

Kokristalizacija perhalogeniranih donora halogenske veze s iminima izvedenima iz 2-nitrobenzaldehida i aromatskih amina

Poljanić, Leon

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:932328>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-28**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Leon Poljanić

**Kokristalizacija perhalogeniranih donora
halogenske veze s iminima izvedenima iz 2-
nitrobenzaldehida i aromatskih amina**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2023.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i i neposrednim
voditeljstvom Nee Baus Topić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom "Nove građevne
jedinke u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekularnih kristala
temeljenih na halogenskim vezama" (IP-2019-04-1868).

Zahvale

Čini mi se kao da sam jučer sjedio u predavaonici 023 na vruće srpanjsko popodne i popunjavao upisni list, zbunjen, prestrašen, uzbuđen. A pet (i pol!) godina mog života na Kemijskom odsjeku prošlo je toliko brzo da mi je pomalo nevjerojatno da pišem zahvale u svom diplomskom (!) radu. Došli smo do kraja, ljudi moji – barem mog kraja jednog divnog poglavlja zvanog *fakultet*. I ima vas mnogo, kojima bih mogao i trebao, a ponajviše želio zahvaliti, ali papir ima svoje granice i dimenzije, svoje međumolekulske interakcije koje ga drže na okupu. Moja ljubav i zahvalnost svima koji su sve te godine bili uz mene nema tih dimenzija i granica pa ću ih sažeti u jedno veliko: **HVALA**.

Moja je ljubav prema kemiji s godinama odrastanja postala karakterna osobina koju su mnogi isticali, ali samo neki mogli i znali usmjeriti: zahtjevan, ali plemenit zadatak mojih profesorica kemije u osnovnoj i srednjoj školi, Dunje Maričević, Dragice Paškvan i Ivane Josipović Florijan, zbog čega sam im neizmjereno zahvalan. I iako sam i na fakultetu imao prilike surađivati i učiti od mnogo divnih ljudi, moje najveće zahvale idu izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću i Nei Baus Topić, mag. chem.: mentore, neposredna mentorice, hvala Vam na svemu. Na svim komentarima i savjetima, lekcijama koje ste me naučili – kako znanstvenim, tako životnim, na podršci i razumijevanju, zaraznoj energiji i otvorenosti. Vaša ljubav prema znanosti ostaje mi urezana kao jedna od najljepših vrlina koje jedan kemičar može (i trebao bi!) imati. Ponosan sam i počašćen što sam Vaš student, diplomant i dio 108-ice. Hvala i dr. sc. Nikoli Bedekoviću na računalnim podacima.

Mama, tata, bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Tata, hvala ti na savjetima i kad sam ih želio čuti, i kad sam ih trebao čuti. Usadio si mi prekrasnu vrijednost racionalnog i objektivnog razmišljanja koju volimo nazvati *uključivanje mozga*. Hvala ti što si mi omogućio da počnem živjeti svoje snove, koliko god to odricanja i rada značilo. Ali mama...nema tih riječi. Hvala ti što si moja najveća podrška, što uvijek misliš na mene i što si uz mene u svakoj pobjedi i svakom porazu, u bilo koje doba dana i noći. Hvala ti što si bila na brznoj liniji za svako moje životno pitanje. Naučili ste me koliko je važno u životu biti uporan, i na tome sam vam neizmjereno zahvalan. Mama, tata, volim vas i hvala vam.

Mojoj drugoj obitelji, mojim Riječanima, hvala na najljepšim vikendima i najduljim ljetima u Gradu koji teče. Zahvalan sam što ste mi oslonac i kad nas dijele kilometri. Svene, hvala ti na svim satima koje smo proveli u Pajolu, gledanjima u more, *macchiattima s hladnim*, raspravama, savjetima, razmišljanjima.

Luce, hvala ti što si druga polutka mog mozga. Naše šetnje kvartom i kave nedjeljom pamtit ću kao najljepše uspomene u svojim zagrebačkim danima. Ida, hvala ti na svakom usponu na Sljeme, druženjima na balkonu, ali i što si veliki čuvar mog zdravog razuma. Petra, hvala ti što si uz mene još od davnih dana kad smo u Buri pričali o odlasku na fakultet u Zagreb. Mojim fakultetskim kolegama, hvala na svojoj podršci i satima provedenima u NSK-u (i pokojem satu u Booku).

Još jednom, hvala svima koji su bili uz mene sve ove godine. Veselim se vidjeti gdje će me život odvesti.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	X
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava.....	2
2.2. Interakcije σ-šupljine.....	3
2.2.1. Halogenska veza	4
2.2.2. Pnikogenska veza	7
2.3. Imini	8
2.4. Metode sinteze višekomponentnih sustava	9
2.4.1. Mehanokemijska sinteza	9
2.4.2. Kristalizacija iz otopine	10
2.5. Pretraga baze strukturnih podataka CSD.....	11
2.5.1. Rezultati pretrage baze CSD s motivom pnikogenske veze u promatranim sustavima	11
2.5.2. Rezultati pretrage baze CSD s motivom halogenske veze u promatranim sustavima	12
2.5.3. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske i pnikogenske veze u promatranim sustavima.....	14
2.5.4. Analiza kooperativnosti halogenske i pnikogenske veze u promatranim sustavima	16
2.5.5. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske veze u sustavima koji sadrže izabrane donore halogenske veze	18
2.5.6. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske i pnikogenske veze u sustavima koji sadrže anilinski fragment	20
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Opis polaznog materijala.....	22
3.2. Priprava spojeva	23
3.2.1. Sinteza imina	23
3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala.....	24
3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine	28
3.3. Instrumentne metode.....	30
3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.	31
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu	31
3.3.3. Termička istraživanja.....	32
3.3.4. Računalna istraživanja	32

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1. Rezultati i rasprava sinteze imina	33
4.2. Rezultati i rasprava sinteze kokristala	35
4.2.1. <i>Sinteza kokristala nba4Ian</i>	<i>37</i>
4.2.2. <i>Sinteza kokristala nba4Bran</i>	<i>39</i>
4.2.3. <i>Sinteza kokristala nba4Clan</i>	<i>41</i>
4.2.4. <i>Sinteza kokristala nba3Ian</i>	<i>43</i>
4.2.5. <i>Sinteza kokristala nba3Bran</i>	<i>45</i>
4.2.6. <i>Sinteza kokristala nba3Clan</i>	<i>46</i>
4.2.7. <i>Sinteza kokristala nba2Ian</i>	<i>47</i>
4.2.8. <i>Sinteza kokristala nba2Bran</i>	<i>50</i>
4.2.9. <i>Sinteza kokristala nba3nan</i>	<i>52</i>
4.3. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva	54
4.3.1. <i>Kokristal (nba4Ian)(13t_{fib})</i>	<i>54</i>
4.3.2. <i>Kokristal (nba4Ian)(135t_{fib})</i>	<i>55</i>
4.3.3. <i>Kokristal (nba4Bran)(13t_{fib})</i>	<i>56</i>
4.3.4. <i>Kokristal (nba4Bran)(135t_{fib})</i>	<i>57</i>
4.3.5. <i>Kokristal (nba4Clan)(13t_{fib})</i>	<i>58</i>
4.3.6. <i>Kokristal (nba4Clan)(135t_{fib})</i>	<i>59</i>
4.3.7. <i>Kokristal (nba3Ian)(12t_{fib})</i>	<i>60</i>
4.3.8. <i>Kokristal (nba2Ian)(12t_{fib})</i>	<i>61</i>
4.3.9. <i>Kokristal (nba3nan)(12t_{fib})</i>	<i>62</i>
4.3.10. <i>Analiza halogenskih i pnikogenskih veza u pripremljenim kokristalima</i>	<i>63</i>
4.4. Rasprava rezultata računalne analize	66
4.5. Rasprava rezultata termičke analize	67
§ 5. ZAKLJUČAK	70
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	73
§ 7. LITERATURNI IZVORI	75
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	LIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOKRISTALIZACIJA PERHALOGENIRANIH DONORA HALOGENSKE VEZE S IMINIMA IZVEDENIMA IZ 2-NITROBENZALDEHIDA I AROMATSKIH AMINA

Leon Poljanić

U sklopu ovog diplomskog rada pripremljeni su imini izvedeni iz 2-nitrobenzaldehida i aromatskih amina (4-, 3- i 2-halogenanilini, halogen = Cl, Br, I; te 3-nitroanilin). Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana je mogućnost nastajanja kokristala pripremljenih imina s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze s ciljem da se istraži potencijal različitih funkcijskih skupina imina koje se mogu ponašati kao akceptori halogenske veze. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, metodama termičke analize i računalnim metodama. Za devet kokristala metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture. Strukturnom analizom utvrđeno je da je u većini kokristala dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza $N \cdots I$ koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog donora halogenske veze i atoma dušika iminske skupine. U pet kokristala molekule imina se dodatno povezuju pnikogenskom vezom $N \cdots O$ koja se ostvaruje između atoma dušika i atoma kisika nitro skupina susjednih imina.

(133 stranice, 137 slika, 52 tablice, 102 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
Neposredni voditelj: Nea Baus Topić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
 2. prof. dr. sc. Tajana Begović
 3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 14. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COCRYSTALLIZATION OF PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS WITH IMINES DERIVED FROM 2-NITROBENZALDEHYDE AND AROMATIC AMINES

Leon Poljanić

As a part of this thesis, imines were prepared from 2-nitrobenzaldehyde and aromatic amines (4-, 3- i 2-halogenanilines, halogen = Cl, Br, I; and 3-nitroaniline). The investigation of cocrystal synthesis from prepared imines and selected halogen bond donors was carried out using mechanochemical synthesis and crystallization from solution, in order to research the possibilities of different functional groups to act as halogen bond acceptors. The obtained products were characterized by X-ray diffraction methods, by thermal analysis methods and computational methods. For nine cocrystals, crystal and molecular structures were determined using single-crystal X-ray diffraction. Structural analysis has shown N \cdots I halogen bond between the perhalogenated halogen bond donor's iodine atom and imine nitrogen atom as the dominant supramolecular interaction in most cocrystals. In five cocrystals imine molecules are additionally connected via pnicoen bond N \cdots O between nitro group nitrogen and oxygen atoms of neighbouring imines.

(133 pages, 137 figures, 52 tables, 102 references, original in Croatian)

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

Keywords: cocrystals, crystal engineering, halogen bond, pnicoen bond

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Nea Baus Topić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

2. Dr. Tajana Begović, Professor

3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: 14th February 2023

Leon Poljanić

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je grana kemije čiji je glavni cilj dizajn i sinteza funkcionalnih materijala te izučavanje međumolekulskih interakcija. U kristalima se istovremeno mogu ostvariti različite interakcije σ -šupljine poput halogenske i pnikogenske veze, čime se može postići međusobni utjecaj na njihovu geometriju, jakost i usmjerenost.¹ Jedna od funkcijskih skupina koja može istovremeno biti donor pnikogenske veze i akceptor halogenske veze je nitro skupina.^{2,3}

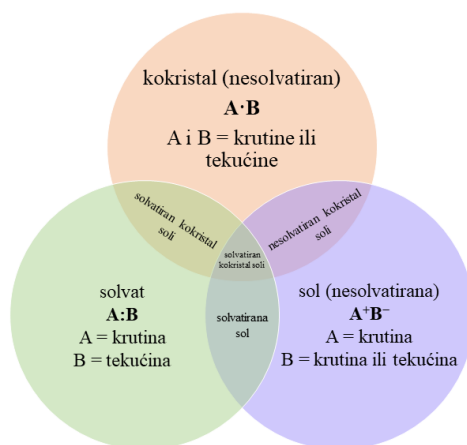
U ovom radu sintetizirani su imini izvedeni iz 2-nitrobenzaldehida i aromatskih amina koji imaju nekoliko funkcijskih skupina koje se mogu ponašati kao akceptori halogenske veze: dušikov atom iminske skupine, kisikov i dušikov atom nitro skupine, aromatski π -sustavi i halogeni atom. Dodatno, dušikov atom nitro skupine može se ponašati kao donor, a kisikov atom nitro skupine kao akceptor pnikogenske veze. Kao amini u sintezi imina korišteni su halogenirani derivati anilina različite prostorne građe (2-, 3- i 4-halogenanilini, halogen = Cl, Br, I) i 3-nitroanilin. Ispitana je mogućnost kokristalizacije pripremljenih imina i donora halogenske veze te kompeticija različitih akceptorskih mjesta za sudjelovanje u halogenskoj vezi. Kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani benzeni različite prostorne građe i broja atoma donora: tetrafluor-1,2-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,4-dijodbenzen te trifluor-1,3,5-trijodbenzen. Na taj način, ispitan je i utjecaj različitog rasporeda funkcijskih skupina imina na supramolekulsku arhitekturu kokristala s perhalogeniranim donorima halogenske veze.

Mogućnost pripreme kokristala izučavana je tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom u kugličnom mlinu te kristalizacijom iz otopine. Uspješnost sinteze imina i kokristala praćena je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Za četiri imina te devet kokristala je određena kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Termička stabilnost sintetiziranih spojeva određena je termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Računalnim metodama izračunate su mape molekuskog elektrostatskog potencijala optimiziranih geometrija molekula akceptora i donora.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo višekomponentnih sustava

Kristalni sustavi dijele se na jednokomponentne i višekomponentne, sastavljene od diskretnih molekula povezanih privlačnim neveznim međumolekulskim interakcijama. Kristalno inženjerstvo grana je kemije čiji je predmet proučavanja dizajn i priprava kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava, a temelji se upravo na razumijevanju takvih međumolekulskih interakcija.⁴ Ovisno o sastavnim komponentama, višekomponentne kristale dijelimo na soli, solvate i kokristale, kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Podjela višekomponentnih sustava i moguća preklapanja između sustava.

Kokristali su definirani kao kristalne krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekula ili ionskih vrsta u stehiometrijskom omjeru koje nisu solvati niti jednostavne soli⁵ te prema tome predstavljaju zanimljiv smjer istraživanja u usporedbi s jednokomponentnim materijalima jer nude mogućnost ugađanja željenih svojstava spojeva kao što su termička,^{6,7} optička,⁸⁻¹³ električna^{14,15} i magnetska¹⁶ svojstva. Iz tog razloga, istraživanja kokristala postala su zanimljiva nizu industrija, među kojima su farmaceutska, industrija agrokemikalija i pigmenata.

Kristalno inženjerstvo sve se intenzivnije bavi razvojem materijala koji unutar svoje strukture sadrže različite motive poput vrpce, listova, slojeva i dr.,¹⁷ u kojoj je razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u kristalu i primjena znanja o dizajnu krutina nužna kako bi se sintetizirali materijali potencijalnih primjena: katalizatori,

gorive ćelije, nanostrukture za pohranu i odvajanje plinova te kao sustavi za prijenos farmakološki aktivnih stvari. Primjer jedne takve primjene jesu materijali čije su molekule povezane halogenskom vezom, koji se upotrebljava u dizajnu i sintezi poroznih materijala koji mogu biti katalizatori, pri čemu šupljine i kanali dodatno omogućuju skladištenje i odvajanje plinova.¹⁸

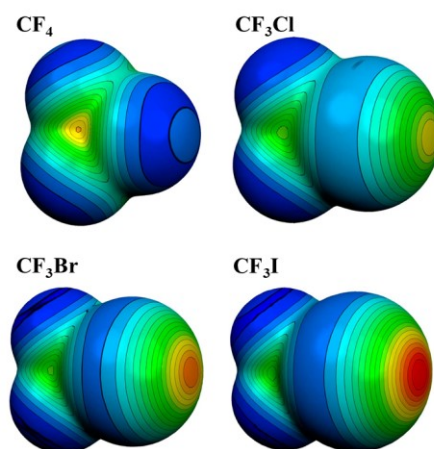
2.2. Interakcije σ -šupljine

U kristalnom inženjerstvu, međumolekulske interakcije predstavljaju temelj procesa molekuskog prepoznavanja i spontanog uređenja, koji podrazumijeva velik broj privlačnih i odbojnih sila različite jačine između molekula. Slabe interakcije poput disperznih daju doprinos stabilnosti kristala, dok jake i usmjerene nekovalentne interakcije određuju kako će se molekule povezivati u kristalnoj strukturi. Vodikova veza najčešće je korištena međumolekulska interakcija u izgradnji supramolekulskih struktura zbog čega je i opširno istražena, no posljednjih dvadesetak godina provode se istraživanja u kojima se proučava potencijal nastanka sustava u kojima su donor i akceptor povezani i drugim nekovalentnim interakcijama, kao što su halogenska, halkogenska, pnikogenska ili tetrelna veza,¹⁹ zajedničnim imenom nazvane interakcijama σ -šupljine. Svim interakcijama zajednička je anizotropna raspodjela elektronske gustoće u produžetku σ -veze. Pritom, atomi odgovarajuće skupine p -bloka mogu imati onoliko σ -šupljina koliko imaju kovalentnih veza.²⁰ Osnova interakcija σ -šupljine je energijski stabilizirajuća elektrostatska privlačna interakcija između parcijalno pozitivno nabijene σ -šupljine i elektronima bogatog, time i parcijalno negativno nabijenog, susjednog atoma.²¹ Osim elektrostatskog doprinosa intrakciji, disperzne interakcije daju doprinos koji je usporediv s elektrostatskim.²² Interakcije σ -šupljine mogu se okarakterizirati kao usmjerene, pogotovo u slučajevima kad je negativno nabijen elektronski par kolinearan s vezom u produžetku σ -šupljine.²³ Jačina interakcija σ -šupljine može se ugađati faktorima koji povećavaju elektrostatski potencijal σ -šupljine i smanjuju elektrostatski potencijal slobodnog elektronskog para. Osnovni faktori koji doprinose elektrostatskom potencijalu σ -šupljine jesu elektronegativnost akceptorskog atoma, polarizabilnost donornog atoma i elektron-odvlačeći karakter skupine vezane za akceptorski atom, pri čemu manje elektronegativni i više polarizabilni atomi povećavaju elektrostatski potencijal σ -šupljine.²⁰ Iako se radi o energijski stabilizirajućoj interakciji, stvaranje interakcija σ -šupljine često je termodinamički nepovoljan proces zbog smanjenja entropije sustava.²⁴ Pritom je pokazano da postoji entalpijsko-

entropijska kompenzacija između promjena entalpijskog i entropijskog doprinosa Gibbssoj energiji povezanoj s interakcijama, pri čemu stabilnije interakcije rezultiraju s većim smanjenjima entropijskog doprinosa. Pokazano je da entropijski doprinos povezan sa stvaranjem interakcija σ -šupljine dostiže konačnu vrijednost, čime entalpijski doprinos ovih egzotermnih reakcija može prevladati u termodinamički povoljan proces.²⁵

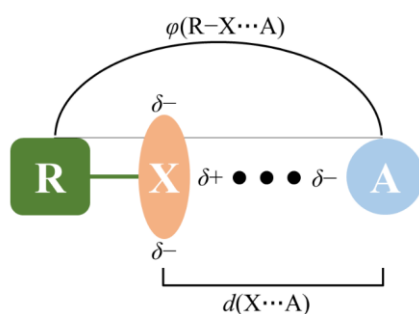
2.2.1. Halogenska veza

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena i nukleofilnog područja druge ili iste molekule.²⁶ Pozitivniji dio atoma halogena nalazi se u produžetku σ -veze te se to područje smanjene elektronske gustoće na halogenom atomu naziva σ -šupljinom, prikazanom na slici 2. Sudjelovanjem polupopunjene p-orbitale halogenog atoma u kovalentnoj vezi, elektronska gustoća oko halogenog atoma postaje anizotropna uslijed čega nasuprotni orbitalni režanj postaje pozitivnije nabijen. Područje pozitivnog elektrostatskog potencijala može se dodatno povećati vezanjem na elektron-odvlačeću vrstu, dok se jakost interakcije povećava s polarizabilnošću atoma donora veze. Iz toga proizlazi da se prilikom stvaranja halogenske veze atom halogena ponaša kao Lewisova kiselina, dok se akceptor ponaša kao Lewisova baza. U kontekstu sinteze kokristala, kao donori halogenske veze najčešće se upotrebljavaju perhalogenirani areni, dok se kao akceptori najčešće koriste spojevi koji sadrže atome dušika (piridini) i/ili kisika (karbonilna skupina), π -sustavi (alkeni, alkini, areni) i anioni (halogenidni, pseudohalogenidni te oksoanioni).



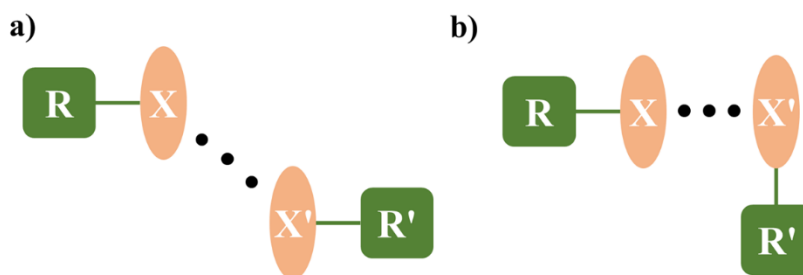
Slika 2. Elektrostatski potencijal perhalogeniranih metana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala, tj. σ -šupljina.²⁷

Geometrija halogenske veze može se opisati udaljenošću od halogenog atoma do akceptora halogenske veze $d(X\cdots A)$ te kutom $\varphi(R-X\cdots A)$, prikazanima na slici 3. Tri bitne karakteristike halogenske veze su njezina jakost, usmjerenost i mogućnost ugađanja. Jakost halogenske veze može varirati od 10 kJ/mol ($N\cdots Cl$ halogenska veza)²⁸ do 150 kJ/mol (halogenska veza u aduktu $I_2\cdots I$)²⁹, a može se i ugađati izmjenom atoma halogena zbog povećanja polarizabilnosti atoma donora veze. Jakost halogenske veze raste u nizu: $Cl < Br < I$.^{18,30-32} Zbog prirode σ -šupljine halogenske veze su linearnije od vodikovih veza, s kutovima veze $R-X\cdots A$ ($R = C, N, Cl, Br, I; X = Cl, Br, I; A = N, O, S\dots$) između 150° i 180° .³³ Jače halogenske veze su u pravilu kraće i linearnije, dok su slabije dulje i s kutom koji značajno odstupa od 180° .³⁴ Korisna veličina za opis i usporedbu halogenskih veza je relativno skraćenje, omjer duljine veze i zbroja van der Waalsovih radijusa atoma koji čine vezu. Geometrija donora i akceptora, broj i razmještaj akceptorskih i donorskih skupina te nastali motivi halogenske veze također utječu na njezina geometrijska obilježja.



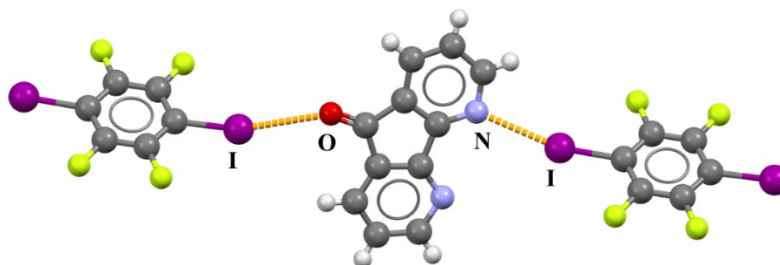
Slika 3. Pojednostavljeni prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće halogenog atoma X ($X = Cl, Br, I$) uzrokovane vezom s ostatkom molekule R i halogenskom vezom s akceptorskim atomom A i parametara kojima se halogenska veza opisuje.

Ukoliko je akceptor drugi halogeni atom, radi se o međuhalogenim kontaktima. Poznata su dva tipa, nazvana tip I i tip II, prikazani na slici 4.³⁵ Interakcije tipa I posljedica su gustog pakiranja molekula u kristalu. Naime, u ovom tipu interakcija, dva halogena atoma prilaze jedan drugome pri vrlo sličnom kutu, čime dolazi do umanjivanja odbijanja naboja na polariziranim atomima. Kontakt tipa I ne smatra se halogenskom vezom, dok se kontakt tipa II smatra: radi se o interakciji elektrofilnog dijela halogenog atoma kao donora halogenske veze i nukleofilnog dijela drugog halogenog atoma kao akceptora halogenske veze.



Slika 4. Međuhalogeni kontakti a) tip I, b) tip II (R, R' = C, N, halogen).

Akceptori halogenske veze su molekule koje sadrže nukleofilne funkcijske skupine, koje se tijekom stvaranja halogenske veze ponašaju kao Lewisove baze, tj. donori elektrona. Među najčešćim akceptorima, bazičnost opada od atoma dušika preko atoma fosfora, selenija, sumpora, kisika, joda, broma, klora do fluora. Porastom bazičnosti dolazi i do većeg relativnog skraćivanja veze između atoma donora i akceptora.^{36,37} Sustavi u kojima postoji više potencijalnih akceptorskih skupina posebno su zanimljivi, budući da se molekule poput imina,³⁸ derivata piridina,³⁹ benzena, amina,³ koordinacijskih spojeva s metalnim centrom mogu koristiti u kristalnom inženjerstvu kao dobri građevni blokovi. Primjer strukture s ditopičnim akceptorom prikazan je na slici 5.



Slika 5. Primjer ditopične akceptorske molekule 1,10-fenantrolin-5-diona povezan halogenkim vezama N \cdots I i O \cdots I u strukturi EXIFAT.⁴⁰

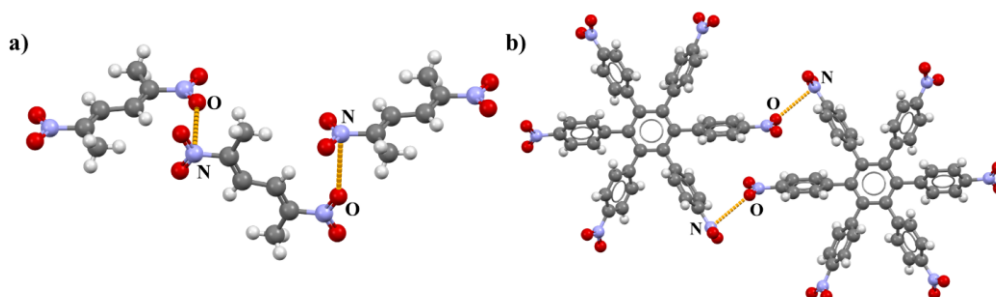
Donori halogenske veze mogu biti monotopični i politopični, odnosno sudjelovati u nastajanju jedne ili više halogenskih veza ovisno o broju donorskih skupina i njihovom prostornom razmještaju, kao i o sposobnosti svake skupine za nastajanje svake sljedeće veze. Opaženo je da nastajanjem halogenske veze dolazi do djelomičnog prijenosa naboja s akceptora prema donoru, što za posljedicu ima smanjenje σ -šupljine ostalih donorskih atoma.^{34,41} Prvi upotrebljavani donori halogenske veze bili su jednostavni halogenirani organski ili anorganski spojevi te elementarni brom i jod,^{34,42–52} dok se u posljednjih dvadeset godina u istraživanjima

kristala čije su molekule povezane halogenskom vezom kao donori koriste alifatski i aromatski spojevi s funkcijskim skupinama koje djeluju polarizirajuće na donorski atom halogena.

2.2.2. Pnikogenska veza

Pnikogenska veza definirana je kao privlačna interakcija elektrofilne regije pnikogenog atoma u molekuli (donora) s nukleofilnom regijom druge ili iste molekule (akceptora). Uspješno je opisana u molekulskim krutinama težih pnikogenih atoma u oksidacijskom stanju (III), no još nije pronašla svoju široku upotrebu u kristalnom inženjerstvu kao halogenska ili vodikova veza.⁵³ Uslijed povećanja ukupne steričke i elektronske asimetrije oko pnikogenih atoma u odnosu na halogene atome, pnikogenska veza je slabije usmjerena od halogenske veze.⁵⁴ Još jedan uzrok manje linearnosti pnikogene veze nalazi se u odbojnim interakcijama pnikogeno vezanih nukleofila s nepodijeljenim elektronskim parom pnikogenog atoma ili s kovalentno vezanim atomima.⁵⁵, iako postoje iznimke pnikogenih veza čija su geometrijski parametri veze usporedivi s vodikovom vezom.⁵⁶ Pnikogenska veza dominantna je interakcija u mnogim primjerima funkcionalnih materijala koji se koriste za prijenos ili vezanje aniona,⁵⁷ nekovalentnu katalizu,⁵⁸ molekulsko prepoznavanje⁵⁹ te biološkim sustavima.⁶⁰ Na temelju broja unosa u CCDC bazi podataka, pnikogenska veza s π -sustavom pokazala se kao energijski povoljnija od halogenske i halkogenske, tim više što je pnikogeni atom polarizabilniji.⁵⁶

Nitro skupina je dobar kandidat za proučavanje pnikogenske veze zbog svojeg ponašanja kao Lewisova kiselina, odnosno donor π -šupljine.^{61,62} Radi se o području pozitivnijeg elektrostatskog potencijala u nepopunjenim π^* orbitalama koje mogu interagirati s područjem negativnijeg elektrostatskog potencijala u drugoj ili istoj molekuli.⁶³ π -šupljina nitro skupine stvara usmjerene veze s atomima bogatima elektronima,⁶¹ kao što su kisikovi atomi susjednih nitro skupina,²⁶ prikazane na slici 6.a. Pnikogenska veza $N\cdots O$ između nitro skupina okarakterizirana je slaganjem u slojeve, prikazanima na slici 6.b., zbog čega može biti koristan alat u pokušajima predviđanja molekulske i kristalne strukture u kristalnom inženjerstvu, pogotovo kada vodikove veze među promatranim sustavima izostaju ili su geometrijski zakočene, kao i druge interakcije σ -šupljine.^{26,64}

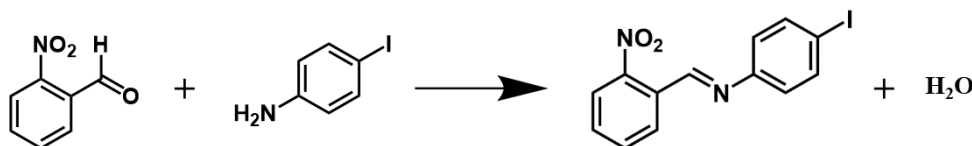


Slika 6. Primjer interakcija $N \cdots O$ između nitro skupina a) 2,5-dinitroheksa-2,4-diena (NAPJIA),²⁶ b) heksakis(4-nitrofenil)benzena (TIFPEE).⁶⁴

2.3. Imini

Imini su organski spojevi najčešće okarakterizirani postojanjem dvostruke ugljik-dušik veze, a dobivaju se kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima poput aldehida i ketona, primjer čega je prikazan na slici 7. Imini duguju svoje drugo ime, Schiffove baze, talijanskom kemičaru Hugu Schiffu, koji je 1864. prvi opisao njihovu sintezu.⁶⁵ Zbog mogućnosti variranja funkcijskih skupina kao potencijalnih donora ili akceptora halogenske ili vodikove veze, imini su zanimljiv građevni blok za istraživanje kristalnih inženjera zbog čega se koriste u sintezi kokristala.^{38,66}

Većina imina stabilna je i u otopini i u čvrstom stanju, ne podliježu hidrolizi⁶⁷ te se koriste kao ligandi u sintezi koordinacijskih spojeva.⁶⁸ Imini su svoju upotrebu pronašli i u kemiji materijala zbog karakterističnih fotokromnih i termokromnih svojstava povezivih s njihovom strukturom.⁶⁷ Kokristalizacijom, može doći do promjene tih svojstava. Imini se koriste i u organskoj sintezi laktama, alkaloida, benzimidazola i kinolina, različitim metodama pregradnje uz upotrebu odgovarajućeg katalizatora.⁶⁹



Slika 7. Primjer reakcije sinteze imina reakcijom 2-nitrobenzaldehida i 4-jodanilina.

2.4. Metode sinteze višekomponentnih sustava

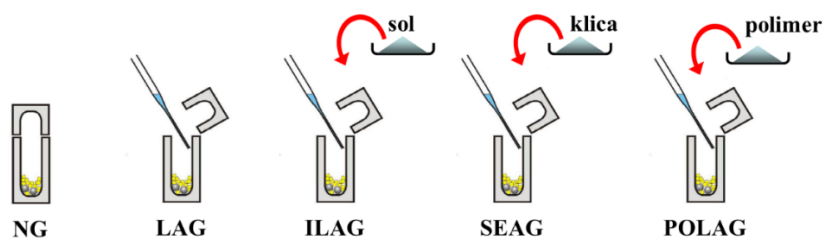
Višekomponentni sustavi se mogu sintetizirati sublimacijom, ubrzanim starenjem, kristalizacijom iz taline ili iz otopine i mehanokemijskom sintezom. Sublimacija i sinteza iz taline, metode kod kojih se ne koristi otapalo, nisu toliko raširene u svojoj upotrebi zbog specifičnosti tehničke izvedbe. Metoda sinteze bira se ovisno o količini i čistoći uzroka, njegovoj topljivosti, termičkoj postojanosti, dostupnim instrumentima i laboratorijskom posuđu te raspoloživom vremenu. U idućim pododjeljcima opisane su metode korištene u ovom radu.

2.4.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza brza je i efikasna metoda sinteze raznih organskih i koordinacijskih spojeva.⁷⁰ Upotrebom mehaničke sile, dolazi do usitnjavanja i miješanja čvrstih reaktanata u tarioniku pomoću tučka ili u kugličnom mlinu. Mljevenjem se povećava dodirna površina reaktanata, čime se daje energija potrebna za kretanje molekula te uklanjanje produkata s površine čestica što omogućuje daljnju reakciju. Budući da se radi o reakcijama u čvrstom stanju, utrošak otapala je minimalan, ako ga uopće ima. Mehanokemijski eksperiment jednostavan je, lako provediv, reproducibilan te za svoju provedbu troši minimalne količine resursa. Za razliku od sinteze iz otopine koja može trajati do nekoliko mjeseci, mehanokemijski eksperiment traje do maksimalno nekoliko sati. Mehanokemijske reakcije u pravilu su visokog iskorištenja bez neželjenih nusprodukata.⁷¹⁻⁷³ Najveći nedostatak mehanokemijske sinteze je ograničenost dobivenih produkata na praškasti oblik što otežava strukturnu karakterizaciju: iako je moguće riješiti molekulsku i kristalnu strukturu iz difrakcijskih podataka praškastog produkta, postupak je kompliciraniji te rezultati često nisu jednoznačni. Za pokuse mljevenja u kugličnom mlinu, potrebno je izabrati volumen i materijal posudice, broj, veličinu i materijal kuglica, vrijeme i frekvenciju mljevenja, tekućinu i temperaturu.⁷¹ Moguće je provoditi eksperimente mljevenja uz praćenje ili kontrolu temperature reakcijske smjese.⁷⁴ Razvoj mehanokemijske sinteze usmjeren je prema promatranju kemijske reakcije *in situ*, za što se koriste prozirne posudice od pleksiglasa, uz upotrebu Ramanove spektroskopije ili difrakcije neutronske ili rentgenske zračenja tijekom mehanokemijskog pokusa.⁷⁵

Prva od tehnika prikazanih na slici 8. je mehanokemijska sinteza bez dodatka tekućine (NG, eng. *neat grinding*) pri kojoj se reaktanti melju pri sobnim uvjetima.⁷¹ Druga je tehnika

tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza (LAG, eng. *liquid-assisted grinding*) pri kojoj se reaktanti melju uz dodatak male količine tekućine.⁷⁶ Tekućina služi kao lubrikant stvarajući sloj na površini čestica reakcijske smjese čime olakšava njihovo međusobno prijanjanje i difuziju molekula reaktanata. Ovisno o vrsti i svojstvima tekućine, ona može služiti kao katalizator u plinovitoj fazi.⁷⁷ Uspoređujući NG i LAG metode, mljevenjem uz dodatak tekućine često nastaje produkt bolje kristalnosti.⁷⁸ Za ubrzavanje reakcije uz dodatak male količine tekućine, u reakcijsku smjesu može se dodati i katalitička količina ionskih spojeva, poput NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, što se naziva ionima i tekućinom potpomognutom sintezom (ILAG, eng. *ion- and liquid-assisted grinding*).⁷⁷ Četvrta je tehnika klicom potpomognuta mehanokemijska sinteza (SEAG, eng. *seeding-assisted grinding*).⁷⁹ U ovoj tehnici sinteze, u reakcijsku se smjesu dodaje klica željenog polimorfa koji omogućuje usmjeravanje reakcije prema željenom polimorfom ishodu. Peta tehnika je POLAG (eng. *polymer-assisted grinding*), polimerom potpomognuta mehanokemijska sinteza, gdje se u reakcijsku smjesu dodaje polimer u ulozi katalizatora. Korištenjem POLAG tehnike, ne koristi se otapalo čime se izbjegava mogućnost sinteze neželjenog solvata, a dodatno upotreba polimera može pospješiti različita fizikalna svojstva nastalog produkta.⁸⁰



Slika 8. Shema metoda mehanokemijske sinteze.⁸¹

2.4.2. Kristalizacija iz otopine

Kristalizacija iz otopine najčešće je korištena metoda sinteze kokristala, u kojoj se komponente kokristala tope u minimalnoj količini jednog ili smjese različitih otapala. Kako bi se povećala vjerojatnost nastanka kokristala, nužan je uvjet slična topljivost svih komponenti kokristala u odabranom otapalu. Upravo problem različite topljivosti može dovesti do nastanka neželjenih produkata, što je opisivo ternarnim faznim dijagramima. Nadalje, ako je otapalo jako hlapljivo, može doći do kristalizacije praškastog produkta ili stvaranja nedovoljno velikih kristala za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kako bi došlo do spontane

kristalizacije, otopinu je potrebno prezasiti, što se postiže hlađenjem, isparavanjem ili dodatkom protuotapala.⁸² Iskustveno, pokazalo se da je najpogodnije komponente otopiti u odabranom otapalu i zagrijati, a zatim hlađenjem i isparavanjem otapala dolazi do kristalizacije.

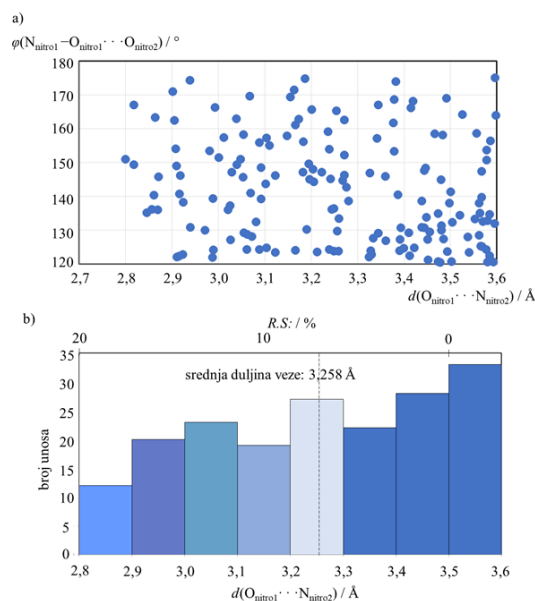
Ova metoda pripreve kokristala korisna je za potpunu strukturnu karakterizaciju novog produkta jer se njome dobivaju jedinični kristali kojima je moguće difrakcijom rentgentskog zračenja odrediti molekulska i kristalnu strukturu.

