

# Izučavanje motiva halogenske veze u kokristalima perhalogeniranih benzena i imina izvedenog iz N-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida

---

Stanić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:240057>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Petra Stanić

**IZUČAVANJE MOTIVA HALOGENSKE  
VEZE U KOKRISTALIMA  
PERHALOGENIRANIH BENZENA I IMINA  
IZVEDENOG IZ *N*-AMINOMORFOLINA I  
4-NITROBENZALDEHIDA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2020.



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 dr. sc. Vinka Nemeca i neposrednim voditeljstvom mag. chem. Katarine Lisac.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava (IP-2014-09-7367) i Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama (IP-2019-04-1868).*



# Zahvale

*Hvala mojim mentorima i neposrednoj!*

*Hvala **prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću** na svim predavanjima, razgovorima, savjetima, motivaciji, pomoći i podršci kroz sve moje godine studiranja. Hvala Vam što ste uvijek tu za studente!*

*Hvala **dr. sc. Vinku Nemecu** na vremenu i strpljenju. Hvala Vam na pomoći oko izrade ovog Diplomskog rada i odgovorima na sva pitanja.*

*Hvala ti **Katarina** na pomoći, druženju u labosu, smjehu i neposrednoj podršci.*

*Hvala **društvu iz 108ice** na mljevenjima, kristalizacijama, čišćenjima, druženjima, slušanjima i pljeskanju.*

*Hvala **jedinim Piplsima**, najboljem bendu PMF-a! Hvala vam za sve probe, smjehove do suza, nezaboravne nastupe i razgovore.*

*Hvala **mojima Judi i Nikolini** na ljubavi i toplini zbog kojih sam se na kemiji uvijek osjećala kao doma. Voli vas srćecko.*

*Hvala **ZOAK-u** što čini Horvatovac 102a posebnom adresom.*

*Hvala **Jani Pisk** i **Ivici Điloviću** na najljepšim Otvorenim danima.*

*Hvala svim mojim prijateljima!*

*Hvala **Karlitice** što si ti ta moja prijateljica iz prvog praktikuma i moja nezamjenjiva partnerica u timu demonstratorica.*

*Hvala **Cima Mica** što si bila cimer i postala prijatelj za poželjeti! Hvala ti što si predivnim uspomenama ispunila moj studentski život u Zagrebu.*

*Hvala **mojim Puležankama Žiži, Ančici i Ysabeau!** Hvala vam drage moje cure na predivnom prijateljstvu, svim druženjima i što ste uvijek držale palčeve da svaki moj ispit bude uspješno položen.*

*Hvala ti **mag. Miguljo** što si samnom plesala, putovala, živjela, smijala se i plakala... Hvala ti što si samnom učila, položila prvi, svaki sljedeći i posljednji ispit, što si samnom pisala i obranila. Sve si!*

*Hvala **Nineku** na smjehu i tvom društvu bez kojeg studiranje ne bi bilo zabavno i jednako lijepo razdoblje u mom životu.*

*Hvala **mojima Sli, Marin(u), MM, Josipi, Klari, Miri, Lucy, Vladičici, cimi Ani Borki i Branki.***

*Hvala ekipi iz menze, jedinom Beri za sve prolazne kave i jednoj Sanjici koja je uvijek napunila gladni studentski trbuščić.*

*Hvala mojoj **Katičici** na svemu!*

*Hvala **društvu s fizikalne** što je raditi s njima moj najljepši studentski posao.*

***I najveće HVALA mojim najmilijima!***

*Hvala **mami, tajki** i **sekitici** na podršci, ljubavi, ulaganju i vjerovanju u moj uspjeh. Ovo je za vas!*



# Sadržaj

SAŽETAK .....	IX
ABSTRACT .....	XI
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Kristalno inženjerstvo i supramolekulska kemija.....	2
2.2. Međumolekulske interakcije.....	3
2.3. Molekulski kristali .....	4
2.4. Halogenska veza.....	6
2.4.1. Donori halogenske veze .....	9
2.4.2. Akceptori halogenske veze.....	11
2.5. Imini .....	12
2.6. Sinteza kokristala.....	13
2.6.1. Mehanokemijska sinteza.....	13
2.6.2. Kristalizacija iz otopine .....	15
2.7. Motivi halogenske veze u kokristalima – CSD .....	15
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. Opis polaznog materijala .....	24
3.2. Sinteza spojeva .....	25
3.2.1. Sinteza imina .....	25
3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala .....	26
3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine .....	26
3.3. Instrumentne metode .....	30
3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku .....	30
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima .....	31
3.3.3. Termička istraživanja.....	31
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	33
4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala .....	33
4.1.1. Kokristal ( <i>amnba</i> )( <i>12tfib</i> ).....	37
4.1.2. Kokristal ( <i>amnba</i> ) <sub>2</sub> ( <i>14tfib</i> ).....	39
2.1.3. Kokristal ( <i>amnba</i> )( <i>135tfib</i> ) <sub>2</sub> .....	40
4.1.3. Pokusi s 1,3-dijodtetrafluobenzenom.....	41



---

4.2. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva .....	43
4.3. Rezultati i rasprava termičke analize.....	53
4.4. Rezultati i rasprava pokusa infracrvene spektroskopije .....	54
§ 5. ZAKLJUČAK.....	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA .....	57
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	59
§ 8. DODATAK .....	XIII
§ 9. ŽIVOTOPIS .....	VIII



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### IZUČAVANJE MOTIVA HALOGENSKE VEZE U KOKRISTALIMA PERHALOGENIRANIH BENZENA I IMINA IZVEDENOG IZ *N*-AMINOMORFOLINA I 4-NITROBENZALDEHIDA

Petra Stanić

U okviru ovog diplomskog rada je kondenzacijom *N*-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida pripremljen imin koji sadrži nekoliko funkcijskih skupina koje mogu biti akceptorska mjesta za halogensku vezu. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana je mogućnost pripreme kokristala pripravljenog imina s odabranim donorima halogenske veze, perhalogeniranim benzenima: tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, trifluor-1,3,5-trijodbenzenom, 1,4-dibromtetrafluorbenzenom, jodpentafluorbenzenom i brompentafluorbenzenom. Pripravljeni spojevi izučavani su metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te infracrvenom spektroskopijom. Za imin i tri pripravljena kokristala je metodom rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu iznađena molekulska i kristalna struktura. Strukturnom analizom pokazano je da je halogenska veza dominantna međumolekulska interakcija u kokristalima. Utvrđeno je da su kisikovi atomi nitro skupine akseptori halogenske veze u svim kokristalima. Uz nitro skupinu prisutne su još halogenske veze s atomom kisika morfolinskog prstena u kokristalima s tetrafluor-1,2-dijodbenzenom i trifluor-1,3,5-trijodbenzenom, te s  $\pi$ -sustavom benzenskog prstena i iminskim atomom dušika u kokristalu s trifluor-1,3,5-trijodbenzenom.

(113 stranica, 93 slika, 18 tablica, 93 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, imini, kokristali, kristalizacija, mehanokemijska sinteza

Mentori: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić i dr. sc. Vinko Nemec

Neposredni voditelj: Katarina Lisac, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

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

Datum diplomskog ispita: 28. listopada 2020.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### EXPLORING HALOGEN BOND MOTIFS IN COCRYSTALS OF PERHALOGENATED BENZENES AND AN IMINE DERIVED FROM *N*-AMINOMORPHOLINE AND 4-NITROBENZALDEHYDE

Petra Stanić

The imine studied in this master thesis was prepared through the condensation of *N*-aminomorpholine and 4-nitrobenzaldehyde. The possibility of cocrystallizing the imine with selected halogen bond donors, perhalogenated aromatic compounds: 1,2-diodotetrafluorobenzene, 1,3-diodotetrafluorobenzene, 1,4-diodotetrafluorobenzene, 1,3,5-triiodotrifluorobenzene, 1,4-dibromotetrafluorobenzene, iodopentafluorobenzene and bromopentafluorobenzene, was investigated by mechanochemical synthesis and solution crystallization. The prepared compounds were described by powder X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. The imine itself and its three cocrystals were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. Halogen bonding is the dominant intermolecular interaction in the prepared cocrystals. Nitro group oxygen atoms are halogen bond acceptors in all cocrystals. Additionally, halogen bonding with the morpholinyl fragment oxygen atom can be observed in the 1,2-diodotetrafluorobenzene and 1,3,5-triiodotrifluorobenzene cocrystals, and bonding with the benzene ring  $\pi$ -system and the imine nitrogen atom is present in the 1,3,5-triiodotrifluorobenzene cocrystal.

(113 pages, 93 figures, 18 tables, 93 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: cocrystals, crystallization, halogen bond, imines, mechanochemical synthesis

Mentors: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor and Dr. Vinko Nemeč

Assistant mentor: Katarina Lisac, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Date of exam: October 28<sup>th</sup>, 2020



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je grana kemije koja se bavi izučavanjem međumolekulskih interakcija i dizajniranjem supramolekulskih struktura specifičnih kemijskih i fizikalnih svojstava.<sup>1,2,3</sup> Poznavanjem i proučavanjem supramolekulskih sintona moguće je predvidjeti povezivanje funkcijskih skupina pod utjecajem međumolekulskih sila i tako graditi višekomponentne sustave željenih svojstava.<sup>4,5,6</sup> U posljednjih dvadesetak godina posebno su u fokusu kristalnog inženjerstva sustavi čije su komponente povezane halogenskom vezom.

Halogenska veze privlačna je elektrostatska interakcija koja se ostvaruje između anizotropno polariziranog atoma halogena molekule donora i nukleofilnog atoma molekule akceptora.<sup>7</sup> Kao donori halogenske veze u kokristalima najčešće se koriste perhalogenirani derivati benzena. Akceptori halogenske veze često su molekule koje sadrže atome poput dušika, kisika, sumpora, klora i drugih halogenih atoma,<sup>7,8</sup> a u novije vrijeme istražuju se halogenske veze i s težim pinktogenim elementima.<sup>9</sup>

U ovom radu je kondenzacijom *N*-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida sintetiziran imin koji ima nekoliko funkcijskih skupina koje mogu biti akceptorska mjesta za halogensku vezu: atom kisika i atom dušika morfolinskog prstena, atom kisika nitro skupine, dušikov atom imina te fenilni  $\pi$ -sustav. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana je mogućnost nastajanja kokristalâ pripravljenog imina s odabranim donorima halogenske veze, perhalogeniranim derivatima benzena: tetrafluor-1,2-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, trifluor-1,3,5-trijodbenzenom, 1,4-dibromtetrafluorbenzenom, jodpentafluorbenzenom i brompentafluorbenzenom. Uz to je cilj rada bio ispitati kompeticiju akceptora halogenske veze i utjecaj dominirajućih supramolekulskih motiva na povezivanje molekula u kokristalu u odnosu na vrstu donora halogenske veze. Navedeni donori halogenske veze odabrani su zato što se razlikuju po broju, razmještaju i vrsti atoma halogena.

Uspješnost sinteze kokristala praćena je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom te infracrvenom spektroskopijom. Za imin i tri pripravljenâ kokristala je metodom rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu iznađena molekulska i kristalna struktura.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo i supramolekulska kemija

Kristalno inženjerstvo je znanstvena disciplina koja ujedinjuje znanstvenike različitih profila i znanstvenih polja zajedničkom idejom „izrade kristala sa svrhom“. Danas je kristalnim inženjerstvom moguće dizajnirati i pripremiti različite funkcionalne materijale koristeći molekule ili ione kao građevne blokove povezane međumolekulskim nekovalentnim interakcijama.<sup>1,2</sup> Kristalno inženjerstvo također obuhvaća i suvremene računalne metode koje omogućuju predviđanje kristalne strukture te bolje razumijevanje povezanosti kristalne strukture sa specifičnim fizikalnim ili kemijskim svojstvima krutina.<sup>3</sup> Počeci ove zanimljive i svestrane grane kemije vezani su za organsku kemiju još pedesetih godina prošloga stoljeća.<sup>10</sup> G. M. J. Schmidt je tada svojim radovima u kojima opisuje fotokemiju organskih sustava predstavio pojam kristalnog inženjerstva te je istaknuo potrebu za boljim razumijevanjem pakiranja molekula u molekulskim kristalima.<sup>11</sup> Dvadesetak godina kasnije A. I. Kitaigorodskii je teorijom gustog pakiranja molekula objašnjavao da se molekule u kristalima slažu tako da ih okružuje najveći mogući broj susjeda.<sup>12</sup> Od tada interes znanstvenika u okviru ovog polja i polja supramolekulske kemije nezaustavljivo raste. Za razvitak kristalnog inženjerstva u praktičnu metodu za dizajn i sintezu ciljanih arhitektura poput metalo-organskih mreža, farmaceutskih materijala, organskih funkcionalnih materijala i ostalog zaslužni su mnogi znanstvenici i njihove grupe, kao što su Desiraju,<sup>2,10,13</sup> Etter,<sup>14</sup> Robson,<sup>15</sup> Wuest,<sup>16</sup> Zaworotko,<sup>17</sup> Braga,<sup>1,18</sup> MacGillivray,<sup>19</sup> Aakeröy,<sup>20</sup> i mnogi drugi.<sup>3</sup>

Supramolekulska kemija jest kemija međumolekulskih interakcija.<sup>21</sup> Orijentira se na dodire između molekula stoga se često naziva „kemijom izvan molekule“.<sup>4</sup> Kovalentna veza objašnjava pravila po kojima se uređuju struktura i svojstva molekulskih vrsta i pravila prema kojima dolazi do transformacija istih. S druge strane, supramolekulska kemija izučava sustave koji proizlaze iz povezivanja dvije ili više molekulskih vrsta pod utjecajem međumolekulskih sila. Kombinacijom znanja o nastajanju molekula i znanja o međumolekulskim interakcijama moguće je dizajnirati supramolekulske vrste definiranih i željenih svojstava, supramolekule.<sup>4,22</sup> Svaka kristalna struktura rezultat je kompeticije i suradnje međumolekulskih interakcija, privlačnih i odbojnih, te predstavlja energijski uravnotežen sustav.<sup>23</sup> Stoga, mogućnost

određivanja kristalne strukture tvari difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu najvrjedniji je alat kristalnog inženjerstva jer daje detaljan uvid u povezivanje molekula i njihovo slaganje u sve tri dimenzije kristala. Uz to obogaćuje iskustvo znanstvenika u otkrivanju novih načina povezivanja.

Predviđanje kristalne strukture nije nimalo jednostavno, može dovesti do pogrešaka i uglavnom se oslanja na prethodna saznanja o povezivanju molekula.<sup>5</sup> Kristalni inženjeri pronalaze ponavljajuće uzorke povezivanja molekula i oslanjajući se na njihovu robusnost predviđaju povezivanje drugih molekula slične građe.<sup>4,6</sup> Takvi uzorci sastavljeni su od funkcijskih skupina i međumolekulskih interakcija među njima i nazivaju se supramolekulski sintoni.<sup>6</sup> Sintoni se ponavljaju unutar kristalne strukture tvari zahtijevajući određenu orijentaciju i položaj molekula prema načelima međumolekulskog prepoznavanja i samoorganizacije.<sup>2,6</sup> Na taj se način u kristalu stvaraju lanci molekula, uzvojnice, slojevi ili mreže molekula.<sup>2</sup> Važnost razumijevanja načela samoudruživanja molekula i međumolekulskog prepoznavanja najbolje se može objasniti primjerima bioloških sustava u kojima komplementarnost dočarava specifičnost i preciznost nekovalentnih interakcija u formiranju velikih sustava molekula.<sup>3,24</sup> Primjerice, enzimi pokazuju specifičnost prema svom supstratu geometrijom aktivnog mjesta kojoj je komplementarna geometrija supstrata. Supstrat „sjeda“ u aktivno mjesto enzima vođen međumolekulskim silama stvarajući međumolekulske interakcije s funkcijskim skupinama unutar aktivnog mjesta.<sup>4,25</sup>

## 2.2. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske privlačne interakcije su nekovalentne interakcije koje povezuju molekule. Priroda atoma i molekula određuje međumolekulske sile koje usmjeravaju nastajanje interakcija.<sup>25,26</sup> Održivost supramolekulskih struktura, odnosno svojstva molekulskih krutina poput tališta, vrelišta, topljivosti, ovise o međumolekulskim interakcijama.<sup>28</sup>

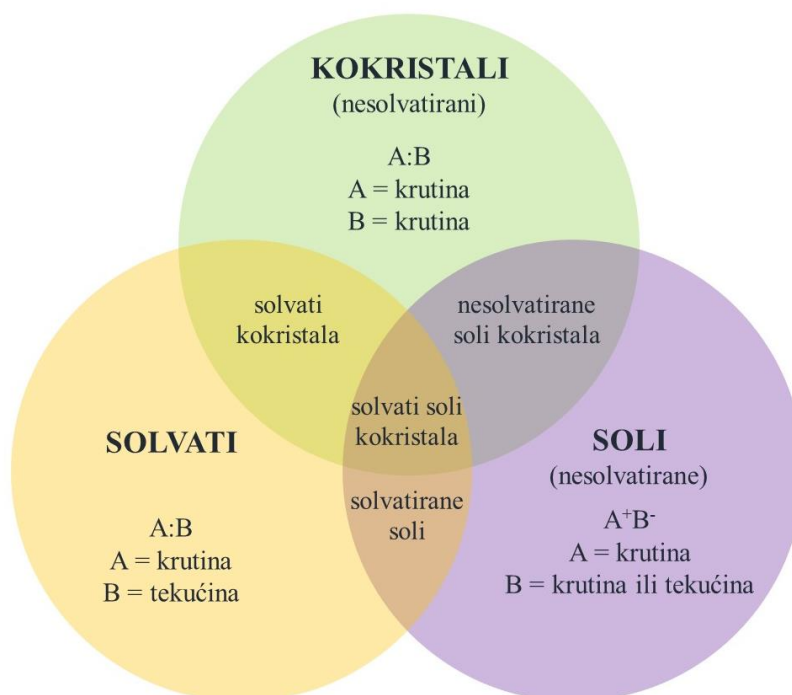
Svojstva koja opisuju nekovalentne interakcije su jačina, usmjerenost i geometrija prema kojima se dijele na izotropne i anizotropne. Izotropne interakcije vođene su silama srednjeg dometa i nisu usmjerene. Takve interakcije odgovorne su za gusto pakiranje i to su van der Waalove sile te ionske interakcije, odnosno elektrostatske višepolarne interakcije.<sup>4,27,29,30</sup> Van der Waalove sile djeluju među svim atomima i molekulama i mogu biti privlačne ili odbojne. One su relativno slabe jakosti  $10\text{-}50\text{ kJ mol}^{-1}$  što ovisi o veličini molekula i udaljenosti među



njima. Iako se smatraju slabim vezama, njihov ukupan zajednički utjecaj u molekulskim kristalima je velik i usporediv s jačinom kovalentne veze ( $\approx 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Između polarnih molekula prisutne su i elektrostatske interakcije, ion-ion, ion-dipol i dipol-dipol.<sup>4,6,29,30</sup> Anizotropne interakcije usmjerene su interakcije dugog dometa koje imaju definiranu geometriju i jače su od izotropnih interakcija. Jakost takvih interakcija može biti veća od  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Anizotropne interakcije povezane su s kemijskim svojstvima molekula s obzirom da uključuju atome poput kisika, dušika, sumpora, klora, fosfora koji su odgovorni za neravnomjernu raspodjelu elektronske gustoće u molekuli. U ovu skupinu međumolekulskih interakcija spadaju vodikova<sup>30</sup> i halogenska veza<sup>31</sup>. Vodikova veza ostvaruje se između kiselobaznih funkcijskih skupina, Brønstedovih kiselina i baza i uključuje dijeljenje protona među njima. Halogenska veza uključuje skupine koje doniraju i primaju elektrone, odnosno Lewisove kiseline i baze.<sup>4,6,29,31</sup>

### 2.3. Molekulski kristali

Molekulski kristali su sustavi molekula povezanih međumolekulskim interakcijama. Prema sastavu dijele se na jednokomponentne i višekomponentne. Jednokomponentni sustavi sastoje se od jedne vrste molekula dok se višekomponentni sustavi sastoje od dvije ili više vrsta molekula, zbog čega su i složeniji.<sup>32</sup> Ovisno o vrsti molekula višekomponentni kristali dijele se na soli, solvate, kokristale i njihove derivate. Na slici 1. navedene su sve takve vrste i shematski je prikazano do kojih kombinacija istih može doći.<sup>32,33</sup> Poznavanje ovakve klasifikacije molekulskih kristala korisno je u različitim kemijskim industrijama poput farmaceutske industrije, proizvodnje agrokemikalija i sl. Kombiniranjem različitih komponenata, građevnih blokova, različitih svojstava u kokristale, soli, solvate, moguće je stvarati nove materijale i manipulirati svojstvima koja ih definiraju.<sup>34</sup>



**Slika 1.** Višekomponentni sustavi

### 2.3.1. Kokristali

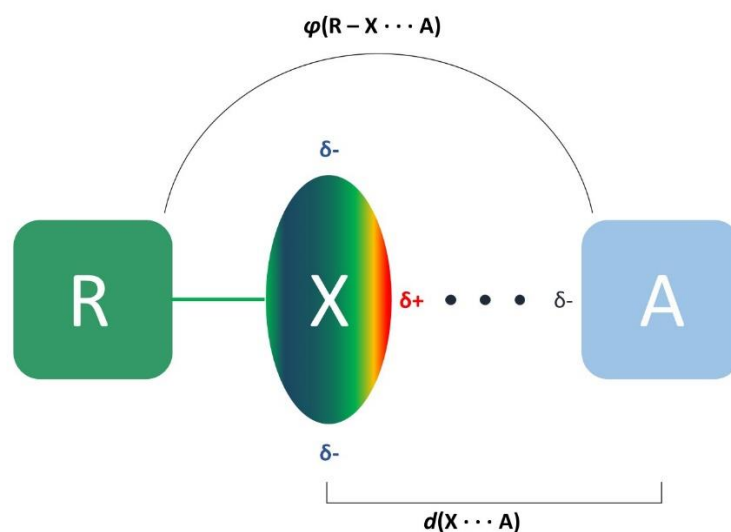
M. C. Etter i njeni suradnici 90ih godina su definirali višekomponentne kristale koji su se sastojali od različitih jedinki kao kokristale.<sup>35</sup> Takva, tada općenitija definicija, kroz vrijeme zahtijevala je određena ograničenja upravo zbog mogućih kombinacija sustava sastavljenih od različitih komponenti i razlikovanja od solvata i soli.<sup>33,34</sup> (slika 1.) Danas, jedna od definicija, opisuje kokristale kao molekulske kristale sastavljene od dvije ili više različitih komponenti u određenom stehiometrijskom odnosu koji po sastavu nisu soli i solvati već sustavi neutralnih komponenti povezanih međumolekulskim interakcijama.<sup>36,37</sup> Ovakva definicija isključuje komponente kokristala koje pri sobnoj temperaturi nisu u čvrstom stanju kako bi se izbjegli sustavi poput solvata, klatrata ili inkluzijskih spojeva. Međutim, u literaturi su poznati kokristali čije su neke od komponenti pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju. U takvim kokristalima tekuća komponenta se koristi u stehiometrijskom omjeru prema drugoj komponenti ili drugim komponentama kokristala, a ne kao otapalo. Takvi kokristali su primjerice neki od kokristala čije su komponente povezane halogenskom vezom gdje tekuća komponenta može biti donor ili akceptor.<sup>38</sup>

Za razliku od kristalnog inženjerstva soli, ugađanje svojstava tvari kokristalizacijom može se temeljiti na kombinaciji svojstava svih komponenti od kojih se sastoji kokristal.<sup>34</sup> Poznavanje

kemije funkcijskih skupina komponenti može omogućiti uspješan dizajn i pretpostavku ishoda sinteze kokristala. U kristalnom inženjerstvu kokristala vodikova veza je već desetljećima dominantna privlačna interakcija koja se koristi za povezivanje molekula, ponajviše zbog njene važnosti u strukturi, funkciji i dinamici velikog broja kemijskih sustava, od anorganskih do biokemijskih.<sup>39</sup> Manje istražena do danas, ali sve zanimljivija i također slična međumolekulska interakcija koja može povezivati molekule u kokristalima, jest, već spomenuta, halogenska veza.

## 2.4. Halogenska veza

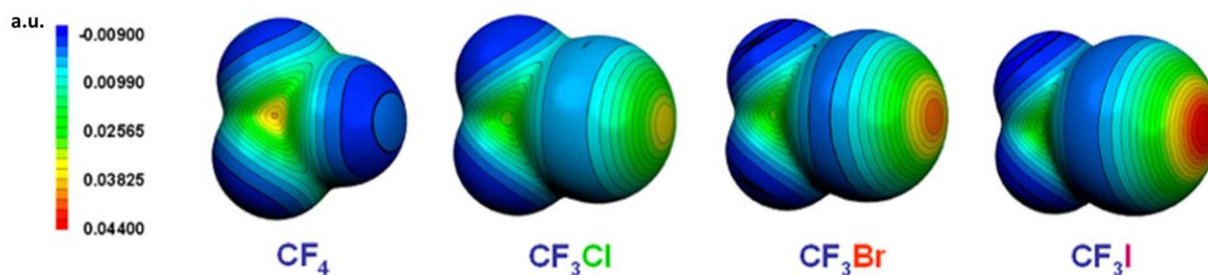
Halogenska veza, zajedno s vodikovom vezom, spada u skupinu anizotropnih međumolekulskih interakcija.<sup>4</sup> Radi se o nekovalentnoj privlačnoj interakciji između pozitivnog dijela atoma halogena molekule donora i dijela molekule akceptora veće elektronske gustoće, slika 2.<sup>7</sup>



**Slika 2.** Shematski prikaz halogenske veze,  $R-X \cdots A$ ;  $R-X$  jest molekula donora, gdje je R skupina povezana kovalentnom vezom s atomom halogena, X bilo koji atom halogena osiromašen elektronskom gustoćom, A predstavlja nukleofilni dio molekule akceptora

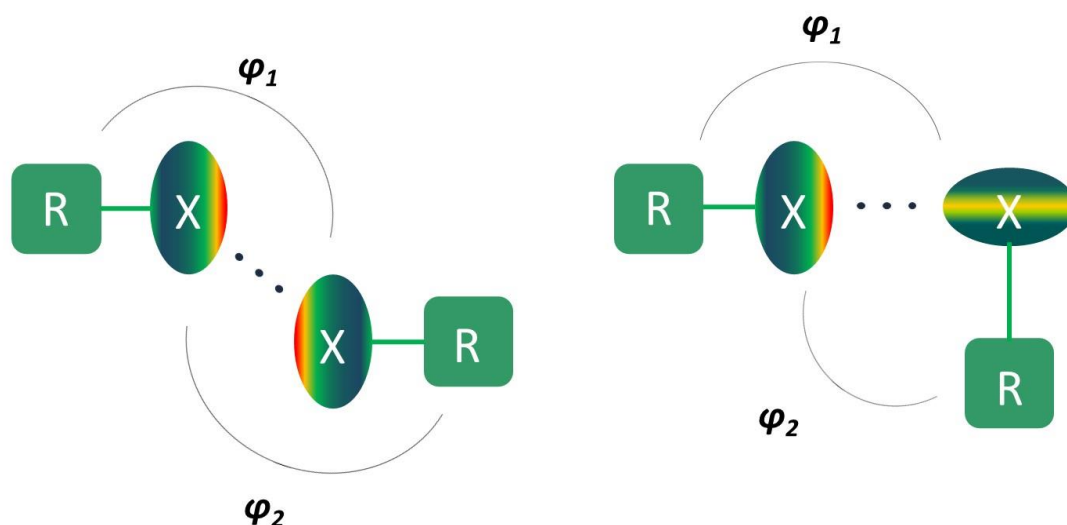
U molekulama donora halogenske veze, atom halogena nalazi se u okruženju elektron odvlačećih skupina. Atomi halogena su polarizabilni i u takvim sustavima dolazi do anizotropne raspodjele njihove elektronske gustoće.<sup>40</sup> Osiromašeni dio donorskog atoma često se naziva „σ-šupljina“ i ona se nalazi u produžetku kovalentne veze atoma halogena s ostatkom molekule

donora.<sup>41</sup> Slika 3. prikazuje raspodjelu elektronske gustoće u molekulama  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  i  $\text{CF}_3\text{I}$ . Na slici je jasno vidljiv utjecaj fluorovih atoma koji odvlače elektronsku gustoću na nastanak „ $\sigma$ -šupljine“ u području atoma klora, broma ili joda. Također, primjećuje se razlika u veličini „ $\sigma$ -šupljine“ između različitih atoma halogena; što je atom halogena polarizabilniji, veća će biti „ $\sigma$ -šupljina“ što daje naslutiti da će on biti bolji donator.<sup>42</sup> Uspoređujući gore navedene, atom joda nameće se kao najbolji donator halogenske veze; njega slijedi atom broma, a kao najslabiji donator halogenske veze vodi se atom klora.<sup>42,46</sup> Akceptori halogenske veze su donori elektrona, a najčešće su to atomi poput dušika, kisika, sumpora, selenija, fosfora, drugih halogenih atoma, ali i dijelovi molekule s višestrukim kovalentnim vezama,  $\pi$ -sustavi ili ioni.<sup>8</sup> Prema literaturi, nedavno je pokazano da atomi poput antimona i arsena također ostvaruju halogenske veze i mogu biti dobri akceptori.<sup>9</sup>



**Slika 3.** Raspodjela elektronske gustoće u molekulama  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  i  $\text{CF}_3\text{I}$ <sup>42</sup>

U slučaju kada je akceptor drugi atom halogena radi se o međuhalogenom kontaktu. Međuhalogeni kontakt može biti tipa I ili tipa II.<sup>43</sup> Na slici 4. prikazane su obje vrste takvih kontakata. Interakcije tipa I su posljedica gustog pakiranja molekula u kristalu. Bliski kontakt je ovdje ostvaren zbog smanjenog odbijanja između polariziranih atoma halogena pod utjecajem rasporeda molekula u kristalu. Međuhalogeni kontakt tipa II smatra se halogenskom vezom. U ovom slučaju dolazi do veze između „ $\sigma$ -šupljine“ donorskog atoma i drugog atoma halogena bogatog elektronskom gustoćom.<sup>44,45</sup>



**Slika 4.** Međuhalogeni kontakti tipa I (lijevo;  $\varphi_1 \approx \varphi_2$ ) i tipa II (desno;  $\varphi_1 = 180^\circ - 140^\circ$ ,  $\varphi_2 = 80^\circ - 120^\circ$ )

Halogensku vezu obilježavaju usmjerenost i geometrija. One proizlaze iz specifične raspodjele elektronske gustoće oko atoma donora i akceptora. Parametri kojima se opisuje halogenska veza su duljina veze, tj. udaljenost između donora i akceptora, i kut veze kojeg zatvaraju atom kovalentno vezan za atom donora, halogeni atom donora i akceptor. Duljina halogenske veze kraća je od sume van der Waalsovih radijusa donora i akceptora, a kut kojeg zatvaraju atomi koji sudjeluju u vezi najčešće je vrijednosti između  $150^\circ$  i  $180^\circ$ .<sup>8</sup> Prema navedenim parametrima moguće je procijeniti jačinu halogenske veze. Jače halogenske veze su onda kraće i usmjerenije, odnosno linearnije, dok su one slabije dulje s kutem koji više odstupaju od  $180^\circ$ . Halogenska veza može biti slaba, umjereno jaka ili vrlo jaka što daje raspon energije veze od  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  do  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>8</sup> Jačina halogenske veze može se ugađati odabirom donora. Već je spomenuto kako su veći i polarizabilniji halogeni bolji donori halogenske veze; tako je i halogenska veza jača što u njoj sudjeluje bolji donator. Također, prisutstvo funkcijskih skupina koje odvlače elektrone u okruženju donorskog atoma određuje raspodjelu naboja i veličinu „ $\sigma$ -šupljine“. Osim toga, na jačinu halogenske veze utječu i svojstva akceptora i njihova bazičnost. Svojstva materijala građenih od tvari čije su komponente povezane halogenskom vezom često mogu biti direktno povezana s jačinom veze; tako se primjerice zamjenom halogenog atoma, donora halogenske veze, može ugađati jačina halogenske veze te na taj način relativno jednostavno manipulirati termička stabilnost materijala.<sup>47</sup>

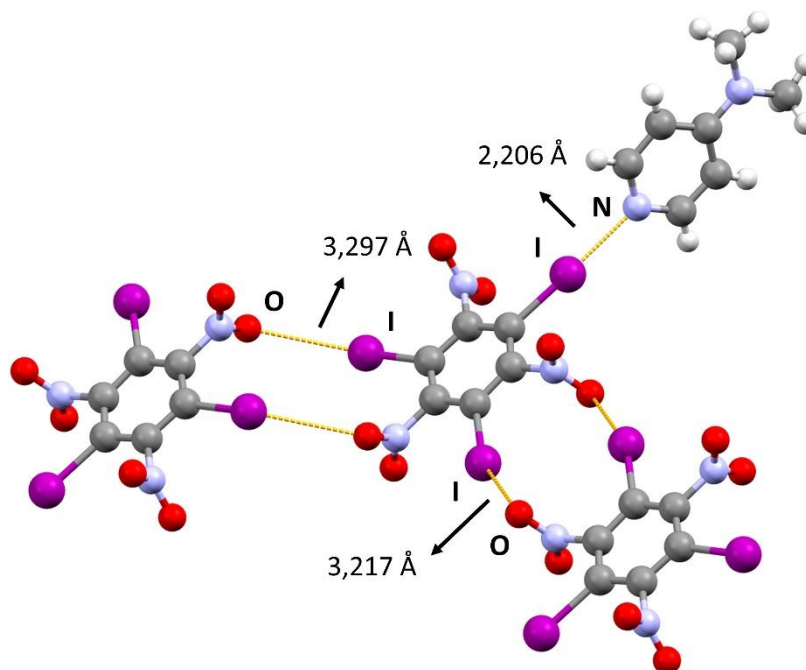
U supramolekulskim sustavima često je uz halogensku vezu prisutna i vodikova veza koja također doprinosi karakterističnim svojstvima tvari. S obzirom da obje spadaju u anizotropne

međumolekulske interakcije i uključuju donorske i akceptorske atome, zanimljivo ih je usporediti. Četiri su vidljive razlike: 1) halogenska i vodikova veza slične su jakosti, 2) halogenska veza je usmjerenija, odnosno kut kojeg zatvaraju atomi koji sudjeluju u halogenskoj vezi češće je bliži  $180^\circ$  nego u slučaju vodikove veze, tj. zbog anizotropne raspodjele elektronske gustoće donorskog atoma, halogenska veza nastaje u produžetku „ $\sigma$ -šupljine“ i kovalentne veze halogena s ostatkom molekule, 3) atom halogena je polarizabilniji zbog većeg radijusa od atoma vodika, 4) halogenska veza je hidrofobnog karaktera u odnosu na hidrofilnu vodikovu vezu.<sup>48</sup>

#### 2.4.1. Donori halogenske veze

U posljednjih tridesetak godina u istraživanjima kristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, kao donori koriste se alifatski ili aromatski spojevi s funkcijskim skupinama koje polariziraju atom halogena čineći ga boljim donorom. Najčešće korišteni su donori s perfluoriranom okosnicom. Prethodno su kao donori poznati brom i jod u elementarnom stanju i jednostavni halogenirani organski spojevi, dok se u novije vrijeme istražuju donorske sposobnosti nefluoriranih aromatskih spojeva, alkana, alkena, alkina, imida i azobenzenskih vrsta.<sup>7,8</sup> Slika 5. prikazuje neke od tipičnih donora halogenske veze. Konkretnije, pretagom baze podataka Cambridge Structural Database (CSD) ispada da su najčešći donori halogenske veze diklormetan i kloroform što je u stvari posljedica da su to često korištena otapala u pokusima kristalizacije spojeva. Te donore slijede brom i jod u elementarnom stanju, zatim perfluorirani halogenirani benzeni, te dalje redom prema najmanjem broju unosa: molekule s halogenalkinilnim fragmentima, perfluorirani halogenalkani i halogenalkeni, *N*-halogenimidi, halogenirani azobenzeni i halogenirani benzeni i alkani.<sup>44, 50</sup>





**Slika 6.** Prikaz djela strukture NAHSIB; različite duljine kontakata I...O upućuju na slabljenje jakosti halogenskih veza politopičnog donora kada svi donorski atomi sudjeluju halogenskim vezama<sup>47</sup>

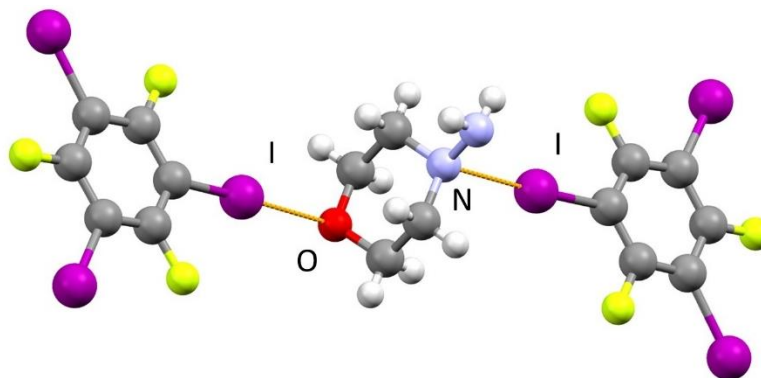
#### 2.4.2. Akceptori halogenske veze

Akceptori halogenske veze su molekule s nukleofilnim funkcijskim skupinama koje se u nastajanju halogenske veze ponašaju kao Lewisove baze, tj. donori elektrona. Takve funkcijske skupine su one koje sadrže atome koji nose slobodni elektronski par, poput atoma dušika piridinskog prstena ili amina, i atom kisika morfolinskog prstena, karbonilne ili nitro skupine. Uz takve molekule u skupinu akceptora halogenske veze ubrajaju se halogenidni anioni, oksoanioni i  $\pi$ -sustavi, odnosno aromatski spojevi.<sup>7,8</sup> Pretraga baze podataka CSD pokazuje da su najčešće akceptorske skupine one s atomom kisika; njih slijede redom prema najmanjem broju unosa halogeni atomi kao akceptori, te skupine s atomom dušika, sumpora, selenija i fosfora.<sup>44</sup>

Funkcijske skupine koje karakteriziraju dobra akceptorska svojstva ističu se svojom Lewisovom bazičnošću. U nizu najčešćih akceptorskih atoma bazičnost opada od atoma dušika preko atoma fosfora, selenija, sumpora, kisika, joda, broma, klora do fluora. Također, pokazano je da s porastom bazičnosti dolazi do većeg skraćivanja veze (*R.S.*) između donorskog i akceptorskog atoma.<sup>44,52</sup> Govoreći o funkcijskim skupinama koje imaju dobra akceptorska svojstva, zanimljivo je proučavati molekule koje sadrže nekoliko takvih potencijalnih akceptorskih skupina. U literaturi su mogu pronaći molekule poput imina,<sup>54</sup> derivata piridina,<sup>55</sup>



benzena, raznih amina,<sup>56</sup> koordinacijskih kompleksa s metalnim centrom<sup>57</sup> i druge, koje upravo zbog posjedovanja različitih funkcijskih skupina, potencijalnih akceptora halogenske ili vodikove veze, mogu biti dobri građevni blokovi u kristalnom inženjerstvu. Slika 6. prikazuje primjer ditopičnog akceptora halogenske veze.



