

Kokristalizacija strukturnih izomera benzoilpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Baus, Nea

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:729295>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Nea Baus

**Kokristalizacija strukturnih izomera
benzoilpiridina s perhalogeniranim donorima
halogenske veze**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.

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

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

Zahvale

Hvala mentoru i neposrednoj na pruženoj prilici, pomoći, savjetima i radosti. Hvala što vas je uveseljavao moj entuzijazam i na svemu što ste me naučili. Hvala vam na smirenosti. Hvala što ste mi pokazali da i dalje ima onih koji cijene rad i trud.

Hvala ekipi iz labosa 108 na druženjima, savjetima i odličnoj radnoj atmosferi.

*Hvala Nikoli Bedekoviću na pripravi jediničnog kristala (**4bzpy**)(**135titfb**) i Nikoli Cindri na pomoći u sintezi 3-benzoilpiridina.*

Hvala timu iz Fizikalne karakterizaciji uz koje sam naučila nevjerojatno puno i koji su potakli moju ljubav prema čvrstostanjskoj kemiji.

Hvala profesorici Đaković što mi je pružila priliku da se započnem baviti znanstvenim radom.

Hvala ekipi s Fizikalnog zavoda što su me naučili ponešto o otopinskoj kemiji i uz koje nije bio problem raditi u vrućim ljetnim mjesecima.

Hvala prijateljima koji su bili uz mene svih ovih godina, uveseljavali me, s kojima sam ispijala kave i uživala. Hvala vam što ste me udomili svaki put kad bih ostala sama u Zagrebu i što ste imali razumijevanja. Hvala na svakom zagrljaju i osmijehu. Volim vas.

Hvala Mami, Tati i mojoj Hanne na toplini, hrabrosti i što me vole preko zvjezdica. Hvala vam što ste uvijek uz mene. Hvala na svakom pruženom savjetu i pusi prije spavanja. Volim vas.

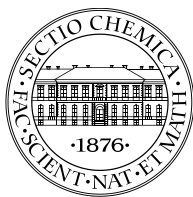
Hvala bakama i djedovima na podršci, ponosu i vjeri u moj uspjeh. Volim vas.

Hvala mom Ediju na bezuvjetnoj ljubavi, iskrenosti i jednostavnosti. Hvala ti što si moja sigurna luka i što jedino uz tebe mogu mirno i toplo spavati. Hvala ti što si me odveo na prvi let avionom i što si moj suputnik za sva (životna) putovanja. Hvala ti za svakodnevne sitnice. Hvala ti na svemu što činiš za mene. Volim te.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Međumolekulske interakcije u molekulskim kristalima	3
2.1.1. Halogenska veza	3
2.1.2. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu	5
2.2. Kokristali	6
2.3. Metode sinteze kokristala	8
2.3.1. Kristalizacija iz otopine	8
2.3.2. Kristalizacija iz taline	9
2.3.3. Mehanokemijska sinteza	9
2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD.....	11
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Opis polaznog materijala.....	16
3.2. Sinteza 3-benzoilpiridina.....	18
3.3. Sinteza kokristala.....	19
3.3.1. Kristalizacija iz otopine	19
3.3.2. Kristalizacija iz taline	24
3.3.3. Mehanokemijska sinteza	25
3.3.3.1. Kapljevnom potpomognuta mehanokemijska sinteza kokristala (LAG).....	25
3.3.3.2. Mehanokemijska sinteza kokristala bez dodatka kapljevine (NG)	26
3.4. Instrumentalne metode.....	27
3.4.1. Termička istraživanja.....	27
3.4.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku (PXRD)	27
3.4.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu (SCXRD)	28
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Sinteza kokristala.....	29
4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva	38
4.2.1. Kokristal 4-benzoilpiridina i 1,4-dibromtetrafluorbenzena.....	39
4.2.2. Kokristal 4-benzoilpiridina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena.....	40
4.2.3. Kokristal 4-benzoilpiridina i jodpentafluorbenzena	41

4.2.4. Kokristal 4-benzoilpiridina i oktafluor-1,4-dijodbutana	42
4.2.5. Kokristal 4-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena	43
4.2.6. Kokristal 3-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena	44
4.2.7. Kokristal 2-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena	45
4.2.8. Analiza halogenskih veza u pripravljenim kokristalima	46
4.3. Rasprava rezultata termičke analize	47
§ 5. ZAKLJUČAK	49
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	51
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	53
§ 8. DODATAK	XV
8.1. ¹ H-NMR pokus	xv
8.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku.....	xv
8.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu	xli
8.4. Termička analiza.....	xv
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOKRISTALIZACIJA STRUKTURNIH IZOMERA BENZOILPIRIDINA S PERHALOGENIRANIM DONORIMA HALOGENSKE VEZE

Nea Baus

U sklopu ovog diplomskog rada izučavana je mogućnost nastajanja kokristala strukturnih izomera benzoilpiridina s odabranim donorima halogenske veze: 1,4-dibromtetrafluorbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, trifluor-1,3,5-trijodbenzenom, jodpentafluorbenzenom, brompentafluorbenzenom, oktafluor-1,4-dijodbutanom i heptadekafluor-1-jodoktanom kristalizacijom iz otopine i taline te mehanokemijskom sintezom. Pripravljeno je i strukturno okarakterizirano sedam novih kokristala. U svim kokristalima, piridinski atom dušika benzoilpiridina je akceptor halogenske veze, dok karbonilni kisik ima tu ulogu u samo dva kokristala.

Pripravljene kokristale izučavani su metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku, termogravimetrijom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Dobivenim kokristalima metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu iznađena je molekulska i kristalna struktura, te je ista dovedena u vezu s njihovim termičkim svojstvima.

(125 stranica, 127 slika, 39 tablica, 52 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: benzoilpiridin, halogenska veza, kokristal, perhalogenirani donori

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
Neposredni voditelj: Katarina Lisac, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
 2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 3. doc. dr. sc. Ivana Biljan
- Zamjena: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 23. rujna 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COCRYSTALLIZATION OF BENZOYLPYRIDINE STRUCTURAL ISOMERS WITH PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS

Nea Baus

Within this master thesis the possibility of cocrystallization of benzoylpyridine structural isomers and selected halogen bond donors: 1,4-dibromotetrafluorobenzene, tetrafluoro-1,4-diiodobenzene, tetrafluoro-1,3-diiodobenzene, tetrafluoro-1,2-diiodobenzene, trifluoro-1,3,5-triiodobenzene, iodopentafluorobenzene, bromopentafluorobenzene, octafluoro-1,4-diiodobutane and heptadecafluoro-1-iodooctane was studied by means of solution-based crystallization, melt crystallization and mechanochemical synthesis. Seven new cocrystals were synthesized and structurally characterized. In all cocrystals, the pyridine nitrogen atom is a halogen bond acceptor, while carbonyl oxygen atom is acceptor only in two of them.

The cocrystals were described by powder X-ray diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The crystal and molecular structures of prepared compounds were explored by single crystal X-ray diffraction, and correlated with thermal properties.

(125 pages, 127 figures, 39 tables, 52 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: benzoylpyridine, halogen bond, cocrystal, perhalogenated donors

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Katarina Lisac, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
 2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
 3. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor

Date of exam: 23rd September 2019

§ 1. UVOD

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule.¹ Halogenska veza se tijekom posljednjih dvadesetak godina intenzivno proučava u kristalnom inženjerstvu i kemiji materijala te se pokazala kao koristan alat u dizajnu novih krutina.² Za istraživanje halogenskih veza u kokristalima najčešće su primjenjivani organski sustavi s perhalogeniranim spojevima kao donorima halogenske veze, dok su najčešće korišteni akseptori halogenskih veza brojni organski spojevi koji sadrže različite funkcijske skupine s piridinskim dušikom. Skupine s kisikom ili težim atomima kao akceptorima halogenske veze rjeđe su izučavane, a ponajviše uključuju spojeve sa sumporom te halogenim elementima, a nedavno su otkrivene i privlačne interakcije između donora halogenske veze i težih pniktogenih elemenata.^{3,4}

Na temelju prethodnih istraživanja u kojima su opisani kokristali 4-benzoilpiridina i *N*-halogenimida kao donora halogenske veze^{5,6}, u ovome radu ispitana je mogućnost pripreme kokristala strukturnih izomera benzoilpiridina (4-benzoilpiridin, 3-benzoilpiridin, 2-benzoilpiridin) s odabranim perhalogeniranim spojevima kao donorima halogenske veze (1,4-dibromtetrafluorbenzen, tetrafluor-1,4-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,2-dijodbenzen, trifluor-1,3,5-trijodbenzen, jodpentafluorbenzen, brompentafluorbenzen, oktafluor-1,4-dijodbutan, heptadekafluor-1-jodoktan). Devet odabranih donora izabrano je zbog njihovog različitog potencijala kao donora halogenske veze koji proizlazi iz razlike u geometriji te vrsti i broju halogenih atoma koji stvaraju halogensku vezu.

U ovome radu ispitana je kompeticija između karbonilnog kisikovog atoma i piridinskog dušikovog atoma kao akceptora halogenske veze s različitim donorima halogenske veze te potencijal donora za stvaranje kokristala s različitim izomerima benzoilpiridina. Komercijalno nedostupan 3-benzoilpiridin pripremljen je Friedel-Craftsovom acilacijom. Metode kojima se izučavala mogućnost pripreme kokristala su: mehanokemijska sinteza u kugličnom mlinu, kristalizacija iz otopine te kristalizacija iz taline. Uspješnost sinteze kokristala praćena je metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Za sedam novih kokristala kojima su priređeni jedinični kristali metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu određena je kristalna i molekulska struktura.

Termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom odredila se termička stabilnost pripremljenih kokristala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Međumolekulske interakcije u molekulskim kristalima

Molekulski kristali se, kako im samo ime kaže, sastoje od diskretnih molekula povezanih privlačnim neveznim međumolekulskim interakcijama. Takve nevezne međumolekulske interakcije djeluju na udaljenosti koja je manja ili usporediva sa sumom van der Waalsovih radijusa atoma koji u nju stupaju. Različite nevezne sile prisutne su u kristalu, a njihova jačina i usmjerenost razlikuje se prema prirodi molekula i atoma koje stupaju u vezu. Brojna svojstva molekulskih krutina, poput tališta, vrelišta, topljivosti, hlapljivosti, ovise upravo o ostvarenim međumolekulskim interakcijama. Ukoliko u sustavu nema specifičnih interakcija, molekule se međusobno povezuju disperznim silama koje su neusmjerene, bez definirane geometrije i kratkog dometa.⁷

S druge strane, ukoliko u kristalu postoje molekule koje posjeduju različitu raspodjelu elektronske gustoće, dominantne su usmjerene i predvidljive interakcije koje imaju definiranu geometriju, dugog su dometa i viših energija (5 – 190 kJ/mol).^{8,9} Razumijevanje tih usmjerenih interakcija od velike je važnosti u kristalnom inženjerstvu, odnosno poznavanjem i mogućnošću predviđanja načina međumolekulskog povezivanja u molekulskim kristalima moguće je pripremiti materijale željenih svojstava.^{9,10} Takve usmjerene interakcije su vodikova i halogenska veza.¹¹ Fokus u ovom radu stavljen je na halogensku vezu koja je dosad manje izučena od vodikove.

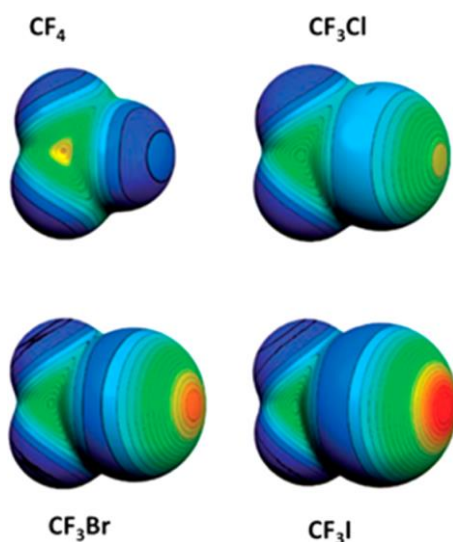
2.1.1. Halogenska veza

Halogenska veza $R-X\cdots A$ (slika 1) je privlačna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (donora halogenske veze; $X =$ većinom Br ili I) i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule (akceptora halogenske veze; $A = N, O, S,$ itd.).²



Slika 1. Nastanak halogenske veze. $R = C,$ halogen, dušik; $X = I, Br, Cl, F;$ $A = N, O, S, Se, I^-, Br^-, Cl^-, F^-$

Halogeni atom X vezan je kovalentnom vezom na ugljikov, dušikov ili halogeni atom. Taj halogeni atom polariziran je tako da se u produžetku kovalentne veze nalazi σ -šupljina, odnosno područje pozitivnog elektrostatskog potencijala (slika 2). Sudjelovanjem polupopunjene p-orbitale halogenog atoma u kovalentnoj vezi elektronska gustoća oko halogenog atoma postaje anizotropna te orbitalni režanj nasuprot te veze postaje pozitivnije nabijen.¹² Područje pozitivnog elektrostatskog potencijala povećava se s elektron-izvlačećom sposobnošću kemijske vrste na koju je halogeni atom kovalentno vezan, a jakost interakcije povećava se s polarizabilnošću atoma donora veze. Interakcijom elektrofilne σ -šupljine atoma halogena i nukleofilnog dijela molekule akceptora nastaje halogenska veza. Iz toga proizlazi da se prilikom nastanka halogenske veze atom halogena ponaša kao Lewisova kiselina, dok se akceptor ponaša kao Lewisova baza. Kao akceptori halogenske veze najčešće se koriste molekule koje sadrže atome dušika (piridini) i/ili kisika (karbonilna skupina), π -sustavi (alkeni, alkini, areni) i anioni (halidni anioni i oksoanioni). Najčešće korišteni donori su perhalogenirani areni.

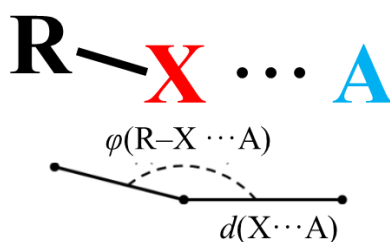


Slika 2. Elektrostatski potencijal perhalogeniranih metana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala, tj. σ -šupljina.¹²

Parametri kojima se opisuje halogenska veza su duljina veze (udaljenost X—A) i kut veze (R—X—A) – slika 3. Duljina halogenske veze govori o jakosti veze, tj. veza je jača što je kraća.¹³ Jakost veze može se povezati i s relativnim skraćnjem, odnosno omjerom duljine halogenske veze i sume van der Waalsovih radijusa odgovarajućih atoma. Relativno skraćnje koristan je deskriptor za usporedbu halogenske veze između različitih kemijskih vrsta. Kut

veze povezan je s veličinom i položajem σ -šupljine na atomu halogena.¹⁴ Na obje veličine utječu i ostale interakcije u kojima sudjeluju molekule donora i akceptora u sustavu.

U usporedbi s vodikovom vezom, halogenske veze često su usmjerenije, s tipičnim kutem veze R–X···A bliskim 180°.⁵ Jakost halogenske veze kreće se u rasponu od 5 do 150 kJ/mol² i može se ugađati izmjenom jednog halogenog atoma, dok za izmjenu jakosti vodikove veze treba uvesti velike promjene u ostatku molekule donora i/ili akceptora veze. Jakost veze pada u nizu jod, brom, klor.



Slika 3. Prikaz halogenske veze i parametara kojima se opisuje (duljina veze d i kut veze φ)

Pripremom i analizom molekulskih kristala dolazi se do bitnih informacija o halogenskoj vezi koje omogućuju sve veću primjenu navedene interakcije u kristalnom inženjerstvu.¹⁰ Tijekom posljednjih dvadesetak godina, halogenska veza intenzivno se proučava te se pokazala kao koristan alat u kemiji materijala i dizajnu novih krutina.

2.1.2. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu

Kristalno inženjerstvo definira se kao razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u kristalu i primjena stečenog znanja u dizajnu novih krutina sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Kristalna struktura ne može se jednostavno predvidjeti iz molekulske strukture jer ponašanje određene funkcijske skupine u molekuli tijekom kristalizacije ovisi o prirodi i položaju ostalih funkcijskih skupina.¹⁵

Jedan od ciljeva kristalnog inženjerstva je razvijanje materijala koji unutar svoje kristalne strukture sadrže strukturne motive poput vrpca, listova, slojeva, kanala, cjevčica i šupljina te stoga imaju potencijalnu primjenu kao katalizatori, gorive ćelije, nanostrukture za pohranu i odvajanje plinova ili sustavi za transport aktivnih tvari u lijekovima.¹⁶

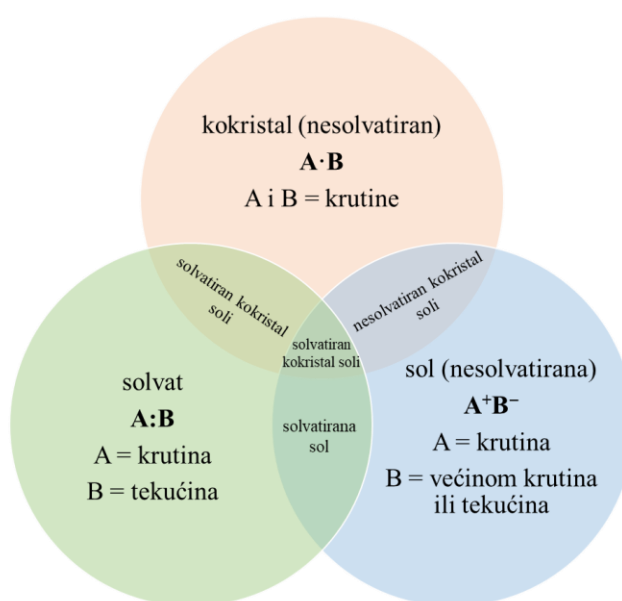
Pregledom literature, uočeni su različiti strukturni motivi s halogenskom vezom. Ti motivi mogu biti diskretni te jedno-, dvo- i trodimenzijske mreže. Diskretni motivi najčešće

se ostvaruju između monotopičnog donora halogenske veze i monotopičnog ili politopičnog akceptora (i obrnuto). Jednodimenzijske mreže (lanci) najčešće nastaju samoudruživanjem molekula koje imaju i donorsko i akceptorsko mjesto u molekuli ili povezivanjem ditopičnog donora halogenske veze i ditopičnog akceptora halogenske veze. Povećanjem broja donorskih i/ili akceptorskih mjesta u molekuli mogu nastati dvo i trodimenzijske mreže.

Kristalno inženjerstvo materijala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom ponajviše je našlo primjenu u dizajnu i sintezi poroznih materijala. Takvi materijali u svojoj strukturi sadrže kanale ili šupljine te služe za skladištenje ili separaciju plinova, odnosno kao katalizatori.²

2.2. Kokristali

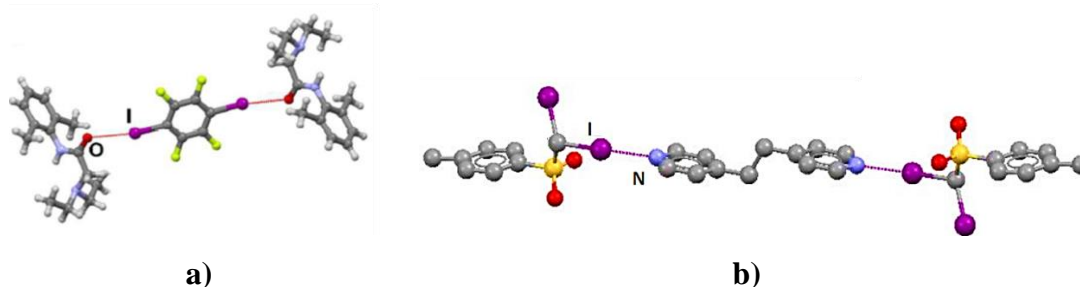
Kristal se može sastojati od jedne ili više komponenata. Ukoliko se sastoji od istih sastavnica, govorimo o jednokomponentnim kristalima, a ukoliko ih izgrađuju različite sastavnice, govorimo o višekomponentnim kristalima. Ovisno o sastavnim komponentama kristala, višekomponentni kristali dijele se na soli, solvate i kokristale. Na slici 4 se može vidjeti koliko je mogućih preklapanja između triju glavnih pojmova i koliko višekomponentni sustavi mogu biti kompleksni. Izvesti konkretne definicije je dosta izazovno pa postoje brojni prijedlozi kako bi se trebale opisati soli, kako solvati, a kako kokristali.



Slika 4. Podjela višekomponentnih sustava i moguća preklapanja između sustava.

Jedna od definicija kokristala kaže kako su to kristalne krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekula i/ili ionskih vrsta u stehiometrijskom omjeru koje nisu solvati niti jednostavne soli.¹⁷ Nadalje se u literaturi navode primjeri gdje se kokristalima smatraju i sustavi koji sadrže komponentne koje su tekućine pri sobnoj temperaturi (tetrafluor-1,3-dijodbenzen,^{18,19} jodpentafluorbenzen,²⁰ brompentafluorbenzen,²¹ oktafluor-1,4-dijodbutan,^{22,23} heptadekafluor-1-jodoktan²⁴). U ovom radu kokristalima se smatraju i sustavi pripremljeni iz tekućeg donora i/ili akceptora jer se tekuće komponentne nisu koristile kao otapalo već u stehiometrijskom omjeru.

Kokristali su već nekoliko desetljeća proučavani kao modelni sustavi za međumolekulske interakcije, ali i kao optički materijali, molekularni supravodiči i mediji za stereoselektivnu sintezu. Kada govorimo o industriji, kokristali pronalaze široku primjenu u farmaceutskoj industriji gdje je bitno dobiti formu lijeka koja će imati poboljšana fizička i kemijska svojstva. Odabirom odgovarajućeg koformera sigurnog za konzumaciju može se pripremiti kokristal s djelatnom tvari. Tako pripremljen kokristal često ima bolja svojstva poput: topljivosti, higroskopnosti, termičke stabilnosti, čistoće, brzine otapanja, bioraspoloživosti i mehaničkih svojstava.²⁵ U farmaceutskoj industriji pripremljaju se i kokristali dviju različitih djelatnih tvari koje u kombinaciji imaju višestruki pozitivan učinak u terapiji. Primjer takvog lijeka je sakubitril/valsartan koji se koristi za sprečavanje kroničnog zatajenja srca.²⁶ Komponentne kokristala koji se proučavaju u farmaceutskoj industriji većinom su povezane vodikovim vezama, no posljednjih nekoliko godina provode se istraživanja u kojima se proučava potencijal nastanka kokristala u kojima je djelatna tvar (akceptor/donor) povezana halogenskom vezom s koformerom (donor/akceptor) (slika 5).²⁷



Slika 5.a) kokristal djelatne tvari lidokaina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena^{27a} i **b)** kokristal bis(piridil)etana i djelatne tvari dijudmetil-*p*-tolil sulfona^{27b}

2.3. Metode sinteze kokristala

Kokristali se mogu sintetizirati na više različitih načina: sublimacijom, ubrzanim starenjem, kristalizacijom iz otopine, kristalizacijom iz taline i mehanokemijskom sintezom. Metoda sinteze bira se ovisno o količini i čistoći uzorka, njegovoj topljivosti, termičkoj postojanosti, dostupnom posuđu i raspoloživom vremenu.

U sljedećim pododjeljcima opisane su metode koje su korištene u ovom radu.

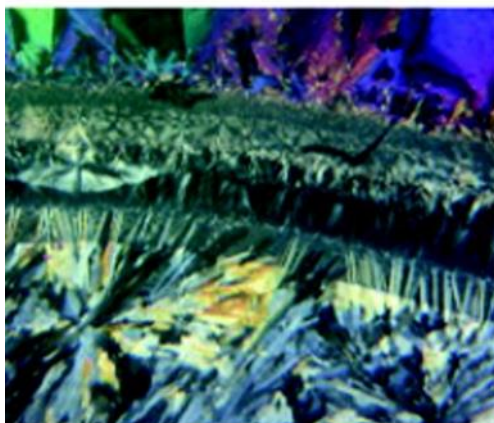
2.3.1. Kristalizacija iz otopine

Kristalizacija iz otopine najčešće je korištena metoda sinteze kokristala. Prilikom ovog tipa kokristalizacije, komponentne kokristala otapaju se u jednom otapalu ili smjesi više otapala. Kako bi se povećala šansa za nastanak kokristala, nužno je da su komponente dobro topljive u odabranom otapalu. Da bi došlo do spontane kristalizacije, potrebno je postići prezasićenje sustava. Prezasićenje se može postići hlađenjem, evaporacijom ili dodatkom protuotapala.²⁸ Iskustvo je pokazalo da je prilikom pripreme kokristala najpogodnije komponentne otopiti u odabranom otapalu uz zagrijavanje, a hlađenjem i evaporacijom se potiče kristalizacija. Kristalizacija dvokomponentnih kokristala najbolje se može objasniti pomoću trokomponentnih faznih dijagrama u kojima je u odnos dovedena topljivost komponentni u određenom otapalu i produkti kristalizacije ovisno o uvjetima. Iako se iz ternarnih dijagrama mogu dobiti vrlo korisne informacije i pomoći u planiranju pokusa ukoliko se želi pripremiti kokristal, njihova konstrukcija je vrlo zahtjevna i uključuje ispitivanje topljivosti pojedinih komponentata i kokristala u otapalu. Za svako otapalo potrebno je konstruirati poseban ternarni dijagram, te moraju biti dostupne dovoljne količine komponenti i kokristala.²⁹ U praktičnom radu, kada se planiraju pokusi kokristalizacije, većinom nisu dostupni ternarni dijagrami. Stoga je najbolje koristiti otapalo u kojemu su obje komponentne podjednako dobro topljive kako bi se povećala šansa da će kristalizirati kokristal, a ne smjesa kokristala i komponenti ili same komponentne.³⁰

Najveća prednost kristalizacije iz otopine je u tome što je moguće pripremiti jedinične kristale odgovarajućih dimenzija i kvalitete kako bi im se metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu odredila molekulska i kristalna struktura.

2.3.2. Kristalizacija iz taline

Zagrijavanjem komponenata nastaje talina čije talište je niže od tališta pojedinih komponenti. Hlađenjem takve taline dolazi do spontane kristalizacije kokristala. Ako ne dođe do spontane kristalizacije, ona se može potaknuti miješanjem taline pri čemu nastaju nukleacijske jezgre oko kojih kokristal nastavlja rasti. Također se u talinu može uvesti klica, odnosno mala količina kokristala koji će se ponašati kao centar za daljnji kristalni rast. Klica može dobro poslužiti ukoliko se želi dobiti točno određeni polimorf kokristala. Taljenje komponenti, najčešće se provodi zagrijavanjem u razlikovnom pretražnom kalorimetru ili pomoću termičkog mikroskopa metodom izravnog kontakta (slika 6).



Slika 6. Rast kokristala salicilne kiseline i nikotinamida iz taline³¹

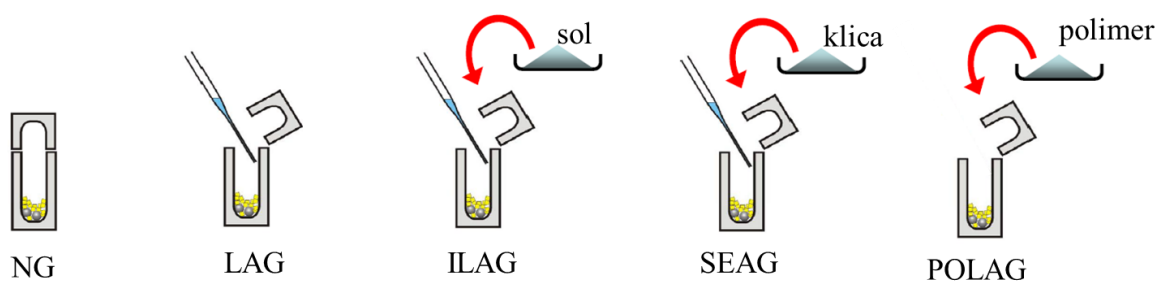
Termička mikroskopija pogodna je za izravno praćenje procesa kristalizacije, dok je razlikovna pretražna kalorimetrija pogodnija za pretraživanje kokristala.³² Prilikom izrade ovog rada, smjesa s najnižim talištem dobivala se izravnim dodirrom odgovarajućeg akceptora i donora te je sniženjem temperature došlo do kokristalizacije.

2.3.3. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza odnosi se na brze i lako izvedive reakcije, većinom krutina, potaknute upotrebom mehaničke sile pri čemu dolazi do usitnjavanja i miješanja čvrstih reaktanata mljevenjem.³³ Takva sinteza provodi se ručno pomoću tarionika i tučka ili mehanički u kugličnom mlinu. Mljevenjem se povećava dodirna površina reaktanata i daje se energija potrebna za kretanje molekula, te se uklanjaju nastali produkti s površine čestica čime se omogućava daljnja reakcija. Prilikom mljevenja u kugličnom mlinu, potrebno je

odabrati volumen i materijal posudice, broj, veličinu i materijal kuglica, vrijeme mljevenja, otapalo, frekvencija mljevenja i temperatura. Tijekom ovakve sinteze otapalo se ne upotrebljava ili se upotrebljava u katalitičkim količinama te se iz tog razloga mehanokemijska sinteza smatra ekološki prihvatljivijim načinom pripreve spojeva.

Postoji više različitih tehnika mehanokemijske sinteze (slika 7). Najjednostavnija tehnika je mehanokemijska sinteza bez prisutnosti kapljevine (NG, eng. *neat grinding*) pri kojoj se reaktanti melju u suhim uvjetima, tj. pri sobnim uvjetima.³³ Druga tehnika je kapljevnom potpomognuta mehanokemijska sinteza (LAG, eng. *liquid assisted grinding*) pri kojoj se reaktanti melju uz katalitički dodatak kapljevine.³⁴ U tom slučaju kapljevina može poslužiti kao lubrikant stvarajući sloj na površini čestica reakcijske smjese koji olakšava međusobno prijanjanje čestica i difuziju molekula reaktanata ili kao katalizator u plinovitoj fazi ovisno o vrsti i svojstvima otapala.³⁵ Treća tehnika je ionima i kapljevnom potpomognuta mehanokemijska sinteza (ILAG, eng. *ion and liquid assisted grinding*) gdje se uz katalitičku količinu otapala dodaje i katalitička količina jednostavnih soli što ubrzava reakciju i usmjerava ju u određenom smjeru.³⁵ Četvrta tehnika je klicom potpomognuta mehanokemijska sinteza (SEAG, eng. *seeding-assisted grinding*).³⁶ Prilikom ovog tipa mljevenja, u reakcijsku smjesu dodaje se klica željenog polimorfa koji omogućuje usmjeravanje reakcije prema željenom polimorfnom ishodu. Peta tehnika je polimerom potpomognuta mehanokemijska sinteza (POLAG, eng. *polymer-assisted grinding*). U reakcijsku smjesu dodaje se polimer koji ima ulogu katalizatora. Prilikom ovog tipa mljevenja, ne upotrebljava se otapalo te se stoga izbjegava mogućnost nastanka neželjenog solvata. Također, upotrebom odgovarajućeg polimera mogu se poboljšati različita fizikalna svojstva nastalog produkta.³⁷



Slika 7. Različite tehnike mljevenja tijekom mehanokemijske sinteze³⁸

Prinos mehanokemijske sinteze je maksimalan te je omogućena priprava određenih spojeva koje nije moguće pripremiti kristalizacijom iz otopine. Također, ovakva sinteza je brza i povoljna. Postoji nekoliko izazova koji se vežu uz mehanokemijsku sintezu. Tijekom postupka mljevenja teško je kontrolirati nastanak nečistoća te se često reakcijska smjesa mora pročistiti nakon sinteze. Općenito je kontrola parametara tijekom reakcije otežana zbog instrumentalnog postava, primjerice teže je pratiti temperaturu reakcije ili zagrijavati/hladiti reakcijsku smjesu no što je to u klasičnoj sintezi iz otopine. Proučavanje reakcijske smjese *in situ* i određivanje mehanizama ovog tipa reakcija predmet je istraživanja i zahtijeva kreativnost i improvizaciju u eksperimentalnom postavu.³⁹ Način na koji se reakcije proučavaju *in situ* uključuje korištenje prozirnih posudica od pleksiglasa i snimanje ramanovih spektara tijekom odvijanja reakcije⁴⁰ ili praćenjem pomoću difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku.⁴¹

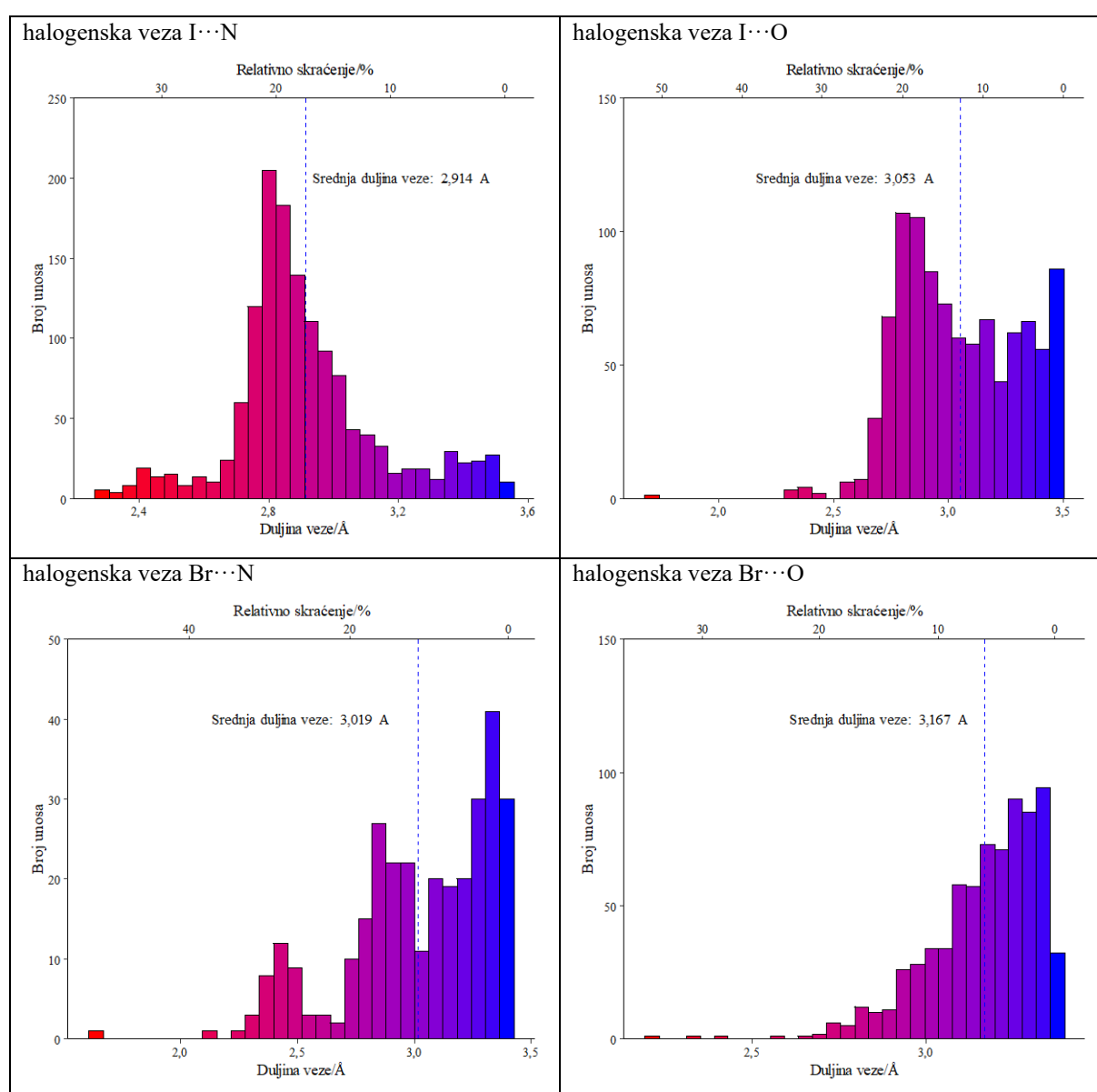
Za sintezu kokristala koriste se tehnike kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze i mehanokemijska sinteza bez prisutnosti kapljevine.

2.4. Pretraga baze strukturnih podataka CSD

Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (verzija 5.4, studeni 2018. s nadopunama iz svibnja 2019.) u rujnu 2019. godine, sadržavala je 1 009 141 skup podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci koji su zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronskega zračenja na jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom na praškastim uzorcima. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest*.³ CSD baza pretraživana je prema nekoliko motiva što je opisano dalje u tekstu. Dodatan uvjet pretrage bio je da skupovi podataka moraju imati određene 3D-koordinate te su pretraženi samo organski spojevi.

Pretragom CSD baze pronađeno je da se kontakt I···N pojavljuje u 2104 unosa, kontakt I···O u 329 unosa, kontakt Br···N u 4753 unosa, a kontakt Br···O u 8224 unosa. Baza je dalje pretražena za najučestalije motive halogenskih veza u neutralnim višekomponentnim organskim krutinama (kokristali, solvati i hidrati), odnosno prebrojeni su kontakti I···N, I···O, Br···N i Br···O s udaljenošću manjom od zbroja van der Waalsovih radijusa. Pronađeno je 833 unosa s halogenskom vezom I···N, 452 s halogenskom vezom I···O, 240

unosa s halogenskom vezom $\text{Br}\cdots\text{N}$ te 564 unosa s halogenskom vezom $\text{Br}\cdots\text{O}$. Na slici 8 prikazane su ovisnosti učestalosti dotičnog kontakta o njegovoj duljini, iz kojih se mogu očitati srednja vrijednost i rasap duljine, odnosno jakosti halogenske veze. Izračunata su i srednja relativna skraćjenja: $\text{R.S.}(\text{I}\cdots\text{N}) = 17,5\%$, $\text{R.S.}(\text{I}\cdots\text{O}) = 12,8\%$, $\text{R.S.}(\text{Br}\cdots\text{N}) = 11,2\%$ i $\text{R.S.}(\text{Br}\cdots\text{O}) = 6,0\%$. Temeljem ovih podataka, može se zaključiti da jakost halogenske veze pada u nizu $\text{I}\cdots\text{N}$, $\text{I}\cdots\text{O}$, $\text{Br}\cdots\text{N}$, $\text{Br}\cdots\text{O}$ i da je veća vjerojatnost da će se jače interakcije ostvariti između joda i dušika nego li između joda i kisika, odnosno jača veza će se uspostaviti između broma i dušika nego između broma i kisika.



Slika 8. Histogrami s raspodjelom broja unosa ovisno o relativnom skraćjenju i duljini veze za halogensku vezu $\text{I}\cdots\text{N}$, $\text{I}\cdots\text{O}$, $\text{Br}\cdots\text{N}$ i $\text{Br}\cdots\text{O}$. Iscrkanom linijom prikazana je srednja duljina veze za odgovarajuću halogensku vezu.

S obzirom na akceptore koji su korišteni u ovom radu, u CSD bazi pretražene su i neutralne višekomponentne organske krutine u kojima je ostvarena halogenska veza između akceptora koji u svojoj strukturi sadrži i dušik i kisik te donora koji sadrži jod ili brom. U tom slučaju veći je broj unosa halogenske veze I···N (269 unosa) nego I···O (253 unosa), odnosno veći je broj unosa halogenska veza Br···O (365 unosa) nego Br···N (123 unosa). Ukoliko je u pretraživanju postavljen uvjet da se halogenska veza mora ostvariti i između kisika i donora i dušika i donora, onda je veći broj unosa halogenske veze s atomom joda (82 unosa) nego li s atomom broma (37 unosa).

Budući da su kao akceptori korišteni **2bzpy**, **3bzpy** i **4bzpy**, u CSD bazi pretraženi su monosupstituirani piridini sa supstituentima na drugom, trećem ili četvrtom položaju u odnosu na atom dušika. Pronađena su 3340 unosa za 4-supstituirani piridin koji odgovaraju neutralnim višekomponentnim organskim krutinama. U tom skupu podataka halogenska veza I···N pojavljuje se u 317 unosa, dok se halogenska veza Br···N pojavljuje u 53 unosa.

Nadalje, fragment 3-supstituiranog piridina sadrži 766 unosa neutralnih višekomponentnih organskih krutina. Ovaj skup podataka pokazuje znatno manju zastupljenost halogenskih veza I···N (89 unosa) i Br···N (5 unosa) u odnosu na 4-supstituirani piridin. Konačno, fragment 2-supstituiranog piridina pojavljuje se u 1309 neutralnih višekomponentnih organskih krutina. U ovom skupu podataka 42 unosa sadrže halogensku vezu I···N, a 7 unosa sadrži halogensku vezu Br···N.

Pretragom baze za motiv benzoilnog fragmenta pronađeno je 1306 unosa neutralnih višekomponentnih organskih krutina. Halogenska veza između karbonilnog kisika i joda prisutna je u 17 unosa, a veza s bromom pronađena je u 45 unosa.

Uz pomoć podataka prikazanih u tablici 1 može se zaključiti da je halogenska veza I···N češća od halogenske veze Br···N. Nasuprot tome, u sustavima s benzoilnim fragmentom halogenska veza Br···O češća je od halogenske veze I···O. Ipak, učestalost halogenske veze višestruko je veća u sustavima s piridinskim fragmentom.

Prema tome, može se pretpostaviti da strukturni izomeri benzoilpiridina imaju potencijal za ostvarivanje halogenske veze preko kisikovog i dušikovog atoma, no veća je vjerojatnost da će veza biti ostvarena preko dušikovog atoma.

Tablica 1. Usporedba postotnog udjela unosa koje sadrže halogensku vezu iz podskupa višekomponentnih neutralnih organskih sustava za 4-supstituirani piridinski, 3-supstituirani piridinski, 2-supstituirani piridinski i benzoilni fragment.

	4spy	3spy	2spy	bz
I···A	9,5 %	11,6 %	3,2 %	1,3 %
Br···A	1,6 %	0,7 %	0,5 %	3,5 %

A = N ili O

U bazi su pretraženi i podatci za akceptore korištene u ovom radu. Pronađeno je 11 unosa koji odgovaraju neutralnim višekomponentnim organskim krutinama s **4bzpy**. U dva slučaja ostvarena je halogenska veza I···N, dok halogenska veza I···O nije ostvarena niti u jednom unosu. Također, u dva slučaja ostvarena je halogenska veza Br···N, dok halogenska veza Br···O nije ostvarena ni u jednom unosu. U bazi je pronađen svega po jedan unos neutralne višekomponentne organske krutine koja sadrži **3bzpy** ili **2bzpy**. U tim krutinama nisu ostvarene halogenske veze, već vodikove.

