

# Kokristalizacija urotropina s donorima halogenske veze

---

**Tolj, Davor**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:217:546198>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



**DAVOR TOLJ**

**KOKRISTALIZACIJA UROTROPINA S DONORIMA  
HALOGENSKE VEZE**

**Diplomski rad**

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

**Zagreb,**  
2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc. dr. sc. Dominika Cinčića te neposrednim vodstvom doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića i asistenta Vinka Nemeca, mag. chem.

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

Hvala mom mentoru *doc. dr. sc.* Dominiku Cinčiću na neiscrpnom strpljenju i pomoći, motivaciji i brojnim savjetima vezanim i nevezanim uz obrazovanje. Stručnošću i načinom rada gdje se potiču mladi ljudi, suradnja i razmišljanje ostat će mi uzor u životu.

Hvala neposrednim voditeljima *doc. dr. sc.* Vladimiru Stilinoviću i *mag. chem.* Vinku Nemcu na velikoj pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada, pogotovo završnog dijela, strpljenju, klasičnoj muzici i ugodnoj atmosferi.

Veliko hvala i svim ostalim kolegama iza labosa 108 na odličnoj atmosferi, pomoći i uvijek ugodnim zabavama i izletima. Ovaj rad ne bi bilo moguće bez vas.

Hvala Miji, Filipu i Jakovu na lijepim uspomena na fakultetu i izvan njega.

Hvala i ostatku ekipe s kvarta: Dori, Relji, Ševi, Lukši i ostalim kronerima na svakodnevnim kavama, intelektualnim razgovorima, izlascima i zabavi. Zahvala posljedično mora ići Legend Riders kafiću.

Hvala široj i užoj obitelji što su uvijek bili tu kada sam ih trebao.

Hvala Marijani na čestim druženjima, opuštanju i otkrivanju novih pogleda na svijet.

Hvala Tomi, Bošku, Marku i Skoki na dugogodišnjem prijateljstvu.

Hvala bratu Vedranu na zajedničkom učenju, igrama i svađama, baki Zdravki na odgoju i brizi te ocu Anti koji je uvijek za mene tu.

Ipak najviše hvala mami Tonćiki na bezrezervnoj potpori, nevjerovatnoj upornosti, ljubavi i razumijevanju.

# SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	IV
SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT .....	VII
1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1 Kristalno inženjerstvo.....	2
2.2 Molekulski kristali i kokristali.....	4
2.2.1 Međumolekulske interakcije .....	4
2.2.2 Kokristali.....	6
2.2.2.1 Sinteza kokristala .....	7
2.3 Pretraga baze strukturnih podataka CSD.....	8
2.3.1 Urotropin.....	8
2.3.2 Donori halogenske veze .....	12
2.4 Aperiodični kristali .....	13
2.3.1 Razvoj i povijest .....	14
2.3.2 Opis i rješavanje strukture.....	15
3. MATERIJALI I METODE .....	17
3.1 Opis polaznog materijala .....	17
3.2. Mehanokemijska sitneza.....	18
3.3. Kristalizacijski pokusi .....	19
3.4. Opis instrumentacije .....	20
3.4.1. Opis difrakcijskih pokusa na praškastim uzorcima.....	20
3.4.3 Termička istraživanja.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	22
4.1 Pregled metoda sinteze .....	22
4.1.1 Priprava urotropina .....	24
4.1.2 Pokusi kokristalizacije urotropina i pentafluorjodbenzena.....	25
4.1.3 Pokusi kokristalizacije urotropina i tetrafluor-1,2-dijodbenzena.....	26
4.1.4 Pokusi kokristalizacije urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana .....	27
4.2 Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima kokristala (hmt)(ofib).....	28

5. ZAKLJUČAK .....	33
6. LITERATURNÁ VRELA.....	34
7. POPIS OZNAKA I KRATICA .....	VIII
8. DODATAK .....	IX
9. ŽIVOTOPIS .....	XVI

## SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu

Diplomski rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

### **Kokristalizacija urotropina s donorima halogenske veze**

*Davor Tolj*

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U sklopu ovog diplomskog rada je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana mogućnost nastajanja kokristala urotropina s odabranim donorima halogenske veze: pentafluorjodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom i oktafluor-1,4-dijodbutanom.

Pripravljene kokristale izučavani su metodom difrakcije rentgenskih zraka u praškastom uzorku i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Za kokristal urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana je metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu utvrđeno da je pri  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  nesumjerljivo modulirane kristalne strukture. U tim dvama slučajevima se modulacijski val približno poklapa s racionalnim smjerovima rešetke pa su kristalne strukture modelirane kao periodične aproksimacije. Iz satelitskih refleksâ dobiveni su parametri modulacijskog vektora  $q$  pri tim dvjema temperaturama. Pri  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristalna struktura kokristala je određena kao centrosimetrična rompska sa neredom u difluormetilenskim skupinama. Molekule urotropina povezuju se s molekulama oktafluor-1,4-dijodbutana I...N halogenskim vezama.

*Ključne riječi:* urotropin / halogenska veza / kokristali / mehanokemijska sinteza  
/nesumjerljivo modulirana struktura

Rad sadrži: 64 stranica, 35 slika, 11 tablica i 66 literaturna navoda, izvornik je napisan hrvatskim jezikom. Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska.

Mentor : doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Ocjenjivači rada:

doc. dr. sc. Dominik Cinčić

doc. dr. sc. Ivana Biljan

doc. dr. sc. Gordan Horvat

Zamjena: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Tema prihvaćena: 17. veljače 2017.

## ABSTRACT

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma thesis

### **Cocrystalization of urotropine with halogen bond donors**

*Davor Tolj*

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry,  
Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

This diploma thesis contains a study of mechanochemical and solution cocrystalization of urotropine with select halogen bond donors: pentafluoroiodobenzene, tetrafluoro-1,4-diiodobenzene, tetrafluoro-1,2-diiodobenzene and octafluoro-1,4-diiodobutane.

The compounds have been characterized by powder X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Single-crystal X-ray diffraction of the urotropine and octafluoro-1,4-diiodobutane cocrystal at -123 °C and 25 °C has shown that its crystal structure is incommensurately modulated. The modulation vector  $q$  coincided with rational lattice vectors in both cases, so the crystal structures were modeled as periodic approximates. Parameters of the modulation vector have been determined from the satellite reflection data. At 52 °C the crystal structure is not modulated, and was therefore determined as orthorhombic with severe disorder in difluoromethylene groups belonging to octafluoro-1,4-diiodobutane molecules.

*Keywords:* urotropine / halogen bond / cocrystals / mechanochemical synthesis / incommensurately modulated structure

The thesis contains: 64 pages, 35 figures, 11 tables and 66 references, original is written in Croatian. Thesis deposited with Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia.

Supervisor: Assistant professor Dominik Cinčić

Reviewers:

Assistant professor Dominik Cinčić  
Assistant professor Ivana Biljan  
Assistant professor Gordan Horvat

Substitute : Assistant professor Vladimir Stilinović

Thesis accepted: 17<sup>th</sup> February 2017.



## **1. UVOD**

## 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu slaganja molekula u kristalu i korištenje stečenog znanja u dizajnu novih krutina željenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Cilj je smisleno utvrditi kvalitativna svojstva najvažnijih interakcija za pakiranje molekulskih kristala proučavajući velik broj sličnih motiva. Vodikove i halogenske veze odlikuju se usmjerenošću i definiranom geometrijom te su vrlo koristan alat u kristalnom inženjerstvu.<sup>1</sup>

Urotropin ili heksametilentaamin je heterociklički organski spoj sa visokosimetričnom tetraedarskom strukturom kod koje su sva četiri atoma dušika kemijski i sterički ekvivalentna. Urotropin se koristi u sintezi cikličkih i acikličkih struktura ili kao molekula za uvođenje funkcionalnih skupina u odgovarajuće sustave. Bitnu ulogu ima i kao katalizator u mnogim organskim reakcijama kao što su Sommelet, Duff i Delépine reakcije.<sup>2</sup> Zanimljivo je svojstvo da se u kvazisferičnoj rigidnoj molekuli pojavljuju rotacijska kretanja koja se mogu opisati kao tetraedarski skokovi.<sup>3</sup> Kao potencijalno tetratopičan akceptor vodikove ili halogenske veze zanimljiva je građevna komponenta u sintezi kokristala. Prema dostupnoj literaturi i rezultatima pretraživanja baze strukturnih podataka (Cambridge Structural Database)<sup>4</sup> pronađeno je samo 20 skupova podataka koji pripadaju višekomponentnim kristalima urotropina povezanih halogenskom vezom.

Cilj ovog rada bio je mehanokemijskom sintezom te kristalizacijom iz otopine izučiti mogućnosti nastajanja kokristala urotropina s odabranim donorima halogenske veze: oktafluor-1,4-dijodbutanom, pentafluorjodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom i tetrafluor-1,4-dijodbenzenom.

Sintetizirani spoj izučavan je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Pokusima rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu prikupljeni su podaci na sobnoj temperaturi za određivanje kristalne i molekulske struktura. Naknadno su prikupljeni podaci na temperaturama -123 °C i 52 °C. Strukture pripremljenog kokristala riješene su u obliku periodičkih aproksimata (osim strukture snimljene na 52 °C) te su analizirani supramolekulski strukturni motivi koje molekule urotropina ostvaruju s oktafluor-1,4-dijodbutanom.

## **2. LITERATURNI PREGLED**

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1 Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u kristalu i korištenje stečenog znanja u dizajnu novih krutina željenih kemijskih i fizikalnih svojstava. Ciljevi ovog područja dobro su sažeti u pitanju: "*Ukoliko znamo molekulsku strukturu tvari, kakva će biti njena kristalna struktura?*". Prema načelima kristalnog inženjerstva moguće je sintetizirati nove materijale poput poroznih nanomaterijala i metaloorganskih mreža koje se primjerice mogu koristiti kao gorive ćelije, katalizatori i sustavi za prijenos i skladištenje plinova. Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje koje uključuje znanja iz supramolekulske kemije, organske kemije, fizikalne kemije, kemije materijala i kristalografije.<sup>5</sup>

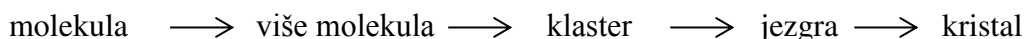
Izraz kristalno inženjerstvo uveo je G. M. J. Schmidt 1971. godine kada je kod proučavanja fotodimerizacijskih reakcija povezo reaktivnost raznih trans-cinamičnih kiselina sa njihovom kristalnom strukturom na temelju topokemijskog principa.<sup>6</sup> A. I. Kitajgorodskii je 1980-ih proces od molekule do kristala opisao sa fizikalnog gledišta navodeći da pakiranje molekula u kristalu uvelike ovisi o veličini njih samih. Postavio je princip gustog pakiranja koji govori da je svaka molekula u kristalu okružena s maksimalnim brojem susjednih molekula tako da se popuni najveći mogući prostor.<sup>7</sup> Istovremeno je poraslo zanimanje za međumolekulske interakcije, pogotovo za usmjerene vodikove i halogenske veze. Desiraju je 1989. godine u svojoj knjizi spojio kemijski i fizikalni pristup gdje je molekulske kristale opisao kao vođene principom gustog pakiranja molekula, ali sa malim odmacima od istog zahvaljujući kemijskim utjecajima molekula. Upravo ta odstupanja navodi kao najvažnija jer dovode do nastanka kristalnih struktura koje je moguće sustavno dizajnirati.<sup>1</sup> Kristalno inženjerstvo danas je brzorastuće područje što možemo zaključiti iz velikog broja znanstvenih radova. Dva najcjelovitija specijalizirana časopisa *Crystal Growth and Design* koji izdaje Američko kemijsko društvo i *CrystEngComm* koji izdaje Kraljevsko kemijsko društvo.

Razvijanje dizajna novih krutina željenih svojstava uključuje proučavanje međumolekulskog prepoznavanja i motiva pakiranja. Cilj je smisleno utvrditi kvalitativna svojstva najvažnijih interakcija za pakiranje u molekulskim kristalima proučavajući velik broj sličnih motiva. Strategija sinteze sastoji se od odabira reaktanata, metoda, uvjeta, eventualnih otapala i katalizatora. Poznavanjem strukture moguće je istoj ugoditi svojstva mijenjanjem slaganja molekula u kristalu.<sup>8</sup> Kvantitativno određivanje bi uključivalo korištenje nekog od teorijskih modela izvedenih iz Schrödingerove jednadžbe (sama jednadžba je nerješiva za

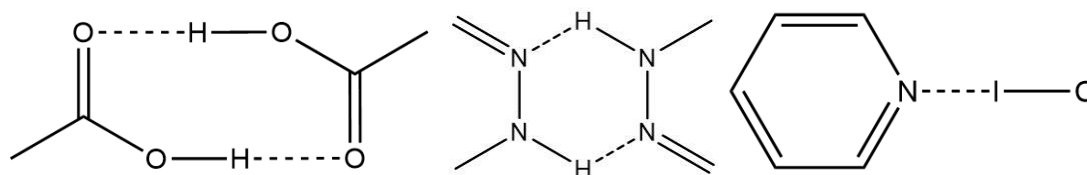
## 2. LITERATURNI PREGLED

kristale) odnosno velike, složene, aproksimativne i skupe komputacijske izračune koji su izvedeni za mali broj kristalnih sustava.

Osnovni problem kristalnog inženjerstva je taj da se kristalne strukture ne mogu jednostavno predvidjeti iz molekulskih struktura. Interakcija funkcionalnih skupina molekule tijekom kristalizacije ovisi o vrsti i poziciji svih funkcionalnih grupa molekula, a broj kompetitivnih međumolekulskih interakcija može biti velik. Pojednostavljen i ne do kraja objašnjen mehanizam rasta kristala u otopini bio bi



Ovaj proces nije nužno jednostavan, a koraci su ponekad uvelike odvojeni. Može doći do spajanja nekoliko molekula međumolekulskim vezama u dimere, trimere ili klasterne koji ne mogu dalje rasti te dolazi do ponovnog raspada. Nadalje, ugljikovodične osnove molekula (bilo alifatske bilo aromatske), iako se uglavnom ne smatraju funkcionalnim skupinama, pri kristalizaciji u supramolekulskoj kemiji imaju veliki utjecaj.<sup>9,10</sup> Ove poteškoće predstavljaju značajne prepreke u predviđanju kristalne strukture temeljem poznavanja molekulske strukture. Radi pojednostavljenja i sistematizacije, umjesto funkcionalnih skupina, uvedena je definicija supramolekulskog sintona. Supramolekulski sintoni (Slika 1) su najmanje definirane pouzdane jedinice unutar supermolekula koje opisuju način povezivanja unutar kristalne strukture. Sintoni se sastoji od molekulskih fragmenata i interakcija među tim fragmentima, a osim geometrijskih značajki posjeduje i kemijske značajke prepoznavanja. Za kristalno inženjerstvo važna je pretpostavka da su odgovarajući supramolekulski sintoni prihvatljiva aproksimacija cijelog kristala.<sup>11</sup>



**Slika 1.** Primjeri supramolekulskih sintona.

Jednostavan način opisivanja međumolekulskih interakcija uveli su Etter i suradnici kada su proučavali vodikove veze.<sup>12</sup> Temelji se na topološkoj (graf-set) analizi, a sam uzorak veze moguće je u potpunosti opisati odgovarajućim deskriptorom

$$G_d^a(\mathbf{r})$$

## 2. LITERATURNI PREGLED

gdje  $G$  predstavlja uzorak veza, a može biti: lanac (C), dimer (D), prsten (R) i međumolekulska veza (S);  $r$  predstavlja ukupan broj atoma u promatranom uzorku;  $a$  i  $d$  su brojevi akceptora odnosno donora vodikove/halogenske veze.

### 2.2 Molekulski kristali i kokristali

Molekulski kristali definiraju se kao uređene čvrste tvari čija je stabilnost i struktura uvjetovana nekovalentnim interakcijama između molekula, odnosno, sami molekulski kristali su rezultat supramolekulskog povezivanja jedne ili više vrsta molekula. Međumolekulsko prepoznavanje obično se povezuje sa molekulama u otopini, ali je odgovorno i za organizaciju molekula u čvrstom stanju. Primjena principa iz otopinske sinteze uglavnom je moguća kod sinteze u čvrstom stanju, a kombinacijom oba pristupa dobivamo pristup raznovrsnoj, praktičnoj i pouzdanoj supramolekulskoj sintezi. Molekulske kristale možemo podijeliti prema vrstama komponenti od kojih se sastoje i prema dominantnoj komponenti interakcijske energije.<sup>13</sup>

Podjelom po vrstama građevnih komponenti razlikujemo jednokomponentne sustave, koji se sastoje od samo jedne vrste molekula, od višekomponentnih sustava, koji se mogu sastojati od dvije ili više vrsta molekula. Višekomponentne sustave obično dijelimo na solvate, soli i kokristale.

Prema vrsti dominante interakcije razlikujemo sustave u kojima dominira koordinacijske veze, ionske interakcije, vodikove i halogenske veze te van der Waalove sile. Svaka interakcija odlikuje se jačinom i usmjerenošću. Jačina veza većine međumolekulskih interakcija nalazi se u intervalu između 5 i 65 kJ mol<sup>-1</sup>. Po usmjerenosti veze mogu biti usmjerene (anizotropne) i neusmjerene (izotropne). U slučaju organskih molekula najvažnija interakcija je vodikova, a zadnjih 20-ak godina i halogenska veza. Navedene interakcije odlikuju se usmjerenošću veze i definiranom geometrijom. Usmjerenost veze proizlazi iz specifične elektronske raspodjele oko pojedinih atoma (npr. O, N, S, Cl, Br, I).<sup>14</sup> Ova svojstva omogućuju predviđanje položaja istih u kristalu te su vrlo koristan alat u kristalnom inženjerstvu.<sup>15</sup>

#### 2.2.1 Međumolekulske interakcije

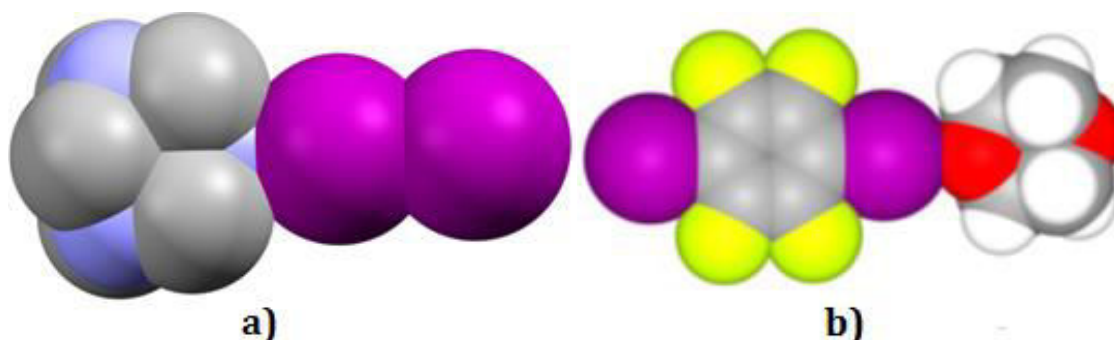
Disperzne interakcije su neusmjerene privlačne ili odbojne sile među molekulama koje uključuju dipole i/ili inducirane dipole. Kod organskih molekula uključuju C $\cdots$ C, C $\cdots$ H, H $\cdots$ H i  $\pi\cdots\pi$  interakcije čije jačine obično variraju između 2 i 10 kJ mol<sup>-1</sup>. Iako su to slabe

## 2. LITERATURNI PREGLED

izotropne interakcije, imaju velik utjecaj na pakiranje molekula u kristalu te velik udio u energiji kristala. Utjecaj ovih interakcija jasno je vidljiv kod poliaromatskih ugljikovodika i njihovih derivata.<sup>10</sup> Ovisno o vrsti, brojnosti i omjeru C/H atoma u molekulskoj strukturi dolazi do naslagivanja i/ili stvaranja motiva riblje kosti u kristalu.