Slika 7. *N*-aminomorfolin kao politopični akceptor halogenske veze, na primjeru kokristala s **135tfib**, AJOGUE<sup>58</sup>

## 2.5. Imini

Imini su organski spojevi koji najčešće imaju karakterističnu dvostruku vezu ugljik-dušik. Dobivaju se kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima poput aldehida ili ketona. Njihovu sintezu prvi je opisao njemački kemičar Hugo Schiff zbog čega se za imine često rabi naziv Schiffove baze.<sup>59</sup> Imini su posebno zanimljivi u kristalnom inženjerstvu jer mogu imati periferno smještene funkcijske skupine koje su potencijalni donori ili akceptori halogenske ili vodikove veze, te tako mogu poslužiti kao gradivni elementi kokristala.<sup>54,60</sup> Općenito, većina imina su stabilni u čvrstom stanju i u otopini, ne podliježu lako hidrolizi,<sup>62</sup> te se često koriste kao ligandi u sintezi koordinacijskih spojeva.<sup>61</sup>

U čvrstom stanju, imini posjeduju fotokromna i termokromna svojstva koja se mogu povezati sa strukturom što ih čini još zanimljivijima i pronalazi primjenu u kemiji materijala.<sup>62</sup> Istraživanja u tom području su pokazala da se kokristalizacijom imina mogu mijenjati ili pojaviti upravo ta svojstva. Osim u kristalnom inženjerstvu i kemiji materijala, imini se koriste kao prekursori u sintezi  $\beta$ -laktama, različitih alkaloida, benzimidazola te kinolina različitim metodama pregradnje (uz odgovarajući katalizator).<sup>64</sup>

## 2.6. Sinteza kokristala

Sinteza kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom može se provesti različitim metodama. Neke od najčešće korištenih metoda su mehanokemijska sinteza, kristalizacija iz otopine ili taline, a uz njih još poznate su i metode ubrzanog starenja i kosublimacija.<sup>65,66,67</sup>

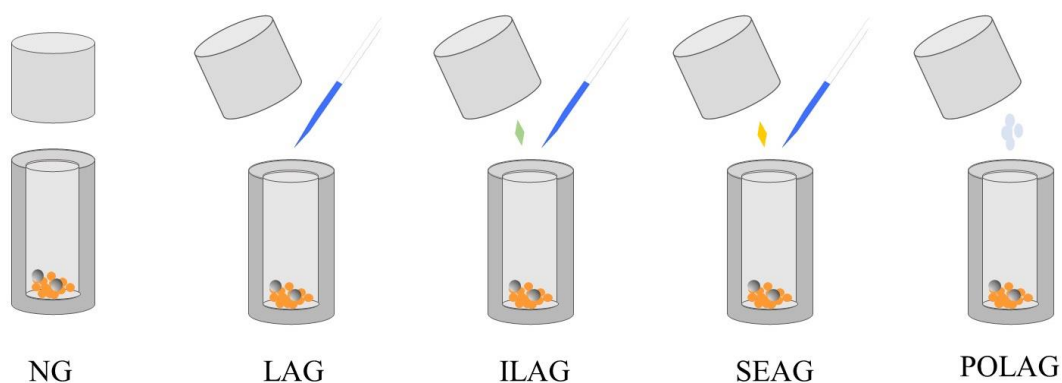
### 2.6.1. Mehanokemijska sinteza

Od navedenih metoda sinteze kokristala najbrža i najefikasnija jest mehanokemijska sinteza. Mljevenjem dolazi do usitnjavanja i miješanja reaktanata, što u kombinaciji s primijenjenom mehaničkom silom potiče reakciju. Mljevenjem i usitnjavanjem reaktanata povećava se dodirna površina i omogućava se bolji kontakt reaktanata za stupanje u reakciju.<sup>68</sup> Općenito, mehanokemijska sinteza naspram ostalih metoda, a ponajprije sinteze iz otopine, ima mnogo prednosti. S obzirom da se radi o reakcijama u čvrstom stanju, utrošak otapala minimalni ili ga uopće nema. Nadalje, mehanokemijska sinteza je jednostavna, lako izvediva i zahtijeva manji utrošak vremena i energije. Sinteza iz otopine može potrajati i više dana, dok mehanokemijska sinteza traje od nekoliko minuta do maksimalno nekoliko sati. Osim za sintezu kokristala može se koristiti za sintezu organskih ili koordinacijskih spojeva, u pravilu uz visoko iskorištenje reakcije te uz mogućnost izbjegavanja nastajanja neželjenih nusprodukata.<sup>66,68</sup> Uzimajući u obzir sve navedene prednosti, ovakva sinteza prihvatljiva je prema većini načela zelene kemije.<sup>69</sup> Kao glavni nedostatak mehanokemijske sinteze može se navesti ograničenost dobivenih produkata na praškasti obliku što ograničava strukturnu karakterizaciju. Ipak, za ispitivanje mogućnosti nastajanja kokristala u odabranom sustavu, ovom metodom može se na brz i lak način utvrditi mogućnost nastajanja nove kristalne faze ako se upari s analizom dobivenih produkata difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku i metodama termičke analize te spektroskopije NMR u čvrstom stanju.<sup>66</sup>

Mehanokemijska sinteza može se provoditi u tarioniku, ručnim mljevenjem reaktanata uz pomoć tučka ili mehaničkim mljevenjem u kugličnom mlinu. Sinteza u tarioniku je vrlo jednostavna i može se provesti bez i s dodatkom tekućine (nekoliko kapi). Mehanokemijska sinteza u kugličnom mlinu detaljnije je definirana i poznato je nekoliko metoda kako se može provesti.<sup>66</sup> Slika 8. shematski prikazuje metode mljevenja u kugličnom mlinu. Od prikazanih najjednostavnija je metoda suhog mljevenja (NG, engl. *neat grinding*), odnosno mljevenja bez dodatka kapljevine.<sup>66</sup> Sljedeća je, često korištena, metoda mljevenja potpomognuta tekućinom

(LAG, engl. *liquid-assisted grinding*) u kojoj se koristi minimalna količina tekućine (40–50  $\mu\text{L}$ ) kao lubrikant koji olakšava difuziju molekula reaktanata ili kao katalizator.<sup>70,72</sup> Uspoređujući metode NG i LAG pokazano je da mljevenjem uz dodatak tekućine često nastaje produkt bolje kristalnosti.<sup>71</sup> Za ubrzavanje reakcije uz dodatak male količine tekućine, u reakcijsku smjesu može se dodati katalitička količina ionskih spojeva (neke soli npr. NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) što se onda naziva ionima i kapljevinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom (ILAG, engl. *ion- and liquid-assisted grinding*).<sup>73</sup> Četvrta prikazana metoda je mljevenje potpomognuto cijepljenjem reakcijske smjese kristalnom formom željenog produkta (SEAG, engl. *seeding-assisted grinding*).<sup>74</sup> Ukoliko se u reakcijsku smjesu dodaje polimer kao katalizator radi se o polimerom potpomognutoj mehanokemijskoj sintezi (POLAG, engl. *polymer-assisted grinding*).<sup>75</sup>

Uz odabir metode, prilikom provedbe mehanokemijske sinteze važno je odabrati materijal i volumen posudice za mljevenje, materijal, veličinu i količinu kuglica, tekućinu (ukoliko se koristi), vrijeme mljevenja, frekvenciju i temperaturu.<sup>66</sup> S obzirom na apsorpciju mehaničke energije, prilikom mljevenja u kugličnom mlinu nije uvijek potrebno dodatno zagrijavati sustav; mljevenja se najčešće provode pri sobnoj temperaturi. Iako zasad ne toliko uobičajeno u eksperimentalnom postavu, moguće je provoditi eksperimente mljevenja uz praćenje ili kontrolu temperature reakcijske smjese.<sup>76</sup> Razvoj mehanokemijske sinteze tekao je u smjeru mogućeg promatranja mehanizma kemijske reakcije u posudicama za mljevenje. Tako odabir prozirnih posudica od pleksiglasa omogućava praćenje reakcije *in situ*, difrakcijom visokoenergetskog (sinkrotronskog) rentgenskog zračenja ili Ramanovom spektroskopijom tijekom provođenja mehanokemijskog pokusa.<sup>77</sup>



Slika 8. Shematski prikaz metoda mehanokemijske sinteze

### 2.6.2. Kristalizacija iz otopine

Za pripravu jediničnih kristala najčešće korištena metoda je kristalizacija iz otopine. Ova metoda zahtijeva otapanje i miješanje reaktanata u minimalnoj količini otapala nakon čega se pripravljena otopina ostavlja stajati. Ukoliko je potrebno, smjesa se može zagrijati kako bi se reaktanti u potpunosti otopili. Pri izboru otapala važno je proučiti u kojem su otapalu komponente podjednako dobro topljive. Do nastanka kristala dolazi kada se u otopini postigne prezasićenje. Da bi do toga došlo najčešće je dovoljno omogućiti isparavanje otapala iz otopine ili ohladiti otopinu. U slučaju kada tim dvama načinima ne dođe do prezasićenja i kristalizacije, u otopinu se može dodati protuotapalo koje će smanjiti topljivost komponenti u dobivenoj smjesi otapala ili dodati klica željene forme koja će poslužiti kao nukleacijski centar.<sup>78</sup>

Ova metoda pripreme kokristala korisna je za potpunu strukturnu karakterizaciju novog produkta jer se njome dobivaju jedinični kristali kojima je moguće pokusom difrakcije rentgenskog zračenja odrediti molekulsku i kristalnu strukturu. Već je spomenuto da prilikom sinteze kokristala iz otopine treba paziti na odabir otapala.<sup>78</sup> Problem različite topljivosti reaktanata može dovesti do izdvajanja neželjenih produkata, primjerice kristalizacije jednog od reaktanata čime se mijenja omjer otopljenih komponenti u sustavu i onemogućava nastajanje kokristala.<sup>79</sup> Uz to, ukoliko je otapalo lako hlapljivo, može doći do kristalizacije u obliku vrlo sitnih čestica praha, a ne željenog jediničnog kristala. Ugađanjem sintetskih uvjeta moguće je izbjeći neželjene ishode kristalizacije; tako se mogu ugađati uvjeti poput temperature, vlažnosti, ili veličine posudice za kristalizaciju. Također, sinteza se može provoditi u smjesi otapala ili difuzijom otopina reaktanata.<sup>34,78</sup>

## 2.7. Motivi halogenske veze u kokristalima – CSD

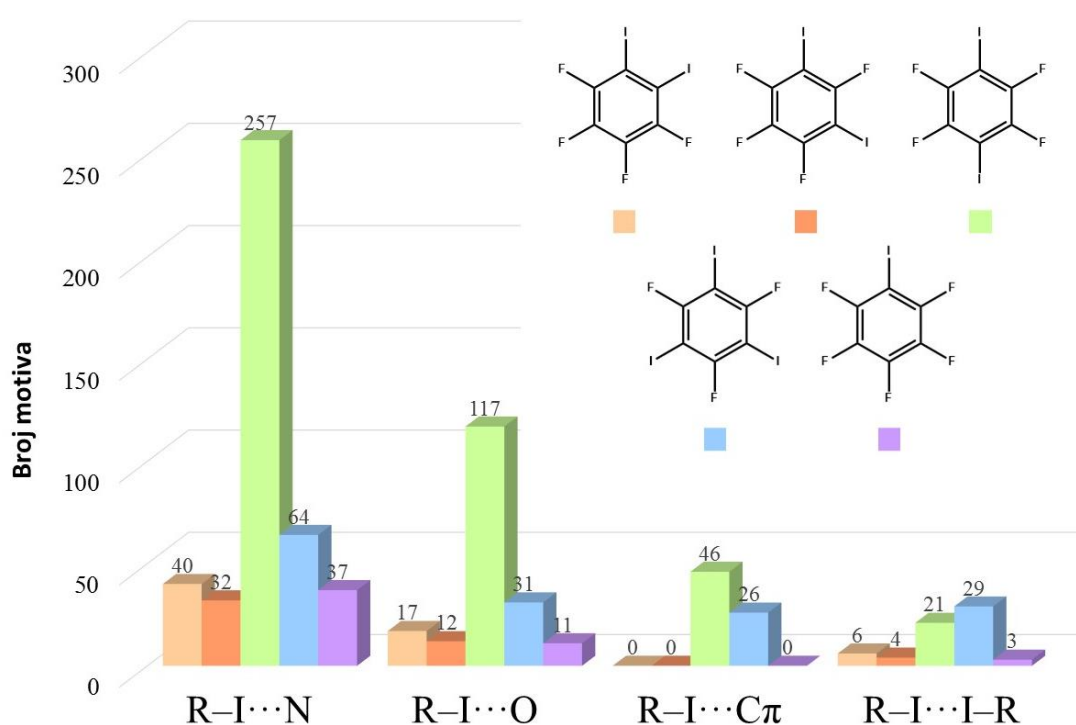
Baza strukturnih podataka Cambridge Structural Database CSD u listopadu 2020. godine sadržavala je 1037850 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Podatci zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronske zračenja na jediničnim kristalima uzoraka te difrakcijom na praškastim uzorcima.<sup>51</sup> Baza podataka pretraživana je programom ConQuest uz uvjete da su određene 3D koordinate atoma te da ne smije biti pogrešaka u strukturi.

Pretragom baze podataka CSD istražena je učestalost određenih motiva halogenske veze između odabranih donora i akceptora. Također, proučavana je raznolikost akceptora koji imaju

više različitih funkcijskih skupina i kompeticija te kooperativnost istih pri ostvarivanju halogenske veze. U ovom radu je kao akceptor halogenske veze korišten imin koji ima nekoliko funkcijskih skupina koje su dosada u literaturi poznate kao dobri akceptori halogenske veze; to su: atom kisika i atom dušika morfolinskog prstena, atom kisika nitro skupine, dušikov atom imina te fenilni  $\pi$ -sustav. Pretraga baze podataka provedena je prema navedenim i sličnim funkcijskim skupinama zasebno ili kada se nalaze u istoj molekuli.

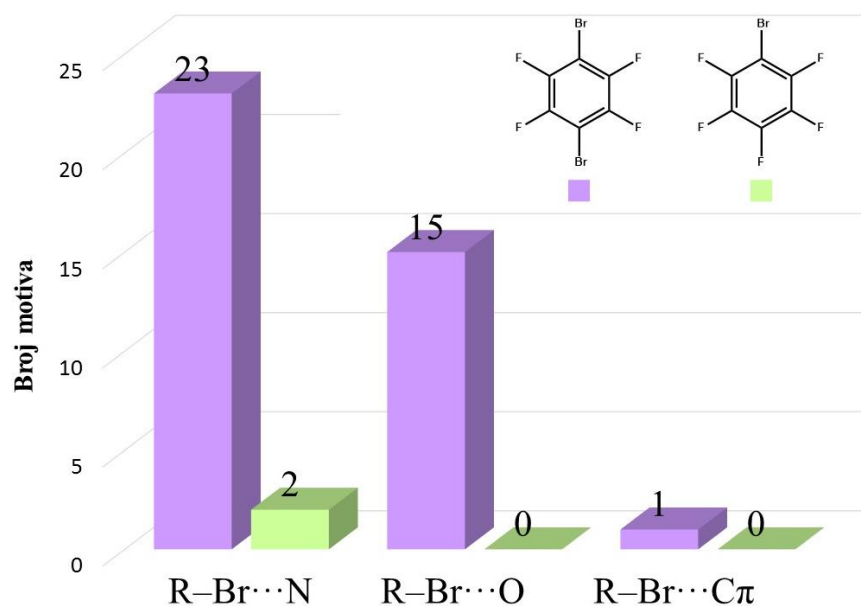
Kao donori halogenske veze u ovom radu korišteni su perhalogenirani derivati benzena: tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**), 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**) i brompentafluorbenzen (**bpfb**). Na slici 9. dani su rezultati pretrage baze za višekomponentne sustave s navedenim donorima koji sadrže odabrane motive halogenske veze. Pretrage su provedene u odnosu na halogensku vezu donora s akceptorskim atomima i  $\pi$ -sustavom koji su prisutni u korištenom iminu te mogući I...I interhalogeni kontakt. U svim pretragama postavljeno je ograničenje duljine kontakta X...A unutar sume van der Waalsovih radijusa donorskog i akceptorskog atoma i ograničenje kuta kojeg zatvaraju atomi koji sudjeluju u halogenskoj vezi između  $140^\circ$  i  $180^\circ$ .

Za kontakt R-I...N pronađeno je ukupno 1675 skupova od kojih 40 uključuje donor halogenske veze **12tfib**, njih 32 uključuje **13tfib**, 257 uključuje **14tfib**, 64 **135tfib**, a njih 37 uključuje **ipfb** kao donor halogenske veze. Halogenskoj vezi R-I...O u bazi podataka CSD pripada 2636 skupova. Motiv molekule **12tfib** prisutan je u 17 od ukupnih 2636 skupova za halogensku vezu R-I...O, motiv **13tfib** u 12 skupova, motiv **14tfib** čak 117, **135tfib** u 31 i **ipfb** u 11 skupova. Kontaktu između donorskog atoma halogena i  $\pi$ -sustava elektrona fenilnog fragmenta pripada ukupno 1127 skupova. U ovoj pretrazi postavljeno je dodatno ograničenje da je kut između vektora R-X i vektora normale ravnine fenilnog prstena u rasponu  $0-20^\circ$ . Od korištenih jod-supstituiranih donora pronađene su strukture samo za motive **14tfib** i **135tfib**. Pronađeno je 46 skupova podataka za **14tfib** i 26 skupova za **135tfib**. U pretrazi interhalogeni kontakt I...I postavljeno je ograničenje i za kut kojeg zatvaraju donorski atom, akceptorski atom i atom vezan za njega između  $80^\circ$  i  $120^\circ$  (slika X. u ulomku *Halogenska veza*). Pronađeno je ukupno 754 skupova za kontakt C-I...I-C; njih 6 uključuje **12tfib**, 4 uključuje **13tfib**, 21 **14tfib**, 29 uključuje **135tfib**, a 3 skupa **ipfb**.



**Slika 9.** Brojnost podataka pohranjenih u bazi strukturalnih podataka CSD za višekomponentne sustave s jod-supstituiranim donorima halogenske veze koji sadrže kontakte R-I...N, R-I...O, R-I...C $\pi$  i R-I...I-R

Slika 10. prikazuje rezultate pretrage baze za motiv brom-supstituiranim donora. Kao i u slučaju s jod-supstituiranim donorima pretrage su provedene u odnosu na halogensku vezu s akceptorskim atomima u korištenom iminu uz jednako postavljena ograničenja. U odnosu na prethodne podatke s jod-supstituiranim donorima halogenske veze, za brom-supstituirane donore pronađeno je ukupno više skupova podataka. Za motiv halogenske veze R-Br...N pronađeno je ukupno 1327 skupova, motivu R-Br...O pripada ukupno 4888 skupova, a motivu R-Br...C $\pi$  3227 skupova podataka. Za motiv **14tffb** pronađeno je 23 skupa za kontakt R-Br...N, 15 skupova za kontakt R-Br...O i jedan za kontakt R-Br...C $\pi$ . Motiv **bpfb** pripada najmanje skupova, samo dva za kontakt R-Br...N.

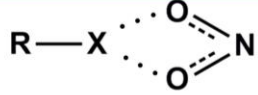
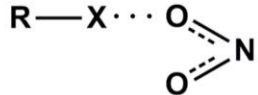
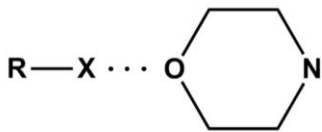
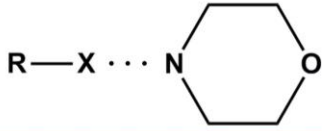
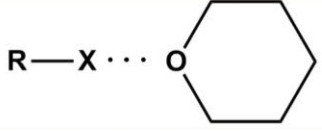
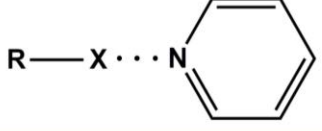


**Slika 10.** Brojnost podataka pohranjenih u bazi strukturalnih podataka CSD za višekomponentne sustave s brom-supstituiranim donorima halogenske veze koji sadrže kontakte R-Br...N, R-Br...O i R-Br...C $\pi$

Prema dobivenim rezultatima pretrage baze CSD može se zaključiti da su, u odnosu na sve ostale korištene pretraživane donore, najviše istraženi višekomponentni sustavi s **14tfib**. Sljedeći najbrojniji sustavi su s **135tfib**, kojih slijede redom oni s **12tfib**, zatim **ipfb**, pa **13tfib**, **14tfbb** i **bpfb**. Uspoređujući akceptorske funkcijske skupine i atome, u bazi podataka pohranjeno je najviše struktura s kontaktom I...N, zatim I...O, I...I, a najmanje s kontaktom I...C $\pi$ .

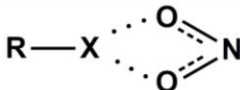
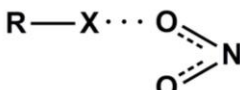
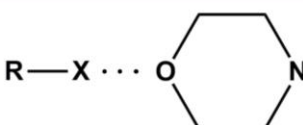
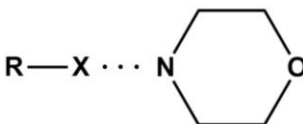
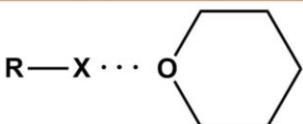
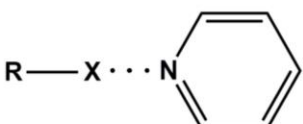
S obzirom da su u korištenom iminu akceptorski atomi dušika i kisika dijelovi funkcijskih skupina, baza podataka pretražena je i prema takvim i sličnom skupinama. I ovdje su postavljena ograničenja duljine kontakta i kuta veze jednako kao i kod prethodnih pretraga. Rezultati pretrage prikazani su u tablicama 1. i 2. Prema rezultatima pretrage, vjerojatnije je da će iminski atom dušika i atom kisika nitro skupine sudjelovati u nastajanju halogenske veze u odnosu na ostale prisutne funkcijske skupine.

**Tablica 1.** Motivi pretrage baze podataka CSD (listopad 2020) za supramolekulske motive halogenske veze atoma joda s dušikovim i kisikovim atomima.

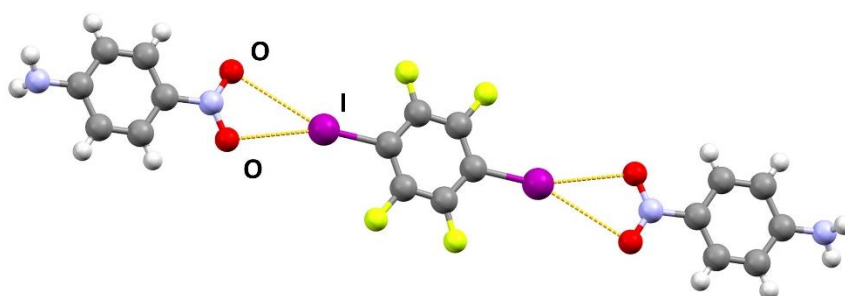
	X=I	12tfib	13tfib	14tfib	135tfib	ipfb
	43	0	1	1	0	0
	212	0	0	0	2	1
	14	0	0	3	3	1
	7	0	0	1	2	0
$R-X \cdots N_A=C-R$	11	0	0	0	0	0
$R-X \cdots N_C=C-R$	216	3	0	21	13	2
	4	0	0	0	0	0
	737	27	25	188	42	21



**Tablica 2.** Motivi pretrage baze podataka CSD (listopad 2020) za supramolekulske motive halogenske veze atoma broma s dušikovim i kisikovim atomima.

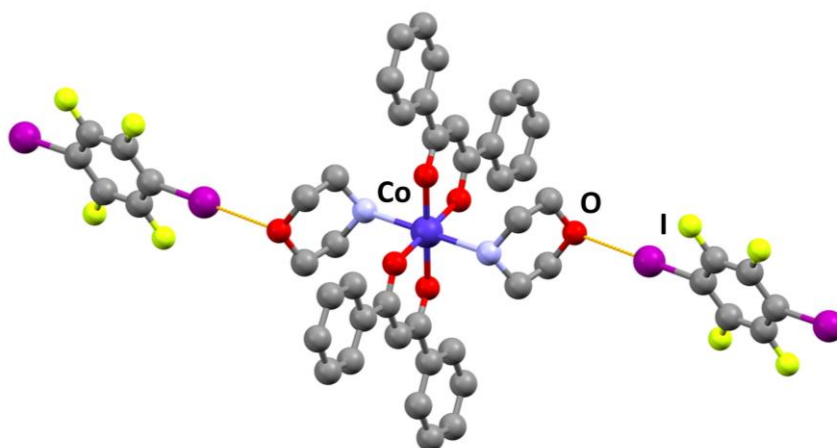
	X=Br	14tbb	bpfb
	33	0	0
	508	0	0
	23	1	0
	3	0	0
$R-X \cdots N_A=C-R$	19	0	0
$R-X \cdots N_C=C-R$	250	3	0
	32	0	0
	197	16	2

Iz podataka u tablicama 1. i 2. vidljivo je da je, za razliku od monofurkirane, motiv bifurkirane halogenske veze koji uključuje nitro skupinu rijedak. Slika 11. prikazuje primjer takvog motiva pronađenog za donor **14tbb**.

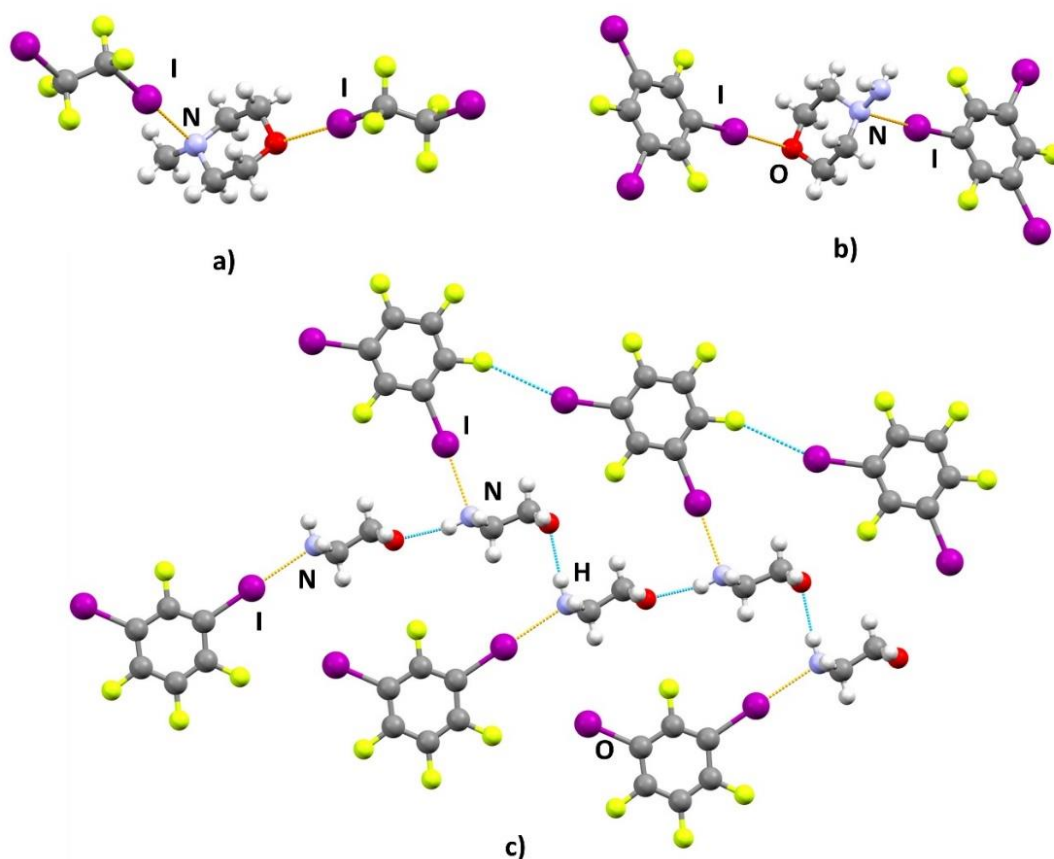


**Slika 11.** Prikaz motiva bifurkirane halogenske veze s nitro skupinom; JEJBIM<sup>r80</sup>

Kao akceptori halogenske veze pronađeni su i metalni kompleksi čiji ligandi sadrže neke od pretraživanih funkcijskih skupina. Na slici 12. dan je primjer kokristala metalnog kompleksa kobalta na kojeg su koordinacijski vezane po dvije molekule morfolina i dibenzoilmetana s **14tfib**; halogenska veza ostvarena je između molekule donora i atoma kisika morfolinskog prstena.<sup>57</sup> Osim kao ligand vezan na metalni kompleks, morfolinski fragment zanimljiv je jer ima dva akceptorska atoma za halogensku vezu i može tvoriti dvije halogenske veze. Za jod-supstituirane donore halogenske veze pronađen je ukupno 21 kokristal s morfolinskim fragmentom. Posebno su zanimljive strukture ULOKEL<sup>81</sup>, AJOGUE<sup>82</sup> u kojima derivat morfolina kao akceptor s oba akceptorska atoma sudjeluje u halogenskoj vezi i struktura WIGQUB<sup>53</sup> u kojoj se slojevi grade sudjelovanjem morfolinskog prstena u halogenskim (N $\cdots$ I–C) i vodikovim vezama (O $\cdots$ H–N). (Slika 13.).



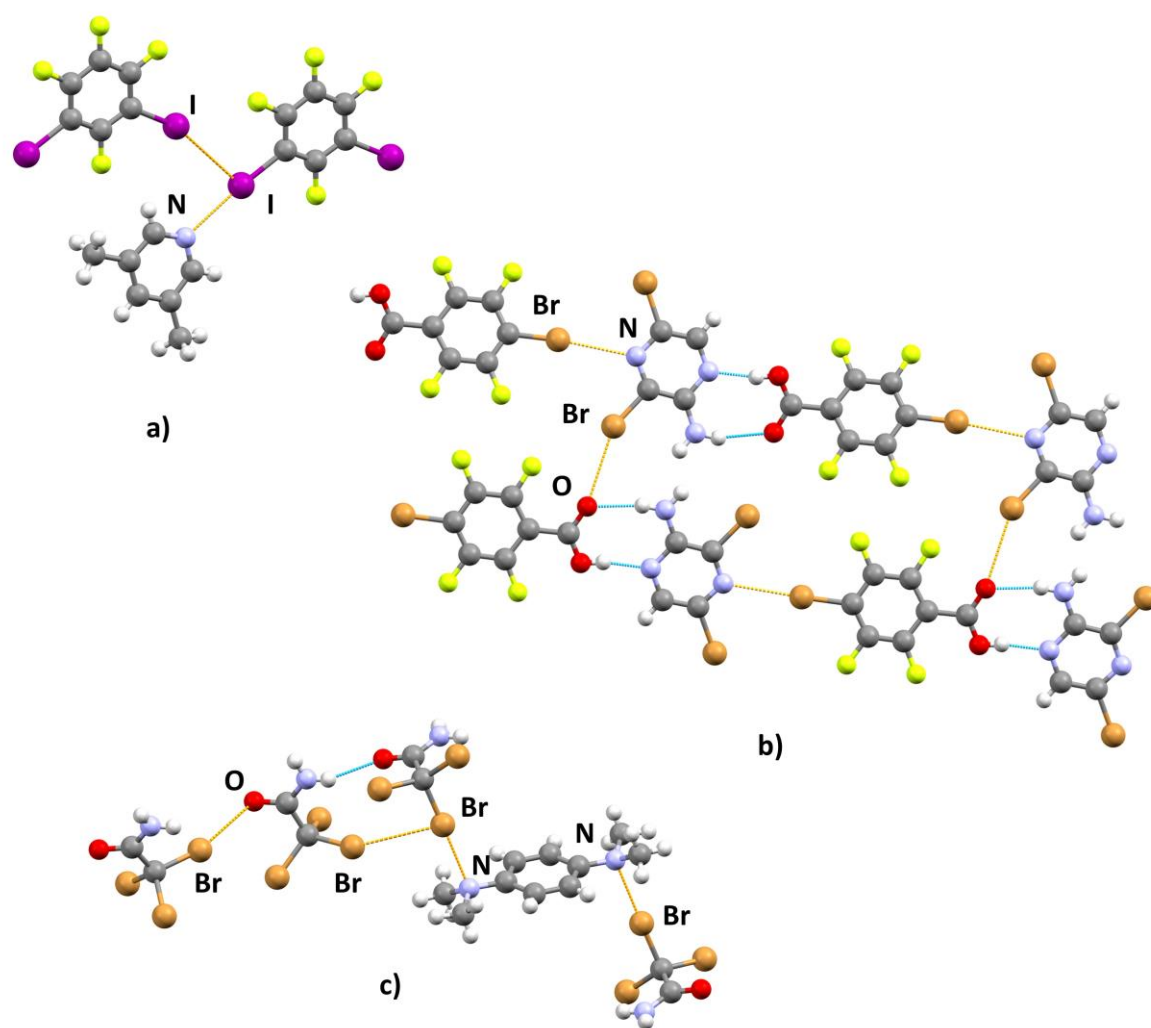
**Slika 12.** Primjer koordiniranog morfolinskog liganda kao akceptora halogenske veze u strukturi QUXOQ<sup>57</sup>



**Slika 13.** Primjeri korištenja morfolinskog prstena kao akceptora halogenske veze; a) ULOKEL<sup>81</sup>, b) AJOGUE<sup>82</sup>, c) WIGQUB<sup>53</sup>; narančasto obojane halogenske veze, plavo obojane vodikove veze

Osim prema odabranim akceptorskim skupinama, pretraga baze provedena je i za sustave akceptora u kojima nekoliko funkcijskih skupina sudjeluju u halogenskim vezama. Baza podataka CSD pretraživana je prema kombinaciji po dvije od gore navedenih funkcijskih skupina uzimajući u obzir interhalogeni kontakt I $\cdots$ I. S obzirom na uobičajenu kompeticiju funkcijskih skupina u stvaranju halogenske veze i smanjenjem donorskog karaktera atoma halogena u politopičnim donorima, očekivano je pronađeno manje rezultata u usporedbi s pretragom prema samo jednom motivu.

U strukturi WIHDOJ<sup>83</sup> između akceptora dimetilpiridina i donora **13tfib** prisutne su halogenska veza N $\cdots$ I i interhalogeni kontakt I $\cdots$ I (slika X.). Simbioza vodikovih (N $\cdots$ H–O) i halogenskih veza s brom-supstituiranim donorom, N $\cdots$ Br i O $\cdots$ Br prisutna je u strukturi EPIWIK<sup>84</sup> (slika 14.). Još jedan zanimljiv brom-supstituirani donor dio je kokristala s N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametilbenzen-1,4-diaminom u strukturi XECXOV<sup>85</sup>. U ovom kristalu prisutne su čak četiri halogenske veze, O $\cdots$ Br, Br $\cdots$ Br i dvije N $\cdots$ Br. Kokristal je prikazan na slici X.



Slika 14. Prikaz molekularnih kompleksa struktura: a) WIHDOJ<sup>53</sup>, b)EPIWIK<sup>83</sup>, c)XECXO<sup>84</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

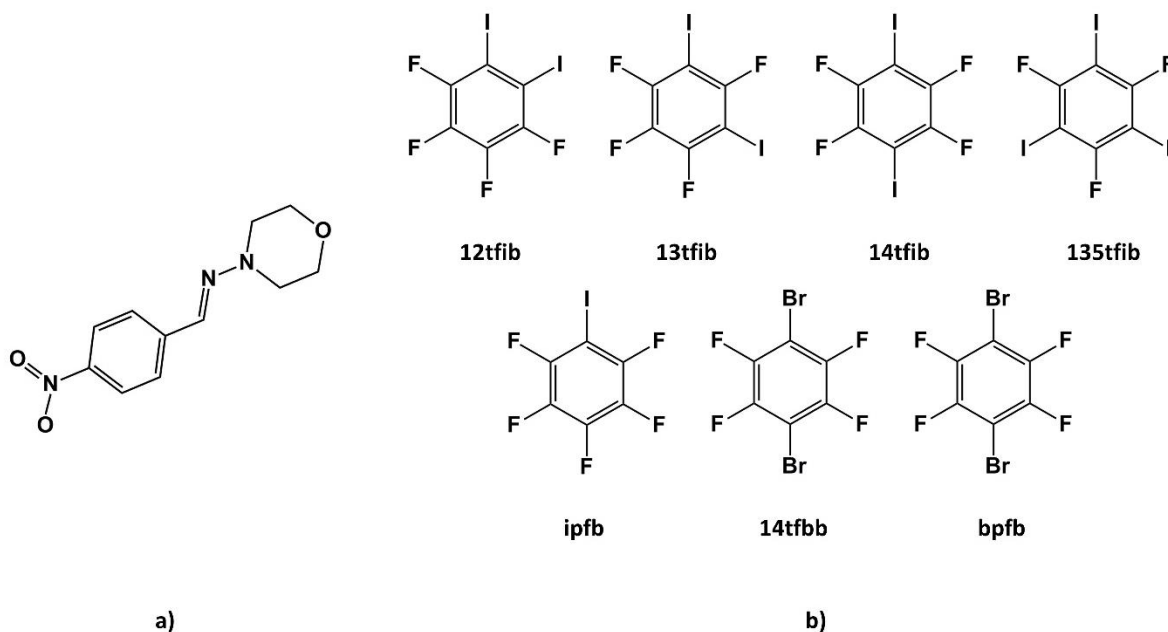
Svi polazni spojevi i otapala u pripravi imina i kokristala korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. U tablici 3. dan je pregled molarnih masa, tališta i vrelišta korištenih kemikalija. Molekulske strukture korištenog imina i korištenih perhalogeniranih donora halogenske veze prikazani su na slici 15. Popis korištenih kratica i akronima nalazi se u poglavlju X.

**Tablica 3.** Pregled polaznih spojeva i otapala te njihove molarne mase.  $t_T$  (**13tfib**) = 22,7 °C,  $\rho$  (**13tfib**) = 2,67 g mL<sup>-1</sup>;  $t_T$  (**ipfb**) = -30,4 °C,  $\rho$  (**ipfb**) = 2,204 g mL<sup>-1</sup>;  $t_T$  (**bpfb**) = -31 °C,  $\rho$  (**bpfb**) = 1,981 g mL<sup>-1</sup>

Spoj	<i>Mr</i>
4-nitrobenzaldehyd	151,12
<i>N</i> -aminomorfolin	102,14
tetrafluor-1,2-dijodbenzen	401,87
tetrafluor-1,3-dijodbenzen	401,87
tetrafluor-1,4-dijodbenzen	401,87
trifluor-1,3,5-trijodbenzen	509,77
1,4-dibromtetrafluorbenzen	307,87
jodpentafluorbenzen	293,96
brompentafluorbenzen	246,96
metanol	32,04
nitrometan	61,04
etanol	46,07
aceton	58,08
tetrahidrofuran	72,11
kloroform	119,38
toluen	92,14
etil-acetat	88,11
acetonitril	41,05
diklormetan	84,93

### 3.2. Sinteza spojeva

Imin korišten u ovom radu pripremljen je sintezom iz otopine reakcijom kondenzacije 4-nitrobenzaldehyda (**4nba**) i *N*-aminomorfolina (**Namf**) u odgovarajućem otapalu. Kokristali su pripremljeni mehanokemijskom sintezom i sintezom u otopini koristeći imin i perhalogenirane donore halogenske veze (slika 15).



**Slika 15.** Molekulske formule reaktanata, a) imin **ammba**, b) perhalogenirani donori halogenske veze

#### 3.2.1. Sinteza imina

Imin **ammba** priređen je sintezom u metanolnoj otopini. U 5 mL metanola je uz blago zagrijavanje otopljeno 0,76 g **4nba**, a zatim je u tu otopinu dodano 482  $\mu$ L **Namf** (u stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:1). Dobiveni žuto-narančasti kristali profiltrirani su uz sniženi tlak.

Uspješnost sinteze provjerena je difrakcijskim pokusima na praškastom uzorku te difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu kojom je iznađena kristalna i molekulska struktura imina.