Uzevši u obzir da je u bazi podataka mali broj unosa koji sadrže neki od strukturnih izomera benzoilpiridina, odlučeno je istražiti mogućnost nastanka kokristala navedenih akceptora s odabranim perhlogeniranim donorima halogenske veze. Također, postavlja se pitanje hoće li akceptor halogenske veze biti dušikov atom iz piridinskog prstena ili pak karbonilni kisikov atom te što će na to utjecati i hoće li rezultati biti u skladu sa statistikom dobivenom pretragom CSD baze.

Nadalje, u CSD bazi napravljene su pretrage za svih devet donora halogenske veze korištenih u ovom radu. Pretraženi su unosi koji odgovaraju neutralnim višekomponentnim organskim krutinama i u kojima je ostvarena halogenska veza X···N ili X···O (X = Br, I). U tablici 2 jasno je vidljivo da je najveći broj strukturnih podataka dobiven za pretragu **14tfib**, te da je mnogo veći broj unosa u kojima je ostvarena halogenska veza između dušika i donora nego što je između kisika i donora.

Tablica 2. Broj unosa koji sadrže fragment donora halogenske veze i motiv halogenske veze X···N ili X···O.

	14tfbb	14tfib	13tfib	12tfib	135titfb	bpfb	ipfb	ofib	fio
X···N	23	200	23	31	53	2	26	30	0
X···O	10	82	6	16	12	0	2	7	0

X = Br, I

Kako bi se podatke iz tablice 2 dovelo u vezu s pretragom monosupstituiranih piridina i benzoilnim fragmentom, istraženo je koliki broj unosa odgovara halogenskoj vezi određenog

perhalogeniranog donora i piridinskog dušikovog atoma iz monosupstituiranog piridina ili kisikovog atoma iz benzoilnog fragmenta. Rezultati ove pretrage prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Broj unosa koji sadrže fragment donora halogenske veze i fragment monosupstituiranog piridina ili benzoila koji tvore halogensku vezu.

	14tfbb	14tfib	13tfib	12tfib	135titfb	bpfb	ipfb	ofib	fio
4spy	15	76	6	8	20	0	8	8	0
3spy	0	25	4	9	10	0	1	3	0
2spy	0	17	1	1	2	0	1	0	0
bz	0	3	0	1	0	0	0	0	0

Iz podataka danih u tablicama 2 i 3 može se pretpostaviti da će većina odabranih donora imati dobar potencijal za stvaranje halogenske veze sa strukturnim izomerima benzoilpiridina. Obzirom na prikazane podatke, može se pretpostaviti da će 4-benzoilpiridin biti najbolji acceptor halogenske veze. Nadalje, statistički je vjerojatnije da će se halogenska veza ostvariti između piridinskog dušikovog atoma i odgovarajućeg atoma donora.

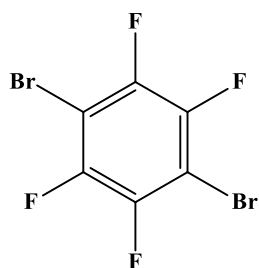
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

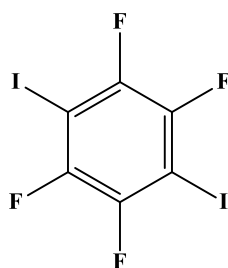
Svi polazni spojevi i otapala korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. U Tablica 4 prikazan je pregled njihovog podrijetla. Na shemi 1 dan je prikaz perhalogeniranih donora halogenske veze, a na shemi 2 molekulskih struktura akceptora halogenske veze (izomeri benzoilpiridina).

Tablica 4. Pregled podrijetla polaznih spojeva i otapala.

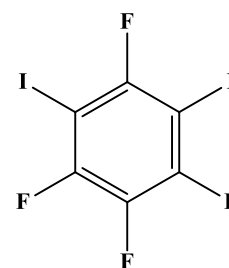
spoj	proizvođač	M_r
4-benzoilpiridin	Sigma Aldrich	183,21
2-benzoilpiridin	Acros	183,21
1,4-dibromtetrafluorbenzen	Sigma-Aldrich	307,87
tetrafluor-1,4-dijodbenzen	Sigma-Aldrich	401,87
tetrafluor-1,3-dijodbenzen	Apollo Scientific	401,87
tetrafluor-1,2-dijodbenzen	Apollo Scientific	401,87
trifluor-1,3,5-trijodbenzen	Apollo Scientific	509,77
jodpentafluorbenzen	Sigma-Aldrich	293,96
brompentafluorbenzen	Alfa Aesar	246,96
oktafluor-1,4-dijodbutan	Apollo Scientific	453,84
heptadekafluor-1-jodoktan	Apollo Scientific	545,96
metanol	Carlo Erba	32,04
etanol	Gram-Mol	46,07
butan-1-ol	Kemika	74,12
acetone	Gram-mol	58,08
pentan-2-on	Merck	86,13
acetonitril	J. T. Baker	41,05
tetrahidrofuran	VWR	72,11
kloroform	Kemika	119,38
benzen	Scharlau	78,11
natrij	Sigma-Aldrich	22,99
tionil-klorid	Sigma-Aldrich	118,97
nikotinska kiselina	Sigma-Aldrich	123,11
aluminijev klorid	Fluka	133,34
klorovodična kiselina konc.	T. T. T.	-
dietil-eter	Merck	74,12
natrijev hidroksid	T. T. T.	39,99
dimetilsulfoksid-D6	Eurisotop	84,17



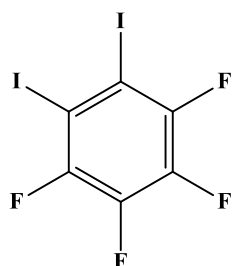
1,4-dibromtetrafluorbenzen

14tfbb

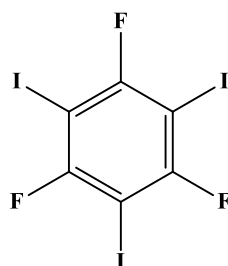
tetrafluor-1,4-dijodbenzen

14tfib

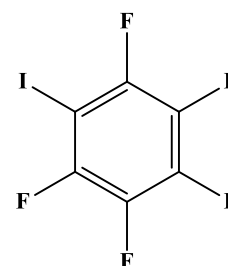
tetrafluor-1,3-dijodbenzen

13tfib

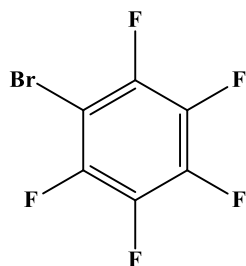
tetrafluor-1,2-dijodbenzen

12tfib

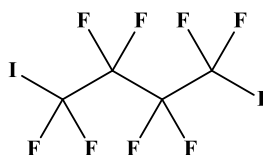
trifluor-1,3,5-trijodbenzen

135titfb

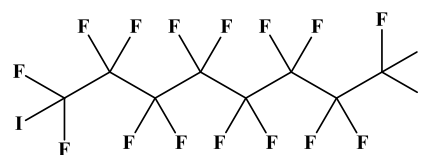
jodpentafluorbenzen

ipfb

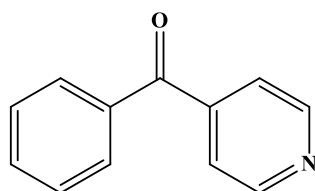
brompentafluorbenzen

bpfb

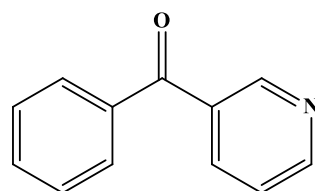
oktafluor-1,4-dijodbutan

ofib

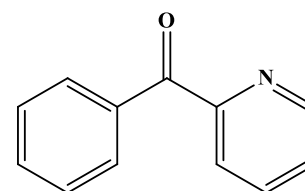
heptadekafluor-1-jodoktan

fio**Shema 1.** Perhalogenirani donori halogenske veze.

4-benzoilpiridin

4bzpy

3-benzoilpiridin

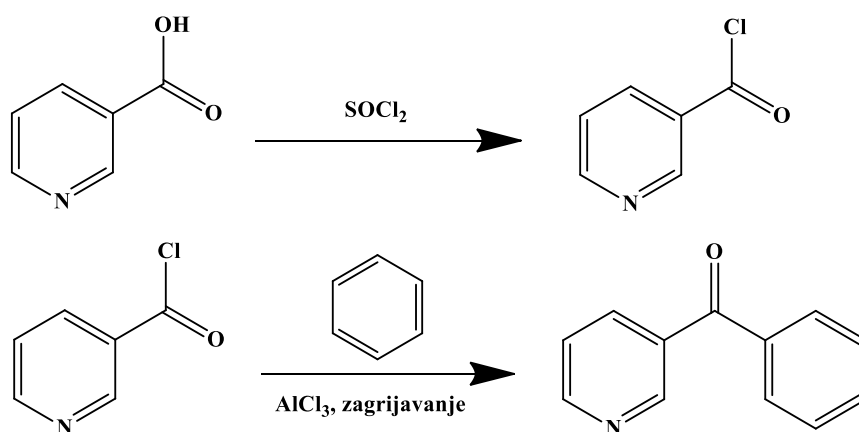
3bzpy

2-benzoilpiridin

2bzpy**Shema 2.** Akseptori halogenske veze (strukturni izomeri benzoilpiridina).

3.2. Sinteza 3-benzoilpiridina

Sinteza 3-benzoilpiridina provedena je Friedel-Craftsovom acilacijom prema literaturno opisanom postupku.⁴² Sintetski put prikazan je na slici 9. Za sintezu je korištena nikotinska kiselina (0,04 mol, 5 g), tionil-klorid (0,28 mol, 20 mL), benzen (0,31 mol, 28 mL) te bezvodni aluminijev klorid (0,1 mol, 13,4 g). Čistoća pripremljenog produkta određena je pomoću ¹H-NMR spektra (Dodatak, slika D1).



Slika 9. Put sinteze 3-benzoilpiridina Friedel-Craftsovom acilacijom.

3.3. Sinteza kokristala

3.3.1. Kristalizacija iz otopine

Sinteza kokristala iz otopine provedena je po istom općem postupku. U kristalizirke su stavljene odgovarajuće količine donora i akceptora halogenske veze koje su zatim otopljene u otapalu uz zagrijavanje do vrenja. Otapalo se dodavalo u obrocima od 250 μL , odnosno 300 μL ukoliko se radi o smjesi otapala. Otopine su ostavljene na sobnoj temperaturi do pojave kristala. Ukoliko pri sobnoj temperaturi nije došlo do kristalizacije, otopine su ohlađene i čuvane na 2–8 °C.

Tablica 5. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **4b_zpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

donor	množinski omjer akceptor:donor	<i>m</i> (4b _z py)/ mg	<i>m</i> (donor)/ mg	otapalo	<i>V</i> (otapalo)/ μL
14tfbb	2:1	27,7	22,6	metanol	250
		27,9	24,0	etanol	250
		27,3	22,3	aceton	250
		27,6	21,9	acetonitril	250
		26,8	22,1	kloroform	250
		27,2	23,0	tetrahidrofuran	250
14tfib	2:1	23,4	28,2	metanol	250
		23,2	27,1	etanol	250
		23,7	28,2	aceton	250
		25,8	26,5	acetonitril	250
		25,9	28,2	kloroform	250
		25,8	28,7	tetrahidrofuran	250
		24,2	27,9	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
23,2	26,6	aceton/pentan-2-on (5:1)	300		
13tfib	2:1	23,5	26,2	metanol	250
		23,7	26,2	etanol	250
		24,0	26,2	aceton	250
		22,9	26,2	acetonitril	250
		25,2	26,2	kloroform	250
		24,4	26,2	tetrahidrofuran	250
		25,0	26,2	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		23,3	26,2	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
25,0	26,2	acetonitril/butan-1-ol (5:1)	300		
12tfib	2:1	23,8	25,7	metanol	250
		23,3	25,6	etanol	250
		24,3	25,9	aceton	250
		22,9	28,5	acetonitril	250
		23,8	27,1	kloroform	250
		25,7	25,9	tetrahidrofuran	250
		23,9	28,0	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		24,2	26,8	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
25,1	26,8	acetonitril/butan-1-ol (5:1)	300		
135tifb	3:1	28,4	23,7	metanol	500

		26,8	25,7	etanol	250
		26,2	23,3	aceton	500
		25,1	24,8	acetonitril	250
		24,7	24,6	kloroform	250
		25,7	27,7	tetrahidrofuran	250
		26,9	26,6	metanol/butan-1-ol (5:1)	600
		2:1	30,0	41,7	etanol
ipfb	1:1	20,4	30,8	metanol	250
		19,2	30,8	etanol	250
		19,9	30,8	aceton	250
		20,6	30,8	acetonitril	250
		19,1	30,8	kloroform	250
		19,7	30,8	tetrahidrofuran	250
		21,0	30,8	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		19,6	30,8	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
20,0	30,8	acetonitril/butan-1-ol (5:1)	300		
bpfb	1:1	21,8	28,7	metanol	250
		21,8	28,7	etanol	250
		21,3	28,7	aceton	250
		24,1	28,7	acetonitril	250
		21,5	28,7	kloroform	250
		21,1	28,7	tetrahidrofuran	250
		21,4	28,7	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		21,8	28,7	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
ofib	2:1	23,1	27,7	metanol	250
		23,1	27,7	etanol	250
		22,5	27,7	aceton	250
		23,4	27,7	acetonitril	250
		22,9	27,7	kloroform	250
		24,2	27,7	tetrahidrofuran	250
		24,3	27,7	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		22,1	27,7	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
fio	1:1	14,0	37,4	metanol	250
		13,2	37,4	etanol	250
		13,1	37,4	aceton	250
		12,4	37,4	acetonitril	250
		12,4	37,4	kloroform	250
		13,4	37,4	tetrahidrofuran	250
		12,0	37,4	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
		12,0	37,4	aceton/pentan-2-on (5:1)	300

Tablica 6. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **3bzy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

donor	množinski omjer akceptor:donor	$m(\mathbf{3bzy})/ \text{mg}$	$m(\text{donor})/ \text{mg}$	otapalo	$V(\text{otapalo})/ \mu\text{L}$
14tfbb	2:1	27,2	20,6	metanol	250
		27,2	21,5	etanol	250
		27,2	24,5	aceton	250
		27,2	23,8	acetonitril	250
		27,2	21,6	kloroform	250
		27,2	25,1	tetrahidrofuran	250
14tfib	2:1	23,9	26,0	metanol	250
		23,9	25,7	etanol	250
		23,9	28,1	aceton	250

		23,9	25,0	acetonitril	250
		23,9	26,1	kloroform	250
		23,9	24,3	tetrahidrofuran	250
13tffb	2:1	23,9	26,2	metanol	250
		23,9	26,2	etanol	250
		23,9	26,2	aceton	250
		23,9	26,2	acetonitril	250
		23,9	26,2	kloroform	250
		23,9	26,2	tetrahidrofuran	250
		23,9	26,2	tetrahidrofuran	250
12tffb	2:1	23,9	27,4	metanol	250
		23,9	28,6	etanol	250
		23,9	25,5	aceton	250
		23,9	26,8	acetonitril	250
		23,9	27,4	kloroform	250
		23,9	24,8	tetrahidrofuran	250
135titfb	3:1	25,9	27,1	metanol	250
		25,9	25,6	etanol	250
		25,9	24,6	aceton	250
		25,9	22,8	acetonitril	250
		25,9	25,0	kloroform	250
		25,9	23,5	tetrahidrofuran	250
ipfb	1:1	19,2	30,8	metanol	250
		19,2	30,8	etanol	250
		19,2	30,8	aceton	250
		19,2	30,8	acetonitril	250
		19,2	30,8	kloroform	250
		19,2	30,8	tetrahidrofuran	250
bpfb	1:1	21,3	28,7	metanol	500
		21,3	28,7	etanol	250
		21,3	28,7	aceton	250
		21,3	28,7	acetonitril	250
		21,3	28,7	kloroform	250
		21,3	28,7	tetrahidrofuran	250
ofib	2:1	22,3	27,7	metanol	250
		22,3	27,7	etanol	250
		22,3	27,7	aceton	250
		22,3	27,7	acetonitril	250
		22,3	27,7	kloroform	250
		22,3	27,7	tetrahidrofuran	250
fio	1:1	12,6	37,4	metanol	250
		12,6	37,4	etanol	250
		12,6	37,4	aceton	250
		12,6	37,4	acetonitril	250
		12,6	37,4	kloroform	250
		12,6	37,4	tetrahidrofuran	250

Tablica 7. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **2bzipy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

donor	množinski omjer akceptor:donor	<i>m</i> (2bzipy)/ mg	<i>m</i> (donor)/ mg	otapalo	<i>V</i> (otapalo)/ μ L
14tfbb	2:1	30,6	22,8	metanol	250
		27,0	21,7	etanol	250
		28,0	22,8	acetone	250
		27,5	22,6	acetone nitril	250
		27,9	25,1	kloroform	250
		30,0	22,8	tetrahidrofuran	250
		27,8	21,7	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		26,9	21,8	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
13tfib	2:1	23,5	26,2	metanol	250
		24,7	26,2	etanol	250
		24,6	26,2	acetone	250
		25,5	26,2	acetone nitril	250
		26,1	26,2	kloroform	250
		24,8	26,2	tetrahidrofuran	250
		22,3	26,2	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		22,5	26,2	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
12tfib	2:1	25,4	27,6	metanol	250
		22,6	27,0	etanol	250
		24,2	29,2	acetone	250
		27,5	29,5	acetone nitril	250
		24,7	25,6	kloroform	250
		24,9	29,7	tetrahidrofuran	250
		24,5	26,2	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		23,6	27,6	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
135titfb	3:1	26,2	23,1	metanol	250
		25,8	24,3	etanol	250
		28,5	26,3	acetone	500
		28,0	25,8	acetone nitril	250
		27,9	24,0	kloroform	250
		27,4	24,2	tetrahidrofuran	250
		25,3	24,6	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		25,9	24,0	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
ipfb	1:1	19,4	30,8	metanol	250
		20,2	30,8	etanol	250
		20,5	30,8	acetone	250
		21,0	30,8	acetone nitril	250
		21,6	30,8	kloroform	250
		22,2	30,8	tetrahidrofuran	250
		18,3	30,8	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		19,0	30,8	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
bpfb	1:1	22,7	28,7	metanol	250
		21,2	28,7	etanol	250
		24,1	28,7	acetone	250
		24,4	28,7	acetone nitril	250
		22,4	28,7	kloroform	250
		21,9	28,7	tetrahidrofuran	250
		22,3	28,7	acetone/pentan-2-on (5:1)	300
		21,2	28,7	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
ofib	2:1	23,2	27,7	metanol	250
		22,6	27,7	etanol	250
		23,7	27,7	acetone	250

		22,2	27,7	acetonitril	250
		25,3	27,7	kloroform	250
		23,5	27,7	tetrahidrofuran	250
		23,0	27,7	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
		21,4	27,7	metanol/butan-1-ol (5:1)	300
fo	1:1	13,5	37,4	metanol	250
		13,5	37,4	etanol	250
		12,7	37,4	aceton	250
		13,2	37,4	acetonitril	250
		13,7	37,4	kloroform	250
		15,1	37,4	tetrahidrofuran	250
		13,0	37,4	aceton/pentan-2-on (5:1)	300
		12,3	37,4	metanol/butan-1-ol (5:1)	300

3.3.2. *Kristalizacija iz taline*

Kristalizacija iz taline provedena je za pripremu kokristala **3bzipy** i perhalogeniranih donora halogenske veze. Odgovarajuće količine akceptora i donora pomiješane su uz pomoć spatule u Eppendorfovim kivetama i ohlađene na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ kako bi se potakla kristalizacija.

Tablica 8. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **3bzipy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz taline.

donor	množinski omjer akceptor:donor	$m(\mathbf{3bzipy})/\text{mg}$	$m(\text{donor})/\text{mg}$
14tfbb	2:1	54,4	45,2
14tfib	2:1	47,8	52,6
13tfib	2:1	47,8	52,4
12tfib	2:1	47,8	51,7
135titfb	3:1	51,8	49,1
	1:1	21,0	57,5
ipfb	1:1	38,4	61,6
bpfb	1:1	42,6	57,4
ofib	2:1	44,6	55,4
fio	1:1	25,2	74,8

3.3.3. Mehanokemijska sinteza

3.3.3.1. Kapljevnom potpomognuta mehanokemijska sinteza kokristala (LAG)

Kapljevnom potpomognuta mehanokemijska sinteza kokristala (LAG) provodila se pomoću kugličnog mlina *Retsch MM 200*. Korištene su posudice od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL, uz dvije čelične kuglice promjera 5 mm. Frekvencija mljevenja bila je 25 Hz, a korištena kapljevina etanol.

Tablica 9. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **4bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kapljevnom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

donor	množinski omjer akceptor:donor	$m(\mathbf{4bzpy})$ / mg	$m(\text{donor})$ / mg	$V(\text{etanol})$ / μL	t / min
14tfbb	2:1	43,3	36,6	20	15
14tfib	2:1	38,3	41,9	20	15
13tfib	2:1	80,4	88,0	10	15
12tfib	2:1	38,3	41,7	20	15
		38,4	41,7	10	10
		38,6	41,5	5	5
135titfb	3:1	41,6	38,5	20	15
		41,7	38,2	10	10
	1:1	21,1	58,9	20	15
ipfb	1:1	79,8	128,0	10	15
bpfb	1:1	80,9	107,7	10	15
ofib	2:1	79,5	106,4	10	15
fio	1:1	80,5	234,5	10	15

Tablica 10. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **2bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kapljevnom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

donor	množinski omjer akceptor:donor	$m(\mathbf{2bzpy})$ / mg	$m(\text{donor})$ / mg	$V(\text{etanol})$ / μL	t / min
14tfbb	2:1	43,3	36,5	20	15
		44,1	37,1	5	5
13tfib	2:1	80,5	88,0	10	15
12tfib	2:1	38,2	41,8	20	15
135titfb	3:1	42,0	38,4	20	15
ipfb	1:1	80,4	128,0	10	15
bpfb	1:1	80,4	107,7	10	15
ofib	2:1	79,2	99,2	10	15
fio	1:1	79,8	234,5	10	15

3.3.3.2. *Mehanokemijska sinteza kokristala bez dodatka kapljevine (NG)*

Mehanokemijska sinteza kokristala bez dodatka kapljevine (NG) provodila se u ahatnom tarioniku s tučkom. Smjesa reaktanata mljevena je približno 1 minutu. Ukoliko je prilikom mljevenja nastala talina, ohlađena je na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ kako bi se potakla kristalizacija.

Tablica 11. Eksperimentalni podatci sinteze kokristala **4bzpy** i **2bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze mehanokemijskom sintezom bez dodatka kapljevine.

akceptor	donor	množinski omjer akceptor:donor	$m(\text{akceptor})/\text{mg}$	$m(\text{donor})/\text{mg}$
4bzpy	12tfib	2:1	38,8	42,8
2bzpy	14tfbb	2:1	44,1	36,5
	13tfib	2:1	80	88
	12tfib	2:1	39,8	41,8
	135titfb	3:1	41	39,5
		1:1	21,1	58,9
	ipfb	1:1	81	128
	bpfb	1:1	80,3	107,7
	ofib	2:1	79,2	99,2
	fio	1:1	79,4	234,5

3.4. Instrumentalne metode

3.4.1. Termička istraživanja

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e*. Termička istraživanja načinjena su u temperaturnom rasponu od 25 do 300 °C ili 25 do 500 °C brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C min⁻¹ uz protok dušika od 150 mL min⁻¹.

Uzorci su prije pokusa smrvljeni u sitan prah u ahatnom tarioniku, a zatim stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem na kojem su probušene tri rupe. Mase uzoraka bile su u rasponu od 4,07 do 14,58 mg.

Pokusi razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su korištenjem modula *Mettler-Toledo DSC823*, brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹, u temperaturnom intervalu od 25 do 300 °C i uz protok dušika od 150 mL min⁻¹.

Uzorci su stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem na kojem su probušene tri rupe. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,13 do 4,73 mg.

Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 16.10*.⁴³

3.4.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku (PXRD)

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840* pri sobnoj temperaturi. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector*© 1.3e.⁴⁴

Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah. Tako priređeni uzorak nanesen je na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu), tako da pokriva površinu $\approx 0,5 \text{ cm}^2$. Uzorak je poravnat pomoću predmetnog stakalca, kako bi površina nanesenog materijala bila što ravnija. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti od 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području 2θ od 3° do 40°. Korak pomicanja brojača bio je 0,03° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 0,3 s. Nakon snimanja načinjeno je odvajanje linije $K_{\alpha 2}$ iz difraktograma, te su difrakcijskim

maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kutova i intenziteti. Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma načinjena je uporabom seta programa *X'Pert Highscore Plus*.⁴⁵

3.4.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu (SCXRD)

Jedinični kristali pripremljenih spojeva pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Uzorak je učvršćen na goniometarsku glavu te instaliran na *Xcalibur 3 Kappa CCD*, četverokružni difraktometar tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja upravljan je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.34*.⁴⁶ Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*⁴⁷ na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određene jedinične ćelije, a uz pomoć programskog paketa *CrysAlis RED 171.34* optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih refleksa. Sakupljeni podatci obrađeni su programskim paketom *CrysAlisPro 171.38.43*.

Strukture su rješavane metodom dualnog prostora kristalografskim programom *SHELXT*,⁴⁸ a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL*.⁴⁸ Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketima *Olex 2.1*.⁴⁹ Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi *Mercury 4.0*⁵⁰ i *PLATON*. Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom programa *Mercury 4.0*.⁵⁰

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza kokristala

U svrhu pripreme kokristala strukturnih izomera benzoilpiridina (**4bzpy**, **3bzpy** i **2bzpy**) s donorima halogenske veze korištena je klasična kristalizacija iz otopine, ali i kristalizacija iz taline te mehanokemijska sinteza (LAG, NG). Kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani spojevi različitog donorskog potencijala, drukčije geometrije te broja i vrste halogenih atoma. Korišteni su sljedeći donori: **14tfbb**, **14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **135titfb**, **ipfb**, **bpfb**, **ofib** i **fio**.

Ishod sinteza pratio se usporedbom rentgenskih difraktograma pripremljenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata (ukoliko su isti krutine pri sobnoj temperaturi). Konačna potvrda sastava kokristala napravljena je usporedbom rentgenskih difraktograma njihovih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima izračunatima temeljem strukturnih podataka dobivenih difrakcijom na jediničnim kristalima. Kristalizacije iz otopine postavljene su iz nekoliko otapala s različite polarnosti i tlaka para kako bi se pripravili što kvalitetniji kristali pogodni za određivanje strukture difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Sinteza iz taline, kao i mehanokemijska sinteza, iskušane su kao alternativne metode sintezi iz otopine. Prednost obju metoda je umanjeno korištenje ili potpuni izostanak otapala za sintezu, što posljedično čini ove metode energetski manje zahtjevnima. Uz to, mehanokemijska sinteza može slijediti bitno drukčiji reakcijski put, dajući produkte koji se ne mogu dobiti kristalizacijom iz otopine ili taline. S obzirom da se etanol pokazao pogodnim za uspješnu pripravu većine kokristala kristalizacijom iz otopine, u mehanokemijskim pokusima potpomognutim kapljevinom upravo je on korišten u katalitičkim količinama.

Difraktogrami kristalnih produkata čija struktura nije potvrđena difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te onih pokusa koji nisu rezultirali kokristalima nalaze se u Dodatku.

4.1.1. Sinteza kokristala 4-benzoilpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze

U slučaju kokristalizacije **4bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni sljedeći jedinični kristali kokristala: **(4bzpy)₂(14tfbb)**, **(4bzpy)₂(14tfib)**, **(4bzpy)(135titfb)**, **(4bzpy)(ipfb)**, **(4bzpy)₂(ofib)** (slika 10 do 14). Navedeni kokristali pripremljeni su kristalizacijom iz otopine i kapljevinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom uz iznimku **(4bzpy)(135titfb)** koji je uspješno pripremljen samo kristalizacijom iz otopine dok je mehanokemijskom sintezom nastala smjesa kristalnog produkta **3** i **4bzpy**. Kokristalizacija **4bzpy** s **13tfib** i **12tfib** rezultirala je različitim kristalnim produktima kojima kristalna i molekulska struktura nije određena, dok kokristalizacija s **bpfb** i **fio** nije rezultirala kokristalima. Pregled rezultata sinteze kokristala **4bzpy** s perhalogeniranim donorima dan je u tablici 12 i tablici 13. Usporedbom rezultata mehanokemijske sinteze i kristalizacije iz otopine može se zaključiti da je mehanokemijska sinteza metoda pogodna za pripremu kokristala **4bzpy** i donora halogenske veze, a u nekim slučajevima daje kristalne produkte koji nisu opaženi u pokusima kristalizacije iz otopine.

Tablica 12. Pregled rezultata sinteze kokristala **4bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

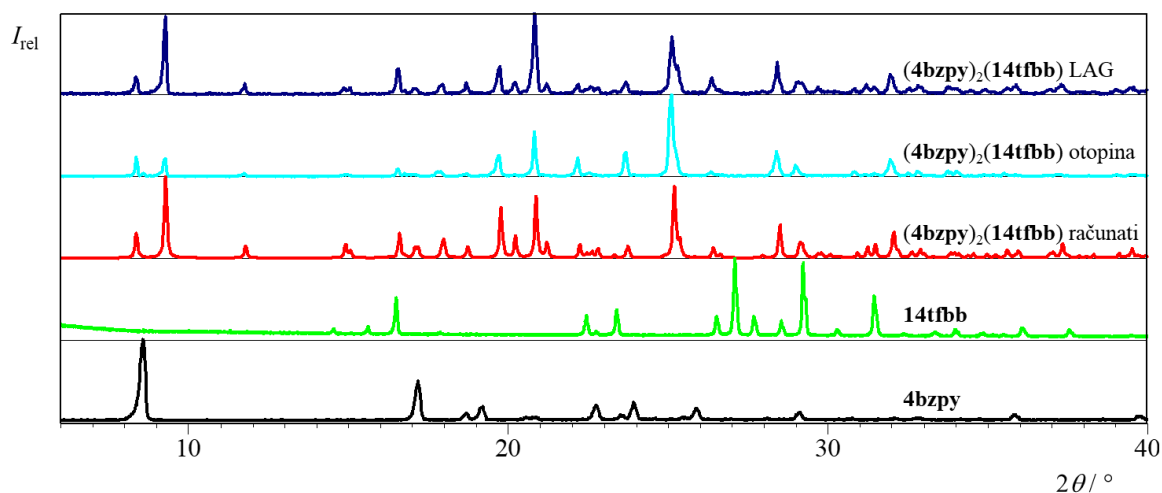
donor	množinski omjer akceptor:donor	otapalo	ishod kristalizacije iz otopine
14tfbb	2:1	metanol*, etanol	(4bzpy)₂(14tfbb)
		acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
14tfib	2:1	acetone/pentan-2-on* (5:1), metanol, etanol, acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	(4bzpy)₂(14tfib)
		metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
13tfib	2:1	metanol, kloroform, tetrahidrofuran	kristalni produkt 1a
		etanol	kristalni produkt 1b
		acetonitril, metanol/butan-1-ol (5:1), acetone/pentan-2-on (5:1)	kristalni produkt 1c + 4bzpy
12tfib	2:1	metanol	4bzpy
		etanol, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, acetone/pentan-2-on (5:1)	kristalni produkt 2 + 4bzpy + 12tfib
135titfb	3:1	metanol, acetone, kloroform	kristalni produkt 3 + 4bzpy
		tetrahidrofuran	(4bzpy)(135titfb) + 4bzpy
	1:1	etanol*	(4bzpy)(135titfb)
ipfb	1:1	metanol/butan-1-ol* (5:1), metanol, etanol, acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	(4bzpy)(ipfb)
bpfb	1:1	metanol, etanol, acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	4bzpy
ofib	2:1	acetone/pentan-2-on* (5:1)	(4bzpy)₂(ofib)
		metanol, etanol, acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	(4bzpy)₂(ofib) + 4bzpy
fio	1:1	metanol, etanol, acetone, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	4bzpy

* - otapalo iz kojeg je pripremljen jedinični kristal za difrakcijski pokus

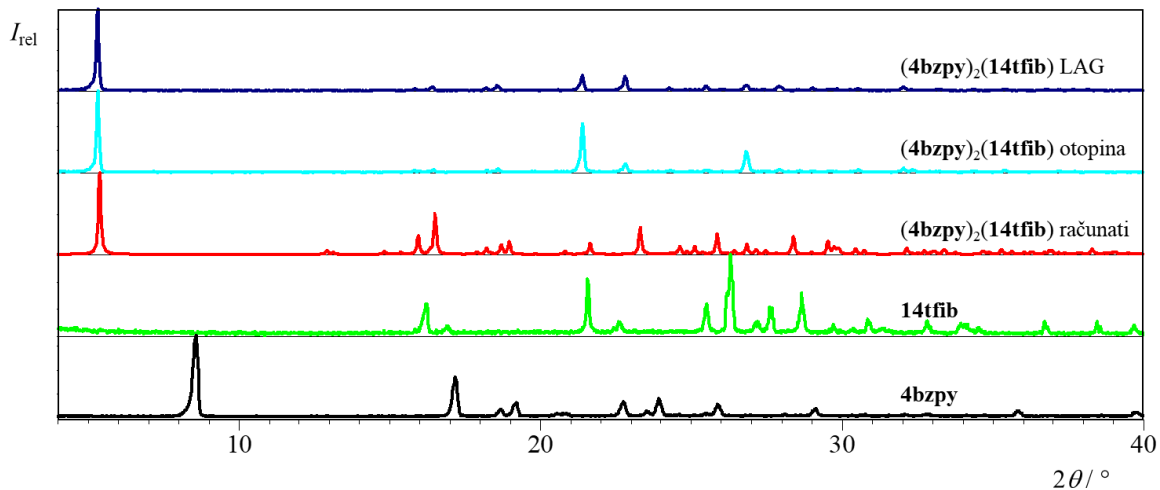
Tablica 13. Pregled rezultata sinteze kokristala **4bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze mehanokemijskom sintezom.

donor	množinski omjer akceptor:donor	V(etanol)/ μL	t/ min	ishod mehanokemijske sinteze
14tfbb	2:1	20	15	(4bzpy)₂(14tfbb)
14tfib	2:1	20	15	(4bzpy)₂(14tfib)
13tfib	2:1	10	15	kristalni produkt 1c + 4bzpy
12tfib*	2:1	-	1	kristalni produkt 2 + 4bzpy + 12tfib
135titfb	3:1	10	10	kristalni produkt 3 + 4bzpy
	1:1	20	15	(4bzpy)(135titfb)
ipfb	1:1	10	15	(4bzpy)(ipfb)
bpfb	1:1	10	15	4bzpy
ofib	2:1	10	15	(4bzpy)₂(ofib)
fio	1:1	10	15	4bzpy

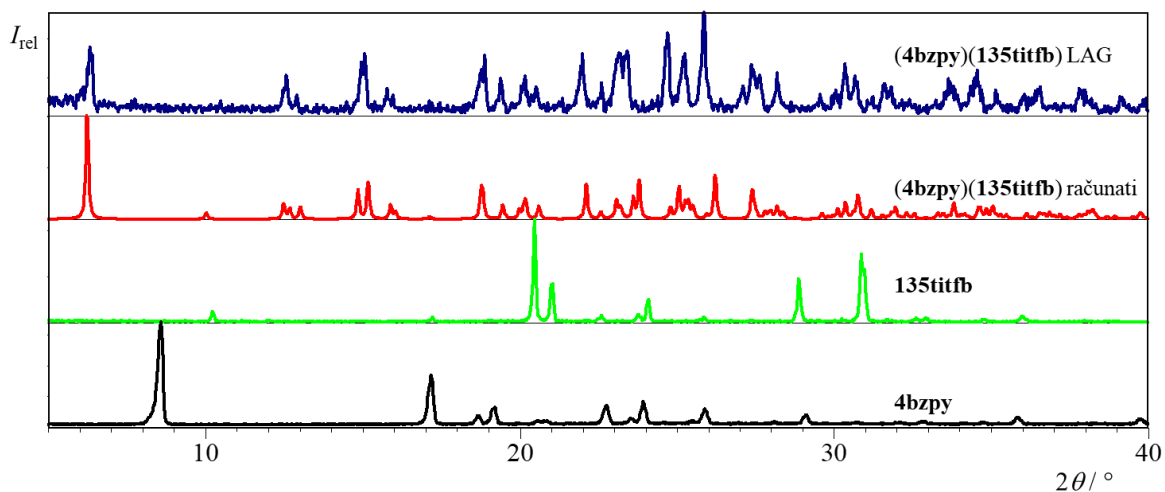
* - pokus izveden mljevenjem u tarioniku bez dodatka kapljevine jer je mljevenjem u kugličnom mlinu uz dodatak etanola nastala talina koja nije kristalizirala pri sniženoj temperaturi



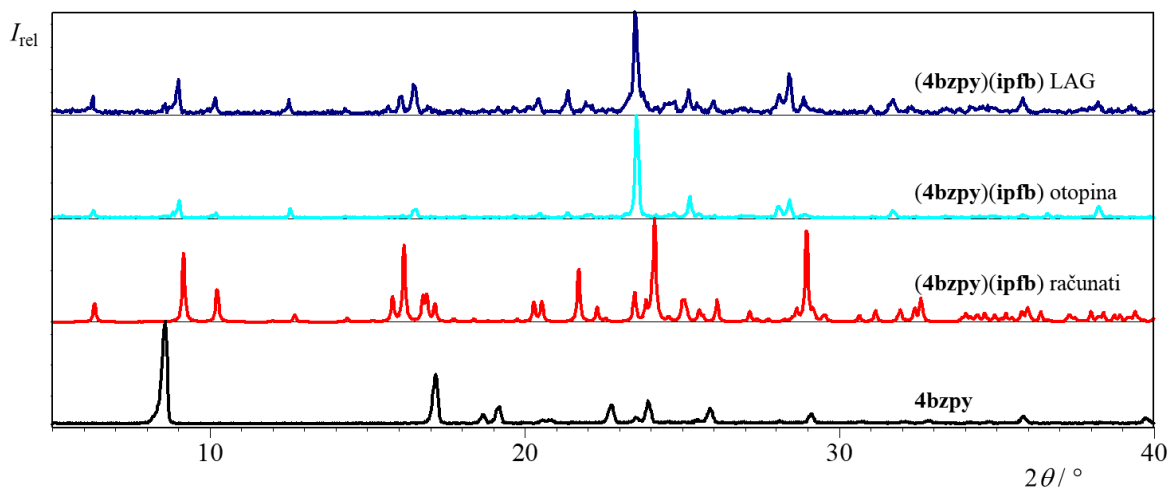
Slika 10. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanata, produkta kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala **(4bzpy)₂(14tfbb)**, produkta kristalizacije iz otopine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



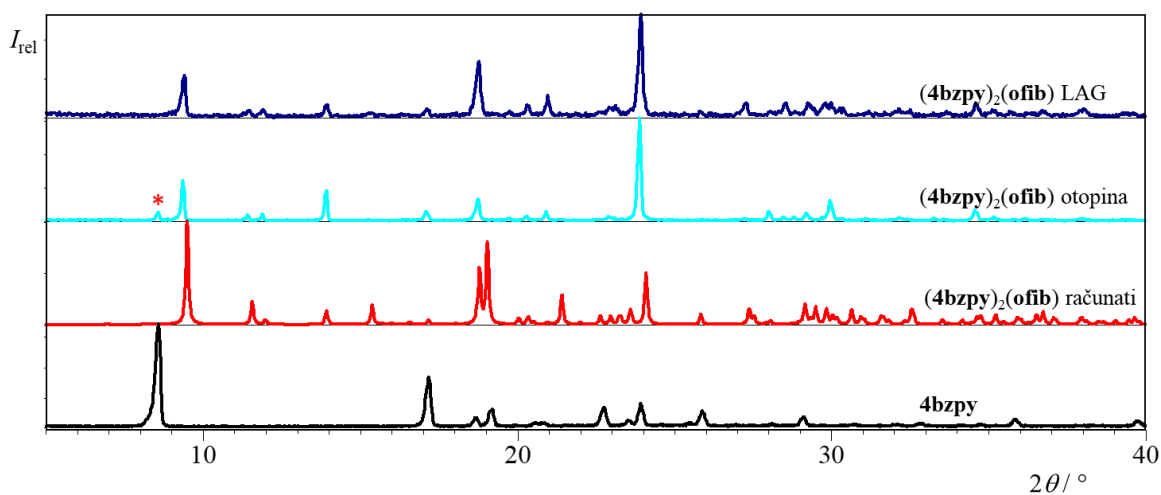
Slika 11. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanata, produkta kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala $(4bzpy)_2(14tfib)$, produkta kristalizacije iz otopine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



Slika 12. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanata, produkta kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala $(4bzpy)(135titfb)$ i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



Slika 13. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanta, produkta kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala **(4bzpy)(ipfb)**, produkta kristalizacije iz otopine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.



Slika 14. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanta, produkta kapljevinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala $(4bzpy)_2(ofib)$, produkta kristalizacije iz otopine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (crvenom zvjezdicom označeni su signali koji pripadaju neizreagiranoj reaktantu).

4.1.2. Sinteza kokristala 3-benzoilpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Kokristalizacijom **3bzpy** s perhalogeniranim donorima iz otopine uspješno je pripremljen jedinični kokristal (**3bzpy**)(**135titfb**) – slika 15 te kristalni produkt **4** s **14tfib**. Sintetizirani **3bzpy** je zbog prisustva malih količina nečistoća u tekućem agregatnom stanju. U izravnom kontaktu s donorima halogenske veze nastaje talina, stoga se umjesto mehanokemijske sinteze provodila sinteza kokristala iz taline. Kristalizacijom iz taline nastali su kristalni produkti (**5**, **6**, **7**, **8**, **9**) s **14tfib**, **13tfib**, **135titfb**, **ipfb** i **ofib**. S ostalim donorima nije došlo do kristalizacije. Pregled rezultata sinteze kokristala **3bzpy** s perhalogeniranim donorima dan je u tablici 14 i tablici 15. Kristalizacija iz taline bitno je uspješnija od kristalizacije iz otopine, no veličina kristala dobivena ovom tehnikom nije bila pogodna za karakterizaciju metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Kako bi se utvrdilo jesu li nastali kristalni produkti kokristali, daljnje istraživanje uključivalo bi izučavanje pripremljenih kristalnih produkata ralikovnom pretražnom kalorimetrijom.

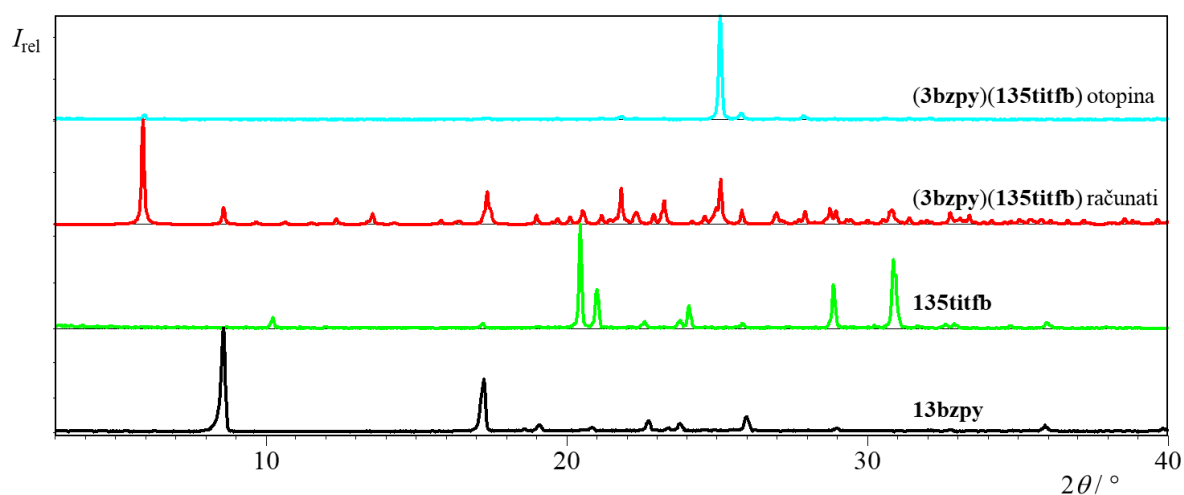
Tablica 14. Pregled rezultata sinteze kokristala **3bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

donor	množinski omjer akceptor:donor	otapalo	ishod kristalizacije iz otopine
14tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	kristalni produkt 4
14tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
13tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
12tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
135titfb	3:1	metanol*, etanol, acetonitril	(3bzpy)(135titfb)
		aceton, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
ipfb	1:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
bpfb	1:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
ofib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo
fio	1:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran	nije kristaliziralo

* - otapalo iz kojeg je pripremljen jedinični kristal za pokus difrakcijski pokus

Tablica 15. Pregled rezultata sinteze kokristala **3bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz taline.

donor	množinski omjer akceptor:donor	ishod sinteze iz taline
14tfbb	2:1	nije kristaliziralo
14tfib	2:1	kristalni produkt 5
13tfib	2:1	kristalni produkt 6
12tfib	2:1	nije kristaliziralo
135titfb	3:1	kristalni produkt 7
	1:1	kristalni produkt 7
ipfb	1:1	kristalni produkt 8
bpfb	1:1	nije kristaliziralo
ofib	2:1	kristalni produkt 9 + 3bzpy
fio	1:1	nije kristaliziralo



Slika 15. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanata, produkta kristalizacije iz otopine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu **(3bzpy)(135titfb)**.

4.1.3. Sinteza kokristala 2-benzoilpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze

Prilikom kokristalizacije **2bzpy** s perhalogeniranim donorima uspješno je pripremljen jedinični kokristal (**2bzpy**)(**135titfb**) kristalizacijom iz otopine – slika 18. Mehanokemijskom sintezom bez dodatka kapljevine nastala je smjesa (**2bzpy**)(**135titfb**) i **2bzpy** – slika 18. Kristalizacijom iz otopine s **ipfb** pripremljen je kristalni produkt **10**, dok s **bpfb** i **ofib** nije nastao kokristal. U reakciji s ostalim donorima nije došlo do kristalizacije. Kapljevinom potpomognuta mehanokemijska sinteza rezultirala je nastankom talina koje ni pri nižim temperaturama nisu kristalizirale. Stoga se provodila mehanokemijska sinteza bez dodatka kapljevine koja je rezultirala nastankom kristalnog produkta **11** u reakciji s **12tfib**. Mehanokemijska sinteza bez dodatka kapljevine s **14tfbb** i **fio** nije rezultirala kokristalima. S ostalim donorima nastale su taline kao i u LAG eksperimentima. Pregled rezultata sinteze kokristala **2bzpy** s perhalogeniranim donorima dan je u tablici 16 i tablici 17.

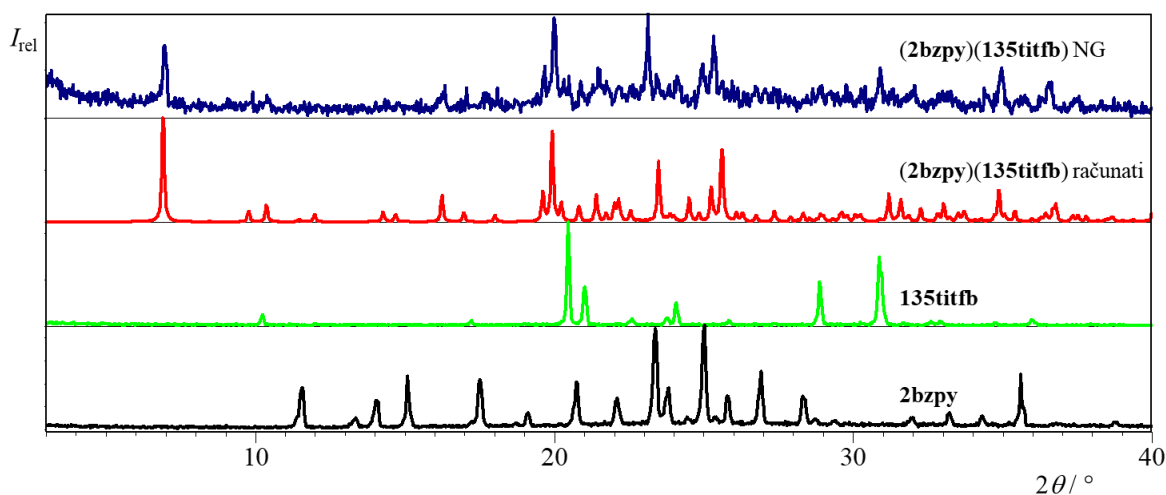
Tablica 16. Pregled rezultata sinteze kokristala **2bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze kristalizacijom iz otopine.

donor	množinski omjer akceptor:donor	otapalo	ishod kristalizacije iz otopine
14tfbb	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
13tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
12tfib	2:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
135titfb	3:1	metanol/butan-1-ol (5:1)*	(2bzpy)(135titfb)
		metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1)	nije kristaliziralo
ipfb	1:1	metanol	kristalni produkt 10 + 2bzpy
		kloroform	2bzpy
		etanol, aceton, acetonitril, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
bpfb	1:1	acetonitril	2bzpy + maksimum na 6,9°
		metanol, etanol, aceton, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
ofib	2:1	tetrahidrofuran	2bzpy
		metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo
fio	1:1	metanol, etanol, aceton, acetonitril, kloroform, tetrahidrofuran, aceton/pentan-2-on (5:1), metanol/butan-1-ol (5:1)	nije kristaliziralo

* - otapalo iz kojeg je pripremljen jedinični kristal za difrakcijski pokus

Tablica 17. Pregled rezultata sinteze kokristala **2bzpy** s perhalogeniranim donorima halogenske veze mehanokemijskom sintezom bez dodatka kapljevine.

akceptor	donor	množinski omjer akceptor:donor	ishod mehanokemijske sinteze
2bzpy	14tfbb	2:1	2bzpy + 14tfbb
	13tfib	2:1	nije kristaliziralo
	12tfib	2:1	kristalni produkt 11
	135titfb	3:1	(2bzpy)(135titfb) + 2bzpy
		1:1	(2bzpy)(135titfb)
	ipfb	1:1	nije kristaliziralo
	bpfb	1:1	nije kristaliziralo
	ofib	2:1	nije kristaliziralo
fio	1:1	2bzpy	



Slika 16. Usporedba difraktograma praškastog uzorka reaktanata, produkta mehanokemijske sinteze kokristala bez dodatka kapljevine i računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (2bzpy)(135titfb).

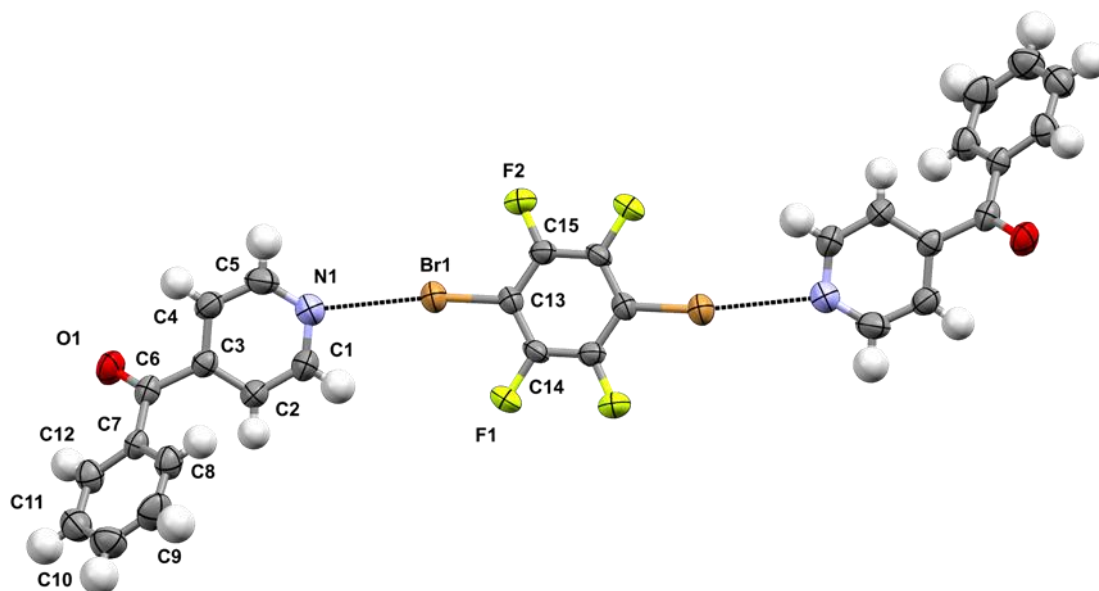
4.2. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovoga rada kristalizacijom iz otopine pripravljeno je sedam kokristala čija je kristalna struktura određena metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Pripremljeni kokristali su: **(4bzpy)₂(14tfbb)**, **(4bzpy)₂(14tfib)**, **(4bzpy)(ipfb)**, **(4bzpy)₂(ofib)**, **(4bzpy)(135titfb)**, **(3bzpy)(135titfb)** i **(2bzpy)(135titfb)**. S obzirom da se većina kokristala raspadala stajanjem na zraku, snimanja su izvršena u struji dušika pri 150 K (iznimka je kokristal **(4bzpy)₂(14tfbb)** koji je snimljen pri sobnoj temperaturi).

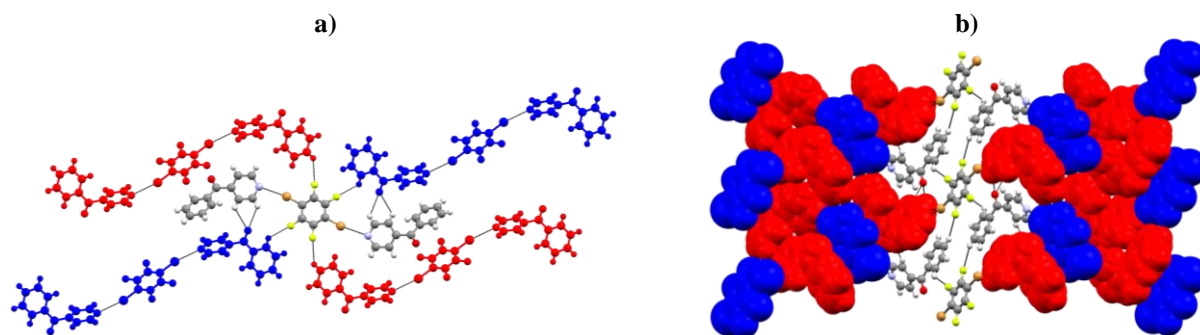
Pri rješavanju struktura kokristala vodikovi atomi smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost C–H = 0,93 Å i $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, te su njihovi položaji utočnjeni koristeći *riding* model. Osnovni kristalografski podatci dani su u Dodatku u tablici D1, a geometrijski podatci o vodikovim i halogenskim vezama u tablicama D2 do D8. Molekulska građa pripremljenih kokristala sa shemom označavanja atoma prikazana je na slikama 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29. Na osnovi preklapanja difraktograma praškastog uzoraka pripremljenih kokristala i difraktograma računatih na temelju njihovih strukturnih parametara (slike 10 do 16) ostvarena je identifikacija pripremljenih spojeva te je dobiven uvid u njihovu faznu čistoću.

4.2.1. Kokristal 4-benzoilpiridina i 1,4-dibromtetrafluorbenzena

Kokristal $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfbb})$ kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ monoklinskog sustava. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 4-benzoilpiridina i pola molekule 1,4-dibromtetrafluorbenzena. Molekula donora nalazi se na specijalnom položaju, odnosno središte molekule leži na centru inverzije. Molekule 4-benzoilpiridina povezane su s molekulom 1,4-dibromtetrafluorbenzena halogenskom vezom $\text{Br}\cdots\text{N}$ ($d(\text{Br}1\cdots\text{N}1) = 2,972 \text{ \AA}$, R.S. = 12,6 %) čineći trimer sastavljen od dvije molekule 4bzpy i jedne molekule 14tfbb (slika 17). Opisani trimeri povezuju se kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{F}$ u dvodimenzijske mreže (slika 18 a) koje se dodatnim kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{F}$ slažu u trodimenzijske mreže (slika 18 b).



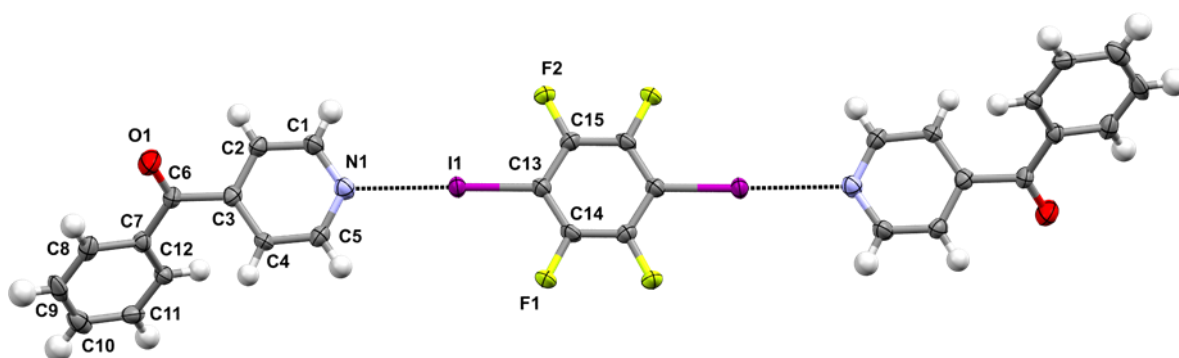
Slika 17. ORTEP prikaz strukture kokristala $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfbb})$ s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.



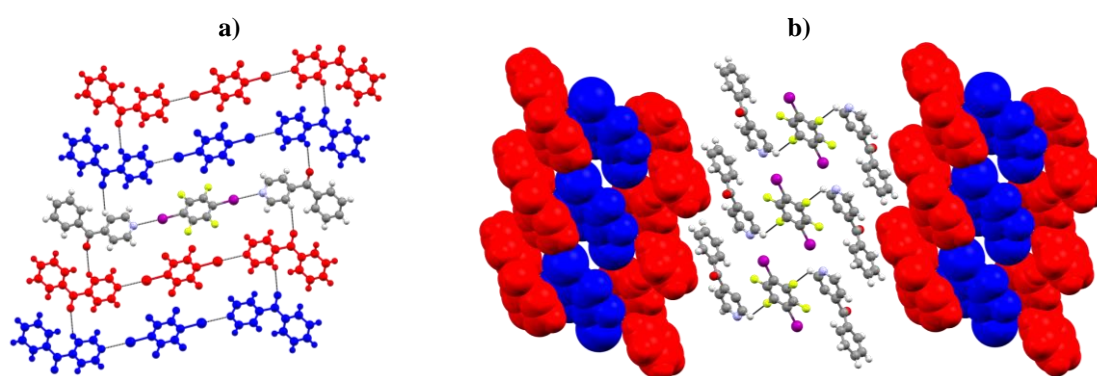
Slika 18. a) Prikaz povezivanja trimeri $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfbb})$ u 2D mreže kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C-H}\cdots\text{F}$ i b) prikaz slaganja 2D mreža u 3D mreže kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{F}$.

4.2.2. Kokristal 4-benzoilpiridina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena

Kokristal $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfib})$ kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$ triklinskog sustava. Jedinčna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 4-benzoilpiridina i pola molekule tetrafluor-1,4-dijodbenzena. Molekula donora nalazi se na specijalnom položaju, odnosno središte molekule leži na centru inverzije. Molekule 4-benzoilpiridina povezane su s molekulom tetrafluor-1,4-dijodbenzena halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{N}$ ($d(\text{I1}\cdots\text{N1}) = 2,802 \text{ \AA}$, R.S. = 20,7 %) čineći molekulski kompleks sastavljen od dvije molekule 4bzpy i jedne molekule 14tfib (slika 19). Opisani trimeri povezuju se vodikovim vezama vrste $\text{C-H}\cdots\text{O}$ u dvodimenzijske mreže (slika 20 a) koje se dodatnim kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{F}$ slažu u trodimenzijske mreže (slika 20 b).



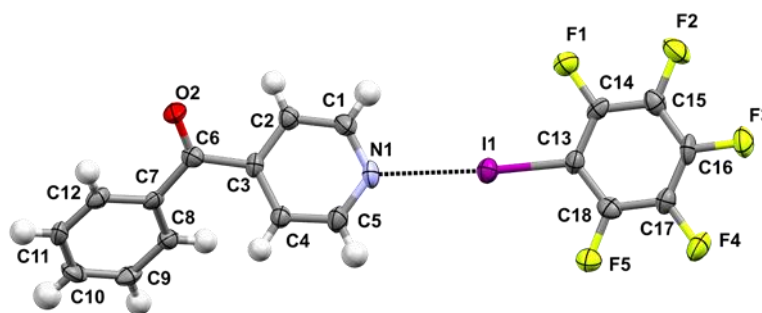
Slika 19. ORTEP prikaz strukture kokristala $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfib})$ s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.



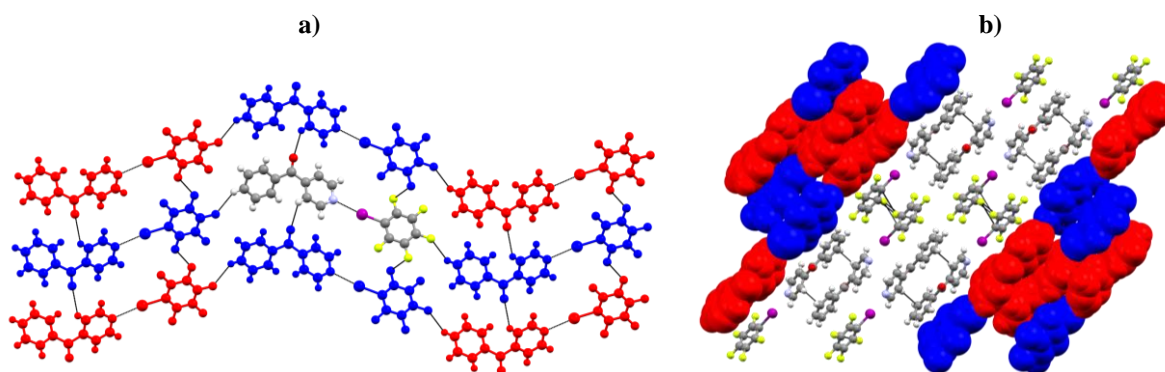
Slika 20. a) Prikaz povezivanja trimera $(4\text{bzpy})_2(14\text{tfib})$ u 2D mreže kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{O}$ i b) prikaz slaganja 2D mreža u 3D mreže kontaktima $\text{C-H}\cdots\text{F}$.

4.2.3. Kokristal 4-benzoilpiridina i jodpentafluorbenzena

Kokristal (**4bzpy**)(**ipfb**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ monoklinskog sustava. Jedinčna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 4-benzoilpiridina i jednu molekulu jodpentafluorbenzena. Molekule 4-benzoilpiridina povezane su s molekulom jodpentafluorbenzena halogenskom vezom $I \cdots N$ ($d(I1 \cdots N1) = 2,797 \text{ \AA}$, R.S. = 20,7 %) čineći dimer sastavljen od jedne molekule **4bzpy** i jedne molekule **ipfb** (slika 21). Opisani dimeri povezuju se kontaktima $C-H \cdots O$ i $C \cdots F$ u dvodimenzijske mreže (slika 22 a) koje se dodatnim kontaktima $C-H \cdots C$ i $C \cdots F$ slažu u trodimenzijske mreže (slika 22 b).



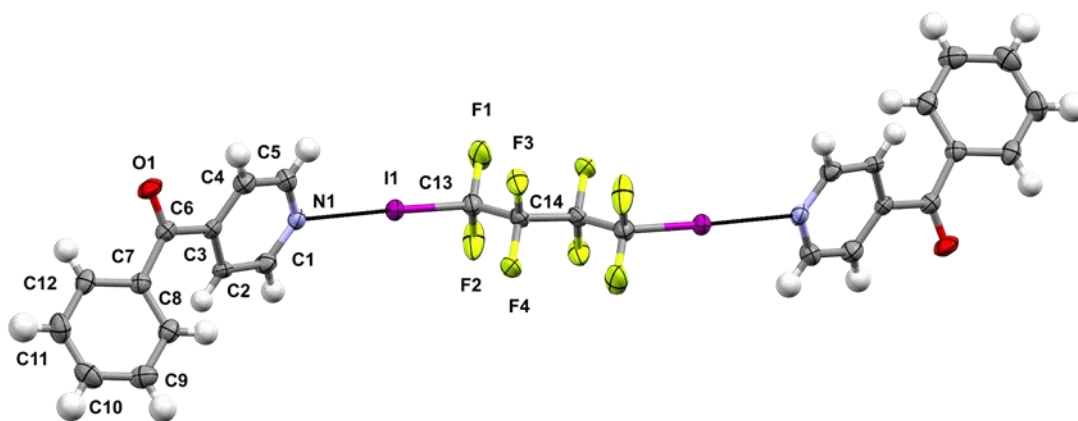
Slika 21. ORTEP prikaz strukture kokristala (**4bzpy**)(**ipfb**) s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2U_{eq}$.



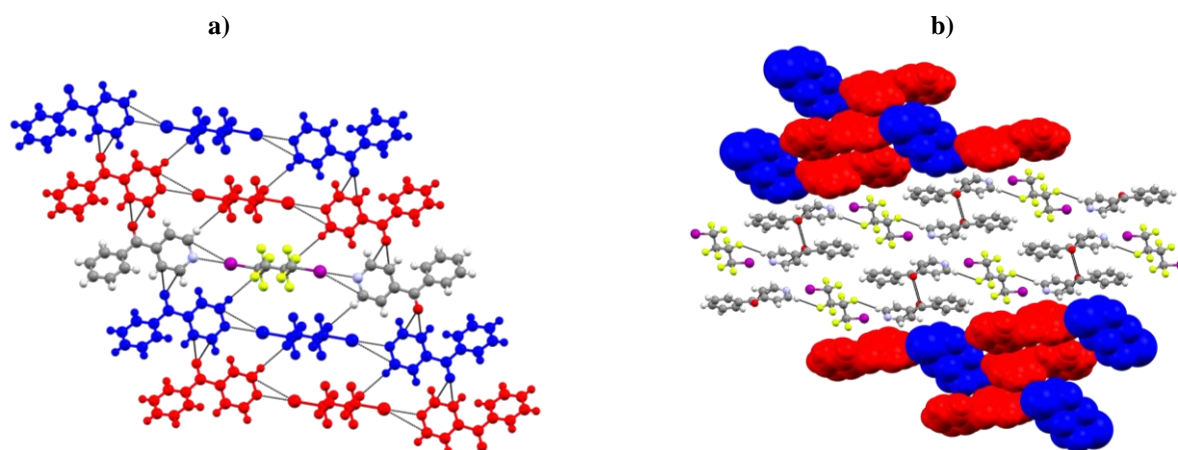
Slika 22. a) Prikaz povezivanja dimera (**4bzpy**)(**ipfb**) u 2D mreže kontaktima $C-H \cdots O$ i $C \cdots F$ i b) prikaz slaganja 2D mreža u 3D mreže kontaktima $C-H \cdots C$ i $C \cdots F$.

4.2.4. Kokristal 4-benzoilpiridina i oktafluor-1,4-dijodbutana

Kokristal $(4\text{bzpy})_2(\text{ofib})$ kristalizira u prostornoj grupi $P\bar{1}$ triklinskog sustava. Jedinična ćelija kokristala sadrži jednu formulsku jedinku. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 4-benzoilpiridina i pola molekule oktafluor-1,4-dijodbutana. Molekula donora nalazi se na specijalnom položaju, odnosno središte molekule leži na centru inverzije. Molekule 4-benzoilpiridina povezane su s molekulom oktafluor-1,4-dijodbutana halogenskom vezom $\text{I}\cdots\text{N}$ ($d(\text{I1}\cdots\text{N1}) = 2,812 \text{ \AA}$, R.S. = 20,4 %) čineći molekulski kompleks sastavljen od dvije molekule 4bzpy i jedne molekule ofib (slika 23). Opisani trimeri povezuju se kontaktima $\text{C}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ u dvodimenzijske mreže (slika 24 a) koje se dodatnim kontaktima $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ i $\text{O}\cdots\text{C}$ slažu u trodimenzijske mreže (slika 24 b).



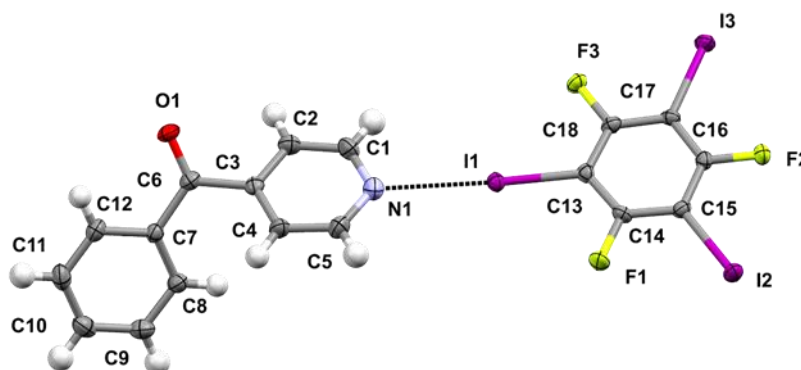
Slika 23. ORTEP prikaz strukture kokristala $(4\text{bzpy})_2(\text{ofib})$ s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.



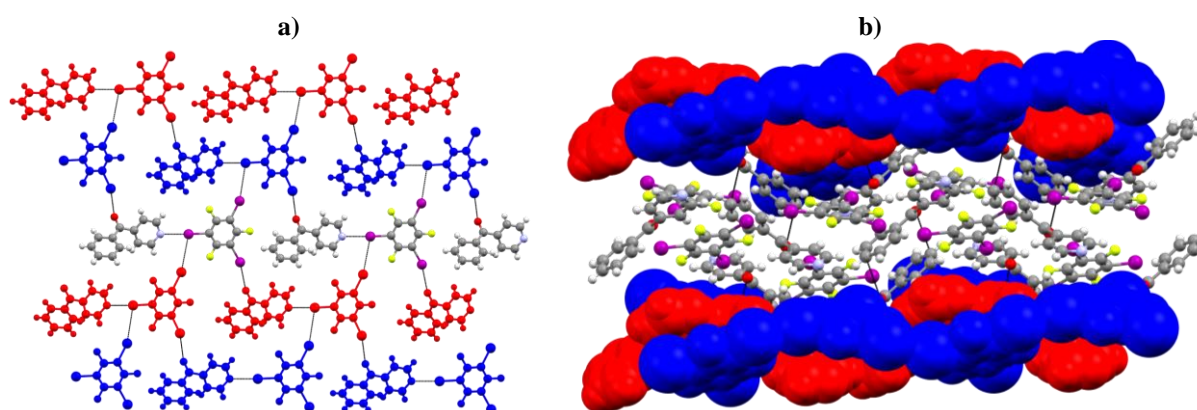
Slika 24. a) Prikaz povezivanja trimeri $(4\text{bzpy})_2(\text{ofib})$ u 2D mreže kontakata $\text{C}\cdots\text{O}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ i b) Prikaz slaganja 2D mreža u 3D mreže kontakata $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ i $\text{O}\cdots\text{C}$.

4.2.5. Kokristal 4-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena

Kokristal **(4bzpy)(135tifb)** (slika 25) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ monoklinskog sustava. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 4-benzoilpiridina i jednu molekulu trifluor-1,3,5-trijodbenzena. Molekule 4-benzoilpiridina povezane su s molekulama trifluor-1,3,5-trijodbenzena halogenskom vezom $I \cdots N$ ($d(I1 \cdots N1) = 2,853 \text{ \AA}$, R.S. = 19,3 %) i halogenskom vezom $I \cdots O$ ($d(I2 \cdots O1) = 3,001 \text{ \AA}$, R.S. = 14,3 %) $[-1+x, 3/2-y, -1/2+z]$. Dvije molekule trifluor-1,3,5-trijodbenzena međusobno ostvaruju kontakt $I \cdots I$ ($d(I3 \cdots I1) = 3,837 \text{ \AA}$, R.S. = 3,0 %) $[x, 3/2-y, -1/2+z]$. Diskretni kompleks **(4bzpy)(135tifb)** povezuje se u dvodimenzijisku mrežu pomoću slabijih interakcija $I \cdots O$ i $I \cdots I$ (slika 26 a). Takvi slojevi dalje se pakiraju u tri dimenzije putem $O \cdots \pi$ interakcija (slika 26 b).



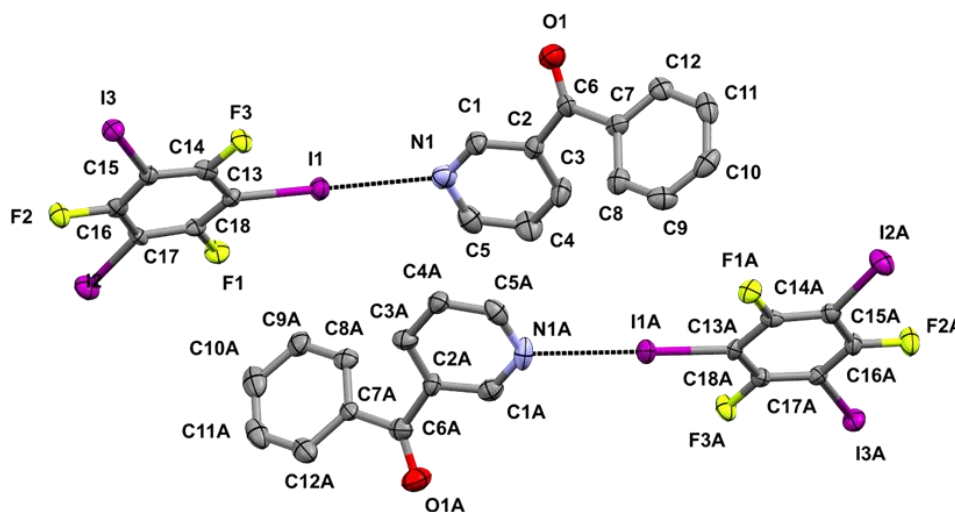
Slika 25. ORTEP prikaz strukture asimetrične jedinice **(4bzpy)(135tifb)** s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2 U_{eq}(C)$.



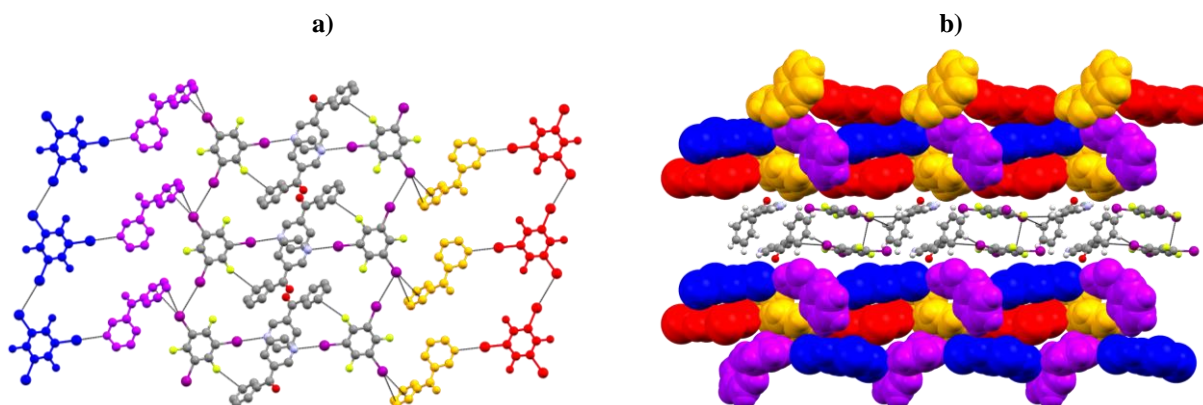
Slika 26. a) Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(4bzpy)(135tifb)** u 2D mreže kontaktima $I \cdots O$ i $I \cdots I$ i **b)** prikaz slaganja 2D mreže u 3D mreže kontaktima $O \cdots \pi$.

4.2.6. Kokristal 3-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena

Kokristal (**3bzpy**)(**135titfb**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$ monoklinskog sustava. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži dvije simetrijski neekvivalentne molekule 3-benzoilpiridina i dvije simetrijski neekvivalentne molekule trifluor-1,3,5-trijodbenzena. Molekule 3-benzoilpiridina povezane su s molekulama trifluor-1,3,5-trijodbenzena halogenskim vezama $I \cdots N$ ($d(I1 \cdots N1) = 2,950 \text{ \AA}$, R.S. = 16,4 %; $d(I1A \cdots N1A) = 2,879 \text{ \AA}$, R.S. = 18,4 %,) čineći dva molekulska kompleksa sastavljena od jedne molekule **3bzpy** i jedne molekule **135titfb** (slika 27). Opisani dimeri povezuju se kontaktima $I \cdots C$ i $I \cdots I$ u dvodimenzijske slojeve (slika 28 a) koji se dalje slažu u trodimenzijske mreže duž kristalografske osi b (slika 28 b).



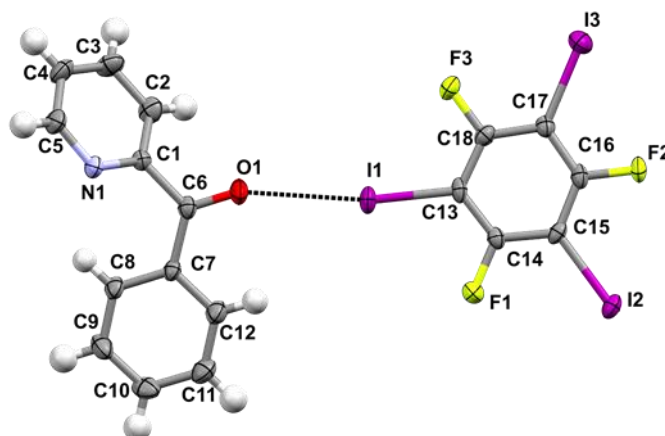
Slika 27. ORTEP prikaz strukture asimetrične jedinice (**3bzpy**)(**135titfb**) s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma prikazani su na razini vjerojatnosti od 25 %. Vodikovi atomi nisu prikazani radi bolje preglednosti.



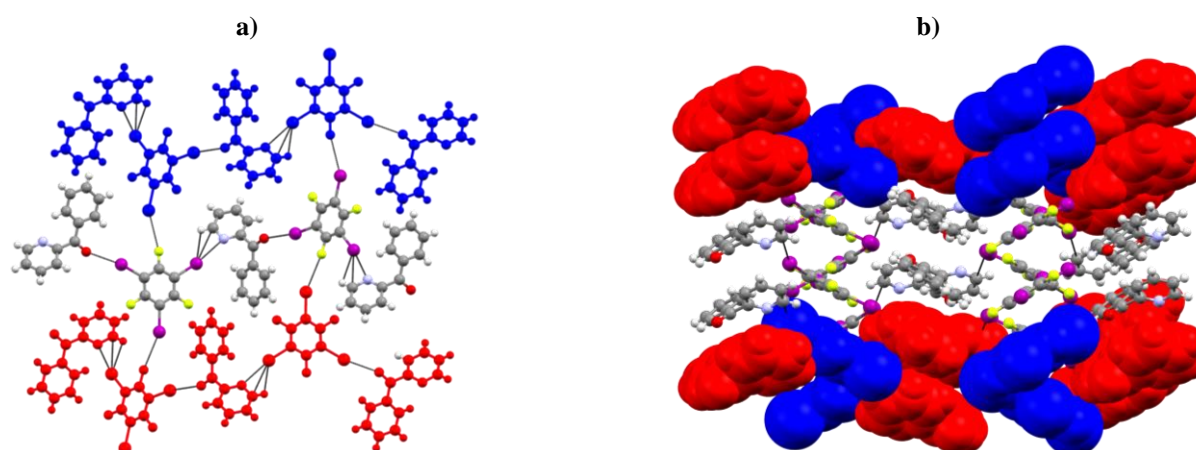
Slika 28. a) Prikaz povezivanja dimera (**3bzpy**)(**135titfb**) u 2D slojeve kontaktima $I \cdots C$ i $I \cdots I$ i b) prikaz slaganja 2D slojeva u 3D mreže duž kristalografske osi a .

4.2.7. Kokristal 2-benzoilpiridina i trifluor-1,3,5-trijodbenzena

Kokristal **(2bzpy)(135tifb)** (slika 29) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/n$ monoklinskog sustava. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu 2-benzoilpiridina i jednu molekulu trifluor-1,3,5-trijodbenzena. Molekule 2-benzoilpiridina povezane su s molekulama trifluor-1,3,5-trijodbenzena halogenskom vezom $I \cdots O$ ($d(I1 \cdots O1) = 2,945 \text{ \AA}$, R.S. = 15,7 %) i halogenskom vezom $I \cdots N$ ($d(I2 \cdots N1) = 3,025 \text{ \AA}$, R.S. = 14,2 %) $[-1+x, y, z]$. Dvije molekule trifluor-1,3,5-trijodbenzena međusobno ostvaruju kontakt $I \cdots F$ ($d(I3 \cdots F1) = 3,294 \text{ \AA}$, R.S. = 4,6 %) $[1/2+x, 1/2-y, 1/2+z]$ putem kojeg se diskretni kompleks **(2bzpy)(135tifb)** povezuje se u dvodimenzijisku mrežu (slika 30 a). Takvi slojevi dalje se pakiraju u tri dimenzije putem interakcija $I \cdots C$ (slika 30 b).



Slika 29. ORTEP prikaz strukture asimetrične jedinice **(2bzpy)(135tifb)** s označenim atomima i halogenskom vezom. Elipsoidi svih atoma osim vodikovih prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa $1,2U_{eq}$.



Slika 30. a) Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(2bzpy)(135tifb)** u 2D mrežu kontaktima $I \cdots F$ i b) prikaz slaganja 2D mreža u 3D mrežu kontaktima $I \cdots C$.

4.2.8. Analiza halogenskih veza u pripremljenim kokristalima

Kod svih sedam pripremljenih kokristala, halogenska veza ostvarena je između piridinskog dušikovog atoma i joda ili broma. Kod kokristala **(4bzpy)(135titfb)** i **(2bzpy)(135titfb)** ostvarena je halogenska veza i s piridinskim dušikovim atomom i s karbonilnim kisikovim atomom. Iz tablice 18 vidljivo je da su ostvarene halogenske veze većinom kraće od prosječne duljine halogenske veze $I \cdots N$ (17,5 % R.S.) ili $I \cdots O$ (12,8 % R.S.), odnosno halogenske veze ostvarene u pripremljenim kokristalima su usporedive s ili jače od prosječne halogenske veze.

Tablica 18. Pregled duljina ostvarenih halogenskih veza i njihovih relativnih skraćanja

kokristal	halogenska veza	duljina halogenske veze/ Å	R.S./%	duža/kraća od prosjeka
(4bzpy)₂(14tfbb)	Br1 \cdots N1	2,972	12,6	kraća
(4bzpy)(ipfb)	I1 \cdots N1	2,797	20,8	kraća
(4bzpy)₂(14tfib)	I1 \cdots N1	2,802	20,6	kraća
(4bzpy)₂(ofib)	I1 \cdots N1	2,812	20,4	kraća
(4bzpy)(135titfb)	I1 \cdots N1	2,853	19,3	kraća
	I2 \cdots O1	3,001	14,3	kraća
(3bzpy)(135titfb)	I1A \cdots N1A	2,879	18,4	kraća
	I1 \cdots N1	2,95	16,4	duža
(2bzpy)(135titfb)	I2 \cdots N1	3,025	14,2	duža
	I1 \cdots O1	2,954	15,7	kraća

Iz dobivenih rezultata slijedi da se **4bzpy** pokazao kao najbolja molekula akceptora halogenske veze u usporedbi s **3bzpy** i **2bzpy**, odnosno piridinski dušikov atom kao najjači akceptor. Očekivano je da su halogenske veze ostvarene između dušika i joda najjače, zatim ih slijede halogenske veze između kisika i joda, te naposljetku halogenska veza između dušika i broma. Nadalje, topičnost donora i akceptora halogenske veze maksimalna je u slučaju kokristala benzoilpiridina s **135titfb**, dok je u ostalim sustavima topičnost akceptora manja od maksimalne zbog ostvarivanja jače $I \cdots N$ halogenske veze, koja priječi nastanak halogenske veze s karbonilnim kisikovim atomom. Opaženi rezultati u skladu su s pretpostavkama postavljenima nakon pretrage CSD baze.