Vodikova veza ( $X-H\cdots Y$ ) je privlačna interakcija između vodika iz molekule ili molekuskog fragmenta  $X-H$  u kojem je  $X$  elektronegativniji od  $H$  i atoma ili grupe atoma iz iste ili druge molekule, a gdje postoje dokazi o stvaranju veze. Do danas je prihvaćeno da vodikova veza po svojoj prirodi ima doprinose elektrostatske interakcije, polarizacije ili induksijske interakcije, disperzije, kovalentne veze inducirane prijenosom naboja i odbijanja kratkog dometa. Elektrostatska interakcija ima najveći doprinos, a udio doprinosa pojedinih interakcija ovisi o donoru, akceptoru i okruženju vodikove veze.<sup>16</sup>

Halogenska veza ( $R-X\cdots Y$ ) nastaje kada postoje dokazi o privlačnoj vezi elektrofilnog područja halogenog atoma  $X$  koji pripada molekuli ili molekulskom fragmentu  $R-X$  i nukleofilnog područja molekule ili molekuskog fragmenta  $Y$ . Kod kovalentno vezanih halogenih atoma, efektivni atomski radijus manji je u nastavku smjera veze nego u smjeru okomito na vezu što dovodi do anizotropnosti elektronske gustoće oko halogenida odnosno dolazi do nastanka „ $\sigma$  šupljine“. Pozitivni potencijal šupljine raste povećanjem polarizabilnosti atoma, od  $F$  do  $I$ , kao i porastom elektrofilnosti susjednih grupa.<sup>17</sup>

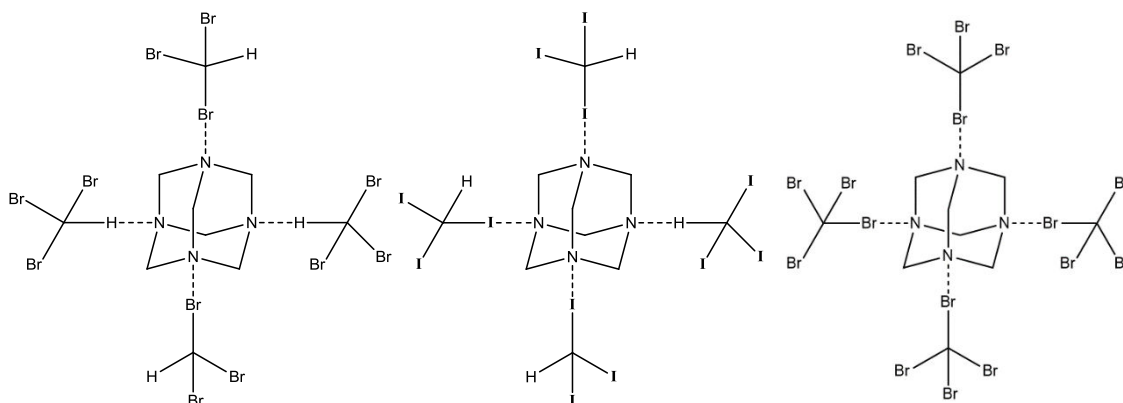


**Slika 2.** Primjer halogenske veze a)  $I\cdots N$  motiv između molekula joda i urotropina, kokristal 1:1. b)  $I\cdots O$  motiv između molekula tetrafluor-1,4-dijodbutana i dioksana, kokristal 1:1.<sup>18</sup>

Vodikova i halogenska veza su usporedive po usmjerenosti, snazi i ulozi u međumolekulskom povezivanju o čemu svjedoči velik broj radova na tu temu.<sup>19</sup> Iako ne postoje zadane granice jakosti veza, vodikova veza uglavnom se nalazi u rasponu 4–160  $\text{kJ mol}^{-1}$ , a halogenska veza u rasponu 3–200  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Obje veze teže povezivanju pri kutu od  $180^\circ$ , ali na isti utječu ostale interakcije i sterički efekti u kristalu. Što je jača veza utjecaj ostalih interakcija je manji. Ukoliko spoj sadrži više različitih donora i akceptora oni se

## 2. LITERATURNI PREGLED

uparaju prema jačini tako da se najbolji donor uparuje s najboljim akceptorom. Aakerøy i suradnici izučavali su hijerarhiju međumolekulskih interakcija različitih binarnih sustava. Izmjenivali su donore halogenske veze, a zadržavali donore i akceptore vodikove veze. Dobili su rezultate da halogenska interakcija  $I\cdots N$  nadvladava vodikovu  $C-H\cdots N$  dok slabija  $Br\cdots N$  ne.<sup>20</sup> Desiraju je također radio na hijerarhiji vodikovih i halogenskih veza. Jedna od modelnih molekula je urotropin gdje je uspoređivao jačine veza vodikove i halogenske veze na primjeru kokristala urotropina s bromoformom i ugljik tetrabromidom.<sup>10</sup> Urotropin također radi kokristal s jodoformom. Ovi izostrukturalni spojevi daju dobar pregled odnosa jačine interakcija (Slika 3.).



**Slika 3.** 2:1 kompleksi urotropina sa bromoformom (2  $C-H\cdots N$  i 2  $Br\cdots N$  interakcije), jodoformom (1  $C-H\cdots N$  i 3  $I\cdots N$ ) i ugljik tetrabromidom (4  $Br\cdots N$  interakcije).

### 2.2.2 Kokristali

Kokristali su molekularni kristali koji sadrže više od jedne molekulske vrste. Građevne jedinice su nenabijene i moguće ih je separirati. Do njihova nastanka u pravilu dolazi kada su u reakcijama interakcije između istih molekularskih vrsta (homomerne) slabije od interakcija među različitim molekularskim vrstama (heteromerne).<sup>21</sup>

Sam termin kokristal predmet je rasprave. Desiraju je skloniji izrazu molekularni kompleks kao opisu višekomponentnih molekularskih kristala. Kokristal mu opisuje kompozitnu vrstu, odnosno dvije spojene kristalne vrste.<sup>22</sup> Dunitz s druge strane tvrdi da se, iako kokristal možda nije najbolje riješenje, izraz već uvriježio. Odbacuje molekularni kompleks kao opis ovog stanja jer je molekularni kompleks širok pojam koji obuhvaća ne samo međumolekulske interakcije i čvrsto stanje nego i komplekse u tekućem i plinovitom obliku kao i interakcije prijenosa naboja i druge.<sup>23</sup> Bond predlaže da se uvriježeno ime zadrži, ali sa razumijevanjem da je riječ o sinonimu za širi pojam višekomponentnih molekularskih kristala.<sup>24</sup>



## 2. LITERATURNI PREGLED

Prvi poznati kokristal sintetizirao je Friedrich Wöhler 1844. godine, a radilo se o kokristalu kinona i hidrokinona u omjeru 1:1. Zanimanje za kokristale poraslo je zadnjih dvadesetak godina poglavito zbog moguće primjene u farmaceutskoj industriji. Pokazalo se da je kokristalizacijom moguće izmijeniti fiziokemijska svojstva (stabilnost, toksičnost, topljivost u različitim medijima i vrijeme otapanja, higroskopnost i sl.) uz zadržavanje reaktivnosti aktivne komponente te da su kokristali nekada pogodniji od soli i solvata, pogotovo u slučaju terapije visokim dozama netopljivih aktivnih tvari oralne primjene.<sup>25</sup>

### 2.2.2.1 Sinteza kokristala

Kokristali se mogu pripremiti kristalizacijom iz otopine, taljevine i suspenzije kao i mljevenjem (mehanokemijski). Kokristalizacija iz otopine je metoda gdje se kristalizacija produkta postiže dobivanjem prezasićene otopine. Najčešće se koristi metoda isparavanja. Bitno je da su molekulske vrste u stehiometrijskom omjeru i da je odabrano otapalo u kojem su obje molekulske vrste podjednako topljive. Kod proučavanja tvari u čvrstom stanju otopinske metode su i način dobivanja prikladnih kristala za difrakcijske pokuse na jediničnom kristalu.

Mehanokemijska sinteza proizvodi se tako da se čvrsti (ili čvrsti i tekući) reaktanti usitnjavaju i miješaju mljevenjem. Ulaže se energija za kretanje molekula, povećava se dodirna površina i uklanjaju produkti s površine čestica reaktanata čime se osigurava daljnja reakcija. Mljevenje se provodi u tarioniku s tučkom ili češće, kugličnom ili vibracijskom mlinu.

Postoje četiri tehnike mehanokemijske sinteze. Kod mljevenja bez prisutnosti otapala (NG, eng. *neat grinding*) reaktanti se melju u suhim uvjetima. Mljevenje potpomognuto kapljevinom (LAG, eng. *liquid assisted grinding*) izvodi se na način da se reaktanti melju u prisutnosti katalitičke količine otapala. Otapalo ima dvojaku ulogu: stvara sloj otapala na površini čestica koji olakšava prijanjanje i difuziju čestica te ima katalitički utjecaj čime se smanjuje aktivacijska energija i ubrzava reakcija. Odabirom vrste i količine otapala može se utjecati na ishod i iskoristivost sinteze. Treća tehnika je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, eng. *ion and liquid assisted grinding*) u kojoj se u smjesu dodaje i katalitička količina soli radi olakšavanja i usmjeravanja reakcije. Zadnja tehnika je mljevenje u prisutnosti klica (SEAG, eng. *seeding-assisted grinding*) u kojoj se reakcija usmjerava na željeni ishod dodatkom vrlo male količine željenog produkta ili polimorfa. Uglavnom se koriste metode NG i LAG.

## 2. LITERATURNI PREGLED

Mehanokemijske metode sve se više koriste zadnjih tridesetak godina. Pokazano je da se mljevenjem u nekim slučajevima mogu dobiti međuprodukti kao i produkti koje nije moguće sintetizirati drugim metodama.<sup>18</sup> Nametnule su se kao čist, pouzdan i brz način sinteze kako kod molekulskih kristala tako i u kovalentnoj sintezi. Kao učinkovit način sinteze željenih polimorfa i kokristala mljevenje je posebno zanimljivo farmaceutskoj industriji.

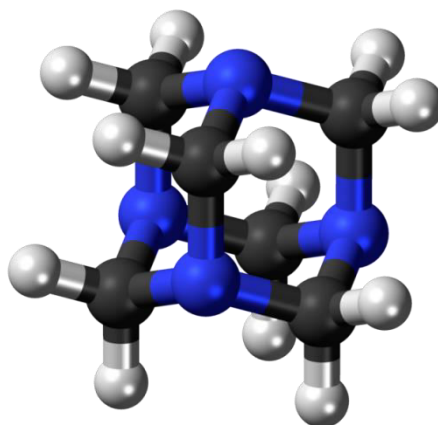
### 2.3 Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (verzija 5.38) u studenome 2016. godine sadržavala je 843 739 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva i spojeva koji, osim ugljika, u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci koji su zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronskega zračenja na jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom na praškastim uzorcima. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest*.<sup>26</sup>

#### 2.3.1 Urotropin

Urotropin ili heksametilentaamin (**hmt**,  $C_6H_{12}N_4$ ) je heterociklički organski spoj čija je molekula prikazana na slici 4. Bijeli kristalni spoj dobro je topljiv u vodi i polarnim organskim otapalima, a sublimira pri temperaturi od 280 °C. Otkrio ga je Aleksandr Butlerov 1859. godine. Ima visokosimetričnu tetraedarsku strukturu (izostrukturnu adamantanu) u konformaciji stolca gdje su četiri atoma dušika povezani metilenskim mostovima. Kristalizira u necentrosimetričnoj kubičnoj prostornoj grupi  $I\bar{4}3m$ , a svi atomi zauzimaju specijalne položaje.<sup>2</sup> Kemijska i sterička ekvivalentnost četiri atoma dušika potvrđena je i eksperimentalno.<sup>27</sup> Zanimljivo je i svojstvo da se u rigidnoj molekuli pojavljuju kretanja većih razmjera od klasičnih vibracija malih kutova, rotacijska kretanja koja se mogu opisati kao tetraedarski skokovi.<sup>3</sup> Kao potencijalno tetratopičan akceptor vodikove ili halogenske veze **hmt** se pokazao kao zanimljiva građevna komponenta u sintezi kokristala.

## 2. LITERATURNI PREGLED



**Slika 4.** Molekula urotropina

Protonacijom jednog atoma dušika molekula **hmt** nema više visokosimetričnu tetraedarsku strukturu pa se reakcije katalize i fragmentacije mogu lakše odvijati. Urotropin se koristi u sintezi cikličkih i acikličkih struktura ili kao molekula za uvođenje funkcionalnih skupina u odgovarajuće sustave. Bitnu ulogu ima i kao katalizator u mnogim organskim reakcijama kao što su Sommelet, Duff i Delépine reakcije.<sup>28</sup> Nadalje, urotropin može tvoriti soli i komplekse sa metalnim ionima, kiselinama i raznim alifatskim i aromatskim organskim spojevima.<sup>29</sup> Reakcije urotropina sa organskim i anorganskim kiselinama dobro su istražene. Čak ni pri velikom suvišku kiseline ne dolazi do zauzimanja sva četiri mjesta urotropina. Broj vezanih kiselina smanjuje se sa povećanjem kiselosti istih (3 molekule – mravlja, acetatna, kloracetatna; 2 molekule – dušična; 1 molekula – klorovodična). Izuzetak je fluorovodična kiselina s kojom stvara komplekse u kojima može biti 1-4 molekule kiseline po molekuli urotropina. Sa sumpornom kiselinom stvara dvije kompleksne soli **hmt** -  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  i **hmt** -  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a sa salicilnom kiselinom molekularni kompleks u omjeru 1:1. Ove soli, uz kompleks sa ureom, koriste se u medicinske svrhe.<sup>30</sup> Urotropin se još koristi u proizvodnji plastike i aditiva za gume. Koristi se također kao prezervativ u hrani i u eksplozivima, medicini, farmaciji te kao kruto gorivo.<sup>31</sup>

Pretraživanjem strukturnih podataka za motiv molekule urotropina u bazi je pronađeno 750 skupova podataka od čega su 254 isključivo organski. Usporedbe radi, za izostrukturu molekulu adamantana pronađeno je znatno više, 3240 skupova podataka, od čega 1789 isključivo organskih. Od ukupnog broja organskih sustava urotropina 78 ih pripada solima, a 146 kokristalima.

Objavljen je manji broj radova u kojima su izučavani višekomponentni sustavi gdje urotropin halogenskom vezom tvori kokristale. Pronađeno je 21 takav skup podataka od čega

## 2. LITERATURNI PREGLED

17 sa donorima koji sadrže jod, 3 sa donorima koji sadrže brom te jedan s donatorom koji sadrži klorom. Od 17 skupova podataka sa jodom, 11 ih je sa višetopičnim donorima halogenske, 5 skupova podataka je sa jod-sukcinimidom (od čega četiri solvata) te jedan porfirinski derivat. Jod-sukcinimid i profirinski derivat kompleksi grade svojevrstne mreže, imitirajući višetopične donore. Urotropin je tetratopičan akceptor halogenske veze u spojevima s elementarnim jodom i i trijoddušik jodidom. U ostalim iznađenim kokristalima urotropin je povezan s ditopičnim donorima halogenske veze u lance koji su dodatno međusobno povezani vodikovim vezama vrste C–H...N između molekula urotropina.

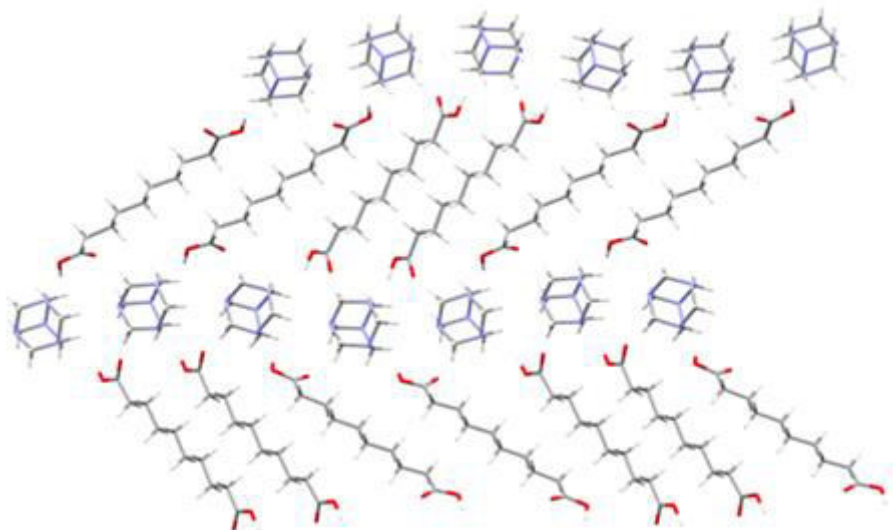
U drugoj pretrazi baze pronađeni su spojevi u kojima je urotropin akceptor vodikove veze (Tablica 1). Pronađeno je 374 skupova podataka, od kojih je isključivo organskih 156 u kojima postoji motiv –H...N<sub>hmt</sub> (urotropin) od čega je organskih 105 skupova s motivom O–H...N<sub>hmt</sub> i samo 5 skupova s motivom N–H...N<sub>hmt</sub>.

**Tablica 1.** Rezultati pretraživanja baze podataka za strukture gdje je urotropin akceptor vodikove veze

Motiv	Broj skupova podataka
—H----N <sub>hmt</sub>	156
—O—H----N <sub>hmt</sub>	105
—C—O—H----N <sub>hmt</sub>	76
—C—C—O—H----N <sub>hmt</sub>	40
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—O—H----N}_{\text{hmt}} \end{array}$	47
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—C—O—H----N}_{\text{hmt}} \end{array}$	39
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_{\text{al}}\text{—C—O—H----N}_{\text{hmt}} \end{array}$	14
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_{\text{ar}}\text{—C—O—H----N}_{\text{hmt}} \end{array}$	13

## 2. LITERATURNI PREGLED

Za ovaj rad zanimljiva je skupina spojeva urotropina sa zasićenim alifatskim dikarboksilnim kiselinama opće formule  $[\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_{n-2} - \text{COOH}, 5 \leq n \leq 13]$  koje označavamo sa  $C_n$ . U reakcijama sa urotropinom daju kokristale u omjeru 1 : 1 (dalje označavano **hmt**- $C_n$ ). Ovaj model spojeva zanimljiv je zbog bogatih strukturnih faznih dijagrama i pojave moduliranih struktura.  $C_n$  molekule međusobno se u kristalu povezuju preko COOH skupina vodikovim vezama u slojeve s motivom riblje kosti, a slojevi se slažu i povezuju van der Waalsovima interakcijama. Unutarnja povezanost slojeva čistog urotropina stabilizirana je slabim vodikovim vezama C-H...N između molekula, a slojevi **hmt** i  $C_n$  su povezani jakim vodikovim vezama O-H...N. Glavne strukturne značajke ovise o tome da li je  $n$  kod  $C_n$  paran ili neparan. Kada je  $n$  paran, kao u primjerima **hmt**-C8 i **hmt**-C10 (Slika 7.), kristali imaju nesumjerljivo modulirane faze pri sobnoj temperaturi, a faznu promjenu na nemodulirane strukture imaju pri temperaturi 123 K odnosno 291 K.<sup>32</sup> Kada je  $n$  neparan, kao npr. kod **hmt**-C9 i **hmt**-C11, postoji visokotemperaturna neuređena faza.<sup>33</sup> Hlađenjem oba kristala prolaze kroz fazni prijelaz u uređene faze uz pojavu sraslaca. Kod **hmt**-C7 je slična pojava, ali ne postoji visokotemperaturna neuređena faza i postoji faza strukturno nepovezana s **hmt**-C9 i **hmt**-C11. Razlike između  $n$  parnih i neparnih struktura nisu oštre pa se svojstva parnih mogu naći i kod neparnih. Na primjer, **hmt**-C9 na nižim temperaturama pokazuje nesumjerljivo moduliranu fazu.<sup>34</sup>



**Slika 7.** Nesumjerljivo modulirana struktura **hmt**-C10

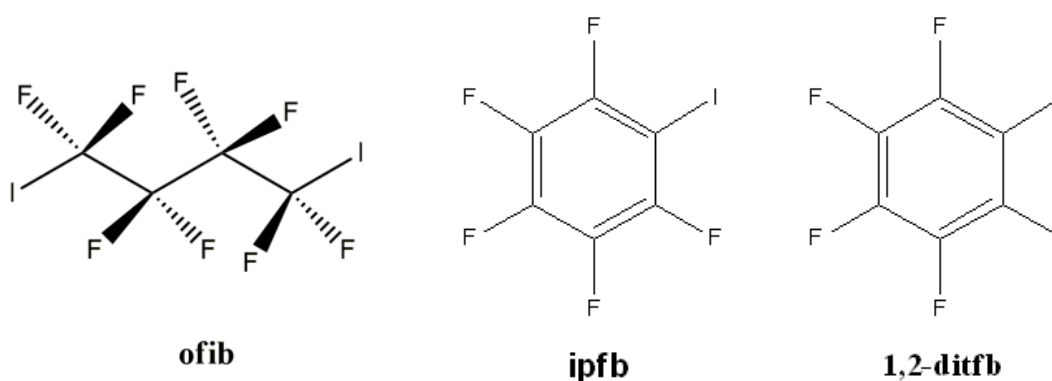
## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.3.2 Donori halogenske veze

Donori halogenske veze uobičajeno se dijele na: perfluorirane ugljikovodike, halogene elemente, haloalkane i haloalkine, *N*-haloimide i halogenirane aromatske spojeve.<sup>35</sup>

Kao donori halogenske veze u ovome radu odabrani su jodperfluorirani spojevi (alkan i areni), donori halogenske veze u kojima elektronegativni fluorovi atomi pojačavaju donorsku moć atoma joda. Molekulski dijagrami odabranih donora halogenske veze prikazani su na Shemi 1.

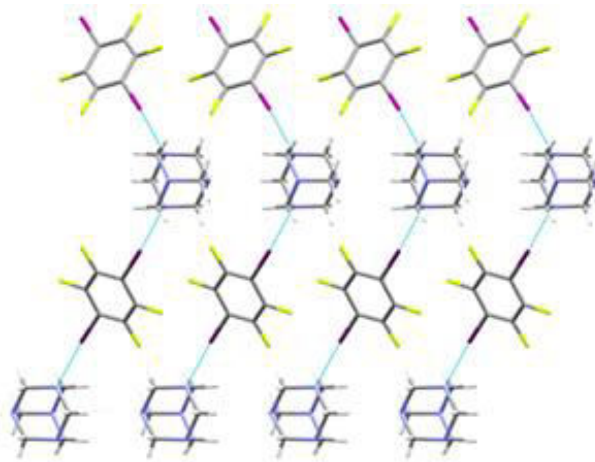
Oktafluor-1,4-dijodbutan (**ofib**) je linearan ditopičan donor halogenske veze. Pretraživanjem strukturnih podataka za motiv molekule **ofib** pronađeno je 38 skupova podataka od čega je 36 isključivo organskih. Za dva odabrana benzenska donora halogenske veze utvrđeni su sljedeći podaci: pentafluorjodbenzen (**ipfb**) 56 skupova podataka (51 isključivo organski), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**1,2-ditfb**) 35 skupova podataka (34 isključivo organski).



**Shema 1.** Prikaz molekulskih dijagrama odabranih donora halogenske veze

Skup podataka koji odgovara kokristalu urotropina i tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**1,4-ditfb**) (Slika 8) pronađen je u bazi podataka pa je isti donor halogenske veze isključen iz daljnjeg istraživanja. Molekule **hmt** i **1,4-ditfb** su u stehiometrijskom omjeru 1:1, međusobno su povezane halogenskim vezama C–I $\cdots$ N. Molekule urotropina povezuju se vodikovom vezom C–H $\cdots$ N. Lanci se povezuju slabijim vodikovim vezama C–H $\cdots$ F.

## 2. LITERATURNI PREGLED



**Slika 8.** Struktura kokristala **(hmt)(1,4-ditfb)**

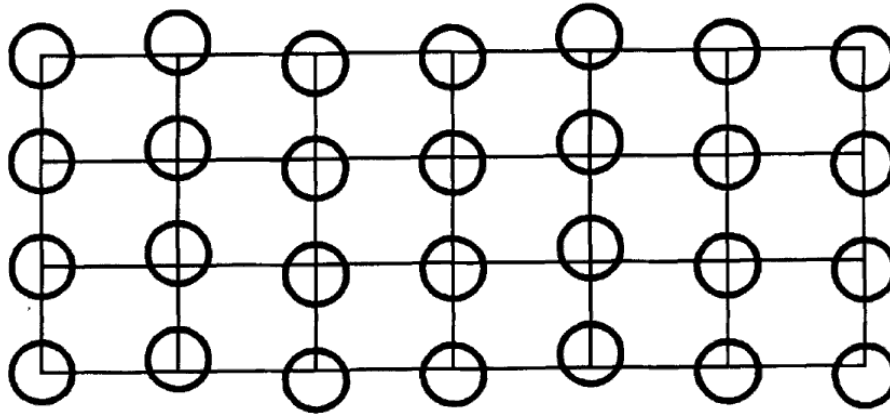
### 2.4 Aperiodični kristali

Kristali su krutine u kojima postoji uređenost dalekog dometa. Dok je uređenost kristala nekada bila istovjetna s periodičnosti jediničnih ćelija i translacijskom simetrijom, kristali se danas uobičajeno definiraju kao krutine koje na difraktogramu pokazuju oštre, diskretne difrakcijske signale. Aperiodični kristali nemaju 3-dimenzionalnu (3D) translacijsku simetriju jedinične ćelije, ali posjeduju uređenost dalekog dometa. Uobičajeno ih dijelimo na nesumjerljivo modulirane, nesumjerljivo kompozitne strukture te "kvazikristale".<sup>36</sup>

Modulirane strukture su one u kojima dolazi do pomaka atomskih pozicija u odnosu na osnovnu ćeliju. Struktura nesumjerljivo kompozitnih kristala okarakterizirana je sa dvije ili više ćelija koje se ne mogu opisati kombinacijom ćelija, već tvore modulirani sustav. Dio atoma uređeno je po jednoj ćeliji dok ostali atoma prate drugu ćeliju, nesumjerljivo u odnosu na prvu. Obično su kompozitni kristali nesumjerljivi u samo jednom smjeru. Prve kvazikristale otkrili su 1984. Shechtman i suradnici u sustavima Al-Mn slitina.<sup>37</sup> Karakterizira ih uređenost dalekog dometa i postojanje nekristalografskih osiju (npr. osi petog i desetog reda). U nastavku ovog rada fokusirat ćemo se na nesumjerljivo modulirane strukture.

Modulacija u ovom kontekstu značila bi periodičku deformaciju "osnovne strukture". Ukoliko se periodičnost modulacije poklapa sa periodičnosti osnovne ćelije struktura je sumjerljivo modulirana. Izraženo na drugi način, ukoliko se modulirana ćelija ne može opisati omjerom cijelih brojeva (razlomkom) u odnosu na "osnovnu ćeliju" sustav je nesumjerljivo moduliran. Nesumjerljivo modulirani kristali mogu se promatrati kao perturbirani periodični kristali. Sama modulacija najčešće je sinusoidalna val, a sama po sebi je periodična, ali nesumjerljivo u odnosu na osnovnu ćeliju.

## 2. LITERATURNI PREGLED



Slika 9. Shematski prikaz modulirane strukture

Pozicije atoma dane su kao suma pozicija u periodičnoj ćeliji i njihove devijacije prema formuli

$$H = h_1 a^*_1 + h_2 a^*_2 + h_3 a^*_3 + h_{3+d} q_{3+1} + \dots + h_{3+d} q_{3+d}$$

gdje su  $(h_1, \dots, h_{3+d})$  cjelobrojni refleksijski indeksi, a  $M^* = \{a^*_1, \dots, q_{3+d}\}$  skup racionalno nezavisnih recipročnih vektora. Vektori  $q$  nazivaju se modulacijskim vektorima.<sup>38, 39</sup> Najčešća je modulacija u jednom smjeru iako postoje sustavi sa modulacijom u više smjerova.

### 2.3.1 Razvoj i povijest

Čak i prije razvoja rendgenske difrakcije efekt modulacije ćelija bio je poznat iz teorije optičke rešetke.<sup>40</sup> Za sinusoidalni razmak kod rešetke izračunata je serija jednako udaljenih linija ("*Geister*") sa smanjenjem intenziteta udaljavanjem od osnovne linije. Dehlinger je 1927. prvi pretpostavljao nesumjerljive strukture. Izračunao je pozicije i intenzitete dodatnih refleksa koje je nazvao "*Gittergeister*" i time je objasnio proširenje linija na difrakcijskim dijagramima laminiranih metala.<sup>41</sup> Opširnije izračune satelitskih refleksa napravio je Kochendörfer 1939.<sup>42</sup> godine. Primjeri metastabilnih nesumjerljivih kristalnih struktura pronađeni su tijekom kaljenja slitina aluminij-bakar, Duralumin (Preston, 1938) i kod  $Cu_4FeNi_3$  (Daniel i Lipson, 1943). Preston je uveo izraz *sateliti* da opiše dodatne linije na difraktogramu prijelazne faze tijekom kaljenja. Produljenjem vremena kaljenja dobivala se stabilna periodična kristalna faza.<sup>43</sup> Daniel i Lipson interpretirali su satelite kao modulaciju izmjene atoma, ali nisu uspjeli dobiti zadovoljavajuću korelaciju između izračunatih i opaženih intenziteta.<sup>44</sup> Ideja da postoje



## 2. LITERATURNI PREGLED

stabilne nesumjerljive strukture proizašla je iz izračuna Frenkela i Kontorowa 1938. i Franka i Van der Merwea 1949. godine. Izračuni su rađeni na modelu jednodimenzionalnog periodičnog kristala izloženog vanjskom nesumjerljivom potencijalu. Ovisno o jačini interakcija, sustav u minimumu potencijalne energije bio je ili periodični kristal ili nesumjerljivo modulirana struktura. Model poprilično precizno opisuje jednosloj apsorbiran na čistoj površini kakvi su kasnije otkriveni eksperimentalno.<sup>45</sup>

Prve otkrivene stabilne nesumjerljive strukture bile su povezane sa sređenim-nesređenim slitinama npr. AuCu, Cu<sub>3</sub>Cd.<sup>46</sup> Dobro je poznata struktura CuAu-II s b-osi desetog reda.<sup>47</sup> Sljedeće su bile slitine prijelaznih metala i elemenata rijetkih zemalja sa takozvanom magnetskom helikoidalnom strukturom.<sup>48</sup> Narednih godina (1960.-1980.) otkriven je veći broj nesumjerljivih spojeva. Od zanimljivijih su modulacijske faze NaNO<sub>2</sub> i tiouree.<sup>49</sup> Modulirana struktura K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> je prototip za veću skupinu A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> spojeva. TTF-TCNQ (tetratiafulven-tetracijanokvinodimetan) je prvi organski vodič kod kojeg je pronađena nesumjerljiva valna funkcija gustoće naboja (CDW). Anorganske strukture sa CDW svojstvima pronađene su kod dihalogenida, trihalogenida i tetrahalogenida prijelaznih metala. Nesumjerljive strukture sa dva nezavisna nesumjerljiva vektora otkrivene su relativno nedavno, 1987. godine.<sup>50,51</sup>

### 2.3.2 Opis i rješavanje strukture

Mehanizmi koji stabiliziraju nesumjerljivo modulirane strukture dijele se na dvije skupine. Prva skupina je pronađena razvojem teorije o promjeni vala gustoće naboja (CDW) u vodljivim vrpčama metalnih spojeva. Period modulacije ovisi o obliku i popunjenosti vrpce. Takva vrpca djeluje kao vanjski potencijal na ćeliju i uzrokuje nesumjerljivu promjenu položaja atoma u ćeliji. Druga skupina mehanizama su kompetitivne interakcije kratkog dometa gdje je najproučavaniji model ANNNI koji uzima u obzir interakcije osnovne strukture sa prvim i drugim susjedom. Sličan princip može objasniti i nesumjerljivo kompozitne strukture i "kvazikristale".<sup>52</sup>

Položaji atoma nesumjerljivo modulirane strukture mogu se odrediti kao suma prosječnih položaja atoma u ćeliji periodičnog kristala i njihove devijacije. Devijacija se opisuje kao valna funkcija sa valnim vektorom koji je nesumjerljiv naspram prosječne ćelije. Ovakav izračun efekta modulacije koristio je još Dehlinger, a sastoji se od raspisivanja valne funkcije u Fourierovu seriju, a za opis strukture dovoljno je nekoliko prvih članova. Postoje

## 2. LITERATURNI PREGLED

bitna ograničenja modela, a jedan od načina da se eliminiraju je uključivanje pretpostavke da se modulacija događa u odnosu na ili prosječnu strukturu ili visokotemperaturnu nemoduliranu prostornu grupu.<sup>53</sup> Model se uspješno primjenjuje, ali nije rješiv ako postoji nekompatibilnost modulacijskog vektora s prosječnom strukturom ili ne postoji visokotemperaturna nemodulirana struktura. Ovaj model nije primjenjiv na nesumjerljivo kompozitne strukture i "kvazikristale".

Najveći napredak u rješavanju struktura aperiodičnih kristala dogodio se 1972. kad su de Wolff i Janner neovisno predstavili četverodimenzijску prostornu grupu  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ .<sup>54</sup> Uvođenje dodatne prostorne grupe za opisivanje sustava bila je opravdano zbog postojanja modulacijske komponente neovisne o trodimenzijskoj periodičnosti. Metoda superprostora se danas uobičajeno koristi za dobivanje ograničenja atomskih pozicija i njihovih modulacijskih parametara, a uključuje mapiranje strukture u višedimenzijском prostoru i određivanje funkcije gustoće koja je periodična u višedimenzijском prostoru, a potpuno opisuje aperiodičnu funkciju gustoće u 3-d prostoru.<sup>55</sup> Simetrija je predstavljena višedimenzijском prostornom grupom, čijom redukcijom na stvarni prostor dobivamo sve moguće simetrije. Metoda superprostora je primjenjiva za rješavanje struktura nesumjerljivih kompozitnih struktura i "kvazikristala".<sup>56, 38, 57</sup>

### **3. MATERIJALI I METODE**

### 3. MATERIJALI I METODE

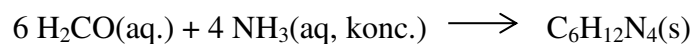
#### 3.1 Opis polaznog materijala

Sva otapala i polazni spojevi korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. U Tablici 1. prikazani su svi polazni materijali i njihovo podrijetlo.

**Tablica 1.** Prikaz polaznih materijala, agregacijsko stanje i njihovo podrijetlo

Spoj	Proizvođač	$Mr/g\ mol^{-1}$	Gustoća/ $g\ cm^{-3}$
amonijak	Gram-mol	17,03	0,769
paraformaldehid	Merck-Schuchard	-	1,42
oktafluor-1,4-dijodbutan	ACROS	453,85	2,474
tetrafluor-1,2-dijodbenzen	Sigma-Aldrich	401,87	2,524
pentafluorjodbenzen	ACROS	293,96	2,204
diklormetan	Alkaloid AD	84,93	1,33
nitrobenzen	Kemika	123,06	1,199
acetonitril	J.T.Baker	41,05	0,786
nitrometan	Fluka-Garantie	61,04	1,137
butan-2-on	Kemika	72,11	0,805

Heksametilentetramin (urotropin,) ( $Mr/g\ mol^{-1} = 140.19$ ,  $\rho/g\ cm^{-3} = 1.33$ ) je pripremljen reakcijom paraformaldehida i amonijaka u gotovo kvantitativnom prinosu prema reakciji



Amonijak se dodaje u suvišku, a zaostali amonijak uklanja se uparavanjem. Uspješnost reakcije provjerena je usporedbom difraktograma praha dobivenog produkta i difraktograma praha izračunatog iz podataka iznađenih u bazi strukturnih podataka CSD.

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je u kugličnom mlinu Retsch MM 200, u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL uz dvije kuglice promjera 7 mm od istog materijala. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, a vrijeme mljevenja 60 minuta.

Mljevene su smjese urotropina (**hmta**) i donora halogenske veze: oktafluor-1,4-dijodbutana (**ofib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzena (**1,2-ditfb**) i pentafluorjodbenzena (**ipfb**). Mljevenje **hmt** s **ofib** i **hmt** s **ipfb** izvedeno je bez dodatka kapljevine (oba donora halogenske veze pri sobnoj temperaturi su u tekućine). Pokusi mljevenja **hmt** sa **1,2-ditfb** izvođeni su uz dodatak katalitičke količine diklormetana ( $V = 15 \mu\text{L}$ ). Pregled eksperimentalnih podataka mehanokemijskih pokusa nalazi se u Tablici 2.

**Tablica 2.** Pregled eksperimentalnih podataka mehanokemijskih pokusa urotropina s donorima halogenske veze

Reaktanti	Omjer reaktanata	$m(\text{hmt})/\text{g}$	$m(\text{don})/\text{g}$
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:1	0,0503	0,1046
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:2	0,0150	0,0629
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4	0,0075	0,0629
<b>(hmt) : (ofib)</b>	1:1	0,0501	0.1616
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	0,0251	0.0720
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:2	0,0120	0,0688
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:4	0,0060	0,0689

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.3. Kristalizacijski pokusi

Svi kristalizacijski pokusi rađeni su po istom općem postupku. Urotropin je u kristalizirki otopljen u pogodnom otapalu, dodan je donor halogenske veze te je smjesa zagrijavana do temperature vrenja. Bistra otopina ostavljena je u digestoru na sobnoj temperaturi do kristalizacije produkta. Dobiveni kristali profiltrirani su pod sniženim tlakom. Pregled kristalizacijskih pokusa i odgovarajućih eksperimentalnih podataka nalazi se u Tablici 3.

**Tablica 3.** Pregled eksperimentalnih podataka kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala urotropina s donorima halogenske veze

Reaktanti	Omjer reaktanata	$m(\text{hmt})/\text{g}$	$m(\text{don})/\text{g}$	Otapalo	$V(\text{otapalo})/\text{ml}$
(hmt) : (ipfb)	1:3	0,0253	0,1543	DKM	8
(hmt) : (ipfb)	1:4	0,0254	0,2204	DKM	6
(hmt) : (ipfb)	1:4	0,0256	0,2204	DKM	1
(hmt) : (ipfb)	1:4	0,0252	0,2204	NM	1
(hmt) : (ipfb)	1:4	0,0254	0,2204	ACN	2
(hmt) : (ipfb)	1:6	0,0200	0,2516	DKM	2
(hmt) : (ipfb)	1:6	0,0203	0,2516	DKM	2
(hmt) : (ipfb)	1:6	0,0102	0,1259	NM	1,5
(hmt) : (ipfb)	1:6	0,0099	0,1257	DKM:NM(1:1)	1
(hmt) : (ofib)	1:2,6	0,0251	0,2103	DKM	6
(hmt) : (ofib)	1:2,6	0,0251	0,2103	DKM	6
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:3	0,0252	0,2158	DKM	6
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:3	0,0253	0,2165	DKM	6
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:3	0,0251	0,2161	DKM	1,5
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:3	0,0250	0,2160	NM	1
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:3	0,0251	0,2160	ACN	2
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:1	0,0201	0,0574	DKM	2
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:1	0,0201	0,0575	DKM	1,5
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:1	0,0100	0,0288	EMK	1,5
(hmt) : (1,2-ditfb)	1:1	0,0101	0,0289	EMK:DKM(1:1)	1,5

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.4. Opis instrumentacije

##### 3.4.1. Opis difrakcijskih pokusa na praškastim uzorcima

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.<sup>58</sup>

Uzorci su smrvljeni u prah u ahatnom tarioniku i nanesen na nosač uzorka (izjetkana staklena pločica), tako da prekriva  $\approx 0,5 \text{ cm}^2$ . Uzorak je poravnat pomoću predmetnog stakalca, kako bi površina uzorka bila što ravnomjernije raspoređena. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K\alpha_1/K\alpha_2$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti od 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $40^\circ$ . Korak pomicanja brojača bio je  $0,02^\circ - 0,03^\circ$  uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju  $0,2 - 0,5 \text{ s}$ . Nakon snimanja načinjeno je odvajanje linije  $K\alpha_2$  iz difraktograma, te su difrakcijskim maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma načinjena je uporabom seta programa Philips X'Pert Graphic & Identify.<sup>59</sup>

##### 3.4.2. Opis difrakcijskih pokusa na jediničnom kristalu i postupak rješavanja strukture

Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na Xcalibur 3 Kappa CCD, četverokružni difraktometar tvrtke Oxford diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja upravljan je programskim paketom CrysAlis CCD 171.26.<sup>60</sup> Elementarna ćelija određena je programskim paketom CrysAlis RED 171.26 (ili 171.31.7)<sup>61</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određene jedinične ćelije, a uz pomoć programskog paketa CrysAlis RED 171.26 (ili 171.31.7) optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Sakupljeni podatci obrađeni su programskim paketom CrysAlis PRO 171.32.29<sup>62</sup>. Snimanje s identični parametrima obavljeno je i na temperaturama  $-123 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $52 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kod određivanja  $\mathbf{q}$  vektora korištena je naredba nadaqvector uz cutoff od 0,05. Promatrana su satelitski refleksi do 3. reda, a kao referentni  $\mathbf{q}$  vektor odabran je onaj dobiven snimanjem na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (približni parametri  $\mathbf{q}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $0.082449$  (  $0.000257$  ),  $0, 0.190784$  (  $0.000249$  )). Pri

### 3. MATERIJALI I METODE

odabiru refleksa za određivanje jedinične ćelije donja granica intenziteta signala je bila oko 10000 (ovisno o snimanju). Strukture su rješavane direktnom metodom kristalografskim programom SHELXS97,<sup>63</sup> a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL97.<sup>63</sup> Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 1.64.05, PARST95 i CrystalExplorer 2.1. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi Mercury v3.5.1. i Ortep-3 v1.076.<sup>64</sup> Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom seta programa Philips X'Pert Plus.<sup>65</sup>

#### 3.4.3 Termička istraživanja

Termičko istraživanje obavljeno je razlikovnim pretražnim kalorimetrom Mettler–Toledo DSC823 u struji dušika. Kalorimetrijski pokus načinjen je uz kružni program brzinom zagrijavanja uzorka od 1 °C min<sup>-1</sup> uz protok plina od 180 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> u tri dijela: u temperaturnom rasponu od 1) 25 do 70 °C, 2) 70 do -70°C, 3) -70 do 80°C.

Uzorak je prije pokusa smrvljeni u sitan prah na staklenoj pločici, a zatim stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem na kojem su probušene rupe. Masa uzorka bila je u 4,37 g. Za prikupljanje podataka i njihovu obradu korišten je program STARe Software 9.01.45.<sup>66</sup>



## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Pregled metoda sinteze

Kao primarna metoda izučavanja urotropina kao akceptora halogenske veze korištena je mehanokemijska sinteza potpomognuta kapljevinom. Odabrani donori donori halogenske veze bili su **ofib**, **ipfb** i **1,2-ditfb**. U svrhu identifikacije i karakterizacije dobivenih produkata te pripreve jediničnih kristala, mehanokemijska sinteza praćena je otopinskom sintezom.

Produkti mehanokemijske sinteze praćeni su usporedbom rentgenskih difraktograma dobivenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata. Produkti otopinske sinteze praćeni su difrakcijom rentgenskog zraćenja na praškastim uzorcima i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Identifikacija dobivenog produkta otopinske sinteze izvedena je difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Potvrda sastava kokristala pripravljenog mehanokemijskom i otopinskom sintezom napravljena je usporedbom rentgenskog difraktograma njegovog praškastog uzorka s rentgenskim difraktogramom koji je izračunat na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu.

Svi mehanokemijski postupci izvedeni su prema gotovo istom općem postupku te su se pokazali kao brz i učinkovit način ispitivanja mogućnosti pripreve kokristala te za određivanje stehiometrije u kojoj reaktanti reagiraju. Mehanokemijski pokusi rezultirali su kokristalom u reakciji urotropina (**hmt**) i donora oktafluor-1,4-dijodbutana (**ofib**) u omjeru 1:1. Mehanokemijski pokusi pripreve kokristala **hmt** s **ipfb** i **hmt** s **1,2-ditfb** nisu dali željene rezultate. Pokusi kristalizacije u otopini nisu rezultirali kokristalima u slučajevima s donorima **ipfb** i **1,2-ditfb**, a pokazali su se uspješnim s **ofib** te je i pripravljen jedinični kristal. Proučavanje rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnom kristalu i riješavanje strukture kokristala (**hmt**)(**ofib**) pokazalo je da je riječ o nesumjerljivo moduliranoj strukturi. Pregled rezultata svih mehanokemijskih pokusa nalazi se u Tablici 4., a pregled svih pokusa kristalizacije u Tablici 5.

**Tablica 4.** Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa.

Reaktanti	Omjer reaktanata	V(DKM)/ $\mu$ L	Ishod
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:1	-	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:2	-	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4	-	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ofib)</b>	1:1	-	Kokristal <b>(hmt)(ofib)</b>

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	15	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:2	15	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:4	15	Smjesa reaktanata i nova faza

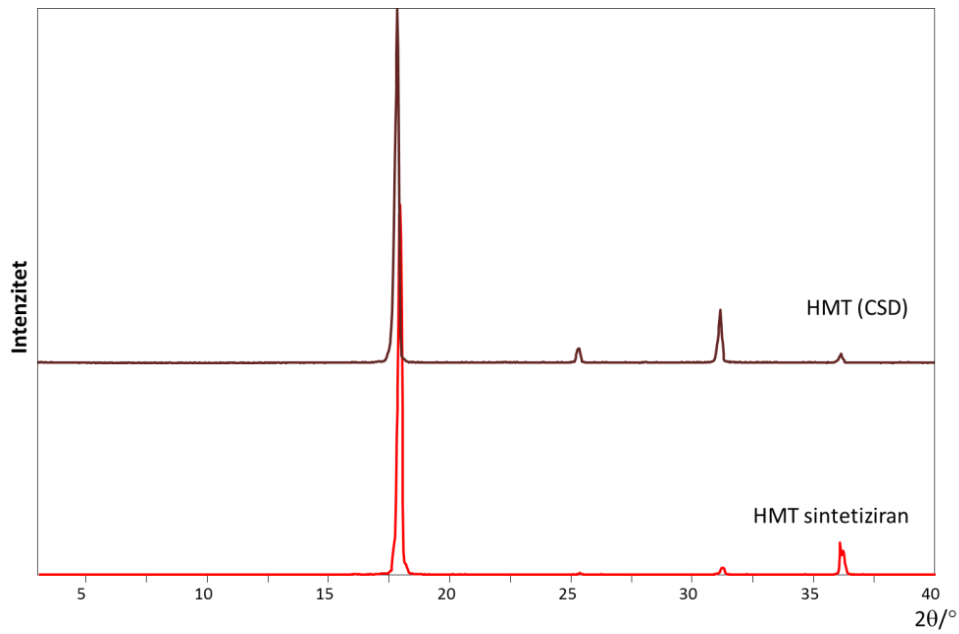
**Tablica 5.** Pregled rezultata kristalizacijskih pokusa.

Reaktanti	Omjer reaktanata	Otapalo	V (otapalo)/ml	Ishod
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:2,9	DKM	8	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4,1	DKM	6	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4,1	DKM	1	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4,1	NM	1	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4,1	ACN	2	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:6	DKM	2	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:6	DKM	2	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:6	NM	1,5	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ipfb)</b>	1:4	DKM:NM(1:1)	1	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (ofib)</b>	1:2,6	DKM	6	Kokristal <b>(hmt)(ofib)</b>
<b>(hmt) : (ofib)</b>	1:2,6	DKM	6	Kokristal <b>(hmt)(ofib)</b>
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:3	DKM	6	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:3	DKM	6	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:4	DKM	1,5	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:4	NM	1	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:4	ACN	2	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	DKM	2	Nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	DKM	1,5	Nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	EMK	1,5	Smjesa reaktanata i nova faza
<b>(hmt) : (1,2-ditfb)</b>	1:1	EMK:DKM (1:1)	1,5	Smjesa reaktanata i nova faza

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1.1 Priprava urotropina

Urotropin je sintetiziran po općem postupku opisanom u poglavlju 3.1 Opis polaznog materijala. Difraktogram praha dobivenog spoja uspoređen je s difraktogramom praha iz baze podataka CSD radi potvrde uspješnosti pokusa.

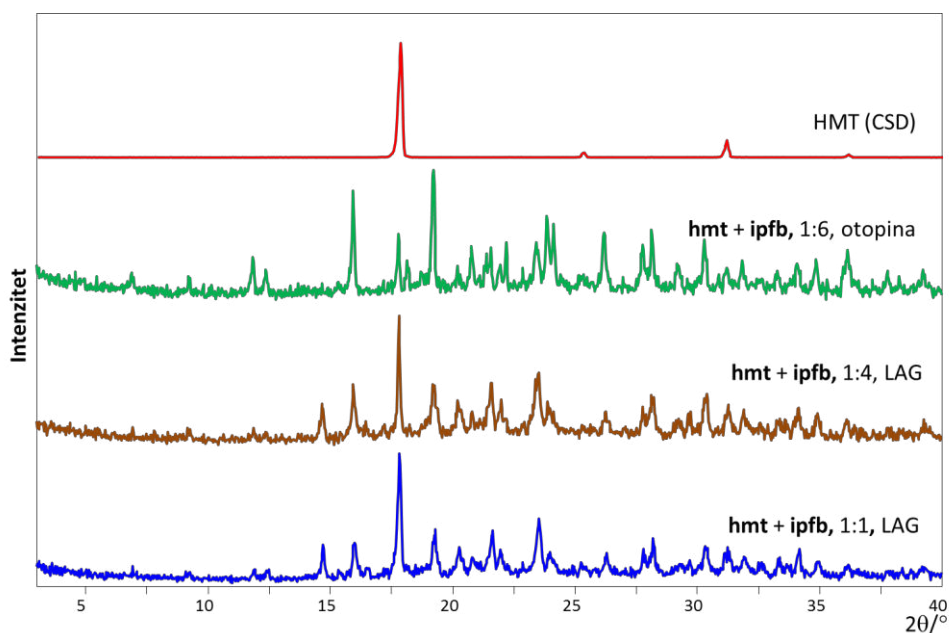


**Slika 10.** Usporedba difraktograma praškastog uzorka sintetiziranog urotropina i difraktograma praha izračunatog na temelju strukturnih podataka urotropina iznađenih u CSD-u

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1.2 Pokusi kokristalizacije urotropina i pentafluorjodbenzena

U svrhu pripreve kokristala **hmt** i **ipfb** napravljeni su mehanokemijski pokusi, a reaktanti su mljeveni u stehiometrijskim omjerima 1:1, 1:2 i 1:4. Pokusi kristalizacije iz otopine provedeni su u stehiometrijskim omjerima **hmt** i **ipfb** od 1:1 do 1:6. Usporedbom rentgenskih difraktograma dobivenih praškastih produkata mogu se uočiti signali neizreagirano **hmt** kao i signali nove komponente koja nije uspješno izolirana kako mehanokemijski tako i pokusima kristalizacije iz otopine. Rentgenski difraktogrami na praškastim uzorcima prikazani su na Slici 11.

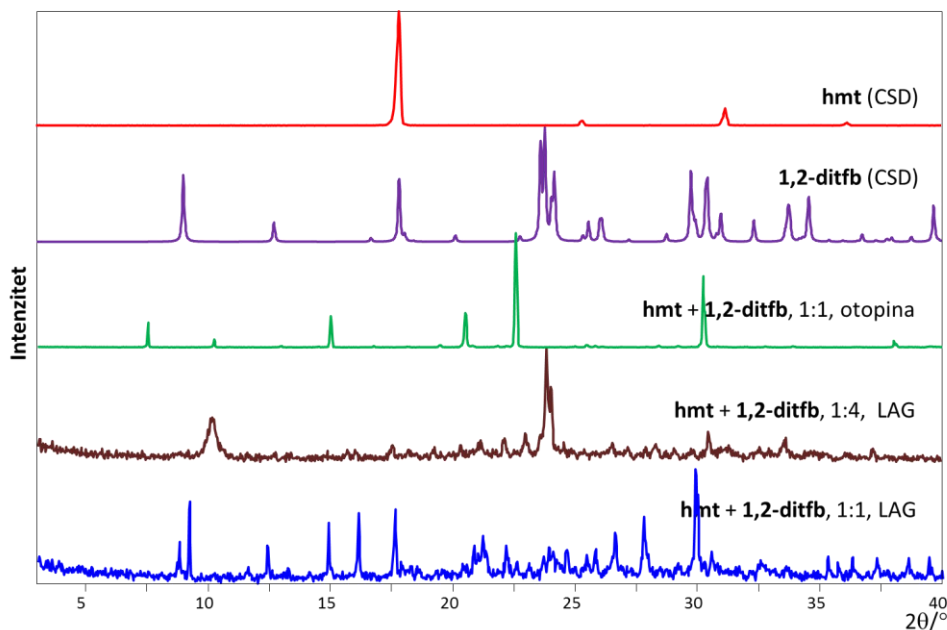


**Slika 11.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanta i produkata dobivenih pokusima kristalizacije iz otopine te mljevenjem **hmt** i **ipfb**

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1.3 Pokusi kokristalizacije urotropina i tetrafluor-1,2-dijodbenzena

U svrhu pripreve kokristala **hmt** i **1,2-tfib** napravljeni su mehanokemijski pokusi, a reaktanti su mljeveni u stehiometrijskim omjerima 1:1, 1:2 i 1:4. Pokusi kristalizacije iz otopine provedeni su u stehiometrijskim omjerima **hmt** i **1,2-tfib** od 1:1 do <1:4. Usporedbom rentgenskih difraktograma dobivenih praškastih produkata mogu se uočiti signali neizreagirano **hmt** kao i signali nove komponente koja nije uspješno izolirana u mehanokemijskim pokusima. Pokusom kristalizacije iz otopine gdje su reaktanti bili u stehiometrijskom omjeru 1:1, dobivena je nova faza, ali izolirani kristali nisu bili dovoljne veličine i kvalitete za difrakcijski pokus na jediničnom kristalu. Rentgenski difraktogrami na praškastim uzorcima prikazani su na Slici 12.

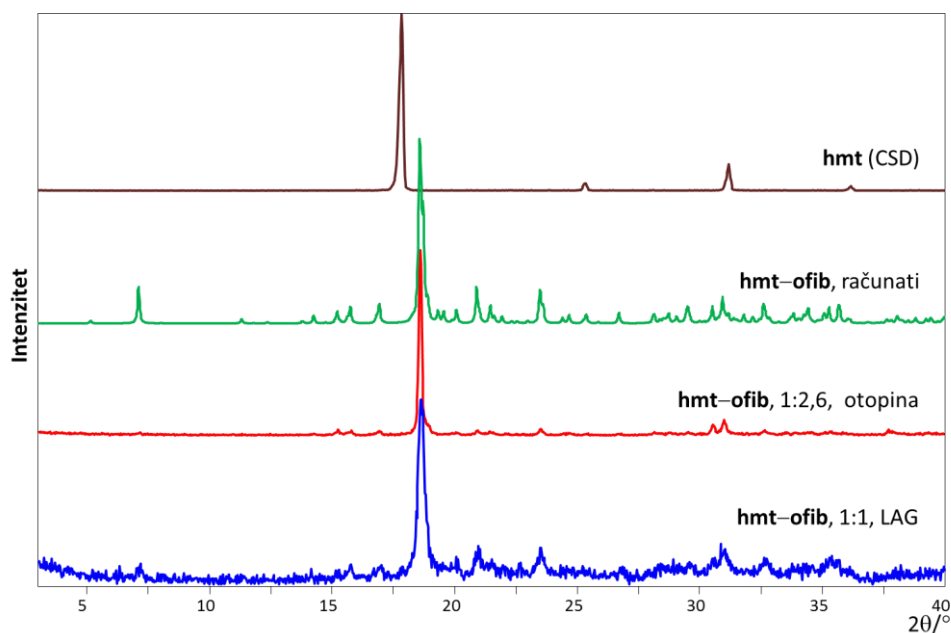


**Slika 12.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanta i produkata dobivenih pokusima kristalizacije iz otopine i mljevenja **hmt** i **1,2-ditfb**

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1.4 Pokusi kokristalizacije urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana

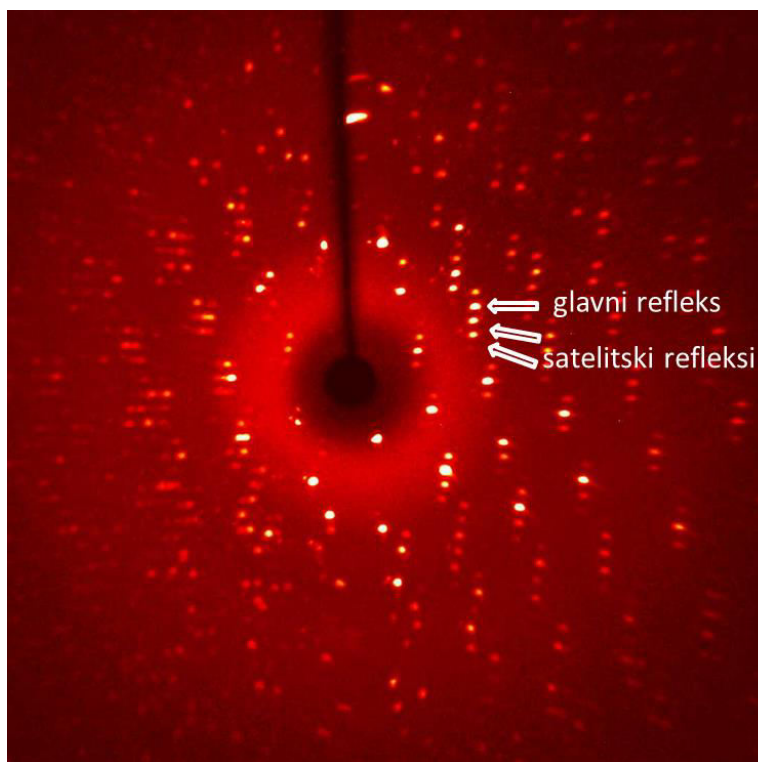
Mehanokemijski pokus mljevenja **hmt** i **ofib** proveden je u stehiometrijskom omjeru 1:1. Pokus kristalizacije iz otopine izveden je u stehiometrijskom omjeru **hmt** i **ofib** <1:3. Usporedba rentgenskih difraktograma praškastog uzorka dobivenog mljevenjem, uzorka dobivenog kristalizacijom iz otopine te računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom na jediničnom kristalu kokristala (**hmt**)(**ofib**) ukazuje na uspješnost sinteze kokristala. Rentgenski difraktogrami na praškastim uzorcima prikazani su na Slici 13.



**Slika 13.** Usporedba difraktogramâ praškastog uzorka reaktanata, produkata kapljevinom potpomognutog mljevenja **hmt** i **ofib**, kokristala (**hmt**)(**ofib**) dobivenog kristalizacijom iz otopine te računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

## 4.2 Difrakcijski pokusi na jediničnim kristalima kokristala (hmt)(ofib)

Tijekom ovog rada uspješno je pripremljen jedinični kristal kokristala (hmt)(ofib). Na slikama difrakcije rentgenskog zračenja jediničnog kristala (hmt)(ofib) pri sobnoj temperaturi (primjer je Slika 14.), uz glavne signale, jasno se vide i satelitski signali te je pronađeno je da je riječ o nesumjerljivo moduliranoj strukturi.



**Slika 14.** Prikaz jedne slike snimljene tijekom pokusa difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (hmt)(ofib) pri 25 °C.

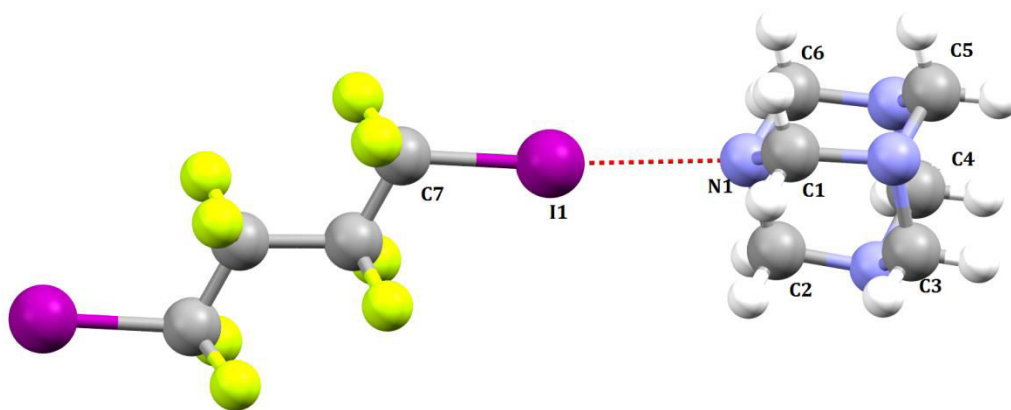
Zanimljivo je da je intenzitet satelita poprilično velik pa se vide satelitski refleksi do četvrtog reda. Temeljem glavnih refleksa određeni su parametri subćelije, a iz satelitskih refleksa parametri modulacijskih vektora,  $\mathbf{q}(25\text{ °C}) = (0,0808, 0, 0,2063)$  i  $\mathbf{q}(-123\text{ °C}) = (0,0824, 0, 0,1907)$ . Struktura je pri sobnoj temperaturi modelirana kao aproksimativno periodična centrosimetrična monoklinska (prostorna grupa  $P2_1/c$ ). Pokus difrakcije na jediničnom kristalu ponovljen je pri -123 °C. U oba slučaja modulacija je bila takva da se približno poklapa s racionalnim smjerovima rešetke pa je strukture bilo moguće riješiti u obliku periodičkih aproksimata (suma prosječnih pozicija atoma u ćeliji periodičnog kristala i njihove devijacije).

Molekule urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana su u stehiometrijskom omjeru 1:1, a međusobno su povezane halogenskim vezama  $I \cdots N$  [ $(d(N1 \cdots I1) = 2,85(4)\text{ Å}; x, y, z]$ . Svaka

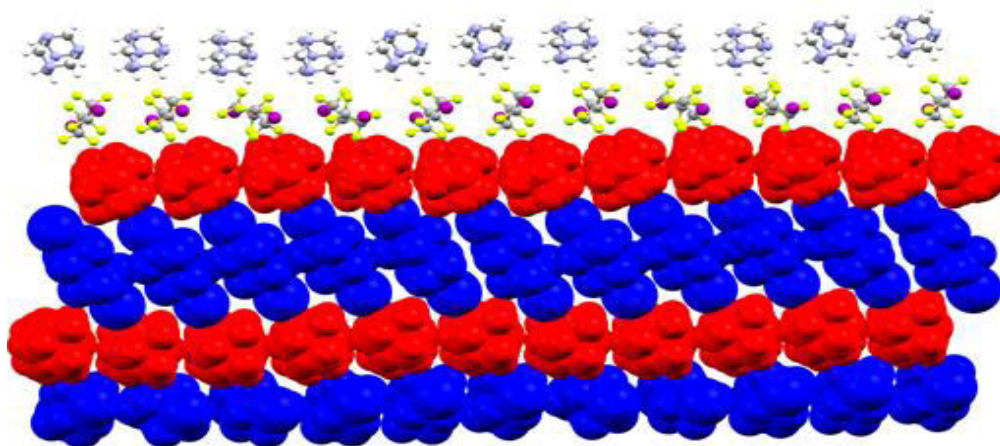


#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

molekula urotropina se povezuje preko dva atoma dušika halogenskom vezom sa molekulama **ofib** i dva atoma dušika sa susjednom molekulom urotropina vodikovom vezom C–H···N [ $d(\text{N5}\cdots\text{C2}) = 3,76(2) \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ] u lance. Lanci se povezuju slabijim vodikovim vezama C–H···F [ $d(\text{F1}\cdots\text{H7A}) = 2,737(2) \text{ \AA}$ ;  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ] i  $d(\text{F1}\cdots\text{H8A}) = 2,997(2) \text{ \AA}$ ;  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ].



**Slika 15.** Prikaz strukture molekuskog kompleksa **(hmt)(ofib)** s označenim atomima i halogenskom vezom (crveno).



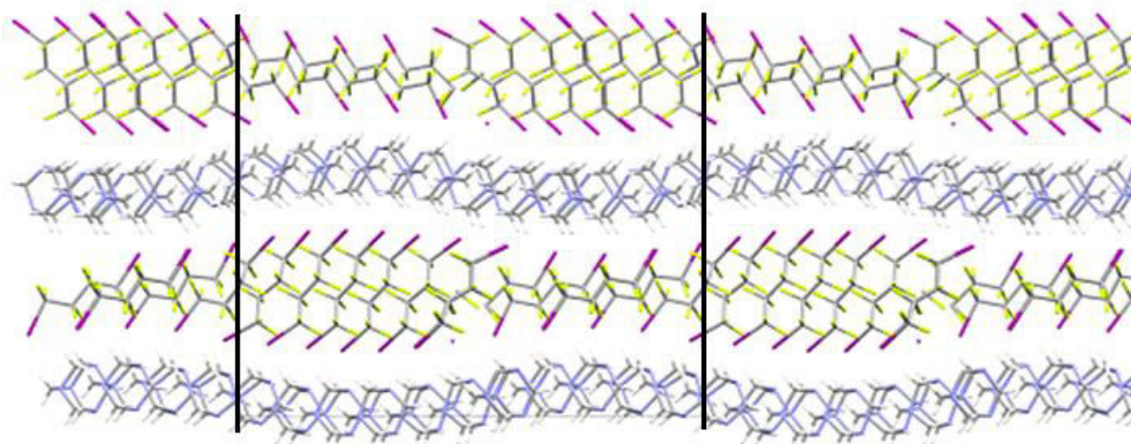
**Slika 16.** Prikaz pakiranja molekula **hmt** i **ofib** u periodičnoj aproksimaciji kristalne strukture kokristala **(hmt)(ofib)** gledano duž smjera kristalografske osi  $c$ . Molekule **hmt** označene su crvenom bojom, a molekule **ofib** plavom.

Struktura pri  $-123 \text{ }^\circ\text{C}$  modelirana je kao aproksimativno periodična necentrosimetrična monoklinska (prostorna grupa  $P2_1$ ). Način povezivanja molekula u kokristalu ostao je isti sa sličnom duljinom halogenske veze  $d(\text{N1}\cdots\text{I1}) = 2,83(6) \text{ \AA}$ . Utvrđeno je da dolazi do promjene duljine modulacijskog vala koji ima približnu periodičnost od 10 subćelija pri sobnoj temperaturi i približno 11 subćelija pri  $-123 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sukladno s time volumen jedinične ćelije kao i broj atoma u ćeliji  $Z$  se mijenja (pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 8625,7 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 20$ ; pri  $-123 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 9098,5 \text{ \AA}^3$ ,

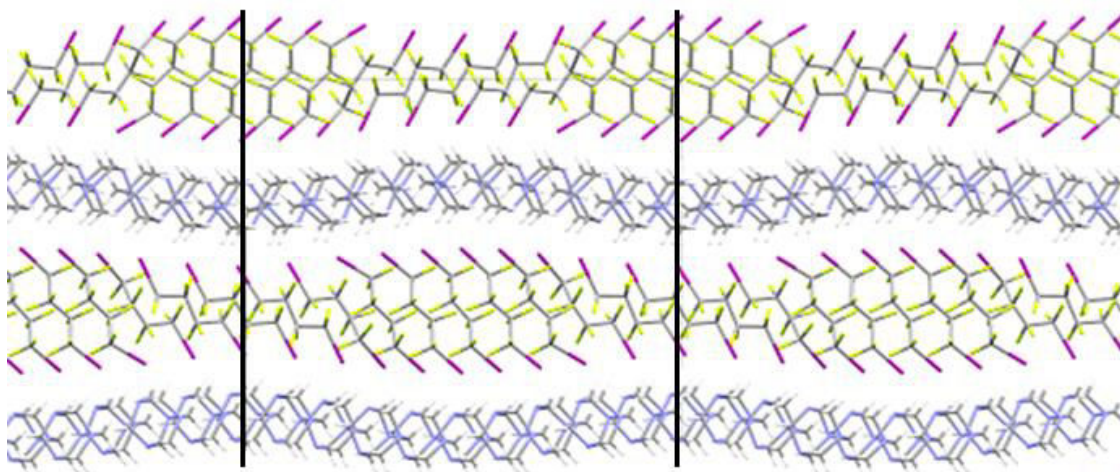
#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

$Z = 22$ ). Također, prostorna grupa jedinične ćelije pri  $-123\text{ °C}$  ne može biti centrosimetrična pošto ima neparan broj subćelija.

Osnovni kristalografski podaci riješenih struktura dani su u tablicama 6 i 7.



$$q(-123\text{ °C}) = (0,0824, 0, 0,1907)$$



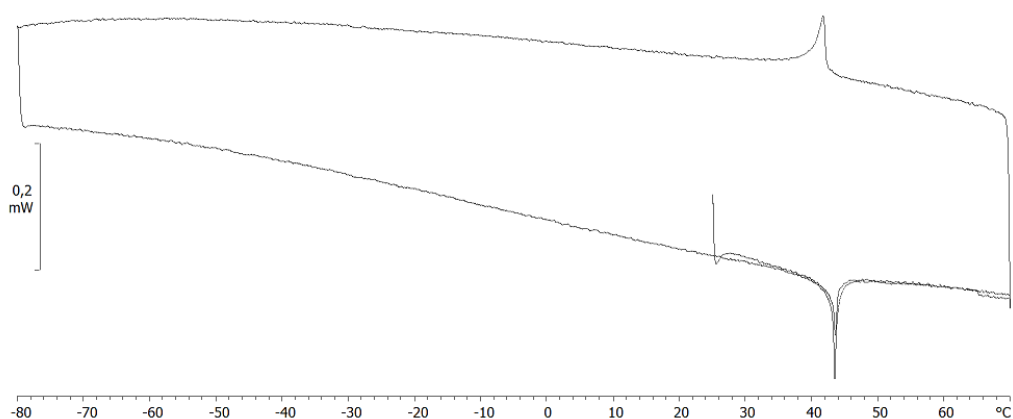
$$q(25\text{ °C}) = (0,0808, 0, 0,2063)$$

**Slika 17.** Prikaz periodične aproksimacije strukture kokristala **(hmt)(ofib)** uz označenu duljinu jedinične ćelije i s parametrima pripadajućih  $q$  vektora na temperaturama  $-123\text{ °C}$  i  $25\text{ °C}$ .

Uzrok modulacije je promjena konformacije i zakretanje molekula **ofib**. Ukoliko uzmemo u obzir sličnost faznih promjena kao i moduliranu kristalnu strukturu kokristala **(hmt)(ofib)** sa skupinom spojeva urotropina sa zasićenim alifatskim dikarboksilnim kiselinama (opisanih u poglavlju 2.3.1) možemo pretpostaviti da urotropin, zbog svojih svojstava (kvazisferična molekula, tetraedarski skokovi), u kokristalu sa "štapićastim" ditopičnim donorima bilo vodikove bilo halogenske veze uzrokuje promjenu konformacije i zakretanje molekula donora.

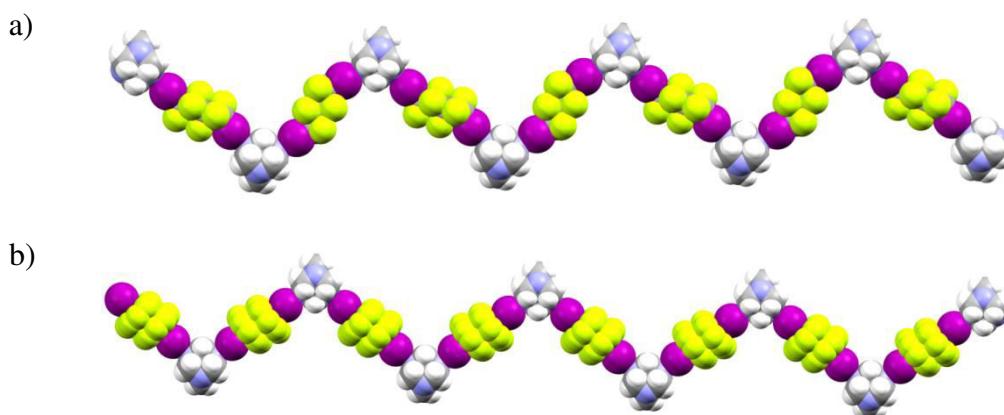
#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Naknadnim mjerenjem utvrđeno je da se promjena prostorne grupe iz centrosimetrične u necentrosimetričnu događa između 0 °C i sobne temperature. Promjenu ne prati odgovarajući termalni pik pri DSC analizi. DSC pokus na pripremljenom kokristalu rađen je uz kružni program, a dobiveni oštri endotermni signal sa početkom pri 40 °C kod zagrijavanja i komplementarni egzotermni signal sa početkom pri 44 °C kod hlađenja ukazuje na reverzibilni fazni prijelaz (približno 42 °C) (Slika 18). Pri ovom koraku ne dolazi do gubitka mase pa je napravljen pokus difrakcije rentgenskog zračenja jediničnog kristala na 52 °C, iznad temperature signala koji odgovara promjeni.



**Slika 18.** DSC krivulja pripremljenog kokristala (**hmt**)(**ofib**)

Kokristal pri 52 °C kristalizira u nemoduliranoj rompskoj prostornoj grupi *Cmcm*. s neredom u difluormetilenskim grupama **ofib** molekule. Način povezivanja molekula sličan je kao kod strukture pri sobnoj temperaturi (Slika 19.) Molekule **hmt** i **ofib** povezane su halogenskim vezama C–I...N [ $d(\text{N}\cdots\text{I}) = 2,87(1) \text{ \AA}$ ;  $x, y, z$ ].



**Slika 19.** Prikaz povezivanja molekula urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana u kokristalu (**hmt**)(**ofib**) a) pri 25 °C, b) pri 52 °C.

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

**Tablica 6.** Pregled osnovnih kristalografskih podataka subćelija (pri -123 i 25 °C) i jedinične ćelije (pri 52 °C) spoja **(hmt)(ofib)**.

Molekulska formula	$(C_6H_{12}N_4)(C_4F_8I_2)$		
$M_r$	594,026		
$T / ^\circ C$	<b>- 123</b>	<b>25</b>	<b>52</b>
Podatci:			
$a / \text{Å}$	5,911(19)	5,976(5)	9,562(8)
$b / \text{Å}$	24,210(4)	24,820(3)	7,147(2)
$c / \text{Å}$	5,947(14)	6,015(5)	25,394(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	103,94(3)	105,82(5)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	<b>825,9(2)</b>	<b>858,4(6)</b>	<b>1735,4(17)</b>

**Tablica 7.** Pregled osnovnih kristalografskih podataka superćelija koje su periodične aproksimacije kristalne i molekulske strukture **(hmt)(ofib)**.

Molekulska formula	$(C_6H_{12}N_4)(C_4F_8I_2)$	
$M_r$	594.026	
$T / ^\circ C$	<b>- 123</b>	<b>25</b>
Podatci:		
$a / \text{Å}$	14,466(1)	14,743(5)
$b / \text{Å}$	24,192(3)	24,818(5)
$c / \text{Å}$	26,060(1)	23,920(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	93,93(4)	99,712(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	<b>9098,5(3)</b>	<b>8626,7(4)</b>
$Z$	22	20

## **5. ZAKLJUČAK**

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je mehanokemijskom sintezom u čvrstom stanju i tradicionalnom kristalizacijom iz otopine ispitati mogućnost pripreve kokristala urotropina s donorima halogenske veze: pentafluorjodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom i oktafluor-1,4-dijodbutanom. Mehanokemijski pokusi pokazali su se dobrima za brzo i efikasno ispitivanje mogućnosti pripreve kokristala te kontrolu stehiometrije u kojoj reaktanti reagiraju i daju molekularni kompleks. Mehanokemijski pokusi rezultirali su kokristalima u slučaju urotropina i donorâ oktafluor-1,4-dijodbutana i tetrafluor-1,2-dijodbenzena. Priprema jediničnog kristala bila je uspješna u slučaju urotropina i oktafluor-1,4-dijodbutana. Pripremljenim kokristalima izučena je struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu i termička svojstva razlikovno-pretražnom kalorimetrijom.

Za pripremljeni kokristal (**hmt**)(**ofib**) je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu utvrđeno da je pri temperaturi  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$  i pri sobnoj temperaturi nesumjerljivo modulirana kristalna struktura. Temeljem glavnih refleksa određeni su parametri subćelije, a iz satelitskih refleksa parametri modulacijskih vektora,  $q(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = (0,0808, 0, 0,2063)$  i  $q(-123\text{ }^{\circ}\text{C}) = (0,0824, 0, 0,1907)$ . U oba slučaja modulacija je bila takva da se modulacijski val približno poklapa s racionalnim smjerovima rešetke pa je strukture bilo moguće riješiti u obliku periodičkih aproksimacija. Tako je pri sobnoj temperaturi jedinična ćelija modelirana kao aproksimativno periodična centrosimetrična monoklinska (grupa  $P2_1/c$ ,  $Z = 22$ ), a niskotemperaturna modelirana kao aproksimativno periodična necentrosimetrična monoklinska (grupa  $P2_1$ ,  $Z = 20$ ). Kokristal pri  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  ima rompsku kristalnu strukturu (grupa  $Cmcm$ ) sa neredom u difluormetilenskim grupama molekule **ofib**. Molekule urotropina povezuju se preko dva atoma dušika s molekulama oktafluor-1,4-dijodbutana  $I\cdots N$  halogenskim vezama, a preko druga dva atoma dušika sa susjednim molekulama urotropina  $C-H\cdots N$  vodikovim vezama. Lanci se međusobno povezuju slabijim  $C-H\cdots F$  vodikovim vezama.

Uzrok modulacije pronađen je u promjeni konformacije i zakretanju molekula **ofib** do kojih dolazi zbog poteškoća u slaganju kvazisferičnih molekula urotropina i štapićastih molekula **ofib** u kristalu.

Prijelaz iz niskotemperaturne forme kokristala u formu prisutnu na sobnoj temperaturi događa se između  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  i sobne temperature. Na DSC krivulji nije uočen odgovarajući endotermni maksimum, ali se vidi maksimum koji odgovara faznom prijelazu u rompski polimorf pri temperaturi oko  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## **6. LITERATurna VRELA**

1. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
2. N. Blažević, D. Kolbah, B. Belin, V. Šunjić, F. Kajfež, *Synthesis (Stuttg)*. **1979** (1979) 161–176.
3. M. Lausch, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **71** (1980) 182–186.
4. F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **B58** (2002) 380–388.
5. G. R. Desiraju, *Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
6. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
7. A. I. Kitaigorodsky, K. V. Mirskaya, *Mater. Res. Bull.* **7** (1972) 1271–1280.
8. G. R. Desiraju, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
9. C. B. Aakeröy, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **62** (2006) s75–s75.
10. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **27** (1997) 1475–1482.
11. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
12. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46** (1990) 256–262.
13. A. I. Kitaigorodsky, *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 199–202.
14. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **13** (2011) 3224–3231.
15. E. R. T. Tiekink, J. J. Vittal, *Frontiers in Crystal Engineering* (2006).
16. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1619–1636.
17. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
18. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7524–7525.
19. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* (2017).
20. C. B. Aakeröy, M. Fasulo, N. Schultheiss, J. Desper, C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 13772–13773.
21. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Second edition (2009).
22. G. R. Desiraju, *CrystEngComm* **5** (2003) 466.
23. J. D. Dunitz, *CrystEngComm* **5** (2003) 506.
24. A. D. Bond, *CrystEngComm* **9** (2007) 833.
25. A. Yadav, A. Shete, A. Dabke, P. Kulkarni, S. Sakhare, *Indian J. Pharm. Sci.* **71** (2009) 359.
26. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **58** (2002) 389–397.
27. A. F. Andersen, *Acta Crystallogr.* (1957) 107.
28. M. Delpine, *Bull. Soc. Chim.* **13** (1895) 358.
29. M. J. Caulfield, M. G. Looney, R. a Pittard, D. H. Solomon, *Polymer (Guildf)*. **39** (1998) 6541–6548.



## 6. LITERATURNA VRELA

30. K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, R. Höke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2000).
31. R. R. K. Eller, E. Henkes, H. Höke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2000).
32. W. Li, J.-P. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Aust. J. Chem.* **54** (2001) 213–217.
33. C. B. Pinheiro, M. Gardon, G. Chapuis, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **59** (2003) 416–427.
34. M. Hostettler, H. Birkedal, M. Gardon, G. Chapuis, D. Schwarzenbach, M. Bonin, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **55** (1999) 448–458.
35. R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, *European J. Org. Chem.* **2013** (2013) 1603–1610.
36. IUCr, *Report of the Executive Committee for 1991*, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **48** (1992) 922–946.
37. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951–1953.
38. S. Van Smaalen, *Crystallogr. Rev.* **4** (1995) 79–202.
39. T. Janssen, a. Janner, a. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff, *Int. Tables Crystallogr. C* (2006) 907–955.
40. H. Kayser, *Handb. Der Spectrosc.* (1900).
41. U. Dehlinger, *Z. Krist.* (1927) 615.
42. A. Kochendorfer, *Z. Kristallogr.* (1939) 149.
43. G. D. Preston, *Proc. Roy. Soc. A* (1938) 526.
44. V. Daniel, H. Lipson, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **182** (1944) 378–387.
45. F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. A* **198** (1949) 216–225.
46. K. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan* **12** (1957) 7–13.
47. C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* **417** (1936) 1–48.
48. A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. Japan* **14** (1959) 807–821.
49. H. Futama, Y. Shiozaki, A. Chiba, E. Tanaka, T. Mitsui, J. Furuichi, *Phys. Lett. A* **25** (1967) 8–9.
50. P. Coppens, V. Petricek, D. Leventis, F. K. Larsen, A. Paturle, G. Yan, A. D. LeGrand, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1695–1697.
51. G. Chapuis, A. Arakcheeva, *Rend. Lincei* **24** (2013) 1–12.
52. P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45**. (n.d.) 587.
53. V. Heine, E. H. Simmons, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **43** (1987) 289–294.
54. P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. Sect. A* **30** (1974) 777–785.
55. A. Janner, T. Janssen, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 643–658.
56. T. Janssen, *Symmetry (Basel)*. **6** (2014) 171–188.
57. T. Janssen, A. Janner, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70** (2014) 617–

## 6. LITERATURNA VRELA

- 651.
58. P. X. D. C. 1.3e, *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*, Philips Anal. B. V. Netherlands (2001).
59. P. X. G. & I. 1.3e, *Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e*, Philips Anal. B. V. Netherlands (2001).
60. *CrysAlis CCD v171.23*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK. (2003).
61. *CrysAlis RED v171.23*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK. (2003).
62. *CrysAlis PRO v171.32*, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK. (2007).
63. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
64. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
65. P. X. P. 1.0, *Philips Anal. B. V.*, Netherlands (1999).
66. *STARe Software v.9.01.*, STARe Softw. MettlerToledo GmbH (2006).

## 7. POPIS OZNAKA I KRATICA

### 7. POPIS OZNAKA I KRATICA

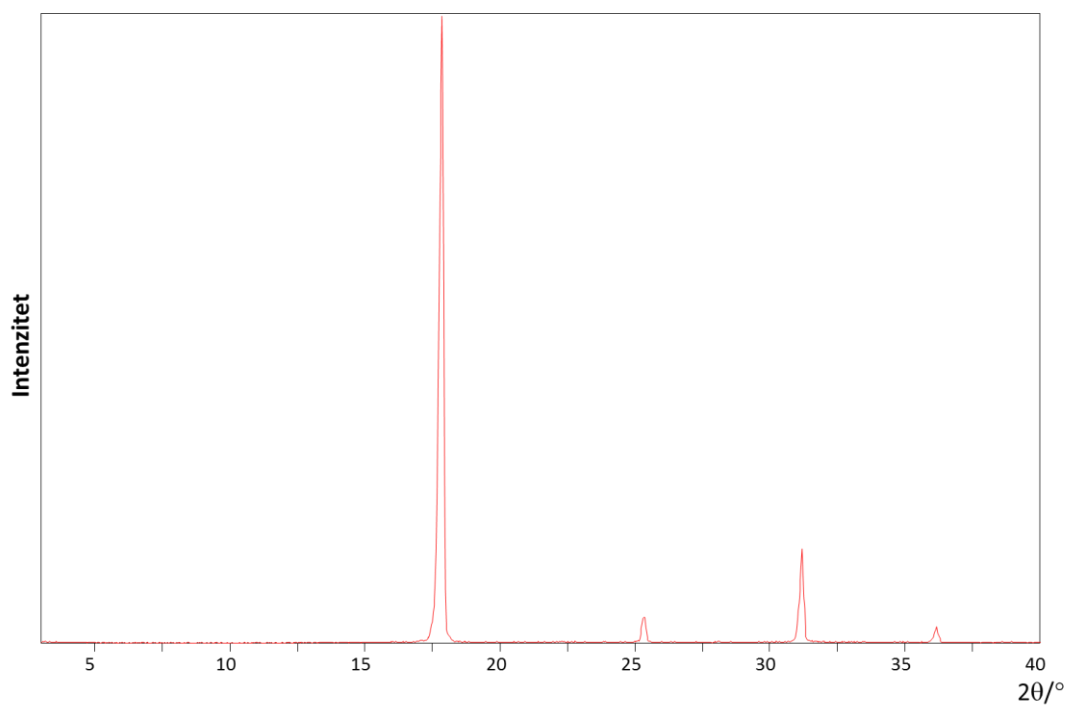
Zbog preglednosti i izbjegavanja dugih i složenih sustavnih imena (IUPAC) te kako bi tekst bio što čitljiviji, za označavanje otapala, reagensa, sintetiziranih spojeva, produkata te raznih mjernih metoda i metoda sinteze korištene su kratice, posebno one pronađene u *Hrvatskoj nomenklaturi anorganske kemije, Nomenklaturi organskih spojeva* i drugdje u literaturi.

Donja tablica prikazuje popis kratice korištenih u tekstu i sustavnih imena spojeva ili metoda na koje se odnose.

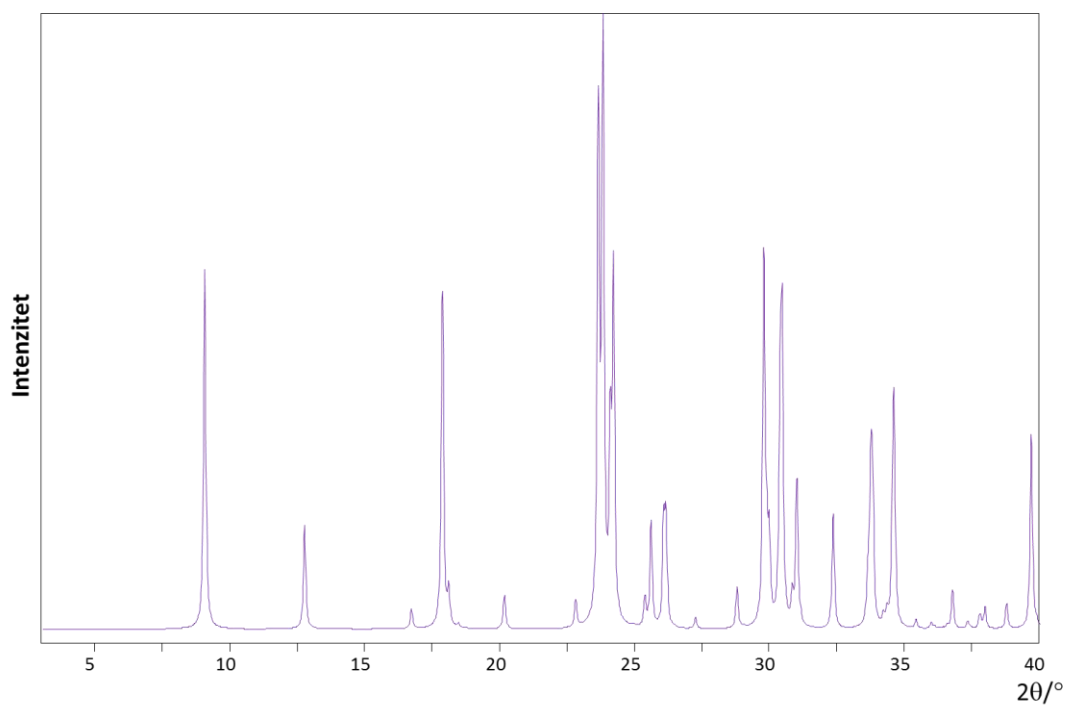
Oznaka spoja/metode	Ime spoja/metode
(hmt)(ofib)	kokristal – urotropin oktafluor-1,4-dijodbutan u omjeru 1:1
<b>hmt</b>	urotropin (heksametilentetramin)
<b>1,2-ditfb</b>	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
<b>1,4-ditfb</b>	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
<b>ipfb</b>	tetrafluorjodbenzen
<b>ofib</b>	oktafluor-1,4-dijodbutan
DKM	diklormetan
EMK	etil-metil keton
NM	nitrometan
ACN	acetonitril
LAG	mljevenje potpomognuto tekućinom (eng. <i>liquid assisted grinding</i> )
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. <i>differential scanning calorimetry</i> )
SCXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na jedničnom kristalu (eng. <i>single crystal X-ray diffraction</i> )
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. <i>powder X-ray diffraction</i> )

## **8. DODATAK**

## 8. DODATAK

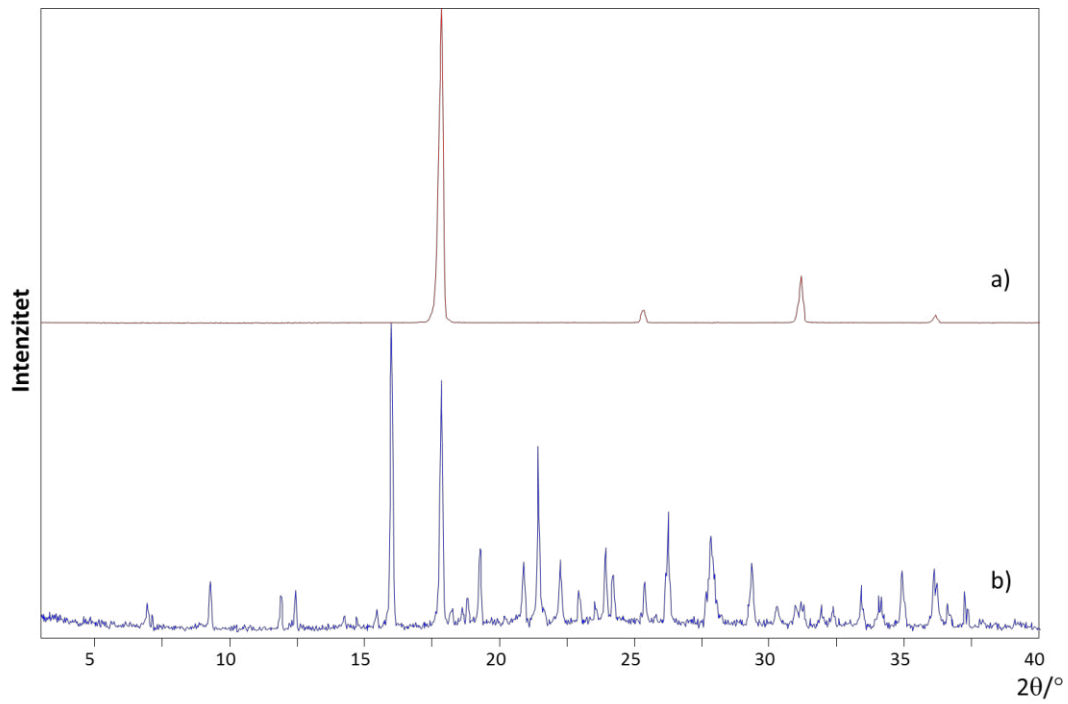


**Slika 21.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja **hmt**.

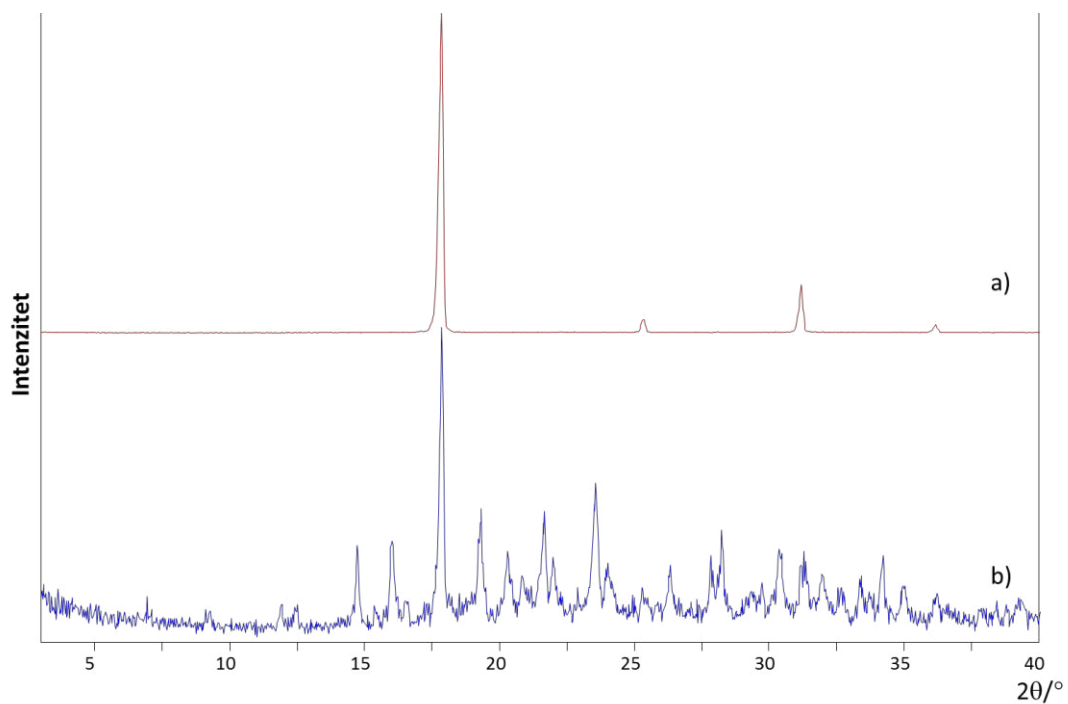


**Slika 22.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja **1,2-ditfb**.

## 8. DODATAK

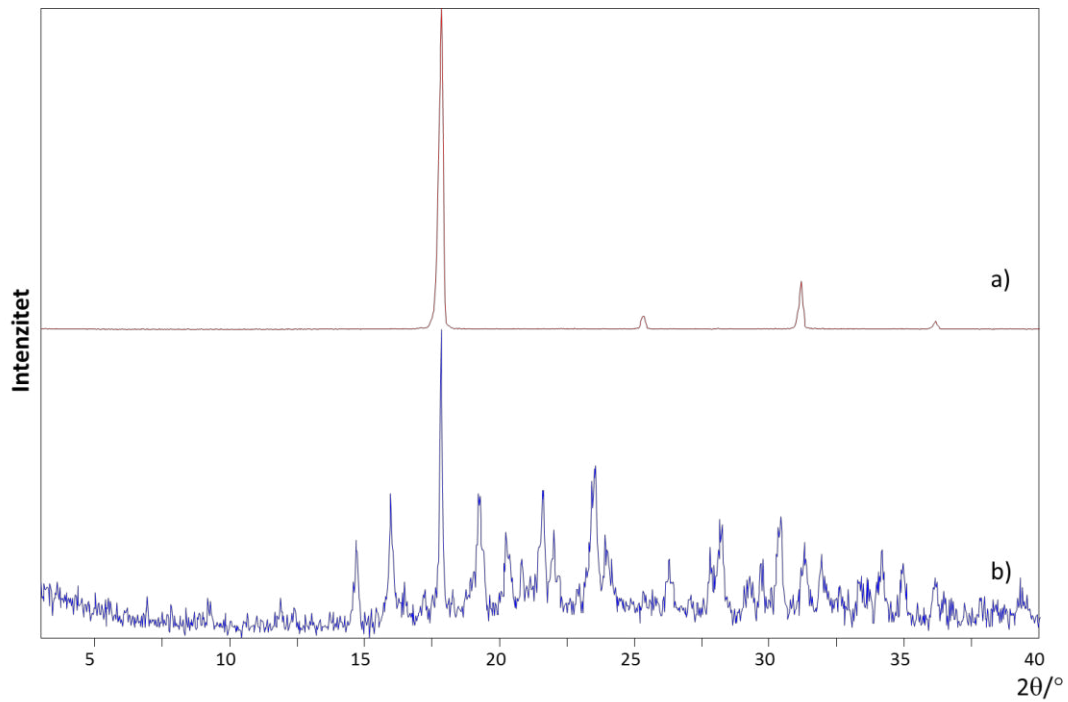


**Slika 23.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:2,6.

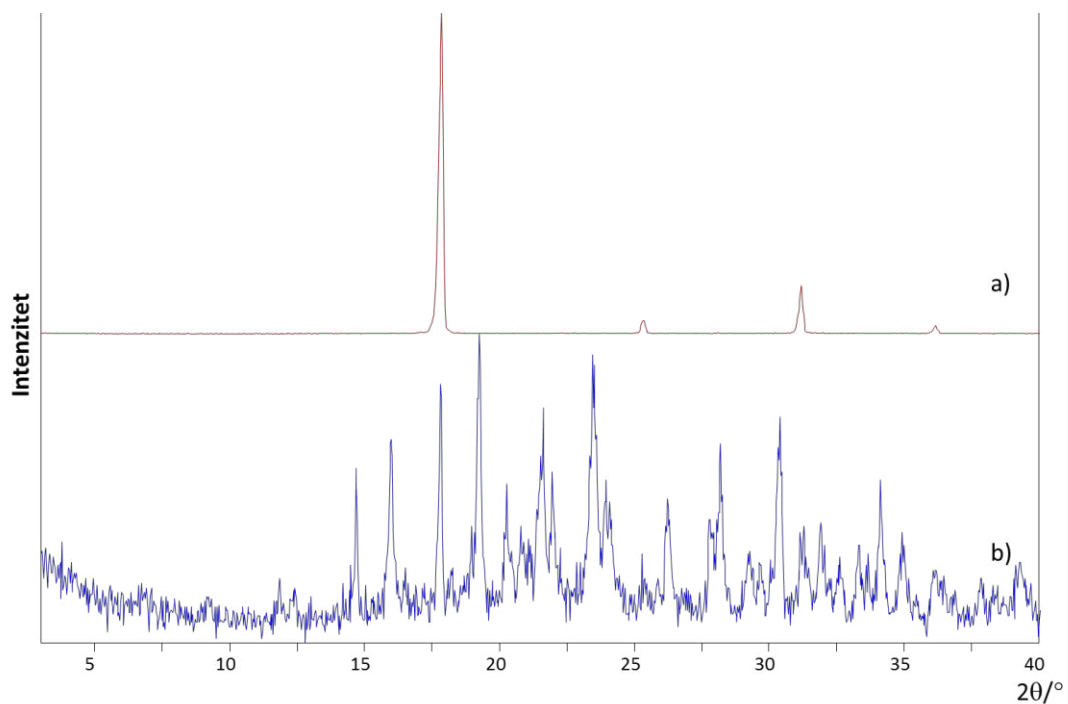


**Slika 24.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:1.

## 8. DODATAK

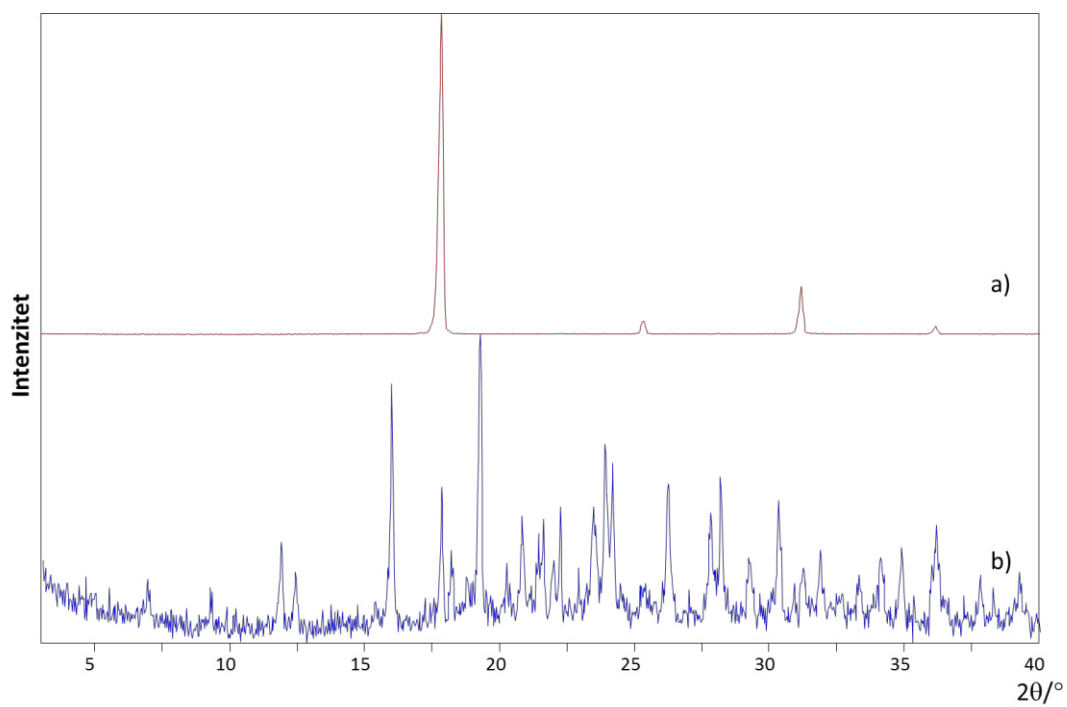


**Slika 25.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:2.

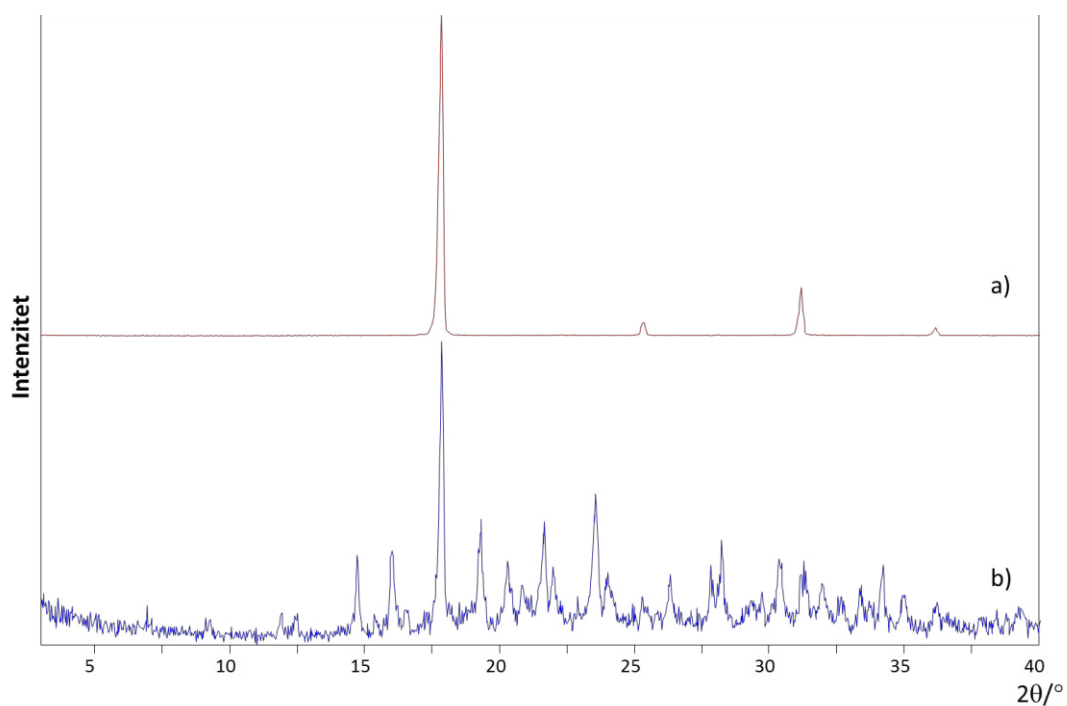


**Slika 26.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:4.

## 8. DODATAK



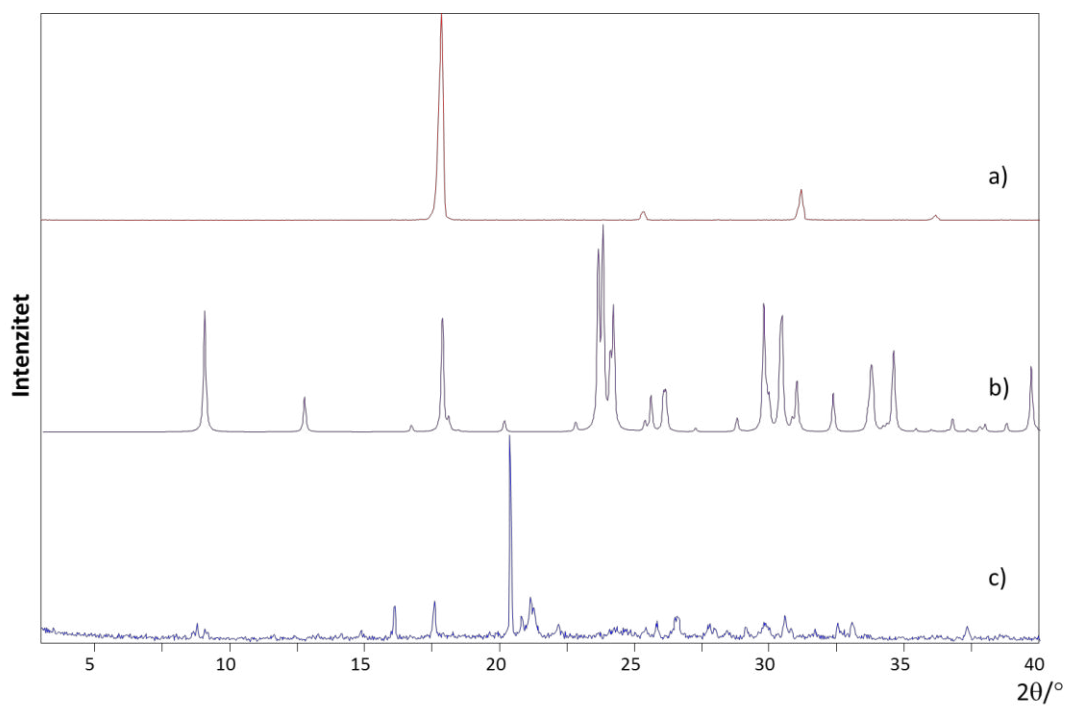
**Slika 27.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven otopinskom sintezom **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:3.



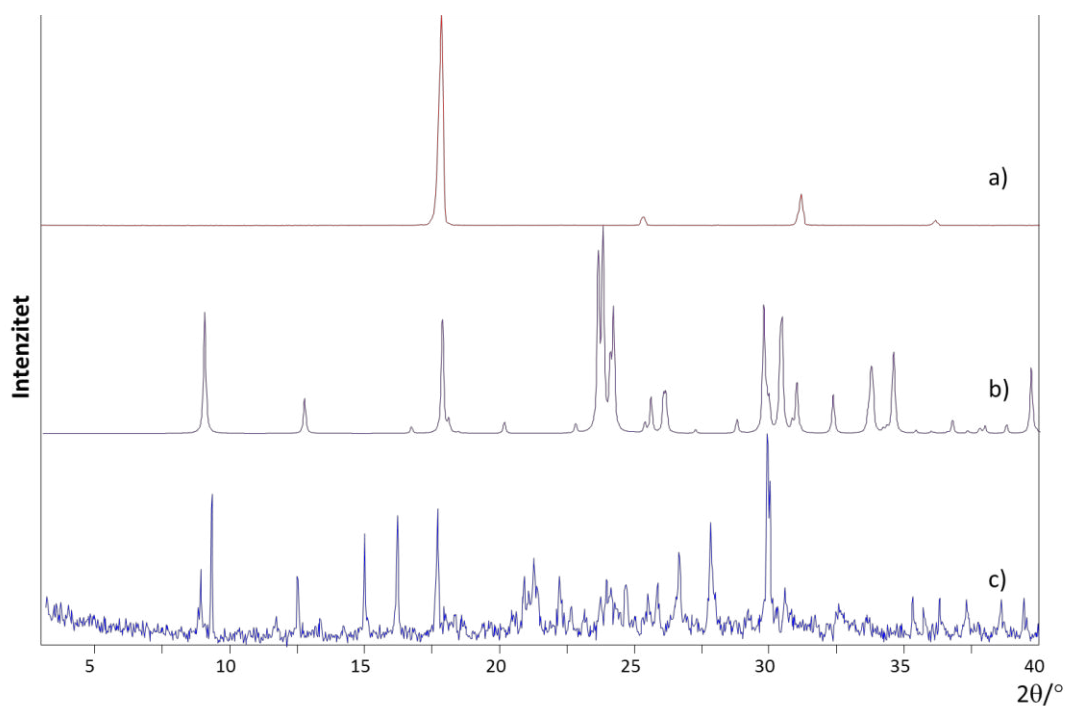
**Slika 28.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **ipfb** u omjeru 1:1.



## 8. DODATAK

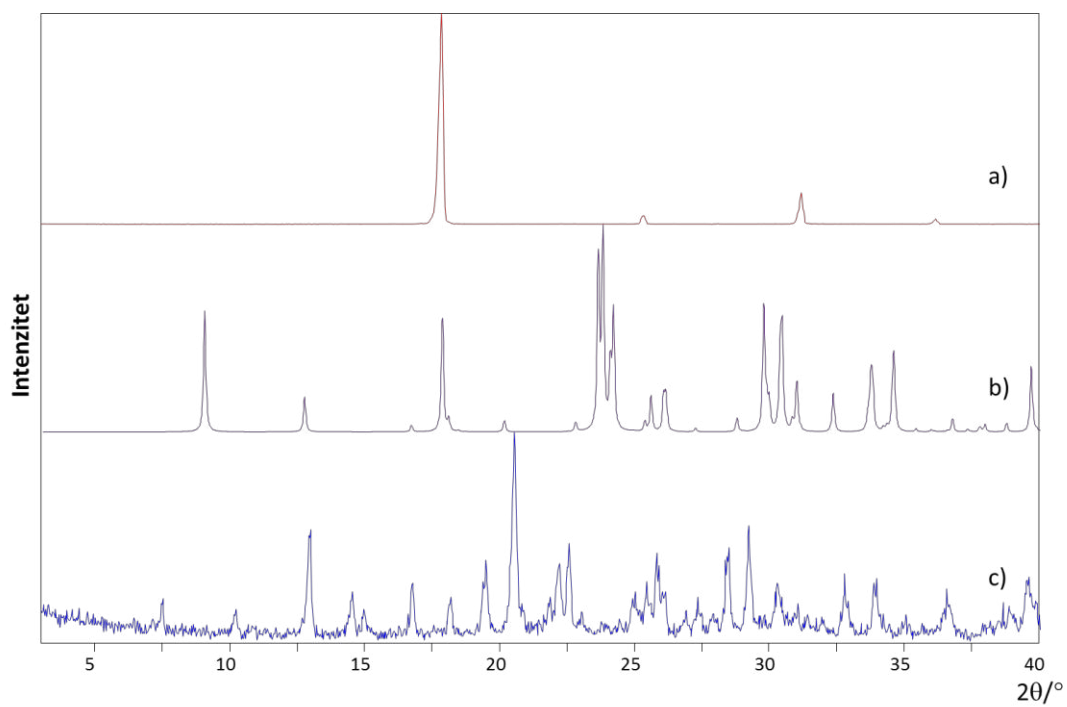


**Slika 29.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:3.

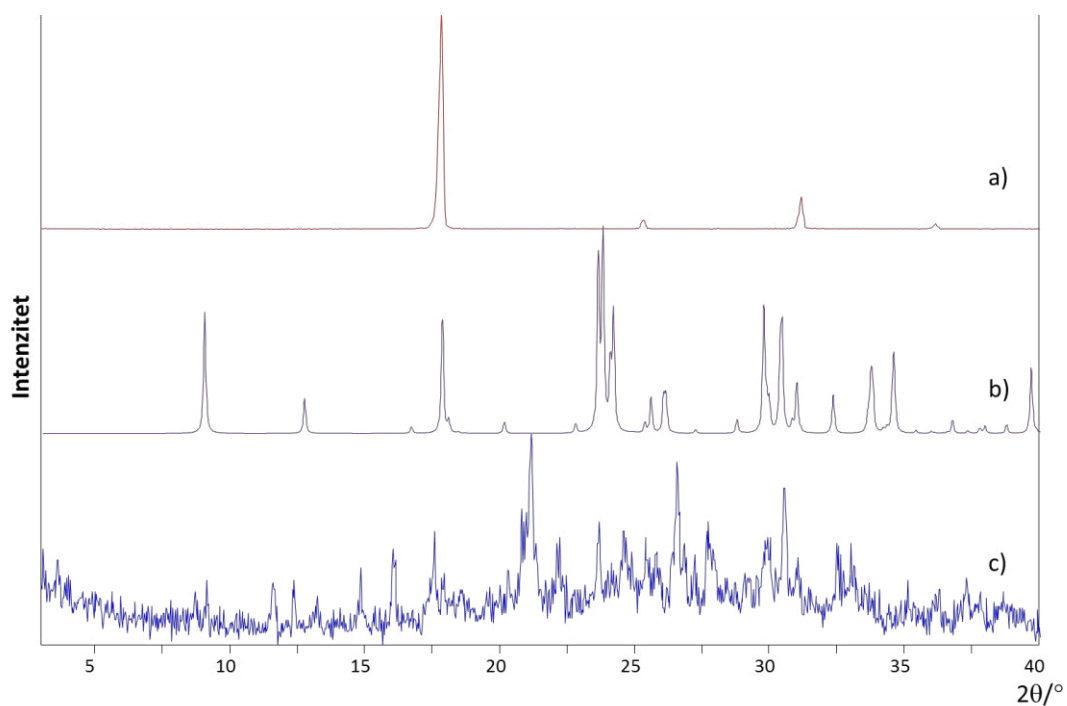


**Slika 30.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven otopinskom sintezom **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:3.

## 8. DODATAK

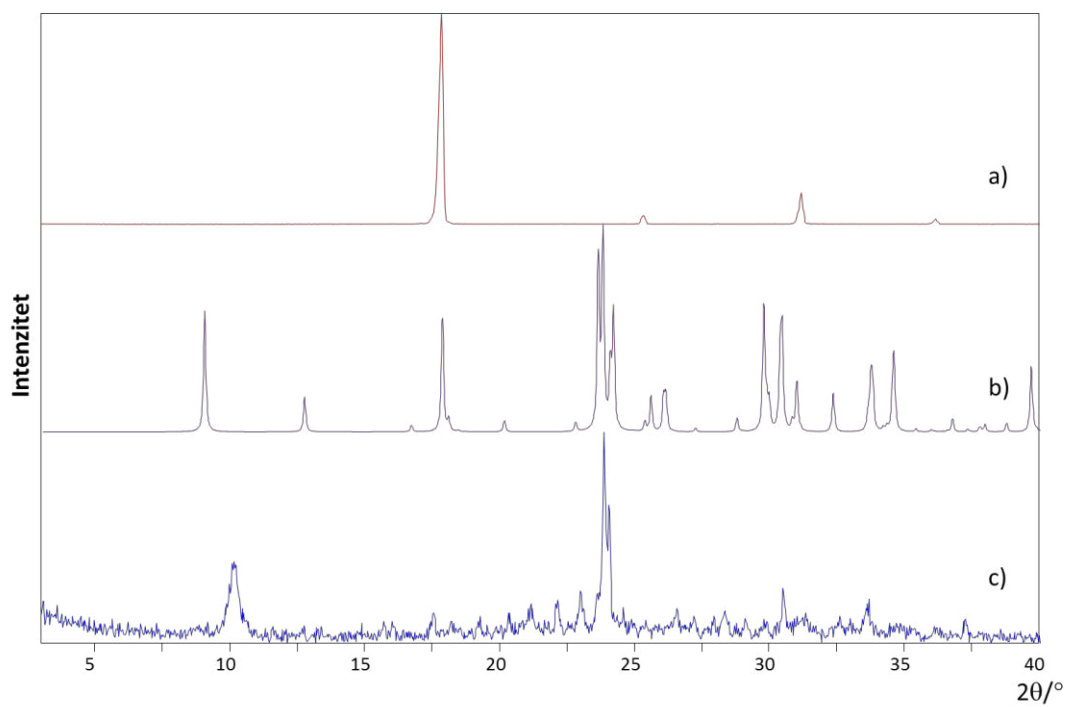


**Slika 31.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:1.

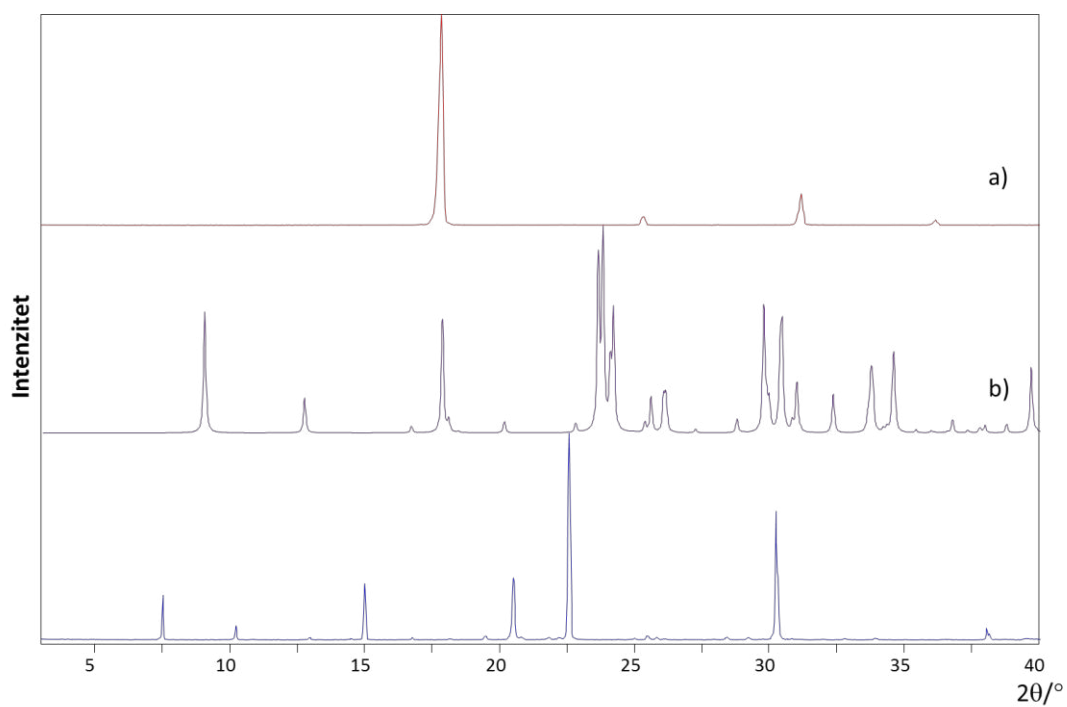


**Slika 32.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:2.

## 8. DODATAK

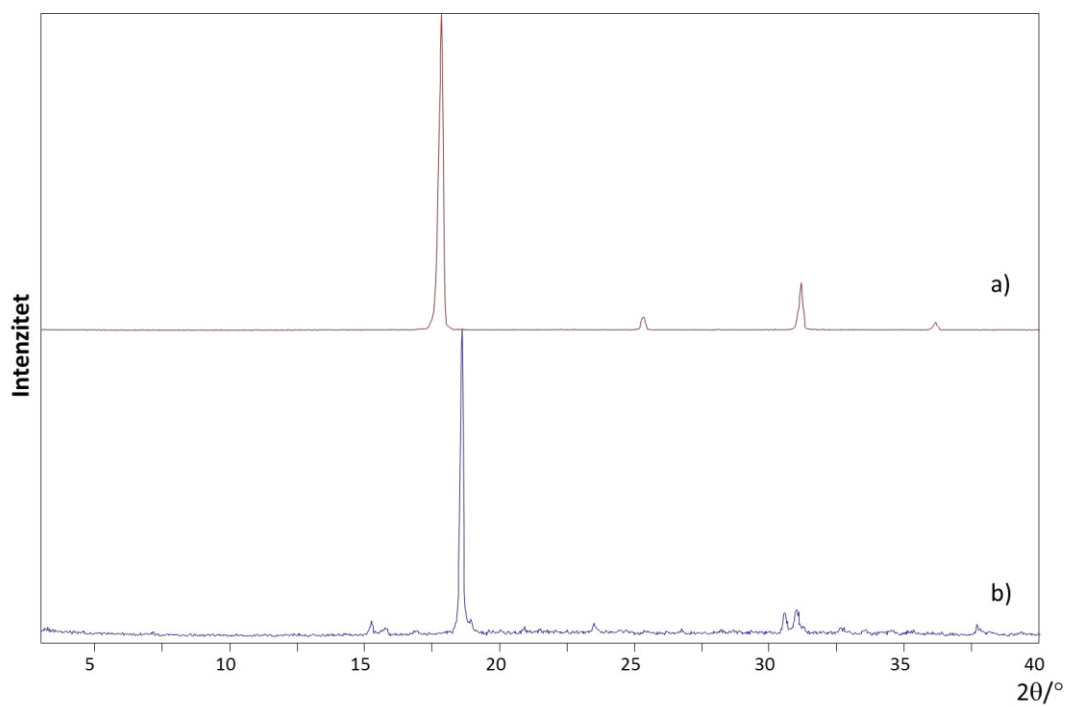


**Slika 33.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven mljevenjem **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:4.



**Slika 34.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) **1,2-ditfb**, c) uzorak dobiven otopinskom sintezom **hmt** i **1,2-ditfb** u omjeru 1:1.

## 8. DODATAK



**Slika 35.** Rentgenski difraktogram praškastog uzorka spoja a) **hmt**, b) uzorak dobiven otopinskom sintezom **hmt** i **ofib** u omjeru 1:2,6.

## 8. DODATAK

**Tablica 9.** Opći i kristalografski podaci spoja **(hmt)(ofib)** pri  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

Molekulska formula	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2)$
Relativna molekulska masa, $M_r$	594,026
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	5,911(19)
$b / \text{Å}$	24,210(4)
$c / \text{Å}$	5,947(14)
$\alpha / ^{\circ}$	90
$\beta / ^{\circ}$	103,94(3)
$\gamma / ^{\circ}$	90
$V / \text{Å}^3$	825,9(2)
$Z$	2
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	1,883
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / ^{\circ}\text{C}$	-123
Dimenzije kristala / $\text{mm}^3$	0,65 x 0,41 x 0,26
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu / \text{mm}^{-1}$	0,212
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	4656
$\theta$ -područje sakupljanja refleksa / $^{\circ}$	3,8–27,0
$h$	$-18 \leq h \leq 18$
$k$	$-30 \leq k \leq 30$
$l$	$-33 \leq l \leq 33$
Metoda pretraživanja refleksa	$\omega$
Broj sakupljenih refleksa	37977
Broj neovisnih refleksa	20803
Broj opaženih refleksa [ $I > 4\sigma(I)$ ]	3215
Broj utočnjavanih parametara	562
Ostatak elektronske gustoće u $\partial F$ -mapi, $\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min} / \text{e Å}^{-3}$	2.669; -2.527
Ekstinkcijski koeficijent	–
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0)$	0,0514
Težinski faktor nepouzdanosti, $R_w(F_0^2)$	0,1281
Valjanost korištene težinske jednadžbe $F^2$ , $S$	0,940
Najveći omjer pomaka utočnjavanog parametra i standardnog odstupanja, $\Delta_{\max} / \sigma$	0,000

## 8. DODATAK

Tablica 10. Opći i kristalografski podaci spoja (hmt)(ofib) pri 25 °C

Molekulska formula	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> I <sub>2</sub> )
Relativna molekulska masa, $M_r$	594,026
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	5,976(5)
$b / \text{Å}$	24,818(5)
$c / \text{Å}$	6,015(5)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	105,82(5)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	858,4(6)
$Z$	2
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	2,287
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / ^\circ\text{C}$	23
Dimenzije kristala / $\text{mm}^3$	0,65 x 0,41 x 0,26
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu / \text{mm}^{-1}$	0,227
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	5560
$\theta$ -područje sakupljanja refleksa / $^\circ$	3,8–27,0
$h$	$-18 \leq h \leq 17$
$k$	$-31 \leq k \leq 31$
$l$	$-30 \leq l \leq 30$
Metoda pretraživanja refleksa	$\omega$
Broj sakupljenih refleksa	18768
Broj neovisnih refleksa	3382
Broj opaženih refleksa [ $I > 4\sigma(I)$ ]	3215
Broj utočnjavanih parametara	1076
Ostatak elektronske gustoće u $\partial F$ -mapi, $\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min} / \text{e Å}^{-3}$	0.612; -1.165
Ekstinkcijski koeficijent	–
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0)$	0.0554
Težinski faktor nepouzdanosti, $R_w(F_0^2)$	0.1233
Valjanost korištene težinske jednadžbe $F^2, S$	0,623
Najveći omjer pomaka utočnjavanog parametra i standardnog odstupanja, $\Delta_{\max} / \sigma$	0,000

## 8. DODATAK

Tablica 11. Opći i kristalografski podaci spoja (hmt)(ofib) pri 52 °C

Molekulska formula	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> I <sub>2</sub> )
Relativna molekulska masa, Mr	594,026
Kristalni sustav	Rompski
Prostorna grupa	<i>Cmcm</i>
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	9,562(8)
$b / \text{Å}$	7,147(2)
$c / \text{Å}$	25,394(8)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1735,4(17)
$Z$	4
Računata gustoća, $D_c / \text{g cm}^{-3}$	2,273
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / ^\circ\text{C}$	52
Dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,65 x 0,41 x 0,26
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu / \text{mm}^{-1}$	0,370
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	1112
$\theta$ -područje sakupljanja refleksa / °	3,7–27,0
$h$	$-12 \leq h \leq 12$
$k$	$-9 \leq k \leq 8$
$l$	$-32 \leq l \leq 32$
Metoda pretraživanja refleksa	$\omega$
Broj sakupljenih refleksa	38881
Broj neovisnih refleksa	6763
Broj opaženih refleksa [ $I > 4\sigma(I)$ ]	1008
Broj utočnjavanih parametara	494
Ostatak elektronske gustoće u $\delta F$ -mapi, $\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min} / \text{e Å}^{-3}$	0.929; -0.813
Ekstinkcijski koeficijent	–
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0)$	0,0767
Težinski faktor nepouzdanosti, $R_w(F_0^2)$	0,2037
Valjanost korištene težinske jednadžbe $F^2, S$	0,922
Najveći omjer pomaka utočnjavanog parametra i standardnog odstupanja, $\Delta_{\max} / \sigma$	0,330

## **9. ŽIVOTOPIS**



## 9. ŽIVOTOPIS

### Davor Tolj

e-mail: **davortolj1@gmail.com**

### Osobni podaci

*Datum rođenja:* 30.3.1991.  
*Mjesto rođenja:* Sarajevo, Bosna i Hercegovina  
*Državljanstvo:* Hrvatsko

### Poznavanje jezika

*Materinji* Hrvatski  
*Aktivno* Engleski  
*Pasivno* Talijanski

### Članstva u strukovnim udrugama

- Hrvatsko kristalografsko društvo (od 2016.)

### Obrazovanje

2013. – 2017. **diplomski studij** – istraživački smjer, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska  
2013. **Sveučilišni prvostupnik kemije** sa završnim radom "Koloidni sustavi"  
2009. – 2013. **preddiplomski studij**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska  
2005. – 2009. Gimnazija Marka Marulića, opći smjer, Split, Hrvatska  
1997. – 2005. Osnovna škola Sućidar, Split, Hrvatska

### Sudjelovanje na konferencijama

21. – 25. 9. 2016. 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (CSCM24, IUCr), Bol, Hrvatska  
Davor Tolj, Vladimir Stilinović, Edi Topić, Vinko Nemeč, Dominik Cinčić  
"Incommensurately modulated structure of the halogen bonded cocrystal of urotropine and octafluoro-1,4-diiodobutane"

### Radno iskustvo – znanstveni rad

rujan 2012. – veljača 2013. **Sinteza i karakterizacija nanočestica željezova oksida**  
Voditelj: Marijan Gotić  
Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska