# Sklonost aldehidne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi u kokristalima 2-hidroksi-1-naftaldehida i halogenperfluoriranih benzena ; Mehanokemija i nastava kemije

**Fotović, Luka**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:178978

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**




*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb








Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Luka Fotović

# SKLONOST ALDEHIDNE SKUPINE SUDJELOVANJU U HALOGENSKOJ VEZI U KOKRISTALIMA 2-HIDROKSI-1-NAFTALDEHIDA I HALOGENPERFLUORIRANIH BENZENA

## MEHANOKEMIJA I NASTAVA KEMIJE

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom Vinka Nemeca, mag. chem. Metodički dio rada izrađen je pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

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

# Zahvale

Hvala mom mentoru doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću na pruženoj mogućnosti da se uključim u istraživački rad njegove grupe, na svom prenesenom znanju, podršci, motivaciji i brojnim savjetima.

Hvala mom neposrednom voditelju Vinku Nemecu na svom prenesenom znanju, svim odgovorima na moja pitanja, odličnoj suradnji i pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Hvala mom drugom mentoru izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu na prenesenom znanju i svoj pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Hvala Nikoli i Vladi na svim druženjima, na raznim idejama i savjetima te na podršci prilikom izrade ovog rada.

Hvala Matei i Katarini te svim ostalim kolegama iz *labosa 108* na ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci u svim mojim odlukama.

Hvala Adeli na neizmjernoj podršci i neprestanim ohrabrenjima.

# Sadržaj

SAŽETAK ..... IX
ABSTRACT ..... XI
1. ZNANSTVENI DIO ..... 1
1.1. UVOD ..... 1
1.2. LITERATURNI PREGLED ..... 3
1.2.1. Molekulske krutine i međumolekulsko povezivanje ..... 3
1.2.2. Halogenska veza u molekulskim kristalima ..... 4
1.2.3. Kisik kao akceptor halogenske veze u molekulskim kristalima ..... 7
1.2.4. Kokristali haloperfluoriranih benzena sa spojevima koji sadrže karbonilnu ili hidroksilnu skupinu ..... 9
1.2.5. Aldehidna skupina kao akceptor halogenske veze ..... 18
1.3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 23
1.3.1. Opis polaznog materijala ..... 23
1.3.2. Sinteza kokristala ..... 24
*1.3.2.1. Mehanokemijska sinteza ..... 24*
*1.3.2.2. Sinteza kokristala iz otopine ..... 26*
*1.3.2.3. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnim kristalima ..... 26*
*1.3.2.4. Difrakcija rentgenskih zraka na praškastim uzorcima ..... 27*
*1.3.2.5. Termička analiza ..... 27*
1.4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 28
1.4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristalâ ..... 28
*1.4.1.1. Rezultati mehanokemijske sinteze ..... 29*
1.4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripravljenih spojeva 33
*1.4.2.1. Kokristal (**naft**)$_2$(**14tfib**) ..... 33*
*1.4.2.2. Kokristal (**naft**)$_2$(**14tfbb**) ..... 35*
*1.4.2.3. Kokristal (**naft**)(**13tfib**) ..... 37*
1.4.3. Rasprava rezultata termičke analize pripravljenih spojeva ..... 39
1.5. ZAKLJUČAK ..... 41
2. METODIČKI DIO ..... 43
2.1. UVOD ..... 44
2.2. LITERATURNI PREGLED ..... 46
2.2.1. Mehanokemijska sinteza ..... 46

2.2.2. Sinteza ubrzanim starenjem....48
2.2.3. Usporedba mehanokemijske i sinteze ubrzanim starenjem u kontekstu zelene kemije....50
2.3. SINTETSKE METODE ZELENE KEMIJE U NASTAVI KEMIJE .... 53
2.3.1. Analiza nastavnog plana i programa te udžbenika za osnovnu školu....53
2.3.2. Analiza nastavnog plana i programa te udžbenika za srednju školu....56
2.4. PRIJEDLOG NASTAVNOG SATA .... 61
2.4.1. Opće informacije o predloženom nastavnom satu s pokusom .... 61
2.4.2. Analiza i metodička razrada predloženog nastavnog sata .... 62
2.5. ZAKLJUČAK .... 66
3. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI) .... 67
4. LITERATURNI IZVORI.... 68
5. DODATAK .... XIV
6. ŽIVOTOPIS .... XXXIX

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

Diplomski rad

# SAŽETAK

Sklonost aldehidne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi u kokristalima 2-hidroksi-1-naftaldehida i halogenperfluoriranih benzena / Mehanokemija i nastava kemije

Luka Fotović

U sklopu znanstvenog dijela ovog diplomskog rada izučavana je sklonost aldehidne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi u kokristalima 2-hidroksi-1-naftaldehida i halogenperfluoriranih benzena. U tu svrhu provedena je mehanokemijska sinteza ciljanih spojeva pri čemu su uspješno pripravljeni kokristali s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, 1,4-dibromtetrafluorbenzenom i trifluor-1,3,5-trijodbenzenom. Sintezom iz otopine priravljeni su jedinični kristali te je difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnim kristalima iznađena molekulska i kristalna struktura istih.

U sklopu metodičkog dijela dan je literaturni pregled mehanokemijske sinteze i sinteze ubrzanim starenjem kao reprezentativnih primjera sintetskih metoda „zelene kemije". Analizirana je pojava istih u postojećim planovima i programima te udžbenicima za poučavanje kemije za osnovno i srednjoškolsko obrazovanje. Naposlijetku, dan je prijedlog nastavnog sata u kojem se učenici poučavaju o dvjema navedenim metodama te o difrakciji rentgenskog zračenja u polikristalinim uzorcima.

(113 stranica, 64 slika, 7 tablica, 118 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, halogenperfluorirani benzeni, 2-hidroksi-1-naftaldehid, aldehidna skupina, mehanokemijska sinteza, ubrzano starenje

Mentor znanstvenog dijela: doc. dr. sc. Dominik Cinčić
Neposredni voditelj: Vinko Nemec, mag. chem.
Mentor metodičkog dijela: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš
Ocjenitelji:
1. doc. dr. sc. Dominik Cinčić, KO PMF
2. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, KO PMF
3. doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić, BO PMF
Zamjena: doc. dr. sc. Ivana Buj, BO PMF

Datum diplomskog ispita: 19. lipnja 2018.

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

Diploma Thesis

# ABSTRACT

The halogen bonding proclivity of the aldehyde group in cocrystals of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and halogenoperfluorobenzenes / Mechanochemistry and chemical education

Luka Fotović

The scientific part of this graduate thesis consists of a study into the halogen bonding proclivity of the aldehyde functional group in cocrystals of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and haloperfluorinated benzenes. To that end, mechanochemical synthesis with a series of compounds has been performed, yielding cocrystals of tetrafluoro-1,4-diiodobenzene, tetrafluoro-1,3-diiodobenzene, 1,4-dibromotetrafluorobenzene and trifluoro-1,3,5-triiodobenzene. Single crystals were obtained by solution-based methods, and their crystal and molecular structures determined by single crystal X-ray diffraction.

The methodical part contains a literature review on the topics of mechanochemical synthesis and accelerated aging synthesis, which are representative examples of the "green chemistry" approach. The existing curricula and textbooks for teaching chemistry have been analyzed. Finally, presented herein is an example of a lesson on the two methods, as well as on X-ray diffraction by polycrystalline samples.

(113 pages, 64 figures, 7 tables, 118 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb
Keywords: halogen bonding, halogenoperfluorobenzenes, 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, aldehyde group, mechanochemistry, accelerated ageing

Mentor of scientific part: dr. sc. Dominik Cinčić, Assistant Professor
Assistant mentor: Vinko Nemec, mag. chem.
Mentor of methodical part: dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor
Reviewers:
1. dr. sc Dominik Cinčić, Assistant Professor
2. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor
3. dr. sc. Mirela Sertić Perić, Assistant Professor
Substitute: dr. sc. Ivana Buj, Assistant Professor
Date of exam: 19th June 2018.

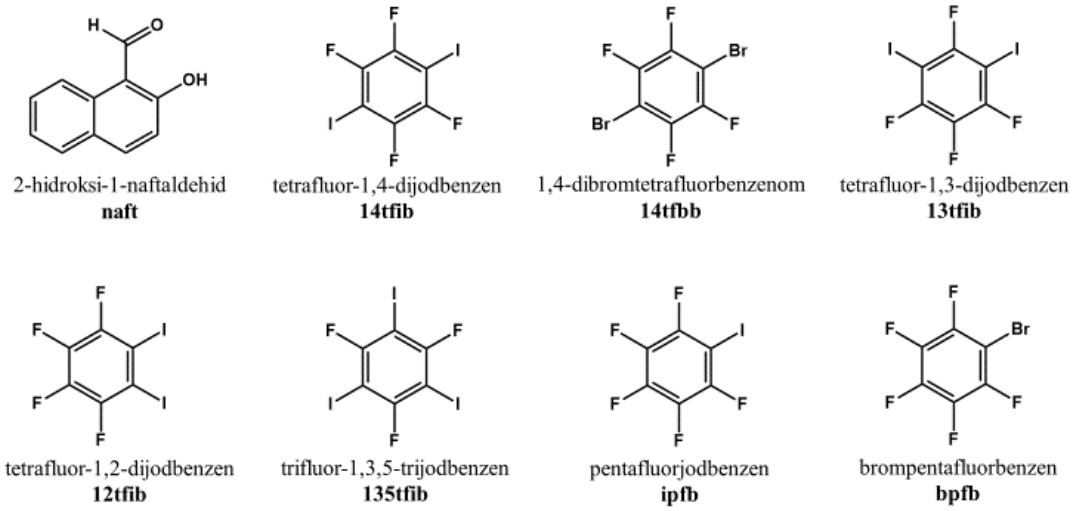
# 1. ZNANSTVENI DIO

# 1.1. UVOD

Jedan od glavnih istraživačkih smjerova kemije čvrstog stanja jest sinteza krutina željenih fizikalnih i kemijskih svojstava, a koja su ponajviše posljedica njihove kristalne strukture.[1] Upravo iz tog razloga, kristalno inženjerstvo usmjereno je na izučavanje i razumijevanje međumolekulskih interakcija[2], koje su prisutne u kristalnim strukturama spojeva, a sve u svrhu stvaranja dovoljno podataka o suodnosu i hijerarhiji međumolekulskih interakcija te o obrascima na koje se sve načine i s kojom učestalošću one pojavljuju.[3] Od interesa su svakako one koje najviše utječu na slaganje molekula u kristalnim strukturama, a to su vodikova i halogenska veza kao najjače i usmjerene nekovalentne interakcije. Iako su po energiji i usmjerenosti vrlo slične, izučavanje vodikovih veza intenzivno se provodi već cijelo prošlo stoljeće, dok se halogenske veze proučavaju tek nekoliko zadnjih desetljeća.[4-7]

Kako bi se steklo što više znanja o motivima halogenskih veza, njihovoj hijerarhiji i učestalosti kojom se javljaju između elektrofilnog područja atoma halogena i nukleofilnih atoma, tj. akceptora halogenske veze[8,9], u posljednjih dvadesetak godina istraživanja halogenske veze uglavnom su usmjerena na pripravu i strukturnu karakterizaciju višekomponentnih molekulskih krutina, soli i kokristala, kojima su komponente organski spojevi.[10,11] Većina takvih istraživanja usmjerena je na atom dušika kao akceptora halogenske veze dok su ostale akceptorske skupine, poput atoma kisika ili sumpora, mnogo manje istražene.[12]

Cilj ovog istraživanja bio je istražiti literaturno poznati aromatski aldehid, 2-hidroksi-1-naftaldehid (**naft**) kao potencijalni akceptor pri kokristalizaciji s donorom halogenske veze. Odabrani aldehid zanimljiv je zbog svojih različitih predispozicija za stvaranje halogenske veze, jer uz aromatske prstenove molekula sadrži aldehidnu i hidroksi skupinu koje su u *para* položaju. U skladu s tim omogućeno je proučavanje kompeticije atoma $O_{karbonilni}$ i $O_{hidroksi}$ kao akceptora halogenske veze. Za kokristalizaciju odabrani su komercijalno dostupni i vrlo često korišteni donori halogenske veze, halogenperfluorirani benzeni, koji sadrže atome joda ili broma: tetrafluor-1,4-dijodbenzenom (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzenom (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzenom (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzenom (**135tfib**), pentafluorjodbenzenom (**ipfb**), 1,4-dibromtetrafluorbenzenom (**14tfbb**) i brompentafluorbenzenom (**bpfb**)[12] (Slika 1.).



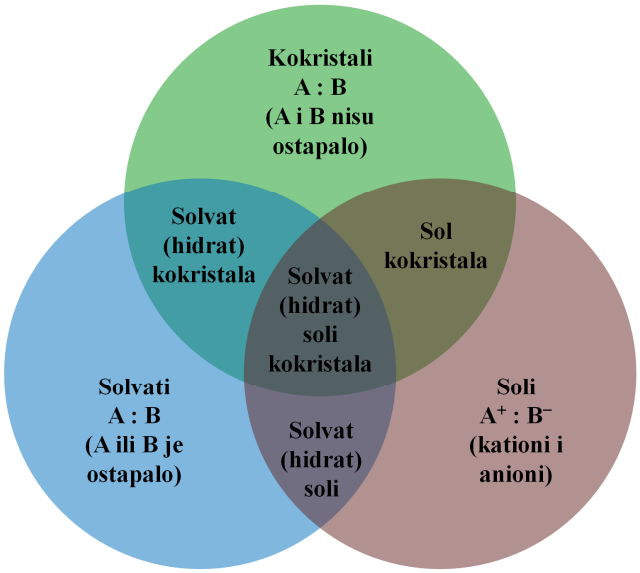

**Slika 1.** Strukturne formule donora halogenske veze i odabranog aldehida

Mogućnost priprave kokristala **naft** s odabranim donorima izučavana je mehanokemijskom sintezom te kristalizacijom iz otopine. Pripravljeni produkti su izučavani difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Kristalizacijom iz otopine pripravljeni su jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za tri od četiri kokristala koji su uspješno pripravljeni mehanokemijskom sintezom. Kokristalima (**naft**)$_2$(**14tfib**), (**naft**)$_2$(**14tfbb**)**,** (**naft**)(**13tfib**) iznađena je kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, što je dalo uvid u način slaganja molekula u kristalu te omogućilo analizu supramolekulskih strukturnih motiva. U sva tri kokristala potvrđeno je da je dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza vrste I···O, u kokristalima **14tfib** i **14tfbb** je halogenska veza vrste I···O$_{karbonilni}$ te je u kokristalu **13tfib** halogenska veza vrste I···O$_{hidroksilni}$.

# 1.2. LITERATURNI PREGLED

## 1.2.1. Molekulske krutine i međumolekulsko povezivanje

Molekulske krutine, odnosno molekulski kristali, su uređeni kristalni sustavi čija kristalna struktura direktno ovisi o interakcijama koje se javljaju među molekulama koje ih grade. Postoje jednokomponentni sustavi, odnosno oni koji su izgrađeni samo od molekule iste vrste, i višekomponentni koji egzistiraju kao: kokristali, soli, solvati te kombinacije istih (Slika 2.).[13-19]




**Slika 2.** Podjela višekomponentnih molekulskih krutina

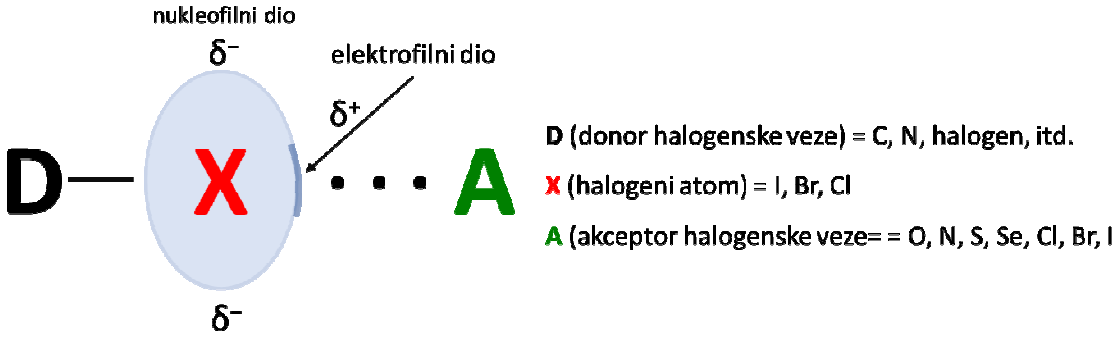
Prema vrstama međumolekulskih interakcija koje se javljaju, molekulske krutine možemo razvrstati u sljedećih pet skupina[20]:

- sustavi neutralnih i nepolarnih molekula,
- sustavi polarnih molekula ili molekula sa stalnim dipolnim momentom,
- sustavi molekula s kiselo-baznim funkcijskim skupinama,
- sustavi molekula s elektron-donorskim i elektron-akceptorskim skupinama te
- sustavi hidrofobnih molekula u vodi.

U ovom radu od interesa su halogenske veze u kokristalima, koje spadaju u skupinu interakcija među elektron-donorskim i elektron-akceptorskim skupinama molekula, te će se detaljnije opisati u idućem poglavlju.

### 1.2.2. Halogenska veza u molekulskim kristalima

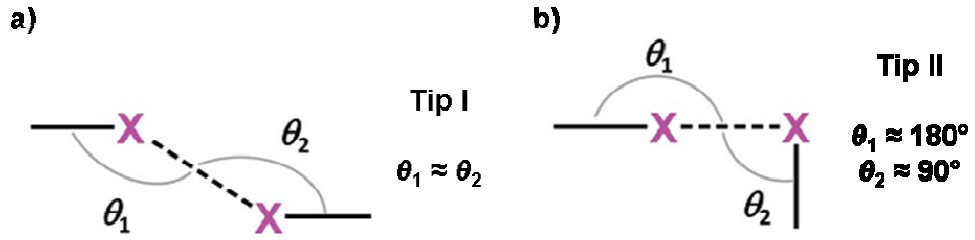
Halogenska veza opisuje se, prema trenutno prihvaćenoj definiciji od strane IUPAC-a, kao privlačna interakcija elektrofilnog područja atoma halogena koji je dio neke molekule (povezan kovalentnom vezom s drugim atomom) i nukleofilne (elektron-donorske) skupine ili atoma druge molekule.[9] Donorom nazivamo molekulu čiji je sastavni dio atom halogena, a akceptorom halogenske veze molekulu koja sadržava nukleofilni atom ili skupinu. Te dvije molekule mogu biti iste ili različite kemijske vrste. (Slika 3.)




**Slika 3.** Shematski prikaz halogenske veze

Spomenuto elektrofilno područje atoma halogena nalazi se na osi koja se može povući kao produžetak kovalentne veze i naziva se σ-šupljina.[21] Navedeno je posljedica anizotropne raspodjele nepodijeljenih elektronskih parova valentne ljuske, tj. elektronske gustoće, kovalentno vezanih atoma halogena. Tako tri nepodijeljena elektronska para oko središnjeg dijela atoma halogena tvore prsten negativnog elektrostatskog potencijala, a σ-šupljina ostaje kao mjesto pozitivnog elektrostatskog potencijala. Sumarno, halogenska veza ostvaruje se između σ-šupljine donora i nukleofilnog atoma ili skupine akceptora halogenske veze. Ovakva pojava nije jedinstvena samo za halogene nego se javlja i kod atoma drugih skupina (npr. 14., 15. i 16.), a sve takve nekovalentne interakcije svrstavaju se u skupinu σ-šupljina interakcija. Nazivaju se tetrelne[22], pniktogene[23], halkogene[24], trielne[25] i aerogene[26] veze.

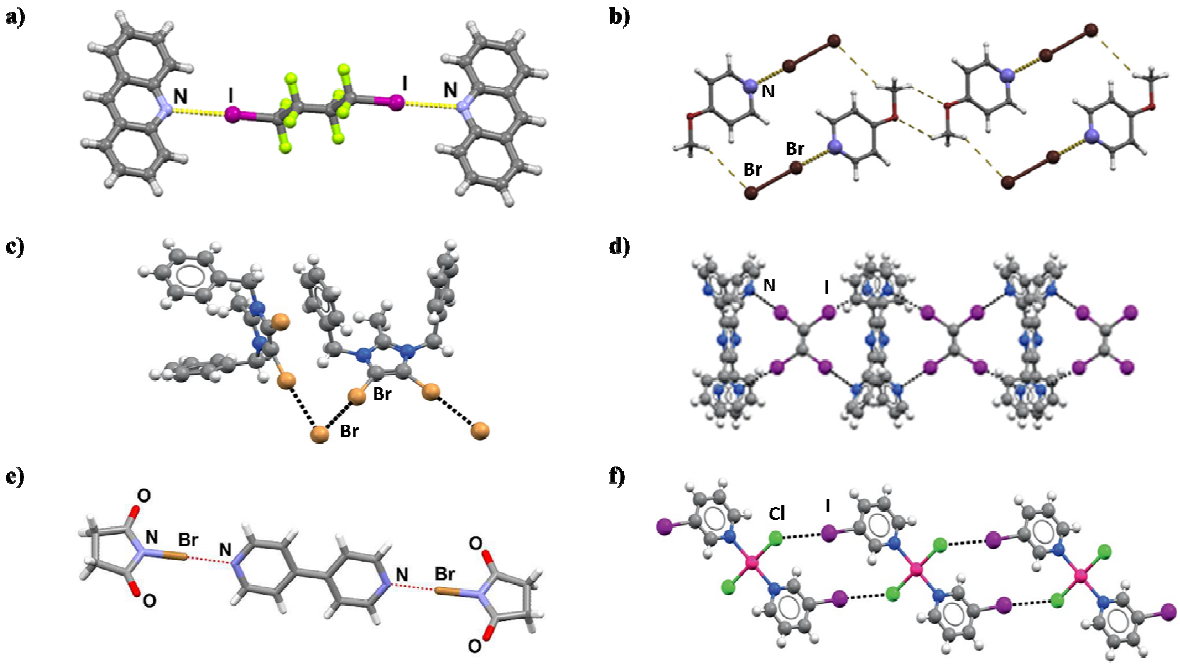
Isti atom halogena može biti ujedno i akceptor halogenske veze. U tim slučajevima ostvaruje se halogenska veza (halogen···halogen kontakti tipa II) [27] između σ-šupljine donora s negativnim prstenom drugog atoma halogena koji pripada molekuli akceptora. Suprotno tome, halogen···halogen kontakti tipa I ne smatraju se halogenskom vezom (Slika 4.).




Slika 4. Prikaz podjele kontakata halogen···halogen u molekulskim kristalima

Donore i akceptore općenito možemo podijeliti prema donorskom, odnosno akceptorskom potencijalu s obzirom na broj atoma (ili skupina) koje se mogu ponašati kao donori ili akceptori halogenske veze. Molekule koje sadrže jednu takvu skupinu ili atom nazivaju monotopičnim, a one s više njih politopičnim donorima, odnosno akceptorima halogenske veze. Kao što je već rečeno, glavna karakteristika akceptora halogenske veze je ta da su to nukleofili, odnosno Lewisove baze. Shodno tome poznati akceptori halogenske veze su atomi dušika, kisika, sumpora, selena, fosfora, astata, telurija te aromatske jezgre (π-sustavi). Donore možemo podijeliti prema vrsti halogena (I, Br, Cl i miješani), a prema vrsti spojeva kojoj pripadaju molekule donora halogenske veze (Slika 5.) možemo svrstati u sljedećih šest skupina[28]:

a) fluorirani ugljikovodici
b) molekule halogena $X_2 \cdots A$ tipa (X = halogeni atom, A = nukleofil),
c) halogenirani aromatski spojevi $Ar{-}X \cdots A$ (X = halogeni atom, A = nukleofil),
d) haloalkeni i haloalkini
e) *N*-haloimidi i
f) koordinacijski spojevi.




**Slika 5**. Prikaz primjera za podjelu donora halogenske veze prema vrsti spojeva kojoj pripadaju: a) kokristal akridina i 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluor-1,4-dijodbutana (JIBHAG)[29], b) kokristal 4-metoksipiridina i molekula broma (ETOYAP)[30], c) kokristal 4,5-dibromimidazola i bromidnih aniona (HABNEF)[31], d) kokristal tetrajodetina i 2,3,5,6-tetrakis (2´-piridil)pirazina (DARZOM)[32], e) kokristal 4,4´-bipiridina i *N*-bromsukcinimida (ULESUB)[33], f) struktura *trans*-bis(3-jodpiridina)diklorpaladija(II) (RANTUW)[34]

Parametri kojima opisujemo halogenske veze su duljina i kut. Udaljenost između atoma halogena (donora halogenske veze) i nukleofila (akceptora halogenske veze) naziva se duljinom halogenske veze, a kut halogenske veze je onaj što ga zatvaraju kovalentna veza kojom je atom halogena vezan na molekulu donora te halogenska veza, odnosno veza između atoma halogena i nukleofila. Kut halogenske veze korelira s položajem i veličinom σ-šupljine. Kako se ona nalazi u produžetku kovalentne veze atoma halogena, vrijednosti kuta su u pravilu oko 180°. Duljinom halogenske veze opisuje se jakost veze koja korelira sa vrijednošću elektrostatskog potencijala na površini atoma halogena. Na vrijednost elektrostatskog potencijala σ-šupljine halogena, pa tako i na duljinu (jakost) veze, utječe vrsta halogena te njegovo okruženje u molekuli donora. Elektron-odvlačeće skupine i atomi (–F, –CN i $–NO_2$) vezani na susjedne atome u molekulama donora pojačavaju anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće privlačeći elektrone halogena k sebi, što ima za posljedicu pozitivniju vrijednost elektrostatskog potencijala σ-šupljine koja postaje bolji elektrofil, a to ujedno znači i bolji donor halogenske veze. Suprotan učinak imaju elektron-donirajuće

skupine poput metilne skupine. Općenita mogućnost polarizacije atoma halogena raste s atomskim brojem što znači da je atom joda najjači donor halogenske veze. Kao i kod vodikovih veza, energije halogenskih veza kreću se u rasponu od 5 do 150 kJ $mol^{-1}$ iz čega proizlazi da će na duljinu (jakost) halogenske veze utjecati i eventualne okolne vodikove veze između molekula donora i akceptora halogenske veze. [35-37]

Iako je izučavanje halogenske veze krenulo mnogo kasnije nego izučavanje vodikove veze vrlo brzo se došlo do saznanja o njenom velikom značaju u supramolekulskoj sintezi i kristalnom inženjerstvu osobito višekomponentnih molekulskih krutina. Posljednjih dvadesetak godina halogenska veza proučavana je u biološkim sustavima[38] te se primjenjuje pri dizajnu tekućih kristala[39], gelova[40], poroznih materijala[41], ugađanju strukurnih i fizikalnih svojstava magnetičnih i vodljivih materijala[42], organskoj katalizi[43], vezanju aniona u otopini i čvrstom stanju[44], ugađanju svojstava farmakološki aktvnih tvari[45] itd.

## 1.2.3. Kisik kao akceptor halogenske veze u molekulskim kristalima

Pretragom kristalografske baze podataka *The Cambridge Structural Database*[12] (u daljnjem tekstu CSD) ustanovljeno je da postoje brojne kristalne strukture u kojima su prisutni kontakti halogena s drugim atomima, osobito s kisikom i dušikom. Cilj je pretragom literature, koja će se temeljiti na pretrazi CSD-a, dobiti sliku o potencijalu kisika u tvorbi kontakata s halogenim elementima te ih razložiti po okruženjima, odnosno funkcionalnim skupinama čiji je sastavni dio.

Općom analizom CSD-a ustanovljeno je da postoji 236762 kristalnih struktura u kojima egzistiraju atom kisika i bilo koji od atoma halogena, dok se supramolekulski kontakt (nekovalentna veza) između istih ostvaruje u njih 30364. To znači da je vjerojatnost da će se neka vrsta kontakta ostvariti između atoma kisika i atoma halogena iznosi 12,8%. Za usporedbu, isti postotak za mogućnost ostvarivanja kontakta između atoma dušika i atoma halogena iznosi 7,5%, odnosno kontakt se ostvaruje u 19655 od 261782 struktura u kojima se istovremeno nalaze atom dušika i bilo koji atom halogena. Kako bi iz ovih kontakata izdvojili samo halogenske veze eliminirat će se kontakti s fluorom i klorom koji su posljedica gustog pakiranja molekula. Od svih kontakata između atoma kisika i halogena 2213 se odnosi na kontakte s jodom, a 4818 na kontakte s bromom. U slučaju pretrage po motivu kontakata atoma dušika s jodom dobije se 1389, dok se za kontakte s bromom dobije 2166 skupova

podataka. Sumarno, u CSD-u ima 7031 struktura u kojoj se ostvaruje halogenska veza s kisikom, odnosno 3555 struktura u kojima se ostvaruje halogenska veza s dušikom. Ovi podaci nam govore da je atom kisika učestaliji akceptor halogenske veze nego što je atom dušika. Iako se u više struktura javljaju kontakti kisika ili dušika s bromom to ne znači da je brom bolji donor halogenske veze prema kisiku ili dušiku, nego se u CSD-u nalazi ukupno 48123 struktura molekula koje sadrže brom dok istih molekula koje sadrže jod ima tek 26496. Također, kisik je prisutan u većem broju molekula u CSD-u, no najjače halogenske veze tvore se između atoma joda i piridinskog dušika.

Od ukupno 240000 struktura u kojima istovremeno egzistiraju neki od atoma halogena i kisikov atom, u 98100 struktura radi se o karbonilnoj skupini. Drugim riječima, u gotovo pola (41,5%) struktura u kojima se javljaju halogeni atom i kisikov atom radi se o kisikovom atomu karbonilne skupine. Međusobni kontakt karbonilnog kisika i halogenog atoma ostvaruje se u 6644 struktura. 6104 struktura otpada na one koje sadrže karbonilnu skupinu i atom joda. U 13% struktura ostvaruje se kontakt, odnosno takvih je 803. Čak 18060 struktura ima gdje se nalaze karbonilna skupina i atom broma, no kontakt se ostvaruje u njih 1834, odnosno u 10% struktura.

Ako karbonilnu skupinu zamijenimo hidroksilnom, broj struktura iznosi 76943, odnosno 32,5% od ukupnog broja struktura. Od tog broja kontakt se ostvaruje u 9264 struktura. 3470 struktura otpada na one koje sadrže hidroksilnu skupinu i atom joda. U 7,2% struktura ostvaruje se kontakt, odnosno takvih je 251. Čak 9543 struktura ima gdje se nalaze hidroksilna skupina i atom broma, a kontakt se ostvaruje u njih 893, odnosno u 9,4%.

Vrijednost od 10,6%, odnosno 25080 struktura, u ukupnom broju struktura s kisikovim i halogenim elementom zauzima metoksi skupina. Ipak, postotak ostvarivanja kontakata kisika metoksi skupine i nekog od halogena iznosi tek 4,3%, odnosno kontakt se ostvaruje u 1077 slučajeva. Od 4649 struktura u kojima se javljaju brom i metoksi skupina kontakt se ostvaruje u njih 246 što iznosi 5,3%. U slučaju joda postoje 1463 takve strukture, a kontakt se ostvaruje u njih 91, odnosno 6,2%.

## 1.2.4. Kokristali haloperfluoriranih benzena sa spojevima koji sadrže karbonilnu ili hidroksilnu skupinu

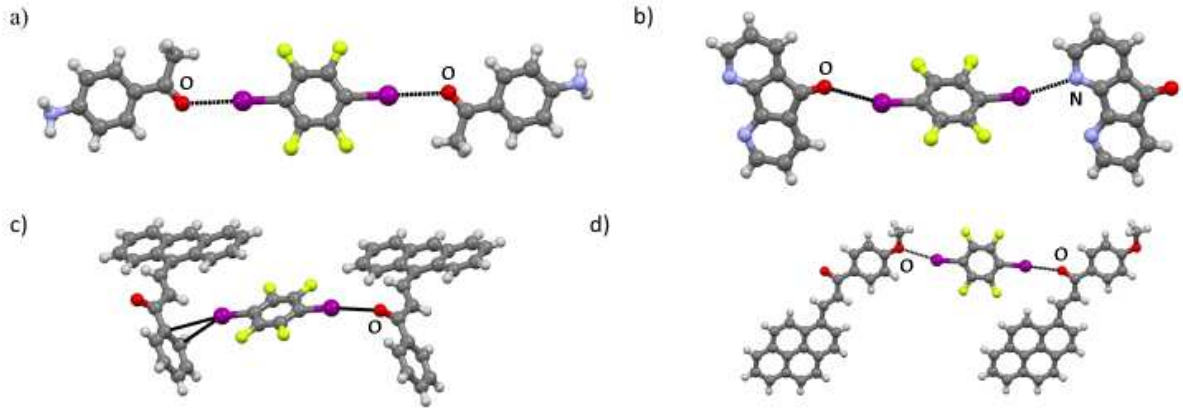
Na temelju prethodnog poglavlja može se zaključiti da je karbonilna skupina ona koja se najčešće javlja kao akceptor halogenske veze u sustavima gdje je kisik akceptorski atom, a nakon nje slijedi hidroksilna skupina. Sužavanjem pretrage baze podataka na kontakte kisika s halogenperfluoriranim benzenima dobiva se konkretniji uvid u broj binarnih krutina (ponajviše kokristala) u kojima se ostvaruje halogenska veza s kisikom. Halogenperfluorirani benzeni pripadaju skupini najbolje istraženih i komercijalno dostupnih donora halogenske veze a najupotrebljavaniji među njima su: tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**), pentafluorjodbenzen (**ipfb**), 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**) i brompentafluorbenzen (**bpfb**).

Pretragom CSD-a za svih sedam odabranih donora ustanovljeno je da postoji ukupno 531 struktura. Od toga u 232 strukture nalaze se i molekule koje u strukturi imaju kisik, a halogenska veza O···I/Br se ostvaruje u njih 125 (54%), od čega 118 struktura sadrži donore s jodom te sedam struktura donor s bromom. Od 232 strukture koje sadrže molekule s barem jednim atomom kisika i molekule odabranih donora ukupno ima 65 struktura (28%) u kojima se nalazi karbonilna skupina te 47 struktura u kojima se nalazi hidroksilna skupina. Halogenska veza $O_{karbonil}$···I/Br se ostvaruje u njih 41 (63%) od toga njih 35 sadrži donore s jodom te šest struktura donor s bromom, dok se halogenska veza $O_{hidroksilni}$···I/Br se ostvaruje samo u njih 16 (34%).

### *1.2.4.1. Kokristali tetrafluor-1,4-dijodbenzena*

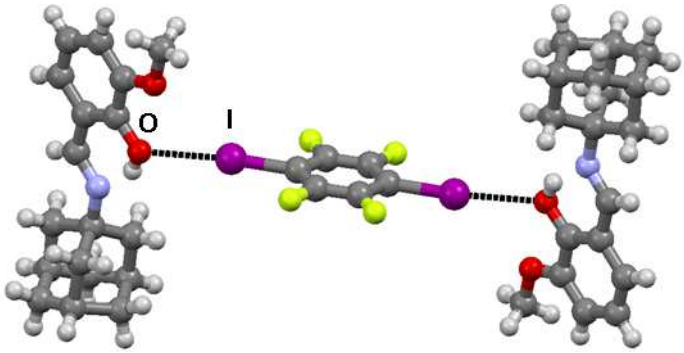
Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 301 struktura u kojoj se nalazi molekula tetrafluor-1,4-dijodbenzena, a u 47 struktura nalaze se i molekule koje u strukturi imaju karbonilni kisik. U 53%, odnosno 25 od 47 spomenutih struktura, molekule su povezane halogenskom vezom C=$O_{karbonil}$···I. U svih 25 struktura oba atoma joda sudjeluju u ostvarivanju halogenske veze, odnosno tetrafluor-1,4-dijodbenzen ponaša se kao ditopični donor halogenske veze. Isključivo halogenska veza C=$O_{karbonil}$···I ostvaruje se u 14 struktura, odnosno halogenska navedena vrsta halogenske veze ostvaruje se s oba atoma joda, dok se u preostalih 11 ostvaruje halogenska veza C=$O_{karbonil}$···I s jednim atomom joda, a s drugim

atomom joda ostvaruju se halogenske veze s atomima dušika i $\pi$ aromatskim sustavima (Slika 6.).



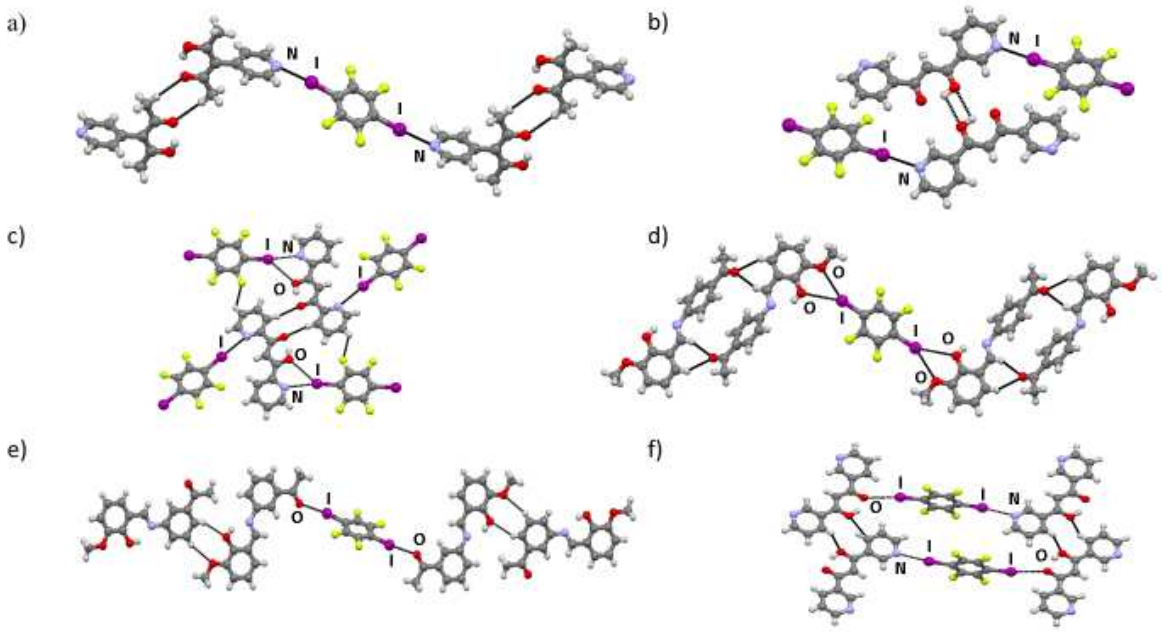

**Slika 6**. Primjeri ostvarivanja halogenske veze između molekula tetrafluor-1,4-dijodbenzena i akceptora koji u strukturi imaju karbonilnu skupinu: a) kokristal 4-aminoacetofenona i **14tfib** (JEJBEY)[46], b) kokristal 4,5-diazafluoren-9-ona i molekula **14tfib** (EXIFAT)[47], c) kokristal 3-(9-antril)-1-fenilprop-2-en-1-ona i **14tfib** (DARZOM)[48], d) kokristal 1-(4-metoksifenil)-3-(piren-1-il)prop-2-en-1-ona i **14tfib** (JEGKOY)[49]

U CSD-u ima 36 kokristala **14tfib** s molekulama koje u strukturi sadrže hidroksilnu skupinu. U 36% slučajeva, odnosno u 13 od 36 navedenih kokristala molekule su povezane $C{-}O_{hidroksilni}{\cdots}I$ halogenskom vezom. U pet od 13 struktura halogenska veza ostvaruje se između hidroksilnog kisika solvatiranog otapala, odnosno molekula vode ili metanola. U jednoj strukturi molekule se povezuju bifurkiranom halogenskom vezom $C{-}O_{hidroksilni}{\cdots}I{\cdots}N_{py}$ (Slika 8.). U šest slučajeva ostvaruje se bifurkirana halogenska veza, odnosno isti atom joda je donor, a akcepori su kisikovi atomi hidroksilne i metoksi skupine. Samo u jednoj od 13 struktura oba atoma joda tetrafluor-1,4-dijodbenzenom sudjeluju isključivo u halogenskoj vezi $O_{hidroksilni}{\cdots}I$ (Slika 7.).




**Slika 7.** Kokristal imina izvedenog iz 1-aminoadamantana i *ortho*-vanilina s **14tfib** kao primjer za povezivanje molekula halogenskom vezom $O_{hidroksilni}\cdots I$ (VAZNAO)[50]

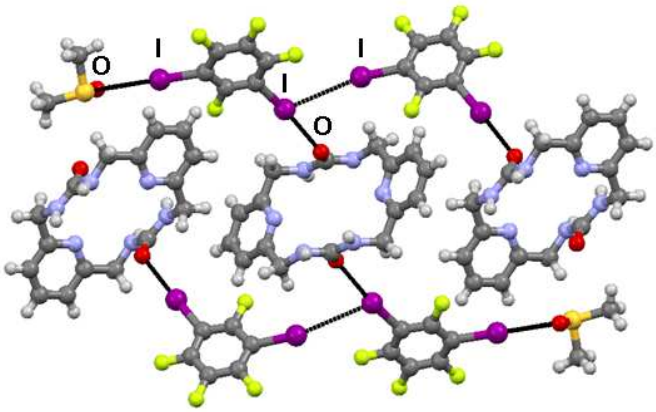
Jedanaest je struktura u kojima se nalazi tetrafluor-1,4-dijodbenzen i molekule s hidroksilnom i karbonilnom funkcijskom skupinom. U pet struktura kokristala ostvaruju se isključivo halogenske veze $N_{piridinski}\cdots I$, a hidroksilne i karbonilne skupine sudjeluju u vodikovim vezama kojima se povezuju molekule akceptora (Slika 8.). U dva kokristala ostvaruje se halogenska veza $C{-}O_{hidroksilni}\cdots I$. U jednom slučaju uz još dvije halogenske veze $N_{piridinski}\cdots I$, a u drugom u halogenskoj vezi sudjeluje kisik metoksi skupine. U oba slučaja karbonilna skupina sudjeluje u vodikovoj vezi. Zatim se u dva kokristala molekule povezuju halogenskim vezama $C{=}O_{karbonilni}\cdots I$, a hidroksilne skupine sudjeluju u vodikovim vezama kojima se povezuju molekule akceptora. U posljednje dvije strukture uz halogenske veze $C{=}O_{karbonilni}\cdots I$ molekule se povezuju i halogenskim vezama $N_{piridinski}\cdots I$. Dok hidroksilne skupine sudjeluju samo u vodikovim vezama kao donori.




**Slika 8.** Primjeri ostvarivanja halogenske veze između molekula **14tfib** i akceptora koji u strukturi imaju karbonilnu i hidroksilnu skupinu: a) kokristal 4-hidroksi-3-(piridin-4-il)pent-3-en-2-ona i **14tfib** (XIPSEW)[51], b) kokristal 3-hidroksi-1,3-bis(piridin-3-il)prop-2-en-1-ona i **14tfib** (TAXYOJ)[52], c) kokristal 3-hidroksi-1,3-bis(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona i **14tfib** (TAXYUP)[52], d) kokristal imina izvedenog iz 3-aminoacetofenona i *ortho*-vanilina s **14tfib** (IWONIT)[53], e) kokristal imina izvedenog iz 4-aminoacetofenona i *ortho*-vanilina s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom (IWOMUE)[53], f) 3-hidroksi-1,3-bis(piridin-3-il)prop-2-en-1-ona i **14tfib** (TAXYID)[52]

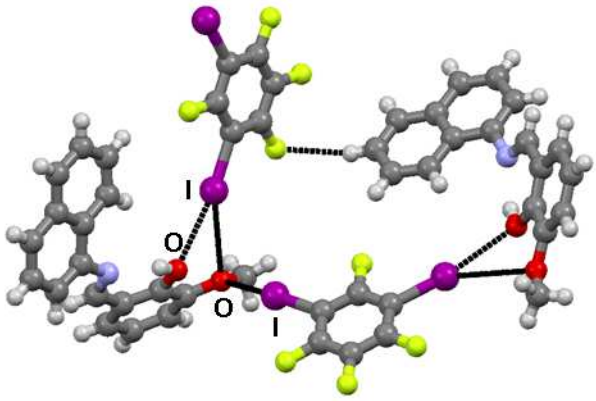
### *1.2.4.2. Kokristali tetrafluor-1,3-dijodbenzena*

Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 18 struktura u kojima se nalazi molekula tetrafluor-1,3-dijodbenzena. U četiri strukture, uz molekule **13tfib** nalaze se i molekule koje u strukturi imaju karbonilni kisik, odnosno u tri strukture nalaze se i molekule koje imaju hidroksilnu skupinu. U prve četiri strukture ostvaruju se isključivo halogenske veze $C{=}O_{karbonilni}\cdots I$ iako postoje i drugi akceptorski atomi u sustavima (Slika 9.).




**Slika 9.** Dimetilsulfoksid solvat kokristala piridil *bis*-ureidnog makrocikla i **13tfib** kao primjer za povezivanje molekula halogenskom vezom $O_{karbonilni}\cdots I$ (UCASID)[54]

U dvije od tri strukture, hidroskilne skupine pripadaju molekulama otapala, vode ili metanola, te ne ostvaruju kontakte s atomima joda. U trećoj strukturi ostvaruje se bifurkirana halogenska veza $O_{hidroksilni}\cdots I\cdots O_{metoksi}$ (Slika 10.).

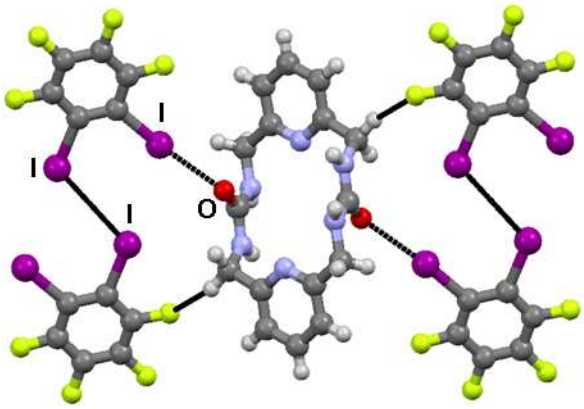



**Slika 10.** Kokristal imina izvedenog iz 1-aminonaftalena i *ortho*-vanilina s **13tfib** kao primjer za povezivanje molekula halogenskom vezom $O_{hidroksilni}\cdots I$ (VAZLOA)[50]

### *1.2.4.3. Kokristali tetrafluor-1,2-dijodbenzena*

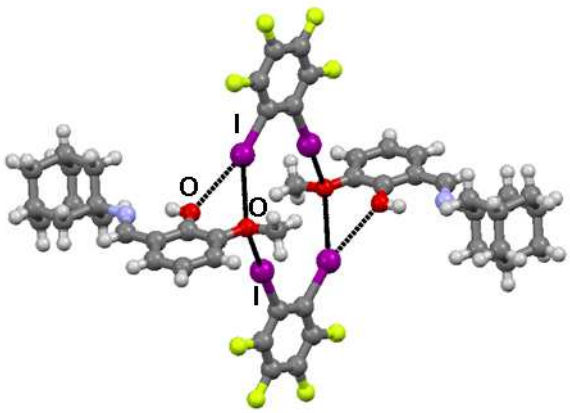
Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 50 struktura u kojima se nalazi molekula tetrafluor-1,2-dijodbenzena. U četiri strukture, uz molekule **12tfib** nalaze se i molekule koje u strukturi imaju karbonilni kisik, odnosno u pet struktura nalaze se i molekule koje imaju hidroksilnu skupinu. Jedan od pronađenih kokristala **12tfib** sadrži molekulu akceptora koji ima obje funkcijske skupine.

U tri strukture, u kojima je prisutna karbonilna skupina (ne i hidroksilna) ostvaruju se isključivo halogenske veze C=$O_{karbonilni}$···I iako postoje i druge funkcijske skupine kao potencijalni akceptori (Slika 11.).



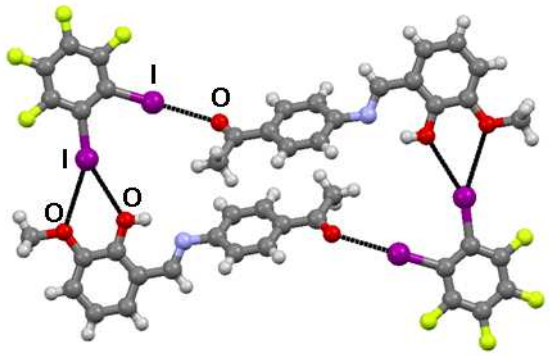

**Slika 11.** Kokristal piridil *bis*-ureidnog makrocikla i **12tfib** kao primjer za povezivanje molekula halogenskom vezom $O_{karbonilni}$···I (UCASOJ)[54]

Samo u jednoj od struktura, u kojima postoji hidroksilna skupina (ali ne i karbonilna), dolazi do kontakata atoma joda i kisika hidroksilne skupine. U tom kokristalu molekule se povezuju na način da jedan atom joda molekule donora halogenske veze sudjeluje u halogenskoj vezi $O_{hidroksilni}$ ···I, a drugi u bifurkiranoj halogenskoj vezi $O_{hidroksilni}$ ···I···$O_{metoksi}$ (Slika 12.).




**Slika 12.** Kokristal imina izvedenog iz 1-aminoadamantana i *ortho*-vanilina s **12tfib** kao primjer za povezivanje molekula $O_{hidroksilni}$···I halogenskom vezom (VAZMUH)[50]

U slučaju kada akceptor halogenske veze u kokristalu ima obje funkcijske skupine, i hidroksilnu i karbonilnu, dolazi do kontakata atoma joda i svih prisutnih kisika. Molekule se povezuju na način da jedan atom joda molekule donora halogenske veze sudjeluje u halogenskoj vezi $O_{karbonilni}$ ···I, a drugi u bifurkiranoj halogenskoj vezi $O_{hidroksilni}$ ···I···$O_{metoksi}$ (Slika 13.).

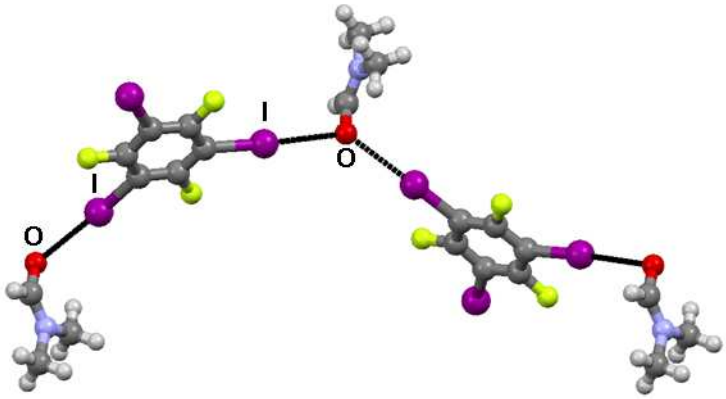



**Slika 13.** Kokristal imina izvedenog iz 4-aminoacetofenona i *ortho*-vanilina s **12tfib** kao primjer za povezivanje molekula halogenskom vezom $O_{hidroksilni}$···I (IWONUF)[53]

### *1.2.4.4. Kokristali trifluor-1,3,5-trijodbenzena*

Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 88 struktura u kojima se nalazi molekula **135tfib**. Pretragom baze po motivu pojavljivanja u istoj strukturi molekula molekula **135tfib** i hidroksilne skupine pronađene su tri strukture traženih obilježja. Ni u jednoj od struktura hidroksilna skupina nije dio molekule koja je akceptor halogenske veze, već se radi o dva hidrata i jednom solvatu s metanolom. Uz to, u dotičnim strukturama ne postoje kontakti $O_{hidroksilni}$ ···I.

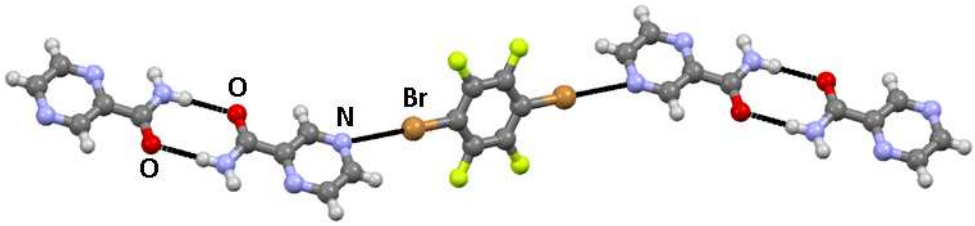
Nadalje, u samo jednoj strukturi javlja se karbonilna skupina skupina i promatrani donor halogenske veze. Naime, riječ je o kristalnoj strukturi u kojoj su molekule *N*,*N*-dimetilformamida i molekula **135tfib** povezane halogenskom vezom C=$O_{karbonilni}$···I (Slika 14.).




**Slika 14.** Kokristal *N*,*N*-dimetilformamida i **135tfib** kao primjer za povezivanje molekula $O_{karbonilni}$ ··· I halogenskom vezom (VETXOK)[55]

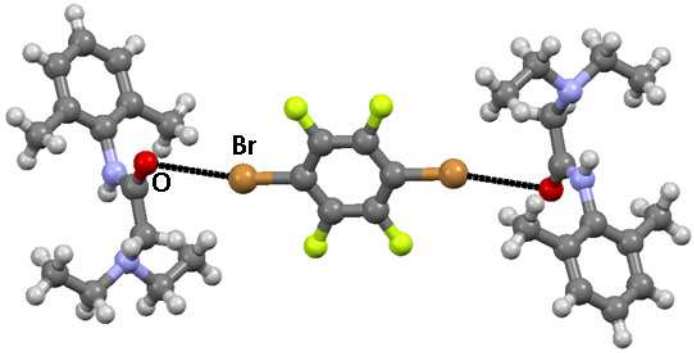
### *1.2.4.5. Kokristali 1,4-dibromtetrafluorbenzena*

Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 35 struktura u kojima se nalazi molekula **14tfbb**, a u sedam struktura nalaze se i molekule koje u strukturi imaju karbonilni kisik. Samo u jednoj od sedam spomenutih struktura ne ostvaruje se halogenska veza $C{=}O_{karbonilni}{\cdots}Br$. U tom kokristalu molekule **14tfbb** i pirazin-2-karboksamida povezuju se halogenskom vezom gdje pirazinski dušik sudjeluje kao akceptor (Slika 15.).




**Slika 15.** Kokristal pirazin-3-karboksamida i **14tfbb** kao primjer za kompeticiju pirazinskog dušika i kisika karbonilne skupine u ostvarivanju halogenske veze (WEDXOV)[56]

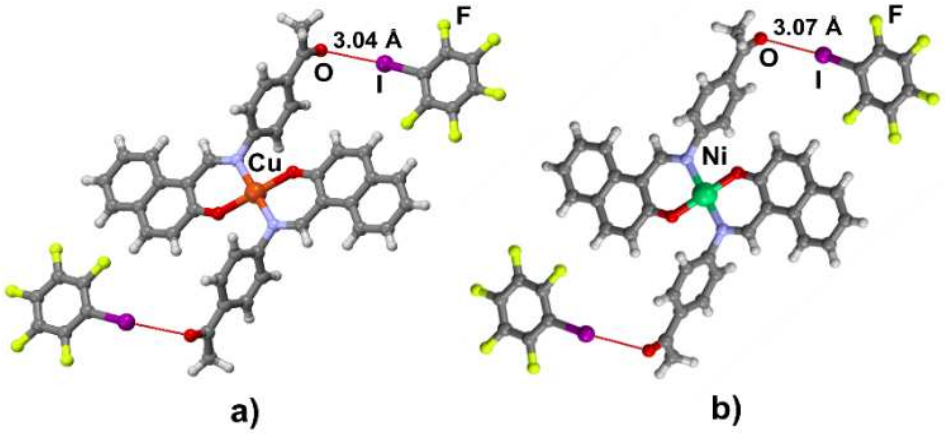
U preostalih šest struktura molekule su povezane isključivo $C{=}O_{karbonilni}{\cdots}Br$ halogenskom vezom (Slika 16.).




**Slika 16.** Kokristal lidokaina i **14tfbb** kao primjer za ostvarivanje $CO_{karbonilni}\cdots$ Br halogenske veze (WEDWUA)[56]

### *1.2.4.6. Kokristali jodpentafluorbenzena*

Pretragom CSD-a ustanovljeno je da postoji 34 struktura u kojima se nalazi molekula **ipfb**, a u dvije strukture nalaze se i molekule koje u strukturi imaju karbonilni kisik. Cinčić i suradnici pripravili su kokristale bakrova i niklova koordinacijska spoja s navedenim donorom halogenske veze. U oba slučaja među molekulama u kristalu ostvaruje se halogenska veza $C{=}O_{karbonilni}\cdots I$ pri čemu nastaju diskretni supramolekulski kompleksi (Slika 17.).

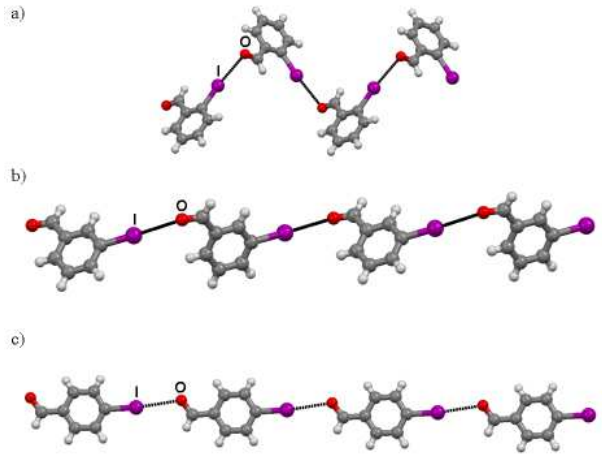



**Slika 17.** Halogenska veza $CO_{karbonilni}\cdots I$ ostvarena između molekula **ipfb** i metaloorganski jedinica: a) kokristal metaloorganskih jedinica (kompleksnog spoja bakra(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-aminoacetofenona) i **ipfb** (ZEQKUE)[57], b) kokristal metaloorganskih jedinica (kompleksnog spoja nikla(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-aminoacetofenona) i **ipfb** (ZEKLAL)[57]

## 1.2.5. Aldehidna skupina kao akceptor halogenske veze

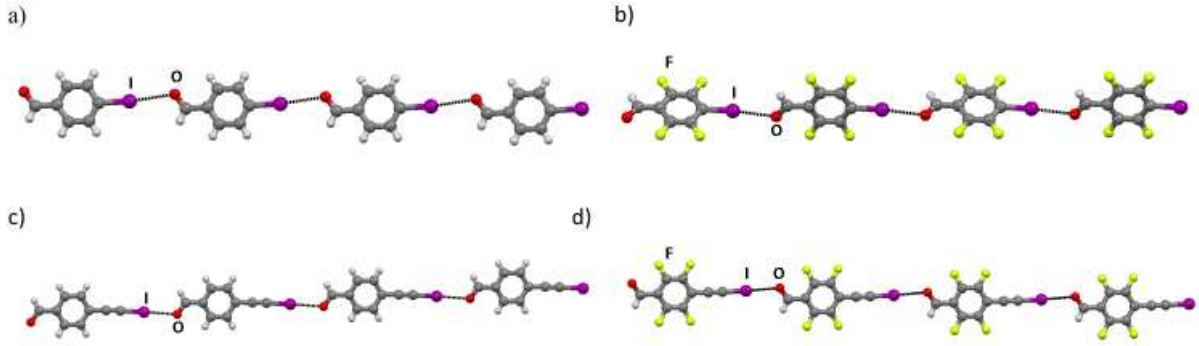
Kada se pretraga po motivu ostvarivanja kontakta između atoma halogena i karbonilnog kisika suzi samo na aldehide (karbonilni kisik aldehidne skupine) broj strukturnih podataka uvelike se smanji. Od prethodnih 98100 struktura koja sadrže atom halogena i karbonilnu skupinu tek 6% otpada na aldehidnu skupinu, odnosno 6048. Kontakt se ostvaruje u 222 strukture. U 567 struktura egzistiraju aldehidna skupina i atom joda, dok se u 44 ostvaruje kontakt
$C{=}O_{aldehidni}\cdots I$. Slična situacija je i u slučaju broma. U CSD-u pohranjeno je 989 struktura s obje promatrane komponente, ali samo u njih 65 dolazi do kontakta među njima. Ni u jednom slučaju ne radi se kokristalu, već ili o jednokomponentnom sustavu ili o solvatu s *N*,*N*′-dimetilformamid (DMF).

Koncentriramo li se na aromatske aldehide u CSD-u se može pronaći tek 957 struktura u kojima postoji aldehidna skupina vezana na aromatski (benzenski) prsten i neki od atoma halogena, dok se kontakt $C{=}O_{aldehidni}\cdots X$ ostvaruje u svega 73 strukture. U slučaju joda kontakt se ostvaruje u 13 od 54 struktura gdje egzistiraju oba predmeta pretrage što znači da se halogenska veza između kisika aldehidne skupine vezane na aromatski prsten ostvaruje s jodom u 24% slučajeva. Svaka od 13 struktura su jednokomponentni sustavi jod supstituiranih benzaldehida. U strukturama 2-jodbenzaldehida, 3-jodbenzaldehida i 4-jodbenzaldehida molekule se povezuju u lance halogenskom vezom $C{=}O_{aldehidni}\cdots I$. Svi kutevi $C{-}I\cdots O_{aldehidni}$ su izrazito blizu 180° (redom 174,6°,175,9° i 174,42°). Udaljenost $O_{aldehidni}\cdots I$ za 2-jodbenzaldehid i 3-jodbenzaldehid iznosi 3,12 Å, dok je ista udaljenost kod 4-jodbenzaldehida nešto kraća i iznosi 3,07 Å (Slika 18.).



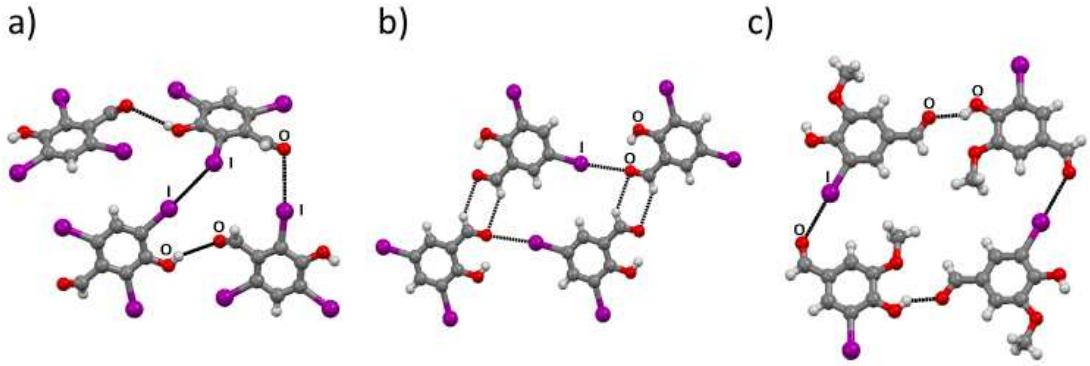

**Slika 18.** Halogenska veza u jod supstituiranim benzaldehidima: a) struktura 2-jodbenzaldehida (CIQQEZ)[58], b) struktura 3-jodbenzaldehida (DUBNUL)[59], c) struktura 3-jodbenzaldehida (RIWTOG)[60]

Zanimljivo je usporediti strukture 4-jodbenzaldehida, 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodbenzaldehida, 4-(jodetinil)benzaldehida i 2,3,5,6-tetrafluor-4-(jodetinil)benzaldehida (Slika 19.). Halogenska veza C–I···$O_{aldehidni}$ kraća je kada je jod vezan na fluorirani benzenski prsten, odnosno udaljenost $O_{aldehidni}$ ···I smanji se s 3,07 Å kod 4-jodbenzaldehida na 2,95 Å kod 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodbenzaldehida. Kada se promatrani atom joda nalazi vezan na benzenski prsten preko etinilne skupine dolazi do još većeg skraćivanja veze. Molekule 4-(jodetinil)benzaldehida povezuju se halogenskom vezom $O_{aldehidni}$ ···I duljine 2,83 Å. Suprotno pojavi skraćivanja veze prilikom fluoriranja 4-jodbenzaldehida, fluoriranjem 4-(jodetinil)benzaldehida dolazi do blagog produljenja $O_{aldehidni}$···I halogenske veze na 2,88 Å (Slika 19.).




**Slika 19.** Ovisnost duljine halogenske veze o prisutnosti atoma fluora na benzenskim prstenovima u 4-jodbenzaldehidu i 4-(jodetinil)benzaldehidu: a) struktura 3-jodbenzaldehida (RIWTOG)[60], b) struktura 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodbenzaldehida (PADHUY)[61], c) struktura 4-(jodetinil)benzaldehida (IBUYOW)[62], d) struktura 2,3,5,6-tetrafluor-4-(jodetinil)benzaldehida (IBUYUC)[62]

U slučaju kada na benzenskom prstenu supstituiranog benzaldehida uz jod postoji i hidroksilna skupina ne dolazi do nastajanja halogenske veze $C{=}O_{hidroksilni}\cdots I$, nego se molekule uvijek povezuju halogenskom vezom $C{=}O_{aldehidni}\cdots I$, a hidroksilna skupina ili sudjeluje u međumolekulskim vodikovim vezama ili ne sudjeluje ni u kakvim usmjerenim međumolekulskim interakcijama (Slika 20.).

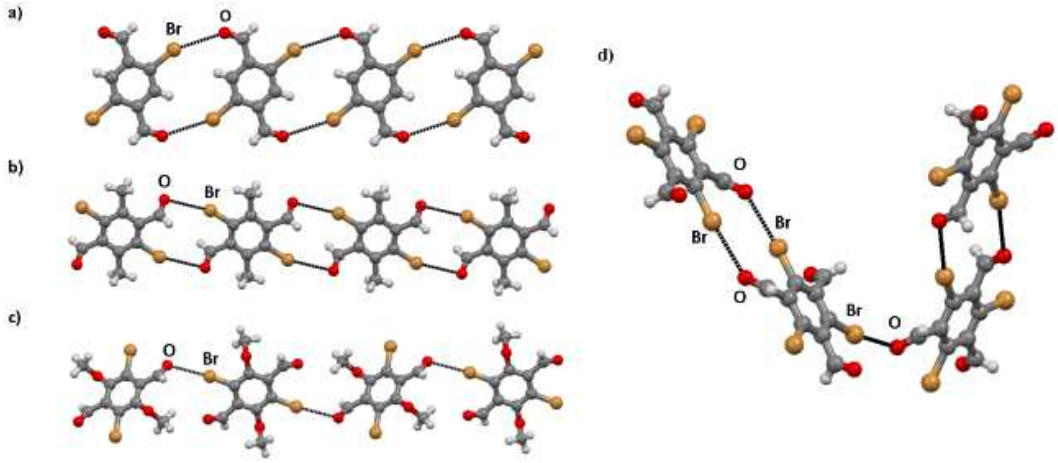



**Slika 20.** Utjecaj hidroksilne skupine na nastajanje halogenske veze u jod supstituiranim benzaldehidima: a) struktura 3-hidroksi-2,4,6-trijodbenzaldehida (WOYVAH)[63], b) struktura 2-hidroksi-3,5-dijodbenzaldehida (SOPYOM)[64], c) struktura 4-hidroksi-3-jod-5-metoksibenzaldehida (GIHDOR)[65]

U slučaju broma kontakt se ostvaruje u 25 od 205 struktura što znači da se halogenska veza karbonilnog kisika aldehidne skupine s atomom broma ostvaruje u 12% od ukupnog broja struktura u kojima postoje i aldehidna skupina i atom broma. Isto se uklapa u činjenicu da je jod bolji donor halogenske veze. Kao i u slučaju jodiranih benzaldehida, ni u jednoj od

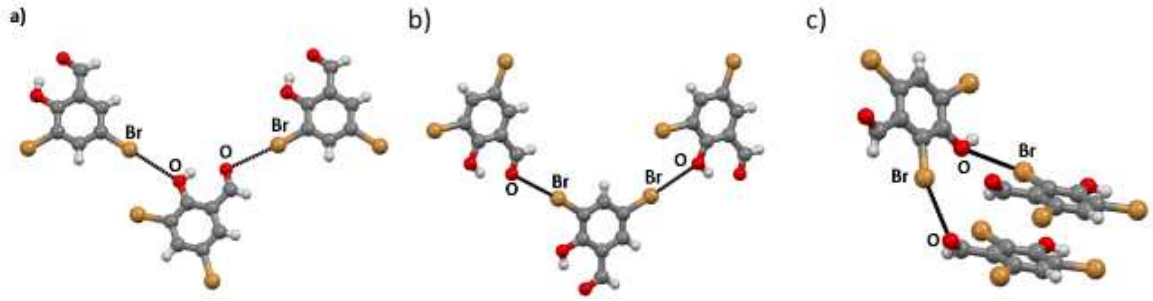
25 struktura halogenska veza $CO_{aldehidni}$ ··· Br ne ostvaruje se između različitih molekula, odnosno sve su jednokomponentni sustavi.

Moorthy i suradnici priredili su niz bromsupstituiranih aromatskih karbdialdehida. U strukturi 3,5-dibromtereftalaldehida molekule se povezuju u lance isključivo dvjema halogenskim vezama $C{=}O_{aldehidni}{\cdots}Br$. Isti motiv povezivanja molekula nalazimo i u strukturi 3,6-dibrom-2,5-dimetiltereftalaldehida. U strukturi 3,6-dibrom-2,5-dimetoksitereftalaldehida molekule također povezuju halogenskim vezama $C{=}O_{aldehidni}{\cdots}Br$, ali tvore drukčije supramolekulske motive. Opisana je i struktura 2,4,6-tribrommezaldehida u kojoj se molekule povezuju isključivo halogenskim vezama $C{=}O_{aldehidni}{\cdots}Br$, a motiv povezivanja je kombinacija prethodno opisanih kontakata (Slika 21.).




**Slika 21.** Halogenska veza u brom supstituiranim aromatskim polialdehidima: a) struktura 2,5-dibromtereftalaldehida (ULALUO01), b) struktura 2,5-dibrom-3,6-dimetiltereftalaldehida (ULAMAV), c) struktura 2,5-dibrom-3,6-dimetoksitereftalaldehida (ULAMEZ), d) struktura 2,4,6-tribrommezaldehida (ULAMOJ)[66]

Na kraju valja dati pregled struktura u kojima su uz aromatske aldehide prisutni atomi broma i hidroksilna skupina. U CSD-u su pronađene tri takve strukture te su u svakoj od njih atom broma, aldehidna i hidroksilna skupina vezane na isti benzenski prsten. Radi se od dvije forme 3,5-dibromsalicilaldehida i 2,4,6-tribrom-3-hidroksibenzaldehida (Slika 22.). U sve tri strukture molekule se povezuju i halogenskim vezama $O_{aldehidni}{\cdots}Br$ i $O_{hidroksilni}{\cdots}Br$, gdje je halogenska veza $O_{aldehidni}{\cdots}Br$ redovito kraća od halogenske veza $O_{hidroksilni}{\cdots}Br$ što upućuje na to da je karbonilni kisik jači akceptor halogenske veze.




**Slika 22.** Halogenska veza u brom supstituiranim hidroksibenzaldehidima: a) struktura 3,5-dibromslicilalaldehida (GIZHIH)[67], b) struktura 3,5-dibromslicilalaldehida (GIZHIH01)[67], c) struktura 2,4,6-tribrom-3-hidroksibenzaldehida (NUSCIN)[68]

# 1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 1.3.1. Opis polaznog materijala

Za sve sintetske postupke u ovom radu korištena su komercijalno dostupna otapala i polazni spojevi (reaktanti). 2-hidroksi-1-naftaldehid je prethodno pročišćen prekristalizacijom iz metanola, dok su sva ostala otapala i polazni spojevi korišteni bez prethodnog pročišćavanja. Osnovni podaci dani su u Tablici 1.

Tablica 1. Korištene kemikalije i podaci o proizvođačima

| SPOJ | PROIZVOĐAČ |
|---|---|
| 2-hidroksi-1-naftaldehid | Arcos |
| tetrafluoro-1,4-dijodobenzen | Manchester Organics |
| tetrafluoro-1,2-dijodobenzen | Manchester Organics |
| tetrafluoro-1,3-dijodobenzen | Manchester Organics |
| 1,4-dibromotetrafluorobenzen | Manchester Organics |
| Jodopentaflorobenzen | Aldrich |
| Bromopentaflorobenzen | Alfa Aesar |
| 2,4,6-trifluoro-1,3,5-trijodobenzen | Manchester Organics |
| aceton | Gram-Mol |
| nitrometan | Fluka |
| etanol | Gram-Mol |
| metanol | CARLO ERBA Reagents |
| diklormetan | Sigma-Aldrich |
| tetrahidrofuran | Sigma-Aldrich |

## 1.3.2. Sinteza kokristala

Sinteza kokristala provodila se u dva smjera, odnosno na dva načina. Prvi od njih je mehanokemijski pri čemu su provedena mljevenja **naft** i donora halogenske veze u molarnim omjerima 1:1 te 2:1, odnosno 1:2. Uspješnost mehanokemijske sinteze praćena je difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim produktima (PXRD) u kombinaciji s diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Usporedno su provedeni kristalizacijski pokusi kako bi se priredili jedinični kristali u svrhu određivanja kristalnih i molekulskih struktura kokristala difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD).

### *1.3.2.1. Mehanokemijska sinteza*

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je u kugličnom mlinu Retsch MM200 metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG, prema engl. *liquid-assisted grinding*). Za sve pokuse sinteze mljevenjem korištene su posude za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL i dvije kuglice promjera 7 mm također načinjene od nehrđajućeg čelika, a provedena su pri radnoj frekvenciji od 25 Hz kroz 15 min. U slučaju monotopičnih donora reaktanti su mljeveni u molarnom omjeru 1:1 te 1:2 u korist donora halogenske veze, u slučaju politopičnih donora reaktanti su mljeveni 2:1 u korist **naft**. Kada su oba reaktanta bila u čvrstom agregacijskom stanju u sustav je dodano 20 μL otapala, dok je u slučaju tekućeg donora halogenske veze dodavano 10 μL. U Tablici 1. navedene su mase / volumeni reaktanata, volumeni dodanog otapala te trajanje mljevenja.

**Tablica 2.** Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala

| Aldehid | Donor (krutina) | Omjer reaktanata | *m*(naft) / mg | *m*(donor) / mg | Otapalo | *V*(otapalo) / μL | *t* / min |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Naft | 14tfib | 1:1 | 28,7 | 67,0 | nitrometan | 20 | 15 |
| | | 1:2 | 45,9 | 53,6 | nitrometan | 20 | 15 |
| | 14tfbb | 1:1 | 34,4 | 61,6 | nitrometan | 20 | 15 |
| | | 1:2 | 52,2 | 46,6 | nitrometan | 20 | 15 |
| | 12tfib | 1:1 | 28,7 | 67,0 | nitrometan | 20 | 15 |
| | | 1:2 | 45,9 | 53,6 | nitrometan | 20 | 15 |
| | 135tfib | 1:1 | 24,6 | 72,8 | nitrometan | 20 | 15 |
| | | 1:2 | 40,0 | 59,3 | nitrometan | 20 | 15 |
| | Donor (tekućina) | Omjer reaktanata | *m*(naft) / mg | *V*(donor) / μL | Otapalo | *V*(otapalo) / μL | *t* / min |
| | ipfb | 1:1 | 86,1 | 67,2 | nitrometan | 10 | 15 |
| | | 1:2 | 95,6 | 148,2 | nitrometan | 10 | 15 |
| | 13tfib | 1:1 | 95,7 | 83,6 | nitrometan | 10 | 15 |
| | | 1:2 | 98,4 | 43,0 | nitrometan | 10 | 15 |
| | bpfb | 1:1 | 86,1 | 62,3 | nitrometan | 10 | 15 |
| | | 1:2 | 95,6 | 138,6 | nitrometan | 10 | 15 |

### *1.3.2.2. Sinteza kokristala iz otopine*

U svrhu priprave jediničnih kristala poslužili smo se tradicionalnom sintezom kokristala iz otopine. Oko 20 mg smjese reaktanata (uvijek s donorom halogenske veze u suvišku) stavljeno je u posudicu za kristalizaciju te je otopljeno dodatkom 4 mL otapala. Kao otapalo korišteni su aceton, diklormetan, metanol, etanol, acetonitril, tetrahidrofuran i kloroform. Posudice su zatvorene parafilmom na kojem su izbušene rupice te su otopine ostavljene pri sobnoj temperaturi kako bi otapalo lagano isparavalo sve do pojave kristala. Na kristalima odgovarajuće kvalitete provedeni su SCXRD pokusi kako bi se odredila kristalna i molekulska struktura pripravljenih kokristala.

### *1.3.2.3. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnim kristalima*

Jedinični kristali pripravljenih spojeva pričvršćivani su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na četverokružni difraktometar Xcalibur 3 Kappa CCD, tvrtke Oxford diffraction. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ($\lambda$ = 0,71073 nm) radnog napona 50 kW, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom CrysAlis CCD 171.34.[69] Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED 171.34[70] na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa CrysAlis RED 171.34 optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci također su obrađeni programskim paketom CrysAlis RED 171.34. Strukture su rješavane direktnom metodom uporabom kristalografskog programa SHELXS, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL [71]. Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima WinGX 1.80.05[72], PARST[73,74] i CrystalExplorer.[75,76] Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program Mercury v3.10.1.[77] Iz dobivenih kristalnih struktura generirani su računati difraktogrami korišteni za usporedbu s eksperimentalnim difraktogramima praškastih uzoraka u svrhu potvrde uspješnosti mehanokemijske i otopinske sinteze.

### *1.3.2.4. Difrakcija rentgenskih zraka 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.[78] Produkti dobiveni LAG sintezom naneseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu od ≈ 0,5 $cm^2$ te su poravnati pomoću predmetnog stakalca kako bi se dobila što ravnija površina. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 1,54056 Å i $\lambda(K_{\alpha 2})$= 1,54439 Å. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području 2Θ od 3° do 40°. Korak pomicanja brojača bio je 0,02° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,2 s. Nakon snimanja je iz difraktograma uklonjena $K_{\alpha 2}$ komponenta i pretraženi su položaji difrakcijskih maksimuma, odnosno pripisane su im vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom seta programa Philips X'Pert Graphic & Identify. [79]

### *1.3.2.5. Termička analiza*

Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC (prema engl. differential scanning calorimetry) provedena je na kalorimetru Mettler-Toledo DSC823, pri čemu su rabljene aluminijske posudice volumena 40 μL. Pokusi su izvođeni u struji dušika u temperaturnom intervalu od 25 do 500 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C $min^{-1}$. Rezultati mjerenja obrađeni su programom Mettler STARe Evaluation Software v15.00.

# 1.4. REZULTATI I RASPRAVA

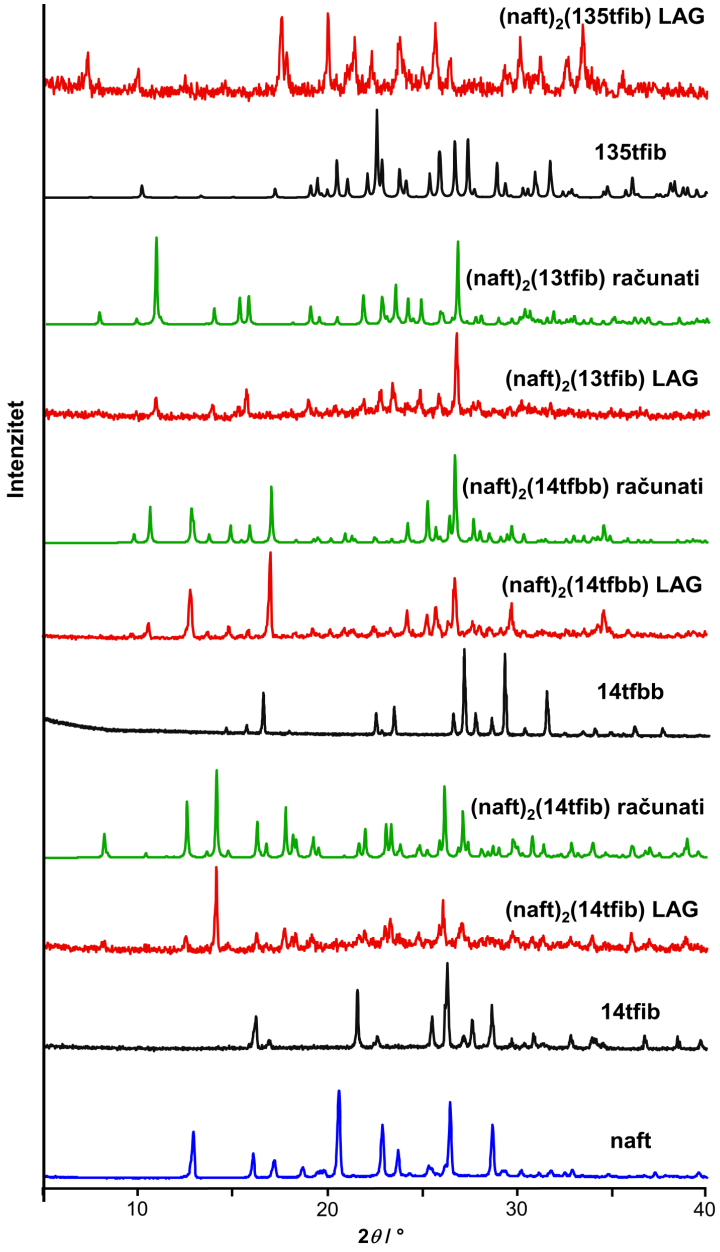
## 1.4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristalâ

U ovome radu mehanokemijska sinteza poslužila je kao metoda za izučavanje mogućnosti nastanka kokristala **naft** i odbranih komercijalno dostupnih donora halogenske veze: **14tfib, 13tfib, 12tfib, 135ttib, 1,4tfbb, ipfb** i **bpfb**. Provedena su tekućinom potpomognuta mljevenja **naft** i donora halogenske veze u molarnom omjeru 1:1 te 1:2 u korist donora halogenske veze u slučaju monotopičnih donora, ondnosno 2:1 u korist **naft** u slučaju politopičnih donora. Produkti mehanokemijskih sinteza, koji su dobiveni u krutom stanju, okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima te je učinjena usporedba dobivenih difraktograma s difraktogramima reaktanata. Provedena su i termička istraživanja produkata, za koje je analizom difraktograma utvrđena kristalnost, a koja su poslužila za određivanje stehiometrije pripravljenih kokristala. Za amorfne i tekuće produkte nisu rađena termička ni druga ispitivanja. Nakon toga pristupilo se pripravi jediničnih kristala kako bi se odredile kristalne i molekulske strukture spojeva. Iz dobivenih kristalnih struktura računati su difraktogrami za praškaste uzorke te uspoređeni s eksperimentalno dobivenim difraktogramima produkata mehanokemijske sinteze.

Mehanokemijskom sintezom pripravljena su 4 kokristala sa sljedećim donorima halogenske veze: **14tfib**, **14tfbb, 13tfib** i **135tfib**. Za kokristal **naft** s **135tfib** nije određena kristalna i molekulska struktura jer sintezom iz otopine nisu dobiveni dovoljno kvalitetni jedinični kristali.

### *1.4.1.1. Rezultati mehanokemijske sinteze*

Nakon provedenih mljevenja, kako je opisano u prethodnom poglavlju i tablici 1. Provedeni su difrakcijski pokusi na dobivenim produktima, osim na onima koji niti nakon dva sata stajanja na zraku (pri normalnim laboratorijskim uvjetima) nisu prelazili iz taline u čvrstu tvar. Svi difraktogrami pripravljenih praškastih uzoraka nalaze se u poglavlju 8.




**Slika 23.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na priređenim jediničnim kristalima

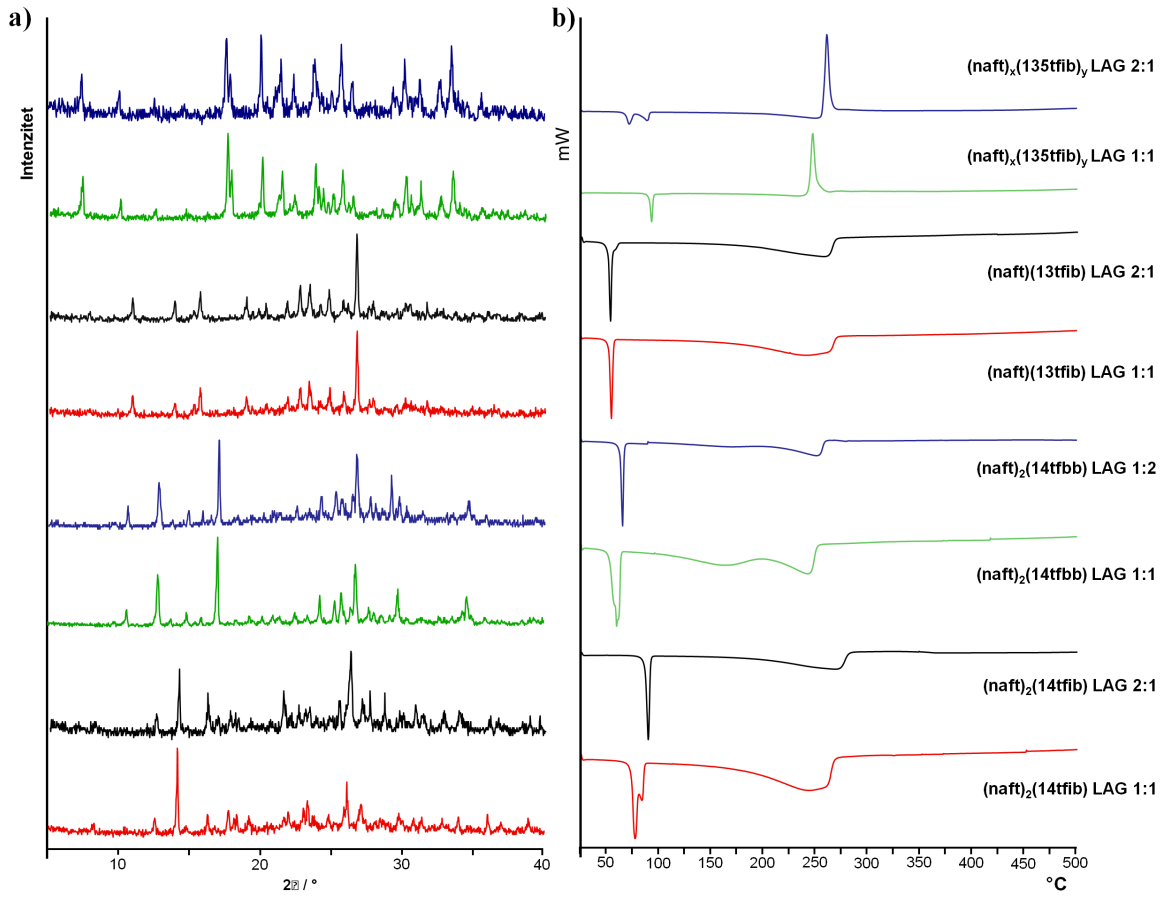
Pokusi mljevenja aldehida sa **12tfib** nisu dala kristalne produkte. Prilikom mljevenja monotopičnih donora (**ipfb** i **bpfb**) i **naft** u molarnom omjeru 1:1, nije došlo do nastanka kokristala što je utvrđeno na temelju usporedbe difraktograma i podudaranja s difraktogramom čistog **naft**. Pokusi mljevenja u molarnom omjeru 2:1 u korist donora dala su taline koje stajanjem na zraku kroz 2 sata nisu prelazile u čvrsto stanje.

Svi pripadni difraktogrami pripravljenih kokristala **naft** s **14tfib**, **14tfbb, 13tfib** i **135tfib** razlikuju se od difraktograma **naft** i odgovarajućeg donora te nema zaostalih difrakcijskih maksimuma reaktanata što se vidi na slici 23.

Na slici X. prikazani su difraktogrami produkata mljevenja **naft** s donorima halogenske veze u molarnom omjeru 1:1, odnosno 2:1 u korist **naft**. Prikazani difraktogrami ne razlikuju se s obzirom na promjenu stehiometrijskog omjera reaktanata. Zbog toga na temelju difrakcijske analize praškastih uzoraka nije bilo moguće odrediti stehiometriju nastalih kokristala. Do ove specifične pojave došlo je iz dva razloga. U prvom slučaju u reakcijskoj smjesi bilo je jednog od reaktanata u suvišku, bilo donora bilo **naft**, koji je prilikom mljevenja prelazio u amorfni produkt kojeg nije bilo moguće detektirati PXRD analizom. U slučaju kada je donor bio tekućina, npr. **13tfib**, nije bilo moguće detektirati suvišak tog reaktanta pošto nije kristalna krutina. Stoga je bilo potrebno pribjeći i drugim analitičkim postupcima.

U svrhu potvrde fazne čistoće i možebitnog utvrđivanja stehiometrije dobivenih kokristala provedena su termička istraživanja. DSC analiza učinjena je za sve produkte mljevenja čiji su difraktogrami praškastih uzoraka ukazivali na kristalnost. Termogrami su dani u poglavlju 8. dok su na slici 24. prikazane obrađene kalorimetrijske krivulje. Sustavnom analizom i usporedbom podataka dobivenih DSC i PXRD analizom nedvojbeno je utvrđena fazna čistoća produkata mehanokemijske sinteze te stehiometrija dobivenih kokristala. Na Slici X. možemo vidjeti kako kod nekih DSC krivulja uz signale za raspad kokristala imamo dodatne signale koji nam ukazuju da je uz željeni produkt prisutan zaostatak reaktanata ili neki nusprodukt koji nije bilo moguće detektirati PXRD analizom.

Sumiranjem rezultata analize produkata mehanokemijske sinteze utvrđeno je da su priređena četiri fazno čista kokrsitala **naft** sa **14tfib**, **13tfib**, **135tfib**, **14tfbb**. Utvrđeno je i u kojem se stehiometrijskom omjeru nalaze **naft** i donori u dobivenim kokristalima, odnosno pretpostavljene su sljedeće molekulske formule kokristala: (**naft**)$_2$(**14tfib**), (**naft**)(**13tfib**), (**naft**)$_2$(**135tfib**) i (**naft**)$_2$(**14tfbb**). Rezultati su sumirani u tablici 2.




**Slika 24.** DSC krivulje (a) produkata mljevenja i (b) pripadni difraktogrami

**Tablica 3.** Rezultati mehanokemijske i termičke analize

| **Aldehid** | **Donor (krutina)** | **Omjer reaktanata** | **Otapalo** | ***t* / min** | **Ishod (PXRD)** | **Ishod (DSC)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Naft** | **14tfib** | 1:1 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfib**) | Kokristal + suvišak |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfib**) | Kokristal |
| | **14tfbb** | 1:1 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfbb**) | Kokristal + suvišak |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfbb**) | Kokristal |
| | **12tfib** | 1:1 | nitrometan | 15 | Amorfno | / |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | Amorfno | / |
| | **135tfib** | 1:1 | nitrometan | 15 | Kokristal | Kokristal |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | Kokristal | Kokristal + Suvišak |
| | **Donor (tekućina)** | **Omjer reaktanata** | **Otapalo** | **t / min** | **Ishod (PXRD)** | **Ishod (DSC)** |
| | **ipfb** | 1:1 | nitrometan | 15 | **naft** | / |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | / (talina) | / |
| | **13tfib** | 1:1 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfib**) | Kokristal |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | (**naft**)$_2$( **14-tfib**) | Kokristal + suvišak |
| | **bpfb** | 1:1 | nitrometan | 15 | Amorfno + **naft** | / |
| | | 1:2 | nitrometan | 15 | / (talina) | / |

## 1.4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripravljenih spojeva

Kristalizacijom iz otopine pripravljeni su jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za tri od četiri kokristala koji su uspješno pripravljeni mehanokemijskom sintezom. U slučaju kokristalizacije **naft** sa **135tfib** iz otopine dobiveni jedinični kristali koji nisu bili odgovarajuće kvalitete za SCXRD analizu. SCXRD analizom jediničnih kristala dobiveni su podatci na temelju kojih su riješene kristalne i molekulske strukture te je dobivena potvrda stehiometrijskog omjera aldehida i donora određena iz PXRD difraktograma i DSC krivulja za kokristale: (**naft**)$_2$(**14tfib**), (**naft**)$_2$(**14tfbb**)**,** (**naft**)(**13tfib**). Osnovni kristalografski podaci prikazani su u Tablici D1. U dva od tri kokristala dominantna supramolekulska interakcija je halogenska veza vrste I···O$_{karbonilni}$ koja povezuje molekule **naft** s molekulama donora halogenske veze. Navedeno daje dodatne naznake mogućnosti korištenja karbonilnog kisikovog atoma aldehidne funkcijske skupine kao potencijalno buduće upotrebljivog akceptora halogenske veze.

**Tablica 4.** Odabarani geometrijski parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima

| Kokristal | Halogenska veza | *d* (X···Y)/ Å | | *φ* (C–X–Y) / ° | | *φ* (X–Y–C) / ° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (**naft**)$_2$(**14tfib**) | C–I···O$_{karbonilni}$ | 3,079 | 3,050 | 169,74 | 168,58 | 153,52 | 153,96 |
| | | 3,021 | | 167,43 | | 154,41 | |
| (**naft**)$_2$(**14tfbb**) | C–I···O$_{karbonilni}$ | 3,264 | | 168,92 | | 95,90 | |
| (**naft**)(**13tfib**) | C–I···O$_{hidroksilni}$ | 3,094 | | 165,07 | | 148,37 | |
| | C–I···I | 3,952 | | 167,40 | | 107,93 | |

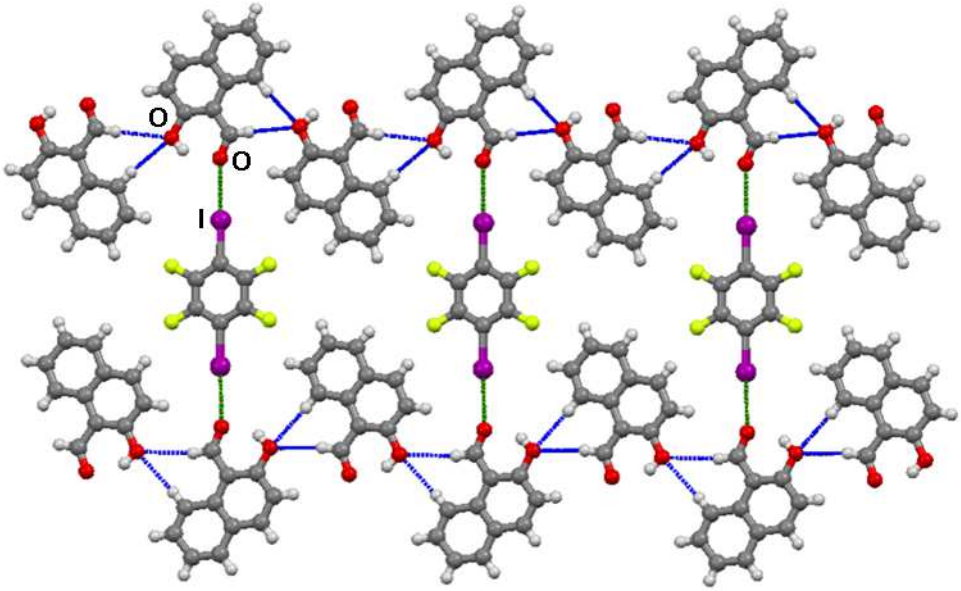
### *1.4.2.1. Kokristal (**naft**)$_2$(**14tfib**)*

SCXRD analiza spoja (**naft**)$_2$(**14tfib**) pokazala je da isti kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P\,2_1/n$ s četiri formulske jedinke u jediničnoj ćeliji. Asimetrična jedinica sadrži dvije molekule **naft** i jednu molekulu **14tfib**. Povezivanje molekula kokristala prikazana je ORTEP prikazom na slici 25.

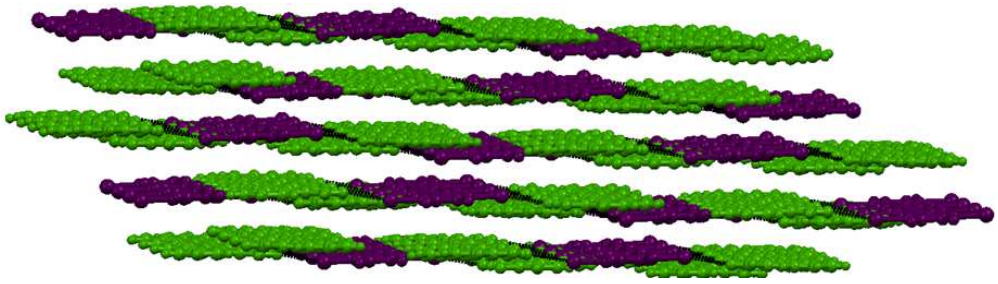



**Slika 25.** ORTEP prikaz (elipsoidi prikazani s razinom vjerojatnosti 50 %, a vodikovi atomi prikazani kao sfere radijusa 0,15 Å) jedinke kokristala (**naft**)$_2$(**14tfib**) s numeracijom atoma i naznačenim halogenskim vezama i C25–I2···O3 (plave linije).

Molekule kokristala povezane su halogenskom vezom vrste I···O$_{karbonilni}$ ($d$ (I1···O1) = 3,079 Å; $d$ (I2···O3) = 3,021 Å, ∠ (C23–I1···O1) = 167,4°, ∠ (C26–I2···O3) = 169,7°) između molekula **naft** i **14tfib** pri čemu nastaje diskretni supramolekulski kompleks. Diskretni se kompleksi zatim povezuju u lance vodikovim vezama među molekulama **naft** ($d$ (C11···O2) = 2,896 Å i $d$ (C9···O2) = 2,896 Å) pri čemu je hidroksilni kisik bifurkirani akceptor te se tvori strukturni motiv $R_2^1(7)$. Zbog izmjenjivanja orijentacije susjednih molekula **naft** u lancu, kombinacijom vodikovih i halogenskih veza dolazi do nastajanja sloja (Slika 26.). Među slojevima nema usmjerenih supramolekulskih interakcija, pa je 3D struktura rezultat naslagivanja slojeva (Slika 27.).



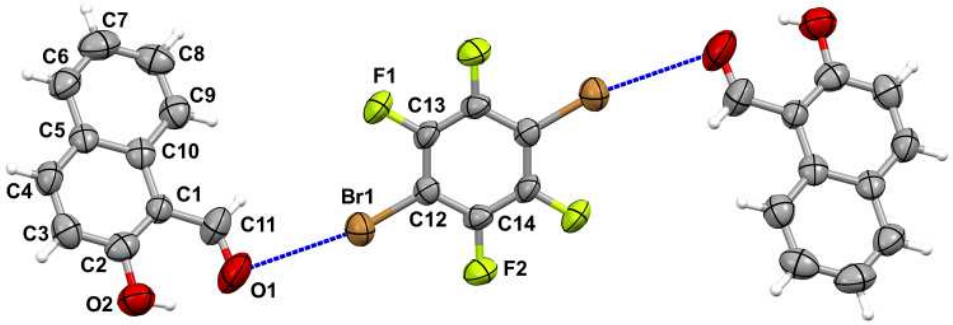

**Slika 26.** Prikaz strukture kokristala (**naft**)$_2$(**14tfib**)**.** Molekule **naft** međusobno se povezuju C–I···O$_{karbonilni}$ halogenskom vezom (zelene crte) u diskretne supramolekulske komplekse. Slojevi nastaju daljnim njihovimpovezivanjem C–H···O$_{hidroksilni}$ vodikovim vezama (plave crte) koje tvore sa suprotno orijentiranih molekulama **naft**



**Slika 27.** Pogled duž kristalografske osi *b*. Među nastalim slojevima nema usmjerenih supramolekulskih interakcija, pa je 3D struktura rezultat njihovog naslagivanja duž kristalografske osi *c*. Molekule **naft** obojene su zeleno, a molekule **14tfib** ljubičasto

### *1.4.2.2. Kokristal (**naft**)$_2$(**14tfbb**)*

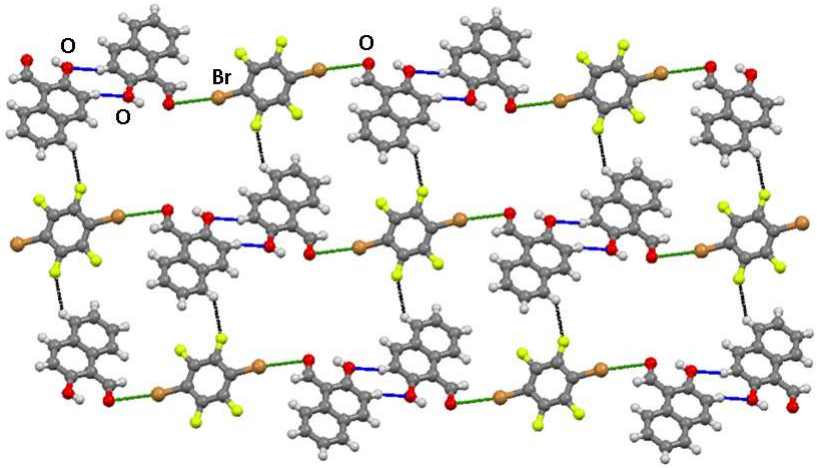
SCXRD analiza spoja (**naft**)$_2$(**14tfbb**) pokazala je da isti kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi *P* $2_1/n$ s četiri formulske jedinke u jediničnoj ćeliji. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **naft** i pola molekule **14tfbb**. Povezivanje molekula kokristala prikazano je ORTEP prikazom na slici 28.




Slika 28. ORTEP prikaz (elipsoidi prikazani s razinom vjerojatnosti 50 %, a vodikovi atomi prikazani kao sfere radijusa 0,15 Å) jedinke kokristala **(naft)$_2$(14tfbb)** s numeracijom atoma i naznačenim halogenskom vezom C12–Br1···O1 (plave linije).

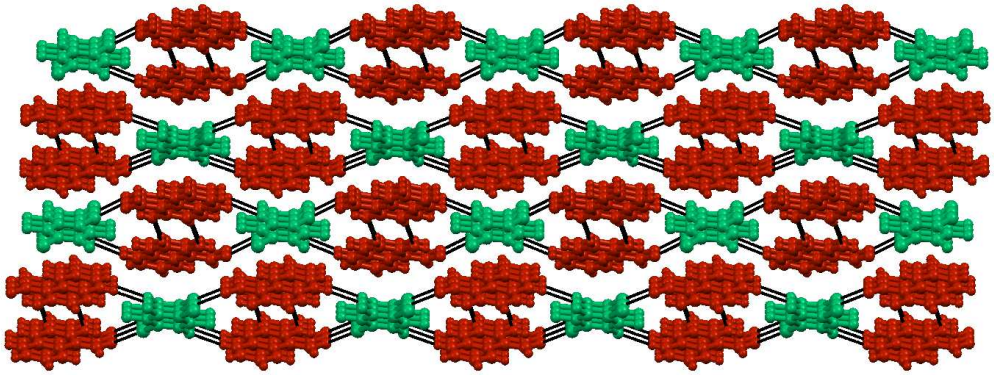
U kristalnoj strukturi kokristala **(naft)$_2$(14tfbb)** molekule **naft** i **14tfbb** povezane su halogenskom vezom vrste Br···$O_{karbonilni}$ (*d* (Br1···O1) = 3,264 Å, ∠ (C12–Br1···O1) = 168,9°), čime nastaje diskretni supramolekulski kompleks (Slika 29.). Zanimljivo je da kut C11–O1···Br1 iznosi 95,9° što znači da je halogenska veza Br···O gotovo okomita na kovalentu

vezu C11–O1, odnosno pristupa obodu atoma kisika. Ovo je sasvim suprotna pojava nego kod kokristala (**naft**)$_2$(**14tfib**) gdje isti kut ima vrijednost 154° (154,41° s jedne strane i 153,52° s druge strane molekule donora), što je gotovo linearno s obzirom na ugljik–kisik vezu u aldehidnoj skupini. Nadalje, diskretni supramolekulski kompleksi povezani su u lanac dimernim povezivanjem molekula **naft** preko para vodikovih veza C–H···O$_{\text{hidroksilni}}$ (motiv $R_2^2(8)$, (*d* (C3···O2) = 3,521 Å, ∠ (C3–H3···O2) = 159,3°).




**Slika 29.** Supramolekulski motivi povezivanja u kokristalu (**naft**)$_2$(**14tfbb**): molekule **naft** povezuju se u dimere C–H···O$_{\text{hidroksilni}}$ vodikovim vezama (plave linije), povezivanje molekula **naft** i molekula **14tfbb** Br···O halogenskim vezama (zelene linije), povezivanje C–H···F međumolekulskim kontaktima (crne linije). Kombinacijom navedenih motiva nastaje 2D mreža, odnosno sloj

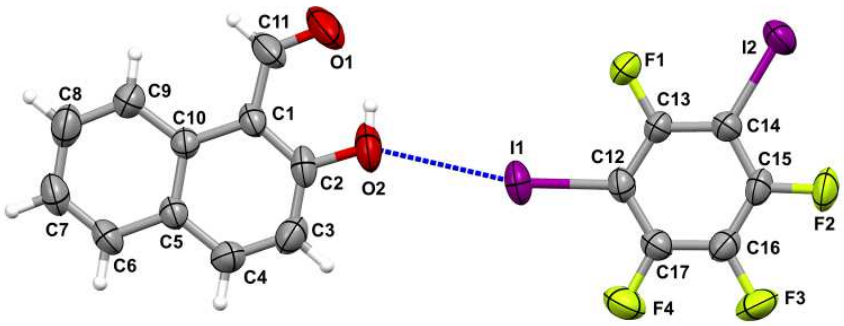
Opisani lanci se nadalje povezuju duž kristalografske osi *c* u 2D mrežu, odnosno čine slojeve (Slika 30.) preko međumolekulskih kontakata C–H···F (*d* (C6···F2) = 3,398 Å, ∠ (C6–H6···F2) = 135,9°). Između slojeva nema usmjerenih međumolekulskih interakcija, tako da je 3D struktura rezultat njihovog naslagivanja duž kristalografske osi *c* (Slika 30.).



**Slika 30.** Pogled duž kristalografske osi *b*. Slojevi nastali od lanaca **naft** dimera (crveno) i **14tfbb** (zeleno) nemaju međusobnih kontakata. 3D struktura rezultat je isključivo naslagivanja slojeva duž kristalografske osi *c*

### *1.4.2.3. Kokristal (**naft**)(**13tfib**)*

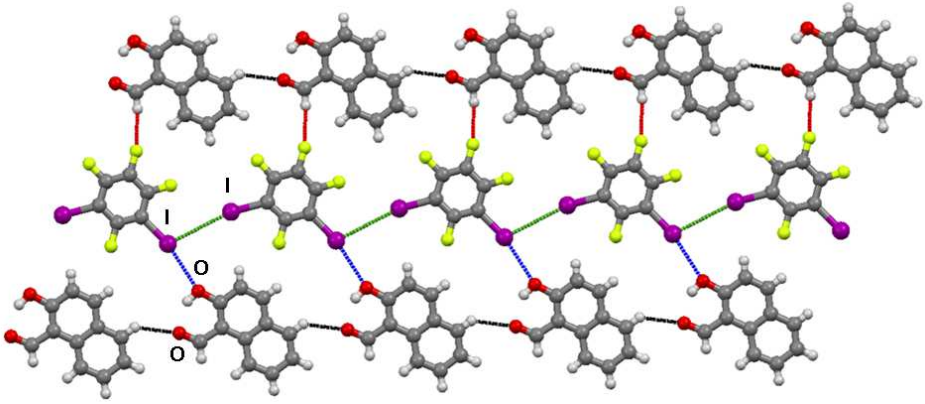
SCXRD analiza spoja (**naft**)(**13tfib**) pokazala je da isti kristalizira u triklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P\bar{1}$ sa 2 formulske jedinke u jediničnoj ćeliji. Asimetrična jedinica sadrži po jednu molekulu **naft** i **13tfib**. Povezivanje molekula kokristala dano je ORTEP prikazom na slici 31.




**Slika 31.** ORTEP prikaz (elipsoidi prikazani s razinom vjerojatnosti 50 %, a vodikovi atomi prikazani kao sfere radijusa 0,15 Å) jedinke kokristala (**naft**)(**13tfib**) s numeracijom atoma i naznačenom halogenskom vezom C12–I1···O2

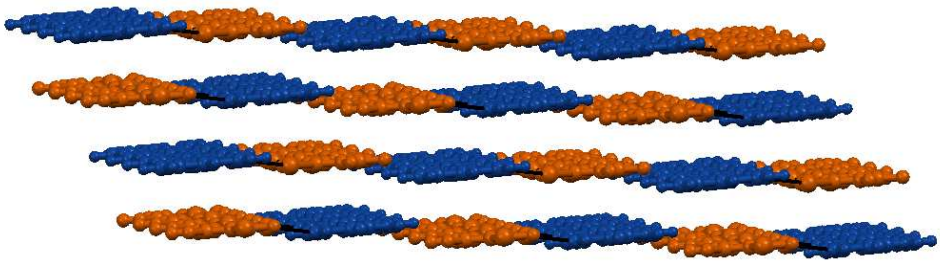
Glavna razlika kristalne strukture kokristala (**naft**)(**13tfib**) u odnosu na druga dva kokristala je u tome što umjesto halogenskih veza samo s kisikovim atomom aldehidne funkcijske skupine dolazi do nastajanja halogenske veze s kisikovim atomom hidroksilne skupine molekule **naft** ($d$ (I1···O2) = 3,094 Å, ∠ (C12–I1···O2) = 165,1°), te međuhalogenskog kontakta vrste II, odnosno halogenske veze I···I ($d$ (I1···I2) = 3,925 Å, ∠ (C14–I2···I1) =

167,4°, ∠ (C12–I1···I2) = 107,9°), čime dolazi do povezivanja molekula u lanac (Slika 32.). Zbog zauzetosti hidroksilne skupine halogenskom vezom, za razliku od ostalih kokristala ne ostvaruju se C–H···$O_{hidroksilni}$ nego C–H···$O_{karbonilni}$ vodikove veze (*d* (C6···O1) = 3,253 Å, ∠ (C6–H6···O1) = 136,0°).




**Slika 32.** Molekule **naft** međusobno se povezuju C–H···$O_{karbonilni}$ (crne crte) vodikovim vezama i tvore lance, dok drugi lanac nastaje međusobnim povezivanjem **13tfib** molekula I···I halogenskom vezom (zelene crte). Lanci se povezuju s jedne strane C–I···$O_{hidroksilni}$ halogenskom vezom (plave crte), a s druge strane C–H···F vodikovom vezom (crvene crte)

Lanci se međusobno povezuju kontaktima C–H···F (*d* (C11···F3) = 3,396 Å, ∠ (C11–H11···F3) = 153,4°). Međusobno povezani lanci, koji se pružaju duž kristalografske osi *b*, čine slojeve među kojima nema usmjerenih međumolekulskih interakcija, nego se samo naslaguju jedan na drugog duž kristalografske osi *a* (Slika 33.).



**Slika 33.** Pogled duž kristalografske osi *b*. Slojevi nastali od lanaca molekula **naft** (plavo) i lanaca molekula **13tfib** (narančasto) nemaju međusobnih kontakata te ne dolazi do stvaranja 3D mreže već se naslaguju jedan na drugog duž kristalografske osi *a*

Struktura ovog kokristala razlikuje se po mnogočemu od prethodne dvije. To nije neočekivano s obzirom da su prethodna dva kokristala načinjena od donora halogenske veze

koji imaju atome halogena u *para* položaju dok **13tfib** ima atome halogena u *meta* položaju. U kokristalima sa **14tfib** i **14tfbb** oba atoma halogena ostvaruju halogenske veze s karbonilnim atomom kisika koji je dio aldehidne skupine. U kokristalu, (**naft**)(**13tfib**), ostvaruju se dvije halogenske veze od kojih je jedna C–I···I, a druga C–I···$O_{hidroksilni}$ (Tablica 3.). Halogenska veza C–I···I vidno je slabija od svih ostalih, a možebitno utječe na to da se ne ostvaruje halogenska veza, nego vodikova veza prema karbonilnom aldehidnom kisiku koji je evidentno bogatiji elektronskom gustoćom, odnosno jača Lewisova baza, pa tako i bolji akceptor od hidroksilnog kisika. Ta pojava je moguća s obzirom da atom joda postaje slabiji donor zbog već ostvarene halogenske veze s drugim atomom joda te se posljedično tome ostvaruje C–I···$O_{hidroksilni}$ halogenska veza.

## 1.4.3. Rasprava rezultata termičke analize pripravljenih spojeva

Kokristali, priređeni mehanokemiski, termički su okarakterizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Termogrami priređenih kokristala prikazani su na Slici 24., a u Tablici 4. sažeto su prikazani rezultati koji se iz istih mogu iščitati.

Tablica 5. Rezultati pokusa termičke analize (DSC)

| **reaktant / kokristal** | $T_r$ / °C | $T_e$ / °C | $\Delta H$ / kJ mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| **naft** | 67– 97 | 79 | 6,85 |
| **14tfib** | 95 – 117 | 106 | 12,45 |
| **13tfib** | — | tekućina pri 20 °C | — |
| **14tfbb** | 73 – 103 | 79 | 13,39 |
| **135tfib** | 140– 169 | 153 | 15,86 |
| (**naft**)$_2$(**14tfib**) | 64 – 102 | 86 | 39,21 |
| (**naft**)(**13tfib**) | 41 – 63 | 52 | 22,83 |
| (**naft**)$_2$(**14tfbb**) | 49 – 80 | 63 | 37,02 |
| (**naft**)(**135tfib**) | 62 – 119 | 90 | 24,85 |

DSC krivulje sva četiri pripravljena kokristala imaju jedan oštar endotermni signal, na temperaturi nižoj od 100 °C, koji odgovara taljenju pripravljenog kokristala. Na termogramu kokristala (**naft**)(**135tfib**) uočava se jedan oštar egzotermni signal oko 250 °C koji vjerojatno odgovara nekoj vrsti oksidacije rastaljenog kokristala. Kod ostala tri kokristala uočavaju se široki endotermni signali u rasponu od 100 do 300 °C koji odgovaraju isparavanju komponenti rastaljenog kokristala.

Temperature taljenja sva tri priređena kokristala s jodperfluoriranim donorima halogenske veze nalaze se između temperature taljenja akceptora, odnosno **naft**, i donora halogenske veze. Izračunate entalpije taljenja ova tri kokristala više su od entalpija isparavanja njihovih komponenata, odnosno **naft** i donora halogenske veze.

U slučaju kokristala (**naft**)$_2$(**14tfbb**) temperatura taljenja iznosi tek 62,9 °C što je za 15-ak °C manje od tališta njegovih komponenti što se može upućuje na to da je **14tfbb** puno slabiji donor halogenske veze u odnosu na **14tfib**. Suprotno pomaku u temperaturi taljenja, entalpija taljenja kokristala (**naft**)$_2$(**14tfbb**) vrlo blizu entalpiji taljenja konristala (**naft**)$_2$(**14tfib**) što znači da halogenska veza ima vrlo mali energijski doprinos u ovim kokristalima.

# 1.5. ZAKLJUČAK

Pretragom baze podataka CSD pronađena je 531 struktura koja uz molekule akceptora sadrži jednu od sedam odabranih molekula donora halogenske veze. Ustanovljeno je da u 232 strukture nalaze molekule akceptora koje u strukturi imaju kisik, a halogenska veza O···I/Br se ostvaruje u njih 125 (54%). Ukupno ima 65 struktura u kojima se nalazi karbonilna skupina te 47 struktura u kojima se nalazi hidroksilna skupina. Halogenska veza $O_{karbonil}$···I/Br se ostvaruje u njih 41 od toga njih 35 sadrži donore s jodom te šest struktura donore s bromom, dok se halogenska veza $O_{hidroksilni}$···I/Br ostvaruje samo u njih 16. U bazi podataka nije pronađena niti jedna struktura binarne krutine koja sadrži motiv halogenske veze između aldehidnog kisika i halogenog atoma odabranih donora.

Glavni cilj ovog rada bio je mehanokemijskom sintezom u čvrstom stanju i tradicionalnom sintezom iz otopine ispitati mogućnost priprave kokristala odabranih halogenperfluoriranih benzena s literaturno poznatim aromatskim aldehidom, naft, te istražiti sklonost aldehidne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi. Nadalje, zbog različitih predispozicija molekule naft za stvaranje halogenske veze omogućeno je proučavanje kompeticije hidroksilne i karbonilne skupine kao akceptora. Posljedično, drugi cilj bio je pripravljenim kokristalima izučiti strukturu metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i termička svojstva razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

Mehanokemijskom sintezom priređena su četiri kokristala: (**naft**)$_2$(**14tfib**), (**naft**)(**13tfib**), (**naft**)$_2$(**14tfbb**) i (**naft**)$_2$(**135tfib**). Prvim trima navedenim kokristalima, kristalizacijom iz otopine, priređeni su jedinični kristali potrebni za pokuse difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kokristal (**naft**)$_2$(**135tfib**) također kristalizira u otopini ali nisu priređeni kristali odgovarajuće kvalitete za difrakcijski pokus. U kokristalima (**naft**)$_2$(**14tfib**) i (**naft**)$_2$(**14tfbb**) molekule **naft** s donorima halogenske veze povezane su halogenskim vezama I···$O_{karbonilni}$ pri čemu nastaju diskretne supramolekulske komplekse koji se dalje u kristalu povezuju vodikovim vezama. Za razliku od prethodna dva, u kokristalu (**naft**)(**13tfib**) dominantne nekovalentne veze između molekula su halogenske veze joda s kisikovim atomom hidroksilne skupine i međuhalogenski kontakati tipa II (I···I halogenska veza). Zbog sudjelovanja u halogenskoj vezi, hidroksilna skupina ne sudjeluje u vodikovoj vezi te se molekule **naft** međusbno povezuju u lance vodikovim vezama vrste C–H···O

karbonilni. Lanci se nadalje povezuju vodikovim vezama i također nastaju slojevi. U sva tri kokristala 3D struktura ostvaruje se naslagivanjem slojeva jedan na drugi.

Analizom rezultata termičkih istraživanja ustanovljeno je da su tališta kokristala (**naft**)$_2$(**14tfib**), (**naft**)(**13tfib**) i (**naft**)$_2$(**135tfib**) između vrijednosti temperatura tališta komponenti od kojih su načinjeni, dok kokristal (**naft**)$_2$(**14tfbb**) ima talište niže za 15-ak °C od komponenti koje ga čine. Sve upućuje na to da je **14tfbb** slabiji donor halogenske veze od preostala tri jodperfluorirana benzena kojima su pripravljeni kokristali s molekulama **naft**.

# 2. METODIČKI DIO

# 2.1. UVOD

Veliko povećanje broja ljudi na Zemlji dovelo je do povećanja potrebe za proizvodima koji su im više ili manje potrebni. Posljedica je veliko povećanje industrijske proizvodnje, koja ima ulogu osigurati te proizvode, što u konačnici dovodi i do drastičnog povećanja zagađenja prirode i okoliša. Na globalnoj razini pokušava se riješiti složen problem zagađenja ponajviše smanjenom uporabom nepotrebnih sirovina i energije te razvijanjem posupaka kojima nastaje manje nusprodukata, odnosno otpada koji ostaje nakon proizvodnje željenih proizvoda. S obzirom na to da se gotovo u svim granama industrije koriste različiti proizvodi kemijske industrije te se u ostalim industrijskim granama upotrebljavaju kemijska znanja, odnosno razni kemijski sintetski postupci, devedesetih godina prošlog stoljeća Paul T. Anastas uvodi pojam „zelene kemije". Prema IUPAC-ovoj definiciji zelena kemija je: *Izum, dizajn i primjena kemijskih proizvoda i procesa koji kao cilj imaju smanjenje ili eliminaciju korištenja i nastajanja štetnih tvari.*[80]

Program zelene kemije obuhvaća promjene, temeljene na dolje navedenim konceptima (Tablica 6.), dosad primjenjivanih metoda i ulaznih sirovina u industrijskim procesima proizvodnje, pri pri čemu je glavni uvjet za prihvaćanje tog programa, naravno, ostvarenje ekonomske dobiti.[81] Prilikom uvođenja promjena nastoji se zadovoljiti što više od 12 načela zelene kemije[82]:

1. Bolje spriječiti nastajanje otpada nego ga obrađivati i uništavati nakon što je nastao.
2. Tok kemijske sinteze treba osmisliti tako da se maksimalno uključe ulazne sirovine u konačni proizvod.
3. Sintetske procese, ako je to moguće, treba osmisliti tako da se u njima ne rabe i ne proizvode tvari toksične za ljude i okoliš.
4. Kemijske produkte treba osmisliti tako da im se smanji toksičnost, a zadrži djelotvornost.
5. Uporabu pomoćnih kemijskih tvari (npr. otapala, sredstva za razdjeljivanje i sl.) treba izbjeći ili zamijeniti neškodljivim, gdje god je to moguće.
6. Sintetske procese treba provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tako da bi se energetski zahtjevi sveli na minimum.

7. Potrebno je upotrebljavati obnovljive sirovine gdje god je to s tehničke i ekonomske strane prihvatljivo.
8. Treba izbjegavati nepotrebna proširenja procesa (npr. zaštita funkcionalnih skupina, privremene modifikacije fizikalno-kemijskih procesa itd.)
9. Katalitički reagensi, selektivni koliko je to moguće, prihvatljiviji su od reagensa u stehiometrijskim količinama.
10. Kemijski produkti moraju imati mogućnost pretvorbe u produkte neškodljive za okoliš nakon prestanka njihovog djelovanja.
11. Potrebno je primijeniti i razvijati analitičke metode za praćenje kemijskog, proizvodnog procesa s ciljem sprječavanja nastanka opasnih tvari.
12. U kemijskim procesima potrebno je smanjiti uporabu tvari koje mogu uzrokovati štetne posljedice (eksplozija, vatra i štetno isparavanje).

**Tablica 6.** Koncepti na kojima se temelje načela „zelene kemije"[83]

| |
|---|
| Osmišljavanje procesa kako bi se maksimalno uključile ulazne sirovine u konačni proizvod. |
| Upotreba sigurnih i ekološki prihvatljivih tvari, uključujući i otapala, kad god je to moguće. |
| Osmišljavanje energetski učinkovitih procesa. |
| Osmišljavanje najboljeg oblika zbrinjavanja otpada. |

Stoga su tema metodičkog dijela ovog diplomskog rada sintetski postupci koji zadovoljavaju načela „zelene kemije", a to su mehanokemijska sinteza i sinteza ubrzanim starenjem. Cilj je opisati navedene načine sinteze, analizirati njihovu eventualnu uvrštenost u obrazovni program kemije osnovnih i srednjih škola u Republici Hrvatskoj te dati prijedlog njihovog mogućeg uvrštavanja u program na temelju prijedloga jednog nastavnog sata.

# 2.2. LITERATURNI PREGLED

## 2.2.1. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza vrsta je kemijskog sintetskog postupka u kojem su reaktanti većinom krutine. Proces mehanokemijske sinteze sastoji se od dva temeljna postupka, a to su usitnjavanje i miješanje reakcijske smjese mljevenjem. [84] Mljevenje se može provoditi ručno u tarionicima (Slika 34.) ili u kugličnom mlinu. Mljevenje u kugličnom mlinu provodi se u posebnim posudicama načinjenim od nehrđajučeg čelika, teflona ili pleksiglasa. U njih se stave polazni spojevi (reaktanti) te kuglice željene veličine (promjera). O veličini kuglice ovisi količina mehaničke energije koja će se prenijeti na reaktante uslijed udara.[85] Kuglice su većinom načinjene od materijala od kojeg su i posudice u kojima se provodi sinteza, a materijal se bira s obzirom na kemijska svojstva rekatanta i produkta koji nastaju. Proces mljevenja u kugličnom mlinu provodi se tako da se posudice, učvršćene na nosaču, tresu željenom frekvencijom prilikom čega kuglice udaraju po reaktantima koji su priljubljeni uz unutarnju površinu posudica. Na taj način događa se spomenuto usitnjavanje i miješanje pod utjecajem mehaničke energije.



**Slika 34.** Pribor za mehanokemijsku sintezu

Tri su modela koja objašnjavaju proces mehanokemijske sinteze. Prvi od njih temelji se na difuziji reaktanata. Kada se dva reaktanta nađu jedan pokraj drugoga, dolazi do difuzije molekula kroz same slojeve reaktanata te na dodirnoj površini nastaje sloj produkta. Za ovaj model bitna je usitnjenost čestica reakcijske smjese − veća usitnjenost veća dodirna površina između reaktanata te u konačnici veća brzina kemijske reakcije (ili više njih). Osim toga, uslijed mljevenja reakcijska smjesa se stalno miješa, odnosno homogenizira, a nastali sloj produkta skida s površine reaktanata čime se povećava prinos.

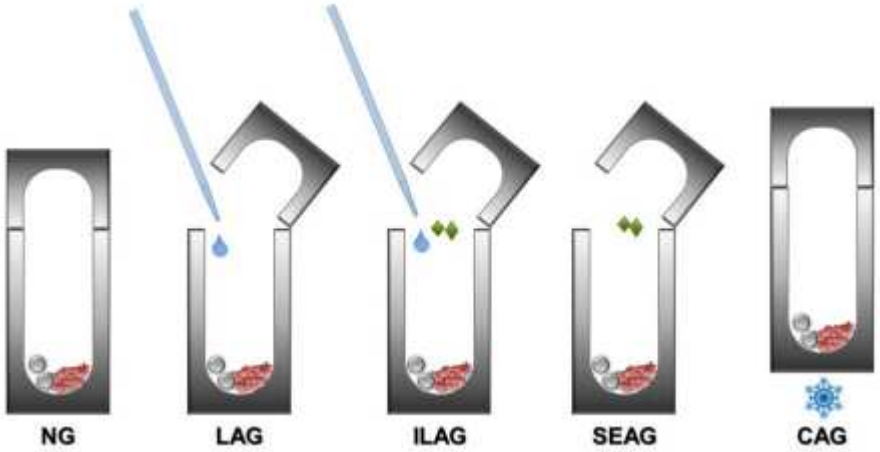
Drugi model je teorija vruće točke (eng. *hot spot theory*) čija je osnova trenje. Prema navedenoj teoriji uslijed izrazito brze plastične deformacije koja nastane na materijalu tijekom mljevenja (udara kuglice) dolazi do naglog povećanja temperature (i iznad 1000 °C) na površini od oko 1 $\mu m^2$ tijekom desetinke milisekunde. Postojanje ovako visokih temperatura tijekom mehanokemijskih reakcija potvrđuju mljevenja metalnih azida i raznih organskih spojeva tijekom kojih je došlo do nastanka plinova koji se normalno javljaju tijekom raspada takvih spojeva. [86, 87]

Treći model je magma-plazma model. Ovaj model uzima u obzir izravne udare kuglica na stijenku posudice u kojoj se mljevenje provodi, a ne trenje. Model pretpostavlja da u trenutku udarca kuglice o reaktante dolazi do povećanja temperatura na dodirnoj površini do $10^4$ °C, što dovodi do nastanka plazme na nekoliko trenutaka i izbacivanja elektrona. Ovaj model uglavnom je korišten za objašnjavanje reakcija raznih metalo-organskih materijala, jer ga se ne može dobro iskoristiti za objašnjavanje reakcija organskih tvari.

Tijekom svog razvoja mehanokemijski sintetski postupci probili su se na nekoliko različitih područja kojima su dominirale klasične metode otopinske sinteze. Molekulska mehanokemija, odnosno korištenje mehanokemije kao metode za kokristalizaciju doživjela je veliki zamah tijekom osamdesetih i devedesetih godina prošlog stoljeća.[88-93] I organska mehanokemijska sinteza zaživjela je u isto vrijeme, ali je bila izrazito slabo literaturno popraćena[94,95] što se promijenilo tek unazad desetak godina.[96-100] U današnje vrijeme mehanokemija se koristi kao metoda za dobivanje farmaceutski aktivnih tvari, u organskoj sintezi, supramolekulskoj sintezi, sintezi čistih anorganskih spojeva te sintezi metaloorganskih kompleksa i koordinacijskih polimera.

Postoje četiri različite tehnike mehanokemijske sinteze (Slika 35.). Prva tehnika je mljevenje bez prisutnosti otapala (NG, eng. *neat grinding*) – reaktanti se melju u suhim uvjetima. Druga metoda je mljevenje potpomognuto kapljevinom (LAG, eng. *liquid assisted grinding*) – u smjesu koja se melje dodaje se katalitička količina otapala. Smatra se da dodatak otapala ima dvojni efekt.[101,102] Otapalo u prvom redu tvori sloj na površini čestica reakcijske smjese koji olakšava međusobno prijanjanje čestica i difuziju molekula reaktanata. S druge strane, dodatak tekućine ima i katalitički utjecaj koji ovisi o vrsti i svojstvima otapala.[103] Ova metoda pokazala se dobrom za povećanje prinosa produkta, za povećanje kristalnosti produkta, mogućnost kontrole nastanka željenog polimorfa i širi izbor reaktanata i produkata.[104] Treća metoda je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, eng. *ion and liquid assisted*

*grinding*) – uz katalitičku količinu otapala dodaje se i katalitička količina jednostavnih soli što ubrzava reakciju i usmjerava je.[105] Dvije najnovije metode mljevenja su SEAG i CAG (SEAG, eng. *seeding-assisted grinding* i *cold asisted grinding*). SEAG je metoda mljevenja u prisutnosti klica željenog produkta koje omogućuju usmjeravanje i ubrzavanje reakcije prema željenom produktu[106], dok je CAG metoda mljevenja prilikom koje se reakcijska smjesa hladi, najčešće tekućim dušikom[107]. Navedene tehnike koriste se za kovalentnu kao i za supramolekulsku sintezu.



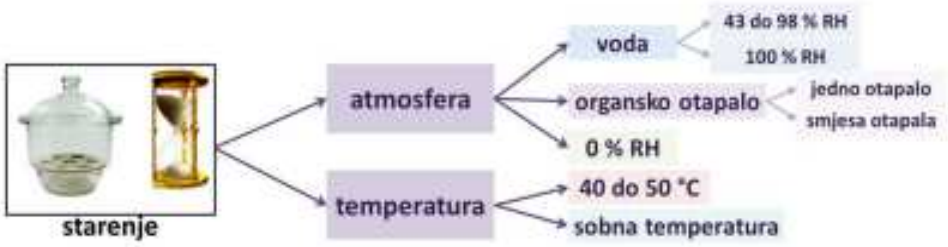

**Slika 35.** Shematski prikaz NG, LAG, ILAG, SEAG i CAG metoda mehanokemijske sinteze.[108]

## 2.2.2. Sinteza ubrzanim starenjem

Metoda ubrzanog starenja izrazito je nova sintetska metoda na laboratorijskoj razini unazad petnaestak godina. Prve sinteze s metodom ubrzanog starenja bile su sinteze organometalnih spojeva, organske sinteze te sinteze kokristala. Metoda je još uvijek relativno nepoznata u literaturi, ali se širi i na područje anorganske sinteze, specifično različitih zeolitnih mreža i metalo-oraganskih mreža, tzv. MOF-ova.[109,110] Metoda se temelji na katalizi reakcija u čvrstom stanju parama otapala iznad same reakcije što je čini izrazito „čistom" i energetski nezahtjevnom (povoljnom) metodom sinteze.[111-113] Iako je ova sintetska metoda slabo literaturo popraćena, još u srednjem vijeku ovom je metodom dobivan pigment olovljevog bjelila. Prilikom dobivanja tog pigmeta uslijed izlaganja atmosferi ugljikova(IV) oksida bila je potrebna i izrazito visoka vlažnost zraka kako bi pigment bio što bolje kvalitete. Prvo

literaturno javljanje metode starenja (ne pod korištenim imenom) bilo je 1990. godine gdje je grupa znanstvenika isprobala solvotermalnu sintezu u parama otapala, a ne u samom otapalu, rabivši izmjenjenu varijantu normalnih autoklava. U autoklav je dodano otapalo, a iznad njega se nalazio amorfni gel reaktanata pri čemu otapalo nije moglo doći u izravni kontakt s reakcijskom smjesom. U tako pripremljenom reakcijskom sustavu sinteza je provođena nekoliko dana pri povišenoj temperaturi te je izoliran produkt.[114]

Reakcije ubrzanog starenja uobičajeno se provode u eksikatorima ili posebnim zatvorenim komorama u kojima je moguće osigurati zasićenost parama željenog otapala, ali se mogu provoditi i na zraku pri trenutnim atmosferskim uvjetima. Samo provođenje reakcija ubrzanog starenja izrazito je jednostavno. Prvo se polazni spojevi zasebno usitne kako bi njihova površina bila što veća. Zatim se u pravilnom stehiometrijskom omjeru pomiješaju te se dobivena smjesa homogenizira u ahatnom tarioniku ili kugličnom mlinu mljevenjem oko 5 minuta. Time se postiže velika dodirna površina među reaktantima te se inicira reakcija. Tako priređena smjesa stavlja se u komore u kojima je plinovita faza zasićena parama odabranog otapala. U slučaju vode može se govoriti o određenoj relativnoj vlažnosti atmosfere u komori. Određena relativna vlažnost postiže se korištenjem zasićenih otopina različitih anorganskih soli, npr. korištenjem zasićene otopine kalijeva sulfata dobiva se relativna vlažnost 98 %, natrijeva klorida 75 %, a kalijeva karbonata 43 %. Konstantna relativna vlažnost postiže se nizom ravnoteža između neotopljene soli u otopini, soli koja je otopljena i tlaka pare iznad otopine te ovisi o solvatacijskoj moći samih kemijskih vrsta koje su prisutne u otopini. Relativna vlažnost mjeri se higroskopima ili posebnim indikatorima osjetljivima na vlagu.[115] Za postizanje 0 % relativne vlažnosti u komoru se stavlja neka vrlo higroskopna sol, npr. natrijev hidroksid dok se za postizanje 100 % relativne vlažnosti stavlja čista voda. Sve navedene vrijednosti relativne vlažnosti uspostave se tek nakon uspostavljanja ravnoteža sustava koji je unutar komore (Slika 36., str. 50).




**Slika 36.** Prikaz metoda ubrzanog starenja pri različitim uvjetima[108]

Za provođenje same reakcije, ranije pripremljeni uzorak treba staviti u komoru s uvjetima u kojima se reakcija želi provoditi. Osim variranja otapala, odnosno relativne vlažnosti u slučaju vode kao otapala, sinteze ubrzanim starenjem mogu se provoditi pri različitim temperaturama upotrebom inkubatora ili slične opreme. Poznato je da porast temperature znači povećanje kinetičke energije čestica, odnosno njihovu veću pokretljivost, te se na taj način ubrzava kemijske reakcije. Stoga se reakcije starenja mogu provoditi u rasponu temperatura koje nam uređaji mogu održavati (i koje reaktanti i produkti mogu izdržati). Povišenje temperature u pravilu ubrzava reakcije koje se događaju prilikom sinteze starenjem. Kako su reakcije ubrzanog starenja relativno spore (vremena sinteze slična su višednevnim solvotermalnim sintezama) praćenje napretka reakcije većinom se provodi difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, obično u unaprijed određenim vremenskim intervalima koji mogu varirati od minuta, sati, dana pa čak do tjedana ili godina. Reakcija se proglašava završenom kad u snimljenom difraktogramu praha reakcijske smjese više nema difrakcijskih maksimuma koji pripadaju polaznim spojevima (reaktantima).

### 2.2.3. Usporedba mehanokemijske i sinteze ubrzanim starenjem u kontekstu zelene kemije

Obje opisane sintetske metode zadovoljavaju gotovo svih 12 načela zelene kemije, no ubrzano starenje ipak prednjači pred mehanokemijskom sintezom. Glavna „zelena”, odnosno ekološka odlika mehanokemijske sinteze ili sinteze ubrzanim starenjem je veliko smanjenje količine potrebnih otapala. U mehanokemijskim sintetskim postupcima potpomognutim tekućinom (LAG) koriste se katalitičke (vrlo male) količine otapala, tek nekoliko desetaka mikrolitara po gramu reakcijske smjese, dok se kod suhog mljevenja (NG) ne koristi nikakva tekućina,

odnosno otapalo. Kod sinteze ubrzanim starenjem koriste se samo pare otapala iznad otopine. U početku je potrebno nekoliko mililitara otapala, ali isto se može koristiti za velik broj sinteza. Uz to, vrlo često se koristi voda kao otapalo koje nema nikakvih loših učinaka na okoliš.

Ostale „zelene" odlike mehanokemijske sinteze su kratko trajanje i veliko iskorištenje, što ujedno znači i dobivanje fazno čistih produkata, odnosno dobivanje željenih produkata bez neželjenih nusprodukata. Mehanokemijske sinteze traju od nekoliko minuta do jednog sata, a u iznimnim slučajevima tek nekoliko sati. Pri tome se rijetko događa da se u produktima može naći reaktanata, odnosno mehanokemijska sinteza daje fazno čiste produkte s iskorištenjima blizu 100 %.

Kod sinteze materijala starenjem eliminira se faktor energije (mehaničke, toplinske). Reaktanti se ne trebaju ni miješati ni grijati nego samo „stoje na mjestu". Starenje se još naziva i *sporom kemijom* što samo po sebi govori da su sinteze starenjem relativno duge, što je glavno ograničenje ove metode. Tako se za jedan dan starenjem može dobiti nekoliko miligrama željezova organometalnog spoja. Starenjem tijekom četiri dana dobivaju se cinkove i kobaltove metaloorganske mreže (MOF-ovi). Nakon mjesec dana stajanja pri temperaturi od 60 °C i 90 % relativne vlažnosti dolazi do degradacije aspirina. Tri mjeseca traje već spomenuti proces dobivanja olovljevog bjelila. U jednoj godini kiseline lišajeva nagrizu kamenje 0,3 – 30 μm u dubinu, dok je za presvlačenje Kipa slobode (*Statue of Liberty*) zelenom patinom bilo potrebno 20 godina, odnosno 20 godina je bilo potrebno da bakar oksidira pod utjecajem kisika i vodene pare iz zraka. [116]

Evidentno je da se mehanokemijska sinteza temelji na upotrebi mehaničke energije u svrhu poticanja reaktanata na reagiranje i dobivanje produkata izvan otopinskih sustava. S druge strane, starenje je sintetska metoda koja se temelji na oponašanju prirodnih procesa koji se zbivaju „sami od sebe". Tako su Tomislav Friščić i suradnici inspiraciju za sintezu metaloorganskih mreža (MOF-ova) pronašli u prirodnom procesu nazvanom mineralna neogeneza. Radi se o prirodnom procesu u kojem nastaju novi spojevi stajanjem metalnih oksida i raznih organskih molekula na isto mjestu u kojem s vremenom (starenje) nastaju novi kemijski spojevi. Oni su uspješno sintetizirali metaloorganske mreže cinka i kobalta starenjem smjese oksida metala i određenih organskih molekula. Pri tome se eliminira potreba za dovođenjem energije, stalno praćenje reakcije, problem amorfizacije i naposljetku upotreba vrlo agresivnih kiselina koje su služile kao otapala za navedene metalne okside. [117]

Procjenjuje se da 50 – 80 % od ukupne količine otpada koji proizvodi industrija i istraživački laboratoriji čine otapala zaostala nakon sinteze, razdvajanja ili pročišćavanja, mehanokemijska i osobito sinteza ubrzanim starenjem predstavljaju pravu ekološku revoluciju kako u kontekstu sintetske kemije tako i u sadašnjoj i budućoj upotrebi ovih metoda u industrijskih proizvodnjama.

# 2.3. SINTETSKE METODE ZELENE KEMIJE U NASTAVI KEMIJE

## 2.3.1. Analiza nastavnog plana i programa te udžbenika za osnovnu školu

„*Kemija u osnovnoj školi prvenstveno je usmjerena na kemijska znanja potrebna za svakodnevni život, na zanimljivosti i doprinos kemije u izgradnji kvalitetnijega života. Zbog toga kemija nije namijenjena samo budućim kemičarima i prirodoslovcima, nego svim učenicima osnovne škole.*

*Nastavni program kemije učenicima treba omogućiti razumijevanje prirodnih pojava i načina kemijskog istraživanja i objašnjavanja prirode, pružiti jednostavan i zanimljiv uvid u znanstvene temelje suvremene civilizacije, te razvijati sposobnosti potrebne za nastavak obrazovanja i samoobrazovanje. Učenje kemije također pridonosi razvoju logičkog i kreativnoga mišljenja.*“

Ovo su prva dva odlomka uvoda *Nastavnog plana i programa za osnovnu školu*[111] (u daljnjem tekstu Plan i program) za kemiju kao nastavni predmet. S obzirom na to da ovaj dokument nalaže poučavanje kemije u osnovnim školama na način da se učenicima prenesu „…*kemijska znanja potrebna za svakodnevni život, na zanimljivosti i doprinos kemije u izgradnji kvalitetnijega života*…“ na taj način treba promišljati o eventualnom poučavanju mehanokemijske i sinteze ubrzanim starenjem. To bi značilo da u osnovnoškolskom poučavanju nije mjesto spominjanju ovih pojmova kao sintetskih metoda niti detaljnijem objašnjavanju njihovog načina funkcioniranja nego nalaženju poveznica s prirodnim procesima, osobito onima koji se zbivaju u neposrednoj blizini učenika te ih i sami mogu zamijetiti, kao i s radnjama koje ljudi poduzimaju u svrhu poboljšanja ili olakšavanja života (kako njih samih tako i drugih oko njih).

Nadalje, cilj istog Plana i programa glasi: „*Cilj je nastave kemije u osnovnoj školi uvođenje učenika u znanstveni način razmišljanja, odgoj za razuman odnos prema prirodi i čovjekovoj okolini, stjecanje korisnih kemijskih znanja te osposobljavanje učenika za primjenu kemijskih znanja u svakodnevnom životu, tehnici i proizvodnji.*“

To bi značilo da je uloga nastavnika kemije u osnovnoj školi sva dosadašnja opažanja učenika sistematizirati, pomoći im da dođu do nekih skupnih opažanja te na kraju relevantnih zaključaka. Nakon toga slijedi oplemenjivanje dotad stečenih znanja tako da učenici postanu sposobni unaprijediti svoj način razmišljanja, a posljedično tome i djelovanja.

Mehanokemiju se učenicima osnovnih škola može povezivati s gotovo svime gdje čovjek svjesno upotrebljava mehaničku silu kako bi usitnio određene stvari. Učenicima je možda najbliže usitnjavanje (mljevenje) začina ili zrna kave kako bi izvukli što više željenih sastojaka iz začina, odnosno kave. Tu im se također može uvesti i pojam reaktivnosti. Na primjeru kave možemo vidjeti da ako skuhamo cijela zrna nećemo dobiti željeni napitak. Dobiti ćemo nešto što je mnogo slabijeg okusa i mirisa, odnosno krupne čestice kave teže će reagirati s receptorima naših osjetila od sitnih čestica.

Starenje se učenicima može predočiti kao starenje (propadanje) namirnica u hladnjaku, nastajanje hrđe na metalima stajanjem (starenjem) na vlažnom zraku ili pak propadanje raznih starih stambenih objekata pod utjecajem vremena. U konačnici, starenje možemo predočiti čak i kao samo starenje ljudi. Ovdje se već možemo osvrnuti na vezu reaktivnosti i temperature što vrlo jednostavno možemo povezati s upotrebom hladnjaka (uređaja za održavanje niske temperature). Tu je vrlo bitno naglasiti da se hladnjaci ne upotrebljavaju kako bi se zaustavilo starenje namirnica, već da bi se ono usporilo, odnosno da bi se usporile kemijske reakcije koje uzrokuju starenje namirnica u njihovim kućanstvima.

Jedna od zadaća koje se navode u navedenom Planu i programu za kemiju glasi: „*razvijanje ekološke svijesti i odgovornosti prema radnom i životnom okruženju*“. Mehanokemija i starenje su idealni koncepti za objašnjavanje uvođenja promjena s ciljem očuvanja prirode i okoliša. Samim time razvija se ekološka svijest učenika, ali ih se potiče i na odgovorno razmišljanje o odnosima i djelovanju u radnom okruženju.

Mehanokemija i starenje ne spominju se ni izravno ni neizravno u Planu i programu. To ne znači da ih ne treba poučavati, nego bi ih učitelji na vlastitu inicijativu trebali uvoditi u nastavu koju provode. Čak je u napomeni ovog dokumenta navedeno sljedeće: „*Specifičnost nastavnoga programa kemije ogleda se u davanju više slobode učiteljima pri izvođenju nastavnoga programa i nastavnih sadržaja. To znači da se pri izradbi izvedbenog nastavnog programa učitelji ne moraju u potpunosti pridržavati redoslijeda nastavnih tema i sadržaja navedenih u nastavnom programu. Umjesto navedenih primjera, oni mogu odabrati druge. Uostalom, nastava kemije tipičan je primjer egzemplarne nastave i nije važno na kojim su*

*nastavnim sadržajima učenici usvojili određene pojmove i ideje, stekli znanje, te razvili umijeća i sposobnosti. Treba ostvariti cilj nastave kemije, a putovi koji vode do istoga cilja mogu biti različiti. Takvim se pristupom tumačenju nastavnoga programa potiče samostalnost i stvaralaštvo učitelja.*"

S obzirom na to da se mehanokemijske i sinteze starenjem obično odnose na reakcije krutih reaktanata, ova dva koncepta mogu se u osnovnoškolskoj nastavi uvesti u bilo kojoj situaciji kada se poučavaju fizikalna i kemijska svojstva tvari, agregacijska stanja tvari, fizikalne i kemijske promjene tvari te slične cjeline tijekom kojih se bit stavlja na učeničko zapažanje makroskopskih promjena koje se zbivaju uslijed procesa o kojima je riječ.

Pregledom udžbenika za kemiju sedmog i osmog razreda osnovne škole, Kemija istraživanjem 7[112] i Kemija istraživanjem 8 [113], ustanovljeno je da se mehanokemija i starenje ne spominju u okviru ni jedne nastavne cjeline, ali su pronađeni neki dijelovi u kojima bi se mogli poučavati i koncepti od interesa ovog rada.

U navedenom udžbeniku za sedmi razred osnovne škole pronađena je tek jedna potencijalna cjelina, odnosno pokus u koje bi nastavnik mogao poučavati starenje. Radi se o pokusu naslovljenom *Što je hrđa* u podcjelini *Kemijski spojevi* koja spada u cjelinu *Vrste tvari*. Ovdje se učenicima može reakcija hrđanja (oksidacije) prikazati kao reakcija starenja zato što je potrebno dulje vrijeme da bi se ona dogodila. Može se povezati s oksidacijom bakra, odnosno pojavom zelene boje na bakrenim žljebovima koje su učenici mogli vidjeti u svojoj okolini.

U prvoj cjelini udžbenika za osmi razred, koja je naslovljena *Kemijski elementi i njihovi spojevi*, nalazi se podcjelina *Metali* u okviru koje se nalazi poglavlje naslovljeno *Što je hrđa* gdje se opet može procese oksidacije prikazati kao procese starenja, jer zahtijevaju dulji vremenski period.U okviru cjeline *Ugljik i organski spojevi* nalazi se podcjelina *Fosilna goriva i petrokemija* s poglavljem naslovljenim *Goriva*. Ovdje se spominje nastanak nafte i zemnog plina iz uginulih biljaka i životinja. S obzirom na to da i u tekstu piše da su za ove procese potrebni „…*milijuni godina*…" evidentno je da možemo govoriti o starenju u kojem se su reaktanti davno uginule biljke i životinje, a produkti nafta, odnosno zemni plin.

## 2.3.2. Analiza nastavnog plana i programa te udžbenika za srednju školu

*„Program kemije, kao sastavni dio prirodoslovno-matematičkoga područja, pridonosi stjecanju i razvijanju prirodoznanstvene kulture učenika i njihovu intelektualnom razvoju. Ostvarivanje programa kemije daje učenicima osnovna znanja o pojavama i procesima u prirodi. U tumačenju pojava, gdje god je to moguće, valja poći od pokusa, opažanja i mjerenja. Svrha je takvog pristupa razvijati sposobnosti uočavanja i raščlanjivanja promjena te donošenja zaključaka na osnovi rezultata objektivnoga mjerenja i pokusnoga provjeravanja. Na taj način mnoge informacije, koje su se učenicima dosad predočavale kao gotove činjenice, zamijenit će metode promatranja i usporedbe spontanih promjena u prirodi ili izazvanih procesa u kemijskom laboratoriju, a problemski pristup u nastavi uvjetovat će bolje razumijevanje biti kemijskih pretvorbi."*

Gornji tekst je prijepis uvodnog dijela, odnosno *Svrhe*, Nastavnog programa kemije za gimnazije[114] (u daljnjem tekstu Plan i program) iz 1995. godine koji je ujedno i najnoviji dokument koji propisuje okvire poučavanja kemije u gimnazijama, ali samo do trećeg razreda s obzirom na to da tu staje tekst dokumenta što se tiče nastave kemije. Iz gornjeg teksta može se vidjeti da se svrha poučavanja kemije u srednjoj školi mnogo ne razlikuje od cilja poučavanja kemije u osnovnoj školi. U neku ruku cilj programa osnovne škole čini se i konkretniji jer između ostalog kaže da je svrha nastave kemije „*odgoj* (učenika) *za razuman odnos prema prirodi i čovjekovoj okolini"* dok takve, a ni slične formulacije nema u programu za srednjoškolsko obrazovanje. Dobra strana gornjeg teksta je da se potiče poučavanje na temelju pokusa na temelju kojih učenici bilježe opažanja i na kraju donose zaključke. Možda bi ovaj poticaj bio uspješniji da je iz te rečenice izbačena formulacija „*gdje god je to moguće*" jer je u hrvatskim školama *to* i danas, 20-ak godina kasnije, gotovo nemoguće, bilo zbog tehničkih problema i financijskih nemogućnosti bilo zbog slabe motivacije nastavnika. U okviru kurikularne reforme očekuju se promjene u planu i programu za poučavanje kako kemije tako i drugih predmeta, a isto tako i bolji tehnički i financijski uvjeti koji će biti osnova za motivaciju nastavnika kao glavnih provoditelja reformi obrazovnog sustava.

Zadaća poučavanja kemije prvog razreda gimnazije glasi:

„*Proučavanje kemije počet ćemo proučavanjem tvari koje nas okružuju i koje svaki dan rabimo. Tvari mogu biti prirodnoga podrijetla, ali većina su proizvodi kemijske industrije. Tvari u prirodi obično nisu čiste u obliku potrebnom čovjeku, pa je jedna od zadaća kemije*

*pronaći postupke dobivanja čistih tvari, kao i postupke dobivanja novih tvari željenih svojstava.*

*Najmanja čestica jednostavne tvari ili kemijskoga elementa je atom. Atomi se spajaju u molekule i sva raznolikost prirode Zemlje i svemira proizlazi iz različitoga međusobnog vezivanja atoma kemijskih elemenata. Učenike valja upozoriti na to da svojstva tvari proizlaze iz prirode kemijske veze u njima, a na osnovi prirodnoga sustava elemenata i građe elektronskoga omotača atoma učenici će steći sposobnost predviđanja koji se elementi mogu međusobno spajati, kojom vrstom kemijske veze i u kojem omjeru.*"

Mehanokemija i starenje svakako se mogu uklopiti u poučavanje u prvom razredu gimnazije i pomoći u ispunjavanju zadaće dane Planom i programom. Najbolji dijelovi nastave za uvođenje i poučavanje ovih koncepata su nastavne teme u kojima se obrađuju fizikalna i kemijska svojstva tvari, kemijske promjene te unutarnje uređenje kristalnih krutih tvari. U Planu i programu to su nastavne teme sljedećih naslova:

- *Podjela, izvori i agregatna stanja tvari*
- *Elementarne tvari i elementi*
- *Kemijske promijene*
- *Čestice*
- *Osnove kemijskog računa*
- *Kemijske veze*
- *Unutarnja građa kristala*

Zadaća poučavanja kemije drugog razreda gimnazije glasi:

„*Proučavajući sadržaje sljedećih tema učenici će shvatiti uzroke i razumjeti pokretačku silu kemijskih reakcija.*

*Upoznat te fizička svojstva tekućina te otopine kao homogene smjese, osobito vodene otopine i njihova svojstva, jer će im to pomoći u boljem razumijevanju procesa u živom svijetu. Osim toga, različite otopine koriste se u industrijske svrhe, pa kao primjere valja odabirati one iz živog svijeta, svagdašnjeg okruženja i industrijske proizvodnje. Također, posebnu pozornost treba posvetiti koloidnim otopinama radi njihove raširenosti u prirodi.*

*Osobito je važno da učenici shvate kako i zašto se mijenja brzina kemijskih reakcija i kada nastupa ravnoteža u nekom sustavu. Ti su sadržaji jednako važni za industrijsku proizvodnju kao i za medicinu i biologiju, jer naše zdravlje uvelike ovisi o velikom broju međusobno ovisnih kemijskih reakcija i ravnoteže medu njima.*

*Na temelju spoznaje o prirodi kemijske veze, učenici će razumjeti zašto se neki spoj ponaša kao kiselina, baza ili neutralna tvar.*"

U drugom razredu gimnazije mehanokemija i starenje mogu se uklopiti u nastavne teme u kojim se obrađuje reaktivnost i brzina kemijskih reakcija. Još se može komentirati utjecaj vodene pare kako kod reakcija ubrzanog starenja u kontroliranim laboratorijskim uvjetima tako i kod prirodnih procesa. U Planu i programu to su nastavne cjeline naslovljene *Otopine* i *Brzina kemijskih reakcija*.

Zadaća poučavanja kemije trećeg gimnazije glasi:

„*Učenici će upoznati oksido-redukcijske reakcije kao promjene u kojima nastaje prijenos elektrona između sudionika reakcije. Usvojit će pojam oksidacije kao procesa pri kojem se povećava oksidacijski broj, što znači otpuštanje elektrona i pojam redukcije kao procesa pri kojem se smanjuje oksidacijski broj, odnosno primanje elektrona. Svrha je tih sadržaja da učenici uoče kako se redoks-procesi mogu voditi tako da reakcijski sustav daje ili prima energiju u obliku električne energije.*

*Proučavanjem procesa korozije metala, kao i antikorozivne zaštite, učenici će steći potrebno praktično znanje za sprječavanje korozije.*

*Svrha je proučavanja anorganske kemije stjecati znanja o kemijskim elementima i anorganskim spojevima, njihovim svojstvima i tehnologiji dobivanja važnih proizvoda anorganske kemijske industrije i o njezinu utjecaju na okoliš. Učenici moraju upoznati probleme koje je čovjek sam sebi stvorio. Oni će graditi novo društvo, stvarati nove tehnologije i biti prisiljeni ispravljati pogrješke sadašnjeg naraštaja. Prehrana, odijevanje, zaštita zdravlja i gospodarstvo, mogu se osigurati pučanstvu Zemlje samo mudrom primjenom kemijskih reakcija. Proučavanjem kemije treba probuditi svijest i odgovornost svakoga pojedinca, valja upozoriti učenike na višestruke koristi suvremene tehnologije, ali jednako tako i na sve posljedične štetne utjecaje, načine kako ih otkriti i otkloniti.*"

U trećem razredu gimnazije je najveći prostor, prema Planu i programu, za implementaciju mehanokemije i starenja. U okviru poučavanja anorganske kemije oba

koncepta mogu se poučavati upravo zato što se većinom radi o reakcijama u krutom stanju. Nadalje, nastoji se pobuditi svijest o očuvanju i zaštiti prirode i okoliša te su tu mehanokemijska i sinteza ubrzanim starenjem idealne metode za poučavanje u kontekstu zelene kemije, kako u svakodnevnom životu tako i na primjerima njihove upotrebe u industriji, a sve u svrhu smanjenja zagađenja. Sumarno, o mehanokemiji i starenju može se predavati u okviru svih nastavnih cjelina u trećem razredu gimnazije, jedino što je u cjelinama *Elektrokemija* te *Oksidacijsko-redukcijski* procesi to vrlo otežano pošto nema značajne pozitivne korelacije na razini na kojoj se ovi koncepti mogu poučavati u trećem razredu gimnazije.

Četvrti razred gimnazije nije uvršten u Plan i program, ali je analizom udžbenika utvrđeno da se poučava o kemiji ugljikovih spojeva gdje se ovi koncepti ne uklapaju ako ih se poučava na srednjoškolskoj razini. Također u pripadajućem udžbeniku nisu pronađeni sadržaji ili pokusi koji bi korelirali s mehanokemijom ili starenjem.

U udžbeniku za prvi razred gimnazije[115] obrađuje se tema *Postupci razdvajanja tvari* gdje se spominje i ekstrakcija te je ponuđen i opisan pokus ekstrakcije klorofila iz lista. Jedan od koraka u pokusu je usitnjavanje lišća u tarioniku. Ovdje se može osvrnuti na mehanokemijsku sintezu u kojoj se, na isti način, mehaničkom energijom usitnjavaju i miješaju reaktanti. Razlika je u tome da se u slučaju ekstrakcije list usitnjava kako bi se dobile što manje čestice i narušila struktura staničnih stjenki, a kod mehanokemijske sinteze isti postupak se provodi u svrhu dobivanja novog spoja. U poglavlju *Kemijske promjene* predložen je pokus dobivanja cinkova jodida iz krutih reaktanata, elementarnog cinka i elementarnog joda. Reakciju katalizira kap vode. Ista reakcija mogla bi se redizajnirati u pokus za reakcije starenja kada bi se smjesa cinkova praha i kristala joda stavila u atmosferu visoke vlažnosti pri čemu bi nakon nekog vremena došlo do iste reakcije.

U udžbeniku za drugi razred[116] gimnazije u cjelini nazvanoj *Kemijska reakcija* predočena je usporedba paljenja kocke šećera te mljevenja iste u tarioniku pri čemu se želi skrenuti pozornost da u prvom slučaju dolazi do kemijske reakcije, a u drugom samo do usitnjavanja. Ovdje bi se mogao uvesti pojam mehanokemije jer je mehaničko usitnjavanje jedan od sastavnih dijelova prilikom procesa mehanokemijske sinteze.

U udžbeniku za treći gimnazije[117] u cjelini *Važniji spojevi zemnoalkalisjkih metala* obrađuje se kalcijev hidroksid pri čemu se opisuje njegova uloga u graditeljstvu. Naime, njegova vodena suspenzija koristi se za bojanje zidova. Navedena suspenzija nanese se na zid

te s vremenom reagira s ugljikovim dioksidom iz zraka pri čemu nastaje čvrsti kalcijev karbonat. Naravno da se nigdje oko ove reakcije ne spominje starenje, ali upravo se o tome radi, jer dva spoja bez ikakvog dovođenja energije kroz duže vrijeme reagiraju i daju novi kemijski spoj. Drugi povezani sadržaji s proučavanim konceptima nisu pronađeni.

U udžbeniku za četvrti razred gimnazije[118] nisu pronađeni sadržaji koji bi korelirali s dva promatrana koncepta.

# 2.4. PRIJEDLOG NASTAVNOG SATA

## 2.4.1. Opće informacije o predloženom nastavnom satu s pokusom

**Naziv nastavnog sata:** Sintetske metode „zelene kemije”

**Pokus uz nastavni sat:** Pusti da stoji i nastat će!

**Pribor:** uređaj za održavanje temperature, staklene posudice za uzorke, čepovi za posudice, spatule, ahatni tarionik, posudice za mljevenje, kuglični mlin, automatska pipeta, difraktometar za snimanje difraktograma praškastih uzoraka, nosači uzoraka

**Kemikalije:** elementarni sumpor, elementarni bakar

**Ključna opažanja tijekom pokusa:**

Učenici ne rade pokus nego dobiju gotove rezultate. Glavno opažanje tijekom pokusa su promjena boje početne smjese što se može prikazati fotografijama.

**Glavni nastavni cilj:**

Učenici trebaju upoznati mehanokemijsku sintezu i sintezu ubrzanim starenjem te njihove prednosti i nedostatke. Učenici trebaju usporedbom difraktograma izvesti zaključke o uspješnosti sinteza u čvrstom stanju.

**Razred:**

3. srednje, gimnazija

**Oblik rada:**

Učenici ne izvode pokus već na osnovi opisnih rezultata rješavaju radni listić.

**Nastavna cjelina:** Kemija i okoliš

**Nastavna tema:** Pozitivni utjecaj kemije na uvjete života i rada

**Prethodno potrebna znanja, vještine i sposobnosti:**

**Odrediti** sastav čvrstog uzorka na temelju njegova difraktograma i baze difraktograma mogućih komponenata.

**Povezati** kemijske promjene u čvrstom stanju s promjenama u difraktogramu.
**Odrediti** molekulsku formulu produkta ne temelju analitičkih podataka o sastavu smjese prije i nakon kemijske reakcije.
**Objasniti** osnove rentgenske analize praškastih uzoraka.
**Opisati** osnove difrakcije zračenja.
**Opisati** osnovne dijelove difraktograma.

**Procjena opasnosti i rizika:**
S obzirom na to da učenici ne izvode pokus nema opasnosti i rizika. Kada bi ga izvodili trebali bi oprezno rukovati sa staklenim priborom kako se ne bi razbio te kako ne bi došlo do ozljeda uslijed njegova razbijanja. Potreban je poseban oprez prilikom snimanja difraktograma praškastih uzoraka zbog rada s rentgenskim zračenjem.

**Kemija i svakodnevni život:**
Reakcije starenja događaju se svakodnevno svuda oko nas. Hrana propada (kvari se), trava i lišće venu, bakreni žljebovi zelene. Sve su ovo primjeri niza kemijskih reakcija koje se zbivaju „same od sebe" samo je dulje traju.

**Povezane nastavne jedinice:**
Sve nastavne teme iz nastavne cjeline *Kemija i okoliš*.
Nastavne tema *Halkogeni elementi* iz nastavne cjeline *Nemetali*
Nastavne teme iz nastavne cjeline *Metali*.
Nastavne teme iz nastavne cjeline *Ravnotežni sustavi*.
Nastavne teme iz nastavne cjeline *Brzina kemijske reakcije*.
Nastavne teme iz nastavne cjeline *Tvari i njihove promjene*.
Nastavne teme iz nastavne cjeline *Atomi, molekule i kristali*.

## 2.4.2. Analiza i metodička razrada predloženog nastavnog sata

U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada dan je prijedlog nastavnog sata u kojem se poučava „zelenoj kemiji" odnosno mehanokemijskoj sinezi, odnosno sintetskim metodama „zelene kemije". S obzirom na to da su reaktanti i produkti u obje metode krutine učenici se

na nekom od prethodnih sati trebaju upoznati s analitičkim metodama koje se koriste u slučaju upotrebe krutih tvari. Konkretno radi se difrakciji rentgenskog zračenja. Na tom nastavnom satu učenici trebaju naučiti osnovne koncepte vezane uz sljedeće teme: difrakcijske spektroskopske metode, interakcija rentgenskog zračenja s kristalnim i amorfnim tvarima, opisivanje difraktograma dobivenog difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Nakon tog sata učenici će moći zadovoljiti ulazne obrazovne ishode, vezane uz difrakciju, za predloženi nastavni sat.

Predloženi nastavni sat počinje pitanjem učenicima: *Što je „zelena kemija"*? Pitanje može biti, uz usmeno obraćanje učenicima, napisano na ploči ili na dano u PowerPoint prezentaciji. Zatim učenici iznose svoje ideje i opise ovog pojma kao odgovor na postavljeno pitanje. Bitni su pojmovi koji povezuju ekologiju i kemiju. Pretpostavlja se da će učenički odgovori uglavnom biti usmjereni na kemijsku industriju i ekološke probleme povezane s njom.

Idući korak je uvesti pojmove mehanokemijska sinteza i sinteza ubrzanim starenjem. Polazi se od postavke da učenici nisu upoznati s dvjema sintetskim metodama te da ih neće sami spomenuti u uvodnom dijelu, ali ako se to dogodi sat se samo nastavlja dalje. Bitni pojmovi zapisuju se u bilježnicu i na ploču. Na kraju će biti određene sličnosti i razlike koje učenici mogu zapisati u obliku tablice u bilježnicu i na ploču. Radi lakše obrade sadržaja može se koristiti i PowerPoint prezentacija.

Nakon uvodnog dijela slijedi rješavanje predloženog radnog listića. Osnova za radni listić je provedeni pokus starenja i mljevenja elementarnog bakra i elementarnog sumpora pri čemu nastaje bakrov(II) sulfid. Pokusi su praćeni difrakcijskom analizom reaktanata i produkata. Slike u radnom listiću temelje se na obradi difraktograma dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima.

Prije početka rješavanja radnog listića PowerPoint prezentacijom može se projicirati sljedeći tekst kako bi se u učenicima pobudio interes za „zelenom kemijom" te kako bi se prisjetili važnosti ovih dvaju metoda povezanoj u ekološkom kontekstu.

*Kako bi se izbjegla upotreba otapala sve više se koriste „zelene" sintetske metode u čvrstom stanju. Tako se u laboratoriju koriste sinteze u čvrstom stanju, odnosno mehanokemijska sinteza i sinteza ubrzanim starenjem. U nekim slučajevima sinteze se provode čak i izravno iz elementarnih tvari. S obzirom na to da su i reaktanti i produkti u čvrstom stanju te se ne koriste otapala, tijek i ishod sinteza prati se difrakcijom rentgenskih*

*zraka na polikristalnim uzorcima. Kada su produkti slabo kristalni potrebno je razmisliti o drugim spektroskopskim metodama.*

Tekst prvog zadatka radnog listića govori o pripremi reakcijske smjese za sintezu željenog produkta starenjem. Na slici su prikazani difraktogrami elementarnog bakra, elementarnog sumpora te priređene smjese. Od učenika se traži da opišu difraktograme te da na temelju tih opisa odrede sastav smjese nakon blagog miješanja u ahatnom tarioniku. Nakon što odrede sastav smjese znat će da se s reaktantima nije ništa dogodilo prilikom njihova miješanja, odnosno da se radi o smjesi reaktanata što je odgovor na drugi zadatak. U trećem zadatku trebaju na temelju podataka iz teksta prvog zadatka te opisa slike odrediti stehiometijski omjer reaktanata u početnoj smjesi.

Na slici u četvrtom zadatku prikazani su difraktogram početne smjese, čiji su sastav učenici odredili riješavanjem prva tri zadatka, i difraktogram iste smjese dobiven difrakcijskom analizom početne smjese nakon 24 sata stajanja na laboratorijskom stolu, odnosno pri sobnim uvjetima. Od učenika se očekuje da analiziraju sliku te zaključe da se difraktogrami razlikuju. Učenici trebaju opisati da se na difraktogramu snimanjem početne smjese nakon 24 sata stajanja intenziteti koji pripadaju reaktantima smanjuju i da se javljaju neki novi koji govore da nastaje nova tvar za što je bilo potrebno da dođe do kemijske promjene. U pitanju koje slijedi provjerava se jesu li učenici došli do zaključka da elementarni bakar i elementarni sumpor kemijski reagiraju, ako ih se pomiješa i ostavi stajati na zraku.

U zadatku 5 prikazani su difraktogrami početne smjese i difraktogrami starenja početne smjese pri temperaturama od 45 °C i 70 °C. Učenici trebaju vidjeti da je za smanjene intenziteti reaktanata potrebno manje vremena, ako je temperatura reakcijske smjese viša. Također trebaju vidjeti da povišenje temperature skraćuje vrijeme potrebno za povećanje intenziteta difrakcijskih maksimuma produkta. Temeljem ovih saznanja, na sljedeće pitanje trebaju odgovoriti da povišenje temperature ubrzava kemijsku reakciju nastajanja bakrova(II) sulfida iz elementarnog bakra i elementarnog sumpora.

U zadatku 6 prikazani su difraktogrami početne smjese i difraktogrami starenja početne smjese pri sobnoj temperaturi i temperaturama od 45 °C i 70 °C nakon što više nije bilo vidljivih promjena u difraktogramima. Učenici trebaju primjetiti da su sva tri difraktograma gotovo identična te da se na njima vide jedino difrakcijski maksimumi koji pripadaju produktu, odnosno da difrakcijski maksimumi elementarnog bakra i sumpora nisu

vidljivi u ovim difraktogramima. Osim toga, učenici trebaju zaključiti da nema zaostatka reaktanata, naravno ovisno o granicama detekcije same metode.

U zadatku 7 učenici trebaju na temelju podataka o sastavu smjese, analize prikazanih difraktograma u prethodnom zadatku i opažanja o promjeni boje reakcijske smjese odrediti molekulsku formulu nastalog produkta te objasniti svoj odgovor. U principu, njihov odgovor trebao bi odgovarati ovome: *S obzirom na to da je stehiometrijski omjer reaktanata u početnoj smjesi bio 1 : 1 te da su oba reaktanta „potrošena" prilikom nastajanja produkta u tom se omjeru moraju nalaziti i u produktu. To znači da je molekulska formula produkta CuS, odnosno radi se o bakrovom(II) sulfidu.*

U zadatku 8 učenici trebaju na temelju saznanja dobivenih iz rješavanja svih prethodnih zadataka napisati odgovarajuću jednadžbu kemijske reakcije.

U zadatku 9 opisana je provedba mehanokemijske sinteze bakrova(II) sulfida, sa i bez prisutstva katalitičke količine količine tekućine, ekvivalentna prethodno provedenoj sintezi starenjem. Dobiveni produkti također su analizirani difrakcijom rentgenskog zračenja te je na slici ovog zadatka prikazana usporedba tih difraktograma s difraktogramom početne smjese i difraktogramom produkta dobivenog starenjem. Učenici trebaju usporediti prikazane difraktograme i zaključiti da je sastav ovih uzoraka jednak sastavu produkta dobivenog starenjem. Također se očekuje da na temelju difraktograma uoče da je kristaličnost produkata dobivenih mehanokemijski manja od kristaličnosti produkta dobivenog starenjem (difraktogrami produkata mehanokemijske sinteze nemaju jasno definirane difrakcijske maksimume već su široki i *tupi*).

Pitanje 3 i pitanje 4 odnose se na usporedbu ovih dviju sintetskih metoda na temelju podataka o dobivenim produktima. Očekuje se da će učenici, kao odgovor na ptanje 3, napisati da se kod metode ubrzanim starenjem ne upotrebljavaju katalitičke količine tekućine te nema upotrebe mehaničke energije kao što je to u slučaju mehanokemijske sinteze, dok se kao odgovor na pitanje 4 očekuje da će učenici amorfnost produkta povezati s mehaničkim usitnjavanjem reakcijske smjese.

U zadatku 10 učenici trebaju u nekoliko rečenica dati usporedbu mehanokemijske sinteze i sinteze starenjem i procijeniti koja je metoda bolja (učinkovitija).

# 2.5. ZAKLJUČAK

U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada dan je literaturni pregled mehanokemijske sinteze i siteze ubrzanim starenjem u kontekstu „zelene kemije”. Načinjeni literaturni pregled poslužio bi kao materijal iz kojeg bi se nastavnici mogli educirati prije samog izvođenja nastave na ovu temu. Također je dan prijedlog nastavnog sata s pripadajućim radnim listom kojim se učenike poučava o sintetskim metodama „zelene kemije”. Radni list produkt je sistematizacije rezultata dobivenih iz provedenog pokusa, a koji je također opisan u radnom listu, a te su informacije neophodne za njegovo rješavanje.

Sve u svemu, postoje dobri temelji za uvođenje ovakvih nastavnih sadržaja u nastavu kemije, kako u osnovnoškolskom tako i u srednjoškolskom obrazovanju.

# 3. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

**bpfb —** brompentafluorbenzen

**CSD —** kristalografska baza podataka *The Cambridge Structural Database*

**DSC —** diferencijalna pretražna kalorimetrija

**ipfb —** jodpentafluorbenzen

**naft —** 2-hidroksi-1-naftaldehid

**(naft)$_2$(14tfbb) —** kokristal 2-hidroksi-1-naftaldehida i 1,4-dibromtetrafluorbenzena

**(naft)$_2$(14tfib) —** kokristal 2-hidroksi-1-naftaldehida i tetrafluor-1,4-trijodbenzena

**(naft)(13tfib) —** kokristal 2-hidroksi-1-naftaldehida i tetrafluor-1,4-trijodbenzena

**(naft)$_2$(135tfib) —** kokristal 2-hidroksi-1-naftaldehida i 2,4,6-trifluor-1,3,5-trijodbenzena

**PXRD —** difrakcija rentgentskih zraka na polikristalnom uzorku

**SCXRD —** difrakcija rentgentskih zraka na jediničnom kristalu

**14tfbb —** 1,4-dibromtetrafluorbenzen

**14tfib —** tetrafluor-1,4-trijodbenzen

**13tfib —** tetrafluor-1,3-trijodbenzen

**12tfib —** tetrafluor-1,2-trijodbenzen

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

**TG —** termogravimetrija

# 4. LITERATURNI IZVORI


1. G. R. Desiraju, Crystal Engineering. The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
2. J. W. Steed i J. L. Atwood, Supramolecular Chemistry, 2. izdanje, John Wiley & Sons, UK, **2009**.
3. D. Braga i F. Greponi, Making Crsystals by Design, Wiley-VCH, Germany, 2007.
4. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 896–898.
5. C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397–407.
6. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 5175.
7. M. Hasegawa, H. Noda, *Nature* **1975**, *254*, 212.
8. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311–2327.
9. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
10. M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 13, 36–45.
11. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 16240-16247.
12. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **2016**, 72, 171–179.
13. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 10-12.
14. G. R. Desiraju, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 466-467.
15. J. D. Dunitz, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 506-506.
16. C. B. Aakeröy i D. J. Salmon, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 439-448.
17. N. Shan i M. J. Zaworotko, *Drug Discovery Today* **2008,** *13*, 440-446.
18. C. Phurat, T. Teerawatananond, N. Muangsin, *Acta Crystallogr. Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2010**, *66*, o2423.

19. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna i M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2147-2152.
20. G. Gilli i P. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Chichester, 2012, str. 2829-2868.
21. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
22. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2013**, *52*, 12317–12321.
23. S. Scheiner, *Accounts of Chemical Research*, **2013**, *46 (2)*, 280-288.
24. W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113 (28)*, 8132–8135.
25. M. D. Esrafili, *Molecular Physics*, **2017**, *116*, 388–398.
26. A. Bauzá, A. Frontera, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2015**, *54*, 7340–7343.
27. P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **2014**, *1*, 5–7.
28. R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen i K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1617-1637.
29. K. Lisac, V. Nemec, F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, I. Huskić, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18 (4)*, 2387–2396.
30. V. Nemec, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1128*, 400–409.
31. C. J. Serpell, N. L. Kilah, P. J. Costa, V. Felix, P. D. Beer, *Angew. Chemie, Int.Ed.* **2010**, *49*, 5322-5326.
32. C. W. Padgett, R. D. Walsh, G. W. Drake, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des*. **2005**, *5*, 745–753.
33. J. Mavračić, D. Cinčić, B. Kaitner, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3343–3346.
34. F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5979–5989.
35. M. Kolář, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9987–9996.
36. J.-W. Zou, M. Huang, G.-X. Hu, Y.-J. Jiang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 10295–10305.

37. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
38. P. Metrangolo, G. Resnati, *Biomolecular Halogen Bonds. In Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Science*, Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015. str 241−276.
39. P. Metrangolo, C. Präsang, G. Resnati, R. Liantonio, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2006**, 3290−3292.
40. A. Noro, M. Hayashi, Y. Matsushita, *Soft Matter* **2012**, *8*, 6416−6429.
41. K. Raatikainen, K. Rissanen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1235−1239.
42. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1097−1098.
43. S. M. Walter, F. Kniep, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7187−7191.
44. R. Tepper, B. Schulze, M. Jäger, C. Friebe, D. H. Scharf, H. Görls, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.* ***2015***, *80*, 3139−3150.
45. M. Baldrighi, G. Cavallo, M. R. Chierotti, R. Gobetto, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Mol. Pharmaceutics* **2013**, *10*, 1760−1772.
46. V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7425–7429.
47. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3622–3628.
48. C. W. Padgett, R. D. Walsh, G. W. Drake, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 745–753.
49. H. Sun, M. Wang, A. Khan, Y. Shan, M. Du, F. Yu, K. Zhao, R. Usman, C. Xu, *CSD Communication* **2017**.
50. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5576–5582.
51. C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8153–8158.
52. J. J. Brown, A. J. Brock, M. C. Pfrunder, J. P. Sarju, A. Z. Perry, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, *Aus. J. Chem.* **2017**, *70*, 594–600.
53. M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6381–6389.
54. B. Som, S. R. Salpage, J. Son, B. Gu, S. G. Karakalos, M. D. Smith, L. S. Shimizu, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 484–491.

55. L. Dang, J. Yang, H. Liu, W. Wang, *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **2017**, *232*, 937–938.
56. D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5293–5299.
57. V. Nemec, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6169–6173.
58. R. Betz, P. Klufers, *Acta Crystallogr. Sect. E: Structure Reports Online* **2007**, *63*, o4879.
59. C. S. C. Kumar, C. Parlak, M. Tursun, H.-K. Fun, L. Rhyman, P. Ramasami, Ib. A. Alswaidan, G. Keşan, S. Chandraju, C. K. Quah, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *145*, 90–97.
60. D. Britton, V. G. Young J., *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Comm.* **1997**, *53*, 1359–1362.
61. J. Leroy, B. Schollhorn, J.-L. Syssa-Magale, K. Boubekeur, P. Palvadeau, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1379–1382.
62. O. Dumele, B. Schreib, U. Warzok, N. Trapp, C. A. Schalley, F. Diederich, *Angew. Chemie, Int.Ed.* **2017**, *56*, 1152–1157.
63. A. M. Beja, J. A. Paixao, M. R. Silva, L. Alte da Veiga, A. C. Serra, A. M. d'A Rocha Gonsalves, *Acta Crystallogr. Sect. E: Structure Reports Online* **2002**, *58*, o774.
64. S.-P. Xu, G.-Z. Zhu, R.-Q. Fang, X.-L. Li, H.-L. Zhu, *Jiegou Huaxue* **2009**, *28*, 87–89.
65. Q.-L. Zhou, C.-L. Wang, Z.-L. Jing, *Acta Crystallogr. Sect. E: Structure Reports Online* **2007**, *63*, o2795.
66. J. N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, P. Mal, S. Dixit, P. Venugopalan, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 581–585.
67. Y. Fan, W. You, H.-F. Qian, J.-L. Liu, W. Huang, *Acta Crystallogr. Sect. E: Structure Reports Online* **2008**, *64*, o799.
68. A. M. Beja, J. A. Paixao, M. R. Silva, A. M. d'A. R. Gonsalves, M. M. Pereira, A. C. Serra, *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 139–140.
69. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
70. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
71. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
72. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837−838.

73. M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95–97.
74. M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 659–667.
75. M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.
76. M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4* ,378-392.
77. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.
78. Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
79. Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
80. http://www.incaweb.org/transit/iupacgcdir/overview.htm (datum pristupa 29. svibnja 2018.)
81. M. Jukić, S. Đaković, Ž. Filipović-Kovačević, J. Vorkapić-Furač, *Kem. Ind*., **2004,** *53*, 217–224.
82. http://www.incaweb.org/transit/iupacgcdir/gcprinciples.htm (datum pristupa 29. svibnja 2018.)
83. https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#twelve (datum pristupa 29. svibnja 2018.)
84. J. J. Gilman, *Science*, **1996**, *274*, 65-65.
85. 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. Waddel, *Chem. Soc. Rev*., **2012**, *41*, 413-447.
86. P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, SpringerVerlag, Berlin Heidelberg, **2008**.
87. P. G. Fox, *J. Mater. Sci.*, **1975**, *10*, 340-360.
88. A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**,*106*, 348-353.
89. F. Toda, K. Tanaka, A. Sekikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,**1987**, *0*, 279-280.
90. M. Etter, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990***, 112*, 8415-8426.
91. V. Peddiredi, W. Jones, A. Chorlton, R. Docherty, *Chem. Commun.*,**1996**, *8*, 987-988.
92. M. D. Hollingsworth, M. E. Brown, B. D. Santarserio, J. C. Huffman, C. R. Goss, *Chem. Mater.*, **1994,** *6*, 1227-1244.
93. M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, A. F. Wildervanck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, *0*, 2213-2216.

94. F. Toda, K. Tanaka, S. Iwata, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3007-3009.

95. F. Toda, H. Takumi, M. Akehi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, *0*, 1270-1271.

96. A. Bruckman, A. Krebs, C. Bolm, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 1131-1141.

97. G. Kaupp, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 388-403

98. B. Rodriguez, A. Bruckmann, T. Rantanen, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2213-2233.

99. R. S. Varma, V. Polshettiwar, *In Eco-friendly synthesis of fine chemicals*, Royal Society of Chemistry, **2009**, str. 275–291.

100. A. Stolle, T. Szuppa, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2317-2329.

101. T. Friščić, *J. Mater. Chem.,***2010**, *20*,7599-7605.

102. G. A. Bowmaker, N. Chaichit, C. Pakawatchai, B. V. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.*, **2008**, *0*,2926−2928.

103. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11683-11685.

104. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7546-7550.

105. T. Friščić, Reid D. G., I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2010**, *49*, 712-715.

106. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth. Des.*, **2012**, *12*, 44-48.

107. A. Jayasankar, A. Somwangthanaroj, Z. J. Shao, *Pharm. Res.*, **2006**, *23*, 2381-2392.

108. D. Cinčić, *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio,* predavanje iz kolegija Kemija molekulskih krutina, ak. god. **2015./2016.**, Zagreb.

109. F. Qi, R. S. Stein, T. Friščić, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 121-132

110. 2 C. Mottillo, Y. Lu, M.-H. Pham, M. J. Cliffe, T.-O. Do, T. Friščić, *Green Chem.*, **2013**, *15* ,2121-2131.

111. M. Sikirica, K. Holenda, Kemija istraživanjem 7, Školska knjiga, Zagreb, 2007.

112. M. Sikirica, K. Holenda, Kemija istraživanjem 8, Školska knjiga, Zagreb, 2006.

113. D. Turčinović, I. Halasz, Opća kemija 1, Školska knjiga, Zagreb, 2006.

114. D. Nöthig Hus, M. Herak, F. Novosel, Opća kemija 2, Školska knjiga, Zageb, 2015.

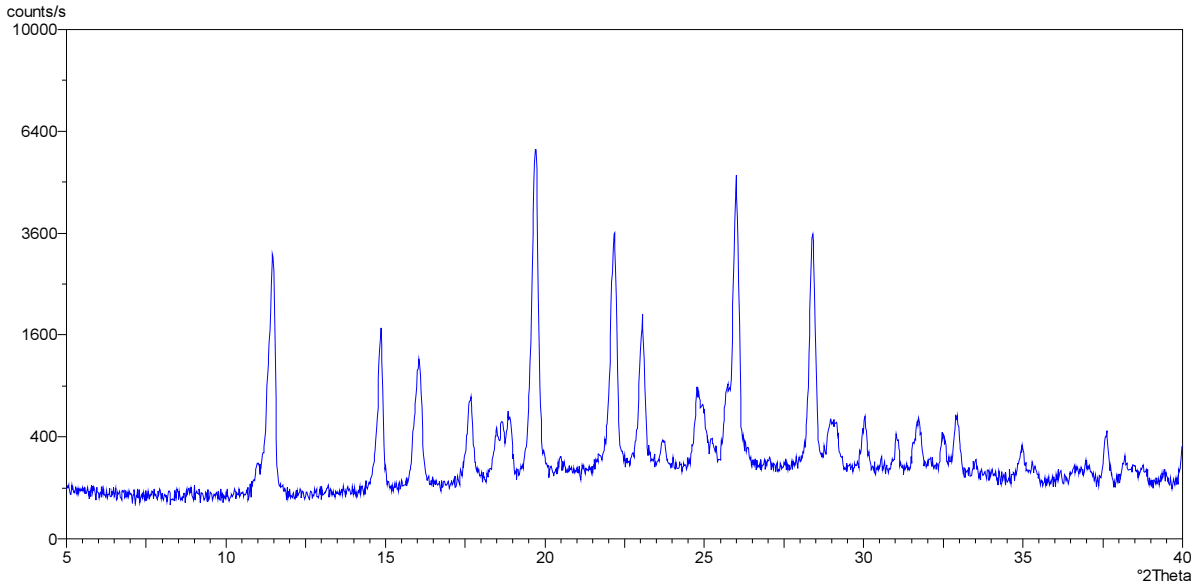
115. B. Tkalčec, A. Petreski, Kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 2014.

116. V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, Kemija ugljikovih spojeva, Školska knjiga, Zagreb, 2009.

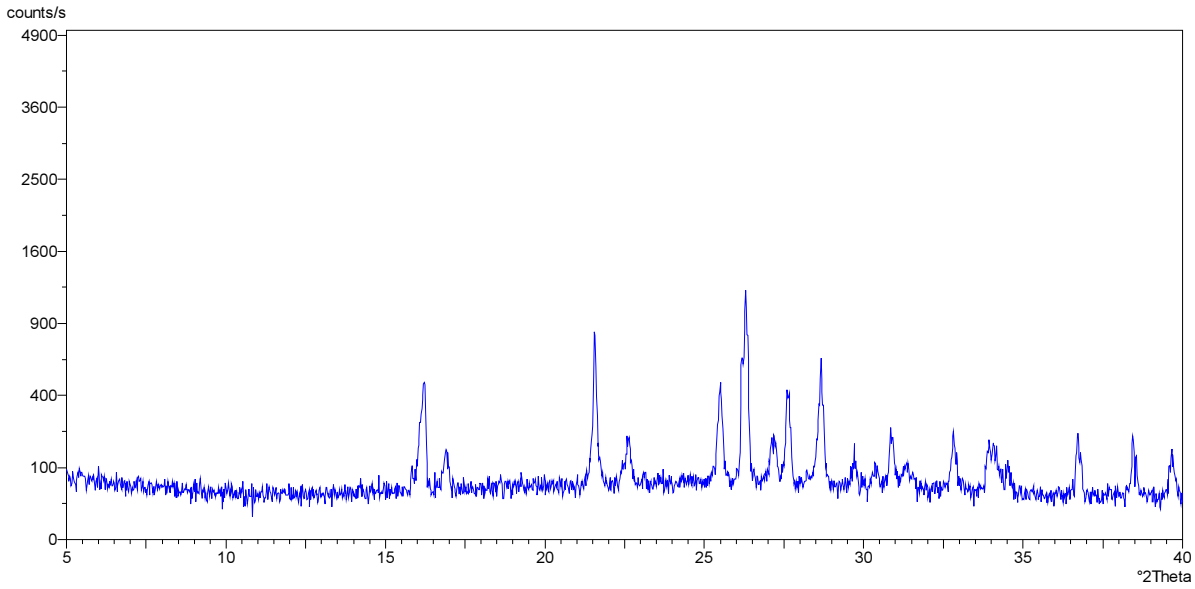
117. http://www.azoo.hr/images/AZOO/Ravnatelji/RM/Nastavni_plan_i_program_za_osnovnu_skolu_-_MZOS_2006_.pdf (datum pristupa 03. lipnja 2018.)

118. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf (datum pristupa 03. lipnja 2018.)

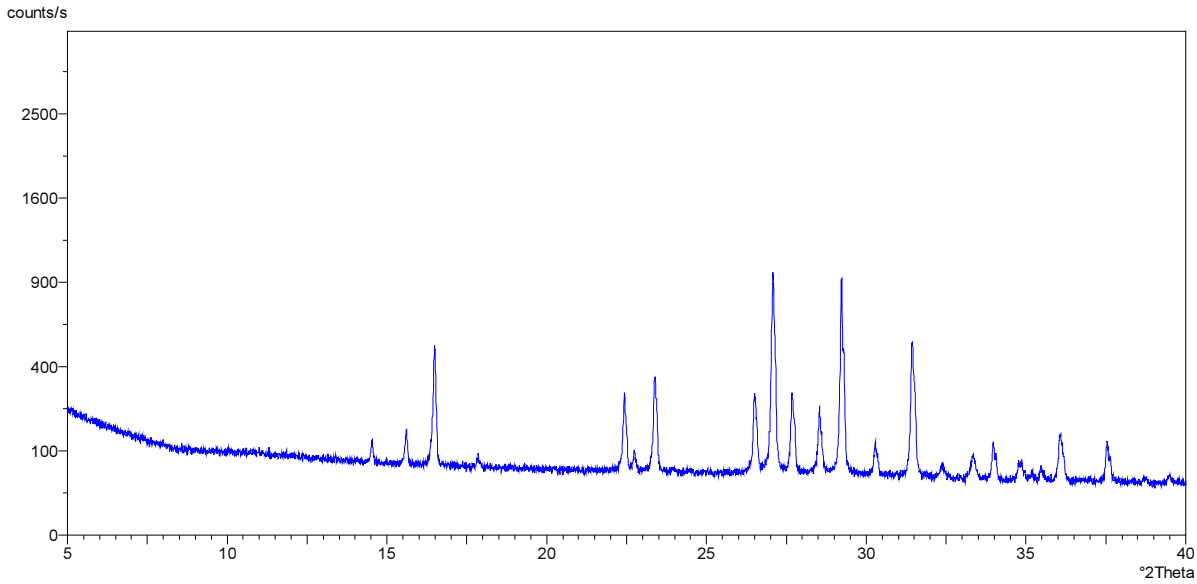
# 5. DODATAK



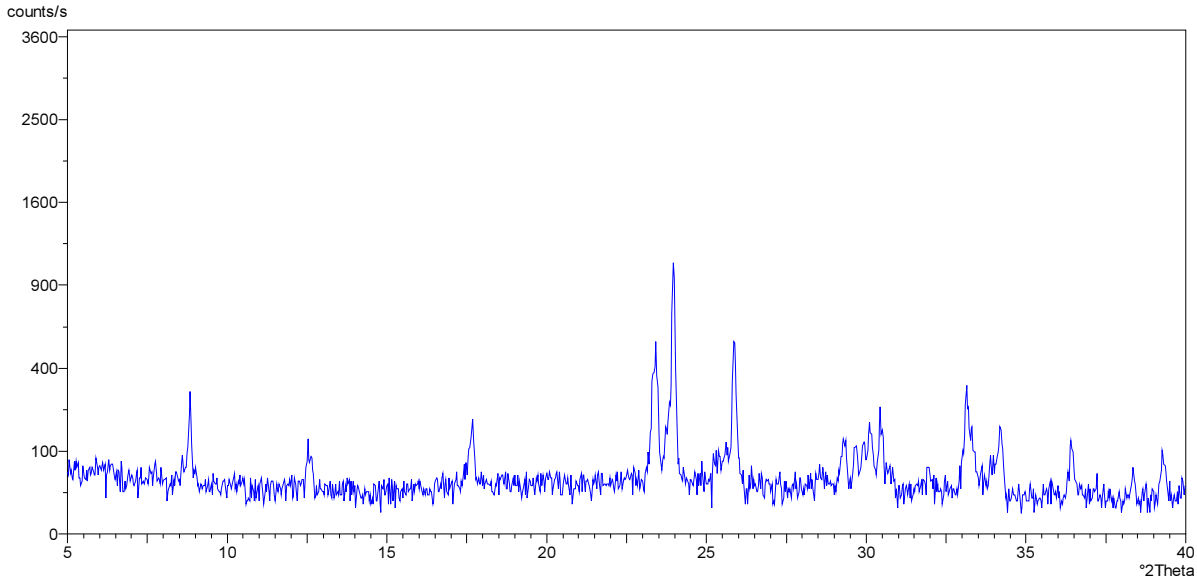

**Slika D1.** Difraktogram praškastog uzorka **naft**



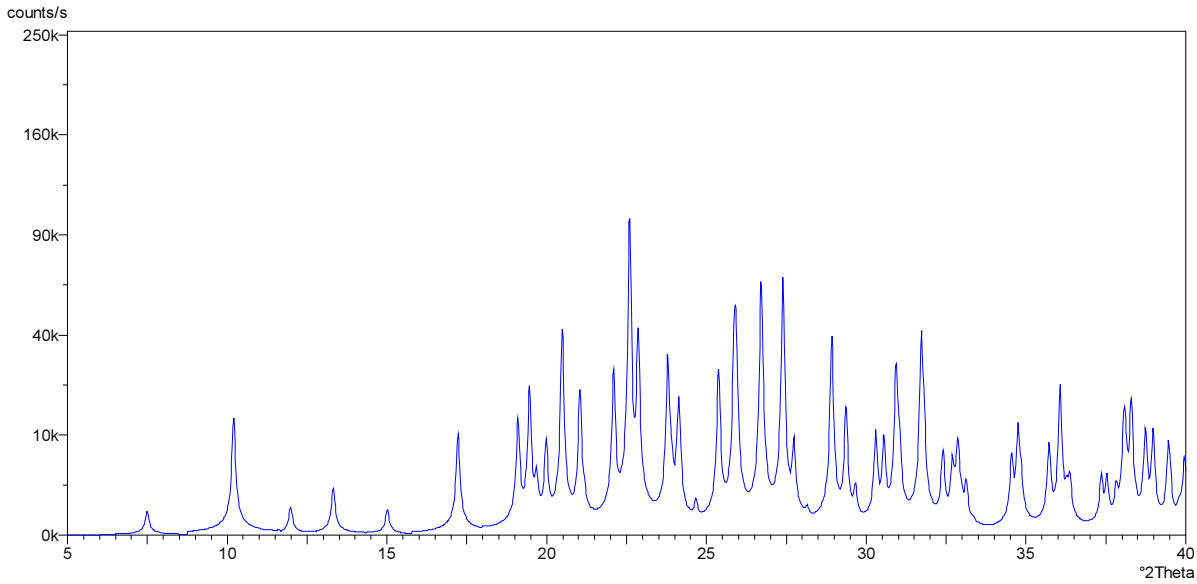

**Slika D2.** Difraktogram praškastog uzorka **14tfib**



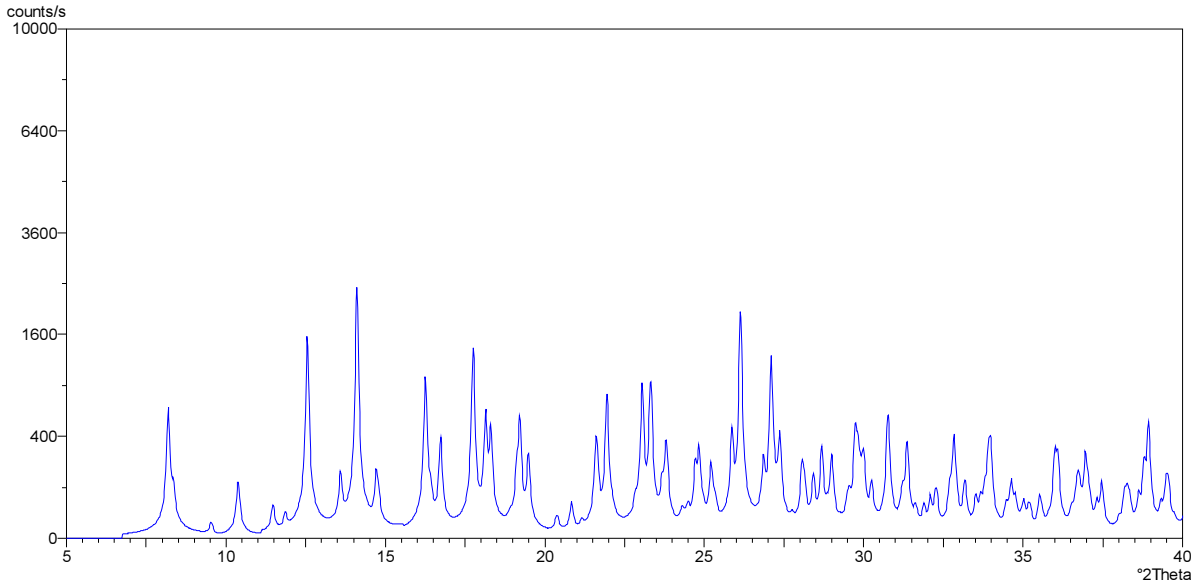

**Slika D3.** Difraktogram praškastog uzorka **14tfbb**



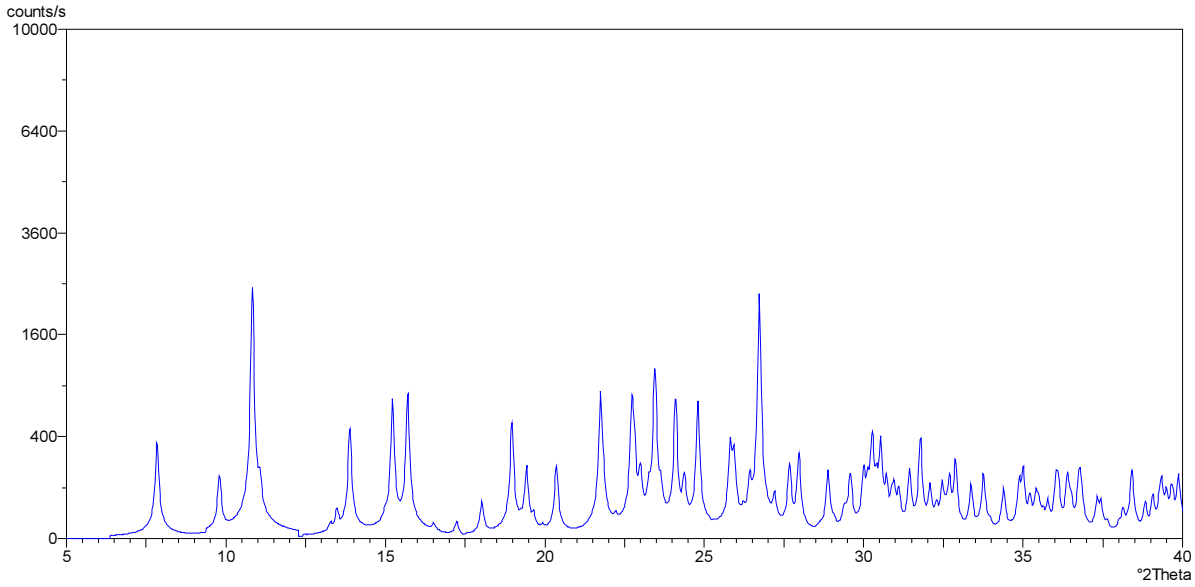

**Slika D4.** Difraktogram praškastog uzorka **12tfib**



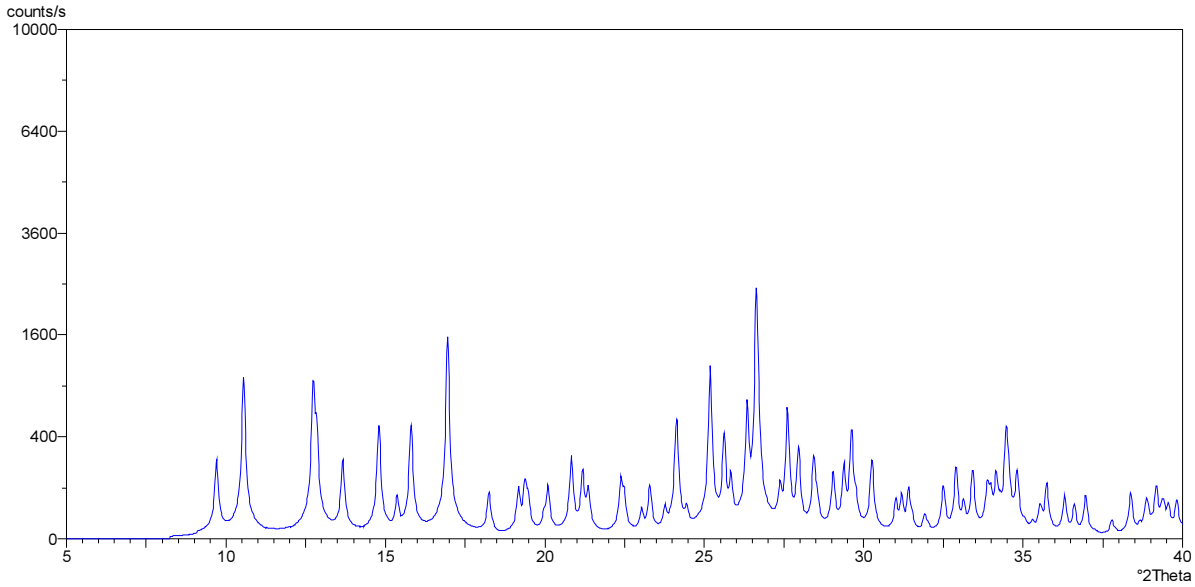

**Slika D5.** Difraktogram praškastog uzorka **135tfib**



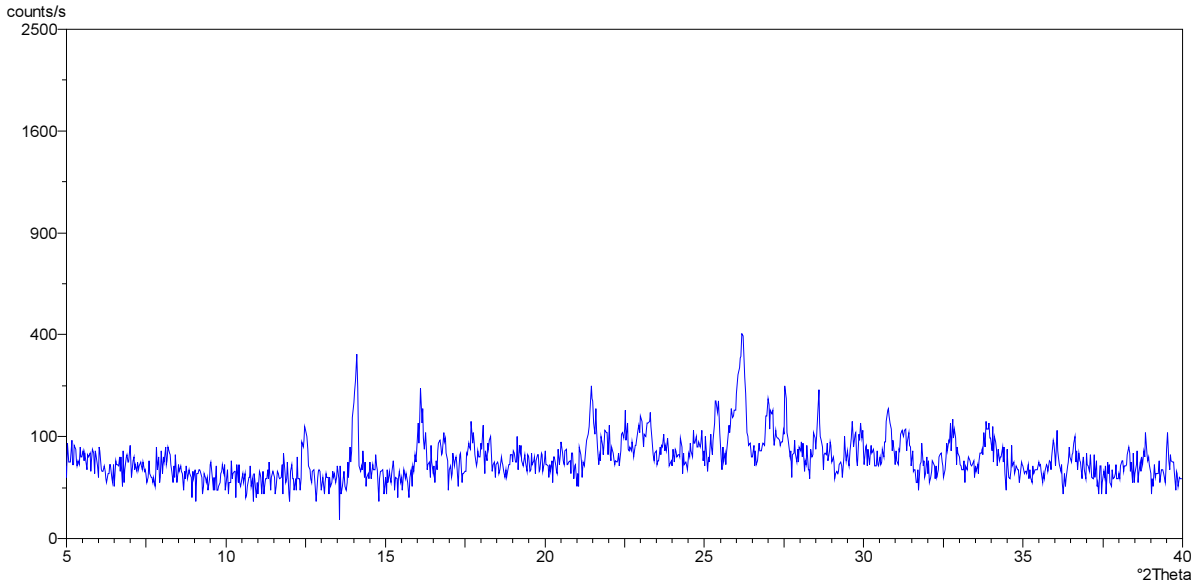

**Slika D6.** Računati difraktogram dobiven iz riješene kristalne strukture (**naft**)$_2$(**14tfib**)



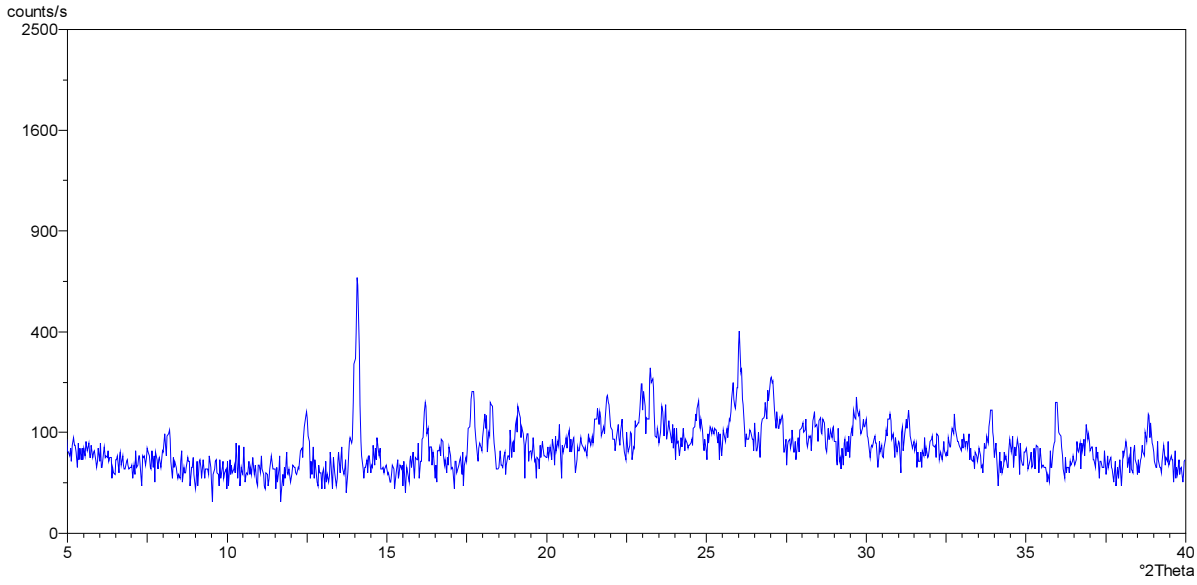

**Slika 7.** Računati difraktogram dobiven iz riješene kristalne strukture (**naft**)(**13tfib**)



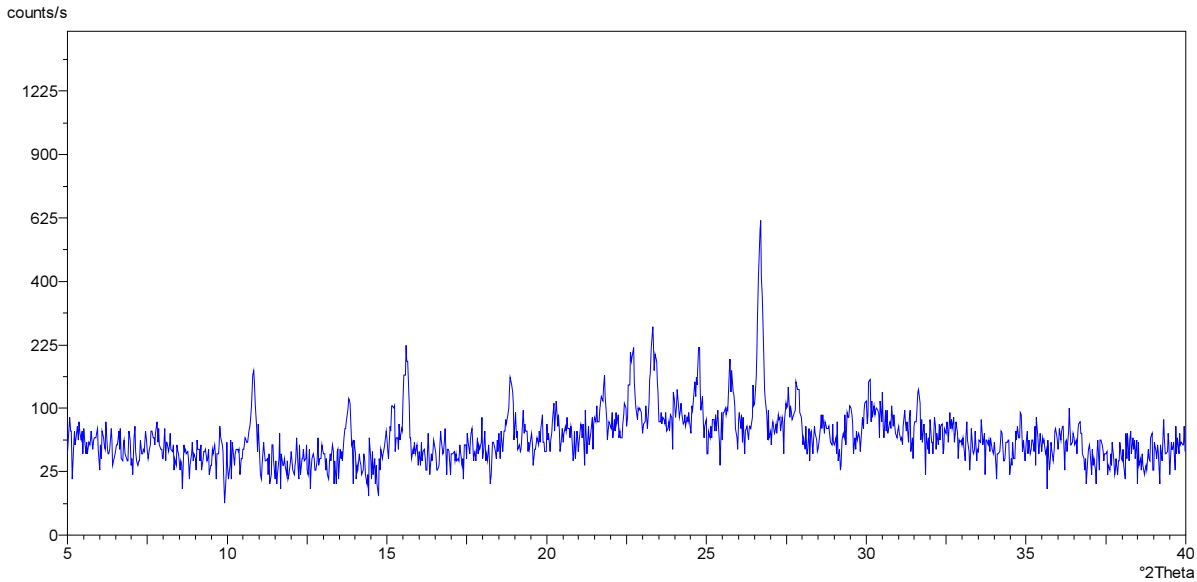

**Slika D8.** Računati difraktogram dobiven iz riješene kristalne strukture (**naft**)$_2$(**14tfbb**)



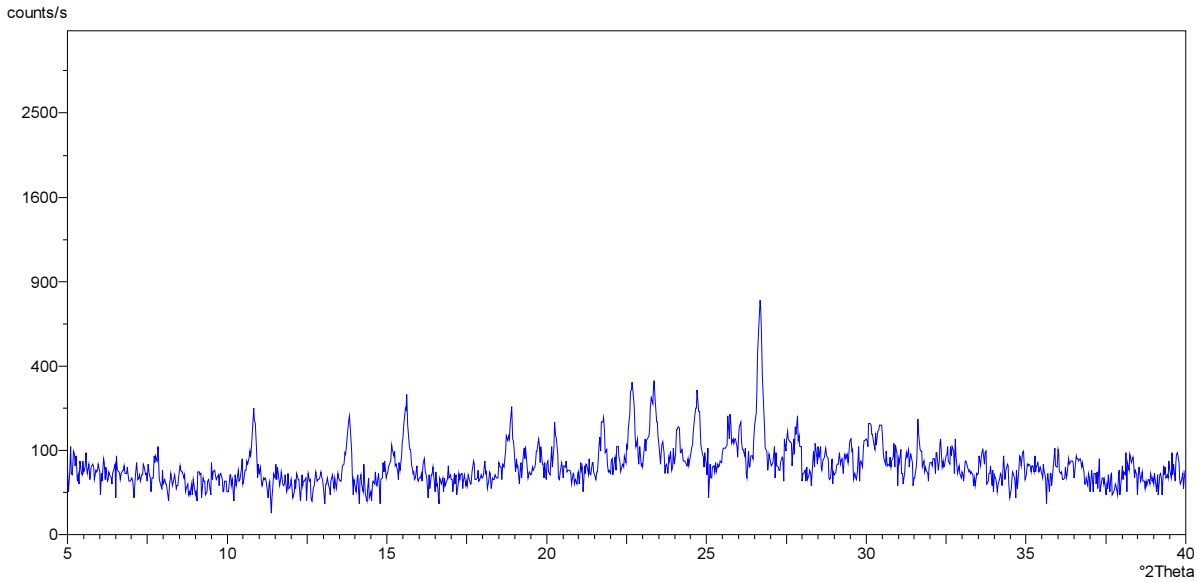

**Slika D9.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **14tfib** u molarnom omjeru 1:1



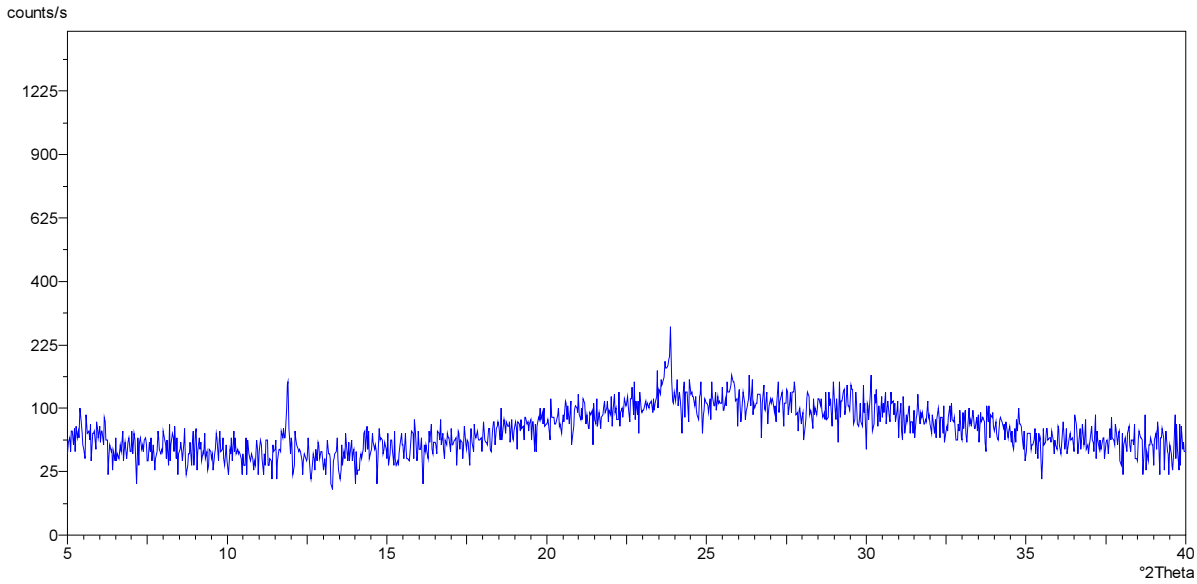

**Slika D10.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **14tfib** u molarnom omjeru 1:2



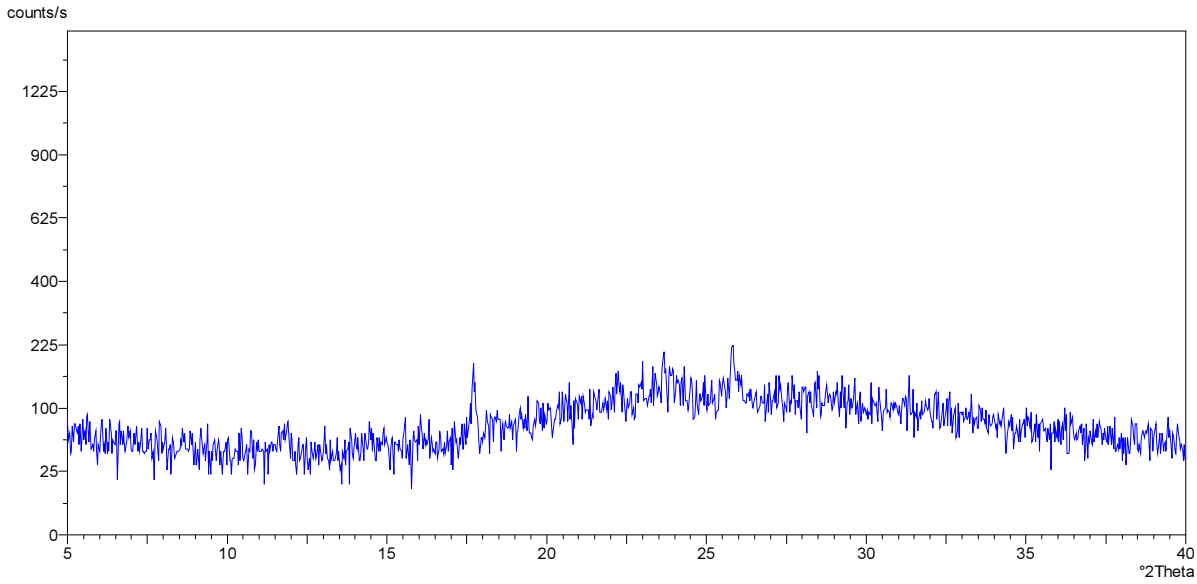

**Slika D11.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **13tfib** u molarnom omjeru 1:1



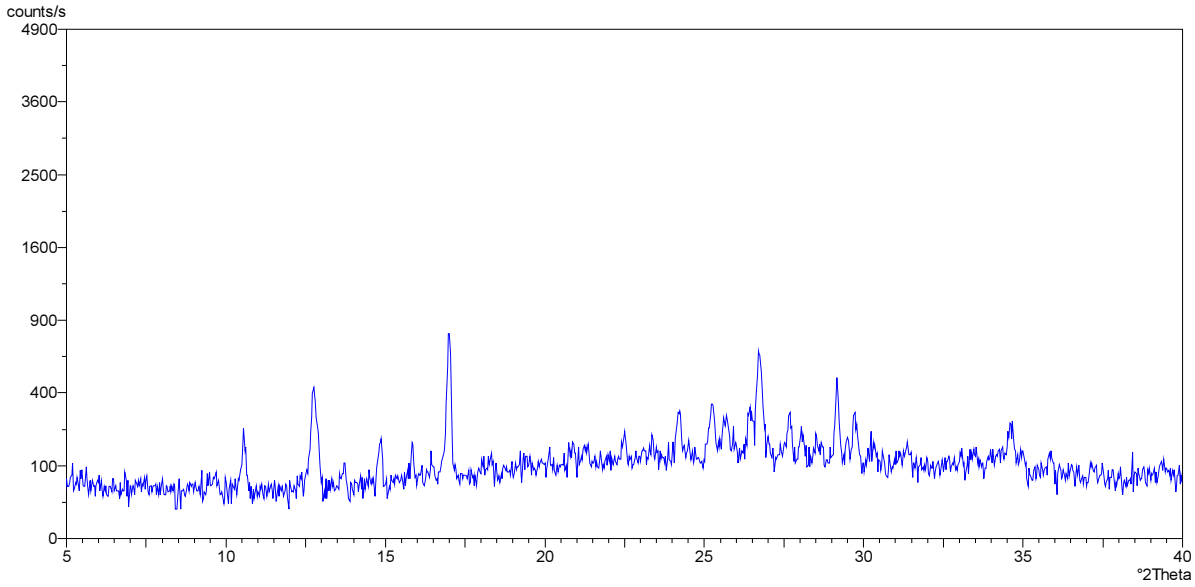

**Slika D12.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **13tfib** u molarnom omjeru 2:1



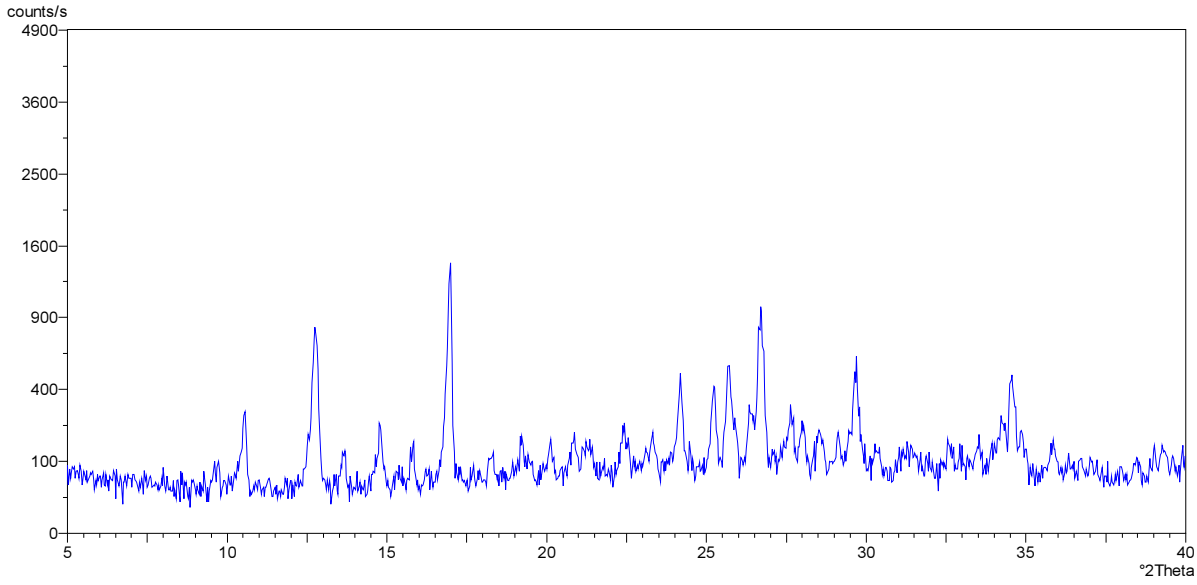

**Slika D13.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **12tfib** u molarnom omjeru 1:1



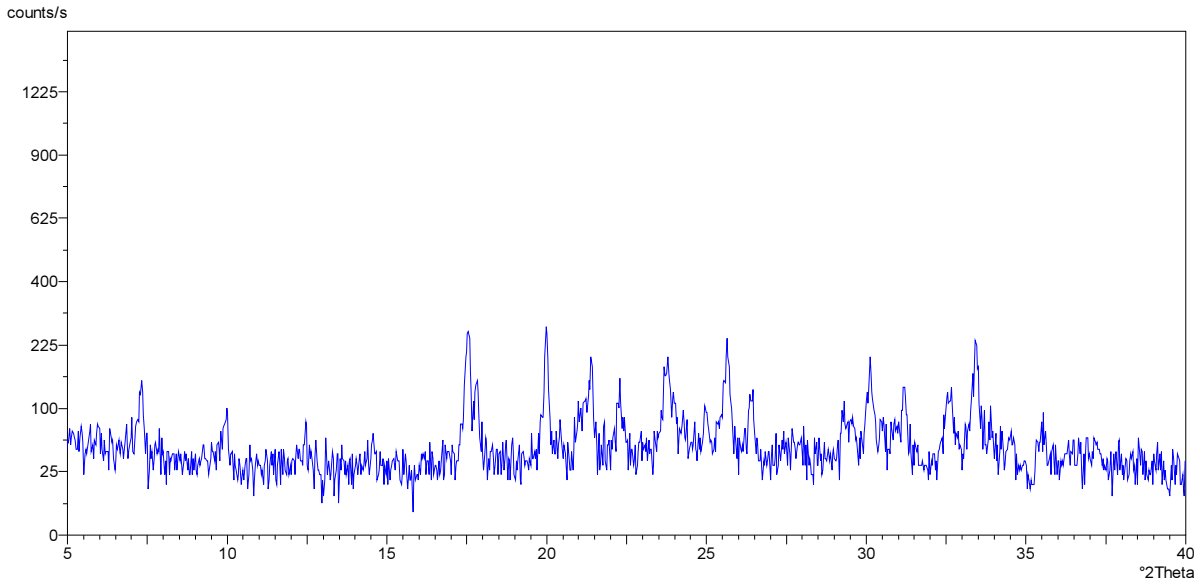

**Slika D14.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **12tfib** u molarnom omjeru 2:1



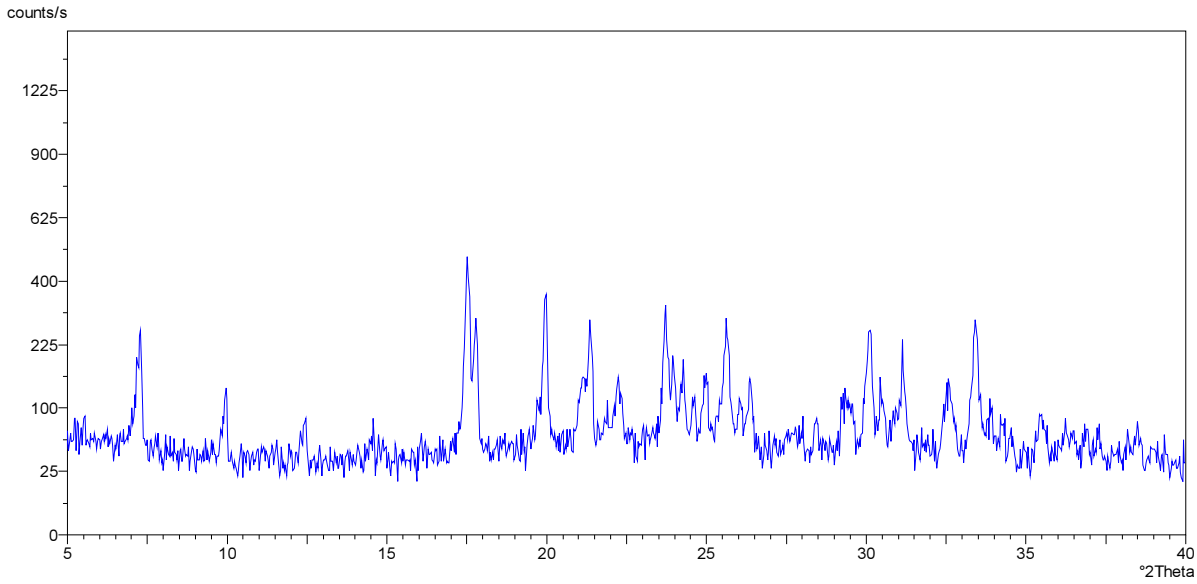

**Slika D15.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **14tfbb** u molarnom omjeru 1:1



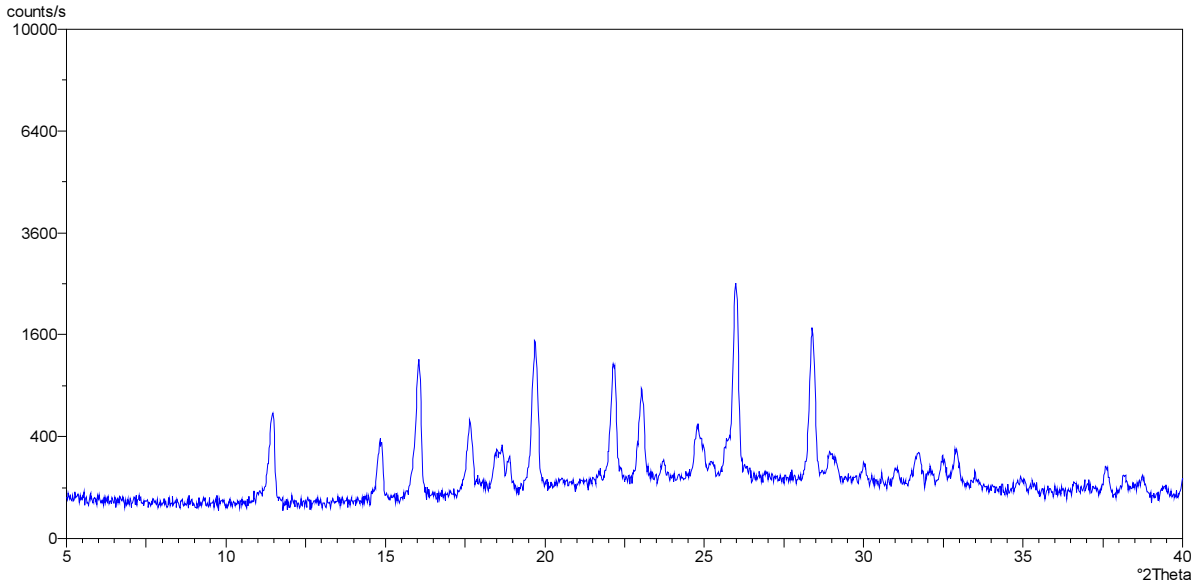

**Slika D16.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **14tfbb** u molarnom omjeru 2:1



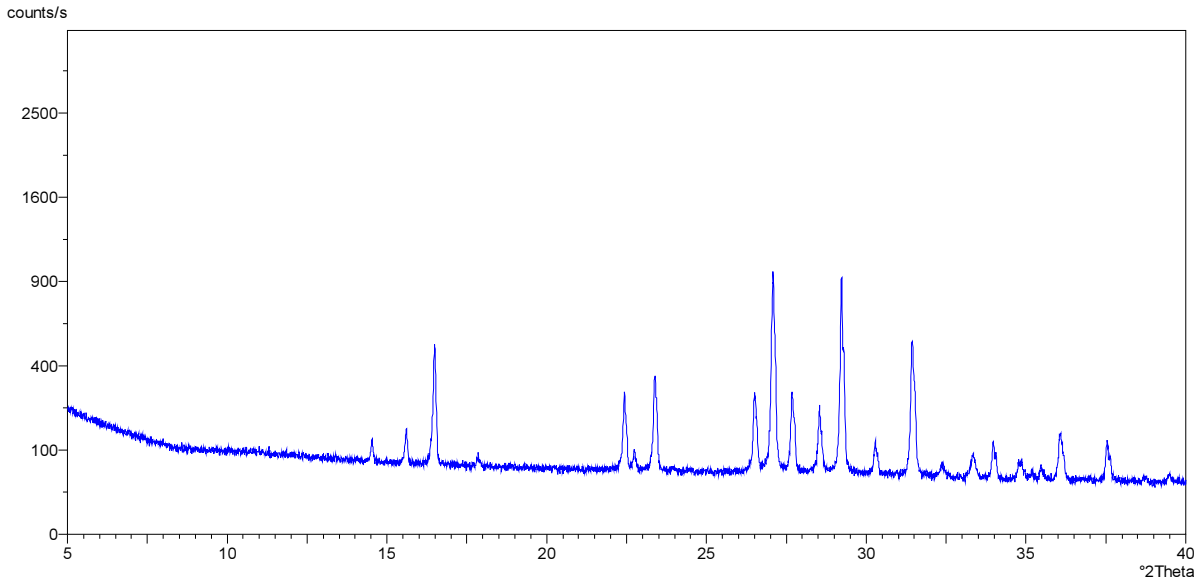

**Slika D17.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **135tfib** u molarnom omjeru 1:1



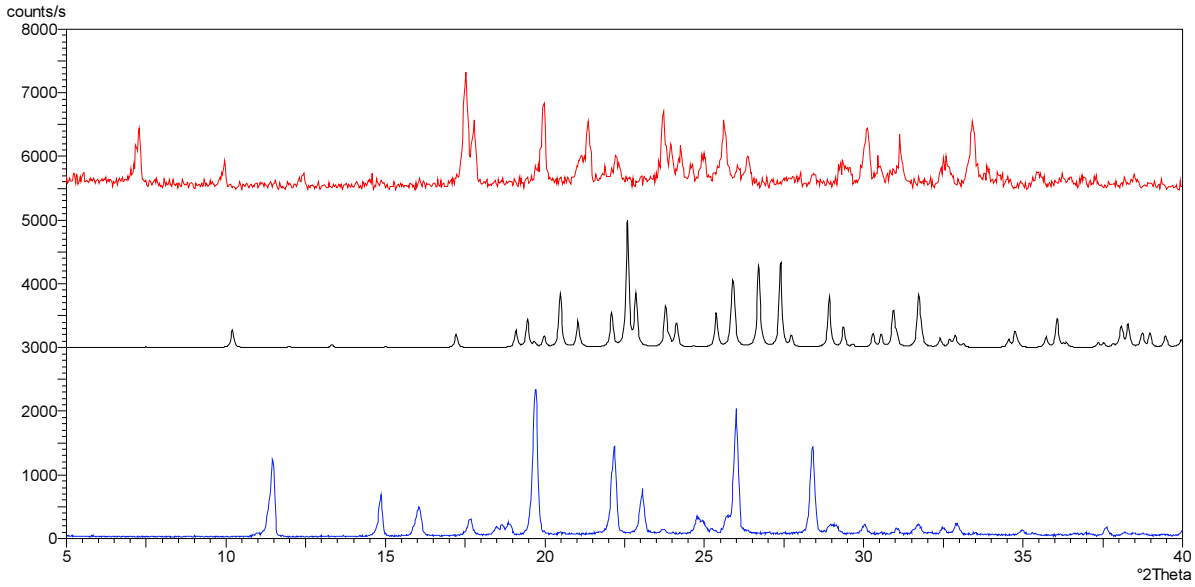

**Slika D18.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **135tfib** u molarnom omjeru 2:1




**Slika D19.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **ipfb** u molarnom omjeru 1:1



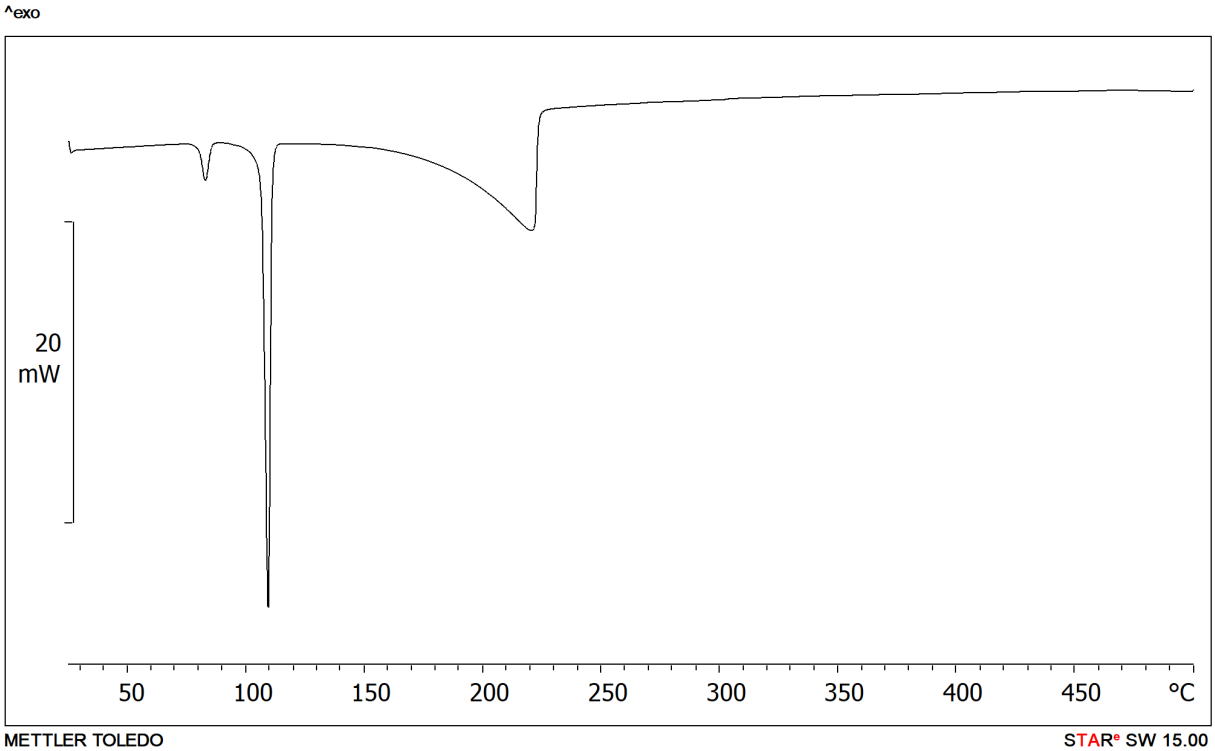

**Slika D20.** Difraktogram praškastog uzorka produkta mljevenja **naft** i **bpfb** u molarnom omjeru 1:1



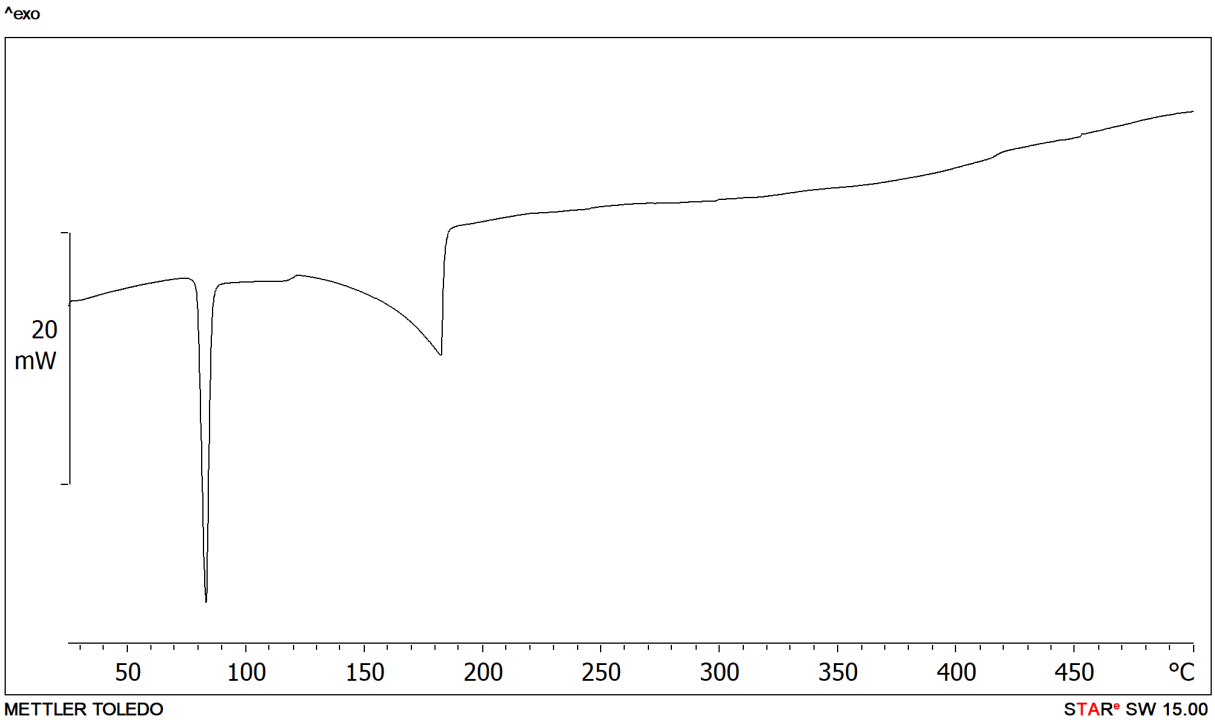

**Slika D21.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka **naft** (plava linija), **135tfib** (crna linija) i produkta mljevenja smjese **naft** i **135tfib** u molarnom omjeru 2:1(crvena linija)

**Tablica D1.** Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih kokristala

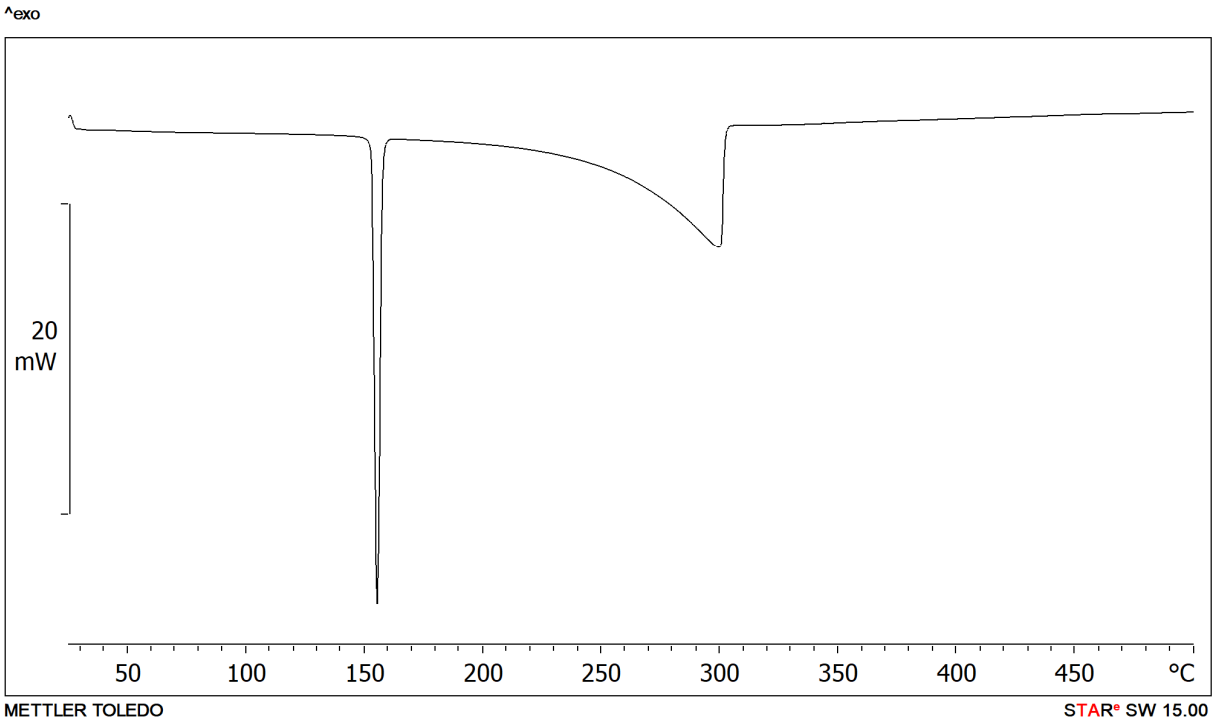
| | (**naft**)$_2$(**14tfib**) | (**naft**)$_2$(**14tfbb**) | (**naft**)(**13tfib**) |
|---|---|---|---|
| Molekulska formula | $C_{28}H_{16}F_4I_2O_4$ | $C_{28}H_{16}F_4Br_2O_4$ | $C_{17}H_8F_4I_2O_2$ |
| Mr | 746,21 | 652,22 | 574,03 |
| Kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | triklinski |
| Prostorna grupa | $P\,2_1/n$ | $P\,2_1/n$ | $P\,\bar{1}$ |
| a / Å | 9,8371(8) | 11,253(2) | 8,1818(8) |
| b / Å | 12,5539(10) | 7,9393(11) | 9,2886(9) |
| c / Å | 21,3222(15) | 13,950(3) | 11,5917(11) |
| $\alpha$ / ° | 90 | 90 | 103,160(8) |
| $\beta$ / ° | 96,397(7) | 94,892(16) | 90,217(8) |
| $\gamma$ / ° | 90 | 90 | 92,867(8) |
| $V$ / Å$^3$ | 2616,8(4) | 1241,7(4) | 856,63(15) |
| $Z$ | 4 | 4 | 2 |
| $D_{calc}$ / g cm$^{-3}$ | 1,894 | 1,744 | 2,225 |
| $\lambda$(Mo$K_\alpha$) / Å | 0,71073 | 0,71073 | 0,71073 |
| $T$ / K | 295 | 295 | 295 |
| Dimenzije kristala / mm | 0,50 x 0,25 x 0,09 | 0,50 x 0,15 x 0,14 | 0,52 x 0,48 x 0,42 |
| $\mu$ / mm$^{-1}$ | 2,465 | 3,329 | 3,720 |
| $F$(000) | 1432 | 644 | 536 |
| Br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa | 16565 / 5691 | 7007/ 2180 | 12844 / 3713 |
| Broj parametara | 345 | 173 | 227 |
| $\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ / e Å$^{-3}$ | 1,420; –0,946 | 0,438; –0,478 | 0,997; –1,233 |
| $R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$ | 0,060 | 0,059 | 0,042 |
| w$R(F^2)$ | 0,133 | 0,153 | 0,117 |
| Goodness-of-fit, $S$ | 1,124 | 1,009 | 1,041 |



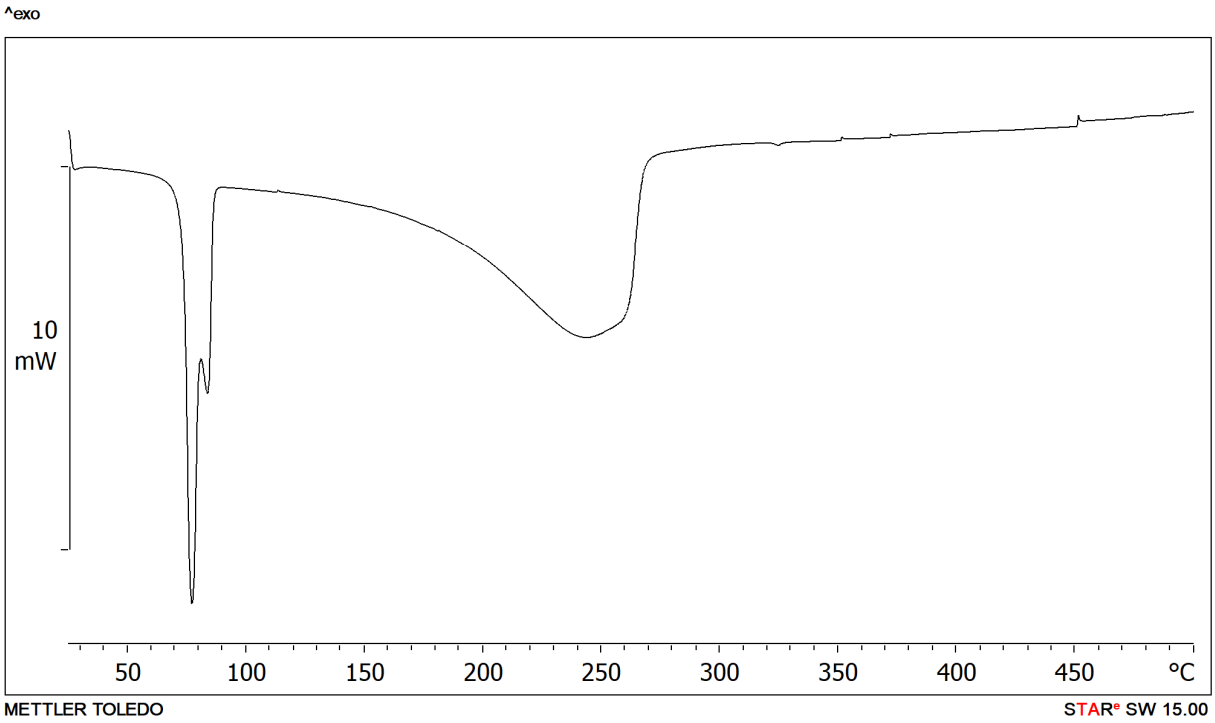

**Slika D22.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije **14tfib**



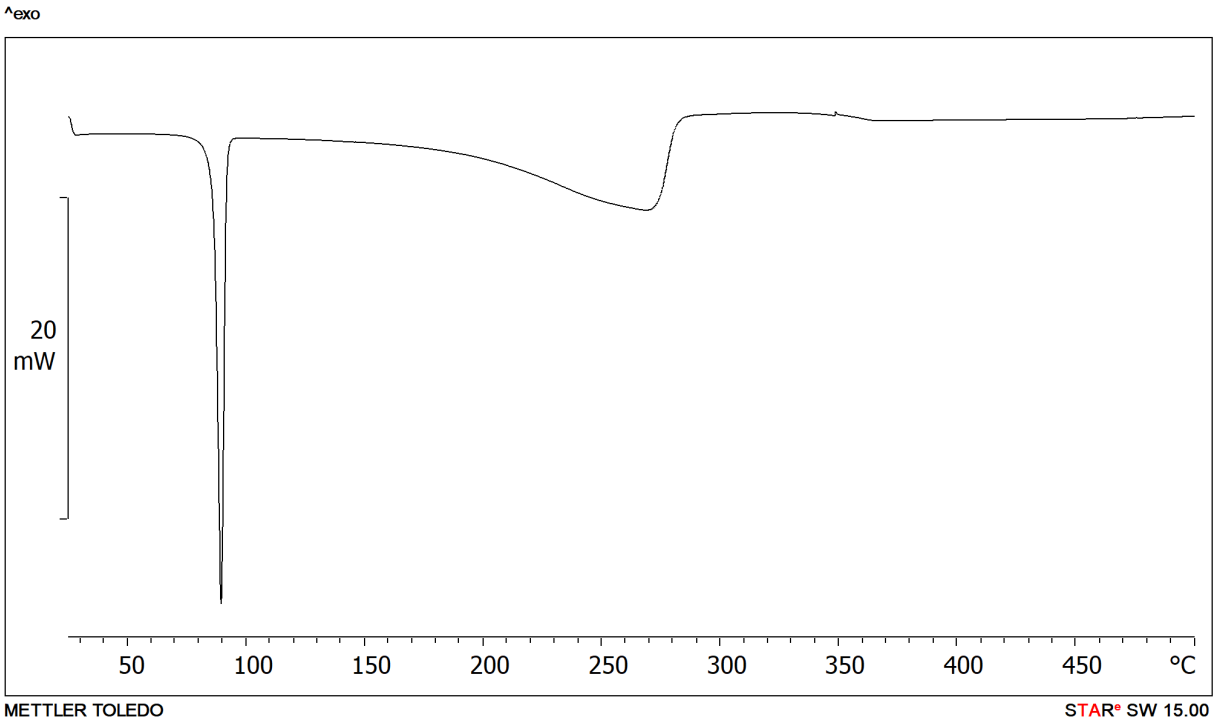

**Slika D23.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije **14tfbb**



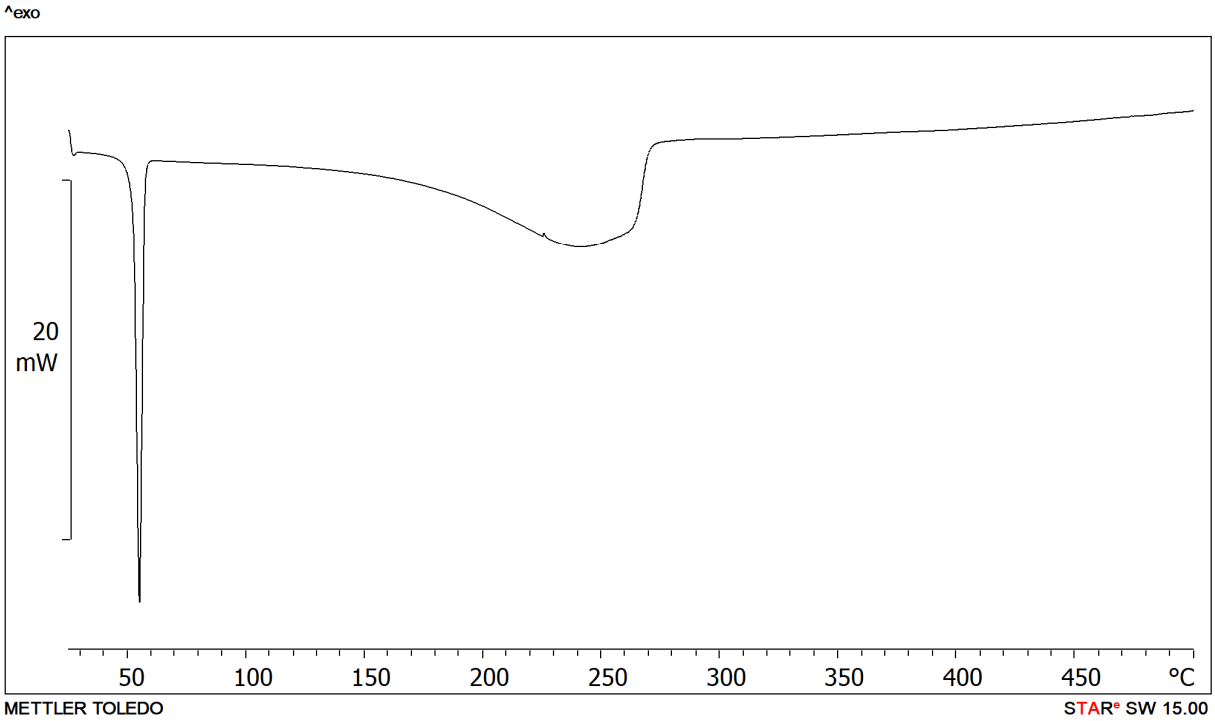

**Slika D24.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije **135tfib**



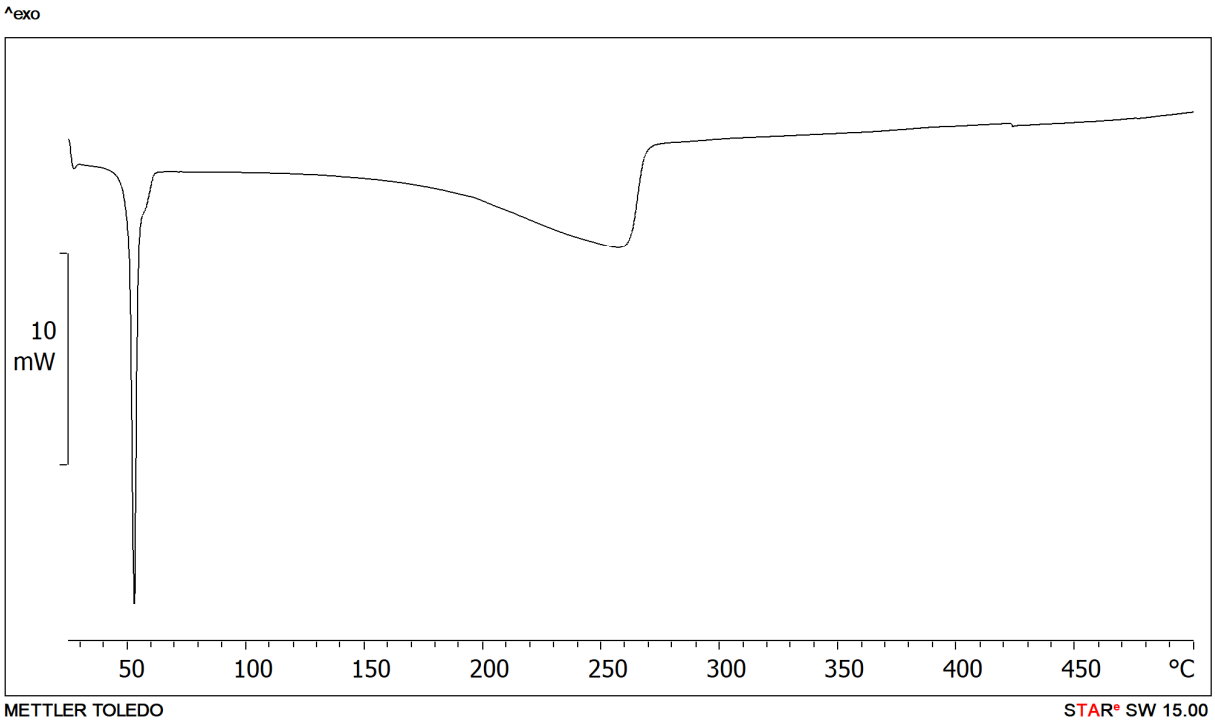

**Slika D25.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **14tfib** u molarnom omjeru 1:1



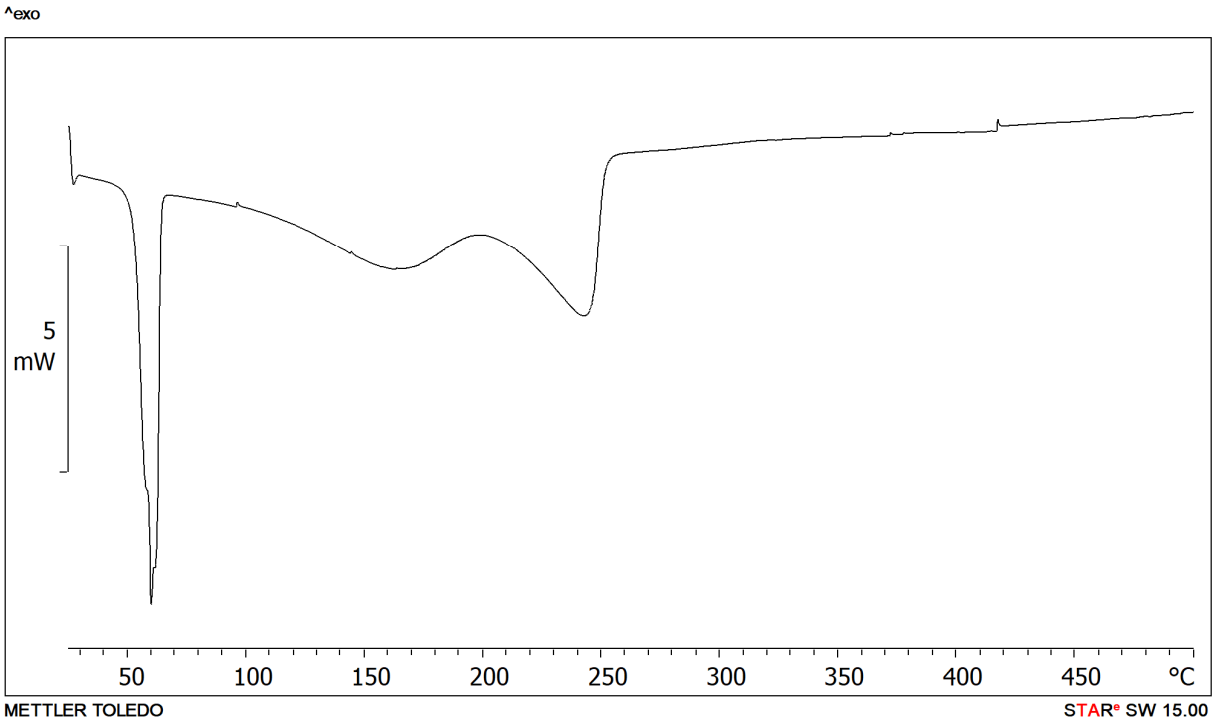

**Slika D26.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **14tfib** u molarnom omjeru 2:1



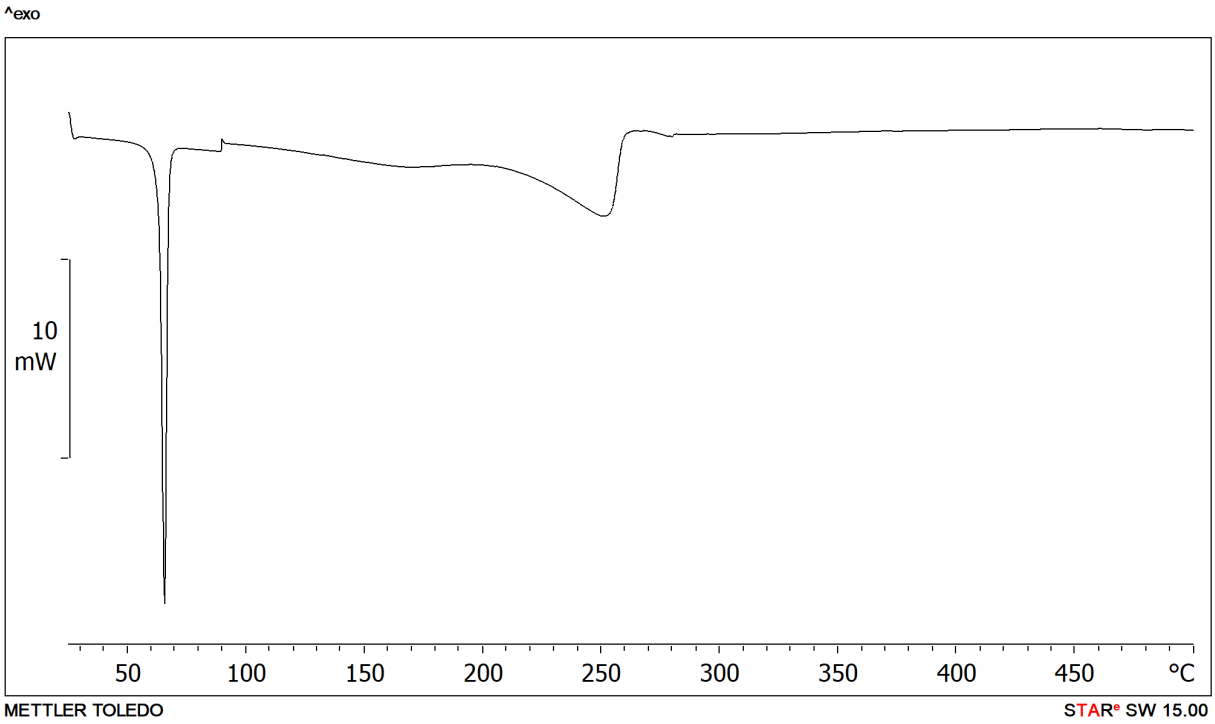

**Slika D27.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **13tfib** u molarnom omjeru 1:1



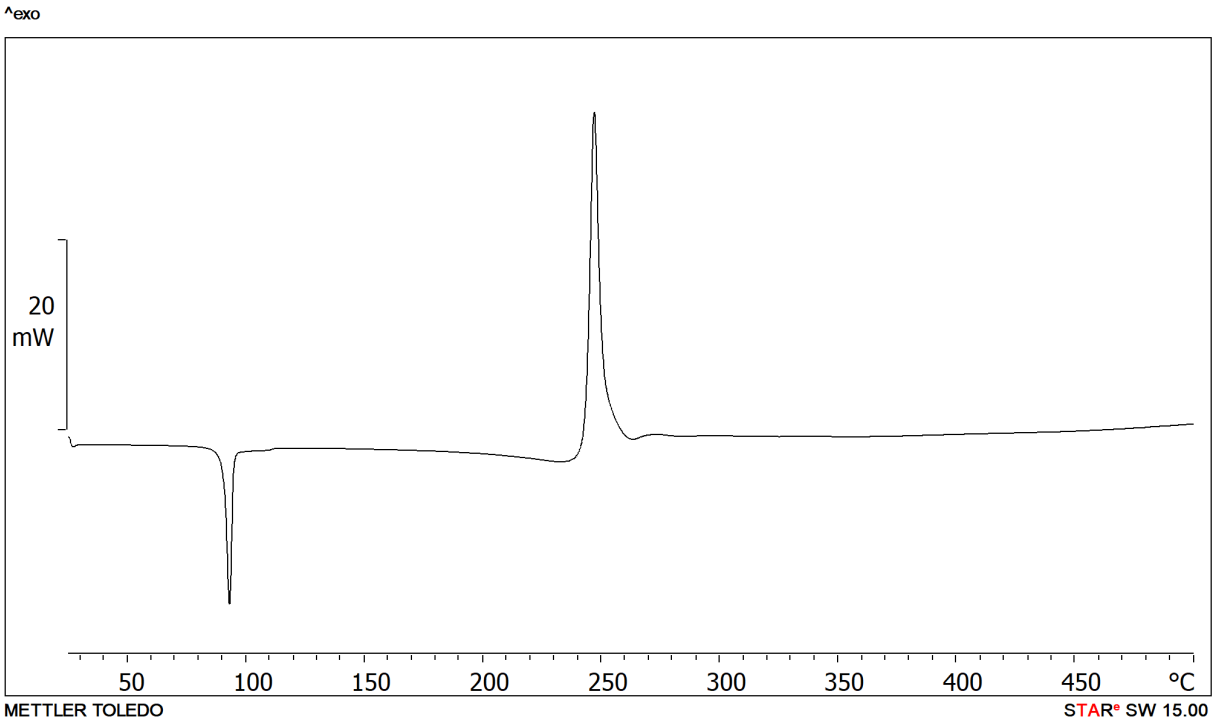

**Slika D28.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **13tfib** molarnom omjeru 2:1



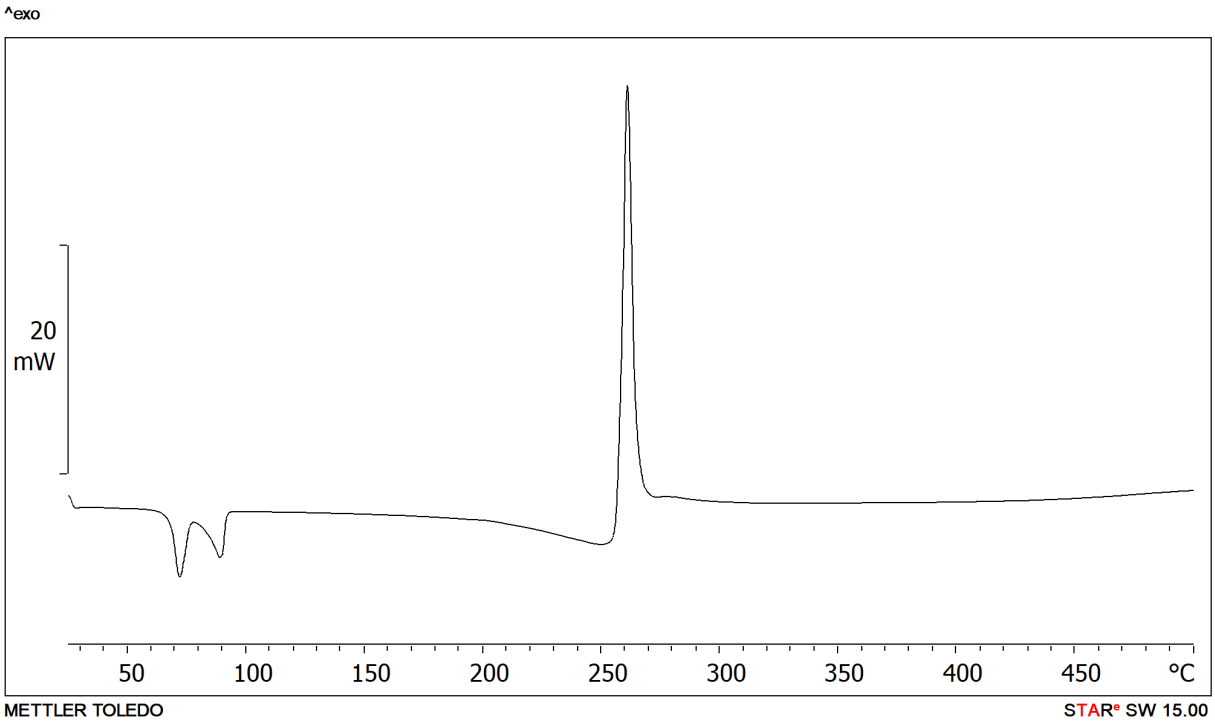

**Slika D29.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **14tfbb** u molarnom omjeru 1:1



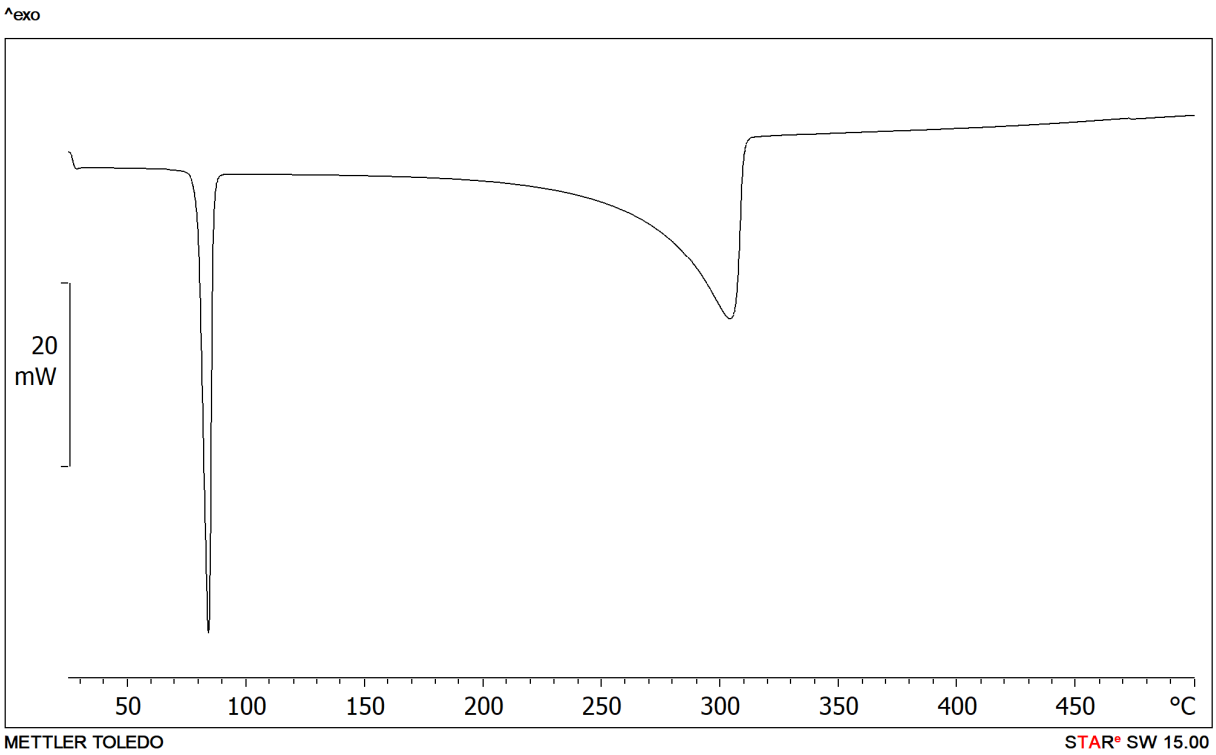

**Slika D30.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **14tfbb** u molarnom omjeru 2:1




**Slika D31.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **135tfib** u molarnom omjeru 1:1




**Slika D32.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije produkta tekućinom potpomognutog mljevenja **naft** i **135tfib** u molarnom omjeru 2:1

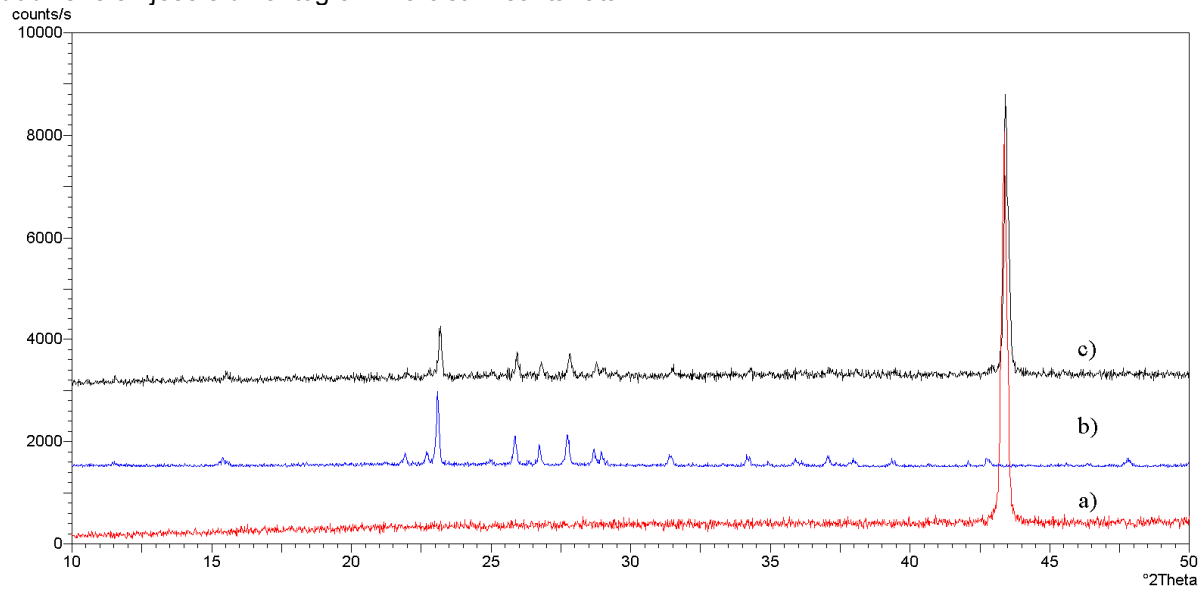



**Slika D23.** Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije **naft**

**Radni listić 1. Radni listić za sat poučavanje sintetskih metoda „zelene kemije“.**

## POKUS 1 Pusti da stoji i nastat će!

**ZADATAK 1** U staklene posudice volumena 25 mL stavljena je smjesa reaktanata blago pomiješanih u ahatnom tarioniku. Radi se o dvije elementarne tvari. Masa finog crvenog praha elementarnog bakra iznosila je 127,1 mg, a masa žutog praha elementarnog sumpora 64,1 mg. Pripremljena svijetlosmeđa smjesa okarakterizirana je PXRD metodom te se na Slici RL1. nalazi usporedba difraktograma dobivene smjese s difraktogramima čistih reaktanata.




**Slika RL1.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka: **a)** elementarnog bakra (crvena linija), **b)** elementarnog sumpora (plava linija), **c)** smjese reaktanata nakon miješanja u ahatnom tarioniku (crna linija)

Opiši difraktograme prikazane na slici.

**DIFRAKTOGRAM a)**

Difraktogram a) ima samo jedan značajan difrakcijski maksimum koji se nalazi pri 2Θ kutu od 43°.

**DIFRAKTOGRAM b)**

Difraktogram b) ima mnogo difrakcijskih maksimuma, a značajna je skupina onih koji su najjači i nalaze se u području 2Θ kuta od 20° do 30°.

**DIFRAKTOGRAM c)**

Difraktogram c) kombinacija je difraktograma a) i b), odnosno sadrži sve difrakcijske maksimume koje sadrži i difraktogram b) te difrackcijski maksimum izrazito velikog intenziteta koji je prisutan i u difaktogramu a). U difraktogramu c) intenziteti difrakcijskih maksimuma su slabiji nego u difraktogramima a) i b).

**ZADATAK 2** Na temelju Slike RL1. i uvodnog teksta ovog pokusa opiši kvalitativni sastav smjese stavljene u staklene posudice te obrazloži svoj odgovor.

Difraktogram c) daje informaciju da prilikom miješanja elementarnog bakra i elementarno sumpora nije došlo do kemijske promjene te da su ishodne tvari ostale u obliku kakvom su bile prije miješanja. To znači da je u staklene posudice stavljena smjesa elementarnog bakra i elementarnog sumpora.

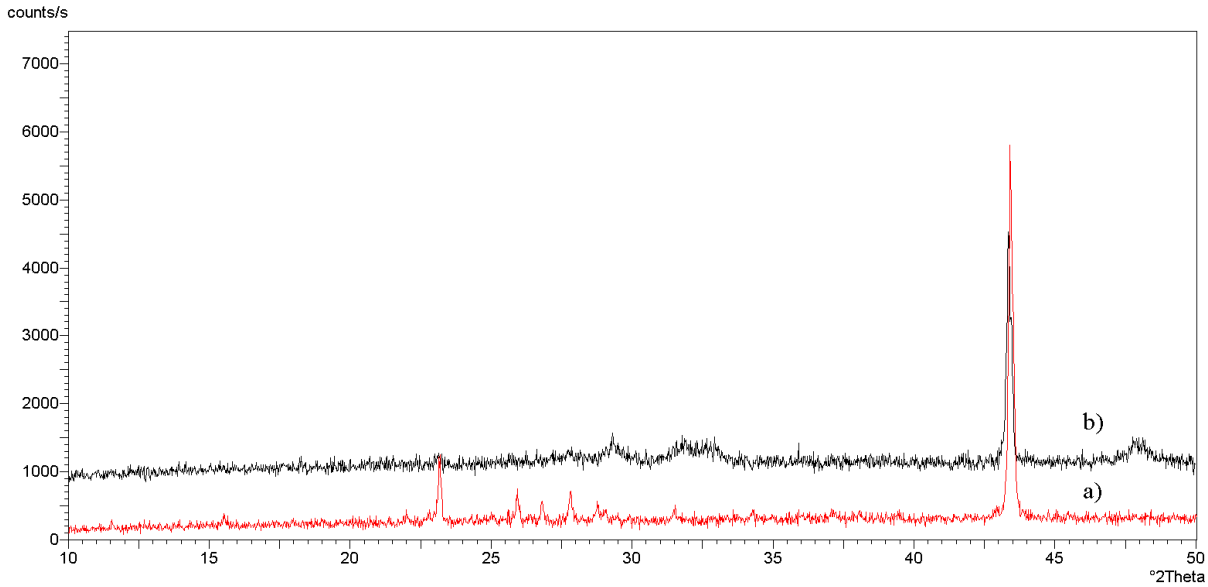
**ZADATAK 3** Izračunaj stehiometrijski omjer reaktanata u priređenoj smjesi.

Stehiometrijski omjer dobije se dijeljenjem izvagane mase elementarnog bakra, odnosno sumpora s pripadajućom molarnom masom pri čemu se dobiju množine. Omjer množina je stehiometrijski omjer reaktanata.

1 mmol : 1 mmol = 1 : 1

Stehiometrijski omjer reaktanata u priređenoj smjesi je 1 : 1.

**ZADATAK 4** Staklene posudice s priređenom smjesom, začepljene su plastičnim čepom i ostavljene stajati na laboratorijskom stolu (pri sobnim uvjetima). Nakon 24 sata smjesa je pocrnila, a mjestimično su bili vidljivi zaostatci žutog praha. Slika RL2. prikazuje difraktogram reakcijske smjese nakon 24 sata stajanja pri sobnim uvjetima.




**Slika RL2.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka: **a)** smjese reaktanata nakon miješanja u ahatnom tarioniku (crvena linija), **b)** ista smjesa nakon 24 sata stajanja pri sobnim uvjetima (crna linija)

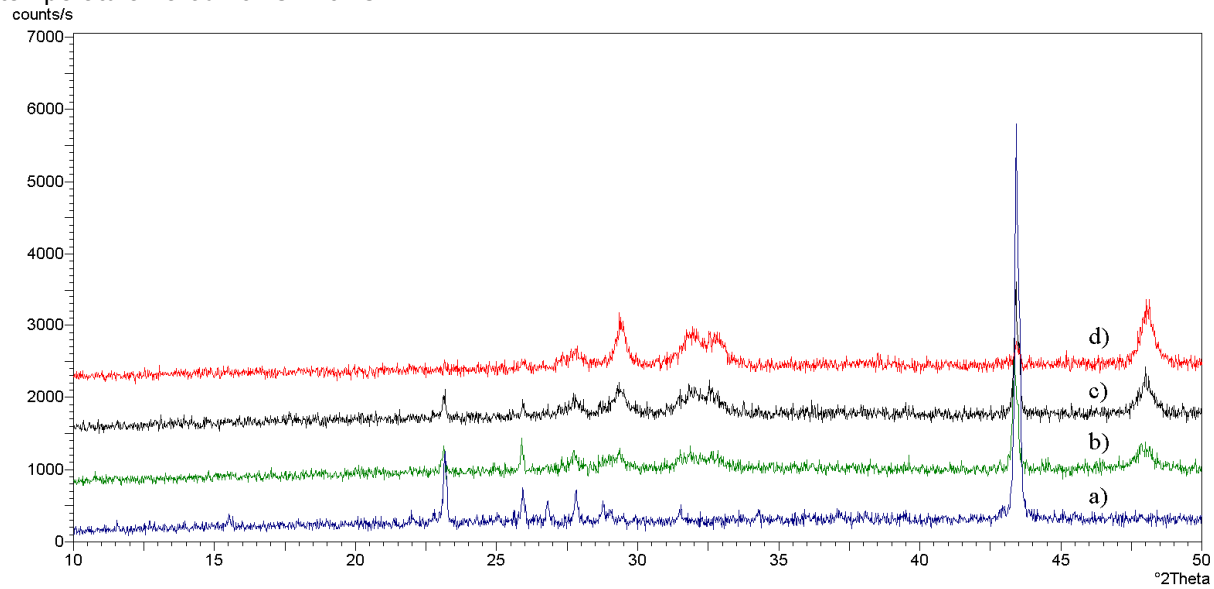
Što zaključuješ na temelju prikazanih difraktograma?

Na temelju prikazanih difraktograma može se zaključiti da dolazi do kemijske promjene 24-satnim stajanjem smjese bakra i sumpora pri sobnim uvjetima.

**PITANJE 1** Reagiraju li elementarni bakar i elementarni sumpor, ako ih se pomiješa i ostavi stajati na zraku? Obrazloži svoj odgovor.

Osim što se promijenila boja smjese, u difraktogramu b) vidi se da su difrakcijski maksimumi karakteristični za sumpor gotovo nestali, dok se intenzitet difrakcijskih maksimuma bakra smanjio na pola početne vrijednosti.

**ZADATAK 5** Priređena je ista smjesa kao u KORAKU . te je na isti način stavljena u staklene posudice. Posudice su začepljene plastičnim čepom i ostavljene u električnoj peći pri normalnom tlaku i temperaturama od 45 °C i 70 °C. Nakon 24 sata uočena je identična promjena boje smjese u crnu, ali se naziru tragovi žutog praha. Slika RL3. prikazuje difraktograme smjesa nakon 24 sata stajanja pri temperaturama od 45 °C i 70 °C.




**Slika RL3.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka: **a)** smjese reaktanata nakon miješanja u ahatnom tarioniku (plava linija), **b)** smjesa nakon 24 sata stajanja pri sobnim uvjetima (zelena linija), **c)** smjesa nakon 24 sata stajanja pri 45 °C (crna linija), **d)** smjesa nakon 24 sata stajanja pri 70 °C (crvena linija)

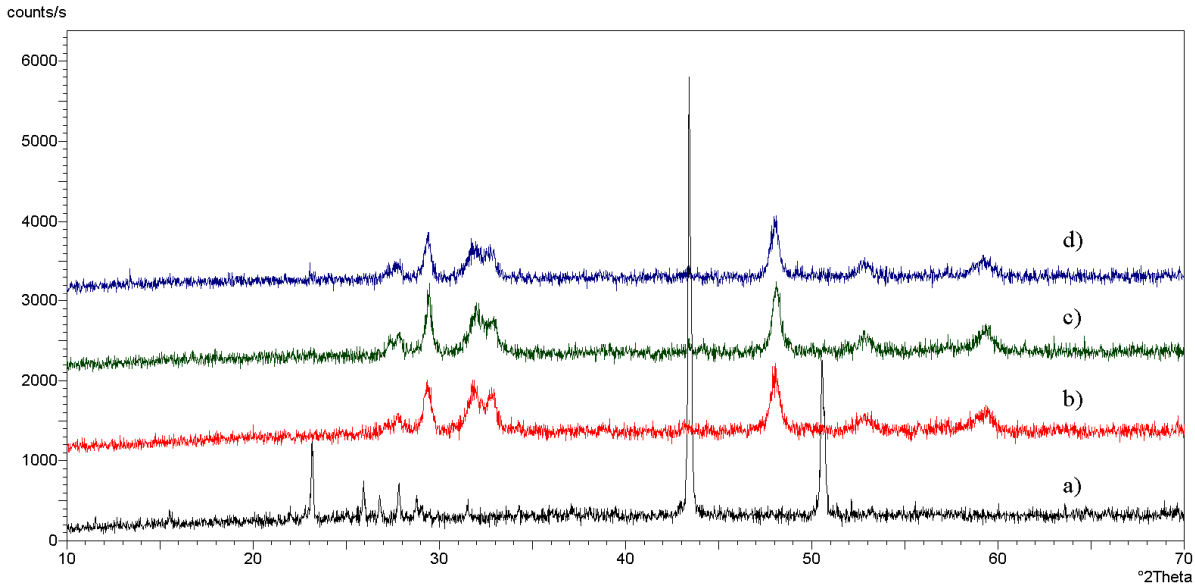
Usporedi prikazane difraktograme. Komentiraj kvalitativni i relativni kvantitativni sastav smjese nakon 24 stajanja pri zadanim uvjetima.

U difraktogramima a) i b) mogu se vidjeti difrakcijski maksimumi smjese elementarnog bakra i sumpora, ali i difrakcijski maskimumi produkta koji nastaje. U difraktogramu c) vidi se vrlo slabi difrakcijski maksimumi bakra, u odnosu na početnu smjesu, te difrakcijski maksimumi produkta koji nastaje. Udio elementarnog bakra i elementarnog sumpora smanjuje se od difraktograma a) prema difraktogramu c), dok u istom smjeru povećava udio produkta.

**PITANJE 2** Utječe li povišenje temperature na brzinu kemijske reakcije? Obrazloži svoj odgovor.

S obzirom na to da se relativni intenzitet difrakcijskih maksimuma koji pripadaju elementarnom bakru i elementarnom sumporu smanjuju, a da relativni intenziteti difrakcijskih maksimuma koji pripadaju produktu rastu, u nizu od difraktograma a) prema difraktogramu c) porast temperature ubrzava kemijsku reakciju.

**ZADATAK 6** Posudice su ostavljene stajati pri gore navedenim uvjetima, a njihov sadržaj redovito je analiziran PXRD metodom. Postupak je provođen sve dok se na difraktogramima više nije moglo uočiti promjene: 22 dana pri sobnim uvjetima, 6 dana pri 45 °C i 3 dana pri 70 °C. Slika RL4. prikazuje difraktograme produkata nakon što se više nisu mogle uočiti promjene daljnjim stajanjem.




**Slika RL4.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka: **a)** smjese reaktanata nakon miješanja u ahatnom tarioniku (crna linija), **b)** smjesa nakon 22 dana stajanja pri sobnim uvjetima (crvena linija), **c)** smjesa nakon 6 dana stajanja pri 45 °C (zelena linija), **d)** smjesa nakon 3 dana stajanja pri 70 °C (plava linija)

Usporedi prikazane difraktograme te komentiraj kvalitativni sastav konačnog produkta nakon što nema daljnjih promjena u difraktogramima.

Sva tri difraktograma (a),b) i c) ) su gotovo identični te se na njima vide jedino difrakcijski maksimumi koji pripadaju produktu, odnosno difrakcijski maksimumi koji pripadaju elementarnom bakru i sumporu nisu vidljivi u ovim difraktogramima. To govori da nema zaostatka reaktanata, odnosno da su smjese, u trenutku snimanja sadržavele samo produkte.

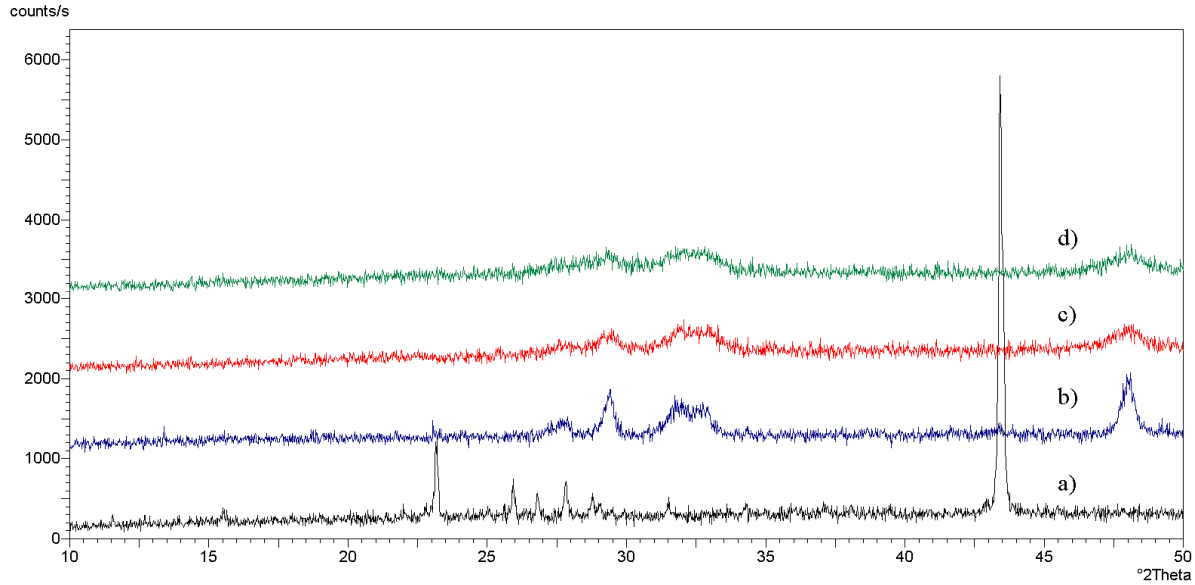
**ZADATAK 7** Na temelju podataka o sastavu smjese, opažanja izvedenih iz prikazanih difraktograma i opažanja o promjeni boje reakcijske smjese odredi molekulsku formulu nastalog produkta. Objasni svoj odgovor.

S obzirom na to da je stehiometrijski omjer reaktanata u početnoj smjesi bio 1 : 1 te da su oba reaktanta „potrošena" prilikom nastajanja produkta u tom se omjeru moraju nalaziti i u produktu. To znači da je molekulska formula produkta CuS, odnosno radi se o bakrovom(II) sulfidu.

**ZADATAK 8** Na temelju svog odgovora na prethodni zadatak napiši odgovarajuću jednadžbu kemijske reakcije.

Cu(s) + S(s) → CuS(s)

**ZADATAK 9** Načinjena je i mehanokemijska sinteza mljevenjem s jednakim reakcijskim smjesama kao i za sintezu starenjem. Mehanokemijska sinteza provedena je u kugličnom mlinu u čeličnoj posudici za mljevenje volumena 10 mL. U posudicu za mljevenje stavljene su i dvije čelične kuglice promjera 7 mm, a mljevenje je trajalo 15 min pri radnoj frekvenciji od 25 Hz. Provedena su mljevenja bez dodataka otapala te s dodatkom katalitičke količine acetonitrila (30 μL). Nakon mljevenja reakcijske smjese okarakterizirane su PXRD metodom te su difraktogrami prikazani na Slici RL5.




**Slika RL5.** Usporedba difraktograma praškastih uzorka: **a)** smjese reaktanata nakon miješanja u ahatnom tarioniku (crna linija), **b)** ista smjesa nakon 3 dana stajanja pri 70 °C (plava linija), **c)** ista smjesa nakon 15 minuta mljevenja bez dodatka otapala (crvena linija), **d)** ista smjesa nakon 15 minuta mljevenja uz dodatak 45 μL acetonitrila

Usporedi prikazane difraktograme te kvalitativni sastav konačnog produkta mehanokemijske sinteze i sinteze starenjem (stajanjem).

Difraktogrami c) i d) ukazuju na to da je sastav ovih uzoraka isti kao sastav uzorka kojem odgovara difraktogram b). Također se na temelju difraktograma može uočiti da su produkti dobiveni mehanokemijski puno manje kristalični od produkta dobivenog starenjem. To se očituje tako što difrakcijski maksimumi u difraktogramima c) i d) nemaju dobro definiran oblik, već su vrlo široki i tupi.

**PITANJE 3** U čemu se razlikuju ove dvije provedene sintetske metode?

Kod metode ubrzanim starenjem ne upotrebljavaju se ni katalitičke količine tekućine te nema upotrebe mehaničke energije kao što je to kod mehanokemijske sinteze.

**PITANJE 4** Zašto se difraktogrami produkta starenja i produkta mljevenja razlikuju?

Zato što udaranje kuglica u nastali produkt uništava njegovu kristaličnost, tj. on se amorfizira.

**ZADATAK 10** Na primjeru opisanih sinteza usporedi mehanokemijsku sintezu i sintezu ubrzanim starenjem. Opiši sve prednosti i nedostatke ovih metoda. Napiši koju metodu smatraš boljom (učinkovitijom) i obrazloži svoj odgovor.

Prednost mehanokemijske sinteze je što kratko traje, dok se kod sinteze ubrznim starenjem otapala ne miješaju s reaktantima, ne upotrebljava se ni jedna vrsta energije (npr. kao mehanička u mehanokemijskoj sintezi. U ovom slučaju, učinkovitijom metodom smatra se ubrzano starenje s obzirom da se ne koriste otapala, nema potrebe za ulaganjem energije i dobije se produkt zadovoljavajuće kristalnosti.

# 6. ŽIVOTOPIS

## Osobni podatci

Ime i prezime: Luka Fotović

Datum rođenja: 7. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

## Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola: II. osnovna škola Vrbovec, Vrbovec

2009.–2013. Srednja škola: Prirodoslovna škola Vladimira Preloga (smjer: prirodoslovna gimnazija), Zagreb

2013.–2018. Integrirani preddiplomski i diplomski studij kemije i biologije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

## Nagrade i priznanja

2017. *Rektorova nagrada* za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici za sudjelovanje u organizaciji znanstvenog skupa *Simpozij studenata kemičara*

## Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. *Otvoreni dan PMF-a*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb,

2017. *Otvoreni dan PMF-a*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb,

2016. *Smotra Sveučilišta u Zagrebu*

2016. *Otvoreni dan PMF-a*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb,

2015. *Otvoreni dan Kemijskog odsjeka*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb,

2014. *Otvoreni dan Kemijskog odsjeka*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb,

## Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. L. Fotović, V. Nemec, D. Cinčić,*The influence of reaction conditions on the supramolecular outcome of a copper(II) complex synthesis,* Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2017., Zbornik radova str. 92.
2. L. Fotović, T. Vitasović, V. Nemec, D. Cinčić, *Novel halogen-bonded cocrystals of aromatic aldehydes with 1,4-diiodotetrafluorobenzenene*, Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2017., Zbornik radova str. 88.
3. L. Fotović, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, *Influence of experimental conditions on the crystallization of a Schiff base coper(II) complex,* 25th Slovenian – Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017., Zbornik radova str. 88.
4. L. Fotović, V. Nemec, D. Cinčić, *Sinteza adukata kompleksnog spoja bakra(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-nitroanilina*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016., Zbornik radova str. 20.
5. L. Fotović, V. Nemec, D. Cinčić, *Adduct formation from a copper(II) complex with an imine ligand by combining mechanochemical and solution synthesis*, 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016., Zbornik radova str. 71.
6. L. Fotović, V. Nemec, D. Cinčić, *Sinteza porozne supramolekulske mreže nikla(II) metodama starenja i mljevenja*, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016., Zbornik radova str. 79.
7. L. Fotović, V. Nemec, D. Cinčić, *Utjecaj reakcijskih uvjeta na supramolekulski ishod sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s iminom izvedenim iz 2-hidroksi-1-naftaldehida*, 2. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2015., Zbornik radova str. 22.

## Publikacije

1. V. Nemec, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6169–6173.