4.3. Rasprava rezultata termičke analize

Termička analiza rađena je na kokristalima kojima je određena molekulska i kristalna struktura. Termogravimetrijska analiza pokazala je da se kokristali raspadaju u jednom do dva koraka u temperaturnom rasponu od 47 do 290 °C. Temperature početka raspada kokristala kreću se od 47 °C za **(4bzpy)₂(ofib)** do 94 °C za **(4bzpy)(135titfb)**. Relativno niske temperature početka raspada mogu se pripisati izostanku povezivanja molekula halogenskim vezama u jedno-, dvo- ili trodimenzijske arhitekture. U svim pripremljenim kokristalima molekule akceptora i donora povezane su halogenskim vezama u diskretne molekulske komplekse. Svi uzorci prilikom zagrijavanja u potpunosti se raspadaju. Termogrami se nalaze u Dodatku (slika D78 do D87).

Tablica 19. Rezultati pokusa termogravimetrijske analize strukturnih izomera benzoilpiridina i kokristala dobivenih pokusima kristalizacije iz otopine.

spoj	rezultati TGA	
	T_i /°C	gubitak mase/%
4bzpy	106–339	93,3
3bzpy	50–283	93,1
2bzpy	62–281	94,9
(4bzpy)₂(14tfbb)	51–290	96,7
(4bzpy)₂(14tfib)	68–276	94,0
(4bzpy)(ipfb)	51–263	95,6
(4bzpy)₂(ofib)	47–250	97,4
(4bzpy)(135titfb)	94–272	84,4
(3bzpy)(135titfb)	89–285	91,7
(2bzpy)(135titfb)	63–274	93,8

Tablica 20. Temperature početaka signala taljenja u DSC krivuljama reaktanata i pripremljenih kokristala.

spoj	T_i /°C	spoj	T_i /°C
4bzpy	73,3	(4bzpy)₂(14tfbb)	68,8
3bzpy	37,7	(4bzpy)₂(14tfib)	101,8
2bzpy	44,1	(4bzpy)(ipfb)	73,3
14tfbb⁵¹	79,4	(4bzpy)₂(ofib)	64,8
14tfib⁵¹	106,4	(4bzpy)(135titfb)	88,4
ipfb⁵¹	–30,4	(3bzpy)(135titfb)	81,3
ofib	–9	(2bzpy)(135titfb)	40,2
135titfb⁵¹	152,8		

DSC krivulje svih pripremljenih kokristala imaju jasno razlučene endotermne signale taljenja, čije su vrijednosti dane u tablici 20. Vrijednosti tališta kokristala **(4bzpy)₂(14tfib)**, **(4bzpy)(135titfb)** i **(3bzpy)(135titfb)** smještene su između tališta komponenata što je u skladu s prethodno opaženim termičkim svojstvima kokristala.⁵² Usporedbom serije kokristala

4-benzoilpiridna i jodperfluoriranih donora: $(4bzpy)_2(14tfib)$, $(4bzpy)(135titfb)$, $(4bzpy)(ipfb)$ i $(4bzpy)_2(ofib)$ može se primijetiti kako je talište niže ukoliko je donor u tekućem agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Kao u dosad opisanim literaturnim primjerima, tališta kokristala $(4bzpy)_2(14tfib)$ i $(4bzpy)_2(14tfbb)$, koji se sastoje od diskretnih molekulskih kompleksa (trimera) povezanih halogenskim vezama, razlikuju se za približno 30 °C. Takva razlika posljedica je različite jakosti prisutnih halogenskih veza I···N odnosno Br···N te drukčijeg međumolekulskog povezivanja diskretnih kompleksa u tri dimenzije.

DSC krivulje nalaze se u Dodatku (slika D88 do D97).

§ 5. ZAKLJUČAK

Pri kokristalizaciji **4bzpy** s donorima halogenske veze **14tfbb**, **14tfib**, **ipfb** i **ofib**, pokazalo se da je **4bzpy** monotopičan akceptor halogenske veze ostvarujući halogensku vezu preko dušikovog atoma. Molekule donora i akceptora u kokristalima (**4bzpy**)₂(**14tfbb**), (**4bzpy**)₂(**14tfib**), (**4bzpy**)(**ipfb**) i (**4bzpy**)₂(**ofib**) povezane su u diskretne trimere ili dimere, ovisno o broju donorskih halogenih atoma. Pri kokristalizaciji **4bzpy** i **2bzpy** s **135titfb**, pokazalo se da se halogenska veza ostvaruje između joda i piridinskog dušika te između joda i karbonilnog kisika, odnosno da su **4bzpy** i **2bzpy** u navedenim slučajevima ditopični akseptori. U kokristalima (**4bzpy**)(**135titfb**) i (**2bzpy**)(**135titfb**) se trifluor-1,3,5-trijodbenzen pokazao kao dobar ditopičan donor halogenske veze, dok putem trećeg atoma joda ostvaruje slabije međumolekulske interakcije koje omogućuju slaganje u dvodimenzijske mreže. Kokristalizacijom **3bzpy** s **135titfb** ostvaruju se halogenske veze između piridinskog dušika i joda pri čemu nastaje dimer u kojem je **3bzpy** monotopičan akceptor, a **135titfb** monotopičan donor halogenske veze koji s preostala dva atoma joda sudjeluje u međumolekulskom povezivanju u dvodimenzijske mreže. Dobiveni rezultati u skladu su s pretpostavkama postavljenima nakon pretrage CSD baze. 4-Benzoilpiridin pokazao se kao najbolja molekula akceptora halogenske veze u usporedbi s **3bzpy** i **2bzpy**, odnosno piridinski dušikov atom kao najbolji akceptor. Halogenske veze ostvarene između dušika i joda su najjače, zatim ih slijede halogenske veze između kisika i joda, te naposljetku halogenska veza između dušika i broma. Kristalizacija iz otopine očekivano se pokazala najpogodnijom za pripremu jediničnih kristala. Mehanokemijskom sintezom uspješno su se pripremili kokristali (**4bzpy**)₂(**14tfbb**), (**4bzpy**)₂(**14tfib**), (**4bzpy**)(**ipfb**), (**4bzpy**)₂(**ofib**), (**4bzpy**)(**135titfb**) i (**2bzpy**)(**135titfb**).

Termičkom analizom utvrđeno je da se pripremljeni kokristali u potpunosti raspadaju do 290 °C te da imaju jasno razlučene signale taljenja pri temperaturama koje se većinom nalaze između tališta komponenata. Na temelju termičkih istraživanja, može se zaključiti da je od svih pripremljenih kokristala, kokristal (**4bzpy**)₂(**14tfib**) termički najstabilniji te da kokristali u kojima su donori tekućine pri sobnoj temperaturi imaju niže talište.

Osim kokristala kojima je određena molekulska i kristalna struktura, pripravljeno je i 11 kristalnih produkata za koje nisu uspješno pripremljeni jedinični kristali odgovarajućih dimenzija potrebni za difrakcijske pokuse. Ti kristalni produkti pripremljeni su većinom mehanokemijskom sintezom i sintezom iz taline.

Ovi rezultati dali su uvid u predvidivost halogenske veze u sustavima s istovremenim prisustvom kisikovog i dušikovog atoma. Obuhvaćanjem šireg spektra molekula akceptora bilo bi moguće dobiti još dublji uvid u kompeticiju kisikovog i dušikovog atoma kao akceptora halogenske veze.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

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

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

oznaka spoja/metode	ime spoja/metode
4bzpy	4-benzoilpiridin
3bzpy	3-benzoilpiridin
2bzpy	2-benzoilpiridin
14tfbb	1,4-dibromtetrafluorbenzen
14tfib	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
13tfib	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
12tfib	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
135titfb	trifluor-1,3,5-trijodbenzen
ipfb	jodpentafluorbenzen
bpfb	brompentafluorbenzen
ofib	oktafluoro-1,4-dijodbutan
fio	heptadekafluor-1-jodoktan
2spy	2-supstituirani piridin
3spy	3-supstituirani piridin
4spy	4-supstituirani piridin
(4bzpy)₂(14tfbb)	kokristal 4-benzoilpiridina s 1,4-dibromtetrafluorbenzenom u omjeru 2:1
(4bzpy)₂(14tfib)	kokristal 4-benzoilpiridina s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom u omjeru 2:1
(4bzpy)(ipfb)	kokristal 4-benzoilpiridina s jodpentafluorbenzenom u omjeru 1:1
(4bzpy)₂(ofib)	kokristal 4-benzoilpiridina s oktafluoro-1,4-dijodbutanom u omjeru 2:1
(4bzpy)(135titfb)	kokristal 4-benzoilpiridina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
(3bzpy)(135titfb)	kokristal 3-benzoilpiridina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
(2bzpy)(135titfb)	kokristal 2-benzoilpiridina s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom u omjeru 1:1
NG	mljevenje bez dodatka kapljevine (eng. <i>neat grinding</i>)
LAG	kapljevnom potpomognuto mljevenje (eng. <i>liquid assisted grinding</i>)

ILAG	ionima i kapljevinom potpomognuto mljevenje (ILAG, eng. <i>ion and liquid assisted grinding</i>)
SEAG	klicom potpomognuto mljevenje (eng. <i>seeding assisted grinding</i>)
POLAG	polimerom potpomognuto mljevenje (eng. <i>polymer assisted grinding</i>)
SCXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (eng. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. <i>powder X-ray diffraction</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
R.S.	relativno skraćenje u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa odgovarajućih atoma

§ 7. LITERATURNI IZVORI

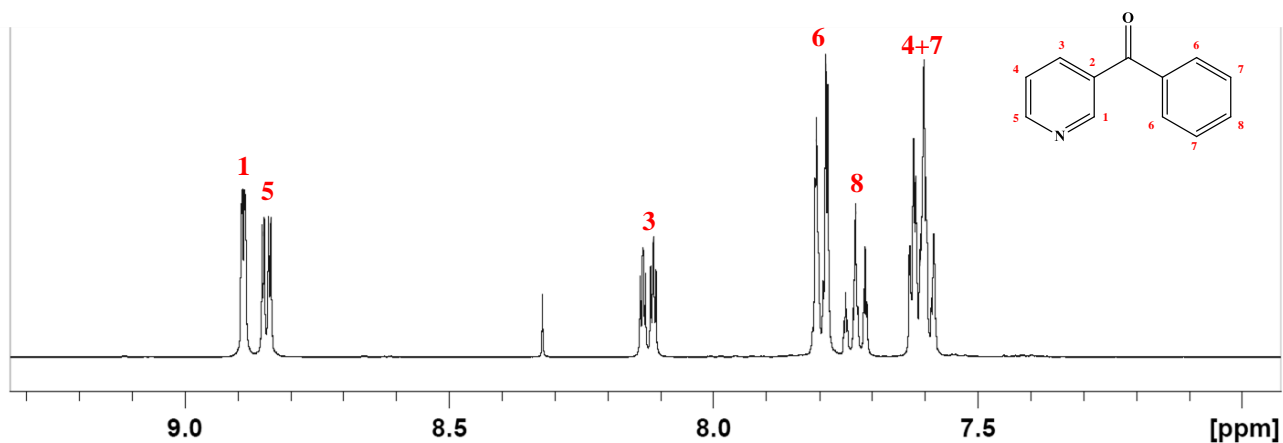
1. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711.–1713.
2. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
3. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
4. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Natur. Commun.* **10** (2019) broj članka 61.
5. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
6. M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1182–1190.
7. P. Gilli, G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
8. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 896–898.
9. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
10. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
11. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 41–76.
12. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
13. J.-W. Zou, M. Huang, G.-X. Hu, Y.-J. Jiang, *RSC Adv.* **7** (2017) 10295–10305.
14. M. Kolář, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987–9996.
15. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
16. G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
17. S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
18. B. A. DeHaven, A. L. Chen, E. A. Shimizu, S. R. Salpage, M. D. Smith, L. S. Shimizu, *Supramol. Chem.* **30** (2018) 315–327.
19. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, L. Cao, L. Zhou, C. Ruanac, T. Lic, *CrystEngComm* **15** (2013) 769–774.
20. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
21. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **32** (2008) 1776–1781.

22. L. Catalano, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *J. Fluor. Chem.* **196** (2017) 32–36.
23. C. B. Aakeröy, D. Welideniya, J. Despera, C. Mooreb, *CrystEngComm* **16** (2014) 10203–10209.
24. D. Fox, P. Metrangolo, D. Pasini, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *CrystEngComm* **10** (2008) 1132–1136.
25. S. Karki, T. Friščić, L. Fábíán, P. R. Laity, G. M. Day, W. Jones, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3905–3909.
26. <https://reference.medscape.com/drug/entresto-sacubitril-valsartan-1000010> (datum pristupa 20. kolovoza 2019.)
27. a) D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5293–5299.
b) V. Dichiarante, T. Kaiho, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *Chem. Commun.* **55** (2019) 4234–4237.
28. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
29. J. Holaň, F. Štěpánek, P. Billot, L. Ridvan, *Eur. J. Pharm. Sci.* **63** (2014) 124–131.
30. R. A. Chiarella, R. J. Davey, M. L. Peterson, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1223–1226.
31. <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/39283-Hot-stage-Optical-Microscopy-as-an-Analytical-Tool-to-Understand-Solid-state-Changes-in-Pharmaceutical-Materials/> (datum pristupa 1. rujna 2019.)
32. E. Lu, N. Rodríguez-Hornedo, R. Suryanarayanan, *CrystEngComm* **10** (2008) 665–668.
33. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
34. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
35. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
36. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
37. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
38. D. Cinčić, *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio*, predavanje iz kolegija Kemija molekulskih krutina, ak. god. 2016./2017., Zagreb.

39. I. Halasz, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. C. Nightingale, R. E. Dinnebier, T. Friščić, *Nat. Protoc.* **8** (2013) 1718–1729.
40. M. Juribašić, K. Užarević, D. Gracina, M. Ćurić, *Chem. Commun.* **71** (2014) 10287–10290.
41. I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem.* **52** (2013) 11538–11541.
42. <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV4P0088> (datum pristupa 1. svibnja 2019.)
43. STARe Software v.16.10., Mettler-Toledo GmbH (2018)
44. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska; Philips X'Pert, Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska; Philips X'Pert Plus 1.0, Philips Analytical B. V. (2001), Nizozemska
45. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
46. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
47. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
48. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **D64** (2008) 112–122.
49. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
50. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
51. V. Nemeć, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 90.
52. T. Leonhardt, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.* **B52** (1997) 25–29.

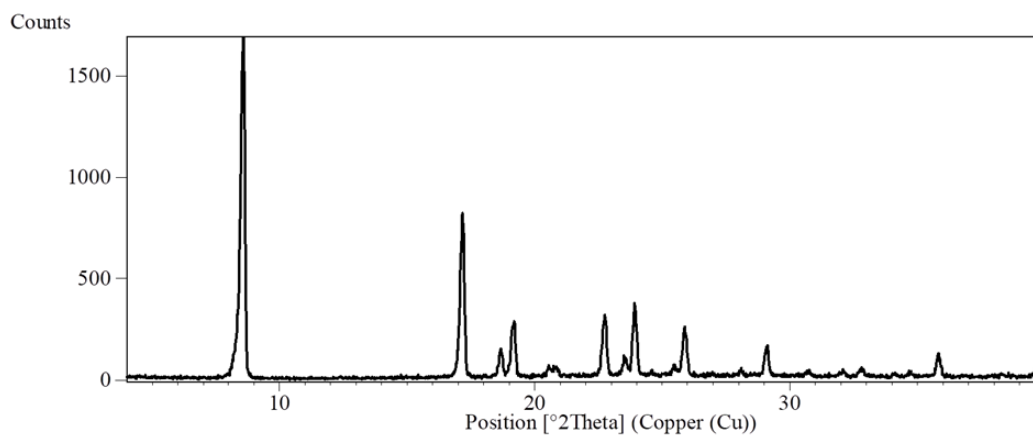
§ 8. DODATAK

8.1. $^1\text{H-NMR}$ pokus

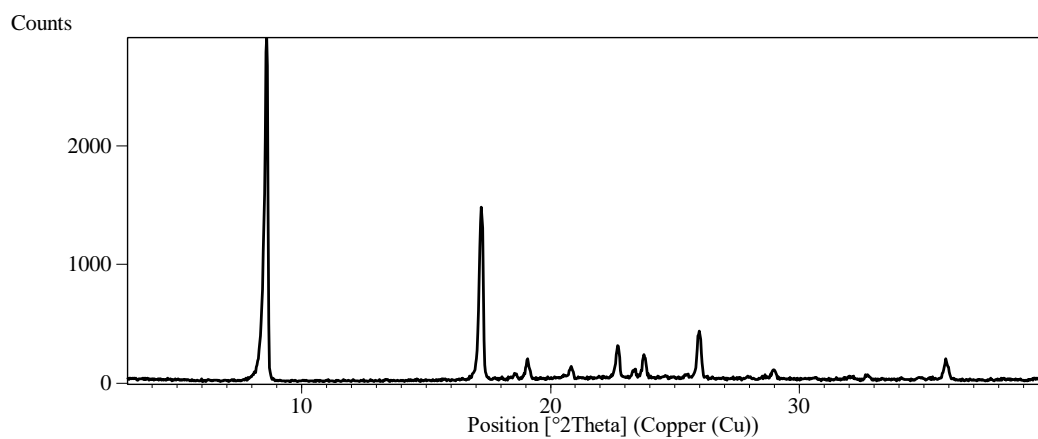


Slika D1. $^1\text{H-NMR}$ spektar sirovog 3-benzoilpiridina. Asignacija: 8,89 (dd, 1H, 1); 8,85 (dd, 1H, 5); 8,12 (dt, 1H, 3); 7,80 (m, 2H, 6); 7,73 (tt, 1H, 8); 7,63–7,58 (m, 3H, 4+7).

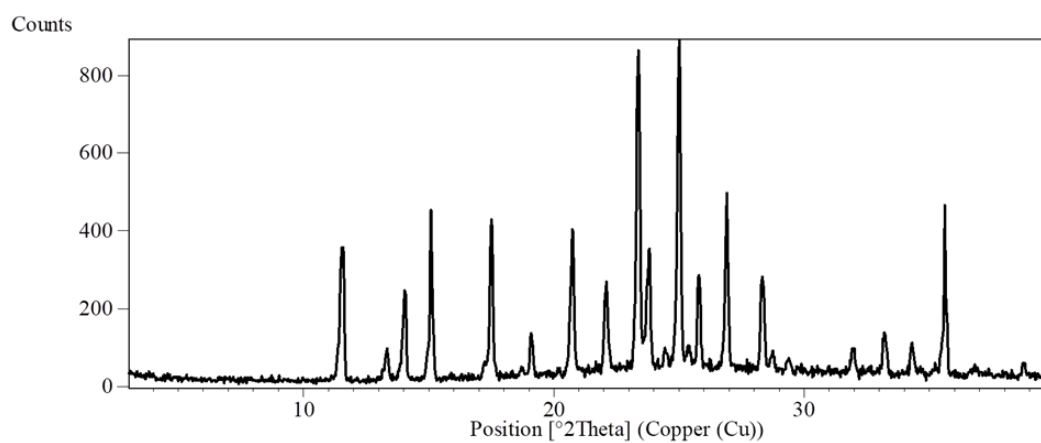
8.2. Difrakcijski pokusi na praškastom uzorku



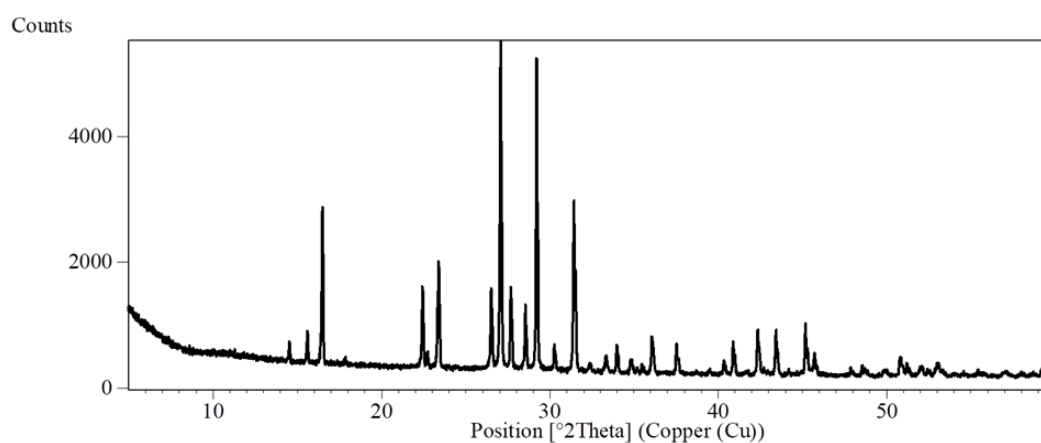
Slika D2. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **4bzpy**.



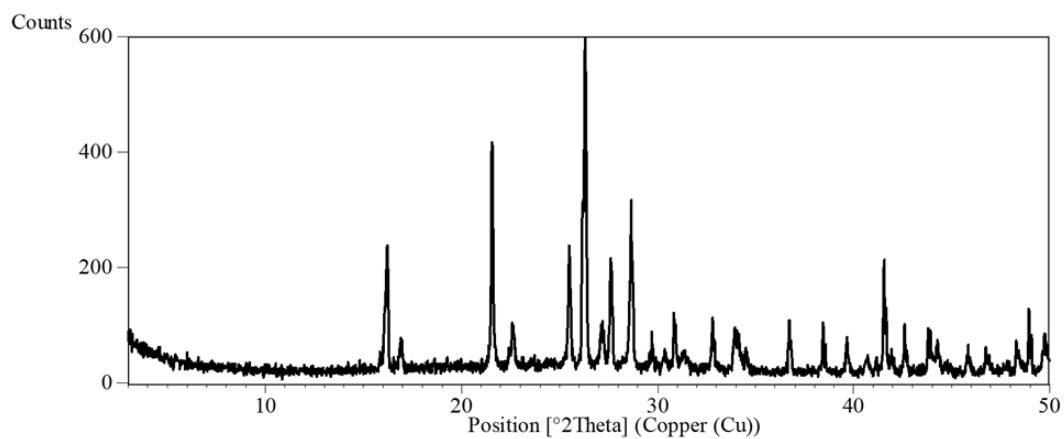
Slika D3. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **3bzpy**.



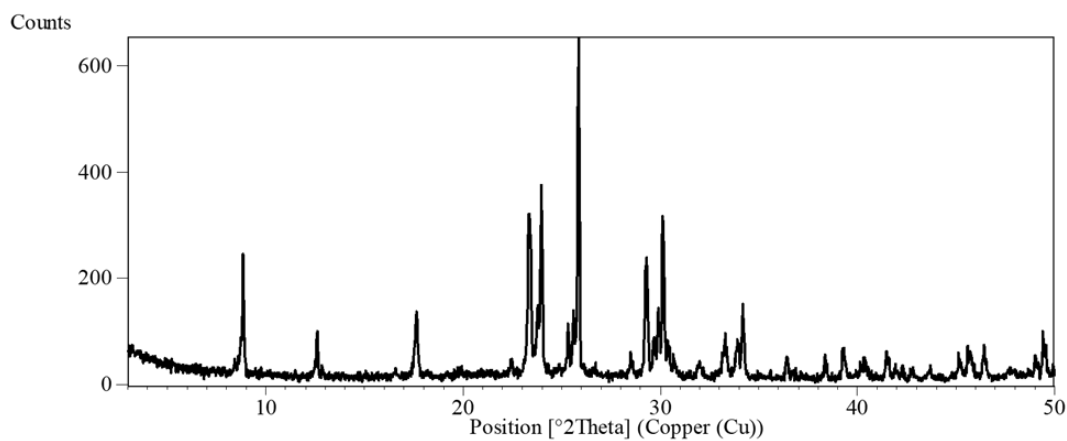
Slika D4. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **2bzpy**.



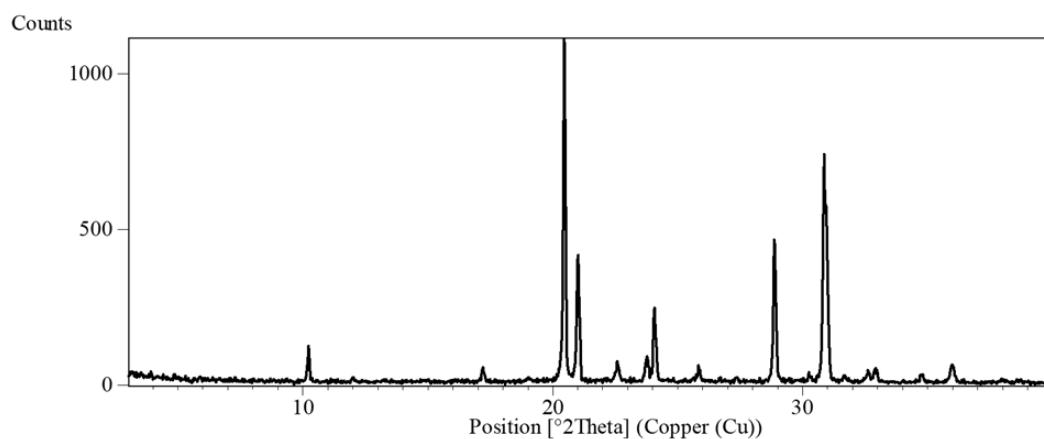
Slika D5. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **14tbb**.



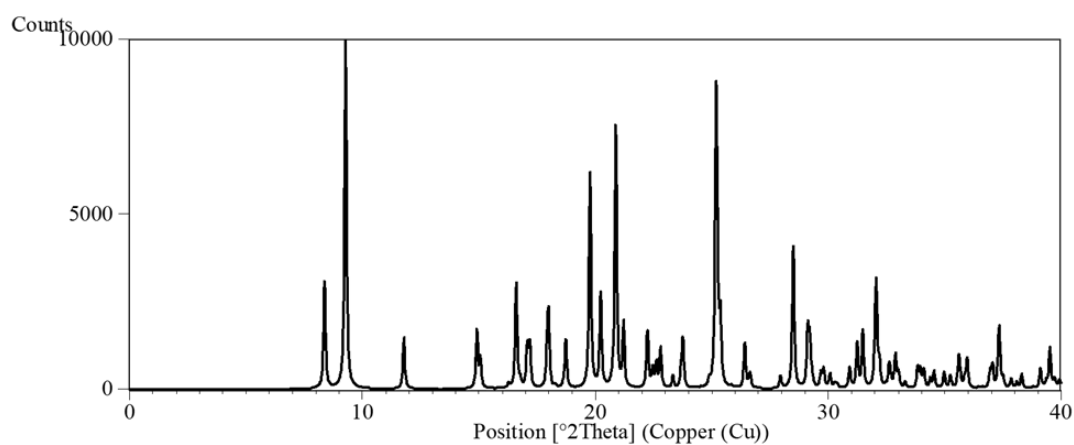
Slika D6. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka 14tifb.



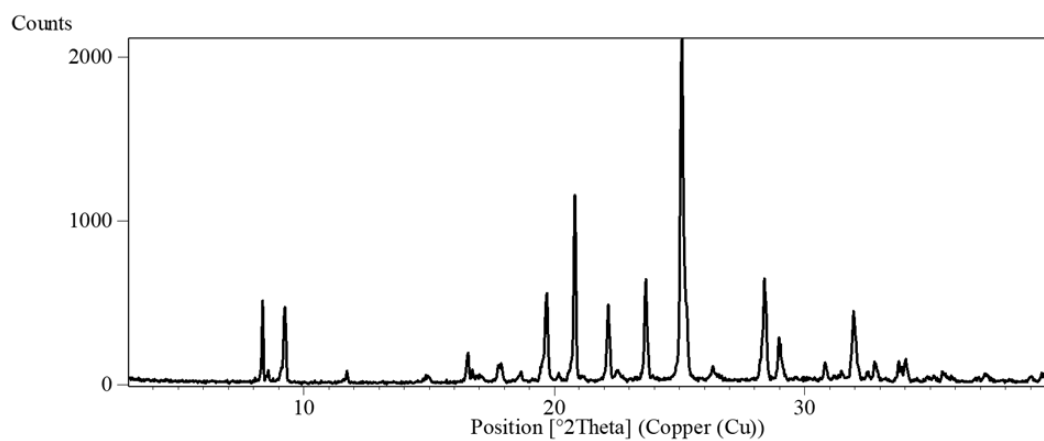
Slika D7. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka 12tifb.



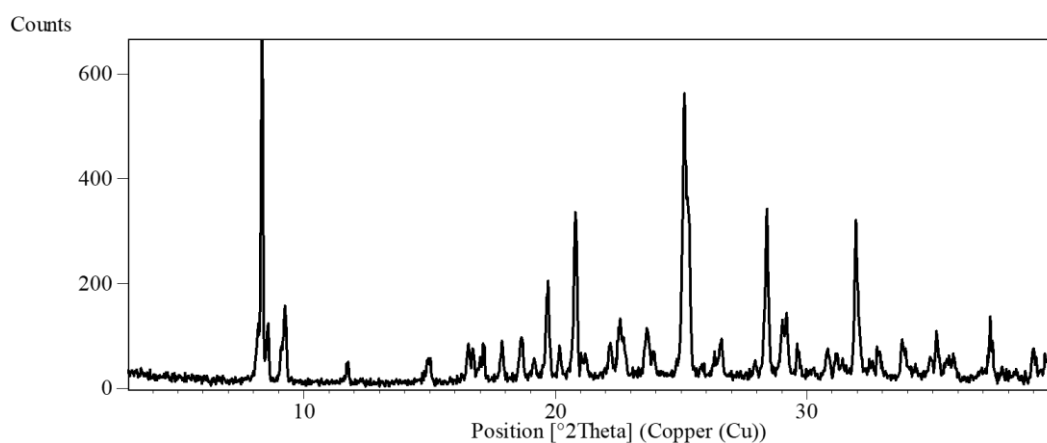
Slika D8. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka 135tifb.



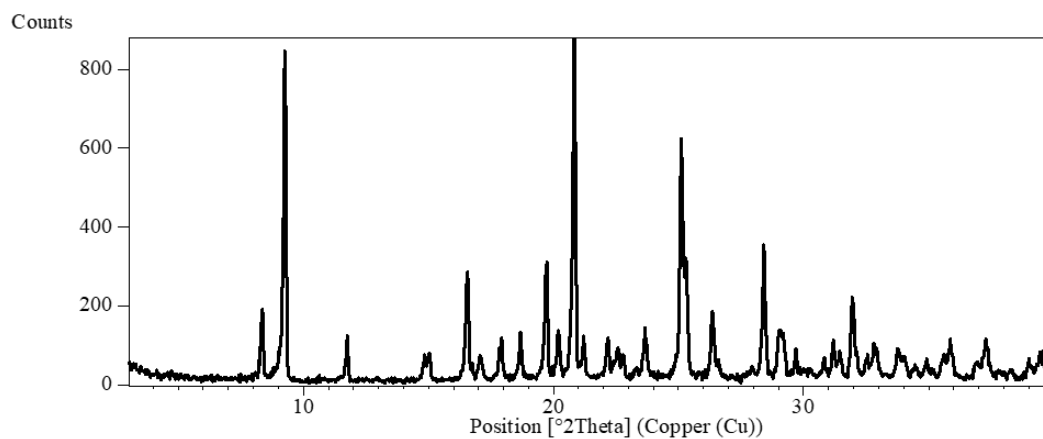
Slika D9. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzipy)_2(14tfbb)$ (računati iz kristalne strukture).



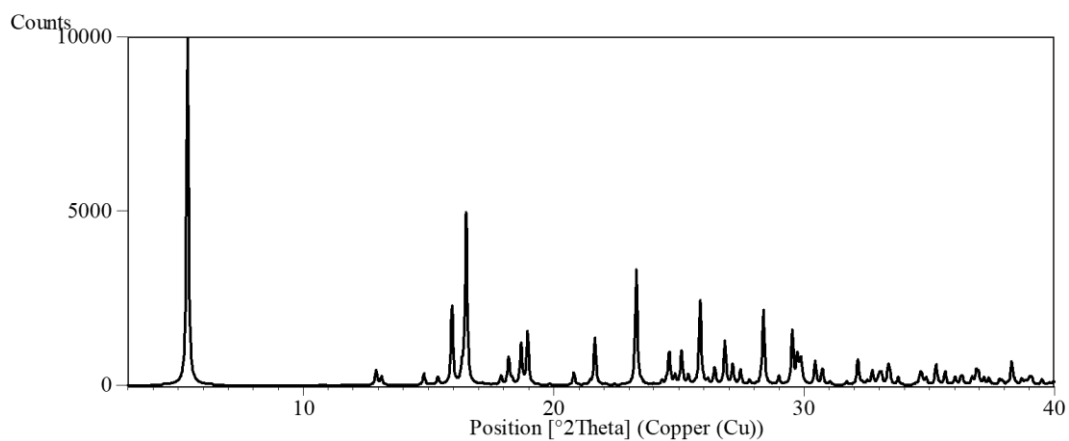
Slika D10. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzipy)_2(14tfbb)$ dobivenog kristalizacijom iz metanola.



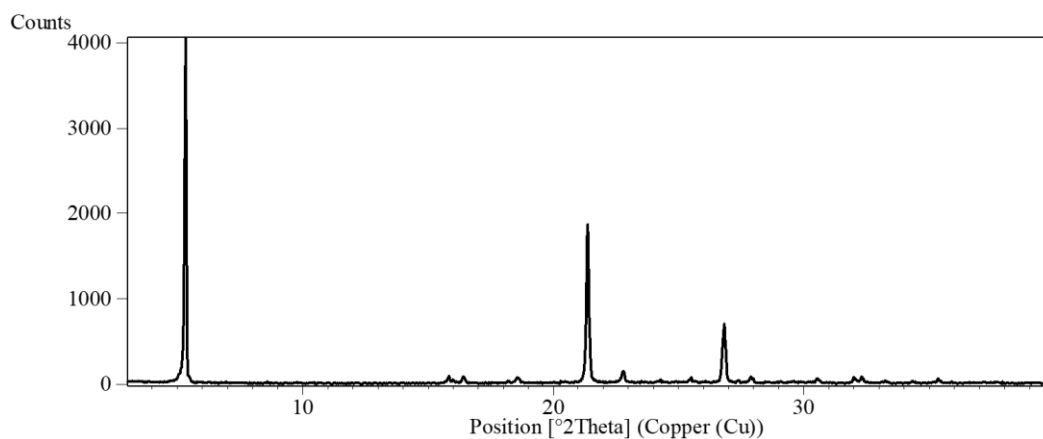
Slika D11. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzipy)_2(14tfbb)$ dobivenog kristalizacijom iz etanola.



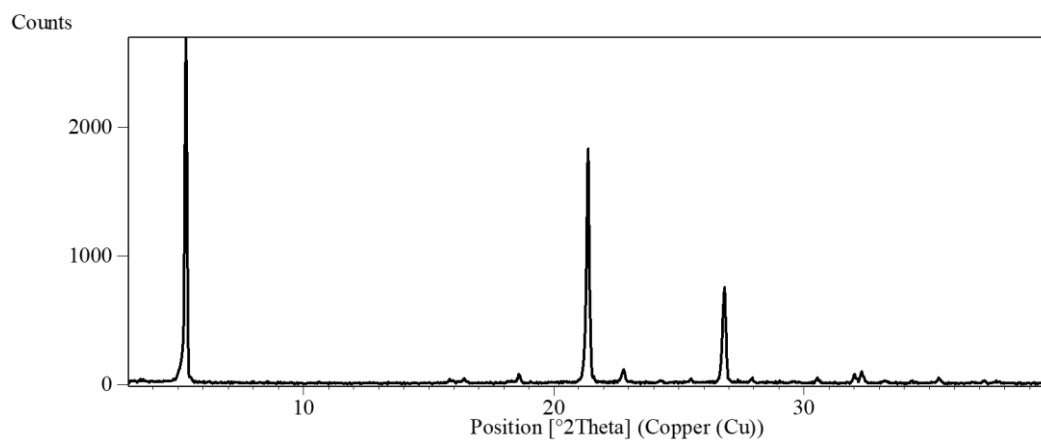
Slika D12. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14tfbb)$ dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem.



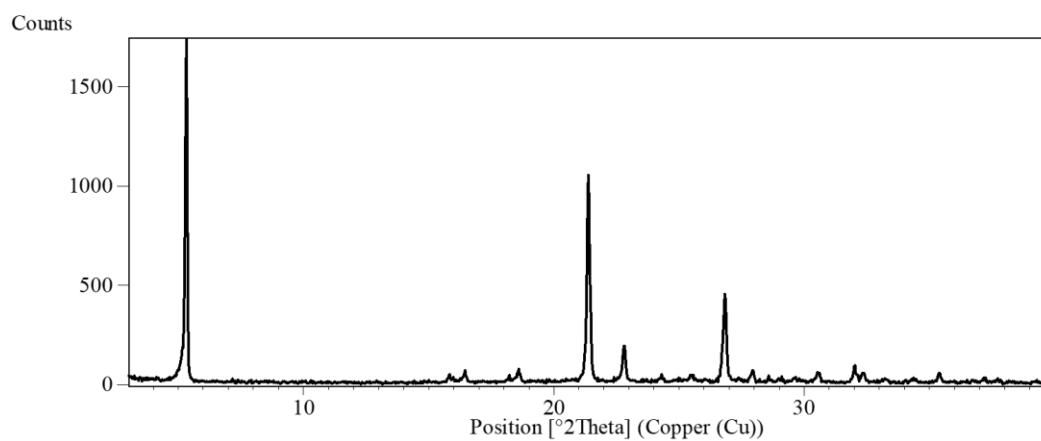
Slika D13. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14tfib)$ (računati iz kristalne strukture).



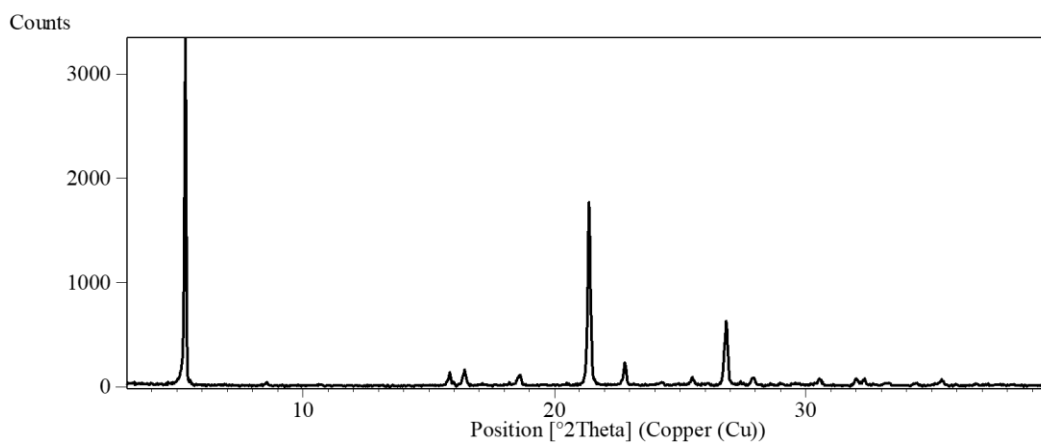
Slika D14. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14tfib)$ dobivenog kristalizacijom iz metanola.



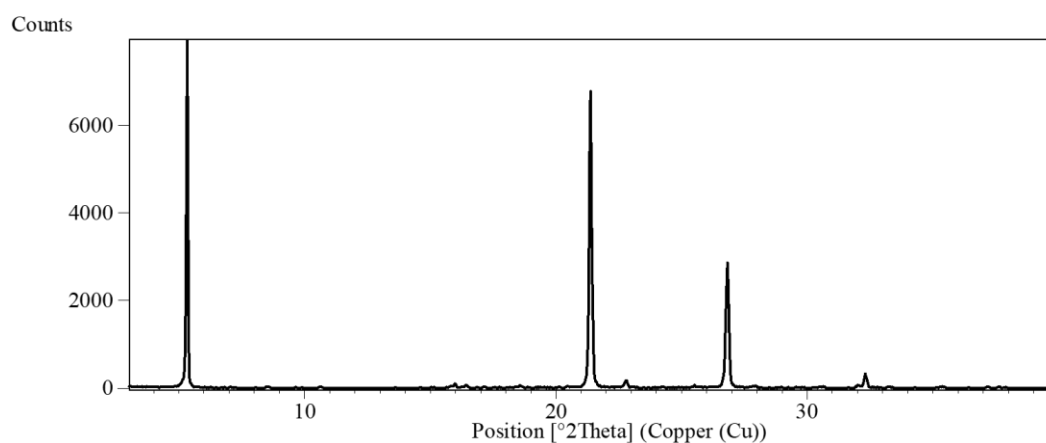
Slika D15. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog kristalizacijom iz etanola.



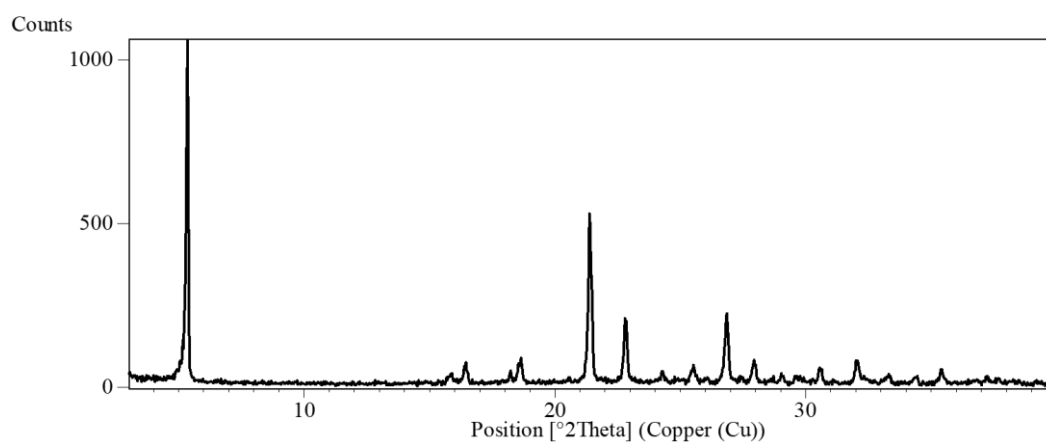
Slika D16. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog kristalizacijom iz acetona.



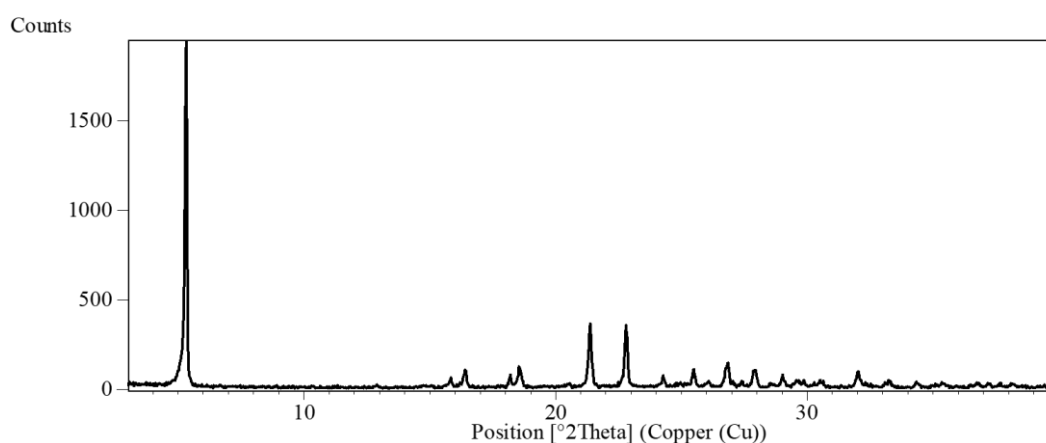
Slika D17. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



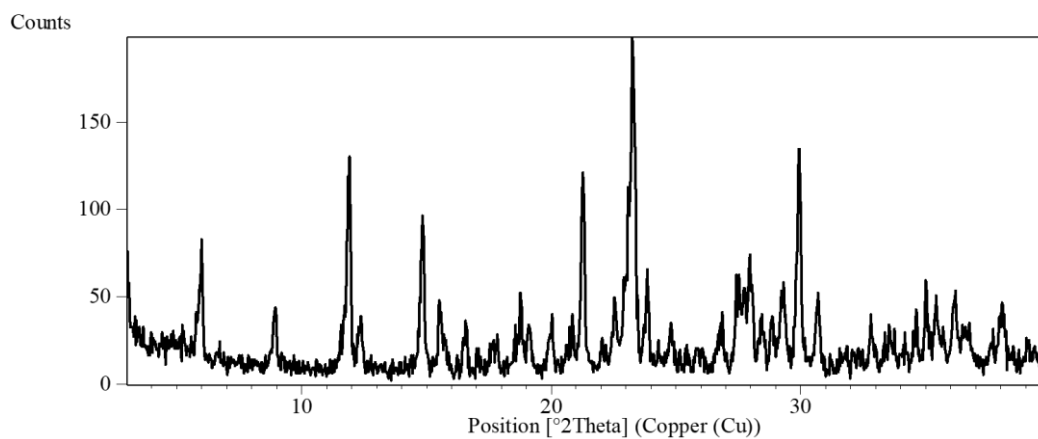
Slika D18. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



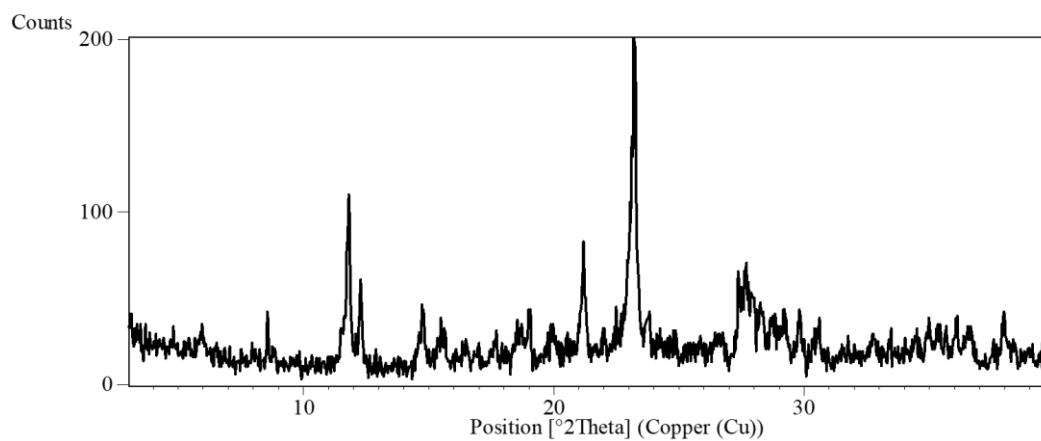
Slika D19. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



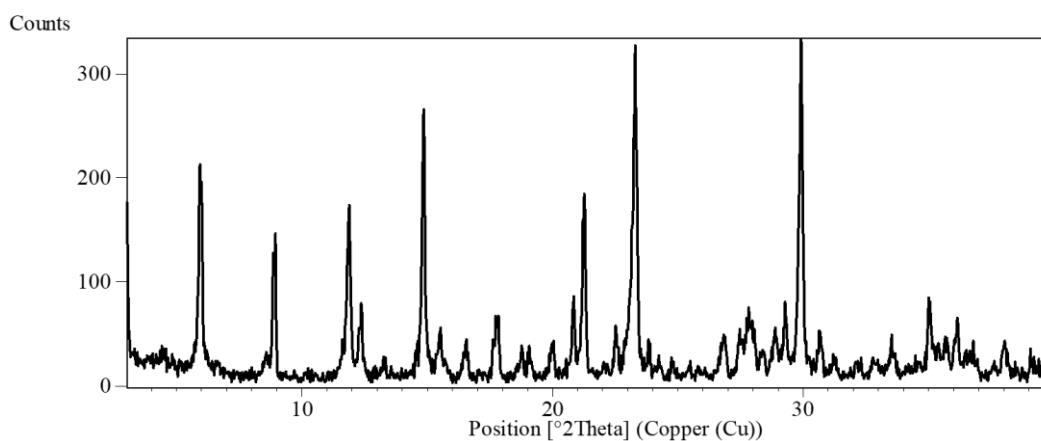
Slika D20. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(14fib)$ dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem.



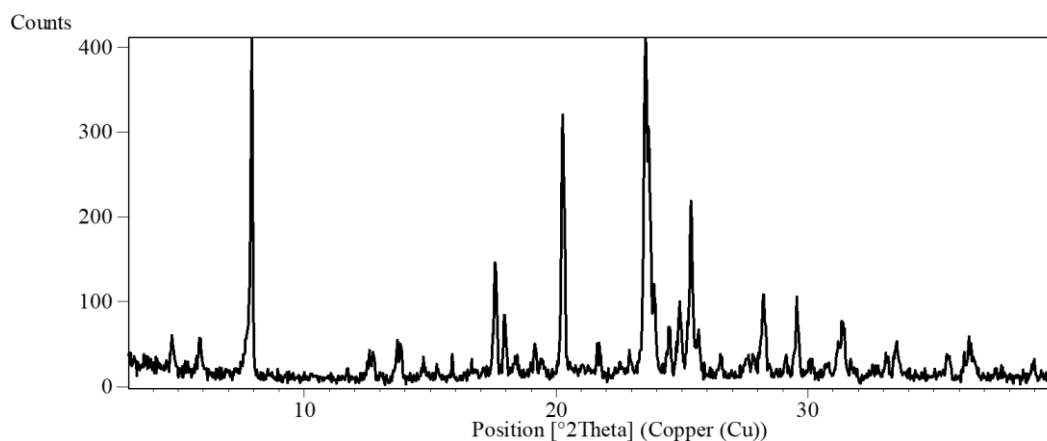
Slika D21. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1a** dobivenog kristalizacijom iz metanola.



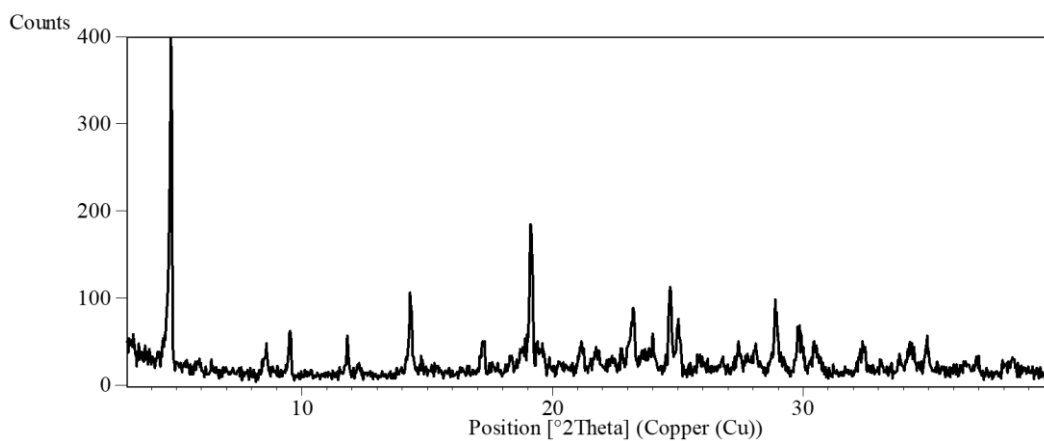
Slika D22. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1a** dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



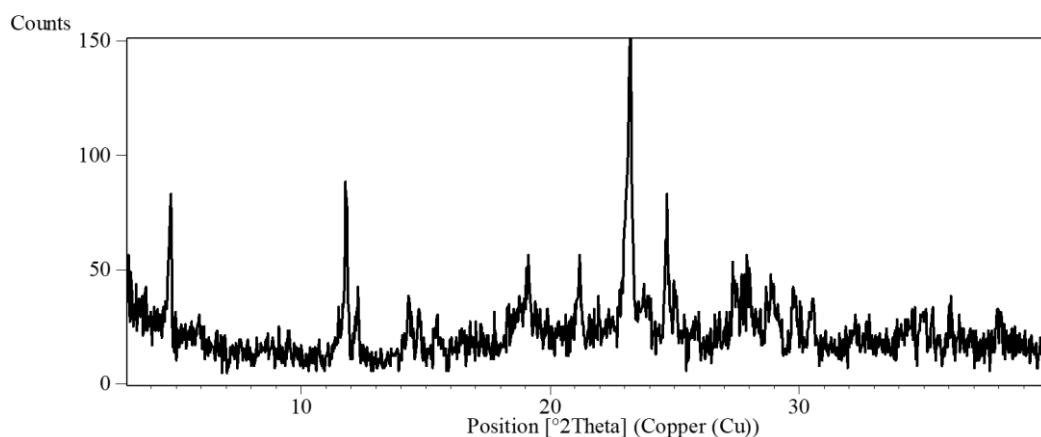
Slika D23. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1a** dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



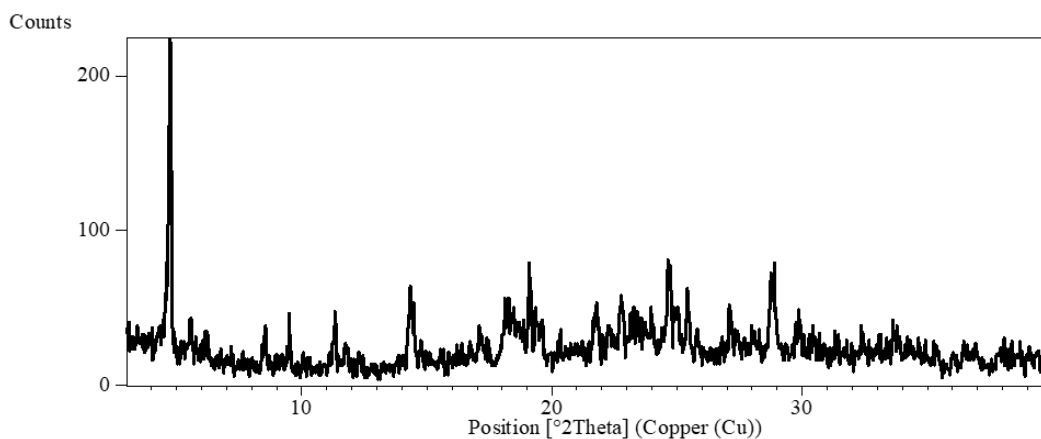
Slika D24. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1b** dobivenog kristalizacijom iz etanola.



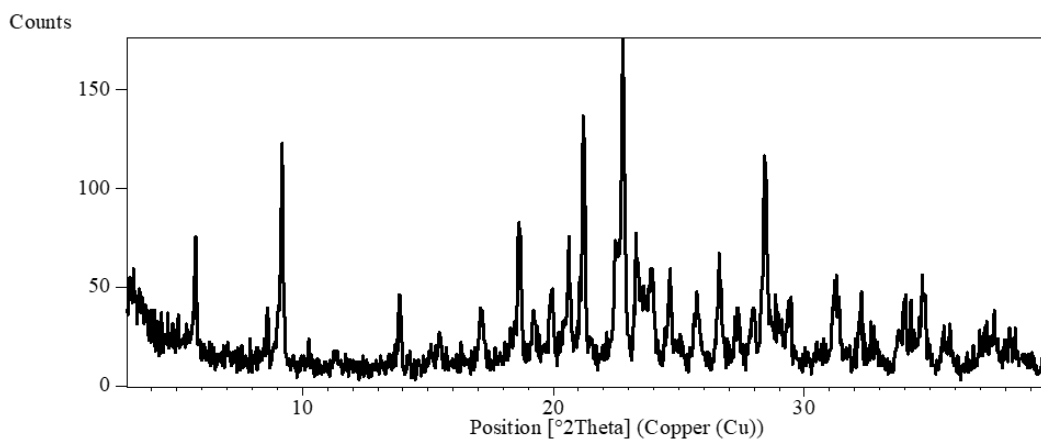
Slika D25. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1c** u smjesi s **4bzipy** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



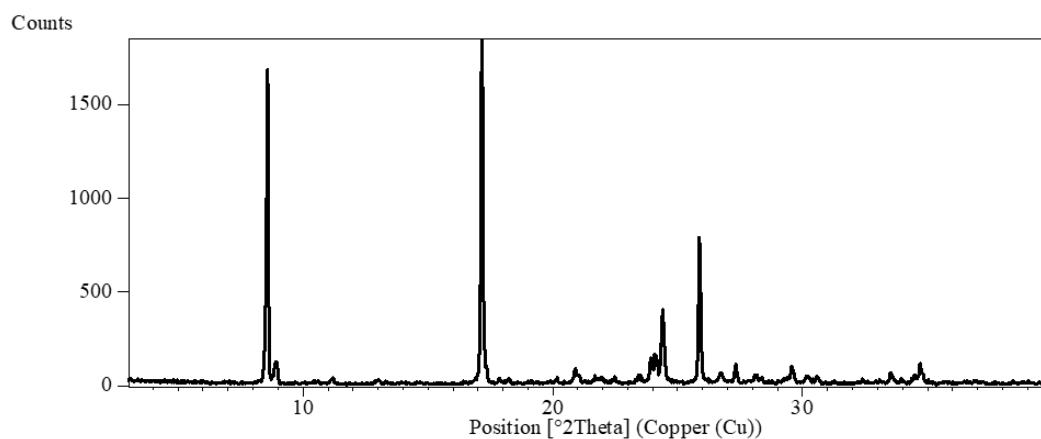
Slika D26. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1c** u smjesi s **4bzipy** dobivenog kristalizacijom iz smjese metanol/ butan-1-ol (5:1).



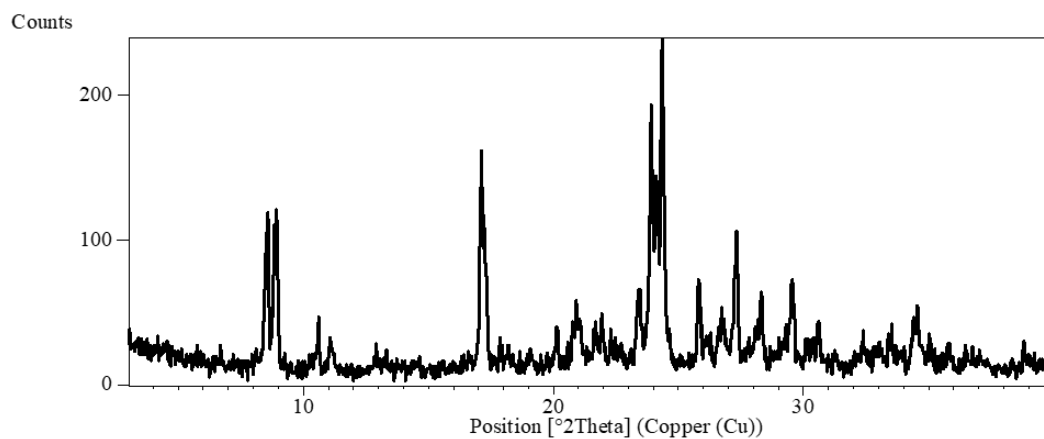
Slika D27. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1c** u smjesi s **4bzpy** dobivenog kristalizacijom iz smjese aceton/ pentan-2-on (5:1).



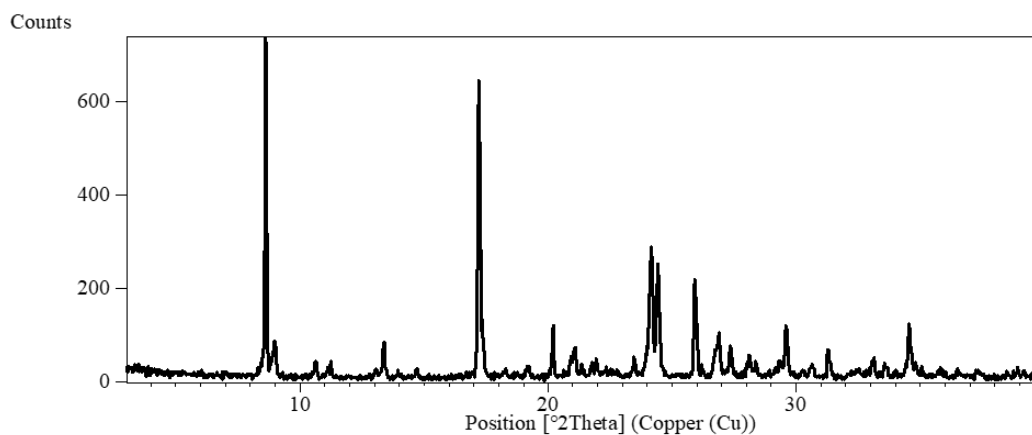
Slika D28. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **1c** u smjesi s **4bzpy** dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem.



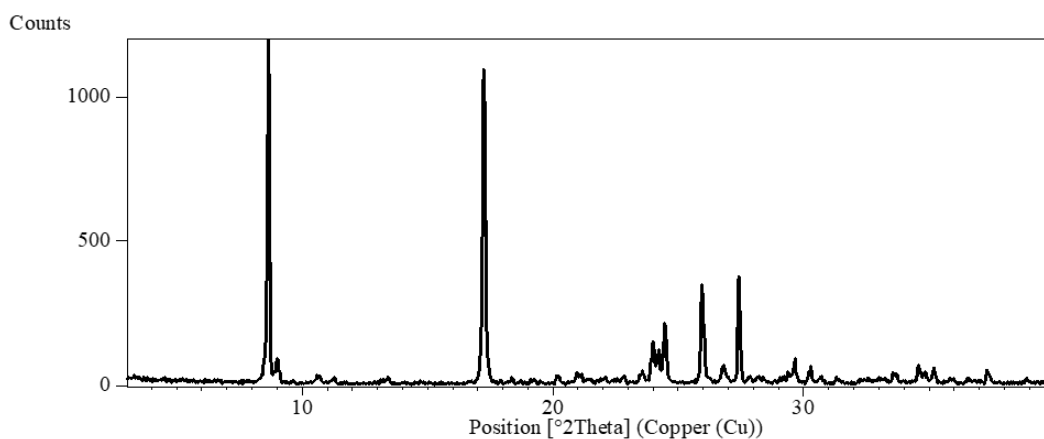
Slika D29. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog kristalizacijom iz etanola.



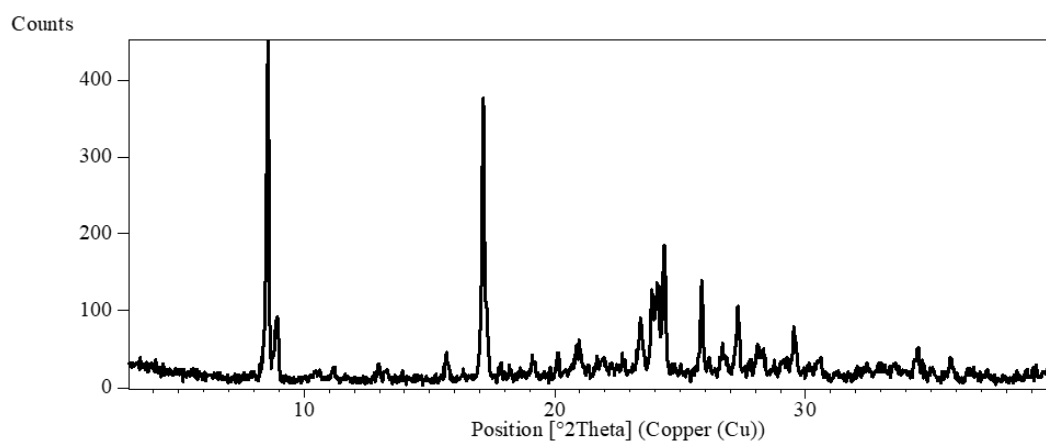
Slika D30. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



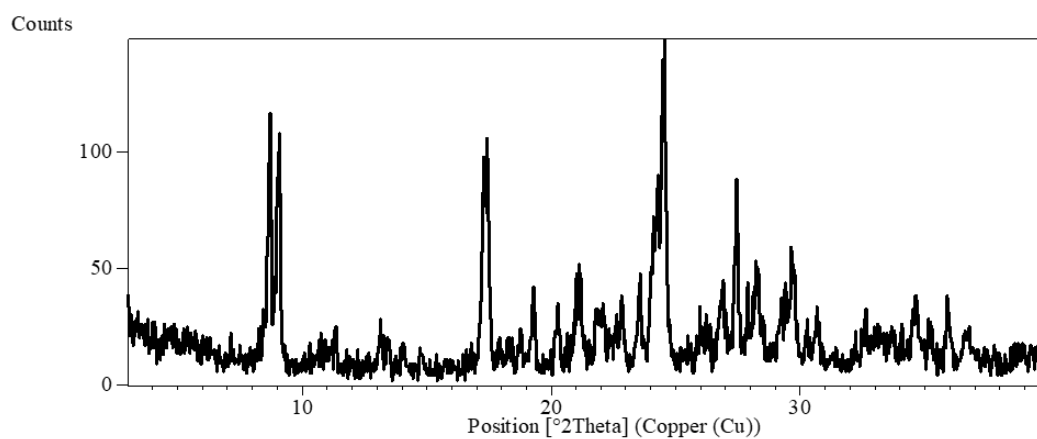
Slika D31. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



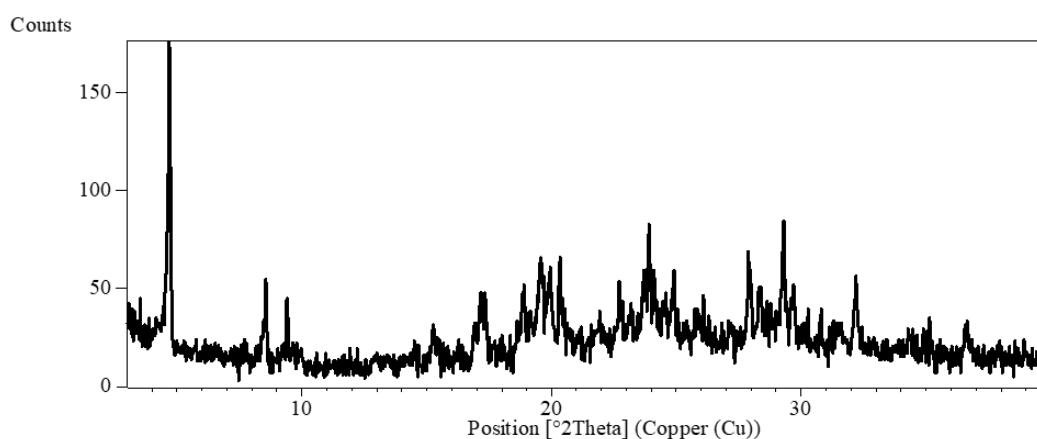
Slika D32. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



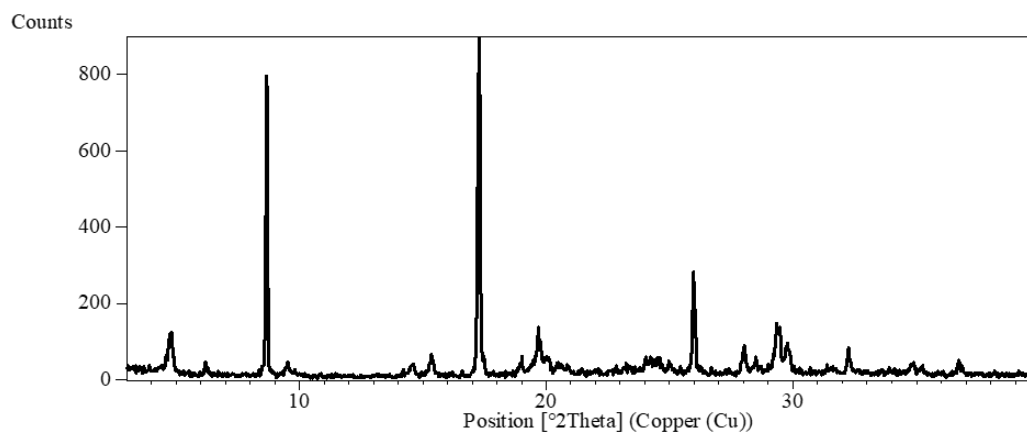
Slika D33. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog kristalizacijom iz smjese aceton/ pentan-2-on (5:1).



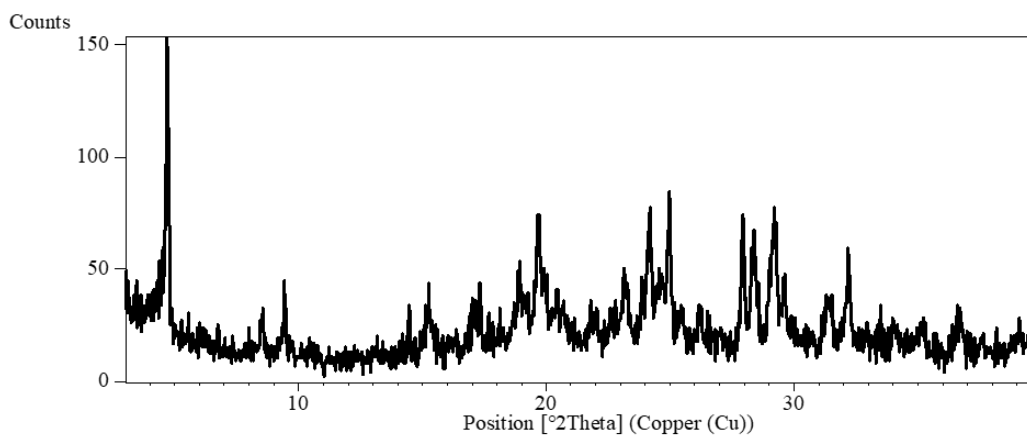
Slika D34. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **2** u smjesi s **4bzpy** i **12tfib** dobivenog mljevenjem.



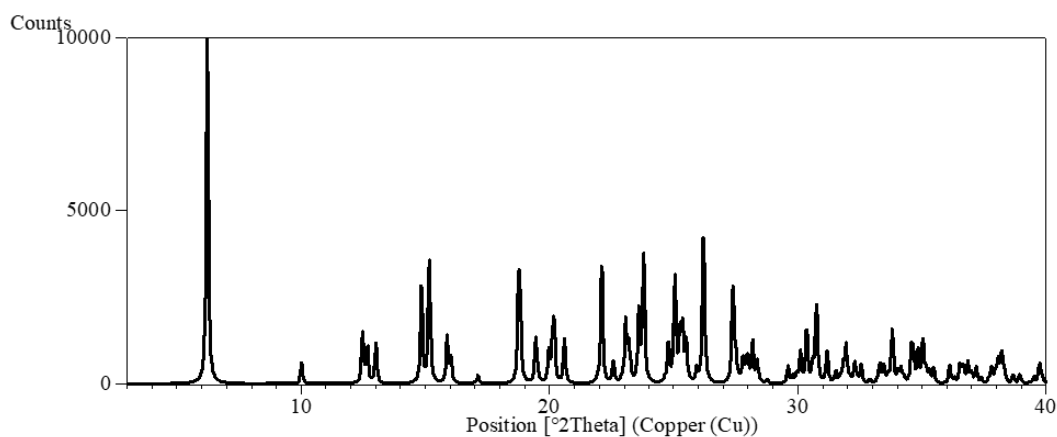
Slika D35. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **3** u smjesi s **4bzpy** dobivenog kristalizacijom iz metanola.



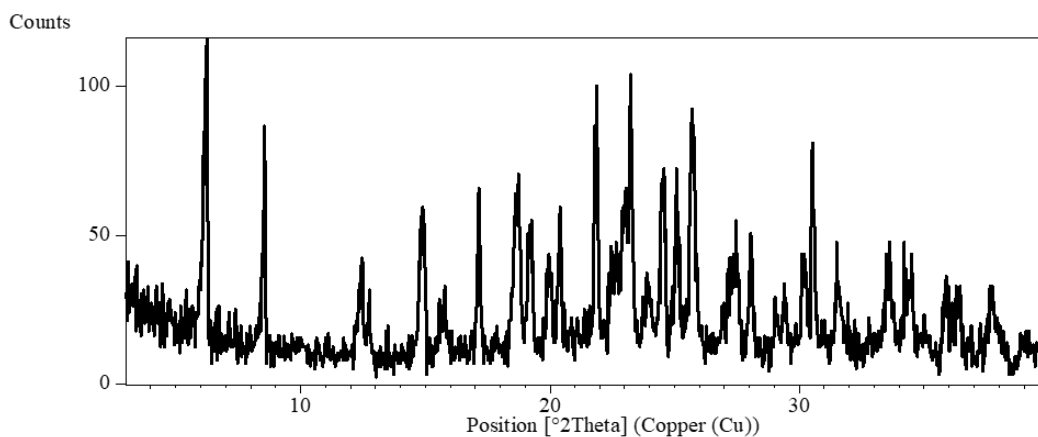
Slika D36. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **3** u smjesi s **4bzpy** dobivenog kristalizacijom iz acetona.



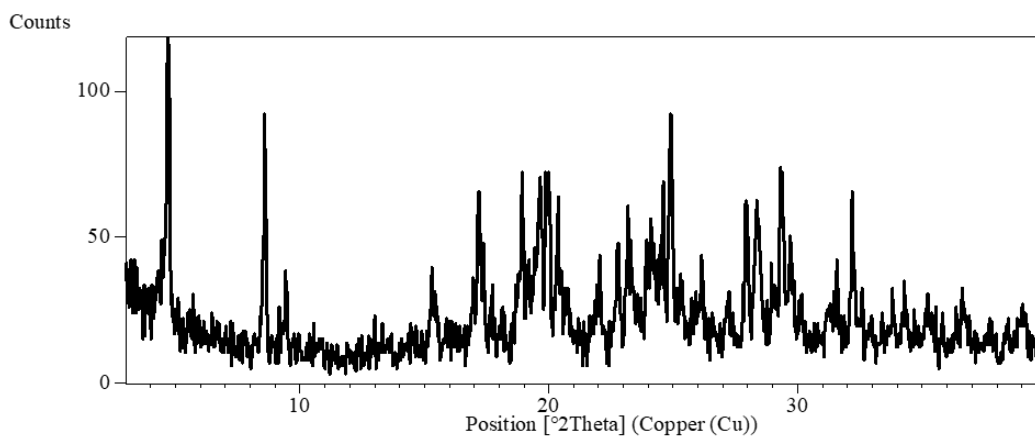
Slika D37. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **3** u smjesi s **4bzpy** dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



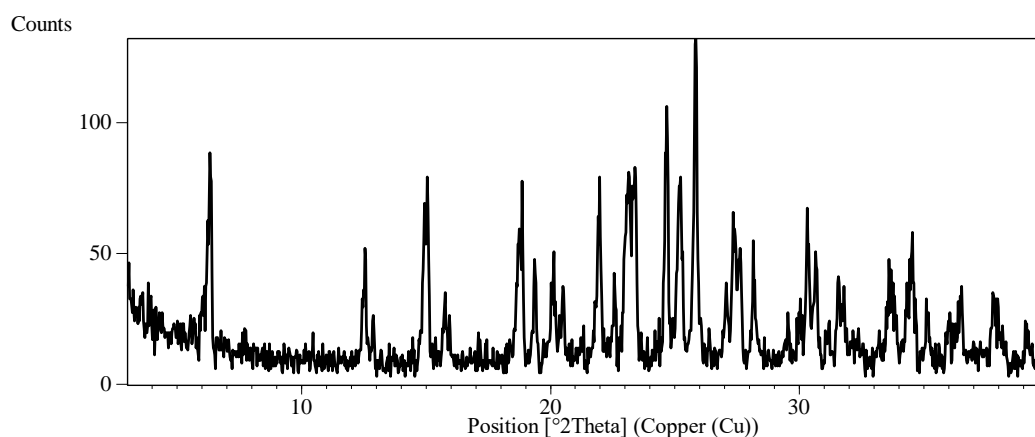
Slika D38. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (**4bzpy**)(**135titfb**) (računati iz kristalne strukture).



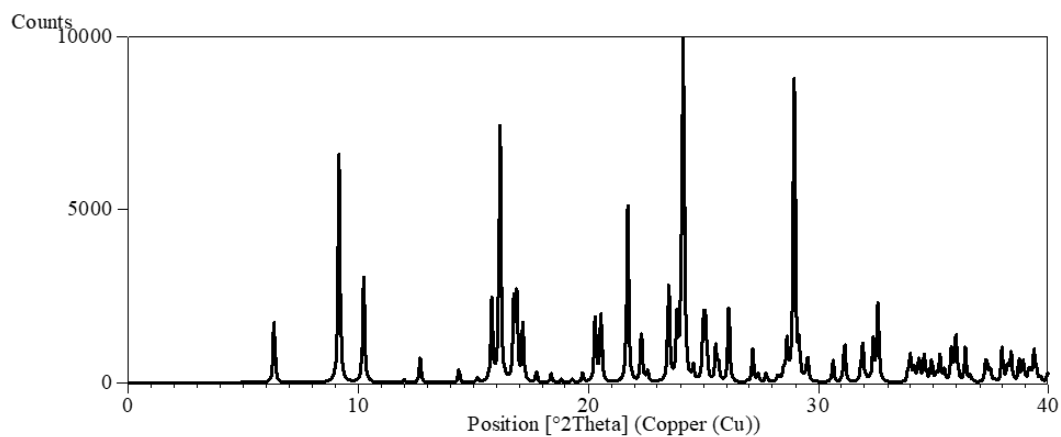
Slika D39. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(4bzpy)(135titfb)** u smjesi s **4bzpy** dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



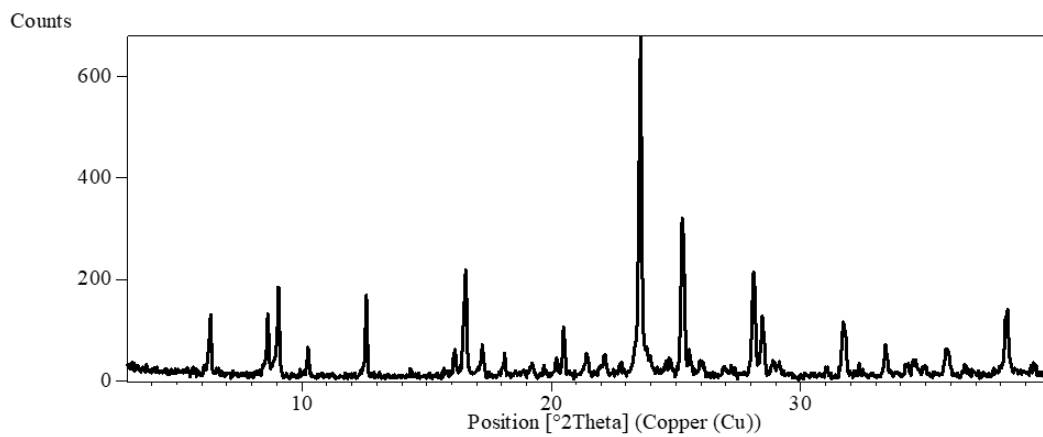
Slika D40. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **3** u smjesi s **4bzpy** dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem (množinski omjer **4bzpy** : **135titfb** = 3: 1).



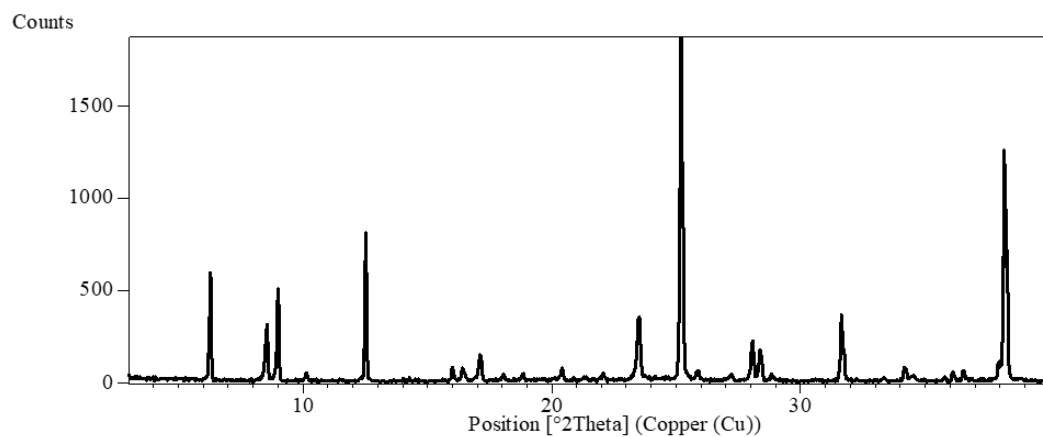
Slika D41. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(4bzpy)(135titfb)** dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem (množinski omjer **4bzpy** : **135titfb** = 1: 1).



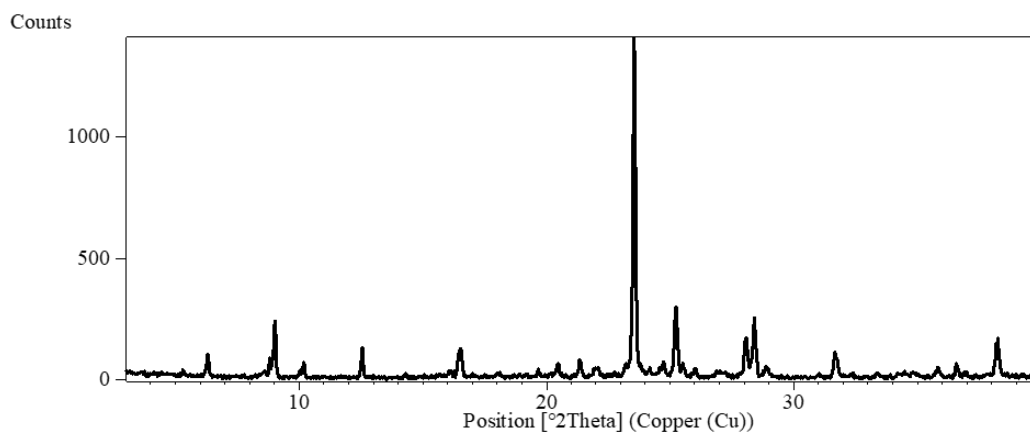
Slika D42. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) (računati iz kristalne strukture).



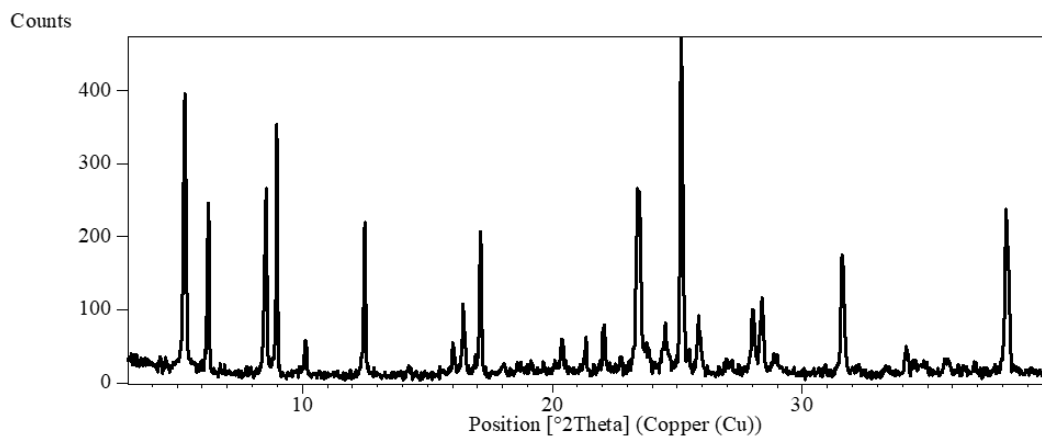
Slika D43. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz metanola.



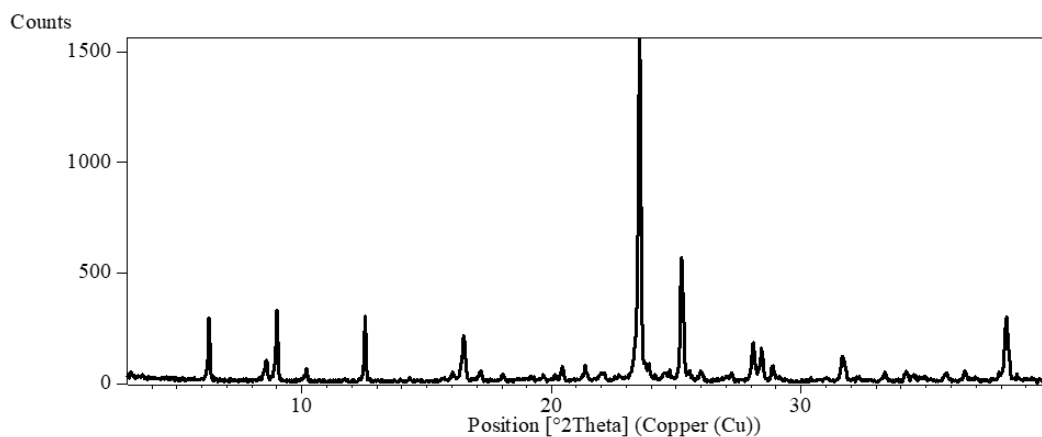
Slika D44. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz etanola.



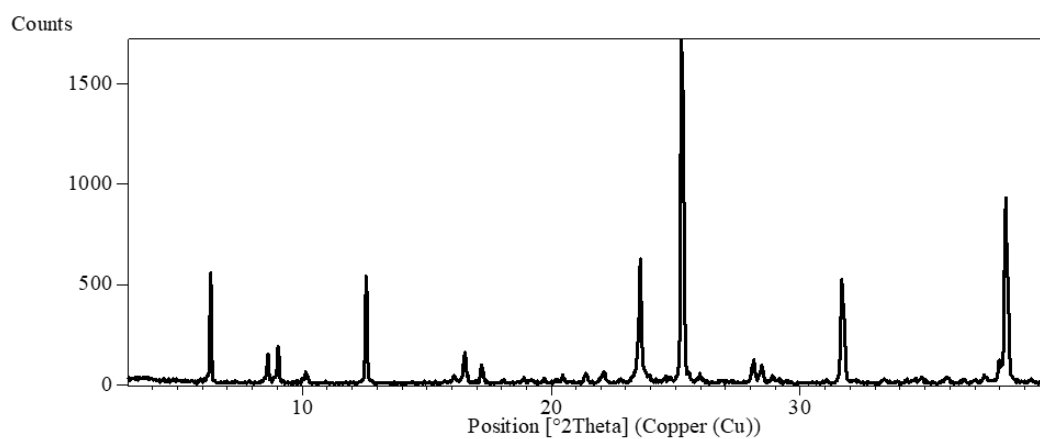
Slika D45. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz acetona.



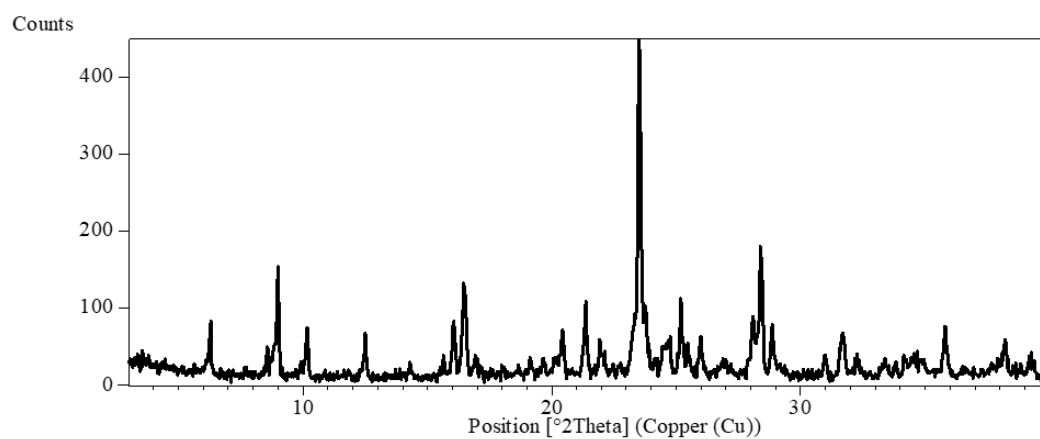
Slika D46. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



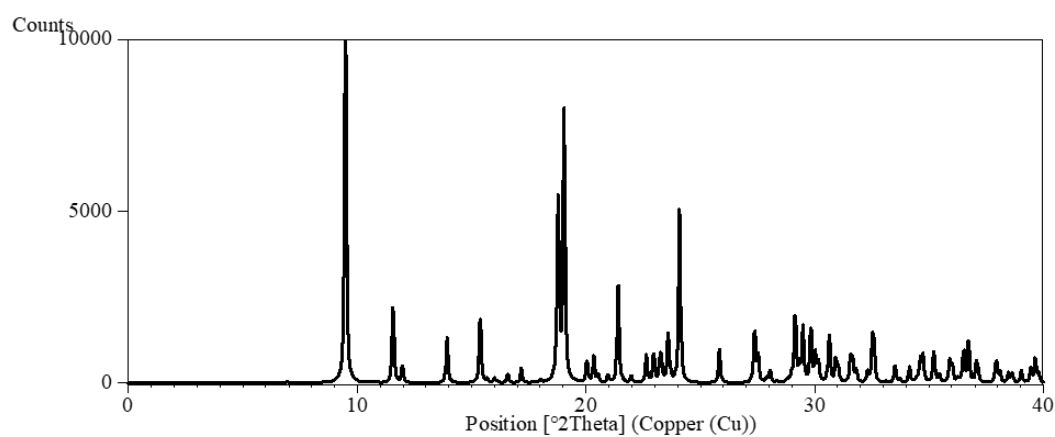
Slika D47. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



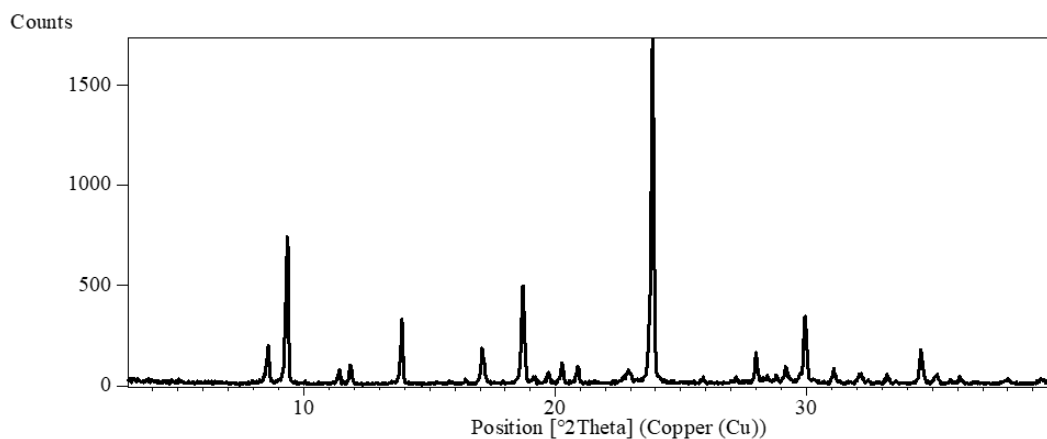
Slika D48. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



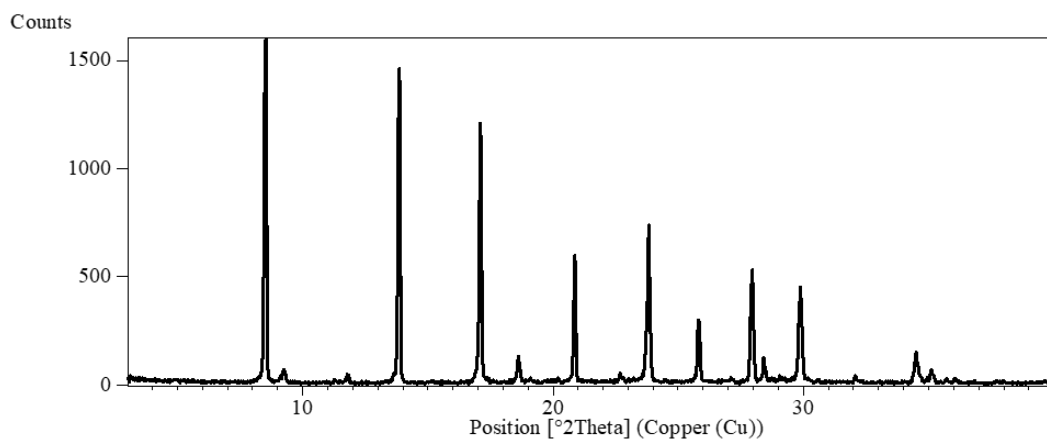
Slika D49. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)(ipfb) dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem.



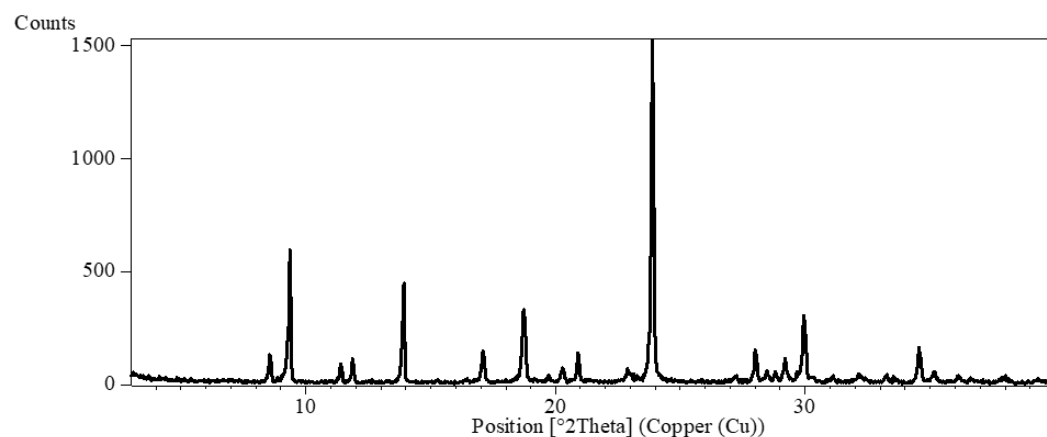
Slika D50. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka (4bzpy)₂(ofib) (računati iz kristalne strukture).



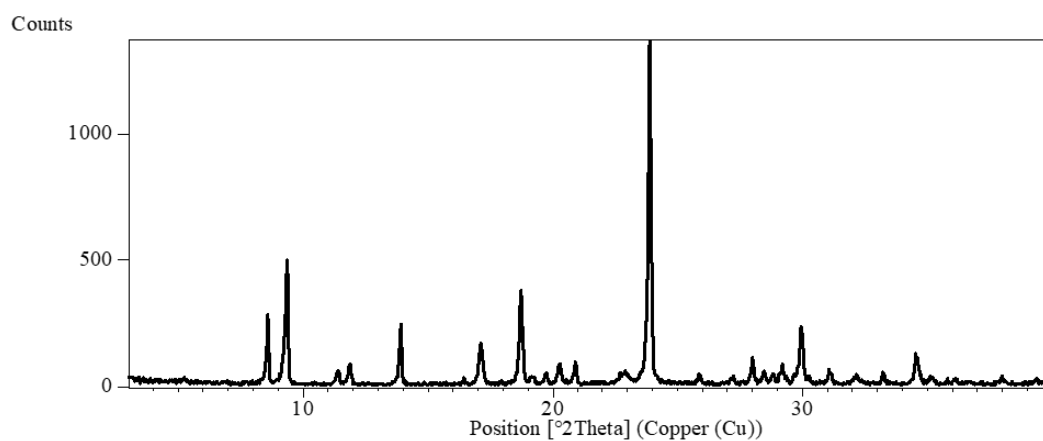
Slika D51. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz metanola.



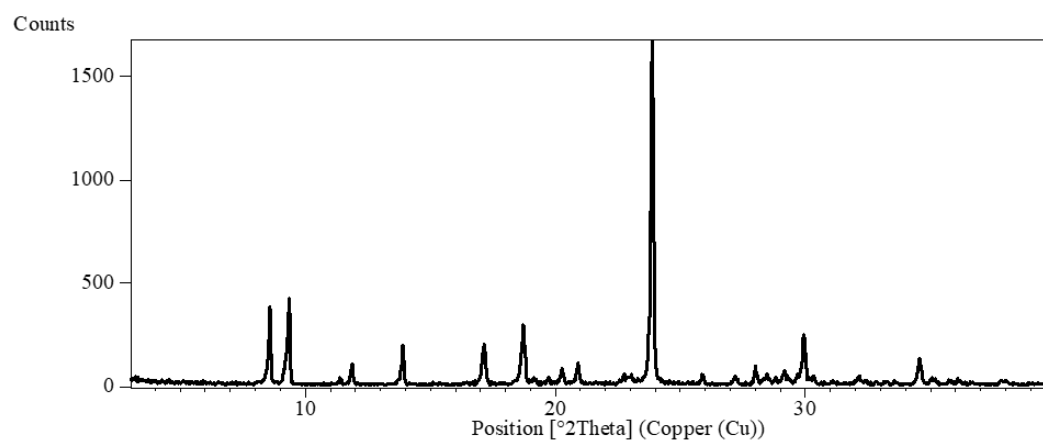
Slika D52. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz etanola.



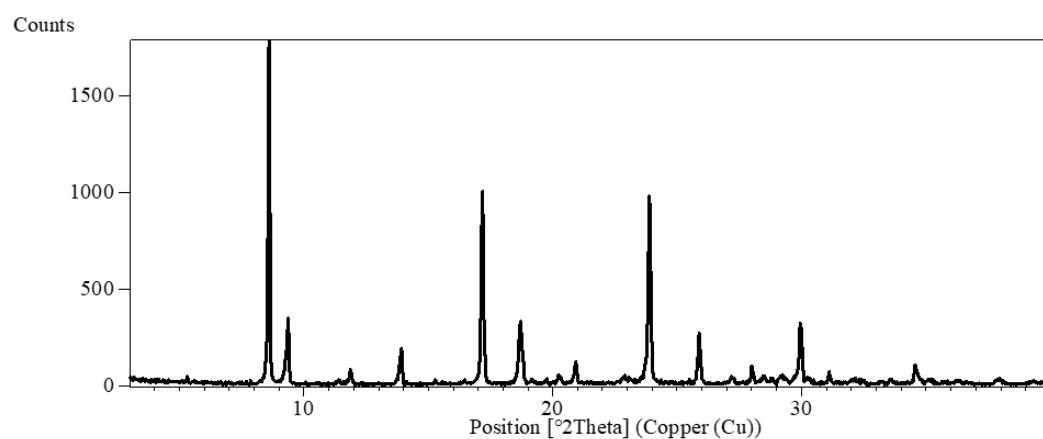
Slika D53. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz acetona.



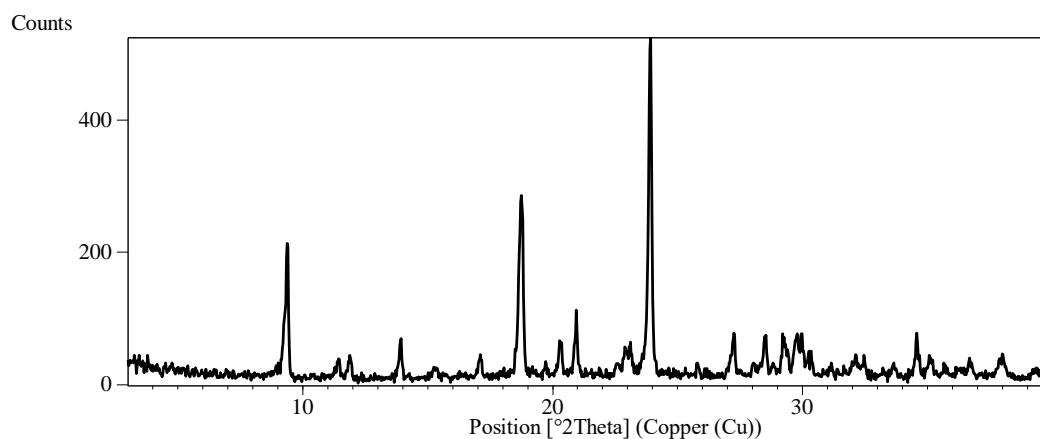
Slika D54. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



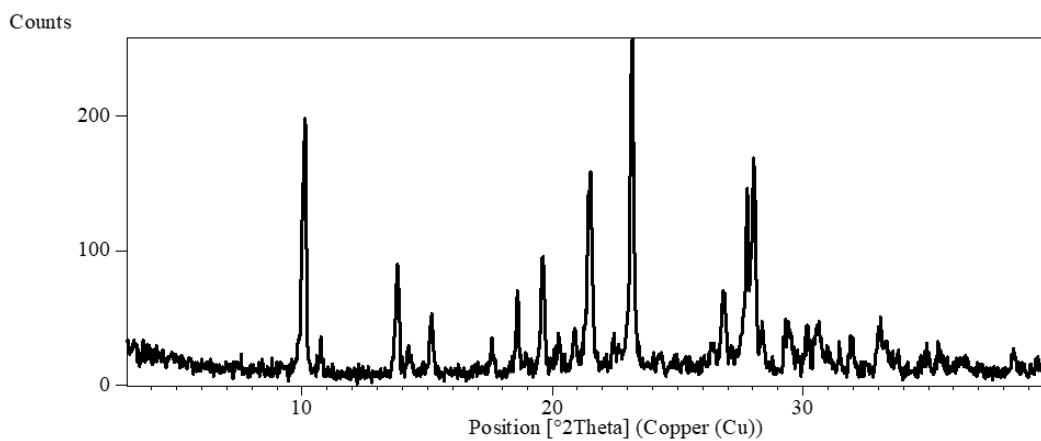
Slika D55. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



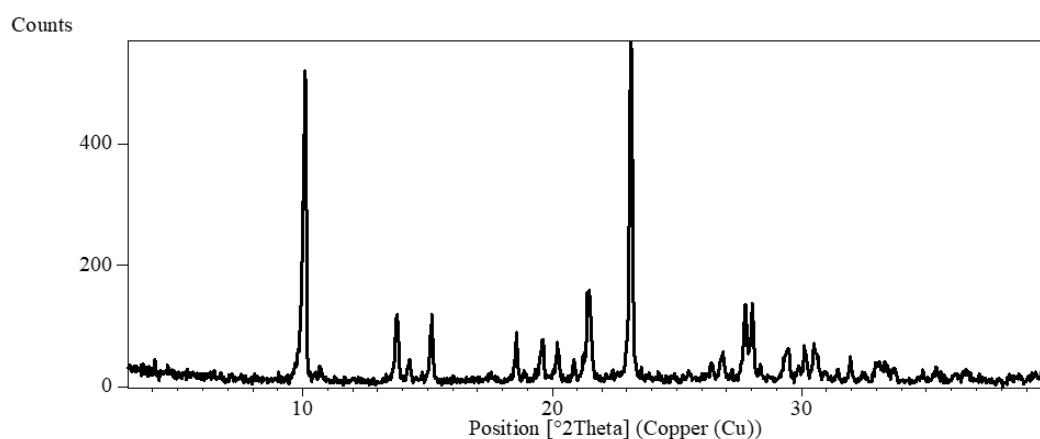
Slika D56. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzpy)_2(ofib)$ u smjesi s $4bzpy$ dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



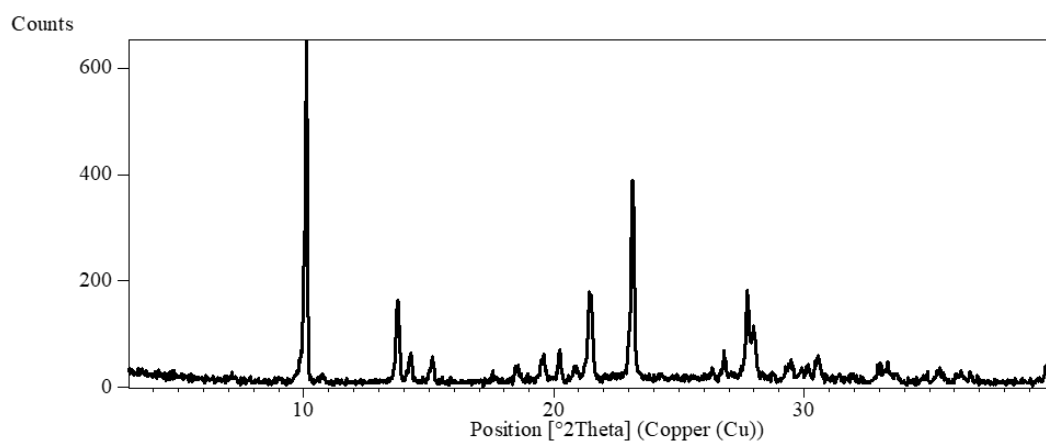
Slika D57. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka $(4bzy)_2(ofib)$ dobivenog etanolom potpomognutim mljevenjem.



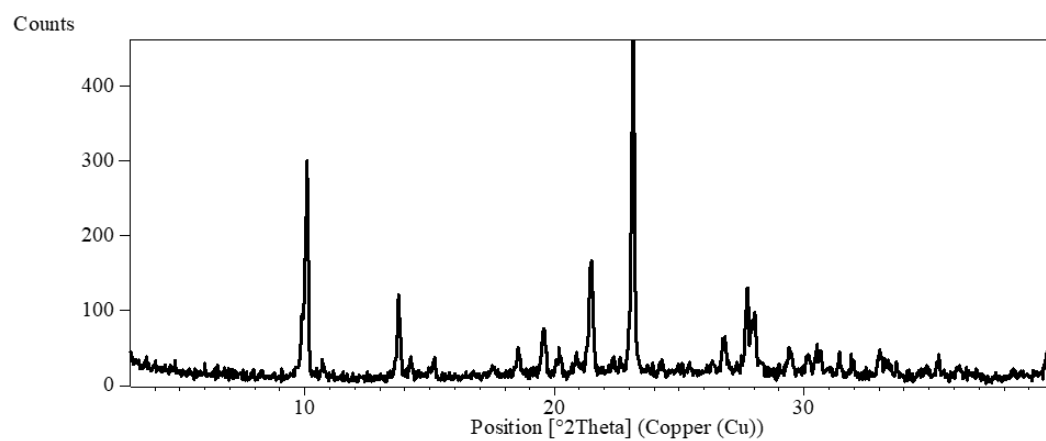
Slika D58. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz metanola.



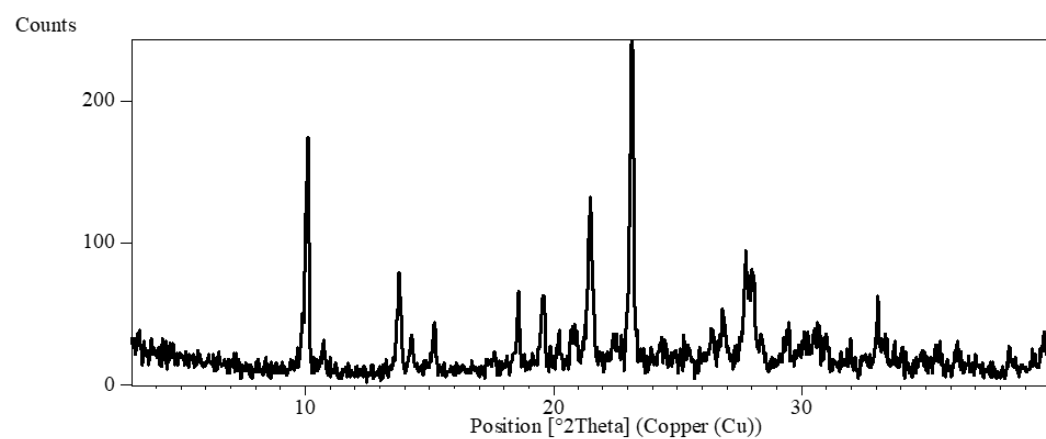
Slika D59. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz etanola.



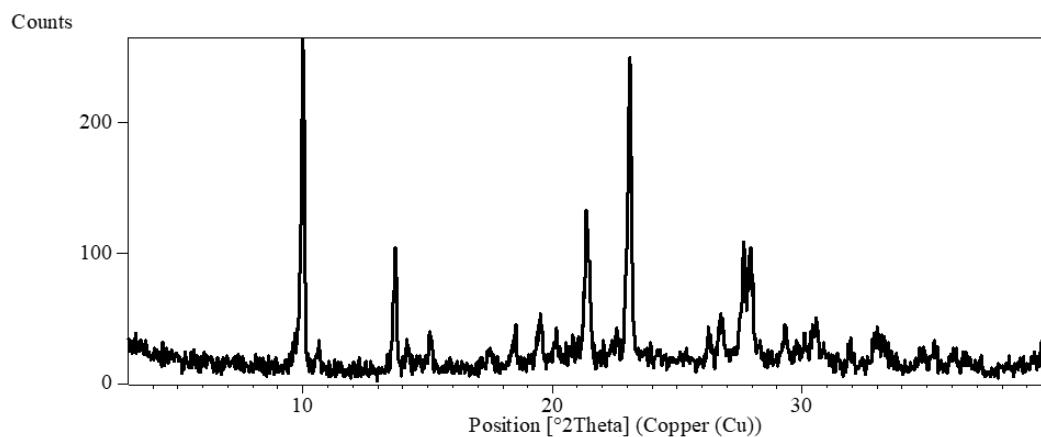
Slika D60. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz acetona.



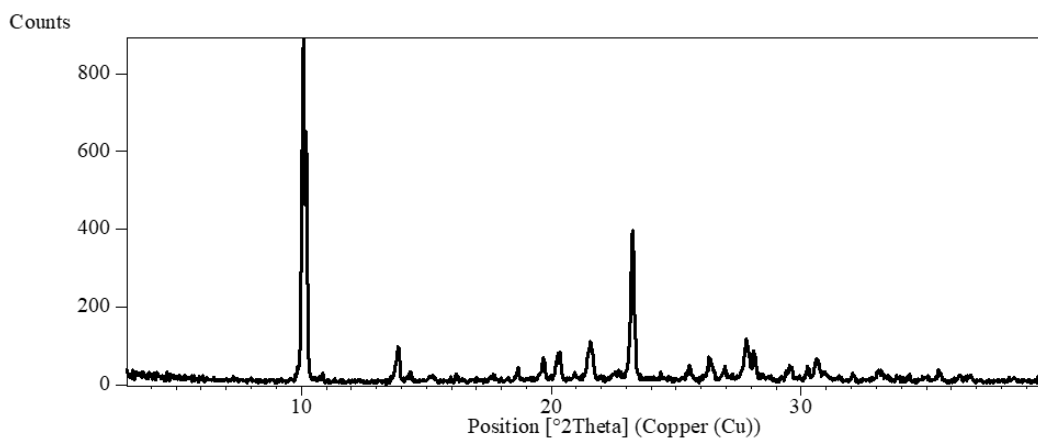
Slika D61. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila.



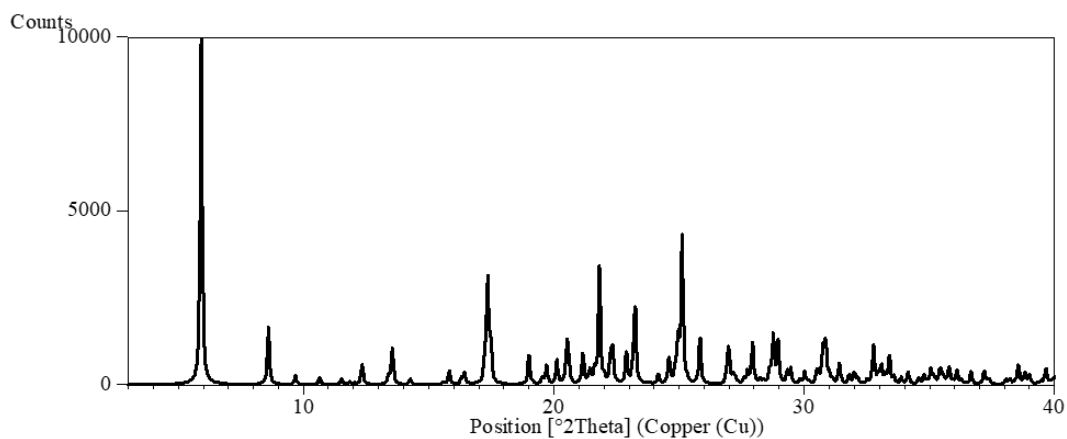
Slika D62. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz kloroforma.



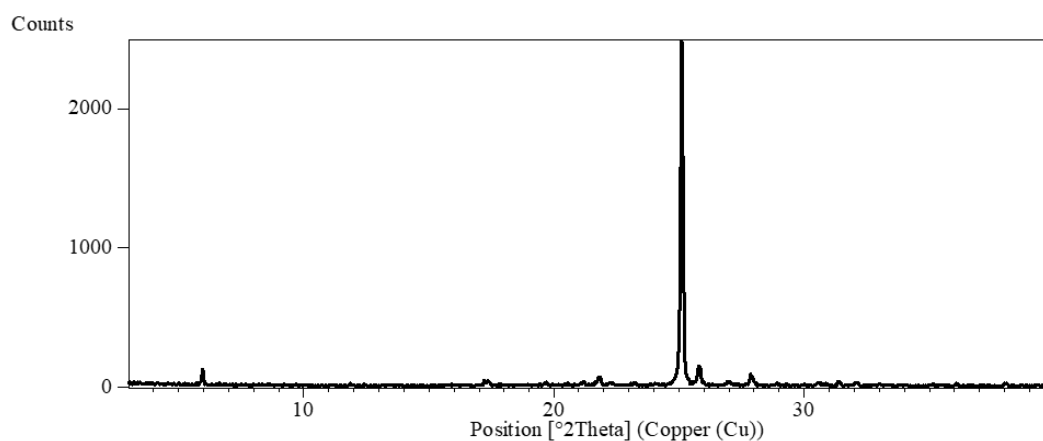
Slika D63. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **4** dobivenog kristalizacijom iz tetrahidrofurana.



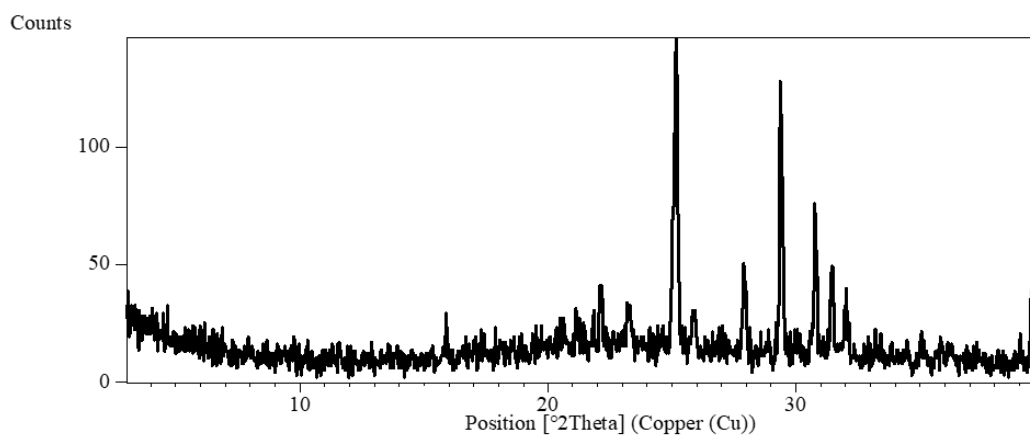
Slika D64. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **5** dobivenog kristalizacijom iz taline.



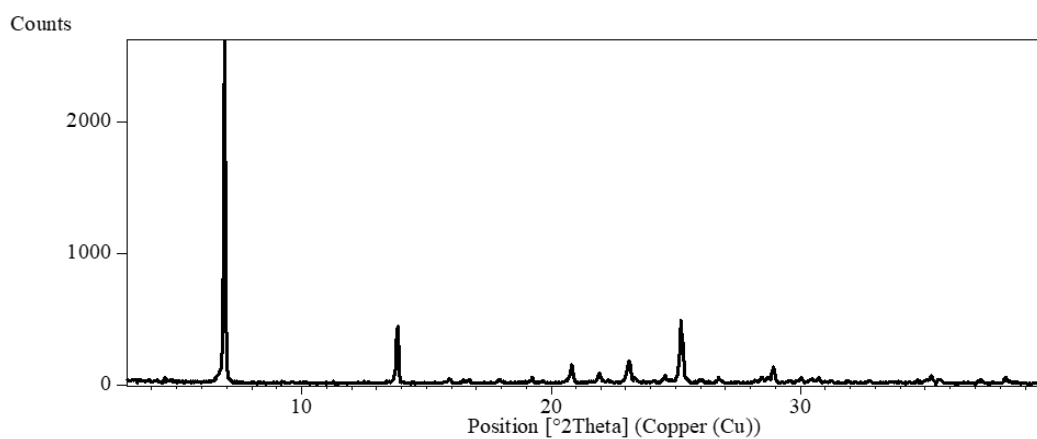
Slika D65. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(3bzy)(135titfb)** (računati iz kristalne strukture).



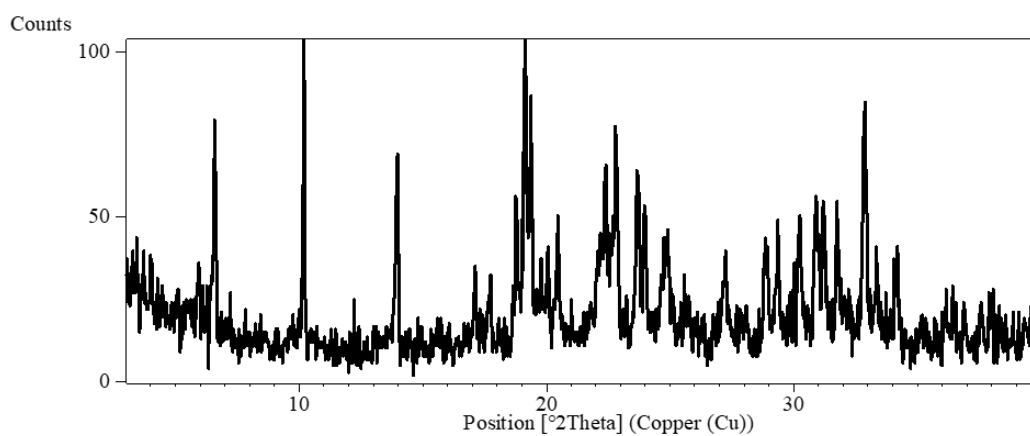
Slika D66. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(3bzy)(135titfb)** dobivenog kristalizacijom iz etanola.



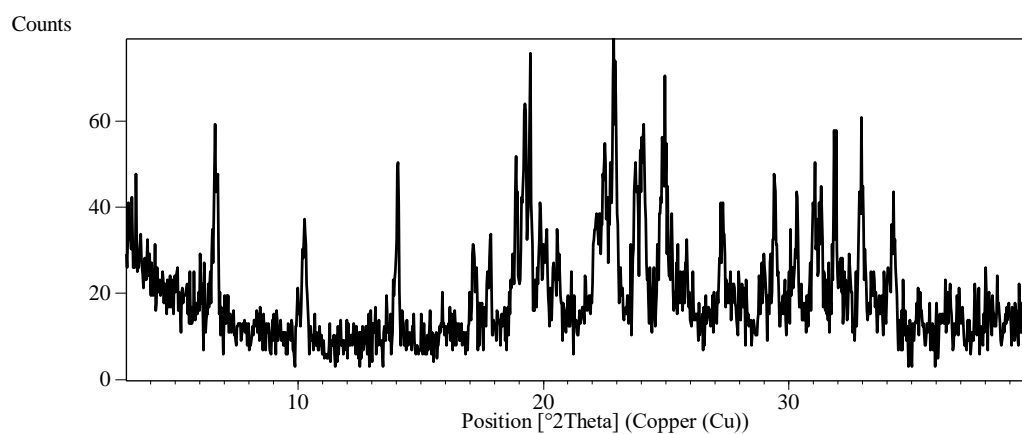
Slika D67. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(3bzy)(135titfb)** dobivenog kristalizacijom iz acetonitrila



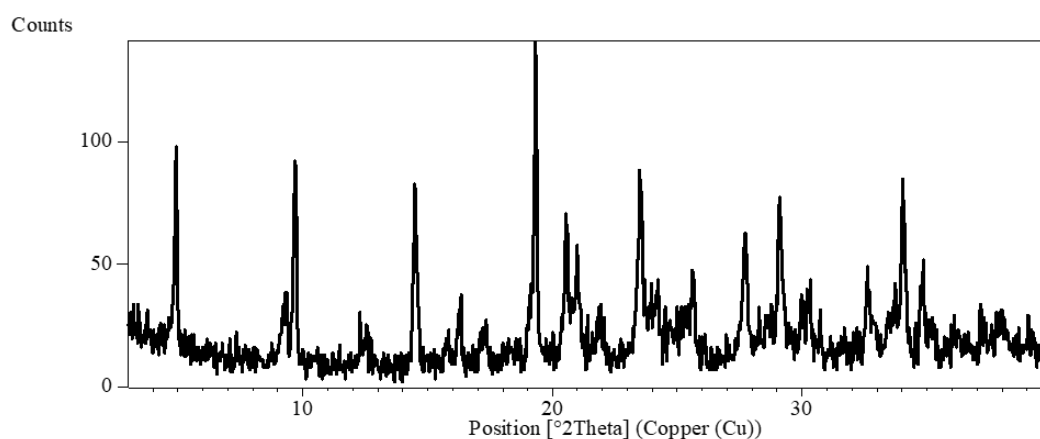
Slika D68. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **6** dobivenog kristalizacijom iz taline.



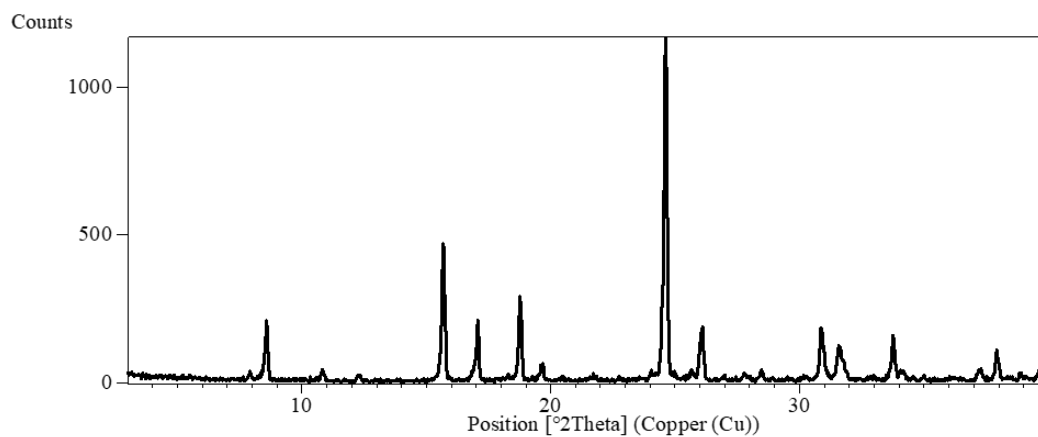
Slika D69. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **7** dobivenog kristalizacijom iz taline (množinski omjer **3bzpy** : **135tifb** = 3 : 1).



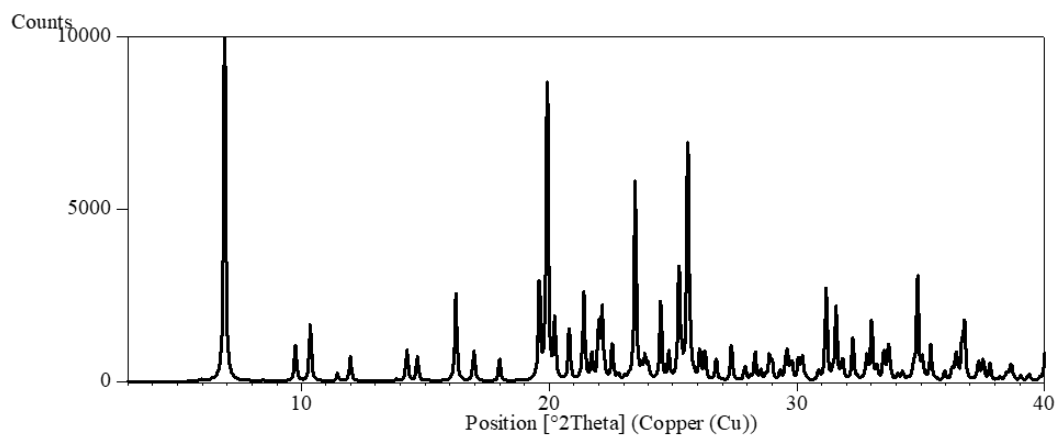
Slika D70. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **7** dobivenog kristalizacijom iz taline (množinski omjer **3bzpy** : **135tifb** = 1 : 1).



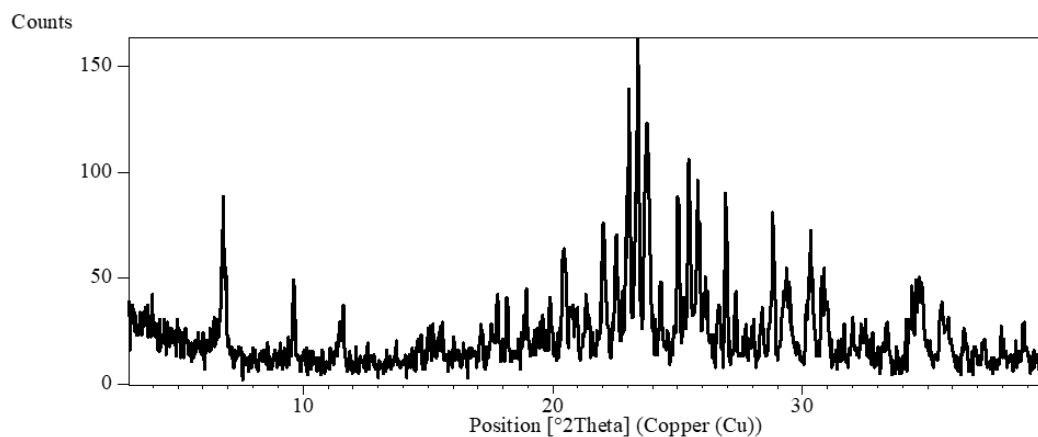
Slika D71. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **8** dobivenog kristalizacijom iz taline.



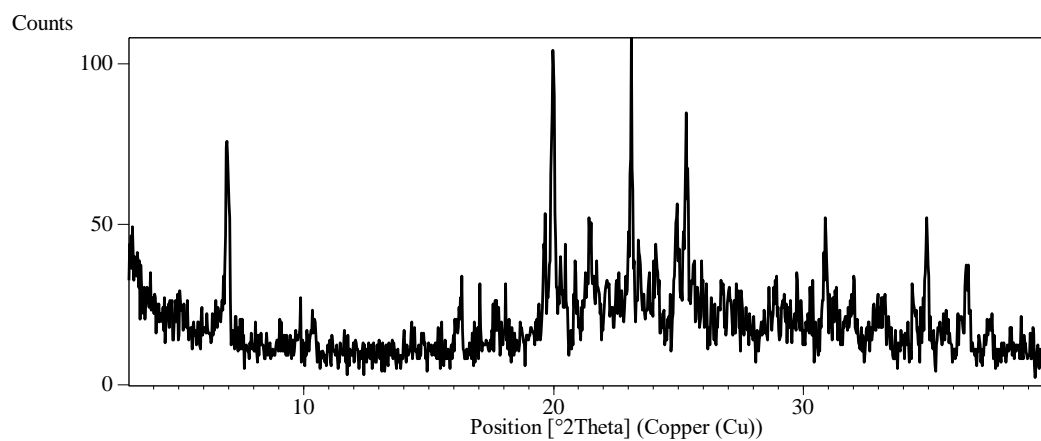
Slika D72. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **9** u smjesi s **3bzpy** dobivenog kristalizacijom iz taline.



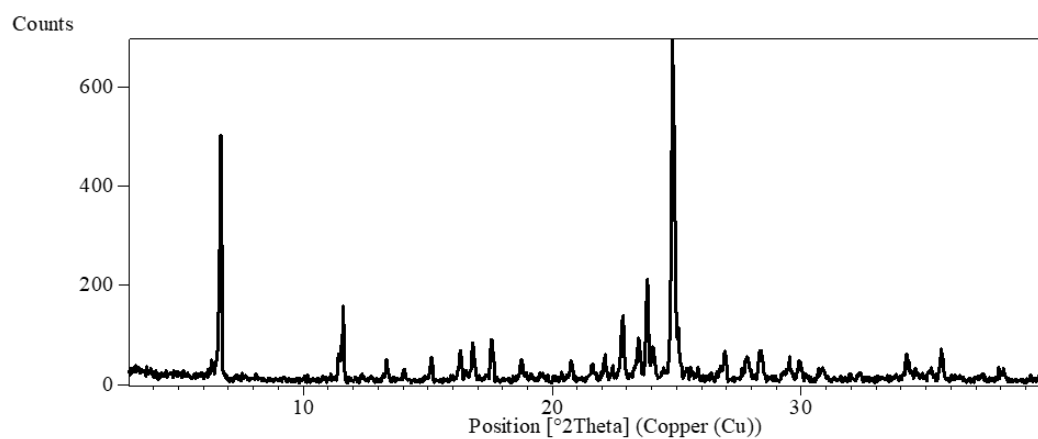
Slika D73. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(2bzpy)(135titfb)** (računati iz kristalne strukture).



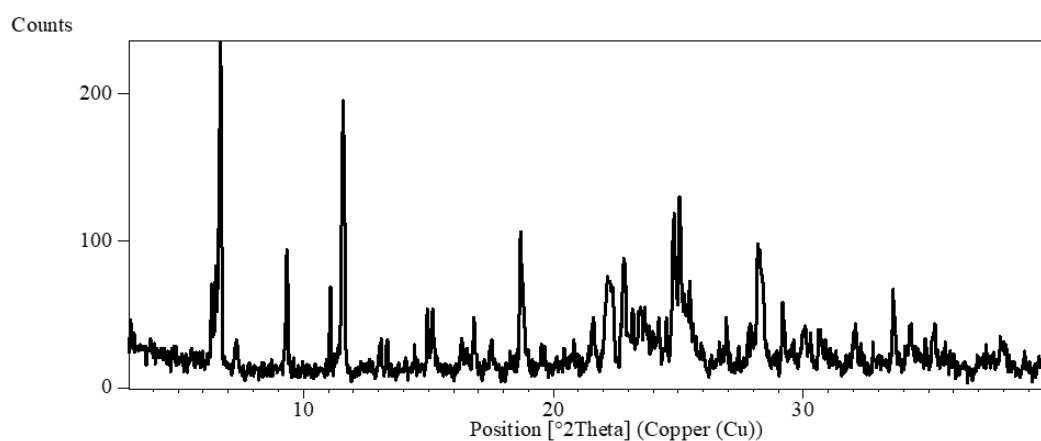
Slika D74. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(2bzpy)(135titfb)** u smjesi s **2bzpy** dobivenog mljevenjem bez dodatka kapljevine.



Slika D75. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka **(2bzpy)(135tifb)** dobivenog mljevenjem bez dodatka kapljevine.



Slika D76. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **10** u smjesi s **2bzpy** dobivenog kristalizacijom iz metanola.



Slika D77. Rentgenski difraktogram praškastog uzorka kristalnog produkta **11** dobivenog mljevenjem.

8.3. Difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu

Tablica D1. Opći kristalografski podatci za strukture $(4bzy)_2(14tffb)$ i $(4bzy)_2(14tfib)$ opisane u Rezultatima i raspravi.

Identifikacijski kôd	$(4bzy)_2(14tffb)$	$(4bzy)_2(14tfib)$	Identifikacijski kôd	$(4bzy)_2(14tffb)$	$(4bzy)_2(14tfib)$
Empirijska formula	$C_{15}H_9BrF_2NO$	$C_{15}H_8F_2INO$	$F(000)$	668	368
M_r	337,14	383,12	Korišteno zračenje	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
T/K	293	150	Raspon 2θ područja mjerenja refleksa/ $^\circ$	7,716 do 52,998	8,432 do 50,000
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	Raspon indeksa mjerenih refleksa	$-7 \leq h \leq 7$ $-13 \leq k \leq 12$ $-17 \leq l \leq 26$	$-5 \leq h \leq 7$ $-8 \leq k \leq 8$ $-19 \leq l \leq 18$
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P-1$	Broj izmjerenih refleksa	7940	3566
$a/\text{\AA}$	5,976(5)	6,0143(4)	Broj neovisnih refleksa	2765 [$R_{\text{int}} = 0,0294$, $R_{\text{sigma}} = 0,0500$]	2342 [$R_{\text{int}} = 0,0334$, $R_{\text{sigma}} = 0,0510$]
$b/\text{\AA}$	10,674(5)	7,5097(7)	Broj podataka / ograničenja/ parametara	2765/0/182	2342/6/182
$c/\text{\AA}$	21,261(5)	16,8021(12)	Dobrota prilagodbe nad F^2 , S^b	1,194	1,253
$\alpha/^\circ$	90	78,117(7)	Konačne R i wR^c vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0251$, $wR_2 = 0,0447$	$R_1 = 0,0555$, $wR_2 = 0,1422$
$\beta/^\circ$	96,437(5)	82,230(5)	Konačne R i wR^c vrijednosti [svi podatci]	$R_1 = 0,0535$, $wR_2 = 0,0469$	$R_1 = 0,0590$, $wR_2 = 0,1442$
$\gamma/^\circ$	90	67,762(7)	Najveći pozitivni / negativni maksimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / $e \text{ \AA}^{-3}$	0,26/−0,26	1,53/−1,04
$V/\text{\AA}^3$	1347,6(13)	686,00(10)	Koeficijenti vaganja g_1 , g_2 u shemi vaganja w^a	0,0227, 0	0,0386, 7,722
Z	4	2	Koeficijent ekstinkcije e u jednadžbi korekcije ekstinkcije ^d	0,0016(4)	0,0044(15)
$\rho_{\text{izračunati}}/\text{g cm}^{-3}$	1,662	1,855	Flackov parametar x^e	–	–
μ/mm^{-1}	3,067	2,351			

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3,$$

$$^b S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2} \text{ gdje je } N_r = \text{broj neovisnih refleksa}, N_p = \text{broj uočjanih parametara},$$

$$^c R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|; wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2},$$

$$^d F_c^* = kF_c[1 + 0,001eF_c^2\lambda^3/\sin 2\Theta]^{-1/4} \text{ gdje je } k \text{ ukupni faktor skale},$$

$$^e I(hkl) = (1 - x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Tablica D2. Opći kristalografski podatci za strukture (4bzpy)(ipfb) i (4bzpy)₂(ofib) opisane u Rezultatima i raspravi.

Identifikacijski kôd	(4bzpy)(ipfb)	(4bzpy) ₂ (ofib)	Identifikacijski kôd	(4bzpy)(ipfb)	(4bzpy) ₂ (ofib)
Empirijska formula	C ₁₈ H ₉ F ₅ INO	C ₂₈ H ₁₈ F ₈ I ₂ N ₂ O ₂	<i>F</i> (000)	920	394
<i>M_r</i>	477,16	820,24	Korišteno zračenje	Mo <i>K</i> α (<i>λ</i> = 0,71073 Å)	
<i>T/K</i>	150	150	Raspon 2Θ područja mjerenja refleksa/°	8,162 do 52,988	8,288 do 52,998
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	Raspon indeksa mjerenih refleksa	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Prostorna grupa	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	Broj izmjerenih refleksa	15407	5614
<i>a/Å</i>	14,1425(16)	6,0560(7)	Broj neovisnih refleksa	3459 [<i>R</i> _{int} = 0,1341, <i>R</i> _{sigma} = 0,1202]	2919 [<i>R</i> _{int} = 0,0505, <i>R</i> _{sigma} = 0,0686]
<i>b/Å</i>	6,1196(8)	9,6381(11)	Broj podataka / ograničenja/ parametara	3459/0/235	2919/0/190
<i>c/Å</i>	19,568(2)	12,9779(12)	Dobrota prilagodbe nad <i>F</i> ² , <i>S</i> ^b	0,975	1,022
<i>α</i> °	90	85,080(8)	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0580, <i>wR</i> ₂ = 0,1012	<i>R</i> ₁ = 0,0493, <i>wR</i> ₂ = 0,1218
<i>β</i> °	99,677(11)	78,567(9)	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [svi podatci]	<i>R</i> ₁ = 0,1064, <i>wR</i> ₂ = 0,1198	<i>R</i> ₁ = 0,0615, <i>wR</i> ₂ = 0,1285
<i>γ</i> °	90	75,286(10)	Najveći pozitivni / negativni maksimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	2,07/-0,73	2,42/-1,39
<i>V/Å</i> ³	1669,5(4)	717,62(14)	Koeficijenti vaganja <i>g</i> ₁ , <i>g</i> ₂ u shemi vaganja <i>w</i> ^a	0,0246, 0	0,0780, 0
<i>Z</i>	4	1	Koeficijent ekstinkcije <i>e</i> u jednadžbi korekcije ekstinkcije ^d	0	0
ρ _{izračunati} /g cm ⁻³	1,898	1,898	Flackov parametar <i>x</i> ^e	–	–
μ/mm ⁻¹	1,977	2,273			

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3,$$

$$^b S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2} \text{ gdje je } N_r = \text{broj neovisnih refleksa, } N_p = \text{broj utočnjanih parametara,}$$

$$^c R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|; wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2},$$

$$^d F_c^* = kF_c[1+0,001eF_c^2\lambda^3/\sin 2\Theta]^{-1/4} \text{ gdje je } k \text{ ukupni faktor skale,}$$

$$^e I(hkl) = (1-x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Tablica D3. Opći kristalografski podatci za strukture (4bzpy)(135titfb) i (3bzpy)(135titfb) opisane u Rezultatima i raspravi.

Identifikacijski kôd	(4bzpy)(135titfb)	(3bzpy)(135titfb)	Identifikacijski kôd	(4bzpy)(135titfb)	(3bzpy)(135titfb)
Empirijska formula	C ₁₈ H ₉ F ₃ I ₃ NO	C ₁₈ H ₉ F ₃ I ₃ NO	<i>F</i> (000)	1272	1272
<i>M_r</i>	692,96	692,96	Korišteno zračenje	Mo <i>K</i> α (<i>λ</i> = 0,71073 Å)	
<i>T/K</i>	150	150	Raspon 2θ područja mjerenja refleksa/°	7,792 do 54,000	8,684 do 52,996
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	Raspon indeksa mjerenih refleksa	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Prostorna grupa	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂₁	Broj izmjerenih refleksa	37721	14447
<i>a</i> /Å	15,744(5)	9,2145(6)	Broj neovisnih refleksa	4259 [<i>R</i> _{int} = 0,0294, <i>R</i> _{sigma} = 0,0148]	7907 [<i>R</i> _{int} = 0,0422, <i>R</i> _{sigma} = 0,0771]
<i>b</i> /Å	7,749(5)	14,1681(11)	Broj podataka / ograničenja/ parametara	4259/0/235	7907/1/469
<i>c</i> /Å	17,829(5)	15,0612(10)	Dobrota prilagobe nad <i>F</i> ² , <i>S</i> ^b	1,091	0,973
α°	90	90	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0182, <i>wR</i> ₂ = 0,0426	<i>R</i> ₁ = 0,0501, <i>wR</i> ₂ = 0,0994
β°	115,778(5)	97,766(6)	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [svi podatci]	<i>R</i> ₁ = 0,0244, <i>wR</i> ₂ = 0,0439	<i>R</i> ₁ = 0,0774, <i>wR</i> ₂ = 0,1129
γ°	90	90	Najveći pozitivni / negativni maksimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	0,76/-0,47	1,38/-0,76
<i>V</i> /Å ³	1958,7(15)	1948,2(2)	Koeficijenti vaganja <i>g</i> ₁ , <i>g</i> ₂ u shemi vaganja <i>w</i> ^a	0,0248, 0,7924	0,0416, 0
<i>Z</i>	4	4	Koeficijent ekstinkcije <i>e</i> u jednadžbi korekcije ekstinkcije ^d	0	0
ρ _{izračunati} /g cm ⁻³	2,35	2,363	Flackov parametar <i>x</i> ^e	–	-0,03(3)
μ/mm ⁻¹	4,821	4,847			

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3,$$

$$^b S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2} \text{ gdje je } N_r = \text{broj neovisnih refleksa, } N_p = \text{broj uočnjavanih parametara,}$$

$$^c R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|; wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2},$$

$$^d F_c^* = kF_c[1+0,001eF_c^2\lambda^3/\sin 2\theta]^{-1/4} \text{ gdje je } k \text{ ukupni faktor skale,}$$

$$^e I(hkl) = (1-x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Tablica D4. Opći kristalografski podatci za strukturu (2bzy)(135titfb) opisanu u Rezultatima i raspravi.

Identifikacijski kôd	(2bzy)(135titfb)	Identifikacijski kôd	(2bzy)(135titfb)
Empirijska formula	C ₁₈ H ₉ F ₃ I ₃ NO	<i>F</i> (000)	1272
<i>M_r</i>	692,96	Korišteno zračenje	Mo <i>Kα</i> ($\lambda = 0,71073$ Å)
<i>T</i> /K	150	Raspon 2 θ područja mjerenja refleksa/ ^o	9,012 do 75,688
Kristalni sustav	monoklinski	Raspon indeksa mjerenih refleksa	$-6 \leq h \leq 6$ $-43 \leq k \leq 41$ $-29 \leq l \leq 26$
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Broj izmjerenih refleksa	32412
<i>a</i> /Å	4,2268(2)	Broj neovisnih refleksa	8860 [<i>R</i> _{int} = 0,0560, <i>R</i> _{sigma} = 0,0864]
<i>b</i> /Å	25,5729(14)	Broj podataka / ograničenja/ parametara	8860/0/236
<i>c</i> /Å	18,1019(12)	Dobrota prilagobe nad <i>F</i> ² , <i>S</i> ^b	1,028
α / ^o	90	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [<i>I</i> $\geq 2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0608, <i>wR</i> ₂ = 0,0698
β / ^o	91,695(6)	Konačne <i>R</i> i <i>wR</i> ^c vrijednosti [svi podatci]	<i>R</i> ₁ = 0,1115, <i>wR</i> ₂ = 0,0805
γ / ^o	90	Najveći pozitivni / negativni maksimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	1,89/-1,37
<i>V</i> /Å ³	1955,81(19)	Koeficijenti vaganja <i>g</i> ₁ , <i>g</i> ₂ u shemi vaganja <i>w</i> ^a	0,0199, 0
<i>Z</i>	4	Koeficijent ekstinkcije <i>e</i> u jednadžbi korekcije ekstinkcije ^d	0
ρ _{izračunati} /g cm ⁻³	2,353	Flackov parametar <i>x</i> ^e	–
μ /mm ⁻¹	4,829		

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P] \text{ gdje je } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3,$$

$$^b S = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_r - N_p)\}^{1/2} \text{ gdje je } N_r = \text{broj neovisnih refleksa, } N_p = \text{broj uočinjavanih parametara,}$$

$$^c R = \Sigma\|F_o\| - |F_c| / \Sigma\|F_o\|; wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2},$$

$$^d F_c^* = kF_c[1+0,001eF_c^2\lambda^3/\sin 2\theta]^{-1/4} \text{ gdje je } k \text{ ukupni faktor skale,}$$

$$^e I(hkl) = (1-x)|F(hkl)|^2 + x|F(-h-k-l)|^2$$

Tablica D5. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (4bzpy)₂(14tfbb).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
Br1–C13	1,881(2)	N1–C1–C2	124,7(2)
C1–C2	1,375(3)	C1–C2–C3	118,89(18)
C2–C3	1,379(3)	C2–C3–C4	117,26(18)
C3–C4	1,380(3)	C2–C3–C6	122,88(17)
C3–C6	1,497(3)	C4–C3–C6	119,80(18)
C4–C5	1,377(4)	C3–C4–C5	119,11(19)
C6–C7	1,484(3)	N1–C5–C4	124,3(2)
C7–C8	1,386(3)	O1–C6–C7	120,39(17)
C7–C12	1,383(3)	C3–C6–C7	120,85(17)
C8–C9	1,381(3)	O1–C6–C3	118,76(18)
C9–C10	1,369(4)	C6–C7–C12	118,85(17)
C10–C11	1,365(3)	C8–C7–C12	118,57(19)
C11–C12	1,369(3)	C6–C7–C8	122,49(18)
C13–C15*	1,373(3)	C7–C8–C9	119,9(2)
C13–C14	1,372(3)	C8–C9–C10	120,2(2)
C14–C15	1,367(3)	C9–C10–C11	120,4(2)
F1–C14	1,342(2)	C10–C11–C12	119,7(2)
F2–C15	1,343(3)	C7–C12–C11	121,2(2)
N1–C1	1,323(3)	Br1–C13–C14	120,59(14)
N1–C5	1,325(3)	Br1–C13–C15*	121,64(15)
O1–C6	1,220(3)	C14–C13–C15*	117,76(17)
		F1–C14–C13	119,91(17)
		F1–C14–C15	119,03(18)
		C13–C14–C15	121,06(18)
		F2–C15–C14	118,60(17)
		F2–C15–C13*	120,23(17)
		C14–C15–C13*	121,17(18)
		C1–N1–C5	115,8(2)
Kutevi između ravnina prstenova			
Ravnine	Kut/°		
R1, R2	54,14(11)		
R1, R3	17,50(10)		
R1, R3	37,50(10)		

*Simetrijski generiran atom

Tablica D6. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (4bzpy)₂(14tfbb).

Međumolekulski kontakti ($d < \Sigma d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C1–N1⋯Br1	2,972(3)	12,6	101,38(15)	
C12–H12⋯F1	2,54	4,9	132	$2-x, 1/2+y, 1/2-z$
C6–O1⋯H1	2,62	3,7	169	$2-x, 1/2+y, 1/2-z$
C2–C1⋯Br1	3,483(4)	2,0	173,08(16)	
C6–O1⋯H2	2,7	0,7	132	$2-x, 1/2+y, 1/2-z$
C10–H10⋯F2	2,66	0,4	137	$1+x, 1/2-y, -1/2+z$
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C15–F2⋯R2	3,300(3)	99,18(11)	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$	

Tablica D7. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (4bzpy)₂(14tfib).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C2	1,376(14)	N1–C1–C2	123,4(9)
C2–C3	1,397(14)	C1–C2–C3	118,8(10)
C3–C4	1,386(14)	C2–C3–C4	118,3(9)
C3–C6	1,508(14)	C2–C3–C6	119,1(9)
C4–C5	1,390(13)	C4–C3–C6	122,4(9)
C6–C7	1,485(14)	C3–C4–C5	119,1(9)
C7–C8	1,397(14)	N1–C5–C4	122,9(9)
C7–C12	1,403(14)	O1–C6–C7	122,1(9)
C8–C9	1,373(15)	C3–C6–C7	120,1(9)
C9–C10	1,376(17)	O1–C6–C3	117,9(9)
C10–C11	1,397(15)	C6–C7–C12	123,9(8)
C11–C12	1,371(14)	C8–C7–C12	118,9(9)
C13–C15*	1,391(13)	C6–C7–C8	117,1(9)
C13–C14	1,378(14)	C7–C8–C9	120,1(11)
C14–C15	1,382(13)	C8–C9–C10	121,1(10)
F1–C14	1,350(10)	C9–C10–C11	119,2(10)
F2–C15	1,345(12)	C10–C11–C12	120,5(10)
I1–C13	2,097(9)	C7–C12–C11	120,1(9)
N1–C1	1,348(14)	I1–C13–C14	121,8(6)
N1–C5	1,337(13)	I1–C13–C15*	121,3(7)
O1–C6	1,211(13)	C14–C13–C15*	117,0(8)
		F1–C14–C13	120,6(8)
		F1–C14–C15	117,5(9)
		C13–C14–C15	121,9(8)
		F2–C15–C14	118,2(8)
		F2–C15–C13*	120,7(8)
		C14–C15–C13*	121,1(9)
		C1–N1–C5	117,6(8)
Kutevi između ravnina prstenova			
Ravnine	Kut/°		
R1, R2	52,7(5)		
R1, R3	8,3(5)		
R1, R3	58,5(5)		

*Simetrijski generiran atom

Tablica D8. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (4bzpy)₂(14tfib).

Međumolekulski kontakti ($d < \sum d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C1–N1···I1	2,802(8)	20,6	123,8(6)	
C8–H8···H8	2,29	4,6	150	$-x, -y, 2-z$
C6–O1···H4	2,64	2,9	160	$-1+x, y, z$
C1–H1···F2	2,62	1,9	122	$-1+x, -1+y, z$
C4–C5···I1	3,636(10)	1,1	165,3(7)	
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C14–F1···R1	3,297(7)	90,5(5)	$x, 1+y, z$	

Tablica D9. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (4bzpy)(ipfb).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C2	1,363(11)	N1–C1–C2	124,1(7)
C2–C3	1,392(10)	C1–C2–C3	119,3(7)
C3–C4	1,394(10)	C2–C3–C4	117,1(7)
C3–C6	1,498(10)	C2–C3–C6	118,5(6)
C4–C5	1,366(10)	C4–C3–C6	124,3(6)
C6–C7	1,495(10)	C3–C4–C5	119,2(7)
C7–C8	1,383(10)	N1–C5–C4	123,9(7)
C7–C12	1,407(10)	O1–C6–C7	120,7(7)
C8–C9	1,387(11)	C3–C6–C7	121,3(6)
C9–C10	1,372(11)	O1–C6–C3	118,0(7)
C10–C11	1,384(11)	C6–C7–C12	117,0(6)
C11–C12	1,354(10)	C8–C7–C12	119,2(7)
C13–C14	1,382(10)	C6–C7–C8	123,6(6)
C13–C18	1,383(10)	C7–C8–C9	120,4(7)
C14–C15	1,392(10)	C8–C9–C10	119,5(7)
C15–C16	1,379(11)	C9–C10–C11	120,3(7)
C16–C17	1,346(11)	C10–C11–C12	120,7(7)
C17–C18	1,378(10)	C7–C12–C11	119,9(7)
F1–C14	1,331(9)	I1–C13–C14	119,6(5)
F2–C15	1,345(9)	I1–C13–C18	121,9(5)
F3–C16	1,348(9)	C14–C13–C18	118,5(7)
F4–C17	1,356(9)	F1–C14–C13	120,8(7)
F5–C18	1,341(8)	F1–C14–C15	118,7(6)
I1–C13	2,105(7)	C13–C14–C15	120,5(7)
N1–C1	1,333(10)	F2–C15–C14	119,0(7)
N1–C5	1,342(9)	F2–C15–C16	121,7(7)
O1–C6	1,214(9)	C14–C15–C16	119,4(7)
		F3–C16–C15	118,3(7)
		F3–C16–C17	121,4(7)
		C15–C16–C17	120,3(8)
Kutevi između ravnina prstenova		F4–C17–C16	119,9(7)
Ravnine	Kut/°	F4–C17–C18	119,3(6)
R1, R2	48,4(4)	C16–C17–C18	120,8(7)
R1, R3	10,1(4)	F5–C18–C13	120,6(6)
R1, R3	47,3(4)	F5–C18–C17	118,8(7)
		C13–C18–C17	120,5(7)
		C1–N1–C5	116,4(6)

Tablica D10. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (4bzpy)(ipfb).

Međumolekulski kontakti ($d < \sum d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C1–N1···I1	2,797(6)	20,8	115,5(4)	
C14–F1···C14	2,998(9)	5,4	151,4(4)	$-x, -1/2+y, 3/2-z$
C10–H10···F3	2,55	4,5	142	$1+x, 3/2-y, -1/2+z$
C14–F1···F4	2,840(6)	3,4	91,0(4)	$x, -1+y, z$
C2–C1···I1	3,579(7)	2,7	169,0(5)	
C3–C4···O1	3,136(9)	2,5	134,0(5)	$x, 1+y, z$
C14–F1···C17	3,123(9)	1,6	116,7(4)	$x, -1+y, z$
C14–F1···C13	3,123(8)	1,6	127,1(4)	$-x, -1/2+y, 3/2-z$
C6–O1···H4	2,69	1,1	155	$x, -1+y, z$
C17–F4···C14	3,157(9)	0,3	113,8(4)	$x, 1+y, z$
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C18–F5···R2	3,559(5)	74,5(4)	$1-x, 1/2+y, 3/2-z$	
C14–F1···R3	3,003(5)	127,5(4)	$-x, -1/2+y, 3/2-z$	

Tablica D11. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (4**bzpy**)₂(ofib).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C2	1,388(9)	N1–C1–C2	123,9(6)
C2–C3	1,393(9)	C1–C2–C3	118,0(6)
C3–C4	1,386(8)	C2–C3–C4	118,8(6)
C3–C6	1,518(8)	C2–C3–C6	122,5(5)
C4–C5	1,388(9)	C4–C3–C6	118,6(6)
C6–C7	1,489(9)	C3–C4–C5	118,8(6)
C7–C8	1,397(9)	N1–C5–C4	123,0(6)
C7–C12	1,400(9)	O1–C6–C7	120,5(6)
C8–C9	1,375(10)	C3–C6–C7	121,6(5)
C9–C10	1,392(11)	O1–C6–C3	117,9(5)
C10–C11	1,380(12)	C6–C7–C12	116,9(6)
C11–C12	1,382(10)	C8–C7–C12	119,8(6)
C13–C14	1,549(9)	C6–C7–C8	123,2(6)
C14–C14*	1,562(8)	C7–C8–C9	119,8(6)
F1–C13	1,349(8)	C8–C9–C10	120,1(7)
F2–C13	1,351(8)	C9–C10–C11	120,5(7)
F3–C14	1,343(7)	C10–C11–C12	119,9(7)
F4–C14	1,343(7)	C7–C12–C11	119,8(6)
I1–C13	2,164(7)	I1–C13–F1	110,7(4)
N1–C1	1,333(8)	F1–C13–F2	107,3(5)
N1–C5	1,343(9)	I1–C13–F2	109,4(4)
O1–C6	1,235(8)	F1–C13–C14	108,7(5)
		I1–C13–C14	111,9(4)
		F2–C13–C14	108,6(5)
		F3–C14–F4	108,1(5)
		F4–C14–C13	108,4(4)
		F3–C14–C13	107,7(5)
		F4–C14–C14*	107,7(5)
		F3–C14–C14*	108,3(4)
		C13–C14–C14*	116,6(5)
		C1–N1–C5	117,5(5)
		I3–C17–C18	121,53(1)
		C16–C17–C18	116,09(1)
		F3–C18–C13	118,53(1)
		F3–C18–C17	117,71(1)
		C13–C18–C17	123,76(1)
		C1–N1–C5	116,15(1)
Kutevi između ravnina prstenova			
Ravnine	Kut/°		
R1, R2	49,3(3)		

*Simetrijski generiran atom

Tablica D12. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (4**bzpy**)₂(ofib).

Međumolekulski kontakti ($d < \Sigma d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C1–N1···I1	2,812(5)	20,4	125,9(4)	
C5–H5···F4	2,56	4,1	170	$-1+x,y,z$
C6–O1···C2	3,117(8)	3,1	146,9(4)	$-1+x,y,z$
C4–C5···I1	3,600(7)	2,2	165,1(5)	
C4–C5···H9	2,86	1,4	101	$1-x,2-y,1-z$
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C13–F2···R2	3,777(5)	151,8(4)	$2-x, 1-y, 1-z$	

Tablica D13. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (4bzpy)(135titfb).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C2	1,385(4)	N1–C1–C2	123,8(3)
C2–C3	1,383(4)	C1–C2–C3	118,8(3)
C3–C4	1,388(4)	C2–C3–C4	118,3(3)
C3–C6	1,503(4)	C2–C3–C6	119,4(3)
C4–C5	1,395(4)	C4–C3–C6	122,2(2)
C6–C7	1,482(4)	C3–C4–C5	118,2(3)
C7–C8	1,383(4)	N1–C5–C4	123,7(3)
C7–C12	1,396(4)	O1–C6–C7	121,7(3)
C8–C9	1,382(4)	C3–C6–C7	120,1(3)
C9–C10	1,376(5)	O1–C6–C3	118,2(2)
C10–C11	1,377(5)	C6–C7–C12	118,5(3)
C11–C12	1,372(4)	C8–C7–C12	119,0(2)
C13–C14	1,376(4)	C6–C7–C8	122,5(2)
C13–C18	1,385(4)	C7–C8–C9	120,2(3)
C14–C15	1,386(4)	C8–C9–C10	120,3(3)
C15–C16	1,379(4)	C9–C10–C11	119,9(3)
C16–C17	1,376(4)	C10–C11–C12	120,3(3)
C17–C18	1,383(4)	C7–C12–C11	120,3(3)
F1–C14	1,341(3)	I1–C13–C14	121,57(19)
F2–C16	1,346(3)	I1–C13–C18	121,9(2)
F3–C18	1,349(4)	C14–C13–C18	116,5(2)
I1–C13	2,099(3)	F1–C14–C13	118,5(2)
I2–C15	2,086(3)	F1–C14–C15	118,4(3)
I3–C17	2,076(3)	C13–C14–C15	123,1(3)
N1–C1	1,327(4)	I2–C15–C14	120,0(2)
N1–C5	1,328(4)	I2–C15–C16	122,7(2)
O1–C6	1,223(4)	C14–C15–C16	117,3(3)
		F2–C16–C15	118,5(3)
		F2–C16–C17	118,7(2)
		C15–C16–C17	122,8(2)
Kutevi između ravnina prstenova		I3–C17–C16	122,25(18)
Ravnine	Kut/°	I3–C17–C18	120,7(2)
R1, R2	58,97(14)	C16–C17–C18	117,0(2)
R1, R3	9,85(13)	F3–C18–C13	118,2(2)
R1, R3	49,40(13)	F3–C18–C17	118,5(2)
		C13–C18–C17	123,3(3)
		C1–N1–C5	117,2(3)

Tablica D14. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (4bzpy)(135titfb).

Međumolekulski kontakti ($d < \sum d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C1–N1⋯I1	2,853(3)	19,3	112,08(18)	
C6–O1⋯I2	3,001(3)	14,3	160,63(19)	$-1+x, 3/2-y, -1/2+z$
C13–I1⋯I3	3,837(3)	3,0	105,06(8)	$x, 3/2-y, -1/2+z$
C2–C1⋯I1	3,570(4)	3,0	171,0(2)	
C6–O1⋯C10	3,156(4)	1,9	100,74(18)	$-1-x, 3-y, -z$
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C16–F2⋯R1	3,707(3)	77,29(12)	$-x, 2-y, 1-z$	
C15–I2⋯R2	3,802(3)	102,82(8)	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	
C13–I1⋯R3	3,590(3)	84,85(7)	$-x, 1-y, 1-z$	

Tablica D15. Duljine veza i kutevi između veza u strukturi (3bzpy)(135titfb).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C2	1,34(3)/1,38(3)	N1–C1–C2	125,9(18)/125,5(18)
C2–C3	1,42(3)/1,37(3)	C1–C2–C6	121,1(17)/119,4(16)
C2–C6	1,49(3)/1,49(3)	C3–C2–C6	122,9(16)/123,6(16)
C3–C4	1,35(3)/1,38(3)	C1–C2–C3	116,0(17)/116,9(17)
C4–C5	1,37(3)/1,36(3)	C2–C3–C4	119,0(19)/118,6(18)
C6–C7	1,50(3)/1,50(3)	C3–C4–C5	121(2)/118,5(18)
C7–C8	1,40(3)/1,34(3)	N1–C5–C4	120,7(18)/125,1(18)
C7–C12	1,35(3)/1,39(3)	O1–C6–C7	119,6(17)/121,8(17)
C8–C9	1,34(3)/1,40(3)	C2–C6–C7	120,9(17)/118,1(16)
C9–C10	1,34(3)/1,36(3)	O1–C6–C2	119,5(18)/120,0(18)
C10–C11	1,38(4)/1,34(5)	C6–C7–C12	120,3(18)/119,1(18)
C11–C12	1,39(3)/1,39(4)	C8–C7–C12	119,3(18)/118,7(19)
C13–C14	1,41(2)/1,39(2)	C6–C7–C8	120,4(17)/122,0(17)
C13–C18	1,36(2)/1,38(2)	C7–C8–C9	120,8(18)/121,5(18)
C14–C15	1,36(2)/1,38(2)	C8–C9–C10	121(2)/120(3)
C15–C16	1,33(3)/1,38(2)	C9–C10–C11	120(2)/119(3)
C16–C17	1,41(2)/1,40(2)	C10–C11–C12	121(2)/122(2)
C17–C18	1,36(2)/1,36(2)	C7–C12–C11	119(2)/119(2)
F1–C18	1,334(18)/1,32(2)	I1–C13–C14	122,0(12)/121,8(12)
F2–C16	1,37(2)/1,32(2)	I1–C13–C18	122,5(12)/123,3(12)
F3–C14	1,352(19)/1,361(18)	C14–C13–C18	115,4(14)/114,9(14)
I1–C13	2,096(15)/2,088(15)	F3–C14–C13	116,8(15)/117,8(15)
I2–C17	2,074(15)/2,070(18)	F3–C14–C15	120,6(15)/117,9(15)
I3–C15	2,078(17)/2,084(17)	C13–C14–C15	122,6(15)/124,2(16)
N1–C1	1,32(3)/1,32(3)	I3–C15–C14	120,1(13)/121,2(13)
N1–C5	1,35(3)/1,30(3)	I3–C15–C16	122,4(13)/121,6(12)
O1–C6	1,19(3)/1,22(3)	C14–C15–C16	117,4(16)/117,3(16)
		F2–C16–C15	119,5(16)/119,1(15)
		F2–C16–C17	115,8(15)/119,7(15)
		C15–C16–C17	124,7(16)/121,1(15)
		I2–C17–C16	123,1(12)/119,9(12)
		I2–C17–C18	122,5(11)/122,3(12)
		C16–C17–C18	114,4(14)/117,7(15)
		F1–C18–C13	117,6(14)/117,7(14)
		F1–C18–C17	117,0(13)/117,7(14)
		C13–C18–C17	125,3(15)/124,6(15)
		C1–N1–C5	117,8(17)/115,3(18)

*Vrijednosti ispred kose crte odgovaraju duljinama i kutevima u prvom molekulskom kompleksu (imena atoma bez sufiksa), a nakon kose crte drugom molekulskom kompleksu (imena atoma sa sufiksom 'A'),

Tablica D16. Kutevi između ravnina prstenova, međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (3bzpy)(135tifb).

Kutevi između ravnina prstenova					
Ravnine	Kut/°	Ravnine	Kut/°	Ravnine	Kut/°
R1, R2	61,7(11)	R5, R6	83,8(9)	R2, R5	1,7(10)
R1, R3	24,8(9)	R1, R4	4,2(10)	R2, R6	82,4(9)
R2, R3	85,3(9)	R1, R5	63,2(11)	R3, R4	28,5(9)
R4, R5	59,1(10)	R1, R6	21,4(10)	R3, R5	86,7(9)
R4, R6	25,2(9)	R2, R4	57,6(10)	R3, R6	3,6(8)
Međumolekulski kontakti ($d < \Sigma d_{vdw}$)					
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator	
C1A–N1A···I1A	2,879(17)	18,4	120,3(13)		
C1–N1···I1	2,950(17)	16,4	121,2(12)		
C15A–I2A···I3A	3,8193(18)	3,5	164,0(5)	$-1+x, y, z$	
C6A–O1A···H9A	2,63	3,3	115	$2-x, -1/2+y, 1-z$	
H12A–C12A···I3A	3,56(2)	3,3	103	$x, y, -1+z$	
C8A–C9A···F1	3,07(2)	3,2	116,8(13)		
C17–I2···I3	3,8380(18)	3,0	163,5(4)	$1+x, y, z$	
H11A–C11A···I3A	3,60(2)	2,2	101	$x, y, -1+z$	
H11–C11···I3	3,62(2)	1,6	105	$x, y, 1+z$	
C8–C9···F1A	3,13(3)	1,3	120,3(14)		
C15–I3···C14A	3,642(17)	1,1	76,2(5)	$x, y, -1+z$	
H12–C12···I3	3,659(19)	0,5	107	$x, y, 1+z$	
Interakcije s π -sustavima					
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator		
C15–I3···R2	3,534(9)	161,2(5)	$x, y, -1+z$		
C17A–I3A···R3	3,564(9)	158,6(5)	$x, y, 1+z$		
C14A–F1A···R4	3,071(12)	110,0(9)	$1-x, -1/2+y, 1-z$		
C15–I3···R6	3,887(7)	80,6(5)	$1-x, 1/2+y, 1-z$		

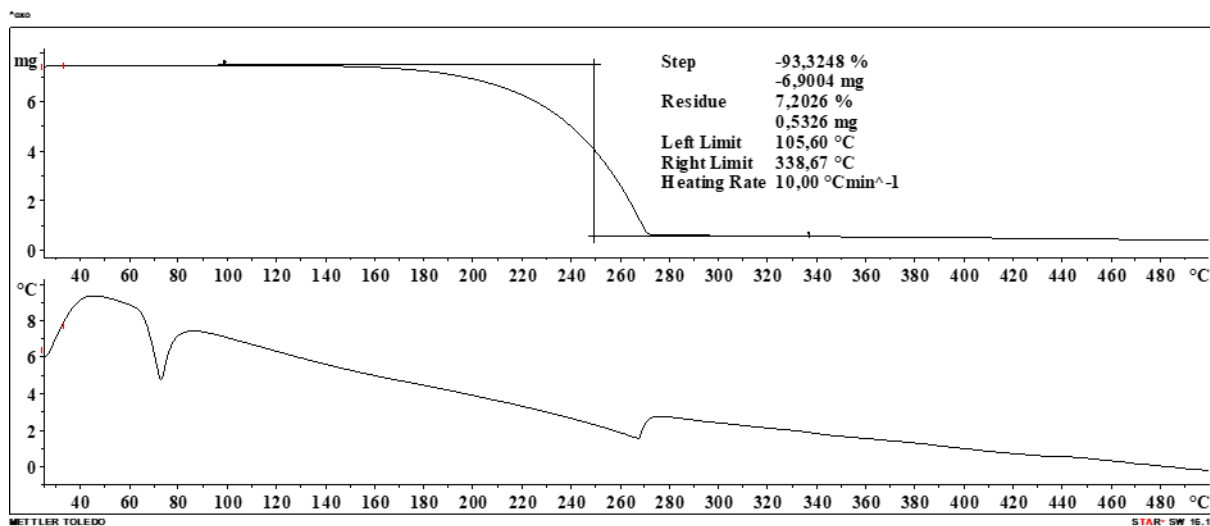
Tablica D17. Duljine veza, kutevi između veza i kutevi između ravnina prstenova u strukturi (2bzpy)(135titfb).

Duljine kovalentnih veza		Meduvezni kutevi	
Veza	Duljina/Å	Veze	Kut/°
C1–C6	1,5020(1)	C2–C1–C6	118,71(1)
C1–C2	1,3893(1)	N1–C1–C2	122,64(1)
C2–C3	1,3799(1)	N1–C1–C6	118,62(1)
C3–C4	1,3731(1)	C1–C2–C3	119,58(1)
C4–C5	1,3728(1)	C2–C3–C4	118,37(1)
C6–C7	1,4805(1)	C3–C4–C5	119,05(1)
C7–C8	1,3932(1)	N1–C5–C4	124,19(1)
C7–C12	1,3957(1)	O1–C6–C7	121,29(1)
C8–C9	1,3853(1)	C1–C6–C7	121,85(1)
C9–C10	1,3727(1)	O1–C6–C1	116,78(1)
C10–C11	1,3871(1)	C6–C7–C12	119,23(1)
C11–C12	1,3819(1)	C8–C7–C12	119,19(1)
C13–C14	1,3840(1)	C6–C7–C8	121,58(1)
C13–C18	1,3760(1)	C7–C8–C9	119,96(1)
C14–C15	1,3975(1)	C8–C9–C10	120,49(1)
C15–C16	1,3788(1)	C9–C10–C11	120,15(1)
C16–C17	1,3880(1)	C10–C11–C12	119,92(1)
C17–C18	1,3890(1)	C7–C12–C11	120,28(1)
F1–C14	1,3454(1)	I1–C13–C14	121,71(1)
F2–C16	1,3530(1)	I1–C13–C18	121,26(1)
F3–C18	1,3520(1)	C14–C13–C18	116,98(1)
I1–C13	2,0886(1)	F1–C14–C13	119,12(1)
I2–C15	2,0905(1)	F1–C14–C15	118,06(1)
I3–C17	2,0800(1)	C13–C14–C15	122,82(1)
N1–C1	1,3505(1)	I2–C15–C14	121,41(1)
N1–C5	1,3504(1)	I2–C15–C16	121,98(1)
O1–C6	1,2328(1)	C14–C15–C16	116,60(1)
		F2–C16–C15	118,15(1)
		F2–C16–C17	118,12(1)
		C15–C16–C17	123,73(1)
Kutevi između ravnina prstenova		I3–C17–C16	122,29(1)
Ravnine	Kut/°	I3–C17–C18	121,53(1)
R1, R2	52,11(2)	C16–C17–C18	116,09(1)
R1, R3	41,25(2)	F3–C18–C13	118,53(1)
R1, R3	62,79(2)	F3–C18–C17	117,71(1)
		C13–C18–C17	123,76(1)
		C1–N1–C5	116,15(1)

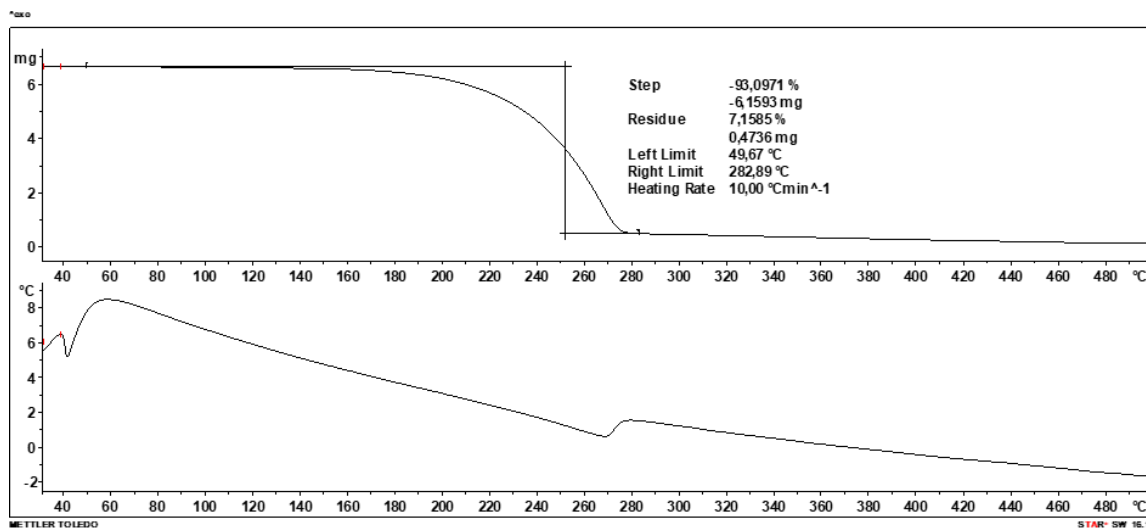
Tablica D18. Međumolekulski kontakti i interakcije s π -sustavima u strukturi (2bzpy)(135titfb).

Međumolekulski kontakti ($d < \sum d_{vdw}$)				
Kontakt	Duljina/Å	R.S./%	Kut/°	Simetrijski operator
C6–O1···I1	2,9451(2)	15,7	158,20(1)	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
C1–N1···I2	3,0252(2)	14,2	145,36(1)	$-1+x, y, z$
C4–H4···F3	2,48	7,1	141	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
C4–C5···I2	3,4902(2)	5,2	176,54(1)	$-1+x, y, z$
C17–I3···F1	3,2941(2)	4,6	153,95(1)	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
C5–H5···I2	3,11	2,2	106	$-1+x, y, z$
Interakcije s π -sustavima				
Kontakt	Duljina/Å	Kut/°	Simetrijski operator	
C16–F2···R3	3,7672(2)	79,73(1)	$1+x, y, z$	

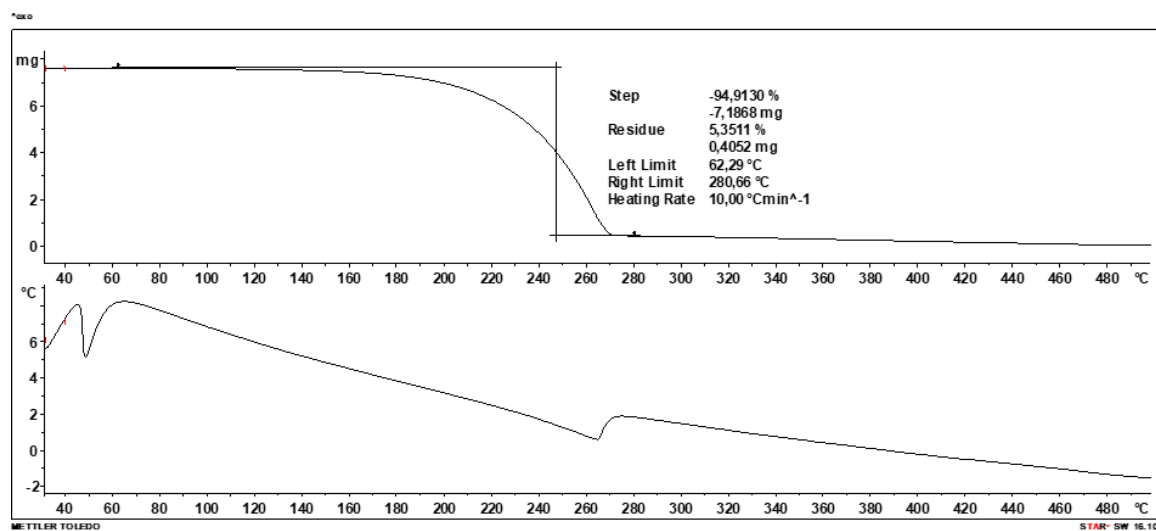
8.4. Termička analiza



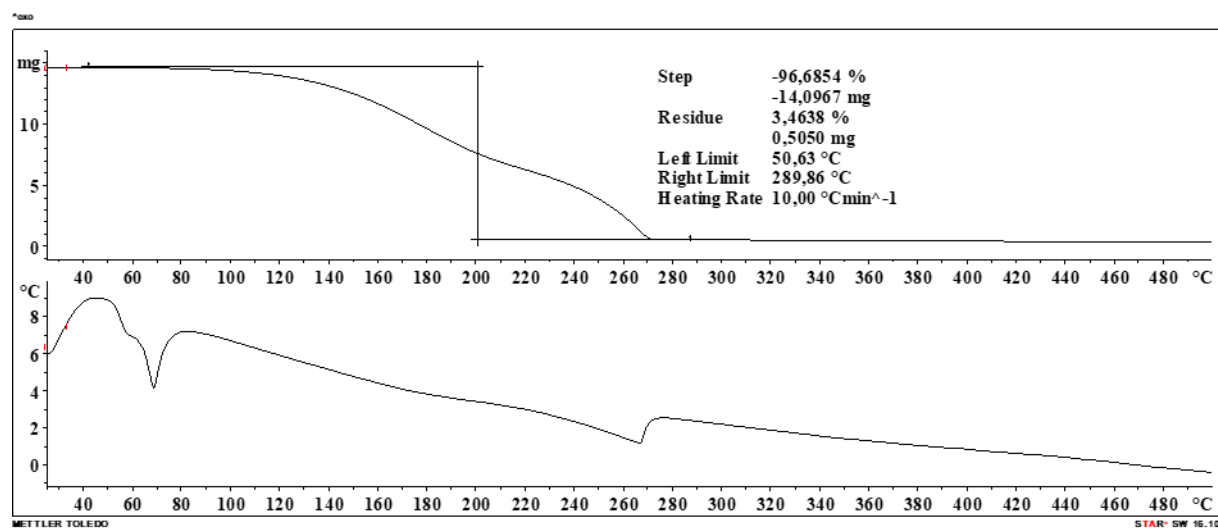
Slika D78. Termogram 4bzpy.

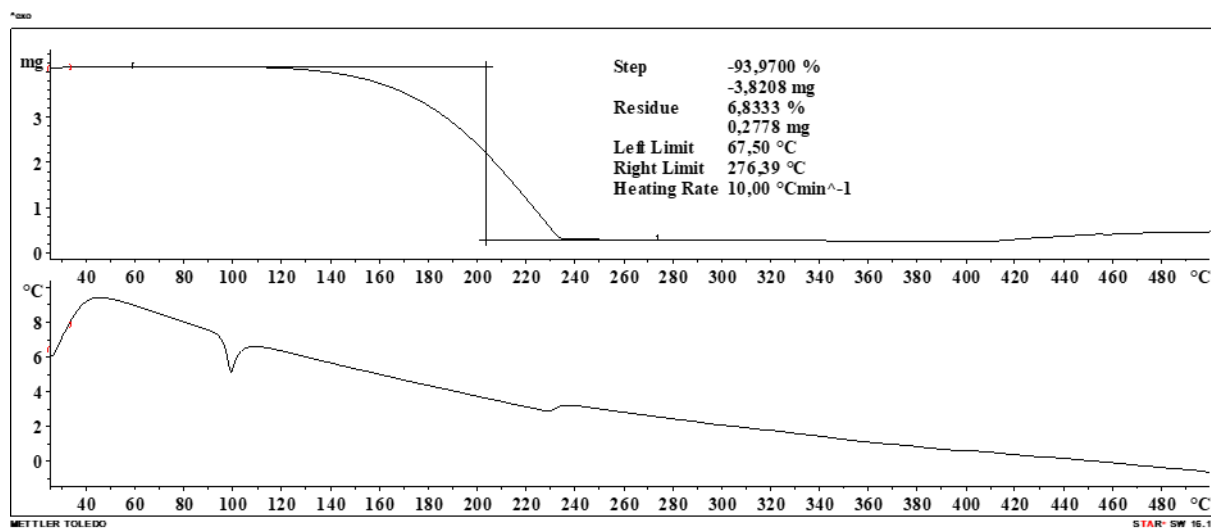
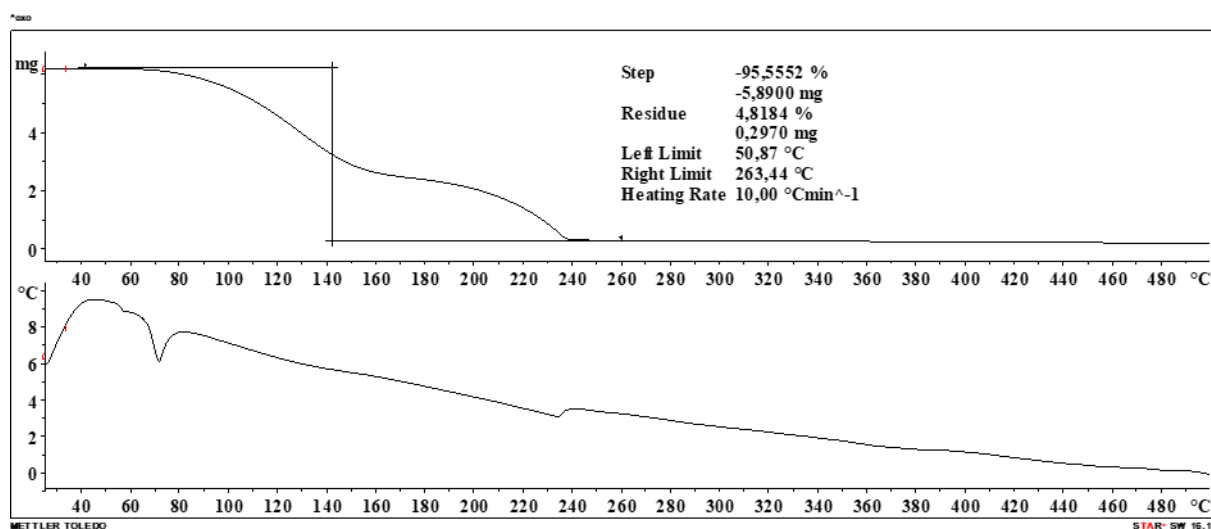


Slika D79. Termogram 3bzy.

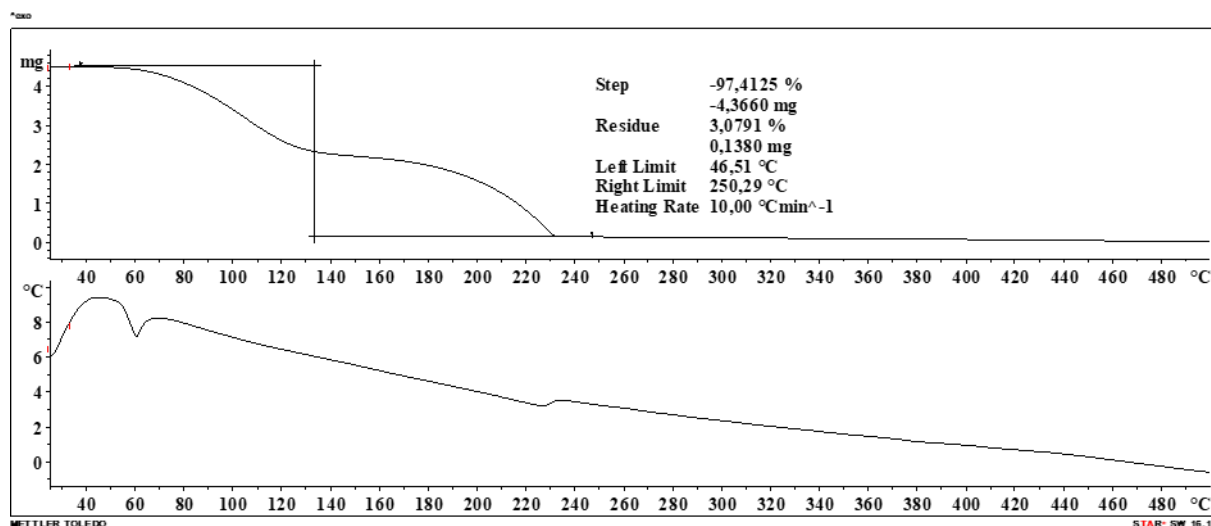


Slika D80. Termogram 2bpy.

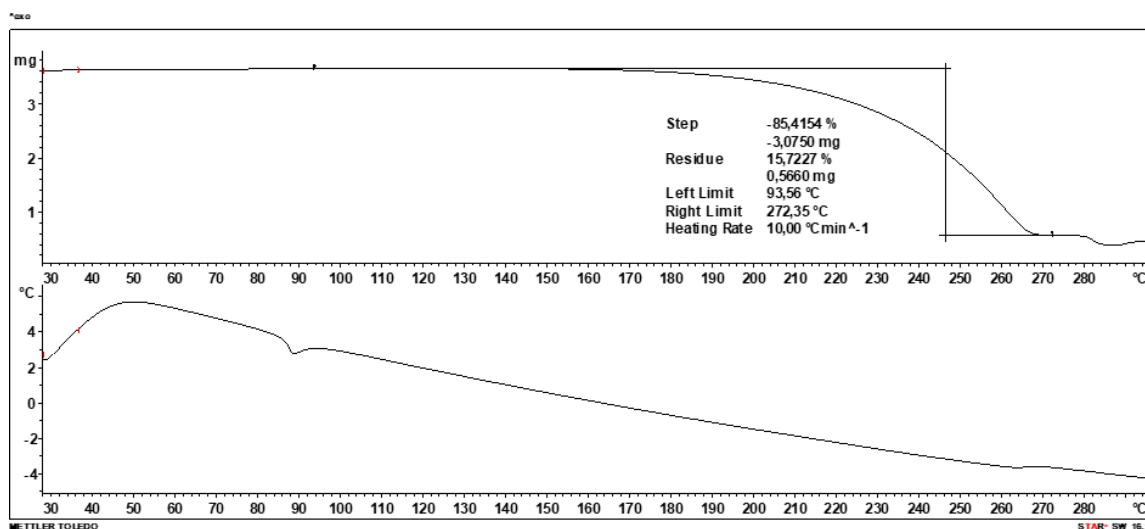
Slika D81. Termogram (4bpy)₂(14fbb).

Slika D82. Termogram (4bzpy)₂(14tfib).

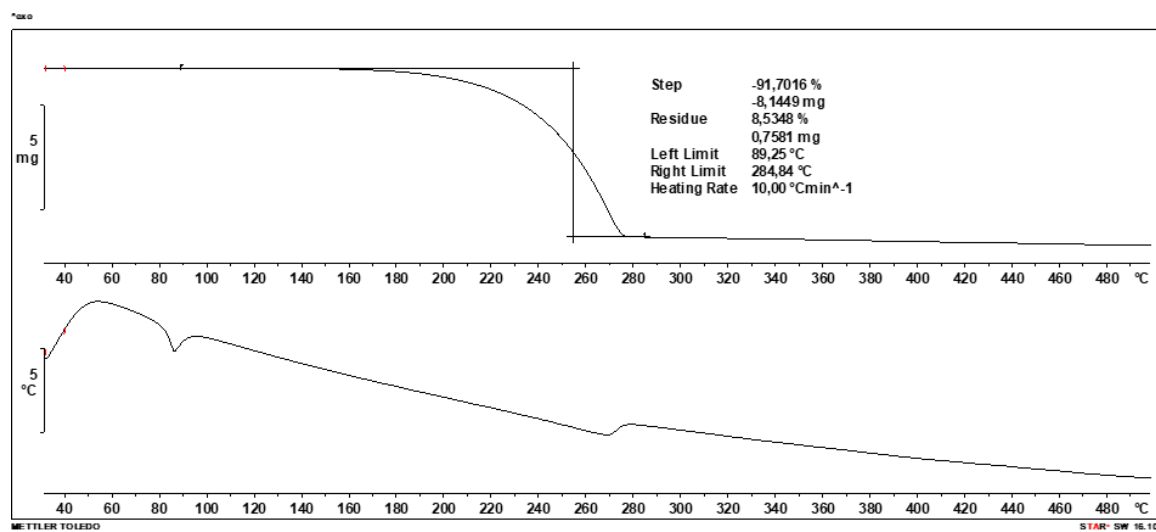
Slika D83. Termogram (4bzpy)(ipfb).



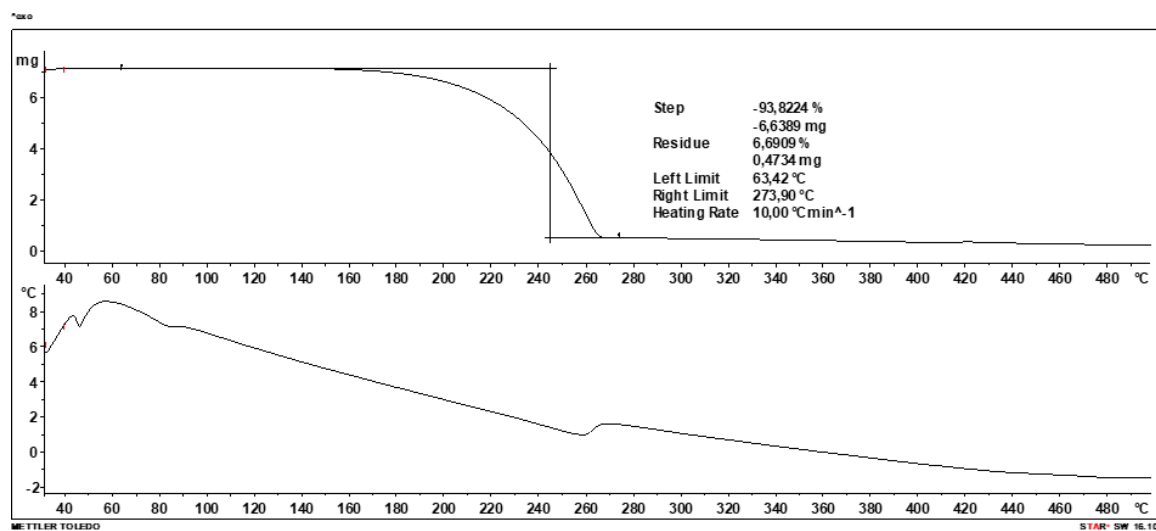
Slika D84. Termogram (4bzpy)₂(ofib).



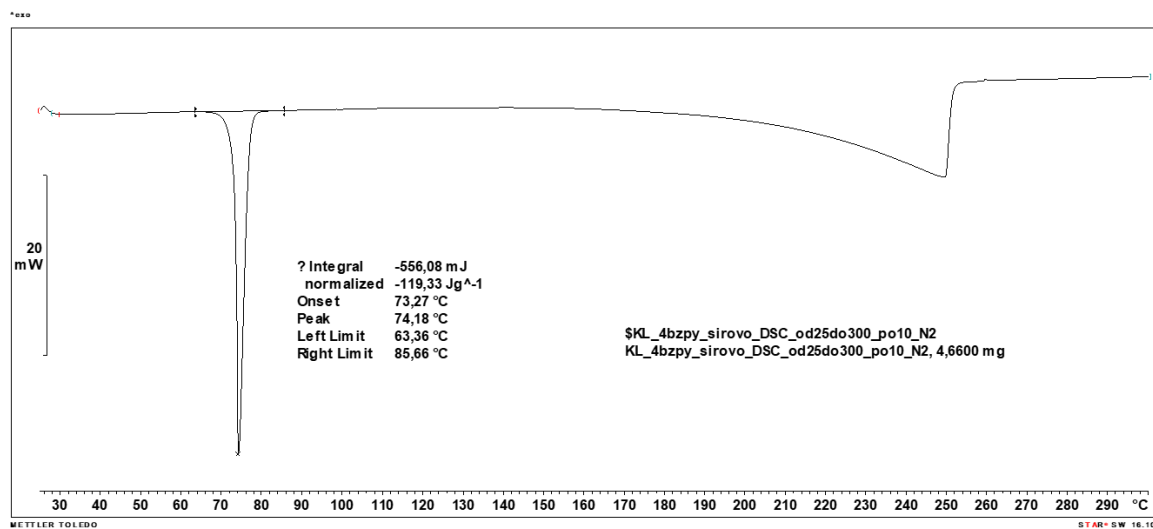
Slika D85. Termogram (4bzpy)(135titfb).



Slika D86. Termogram (3bzy)(135titfb).

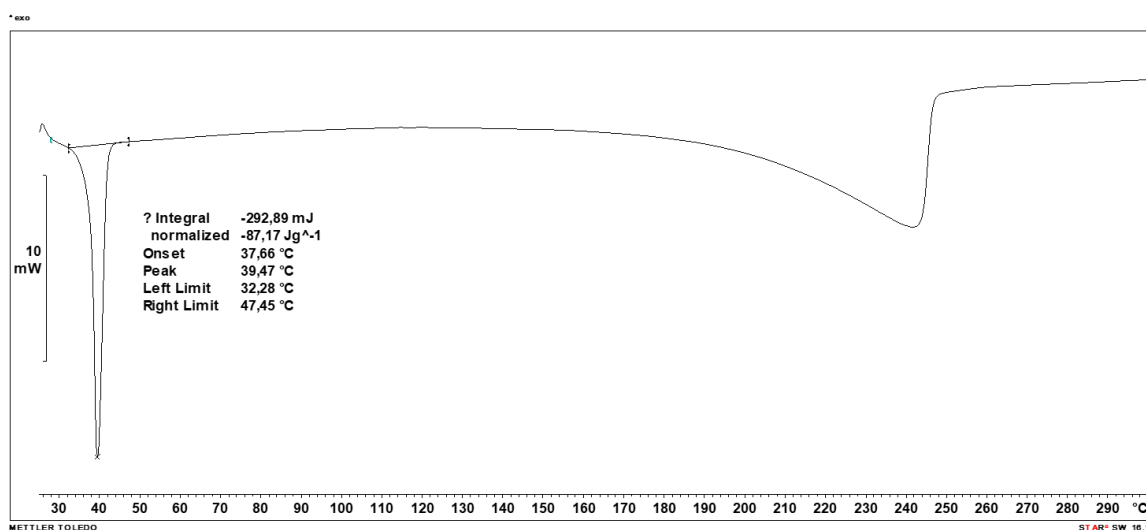


Slika D87. Termogram (2bzy)(135titfb).

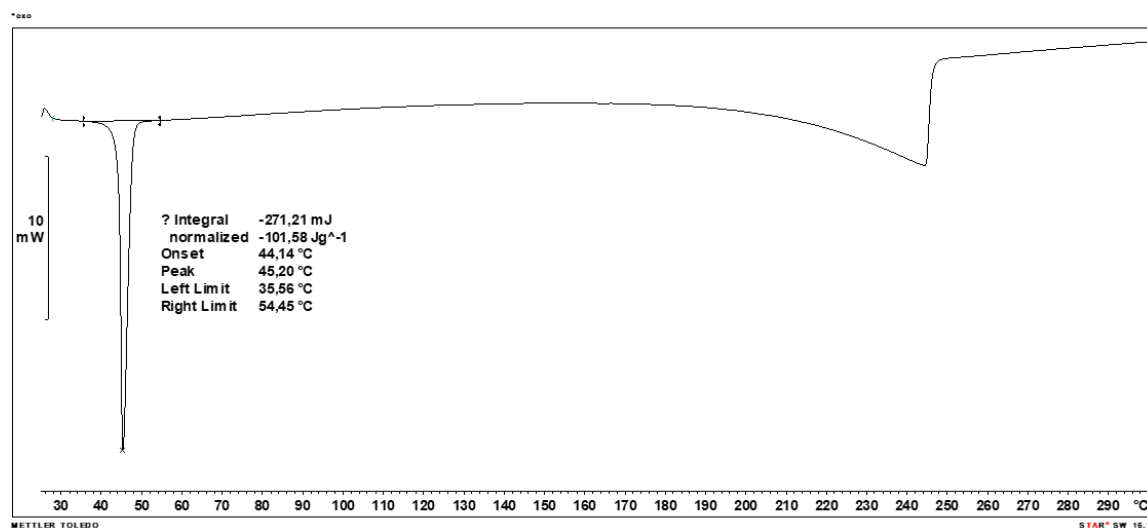


Slika

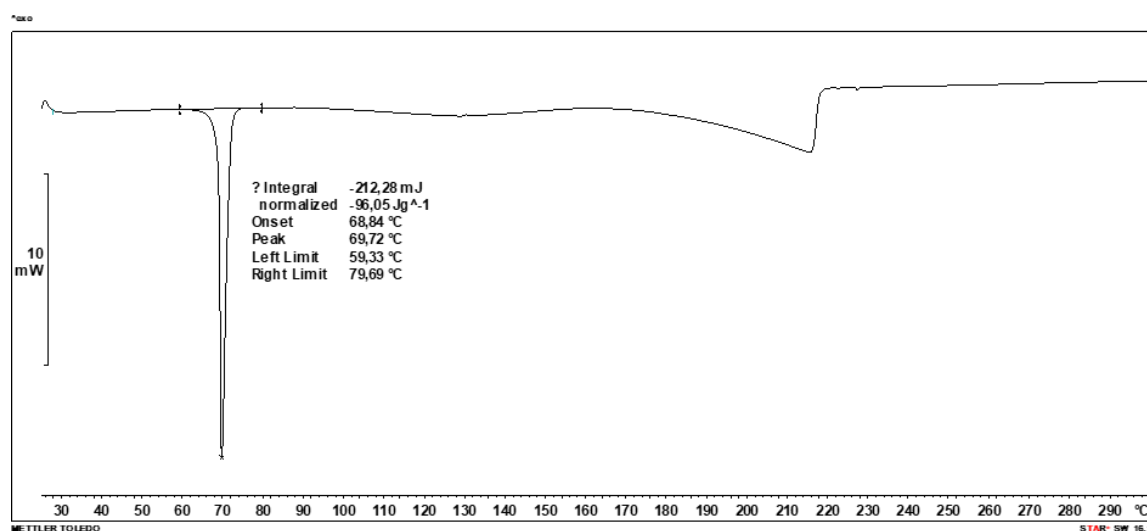
D88. DSC krivulja 4bzpy.

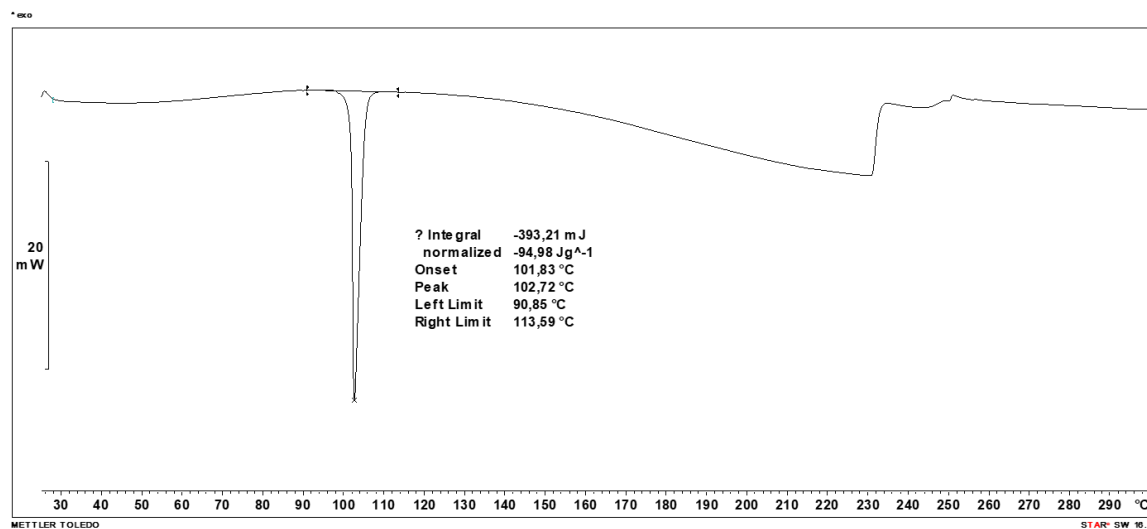
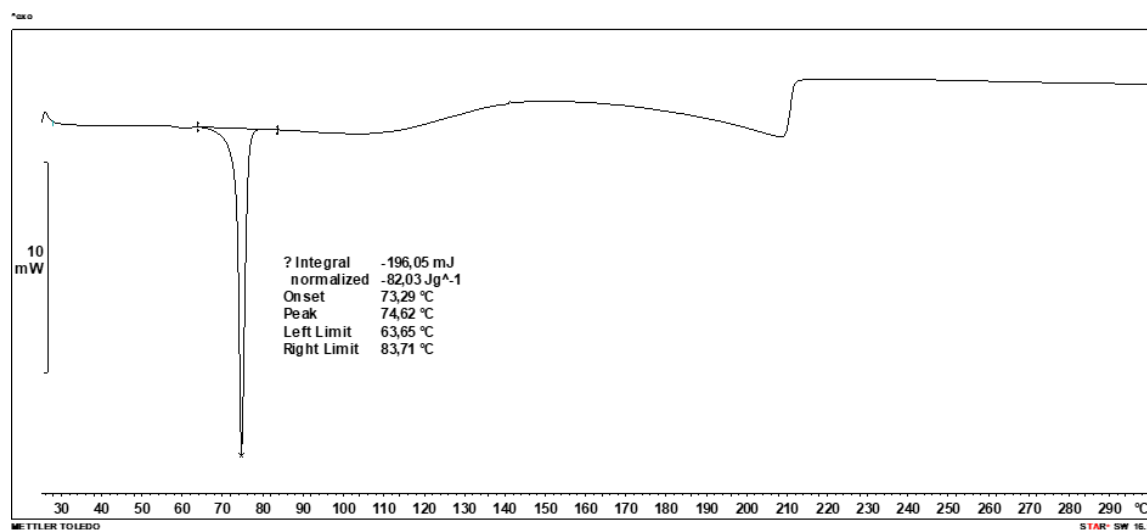


Slika D89. DSC krivulja 3bzpy.

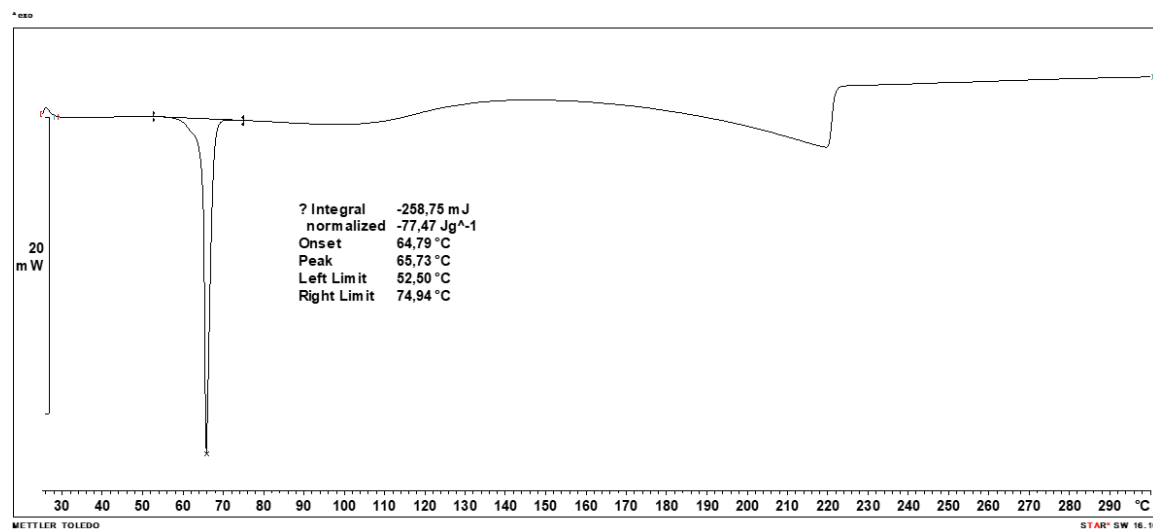
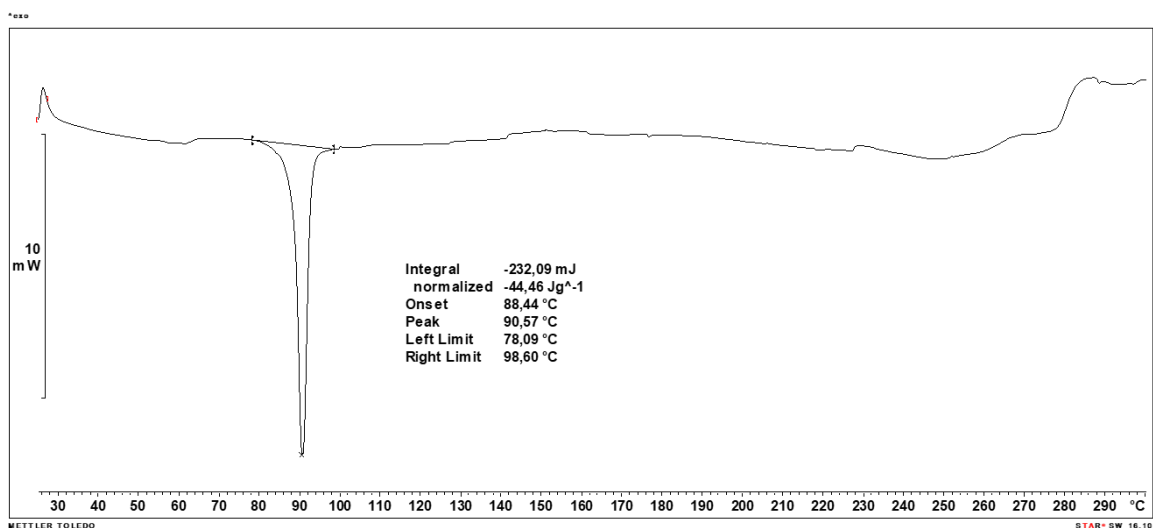


Slika D90. DSC krivulja 2bzpy.

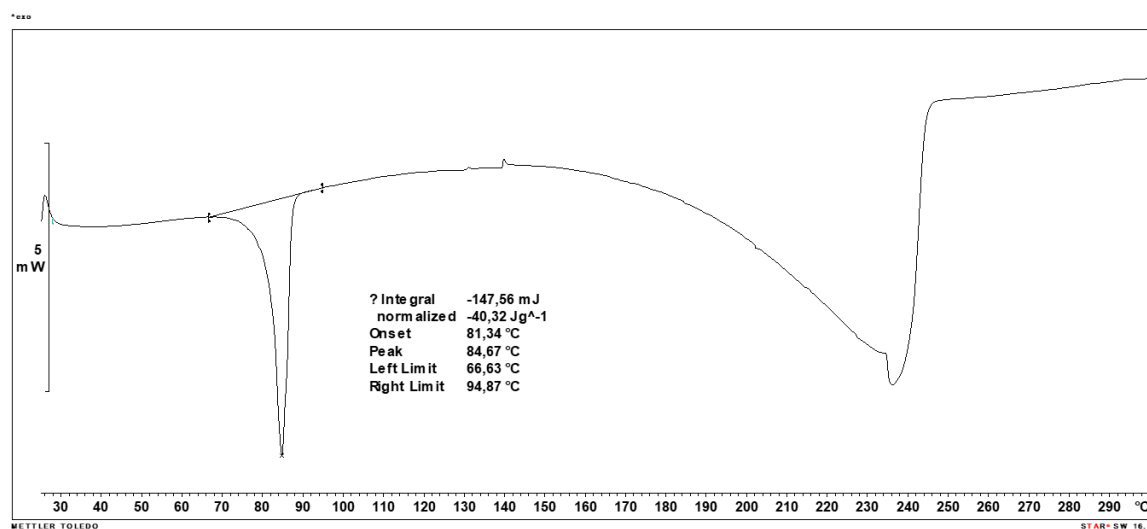
Slika D91. DSC krivulja (4bzpy)₂(14fbb).

Slika D92. DSC krivulja (4bzpy)₂(14tfib).

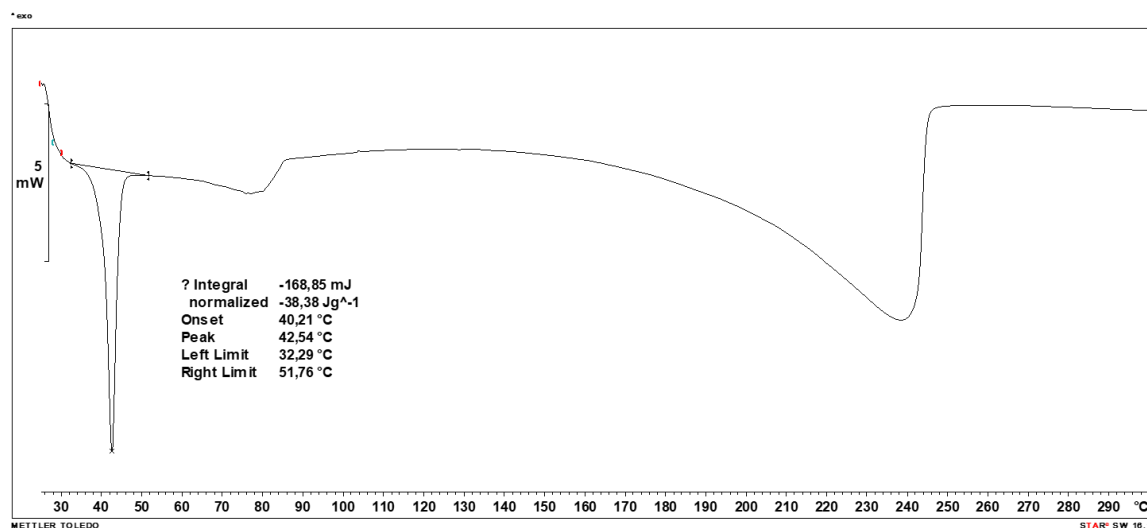
Slika D93. DSC krivulja (4bzpy)(ipfb).

Slika D94. DSC krivulja (4bzpy)₂(ofib).

Slika D95. DSC krivulja (4bzpy)(135titfb).



Slika D96. DSC krivulja (3bzpy)(135titfb).



Slika D97. DSC krivulja (2bzpy)(135titfb).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nea Baus

Datum rođenja: 25. siječnja 1995.

Mjesto rođenja: Rijeka

Obrazovanje

- 2017.–2019. Diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i analitička kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2017. Sveučilišna prvostupnica kemije sa završnim radom „Sferična kristalizacija“
- 2013.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
- 2009.–2013. Prva sušačka hrvatska gimnazija, opći smjer, Rijeka
- 2001.–2009. Osnovna škola „Nikola Tesla“, Rijeka

Nagrade i priznanja

2017. Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici dodijeljena za sudjelovanje u organizaciji Simpozija studenata kemičara.

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. Savjetnica Organizacijskog odbora šestog Simpozija studenata kemičara.
2019. Studentska predstavnica Otvorenog dana Kemijskog odsjeka za medije.
2018. Predsjednica Organizacijskog odbora petog Simpozija studenata kemičara
- 2018., 2019. Voditeljica radionica na STEM games.
- 2014.–2019. Sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka.

2017. Sudjelovanje u provedbi Znanstvenog piknika.
- 2016., 2017. Voditeljica radionica na Primatijadi.
- 2014.–2017. Sudjelovanje u organizaciji prvog, drugog i trećeg Simpozija studenata kemičara.
- 2014., 2017. Voditeljica radionice na Ljetnoj školi znanosti.
- 2014.–2016. Članica Popularizacijskog odreda Entropija
2016. Voditeljica projekta na Ljetnoj školi znanosti.
- 2014.–2015. Vodič na izložbi Volim matematiku.

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. N. Baus, K. Lisac, D. Cinčić, *Halogen bonded cocrystals of 4-benzoylpyridine with perhalogenated compounds*, 2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2019., Knjiga sažetaka str. 99.
2. N. Baus, T. Rinkovec, M. Đaković, *Cadmium(II) polymers as building units of predictable supramolecular assemblies*, 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016., Knjiga sažetaka str. 51.
3. T. Rinkovec, N. Baus, M. Đaković, *Targeting a desired supramolecular motif by employing a supramolecular 'protecting group'?*, 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016., Knjiga sažetaka str. 51.
4. N. Baus, T. Rinkovec, N. Matijaković, M. Đaković, *Istraživanja postojanosti supramolekulskih motiva u anorganskim sustavima*, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016., Knjiga sažetaka str. 47.
5. N. Baus, T. Rinkovec, M. Đaković, *Izgradnja anorganskih supramolekulskih arhitektura uz pomoć načela posuđenih iz organskih sustava*, Drugi Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2015., Knjiga sažetaka str. 20.

Publikacije

1. M. Đaković, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Akeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.
2. D. Škalec Šamec, J. Dogan, T. Biljan, M. Matanović Škugor, M. Mihovilović, T. Mundorfer, N. Janton, M. Tuksar, S. Morasi Piperčić, N. Baus, *Solid State Forms of Rucaparib and of Rucaparib Salts*, WO2018140377 (A1), 2018.

Ostalo

2019. Rad na Zavodu za fizikalnu kemiju PMF-a na projektima za Xelliju.
2018. Pisanje i prijevod dokumentacije za kemikalije, Atomium.
- 2015.–2018. Rad u odjelu Fizikalne karakterizacije, PLIVA Hrvatska.
- 2015.–2017. Rad na projektu *Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions* (voditeljica izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković)