

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Leon Poljanić

**Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u
kokristalima imina izvedenih iz 2-
nitrobenzaldehida i 4-halogenanilina**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim vodstvom Nee Baus Topić, mag. chem. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

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

Popis korištenih oznaka, kratica i simbola

Tablica u nastavku prikazuje popis kratica korištenih u pisanju s odgovarajućim značenjem

kratica	značenje
nba	2-nitrobenzaldehyd
4Ian	4-jodanilin
4Bran	4-bromanilin
4Clan	4-kloranilin
nba4Ian	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina
nba4Bran	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina
nba4Clan	imin 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina
12tfib	1,2-dijodtetrafluorbenzen
13tfib	1,3-dijodtetrafluorbenzen
14tfib	1,4-dijodtetrafluorbenzen
135tfib	1,3,5-trijodtrifluorbenzen
(nba4Ian)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina s 1,3-dijodtetrafluorbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Ian)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-jodanilina s 1,3,5-trijodtrifluorbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Bran)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina s 1,3-dijodtetrafluorbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Bran)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-bromanilina s 1,3,5-trijodtrifluorbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Clan)(13tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina s 1,3-dijodtetrafluorbenzenom u omjeru 1:1
(nba4Clan)(135tfib)	kokristal imina 2-nitrobenzaldehyda i 4-kloranilina s 1,3,5-trijodtrifluorbenzenom u omjeru 1:1
MeCN	acetonitril
EtOH	etanol
MeOH	metanol
CH ₂ Cl ₂	diklormetan
MeNO ₂	nitrometan
NG	mljevenje bez dodatka tekućine (eng. <i>neat grinding</i>)
LAG	tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. <i>liquid assisted grinding</i>)
ILAG	ionima i tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. <i>ILAG, ion and liquid assisted grinding</i>)
SEAG	klicom potpomognuto mljevenje (eng. <i>seeding assisted grinding</i>)
POLAR	polimerom potpomognuto mljevenje (eng. <i>polymer assisted grinding</i>)
SCXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (eng. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
PXRD	difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (eng. <i>powder X-ray diffraction</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
R.S.	relativno skraćenje veze u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa atoma koji čine vezu

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Halogenska veza	2
2.2. Pnikogenska veza: nitro skupina kao građevni blok u kristalnom inženjerstvu	5
2.3. Imini	7
2.4. Kokristali	8
2.5. Metode sinteze kokristala	9
2.5.1. <i>Mehanokemijska sinteza</i>	9
2.5.2. <i>Kristalizacija iz otopine</i>	11
2.6. Pretraga CSD baze strukturnih podataka	11
2.6.1. <i>Rezultati pretrage pnikogenske veze u promatranim sustavima</i>	12
2.6.2. <i>Rezultati pretrage halogenske veze u promatranim sustavima</i>	12
2.6.3. <i>Rezultati pretrage sustava u kojima su molekule povezane halogenskom i pnikogenskom vezom</i>	16
2.6.4. <i>Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u odabranim sustavima</i>	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Opis polaznog materijala	23
3.2. Priprava spojeva	24
3.2.1. <i>Sinteza imina</i>	24
3.2.2. <i>Mehanokemijska sinteza kokristala</i>	24
3.2.3. <i>Sinteza kokristala iz otopine</i>	27
3.3. Instrumentne metode	28
3.3.1. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku</i>	29
3.3.2. <i>Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu</i>	29
3.3.3. <i>Termička istraživanja</i>	30
3.3.4. <i>Računalna istraživanja</i>	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. Rezultati i rasprava sinteze imina	31
4.1.1. <i>Prikaz kristalne strukture nba4Bran</i>	31
4.1.2. <i>Prikaz kristalne strukture nba4Clan</i>	33
4.2. Rezultati i rasprava sinteze kokristala	34

4.2.1.	<i>Sinteza kokristala nba4Ian s perhalogeniranim donorima halogenske veze</i>	35
4.2.2.	<i>Sinteza kokristala nba4Bran s perhalogeniranim donorima halogenske veze</i>	38
4.2.3.	<i>Sinteza kokristala nba4Clan s perhalogeniranim donorima halogenske veze</i>	40
4.3.	Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva	42
4.3.1.	<i>Kokristal (nba4Ian)(13t_{fib})</i>	43
4.3.2.	<i>Kokristal (nba4Ian)(135t_{fib})</i>	45
4.3.3.	<i>Kokristal (nba4Bran)(13t_{fib})</i>	46
4.3.4.	<i>Kokristal (nba4Bran)(135t_{fib})</i>	47
4.3.5.	<i>Kokristal (nba4Clan)(13t_{fib})</i>	49
4.3.6.	<i>Kokristal (nba4Clan)(135t_{fib})</i>	50
4.3.7.	<i>Analiza pnikogenskih i halogenskih veza u pripremljenim kokristalima</i>	52
4.4.	Rasprava rezultata termičke analize	54
5.	ZAKLJUČAK	57
6.	ZAHVALE	58
7.	LITERAURNI IZVORI	59
8.	DODATAK	65
9.	SAŽETAK	87
10.	SUMMARY	88
11.	ŽIVOTOPIS	89

1. UVOD

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela halogenog atoma (σ -šupljina) i nukleofilnog dijela druge ili iste molekule te je po svojoj duljini i usmjerenosti usporediva s vodikovom vezom.¹ Zbog svoje prirode, halogenske i vodikove veze predmet su proučavanja kristalnog inženjerstva te se koriste za dizajn i sintezu funkcionalnih materijala čije je nastajanje utemeljeno na supramolekulskom prepoznavanju i povezivanju. Osim halogenske i vodikove veze, u novije su vrijeme predmet proučavanja i druge interakcije σ -šupljine, među kojima je i pnikogenska veza. U kristalima se različite interakcije σ -šupljine mogu ostvariti istovremeno, čime se može postići međusobni utjecaj na njihovu geometriju, jakost i usmjerenost.² Jedna od funkcijskih skupina koja potencijalno istovremeno može sudjelovati u pnikogenkim vezama kao donor i halogenskim vezama kao akceptor je nitro skupina.^{3,4}

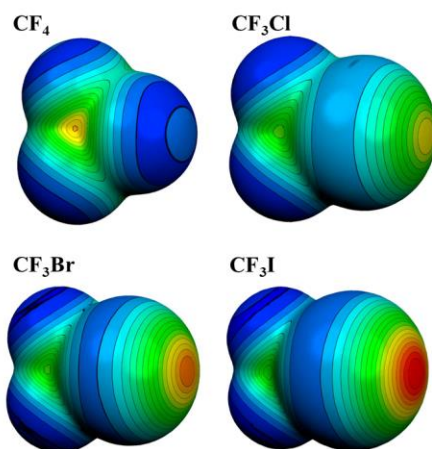
U ovom radu sintetizirani su imini izvedeni iz 4-halogenanilina i 2-nitrobenzaldehida koji imaju nekoliko funkcijskih skupina koje se mogu ponašati kao akceptori halogenske veze: dušikov atom iminske skupine, kisikov i dušikov atom nitro skupine, aromatski π -sustavi i halogeni atom. Prema tome, ispitana je mogućnost kokristalizacije pripremljenih imina i donora halogenske veze te kompeticija različitih akceptorskih mjesta za sudjelovanje u halogenskoj vezi. Kao donori halogenske veze korišteni su perhalogenirani benzeni različite prostorne građe i broja atoma donora: 1,2-dijodtetrafluorbenzen, 1,3-dijodtetrafluorbenzen, 1,4-dijodtetrafluorbenzen te 1,3,5-trijodtrifluorbenzen.

Mogućnost pripreve kokristala izučavana je tekućinski potpomognutom mehanokemijskom sintezom u kugličnom mlinu te kristalizacijom iz otopine. Uspješnost sinteze imina i kokristala praćena je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku. Za dva imina te šest novih kokristala kojima su pripremljeni jedinični kristali, određena je kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Termička stabilnost sintetiziranih spojeva određena je termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Računalnim metodama izračunate su mape molekulskog elektrostatskog potencijala optimiziranih geometrija molekula akceptora i donora.

2. LITERATURNI PREGLED

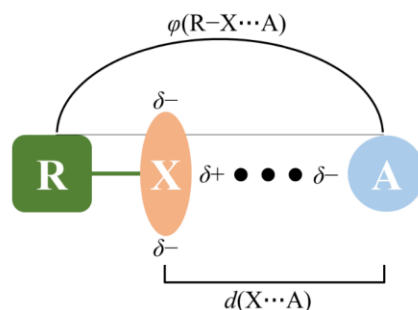
2.1. Halogenska veza

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena i nukleofilnog područja druge ili iste molekule te nastaje uslijed anizotropne raspodjele elektronske gustoće na halogenom atomu koji je kovalentno vezan na neki drugi atom (najčešće ugljikov, dušikov ili halogeni atom).¹ Pozitivniji dio atoma halogena nalazi se u produžetku σ -veze te se to područje smanjene elektronske gustoće na halogenom atomu naziva σ -šupljinom, prikazanom na slici 1. Sudjelovanjem polupopunjene p-orbitale halogenog atoma u kovalentnoj vezi, elektronska gustoća oko halogenog atoma postaje anizotropna uslijed čega nasuprotni orbitalni režanj postaje pozitivnije nabijen. Područje pozitivnog elektrostatskog potencijala može se dodatno povećati vezanjem na elektron-odvlačeću vrstu, dok se jakost interakcije povećava s polarizabilnošću atoma donora veze. Iz toga proizlazi da se prilikom stvaranja halogenske veze atom halogena ponaša kao Lewisova kiselina, dok se akceptor ponaša kao Lewisova baza. U kontekstu sinteze kokristala, kao donori halogenske veze najčešće se upotrebljavaju perhalogenirani areni, dok se kao akceptori najčešće koriste spojevi koji sadrže atome dušika (piridini) i/ili kisika (karbonilna skupina), π -sustavi (alkeni, alkini, areni) i anioni (halogenidni, pseudohalogenidni te oksoanioni).



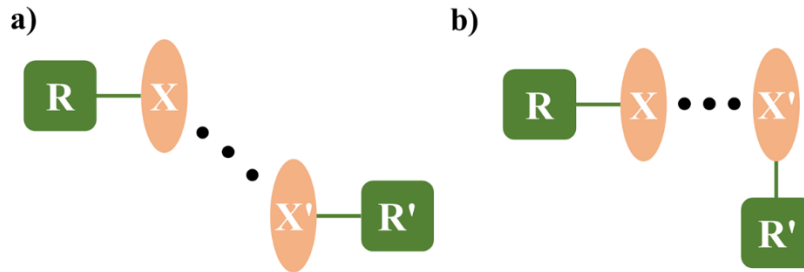
Slika 1. Elektrostatski potencijal perhalogeniranih metana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala, tj. σ -šupljina.⁵

Geometrija halogenske veze može se opisati dvama parametrima: udaljenost od halogenog atoma do akceptora halogenske veze $d(X\cdots A)$ te kutom $\varphi(R-X\cdots A)$, prikazanima na slici 2. Tri bitne karakteristike halogenske veze su njezina jakost, usmjerenost i mogućnost ugađanja. Jakost halogenske veze može varirati od 10 kJ/mol ($N\cdots Cl$ halogenska veza)⁶ do 150 kJ/mol (halogenska veza u aduktu $I_2\cdots \Gamma$)⁷, a može se i ugađati izmjenom atoma halogenog zbog povećanja polarizabilnosti atoma donora veze. Jakost halogenske veze raste u nizu: $Cl < Br < I$.⁸⁻¹¹ Zbog prirode σ -šupljine halogenske veze su linearnije od vodikovih veza, s kutovima veze $R-X\cdots A$ ($R = C, N, Cl, Br, I; X = Cl, Br, I; A = N, O, S\dots$) između 150° i 180° .¹² Jakost halogenske veze ima učinak na njezina geometrijska obilježja, duljinu i kut, pa su u pravilu jače veze kraće i linearnije, dok su slabije dulje i s kutom koji značajno odstupa od 180° .¹³ Duljina halogenske veze može se povezati i s relativnim skraćnjem (omjer duljine veze i zbroja van der Waalsovih radijusa atoma koji čine vezu) koji je koristan alat za opis i usporedbu halogenskih veza među različitim kemijskim vrstama. Na geometrijska obilježja halogenske veze, osim jakosti, utjecaj imaju i geometrija donora i akceptora, kao i broj i razmještaj akceptorskih i donorskih skupina te nastali motivi halogenske veze.



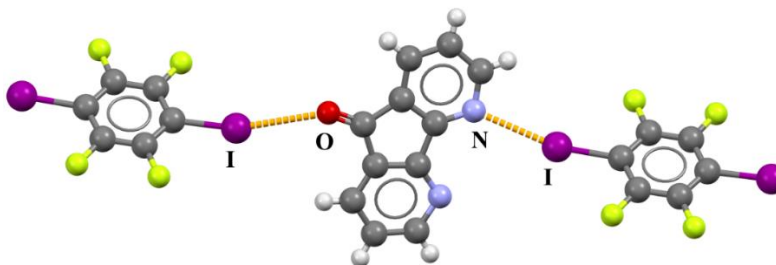
Slika 2. Pojednostavljeni prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće halogenog atoma X ($X = Cl, Br, I$) uzrokovane vezom s ostatkom molekule R i halogenskom vezom s akceptorskim atomom A i parametara kojom se halogenska veza opisuje.

Ukoliko je akceptor drugi halogeni atom, radi se o međuhalogenim kontaktima. Poznata su dva tipa, nazvana tip I i tip II, prikazani na slici 3.¹⁴ Interakcije tipa I posljedica su gustog pakiranja molekula u kristalu. Naime, u ovom tipu interakcija, dva halogenog atoma prilaze jedan drugome pri vrlo sličnom kutu, čime dolazi do umanjivanja odbijanja naboja na polariziranim atomima. Kontakt tipa I ne smatra se halogenskom vezom, dok se kontakt tipa II smatra: radi se o interakciji elektrofilnog dijela halogenog atoma kao donora halogenske veze i nukleofilnog dijela drugog halogenog atoma kao akceptora halogenske veze.



Slika 3. Međuhalogeni kontakti a) tip I, b) tip II (R, R' = C, N, halogen).

Ranije je također navedeno da su akceptori halogenske veze molekule koje sadrže nukleofilne funkcijske skupine koje se prilikom stvaranja halogenske veze ponašaju kao Lewisove baze tj. donori elektrona. U nizu najčešćih akceptora, bazičnost opada od atoma dušika preko atoma fosfora, selenija, sumpora, kisika, joda, broma, klora do fluora. Porastom bazičnosti dolazi i do većeg relativnog skraćanja veze između atoma donora i akceptora.^{15,16} Zanimljivo je proučavati sustave u kojima postoji više potencijalnih akceptorskih skupina, budući da se takve molekule mogu koristiti u kristalnom inženjerstvu kao dobri građevni blokovi. U literaturi se mogu pronaći takve molekule poput imina¹⁷, derivata piridina¹⁸, benzena, amina³, koordinacijskih spojeva s metalnim centrom i druge, a primjer jedne prikazan je na slici 4.



Slika 4. Primjer ditopične akceptorske molekule 1,10-fenantrolin-5-diona povezane halogenskim vezama N \cdots I i O \cdots I u strukturi EXIFAT.¹⁹

Donori halogenske veze mogu biti monotopični i politopični, odnosno mogu sudjelovati u nastajanju jedne, dvije ili više halogenskih veza ovisno o broju donorskih skupina i njihovom prostornom razmještanju, kao i o sposobnosti svake skupine za nastajanje svake sljedeće veze. Opaženo je da nastajanjem halogenske veze dolazi do djelomičnog prijenosa naboja s akceptora

prema donoru, što za posljedicu ima smanjenje σ -šupljine ostalih donorskih atoma.^{13,20} Prvi upotrebljavani donori halogenske veze bili su jednostavni halogenirani organski ili anorganski spojevi te elementarni brom i jod^{13,21-31}, dok se u posljednjih tridesetak godina u istraživanjima kristala čije su molekule povezane halogenskom vezom kao donori koriste alifatski i aromatski spojevi s funkcijskim skupinama koje djeluju polarizirajuće na donorski atom halogena.

Kristalno inženjerstvo znanstvena je disciplina koja se bavi razvojem materijala koji unutar svoje strukture sadrže različite motive poput vrpce, listova, slojeva i dr.³², u kojoj je razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u kristalu i primjena znanja o dizajnu krutina nužna kako bi se sintetizirali materijali potencijalnih primjena: katalizatori, gorivne ćelije, nanostrukture za pohranu i odvajanje plinova te kao sustavi za prijenos farmakološki aktivnih stvari. Primjer jedne takve primjene jesu materijali čije su molekule povezane halogenskom vezom, koji se upotrebljava u dizajnu i sintezi poroznih materijala koji mogu biti katalizatori, pri čemu šupljine i kanali dodatno omogućuju skladištenje i odvajanje plinova i sl.⁹

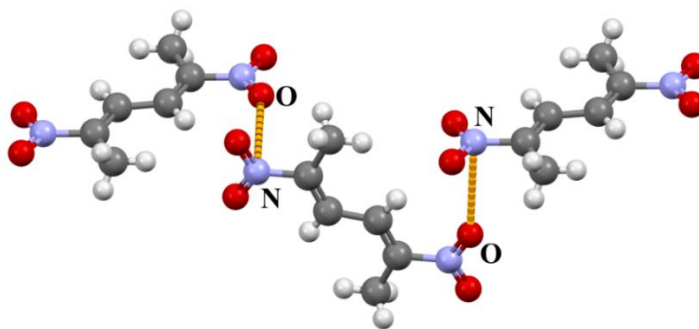
2.2. Pnikogenska veza: nitro skupina kao građevni blok u kristalnom inženjerstvu

Uz vodikovu vezu, izučavane su i druge nekovalentne interakcije nastale uslijed anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko proučavanih atoma, a koja stvara područja manje elektronske gustoće ranije definirane kao σ -šupljine. Takve su interakcije halogenska veza, halkogenska veza, pnikogenska veza, tetrelna veza te aerogena veza, čiji su donorni atomi iz 17., 16., 15., 14. i 18. skupine periodnog sustava elemenata. S obzirom na prirodu σ -šupljine, takve interakcije karakterizira usmjerenost koja je i ranije opisana kod halogenske veze.

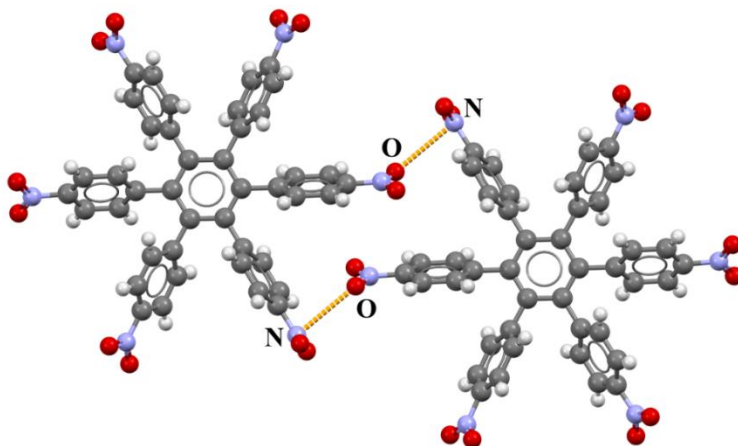
Pnikogenska veza definirana je kao privlačna interakcija elektrofilne regije pnikogenog atoma u molekuli (donora) s nukleofilnom regijom druge ili iste molekule (akceptora). Pnikogensku vezu moguće je pronaći u molekulskim krutinama težih pnikogenih atoma u oksidacijskom stanju (III), no još nije pronašla svoju široku upotrebu u kristalnom inženjerstvu kao halogenska ili vodikova veza.³³ U usporedbi s halogenskom vezom, pnikogenska veza je slabije usmjerena, što je posljedica ukupne steričke i elektronske asimetrije oko pnikogenih atoma, koja je veća u odnosu na halogene atome.³⁴ Nadalje, razloge u odstupanju od linearnosti pnikogenske veze može se pronaći u odbojnim interakcijama pnikogeno vezanih nukleofila s

nepodijeljenim elektronskim parom pnikogenog atoma ili s kovalentno vezanim atomima.³⁵ Unatoč tome, pnikogenska veza jest supramolekulska interakcija, čiji primjeri poput pnikogen-pnikogen interakcija atoma fosfora pokazuju jačinu veze usporedivu s vodikovom.³⁶ Pnikogenska veza dominantna je interakcija u mnogim primjerima funkcionalnih materijala koji se koriste za prijenos ili vezanje aniona,³⁷ nekovalentnu katalizu³⁸ te molekulsko prepoznavanje.³⁹ Vrlo zanimljiva i korisna primjena pnikogen- π interakcija uočena je u biološkim sustavima gdje je ustanovljen mogući mehanizam inhibicije lijekova za lišmanijazu temeljenih na antimonu.⁴⁰ U odnosu na analogne halogenske i halkogenske, pnikogenska veza s π -sustavom pokazala se kao energetski povoljnija, tim više što je pnikogeni atom polarizabilniji, što pokazuje i broj unosa u CCDC bazu podataka.³⁶

Jedna od obećavajućih funkcijskih skupina za proučavanje pnikogenske veze je nitro skupina, koja se ponaša kao Lewisova kiselina, odnosno donor π -šupljine.^{41,42} Radi se o području pozitivnijeg elektrostatskog potencijala u nepopunjenim π^* orbitalama koje mogu interagirati s područjem negativnijeg elektrostatskog potencijala u drugoj ili istoj molekuli.⁴³ Upravo π -šupljina nitro skupine stvara usmjerene veze s atomima bogatima elektronima⁴¹, pri čemu ti atomi mogu biti i kisikovi atomi iz susjedne nitro skupine. Primjer takvih interakcija prikazan je na slici 5. Takav način povezivanja nitro skupina potencijalno je iskoristiv u supramolekularnoj kemiji te kristalnom inženjerstvu. Naime, interakcije $N\cdots O$ između nitro skupina kristalnim inženjerima mogu pomoći u predviđanju molekulske i kristalne strukture, pogotovo kada vodikove veze među promatranim sustavima izostaju ili su geometrijski zakočene, kao i druge interakcije σ -šupljine.^{4,44} Za takve je strukture karakteristično slaganje u slojeve pnikogenskom vezom $N\cdots O$, čiji je motiv prikazan na slici 6.



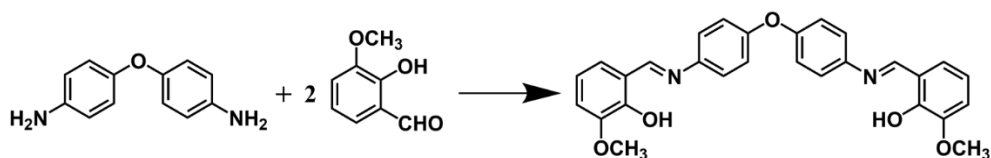
Slika 5. Primjer interakcija $N\cdots O$ između nitro skupina 2,5-dinitroheksa-2,4-diena (NAPJIA).⁴



Slika 6. Primjer pnikogenske veze $N \cdots O$ između nitro skupina heksakis(4-nitrofenil)benzena (TIFPEE).⁴⁴

2.3. Imini

Imini su organski spojevi najčešće okarakterizirani postojanjem dvostruke ugljik-dušik veze, a nastaju kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima poput aldehida i ketona (slika 7). Njihovu je sintezu prvi put opisao Hugo Schiff zbog čega se za imine često upotrebljava i naziv Schiffove baze.⁴⁵ U kristalnom su inženjerstvu imini posebno zanimljivi budući da mogu imati funkcijske skupine koje su potencijalni donori ili akceptori halogenske ili vodikove veze zbog čega se koriste u sintezi kokristala.^{17,46} Većina imina stabilna je i u otopini i u čvrstom stanju, ne podliježu hidrolizi⁴⁷ te se koriste kao ligandi u sintezi koordinacijskih spojeva.⁴⁸ Osim u kristalnom inženjerstvu, imini su svoju upotrebu pronašli i u kemiji materijala zbog karakterističnih fotokromnih i termokromnih svojstava povezivih s njihovom strukturom.⁴⁷ Kokristalizacijom, može doći do promjene tih svojstava. Osim u navedenim znanstvenim disciplinama, imini se koriste u sintezi drugih organskih spojeva poput laktama, alkaloida, benzimidazola i kinolina. Za sintezu takvih organskih spojeva koriste se različite metode pregradnje uz upotrebu odgovarajućeg katalizatora.⁴⁹

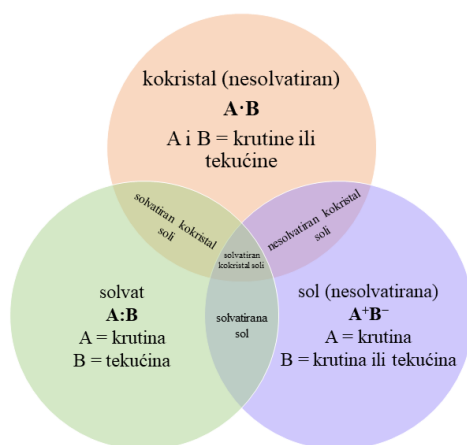


Slika 7. Primjer reakcije sinteze imina reakcijom 4,4'-oksodianilina i *o*-vanilina.

2.4. Kokristali

Kristali se mogu podijeliti na jednokomponentne i višekomponentne. Ovisno o sastavnim komponentama, višekomponentne kristale dijelimo na soli, solvate i kokristale, kao što je prikazano na slici 8.

Izvod precizne definicije kokristala zahtjevan je zadatak, što je vidljivo iz preklapanja pojmova na slici 8, zbog čega postoji više različitih definicija. Desiraju tako zamjenjuje pojam molekuskog kompleksa kokristalom pri čemu definicija obuhvaća vrste sastavljene od različitih molekula povezanih specifičnim nekovalentnim interakcijama. Druga definicija kokristala kaže kako se radi o kristalnim krutinama sastavljenima od dvije ili više različitih molekula ili ionskih vrsta u stehiometrijskom omjeru koje nisu solvati niti jednostavne soli.⁵⁰ Kasnije se u literaturi navode primjeri gdje su kokristali i sustavi koji sadrže komponentne koje su tekuće pri sobnoj temperaturi, poput 1,3-dijodtetrafluorbenzena, jodpentafluorbenzena, brompentafluorbenzena i dr.⁵¹⁻⁵⁴



Slika 8. Podjela višekomponentnih sustava i moguća preklapanja između sustava.

Kokristali predstavljaju zanimljiv smjer istraživanja u usporedbi s jednokomponentnim materijalima jer nude mogućnost ugađanja željenih svojstava spojeva kao što su termička^{55,56}, optička⁵⁷⁻⁶², električna^{63,64} i magnetska⁶⁵ svojstva. Iz tog razloga istraživanja kokristala postala su zanimljiva nizu industrija, među kojima su farmaceutska, industrija agrokemikalija i pigmenata. Molekule u kokristalima najčešće su povezane vodikovim vezama, no posljednjih dvadesetak

godina provode se istraživanja u kojima se proučava potencijal nastanka kokristala u kojima su donor i akceptor povezani i drugim nekovalentnim interakcijama kao što su halogenska, halkogenska, pnikogenska ili tetrelna.⁶⁶

2.5. Metode sinteze kokristala

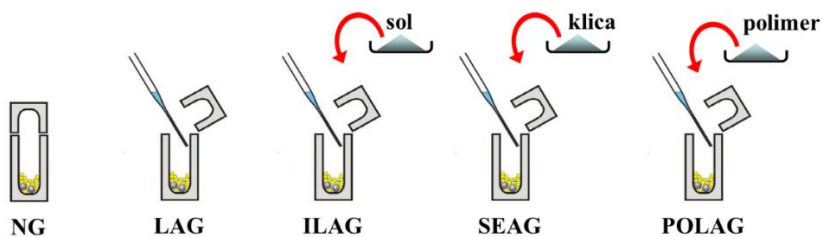
Kokristali se mogu sintetizirati na različite načine: sublimacijom, ubrzanim starenjem, kristalizacijom iz taline ili iz otopine i mehanokemijskom sintezom. Sublimacija i sinteza iz taline, metode kod kojih se ne koristi otapalo, nisu toliko raširene u svojoj upotrebi zbog specifičnosti tehničke izvedbe.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

2.5.1. *Mehanokemijska sinteza*

Od ranije navedenih metoda sinteze kokristala, najbrža i najefikasnija metoda je mehanokemijska sinteza. Upotrebom mehaničke sile, dolazi do usitnjavanja i miješanja čvrstih reaktanata u tarioniku pomoću tučka ili u kugličnom mlinu. Mljevenjem se povećava dodirna površina reaktanata, čime se daje energija potrebna za kretanje molekula te uklanjanje produkata s površine čestica što omogućuje daljnju reakciju. Općenito, mehanokemijska sinteza ima mnogo prednosti naspram drugih metoda. Budući da se radi o reakcijama u čvrstom stanju, utrošak otapala je minimalan, ako ga uopće ima. Radi se o jednostavnom i lako provedivom eksperimentu s minimalnim utroškom vremena i energije. Dok sinteza iz otopine može trajati do nekoliko mjeseci, mehanokemijski eksperiment traje do maksimalno nekoliko sati. Mehanokemijska sinteza korisna je i za sintezu organskih i koordinacijskih spojeva, u pravilu uz visoko iskorištenje reakcije uglavnom bez neželjenih nusprodukata.⁶⁷⁻⁶⁹ Glavni nedostatak mehanokemijske sinteze svakako je ograničenost dobivenih produkata na praškasti oblik što otežava strukturnu karakterizaciju: iako je moguće riješiti molekulsku i kristalnu strukturu iz difrakcijskih podataka praškastog produkta, postupak je kompliciraniji te rezultati često nisu jednoznačni. Za pokuse mljevenja u kugličnom mlinu, potrebno je izabrati volumen i materijal posudice, broj, veličinu i materijal kuglica, vrijeme i frekvenciju mljevenja, otapalo i temperautru.⁶⁷ Iako to zasad nije uobičajeno, moguće je provoditi

eksperimente mljevenja uz praćenje ili kontrolu temperature reakcijske smjese.⁷⁰ Razvoj mehanokemijske sinteze usmjeren je prema promatranju kemijske reakcije unutar posudica za mljevenje. Za promatranje reakcija *in situ* koriste se prozirne posudice od pleksiglasa, uz upotrebu Ramanove spektroskopije ili difrakcije neutronske ili rentgenske zračenja tijekom mehanokemijskog pokusa.⁷¹

Postoji više tehnika mehanokemijske sinteze, pojednostavljeno prikazane na slici 9. Najjednostavnija je tehnika mehanokemijska sinteza bez dodatka tekućine (NG, eng. *neat grinding*) pri kojoj se reaktanti melju pri sobnim uvjetima.⁶⁷ Druga je tehnika tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza (LAG, eng. *liquid-assisted grinding*) pri kojoj se reaktanti melju uz dodatak male količine tekućine.⁷² U ovoj tehnici, tekućina služi kao lubrikant stvarajući sloj na površini čestica reakcijske smjese koji olakšava njihovo međusobno prijanjanje i difuziju molekula reaktanata ili kao katalizator u plinovitoj fazi, ovisno o vrsti i svojstvima otapala.⁷³ Uspoređujući NG i LAG metode, mljevenjem uz dodatak tekućine često nastaje produkt bolje kristalnosti.⁷⁴ Za ubrzavanje reakcije uz dodatak male količine tekućine, u reakcijsku smjesu može se dodati i katalitička količina ionskih spojeva, poput NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, što se naziva ionima i tekućinom potpomognutom sintezom (ILAG, eng. *ion- and liquid-assisted grinding*).⁷³ Četvrta je tehnika klicom potpomognuta mehanokemijska sinteza (SEAG, eng. *seeding-assisted grinding*).⁷⁵ U ovoj tehnici sinteze, u reakcijsku se smjesu dodaje klica željenog polimorfa koji omogućuje usmjeravanje reakcije prema željenom polimorfnom ishodu. Peta tehnika je POLAG (eng. *polymer-assisted grinding*), polimerom potpomognuta mehanokemijska sinteza, gdje se u reakcijsku smjesu dodaje polimer u ulozi katalizatora. Korištenjem POLAG tehnike, ne koristi se otapalo čime se izbjegava mogućnost sinteze neželjenog solvata, a dodatno upotreba polimera može pospješiti različita fizikalna svojstva nastalog produkta.⁷⁶



Slika 9. Shema tehnika mehanokemijske sinteze.⁷⁷

2.5.2. Kristalizacija iz otopine

Kristalizacija iz otopine najčešće je korištena metoda sinteze kokristala. U ovoj metodi, komponente kokristala tope se u minimalnoj količini jednog otapala ili smjese različitih otapala. Kako bi se povećala vjerojatnost nastanka kokristala, nužan je uvjet slična topljivost svih komponenti kokristala u odabranom otapalu. Upravo problem različite topljivosti može dovesti do nastanka neželjenih produkata. Nadalje, ako je otapalo jako hlapljivo, može doći do kristalizacije praškastog produkta, nedovoljno velikih kristala za analizu difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kako bi došlo do spontane kristalizacije, otopinu je potrebno prezasiti. Do prezasićenja otopine dolazi se hlađenjem, isparavanjem ili dodatkom protuotapala.⁷⁸ Iskustveno, pokazalo se da je najpogodnije komponente otopiti u odabranom otapalu i zagrijati, a zatim hlađenjem i isparavanjem otapala dolazi do kristalizacije.