2.5. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (verzija 5.41., kolovoz 2020.) u siječnju 2022., sadržavala je 1 236 877 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci koji su zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgentskog i neutronske zračenja na jediničnim kristalima uzoraka ili polikristalnom uzorku. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest*.⁸³ Baza je pretraživana prema motivima opisanima niže u tekstu, uz dodatan uvjet postojanja definiranih 3D-koordinati u skupu podataka te da su pretraženi samo organski spojevi, bez ionskih spojeva i bez polimera. Prilikom pretraživanja međumolekulskih interakcija, duljina kontakata definirana je kao suma van der Waalsovih radijusa uvrštenih u CSD i Mercury + 0,1 Å kako bi se obuhvatile i nedavno redefinirane udaljenosti van der Waalsovih radijusa.⁸⁴

2.5.1. Rezultati pretrage baze CSD s motivom pnikogenske veze u promatranim sustavima

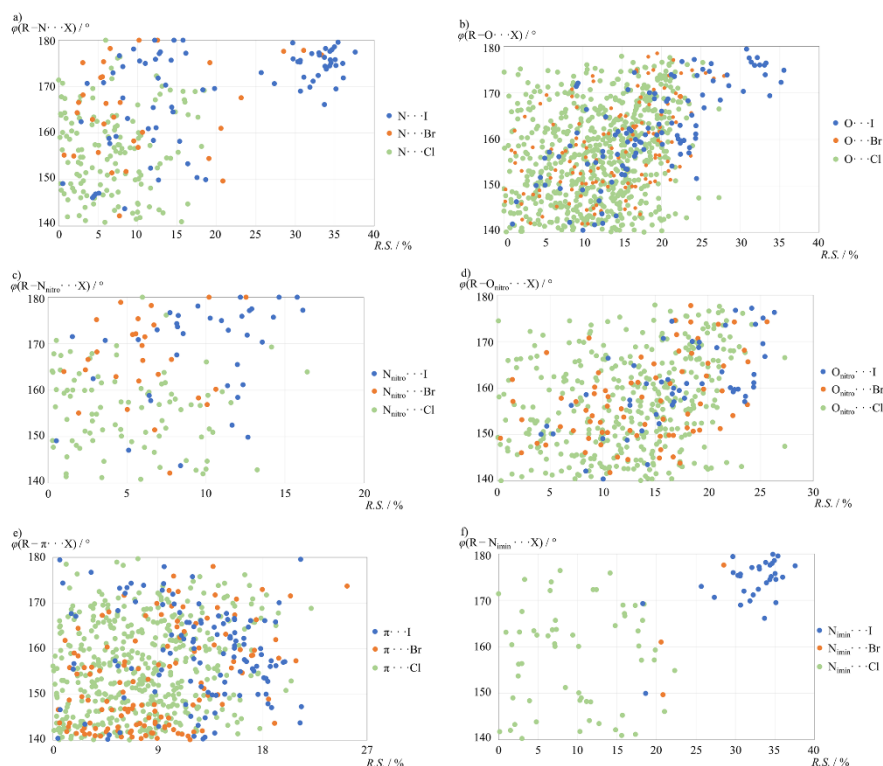
Pretragom baze pronađeno je 3457 jednodijeljenih te 1011 višedijeljenih sustava koji sadrže molekule s halogenim atomima (Cl, Br, I) te nitro skupinu vezanu za ugljikov atom. Definiranjem kontakata $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ čija je duljina manja od sume van der Waalsovih radijusa⁸⁵ + 0,1 Å i kuta $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ od 120° do 180° pronađen je 121 višedijeljen sustav s odgovarajućim nitro \cdots nitro interakcijama koji se mogu okarakterizirati kao pnikogenska veza, koji su prikazani na slici 9. Utvrđene su prosječne vrijednosti duljine veze od 3,258 Å ($R.S._{\text{avg}} = 6,90\%$) i kuta $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ od 141,79°.



Slika 10. a) Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine pikogenske $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ veze b) Histogram s raspodjelom broja unosa u ovisnosti o relativnom skraćenju i duljini pikogenske $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ veze, s iscrtkanom linijom koja označava srednju duljinu veze.

2.5.2. Rezultati pretrage baze CSD s motivom halogenske veze u promatranim sustavima

Ukoliko se u pronađenom skupu podataka višekomponentnih sustava koji sadrže molekule s halogenim atomima (Cl, Br, I) te nitro skupinu vezanu za ugljikov atom definira halogenska veza čija je udaljenost manja od sume van der Waalsovih radijusa⁸⁵ + 0,1 Å s kutom $R-X \cdots A$ od 140° do 180° , gdje su $R = C, N, X = Cl, Br, I, A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I$, π -sustav pronalazi se 836 rezultata. Pregled broja pronađenih sustava u pretrazi baze i prosječnih vrijednosti duljine veze, veznog kuta i relativnog skraćenja za višekomponentne sustave koji sadrže nitro skupinu i halogeni atom te opisanu halogensku vezu dan je u tablici 1., a na slici 11. prikazani su dijagrami raspršenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja odgovarajuće halogenske veze, iz kojih se može očitati da su najusmjerenije i najkraće halogenske veze prisutne s jodom kao donorom halogenske veze u s iznimkom π -sustava u kojem najusmjerenije halogenske veze stvara brom. U svim skupovima podataka, najbrojniji su sustavi koji sadrže klor kao donor halogenske veze.



Slika 11. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja halogenske veze u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinu.

Tablica 1. Pregled broja pronađenih sustava u pretrazi baze CSD i prosječnih vrijednosti duljine veze, veznog kuta i relativnog skraćenja za višekomponentne sustave koji sadrže nitro skupinu i halogeni atom te opisanu halogensku vezu.

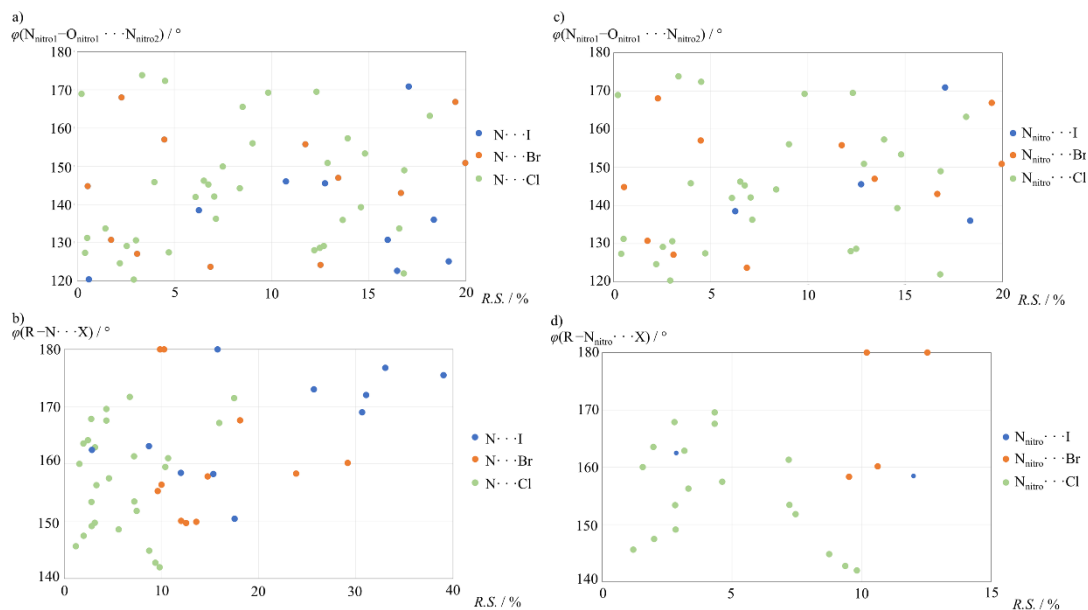
interakcija	N(CSD)	$d_{\text{avg}} / \text{Å}$	$\angle(\text{R-X}\cdots\text{A})_{\text{avg}} / ^\circ$	$R.S._{\text{avg}} / \%$
N \cdots Cl	160	3,591	156,31	6,72
N \cdots Br	40	3,578	164,24	10,10
N \cdots I	61	3,319	168,93	20,41
O \cdots Cl	400	3,348	156,17	11,19
O \cdots Br	94	3,389	158,34	13,11
O \cdots I	52	3,328	162,03	18,62
N _{nitro} \cdots Cl	98	3,713	156,86	3,57
N _{nitro} \cdots Br	29	3,806	163,55	4,38
N _{nitro} \cdots I	33	3,822	167,79	8,34
O _{nitro} \cdots Cl	275	3,322	156,47	11,89
O _{nitro} \cdots Br	65	3,390	157,01	13,08
O _{nitro} \cdots I	38	3,383	160,82	17,29
$\pi\cdots$ Cl	390	3,710	155,20	6,32
$\pi\cdots$ Br	71	3,770	152,93	7,82
$\pi\cdots$ I	39	3,773	158,65	11,84
C=N \cdots Cl	32	3,506	159,77	8,94
C=N \cdots Br	3	3,052	162,78	2,23
C=N \cdots I	25	3,065	171,83	26,51

2.5.3. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske i pnikogenske veze u promatranim sustavima

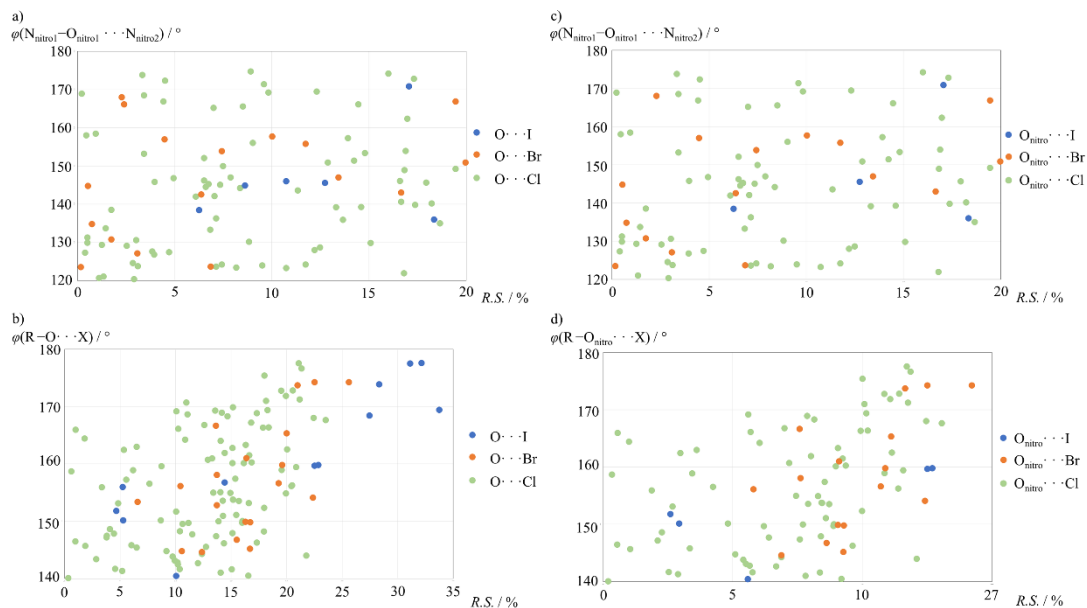
Pretraživanjem baze CSD, provedeno je istraživanje višekomponentnih sustava s istovremenom prisutnošću nitro...nitro pnikogenske veze te halogenske R-X...A veze gdje je R= C ili N, X=Cl, Br, I te A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I, π -sustav. Pregled broja pronađenih sustava u CSD pretrazi i prosječnih vrijednosti duljine veze, veznog kuta i relativnog skraćenja za višekomponentne sustave koji sadrže nitro skupinu i halogeni atom te istovremeno sadrže pnikogensku i opisanu halogensku vezu dan je u tablici 2., a na slikama 12–14 prikazani su dijagrami raspršenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja pnikogenske veze i halogenske veze odgovarajuće za promatrani sustav. U svim sustavima, prisutna pnikogenska veza je manjih vrijednosti relativnog skraćenja i veznih kuteva u odnosu na halogensku vezu u istom sustavu, što potvrđuje razliku u linearnosti dvaju interakcija. Iako malobrojne u proučavanom skupu podataka, interakcije s bromom i jodom pokazuju se usmjerenijima i većih vrijednosti relativnog skraćenja, što je također u skladu s jačinom halogenskih veza u ovisnosti o polarizabilnosti donornog atoma.

Tablica 2. Pregled broja pronađenih sustava u pretrazi baze CSD i prosječnih vrijednosti duljine veze, veznog kuta i relativnog skraćenja za višekomponentne sustave koji sadrže nitro skupinu i halogeni atom te istovremeno sadrže pnikogensku i opisanu halogensku vezu.

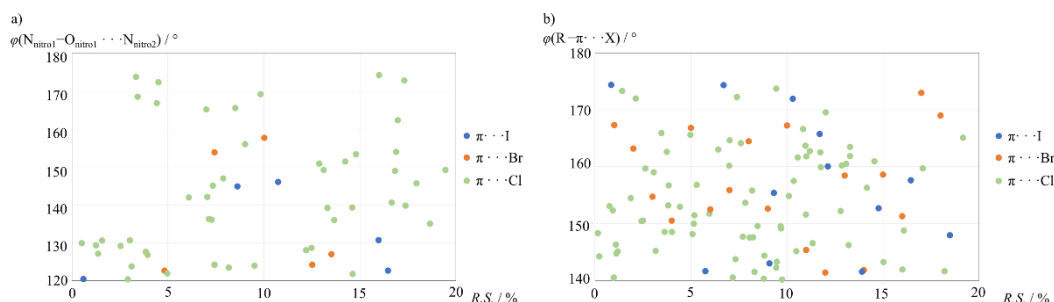
interakcija	N(CSD)	pnikogenska veza			halogenska veza		
		$d_{avg} / \text{Å}$	$\angle(N_{nitro}-O_{nitro}\cdots N_{nitro})_{avg} / ^\circ$	$R.S._{avg} / \%$	$d_{avg} / \text{Å}$	$\angle(R-X\cdots A)_{avg} / ^\circ$	$R.S._{avg} / \%$
N...Cl	24	3,250	144,32	7,14	3,686	156,98	4,26
N...Br	8	3,318	143,30	5,21	3,680	160,47	14,90
N...I	9	3,095	136,90	11,57	3,368	166,00	19,22
O...Cl	58	3,247	143,30	7,24	3,315	155,73	12,06
O...Br	14	3,340	145,43	4,57	3,258	157,22	16,47
O...I	6	3,024	147,73	13,60	3,555	152,37	13,08
N _{nitro} ...Cl	18	3,268	144,85	6,62	3,734	156,09	3,01
N _{nitro} ...Br	6	3,300	143,95	5,73	3,789	161,58	4,79
N _{nitro} ...I	3	3,024	147,73	13,60	3,862	163,48	7,40
O _{nitro} ...Cl	50	3,247	143,78	7,24	3,300	156,12	12,47
O _{nitro} ...Br	12	3,326	143,25	4,98	3,212	158,52	17,63
O _{nitro} ...I	3	3,326	143,25	4,98	3,212	158,52	17,63
π ...Cl	34	3,224	142,46	7,88	3,715	154,02	6,19
π ...Br	8	3,335	139,38	4,71	3,749	157,45	8,35
π ...I	6	3,203	132,98	8,48	3,858	156,65	9,85



Slika 12. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja pnikogenske i halogenske veze u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinom, s dušikovim atomom kao akceptorom halogenske veze.

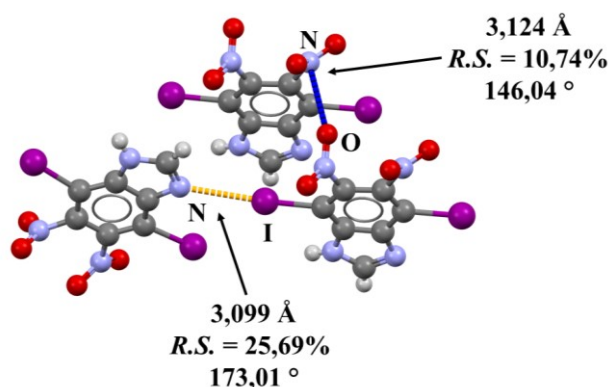


Slika 13. Dijagrami raspršenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja pnikogenske i halogenske veze u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinom, s kisikovim atomom kao akceptorom halogenske veze.



Slika 14. Dijagrami raspšenja ovisnosti kuta i relativnog skraćenja pnikogenske i halogenske veze u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinom, s π -sustavom kao akceptorom halogenske veze.

Dodatno, proučavana je istovremena prisutnost $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ veze te halogenske veze čiji atom je akceptorski atom iminski dušik te su pronađen jedan rezultat, prikazan na slici 15. Pritom je opažena halogenska veza dulja i većeg vrnog kuta od prosječne vrijednosti, dok je pnikogenska veza usmjerenija od prosjeka, ali malo manje vrijednosti relativnog skraćenja.



Slika 15. Primjer povezivanja molekula 4,7-bis(jodo)-5,6-dinitro-1H-benzimidazola halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) s označenim duljinama veza, relativnim skraćenjima i kutovima (UTEFAM).⁸⁶

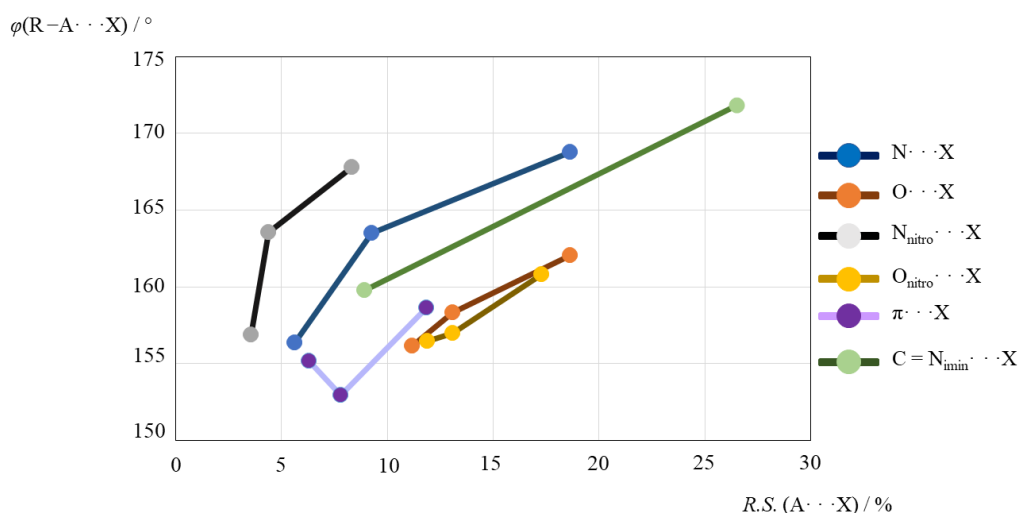
2.5.4. Analiza kooperativnosti halogenske i pnikogenske veze u promatranim sustavima

Rezultati pretrage baze CSD objedinjeni su na slikama 16. i 17. U odabranom skupu podataka, halogenska veza $N \cdots X$ je usmjerenija, ali manjeg relativnog skraćenja od halogenske veze $O \cdots X$. Isto je vidljivo i sužavanjem skupa podataka na atome N i O koji potječu iz nitro skupine. π -sustav pokazuje se kao najlošiji od promatranih akceptora halogenske veze obzirom na opažene kutove i relativna skraćenja, što je u skladu s očekivanjima i prirodom π -sustava (mala elektronegativnost ugljikovih atoma) dok se iminski dušik ističe kao najbolji akceptor (od

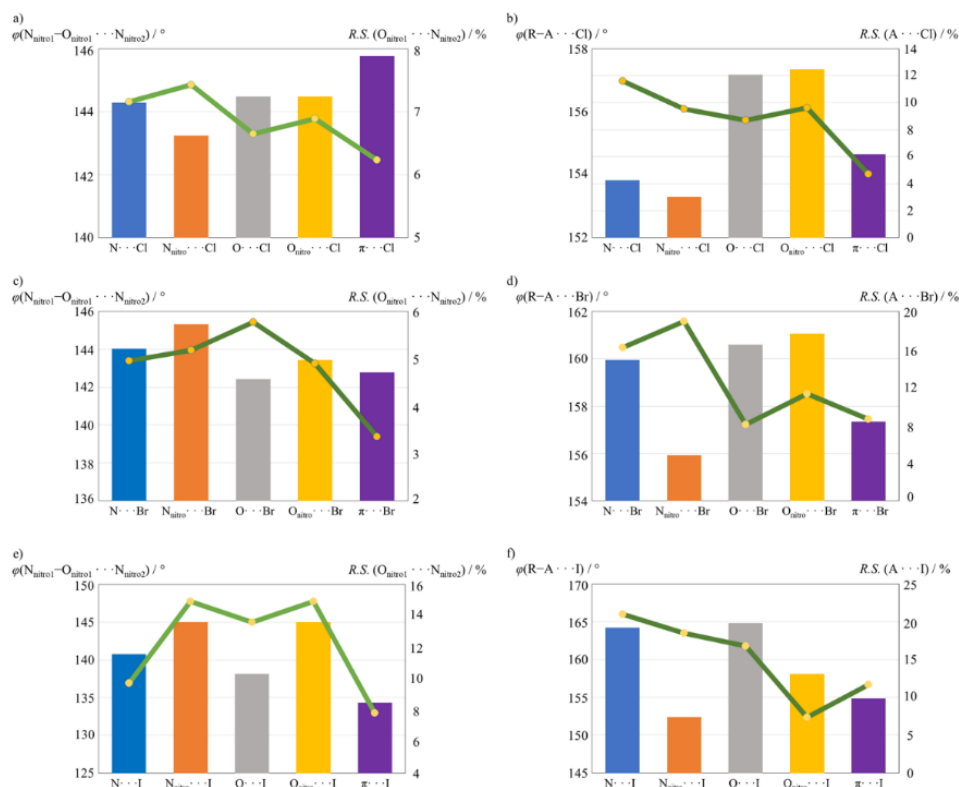
proučavanih) halogenske veze s vrlo velikim relativnim skraćenjima i izrazito usmjerenim vezama čiji prosječan kut iznosi 172° .

Prouče li halogenske veze za svaki halogeni atom zasebno u sustavima gdje postoji i pnikogenska veza, može se vidjeti da je za klor najbolji akceptor halogenske veze O_{nitro} atom, za brom N_{nitro} ili O_{nitro} (ovisno o promatranom parametru), dok je za jod najbolji akceptor atom dušika ili kisika. U gotovo svim sustavima s halogenskom vezom, što je polarizabilniji halogeni atom, halogenska veza je tim usmjerenija, odnosno većeg kuta, te većeg relativnog skraćjenja pri čemu su najveća relativna skraćjenja opažena u sustavima gdje je dušikov atom akceptor halogenske veze, što je vidljivo na slici 16.

Najveća relativna skraćjenja pnikogenske veze (13,60%) pronađena su u sustavima s halogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots I$ te $O_{\text{nitro}} \cdots I$, što ukazuje na mogućnost kompeticije dvaju interakcija u istim sustavima za akceptorska mjesta. Kod halogenske veze najveće relativno skraćenje od 27,33% ostvaruje iminski dušik ($N \cdots I$ veza). Prema tome, pretpostavljeno je da bi iminski dušik mogao biti dobar akceptor halogenske veze, no preostaje ispitati može li se iminski dušik istaknuti kao akceptor u promatranom sustavu, a ako može, je li ujedno i bolji akceptor halogenske veze od N_{nitro} ili O_{nitro} , koje se ističu CSD pretragom kao povoljni sustavi za stvaranje i halogenskih i pnikogenskih veza. Visokim vrijednostima relativnog skraćjenja za halogenske veze s iminskim dušikom ne ide u prilog vrlo malen broj opisanih sustava koji čine ovaj rezultat potencijalno nereprezentativnim, što će se ispitati unutar ovog rada.



Slika 16. Dijagram prikaza ovisnosti kuta o relativnom skraćjenju odabrane halogenske veze u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinom u nizu Cl, Br, I za svaku vezu, osim $C=N \cdots X$, gdje su $X = \text{Cl, I}$.



Slika 17. Dijagrami prikaza kuta pnikogenske i halogenske veze (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu $A \cdots X$ u višekomponentnim kristalima koji sadrže molekule s halogenim atomima i nitro skupinom.

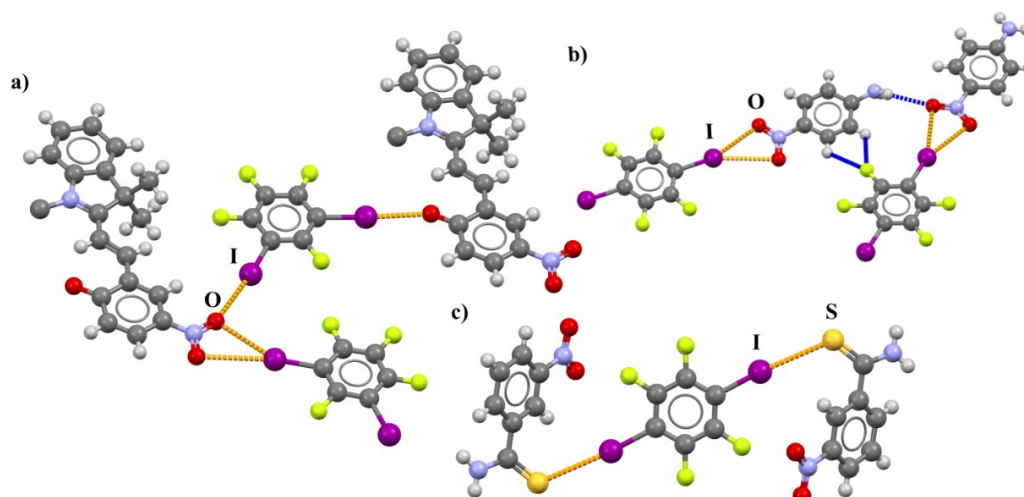
2.5.5. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske veze u sustavima koji sadrže izabrane donore halogenske veze

Pretraživanjem baze CSD, provedeno je istraživanje višekomponentnih sustava s istovremenom prisutnošću nitro···nitro pnikogenske veze te halogenske $R-X \cdots A$ veze gdje je $R = C$ ili N , $X = Cl, Br, I$ te $A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I, \pi$ -sustav, a u kojima je jedna od komponenti sustava jedan od korištenih donora halogenske veze: tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**) ili trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**). Budući da pretragom nije utvrđeno postojanje sustava koji zadovoljavaju parametre pretrage, ista je proširena na sustave koji sadrže samo halogenske veze. U takvom skupu podataka, pronađena su tri sustava koji zadovoljavaju parametre pretrage: jedan s **13tfib** (PUDBAU)⁸⁷ i dva s **14tfib** (JEJBIM, KUWQUQ)^{3,88} koji su prikazani na slici 18. Pretraga s **12tfib** i **135tfib** nije rezultirala pronalaskom odgovarajućih sustava. Proučavanjem ostvarenih halogenskih veza može se primjetiti kako je u dva od tri pronađena sustava kisikov atom nitro skupine akceptor halogenske veze, što dodatno ukazuje na potencijalnu kompeticiju između

interakcija u svrhu stvaranja optimalnog kristalnog pakiranja. Na temelju opaženih halogenskih veza, čini se da je strukturno povoljnije stvaranje halogenske veze između nitro skupine i donora halogenske veze nego stvaranje pnikogenske veze između dvije nitro skupine, kao i da je najpovoljniji od odabranih donora simetričan **14tfib** koji stvara karakterističke motive lanca prikazane na slici 18.b i 18.c. Širenjem pretrage samo na višekomponentne sustave koji sadrže odabrane donore halogenske veze, pronađeno je 1212 rezultata, od kojih se 680 odnosi na **14tfib** kao donor halogenske veze, što je u skladu s očekivanjima s obzirom na linearnu ditopičnu prirodu donora. Pritom **14tfib** sudjeluje u stvaranju halogenske veze u 637 višekomponentnih sustava (94%). 329 rezultata odnosi se na **135tfib** kao donor halogenske veze, pri čemu **135tfib** sudjeluje u stvaranju halogenske veze u 322 višekomponentna sustava. Za **12tfib** kao donor halogenske veze pronađeno je 119 rezultata, među kojima **12tfib** sudjeluje u stvaranju halogenske veze u njih 109 te 84 rezultata na **13tfib** kao donor halogenske veze, koji ujedno i sudjeluje u stvaranju halogenske veze u svim pronađenim sustavima.

Tablica 3. Pregled udaljenosti, relativnog skraćanja i vезnog kuta halogenskih veza u odabranim višekomponentnim sustavima koji sadrže izabrane perhalogenirane donore halogenske veze.

donor halogenske veze	refcode	halogenska veza	$d / \text{Å}$	$\theta(\text{C-X}\cdots\text{A}) / ^\circ$	$R.S. / \%$
13tfib	PUDBAU	I1 \cdots O1	2,806	176,63	31,4
		I2 \cdots O3	3,058	175,10	25,2
		I3 \cdots O3	3,090	151,58	24,4
		I3 \cdots O2	3,333	170,07	18,5
14tfib	JEJBIM	I1 \cdots O1	3,094	161,17	24,4
		I1 \cdots O2	3,377	159,33	17,4
		I2 \cdots O3	3,363	157,81	17,8
		I2 \cdots O4	3,175	163,04	22,4
	KUWQUQ	I1 \cdots S1	3,375	173,11	25,3



Slika 18. Prikaz povezivanja odabranih višekomponentnih sustava s perhalogeniranim donorima halogenske veze: a) PUDBAU⁸⁷ s istaknutim halogenskim vezama O···I, b) JEJBM³, s istaknutim halogenskim vezama O···I (narančasto) i vodikovim vezama (plavo), c) KUWQUQ⁸⁸, s istaknutim halogenskim vezama S···I.

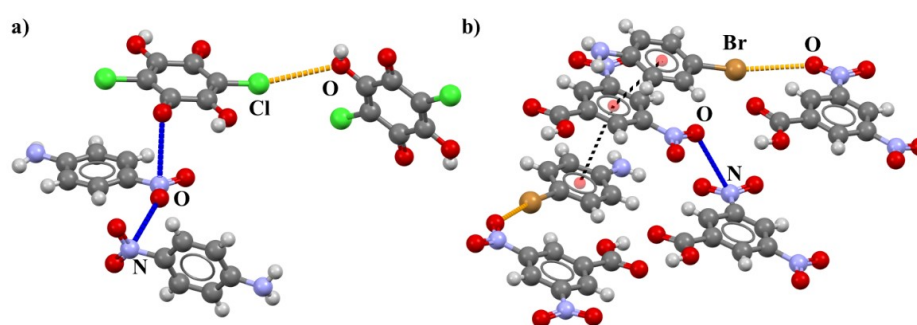
2.5.6. Rezultati pretrage baze CSD s motivima halogenske i pnikogenske veze u sustavima koji sadrže anilinski fragment

Provedeno je istraživanje višekomponentnih sustava s istovremenom prisutnošću nitro···nitro pnikogenske veze te halogenske R–X···A veze gdje je R= C ili N, X=Cl, Br, I te A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I, π -sustav, a u kojima jedna od komponenti sustava sadrži anilinski fragment, odnosno aromatski sustav s amino skupinom. Pronađeno je 27 sustava koji sadrže halogensku vezu, među kojima je pronađeno još 6 koji uz halogensku, sadrže i nitro···nitro pnikogensku vezu. Od navedenih 6 rezultata, tri su se odnosila na 4-bromanilin i njegove derivate kao jednu od komponenti sustava (CEZCES, TODBIA, TODCEX)^{89,90} te po jedan rezultat za 4-nitroanilin (NAMZOT)⁹¹ i derivat 4-kloranilina (UNUQOK)⁹² kao jednu od komponenti sustava. Detaljnije su proučene strukture NAMZOT i TODCEX, budući da sadržavaju amine slične onima koji su korišteni u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

NAMZOT je kompleks prijenosa naboja sastavljen od 2,5-diklor-3,6-dihidroksi-1,4-benzokvinona i 4-nitroanilina u omjeru 1:1, gdje je 4-nitroanilin donorna molekula u prijenosu naboja. Iako ovaj kompleks obiluje usmjerenim i kratkim vodikovim vezama, na slici 19.a prikazane su interakcije promatrane ovom pretragom: halogenska veza C11···O3 ($d = 3,391 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{O}) = 151,67^\circ$, $R.S. = 9,8 \%$) te pnikogenske veze N1···O1 ($d = 2,919 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,6 \%$) i N1···O4 ($d = 3,070 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,3 \%$). U strukturi NAMZOT amino skupine molekule donora povezuju se vodikovim vezama s nitro skupinama susjednih molekula donora. Takav

nalaz upućuje da se u nedostatku vodikovih atoma u neposrednoj blizini nitro skupine, molekule donora i akceptora povezuju pnikogenskom vezom nitro \cdots nitro.

TODCEX je kokristal 3,5-dinitrobenzojeve kiseline i 4-bromanilina, u kojoj se molekule 3,5-dinitrobenzojeve kiseline međusobno povezuju slabim nitro \cdots nitro interakcijama N3 \cdots O5 ($d = 3,260 \text{ \AA}$, $R.S. = 6,8 \%$), a s molekulama 4-bromanilina halogenskim vezama Br1 \cdots O9 ($d = 3,261 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{O}) = 160,99^\circ$, $R.S. = 16,4 \%$) i Br2 \cdots O6 ($d = 3,368 \text{ \AA}$, $\theta(\text{C}-\text{Br}\cdots\text{O}) = 160,99^\circ$, $R.S. = 13,6 \%$), a koje su prikazane na slici 19.b. Iako ove halogenske veze nisu velikih vrijednosti relativnog skraćjenja niti veznog kuta, upućuju na mogućnosti halogenih atoma u strukturi halogenanilina prilikom povezivanja halogenskom vezom.



Slika 19. Prikaz povezivanja odabranih višekomponentnih sustava koji sadrže anilinski fragment: a) kompleks 2,5-diklor-3,6-dihidroksi-1,4-benzokvinona i 4-nitroanilina (NAMZOT)⁹¹ s istaknutom halogenskom vezom O \cdots Cl (narančasto) i pnikogenskom vezom N_{nitro} \cdots O_{nitro} (plavo), b) kokristal 3,5-dinitrobenzojeve kiseline i 4-bromanilina (TODCEX)⁹² s istaknutom halogenskom vezom O \cdots Br (narančasto), pnikogenskom vezom N_{nitro} \cdots O_{nitro} (plavo) te π - π^* interakcijama.

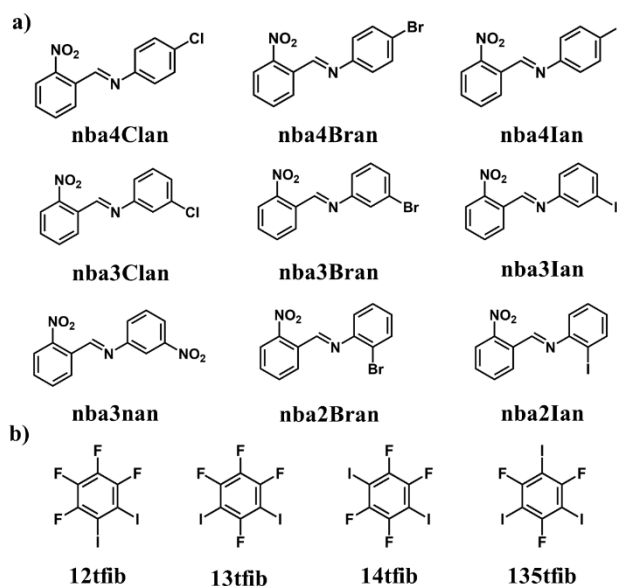
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

Svi polazni materijali korišteni prilikom sinteze i kristalizacije korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. Pregled njihovog podrijetla, molarnih masa, tališta i vrelišta dan je u tablici 4., dok su molekulske strukture sintetiziranih imina i perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane na slici 20.

Tablica 4. Pregled podrijetla, molarnih masa, tališta i vrelišta korištenih spojeva i otapala.

spoj	kratica	proizvođač	M_r	$t_t / ^\circ\text{C}$	$t_v / ^\circ\text{C}$
2-nitrobenzaldehyd	nba	Acros Organics	151,12	44	n/a
4-kloranilin	4Clan	Acros Organics	127,57	72	232
4-bromanilin	4Bran	Acros Organics	172,02	65	222-224
4-jodanilin	4Ian	Manchester Organics	219,02	68	n/a
3-kloranilin	3Clan	Acros Organics	127,57	-10	231
3-bromanilin	3Bran	Acros Organics	172,02	15 -18	n/a
3-jodanilin	3Ian	Acros Organics	219,02	n/a	116
2-bromanilin	2Bran	Acros Organics	172,02	27-32	228-230
2-jodanilin	2Ian	Acros Organics	219,02	53-58	n/a
3-nitroanilin	3nan	Acros Organics	138,12	114	306
tetrafluor-1,2-dijodbenzen	12tfib	Apollo Scientific	401,87	49-50	n/a
tetrafluor-1,3-dijodbenzen	13tfib	Apollo Scientific	401,87	22-23	n/a
tetrafluor-1,4-dijodbenzen	14tfib	Apollo Scientific	401,87	107-110	n/a
trifluor-1,3,5-trijodbenzen	135tfib	Apollo Scientific	509,77	153	n/a
acetone	-	T.T.T.	58,08	-95	56
acetonitril	MeCN	Fisher Chemical	41,05	-48	82
etanol	EtOH	CARLO ERBA Reagents	46,07	-114	78
metanol	MeOH	Gram-mol	32,04	-98	65
diklorometan	CH ₂ Cl ₂	lach-ner	84,93	-97	40
nitrometan	MeNO ₂	Acros Organics	61,04	-29	101



Slika 20. Prikaz strukturne formule a) pripremljenih imina (akceptora halogenske veze) te b) donora halogenske veze.

3.2. Priprava spojeva

Imini korišteni u ovom radu pripremljeni su sintezom iz otopine, dok su kokristali dobiveni sintezom iz otopine i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom koristeći imine i donore halogenske veze te mehanokemijskom sintezom u jednom koraku koristeći aldehide, amine te donore halogenske veze.

3.2.1. Sinteza imina

Svi imini dobiveni su sintezom iz metanola. Za njihovu sintezu otopljeni su ekvivalentne množine aldehida, **nba**, te odgovarajućeg amina (**4Ian**, **4Bran**, **4Clan**, **3Ian**, **3Bran**, **3Clan**, **2Ian**, **2Bran**, **3nan**) u minimalnom volumenu metanola. Otapanje je pospješeno upotrebom ultrazvučne kupelji. Dobivene otopine pomiješane su te je unutar sat vremena vidljiv nastanak žuto-smeđih kristala. Nakon nekoliko dana, otopine su profiltrirane uz sniženi tlak uz ispiranje dobivenog produkta metanolom. Dobiveni produkti okarakterizirani su pokusima rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku te su uspoređeni difraktogrami praha polaznih reaktanata i produkata, a neki produkti su dodatno okarakterizirani pokusima rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu. Eksperimentalni podaci za sintezu imina iz otopine dani su u tablici 5.

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za sintezu imina iz otopine.

reaktanti		m_{ald} / mg	m_{amin} ili V_{amin}	V_{MeOH} / mL
aldehid	amin			
nba	4Ian	604,0	876,1 mg	5,0
	4Bran		688,1 mg	4,0
	4Clan		510,3 mg	4,0
	3Ian		481,1 μL	2,0
	3Bran		435,5 μL	2,0
	3Clan		423,1 μL	2,0
	2Ian		876,1 mg	4,0
	2Bran		452,7 μL	4,0
	3nan		552,5 mg	4,0

3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je u kugličnom mlinu Retsch MM200 tekućinom potpomognutim mljevenjem, LAG (eng. *liquid-assisted grinding*). Svi mehanokemijski pokusi provedeni su u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL, dok su ostali parametri mehanokemijske sinteze varirani, poput vrste i volumena tekućine, broja i veličine kuglica te trajanja pokusa. Svi pokusi provedeni su u molarnom omjeru reaktanata 1:1, odnosno 1:1:1 i na frekvenciji vibracija posudica od 25 Hz. Dobiveni produkti okarakterizirani su rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzroku te su uspoređeni difraktogrami praha s polaznim reaktantima. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala dani su u tablicama 6–8, te za trokomponentnu mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku u tablici 9.

Tablica 6. Eksperimentalni podaci za tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina izvednih iz 4-halogenanilina s donorima halogenske veze (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	tekućina	$V_{tekućina} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{kuglice} / \text{mm}$
A	D						
nba4Ian	12tfib	28,0	32,0 mg	aceton	15,0	30	2·5
	13tfib		12,0 μL				
	14tfib		32,0 mg				
	135tfib		35,5 mg				
	12tfib	28,0	32,0 mg			60	7
	14tfib						
	12tfib						
	14tfib						
	12tfib	46,7	53,3 mg		30	7	
	14tfib						
	12tfib						
	14tfib						

	12tfib			MeCN	20,0	30	2·7		
	14tfib					60			
	12tfib					30			
	14tfib								
	12tfib			MeNO ₂	20,0	30	2·7		
	14tfib					60			
	12tfib					30			
	14tfib								
nba4Bran	12tfib	25,9	34,1 mg	aceton	15,0	30	2·5		
	13tfib	25,9	12,8 µL						
	14tfib	25,9	34,1 mg						
	135tfib	22,5	37,5 mg						
	12tfib	25,9	34,1 mg			60	2·5		
	14tfib								
	12tfib								
	14tfib								
	12tfib	43,2	56,8 mg			20,0	7		
	14tfib								
	12tfib								
	14tfib								
	12tfib	39,3	60,7 mg			MeCN	20,0	30	2·7
	14tfib							60	
	12tfib							30	
	14tfib								
	12tfib					MeNO ₂	20,0	30	2·7
	14tfib							60	
	12tfib							30	
	14tfib								
nba4Clan	12tfib	23,6	36,4 mg	aceton	15,0	30	2·5		
	13tfib	23,6	13,6 µL						
	14tfib	23,6	36,4 mg						
	135tfib	20,3	39,7 mg						
	12tfib	23,6	36,4 mg			60	2·5		
	14tfib								
	12tfib								
	14tfib								
	12tfib	39,3	60,7 mg			20,0	7		
	14tfib								
	12tfib								
	14tfib								
	12tfib	39,3	60,7 mg			MeCN	20,0	30	2·7
	14tfib							60	
	12tfib							30	
	14tfib								
	12tfib					MeNO ₂	20,0	30	2·7
	14tfib							60	
	12tfib							30	
	14tfib								

Tablica 7. Eksperimentalni podaci za tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina izvednih iz 3-halogenanilina i 3-nitroanilina s donorima halogenske veze uz aceton (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	V_{aceton} / μL	t / min	d_{kuglice} / mm		
A	D							
nba3Ian	12tfib	28,0	32,0 mg	15,0	30	2·5		
	13tfib	28,0	12,0 μL					
	14tfib	28,0	32,0 mg					
	135tfib	24,5	35,5 mg					
	12tfib	28,0	32,0 mg		60			
	13tfib	28,0	12,0 μL					
	14tfib	28,0	32,0 mg					
	135tfib	24,5	35,5 mg					
nba3Bran	12tfib	25,9	34,1 mg		15,0		30	2·5
	13tfib	25,9	12,8 μL					
	14tfib	25,9	34,1 mg					
	135tfib	22,5	37,5 mg					
	12tfib	25,9	34,1 mg				60	
	13tfib	25,9	12,8 μL					
	14tfib	25,9	34,1 mg					
	135tfib	22,5	37,5 mg					
nba3Clan	12tfib	23,6	36,4 mg	15,0	30	2·5		
	13tfib	23,6	13,6 μL					
	14tfib	23,6	36,4 mg					
	135tfib	20,3	39,7 mg					
	12tfib	23,6	36,4 mg		60			
	13tfib	23,6	13,6 μL					
	14tfib	23,6	36,4 mg					
	135tfib	20,3	39,7 mg					
nba3nan	12tfib	15,3	44,7 mg		15,0		30	2·5
	13tfib	15,3	16,7 μL					
	14tfib	15,3	44,7 mg					
	135tfib	12,8	47,2 mg					

Tablica 8. Eksperimentalni podaci za tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina izvednih iz 2-halogenanilina s donorima halogenske veze uz aceton (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	V_{aceton} / μL	t / min	d_{kuglice} / mm		
A	D							
nba2Ian	12tfib	28,0	32,0 mg	15,0	30	2·5		
	13tfib	28,0	12,0 μL					
	14tfib	28,0	32,0 mg					
	135tfib	24,5	35,5 mg					
	12tfib	28,0	32,0 mg		60			
	13tfib	28,0	12,0 μL					
	14tfib	28,0	32,0 mg					
	135tfib	24,5	35,5 mg					
nba2Bran	12tfib	25,9	34,1 mg		15,0		30	2·5
	13tfib	25,9	12,8 μL					
	14tfib	25,9	34,1 mg					
	135tfib	22,5	37,5 mg					
	12tfib	25,9	34,1 mg				60	
	13tfib	25,9	12,8 μL					
	14tfib	25,9	34,1 mg					
	135tfib	22,5	37,5 mg					

Tablica 9. Eksperimentalni podaci za trokomponentnu tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina i donora halogenske veze u jednom koraku (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			m_{AL} / mg	m_{AM} ili V_{AM}	m_D ili V_D	$V_{acetone}$ / μL	t / min	
AL	AM	D						
nba	4Ian	13tfib	11,7	17,1 mg	11,7 μL	15	30	
		4Ian	135tfib	10,3	14,9 mg			34,8 mg
		4Bran	13tfib	12,5	14,2 mg			12,5 μL
		4Bran	135tfib	10,9	12,4 mg			36,7 mg
		4Clan	13tfib	13,3	11,2 mg			13,3 μL
		4Clan	135tfib	11,5	9,7 mg			38,8 mg
	3Ian	12tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg	15	30	
		13tfib	11,7	9,3 μL	11,7 μL			
		14tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg			
		135tfib	10,3	8,2 μL	34,8 mg			
		12tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg	15	60	
		13tfib	11,7	9,3 μL	11,7 μL			
		14tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg			
		135tfib	10,3	8,2 μL	34,8 mg			
	3Bran	12tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg	15	30	
		13tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg			
		14tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg			
		135tfib	9,4	12,0 μL	31,7 mg			
		12tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg	15	60	
		13tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg			
		14tfib	10,6	13,5 μL	28,1 mg			
		135tfib	9,4	12,0 μL	31,7 mg			
	3Clan	12tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg	15	30	
		13tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg			
		14tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg			
		135tfib	9,8	17,0 mg	33,2 mg			
		12tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg	15	60	
		13tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg			
		14tfib	11,1	19,2 mg	29,6 mg			
		135tfib	9,8	17,0 mg	33,2 mg			
	3nan	12tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg	15	30	
		13tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg			
		14tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg			
		135tfib	9,7	17,5 mg	32,8 mg			
		12tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg	15	60	
		13tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg			
		14tfib	11,0	19,7 mg	29,3 mg			
		135tfib	9,7	17,5 mg	32,8 mg			
	2Ian	12tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg	15	30	
		13tfib	11,7	9,3 μL	11,7 μL			
		14tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg			
		135tfib	10,3	8,2 μL	34,8 mg			
		12tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg	15	60	
		13tfib	11,7	9,3 μL	11,7 μL			
		14tfib	11,7	9,3 μL	31,2 mg			
		135tfib	10,3	8,2 μL	34,8 mg			
	2Bran	12tfib	12,5	7,8 μL	33,3 mg	15	30	
		13tfib	12,5	7,8 μL	12,5 μL			
14tfib		12,5	7,8 μL	33,3 mg				
135tfib		10,9	6,8 μL	36,7 mg				
12tfib		12,5	7,8 μL	33,3 mg				

		13tfib	12,5	7,8 μL	12,5 μL		
		14tfib	12,5	7,8 μL	33,3 mg		
		135tfib	10,9	6,8 μL	36,7 mg		

3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine

Za pripravu jediničnih kristala korištena je metoda sinteze kokristala iz otopine. Korištena otapala bila su: aceton, metanol, acetonitril, nitrometan i diklormetan. Za kristalizaciju su korištena čista otapala u rasponu volumena od 0,5 do 1,5 mL, koja su dodana u smjesu imina i donora halogenske veze u molarnom omjeru 1:1 na skali od 50 mg. Tako dobivena smjesa je zagrijavana i miješana vibracijskom miješalicom do nastanka bistre otopine. Posudica za kristalizaciju s bistrom otopinom ostavljena je na sobnoj temperaturi i pokrivena parafilmom s nekoliko otvora radi isparavanja otapala sve do nastanka kristalnog produkta. Nakon nekoliko dana, primjetan je rast kristala. Nakon provjere kvalitete kristala mikroskopom, provedeni su pokusi rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu radi utvrđivanja kristalne i molekulske strukture dobivenog produkta. U tablicama 10–12 dani su eksperimentalni podaci za sintezu kokristala iz otopine.

Tablica 10. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala imina izvedenih iz 4-halogenanilina s donorima halogenske veze iz otopine (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	otapalo	V_{otapalo} / mL
A	D				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeOH	1,5
	13tfib	23,4	10,0 μL		1,0
	14tfib	23,4	26,6 mg		1,5
	135tfib	20,4	29,6 mg		1,5
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μL		1,0
	135tfib	18,7	31,3 mg		1,0
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μL		1,0
	135tfib	16,9	33,1 mg		1,0
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	aceton	0,5
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μL		
	135tfib	18,7	31,3 mg		
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μL		
	135tfib	16,9	33,1 mg		
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeCN	0,5
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μL		
	135tfib	18,7	31,3 mg		

nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μL				
	135tfib	16,9	33,1 mg				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	CH_2Cl_2	0,5		
	13tfib	23,4	10,0 μL				
	14tfib	23,4	26,6 mg				
	135tfib	20,4	29,6 mg				
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μL				
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μL				
	135tfib	16,9	33,1 mg				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg			MeNO_2	1,0
	13tfib	23,4	10,0 μL				0,5
	14tfib	23,4	26,6 mg	1,0			
	135tfib	20,4	29,6 mg	0,5			
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μL	0,5			
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μL				
	135tfib	16,9	33,1 mg				

Tablica 11. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala imina izvedenih iz 3-halogenanilina i 3-nitroanilina s donorima halogenske veze iz otopine (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	otapalo	V_{otapalo} / mL
A	D				
nba3Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeOH	1,0
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
	12tfib	23,4	26,6 mg	acetone	1,0
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
	12tfib	23,4	26,6 mg	MeCN	1,0
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
	12tfib	23,4	26,6 mg	CH_2Cl_2	1,0
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
12tfib	23,4	26,6 mg	MeNO ₂	1,0	
13tfib	23,4	10,0 μL			
14tfib	23,4	26,6 mg			
135tfib	20,4	29,6 mg			
nba3Bran	12tfib	21,6	28,4 mg	acetone	0,5
	13tfib	21,6	10,3 μL		
	14tfib	21,6	28,4 mg		
	135tfib	18,7	31,3 mg		
	12tfib	21,6	28,4 mg	MeOH	1,0
	13tfib	21,6	10,3 μL		
	135tfib	18,7	31,3 mg		
nba3Clan	12tfib	19,7	30,3 mg	acetone	0,5
	13tfib	19,7	11,0 μL		
	14tfib	19,7	30,3 mg		

	135tfib	16,9	33,1 mg	MeOH	1,0
	12tfib	19,7	30,3 mg		
	13tfib	19,7	11,0 μL		
	14tfib	19,7	30,3 mg		
	135tfib	16,9	33,1 mg		
nba3nan	12tfib	12,8	37,2 mg	acetone	0,5
	13tfib	12,8	13,9 μL		
	14tfib	12,8	37,2 mg		
	135tfib	10,7	39,3 mg		
	12tfib	12,8	37,2 mg	MeOH	1,0
	13tfib	12,8	13,9 μL		
	14tfib	12,8	37,2 mg		
	135tfib	10,7	39,3 mg		

Tablica 12. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala imina izvedenih iz 2-halogenanilina s donorima halogenske veze iz otopine (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	otapalo	V_{otapalo} / mL
A	D				
nba2Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeOH	0,5
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
	12tfib	23,4	26,6 mg	acetone	0,5
	13tfib	23,4	10,0 μL		
	14tfib	23,4	26,6 mg		
	135tfib	20,4	29,6 mg		
nba2Bran	12tfib	21,6	28,4 mg	MeOH	1,0
	13tfib	21,6	10,0 μL		
	14tfib	21,6	28,4 mg		
	135tfib	18,7	31,3 mg		
	12tfib	21,6	28,4 mg	acetone	0,5
	13tfib	21,6	10,0 μL		
	14tfib	21,6	28,4 mg		
	135tfib	18,7	31,3 mg		

3.3. Instrumentne metode

Priredeni spojevi okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD, eng. *powder X-ray diffraction*) i jediničnom kristalu (SCXRD, eng. *single crystal X-ray diffraction*) te termičkim metodama, termogravimetrijskom analizom (TGA, eng. *thermogravimetric analysis*) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC, eng. *differential scanning calorimetry*), a dio priređenih spojeva i računalnim metodama.

3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrom Malvern Panalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji. Praškasti uzorci špatulom su u tankom sloju nanoseni na nosač uzorka, odnosno jedinični kristal silicija. Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,540598 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,544426 \text{ \AA}$, pri čemu je omjer intenziteta $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, dok je katoda grijana strujom jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi zabilježeni su u rasponu 2θ od 5° do 40° . Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina snimanja od $0,0054^\circ$ u sekundi. Za upadnu zraku se koristio Sollerov prorez $0,04 \text{ rad.}$ i divergentni prorez $1/4^\circ$. Za difraktiranu zraku se koristio 9 mm prorez protiv raspršenja, veliki Sollerov prorez $0,04 \text{ rad.}$ i veliki beta-filter od nikla. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma praha provedena je upotrebom programa *Data Viewer 1.9a*.⁹³ Difraktogrami polaznih reaktanata nalaze se u Dodatku.

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Jedinični kristali pripremljenih imina i kokristala pričvršćeni su pomoću najlonske omčice na nosač. Podaci su prikupljeni pri 170 K (osim za dva polimorfa imina **nba3Bran**, čiji su difrakcijski podaci prikupljeni na 293 K, odnosno na sobnoj temperaturi) na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy opremljenim s četverokružnim kapa goniometrom, Dualflex izvorom zračenja (Cu-K α i Mo-K α) te HyPix detektorom. Podaci su prikupljeni pomoću molibdenskog zračenja ($\lambda(K_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$). Rad uređaja upravljan je programskim paketom *CrysAlis CCD*. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED*. S parametrima određene jedinične ćelije, uz pomoć programskog paketa *CrysAlis RED* optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Strukture su rješavane direktnim metodama kristalografskim programom SHELXT⁹⁴, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.⁹⁵ Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketima *Olex 1.2.*. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura te za računanje difraktograma praha korišten je program *Mercury 2020.1*.⁹⁶

3.3.3. Termička istraživanja

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom Mettler-Toledo TGA/DSC 3+, u temperaturnom rasponu od 25 °C do 400 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹ uz protok dušika od 50 mL min⁻¹. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u otvorenu posudicu od aluminijevog oksida volumena 70 µL. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,21 mg do 6,30 mg. Rezultati mjerenja obrađeni su programom *Mettler STARe Evaluation Software v16.30*.⁹⁷

Eksperimenti razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su na instrumentu TA DSC 25 u rasponu od 25 °C do 180 °C u dinamičkoj atmosferi dušika protoka 50 mL min⁻¹, te uz brzinu grijanja od 10 °C min⁻¹. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u Tzero aluminijske posudice volumena 40 µL, koje su zatim začepljene hermetičkim aluminijskim poklopcem. Mase uzoraka bile su u rasponu od 1,250 mg do 3,970 mg. Rezultati mjerenja obrađeni su programom *TA Trios 5.1.1*.⁹⁸

3.3.4. Računalna istraživanja

Svi kvantno-kemijski izračuni provedeni su programom Gaussian 09.⁹⁹ Optimizirane su geometrije izabranih molekula donora i akceptora u vakuumu te su na izoplohe elektronskih gustoća konturne razine $2,0 \cdot 10^{-3}$ a.u. mapirani molekularni elektrostatski potencijali. Programom GaussView 5.0.9.¹⁰⁰ vizualizirane su molekule korištenih donora i akceptora (u optimiziranoj geometriji). Optimizacija molekula i *single point* računi energije provedeni su na razini teorije M06-2X/dgdzvp.

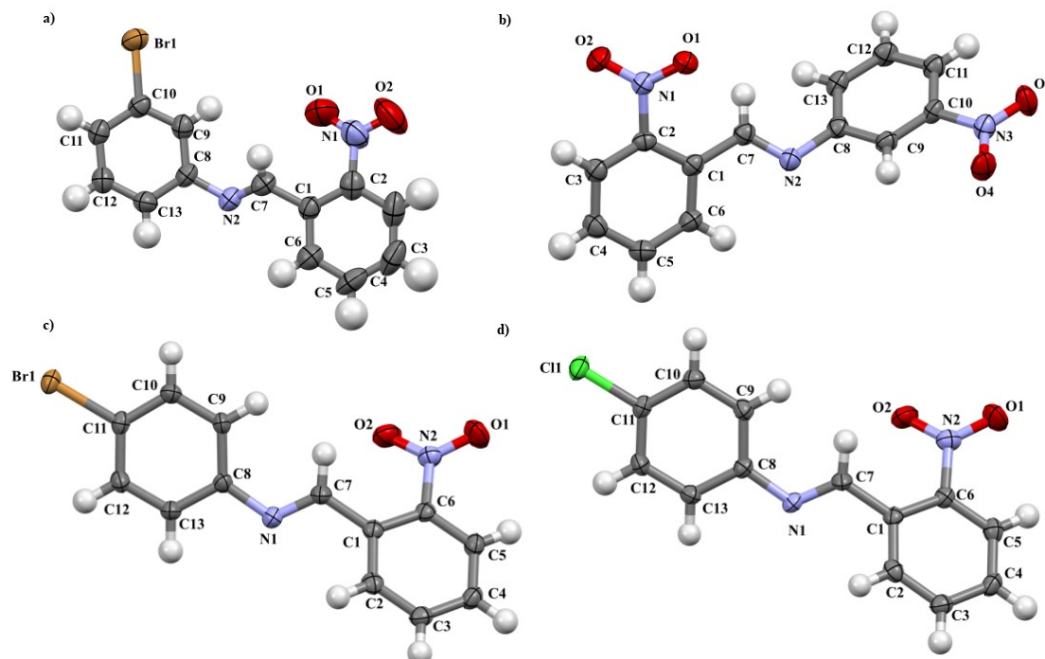
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati i rasprava sinteze imina

U ovom radu sintetizirani su imini izvedeni iz 2-nitrobenzaldehida koji imaju nekoliko funkcijskih skupina koje mogu služiti kao akceptorska mjesta za halogensku vezu: dušikov atom iminske skupine, kisikov i dušikov atom nitro skupine, aromatski π -sustavi i halogeni atom. Sintezom iz otopine uspješno je pripravljeno devet imina, što je potvrđeno usporedbom rentgenskih difraktograma pripremljenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata, od kojih je za njih četiri (**nba3Bran**, **nba3nan**, **nba4Bran**, **nba4Clan**) određena molekulska i kristalna struktura. Imini **nba3Bran** i **nba3nan** pripremljeni su u dvije različite polimorfne forme. Strukture imina **nba4Ian**, **nba3Ian** i **nba2Ian** literaturno su poznate.

Tablica 13. Pregled rezultata sinteze imina.

reaktanti		omjer reaktanata	otapalo	$m_{\text{produkta}} / \text{mg}$	$\eta / \%$	ishod
aldehid	amin					
nba	4Ian	1:1	MeOH	1118,9	79,44	nba4Ian (XUDYAW)
	4Bran			1019,4	83,52	nba4Bran
	4Clan			874,9	78,60	nba4Clan
	3Ian			1053,6	74,80	nba3Ian (XUDXID) + maksimumi na 7 ° i 13 °
	3Bran			1008,6	82,64	nba3Bran
	3Clan			921,7	88,40	nba3Clan
	2Ian			906,3	64,35	nba2Ian (XUDWU001)
	2Bran			850,6	69,69	nba2Bran
	3nan			526,9	48,57	nba3nan



Slika 21. ORTEP prikaz: a) **nba3Bran**, b) **nba3nan**, c) **nba4Bran**, d) **nba4Clan** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Imin **nba4Bran** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinčna ćelija imina sadrži četiri molekule. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran**. Molekule **nba4Bran** međusobno se povezuju vezama $\pi \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C3}-\text{O1}) = 3,285 \text{ \AA}$, $R.S. = 9,0 \%$) te međuhalogenim kontaktima $\text{Br} \cdots \text{Br}$ tipa I ($\theta_1 = 129,50^\circ$, $\theta_2 = 164,76^\circ$; $d(\text{Br}-\text{Br}) = 3,592 \text{ \AA}$, $R.S. = 25,0 \%$) u lance, koji se međusobno povezuju u dvije dimenzije dodatnim vezama $\pi \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C2}-\text{O2}) = 3,110 \text{ \AA}$, $R.S. = 13,9 \%$) te $\pi-\pi^*$, tzv. *stacking* interakcijama. Uz navedene veze, međumolekulsko povezivanje pospješuje i prisutnost niza vodikovih veza.

Imin **nba4Clan** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$ s četiri molekule u jediničnoj ćeliji te jednom molekulom **nba4Clan** u asimetričnoj jedinici. U kristalu molekule **nba4Clan** međusobno se povezuju međuhalogenim kontaktima $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ tipa I ($\theta_1 = 130,14^\circ$, $\theta_2 = 163,12^\circ$; $d(\text{Cl1}-\text{Cl1}) = 3,517 \text{ \AA}$, $R.S. = 14,6 \%$) te vodikovim vezama $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ ($d(\text{H4A}-\text{O1B}) = 2,731 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,9 \%$).

Imin **nba3Bran** kristalizira u dvije polimorfne forme: prva, **(1)**, prostornoj grupi $P2_12_12_1$ s četiri molekule u jediničnoj ćeliji te jednom molekulom **nba3Bran** u asimetričnoj jedinici. U kristalu molekule **nba3Bran** međusobno se povezuju vezama $\pi \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C2}-\text{O2})$)

= 3,271 Å, *R.S.* = 9,4 %) te nizom vodikovih veza: C–H···O ($d(\text{H5–O1}) = 2,783 \text{ \AA}$, *R.S.* = 14,4%), C–N···H ($d(\text{H7–N1}) = 2,569 \text{ \AA}$, *R.S.* = 22,9%) te C–H···Br ($d(\text{H13–Br1}) = 3,031 \text{ \AA}$, *R.S.* = 18,7 %; $d(\text{H6–Br1}) = 3,021 \text{ \AA}$, *R.S.* = 19,0 %). Drugi polimorf **nba3Bran**, (**2**), izostrukturnan je s **nba3Ian** (XUDXID), koji je opisan u CSD bazi.¹⁰³

Imin **nba3nan** kristalizira u dvije polimorfne forme: polimorf (**1**) u prostornoj grupi $P2_1/n$ s četiri molekule u jediničnoj ćeliji te jednom molekulom **nba3nan** (**1**) u asimetričnoj jedinici. U kristalu polimorfa (**1**) molekule **nba3nan** međusobno se povezuju vezama $\text{N}_{\text{nitro}} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{N1–O1}) = 3,013 \text{ \AA}$, *R.S.* = 13,9 %), $\pi \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C2–O1}) = 2,960 \text{ \AA}$, *R.S.* = 18,0 %; $d(\text{C9–O2}) = 3,025 \text{ \AA}$, *R.S.* = 16,2 %) te nizom vodikovih veza C–H···O ($d(\text{H9–O2}) = 2,442 \text{ \AA}$, *R.S.* = 24,9%; $d(\text{H11–O3}) = 2,653 \text{ \AA}$, *R.S.* = 18,4%; $d(\text{H12–O3}) = 2,686 \text{ \AA}$, *R.S.* = 17,4%). Polimorf (**2**) imina **nba3nan** kristalizira u prostornoj grupi $Pna2_1$ s četiri molekule u jediničnoj ćeliji te jednom molekulom **nba3nan** (**2**) u asimetričnoj jedinici. U kristalu polimorfa (**2**) molekule **nba3nan** međusobno se povezuju vezama $\text{N}_{\text{nitro}} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{N1–O1}) = 2,942 \text{ \AA}$, *R.S.* = 13,9 %), $\pi \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C13–O2}) = 3,115 \text{ \AA}$, *R.S.* = 13,7 %; $d(\text{C3–O1}) = 3,189 \text{ \AA}$, *R.S.* = 11,7 %; $d(\text{C2–O1}) = 3,050 \text{ \AA}$, *R.S.* = 15,5 %) te nizom vodikovih veza C–H···O ($d(\text{H13–O2}) = 2,585 \text{ \AA}$, *R.S.* = 20,5 %; $d(\text{H12–O4}) = 2,625 \text{ \AA}$, *R.S.* = 19,2%; $d(\text{H12–O3}) = 2,701 \text{ \AA}$, *R.S.* = 16,9 %).

4.2. Rezultati i rasprava sinteze kokristala

Kao što je prethodno navedeno, kokristalizacija pripremljenih imina s odabranim donorima halogenske veze provedena je na dva načina, mehanokemijski te iz otopine. Mehanokemijske sinteze kokristala provedene su uz korištenje male količine tekućine, u ekvimolarnom omjeru reaktanata, pri čemu su se varirali parametri poput vrste i volumena tekućine, promjera kuglice i trajanje sinteze. U svrhu pojednostavljenja sinteze kokristala, provedena je i trokomponentna mehanokemijska sinteza u jednom koraku, uz dodatak tekućine koja se u prethodnim sintezama pokazala pogodnom. Kristalizacije iz otopine provedene su iz više otapala različite polarnosti i različitog tlaka para (acetone, EtOH, MeOH, MeCN, MeNO₂, CH₂Cl₂) kako bi se ispitale mogućnosti kokristalizacije iz otopine, ali i priredili jedinični kristali dovoljno kvalitetni za određivanje kristalne i molekulske strukture difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Dobiveni produkti okarakterizirani su usporedbom rentgenskih difraktograma praha reaktanata i produkata, a identifikacija je upotpunjena njihovom usporedbom s izračunatim

difraktogramima praha dobivenima iz strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima. Uz navedeno, dobiveni kokristali su okarakterizirani i termički (TGA, DSC). Difraktogrami praha pokusa koji nisu rezultirali sintezom kokristala nalaze se u Dodatku.

Pri sintezi kokristala, mehanokemijska sinteza i kokristalizacija iz otopine pokazale su se pogodnim metodama za pripremu željenih spojeva. Od minimalno 36 mogućih kombinacija imina i donora, mehanokemijskom sintezom uspješno je priređeno 12 novih kristalnih faza, dok je sintezom iz otopine uspješno pripravljeno devet kokristala. Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku uspješno je pripravljeno osam kristalnih faza. Iako su provedeni brojni pokusi sinteze, radi ugađanja parametara mehanokemijskih reakcija poput trajanja pokusa, broja i promjera kuglica te tekućina, većina pokusa nije rezultirala pripravom željenih kokristala. Za mehanokemijske pokuse u kojima su se pripravile nove kristalne faze reakcijom **nba3Ian** i **12tfib** te **nba2Bran** i **12tfib**, variranje trajanja mehanokemijske sinteze pokazalo se ključnim za uspješnu sintezu.

Kod nekoliko sustava, kokristalizacija iz otopine pokazala se pogodnijom metodom sinteze od mehanokemijske sinteze, što je neuobičajeno budući da je mehanokemijska sinteza superiornija jer ne ovisi o korištenom otapalu i topljivosti reaktanata. Međutim, komponente su bile dobro topljive u izabranim otapalima te je proces kokristalizacije bio kraći od očekivanog. Dobiveni kristali bili su različitih morfologija, ali dobrih veličina i dovoljno dobre kvalitete za pokuse difrakcije rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku.

Iz sintetske perspektive, ovaj rad daje detaljan i sistematičan prikaz mogućnosti variranja parametara mehanokemijske sinteze, ali uz to ističe mogućnosti sinteze iz otopine.

Mehanokemijska sinteza u jednom koraku dala je iste kristalne produkte kao i pokusi mljevenja imina i donora halogenske veze za osam od 11 ranije pripremljenih kristalnih faza, čime se potvrđuje kako je u ovim sustavima moguće u jednom pokusu istovremeno stvoriti imin i kokristal. Dodatno, ovaj pristup mehanokemijskoj sintezi omogućava pripremljanje i analizu produkta u vrlo kratkom vremenu što omogućuje brzu i efikasnu provedbu mehanokemijskih pokusa, što objašnjava i veliki broj provedenih pokusa.

Neočekivano, s obzirom na rezultate CSD pretrage, nije priređen niti jedan kokristal s **14tfib**. Nalaz je neobičan budući da je **14tfib** donor koji ima povoljan raspored donornih atoma i nema steričkih smetnji kao njegovi analozi **12tfib** i **13tfib**, koji su dali kokristale. Jedan od mogućih

razloga može se pronaći u kristalnoj strukturi kokristala s **14tfib**, koji vole stvarati lance, što imini ne omogućuju zbog svoje strukture i razmještaja akceptorskih atoma.

4.2.1. Sinteza kokristala **nba4Ian**

Pokusima kokristalizacije **nba4Ian** s donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni (**nba4Ian**)(**13tfib**) i (**nba4Ian**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripravljena kristalizacijom iz otopine, mehanokemijski i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. Kokristalizacija **nba4Ian** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 14., 15. i 16., te na slikama 22. i 23.

Tablica 14. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod	
A	D						
nba4Ian	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata	
	13tfib					(nba4Ian)(13tfib)	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	135tfib					(nba4Ian)(135tfib)	
	12tfib			60	2·5	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib			30	7	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib		60	7	imin		
	14tfib				smjesa reaktanata		
	12tfib		20,0	30	7	imin	
	14tfib					imin	
	12tfib					imin	
	14tfib					imin	
	12tfib		MeCN	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib						smjesa reaktanata
	12tfib	60			smjesa reaktanata		
	14tfib				smjesa reaktanata		
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
12tfib	60			smjesa reaktanata			
14tfib				smjesa reaktanata			

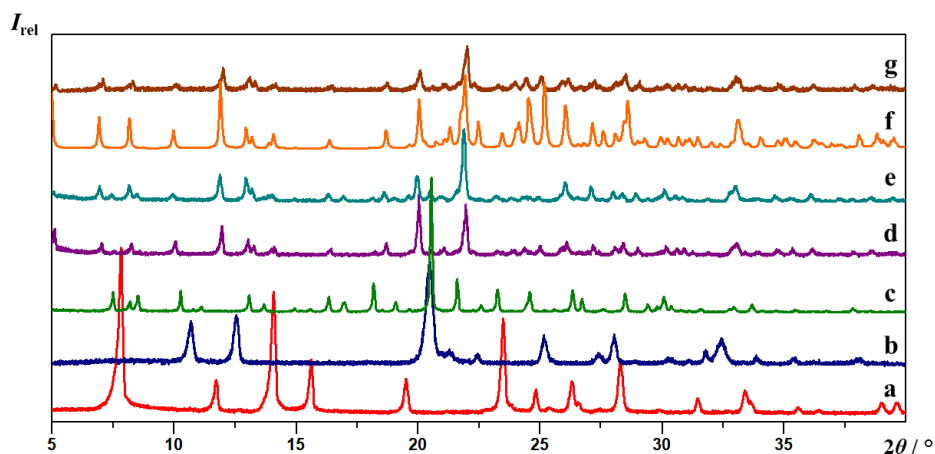
Tablica 15. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** iz otopine.

reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba4Ian	12tfib	MeOH	1,5	nba4Ian
	13tfib		1,0	(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib		1,5	smjesa reaktanata
	135tfib		1,5	(nba4Ian)(135tfib)

	12tfib	aceton	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib) + nba4Ian
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	MeCN	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	CH ₂ Cl ₂	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib) + nba4Ian
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	MeNO ₂	1,0	n/a ¹
	13tfib		0,5	(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib		1,0	n/a
	135tfib		0,5	(nba4Ian)(135tfib)

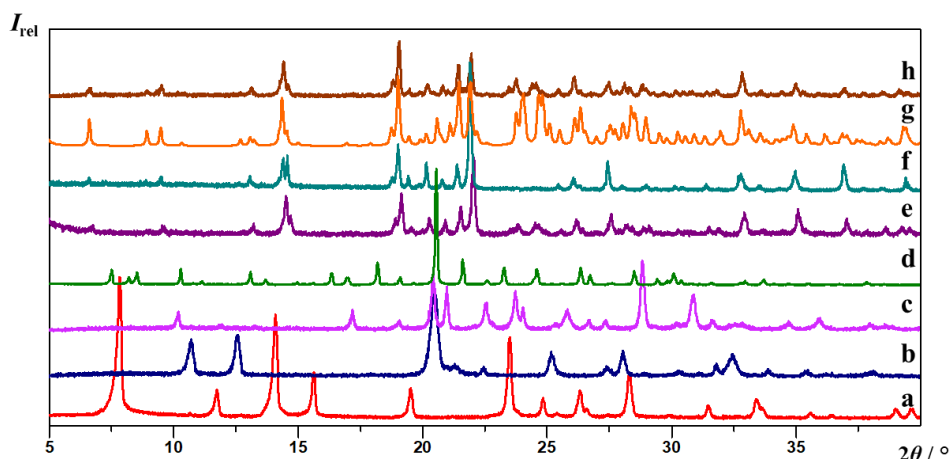
Tablica 16. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba4Ian** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	4Ian	13tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	(nba4Ian)(13tfib)
nba	4Ian	135tfib					(nba4Ian)(135tfib)



Slika 22. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Ian**, c) **nba4Ian**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, e) produkt dobiven iz otopine **nba4Ian** i **13tfib** u MeOH, f) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala **(nba4Ian)(13tfib)**, g) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Ian** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

¹op.a.: n/a = eng. *not available*, eksperimentalni podaci nisu dostupni



Slika 23. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Ian**, c) **135tfib**, d) **nba4Ian**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, f) produkt dobiven iz otopine **nba4Ian** i **135tfib** u CH_2Cl_2 , g) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba4Ian**)(**135tfib**), h) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Ian** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

4.2.2. Sinteza kokristala **nba4Bran**

Pokusima kokristalizacije **nba4Bran** s donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni (**nba4Bran**)(**13tfib**) i (**nba4Bran**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripravljena kristalizacijom iz otopine, mehanokemijski i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. Kokristalizacija **nba4Bran** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 17., 18. i 19., te na slikama 24. i 25.

Tablica 17. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba4Bran	12tfib	acetone	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata
	13tfib					(nba4Bran)(13tfib)
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)		
	12tfib			n/a		
	14tfib			smjesa reaktanata		
	12tfib		30	7	smjesa reaktanata	
	14tfib				smjesa reaktanata	
	12tfib				n/a	
	14tfib		60	7	smjesa reaktanata	
	12tfib				smjesa reaktanata	
	14tfib				smjesa reaktanata	
12tfib	20,0	30	7	smjesa reaktanata		
14tfib				smjesa reaktanata		
12tfib				smjesa reaktanata		
12tfib	60	60	7	smjesa reaktanata		
14tfib				smjesa reaktanata		
12tfib				smjesa reaktanata		

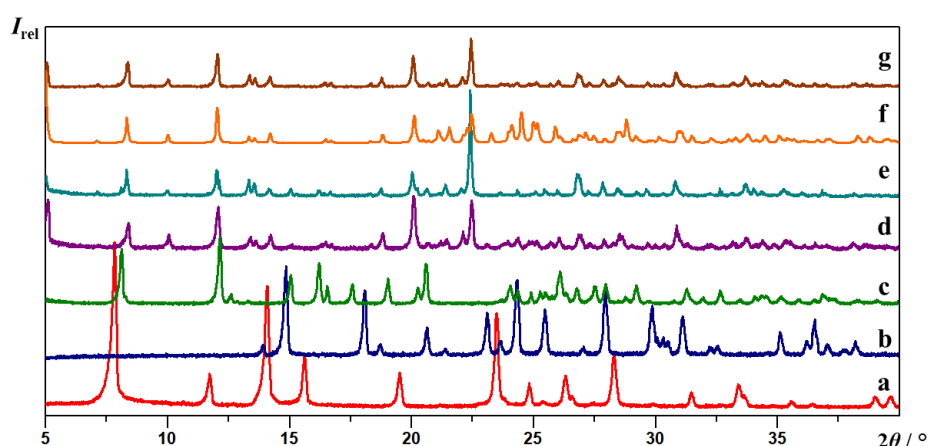
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib	MeCN	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		n/a
	14tfib					smjesa reaktanata

Tablica 18. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** iz otopine.

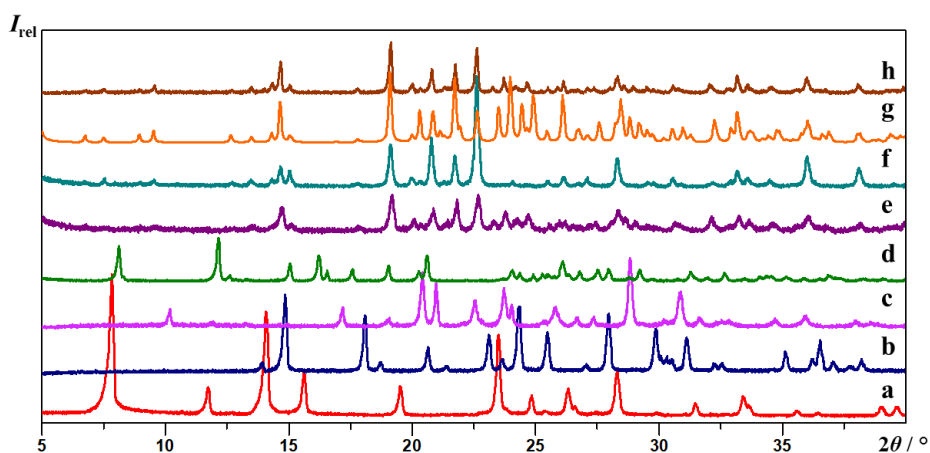
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba4Bran	13tfib	MeOH	1,0	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	acetone	0,5	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	MeCN	0,5	(nba4Bran)(13tfib)
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	CH ₂ Cl ₂	0,5	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	MeNO ₂	0,5	(nba4Bran)(13tfib)
	135tfib			(nba4Bran)(13tfib)

Tablica 19. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba4Bran** (AL- aldehyd, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	4Bran	13tfib	1:1:1	acetone	2·5	30	(nba4Bran)(13tfib)
nba	4Bran	135tfib					(nba4Bran)(135tfib)



Slika 24. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Bran**, c) **nba4Bran**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, e) produkt dobiven iz otopine **nba4Bran** i **13tfib** u MeCN, f) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba4Bran**)(**13tfib**), g) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Bran** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.



Slika 25. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Bran**, c) **135tfib**, d) **nba4Bran**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, f) produkt dobiven iz otopine **nba4Bran** i **135tfib** u MeOH, g) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba4Bran**)(**135tfib**), h) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

4.2.3. Sinteza kokristala **nba4Clan**

Pokusima kokristalizacije **nba4Clan** s donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni (**nba4Clan**)(**13tfib**) i (**nba4Clan**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripravljena kristalizacijom iz otopine, mehanokemijski i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. Kokristalizacija **nba4Clan** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 20., 21. i 22., te na slikama 26. i 27.

