halogenska veza je rastuće područje istraživanja i obuhvaća područja poput kemije otopina, biomedicine i biomolekularne kemije.²⁴ Usprkos neprestano rastućim istraživanjima halogenskih veza u čvrstom stanju, podaci dostupni u strukturnoj bazi podataka *Cambridge Structural Database* (CSD)²⁵ još uvijek nisu dostatni za cjeloviti uvid u hijerarhiju halogenskih veza, odnosno kompeticiju navedenih interakcija međusobno ili s vodikovim vezama kako bi se moglo predvidjeti povezivanje sintona halogenskim vezama u svrhu dizajna i sintezu materijala željenih svojstava.²⁴



Slika 5. Shematski prikaz međuhalogenskih interakcija²²

2.1.4. Kokristali

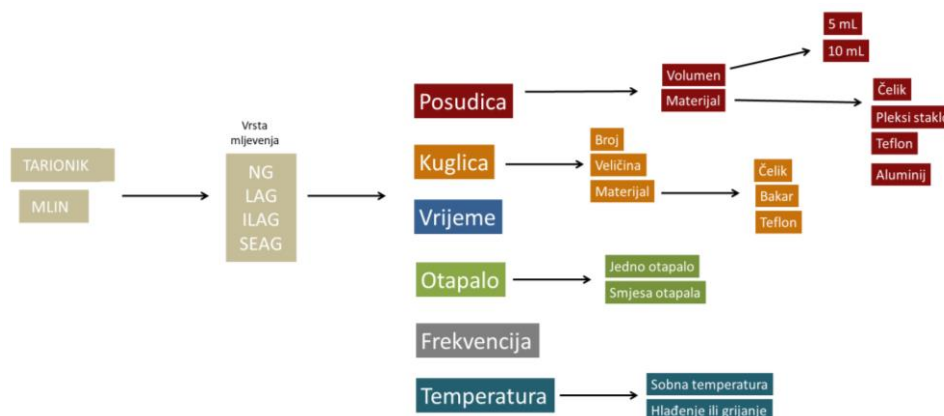
U usporedbi s jednokomponentnim materijalima, kokristali predstavljaju zanimljiv smjer istraživanja jer nude mogućnost ugađanja željenih svojstava spojeva kao što su bioraspoloživost, topljivost, termička stabilnost, optička, električna i magnetska svojstva modifikacijama ili izmjenom bilo koje od komponenata. U tu svrhu se u posljednjih desetak godina sve više počelo istraživati sustave u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, uglavnom zato što se kombinacijom funkcijskih skupina koje preferirano sudjeluju u određenim supramolekulskim motivima halogenske odnosno vodikove veze može utjecati na izgradnju željenih struktura unutar materijala. Iz navedenih razloga nužno je moći predvidjeti vjerojatnost nastajanja željenih motiva, bilo empirijski, prema pouzdanosti pojedinog supramolekulskog motiva u kristalnim strukturama, odnosno njihovoj statističkoj učestalosti, bilo provođenjem kvantno-kemijskih računa elektrostatskog potencijala ili interakcijskih energija, bilo kombinacijom empirijskog i računskog pristupa.²⁶

Sinteza kokristala u otopini najčešće se odvija metodom sporog isparavanja otapala. Upravo otapalo nameće ograničenja kod sinteze jer uspješnost jako ovisi o topljivosti kokristala i zasebnih komponenti u odabranom otapalu. To je jedan od razloga zašto je mehanokemijski pristup sintezi često korišten i privlačniji od otopinskog.^{22,27}

2.2. Mehanokemijska sinteza

Pojam mehanokemija podrazumijeva kemijske reakcije koje se odvijaju uslijed uvođenja mehaničke energije u sustav električnim kugličnim mlinom ili ručnim mljevenjem reakcijske smjese pomoću tučaka u tarioniku.²⁷ Mljevenje u kugličnom mlinu zahtijeva potrošnju električne energije, ali je pouzdanije i efikasnije od ručnog mljevenja kod kojeg postoji mogućnost dobivanja različitih produkata u istoj reakciji, ovisno o brzini i jačini pritiska pri mljevenju.²⁷ Do kraja 20. stoljeća najčešće korištena metoda za sintezu spojeva bila je sinteza u otopini iz reaktanata koji su relativno lako topljivi u odabranom otapalu na određenoj temperaturi, a mehanokemijska se sinteza koristila uglavnom za reakcije s netopljivim anorganskim materijalima, odnosno za reakcije koje nisu davale produkte alternativnim metodama. Danas je mehanokemija postala standardna metoda sinteze u svim područjima sintetske kemije, od organske do supramolekuske sinteze. Koristi se za sintezu spojeva u kojima nastaje C–C i C–X (X = heteroatom) kovalentna veza²⁸, koordinacijska veza²⁹ te nekovalentne interakcije poput vodikovih³⁰ i halogenskih veza.³¹

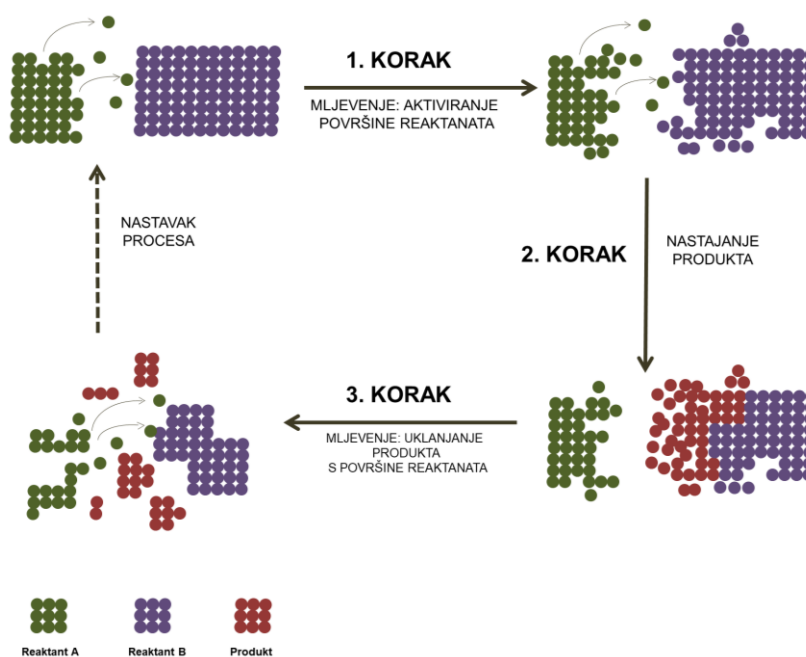
Reakcije u mlinovima odvijaju se u čeličnim, teflonskim ili polimetilmetakrilatnim posudicama u koje se stavlja jedna do nekoliko kuglica različitog materijala, promjera i mase (slika 6). Posudica u vibracijskom mlinu vibrira frekvencijama od 25–60 Hz čime dolazi do miješanja reaktanata i struganja o površinu posudice, a udarci kuglica o stijenke posudice dovode do raspršenja energije i postupnog zagrijavanja posudice.



Slika 6. Parametri koji utječu na mehanokemijsku sintezu²⁷

Do danas nije ustanovljen općenit mehanizam mehanokemijske sinteze, ali postoji nekoliko teorija. Teorija vruće točke (eng. *hot-spot theory*) temelji se na trenju između reaktanata koje pri navedenim uvjetima dovodi do deformacije u strukturi materijala te na kraju do kemijske reakcije, a magma–plazma model oslanja se na visoke temperature koje nastaju direktnim sudarom kuglica ili sudarima kuglica o stijenku pri čemu dolazi do nastajanja plazme i oslobađanja visokoenergetskih slobodnih elektrona.

Osim usitnjavanja čestica koje dovodi do veće specifične površine, mljevenje olakšava miješanje i difuziju reaktanata te stvara deformacije na površinama što ima utjecaj na brzinu reakcije (slika 7). Realan prikaz ukupnog procesa koji se odvija u reakcijskoj smjesi ne može se točno opisati samo jednim mehanizmom na atomno-molekularnoj razini, već je najvjerojatnije istovremeni doprinos njih nekoliko ovisno o korištenim materijalima i specifičnim uvjetima reakcije.^{27,32}



Slika 7. Shematski prikaz modela mehanokemijskih transformacija postupkom mljevenja³²

2.2.1. Vrste mehanokemijske sinteze

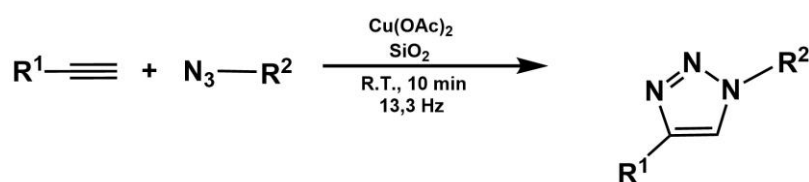
Sinteze koje se izvode mljevenjem moguće je svrstati u nekoliko metoda. Mehanokemijska sinteza u početku se temeljila na reakciji između krutih reaktanata bez prisutstva tekućine. Takva metoda naziva se suho mljevenje (eng. *neat grinding*, NG).³³ U nekim slučajevima tekućina je nastajala tijekom reakcije, npr. iz reaktanata koji su hidrati soli, te je primijećeno da se reakcije uslijed takvih mehanokemijskih uvjeta odvijaju puno brže i da ih nastala tekućina ubrzava. Potom se razvila mehanokemijska metoda, mljevenje potpomognuto tekućinom (eng. *liquid assisted grinding*, LAG) koja je predstavljena kao brži način sinteze kokristala u krutom stanju, te je nadalje utvrđeno da pruža daljnje prednosti u odnosu na metodu NG, uključujući veći prinos, veću kristalnost produkta i sposobnost kontrole nastajanja polimorfa.^{34,35,36} Obje metode, NG i LAG danas su vrlo učinkovite metode u sintezi organskih, metaloorganskih i anorganskih spojeva, kao i u sintezi kokristala,^{34,36} soli,³⁷ i polimorfni oblika farmaceutskih spojeva.^{38,39}

Također je razvijena metoda mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (eng. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG) u kojoj se reaktantima uz dodatak tekućine dodaju i jednostavni ionski spojevi. U takvoj vrsti mljevenja, osim ubrzavanja, dolazi do usmjeravanja reakcije prema određenom polimorfu produkta. Alternativno, polimorfizam produkta može se

usmjeravati i metodom SEAG (eng. *seeding-assisted grinding*)⁴⁰ na način da se prilikom mehanokemijske sinteze koriste ranije sintetizirani kristalići produkta koji imaju ulogu klice te na taj način upravljaju ishodom reakcije i potiču nastanak produkta željene kristalne strukture. Kako bi se spriječilo nastajanje solvata prilikom metode LAG, Hasa i suradnici koristili su tekuće ili krute polimere poput polietilenglikola kao aditive u svrhu ubrzanja kokristalizacije i usmjeravanja polimorfije produkta. Neočekivani učinak na mljevenje dodatkom polimera kao aditiva bila je kontrola veličine čestica produkta.⁴¹

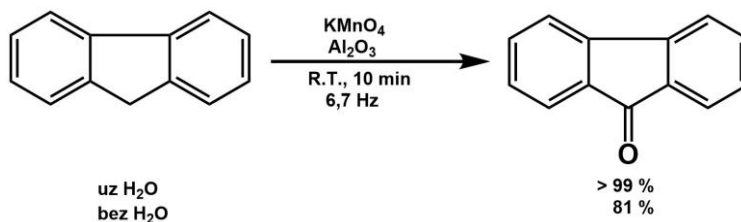
2.2.2. Mehanokemijska sinteza organskih spojeva

Kao što je ranije spomenuto, mehanokemijska sinteza je u laboratorijima tijekom 20. stoljeća bila tek sporedna metoda za sintezu organskih spojeva, no 80-ih godina Tanaka i Toda su zaključili da je nužno pronaći moderniju, elegantniju i sigurniju metodu sinteze organskih spojeva te na taj način pokrenuli val istraživanja u tom pravcu. Mehanokemijskom sintezom danas se uspješno provode reakcije poput oksidacije, redukcije, kondenzacije, nukleofilne adicije, Michaelove adicije ili Diels-Aldrove reakcije. Neke od njih idu olakšano, u odnosu na reakcije u otopini, jer reaktivna mjesta molekula nisu zaklonjena otapalom.⁴² Stolle i suradnici pokazali su mehanokemijsku cikloadiciju alkina i azida kataliziranu s $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Produkt je moguće dobiti nakon 10 minuta mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu (slika 8).⁴³



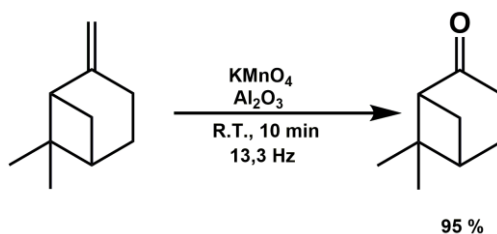
Slika 8. Mehanokemijska klik reakcija alkina i azida (R.T. označava provođenje reakcije na sobnoj temperaturi)⁴³

Nuchter i suradnici izučavali su oksidaciju organskih spojeva mehanokemijskom sintezom u kugličnom mlinu uz KMnO_4 kao oksidans i Al_2O_3 kao pomoćnu tvar za mljevenje. Produkt je dobiven u visokom prinosu od 99 % nakon 10 minuta mljevenja metodom LAG uz dodatak katalitičke količine vode, dok je bez dodatka tekućine prinos nešto manji (slika 9).⁴⁴



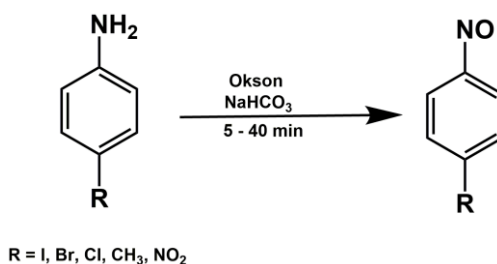
Slika 9. Mehanokemijska oksidacija fluorena uz naznačene reakcijske uvjete⁴⁴

Stolle i suradnici također su proučavali oksidaciju β -pinena uz KMnO₄ u uvjetima bez otapala. Reakcija je uspješno provedena u planetarnom kugličnom mlinu uz Al₂O₃. Izučavan je utjecaj različitih parametara (vrsta oksidansa, vrijeme provođenja reakcije, frekvencija mljevenja) na prinos i selektivnost kemijske reakcije. Produkt je uspješno sintetiziran uz optimalne uvjete naznačene na slici 10.⁴⁵



Slika 10. Mehanokemijska sinteza nopinona⁴⁵

Halasz i suradnici proučavali su mehanokemijsku sintezu nitrozobenzena (slika 11). Mljevenjem *p*-supstituiranih anilina (*p*-jodanilin, *p*-bromanilin, *p*-kloranilin, *p*-metilanilin i *p*-nitroanilin) s oksonom kao oksidansom u trajanju od 5 do 40 minuta dobiveni su željeni produkti (tablica 1). U reakcijsku smjesu dodan je i NaHCO₃ za neutralizaciju kiselih nusprodukata.⁴⁶



Slika 11. Mehanokemijska sinteza nitrozobenzena⁴⁶

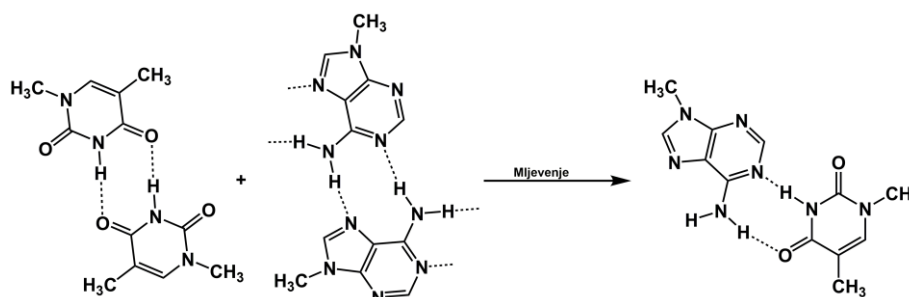
Tablica 1. Prikaz reakcijskih uvjeta i prinosa oksidacije supstituiranih anilina u nitrobenzene⁴⁶

Polazna tvar	<i>p</i> -jodoanilin	<i>p</i> -bromoanilin	<i>p</i> -kloroanilin	<i>p</i> -metilanilin	<i>p</i> -nitroanilin
--------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Prinos / %	85	80	70	52	26
Čistoća produkta / %	92	90	80	69	90
Trajanje mljevenja / min	20	20	20	20	30
Dodatak NaHCO ₃	+	+	+	+	-

2.2.3. Mehanokemijska sinteza kokristala

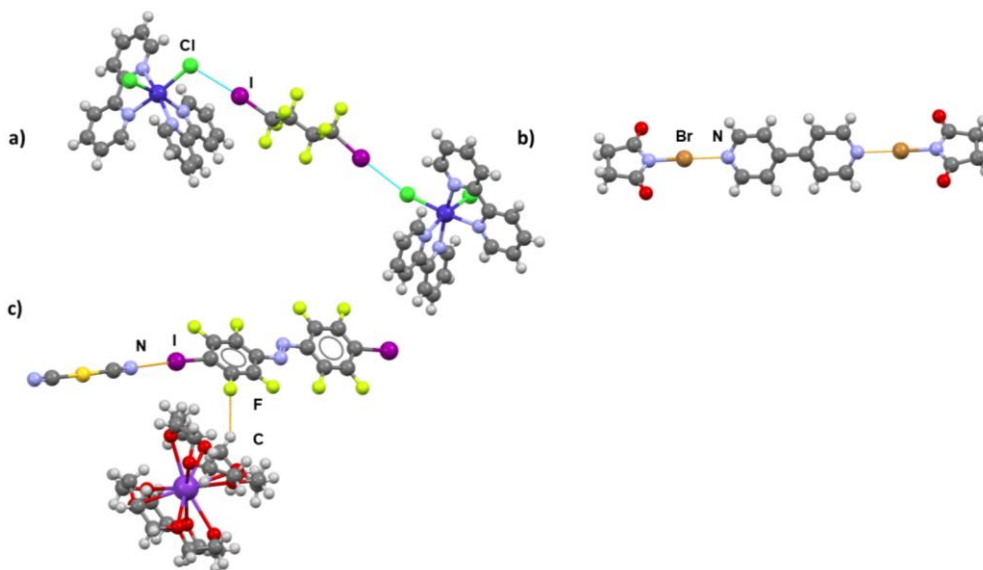
Osim sinteze organskih spojeva, mljevenjem se sintetiziraju višekomponentni kristali (kokristali ili soli), odnosno među molekulama se potiču procesi prepoznavanja i samoudruživanja nekovalnetnim interakcijama poput vodikovih i halogenskih veza te π - π interakcija.⁴⁷ Toda je 1987. godine mljevenjem sintetizirao inkluzijski spoj gem-bis(4-hidroksifenil)cikloheksana s 1,4-naftokinonom koji se ne može dobiti konvencionalnim metodama iz otopine,²⁸ a Etter i suradnici su u kugličnom mlinu sintetizirali kokristal 9-metiladenina s 1-metiltiminom u kojem su molekule timina i adenina međusobno povezane vodikovim vezama. Tim je pokusom pokazano da komplementarne molekule mogu reagirati u čvrstom stanju (slika 12).⁴⁸



Slika 12. Mehanokemijska sinteza kokristala 9-metiladenina s 1-metiltiminom, izostrukturna s već dobivenim produktom otopinske sinteze⁴⁸

Značajan doprinos istraživanjima mehanokemijske sinteze kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom dali su Cinčić, Friščić i suradnici.⁴⁹ U jednom od svojih istraživanja mehanokemijski su pripravili kokristale 1,4-dijodtetrafluorbenzena (**tfib**) i 1,4-dibromtetrafluorbenzena, kao donorima halogenske veze s više strukturno sličnih akceptora koji sadrže atome dušika, kisika ili sumpora. Kasnije su Cinčić i suradnici opisali prvu mehanokemijsku sintezu kokristala *N*-bromsukcinimida. Priređeni su kokristali *N*-bromsukcinimida i 4,4'-bipiridina u stehiometrijskim odnosima 1:1 i 2:1 (slika 13b).⁵⁰ Mehanokemijska sinteza pokazala je niz prednosti u odnosu na sintezu u otopini, ponajviše radi manjeg vremena potrebitog za sintezu i izolaciju, te radi izbjegavanja neželjenih reakcija poput halogeniranja ili oksidacije. Cinčić i Lisac proučavali su mehanokemijsku sintezu

kokristala u kojima su metaloorganski građevni blokovi kobalta(II) povezani halogenskom vezom. Izučavali su mogućnost nastajanja kokristala tekućinom potpomognutim mljevenjem diklorbis(1,10-fenantrolin)kobalta(II) ($\text{CoCl}_2(\text{phen})_2$) s **14tfib**, pri čemu se ustanovio važan utjecaj vrste kapljavine na ishod mljevenja. Mljevenjem krutih reaktanata uz dodatak male količine vode dobiven je kokristal $[\text{CoCl}_2(\text{phen})_2](\mathbf{14tfib})$ dok je mljevenjem uz prisutnost male količine metanola dobivena višekomponentna ionska krutina, solvat soli kokristala $[\text{CoCl}(\text{MeOH})(\text{phen})_2]\text{Cl}(\mathbf{14tfib})(\text{MeOH})$.⁵¹



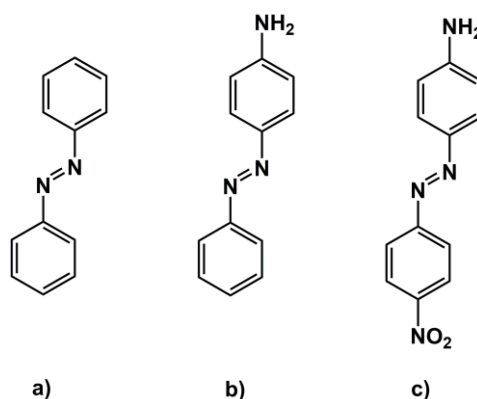
Slika 13. a) Kristalna struktura kokristala diklorbis(1,10-fenantrolin)kobalt(II) i **14tfib**⁵⁰ b) povezivanje molekula u kokristalu N-bromsukcinimida i 4,4-bipiridina motivom $\text{Br}\cdots\text{N}$ ⁵¹ c) višekomponentni metaloorganski materijal *trans*-azobenzena, krunastog etera i $\text{KAu}(\text{CN})_2$ dobiven mehanokemijskom sintezom⁵²

Mehanokemijska sinteza kokristala azobenzena vrlo je slabo istražena. Jedini pronađeni literaturni primjer supramolekulskog povezivanja perhalogeniranog azobenzena dobivenog mehanokemijskom sintezom prikazali su Friščić, Barret i suradnici mljevenjem u kugličnom mlinu s $\text{KAu}(\text{CN})_2$ i krunastim eterom. Nakon 60 minuta mljevenja reaktanata dobiven je ionski višekomponentni metaloorganski materijal čija je struktura prikazana na slici **13c**.⁵²

2.3. Azobenzeni

Azobenzeni su aromatski spojevi u kojima azo-veza ($-\text{N}=\text{N}-$) spaja dva fenilna prstena.⁵³ Azo kromofori obično su podjeljeni u tri vrste; molekule azobenzenskog tipa slične nesupstituiranom azobenzenu, molekule aminoazobenzena tipa, koje su *orto*- ili *para*-

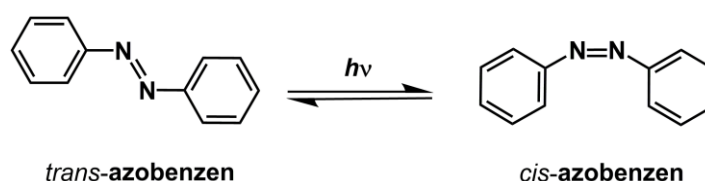
supstituirane elektron-donirajućom skupinom i pseudo-stilbeni, koji su supstituirani na 4 i 4' položajima elektron-donirajućom i elektron-odvlačećom skupinom (amino i nitro skupina) (slika 14).⁵⁴



Slika 14. Prikaz klase azo spojeva, a) azobenzen, b) aminoazobenzen, c) pseudo-stilben⁵³

Pripadnici ove vrste kromofora dijele brojna zajednička spektroskopska i foto-fizikalna svojstva. Najzanimljivija karakteristika zajednička svim azo spojevima je reverzibilna fotoizomerizacija, koja se očituje uslijed apsorpcije fotona, a točno određeno područje apsorpcije ovisi o supstutentima vezanim na prsten.

Izomerija azobenzena očituje se u dvije konfiguracije (slika 15). Konfiguracija *trans* termodinamički je stabilnija, dok je *cis* izomer metastabilan. Uslijed ozračivanja, dio *trans*-azobenzena pretvorit će se u *cis* oblik, no u vremenskom periodu koji je određen supstutentima vezanim na azobenzen će se *cis* forma spontano reverzibilno izomerizirati u termodinamički stabilniji produkt.



Slika 15. Fotoizomerizacija azobenzena⁵³

Sposobnost azobenzena da apsorbira zračenje određene valne duljine manifestira se u istaknutim različito obojenim spojevima, te su tako azobenzeni žute, aminoazobenzeni narančaste, a pseudostilbeni crvene boje. Također je vrijedno napomenuti da spektri *trans* i *cis*-pseudostilbena uglavnom imaju značajno preklapanje. Stoga u takvim sustavima svjetlost određene valne duljine kojom se osvjetljava može inducirati i foto-izomerizaciju *trans* → *cis*

te istovremeno reverzibilnu *cis* → *trans* izomerizaciju. Za ostale vrste azo spojeva, apsorpcijski spektri neće se puno preklapati, što znači da se dvije različite valne duljine elektromagnetskog zračenja mogu koristiti za učinkovito prebacivanje između *cis* i *trans* izomera, što može biti povoljno za sintezu materijala koji mogu postojati u dva stanja. Metastabilni *cis*-azobenzen termodinamički će se relaksirati do *trans*-izomera u vremenskom periodu kojeg određuju supstituenti na azobenzenskom prstenu.⁵⁵

Mnogi znanstvenici proučavali su načine kojima bi se produljio životni vijek *cis*-izomera, s ciljem stvaranja stabilnih foto-izmjenjivih sustava.^{56,57} Ugrađivanjem velikih supstituenata u prsten azobenzena ometa se povratna termodinamička relaksacija te je takav prvi primjer poliuretanski azobenzen sa životnim vijekom od 4 dana,⁵⁶ dok azobenzen *p*-supstituiran velikim supstituentima ima životni vijek od 60 dana.⁵⁷ Obzirom da su robusne molekule, azobenzeni su podložni ugradnji u širok spektar materijala. Azo skupina se može ugraditi kroz niz strategija sinteze, pa je tako uključena u krunaste etere,⁵⁸ ciklodekstrine,^{59,60} i proteine⁶¹ koji nakon ugradnje postaju fotoosjetljivi spojevi.

2.3.1. Povijesni pregled azobenzena

Upotreba azobenzena počela se razvijati od 19. stoljeća u formi senzora poput lakmus papira i titracijskih indikatora koji mijenjaju boju uslijed kemijske reakcije. Azobenzen se tada nametnuo kao prvi izbor za takvu primjenu. Sljedeći val razvoja boja dogodio se u posljednjih nekoliko desetljeća s ciljem da se optička, elektro-optička i fotonska svojstva mogu brzo i reverzibilno mijenjati uslijed utjecaja svjetla, u svrhu obrade i pohrane informacija što je azobenzen ponovno vratilo u fokus istraživanja.² Nedavna istraživanja azo boja provedena su u svrhu kontrole mehaničkog kretanja pod utjecajem vidljive svjetlosti slično reverzibilnoj promjeni oblika mrežnice u rodopsinu koja pri apsorpciji fotona izomerizira, omogućujući vid.⁶²

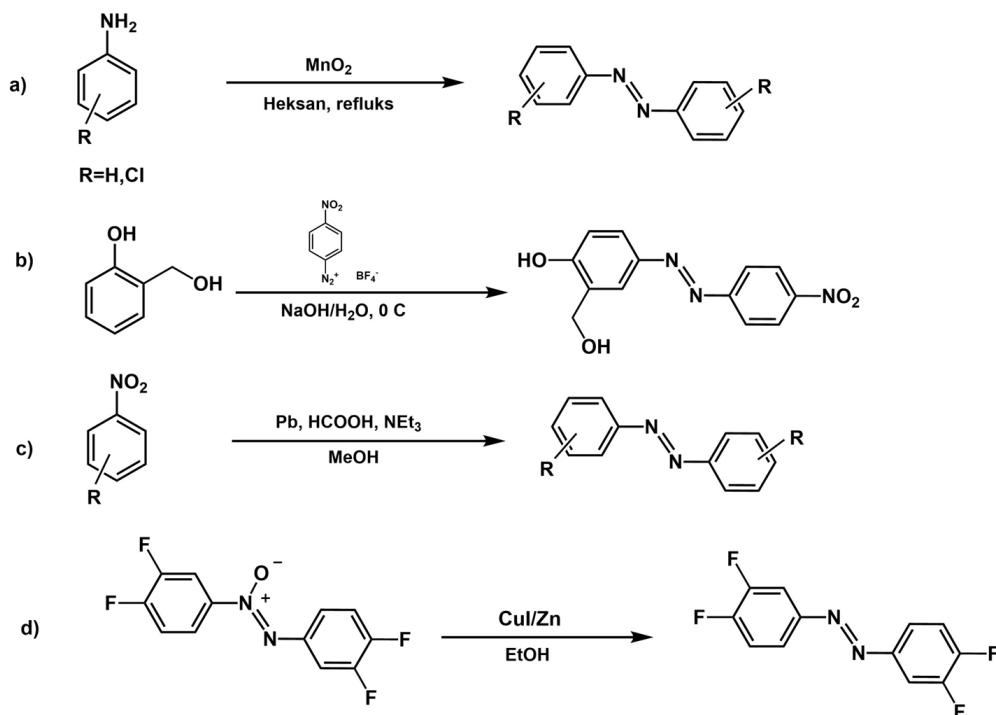
Takvi foto-mehanički efekti zapravo su uočeni prije 60 godina tijekom istraživanja o preradi tekstila, kada je Merian izvijestio o neobičnim makroskopskim pokretima tada novih najlonskih vlakana obojenih azobenzenom, uslijed izlaganja svjetlu.⁶³ U tim promatranjima, ozračeni najlonski filamenti su se smanjili nakon zračenja ksenonskom svjetiljkom koja emitira vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja, a skupljanje tkanine rezultat je reverzibilne *trans* → *cis* geometrijske izomerizacije molekula koje nose azo kromofor. Energija koju molekule apsorbiraju u procesu izomerizacije prenesena je u okolnu matricu

polimera, što dovodi do ukupne kontrakcije tkanine.⁶⁴ Kasnije su se provodila istraživanja ugrađivanja azobenzena u različite materijale, poput tekućih kristala pri čemu su materijali pokazivali osjetljivost na svjetlosnu energiju pretvarajući je u mehaničku što se očitovalo u mehaničkom gibanju materijala.⁶⁵

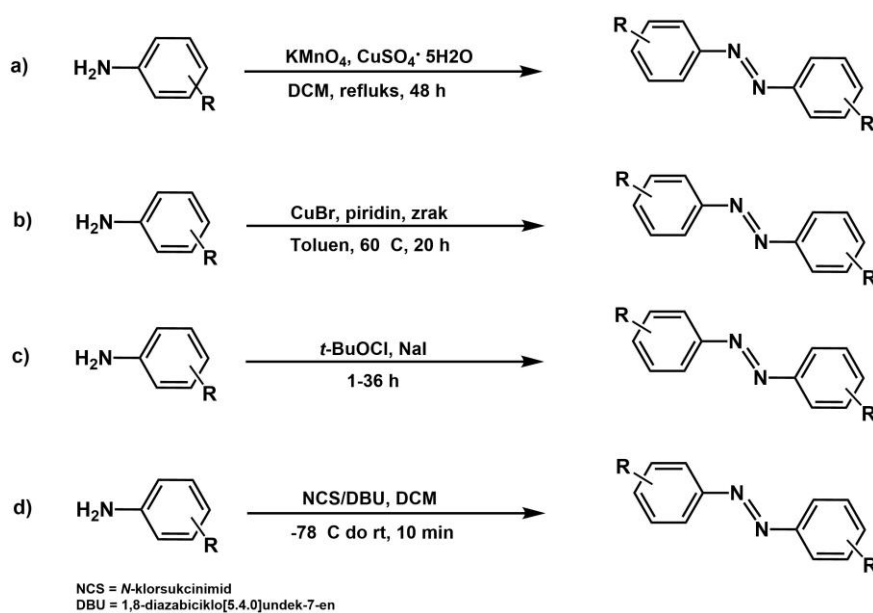
2.3.2. Sinteza azobenzena

Kao što je i ranije u tekstu spomenuto, među foto-mehanički osjetljivim spojevima najčešće korištena klasa spojeva je azobenzen. Neki od razloga koji stoje iza ove činjenice su učinkovita apsorpcija svjetlosti, brza i učinkovita fotoizomerizacija i relativno velika promjena molekularnog oblika između *cis* i *trans* izomera, no između ostalog glavni razlog njihove proširene primjene je jednostavnost sinteze.⁶⁶ Od otkrića derivata azo spojeva prije više od 150 godina, pripremljeno je mnogo različitih vrsta azo spojeva, uglavnom zbog interesa za pripremu boja. Tijekom tog razdoblja korišteno je nekoliko sintetskih puteva za dobivanje azo derivata različitih topljivosti, boja i fotokemijskih svojstava.⁶⁶

Aromatski azo spojevi najčešće se pripremaju oksidacijom derivata primarnih anilina uz oksidanse poput MnO_2 , $KMnO_4$, H_3BO_3 i Hg/I_2 , reakcijama diazonijevih soli s aminima ili fenolima, redukcijom nitro spojeva ili deoksigenacijom azoksibenzena uz CuI (slika 16).⁶⁷ Također je moguća direktna oksidacija amina u simetrične azo spojeve uz različite oksidanse i reakcijske uvjete iz istih polaznih spojeva (slika 17).⁷



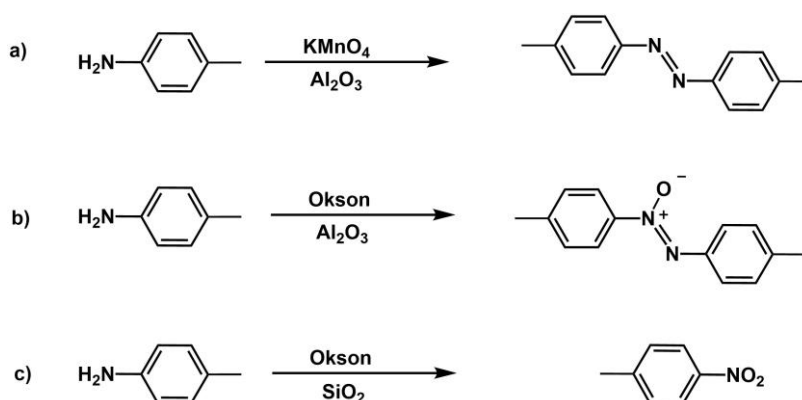
Slika 16. Sinteza azo spojeva tradicionalnim metodama iz otopine; a) oksidacija derivata primarnih anilina, b) reakcija diazonijeve soli s fenolima, c) redukcija nitrobenzena, d) deoksigenacija azoksibenzena ^{7,66,67}



Slika 17. Sinteza simetričnih azo spojeva tradicionalnim metodama iz otopine uz različite osidanse i reakcijske uvjete i istih polaznih spojeva; oksidacija uz a) KMnO_4 , b) CuBr , c) $t\text{-BuOCl}$ i d) NCS ⁷

U novije vrijeme koristi se mehanokemijska sinteza azo spojeva obzirom da većina predloženih načina sinteze azobenzena u otopini uključuje opasne i za okoliš štetne reagense, poput žive, olova i drugih metala. ^{4,5} Asghari i suradnici provodili su selektivnu oksidaciju

primarnih aromatskih amina u kugličnom mlinu bez otapala u trajanju od 10 minuta u posudicama za mljevenje od ZrO_2 ili ahatnim posudicama volumena 45 mL uz 6 kuglica od istog materijala te izučili utjecaj različitih oksidansa i pomoćnih krutina te broj kuglica za mljevenje na mehanokemijsku sintezu. Iz istog polaznog reaktanta moguće je dobiti različite produkte odabirom različitog oksidansa odnosno pomoćne krutine za mljevenje. Azo spoj dobiven je iz supstituiranog anilina uz $KMnO_4$ i Al_2O_3 , azoksi produkt uz okson i Al_2O_3 , te nitro produkt uz okson i SiO_2 (slika 18).⁴



Slika 18. Prikaz različitih produkata mehanokemijske sinteze uz različitu vrstu oksidansa i pomoćne krutine za mljevenje iz istog polaznog spoja.⁴

U slučaju sinteze azobenzena uz $KMnO_4$, prinos i selektivnost reakcije mogu se kontrolirati izborom pomoćne krutine za mljevenje. Mljevenje s SiO_2 dovelo je do trostrukog smanjenja prinosa u usporedbi s Al_2O_3 .

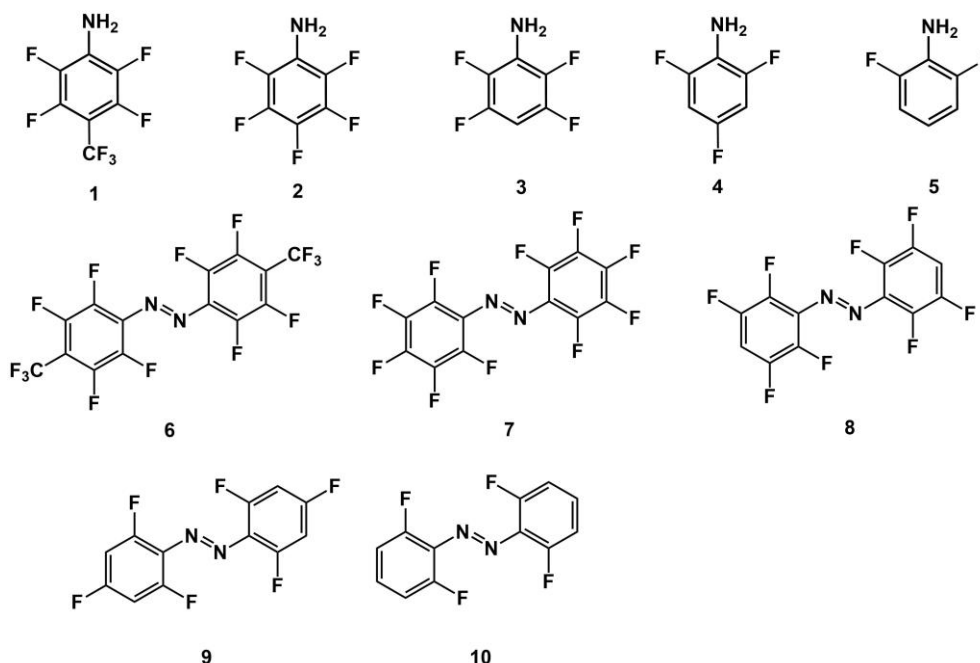
Ako se usporede mehanokemijska sinteza i sinteza iz otopine za navedenu reakciju, mehanokemijska sinteza je efikasnija, daje veći prinos i manja je potrošnja energije, a provodi se bez štetnih organskih otapala. Produkti mehanokemijske sinteze praškasti su, a samim time i lakši za daljnju obradu i analizu.⁶⁸

Vaghi i suradnici pokazali su da se perhalogenirani azobenzeni mogu sintetizirati uz oksidanse PIDA ($PhI(OAc)_2$) i $Ca(ClO)_2$ iz fluoriranih anilina (slika 19). Oksidacija je provedena u kugličnom mlinu uz različite omjere reaktanta i oksidansa u trajanju od 30 minuta. Oksidansi okson, $Na_2S_2O_8$ i $NaBO_3$ nisu pokazali nastajanje željenog produkta. $Ca(ClO)_2$ pokazao se boljim oksidansom za sintezu azobenzena iz anilina „bogatijim elektronima“, dok je za siromašnije elektronima aniline bolji oksidans PIDA. Prikaz provedenih mehanokemijskih reakcija s naznačenim reaktantima, omjerima, trajanjem reakcije, produktima i prinosom prikazan je u tablici 2.⁶⁸

Tablica 2. Prikaz provedenih mehanokemijskih reakcija za sintezu azobenzena⁶⁸

Polazni reaktant	Oksidans	Trajanje mljevenja / min	Produkt	Prinos / %
1	PhI(OAc) ₂	30	6	55
2	PhI(OAc) ₂	10	7	32
3	PhI(OAc) ₂	10	8	63
4	PhI(OAc) ₂	10	9	18
5	PhI(OAc) ₂	10	10	31
1	Ca(ClO) ₂	30	6	56
2	Ca(ClO) ₂	10	7	38
3	Ca(ClO) ₂	10	8	51
4	Ca(ClO) ₂	10	9	8
5	Ca(ClO) ₂	10	10	*

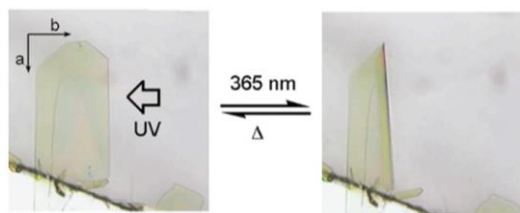
*Produkte nije bilo moguće ekstrahirati iz dobivene smjese

Slika 19. Reaktanti i produkti korišteni u mehanokemijskoj sintezi azobenzena⁶⁸

2.3.3. Azobenzeni u kristalnom inženjerstvu

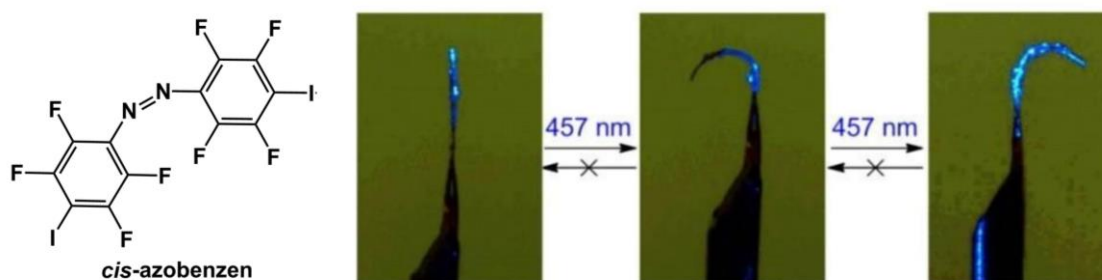
Azo spojevi spadaju među najproučavanije motive malih molekula sa sposobnošću izomerizacije i sve je više ideja kako ih iskoristiti u svrhu molekularnih uređaja odnosno foto-pokretnih spojeva za primjene poput dostave lijekova ili za podešavanje kemijskih i fizičkih svojstava kompozitnih materijala. Istraživanja fotomehaničkih svojstava azobenzena prije su bila ograničena na polimerne materijale i tekuće kristale.² Koshima i suradnici prvi su

pokazali da se tanke pločice kristala amino auzstituiranih azobenzena pod utjecajem ultraljubičastog zračenja savijaju od izvora zračenja, a potom se desetak sekundi nakon prestanka zračenja vraćaju u prvobitni oblik (slika 20).⁶⁹



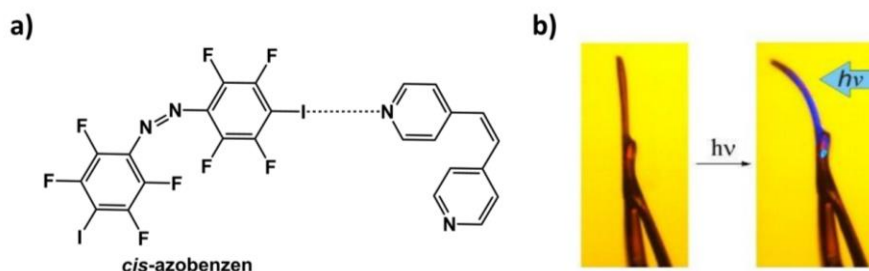
Slika 20. Savijanje tankih pločica aminoazobenzena pod utjecajem elektromagnetskog zračenja⁶⁹

Desetak godina kasnije, Friščić i suradnici proučavali su savijanje jediničnog kristala azobenzena² (slika 21), a u novije vrijeme istražuje se gibanje kokristala azobenzena pod utjecajem elektromagnetskog zračenja.²



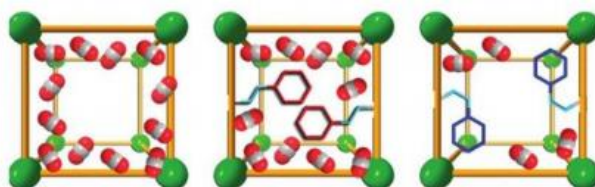
Slika 21. Savijanje jediničnog kristala *cis*-azobenzena²

Provedeno je istraživanje pokretljivosti azobenzenskih kromofora u kokristalima i kao dijelova otvorenih metalno-organskih mreža (eng. *metal-organic frameworks*, MOF) čime su ponuđena nova atraktivna rješenja za izgradnju materijala koji postaju aktivni uslijed izlaganja vidljivom svjetlu (slika 22).²



Slika 22. Aktivni materijali pod utjecajem svjetla; a) kokristal perhalogeniranog *cis*-azobenzena i odabranog akceptora halogenske veze b) savijanje navedenog kokristala pod utjecajem elektromagnetskog zračenja²

Jednostavan i elegantan pristup foto-izmjenjivoj apsorpciji plina u MOF-ovima nedavno je predložila Lyndon sa suradnicima. Moguće je uvođenje kovalentne modifikacije MOF-a ili post-sintetičke obrade površine MOF-a metilcrvenom azobenzenskom bojom. Boja spriječava ulazak CO₂ a nakon ozračivanja svjetlom fotokemijska izomerizacija azobenzena dovodi do otvaranja pora i omogućuje apsorpciju CO₂ u MOF (slika 23).⁷⁰

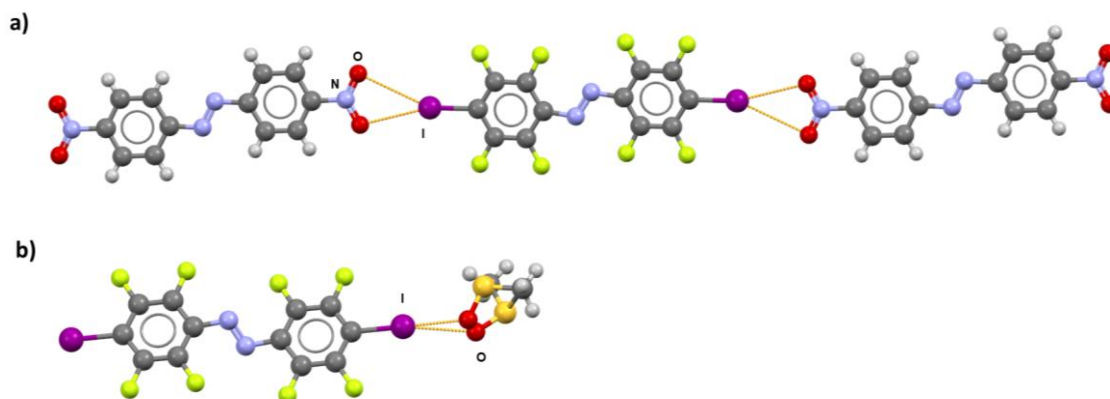


Slika 23. Foto-izmjenjiva apsorpcija plina u MOF-u⁷⁰

2.3.4. Perhalogenirani azobenzeni kao donori halogenske veze

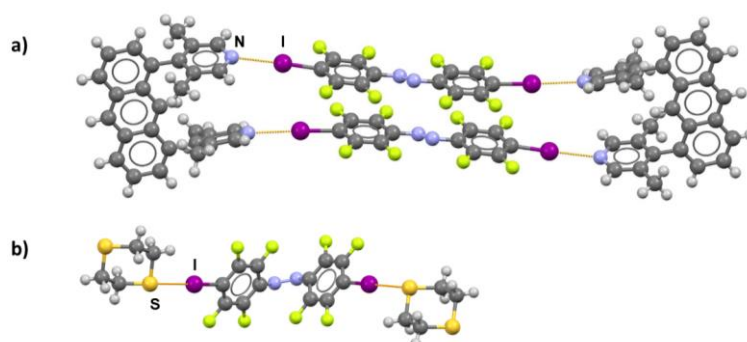
Pretragom strukturne baze podataka CSD²⁵ prema motivu perhalogeniranog azobenzena dobiveno je 37 skupova podataka koji čine 24 kokristala, jedna trokomponentna sol i strukture koje ne sudjeluju u povezivanju međumolekulskim usmjerenim interakcijama već su kontakti među molekulama rezultat gustog pakiranja molekula u kristalu. Svi pronađeni kokristali povezani su halogenskim vezama u kojima je donorni atom jod ili brom. Među pronađenim kokristalima petnaest je motiva I \cdots N, dva motiva I \cdots O, jedan motiv I \cdots S, četiri motiva Br \cdots N halogenske veze, a molekule u kokristalima povezane su halogenskom vezom koja se ostvaruje između halogenog atoma koji se nalazi u *p*-položaju u odnosu na azo skupinu donorne molekule i akceptora halogenske veze. Dva su pronađena kokristala u kojima su molekule azobenzena povezane interhalogenskim interakcijama tipa II motiva I \cdots I i Br \cdots Br, a donorski i akceptorski halogeni atomi nalaze se u *orto* položaju molekule azobenzena.

U samo dvije strukture prisutna je halogenska veza između atoma joda i atoma kisika. Naime, riječ je o kokristalu azobenzena i *p*-dinitroazobenzena, odnosno dimetil sulfoksida u kojem je **azo** bifurkirani donor halogenske veze u motivu (I \cdots O)₂ (slika 24).^{71,72}



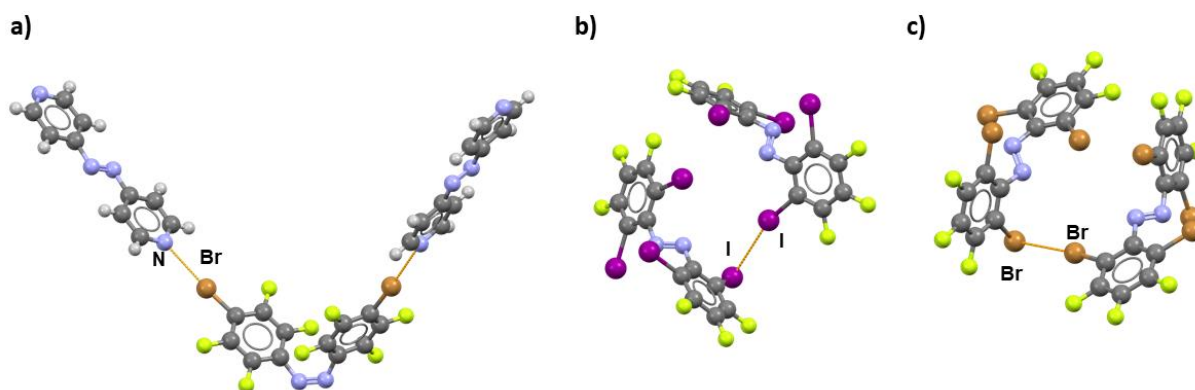
Slika 24. Kokristali perhalogeniranog azobenzena povezani halogenskom vezom motiva $(I \cdots O)_2$
a) ZABAMAT⁷¹ b) PINMAC⁷²

Primjer povezivanja azobenzena i 1,8-dikloroantrakinona halogenskom vezom $I \cdots N$ prikazan je na slici 25a i prva je pripravljena [2+2] “supramolekularna kutija” koja prikazuje primjenu halogenskih veza za dizajn visoko usmjerenih nekovalentnih struktura u kojoj je moguće fotokemijskom izomerizacijom diktirati geometriju cijele strukture.⁷³ Jedini pronađen kokristal perhalogeniranog azobenzena u bazi s motivom halogenske veze $I \cdots S$ prikazan je na slici 25b.⁷⁴



Slika 25. a) Kokristal perhalogeniranog azobenzena i 1,8-dikloroantrakinona kao primjer povezivanja $I \cdots N$ motivom (EFOSIE)⁷³ b) Kokristal perhalogeniranog azobenzena koji sudjeluje u motivu $I \cdots S$ (SUWLIH)⁷⁴

U kokristalima čije su molekule međusobno povezane halogenskom vezom $Br \cdots N$, od 4 kokristala, po dva para sadrže molekule koje su stereoizomeri. Kokristal azobenzena s *trans*-4,4'-azopiridinom s navedenim motivom halogenske veze prikazan je na slici 26a.



Slika 26. Kokristal perhalogeniranog azobenzena koji sudjeluje u motivu a) $\text{Br}\cdots\text{N}$ (FOHPOJ),⁷⁵ b) $\text{I}\cdots\text{I}$ (SEZTUO),⁷⁶ c) $\text{Br}\cdots\text{Br}$ (SERPEM)⁷⁶

Dva pronađena kokristala u kojima su molekule azobenzena međusobno povezane interhalogenim interakcijama tipa II, a halogeni atomi u *orto* položaju azobenzena ostvaruju halogenske veze s motivima $\text{I}\cdots\text{I}$ i $\text{Br}\cdots\text{Br}$ prikazani su na slikama 26b i 26c. U kokristalu s motivom $\text{I}\cdots\text{I}$, udaljenost atoma joda manja je od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma joda (3,790 Å), a kut $\angle(\text{C}-\text{I}\cdots\text{I})$ iznosi 166,18°, dok je u kokristalu s motivom $\text{Br}\cdots\text{Br}$ udaljenost atoma broma 3,583 Å, a kut $\angle(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br})$ iznosi 175,82°.⁷⁶

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Polazni materijal

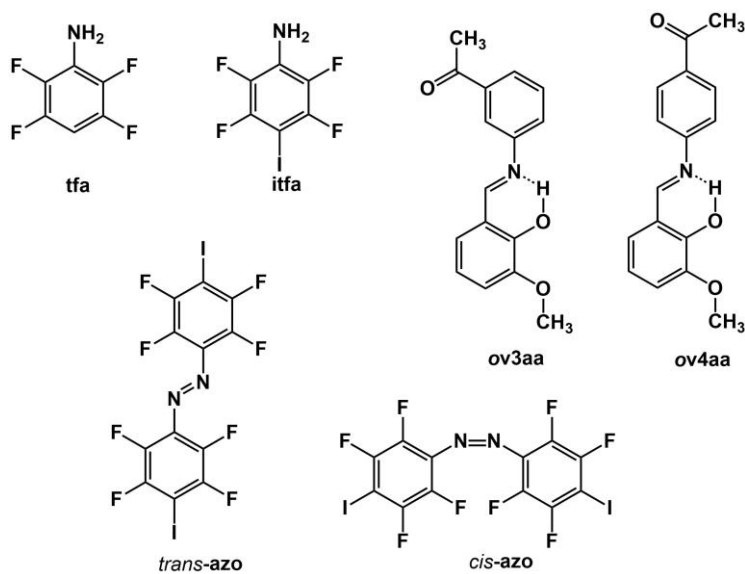
Svi polazni spojevi i otapala za sintezu spomenuti u ovom radu tržišno su dostupni i korišteni su bez daljnjeg pročišćavanja. U tablici 3 dan je pregled njihovog podrijetla, te pripadajuće molarne mase. Popis korištenih kratica i akronima nalazi se u poglavlju 6.

Tablica 3. Pregled podrijetla polaznih spojeva i otapala korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

Spoj	Proizvođač	M_r
2,3,5,6-tetrafluoranilin	Sigma Aldrich	165,09
jod	Kemika	253,81
jodna kiselina	Sigma Aldrich	175,91
1,4-dioksan	Sigma Aldrich	88,11
<i>o</i> -vanilin	Acros Organics	152,15
3-aminoacetofenon	Merck	135,16
4-aminoacetofenon	Merck	135,16
aceton	CLARO-PROM	58,08
diklormetan	Kemika	84,93
cikloheksan	Carlo Erba	84,16
etanol	Alkaloid Skopje	46,07
kalijev permanganat	Kemika	158,03
kromov(VI) oksid	Merck	99,99
piridinijev klorokromat	Sigma Aldrich	215,56
aluminijev oksid	Reanal	101,96
1-propanol	Kemika	60,10
acetonitril	J.T.Baker	41,03
heksan	T.T.T.	86,18
benzen	T.T.T.	78,11
<i>N</i> -klorsukcinimid	TCI	133,53
1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en	Sigma Aldrich	152,24

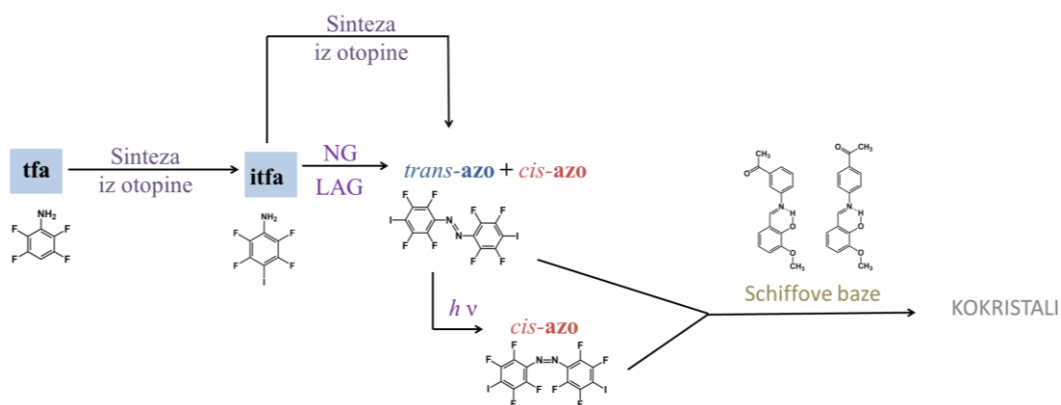
3.2. Priprava spojeva

U svrhu izučavanja mehanokemijske sinteze *trans*- i *cis*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena (*trans*- i *cis*-**azo**) pripremljen je polazni spoj 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfa**) sintezom iz otopine. Imini korišteni u ovom radu kao akceptori halogenske veze pripremljeni su reakcijama kondenzacije *o*-vanilina i 3-aminoacetofenona (**ov3aa**) odnosno 4-aminoacetofenona (**ov4aa**) u odgovarajućem otapalu (slika 27).



Slika 27. Prikaz korištenih i sintetiziranih spojeva u ovom radu

Kokristali iminâ i *trans*- i *cis*-**azo** priređeni su mljevenjem bez dodatka tekućine (NG) i mljevenjem potpomognutim tekućinom (LAG). Shematski prikaz eksperimentalnog dijela dan je na slici 28.



Slika 28. Shema priprave spojeva

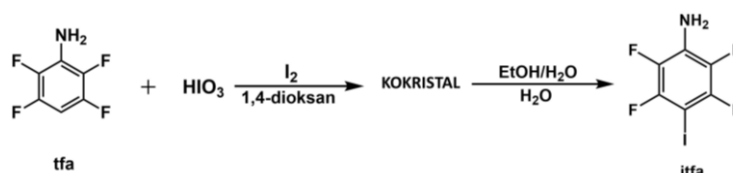
3.2.1. Priprava azobenzena

3.2.1.1. *Sinteza 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina*

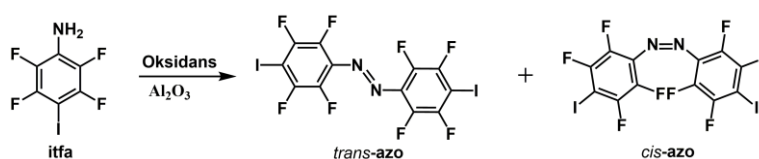
U Erlenmeyerovoj tikvici od 250 mL otopljeno je 2,986 g (18 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoranilina u 70 mL 1,4-dioksana te je dodano 2,360 g (18 mmol) joda. U drugoj Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je 3,251 g (18 mmol) jodne kiseline u 12 mL vode. Priređene otopine su pomiješane i zagrijavane 4 h uz povratno hlađenje. Nakon hlađenja do sobne temperature, dobivenoj smjesi je dodano 100 mL vode te je provedana ekstrakcija po tri puta s 50 mL diklormetana. Spojeni organski ekstrakti ekstrahirani su s 50 mL zasićene vodene otopine kalijevog disulfita, a potom sa 100 mL vode. Dobiveni produkti sušeni su na natrijevom sulfatu, koji se potom odfiltrira, a matičnica je uparena na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 5,333 g spoja u obliku kokristala s dioksanom.

Dobivanje itfa

Produkt prethodne reakcije otopljen je u smjesi etanola i vode, profiltriran na Büchnerovom lijevku sa sinteriranom pločicom, te je matičnici uz miješanje na magnetskoj miješalici dokapavana voda. Smjesa je ostavljena stajati 10 minuta kako bi se istaložio žuti produkt koji je potom profiltriran ($m(\text{produkt}) = 2,653 \text{ g}$, $\eta = 88,8 \%$). Shema dobivanja **itfa** prikazana je na slici 29.

Slika 29. Shema sinteze **itfa**3.2.1.2. *Mehanokemijska sinteza trans- i cis-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena*

Za sintezu *trans-* i *cis-azo* (slika 30), primijenjene su dvije metode mehanokemijske sinteze, mljevenje bez dodatka tekućine i mljevenje potpomognuto tekućinom, uz variranje reakcijskih uvjeta (trajanje mljevenja, vrsta i količina oksidansa, količina pomoćne krutine za mljevenje te vrsta dodane kapljevine).



Slika 30. Prikaz mehanokemijske sinteze azobenzena

Svi mehanokemijski pokusi provedeni su u kugličnom mlinu Retsch MM200 pri frekvenciji 25 Hz u posudici načinjenoj od smjese pleksiglasa i teflona te uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm i mase 1,38 g. Isprobana su tri oksidansa, piridinijev klorokromat (PCC), CrO_3 i KMnO_4 , te različita količina pomoćne krutine za mljevenje Al_2O_3 . Reakcije su provođene uz različite množinske omjere **itfa** : oksidans. Kod mljevenja potpomognutim tekućinom korišteno je 80 μL acetonitrila, benzena, acetona ili vode. Reakcije su provođene 1, 2, 3 ili 4 sata. Pregled eksperimentalnih podataka za mehanokemijske pokuse nalazi se u tablici 4.

Tablica 4. Pregled eksperimentalnih podataka mehanokemijskih pokusa provedenih u svrhu dobivanja *trans*- i *cis*-azo

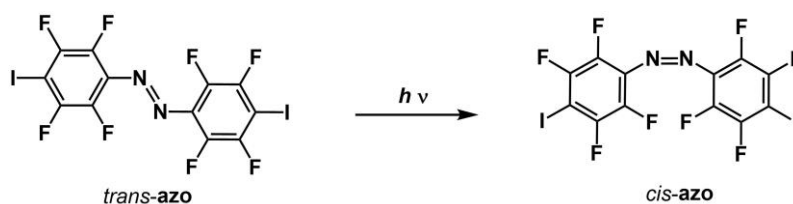
Množinski omjer itfa :oksidans	Oksidans	$m(\mathbf{itfa})$ / mg	$m(\text{oksidans})$ / mg	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ / mg	Tekućina	$V(\text{tekućina})$ / μL
1:3	PCC	31,4	68,7	100	-	-
1:3	PCC	31,0	68,9	200	-	-
1:5	PCC	21,4	78,3	100	-	-
1:5	PCC	21,3	78,7	200	-	-
1:3	CrO_3	49,2	50,7	100	-	-
1:5	CrO_3	36,8	63,2	100	-	-
1:2	KMnO_4	47,9	52,1	100	-	-
1:4	KMnO_4	31,5	68,5	100	-	-
1:5	KMnO_4	27,1	73,1	100	-	-
1:6	KMnO_4	23,5	76,9	100	-	-
1:6	KMnO_4	23,5	76,7	200	-	-
1:6	KMnO_4	23,5	76,5	300	-	-
1:6	KMnO_4	23,2	76,2	200	Voda	80
1:6	KMnO_4	23,8	76,2	200	Aceton	80
1:6	KMnO_4	22,8	76,1	200	Acetonitril	80
1:6	KMnO_4	22,9	76,1	200	Benzen	80

3.2.1.3. *Sinteza trans-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena u otopini*

U 150 mL suhog diklormetana otopljeno je 4,00 g (10,6 mmol) **itfa** uz miješanje na magnetskoj miješalici u atmosferi argona. Nakon 5 minuta miješanja dodano je 3,2 mL (21,2 mmol) 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undek-7-ena. Otopina je ohlađena na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ te je dodano 2,85 g (21,2 mmol) *N*-klorsukcinimida. Nakon 15 minuta miješanja dodano je 50 mL NaHCO_3 te je reakcijska smjesa miješana dok nije postigla sobnu temperaturu. Produkti su ekstrahirani sa 100 mL DCM i 100 mL NaHCO_3 , a potom je vodeni sloj ispran s 100 mL DCM. Spojeni organski ekstrakti sušeni su na Na_2SO_4 , profiltrirani, te je otapalo upareno na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkti pročišćeni su kromatografijom na koloni. Prvo uz stacionarnu fazu SiO_2 te mobilnu fazu, smjesu otapala DCM : heksan u omjeru 1:1, zatim uz istu stacionarnu fazu i smjesu otapala DCM : heksan u omjeru 1:5 kao mobilnu fazu. Dobiveno je 950 mg spoja, iskorištenje je 23,75 %.

3.2.1.4. *Izomerizacija trans-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena u cis-izomer*

U svrhu priprave spoja *cis-azo* provedeno je osvjetljavanje određene količine *trans-azo* elektromagnetskim zračenjem odabranih valnih duljina. Eksperimenti osvjetljavanja provedeni su u kvarcnim kivetama od 10 mL u fotokemijskom reaktoru *Rayonet* RPR 100, opremljenim sa 16 žarulja duljine 40 cm uskog spektra (*Rayonet* RPR-3000A 300 nm ili *Luzchem* 350 nm) ili sa 16 žarulja širokog spektra zračenja (*Cool White* 400-800 nm). Za pokuse izomerizacije na maloj skali, 6,0 mg *trans-azo* je otopljeno u 10 mL cikloheksana. Potom je pripravljena otopina podvrgnuta elektromagnetskom zračenju od 300, 350 ili zračenju širokog spektra od 400-800 nm valne duljine u trajanju od 1, 2 ili 7 minuta. Nakon optimizacije uvjeta, izomerizacija na većoj skali provedena je tako da je u staklenoj kiveti otopljeno 100 mg *trans-azo* u 166 mL cikloheksana. Dobivena otopina je propuhana argonom, a potom podvrgnuta zračenju od 350 nm valne duljine u trajanju od 10 ili 14 minuta u fotokemijskom reaktoru. Reakcije su praćene HPLC-om. Shema izomerizacije je prikazana na slici 31.



Slika 31. Shema izomerizacije

3.2.2. Priprava kokristala

3.2.2.1. Sinteza iminâ

Imin **ov3aa** pripravljen je mehanokemijskom sintezom. U ahatnom tarioniku je mljeveno 760 mg *o*-vanilina (**ov**) i 680 mg 3-aminoacetofenona (**3aa**) u trajanju od 3,5 minute na 25 °C. Imin **ov4aa** pripravljen je sintezom iz otopine. Zasebno je otopljeno 760 mg *o*-vanilina i 675 mg 4-aminoacetofenona (**4aa**) u etanolu uz blago zagrijavanje. Dobivene otopine zatim su pomiješane, a dobiveni kristali su profiltrirani uz sniženi tlak.⁸

3.2.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristalâ iminâ i *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena

Mehanokemijski pokusi kokristalizacije provedeni su mljevenjem iminâ (**ov3aa** ili **ov4aa**) i *trans*-**azo** ili *cis*-**azo** u kugličnom mlinu u čeličnoj posudici volumena 10 mL uz 2 čelične kuglice promjera 7 mm i mase 1,38 g u trajanju od 40 minuta. Provedeni su i mehanokemijski pokusi potpomognuti tekućinom pri čemu je uz navedene reaktante i uvjete, u posudicu za mljevenje bilo dodano 20 µL tekućine. Pregled eksperimentalnih podataka za mehanokemijske pokuse nalazi se u tablici 5.

Tablica 5. Pregled eksperimentalnih podataka mehanokemijskih pokusa provedenih u svrhu dobivanja kokristala imina i *trans*- i *cis*-**azo**

Reaktant A	Reaktant B	Omjer reaktanata (A : B)	<i>m</i> (A) / mg	<i>m</i> (B) / mg	Tekućina	<i>V</i> (tekućina)/ µL
<i>trans</i> - azo	ov3aa	1:2	30	30	-	
	ov4aa	1:2	30	30	-	
	ov3aa	1:1	30	15	-	
	ov3aa	1:2	30	30	EtOH	20
	ov4aa	1:2	30	30	PrOH	20
<i>cis</i> - azo	ov3aa	1:2	10	10	-	
	ov4aa	1:2	10	10	-	

3.2.2.3. Mehanokemijska sinteza kokristala 1,2,4,5-tetrafluorjodanilina i 1,4-dioksana

Mehanokemijski pokusi provedeni su u kugličnom mlinu Retsch MM200 pri frekvenciji 25 Hz. Izomerizacija *trans-azo* u *cis-azo* provedena je uz elektromagnetsko zračenje, te je izučavana mogućnost kokristalizacije sa *cis-azo* i pripremljenim akceptorima, **ov3aa** i **ov4aa**. Mehanokemijski pokusi provedeni su mljevenjem 100,0 mg (0,34 mmol) **itfa** i 29,0 (0,34 mmol) ili 58,0 μL (0,68 mmol) 1,4-dioksana u kugličnom mlinu u trajanju od 20 minuta, u čeličnoj posudici volumena 5 mL uz dvije čelične kuglice promjera 5 mm i mase 0,5 g.

3.2.2.4. Utjecaj mljevenja na *cis*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazem

U svrhu proučavanja utjecaja mljevenja, 10 mg spoja *cis-azo* mljeveno je u posudici od čelika volumena 5 mL uz dvije čelične kuglice promjera 5 mm i mase 0,5 g u trajanju od 20 minuta.

3.2.2.5. Kristalizacijski pokusi

Svi kristalizacijski pokusi provedeni su po istom općem postupku, na način da je određena količina reaktanata ili produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom stavljena u posudicu za kristalizaciju i zatim je dodan određeni volumen otapala. Ukoliko je bilo potrebno, smjesa je zagrijavana ili je posudica za kristalizaciju uronjena u ultrazvučnu kupelj kako bi se dobila bistra otopina. Bistra otopina je ostavljena pokrivena parafilmom s probušenim rupicama pri sobnoj temperaturi do kristalizacije produkta. U tablicama **6** i **7** dan je pregled eksperimentalnih podataka za provedene kristalizacijske pokuse.

Tablica 6. Pregled eksperimentalnih podataka kristalizacijskih pokusa pripreme kokristala, odnosno jediničnih kristala

Reaktanti		$m(\text{reaktant}) / \text{mg}$		Otapalo	$V(\text{otapala})$
Narančasti prah (nusprodukt sinteze itfa)		15		DCM	4 mL
(ov3aa)₂(cis-azo)		15		DCM	300 μL
(ov4aa)₂(cis-azo)		15		DCM	300 μL
(ov3aa)₂(trans-azo)		15		DCM	300 μL
(ov4aa)₂(trans-azo)		15		DCM	300 μL
Reaktant A	Reaktant B	$m(\text{A}) / \text{mg}$	$m(\text{B}) / \text{mg}$	Otapalo	Omjer reaktanata
<i>trans-azo</i>	ov3aa	10	5	240 μL DCM + 80 μL acetona	1:1
		10	10	280 μL DCM + 40 μL acetona	1:2
<i>cis-azo</i>	ov3aa	10	10	300 μL DCM	1:2

		10	10	300 μ L DCM + 50 μ L heksana	1:2
	ov4aa	10	10	300 μ L DCM	1:2
		10	10	300 μ L DCM + 50 μ L heksana	1:2

Tablica 7. Pregled eksperimentalnih podataka kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **itfa** i 1,4-dioksana

Reaktant A	Reaktant B	$m(A)$ / mg	$V(B)$ / μ L	Otapalo	$V(\text{otapala})$ / μ L
itfa	1,4-dioksan	20	30	-	-
	1,4-dioksan	20	70	Heksan	20
	1,4-dioksan	40	200	-	-
	1,4-dioksan	40	200	-	-

3.3. Analitičke metode

3.3.1. Termička analiza

Termička istraživanja obavljena su termovagom *Mettler Toledo TGA/SDTA 851* te diferencijalno-pretražnim kalorimetrom *Mettler Toledo DSC823*. Termogravimetrijski pokusi načinjeni su u temperaturnom rasponu od 25 do 300 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min^{-1} uz protok dušika od 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, a kalorimetrijski pokusi načinjeni su u temperaturnom rasponu od 25 do 300 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min^{-1} uz protok dušika od 150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Prije pokusa uzorak se usitnio a zatim prenio u aluminijsku posudicu s probušenim poklopcem volumena 40 μ L. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je program *STARe Software 15.00*.

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrima Philips PW 1840 i Malvern Panalytical Aeris. Priprema uzorka sastojala se od usitnjavanja uzorka do sitnog praha u tarioniku, koji se zatim nanio u tankom sloju na stakleni nosač uzorka. Za upravljanje difraktometrom PHILIPS PW 1840 i prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector[©]1.3e.

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nisu dodatno usitnjavani, dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine u svrhu ove analize prethodno smrvljeni u

ahatnom tarioniku. Uzorci su nanoseni na stakleni nosač, izjetkanu staklenu pločicu (PW 1840) ili silicijski nosač (Aeris) tako da pokrivaju površinu $\approx 0,5 \text{ cm}^2$ i utisnuti predmetnim staklom u stakleni nosač, odnosno poravnati i utisnuti metalnom spatulom na silicijskom nosaču. Kao izvor zračenja, korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi na difraktometru PW 1840 iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA, dok je na difraktometru Aeris radni napon iznosio 40 kV, a struja 15 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području $2\theta 3^\circ$ ili 5° do 40° . Obrada i usporedba dobivenih difraktograma učinjena je upotrebom programa X'Pert Highscore Plus.

3.3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

U svrhu određivanja molekulske i strukturne formule priređenih jediničnih kristala korišten je četverokružni difraktometar Xcalibur 3 Kappa CCD tvrtke Oxford diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ($\lambda = 0,71073 \text{ nm}$) radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom, a uzorak je potom učvršćen na goniometarsku glavu. Rad uređaja upravljani je programskim paketom CrysAlis CCD 171.34. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34 na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija optimiziran je difrakcijski pokus i postupak 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 obrađeni su programskim paketom CrysAlis RED 171.38.43 Strukture su rješavane direktnim metodama kristalografskim programom SHELXT, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su pomoću kristalografskog programa SHELXL. Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketom Olex2-1.2. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi Mercury 4.3.1. Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom programskog paketa Mercury 4.3.1.

3.3.4. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC, eng. *high performance liquid chromatography*) provedena je na uređaju Agilent 1100 Series za praćenje napredovanja mehanokemijskih pokusa sinteze *trans*- i *cis*-**azo** te za analizu pokusa izomerizacije. Za uspješno razdvajanje signala odabrana je metoda s gradijentnim načinom elucije i parametrima danim u tablici 8.

Tablica 8. Parametri metode za analizu uzoraka na HPLC uređaju

Kolona	Waters C8 Symmetry 150 mm x 4,6 mm x 5 µm
Protok	1 mL/min
Mobilna faza A	H ₂ O:ACN= 9:1
Mobilna faza B	ACN
Gradijent	90% mobilna faza A 10% mobilna faza B
Volumen injektiranja	5 µL
Trajanje metode	15 minuta
Valna duljina detektiranja analita	271 nm
Temperatura kolone	25 °C

Za analizu produkata mehanokemijske sinteze *trans*- i *cis*-**azo**, 1,0 mg uzorka iz posudice za mljevenje otopljen je u 1,00 mL acetonitrila, dodan je metanol za redukciju kalijeva permanganata (otopina posmeđi) te je otopina filtrirana uz špricu s filterom direktno u vial i analizirana prema navedenoj metodi.

Za analizu produkata dobivenih pokusima izomerizacije, 100 µL otopine iz kivete u kojoj je provedena izomerizacija, razrijeđeno je s 250 µL DCM te je otopina analizirana na HPLC uređaju. Za prikupljanje i analizu podataka korišten je programski paket HPCORE ChemStation.

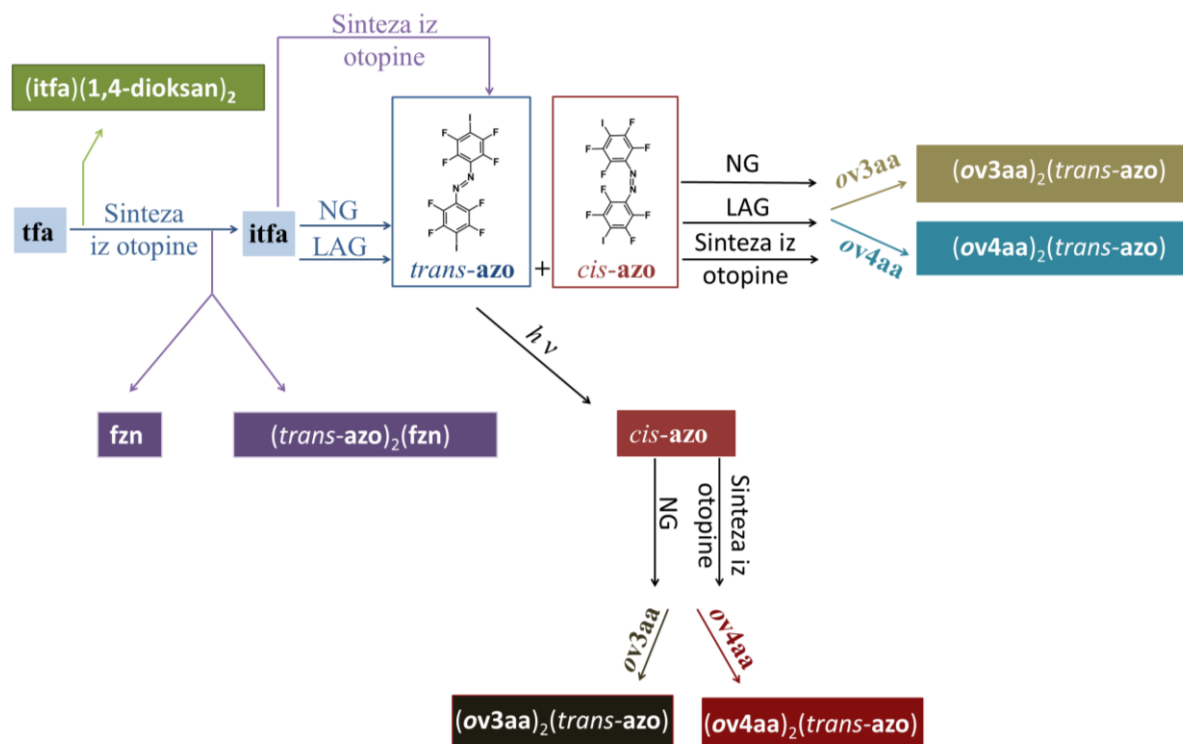
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Spoj **itfa**, prekursor za sintezu *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena i njegovog *cis*-izomera, pripremljen je jodiranjem 2,3,5,6-tetrafluoranilina. Uz željeni produkt dobivena su i izolirana još tri kristalna produkta: kokristal (**itfa**)(1,4-dioksan)₂, 1,2,4,6,7,9-heksafluor-3,8-dijodfenazin (**fzn**) i kokristal (*trans-azo*)₂(**fzn**). Molekulska i kristalna struktura **fzn** i kokristala (*trans-azo*)₂(**fzn**) određena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, a produkt (**itfa**)(1,4-dioksan)₂ potvrđen je usporedbom rentgenskog difraktograma praškastog uzorka dobivenog u sintezi iz otopine s difraktogramom istog spoja priređenog mehanokemijskom sintezom **itfa** i 1,4-dioksana u stehiometrijskom omjeru 1:2. Shema provedenih sinteza dana je na slici 32.

Potom je proučavana mehanokemijska sinteza *trans*- i *cis-azo*. Promjenom reakcijskih uvjeta (trajanje mljevenja, vrsta i količina oksidansa, količina pomoćne krutine za mljevenje te vrsta dodane kapljevine) došlo se do spoznaja o reaktivnosti prekursora te utjecaju različitih reakcijskih uvjeta na ishod sinteze te je uspješno pripravljena smjesa spojeva *trans*- i *cis-azo* s *cis*-izomerom u mnogo manjem udjelu.

Kako bi se izučila mogućnost nastajanja kokristala pripremljenih perhalogeniranih izomera azobenzena pripređeni su čisti spojevi *trans*- i *cis-azo* drugačijim metodama. Spoj *trans-azo* priređen je tradicionalnom metodom iz otopine, a njegovom izomerizacijom pod utjecajem elektromagnetskog zračenja u otopini priređen je *cis-azo*. Kao akceptori halogenske veze odabrani su imini **ov3aa** i **ov4aa**, potencijalni tritopični akceptori halogenske veze u kojima se halogenska veza može ostvariti preko kisikovih atoma hidroksilne i metoksi skupine na aldehidnom dijelu molekule te preko kisika karbonilne skupine na dijelu molekule koja potječe od amina. Mogućnost kokristalizacije izučavana je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine. U sintezi su korišteni stehiometrijski omjeri imina i azobenzena 1:1 i 2:1. Produkti mehanokemijske sinteze okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku te su dobiveni difraktogrami uspoređeni s difraktogramima reaktanata kako bi se utvrdilo dolazi li do nastanka nove tvari. Mehanokemijskom sintezom uspješno su priređeni kokristali *trans-azo* s oba imina, a prekrizacijom produkta mljevenja dobiven je jedinični kristal kokristala (**ov4aa**)₂(*trans-azo*) te mu je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena molekulska i kristalna struktura. Dobiveni kokristali također su

karakterizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Difraktogrami praškastih uzoraka i DSC krivulje nalaze se u Dodatku.



Slika 32. Prikaz eksperimentalnog dijela rada s ishodima sinteze

4.1. Sinteza 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina

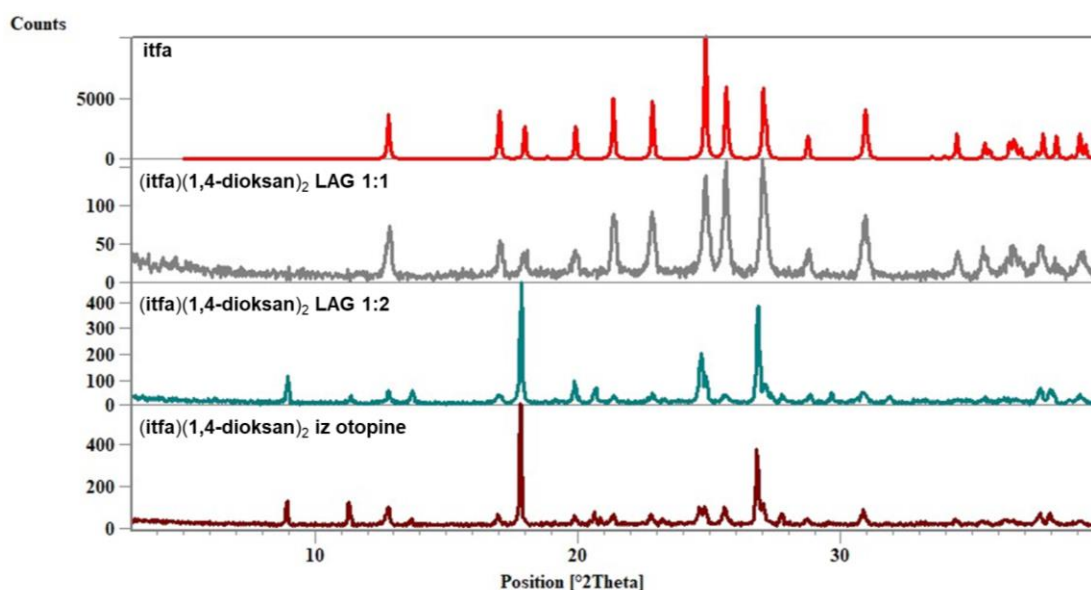
Pri prvom pokušaju sinteze spoja **itfa** prema postupku opisanom u Eksperimentalnom dijelu dobiven je produkt čiji se rentgenski difraktogram praškastog uzorka nije poklapao s difraktogramom računatim iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu spoja **itfa**.⁷⁷ Kako bi se potvrdila sumnja da se radi o kokristalu* spoja **itfa** i 1,4-dioksana provedena su mljevenja **itfa** i 1,4-dioksana u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 (tablica 9). Difraktogrami dobivenih produkata mljevenja uspoređeni su s difraktogramom produkta dobivenog sintezom i računatim difraktogramom spoja **itfa** što je dovelo do zaključka da je produkt dobiven sintezom po svom sastavu **(itfa)(1,4-dioksan)₂** (slika 33). Navedeni kokristal okarakteriziran je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i

*Navedenom spoju nije određena kristalna struktura stoga se ne može sa sigurnošću utvrditi je li dobiveni spoj kokristal ili solvat

termogravimetrijskom analizom te je utvrđeno da se kokristal tali na 52,5 °C i raspada u jednom koraku. (slika D6).

Tablica 9. Ishodi mehanokemijskih pokusa pripreve kokristala **itfa** i 1,4-dioksana

Reaktant A	Reaktant B	Omjer reaktanata (A:B)	$m(A)$ / mg	$V(B)$ / μL	Ishod
itfa	1,4-dioksan	1:1	100	29	itfa
		1:2	100	58	(itfa)(1,4-dioksan)₂

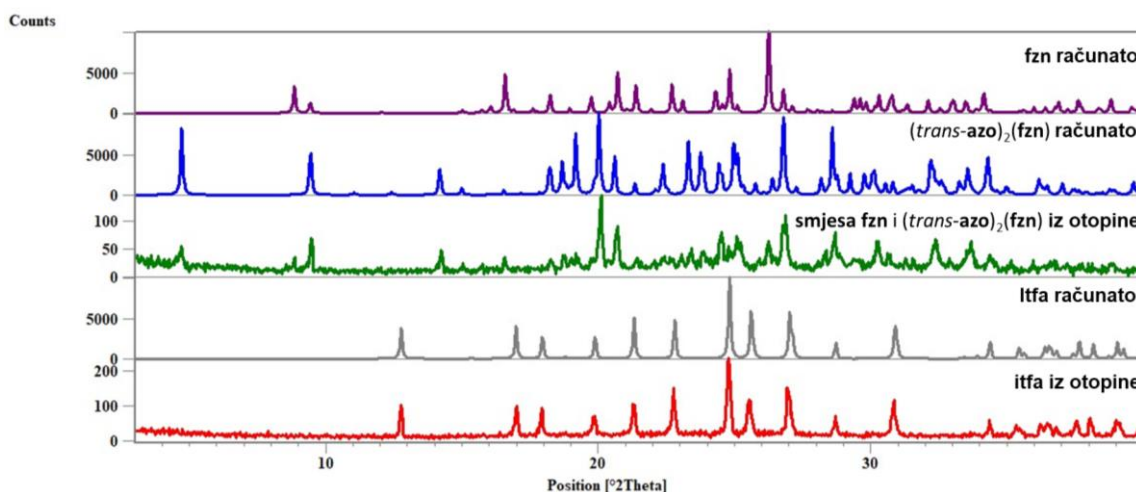


Slika 33. Prikaz računatog difraktograma **itfa**, difraktograma **(itfa)(1,4-dioksan)₂** dobivenog mehanokemijskom sintezom u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 te difraktograma nusprodukta **(itfa)(1,4-dioksan)₂** dobivenog iz otopine

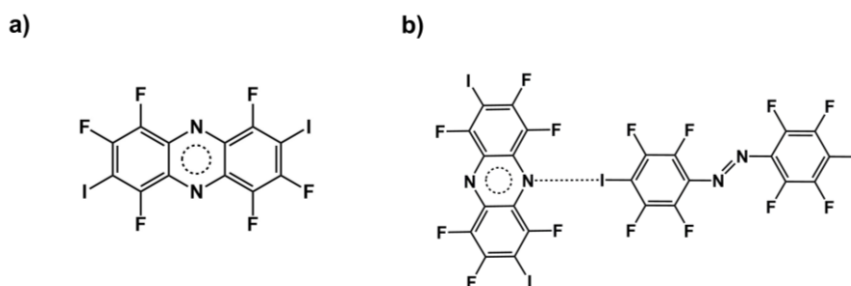
U drugom pokušaju sinteze **itfa** dobivena je smeđa otopina s narančastim talogom koji je odvojen filtracijom na Büchnerovom lijevku, a uparavanjem matičnice dobiven je žuti prah. Usporedbom difraktograma dobivenih produkata s difraktogramom računatim iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu spoja **itfa** utvrđeno je da je žuti prah spoj **itfa** (slika 34), a narančasti prah nova i nepoznata faza.

Narančasti prah otopljen je u diklormetanu (tablica 5) te je iz pripremljene otopine dobivena smjesa žutih i narančastih jediničnih kristala kojima je difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu riješena molekulska i kristalna struktura čime je utvrđeno da se radi o spojevima **fzn** i kokristalu $(trans\text{-}azo)_2(\text{fzn})$, slika 35. Prisutnost spoja *trans-azo* već

prilikom sinteze spoja **itfa** može se objasniti činjenicom da dolazi do oksidacije manje količine spoja **itfa** u prisutnosti jodne kiseline.



Slika 34. Usporedba difraktograma smjese **fzn** i $(trans-azo)_2(fzn)$, difraktograma spoja **itfa** dobivenih sintezom iz otopine s pripadajućim računatim difraktogramima



Slika 35. Shema dobivenih nusprodukata: a) **fzn** i b) kokristala $(trans-azo)_2(fzn)$

4.2. Rezultati i rasprava mehanokemijske sinteze *trans*- i *cis*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena

Mehanokemijski pokusi provedeni su pri različitim reakcijskim uvjetima prema postupku opisanom u Eksperimentalnom dijelu, str. 27, a ishod svake pojedine reakcije je prikazan u tablici 10.

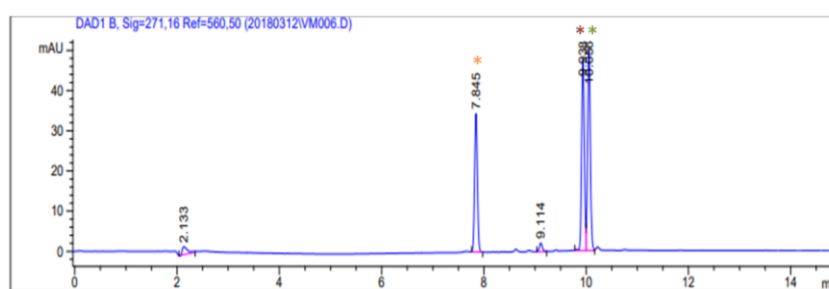
Tablica 10. Pregled eksperimentalnih podataka mehanokemijskih pokusa za dobivanje *trans*- i *cis*-**azo** uz naznačen ishod reakcije

Množinski omjer	Oksidans	$m(itfa)$ / mg	$m(oksidents)$ / mg	$m(Al_2O_3)$ / mg	Tekućina	$V(tekućina)$ / μL	Ishod
-----------------	----------	----------------	---------------------	-------------------	----------	-------------------------	-------

itfa:oksidans							
1:3	PCC	31,4	68,7	100	-	-	NP
1:3	PCC	31	68,9	200	-	-	NP
1:5	PCC	21,4	78,3	100	-	-	NP
1:5	PCC	21,3	78,7	200	-	-	NP
1:3	CrO ₃	49,2	50,7	100	-	-	NP + azo
1:5	CrO ₃	36,8	63,2	100	-	-	NP + azo
1:2	KMnO ₄	47,9	52,1	100	-	-	itfa + azo
1:4	KMnO ₄	31,5	68,5	100	-	-	NP + azo
1:5	KMnO ₄	27,1	73,1	100	-	-	NP + azo
1:6	KMnO ₄	23,5	76,9	100	-	-	NP + azo
1:6	KMnO ₄	23,5	76,7	200	-	-	azo
1:6	KMnO ₄	23,5	76,5	300	-	-	NP + azo
1:6	KMnO ₄	23,2	76,2	200	Voda	80	NP + azo
1:6	KMnO ₄	23,8	76,2	200	Aceton	80	azo
1:6	KMnO ₄	22,8	76,1	200	Acetonitril	80	azo
1:6	KMnO ₄	22,9	76,1	200	Benzen	80	NP + azo

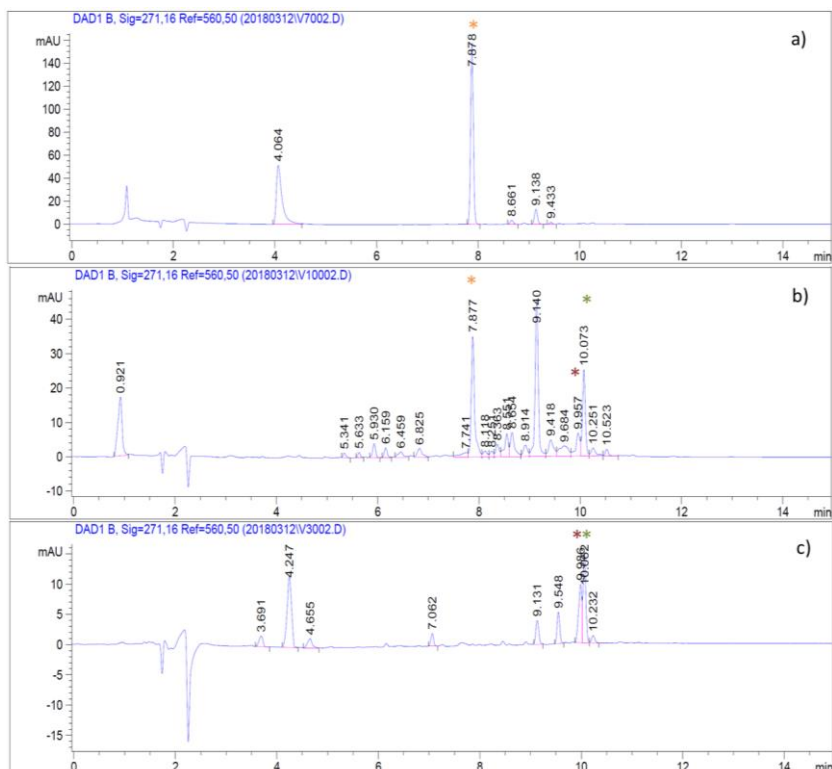
*Nastajanje željenog produkta naznačeno je s **azo**. Nastajanje željenog produkta uz veće količine nusprodukata naznačeno je s NP + **azo**. Reakcije u kojima nije dobiven željeni produkt, već samo nusprodukti označene su s NP.

Ishod i napredovanje reakcije praćeno je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uspoređivanjem retencijskih vremena dobivenog produkta s retencijskim vremenima na referentnom kromatogramu prikazanom na slici 36, pri čemu je retencijsko vrijeme **itfa** 7,8 minuta, a *cis*- i *trans*-**azo** 10 minuta, uz karakterističan dvostuki signal, pri čemu prvi signal pripada *cis*-izomeru, a drugi *trans*-izomeru.



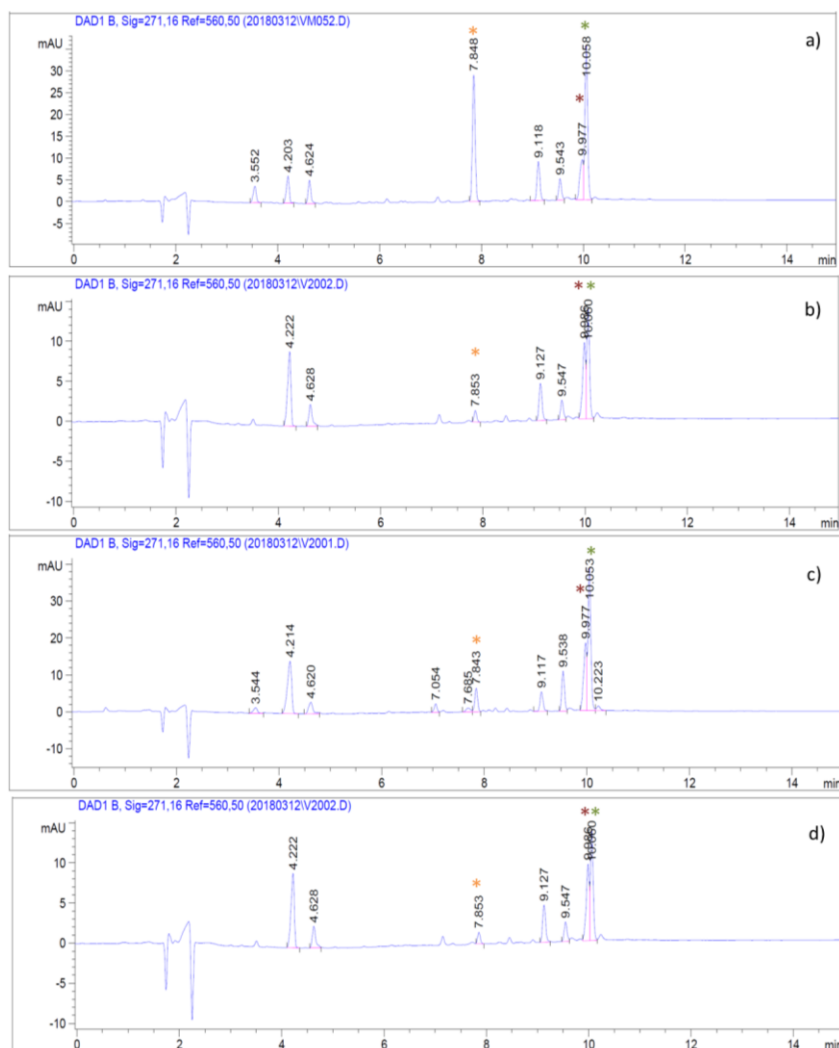
Slika 36. Referentni kromatogram **itfa**, *cis*-**azo** i *trans*-**azo** (* označava signal za **itfa**, * *cis*-**azo**, a * *trans*-**azo**)

U mehanokemijskoj sintezi isprobana su tri različita oksidansa: PCC, KMnO₄ i CrO₃, a najboljim se pokazao KMnO₄ u čijim je reakcijama zabilježen najviši prinos i najmanje neželjenih produkata (kromatogrami su prikazani na slici 37).



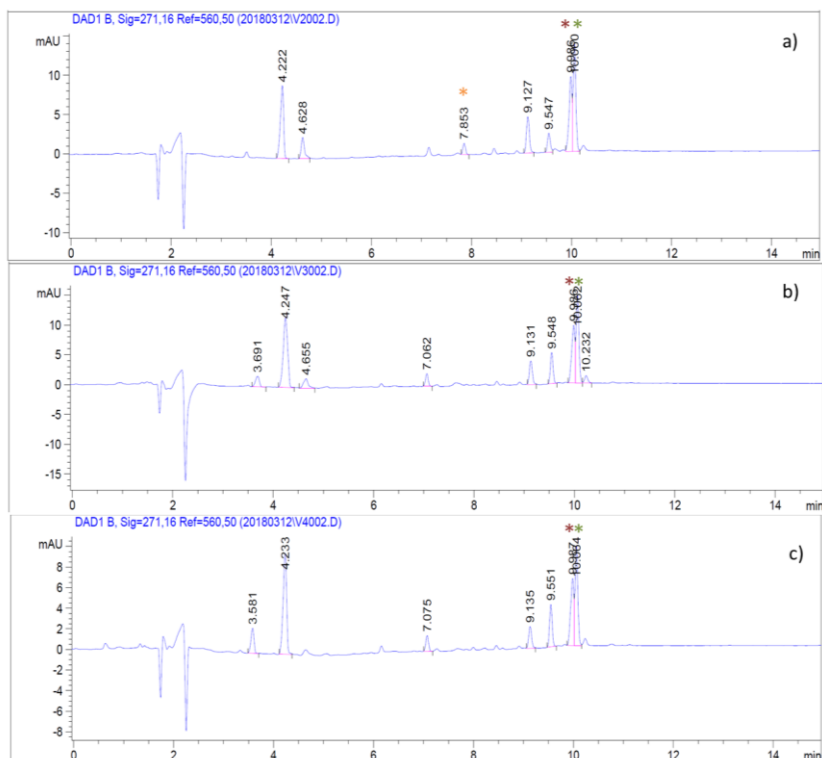
Slika 37. Prikaz kromatograma produkata mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans*-azo provedene uz različiti oksidans a) PCC, b) CrO₃ i c) KMnO₄ (* označava signal za **itfa**, * *cis*-azo, a * *trans*-azo)

Uz izbor vrste oksidansa, pokazalo se da na ishod reakcije znatno utječe i njegova količina. Provedeni su pokusi uz različite omjere **itfa** i KMnO₄, 1:2, 1:4, 1:5 i 1:6. Utvrđeno je da uz omjer 1:6 nastaje najmanje neželjenih produkata te je dobiveno najveće iskorištenje reakcije, slika 38.



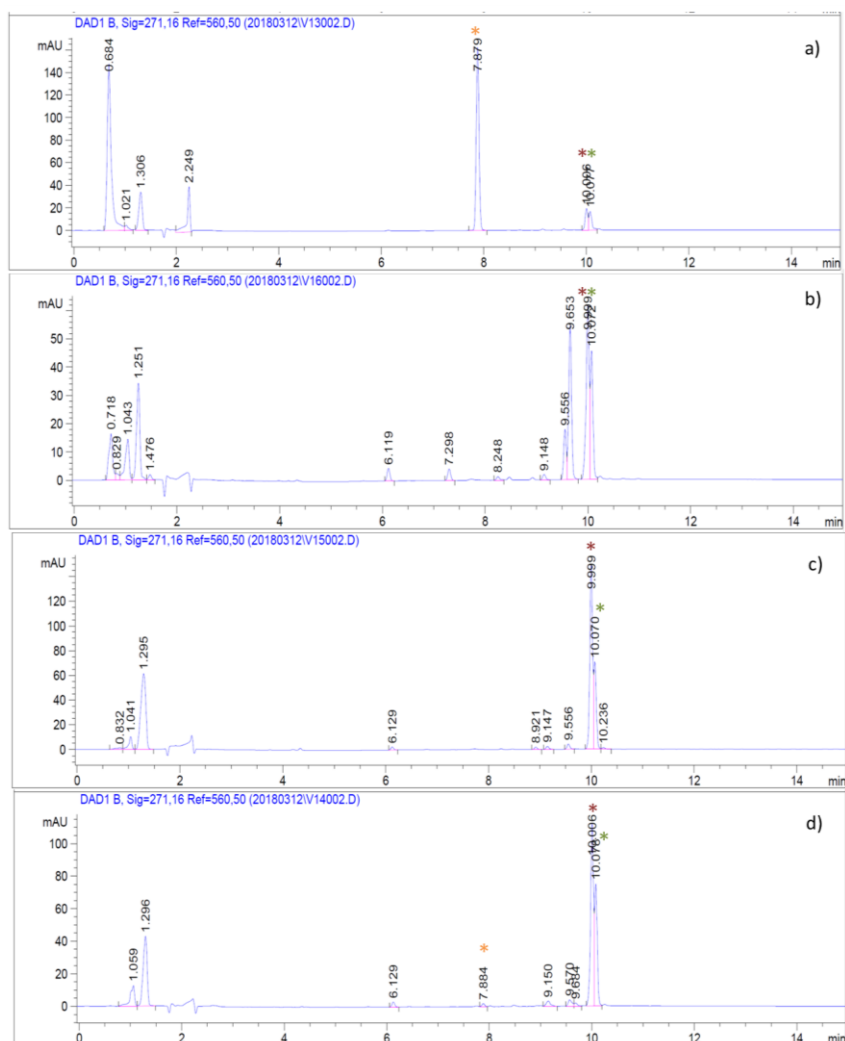
Slika 38. Usporedba kromatograma produkata mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans*-azo provedenih uz različite omjere *itfa* i KMnO_4 , a) 1:2 b) 1:4 c) 1:5 d) 1:6; (* označava signal za *itfa*, * *cis*-azo, a * *trans*-azo)

Prema literaturnim podacima pokazalo se da u mehanokemijskoj sintezi pomoćna krutina za mljevenje često može utjecati pozitivno na ishod reakcije.⁷⁸ U ovom radu kao pomoćna krutina za mljevenje korišten je Al_2O_3 te su napravljeni pokusi s različitim masama kako bi se utvrdila optimalna količina u odnosu na reaktante. Na slici 39 su prikazani kromatogrami smjese produkata dobiveni reakcijom uz 100 mg, 200 mg i 300 mg pomoćne krutine. Usporedbom kromatograma utvrđeno je da je optimalno provoditi mehanokemijsku reakciju uz dodatak 200 mg Al_2O_3 .



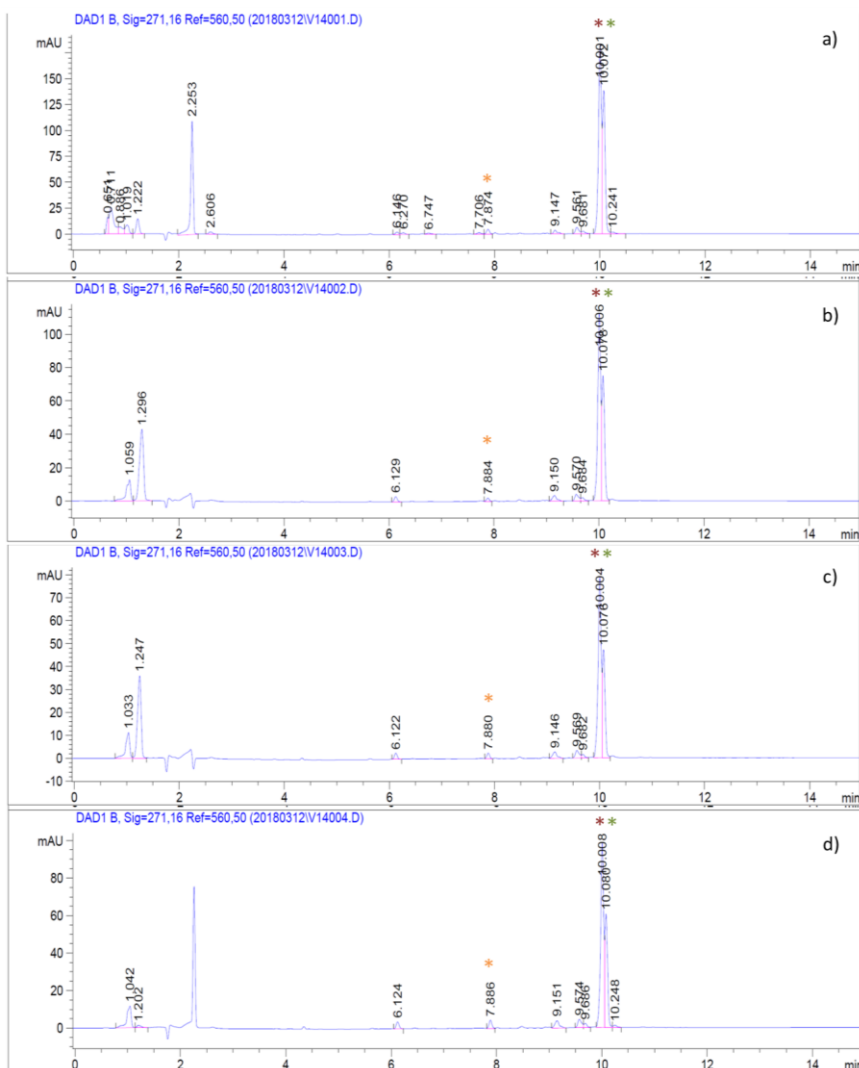
Slika 39. Usporedba kromatograma produkata mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans*-azo dobivenih uz različitu količinu Al_2O_3 a) 100 mg b) 200 mg c) 300 mg; (* označava signal za *itfa*, * *cis*-azo, a * *trans*-azo)

Nadalje, mehanokemijska sinteza provedena je na dva načina, bez i uz dodatak male količine tekućine. Pri tome je ispitan utjecaj dodatka četiri različite tekućine na ishod sinteze (voda, aceton, acetonitril i benzen). Kromatogrami dobivenih produkata mljevenja prikazani su na slici 40. Utvrđeno je da voda ima negativan učinak na prinos reakcije pri čemu nastaje produkt uz nisko iskorištenje, uz dodatak benzena nastaje mnogo neželjenih produkata, dok dodatak acetonitrila ima pozitivan učinak na ishod reakcije uz visoki prinos. Ipak, pokusi mljevenja uz dodatak acetona dali su najbolje rezultate uz visoki prinos reakcije i najčišći produkt.



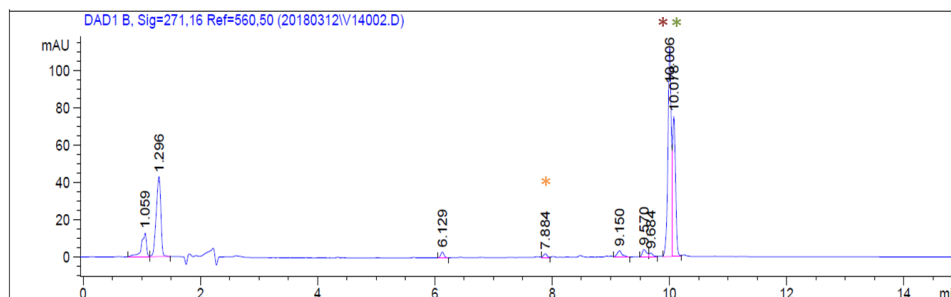
Slika 40. Usporedba kromatograma produkata mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans*-azo dobivenih uz dodatak tekućine; a) vode, b) benzena, c) acetonitrila i d) acetona; (* označava signal za *itfa*, * *cis*-azo, a * *trans*-azo)

Ispitavan je i utjecaj trajanja mljevenja na ishod reakcije, te je zaključeno da je optimalno provoditi reakciju 2 sata čime je dobiven najčišći produkt. Kromatogrami produkata dobivenih nakon 1, 2, 3 ili 4 sata mljevenja prikazani su na slici 41.



Slika 41. Prikaz kromatograma produkata mljevenja nakon a) 1, b) 2, c) 3 ili d) 4 sata provođenja reakcije mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans-azo* uz KMnO_4 , u omjeru 1:6 i uz 200 mg Al_2O_3 te uz dodatak 80 μL acetona; (*) označava signal za *itfa*, * *cis-azo*, a * *trans-azo*)

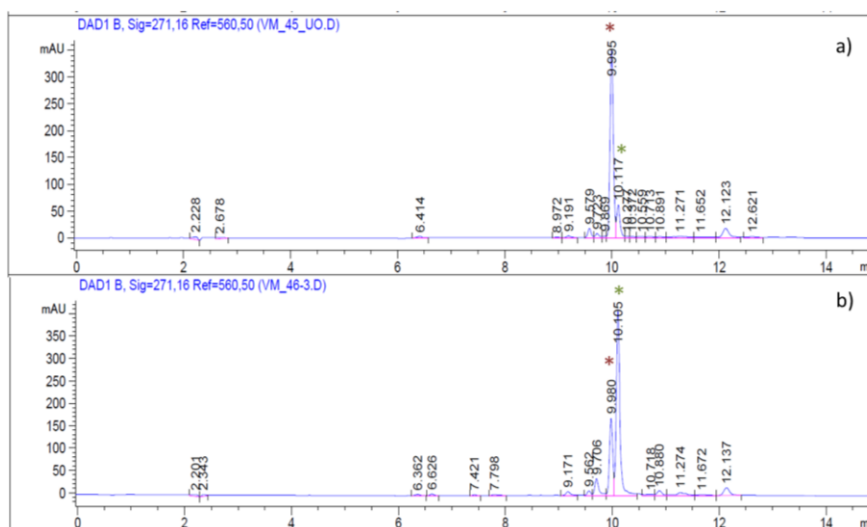
Utvrđeno je da je najbolji prinos željenog produkta dobiven mljevenjem *itfa* i kalijeve permanganata u množinskom omjeru 1:6, uz dodatak 200 mg Al_2O_3 kao pomoćne krutine za mljevenje uz trajanje pokusa od 2 sata. Također, pokazalo se da je najbolji prinos reakcije s najčišćim produktom dobiven uz dodatak 80 μL acetona kao pomoćne tekućine za mljevenje. Kromatogram produkta mehanokemijske sinteze uz najbolje uvjete sinteze prikazan je na slici 42.



Slika 42. Kromatogram mehanokemijske sinteze *cis*- i *trans*-azo uz najpovoljnije uvjete, nakon 2 h mljevenja uz KMnO_4 , u omjeru 1:6 i uz 200 mg Al_2O_3 te dodatak 80 μL acetona; (* označava signal za *itfa*, * *cis*-azo, a * *trans*-azo)

U svim provedenim mehanokemijskim reakcijama nastaje u većem udjelu *trans*-azo te u manjem *cis*-azo, osim u slučaju mljevenja metodom LAG gdje je ishod reakcije suprotan, što je vidljivo po visini signala na kromatogramima (slika 40).

Obzirom na navedene rezultate, izveden je pokus mljevenja *cis*-azo metodom NG radi provjere utjecaja mehanokemije na stabilnost izomera te je ustanovljeno da nakon 20 minuta mljevenja *cis*-izomer prelazi u *trans*-izomer (slika 43). Stoga se može zaključiti da metoda NG favorizira nastajanje *trans*-izomera, a metoda LAG *cis*-izomera.



Slika 43. Prikaz kromatograma a) prije i b) nakon mljevenja *cis*-azo spoja

4.3. Izomerizacija *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena

U svrhu dobivanja čistog *cis*-azo provedena je fotoizomerizacija *trans*-azo u otopini uz različite valne duljine primijenjenog zračenja i različite vremenske periode izlaganja otopine zračenju. Prema ishodima provedenih pokusa izomerizacije (tablica 11) na manjoj skali,

zaključeno je da *cis-azo* nastaje izlaganjem otopine smjese spojeva *trans-azo* i u vrlo malom udjelu *cis-azo* elektromagnetskom zračenju od 350 nm. Nakon 1 minute zračenja nema značajnijih promjena u omjeru dva navedena izomera, a nakon 2 i 7 minuta zračenja, omjer navedenih spojeva sve više se povećava u korist *cis*-izomera (slika D1).

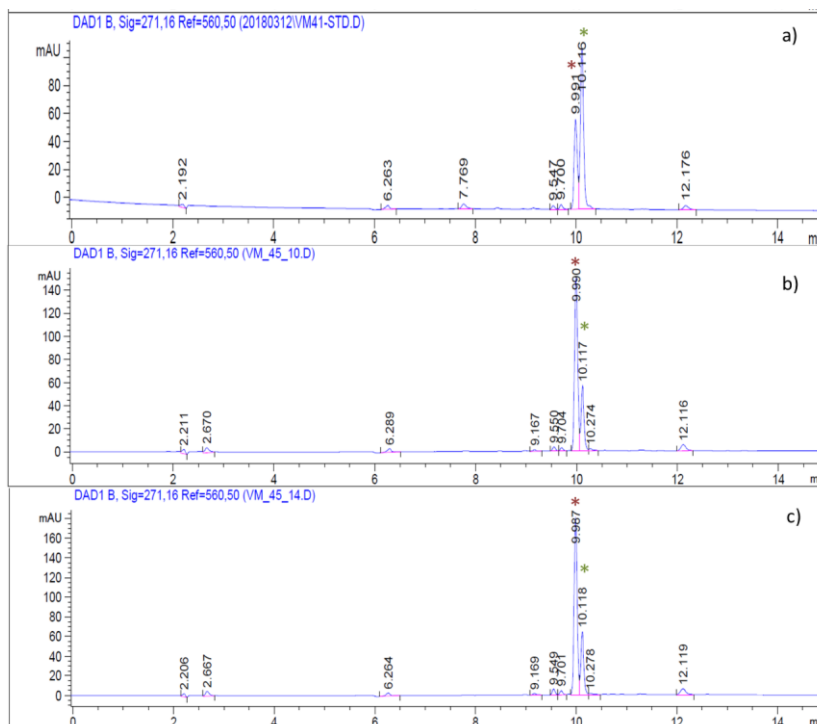
Tablica 11. Prikaz rezultata izomerizacije

Valna duljina zračenja / nm	Ishod reakcije
300	Sporedne fotokemijske reakcije i neželjeni produkti
350	<i>cis-azo</i> *
400-800	<i>cis-azo</i> + <i>trans-azo</i>

*Zaostaje vrlo mala količina *trans-azo* spoja

Primjenom elektromagnetskog zračenja od 300 nm valne duljine dolazi do sporednih degradacijskih fotokemijskih reakcija (slika D2), a zračenje širokog spektra od 400-800 nm valne duljine nakon 1 minute zračenja uzrokuje povećanje površine signala za *cis*-izomer, no dodatnih 6 minuta zračenja gotovo nema nikakvog daljnjeg učinka na reakciju (slika D3).

Nakon optimizacije uvjeta provedena je izomerizacija na većoj skali (100 mg reaktanta) uz izlaganje otopine *trans-azo* elektromagnetskom zračenju valne duljine 350 nm u trajanju od 10 i 14 minuta te je uspješno dobiven *cis-azo* (slika 44). Daljnje izlaganje otopine elektromagnetskom zračenju ne inicira značajnije promjene.



Slika 44. Usporedba kromatograma dobivenih analizom otopine *trans-azo* a) prije i b) nakon izomerizacije u trajanju od 10 minuta, te c) nakon 14 minuta; (* označava signal za *itfa*, * *cis-azo*, a * *trans-azo*)

4.4. Rezultati i rasprava sinteze kokristala iminâ sa *trans*- i *cis*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazenom

4.4.1 Sinteza imina

Imini *ov3aa* i *ov4aa* su u ovom radu korišteni kao akceptori halogenske veze u izučavanju potencijala pripravljenih azobenzena, *trans*- i *cis-azo*, kao donora halogenske veze u pripravi kokristala. Kao što je već navedeno u Eksperimentalnom dijelu, imini su pripremljeni kondenzacijom *o*-valina i odgovarajućeg amina, *3aa* ili *4aa*. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka sintetiziranih *ov3aa* i *ov4aa* s difraktogramima računatim iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pohranjenim u strukturnoj bazi podataka CSD prikazani su u Dodatku na slici D4.

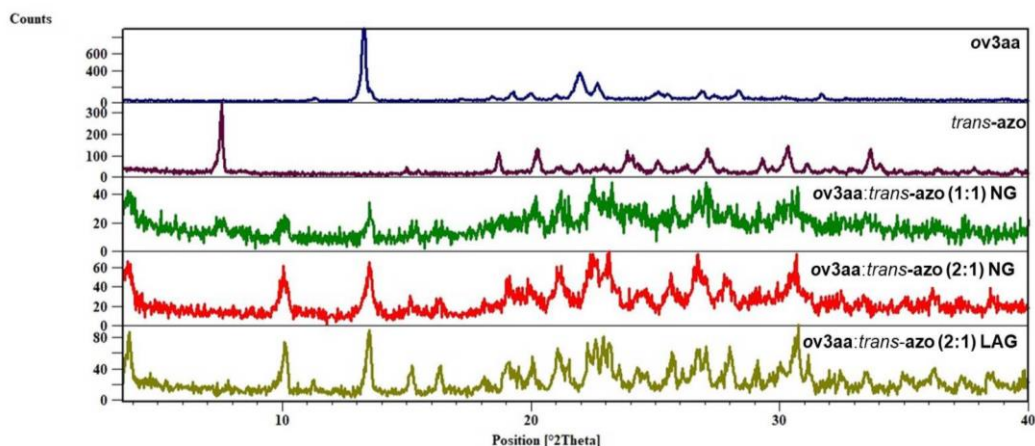
4.4.2 Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijski pokusi mljevenja iminâ (*ov3aa* ili *ov4aa*) s *cis-azo* isprobani su metodom NG, te s *trans-azo* metodama NG i LAG, a ishod pojedine sinteze prikazan je u tablici 12.

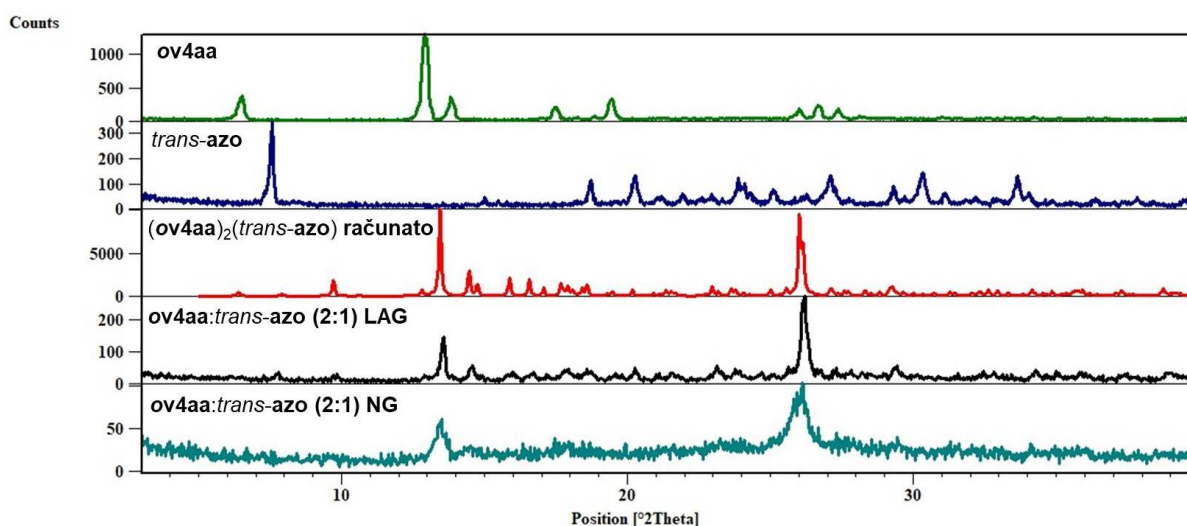
Tablica 12. Ishodi mehanokemijske sinteze dobivanja kokristala

Reaktant A	Reaktant B	Omjer reaktanata (A:B)	m(A) / mg	m(B) / mg	Tekućina	Produkt
<i>trans-azo</i>	<i>ov3aa</i>	1:2	30	30	-	$(ov3aa)_2(trans-azo)$
	<i>ov4aa</i>	1:2	30	30	-	$(ov4aa)_2(trans-azo)$
	<i>ov3aa</i>	1:1	30	15	-	$(ov3aa)_2(trans-azo) + trans-azo$
	<i>ov3aa</i>	1:2	30	30	20 μ L EtOH	$(ov3aa)_2(trans-azo)$
	<i>ov4aa</i>	1:2	30	30	20 μ L PrOH	$(ov4aa)_2(trans-azo)$
<i>cis-azo</i>	<i>ov3aa</i>	1:2	10	10	-	$(ov3aa)_2(trans-azo) + ov3aa$
	<i>ov4aa</i>	1:2	10	10	-	$(ov4aa)_2(trans-azo) +$ reaktanti

U većini pokusa **azo** spoj i imin mljeveni su u množinskom omjeru 1:2, s obzirom da su ranija istraživanja pokazala da je takav omjer prisutan u kokristalima tih imina s donorom 1,4-dijodtetrafluorbenzenom.⁸ Mljevenje reaktanata provedeno u navedenom omjeru metodama NG i LAG rezultiralo je nastajanjem kokristala $(ov3aa)_2(trans-azo)$ (slika 45) i $(ov4aa)_2(trans-azo)$ (slika 46), koji su potvrđeni usporedbom difraktograma s pripadajućim difraktogramima reaktanata. Metodom NG dobiveni su produkti s većim udjelom amorfne faze. Prekristalizacijom produkata mljevenja (opisano u eksperimentalnom dijelu, str. 30) uspješno je priređen jedinični kristal samo za kokristal $(ov4aa)_2(trans-azo)$, kojemu je određena molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (kristalografski podaci prikazani su u Dodatku). Obzirom da nije dobiven jedinični kristal spoja $(ov3aa)_2(trans-azo)$, stoga je kako bi se dodatno potvrdila stehiometrija dobivenog kokristala, napravljena mehanokemijska sinteza s množinskim omjerom reaktanta 1:1. Pokusom mljevenja s navedenim omjerom dobiven je kokristal $(ov3aa)_2(trans-azo)$ (slika 45).

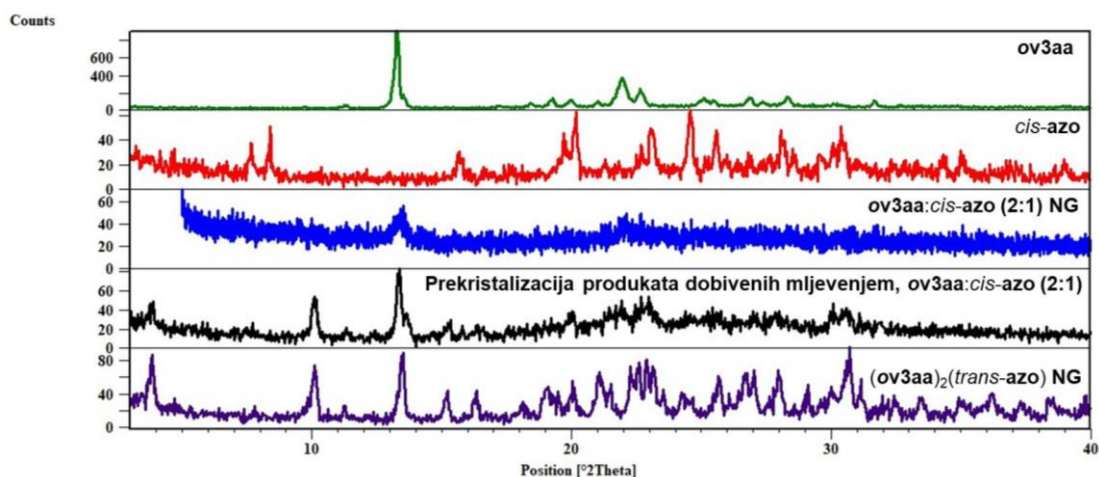


Slika 45. Usporedba difraktograma dobivenih mljevenjem *ov3aa:trans-azo* u omjeru 1:1 metodom NG i 2:1 metodama NG i LAG s difraktogramima reaktanata

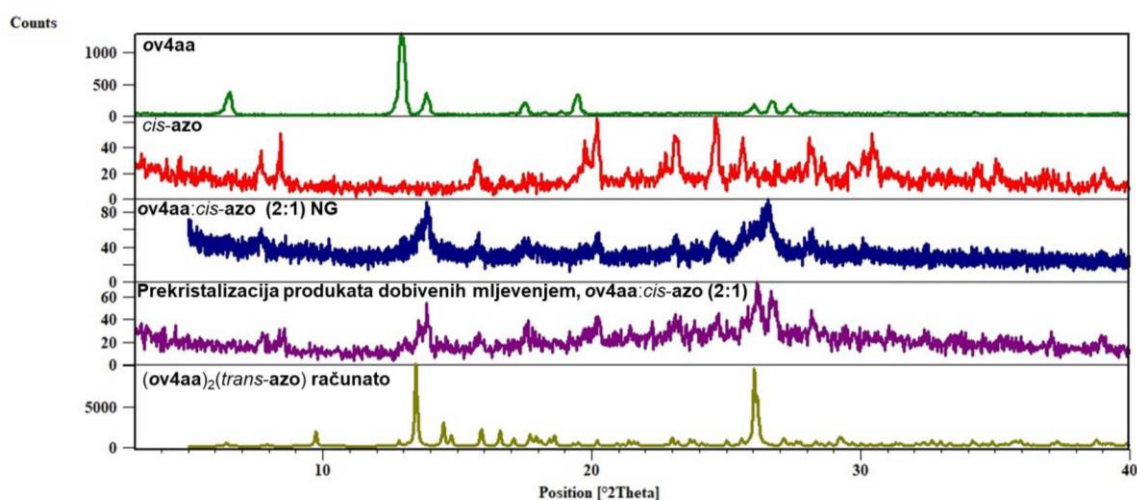


Slika 46. Usporedba difraktograma dobivenih mljevenjem *ov4aa:trans-azo* u omjeru 2:1 metodama NG i LAG s računatim difraktogramom kokristala $(ov4aa)_2(trans-azo)$ i difraktogramima reaktanata

Pokušana je NG mehanokemijska sinteza kokristala s iminima i *cis-azo* u množinskom omjeru 2:1. Na difraktogramima dobivenih produkata se nazire nastajanje nove faze, no obzirom da su produkti u značajnom postotku amorfni teško je sa sigurnošću interpretirati dobivene podatke (slika 47 i 48). Difraktogrami produkata dobivenih prekrizacijom produkta mljevenja prikazuju prisutnost kokristala $(ov3aa)_2(trans-azo)$ i imin u suvišku u slučaju produkta mljevenja s *ov3aa* (slika 47), te kokristal $(ov4aa)_2(trans-azo)$ i signale koji odgovaraju reaktantima, u sintezi s *ov4aa* (slika 48).



Slika 47. Usporedba difraktograma produkata dobivenog mljevenjem *ov3aa*:*cis-azo* u množinskom omjeru 2:1 i difraktograma dobivenog prekristalizacijom produkata mljevenja s difraktogramima rektanata te kokristala $(ov3aa)_2$ (*trans-azo*)



Slika 48. Usporedba difraktograma produkata dobivenih mljevenjem *ov4aa*:*cis-azo* u množinskom omjeru 2:1, difraktograma dobivenog prekristalizacijom produkata mljevenja s difraktogramima rektanata te računatog difraktograma kokristala $(ov4aa)_2$ (*trans-azo*)

4.4.3 Sinteza i kristalizacija kokristala iz otopine

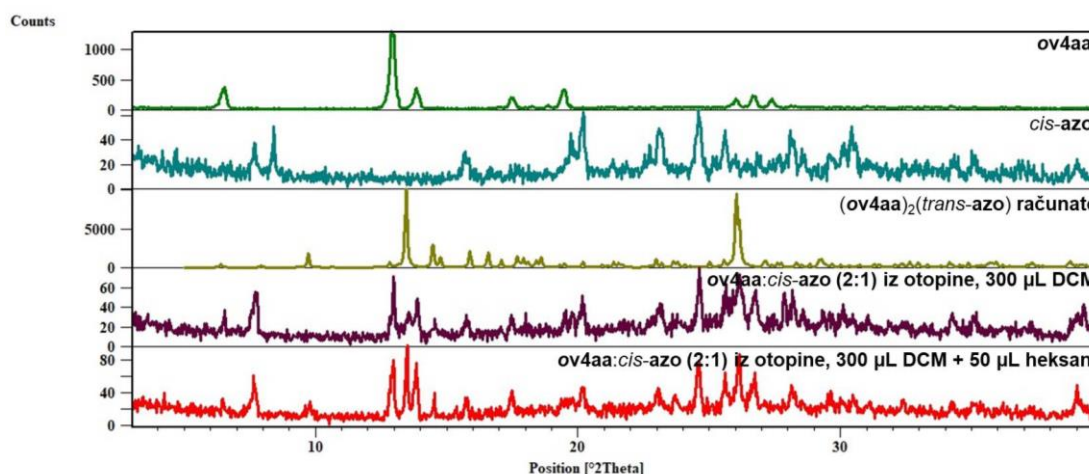
Ishodi kristalizacijskih pokusa u svrhu dobivanja jediničnih kristala opisanih u eksperimentalnom dijelu rada (tablica 5, str. 31) prikazani su u tablici 13. U slučaju kristalizacije praškastog produkata, odnosno kokristala $(ov4aa)_2$ (*trans-azo*) dobivenog mljevenjem, dobiven je jedinični kristal. Kristalna struktura je opisana u sljedećem poglavlju.

Tablica 13. Ishodi pokusa kristalizacije iz otopine u svrhu dobivanja jediničnih kristala

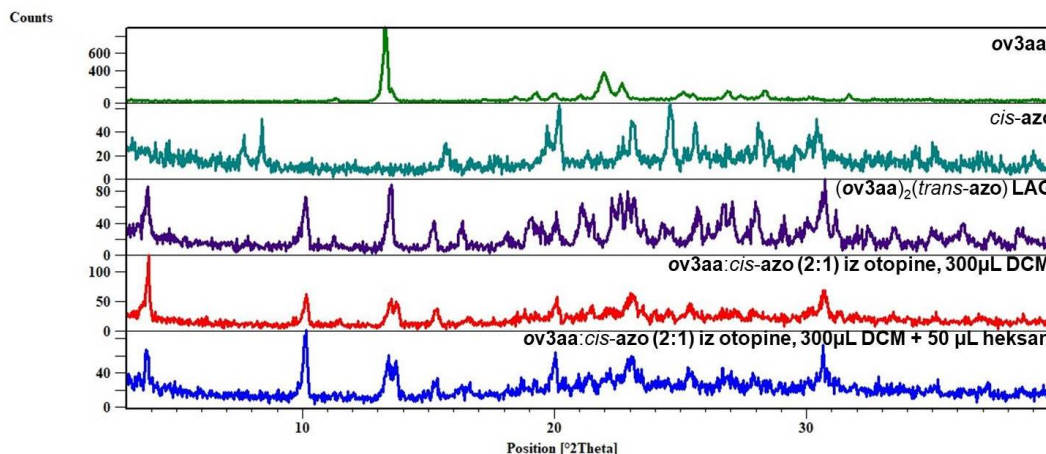
Reaktanti		<i>m</i> (reaktant) / mg	Otapalo	Ishod
<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>cis-azo</i>)		15	300 μL DCM	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>) + <i>ov3aa</i>
<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>cis-azo</i>)		15	300 μL DCM	<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>) + reaktanti
<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)		15	300 μL DCM	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)
<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)		15	300 μL DCM	<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)
Reaktant A	Reaktant B	Omjer reaktanata	Otapalo	Ishod
<i>trans-azo</i>	<i>ov3aa</i>	1:1	240 μL DCM + 80 μL acetona	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>) + <i>trans-azo</i>
		1:2	280 μL DCM + 40 μL acetona	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)
<i>cis-azo</i>	<i>ov3aa</i>	1:2	300 μL DCM	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)
		1:2	300 μL DCM + 50 μL heksana	<i>(ov3aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>)
	<i>ov4aa</i>	1:2	300 μL DCM	<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>) + reaktanti
		1:2	300 μL DCM + 50 μL heksana	<i>(ov4aa)</i> ₂ (<i>trans-azo</i>) + reaktanti

*KP označava kristalni produkt nepogodan za difrakciju rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. JK označava jedinični kristal.

Kokristalizacijom *ov4aa* i *cis-azo* u otopini također je dobiven kokristal *(ov4aa)*₂(*trans-azo*) (slika 49) uz reaktante u suvišku, a u slučaju kokristalizacije s *ov3aa* nastaje kokristal *(ov3aa)*₂(*trans-azo*) (slika 50).



Slika 49. Usporedba difraktograma produkata dobivenih kokristalizacijom *ov4aa* s *cis-azo* u otopini s računatim difraktogramom kokristala *(ov4aa)*₂(*trans-azo*) i difraktogramima reaktanata

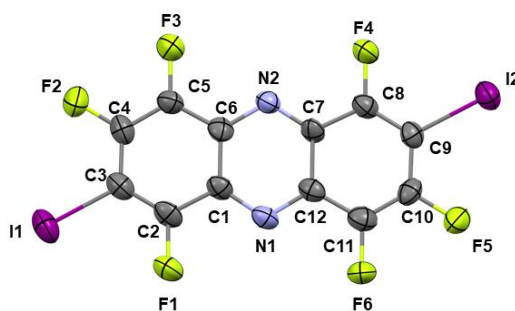


Slika 50. Usporedba difraktograma produkata dobivenih kokristalizacijom **ov3aa** s *cis-azo* u otopini s difraktogramom kokristala $(ov3aa)_2(trans-azo)$ i difraktogramima reaktanata

4.5. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

4.5.1. 1,2,4,6,7,9-heksafluor-3,8-dijodfenazin

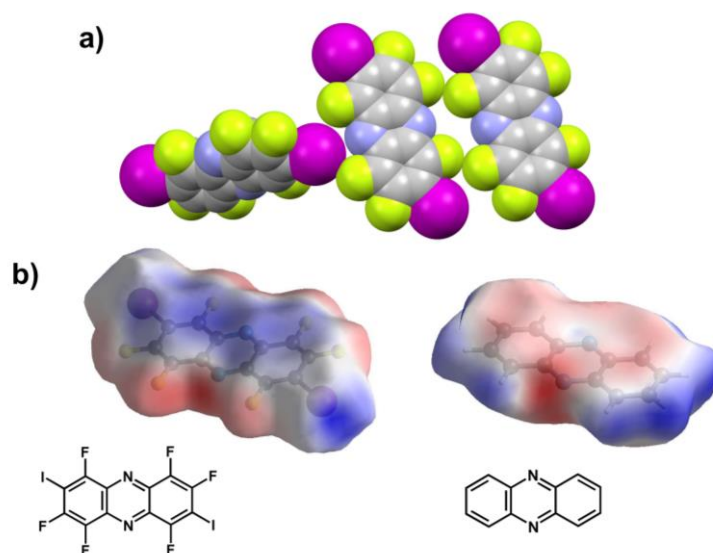
Spoj **fzn** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$, a asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu, slika 51.



Slika 51. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **fzn** s označenim atomimâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Iako je ovaj spoj potencijalno dobar donor halogenske veze jer sadrži atome joda koji su izrazito polarizirani prisustvom fluorovih atoma na ugljikovim atomima, zanimljivo je da se molekule u kristalu ne povezuju jakim halogenskim vezama $I \cdots N$ ($d(I1 \cdots N1) = 3,593 \text{ \AA}$ što je

za 1,8 % više od sume njihovih van der Waalsovih radijusa⁷⁹ ($R.S.$)^{*} (slika 52). Međutim ako se u razmatranje ovih podataka uključi nedavno redefinirane udaljenosti van der Waalsovih radijusa⁸⁰ i kut $C-I\cdots N$ koji iznosi $158,1^\circ$ može se zaključiti da se radi o slaboj halogenskoj vezi $I\cdots N$, pri čemu $R.S.$ iznosi 8,6 %. Takva međumolekulska interakcija u strukturi **fzn** se ponajviše može objasniti činjenicom da je **fzn**, u odnosu na fenazin koji je izrazito slaba baza⁸¹ još slabija baza kao posljedica prisustva fluorovih atoma, slika 52. Također, fluorovi atomi sterički ometaju ostvarivanje bližeg kontakta između atoma joda i dušika te je kontakt atoma uslijed odbojnih sila između nukleofilnog područja atoma joda i susjednih atoma fluora otežan. Molekule u kristalu se gusto pakiraju s prisutnim kontaktima $I\cdots F$ ($d(I2\cdots F3) = 3,214$ Å; $\angle(C-I\cdots F) = 150,4^\circ$; $R.S. = 6,8$ %), kontaktima $F\cdots F$ ($d(F1\cdots F6) = 2,888$ Å; $R.S. = 1,8$ %), slika 52, i kontaktima aromatskih prstenova pri čemu udaljenost $C2\cdots C11$ iznosi 3,361 Å.

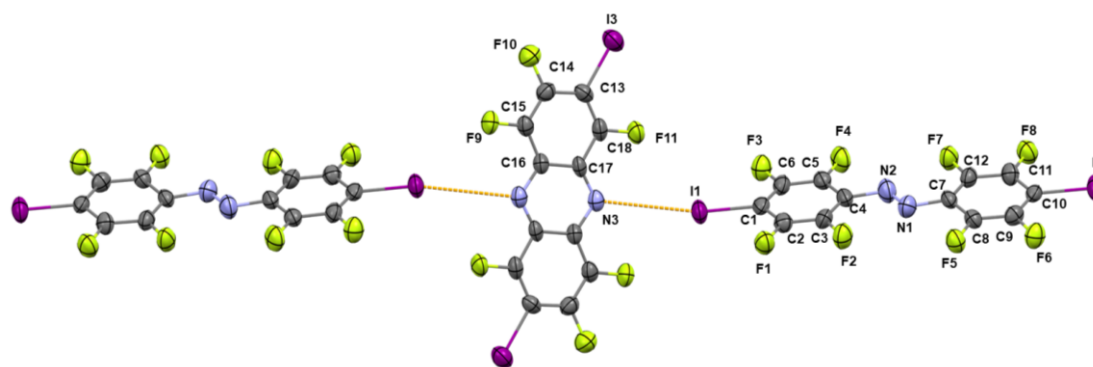


Slika 52. a) Prikaz povezivanja molekula **fzn** u kristalnoj strukturi, b) molekulski elektrostatski potencijal (izračunat na HF/3-21G razini teorije) mapiran na Hirshfeldovu površinu molekule **fzn** (raspon boja: crvena $-0,068$ a.u.; plava $= 0,068$ a.u.) i molekule fenazina (raspon boja: crvena $-0,061$ a.u.; plava $= 0,069$ a.u.)

4.5.2. Kokristal *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena i 1,2,4,6,7,9-heksafluor-3,8-dijodfenazina

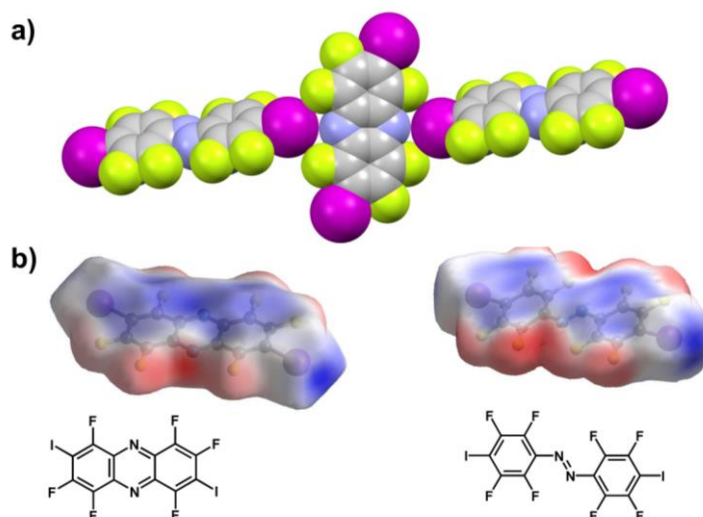
Kokristal $(trans\text{-azo})_2(\mathbf{fzn})$ kristalizira u $P\bar{1}$ prostornoj grupi. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu *trans*-azo i polovicu molekule **fzn**, slika 53.

* $R.S.$ je relativno skraćivanje veze u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi i računa se prema jednadžbi $R.S. (A\cdots B) = 1 - (d(A\cdots B)) / [(r_{vdW}(A) + r_{vdW}(B))]$.



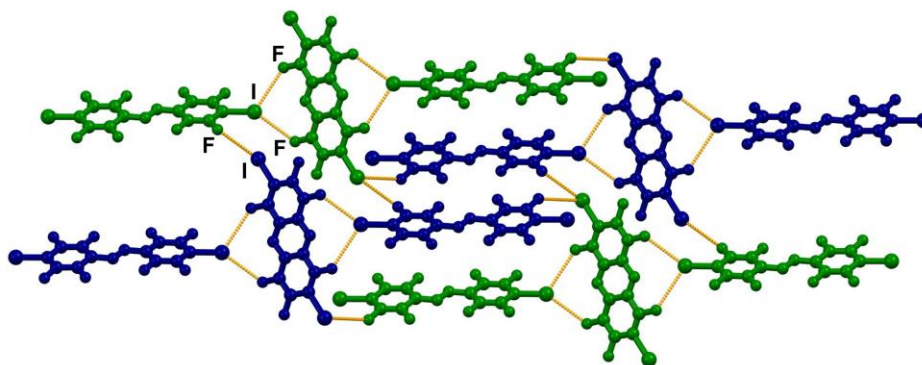
Slika 53. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala $(trans\text{-}azo)_2(\mathbf{fzn})$ s označenim atomimâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Kao i prethodno opisana kristalna struktura spoja **fzn**, ovaj kokristal izrazito je zanimljiv i specifičan. Iako su obje molekule od kojih se kokristal sastoji dobri donori halogenske veze i sadrže, uz polarizirane atome joda, i dušikove atome, u kristalu se molekule ne povezuju jakim halogenskim vezama $I\cdots N$. Kao i kod **fzn**, fluorovi atomi sterički ometaju ostvarivanje kontakta između atoma joda i dušikovih atoma obje molekule. Udaljenost $I1\cdots N3$ iznosi 3,545 Å što je za 1,5 % više od sume njihovih van der Waalsovih radijusa⁷⁹ (slika 54) no ukoliko se u razmatranje i ovih podataka uključi nedavno redefinirane udaljenosti van der Waalsovih radijusa⁸⁰ i kut $C-I\cdots N$ koji iznosi 162,9° može se zaključiti da se radi o slaboj halogenskoj vezi $I\cdots N$, pri čemu *R.S.* iznosi 9,7 % (slika 54).



Slika 54. a) prikaz povezivanja molekula *trans-azo* i molekule **fzn** slabom halogenskom vezom $I\cdots N$ u kristalnoj strukturi kokristala $(trans\text{-}azo)_2(\mathbf{fzn})$, b) molekulski elektrostatski potencijal (izračunat na HF/3-21G razini teorije) mapiran na Hirshfeldovu površinu molekule **fzn** (raspon boja: crvena $-0,061$ a.u.; plava = $0,069$ a.u.) i molekule *trans-azo* (raspon boja: crvena $-0,041$ a.u.; plava = $0,064$ a.u.)

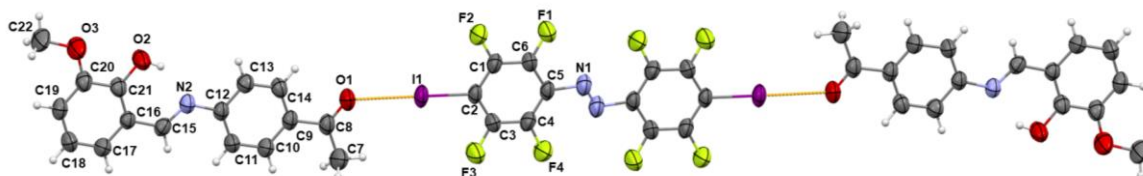
Molekule *trans-azo* i **fzn** se u kristalu povezane u trimere već spomenutim slabim I \cdots N halogenskim vezama i kontaktima I \cdots F ($d(\text{I1}\cdots\text{F9}) = 3,408 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C-I}\cdots\text{F}) = 123,1^\circ$; $R.S. = 1,21 \%$ i $d(\text{I1}\cdots\text{F11}) = 3,264 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C-I}\cdots\text{F}) = 145,1^\circ$; $R.S. = 5,40 \%$ i). Trimeri se zatim povezuju u 2D mrežu kontaktima I \cdots F ($d(\text{I3}\cdots\text{F7}) = 3,386 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C-I}\cdots\text{F}) = 159,0^\circ$; $R.S. = 1,86 \%$). Slojevi se nadalje naslaguju i povezuju kontaktima F \cdots F i C \cdots F (slika 55).



Slika 55. Prikaz povezivanja molekula kontaktima I \cdots F u 2D mrežu u kokristalu $(\text{trans-azo})_2(\text{fzn})$

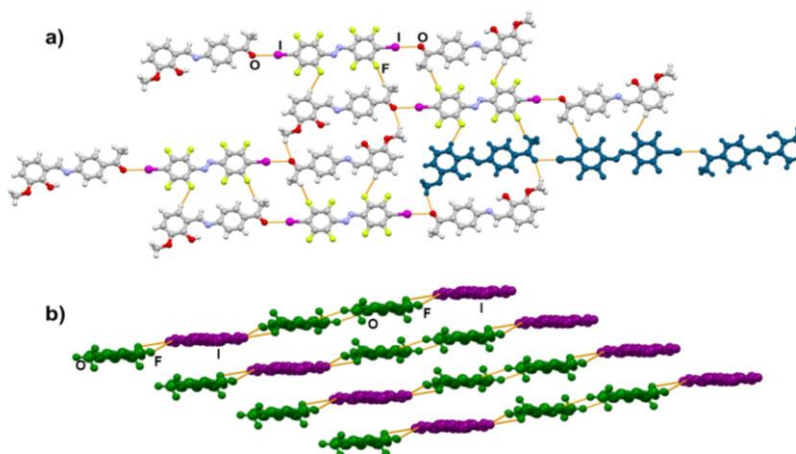
4.5.3. Kokristal iminâ i *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena

Kokristal $(\text{ov4aa})_2(\text{trans-azo})$ kristalizira u $P\bar{1}$ prostornoj grupi. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **ov4aa** i polovicu molekule *trans-azo*. Molekula **ov4aa** je u enol-imino obliku, čemu odgovaraju i duljine C–O, odnosno C–N veze ($d(\text{C–O})=1,352 \text{ \AA}$, $d(\text{C–N})=1,278 \text{ \AA}$). Dominantna međumolekulska interakcija je halogenska veza I \cdots O između atoma joda *trans-azo* i karbonilnog kisika **ov4aa**, ($d(\text{I1}\cdots\text{O1}) = 2,884 \text{ \AA}$; $\angle(\text{C–I}\cdots\text{O}) = 177,7^\circ$; $R.S. = 17,6 \%$). Svaka molekula *trans-azo* povezana je halogenskim vezama s dvije molekule **ov4aa** te tako tvore trimere (slika 56).



Slika 56. ORTEP prikaz molekulske strukture kokristala $(\text{ov4aa})_2(\text{trans-azo})$ s označenim atomimâ. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Navedeni trimeri se dalje povezuju u 2D mreže vodikovim vezama C–H \cdots O_{karbonilni} između susjednih molekula **ov4aa** ($d(\text{C}22\cdots\text{O}1) = 3,38 \text{ \AA}$) te kontaktima C–H \cdots F ($d(\text{C}7\cdots\text{F}3) = 3,24 \text{ \AA}$, $d(\text{C}17\cdots\text{F}1) = 3,51 \text{ \AA}$) između molekula **ov4aa** i *trans-azo*. Slojevi su međusobno naslaguju i povezuju kontaktima $\pi\cdots\pi$ (slika 57). Udaljenost između centroida susjednih molekula kojeg opisuju atomi C9, C10, C11, C12, C13 i C14 (centroid 1) iznosi 4,48 Å i C1, C2, C3, C4, C5 i C6 (centroid 2) iznosi 3,70 Å. Udaljenost između ravnina koje opisuju 2 susjedna sloja iznosi 3,36 Å.



Slika 57. Prikaz a) dijela sloja nastalog povezivanjem molekula halogenskim, vodikovim vezama i kontaktima C–H \cdots F u kokristalu (**ov4aa**)₂(*trans-azo*) i b) naslagivanja slojeva molekula

4.6. Rasprava rezultata termičke analize

Iz rezultata dobivenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom može se zaključiti da su svi uzorci pripremljenih spojeva fazno čisti. Krivulja dobivena metodom DSC za kokristal (**ov4aa**)₂(*trans-azo*) ima jasno razlučena dva signala endotermne promijene, slab signal pri 122,6 °C te oštar signal pri 151,4 °C koji odgovara talištu kokristala. Krivulja dobivena metodom DSC za kokristal (**ov3aa**)₂(*trans-azo*) ima tri signala endotermne promijene, slab signal pri 98,9 °C, oštar signal pri 126,9 °C te još jedan slab signal pri 132,9 °C. Oba pripravljena kokristala tale se pri temperaturi višoj od tališta imina **ov3aa** i **ov4aa** (102 °C)⁸ i nižoj od tališta donora *trans-azo* (195 °C)⁷⁵ (tablica 14).

Tablica 14. Rezultati pokusa termičkih istraživanja pripremljenih kokristala

Spoj	$T_i / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
(ov3aa) ₂ (<i>trans-azo</i>)	126,85	106,48
(ov4aa) ₂ (<i>trans-azo</i>)	151,35	162,77

(itfa)(1,4-dioksan) ₂	52,52	186,31
----------------------------------	-------	--------

Termogravimetrijskom analizom (slika D5) utvrđeno je da se kokristal (itfa)(1,4-dioksan)₂ raspada u jednom koraku pri čemu je gubitak mase 94,55 % u području od 31,44 °C do 301,80 °C. Slike DSC krivulja navedenih kokristala, kao i *trans-azo* prikazane su u Dodatku.

§ 5. ZAKLJUČAK

Ciljevi ovog rada bili su izučavanje mehanokemijske sinteze *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena i njegovog *cis*-izomera pri različitim reakcijskim uvjetima i izučavanje mogućnosti kokristalizacije pripremljenih perhalogeniranih azobenzena s odabranim akceptorima halogenske veze, iminima dobivenim kondenzacijom *o*-vanilina i aromatskih amina, 3-aminoacetofenona i 4-aminoacetofenona.

Perhalogenirani azobenzeni, *trans*- i *cis*-**azo** uspješno su pripremljeni mehanokemijskom sintezom koristeći prethodno pripremljeni spoj **itfa** te su pronađeni optimalni uvjeti sinteze. Ustanovljeno je da se različitim reakcijskim uvjetima (trajanje mljevenja, vrsta i količina oksidansa, količina pomoćne krutine za mljevenje te vrsta dodane kapljevine) izravno može utjecati na ishod reakcije, te samim time prirediti produkte različite čistoće. Mljevenje **itfa** uz oksidans KMnO_4 u omjeru 1:6, dodatak 80 μL acetona i 200 mg Al_2O_3 kao pomoćne krutine za mljevenje u trajanju od 2 h rezultirali su najvećim prinosom smjese produkata *trans*- i *cis*-**azo**. Usporedno s mehanokemijskim pristupom, *trans*-azobenzen pripremljen je i sintezom u otopini te provedena njegoza izomerizacija u *cis* izomer.

U sklopu ovog rada ukupno je priređeno pet novih produkata, kokristali (**ov4aa**)₂(*trans*-**azo**) i (**ov3aa**)₂(*trans*-**azo**) i tri nusprodukta kao rezultat prekrizalizacije ili sinteze u otopini: kokristal **itfa** s dioksanom (**itfa**)(1,4-dioksan)₂, perhalogenirani fenazin i njegov kokristal s perhalogeniranim azobenzenom (*trans*-**azo**)₂(**fzn**). Pokušaji kokristalizacijom imina s *cis*-**azo** rezultirali su smjesom reaktanata ili nastankom kokristala imina s *trans*-**azo**. Za spojeve **fzn**, (*trans*-**azo**)₂(**fzn**) i (**ov4aa**)₂(*trans*-**azo**) dobiveni su jedinični kristali te im je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena molekulska i kristalna struktura. Strukturnom analizom kokristala (**ov4aa**)₂(*trans*-**azo**) utvrđeno je da su dominantne međumolekulske interakcije u kristalu halogenske veze $\text{I}\cdots\text{O}_{\text{karbonil}}$, što je u skladu sa predvidivosti tog motiva halogenske veze, prethodno opisanom u literaturi.⁸² S druge strane, u kristalnim strukturama **fzn** i (*trans*-**azo**)₂(**fzn**) molekule su povezane slabim $\text{I}\cdots\text{N}_{\text{pirazin}}$ halogenskim vezama jer fluorovi atomi sterički otežavaju ostvarivanje kontakta između atoma joda i pirazinskih ili azo dušikovih atoma. U oba kristala molekule se gusto pakiraju i povezane su kontaktima $\text{I}\cdots\text{F}$ i kontaktima $\text{F}\cdots\text{F}$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

itfa	2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin
<i>cis-azo</i>	<i>cis</i> -1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazen
<i>trans-azo</i>	<i>trans</i> -1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazen
PCC	piridinijev klorokromat
<i>ov</i>	<i>o</i> -vanilin
3aa	3-aminoacetofenon
4aa	4-aminoacetofenon
ov3aa	imin izveden iz <i>o</i> -vanilina i 3-aminoacetofenona
ov4aa	imin izveden iz <i>o</i> -vanilina i 4-aminoacetofenona
fzn	1,2,4,6,7,9-heksafluor-3,8-dijodfenazin
(itfa)(1,4-dioksan) ₂	kokristal itfa i 1,4-dioksana
(ov3aa) ₂ (<i>trans-azo</i>)	kokristal ov3aa i <i>trans-azo</i>
(ov4aa) ₂ (<i>trans-azo</i>)	kokristal ov3aa i <i>trans-azo</i>
(<i>trans-azo</i>) ₂ (fzn)	kokristal <i>trans-azo</i> i fzn
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
NG	suho mljevenje
LAG	mljevenje potpomognuto tekućinom
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
TG	termogravimetrija

§ 7. LITERATURNI IZVORI

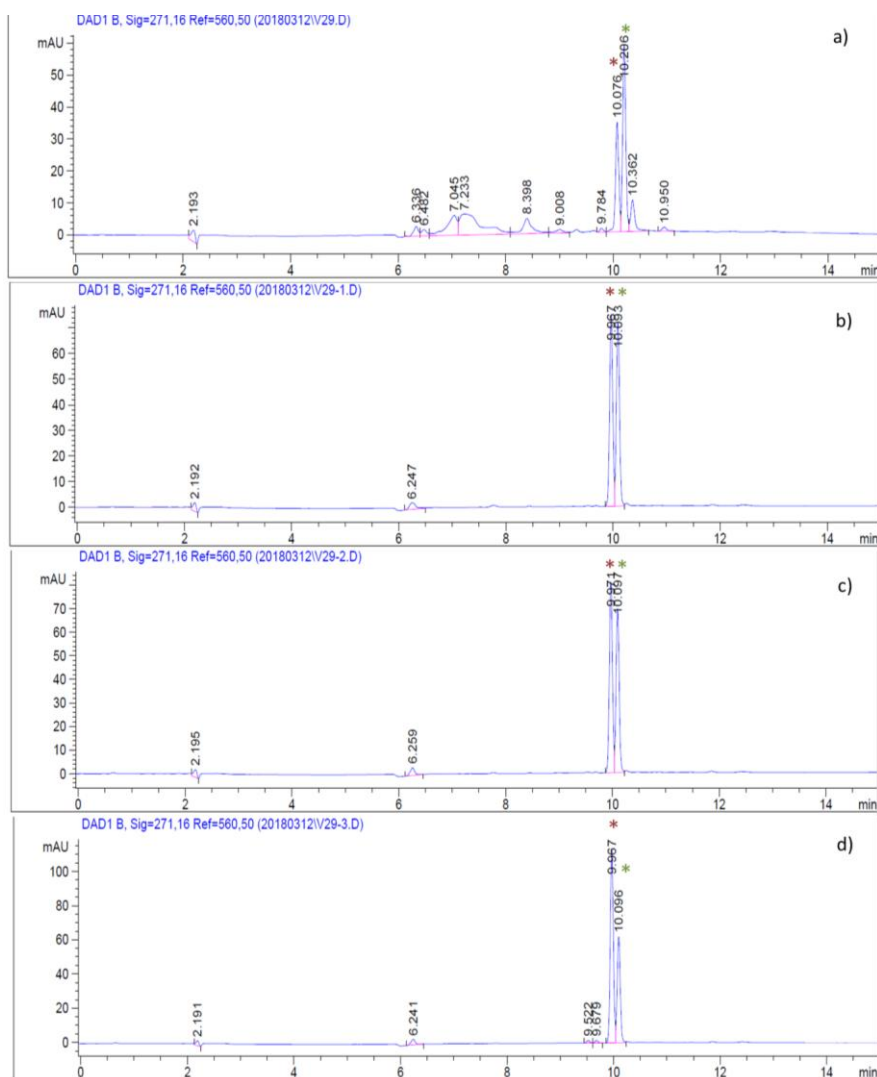
1. J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett, *ACS Nano* **9** (2015) 7746–7768.
2. O. S. Bushuyev, T. Friščić, C. J. Barrett, *CrystEngComm*, **18** (2016) 7204–7211.
3. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 3835–3853.
4. R. Thorwirth, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka J. Asghari, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 13236–13242.
5. G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7668–7700.
6. L.V.Politanskaya, V. D. Shteingarts, E. V. Tretyakov, *J. Fluor. Chem.*, **188** (2016) 85–98.
7. A. A. John, Q. Lin, *J. Org. Chem.* **18** (2017) 9873–9876.
8. M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6381–6389.
9. A. Mukherjee, *Cryst. Growth. Des.* **6** (2015) 3076–3085.
10. G. R. Desiraju, *CrystEngComm*, **5** (2003) 466–467.
11. J. D. Dunitz, *CrystEngComm*, **5** (2003) 506–506.
12. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm*, **7** (2005) 439–448.
13. N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discov Today*. **13** (2008) 440–446.
14. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
15. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons, 2009, str. 27–37.
16. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 41–76.
17. C. Prasang, H. L. Nguyen, P. N. Horton, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Commun.*, (2008) 6164–6166.
18. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1619–1636.
19. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *Acta Chim. Slov.* **55** (2008) 692–708.

20. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
21. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–262.
22. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
23. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
24. D. Cinčić i V. Nemeč, *CrystEngComm*, **18** (2016) 7425–7429.
25. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
26. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019., str. 15.
27. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 413–447.
28. F. Toda, K. Tanaka i A. Sekikawa, *Chem. Commun.*, (1987) 279–280.
29. T. Friščić, E. Meštrović, D. Škalec Šamec, B. Kaitner, L. Fabian, *Chem. Eur. J.*, **15** (2009) 12644–12652.
30. G. Das, D. B. Shinde, S. Kandambeth, B. P. Biswal, R. Banarjee, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 12615–12618.
31. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 7524–7525.
32. D. Tan, L. Loots, T. Friščić, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 7760–7781.
33. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
34. T. Friščić, W. Jones, W. D. S. Motherwell, A. V. Trask, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
35. N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.*, (2002) 2372–2373.
36. A. V. Trask, J. van de Streek, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 2233–2241.
37. D. A. Haynes, W. Jones, W. D. S. Motherwell, A. V. Trask, *Chem. Commun.*, 2006, 51–53.
38. A. V. Trask, N. Shan, W. D. S. Motherwell, W. Jones, S. Feng, R. B. H. Tan, K. J. Carpenter, *Chem. Commun.*, (2005) 880–882.
39. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Chem. Commun.*, (2004) 890–891.
40. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
41. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **3** (2020) 1018–1029.
42. G. W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7668–7700.
43. R. Thorwirth, A. Stolle, B. Ondruschka, A. Wild i U. S. Schubert, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 4370–4372.

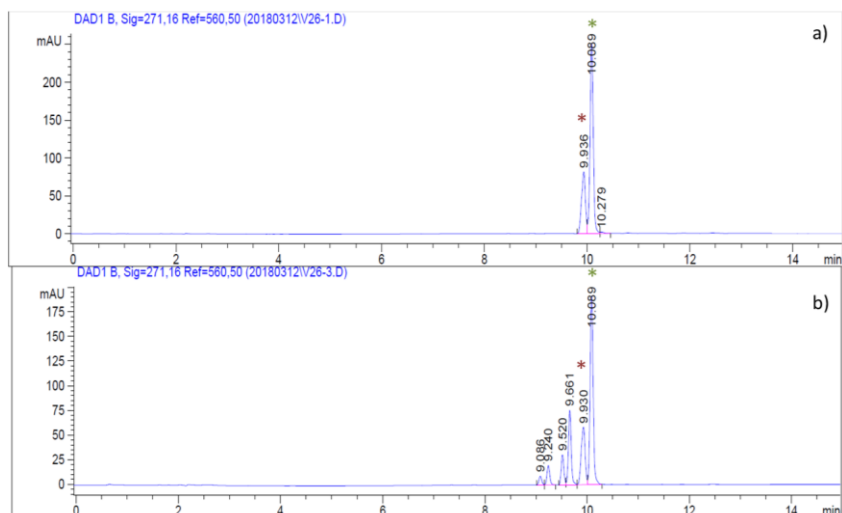
44. M. Nuuchter, B. Ondruschka i R. Trotzki, *J. Prakt. Chem.*, **342** (2000) 720–724.
45. T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka i W. Hopfe, *ChemSusChem*, **3** (2010) 1181–1191.
46. I. Huskić, I. Halasz, T. Frišćić i H. Vančik, *Green Chem.*, **14** (2012) 1597–1600.
47. T. Frišćić, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 3493–3510.
48. M. C. Etter, S. M. Reutzel i C. G. Choo, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4411–4412.
49. D. Cinčić, T. Frišćić i W. Jones, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 747–753.
50. J. Mavračić, B. Kaitner i D. Cinčić, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5955–5963.
51. D. Cinčić, K. Lisac, *Crystals* **7** (2017) 363–374.
52. J. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett i T. Frišćić, *Faraday Discuss.*, **203** (2017) 441–457.
53. C. J. Barrett, T. Ikeda, J. Mamiya, K. G. Yager, *Soft Matter*, **3** (2007) 1249–1261.
54. H. Rau, *Photochemistry and photophysics*, CRC Press, Boca Raton FL, Stockholm, 1990, str. 119–137.
55. E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 621–627.
56. L. Lamarre, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **16** (1983) 1729–1736.
57. Y. Shirota, K. Moriwaki, S. Yoshikawa, T. Ujike, H. Nakano, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 2579–2581.
58. S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1851–1856.
59. J. H. Jung, C. Takehisa, Y. Sakata, T. Kaneda, *Chem. Lett.*, **25** (1996) 147–148.
60. H. Yamamura, H. Kawai, T. Yotsuya, T. Higuchi, Y. Butsugan, S. Araki, M. Kawai, K. Fujita, *Chem. Lett.*, **25** 1996 799–800.
61. A. K. Singh, J. Das, N. Majumdar, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 6185–6191.
62. Z. S. Mahimwalla, K. G. Yager, J-I Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, C. J. Barrett, *Polym. Bull.*, **69** (2012) 967–1006.
63. E. Merian, *Textile Res. J.*, **36** (1966) 612–618.
64. L. Matejka, M. Ilavsky, K. Dusek, O. Wichterle, *Polymer*, **22** (1981) 1511–1515.
65. Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **425** (2003) 145.
66. L. M. Frutos, C. Garcia-Iriepa, M. Marazzi, D. Sampedro, *RSC Adv.*, **3** (2013) 6241–6266.
67. F. Hamon, F. Djedaini-Pilard, F. Barbot, C. Len, *Tetrahedron* **65** (2009) 10105–10123.
68. I. Andreosso, A. Papagni, L. Vaghi, *J. Fluorine Chem.* **216** (2018) 124–127.
69. H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6890–6891.
70. R. Lyndon, K. Konstas, A. W. Thornton, A. J. Seeber, B. P. Ladewig i M. R. Hill, *Chem. Mater.*, **27** (2015) 7882–7888.
71. T. Frišćić, O. S. Bushuyev, C. J. Barret, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 541–545.

72. M. Saccone, G. Terraneo, T. Pilati, G. Cavallo, A. Priimagi, P. Metrangolo i G. Resnati, *Acta Cryst.* **B70** (2014) 149–156.
73. E. Nieland, T. Topornicki, T. Kunde I B. M. Schmidt, *Chem. Commun.*, **55** (2019) 8768–8771.
74. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, J. Vinden, N. Moitessier, C. J. Barrett i T. Frišćić, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 2103–2106.
75. O. S. Bushuyev, T. Christopher Corkery, C. J. Barrett, T. Friscic, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 3158–3164.
76. S. M. Walter, S. H. Jungbauer, F. Kniep, S. Schindler, E. Herdtweck, S. M. Huber, *J. Fluorine Chem.* **150** (2013) 14–27.
77. F. Topić, K. Lisac, D. Cinčić, T. Frišćić, neobjavljeni podaci.
78. J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne, *Chem. Sci.*, **9** (2018) 3080–3094.
79. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
80. I. Chernyshov, I. Ananyev i E. A. Pidko, *ChemPhysChem*, **21** (2020) 370–376.
81. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, P.P. Mazzeo, K. Rubini, *Thermochim. Acta* **1** (2010) 507–508
82. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati i G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.

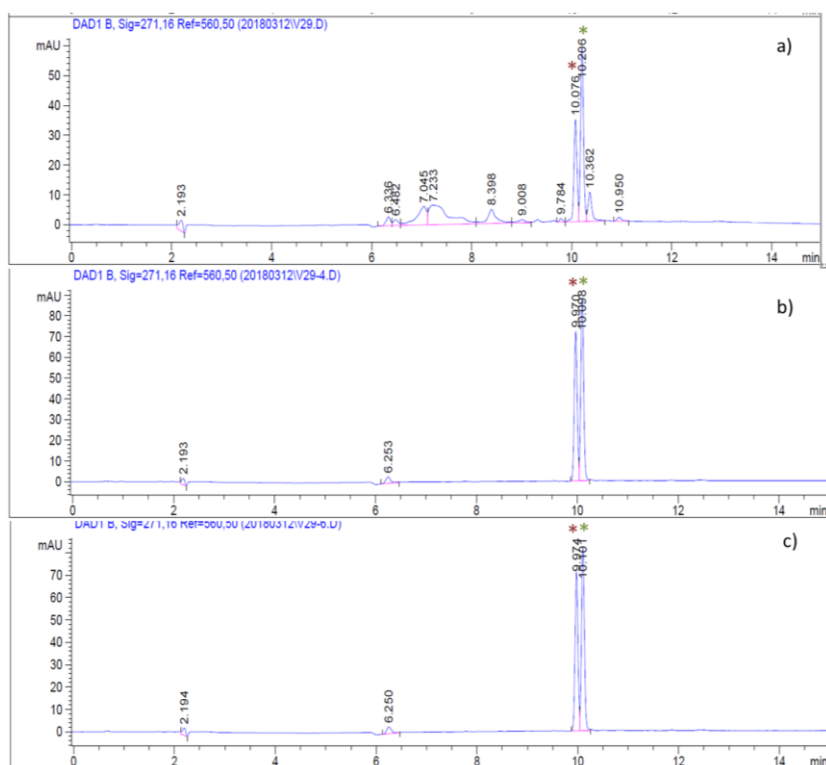
§ 8. DODATAK



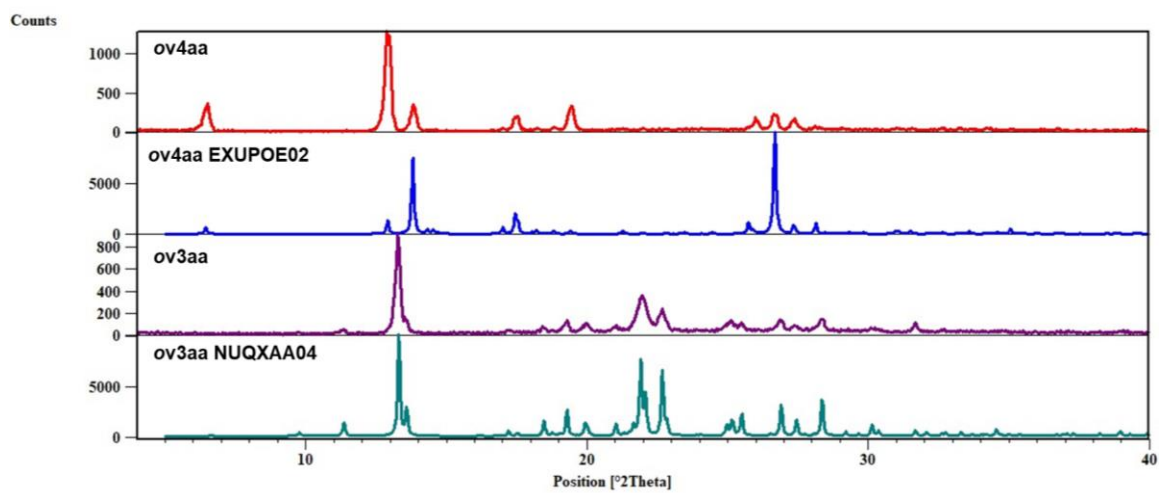
Slika D1. Usporedba kromatograma dobivenih analizom otopine a) prije, te nakon provedene izomerizacije u trajanju od b) 1, c) 2 i d) 7 minuta uz elektromagnetsko zračenje od 350 nm; (* označava signal za *itfa*, * *cis-azo*, a * *trans-azo*)



Slika D2. Usporedba kromatograma dobivenih analizom otopine a) prije i b) nakon provedene izomerizacije u trajanju od 2 minute uz elektromagnetsko zračenje valne duljine 300 nm; (* označava signal za *itfa*, * *cis-azo*, a * *trans-azo*)



Slika D3. Usporedba kromatograma dobivenih analizom otopine a) prije i nakon provedene izomerizacije u trajanju od b) 1 minute i c) 7 minuta uz elektromagnetsko zračenje valne duljine raspona 400-800 nm; (* označava signal za *itfa*, * *cis-azo*, a * *trans-azo*)



Slika D4. Usporedba rentgenskih difraktograma praškastih uzoraka **ov3aa** i **ov4aa** s računatim difraktogramima spojeva pohranjenih u bazi podataka

Tablica D1. Opći i kristalografski podatci za fzn

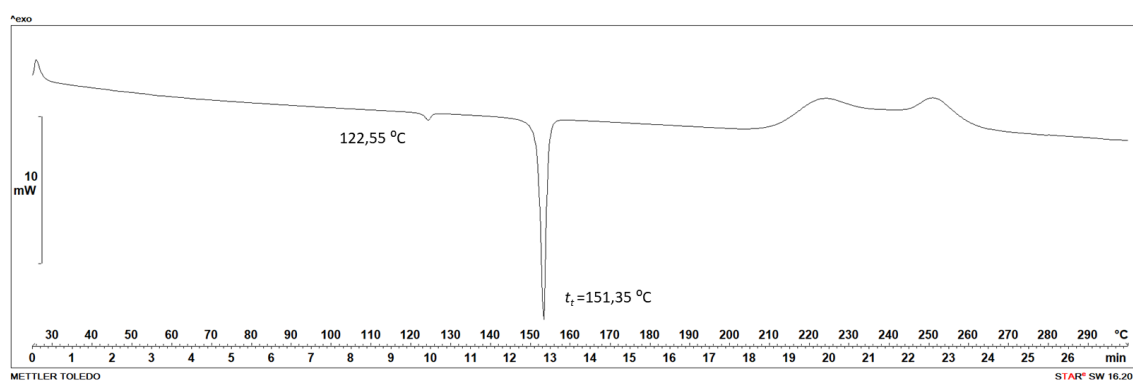
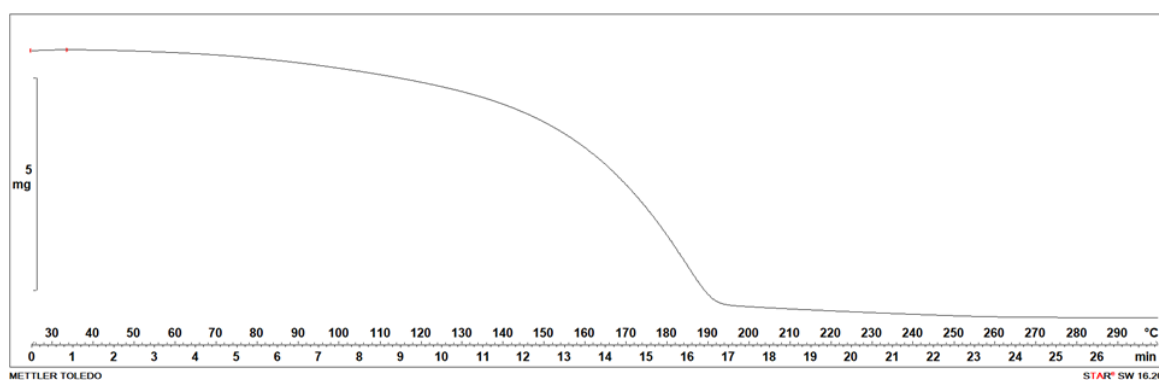
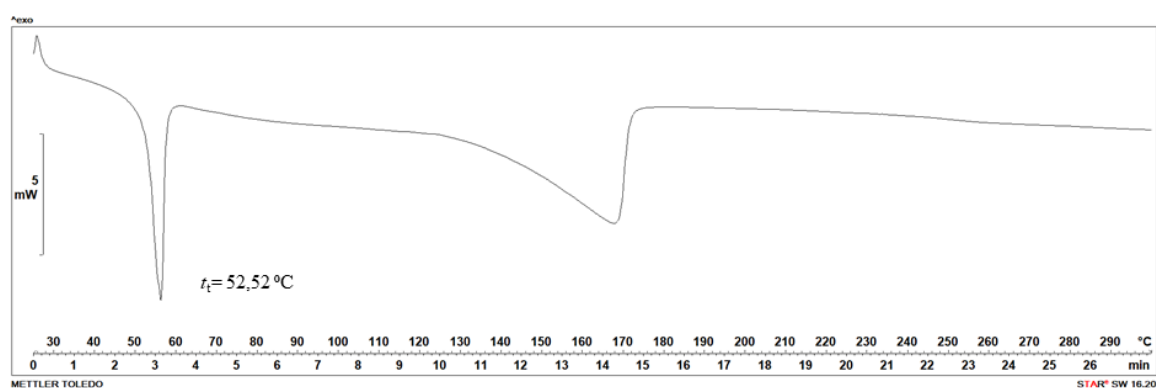
Molekulska formula	$C_{12}F_6I_2N_2$
Relativna molekulska masa, M_r	539,94
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	6,0048(6)
$b / \text{Å}$	11,7827(15)
$c / \text{Å}$	18,7687(18)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	94,849(9)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1323,2(2)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	2,710
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
T / K	295
Dimenzije kristala / mm^3	0,80 x 0,19 x 0,08
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	4,820
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	984,0
Broj sakupljenih refleksa	2582
Broj neovisnih refleksa	1247
Broj utočnjavanih parametara	199
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0^2)$	0,0359
$wR(F^2)$	0,0714
Valjanost korištene težinske jednadžbe F^2, S	0,719

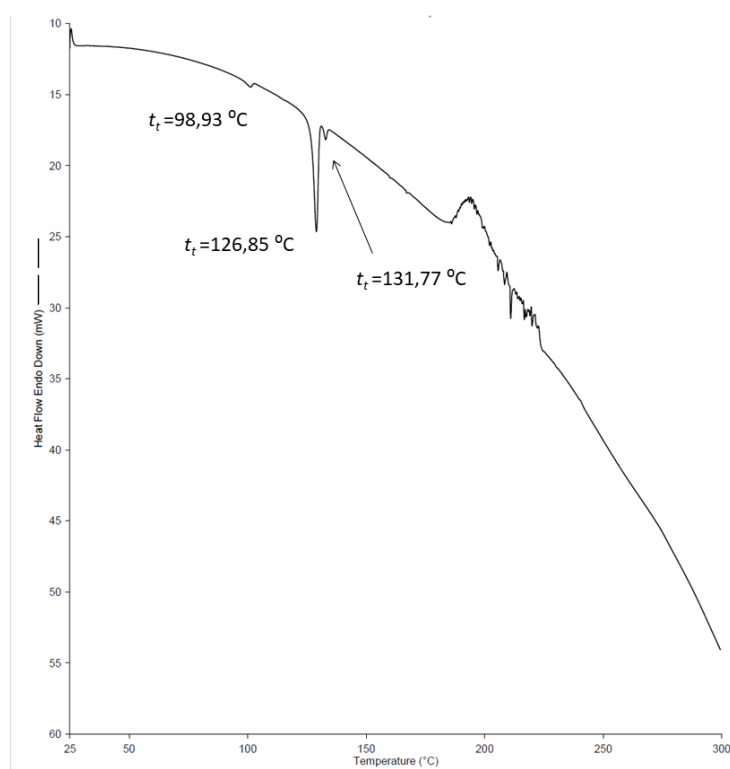
Tablica D2. Opći i kristalografski podatci za $(trans\text{-azo})_2(\text{fzn})$

Molekulska formula	$(\text{C}_{12}\text{F}_8\text{I}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_{12}\text{F}_6\text{I}_2\text{N}_2)$
Relativna molekulska masa, M_r	847,91
Kristalni sustav	Trikliniski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$
Parametri jedinične ćelije	
$a / \text{Å}$	6,0043(4)
$b / \text{Å}$	9,5046(7)
$c / \text{Å}$	19,0264(15)
$\alpha / ^\circ$	82,218(7)
$\beta / ^\circ$	81,951(6)
$\gamma / ^\circ$	87,352(5)
$V / \text{Å}^3$	1064,80(14)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	2,645
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
T / K	295
Dimenzije kristala / mm^3	0,67 x 0,32 x 0,07
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	4,512
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	774,0
Broj sakupljenih refleksa	7762
Broj neovisnih refleksa	4161
Broj utočnjavanih parametara	316
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0^2)$	0,0763
$wR(F^2)$	0,0357
Valjanost korištene težinske jednadžbe F^2, S	0,783

Tablica D3. Opći i kristalografski podatci za kokristal (ov4aa)₂(trans-azo)

Molekulska formula	(C ₁₆ H ₁₅ O ₃ N) ₂ (C ₁₂ F ₈ I ₂ N ₂)
Relativna molekulska masa, <i>Mr</i>	1116,52
Kristalni sustav	Trikliniski
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$
Parametri jedinične ćelije	
<i>a</i> / Å	6,9816(4)
<i>b</i> / Å	11,6242(6)
<i>c</i> / Å	13,8695(4)
α / °	84,234(3)
β / °	87,347(3)
γ / °	74,529(5)
<i>V</i> / Å ³	1079,09(9)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i>	1
Računata gustoća, <i>D_c</i> / g cm ⁻³	1,718
Valna duljina zračenja, λ (MoK α) / Å	0,71073
<i>T</i> / K	295
Dimenzije kristala / mm ³	0,42 x 0,38 x 0,37
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm ⁻¹	1,545
Strukturni faktor refleksa, <i>F</i> (000)	548,0
Broj sakupljenih refleksa	13957
Broj neovisnih refleksa	7084
Broj utočnjavanih parametara	292
Faktor nepouzdanosti, <i>R</i> (<i>F</i> ₀ ²)	0,0429
w <i>R</i> (<i>F</i> ²)	0,0793
Valjanost korištene težinske jednadžbe <i>F</i> ² , <i>S</i>	0,968

Slika D5. DSC krivulja kokristala $(ov4aa)_2(trans-azo)$ Slika D6. TG krivulja kokristala $(itfa)(1,4-dioksan)_2$ Slika D7. DSC krivulja kokristala $(itfa)(1,4-dioksan)_2$



Slika D8. DSC krivulja kokristala $(ov3aa)_2(trans-azo)$

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Viktorija Medvarić

Datum rođenja: 5. lipnja 1994.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola „Braća Radić“, Koprivnica

2009.–2013. Opća gimnazija „Fran Galović“, Koprivnica

2013.–2018. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. V. Medvarić, K. Lisac, N. Cindro i D. Cinčić, Optimizacija reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze 1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019., Zbornik radova str. 38.

2. V. Medvarić, K. Lisac, N. Cindro i D. Cinčić, Ugađanje reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze perhalogeniranog azobenzena, XIII. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020., Zbornik radova str. 120.