### 3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je u kugličnom mlinu Retch MM200 metodama mljevenja potpomognutog kapljevnom (LAG) i metodom bez dodatka kapljevine (NG). U oba slučaja, sinteza se provodila u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL uz dvije kuglice promjera 5 mm od istog materijala. Sinteza se provodila pri frekvenciji 25 Hz uz različite stehiometrijske omjere reaktanata i različito trajanje mljevenja. Tablica 4. prikazuje eksperimentalne podatke svih mehanokemijskih pokusa.

**Tablica 4.** Eksperimentalni podaci mehanokemijskih pokusa s **amnba** i donorima (D) halogenske veze

D	Množinski omjer akceptor: donor	$m(\text{amnba})/\text{mg}$	$m(\text{D})/\text{mg}$ ili $V(\text{D})/\mu\text{L}$	Tekućina	$V(\text{tekućine})/\mu\text{L}$	$t/\text{min}$
<b>12tfib</b>	1:1	29,4	50,3 mg	NMT	50	30
	2:1	60	51,2 mg	-	-	40
<b>13tfib</b>	1:1	29,4	18,8 $\mu\text{L}$	NMT	50	40
	2:1	60	19,2 $\mu\text{L}$	-	-	40
<b>14tfib</b>	2:1 <sup>a</sup>	58,7	50,3 mg	NMT	50	25
	2:1	58,7	50,3 mg	NMT	50	40
	2:1	58,7	50,3 mg	NMT	50	30
<b>14tfbb</b>	2:1	58,7	39,2 mg	NMT	50	25
	2:1 <sup>b</sup>	58,7	39,2 mg	NMT	50	40
<b>135tfib</b>	2:1	30	32,5 mg	NMT	40	40
	1:2	19,6	84,8 mg	NMT	50	40
	2:1	60	65,0 mg	-	-	40
<b>ipfb</b>	2:1	60	17,0 $\mu\text{L}$	-	-	40
<b>bpfb</b>	2:1	60	16,0 $\mu\text{L}$	-	-	40

<sup>a, b</sup> – produkti koji su korišteni za pripremu kokristala metodom prekrystalizacije, tablica 7. i tablica 10. poglavlje „Rezultati i rasprava“

### 3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine

Kristalizacijski pokusi provedeni su na dva načina. Prvi način uključivao je otapanje smjese krutih reaktanata, imina i donora halogenske veze u odgovarajućem otapalu u posudicama za kristalizaciju. S obzirom da su tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), jodpentafluorobenzen (**ipfb**) i brompentafluorobenzen (**bpfb**) pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju, u tim je slučajevima najprije priređena otopina imina u otapalu te je zatim dodan odgovarajući volumen donora. Tablica 5. prikazuje eksperimentalne podatke opisanog načina sinteze kokristala iz otopine.

Drugi način sinteze kokristala iz otopine uključivao je pripremu otopine imina otapanjem reaktanata za pripremu imina u odgovarajućem volumenu metanola, raspodjelu priređene otopine u posudice za kristalizaciju te dodavanje ekvimolarne količine (1:1) donora halogenske veze i po 1 mL otapala, metanola, diklormetana, etanola, acetonitrila ili nitrometana. Tablica 6. prikazuje eksperimentalne podatke drugog načina sinteze kokristala iz otopine. U oba slučaja smjese su zagrijavane ili je posudica za kristalizaciju uronjena u ultrazvučnu kupelj kako bi se dobila bistra otopina. Posudice za kristalizaciju s bistrim otopinama ostavljene su na sobnoj temperaturi prekrivene parafilmom s rupicama do nastanka kristala.

Također, nekoliko kristalizacijskih pokusa provedeno je na način da je oko 20 mg produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom stavljeno u posudicu za kristalizaciju i otopljeno u odgovarajućem otapalu. Uzorak (a), produkt mljevenja imina i **14tfib** u omjeru 2:1 uz dodatak tekućine (NMT) otopljen je u 0,5 mL acetona, a uzorak (b), produkt mljevenja imina i **14tfbb** u omjeru 2:1 uz dodatak tekućine (NMT) otopljen je u 1 mL etanola. I u ovom slučaju, posudica za kristalizaciju s bistrom otopinom ostavljena je na sobnoj temperaturi pokrivena parafilmom s rupicama do nastanka kristala.

Na kristalnim produktima provedeni su difrakcijski pokusi na praškastom uzorku kako bi se identificirali kokristali te difrakcijski pokusi na jediničnom kristalu kako bi se odredila kristalna i molekulska struktura produkata.



**Tablica 5.** Eksperimentalni podaci kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **amnba** i donora halogenske veze (D) prvim načinom, otapanjem reaktanata u odgovarajućem otapalu.

D	Množinski omjer akceptor:donor	$m(\text{amnba})/\text{mg}$	$m(\text{D})/\text{mg}$ ili $V(\text{D})/\mu\text{L}$	Otapalo	$V(\text{otapalo})/\text{mL}$
<b>12tfib</b>	1:1	30	51,3 mg	MeOH	0,5
	1:1	30	51,3 mg	THF	0,5
	1:1	15	25,6 mg	EtOAc	1,0
	1:1	15	25,6 mg	kloroform	1,0
	1:1	15	25,6 mg	toluen	1,0
<b>13tfib</b>	1:2	15	51,3 mg	THF	2,0
	1:1	30	19,2 $\mu\text{L}$	MeOH	0,5
	1:1	15	9,6 $\mu\text{L}$	EtOAc	1,0
	1:1	15	9,6 $\mu\text{L}$	THF	1,0
<b>14tfib</b>	1:1	15	9,6 $\mu\text{L}$	toluen	1,0
	2:1	29,4	25,2 mg	NMT	0,5
	1:1	30	51,3 mg	MeOH	0,5
	1:1	30	65 mg	MeOH	0,5
<b>14tfbb</b>	1:1	30	65 mg	MeOH	0,5
	2:1	29,4	19,6 mg	NMT	0,5
	1:1	30	39,3 mg	MeOH	0,5
	3:1	44,9	19,5 mg	THF	0,5
	1:1	15	19,6 mg	EtOAc	1,0
	1:1	15	19,6 mg	THF	1,0
	1:1	15	19,6 mg	kloroform	1,0
<b>ipfb</b>	1:1	15	19,6 mg	toluen	1,0
	1:1	30	17,0 $\mu\text{L}$	MeOH	0,5
	1:1	15	8,5 $\mu\text{L}$	EtOAc	1,0
	1:1	15	8,5 $\mu\text{L}$	THF	1,0
	1:1	15	8,5 $\mu\text{L}$	kloroform	1,0
<b>bpfb</b>	1:1	15	8,5 $\mu\text{L}$	toluen	1,0
	1:1	30	16,0 $\mu\text{L}$	MeOH	0,5
	1:1	15	7,9 $\mu\text{L}$	EtOAc	1,0
	1:1	15	7,9 $\mu\text{L}$	THF	1,0
	1:1	15	7,9 $\mu\text{L}$	kloroform	1,0
	1:1	15	7,9 $\mu\text{L}$	toluen	1,0
	1:5	15	39,7 $\mu\text{L}$	THF	1,0

**Tablica 6.** Eksperimentalni podaci kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **amnba** i donora (D) halogenske veze drugim načinom, dodavanjem otopine donora u metanolnu otopinu imina.

D	Množinski omjer akceptor:donor	$c(\text{imin})/\text{mmol/mL}$	$V(\text{otopina imina})/\text{mL}$	$m(\text{D})/\text{mg}$ ili $V(\text{D})/\mu\text{L}$	Otapalo 2	$V(\text{otapalo 2})/\text{mL}$
<b>12tfib</b>	1:1	0,05	1,0	20 mg	MeOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	20 mg	dcm	1,0
	1:1	0,05	1,0	20 mg	EtOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	20 mg	ACN	1,0
	1:1	0,05	1,0	20 mg	NMT	1,0
	1:1	0,1	1,0	40 mg	MeOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	40 mg	dcm	1,0
	1:1	0,1	1,0	40 mg	EtOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	40 mg	ACN	1,0
	1:1	0,1	1,0	40 mg	NMT	1,0
<b>13tfib</b>	1:1	0,05	1,0	7,5 $\mu\text{L}$	MeOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	7,5 $\mu\text{L}$	dcm	1,0
	1:1	0,05	1,0	7,5 $\mu\text{L}$	EtOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	7,5 $\mu\text{L}$	ACN	1,0
	1:1	0,05	1,0	7,5 $\mu\text{L}$	NMT	1,0
	1:1	0,1	1,0	15 $\mu\text{L}$	MeOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	15 $\mu\text{L}$	dcm	1,0
	1:1	0,1	1,0	15 $\mu\text{L}$	EtOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	15 $\mu\text{L}$	ACN	1,0
	1:1	0,1	0,5	15 $\mu\text{L}$	NMT	0,5
<b>14tfbb</b>	1:1	0,05	1,0	15,4 mg	MeOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	15,4 mg	dcm	1,0
	1:1	0,05	1,0	15,4 mg	EtOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	15,4 mg	ACN	1,0
	1:1	0,05	1,0	15,4 mg	NMT	1,0
	1:1	0,1	1,0	30,8 mg	MeOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	30,8 mg	dcm	1,0
	1:1	0,1	1,0	30,8 mg	EtOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	30,8 mg	ACN	1,0
	1:1	0,1	1,0	30,8 mg	NMT	1,0
<b>Ipfb</b>	1:1	0,05	1,0	6,6 $\mu\text{L}$	MeOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,6 $\mu\text{L}$	dcm	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,6 $\mu\text{L}$	EtOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,6 $\mu\text{L}$	ACN	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,6 $\mu\text{L}$	NMT	1,0
	1:1	0,1	1,0	13,3 $\mu\text{L}$	MeOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	13,3 $\mu\text{L}$	dcm	1,0
	1:1	0,1	1,0	13,3 $\mu\text{L}$	EtOH	1,0

Tablica 6. (nastavak)

D	Množinski omjer akceptor:donor	c(imin)/mmol/mL	V(otopina imina)/mL	m(D)/mg	Otapalo 2	V(otapalo 2)/mL
Ipfb	1:1	0,1	1,0	13,3 µL	ACN	1,0
	1:1	0,1	1,0	13,3 µL	NMT	1,0
Bpfb	1:1	0,05	1,0	6,2 µL	MeOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,2 µL	dcm	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,2 µL	EtOH	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,2 µL	ACN	1,0
	1:1	0,05	1,0	6,2 µL	NMT	1,0
	1:1	0,1	1,0	12,4 µL	MeOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	12,4 µL	dcm	1,0
	1:1	0,1	1,0	12,4 µL	EtOH	1,0
	1:1	0,1	1,0	12,4 µL	ACN	1,0
	1:1	0,1	1,0	12,4 µL	NMT	1,0

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku

Difraktogrami uzoraka snimljeni su na rentgenskim difraktometrima *PHILIPS PW 1840* i *Malvern Panalytical Aeris*. Za upravljanje difraktometrom *PHILIPS PW 1840* i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector*®1.3e.<sup>85</sup>

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nisu dodatno usitnjavani, dok su produkti dobiveni kristalizacijom iz otopine u svrhu ove analize prethodno smrvljeni u ahatnom tarioniku. Uzorci su nanoseni na stakleni nosač, izjetkanu staklenu pločicu (*PW 1840*) ili silicijski nosač (*Aeris*) tako da pokrivaju površinu  $\approx 0,5 \text{ cm}^2$  i utisnuti predmetnim staklom u stakleni nosač, odnosno poravnati i utisnuti metalnom spatulom na silicijskom nosaču. Kao izvor zračenja, korištena 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 na difraktometru *PW 1840* iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA, dok je na difraktometru *Aeris* radni napon iznosio 40 kV, a struja 15 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\theta 3^\circ$  ili  $5^\circ$  do  $40^\circ$ . Obrada i usporedba dobivenih difraktograma učinjena je upotrebom programa *X'Pert Highscore Plus*.<sup>86</sup>

### 3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima

Jedinični kristali pripremljenih kokristala pričvršćeni su na staklenu nit bezbojnim lakom. Pripremljeni uzorak učvršćen je na goniometarsku glavu te stavljen na četverokružni difraktometar *Xcalibur3 Kappa CCD*, tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda = 0,71073$  nm) radnog napona 50 kV, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja upravljan je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.34*.<sup>87</sup> Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*<sup>88</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. S parametrima određenih jediničnih ćelija i pomoću programskog paketa *CrysAlis RED 171.34* optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka. Sakupljeni podatci također su obrađeni programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*.

Strukture su rješavane direktnim metodama uporabom kristalografskih programa *SHELXS* i *SHELXT*<sup>89</sup>, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata koristeći kristalografski program *SHELXL*.<sup>89</sup> Dobiveni podatci obrađivani su programskim paketom *WinGX 2014.1*.<sup>90</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi *Mercury 4.2.0*.<sup>91</sup> i *POVRay*. Također, dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma praškastog uzorka uporabom programa *Mercury 4.2.0*.

### 3.3.3. Termička istraživanja

Za izvođenje termičkih istraživanja uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku i stavljeni u aluminijsku posudicu s poklopcem volumena 40  $\mu$ L. Posudica s uzorkom je izvagana, te su nakon zatvaranja posudice na poklopcu probušene tri rupice. Sva istraživanja provedena su uz protok dušika 150 mL min<sup>-1</sup> u temperaturnom rasponu od 25 °C do 500 °C, brzinom zagrijavanja uzorka 10 °C min<sup>-1</sup>. Izvagane mase uzorka bile su između 5 i 8 mg.

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e*. Pokusi razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su korištenjem modula *Mettler-Toledo DSC823*. Za prikupljanje podataka termičke analize i njihovu obradu korišten je program *STARe Software 16.10*.<sup>92</sup>

#### 3.3.4. Infracrvena spektroskopija

Spektroskopska analiza provedena je korištenjem *Nicolet iS50 FTIR* spektrometra s ATR modulom, uz korištenje čvrstog supstrata kao sjeckala snopa (eng. *solid substrate beam splitter*). Uzorci priređenih kokristala usitnjeni su po potrebi i analizirani pri sobnoj temperaturi spektroskopijom u infracrvenom području, u rasponu 800–110  $\text{cm}^{-1}$ . Svaki spektar je razlučivosti 4  $\text{cm}^{-1}$  i dobiven kombinacijom 128 snimaka (eng. *scans*).

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala

U ovom radu je kondenzacijom *N*-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida sintetiziran imin (**amnba**) koji ima nekoliko funkcijskih skupina koje mogu biti akceptorska mjesta za halogensku vezu, a to su: atom kisika i atom dušika morfolinskog prstena, atom kisika nitro skupine, dušikov atom imina te fenilni  $\pi$ -sustav. S obzirom na ovakvu raznolikost funkcijskih skupina, proučavana su njegova akceptorska svojstva kao i tendencija korištenih sustava, imina i perhalogeniranih donora halogenske veze, za stvaranje kokristala. Uz to, ispitan je utjecaj dominirajućih supramolekulskih motiva na pakiranje molekula u kokristalu u odnosu na vrstu donora halogenske veze.

U svrhu izučavanja mogućnosti nastanka kokristala pripremljenog imina sa donorima halogenske veze, korištene su metode mehanokemijske sinteze (NG, LAG) i kristalizacija iz otopine, odnosno kristalizacija isparavanjem otapala. Korišteni donori halogenske veze su perhalogenirani derivati benzena: **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **14tfbb**, **135tfib**, **ipfb** i **bpfb**. Sinteza je provedena uz različite stehiometrijske omjere reaktanata i, u slučaju kristalizacije iz otopine, uz korištenje različitih otapala ili smjese otapala različite polarnosti i tlaka para. Odabrana otapala su korištena zbog dobre topljivosti imina u njima (tablica 5., poglavlje Eksperimentalni dio). Ishod sinteza praćen je usporedbom rentgenskih difraktograma praha pripremljenih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praha reaktanata koji su pri sobnoj temperaturi krutine. Konačna potvrda pripremljenih kokristala provedena je usporedbom difraktograma praha pripremljenih uzoraka s difraktogramima praha reaktanata i difraktogramom kokristala izračunatim na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Uz to, produkti su analizirani razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

Difraktogrami praha svih provedenih sinteza kao i DSC krivulje kokristala nalaze se u Dodatku.

Mehanokemijska sinteza pokazala se brzom i učinkovitom metodom kojom se može provjeriti mogućnost pripreme kokristala. Tablica 7. prikazuje pregled rezultata svih mehanokemijskih pokusa, a tablice 8., 9. i 10. prikazuju preglede rezultata svih sinteza

metodama kristalizacije iz otopine. Mljevenjem pripremljenog imina **amnba** s odabranim donorima halogenske veze u stehiometrijskim odnosima 1:1 i 2:1 pripremljeni su kokristali **(amnba)(12tfib)**, **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** i **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>**. U slučaju kokristala **(amnba)(12tfib)** jedinični kristal priređen je kristalizacijom iz smjese otapala metanola i diklormetana. Jedinični kristal **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** priređen je kristalizacijom iz nitrometana, dok je jedinični kristal **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** priređen kristalizacijom iz metanola. Također, difrakcijski pokusi i DSC analiza potvrđuju da sustav reaktanata **amnba** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1 i 1:2 rezultira istim produktom, kokristalom, no u ovom slučaju nije provedena analiza difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te nije iznađena njegova kristalna struktura. Ostali pokušaji mehanokemijske sinteze i sinteze iz otopine u kojima su se kao donori koristili **14tfbb**, **ipfb** i **bpfb**, rezultirali su kristalizacijom jednog od polaznih reaktanata ili njihove smjese.

**Tablica 7.** Pregled rezultata mehanokemijskih pokusa s **amnba** i donorima halogenske veze

Donor	Množinski omjer akceptor:donor	Mljevenje	Otapalo	t/min	Ishod
<b>12tfib</b>	1:1	LAG	NMT	30	<b>(amnba)(12tfib)</b>
	2:1	NG	—	40	<b>(amnba)(12tfib)</b>
<b>13tfib</b>	1:1	LAG	NMT	40	kristalni produkt + <b>amnba</b>
	2:1	NG	—	40	kristalni produkt + <b>amnba</b>
<b>14tfib</b>	2:1 <sup>a</sup>	LAG	NMT	25	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>
	2:1	LAG	NMT	40	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>
	2:1	LAG	NMT	30	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib) + amnba + 14tfib</b>
<b>14tfbb</b>	2:1	LAG	NMT	25	<b>amnba + 14tfbb</b>
	2:1 <sup>b</sup>	LAG	NMT	40	<b>amnba + 14tfbb</b>
<b>135tfib</b>	2:1	LAG	NMT	40	<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub> + amnba</b>
	1:2	LAG	NMT	40	<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub> + 135tfib</b>
	2:1	NG	—	40	<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub> + (amnba) + 135tfib</b>
<b>Ipfb</b>	2:1	NG	—	40	<b>amnba</b>
<b>Bpfb</b>	2:1	NG	—	40	<b>amnba</b>

<sup>a, b</sup> – produkti koji su korišteni za pripravu kokristala metodom prekrystalizacije, tablica 4., poglavlje

„Eksperimentalni podaci“

**Tablica 8.** Pregled rezultata kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **amnba** i donora halogenske veze prvim načinom, otapanjem reaktanata u odgovarajućem otapalu.

Donor	Množinski omjer akceptor:donor	Otapalo	Ishod
<b>12tfib</b>	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	EtOAc	<b>amnba</b>
	1:1	THF	<b>amnba</b>
	1:1	kloroform	<b>amnba</b>
	1:1	toluen	<b>amnba</b>
	1:2	THF	<b>amnba</b>
<b>13tfib</b>	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	EtOAc	<b>amnba</b>
	1:1	THF	<b>amnba</b>
	1:1	toluen	<b>amnba</b>
<b>14tfib</b>	2:1	NMT	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>
	1:1	MeOH	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>
<b>135tfib</b>	1:1	MeOH	<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub></b>
<b>14tfbb</b>	2:1	NMT	<b>amnba</b>
	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
	3:1	THF	<b>amnba</b>
	1:1	EtOAc	<b>amnba</b>
	1:1	THF	<b>amnba</b>
	1:1	kloroform	<b>amnba</b>
	1:1	toluen	<b>amnba</b>
	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
<b>ipfb</b>	1:1	EtOAc	<b>amnba</b>
	1:1	THF	<b>amnba</b>
	1:1	kloroform	<b>amnba</b>
	1:1	toluen	<b>amnba</b>
	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
<b>bpfb</b>	1:1	EtOAc	<b>amnba</b>
	1:1	kloroform	<b>amnba</b>
	1:1	toluen	<b>amnba</b>
	1:1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:5	THF	<b>amnba</b>



**Tablica 9.** Pregled rezultata kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **amnba** i donora halogenske veze drugim načinom, dodavanjem otopine donora u metanolnu otopinu imina.

Donor	Množinski omjer akceptor:donor	$c(\text{imin})/\text{mmol mL}^{-1}$	Otopalo 2	Ishod
<b>12tfib</b>	1:1	0,05	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	NMT	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> )
	1:1	0,1	MeOH	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> )
	1:1	0,1	dcm	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> ) + <b>amnba</b> na stijenci ( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> ), na dnu <b>amnba</b>
	1:1	0,1	EtOH	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> )
	1:1	0,1	ACN	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> )
	1:1	0,1	NMT	( <b>amnba</b> )( <b>12tfib</b> )
<b>13tfib</b>	1:1	0,05	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	NMT	kristalni produkt
	1:1	0,1	MeOH	kristalni produkt + <b>amnba</b>
	1:1	0,1	dcm	kristalni produkt + <b>amnba</b>
	1:1	0,1	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	ACN	kristalni produkt + <b>amnba</b>
	1:1	0,1	NMT	kristalni produkt + <b>amnba</b>
<b>14tfbb</b>	1:1	0,05	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	NMT	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	NMT	<b>amnba</b>
<b>Ipfb</b>	1:1	0,05	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	NMT	<b>amnba</b>

Tablica 9. (nastavak)

Donor	Množinski omjer akceptor:donor	$c(\text{imin})/\text{mmol mL}^{-1}$	Otapalo 2	Ishod
<b>Ipfb</b>	1:1	0,1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	NMT	<b>amnba</b>
<b>Bpfb</b>	1:1	0,05	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,05	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	MeOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	dcm	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	EtOH	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	ACN	<b>amnba</b>
	1:1	0,1	ACN	<b>amnba</b>

Tablica 10. Pregled rezultata kristalizacijskih pokusa pripreve kokristala **amnba** i donora halogenske prekristalizacijom produkata mehanokemijske sinteze

Uzorak	Otapalo	Ishod
<b>A</b>	Ace	<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib) + amnba</b>
<b>B</b>	EtOH	<b>amnba</b>

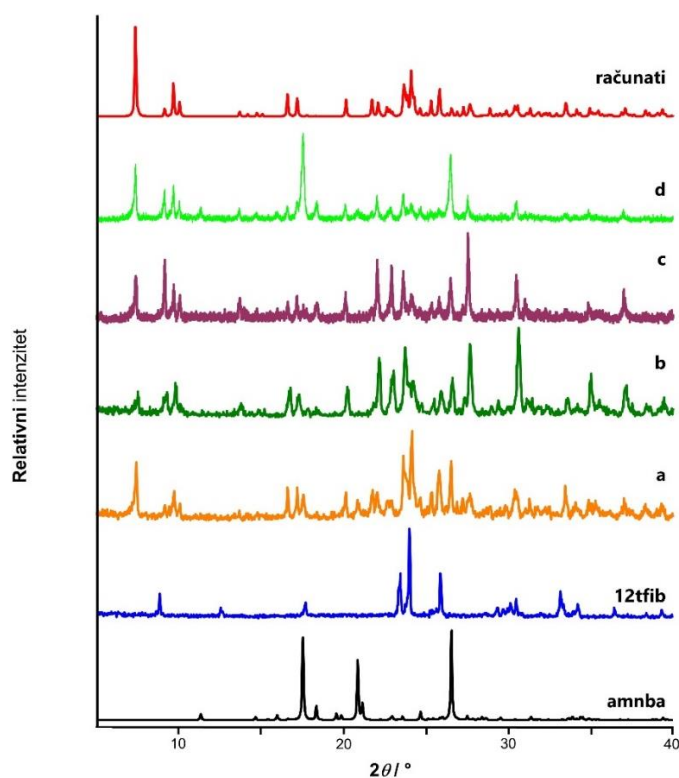
#### 4.1.1. Kokristal (**amnba**)(**12tfib**)

Mehanokemijski pokusi kokristalizacije **amnba** sa **12tfib** provedeni su metodama NG i LAG. Najprije je provedena mehanokemijska sinteza bez dodatka tekućine u stehiometrijskom omjeru reaktanata 2:1 u trajanju od 40 minuta. Difraktogram praha priređenog produkta pokazuje difrakcijske maksimume koji se ne preklapaju s prepoznatljivim signalima reaktanata, što ukazuje na dobiveni novi kristalni produkt. Sinteza s dodatkom 50  $\mu\text{L}$  nitrometana u trajanju mljevenja od 30 minuta provedena je u omjeru reaktanata 1:1, koji je prethodno određen kristalografskim pokusom na jediničnom kristalu kokristala (**amnba**)(**12tfib**). Dobivenom praškastom produktu je difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku određena dobra fazna čistoća preklapanjem difraktograma praha uzorka s difraktogramom računatim iz kristalne strukture kokristala, te je taj uzorak dalje korišten za DSC analizu.

Za dobivanje jediničnog kristala proveden je niz kristalizacijskih pokusa. U ovom slučaju, kristalizacija iz metanola, tetrahidrofurana, etilacetata, kloroforma ili toluena u stehiometrijskim omjerima reaktanata 1:1 ili 1:2 pokazala se neuspješnom. Difrakcijom

rentgenskog zračenja na praškastom uzorku potvrđeno je da u svim pokušajima dolazi do kristalizacije imina. S obzirom na ishod prethodnih kristalizacija, provedene su kristalizacije iz smjese otapala. U priređenu otopinu imina u metanolu dodan je donor u stehiometrijskom omjeru prema iminu 1:1, a potom drugo otapalo (metanol, diklormetan, etanol, acetonitril ili nitrometan; prikazano u tablici 6). Ovakav način kristalizacije proveden je uz manju koncentraciju imina, 0,05 mmol/mL i veću koncentraciju imina, 0,1 mmol/mL.

Iz pokusa pri manjoj koncentraciji reaktanata difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku utvrđeno je da u smjesi otapala metanol/nitrometan nastaje kokristal (**amnba**)(**12tfib**) s obzirom na pojavljivanje novih signala u difraktogramu. Uz sve ostale kombinacije otapala dolazi do izdvajanja kristala imina.



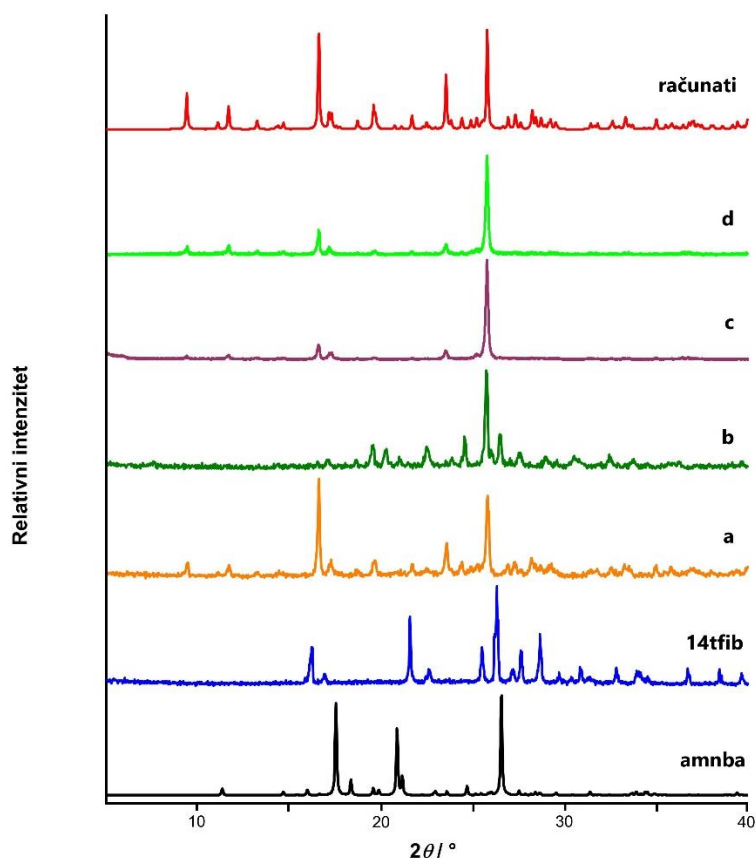
**Slika 16.** Usporedba difraktograma praha reaktanata i produkata sinteze za sustav **amnba** i **12tfib** te računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (**amnba**)(**12tfib**): a) produkt mehanokemijske sinteze metodom NG s omjerom reaktanata 2:1, b) produkt mehanokemijske sinteze metodom LAG uz omjer reaktanata 1:1 i 50  $\mu$ L NMET, c) produkt kristalizacije iz smjese otapala MeOH/NMET uz manju koncentraciju reaktanata i omjer 1:1, d) produkt kristalizacije iz smjese otapala MeOH/acn uz veću koncentraciju reaktanata i omjer 1:1

Pri većoj koncentraciji reaktanata, uspješno je priređen jedinični kristal (**amnba**)(**12tfib**) u smjesi otapala metanol/diklormetan koji je analiziran metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te je određena molekulska i kristalna struktura kokristala. Difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku i pregledom difraktograma ostalih uzoraka potvrđeno je da u svim kombinacijama dolazi do nastanka kokristala. U smjesama metanol/diklormetan i metanol/etanol nastaje smjesa kristala imina i kokristala (**amnba**)(**12tfib**).

#### 4.1.2. Kokristal (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**)

Za pripravu kokristala **amnba** i **14tfib** provedene su najprije mehanokemijske sinteze u trajanju mljevenja od 25 minuta i 40 minuta uz 50 µL nitrometana s omjerom reaktanata 2:1 (tablica 4.). U oba slučaja, difraktogrami prahova produkata pokazuju difrakcijske maksimume drugačije od onih iz difraktograma prahova reaktanata, čime je pretpostavljeno da nastaje kokristal (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**). Također, provedena je mehanokemijska sinteza istom metodom uz omjer reaktanata prema iznađenoj kristalnoj i molekulskoj strukturi kokristala. Difraktogram praha priređenog praškastog uzorka slaže se s difraktogramom praha imina. S obzirom na to, uzorak priređen mehanokemijskom sintezom u trajanju od 25 min korišten je za DSC analizu.

Jedinični kristal (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**) kojem je iznađena kristalna struktura priređen je kristalizacijom iz otopine iz nitrometana u stehiometrijskom omjeru reaktanata 2:1. Uz to, provedena je i kristalizacija iz metanola u kojoj su reaktanti pomješani u omjeru 1:1, koja se također pokazala uspješnom za sintezu kokristala; rezultat te sinteze provjeren je difrakcijskim pokusima na praškastom uzorku i potvrđeno je slaganje difraktograma uzorka s difraktogramom računatim na temelju podataka dobivenih metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

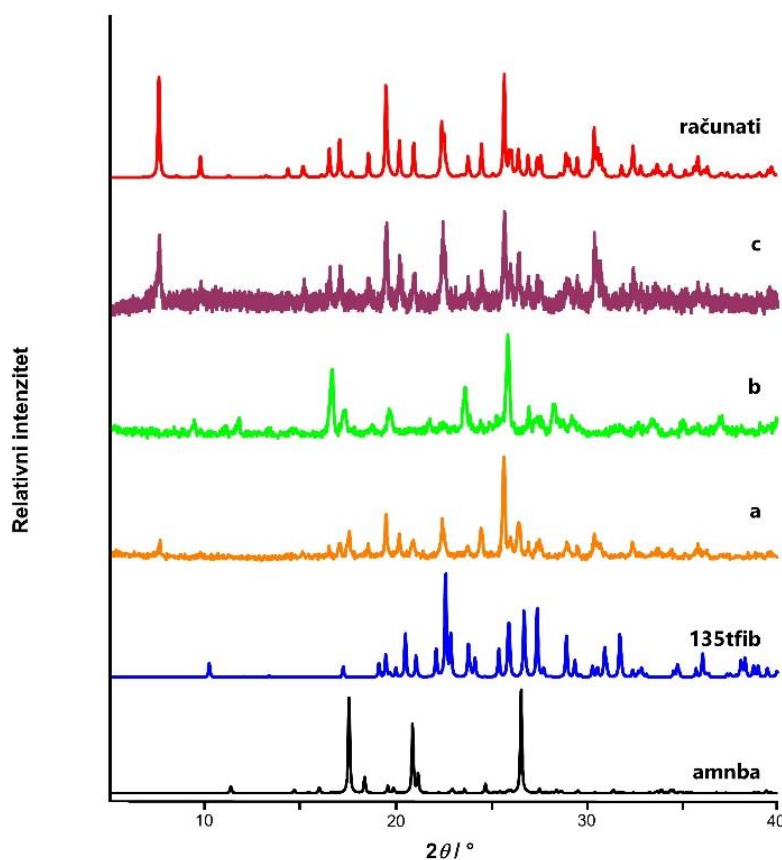


**Slika 17.** Usporedba difraktograma praha reaktanata i produkata sinteze za sustav **amnba** i **14tfib** te računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)**: a) produkt mehanokemijske sinteze metodom LAG uz omjer reaktanata 1:1 i 50  $\mu\text{L}$  NMET, b) produkt mehanokemijske sinteze metodom LAG uz omjer reaktanata 2:1 i 50  $\mu\text{L}$  NMET, c) produkt kristalizacije iz otapala NMET uz omjer reaktanata 2:1, d) produkta kristalizacije iz otapala MeOH uz omjer reaktanata 1:1

### 2.1.3. Kokristal **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>**

Mehanokemijska sinteza kokristala **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** također je provedena dvjema metodama, NG i LAG u stehiometrijskom omjeru imina i donora 2:1 (LAG uz 50  $\mu\text{L}$  nitrometana u trajanju mljevenja od 30 min i NG u trajanju mljevenja od 40 min). Pregledom difraktograma prahova uzoraka i usporedbom s difraktogramima reaktanata utvrđeno je da uz nastajanje novog kristalnog produkta, u oba slučaja dolazi do izdvajanja jednog od reaktanata. I ovdje je naknadno priređen praškasti uzorak kokristala **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** metodom LAG u omjeru 1:2 koji je korišten za DSC analizu. Difraktogram pripremljenog uzorka slagao se s difraktogramom računatim iz kristalne strukture kokristala.

Za pripravu jediničnog kristala reaktanti su otopljeni u metanolu u omjeru 1:1. Uspješna kristalizacija potvrđena je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te je određena kristalna i molekulska struktura kokristala **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>**.



**Slika 18.** Usporedba difraktograma praha reaktanata i produkata sinteze za sustav **amnba** i **135tfib** te računatog difraktograma na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (**amnba**)(**135tfib**)<sub>2</sub>: a) produkt mehanokemijske sinteze metodom NG uz omjer reaktanata 2:1, b) produkt mehanokemijske sinteze metodom LAG uz omjer reaktanata 1:2 i 50 μL NMET, c) produkt kristalizacije iz otapala MeOH uz omjer reaktanata 1:1

#### 4.1.3. Pokusi s tetrafluor-1,3-dijodbenzenom

Pokušaj sinteze kokristala **amnba** i donora **13tfib** najprije je proveden mehanokemijskom sintezom bez dodatka tekućine. Mehanokemijska sinteza provedena je s omjerom imina i **13tfib** 2:1, u trajanju od 40 minuta. Analizom priređenog praškastog uzorka metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku pretpostavljeno je nastajanje novog kristalnog produkta. S obzirom da je reaktant **13tfib** pri sobnoj temperaturi tekućina, difraktogram praha uzorka uspoređivan je samo s difraktogramom praha **amnba**. Difraktogram praha produkta mljevenja pokazivao je nove signale, koji se nisu slagali sa signalima imina. Na slici X. prikazana je usporedba difraktograma.

S obzirom na sličnost donora **13tfib** s donorom **12tfib** koji se razlikuje samo u položaju atoma joda na benzenskom prstenu, mehanokemijska sinteza metodom LAG provedena je u

stehiometrijskom omjeru reaktanata 1:1 koji je prethodno utvrđen kod kokristala (**amnba**)(**12tfib**). Difraktogram uzorka djelomično se slagao s difraktogramom imina i primijećeni su novi signali. Priređeni uzorak korišten je za analizu DSC-om kako bi se na još jedan način potvrdila pretpostavka o nastajanju kokristala reaktanata **amnba** i **13tfiba**.

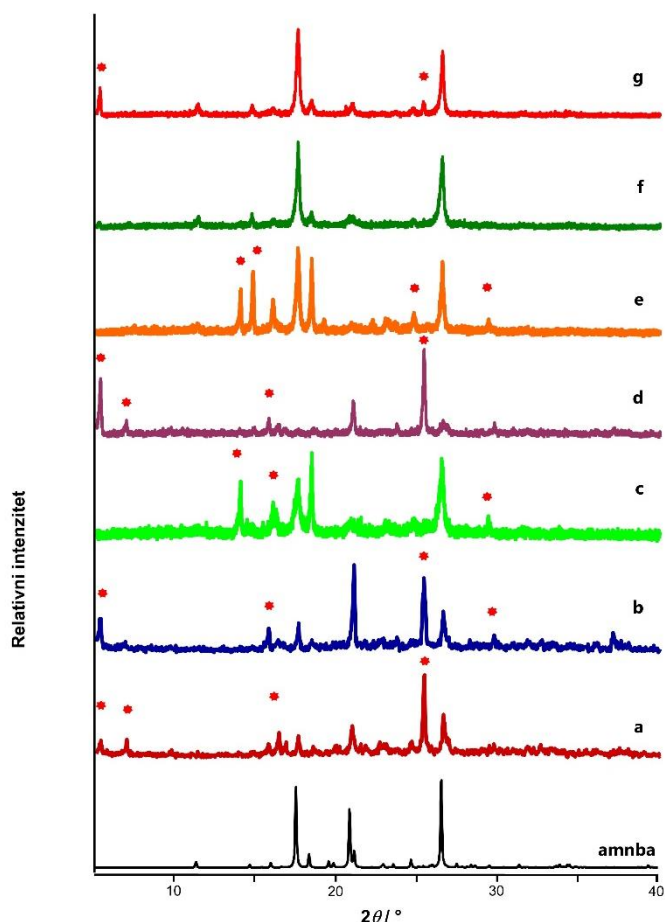
Sljedeći pokušaj sinteze kokristala proveden je kristalizacijom iz otopine najprije u jednom otapalu, a kasnije, kao i u slučaju kokristala (**amnba**)(**12tfib**), iz smjese dva otapala uz manju koncentraciju imina, 0,05 mmol/mL i veću koncentraciju imina, 0,1 mmol/mL. Ishodi kristalizacijskih pokusa s donorom **13tfib** prema difraktogramima prahova vrlo su slični ishodima pokusa provedenih uz **12tfib**. Zbog nemogućnosti analize jediničnih kristala<sup>1</sup> metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, svi priređeni kristali usitnjeni su i analizirani metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Difraktogrami prahova uspoređivani su, kao i u slučaju mehanokemijske sinteze, sa difraktogramom **amnba**.

Pri manjim koncentracijama reaktanata samo u slučaju smjese otapala metanol/nitrometan difraktogrami prahova uzoraka pokazuju signale nove kristalne faze i nisu primijećeni signali koji se preklapaju sa signalima imina.

Pri većim koncentracijama reaktanata, difraktogrami prahova uzoraka priređenih u smjesama otapala metanol/etanol, metanol/diklormetan, metanol/acetonitril i metanol/nitrometan pokazuju signale smjese imina i novog kristalnog produkta, a u smjesi otapala metanol/etanol dolazi do izdvajanja kristala imina.