Tablica 20. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba4Clan	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata
	13tfib					(nba4Clan)(13tfib)
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)		
	12tfib			n/a		
	14tfib			smjesa reaktanata		
	12tfib		30	7	smjesa reaktanata	
	14tfib				smjesa reaktanata	
	12tfib				n/a	
	14tfib		60	7	smjesa reaktanata	
	12tfib				smjesa reaktanata	
	14tfib				smjesa reaktanata	
12tfib	20,0	30	7	smjesa reaktanata		
14tfib				smjesa reaktanata		
12tfib				smjesa reaktanata		
				60		smjesa reaktanata

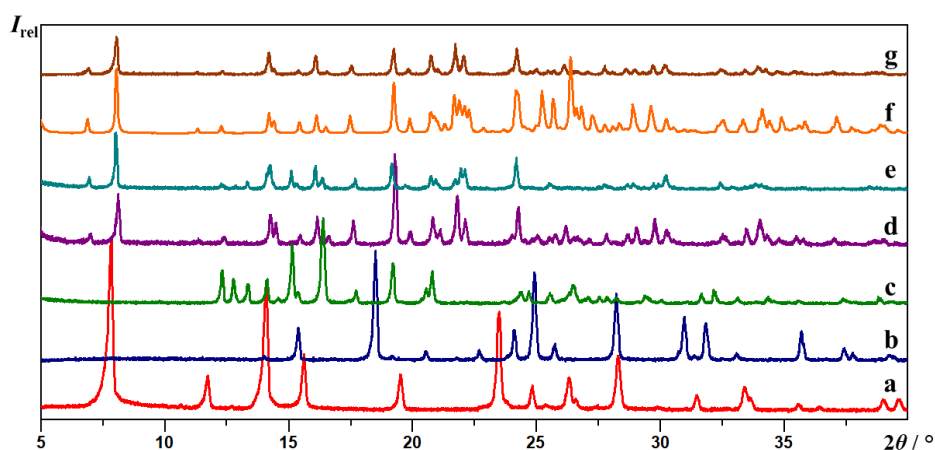
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib	MeCN	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			smjesa reaktanata		
	14tfib			smjesa reaktanata		
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			smjesa reaktanata		
	14tfib			smjesa reaktanata		

Tablica 21. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** iz otopine.

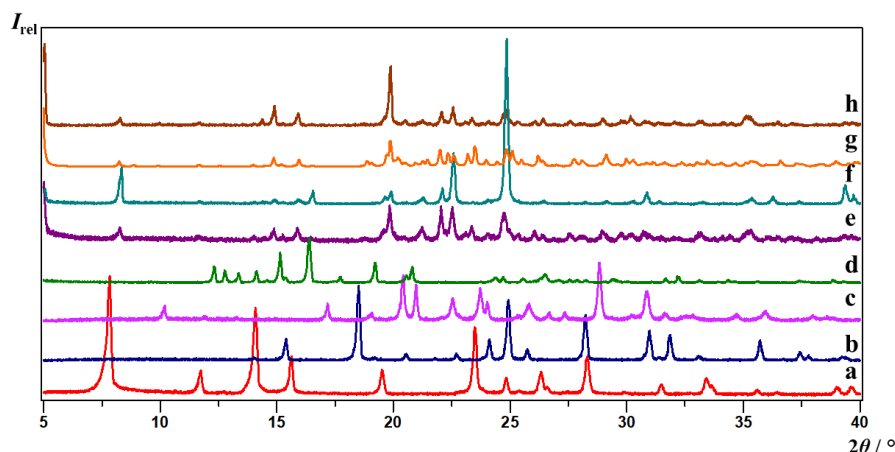
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba4Clan	13tfib	MeOH	1,0	(nba4Clan)(13tfib) + nba4Clan
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	acetone	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	MeCN	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	CH ₂ Cl ₂	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	MeNO ₂	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
135tfib	(nba4Clan)(135tfib)			

Tablica 22. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba4Clan** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	4Clan	13tfib	1:1:1	acetone	2·5	30	(nba4Clan)(13tfib)
nba	4Clan	135tfib					(nba4Clan)(135tfib)



Slika 26. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Clan**, c) **nba4Clan**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, e) produkt dobiven iz otopine **nba4Clan** i **13tfib** u acetone, f) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba4Clan**)(13tfib), g) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Clan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.



Slika 27. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Clan**, c) **135tfib**, d) **nba4Clan**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, f) produkt dobiven iz otopine **nba4Clan** i **135tfib** u MeOH, g) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba4Clan**)(**135tfib**), h) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **4Clan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

4.2.4. Sinteza kokristala **nba3Ian**

Pokusima kokristalizacije **nba3Ian** s donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni (**nba3Ian**)(**12tfib**) i kristalni produkt **1** nastao reakcijom **nba3Ian** i **13tfib**. Oba su produkta pripravljena kristalizacijom iz otopine i mehanokemijskom sintezom. Kokristalizacija **nba3Ian** s **13tfib**, rezultirala je nastankom nove kristalne faze, što je potvrđeno različitim talištima u pokusima razlikovne pretražne kalorimetrije (Slika D81.). Kokristalizacija **nba3Ian** s **14tfib** i **135tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Ian** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 23., 24. i 25., te na slikama 28. i 29.

Tablica 23. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Ian** mehanokemijskom sintezom.

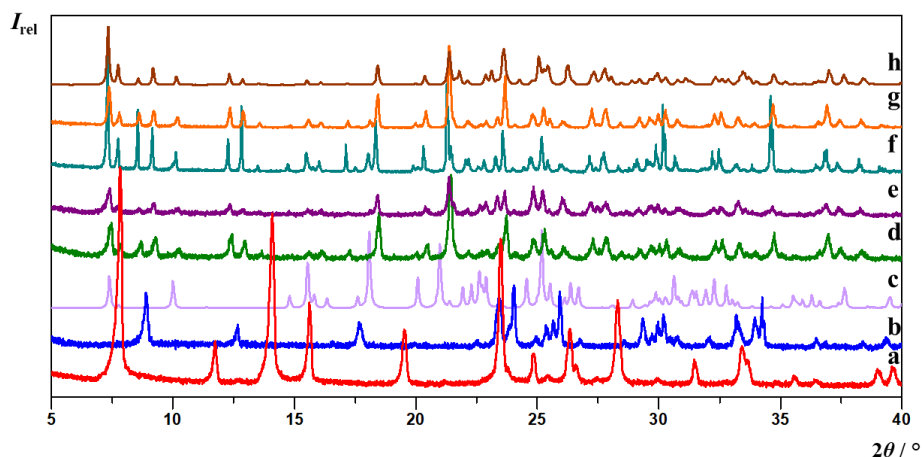
reaktanti		tekućina	$V_{tekućina} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{kuglice} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba3Ian	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	(nba3Ian)(12tfib)
	13tfib					kristalni produkt 1
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib			60		smjesa reaktanata
	12tfib					(nba3Ian)(12tfib)
	13tfib					kristalni produkt 1
	14tfib					smjesa reaktanata
135tfib	smjesa reaktanata					

Tablica 24. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Ian** iz otopine.

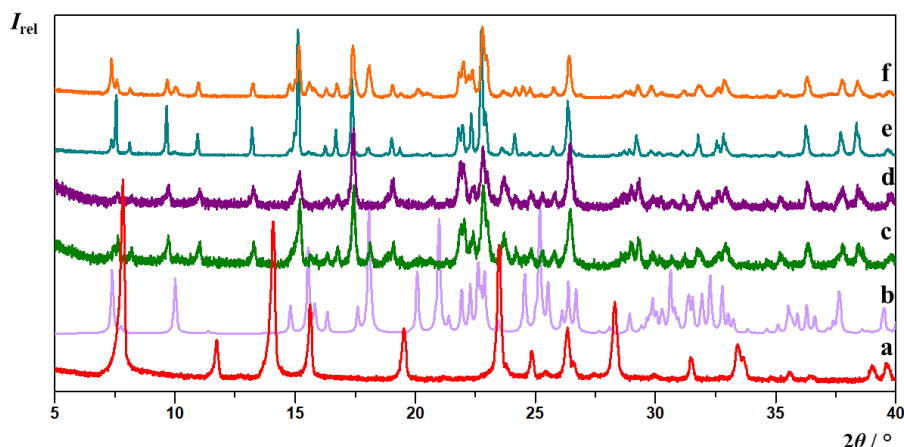
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba3Ian	12tfib	MeOH	1,0	(nba3Ian)(12tfib)
	13tfib			kristalni produkt 1
	14tfib			nba3Ian
	135tfib			135tfib
	12tfib	aceton	1,0	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			135tfib
	12tfib	MeCN	1,0	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	CH ₂ Cl ₂	1,0	(nba3Ian)(12tfib)
	13tfib			kristalni produkt 1
	14tfib			nba3Ian
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	MeNO ₂	1,0	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			n/a

Tablica 25. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba3Ian** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	3Ian	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	n/a
		13tfib					n/a
		14tfib					n/a
		135tfib					n/a
		12tfib				60	n/a
		13tfib					n/a
		14tfib					smjesa reaktanata
		135tfib					smjesa reaktanata



Slika 28. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **12fib**, c) **nba3lan**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3lan** i **12fib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3lan** i **12fib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba3lan** i **12fib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba3lan** i **12fib** u CH_2Cl_2 , h) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba3lan**)(**12fib**).



Slika 29. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **nba3lan**, c) kristalni produkt **1** dobiven mljevenjem **nba3lan** i **13fib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, d) kristalni produkt **1** dobiven mljevenjem **nba3lan** i **13fib** uz dodatak acetona, $t = 60$ min, e) kristalni produkt **1** dobiven iz otopine **nba3lan** i **13fib** u MeOH, f) kristalni produkt **1** dobiven iz otopine **nba3lan** i **13fib** u CH_2Cl_2 .

4.2.5. Sinteza kokristala **nba3Bran**

Kokristalizacija **nba3Bran** s donorima halogenske veze nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Bran** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 26., 27. i 28.

Tablica 26. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Bran** mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba3Bran	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	n/a
	13tfib					n/a
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			n/a		
	13tfib			n/a		
	14tfib			smjesa reaktanata		
	135tfib			smjesa reaktanata		

Tablica 27. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Bran** iz otopine.

reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba3Bran	12tfib	MeOH	0,5	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	aceton	1,0	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			smjesa reaktanata

Tablica 28. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba3Bran** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod	ishod nakon prekrizalizacije	
AL	AM	D							
nba	3Bran	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	n/a		
		13tfib					n/a		
		14tfib					n/a		
		135tfib					n/a		
		12tfib				60	n/a		n/a
		13tfib					n/a		n/a
		14tfib					n/a		n/a
		135tfib					n/a		n/a

4.2.6. Sinteza kokristala **nba3Clan**

Kao i kod **nba3Bran**, pokusi kokristalizacije **nba3Clan** s donorima halogenske veze nisu rezultirali nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Clan** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 29., 30. i 31.

Tablica 29. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Clan** mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba3Clan	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	n/a
	13tfib					n/a
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		n/a
	13tfib					n/a
	14tfib					n/a
	135tfib					smjesa reaktanata

Tablica 30. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3Clan** iz otopine.

reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba3Clan	12tfib	MeOH	0,5	smjesa reaktanata
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	aceton	1,0	n/a
	13tfib			n/a
	14tfib			n/a
	135tfib			smjesa reaktanata

Tablica 31. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba3Clan** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod	ishod nakon prekrizalizacije	
AL	AM	D							
nba	3Clan	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	n/a		
		13tfib					n/a		
		14tfib					n/a		
		135tfib					n/a		
		12tfib				60	n/a		n/a
		13tfib					n/a		n/a
		14tfib					n/a		n/a
		135tfib					n/a		n/a

4.2.7. Sinteza kokristala **nba2Ian**

Pokusima kokristalizacije **nba2Ian** s donorima halogenske veze, uspješno je pripremljen (**nba2Ian**)(**12tfib**) kristalizacijom iz otopine, mehanokemijski i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. Kokristalizacija **nba2Ian** s **13tfib**, **14tfib** i **135tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Ian** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 32., 33. i 34., te na slikama 30., 31. i 32.

Tablica 32. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Ian** mehanokemijskom sintezom.

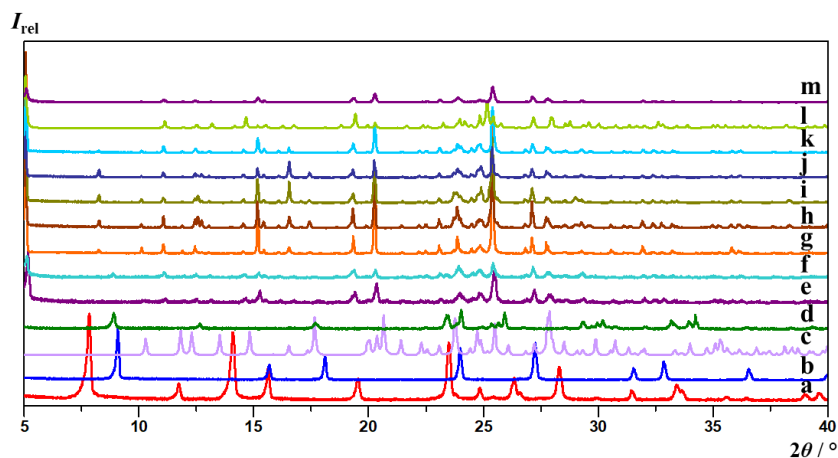
reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba2Ian	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	(nba2Ian)(12tfib)
	13tfib					nba2Ian + maksimum na 20,0 °
	14tfib					smjesa reaktanata + maksimum na 22,5 °
	135tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			(nba2Ian)(12tfib)		
	13tfib			nba2Ian + maksimum na 21,0 °		
	14tfib			smjesa reaktanata + maksimum na 22,5 °		
	135tfib			smjesa reaktanata		

Tablica 33. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Ian** iz otopine.

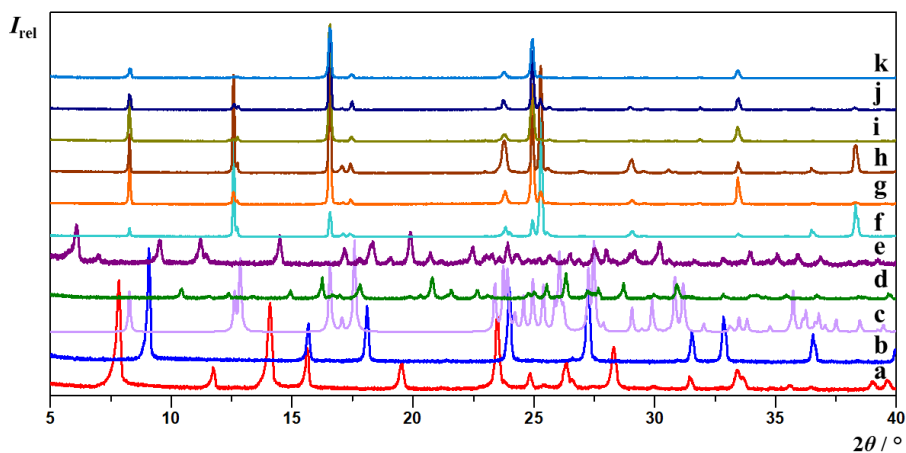
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba2Ian	12tfib	MeOH	1,0	(nba2Ian)(12tfib)
	13tfib			nba2Ian
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			nba2Ian
	12tfib	aceton	1,0	(nba2Ian)(12tfib)
	13tfib			nba2Ian
	14tfib			nba2Ian
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	MeCN	1,0	(nba2Ian)(12tfib)
	13tfib			nba2Ian
	14tfib			nba2Ian
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	CH ₂ Cl ₂	1,0	(nba2Ian)(12tfib)
	13tfib			nba2Ian
	14tfib			nba2Ian
	135tfib			smjesa reaktanata
12tfib	MeNO ₂	1,0	(nba2Ian)(12tfib)	
13tfib			nba2Ian	
14tfib			nba2Ian	
135tfib			smjesa reaktanata	

Tablica 34. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba2Ian** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

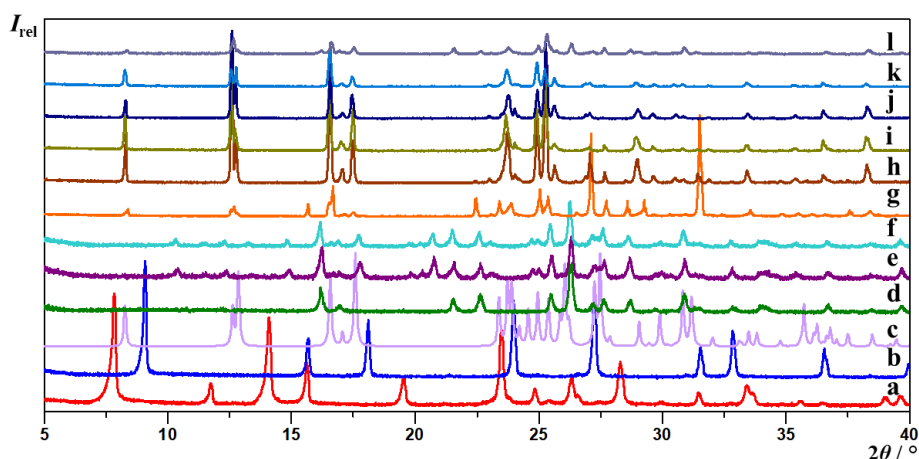
reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod	ishod nakon prekrizalizacije	
AL	AM	D							
nba	2Ian	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	n/a		
		13tfib					n/a		
		14tfib					n/a		
		135tfib					n/a		
		12tfib				60	n/a		(nba2Ian)(12tfib)
		13tfib					n/a		nba2Ian
		14tfib					n/a		smjesa reaktanata
		135tfib					n/a		smjesa reaktanata



Slika 30. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Ian**, c) **nba2Ian**, d) **12tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **12tfib** u MeOH, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **12tfib** u acetonu, i) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **12tfib** u MeCN, j) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **12tfib** u CH_2Cl_2 , k) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **12tfib** u MeNO_2 , l) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba2Ian**)(**12tfib**), m) produkt dobiven prekrizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.



Slika 31. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Ian**, c) **nba2Ian**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **13tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **13tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **13tfib** u MeCN, i) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **13tfib** u CH_2Cl_2 , j) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **13tfib** u MeNO_2 , k) produkt dobiven prekrizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Ian** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.



Slika 32. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Ian**, c) **nba2Ian**, d) **14tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **14tfib** u MeOH, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **14tfib** u acetonu, i) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **14tfib** u MeCN, j) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **14tfib** u CH_2Cl_2 , k) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **14tfib** u MeNO_2 , l) produkt dobiven prekrizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

4.2.8. Sinteza kokristala **nba2Bran**

Kokristalizacija **nba2Bran** s **12tfib**, rezultirala je nastankom nove kristalne faze (kristalni produkt **2**). Kokristalizacija **nba2Bran** s **13tfib**, **14tfib** i **135tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Bran** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 35., 36. i 37., te na slici 33.

Tablica 35. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Bran** mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba2Bran	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata
	13tfib					nba2Bran
	14tfib					14tfib
	135tfib					135tfib
	12tfib			60		kristalni produkt 2
	13tfib					nba2Bran
	14tfib					14tfib
	135tfib					135tfib

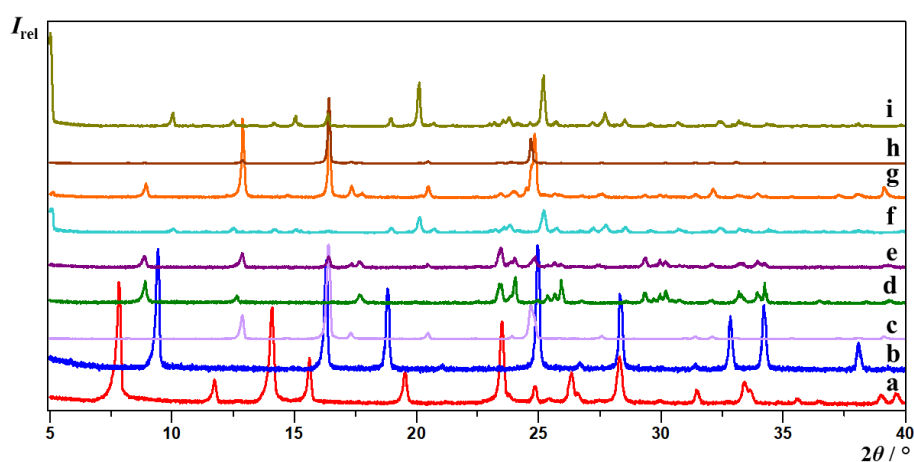
Tablica 36. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba2Bran** iz otopine.

reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba2Bran	12tfib	MeOH	0,5	nba2Bran
	13tfib			nba2Bran

	14tfib			nba2Bran
	135tfib			nba2Bran
	12tfib	aceton	1,0	nba2Bran
	13tfib			nba2Bran
	14tfib			nba2Bran
	135tfib			nba2Bran

Tablica 37. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba2Bran** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	d_{kuglice} / mm	t / min	ishod	ishod nakon prekrizalizacije	
AL	AM	D							
nba	2Bran	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	n/a	kristalni produkt 2	
		13tfib					n/a		
		14tfib					n/a		
		135tfib					smjesa reaktanata		
		12tfib				60	n/a		n/a
		13tfib				n/a	nba2Bran		
		14tfib				n/a	nba2Bran		
		135tfib				smjesa reaktanata	nba2Bran		



Slika 33. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Bran**, c) **nba2Bran**, d) **12tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) kristalni produkt 2 dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **12tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **12tfib** u MeOH, i) kristalni produkt 2 dobiven prekrizalizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona.

4.2.9. Sinteza kokristala **nba3nan**

Pokusima kokristalizacije **nba3nan** s donorima halogenske veze, kristalizacijom iz otopine i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku uspješno je pripravljen **(nba3nan)(12tfib)**. Kokristalizacija **nba3nan** s **13tfib**, rezultirala je nastankom nove kristalne faze (kristalni produkt **3**). Kokristalizacija **nba3nan** s **14tfib** i **135tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3nan** s donorima halogenske veze prikazan je u tablicama 38., 39. i 40., te na slikama 34. i 35.

Tablica 38. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3nan** mehanokemijskom sintezom.

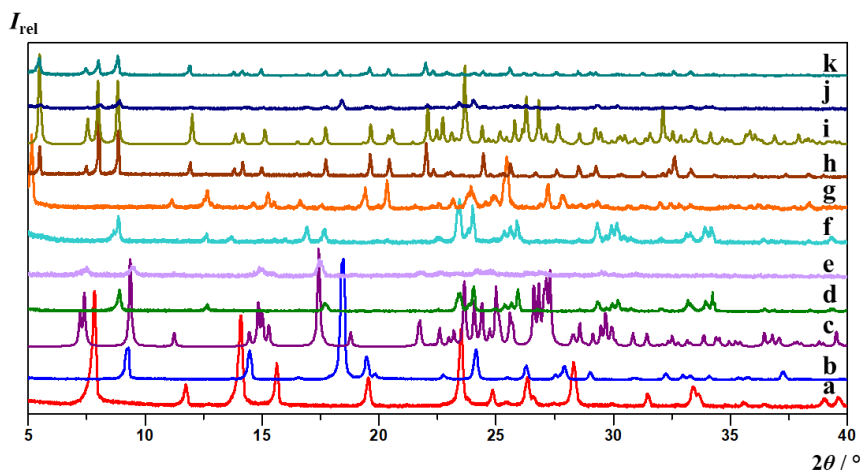
reaktanti		tekućina	$V_{\text{tekućina}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba3nan	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata
	13tfib					amorfni produkt
	14tfib					smjesa reaktanata
	135tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		12tfib
	13tfib					kristalni produkt 3
	14tfib					14tfib
	135tfib					135tfib

Tablica 39. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba3nan** iz otopine.

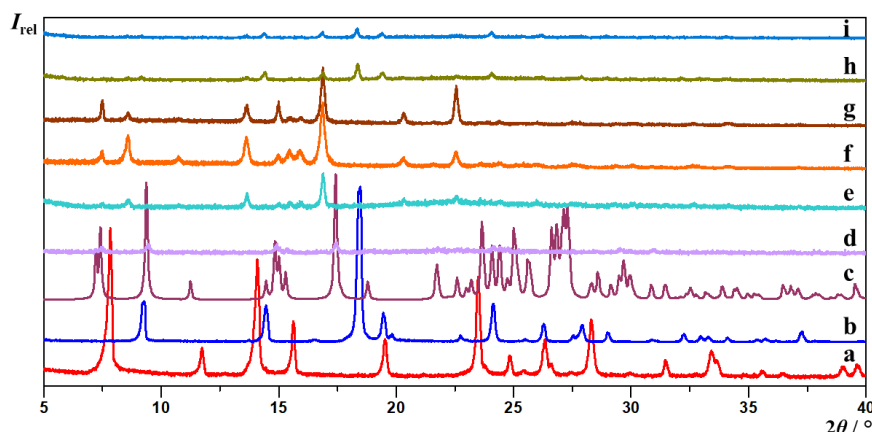
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba3nan	12tfib	MeOH	1,0	(nba3nan)(12tfib)
	13tfib			kristalni produkt 3
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			smjesa reaktanata
	12tfib	aceton	0,5	(nba3nan)(12tfib)
	13tfib			kristalni produkt 3
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			smjesa reaktanata

Tablica 40. Pregled rezultata trokomponentne mehanokemijske sinteze kokristala **nba3nan** (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	tekućina	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	3nan	12tfib	1:1:1	aceton	2·5	30	(nba3nan)(12tfib)
		13tfib					amorfni produkt
		14tfib					14tfib
		135tfib					135tfib
		12tfib				60	(nba3nan)(12tfib)
		13tfib					amorfni produkt
		14tfib					14tfib
		135tfib					135tfib



Slika 34. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **3nan**, c) **nba3nan**, d) **12tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **12tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **12tfib** u MeOH, i) difraktogram izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**nba3nan**)(**12tfib**), j) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, k) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min.



Slika 35. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **3nan**, c) **nba3nan**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) kristalni produkt **3** dobiven mljevenjem **nba3nan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) kristalni produkt **3** dobiven iz otopine **nba3nan** i **13tfib** u acetonu, g) kristalni produkt **3** dobiven iz otopine **nba3nan** i **13tfib** u MeOH, h) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, i) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min.

4.3. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovog rada, kristalizacijom iz otopine pripravljeno je devet kokristala čija je kristalna struktura određena metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Pripremljeni su kokristali: **(nba4Ian)(13tfib)**, **(nba4Ian)(135tfib)**, **(nba4Bran)(13tfib)**, **(nba4Bran)(135tfib)**, **(nba4Clan)(13tfib)**, **(nba4Clan)(135tfib)**, **(nba3Ian)(12tfib)**, **(nba2Ian)(12tfib)**, **(nba3nan)(12tfib)**. Iako su stabilni i ne raspadaju se stajanjem na zraku, svi su kokristali snimani u struji zraka pri $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$, radi dobivanja što kvalitetnijih difrakcijskih podataka. Pri rješavanju struktura kokristala vodikovi atomi smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost $\text{C-H} = 0,93\text{ }\text{\AA}$ i $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, te su njihovi položaji utočnjeni koristeći *riding* model. Strukture kokristala **(nba4Clan)(13tfib)** i **(nba4Clan)(135tfib)** riješene su kao sraslaci (*twin*) dviju jediničnih ćelija različitih orijentacija.

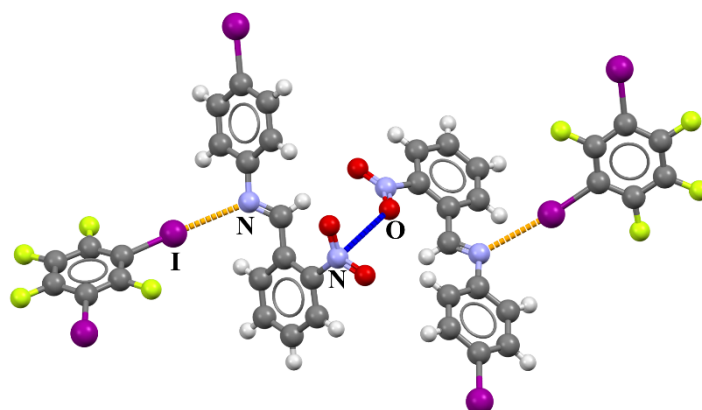
Molekulske strukture pripremljenih kokristala s oznakama atoma prikazane su u Dodatku. Na osnovi preklapanja difraktograma praškastih uzoraka pripremljenih kokristala sintezom iz otopine te difraktograma računatih na temelju njihovih strukturnih parametara, identificirani su pripremljeni spojevi, čime je ostvaren uvid i u njihovu faznu čistoću.

4.3.1. Kokristal **(nba4Ian)(13tfib)**

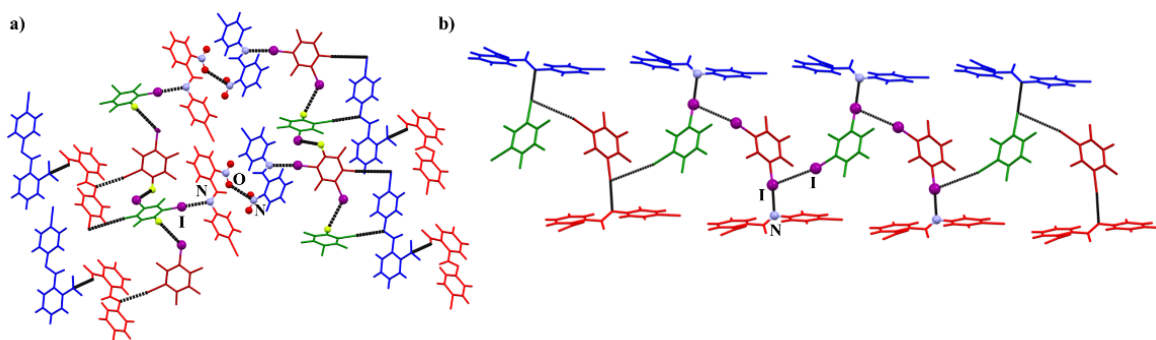
Kokristal **(nba4Ian)(13tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Ian** i jednu molekulu **13tfib**. Dvije molekule **nba4Ian** povezane su s dvije molekule **13tfib** halogenskom vezom $\text{N}_{\text{imin}} \cdots \text{I}$ ($d(\text{N1-I2}) = 2,975\text{ }\text{\AA}$, $R.S. = 28,5\%$)² u diskretan kompleks, u kojem se molekule **nba4Ian** međusobno povezuju pnikogenskom vezom $\text{N}_{\text{nitro}} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{N2(1)-O2(2)}) = 3,126\text{ }\text{\AA}$, $R.S. = 10,7\%$), a koje su prikazane na slici 36. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i međuhalogeni kontakt $\text{I} \cdots \text{I}$ tipa II ($\theta_1 = 168,13\text{ }^{\circ}$, $\theta_2 = 81,62\text{ }^{\circ}$; $d(\text{I2-I3}) = 3,951\text{ }\text{\AA}$, $R.S. = 17,0\%$) te međuhalogeni kontakt $\text{I} \cdots \text{F}$ tipa I ($\theta_1 = 128,51\text{ }^{\circ}$, $\theta_2 = 100,31\text{ }^{\circ}$; $d(\text{I3-F4}) = 3,554\text{ }\text{\AA}$, $R.S. = 11,4$

² Za račun relativnih skraćenja korišteni su redefinirani radijusi prema ref. 84.

%), koje su prikazane na slici 37., a kompleksi se u 3D dodatno povezuju vodikovim vezama C–H···O i C–H···I te interakcijama π - π^* i π -halogen.



Slika 36. Prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Ian)(13tfib)** s istaknutim pnitrogenskim $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo) te halogenskim vezama $N \cdots I$ (narančasto).

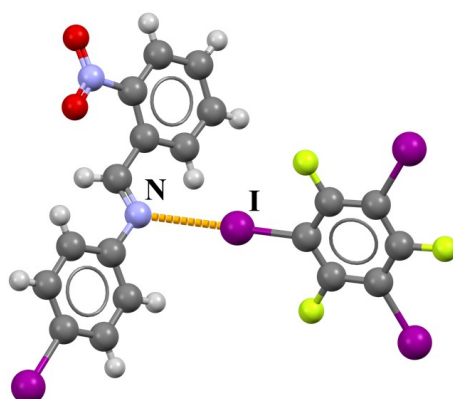


Slika 37. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksâ **(nba4Ian)(13tfib)** u a) 2D mreže s označenim pnitrogenskim $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ te halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktom $I \cdots F$ tipa I, b) 2D slojeve s istaknutim halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktom $I \cdots I$ tipa II.

4.3.2. Kokristal **(nba4Ian)(135tfib)**

Kokristal **(nba4Ian)(135tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$. Jedinična ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Ian** i jednu molekulu **135tfib**. Jedna molekula **nba4Ian** povezana je s molekulom **135tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I2) = 2,975 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,7\%$) u diskretni kompleks. Molekule **nba4Ian** međusobno se povezuju kontaktima π - π^* između aromatskih sustava imina te π -nitro kontaktima između aromatskog sustava imina i nitro skupine susjednog imina. Moguće je opisati tri interakcije π -nitro duljina $3,092 \text{ \AA}$ ($C1-O2$, $R.S. = 14,3 \%$), $3,264 \text{ \AA}$ ($C2-O2$, $R.S. = 9,6 \%$) te $3,311 \text{ \AA}$ ($C13-O1$, $R.S. = 8,3 \%$). Opisani diskretni kompleksi se dalje slažu u 2D mrežu nizom interakcija poput vodikovih veza C–H···O te C–H···I veza i međuhalogenog kontakta $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 117,68^\circ$, $\theta_2 = 154,17^\circ$; $d(I3-F1) = 3,306 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,6 \%$) kao i

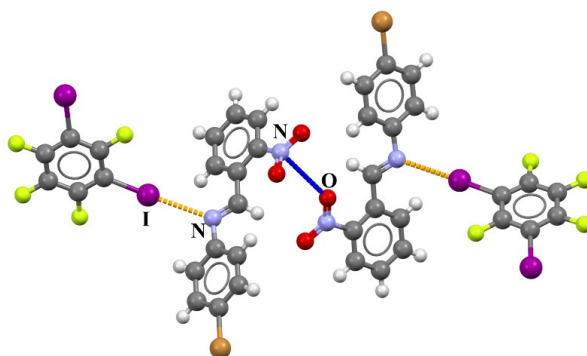
međuhalogeni kontakt I \cdots I tipa II ($\theta_1 = 143,70^\circ$, $\theta_2 = 84,69^\circ$; $d(I2-I4) = 4,039 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,1\%$).



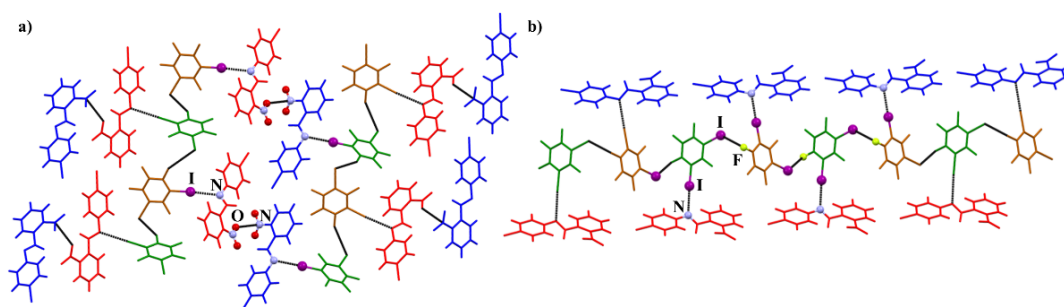
Slika 38. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa (**nba4Ian**)(**135tfib**) halogenskom vezom N \cdots I.

4.3.3. Kokristal (**nba4Bran**)(**13tfib**)

Kokristal (**nba4Bran**)(**13tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran** i jednu molekulu **13tfib**. Dvije molekule **nba4Bran** povezane su u diskretan kompleks s dvije molekule **13tfib** halogenskom vezom N_{imin} \cdots I ($d(N1-I1) = 2,963 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,9\%$), u kojem se molekule **nba4Bran** međusobno povezuju pnikogenskom vezom N_{nitro} \cdots O_{nitro} ($d(N2(1)-O1(2)) = 3,085 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,9\%$), koje su prikazane na slici 39. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruju se i međuhalogeni kontakti I \cdots F tipa I ($\theta_1 = 96,30^\circ$, $\theta_2 = 128,46^\circ$; $d(I2-F4) = 3,542 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,7\%$), te međuhalogeni kontakti I \cdots I tipa II ($\theta_1 = 167,75^\circ$, $\theta_2 = 80,53^\circ$; $d(I1-I2) = 3,83 \text{ \AA}$, $R.S. = 19,5\%$), koji su prikazane na slici 40., a molekule se dodatno povezuju i vodikovim vezama C-H \cdots O te C-H \cdots I te interakcijama π - π^* te π -halogen.



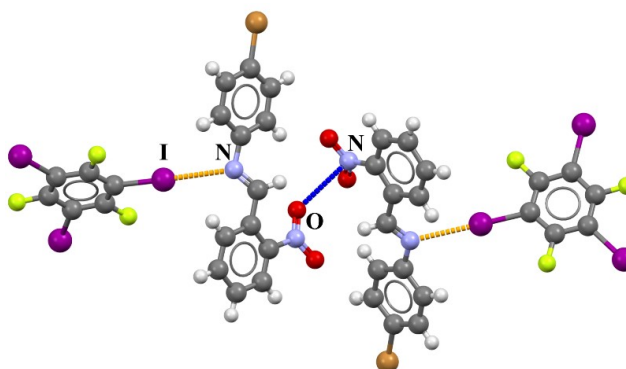
Slika 39. Prikaz diskretnog kompleksa (**nba4Bran**)(**13tfib**) s označenom halogenskom N_{imin} \cdots I (narančasto) i pnikogenskom vezom N_{nitro} \cdots O_{nitro} (plavo).



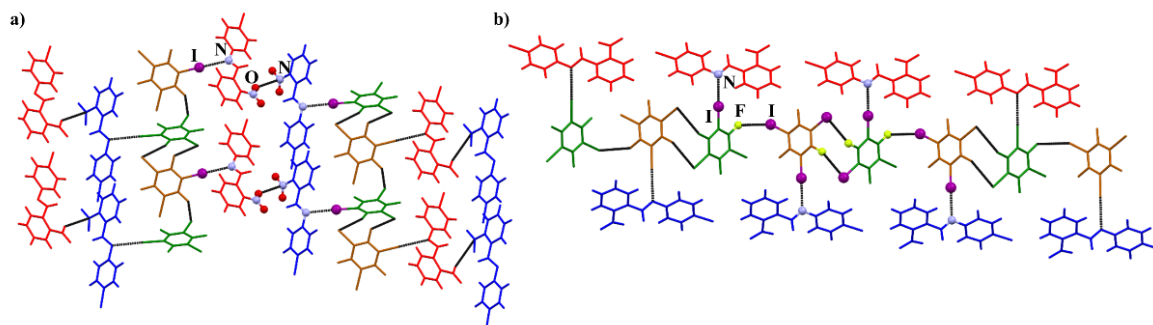
Slika 40. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Bran)(13tfib)** u 2D mreže s istaknutim a) halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I.

4.3.4. Kokristal **(nba4Bran)(135tfib)**

Kokristal **(nba4Bran)(135tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$. Jedinичna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran** i jednu molekulu **135tfib**. Dvije molekule **nba4Bran** povezane su s dvije molekule **135tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 2,973 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,7 \%$) u diskretan kompleks, u kojem se molekule **nba4Bran** međusobno povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O2(2)) = 3,077 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,1 \%$), prikazanima na slici 41. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i halogenska veza $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 83,73^\circ$, $\theta_2 = 144,25^\circ$; $d(I1-I3) = 3,946 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,1 \%$) te međuhalogeni kontakti $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 154,42^\circ$, $\theta_2 = 114,71^\circ$; $d(I2-F1) = 3,230 \text{ \AA}$, $R.S. = 19,4 \%$) i tipa II ($\theta_1 = 161,45^\circ$, $\theta_2 = 73,73^\circ$; $d(I3-F3) = 3,583 \text{ \AA}$, $R.S. = 10,6 \%$) koji su prikazani na slici 42., kao i vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



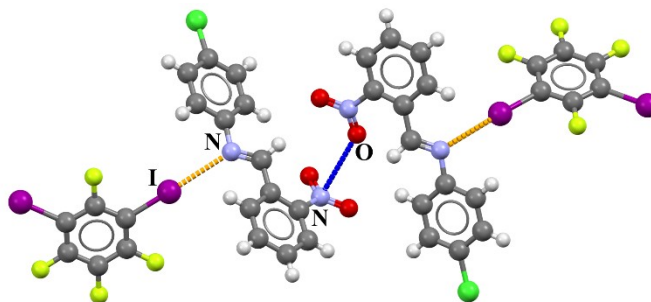
Slika 41. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba4Bran)(135tfib)** s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo).



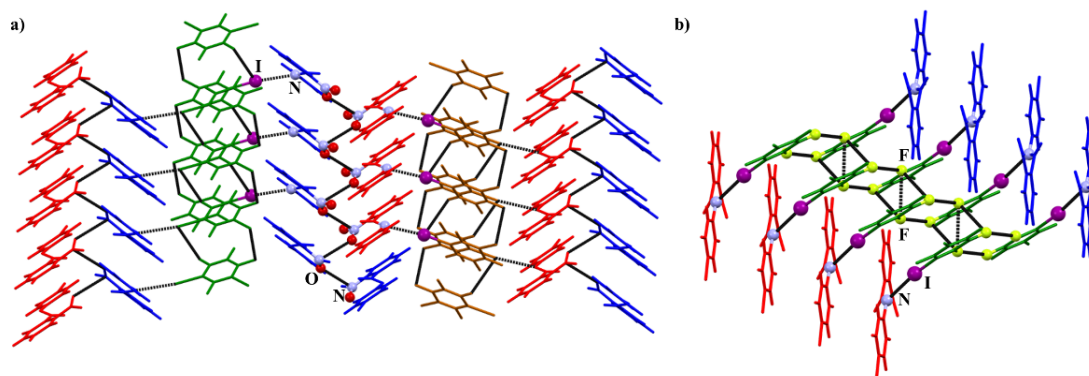
Slika 42. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa (**nba4Bran**)(**135tfib**) u 2D mreže s istaknutim a) halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I.

4.3.5. Kokristal (**nba4Clan**)(**13tfib**)

Kokristal (**nba4Clan**)(**13tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$. Jedinčna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Clan** i jednu molekulu **13tfib**. Dvije molekule **nba4Clan** povezane su s dvije molekule **13tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 3,005 \text{ \AA}$, $R.S. = 27,9 \%$) u diskretan kompleks, u kojem se molekule **nba4Clan** međusobno povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O1(2)) = 3,104 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,3 \%$), prikazanima na slici 43. Opisani diskretni kompleksi povezuju se, uz navedenu halogensku i pnikogensku, i međuhalogenim kontaktima $F \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 147,55^\circ$, $\theta_2 = 146,69^\circ$; $d(F3-F4) = 2,859 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,3 \%$), koje su prikazane na slici 44., kao i vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



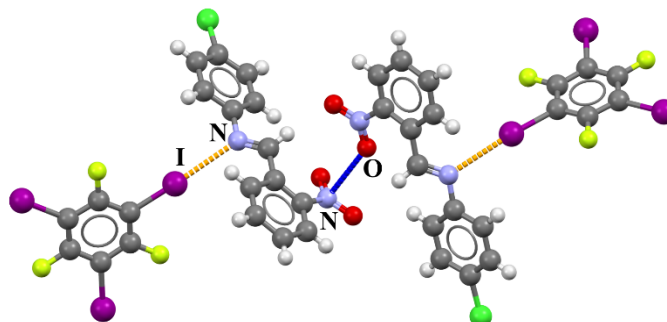
Slika 43. Prikaz diskretnog kompleksa (**nba4Clan**)(**13tfib**) s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (crveno).



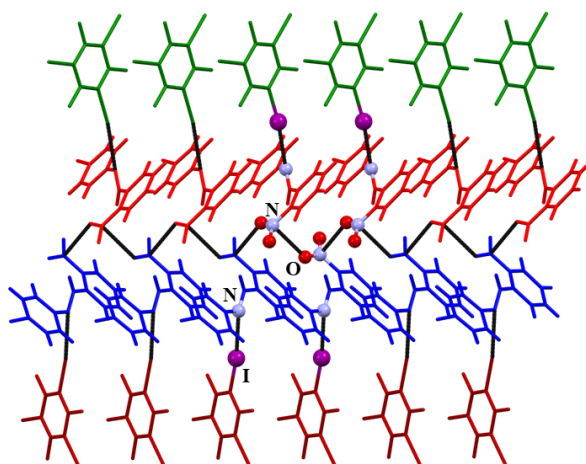
Slika 44. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Clan)(135tfib)** u a) 2D mreže s istaknutim halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) 2D slojeve s istaknutim halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $F \cdots F$ tipa I.

4.3.6. Kokristal **(nba4Clan)(135tfib)**

Kokristal **(nba4Clan)(135tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/n$. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Clan** i jednu molekulu **135tfib**. Dvije molekule **nba4Clan** povezane su s dvije molekule **135tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 2,967 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,8 \%$) u diskretan kompleks, u kojem se molekule **nba4Clan** međusobno povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O1(2)) = 2,877 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,8\%$), prikazanima na slici 45. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i međuhalogeni kontakt $I \cdots F$ tipa II ($\theta_1 = 162,23^\circ$, $\theta_2 = 73,00^\circ$; $d(I2-F1) = 3,471 \text{ \AA}$, $R.S. = 13,4 \%$ te tipa I ($\theta_1 = 144,03^\circ$, $\theta_2 = 156,14^\circ$; $d(I3-F3) = 3,384 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,6 \%$) kao i međuhalogeni kontakti $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 146,82^\circ$, $\theta_2 = 80,54^\circ$; $d(I1-I2) = 3,956 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,9 \%$), koje su prikazane na slici 46., a kompleksi se dodatno povezuju vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



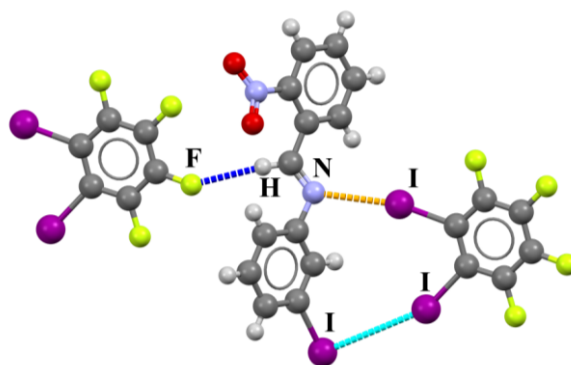
Slika 45. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba4Clan)(135tfib)** s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo).



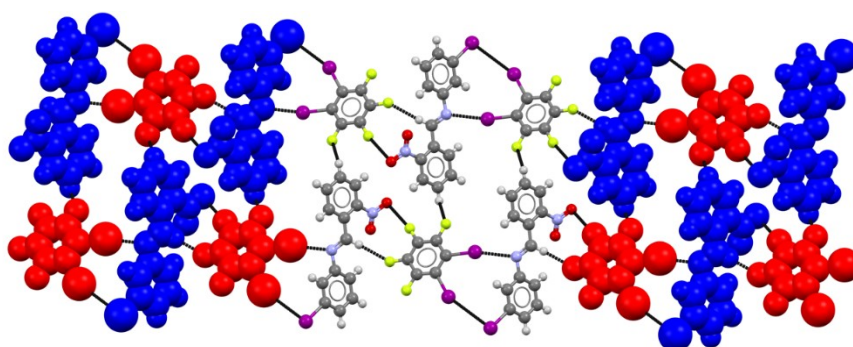
Slika 56. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Clan)(135tfib)** u 2D mreže s istaknutim halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$.

4.3.7. Kokristal **(nba3Ian)(12tfib)**

Kokristal **(nba3Ian)(12tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Jedinična ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba3Ian** i jednu molekulu **12tfib**. Jedna molekula **nba3Ian** povezana je s jednom molekulom **12tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N2-I3) = 2,949 \text{ \AA}$, $R.S. = 29,3 \%$) u diskretan kompleks, prikazan na slici 47. Pnikogenska veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, koja je do sad viđena u većini kokristala, izostaje, a diskretni kompleksi dodatno se povezuju nizom interakcija u dvodimenzionalnu mrežu: međuhalogenim kontaktom $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 156,96^\circ$, $\theta_2 = 86,98^\circ$; $d(I1-I2) = 3,934 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,4 \%$), π -halogen interakcijama ($d(I3-C8) = 3,592 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,1 \%$), $d(I3-C9) = 3,637 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,0 \%$), kao i vodikovim vezama među kojima se ističe $C-H \cdots F$ ($d(H4-F1) = 2,650 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,4 \%$; $d(H7-F3) = 2,487 \text{ \AA}$, $R.S. = 21,5 \%$), dok se u drugu dimenziju povezuje navedenim vodikovim vezama $C-H \cdots F$ te interakcijama $\pi-\pi^*$, što je prikazano na slici 48.



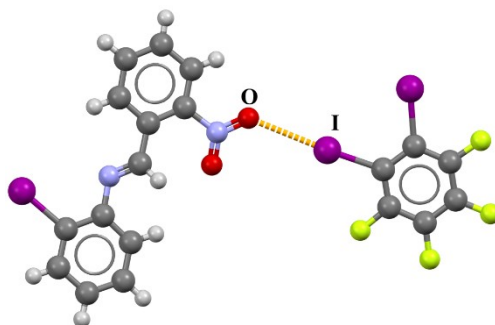
Slika 47. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba3Ian)(12tfib)** s označenom halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto), vodikovom vezom $C-H \cdots F$ (plavo) te međuhalogenom interakcijom tipa II $I \cdots I$ (svjetloplavo).



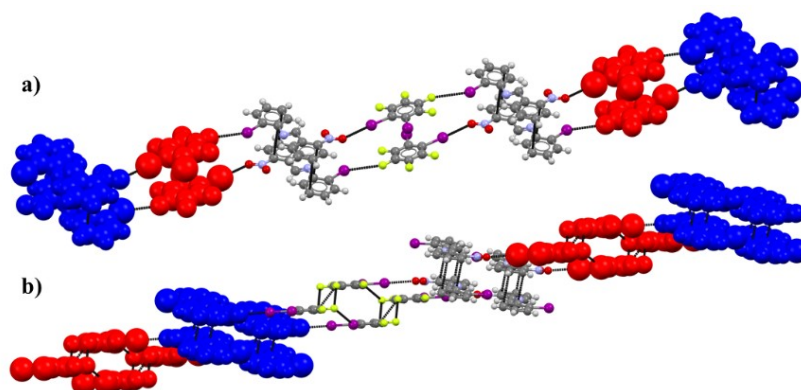
Slika 48. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba3Ian)(12tfib)** u 2D mreže s istaknutim halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$, vodikovom vezom $C-H \cdots F$ te međuhalogenom interakcijom $I \cdots I$ tipa II.

4.3.8. Kokristal **(nba2Ian)(12tfib)**

Kokristal **(nba2Ian)(12tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Jedinična ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba2Ian** i jednu molekulu **12tfib**. Jedna molekula **nba2Ian** povezuje se s jednom molekulom **12tfib** halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots I$ ($d(O1-I2) = 3,020 \text{ \AA}$, $R.S. = 26,2 \%$) u diskretan kompleks, prikazan na slici 49. Molekule **nba2Ian** međusobno se povezuju $\pi-\pi^*$ interakcijama u slojeve prikazane na slici 50.a, a diskretni kompleksi stehiometrijskog omjera 1:1 povezuju se i drugim interakcijama: međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 143,96^\circ$, $\theta_2 = 123,90^\circ$; $d(I1-F2) = 3,301 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,7 \%$; $\theta_1 = 125,18^\circ$, $\theta_2 = 145,74^\circ$; $d(I3-F2) = 3,301 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,7 \%$), $F \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 99,96^\circ$, $\theta_2 = 99,96^\circ$; $d(F3-F3) = 2,857 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,4 \%$) i tipa II ($\theta_1 = 99,46^\circ$, $\theta_2 = 130,48^\circ$; $d(F2-F3) = 2,901 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,0 \%$) kao i vodikovom vezom $C-H \cdots F$ ($d(H3-F4) = 2,633 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,9 \%$) te π -halogen interakcijama, prikazanima na slici 50.b.



Slika 49. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba2Ian)(12tfib)** s označenom halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots I$ (narančasto).

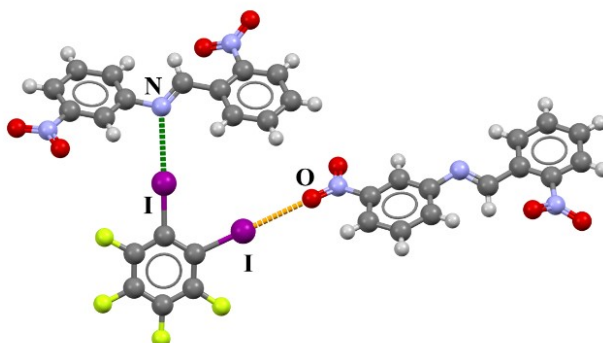


Slika 50. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba2Ian)(12tfib)** u 2D mreže s istaknutom a) halogenskom vezama $O_{\text{nitro}} \cdots I$, međuhalogenom interakcijom tipa I $I \cdots F$ te π - π^* interakcijama; b) međuhalogenom interakcijom I $I \cdots F$ i $F \cdots F$ te π - π^* interakcijama.

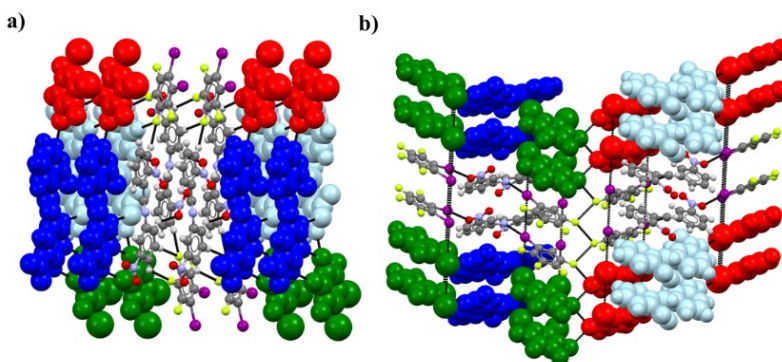
4.3.9. Kokristal **(nba3nan)(12tfib)**

Kokristal **(nba3nan)(12tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba3nan** i jednu molekulu **12tfib**. Jedino u ovom kokristalu donor halogenske veze **12tfib** je ditopičan: dvije molekule **nba3nan** povezane su s jednom molekulom **12tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N2-I1) = 3,014 \text{ \AA}$, $R.S. = 27,7 \%$) te $O_{\text{nitro}} \cdots I$ ($d(O4-I2) = 3,016 \text{ \AA}$, $R.S. = 27,7 \%$) u diskretni kompleks prikazan na slici 51. Opisani diskretni kompleksi povezuju se dodatno nizom kontakata: vodikovom vezom $C-H \cdots F$ ($d(H11-F2) = 2,631 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,0 \%$; $d(H12-F3) = 2,654 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,3 \%$; $d(H3-F3) = 2,469 \text{ \AA}$, $R.S. = 22,1 \%$; $d(H4-F4) = 2,710 \text{ \AA}$, $R.S. = 14,5 \%$), $C-H \cdots I$ ($d(H9-I1) = 3,182 \text{ \AA}$, $R.S. = 18,8 \%$; $d(H6-I1) = 3,228 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,6 \%$), $C-H \cdots O$ ($d(H13-O2) = 2,589 \text{ \AA}$, $R.S. = 22,2 \%$; $d(H3-O4) = 2,800 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,9 \%$) te interakcijama π - π^* te π -halogen. Molekule **12tfib** povezuju se u 2D slojeve međuhalogenim interakcijama $F \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 149,55^\circ$, $\theta_2 = 119,31^\circ$; $d(F1-F1) = 2,831 \text{ \AA}$, $R.S. = 13,2 \%$) te $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 114,74^\circ$, $\theta_2 = 65,28^\circ$; $d(I1-I1) = 4,032 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,3 \%$; θ_1

= 102,86 °, $\theta_2 = 77,14$ °; $d(I2-I2) = 4,032$ Å, $R.S. = 15,3$ %). Neke od navedenih interakcija prikazane su na slici 52.



Slika 51. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba3nan)(12tfib)** s označenom halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots I$ (narančasto) te $N_{\text{imin}} \cdots I$ (zeleno).



Slika 52. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba3nan)(12tfib)** u 2D mreže s istaknutim a) vodikovim vezama $C-H \cdots F$ i $C-H \cdots O$ b) halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots I$ i $N_{\text{imin}} \cdots I$ te međuhalogenim interakcijama $I \cdots I$ i $F \cdots F$.

4.3.10. Analiza halogenskih i pnikogenskih veza u pripravljenim kokristalima

U sedam od devet pripravljenih kokristala, iminski dušik je akceptor halogenske veze, dok je u dva kokristala akceptor kisikov atom nitro skupine. Iz dobivenih rezultata, prikazanih u tablici 41., vidljivo je kako je halogenska veza $N \cdots I$ kraća i usmjerenija od prosjeka ($R.S. = 19,2$ % s prosječnim kutom od 166,00 °), kao i halogenska veza $O \cdots I$ ($R.S. = 19,8$ % s prosječnim kutom od 161,79 °), što upućuje i na gušće pakiranje molekula u kristalu. Iz tablice 41. moguće je vidjeti i grupiranje usmjerenijih i kraćih halogenskih veza.

Dodatno, pnikogenskom vezom molekule se povezuju u pet kokristala, a veza se ostvaruje između dušikovog atoma nitro skupine jedne molekule imina te kisikovog atoma nitro skupine druge molekule imina. Ukoliko se promatra pnikogenska veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, u sustavima gdje je dodatno prisutna i halogenska veza $N \cdots I$, sve su interakcije usporedive duljine i usmjerenja

u odnosu na prosječne vrijednosti ($R.S. = 11,6\%$ s prosječnim kutom od $136,90^\circ$), prikazano u tablici 42.

Pretragom baze CSD, pronađen je 261 sustav u kojem je dušik akceptor halogenske veze, od čega 60 sustava sadrži iminski dušik kao akceptor halogenske veze. Ukoliko se pretraga suzi na sustave u kojima se molekule povezuju pnikogenskom i halogenskom vezom, 41 rezultat sadrži molekule s dušiom kao akceptorom halogenske veze, od čega svega jedan sustav sadrži molekule s iminskim dušikom kao akceptor halogenske veze (ali $C=N$ dvostruka veza je ostvarena unutar imidazolnog prstena te se ne radi o iminu dobivenim kondenzacijom iz aldehida i amina). Nadalje, nitro skupina je akceptor halogenske veze u 538 sustava, od čega se 38 odnosi na halogensku vezu $O_{\text{nitro}} \cdots I$. Ukoliko se pretraga ograniči na postojanje pnikogenske i halogenske veze, nitro skupina je akceptor halogenske veze u 92 sustava, od čega se 3 odnose na halogensku vezu $O_{\text{nitro}} \cdots I$. Prema tome, moglo se pretpostaviti da će i istraživani sustavi sadržavati halogensku vezu $O_{\text{nitro}} \cdots I$, a ne $N_{\text{imin}} \cdots I$, no ona je uočena u samo dva od devet kokristala. Iminski dušik izdiže se kao bolji akceptor. Objašnjenje za takvo ponašanje iminskog dušikovog atoma može se pronaći u njegovoj bazičnoj prirodi, ali i u steričkoj smetnji ostalih funkcijskih skupina u iminu koje ostavljaju dovoljno prostora za ostvarenje opisanih halogenskih veza.

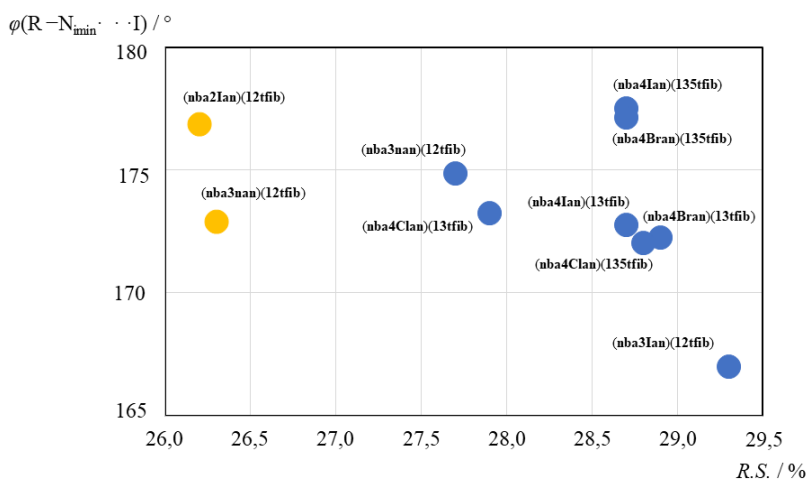
U svim dobivenim kokristalima donori halogenske veze su monotopični, osim u (**nba3nan**)(**12tfib**) gdje je ditopičan, što je u skladu s rezultatima pretrage baze CSD. Nadalje, pretraga baze upućuje na **14tfib** kao najučestaliji donor halogenske veze, no u ovom radu svim pokušajima kokristalizacije imina s **14tfib** nisu dobiveni kokristali. Razlog tome može biti molekulska građa **14tfib** koji zbog svoje simetrične strukture teži ditopičnom povezivanju s akceptorima pri čemu nastaju supramolekulski lanci u kristalnoj strukturi kokristala. U skoro svim kokristalima donori su monotopični i povezani na iminski dušik preko jednog atoma joda, dok drugi atom joda sudjeluje u međuhalogenim kontaktima sa susjednim donorem ili halogenim atomom imina ili u vodikovim vezama s molekulom imina. Pregled ostvarenih međuhalogenih kontakata dan je u tablici 43.

Dodatno, pnikogenska veza vjerojatno nastaje kao posljedica dodatne stabilizacije kristalne strukture i povoljnije molekulske građe imina, odnosno položaja halogenog atoma u strukturi imina. Naime, pnikogenska veza uočena je u kokristalima imina **nba4Clan**, **nba4Bran** i **nba4Ian** dok u kokristalima imina **nba2Ian**, **nba3nan** i **nba3Ian** pnikogenska veza izostaje.

Iz tablica 41–43, u kojima se nalazi pregled duljina i kutova halogenskih i pnikogenskih veza te njihova usporedba s prosječnom vrijednosti duljine halogenske i pnikogenske veze izvedene iz CSD pretrage, kao i pregled ostvarenih međuhalogenih kontakata, moguće je vidjeti grupiranje kraćih i usmjerenijih halogenskih veza $N \cdots I$ u odnosu na halogensku vezu $O \cdots I$, kao i grupiranje kokristala s **135tfib** s većim vrijednostima relativnog skraćjenja i veznog kuta u odnosu na kokristale s **13tfib**.

Tablica 41. Pregled duljina i kutova ostvarenih halogenskih veza $N_{\text{imin}} \cdots I$ i njihovih relativnih skraćjenja.

kokristal	halogenska veza	duljina halogenske veze / Å	R.S. / %	$\theta(C-I \cdots X) / ^\circ$	usporedba s prosjekom $X \cdots I$
(nba4Ian)(13tfib)	$I2 \cdots N1$	2,975	28,7	172,76	kraća
(nba4Ian)(135tfib)	$I2 \cdots N1$	2,975	28,7	177,50	kraća
(nba4Bran)(13tfib)	$I1 \cdots N1$	2,963	28,9	172,26	kraća
(nba4Bran)(135tfib)	$I1 \cdots N1$	2,973	28,7	177,13	kraća
(nba4Clan)(13tfib)	$I1 \cdots N1$	3,005	27,9	173,23	kraća
(nba4Clan)(135tfib)	$I1 \cdots N1$	2,967	28,8	172,05	kraća
(nba3Ian)(12tfib)	$I3 \cdots N2$	2,949	29,3	166,99	kraća
(nba2Ian)(12tfib)	$I2 \cdots O1$	3,020	26,2	176,87	kraća
(nba3nan)(12tfib)	$I1 \cdots N2$	3,014	27,7	174,85	kraća
	$I2 \cdots O4$	3,016	26,3	172,92	kraća



Slika 53. Dijagram raspršenja ovisnosti relativnog skraćjenja halogenskih veza $N \cdots I$ (plavo) i $O \cdots I$ (žuto) i veznog kuta odgovarajuće halogenske veze.

Tablica 42. Pregled duljina ostvarenih međuhalogenih kontakata $X \cdots X$ ($X = F, I$), kutova i njihovih relativnih skraćjenja

kokristal	interhalogeni kontakt	tip kontakta	duljina kontakta / Å	R.S. / %	$\theta_1(C-X \cdots X) / ^\circ$	$\theta_2(C-X \cdots X) / ^\circ$
(nba4Ian)(13tfib)	$I2 \cdots I3$	II	3,951	17,0	168,13	81,62
	$I3 \cdots F4$	I	3,554	11,4	100,31	128,51
(nba4Ian)(135tfib)	$I3 \cdots F1$	I	3,306	17,6	117,68	154,17
	$I2 \cdots F4$	II	4,039	15,1	143,70	84,69

(nba4Bran)(13tfib)	I2...F4	I	3,542	11,7	128,46	96,30
	I1...I2	II	3,830	19,5	167,75	80,53
(nba4Bran)(135tfib)	I2...F1	I	3,230	19,4	154,42	114,71
	I1...F3	II	3,583	10,6	161,45	73,73
	I2...F1	II	3,230	19,4	154,42	114,71
(nba4Clan)(13tfib)	F3...F4	I	2,859	12,3	147,55	146,69
(nba4Clan)(135tfib)	I2...F1	II	3,471	13,4	162,23	73,00
	I3...F3	I	3,384	15,6	144,06	156,14
	I1...I2	II	3,956	16,9	146,82	80,54
(nba3Ian)(12tfib)	I1...I2	II	3,934	17,4	156,96	86,68
(nba2Ian)(12tfib)	I1...F2	I	3,301	17,7	143,96	123,90
	I3...F2	I	3,301	17,7	125,18	145,74
	F2...F3	II	2,901	11,0	99,46	130,48
	F3...F3	I	2,857	12,4	99,96	99,96
(nba3nan)(12tfib)	F1...F1	I	2,831	13,2	149,55	119,31
	I1...I1	II	4,032	15,3	114,74	65,28
	I2...I2	II	4,032	15,3	102,86	77,14

Tablica 43. Pregled duljina i kutova ostvarenih pnikogenskih veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ i njihovih relativnih skraćenja.

kokristal	pnikogenska veza	duljina pnikogenske veze / Å	R.S. / %	$\theta(N-O \cdots N) / ^\circ$	usporedba s prosjekom
(nba4Ian)(13tfib)	N2...O2	3,126	10,7	137,70	dulja
(nba4Bran)(13tfib)	N2...O1	3,085	11,9	136,51	kraća
(nba4Bran)(135tfib)	N2...O2	3,077	12,1	138,82	kraća
(nba4Clan)(13tfib)	N2...O1	3,104	11,3	134,62	kraća
(nba4Clan)(135tfib)	N2...O2	2,877	17,8	133,97	kraća

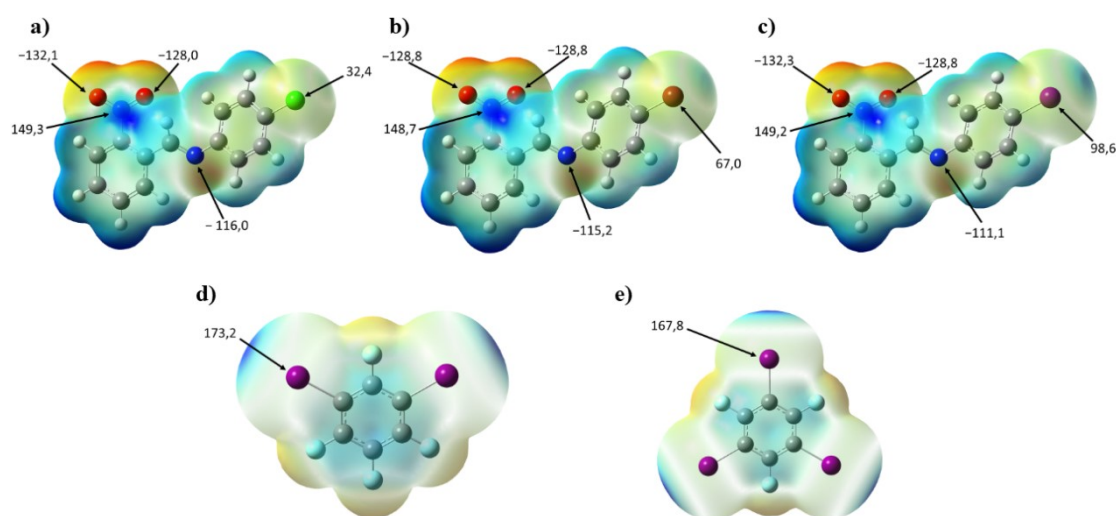
4.4. Rasprava rezultata računalne analize

Istovremena prisutnost pnikogenske i halogenske veze utvrđena je u pet kokristala. Kako bi se detaljnije istražila sposobnost istovremenog stvaranja halogenske i pnikogenske veze, određene su mape elektronske gustoće molekulskog elektrostatskog potencijala za optimizirane geometrije njihovih molekula donora i akceptora, prikazane na slici 57. Računalna analiza pokazala je atome O_{nitro} kao najbolje akceptore halogenske veze u sva tri sintetizirana imina, nakon kojih kao drugi najbolji akceptor slijedi N_{imin} . Područje najpozitivnijeg elektrostatskog potencijala u molekulama imina su atomi N_{nitro} u sva tri imina, nakon kojeg slijede odgovarajući halogeni atomi prisutni u iminima, no elektrostatski pozitivniji atomi od navedenih su atomi joda iz molekula donora halogenske veze.

Prema tome, računalna analiza upućuje da je očekivano stvaranje halogenske veze $O_{\text{nitro}} \cdots I$, te bi za povezivanje s N_{imin} ostao N_{nitro} , što je geometrijski vrlo teško izvedivo zbog strukture iminske i nitro skupine. Ta je interakcija zakočena zbog neposredne prisutnosti dvaju kisikovih

atoma nitro skupine, koji u blizini N_{imin} djeluju odbijajuće, ali i zbog blizine dvaju benzenskih prstena koji sterički onemogućuju pristup N_{nitro} . Stoga, kako bi se postiglo optimalno pakiranje molekula u kristalu, sastavnice kokristala povezuju se geometrijski najoptimalnijim načinom, a to je halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ te pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$.

Iako CSD pretraga daje prednost halogenskoj vezi s O_{nitro} obzirom na broj rezultata, kristalna i molekulska struktura kokristala potvrđuje da je takva interakcija energijski manje povoljna za pakiranje molekula u kokristalu te da su preferirane supramolekulske interakcije upravo uočena halogenska veza $N_{\text{imin}} \cdots I$ te pnikogenska veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$.



Slika 54. Mapa elektronske gustoće molekuskog elektrostatskog potencijala ($0,002 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) optimizirane geometrije a) **nba4Ian**, b) **nba4Bran**, c) **nba4Clan**, d) **13tfib**, e) **135tfib**. Račun je proveden korištenjem M06-2X/dgdzvp razine teorije. Sve vrijednosti su u kJ mol^{-1} .

4.5. Rasprava rezultata termičke analize

Termička analiza provedena je na kokristalima kojima je određena molekulska i kristalna struktura te na kristalnom produktu **1**. Termogravimetrijska analiza pokazala je da se svi imini raspadaju u temperaturnom rasponu 50 do 401 °C, dok se kokristali u potpunosti raspadaju u jednom do dva koraka u temperaturnom rasponu od 48 do 301 °C, što je prikazano u tablici 44. Temperature početka raspada kokristala kreću se od 48 °C za (**nba4Bran**)(**13tfib**) do 98 °C za (**nba4Ian**)(**135tfib**). Dodatno, snimljen je termogram produkta dobivenog sintezom kokristala **nba3Ian** s **13tfib**, za kojeg je ranije utvrđena prisutnost nove faze u difraktogramima praha dobivenog rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku, te su utvrđene različite

temperature početka raspada produkta dobivenog kokristalizacijom **nba3Ian** s **13tfib** u odnosu na polazni imin, što upućuje na postojanje nove faze. U svim pripremljenim kokristalima molekule donora i akceptora povezane su halogenskim vezama u diskretne molekulske komplekse. Razlika u temperaturama početka raspada molekula kokristala u odnosu na polazne imine moguće je pripisati hlapljenju jedne od komponenti kokristala, što se očituje u gubitku mase. Termogrami se nalaze u Dodatku.

Tablica 44. Rezultati pokusa termogravimetrijske analize imina i kokristala dobivenih kristalizacijom iz otopine te temperature početka signala taljenja u DSC krivuljama reaktanata i pripremljenih kokristala.

spoj	TGA		DSC
	$T_r / ^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$	$T_c / ^\circ\text{C}$
nba4Ian	135–384	89,47	98,08
nba4Bran	142–302	85,08	96,20
nba4Clan	127–305	88,02	91,29
nba3Ian	140–401	84,13	69,34
nba3Bran	140–380	89,77	73,62
nba3Clan	120–300	91,31	75,67
nba2Ian	97–327	94,76	97,54
nba2Bran	140–400	91,02	114,38
nba3nan	50–401	78,25	127,04
135tfib	105–251	99,51	155,30
(nba4Ian)(13tfib)	78–300	84,51	75,92
(nba4Ian)(135tfib)	96–300	91,93	117,41
(nba4Bran)(13tfib)	48–281	97,61	79,68
(nba4Bran)(135tfib)	78–260	98,41	112,69
(nba4Clan)(13tfib)	70–260	98,90	75,50
(nba4Clan)(135tfib)	93–280	98,18	107,69
(nba3Ian)(12tfib)	67–320	92,21	46,43
kristalni produkt 1	60–300	92,50	38,11
(nba2Ian)(12tfib)	60–290	97,39	45,13
(nba3nan)(12tfib)	50–310	89,80	44,85

DSC krivulje pripremljenih kokristala pokazuju jasno razlučene signale taljenja, čije su vrijednosti ispisane u tablici 44., a koje se nalaze u Dodatku. Usporedbom tališta **nba4Ian**, **nba3Ian** i **nba2Ian**, vidljivo je kako imini kojima je polazni amin krutina imaju viša tališta u odnosu na imin kojem je polazni amin tekućina. Taj je trend također vidljiv u seriji imina **nba4Bran**, **nba3Bran** i **nba2Bran**. U slučaju kokristala čiji je donor krutina, **135tfib**, vidljivo je da je talište kokristala između tališta odgovarajućih komponenti, što je u skladu s očekivanim termičkim svojstvima kokristala.¹⁰² Suprotan je trend vidljiv u slučaju kokristala s **12tfib**, kojima je donor također krutina: temperature tališta tih kokristala niže su od temperatura tališta polaznih koformera. Ukoliko je donor tekućina na sobnoj temperaturi, kao što je **13tfib**, vidljivo je da se kokristali tale na nižim temperaturama od svojih analoga s **135tfib** kao donorem

halogenske veze. Viša tališta kokristala čiji je donor **135tfib** mogu se pojasniti većim brojem međuhalogenih kontakata tipa I i II zbog pristunosti jednog atoma joda u strukturi donora više u odnosu na **13tfib** zbog kojeg molekule kokristala mogu stvarati više interakcija kojima se postiže gušće pakiranje, a uslijed kojega dolazi do povećanja tališta kokristala s **135tfib**. Nadalje, iz tablice 41. vidljivo je kako je u seriji kokristala s **13tfib** najveće relativno skraćenje prisutno u kokristalu (**nba4Bran**)(**13tfib**) te analogno tome slijedi i najveća temperatura taljenja, koja upućuje na slaganje strukturnih podataka s rezultatima termičke analize. U seriji kokristala s **135tfib** kao donorom halogenske veze, relativna skraćanja su gotovo jednakih vrijednosti, no ukoliko gledamo usmjerenost iste, kokristal (**nba4Ian**)(**135tfib**) ističe se najusmjerenijom vezom, a kojeg prati i najviša temperatura taljenja.

§ 5. ZAKLJUČAK

Imini **nba4Bran**, **nba4Clan**, **nba3Bran**, **nba3Clan**, **nba2Bran** i **nba3nan** uspješno su sintetizirani reakcijom 2-nitrobenzaldehida (**nba**) i odgovarajućeg amina, kao i imini **nba4Ian**, **nba3Ian** te **nba2Ian**, koji su ranije poznati iz literature. U radu je ispitana mogućnost kokristalizacije perhalogeniranih donora halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**) s pripravljenim iminima. Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je 12 novih kristalnih faza, dok su kristalizacijom iz otopine priređeni jedinični kristali devet kokristala. Mehanokemijska sineza provedena je na dva načina: mljevenjem imina i donora halogenske veze te mljevenjem polaznih amina, **nba** i donora halogenske veze u jednom koraku reakcijskog postupka (tzv. *one-pot* sinteza). Oba pristupa pokazala su se učinkovitima u sintezi kokristala. Pritom, variranje trajanja mehanokemijske sinteze pokazalo se ključnim za pripravu nove kristalne faze, što je opaženo u sintezi **nba2Bran** i **12tfib** te **nba3nan** i **13tfib**. Sinteza iz otopine pokazala se kao pogodna metoda sinteze kokristala, budući da su svi polazni spojevi bili dobro topljivi u korištenim otapalima (acetone, MeOH, MeCN, CH₂Cl₂, MeNO₂) dajući kristale dobre difrakcijske kvalitete za devet kokristala od 12 koji su dobiveni mljevenjem. Budući da je bilo moguće sintetizirati 36 različitih kombinacija kokristala imina i donora halogenske veze, može se zaključiti da je broj pripravljenih spojeva malen s obzirom na broj mogućih kombinacija.

Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture devet kokristala: (**nba4Ian**)(**13tfib**), (**nba4Ian**)(**135tfib**), (**nba4Bran**)(**13tfib**), (**nba4Bran**)(**135tfib**), (**nba4Clan**)(**13tfib**), (**nba4Clan**)(**135tfib**), (**nba3Ian**)(**12tfib**), (**nba2Ian**)(**12tfib**) i (**nba3nan**)(**12tfib**). Strukturnom analizom pripravljenih spojeva utvrđeno je da je u većini kokristala dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza N_{imin}⋯I koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog donora halogenske veze i iminskog dušikovog atoma, dok je u dva kokristala dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza O_{nitro}⋯I između atoma joda perhalogeniranog donora halogenske veze i kisikovog atoma nitro skupine imina. Pretragom baze CSD pronađena su samo tri višekomponentna sustava u kojima molekule sadrže halogeni atom i nitro skupinu i koje se povezuju istovremeno pnikogenskom i halogenskom vezom O_{nitro}⋯I. Nadalje, pronađen je samo jedan sustav u kojem se uz opisane parametre molekule dodatno povezuju još halogenskom vezom N_{imin}⋯I. Stoga rezultati ovog istraživanja, kojim je pripravljeno i

strukturno analizirano pet kokristala kojima se molekule istovremeno povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ i halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$, od velike su važnosti za kemiju molekulskih kristala koji se temelje na tim dvjema interakcijama te ukazuju na mogućnosti i potencijal iminskog dušika kao akceptora halogenske veze u kompeticiji s različitim funkcijskim skupinama. Pnikogenska veza vrlo vjerojatno nastaje kao posljedica dodatne stabilizacije kristalne strukture i povoljne molekulske građe imina odnosno položaja halogenog atoma u strukturi imina. Naime, u kokristalima imina **nba2Ian**, **nba3nan** i **nba3Ian** molekule nisu povezane pnikogenskom vezom, za razliku od kokristala **nba4Ian**, **nba4Bran** i **nba4Clan**. Ostvarenje pnikogenske veze u kokristalima upućuje na važan sterički utjecaj halogenih atoma imina u kristalnoj strukturi kokristala. Računalna istraživanja kokristala s **nba4Ian**, **nba4Bran** i **nba4Clan** ukazala su na preferirano nastajanje halogenske veze $O_{\text{nitro}} \cdots I$, koja se u kokristalima nije ostvarila zbog molekulske građe donora i steričke smetnje koju stvaraju akceptorske funkcijske skupine. U svrhu ostvarenja optimalne kristalne strukture, kao geometrijski najoptimalnije interakcije ističu se opažena halogenska veza $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenska veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$.

Usporedbom geometrijskih parametara halogenskih veza u pripremljenim kokristalima s podacima dobivenim pretragom baze CSD, može se zaključiti da su halogenske veze između imina i korištenih donora relativno jake, s velikim vrijednostima relativnog skraćenja. U samo jednom kokristalu topičnost donora halogenske veze je maksimalna, dok su u ostalim kokristalima donori monotopični što je u skladu je s rezultatima pretrage baze CSD. Pretraga baze također upućuje na **14tfib** kao najučestaliji donor halogenske veze u kokristalima, no u ovom radu svim pokušajima kokristalizacije imina s **14tfib** nisu dobiveni kokristali. Razlog tome može biti molekulska građa **14tfib** koji zbog svoje simetrične strukture teži ditopičnom povezivanju s akceptorima pri čemu nastaju supramolekulski lanci u kristalnoj strukturi kokristala. Za razliku od toga u kokristalima ovog rada takva uloga mu nije bila povoljna. Kao što je već spomenuto u skoro svim kokristalima donori su monotopični i povezani na iminski dušik preko jednog atoma joda, dok drugi atom joda sudjeluje u međuhalogenim kontaktima sa susjednim donorom ili halogenim atomom imina ili u vodikovim vezama s molekulom imina. Termičkom analizom utvrđeno je da se pripremljeni kokristali u potpunosti raspadaju do 320 °C te da imaju jasno razlučene signale taljenja pri temperaturama koje se većinom nalaze između tališta komponenata. Na temelju termičkih istraživanja, može se zaključiti da su

kokristali čiji je donor tekućina pri sobnoj temperaturi (**13tfib**) nižeg tališta te da je kokristal (**nba4Ian**)(**135tfib**) termički najstabilniji.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Tablica 45. Popis kratica i oznaka te sustavnih imena spojeva i metoda korištenih u tekstu

kratica	značenje
12tfib	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
13tfib	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
135tfib	trifluor-1,3,5-trijodbenzen
14tfib	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
2Bran	2-bromanilin
2Ian	2-jodanilin
3Bran	3-bromanilin
3Clan	3-kloranilin
3Ian	3-jodanilin
3nan	3-nitroanilin
4Bran	4-bromanilin
4Clan	4-kloranilin
4Ian	4-jodanilin
nba	2-nitrobenzaldehyd
nba2Bran	imin 2-nitrobenzaldehyda i 2-bromanilina
nba2Ian	imin 2-nitrobenzaldehyda i 2-jodanilina
nba3Bran	imin 2-nitrobenzaldehyda i 3-bromanilina
nba3Clan	imin 2-nitrobenzaldehyda i 3-kloranilina
nba3Ian	imin 2-nitrobenzaldehyda i 3-jodanilina
nba3nan	imin 2-nitrobenzaldehyda i 3-nitroanilina
nba4Bran	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina
nba4Clan	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina
nba4Ian	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina
(nba2Ian)(12tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 2-jodanilina s tetrafluor-1,2-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba3Ian)(12tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 3-jodanilina s tetrafluor-1,2-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba3nan)(12tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 3-nitroanilina s tetrafluor-1,2-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Bran)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina s tetrafluor-1,3-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Bran)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Clan)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina s tetrafluor-1,3-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Clan)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Ian)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina s tetrafluor-1,3-dijodbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Ian)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
EtOH	etanol
MeCN	acetonitril
MeOH	metanol
MeNO ₂	nitrometan
CH ₂ Cl ₂	diklormetan
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>

DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
TGA	termogravimetrijska analiza
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. <i>powder X-ray diffraction</i>)
SCXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (eng. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
<i>R.S.</i>	relativno skraćenje veze u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa atoma koji čine vezu
NG	mljevenje bez dodatka tekućine (eng. <i>neat grinding</i>)
LAG	tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. <i>liquid assisted grinding</i>)
ILAG	ionima i tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. <i>ion and liquid assisted grinding</i>)
POLAG	polimerom potpomognuto mljevenje (eng. <i>polymer assisted grinding</i>)
SEAG	klicom potpomognuto mljevenje (eng. <i>seeding assisted grinding</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. V. Kumar, P. Scilabra, P. Politzer, G. Terraneo, A. Daolio, F. Fernandez-Palacio, J. S. Murray, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 642–652.
2. V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425–7429.
3. A. Bauza, A. V. Sharko, G. A. Senchyk, E. B. Rusanov, A. Frontera, K. V. Domasevitch, *CrystEngComm* **19** (2017) 1933–1937.
4. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
5. S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
6. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
7. N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2950–2967.
8. D.-K. Bučar, S. Filip, M. Arhangelskis, G. O. Lloyd, W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 6289–6291.
9. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, J. C. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
10. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, J. C. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **5** (2014) 3158–3164.
11. D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 12483–12486.
12. D. Yan, D.-K. Bučar, A. Delori, B. Patel, G. O. Lloyd, W. Jones, X. Duan, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 8213–8219.
13. O. S. Bushuyev, T. Friščić, C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 541–545.
14. S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagosa, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **4** (2005) 163–166.
15. J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H.-L. Cai, R.-G. Xiong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 20786–20796.
16. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lejl, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
17. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327
18. G. R. Desiraju, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 6757–6764.
19. L. Brammer, *Faraday Discuss.*, **203** (2017) 485–507.
20. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 11178–11189.

21. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, M. Yuguang, J. S. Murray (2007-02-01) *J. Mol. Model.* **13** (2) (2007) 305–311.
22. K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Řezáč, R. J. Solá, M. C. Concha, F. M. Ramos, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **19** (11) (2013) 4651–4659.
23. Z. P. Shields, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* (2010). **110** (15) 2823–2832.
24. Y. Lu, H. Li, X. Zhu, W. Zhu, H. Liu, *J. Phys. Chem. A.* **115** (17) (2011) 4467–4475.
25. P. Politzer, J. S. Murray, *CrystEngComm.* **15** (16) (2013) 3145–3150.
26. G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
27. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
28. K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 105–110.
29. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010), 12446–12453.
30. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968), 410–420.
31. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **14** (2008), 747–753.
32. A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 1975–1984.
33. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
34. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
35. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
36. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
37. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
38. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332–5339.
39. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
40. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 3622–3628.

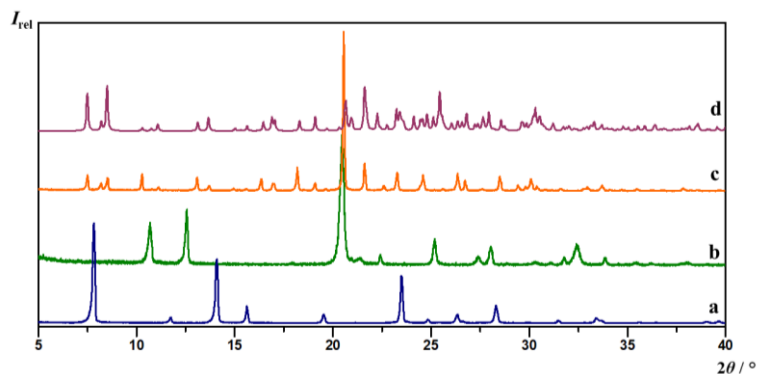
41. T. Piteša, *Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diiminâ kao akceptorâ halogenske veze*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
42. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873.
43. G. Eia, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 139–141.
44. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 275–280.
45. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1775–1780.
46. O. Hassel, Chr. Romming, T. Tufte, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 967–974.
47. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1429–1436.
48. B. Borgen, O. Hassel, Chr. Romming, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2469–2470.
49. P. Groth, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 402–408.
50. E. Damm, O. Hassel, Chr. Romming, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1159–1165.
51. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2851–2866.
52. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 377–383.
53. S. Moaven, B. T. Watson, T. J. Polaske, B. M. Karl, D. K. Unruh, N. P. Bowling, A. F. Cozzolino, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 11242–11250.
54. P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **203** (2017) 62–74.
55. (a) S.K. Nayak, V. Kumar, J.S. Murray, P. Politzer, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **19** (2017) 4855–4959; (b) P. Politzer, G. Resnati, J.S. Murray, *Faraday Disc.* **203** (2017) [113](#)–130.
56. A. Bauza, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *CrystEngComm* **15** (2013) 3137–3144.
57. J. Qiu, D. K. Unruh, A. F. Cozzolino, *J. Phys. Chem. A* **120(46)** (2016) 9257–9269.
58. A. Gini, M. Paraja, B. Galmes, C. Besnard, A. Poblador-Bahamonde, N. Sakai, A. Frontera, S. Matile, *Chem. Sci.* **11** (2020) 7086–7091.
59. R. Mokrai, J. Barrett, D. C. Apperley, A. S. Batsanov, Z. Benko, D. Heift, *Chem. Eur. J.* **25(16)** (2019) 4017–4024.
60. A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14061–14066.
61. (a) A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Commun.* **51** (2015) 1491–1493.; (b) A. Bauzá, A. Frontera, T. J. Mooibroek, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 5520–5524.; (c) A. Bauzá, A. Frontera, T. J. Mooibroek, *Nat. Commun.* **8** (2017) 14522.
62. A. Bauzá, R. Ramis, A. Frontera, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 2827–2834

63. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **16** (2015) 2496–2517.
64. E. Gagnon, T. Maris, K. E. Maly, J. D. Wuest, *Tetrahedron* **63** (2007) 6603–6613.
65. H. Schiff, *Ann. Chim.* **131** (1864) 118–124.
66. A. Carletta, M. Zbačnik, M. van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
67. M. Zbačnik, B. Kaitner, *Croat. Chem. Acta* **89** (2016) 1–8.
68. K. S. Bose, B. C. Sharma, C. C. Patel, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 120–123.
69. M. Vitković, *Kristalno inženjerstvo kokristala imina s novim motivima halogenske veze*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
70. D. Tan, T. Friščić, *Eur. J. Org. Chem.* **2018** (2018), 18–33.
71. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
72. D. Douroumis, S. A. Ross, A. Nokhodchi, *Adv Drug Deliv Rev.* **117** (2017) 178–195.
73. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
74. (a) J. Andersen, J. Brunemann, J. Mack, *React. Chem. Eng.* **4** (2019) 1229–1236.; (b) N. Cindro, M. Tireli, B. Karadeniz, T. Mrla, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 16301–16309.
75. (a) I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 11538–11541.; (b) D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6193–6197.
76. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
77. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
78. (a) A. V. Trask, W. Jones, *Top Curr Chem* **254** (2005) 41–70.; (b) K. L. Nguyen, T. Friščić, G. M. Day, L. F. Gladden, W. Jones, *Nat Mater.* **6** (2007) 206–209.
79. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
80. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
81. D. Cinčić, *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio*, predavanje iz kolegija Kemija molekularnih krutina, ak. god. 2016./2017., Zagreb.

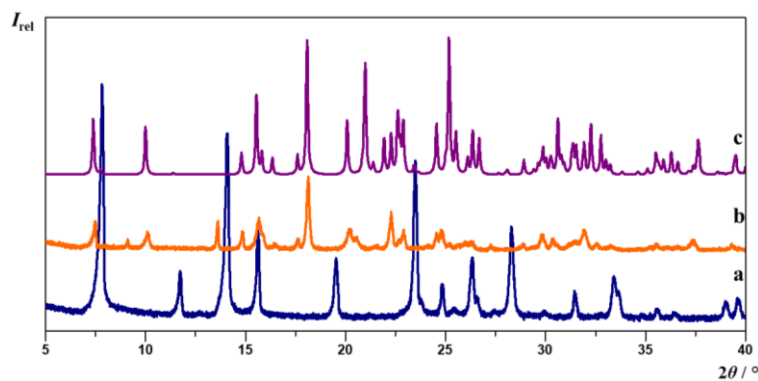
82. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
83. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
84. M. Rahm, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 4017.
85. https://bip.weizmann.ac.il/course/structbioinfo/databases/CCDC_Mercury/appa_glossary.4.73.html, preuzeto 22. lipnja 2022.
86. D. Chand, C. He, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Dalton Trans.* **45** (2016) 13827–13833.
87. V. K. Seiler, N. Tumanov, K. Robeyns, B. Champagne, J. Wouters, T. Leysens, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 608–616.
88. K. S. Eccles, R. E. Morrison, A. S. Sinha, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 3442–3451.
89. N. Sen, *Turk. J. Chem.* **42** (2018) 1321–1333.
90. C. L. Jones, J. M. Skelton, S. C. Parker, P. R. Raithby, A. Walsh, C. C. Wilson, L. H. Thomas, *CrystEngComm* **21** (2019) 1626–1634.
91. Zulkarnain, I. M. Khan, A. Ahmad, L. Miyan, M. Ahmad, N. Azizc, *J. Mol. Struct.* **1141** (2019) 687–697.
92. W.-Q. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E. Struct. Rep.* **67** (2011) 860–860.
93. Data Viewer 1.9a, PANanalytical B. V., 2018.
94. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
95. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
96. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
97. STARe Software 10.00., MettlerToledo GmbH, 2006.
98. TRIOS v.5.1.1., TA Instruments – Waters LLC, 2019.

99. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, jr.; J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
100. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView, Version 6.1, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
101. C. Glidewell, R. A. Howie, J. N. Low, J. M. S. Skakle, S. M. S. V. Wardell, J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58** (2002) 864–876.
102. T. Leonhardt, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.* **B52** (1997) 25–29.

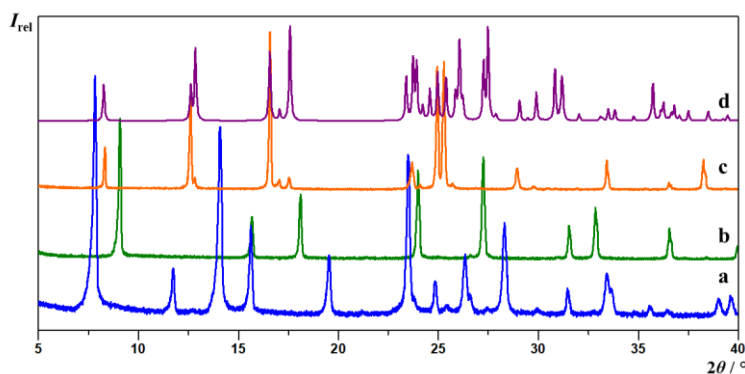
§ 8. DODATAK



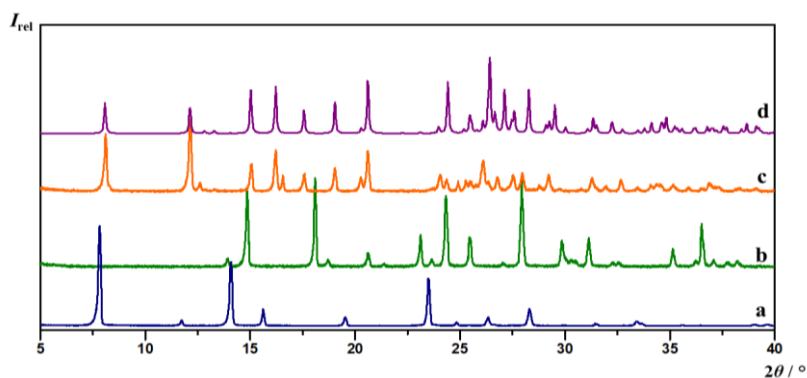
Slika D1. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Ian**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **4Ian** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba4Ian** (XUDYAW).



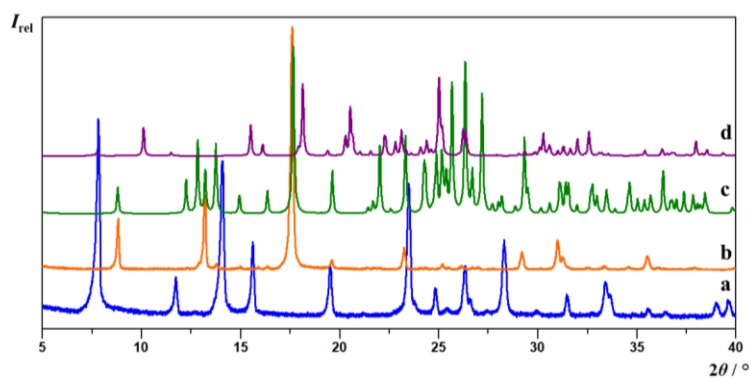
Slika D2. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) produkt dobiven iz otopina **nba** i **3Ian** u MeOH, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba3Ian** (XUDXID).



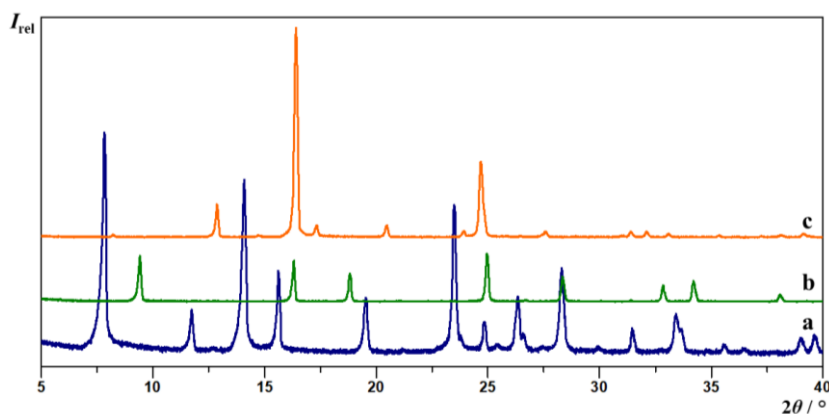
Slika D3. Usporedba difraktograma a) **nba**, b) **2Ian**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **2Ian** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba2Ian** (XUDWOU1).



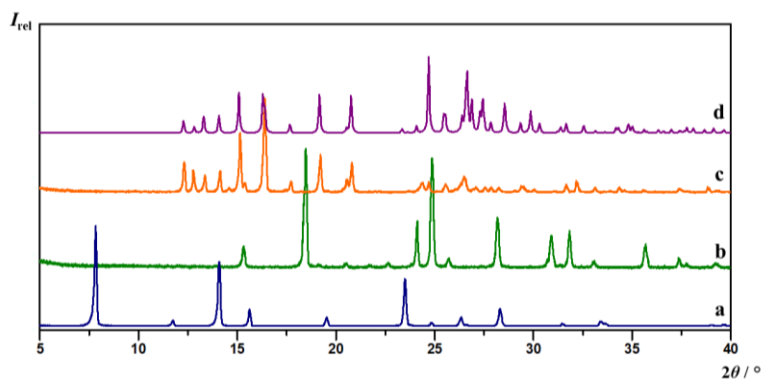
Slika D4. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Bran**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **4Bran** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba4Bran**.



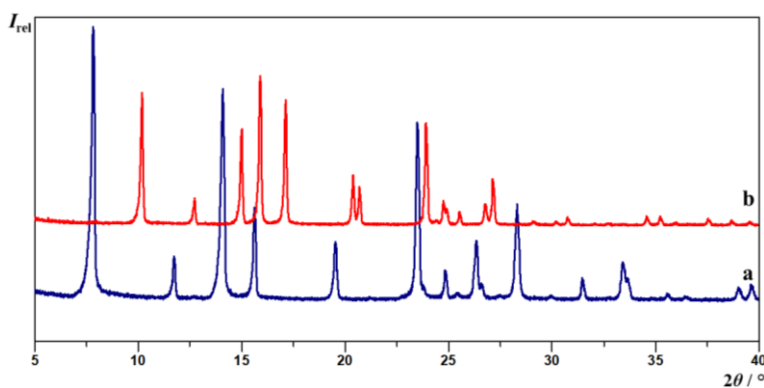
Slika D5. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) produkt dobiven iz otopine **nba** i **3Bran** u MeOH, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba3Bran** (polimorf 1), d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba3Bran** (polimorf 2).



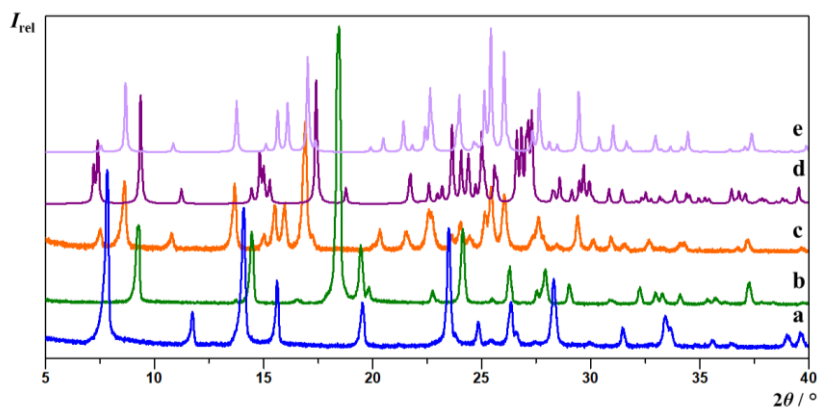
Slika D6. Usporedba difraktograma a) **nba**, b) **2Bran**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **2Bran** u MeOH.



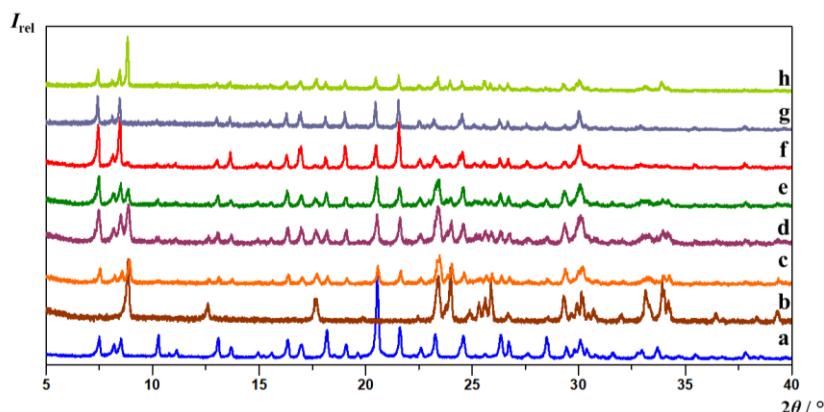
Slika D7. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **4Clan**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **4Clan** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba4Clan**.



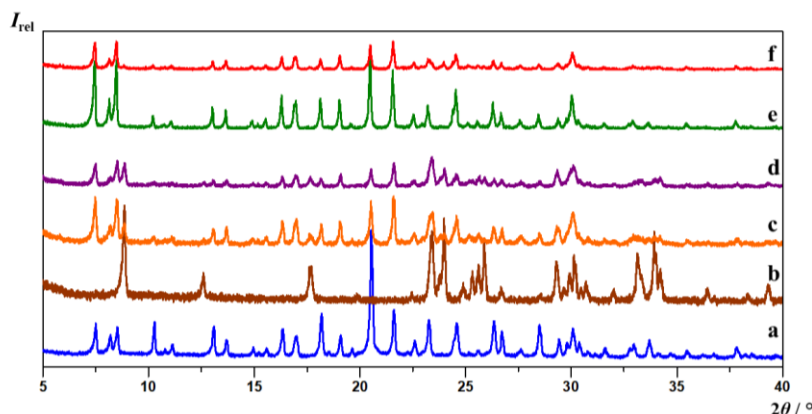
Slika D8. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) produkt dobiven iz otopine **nba** i **3Clan** u MeOH.



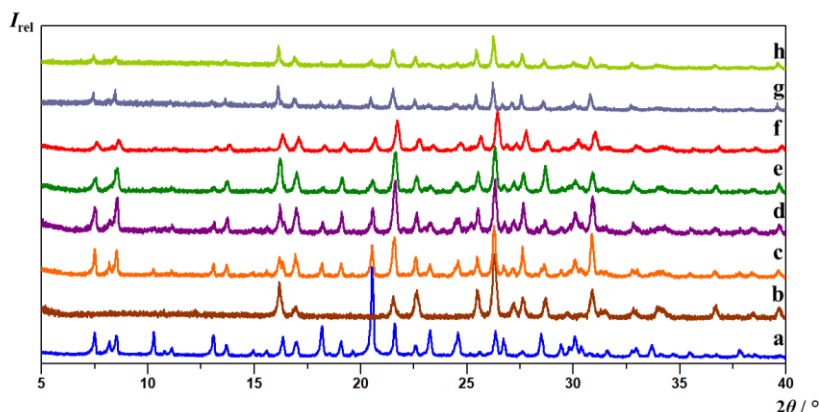
Slika D9. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **3nan**, c) produkt dobiven iz otopine **nba** i **3nan** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba3nan** (polimorf 1), e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu **nba3nan** (polimorf 2).



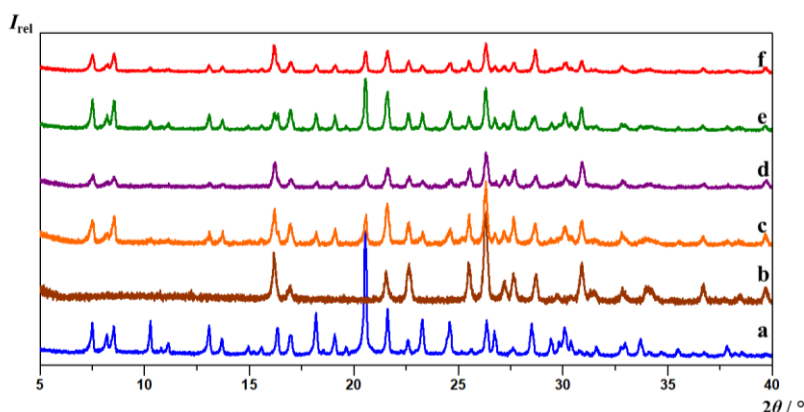
Slika D10. Usporedba difraktograma: a) **nba4Ian**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



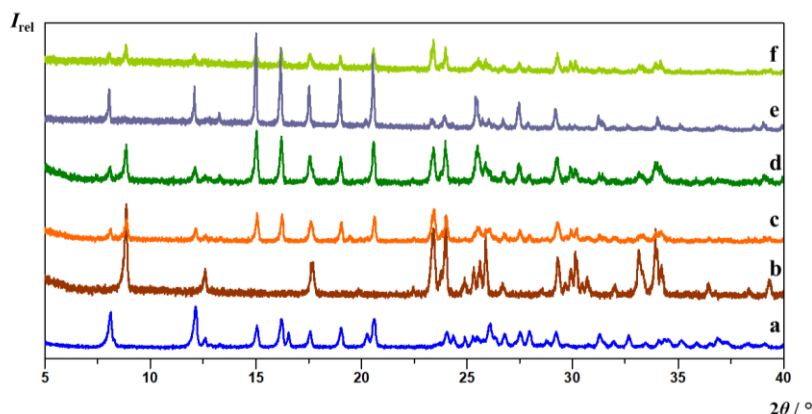
Slika D11. Usporedba difraktograma: a) **nba4Ian**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



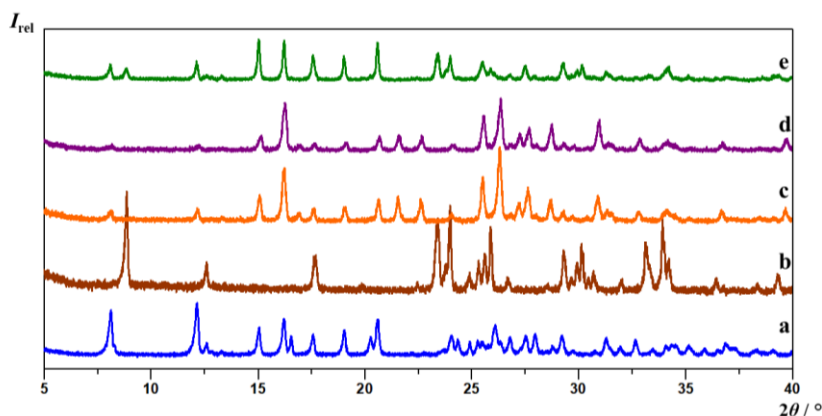
Slika D12. Usporedba difraktograma: a) **nba4Ian**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



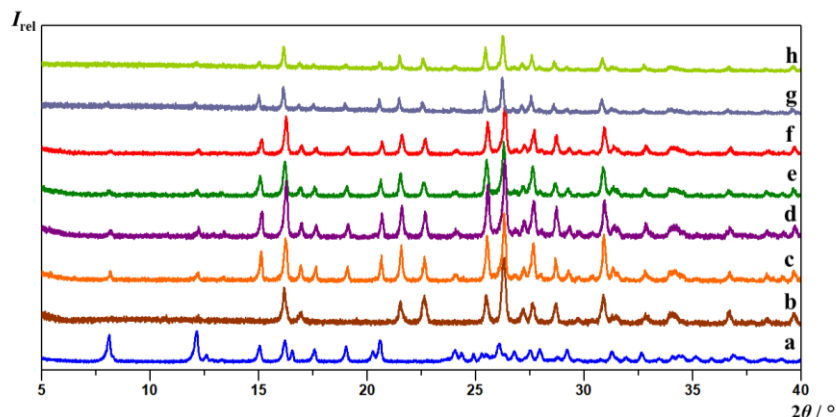
Slika D13. Usporedba difraktograma: a) **nba4Ian**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Ian** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



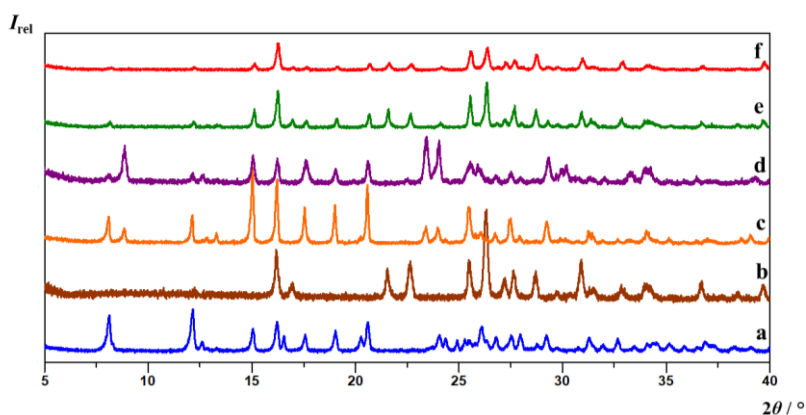
Slika D14. Usporedba difraktograma: a) **nba4Bran**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg)



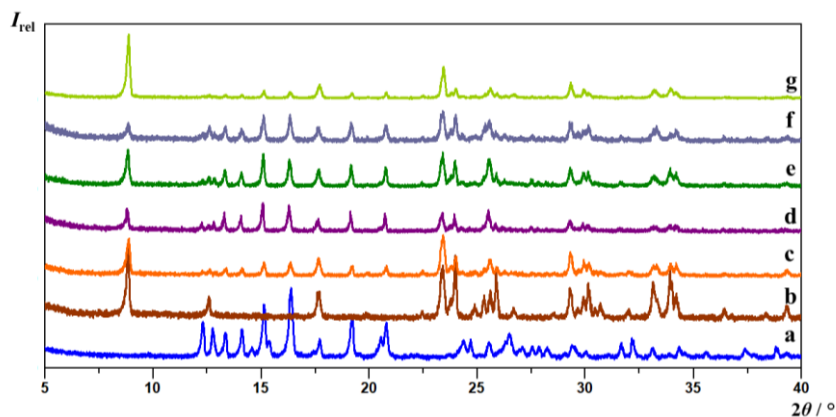
Slika D15. Usporedba difraktograma: a) **nba4Bran**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg).



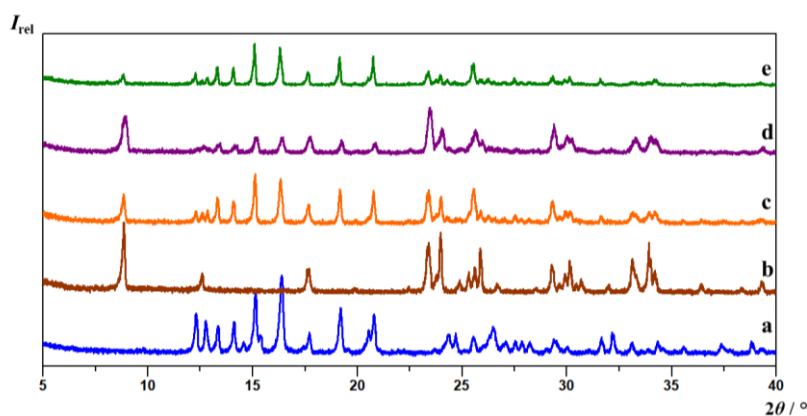
Slika D16. Usporedba difraktograma a) **nba4Bran**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



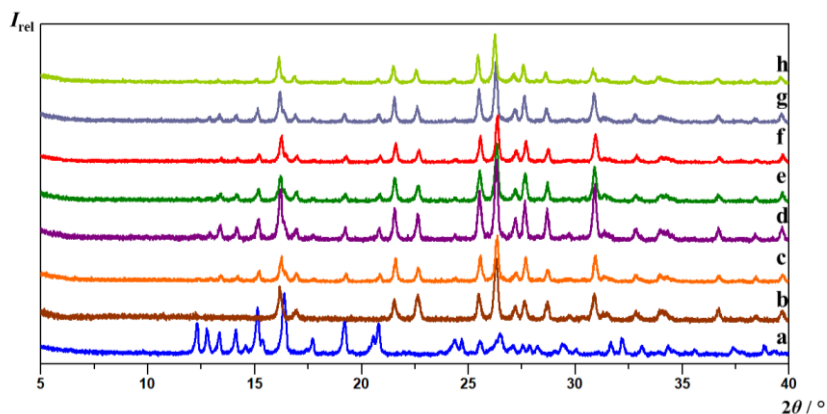
Slika D17. Usporedba difraktograma: a) **nba4Bran**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



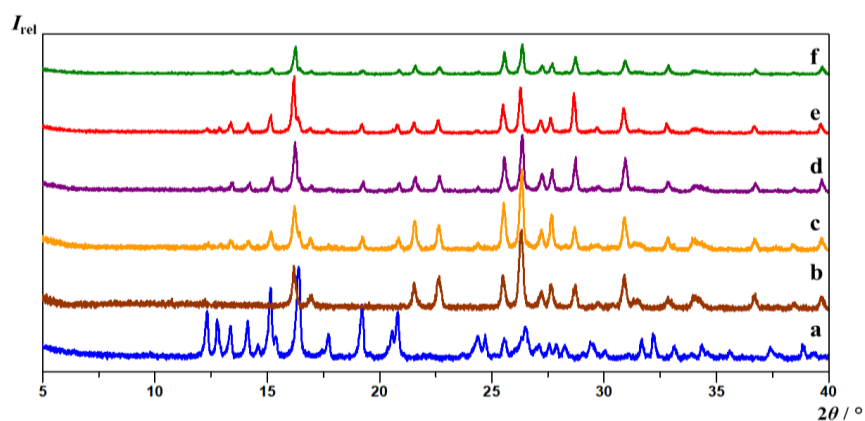
Slika D18. Usporedba difraktograma: a) **nba4Clan**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), g) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg)



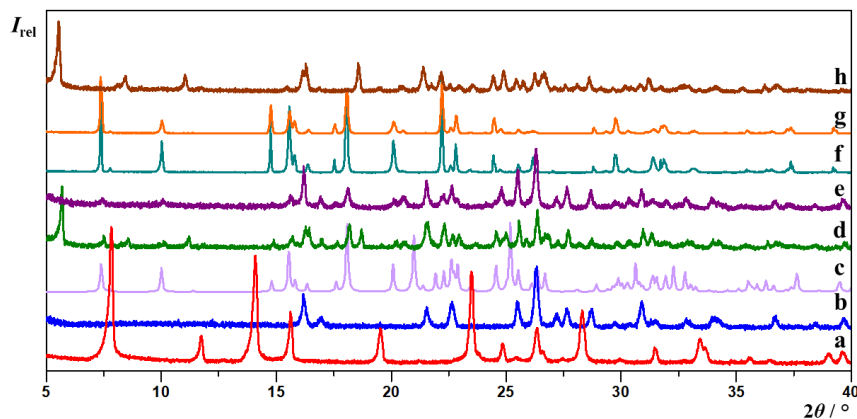
Slika D19. Usporedba difraktograma: a) **nba4Clan**, b) **12tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **12tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg).



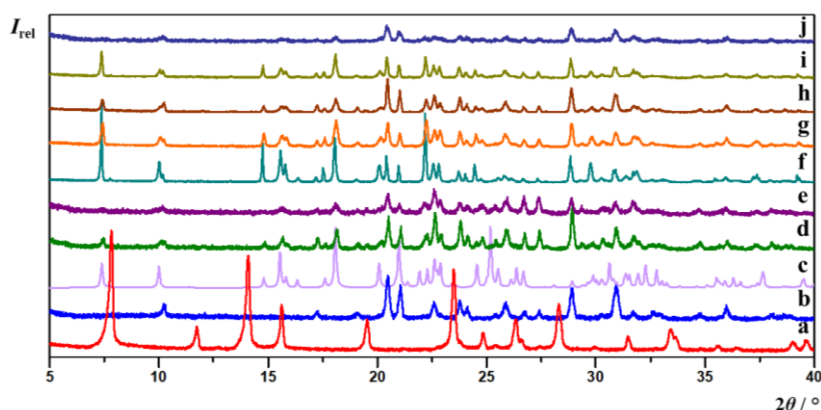
Slika D20. Usporedba difraktograma a) **nba4Clan**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



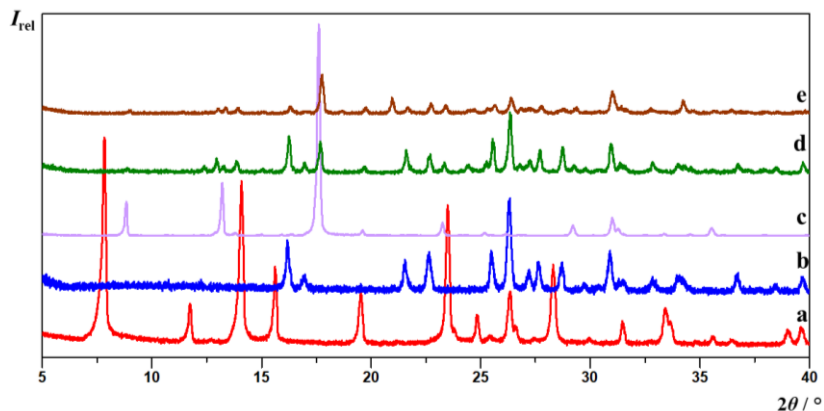
Slika D21. Usporedba difraktograma: a) **nba4Clan**, b) **14tfib**, c) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkt dobiven mljevenjem **nba4Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



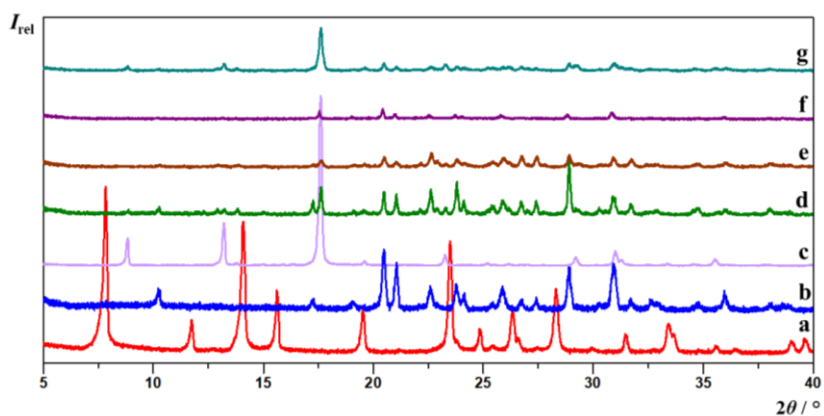
Slika D22. Usporedba difraktograma a) **nba**, b) **14tfib**, c) **nba31an**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba31an** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba31an** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **14tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **14tfib** u CH_2Cl_2 , h) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **31an** i **14tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



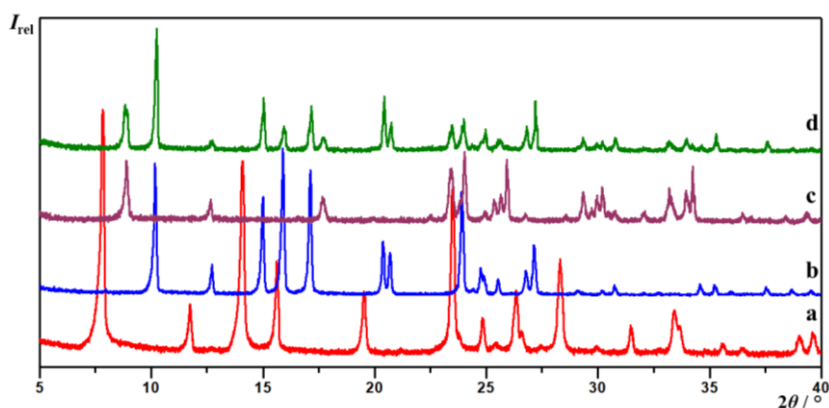
Slika D23. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **135tfib**, c) **nba31an**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba31an** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba31an** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **135tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **135tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **135tfib** u MeCN, i) produkt dobiven iz otopine **nba31an** i **135tfib** u CH_2Cl_2 , j) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **31an** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



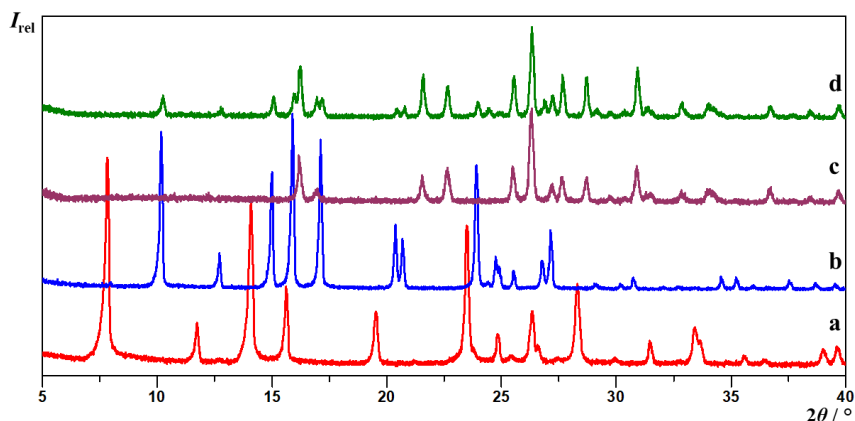
Slika D24. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **14tfib**, c) **nba3Bran**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min.



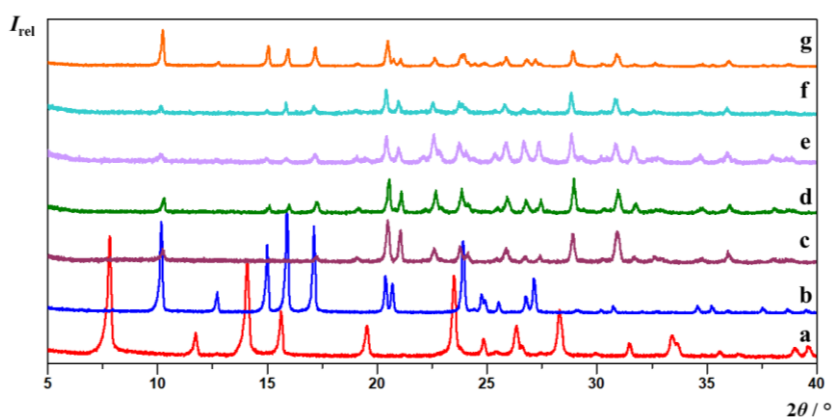
Slika D25. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **135tfib**, c) **nba3Bran**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba3Bran** i **135tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba3Bran** i **135tfib** u acetonu.



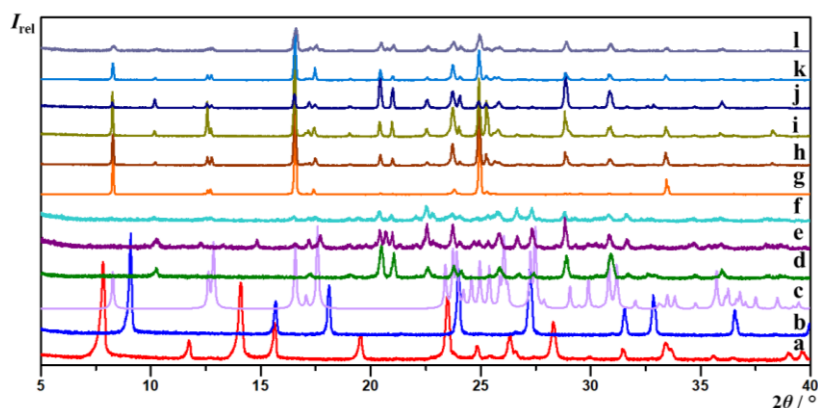
Slika D26. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **nba3Clan**, c) **12tfib**, d) produkt dobiven iz otopine **nba3Clan** i **12tfib** u MeOH.



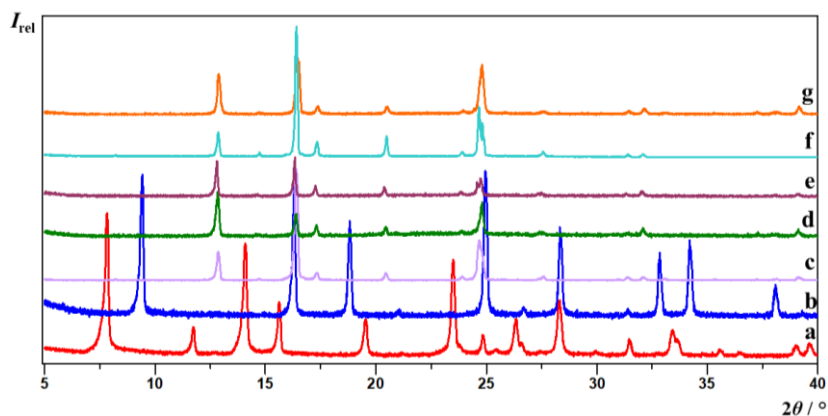
Slika D27. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **nba3Clan**, c) **14tfib**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3Clan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min.



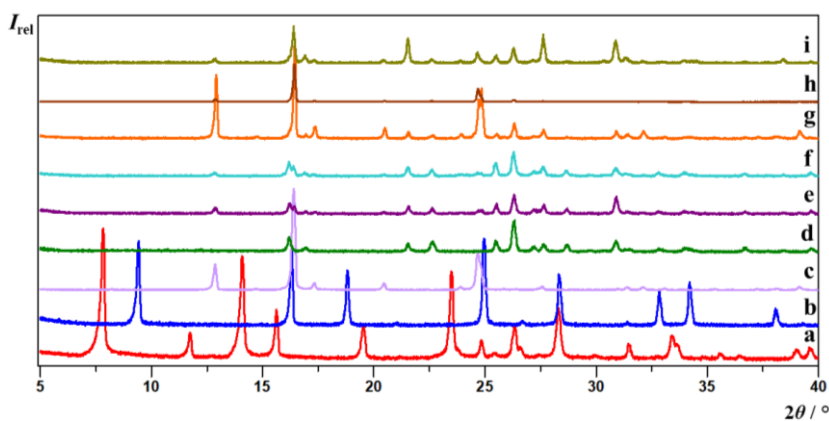
Slika D28. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **nba3Clan**, c) **135tfib**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba3Clan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3Clan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba3Clan** i **135tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba3Clan** i **135tfib** u acetonu.



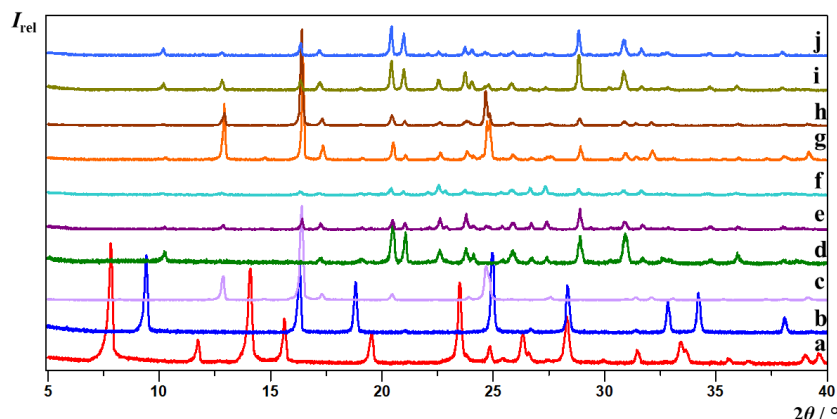
Slika D29. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Ian**, c) **nba2Ian**, d) **135tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba2Ian** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **135tfib** u MeOH, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **135tfib** u acetonu, i) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **135tfib** u MeCN, j) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **135tfib** u CH_2Cl_2 , k) produkt dobiven iz otopine **nba2Ian** i **135tfib** u MeNO_2 , l) produkta dobivenog prekrizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Ian** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



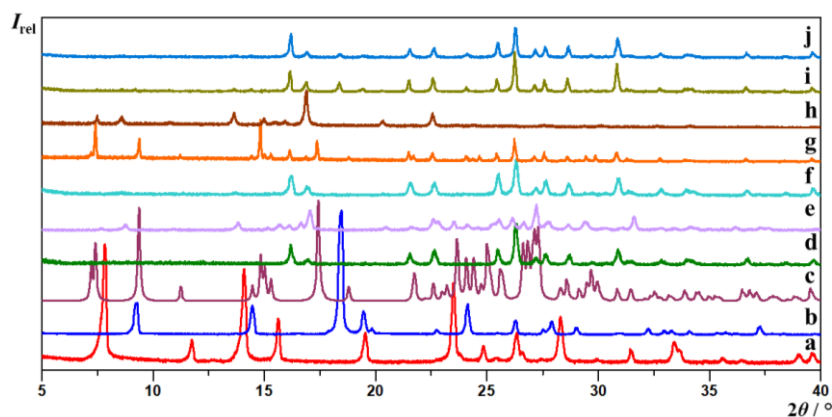
Slika D30. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Bran**, c) **nba2Bran**, d) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, e) produkt dobiven mljevenjem **nbaBrlan** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, f) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **13tfib** u MeOH, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **13tfib** u acetonu.



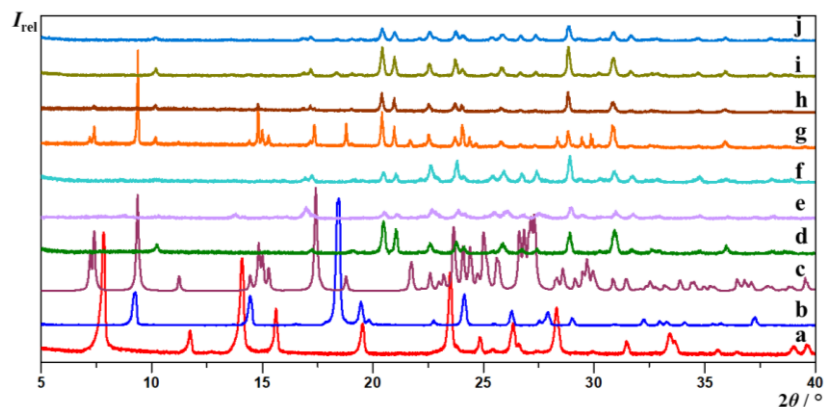
Slika D31. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Bran**, c) **nba2Bran**, d) **14tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **14tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **14tfib** u MeOH, i) produkta dobivenog prekrizacijom produkta dobivenog mljevenjem **nba**, **2Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



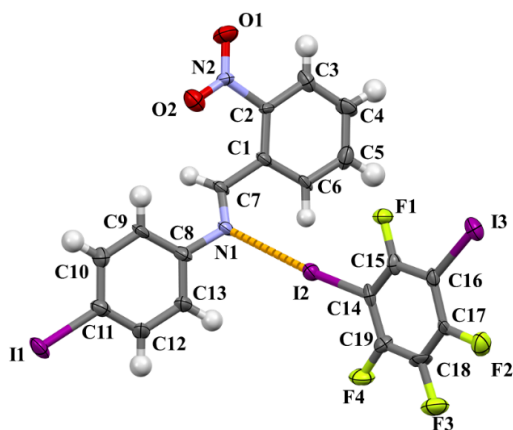
Slika D32. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **2Bran**, c) **nba2Bran**, d) **135tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba2Bran** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **135tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba2Bran** i **135tfib** u MeOH, i) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **2Bran** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 30$ min, j) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **2Bran** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 60$ min.



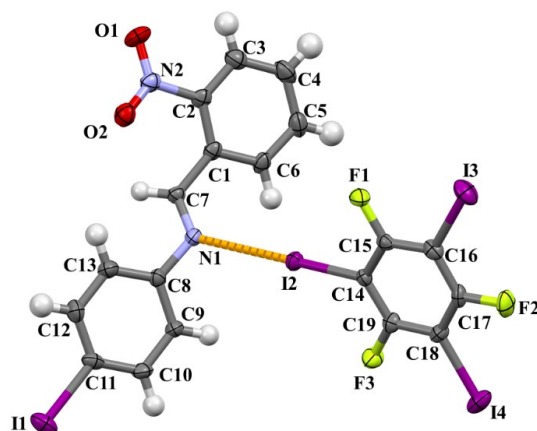
Slika D33. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **3nan**, c) **nba3nan**, d) **14tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **14tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **14tfib** u MeOH, i) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **14tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 30$ min, j) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **14tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 60$ min.



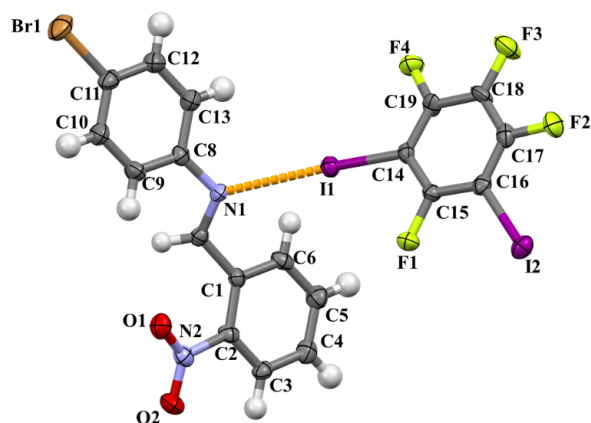
Slika D34. Usporedba difraktograma: a) **nba**, b) **3nan**, c) **nba3nan**, d) **135tfib**, e) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 30$ min, f) produkt dobiven mljevenjem **nba3nan** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona, $t = 60$ min, g) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **135tfib** u acetonu, h) produkt dobiven iz otopine **nba3nan** i **135tfib** u MeOH, i) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 30$ min, j) produkt dobiven mljevenjem **nba**, **3nan** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1, $t = 60$ min.



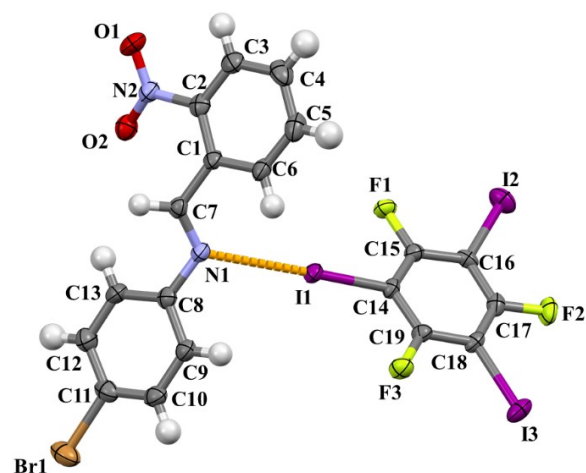
Slika D35. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**nba4Ian**)(**13tfib**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



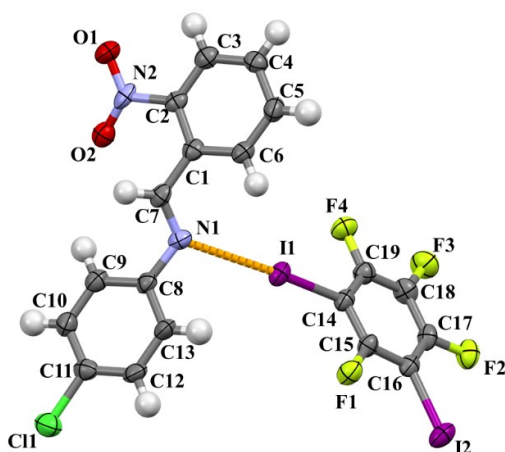
Slika D36. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**nba4Ian**)(**135tfib**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



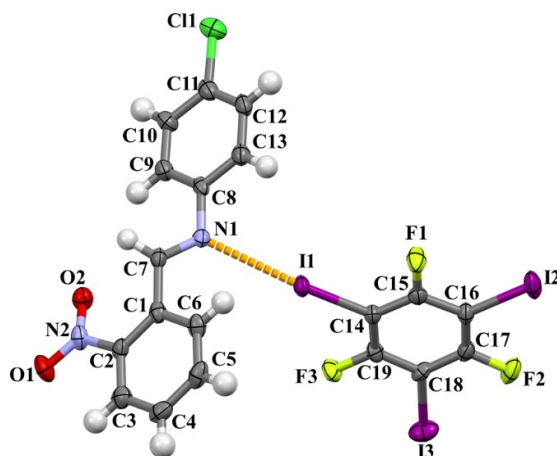
Slika D37. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Bran)(13tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



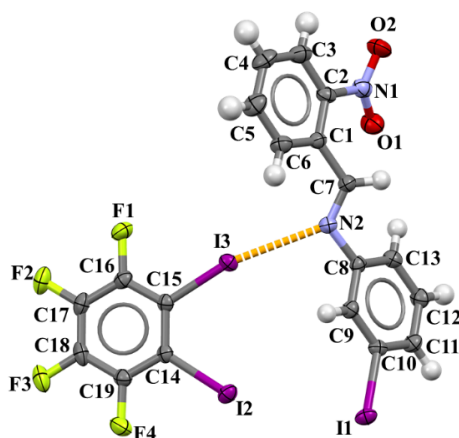
Slika D38. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Bran)(135tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



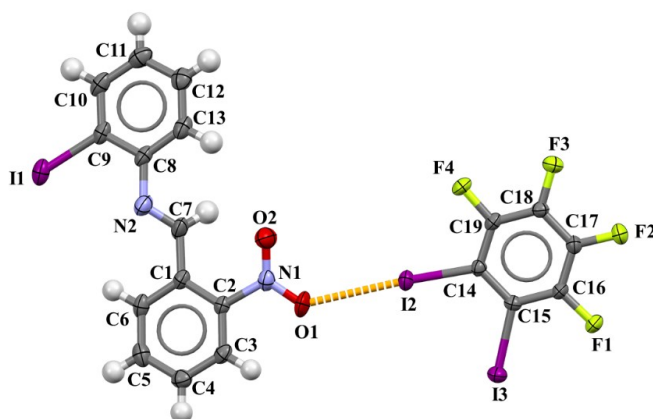
Slika D39. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Clan)(13tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



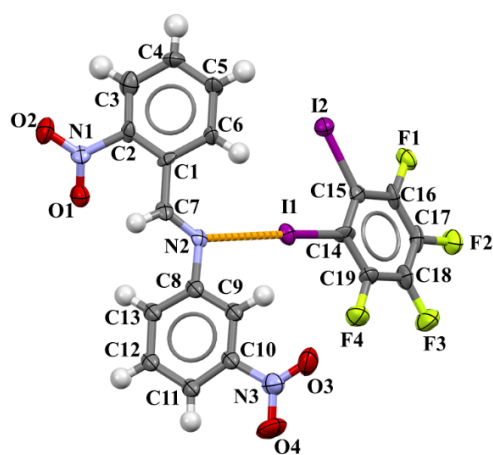
Slika D40. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Clan)(135tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D41. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba3I1an)(12tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D42. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba2I1an)(12tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D43. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba3nan)(12tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Tablica D1. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane imine s 4-halogenanilinom.

Imin	nba4Bran	nba4Clan
Molekulska formula	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₂
M_r	305,12	260,67
Kristalni sustav	rompski	rompski
Prostorna grupa:	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
$a / \text{Å}$	3,8644(2)	3,8208(3)
$b / \text{Å}$	6,9893(3)	6,9913(7)
$c / \text{Å}$	43,739(2)	43,123(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1181,37(10)	1154,32(18)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,715	1,500
$I(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,207 x 0,074 x 0,052	0,25 x 0,08 x 0,037
μ / mm^{-1}	4,718	0,325
$F(000)$	608,0	536,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	9602 / 2988	6083 / 2134
Parametri/ograničenja	163 / 0	163 / 0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,690; -0,584	0,249; -0,294
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0360	0,0479
$wR(F^2)$	0,0814	0,1044
Razina slaganja podataka, S	1,063	1,015

Tablica D2. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane imine s 3-bromanilinom.

Imin	nba3Bran (1)	nba3Bran (2)
Molekulska formula	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂
M_r	305,12	305,12
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P22_1/c1$
$a / \text{Å}$	4,1156(3)	11,7776(5)
$b / \text{Å}$	7,3359(4)	4,6669(3)
$c / \text{Å}$	40,136(2)	23,0219(14)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	97,385(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1211,76(13)	1254,90(12)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,673	1,615
$l(\text{XK}_\alpha)$, X = Cu, Mo / Å	1,54184	0,71073
T / K	293	293
Veličina kristala / mm	0,193 x 0,071 x 0,032	0,54 x 0,385 x 0,212
μ / mm^{-1}	4,598	3,270
$F(000)$	608,0	608,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	5798 / 2311	11134 / 2717
Parametri/ograničenja	164 / 0	164 / 0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,293; -1,147	0,401; -0,413
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0617	0,0398
$wR(F^2)$	0,1945	0,1092
Razina slaganja podataka, S	1,161	1,030

Tablica D3. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane imine s 3-nitroanilinom.

Imin	nba3nan (1)	nba3nan (2)
Molekulska formula	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₄	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₄
M_r	271,23	271,23
Kristalni sustav	monoklinski	rompski
Prostorna grupa:	$P2_2/n$ 1	$Pna2_1$
$a / \text{Å}$	15,7444(4)	11,3201(9)
$b / \text{Å}$	3,95200(10)	23,4369(16)
$c / \text{Å}$	18,8949(2)	4,53888(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	91,512(2)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1175,27(5)	1204,18(16)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,533	1,496
$l(\text{XK}_a)$, X = Cu, Mo / Å	1,54184	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,739 x 0,068 x 0,027	0,45 x 0,04 x 0,03
μ / mm^{-1}	0,990	0,114
$F(000)$	560,0	560,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	8805 / 2497	16335 / 2126
Parametri/ograničenja	182 / 0	181 / 1
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,212; -0,183	0,160; -0,186
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0373	0,0468
$wR(F^2)$	0,1023	0,1009
Razina slaganja podataka, S	1,097	1,045

Tablica D4. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale s **nba4I**an.

Kokristal	(nba4I an)(13 tfib)	(nba4I an)(135 tfib)
Molekulska formula	C ₁₉ H ₉ F ₄ I ₃ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₉ F ₃ I ₄ N ₂ O ₂
M_r	753,98	861,88
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a / \text{Å}$	4,4022(2)	13,6954(6)
$b / \text{Å}$	13,6156(10)	4,4344(1)
$c / \text{Å}$	35,403(2)	19,1112(6)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	102,395(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2122,0(2)	1133,59(7)
Z	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,360	2,525
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,56 x 0,09 x 0,02	0,402 x 0,135 x 0,062
μ / mm^{-1}	4,472	5,540
$F(000)$	1392,0	784,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	11233 / 3721	19063 / 6588
Parametri/ograničenja	259 / 0	271 / 1
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	2,672; -1,544	0,656; -0,729
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0767	0,0368
$wR(F^2)$	0,1872	0,0755
Razina slaganja podataka, S	1,015	0,993

Tablica D5. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale s **nba4Bran**.

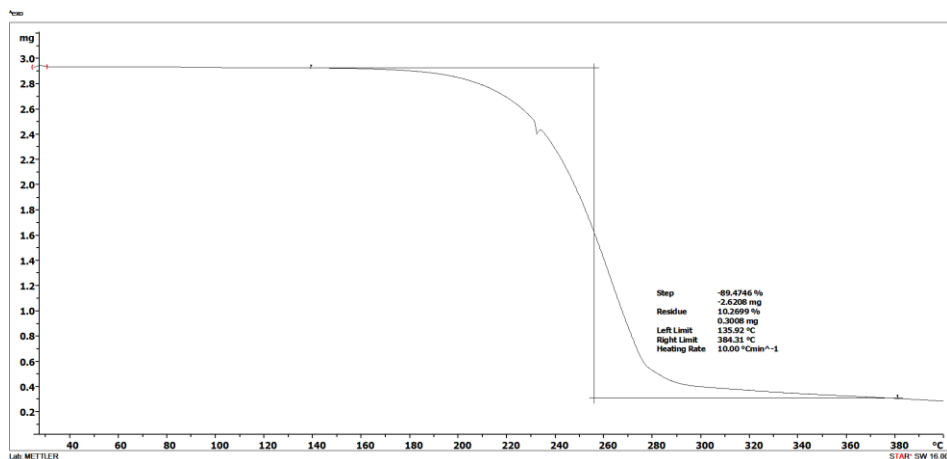
Kokristal	(nba4Bran)(13tfib)	(nba4Bran)(135tfib)
Molekulska formula	C ₁₉ H ₉ BrF ₄ I ₂ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₉ BrF ₃ I ₃ N ₂ O ₂
M_r	706,98	841,88
Kristalni sustav	rompski	monklinski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P2_1$
$a / \text{Å}$	4,4721(2)	13,3373(6)
$b / \text{Å}$	13,2730(5)	4,4993(2)
$c / \text{Å}$	35,2998(15)	18,9018(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	100,625(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2095,33(15)	1114,82(9)
Z	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,241	2,428
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,489 x 0,141 x 0,048	0,402 x 0,135 x 0,062
μ / mm^{-1}	35,014	6,041
$F(000)$	1320,0	748,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	15978 / 5032	19363 / 6516
Parametri/ograničenja	272 / 0	271 / 1
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,743; -0,725	0,605; -0,837
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0400	0,0319
$wR(F^2)$	0,0879	0,0640
Razina slaganja podataka, S	1,043	1,006

Tablica D6. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale s **nba4Clan**.

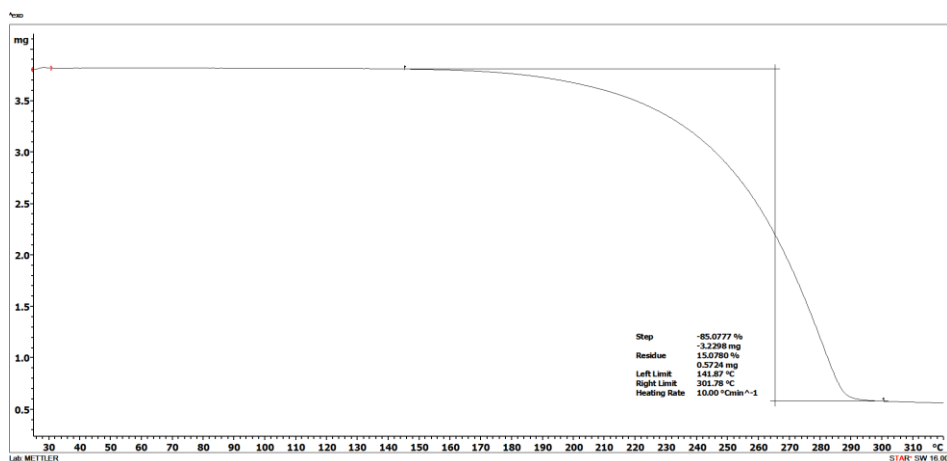
Kokristal	(nba4Clan)(13tfib)	(nba4Clan)(135tfib)
Molekulska formula:	C ₁₉ H ₉ ClF ₄ I ₂ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₉ ClF ₃ I ₃ N ₂ O ₂
M_r	662,53	770,43
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa:	$P 2_1/c$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	12,8877(8)	21,1629(8)
$b / \text{Å}$	4,2747(2)	4,8189(2)
$c / \text{Å}$	36,9674(14)	22,7470(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	94,894(4)	109,406(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2029,15(18)	2187,99(17)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,169	2,339
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,631 x 0,301 x 0,101	0,633 x 0,213 x 0,099
μ / mm^{-1}	3,827	4,452
$F(000)$	1248,0	1424,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	18706 / 5855	9845 / 8487
Parametri/ograničenja	271 / 0	272 / 0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,965; -0,804	1,688; -1,486
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0455	0,0621
$wR(F^2)$	0,1052	0,1938
Razina slaganja podataka, S	1,037	1,0048

Tablica D7. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale (nba3Ian)(12tfib), (nba2Ian)(12tfib) i (nba3nan)(12tfib).

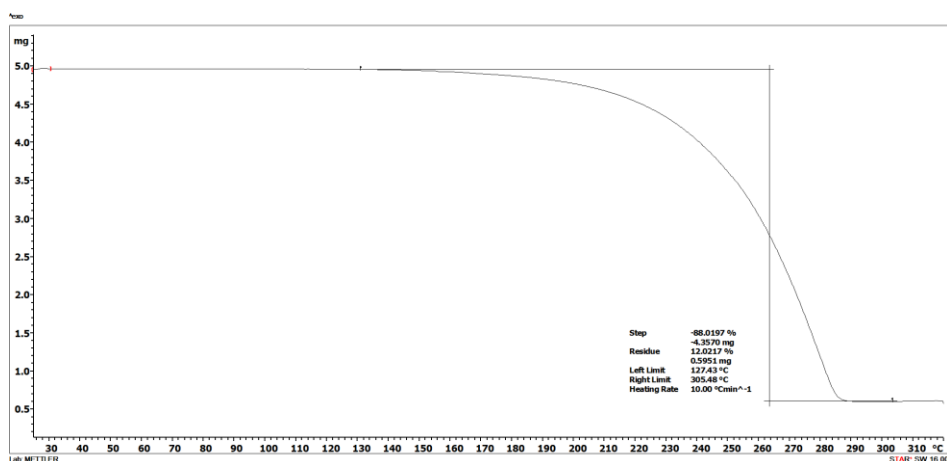
Kokristal	(nba3Ian)(12tfib)	(nba2Ian)(12tfib)	(nba3nan)(12tfib)
Molekulska formula:	C ₁₉ H ₉ F ₄ I ₃ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₉ F ₄ I ₃ N ₂ O ₂	C ₁₉ H ₉ F ₄ I ₃ N ₂ O ₂
M_r	753,98	753,98	673,09
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	rompski
Prostorna grupa:	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
$a / \text{Å}$	4,17800(10)	7,4603(2)	4,0324(2)
$b / \text{Å}$	12,2972(3)	8,2925(3)	22,1409(11)
$c / \text{Å}$	21,0401(5)	17,5588(5)	23,4340(11)
$\alpha / ^\circ$	101,142(2)	85,600(2)	90
$\beta / ^\circ$	90,523(4)	86,863(2)	90
$\gamma / ^\circ$	92,243(2)	73,844(3)	90
$V / \text{Å}^3$	1059,65(4)	1039,66(6)	2092,21(18)
Z	2	2	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,363	2,409	2,137
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170
Veličina kristala / mm	0,1 x 0,06 x 0,04	0,1 x 0,05 x 0,03	0,45 x 0,04 x 0,03
μ / mm^{-1}	4,478	4,564	3,074
$F(000)$	696,0	696,0	1272
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	19746 / 7376	19150 / 7235	19921 / 3672
Parametri/ograničenja	272 / 0	271 / 0	259 / 0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	1,502; -1,386	0,770; -1,066	1,025; -1,425
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0370	0,0349	0,0632
wR(F^2)	0,0874	0,0780	0,1563
Razina slaganja podataka, S	0,976	0,980	1,122



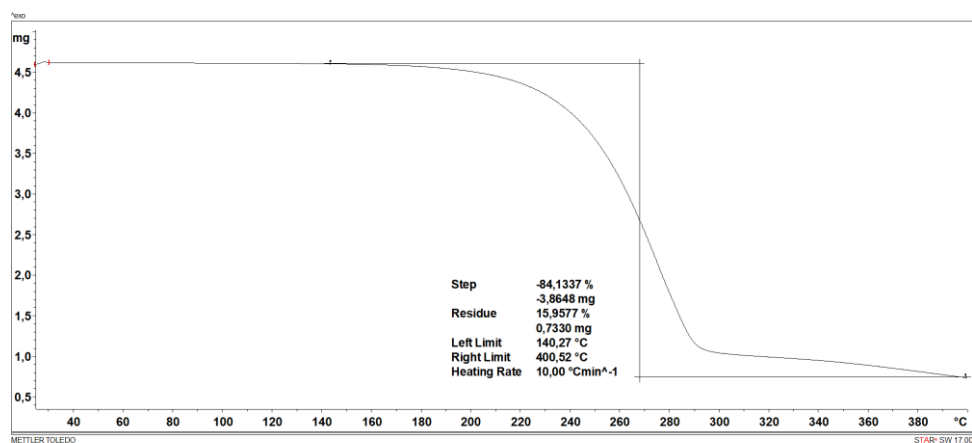
Slika D44. Termogram nba4Ian.



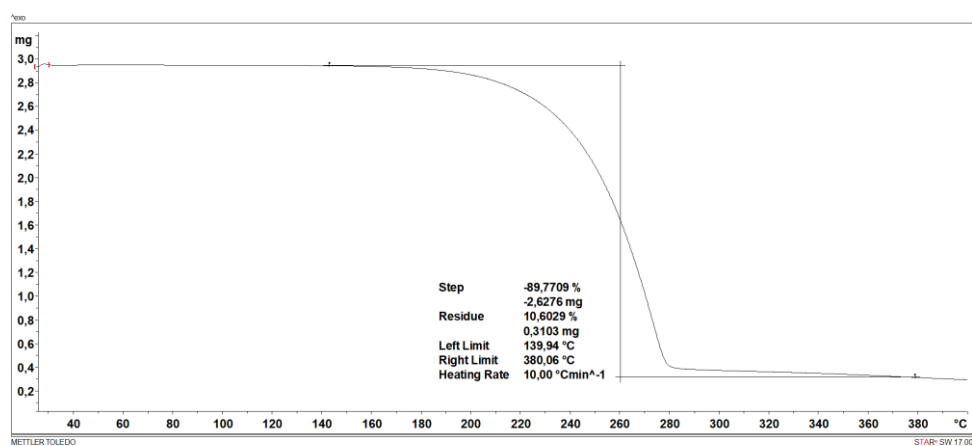
Slika D45. Termogram nba4Bran.



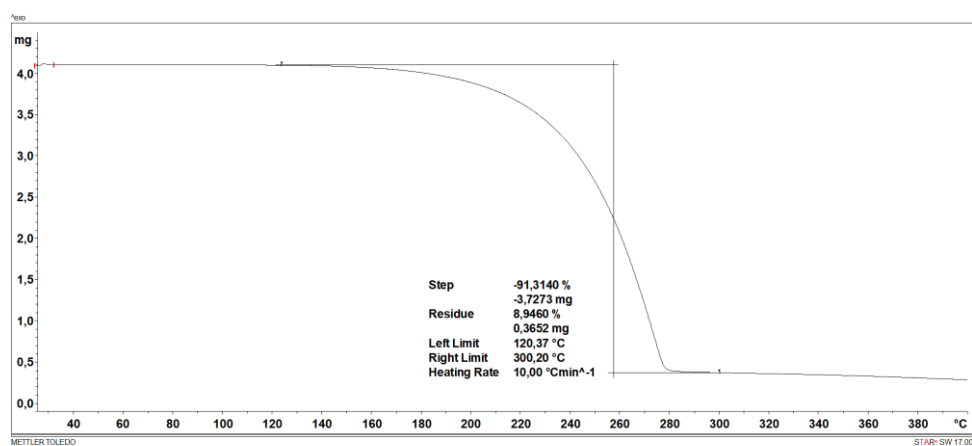
Slika D46. Termogram nba4Clan.



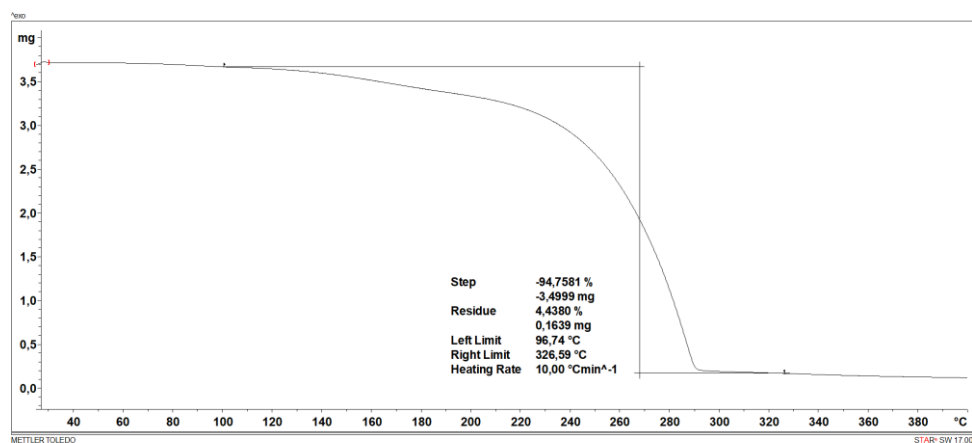
Slika D47. Termogram nba3Ian.



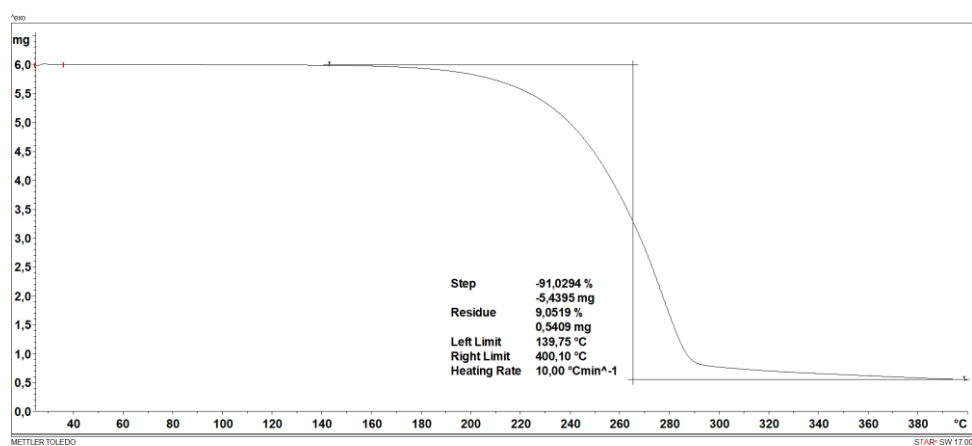
Slika D48. Termogram nba3Bran (1).



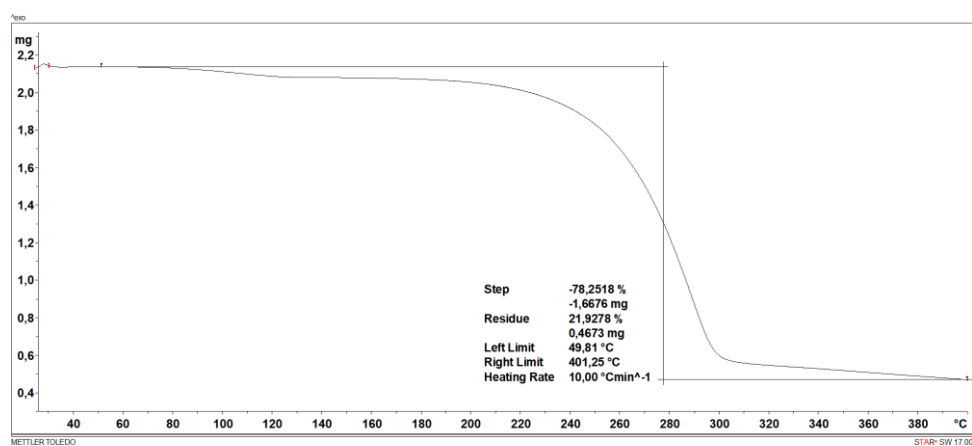
Slika D49. Termogram nba3Clan.



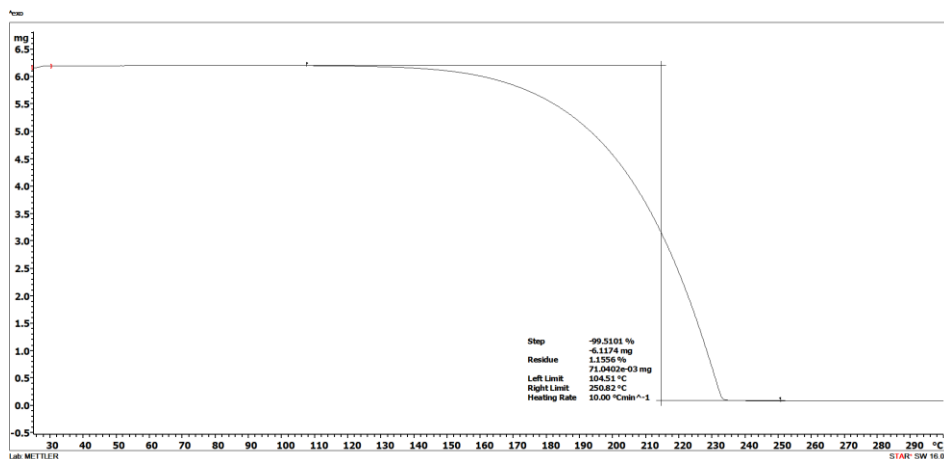
Slika D50. Termogram nba2Ian.



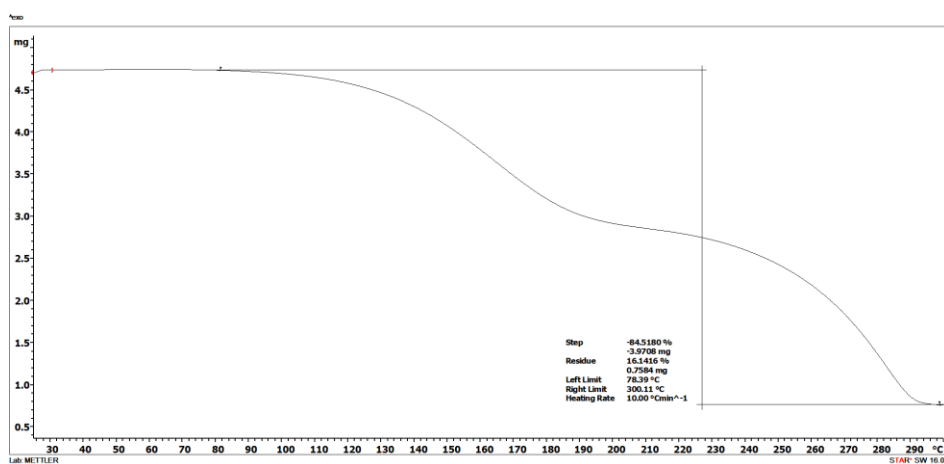
Slika D51. Termogram nba2Bran.



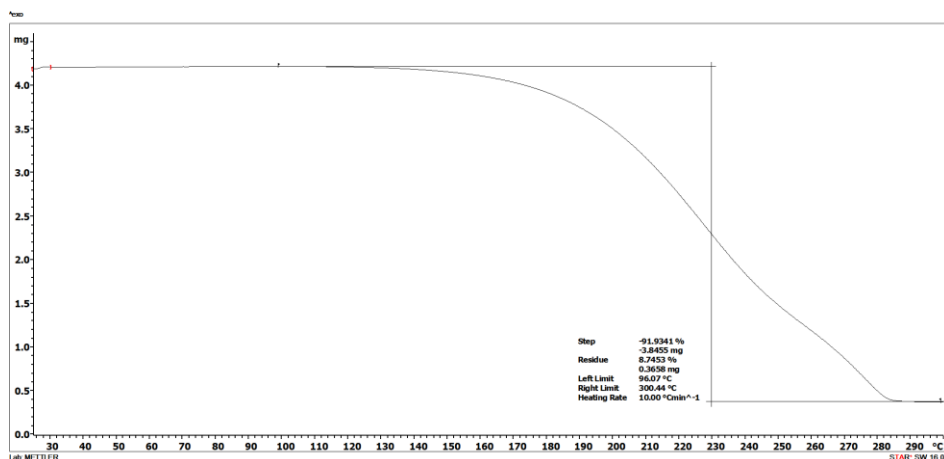
Slika D52. Termogram nba3nan (1).



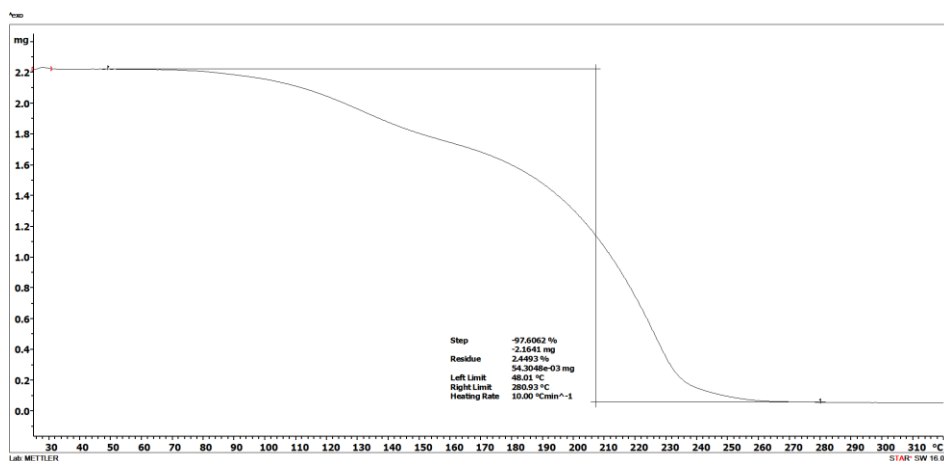
Slika D53. Termogram 135tfib.



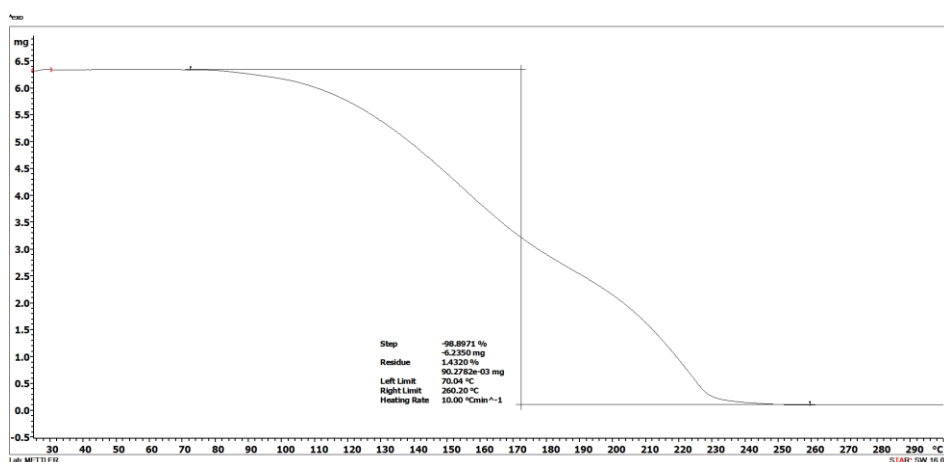
Slika D54. Termogram (nba4Ia)(13t).



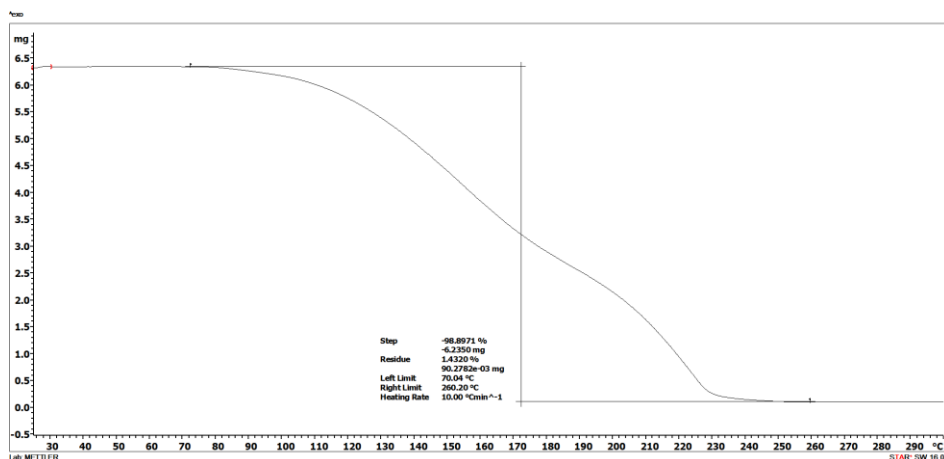
Slika D55. Termogram (nba4Ia)(135t).



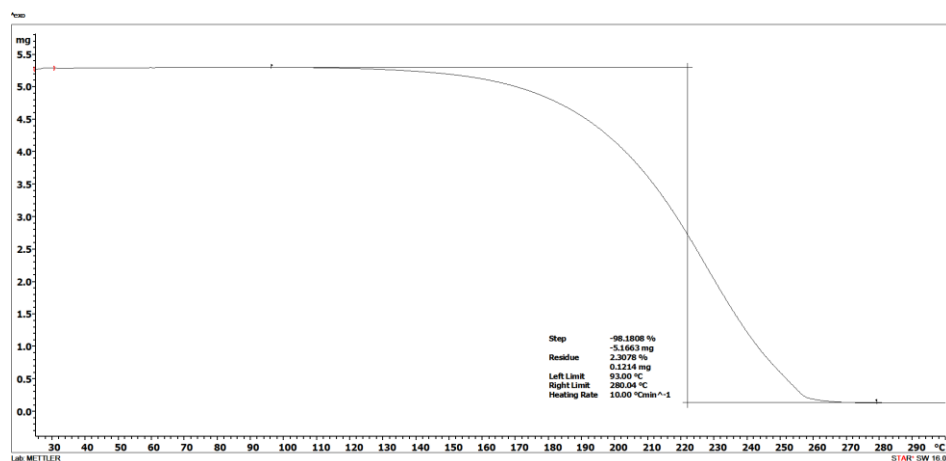
Slika D56. Termogram (nba4Bran)(13tfib).



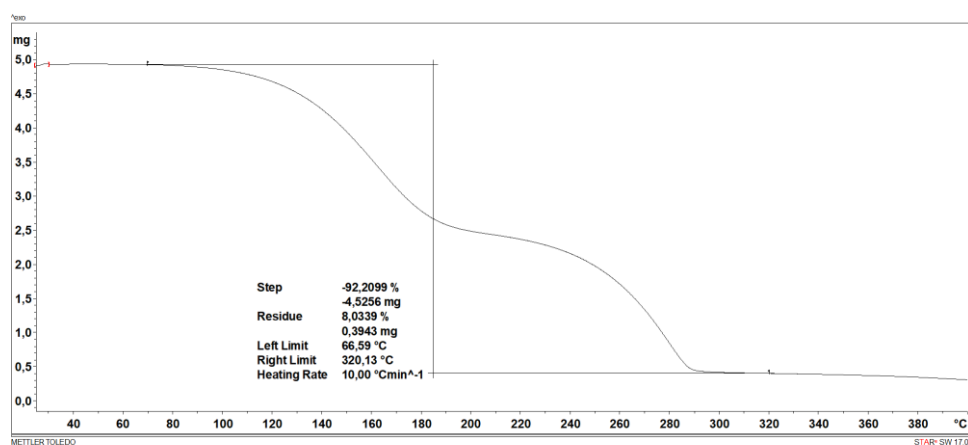
Slika D57. Termogram (nba4Bran)(135fib).



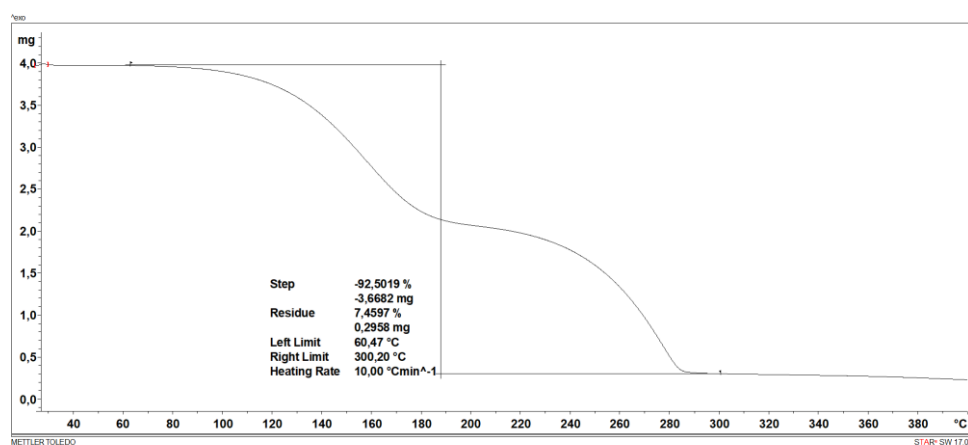
Slika D58. Termogram (nba4Clan)(135fib).



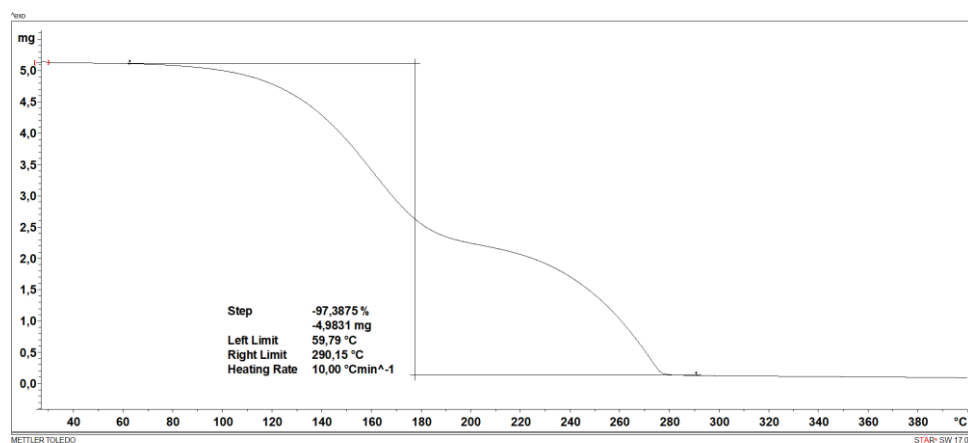
Slika D59. Termogram (nba4Clan)(135fib).



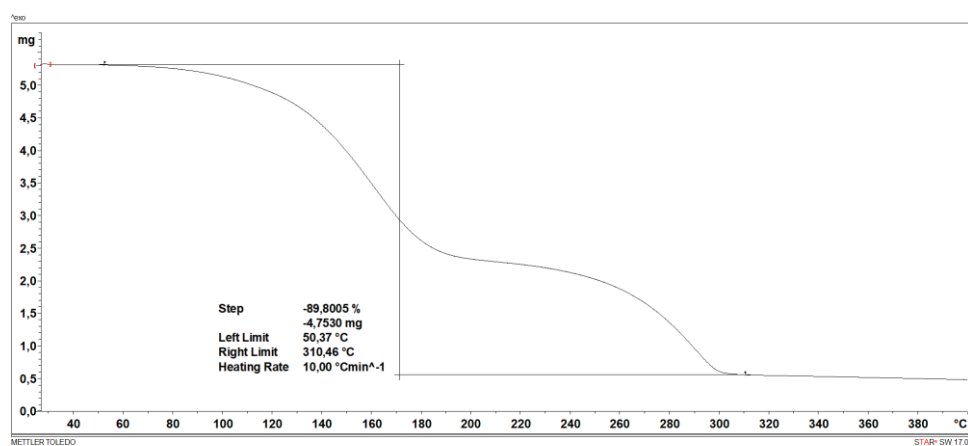
Slika D60. Termogram (nba3Ian)(12tfib).



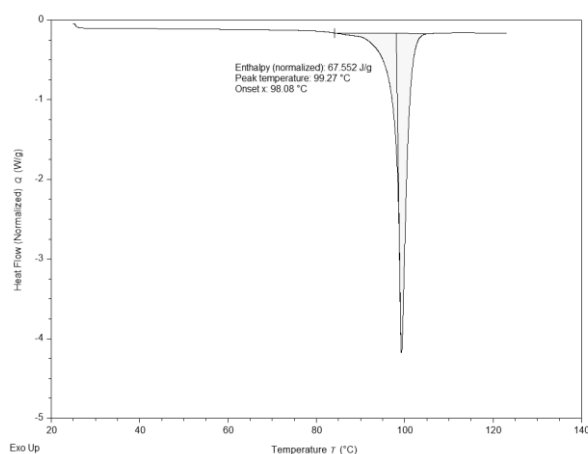
Slika D61. Termogram produkta dobivenog mljevenjm nba3Ian i 13fib u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona.



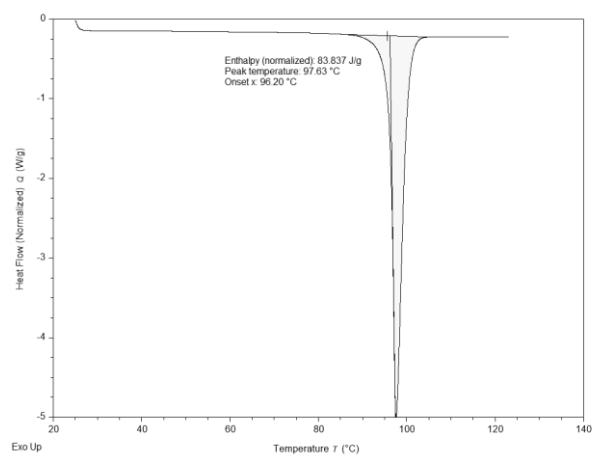
Slika D62. Termogram (nba2Ia)(12tfib).



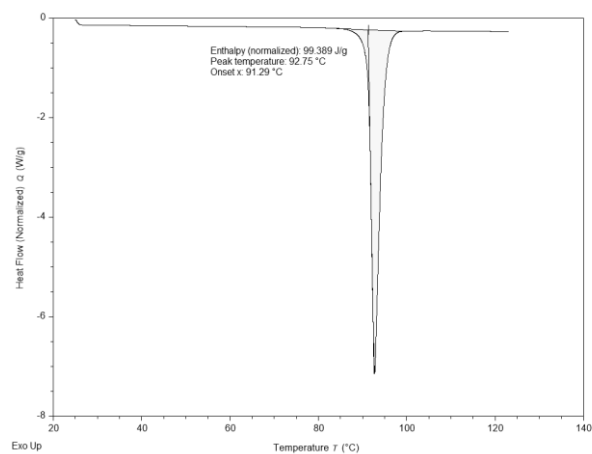
Slika D63. Termogram (nba3na)(12tfib).



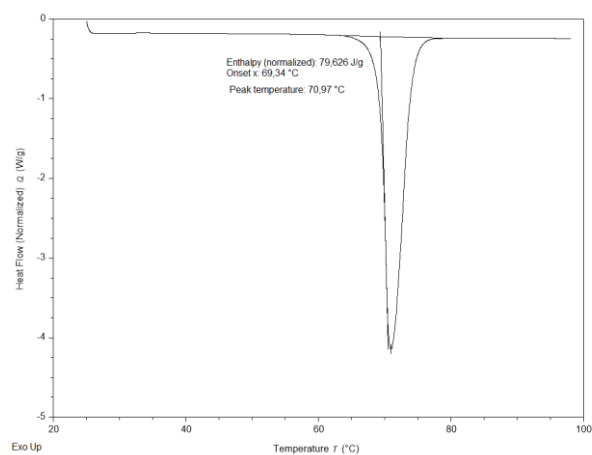
Slika D64. DSC krivulja nba4Ia.



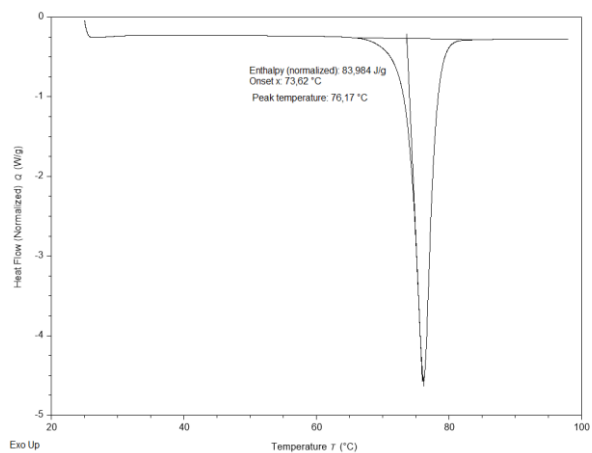
Slika D65. DSC krivulja nba4Bran.



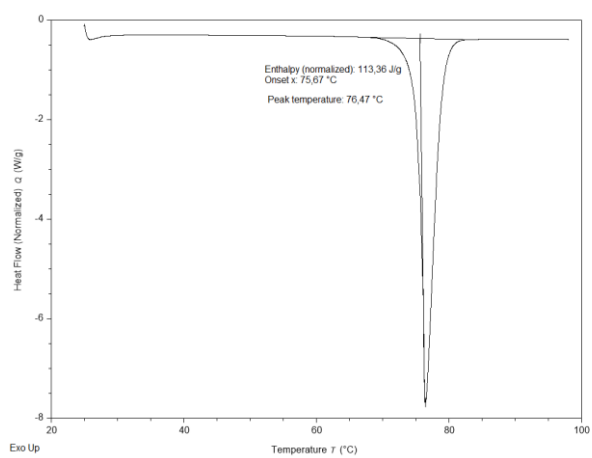
Slika D66. DSC krivulja nba4Clan.



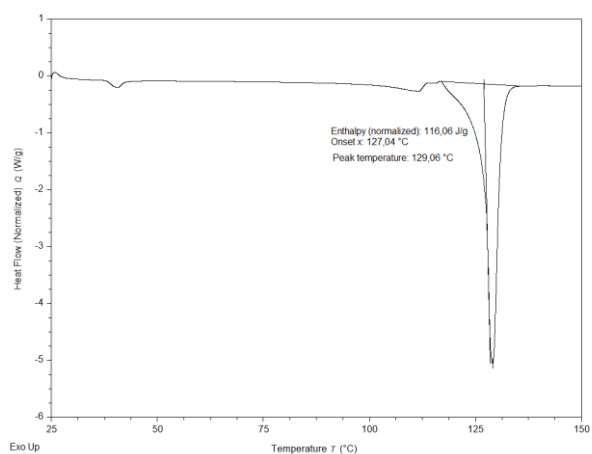
Slika D67. DSC krivulja nba3Ian.



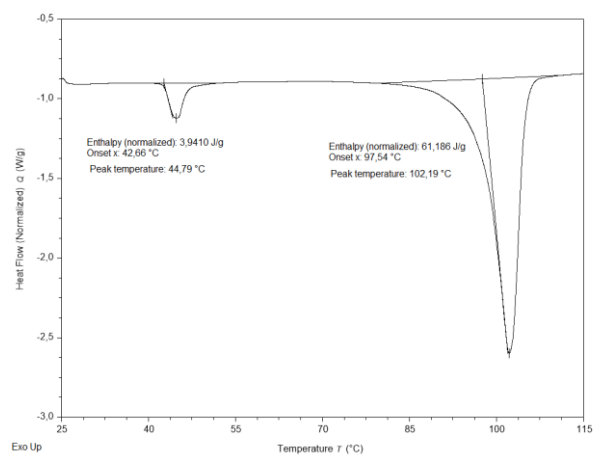
Slika D68. DSC krivulja nba3Bran (1).



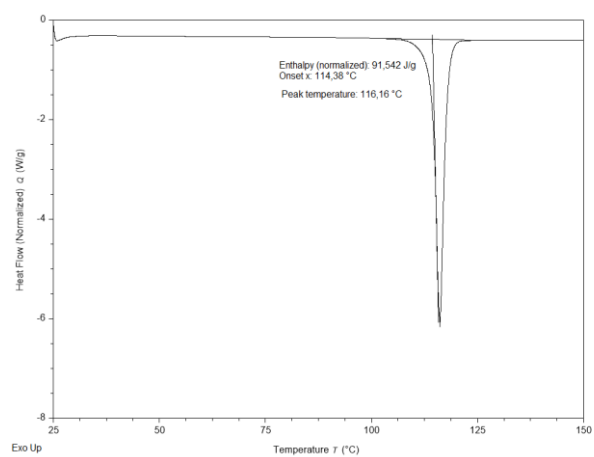
Slika D69. DSC krivulja nba3Clan.



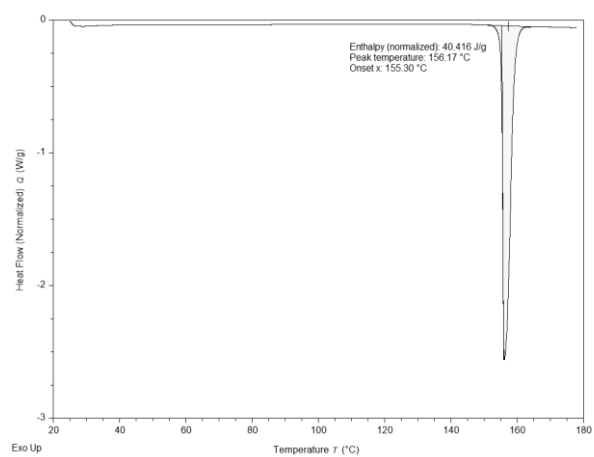
Slika D70. DSC krivulja nba3nan (1).



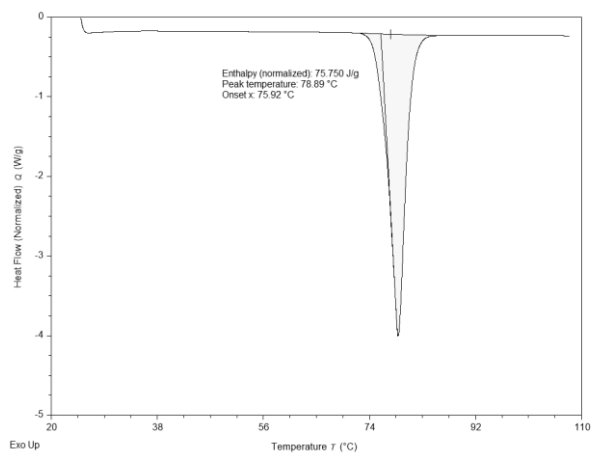
Slika D71. DSC krivulja nba2Ian.



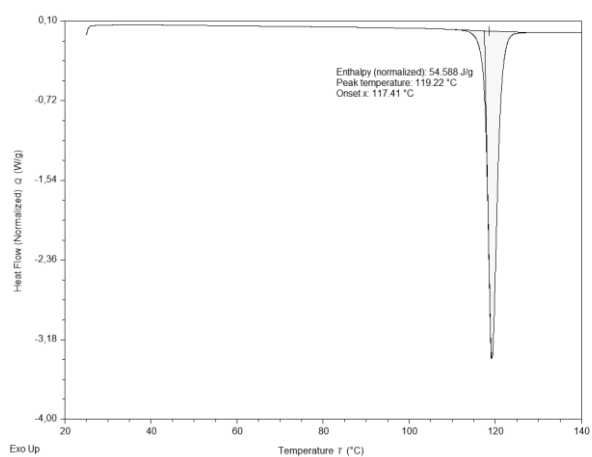
Slika D72. DSC krivulja nba2Bran.



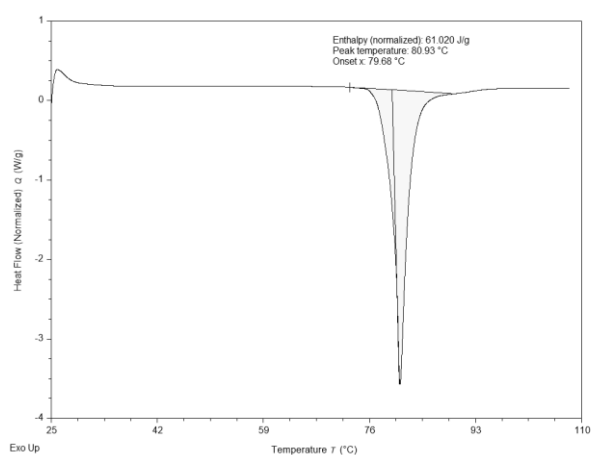
Slika D73. DSC krivulja 135tfib.



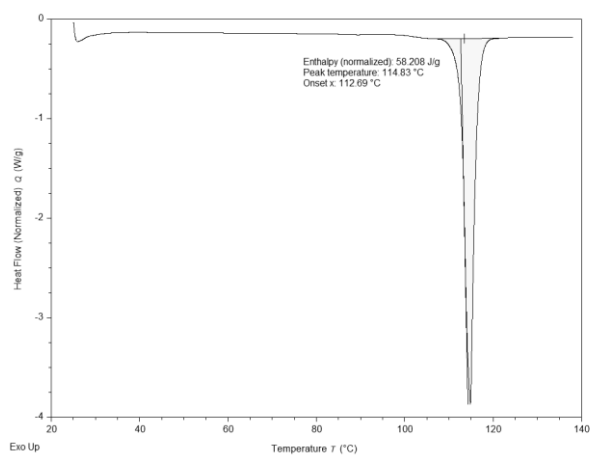
Slika D74. DSC krivulja (nba4Ian)(13tfib).



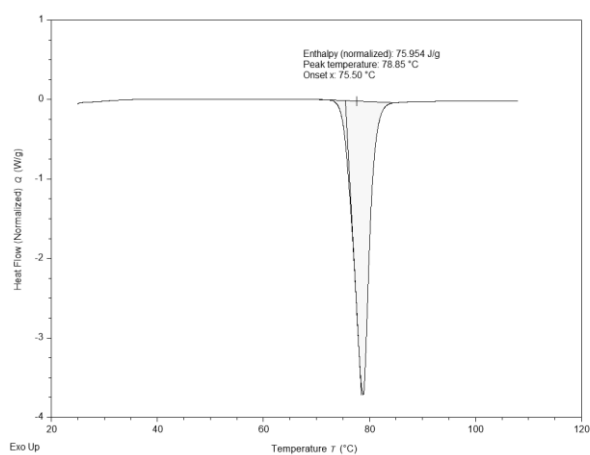
Slika D75. DSC krivulja (nba4Ian)(135tfib).



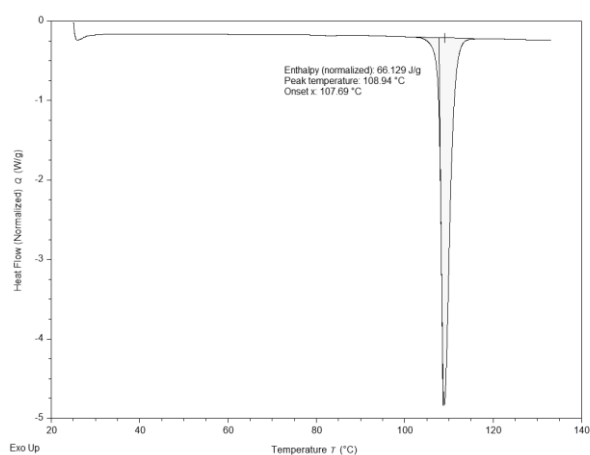
Slika D76. DSC krivulja (nba4Bran)(13tfib).



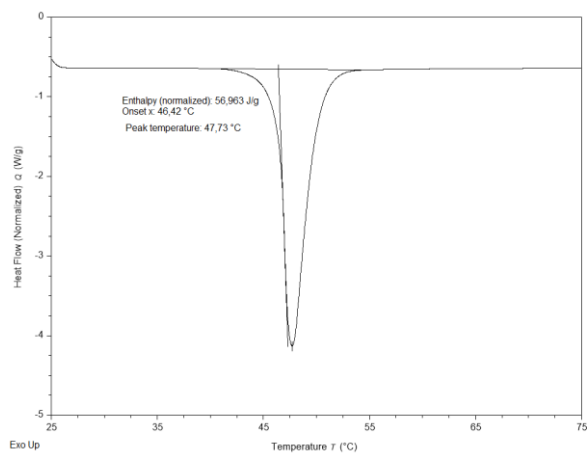
Slika D77. DSC krivulja (nba4Bran)(135tfib).



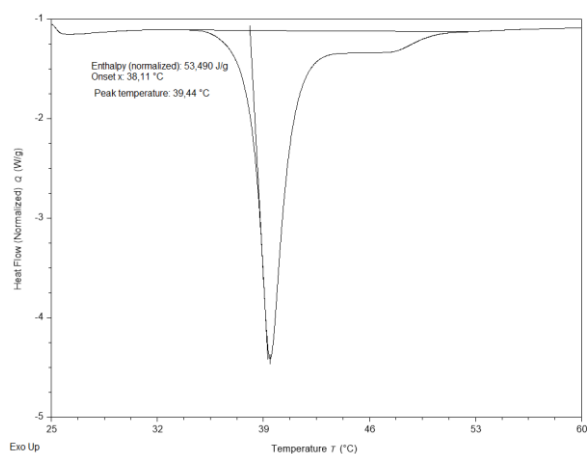
Slika D78. DSC krivulja (nba4Clan)(13tfib).



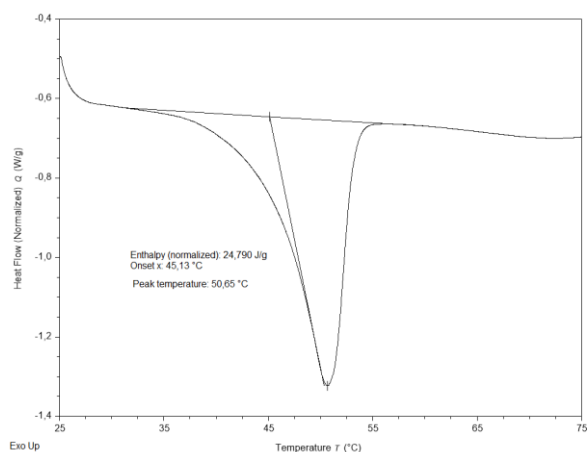
Slika D79. DSC krivulja (nba4Clan)(135tfib).



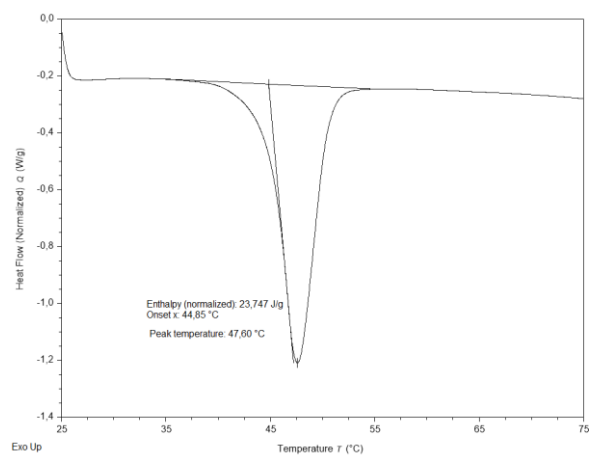
Slika D80. DSC krivulja (nba3Ian)(12tfib).



Slika D81. DSC krivulja produkta dobivenog mljevenjem nba3Ian i 13tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1 uz dodatak acetona.



Slika D82. DSC krivulja (nba2Ian)(12tfib).



Slika D83. DSC krivulja (nba3nan)(12tfib).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Leon Poljanić

Datum rođenja: 4. prosinca 1998.

Mjesto rođenja: Rijeka

Obrazovanje

- 2020.–2023. Diplomski studij kemije, smjer: istraživački, Anorganska i fizikalna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- 2017.–2020. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, *summa cum laude*
- 2013.–2017. Prva sušačka hrvatska gimnazija u Rijeci, smjer: opći, Rijeka
- 2005.–2013. Osnovna škola Vežica, Rijeka

Nagrade i priznanja

2022. Medalja Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh tijekom studiranja
2022. Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad u ak. god. 2021./2022.
2022. Druga nagrada za najbolji poster na XIV. susretu mladih kemijskih inženjera, Zagreb
2021. Prva nagrada za najbolji poster na konferenciji *Solid State Science and Research*, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2022. Član Organizacijskog odbora 7. Simpozija studenata kemičara
2022. Sudjelovanje u provedbi priprema za državnu maturu „Studenti za buduće studente“ SZPMF-a
- 2017.–2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. **L. Poljanić**, N. Baus Topić, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristalizacija perhalogeniranih donora halogenske veze s iminima izvedenima iz 2-nitrobenzaldehyda*, 7. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2022., knjiga sažetaka str. 32.
2. **L. Poljanić**, N. Baus Topić, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystalization o perhalogenated halogen bond donors with imines derived from 2-nitrobenzaldehyde and 4-haloanilines*, 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2022., knjiga sažetaka str. 69.
3. M. Topić, **L. Poljanić**, A. Usenik, J. Požar, *Hydrophobic effect – comparison of aromatic and aliphatic alcohols*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022., knjiga sažetaka str. 145.
4. **L. Poljanić**, N. Baus Topić, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u kokristalima imina izvedenih iz 2-nitrobenzaldehyda*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022., knjiga sažetaka str. 182.
5. T. Babić, M. Topić, **L. Poljanić**, A. Usenik, J. Požar, *(A)romantic relationship between hydrophobic cavities and aromatic alcohols*, IV. simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, 2021., knjiga sažetaka str.1.
6. A. Usenik, **L. Poljanić**, D. Radonić, K. Pičuljan, Ž. Car, V. Petrović Peroković, J. Požar, *Shining a light on hydrophobically driven complexaion: the bittersweet story behind fluorescent mannoconjugates*, 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Veli Lošinj, 2021., knjiga sažetaka str. 32
7. A. Usenik, **L. Poljanić**, D. Radonić, K. Pičuljan, Ž. Car, V. Petrović Peroković, J. Požar, *Exploring the bright side of hydrophobically driven complexation: the bitter synthesis of sweet fluorescent*, Adriatic NMR Conference 2021, Zagreb, 2021., knjiga sažetaka str. 62.
8. **L. Poljanić**, N. Baus Topić, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Competition of halogen and pnikogen bonds in cocrystals of 2-nitrobenzaldehyde derived imines*, Solid State Science and Research 2021, Zagreb, 2021., knjiga sažetaka str. 40.
9. M. Mesić, **L. Poljanić**, K. Smokrović, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of organic and inorganic salts of DABCO*

betainimide derivatives, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020., knjiga sažetaka str. 174.

10. L. Poljanić, K. Smokrović, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of mixed amino-acid complexes of copper(II)*, XIII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020., knjiga sažetaka str. 178.

11. L. Poljanić, K. Smokrović, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, *Sinteza i strukturna karakterizacija miješanih kompleksa bakra(II) s L- i D-prolinom, L-histidinom i L-hidroksiprolinom*, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2019., knjiga sažetaka str. 44.

Sudjelovanja bez priopćenja

2018. 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb
2022. 5. Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb

Ostalo

2018. –2020. Rad na projektu *Esencijalni metalni ioni u proteinima iz Helicobacter pylori i modelnim spojevima - struktura i funkcija/svojstvo* (voditeljica prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović)
2020. –2023. Rad na projektu *Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama* (voditelj izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić)