

Kokristalizacija 3,5-dibrompiridinijevog klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Lež, Tomislav

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:217:369833>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Lež

Kokristalizacija 3,5-dibrompiridinijeva klorida s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Diplomski rad

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

Zagreb, 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. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Vinka Nemeca i Matee Ban, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (HRZZ-IP-2019-04-1868).

Zahvale

Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću i neposrednom voditelju dr. sc. Vinku Nemecu na pomoći u izradi mog diplomskog rada. Hvala vam za sva predavanja koja ste mi održali u sklopu studija, na svim diskusijama i vedrim riječima. Od srca vam se zahvaljujem što ste mi pružili priliku raditi u vašem laboratoriju i što niste odustali od mene kad mi je bilo najteže.

Hvala svima iz labosa 108 na ugodnoj radnoj atmosferi, brojnim zafrkancijama i korisnim savjetima.

Veliko hvala Danijeli Cinčić, Biserki Zdjelarević i Marici Radosavljević, najboljim profesoricama kemije. Bez vas danas ne bih bio gdje jesam.

Hvala Ediju i Nei. Ediju na PO Entropiji koju nikad neću zaboraviti. Nei na svim druženjima i potpori. Hvala vam što ste dobri ljudi. Uvijek ću biti ponosan što ste mi prijatelji.

Hvala mojim prijateljima, posebno Matei i Borni na svim druženjima, kavama i ručkovima. Hvala vam što ste vjerovali u mene, čak i kad ja nisam.

Posebno hvala teti Neli jer ste me uvijek tretirali kao vlastitog sina.

Hvala mojem tati Zvonimiru i teti Jeleni na ljubavi koju ste mi pružili i svim znanjima i iskustvima koje ste mi prenijeli, a i dan danas prenosite.

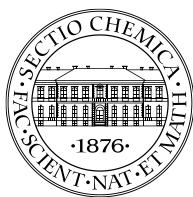
Hvala Petri i Toniju na svojoj potpori tokom ovih dugih godina. Uvijek ćete mi biti uzor u životu. Pokazali ste mi da i nakon najvećeg mraka dolazi novi dan.

Veliko hvala mom Marku na posljednjih pet godina. Bez tebe život ne bi bio podnošljiv.

Beskonačno hvala mojim bakama, Nadi i Nevenki jer ste se žrtvovali za Petru i mene kada je sve drugo zakazalo. Žao mi je što niste sada ovdje da me vidite.

Sadržaj

| | |
|---|-------|
| SAŽETAK..... | IX |
| ABSTRACT | XI |
| § 1. UVOD..... | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 2 |
| 2.1. Kristalno inženjerstvo..... | 2 |
| 2.2. Međumolekulske interakcije | 3 |
| 2.3. Kokristali | 6 |
| 2.4. Mehanokemijska sinteza | 8 |
| 2.5. Halogenidni ioni u halogenskoj vezi | 9 |
| 2.6. Pretraga baze strukturnih podataka CSD..... | 12 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 15 |
| 3.1. Opis polaznih spojeva | 15 |
| 3.2. Priprava 3,5-dibrompiridinijeva klorida | 16 |
| 3.3. Priprava kokristala 3,5-dibrompiridinijeva klorida i perhalogeniranih donora halogenske veze | 17 |
| 3.4. Instrumentne metode analize | 21 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 23 |
| 4.1. Sinteza 3,5-dibrompiridinijeva klorida..... | 23 |
| 4.2. Sinteza kokristala..... | 24 |
| 4.3. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva | 30 |
| 4.4. Termička analiza..... | 38 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 39 |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA..... | 41 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI..... | 42 |
| § 8. DODATAK | XV |
| 8.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku..... | xv |
| 8.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu | xxxi |
| 8.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija..... | xxxiv |
| § 9. ŽIVOTOPIS | XXXVI |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOKRISTALIZACIJA 3,5-DIBROMOPIRIDINIJEVA KLORIDA S PERHALOGENIRANIM DONORIMA HALOGENSKE VEZE

Tomislav Lež

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljena je kloridna sol 3,5-dibrompiridina. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana je mogućnost nastajanja kokristala pripravljene soli s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze: oktafluor-1,4-dijodbutanom, heptadekafluor-1-jodoktanom, pentafluorjodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom i trifluor-1,3,5-trijodbenzenom. Pripravljene spojevi izučavani su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Za tri pripravljena kokristala je metodom rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu određena molekulska i kristalna struktura. U svim kokristalima kloridni anion akceptor je halogenske veze $I \cdots Cl^-$ i vodikove veze $N-H \cdots Cl^-$, dok njegova koordinacijska sfera i supramolekulska arhitektura ovise o korištenim donorima.

(67 stranica, 63 slika, 14 tablica, 67 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: halogenpiridini, halogenska veza, ionski kokristali, vodikova veza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Neposredni voditelj: dr. sc. Vinko Nemeć i Matea Ban, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

2. doc. dr. sc. Nikola Bregović

3. doc. dr. sc. Adriana Kenđel

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COCRYSTALLIZATION OF 3,5-DIBROMOPYRIDINIUM CHLORIDE WITH PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS

Tomislav Lež

Within this master thesis a chloride salt of 3,5-dibromopyridine was prepared. Mechanochemical synthesis and crystallization from solution were used to study cocrystal formation with the chosen halogen bond donors: octafluoro-1,4-diiodobutane, heptadecafluoro-1-iodooctane, pentafluoroiodobenzene tetrafluoro-1,2-diiodobenzene, tetrafluoro-1,3-diiodobenzene, tetrafluoro-1,4-diiodobenzene and trifluoro-1,3,5-triiodobenzene. Prepared cocrystals were analyzed by differential scanning calorimetry, powder X-ray diffraction and single crystal X-ray diffraction. Three cocrystals were prepared and their molecular and crystal structures determined. In all cases, the chloride ion was the main acceptor of the $I \cdots Cl^-$ halogen bond and the $N-H \cdots Cl^-$ hydrogen bond. The chloride ion coordination sphere as well as the supramolecular architecture found in the prepared cocrystals depended on the halogen bond donor used.

(67 pages, 63 figures, 14 tables, 67 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: halogenpyridines, halogen bond, hydrogen bond, salt cocrystals

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Vinko Nemeč and Matea Ban, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

2. Dr. Nikola Bregović, Assistant Professor

3. Dr. Adriana Kenđel, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: 30th September 2021

§ 1. UVOD

U posljednjih 60 godina razvojem kemije pojavila se potreba za razumijevanjem međumolekulskih interakcija koje grade kristale. To je dovelo do razvitka interdisciplinarnog područja zvano kristalno inženjerstvo. Ovo područje istražuje međudnos između strukture i svojstva kristala s obzirom na molekule koje ih grade, među koje spadaju i kokristali.¹

Kokristali su višekomponentni supramolekulski sustavi čije su građevne jedinice međusobno povezane nekovalentnim interakcijama.^{2,3} Ako je barem jedna od građevnih jedinica sol govorimo o ionskim kokristalima, tj. kokristalima soli.⁴ Ionski kokristali u kojima sudjeluju halogenske veze mogu se primjeniti za proučavanje akceptorskih svojstava jednostavnih aniona (halogenidi, organski i anorganski oksoanioni).⁵ Halogenidni ioni sadrže naboj koncentriran na jednom atomu i to ih čini osobito pogodnim akceptorima. Zbog toga soli građene od halogenida i različitih organskih baza mogu poslužiti u kristalnom inženjerstvu za izradu višekomponentnih kristala čiju strukturu diktira halogenidni ion.⁶

U ovom radu pripravljena je kloridna sol 3,5-dibrompiridina. Kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani spojevi: tetrafluor-1,2-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,4-dijodbenzen, trifluor-1,3,5-trijodbenzen, jodpentafluorbenzen, oktafluor-1,4-dijodbutan i heptadekafluor-1-jodoktan. Svrha ovog istraživanja bila je izučiti na koji način halogenidni ion, supstituenti na piridinskom prstenu, te vrsta donora halogenske veze utječu na ostvarivanje supramolekulske strukture. Cilj istraživanja također je bio i okarakterizirati geometrijske značajke ostvarenih interakcija i analizirati akceptorska svojstva i topičnost kloridnog iona u pripremljenim kokristalima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

Sredinom 20. stoljeća G. M. Schmidt uveo je po prvi puta u znanosti pojam kristalnog inženjerstva. Radeći istraživanja na fotokemijskim reakcijama u čvrstom stanju uvidio je važnost razumijevanja na koji način se molekule slažu u kristale.^{7,8} U to vrijeme razvila se i vrlo značajna teorija gustog pakiranja koja kaže da će se molekule u kristalu pakirati na način da je svaka okružena s najvećim mogućim brojem susjednih molekula. Tu teoriju uveo je A. I. Kitajgorodski.⁹ Unatoč njihovim saznanjima do daljeg razvoja kristalnog inženjerstva nije došlo sve dok se nisu razvile bolje difrakcijske metode koje su omogućile detaljniji uvid u kristalnu i molekulsku strukturu tvari.

Glavni predmet istraživanja kristalnog inženjerstva je povezati molekulsku strukturu s kristalnom strukturom koju izgrađuje. To se radi pomoću supramolekulskih sintona koji predstavljaju najmanju gradivnu jedinicu koja se sastoji od molekulskih fragmenata i njihovih međusobnih interakcija. Supramolekulski sintoni služe kako bi se opisao način povezivanja molekula u kristal. Oni u sebi sadrži geometrijske i kemijske značajke važne za međumolekulsko prepoznavanje prilikom nastajanja kristala.¹⁰

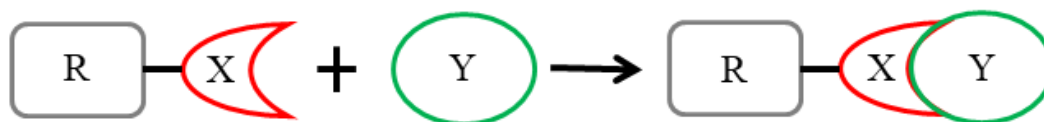
Kristalno inženjerstvo bavi se ciljanim dizajnom i pripravom kristalnih materijala određenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Osim toga, proučava se i ponašanje kristalnih materijala uvođenjem sistematičnih promjena u sustav (npr. zamjena atoma unutar skupine, kristalizacija pod različitim fizikalnim uvjetima...). Tako se primarno izučavaju međumolekulske interakcije, potom slaganje molekula u kristal s ciljem da se definiraju strategije za dizajn željenih svojstava.¹¹ Kristalno inženjerstvo u kontekstu halogenske veze ponajviše je našlo primjenu u dizajnu i sintezi poroznih materijala. Takvi materijali u svojim strukturama sadrže kanale i šupljine. Zbog toga služe kao katalizatori, te za skladištenje ili razdvajanje plinova.¹²

2.2. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije su nevezne sile kojima je molekula podložna u prisutstvu drugih molekula.¹³ To su sile koje djeluju na udaljenostima manjim ili jednakim sumi van der Waalsovih radijusa atoma koji stupaju u interakciju. Njihova jačina i usmjerenost određeni su prirodom atoma i molekula. Ako u sustavu nema specifičnih interakcija, nepolarne molekule će se vezati interakcijom koju nazivamo van der Waalsova sila. Ona je sastavljena od Londonovih disperznih sila. Disperzne sile su izotropne (neusmjeravajuće) interakcije, a odgovorne su za gusto pakiranje molekula u kristale. Još jedna vrsta izotropnih interakcija jest Coulombova sila koja nastaje kada su u sustavu prisutne ionske vrste, ali za razliku od disperznih sila ona je višestruko jača i djeluje na većoj udaljenosti.¹⁴ Kada u sustavu postoje molekule u kojima dolazi do neravnomjerne raspodjele elektronske gustoće nastaju anizotropne interakcije (ion-dipol, dipol-dipol, dipol-inducirani dipol). Njihova geometrija dobro je definirana (usmjeravajuće su), te tako omogućavaju predviđanje načina slaganja molekula u kristal.¹⁵ U kristalnom inženjerstvu upravo te interakcije omogućavaju pripremu materijala željenih svojstava.¹⁶ Među njih spadaju dvije do danas dobro istražene interakcije, vodikova i halogenska veza,^{17,18} ali i relativno novo otkrivene poput halkogene,¹⁹ pniktogene²⁰ i tetrelne veze.^{21,22} Zajedničko svojstvo svih navedenih anizotropnih interakcija jest da se na donorskim atomima nalaze parcijalni pozitivni naboji u određenim smjerovima koji stupaju u interakciju s elektronskim parovima drugih atoma.²³

2.2.1. Halogenska veza

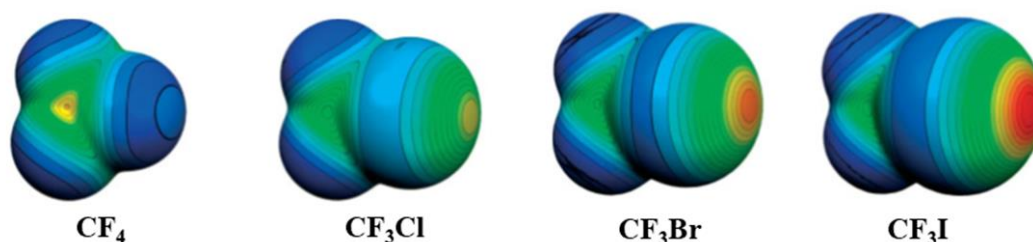
Halogenska veza $R-X\cdots Y$ (slika 1) privlačna je interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (donor halogenske veze, Lewisova kiselina) i nukleofilnog dijela druge ili iste molekule (akceptor halogenske veze, Lewisova baza). Jakost ove interakcije kreće se u rasponu od 5 do 150 kJ/mol.¹²



Slika 1. Shema nastajanja halogenske veze. R = C, N, halogen; X = Cl, Br, I; Y = N, P, O, S...

Atom halogena koji sudjeluje kao donor u halogenskoj vezi obično je kovalentno vezan na ugljikov, dušikov ili halogeni atom. U produžetku kovalentne veze dolazi do

preraspodjele elektronske gustoće, te nastaje područje pozitivnog elektrostatskog potencijala koje još nazivamo σ -šupljina (slika 2). To područje je veće što je atom vezan uz donor elektrofilniji, tj. što mu je veća sposobnost privlačenja elektronske gustoće.²⁴ Sukladno tome jača je interakcija atoma i onda kada je donor veze polarizabilniji (manje elektronegativan), pa jakost halogenske veze raste porastom atoma halogena kroz skupinu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.²⁵



Slika 2. Prikaz elektrostatskog potencijala halogenih derivata metana. Crvenom bojom prikazana je σ -šupljina²⁵

Halogenska veza opisuje se s dva geometrijska parametra, duljinom veze (udaljenost između X i Y) koja govori o jakosti nastale interakcije, te kutem veze (R-X-Y) koji ukazuju na veličinu i položaj σ -šupljine.²⁶ Korisna veličina koja se koristi kod usporedbe halogenskih veza u različitim sustavima jest relativno skraćenje. To je omjer duljine halogenske veze i sume van der Waalsovih radijusa pripadnih atoma.

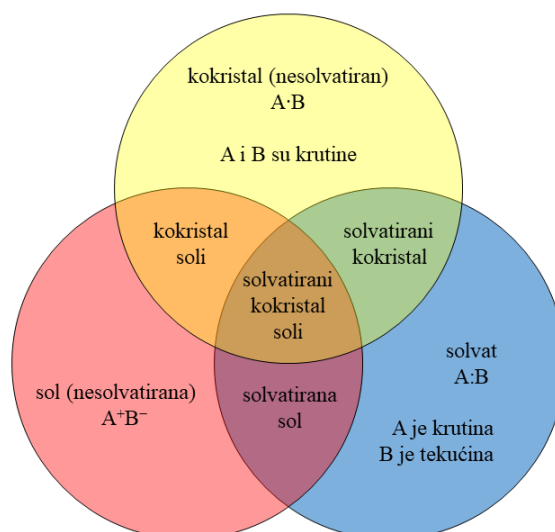
Kada se usporede s vodikovom vezom, halogenske veze pokazuju veću usmjerenost s kutevima veze R-X-Y bliskim 180° . Daju se bolje ugađati jer je dovoljno zamijeniti atom halogena u molekuli, dok se kod vodikove veze za ugađanje moraju uvoditi značajne promjene u ostatku molekule donora.²⁷

2.2.2. Donori halogenske veze

Donori halogenske veze mogu se podijeliti ovisno o broju donorskih mjesta koja stupaju u interakciju, tj. po njihovoj topičnosti. Tako razlikujemo monotopične i politopične donore. Koliko će veza jedna molekula donora praviti ovisi o broju donorskih atoma u molekuli, jačini σ -rupe donorskih atoma, ali i steričkim faktorima, primarno o poziciji donorskih atoma u molekuli.²⁸ Također je moguće i da jedan donorski atom sudjeluje u više od jedne halogenske veze.²⁹ Najčešći primjeri donora halogenske veze su oni gdje je donorski atom halogena vezan za atom ugljika u obliku halogeniranog organskog spoja. U takvim spojevima

2.3. Kokristali

Kristal se ovisno o broju komponenta koje ga tvore može svrstati u jednokomponentne ili višekomponentne sustave. Višekomponentni sustavi su složeniji, te ih prema sastavu još dijelimo na soli, solvate i kokristale.⁴ Ta tri pojma nisu međusobno isključiva, što je vidljivo na slici 4.



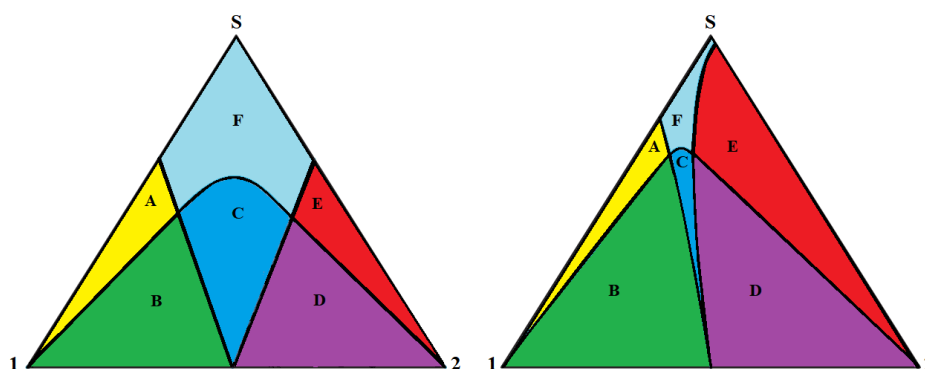
Slika 4. Podjela višekomponentnih sustava i njihova preklapanja⁴

Prema tome kokristali su kristali sastavljeni od dvije ili više komponenti, od kojih je barem jedna molekularni spoj (zasebne komponente često nazivamo koformeri). Imaju jasno definiranu stehiometriju i sastavom ne odgovaraju običnim solima i solvatima.⁴⁰ Sam pojam kokristal prvi puta se spominje u radu M. C. Etter i njenih suradnika kao odgovor na potrebu da se opišu molekularni kristali sastavljeni od više od jedne komponente.⁴¹

Kokristali su dobri modelni sustavi za proučavanje međumolekulskih interakcija, a najširu primjenu nalaze u farmaceutskoj industriji gdje je cilj pronaći inertni koformer koji nije štetan za ljudski organizam, a da s djelatnom tvari pravi kokristal boljih svojstava (fizičkih, kemijskih, farmakoloških itd.). Neka od tih svojstava su bolja topljivost u dijelu organizma u kojem želimo da djelatna tvar prodjeluje, veća termička stabilnost i čistoća, bolja mehanička svojstva i manja higroskopnost.⁴² Također se nekad umjesto inertnog koformera kokristalizacije provode s drugom farmaceutski aktivnom tvari kako bi se dobio novi i bolji produkt.^{43,44}

S obzirom na vrstu koformera, kokristale možemo podijeliti na molekulske, sastavljene samo od neutralnih molekula, te ionske, koji u sebi osim molekulskih sadrže i ionske vrste. Pojam ionski kokristal uveo je D. Braga 2010. godine.⁴⁵

Kada se želi pripraviti kokristal iz otopine treba se pronaći otapalo u kojem će zasebne komponente kokristala biti topljivije nego sam kokristal. Da bi došlo do nastajanja kokristala otopina mora biti prezasićena u odnosu na njega. To se može postići hlađenjem otopine, isparavanjem otapala ili dodatkom drugog otapala u kojemu je kokristal manje topljiv od svojih zasebnih komponenti (tzv. antiotapalo). Da bi se поближе objasnili mogući ishodi ovakvih kristalizacijskih eksperimenata uvedeni su trokomponentni fazni dijagrami.⁴⁶ Dva slučaja takvih dijagrama prikazana su na slici 5.



Slika 5. Trokomponentni fazni dijagram za komponente **1** i **2** u slučaju slične topljivosti (lijevo) i različite topljivosti (desno) u otapalu **S**. Područje **C** predstavlja područje nastanka kokristala, dok smjesa kokristala s reaktantom nastaje u zelenom (**B**) i ljubičastom (**D**) području⁴⁷

Može se uočiti da isparavanjem otapala, tj. smanjenjem njegovog udjela dolazi do kristalizacije najslabije topljive komponente. Što će iskristalizirati ovisi o omjeru komponenti, pa je vrlo bitno kokristalizaciju provoditi tako da u otopinu stavimo reaktante u stehiometrijskom omjeru. Ako se taj omjer ne pogodi vrlo lako može doći do kristalizacije jedne od komponenti umjesto željenog kokristala. Ova metoda najbolje se provodi kada su komponente slično topljive u zadanom otapalu. Kada to nije slučaj puno teže će se postići uvjeti u kojima će kristalizirati kokristal, te je tada najbolje pribjeći mehanokemijskim metodama u kojima se problem topljivosti u potpunosti eliminira.

2.4. Mehanokemijska sinteza

U današnje vrijeme poznato je mnogo načina sinteze spojeva, od kojih su i dalje najčešći postupci u kojima se koristi otapalo. Ono je bitno radi disperzije i miješanja reaktanata te služi kao medij u kojem se odvija reakcija. Mehanokemijska sinteza nastoji ne koristiti otapalo ili ga koristi u malim količinama i zbog toga ovakva vrsta sinteze prati drugačije principe od sinteze u otopini.⁴⁸

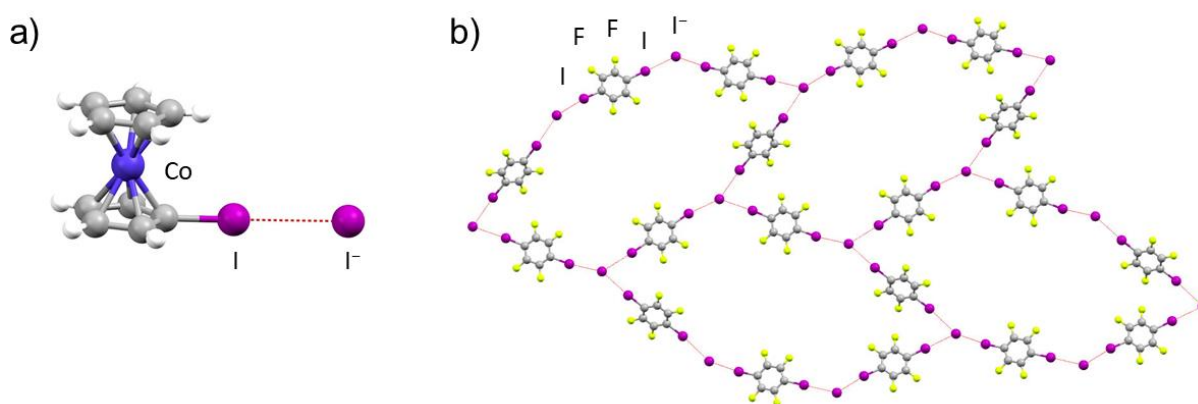
Umjesto otapala koristi se mehanička sila za disperziju i miješanje reaktanata te je uz to pogonitelj reakcije. Sila se dobiva ovisno o aparaturi koja se koristi – korisnik tarionika tučkom unosi silu ručnim mljevenjem, dok specijalizirani uređaji (mlinovi – kuglični, planetarni) sadrže kuglice koje se kreću unutar uređaja. Mljevenje u tarioniku je najjednostavniji način provođenja mehanokemijske reakcije, dok se pouzdaniji i reproducibilniji rezultati dobivaju mljevenjem u mlinu. Za mljevenje u mlinu potrebno je odabrati nekoliko čimbenika u obzir koji mogu utjecati na ishod reakcije: broj, veličina i materijal kuglica, veličina i materijal posudice, frekvencija kretanja mlina, temperatura i otapalo (ako je prisutno). Prilikom rada mlina kuglice se sudaraju međusobno i o stijenke posudice, te pritom melju i miješaju reakcijsku smjesu. Na mjestu udara kuglice mehanička energija se apsorbira u obliku topline i dalje se vodi reakcija preko jednog ili više mogućih mehanizama koji se mogu odvijati istovremeno. To su reakcija putem molekulske difuzije, reakcija uz stvaranje eutektičke smjese i reakcija putem stvaranja amorfne faze.⁴⁸ Postoji nekoliko tehnika mljevenja od kojih su najčešće mehanokemijska sinteza bez prisutnosti kapljevine (eng. *neat grinding*, NG), kapljevinom potpomognuta mehanokemijska sinteza (eng. *liquid assisted grinding*, LAG),⁴⁹ te ionima i kapljevinom potpomognuta mehanokemijska sinteza (eng. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG).⁵⁰ Kapljevinu u mehanokemiji služi radi boljeg miješanja čestica i ubrzavanja reakcije (pretpostavlja se da potiče mehanizam molekulske difuzije).⁴²

U mehanokemijskoj sintezi kokristala koriste se metode sinteze bez i uz prisutnost kapljevine. Metode su brze i daju visoka iskorištenja, mogu poslužiti za preliminarno ispitivanje reakcije (hoće li uopće teći) i ponekad se pomoću njih može dobiti produkt koji nije moguće dobiti sintezom iz otopine.⁵¹

2.5. Halogenidni ioni u halogenskoj vezi

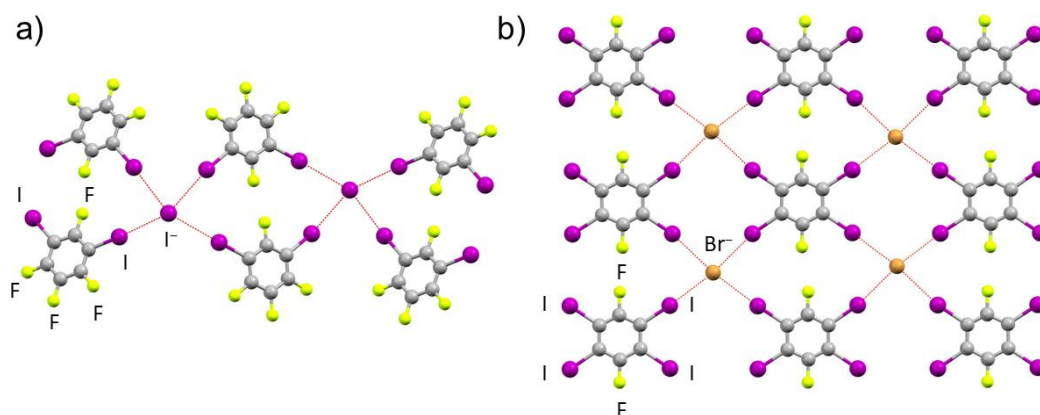
Halogenska veza kao vrlo usmjeravajuća interakcija može se iskoristiti u izgradnji supramolekulskih struktura čija je jedna od komponenti halogenidni anion.¹² On je povoljan za istraživanje interakcija koje mogu nastati s pozitivnim regijama molekula donora (σ -šupljina). Osim toga, ovakav ion ima veliku gustoću negativnog naboja (koncentrirano oko jednog atoma) što povećava bazičnost iona.⁵² To objašnjava visoki prioritet u stvaranju međumolekulskih interakcija tj. najjače interakcije bit će s halogenidnim ionom. Zbog toga je on odličan kandidat u istraživanjima halogenske veze.

Sferičnost aniona omogućuje mu da se veže s donorom ili čak više njih pod različitim kutovima. Broj vezanih donora halogenske veze određuje koordinaciju aniona, dok topičnost i oblik donora utječu na izgled osnovne supramolekulske arhitekture koju donor i anion grade.⁵³ Prema tome, donori koji su rigidni i monotopični stvarat će diskretne halogenske veze s anionima. Povećanjem broja mjesta na donoru na koji se anion može vezati (ditopičnost, tritopičnost...) povećava se i dimenzionalnost arhitekture koja nastaje (slika 6).



Slika 6. Primjeri: a) monotopičnog (UTOTUU) i b) ditopičnog (GIXGUP01) vezanja donora na jodidni anion. Obzirom da halogenidni ioni mogu vezati više donora, povećanje topičnosti omogućava nastanak kompleksnijih struktura (anionske mreže)

Izgledom se ovakve strukture mogu usporediti s organskim⁵⁴ ili metaloorganskim mrežama.⁵⁵ Anion služi kao mjesto vezanja donora veze i ima ulogu čvora mreže. Donor se ponaša kao poveznica između čvorova te o njegovim svojstvima (topičnost, oblik, jačina) najviše ovisi kako će izgledati nastala anionska mreža. Tako korištenjem ditopičnih donora nastaju većinom jednodimenzionalne strukture (slika 7a), dok s većom topičnosti nastaju strukture u dvije (slika 7b) ili čak tri dimenzije kristala.

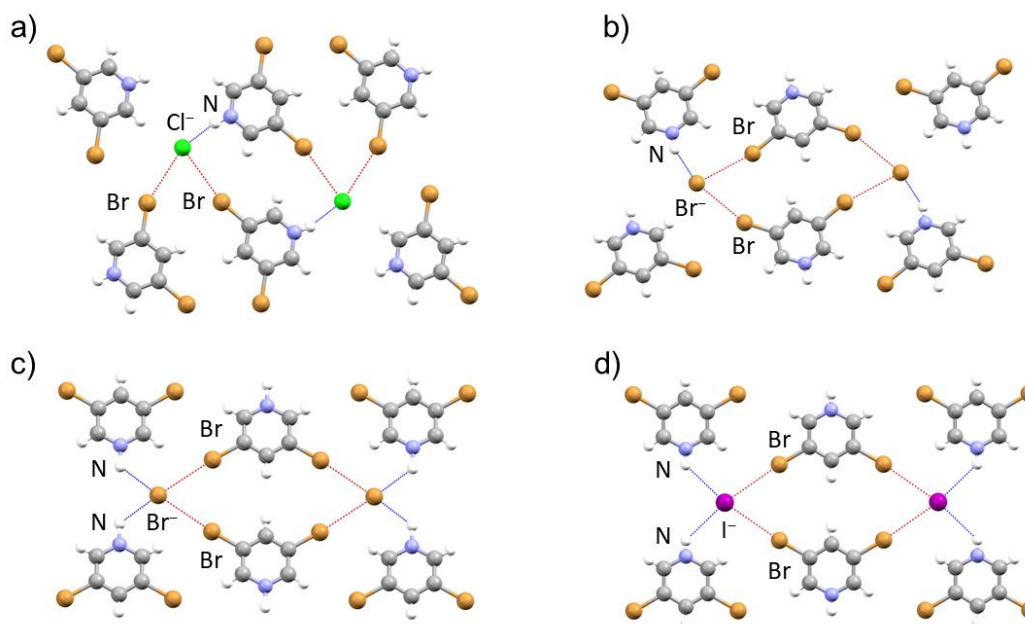


Slika 7. Primjeri anionskih mreža s tetrakoordiniranim halogenidnim ionima (a: MAFMOZ02, b: XERZID)

Kao donori često se koriste perhalogenirani organski spojevi čija su donorska mjesta atomi joda ili broma. Zbog svoje kiselosti (koja proizlazi iz anizotropne raspodjele naboja oko donorskog halogena) može se pretpostaviti da će primarna interakcija u kristalu biti ostvarena između donorske molekule i aniona. Za ovakvo usmjeravanje interakcije kaže se da je anion templat oko kojeg se formira kristal.

U okviru iona halogenih elemenata, veličina iona se povećava niz skupinu, dok se gustoća naboja smanjuje. Stoga su kloridni ioni tvrdi i jači akceptori halogenske veze, ali su i potencijalni akceptori vodikove veze (ovisno o sustavu). Zbog svoje veličine češće imaju manji koordinacijski broj u odnosu na bromidne i jodidne anione. Promjena jedne vrste aniona može dovesti do promjene u koordinaciji, broju i vrsti veza.

Na primjeru dibrompiridinijevih halogenida može se primjetiti utjecaj veličine i gustoće naboja aniona na veze koje nastaju u pripadnom kristalu (slika 8). U kloridnoj soli (a) prisutna je jaka vodikova veza usmjerena prema kloridnom anionu i dvije halogenske veze. Promjenom klorida u bromid vodikovoj vezi se smanjuje kut, dok se halogenskim vezama kut povećava (tablica 1). Osim toga, bromidna sol pojavljuje se u dvije forme, od kojih druga (c) pokazuje veću usmjerenost halogenskih veza, veću razinu simetrije u odnosu na prvu formu (b) i značajno manji kut vodikove veze. Zbog drugačijeg i više simetričnog slaganja molekula kationa pojavljuje se još jedna vodikova veza simetrična obzirom na zrcalnu ravninu. Ova forma izostrukturalna je jodidnoj soli koja također sadrži vrlo usmjerene halogenske veze.



Slika 8. Dijelovi kristalne strukture 3,5-dibrompiridinijevih halogenida: a) klorid (MOPJEH), b) i c) bromid (VOQNIY01 i VOQNIY) i d) jodid (MOPJIL) s prikazom halogenskih (crveno) i vodikovih veza (plavo)

Smanjenjem gustoće naboja na anionu slabi vodikova veza i do izražaja dolazi halogenska. Može se očekivati kompeticija između vodikovih i halogenskih veza ukoliko je anion klorid, no ta kompeticija se smanjuje promjenom klorida u bromid ili jodid. Također, povećanjem aniona povećava se volumen ćelije što daje veću slobodu pakiranja unutar ćelije (b i c), ali i dovoljno prostora za ostvarivanje usmjerene halogenske veze.

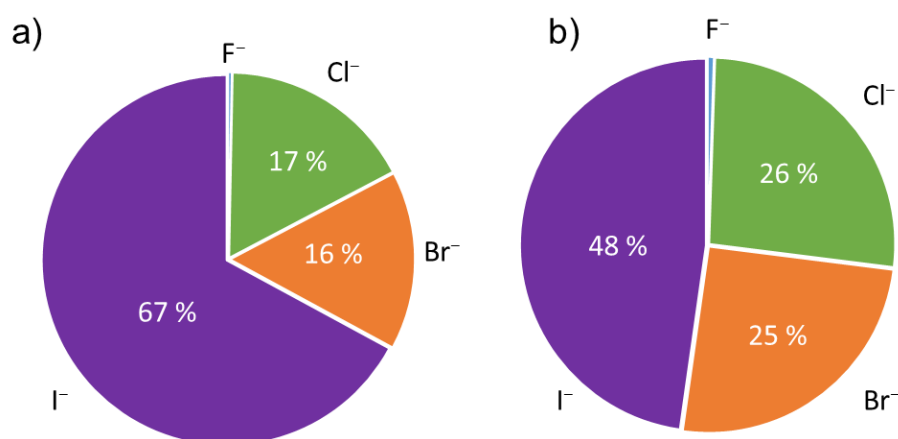
Tablica 1. Kutevi vodikovih i halogenskih veza u 3,5-dibrompiridinijevim halogenidima

| | $\angle(\text{N-H}\cdots\text{X}^-)/^\circ$ | $\angle(\text{C1-Br1}\cdots\text{X}^-)/^\circ$ | $\angle(\text{C2-Br2}\cdots\text{X}^-)/^\circ$ |
|----------------------|---|--|--|
| diBrpyHCl | 164 | 156 | 166 |
| diBrpyHBr (b) | 156 | 158 | 168 |
| diBrpyHBr (c) | 128 | 175 | 175 |
| diBrpyHI | 134 | 175 | 175 |

2.6. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Kako bi se istražila mogućnost nastajanja kristalnih produkata koji su bili tema istraživanja, prvo je pretražena baza podataka. Za ovo istraživanje korišten je CSD (*Cambridge Structural Database*, verzija 5.42, studeni 2020.) koji sadrži kristalografske podatke poznatih spojeva. Baza podataka pretraživana je programom ConQuest⁵⁶ u svrhu ispitivanja mogućnosti nastanka višekomponentnih sustava koji uključuju odabrane donore halogenske veze, te halogenidne ione kao akceptore. Analizom struktura u bazi podataka utvrđena je prisutnost halogenske veze u strukturama za koje vrijedi da je udaljenost među atomima u kontaktu kraća od sume van der Waalsovog radijusa donorskog atoma joda i Paulingovog ionskog radijusa za pojedini halogenid. Uočene duljine halogenskih veza u većini struktura znatno su kraće od navedenih vrijednosti. To ide u prilog činjenici da su anioni snažni akceptori halogenske veze.

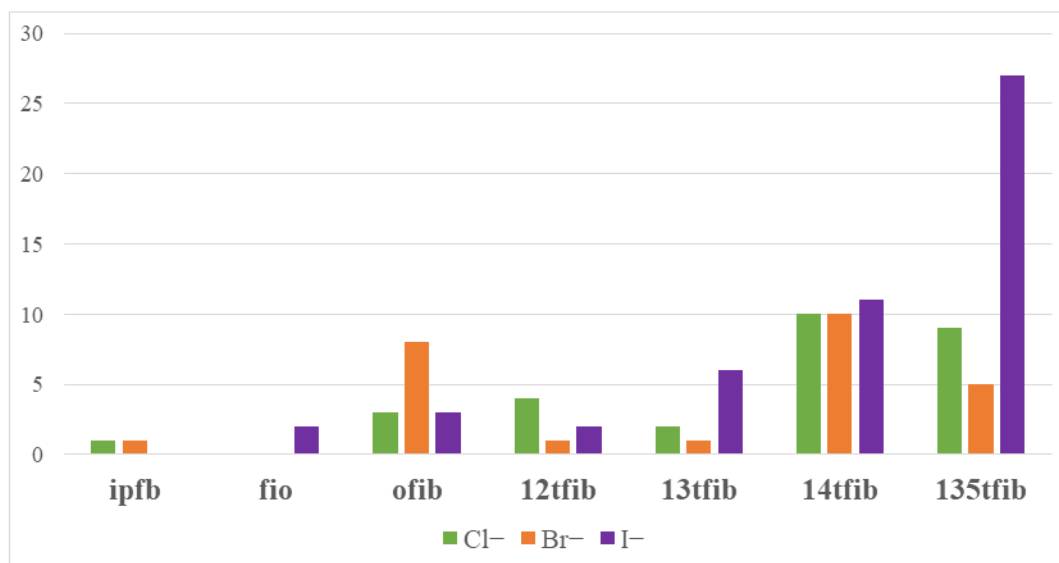
Pretraživani su različiti fragmenti molekula i interakcija u kojima je halogenidni anion akceptor halogenske veze, a donor je atom joda. U slučaju halogenske veze koja nastaje između joda vezanog na bilo koji atom i halogenidnog aniona dobivena su 982 skupa podataka ($A-I\cdots X^-$, 3 za F^- , 167 za Cl^- , 153 za Br^- , 659 za I^- ; slika 9a). U velikom broju struktura s jodidom nalaze se trijodidni anioni kao donori veze, zbog čega je pretraga sužena na specifičniji skup. Točnije, za sljedeću pretragu donorski jod vezan je za ugljikov atom što daje uvid u broj spojeva u kojima interakcija postoji između klorida i organske molekule preko atoma joda. Dobiven je dvostruko manji skup (578) u kojem je smanjen broj skupova podataka za jodid (motiv $C-I\cdots X^-$: 3 za F^- , 153 za Cl^- , 146 za Br^- , 276 za I^- ; slika 9b). Prema dobivenim podacima vidi se da je jodid čest akceptor halogenske veze i da se u organskim sustavima pojavljuje skoro jednako često kao klorid i bromid zajedno.



Slika 9. Brojnost strukturnih podataka pretraženo po motivu a) A-I...X⁻ i b) C-I...X⁻

Sužavanjem pretrage akceptora halogenske veze na klorid, može se istražiti kako vrsta ugljikovog atoma utječe na njezin nastanak. Pretraženo je po tome na koji je način ugljik vezan s ostalim atomima u molekuli. Postoji najviše skupova podataka u slučaju ugljika koji je dio prstena (120) s najvećom prisutnosti aromatskog ugljika (87). Manji broj skupova podataka u kojima je ugljik alifatski (33) daje naznaku da bi mogla nastati halogenska veza s molekulom koja ne spada u skupinu perhalogeniranih aromata. Iako se daje zaključiti da je veća vjerojatnost nastajanja produkta s aromatskim donorom, u skladu s trendom porasti jakosti halogenske veze ovisno o kiselosti molekule donora, to ne mora biti slučaj. Moguće je objašnjenje da je općenito rađeno manje eksperimenata kokristalizacije s nearomatskim donora halogenske veze nego s perfluoriranim aromatskim spojevima koji su prije otkriveni kao dobri donori halogenske veze.

Također je pretraženo koji se donori najviše pojavljuju u interakciji s halogenidnim ionom (slika 10). Donori korišteni u pretrazi su: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), heptadekafluor-1-jodoktan (**fio**), oktafluoro-1,4-dijodbutan (**ofib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**) i trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**). Pokazano je da su politopični donori zastupljeniji nego monotopični (**ipfb** i **fio**) te također da su donori s udaljenijim donorskim atomima (**14tfib**, **135tfib**) zastupljeniji nego oni kojima su isti atomi bliži (**12tfib**). U kristalnim strukturama donori s udaljenijim donorskim atomima češće stvaraju mreže jer se vezni atomi neće vezati za isti anion.



Slika 10. Brojnost struktura u kojima postoji veza između halogenidnog iona i pripadnog donora halogenske veze

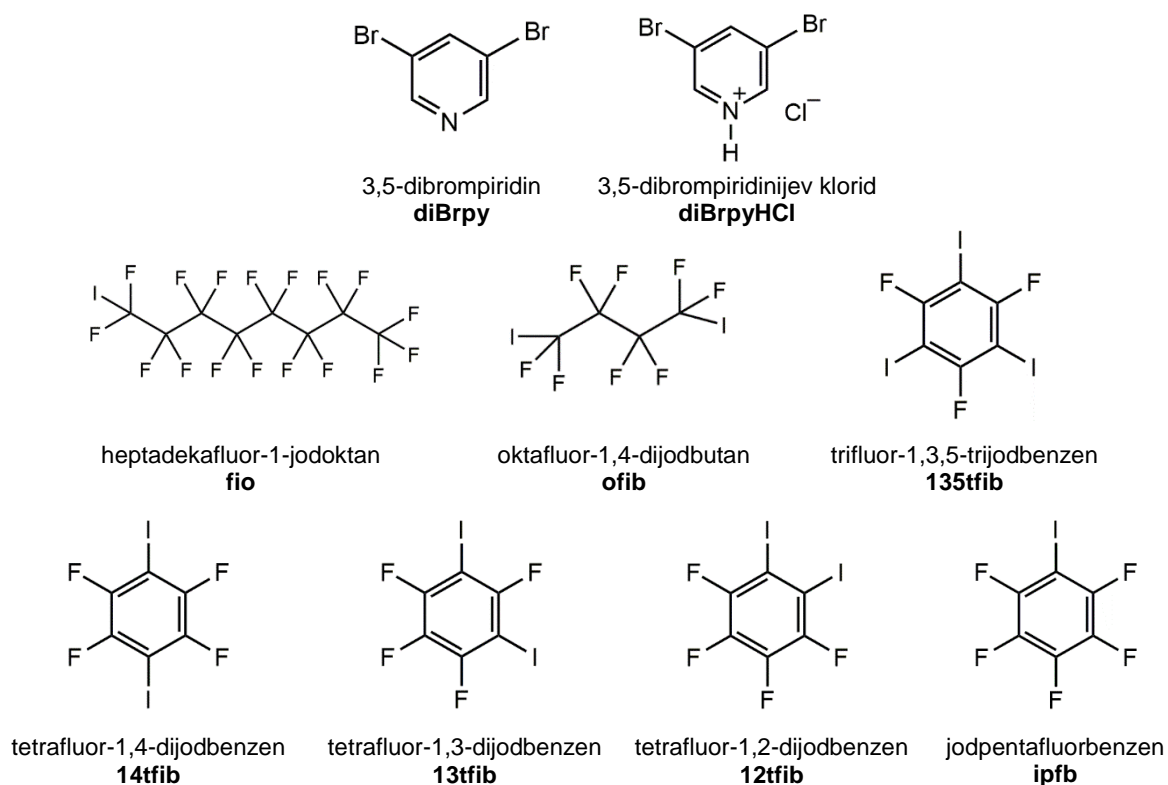
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznih spojeva

Svi polazni spojevi i otapala korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. U tablici 2 prikazan je pregled njihovog podrijetla. Na slici 11 dan je prikaz reaktanata korištenih u ovome radu.

Tablica 2. Pregled podrijetla polaznih spojeva i otapala korištenih u sintezi

| spoj | proizvođač |
|-----------------------------|-------------------|
| 3,5-dibrompiridin | Sigma-Aldrich |
| klorovodična kiselina konc. | Gram-Mol |
| tetrafluor-1,4-dijodbenzen | Sigma-Aldrich |
| tetrafluor-1,3-dijodbenzen | Apollo Scientific |
| tetrafluor-1,2-dijodbenzen | Apollo Scientific |
| trifluor-1,3,5-trijodbenzen | Apollo Scientific |
| jodpentafluorbenzen | Sigma-Aldrich |
| oktafluor-1,4-dijodbutan | Apollo Scientific |
| heptadekafluor-1-jodoktan | Apollo Scientific |
| metanol | Carlo Erba |
| etanol | Gram-Mol |
| aceton | Gram-Mol |
| acetonitril | J. T. Baker |
| kloroform | Kemika |
| toluen | Kemika |
| propan-2-ol | Sigma-Aldrich |
| 2-metilpropan-2-ol | Sigma-Aldrich |
| glicerol | Kemika |



Slika 11. Shematski prikaz spojeva korištenih u sintezi

3.2. Priprava 3,5-dibrompiridinijeva klorida

3.2.1. Priprava soli mehanokemijskim metodama

Mehanokemijska priprava provedena je mljevenjem **diBrpy** (0,844 mmol, 0,20 g) i koncentrirane klorovodične kiseline (1,69 mmol, 145 μ L) u ahatnom tarioniku. Klorovodična kiselina dodana je u dva obroka po 72 μ L. Nakon prvog dodatka kiseline nastala bijela pasta mljevena je dok se uzorak nije posušio, a zatim je dodan ostatak kiseline, te je smjesa ostavljena na zraku pri sobnoj temperaturi do potpunog sušenja.

Postupak priprave pojednostavljen je korištenjem kugličnog mlina Retsch MM 200. Određene količine reaktanata (iste kao i kod mljevenja u ahatnom tarioniku) stavljene su u teflonsku posudu s dvije teflonske kuglice. Vrijeme trajanja mljevenja bilo je 30 min uz frekvenciju od 20 Hz.

3.2.2. Priprava soli kristalizacijom iz otopine

Priprava **diBrpyHCl** kristalizacijom iz otopine provedena je otapanjem **diBrpy** (4,22 mmol, 1,00 g) u 30 mL acetonitrila¹ uz zagrijavanje. Dobivenoj bistroj otopini dodavana je u suvišku kap po kap razrijeđena otopina klorovodične kiseline koja je netom prije sinteze pripravljena miješanjem koncentrirane klorovodične kiseline (5,0 mL, 0,058 mol) i 5 mL otapala korištenog u otapanju **diBrpy**. Iz bistre otopine u roku od 3 do 7 dana isparavanjem pri sobnoj temperaturi nastali su bezbojni kristali **diBrpyHCl** koji su zatim profiltrirani pod sniženim tlakom, i isprani matičnicom.

3.2.3. Priprava soli iz suspenzije

Pripravljena je suspenzija **diBrpy** (4,22 mmol, 1,00 g) u 5 mL acetona. Suspenziji je uz miješanje na magnetskoj miješalici dodana kap po kap koncentrirana klorovodična kiselina (0,029 mol, 2,5 mL). Miješanje je nastavljeno 2 h pri sobnoj temperaturi nakon čega su filtracijom pod sniženim tlakom odvojeni kristali produkta.

3.3. Priprava kokristala 3,5-dibrompiridinijeva klorida i perhalogeniranih donora halogenske veze

3.3.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza kokristala napravljena je pomoću kugličnog mlina Retsch MM 200. Korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL, uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Frekvencija mljevenja bila je 20 Hz, a trajanje 30 min. Sinteze su provedene uz dodatak malih količina acetonitrila (tablica 3).

¹ Za ovu metodu moguće je koristiti metanol ili etanol (10 mL) kao otapalo.

Tablica 3. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **diBrpyHCl** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kapljevinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom

| donor | Omjer reaktanata (sol:donor) | $m(\text{diBrpyHCl})/\text{mg}$ | $m(\text{donor})/\text{mg}$ | $V(\text{acetonitril})/\mu\text{L}$ |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 14tfib | 2:1 | 50,3 | 36,8 | 40 |
| | 1:1 | 49,8 | 73,5 | 40 |
| | 1:2 | 24,9 | 73,7 | 40 |
| 13tfib | 2:1 | 49,6 | 36,7 | 10 |
| | 1:1 | 50,7 | 73,5 | 10 |
| | 1:2 | 50,5 | 147,0 | 10 |
| | 6:1 | 100,7 | 24,9 | 10 |
| | 1:4 | 50,2 | 295,2 | 10 |
| 12tfib | 2:1 | 49,0 | 36,2 | 40 |
| | 1:1 | 50,3 | 72,7 | 40 |
| | 1:2 | 24,2 | 73,9 | 40 |
| | 6:1 | 99,6 | 24,6 | 40 |
| 135tfib | 1:1 | 49,1 | 93,2 | 40 |
| ipfb | 2:1 | 49,2 | 26,9 | 10 |
| | 1:1 | 49,7 | 53,8 | 10 |
| | 1:2 | 50,2 | 107,6 | 10 |
| | 1:8 | 50,3 | 430,2 | 10 |
| ofib | 2:1 | 50,7 | 41,6 | 10 |
| | 1:1 | 50,5 | 83,1 | 10 |
| | 1:2 | 49,9 | 166,2 | 10 |
| fio | 1:1 | 50,7 | 199,7 | 10 |
| | 1:2 | 49,9 | 199,7 | 10 |

3.3.2. Priprava kokristala metodom kristalizacije iz otopine

Pokusi kokristalizacije **diBrpyHCl** i odgovarajućih donora halogenske veze iz različitih otopina provedeni su po istom općem postupku. U posudice za kristalizaciju stavljena je određena količina **diBrpyHCl** i donora halogenske veze (tablica 4). Zatim je dodan određen volumen otapala i smjesa zagrijavana do potpunog otapanja. Nastala bistra otopina ostavljena je pri sobnoj temperaturi da isparava sve do kristalizacije produkta. Dobiveni kristali profiltrirani su pod sniženim tlakom.

Tablica 4. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **diBrpyHCl** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz različitih otopina

| donor | Omjer reaktanata (sol:donor) | $m(\text{diBrpyHCl})/\text{mg}$ | $m(\text{donor})/\text{mg}$ | otopalo | $V(\text{otopalo})/\text{mL}$ |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 14tfib | 1:1 | 20,5 | 29,5 | metanol | 1,0 |
| | | 20,4 | 28,6 | etanol | 3,0 |
| | | 19,1 | 28,9 | acetone | 8,0 |
| | | 20,9 | 30,2 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 19,7 | 28,8 | kloroform | 10,0 ² |
| | | 19,5 | 29,3 | toluen | 10,0 ² |
| | | 19,3 | 27,9 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,6 | 29,6 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| 13tfib | 1:3 | 20,6 | 88,5 | metanol | 1,0 |
| | | 19,2 | 88,5 | etanol | 3,0 |
| | | 20,9 | 88,5 | acetone | 8,0 |
| | | 20,3 | 88,5 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 19,9 | 88,5 | kloroform | 10,0 ² |
| | | 19,5 | 88,5 | toluen | 10,0 ² |
| | | 19,7 | 88,5 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,6 | 88,5 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| 12tfib | 1:1 | 19,2 | 28,8 | metanol | 1,0 |
| | | 19,5 | 28,9 | etanol | 3,0 |
| | | 20,7 | 30,1 | acetone | 8,0 |
| | | 19,4 | 29,9 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 20,8 | 28,6 | kloroform | 10,0 ² |
| | | 20,7 | 29,9 | toluen | 10,0 ² |
| | | 19,8 | 29,0 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,3 | 30,2 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| 135tfib | 1:1 | 20,0 | 37,6 | metanol | 1,0 |
| | | 20,1 | 37,3 | etanol | 3,0 |
| | | 19,6 | 38,5 | acetone | 8,0 |
| | | 20,9 | 38,5 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 19,7 | 36,6 | kloroform | 10,0 ² |
| | | 19,2 | 38,4 | toluen | 10,0 ² |
| | | 19,3 | 36,9 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,6 | 37,7 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| ipfb | 1:3 | 19,9 | 44,7 | metanol | 1,0 |
| | | 20,5 | 44,7 | etanol | 3,0 |
| | | 20,7 | 44,7 | acetone | 8,0 |
| | | 19,4 | 44,7 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 20,3 | 44,7 | kloroform | 10,0 ² |
| | | 20,8 | 44,7 | toluen | 10,0 ² |
| | | 19,8 | 44,7 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,1 | 44,7 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| ofib | 1:3 | 19,7 | 85,7 | metanol | 1,0 |
| | | 19,6 | 85,7 | etanol | 3,0 |
| | | 20,3 | 85,7 | acetone | 8,0 |
| | | 19,7 | 85,7 | acetone nitril | 5,0 |
| | | 20,5 | 85,7 | kloroform | 10,0 ² |

²Reaktanti se nisu otopili do kraja

Tablica 4. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **diBrpyHCl** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz različitih otopina (nastavak)

| donor | Omjer reaktanata (sol:donor) | $m(\text{diBrpyHCl})/\text{mg}$ | $m(\text{donor})/\text{mg}$ | otapalo | $V(\text{otapalo})/\text{mL}$ |
|-------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| ofib | 1:3 | 20,0 | 85,7 | toluen | 10,02 |
| | | 19,1 | 85,7 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,4 | 85,7 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |
| fio | 1:3 | 19,2 | 149,8 | metanol | 1,0 |
| | | 19,3 | 149,8 | etanol | 3,0 |
| | | 20,1 | 149,8 | aceton | 8,0 |
| | | 19,7 | 149,8 | acetonitril | 5,0 |
| | | 20,4 | 149,8 | kloroform | 10,02 |
| | | 21,0 | 149,8 | toluen | 10,02 |
| | | 19,7 | 149,8 | metanol/glicerol (5:1) | 1,0 |
| | | 20,2 | 149,8 | metanol /propan-2-ol (5:1) | 1,0 |

Priprava kokristala kristalizacijom iz otopine provedena je i promijenjenim postupkom. Pripremljena je otopina **diBrpy** u acetonitrilu (1,00 g u 30,0 mL) kojoj je dodano 10 mL prethodno napravljene otopine klorovodične kiseline (50 % konc. HCl i 50 % acetonitril). U alikvot te otopine dodan je donor uz zagrijavanje smjese (tablica 5.). Nastala bistra otopina ostavljena je pri sobnoj temperaturi da isparava sve do kristalizacije produkta. Dobiveni kristali profiltrirani su pod sniženim tlakom.

Tablica 5. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **diBrpyHCl** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine **diBrpyHCl** u acetonitrilu uz suvišak HCl

| donor | Omjer reaktanata (sol:donor) | $V(\text{diBrpyHCl})/\text{mL}$ | $m(\text{donor})/\text{mg}$ |
|---------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 14tfib | 1:1 | 1,30 | 73,5 |
| 13tfib | 1:3 | 1,30 | 220,5 |
| 12tfib | 1:1 | 1,30 | 73,5 |
| 135tfib | 1:1 | 1,30 | 93,2 |
| ipfb | 1:3 | 1,30 | 161,3 |
| ofib | 1:3 | 1,30 | 249,1 |

3.4. Instrumentne metode analize

3.4.1. Razlikovna pretražna kalorimetrija

Pokusi razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su korištenjem modula *Mettler-Toledo DSC823*, brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1} , u temperaturnom intervalu od 25 do 300 °C i uz protok dušika od 150 mL min^{-1} . Uzorci su stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem na kojem su probušene tri rupe. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,13 do 4,73 mg. Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 15.00*.⁵⁷

3.4.2. Rentgenska analiza polikristalnih uzoraka (PXRD)

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840* pri sobnoj temperaturi. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector© 1.3e*.⁵⁸ Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah. Tako priređeni uzorak nanesen je na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu), tako da pokriva površinu $\approx 0,5\text{ cm}^2$. Uzorak je poravnat pomoću predmetnog stakalca, kako bi površina nanesenog materijala bila što ravnija. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056\text{ Å}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439\text{ Å}$. 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 od 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području 2θ od 3° do 40° . Korak pomicanja brojača bio je $0,03^\circ$ uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,3 s. Nakon snimanja načinjeno je odvajanje linije $K_{\alpha 2}$ iz difraktograma, te su difrakcijskim maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma načinjena je uporabom seta programa *X'Pert Highscore Plus*.⁵⁹

3.4.3. Rentgenska strukturna analiza monokristalnih uzoraka (SCXRD)

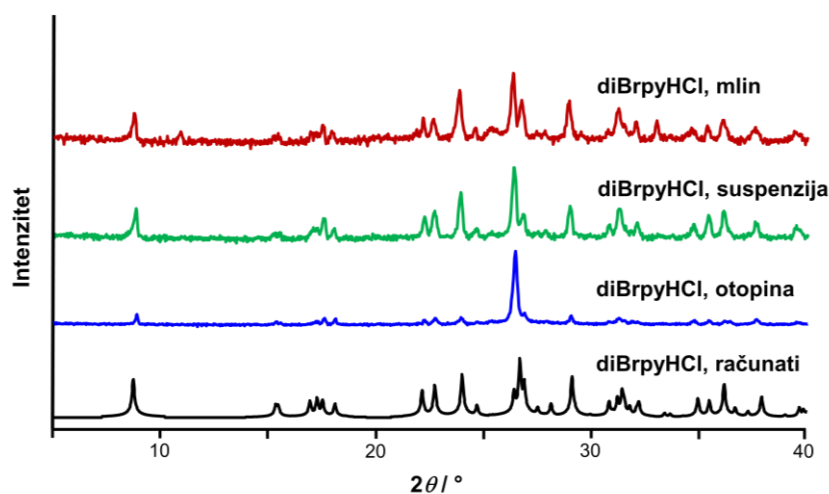
Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na Xcalibur 3 Kappa CCD, četverokružni difraktometar tvrtke Oxford Diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Rad

uređaja upravljani su programskim paketom CrysAlis CCD 171.34.⁶⁰ Elementarne ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34 na temelju 15 difrakcijskih slika.⁶¹ S parametrima određene jedinične ćelije, a uz pomoć programskog paketa CrysAlis RED 171.26⁶² optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci obrađeni su programskim paketom CrysAlis RED 171.26. Strukture su rješavane direktnom metodom kristalografskim programom SHELXS97⁶³, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL97.⁶³ Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 1.64.05.⁶⁴ Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi Mercury v3.5.1.⁶⁵

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza 3,5-dibrompiridinijeva klorida

U ovome radu kao polazni spoj za sintezu ionskih kokristala pripravljena je kloridna sol 3,5-dibrompiridina, **diBrpyHCl** otprije poznata iz literature.⁶⁶ Obzirom na vrijeme kristalizacije (3–7 dana) i nisko iskorištenje reakcije sinteze soli (35–65 %), sinteza je provedena na više načina (slika 12). Sinteza iz suspenzije, kao i mehanokemijska sinteza, iskušane su kao alternativne metode sintezi kristalizacijom iz otopine. Prednost obiju metoda je umanjeno korištenje otapala za sintezu i količina kiseline potrebna u reakciji, no mehanokemijska sinteza dala je bolji prinos. Sintezom iz suspenzije najveće dobiveno iskorištenje je 45 %, dok mehanokemijski se reakcija može u potpunosti iskoristiti te ju to čini idealnom za brzu i jednostavnu pripremu ove soli.



Slika 12. Usporedba difraktograma praškastog uzorka **diBrpyHCl** dobivenog iz otopine, suspenzije ili mljevenjem u kugličnom mlinu i difraktograma izračunatog na temelju podataka dobivenih iz baze podataka (MOPJEH)

4.2. Sinteza kokristala

U svrhu izučavanja mogućnosti nastanka kokristala korištena je mehanokemijska sinteza u čvrstom stanju. Kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani spojevi različitog donorskog potencijala, drugačije geometrije te broja halogenih atoma. Korišteni su sljedeći donori: **14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib** i **fio**. Radi identifikacije i karakterizacije dobivenih kokristala te pripreme jediničnih kristala pogodnih za strukturnu analizu, mehanokemijska sinteza praćena je tradicionalnom sintezom iz otopine.

Ishod mehanokemijske sinteze pratio se usporedbom rentgenskih difraktograma pripremljenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata (onih koji su pri sobnoj temperaturi krutine). Produkti sinteze iz otopine identificirani su difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu i praškastom uzorku. Konačna potvrda sastava kokristala pripremljenih mehanokemijski i kristalizacijom iz otopine napravljena je usporedbom rentgenskih difraktograma njihovih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima koji su izračunati na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom na jediničnim kristalima kada je to bilo moguće.

Svi mehanokemijski pokusi kokristalizacije izvedeni su pri istom općem postupku sinteze. Ovakva metoda sinteze nije dala očekivane rezultate i nije se pokazala dobrom za dobivanje fazno čistih produkata, usprkos različitim početnim uvjetima reakcije (tablica 6). Ipak, ovim načinom moguće je ustanoviti dolazi li do nastanka ikakvog produkta, bez podatka o stehiometriji njegovih komponenti. Uzrok takvom ishodu mehanokemijskih sinteza je nestabilnost kokristala koji podliježu kemijskom raspadu tijekom mljevenja. Uz dodatak male količine acetonitrila, uspješno je pripremljen samo kokristal **diBrpyHCl** s **ofib** u omjeru 1:1. U pokusima s **12tfib** dobivena je smjesa reaktanata i kokristala **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** (čiji sastav je naknadno određen difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu dobivenom sintezom iz otopine). Slični rezultati dobiveni su i s **14tfib**, no umjesto očekivanog kokristala **diBrpyHCl** s **14tfib** nastao je trokomponentni kokristal **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂** (čiji je sastav također naknadno određen difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu dobivenom iz otopine). Pokusi mljevenja s **13tfib** rezultirali su kristalnim produktom koji se razlikuje od onog dobivenog iz otopine. Budući da se produkti dobiveni mljevenjem nisu mogli prekrystalizirati (najčešće su dobiveni sol i donor), nije bilo moguće odrediti njegov sastav. U pokusima s **ipfb** tek je pri omjeru **diBrpyHCl** i **ipfb** 1:8 dobiven novi produkt bez

primjesa reaktanta, no njegov sastav nije određen jer nije bilo moguće pripremiti jedinični kristal.

Tablica 6. Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa mljevenja **diBrpyHCl** s perhalogeniranim donorima halogenske veze

| donor | Omjer reaktanata (sol:donor) | V(acetonitril)/ μL | Ishod |
|----------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| 14tfib | 2:1 | 40 | (diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂ + 14tfib |
| | 1:1 | 40 | (diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂ + 14tfib |
| | 1:2 | 40 | (diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂ + 14tfib |
| 13tfib | 2:1 | 10 | Kristalni produkt 1 |
| | 1:1 | 10 | |
| | 1:2 | 10 | |
| | 6:1 | 10 | Kristalni produkt 1 + diBrpyHCl |
| | 1:4 | 10 | Kristalni produkt 2 |
| 12tfib | 2:1 | 40 | (diBrpyHCl)(12tfib)₂ + reaktanti |
| | 1:1 | 40 | |
| | 1:2 | 40 | |
| | 6:1 | 40 | |
| 135tfib | 1:1 | 40 | diBrpyHCl + 135tfib |
| ipfb | 2:1 | 10 | Kristalni produkt + diBrpyHCl |
| | 1:1 | 10 | |
| | 1:2 | 10 | |
| | 1:8 | 10 | Kristalni produkt |
| ofib | 2:1 | 10 | (diBrpyHCl)(ofib) + diBrpyHCl |
| | 1:1 | 10 | (diBrpyHCl)(ofib) + diBrpyHCl |
| | 1:2 | 10 | (diBrpyHCl)(ofib) |
| fio | 1:1 | 10 | diBrpyHCl |
| | 1:2 | 10 | diBrpyHCl |

Sinteze iz otopine pokazale su se neuspješnima u početku kao i prekrizacije mehanokemijski dobivenih produkta u svim otapalima osim metanolu, etanolu i acetonitrilu. Razlog tome bili su slaba topljivost **diBrpyHCl**, ali i tendencija da se u otopini kation deprotonira. Da se zaobiđu ovi problemi, sinteze u otopini napravljene su direktnim dodatkom donora u acetonitrilnu otopinu soli uz suvišak HCl. Takvom metodom uspješno su priređeni kokristali **(diBrpyHCl)(ofib)**, **(diBrpyHCl)(12tfib)₂**, **(diBrpyHCl)(13tfib)₂** te neočekivani produkt **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂**. Priređeni kokristal **(diBrpyHCl)(13tfib)₂** vrlo je nestabilan, te se tokom difrakcijskih pokusa raspadao. Međutim skupljeno je dovoljno difrakcijskih podataka kako bi se mogla odrediti molekulska struktura odnosno sastav. Sinteza kokristala **diBrpyHCl** s **fio** i **135tfib** nije rezultirala željenim produktima, bez obzira na sintetski postupak. Pregled rezultata svih mehanokemijskih pokusa nalazi se u tablici 6, a pregled svih pokusa kristalizacije u tablici 7.

Tablica 7. Pregled rezultata sinteze kokristala diBrpyHCl s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine

| donor | množinski omjer akceptor: donor | otapalo | ishod kristalizacije iz otopine |
|----------------|---------------------------------|--|--|
| 14tfib | 1:1 | metanol/glicerol (5:1), acetonitril(HCl) | (diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂ kristalni produkt ³ |
| | | metanol, etanol, acetonitril, metanol/propan-2-ol (5:1), aceton, kloroform, toluen, | nije kristaliziralo |
| 13tfib | 1:3 | metanol, metanol/glicerol (5:1), acetonitril (HCl) | (diBrpyHCl)(13tfib)₂ kristalni produkt 2 ⁴ |
| | | etanol, aceton, acetonitril, kloroform, toluen, metanol/propan-2-ol (5:1) | nije kristaliziralo |
| 12tfib | 1:1 | metanol, etanol, acetonitril(HCl) | (diBrpyHCl)(12tfib)₂ |
| | | aceton, acetonitril, kloroform, toluen, metanol/propan-2-ol (5:1), metanol/glicerol (5:1) | nije kristaliziralo |
| 135tfib | 1:1 | metanol, etanol, acetonitril(HCl), aceton, acetonitril, kloroform, toluen, metanol/propan-2-ol (5:1), metanol/glicerol (5:1) | 135tfib |
| ipfb | 1:3 | metanol, etanol, acetonitril(HCl), aceton, acetonitril, kloroform, toluen, metanol/propan-2-ol (5:1), metanol/glicerol (5:1) | nije kristaliziralo |
| ofib | 1:3 | metanol, etanol, acetonitril, metanol/propan-2-ol (5:1), metanol/glicerol (5:1), acetonitril(HCl), | (diBrpyHCl)(ofib) |
| | | aceton, kloroform, toluen, | nije kristaliziralo |
| fio | 1:3 | metanol, etanol, acetonitril(HCl), aceton, acetonitril, kloroform, toluen, metanol/propan-2-ol (5:1), metanol/glicerol (5:1) | diBrpyHCl |

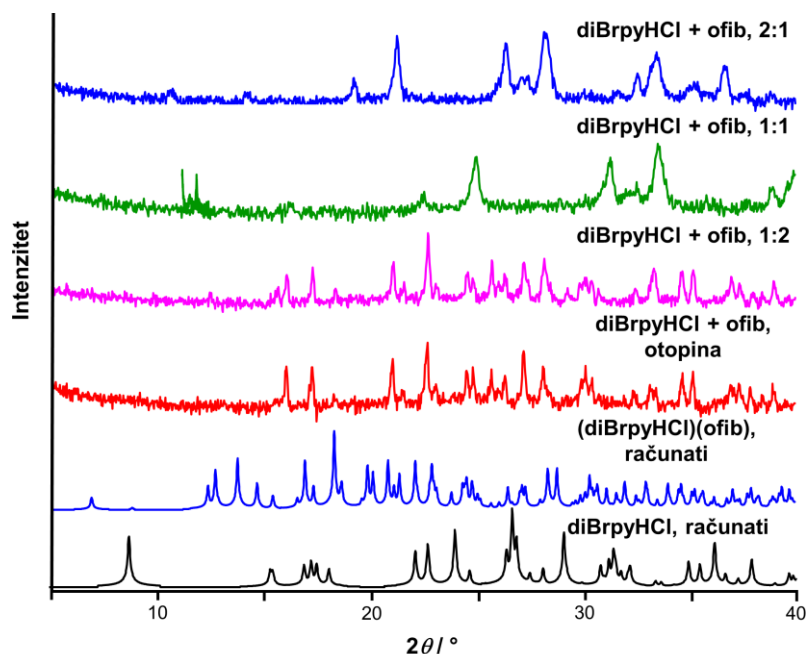
4.2.1. Pokusi s 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluor-1,4-dijodbutanom

U mehanokemijskim pokusima utvrđeno je da kokristal **diBrpyHCl** i **ofib** nastaje u potpunosti tek pri omjeru 1:2. Usporedbom difraktograma (slika 13) mehanokemijski dobivenih produkata i računatog na temelju podataka dobivenih difrakcijskim pokusom na jediničnom kristalu dobivenom iz otopine utvrđeno je da nastaje kokristal **(diBrpyHCl)(ofib)**. Računati difraktogram ima maksimume koji se ne pojavljuju uz mehanokemijski i otopinski dobivene produkte, najvjerojatnije zbog preferentne orijentacije kristala produkta (koji je u obliku pločica) tijekom difrakcije praškastog uzorka. Razlog tome da kokristal nastaje tek pri

³ Vjerojatno dolazi do raspada tijekom pripreme uzorka za difrakciju rentgenskih zraka na prahu

⁴ Zbog nepouzdanosti strukturnog modela rješene strukture nije moguće utvrditi odgovara li difraktogram praškastog uzorka kokristalu **(diBrpyHCl)(13tfib)₂**

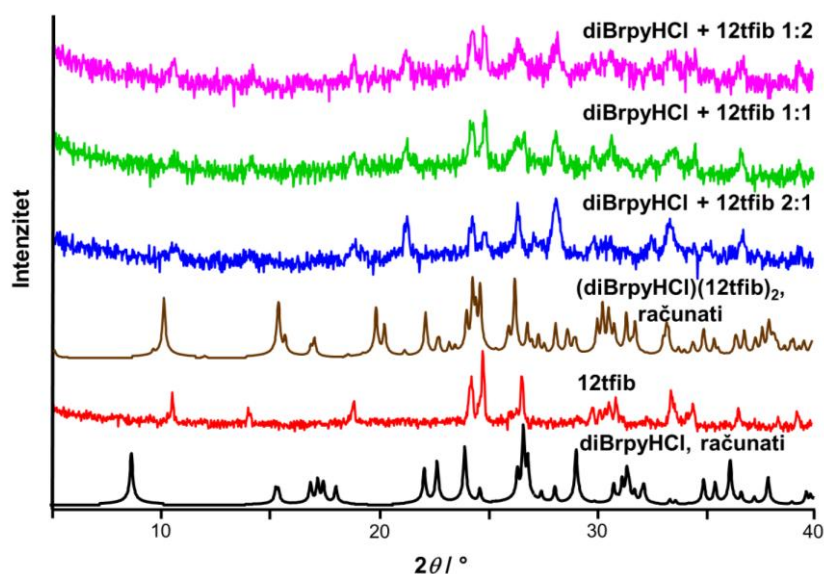
većem omjeru tekućeg donora (**ofib**) vjerojatno je poboljšana kristalizacija u uvjetima kada ima više tekućine u sustavu.



Slika 13. Usporedba difraktograma praha soli dobivenog iz baze podataka, računatog difraktograma kokristala i difraktograma produkata dobivenih iz otopine i mehanokemijski

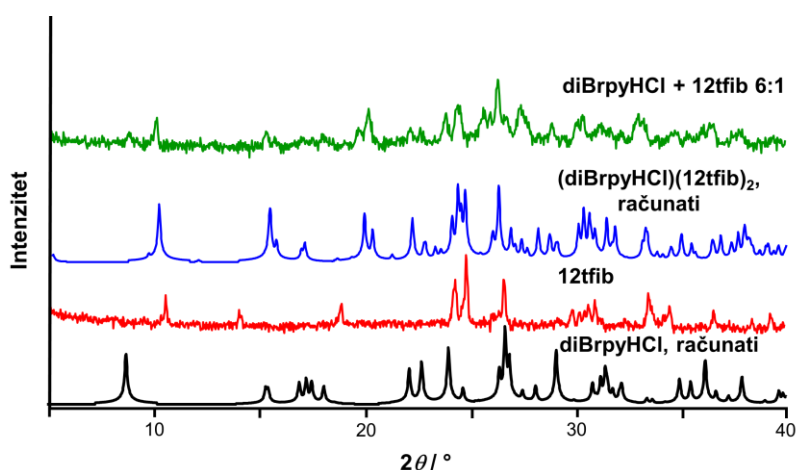
4.2.2. Pokusi s 1,2-dijodtetrafluorbenzenom

Mehanokemijskom sintezom kokristala s **12tfib** nije dobiven čisti produkt. Reakcije su rađene u različitim omjerima soli i donora (slika 14). U pokusima prikazanim na slici 14 ne može se sa sigurnošću reći da je nastao željeni produkt.



Slika 14. Usporedba difraktograma praha soli, donora i rezultata mehanokemijskih pokusa u različitim omjerima reaktanata

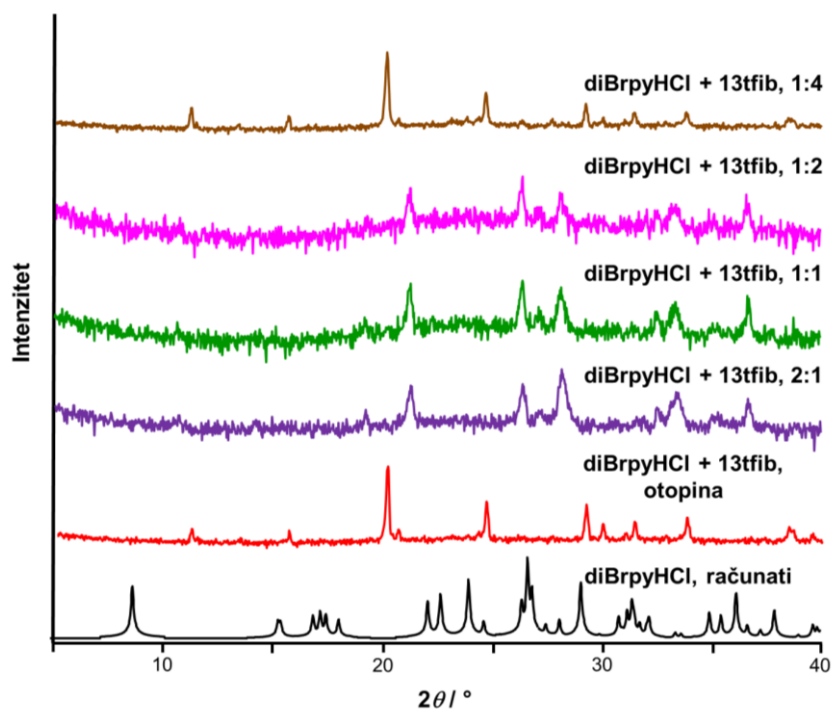
Ako se u većoj količini doda **diBrpyHCl** dolazi do nastanka željenog produkta. Pri omjeru 6:1 dobiven je produkt čiji difraktogram praha najbolje odgovara difraktogramu praha izračunatog na temelju kristalne strukture kokristala dobivenog iz kristalizacijskih pokusa stehiometrije **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** (slika 15). Za neočekivani ishod ove reakcije može se pretpostaviti da sol u suvišku djeluje kao matrica u sustavu, te sudjeluje pri nastajanju kokristala.



Slika 15. Usporedba difraktograma praha soli, donora, produkta sinteze u otopini i rezultata mehanokemijskog pokusa

4.2.3. Pokusi s 1,3-dijodtetrafluorbenzenom

Mehanokemijskom sintezom kokristala s **13tfib** u većini pokusa dobiven je kristalni produkt **1** koji se razlikuje od onog dobivenog iz otopine. Prekristalizacijom dobivenog produkta nije bilo moguće dobiti jedinični kristal kako bi se izučila njegova struktura. Pretpostavlja se da je došlo do njegovog kemijskog raspada. Tek pri omjeru **diBrpyHCl** i **13tfib** 1:4 dobiven je kristalni produkt **2** sličan onome dobivenom kristalizacijom iz otopine (slika 16). Kokristal (**diBrpyHCl**)(**13tfib**)₂ uspješno je priređen iz otopine acetonitrila uz suvišak HCl. Molekulska struktura određena mu je na temelju difrakcijskog pokusa na jediničnom kristalu. Podaci su bili dovoljno dobre kvalitete za određivanje stehiometrije kokristala, no strukturni model nije dovoljno pouzdan za karakterizaciju ostalih strukturnih značajki spoja.

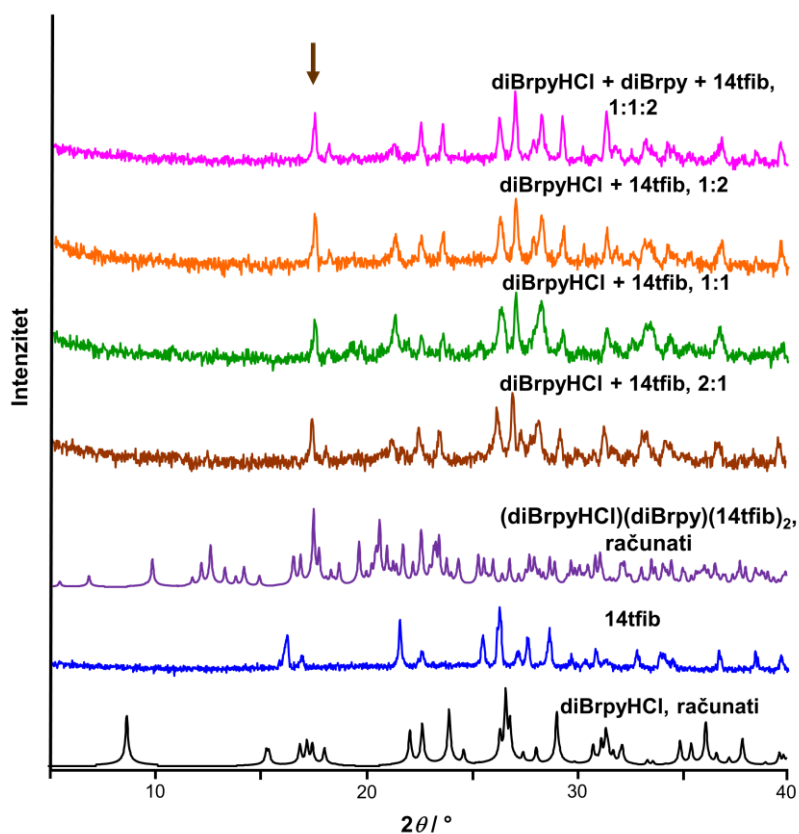


Slika 16. Usporedba difraktograma praha soli, produkta sinteze u otopini i produkata mehanokemijskih pokusa u različitim omjerima reaktanata

4.2.4. Pokusi s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

Pokusi pripreve kokristala **diBrpyHCl** i **14tfib** dali su neočekivane rezultate, kako mehanokemijski tako i sintezom u otopini. Mehanokemijski pokusi dali su naznake nastajanja novog produkta (strelica na slici 17). Umjesto očekivanog dvokomponentnog kokristala (sol i neutralna molekula) dobiven je trokomponentni kokristal (**diBrpyHCl**)(**diBrpy**)(**14tfib**)₂ čija

je struktura određena temeljem difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu iz otopine. Pokušana je i mehanokemijska sinteza kokristala mljevenjem **diBrpyHCl**, **diBrpy** i **14tfib** u molarnom omjeru 1:1:2, no pokusom je dobiven isti produkt kao i u mehanokemijskim reakcijama soli i donora u različitim omjerima.



Slika 17. Usporedba difraktograma praha soli, donora, produkta sinteze u otopini i produkata mehanokemijskog pokusa u različitim omjerima reaktanata

4.3. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovoga rada kristalizacijom iz otopine pripravljena su tri kokristala čija je kristalna struktura određena metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Pripremljeni kokristali su: **(diBrpyHCl)(ofib)**, **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** i **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂**. Kao polazni spoj za sintezu višekomponentnih kokristala korištena je kloridna sol 3,5-dibrompiridina, **diBrpyHCl**. Molekulski kation **diBrpyH⁺** odabran je na temelju svoje mogućnosti da sudjeluje u međumolekulskim interakcijama kao donor ali i kao akceptor halogenske i vodikove veze.

Pri rješavanju struktura kokristala vodikovi atomi smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost C–H = 0,93 Å, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ i N–H = 0,86 Å, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{N})$, te su njihovi položaji utočnjeni koristeći model u kojem se vodikov atom kreće fiksiran za atom na kojem je vezan (tzv. *riding model*)⁶⁷. Osnovni kristalografski podatci dani su u Dodatku u tablici D1, a geometrijski podatci o vodikovim i halogenskim vezama u tablicama D2 do D4. Molekulske građe pripremljenih kokristala sa shemom označavanja atoma prikazane su na slikama 18, 21 i 24. Na osnovi preklapanja difraktograma praškastih uzoraka pripremljenih kokristala i difraktograma računatih na temelju njihovih strukturnih parametara (slike D1–D33) ostvarena je identifikacija pripremljenih spojeva te je dobiven uvid u njihovu faznu čistoću.

U svim pripremljenim kokristalima supramolekulska arhitektura građena je od molekula perhalogeniranih donora halogenske veze i kloridnih iona, a jedinke kationa popunjavaju šupljine anionske mreže povezujući se diskretnom vodikovom vezom potpomognutom nabojem na kloridni ion.

Svi korišteni donori su ditopični i imaju mogućnost stvoriti barem dvije halogenske veze. U svim spojevima halogenska veza nastaje između donorskog atoma joda i kloridnog aniona. Zbog razlika u obliku donora i položajima atoma joda postoje razlike u duljini i kutu veza (tablica 8). Na temelju položaja interakcijskih mjesta donore možemo podijeliti na linearne (čiji donorski atomi iste molekule nisu u blizini) i nelinearne (čiji su donorski atomi iste molekule u blizini). U primjerima linearnih donora (**ofib**, **14tfib**) veza je kraća i više usmjerena. Obzirom na bliske položaje atoma joda u nelinearnom donoru (**12tfib**), ovaj donor ne stupa jednako povoljno u interakciju s kloridnim ionom kao ostali donori te je njegova veza dulja i pod manjim kutem. Drugi donorski jod zbog steričkih smetnji već vezanog atoma joda ne stupa u interakciju s kloridnim ionom.

Tablica 8. Pregled duljina, relativnih skraćenja i kuteva ostvarenih halogenskih veza

| kokristal | halogenska veza | duljina halogenske veze / Å | relativno skraćenje / % | kut / ° |
|--|-----------------|-----------------------------|-------------------------|---------|
| (35diBrpyHCl)(ofib) | I1... Cl1 | 3,197 | 14,2 | 179,3 |
| | Br1... F4 | 3,289 | 0,1 | 170,1 |
| (35diBrpyHCl)(12tfib) ₂ | I1... Cl1 | 3,285 | 11,9 | 167,9 |
| | I2... F3 | 3,446 | 0,1 | 163,8 |
| (35diBrpyHCl)(35diBrpy)(14tfib) ₂ | I1... Cl1 | 3,212 | 13,9 | 178 |
| | I2... Cl1 | 3,178 | 14,8 | 180 |
| | Br1... F4 | 3,181 | 4,2 | 154,2 |

Ostale halogenske veze ostvaruju se između slabijih donorskih atoma i akceptora. U kristalima s linearnim donorima **ofib** i **14tfib**, nastaju slabe halogenske veze između broma vezanog na molekulski kation i fluora perhalogeniranog donora ($\text{Br}1 \cdots \text{F}4$). U oba kokristala ove veze povezuju lance molekula međusobno u sloj čime se povećava dimenzionalnost supramolekulske arhitekture. U odnosu na njih nelinearni donator **12tfib** zbog steričkih smetnji svoj drugi donorski atom joda daje u slabu halogensku vezu s fluorovim atomom druge molekule donora ($\text{I}2 \cdots \text{F}3$).

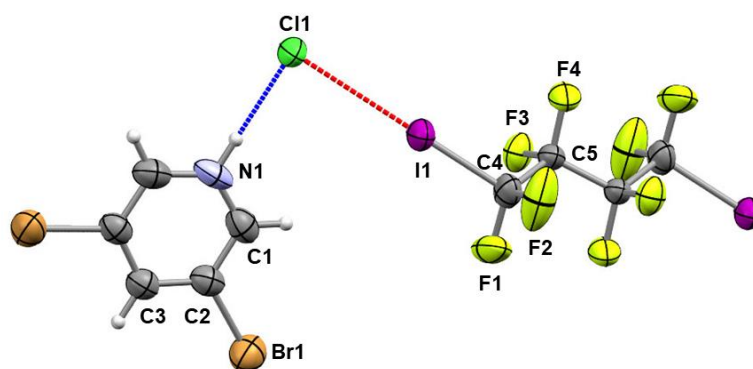
Vodikova veza u dobivenim spojevima pojavljuje se u svim slučajevima kao diskretna veza između aniona i molekuskog kationa (tablica 9). U kokristalu s **12tfib** ona je malo slabija zbog steričkih smetnji koje potječu od susjednih molekula donora, dok u ostalim kokristalima kation ima dovoljno mjesta da se povoljno ugradi u šupljinu oko aniona.

Tablica 9. Pregled duljina, relativnih skraćjenja i kuteva ostvarenih vodikovih veza

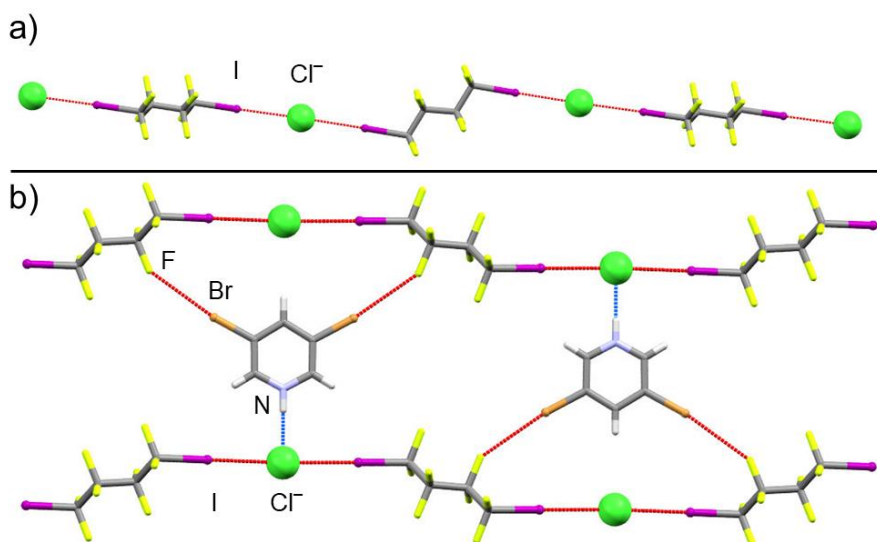
| kokristal | vodikova veza | duljina vodikove veze / Å | relativno skraćjenje / % | kut / ° |
|--|---------------|---------------------------|--------------------------|---------|
| (35diBrpyHCl)(ofib) | H1... Cl1 | 3,010 | 8,8 | 180 |
| (35diBrpyHCl)(12tfib) ₂ | H1... Cl1 | 3,064 | 7,2 | 180 |
| (35diBrpyHCl)(35diBrpy)(14tfib) ₂ | H1... Cl1 | 3,009 | 8,8 | 180 |

Kloridni anion kao čvor anionske mreže postiže određeni broj halogenskih i vodikovih veza na koji utječe odabir donora. U svim slučajevima jedno vezno mjesto zauzima kation s vodikovom vezom, dok ostala popunjavaju donori s halogenskim vezama. Jedino u kokristalu s **14tfib** kloridni anion je akceptor tri halogenske veze, dok u ostalim kokristalima anioni ostvaruju dvije halogenske veze.

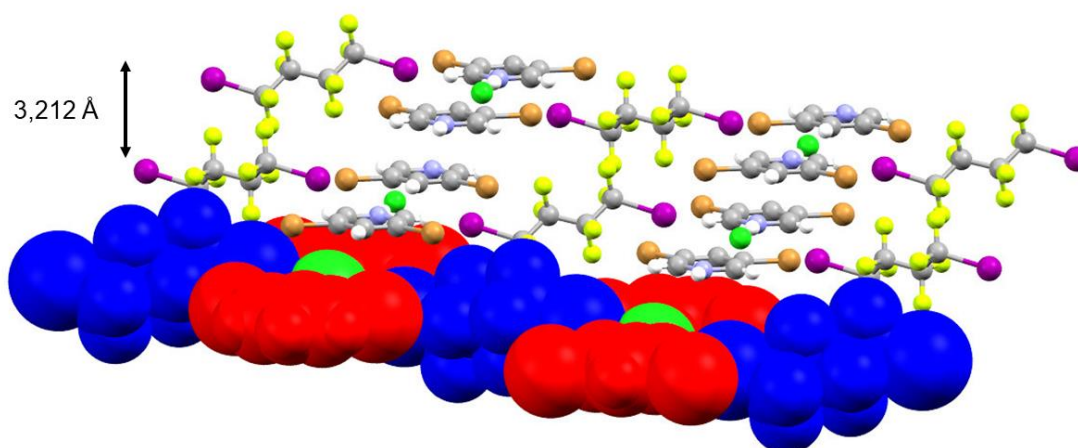
U kokristalu (**diBrpyHCl**)(**ofib**) (slika 18) molekule **ofib** i kloridni ioni povezani su halogenskom vezom $\text{I} \cdots \text{Cl}^-$ praveći lanac (slika 19a). Lanci su međusobno povezani kationima koje prave slabu halogensku vezu $\text{Br} \cdots \text{F}$ i vodikovu vezu $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}^-$ (slika 19b). Tako povezani lanci grade dvodimenziju mrežu (slika 20).



Slika 18. ORTEP prikaz strukture kokristala **(diBrpyHCl)(ofib)** s označenim atomima, halogenskom (crveno) i vodikovom (plavo) vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 45%. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å

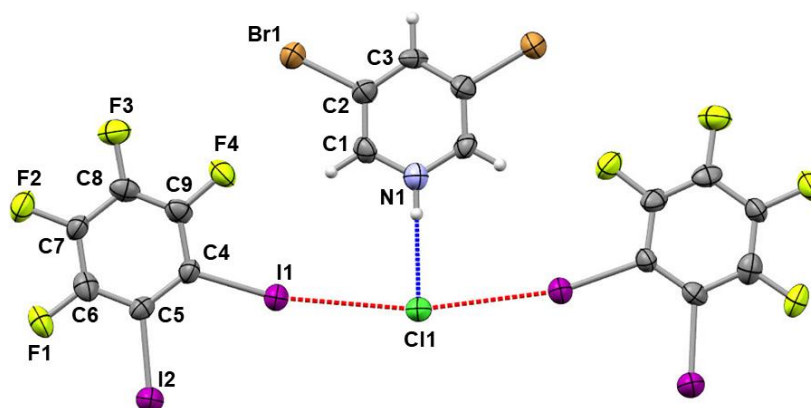


Slika 19. a) Prikaz povezivanja molekula **ofib** u lance preko kloridnih iona i b) prikaz povezivanja dva lanca preko mosta koji pravi molekulska kation **diBrpyH⁺**

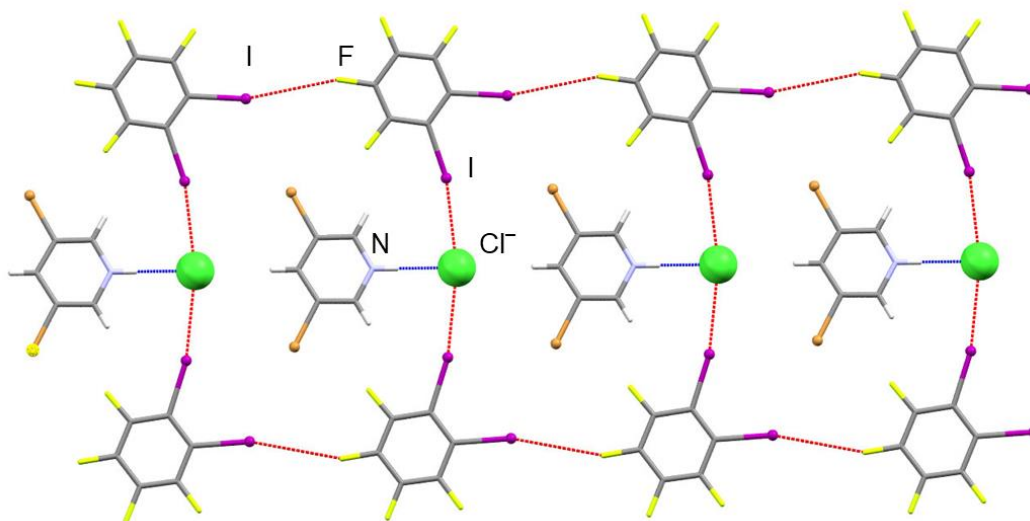


Slika 20. Prikaz slaganja slojeva dvodimenzijske mreže u prostoru. Plavom bojom su označene molekule **ofib**, crvenom molekulski kationi **diBrpyH⁺**, a zelenom kloridni anion

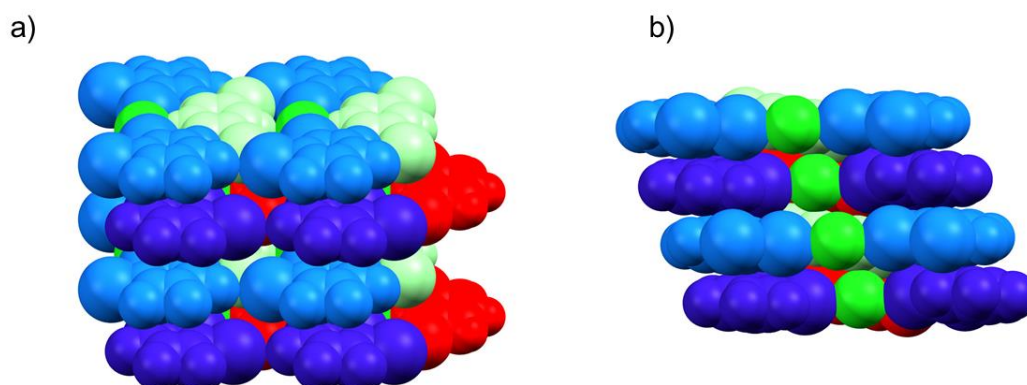
U kokristalu **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** (slika 21) dvije molekule **12tfib** i kloridni ion povezani su halogenskom vezom $I \cdots Cl^-$. Uz dvije halogenske veze kloridni ion povezan je s kationom vodikovom vezom $N-H \cdots Cl^-$ čineći tako diskretni supramolekulski kompleks. Kompleksi su međusobno povezani halogenskom vezom $I \cdots F$ (slika 22) u lance. Orijehtacija **diBrpyH⁺** jednaka je u svim lancima koji se protežu u ravnini dvodimenzijske mreže, dok su u susjednim slojevima, koji se nalazi iznad ili ispod ravnine, sve jedinice **diBrpyH⁺** suprotno orijentirane (slika 23).



Slika 21. ORTEP prikaz strukture kokristala **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** s označenim atomima, halogenskom (crveno) i vodikovom (plavo) vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 45%. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



Slika 22. Prikaz slaganja diskretnih supramolekulskih kompleksa $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ u lance

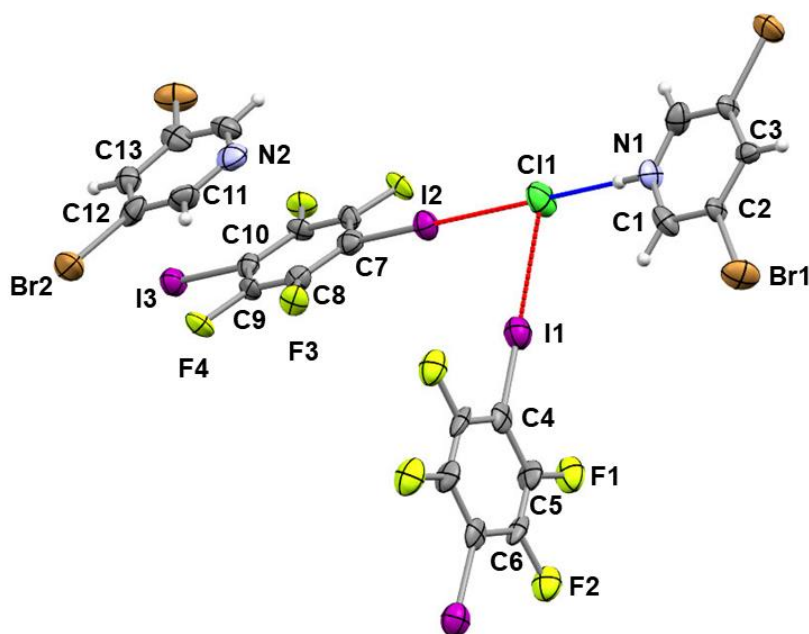


Slika 23. Prikaz slaganja lanaca u 3D. Molekule **12tfib**-a. Plavom i ljubičastom bojom označene su molekule **12tfib** (različite boje zbog suprotne orijentacije), zelenom je označen klorid, dok su svijetlo zelenom i crvenom bojom označeni molekularni kationi suprotne orijentacije. Prikazani su dijelovi kristalne strukture duž osi *a* i *b*

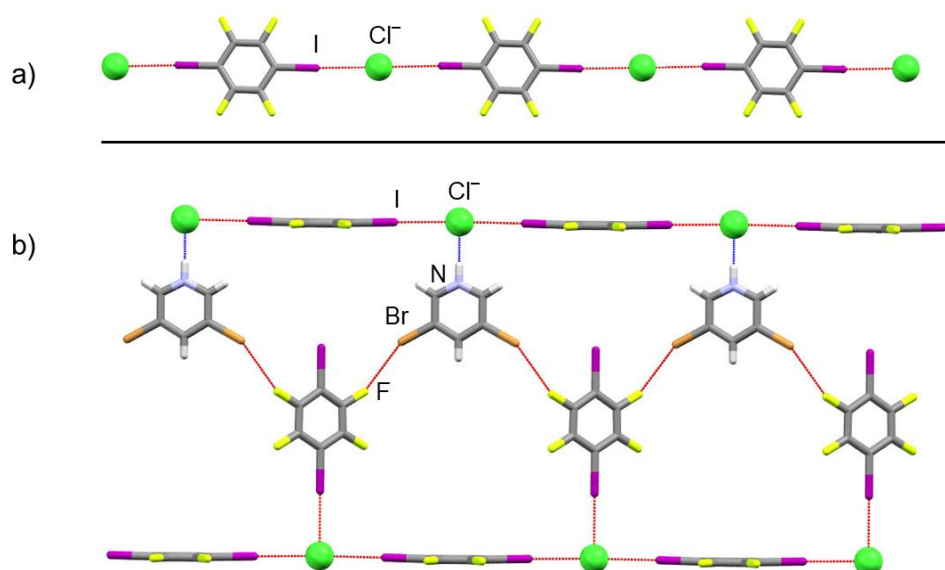
Kokristal $(\text{diBrpyHCl})(\text{diBrpy})(\text{14tfib})_2$ (slika 24) u svojoj asimetričnoj jedinici sadrži pola molekule kationa **diBrpyHCl**, pola molekule **diBrpy** i jedan kloridni ion te sadrži i dvije simetrijski neovisne polovice molekule **14tfib**. Jedna od molekula **14tfib** povezuje kloridne ione halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ u lanac (slika 25a), a lanci su međusobno povezani s dva tipa halogenskih veza, $\text{I}\cdots\text{Cl}^-$ i $\text{Br}\cdots\text{F}$ i vodikovom vezom $\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$ između kationa i kloridnog iona (slika 25b) te takvim povezivanjem čine 2D mrežu. Molekule **diBrpy** popunjavaju šupljine mreže (slika 26). Orijehtacija **diBrpyH⁺** i **diBrpy** unutar lanca jednaka je kao i u lancima koji se

protežu u ravnini dvodimenzijске mreže, dok su u sljedećem sloju koji se nalazi iznad i ispod ravnine sve jedinice **diBrpyH⁺** i **diBrpy** suprotno orijentirane (slika 27).

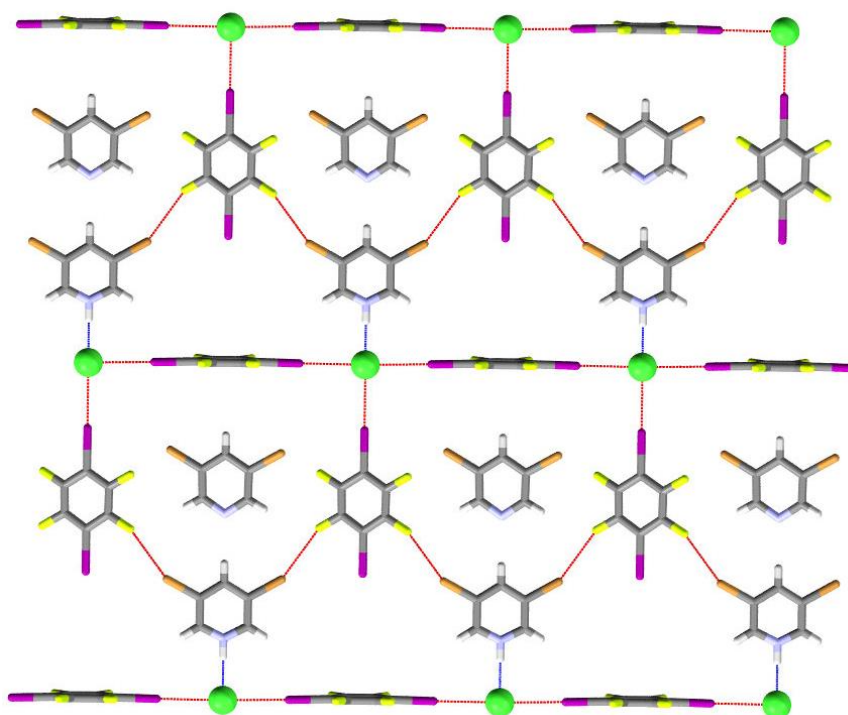
U ovom kokristalu halogensku vezu s kloridnim ionom prave dvije simetrijski neovisne molekule donora. Obje su jake i vrlo usmjerene, no veza je malo slabija između klorida i donora koji ima ulogu poveznice između dva aniona ($I1 \cdots C11$). Stvaranjem prve halogenske veze mijenja se elektronska struktura molekule **14tfib** na način da dolazi do povećanja elektronske gustoće cijele molekule i to posljedično smanjuje kiselost drugog atoma joda. Rezultat toga može se primijetiti kao povećanje udaljenosti između akceptora i donora u odnosu na drugu molekulu **14tfib** koja pravi jednu halogensku vezu s kloridom ($I2 \cdots C11$).



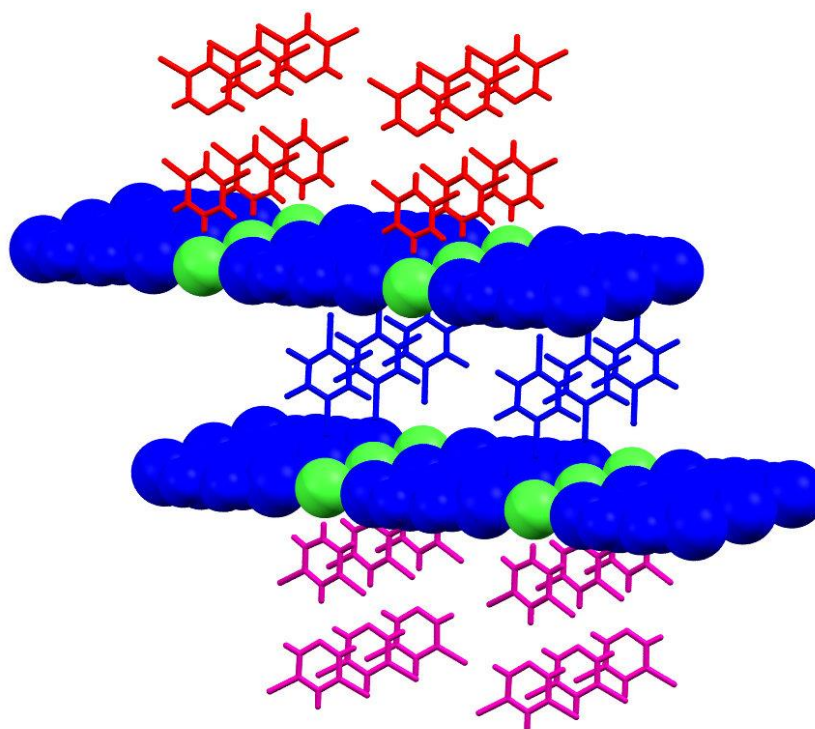
Slika 24. ORTEP prikaz strukture kokristala **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂** s označenim atomima, halogenskom (crveno) i vodikovom (plavo) vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 45%. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å



Slika 25. a) Prikaz povezivanja molekula **14tfib** u lance preko kloridnih iona i b) Prikaz povezivanja dva lanca preko mosta koji prave molekule **14tfib** i molekularni kation **diBrpyH⁺**. U prikazu su izostavljene molekule **diBrpy**



Slika 26. Prikaz 2D sloja u čije šupljine se ugrađuju molekule **diBrpy**



Slika 27. Prikaz slaganja dvodimenzijjskih slojeva lanaca u 3D. Plavom bojom označene su molekule **14tfib**, zelenom kloridni ioni, a ružičastom i crvenom bojom označene su jedinke (**diBrpyH⁺**) i (**diBrpy**) suprotnih orijentacija

4.4. Termička analiza

Termička analiza pripremljenih soli i kokristala provedena je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom na uzorcima pripremljenim mljevenjem u kugličnom mlinu. U slučaju **diBrpyHCl** dobiven je dobro definirani signal koji odgovara talištu (112 °C) i ukazuje na faznu čistoću pripremljene soli (slika **D34**). U slučajevima kokristala (**diBrpyHCl**)(**diBrpy**)(**14tfib**)₂ i (**diBrpyHCl**)(**ofib**) nije bilo moguće pripremiti dovoljnu količinu fazno čistog praškastog uzorka koji bi analizirao. Za (**diBrpyHCl**)(**12tfib**)₂ uspješno je pripremljeno dovoljno uzorka za analizu, ali omjer reaktanata potreban da se dobije takav uzorak znatno je drugačiji od same stehiometrije kokristala. Njegova DSC krivulja sadrži nekoliko nerazlučenih signala u području od 60 do 300 °C što dovodi do zaključka da su procesi koji se odvijaju prilikom zagrijavanja uzorka previše složeni da bi se jednoznačno opisali (slike **D35** i **D36**).

§ 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine ispitati mogućnost pripreve kokristala 3,5-dibrompiridinijeva klorida s odabranim perhalogeniranim organskim spojevima kao donorima halogenske veze (**14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **135tfib**, **ipfb**, **ofib** i **fo**). Drugi cilj bio je izučavanje donorskog potencijala bromovih atoma supstituiranih na kationu, te akceptorskog potencijala kloridnih iona, uz određivanje kristalne strukture dobivenih kokristala metodom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Uspješno su sintetizirana četiri nova ionska kokristala: **(diBrpyHCl)(ofib)**, **(diBrpyHCl)(12tfib)₂**, **(diBrpyHCl)(13tfib)₂** i **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂**. Okarakterizirani su svi osim **(diBrpyHCl)(13tfib)₂** za kojeg nije bilo moguće postići uvjete u kojima se kristal ne raspada tokom difrakcijskog pokusa.

Donori korišteni u ovom radu razlikuju se u svojim geometrijskim značajkama, među kojima najbitniju ulogu imaju položaj donorskih atoma i fleksibilnost molekule. Rigidni i nelinearni donor **12tfib** ostvaruje samo jednu halogensku vezu s kloridom, dok druga veza služi za povezivanje molekulskih kompleksa u jednodimenzionalnu arhitekturu lanca. U kokristalu s fleksibilnijim donorom **ofib**, molekula donora ostvaruje dvije veze s dva različita aniona. Donor služi kao poveznica između dva aniona i širenjem takvog motiva postiže se arhitektura lanca. Pomoću halogenskih veza između molekulskog kationa i molekule **ofib** drugog lanca nastaje dvodimenzionalna struktura od međusobno povezanih anionskih lanaca. Korištenjem linearnog i rigidnog donora **14tfib** dobiven je kokristal u kojem su prisutne dvije neekvivalentne molekule donora u formulskoj jedinki. Jedna molekula također ima ulogu poveznice kao i u slučaju **ofib**, no njezina zakrenutost omogućava drugoj molekuli **14tfib** da se veže za anion.

Kloridni anion pokazao se kao jako dobar akceptor vodikove i halogenske veze u svim primjerima i korišten je kao centar koji sudjeluje u najvećem broje jakih interakcija. Njegova koordinacijska sfera je upotpunjena molekulskim kationom i s bar dva donora halogenske veze. Ukupno ostvaruje tri (kokristali s **ofib**, **12tfib**) ili četiri (kokristal s **14tfib**) interakcije s naglaskom da se sve interakcije bar približno nalaze u istoj ravnini oko aniona. Pokazalo se da je sol **diBrpyHCl** dobar kandidat za proučavanje anionskih mreža u kojima su kloridi mrežni

čvorovi. Dobiveni spojevi dali su uvid u nastanak veza oko čvornog aniona i čimbenika koji utječu na nastalu arhitekturu.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

| Oznaka | Ime |
|--|--|
| 12tfib | tetrafluor-1,2-dijodbenzen |
| 13tfib | tetrafluor-1,3-dijodbenzen |
| 135tfib | 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen |
| 14tfib | tetrafluor-1,4-dijodbenzen |
| CSD | kristalografska baza podataka (Cambridge Structural Database) |
| diBrpy | 3,5-dibrompiridin |
| diBrpyHBr | 3,5-dibrompiridinijev bromid |
| diBrpyHCl | 3,5-dibrompiridinijev klorid |
| diBrpyHI | 3,5-dibrompiridinijev jodid |
| diBrpyH⁺ | 3,5-dibrompiridinijev kation |
| (diBrpyHCl)(12tfib)₂ | kokristal 3,5-dibrompiridinijeva klorida i tetrafluor-1,2-dijodbenzena |
| (diBrpyHCl)(13tfib)₂ | kokristal 3,5-dibrompiridinijeva klorida i tetrafluor-1,3-dijodbenzena |
| (diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂ | kokristal 3,5-dibrompiridinijeva klorida, 3,5-dibrompiridina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena |
| (diBrpyHCl)(ofib) | kokristal 3,5-dibrompiridinijeva klorida i 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluor-1,4-dijodbenzena |
| DSC | razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. differential scanning calorimetry) |
| fio | heptadekafluor-1-jodoktan |
| ipfb | jodpentafluorbenzen |
| LAG | kapljevinom potpomognuto mljevenje (eng. liquid assisted grinding) |
| ofib | 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluor-1,4-dijodbenzen |

§ 7. LITERATURNI IZVORI

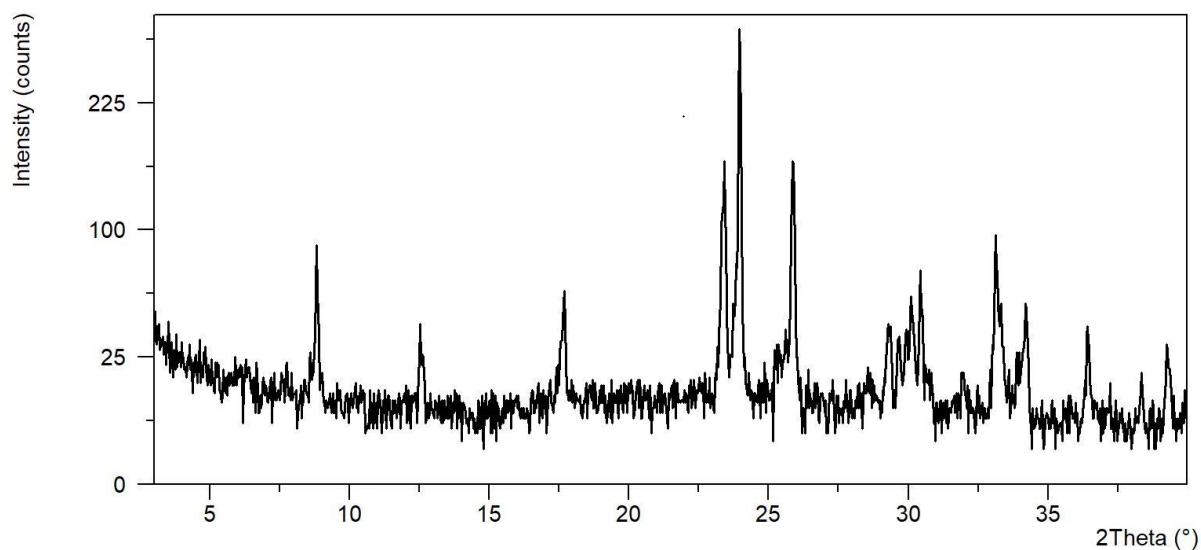
1. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
2. G. R. Desiraju, *Crys. Eng. Comm.* **5** (2003) 466–467.
3. J. D. Dunitz, *Crys. Eng. Comm.* **5** (2003) 506.
4. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Crys. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
5. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, M. Sansoteraa, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3772–3783.
6. L. Fotović, V. Stilinović, *Crys. Eng. Comm.* **22** (2020) 4039–4046.
7. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
8. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, UK, 2009.
9. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
10. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
11. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
12. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
13. D. Braga, F. Greponi, *Making Crystals by Design*, Wiley-VCH, Njemačka, 2007.
14. P. Gilli, G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
15. C.B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
16. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
17. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 41–76.
18. M. S. Taylor, T. M. Beale, M. G. Chudzinski, M. G. Sarwar, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 1667–1680.
19. D. J. Pascoe, K. B. Ling, S. L. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 15160–15167.

20. K. T. Mahmudov, A. V. Gurbanov, V. A. Aliyeva, G. Resnati, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **418** (2020) 213381.
21. A. Bauzá, S.K. Seth, A. Frontera, *Coord. Chem. Rev.* **384** (2019) 107–125.
22. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Nature Communications* **10** (2019) br. čl. 61.
23. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 16458–16468..
24. P. Hobza, M. Kolář, J. Hostaš, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987–9996.
25. T. Clark, M. Hennemann, J. S Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
26. A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7736–7747.
27. Y. Zhou, *ChemPhysChem.* **16** (2015) 2594–2601.
28. C.B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
29. Y. Zhang, B. Ji, W. Wang, D. Deng, *Cryst. Growth. Des.* **11** (2011) 3622–3628.
30. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
31. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Crys. Growth Des.* **15** (2015) 3853–3861.
32. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Crys. Eng. Comm.* **13** (2011) 3224–3231.
33. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
34. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753.
35. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
36. P. Metrangolo, T. Pilati, G. Terraneo, S. Biella, G. Resnati, *Crys. Eng. Comm.* **11** (2009) 1187–1196.
37. V. Nemeč, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić, *J. Mol. Struct.* **1128** (2017) 400–409.
38. A. Abate, J. Martí-Rujas, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Crys. Growth Des.* **11** (2011) 4220–4226.
39. R. O. Ramabhadran, Y. Hua, A. H. Flood, K. Raghavachari, *J. Phys. Chem.* **118** (2014) 7418–7423.
40. N. K. Duggirala, M. L. Perry, Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
41. M. C. Etter, G. M. Frankenbach *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
42. S. Karki, T. Friščić, L. Fábián, P. R. Laity, G. M. Day, W. Jones, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3905–3909.
43. J. I. Arenas-Garcia, D. Herrera-Ruiz, K. Mondragón-Vásquez, H. Morales-Rojas, H. Höpfl, *Cryst. Growth. Des.* **10** (2010) 3732–3742.

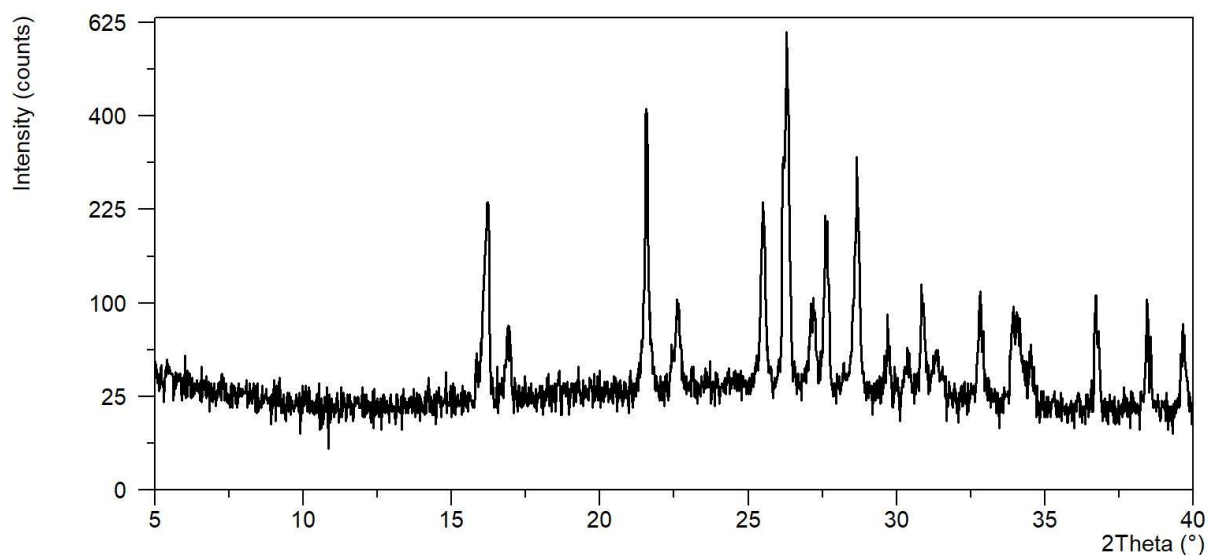
44. P. Vishweshwar, J. A. McMahon, J. A. Bis, M. J. Zaworotko, *J. Pharm. Sci.* **95** (2006) 499–516.
45. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
46. R. A. Chiarella, R. J. Davey, M. L. Peterson, *Cryst. Growth. Des.* **7** (2007) 1223–1226.
47. J. W. Steed, *Trends Pharmacol. Sci.* **34** (2013) 185–193.
48. T Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth. Des.* **9** (2009) 1621–1637.
49. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
50. T. Friščić, D.G. Reid, I. Halasz, R.S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem.* **49** (2010) 712–715.
51. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
52. C. Laurence, J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009, str. 6–9.
53. S. V. Lindemann, J. Heckt, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11597–11606.
54. B. Ji, D. Deng, D. Zhang, R. Liang, G. Kang, Q. Zhu, *Cryst. Growth. Des.* **21** (2021) 482–489.
55. O. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, *Nature* **402** (1999) 276–279.
56. C.R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
57. STARe Evaluation Software Version 15.00, Mettler–Toledo GmbH, 2016.
58. Philips X’Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
59. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffraction* **29** (2014) S13–S18.
60. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
61. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
62. CrysAlis RED V171.26, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
63. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
64. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
65. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
66. F. F. Awwadi, R. D. Willett, B. Twamley, *J. Mol. Struct.* **917** (2009) 116–122.
67. J. Lüben, C. Volkmann, S. Grabowsky, A. Edwards, W. Morgenroth, F. P. A. Fabbiani, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *Acta Crystallogr. A* **70** (2014) 309–316

§ 8. DODATAK

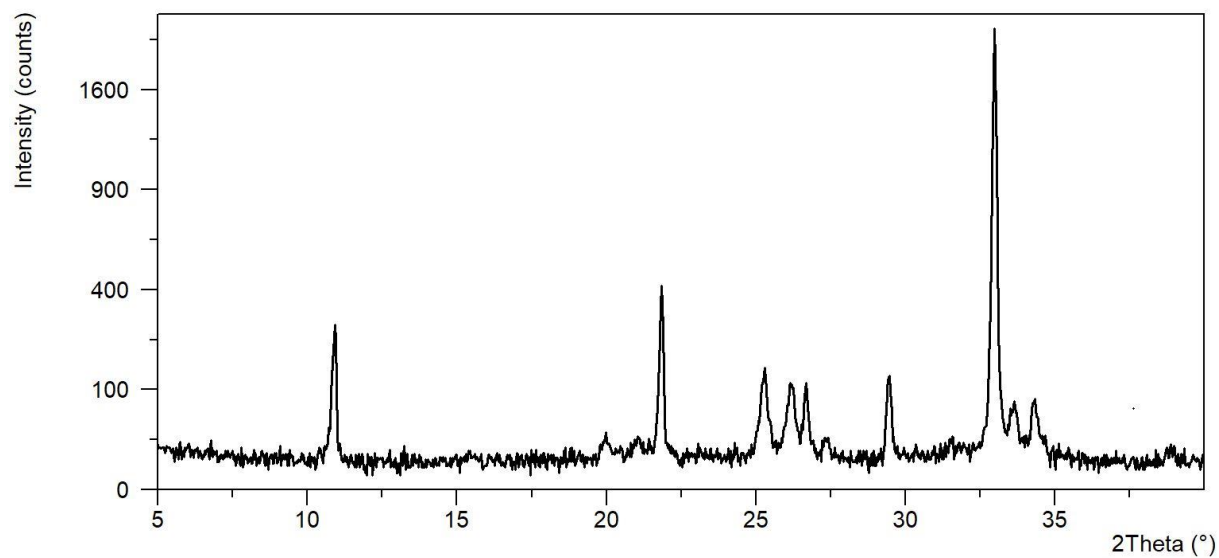
8.1. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku



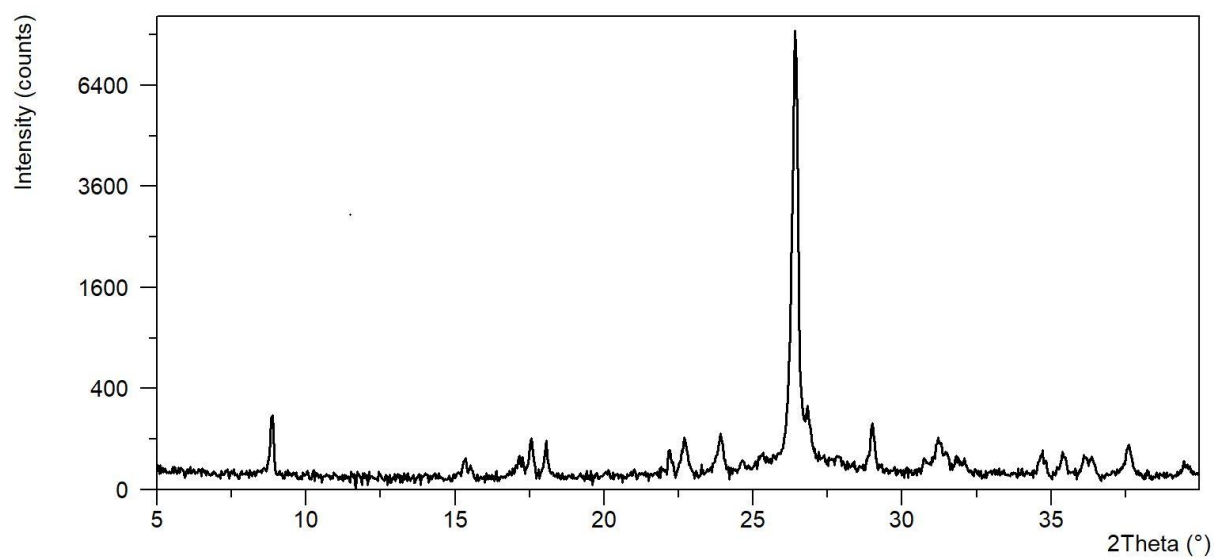
Slika D1. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **12fib**



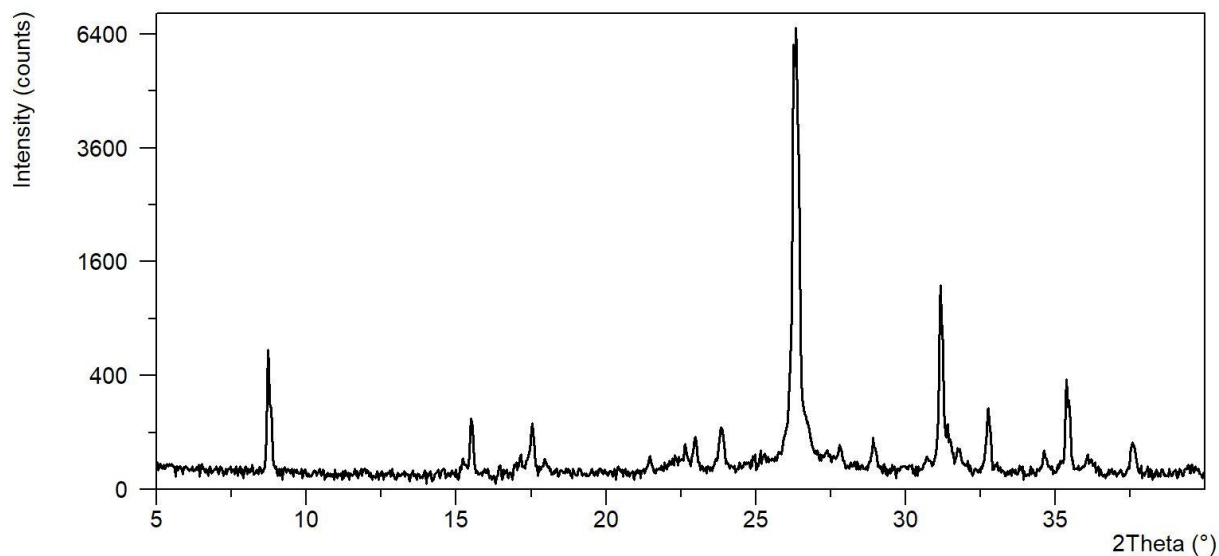
Slika D2. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **14fib**



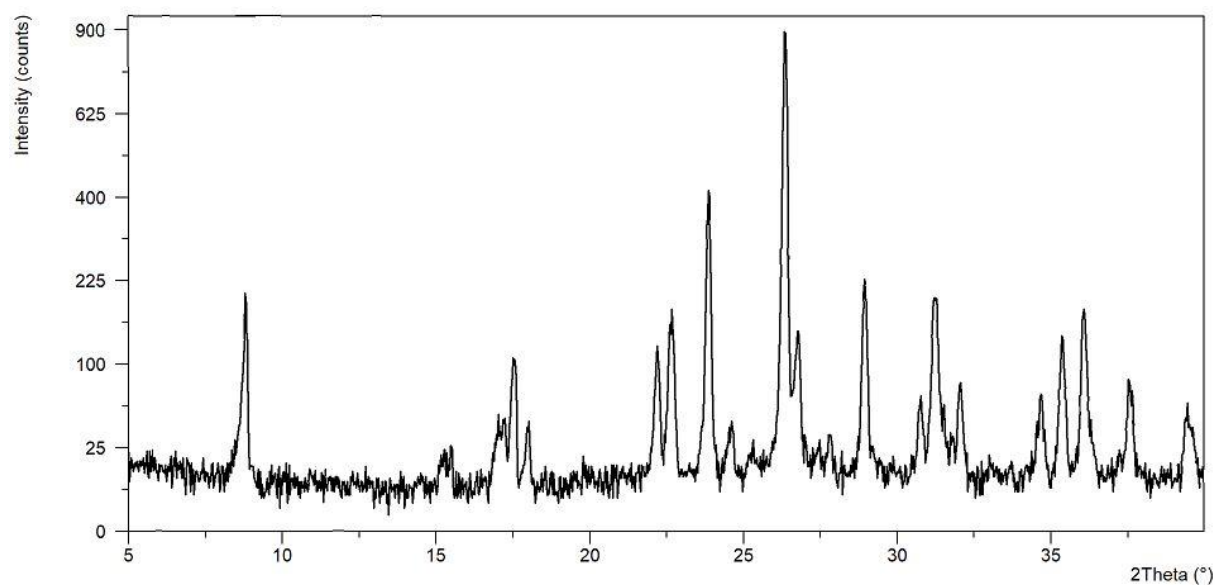
Slika D3. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBipy**



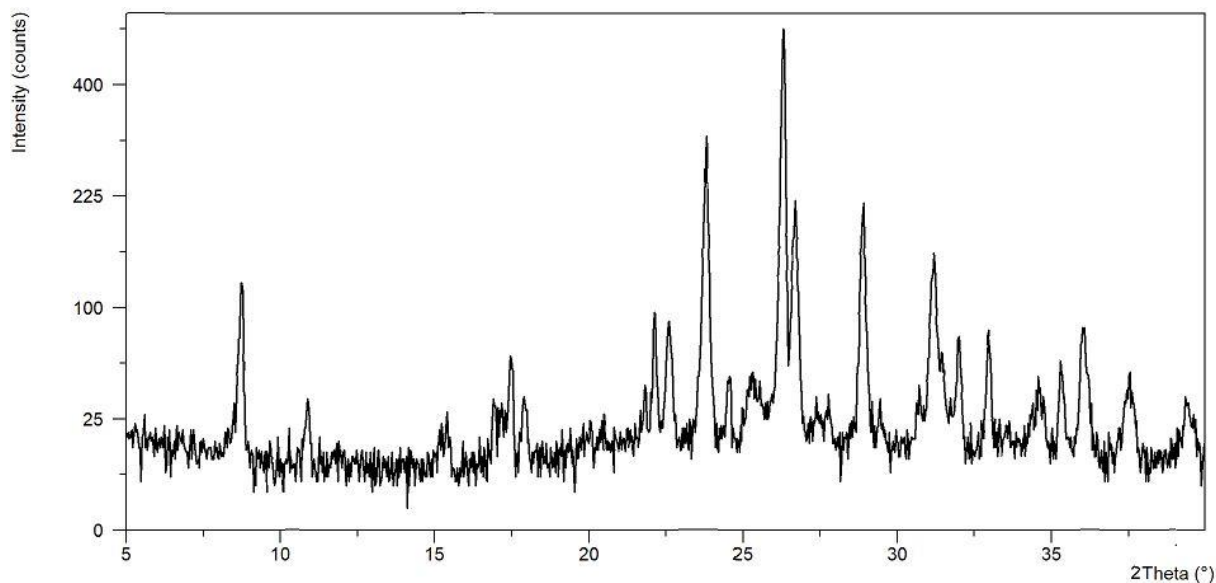
Slika D4. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBipyHCl** dobivenog kristalizacijom iz metanola



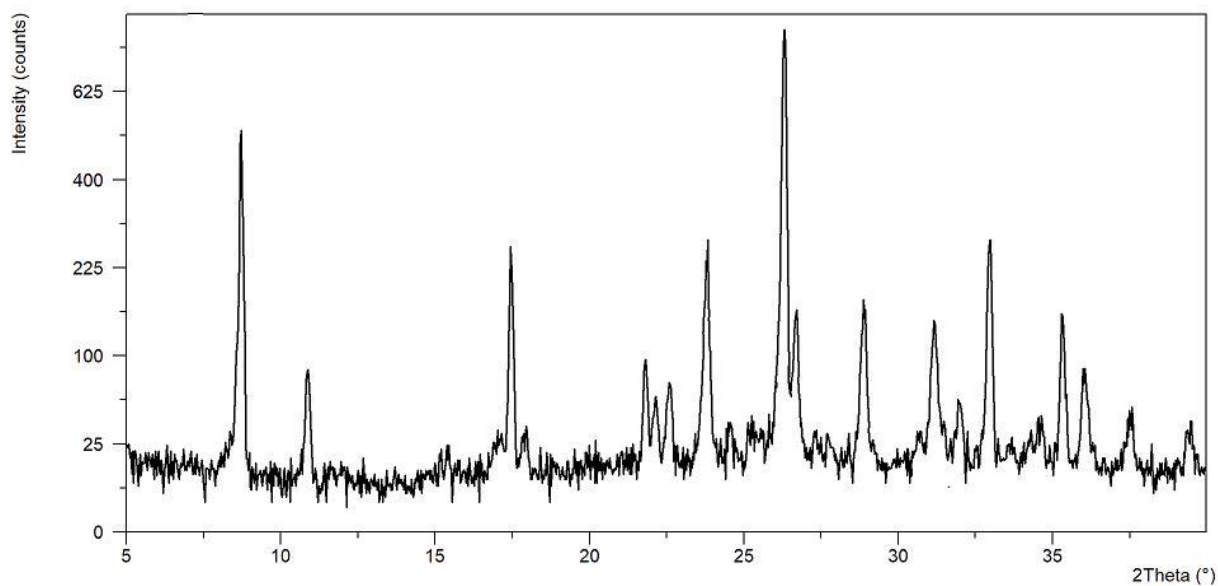
Slika D5. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBropyHCl** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila



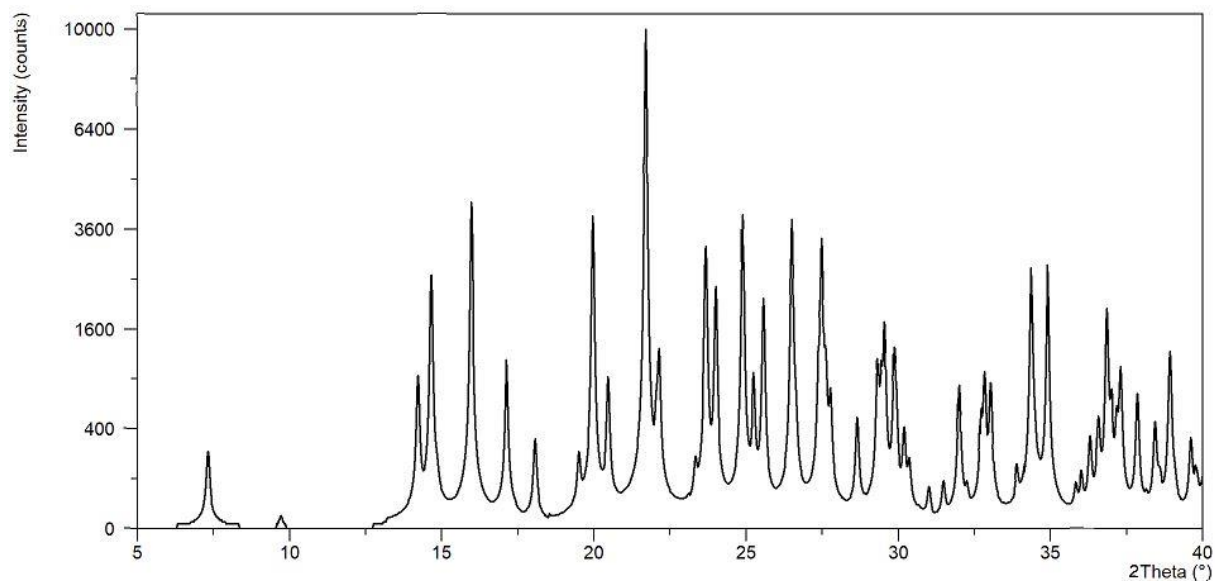
Slika D6. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBropyHCl** dobivenog iz suspenzije u acetonu



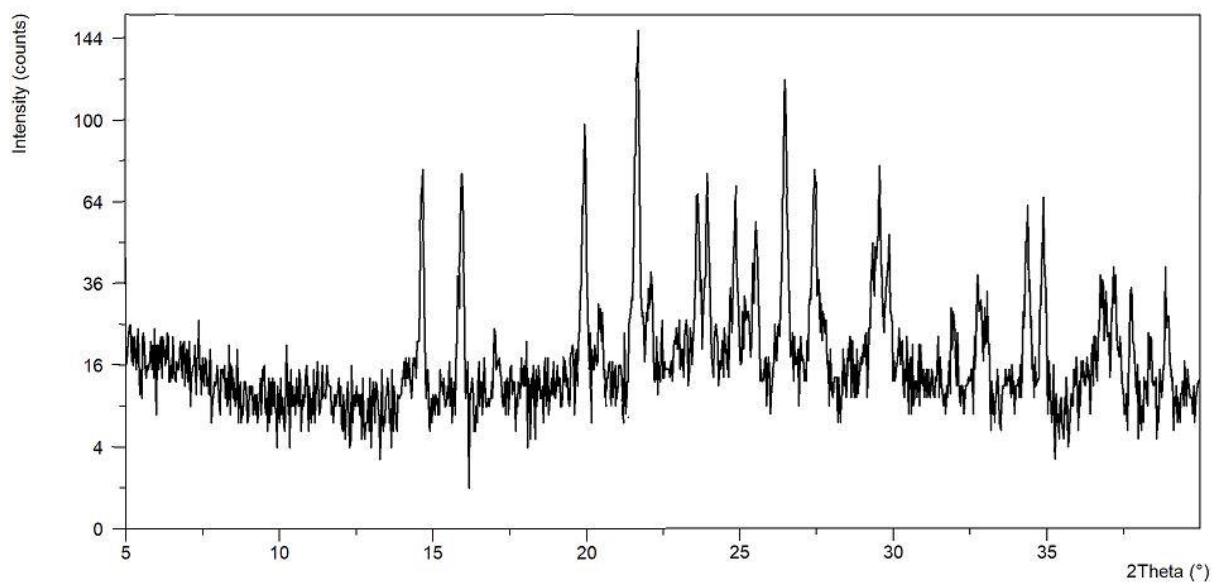
Slika D7. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBropyHCl** dobivenog ručnim mljevenjem



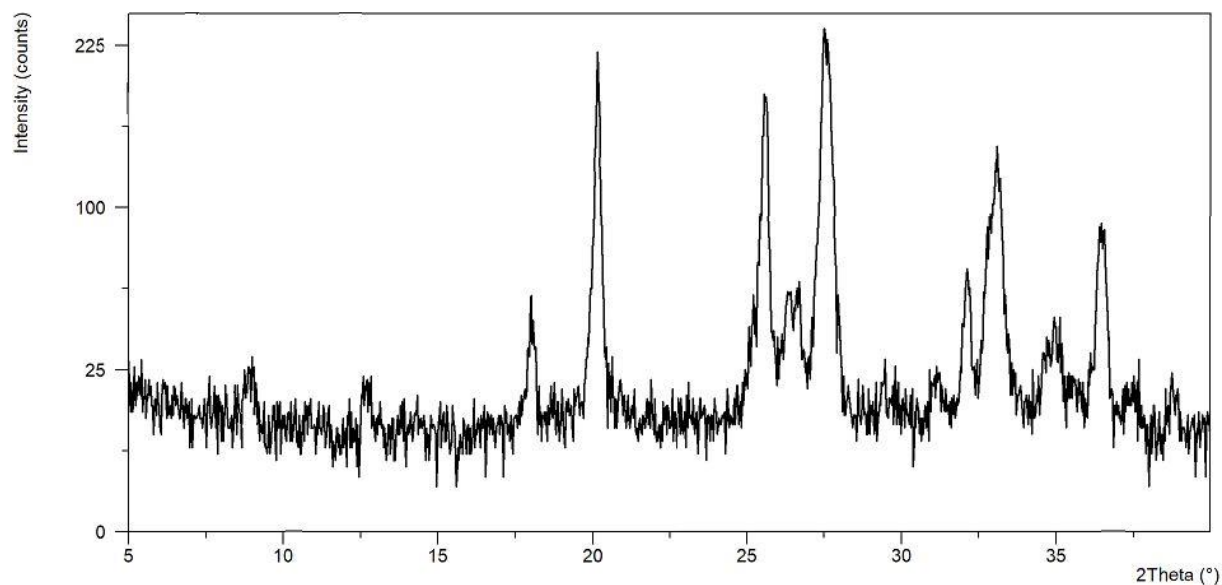
Slika D8. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **diBropyHCl** dobivenog mljevenjem u kugličnom mlinu uz vrijeme trajanja od 30 min i frekvenciju od 20 Hz



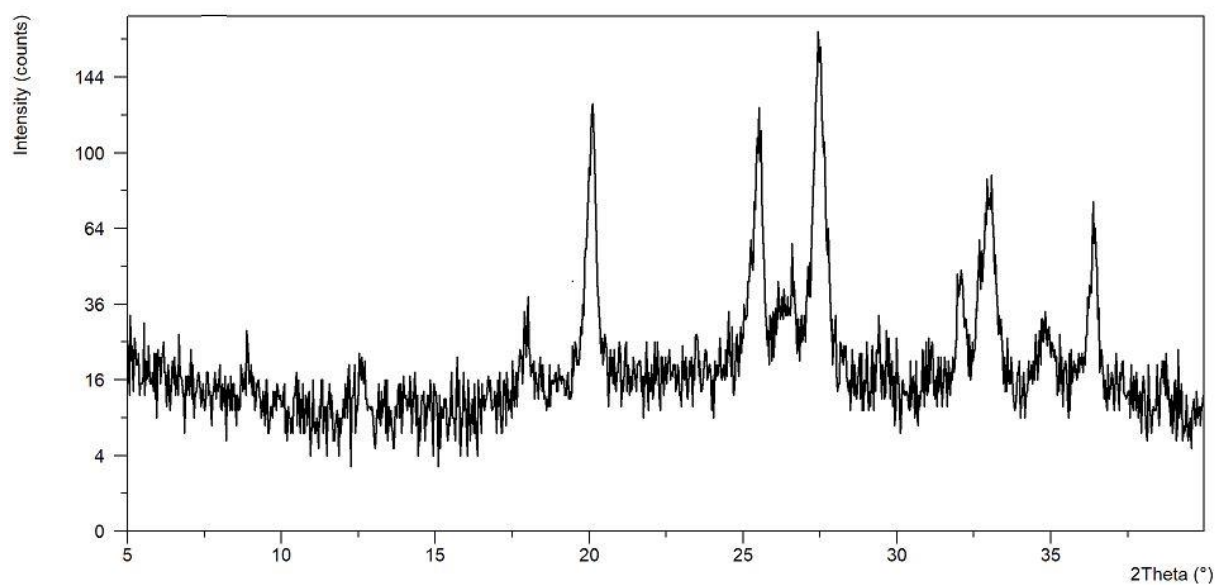
Slika D9. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(diBrpyHCl)(ofib)** (računati iz kristalne strukture)



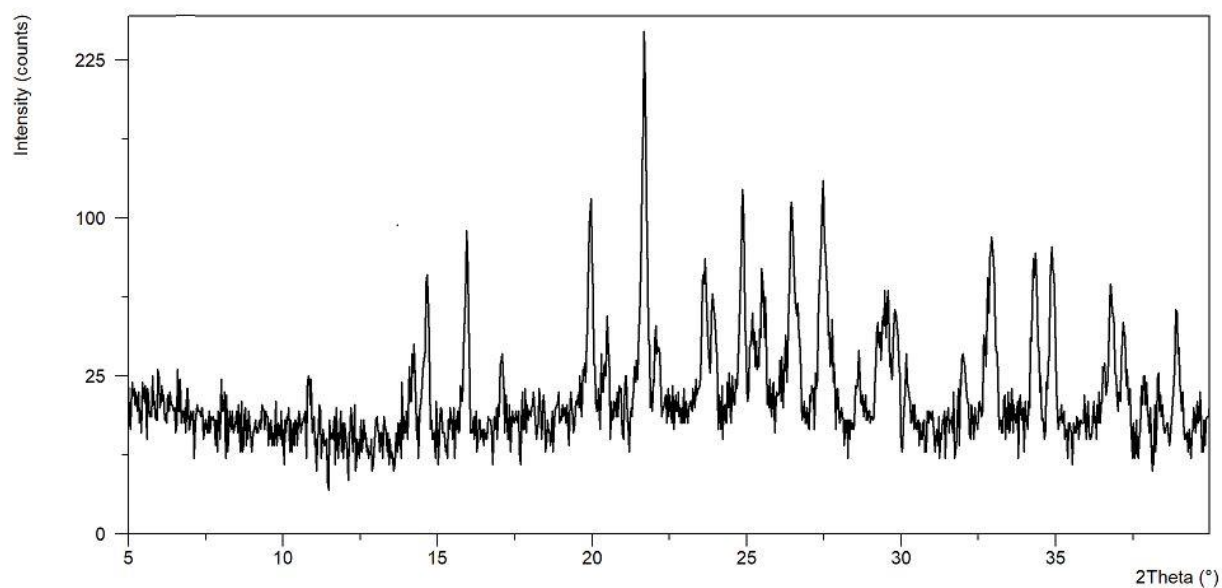
Slika D10. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(diBrpyHCl)(ofib)** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila uz suvišak HCl



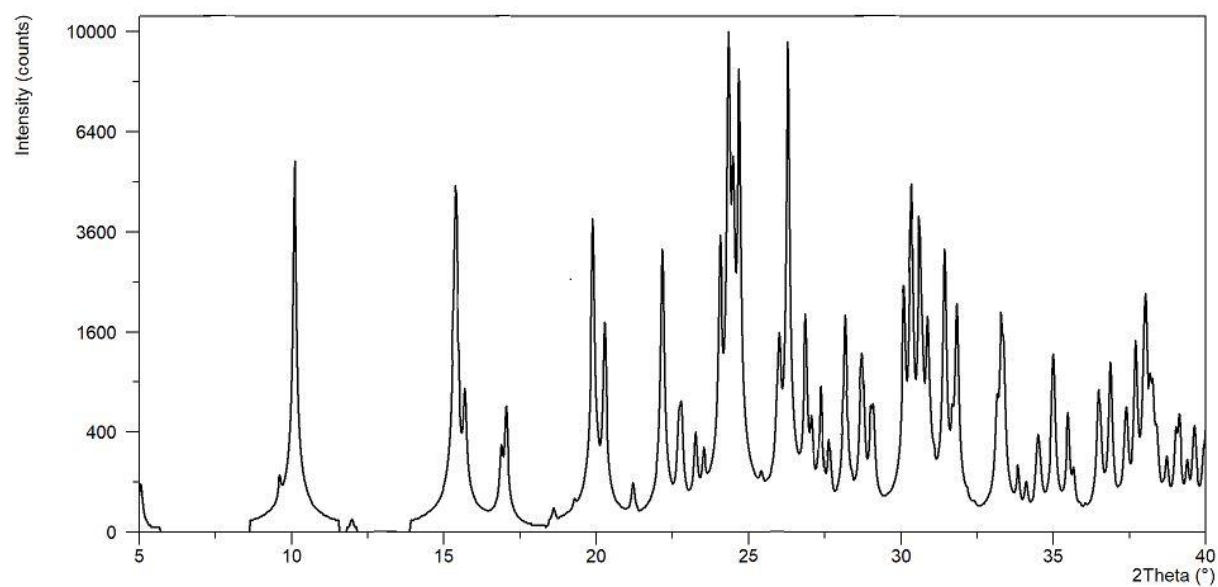
Slika D11. Rentgenski difraktogram praškastog produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBryHCl** i **ofib** u omjeru 2:1



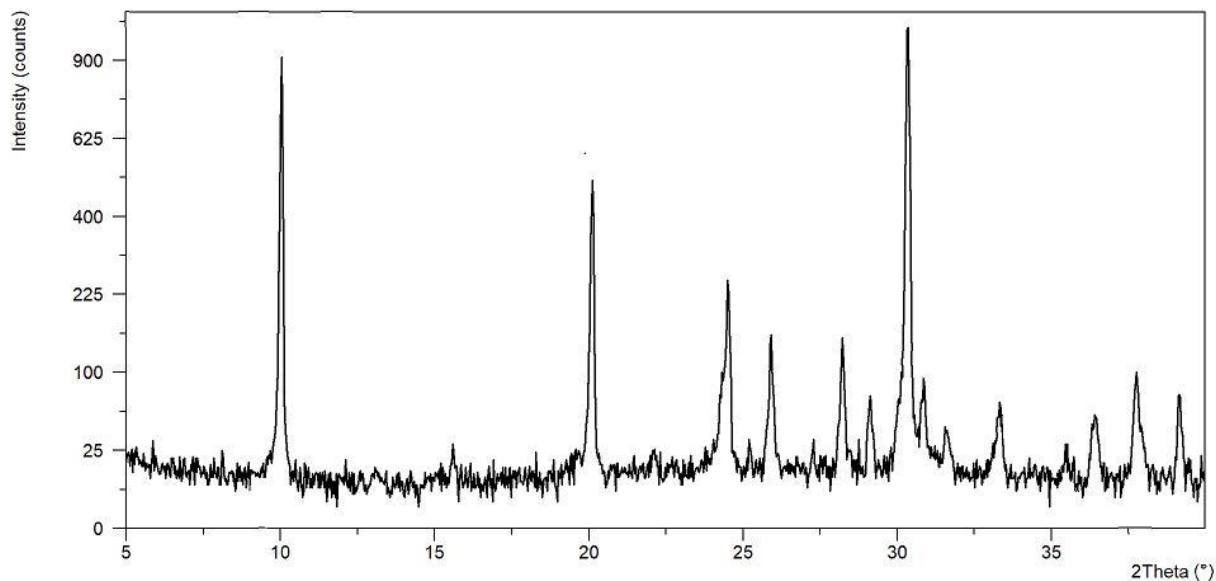
Slika D12. Rentgenski difraktogram praškastog produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBryHCl** i **ofib** u omjeru 1:1



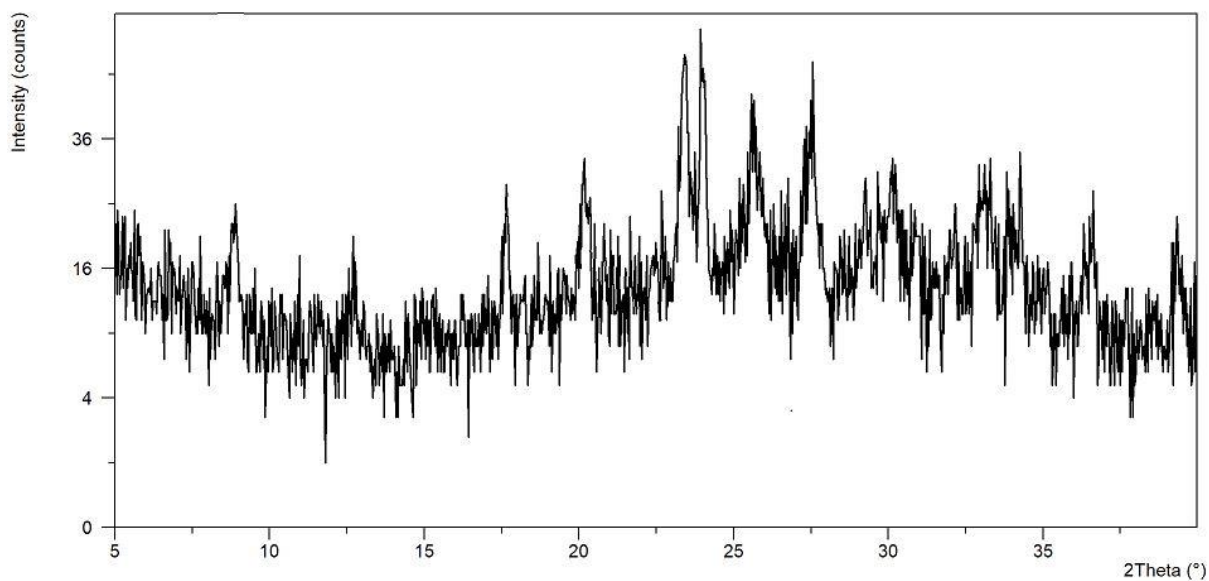
Slika D13. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(diBrpyHCl)(ofib)** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **ofib** u omjeru 1:2



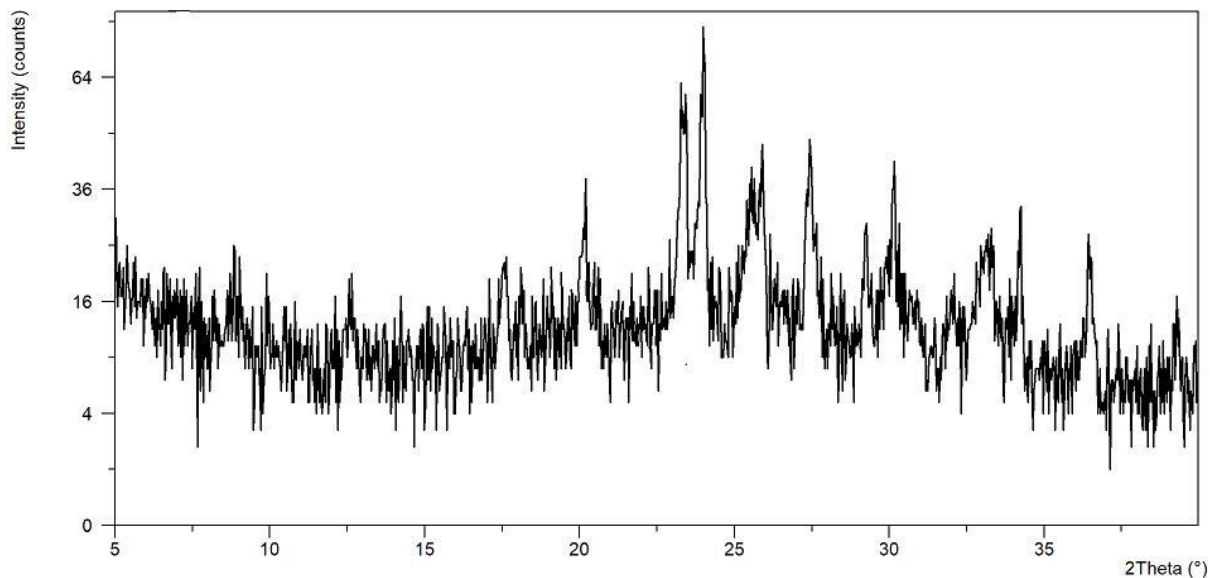
Slika D14. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(diBrpyHCl)(12tfib)₂** (računati iz kristalne strukture)



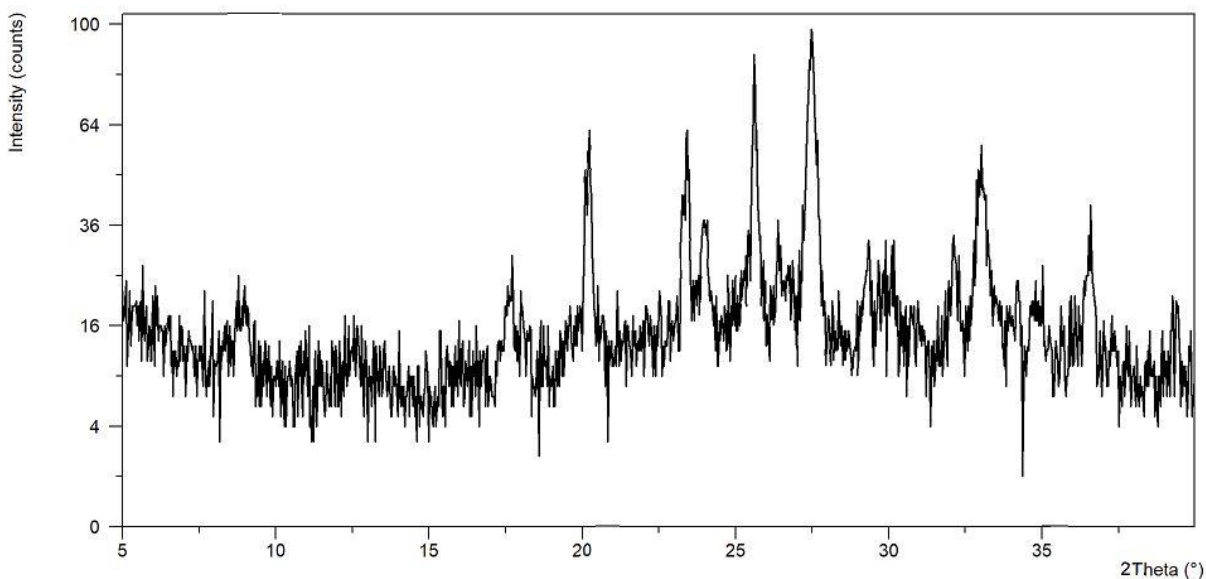
Slika D15. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila uz suvišak HCl



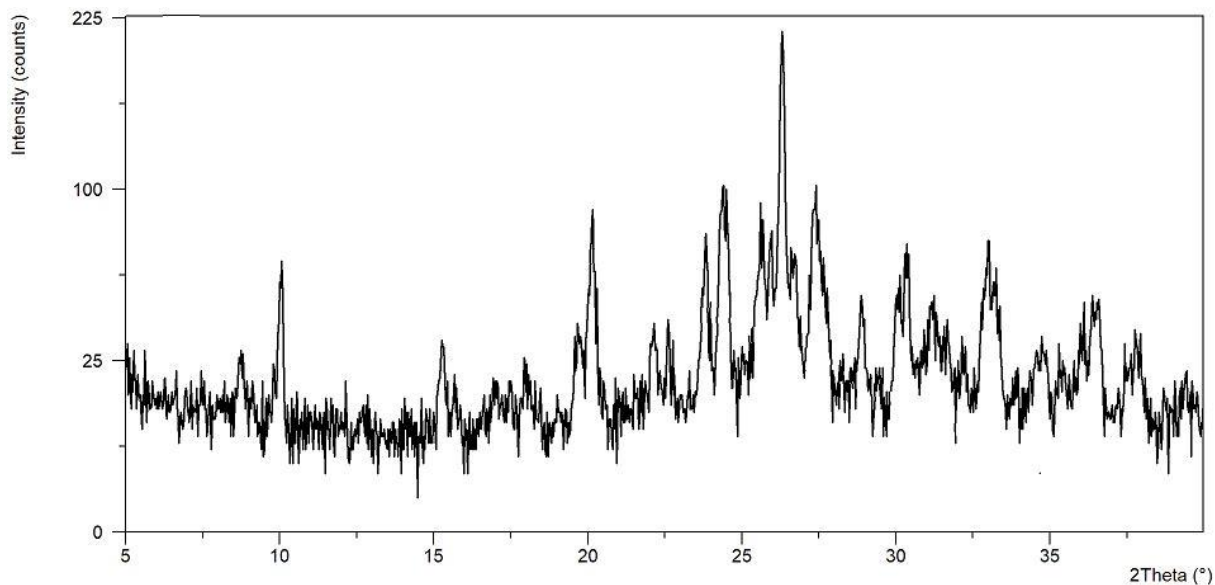
Slika D16. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ u smjesi s **12tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **12tfib** u omjeru 1:2



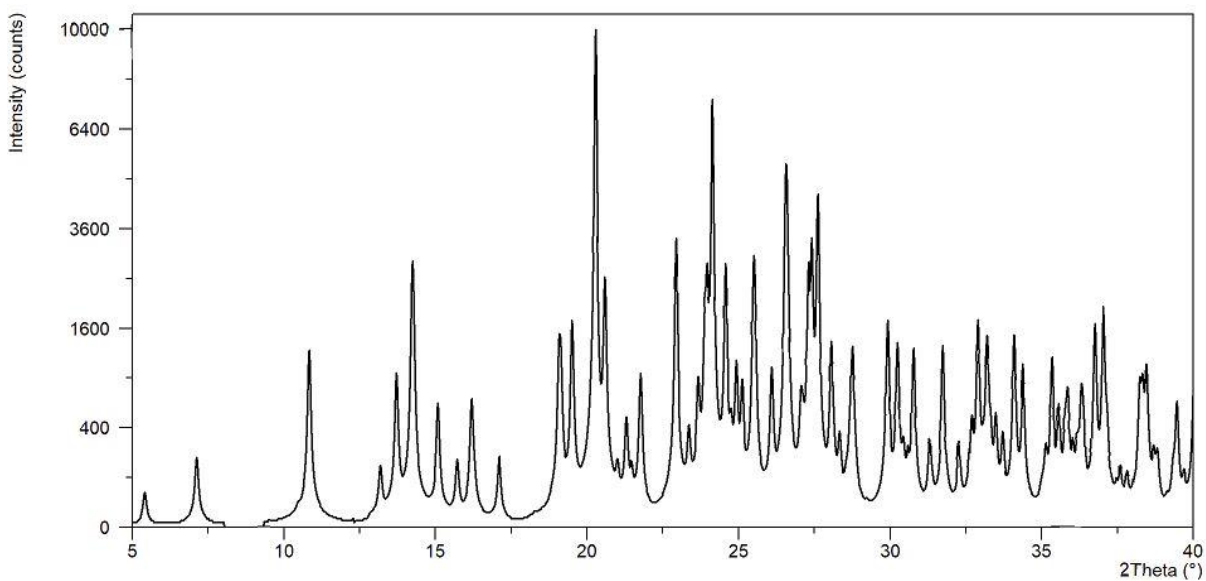
Slika D17. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ u smjesi s **12tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **12tfib** u omjeru 1:1



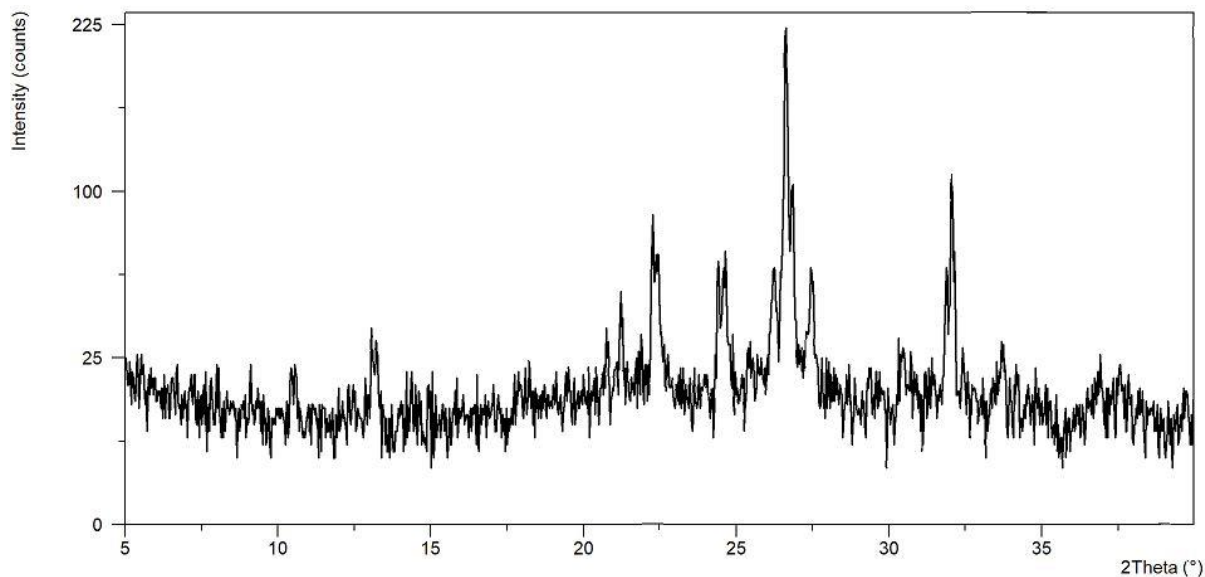
Slika D18. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ u smjesi s **12tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **12tfib** u omjeru 2:1



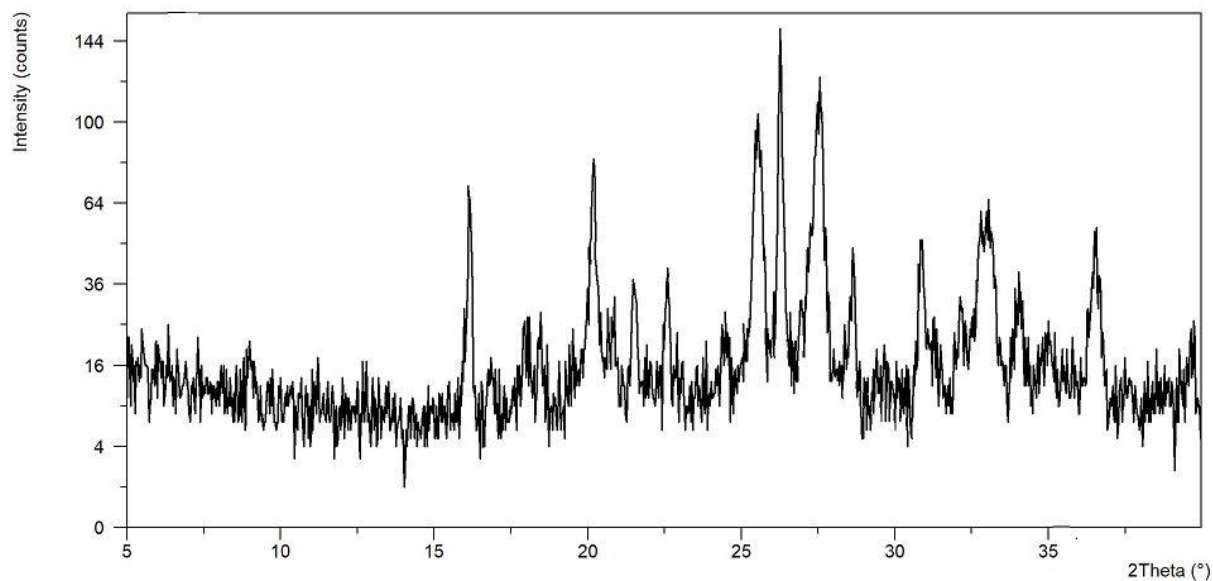
Slika D19. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ u smjesi s 12tfib i diBrpyHCl dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem diBrpyHCl i 12tfib u omjeru 6:1



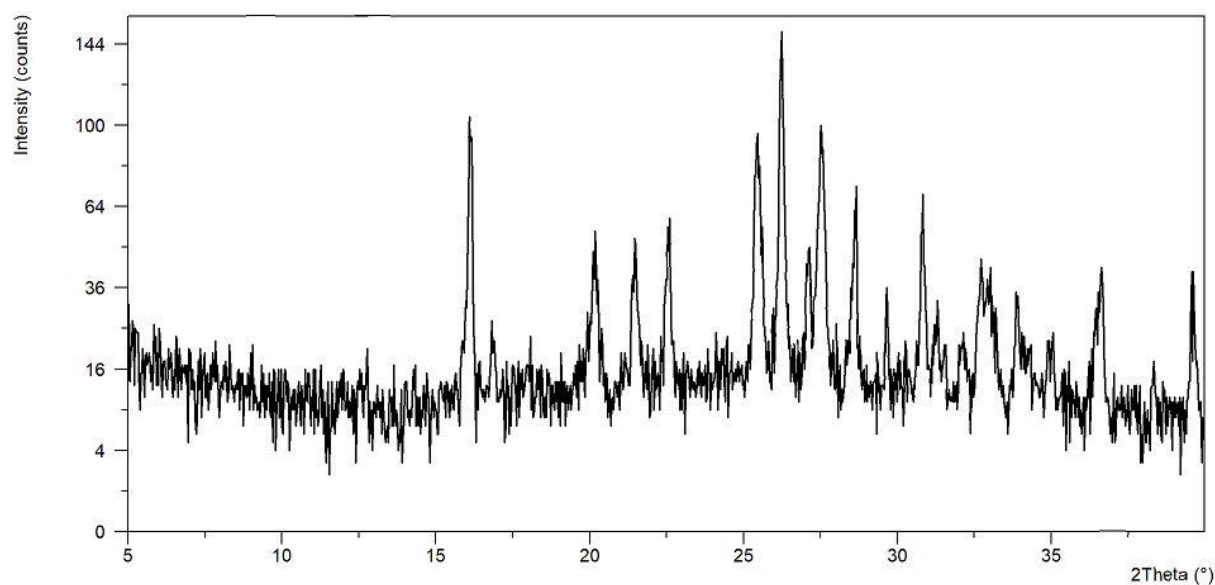
Slika D20. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{diBrpy})(\text{14tfib})_2$ (računati iz kristalne strukture)



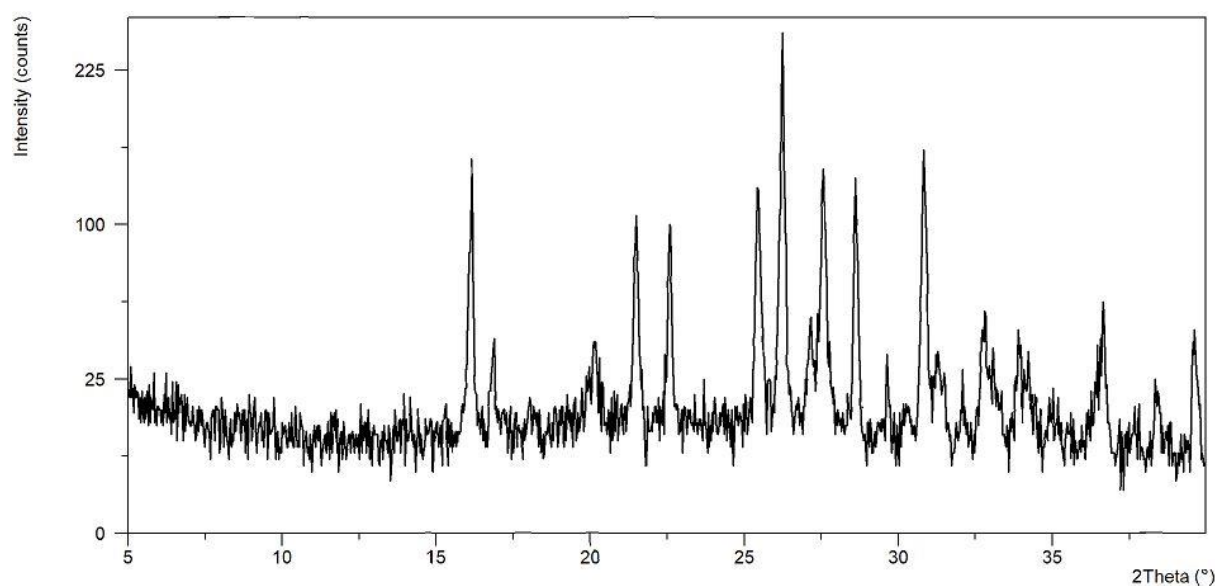
Slika D21. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog sintezom kokristala **diBrpyHCl** i **14tfib** kristalizacijom iz acetonitrila uz suvišak HCl



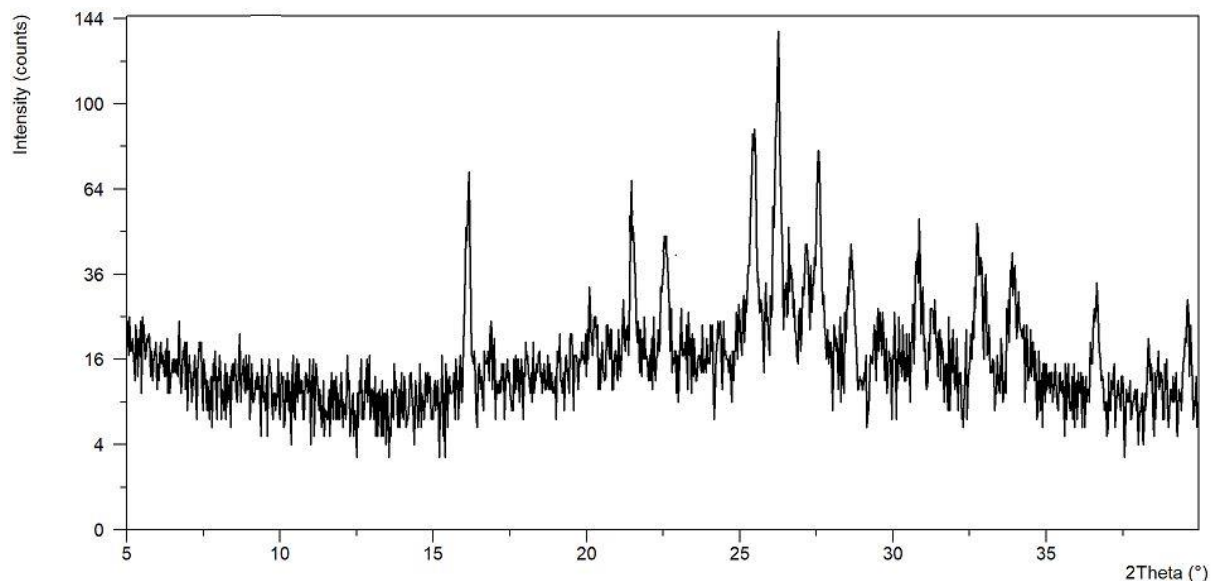
Slika D22. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(diBrpyHCl)(diBrpy)(14tfib)₂** u smjesi s **14tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **14tfib** u omjeru 2:1



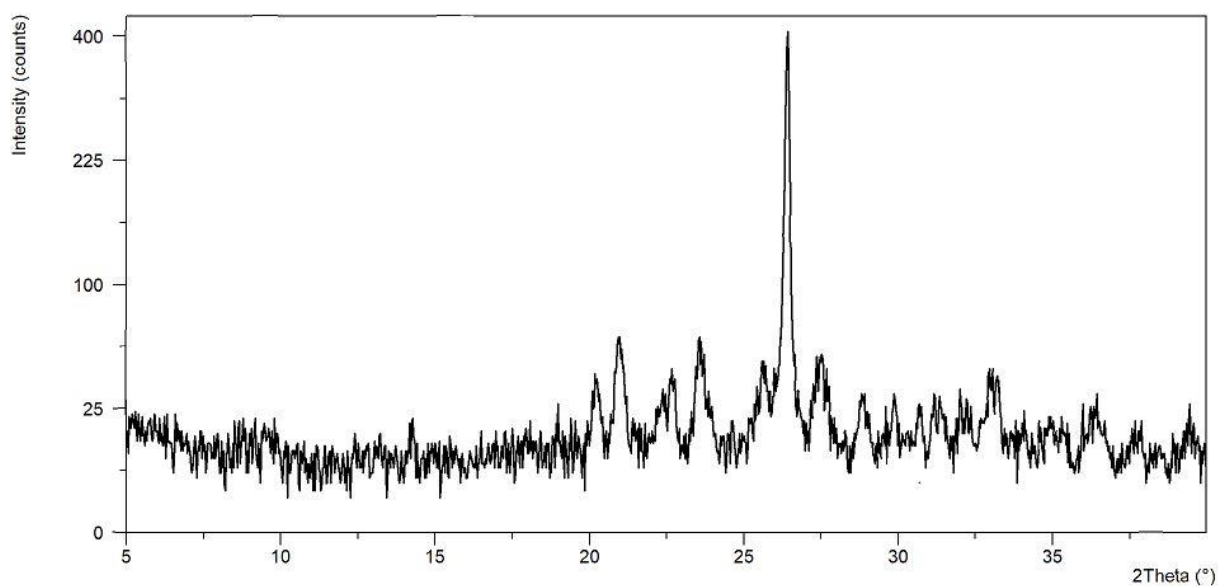
Slika D23. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{diBrpy})(\text{14tfib})_2$ u smjesi s **14tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **14tfib** u omjeru 1:1



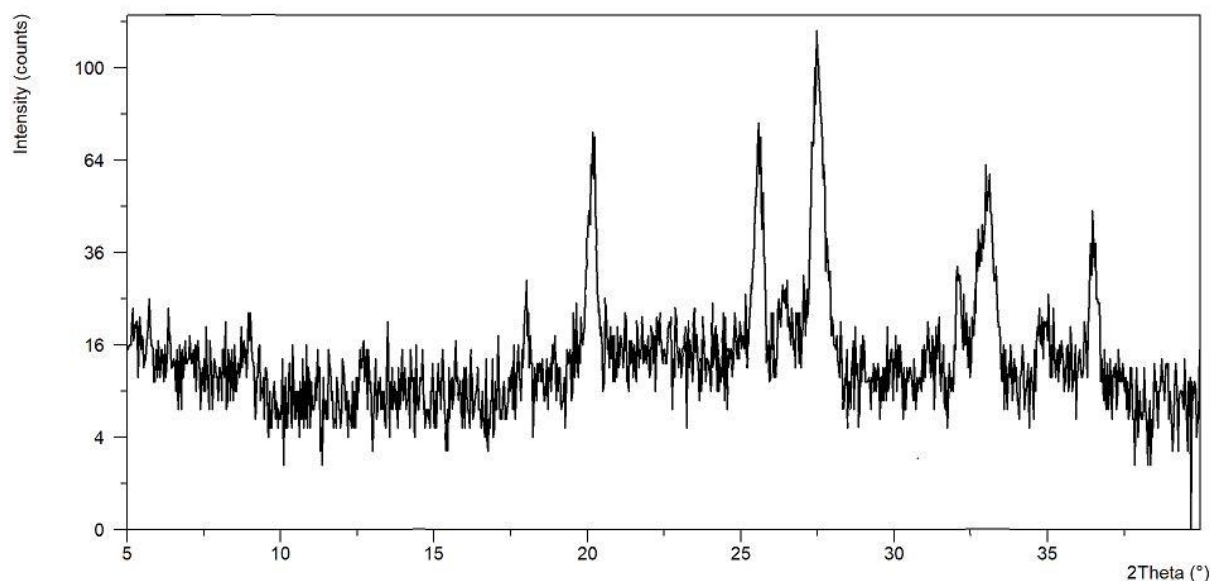
Slika D24. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{diBrpy})(\text{14tfib})_2$ u smjesi s **14tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **14tfib** u omjeru 1:2



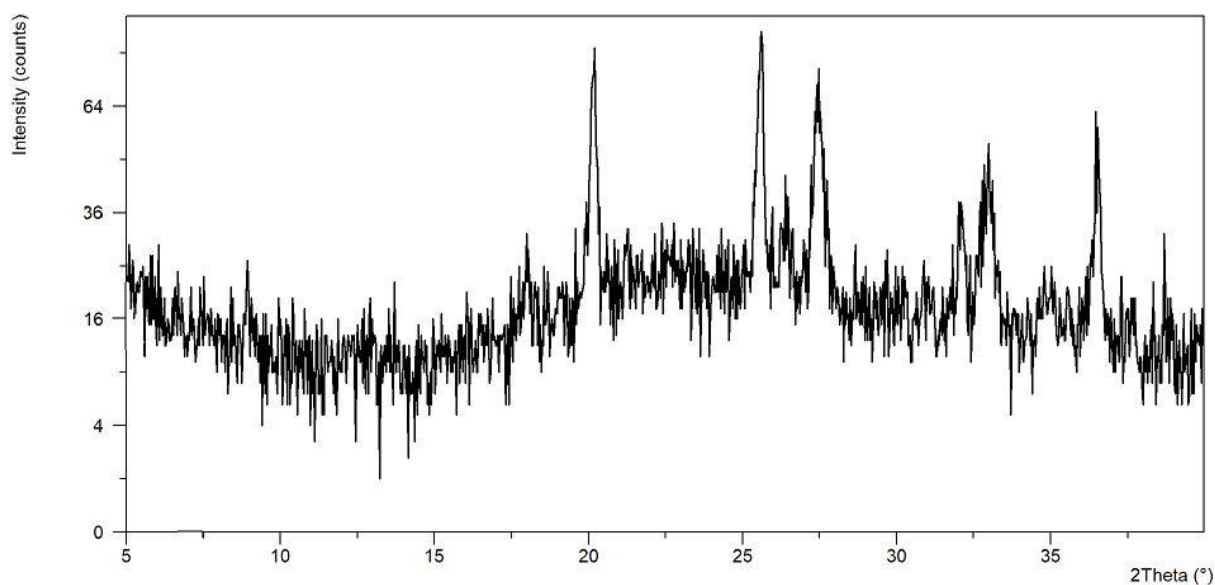
Slika D25. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(\text{diBrpyHCl})(\text{diBrpy})(\text{14tfib})_2$ u smjesi s **14tfib** dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl**, **diBrpy** i **14tfib** u omjeru 1:1:2



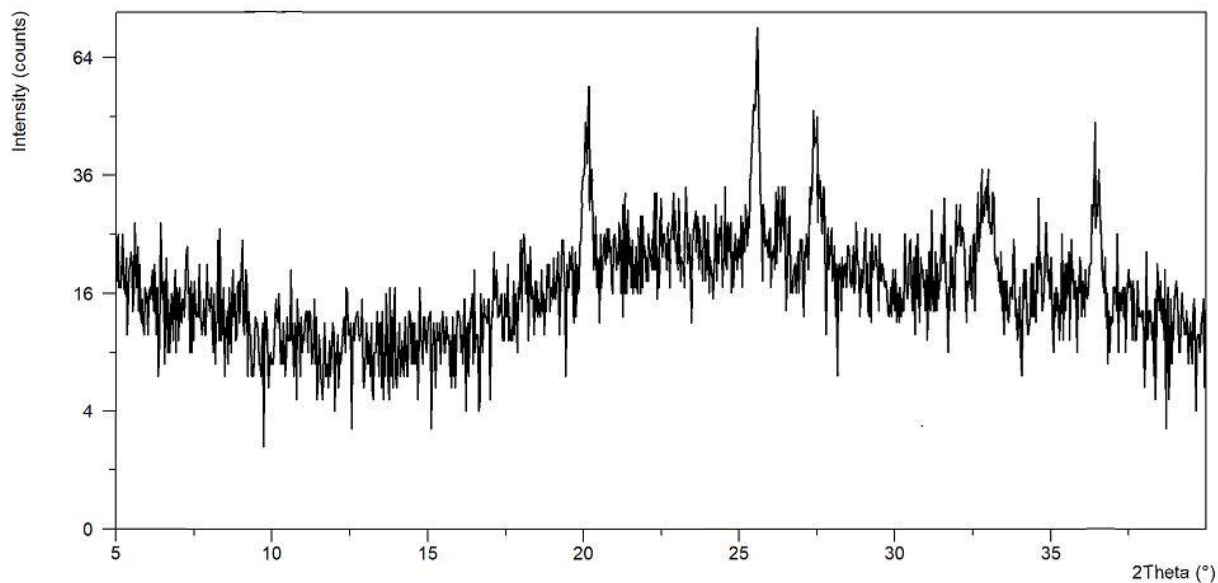
Slika D26. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13tfib** u omjeru 6:1 u smjesi s **diBrpyHCl**



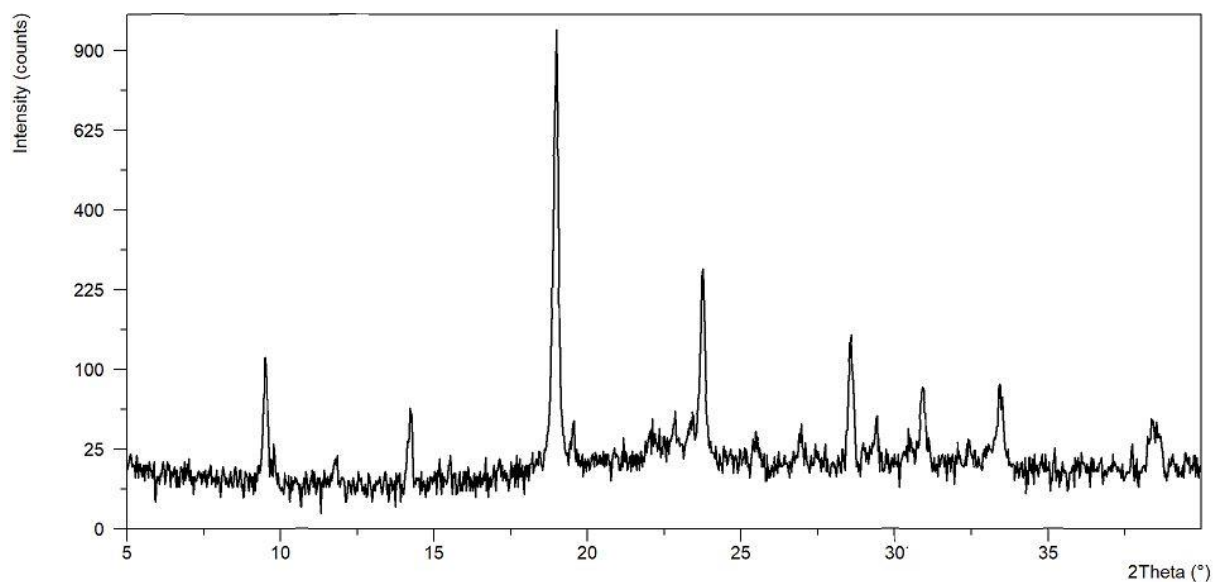
Slika D27. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13fib** u omjeru 2:1



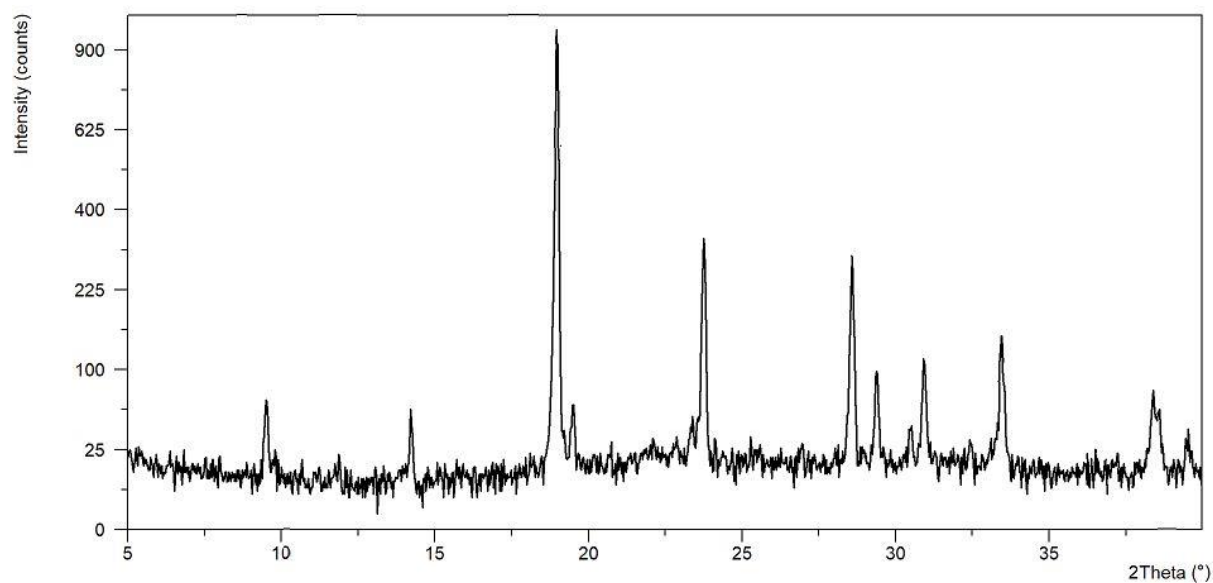
Slika D28. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13fib** u omjeru 1:1



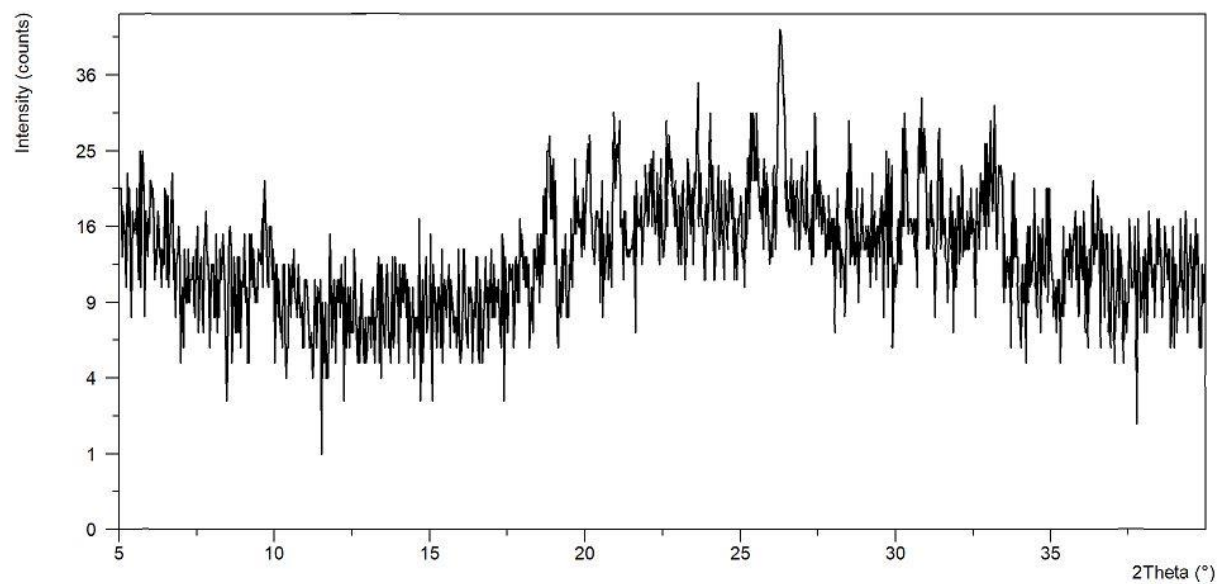
Slika D29. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13tfib** u omjeru 1:2



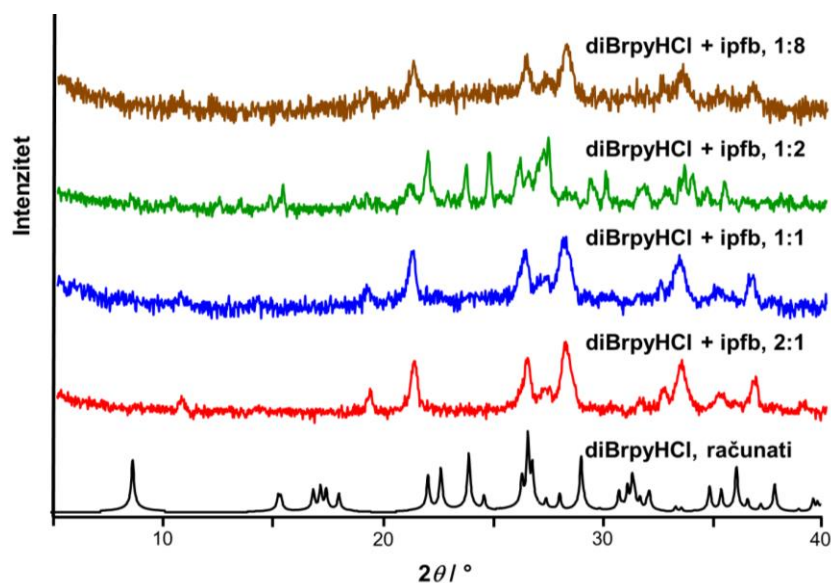
Slika D30. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitrilom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13tfib** u omjeru 1:4



Slika D31. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila uz suvišak HCl



Slika D32. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka produkta dobivenog acetonitriplom potpomognutim mljevenjem **diBrpyHCl** i **13tfib** u omjeru 1:6



Slika D33. Usporedba difraktograma praškastog uzorka **diBrpyHCl** dobivenog iz baze podataka i produkata acetonitrilom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala **diBrpyHCl** i **ipfb**

8.2. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu

Tablica D1. Opći kristalografski podaci za spojeve kojima je određena kristalna struktura

| | (35diBrpyHCl)(12tfib)₂ | (35diBrpyHCl)(35diBrpy)(14tfib)₂ | (35diBrpyHCl)(ofib) |
|--|--|---|---|
| Empirijska formula | C ₁₇ H ₄ Br ₂ ClF ₈ I ₄ N | C ₂₂ H ₇ Br ₄ ClF ₈ I ₄ N ₂ | C ₉ H ₄ Br ₂ ClF ₈ I ₂ N |
| <i>M_r</i> | 1077,08 | 1313,99 | 727,20 |
| <i>T/K</i> | 150 | 295 | 295 |
| Kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| Prostorna grupa | <i>C 2/c</i> | <i>C 2/c</i> | <i>I 2/a</i> |
| <i>a/Å</i> | 32,025(6) | 13,429(2) | 7,5621(6) |
| <i>b/Å</i> | 9,5357(15) | 32,6434(7) | 9,8173(10) |
| <i>c/Å</i> | 7,3924(13) | 7,3753(11) | 24,3121(15) |
| <i>α</i> [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> [°] | 90,819(19) | 92,611 | 96,306(7) |
| <i>γ</i> [°] | 90 | 90 | 90 |
| <i>V/Å³</i> | 2468,7(7) | 3229,8(7) | 1794,0(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| <i>ρ</i> _{izračunati} /g cm ⁻³ | 2,898 | 2,702 | 2,692 |

| | | | |
|--|---|--|---|
| μ/mm^{-1} | 8,462 | 8,955 | 8,177 |
| $F(000)$ | 1936 | 2376 | 1320 |
| Korišteno zračenje | Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) | Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) | Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) |
| Raspon 2θ područja mjerena refleksa/ $^\circ$ | 4,5630 do 25,0160 | 4,3390 do 23,8570 | 4,4400 do 28,4150 |
| Raspon indeksa mjenjenih refleksa | $-44 \leq h \leq 34$ $-12 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 8$ | $-15 \leq h \leq 15$ $-38 \leq k \leq 38$ $-8 \leq l \leq 8$ | $-9 \leq h \leq 8$ $-4 \leq k \leq 12$ $-16 \leq l \leq 31$ |
| Broj izmjerenih refleksa | 5706 | 12379 | 3744 |
| Broj neovisnih refleksa | 1694 | 1782 | 1395 |
| Broj podataka / ograničenja/parametara | 2656 / 0 / 151 | 2839 / 0 / 190 | 1947 / 0 / 107 |
| Dobrota prilagobe nad F^2, S | 1,017 | 0,968 | 0,968 |
| Konačne R i wR vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R = 0,0713, wR = 0,1636$ | $R = 0,0560, wR = 0,0931$ | $R = 0,0429, wR = 0,0868$ |
| Konačne R i wR vrijednosti [svi podatci] | $R = 0,1134, wR = 0,2031$ | $R = 0,0985, wR = 0,1126$ | $R = 0,0698, wR = 0,0991$ |
| Najveći pozitivni / negativni maksimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 2,593 / -2,451 | 1,433 / -1,407 | 0,675 / -0,829 |

Tablica D2. Geometrijski podaci za interakcije u $(35\text{diBrpyHCl})(12\text{tfib})_2$

| Međumolekulski kontakti | | | | |
|--------------------------------|------------------------|--------|----------------------|----------------------|
| Kontakt | Duljina / \AA | R.S./% | Kut/ $^\circ$ | Simetrijski operator |
| C4–I1... C11 | 3,285 | 11,9 | 167,96 | $1-x, y, 3/2-z$ |
| N1–H1... C11 | 3,064 | 7,2 | 180 | |
| C5–I2... F3 | 3,446 | 0,1 | 163,76 | $x, -1+y, z$ |
| Interakcije s π -sustavima | | | | |
| Kontakt | Duljina / \AA | R.S./% | Simetrijski operator | |
| C11...C7 | 3,297 | 4,4 | $1-x, 1-y, 1-z$ | |

Tablica D3. Geometrijski podaci za interakcije u (35diBrpyHCl)(35diBrpy)(14tfib)₂

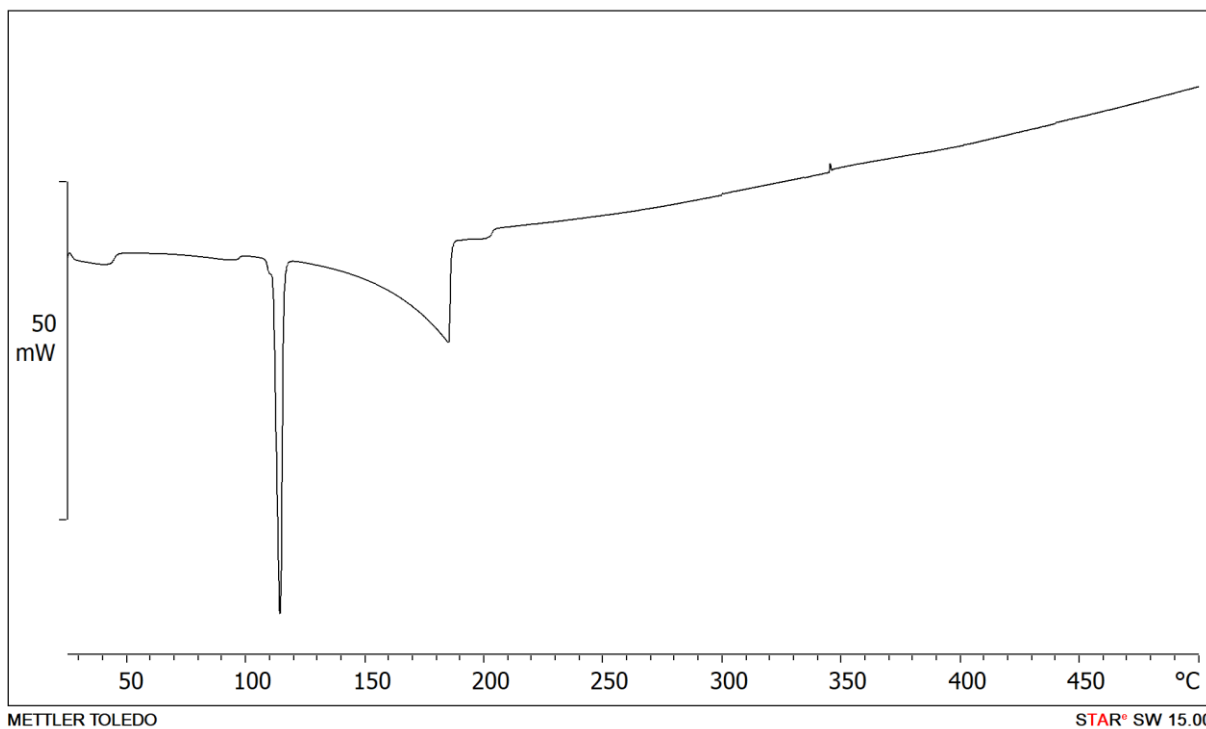
| Međumolekulski kontakti | | | | |
|-------------------------|------------|--------|-------|----------------------------|
| Kontakt | Duljina /Å | R.S./% | Kut/° | Simetrijski operator |
| C4–I1... Cl1 | 3,212 | 13,9 | 178 | 1 – x, y, 1,5 – z |
| C7–I2... Cl1 | 3,178 | 14,8 | 180 | |
| N1–H1... Cl1 | 3,009 | 8,8 | 180 | |
| C2–Br1... F4 | 3,181 | 4,2 | 154,2 | 1,5 – x, –0,5 + y, 1,5 – z |

Tablica D4. Geometrijski podaci za interakcije u (35diBrpyHCl)(ofib)

| Međumolekulski kontakti | | | | |
|-------------------------|------------|--------|-------|----------------------|
| Kontakt | Duljina /Å | R.S./% | Kut/° | Simetrijski operator |
| C4–I1... Cl1 | 3,197 | 14,2 | 179,3 | |
| N1–H1... Cl1 | 3,010 | 8,8 | 180 | |
| C2–Br1... F4 | 3,289 | 0,1 | 170,1 | x, 1 + y, z |

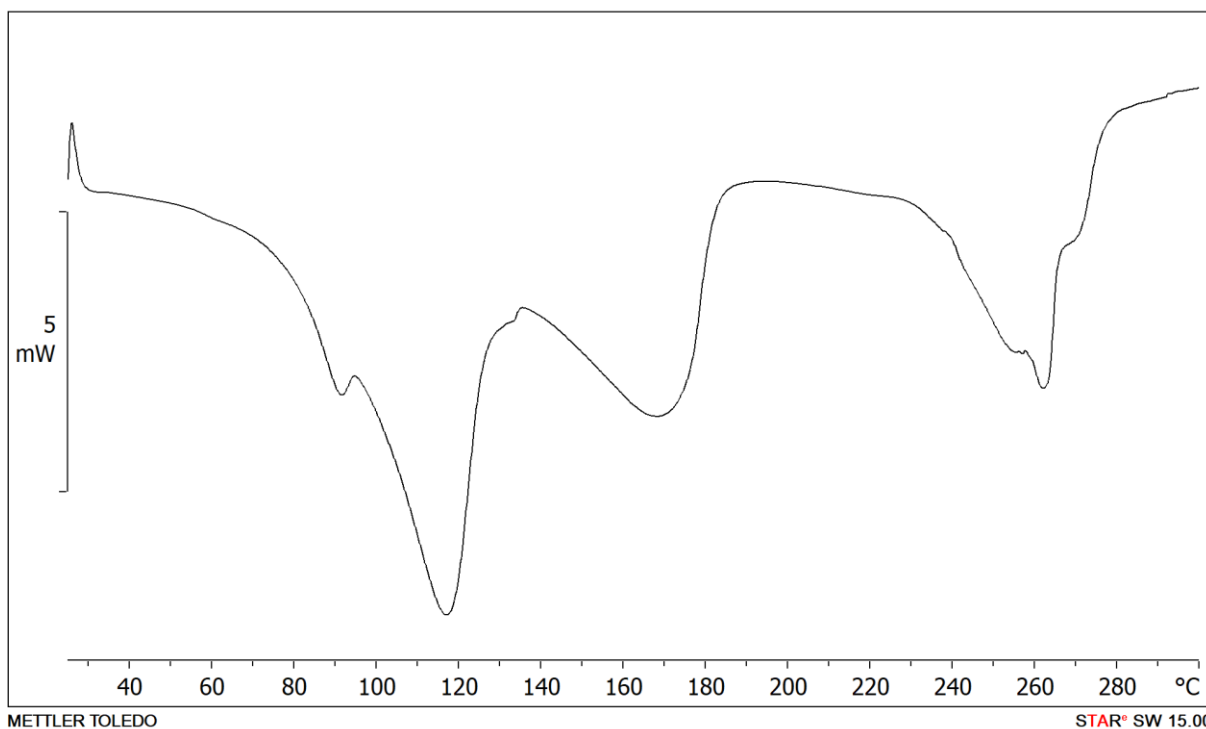
| Interakcije s π-sustavima | | | |
|---------------------------|------------|--------|----------------------|
| Kontakt | Duljina /Å | R.S./% | Simetrijski operator |
| Cl1...C1 | 3,297 | 2,8 | 1 – x, 1 – y, 1 – z |

8.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija

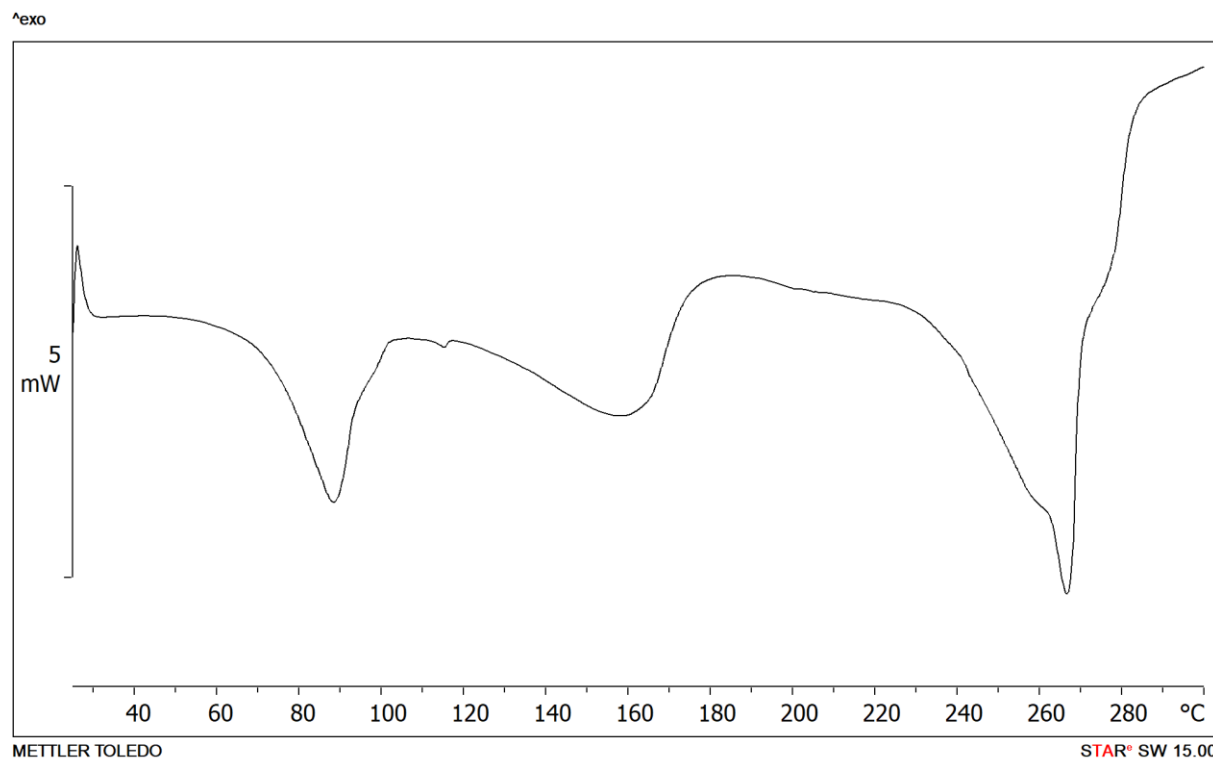
...
^exo

Slika D34. DSC krivulja **diBropyHCl**

^exo



Slika D35. DSC krivulja **(diBropyHCl)(12tfib)₂** pripravljenog mehanokemijskom sintezom u omjeru **diBropyHCl** i **12tfib** 6:1



Slika D36. . DSC krivulja $(\text{diBrpyHCl})(\text{12tfib})_2$ pripravljenog mehanokemijskom sintezom u omjeru **diBrpyHCl** i **12tfib** 5:1

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Lež

Datum rođenja: 10. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Mladost, Zagreb

2009.–2013. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, kemijski tehničar, Zagreb

2013.–2018. **Preddiplomski studij kemije**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018.–2021. **Diplomski studij kemije**, istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2020. Nagrada Prirodoslovno-matematičkog fakulteta:

Medalja Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh na studiju

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.–2019. Sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

2013.–2019. Član Popularizacijskog odreda Entropija

2015. Voditelj radionice na Primatijadi

2015. Sudjelovanje u provedbi natjecanja Ljepota kristalnih ploha

2017. Sudjelovanje u provedbi natjecanja Ljepota kristalnih ploha

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. M. Eraković, T. Lež, I. Porupski, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, *N-bromftalimid kao donor halogenske veze*, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016, Knjiga sažetaka str. 77-77.

Publikacije

1. M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018.) 1182–1190.

Ostalo

2017. Rad u odjelu Fizikalne karakterizacije, PLIVA, Hrvatska