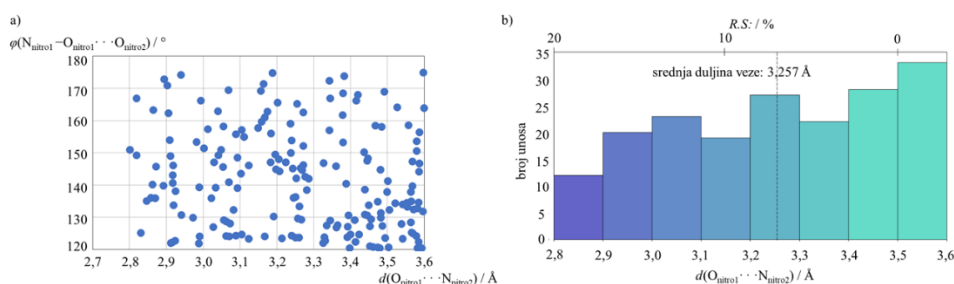
Ova metoda pripreme kokristala korisna je za potpunu strukturnu karakterizaciju novog produkta jer se njome dobivaju jedinični kristali kojima je moguće difrakcijom rentgenskog zračenja odrediti molekulsku i kristalnu strukturu.

2.6. Pretraga CSD baze strukturnih podataka

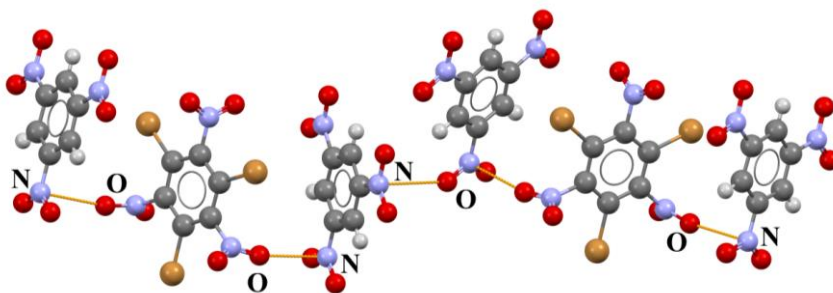
Baza strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (verzija 5.41., kolovoz 2020.) u prosincu 2021., sadržavala je 1 154 603 skup podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polimetala. Podatci koji su zabilježeni u navedenim skupovima podataka prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronske zračenja na jediničnim kristalima uzoraka ili polikristalnom uzorku. Baza podataka pretraživana je programom *ConQuest*.⁷⁹ CSD baza pretraživana je prema motivima opisanima niže u tekstu, uz dodatan uvjet postojanja definiranih 3D-koordinati u skupu podataka te da su pretraženi samo organski spojevi, bez ionskih spojeva i bez polimera. Prilikom pretraživanja međumolekulskih interakcija, duljina kontakata definirana je kao suma van der Waalsovih radijusa uvrštenih u CSD i Mercury + 0,1 Å kako bi se obuhvatile i nedavno redefinirane udaljenosti van der Waalsovih radijusa.⁸⁰

2.6.1. Rezultati pretrage pnikogenske veze u promatranim sustavima

Pretragom baze pronađeno je 3457 jednodokomponentnih te 1011 višekomponentnih sustava koji sadrže molekule s halogenim atomima (Cl, Br, I) te nitro skupinu vezanu za ugljikov atom. Definiranjem kontakta $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ čija je duljina manja od sume van der Waalsovih radijusa⁸¹ + 0,1 Å i kuta $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ od 120° do 180° pronađen je 121 sustav s odgovarajućim nitro \cdots nitro interakcijama koji se mogu okarakterizirati kao pnikogenska veza, koji su prikazani na slici 10., a primjer jednog od sustava koji zadovoljavaju navedene uvjete je na slici 11.



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

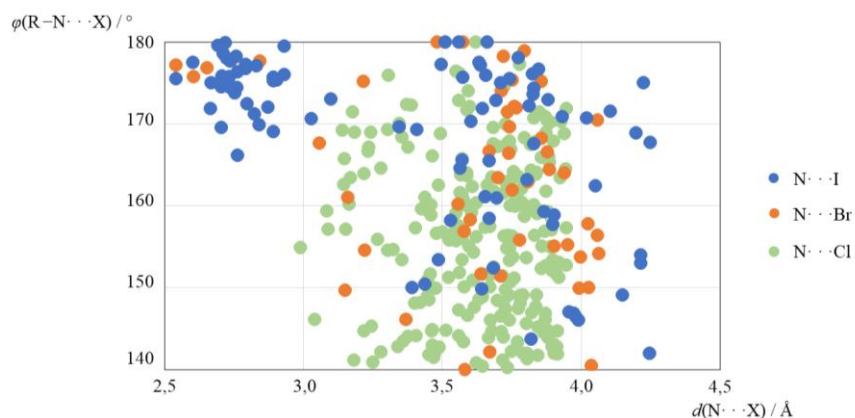


Slika 11. Primjer pnikogenske veze između molekula 1,3,5-tribromo-2,4,6-trinitrobenzena i 1,3,5-trinitrobenzena (ORIMIN).⁸²

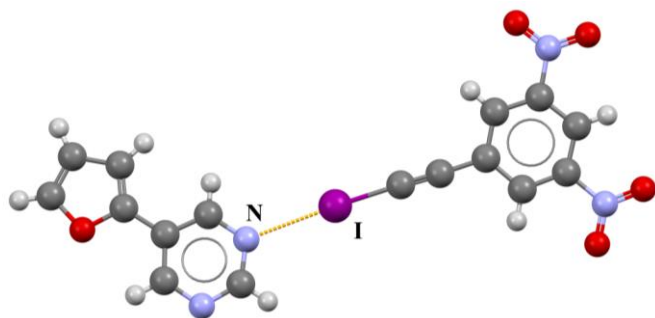
2.6.2. Rezultati pretrage halogenske veze u promatranim sustavima

Ukoliko se u pronađenom skupu podataka višekomponentnih sustava koji sadrže molekule s halogenim atomima (Cl, Br, I) te nitro skupinu vezanu za ugljikov atom definira halogenska veza čija je udaljenost manja od sume van der Waalsovih radijusa⁸⁰ + 0,1 Å s kutom $R-X \cdots A$ od 140°

do 180° , gdje su $R = C, N, X = Cl, Br, I, A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I$, π -sustav pronalazi se 836 rezultat. Od toga se 261 rezultat odnosi na dušikov atom kao akceptor halogenske veze (160 s atomom klora kao donorom halogenske veze, 40 s atomom broma kao donorom halogenske veze te 61 s atomom joda kao donorom halogenske veze), što je prikazano na slici 12., a primjer kokristala koji sadrži dušikov atom kao akceptor halogenske veze prikazan je na slici 13. Iz slike 12. vidljivo je kako su najusmjerenije i najkraće halogenske veze prisutne u slučaju joda kao donora halogenske veze.

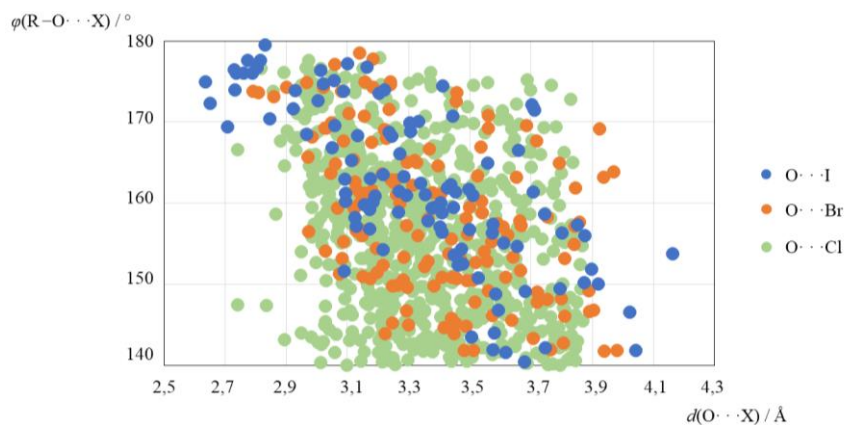


Slika 12. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine halogenske veze $R-N\cdots X$, $R = C, N$ te $X = Cl, Br, I$.

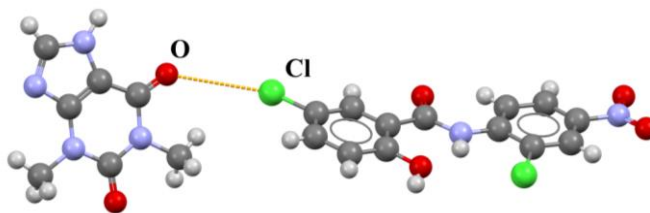


Slika 13. Primjer halogenske veze $N\cdots I$ između molekula 5-(furan-2-il)pirimidina i 1-jodoetil-3,5-dinitrobenzena (NOQQA0).⁸³

Atom kisika kao akceptor halogenske veze pronađen je u 537 rezultata, od čega je 400 rezultata pronađen za atom klora kao donor halogenske veze, 94 za atom broma kao donor halogenske veze te 52 za atom joda kao donor halogenske veze. Disperzija udaljenosti i kuta odgovarajuće halogenske veze prikazana je na slici 14., s primjerom na slici 15. Iz dijagrama raspršenja nije moguće zaključiti koji donor stvara najusmjerenije i najkraće halogenske veze zbog velikog rasipanja podataka.

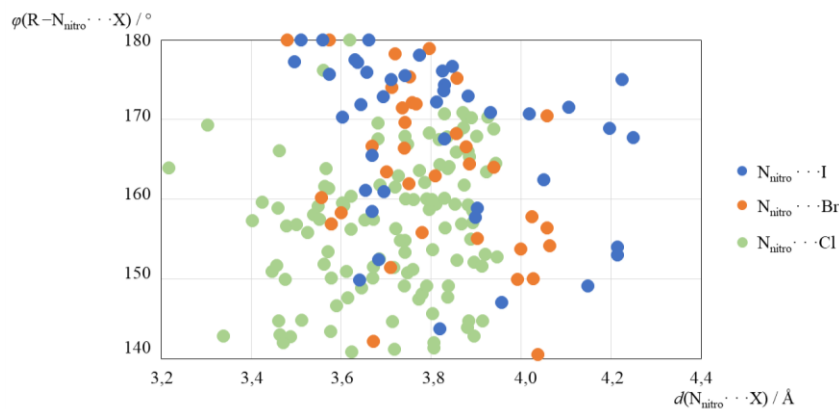


Slika 14. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine halogenske veze $R-O\cdots X$, $R = C, N$ te $X = Cl, Br, I$.

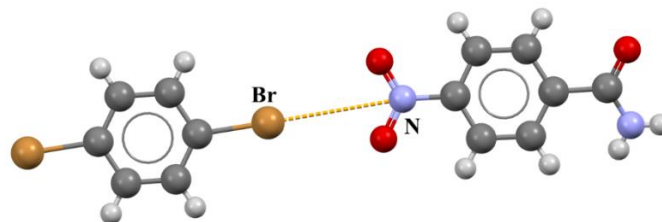


Slika 15. Primjer halogenske veze $O\cdots Cl$ između molekula niklozamida i teofilina (HEBFEB).⁸⁴

Ukoliko se definira da je atom dušika dio nitro skupine, dobiva se 160 rezultata. Od tog broja, 98 rezultata sadrži halogenske veze s atomom klora kao donorom, 29 rezultata sadrži atom broma kao donor halogenske veze, a 33 rezultata sadrži atom joda kao donor halogenske veze. Odnos kuta i duljine odgovarajuće halogenske veze prikazan je na slici 16., s primjerom na slici 17. Iz dijagrama raspršenja vidljivo je kako najusmjerenije halogenske veze te najmanjeg relativnog skraćnja stvara jod kao donor halogenske veze.

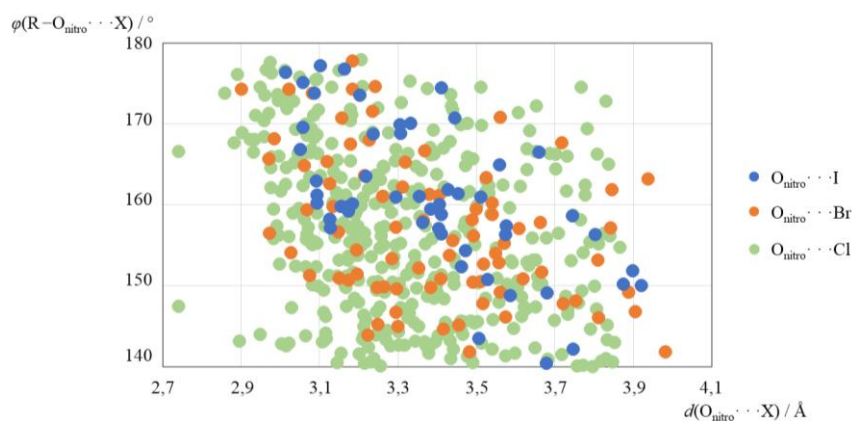


Slika 16. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine halogenske veze $R-N_{\text{nitro}}\cdots X$, $R = C, N$ te $X = Cl, Br, I$.

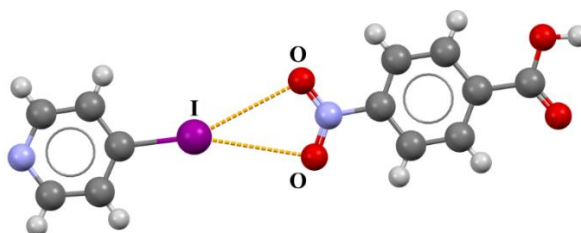


Slika 17. Primjer halogenske veze $N_{\text{nitro}} \cdots \text{Br}$ između 4-nitrobenzamida i 1,4-dibromobenzena (PILLED).⁸⁵

Štoviše, ako se definira da je atom kisika podrijetlom iz nitro skupine, dobiva se 377 rezultata. Od 377 rezultata, 275 rezultata sadrži atom klora kao donor halogenske veze, 65 rezultata atom broma kao donor halogenske veze te 38 rezultata atom joda kao donor halogenske veze, a disperzija kuta i udaljenosti halogenske veze $O_{\text{nitro}} \cdots X$, $X = \text{Cl, Br, I}$ vidljiva je na slici 18., s primjerom na slici 19. Na temelju dijagrama raspršenja na slici 18. nije moguće odrediti grupiranje određenog atoma donora halogenske veze u području usmjerenijih i kraćih veza, ali zbog velikog skupa podataka, atom klora se pojavljuje najčešće.



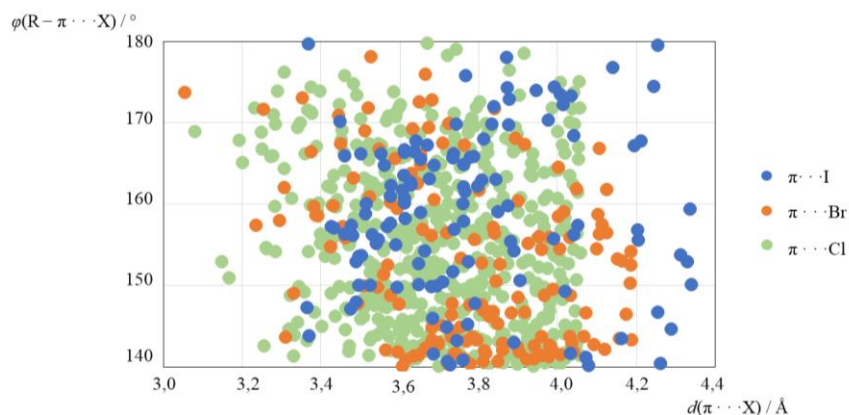
Slika 18. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine halogenske $R-O_{\text{nitro}} \cdots X$ veze, $R = \text{C, N}$ te $X = \text{Cl, Br, I}$.



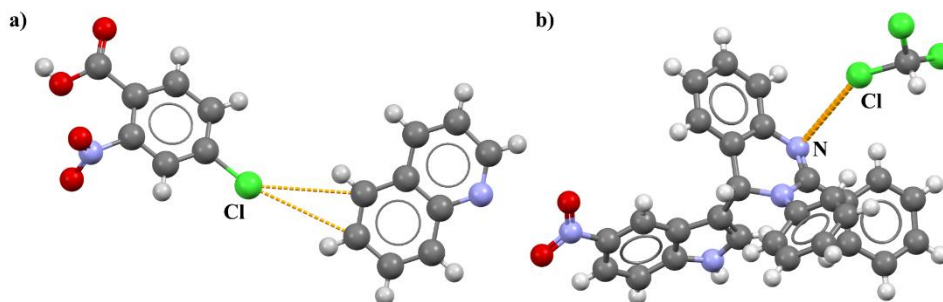
Slika 19. Primjer halogenske veze $O_{\text{nitro}} \cdots \text{I}$ između 4-nitrobenzojeve kiseline i 4-jodopiridina (JAQNOF).⁸⁶

Dodatno, na temelju strukture polaznih spojeva, istraženi su i π -sustav te iminski atom dušika kao potencijalni akceptori halogenske veze. Pritom je kao π -sustav definiran nenabijeni ciklički

ugljikov atom dodatno koordiniran na tri atoma od čega su dva ugljikova. U bazi je pronađeno 485 sustava gdje je π -sustav akceptor halogenske veze (390 za klor, 71 za brom, 39 za jod, prikazano na slikama 20. i 21.) te 8 rezultata gdje je akceptor halogenske veze bio iminski dušikov atom (6 za klor, 2 za jod, slika 22.) Iz dijagrama raspršenja na slici 20. vidljivo je grupiranje najusmjerenijih i najkraćih halogenskih veza s atomom klora kao donorom.



Slika 20. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta i duljine halogenske $R-\pi\cdots X$ veze, $R = C, N$ te $X = Cl, Br, I$.

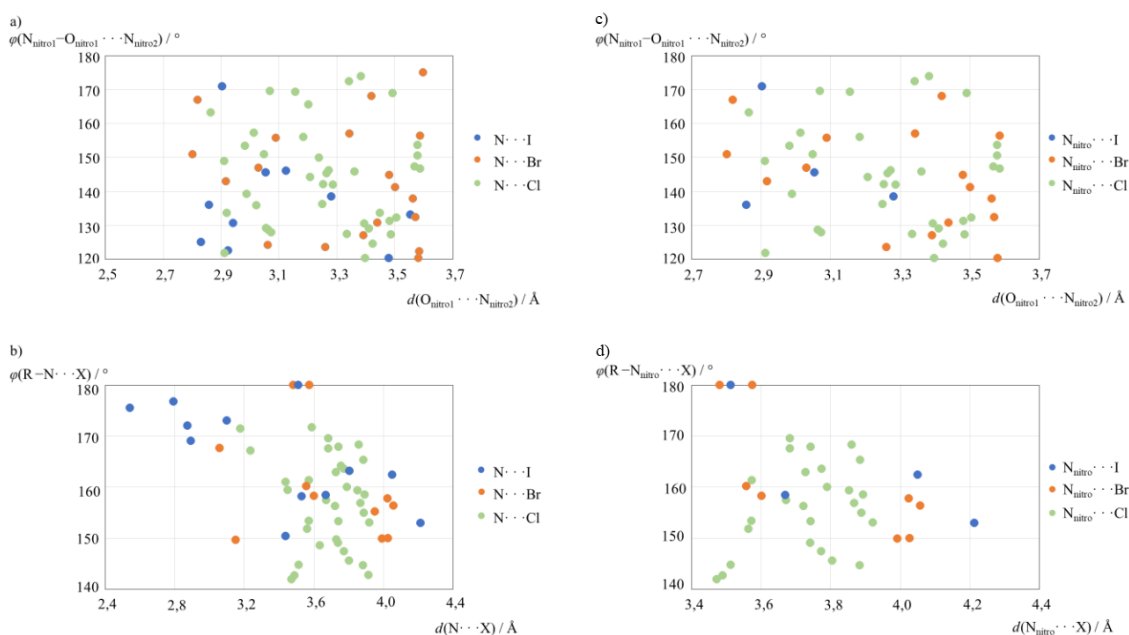


Slika 21. a) Primjer halogenske veze $\pi\cdots Cl$ između kinolina i 4-kloro-2-nitrobenzojeve kiseline (AJIWUM)⁸⁷, b) primjer halogenske veze $N_{\text{imin}}\cdots Br$ između 4-(5-nitro-1H-indol-3-il)-2,3-difenil-3,4-dihidrokinazolina i kloroforma (HISGUN).⁸⁸

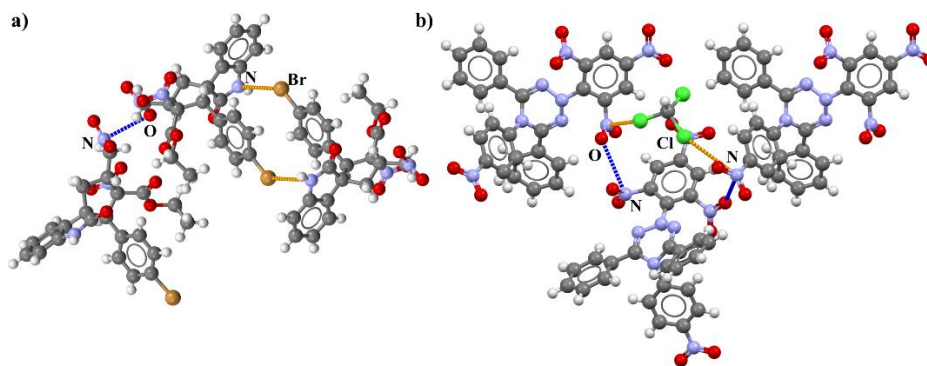
2.6.3. Rezultati pretrage sustava u kojima su molekule povezane halogenskom i pnikogenskom vezom

Pretraživanjem CSD baze, provedeno je istraživanje višekomponentnih sustava s istovremenom prisutnošću nitro \cdots nitro pnikogenske veze te halogenske $R-X\cdots A$ veze gdje je $R = C$ ili N , $X = Cl$,

Br, I te A = N, P, O, S, Se, Cl, Br, I, π -sustav. Pronađeno je 100 rezultata te se 41 rezultat odnosi na atom dušika kao atom akceptora halogenske veze (24 za atom klora kao donor halogenske veze, 8 za atom broma kao donor halogenske veze, te 9 za atom joda kao donor halogenske veze). Pritom, od 41 rezultata, 27 se odnosi na dušikov atom koji potječe iz nitro skupine (18 za klor, 6 za brom, 3 za jod), što je prikazano na slici 22. s primjerima na slici 23.

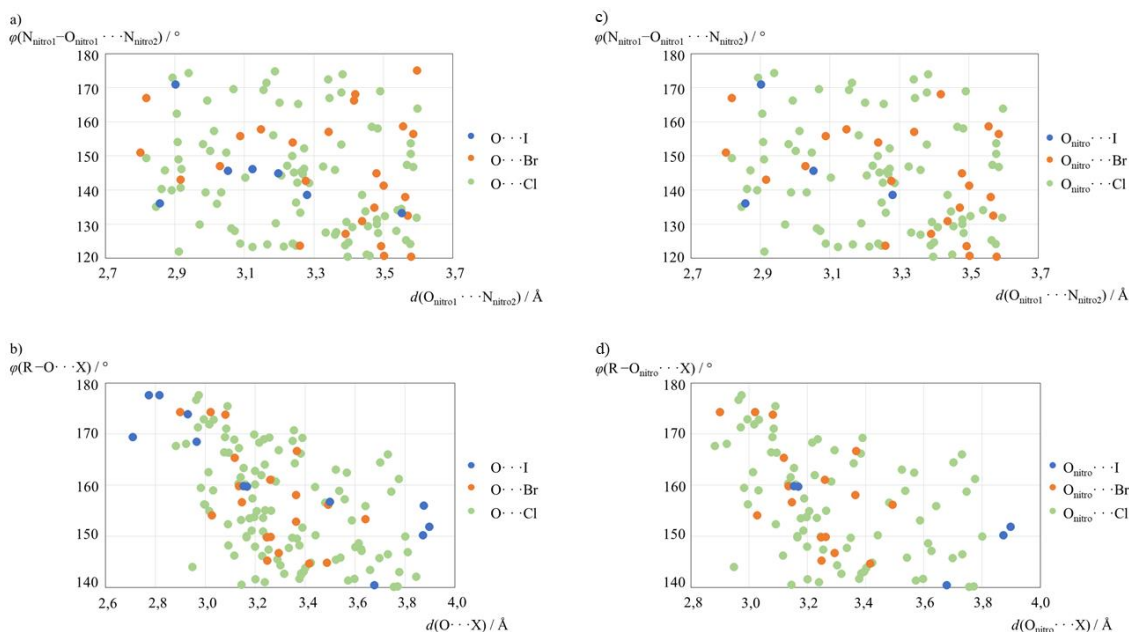


Slika 22. Dijagrami raspšenja: a) ovisnosti kuta i udaljenosti pnikogenske veze $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ za sustave s prisutnom halogenskom vezom $R-N\cdots X$, b) ovisnosti kuta i udaljenosti halogenske veze $R-N\cdots X$ s prisutnom pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$; $R = C, N$; $X = Cl, Br, I$, c) ovisnosti kuta i udaljenosti pnikogenske veze $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ za sustave s prisutnom halogenskom vezom $R-N_{\text{nitro}}\cdots X$, d) ovisnosti kuta i udaljenosti halogenske veze $R-N_{\text{nitro}}\cdots X$ s prisutnom pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$; $R = C, N$; $X = Cl, Br, I$

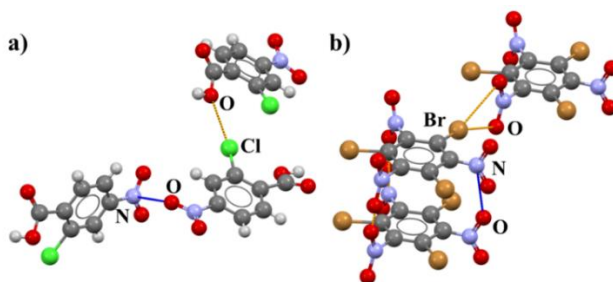


Slika 23. a) Primjer povezivanja molekula etil-2-(4-bromfenil)-3-nitro-4-(nitrometil)-2'-okso-1',2'-dihidrospiro[ciklopentan-1,3'-indol]-3-karboksilatetil acetata halogenskom vezom $N\cdots Br$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}}\cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) (VUBXUO)⁸⁹, b) Primjer povezivanja molekula 5-(4-nitrofenil)-4,6-difenil-2-(2,4,6-trinitrofenil)-2,5-dihidro-1,2,3,5-tetrazina i kloroforma halogenskom vezom $N_{\text{nitro}}\cdots Cl$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}}\cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) (KOVPUJ).⁹⁰

78 rezultata odnosio se na atom kisika kao akceptor halogenske veze (58 za atom klora kao donor halogenske veze, 14 za brom i 6 za jod), pri čemu se 65 rezultata odnosilo se na atom kisika nitro skupine kao akceptor halogenske veze (50 za atom klora kao donor halogenske veze, 12 za atom broma kao donor halogenske veze te 3 za atom joda kao donor halogenske veze), što je prikazano na slici 24., s primjerima na slici 25.

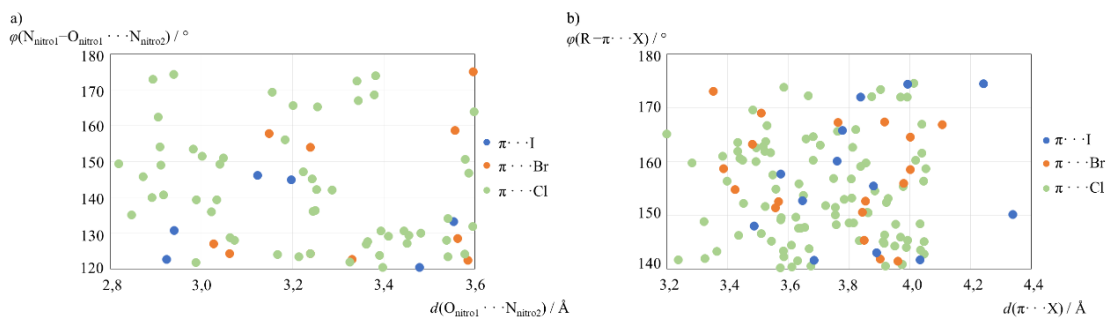


Slika 24. Dijagrami raspšenja: a) ovisnosti kuta i udaljenosti pnikogenske veze $O_{\text{nitro}1} \cdots N_{\text{nitro}2}$ za sustave s prisutnom halogenskom vezom $R-O \cdots X$, b) ovisnosti kuta i udaljenosti halogenske veze $R-O \cdots X$ s prisutnom pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}1} \cdots N_{\text{nitro}2}$; $R = C, N$; $X = Cl, Br, I$, c) ovisnosti kuta i udaljenosti pnikogenske veze $O_{\text{nitro}1} \cdots N_{\text{nitro}2}$ za sustave s prisutnom halogenskom vezom $R-O_{\text{nitro}} \cdots X$, d) ovisnosti kuta i udaljenosti halogenske veze $R-O_{\text{nitro}} \cdots X$ s prisutnom pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}1} \cdots N_{\text{nitro}2}$; $R = C, N$; $X = Cl, Br, I$

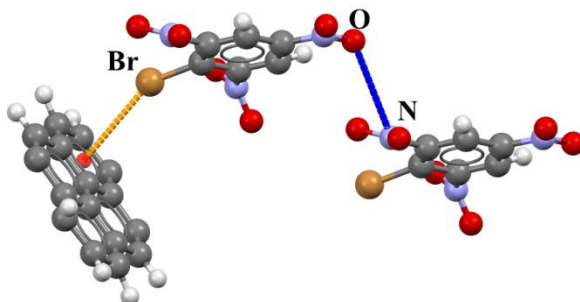


Slika 25. a) Primjer povezivanja molekula 4,4'-bipiridina i 2-klor-4-nitrobenzojeve kiseline halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots Cl$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) (WUYPOX)⁹¹, b) Primjer povezivanja molekula 1,3,5-tribromo-2,4,6-trinitrobenzena halogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots Br$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) (TOSVAA).⁹²

Nadalje, proučavana je istovremena prisutnost veze $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ i halogenske veze $R-\pi \cdots X$ ($R = C, N$; $x = Cl, Br, I$) te je pronađeno 47 rezultata. Među njima, 34 se odnose na atom klora kao donor halogenske veze, 8 na atom broma te 6 na atom joda, a pregled tih veza vidljiv je na slici 26. s primjerom na slici 27.

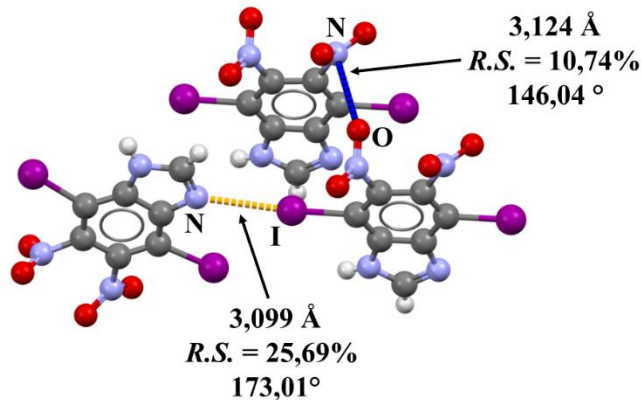


Slika 26. Dijagrami raspršenja: a) ovisnosti kuta i udaljenosti pnikogenske veze $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ za sustave s prisutnom halogenskom vezom $R-\pi \cdots X$, b) ovisnosti kuta i udaljenosti halogenske veze $R-\pi \cdots X$ s prisutnom pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$; $R = C, N$; $X = Cl, Br, I$



Slika 27. Primjer povezivanja molekula pirena i brompikrina halogenskom vezom $\pi \cdots Br$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) (PYRBPC).⁹³

U konačnici, proučavana je istovremena prisutnost $O_{\text{nitro1}} \cdots N_{\text{nitro2}}$ veze te halogenske veze čiji atom je akceptorski atom iminski dušik te su pronađen jedan rezultat, čija je struktura prikazana na slici 28.



Slika 28. Primjer povezivanja molekula 4,7-bis(jodo)-5,6-dinitro-1H-benzimidazola halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $O_{\text{nitro}} \cdots N_{\text{nitro}}$ (plavo) s označenim duljinama veza, relativnim skraćenjima i kutovima (UTEFAM).⁹⁴

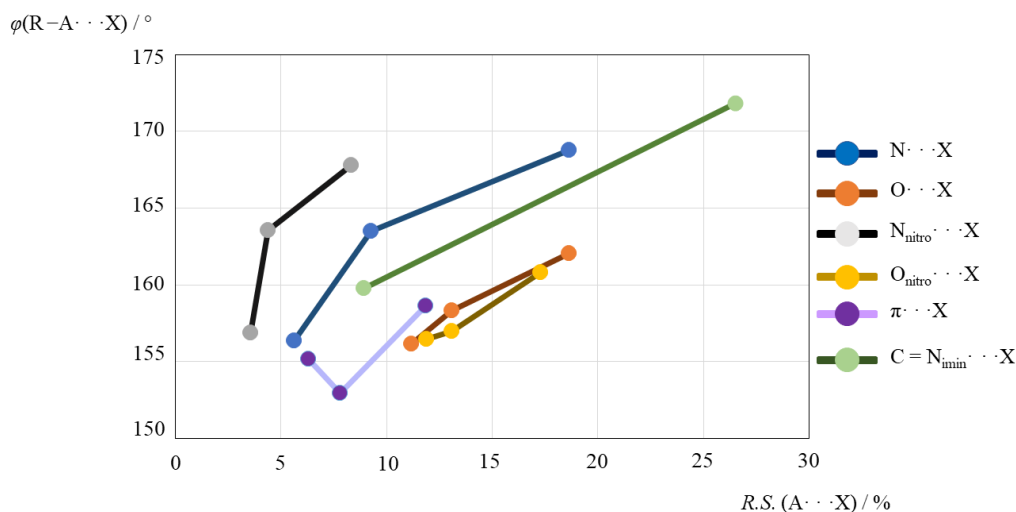
2.6.4. Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u odabranim sustavima

Rezultati pretrage CSD baze objedinjeni su na slikama 29. i 30. te se iz njih može iščitati nekoliko informacija. U odabranom skupu podataka, halogenska veza $N \cdots X$ je usmjerenija, ali manjeg relativnog skraćenja od halogenske veze $O \cdots X$. Ukoliko su akceptorski atomi dio nitro skupine, trend je isti: veza s dušikom je usmjerenija i manjeg relativnog skraćenja. Nadalje, π -sustav pokazuje se kao lošiji akceptor halogenske veze obzirom na opažene kutove i relativna skraćenja, dok se iminski dušik ističe kao najbolji akceptor (od proučavanih) halogenske veze s vrlo velikim relativnim skraćenjima i izrazito usmjerenim vezama čiji prosječan kut iznosi 172° . Ukoliko se detaljnije prouče halogenske i pnikogenske veze u sustavima koji sadrže oba tipa veza, dobivene su nove informacije.

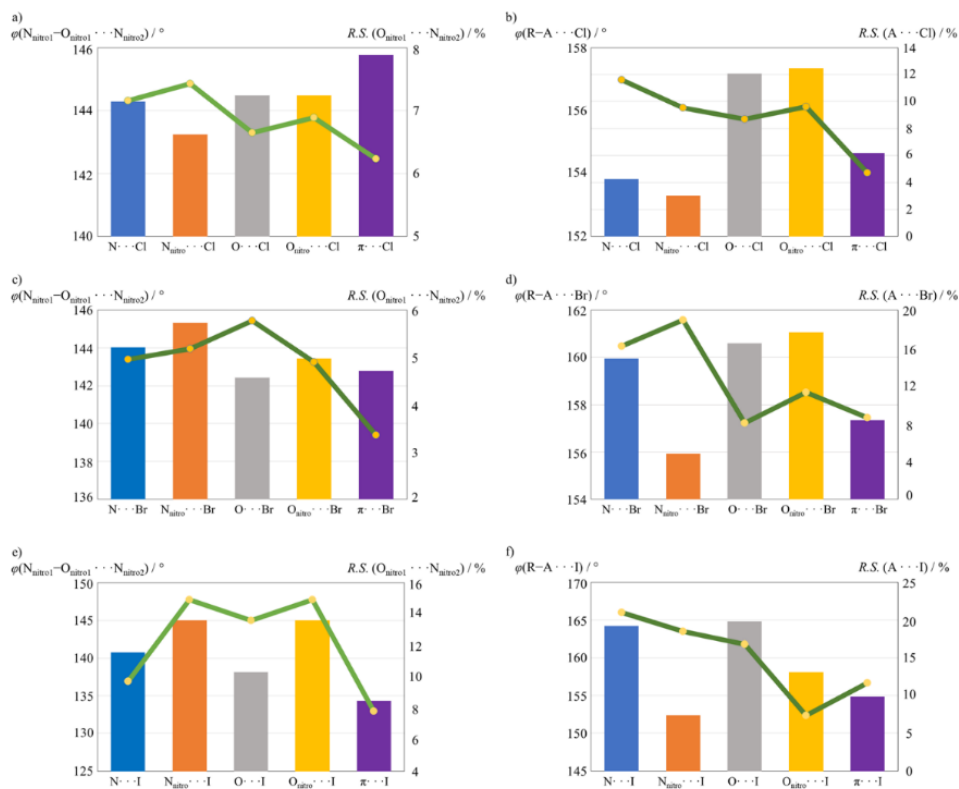
Što se halogenske veze tiče, u sustavima gdje postoji i pnikogenska veza, a gdje je atom klora donor halogenske veze, kao najbolji akceptor halogenske veze ističe se kisikov atom nitro skupine, a vrlo blisku vrijednost relativnog skraćenja ima i kisikov atom općenito, dok najusmjerenije halogenske veze radi dušikov atom kao akceptor halogenske veze. U slučaju broma kao atoma donora halogenske veze, u najusmjerenijim halogenskim vezama sudjeluje N_{nitro} , veze najvećeg relativnog skraćenja stvara O_{nitro} , dok je kod joda dušikov atom najbolji akceptor halogenske veze temeljem usmjerenosti, a relativnim skraćenjem kao parametrom promatranja halogenske veze kisikov atom je najbolji akceptor.

U gotovo svim sustavima s halogenskom vezom, što je polarizabilniji halogeni atom, halogenska veza je tim usmjerena, odnosno većeg kuta, te većeg relativnog skraćanja pri čemu su najveća relativna skraćanja opažena u sustavima gdje je dušikov atom akceptor halogenske veze, što je vidljivo na slici 29.

Kut pnikogenske veze manji je u odnosu na kut halogenske veze u istom sustavu, zbog čega možemo govoriti o usmjerenoj halogenskoj vezi od pnikogenske. U prilog tomu idu i vrijednosti relativnog skraćanja: kod pnikogenske, najveće relativno skraćanje iznosi 13,60% i prisutno je u sustavima s $N_{\text{nitro}}\cdots I$ te $O_{\text{nitro}}\cdots I$ halogenskim vezama, dok je kod halogenske veze najveće relativno skraćanje 27,33% ($N\cdots I$ veza). Prema tome, obzirom na stukturu ciljnog imina koji se sintetizira i kokristalizira s donorima halogenske veze u ovom radu, pretpostavljeno je da bi iminski dušik mogao biti dobar akceptor halogenske veze, no preostaje ispitati je li i bolji akceptor halogenske veze od N_{nitro} ili O_{nitro} , ako uopće jest akceptor, s obzirom na vrlo malen broj do sada opisanih sustava.



Slika 29. Dijagram raspršenja ovisnosti kuta odabrane halogenske veze $R-A\cdots X$ ($R = C, N$; $A = N, N_{\text{nitro}}, O, O_{\text{nitro}}, \pi$ -sustav, $C=N_{\text{min}}$; $X = Cl, Br, I$) o relativnom skraćanju odabrane veze u nizu Cl, Br, I za svaku vezu, osim $C=N\cdots X$, gdje su $X = Cl, I$.



Slika 30. Dijagrami prikaza: a) kuta pnikogenske veze $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu $A\cdots Cl$, b) kuta halogenske veze $R-A\cdots Cl$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $A\cdots Cl$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu, c) kuta pnikogenske veze $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu $A\cdots Br$, d) kuta halogenske veze $R-A\cdots Br$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $A\cdots Br$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu, e) kuta pnikogenske veze $N_{\text{nitro1}}-O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $O_{\text{nitro1}}\cdots N_{\text{nitro2}}$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu $A\cdots I$, f) kuta halogenske veze $R-A\cdots I$ (linija s istaknutim točkama) te relativnog skraćenja veze $A\cdots I$ (stupci) s obzirom na promatranu halogensku vezu.

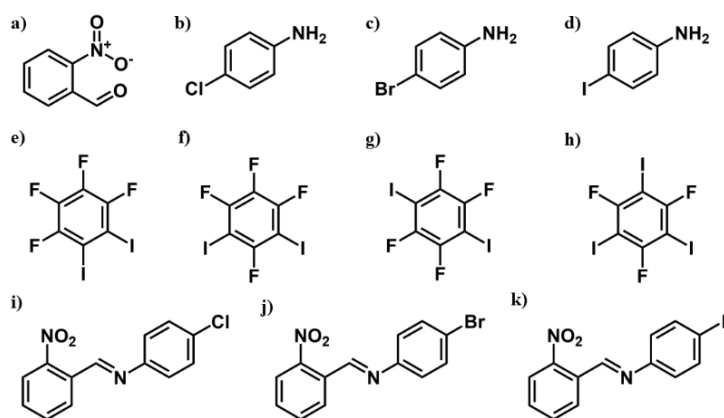
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

Svi polazni materijali korišteni prilikom sinteze i kristalizacije korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. Pregled njihovog podrijetla, molarnih masa, tališta i vrelišta dan je u tablici 1., dok su molekulske strukture polaznih aldehida i amina za sintezu imina te perhalogeniranih donora halogenske veze prikazane na Slici 31.

Tablica 1. Pregled podrijetla, molarnih masa, tališta i vrelišta korištenih spojeva i otapala.

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



Slika 31. Molekulske formule aldehyda i amina korištenih za sintezu imina: a) 2-nitrobenzaldehyd, **nba**, b) 4-kloranilin, **4Clan**, c) 4-bromanilin, **4Bran**, d) 4-jodanilin, **4Jan**; Perhalogenirani donori halogenske veze: e) 1,2-dijodtetrafluorbenzen, **12tfib**, f) 1,3-dijodtetrafluorbenzen, **13tfib**, g) 1,4-dijodtetrafluorbenzen, **14tfib**, h) 1,3,5-

trijodtrifluorbenzen, **135tfib**, i) imin dobiven iz 2-nitrobenzaldehida i 4-kloranilina, **nba4Clan**, j) imin dobiven iz 2-nitrobenzaldehida i 4-bromanilina, **nba4Bran** k) imin dobiven iz 2-nitrobenzaldehida i 4-jodanilina, **nba4Ian**.

3.2. Priprava spojeva

Imini korišteni u ovom radu pripremljeni su sintezom iz otopine, dok su kokristali dobiveni sintezom iz otopine i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom iz imina i perhalogeniranih donora halogenske veze te mehanokemijskom sintezom u jednom koraku sintezom iz polaznog aldehida, amina te perhalogeniranih donora halogenske veze.

3.2.1. Sinteza imina

nba4Clan, **nba4Bran** i **nba4Ian** dobiveni su sintezom iz metanola. Za njihovu sintezu otopljene su ekvivalentne množine aldehida, **nba**, te odgovarajućeg amina (**4Clan**, **4Bran** i **4Ian**) u minimalnom volumenu metanola. Otapanje je pospješeno upotrebom ultrazvučne kupelji. Dobivene otopine pomiješane su te je unutar sat vremena vidljiv nastanak žuto-smeđih kristala. Nakon nekoliko dana, otopine su profiltrirane uz sniženi tlak uz ispiranje dobivenog produkta metanolom. Dobiveni produkti okarakterizirani su pokusima rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku te su uspoređeni difraktogrami praha polaznih reaktanata i produkata. Eksperimentalni podaci za sintezu imina iz otopine dani su u tablici 2.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci za sintezu imina iz otopine.

reaktanti		omjer reaktanata	m_{ald} / mg	m_{amin} / mg	V_{MeOH} / mL	$m_{produkt} / \text{mg}$	$\eta / \%$
aldehid	amin						
nba	4Ian	1:1	604,0	876,1	5,0	1118,9	79,44
	4Bran			688,1	4,0	1019,4	83,52
	4Clan			510,3	4,0	874,9	83,91

3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je u kugličnom mlinu Retsch MM200 metodom tekućinom potpomognutog mljevenja, LAG (eng. *liquid-assisted grinding*). Svi mehanokemijski pokusi provedeni su u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 5 mL, dok su ostali parametri

mehanokemijske sinteze varirani, poput otapala, broja i veličine kuglica te trajanja pokusa. Svi pokusi provedeni su u molarnom omjeru reaktanata 1:1, odnosno 1:1:1 i na frekvenciji vibracija posudica od 25 Hz. Dobiveni produkti okarakterizirani su rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzroku te su uspoređeni difraktogrami praha polaznih reaktanata. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala dani su u tablici 3., te za trokomponentnu mehanokemijsku sintezu kokristala u jednom koraku u tablici 4.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina s donorima halogenske veze (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

reaktanti		m_A / mg	m_D ili V_D	otapalo	$V_{otapalo}$ / μL	t / min	$d_{kuglice}$ / mm	
A	D							
nba4Ian	12tfib	28,0	32,0 mg	acetone	15,0	30	2·5	
	13tfib	28,0	12,0 μL					
	14tfib	28,0	32,0 mg					
	135tfib	24,5	35,5 mg					
	12tfib	28,0	32,0 mg			60	2·5	
	14tfib							
	12tfib				30	7		
	14tfib							
	12tfib	46,7	53,3 mg		20,0	30	7	
	14tfib							
	12tfib				60	7		
	14tfib							
	12tfib			MeCN	20,0	30		2·7
	14tfib							
	12tfib	60						
	14tfib							
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7			
	14tfib							
12tfib	60							
14tfib								
nba4Bran	12tfib	25,9	34,1 mg	acetone	15,0	30	2·5	
	13tfib	25,9	12,8 μL					
	14tfib	25,9	34,1 mg					
	135tfib	22,5	37,5 mg					
	12tfib	25,9	34,1 mg			60	2·5	
	14tfib							
	12tfib					30	7	
14tfib								

	12tfib					60	7					
	14tfib											
	12tfib	43,2	56,8 mg		20,0	30	7					
	14tfib					60						
	12tfib											
	14tfib											
	12tfib	39,3	60,7 mg		MeCN	20,0	30	2·7				
	14tfib						60					
	12tfib											
	14tfib											
	12tfib					MeNO ₂	20,0	30	2·7			
	14tfib							60				
	12tfib											
	14tfib											
nba4Clan	12tfib	23,6	36,4 mg	acetone		30	2·5					
	13tfib	23,6	13,6 µL									
	14tfib	23,6	36,4 mg									
	135tfib	20,3	39,7 mg									
	12tfib	23,6	36,4 mg				15,0	60	2·5			
	14tfib											
	12tfib									30	7	
	14tfib									60	7	
	12tfib									20,0	30	7
	14tfib										60	
	12tfib	39,3	60,7 mg	MeCN	20,0	30	2·7					
	14tfib							60				
	12tfib											
	14tfib											
	12tfib					MeNO ₂	20,0	30	2·7			
	14tfib							60				
	12tfib											
	14tfib											

Tablica 4. Eksperimentalni podaci za trokomponentnu tekućinom potpomognutu mehanokemijsku sintezu kokristala imina i donora halogenske veze u jednom koraku (AL- aldehid, AM - amin, D - donor halogenske veze).

reaktanti			m_{AL} / mg	m_{AM} / mg	m_D ili V_D	V_{aceton} / μL	t / min
AL	AM	D					
nba	4Ian	13tfib	11,7	17,1	11,7 μL	15	30
nba	4Ian	135tfib	10,3	14,9	34,8 mg		
nba	4Bran	13tfib	12,5	14,2	12,5 μL		
nba	4Bran	135tfib	10,9	12,4	36,7 mg		
nba	4Clan	13tfib	13,3	11,2	13,3 μL		
nba	4Clan	135tfib	11,5	9,7	38,8 mg		

3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine

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

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala imina s donorima halogenske veze iz otopine (A - akceptor, D - donor halogenske veze).

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

	13tfib	23,4	10,0 μ L				
	14tfib	23,4	26,6 mg				
	135tfib	20,4	29,6 mg				
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μ L				
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μ L				
	135tfib	16,9	33,1 mg				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeCN	0,5		
	13tfib	23,4	10,0 μ L				
	14tfib	23,4	26,6 mg				
	135tfib	20,4	29,6 mg				
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μ L				
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μ L				
	135tfib	16,9	33,1 mg				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg			CH ₂ Cl ₂	0,5
	13tfib	23,4	10,0 μ L				
	14tfib	23,4	26,6 mg				
	135tfib	20,4	29,6 mg				
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μ L				
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μ L				
	135tfib	16,9	33,1 mg				
nba4Ian	12tfib	23,4	26,6 mg	MeNO ₂	1,0		
	13tfib	23,4	10,0 μ L		0,5		
	14tfib	23,4	26,6 mg		1,0		
	135tfib	20,4	29,6 mg		0,5		
nba4Bran	13tfib	21,6	10,5 μ L		0,5		
	135tfib	18,7	31,3 mg				
nba4Clan	13tfib	19,7	11,0 μ L				
	135tfib	16,9	33,1 mg				

3.3. Instrumentne metode

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

3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrom Malvern Panalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji. Praškasti uzorci špatulom su u tankom sloju nanoseni na nosač uzorka, odnosno jedinični kristal silicija. Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,540598 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,544426 \text{ \AA}$, pri čemu je omjer intenziteta $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, dok je katoda grijana strujom jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi zabilježeni su u rasponu 2θ od 5° do 40° . Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina snimanja od $0,0054^\circ$ u sekundi. Za upadnu zraku se koristio Sollerov prorez $0,04 \text{ rad.}$ i divergentni prorez $1/4^\circ$. Za difraktiranu zraku se koristio 9 mm prorez protiv raspršenja, veliki Sollerov prorez $0,04 \text{ rad.}$ i veliki beta-filter od nikla. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma praha provedena je upotrebom programa *Data Viewer 1.9a*.⁹⁵ Difraktogrami polaznih reaktanata nalaze se u Dodatku (slike D1–D7).

3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Jedinični kristali pripremljenih imina i kokristala pričvršćeni su pomoću najlonske omčice na nosač. Podaci su prikupljeni pri 170 K na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy opremljenim s četverokružnim kappa goniometrom, Dualflex izvorom zračenja (Cu-K α i Mo-K α) te HyPix detektorom. Podaci su prikupljeni pomoću molibdenskog zračenja ($\lambda(K_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$). Rad uređaja upravljan je programskim paketom *CrysAlis CCD*. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED*. S parametrima određene jedinične ćelije, uz pomoć programskog paketa *CrysAlis RED* optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Strukture su rješavane direktnim metodama kristalografskim programom SHELXT⁹⁶, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.⁹⁷ Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketima *Olex 1.2.*. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je program *Mercury 2020.1*.⁹⁸ Dobiveni strukturni parametri korišteni su za računanje difraktograma polikristalnog uzorka upotrebom programa *Mercury 2020.1*.

3.3.3. Termička istraživanja

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom Mettler-Toledo TGA/DSC 3+, u temperaturnom rasponu od 25 °C do 400 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹ uz protok dušika od 50 mL min⁻¹. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u otvorenu posudicu od aluminijevog oksida volumena 70 µL. Mase uzoraka bile su u rasponu od 2,21 mg do 6,30 mg. Rezultati mjerenja obrađeni su programom *Mettler STARe Evaluation Software v16.30*.⁹⁹

Eksperimenti razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su na instrumentu TA DSC 25 u rasponu od 25 °C do 180 °C u dinamičkoj atmosferi dušika protoka 50 mL min⁻¹, te uz brzine grijanja i hlađenja od 10 °C min⁻¹. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u Tzero aluminijske posudice volumena 40 µL, koje su zatim začepljene hermetičkim aluminijskim poklopcem. Mase uzoraka bile su u rasponu od 1,250 mg do 3,970 mg. Rezultati mjerenja obrađeni su programom TA Trios 5.1.1.¹⁰⁰

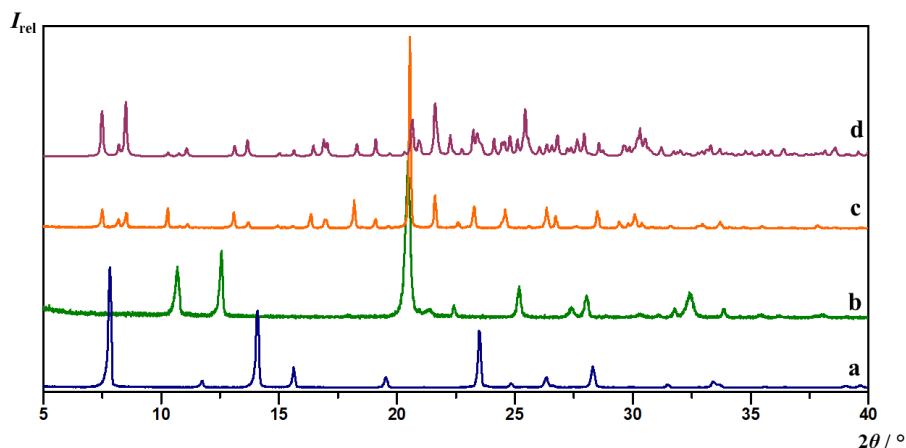
3.3.4. Računalna istraživanja

Svi kvantno-kemijski izračuni provedeni su programom Gaussian 09.¹⁰¹ Optimizirane su geometrije svih molekula donora i akceptora u vakuumu te su na izoplohe elektronskih gustoća konturne razine $2,0 \cdot 10^{-3}$ a.u. mapirani molekulski elektrostatski potencijali. Programom GaussView 5.0.9.¹⁰² vizualizirane su molekule korištenih donora i akceptora (u optimiziranoj geometriji). Optimizacija molekula i *single point* računi energije provedeni su na razini teorije M06-2X/dgdzvp.

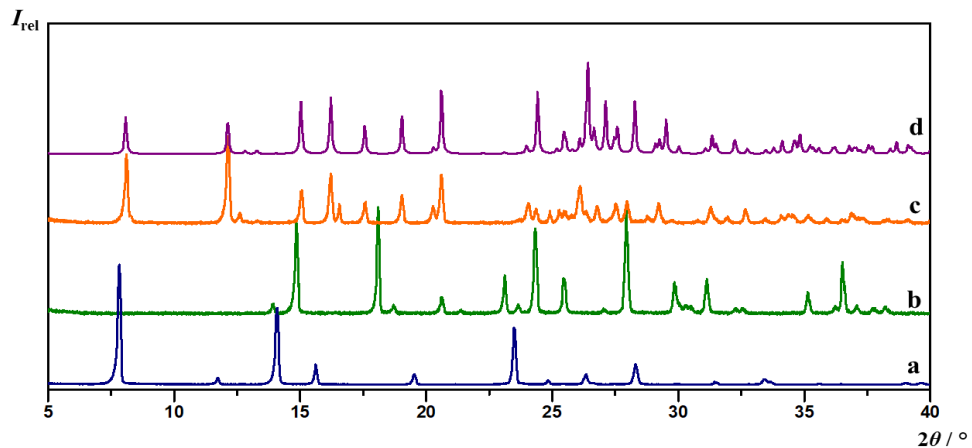
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati i rasprava sinteze imina

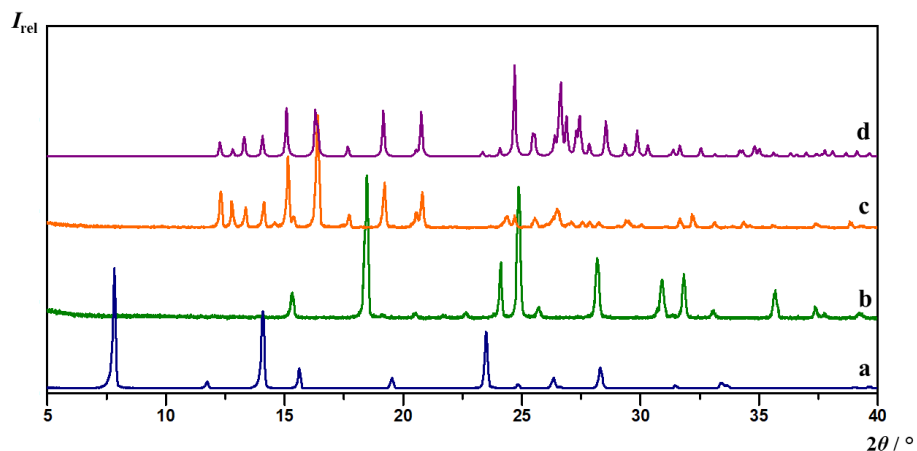
U ovom radu sintetizirani su imini izvedeni iz 2-nitrobenzaldehida i 4-halogenanilina (halogen = Cl, Br, I), a koji imaju nekoliko funkcijskih skupina koje mogu služiti kao akceptorska mjesta za halogensku vezu: dušikov atom iminske skupine, kisikov i dušikov atom nitro skupine, aromatski π -sustavi i halogeni atom. Sinteza imina provedena je iz otopine te se ishod sinteza pratio usporedbom rentgenskih difraktograma pripremljenih praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima praškastih uzoraka reaktanata. Pregled rezultata sinteze imina prikazan je u tablici 6. Potvrda sastava imina napravljena je usporedbom rentgenskih difraktograma praškastih uzoraka s rentgenskim difraktogramima izračunatima temeljem strukturnih podataka dobivenim difrakcijom na jediničnim kristalima, prikazano na slikama 32–34. U slučaju **nba4Ian**, rentgenski difraktogram praha imina izračunat je na temelju strukturnih podataka iznađenih u CSD bazi podataka (XUDYAW¹⁰³), dok su molekulska i kristalna struktura **nba4Bran** i **nba4Clan** određene difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, a prikazane na slici 35.



Slika 32. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Ian**, c) produkta dobivenog sintezom iz otopina **nba** i **4Ian** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **nba4Ian** (XUDYAW)



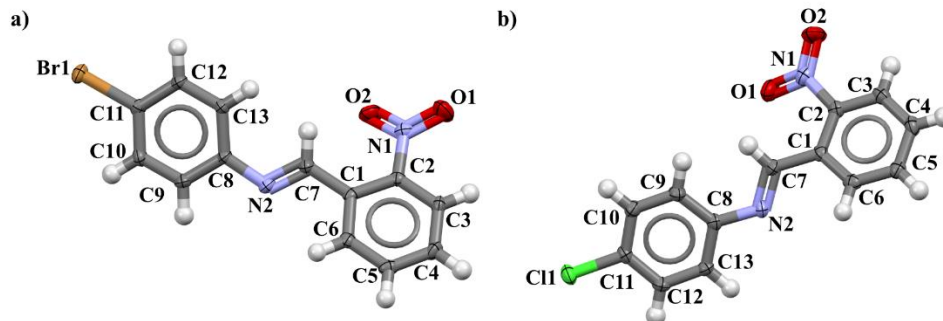
Slika 33. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Bran**, c) produkta dobivenog sintezom iz otopina **nba** i **4Bran** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **nba4Bran**.



Slika 34. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Clan**, c) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba** i **4Clan** u MeOH, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **nba4Clan**.

Tablica 6. Pregled rezultata sinteze imina iz otopine s 2-nitrobenzaldehydom.

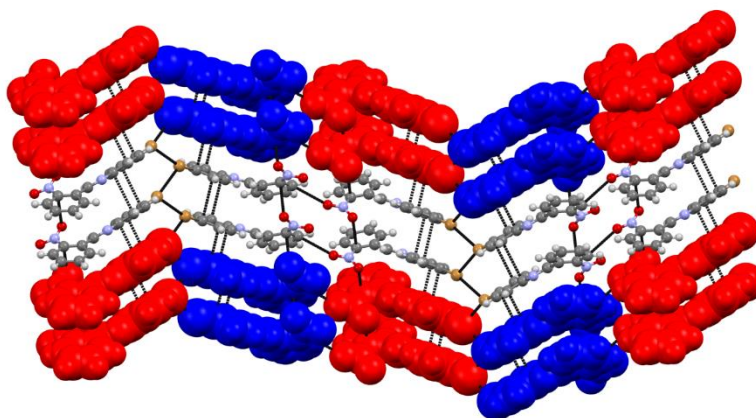
reaktanti		omjer reaktanata	otapalo	η / %	ishod
aldehid	amin				
nba	4Ian	1:1	MeOH	79,44	nba4Ian
	4Bran			83,52	nba4Bran
	4Clan			78,60	nba4Clan



Slika 35. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spojeva: a) **nba4Bran**, b) **nba4Clan** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

4.1.1. Prikaz kristalne strukture **nba4Bran**

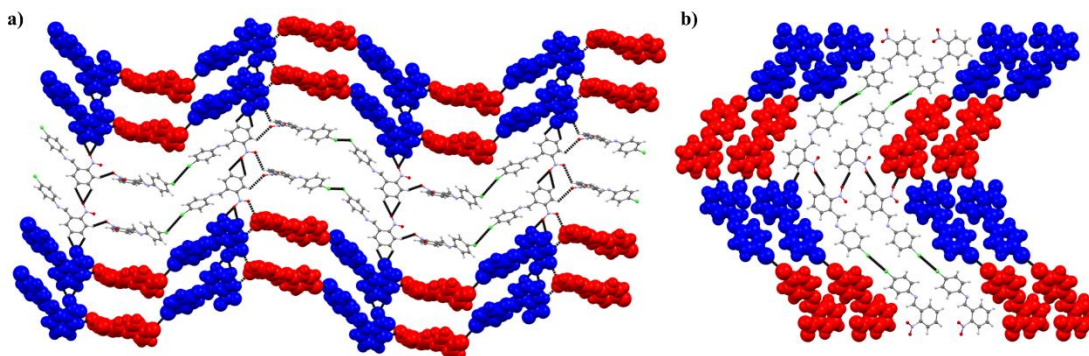
Molekula **nba4Bran** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinična ćelija imina sadrži četiri molekule. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran**. Molekule **nba4Bran** međusobno se povezuju vezama $\pi \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C3-O1}) = 3,285 \text{ \AA}$, $R.S. = 9,0 \%$) te međuhalogenim kontaktima $\text{Br} \cdots \text{Br}$ tipa I ($\theta_1 = 129,50^\circ$, $\theta_2 = 164,76^\circ$; $d(\text{Br-Br}) = 3,592 \text{ \AA}$, $R.S. = 25,0 \%$) u lance, koji se međusobno povezuju u dvije dimenzije dodatnim vezama $\pi \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(\text{C2-O2}) = 3,110 \text{ \AA}$, $R.S. = 13,9 \%$) te $\pi\text{-}\pi^*$, tzv. *stacking* interakcijama, što je prikazano na slici 36. Uz navedene veze, međumolekulsko povezivanje pospješuje i prisutnost niza vodikovih veza.



Slika 36. Povezivanje molekula **nba4Bran** u 2D slojeve međuhalogenim kontaktima $\text{Br} \cdots \text{Br}$ tipa I, $\pi\text{-nitro}$ te $\pi\text{-}\pi^*$ interakcijama.

4.1.2. Prikaz kristalne strukture **nba4Clan**

Molekula **nba4Clan** kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$ s četiri molekule u jediničnoj ćeliji te jednom molekulom **nba4Clan** u asimetričnoj jedinici. U kristalu molekule **nba4Clan** međusobno se povezuju međuhalogenim kontaktima $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ tipa I ($\theta_1 = 130,14^\circ$, $\theta_2 = 163,12^\circ$; $d(\text{Cl1}-\text{Cl1}) = 3,517 \text{ \AA}$, $R.S. = 14,6 \%$) te vodikovim vezama $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($d(\text{H4A}-\text{O1B}) = 2,731 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,9 \%$) koje su prikazane na slici 37.



Slika 37. Povezivanje molekula **nba4Clan** kontaktima $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ u a) 2D lance b) 2D mreže.

4.2. Rezultati i rasprava sinteze kokristala

Provedene su mehanokemijske sinteze i kokristalizacije iz otopine korištenih imina s perhalogeniranim donorima halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**. Mehanokemijske sinteze kokristala provedene su uz korištenje male količine otapala, u ekvimolarnom omjeru reaktanata, pri čemu su se varirali parametri poput vrste otapala, promjera kuglice i vremena provođenja same sinteze. Kristalizacije iz otopine postavljene su iz više otapala različite polarosti i različitog tlaka para (acetone, EtOH, MeOH, MeCN, MeNO₂, CH₂Cl₂) kako bi se ispitale mogućnosti kokristalizacije, ali i priredili jedinični kristali dovoljno kvalitetni za određivanje kristalne i molekulske strukture difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Dobiveni produkti okarakterizirani su usporedbom rentgenskih difraktograma praha reaktanata i produkata, a identifikacija je upotpunjena njihovom usporedbom s izračunatim difraktogramima praha dobivenima iz strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima. Uz navedeno, dobiveni produkti su okarakterizirani i termički

(TGA, DSC). Difraktogrami praha pokusa koji nisu rezultirali sintezom kokristala nalaze se u Dodatku (slike D8-D19).

Oni kokristali čija se sinteza pokazala uspješnom i mehanokemijski i iz otopine sintetizirani su i u jednom koraku mehanokemijski. Trokomponentna mehanokemijska sinteza u jednom koraku provedena je uz ono otapalo koje se u ranijim sintezama pokazalo pogodnim. Dobiveni praškasti produkt također je analiziran rentgenskom difrakcijom te je napravljena usporedba difraktograma praha produkta trokomponentne sinteze u jednom koraku s difraktogramima praha polaznih reaktanata, imina te izračunatih difraktograma dobivenih iz strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima.

4.2.1. Sinteza kokristala **nba4Ian** s perhalogeniranim donorima halogenske veze

U slučaju kokristalizacije **nba4Ian** s perhalogeniranim donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni jedinični kristali kokristala (**nba4Ian**)(**13tfib**) i (**nba4Ian**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripravljena kristalizacijom iz otopine i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom. Kokristalizacija **nba4Ian** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala, već je dobivena smjesa produkata ili sam imin. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** s perhalogeniranim donorima halogenske veze dan je u tablicama 7. i 8., te slikama 38. i 39. Na temelju ovih rezultata, provedena je trokomponentna sinteza kokristala u jednom koraku iz **nba**, **4Ian** i odgovarajućeg donora (**13tfib** ili **135tfib**) te je usporedbom difraktograma prahova produkata mehanokemijske sinteze ustanovljeno slaganje s difraktogramima prahova koji odgovaraju kokristalima (**nba4Ian**)(**13tfib**), odnosno (**nba4Ian**)(**135tfib**), što je prikazano na slikama 38. i 39. te u tablici 9.

Tablica 7. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** s perhalogeniranim donorima halogenske veze tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

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

	12tfib			30	7	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib			60	7	imin	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib			20,0	7	30	imin
	14tfib					imin	
	12tfib					60	imin
	14tfib					imin	
	12tfib	MeCN	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib			60		smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	
	12tfib			60		smjesa reaktanata	
	14tfib					smjesa reaktanata	

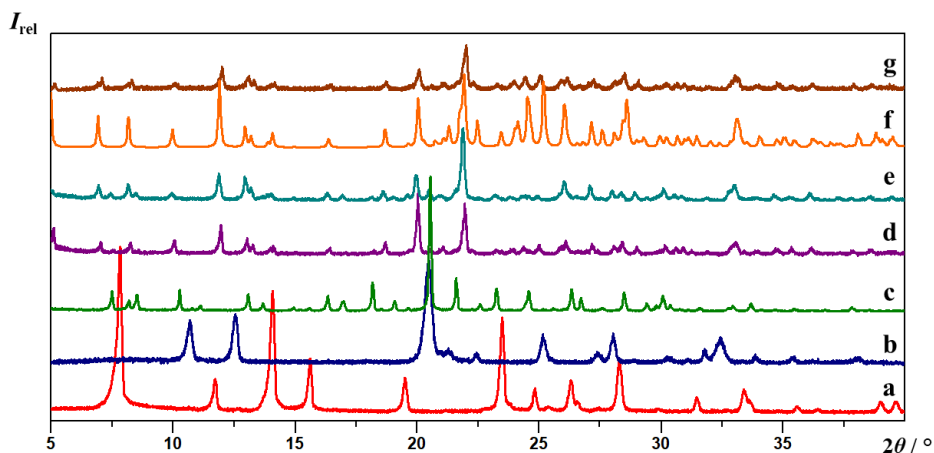
Tablica 8. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Ian** s perhalogeniranim donorima halogenske veze sintezom iz otopine.

reaktanti		otapalo	V _{otapalo} / mL	ishod
A	D			
nba4Ian	12tfib	MeOH	1,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(13tfib)
	12tfib	aceton	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib) + nba4Ian
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	MeCN	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	CH ₂ Cl ₂	0,5	nba4Ian
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib) + nba4Ian
	14tfib			smjesa reaktanata
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)
	12tfib	MeNO ₂	1,0	n/a ¹
	13tfib			(nba4Ian)(13tfib)
	14tfib			n/a
	135tfib			(nba4Ian)(135tfib)

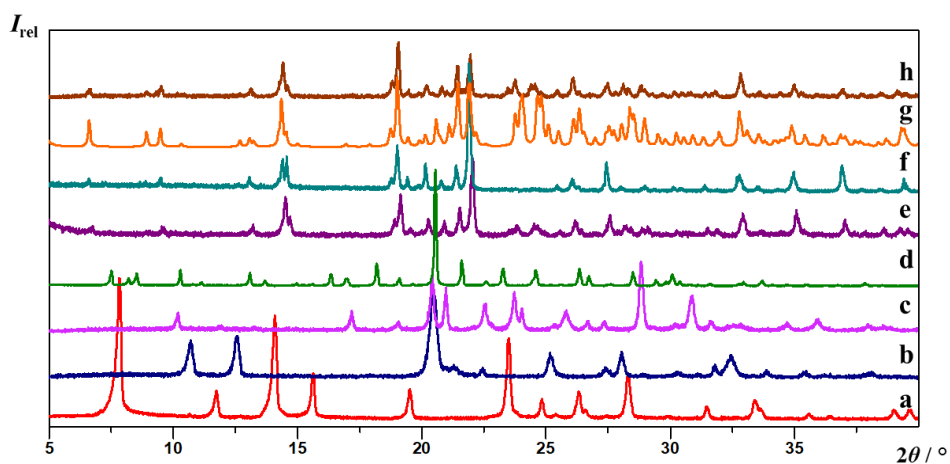
¹op.a.: n/a = eng. *not available*, eksperimentalni podaci nisu dostupni

Tablica 9. Pregled rezultata trokomponentne tekućinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala imina i donora halogenske veze u jednom koraku (AL- aldehyd, AM - amin, D - donor halogenske veze).

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



Slika 38. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Ian**, c) **nba4Ian**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **13tfib** uz dodatak acetona, e) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Ian** i **13tfib** u acetonu, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nba4Ian**)(**13tfib**), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Ian** i **13tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



Slika 39. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Ian**, c) **135tfib**, d) **nba4Ian**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **135tfib** uz dodatak acetona, f) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Ian** i **135tfib** u CH_2Cl_2 , g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nba4Ian**)(**135tfib**), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Ian** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.

4.2.2. Sinteza kokristala **nba4Bran** s perhalogeniranim donorima halogenske veze

U slučaju kokristalizacije **nba4Bran** s perhalogeniranim donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni jedinični kristali kokristala: (**nba4Bran**)(**13tfib**) i (**nba4Bran**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripravljena kristalizacijom iz otopine i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom. Kao i kod **nba4Ian** kokristalizacija **nba4Bran** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** s perhalogeniranim donorima halogenske veze dan je u tablicama 10. i 11., te slikama 40. i 41. Na temelju ovih rezultata, provedena je trokomponentna sinteza kokristala u jednom koraku iz **nba**, **4Bran** i odgovarajućeg donora (**13tfib** ili **135tfib**) te je usporedbom difraktograma prahova produkata mehanokemijske sinteze ustanovljeno slaganje s difraktogramima prahova koji odgovaraju kokristalima (**nba4Bran**)(**13tfib**), odnosno (**nba4Bran**)(**135tfib**), što je prikazano na slikama 40. i 41. te u tablici 12.

Tablica 10. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** s perhalogeniranim donorima halogenske veze tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

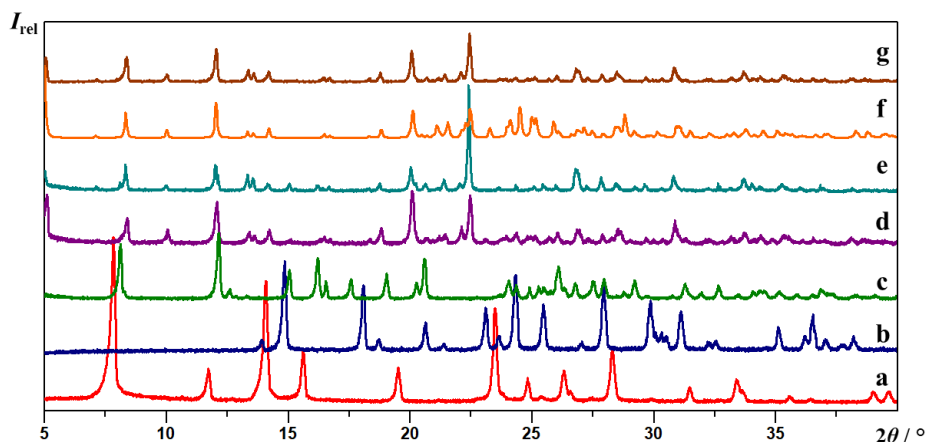
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod		
A	D							
nba4Bran	12tfib	aceton	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata		
	13tfib					(nba4Bran)(13tfib)		
	14tfib					smjesa reaktanata		
	135tfib					(nba4Bran)(135tfib)		
	12tfib			60	2·5	n/a		
	14tfib	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

Tablica 11. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Bran** s perhalogeniranim donorima halogenske veze sintezom iz otopine.

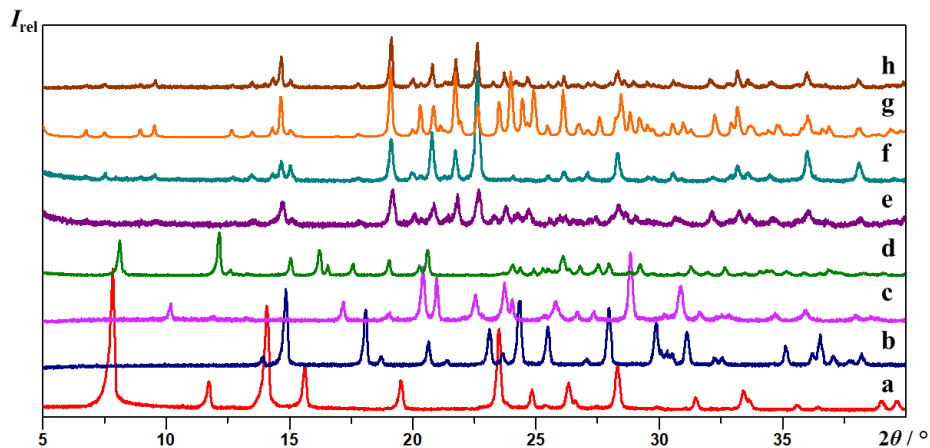
reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \text{mL}$	ishod
A	D			
nba4Bran	13tfib	MeOH	1,0	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	acetone	0,5	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	MeCN	0,5	(nba4Bran)(13tfib)
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
	13tfib	CH_2Cl_2	0,5	(nba4Bran)(13tfib) + nba4Bran
	135tfib			(nba4Bran)(135tfib)
13tfib	MeNO_2	0,5	(nba4Bran)(13tfib)	
135tfib			(nba4Bran)(13tfib)	

Tablica 12. Pregled rezultata trokomponentne tekućinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala imina i donora halogenske veze u jednom koraku (AL- aldehyd, AM - amin, D - donator halogenske veze).

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



Slika 40. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Bran**, c) **nba4Bran**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **13tfib** uz dodatak acetona, e) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Bran** i **13tfib** u MeCN, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **(nba4Bran)(13tfib)**, g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Bran** i **13tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



Slika 41. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Bran**, c) **135tfib**, d) **nba4Bran**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **135tfib** uz dodatak acetona, f) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Bran** i **135tfib** u MeOH, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nba4Bran**)(**135tfib**), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Bran** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.

4.2.3. Sinteza kokristala **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze

U slučaju kokristalizacije **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze, uspješno su pripremljeni jedinični kristali kokristala: (**nba4Clan**)(**13tfib**) i (**nba4Clan**)(**135tfib**). Oba su kokristala pripremljena kristalizacijom iz otopine i tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom. Kao i kod prethodna dva imina kokristalizacija **nba4Clan** s **12tfib** i **14tfib** nije rezultirala nastankom kokristala. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze dan je u tablicama 13. i 14., te slikama 42. i 43. Na temelju ovih rezultata, provedena je trokomponentna sinteza kokristala u jednom koraku iz **nba**, **4Clan** i odgovarajućeg donora (**13tfib** ili **135tfib**) te je usporedbom difraktograma prahova produkata mehanokemijske sinteze ustanovljeno slaganje s difraktogramima prahova koji odgovaraju kokristalima (**nba4Clan**)(**13tfib**), odnosno (**nba4Clan**)(**135tfib**), što je prikazano na slikama 42. i 43. te u tablici 15.

Tablica 13. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom.

reaktanti		otapalo	$V_{\text{otapalo}} / \mu\text{L}$	t / min	$d_{\text{kuglice}} / \text{mm}$	ishod
A	D					
nba4Clan	12tfib	acetone	15,0	30	2·5	smjesa reaktanata
	13tfib					(nba4Clan)(13tfib)
	14tfib					smjesa reaktanata

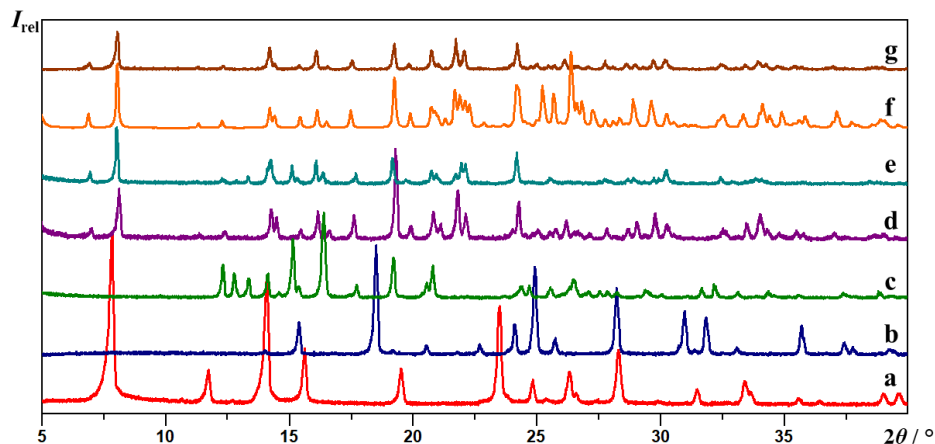
	135tfib					(nba4Clan)(135tfib)
	12tfib					n/a
	14tfib			60	2·5	smjesa reaktanata
	12tfib					smjesa reaktanata
	14tfib			30	7	smjesa reaktanata
	12tfib					n/a
	14tfib			60	7	smjesa reaktanata
	12tfib					smjesa reaktanata
	14tfib		20,0	30	7	smjesa reaktanata
	12tfib			60		smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib	MeCN	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib	MeNO ₂	20,0	30	2·7	smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata
	12tfib			60		smjesa reaktanata
	14tfib					smjesa reaktanata

Tablica 14. Pregled rezultata sinteze kokristala **nba4Clan** s perhalogeniranim donorima halogenske veze sintezom iz otopine.

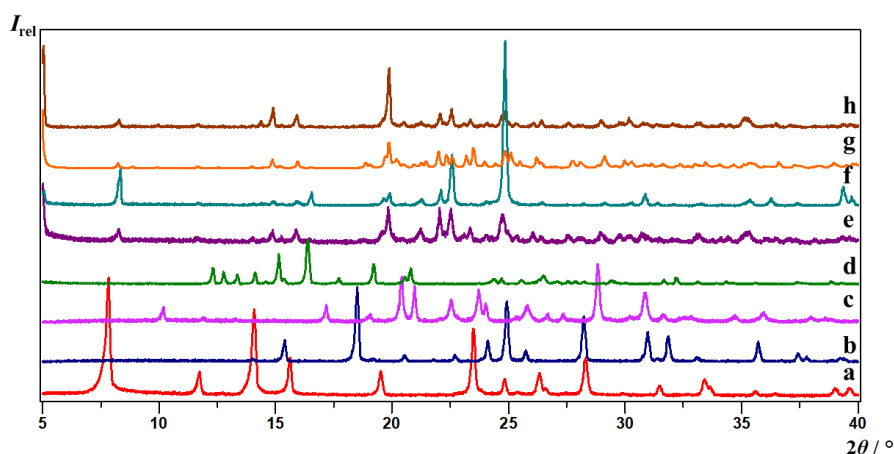
reaktanti		otapalo	V _{otapalo} / mL	ishod
A	D			
nba4Clan	13tfib	MeOH	1,0	(nba4Clan)(13tfib) + nba4Clan (polimorf 2)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	acetone	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	MeCN	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	CH ₂ Cl ₂	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)
	13tfib	MeNO ₂	0,5	(nba4Clan)(13tfib)
	135tfib			(nba4Clan)(135tfib)

Tablica 15. Pregled rezultata trokomponentne tekućinom potpomognute mehanokemijske sinteze kokristala imina i donora halogenske veze u jednom koraku (AL- aldehyd, AM - amin, D - donator halogenske veze).

reaktanti			omjer reaktanata	otapalo	d _{kuglice} / mm	t / min	ishod
AL	AM	D					
nba	4Clan	13tfib	1:1:1	acetone	2·5	30	(nba4Clan)(13tfib)
nba	4Clan	135tfib					(nba4Clan)(135tfib)



Slika 42. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Clan**, c) **nba4Clan**, d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **13tfib** uz dodatak acetona, e) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Clan** i **13tfib** u acetonu, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nba4Clan**)(**13tfib**), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Clan** i **13tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.



Slika 43. Difraktogrami: a) **nba**, b) **4Clan**, c) **135tfib**, d) **nba4Clan**, e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **135tfib** uz dodatak acetona, f) produkta dobivenog sintezom iz otopine **nba4Clan** i **135tfib** u MeOH, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekularnoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**nba4Clan**)(**135tfib**), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba**, **4Clan** i **135tfib** uz dodatak acetona u stehiometrijskom omjeru 1:1:1.

4.3. Rasprava rezultata difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

U okviru ovog rada, kristalizacijom iz otopine pripravljeno je šest kokristala čija je kristalna struktura određena metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Pripremljeni su kokristali: (**nba4Ian**)(**13tfib**), (**nba4Ian**)(**135tfib**), (**nba4Bran**)(**13tfib**), (**nba4Bran**)(**135tfib**),

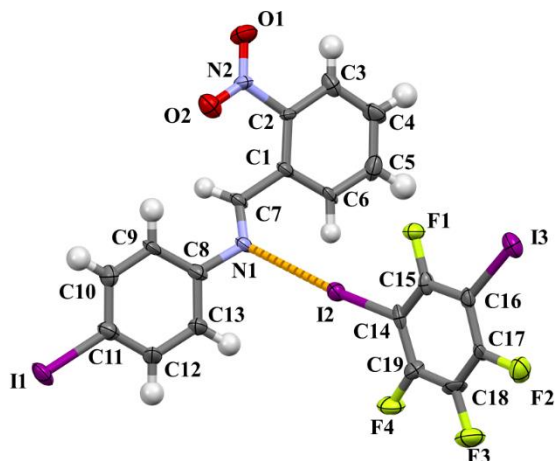
(**nba4Clan**)(**13tfib**), (**nba4Clan**)(**135tfib**). Iako su stabilni i ne raspadaju se stajanjem na zraku, svi su kokristali snimani u struji zraka pri $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$, radi dobivanja što kvalitetnijih difrakcijskih podataka. Pri rješavanju struktura kokristala vodikovi atomi smješteni su na svoje geometrijski izračunate položaje gdje je udaljenost $\text{C-H} = 0,93\text{ \AA}$ i $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$, te su njihovi položaji utočnjeni koristeći *riding* model. Strukture kokristala (**nba4Clan**)(**13tfib**) i (**nba4Clan**)(**135tfib**) riješene su kao sraslaci (*twin*) dviju jediničnih ćelija različitih orijentacija.

Molekulske strukture pripremljenih kokristala s oznakama atoma prikazane su na slikama 44., 47., 49., 52., 55. i 58. Na osnovi preklapanja difraktograma praškastih uzoraka pripremljenih kokristala sintezom iz otopine te difraktograma računatih na temelju njihovih strukturnih parametara, identificirani su pripremljeni spojevi, čime je ostvaren uvid i u njihovu faznu čistoću.

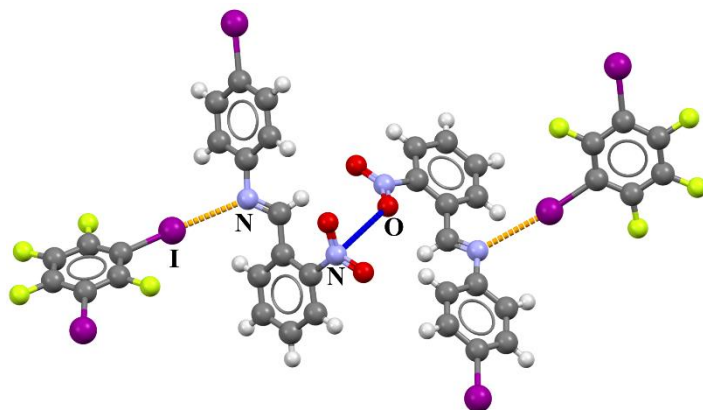
4.3.1. Kokristal (**nba4Ian**)(**13tfib**)

Kokristal (**nba4Ian**)(**13tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinična ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Ian** i jednu molekulu **13tfib**. Molekule **nba4Ian** povezane su s molekulama **13tfib** halogenskom vezom $\text{N}_{\text{imin}} \cdots \text{I}$ ($d(\text{N1-I2}) = 2,975\text{ \AA}$, $R.S. = 28,5\%$)², prikazanom na slici 44. Molekule **nba4Ian** međusobno se povezuju pnikogenskom vezom $\text{N}_{\text{nitro}} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ ($d(\text{N2(1)-O2(2)}) = 3,126\text{ \AA}$, $R.S. = 10,7\%$), prikazanom na slici 45. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i međuhalogeni kontakt $\text{I} \cdots \text{I}$ tipa II ($\theta_1 = 168,13^{\circ}$, $\theta_2 = 81,62^{\circ}$; $d(\text{I2-I3}) = 3,951\text{ \AA}$, $R.S. = 17,0\%$) te međuhalogeni kontakt $\text{I} \cdots \text{F}$ tipa I ($\theta_1 = 128,51^{\circ}$, $\theta_2 = 100,31^{\circ}$; $d(\text{I3-F4}) = 3,554\text{ \AA}$, $R.S. = 11,4\%$), koje su prikazane na slici 46., a kompleksi se u 3D dodatno povezuju vodikovim vezama $\text{C-H} \cdots \text{O}$ i $\text{C-H} \cdots \text{I}$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ i π -halogen.

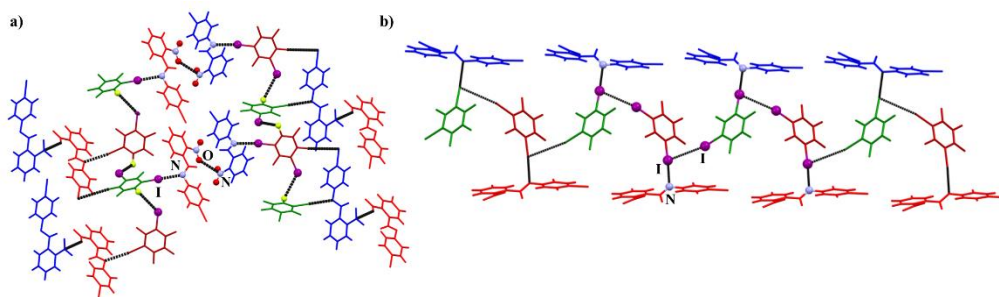
² Za račun relativnih skraćenja korišteni su redefinirani radijusi prema ref. 79.



Slika 44. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Ian)(13tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



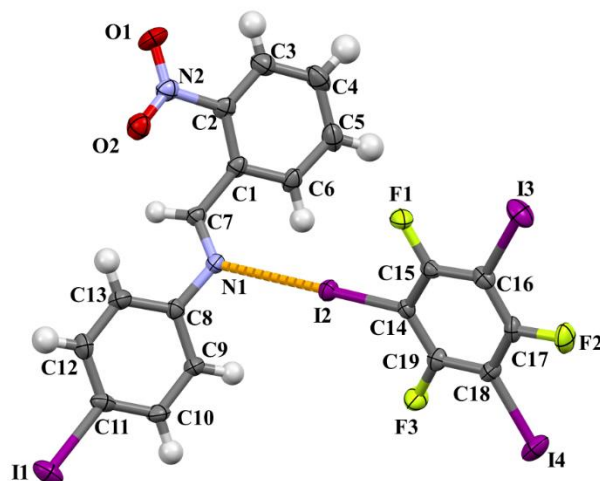
Slika 45. Prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Ian)(13tfib)** s istaknutim pnikogenskim $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo) te halogenskim vezama $N \cdots I$ (narančasto).



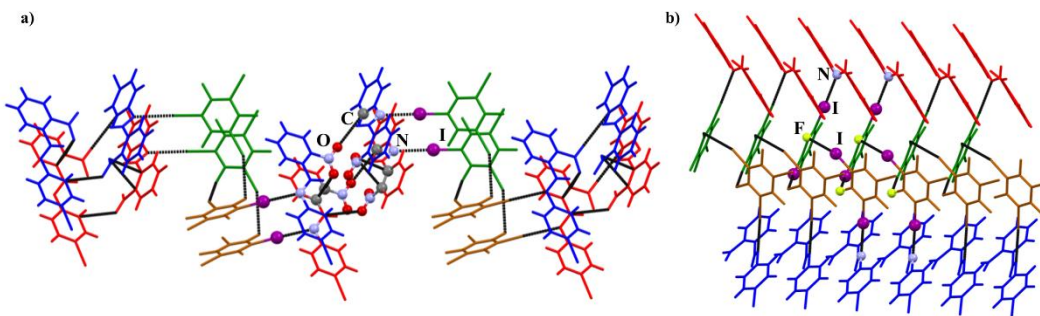
Slika 46. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksâ **(nba4Ian)(13tfib)** u a) 2D mreže s označenim pnikogenskim $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ te halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktom $I \cdots F$ tipa I, b) 2D slojeve s istaknutim halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktom $I \cdots I$ tipa II.

4.3.2. Kokristal (*nba4I*an)(*135t*fib)

Kokristal (**nba4I**an)(**135t**fib) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$. Jedinična ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4I**an i jednu molekulu **135t**fib. Molekule **nba4I**an povezane su s molekulama **135t**fib halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I2) = 2,975 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,7\%$), prikazanom na slici 47.. Molekule **nba4I**an međusobno se povezuju interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -nitro. Moguće je opisati tri različite interakcije π -nitro duljina $3,092 \text{ \AA}$ ($C1-O2$, $R.S. = 14,3 \%$), $3,264 \text{ \AA}$ ($C2-O2$, $R.S. = 9,6 \%$) te $3,311 \text{ \AA}$ ($C13-O1$, $R.S. = 8,3 \%$), prikazani na slici 48.a. Opisani se monomeri dalje slažu u 2D mrežu nizom interakcija poput vodikovih veza $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ veza i međuhalogenog kontakta $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 117,68^\circ$, $\theta_2 = 154,17^\circ$; $d(I3-F1) = 3,306 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,6 \%$) koji je ujedno i prikazan na slici 48.b, kao i međuhalogeni kontakt $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 143,70^\circ$, $\theta_2 = 84,69^\circ$; $d(I2-I4) = 4,039 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,1 \%$).



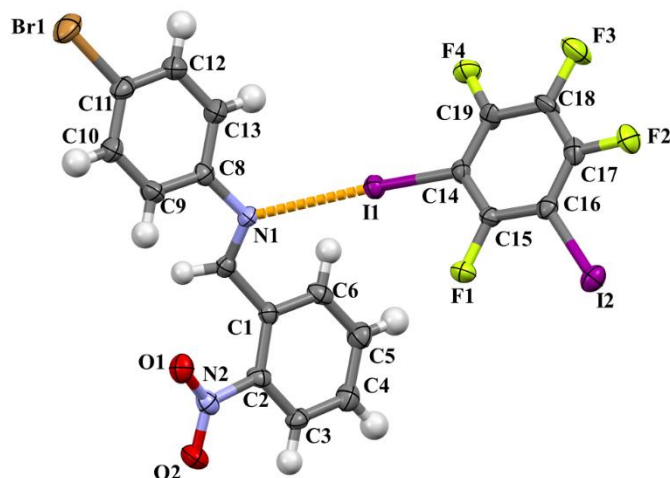
Slika 47. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**nba4I**an)(**135t**fib) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



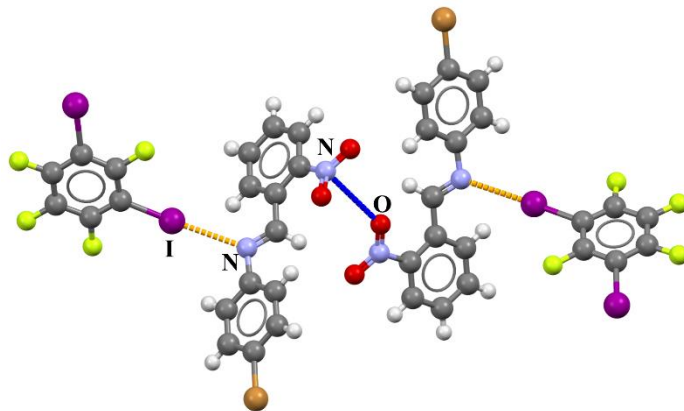
Slika 48. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa (**nba4I**an)(**135t**fib) u 2D mreže s istaknutom a) halogenskom vezom $N \cdots I$ i π -nitro interakcijama, b) halogenskom vezom $N \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I.

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

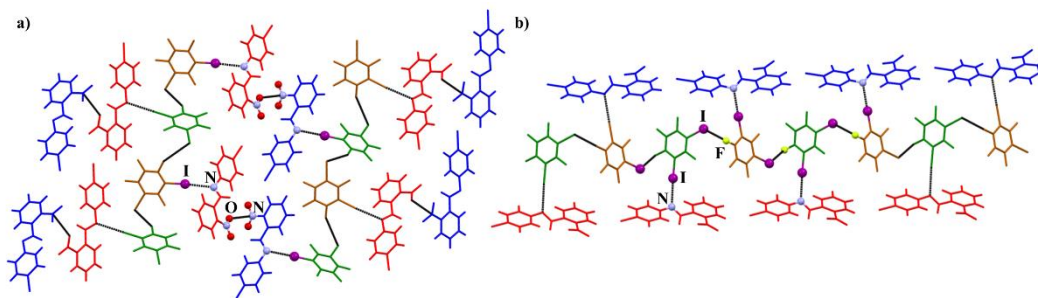
Kokristal (**nba4Bran**)(**13tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_12_12_1$. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran** i jednu molekulu **13tfib**. Molekule **nba4Bran** povezane su s molekulama **13tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 2,963 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,9 \%$), prikazanom na slici 49. Molekule **nba4Bran** međusobno se povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O1(2)) = 3,085 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,9\%$), prikazanom na slici 50. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruju se i međuhalogeni kontakti $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 96,30^\circ$, $\theta_2 = 128,46^\circ$; $d(I2-F4) = 3,542 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,7 \%$), te međuhalogeni kontakti $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 167,75^\circ$, $\theta_2 = 80,53^\circ$; $d(I1-I2) = 3,83 \text{ \AA}$, $R.S. = 19,5 \%$), koji su prikazane na slici 51., a molekule se dodatno povezuju i vodikovim vezama $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



Slika 49. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**nba4Bran**)(**13tfib**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



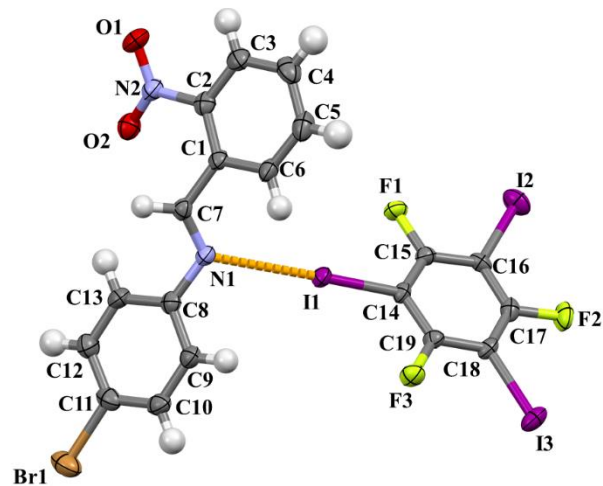
Slika 50. Prikaz diskretnog kompleksa (**nba4Bran**)(**13tfib**) s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo).



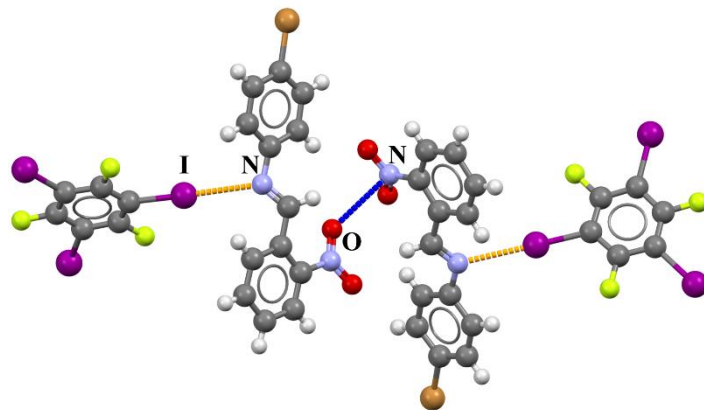
Slika 51. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Bran)(13tfib)** u 2D mreže s istankutim a) halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I.

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

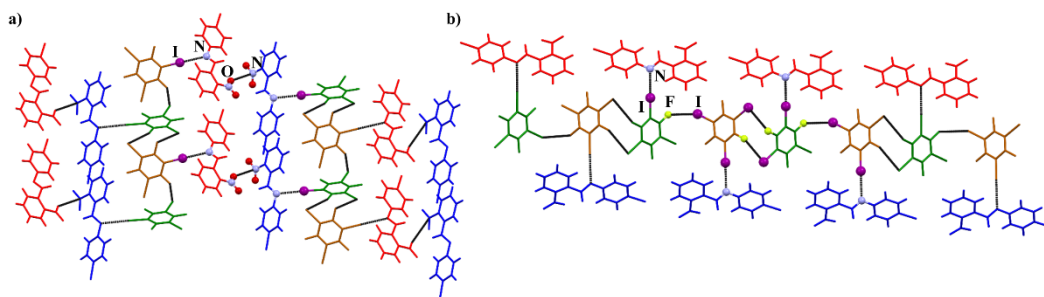
Kokristal **(nba4Bran)(135tfib)** kristalizira u prostornoj grupi $P2_1$. Jedinčna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Bran** i jednu molekulu **135tfib**. Molekule **nba4Bran** povezane su s molekulama **135tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 2,973 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,7 \%$), prikazanom na slici 52. Molekule **nba4Bran** međusobno se povezuju pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O2(2)) = 3,077 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,1 \%$), prikazanom na slici 53. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i halogenska veza $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 83,73^\circ$, $\theta_2 = 144,25^\circ$; $d(I1-I3) = 3,946 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,1 \%$) te međuhalogeni kontakti $I \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 154,42^\circ$, $\theta_2 = 114,71^\circ$; $d(I2-F1) = 3,230 \text{ \AA}$, $R.S. = 19,4 \%$) i tipa II ($\theta_1 = 161,45^\circ$, $\theta_2 = 73,73^\circ$; $d(I3-F3) = 3,583 \text{ \AA}$, $R.S. = 10,6 \%$) koji su prikazani na slici 54., kao i vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



Slika 52. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Bran)(135tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



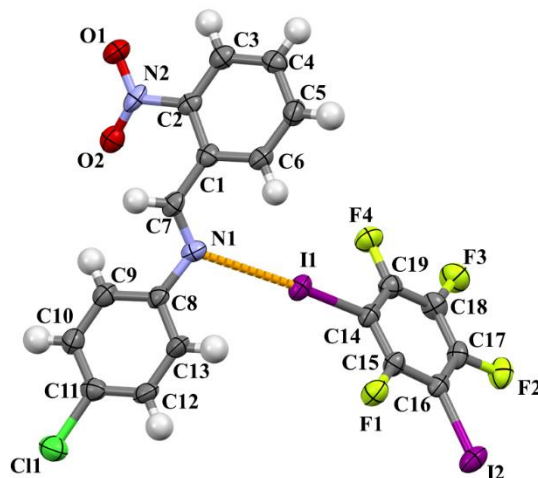
Slika 53. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba4Bran)(135tfib)** s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo).



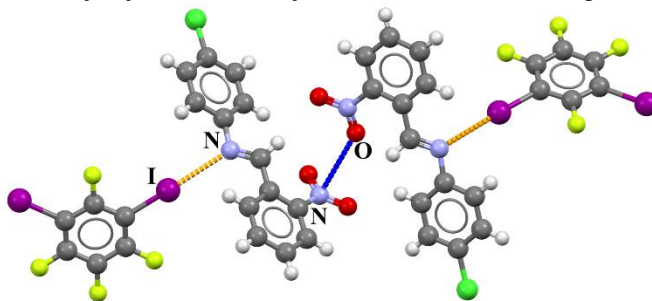
Slika 54. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Bran)(135tfib)** u 2D mreže s istankutim a) halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa I.

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

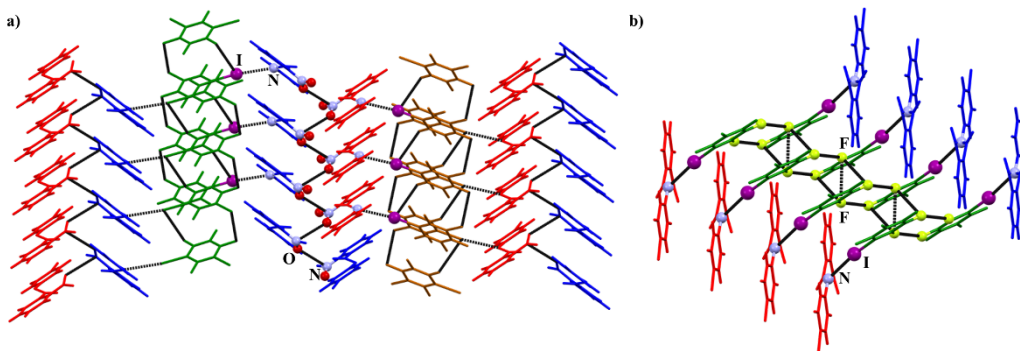
Kokristal (**nba4Clan**)(**13tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$. Jedinčna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Clan** i jednu molekulu **13tfib**. Molekule **nba4Clan** povezane su s molekulama **13tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 3,005 \text{ \AA}$, $R.S. = 27,9 \%$), prikazanom na slici 55. Molekule **nba4Clan** međusobno su povezane pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O1(2)) = 3,104 \text{ \AA}$, $R.S. = 11,3 \%$). Opisani diskretni kompleksi povezuju se, uz navedenu halogensku i pnikogensku, i međuhalogenim kontaktima $F \cdots F$ tipa I ($\theta_1 = 147,55^\circ$, $\theta_2 = 146,69^\circ$; $d(F3-F4) = 2,859 \text{ \AA}$, $R.S. = 12,3 \%$), koje su prikazane na slikama 56. i 57., kao i vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



Slika 55. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**nba4Clan**)(**13tfib**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



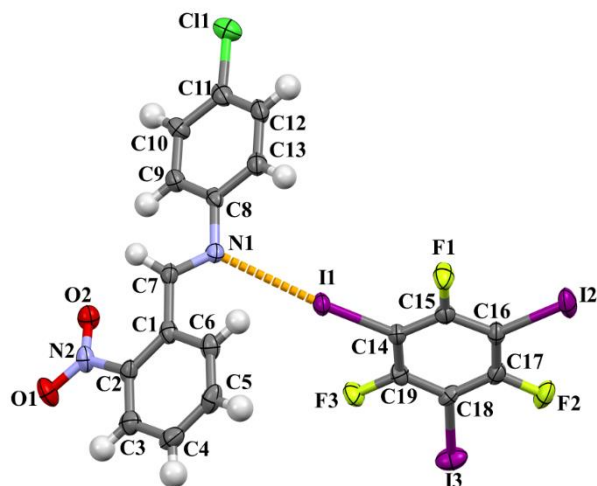
Slika 56. Prikaz diskretnog kompleksa (**nba4Clan**)(**13tfib**) s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (crveno).



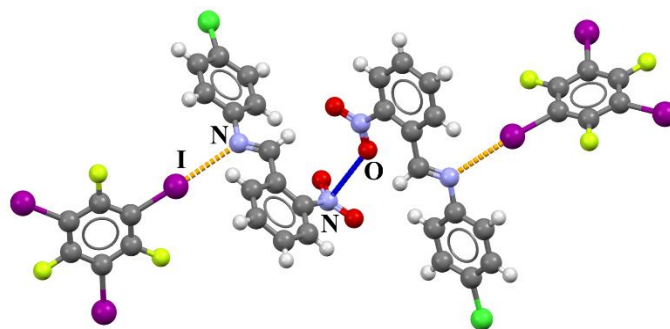
Slika 57. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa (**nba4Clan**)(**13tfib**) u a) 2D mreže s istankutim halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) 2D slojeve s istankutim halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $F \cdots F$ tipa I.

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

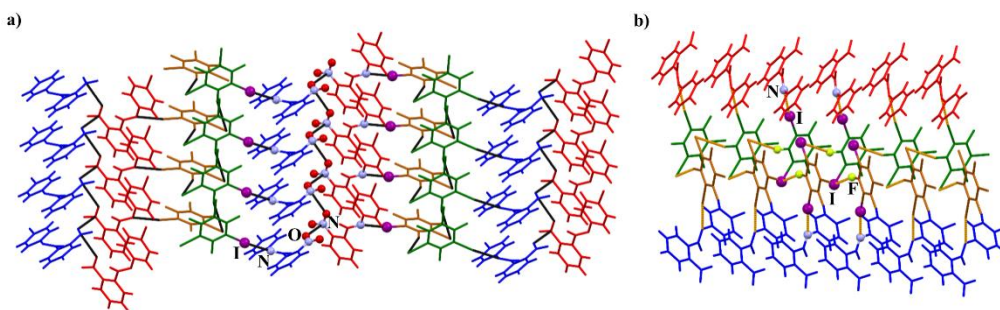
Kokristal (**nba4Clan**)(**135tfib**) kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/n$. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **nba4Clan** i jednu molekulu **135tfib**. Molekule **nba4Clan** povezane su s molekulama **135tfib** halogenskom vezom $N_{\text{imin}} \cdots I$ ($d(N1-I1) = 2,967 \text{ \AA}$, $R.S. = 28,8 \%$), prikazanom na slici 58. Molekule **nba4Clan** međusobno su povezane pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ ($d(N2(1)-O1(2)) = 2,877 \text{ \AA}$, $R.S. = 17,8\%$), prikazanoj na slici 59. Opisani diskretni kompleksi povezuju se nizom kontakata: uz navedenu halogensku i pnikogensku, ostvaruje se i halogenska veza $I \cdots F$ ($\theta_1 = 162,23^\circ$, $\theta_2 = 73,00^\circ$; $d(I2-F1) = 3,471 \text{ \AA}$, $R.S. = 13,4 \%$) te međuhalogeni kontakt tipa I ($\theta_1 = 144,03^\circ$, $\theta_2 = 156,14^\circ$; $d(I3-F3) = 3,384 \text{ \AA}$, $R.S. = 15,6 \%$) kao i međuhalogeni kontakti $I \cdots I$ tipa II ($\theta_1 = 146,82^\circ$, $\theta_2 = 80,54^\circ$; $d(I1-I2) = 3,956 \text{ \AA}$, $R.S. = 16,9 \%$), koje su prikazane na slici 60., a kompleksi se dodatno povezuju vodikovom vezom $C-H \cdots O$ te $C-H \cdots I$ te interakcijama $\pi-\pi^*$ te π -halogen.



Slika 58. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **(nba4Clan)(135tfib)** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka pokazuju 50% vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika 59. Prikaz diskretnog kompleksa **(nba4Clan)(135tfib)** s označenom halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ (narančasto) i pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ (plavo).



Slika 60. Prikaz povezivanja diskretnih kompleksa **(nba4Clan)(135tfib)** u 2D mreže s istankutim a) halogenskim $N_{\text{imin}} \cdots I$ i pnikogenskim vezama $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, b) halogenskim vezama $N_{\text{imin}} \cdots I$ i međuhalogenim kontaktima $I \cdots F$ tipa II.

4.3.7. Analiza halogenskih i pnikogenskih veza u pripravljenim kokristalima

Kod svih šest pripravljenih kokristala, halogenska je veza ostvarena između iminskog dušikovog atoma te atoma joda, dok je pnikogenska veza ostvarena između dušikovog atoma nitro skupine jedne molekule imina te kisikovog atoma nitro skupine druge molekule imina, osim u slučaju **(nba4Ian)(135tfib)** gdje su ostvarene π -nitro interakcije između kisikovog atoma nitro skupine imina te benzenskog prstena u iminu. Pregled duljina i kutova halogenskih i pnikogenskih veza te njihova usporedba s prosječnom vrijednosti duljine halogenske i pnikogenske veze izvedene iz CSD pretrage dana je u tablicama 16–18.

Tablica 16. Pregled duljina i kutova ostvarenih halogenskih veza $N_{\text{imin}} \cdots I$ i njihovih relativnih skraćenja.

kokristal	halogenska veza	duljina halogenske veze / Å	R.S. / %	$\theta(C-I \cdots N)$ / °	usporedba s prosjekom $N \cdots I$
(nba4Ian)(13tfib)	$I2 \cdots N1$	2,975	28,7	172,76	kraća
(nba4Ian)(135tfib)	$I2 \cdots N1$	2,975	28,7	177,50	kraća
(nba4Bran)(13tfib)	$I1 \cdots N1$	2,963	28,9	172,26	kraća
(nba4Bran)(135tfib)	$I1 \cdots N1$	2,973	28,7	177,13	kraća
(nba4Clan)(13tfib)	$I1 \cdots N1$	3,005	27,9	173,23	kraća
(nba4Clan)(135tfib)	$I1 \cdots N1$	2,967	28,8	172,05	kraća

Tablica 17. Pregled duljina ostvarenih međuhalogenih kontakata $X \cdots X$ ($X = F, I$), kutova i njihovih relativnih skraćenja

kokristal	interhalogeni kontakt	tip kontakta	duljina kontakta / Å	R.S. / %	$\theta_1(C-X \cdots X)$ / °	$\theta_2(C-X \cdots X)$ / °
(nba4Ian)(13tfib)	$I2 \cdots I3$	II	3,951	17,0	168,13	81,62
	$I3 \cdots F4$	I	3,554	11,4	100,31	128,51
(nba4Ian)(135tfib)	$I3 \cdots F1$	I	3,306	17,6	117,68	154,17
	$I2 \cdots F4$	II	4,039	15,1	143,70	84,69
(nba4Bran)(13tfib)	$I2 \cdots F4$	I	3,542	11,7	128,46	96,30
	$I1 \cdots I2$	II	3,830	19,5	167,75	80,53
(nba4Bran)(135tfib)	$I2 \cdots F1$	I	3,230	19,4	154,42	114,71
	$I1 \cdots F3$	II	3,583	10,6	161,45	73,73
	$I2 \cdots F1$	II	3,230	19,4	154,42	114,71
(nba4Clan)(13tfib)	$F3 \cdots F4$	I	2,859	12,3	147,55	146,69
(nba4Clan)(135tfib)	$I2 \cdots F1$	II	3,471	13,4	162,23	73,00
	$I3 \cdots F3$	I	3,384	15,6	144,06	156,14
	$I1 \cdots I2$	II	3,956	16,9	146,82	80,54

Tablica 18. Pregled duljina i kutova ostvarenih pnikogenskih veza $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$ i njihovih relativnih skraćenja.

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

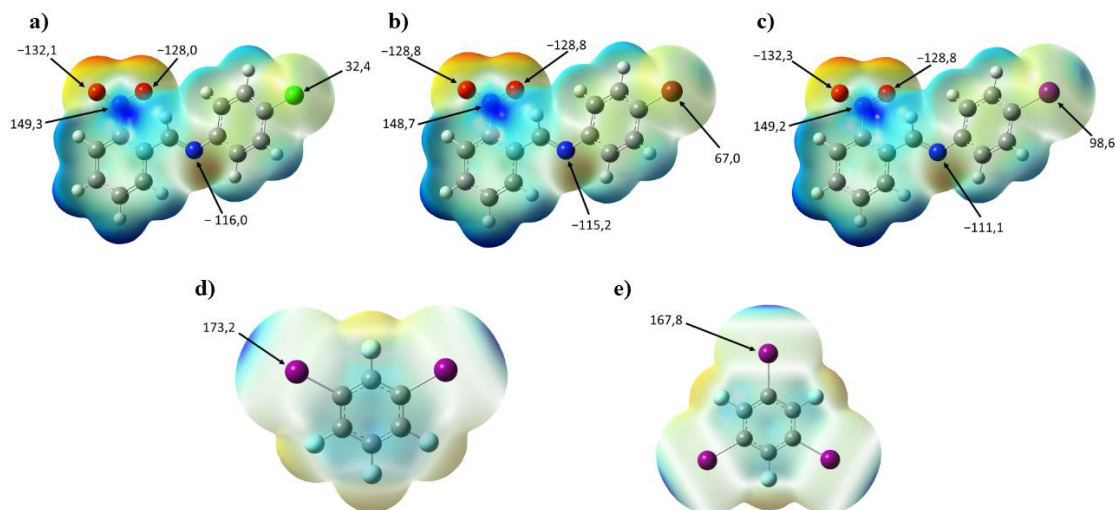
Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako je halogenska veza $N \cdots I$ kraća i usmjerenija od prosjeka ($R.S. = 19,2\%$ s prosječnim kutom od $166,00^\circ$) što upućuje da su dobivene halogenske veze ujedno i jače od prosjeka. Ukoliko promatramo pnikogensku vezu $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$, u sustavima gdje je dodatno prisutna i halogenska veza $N \cdots I$, sve su interakcije usporedive duljine i usmjerenja u odnosu na prosječne vrijednosti ($R.S. = 11,6\%$ s prosječnim kutom od $136,90^\circ$). Svakako je najzanimljivije upravo što je akceptorski atom halogenske veze iminski dušikov atom, što je za ovakav tip sustava novost. Pretragom CSD baze pronađen je samo jedan sustav u kojem se halogenska veza ostvaruje putem iminskog dušika, no čak je i u tom rezultatu ta $C=N$ dvostruka veza ostvarena unutar imidazolnog prstena te se ne radi o iminu dobivenim kondenzacijom iz aldehida i amina, zbog čega dobiveni rezultati dodatno dobivaju na važnosti. Prema navedenom, opaženi rezultati kvantitativno se slažu s CSD pretragom, no kvalitativno se može govoriti o neočekivanim rezultatima.

Na temelju računalne analize prikazane na slici 61., određene su mape elektronske gustoće molekulskog elektrostatskog potencijala optimiziranih geometrija molekula donora i akceptora halogenske veze. Računalna analiza pokazala je atome O_{nitro} kao najbolje akceptore halogenske veze u sva tri sintetizirana imina, nakon kojih kao drugi najbolji akceptor slijedi N_{imin} . Područje najpozitivnijeg elektrostatskog potencijala u molekulama imina su atomi N_{nitro} u sva tri imina, nakon kojeg slijede odgovarajući halogeni atomi prisutni u iminima, no elektrostatski pozitivniji atomi od navedenih su atomi joda iz molekula donora halogenske veze.

Prema tome, računalna analiza upućuje da je očekivano stvaranje halogenske veze $O_{\text{nitro}} \cdots I$, te bi za povezivanje s N_{imin} ostao N_{nitro} , što je geometrijski vrlo teško izvedivo zbog strukture iminske i nitro skupine. Ta je interakcija zakočena zbog neposredne prisutnosti dvaju kisikovih atoma nitro skupine, koji u blizini N_{imin} djeluju odbijajuće, ali i zbog blizine dvaju benzenskih prstena koji sterički onemogućuju pristup N_{nitro} . Stoga, kako bi se postiglo optimalno

pakiranje molekula u kristalu, sastavnice kokristala povezuju se geometrijski najoptimalnijim načinom, a to je halogenskom $N_{\text{imin}} \cdots I$ te pnikogenskom vezom $N_{\text{nitro}} \cdots O_{\text{nitro}}$.

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



Slika 61. Mapa elektronske gustoće molekuskog elektrostatskog potencijala ($0,002 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) optimizirane geometrije a) **nba4Ian**, b) **nba4Bran**, c) **nba4Clan**, d) **13tfib**, e) **135tfib**. Račun je proveden korištenjem M06-2X/dgdzvp razine teorije. Sve vrijednosti su u kJ mol^{-1} .

4.4. Rasprava rezultata termičke analize

Termička analiza provedena je na kokristalima kojima je određena molekulska i kristalna struktura. Termogravimetrijska analiza pokazala je da se kokristali u potpunosti raspadaju u jednom do dva koraka u temperaturnom rasponu od 48 do 301 °C, što je prikazano u tablici 19. Temperature početka raspada kokristala kreću se od 48 °C za (**nba4Bran**)(**13tfib**) do 98 °C za (**nba4Ian**)(**135tfib**). U svim pripremljenim kokristalima molekule donora i akceptora povezane su halogenskim vezama u diskretne molekulske komplekse. Razlika u temperaturama početka raspada molekula kokristala u odnosu na polazne imine moguće je pripisati hlapljenju jedne od

komponenti kokristala, što se očituje u gubitku mase. Termogrami se nalaze u Dodatku (slike D20–D29).

Tablica 19. Rezultati pokusa termogravimetrijske analize imina i kokristala dobivenih kristalizacijom iz otopine.

spoj	rezultati TGA	
	$T_r / ^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$
nba4Ian	135–384	89,47
nba4Bran	142–302	85,08
nba4Clan	127–305	88,02
135tfib	105–251	99,51
(nba4Ian)(13tfib)	78–300	84,51
(nba4Ian)(135tfib)	96–300	91,93
(nba4Bran)(13tfib)	48–281	97,61
(nba4Bran)(135tfib)	78–260	98,41
(nba4Clan)(13tfib)	70–260	98,90
(nba4Clan)(135tfib)	93–280	98,18

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

spoj	$T_e / ^\circ\text{C}$
nba4Ian	98,08
nba4Bran	96,20
nba4Clan	91,29
135tfib	155,30
(nba4Ian)(13tfib)	75,92
(nba4Ian)(135tfib)	117,41
(nba4Bran)(13tfib)	79,68
(nba4Bran)(135tfib)	112,69
(nba4Clan)(13tfib)	75,50
(nba4Clan)(135tfib)	107,69

DSC krivulje pripremljenih kokristala pokazuju vrlo jasno razlučene signale taljenja, čije su vrijednosti ispisane u tablici 20. U slučaju kokristala čiji je donor krutina, **135tfib**, vidljivo je da je talište kokristala između tališta odgovarajućih komponenti, što je u skladu s očekivanim termičkim svojstvima kokristala.¹⁰⁴ Ukoliko je donor tekućina na sobnoj temperaturi, kao što je **13tfib**, vidljivo je da se kokristali tale na nižim temperaturama od svojih analoga s **135tfib** kao donorom halogenske veze. Viša tališta kokristala čiji je donor **135tfib** mogu se pojasniti većim brojem međuhalogenih kontakata tipa I i II zbog pristunosti jednog atoma joda u strukturi donora više u odnosu na **13tfib** zbog kojeg molekule kokristala mogu stvarati više interakcija kojima se

postiže gušće pakiranje, a uslijed kojega dolazi do povećanja tališta kokristala s **135tfib**. Nadalje, iz tablice 19. vidljivo je kako je u seriji kokristala s **13tfib** najveće relativno skraćenje prisutno u kokristalu (**nba4Bran**)(**13tfib**) te analogno tome slijedi i najveća temperatura taljenja, koja upućuje na slaganje strukturnih podataka s rezultatima termičke analize. U seriji kokristala s **135tfib** kao donorom halogenske veze, relativna skraćjenja su gotovo jednakih vrijednosti, no ukoliko gledamo usmjerenost iste, kokristal (**nba4Ian**)(**135tfib**) ističe se najusmjerenijom vezom, a kojeg prati i najviša temperatura taljenja.

5. ZAKLJUČAK

U reakciji 2-nitrobenzaldehida i 4-halogenanilina (halogen = Cl, Br, I) sintetizirani su imini **nba4Bran** i **nba4Clan** te **nba4Ian**, koji je poznat iz literature. Pri kokristalizaciji sintetiziranih imina s donorima halogenske veze (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib**), difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (PXRD) i jediničnom kristalu (SCXRD) utvrđena je uspješna sinteza šest novih kokristala: (**nba4Ian**)(**13tfib**), (**nba4Ian**)(**135tfib**), (**nba4Bran**)(**13tfib**), (**nba4Bran**)(**135tfib**), (**nba4Clan**)(**13tfib**) i (**nba4Clan**)(**135tfib**). U svih šest kokristala molekule donora halogenske veze i imina povezane su halogenskom vezom $N_{imin} \cdots I$, dok u njih pet molekule imina dodatno su povezane pnikogenskom vezom $N_{nitro} \cdots O_{nitro}$. U kokristalu (**nba4Ian**)(**135tfib**) ustanovljena je prisutnost interakcija π -sustava i kisikovog atoma nitro skupine. Nadalje, u svim kokristalima diskretni kompleksi povezani su u dvodimenzijske mreže vodikovim vezama i međuhalogenim kontaktima tipa I i II. Mehanokemijskom sintezom uspješno su pripremljeni svi navedeni kokristali, kao i trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku. U skladu s očekivanjima, kristalizacija iz otopine pokazala se prikladnom metodom za pripremu jediničnih kristala. Vrijednosti relativnog skraćivanja i kutova halogenske i pnikogenske veze u skladu su s rezultatima dobivenima pretragom CSD baze. Rezultati računalnih istraživanja, molekulskih potencijala pojedinih atoma donora i akceptora halogenske veze sugeriraju preferirano stvaranje halogenske veze $O_{nitro} \cdots I$, koja se ne ostvaruje zbog gustog pakiranja molekula kokristala u kristalnoj strukturi, a uslijed kojeg i nastaju opažene halogenske i pnikogenske veze. Termička analiza pokazuje da se pripremljeni kokristali u potpunosti raspadaju do 301 °C te da imaju jasno razlučene signale taljenja koji se nalaze pri temperaturama između tališta komponenata. Na temelju termičkih istraživanja, može se zaključiti da su kokristali čiji je donor tekućina pri sobnoj temperaturi (**13tfib**) nižeg tališta te da je kokristal (**nba4Ian**)(**135tfib**) termički najstabilniji. Ovi rezultati daju uvid u mogućnosti istovremenog povezivanja molekula u višekomponentnim sustavima halogenskom i pnikogenskom vezom, ali i otvaraju mogućnosti upotrebe imina dobivenih iz **nba** kao akceptora halogenske veze u višekomponentnim sustavima. Daljnim razvojem istraživanja, moguće je korištenjem različitih amina za sintezu imina dobivenih iz **nba** razviti akceptore halogenske veze s različitim funkcijskim skupinama, koje bi stupanjem u interakcije s donorima halogenske veze mogle stvarati raznovrsne supramolekulske motive s potencijalnom upotrebom u kristalnom inženjerstvu.

6. ZAHVALE

Mojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću, i neposrednoj mentorici, Nei Baus Topić, mag. chem., najveće zahvale. Vaše znanje, energija, komunikativnost, otvorenost prema radu i ljubav prema znanosti ostaje mi urezana kao jedna od najljepših vrlina koje jedan kemičar može (i trebao bi!) imati. Ponosan sam i počašćen što sam Vaš student i diplomant.

Hvala i dr. sc. Nikoli Bedekoviću, na računalnim podacima.

Mojim roditeljima, hvala vam što mi cijeli život dajete vjetar u leđa i potičete da budem najbolja verzija sebe.

Mojoj Miji, hvala ti na podršci i beskrajnim kalkulacijama kroz ovih pet godina.

Mojoj Luciji, hvala ti što si kao druga polutka mojeg mozga i što me uvijek potičeš na razmišljanje.

Mojim Riječanima, Svenu, Leonu, Andru, Tinu, Sari, Svenu i Antoniju, hvala na najljepšim vikendima u najljepšem gradu na svijetu. Zahvalan sam što ste mi oslonac i kad nas dijele kilometri.

Mojoj Idi, hvala ti što si slušala i podnosila sate mojeg pričanja o halogenskoj vezi. Hvala ti što si bila dio mog misaonog procesa i izvlačila me na Sljeme svaku nedjelju.

Mojim dragim kolegama iz Photomatha, hvala na podršci, razumijevanju i susretljivosti. Posebno bih se zahvalio svojim voditeljima timova, Ani Vukčević, Slavici Andačić, Ivanu Jambrešiću i Tomislavu Klariću, koji me potiču na maksimalan učinak, uz pozornost na detalje.

7. LITERATURA

1. G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
2. V. Kumar, P. Scilabra, P. Politzer, G. Terraneo, A. Daolio, F. Fernandez-Palacio, J. S. Murray, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 642–652.
3. V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7245–7429.
4. A. Bauza, A. V. Sharko, G. A. Senchyk, E. B. Rusanov, A. Frontera, K. V. Domasevitch, *CrystEngComm* **19** (2017) 1933–1937.
5. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
6. K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 105–110.
7. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010), 12446–12453.
8. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968), 410–420.
9. G. R. Desiraju, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 6757–6764.
10. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **14** (2008), 747–753.
11. A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 1975–1984.
12. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
13. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
14. G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
15. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
16. 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.
17. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332–5339.

18. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
19. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 3622–3628.
20. T. Piteša, *Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diiminâ kao akceptorâ halogenske veze*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
21. O. Hassel, J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 873.
22. G. Eia, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 139–141.
23. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 275–280.
24. O. Hassel, K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1775–1780.
25. O. Hassel, Chr. Romming, T. Tuftte, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 967–974.
26. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1429–1436.
27. B. Borgen, O. Hassel, Chr. Romming, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2469–2470.
28. P. Groth, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 402–408.
29. E. Damm, O. Hassel, Chr. Romming, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1159–1165.
30. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2851–2866.
31. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 377–383.
32. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327
33. S. Moaven, B. T. Watson, T. J. Polaske, B. M. Karl, D. K. Unruh, N. P. Bowling, A. F. Cozzolino, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 11242–11250.
34. P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *J. Fluor. Chem.* **203** (2017) 62–74.
35. (a) S.K. Nayak, V. Kumar, J.S. Murray, P. Politzer, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **19** (2017) 4855–4959; (b) P. Politzer, G. Resnati, J.S. Murray, *Faraday Disc.* **203** (2017) 113–130.
36. A. Bauza, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *CrystEngComm* **15** (2013) 3137–3144.
37. J. Qiu, D. K. Unruh, A. F. Cozzolino, *J. Phys. Chem. A* **120(46)** (2016) 9257–9269.
38. A. Gini, M. Paraja, B. Galmes, C. Besnard, A. Poblador-Bahamonde, N. Sakai, A. Frontera, S. Matile, *Chem. Sci.* **11** (2020) 7086–7091.
39. R. Mokrai, J. Barrett, D. C. Apperley, A. S. Batsanov, Z. Benko, D. Heift, *Chem. Eur. J.* **25(16)** (2019) 4017–4024.
40. A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 14061–14066.

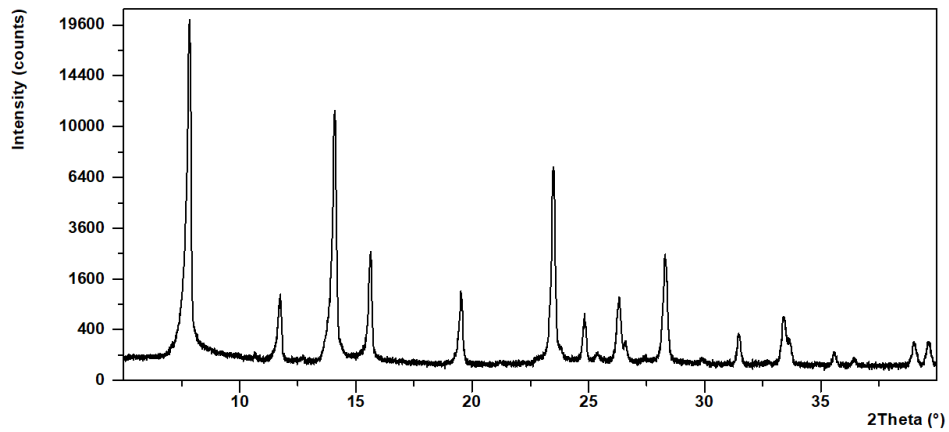
41. (a) A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Chem. Commun.* **51** (2015) 1491–1493.; (b) A. Bauzá, A. Frontera, T. J. Mooibroek, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 5520–5524.; (c) A. Bauzá, A. Frontera, T. J. Mooibroek, *Nat. Commun.* **8** (2017) 14522.
42. A. Bauzá, R. Ramis, A. Frontera, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 2827–2834
43. A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **16** (2015) 2496–2517.
44. E. Gagnon, T. Maris, K. E. Maly, J. D. Wuest, *Tetrahedron* **63** (2007) 6603–6613.
45. H. Schiff, *Ann. Chim.* **131** (1864) 118–124.
46. A. Carletta, M. Zbačnik, M. van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
47. M. Zbačnik, B. Kaitner, *Croat. Chem. Acta* **89** (2016) 1–8.
48. K. S. Bose, B. C. Sharma, C. C. Patel, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 120–123.
49. M. Vitković, *Kristalno inženjerstvo kokristala imina s novim motivima halogenske veze*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
50. S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
51. B. A. DeHaven, A. L. Chen, E. A. Shimizu, S. R. Salpage, M. D. Smith, L. S. Shimizu, *Supramol. Chem.* **30** (2018) 315–327.
52. B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, L. Cao, L. Zhou, C. Ruanac, T. Lic, *CrystEngComm* **15** (2013) 769–774.
53. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5319–5326.
54. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **32** (2008) 1776–1781.
55. G. Bolla, A. Nangia, *Chem. Commun.* **52** (2016) 8342–8360.
56. N. Schultheiss, A. Newman, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 2950–2967.
57. D.-K. Bučar, S. Filip, M. Arhangelskis, G. O. Lloyd, W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 6289–6291.
58. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, J. C. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
59. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, J. C. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **5** (2014) 3158–3164.
60. D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 12483–12486.

61. D. Yan, D.-K. Bučar, A. Delori, B. Patel, G. O. Lloyd, W. Jones, X. Duan, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 8213–8219.
62. O. S. Bushuyev, T. Friščić, C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 541–545.
63. S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagosa, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **4** (2005) 163–166.
64. J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H.-L. Cai, R.-G. Xiong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 20786–20796.
65. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
66. L. Brammer, *Faraday Discuss.*, **203** (2017) 485–507.
67. 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.
68. D. Douroumis, S. A. Ross, A. Nokhodchi, *Adv Drug Deliv Rev.* **117** (2017) 178–195.
69. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510.
70. (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.
71. (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.
72. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546–7550.
73. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
74. (a) A. V. Trask, W. Jones, *Top Curr Chem* **254** (2005) 41–70.; (b) K. L. Nguyen, T. Friščić, G. M. Day, L. F. Gladden, W. Jones, *Nat Mater.* **6** (2007) 206–209.
75. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
76. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich, W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.

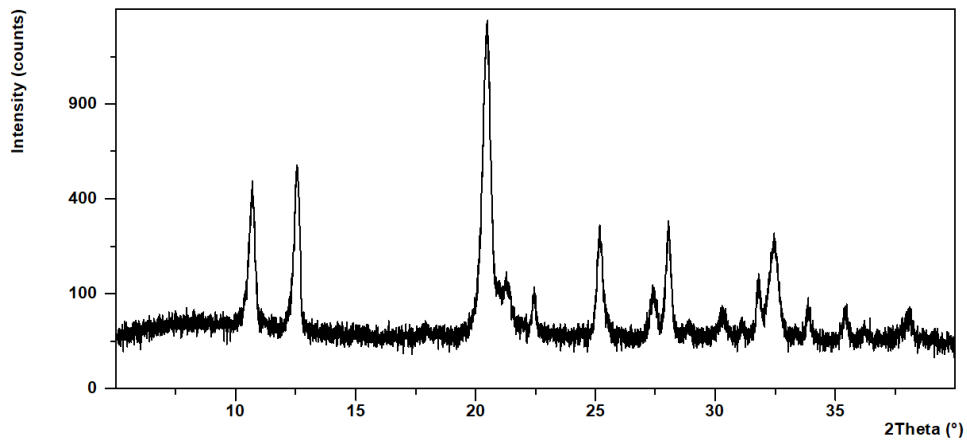
77. D. Cinčić, *Reakcije u čvrstom stanju, I. dio*, predavanje iz kolegija Kemija molekulskih krutina, ak. god. 2016./2017., Zagreb.
78. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
79. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
80. M. Rahm, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 4017.
81. https://bip.weizmann.ac.il/course/structbioinfo/databases/CCDC_Mercury/appa_glossary.4.7.3.html, preuzeto 22. lipnja 2022.
82. J. C. Bennion, L. Vogt, M. E. Tuckerman, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4688–4693.
83. A. E. S. Hardin, T. L. Ellington, S. T. Nguyen, A. L. Rheingold, G. S. Tschumper, D. L. Watkins, N. I. Hammer, *Inorganics* **7** (2019) 119.
84. P. Sanphui, S. S. Kumar, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 4588–4599.
85. S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **49** (2013) 7791–7793.
86. B. K. Saha, A. Nangia, M. Jaskolski, *CrystEngComm* **7** (2005) 355–358.
87. K. Gotoh, H. Ishida, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **65** (2009) o534.
88. R. Arun Kumar, G. Saidulu, B. Sridhar, S. Tzung Liu, K. Rajender Reddy, *J. Org. Chem.* **78** (2013) 10240–10250.
89. P. D. Chaudhari, B.-C. Hong, C.-L. Wen, G.-H. Lee, *ACS Omega* **4** (2019) 655–667.
90. Z.-C. Wu, D. L. Boger, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 16388–16397.
91. K. Gotoh, H. Ishida, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **63** (2007) o4500.
92. Chen Pengyuan, *CSD Communication - Private Communication* (2014)
93. F. H. Herbstein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **31** (1975) 68–75.
94. D. Chand, C. He, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *Dalton Trans.* **45** (2016) 13827–13833.

95. Data Viewer 1.9a, PANanalytical B. V., 2018.
96. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
97. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
98. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
99. STARe Software 10.00., MettlerToledo GmbH, 2006.
100. TRIOS v.5.1.1., TA Instruments – Waters LLC, 2019.
101. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, jr.; J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09; Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
102. R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView, Version 6.1, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
103. C. Glidewell, R. A. Howie, J. N. Low, J. M. S. Skakle, S. M. S. V. Wardell, J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58** (2002) 864–876.
104. T. Leonhardt, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.* **B52** (1997) 25–29.

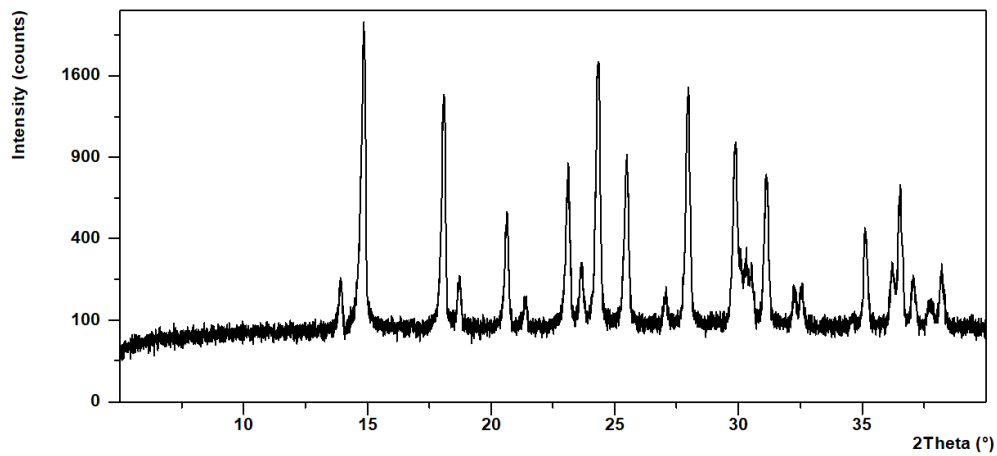
8. DODATAK



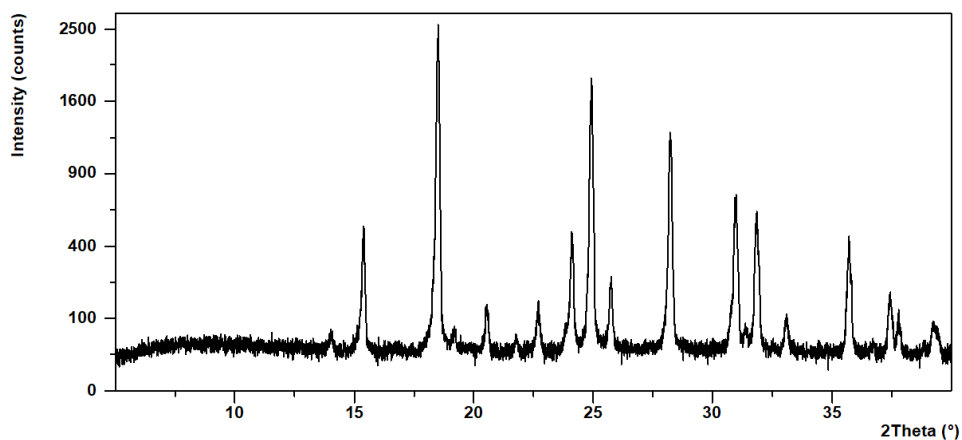
Slika D1. Difraktogram **nba**.



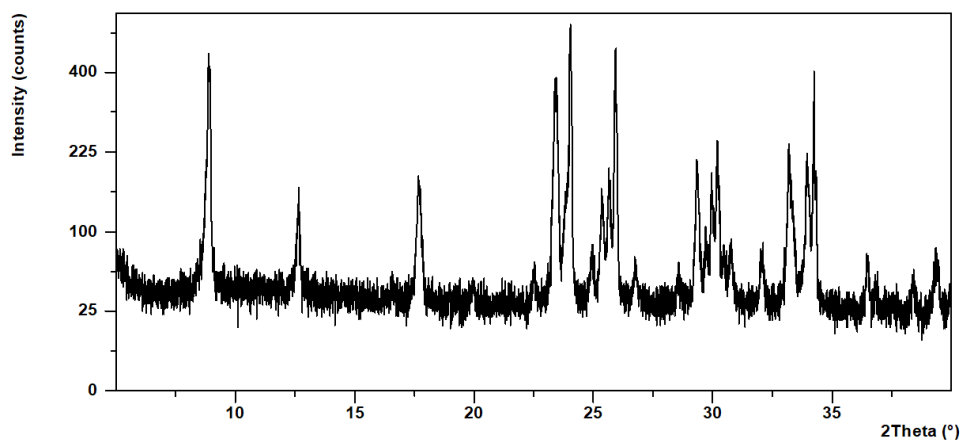
Slika D2. Difraktogram **4Ian**.



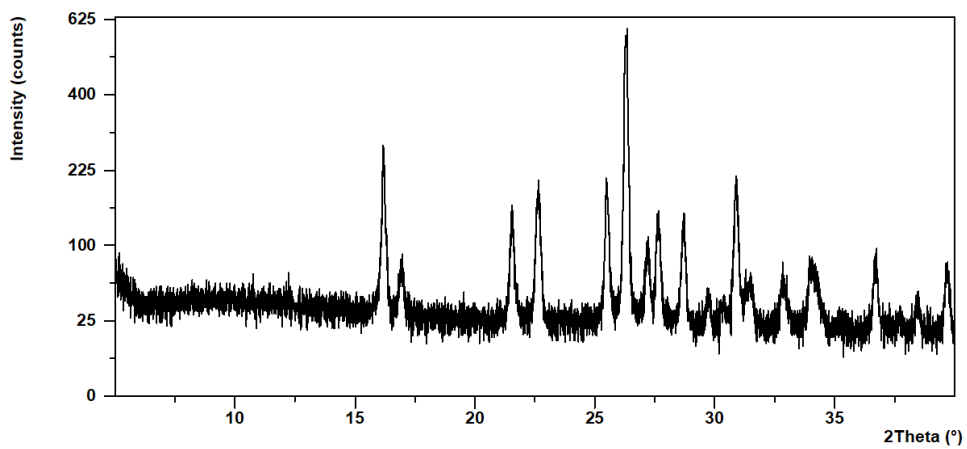
Slika D3. Difraktogram **4Bran**.



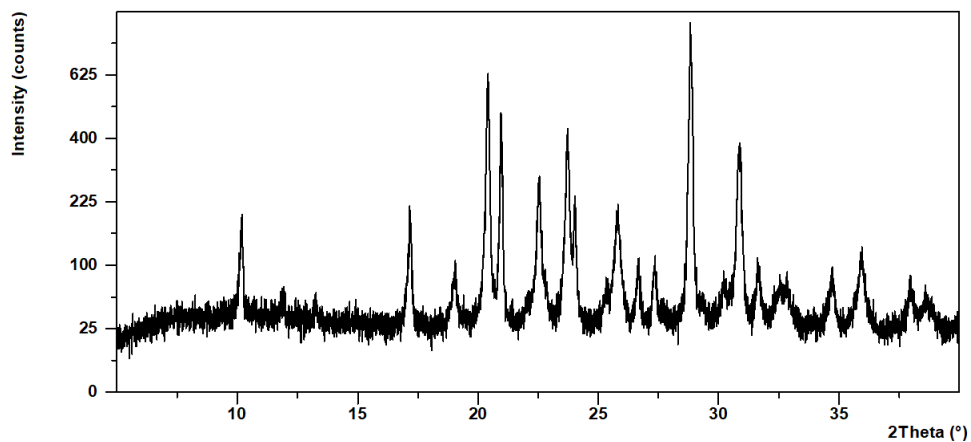
Slika D4. Difraktogram **4Clan**.



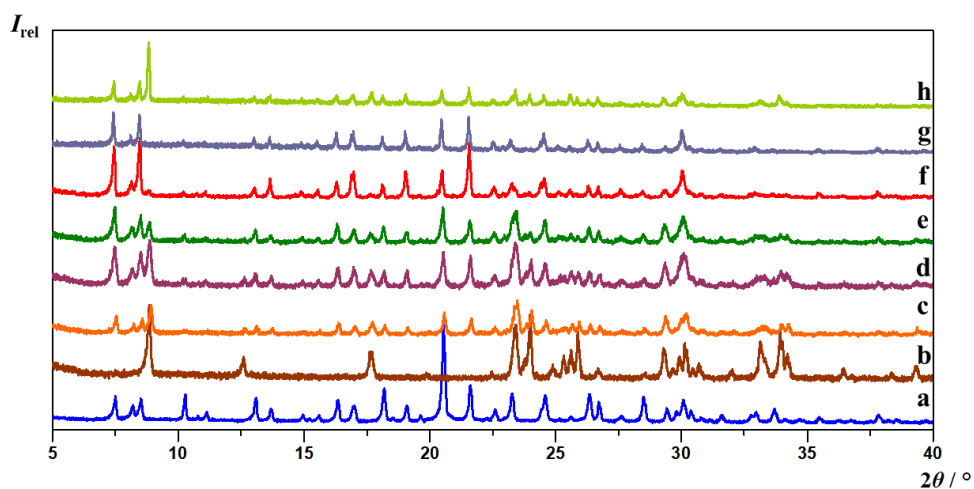
Slika D5. Difraktogram **12tfib**.



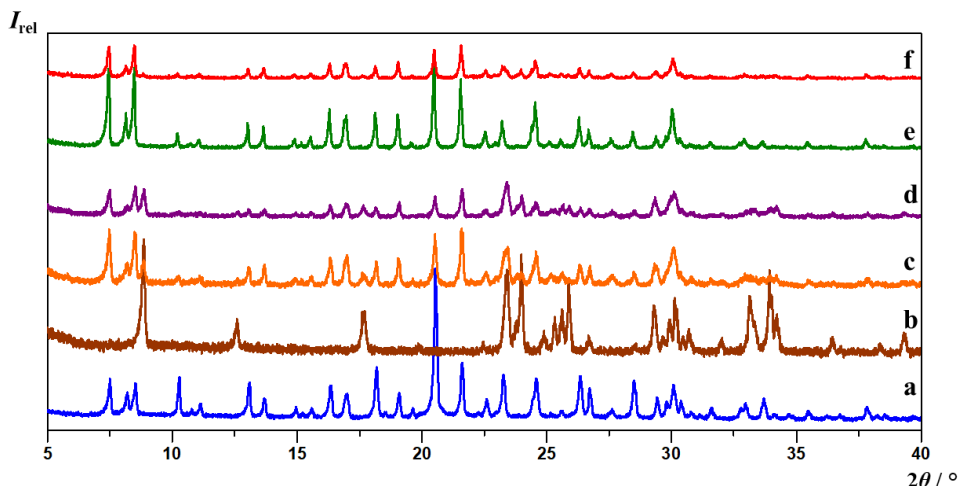
Slika D6. Difraktogram **14tfib**.



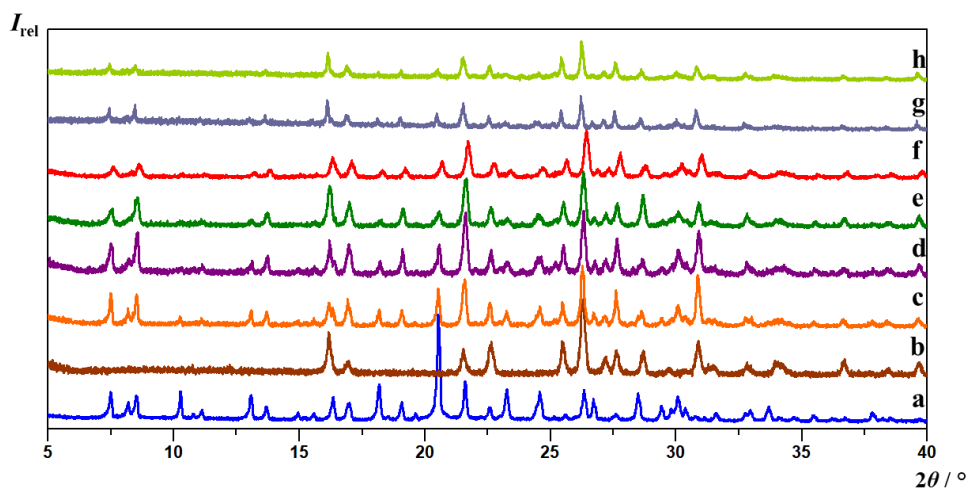
Slika D7. Difraktogram 135tfib.



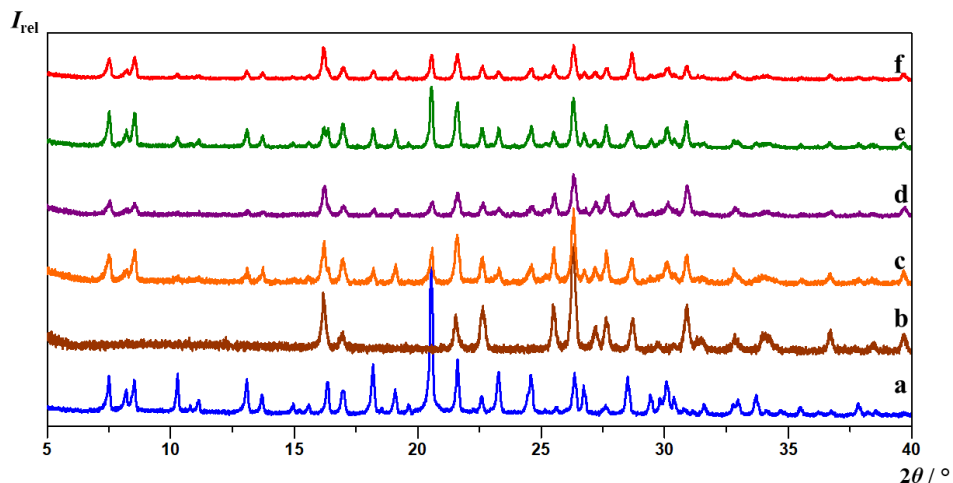
Slika D8. Difraktogrami: a) **nba4Ian**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{\text{total}} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{\text{total}} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{\text{total}} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{\text{total}} = 60$ mg), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg).



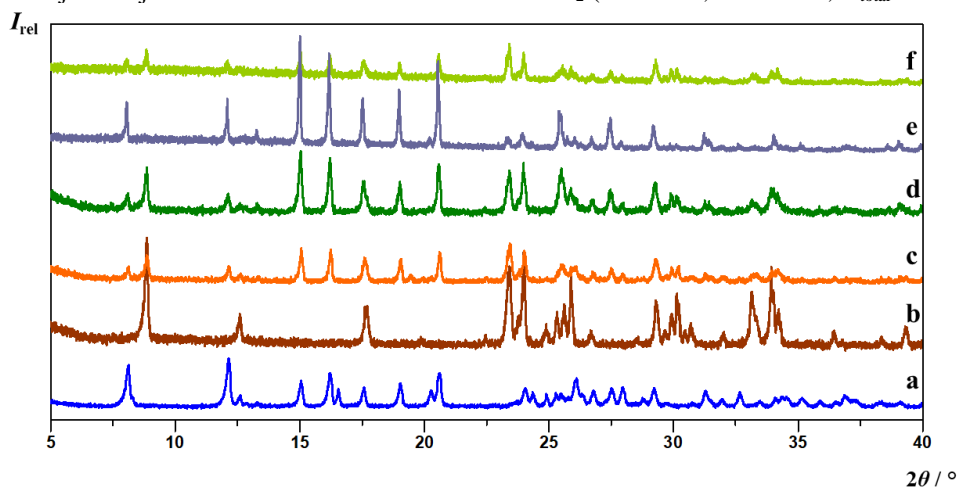
Slika D9. Difraktogrami: a) **nba4Ian**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **12tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



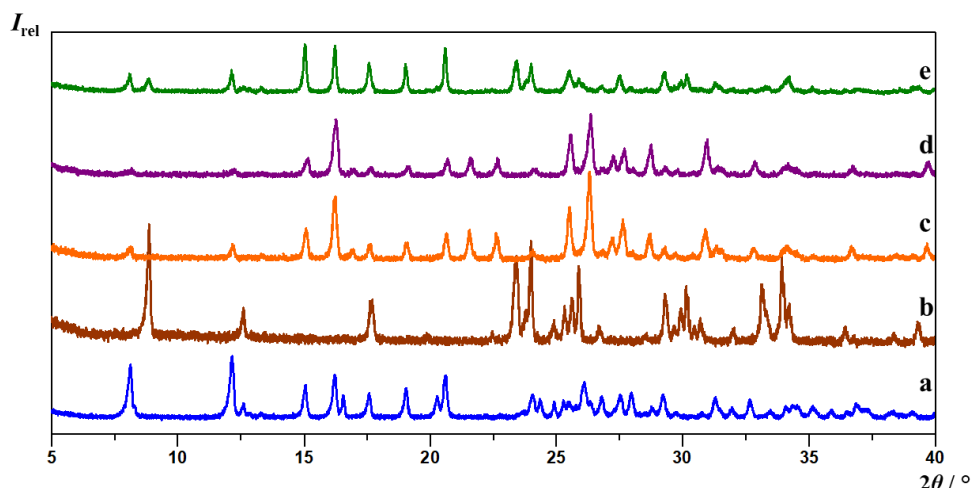
Slika D10. Difraktogrami: a) **nba4Ian**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg)



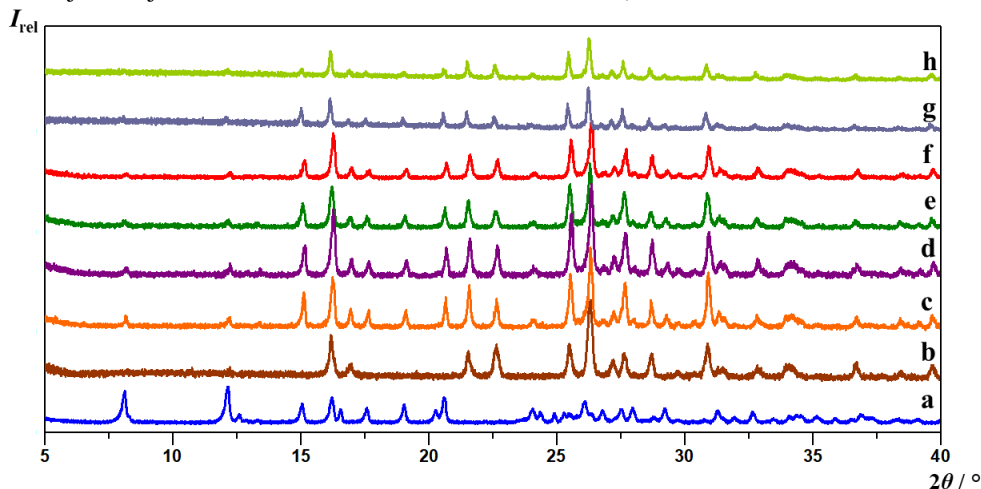
Slika D11. Difraktogrami: a) **nba4Ian**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Ian** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



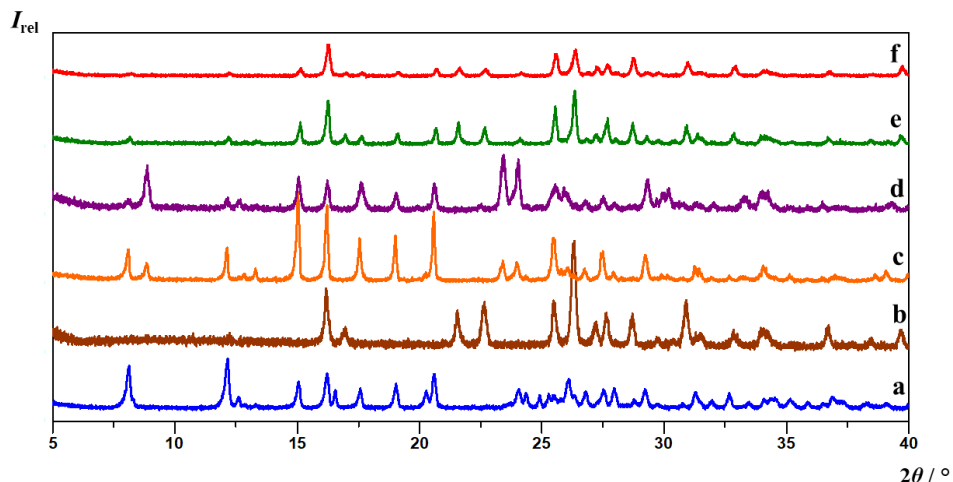
Slika D12. Difraktogrami: a) **nba4Bran**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg)



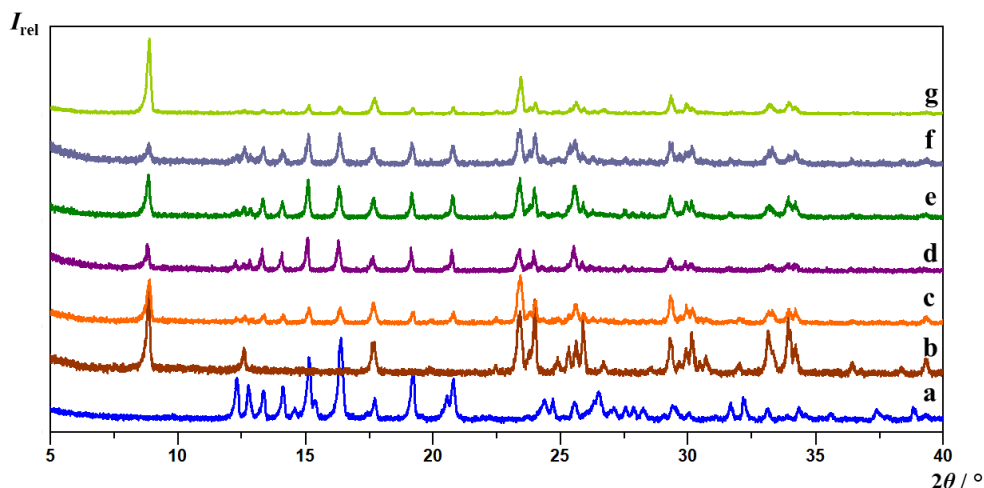
Slika D13. Difraktogrami: a) **nba4Bran**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **12tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg).



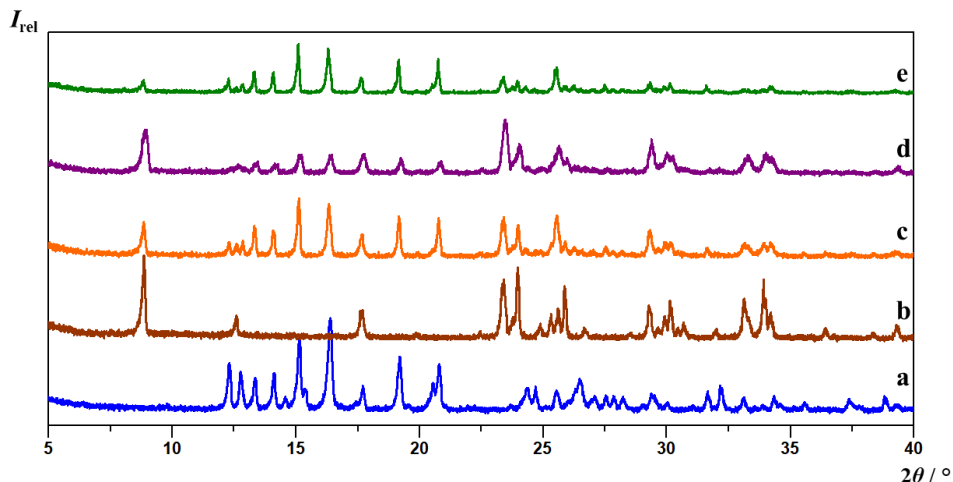
Slika D14. Difraktogrami: a) **nba4Bran**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



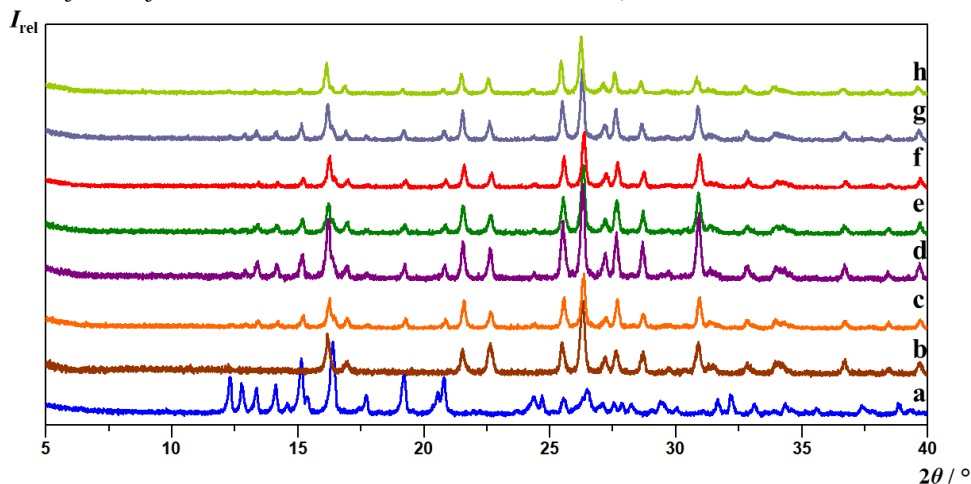
Slika D15. Difraktogrami: a) **nba4Bran**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Bran** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



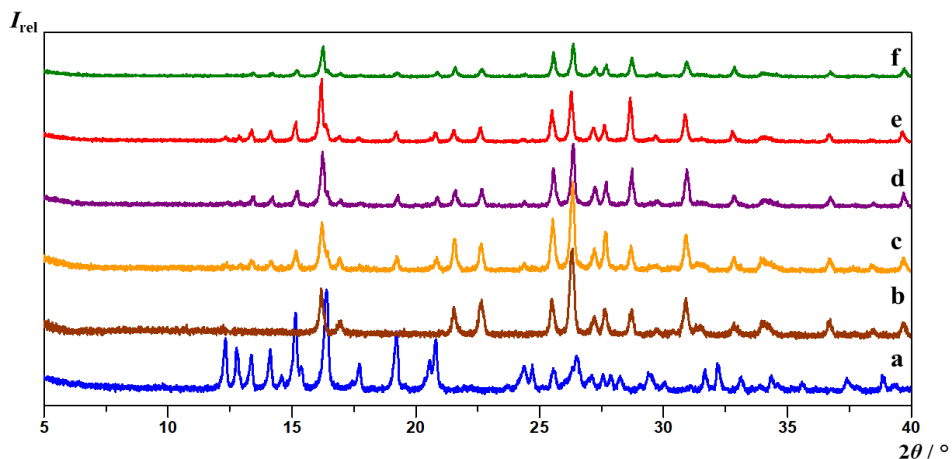
Slika D16. Difraktogrami: a) **nba4Clan**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



Slika D17. Difraktogrami: a) **nba4Clan**, b) **12tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **12tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg).



Slika D18. Difraktogrami: a) **nba4Clan**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 60$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 60$ mg), g) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{total} = 100$ mg), h) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak acetona ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{total} = 100$ mg).



Slika D19. Difraktogrami: a) **nba4Clan**, b) **14tfib**, c) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 30$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg), d) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak MeCN ($d = 5$ mm, $t = 60$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg), e) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 30$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg), f) produkta dobivenog mljevenjem reakcijske smjese **nba4Clan** i **14tfib** uz dodatak MeNO₂ ($d = 7$ mm, $t = 60$ min, $m_{\text{total}} = 100$ mg).

Tablica D1. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane imine.

Imin	nba4Bran	nba4Clan
Molekulska formula	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₂	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₂
M_r	305,12	260,67
Kristalni sustav	rompski	rompski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Kristalni podaci:		
$a / \text{Å}$	3,8644(2)	3,8208(3)
$b / \text{Å}$	6,9893(3)	6,9913(7)
$c / \text{Å}$	43,739(2)	43,123(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	1181,37(10)	1154,32(18)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,715	1,500
$l(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073

T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,207 x 0,074 x 0,052	0,25 x 0,08 x 0,037
μ / mm^{-1}	4,718	0,325
$F(000)$	608,0	536,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	9602 / 2988	6083 / 2134
Parametri/ograničenja	163 / 0	163 / 0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \text{ \AA}^{-3}$	0,690; -0,584	0,249; -0,294
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0360	0,0479
$wR(F^2)$	0,0814	0,1044
Razina slaganja podataka, S	1,063	1,015

Tablica D2. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale **nba4Ian**.

Kokristal	(nba4Ian)(13tfib)	(nba4Ian)(135tfib)
Molekulska formula	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{F}_4\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{F}_3\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_2$
M_r	753,98	861,88
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P2_1$
Kristalni podaci:		
$a / \text{ \AA}$	4,4022(2)	13,6954(6)
$b / \text{ \AA}$	13,6156(10)	4,4344(1)
$c / \text{ \AA}$	35,403(2)	19,1112(6)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	102,395(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{ \AA}^3$	2122,0(2)	1133,59(7)
Z	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,360	2,525
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{ \AA}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170

Veličina kristala / mm	0,56 x 0,09 x 0,02	0,402 x 0,135 x 0,062
μ / mm^{-1}	4,472	5,540
$F(000)$	1392,0	784,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	11233 / 3721	19063 / 6588
Parametri/ograničenja	259 / 0	271 / 1
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \text{ \AA}^{-3}$	2,672; -1,544	0,656; -0,729
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0767	0,0368
$wR(F^2)$	0,1872	0,0755
Razina slaganja podataka, S	1,015	0,993

Tablica D3. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale **nba4Bran**.

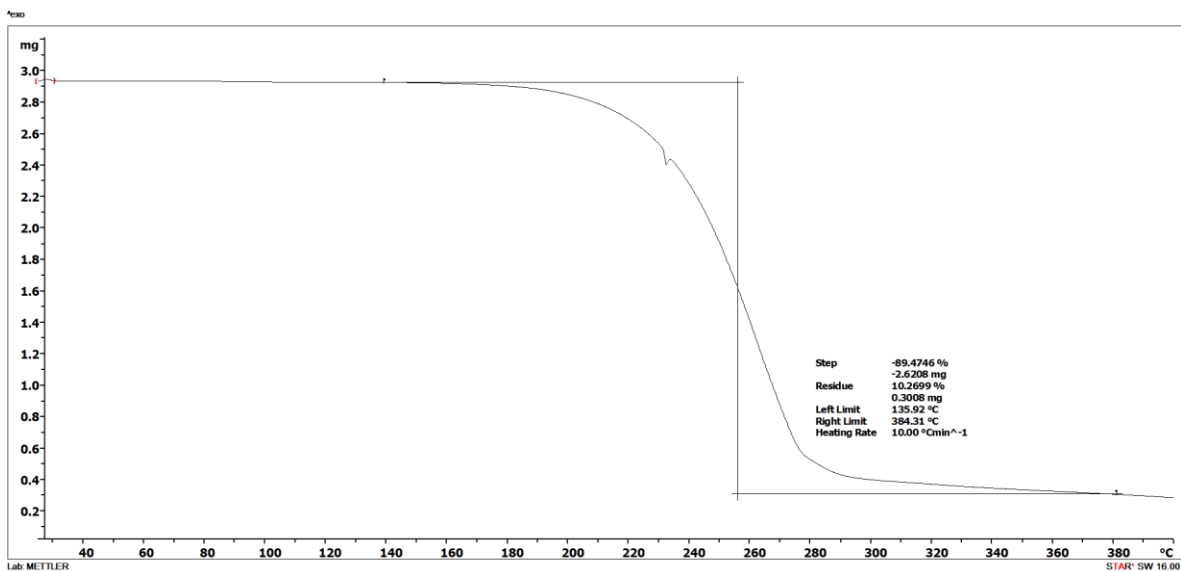
Kokristal	(nba4Bran)(13tfib)	(nba4Bran)(135tfib)
Molekulska formula	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{BrF}_4\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$
M_r	706,98	841,88
Kristalni sustav	rompski	monklinski
Prostorna grupa:	$P2_12_12_1$	$P2_1$
Kristalni podaci:		
$a / \text{Å}$	4,4721(2)	13,3373(6)
$b / \text{Å}$	13,2730(5)	4,4993(2)
$c / \text{Å}$	35,2998(15)	18,9018(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	100,625(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{Å}^3$	2095,33(15)	1114,82(9)
Z	4	2
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,241	2,428
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,489 x 0,141 x 0,048	0,402 x 0,135 x 0,062

μ / mm^{-1}	35,014	6,041
$F(000)$	1320,0	748,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	15978 / 5032	19363 / 6516
Parametri/ograničenja	272 / 0	271 / 1
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \text{ \AA}^{-3}$	0,743; -0,725	0,605; -0,837
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0400	0,0319
$wR(F^2)$	0,0879	0,0640
Razina slaganja podataka, S	1,043	1,006

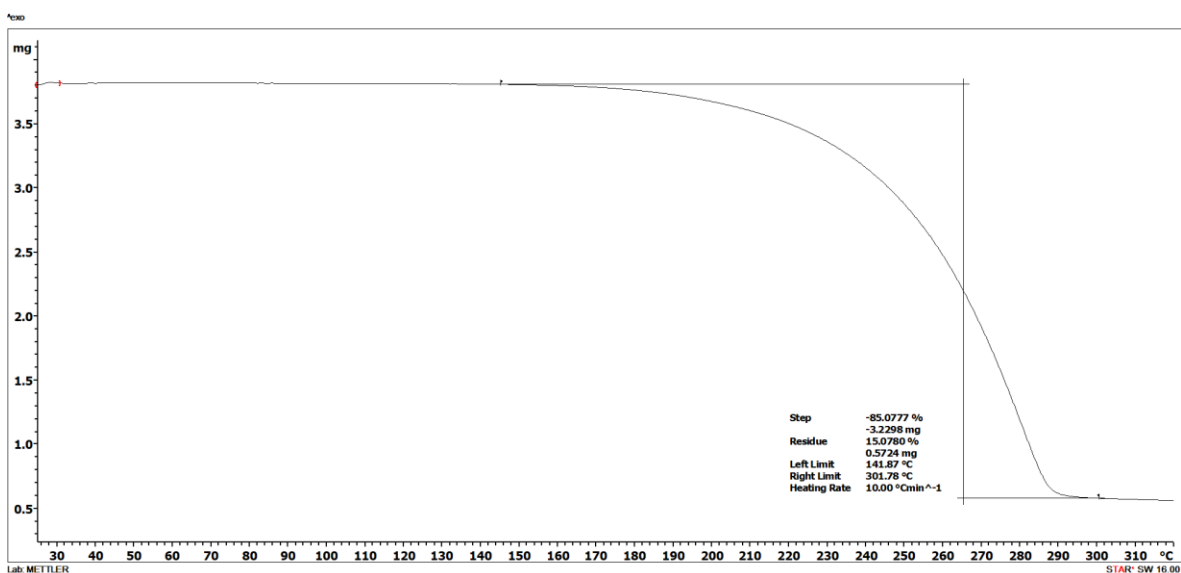
Tablica D4. Osnovni kristalografski podatci za sintetizirane kokristale **nba4Clan**.

Kokristal	(nba4Clan)(13tfib)	(nba4Clan)(135tfib)
Molekulska formula:	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{ClF}_4\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$
M_r	662,53	770,43
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa:	$P 2_1/c$	$P2_1/n$
Kristalni podaci:		
$a / \text{ \AA}$	12,8877(8)	21,1629(8)
$b / \text{ \AA}$	4,2747(2)	4,8189(2)
$c / \text{ \AA}$	36,9674(14)	22,7470(11)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	94,894(4)	109,406(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{ \AA}^3$	2029,15(18)	2187,99(17)
Z	4	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,169	2,339
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{ \AA}$	0,71073	0,71073
T / K	170	170
Veličina kristala / mm	0,631 x 0,301 x 0,101	0,633 x 0,213 x 0,099
μ / mm^{-1}	3,827	4,452

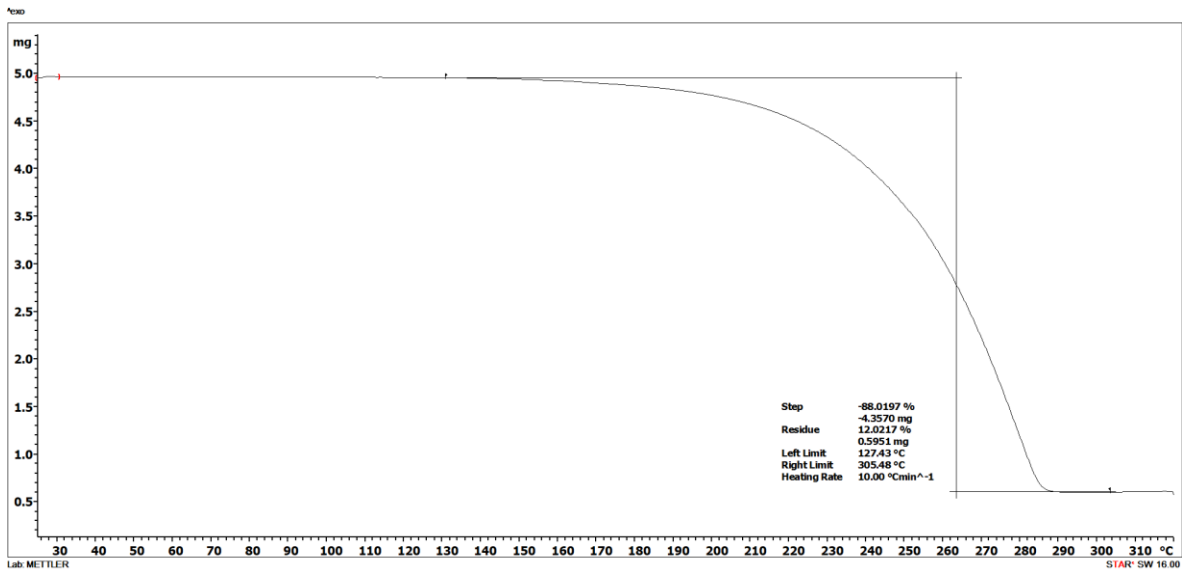
$F(000)$	1248,0	1424,0
Refl.: prikupljeni/jedinstveni	18706 / 5855	9845 / 8487
Parametri/ograničenja	271 / 0	272 / 0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / e \text{ \AA}^{-3}$	0,965; -0,804	1,688; -1,486
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0455	0,0621
$wR(F^2)$	0,1052	0,1938
Razina slaganja podataka, S	1,037	1,0048



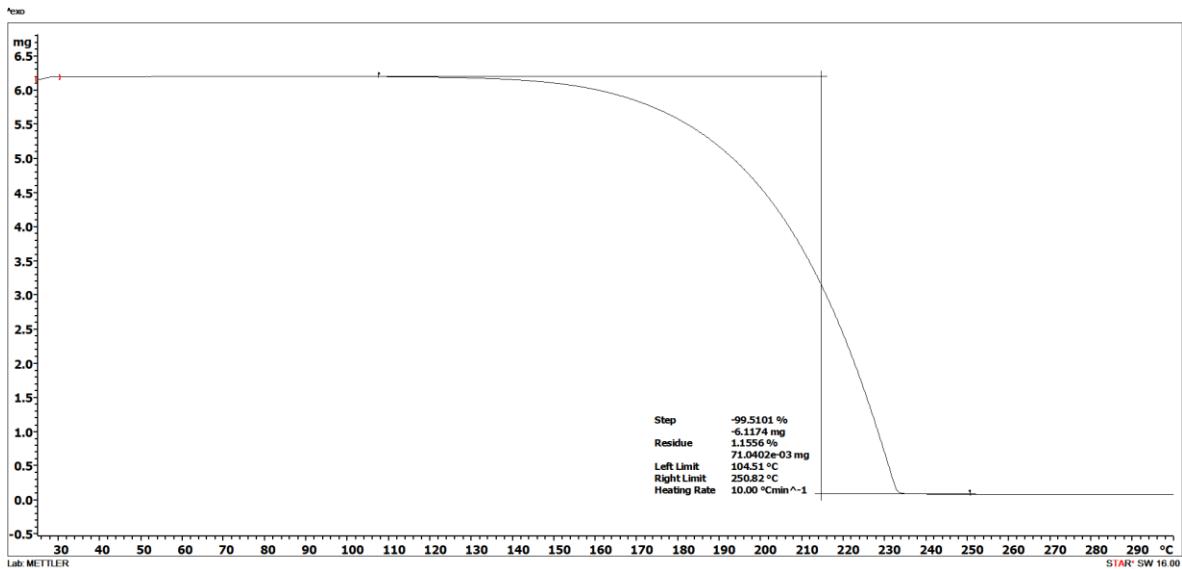
Slika D20. Termogram nba4Ian.



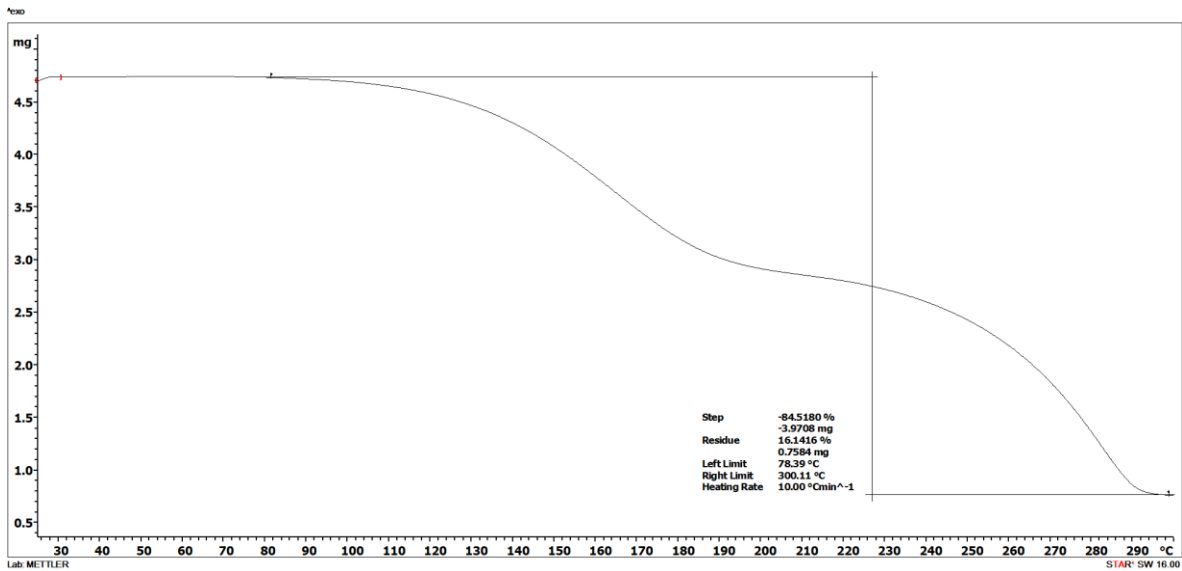
Slika D21. Termogram nba4Bran.



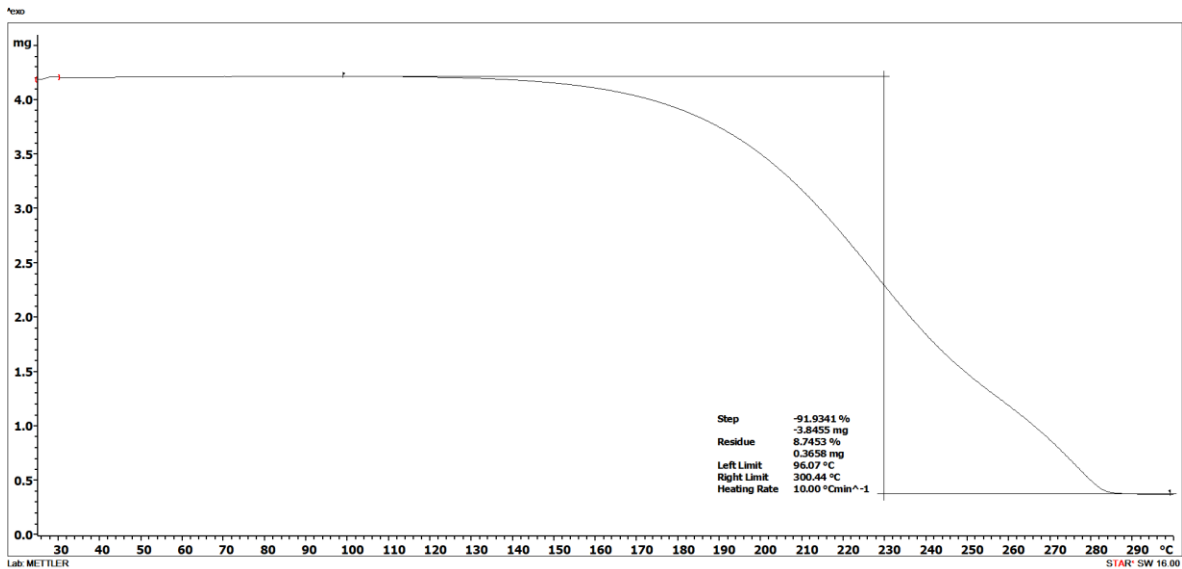
Slika D22. Termogram nba4Clan.



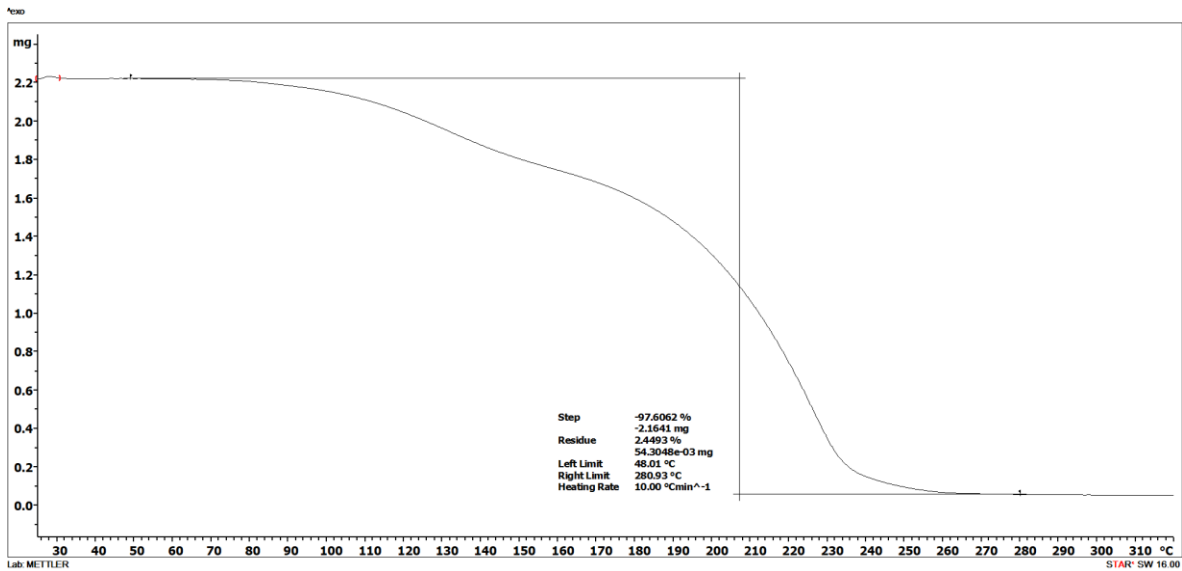
Slika D23. Termogram 135tfib.



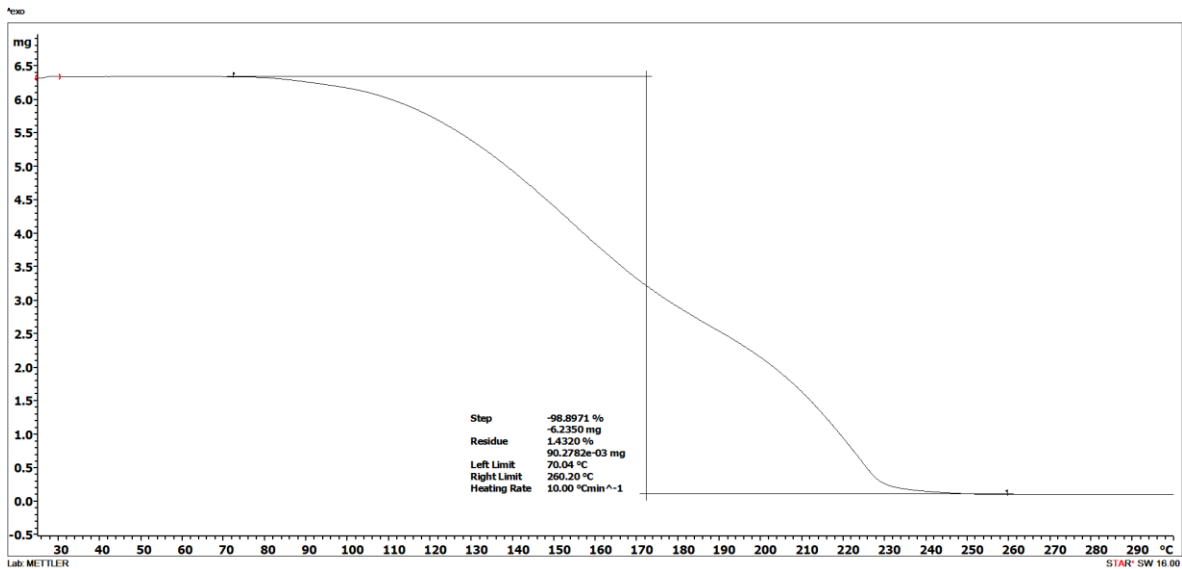
Slika D24. Termogram (nba4Ia)(13tfib).



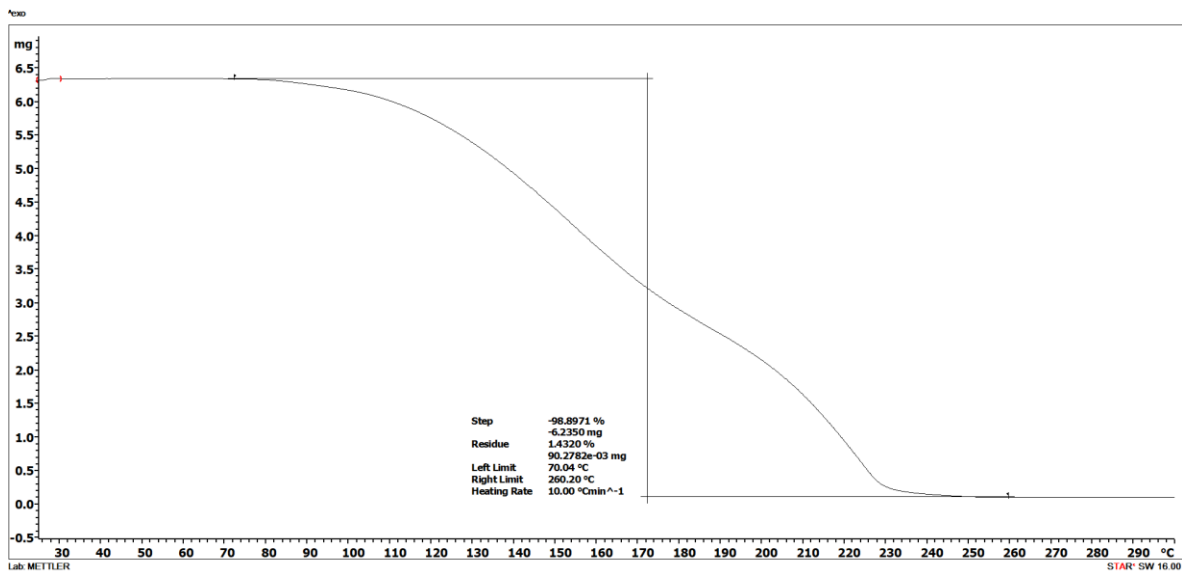
Slika D25. Termogram (nba4Ia)(135tfib).



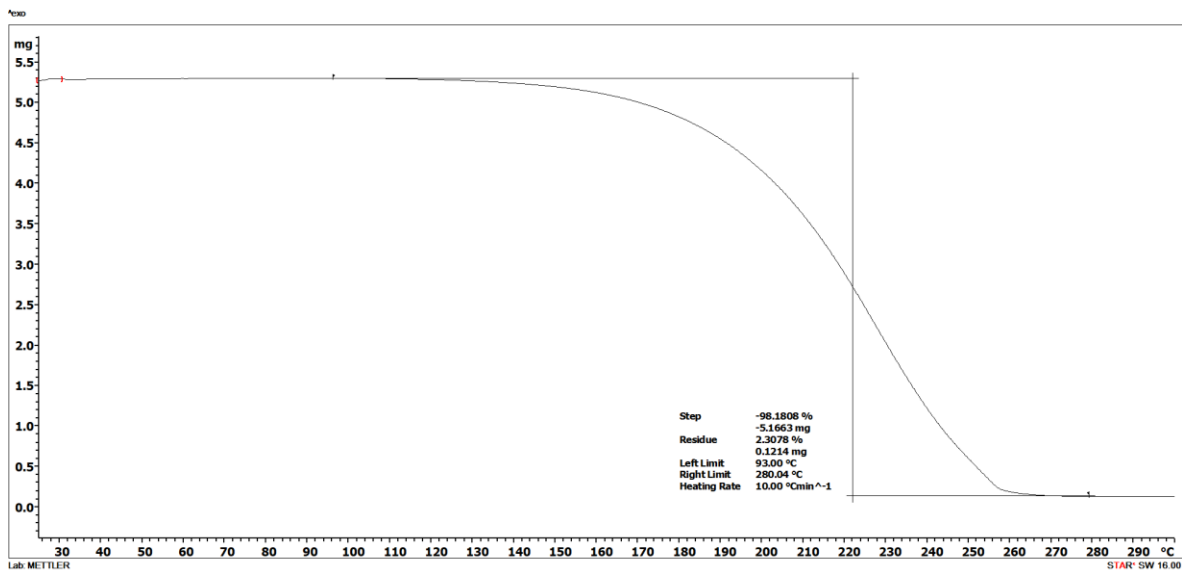
Slika D26. Termogram (nba4Bran)(13tfib).



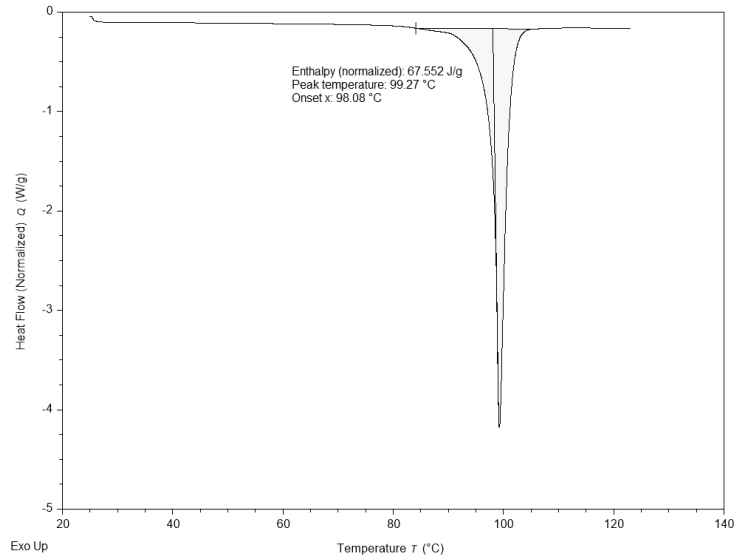
Slika D27. Termogram (nba4Bran)(135tfib).



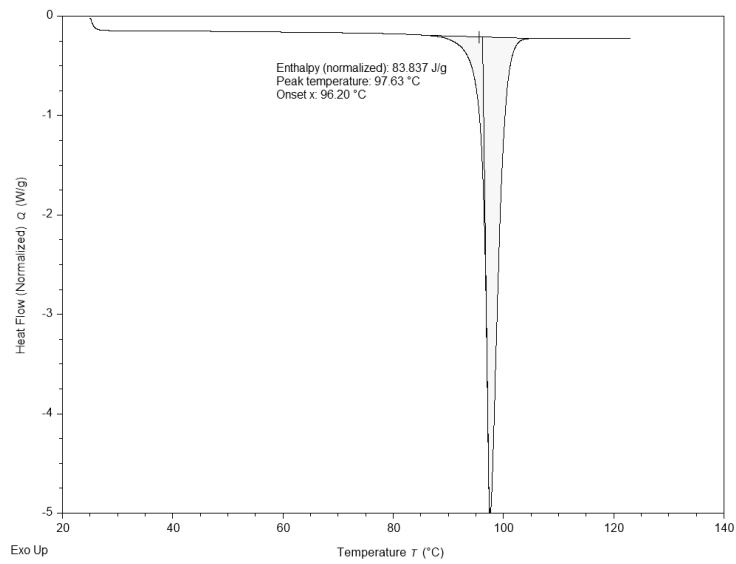
Slika D28. Termogram (nba4Clan)(13tffb).



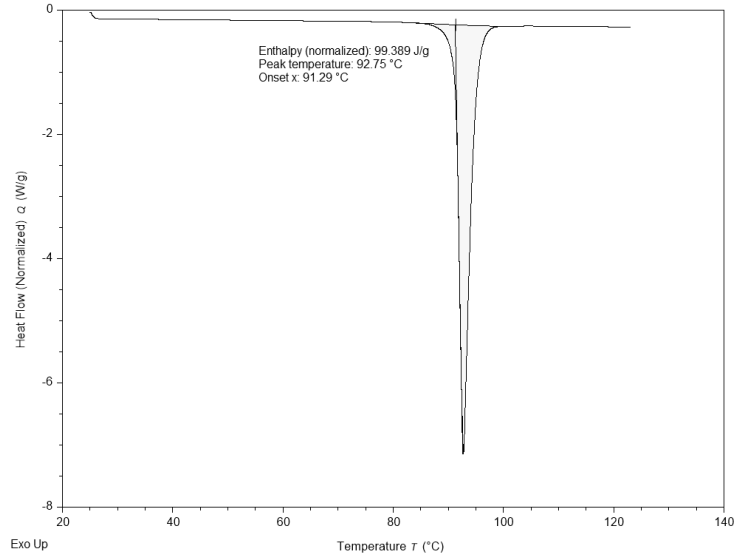
Slika D29. Termogram (nba4Clan)(135tffb).



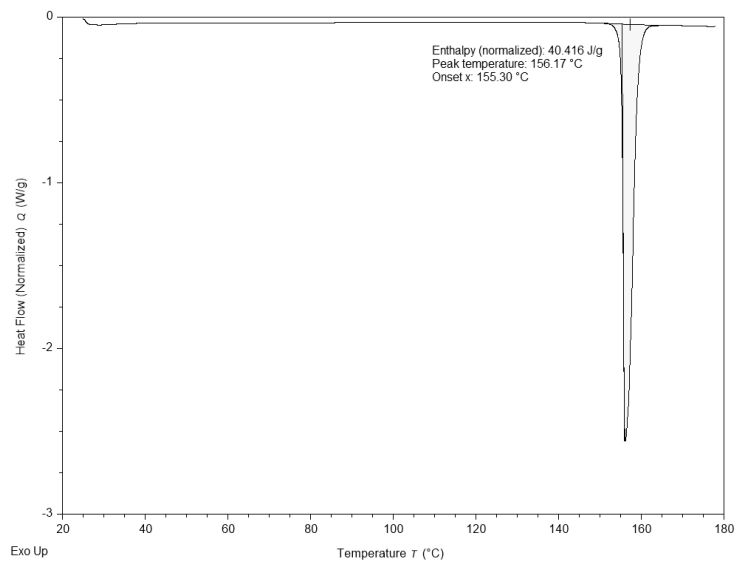
Slika D30. DSC krivulja **nba4Ian**.



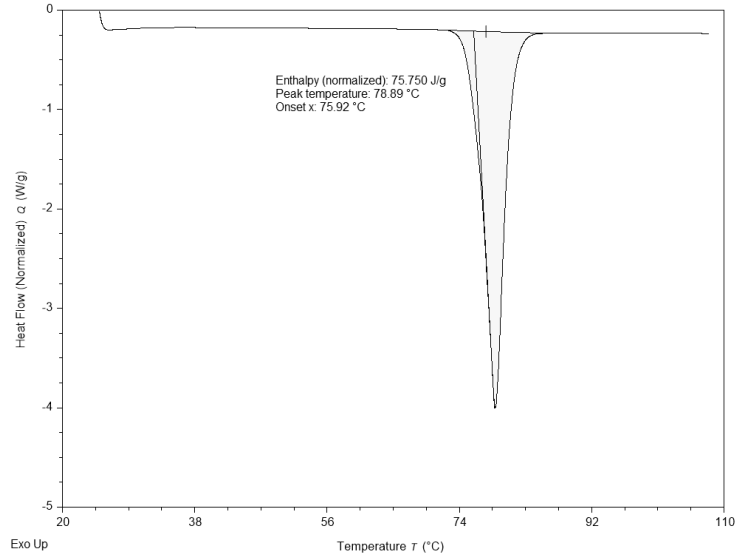
Slika D31. DSC krivulja **nba4Bran**.



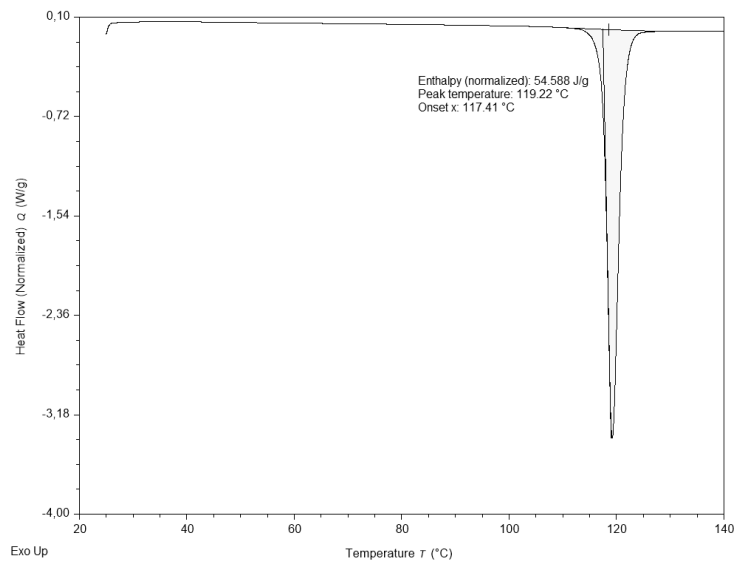
Slika D32. DSC krivulja **nba4Clan**.



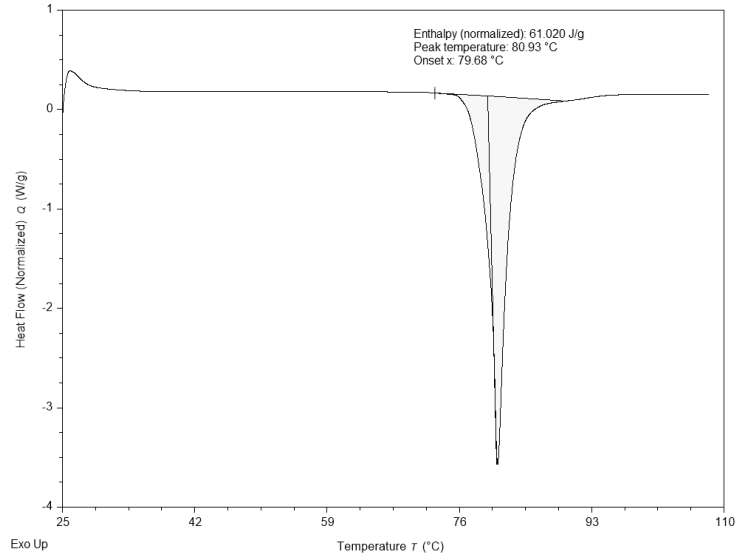
Slika D33. DSC krivulja **135tfib**.



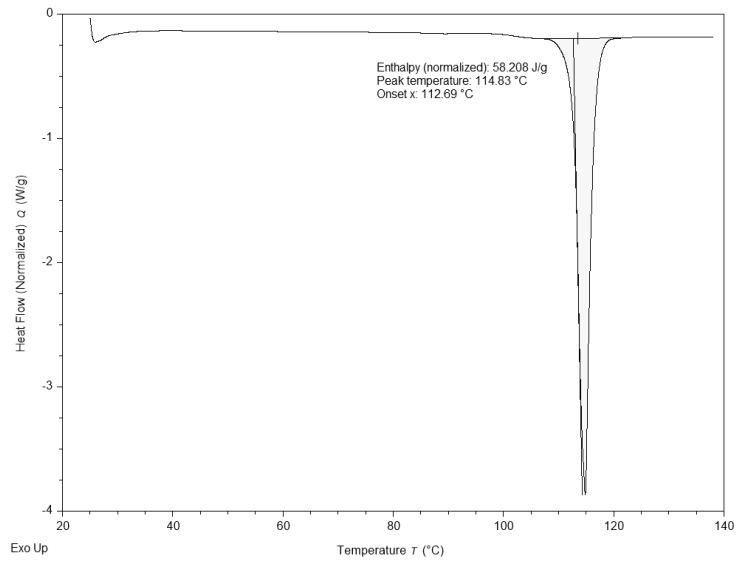
Slika D34. DSC krivulja (**nba4Ian**)(13tffb).



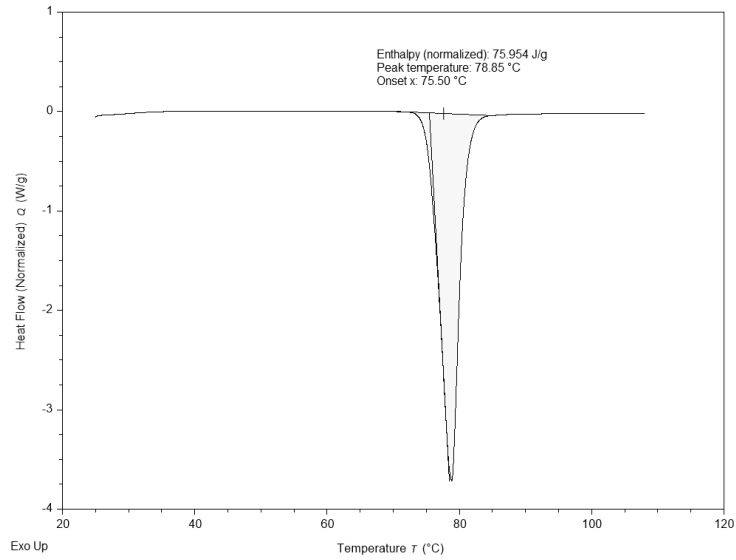
Slika D35. DSC krivulja (**nba4Ian**)(135tffb).



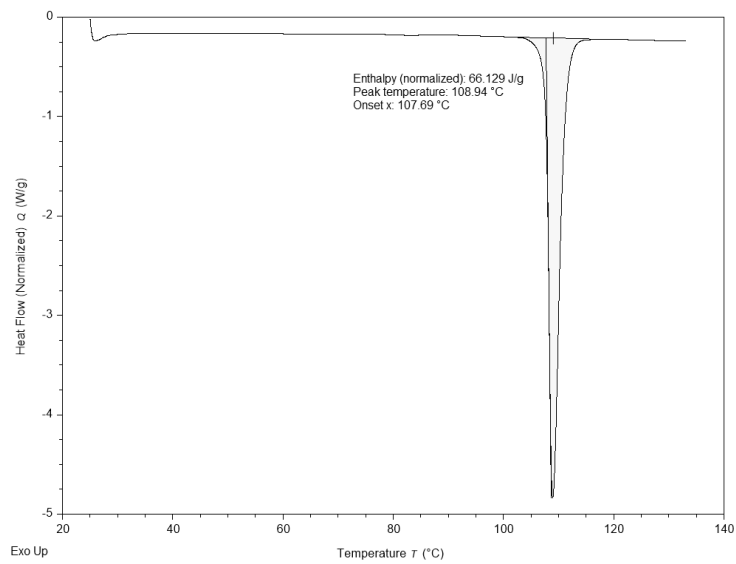
Slika D36. DSC krivulja (nba4Bran)(13tffb).



Slika D37. DSC krivulja (nba4Bran)(135tffb).



Slika D38. DSC krivulja (nba4Clan)(13tfib).



Slika D39. DSC krivulja (nba4Clan)(135tfib).

9. SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u kokristalima imina izvedenih iz 2-nitrobenzaldehyda i 4-halogenanilina

Leon Poljanić

U ovom istraživanju pripravljena su tri imina kondenzacijom 2-nitrobenzaldehyda i 4-halogenanilina (halogen = Cl, Br, I). Pripravljene imine kokristalizirane su s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze s ciljem da se istraži potencijal različitih funkcijskih skupina imina koje se mogu ponašati kao akceptori halogenske veze. Tekućinom potpomognutom mehanokemijskom sintezom, trokomponentnom mehanokemijskom sintezom u jednom koraku te kristalizacijom iz otopine priređeno je šest kokristala. Dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i jediničnom kristalu, metodama termičke analize te računalnim metodama. Strukturnom analizom utvrđeno je da je u svim kokristalima dominantna supramolekulska interakcija halogenska veza $N\cdots I$ koja se ostvaruje između atoma joda perhalogeniranog donora halogenske veze i atoma dušika iminske skupine. U pet kokristala molekule imina se dodatno povezuju pnikogenskom vezom $N\cdots O$ koja se ostvaruje između atoma dušika i atoma kisika nitro skupina susjednih imina. Time je pokazano da se korištenjem donora različite topičnosti mogu očuvati supramolekulski motivi s ciljem dobivanja kokristala u kojima su molekule istovremeno povezane halogenskom i pnikogenskom vezom.

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

10. SUMMARY

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

Cooperativity of halogen and pnictogen bonds in cocrystals of imines derived from 2-nitrobenzaldehyde and 4-haloanilines

Leon Poljanić

In this work, we have prepared three imines by condensation of 2-nitrobenzaldehyde and 4-haloaniline (halogen = Cl, Br, I). The prepared imines were cocrystallized with selected perhalogenated halogen bond donors in order to investigate the potential of different functional groups located on imines that can act as halogen bond acceptors. Six novel cocrystals were prepared by means of liquid assisted mechanochemical synthesis, one-pot mechanochemical synthesis and by crystallization from solution. The obtained products were characterized by powder X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction, by thermal analysis and computational methods. Structure analysis revealed that in all cocrystals the dominant supramolecular interaction is the $N \cdots I$ halogen bond between an iodine atom of the perhalogenated halogen bond donor and the imine functional group nitrogen atom. In five cocrystals, imine molecules are additionally connected by a $N \cdots O$ pnictogen bond between nitrogen and oxygen atoms of neighbouring imine nitro groups. Therefore, this study shows that by using halogen bond donors of different topicities it is possible to preserve parts of the supramolecular architecture in order to obtain cocrystals in which molecules are simultaneously connected *via* both halogen and pnictogen bonds.

Key words: crystal engineering, supramolecular chemistry, halogen bond, pnictogen bond, cocrystals

11. ŽIVOTOPIS

Leon Poljanić rođen je 4. prosinca 1998. u Rijeci. 2005. upisuje Osnovnu školu Vežica koju završava 2013. te biva proglašen učenikom generacije. Iste godine upisuje opći smjer Prve sušačke hrvatske gimnazije u Rijeci gdje sudjeluje na školskim i županijskim natjecanjima iz kemije, a gimnaziju završava 2017. Potom upisuje preddiplomski studij Kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, kojeg završava 2020. s velikom pohvalom (*summa cum laude*). 2020. upisuje diplomski studij kemije, istraživački smjer: Anorganska i fizikalna kemija. Tijekom studija sudjeluje u popularizaciji znanosti na Otvorenim danima Kemijskog odsjeka (2018.–2019.), provedbi projekta Studenti za buduće studente Studentskog zbora PMF-a te je član Organizacijskog odbora 7. Simpozija studenata kemičara. Svih pet godina studija prima stipendiju za nadarene studente Grada Rijeke. Sudjelovao je na nekoliko znanstvenih skupova i konferencija s ukupno osam usmenih ili posterskih priopćenja. Od 2020. sudjeluje u istraživačkom radu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića. 2021. osvojio je nagradu za najbolje postersko izlaganje na Solid-State Science & Research konferenciji (10.-11.6.2021., Zagreb, Hrvatska). 2022. osvojio je drugu nagradu za najbolje postersko izlaganje na XIV. Susretu mladih kemijskih inženjera (24.-25.2.2022., Zagreb, Hrvatska).