---

<sup>1</sup> Zbog kvara instrumenta.



**Slika 19.** Usporedba difraktograma praha reaktanata i produkata sinteze za sustav **amnba** i **13tfib** a) produkt dobiven mljevenjem reaktanata NG metodom u omjeru 2:1, b) produkt dobiven mljevenjem reaktanata LAG metodom u omjeru 1:1 uz 50  $\mu\text{L}$  NMET, c) produkt kristalizacije kokristala između reaktanata iz smjese otapala MeOH/NMET pri koncentraciji reaktanata 0,05 mmol/mL i omjeru 1:1, produkti kristalizacije kokristala iz smjese otapala pri koncentraciji imina 0,1 mmol/mL i omjeru 1:1 d) MeOH/NMET, e) MeOH/acn, f) MeOH/dcm, g) MeOH/MeOH; crvenom zvjezdicom označeni signali koji pripadaju novom kristalnom produktu

#### 4.2. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

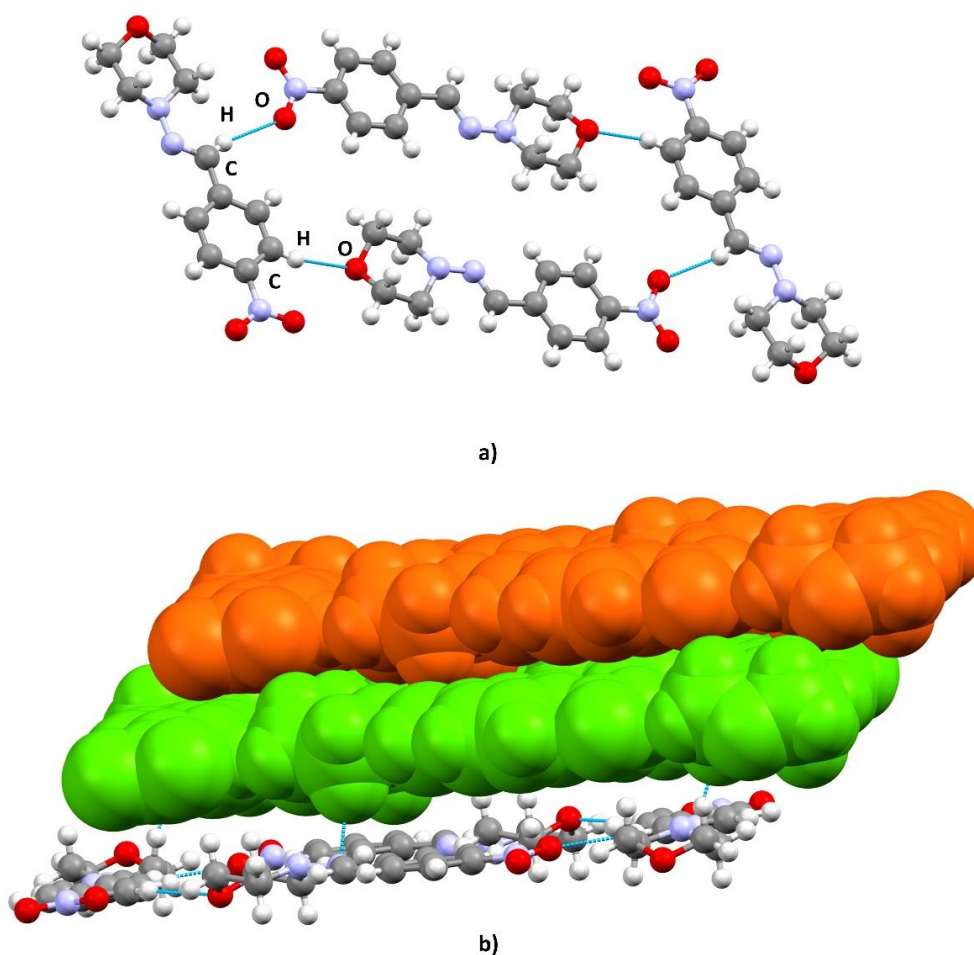
U okviru ovog diplomskog rada metodom kristalizacije iz otopine pripremljeni su jedinični kristali imina **amnba** i tri kokristala, (**amnba**)(**12tfib**), (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**) i (**amnba**)(**135tfib**)<sub>2</sub>. Kristalne i molekulske strukture spojeva određene su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD) pri sobnoj temperaturi. Strukturna analiza kokristala pokazala je da su u svim kokristalima dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{O}$ ,  $\text{I}\cdots\text{N}$  ili  $\text{I}\cdots\text{C}_\pi$ . Geometrijski podaci o halogenskim vezama u kokristalima dani su u tablici 12.



unutar ovog poglavlja dok su osnovni kristalografski podaci dani u tablicama D1–D4. Navedene tablice nalaze se u poglavlju Dodatak.

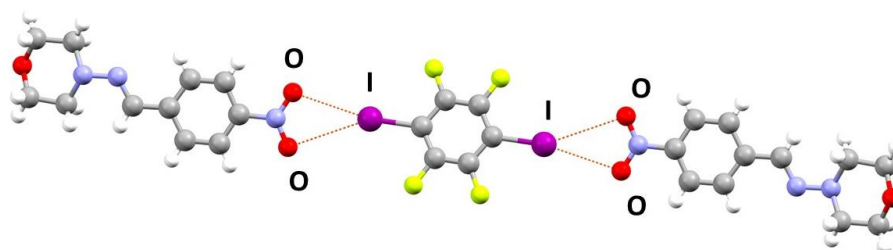
#### 4.2.1. Opisi struktura i supramolekulski motivi u pripremljenim kokristalima

U kristalnoj strukturi imina **amnba** molekule se povezuju u slojeve kombinacijom vodikovih veza C–H $\cdots$ O s kisikovim atomima morfolinskog fragmenta i nitro skupine aldehydnog fragmenta ( $d(\text{C6}\cdots\text{O3}) = 3,296(2) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C6-H6}\cdots\text{O3}) = 160,7^\circ$ ;  $d(\text{C7}\cdots\text{O1}) = 3,474(2) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C7-H7}\cdots\text{O1}) = 162,9^\circ$ ). Slojevi se dalje međusobno povezuju u mrežu vodikovim vezama C–H $\cdots$ N ( $d(\text{C11}\cdots\text{N2}) = 3,498(2)$ ,  $\angle(\text{C11-H11A}\cdots\text{N2}) = 167,8^\circ$ ) (slika 20.).

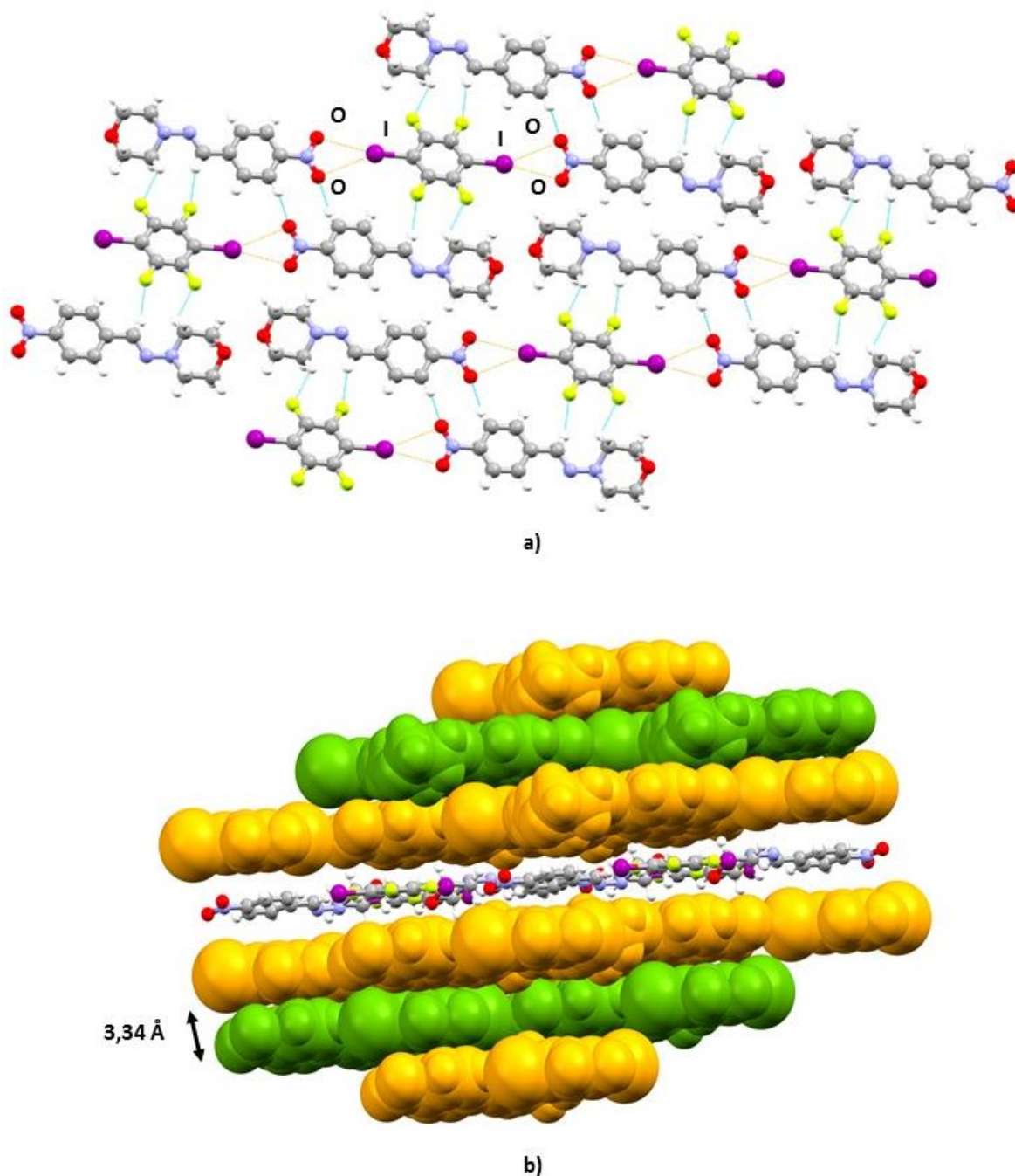


**Slika 20.** Prikaz povezivanja a) molekula **amnba** vodikovim vezama u slojeve , b) slojeva vodikovim vezama u mrežu

Sva tri kokristala kristaliziraju u prostornoj grupi  $P \bar{1}$ . Jedinične ćelije sva tri kokristala sadrže po dvije formulske jedinice. U kokristalu  $(\text{amnba})_2(\text{14tfib})$  molekule donora **14tfib** su povezane halogenskim vezama  $\text{I}\cdots\text{O}$  s kisikovim atomima nitro skupine **amnba** u diskretni supramolekulski kompleks koji se sastoji od jedne molekule donora i dvije molekule imina. Diskretni kompleksi su dalje povezani vodikovim vezama  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$  ( $d(\text{C8}\cdots\text{O2}) = 3,447(4) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C8}\text{--}\text{H8}\cdots\text{O2}) = 143,2^\circ$ ) i kontaktima  $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{F}$  ( $d(\text{C5}\cdots\text{F1}) = 3,504(4) \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C5}\text{--}\text{H5}\cdots\text{F1}) = 159,4^\circ$ ) u slojeve. Pritom su u strukturi uočljiva dva motiva vodikovih veza  $\text{R}_2^2(10)$ , prikazana na slici 22. koja prikazuje slaganje molekula u sloj. Slojevi se slažu jedan na drugi tvoreći 3D mrežu, a udaljenost između slojeva iznosi  $3,34 \text{ \AA}$ . Slika 22. također. prikazuje pakiranje slojeva u 3D mrežu molekula kokristala.



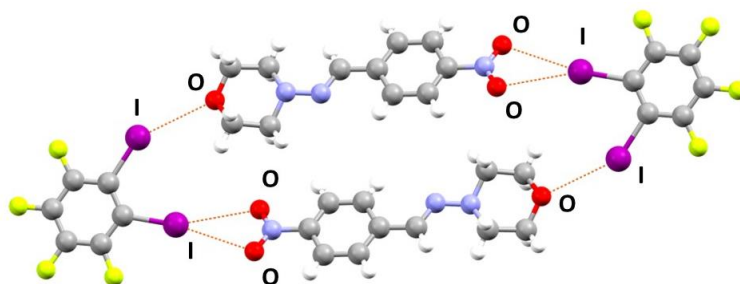
**Slika 21.** Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretni supramolekulski kompleks u kristalnoj strukturi kokristala  $(\text{amnba})_2(\text{14tfib})$ . Halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{O}$  obojane su narančasto



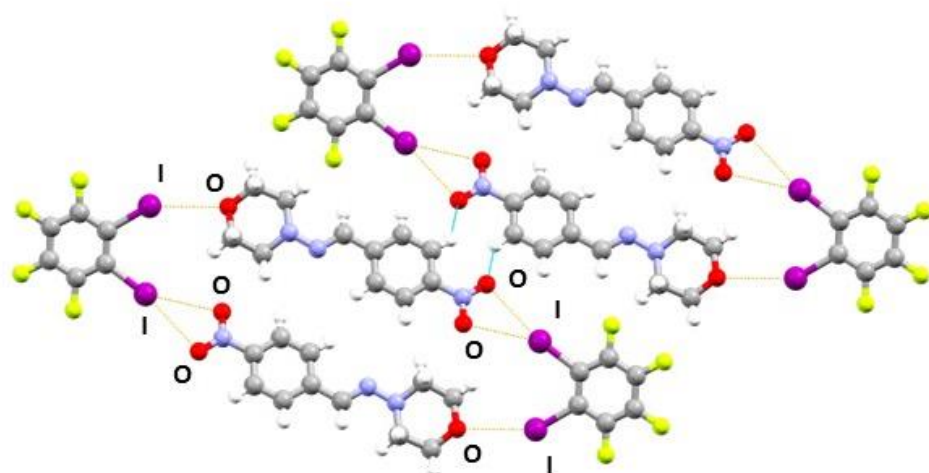
**Slika 22.** Prikaz a) povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa kokristala  $(\text{amnba})_2(\text{14tfib})$  u slojeve (narančasto obojane halogenske veze  $\text{I}\cdots\text{O}$ , plavo vodikove veze  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  i kontakti  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ), b) slaganja slojeva nastalih povezivanjem molekula kokristala  $(\text{amnba})_2(\text{14tfib})$  u 3D mrežu s označenom udaljenošću između slojeva

Za razliku od kokristala  $(\text{amnba})_2(\text{14tfib})$  u kokristalu  $(\text{amnba})(\text{12tfib})$  diskretni kompleks čine dvije molekule imina i dvije molekule donora. Takav četveročlani kompleks prikazan je na slici 23. Molekule donora povezuju dvije susjedne molekule **amnba** halogenskim vezama  $\text{I}\cdots\text{O}$  s kisikovim atomom morfolinskog prstena i jednim od kisikovih atoma nitro skupine. Zbog geometrije nastalog supramolekulskog kompleksa za očekivati je da je kut kojeg zatvaraju

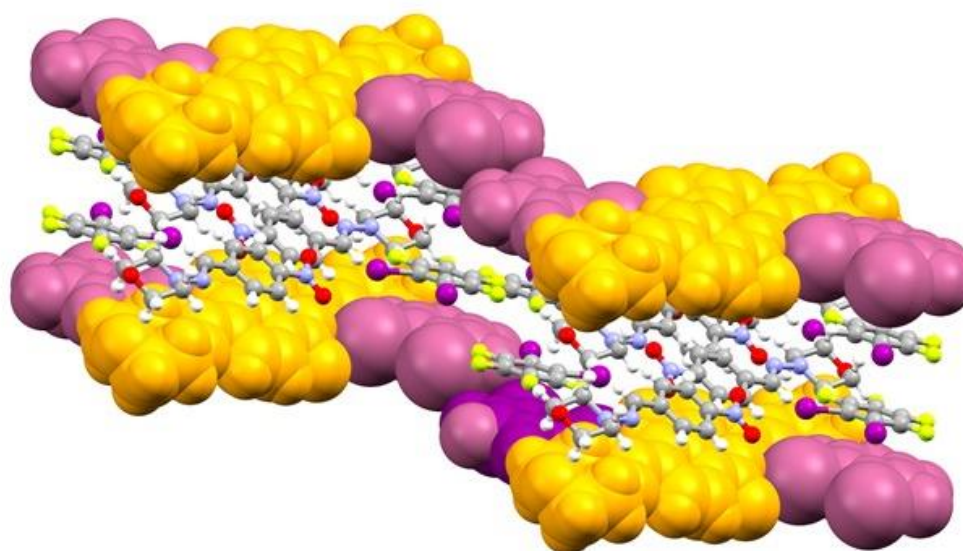
atomi C, I i O koji čine halogensku vezu manji od  $180^\circ$ , što utječe na relativno skraćenje u odnosu na jake halogenske veze  $I\cdots O$  (5,77 %) Opisani kompleksi povezuju se vodikovim vezama  $C-H\cdots O$  ( $d(C5\cdots O1) = 3,322 \text{ \AA}$ ,  $\angle(C5-H5\cdots O1) = 124,1^\circ$ ) s kisikovim atomima nitro skupine u 3D mrežu tvoreći motive  $R_2^2(10)$  i  $R_2^2(22)$ . Sveukupno, u kokristalu **(amnba)(12tfib)** molekule akceptora halogenske veze povezuju se vodikovim vezama gradeći tako slojeve koji su premošteni molekulama donora halogenske veze. Slika 24. prikazuje povezivanje prethodno opisana dva kompleksa u sloj i pakiranje slojeva u 3D mrežu.



**Slika 23.** Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u diskretne supramolekulske komplekse u kristalnoj strukturi kokristala **(amnba)(12tfib)**; narančasto obojana halogenska veza



a)

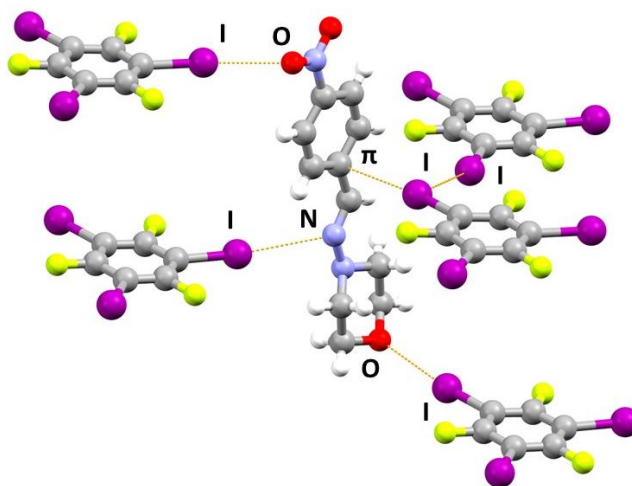


b)

**Slika 24.** Prikaz a) povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa kokristala **(amnba)(12tfib)** u slojeve (narančasto obojane halogenske veze  $I\cdots O$ , plavo vodikove veze  $C-H\cdots O$ ), b) pakiranja molekula kokristala **(amnba)(12tfib)** u 3D mrežu (spacefill-molekule donora halogenske veze obojane ljubičasto, molekule akceptora halogenske veze obojane narančasto)

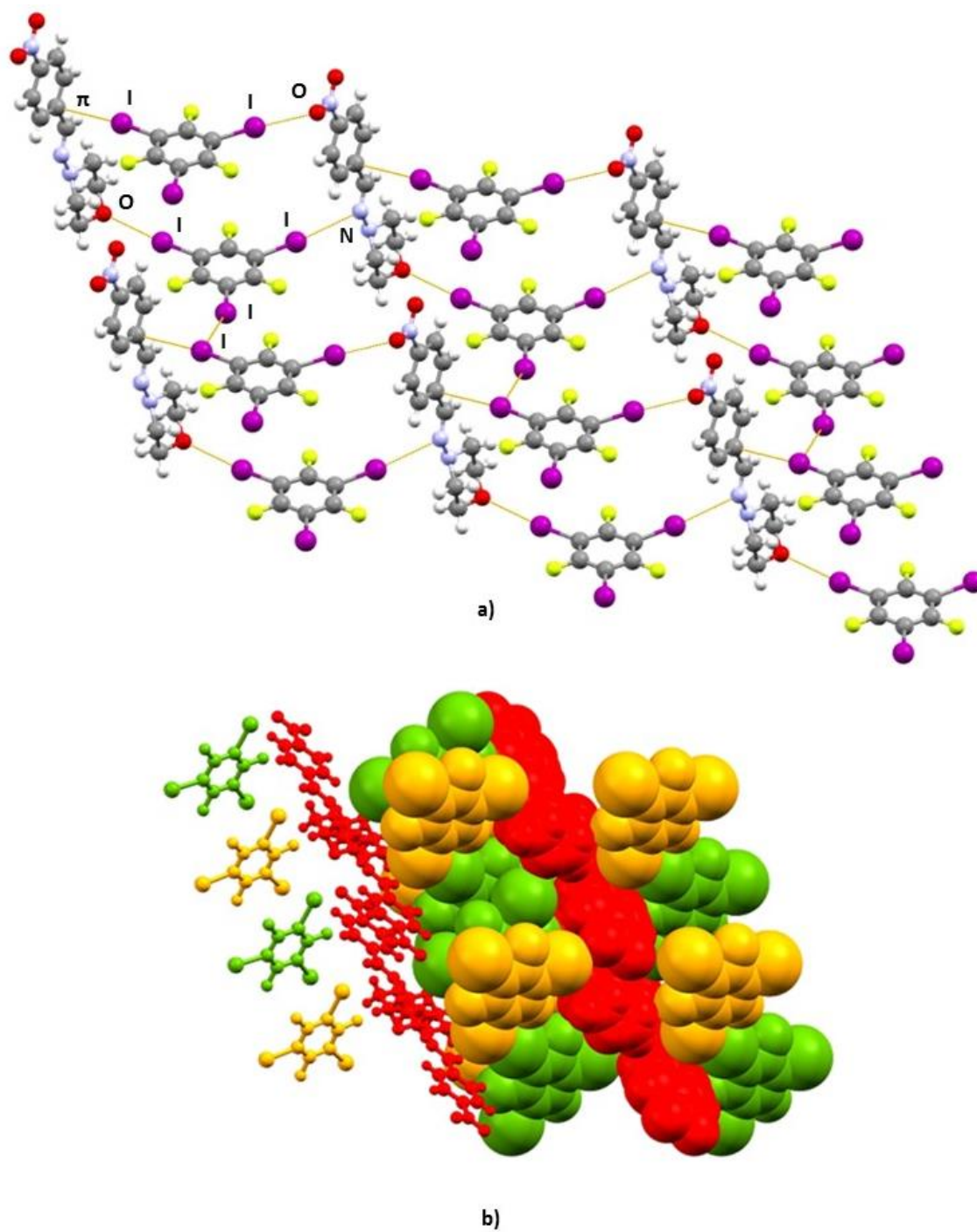
U kokristalu **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** prisutno je pet različitih motiva halogenske veze čime gotovo sve funkcijske skupine imina sudjeluju u halogenskoj vezi. Supramolekulski kompleks sa svih 5 motiva prikazan je na slici 25., a čine ga jedna molekula imina i 5 molekula donora **135tfib**. Jedna halogenska veza  $I\cdots O$  ostvarena je između jednog od kisikovih atoma nitro skupine imina i jedne molekule **135tfib**, a druga halogenska veza  $I\cdots O$  ostvarena je između kisikovog atoma

morfolinskog prstena i druge molekule **135tfib**. Osim halogenskih veza  $I\cdots O$ , u kokristalu su prisutne i halogenska veza  $I\cdots C_\pi$  između fenilnog  $\pi$ -sustava imina i donora te veza  $I\cdots N$  između dušikovog atoma imina i donora. Molekula donora vezana halogenskom vezom sa fenilnim  $\pi$ -sustavom ima dvostruku ulogu u ovom kokristalu. Osim uloge donora, ima i ulogu akceptora halogenske veze koja se manifestira međuhalogenim kontaktom tipa II ( $I\cdots I$ ) s još jednom molekulom **135tfib**.



**Slika 25.** Prikaz povezivanja molekula halogenskim vezama u supramolekulski kompleks u kristalnoj strukturi kokristala  $(\text{amnb})_2(\text{135tfib})_2$  u kojem je vidljivo pet različitih motiva halogenske veze

S obzirom da je ovo kokristal tritopičnog donora, za razliku od prethodna dva opisana kokristala, molekule kokristala  $(\text{amnb})_2(\text{135tfib})_2$  se povezuju halogenskim vezama u 3D mrežu. Jedna molekula **135tfib** halogenskim vezama premošćuje morfolinski kraj jedne molekule imina s dušikovim atomom druge molekule imina ( $C=N$ ). U istom 2D lancu, jedna molekula **135tfib** premošćuje atom kisika nitro skupine prve molekule imina i fenilni  $\pi$ -sustav druge molekule imina. Takvi identični lanci povezani su preko molekula **135tfib** u 2D slojeve. U sloj jednako orijentiranih lanaca umetnut je sloj suprotno orijentiranih lanaca, a između bliskih molekula **135tfib** ostvaruju se kratki kontakti. Slika 26. prikazuje 2D sloj i pakiranje molekula kokristala u 3D mrežu.



**Slika 26.** Prikaz a) povezivanja diskretnih supramolekulskih kompleksa kokristala  $(amnb)_2(135tfib)_2$  u 2D slojeve (narančasto obojane halogenske veze  $I \cdots O$ ,  $I \cdots C_\pi$ ,  $I \cdots N$  i  $I \cdots I$ ), b) pakiranja molekula kokristala  $(amnb)_2(135tfib)_2$  u 3D mrežu; prikaz duž kristalografske osi  $b$  (crveno obojane molekule akceptora halogenske veze, a zeleno i narančasto obojane molekule donora halogenske veze)

#### 4.2.2. Analiza halogenskih veza u kokristalima

Pripravljene kokristale imaju različitu supramolekulsku arhitekturu što je posljedica različitih motiva halogenske veze i ostalih međumolekulskih interakcija koje su prisutne u kokristalu.

Parametri halogenskih veza u sva tri kokristala dani su u tablici 12.

U kokristalima **(amnba)(12tfib)** i **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** prisutan je neuobičajen motiv bifurkirane halogenske veze. Uspoređujući parametre tih veza vidljivo je da se duljine veza očekivano kreću od 3,217 Å do 3,439 Å. Kraća veza od dvije koje čine bifurkiranu halogensku vezu je duljine oko 3,2 Å, a duža veza je duljine oko 3,4 Å. Kutevi koje zatvaraju atomi koji sudjeluju u halogenskoj vezi za dvije veze koje čine bifurkiranu halogensku vezu i u jednom i u drugom kokristalu su različiti. Atomi koji sudjeluju u kraćoj halogenskoj vezi s donorskim atomom (I··O1 za kokristal **(amnba)(12tfib)** i I··O3 za kokristal **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)**) zatvaraju veći kut iznosa oko 170°, dok atomi koji sudjeluju u duljoj halogenskoj vezi s donorskim atomom (I··O2 za kokristale **(amnba)(12tfib)** i **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)**) zatvaraju kut iznosa oko 150°. Relativna skraćenja također su slična; za kraću halogensku vezu *R.S.* iznosi između 7 i 8 %, a za dulju halogensku vezu između 2 i 4 %. U oba kokristala perhalogenirani derivati benzena ditopični su donori halogenske veze.

Halogenska veza koja se javlja u kokristalu **(amnba)(12tfib)** između atoma kisika morfolinskog prstena i atoma joda donora, slabija je halogenska veza. Duljina te veze nešto je veća od uobičajene (I··O, *R.S.* = 12 %) i manjeg relativnog skraćenja, uz manji kut kojeg zatvaraju atomi C, H i O, oko 148°. S obzirom da ista molekula donora koja ovdje sudjeluje u halogenskoj vezi I··O sudjeluje i u bifurkiranoj halogenskoj vezi I··(O)<sub>2</sub> s nitro skupinom druge molekule imina, za očekivati je da će biti slabijeg karaktera uz navedene parametre.

U kokristalu **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** prisutno je pet različitih motiva halogenske veze. Gotovo sve funkcijske skupine imina uključene su u neku od halogenskih veza. Nitro skupina imina sudjeluje jednim svojim atomom kisika u monofurkiranoj halogenskoj vezi koja je, uspoređujući s vezom u kokristalima **(amnba)(12tfib)** i **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)**, kraća od njih obje koje čine bifurkiranu halogensku vezu. S obzirom na to, relativno skraćenje je u ovom slučaju nešto veće, približno 16 % i ova je halogenska veza jača. Sljedeća dulja veza u kokristalu **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** jest halogenska veza u koju je uključen atom kisika morfolinskog prstena s nešto manjom *R.S.* vrijednosti od prethodne, 12 %. Sljedeća po duljini jest halogenska veza u kojoj sudjeluje iminski atom dušika s relativnim skraćenjem od 7 %, a zatim halogenska veza I··C( $\pi$ ) sa *R.S.* = 8 %. Relativno skraćenje I··N veze manje je od uobičajenog od 17 % što može



biti posljedica premošćujuće uloge molekule donora koja sudjeluje u toj vezi. Kako je gore opisano, upravo ta molekula **135tfib** premošćuje morfolinski kraj jedne molekule imina sa dušikovim atomom druge molekule imina (C=N). Najdulja i najslabija halogenska veza je očekivano ona tipa II, između dvije molekule **135tfib** sa duljinom od 3,904 Å i najmanjim relativnim skraćnjem od približno 1,5 %.

**Tablica 12.** Parametri halogenskih veza u pripravljenim kokristalima: duljina halogenske veze, kut kojeg zatvaraju atomi koji čine vezu i relativno skraćnje veze (*R.S.*) u odnosu na zbroj van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi

kokristal	vezni atomi I...A	$d(I...A) / \text{Å}$	kut veze C-I...A / °	<i>R.S.</i> / %
(amnba)(12tfib)	I1...O1	3,324	170,41	7,34
	I1...O2	3,375	151,98	3,57
	I2...O3	3,298	148,87	5,77
(amnba) <sub>2</sub> (14tfib)	I1...O2	3,439	153,16	1,74
	I1...O3	3,217	169,37	8,08
(amnba)(135tfib) <sub>2</sub>	I1...O2	2,941	174,36	15,97
	I3...I6	3,904	163,04	1,41
	I3...C( $\pi$ )	3,381	172,07	8,12
	I4...O3	3,066	170,37	12,40
	I5...N2	3,288	171,85	6,85

### 4.3. Rezultati i rasprava termičke analize

Termička analiza provedena je za kokristale kojima su određene kristalna i molekulska struktura. Analiza je rađena na uzorcima za koje je prema rezultatima difrakcijskih pokusa određena dobra fazna čistoća. Analiza metodom DSC također je načinjena i za produkt mljevenja **amnba** i **13tfib** s obzirom da su difraktogrami prahova pokazivali da u toj reakcijskoj smjesi nastaje novi kristalni produkt. U tablici 13. dani su podaci dobiveni DSC analizom. Termogram i DSC krivulje sintetiziranog imina **amnba** i DSC krivulje kokristala nalaze se u Dodatku. Talište imina **amnba** iznosi 146,7 °C.

Tablica 13. Rezultati DSC analize pripremljenih kokristala

kokristal	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	Proces
<b>(amnba)(12tfib)</b>	68,5	17,8	Taljenje
	91,6	11,0	Raspad
<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>	127,6	61,7	Taljenje
<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub></b>	116,0	62,6	Taljenje
<b>amnba + 13tfib</b>	46,9	–	Nečistoće
	59,3	–	Taljenje
	94,6	–	Raspad

Krivulje dobivene metodom DSC za kokristale **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** i **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** imaju jasno razlučene endotermne signale taljenja. Talište kokristala **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** smješteno je između tališta komponenata. Talište kokristala **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** niže je od tališta obe komponente. Krivulja DSC kokristala **(amnba)(12tfib)** osim oštrog signala taljenja, odmah nakon tog signala ima prošireni signal s *onset* temperaturom 91,6 °C koji označava raspad spoja. Talište kokristala **(amnba)(12tfib)** smješteno je između tališta komponenti. Sve tri krivulje sintetiziranih kokristala potvrđuju faznu čistoću uzoraka.

Krivulje analize DSC-om produkta mljevenja **amnba** i **13tfib** pokazuje tri signala. Kratki i uski signal *onset* temperature 46,9 °C prije signala taljenja i širi signal s *onset* temperaturom 94,6 °C. Talište ovog produkta smješteno je između tališta reaktanata. Kratki uski signal na početku krivulje DSC ukazuje da su u uzorku možda prisutne nečistoće, odnosno da uzorak nije potpune fazne čistoće iako je signal taljenja vrlo uzak i visokog intenziteta. Širi signal nakon signala taljenja označava da odmah po taljenu dolazi do raspada spoja.

Vrijednosti tališta kokristala međusobno su različita što ponajviše ovisi o kristalnoj strukturi kokristala i međumolekulskim interakcijama. Zanimljivo je istaknuti da najviše talište ima

kokristal (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**) u kojem je molekula donora ditopični donor halogenske veze koji ostvaruje bifurkirane halogenske veze s dvije molekule akceptora. Nešto niže talište ima kokristal (**amnba**)(**135tfib**)<sub>2</sub> čija je kristalna struktura veoma složena s obzirom da se povezivanjem komponenti koje čine kokristal gradi gusta 3D mreža. Neke od halogenskih veza prisutnih u kristalu slabije su od očekivanog što može biti posljedica ditopičnog vezanja donora i njegovog premošćujućeg karaktera. Najniže i gotovo upola niže od tališta ostalih kokristala ima kokristal (**amnba**)(**12tfib**). Halogenska veza donora s atomom kisika morfolinskog prstena slaba je halogenska veza u ovom kokristalu s većim kutem veze i malim relativnim skraćanjem. Uobičajeni karakter te veze u ovom slučaju može biti umanjen s obzirom da molekula donora s drugim atomom joda ostvaruje bifurkiranu halogensku vezu s nitro skupinom imina.<sup>93</sup>

#### 4.4. Rezultati i rasprava pokusa infracrvene spektroskopije

Spektroskopska analiza provedena je za imin, korištene perhalogenirane donore i za kokristale kojima je određena molekulaska i kristalna struktura. Analiza je rađena na uzorcima za koje je prema rezultatima difrakcijskih pokusa pretpostavljena fazna čistoća. Kao i analiza metodom DSC i ovdje je načinjena analiza produkta mljevenja **amnba** i **13tfib**.

Usporedbom spektara kokristala, imina i donora te pregledom karakterističnih vrpce svakog uzorka, primjećuje se slaganje spektra kokristala sa spektrom imina i spektrom donora halogenske veze što je bilo za očekivati s obzirom da je potvrđeno nastajanje kokristala između reaktanata. Spektri kokristala, uz nove karakteristične vrpce, sadrže vrpce imina i vrpce donora halogenske veze koji čine kokristal s neznatnim pomacima vrpce. U slučaju sustava **amnba** i **13tfib**, spektar produkta mljevenja također se slaže sa spektrima imina i donora. Slike spektara reaktanata i produkata načinjenih sinteza nalaze se u poglavlju Dodatak (slika D59–D67.).

## § 5. ZAKLJUČAK

Imin **amnba** se pokazao kao dobar akceptor pri kokristalizaciji s odabranim donorima halogenske veze. Uspješno su sintetizirana tri kokristala: **(amnba)(12tfib)**, **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** i **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>**, kojima je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu iznađena kristalna i molekulska struktura. Mehanokemijska sinteza pokazala se pogodnom metodom za brzo ispitivanje mogućnosti sinteze kokristala, a kristalizacija očekivano pogodnom metodom za sintezu jediničnih kristala.

Analizom kristalnih i molekulskih struktura dobivenih kokristala utvrđeno je da su halogenske veze dominantne međumolekulske interakcije te je potvrđena pretpostavka o mogućnosti ciljanog nastajanja motiva halogenske veze  $I\cdots O$  s atomima kisika morfolinskog fragmenta i nitro funkcijske skupine.

Molekule akceptora i donora u kokristalima **(amnba)(12tfib)** i **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** povezuju se u diskretne komplekse. Molekule donora su u tim kokristalima ditopične. U oba kokristala prisutan je motiv bifurkirane halogenske veze s nitro skupinom imina. U kokristalu **(amnba)(12tfib)** dvije molekule akceptora premoštene su jednom molekulom donora preko  $I\cdots O$  halogenskih veza s kisikovim atomom morfolinskog prstena i kisikovim atomima nitro skupine. U kokristalu **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** jedna molekula **14tfib** premošćuje dvije molekule **amnba**. U slučaju kokristala **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>**, **135tfib** je tritopičan donor, pa se molekule kokristala halogenskim vezama povezuju u 3D mrežu. U kokristalu **(amnba)(135tfib)<sub>2</sub>** prisutan je niz različitih halogenskih veza:  $I\cdots O$  između jednog od kisikovih atoma nitro skupine imina i jedne molekule **135tfib**,  $I\cdots O$  između kisikovog atoma morfolinskog prstena i druge molekule **135tfib**,  $I\cdots C_{\pi}$  između fenilnog  $\pi$ -sustava imina i donora,  $I\cdots N$  između dušikovog atoma imina i donora, te  $I\cdots I$  između molekula **135tfib**. Analizom produkta mljevenja reaktanata **amnba** i **13tfib** difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom utvrđeno je nastajanje nove kristalne faze, no tom produktu nisu iznađene kristalna i molekulska struktura. U pokusima kokristalizacije imina **amnba** s **14tfbb**, **ipfb** i **bpfb** utvrđeno je da ne dolazi do nastajanja kokristala.

Pripremljeni kokristali imaju različitu supramolekulsku arhitekturu što je posljedica različitosti u ostvarenim motivima halogenske veze i ostalim prisutnim međumolekulskim interakcijama. Uspoređujući parametre istog motiva halogenske veze prisutanog u kokristalima

(**amnba**)(**12tfib**) i (**amnba**)<sub>2</sub>(**14tfib**) može se zaključiti da su jakosti tih veza slične. Halogenska veza drugog motiva prisutnog u kokristalu (**amnba**)(**12tfib**) slabija je od uobičajene veze I···O s morfolinskim atomom kisika kao akceptorom što je posljedica kombinacije utjecaja smanjenja „σ-šupljine“ donorskog atoma zbog utjecaja nastajanja bifurkirane halogenske veze s drugim donorskim atomom iste molekule, te zbog geometrije nastalog diskretnog kompleksa u kojem je molekula **12tfib** izmaknuta od idealnog pristupnog smjera, odnosno kuta prema morfolinskom kisikovom atomu. Sličan efekt primjećuje se i u kokristalu (**amnba**)(**135tfib**)<sub>2</sub> s tritopičnim donorom u kojem svaka formirana halogenska veza utječe na jakost ostalih prisutnih u kokristalu. Prema parametrima najjača halogenska veza u kokristalu (**amnba**)(**135tfib**)<sub>2</sub> jest ona između jednog od kisikovih atoma nitro skupine i **135tfib**, nju po jakosti slijedi veza atom kisika morfolinskog prstena s donorom, pa halogenska veza u kojoj sudjeluje iminski atom dušika, zatim halogenska veza I···C<sub>π</sub>, veza I···N s iminskim atomom dušika i najslabija je očekivano ona tipa II, između dvije molekule **135tfib**.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Tablica 14 prikazuje popis kratica korištenih u tekstu uz sustavna imena spojeva ili metoda na koje se odnose.

**Tablica 14.** Popis kratica i oznaka te sustavnih imena spojeva i metoda korištenih u tekstu

Oznaka spoja ili metode	Ime spoja ili metode
<b>Namf</b>	<i>N</i> -aminomorfolin
<b>4nba</b>	4-nitrobenzaldehyd
<b>amnba</b>	imin izveden iz <i>N</i> -aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehyda
<b>12tfib</b>	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
<b>13tfib</b>	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
<b>14tfib</b>	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
<b>135tfib</b>	trifluor-1,3,5-trijodbenzen
<b>14tfbb</b>	1,4-dibromtetrafluorbenzen
<b>ipfb</b>	jodpentafluorbenzen
<b>bpfb</b>	brompentafluor-benzen
<b>(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)</b>	kokristal
<b>(amnba)(135tfib)<sub>2</sub></b>	kokristal
<b>(amnba)(12tfib)</b>	kokristal
<b>MeOH</b>	metanol
<b>NMT</b>	nitrometan
<b>EtOH</b>	etanol
<b>Ace</b>	aceton
<b>THF</b>	tetrahidrofuran
<b>EtOAc</b>	etil-acetat
<b>ACN</b>	acetonitril
<b>Dcm</b>	diklormetan
<b>NG</b>	mljevenje bez dodatka kapljevine (eng. <i>neat grinding</i> )
<b>LAG</b>	mljevenje potpomognuto kapljevino (eng. <i>liquid assisted grinding</i> )



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. D. Braga, *Chem. Commun.* (2003) 2751–2754.
2. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 9952–9967.
3. E. Elacqua, *Supramolecular chemistry of molecular concepts: tautomers, chirality, protecting protecting groups, trisubstituted olefins, cy oups, trisubstituted olefins, cyclophanes, clophanes, and their impact on the organic solid state*, Doktorski rad, University of Iowa, 2012.
4. G. R. Desiraju, *Nature* **412** (2001) 397–400.
5. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
6. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** (1995) 2311–2321.
7. 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,
8. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
9. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Frišćić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) 61.
10. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
11. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* (1964) 2000–2013.
12. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
13. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* (1997) 1475–1482.
14. M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4601–4610.
15. S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1460–1494.
16. M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4696–4698.
17. B. Multon, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1629–1658.
18. D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.* (2005) 3635–3645.
19. L. R. McGillivray, *Angew. Chem.* **124** (2012) 1136–1138.
20. A) C. B. Aakeröy, *Acta Cryst. B* **53** (1997), 569–586, B) A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 131–143.
21. J. M. Lehn, *Angew Chem. Int. Ed.* **27** (1988) 89–112.
22. J. M. Lehn, *Science* **227** (1985) 849–856.



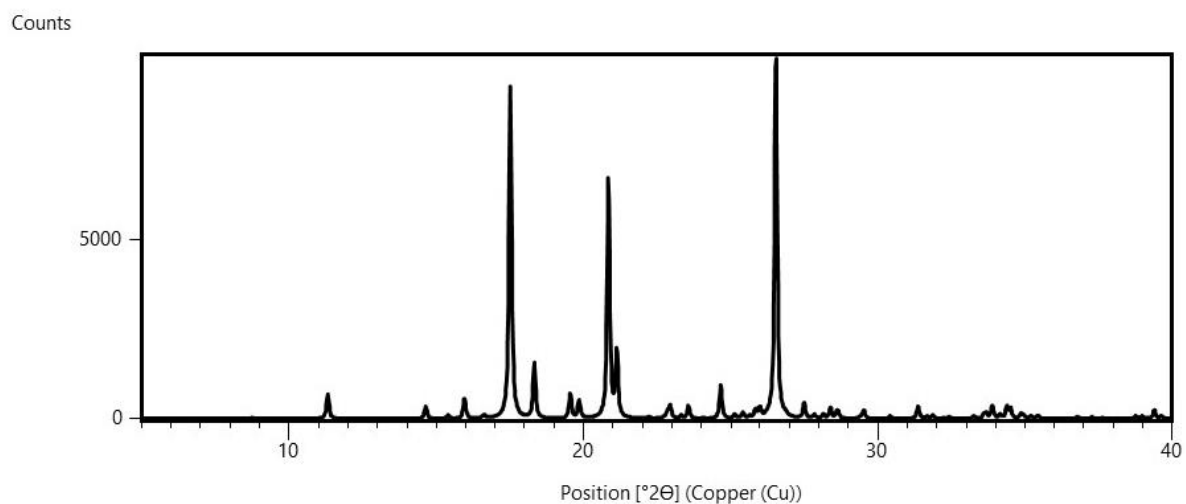
23. C. B. Aakeröy, *Acta Cryst. B* **53** (1997) 569–586.
24. D. A. Uhlenheuer, K. Petkau, L. Brunsveld, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 2817–2826
25. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Cambridge University, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex
26. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
27. D. Braga i F. Grepioni, *Making Crystals by Design*, Wiley-VCH, Njemačka, 2007.
28. P. Gilli, G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
29. M. K. Corpinot, D. K. Bučar, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1426–1453.
30. A) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407., B) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573, C) G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011), 896–898.
31. A) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127., B) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) , C) A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc Chem Res.* **47** (2014) 2514–2524.
32. J. D. Wright, *Molecular Crystals*, 2. izdanje, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
33. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6232–6242.
34. G. Bollaa, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342.
35. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
36. S. Aitipamula *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
37. A) N. Shan, M. J. Zaworotko, *Drug Discovery Today* **13** (2008) 440–446., B) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **7** (2005) 439–448.
38. A) B. A. DeHaven, A. L. Chen, E. A. Shimizu, S. R. Salpage, M. D. Smith, L. S. Shimizu, *Supramol. Chem.* **30** (2018) 315–327., B) D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **32** (2008) 1776–1781., C) K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018), 5955–5963.
39. T. Steiner; *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
40. P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001)
41. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
42. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer; *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.

43. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994) 2353–2360.
44. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2019.
45. V. Nemeč, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić, *J. Mol. Struct.* **1128** (2017) 400–409.
46. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
47. A) D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753. B) N. Rajesh Goud, O. Bolton, E. C. Burgess, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 1765–1771.
48. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res* **46** (2013) 2686–2695.
49. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
50. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
51. A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połośki, *CrystEngComm* **9** (2007) 203–206.
52. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
53. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584–10591.
54. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332–5339.
55. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
56. V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425–7429.
57. G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić i W. Jones, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 7400–7403.
58. V. Nemeč, T. Piteša, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617–3624.
59. H. Schiff, *Ann. Chim.* **131** (1864) 118–124.
60. A. Carletta, M. Zbačnik, M. van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
61. K. S. Bose, B. C. Sharma, C. C. Patel, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 120–123.
62. M. Zbačnik i B. Kaitner, *Croat. Chem. Acta* **89** (2016) 1–8.

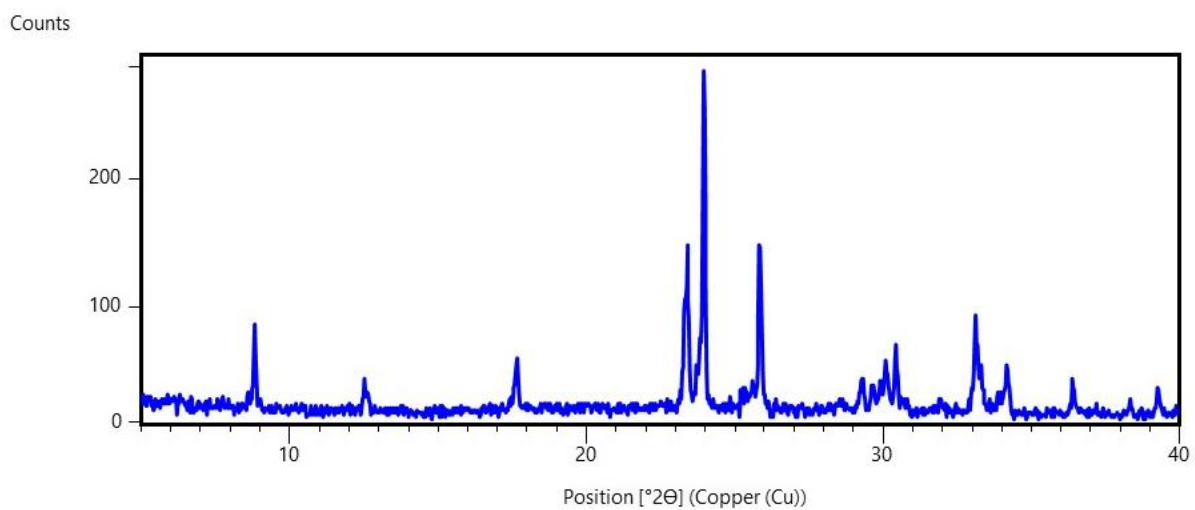
63. D. Cinčić, I. Brekalo i B. Kaitner, *Chem. Commun.* **48** (2012) 11683–11685.
64. M. Vitković, *Kristalno inženjerstvo kokristala imina s novim motivima halogenske veze*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
65. T. Friščić i W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
66. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
67. D. Douroumis, S. A. Ross, A. Nokhodchi, *Advanced methodologies for cocrystal synthesis*, *Advanced Drug Delivery Reviews* (2017)
68. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
69. P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 301–312.
70. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones i W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
71. A) A. V. Trask, W. Jones, *Top Curr Chem* **254** (2005) 41–70, B) K. L. Nguyen, T. Friščić, G. M. Day, L. F. Gladden, W. Jones, *Nature Materials* **6** (2007) 206–209.
72. K. Lisac, D. Cinčić, *Crystals* **7** (2017), članak 363.
73. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712–715.
74. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
75. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
76. A) J. Andersen, J. Brunemann, J. Mack, *React. Chem. Eng.* **4** (2019) 1229–1236.; B) N. Cindro, M. Tireli, B. Karadeniz, T. Mrla, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 16301–16309.
77. A) I. Halasz, A. Puškarić, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 11538–11541.; B) D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 6193–6197.
78. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
79. A) J. Holaň, F. Štěpánek, P. Billot, L. Ridvan, *Eur. J. Pharm. Sci.* **63** (2014) 124–131.; B) R. A. Chiarella, R. J. Davey i M. L. Peterson, *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 1223–1226.

80. V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* 18 (2016), 7425–7429.
81. Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *New J. Chem.* 27 (2003) 1522–1527.
82. V. Nemec, T. Piteša, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617–3624.
83. C. B. Aakeroy, P. D. Chopade, C. Ganser, J. Desper, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4688–4690.
84. S. Rosokha, *Faraday Discuss.* 203 (2017), 315–332.
85. 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
86. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
87. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
88. CrysAlis RED V171.34, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
89. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. D* **64** (2008) 112–122.
90. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012), 849–854.
91. 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.
92. STARe Software v.16.10., Mettler-Toledo GmbH (2018)
93. N, Bedeković, *Kokristalizacija perfluoriranih jodobenzena s jednostavnim derivatima piridina–komparativna evaluacija klasičnih donora halogenske veze*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.

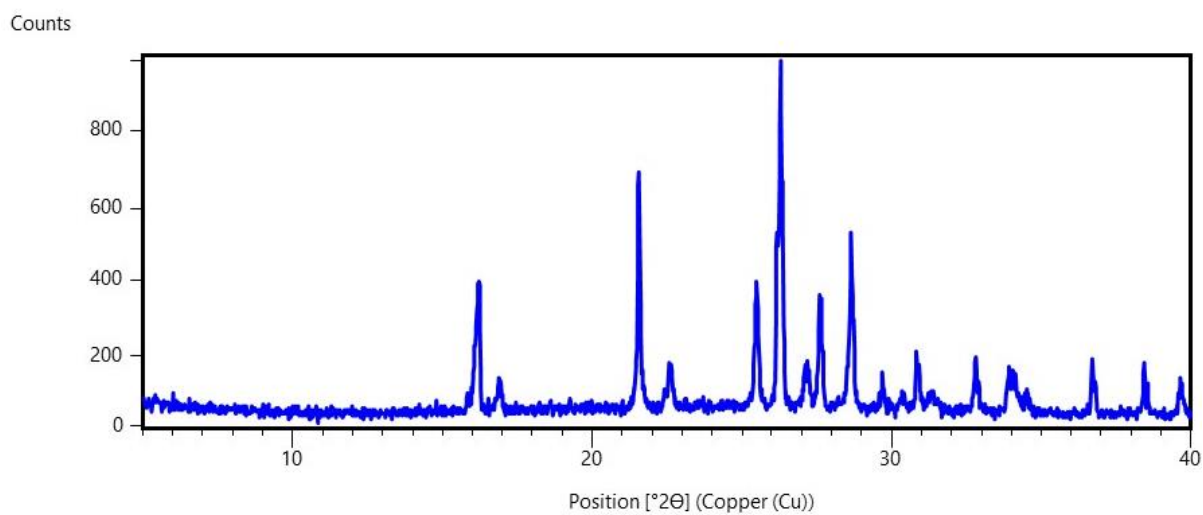
## § 8. DODATAK



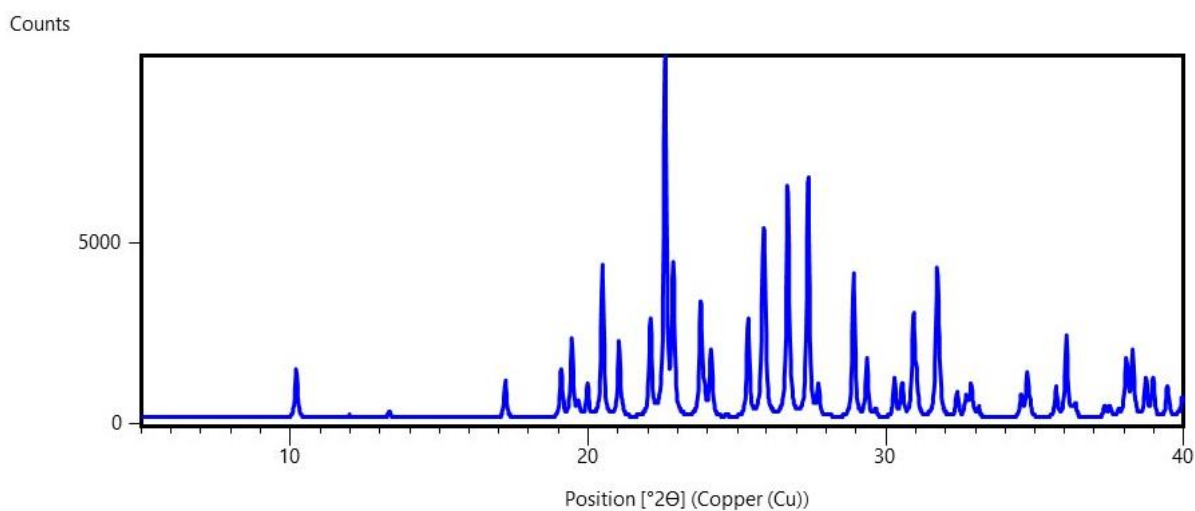
**Slika D1.** Računati difraktogram imina **amnba** na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu



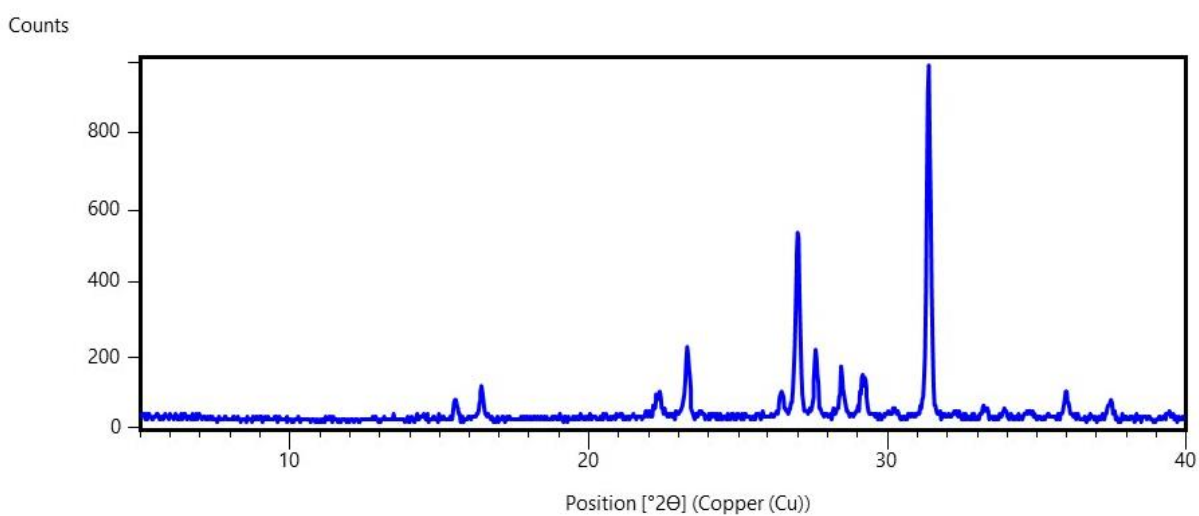
**Slika D2.** Difraktogram **12tfib**



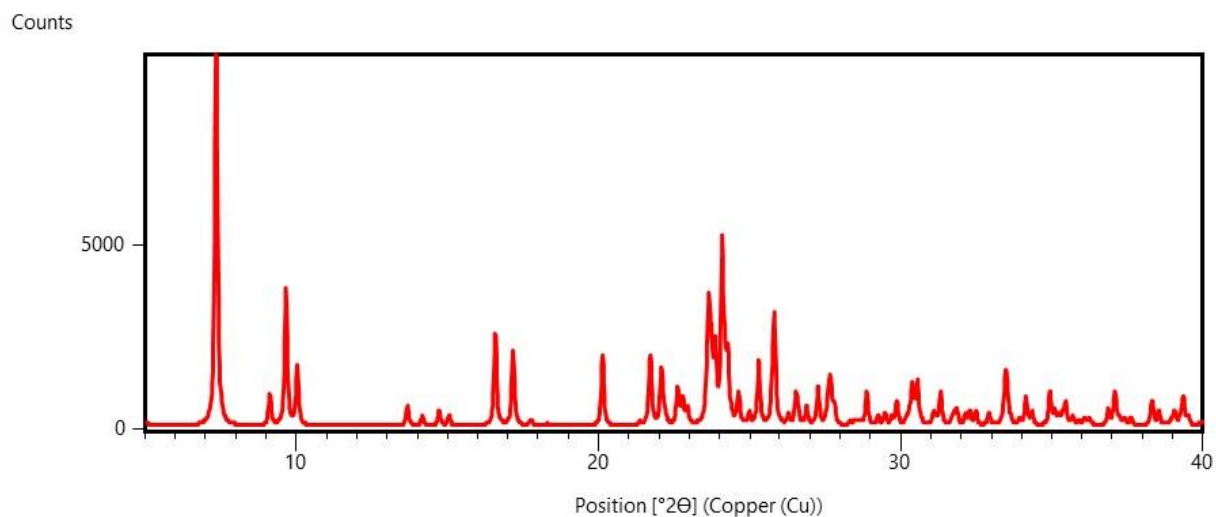
Slika D3. Difraktogram 14tfib



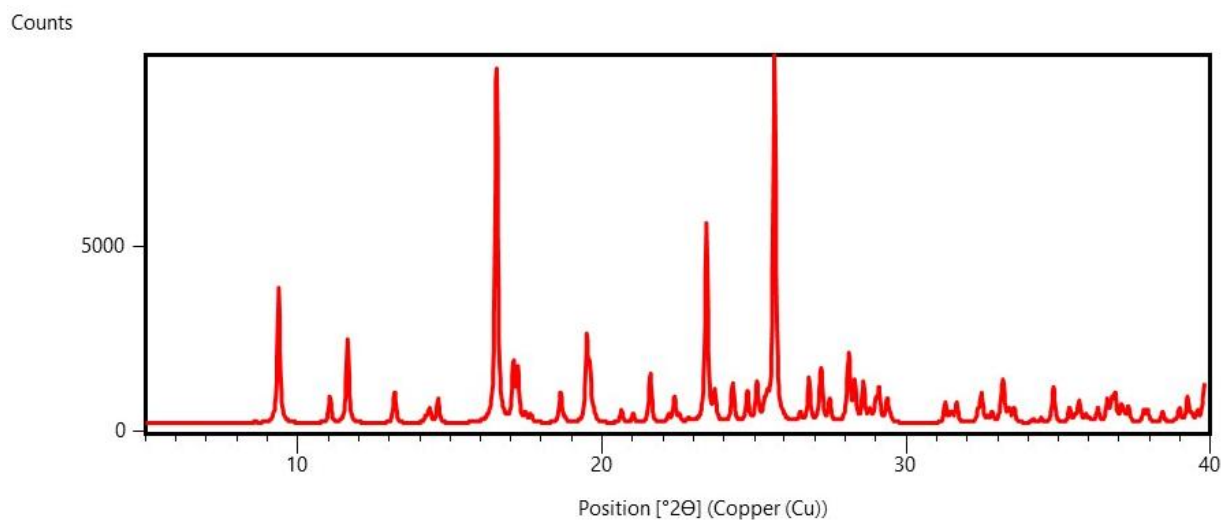
Slika D4. Računati difraktogram 135tfib prema podacima iz baze podataka CSD



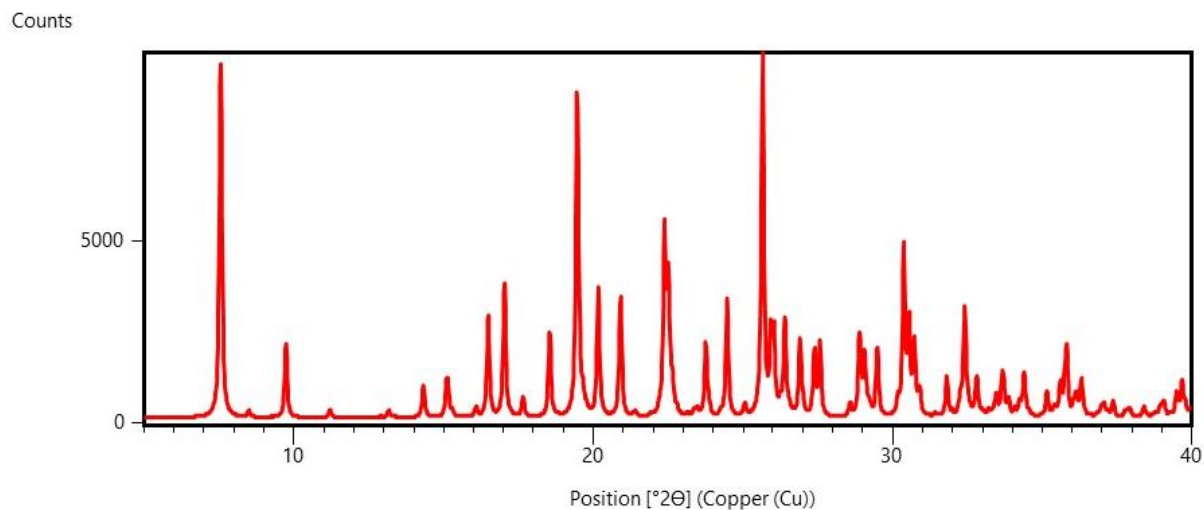
Slika D5. Difraktogram 14tfbb



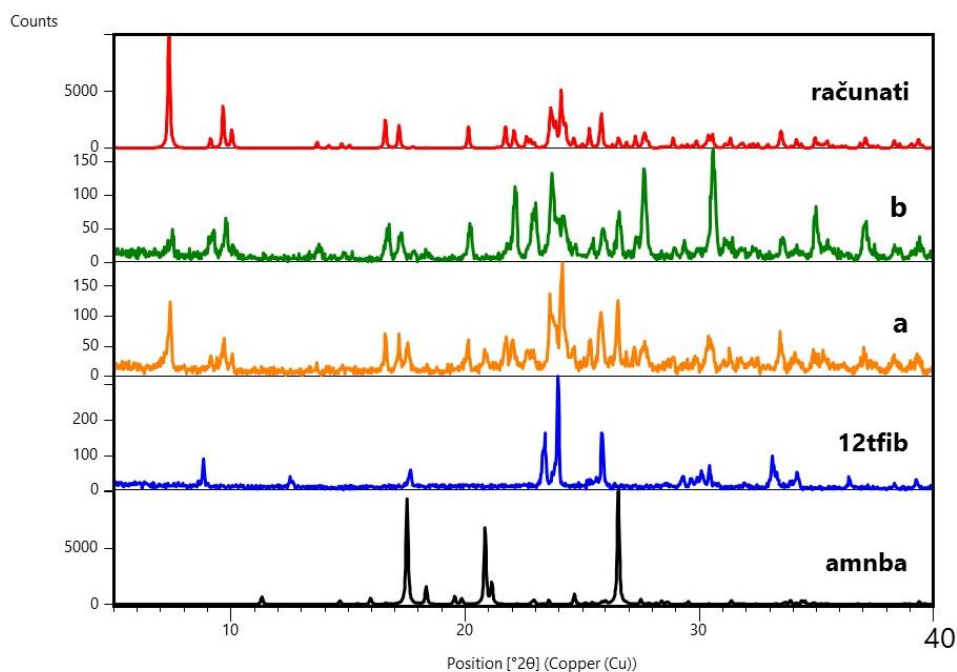
**Slika D6.** Računati difraktogram kokristala **(amnba)(12fib)** na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu



**Slika D7.** Računati difraktogram kokristala **(amnba)<sub>2</sub>(14fib)** na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

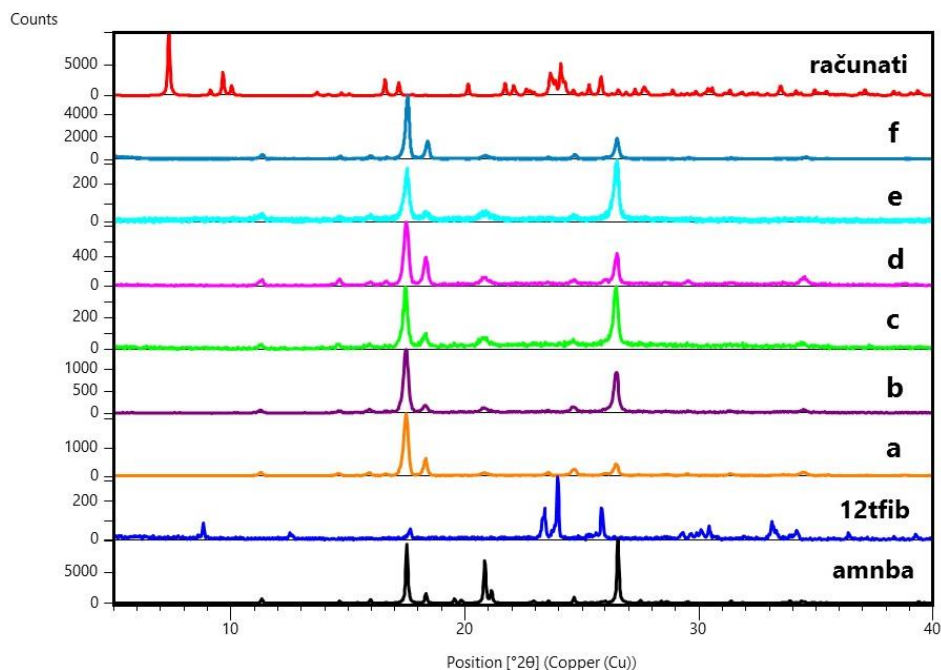


**Slika D8.** Računati difraktogram kokristala  $(amnba)(135tfib)_2$  na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

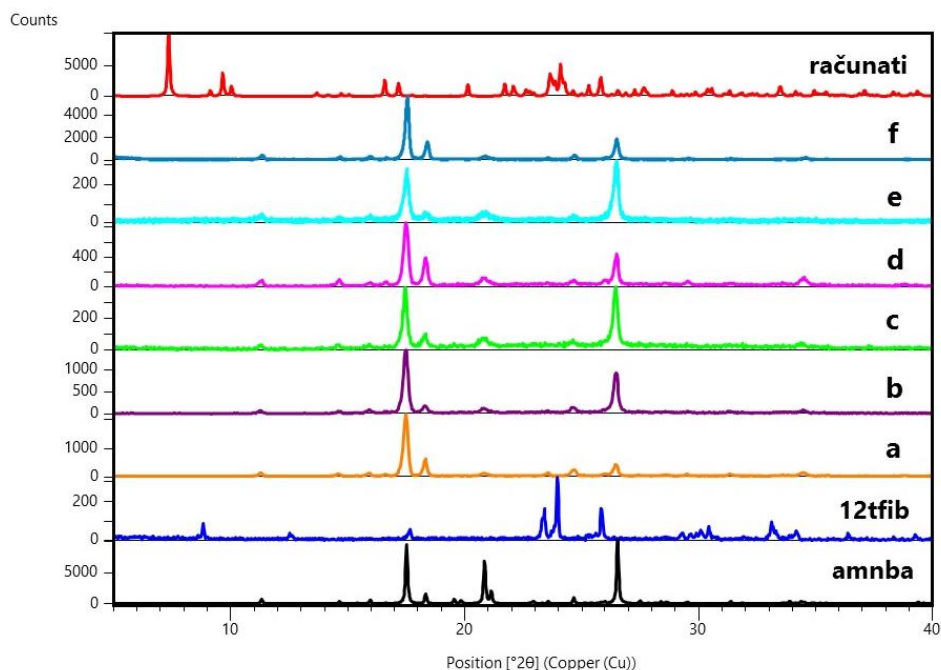


**Slika D9.** Usporedba difraktograma praha produkata mehanokemijske sinteze kokristala  $(amnba)(12tfib)$  s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala  $(amnba)(12tfib)$ ; a) NG ( 2:1, 40 min), b) LAG (1:1, 30 min)

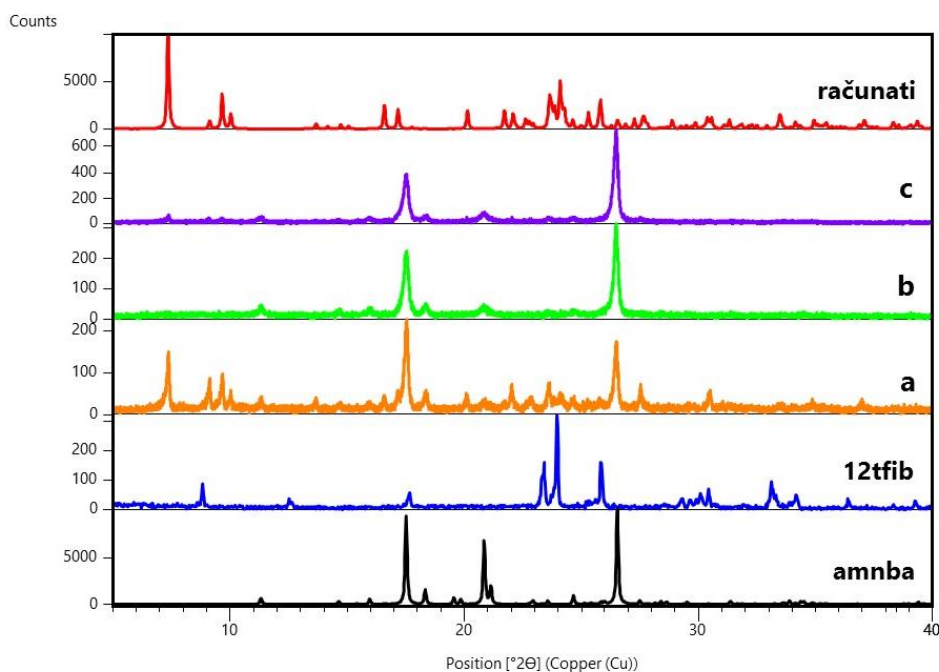




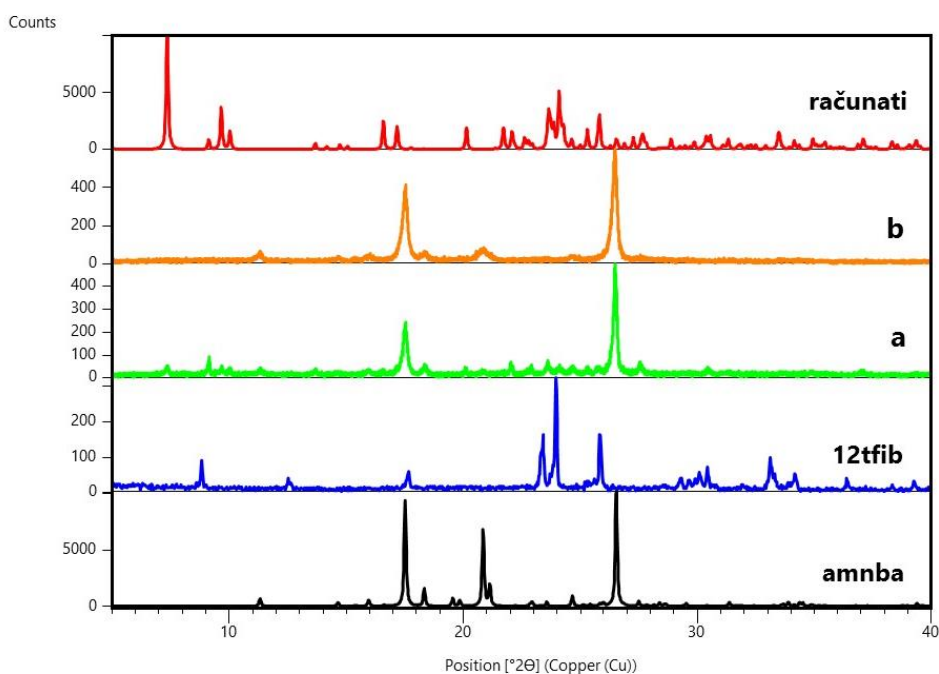
**Slika D10.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala (**amnba**)(**12tfib**) iz jednog otapala s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz strukturnih podataka dobivenih pokusom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**amnba**)(**12tfib**); a) MeOH (2:1), b) EtOAc (1:1), c) THF (1:1), d) kloroform (1:1), e) toluen (1:1), f) iz THF (1:2)



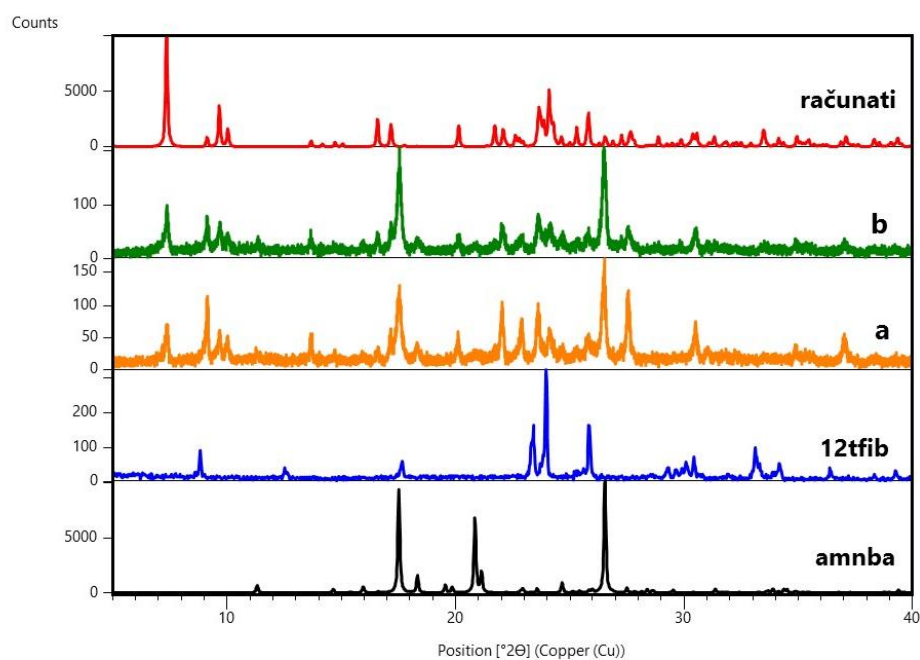
**Slika D11.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala (**amnba**)(**12tfib**) iz smjese dva otapala (manja koncentracija reaktanata, omjer 1:1) s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**amnba**)(**12tfib**); a) NMET, b) MeOH/acn, c) MeOH/EtOH, d) MeOH/dcm, e) MeOH/MeOH



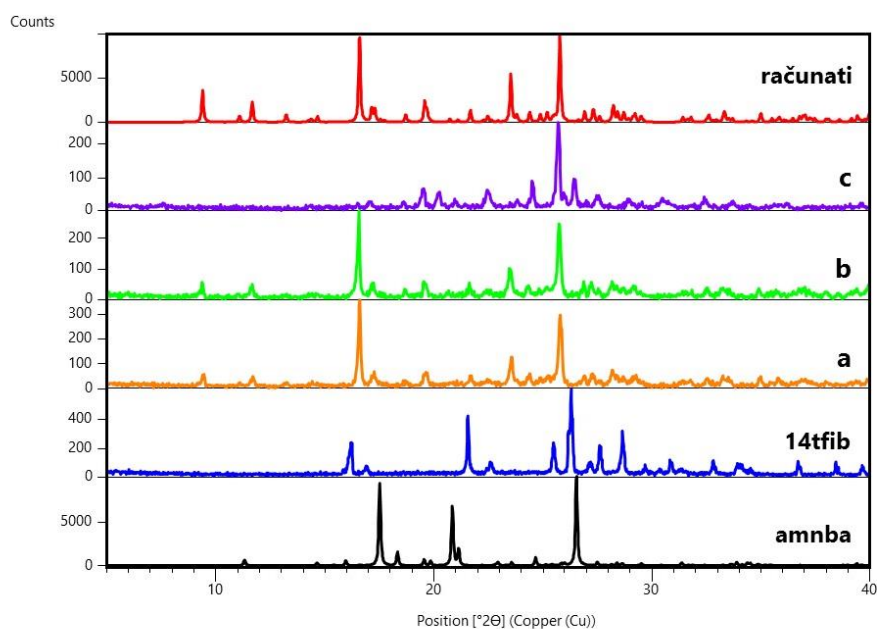
**Slika D12.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala (**amnba**)(**12tfib**) iz smjese dva otapala (veća koncentracija reaktanata, omjer 1:1) s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**amnba**)(**12tfib**); a) MeOH/acn, b) MeOH/dcm, c) MeOH/MeOH



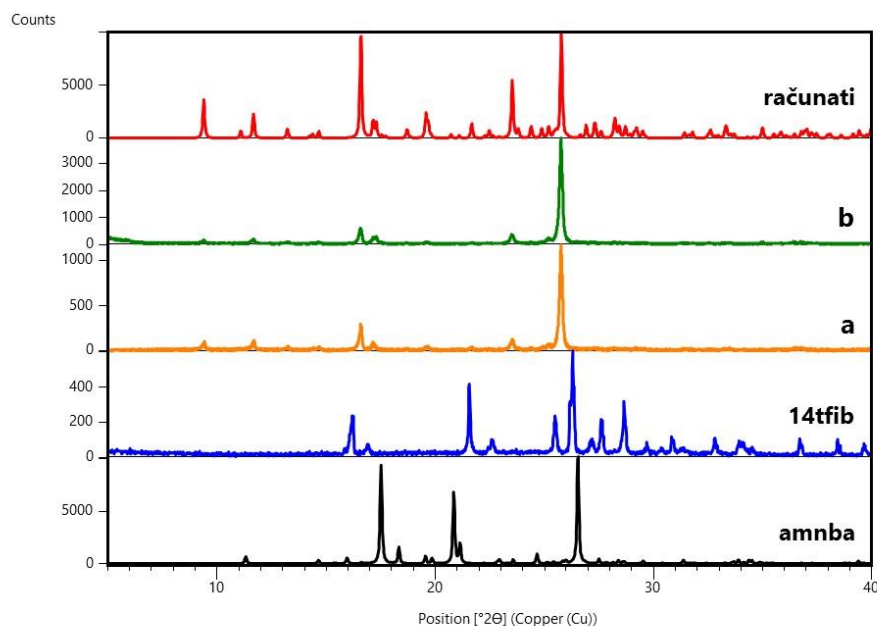
**Slika D13.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala (**amnba**)(**12tfib**) iz smjese dva otapala MeOH/EtOH (veća koncentracija reaktanata, omjer 1:1) s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala (**amnba**)(**12tfib**); a) produkt sa stijenske kristalizirke, b) produkt s dna kristalizirke



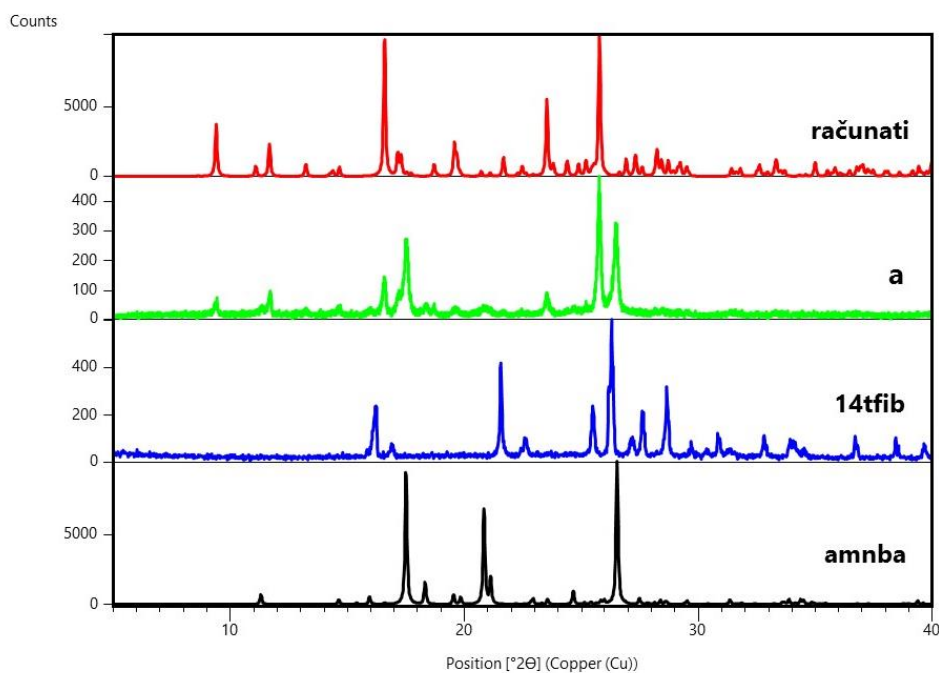
**Slika D14.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala **(amnba)(12tfib)** iz smjese dva otapala MeOH/NMET (veća koncentracija reaktanata, omjer 1:1) s difraktogramom praha **amnba**, **12tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala **(amnba)(12tfib)**; a) produkt sa stijenke, b) produkt s dna



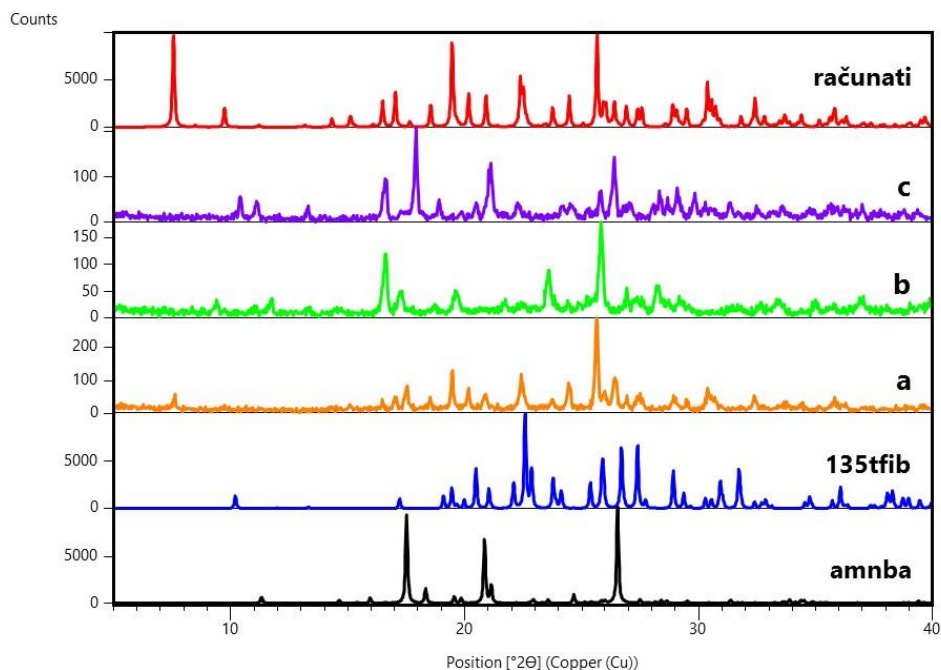
**Slika D15.** Usporedba difraktograma praha produkata mehanokemijske sinteze kokristala **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)** s difraktogramom praha **amnba**, **14tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala **(amnba)<sub>2</sub>(14tfib)**; a) LAG (NMT, 2:1, 25 min), b) LAG (NMT, 1:1, 40 min), c) LAG (NMT, 2:1, 30 min)



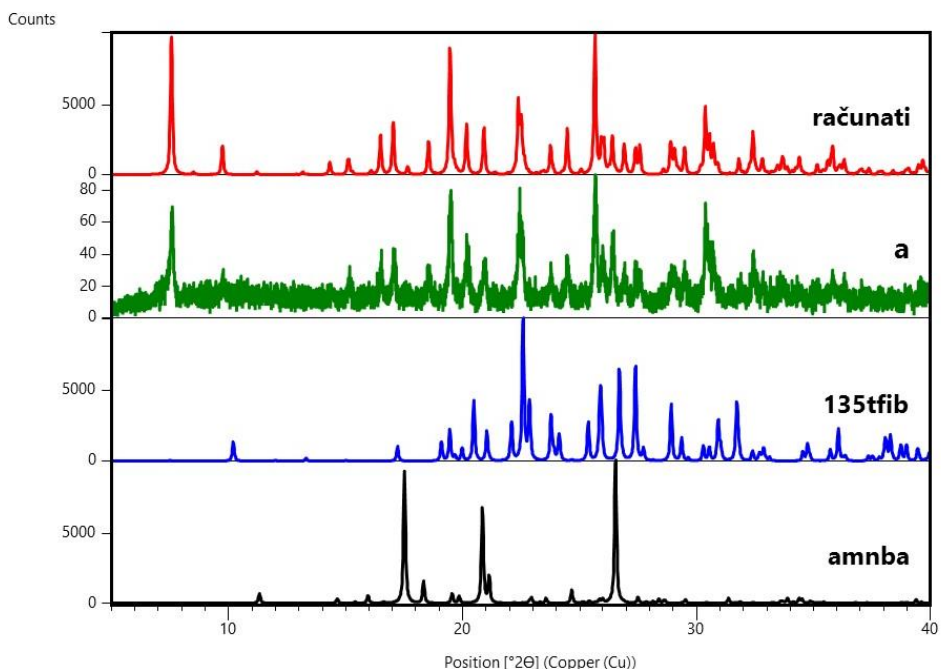
**Slika D16.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskih pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala  $(amnba)_2(14tfib)$  iz jednog otapala s difraktogramom praha **amnba**, **14tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala  $(amnba)_2(14tfib)$ ; a) MeOH (1:1), b) NMT (2:1)



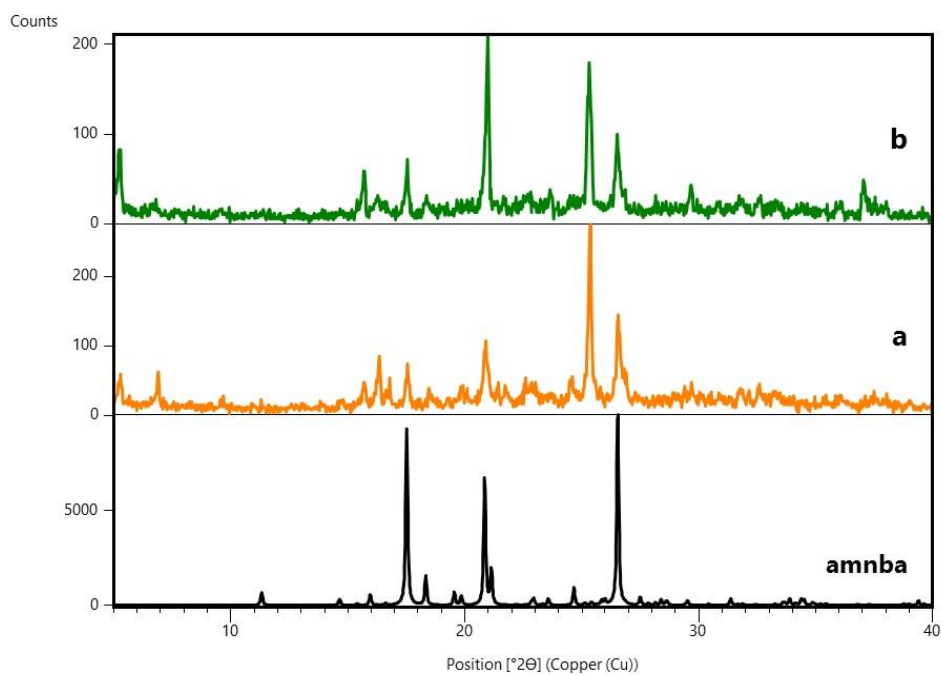
**Slika D17.** Usporedba difraktograma praha produkata kristalizacijskog pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala  $(amnba)_2(14tfib)$  iz jednog otapala s difraktogramom praha **amnba**, **14tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala  $(amnba)_2(14tfib)$ ; (produkt mehanokemijske sinteze otopljen u otapalu) a) ace



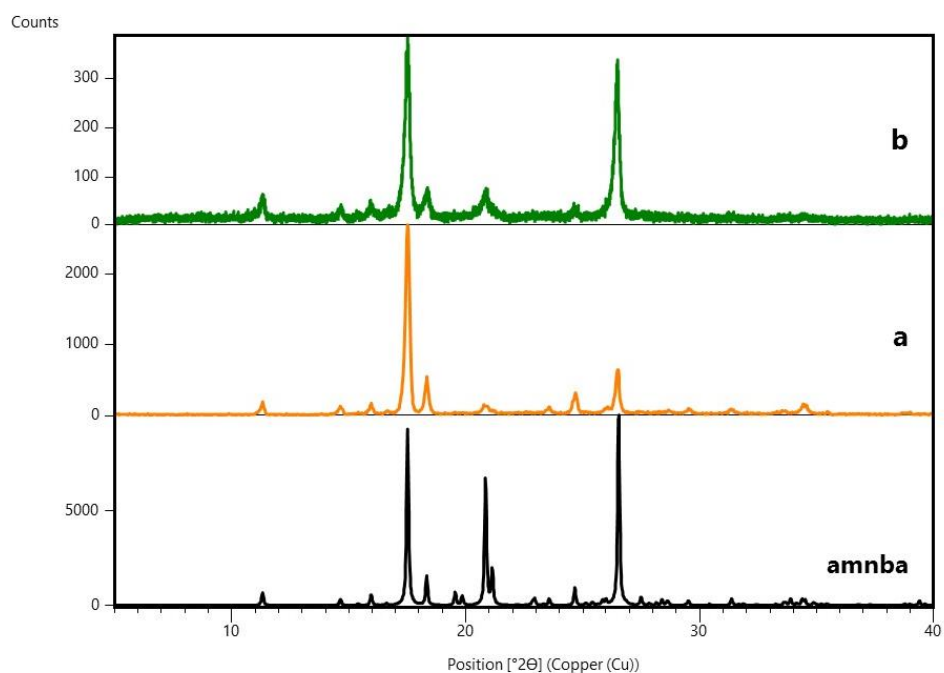
**Slika D18.** Usporedba difraktograma praha produkata mehanokemijske sinteze kokristala  $(\text{amnba})(\text{135tfib})_2$  s difraktogramom praha **amnba**, **135tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala  $(\text{amnba})(\text{135tfib})_2$ ; a) NG (2:1, 40 min), b) LAG (NMT, 1:2, 40 min), c) LAG (NMT, 2:1, 40 min)



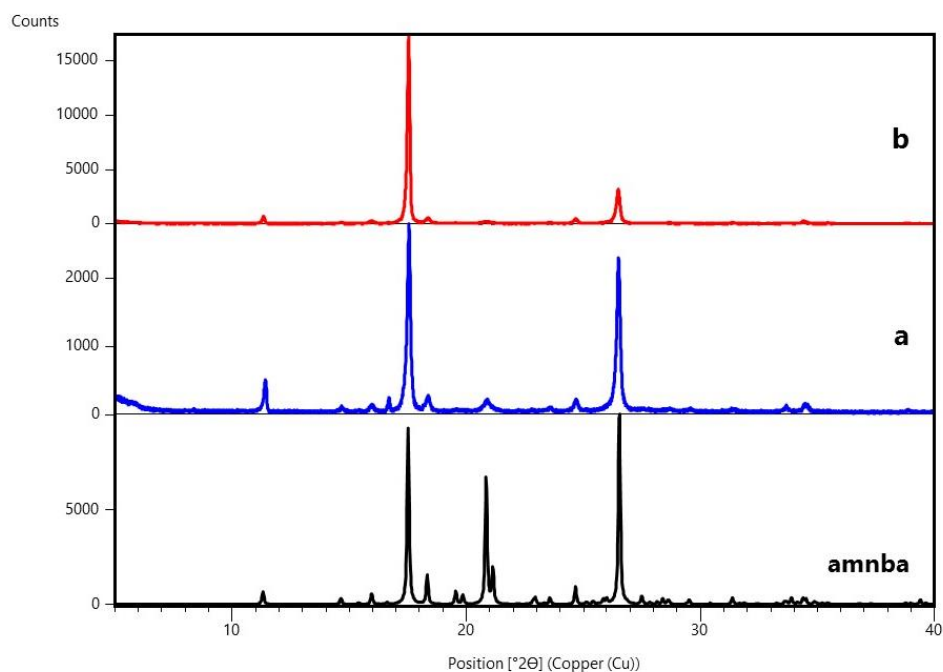
**Slika D19.** Usporedba difraktograma praha produkta kristalizacijskog pokusa priređivanja jediničnog kristala kokristala  $(\text{amnba})(\text{135tfib})_2$  iz jednog otapala s difraktogramom praha **amnba**, **135tfib** i difraktograma računatog iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu kokristala  $(\text{amnba})(\text{135tfib})_2$ ; a) MeOH (1:1)



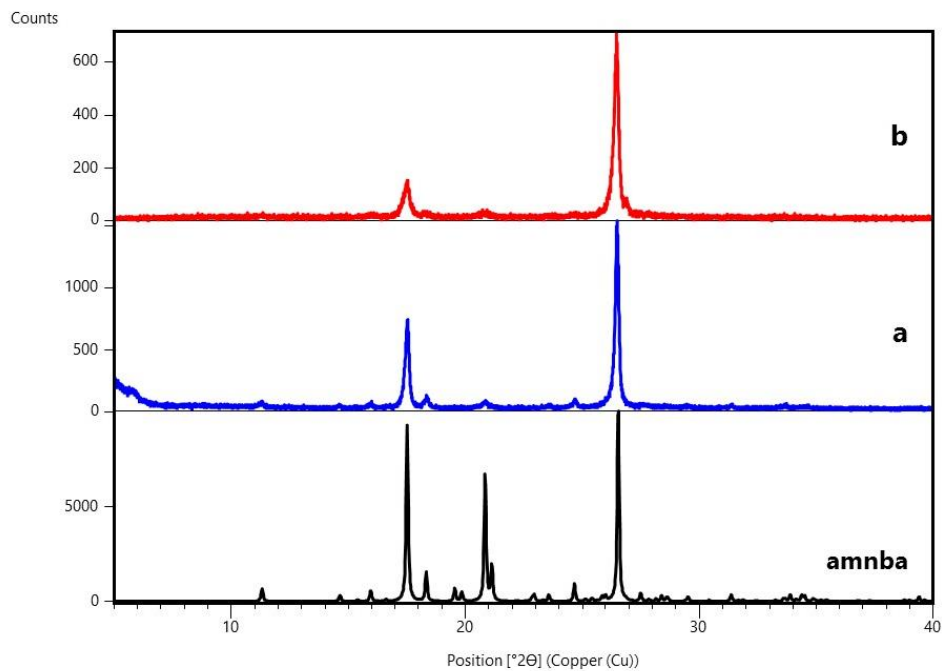
**Slika D20.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih mljevenjem reaktanata **amnba** i **13tfib** s difraktogramom praha **amnba**; a) NG (2:1, 40 min), b) LAG (NMT, 1:1, 40 min)



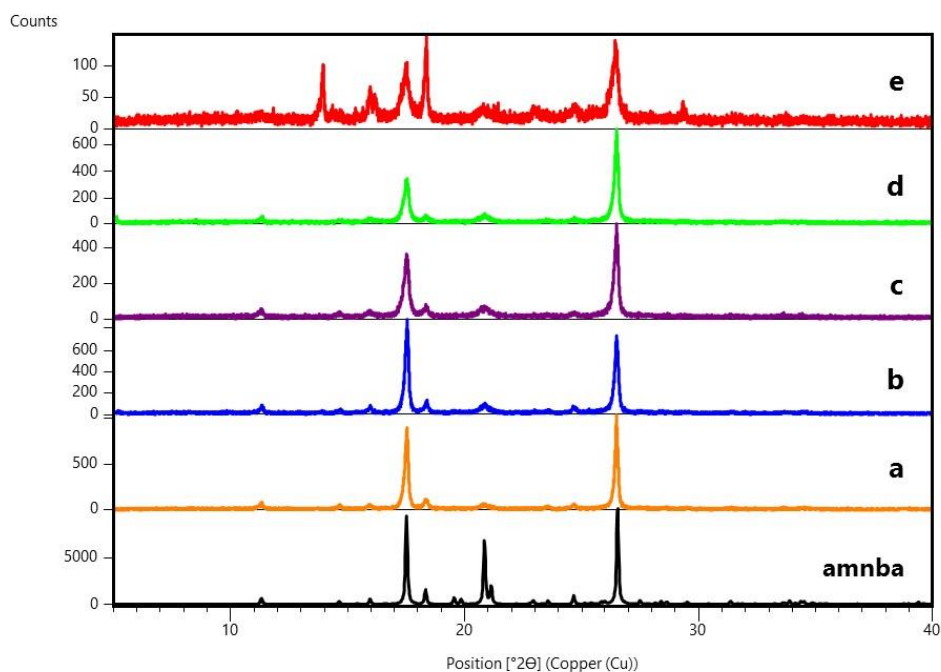
**Slika D21.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u odgovarajućem otapalu s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH (1:1), b) THF (1:1)



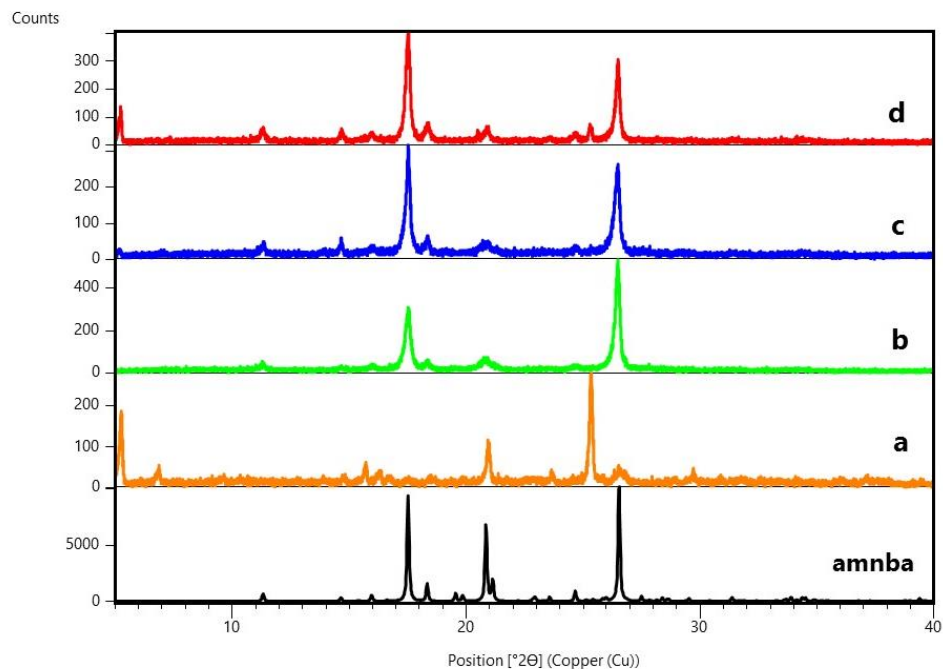
**Slika D22.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u EtOAc (1:1) s difraktogramom praha imina; a) produkt sa stijenje kristalizirke b) produkt s dna kristalizirke



**Slika D23.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u toluenu (1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) produkt sa sjajem b) produkt bez sjaja

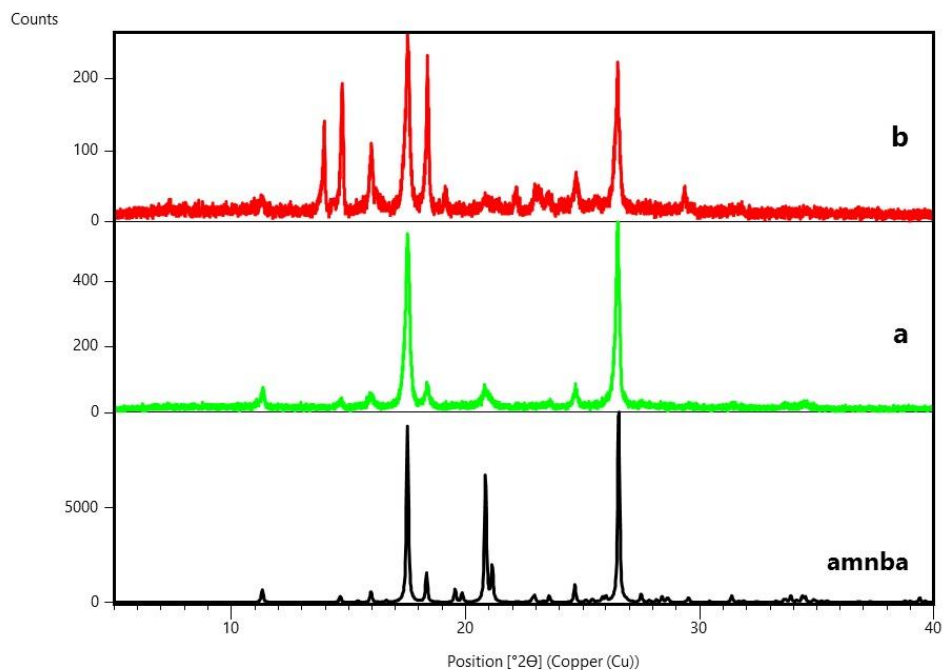


**Slika D24.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u smjesi otapala (manja koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH, b) MeOH/dcm, c) MeOH/EtOH, d) MeOH/acn, e) MeOH/NMET

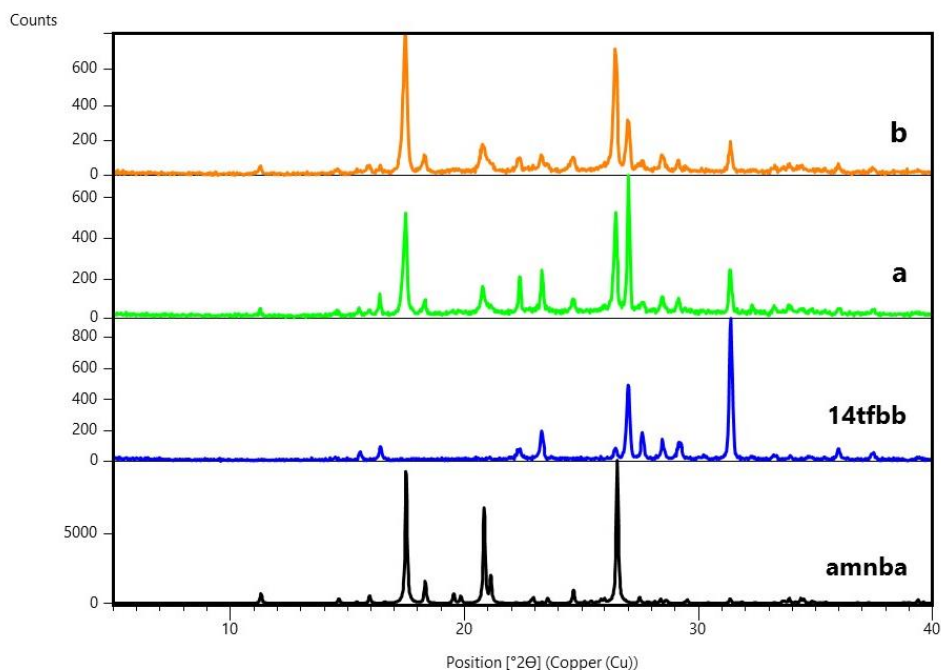


**Slika D25.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u smjesi otapala (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH/NMET, b) MeOH/EtOH, c) MeOH/dcm, d) MeOH

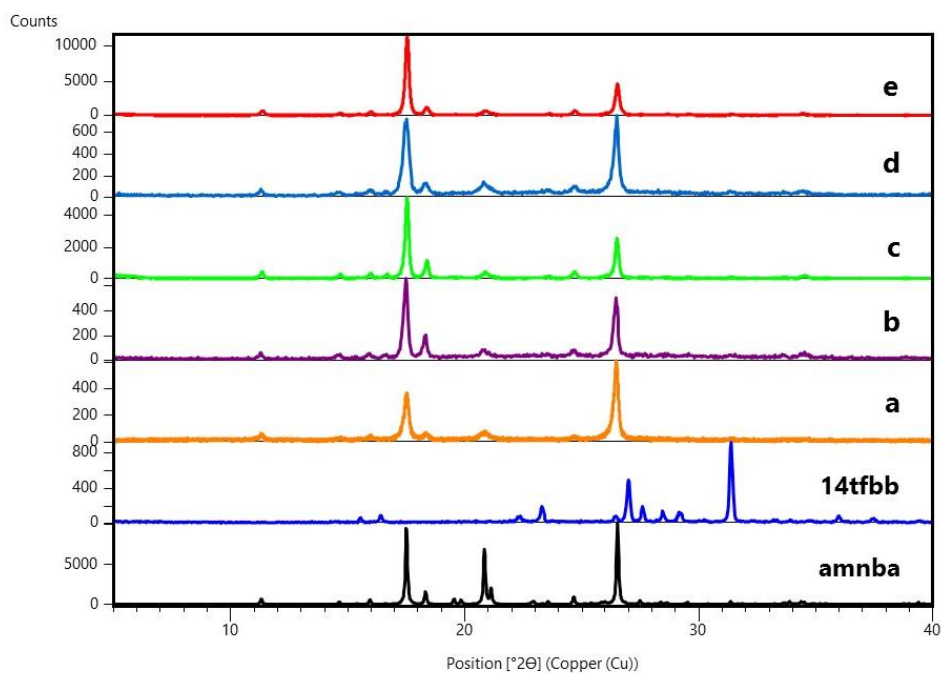




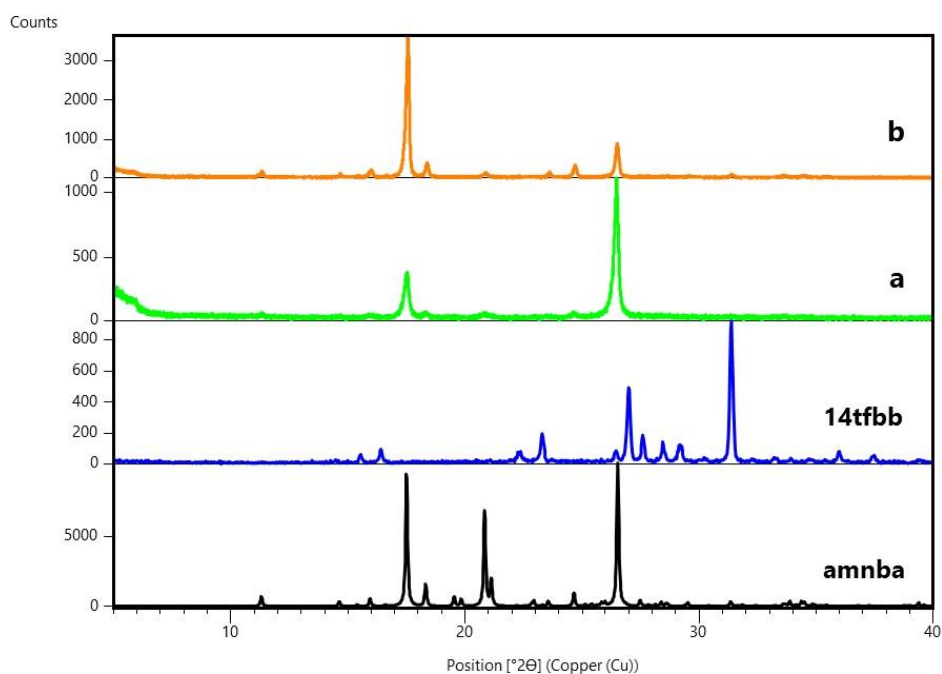
**Slika D26.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **13tfib** u smjesi otapala MeOH/acn (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) produkt sa stijenke kristalizirke, b) produkt s dna kristalizirke



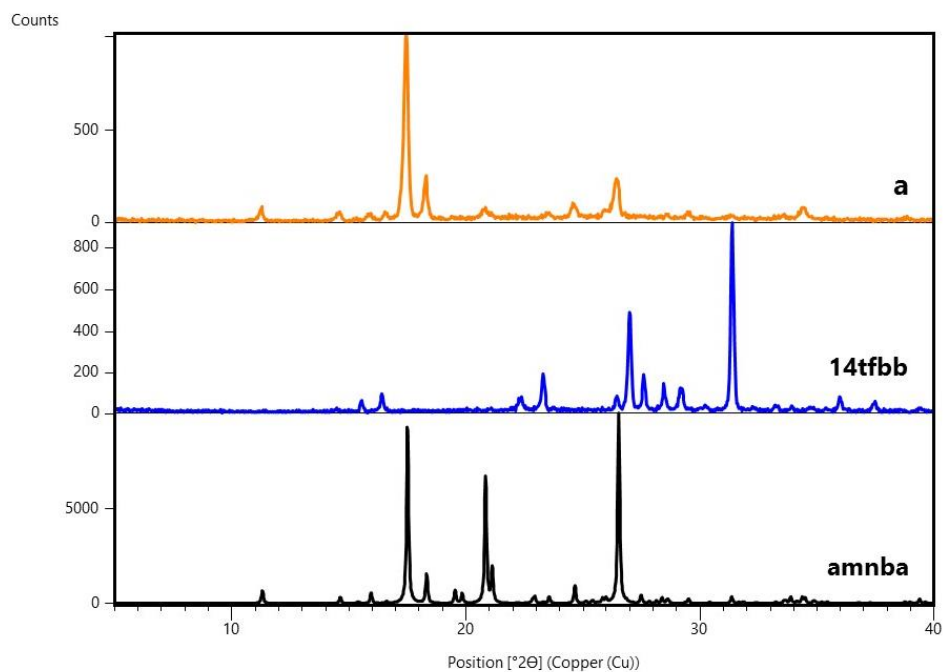
**Slika D27.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih mljevenjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) LAG (NMT, 2:1, 40 min), b) LAG (NMT, 2:1, 25 min)



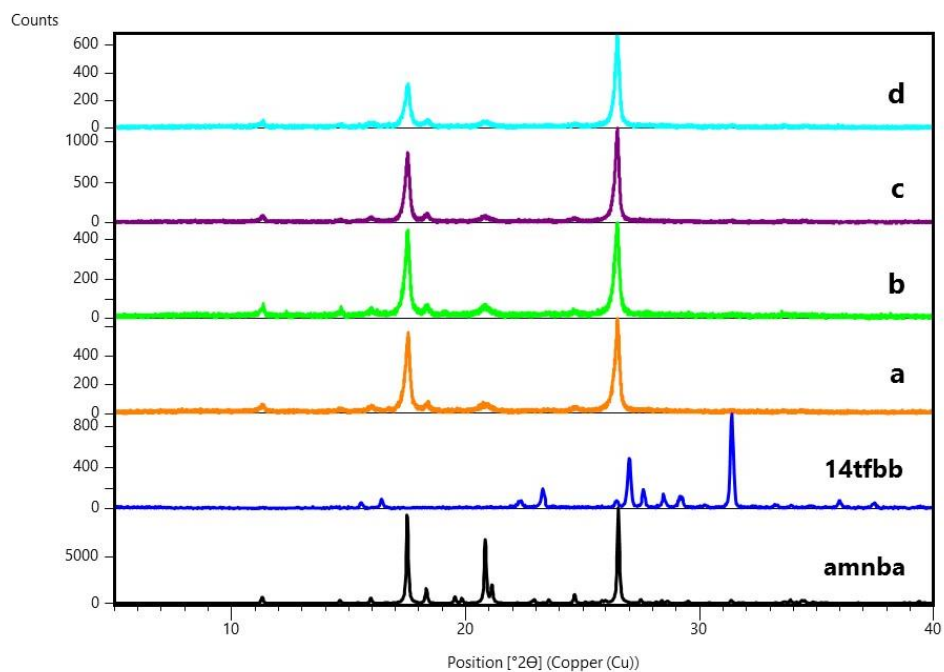
**Slika D28.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u odgovarajućem otapalu s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) toluen (1:1), b) kloroform (1:1), c) THF (1:1), d) MeOH (1:1), e) NMET (2:1)



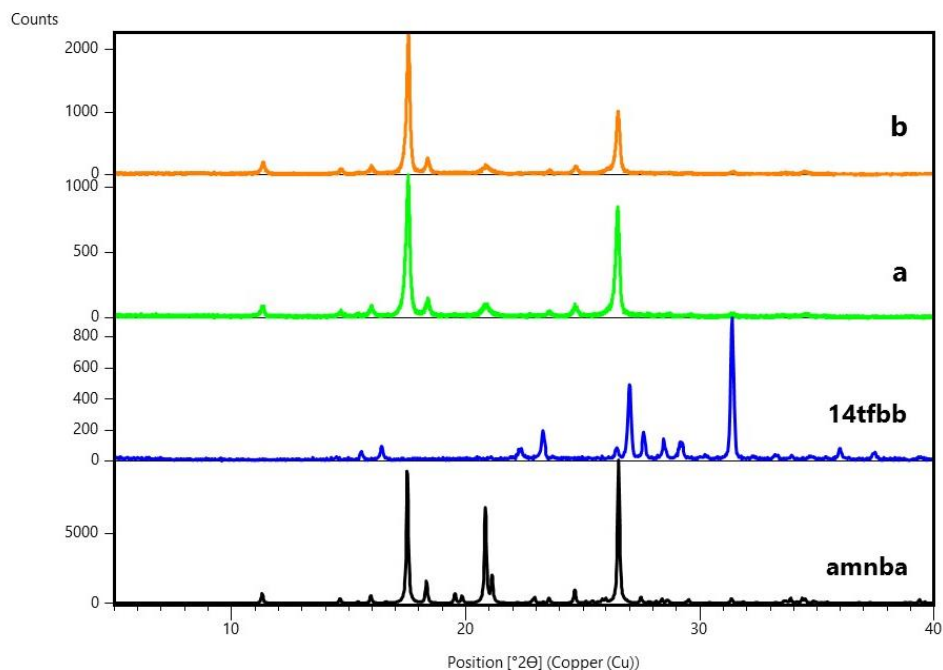
**Slika D29.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u EtOAc (1:1) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) produkt s dna kristalizirke b) produkt sa stijenje kristalizirke



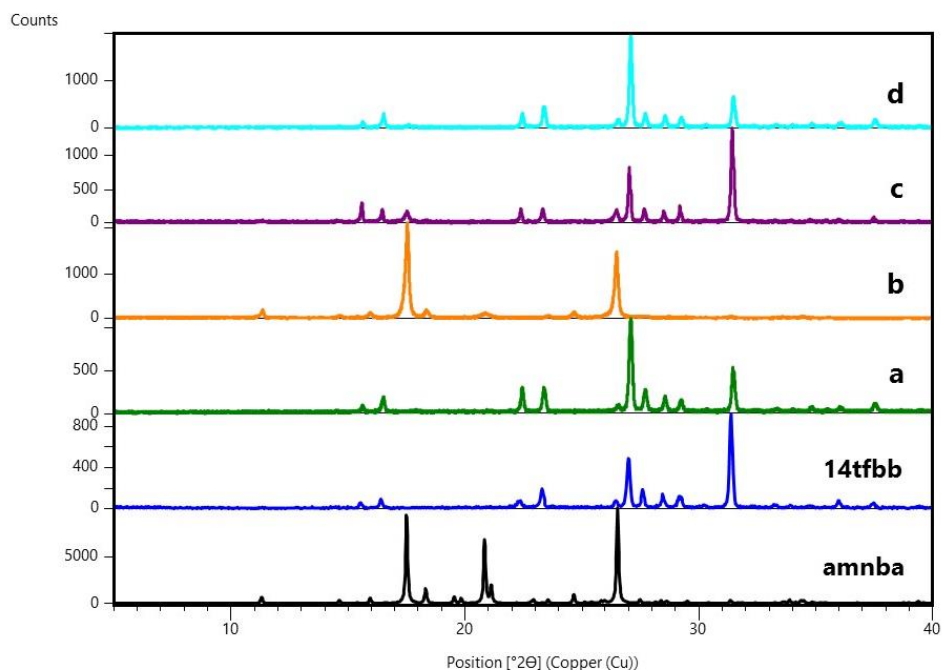
**Slika D30.** Usporedba difraktograma praha produkta dobivenog kristalizacijom iz otopine otapanjem produkta mehanokemijske sinteze u EtOH (a) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**



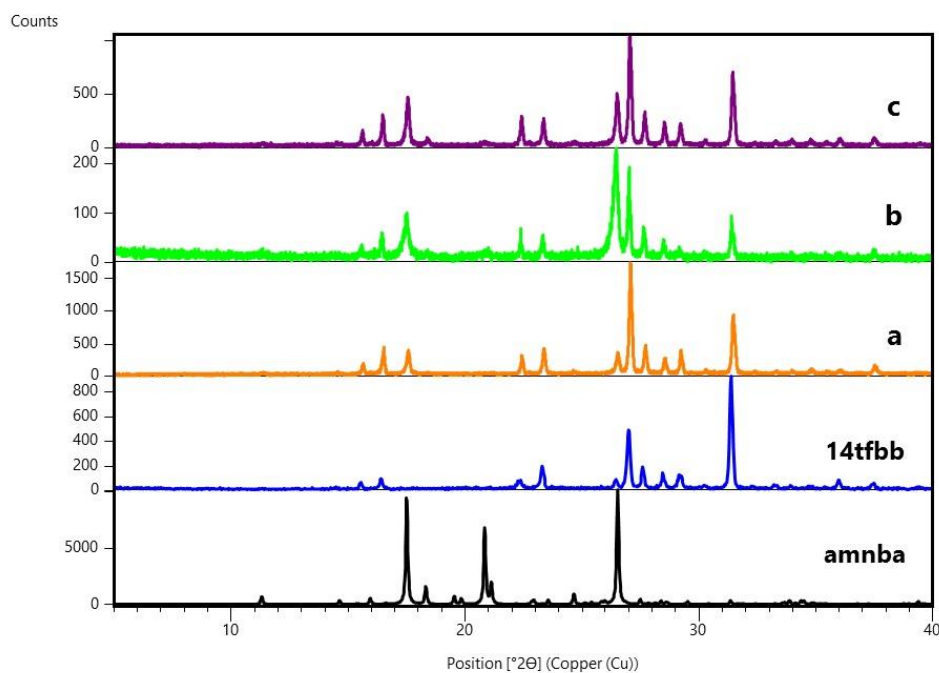
**Slika D31.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u smjesi otapala (manja koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) MeOH/NMET, b) MeOH/acn, c) MeOH/EtOH, d) MeOH/dcm



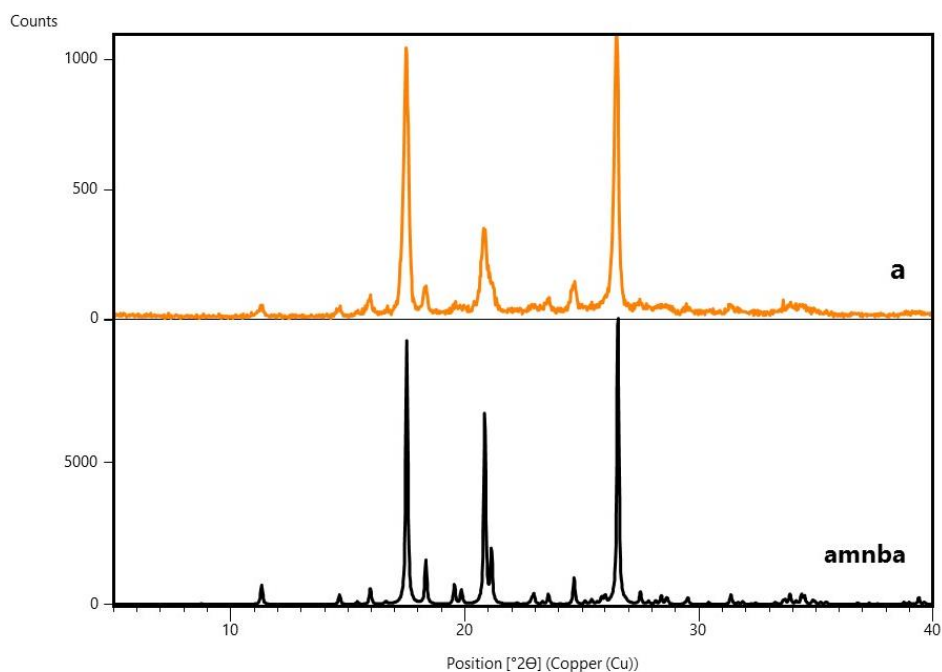
**Slika D32.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u smjesi otapala (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) MeOH/EtOH, b) MeOH



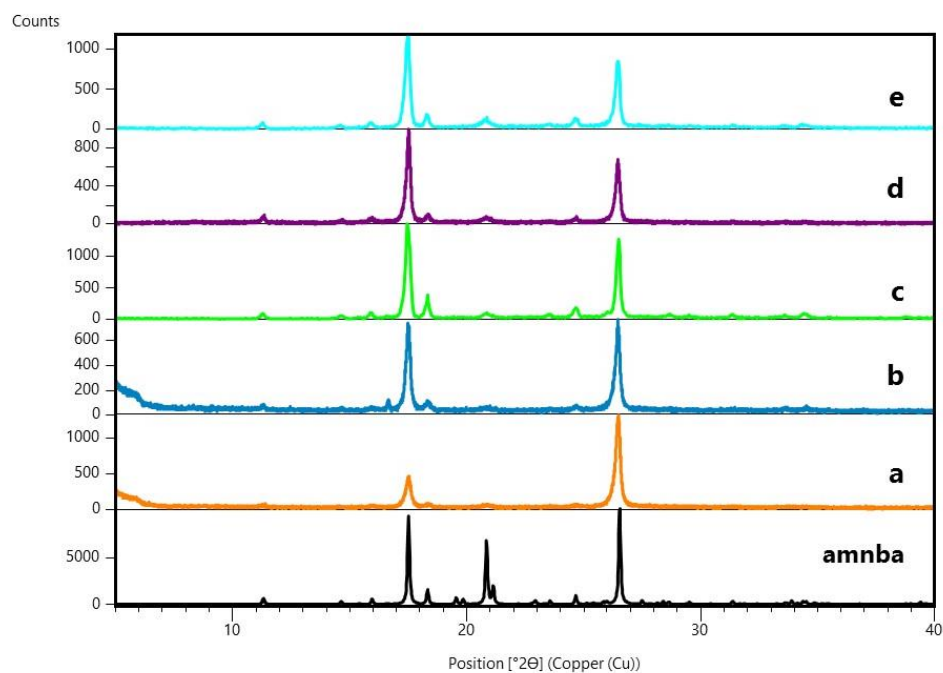
**Slika D33.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u smjesi otapala MeOH/dcm (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) bijeli kristali s dna kristalizirke, b) ostali produkti s dna kristalizirke, c) produkt sa stijenke kristalizirke, d) srasli bijeli i narančasti kristali



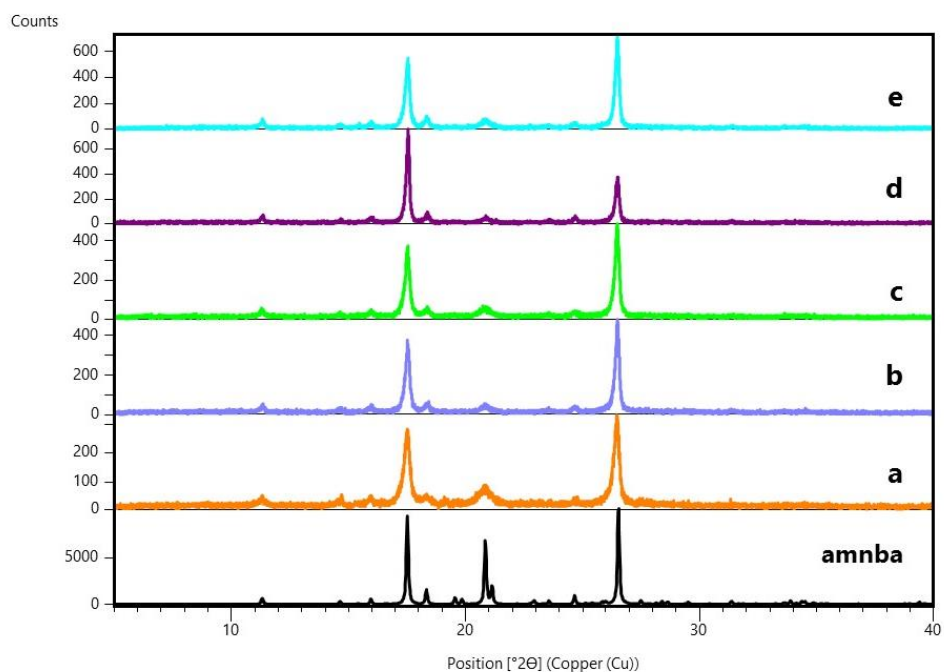
**Slika D34.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **14tfbb** u smjesi otapala MeOH/acn (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba** i difraktogramom **14tfbb**; a) bijeli kristali sa stijenske kristalizirke, b) produkt s dna kristalizirke, c) produkt sa stijenske kristalizirke



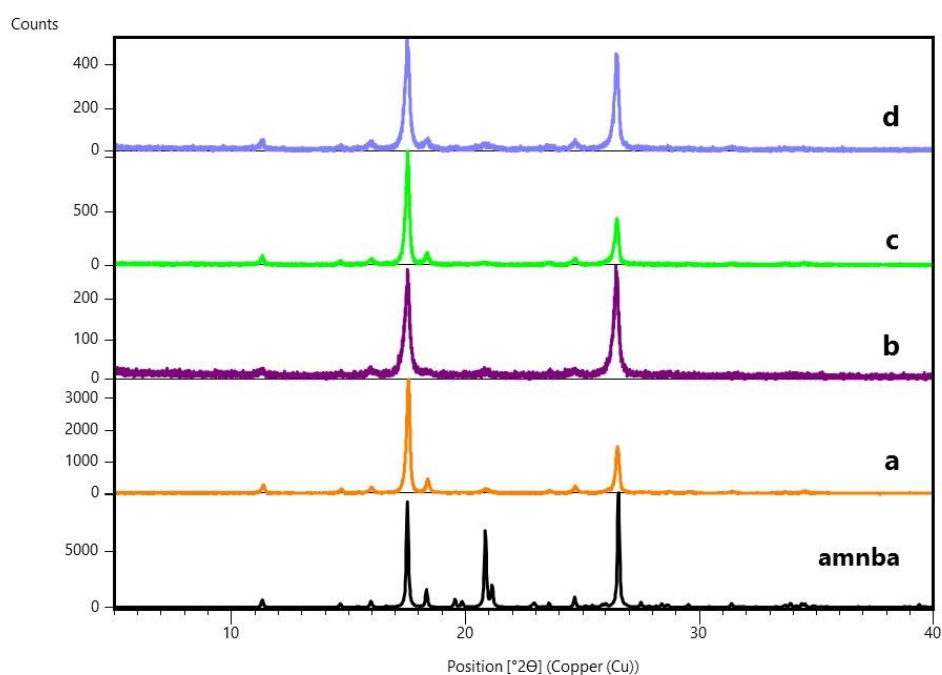
**Slika D35.** Usporedba difraktograma praha produkta dobivenog mljevenjem reaktanata **amnba** i **ipfb** s difraktogramom praha **amnba**; a) NG (2:1, 40 min)



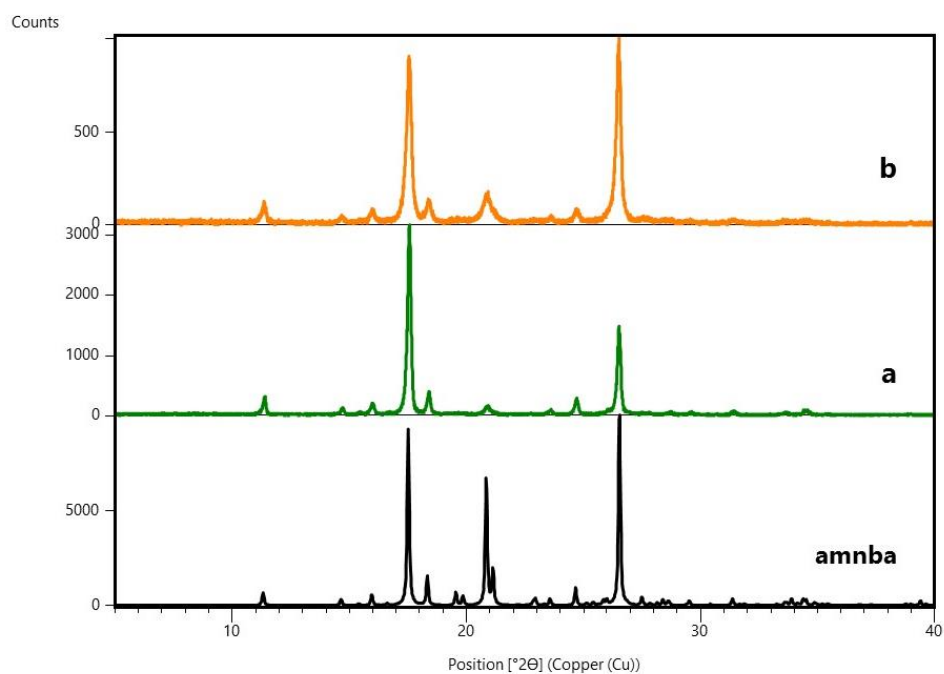
**Slika D36.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **ipfb** u odgovarajućem otapalu s difraktogramom praha **amnba**; a) toluen (1:1), b) kloroform (1:1), c) THF (1:1), d) EtOAc (1:1), e) MeOH (1:1)



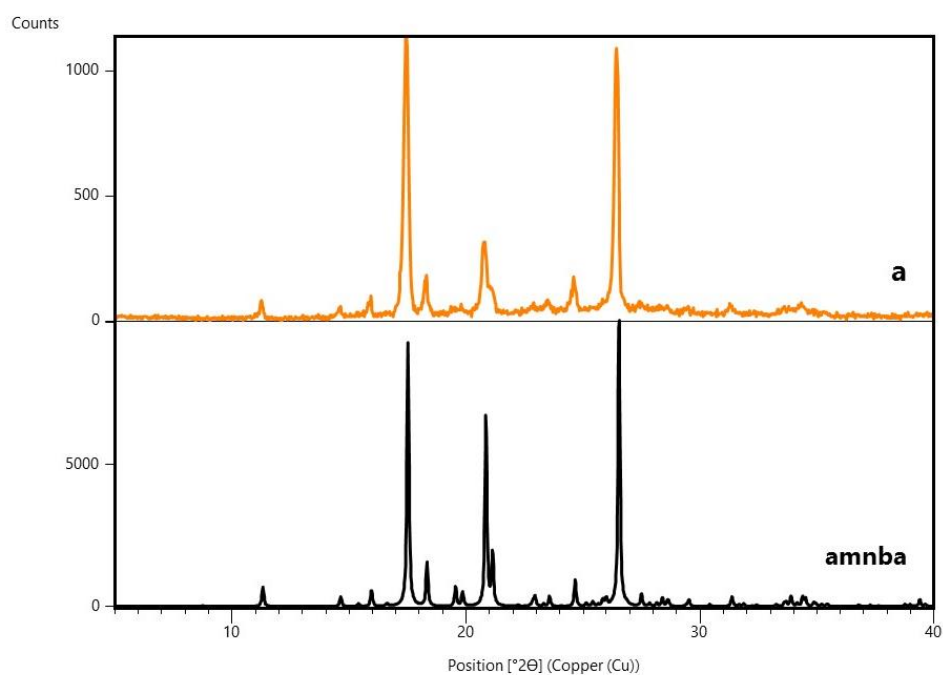
**Slika D37.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **ipfb** u smjesi otapala (manja koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH/NMET, b) MeOH/acn, c) MeOH/EtOH, d) MeOH/dcm, e) MeOH



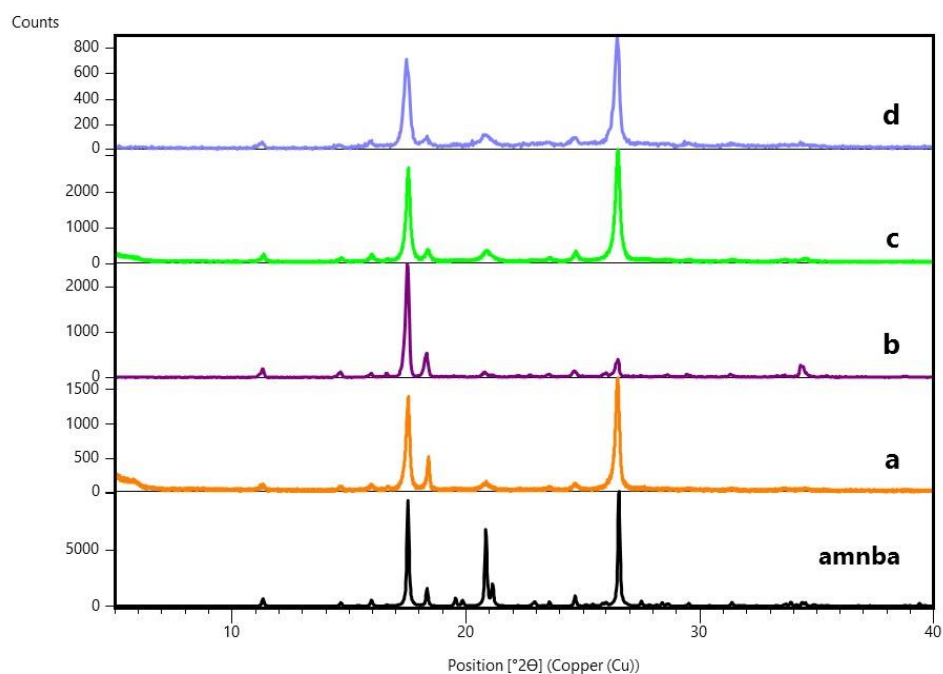
**Slika D38.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **ipfb** u smjesi otapala (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH/NMET, b) MeOH/acn, c) MeOH/EtOH, e) MeOH



**Slika D39.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **ipfb** u smjesi otapala MeOH/dcm (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) produkt s dna kristalizirke, b) produkt sa stijenke kristalizirke

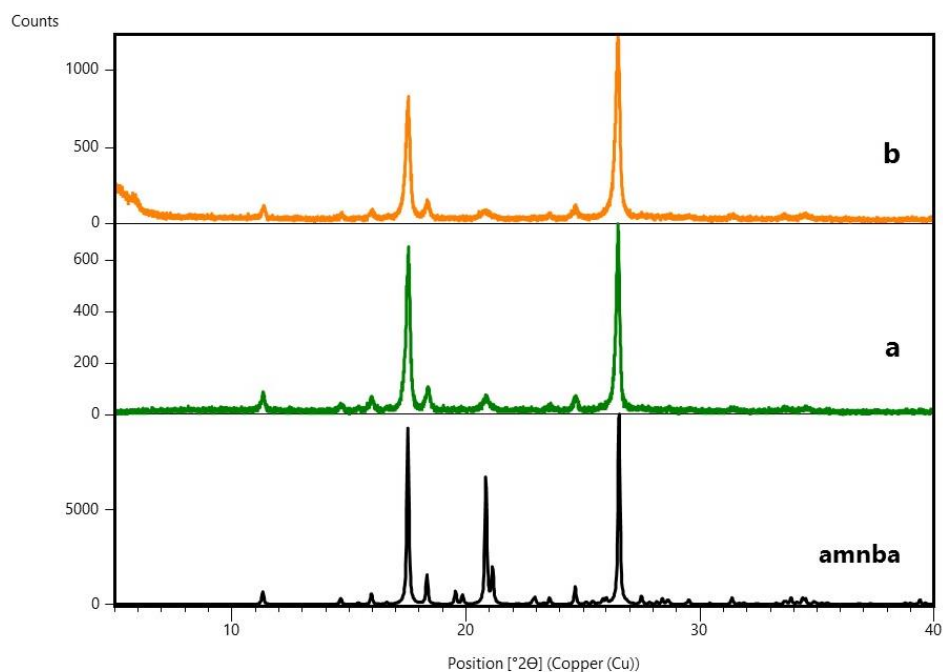


**Slika D40.** Usporedba difraktograma praha produkta dobivenog mljevenjem reaktanata **amnba** i **bpfb** s difraktogramom praha **amnba**; a) NG (2:1, 40 min)

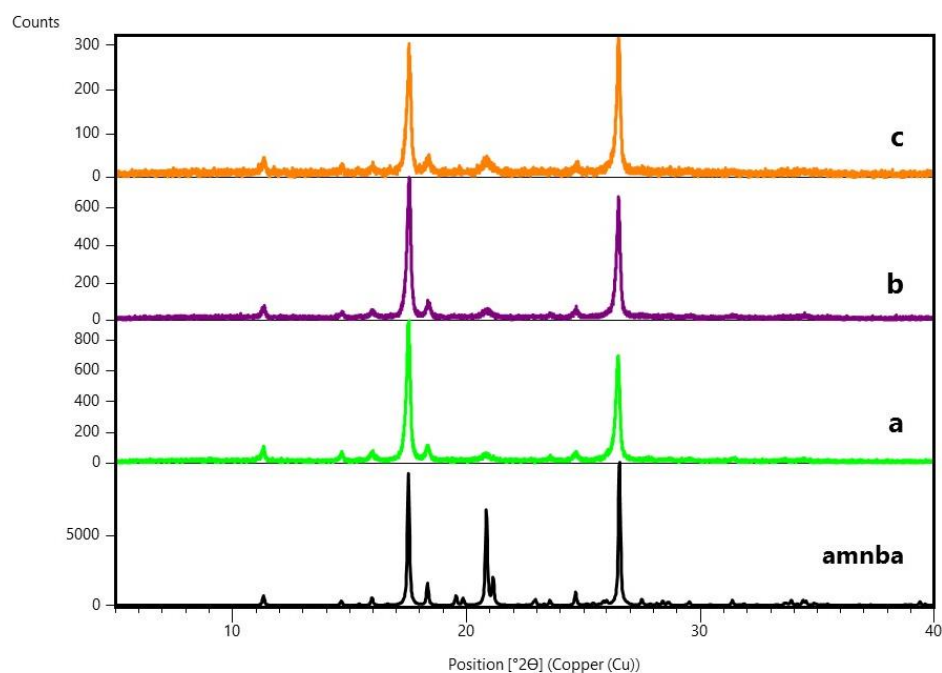


**Slika D41.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **bpfb** u odgovarajućem otapalu s difraktogramom praha **amnba**; a) THF (1:1), b) toluen (1:1), c) EtOAc (1:1), e) MeOH (1:1)

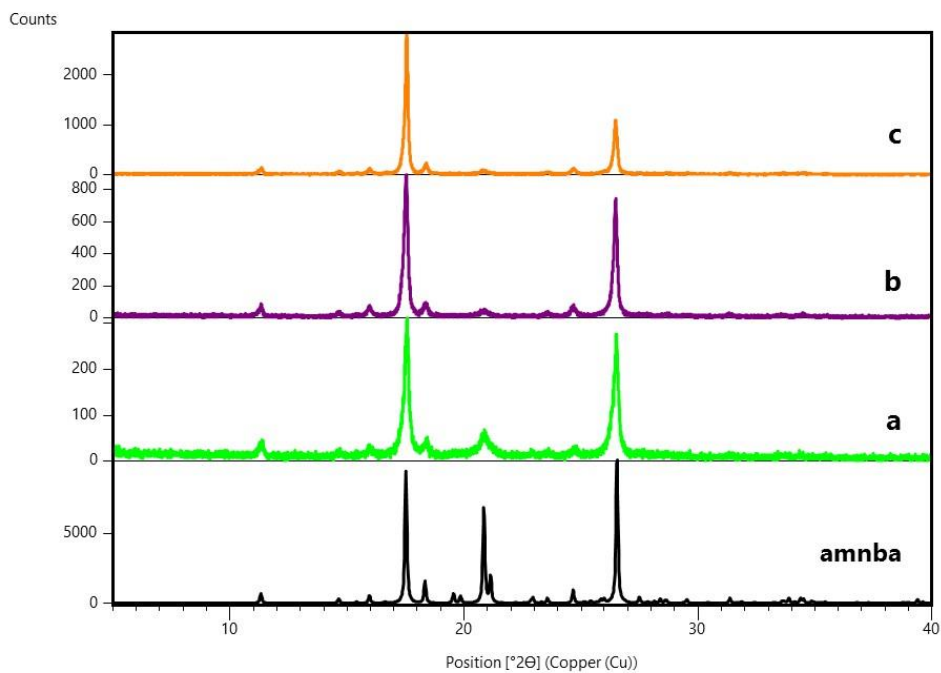




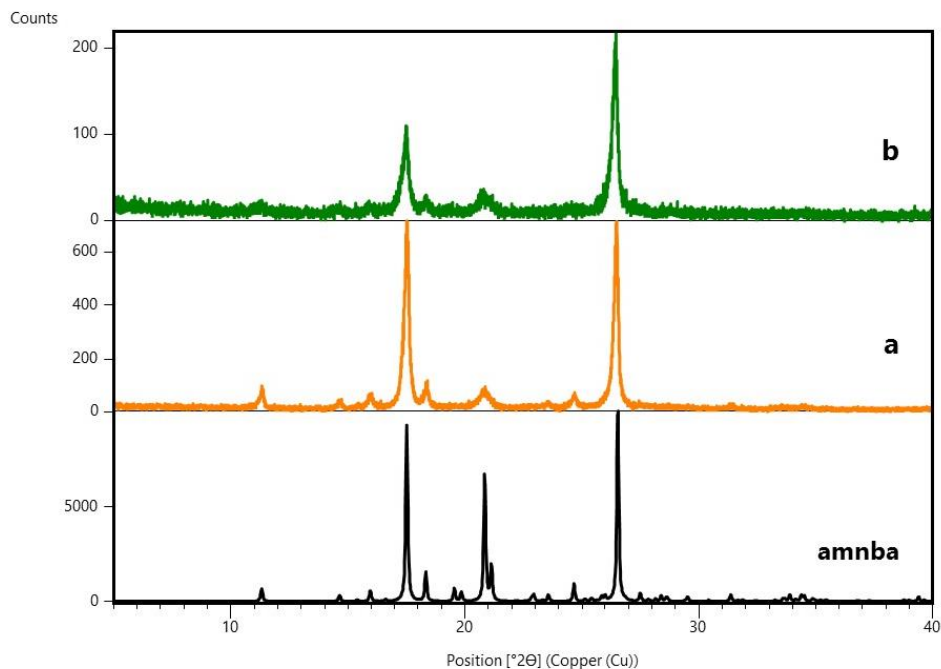
**Slika D42.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **bpfb** u kloroformu (1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) narančasti kristali, c) žuti kristali



**Slika D43.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **bpfb** u smjesi otapala (manja koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH/EtOH, b) MeOH/dcm, c) MeOH



**Slika D44.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **bpfb** u smjesi otapala (manja koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) MeOH/EtOH, b) MeOH/acn, c) MeOH



**Slika D45.** Usporedba difraktograma praha produkata dobivenih kristalizacijom iz otopine otapanjem reaktanata **amnba** i **ipfb** u smjesi otapala MeOH/EtOH (veća koncentracija reaktanata, 1:1) s difraktogramom praha **amnba**; a) produkt s dna kristalizirke, b) produkt sa stijenke kristalizirke

Tablica D1. Osnovni kristalografski podaci kristalne strukture **amnba**

	<b>amnba</b>
molekulska formula	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
relativna molekulska masa, $M_r$	235,24
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P 2_1/c$
$a / \text{Å}$	4,7069(5)
$b / \text{Å}$	21,3298(17)
$c / \text{Å}$	11,6537(13)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	99,331(10)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1154,5(2)
$Z$	4
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,353
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / \text{K}$	295
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	*
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,101
$F(000)$	496
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	12577 / 2260
broj parametara	154
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,101, -0,095
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0336
$wR(F^2)$	0,0789
Goodness-of-fit, $S$	0,756

\*nepoznato

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci kristalne strukture (amnba)(12tffb)

	(amnba)(12tffb)
molekulska formula	(C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
relativna molekulska masa, $M_r$	637,107
kristalni sustav	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	4,1539(3)
$b / \text{Å}$	12,6312(10)
$c / \text{Å}$	20,1622(15)
$\alpha / ^\circ$	105,244(7)
$\beta / ^\circ$	93,057(6)
$\gamma / ^\circ$	98,380(6)
$V / \text{Å}^3$	1005,10(14)
$Z$	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,105
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / \text{K}$	295
dimenzije kristala / $\text{mm}^3$	0,60x0,55x0,09
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,189
$F(000)$	604
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	9485 / 4373
broj parametara	262
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,660, -0,596
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0409
$wR(F^2)$	0,0998
Goodness-of-fit, $S$	1,014

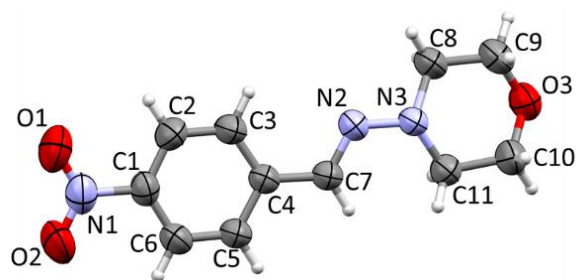
Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci kristalne strukture (amnb<sub>a</sub>)<sub>2</sub>(14fib)

	(amnb <sub>a</sub> ) <sub>2</sub> (14fib)
molekulska formula	(C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
relativna molekulska masa, $M_r$	872,347
kristalni sustav	triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	7,8035(6)
$b / \text{Å}$	9,9942(11)
$c / \text{Å}$	10,6027(9)
$\alpha / ^\circ$	75,134(9)
$\beta / ^\circ$	85,445(7)
$\gamma / ^\circ$	76,174(8)
$V / \text{Å}^3$	775,923
$Z$	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1.867
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / \text{K}$	295
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	*
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.103
$F(000)$	426
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	6015 / 3550
broj parametara	208
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0.614, -0.541
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0.0404
$wR(F^2)$	0.0849
Goodness-of-fit, $S$	1.010

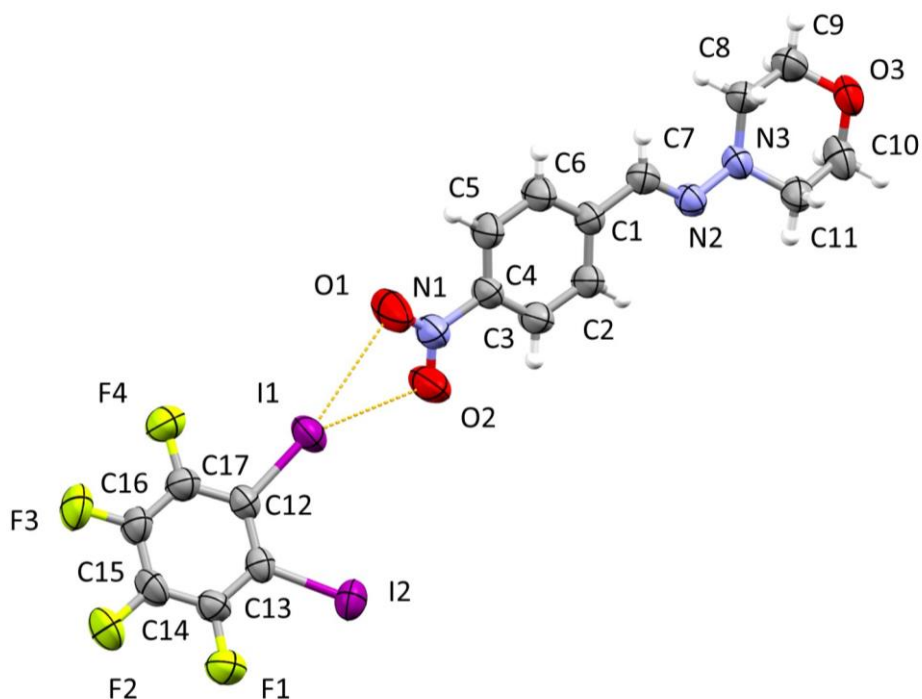
\*nepoznato

Tablica D4. Osnovni kristalografski podaci kristalne strukture (amnb)(135tffb)<sub>2</sub>

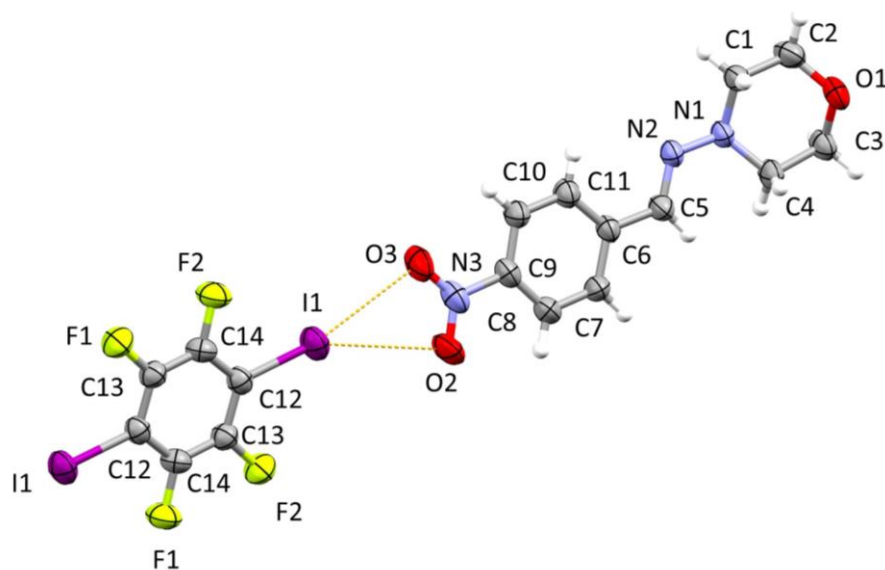
	(amnb)(135tffb) <sub>2</sub>
molekulska formula	(C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
relativna molekulska masa, $M_r$	1254,76
kristalni sustav	Triklinski
prostorna grupa	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	11,3840(5)
$b / \text{Å}$	12,1446(5)
$c / \text{Å}$	13,6906(5)
$\alpha / ^\circ$	65,314(4)
$\beta / ^\circ$	66,450(4)
$\gamma / ^\circ$	76,426(4)
$V / \text{Å}^3$	1571,33(13)
$Z$	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,652
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073
$T / \text{K}$	295
dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,40x0,20x0,09
$\mu / \text{mm}^{-1}$	5,997
$F(000)$	1136
br. izmjerenih refleksa / br. neovisnih refleksa	14662 / 6813
broj parametara	371
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,931, -0,905
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0303
$wR(F^2)$	0,0790
Goodness-of-fit, $S$	0,867



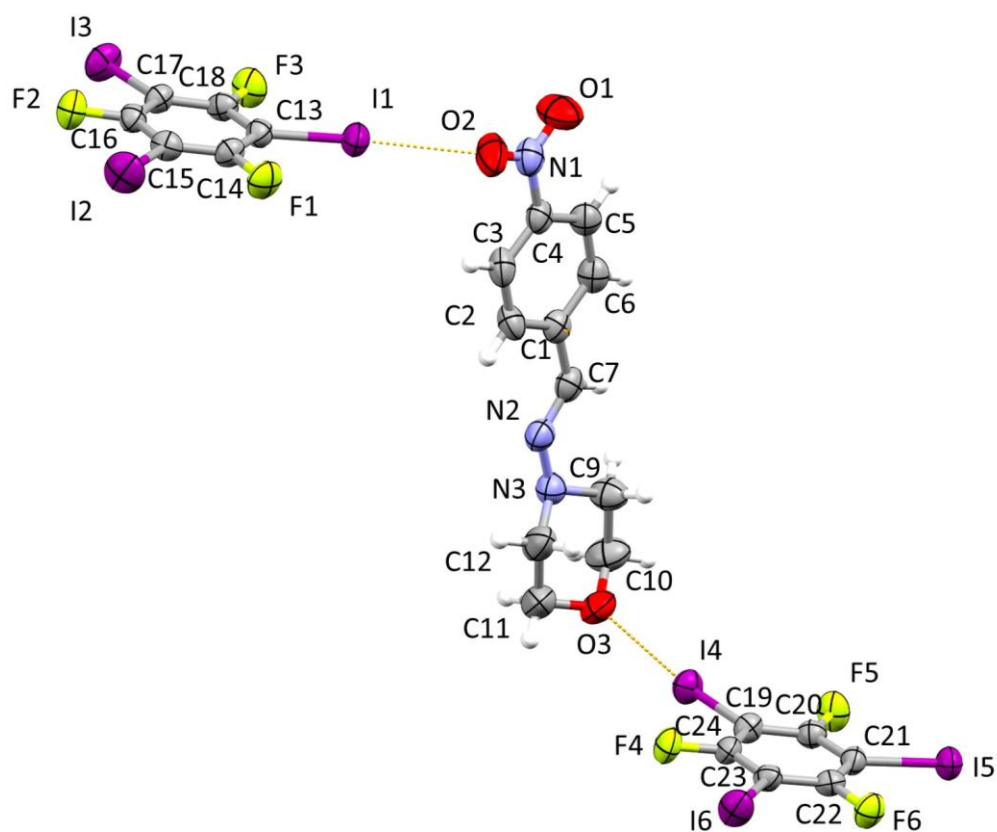
**Slika D46.** ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **amnba** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma. Vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



**Slika D47.** ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(amnba)(12fib)** sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma. Vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



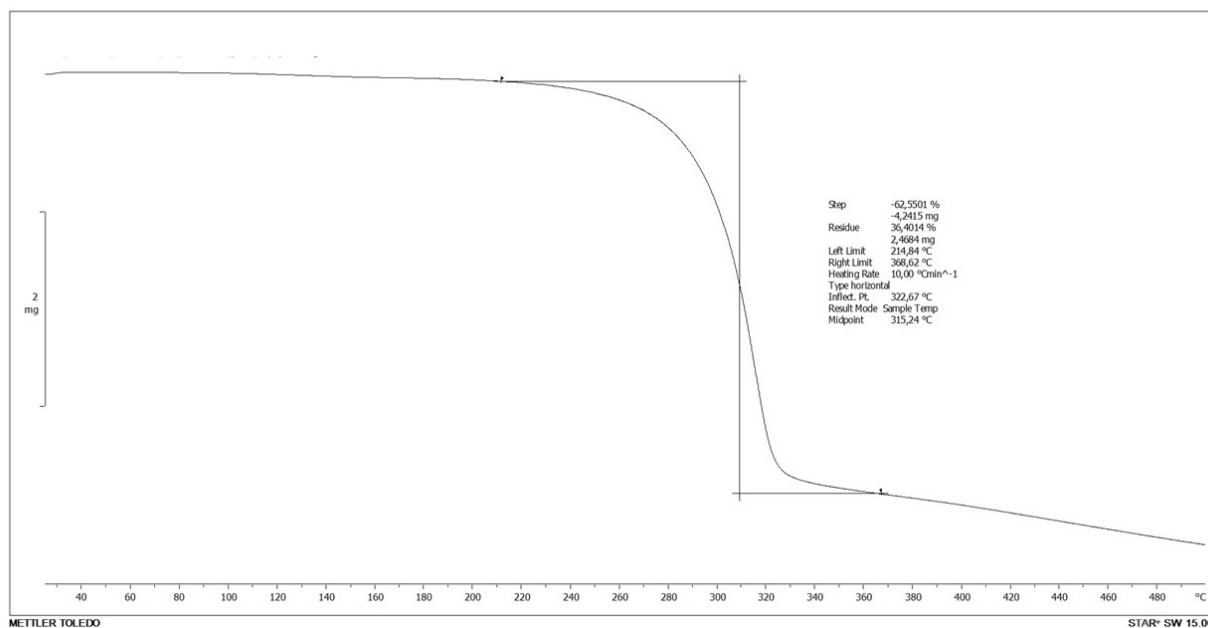
**Slika D48.** ORTEP prikaz molekulske strukture spoja  $(\text{ammba})_2(\text{14tfib})$  sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma. Vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



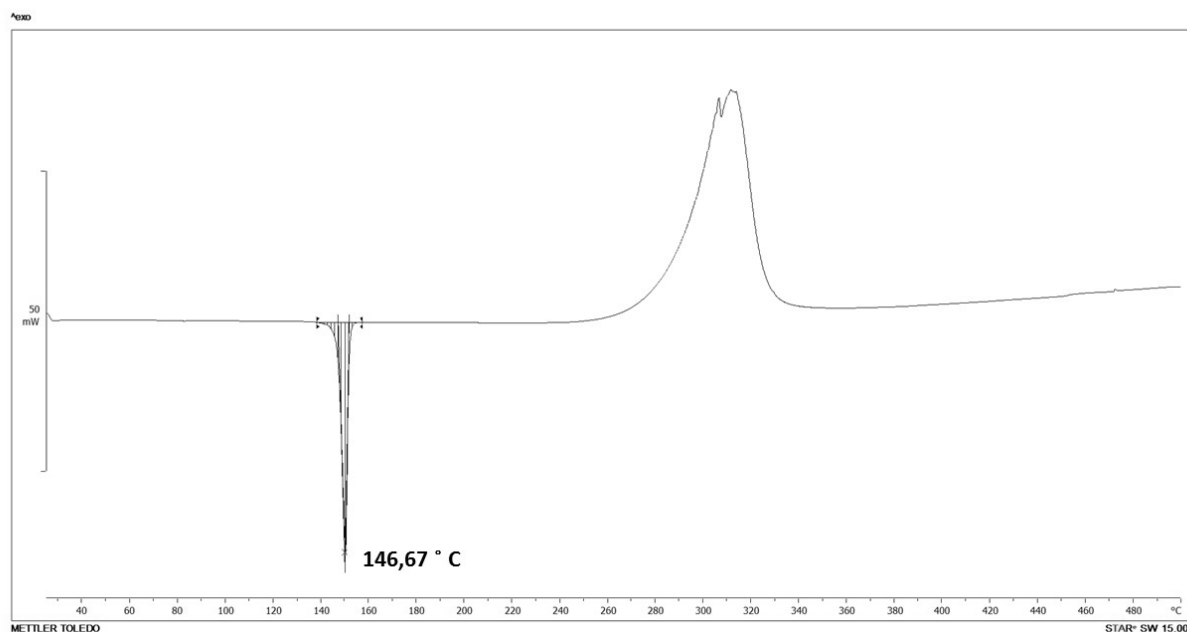
**Slika D49.** ORTEP prikaz molekulske strukture spoja  $(\text{ammba})(\text{135tfib})_2$  sa prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma. Vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



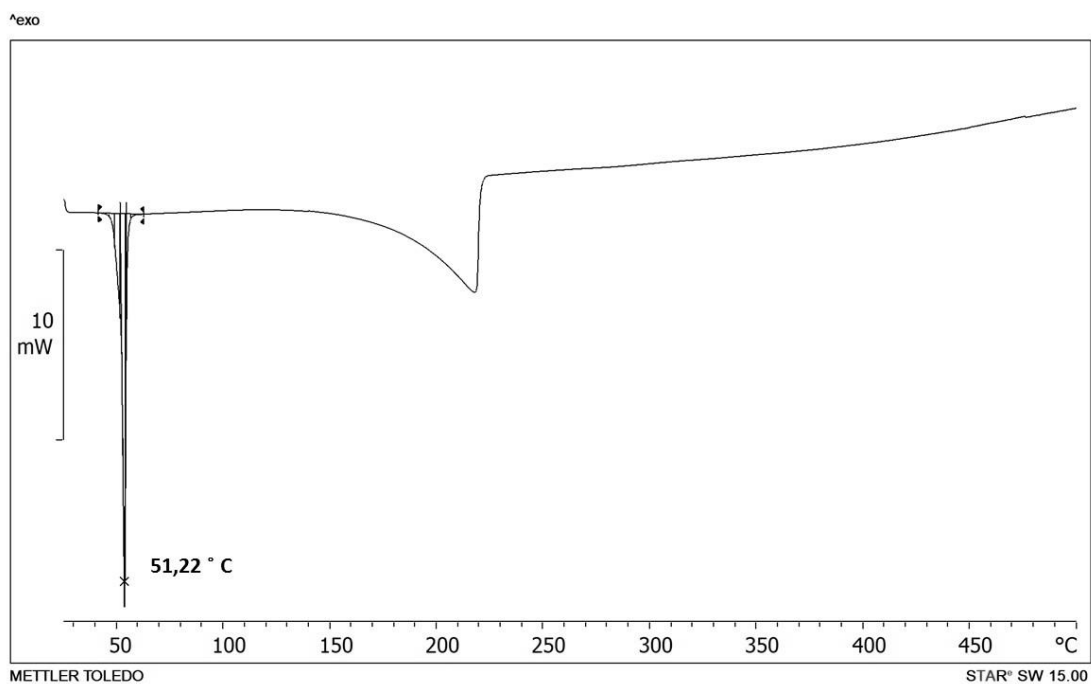
## § 8. Dodatak



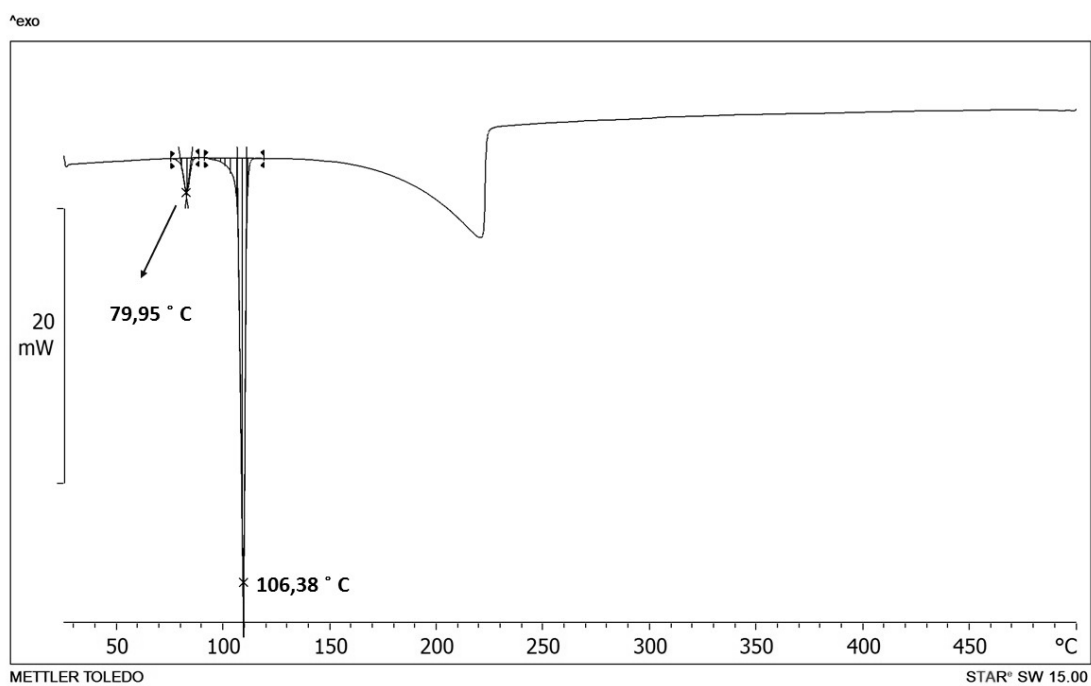
Slika D50. TG krivulja uzorka imina **amnba** dobivenog kristalizacijom iz metanola



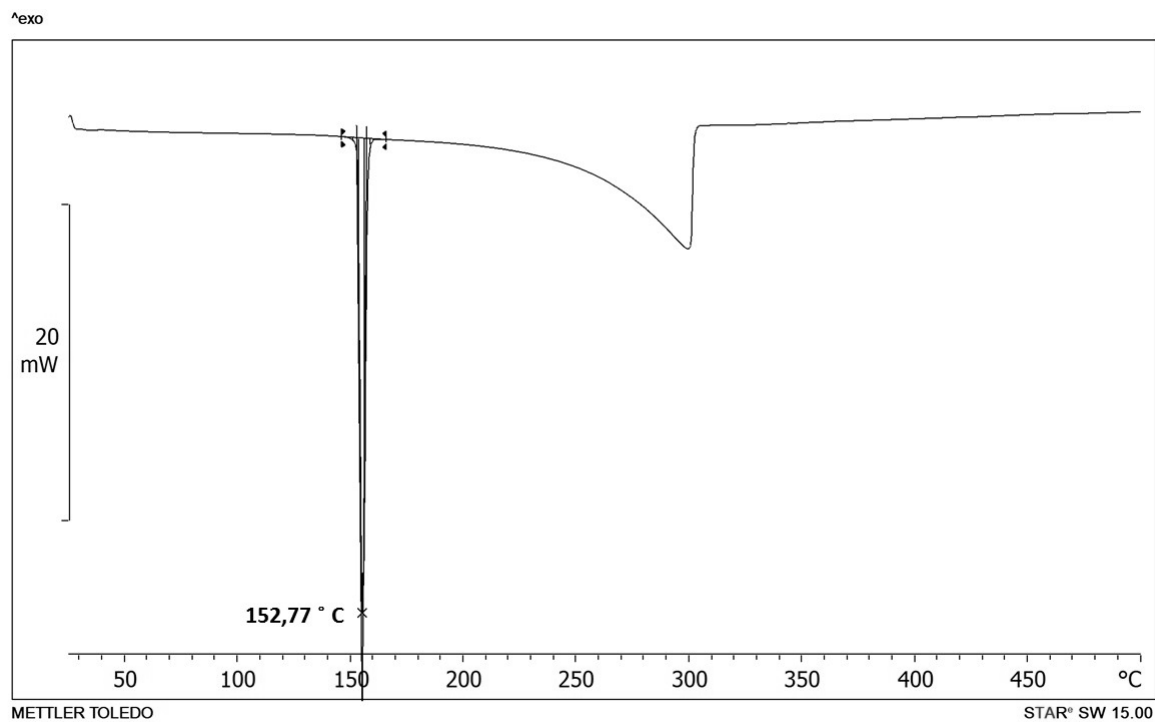
Slika D51. DSC krivulja uzorka imina **amnba** dobivenog kristalizacijom iz metanola



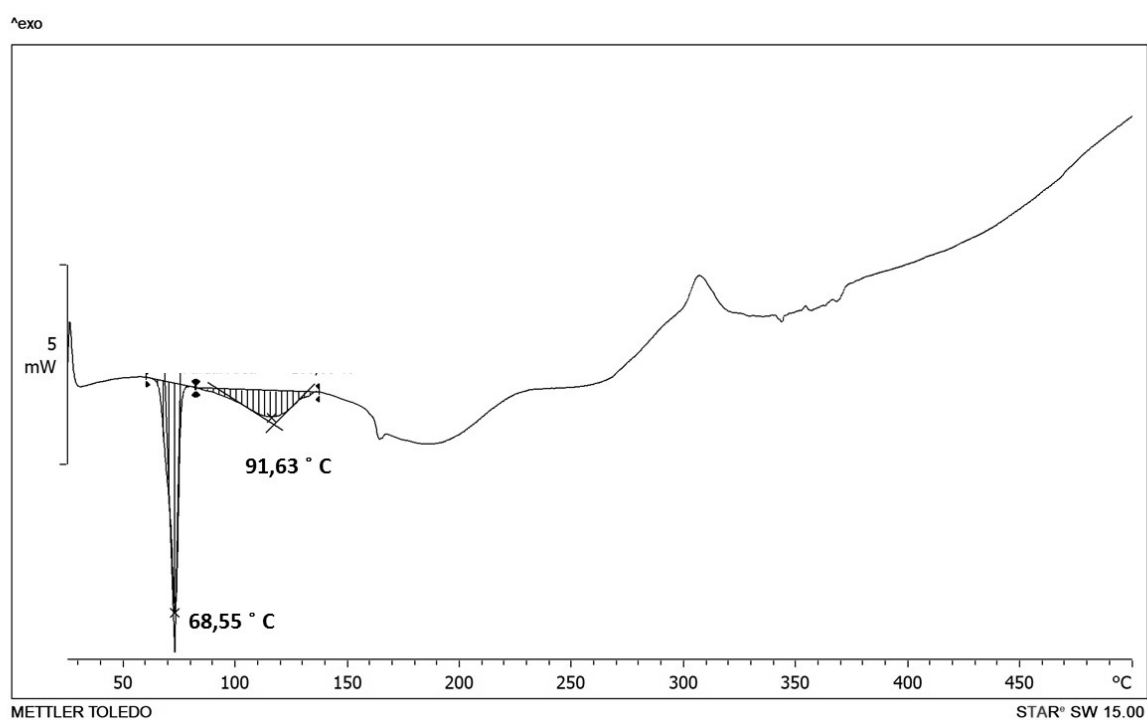
Slika D52. DSC krivulja 12fib



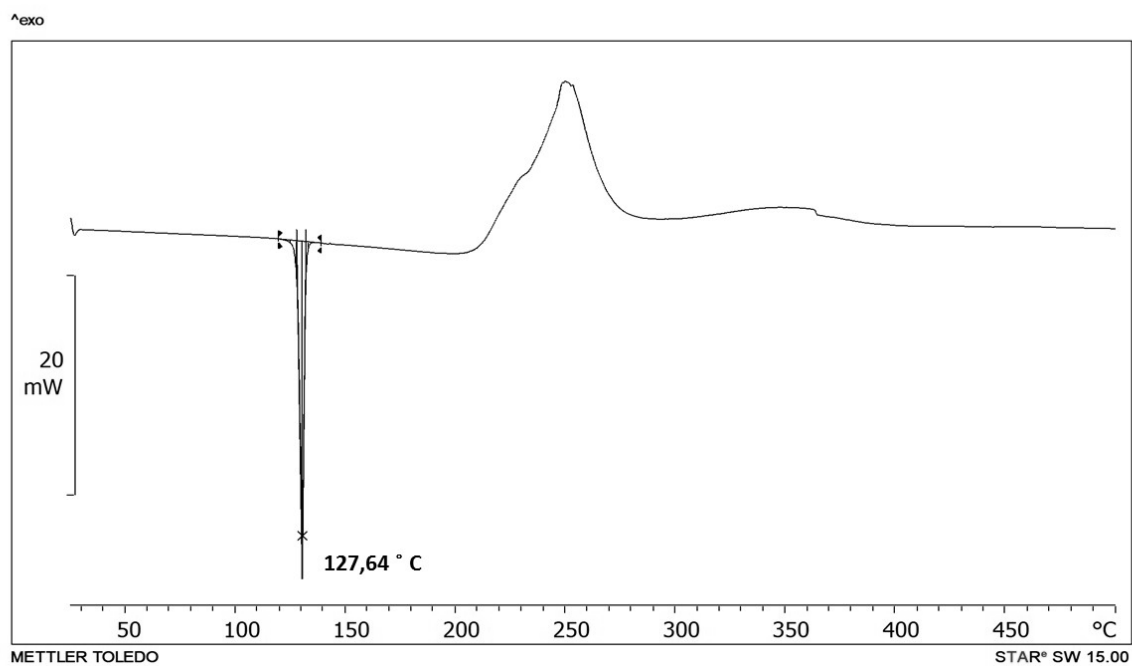
Slika D53. DSC krivulja 14fib



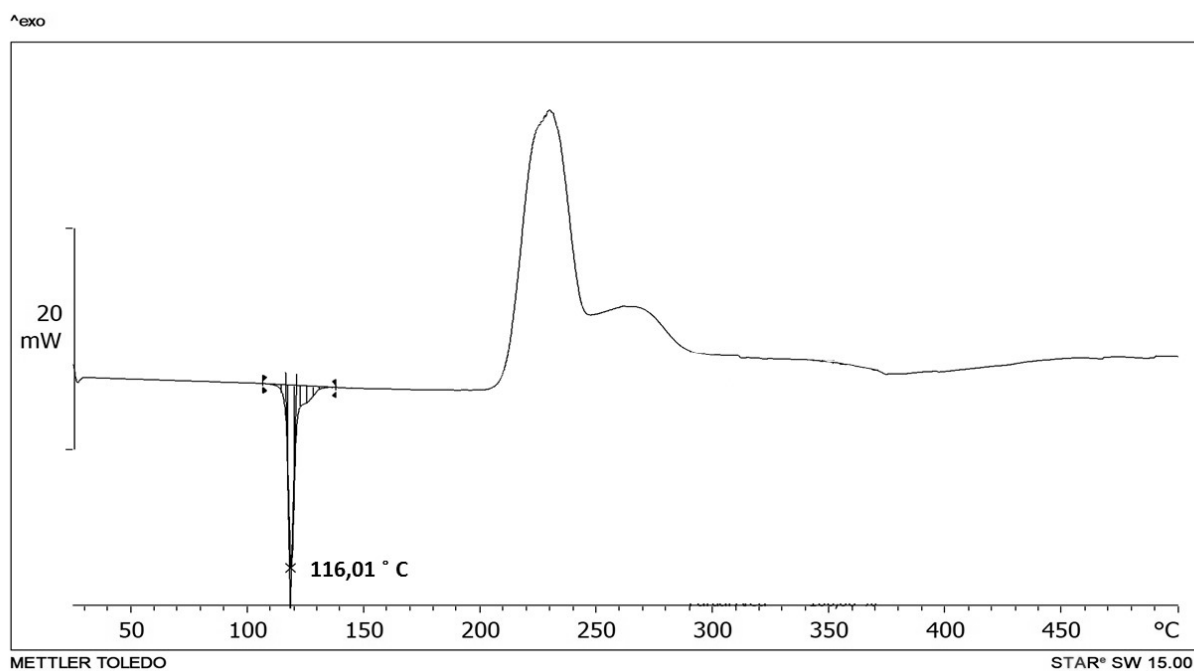
Slika D54. DSC krivulja 135tfib



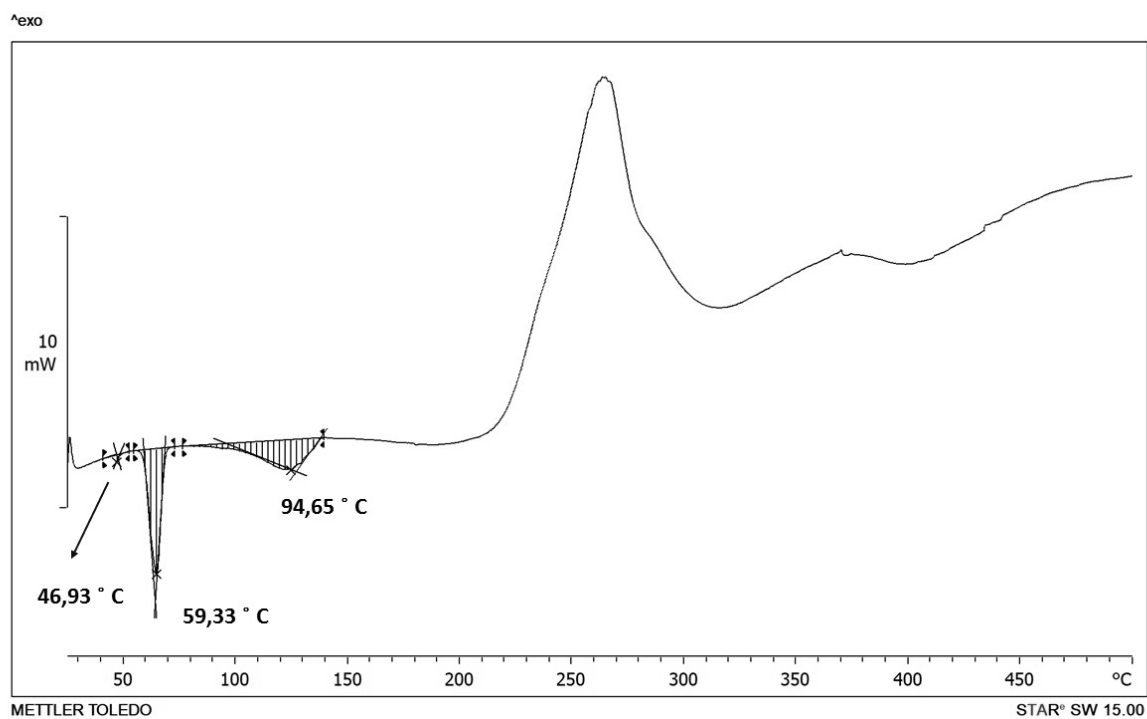
Slika D55. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese amnba i 12tfib u stehiometrijskom omjeru 1:1



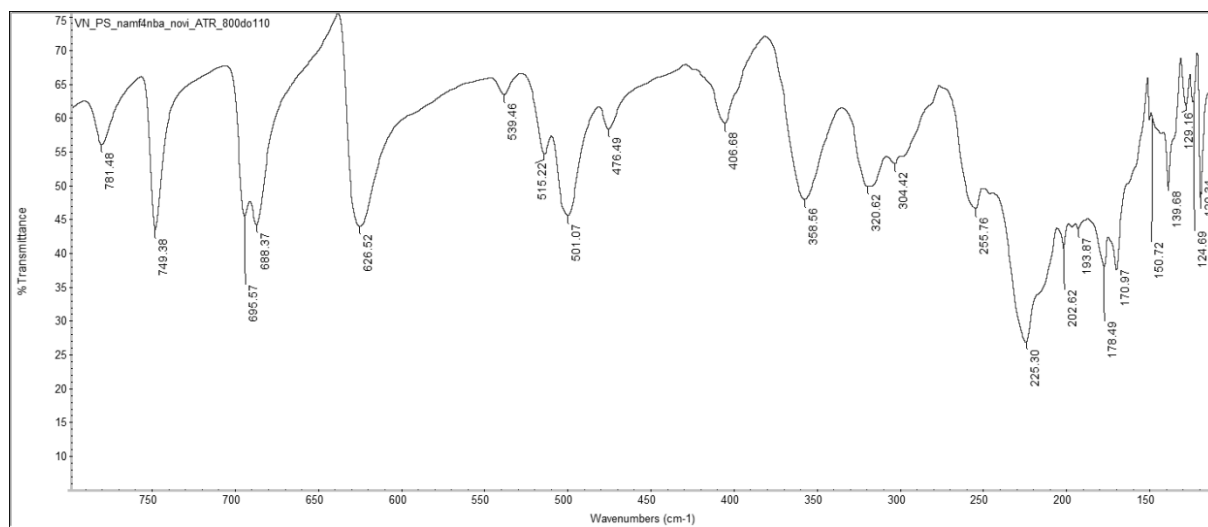
**Slika D56.** DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **amnba** i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 2:1



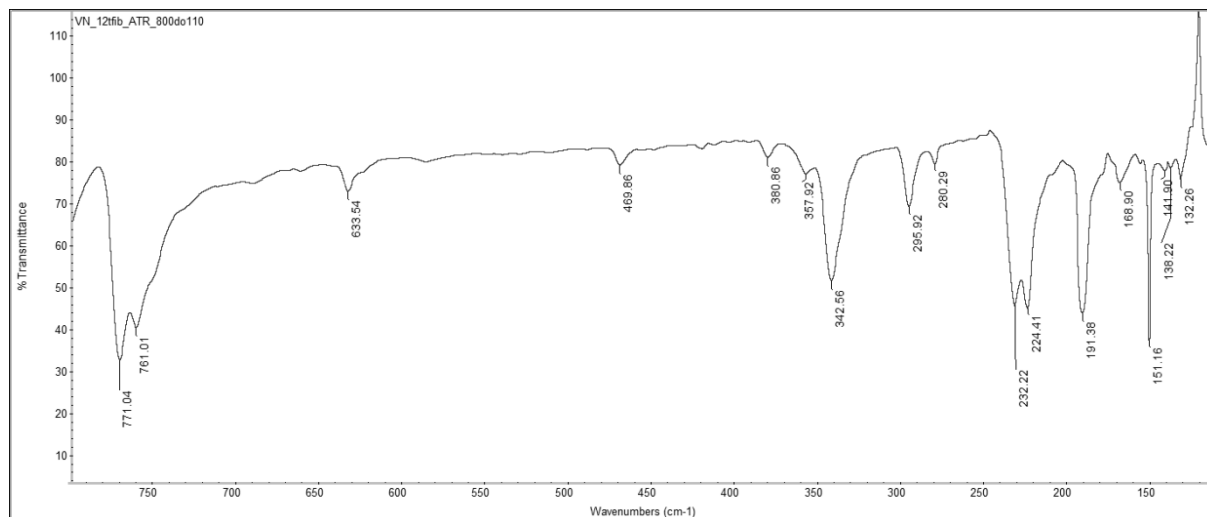
**Slika D57.** DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **amnba** i **135tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:2



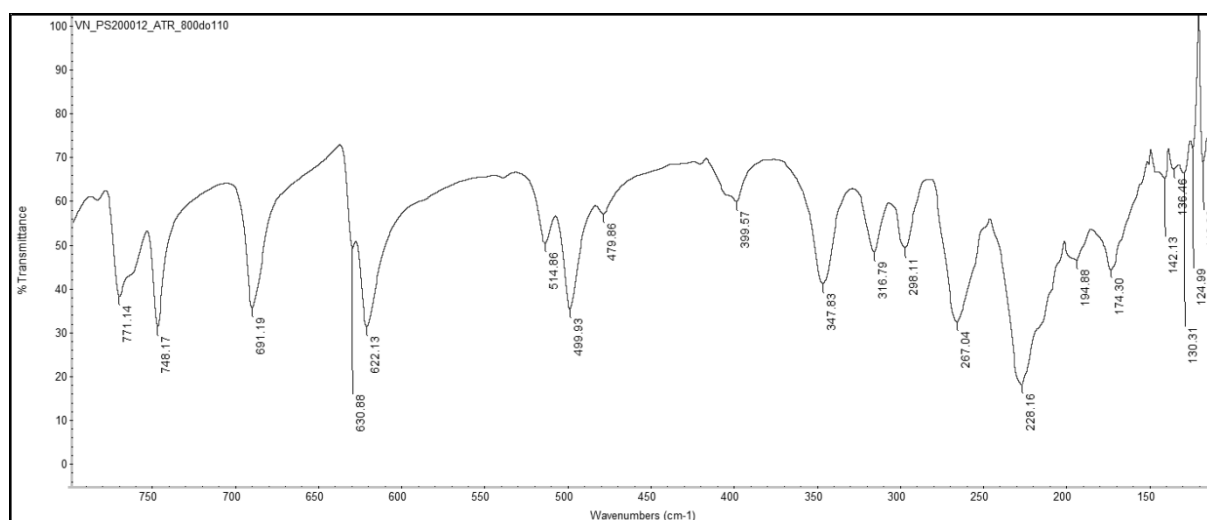
Slika D58. DSC krivulja uzorka dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **amnba** i **13tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1



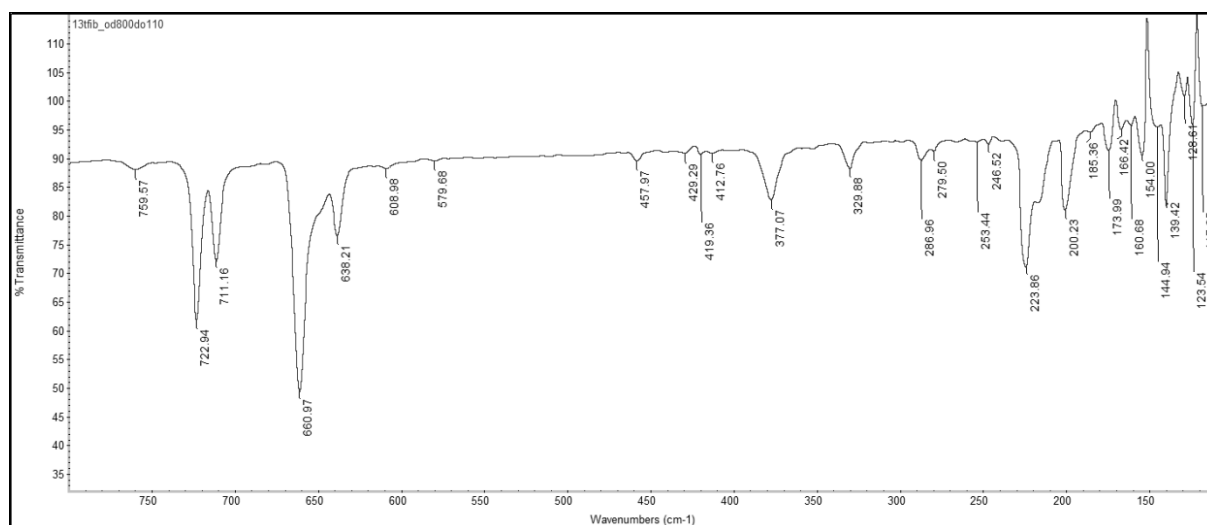
Slika D59. IR spektar imina, **amnba**



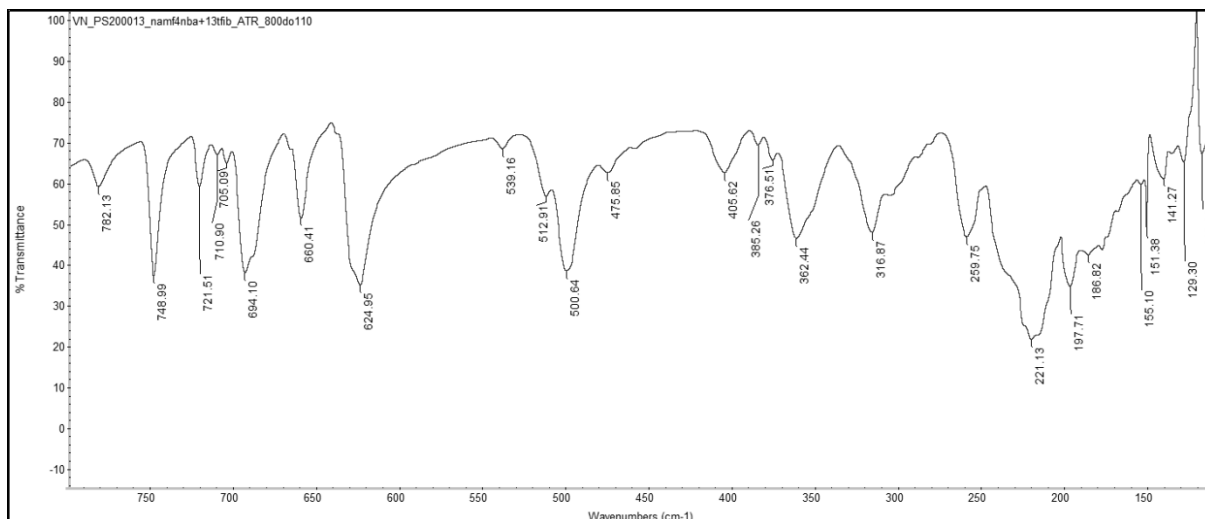
Slika D60. IR spektar 12tffb



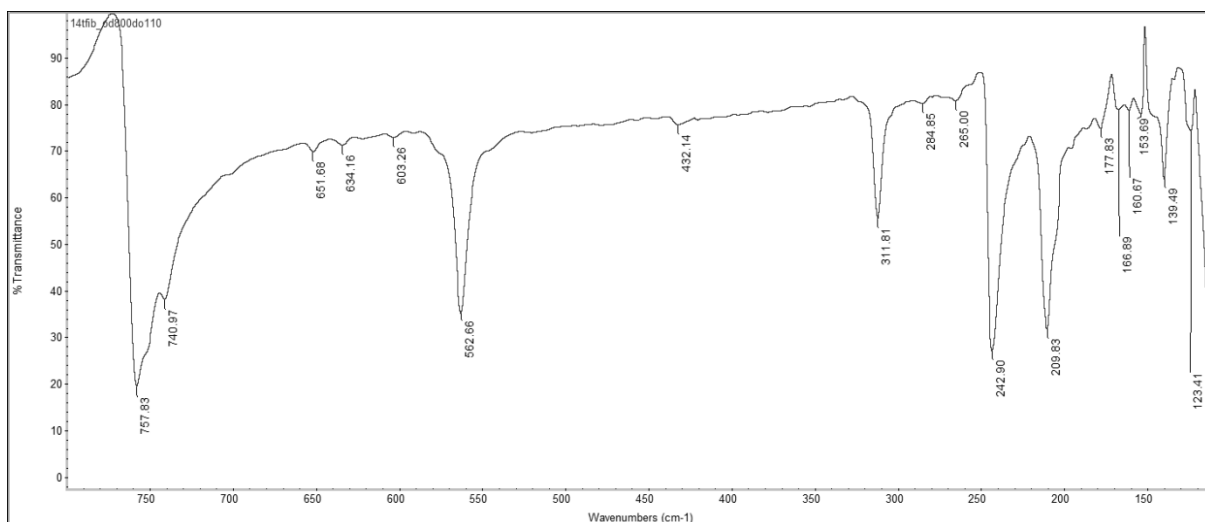
Slika D61. IR spektar produkta mijevenja amnba i 12tffb



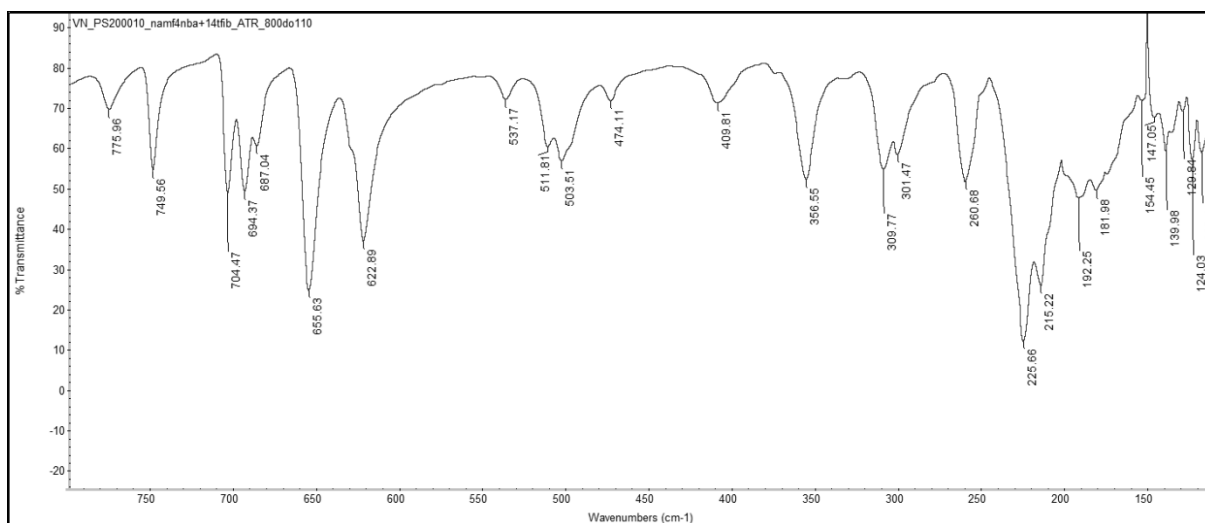
Slika D62. IR spektar 13tffb



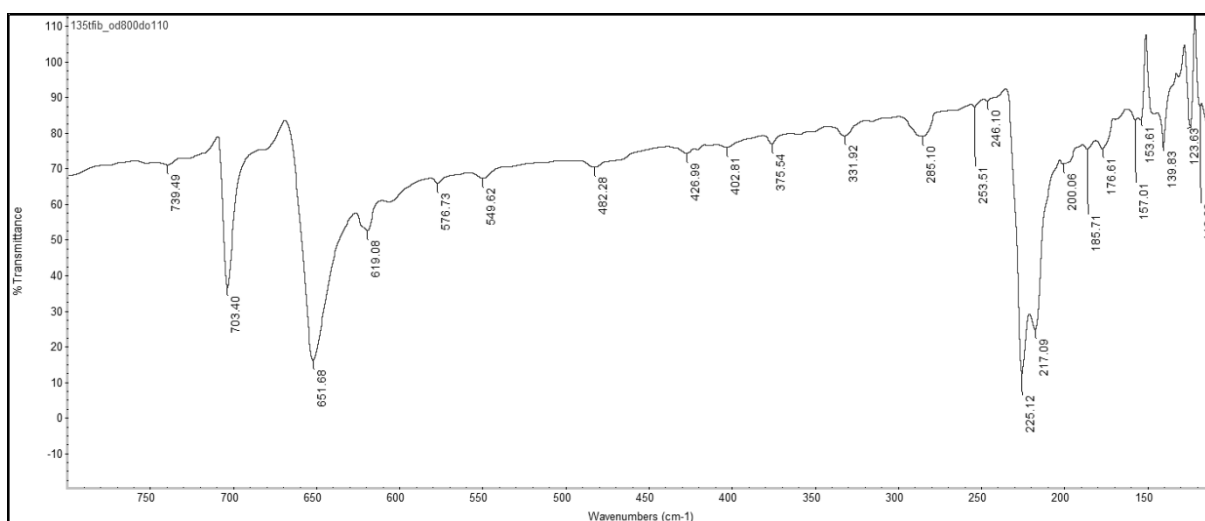
Slika D63. IR spektar produkta mijevenja amnba i 13tfib



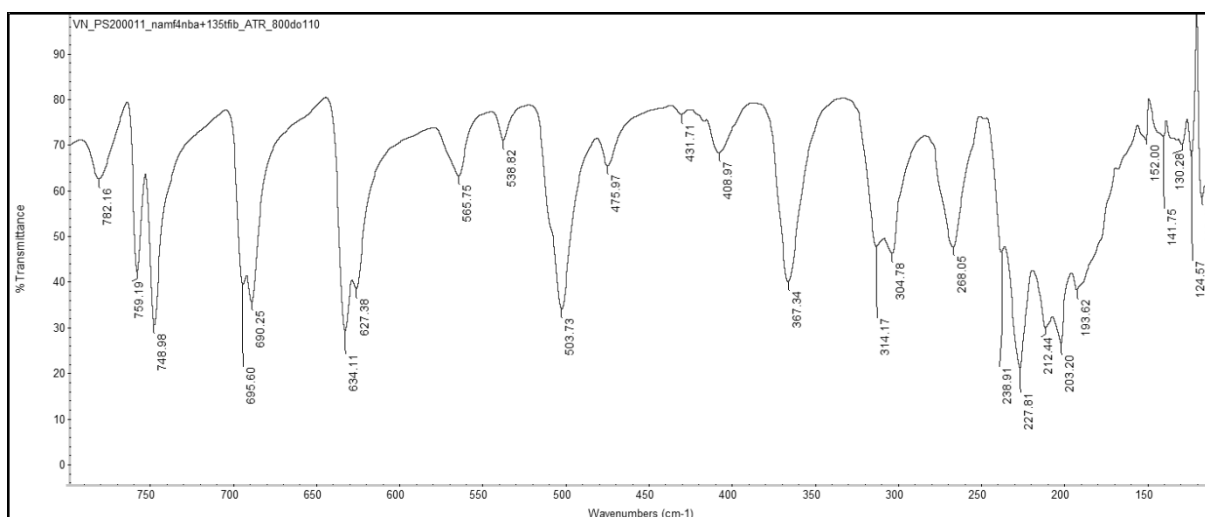
Slika D64. IR spektar 14tfib



Slika D65. IR spektar produkta mijevenja amnba i 14tfib



Slika D66. IR spektar 135tffb



Slika D67. IR spektar produkta mljevenja amnba i 135tffb



## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Petra Stanić

Datum rođenja: 21. kolovoza 1995.

Mjesto rođenja: Pula

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Šijana, Pula

2010.–2014. Opća gimnazija Pula, Pula

2014.–2018. **Preddiplomski studij kemije**, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018. **Sveučilišna prvostupnica kemije** sa završnim radom *Ekstraterestička voda*

2018.–2019. **Diplomski studij kemije**, Istraživački smjer : Anorganska kemija i biokemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2016. **Rektorova nagrada** za "veliki" timski znanstveni i umjetnički rad : Opera "Agripina" G. F. Handela - zajednički projekt studenata Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatskog narodnog kazališta u Zagrebu

2019. **Rektorova nagrada** za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici u sklopu projekta Dan karijera - WorkIn' Science

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- 2014.-2016. Sudjelovanje u provedbi **Otvorenog dana Kemijskog odsjeka**
2016. Sudjelovanje u izvedbi kazališnog djela **Opera "Agripina"**  
**G. F. Handela**
2017. Sudjelovanje u organizaciji i provedbi **1<sup>st</sup> Solid-State Science & Research Meeting**
- 2017.-2019. Sudjelovanje u provedbi **Dana i noći na PMF-a**
- 2017.-2019. Predstavljanje Kemijskog odsjeka na **Smotri sveučilišta u Zagrebu**
2018. Sudjelovanje u organizaciji prvog **Dana karijera na PMF-u - WorkIn' Science**
2018. Sudjelovanje u natjecanju na **STEM igrama** u znanstvenoj areni
2019. Sudjelovanje u organizaciji šestog **Simpozija studenata kemičara**

### **Sudjelovanja na znanstvenim skupovima**

1. P. Stanić, M. Zbačnik, D. Cinčić, "*Synthesis of a o-hydroxy imine cocrystal with I...Ohydroxy halogen bond motif*", 1<sup>st</sup> Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, 2017.
2. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "*Sinteza imina izvedenih iz N-aminomorfolina*", XII Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2018.
3. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "*Halogen-bonded cocrystals of an imine derived from N-aminomorpholine and 4-nitrobenzaldehyde: a playground for halogen bonding*", 26th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2018.
4. P. Stanić, K. Lisac, V. Nemeč, D. Cinčić, "*Raznolikost motiva halogenske veze u kokristalima imina izvedenog iz Naminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida*", 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2018.

### **Radno iskustvo**

- 2014.-2019. Demonstratorica u praktikumu opće i anorganske kemije na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska
2020. Rad u odjelu Fizikalne karakterizacije, PLIVA Hrvatska