

# Aromatski diamini kao akceptori halogenske veze

---

**Uran, Erik**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:213715>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Erik Uran

# **AROMATSKI DIAMINI KAO AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, godina 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. Vladimira Stilinovića i neposrednim voditeljstvom Luke Fotovića, mag. educ. biol. chem.

Diplomski rad 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) te Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama (IP-2019-04-1868).

Dio rezultata ovog diplomskog rada objavljen je u znanstvenoj publikaciji *The Amine Group as Halogen Bond Acceptor in Cocrystals of Aromatic Diamines and Perfluorinated Iodobenzenes*, *Crystals* **11** (2021) 529.



## Zahvale

U prvom redu najveće zahvale idu mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću na motivaciji (kako sa seminara Opće kemije tako i kroz godine rada u laboratoriju), mogućnosti da radim u laboratoriju 108, te njegovom velikom strpljenju kako sa mnom tako i s ovim diplomskim radom.

Zahvale idu i neposrednom mentoru mag. educ. biol. chem. Luki Fotoviću na pregledavanju ovog diplomskog rada te prijeko potrebnim analizama bez kojih ovaj diplomski rad zasigurno ne bi bio to što jest.

Posebne zahvale idu i izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na poučnim i inspirativnim razgovorima te na originalnom načinu motivacije.

Zahvale idu i svim asistentima u „labosu 108“ – Vinku N., Nikoli B. (kojemu bi zahvalio i na motivaciji tokom Praktikum opće kemije), Katarini L., Nei B. T., Matei B. te u novije vrijeme i Lidiji P. na korisnim razgovorima i ugodnoj radnoj atmosferi tokom izrade eksperimentalnog dijela. Također, zahvalio bi se svim studentima koju su bili u labosu tokom mog boravka.

Naravno, nemoguće je ne spomenuti „ostalu dvojicu“ – Nikolu i Damjana, na apsolutno potrebnim šetnjama, razgovorima, druženjima tokom svih ovih studijskih godina, tokom svih godišnjih doba i skoro svih atmosferskih uvjeta.

Za kraj, zahvalio bi se svojoj obitelji na neprekidnoj podršci bez koje do ovog diplomskog rada uopće ne bi došlo.



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Kristalno inženjerstvo.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Kokristali .....</b>	<b>3</b>
<b>2.3. Međumolekulske interakcije .....</b>	<b>4</b>
<b>2.4. Halogenska veza .....</b>	<b>6</b>
2.4.1. Kokristali s halogenskom vezom.....	9
2.4.2. Perfluorirani donori halogenske veze.....	11
<b>2.5. Organski dušik kao akceptor halogenske veze .....</b>	<b>16</b>
2.5.1. $sp^3$ hibridizirani amini u kristalnom inženjerstvu s halogenskom vezom.....	20
2.5.2. Primarni amini kao akseptori halogenske veze .....	24
<b>2.6. Mehanokemijska sinteza u supramolekularnoj kemiji.....</b>	<b>28</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Opis polaznog materijala.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Sinteza kokristalâ.....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala.....	31
3.2.2. Sinteza jediničnih kristala iz otopine .....	32
<b>3.3. Instrumentne metode.....</b>	<b>32</b>
3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	32
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku .....	33
3.3.3. Termička ispitivanja.....	34
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Kristalna struktura kokristalâ.....</b>	<b>35</b>
4.1.1. Kristalna struktura kokristala p-fenilendiamina s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom .....	35
4.1.2. Kristalne strukture kokristalâ benzidina s perfluoriranim donorima .....	37
4.1.3. Kristalne strukture kokristalâ o-tolidina s perfluoriranim donorima.....	42
<b>4.2. Mehanokemijska sinteza kokristala .....</b>	<b>47</b>
4.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala s p-fenilendiaminom.....	47
4.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala s benzidinom.....	49
4.2.3. Mehanokemijska sinteza kokristala s o-tolidinom .....	51



---

4.3. Rezultati termičke analize .....	54
§ 5. ZAKLJUČAK .....	58
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .....	60
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	61
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	XXXVI





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### AROMATSKI DIAMINI KAO AKCEPTORI HALOGENSKE VEZE

Erik Uran

U sklopu ovog diplomskog rada sintetizirani su kokristali aromatskih diamina, *p*-fenilendiamina, benzidina te *o*-tolidina s perfluoriranim aromatskim donorima, 1,4-dijodtetrafluorbenzenom, 1,3-dijodtetrafluorbenzenom te 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzenom. Sinteza kokristala bila je provedena mehanokemijski te iz otopine.

Spojevi koji su sintetizirani mehanokemijski izučeni su rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku, a kokristalima kojima je uspješno priređen jedinični kristal iz otopine određena je kristalna i molekulska struktura. U kokristalima kojima je bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku strukturu izučila su se svojstva primarne amino skupine kao akceptora halogenske veze te geometrijski parametri tih veza. Određeno je i koje su ostale interakcije prisutne u kristalnim strukturama sintetiziranih kokristala te kako se promjenom broja i položaja atoma joda u donorima halogenske veze, ali i promjenom molekula akceptora (po pitanju broja i supstituiranosti fenilnih prstena), može mijenjati struktura kokristala.

(101 stranica, 107 slika, 14 tablica, 143 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aromatski diamini, halogenska veza, kokristali, kristalno inženjerstvo,

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović  
Neposredni voditelj: Luka Fotović, mag. educ. biol. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
  2. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
  3. izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 2. 7. 2021.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### AROMATIC DIAMINES AS HALOGEN BOND ACCEPTORS

Erik Uran

As a part of this master thesis, halogen-bonded cocrystals were prepared using three aromatic diamines, *p*-phenylenediamine, benzidine, *o*-tolidine and three perfluorinated halogen bond donors, 1,4-diiodotetrafluorobenzene, 1,3-diiodotetrafluorobenzene and 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzene. The cocrystals were synthesized *via* mechanochemical synthesis and from the solution.

Mechanochemically obtained cocrystals were analyzed by X-ray powder diffraction, while single crystals of the cocrystal, which were obtained by solution crystallization, were analyzed by single crystal X-ray diffraction. The proclivity of amine group to form halogen bond with iodine atom was investigated, as were other noncovalent interactions present in the synthesized cocrystals. It was also investigated how the position and number of iodine atoms, as well as the number and substitution of phenyl rings influences crystal packing.

(101 pages, 107 figures, 14 tables, 143 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: aromatic diamines, cocrystals, crystal engineering, halogen bond

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor  
Assistant mentor: Luka Fotović, mag. educ. biol. chem.

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
  2. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
  3. Dr. Gordan Horvat, Associate Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam: 2<sup>nd</sup> July 2021.



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo bavi se izučavanjem kristalnih struktura te kako se molekule unutar kristala povezuju.<sup>1,2</sup> Unutar kristalnog inženjerstva proučavaju se jednokomponentni i višekomponentni sustavi. Višekomponentni sustavi dijele se u nekoliko kategorija: soli (dvije nabijene sastavnice, kation i anion), solvati (molekula neke tvari te otapalo) te kokristali.<sup>3-7</sup> Kokristali su spojevi koji se sastoje od dviju ili više različitih tvari u stehiometrijskom omjeru, a mogu biti molekulski (dvije ili više nenabijene molekule) ili ionski (u strukturi je barem jedna molekula i jedan kation i anion).

Međumolekulske interakcije povezuju molekule unutar kristala. One su znatno slabije od kovalentnih i ionskih veza. Uz disperzne i van der Waalsove interakcije, koje nisu usmjerene interakcije, najčešće prisutna usmjerena međumolekulska interakcija je vodikova veza.<sup>1,2,7</sup> Uz vodikovu vezu se u posljednje vrijeme sve više pojavljuje i halogenska veza kao važna intermolekulska interakcija u kristalnom inženjerstvu.<sup>8</sup>

Halogenska veza je usmjerena interakcija koja se javlja zbog polariziranosti atoma halogena. Usmjerenost se tumači modelom  $\sigma$ -šupljine, odnosno pojavom područja parcijalnog pozitivnog naboja na atomu halogena.<sup>8-11</sup> Atomi broma i joda najčešći su donori halogenske veze, a atomi kisika i dušika su najčešći akceptori halogenske veze.<sup>8,12</sup> Atom dušika u piridinskom sustavu najčešći je akceptor halogenske veze, dok se atom dušika u primarnoj amino skupini rjeđe pojavljuje kao akceptor halogenske veze.<sup>12</sup>

Iz tog su razloga u ovom radu primarni aromatski diamini *p*-fenilendiamin, benzidin te *o*-tolidin, ispitani kao akceptori halogenske veze. Kao donori halogenske veze korišteni su 1,4-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen te 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen. Kokristalizacija je bila napravljena mehanokemijski te su produkti bili okarakterizirani difrakcijom na polikristalnom uzorku. Sintetizirani su i jedinični kristali kokristala te im je određena molekulska i kristalna struktura rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu. Napravljena su i termička ispitivanja kokristala nastalih iz otopine.

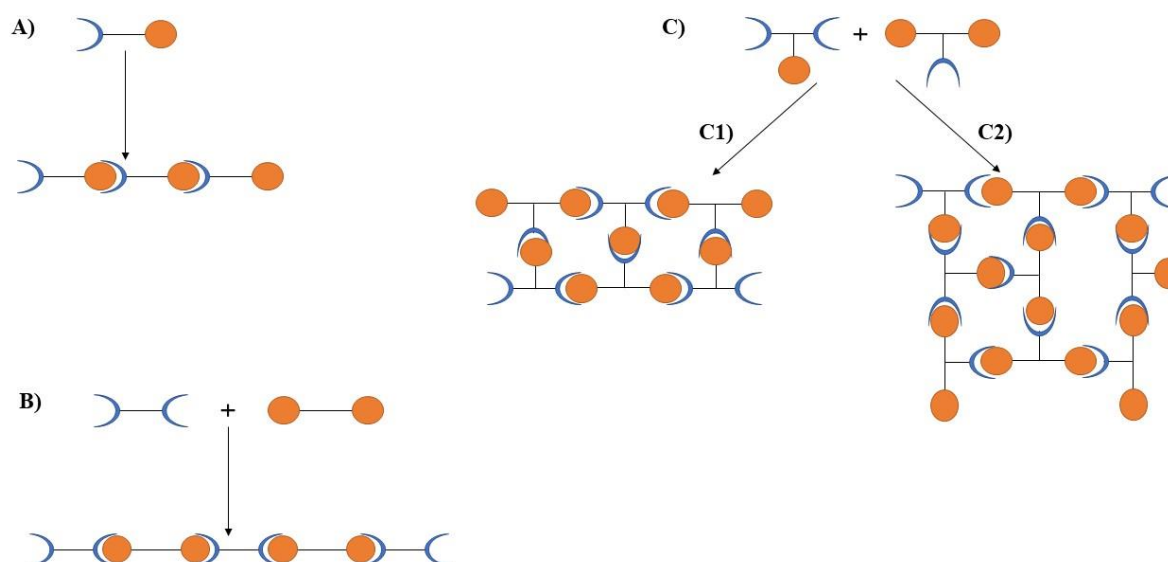
Cilj je ovog diplomskog rada izučiti može li primarna amino skupina u odsustvu drugih akceptorskih skupina biti akceptor halogenske veze i do koje mjere je prisutna kompeticija s vodikovom vezom. Također je cilj proučiti kako broj fenilnih jedinica i supstituiranost fenilnog sustava utječe na strukturu kokristala.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je područje kemije čvrstog stanja koje se bavi predviđanjem, ugađanjem i dizajnom kristala na molekularnoj razini.<sup>1,2</sup> Odabirom odgovarajućih komponenti moguće je direktno utjecati na makroskopska svojstva kristala i na taj način dobiti željena svojstva (električka, optička, mehanička itd.).<sup>13-20</sup> Slikoviti prikaz procesa povezivanja molekula s obzirom na prisustvo skupina koje mogu međusobno interagirati dan je na slici 1.

Kristalno inženjerstvo bavi se jednokomponentnim i višekomponentnim sustavima. Ukoliko se radi o jednokomponentnim sustavima, onda se kristalno inženjerstvo bavi promjenama molekulske topologije (primjerice, zamjena metilne u etilnu skupinu) kako bi se vidjelo kako te promjene utječu na nastalu kristalnu strukturu, ali i svojstva materijala.<sup>1,2,21,22</sup> Ako se proučavaju višekomponentni sustavi, onda se te promjene mogu raditi na jednoj ili više molekula.



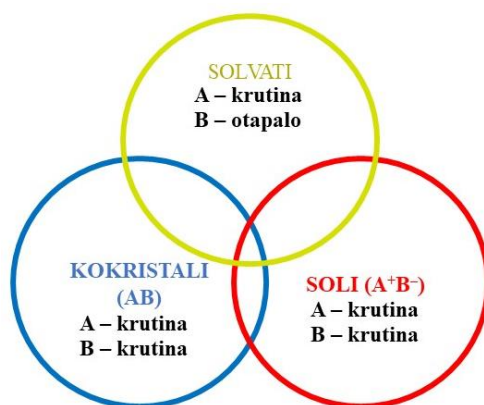
Slika 1. Pojednostavljeni prikaz povezivanja molekula. U slučaju (A) radi se jednokomponentnom sustavu koji se slaže u lance dok se u slučaju (B) dvokomponentni sustav slaže u linearne motive. U slučaju (C) je moguće slaganje molekula u kristalu na različite načine zbog većeg broja motiva koji se mogu ostvariti



## 2.2. Kokristali

Kokristali se definiraju kao spojevi koji sadrže dvije ili više vrste molekula ili barem jednu molekulu i barem jedan kation i anion u stehiometrijskom odnosu.<sup>3-6</sup> Kako se kokristal ne bi kategorizirao kao solvat, definirano je da je solvat ona tvar u kojem je jedna od sastavnica tekuća pri temperaturi od 293,15 K.<sup>a</sup>

Shematski prikaz kategorizacije soli, solvata i kokristala te njihovih međusobnih odnosa dan je na slici 2.<sup>3</sup> Daljnja klasifikacija kokristala je da mogu biti molekulski ili ionski. Molekulskim kokristalima smatraju se kokristali koji ne sadrže nikakve ione u strukturi, dok se ionskim kokristalima smatraju kokristali koji sadrže barem jednu neutralnu molekulu i barem jedan ili više parova iona (kation i anion).<sup>3-6</sup>



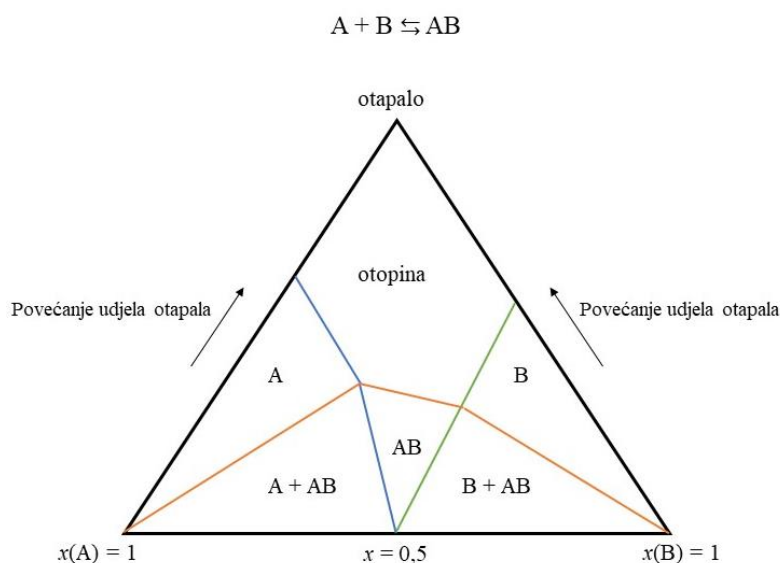
Slika 2. Pojednostavljena podjela višekomponentnih sustava na solvate, kokristale te soli.

Slika je obrađena prema uzoru na referencu 3

---

<sup>a</sup> Unatoč tome, postoje mnogi kokristali koji sadrže jednu komponentu koja je tekuća. S obzirom da se ta komponenta u sustav dodaje u stehiometrijskim količinama (za razliku od otapala, kojeg po definiciji ima u suvišku) i taj se slučaj može svrstati kao kokristal, a ne kao solvat.

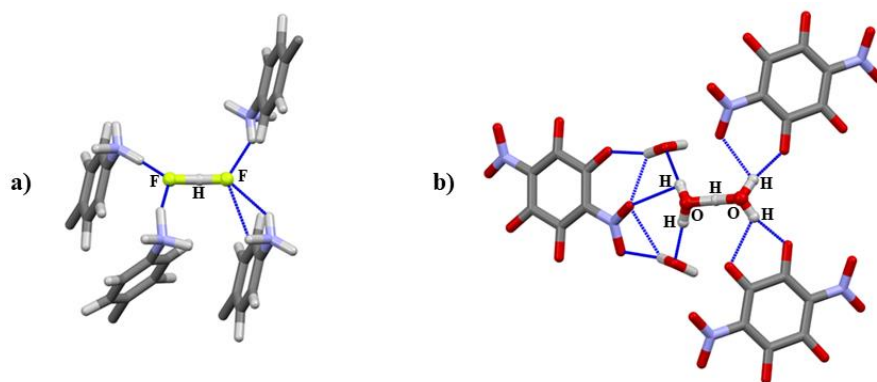
Prilikom procesa kristalizacije kokristala treba uzeti u obzir topljivost pojedinih komponenti u otapalu kako bi se dobio traženi kokristal. Ako se sintetizira kokristal koji se sastoji od dvije tvari, potrebno je da su obje komponente dobro topljive u nekom otapalu (u suprotnom dolazi do kristalizacije jedne ili druge tvari), a da je kokristal pritom slabije topljiv u tom istom otapalu. To je moguće slikovito prikazati dijagramom kristalizacije za trokomponentni sustav koji je prikazan na slici 3.<sup>6,23</sup>



Slika 3. Dijagram topljivosti za trokomponentni sustav A, B i otapalo. Granice faza (ravnoteža) označene su plavom, naranačastom te zelenom crtom. Slika je obrađena prema uzoru na referencu 6

### 2.3. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije su uzrok povezivanju molekula u kristalima.<sup>1,2,7</sup> One su u većini slučajeva znatno slabije od kovalentnih i ionskih veza jer u međumolekulskim interakcijama ne dolazi do velike preraspodjele elektronske gustoće, no postoje iznimke. Poznatije su iznimke Zundelov ion ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) ili pak bifluoridni ion ( $\text{HF}_2^-$ ) u slučaju vodikove veze (slika 4).

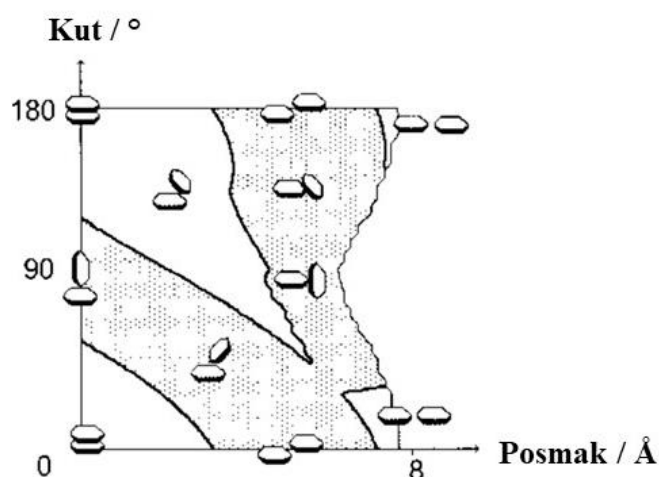


Slika 4. Primjeri jakih vodikovih veza. a) HF<sub>2</sub><sup>-</sup> anion u organskoj soli s *p*-toluidinom kao kationom (refkod: **TOLDBF**)<sup>24</sup> (na slici nisu prikazani vodici koji se nisu mogli odrediti iz difrakcijskih podataka); b) Zundelov kation u kristalu nitranihata (refkod: **NITRAN07**).<sup>25</sup>

Plavom isprekidanom crtom prikazane su vodikove veze

Međumolekulske interakcije mogu biti i usmjerene i specifične za neke atome (primjerice vodikova veza), skupinu atoma (halkogenska (16. skupina), halogenska (17. skupina), aerogenska (18. skupina) i sl.) ili pak cijelu klasu molekula (interakcije aromatskih prstenova).<sup>1,2,7</sup> U slučaju interakcija aromatskih prstenova najčešće je riječ o delokaliziranoj interakciji (tj. više atoma je u interakciji s više atoma), stoga se takve interakcije nazivaju višecentrične. Osnovnu teoriju takvih interakcija kod aromatskih sustava dali su Hunter i suradnici. Oni su opisali kako geometrijske karakteristike (kut i posmak) pod kojim se nalaze dva aromatska sustava utječu na interakciju između dva aromatska sustava sličnih elektronskih gustoća (je li interakcija privlačna ili odbojna) (slika 5).<sup>26,27</sup> Kasnije su Wheeler i suradnici računalnim metodama pokazali da su i takve (aromatske) interakcije lokaliziranog karaktera.<sup>28-30</sup> Višecentrične interakcije još su više izražene kod kinoidnih sustava te se takve interakcije razlikuju od onih kod aromatskih prstenova.<sup>31-33</sup>

Interakcije aromatskih prstenova najčešće se koriste u sintezi organskih (polu)vodiča te optičkih materijala.<sup>22</sup> Primjerice, kokristalizacijom nezasićenog aromata (pirena) s oktafluornaftalenom ili 1,2,4,5-tetracijanobenzenom dobiveni su funkcionalni materijali za područje optike.<sup>34</sup> Kinoidni sustavi, a osobito oni koji sadrže nesparene elektrone, nalaze potencijalnu primjenu u sintezi organskih poluvodiča.<sup>32</sup>

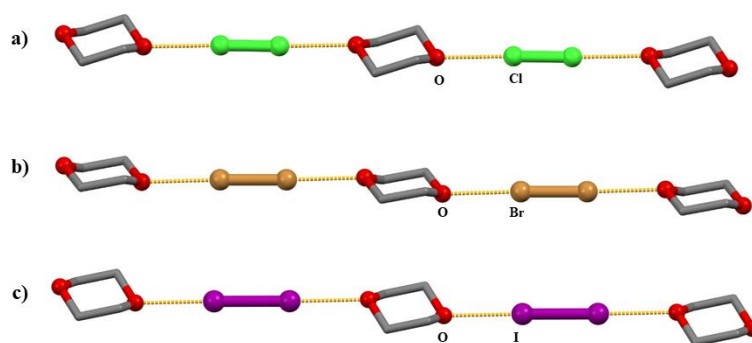


Slika 5. Ovisnost vrste interakcije aromatskih prstenova o posmaku i kutu aromatskih prstenova koji su slične elektronske gustoće. Zasjenjeni dio dijagrama predstavlja privlačnu, a nezasjenjeni dio odbojnu (elektrostatsku) interakciju. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 27

## 2.4. Halogenska veza

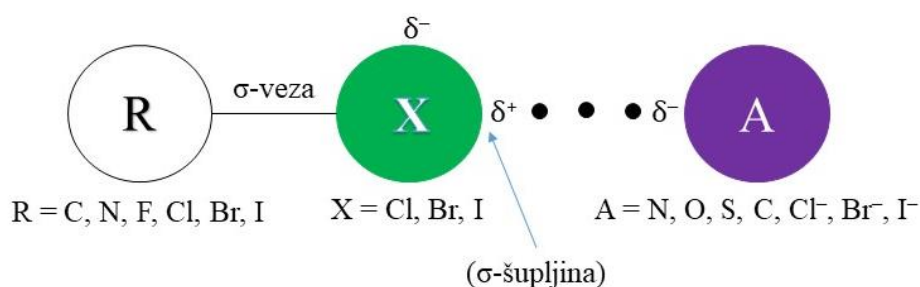
Halogenska veza definira se kao interakcija Lewisove kiseline, atoma halogena, s Lewisovom bazom, atomom akceptora. Geometrijski se definira preko udaljenosti atoma halogena (X) od atoma akceptora (A),  $d(X \cdots A)$  te kutem  $\varphi(R-X \cdots A)$ . Halogenska veza je usmjerena interakcija što znači da su kutevi pri kojoj se ona ostvaruje u rasponu od  $160^\circ$  do  $180^\circ$ .<sup>8-11</sup>

Prvi primjeri spojeva s halogenskom vezom otkriveni su u devetnaestom stoljeću,<sup>35</sup> a prvu sistematičnu kristalografsku analizu sustavâ s halogenskom vezom napravio je O. Hassel sredinom dvadesetog stoljeća.<sup>36-38</sup> Unutar tog istraživanja sintetizirani su i spojevi dioksan–klor i dioksan–brom.<sup>36,37</sup> Pedeset godina kasnije sintetiziran je i spoj dioksan–jod.<sup>39</sup> U svima dolazi do linearne interakcije  $X \cdots O$  ( $X = Cl, Br, I$ ), a razmak između atoma znatno je manji od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa. Povezivanje molekula halogenskom vezom u kristalnoj strukturi navedenih spojeva prikazano je na slici 6.



Slika 6. Kristalne strukture molekularnih kompleksa: a) dioksan–klor,<sup>37</sup> b) dioksan–brom<sup>36</sup> te c) dioksan–jod.<sup>39</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze. Radi preglednosti na slici nisu prikazani vodikovi atomi

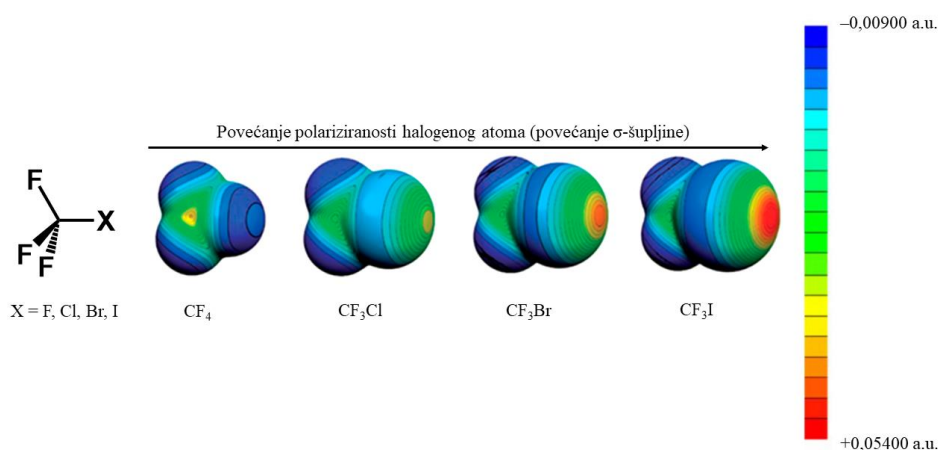
Usmjerenost halogenske veze tumači se modelom  $\sigma$ -šupljine. Model se temelji na postojanju parcijalnog pozitivnog naboja na atomu halogena kao što je prikazano na slici 7, a s tim pozitivnim nabojem u interakciju stupa negativni naboj akceptora.<sup>40,41</sup> Drugi model, model prijenosa naboja, temelji se na doniranju elektrona iz nukleofila (akceptora halogenske veze) u elektrofil (atom halogena), odnosno prenosi se naboj iz akceptora u donor. Nedavno je računalno i eksperimentalno pokazano da je između akceptora halogenske veze (halogenida) te atoma halogena (donora) moguća interakcija  $\pi$  orbitala te da to također doprinosi energiji halogenske veze.<sup>42</sup>



Slika 7. Slikoviti prikaz halogenske veze. Ugljikov atom se ponaša kao akceptor halogenske u  $\pi$ -konjugiranim sustavima

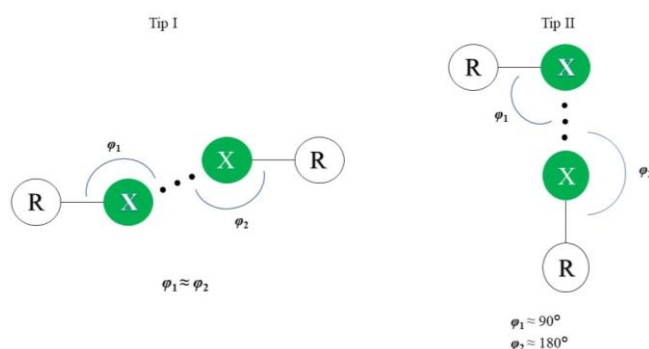
U modelu  $\sigma$ -šupljine se jakost halogenske veze korelira s elektrostatskim potencijalom na  $\sigma$ -šupljini donora s elektrostatskim potencijalom na atomu akceptora.<sup>8,11,40,41,43</sup> Što atom halogena ima pozitivniji, a atom akceptora negativniji elektrostatski potencijal, to je halogenska veza jača. Veličina halogenog atoma također ima utjecaj na  $\sigma$ -šupljinu. Što je atom halogena veći,

to je i veća polarizacija (veća je  $\sigma$ -šupljina) (slika 8). Konkretno, promjena atoma halogena od fluora do joda trebala bi rezultirati smanjenjem duljine halogenske veze, a kut bi trebao biti bliži  $180^\circ$ .<sup>11</sup> Zbog te mogućnosti da se promjenom atoma halogena mijenja halogenska veza čini halogensku vezu ugodivom, a to je ključno za kristalno inženjerstvo.<sup>8,11,44-48</sup>



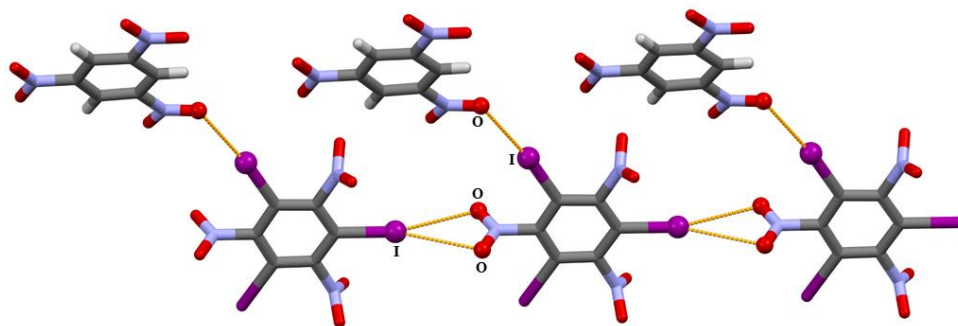
Slika 8. Povećanje  $\sigma$ -šupljine u skupini halogena od fluora do joda u slučaju trifluormetil-halogenida (CF<sub>3</sub>X). Slika je preuzeta i obrađena iz reference 11

Kao što je vidljivo na slici 8, polarizacijom atoma halogena dolazi do preraspodjele elektronske gustoće. Osim što nastaje  $\sigma$ -šupljina (crveno područje, slika 8), nastaje i negativni elektrostatski potencijal okomit na  $\sigma$ -vezu (tzv.  $\pi$  oblak, plava boja na atomu halogena na slici 8). Atom halogena se stoga može ponašati i kao donator i kao akceptor (halogenske) veze, kao što je prikazano na slici 9.<sup>40,41</sup>



Slika 9. Dva tipa kontakta između halogenih atoma. Tip I predstavlja posljedicu kristalnog pakiranja, dok je tip II halogenska veza

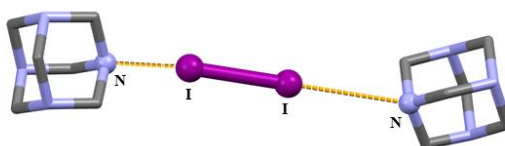
Atom halogena može se naći u okolini gdje se podjednako blizu nalaze podjednako dobri akceptori (primjerice  $-\text{NO}_2$  skupina) (slika 10). To može uzrokovati da atom halogena radi halogensku vezu s oba atoma akceptora te nastaje bifurkirana halogenska veza.<sup>49,50</sup> Ukoliko je udaljenost halogenog atoma od dva akceptora jednaka te su kutevi jednaki radi se o simetričnoj bifurkiranoj vezi, a ako to nije slučaj radi se o asimetrično bifurkiranoj halogenskoj vezi.



Slika 10. Primjer mono- i bifurkiranih halogenskih veza u strukturi kokristala trinitrobenzena s 1,3,5-trijod-2,4,6-trinitrobenzenom.<sup>51</sup> Halogenske veze prikazane su narančastim isprekidanim crtama

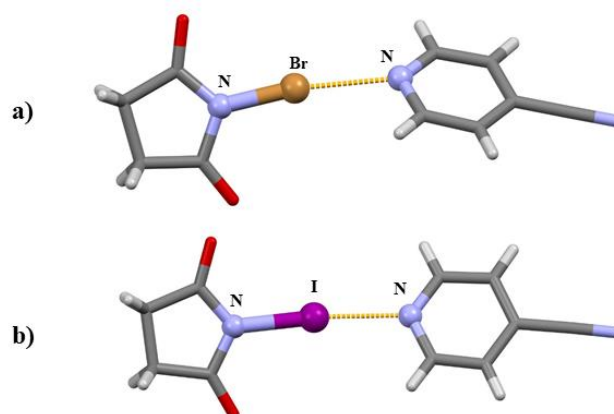
#### 2.4.1. Kokristali s halogenskom vezom

Najstariji i najpoznatiji donori halogenske veze su molekularni halogeni ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  te  $\text{I}_2$ ) te interhalogeni.<sup>10,11</sup> Na slici 11 dan je primjer halogenske veze između molekule joda s atomom dušika na heksametilentetraminu.<sup>51</sup> Poznato je i da svi molekularni halogeni, izuzev fluora, imaju tendenciju reagirati s halogenidima tvoreći složene strukture, među kojima je najpoznatiji trijodidni anion ( $\text{I}_3^-$ ). Glavna interakcija je u tim slučajevima upravo halogenska veza. Nedavno je napravljena analiza gustoće naboja na trikloridnom ionu (asimetričnom i simetričnom) gdje je pokazano da dolazi do perturbacije elektronske gustoće u molekuli klora koja je vezana na kloridni ion te da je elektrostatski doprinos dominantan udio u energiji interakcije  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}^-$ .<sup>52</sup> Ipak, molekularni halogeni su u velikom broju slučajeva nepogodni za kristalno inženjerstvo zato što reagiraju s otapalom ili s akceptorom halogenske veze.



Slika 11. Halogenska veza u kokristalu joda i heksametilentetramina (refkod: **HXMTDI**)<sup>51</sup>

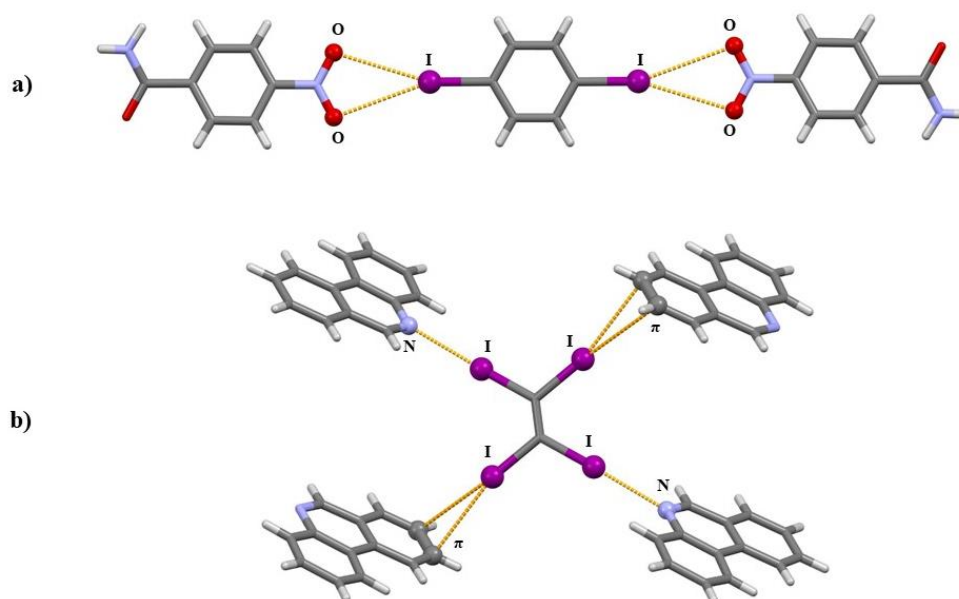
Druga skupina donora halogenske veze su *N*-halogenirani imidi (npr. sukcinimidi i ftalimidi) koji se i inače u organskoj sintezi koriste kao molekule za elektrofilnu adiciju halogena.<sup>53</sup> Stoga i oni mogu biti dobri donori halogenske veze zbog jako polarizirane veze N–X.<sup>43</sup> Na slici 12 dani su primjeri kompleksa u strukturi kokristala koji se sastoje od *N*-bromsukcinimida ili *N*-jodsukcinimida kao donora halogenske veze, a akceptor je u oba slučaja 4-cijanopiridin.<sup>43</sup> Problem s korištenjem *N*-halogeniranih imida je da su izrazito reaktivni pa često dolazi do nastajanja halogenirane molekule umjesto kokristala.



Slika 12. Halogenirani sukcinimidi kao donori halogenske veze. a) Struktura kokristala *N*-bromsukcinimida i 4-cijanopiridina (refkod: **SECZAE**); b) struktura kokristala *N*-jodsukcinimida i 4-cijanopiridina (refkod: **SECXOQ**). Halogenske veze prikazane su narančastim isprekidanim crtama<sup>43</sup>

Treću skupinu spojeva predstavljaju spojevi s vezom ugljik–halogen i tu su najčešći halogeni brom ili jod, dok je klor izrazito rijetko donor halogenske veze.<sup>8,11,12</sup> Primjeri takvih spojeva s vezom ugljik–halogen koji su donori halogenske veze su halogenirani aromati (npr. 1,4-dijod ili 1,4-dibrombenzen) ili halogenirani alkeni (npr. tetrajodeten) ili alkini (npr. dijodacetilen). Problem s korištenjem ovih spojeva je što podliježu raznim reakcijama što ih čini nepogodnima za kristalizaciju, a alkeni i alkini su uz to i potencijalno eksplozivni.<sup>53</sup> Unatoč tome, u literaturi se ipak pojavljuju kokristali u kojima se navedeni spojevi koriste kao donori halogenske veze (slika 13).

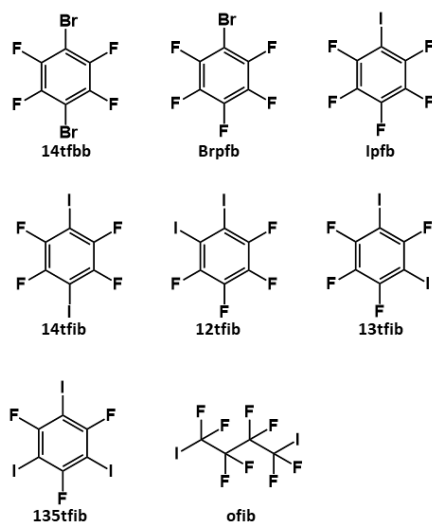




Slika 13. Spojevi s C–I vezom kao donori halogenske veze. a) Struktura kokristala 1,4-dijodbenzena i 4-nitrobenzenamida s bifurkiranim I···O halogenskim vezama;<sup>54</sup> b) struktura kokristala tetrajodetilena s fenantridinom koji posjeduje i I···N i I···π halogenske veze.<sup>55</sup> Halogenske veze prikazane su narančastim isprekidanim crtama

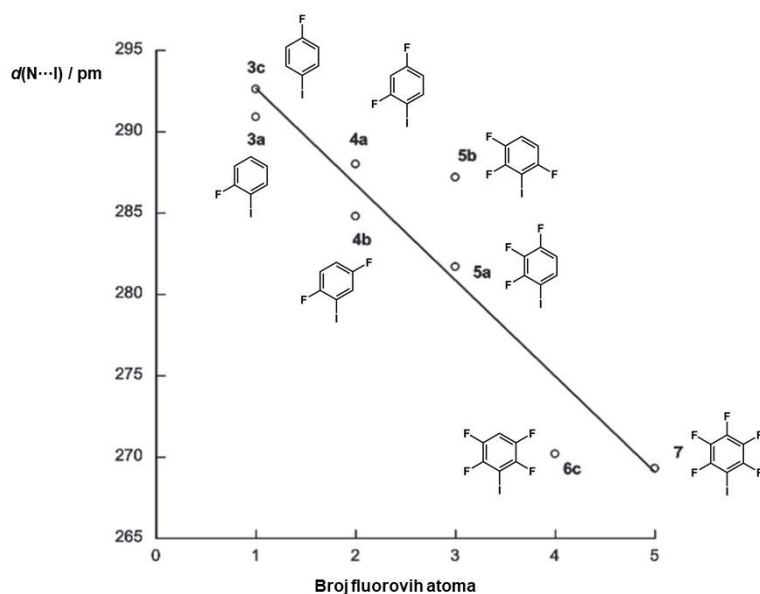
#### 2.4.2. Perfluorirani donori halogenske veze

Perfluorirani donori također spadaju u skupinu donora halogenske veze s ugljik–halogen vezom, ali postoji nekoliko razloga zašto se oni češće koriste. Prvi je razlog da zbog induktivnog efekta fluora<sup>56</sup> atomi broma, a još više atomi joda, imaju povećanu anizotropiju naboja, odnosno povećanu  $\sigma$ -šupljinu.<sup>40,41,56</sup> Drugi razlog je da zbog prisustva fenilne skupine (u slučaju perfluoriranih aromata) ovi sustavi uz halogensku vezu mogu ostvarivati interakcije aromatskih prstenova što može dodatno stabilizirati strukturu kokristala.<sup>27</sup> Treći je razlog fizikalna i kemijska stabilnost te relativno dobra topljivost u većini organskih otapala. Molekulski dijagrami najčešće korištenih perfluoriranih donora halogenske veze dani su na slici 14.



Slika 14. Molekulski dijagrami najčešće korištenih perfluoriranih donora halogenske veze s njihovim skraćenim nazivima

U istraživanju kojeg su proveli Bruce i suradnici,<sup>56</sup> određeno je da duljina  $N\cdots I$  veze u kokristalima opada s porastom broja supstituiranih atoma fluora na benzenskom prstenu. U slučaju fenilnih derivata koji imaju jednaki broj atoma fluora na duljinu halogenske veze utječe položaj fluorovih atoma (slika 15). Kao akceptor halogenske veze uzet je 4-*N,N'*-dimetilaminopiridin koji je jaka baza.



Slika 15. Ovisnost duljine veze  $N\cdots I$  o broju supstituiranih fluorovih atoma iz kristalnih struktura. Preuzeto i obrađeno iz reference 56

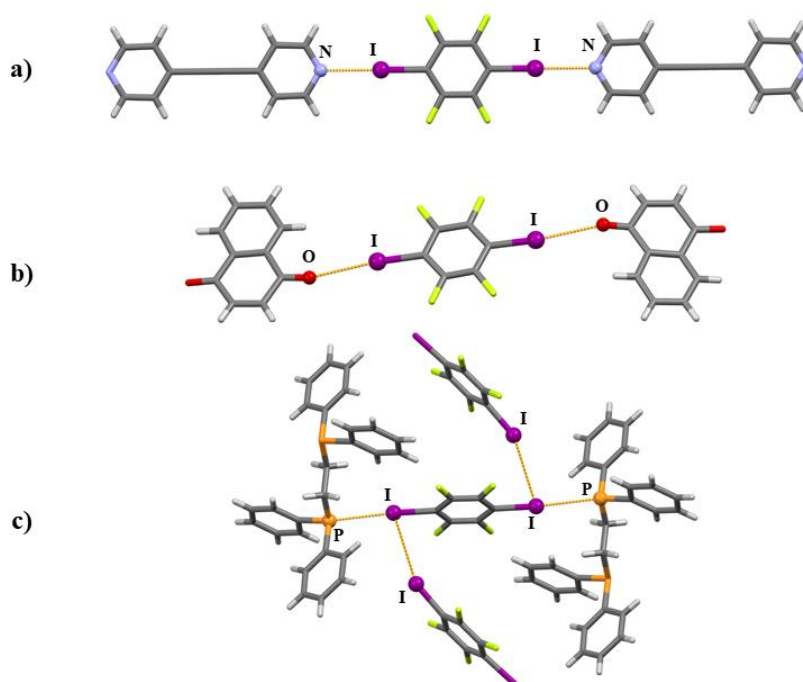
S obzirom da su unutar ovog istraživanja korišteni donori halogenske veze 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**) te 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tfib**) napravljena je detaljna pretraga kristalnih struktura u kojima su oni prisutni kao donori halogenske veze. Određeno je koji su atomi najčešći akceptori halogenske veze te koje supramolekulske motive navedeni donori halogenske veze ostvaruju.<sup>12</sup> Rezultati pretrage koji su najčešći akceptori halogenske veze dani su u tablici 1.

Tablica 1. Broj kokristala koji kao koformer sadrže **13tfib**, **14tfib** i **135tfib** iz pretrage\* baze podataka CSD<sup>12</sup>

Donor halogenske veze	Broj struktura s I···A*	Broj struktura s I···N	Broj struktura s I···O	Broj struktura s I···S
<b>13tfib</b>	37	32	9	0
<b>14tfib</b>	344	229	76	22
<b>135tfib</b>	80	53	14	0

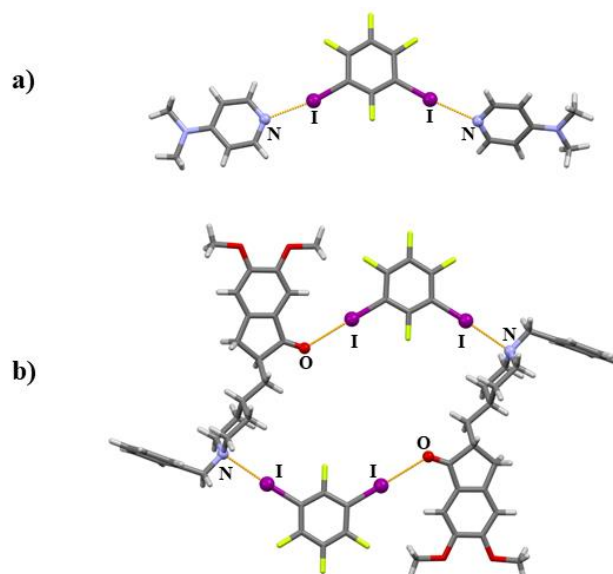
Pretraženi su isključivo organski sustavi, svakoj strukturi moraju biti određene 3D koordinate, strukture ne smiju imati greške (uvjet u pretrazi baze: *no error*), s obzirom da su od interesa samo molekularni kristali, dodatni je uvjet bio i da struktura nema iona (uvjet u pretrazi baze: *no ions*), udaljenost I···A odgovara zbroju van der Waalsovih radijusa, a kut C–I···A je u rasponu od 140° do 180° stupnjeva. A predstavlja bilo koji akceptor

Molekula **14tfib** ima dva atoma joda između kojih je kut 180°, pa stoga najčešće daje linearne motive.<sup>57</sup> Neki primjeri kristalnih struktura kokristala koji sadrže takve linearne motive prikazani su na slici 16.



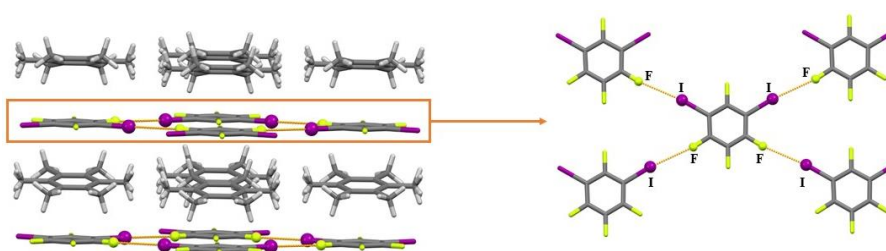
Slika 16. Primjeri kristalnih struktura u kojima se **14tfib** ponaša kao donor halogenske veze; a) Povezivanjem molekula donora i akceptora halogenskom vezom u kokristalu<sup>58</sup> nastaju lanci; b) Povezivanjem molekula donora i akceptora halogenskom vezom u kokristalu<sup>59</sup> nastaju lanci; c) I...P interakcije, ali i I...I interakcije (tip II) daju 2D mrežu.<sup>60</sup> Halogenske veze prikazane su narančastim isprekidanim crtama

Za razliku od **14tfib**, **13tfib** ima kut između dva atoma joda  $120^\circ$ . Zbog toga je i ponašanje atoma joda prema akceptorima drugačije. Naime, kad se molekula **13tfib** nađe u okolini gdje je moguće ostvariti halogensku vezu s dva ista atoma akceptora, nije uvijek slučaj da će oba atoma joda ostvariti interakciju s istim atomom akceptora (slika 17). Primjerice, u slučaju 4-*N,N*-dimetilaminopiridina, **13tfib** ostvaruje halogensku vezu s piridinskim dušikom s oba atoma joda (slika 17 a), dok u slučaju donepezila kao akceptora, molekula **13tfib** ostvaruje interakciju i s ketonskim kisikom i s tercijskim aminom (slika 17 b).



Slika 17. Kristalne strukture u kojima se **13tfib** ponaša kao donor halogenske veze. a) Povezivanje **13tfib** s dvije molekule 4-*N,N'*-dimetilpiridina preko istih akceptorskih atoma,<sup>61</sup> b) Povezivanje **13tfib** s dvije molekule donepezila preko različitih akceptorskih atoma.<sup>62</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

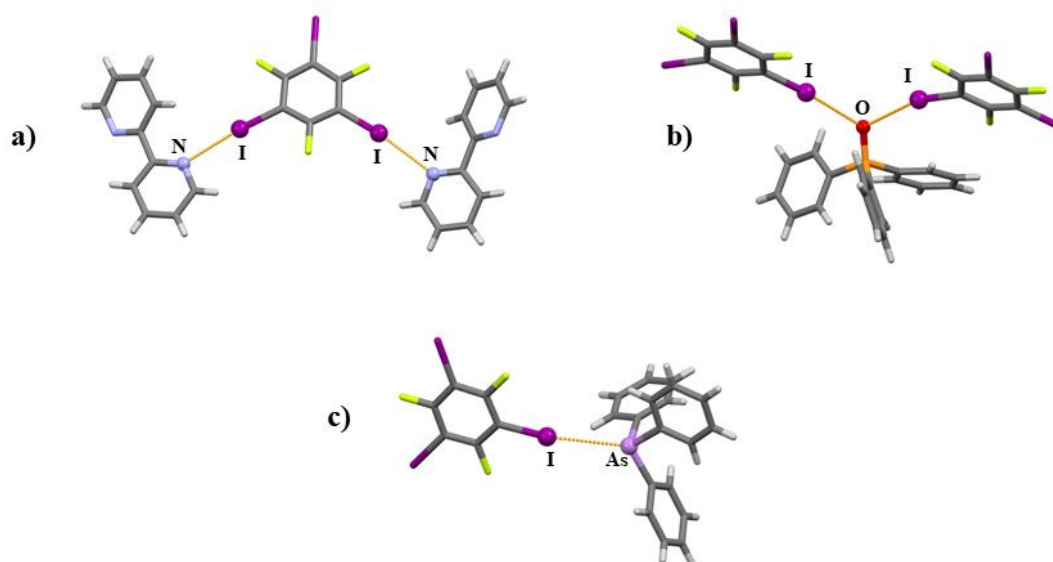
Zanimljiv je slučaj struktura kokristala heksametilbenzena i **13tfib**. To je jedina struktura u kojoj se atomi joda iz **13tfib** vežu na atome koji nisu ni kisik ni dušik.<sup>12</sup> Ne dolazi ni do nastajanja halogenskih veza s aromatskim sustavom, već se u kristalnoj strukturi ostvaruju halogenske veze između atoma joda i fluora (slika 18).<sup>63</sup>



Slika 18. Struktura u kojoj se molekula **13tfib** ponaša kao donor halogenske veze, a da je pritom fluorov atom **13tfib** jedini akceptor u strukturi.<sup>63</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

Tritopični donor **135tfib** zbog prisustva trećeg atoma joda može činiti kompleksne strukture, jer kao i kod **13tfib**, nije nužno da će svi atomi joda ostvariti interakciju s istim atomima akceptora.<sup>12,64-68</sup> Na slici 19 prikazano je nekoliko primjera u kojima se molekula **135tfib**

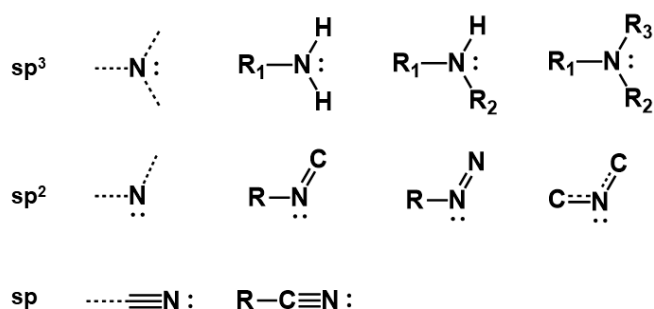
ponaša kao donor halogenske veze. Na slici 19 a) je vidljivo da treći atom joda ne stupa u interakciju s molekulom donora,<sup>65</sup> a na slici 19 b) se uočava da se oba atoma joda vežu preko istog atoma kisika.<sup>66</sup> Na slici 19 c) prikazan je prvi primjer halogenske veze s atomom arsena kao akceptorom. U toj su strukturi također prisutne i I···I halogenske veze.<sup>67</sup>



Slika 19. Neke od struktura u kojima je **135tfib** donor halogenske veze. a) Akceptor je piridinski dušikov atom;<sup>65</sup> b) kisikov atom na trifenilfosfin-oksidu je bifurkirani akceptor halogenske veze;<sup>66</sup> c) akceptor je atom arsena.<sup>67</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

## 2.5. Organski dušik kao akceptor halogenske veze

Dušikovi atomi prisutni su u velikom broju organskih molekula te se oni dijele na različito hibridizirane. Atom dušika može biti  $sp$ ,  $sp^2$  te  $sp^3$  hibridiziran, ovisno o tome s koliko je atoma vezan (slika 20). Zbog različite okoline i konektivnosti oni imaju različita kemijska svojstva, a to se primarno odnosi na njihovu bazičnost.<sup>53</sup>



Slika 20. Tipovi hibridizacije dušikova atoma s naznačenom konektivnosti (isprekidane crte) u organskim sustavima te primjeri skupina s takvom hibridizacijom i konektivnosti

Pretragom baze podataka CSD<sup>12</sup> za organske sustave uočilo se da je atom dušika, uz atom kisika, najčešći akceptor halogenske veze. Radi boljeg uvida u to koji od navedenih fragmenata koji sadrže dušik (slika 20) tvori koliki broj halogenskih veza s atomom joda, napravljena je pretraga po hibridizaciji atoma dušika koji ostvaruju halogensku vezu s atomom joda. Rezultati pretrage dani su u tablici 2.

Tablica 2. Broj pogodaka iz CSD baze podataka<sup>12\*</sup> za različite hibridizacije dušikova atoma koji se ponaša kao akceptor halogenske veze

Hibridizacija dušikova atoma	Broj struktura s kontaktom I $\cdots$ N
sp	136
sp <sup>2</sup>	1034
sp <sup>3</sup>	165

\* Za kut R-I $\cdots$ N, gdje je R bilo koji supstituent. Pritom je stavljen uvjet da je jodov atom vezan na još samo jedan atom. Uvjeti pretrage bili su sljedeći: pretraženi su isključivo organski sustavi, svakoj strukturi moraju biti određene 3D koordinate, strukture ne smiju imati greške (uvjet u pretrazi baze: *no error*), s obzirom da su od interesa samo molekularni kristali, dodatni je uvjet bio i da struktura nema iona (uvjet u pretrazi baze: *no ions*), udaljenost I $\cdots$ N odgovara zbroju van der Waalsovih radijusa, a kut C-I $\cdots$ A je u rasponu od 140° do 180° stupnjeva.

Rezultati pretrage su očekivani. Piridinski fragment (sp<sup>2</sup> dušik) uz činjenicu da je jako bazičan je i nereaktivan stoga može ostvariti halogensku vezu s donorima koji bi u drugim slučajevima reagirali sa skupinom koja donira elektrone ili pak s njenom okosnicom. Iz tog razloga je relevantnije proučiti kako se različito hibridizirani atomi dušika ponašaju kao akceptori

halogenske veze s perfluoriranim donorima halogenske veze. Ukoliko se napravi pretraga za donore halogenske veze, **13tfib**, **14tfib** te **135tfib** (uvjeti kao i gore navedeni), dobivaju se rezultati koji su dani u tablici 3.

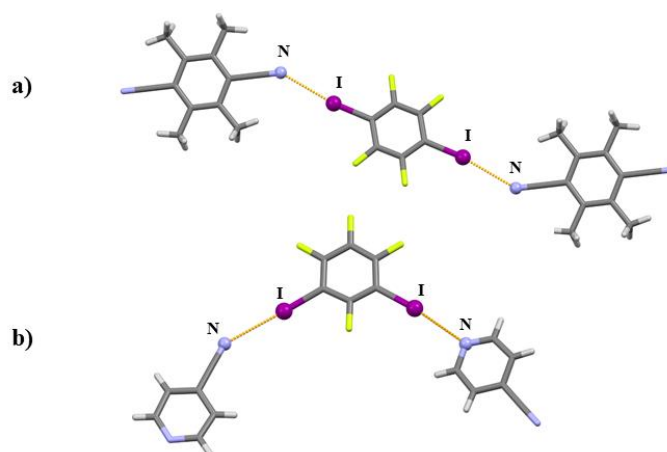
Tablica 3. Broj pogodaka iz CSD baze podataka<sup>12\*</sup> za različite hibridizacije dušikova atoma koji se ponaša kao akceptor halogenske veze s perfluoriranim dijud- i trijudaromatima **13tfib**, **14tfib** te **135tfib**

Hibridizacija dušikova atoma	Broj struktura s <b>13tfib</b>	Broj struktura s <b>14tfib</b>	Broj struktura s <b>135tfib</b>
sp	1	8	0
sp <sup>2</sup>	26	205	47
sp <sup>3</sup>	3	25	6

\* Za kut R-I...N, gdje je R bilo koji supstituent. Pritom je stavljen uvjet da je jodov atom vezan na još samo jedan atom. Uvjeti pretrage bili su sljedeći: pretraženi su isključivo organski sustavi, svakoj strukturi moraju biti određene 3D koordinate, strukture ne smiju imati greške (uvjet u pretrazi baze: *no error*), s obzirom da su od interesa samo molekularni kristali, dodatni je uvjet bio i da struktura nema iona (uvjet u pretrazi baze: *no ions*), udaljenost I...N odgovara zbroju van der Waalsovih radijusa, a kut C-I...A je u rasponu od 140° do 180° stupnjeva.

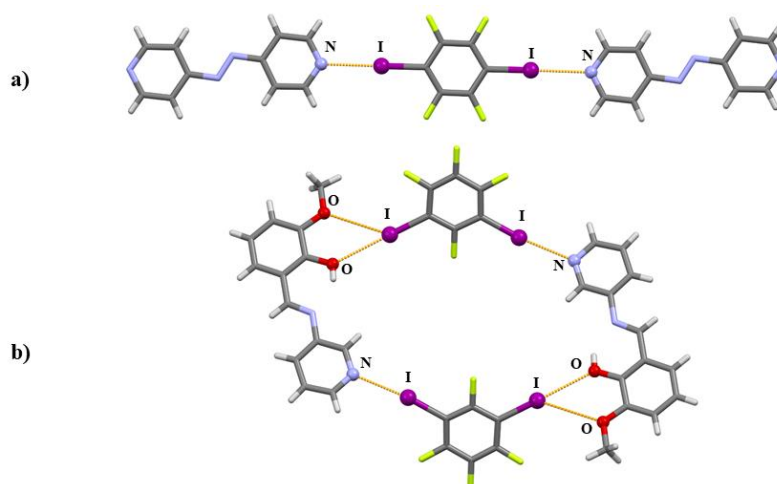
Najmanji broj struktura s perfluoriranim donorima halogenske veze imaju sp hibridizirani dušikovi atomi (cijano skupine R-C≡N). Razlog tome je da se ti dušikovi atomi često nalaze na okosnicama koje posjeduju bolje akceptore halogenske veze koji kompetiraju za atom halogena. Na slici 21 dana su dva primjera<sup>69,70</sup> za sp hibridizirani dušik kao akceptor halogenske veze s **14tfib** (slika 21, a)) te s **13tfib** (slika 21, b)). Na slici 21 a) moguće je uočiti kako **14tfib** daje linearne motive s linearnim ditopičnim akceptorom, a na slici 21 b) uočava se da atomi joda na molekuli **13tfib** ostvaruju halogenske veze s dva različita akceptora.





Slika 21. Primjer  $sp$  dušikova atoma kao akceptora halogenske veze spram: a) **14tfib**<sup>69</sup> te spram b) **13tfib**<sup>70</sup> kao donora halogenske veze. Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

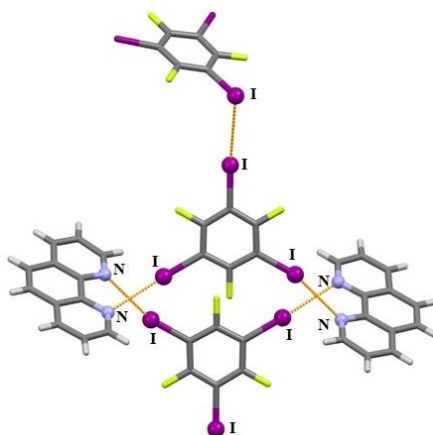
Atomi dušika koji su  $sp^2$  hibridizirani imaju najveći broj struktura s perfluoriranim donorima halogenske veze. Unutar  $sp^2$  hibridiziranih atoma dušika atom dušika u piridinu najčešći je akceptor halogenske veze, a zatim slijede atomi dušika u iminima, imidazolima i sl.<sup>12</sup> Na slici 22 dani su primjeri  $sp^2$  hibridiziranih atoma dušika koji se ponašaju kao akceptori halogenske veze, a donori halogenske veze su **13tfib** i **14tfib**.



Slika 22. Primjeri u kojima se  $sp^2$  hibridizirani dušik koristi kao akceptor halogenske veze. a) Azobipiridin kao akceptor halogenske veze i **14tfib** kao donor halogenske veze<sup>71</sup>; b) imin kao akceptor halogenske veze (dušikovi i kisikovi atomi) i **13tfib** kao donor halogenske veze.<sup>72</sup>

Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

Heterociklički sustavi koji imaju više atoma dušika također su dobri akceptori halogenske veze. Na slici 23 dan je jedan takav primjer. Osim što slika pokazuje primjer kako bliskost dvaju akceptorskih atoma ne mora nužno uzrokovati nastajanje bifurkirane halogenske veze, pokazuje i da treći atom joda u molekuli **135tfib** ne ostvaruje halogensku vezu s molekulom akceptora, već ostvaruje halogensku vezu  $I \cdots I$ .<sup>73</sup>



Slika 23. Kokristal u kojemu je molekula 1,10-fenantrolina akceptor halogenske veze, donor halogenske veze je molekula **135tfib**.<sup>73</sup> Prisutne su halogenske veze  $I \cdots N$  i  $I \cdots I$  koje su prikazane narančastim isprekidanim crtama

### 2.5.1. $sp^3$ hibridizirani amini u kristalnom inženjerstvu s halogenskom vezom

Radi dobivanja boljeg uvida u to koje skupine u kategoriji  $sp^3$  hibridiziranih atoma dušika ostvaruju halogensku vezu, pretražena je baza podataka CSD (tablica 4). Pritom su uvjeti pretrage bili jednaki kao i gore navedeni.

Tablica 4. Broj pogodaka iz baze podataka CSD<sup>12\*</sup> za različite sp<sup>3</sup> hibridizirane dušikove atome koji se ponašaju kao akceptori halogenske veze s jodom

Tip sp <sup>3</sup> dušikova atoma	Broj struktura s kontaktom I⋯N
-NH <sub>2</sub>	13
-NHR	19
-NRR	133

\* Za kut R-I⋯N, gdje je R bilo koji supstituent. Pritom je stavljen uvjet da je jodov atom vezan na još samo jedan atom. Uvjeti pretrage bili su sljedeći: pretraženi su isključivo organski sustavi, svakoj strukturi moraju biti određene 3D koordinate, strukture ne smiju imati greške (uvjet u pretrazi baze: *no error*), s obzirom da su od interesa samo molekularni kristali, dodatni je uvjet bio i da struktura nema iona (uvjet u pretrazi baze: *no ions*), udaljenost I⋯N odgovara zbroju van der Waalsovih radijusa, a kut C-I⋯A je u rasponu od 140° do 180° stupnjeva.

Zbog doniranja elektrona iz alifatskih skupina prema dušiku, tercijarni amini su bazičniji od sekundarnih ili primarnih amina, stoga su oni bolji akceptori halogenske veze.<sup>74-80</sup> Pritom te skupine moraju biti alifatske (iako ne isuviše sterički zahtjevne) jer ukoliko se dušikov atom supstituira s tri fenilne skupine, on postaje izrazito slabi nukleofil. Osim toga, za razliku od alifatskih<sup>b</sup> primarnih ili sekundarnih amina, alifatski tercijarni amini su najčešće dovoljno nereaktivni kako bi se mogli koristiti kao akceptori halogenske veze.<sup>81</sup> Ukoliko se napravi pretraga struktura u kojima je sp<sup>3</sup> hibridizirani atom dušika akceptor halogenske veze, a da su **14tfib**, **13tfib** te **135tfib** donori halogenske veze dobivaju se rezultati prikazani u tablici 5.

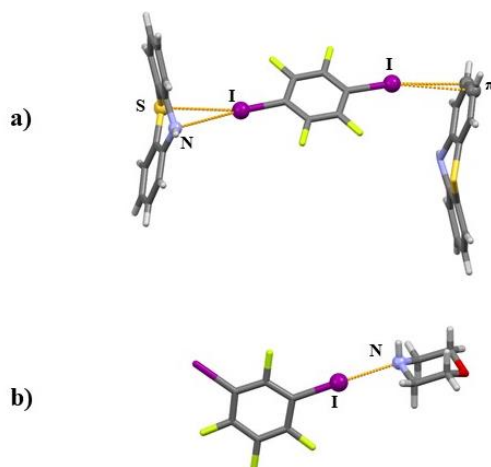
<sup>b</sup> Alifatski amin je svaka molekula koja ima vezanu aminsku funkcionalnost na ugljikovu ne-aromatsku okosnicu (tj. H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-R, H<sub>2</sub>N-CH=R, H<sub>2</sub>N-C≡R i sl.).

Tablica 5. Broj pogodaka iz CSD baze podataka<sup>12\*</sup> za različite  $sp^3$  hibridizirane dušikove atoma koji se ponašaju kao akceptori halogenske veze s perfluoriranim dijod- i trijodaromatima **13tfib**, **14tfib** te **135tfib**.

Hibridizacija dušikova atoma	Broj pogodaka s <b>13tfib</b>	Broj pogodaka s <b>14tfib</b>	Broj pogodaka s <b>135tfib</b>
-NH <sub>2</sub>	0	7	0
-NHR	2	5	0
-NRR	14	1	6

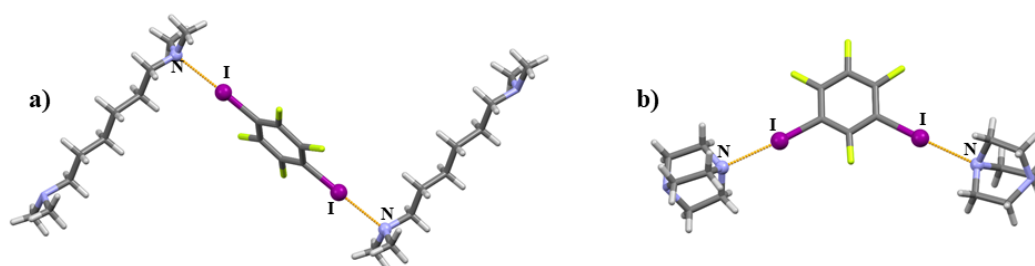
\* Za kut R-I...N, gdje je R bilo koji supstituent. Pritom je stavljen uvjet da je jodov atom vezan na još samo jedan atom. Uvjeti pretrage bili su sljedeći: pretraženi su isključivo organski sustavi, svakoj strukturi moraju biti određene 3D koordinate, strukture ne smiju imati greške (uvjet u pretrazi baze: *no error*), s obzirom da su od interesa samo molekularni kristali, dodatni je uvjet bio i da struktura nema iona (uvjet u pretrazi baze: *no ions*), udaljenost I...N odgovara zbroju van der Waalsovih radijusa, a kut C-I...A je u rasponu od 140° do 180° stupnjeva.

Na slici 24 prikazani su primjeri sekundarnih amina<sup>82,83</sup> kao akceptora halogenske veze, dok su donori halogenske veze **14tfib** i **13tfib**. Na slici 24 a) može se vidjeti da premda je donor halogenske veze simetričan, on ne ostvaruje halogensku vezu s istim atomima akceptora (u jednom slučaju su to atom sumpora i dušika, a u drugom je to fenilna skupina).<sup>82</sup> Na slici 24 b) vidljivo je da atom joda ostvaruje halogensku vezu s atomom dušika u molekuli morfolina, a drugi atom joda ne sudjeluje u halogenskoj vezi.<sup>83</sup>



Slika 24. Primjeri sekundarnih amina kao akceptora halogenske veze. a) Kristalna struktura u kojoj se sekundarni amin ponaša kao akceptor halogenske veze, a donor je **14tfib**.<sup>82</sup> b) Kristalna struktura u kojoj se sekundarni amin ponaša kao akceptor halogenske veze, a donor je **13tfib**.<sup>83</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

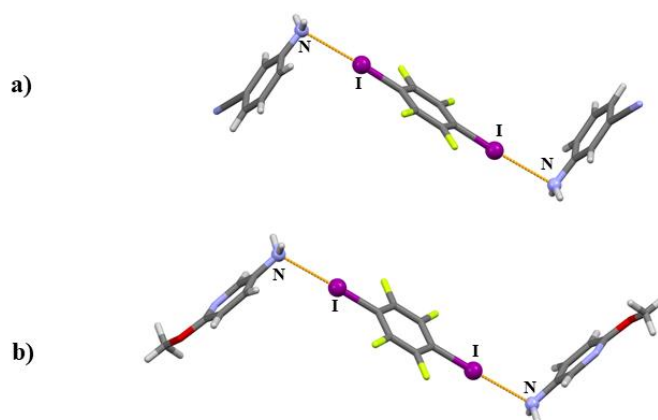
Na slici 25 prikazani su primjeri struktura u kojima je tercijarni amin akceptor halogenske veze.<sup>65,81</sup> Na slici 25 a) također je vidljivo da ditopični donor i akceptor halogenske veze imaju tendenciju ostvarivati linearne motive, a na slici 25 b) se uočava da **13tfib** ostvaruje s oba atoma joda halogensku vezu. U tom slučaju je kao akceptor halogenske veze korišten 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan koji je vrlo jaka baza.



Slika 25. Neki primjeri alifatskih tercijarnih amina kao akceptora halogenske veze; a) kristalna struktura u kojoj se alifatski aciklički amin koristi kao akceptor halogenske veze, a **14tfib** je donor;<sup>65</sup> b) kristalna struktura u kojoj se alifatski ciklički amin koristi kao akceptor, a **13tfib** je donor halogenske veze.<sup>81</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

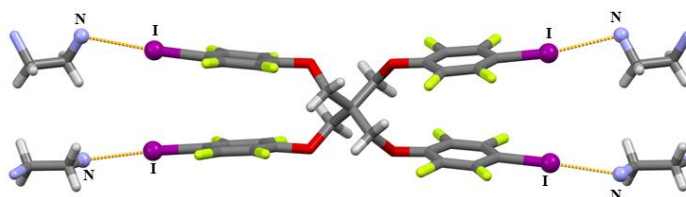
### 2.5.2. Primarni amini kao akceptori halogenske veze

Primarna amino skupina se u kristalnom inženjerstvu uobičajeno koristi kao donor ili akceptor vodikove veze,<sup>84-89</sup> ali se također koristila u dizajnu kokristala povezanih halogenskom vezom. Ipak, u tim slučajevima uz nju je bila prisutna neka druga funkcionalna skupina na aromatskom sustavu (slika 26).<sup>90-95</sup>



Slika 27. Primjeri primarnih amina kao akceptora halogenske veze, a) diskretni motiv u strukturi kokristala 2-metoksi-5-aminopiridina s **14tfib**; b) diskretni motiv u strukturi kokristala 3-aminobenzonitrila s **14tfib**.<sup>90</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

Primarni alifatski amini dosad nisu istraženi kao akceptori halogenske veze. Ipak, Metrangolo i suradnici su pokazali da se i oni mogu ponašati kao akceptori halogenske veze. (slika 27).<sup>95</sup>

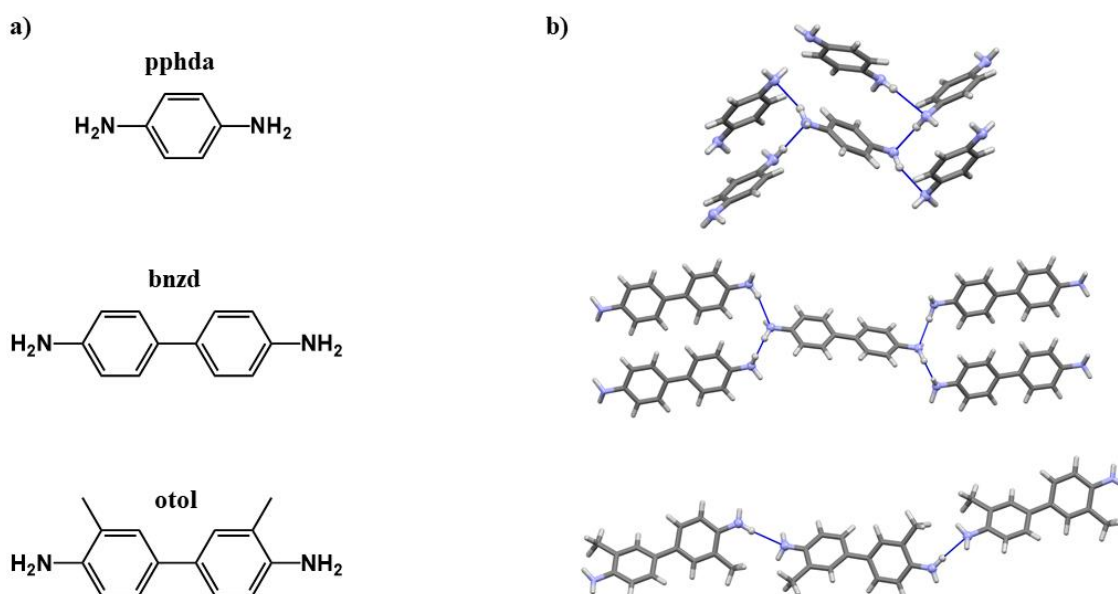


Slika 27. Primarni amin (etilendiamin) kao akceptor halogenske veze.<sup>95</sup> Vodikovi atomi na dušikovom atomu nisu mogli biti određeni iz difrakcijskih podataka. Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze

Pretragom baze podataka CSD uočeno je da ne postoje primjeri u kojima su primarni amini akceptori halogenske veze, a da su molekule **13tfib** ili **135tfib** prisutne kao donori halogenske

veze. To je neobično zato što oba donora imaju slične vrijednosti elektrostatskog potencijala na  $\sigma$ -šupljini atoma joda kao i češće korišteni donor halogenske veze **14tfib**.<sup>96</sup>

Aromatski diamini *p*-fenilendiamin (1,4-diaminobenzen, **pphda**), benzidin (4,4'-diaminobifenil, **bnzd**) te *o*-tolidin (3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenil, **otol**) u organskoj kemiji koriste se za sintezu organskih polimera te u sintezi boja.<sup>97–100</sup> Benzidin je također našao primjenu u medicini pri analizi krvi.<sup>97</sup> Unatoč tome, ti se spojevi sve manje koriste posljednjih desetljeća jer pokazuju kancerogenu aktivnost i toksičnost. Molekulski dijagrami navedenih diamina prikazani su na slici 28 a). Na slici 28 b) uočava se da se svi diamini, **pphda**, **bnzd**, **otol**, u kristalnim strukturama povezuju vodikovim vezama tipa N–H $\cdots$ NH<sub>2</sub>.



Slika 28. a) Molekulske strukture *p*-fenilendiamina, benzidina i *o*-tolidina; b) Povezivanje molekula diamina navedenih pod a) vodikovim vezama u kristalnim strukturama.<sup>101–103</sup>

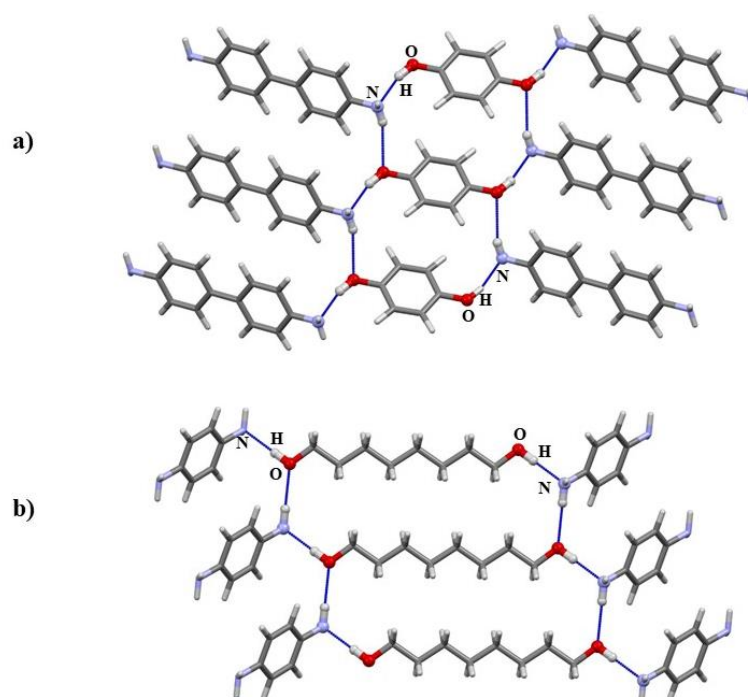
Vodikove veze prikazane su plavim isprekidanim crtama.

Ovi spojevi su zanimljivi i s kristalografskog stajališta, jer **bnzd** kristalizira barem u četiri polimorfa<sup>101</sup> ili kao hidrat (čija struktura nije riješena), a **pphda** kristalizacijom iz vode tvori dihidrat, dok *ortho* i *meta* izomer ne tvore hidrate.<sup>101,102</sup>

U bazi podataka CSD je 132 skupova podataka koji se odnose na strukture s molekulom **pphda**. Sužavanjem pretrage na isključivo organske sustave broj struktura iznosi 64. Daljnjim sužavanjem pretrage na isključivo molekulske sustave (strukture u kojima nema ionskih vrsta)

broj struktura je 21. U slučaju **bnzd** brojka sveukupnih podataka je nešto manja, 79, dok su od toga 42 skupa podataka isključivo organski sustavi, a samo 15 struktura su sustavi koji ne sadržavaju ione. Ukupni broj podataka s **otol** iznosi 17. U isključivo organskim sustavima broj podataka je 8, dok je u broj podataka za uvjet da u kristalnoj strukturi nema iona jednak 3.

Diamini **pphda** i **bnzd** korišteni su u dizajnu supramolekulskih krutina povezanih vodikovom vezom (slika 29).<sup>86,87,104</sup> Nedavno je sintetiziran i ureidni derivat benzidina koji je korišten u sintezi anionskih receptora temeljenih na vodikovoj vezi.<sup>105</sup>



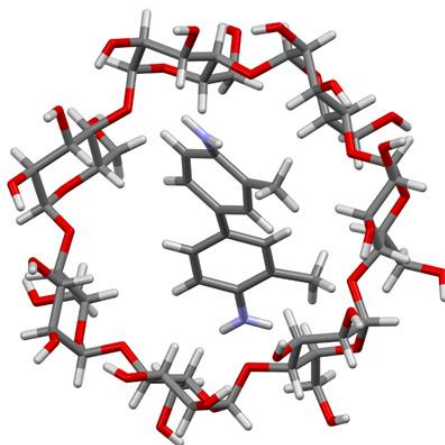
Slika 29. Primjer **pphda** i **bnzd** u kristalnom inženjerstvu s vodikovom vezom;

a) struktura kokristala *p*-hidrokinona s **bnzd**;<sup>86</sup> b) struktura kokristala

1,8-oktandiola s **pphda**.<sup>88</sup> Plavom isprekidanom crtom označena je vodikova veza

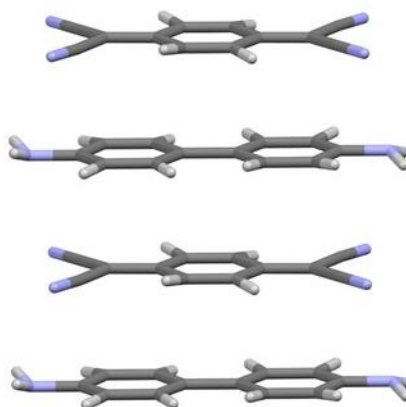
Za razliku od njih, *o*-tolidin nije osobito istražen u kristalnom inženjerstvu te u bazi podataka CSD<sup>12</sup> postoji samo jedan molekularni kokristal, a to je inkluzijski spoj **otol** u ciklodekstrinskom derivatu (slika 30).<sup>106</sup>





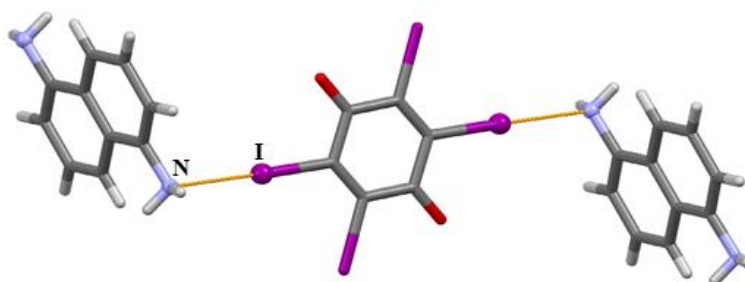
Slika 30. Inkluzijski spoj **otol** s ciklodekstrinom.<sup>106</sup> Radi preglednosti nisu prikazane molekule otapala

Navedeni diamini proučavani su u sustavima gdje je moguć prijenos elektrona s diamina (oksidiraju se kroz semikinonske i kinonske radikal-kationske vrste) na akceptore elektrona.<sup>97,107–111</sup> Jedan primjer takvog sustava dan je na slici 31.



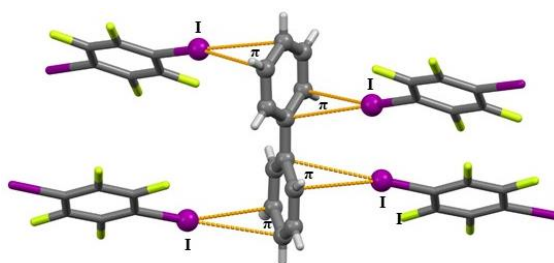
Slika 31. Kokristal **bnzd** s 7,7,8,8-tetracijanokinodimetanom<sup>111</sup>

Primarni aromatski diamini nisu dovoljno istraženi kao akceptori halogenske veze. Postoji samo jedan primjer gdje je aromatski diamin korišten kao akceptor halogenske veze, a to je 1,5-diaminonaftalen. Spoj je kokristaliziran s perhalokinonima te je samo s 1,4-perjodkinonom ostvario I $\cdots$ N halogensku vezu (slika 32).<sup>112</sup>



Slika 32. Jedinka kristalne strukture kokristala 1,5-diaminonaftalena s 1,4-perjodkinonom.<sup>112</sup>  
Narančastom isprekidanom crtom prikazana je  $N \cdots I$  halogenska veza

Tercijarni derivati **bnzd** i **pphda** već su korišteni u sintezi kokristala povezanih halogenskom vezom.<sup>79–82</sup> Stoga je od interesa izučavati kako će se manje nukleofilni primarni derivati ponašati kao akceptori halogenske veze i hoće li doći do kompeticije s vodikovom vezom koja je prisutna u strukturama **pphda**, **bnzd** te **otol**. U strukturi tog kokristala četiri molekule **14tfib** vežu se na jednu bifenilnu jedinicu ostvarujući  $I \cdots \pi$  halogenske veze (slika 33).<sup>113</sup> S obzirom da su **bnzd** i **otol** diamini s bifenilnim sustavom od interesa je izučiti eventualnu kompeticiju amino skupine kao akceptora halogenske veze spram bifenilnog sustava.



Slika 33. Kokristal bifenila s 1,4-dijodbenzenom.<sup>113</sup> Narančastom isprekidanom crtom prikazana je  $I \cdots \pi$  halogenska veza

## 2.6. Mehanokemijska sinteza u supramolekularnoj kemiji

Mehanokemijska sinteza je u posljednje vrijeme postala važna metoda za organsku, metaloorgansku i anorgansku sintezu.<sup>114–117</sup> Korištena je i za supramolekulsku i sintezu kokristala.<sup>118–122</sup> Glavna ideja mehanokemijske sinteze je da se otapalo kao medij za reakciju izbacuje, čime se rješava problem topljivosti reaktanata i produkata. Samim time je za reakciju dostupan veći izbor reaktanata budući da njihov izbor ne ovisi o topljivosti što u određenim slučajevima sintezu može učiniti jednostavnijom. Sintezom iz otopine može doći do reakcije

reaktanta ili produkata s otapalom, što u mehanokemijskoj sintezi nije problem. Zato se mehanokemijskom sintezom mogu izolirati vrste koje se ne mogu dobiti na drugačiji način.<sup>123</sup>

Svaka sintetska metoda mora imati promjenjive parametre. Kod sinteze u otopini su to u osnovi otapalo, temperatura, vrijeme trajanja reakcije. Kod mehanokemijske sinteze, osim odabira izvedbe (kuglični mlin, planetarni mlin ili prešanje smjese)<sup>114–122</sup> postoji još nekoliko parametara. S obzirom da se u ovom istraživanju koristio kuglični mlin, u daljnjem će se tekstu obraditi samo parametri koji su vezani za njega.

U kugličnom je mlinu moguće mijenjati veličinu, materijal i masu kuglica.<sup>114–122</sup> Svi navedeni parametri kuglica mijenjaju energiju sudara kuglica pa se s time mijenja energija reakcijskog sustava. Materijal kuglice također može utjecati na ishod (primjerice, kuglica se obloži slojem katalizatora koji pomaže reakciji).<sup>122</sup> Frekvencija mljevenja je također bitan parametar kao i trajanje sinteze. Kontrolu reakcija moguće je provesti mijenjanjem temperature posudice u kojoj se vrši mljevenje, ali za to je potrebna posebna izvedba samog uređaja.<sup>124</sup>

Dodatni parametar u mehanokemijskoj sintezi je prisustvo tekućine (tzv. LAG (engl. *liquid assisted grinding*) metoda).<sup>125</sup> Reakciju je također moguće usmjeriti prema odgovarajućem produktu dodatkom klica tražene tvari (SEAG (engl. *seed assisted grinding*) metoda)<sup>126</sup> ili dodatkom soli (ILAG (engl. *ion liquid assisted grinding*) metoda).<sup>127</sup>

Mehanokemijska sinteza kokristala u čijim su strukturama prisutne halogenske veze također je područje istraživanja.<sup>128–136</sup> I ovdje je uočeno da je promjenom vremena trajanja sinteze,<sup>132</sup> omjera reaktanta,<sup>133</sup> dodatkom tekućine ili promjenom polarnosti tekućine,<sup>134,135</sup> moguće utjecati na ishod reakcije.

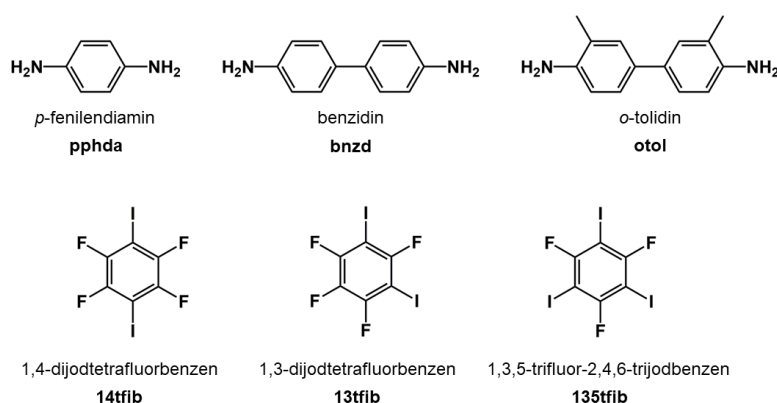
## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

Za sve sintetske postupke u ovom radu korištena su komercijalno dostupna otapala i polazni spojevi (reaktanti). Diamini su korišteni kao kupovni reagensi te u nekim slučajevima i kao prekrizalizirani, dok su sva ostala otapala i polazni spojevi korišteni bez prethodnog pročišćavanja. Osnovni podaci dani su u tablici 6. Na slici 34 prikazani su molekularni dijagrami korištenih donora i akceptori halogenske veze u ovom istraživanju.

Tablica 6. Korišteni spojevi u ovom radu s odgovarajućim kraticama te njihovi proizvođači

SPOJ	PROIZVOĐAČ
benzidin ( <b>bnzd</b> )	Merck Reagens
<i>o</i> -tolidin ( <b>otol</b> )	Kemika
<i>p</i> -fenilendiamin ( <b>pphda</b> )	Fischer Scientific
1,4-dijodtetrafluorbenzen ( <b>14tfib</b> )	Manchester Organics
1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen ( <b>135tfib</b> )	Apollo Scientific
1,3-dijodtetrafluorbenzen ( <b>13tfib</b> )	Apollo Scientific
Etanol (EtOH)	Gram-mol
Acetonitril (MeCN)	J. T. Baker
Aceton (Me <sub>2</sub> CO)	Gram-Mol



Slika 34. Molekularni dijagrami diamina i donora halogenske veze korištenih u ovom istraživanju

## 3.2. Sinteza kokristalâ

### 3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala rađena je u kugličnom mlinu Retsch MM200 uz prisustvo male količine tekućine. Svi mehanokemijski pokusi bili su rađeni u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL i pri sobnoj temperaturi (oko 25 °C) uz prisustvo dvije kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm. Svi pokusi su provedeni uz frekvenciju mljevenja od 25 Hz te u vremenskom trajanju od 30 minuta. Kao tekućina je dodan acetonitril. Relativna vlažnost bila je u rasponu od 40 % do 60 %.

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala s *p*-fenilendiaminom gdje A predstavlja akceptor (*p*-fenilendiamin, **pphda**), a D donor halogenske veze. L predstavlja tekućinu (acetonitril)

REAKTANTI		Omjer A : D	<i>m</i> (A) / mg	<i>m</i> (D) / mg	V(L) / μL
A	D				
<b>pphda</b>	<b>13tfib</b>	1 : 1	21,3	78,8	10
		1 : 2	11,8	88,1	10
	<b>14tfib</b>	1 : 1	21,3	79,0	20
	<b>13tfib</b>	1 : 1	17,5	82,5	20
		1 : 2	9,7	90,4	20

\***13tfib** je tekućina pri temperaturi 25 °C;  $\rho(\mathbf{13tfib}) = 2,67 \text{ g cm}^{-3}$

Tablica 8. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala s benzidinom gdje A predstavlja akceptor (benzidin, **bnzd**), a D donor halogenske veze. L predstavlja tekućinu (acetonitril)

REAKTANTI		Omjer A : D	<i>m</i> (A) / mg	<i>m</i> (D) / mg	V(L) / μL
A	D				
<b>bnzd</b>	<b>13tfib</b>	1 : 1	31,4	68,6	10
		1 : 2	18,5	81,4	10
	<b>14tfib</b>	1 : 1	31,2	68,6	20
	<b>135tfib</b>	1 : 1	26,4	73,5	20
		1 : 2	15,5	84,6	20
		1 : 4	8,2	91,7	20

Tablica 9. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala s *o*-tolidinom gdje A predstavlja akceptor (*o*-tolidin, **otol**), a D donor halogenske veze. L predstavlja tekućinu (acetonitril)

REAKTANTI		Omjer A : D	<i>m</i> (A) / mg	<i>m</i> (D) / mg	V(L) / μL
A	D				
<b>otol</b>	<b>13tfib</b>	1 : 1	34,7	65,4	10
		1 : 2	20,9	79,1	10
	<b>14tfib</b>	1 : 1	34,4	65,5	20
	<b>135tfib</b>	1 : 1	29,5	70,5	20
		1 : 2	17,4	82,8	20

### 3.2.2. Sinteza jediničnih kristala iz otopine

Sinteza jediničnih kristala za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu rađena je iz otopine u kojoj se nalazi odgovarajući diamin i donor. U tablici 10 dane su mase diamina i donora te volumeni korištenih otapala. Prije miješanja, obje su otopine zagrijane i miješane na miješalici kako bi se dobila čista otopina bez suspenzija. Nakon miješanja, otopine su ostavljene pri sobnim uvjetima te su puštene da kristaliziraju iz staklenih kristalizirki okruglog dna. Izuzetak je sinteza kokristala (**bnzd**)(**13tfib**)<sub>2</sub> gdje je **13tfib** dodan direktno u otopinu **bnzd** u etanolu te je u tom slučaju kristalizacija provedena pri 4 °C i prethodno nije zagrijana. Sve kokristalizacije su provedene iz etanola osim u slučaju kokristala **pphda** s **14tfib** gdje je kao otapalo uzeta smjesa etanola i acetona u volumnom omjeru 1 : 1.

Tablica 10. Eksperimentalni podaci za sintezu kristala kokristala iz otopine; A predstavlja akceptor (diamin), a D donor halogenske veze

REAKTANTI		Omjer A : D	<i>m</i> (A) / mg	<i>m</i> (D) / mg	V(L) / mL
A	D				
<b>otol</b>	<b>14tfib</b>	1 : 1	33,9	65,2	2
<b>otol</b>	<b>135tfib</b>	1 : 2	17,7	81,7	10
<b>bnzd</b>	<b>13tfib</b>	1 : 2	18,8	82,7	3
<b>bnzd</b>	<b>135tfib</b>	1 : 2	15,8	84,1	3
<b>pphda</b>	<b>14tfib</b>	1 : 1	20,4	77,3	3

## 3.3. Instrumentne metode

### 3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrom PHILIPS PW 1840. Za prikupljanje podataka i upravljanje difraktometrom korišten je programski paket

Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.<sup>137</sup> Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu od približno 0,5 cm<sup>2</sup> te su poravnati predmetnim stakalcem da se dobije što ravnija površina. Analogno je napravljeno s uzorcima dobivenim iz otopine kako bi se dodatno potvrdilo da je nastao produkt (premda u tom slučaju nisu uzeti prekrizalizirani uzorci, već smjesa iz otopine te se kao uspješnost kristalizacije uzelo postojanje karakterističkih difrakcijskih maksimuma za kokristale, a koji su dobiveni (izračunati) iz kristalne strukture).

Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa zračenja  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K\alpha_1/K\alpha_2$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od 5° do 40°. Nakon snimanja je komponenta  $K\alpha_2$  uklonjena te su difrakcijskim maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kuteva i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom programa Diffract WD.<sup>138</sup>

### 3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Jedinični kristali pripremljenih kokristala pričvršćivani su na staklenu nit bezbojnim lakom. Tako pripremljeni uzorci učvršćeni su na goniometarsku glavu te instalirani na četverokružni difraktometar Xcalibur 3 Kappa CCD, tvrtke Oxford Diffraction. Izvor rentgenskog zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) radnog napona 50 kW, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom CrysAlis RED 171.34.<sup>139</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.34. optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih podataka. Uzorci su snimani na sobnoj temperaturi. Strukture su rješavane direktnim metodama uporabom kristalografskog programa *SHELXS*,<sup>140</sup> a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata koristeći kristalografski program *SHELXL*.<sup>141</sup> Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketom *WinGX 1.64.05*.<sup>141</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi Mercury 2020.2.0.<sup>142</sup>

Za analizu Hirschfeldovih ploha i svojstava mapiranih na njih korišten je program Crystal Explorer.<sup>143</sup> Izabrana je visoka rezolucija računate plohe, program računa bio je Tonto, a

metoda izračuna DFT s osnovnim skupom 3-21G. Potencijal izmjene i korelacijski potencijal računati su B3LYP funkcionalom.

### 3.3.3. Termička ispitivanja

Za analizu su korišteni kristali dobiveni iz otopine na način da se diamin i donor zasebno otope u što manjoj količini etanola te se otopine zagriju i dodaju jedna u drugu kako bi proces kristalizacije bio tim kraći (mase kao i u tablici 10).

Razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) provedena je na kalorimetru Mettler-Toledo DSC 823. Usitnjeni uzorci su najprije izvagani, a zatim stavljeni u aluminijsku posudicu volumena 40  $\mu\text{L}$ . Termička istraživanja su provedena u struji dušika ( $150 \text{ ml min}^{-1}$ ) u temperaturnom intervalu 25–300  $^{\circ}\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Rezultati mjerenja obrađeni su programom STARe Software.<sup>144</sup>



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Unutar ovog istraživanja priređeno je pet spojeva kojima je određena kristalna i molekulska struktura. Mehanokemijskom sintezom pripravljene su nove faze čiji se difraktogrami praha ne poklapaju s difraktogramima reaktanata. U tablici 11 dan je pregled svih pripremljenih spojeva.

Tablica 11. Svi pripremljeni produkti mehanokemijskom sintezom te sintezom iz otopine

	<b>14tfib</b>	<b>13tfib</b>	<b>135tfib</b>
<b>pphda</b>	<b>(pphda)(14tfib)</b>	+	+
<b>Bnzd</b>	–	<b>(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub></b>	<b>(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub></b>
<b>otol</b>	<b>(otol)(14tfib)</b>	+	<b>(otol)(135tfib)<sub>2</sub></b>

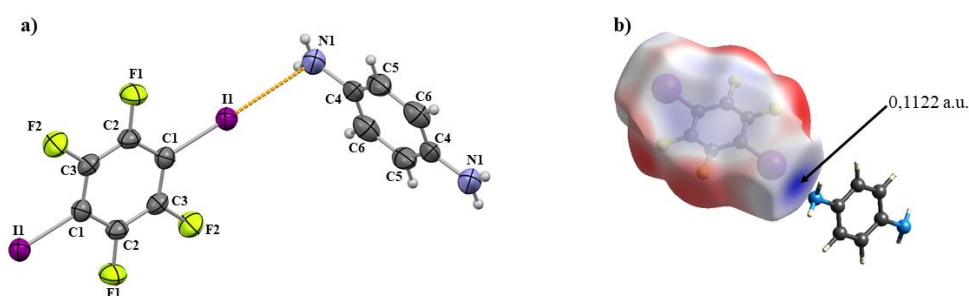
Oznaka (+) predstavlja da je nova faza dobivena mehanokemijskom sintezom, ali joj nije određena kristalna i molekulska struktura.

### 4.1. Kristalna struktura kokristalâ

#### 4.1.1. Kristalna struktura kokristala *p*-fenilendiamina s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

U slučaju aromatskog diamina **pphda**, jedini kokristal kojemu je određena kristalna i molekulska struktura je **(pphda)(14tfib)**. Spoj kristalizira u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Udaljenost između atoma joda i dušika je 2,964 Å, odnosno relativno skraćenje<sup>c</sup> iznosi 16,0 % (slika 35 a)). Kut te veze iznosi 179,08°. Analiza Hirshfieldove plohe na kojoj je mapiran elektrostatski potencijal (slika 35 b)) potvrđuje da se zaista radi o halogenskoj vezi (elektrostatski potencijal na atomu joda iznosi 0,1122 a.u. te je on u smjeru  $\sigma$ -šupljine).

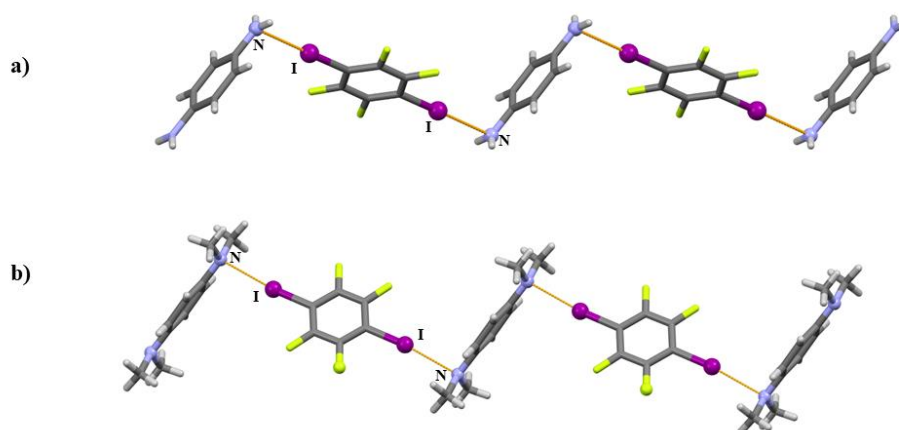
<sup>c</sup>  $RS = 1 - [d(D\cdots A)] / (r(D) + r(A))$ ,  $r(D,A)$  – vdW radijus atoma donora i akceptora,  $d(D\cdots A)$  – izmjerena udaljenost između D i A.



Slika 35. ORTEP prikaz jedinice kokristala (**pphda**)(**14tfib**). Svi atomi su prikazani elipsoidima pomaka s 50% vjerojatnošću. Atomi vodika su prikazani kuglicama veličine 0,15 Å. Halogenska veza  $I \cdots N$  prikazana je narančastom isprekidanom crtom. b) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu na molekuli **14tfib**. Plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal

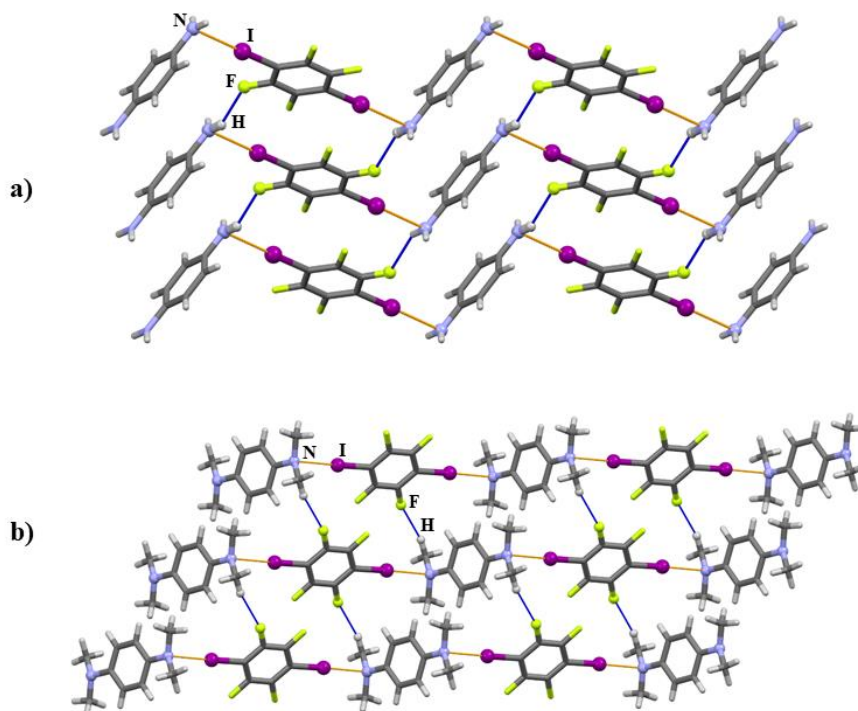
Premda nisu dobiveni drugi kokristali perfluoriranih donora halogenske veze s **pphda**, postoji izostrukturalni kokristal **14tfib** s *N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiaminom (**tmpda**).<sup>82</sup> Stoga se može napraviti usporedba u pakiranju kokristala koji imaju istuaminsku okosnicu, ali se razlikuju po supstituiranosti.

U obje kristalne strukture prisutan je isti jednodimenzijski motiv pakiranja. Diamin i donor se povezuju halogenskom vezom  $I \cdots N$  te nastaje lanac u kojem se naizmjenično pojavljuju akceptor i donor halogenske veze što je i očekivano za kokristal stehiometrije 1 : 1 u kojem su prisutni ditopični donori i akceptor (slika 36).



Slika 36. Prikaz jednodimenzijskog motiva pakiranja u strukturi: a) (**pphda**)(**14tfib**) i b) (**tmpda**)(**14tfib**).<sup>82</sup> Narančastim isprekidanim crtama prikazana je halogenska veza  $I \cdots N$

U kristalnoj strukturi kokristala **(pphda)(14tfib)** dolazi do međusobnog povezivanja lanaca vodikovim vezama N–H···F ( $d(\text{N}\cdots\text{F}) = 3,372 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{N–H}\cdots\text{F}) = 154,06^\circ$ ) kao što je prikazano na slici 37, a). Tercijarni derivat, **tmpda**, ostvaruje vodikove veze između metilne skupine i fluorovog atoma (slika 37, b)).



Slika 37 Povezivanje lanaca u slojeve a) **(pphda)(14tfib)** i b) **(TMPDA)(14tfib)**<sup>82</sup> pomoću halogenskih veza I···N (narančaste isprekidane crte) i interakcija H···F (plave isprekidane crte)

Povezivanje u strukturi kokristala **(pphda)(14tfib)** u treću dimenziju ostvaruje se preko interakcija aromatskih prstenova (između parova molekula **14tfib** i parova molekula **pphda**). Udaljenost između centroida šesteročlanih prstenova je  $4,600 \text{ \AA}$ . U oba slučaja ravnine prstenova su paralelne. U strukturi kokristala **(tmpda)(14tfib)** povezivanje se ostvaruje na isti način, ali je udaljenost između centroida veća.

#### 4.1.2. Kristalne strukture kokristalâ benzidina s perfluoriranim donorima

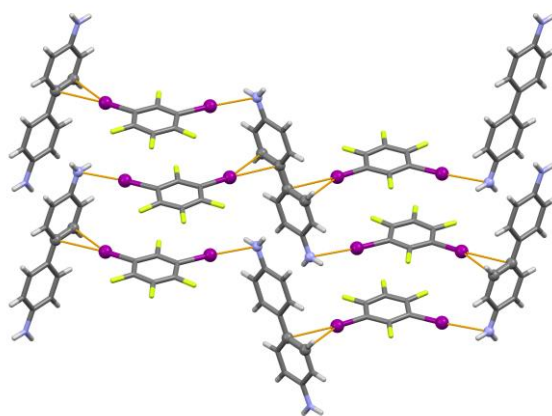
Kokristal **(bnzd)(13tfib)**<sub>2</sub> kristalizira u rompskoj kristalnoj grupi *Pbca*. U kokristalu je jedna molekula **bnzd** akceptor dva atoma joda s dvije molekule **13tfib**. Jedna molekula **13tfib** ostvaruje halogensku vezu s **bnzd** preko dušikovog atoma ( $d(\text{I1}\cdots\text{N1}) = 3,036 \text{ \AA}$ , ( $RS = 13,9\%$ ),  $\varphi(\text{C–I}\cdots\text{N}) = 175,40^\circ$ ), a druga molekula **13tfib** s atomom joda ostvaruje asimetričnu

bifurkiranu halogensku vezu s ugljikovim atomima bifenilnog sustava ( $d(C4\cdots I) = 3,532 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(C-I\cdots C4) = 175,35^\circ$  te  $d(C3\cdots I) = 3,505 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(C-I\cdots C3) = 156,54^\circ$ ) (slika 38 a)). Bifenilna jedinica molekule benzidina je gotovo planarna (torzijski kut  $\phi$  (C3–C4–C4–C5) iznosi  $1,97^\circ$ ). Analizom Hirshfeldove plohe na koju je mapiran elektrostatski potencijal uočava se da atom joda koji je halogenskom vezom vezan na atom dušika ima pozitivniji elektrostatski potencijal od atoma joda koji ostvaruje halogenske veze s fenilnim sustavom (slika 38 b)).



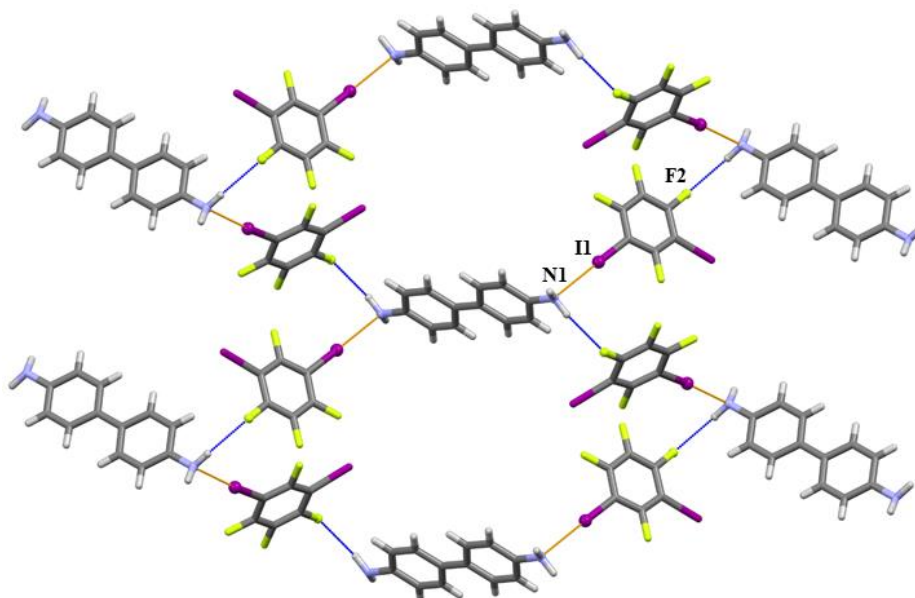
Slika 38. a) ORTEP prikaz jedinice kokristala **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>**. Svi atomi su prikazani elipsoidima pomaka s 50% vjerojatnošću. Atomi vodika su prikazani kuglicama veličine 0,15 Å. Halogenske veze  $I\cdots N$  i  $I\cdots\pi$  prikazane su narančastim isprekidanim crtama. b) Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu na molekuli **13tfib**. Plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal

Duž kristalografsku os *b* (slika 39) naizmjenično su smještene molekule donora i akceptora halogenske veze. Molekule se povezuju halogenskim vezama  $I\cdots N$  i  $I\cdots\pi$ .



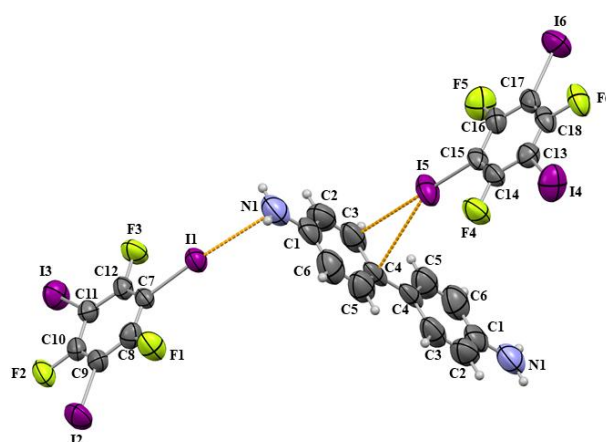
Slika 39. Molekulsko pakiranje u kokristalu **(bnzd)(13tfib)**, pogled duž kristalografsku os *b*. Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze  $I\cdots N$  te  $I\cdots\pi$

Pojedinačni slojevi se međusobno slažu sa slabim vodikovim vezama N–H···F ( $d(\text{F2}\cdots\text{N1}) = 3,370 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{N1-H}\cdots\text{F2}) = 164,11^\circ$ ). Stoga se svaka molekula **13tfib** ponaša istodobno kao donor halogenske veze prema atomu dušika i fenilnom sustavu te kao akceptor vodikove veze s amino skupine druge molekule **bnzd** (slika 40).



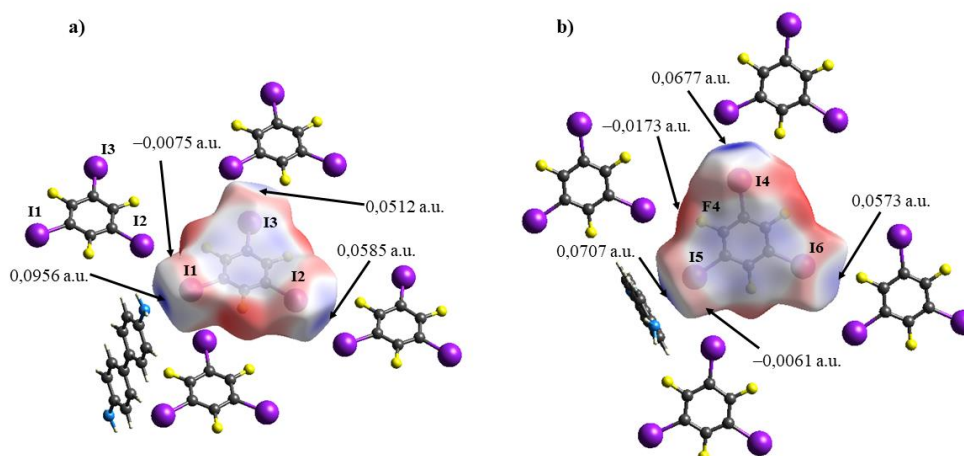
Slika 40. Povezivanje molekula **bnzd** i **13tfib** u sloju vodikovim vezama H···F (označene plavom bojom) i halogenskim vezama I···N (označene narančastom bojom) u kokristalu **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>**

Spoj **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>** kristalizira u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . U strukturi kokristala prisutna je halogenska veza I···N ( $d = 3,059 \text{ \AA}$ ,  $RS = 13,3 \%$ ,  $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 175,68^\circ$ ) te bifurkirana halogenska veza I··· $\pi$  ( $d(\text{C3}\cdots\text{I}) = 3,502 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{C3}) = 169,50^\circ$ ;  $d(\text{C4}\cdots\text{I}) = 3,484 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{C4}) = 157,27^\circ$ ). (slika 41). Bifenilna jedinica je gotovo planarna (torzijski kut  $\phi$  (C3–C4–C4–C5) iznosi  $1,63^\circ$ )



Slika 41. ORTEP prikaz jedinice kokristala **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>**. Svi atomi su prikazani elipsoidima pomaka s 50% vjerojatnošću. Atomi vodika su prikazani kuglicama veličine 0,15 Å. Halogenske veze I $\cdots$ N te I $\cdots$  $\pi$  prikazane su narančastim isprekidanim crtama

Analizom Hirshfeldove plohe na koju je mapiran elektrostatski potencijal uočava se da je u strukturi prisutan veliki broj halogenskih veza. Uz ranije spomenute halogenske veze I $\cdots$ N i I $\cdots$  $\pi$ , u strukturi dolazi i do nastanka halogenskih veza I $\cdots$ I i I $\cdots$ F (slika 42). Geometrijski parametri tih halogenskih veza dani su u tablici 12.



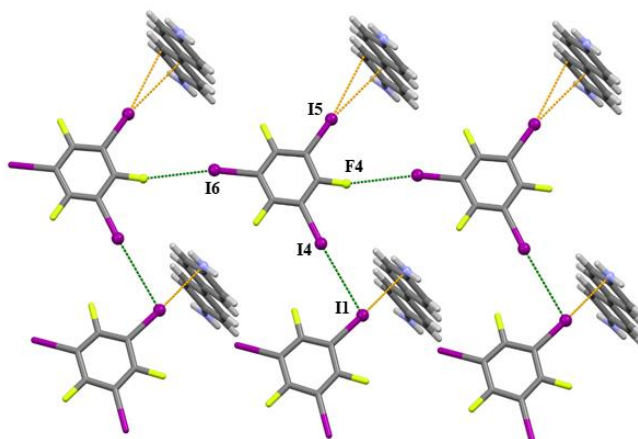
Slika 42. Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovu plohu na dvije kristalografski neovisne molekule **135tfib**: a) atom I1 ponaša se kao donor (I1 $\cdots$ N) i kao akceptor dvije halogenske veze (I4 $\cdots$ I1 te I2 $\cdots$ I1), dok je I2 donor halogenske veze prema atomu joda (I2 $\cdots$ I1); b) I5 je donor halogenske veze prema fenilnom sustavu (I5 $\cdots$  $\pi$ ), dok I4 i I6 su donori halogenske veze prema atomu joda (I4 $\cdots$ I1) ili atomu fluora (I6 $\cdots$ F4). Plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal

Tablica 12. Geometrijski parametri halogenskih veza i I...I kontakata

Halogenska veza	$d / \text{Å}$	$RS / \%$	$\varphi / ^\circ$	Opis
I2...I1	3,983	-0,6	168,14	Kontakt*
I4...I1	3,878	2,1	174,94	Halogenska veza
I6...F4	3,331	3,4	167,40	Halogenska veza

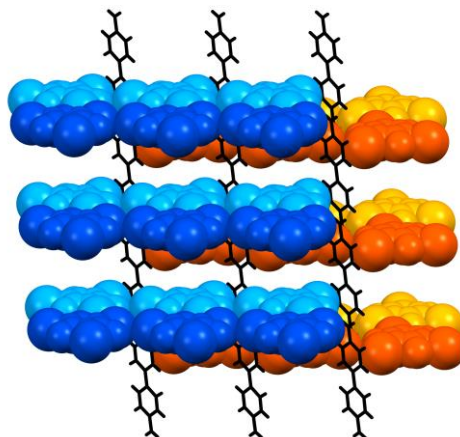
\*Premda je  $RS$  manji od nule, kut interakcije i usporedba elektrostatskih potencijala akceptora i donora sugerira da se radi o privlačnoj interakciji.

Unutar jednog sloja se jedan par kristalografski neovisnih molekula **135tfib** povezuje halogenskim vezama I...F (tablica 12) u lanac. Drugi par kristalografski neovisnih molekula **135tfib** veže se halogenskom vezom I...N na molekulu **bnzd**, a pritom se putem halogenske veze I4...I1 veže na spomenuti lanac (slika 43).



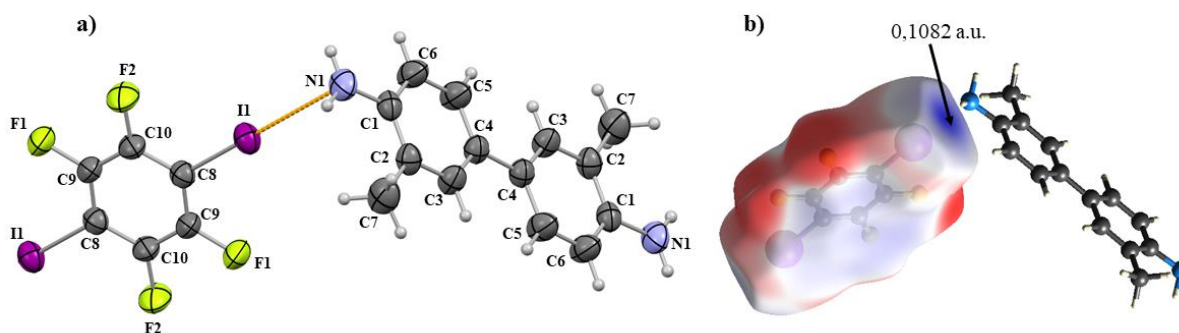
Slika 43. Povezivanje slojeva pomoću halogenskih veza I...N i I... $\pi$  (narančasta isprekidana crta) te interakcijama I...F i I...I (zeleno isprekidana crta) u (**bnzd**)(**135tfib**)<sub>4</sub>

Jedna molekula **bnzd** putem halogenskih veza I...N i I... $\pi$  spaja slojeve molekula **135tfib** te na taj način nastaje trodimenzijska mreža (slika 44).

Slika 44. Trodimenzijsko pakiranje molekula u strukturi **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>**

#### 4.1.3. Kristalne strukture kokristalâ o-tolidina s perfluoriranim donorima

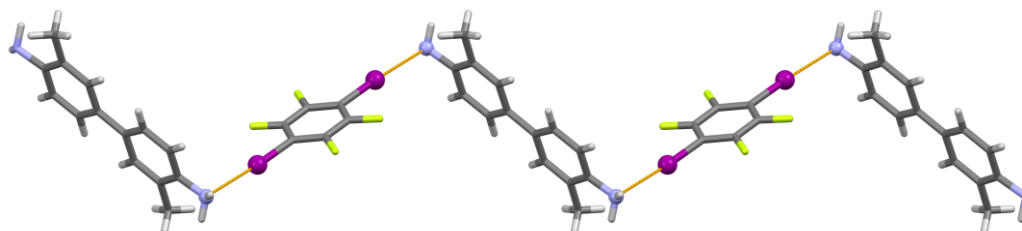
Kokristal **otol** s linearnim ditopičnim donorom **14tfib** kristalizira u prostornoj grupi ( $P\bar{1}$ ). Prisutna je halogenska veza  $I \cdots N$  ( $d = 2,972 \text{ \AA}$ ,  $RS = 15,8 \%$ ,  $\varphi(C-I \cdots N) = 176,75^\circ$ ) (slika 45 a)). Bifenilna jedinica je gotovo planarna (torzijski kut  $\phi(C4-C2-C2-C6)$  iznosi  $0,19^\circ$ ). Analizom Hirshfeldove plohe na koju je mapiran elektrostatski potencijal uočava se da se zaista radi o halogenskoj vezi jer je pozitivni potencijal ( $0,1082 \text{ a.u.}$ ) u smjeru  $\sigma$ -šupljine (slika 45 b)).



Slika 45. a) ORTEP prikaz jedinice kokristala **(otol)(14tfib)**. Svi atomi su prikazani elipsoidima s 50% vjerojatnošću. Atomi vodika su prikazani kuglicama veličine  $0,15 \text{ \AA}$ . Halogenska veza  $I \cdots N$  prikazana je narančastim isprekidanim crtama; b) Hirshfeldova ploha s mapiranim elektrostatskim potencijalom. Plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal

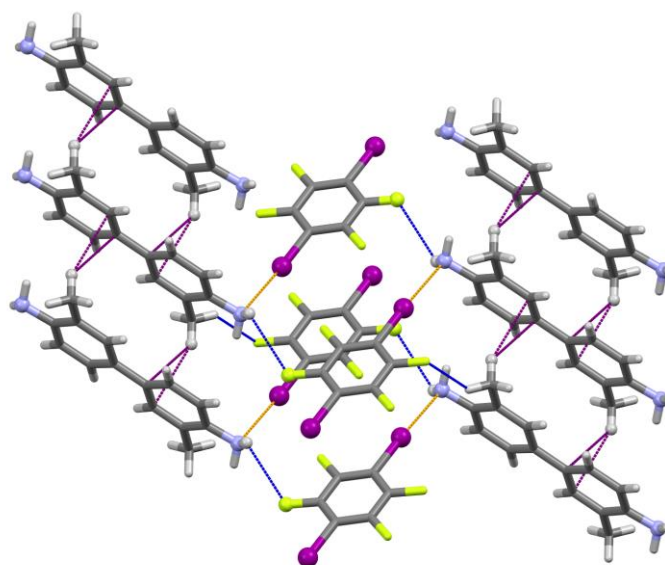


Molekule **otol** i **14tfib** se preko halogenske veze  $I \cdots N$  povezuju u lance (slika 46). Kao i u slučaju kokristala (**pphda**)(**14tfib**), to je očekivano zato što se radi o ditopičnom donoru i ditopičnom akseptoru.



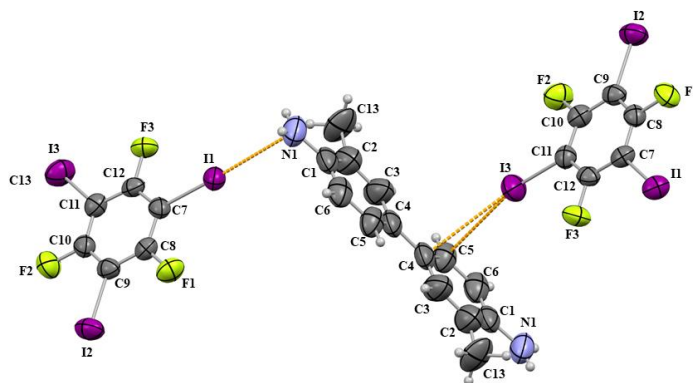
Slika 46. Jednodimenzijnsko pakiranje molekula u strukturi (**otol**)(**14tfib**), pogled duž kristalografsku os  $b$ . Narančastom isprekidanom crtom prikazana je halogenska veza  $I \cdots N$

Slojevi se međusobno povezuju vodikovom vezom  $N-H \cdots F$  ( $d(N1 \cdots F1) = 2,931 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(N1-H \cdots F2) = 114,95^\circ$ ), a pomoću interakcija  $C_{\text{metil}}-H \cdots \pi$  se slojevi međusobno povezuju ostvarujući trodimenzijnsku strukturu (slika 47).



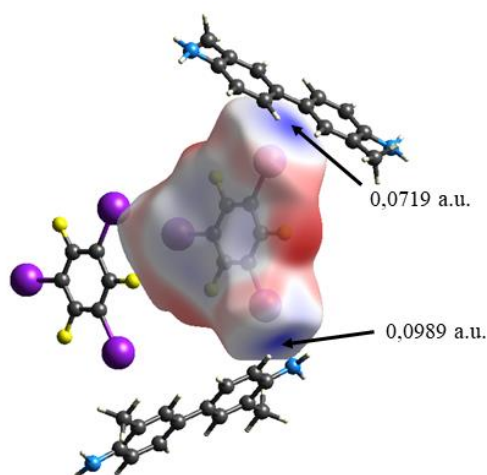
Slika 47. Dvodimenzijnsko pakiranje molekula u strukturi (**otol**)(**14tfib**), pogled duž kristalografsku os  $b$ . Narančastom isprekidanom crtom prikazana je halogenska veza  $I \cdots N$ , plavim isprekidanim crtama prikazane su vodikove veze  $N-H \cdots F$ , a ljubičastim isprekidanim crtama prikazane su interakcije  $C_{\text{metil}}-H \cdots \pi$

*o*-Tolidin tvori i kokristal s **135tfib** čija je formula **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**. Spoj kristalizira u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Prisutna je halogenska veza  $I \cdots N$  ( $d = 3,047 \text{ \AA}$ ,  $RS = 13,7 \%$ ,  $\varphi(C-I \cdots N) = 176,95^\circ$ ) te bifurkirana halogenska veza  $I \cdots \pi$  ( $d(C5 \cdots I) = 3,421 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(C-I \cdots C5) = 166,93^\circ$ ;  $d(C4 \cdots I) = 3,474 \text{ \AA}$ ,  $\varphi(C-I \cdots C4) = 159,69^\circ$ ) (slika 48). Bifenilna jedinica je gotovo planarna (torzijski kut  $\phi$  (C3–C4–C4–C5) iznosi  $1,15^\circ$ ).



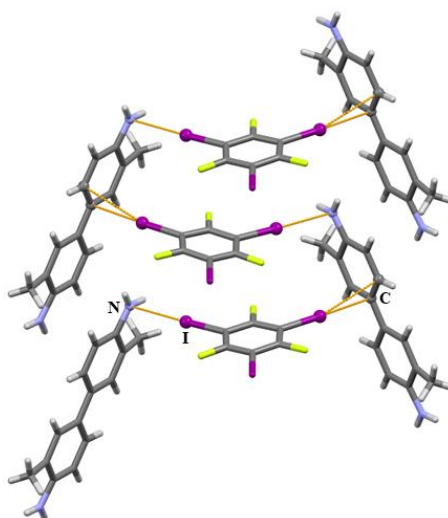
Slika 48. ORTEP prikaz jedinice kokristala **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**. Svi atomi su prikazani elipsoidima pomaka s 50% vjerojatnošću. Atomi vodika su prikazani kuglicama veličine 0,15 Å. Halogenske veze  $I \cdots N$  te  $I \cdots \pi$  prikazane su narančastim isprekidanim crtama

Analizom Hirshfeldove plohe na koju je mapiran elektrostatski potencijal vidljivo je da molekula **135tfib** ostvaruje tri halogenske veze s tri atoma joda, ali sva tri atoma joda imaju različiti potencijal  $\sigma$ -šupljine (slika 49).



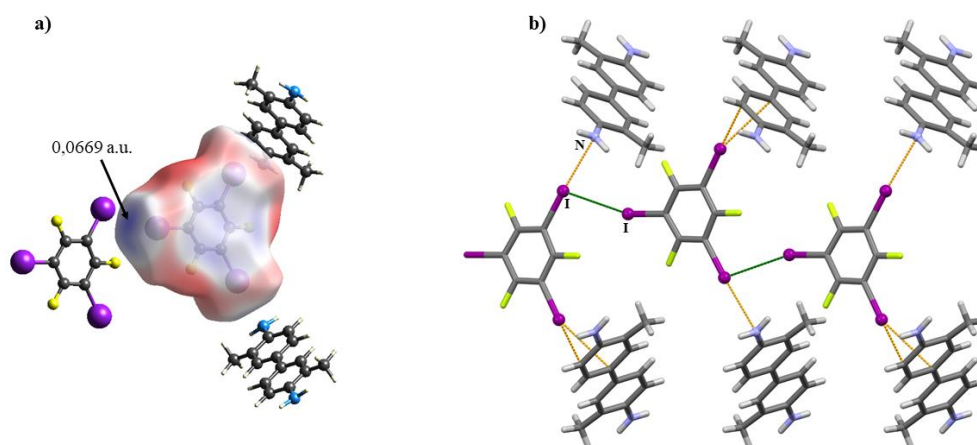
Slika 49. Hirshfeldova ploha s mapiranim elektrostatkim potencijalom na molekuli **135tfib**: a)  $I \cdots N$  i  $I \cdots \pi$  interakcije; b)  $I \cdots I$  interakcija. Plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal

U kokristalu nastaju lanci molekula **135tfib** koji su okruženi molekulama **otol** i s kojima ostvaruju halogenske veze  $I \cdots N$  i  $I \cdots \pi$  (slika 50).



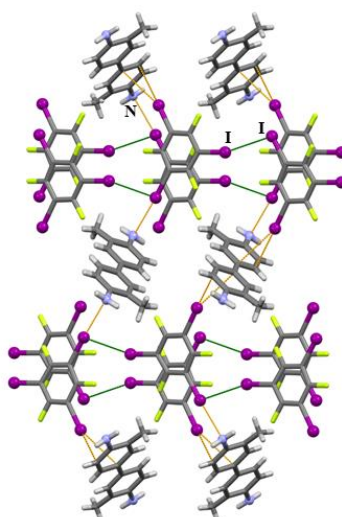
Slika 50. Povezivanje u molekula u lanac u strukturi kokristala **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**, pogled duž kristalografsku os *a*. Halogenske veze  $I \cdots N$  te  $I \cdots \pi$  prikazane su narančastim isprekidanim crtama

Treći atom joda ne sudjeluje u halogenskoj vezi s **otol**, već je donor halogenske veze prema drugom atomu joda ( $d(I2 \cdots I1) = 3,817 \text{ \AA}$ ,  $RS = 3,6 \%$ ,  $\varphi(C9-I2 \cdots I1) = 163,4^\circ$ ) kao što je vidljivo i iz Hirsfieldove plohe (slika 51 a)). Pomoću te interakcije dolazi do povezivanja molekula **135tfib** unutar sloja (slika 51 b)).



Slika 51. a) Hirshfeldova ploha s mapiranim elektrostatskim potencijalom na molekuli **135tfib** s naznačenim elektrostatskim potencijalom  $\sigma$ -šupljine (plava boja označava pozitivni, a crvena boja negativni elektrostatski potencijal); b) Povezivanje molekula **135tfib** unutar sloja interakcijama  $I \cdots I$  u kokristalu. **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**. Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze  $I \cdots N$  i  $I \cdots \pi$ , a zelenim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze  $I \cdots I$

Pakiranje u kristalu ostvaruje se tako da jedna molekula **otol** povezuje četiri molekule **135tfib** (slično kao i u kokristalu **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>**) pomoću halogenskih veza  $I \cdots N$  i  $I \cdots \pi$ , a molekule **135tfib** se povezuju halogenskim vezama  $I \cdots I$  (slika 52).

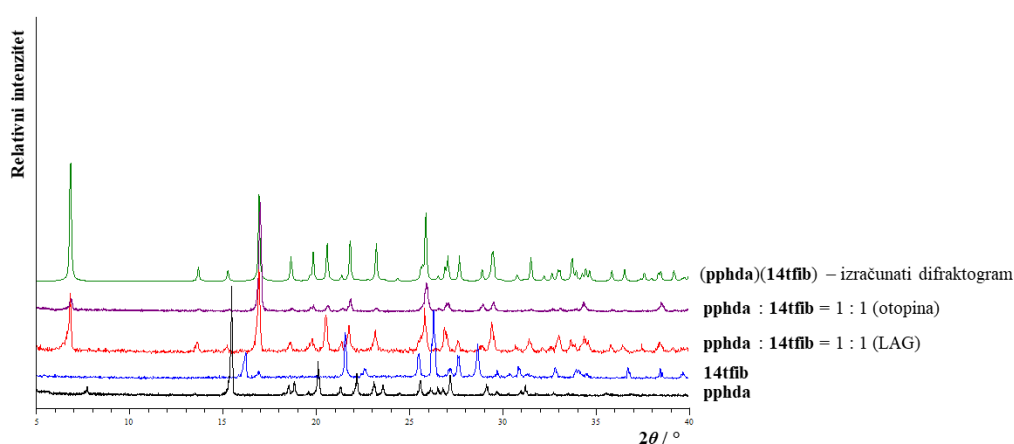


Slika 52. Pakiranje u kokristalu **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**. Pogled duž kristalografsku  $c$  os. Narančastim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze  $I \cdots N$  i  $I \cdots \pi$ , a zelenim isprekidanim crtama prikazane su halogenske veze  $I \cdots I$

## 4.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

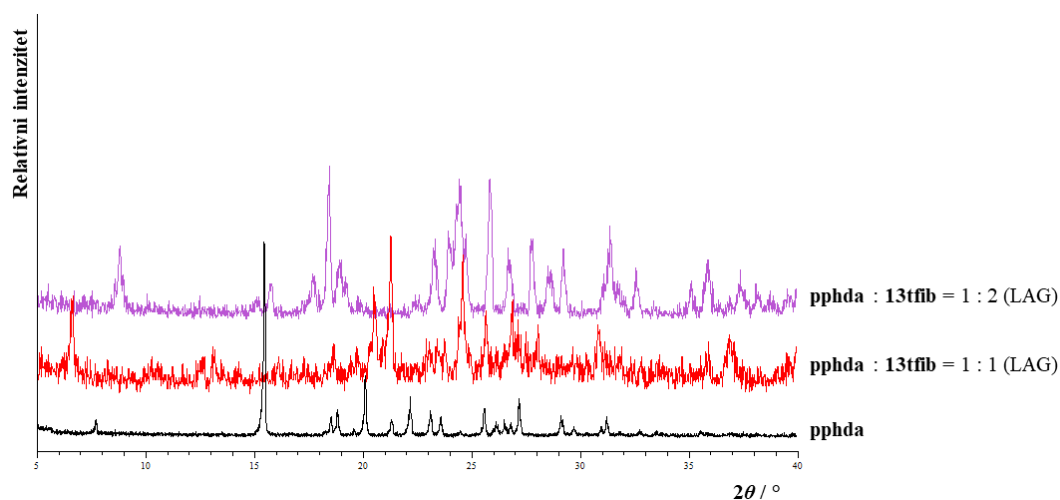
### 4.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala s *p*-fenilendiaminom

Mljevenjem linearnog ditopičnog donora **14tfib** s **pphda** uočeno je da nastaje faza čiji se difraktogram praha ne slaže s difraktogramima početnih reaktanata, a usporedbom s izračunatim difraktogramom iz kristalne strukture vidljivo je da je nastala faza kokristal (**pphda**)(**14tfib**) (slika 52).



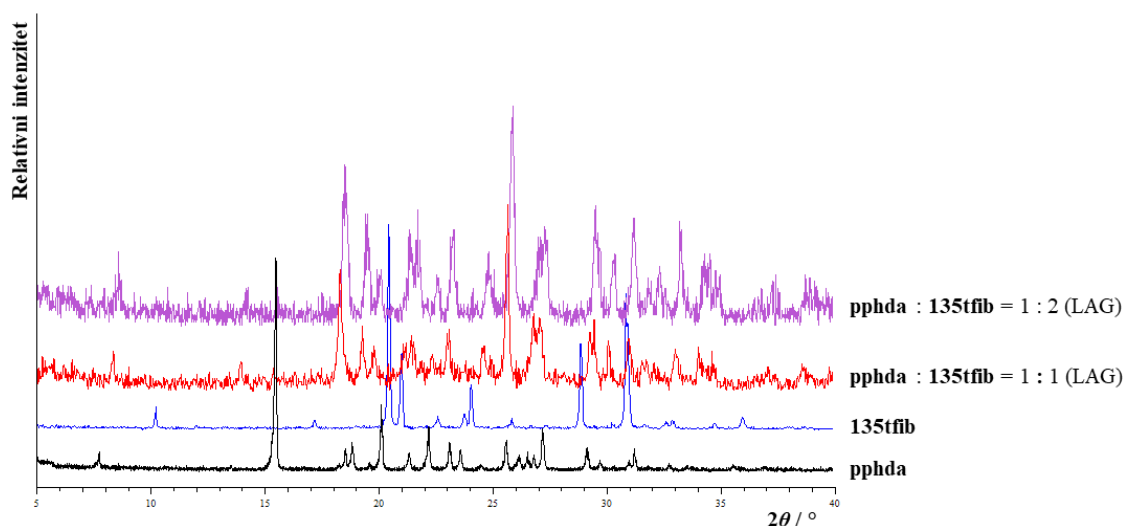
Slika 53. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata, produkta kristalizacijskog pokusa iz etanola te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku za sustav **pphda** s **14tfib**

Ukoliko se **pphda** melje s **13tfib**, iz difraktograma praha vidljivo je da nastaju različiti produkti korištenjem različitog omjera donora i akceptora halogenske veze (slika 53). To se zaključuje po tome da ne postoji skup signala pri  $2\theta$  oko  $20^\circ$  u produktu koji nastaje mljevenjem **pphda** s **13tfib** u omjeru 1 : 2, ali je prisutan u produktu dobivenom mljevenjem donora i akceptora halogenske veze u omjeru 1 : 1. Osim toga, nijedan od difraktograma produkata ne odgovara difraktogramu **pphda** (**13tfib** je pri uvjetima sinteze tekućina).



Slika 54. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata i produkta za sustav **pphda s 13tfib**

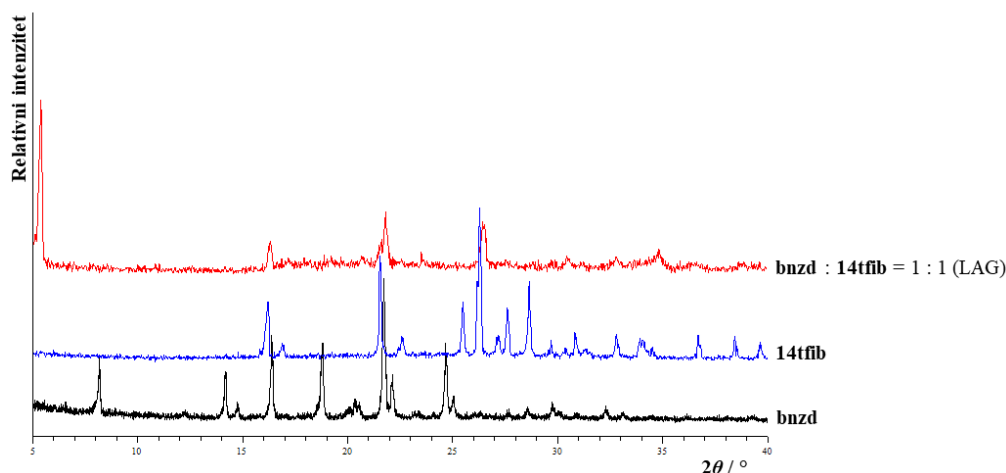
Mljevenjem s tritopičnim donorom **135tfib** pokazuje se da nastaju produkti iste stehiometrije neovisno o tome koji je omjer primjenjen (slika 54). Nadalje, ni u jednom od difraktograma se ne vidi značajan udio signala difraktograma iz početnih faza (**pphda** i **135tfib**), dok svi intenzivniji signali iz difraktograma reaktanta nedostaju (u oba difraktograma produkata nedostaje signal pri  $2\theta$  oko  $15^\circ$  za **pphda** te  $2\theta$  oko  $20^\circ$  za **135tfib**).



Slika 55. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata te produkta za sustav **pphda s 135tfib**

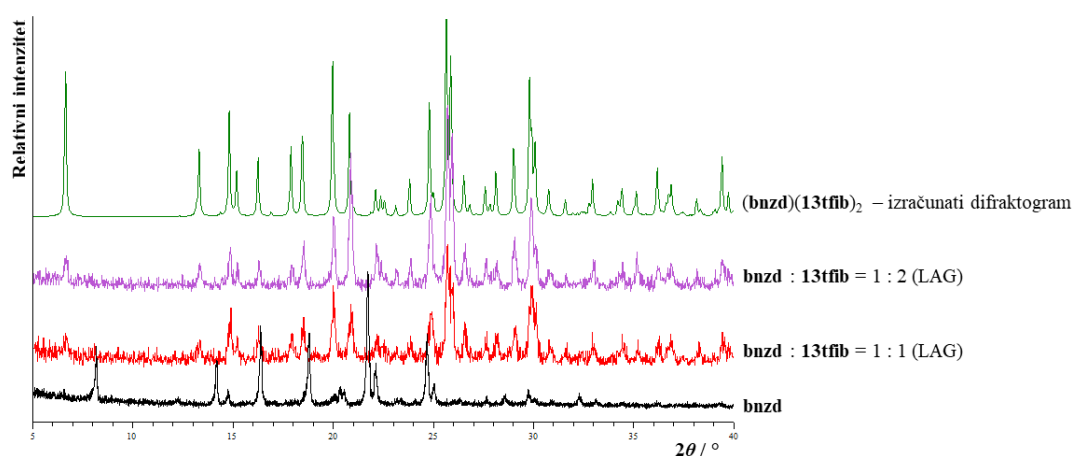
#### 4.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala s benzidinom

Mljevenjem linearnog ditopičnog donora **14tfib** s **bnzd** u omjeru 1 : 1 nastaje faza koja se po broju signala ne razlikuje znatno od reaktanata (slika 55). Ipak, vidljivo je da je u difraktogramu dobivenog produkta prisutan signal pri  $2\theta$  oko  $5^\circ$  koji nije prisutan ni u jednom od difraktograma reaktanata, ali to nije dovoljno kako bi se zaključilo da se sigurno radi o novoj fazi.



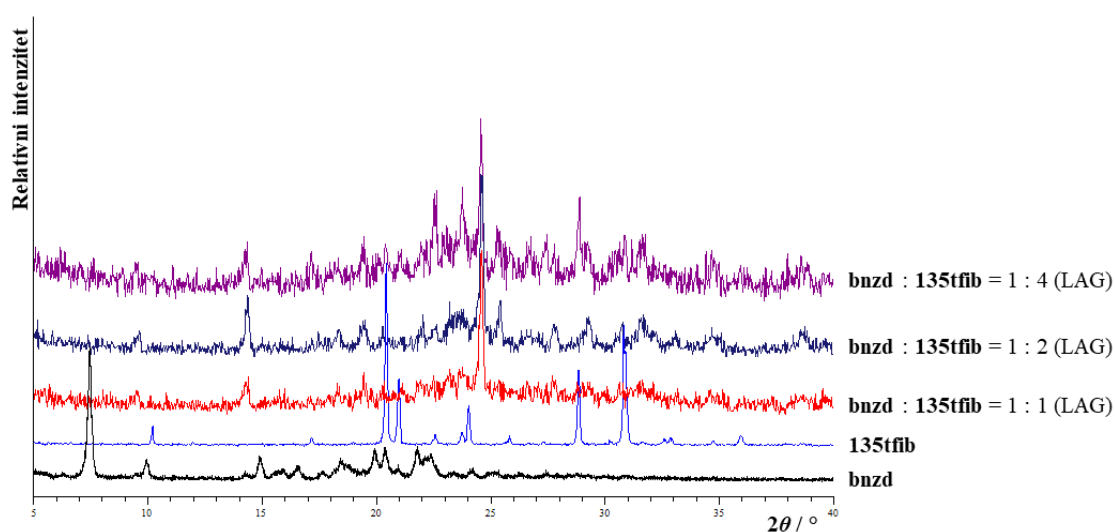
Slika 56. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata te produkta za sustav **bnzd** s **14tfib**

Mljevenjem s **13tfib** nastaje produkt omjera 1 : 2 neovisno o tome koji je početni omjer akceptora i donora halogenske veze primjenjen, a difraktogrami tih faza se u potpunosti slažu s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture (slika 56).



Slika 57. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanta i produkata za sustav **bnzd** s **13tfib** s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture (**bnzd**)(**13tfib**)<sub>2</sub>

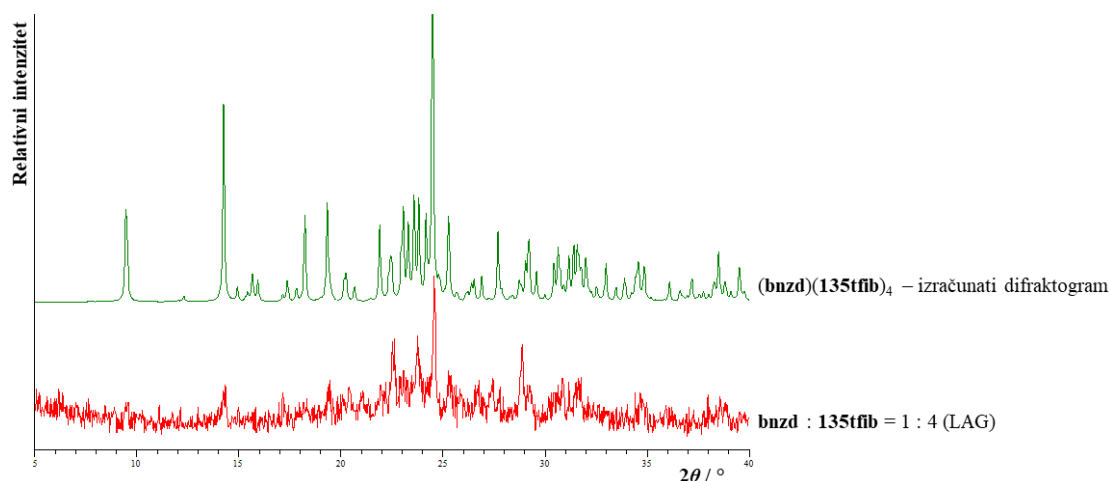
U slučaju sustava s **135tfib**, primjećeno je da mljevenjem benzidina koji prethodno nije prekrizaliziran iz vode ne nastaju nove faze. Ukoliko se koristi prekrizalizirani benzin, nastaje nova faza (slika 57), a to je evidentno jer ne postoji u oba reaktanta skup difrakcijskih maksimuma u području oko  $2\theta$  od  $22^\circ$  do  $25^\circ$  koji je prisutan u difraktogramu dobivenog produkta.



Slika 58. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata te produkta za sustav **bnzd s 135tfib**

Usporedbom difraktograma dobivenog iz mehanokemijske sinteze s izračunatim difraktogramom iz kristalne strukture, vidi se da postoji određeni broj signala koji se mogu pripisati kokristalu **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>** (slika 58). To je ponajprije skup signala pri  $2\theta$  između  $20^\circ$  i  $25^\circ$  te skup signala od  $2\theta$  oko  $29^\circ$  do  $40^\circ$ , a prisutan je i signal pri  $2\theta$  oko  $14^\circ$ . Konačan produkt ima i znatni udio amorfne faze, stoga se ne može zaključiti da je mehanokemijskom sintezom dobiven isključivo kokristal **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>**.

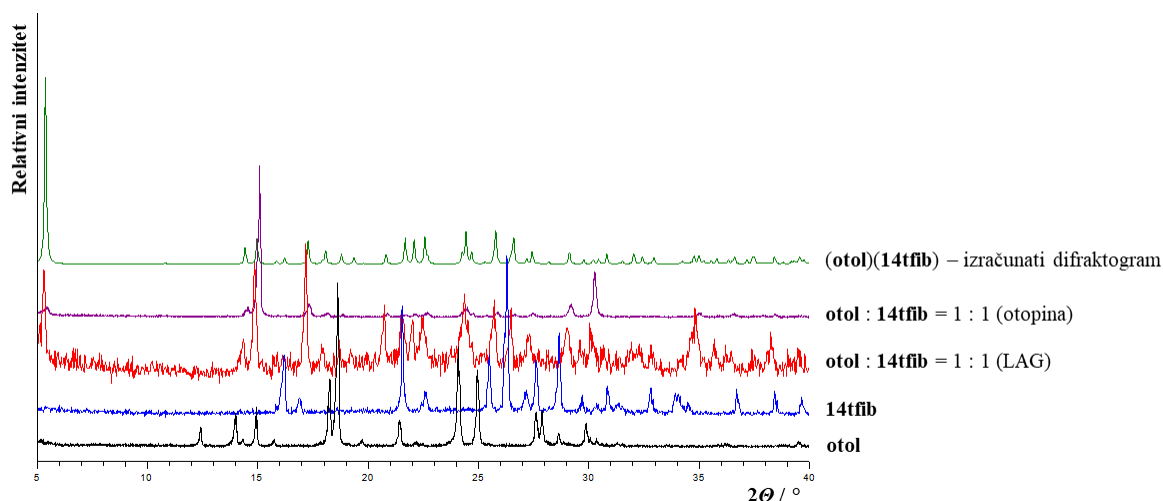




Slika 59. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka nastalog mljevenjem **bnzd** s **135tfib** u omjeru 1 : 4 s difraktogramom izračunatim iz strukture **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>**

#### 4.2.3. Mehanokemijska sinteza kokristala s *o*-tolidinom

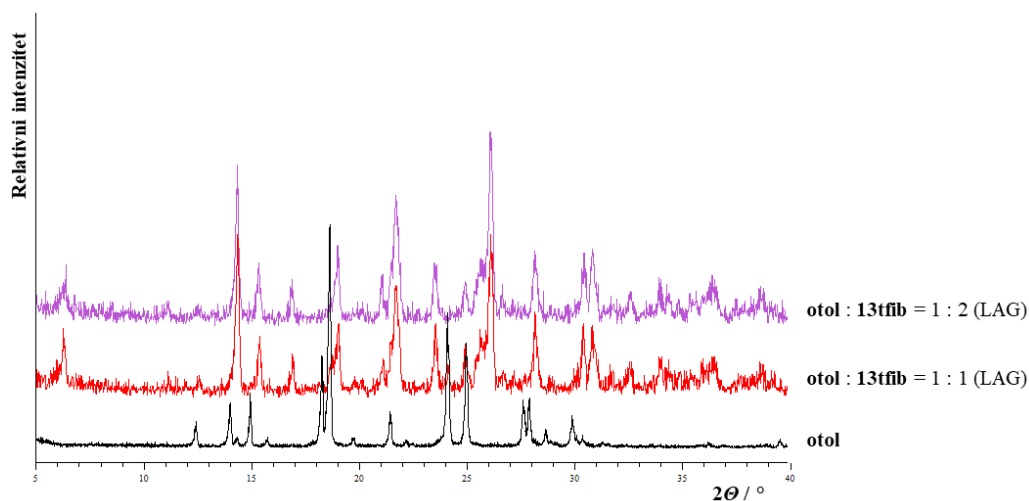
Mljevenjem linearnog ditopičnog donora **14tfib** s **otol** uočeno je da nastaje nova faza čiji se difraktogram praha slaže i s difraktogramom produkta dobivenog sintezom iz otopine i difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture kokristala **(otol)(14tfib)** (slika 59).



Slika 60. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata i produkata za sustav **otol** s **14tfib** s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture **(otol)(14tfib)**

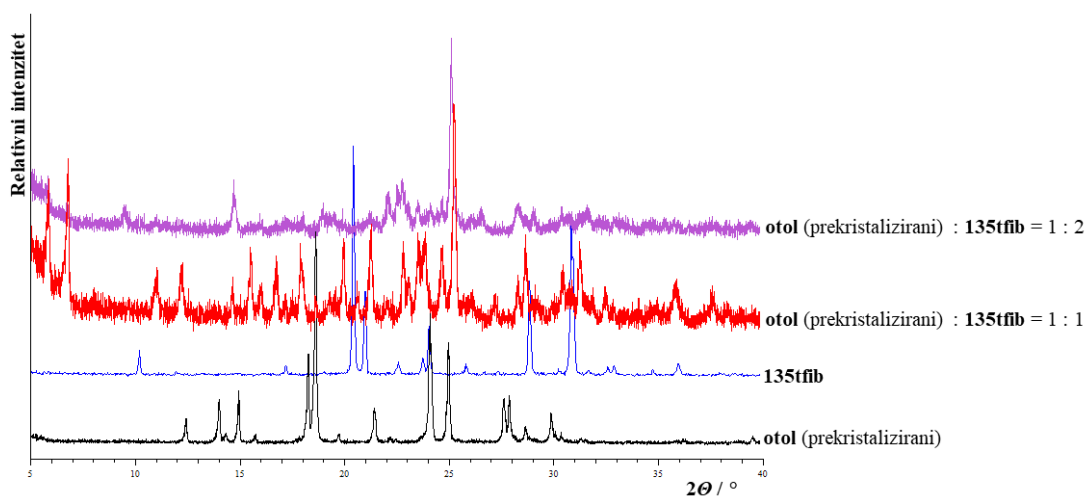
Ukoliko se **otol** melje s **13tfib**, moguće je primijetiti kako nastaje produkt koji ne ovisi o tome koji je omjer donora i akceptora halogenske veze primjenjen (slika 60). U oba slučaja nastaje nova faza koja je vjerojatno kokristal u kojemu su **otol** i **13tfib** u omjeru 1 : 1. Valja primijetiti

i kako je u konačnom produktu vjerojatno zaostao i dio neizreagiranog **otol** jer su prisutni signali pri  $2\theta$  oko  $14^\circ$  te signal  $2\theta$  oko  $22^\circ$ .



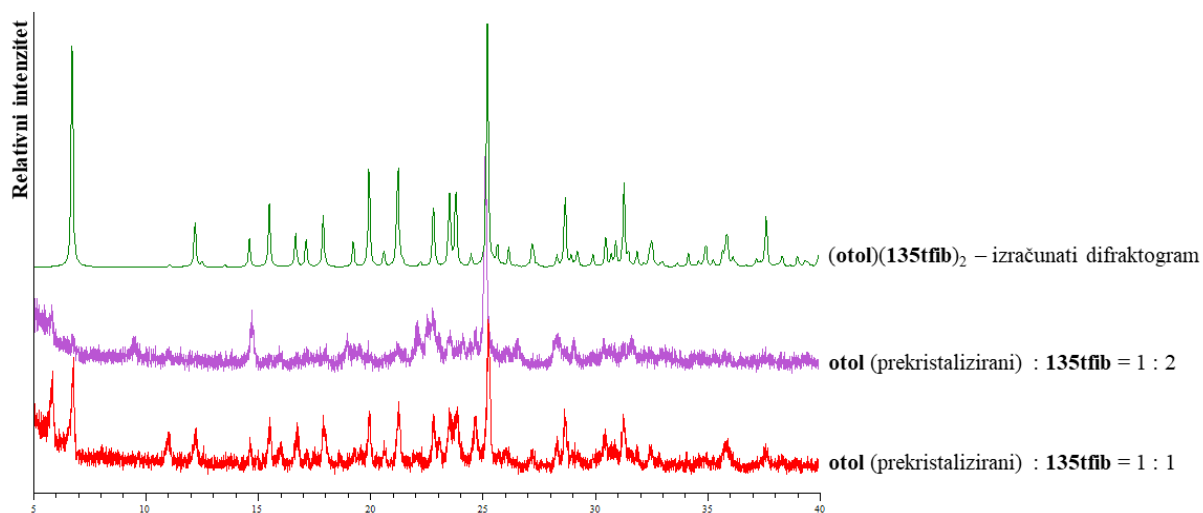
Slika 61. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata te produkta za sustav **otol s 13tfib**

Mijevenjem **135tfib** s neprekristaliziranim diaminom ne nastaje produkt **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**. Ukoliko se mehanokemijska sinteza provede s prekrizaliziranim **otol** iz smjese etanola i vode, u konačnoj smjesi dolazi do pojave difrakcijskih maksimuma koji nisu prisutni u difraktogramima reaktanata (slika 61). Najznačajniji novi difrakcijski maksimumi su pri  $2\theta$  oko  $7^\circ$ , ali i pri  $2\theta$  u rasponu od  $23^\circ$ – $25^\circ$ .



Slika 62. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata i produkata za sustav **otol s 135tfib**

Usporedbom izračunatog difraktograma praha kokristala  $(\text{otol})(\text{135tfib})_2$  s dobivenim difraktogramima, primjećeno je da se određeni difrakcijski maksimumi poklapaju što ukazuje da nastaje kokristal  $(\text{otol})(\text{135tfib})_2$ , premda on nije jedina faza u konačnoj smjesi (slika 62).



Slika 63. Usporedba difraktograma polikristalnih produkata za sustav **otol** s **135tfib** s difraktogramom izračunatim iz kristalne strukture  $(\text{otol})(\text{135tfib})_2$

### 4.3. Rezultati termičke analize

U tablici 13 dane su sumirane temperature koje označavaju ekstrapoliranu temperaturu početka signala (tzv. *onset* temperatura,  $t_{\text{onset}}$ ) te entalpije tih procesa. Na taj je način moguće korelirati termička svojstva sa strukturom kokristala.

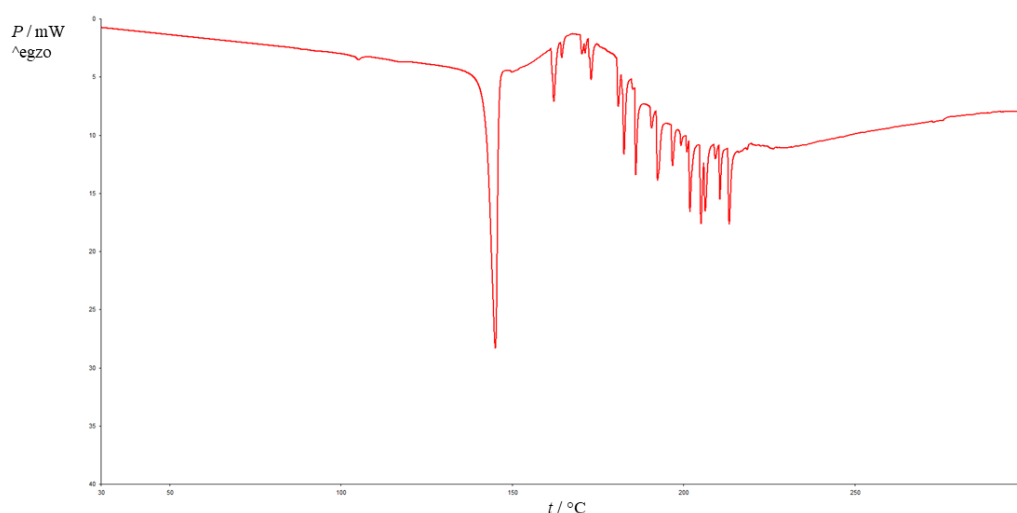
Tablica 13. Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije kokristala dobivenih pokusima kokristalizacije ( $t_{\text{onset}}$  – ekstrapolirana temperatura početka signala (*eng.* onset temperature);  $\Delta_r H$  – entalpija događaja)

Spoj	$t_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	Proces
<b>(pphda)(14tfib)</b>	136,03	43,31	Taljenje
<b>(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub></b>	89,23	68,74	Fazni prijelaz + taljenje
<b>(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub></b>	106,07	55,05	Taljenje
<b>(otol)(14tfib)</b>	164,13	59,31	Taljenje
<b>(otol)(135tfib)<sub>2</sub></b>	–*	–	–

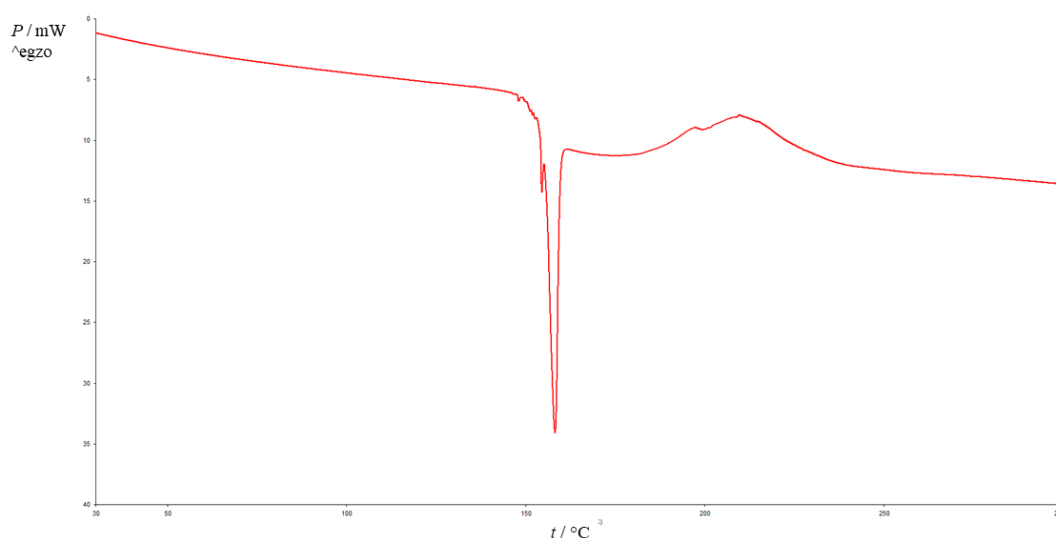
\*Nije moguće odrediti.

Kao što se može vidjeti iz podataka navedenih u tablici 12, kokristal **(otol)(14tfib)** tali se pri najvećoj temperaturi, a nakon toga slijedi kokristal **(pphda)(14tfib)**. Kokristal **(otol)(14tfib)** vjerovatno ima više talište nego **(pphda)(14tfib)** zbog toga što su između slojeva prisutne i dodatne interakcije  $C_{\text{metil}}-H \cdots \pi$  koje nisu prisutne u kokristalu **(pphda)(14tfib)**.

Analizom termograma za kokristal **(pphda)(14tfib)** (slika 63) uočava se i signal pri približno 100 °C koji može biti posljedica nečistoće u uzorku, ali i fazni prijelaz. Naknadni signali nakon signala taljenja vjerovatno su posljedica raspada spoja.

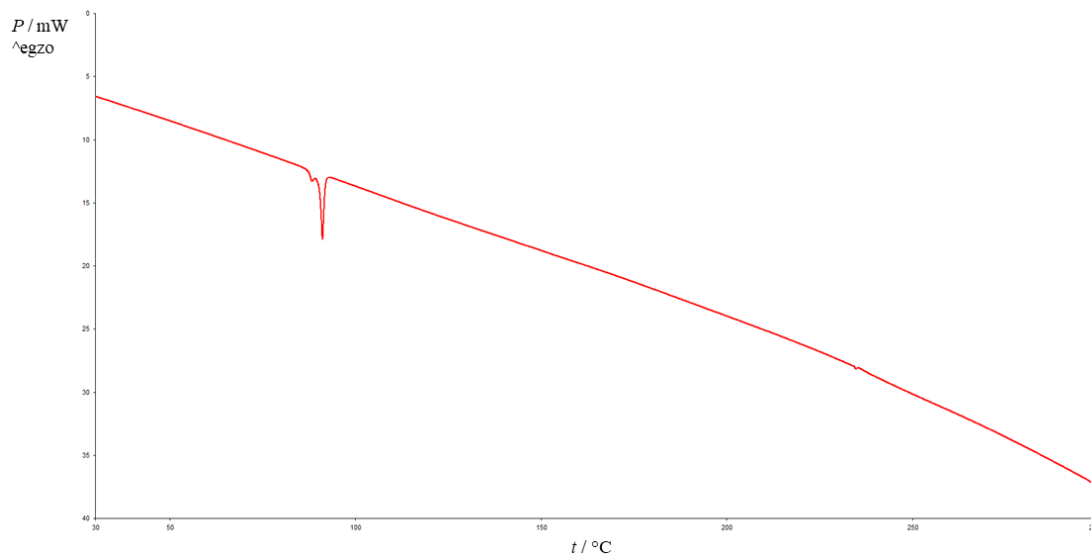
Slika 64. DSC krivulja za kokristal **(pphda)(14tfib)**

Termogram kokristala **(otol)(14tfib)** (slika 64) ima manji signal uz signal taljenja, što može biti posljedica nečistog uzorka ili fazna promjena. Naknadni signali vjerojatno su posljedica raspada spoja.

Slika 65. DSC krivulja za kokristal **(otol)(14tfib)**

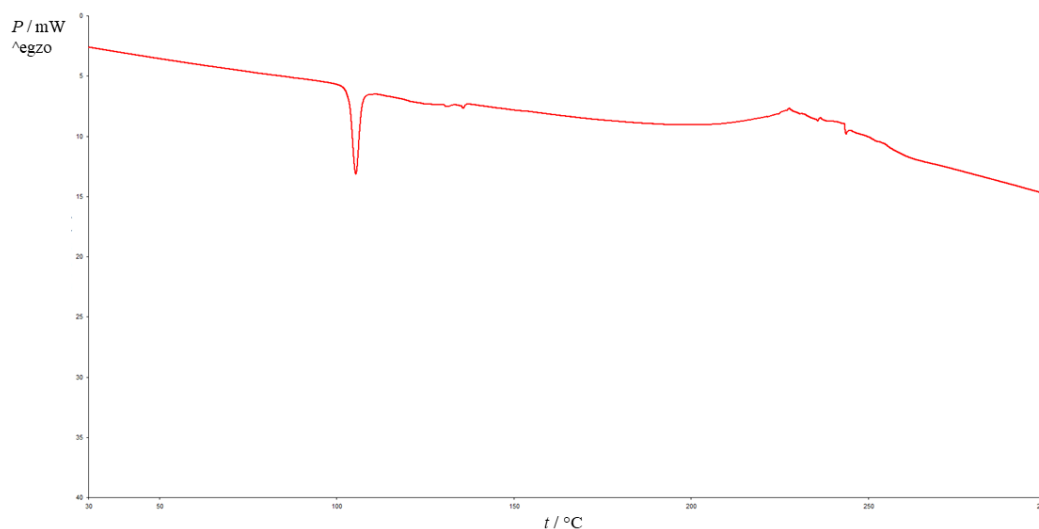
Kokristal **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>** ima višu temperaturu taljenja nego kokristal **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>**, premda je entalpija taljenja kod kokristala **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>** znatno veća. S obzirom da je u kokristalu **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>** prisutan donor halogenske veze koji ima daleko niže talište nego **135tfib**, to može biti uzrok nižem talištu kokristala **(bnzd)(13tfib)<sub>2</sub>**.

Daljnjom analizom termograma  $(\text{bnzd})(\text{13tfib})_2$  (slika 65) vidi se da je sam produkt čist te nakon taljenja nema signala koji bi upućivali na raspad spoja.



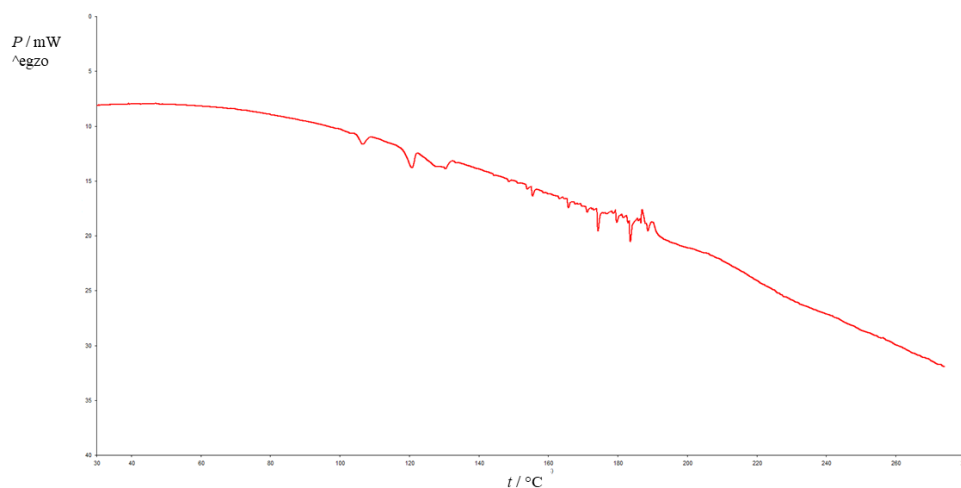
Slika 66. DSC krivulja za kokristal  $(\text{bnzd})(\text{13tfib})_2$

Analizom termograma  $(\text{bnzd})(\text{135tfib})_4$  (slika 66) se također primjećuje da je početni uzorak bez nečistoća, ali se spoj nakon taljenja vjerovatno raspada što je vidljivo iz signala koji slijede nakon signala taljenja.



Slika 67. DSC krivulja za kokristal  $(\text{bnzd})(\text{135tfib})_4$

U slučaju kokristala **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>** ne postoji uski endotermni signal koji bi se mogao pripisati taljenju spoja (slika 67). Vjerojatan razlog tome je što spoj kristalizira uz veliki udio nečistoća. To je bilo uočeno i mehanokemijskom sintezom, jer se ni tamo kokristal nije mogao prirediti u udjelu koji bi ga činio dominantnom fazom u nastalom uzorku.



Slika 68. DSC krivulja za kokristal **(otol)(135tfib)<sub>2</sub>**

## § 5. ZAKLJUČAK

U svim spojevima prisutna je halogenska veza  $I \cdots NH_2$ , a to je kod linearnih donora ujedno i jedina halogenska veza. U tim slučajevima dolazi do nastajanja jednodimenzionalnih motiva te su između slojeva prisutne slabe van der Waalsove interakcije. Vodikove veze  $N-H \cdots F$ , iako slabe, postoje u kokristalu (**pphda**)(**14tfib**) gdje je amino skupina donor vodikove veze. U slučaju kokristala (**otol**)(**14tfib**) prisutni su slabi kontakti između atoma vodika na metilnoj skupini i fenilnog sustava. Mehanokemijski je bilo moguće pripremiti oba navedena kokristala, dok nije bilo moguće prirediti novu fazu **bnzd** s **14tfib**.

S donorem halogenske veze **13tfib** iz otopine je dobiven jedino kokristal (**bnzd**)(**13tfib**)<sub>2</sub>, iako je mehanokemijski bilo moguće prirediti nove faze u sustavima **13tfib**–**otol** te **13tfib**–**pphda**. U strukturi kokristala (**bnzd**)(**13tfib**)<sub>2</sub> dolazi do nastajanja halogenskih veza  $I \cdots NH_2$  i  $I \cdots \pi$ . Prisutne su i vodikove veze  $N-H \cdots F$ .

U slučaju tritopičnog donora, sva tri atoma joda ostvaruju halogensku vezu. Uz halogensku vezu  $I \cdots NH_2$ , drugi atomi joda ostvaruju halogensku vezu s fenilnim prstenovima u oba kokristala: (**bnzd**)(**135tfib**)<sub>4</sub> i (**otol**)(**135tfib**)<sub>2</sub>, dok treći jodov atom sudjeluje u halogenskoj vezi s drugim atomom joda (tip II kontakt). U strukturi kokristala (**bnzd**)(**135tfib**)<sub>4</sub> atom joda također interagira s fluorovim atomom. U oba kokristala, (**bnzd**)(**135tfib**)<sub>4</sub> i (**otol**)(**135tfib**)<sub>2</sub>, nisu prisutne vodikove veze. U slučaju **pphda** nije bilo moguće prirediti jedinični kristal iz otopine, ali je mehanokemijskom sintezom kokristala potvrđeno da nastaje nova faza.

Usporedbom svih navedenih struktura može se zaključiti da je primarna amino skupina dobar akceptor halogenske veze u nedostatku ostalih akceptorskih skupina. Uz to, u kokristalima nisu prisutne vodikove veze između dvije amino skupine, već vodikovi atomi sudjeluju u slabim vodikovim vezama s atomima fluora.

Činjenica da je uspješno izolirano samo pet kokristala iz otopine ukazuje da dolazi i do drugih doprinosa koji sprječavaju nastajanje kokristala, a to se ponajprije odnosi na razliku između cjelokupne energije pakiranja reaktanata i produkata. S druge strane, rezultati mehanokemijske sinteze ukazuju da nastaju nove faze i u slučajevima gdje nisu pripremljeni jedinični kristali iz otopine. Nove faze mogu, ali i ne moraju biti kokristali u kojima dolazi do halogenske veze, već mogu biti i polimorfi reaktan(a)ta. Ukoliko su nove faze zaista kokristali, tada je razlog zašto ti kokristali nisu nastali iz otopine vjerovatno interakcija reaktanata s



otapalom, a ne razlika cjelokupne energije pakiranja. Ukoliko se radi o polimorfima reaktan(a)ta, tada je razlog zašto kokristali nisu nastali vjerovatno razlika cjelokupne energije pakiranja.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

**bnzd** – benzidin

EtOH – etanol

MeCN – acetonitril

Me<sub>2</sub>CO – aceton

**pphda** – *p*-fenilendiamin

**otol** – *o*-tolidin

**14tfib** – 1,4-dijodtetrafluorbenzen

**13tfib** – 1,3-dijodtetrafluorbenzen

**135tfib** – 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **656** (2003) 5–15.
2. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
3. A. D. Bond, *CrystEngComm* **9** (2007) 833–834.
4. S. Aitipamula et. al, *Cryst. Growth. Des.* **12** (2012) 2147–2152.
5. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. ter Horst, R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
6. N. Blagden, D. J. Berry, A. Parkin, H. Javed, A. Ibrahim, P. T. Gavan, L. L. De Matos, C. S. Seaton, *New. J. Chem.* **32** (2008) 1659–1672.
7. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 601–608.
8. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pillati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
9. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
10. P. Metrangolo, G. Resnati, u D. M. P. Mingos (ur.), *Halogen Bonding Fundamentals and applications*, Springer-Verlag, Berlin, 2008
11. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Teraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
12. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
13. L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7817–7818.
14. V. Ramamurthy, J. Sivaguru, *Chem. Rev.* **116** (2016) 9914–9993.
15. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **31** (2005) 3945–3947.
16. J. N. Morthy, P. Venkatakrishnan, P. Natarajan, D.-F. Huang, T. J. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17320–17333.
17. M. Muthuraman, R. Masse, J.-F. Nicoud, R. Desiraju, *Chem. Mater.* **13** (2001) 1473–1479.
18. J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. D. Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 6613–6625.

19. N. Blagden, M. de Matas, P. T. Gavan, P. York, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59** (2007) 617–630.
20. M. C. Tros de Ilarduya, C. Martín, M. M. Goñi, M. C. Martínez-Uharriz, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **23** (1997) 1095–1098.
21. S. K. Tang, R. J. Davey, P. Sacchi, A. J. Cruz-Cabeza, *Chem. Sci.* **12** (2021) 993–1000.
22. L. Sun, W. Zhu, F. Yang, B. Li, X. Ren, X. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 6009–6023.
23. S. Pal, *Cryst. Growth Des.* **1** (2021) 249–259.
24. W. A. Denne, M. F. Mackay, *J. Mol. Struct.* **1** (1971) 311–318.
25. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wegner, J. Stare, A. O. Madsen, B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 3898–3901.
26. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.
27. C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **5** (2001) 651–669.
28. S. E. Wheeler, K. N. Houk, *Molecular Physics*, **107** (2009) 749–760.
29. S. E. Wheeler, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1029–1038.
30. S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *J. Phys. Chem. A* **32** (2014) 6133–6147.
31. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić, V. Stilinović, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
32. K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5967–5980.
33. C. A. Murray, Z. Zhu, C. J. Cardin, H. M. Colquhoun, B. W. Greenland, *Supramol. Chem.* **30** (2018) 1–7.
34. Y. Sun, Y. Lei, L. Liao, W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 10352–10356.
35. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
36. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta. Chem. Scand.* **8** (1954) 873
37. O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta. Chem. Scand.* **13** (1959) 1775–1780.
38. O. Hassel, *Science* **170** (1970) 497–502.
39. H. Bock, S. Holl, *Z. Naturforsch. B.* **56** (2001) 111–121.
40. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
41. K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Řežáč, R. J. Sola, M. C. Concha, F. M. Ramos, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **17** (2011) 3309–3318.

42. C. W. Kellet, P. Kenneohl, C. P. Berlinguette, *Nat. Commun.* **11** (2020) 1–8.
43. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
44. X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka, u J. B. Benedict (ur.), *Recent advances in crystallography*, IntechOpen, Rijeka, 2012, str. 143–162.
45. P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, R. Liantonio, F. Meyer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **45** (2007) 1–15.
46. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2686–2695.
47. G. Berger, J. Soubhye, F. Meyer, *Polym. Chem.* **19** (2015) 3559–3580.
48. G. Berger, P. Frangville, F. Meyer, *Chem. Commun.* **56** (2020) 4970–4981.
49. S. George, A. Nangia, C.-K. Lam, T. C. W. Mak, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.* **10** (2004) 1202–1203.
50. J. C. Bennion, L. Vogt, M. E. Tuckerman, A. J. Matzger, *Cryst. Growth. Des.* **16** (2016) 4688–4693.
51. H. Pritzkow, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **31** (1975) 1589–1593.
52. H. Keil, K. Sonnenberg, C. Müller, R. Herbst-Irmer, H. Beckers, S. Riedel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **20** (2021) 2569–2573.
53. M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Willey Interscience, New Jersey, 2006
54. S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **49** (2013) 7791–7793.
55. Y.-J. Cui, F. Su, W.-J. Jin, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **E76** (2020) 438–442.
56. C. Präsang, A. C. Withwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
57. X.-H. Ding, Y-Zheng Chang, C.-J. Ou, J.-Y. Lin, L.-H. Xie, W. Huang, *Natural Science Review* **7** (2020) 1906–1932.
58. K. M. Hutchins, D. K. Unruh, D. D. Carpenter, R. H. Groeneman, *CrystEngComm* **20** (2018) 7232–7235.
59. L. Cheng, B. Zhu, X. Ma, Z. Zhang, J.-R. Wang, Q. Zhang, X. Mei, *Chem. Eur. J.* **25** (2019) 6584–6590.

60. A. M. Siegfried, H. D. Arman, K. Kobra, K. Liu, A. J. Peloquin, C. D. McMillen, T. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 7460–7469.
61. L. C. Roper, C. Präsang, V. N. Kozhevnikov, A. C. Withwood, P. B. Karadakov, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 3710–3720.
62. V. Nemeč, T. Vitasović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **22** (2020) 5573–5577.
63. Y. Zhang, J.-G. Wang, W. Wang, *Crystals* **5** (2020) 379–389.
64. X.-H. Ding, C.-J. Ou, S. Wang, L.-H. Xie, J.-Y. Lin, J.-P. Wang, W. Huang, *CrystEngComm* **19** (2017) 5504–5521.
65. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Formigué, D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6227–6238.
66. Y. Xu, J. Viger-Gravel, I. Korobkov, D. L. Bryce, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 27104–27117.
67. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangel'skis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Frišćić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) 1–10.
68. W. Zhu, R. Zheng, Y. Zhen, Z. Yu, H. Dong, H. Fu, Q. Shi, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 11038–11046.
69. D. Britton, W. B. Gleason, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **E58** (2002) 1375–1377.
70. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **21** (2019) 7057–7068.
71. P. Ravat, S. SeethaLekshmi, S. N. Biswas, P. Nandy, S. Varughese, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 2389–2401.
72. A. Carletta, M. Zbačnik, M. V. Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
73. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, R. D. D. Gill, S. Y. H. Wan, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **C73** (2017) 157–167.
74. C. B. Aekeröy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre, J. Desper, *IUCrJ* **2** (2015) 498–510.
75. P. Cardillo, E. Corradi, A. Lunghi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron* **56** (2000) 5535–5550.
76. S. Zhu, C. Xing, W. Xu, Z. Li, *Tetrahedron Letters* **45** (2004) 777–780.
77. H. Neukirch, E. Guido, R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Chem. Commun.* **12** (2005) 1534–1536.

78. R. Liantonio, S. Luzzati, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Tetrahedron* **58** (2002) 4023–4029.
79. A. Dey, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, I. Wlassic, *J. Fluo. Chem.* **130** (2009) 816–823.
80. R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Cryst. Growth Des.* **3** (2003) 799–803.
81. J. Lin, Y. Chen, D. Zhao, X. Lu, Y. Lin, *J. Mol. Struct.* **1187** (2019) 132–137.
82. H. Wang, W. J. Jin, *Acta. Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **B73** (2017) 210–216.
83. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Frišćić, D. Cinčić, *New. J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
84. R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct.* **608** (2002) 123–133.
85. J. S. Stevens, S. J. Byard, C. C. Seaton, G. Sadiq, R. J. Davey, S. L. M. Schroeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 1150–1160.
86. O. Erner, A. Eling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 925–944.
87. J. H. Loehlin, E. L. N. Okasako, *Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **63** (2007) 132–141.
88. C. L. Jones, J. M. Skelton, S. C. Parker, P. R. Raithby, A. Walsh, C. C. Wilson, L. H. Thomas, *CrystEngComm* **21** (2019) 1626–1634.
89. A. Z. Tier, K. M. Wust, J. C. B. Vieira, M. Sardo, T. Čendak, L. Mafra, J. Rocha, I. M. Gindri, M. Hörner, C. P. Frizzo, *CrystEngComm* **22** (2020) 708–719.
90. V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425–7429.
91. V. Nemeč, T. Piteša, T. Frišćić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617–3624.
92. 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. 60
93. K. Raatikainen, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 3638–646.
94. K. Boubekour, J.-L. Syssa-Magalé, P. Palvadeau, B. Schöllhorn, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 1249–1252.
95. E. Guido, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, M. Ursini, T. A. Logothetis, *J. Fluo. Chem.* **126** (2005) 197–207.

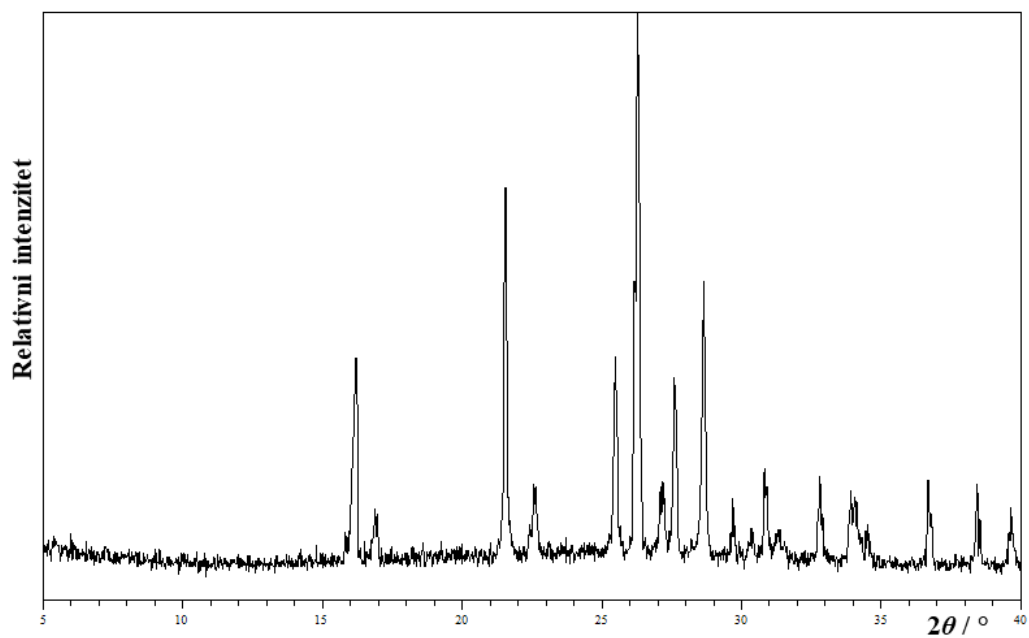
96. N. Bedeković, Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzenâ s jednostavnim derivatima piridina – komparativna evaluacija klasičnih donora halogenske veze, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 35
97. H. Shwenecke, D. Mayer, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. 5, Wiley -VCH, Weinheim, 2000, str. 307–321.
98. K.-T. Chung, *J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **34** (2016) 233–261.
99. K. C. Morton, F. A. Belland, F. E. Felland, N. F. Fulland, F. F. Kandlubarr, *Cancer Res.* **40** (1980) 61–79.
100. H. M. L. Dieteren, *Arch. Environ. Health* **12** (1966) 30.
101. M. Rafilovich, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12185–12191.
102. A. Czapik, H. Konowalska, M. Gdaniec, *Acta Cryst.* **C66** (2010) 128–132.
103. S. A. Chawdhury, A. Hargreaves, R. A. L. Sullivan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **B24** (1968) 1222–1228.
104. M. Rafilovich, J. Bernstein, M. B. Hickey, M. Tauber, *Crys. Growth. Des.* **7** (2007) 1777–1782.
105. T. Grgurić, M. Cetina, M. Petroselli, C. Bacchiocchi, Z. Dzolić, M. Cametti, *New J. Chem.* **44** (2020) 16294–16301.
106. Y. Liu, Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang, X.-Y. Li, P. Liang, X.-Z. Zhang, J.-J. Xu, *Macromolecules* **37** (2004) 6362–6369.
107. L. F. Oldfield, J. O. 'M. Bockris, *J. Phys. Chem.* **55** (1951) 1255–1274.
108. T. Kuwana, J. W. Strojek, *Discuss. Faraday Soc.* **45** (1968) 134–144.
109. M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1570–1572.
110. X. Chen, B. Ma, X. Wang, S. Yao, L. Ni, Z. Zhou, Y. Li, W. Huang, J. Ma, J. Zuo, X. Wang, *Chem. Eur. J.* **18** (2012) 11828–11836.
111. K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, *Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **30** (1974) 835–837.
112. N. R. Goud, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 328–336.
113. Q. J. Shen, X. Pang, X. R. Zhao, H. Y. Gao, H.-L. Sun, W. J. Jin, *CrystEngComm* **14** (2012) 5027–5034.



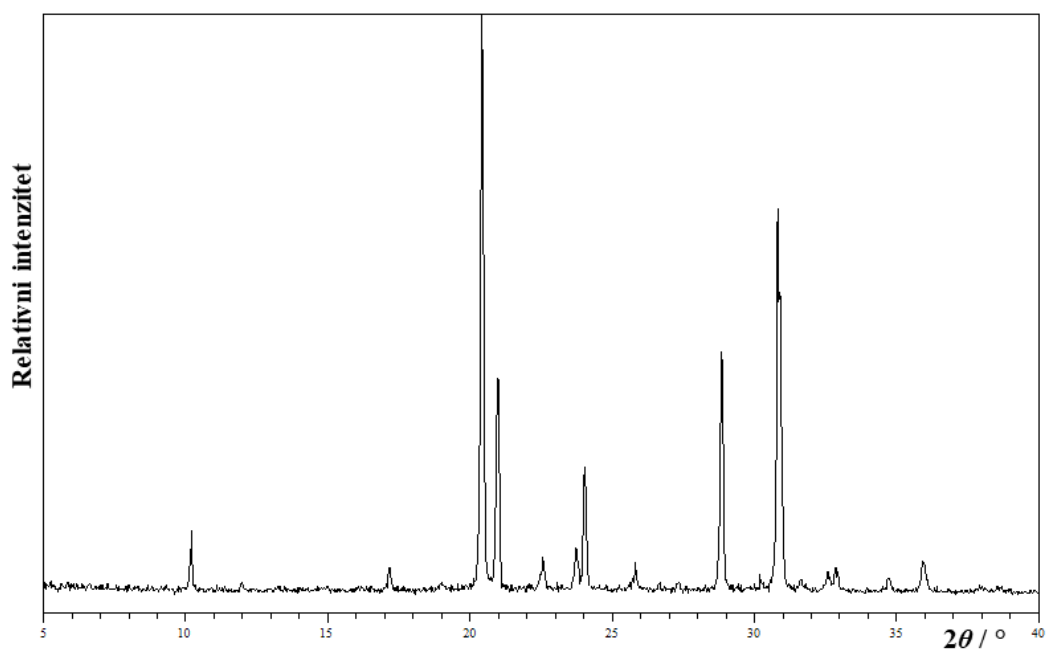
114. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
115. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649–7659.
116. G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7668–7700.
117. J.-L. Do, T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.
118. C. J. Adams, H. M. Colquhoun, P. C. Crawford, M. Lusi, A. G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 1124–1128.
119. L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D.-K. Bučar, Q. Chu, D. B. Varshney, I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 280–291.
120. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
121. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7638–7648.
122. C. G. Vogt, S. Grätz, S. Lukin, I. Halasz, M. Etter, J. D. Evans, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 18942–18947.
123. V. Štrukil, D. Margetić, M. D. Igrc, M. Eckert-Maksić, T. Friščić, *Chem. Commun.* **48** (2012) 9705–9707.
124. K. Užarević, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, A. Puškarić, T. Friščić, I. Halasz, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2342–2347.
125. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
126. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Chem. Commun.* **7** (2004) 890–891.
127. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
128. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753.
129. M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5576–5582.
130. V. Nemeč, L. Fotović, T. Vitasović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **21** (2019) 3251–3255.
131. P. M. J. Szell, J. Dragon, S. Zabloutny, S. R. Harrigan, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *New J. Chem.* **42** (2018) 10493–10501.
132. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7524–7525.
133. M. Arhangelskis, F. Topić, P. Hindle, R. Tran, A. J. Morris, D. Cinčić, T. Friščić, *Chem. Commun.* **56** (2020) 8293–8296.
134. J. Mavračić, D. Cinčić, B. Kaitner, *CrystEngComm* **18** (2016) 3343–3346.
135. J. Lombard, T. le Roex, D. A. Haynes, **20** (2020) 7384–7391.

136. D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5293–5299.
137. Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
138. V. Vreshch, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 219–220.
139. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
140. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112–122.
141. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838
142. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
143. CrystalExplorer (verzija 3.1), S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, University of Western Australia, 2012.
144. STARe Software 10.00., MettlerToledo GmbH, 2006.

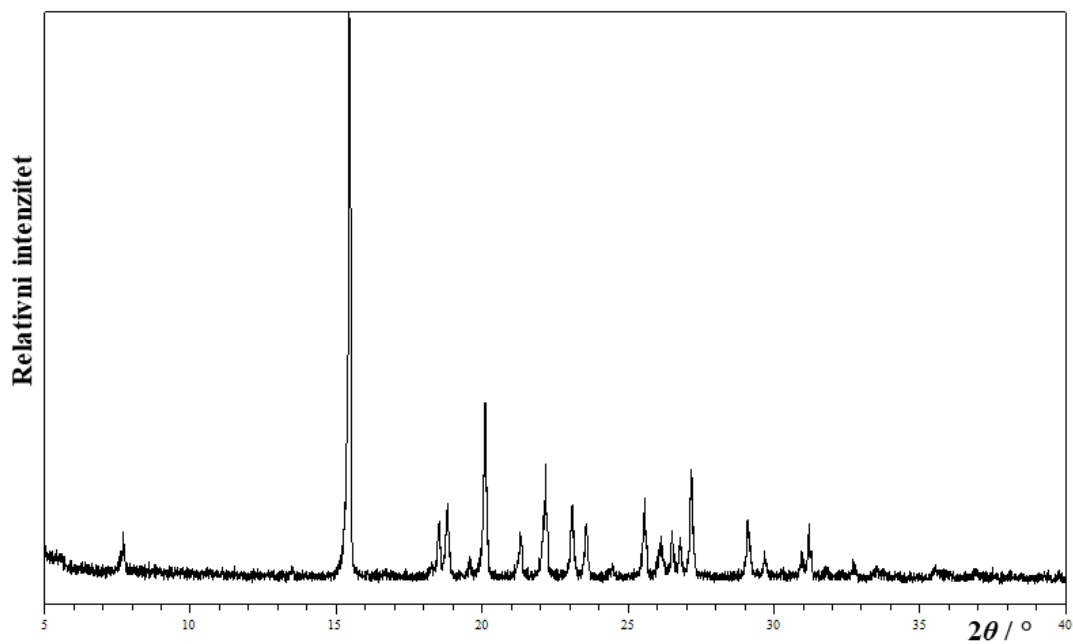
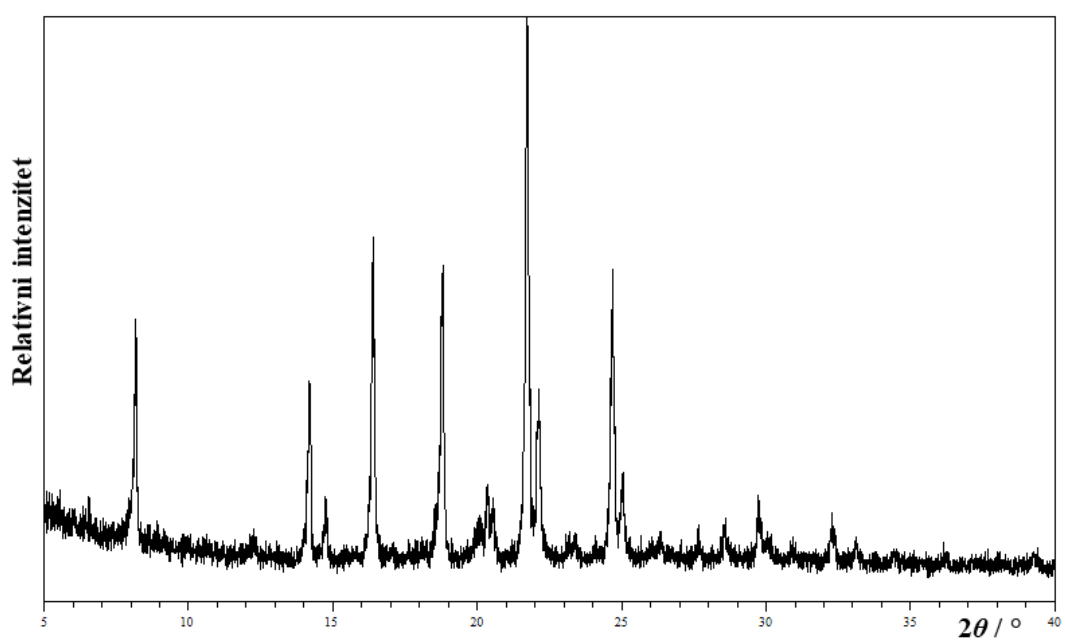
## § 8. DODATAK

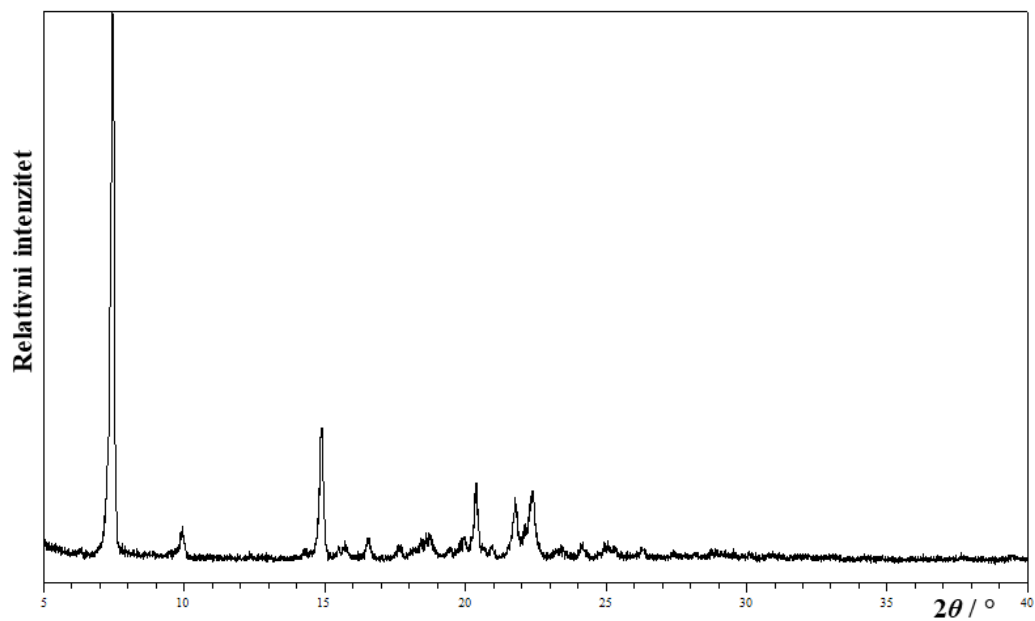
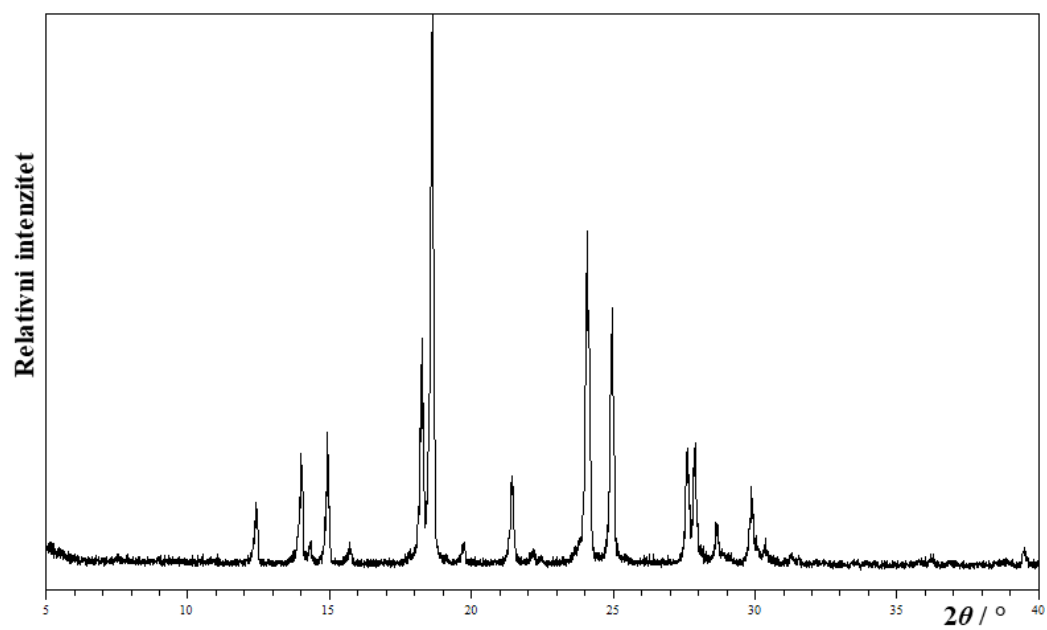


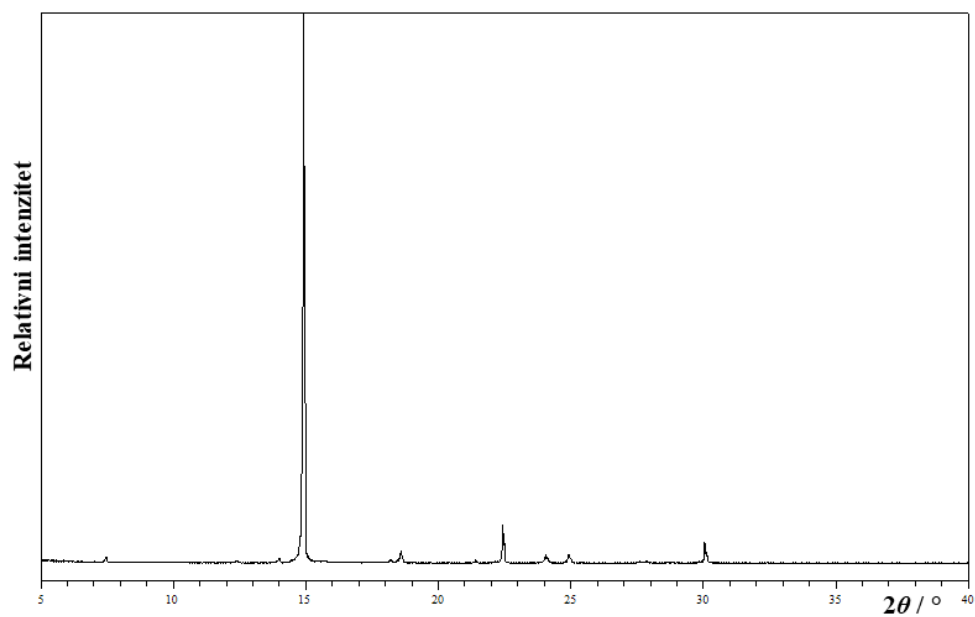
Slika D1. Difraktogram praškastog uzorka **14tfib**



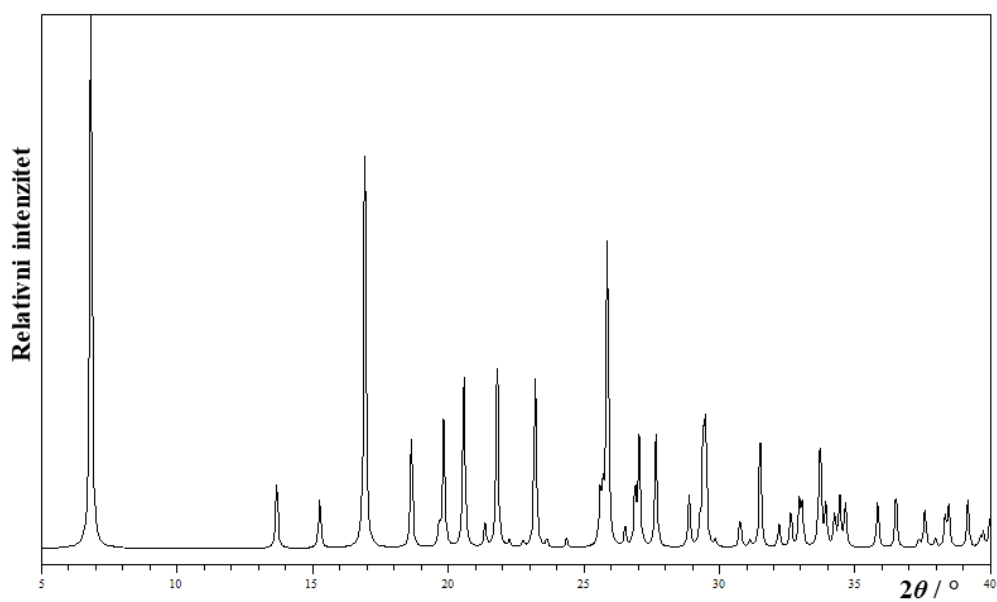
Slika D2. Difraktogram praškastog uzorka **135tfib**

Slika D3. Difraktogram praškastog uzorka **pphda**Slika D4. Difraktogram praškastog uzorka **bnzd** koji nije prekrizaliziran

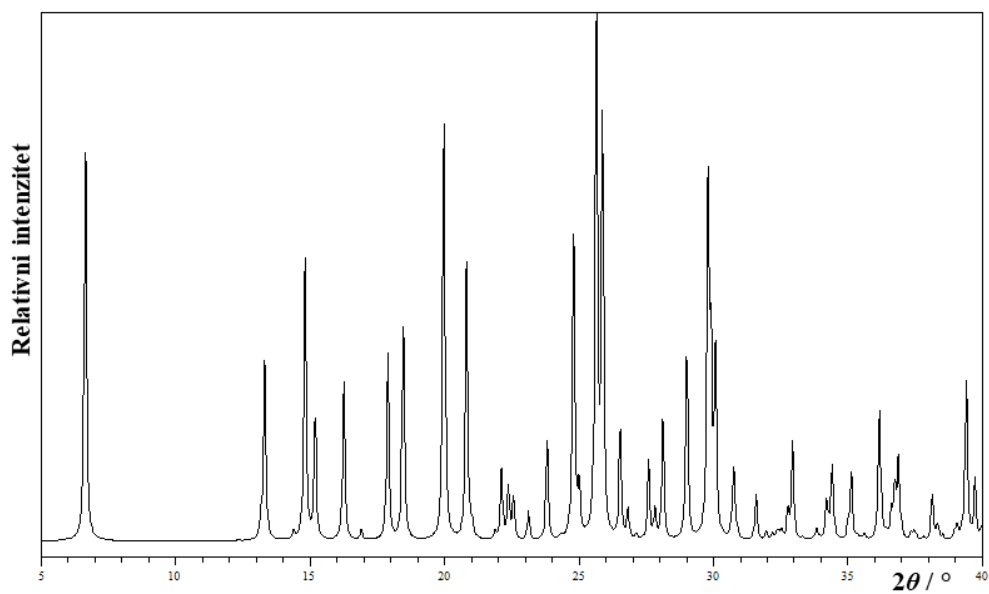
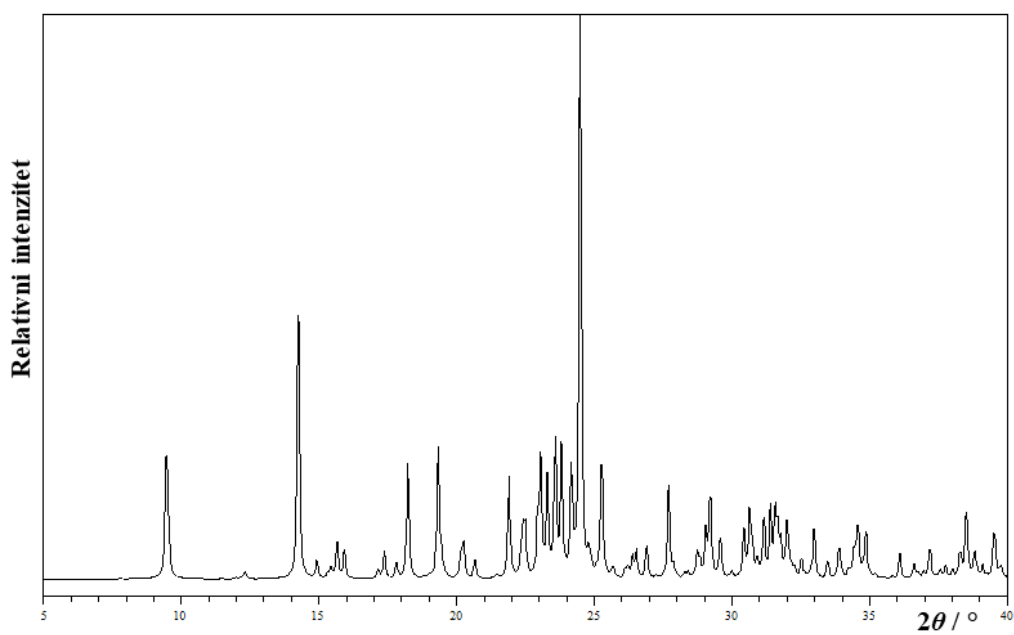
Slika D5. Difraktogram praškastog uzorka **bnzd** prekristaliziranog iz vodeSlika D6. Difraktogram praškastog uzorka **otol**

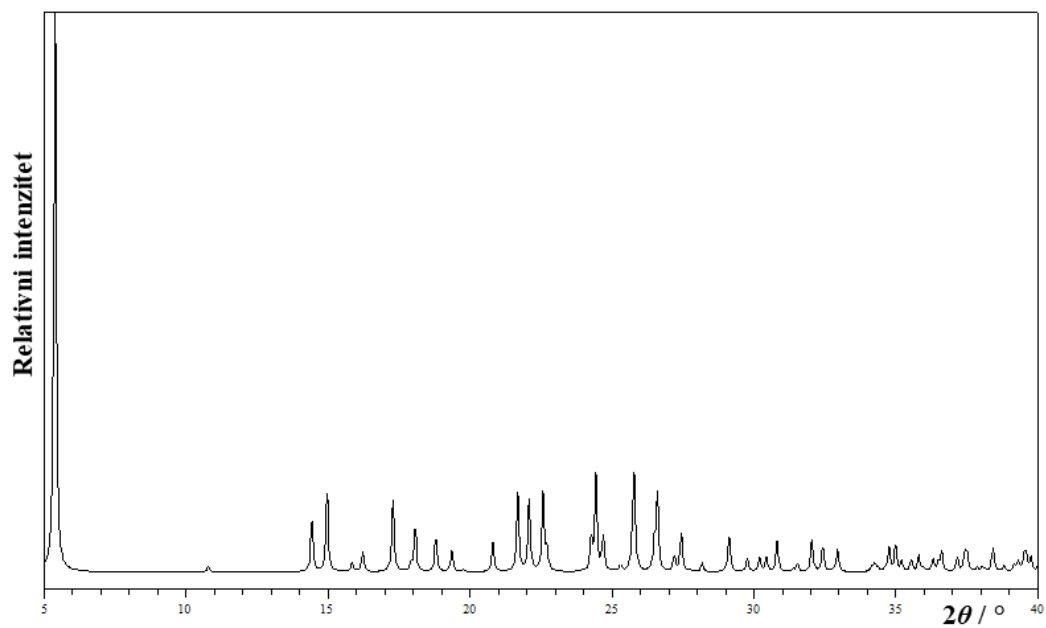


Slika D7. Difraktogram praškastog uzorka **otol** prekriztaliziranog iz smjese vode i etanola

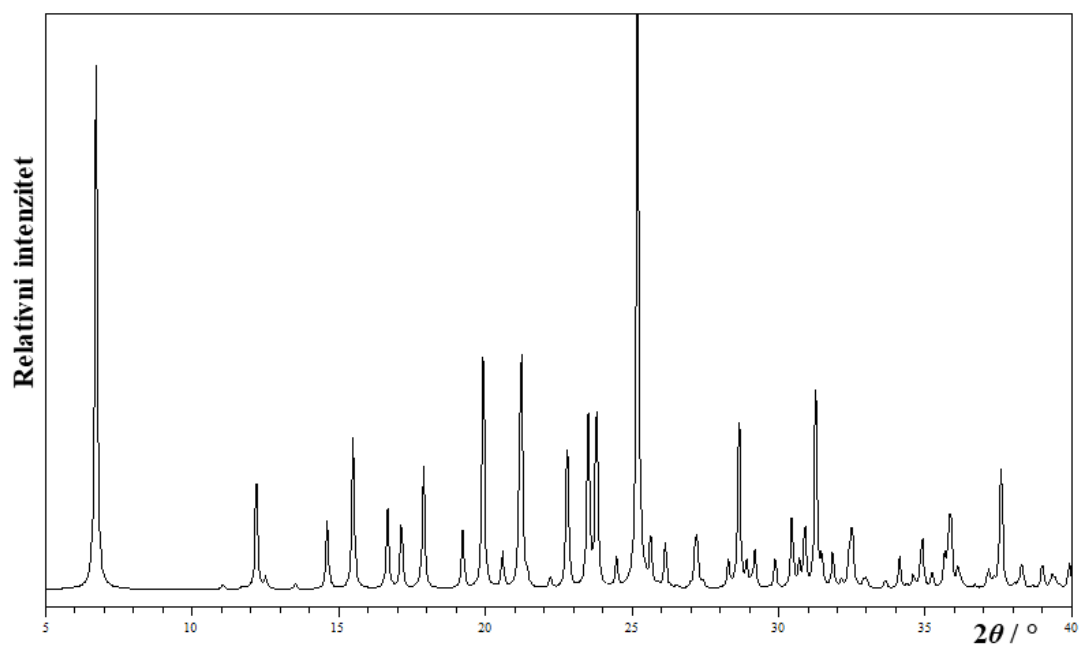


Slika D8. Izračunati difraktogram kokristala **(pphda)(14tfib)**

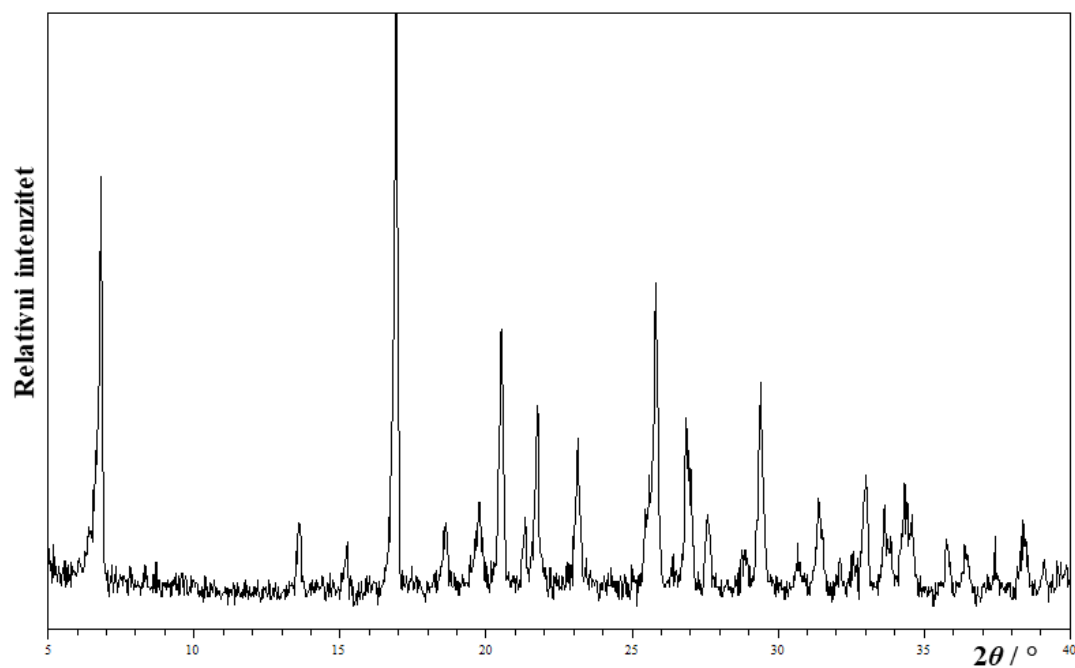
Slika D9. Izračunati difraktogram kokristala  $(bnzd)(13tfib)_2$ Slika D10. Izračunati difraktogram kokristala  $(bnzd)(135tfib)_4$



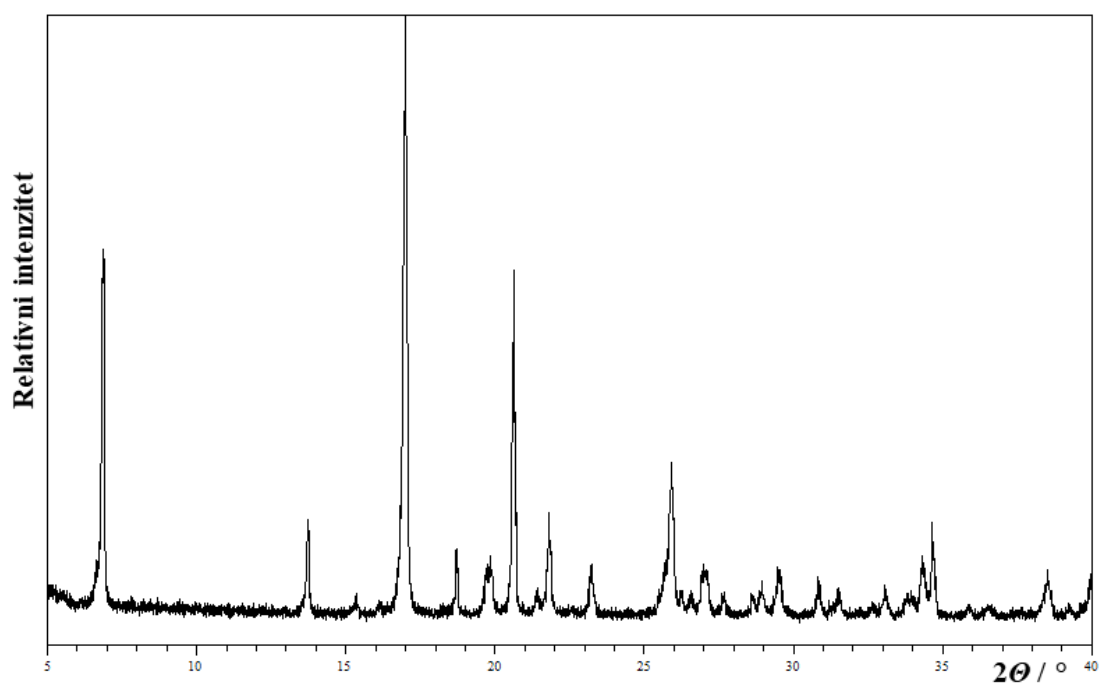
Slika D11. Izračunati difraktogram kokristala (otol)(14fib)

Slika D12. Izračunati difraktogram kokristala (otol)(135fib)<sub>2</sub>

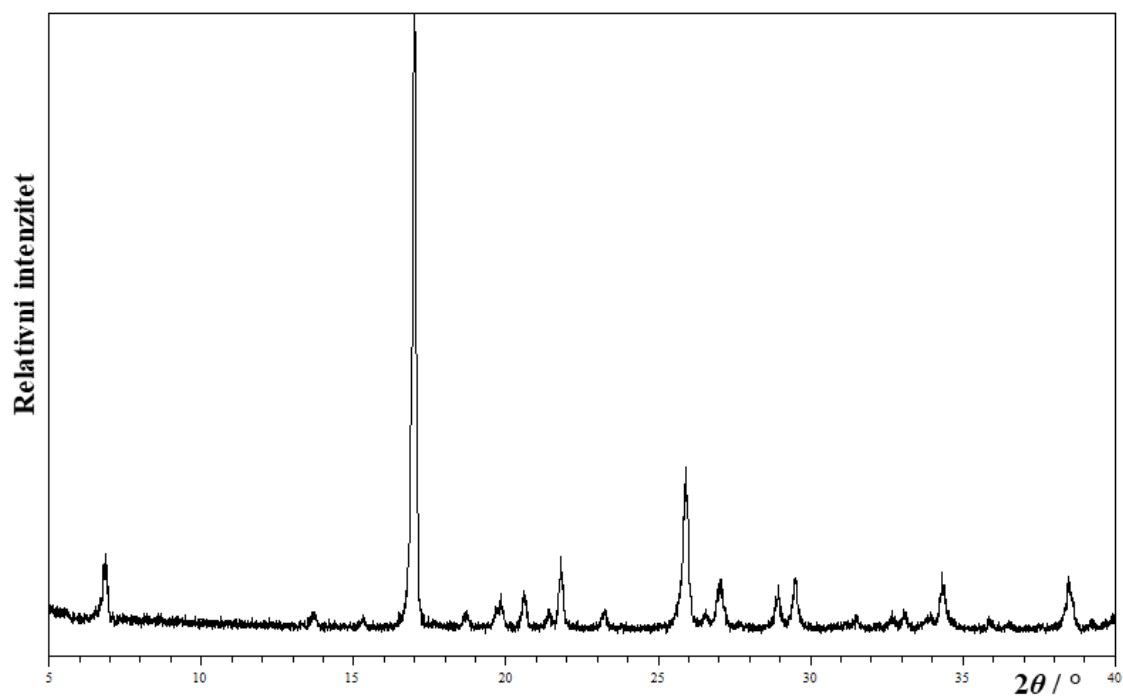




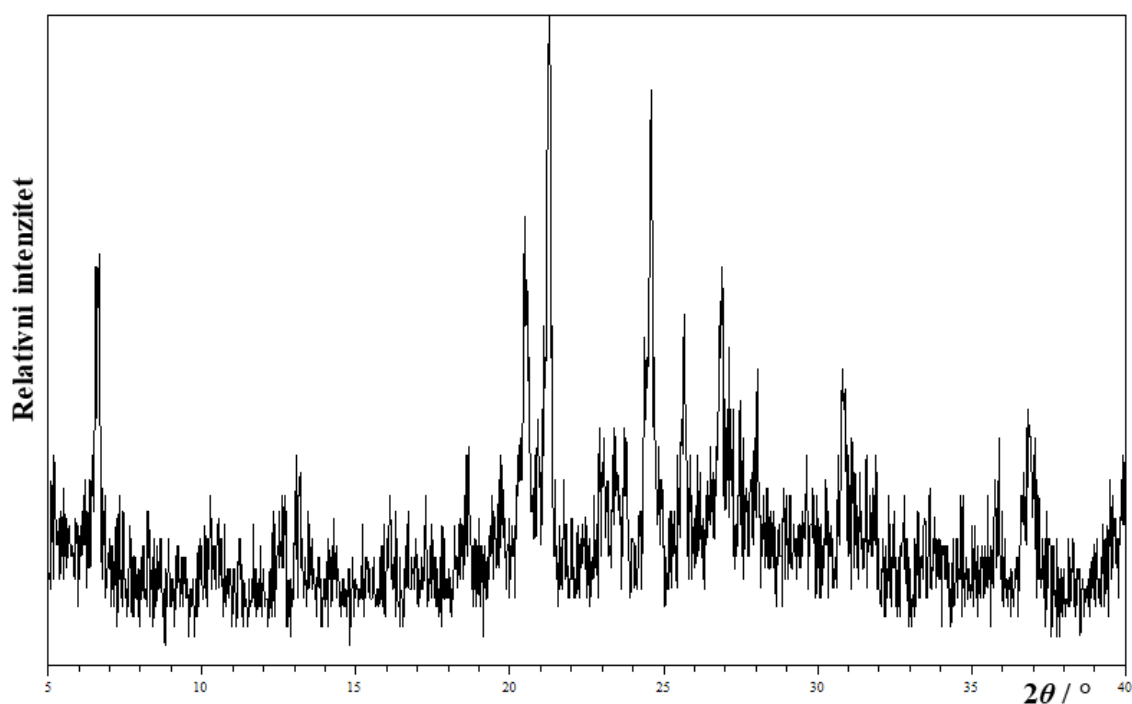
Slika D13. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **pphda** : **14tfib** = 1 : 1



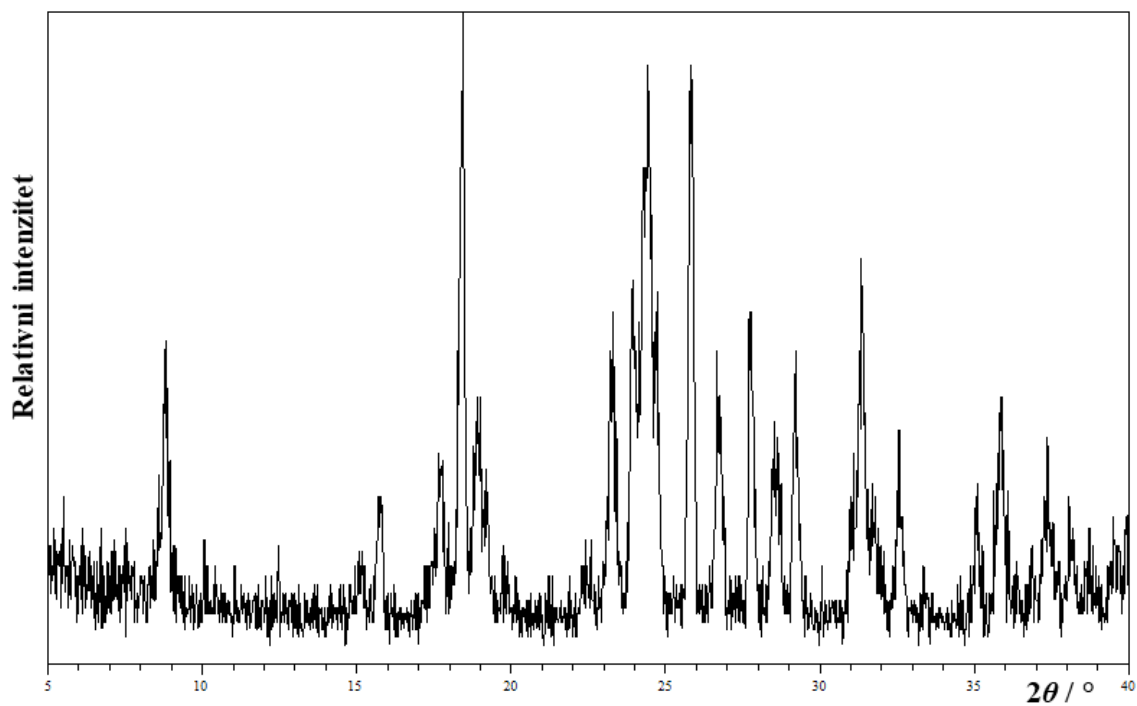
Slika D14. Difraktogram praškastog uzorka **(pphda)(14tfib)** iz otopine etanola



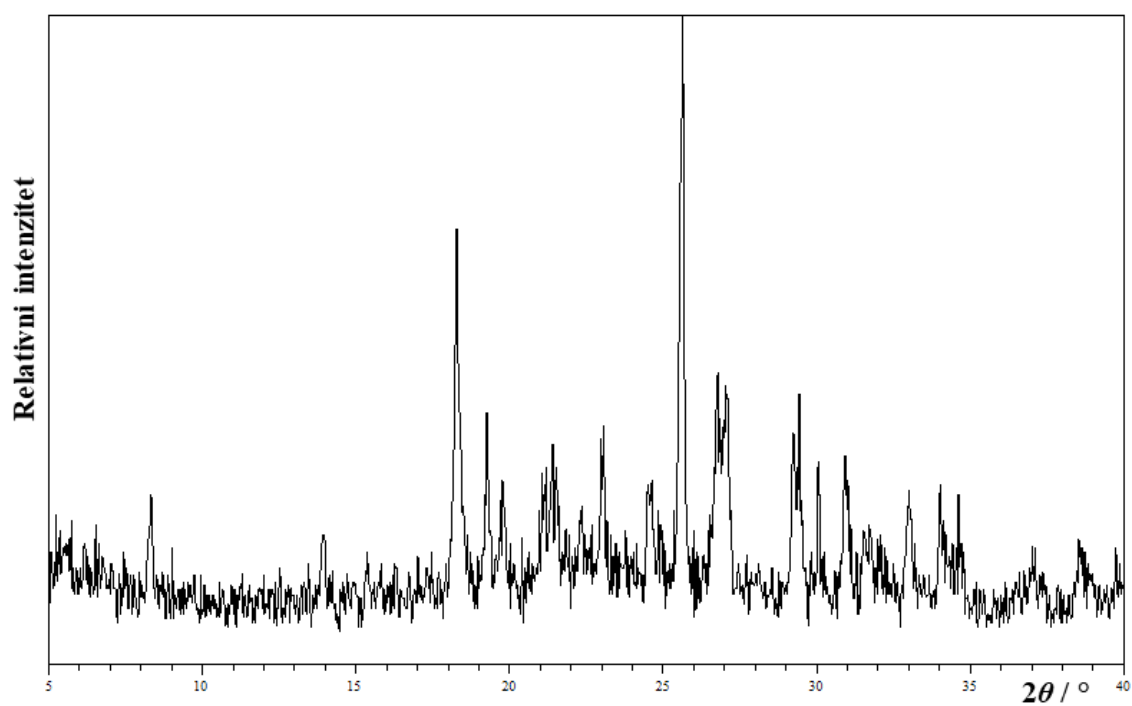
Slika D15. Difraktogram praškastog uzorka (**pphda**)(**14tfib**) iz smjese otapala etanol/aceton = 1/1



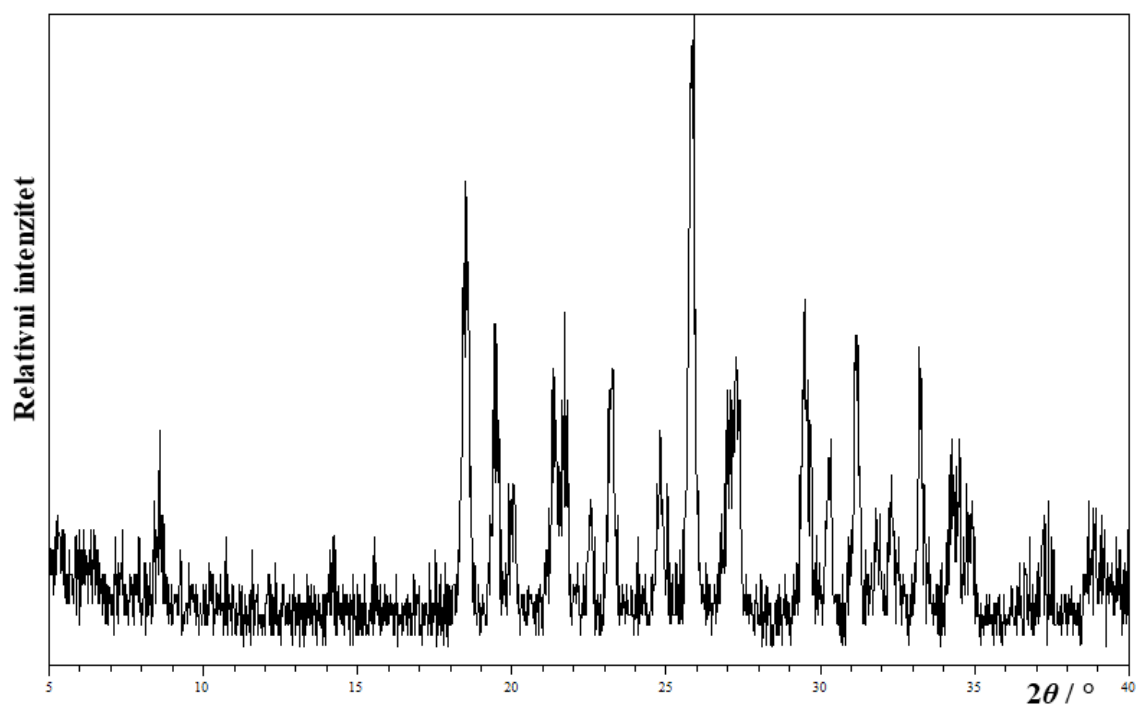
Slika D16. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **pphda** : **13tfib** = 1 : 1



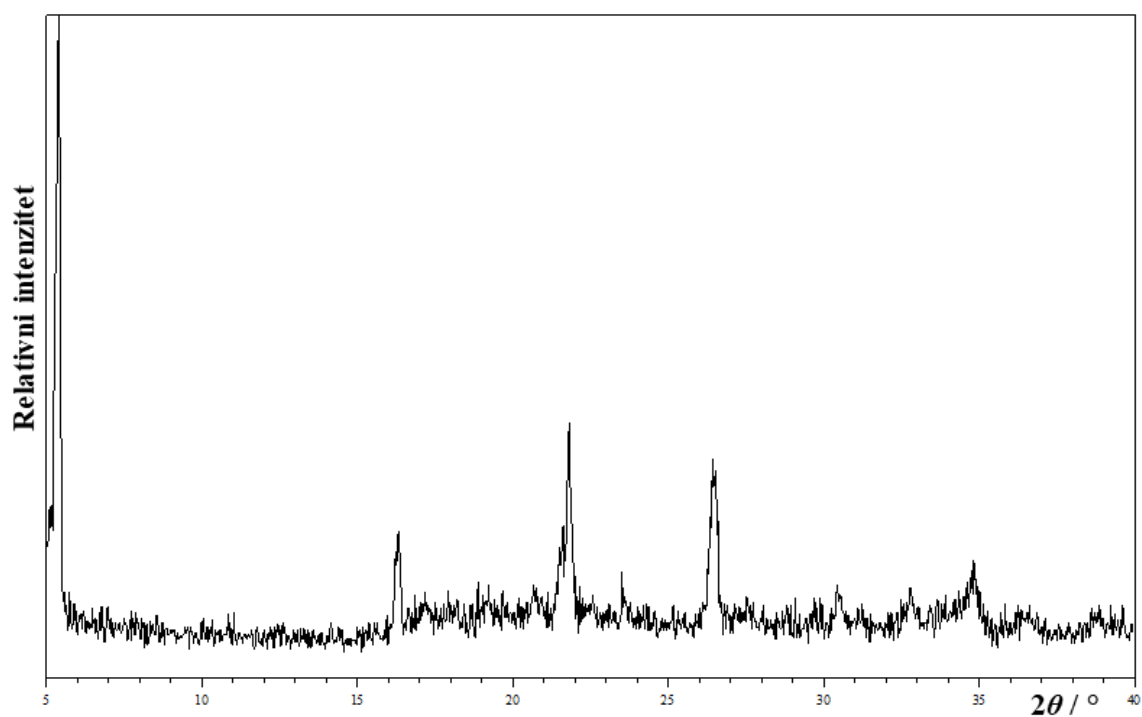
Slika D17. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **pphda : 13tfib** = 1 : 2



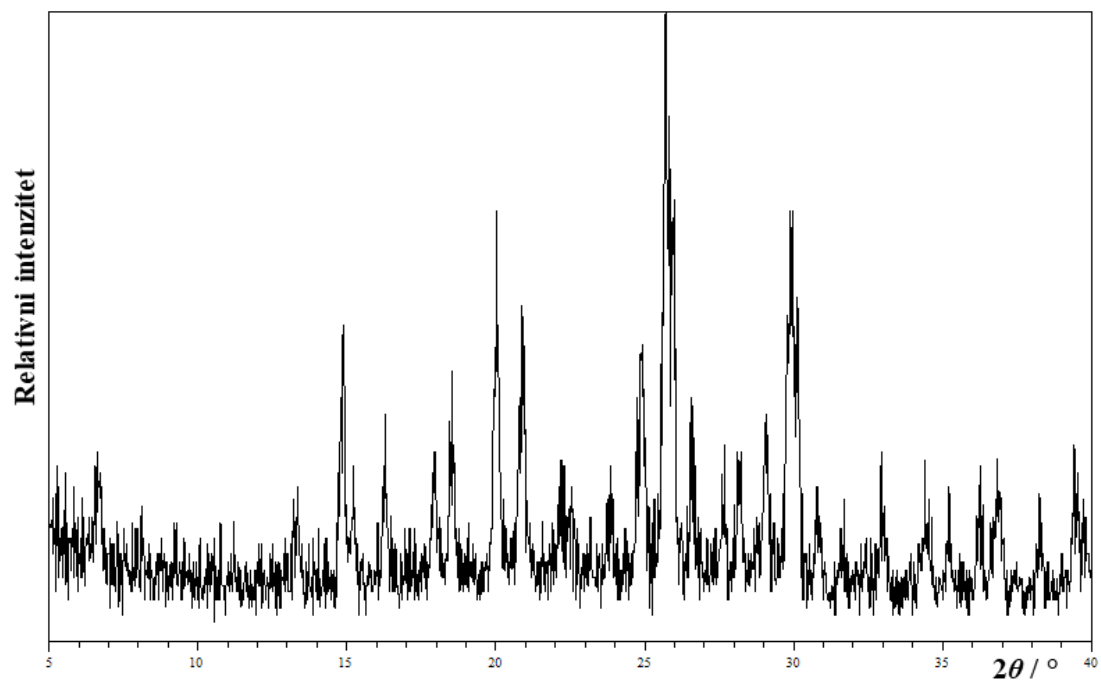
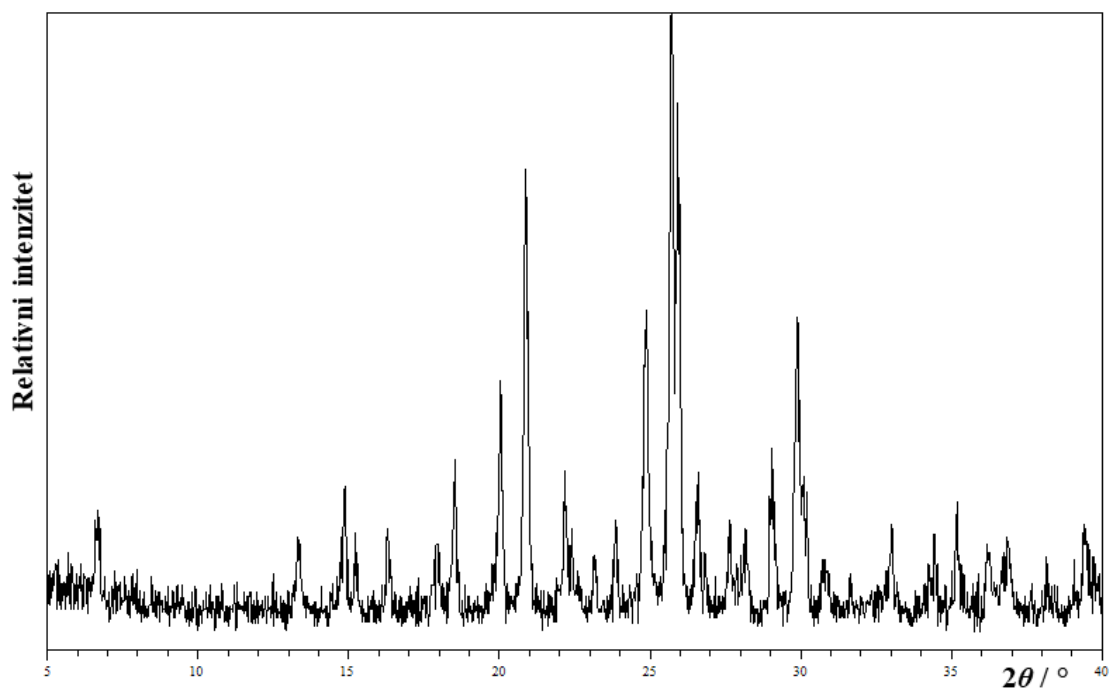
Slika D18. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **pphda : 135tfib** = 1 : 1

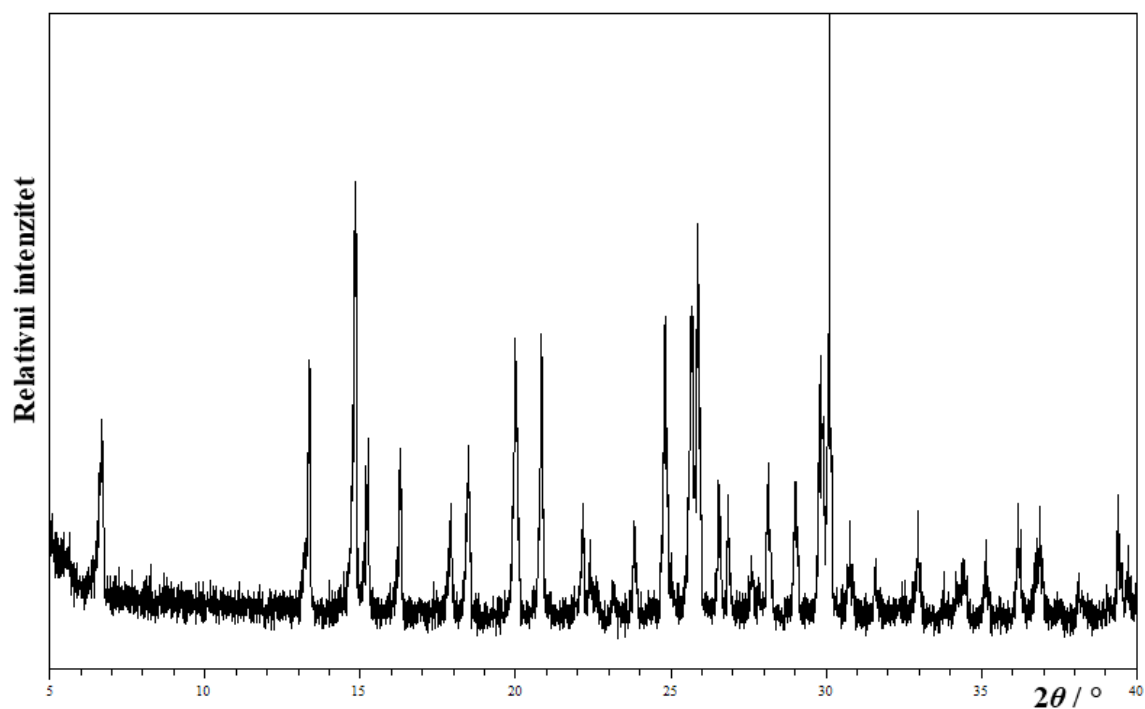


Slika D19. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **pphda : 135tfib = 1 : 2**

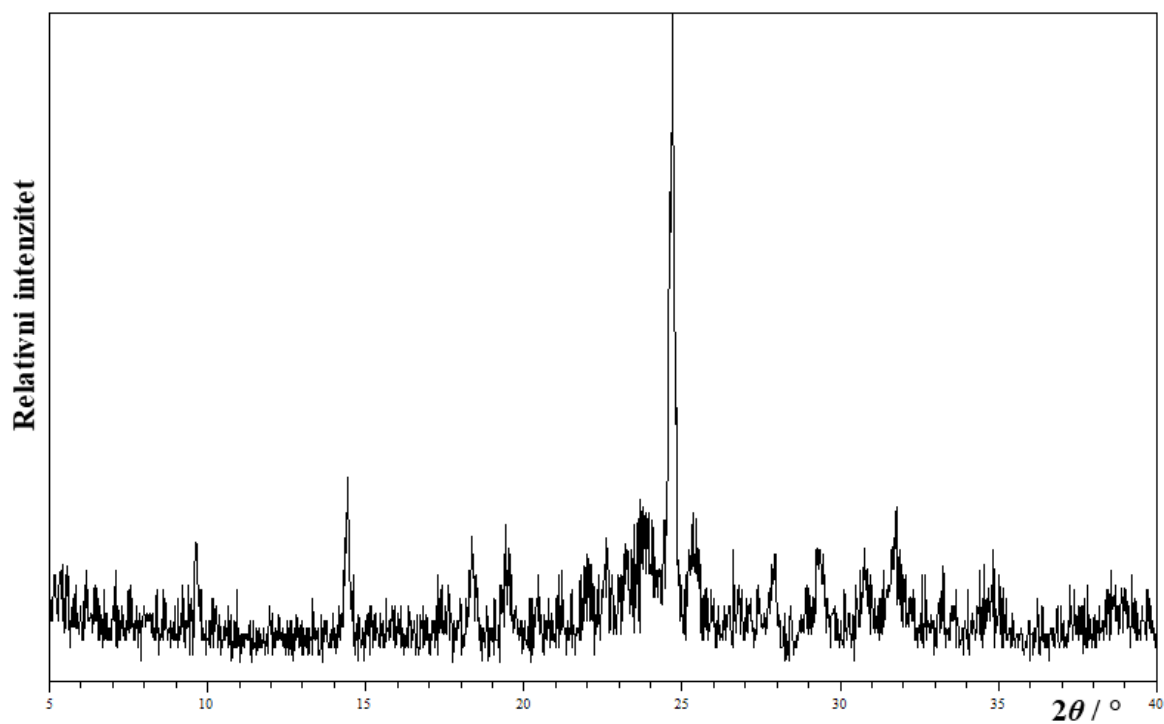


Slika D20. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd : 14tfib = 1 : 1**

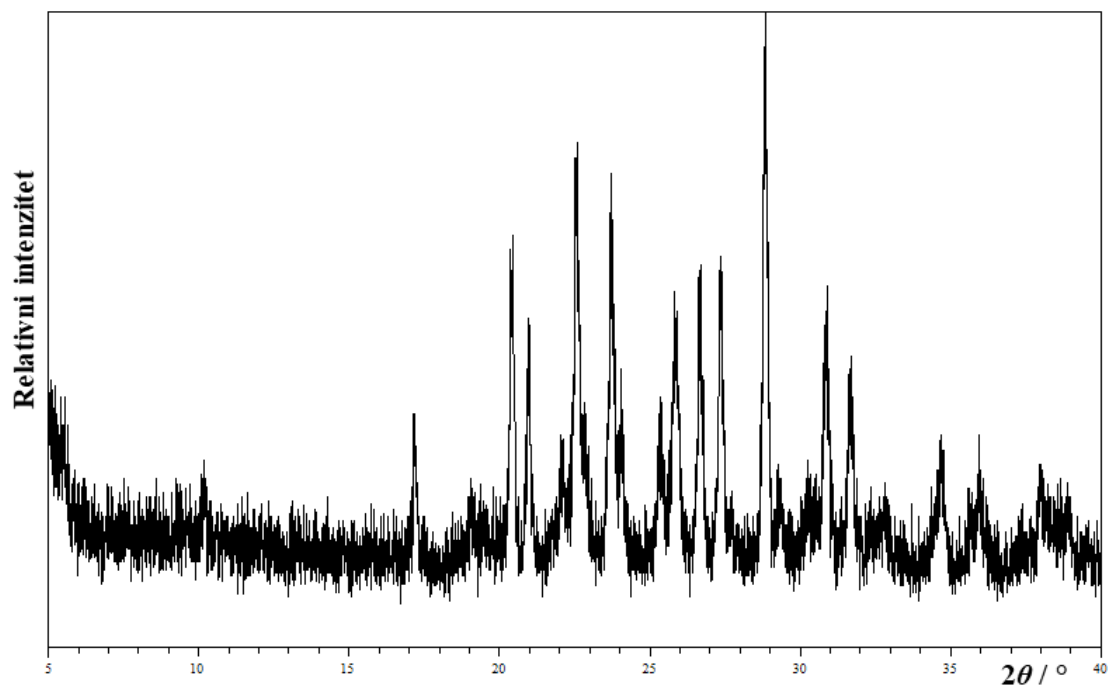
Slika D21. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **13tfib** = 1 : 1Slika D22. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **13tfib** = 1 : 2



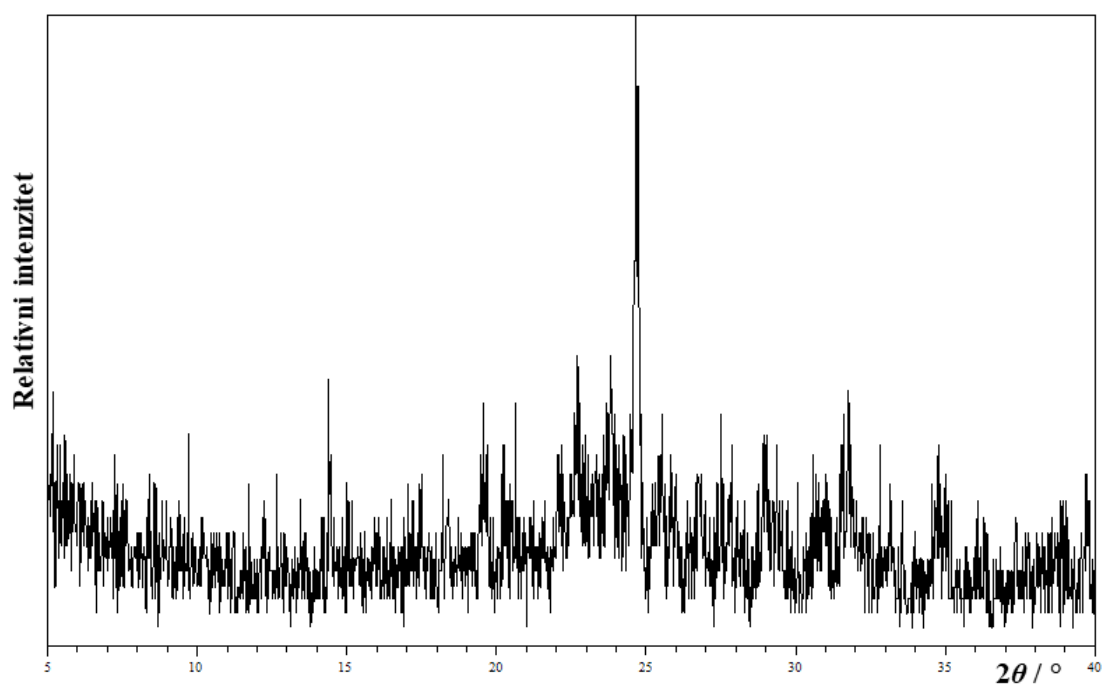
Slika D23. Difraktogram praškastog uzorka  $(bnzd)(13tfib)_2$  iz etanolne otopine



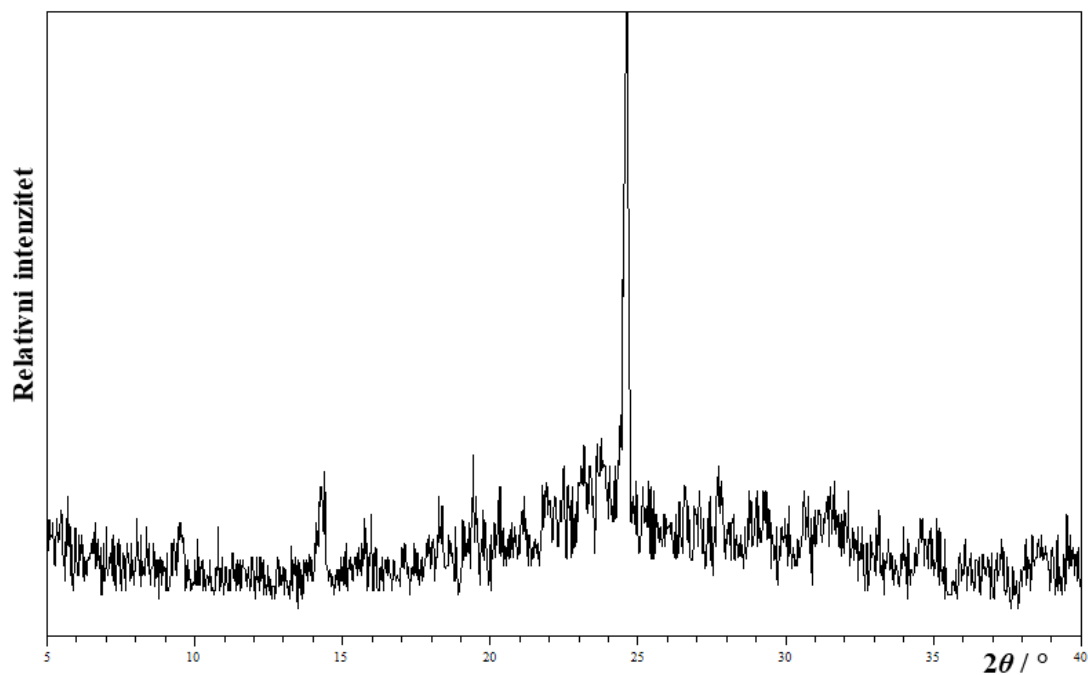
Slika D24. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese  $bnzd : 135tfib = 1 : 1$   
(mljevenje napravljeno s neprekristaliziranim  $bnzd$ )



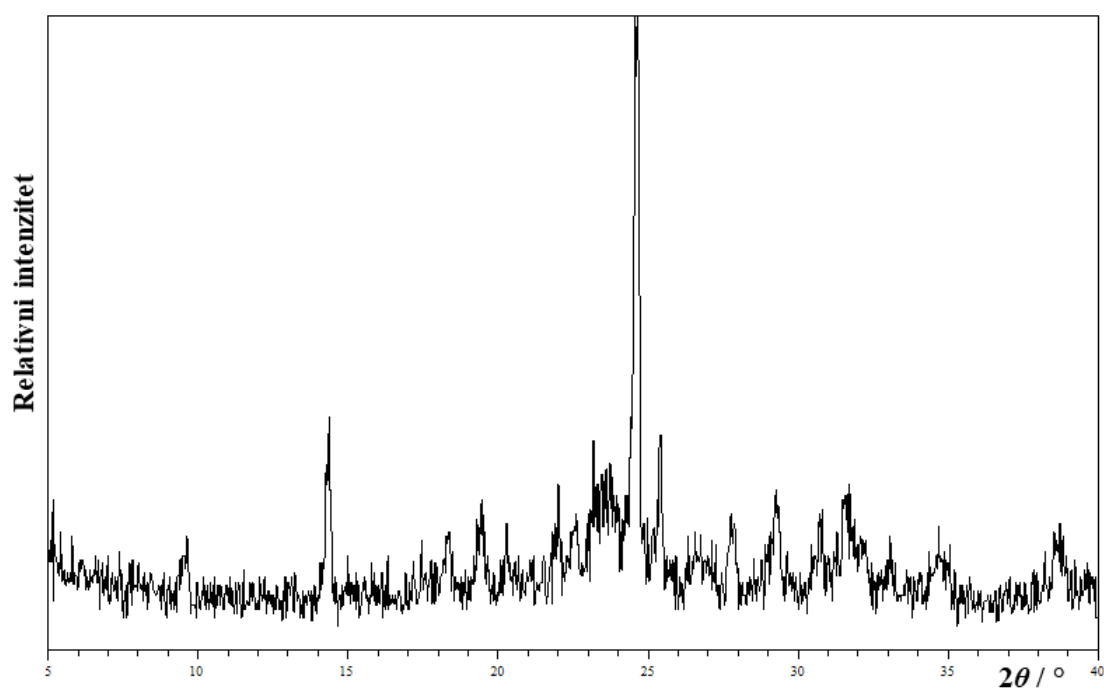
Slika D25. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **135tfib** = 1 : 2  
(mljevenje napravljeno s neprekristaliziranim **bnzd**)



Slika D26. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **135tfib** = 1 : 4  
(mljevenje napravljeno s neprekristaliziranim **bnzd**)

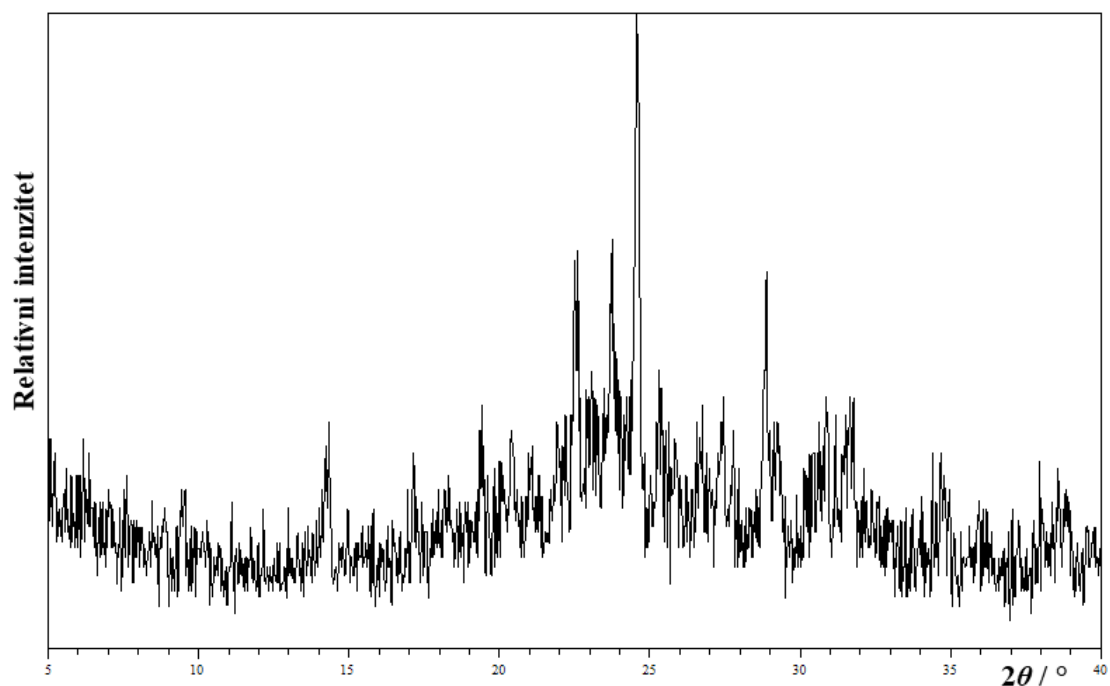


Slika D27. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **135tfib** = 1 : 1  
(mljevenje napravljeno s prekrizaliziranim **bnzd** iz vode)

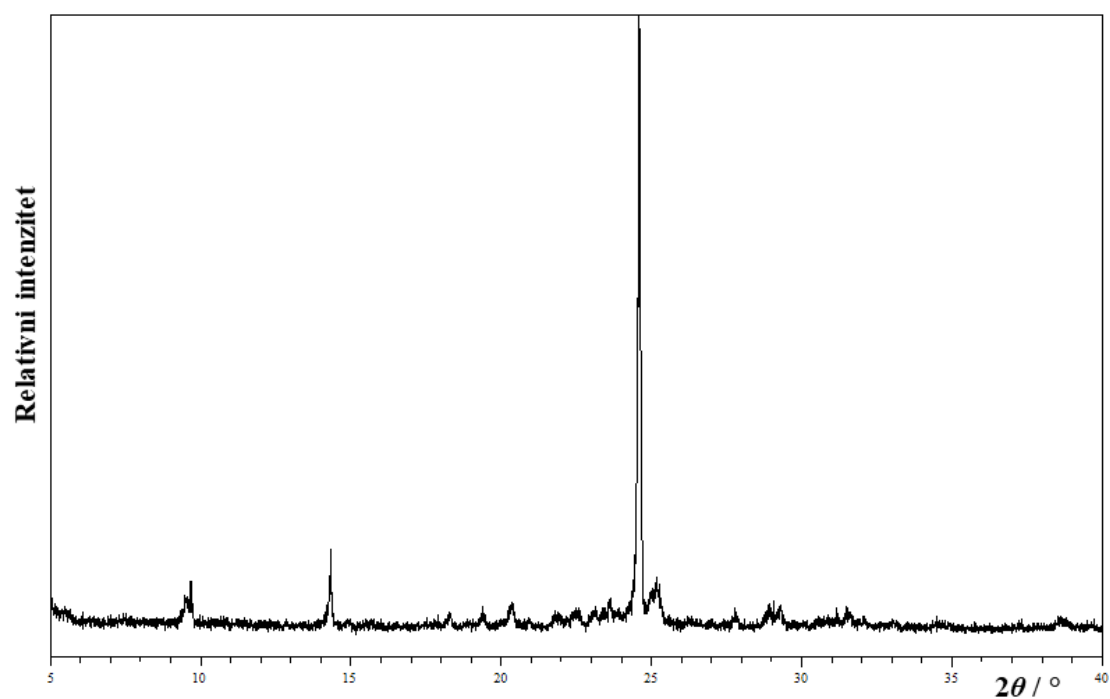


Slika D28. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **135tfib** = 1 : 2  
(mljevenje napravljeno s prekrizaliziranim **bnzd** iz vode)

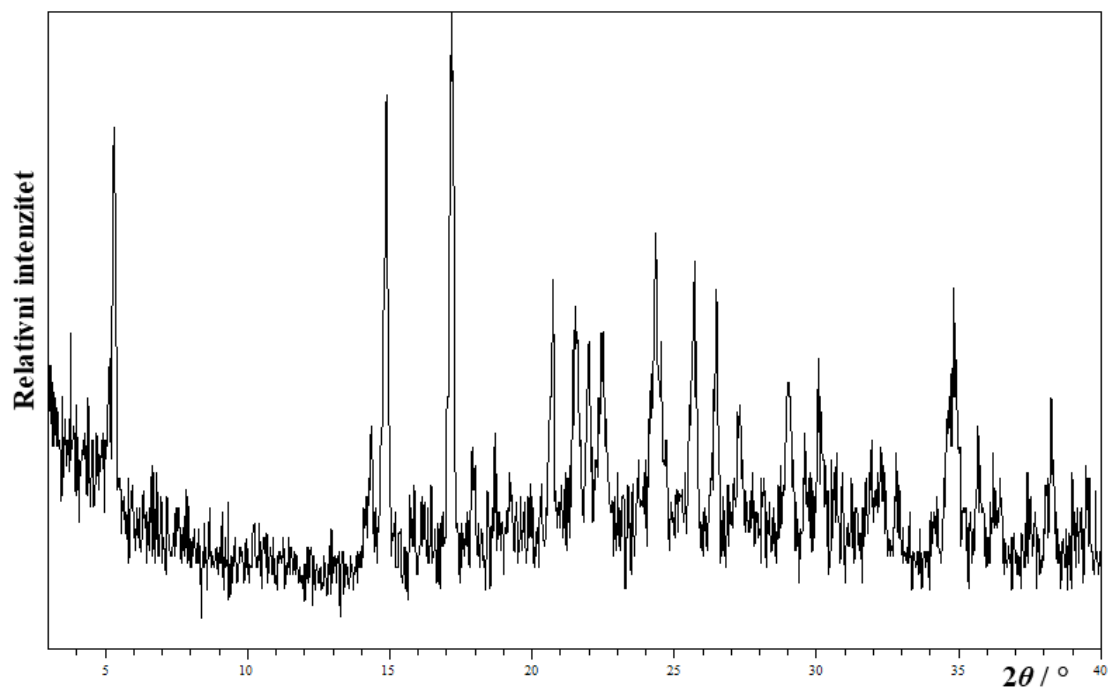




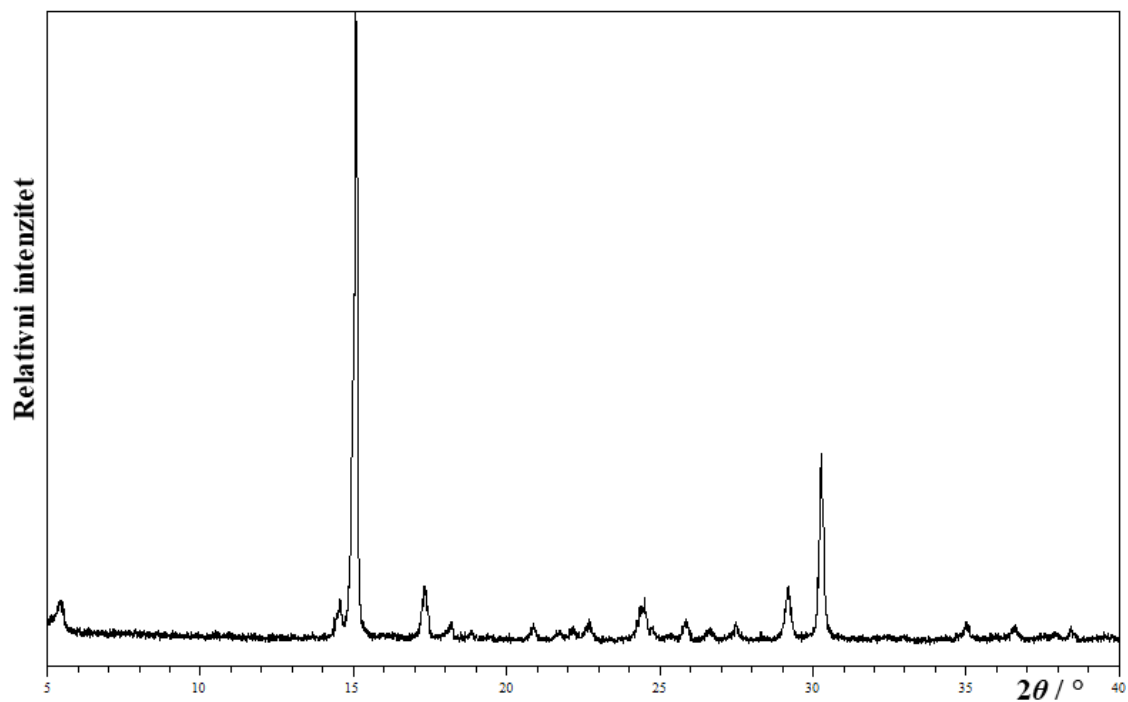
Slika D29. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **bnzd** : **135tfib** = 1 : 4 (mljevenje napravljeno s prekrizaliziranim **bnzd** iz vode).



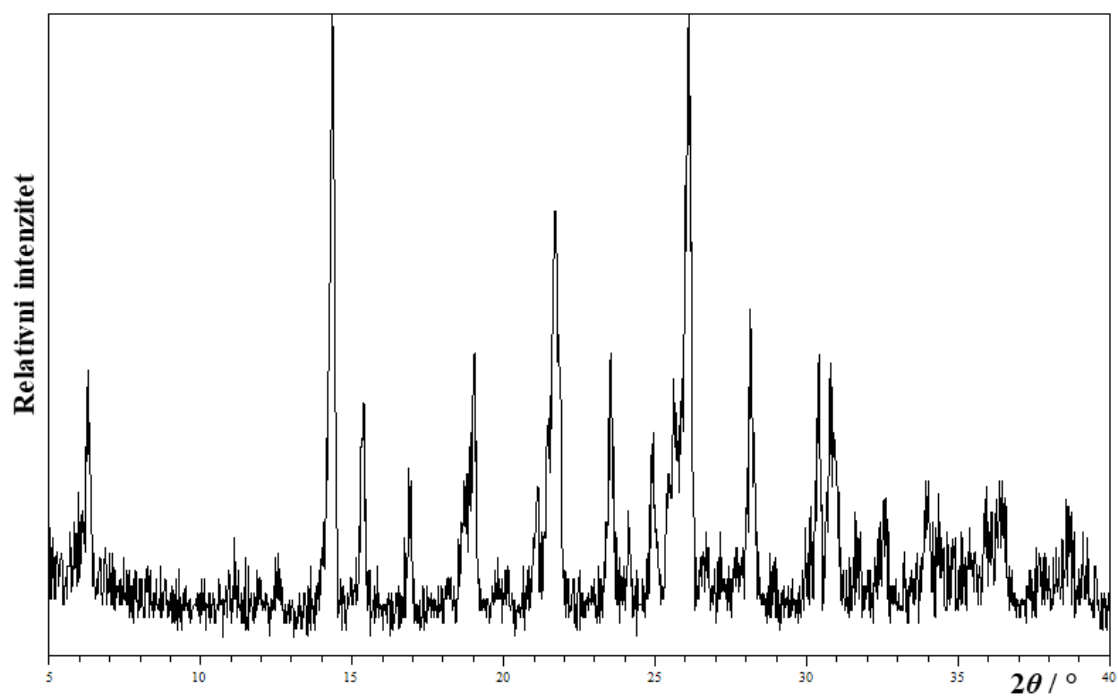
Slika D30. Difraktogram praškastog uzorka **(bnzd)(135tfib)<sub>4</sub>** dobivenog iz etanolne otopine.



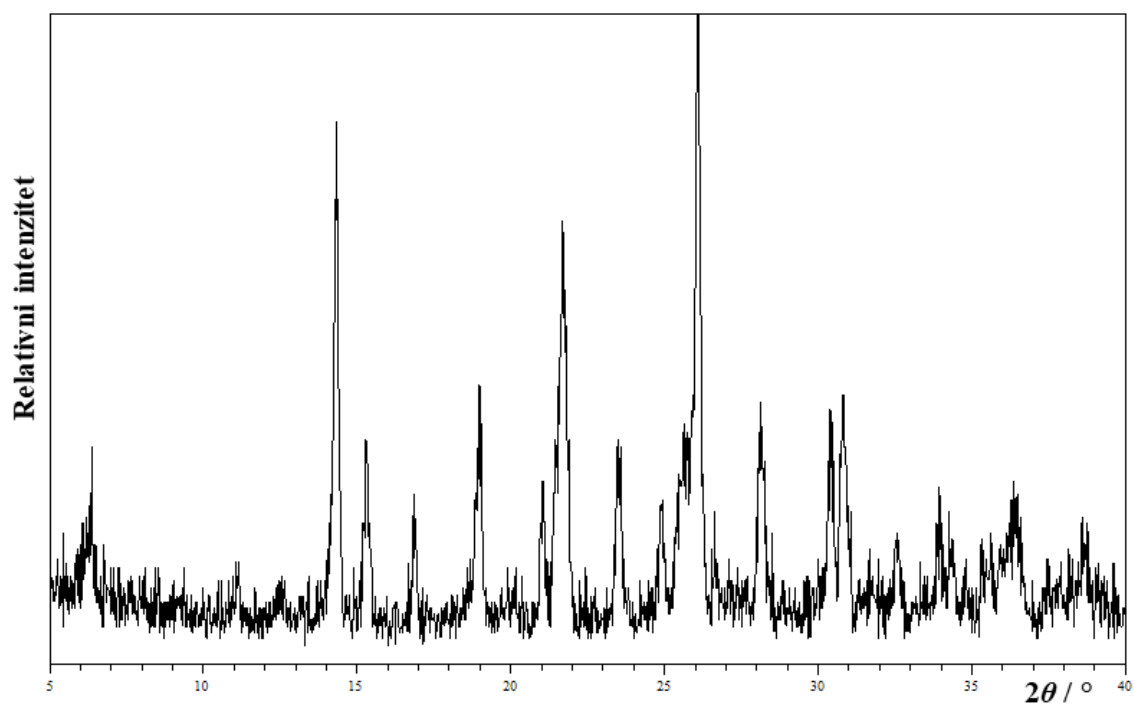
Slika D31. Difraktogram praškastog uzorka samljevane smjese **otol** : **14fib** = 1 : 1.



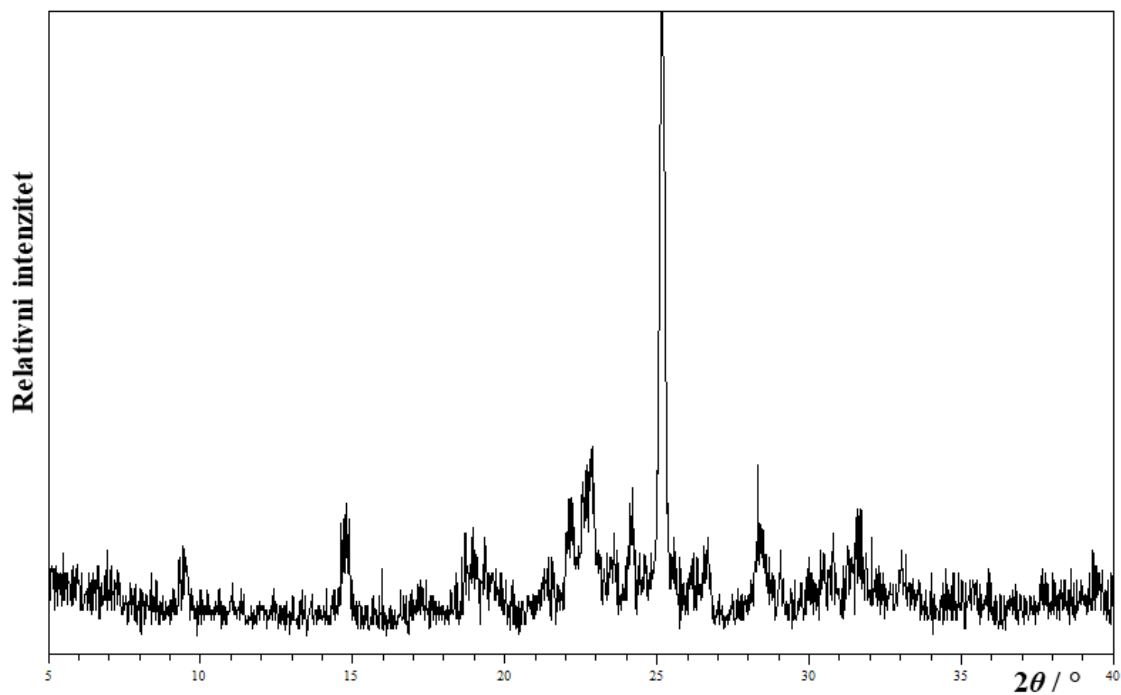
Slika D32. Difraktogram praškastog uzorka **(otol)(14fib)** iz dobivenog etanolne otopine.



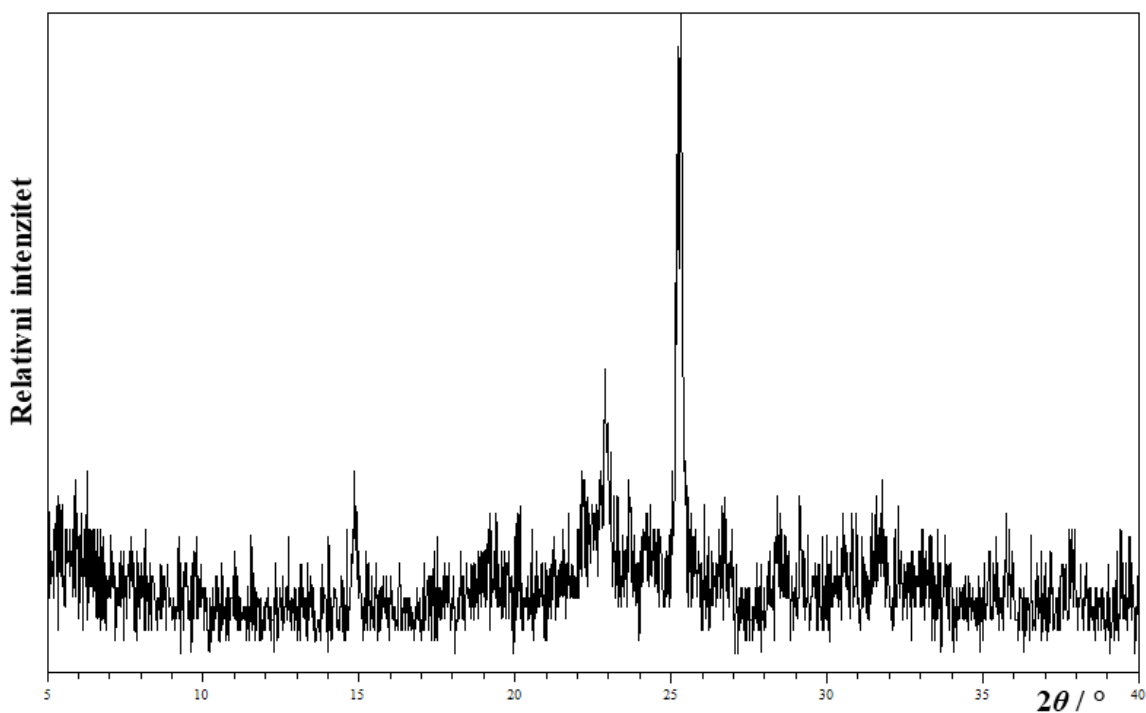
Slika D33. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol : 13fib** = 1 : 1.



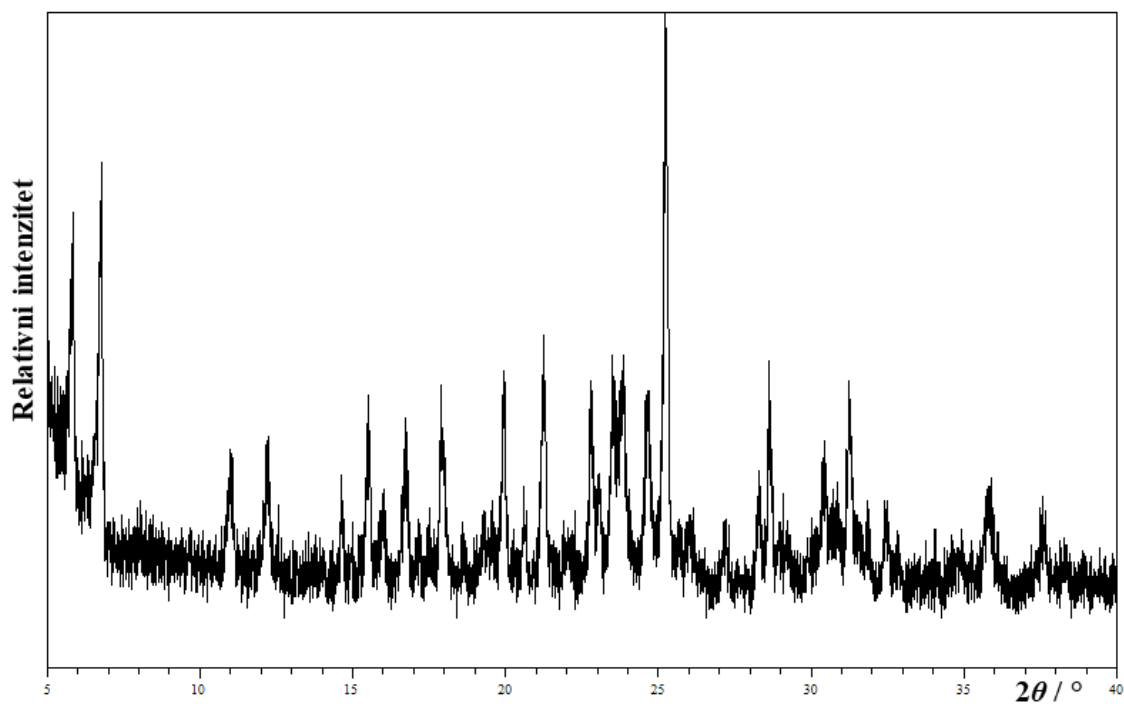
Slika D34. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol : 13fib** = 1 : 2.



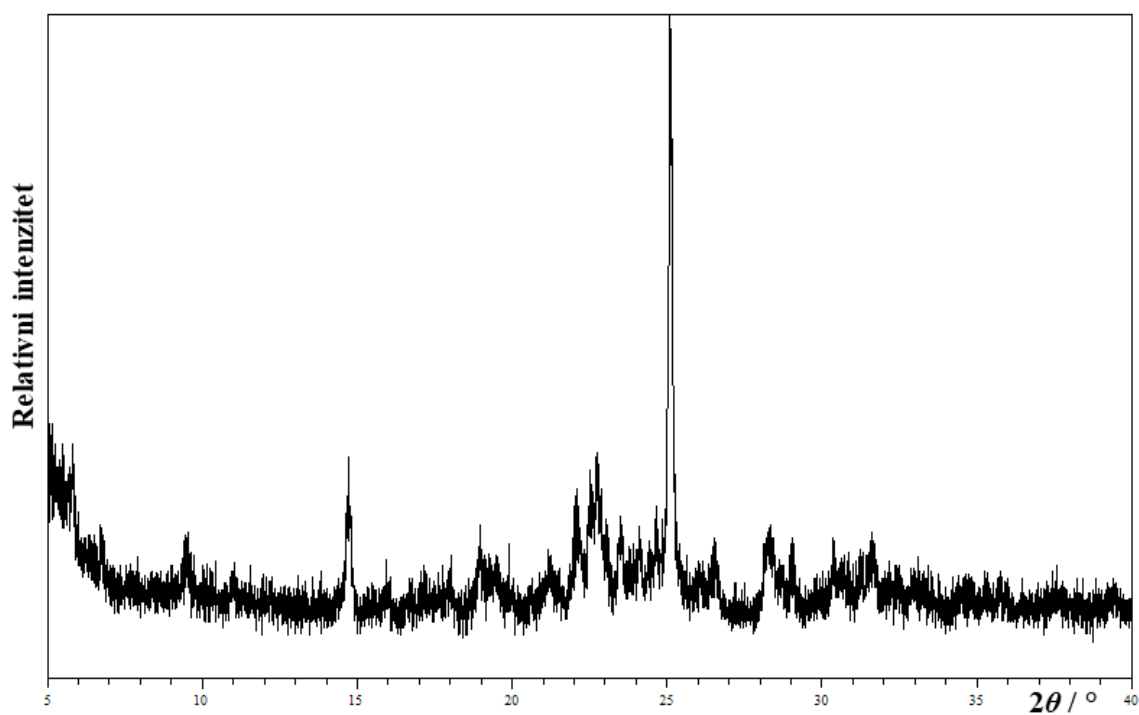
Slika D35. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol** : **135tfib** = 1 : 1.  
(mljevenje napravljeno s neprekristaliziranim **otol**)



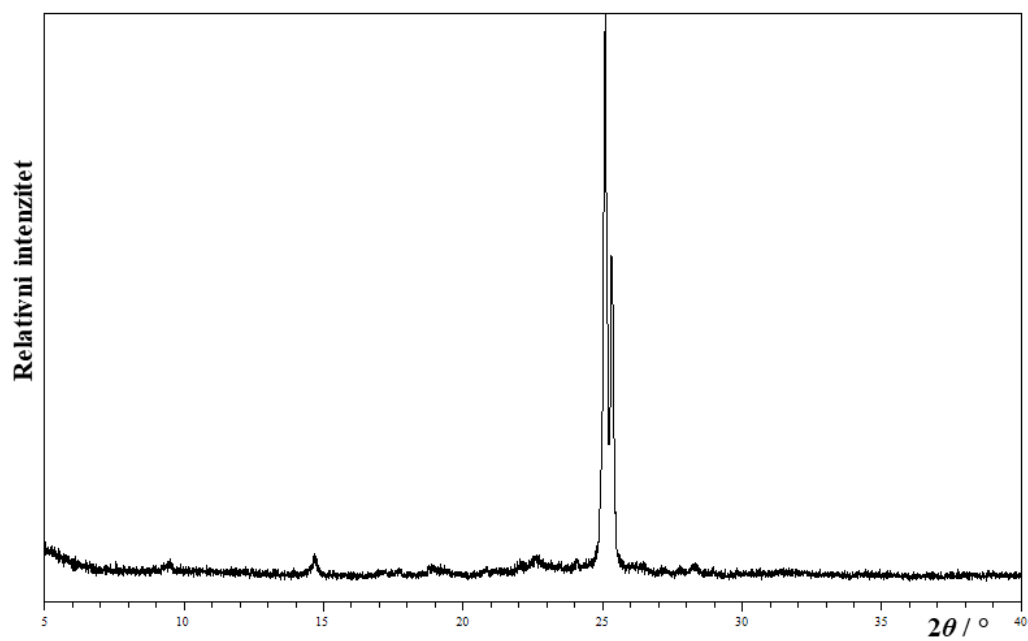
Slika D36. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol** : **135tfib** = 1 : 2  
(mljevenje napravljeno s neprekristaliziranim **otol**)



Slika D37. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol** : **135tfib** = 1 : 1.  
(mljevenje napravljeno s prekrizaliziranim **otol** iz smjese etanola i vode)



Slika D38. Difraktogram praškastog uzorka samljevene smjese **otol** : **135tfib** = 1 : 2.  
(mljevenje napravljeno s prekrizaliziranim **otol** iz smjese etanola i vode)



Slika D39. Difraktogram praškastog uzorka  $(\text{otol})(135\text{tfib})_2$  iz dobivenog etanolne otopine.

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripremljenih kokristala

	(pphda)(14tfib)	(bnzd)(13tfib) <sub>2</sub>	(bnzd)(135tfib) <sub>4</sub>	(otol)(14tfib)	(otol)(135tfib) <sub>2</sub>
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> F <sub>8</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> F <sub>12</sub> I <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	510,00	987,96	2223,28	614,15	1231,81
<b>Kristalni sustav</b>	Triklinski	Rompski	Triklinski	Triklinski	Monoklinski
<b>Prostorna grupa</b>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	4,6046(3)	8,5466(5)	9,4338(12)	5,0079(3)	7,5646(3)
<i>b</i> / Å	6,1794(5)	11,9758(7)	11,7698(15)	6,1910(3)	26,2421(13)
<i>c</i> / Å	13,2376(11)	26,6168(9)	11,9237(11)	16,5464(8)	8,4074(4)
$\alpha$ / °	81,193(7)	90	75,793(9)	94,147(5)	90
$\beta$ / °	80,366(7)	90	86,652(9)	96,507(5)	94,025(4)
$\gamma$ / °	82,247(6)	90	82,035(8)	96,482(5)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	364,65(5)	2722,6(3)	1270,7(3)	504,55	1664,84(13)
<i>Z</i>	1	4	1	1	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2,322	2,409	2,905	2,021	2,457
$\lambda$ (MoK $\alpha$ ) / Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4,346	4,648	7,385	3,160	5,651
<b>F(000)</b>	1576	1816	986	292	1116
<b>Broj parametara</b>	99	179	286	134	200
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 4 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	2,84	3,72	5,97	2,78	4,13
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	6,61	7,82	14,81	7,24	9,24
<b>Faktor slaganja, S</b>	1,083	1,095	1,025	1,035	1,041

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Erik Uran

Datum rođenja: 27. veljače 1998.

Mjesto rođenja: Rijeka, Hrvatska

### Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Vazmoslava Gržalje, Buzet

2012.–2016. Srednja škola Buzet, Buzet

2016.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2016. Pohvala Grada Buzeta za predani rad i izuzetne rezultate u redovitom obrazovanju i izvannastavnim aktivnostima

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Otvoreni dan Prirodoslovno-matematičkog odsjeka – sudjelovanje na Kemijskom odsjeku

2018. Otvoreni dan Prirodoslovno-matematičkog odsjeka – sudjelovanje na Kemijskom odsjeku

2019. Otvoreni dan Prirodoslovno-matematičkog odsjeka – sudjelovanje na Kemijskom odsjeku

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. 5. Simpozij studenata kemije (SISK5, 27. 10. 2018., Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb), postersko priopćenje: “*Halogenska veza u kokristalima primarnih aromatskih diamina s perflouriranim halogenarenima*” dva menotra: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović i izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, str. 50



2. 27. Slovensko-hrvatski kristalografski susret (27. Slovenian-Croatian Crystallographic meeting, SCCM, 19.–23. 6. 2019., Rogaška Slatina), usmeno izlaganje: “*Halogen bonding in cocrystals of primary aromatic diamines with perhalogenated benzenes*” dva mentora: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović i izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, str. 46
3. 2. Solid-state science research (SCIRES, 27.–29. 6. 2019., Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb), dva posterska priopćenja:
- 1) “*Hydrogen bonding in cocrystals of organic bases and hexacyanoferric(III) acid*”, koautor sa studentom Nikolom Jakupcom, mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, Book of Abstracts, str. 94
  - 2) “*Halogen-bonded cocrystals of aromatic diamines with perfluorinated iodobenzenes*”, dva mentora: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović i izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, Book of Abstracts, str. 110
4. 6. Simpozij studenata kemije (SISK 6, 26. 10. 2019., Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb), usmeno izlaganje: “*Vodikove veze u solima piridinskih baza i heksacijanoželjezove(III) kiseline*”, koautor sa studentom Nikolom Jakupcom, mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, Knjiga sažetaka, str. 33
5. 3. po redu konferencija SupraMolChem (03. 12. 2019., HAZU, Zagreb), postersko priopćenje: “*Raznovrsnost intermolekulskih interakcija u solima heksacijanoželjezove(III) kiseline i nekih supstituiranih piridina*”, koautor sa studentom Nikolom Jakupcom, mentor izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, Knjiga sažetaka, str. 21
6. 2. Solid-state science research (SCIRES, 10.–11. 6. 2021., Zagreb), postersko priopćenje: *Salen complexes as halogen bond acceptors*, mentori: mag. educ. biol. chem. Luka Fotović, izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović i izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, Knjiga sažetaka, str. 80

## Publikacije

1. E. Uran, L. Fotović, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Crystals* **11** (2021) 529–541.