

Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzenâ s jednostavnim derivatima piridina - komparativna evaluacija klasičnih donora halogenske veze

Bedeković, Nikola

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:777876>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-30**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Nikola Bedeković

**KOKRISTALIZACIJA PERFLUORIRANIH
JODBENZENÂ S JEDNOSTAVNIM DERIVATIMA
PIRIDINA – KOMPARATIVNA EVALUACIJA
KLASIČNIH DONORA HALOGENSKE VEZE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Nikola Bedeković

**COCRYSTALLIZATION OF
PERFLUOROIODOBENZENES WITH SIMPLE
PYRIDINE DERIVATIVES – COMPARATIVE
EVALUATION OF CLASSICAL HALOGEN BOND
DONORS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:

Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Zagreb, 2020

Zahvale

Hvala mentoru, izv. prof. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću, na vođenju pri izradi i temeljitom čitanju ove disertacije, na svim prijedlozima, raspravama i prenesenom znanju (od kemije i kristalografije pa do kratkih tečajeva gramatike i pravopisa :))

Hvala i izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na prijedlozima i savjetima pri odabiru teme i planiranju istraživanja.

Hvala Luki što je uskočio za niskotemperaturna snimanja kad ja nisam bio u mogućnosti te na „uvijek spreman” za *čašicu razgovora*.

Hvala Piteši i Mići na rezultatima računa *in vacuo* koji su pronašli mjesto u ovoj disertaciji.

Hvala mojim cimerima iz -029, a posebno Darku i Kristini, na svim skuhanim kavama, međusobnim žalopjkama te korisnim i onim manje korisnim diskusijama :)

Hvala mojoj Natali na potpori i razumijevanju tijekom zadnjih mjeseci u kojima sam intenzivno radio na ovom tekstu te na čitanju i ispravljanju jedne od zadnjih verzija.

Na kraju, HVALA mojoj obitelji, a najviše tati i mami. Bez vas ovo ne bi išlo :)

Nikola Bedeković

Zagreb, 10. 7. 2020.

Sadržaj

| | |
|--|-------------|
| SAŽETAK | VIII |
| ABSTRACT | IX |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 3 |
| 2.1. Kristalno inženjerstvo | 3 |
| 2.2. Halogenska veza | 4 |
| 2.2.1. Definicija halogenske veze i σ -šupljina | 4 |
| 2.2.2. Usporedba halogenske i vodikove veze | 7 |
| 2.2.3. Donori halogenske veze | 9 |
| 2.2.4. Akceptori halogenske veze | 12 |
| 2.3. Višekomponentne organske krutine perfluoriranih monojodbenzenâ | 14 |
| 2.4. Strukturna raznolikost kokristala višetopičnih donora halogenske veze | 16 |
| 2.4.1. Ditopični donori halogenske veze | 17 |
| 2.4.2. Tritopični donor halogenske veze | 21 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 25 |
| 3.1. Sinteza kokristala tekućinom potpomognutim mljevenjem | 25 |
| 3.2. Sinteza kokristala kristalizacijom iz otopine | 29 |
| 3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima | 29 |
| 3.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku | 30 |
| 3.5. Termička analiza | 30 |
| 3.6. Računske metode | 30 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 32 |
| 4.1. Priprava kokristala | 32 |
| 4.2. Utjecaj geometrije donora i vrijednosti MEP_{\max} donorskih atoma na mogućnost nastajanja kokristala | 34 |

| | |
|--|------------|
| 4.3. Stehiometrije i motivi povezivanja supramolekulskih kompleksa u pripremljenim kokristalima s ditopičnim i tritopičnim donorima | 36 |
| 4.4. Utjecaj bazičnosti akceptora na halogenske veze i stehiometriju pripremljenih kokristala | 45 |
| 4.4.1. Podjela akceptora prema bazičnosti: skala pK_a i MEP_{max} | 45 |
| 4.4.2. Strukturne karakteristike kokristala ditopičnih donora i korištenih akceptora | 48 |
| 4.4.3. Strukturne karakteristike kokristala 135tftib -a i korištenih akceptora | 57 |
| 4.4.4. Gustoća kristalnog pakiranja kokristala različitih stehiometrija | 62 |
| 4.5. Geometrije halogenskih veza u kokristalima s ditopičnim donorima halogenske veze | 64 |
| 4.5.1. Geometrije halogenskih veza u kokristalima s ditopičnim donorima | 64 |
| 4.5.2. Utjecaj steričkih efekata na formulske jedinice i geometrije halogenskih veza..... | 68 |
| 4.6. Geometrije halogenskih veza i stehiometrijska raznolikost kokristala s tritopičnim donorem halogenske veze | 70 |
| 4.6.1. Stehiometrije pripremljenih kokristala i geometrije ostvarenih halogenskih veza..... | 70 |
| 4.6.2. Ovisnost vrijednosti MEP_{max} na donorskim atomima 135tftib -a o broju vezanih molekula akceptora..... | 74 |
| 4.7. Bazičnost molekulâ akceptora u kokristalima s istraživanim donorima..... | 79 |
| 4.8. Termička svojstva pripremljenih spojeva | 82 |
| § 5. ZAKLJUČAK..... | 88 |
| § 6. DODATAK | 91 |
| § 7. POPIS KRATICA I SIMBOLA..... | 153 |
| § 8. LITERATURNI IZVORI..... | 154 |
| § 9. ŽIVOTOPIS | 162 |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

KOKRISTALIZACIJA PERFLUORIRANIH JODBENZENÂ S JEDNOSTAVNIM DERIVATIMA PIRIDINA – KOMPARATIVNA EVALUACIJA KLASIČNIH DONORA HALOGENSKE VEZE

Nikola Bedeković
Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

U sklopu disertacije pripravljeno je 37 novih kokristala jodperfluorbenzenâ i jednostavnih derivata piridina koji su strukturno i termički okarakterizirani. Po prvi puta su sustavno ispitana i uspoređena donorska svojstva komercijalnih jodperfluorbenzenâ i uočene su sličnosti i razlike u strukturama njihovih kokristala s jednostavnim derivatima piridina. Potvrđena je teza o 1,4-dijodtetrafluorbenzenu kao provjerenom i pouzdanom donoru halogenske veze koji tvori kokristale s 13 korištenih akceptora, dok je s 1,2-dijodtetrafluorbenzenom pripravljeno samo 5 kokristala. Ispitan je međuodnos geometrije molekula donora, iznosa elektrostatskih potencijala na donorskim atomima i prostornih ograničenja na nastajanje kokristala te njihov utjecaj na konačnu stehiometriju produkta. Također, bazičnost molekulâ akceptora istaknula se kao iznimno bitan faktor za pripremu kokristala s nešto slabijim donorima te kokristala s tritopičnim donorem halogenske veze, u kojemu su na molekulu donora vezane tri molekule akceptora.

(165 stranica, 164 slike, 33 tablice, 132 literaturna navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: kristalno inženjerstvo/kokristali/halogenaska veza

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

Rad prihvaćen: 24. lipnja 2020.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, PMF Zagreb
2. prof. dr. sc. Mario Cetina, TTF, Zagreb
3. dr. sc. Krešimir Molčanov, IRB, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

COCRYSTALLIZATION OF PERFLUOROIODOBENZENES WITH SIMPLE PYRIDINE DERIVATIVES – COMPARATIVE EVALUATION OF CLASSICAL HALOGEN BOND DONORS

Nikola Bedeković

Department of Chemistry, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

In this study, 37 novel cocrystals of iodoperfluorobenzenes and simple pyridine derivatives were prepared and structurally and thermally characterized. For the first time, donor properties of commercial iodoperfluorobenzenes were systematically examined and compared, and similarities and differences in their cocrystal structures with simple pyridine derivatives were observed. 1,4-diiodotetrafluorobenzene was proven as a reliable halogen bond donor with a total of 13 prepared cocrystals, while 1,2-diiodotetrafluorobenzene forms cocrystals with only 5 used acceptors. The relationship between the geometry of donor molecules, electrostatic potentials at the donor atoms and the steric effects on the formation of cocrystals was investigated as well as their influence on the final product stoichiometry. Additionally, the basicity of acceptor molecules has emerged as a highly important factor for the preparation of cocrystals with slightly weaker donors and for the synthesis of cocrystals with a tritopic halogen bond donor, in which three acceptor molecules are attached to the donor molecule.

(164 pages, 164 figures, 33 tables, 132 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: crystal engineering /cocrystals /halogen bonding

Supervisor: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Thesis accepted: June 24th 2020

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor, PMF Zagreb
2. Dr. Mario Cetina, Full Professor, TTF, Zagreb
3. Dr. Krešimir Molčanov, Senior research associate, IRB Zagreb

§ 1. UVOD

Prvi molekularni kompleks elementarnog joda i amonijaka u kojemu je ostvarena interakcija između atoma joda i dušika pripremljen je još 1814. godine,^[1] a sastav tog kompleksa predložio je F. Guthrie pedesetak godina kasnije.^{a[2,3]} Nekoliko godina nakon sinteze spomenutog kompleksa uočeno je da halogeni elementi također interagiraju i s odgovarajućim halogenidnim anionima,^[4] pri čemu tvore odgovarajuće polihalogenidne anione (najpoznatiji je trijodidni anion, I_3^-). Danas je poznato da se veliki i polarizabilni atomi halogena (brom i jod) mogu ponašati kao Lewisove kiseline i kao takvi sudjelovati u usmjerenoj interakciji poznatoj pod nazivom *halogenska veza*.^[5] To je privlačna interakcija koja se ostvaruje između polarizabilnog te dijelom pozitivno nabijenog atoma halogena i akceptorske skupine bogate elektronskom gustoćom. Molekule ili ioni koji sadrže atom halogena nazivaju se *donori*, a Lewisove kiseline *akceptori* halogenske veze. U području kristalnog inženjerstva, perfluorirani brom- i jodbenzeni do danas najbolje su istraženi i najviše korišteni donori halogenske veze, kako u organskim tako i u metaloorganskim sustavima.^[6-8] Spomenuta skupina donora uključuje velik broj spojeva s jednim donorskim atomom ili različitim razmještajem dva ili tri donorska atoma, što omogućava kontrolu stehiometrije kokristala i motiva povezivanja molekula u kristalnu strukturu.^[9-11] Velika pažnja znanstvenikâ u ovom području usmjerena je prema sintezi dvo- i trodimenzijskih mreža različitih topologija uz korištenje kompleksnijih višetopičnih donora i akceptora, dok sustavna istraživanja višekomponentnih organskih krutina s jednostavnijim monotopičnim organskim molekulama nisu toliko uobičajena.

Iako je kristalno inženjerstvo doživjelo izniman napredak u posljednjih nekoliko desetljeća, ciljana sinteza novih krutina zadane stehiometrije i predvidivih motiva povezivanja molekula u kristal još uvijek predstavlja izazov u tom području kemije čvrstog stanja. Na konačni rezultat sinteze kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom utječe čitav niz faktora: vrsta interagirajućih atoma, geometrija i topičnost molekulâ donora i

^aČetiri godine prije otkrivanja sastava kompleksa $I_2 \cdots NH_3$, Guthrie je prvi opisao *okus* i *miris* te negativne učinke iperita na ljudski organizam.

akceptora, prostorna ograničenja oko akceptorskih i donorskih atoma te Lewisova bazičnost samog akceptora. U kombinacijama monotopičnih donora s monotopičnim akceptorima u pravilu je vrlo jednostavno predvidjeti motive povezivanja u kokristalu (ukoliko oni nastaju),^[7,12] no već je u slučaju molekula s dva ili više donorskih i akceptorskih atoma to mnogo teže. U literaturi je poznato nekoliko manjih sustavnih istraživanja utjecaja gore nabrojanih faktora o motivima povezivanja i stehiometriji pripremljenih kokristala s politopičnim donorima.^[12,13] Problem je što su takva istraživanja redom provedena na malom uzorku korištenih spojeva, s relativno velikim i složenim koforimerima koji sadrže veći broj akceptorskih atoma te se zbog toga često povezuju u složenije strukture drugačijih stehiometrija od onih očekivanih.

Glavna hipoteza ovog istraživanja je da mogućnost nastajanja većeg broja halogenskih veza između višetopičnih donora i jednostavnih akceptora te njihove geometrije ovise o veličini σ -šupljine na donorskom atomu, iznosu maksimalnog elektrostatskog potencijala u σ -šupljini, o bazičnosti samih akceptora, steričkim ograničenjima donorskih i akceptorskih vrsta, ali i o učinkovitosti kristalnog pakiranja supramolekulskih kompleksa s maksimalnim brojem ostvarenih halogenskih veza. Hipoteza je i da će višetopični donori halogenskih veza tvoriti veći broj tih interakcija s bazičnijim derivatima piridina. S obzirom na to da su slična istraživanja već provedena na sustavima sa složenijim politopičnim akceptorskim vrstama, očekuje se da će ovdje korišteni akceptori slijediti slične trendove, no istodobno će zbog svoje veličine i jednostavnije građe bolje istaknuti prirodu i specifičnosti svakog od korištenih donora halogenske veze.

U skladu s iznesenim, cilj ovog istraživanja bio je istražiti kako veličina σ -šupljine na donorskom atomu, bazičnost akceptora, sterička ograničenja donorskih i akceptorskih vrsta te učinkovitost kristalnog pakiranja utječu na mogućnost kokristalizacije jednostavnih, monotopičnih derivata piridina s perfluoriranim jodbenzenima. S tim ciljem, pripravljena je serija kokristala koji su okarakterizirani difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termičkim metodama – razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (*engl.* Differential scanning calorimetry, DSC) i termogravimetrijom (TG).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kristalno inženjerstvo

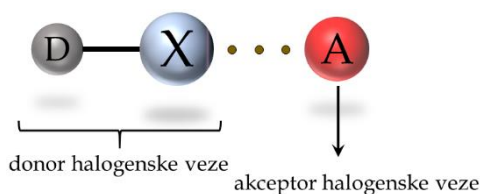
Organski kemičari danas raspolažu velikim brojem reagenasa i dobro istraženih sintetskih puteva pomoću kojih svakodnevno pripremaju nove spojeve i materijale stvaranjem kovalentnih veza između pojedinih funkcijskih skupina. U kristalnom inženjerstvu^[14-17] se pak postupkom supramolekulske sinteze nastoje pripremiti novi i do sad neistraženi kristalni materijali s točno određenim svojstvima, korištenjem ponajviše usmjerenih nekovalentnih interakcija. U usporedbi s klasičnom organskom sintezom, priprava željenog kristalnog materijala iz odgovarajućih polaznih tvari mnogo je složenija, jer na ishod supramolekulske sinteze utječe velik broj različitih faktora: vrsta, veličina i oblik polaznih molekula, otapalo, temperatura, način supramolekulske sinteze (u čvrstom stanju ili iz otopine) i slično.^[18-20] Pojam kristalnog inženjerstva pojavio se već sredinom pedesetih godina prošlog stoljeća, no pravim začetnikom tog područja smatra se G. M. J. Schmidt koji je proučavao fotodimerizaciju cimetne kiseline u čvrstom stanju.^[21] U tim istraživanjima naglasio je važnost mogućnosti predviđanja određenih svojstava molekula koje se nalaze u kristalu (ponajviše njihove reaktivnosti) pomoću svojstava polaznih molekula, što je i dalje jedan od glavnih ciljeva kristalnog inženjerstva danas.

Kristalno inženjerstvo doživjelo je veliki napredak razvojem kristalografije te istraživanjem vodikovih veza u organskim krutinama.^[22,23] Princip gustog pakiranja, kojeg je 1955. godine iznio ruski fizičar A. I. Kitajgorodski,^[24] kaže da je način pakiranja molekula u kristalu ponajviše određen njihovim oblikom i veličinom (geometrijski parametri), a molekule u kristalu se pakiraju na način da preostane što manje praznog prostora. Taj princip načelno vrijedi uvijek, no ipak postoje određena odstupanja koja su posljedica usmjerenih i relativno jakih nekovalentnih interakcija, koje mogu omogućiti sustavnu i ciljanu sintezu organskih i anorganskih supramolekulskih materijala. U samim počecima kristalnog inženjerstva najviše je bila istraživana vodikova veza,^[25] a u zadnjih dvadesetak godina se u tu svrhu intenzivno istražuje i halogenska veza.^[26]

2.2. Halogenska veza

2.2.1. Definicija halogenske veze i σ -šupljina

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između atoma halogena (najčešće broma ili joda; X na slici 1) vezanih na neki atom ili skupinu D i organskih ili anorganskih Lewisovih baza.^[5,27] Atom halogena (X) vezan na neku skupinu (D) nazivamo donorom, a Lewisove baze akceptorima halogenske veze (A). Donori i akceptori mogu biti organske i anorganske neutralne molekule ili pak nabijene vrste.

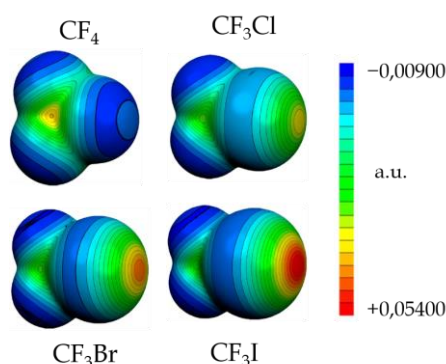


Slika 1. Shematski prikaz halogenske veze.

Da bi halogeni atom bio dobar donor halogenske veze, mora biti velik i polarizabilan, a poželjno je da bude vezan u molekuli koja sadrži jednu ili više elektron-odvlačećih skupina koje indukcijskim i/ili rezonancijskim efektima odvlače elektronsku gustoću s atoma halogena (npr. elektronegativni atomi poput fluora, kisika i klora, te karbonilna, cijano ili nitro-skupina). Pod tim utjecajima, na atomu halogena u produžetku veze D–X nastaje područje sa smanjenom elektronskom gustoćom preko kojeg halogeni atom interagira s akceptorskom skupinom, a naziva se σ -šupljina.^[28,29] Mapiranjem elektrostatskog potencijala na plohu ukupne elektronske gustoće odgovarajuće konturne razine^b može se uočiti smanjenje negativnog elektrostatskog potencijala u spomenutom području na atomu halogena. Na slici 2 prikazane su σ -šupljine na atomima halogena u molekulama perhalogeniranih derivata metana i vidljiv je trend kojim se mijenja elektrostatski potencijal šupljine s porastom veličine halogena – maksimalni pozitivni

^b Najčešće one koja odgovara van der Waalsovima radijusima atoma, jer se u tom području ostvaruju interakcije s ostalim molekulama.

elektrostatski potencijal nalazi se na atomu joda, dok je negativan na atomu fluora (vrijedi primijetiti da je elektrostatski potencijal u području σ -šupljine na atomu fluora manje negativan u odnosu na okolinu). Naime, veći halogeni atom nužno je polarizabilniji, odnosno skloniji deformaciji elektronske gustoće čime se postiže veći efekt na iznos elektrostatskog potencijala same σ -šupljine. Ta je pravilnost i glavni razlog zašto se za donore halogenske veze najčešće koriste atomi joda i broma.



Slika 2. Elektrostatski potencijal mapiran na plohu ukupne elektronske gustoće molekula tetrafluormetana, klorotrifluormetana, bromotrifluormetana i jodtrifluormetana, konturne razine 0,002 e \AA^{-3} . Preuzeto iz [28].

Geometrija halogenske veze se opisuje dvama geometrijskim parametrima: duljinom od halogenog atoma do akceptora $d(XA)$ te kutom $\varphi(D-X\cdots A)$. S obzirom na to da su atomi broma i joda velikog polumjera, a elektrostatski potencijal naglo opada s odklonom od ispruženog kuta, halogenska veza je usmjerena interakcija s kutovima u rasponu vrijednosti između 160° i 180° . Energije halogenskih veza kreću se od 10 kJ mol^{-1} za slabe pa sve do 150 kJ mol^{-1} za jake halogenske veze.^[5] Isto tako je pokazano da neke halogenske veze osim elektrostatskog, mogu imati i značajniji kovalentni karakter.^[30]

Da bi se lakše uspoređivale halogenske veze s različitim donorskim i akceptorskim atomima, umjesto duljine, za njihovu se karakterizaciju često koristi relativno skraćenje (jednadžba 1). Relativno skraćenje halogenske veze je veličina koja pokazuje za koliko je duljina kontakta kraća od zbroja van der Waalsovih polumjera atoma koji sudjeluju u interakciji. Ako je iznos relativnog skraćenja pozitivan, tad možemo govoriti o halogenskoj

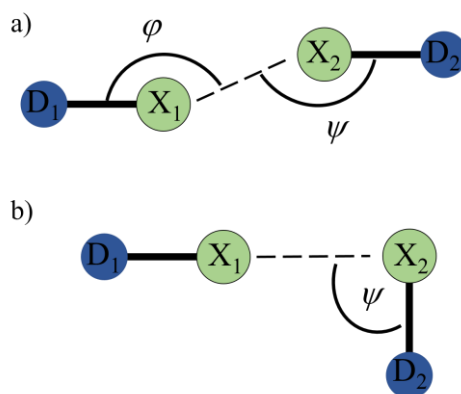
vezi, a ukoliko ono ne postoji, tada nema geometrijskog dokaza o postojanju halogenske veze među promatranim molekulama.

Relativno skraćenje računa se prema izrazu:

$$r.s. = 1 - \frac{d(X \cdots A)}{r(X) + r(A)} \quad (1)$$

gdje su $r(X)$ i $r(A)$ van der Waalsovi polumjeri atoma halogena i akceptora halogenske veze, a $d(XA)$ je duljina kontakta između atoma halogena i atoma akceptora.

U slučajevima kada je akceptor halogenske veze atom halogena govorimo o međuhalogenim kontaktima od kojih razlikujemo dva tipa: tip I i tip II.^[31] Kontakti tipa I (slika 3a) se ne smatraju halogenskim vezama i rezultat su kristalnog pakiranja (nisu primarna vrsta interakcije, već nastaju zbog minimiziranja ukupnog elektrostatskog odbijanja među prostorno bliskim atomima halogena). Kutovi φ i ψ su u slučaju kontakta tipa I otprilike jednaki. S druge strane, kontakti tipa II (slika 3b) nastaju kada elektrofilni dio atoma donora halogenske veze interagira s nukleofilnim dijelom atoma akceptora i takvi se kontakti smatraju halogenskom vezom. Kut ψ u tim slučajevima iznosi oko 90° .



Slika 3. a) Kontakt među atomima halogena tipa I (nije halogenska veza), b) kontakt među atomima halogena tipa II (smatra se halogenskom vezom).

2.2.2. Usporedba halogenske i vodikove veze

Vodikova veza ostvaruje se između vodikovog atoma vezanog na neki elektronegativni atom D (najčešće atom kisika ili dušika, koji se naziva *donorski atom*) te Lewisove baze koja je *akceptor* (A)^[32]. Svaka vodikova veza je definirana trima geometrijskim parametrima: duljinom od donornog atoma do akceptora $d(D\cdots A)^c$, kutom $\varphi(D-H\cdots A)$ i duljinom $d(D-H)$ ili $d(H\cdots A)$. Što je manja vrijednost $d(DA)$, a kut $\varphi(D-H\cdots A)$ bliži vrijednosti 180° , vodikova veza je jača i obrnuto. S obzirom na to da je atom vodika izuzetno malen te da sadrži samo jedan elektron, on je u većini slučajeva pozitivnog naboja te sudjeluje u interakcijama s organskim ili anorganskim bazama (kompleksi s vodikovom vezom). Područje pozitivnog naboja je relativno veliko i nelokalizirano pa vodikove veze mogu imati širok raspon kuteva (od 110° za slabe pa do između 170° i 180° za jake vodikove veze).^[25] Energije vodikovih veza kreću se u rasponu od 5 kJ mol^{-1} za slabe i do 170 kJ mol^{-1} za jake vodikove veze, a kod vrlo jakih i simetričnih vodikovih veza, osim elektrostatskog doprinosa, postoji i značajni kovalentni karakter (tablica 1).^[33]

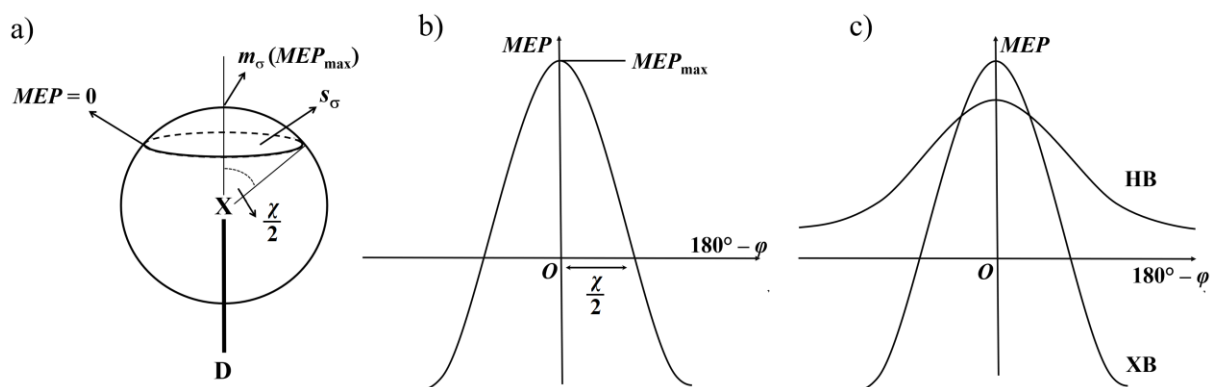
Tablica 1. Usporedba vodikove i halogenske veze (**nbs** – *N*-bromsukcinimid; **35lut** – 3,5-lutidin).

| | slabe | srednje | jake |
|--------------------------|--|---|--|
| $E / \text{kJ mol}^{-1}$ | < 21 | 21–63 | > 63 |
| Dominantna interakcija | disperzijska | elektrostatska | kovalentna |
| Vodikova veza | C–H \cdots O, C–H \cdots S, C–H \cdots Cl | O–H \cdots O, N–H \cdots N, O–H \cdots N | [HF ₂] [–] , OH ₂ \cdots H ⁺ \cdots H ₂ O |
| Halogenska veza | C–Cl \cdots O | N–Br \cdots N, N \cdots I–N | bromonijev i jodonijev kation |

^cPoložaj vodikovog atoma često ne može pouzdano odrediti metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te se duljina vodikove veze definira kao udaljenost od donornog do akceptorskog atoma, čiji se položaji mogu točnije odrediti. Budući da je položaje atoma koji sudjeluju u halogenskoj vezi moguće pouzdano odrediti, duljina halogenske veze je definirana udaljenošću $d(XA)$.

S obzirom na to da je područje pozitivnog elektrostatskog potencijala na atomu vodika mnogo veće (molekulski elektrostatski potencijal sporije opada s kutom φ) u odnosu na halogene atome, nastajanje bifurkiranih vodikovih veza nije rijetka pojava u supramolekularnoj kemiji i kristalnom inženjerstvu.^[34]

Ovdje valja primijetiti velike razlike između vodikovih i halogenskih veza u iznosima kutova te mogućnosti stvaranja bifurkiranih veza, a one su posljedica oblika i veličine σ -šupljina na atomima halogena. Prema P. Hobzi,^[35] svaka σ -šupljina može se opisati s nekoliko parametara, a za ovo razmatranje najvažniji su: maksimalni elektrostatski potencijal σ -šupljine (MEP_{\max}) kojeg P. Hobza naziva magnitudom σ -šupljine (m_{σ}) i veličina σ -šupljine (s_{σ}) koja odgovara površini sferne kalote na atomu halogena na kojoj MEP poprima pozitivne vrijednosti (slika 4a). Mogućnost da će halogenska veza značajnije odstupati od linearnosti je izglednija što je σ -šupljina veća, odnosno što je veći dio donornog atoma s pozitivnim vrijednostima MEP -a. U tim slučajevima se vrijednosti MEP -a sporije mijenjaju s odklonom od linearnog kuta $180^{\circ}-\varphi$ (blaži nagib krivulje). Ako je σ -šupljina manja, a magnituda veća, ostvarena halogenska veza će biti približno linearna, no time je smanjena mogućnost nastajanja bifurkiranih halogenskih veza (brža promjena vrijednosti MEP -a s kutom $180^{\circ}-\varphi$, slika 4b).



Slika 4. a) Definicija parametara za opisivanje σ -šupljine; b) ovisnost vrijednosti molekularnog elektrostatskog potencijala (MEP) o odklonu od linearnog kuta $D-X\cdots A$; c) usporedba ovisnosti MEP -a o odklonu za halogensku (XB) i vodikovu vezu (HB).

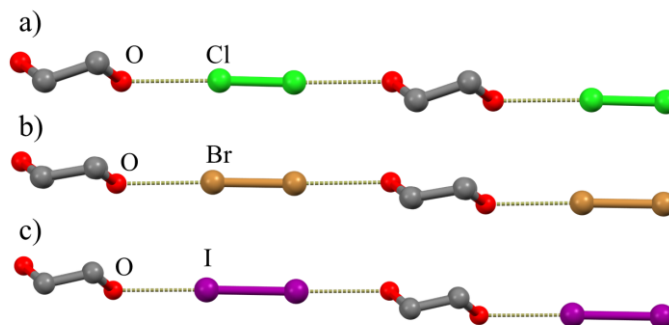
Bez obzira mijenja li se MEP na halogenom atomu brzo ili sporo s kutem $180^{\circ}-\varphi$, u usporedbi s područjem pozitivnog naboja na atomu vodika vrijednosti s_{σ} će za atome halogena i dalje biti relativno malene. To u konačnici vodi k tomu da su kutovi halogenskih veza ispruženiji u

odnosu na kutove vodikovih veza, no mogućnost nastajanja bifurkiranih veza izraženija je kod atoma vodika (slika 4c). Unatoč tome, noviji rezultati istraživanja pokazuju da i halogeni atomi mogu sudjelovati u bifurkiranim halogenskim vezama,^[36–39] no zbog gore opisanih svojstava ta vrsta interakcije je izrazito slabo zastupljena u bazi strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD)^[40].

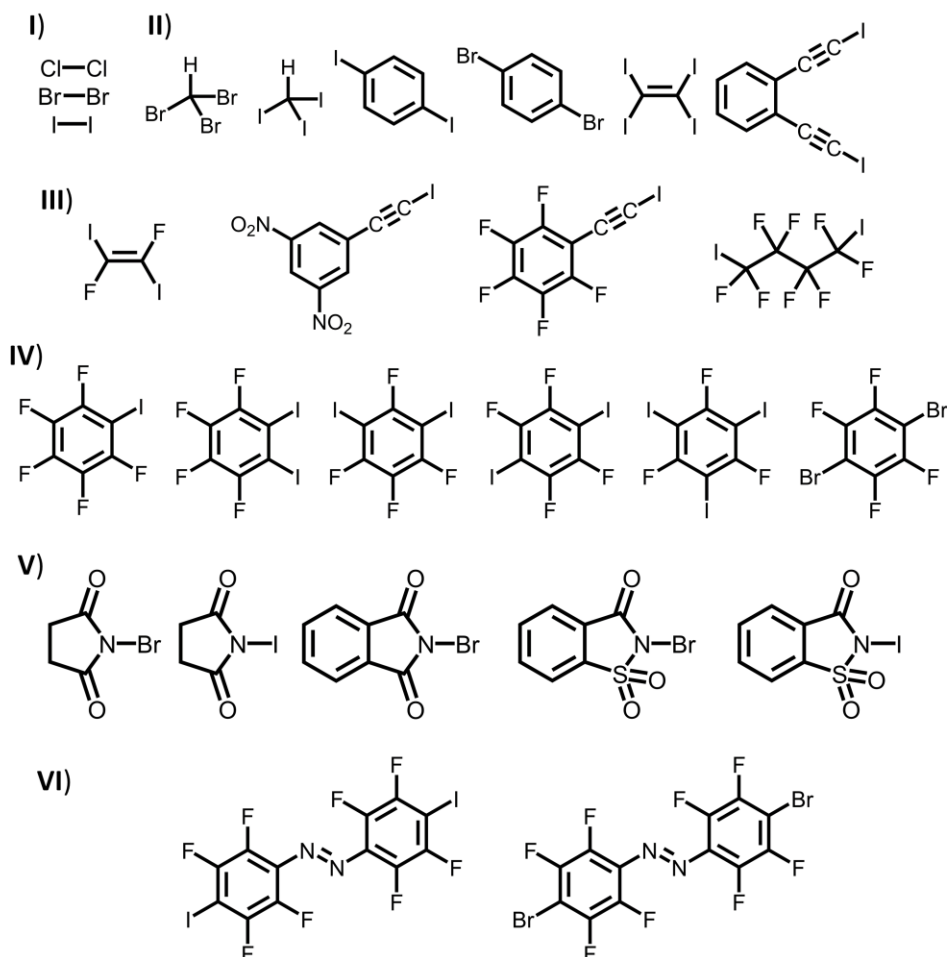
Iz ovoga se može zaključiti da ove dvije vrste interakcija imaju mnogo zajedničkih karakteristika pa je kroz godine proveden velik broj istraživanja kojima su se u sličnim ili istim sustavima direktno uspoređivala njihova svojstva u čvrstom stanju,^[41–45] otopini^[46,47] i plinovitom stanju.^[48] Iscrpno multidisciplinarno istraživanje direktnog uspoređivanja tih dviju interakcija u identičnoj okolini napravljeno je sa sukcinimidom (donor vodikove veze) i *N*-halogensukcinimidima (donori halogenske veze) te serijom *para* supstituiranih piridina različitih bazičnosti.^[49] Time je ustanovljena jasna hijerarhija između vodikove veze i halogenskih veza s jodom, bromom i klorom. Pokazano je da najveću energiju ima halogenska veza s jodom, zatim vodikova veza, a potom slijedi halogenska veza s atomom broma koja je slične energije kao vodikova veza. Uočeno je i nastajanje supramolekulskih kompleksa s *N*-klorsukcinimidom, no ti su kompleksi izrazito nestabilni pa ih nije bilo moguće pripremiti u obliku jediničnih kristala. U prilog tomu idu i izračunate energije halogenskih veza za spomenute kokristale u vakuumu, koje su najmanje u nizu proučavanih spojeva.

2.2.3. Donori halogenske veze

O. Hassel i suradnici su pedesetih godina prošlog stoljeća po prvi puta metodom rentgenske difrakcije strukturno okarakterizirali supramolekulske komplekse halogenih elemenata (broma i joda) i otapala koja sadrže donorne atome dušika i kisika (slika 5).^[50–52] Daljnjim razvojem kristalografije i supramolekulske kemije čvrstog stanja, pokazano je da su „kompleksi prijenosa naboja” zapravo jedni od najranijih primjera halogenske veze u otopini i čvrstom stanju, a molekule halogenih elemenata najjednostavniji donori halogenske veze. Danas, osim halogenih elemenata (slika 6, skupina I), postoji značajan broj različitih vrsta donora halogenske veze, od kojih su neki prikazani slikom 6.



Slika 5. Fragmenti lanaca u kojima su molekule povezane halogenskim vezama u kokristalima elementarnog a) klora, b) broma i c) joda s 1,4-dioksanom.^[50–52]



Slika 6. Primjeri donora halogenske veze.

Ponešto strukturno zahtjevniji donori mogu se pripraviti uvođenjem halogenih supstituenata u zasićene ugljikovodike,^[53,54] alkene,^[55,56] alkine^[57,58] ili pak aromate^[26,59] (slika 6, skupina II).

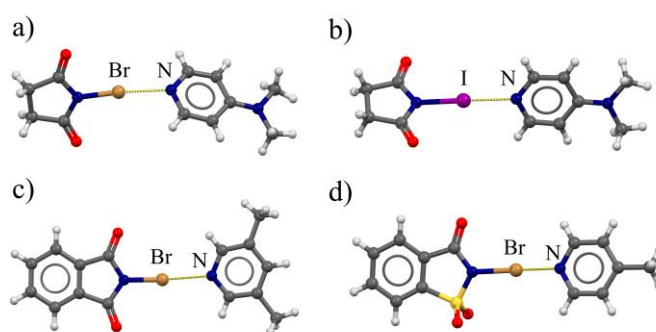
Bromirani i jodirani alkeni i alkini mogu biti dio alifatskog sustava ili vezani na aromatski prsten.^[9,60] Skupine koje odvlače elektronsku gustoću s atoma broma ili joda dokazano povećavaju vrijednost pozitivnog elektrostatskog potencijala u σ -šupljini na donorskom atomu, čime raste potencijal te nove vrste za stvaranje halogenskih veza. Donori halogenske veze s dodatnim elektron-odvlačćim skupinama u molekuli svrstani su u skupinu III (slika 6).^[61–65] Uvođenjem perfluoriranih derivata brom- i jodbenzena (slika 6, skupina IV), u tada još mali i relativno neistraženi svijet donora halogenske veze, P. Metrangolo, G. Resnati i suradnici su devedesetih godina prošlog stoljeća napravili svojevrsnu prekretnicu u proučavanju te vrste interakcije.^[26,66] Ti su se spojevi do danas nametnuli kao glavni i najkorišteniji donori halogenske veze, koji svoju primjenu pronalaze u sintezi kokristala s različitim organskim, metaloorganskim, organometalnim i ionskim koformerima.^[5] Zbog većeg broja donorskih atoma i njihovog međusobnog razmještaja u molekuli, ti spojevi omogućavaju sintezu kokristala različitih stehiometrija u kojima se molekule mogu povezivati halogenskim vezama u diskretne molekulske komplekse (nuldimenzijski motiv, 0D),^[7,12] lance (jednodimenzijski motiv, 1D),^[66] te dvo- ili trodimenzijske mreže (2D, 3D),^[67,68] a dimenzionalnost supramolekulskog motiva može se ugađati odabirom pogodnog koformera (akceptora).

Najbolje istraženi donor iz ove skupine je 1,4-tetrafluordijodbenzen (**14tfib**) s ukupno 388 unosa u bazi strukturnih podataka CSD.^[40] Slijede ga tritopični donor 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tftib**) sa 121 unosom, monotipični pentafluorjodbenzen (**ipfb**) s 80 unosa te na kraju 1,2-tetrafluordijodbenzen (**12tfib**) i 1,3-tetrafluordijodbenzen (**13tfib**) sa po 64, odnosno 36 unosa. Osim jodiranih donora, relativno su česti i bromirani analozi tih spojeva. Tako s 1,4-tetrafluordibrombenzenom (**14tfbb**) ima ukupno 46 unosa, a slijede ga 1,3-tetrafluordibrombenzen (**13tfbb**) s 9 unosa, pentafluorbrombenzen (**pfbb**) s njih 7 te 1,2-tetrafluordibrombenzen (**12tfbb**) i 1,3,5-trifluor-2,4,6-tribrombenzen (**135tftib**) s 5, odnosno 2 unosa.

Bitno je uočiti da je broj objavljenih kokristala s bromiranim analogima perfluoriranih benzena bitno manji od onih s jodom, a glavni razlog takvom opažanju su bitno slabija donorska svojstva broma u odnosu na jod. Dobrim donorima pokazali su se i perhalogenirani azobenzeni (slika 6, skupina VI), koji izuzev toga imaju i zanimljiva optička te fotomehanička svojstva.^[69–71]

Osim molekula koje sadrže donorski atom vezan na ugljik, dobrim donorima pokazale su se i one s donorskim atomima vezanima na atom dušika (slika 6, skupina V). Iz te grupe

spojeva najčešće se koriste *N*-halogenimidi, od kojih su najpoznatiji *N*-brom- i *N*-jodsukcinimid (**nbs** i **nis**), *N*-brom- i *N*-jodftalimid (**nbf** i **nif**)^[30,49,72,73] te bromirani ili jodirani saharin (kokristali s 4-*N,N'*-(dimetilamino)piridinom **dmap**, 3,5-lutidinom **35lut** te 4-pikolinom **4pik**; slika 7).^[74] Donori iz ove skupine sadrže izrazito aktivirane donorne atome i brojnim istraživanjima je pokazano da tvore vrlo jake halogenske veze, no u bazi strukturnih podataka (CSD)^[40] postoji svega 51 deponirana struktura. Naime, loša karakteristika ovih tvari je velika reaktivnost (većinom se koriste kao reagensi za halogeniranje u organskoj sintezi) te osjetljivost na vlagu, što može objasniti izrazito mali broj pripremljenih binarnih krutina.



Slika 7. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama I \cdots N i Br \cdots N u kokristalu a) (**nbs**)(**dmap**)^[49]; b) (**nis**)(**dmap**)^[49]; c) (**nbf**)(**35lut**)^[73] d) (**nbsacc**)(**4pik**)^[74].

2.2.4. Akceptori halogenske veze

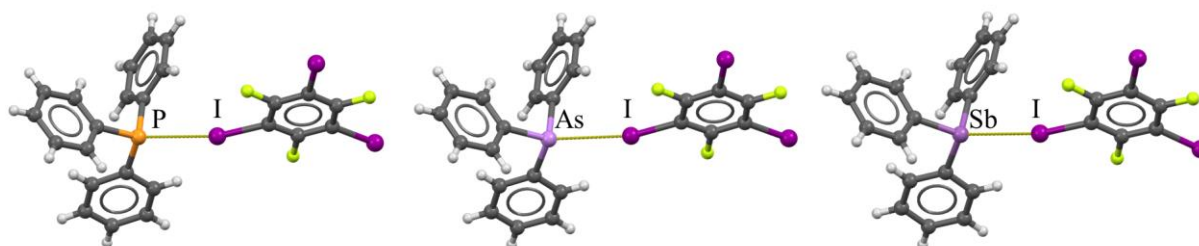
Već je prije spomenuto da akceptori halogenske veze mogu biti neutralne ili nabijene organske i anorganske Lewisove baze te kompleksni spojevi prijelaznih metala. Kada govorimo o organskim akceptorima, najboljima su se pokazali spojevi s dušikom (jake Lewisove baze), a slijede ih spojevi s kisikom, sumporom te selenijem.

Većina kokristala perhalogeniranih aromata (slika 6, skupina IV) pripravljena je s organskim koforimerima, a za to su najčešće korišteni upravo spojevi s dušikom. Od dušikovih akceptora najzastupljeniji su derivati piridina, čiji su broj objavljenih kristalnih struktura i učestalost prikazani tablicom 2. Preostale funkcijske skupine koje sadrže dušik, a pokazale su se dobrim akceptorima halogenske veze su primarna i sekundarna amino skupina (98 unosa), amidna skupina (38 unosa) te cijano skupina (24 unosa).

Tablica 2. Broj i učestalost kristalnih struktura perfluoriranih jodbenzena s organskim i anorganskim akceptorima u bazi kristalografskih podataka CSD.^[40]

| donor | ipfb | 12tfib | 13tfib | 14tfib | 135tfib |
|--|----------|----------|----------|-----------|----------|
| broj unosa | 80 | 64 | 36 | 388 | 121 |
| organske krutine | 68 (85%) | 60 (94%) | 29 (81%) | 339 (87%) | 95 (78%) |
| krutine s kontaktom N \cdots I | 36 (45%) | 33 (52%) | 23 (64%) | 204 (53%) | 56 (46%) |
| krutine s kontaktom N _{py} \cdots I | 21 (26%) | 23 (36%) | 16 (44%) | 145 (37%) | 36 (30%) |

Osim akceptora koji u halogenskim vezama sudjeluju s atomom dušika, u organskim kokristalima vrlo su česti i akceptori s atomom kisika, od kojih su najzastupljeniji amin *N*-oksidi^[75,76] s 30 unosa u bazi podataka, a slijede ih alkoholi^[77,78] (24 unosa), aldehidi i ketoni^[79,80] (17 unosa), metil-eteri (metoksi skupina)^[37,81] sa 16 unosa te ciklički eteri^[82] sa 6 unosa. Tiodiamidi (tiouree) su najzastupljeniji akceptori s atomom sumpora^[83] s ukupno 20 unosa, nakon kojih slijede tioamidi^[84] s 13 unosa i tioeteri^[39] s njih 11. Akceptori s akceptorskim atomom selenija su izrazito slabo zastupljeni (ukupno 6 unosa u kombinaciji s perfluoriranim jodbenzenima), no najčešći koformer je trifenilfosfin selenid (3 unosa).^[85] Na kraju, nedavna istraživanja su pokazala da i teži pniktogeni (fosfor, arsen i antimon) također mogu sudjelovati u halogenskoj vezi, kada su po prvi put pripremljeni kokristali trifenilfosfina, trifenilaršina i trifenilstibina s donatorom halogenske veze **135tfib** (slika 8).^[86,87]

**Slika 8.** Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama u kokristalima trifenilfosfina, trifenilaršina i trifenilstibina s **135tfib**.^[86]

2.3. Višekomponentne organske krutine perfluoriranih monojodbenzenâ

Jodpentafluorbenzen (**ipfb**) pripada grupi monotopičnih donora halogenske veze, a isprva je korišten kao prekursor za sintezu serije spojeva u kojima je atom fluora u *para* položaju supstituiran aromatskim ili alifatskim primarnim aminom.^[88] S obzirom na to da sadrži jedan donorski atom, kao takav je prilično ograničen u smislu stvaranja složenijih strukturnih motiva nastalih povezivanjem halogenskom vezom. Istraživanje jodpentafluorbenzena kao donora halogenske veze započeto je početkom ovoga stoljeća radom P. Metrangola i G. Resnatija s alifatskim akceptorom tetrametiletilendiaminom (**tmeda**).^[6] Nekoliko godina kasnije, D. W. Bruce istraživao je potencijal halogenske veze kao interakcije kojom bi se ciljano pripremali tekući kristali i u tu svrhu je koristio upravo monotopični donor **ipfb** i seriju različitih 4-alkoksistilbazola.^[89] Kao rezultat tog istraživanja bila je pripravljena prva serija tekućih kristala u kojoj su molekule povezane halogenskom vezom i tvore molekulske komplekse stehiometrije 1:1.

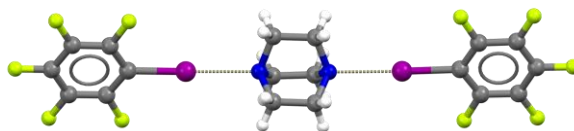
T. Połoński i suradnici pripravili su seriju kokristala **ipfb** s mono, di- i trisupstituiranim metilpiridinima.^[90] Iako su svi korišteni akceptori pri sobnoj temperaturi tekućine, uočeno je da svi oni spontano stvaraju relativno stabilne kokristale stehiometrije 1:1, čija su tališta iznad sobne temperature. Uočena stabilnost kokristala objašnjena je kratkim i stabilizirajućim halogenskim vezama I...N te povoljnim kontaktima među aromatskim prstenovima u kristalnoj strukturi.

Slično istraživanje provedeno je na sustavima različitih perfluorjodbenzena (uključujući **ipfb**) i 4-(dimetilamino)piridina (**dmap**) u kojemu je eksperimentalno ispitan utjecaj broja atoma fluora na jačinu i geometriju halogenske veze.^[91] Pokazano je da broj atomâ fluora u molekuli jodbenzena kontrolira duljinu i geometriju halogenske veze u čvrstom stanju – što je molekula bogatija atomima fluora to je jod siromašniji elektronskom gustoćom (on je jači donor) i halogenska veza je kraća. Isti je trend prethodno dobiven i pomoću teorijskih izračuna,^[92] no ovim istraživanjem je prvi puta dokazan i eksperimentalno.

Nadalje, G. Resnati i suradnici su kokristalizacijom **ipfb** s jednostavnim derivatima piridina pripravili nekoliko kokristala stehiometrije 1:1 kojima su potom snimljeni infracrveni spektri u dalekom IR području, pri čemu je praćen položaj i intenzitet vrpce koja odgovara istežanju veze C–I.^[93] Uočen je batokromni pomak spomenute vrpce (pomak prema manjim valnim brojevima) što je objašnjeno slabljenjem i produljenjem veze C–I u slučajevima kada

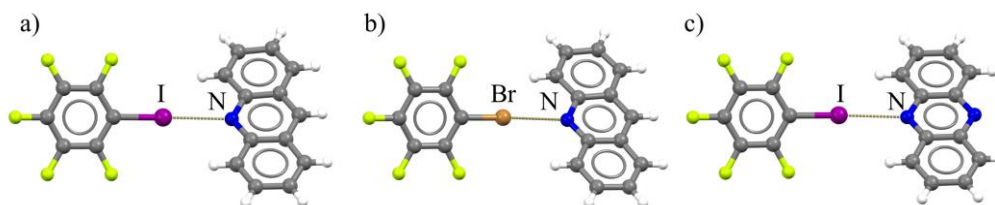
atom joda sudjeluje u halogenskoj vezi. Osim samog pomaka, uočeno je i povećanje intenziteta signala što je povezano s efektom prijenosa naboja s Lewisove baze na atom joda što utječe na iznos dipolnog momenta veze C–I, a samim time i na intenzitet signala u IR spektru. Jodpentafluorbenzen ovdje se pokazao kao dobar modelni spoj jer sadrži samo jedan donorski atom što znatno olakšava interpretaciju dobivenih spektara.

Osim u gore spomenutim temeljnim istraživanjima halogenske veze, **ipfb** se koristi i za sintezu novih i funkcionalnih materijala u području kristalnog inženjerstva. Tako je pronašao primjenu u sintezi organskih fotoluminiscentnih materijala,^[94] ternarnih kokristala u kojima su molekule povezane vodikovom i halogenskom vezom,^[95] te *supramolekulskih rotora*,^[96] u kojima je ditopični akceptor „zarobljen” između dvije molekule donora te može rotirati oko osi koja prolazi dvjema ostvarenim halogenskim vezama – primjer je kokristal (**ipfb**)₂(**dabco**), slika 9.



Slika 9. Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I⋯N u kokristalu (**ipfb**)₂(**dabco**).^[96] **dabco** – 2,2-diazabicyklo[2.2.2]oktan.

Nadalje, s jodpentafluorbenzenom i njegovim bromnim analogom (brompentafluorbenzen – **bpfb**) ciljano je sintetizirana serija od četiri izostrukturalne krutine s monotopičnim donorem akridinom (**akr**) i ditopičnim fenazinom (**fen**),^[7] čime je uočena ekvivalentnost atoma broma i joda u krutinama s halogenskom vezom, kao i ekvivalentnost aromatske C–H skupine prisutne u akridinu i vrlo slabo bazičnog atoma dušika kojom je ona zamijenjena u fenazinu (slika 10).

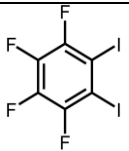
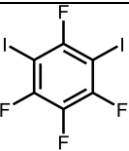
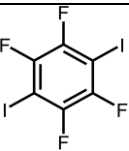
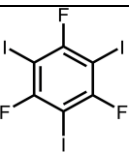


Slika 10. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama I⋯N i Br⋯N u izostrukturiranim kokristalima a) (**ipfb**)(**akr**), b) (**bpfb**)(**akr**) i c) (**ipfb**)(**fen**).^[7]

2.4. Strukturna raznolikost kokristala višetopičnih donora halogenske veze

Kao što je gore spomenuto, u kokristalima organskih krutina s perfluoriranim jodbenzenima najbrojniji su koformeri s dušikom kao akceptorom, od kojih su pak najučestaliji derivati piridina. S obzirom na to da su većina spomenutih donora višetopični, kombinacijom istih s odgovarajućim akceptorima mogu nastati produkti s različitim stehiometrijskim omjerima donora i akceptora, u kojima ne moraju nužno svi donorski atomi sudjelovati u halogenskim vezama. Tablica 3 prikazuje broj i zastupljenost kokristala s dušičnim bazama u kristalografskoj bazi podataka CSD,^[40] u kojima je donor u potpunosti zasićen (ostvaruje maksimalan broj halogenskih veza) i onih u kojima to nije slučaj.

Tablica 3. Broj i učestalost kokristala odabranih donora s dušičnim bazama u kristalografskoj bazi podataka u kojima različiti broj donorskih atoma sudjeluje u halogenskoj vezi.

| donor | jedna halogenska veza I...N | dvije halogenske veze I...N | tri halogenske veze I...N |
|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|  12tfib | 16 (48%) | 17 (52%) | × |
|  13tfib | 9 (39%) | 14 (61%) | × |
|  14tfib | 19 (10%) | 170 (90%) | × |
|  135tfib | 11 (22%) | 30 (60%) | 9 (18%) |

2.4.1. Ditopični donori halogenske veze

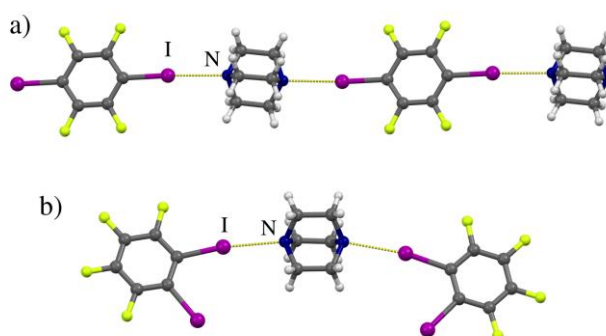
Računati elektrostatski potencijali na atomima joda u izoliranim molekulama donora pokazali su se kao poprilično dobar indikator za predviđanje jakosti halogenskih atoma s različitim akceptorima.^[64,97] S obzirom na to da su vrijednosti elektrostatskih potencijala na donorskim atomima ditopičnih donora slične,^[98] za očekivati je da će se svi oni ponašati na sličan način. Ipak, poznato je da postoje značajne razlike u svojstvima samih donora te u strukturama njihovih kokristala, što će kasnije biti i pokazano.

Prema podacima iz tablice 3 vidljivo je da su krutine ditopičnih donora u kojima oba donorna atoma sudjeluju u halogenskoj vezi s dušikom brojnije u odnosu na one s jednom halogenskom vezom I \cdots N. Broj takvih struktura je za **14tfib** najveći, dok **13tfib** pokazuje sličan trend unatoč mnogo manjem broju unosa u bazi podataka. S druge strane, ditopični donor **12tfib** tvori približno jednak broj binarnih krutina s jednom, odnosno dvije halogenske veze tipa I \cdots N.

U sklopu ovog istraživanja ispitivani dijodtetrafluorbenzeni razlikuju se po relativnom položaju atomâ joda koji su smješteni u *ortho* položaj (**12tfib**), *meta* položaj (**13tfib**) i *para* položaj (**14tfib**) pa time mogu tvoriti prostorno različito usmjerene halogenske veze s molekulama akceptora. Kut između spomenutih halogenskih veza raste od **12tfib** (u kojemu iznosi približno 60°) preko **13tfib** (u kojemu taj isti kut iznosi 120°) do *para* izomera **14tfib** u kojemu je kut najveći i iznosi 180°. Za uspostavljanje većeg broja halogenskih veza bitna je upravo geometrija samih donora – dvije molekule akceptora najbliže su jedna drugoj ako su vezane na **12tfib**, što može biti sterički nepovoljno te dovesti do nastajanja kokristala u kojemu samo jedan donorski atom sudjeluje u halogenskoj vezi. Takvi utjecaji dolaze sve manje do izražaja s povećanjem kuta među potencijalnim halogenskim vezama, što ujedno objašnjava nesrazmjerno velik broj kokristala u čiji sastav ulazi **14tfib** i činjenicu da **14tfib** u velikoj većini u interakciji sudjeluje s oba atoma joda. Spomenute ga karakteristike čine dobrim i pouzdanim donorom halogenske veze koji primjenu pronalazi u ciljanoj sintezi materijala u kojima su molekule najčešće povezane u lance, 2D ili 3D mreže.

U nekoliko je navrata istražena mogućnost nastajanja izostrukturalnih kokristala **14tfib**-a s odabranim ditopičnim bazama u kojima se molekule povezuju u motiv lanca. U jednom takvom istraživanju kao akceptori su korišteni piperazin, dioksan i ditian te njihovi derivati tiomorfolin, morfolin i tioksan.^[82] Uočeno je da su svi pripremljeni kokristali međusobno izostrukturalni, a tališta istih su ovisna o vrsti akceptora. U sličnom istraživanju je kao akceptor

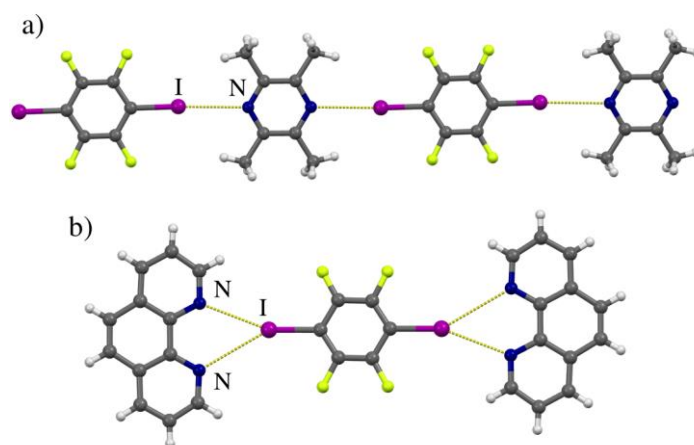
istražen i fenazin,^[99] s kojim nastaju diskretni molekularni kompleksi stehiometrije 2:1. U tim kokristalima oba atoma halogena sudjeluju u halogenskim vezama, a nastali molekularni kompleksi su povezani vodikovim vezama C–H···N u fenazinski homosinton, rezultat čega je stvaranje lanca vodikovih veza. *Ortho*-dijodtetrafluorobenzen (**12tfib**) također tvori kokristal s fenazinom, (**12tfib**)(**fen**), u kojemu su molekule povezane u lance halogenskim vezama I···N.^[39] Osim spomenutih, poznata je još nekolicina kokristala ditopičnih dušikovih akceptora s **14tfib**-om u kojima je glavni supramolekularni motiv povezivanja upravo lanac. Neki od klasičnih primjera su akceptori poput 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktana (**dabco**; slika 11a),^[82] različito supstituiranih biperidina,^[26] 1,2-bis-(4-piridil)etana^[26] i 1,2-bis-(4-piridil)etana,^[100] derivata pirazina^[101] i ditopičnih *N*-oksida.^[102] Ditopični donori **12tfib** i **13tfib** tvore analogne kokristale s 4,4'-bipiridinom (**bipy**) koji su također stehiometrije 1:1, no nastali lanci nisu ravni već savijeni (*cik-cak*) što je i za očekivati zbog geometrije donora halogenske veze. Iznenađujuće, **12tfib** s **dabco**-om ne tvori očekivani motiv *cik-cak* lanca, već je kokristal građen od diskretnih molekularnih kompleksa s dvjema molekulama donora vezanima na molekulu **dabco** (slika 11b).^[103]



Slika 11. a) Fragment lanca u kojemu su molekule povezane halogenskim vezama I···N u kokristalu (**14tfib**)(**dabco**);^[82] b) supramolekularni kompleks s halogenskim vezama I···N u kokristalu (**12tfib**)₂(**dabco**).^[103]

Osim prostornog rasporeda donorskih atoma, na konačni rezultat sinteze kokristala utječe i prostorni raspored akceptorskih atoma te sterički utjecaji njihove okoline u molekuli akceptora. Sustavno istraživanje na tu temu provedeli su B. Schöllhorn i suradnici i u njemu je ispitivana mogućnost kokristalizacije i predviđanja mogućih motiva povezivanja u kokristalima **14tfib** i **12tfib** s nizom akceptora različitih veličina i relativnog položaja akceptorskih atoma.^[104] Kao akceptori korišteni su tetrametilpirazin (**tmp**) i 2,2'-bipiridin (**22'bipy**) koji sadrže sterički

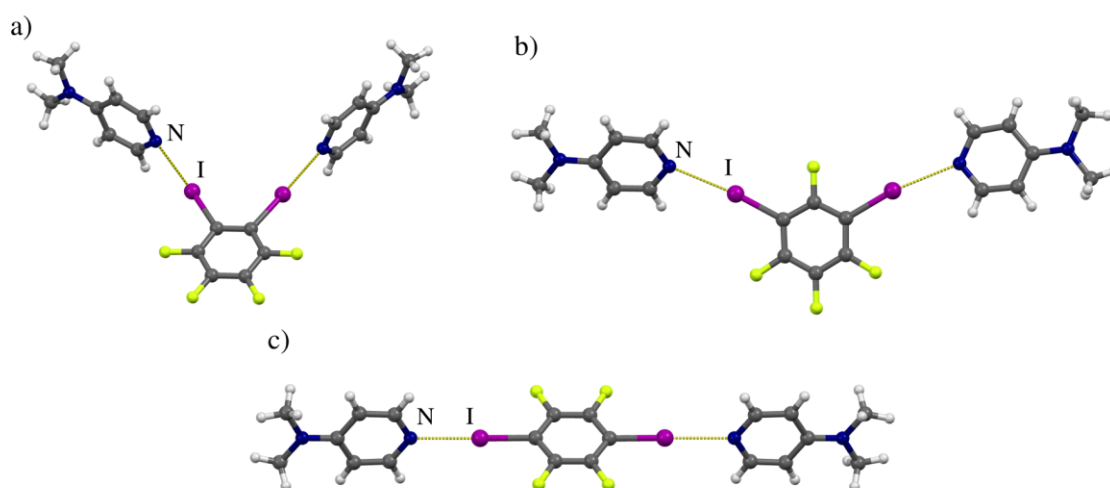
neometani akceptorski atom te fenantrolin (**phen**) i 2,4'-bipiridin (**24'bipy**) s odgovarajućim steričkim ograničenjima na akceptorskom atomu, koja mogu spriječiti stvaranje supramolekulskih lanaca. Prva skupina akceptora dala je s oba donora kokristale stehiometrije 1:1 s motivima lanaca (slika 12a), dok je kokristalizacija s drugom skupinom očekivano rezultirala nastajanjem diskretnih molekulskih kompleksa s ostvarenom jednom bifurkiranom halogenskom vezom u kokristalu (**14tfib**)(**phen**)₂ – slika 12b. Sličan pristup koristili su K. Ramakrishnan i suradnici pri kokristalizaciji arilbipiridinâ s **14tfib** u kojima su arilni fragmenti različitih veličina, a konačni rezultat kokristalizacije ovisi o položaju arilne skupine i njene veličine (oni s najvećim skupinama redovito su tvorili kokristale stehiometrije 1:1, a ne lance).^[105] Također, slične strukturne karakteristike mogu se uočiti i u kokristalima tritopičnih akceptora s imidazolnim, pirazolnim te benzimidazolnim dušikovim atomima u različitim okruženjima.^[106]



Slika 12. a) Fragment lanca u kojemu su molekule povezane halogenskim vezama I...N u kokristalu (**14tfib**)(**tmp**); b) supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I...N u kokristalu (**14tfib**)(**phen**)₂.^[104]

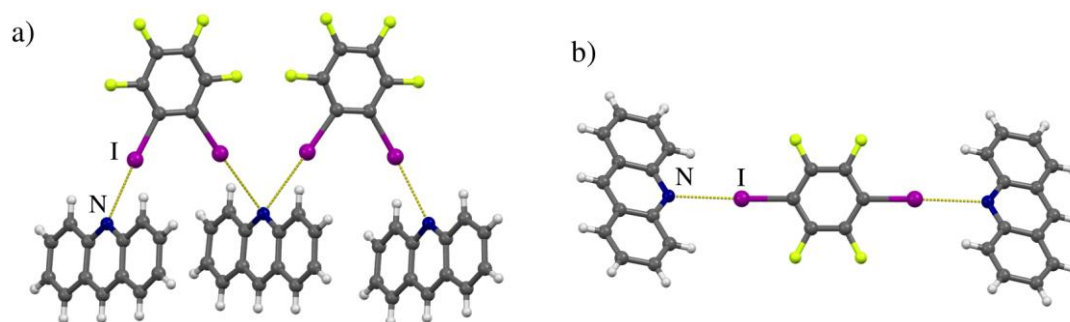
Uspoređujući s višetopičnim akceptorima, monotopični dušikovi akceptori u kokristalima s halogenskom vezom su mnogo slabije proučeni. Naime, takva vrsta koformera ne može tvoriti višedimenzijske motive što je čini neatraktivnom za korištenje u kristalnom inženjerstvu. Očekivano, najveći broj kokristala sa spomenutom vrstom akceptora pripremljen je s **14tfib** (njih 30), kojeg slijedi **13tfib** s 8 i **12tfib** s 3 kokristala. U slučaju **14tfib**, od ukupnog broja kokristala njih 25 je stehiometrije 2:1, u kojima je ostvaren najveći mogući broj halogenskih veza, dok je ostatak građen od supramolekulskih kompleksa stehiometrije 1:1. Najučestaliji

akceptori ove vrste očekivano su derivati piridina,^[107] alifatske cikličke dušikove baze,^[108] imini (Schiffove baze)^[77,109] i karbonitrili.^[110] Jedan od jednostavnijih piridina s kojime su pripremljeni kokristali sa sva tri ditopična donora halogenske veze je 4-(dimetilamino)piridin (**dmap**),^[64,111] koji je jedan od najbazičnijih jednostavnih derivata piridina ($pK_a = 9,50$). U sve tri strukture nastali su diskretni molekularni kompleksi u kojima oba donorna atoma sudjeluju u halogenskoj vezi $I \cdots N$, s tom razlikom što se u kokristalu (**12tfib**)(**dmap**)₂ nalazi dodatna molekula donora koja ne ostvaruje halogensku vezu s molekulom akceptora (slika 13). Relativna skraćjenja halogenskih veza u odnosu na zbroj van der Waalsovih polumjera joda i dušika veća su od 20 % za sva tri kokristala, što ukazuje na prisutnost vrlo jakih halogenskih veza (u vrijeme kada je struktura objavljena, halogenska veza u kokristalu (**14tfib**)(**dmap**) je bila najkraća halogenska veza u organskim sustavima).



Slika 13. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama $I \cdots N$ u kokristalima a) (**12tfib**)(**dmap**)₂;^[64] b) (**13tfib**)(**dmap**)₂ i c) (**14tfib**)(**dmap**).^[111]

U kokristalima s akridinom (koji je nešto slabija baza od **dmap**) vidljive su razlike u kristalnim strukturama ovisno o korištenome donoru. U kokristalu (**14tfib**)(**akr**)₂^[99] nastaju diskretni motivi s dva akceptora vezana na donor, dok je u slučaju (**12tfib**)₂(**akr**)₃^[39] jedna od prisutnih molekula akridina akceptor dviju halogenskih veza $I \cdots N$, čime povezuje dva supramolekulska kompleksa stehiometrije 1:1 (**12tfib**)(**akr**) u kompleks gore opisane stehiometrije (slika 14).



Slika 14. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama I...N u kokristalima a) **(12tfib)(akr)**^[39] i b) **(14tfib)(akr)**.^[99]

Iz ovog pregleda može se zaključiti da je **14tfib** dobar i pouzdan donor halogenske veze koji, osim u nekoliko gore spomenutih izuzetaka, daje kokristale s očekivanim motivima povezivanja i očekivanih stehiometrija. S druge strane, unatoč tome što **12tfib** i **13tfib** imaju slične vrijednosti elektrostatskih potencijala na donorskim atomima kao i *para* izomer, stehiometrija i motivi povezivanja molekula u njihovim kokristalima su teže predvidljivi te pokazuju veću strukturnu raznolikost nego što je to slučaj kod **14tfib**. Kako je bilo prikazano, većina binarnih krutina pripravljena je s velikim i relativno složenijim višetopičnim akceptorima koji se najčešće s molekulama donora povezuju u lance u kojima oba donorna atoma sudjeluju u halogenskoj vezi, dok je relativno mali broj kokristala pripremljen iz jednostavnijih monotopičnih akceptora.

2.4.2. Tritopični donor halogenske veze

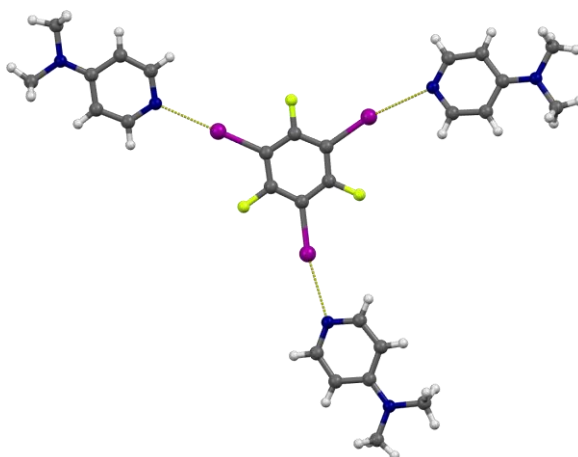
Jedini komercijalno dostupan donor halogenske veze s tri donorna atoma iz skupine perfluoriranih aromatskih spojeva je 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tfib**), koji se danas uspješno koristi za sintezu organskih i metaloorganskih^[112] kokristala s halogenskom vezom. U bazi kristalografskih podataka prvi puta se pojavljuje 2006. godine kada mu je riješena i objavljena kristalna struktura,^[113] a prve strukture kokristala u kojemu je **135tfib** donor halogenske veze objavljuju se 2007. godine.^[13] Ovisno o broju ostvarenih interakcija s nekim akceptorom, **135tfib** može biti monotopični, ditopični ili tritopični donor halogenske veze, a iz tablice 3 (str. 16) vidljivo je da je u bazi podataka uvjerljivo najveći broj struktura s dvije, a slijede ga strukture s jednom, odnosno tri halogenske veze tipa I...N. Zasnih je petnaestak

godina pokazan velik interes za ciljanu sintezu kokristala u kojima je **13ftib** tritopični donor, no poznato je da su takvi kokristali iznimno rijetki.

Spomenuta istraživanja započeli su M. van der Boom i suradnici kada su pokušali pripremiti dvodimenzijske mreže u kojima su **135ftib** i odabrani ditopični i tritopični akceptori povezani halogenskim vezama I \cdots N.^[13,114] Umjesto očekivanih kokristala stehiometrije 3:2 dobili su kokristale stehiometrije 1:1 (jedna molekula ditopičnog akceptora vezana na molekulu donora) u kojima je glavni motiv povezivanja bio lanac, a dvije ostvarene halogenske veze bile su različitih duljina. Dobivene rezultate pokušali su kvantitativno objasniti računalnim metodama temeljem nešto jednostavnijeg modela u kojemu su za akceptor koristili molekulu piridina, koja je uzastopno vezana na donorne atome u molekuli **135ftib**-a do zasićenja svih veznih mjesta. Nakon svakog vezanja molekule akceptora izračunate su duljine halogenskih veza I \cdots N i kovalentnih veza C–I te energije vezanja svakog akceptora na donorski atom. Tim je pristupom pokazano da se vezanjem novih molekula akceptora na **135ftib** ostvaruju sve dulje halogenske veze I \cdots N, a duljine kovalentnih veza C–I doživljavaju sve manju promjenu. Osim toga, energije vezanja molekula piridina su sve manje kako se povećava broj vezanih molekula akceptora na molekulu donora. Autori na kraju donose zaključak da su entalpijski doprinosi gustog pakiranja supramolekulskih kompleksa s halogenskim vezama u kokristalima nižih stehiometrija redovito veći od entalpijâ nastajanja većeg broja halogenskih veza pa je vjerojatnost nastanka 3:2 molekulskog kompleksa izrazito mala, čime dolazi do nastajanja „neočekivanih” produkata kokristalizacije. Ovdje bi se moglo prigovoriti činjenici da su u eksperimentalnom i računskom dijelu istraživanja korištene dvije strukturno značajno različite molekule. Naime, za pokuse kokristalizacije korišteni su relativno veliki ditopični akceptori, dok je u računskom dijelu korišten mali monotopični akceptor. Smatra se da je pakiranje supramolekulskih kompleksa višetopičnog donora i ditopičnih akceptora stehiometrije 1:1 u lance entalpijski izrazito povoljno,^[13] stoga je taj motiv češći u kokristalima s ovom vrstom akceptora i nastajanje kokristala s većim omjerom akceptora i donora je malo vjerojatno. S druge strane, korištenjem monotopičnih akceptora može se zaobići problem efikasnog pakiranja molekula u lance i tim bi pristupom, u slučajevima u kojima nema dodatnih skupina sklonih stvaranju halogenskih veza, trebalo biti moguće pripremiti kokristale stehiometrije 3:1, što se kasnije i pokazalo točnim.^[111]

Godinu dana nakon objavljivanja rezultata gornjih dvaju istraživanja, objavljena su dva rada u kojima su kao akceptori korištene organske halogenidne soli (prvo jodidi, a zatim

bromidi i kloridi) u kojima je **135tftib** tritopični donor halogenske veze prema halogenidnim anionima, a kationi se smještaju u praznine nastalih 2D heksagonskih mreža.^[115,116] Time je pokazano da se korištenjem malih, jednostavnih i nabijenih akceptorskih vrsta ipak mogu pripremiti kokristali (u ovom slučaju kokristali soli) u kojima je **135tftib** tritopični donor halogenske veze.^[10,117,118] S obzirom na to da su gore opisane strukture kokristali soli (akceptori su nabijene vrste koji tvore relativno jake halogenske veze), u literaturi do tada još nisu bile poznate organske krutine s neutralnim koforimerima u kojima **135tftib** ostvaruje tri halogenske veze. U radu D. W. Brucea i suradnika po prvi puta je objavljena sinteza jednog takvog kokristala u kojemu je akceptor bio već spomenuti 4-(dimetilamino)piridin (**dmap**, slika 15).^[111] Osim spomenutog, kasnije su pripremljeni i okarakterizirani kokristali **135tftib**-a s derivatima diimidazola^[43] i oksadiazola u kojima su također pronađene tri halogenske veze I...N.^[119] U kokristalu (**135tftib**)(**dmap**)₃ istražen je utjecaj uzastopnog povezivanja molekulâ amonijaka s donorskim atomima **135tftib**-a na duljine veza C–I i naboje slobodnih atoma joda u molekuli donora. Primijećeno je da dolazi do znatnog produljenja veza C–I prilikom vezanja prve molekule amonijaka na atom joda, dok pri vezanju druge i treće nema znatnih promjena. S druge strane, naboji slobodnih atoma joda se znatno ne mijenjaju vezanjem akceptora na ostale atome joda u molekuli donora, što su upravo suprotni rezultati onima objavljenima u radu M. van der Booma i suradnika. Unatoč sličnostima, ta dva istraživanja razlikuju se u pristupu – u prvome je kao akceptorska vrsta korišten piridin i računate su energije veza I...N, dok je ovdje korišteni akceptor molekula amonijaka, a kao indikatori promjene donorskih svojstava slobodnih atoma joda na istima su računati NBO naboji.



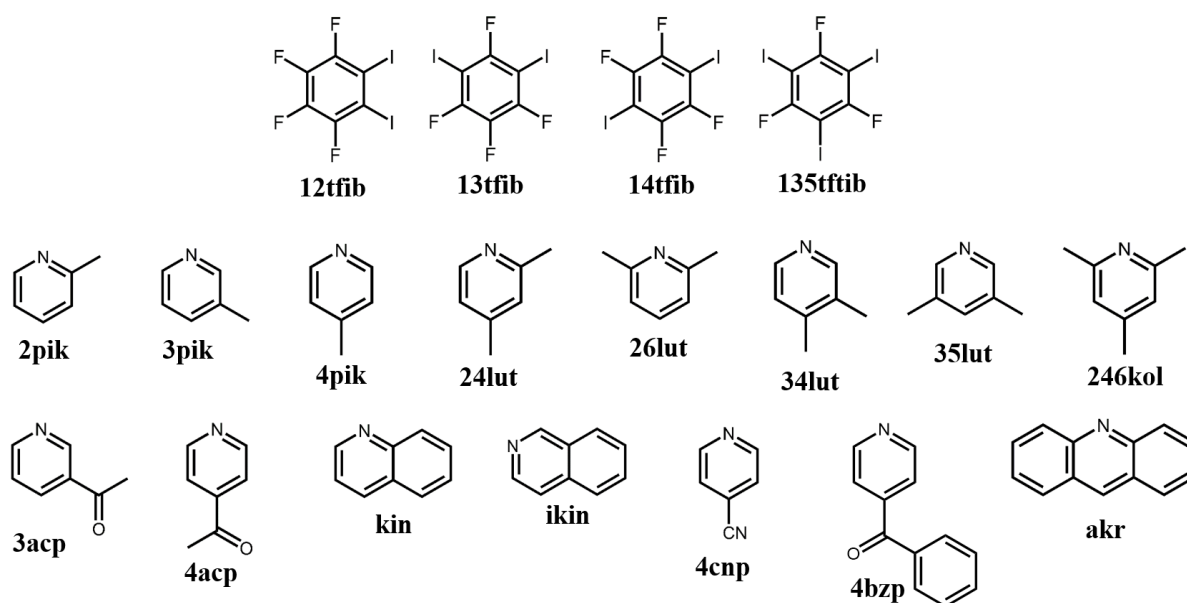
Slika 15. Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I...N u kokristalu (**135tftib**)(**dmap**)₃ u kojemu je **135tftib** tritopični donor halogenske veze.^[111]

Antikooperativnost halogenskih veza je zasigurno jedan od glavnih faktora koji određuje konačni broj ostvarenih halogenskih veza u kokristalima s **135tftib**-om, no nije i jedini. Utjecaj slabijih i neusmjerenih π interakcija ispitan je eksperimentalno kokristalizacijom supstituiranih fenantrolina s **135tftib**-om i teorijskim izračunima energija halogenskih veza I \cdots N te energija dimera molekula donora i akceptora povezanih π interakcijama.^[120] Istraživanjem je pokazano da postoji izražena kompeticija između halogenskih veza I \cdots N i interakcija naslagivanja aromatskih prstenova π interakcijama. U slučajevima u kojima je energija slaganja molekula donora ili akceptora veća od energije potencijalne halogenske veze I \cdots N, tad se u kristalu može opaziti samo jedna halogenska veza, dok u suprotnom slučaju nastaju njih dvije. Time je pokazano da na stehiometriju kokristala (osim gore spomenutih faktora) utječe i lokalna sredina u kristalu te mogućnost povezivanja formulskih jedinki slabijim i manje usmjerenim interakcijama. Logičnim se nameće i mogućnost da je uz sve nabrojane faktore iznimno bitna veličina i bazičnost samog akceptora, no detaljne studije na tu temu još nisu provedene.

Uza sve do sad izloženo, može se zaključiti da je do danas napravljeno mnogo eksperimentalnih i teorijskih studija kokristalizacije donora **135tftib**-a s velikim i relativno kompliciranim akceptorskim vrstama,^[11] koje često daju kokristale s neočekivanim stehiometrijskim omjerom donora i akceptora. Isto tako, do danas ne postoji ni jedna usporedna studija s jednostavnijim monotopičnim akceptorima kojom bi se ispitaio utjecaj bazičnosti samog akceptora na konačan rezultat supramolekulske sinteze. S obzirom na to da su slična istraživanja već provedena na sustavima sa složenijim politopičnim akceptorskim vrstama, očekuje se da bi manji i strukturno jednostavniji akseptori slijedili slične trendove, no istodobno bi zbog svoje veličine i jednostavnije građe bolje istaknuli prirodu i specifičnosti svakog od korištenih donora halogenske veze.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za sintezu kokristala korišteni su sljedeći reagensi: 2-metilpiridin (**2pik**), 3-metilpiridin (**3pik**), 4-metilpiridin (**4pik**), 2,4-dimetilpiridin (**24lut**), 2,6-dimetilpiridin (**26lut**), 3,4-dimetilpiridin (**34lut**), 3,5-dimetilpiridin (**35lut**), 2,4,6-trimetilpiridin (**246kol**), 3-acetilpiridin (**3acp**), 4-acetilpiridin (**4acp**), kinolin (**kin**), izokinolin (**ikin**), 4-cijanopiridin (**4cnp**), 4-benzoilpiridin (**4bzp**), akridin (**akr**), 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tftib**) – shema 1. Perfluorirani dijodbenzeni nabavljeni su od tvrtke Manchester Organics, a derivati piridina od grupe Sigma Aldrich i svi su korišteni bez prethodnog pročišćavanja.



Shema 1. Donori i akceptori halogenske veze korišteni u ovom istraživanju.

3.1. Sinteza kokristala tekućinom potpomognutim mljevenjem

Mehanokemijska sinteza kokristala s donorima halogenske veze koji su pri sobnoj temperaturi (≈ 25 °C) krutine (**12tfib**, **14tfib** i **135tftib**) provedena je u kugličnom mlinu (Retsch MM 200), u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 10 cm³. Pri mljevenju su korištene dvije čelične kuglice promjera 5 mm, a sinteza je trajala 10 min pri frekvenciji

vibracije od 25 Hz. U reakcijske smjese donora (**12tfib**, **14tfib** i **135tfib**) i akceptora u čvrstom stanju (**4cnp**, **4bzp**, **akr**), dodano je po 40,0 μL acetonitrila, dok u reakcijske smjese s tekućim akceptorima nije dodavana tekućina. Pokusi mljevenja tritopičnog donora i akceptorâ koji su rezultirali nastajanjem kokristala stehiometrije 1:3 (**3pik**, **34lut**, **35lut**, **246kol**) ponovljeni su sa stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2.

S obzirom na to da je pri sobnoj temperaturi ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$) donor **13tfib** tekućina, kokristali **13tfib**-a s krutim akceptorima sintetizirani su u kugličnom mlinu kako je opisano gore, a kokristali **13tfib**-a s tekućim akceptorima pripremljeni su kristalizacijom iz tekućih smjesa reaktanata na predmetnom staklu. Uvjeti sinteze svih kokristala prikazani su tablicama 4, 5, 6 i 7.

Tablica 4. Eksperimentalni uvjeti pri mehanokemijskoj sintezi kokristalâ 1,2-dijodtetrafluorbenzena.

| akceptor | $m(\text{akceptor}) /$ mg | $V(\text{akceptor}) /$ μL | $\rho(\text{akceptor}) /$ g cm^{-3} | $m(\mathbf{12tfib}) /$ mg | stehiometrijski omjer D:A |
|---------------|------------------------------|---|---|------------------------------|------------------------------|
| 2pik | - | 33,3 | 0,943 | 68,5 | 1:2 |
| 3pik | - | 33,3 | 0,957 | 68,5 | 1:2 |
| 4pik | - | 33,2 | 0,957 | 68,5 | 1:2 |
| 24lut | - | 37,9 | 0,927 | 67,2 | 1:2 |
| 26lut | - | 38,6 | 0,920 | 67,2 | 1:2 |
| 34lut | - | 37,2 | 0,954 | 67,2 | 1:2 |
| 35lut | - | 37,0 | 0,939 | 65,2 | 1:2 |
| 246kol | - | 40,1 | 0,917 | 62,9 | 1:2 |
| 3acp | - | 34,8 | 1,102 | 64,3 | 1:2 |
| 4acp | - | 35,4 | 1,095 | 64,3 | 1:2 |
| kin | - | 36,0 | 1,090 | 60,6 | 1:2 |
| ikin | - | 35,5 | 1,100 | 60,6 | 1:2 |
| 4cnp | 34,8 | - | - | 67,9 | 1:2 |
| 4bzp | 48,7 | - | - | 53,9 | 1:2 |

Tablica 5. Eksperimentalni uvjeti pri direktnom miješanju reaktanata tijekom sinteze kokristalâ s 1,3-dijodtetrafluorbenzenom ($\rho = 2,67 \text{ g cm}^{-3}$).

| akceptor | $m(\text{akceptor})$ / mg | $V(\text{akceptor})$ / μL | $\rho(\text{akceptor})$ / g cm^{-3} | $V(\mathbf{13tfib})$ / μL | stehiometrijski omjer D:A |
|---------------|------------------------------|---|---|---|------------------------------|
| 2pik | - | 34,3 | 0,943 | 25,1 | 1:2 |
| 3pik | - | 33,8 | 0,957 | 25,1 | 1:2 |
| 4pik | - | 34,1 | 0,957 | 25,1 | 1:2 |
| 24lut | - | 37,9 | 0,927 | 23,9 | 1:2 |
| 26lut | - | 38,6 | 0,920 | 23,9 | 1:2 |
| 34lut | - | 37,2 | 0,954 | 23,9 | 1:2 |
| 35lut | - | 38,2 | 0,939 | 23,9 | 1:2 |
| 246kol | - | 41,4 | 0,917 | 22,9 | 1:2 |
| 3acp | - | 34,8 | 1,102 | 22,9 | 1:2 |
| 4acp | - | 35,4 | 1,095 | 22,9 | 1:2 |
| kin | - | 37,3 | 1,090 | 22,3 | 1:2 |
| ikin | - | 36,7 | 1,100 | 22,3 | 1:2 |
| 4cnp | 31,2 | - | - | 24,2 | 1:2 |
| 4bzp | 28,5 | - | - | 19,2 | 1:2 |
| akr | 29,1 | - | - | 19,4 | 1:2 |

Tablica 6. Eksperimentalni uvjeti pri mehanokemijskoj sintezi kokristalâ 1,4-dijodtetrafluorbenzena.

| akceptor | $m(\text{akceptor})$ / mg | $V(\text{akceptor})$ / μL | $\rho(\text{akceptor})$ / g cm^{-3} | $m(\mathbf{14tfib})$ / mg | stehiometrijski omjer D:A |
|---------------|------------------------------|---|---|------------------------------|------------------------------|
| 2pik | - | 33,3 | 0,943 | 68,5 | 1:2 |
| 3pik | - | 33,3 | 0,957 | 68,5 | 1:2 |
| 4pik | - | 33,2 | 0,957 | 68,5 | 1:2 |
| 24lut | - | 37,9 | 0,927 | 67,2 | 1:2 |
| 26lut | - | 38,6 | 0,920 | 67,2 | 1:2 |
| 34lut | - | 37,2 | 0,954 | 67,2 | 1:2 |
| 35lut | - | 37,0 | 0,939 | 65,2 | 1:2 |
| 246kol | - | 40,1 | 0,917 | 62,9 | 1:2 |
| 3acp | - | 34,8 | 1,102 | 64,3 | 1:2 |
| 4acp | - | 35,4 | 1,095 | 64,3 | 1:2 |
| kin | - | 36,0 | 1,090 | 60,6 | 1:2 |
| ikin | - | 35,5 | 1,100 | 60,6 | 1:2 |
| 4cnp | 34,8 | - | - | 67,9 | 1:2 |
| 4bzp | 48,7 | - | - | 53,9 | 1:2 |

Tablica 7. Eksperimentalni uvjeti pri mehanokemijskoj sintezi kokristalâ 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzena.

| akceptor | $m(\text{akceptor}) /$ mg | $V(\text{akceptor}) /$ μL | $\rho(\text{akceptor})$ $/ \text{g cm}^{-3}$ | $m(\mathbf{135\text{ftib}}) /$ mg | stehiometrijski omjer D:A |
|---------------|------------------------------|---|---|--------------------------------------|------------------------------|
| 2pik | - | 38,3 | 0,943 | 64,6 | 1:3 |
| 3pik | - | 37,7 | 0,957 | 64,6 | 1:3 |
| 3pik | - | 28,4 | 0,957 | 72,8 | 1:2 |
| 3pik | - | 16,4 | 0,957 | 84,3 | 1:1 |
| 4pik | - | 38,1 | 0,957 | 64,6 | 1:3 |
| 24lut | - | 42,1 | 0,927 | 61,3 | 1:3 |
| 26lut | - | 42,9 | 0,920 | 61,3 | 1:3 |
| 34lut | - | 41,4 | 0,954 | 61,3 | 1:3 |
| 34lut | - | 30,0 | 0,954 | 70,0 | 1:2 |
| 34lut | - | 18,5 | 0,954 | 82,3 | 1:1 |
| 35lut | - | 42,5 | 0,939 | 61,3 | 1:3 |
| 35lut | - | 32,2 | 0,939 | 69,8 | 1:2 |
| 35lut | - | 19,0 | 0,939 | 82,2 | 1:1 |
| 246kol | - | 45,9 | 0,917 | 58,4 | 1:3 |
| 246kol | - | 35,4 | 0,917 | 67,6 | 1:2 |
| 246kol | - | 21,2 | 0,917 | 80,6 | 1:1 |
| 3acp | - | 38,5 | 1,102 | 58,4 | 1:3 |
| 4acp | - | 39,2 | 1,095 | 58,4 | 1:3 |
| kin | - | 41,2 | 1,090 | 56,8 | 1:3 |
| ikin | - | 40,5 | 1,100 | 56,8 | 1:3 |
| 4cnp | 38,8 | - | - | 62,0 | 1:3 |
| 4bzp | 52,9 | - | - | 48,1 | 1:3 |

3.2. Sinteza kokristala kristalizacijom iz otopine

Jedinični kristali kokristala s tekućim akceptorima pogodni za pokuse rentgenske difrakcije pripremljeni su otapanjem donora halogenske veze (50,0 mg) u vrućem etanolu (1,00 mL), nakon čega je u otopinu dodan tekući akceptor u velikom suvišku (500,0 μ L). Dobivena otopina je promiješana i ostavljena pri sobnoj temperaturi. Pogodni kristali nastali su unutar jednog sata.

Jedinični kristali kokristala s krutim akceptorima pripremljeni su na način da je u etanolnu otopinu donora halogenske veze dodana etanolna otopina akceptora (1,00 mL). Mase donora korištene u pokusima kristalizacije jednake su onima korištenima u pokusima mehanokemijske sinteze, dok je akceptor dodan u 20 %-tnom suvišku.

3.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima

Difrakcijski podatci za određivanje kristalnih struktura pripremljenih spojeva prikupljeni su pri 150 K, a za kokristal (**13tfib**)(**ikin**)₂ oni su prikupljeni i pri 300 K. Eksperimenti su provedeni na četverokružnom difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur 3 Kappa CCD s monokromatskim MoK α zračenjem (grafitni monokromator, $\lambda = 0,71073$ Å). Radni napon cijevi iznosio je $U = 50$ kV, a anoda je grijana strujom jakosti $I = 40$ mA. Radom difraktometra upravljano je programskim paketom *CrysAlis CCD 171.26*,^[121] a jedinične ćelije određivane su programskim paketom *CrysAlis RED 171.32.2*^[122] na temelju 15 difrakcijskih slika. Nakon određivanja parametara jediničnih ćelija, programskim paketom *CrysAlis RED 171.32.2* optimiziran je difrakcijski pokus. Prikupljeni podatci obrađeni su programom *CrysAlis RED 171.32.2*, molekulske i kristalne strukture rješavane su direktnim metodama pomoću programa *SHELXS97*, a utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL97*.^[123,124] Svi proračuni te slike molekulskih i kristalnih struktura izvedeni su programima iz kristalografskog programskog paketa *WINGX*.^[125] Vodikovi atomi koji ne sudjeluju u vodikovim vezama postavljeni su na računate položaje, nevodikovi atomi (I, O, N, C) utočnjeni su anizotropno, dok su svi vodikovi atomi utočnjeni izotropno. Hirshfeldove plohe, plohe elektronske gustoće molekula u kristalu, odgovarajući elektrostatski potencijali i energije interakcije izračunati su pomoću programskog paketa *Crystal Explorer*.^[126] Tablica s kristalografskim podacima pripremljenih spojeva nalazi se u dodatku (Tablica D1).

3.4. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Pokusi difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima provedeni su na uređaju Philips PW 1840 s monokromatskim $\text{CuK}_{\alpha,1}$ zračenjem ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) i scintilacijskim detektorom. Radni napon cijevi iznosio je $U = 40 \text{ kV}$, anoda je grijana strujom jakosti $I = 40 \text{ mA}$, a difraktogrami su snimani u rasponu kuteva 2θ od 3° do 45° tijekom 6 minuta. Prikupljeni podatci obrađeni su programom X'Pert HighScore plus.^[127]

3.5. Termička analiza

Pokusi razlikovne pretražne kalorimetrije DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) provedeni su na kalorimetru Mettler-Toledo DSC823, pri čemu su rabljene aluminijske posudice volumena $40 \mu\text{L}$. Pokusi su izvođeni u struji dušika u temperaturnom rasponu od 25 do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Rezultati mjerenja obrađeni su programom Mettler STARe 15.^[128]

Pokusi termogravimetrijske analize TG (engl. *thermogravimetric analysis*) provedeni su na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA851e, pri čemu su rabljene aluminijske posudice volumena $40 \mu\text{L}$. Pokusi su izvođeni u struji dušika, u temperaturnom rasponu od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Rezultati mjerenja obrađeni su programom Mettler STARe 15.^[128]

3.6. Računske metode

Svi kvantno-kemijski izračuni provedeni su programom Gaussian 09 (D.01).^[129] Optimizirane su geometrije svih molekula donora i akceptora u vakuumu, a na optimiziranim geometrijama proveden je račun energije. Programom GaussView 5.0.9. vizualizirane su molekule korištenih donora i akceptora (u optimiziranoj geometriji) te su na izoplohe

elektronskih gustoća konturne razine $2,0 \cdot 10^{-3}$ a.u.^d mapirani molekularni elektrostatski potencijali. Optimizacija molekula i *single point* računi energije provedeni su na dvjema razinama teorije: HF/3-21G i DFT/B3LYP-DGDZVP. Razina teorije HF korištena je za usporedbu elektrostatskih potencijala na atomima dušika za molekule akceptora u vakuumu s onima u kristalu (vidi poglavlje 4.7.). Metoda DFT korištena je za izračun elektrostatskih potencijala u σ -šupljinama donorskih atoma temeljem kojih su donori poredani po porastu donorskih svojstava, kao i za račun elektrostatskih potencijala na akceptorskim atomima dušika, temeljem kojih su akceptori klasificirani prema bazičnosti.

^d Engl. a.u. – *atomic unit*, odnosno sustav mjernih jedinica koji se uobičajeno koristi u fizici elementarnih čestica i računalnoj kemiji.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava kokristala

Mogućnost nastajanja kokristala iz korištenih donora i akceptora ispitana je metodom mljevenja reaktanata u množinskim omjerima 1:2 za ditopične i 1:3 za tritopični donor. Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 8.

Tablica 8. Pregled rezultata sinteze kokristala mljevenjem i miješanjem tekućih reaktanata.

| akceptor | 12fib | 13fib | 14fib | 135ftfib |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 2pik | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:2 | reaktanti |
| 3pik | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:2 | kokristal 1:3 |
| 4pik | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:2 | reaktanti |
| 24lut | reaktanti | kokristal 1:1 | kokristal 1:2 | kokristal 1:2 |
| 26lut | kokristal 1:1 | kokristal 1:1 | reaktanti | reaktanti |
| 34lut | kokristal 1:2 | reaktanti | kokristal 1:2 | kokristal 1:3 i 1:1 |
| 35lut | kokristal 1:1 | kokristal 1:1 | kokristal 1:2 | kokristal 1:3 i 1:1 |
| 246kol | kokristal 1:2 | kokristal 1:1 | kokristal 1:1 | kokristal 1:3 |
| 3acp | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:1 | kokristal 1:1 |
| 4acp | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:2 | kokristal 1:2 |
| kin | kokristal 1:1 | kokristal 1:2 | kokristal 1:2 | kokristal 1:1 |
| ikin | reaktanti | kokristal 1:1 i 1:2 | kokristal 1:2 | kokristal 1:2 |
| 4cnp | reaktanti | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:1 |
| 4bzp | reaktanti | reaktanti | reaktanti | kokristal 1:1 |
| akr | kokristal 2:3 (ANUPOP) | kokristal 1:1 | kokristal 1:2 (VOMHIP) | kokristal 1:1 (SAJDAL) |

U sklopu ove disertacije, mljevenjem (u slučajevima u kojima su reaktanti čvrste tvari ili pak krutina i tekućina) te miješanjem dviju tekućina pripravljeno je ukupno 37 novih kokristala. S akceptorom **akr** literaturno su poznata tri kokristala: $(12\text{fib})_2(\text{akr})_3$, $(14\text{fib})(\text{akr})_2$ i $(135\text{ftfib})(\text{akr})$ (kodovi tih struktura iz baze kristalografskih podataka CSD^[40] dani su u tablici 8), dok je kokristal $(13\text{fib})(\text{akr})$ pripremljen u ovom istraživanju. Svi dobiveni produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku, a dobiveni difraktogrami uspoređeni su s difraktogramima polaznih tvari kako bi se ustanovilo dolazi li do nastajanja nove faze. Osim difrakcijskim metodama, kokristali su analizirani i termičkim metodama (razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom).

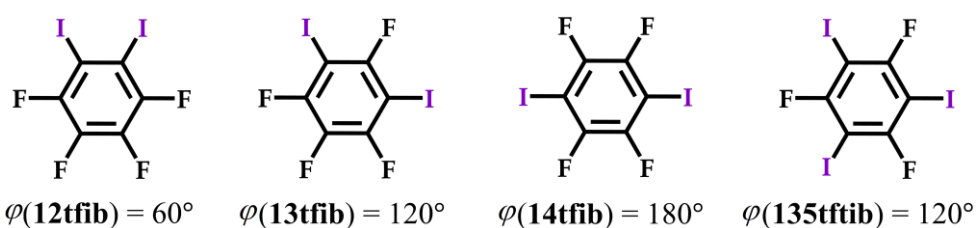
Iako su pokusi mljevenja izvedeni s najvećim mogućim stehiometrijskim omjerom donora i akceptora (1:2 za ditopične i 1:3 za tritopični donor), u nekim slučajevima je u produktima uočena niža stehiometrija od očekivane (tablica 8). Ti produkti su bili izolirani u obliku *smole* (vlažna krutina) ili tekućine. Smole su ostavljene da se osuše na zraku, dok je u potonjem slučaju hlađenjem dobivene tekućine u hladnjaku ($t \approx 4$ °C) došlo do kristalizacije konačnog produkta. U pokusima u kojima je dobiveni produkt bio očekivane stehiometrije, nastali su kristalni prahovi stabilni na zraku. Mljevenjem odgovarajućih akceptora s **135tftib**-om u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 1:2 uspješno su pripravljena samo dva kokristala stehiometrije 1:1 – **(135tftib)(34lut)** i **(135tftib)(35lut)** čiji je sastav određen termogravimetrijskom analizom.

Kristalizacijom iz otopine pripravljeni su jedinični kristali kokristala čije je nastajanje prethodno potvrđeno pokusima mljevenja (za **12tftib**, **14tftib** i **135tftib**) ili izravnog miješanja reaktanata (u slučaju **13tftib** i tekućih akceptora). Jedinični kristali pripravljenih spojeva u čiju strukturu ulaze tekući derivati piridina nestabilni su na zraku pri sobnoj temperaturi pa su pokusi difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima izvedeni pri 150 K. ORTEP-prikazi formulskih jedinki pripravljenih kokristala prikazani su na slikama D1–D34 u dodatku. Kokristalima **(135tftib)(34lut)** i **(135tftib)(35lut)** nisu pripravljeni jedinični kristali niti im je riješena kristalna struktura.

Da bi se ustanovilo dobivaju li se mljevenjem, kristalizacijom iz tekuće smjese reaktanata i kristalizacijom iz otopine iste faze, iz riješenih kristalnih struktura generirani su difraktogrami praškastih uzoraka koji su uspoređeni s onima izmjeranima na praškastim uzorcima dobivenima mljevenjem i kristalizacijom iz tekuće smjese reaktanata. Usporedbe difraktogramâ prikazane su na slikama u dodatku (slika D35–D69). S obzirom na to da su pokusi difrakcije rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima i jediničnim kristalima izvedeni pri različitim temperaturama (300 K i 150 K), položaji difrakcijskih maksimuma u računatim i mjerenim difraktogramima nisu identični, no dovoljno su slični da se može potvrditi da potječu od iste faze.

4.2. Utjecaj geometrije donora i vrijednosti MEP_{\max} donorskih atoma na mogućnost nastajanja kokristala

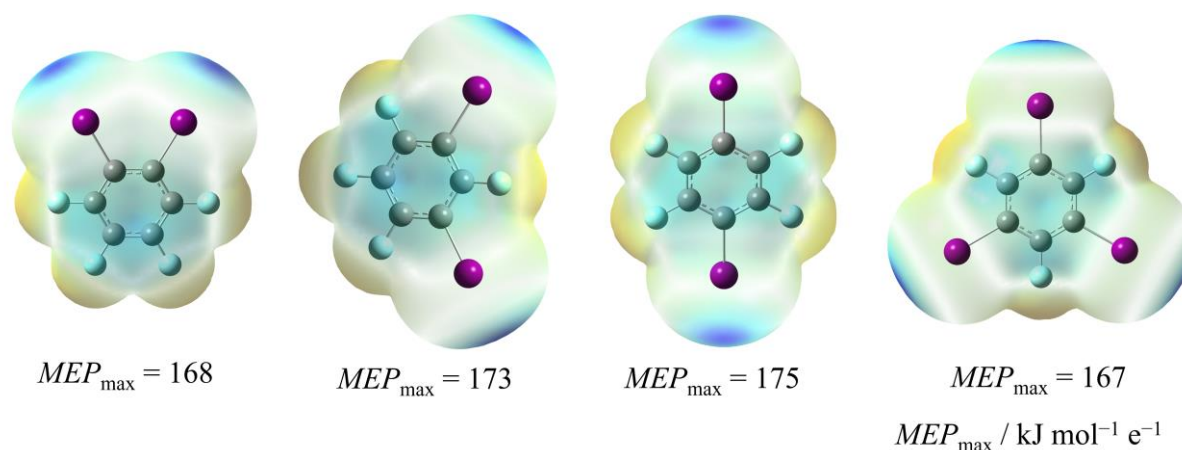
Postoji velik broj različitih utjecaja koji mogu pospješiti ili značajno smanjiti mogućnost nastajanja kokristalâ te odrediti njihovu konačnu strukturu, a neka od svojstava samih donora (ponajviše njihova geometrija i pozitivni naboj σ -šupljine) već su se u prijašnjim istraživanjima za to pokazala izrazitno bitnima. Ovdje proučavani ditopični donori halogenske veze – **12tfib**, **13tfib** i **14tfib**, različite su geometrije uzimajući u obzir položaj donorskih atoma, što može činiti bitne razlike u strukturi kokristala u čiji sastav ulaze (slika 16). Ukoliko u molekulama donora promatramo kut između dva donorna atoma, lako je uočiti da je u 1,2-dijodtetrafluorbenzenu on najmanji i iznosi približno 60° , u molekuli **13tfib** iznosi približno 120° , dok je najveći iznos tog kuta od približno 180° u molekuli **14tfib**. U molekuli donora s tri donorna atoma (**135tfib**) oni su smješteni pod međusobnim kutom od približno 120° , što je slično kao u **13tfib**, no bitna razlika je u broju donorskih atoma. Jednostavno je zaključiti da će mogućnost vezanja jedne ili više molekula akceptora biti različita ovisno o iznosu spomenutog kuta te da će nepovoljni sterički utjecaji biti manji što su donorski atomi prostorno udaljeniji. Tako najveće nepovoljne steričke doprinose očekujemo s donorom **12tfib**, dok isti nisu prisutni kod donorâ **13tfib** i **14tfib**. Osim na samo nastajanje supramolekulskih kompleksa odgovarajuće stehiometrije u kojima su molekule povezane halogenskim vezama, geometrija donora zasigurno bitno utječe i na kristalno pakiranje.



Slika 16. Proučavani donori halogenske veze s odgovarajućim kutovima vezanja akceptora na donorne atome.

Uz geometriju donorâ, značajni doprinos pri kokristalizaciji imaju i maksimumi elektrostatskih potencijala na atomima joda MEP_{\max} . Intuitivno je jasno da će molekule s pozitivnijim vrijednostima MEP_{\max} biti bolji donori halogenske veze (i obrnuto) te da će vjerojatnost nastajanja kokristala kod takvih vrsta biti veća. Slikom 17 prikazane su mape elektrostatskih

potencijala proučavanih molekula donora, na kojima su plavom bojom označena područja pozitivnog elektrostatskog potencijala. Iz prikaza je vidljivo da u skupini ditopičnih donora najpozitivniju σ -šupljinu ima molekula **14tfib**, koju slijede **13tfib** pa **12tfib**, dok potencijalno tritopični donor **135tfib** ima najmanju vrijednost MEP_{\max} u proučavanoj seriji donora. Ako promatramo isključivo donore halogenske veze, mogućnost nastajanja kokristala, njihova stehiometrija te pakiranje formulskih jedinki bit će ponajviše rezultat suodnosa spomenutih dvaju faktora – geometrije molekule donora i iznosa MEP_{\max} .



Slika 17. Molekulski elektrostatski potencijali donora halogenske veze mapirani na izoplohu elektronske gustoće konturne razine 0,002 a.u. Naznačene vrijednosti odgovaraju potencijalima u σ -šupljini donornog atoma MEP_{\max} .

S ditopičnim donorima u ovom istraživanju pripravljeno je 25 novih kokristala, od kojih su najbrojniji kokristali s **14tfib**-om (11), a slijede ih kokristali **13tfib**-a (8) i na kraju **12tfib**-a (5). S obzirom na to da **12tfib** ima najmanji kut vezanja u skupini ditopičnih donora, u tom slučaju se očekuju i najveće steričke smetnje pri kokristalizaciji, a time i nastajanje manjeg broja kokristala. Osim toga, **12tfib** ima i najmanju vrijednost MEP_{\max} u nizu ditopičnih donora čime je smanjena mogućnost vezanja akceptora na donorski atom. Ukoliko bi i došlo do vezanja akceptora na molekulu donora, nepovoljni sterički efekti uzrokovani geometrijom donora mogli bi voditi ka nepovoljnom kristalnom pakiranju takvih formulskih jedinki te u velikom broju slučajeva spriječiti nastajanje željenih kokristala s **12tfib**-om. Kokristali s **13tfib**-om su nešto brojniji (smanjeni su nepovoljni sterički efekti i povećan iznos MEP_{\max} na donorskim atomima), dok je najviše krutina nastalo s **14tfib**-om, u kojemu su nepovoljni sterički utjecaji minimalni, a uz to atomi joda imaju najveće vrijednosti MEP_{\max} . Zanimljivo je uočiti da je općenito najveći

broj binarnih krutina pripremljen s tritopičnim donatorom **135tfib**-om (13), unatoč tome što ima najmanju izračunatu vrijednost MEP_{max} . Razlog takvom rezultatu možebitno leži u tome što **135tfib** može tvoriti kokristale većeg broja različitih stehiometrija (1:1, 1:2, 1:3 i 2:3), što pri kokristalizaciji povećava vjerojatnost nastajanja pogodnih supramolekulskih kompleksa koji će se moći efikasno pakirati u kristalnu strukturu.

4.3. Stehiometrije i motivi povezivanja supramolekulskih kompleksa u pripremljenim kokristalima s ditopičnim i tritopičnim donatorima

Osim broja pripremljenih krutina s pojedinim donatorom, u tablici 8 lako se može uočiti da se stehiometrije kokristala s **12tfib**-om i **135tfib**-om unutar pojedine skupine bitno razlikuju, dok u slučajevima **13tfib** i **14tfib** uočavamo nekoliko odstupanja od dominantnih stehiometrija. Tako **14tfib** preferencijalno tvori kokristale stehiometrije 1:2 (dva su izuzetka), u kokristalima s **13tfib**-om dominantna stehiometrija je 1:1 (dva su izuzetka), dok je u sustavima s **12tfib**-om u tri slučaja nastao kokristal 1:1, a preostala dva su stehiometrije 1:2. S obzirom na to da je u ovome radu s **12tfib**-om pripremljen mali broj struktura (s blagom nadmoći kokristala stehiometrije 1:1), unutar te skupine spojeva ne možemo govoriti o dominantnoj stehiometriji. Dobiveni rezultati su u skladu s podacima iz literature iz kojih je jasno da je s **12tfib** i **13tfib** do danas pripremljeno relativno malo organskih kokristala s jednostavnim bazama i da ih je većina stehiometrije 1:1, za razliku od **14tfib**-a za kojeg je poznat velik broj takvih struktura s pretežno 1:2 stehiometrijom. U kokristalima s tritopičnim donatorom **135tfib** opažena su tri različita stehiometrijska omjera donora i akceptora; 1:1, 1:2 i 1:3. Najveći broj pripremljenih kokristala s **135tfib**-om je stehiometrije 1:1 (6), a slijede ih kokristali stehiometrije 1:3 (4) i 1:2 (3). U kokristalima s 3,4- i 3,5-lutidinom opaženo je nastajanje kokristala s različitim stehiometrijskim omjerima (1:1 i 1:3), no kokristali stehiometrije 1:1 nisu bili pripremljeni u obliku jediničnih kristala pa im nije bila riješena molekulska i kristalna struktura. I u ovom je slučaju broj pripremljenih kokristala stehiometrije 1:1 i 1:2 u dobrom slaganju s literarnim podacima, gdje su kokristali upravo tih stehiometrija najzastupljeniji. Razliku u odnosu na literarne podatke predstavljaju četiri kokristala stehiometrije 1:3 koji su u ovome radu sustavno pripremljeni i strukturno okarakterizirani, što je prvi primjer ciljane pripreme kokristala te stehiometrije još od sinteze i objavljivanja kristalne strukture kokristala (**135tfib**)(**dmap**)₃.

U kokristalima u kojima svi atomi joda ne sudjeluju u halogenskim vezama s piridinskim dušikovim atomima, oni su uglavnom vezani na odgovarajuće vrste (atome ili molekule) koje su nešto slabiji akseptori od piridinskog dušika. Ovisno o vrsti akseptora prisutnog u pojedinom kokristalu u kontaktima s donorskim atomima joda mogu sudjelovati atomi fluora, joda, kisika, dušika (koji nije dio piridinskog prstena) te π sustavi. U pripremljenim kokristalima s ditopičnim donorima stehiometrije 1:1 najbrojniji su kontakti $I\cdots F$ (6 kokristala), koje slijede kontakti $I\cdots I$ pronađeni u 2 pripravljena kokristala. U kokristalu (**12tfib**)(**kin**) pronađen je dodatni kontakt $I\cdots N$ (unatoč tomu što je kokristal stehiometrije 1:1), dok kokristal (**14tfib**)(**3acp**) sadrži jednu halogensku vezu $I\cdots O$. Odbojni kontakt $I\cdots H_3C$ pronađen je u kokristalu (**14tfib**)(**246kol**) koji je, vrlo vjerojatno, izravna posljedica gustog pakiranja (vidi raspravu na str. 40).

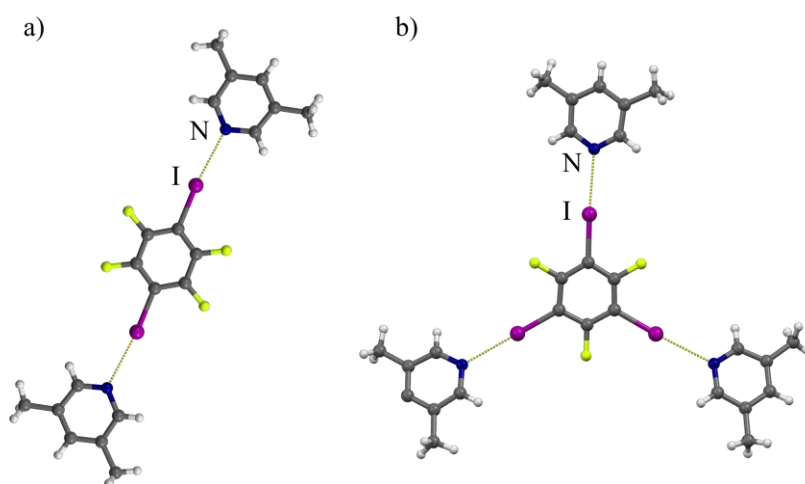
U tri pripravljena kokristala tritopičnog donora **135tfib** stehiometrije 1:2, u kojima je jedan atom joda slobodan za daljnje vezanje akseptorskih vrsta, pronađene su tri vrste kontakata: $I\cdots \pi$, $I\cdots F$ te $I\cdots I$. Ovdje je zanimljivo uočiti činjenicu da u kokristalu (**135tfib**)(**4acp**)₂ nije ostvarena halogenska veza $I\cdots O$, unatoč slobodnome atomu joda te prisutnom atomu kisika kao potencijalnemu akseptoru halogenske veze. Namjesto toga, slobodni donorski atom sudjeluje u kontaktu $I\cdots F$. Nadalje, kokristali s jednom vezanom molekulom akseptora na molekuli donora sadrže dodatne kontakte $I\cdots \pi$ i $I\cdots F$ ((**135tfib**)(**kin**)), $I\cdots I$ i $I\cdots N$ ((**135tfib**)(**4cnp**)) te $I\cdots O$ ((**135tfib**)(**3acp**) i (**135tfib**)(**4bzp**)).

Ovisno o broju donorskih i akseptorskih atoma u molekulama prekursora, u kokristalima s halogenskom vezom postoje različiti načini povezivanja molekula u supramolekulske komplekse te povezivanja supramolekulskih kompleksa u kristalnu strukturu. Kako je pokazano u gornjoj raspravi, ditopični donori mogu tvoriti kokristale dviju stehiometrija (1:1 i 1:2), dok tritopični donori tvore tri različite vrste kokristala: 1:1, 1:2 i 1:3. Svaka od spomenutih stehiometrija sa sobom nosi više različitih načina (motiva) kojima se supramolekulski kompleksi odgovarajućih stehiometrija mogu povezivati u kristalu. Tako kod kokristala s ditopičnim donorima stehiometrije 1:1 mogu nastati diskretni molekularni kompleksi ili lanci (povezivanjem supramolekulskih kompleksa međuhalogenim kontaktom tipa II). Ovisno o geometriji donora, ti lanci mogu biti ravni ili pak savijeni (tzv. *cik-cak*) – linearni donori **14tfib** ima tendenciju stvaranja ravnih lanaca, dok *cik-cak* lanci većinom nastaju u kokristalima s **12tfib** i **13tfib** kojima su donorski atomi smješteni pod kutem. Diskretni molekularni kompleksi se u pravilu povezuju slabijim i neusmjerenim kontaktima poput vodikove veze $C-H\cdots F$, naslagivanja aromatskih sustava i drugih slabih interakcija. U slučaju

135tftib-a nastaju kokristali 1:1, 1:2 i 1:3 koji se, kao i ditopični, mogu povezivati u diskretne komplekse i lance, no zbog karakteristične geometrije i većeg broja donorskih atoma postoji mogućnost stvaranja i dvodimenzijskih mreža.

U ovdje pripremljenim kokristalima, kao što je i očekivano, najčešći supramolekulski motiv su diskretni molekularni kompleksi koji su nastali u 57 % slučajeva (20/35), dok supramolekulski lanci s halogenskim vezama čine glavni strukturni motiv u 37 % dobivenih krutina (13/35). Dvodimenzijske mreže nastale su u samo 6 % slučajeva (2/35). Glavni tip interakcije kojim se diskretni molekularni kompleksi povezuju u kristalnu strukturu su slabe vodikove veze C–H···F (17 struktura), a lance pak čine halogenske veze tipa I···I, I···N te I···O.

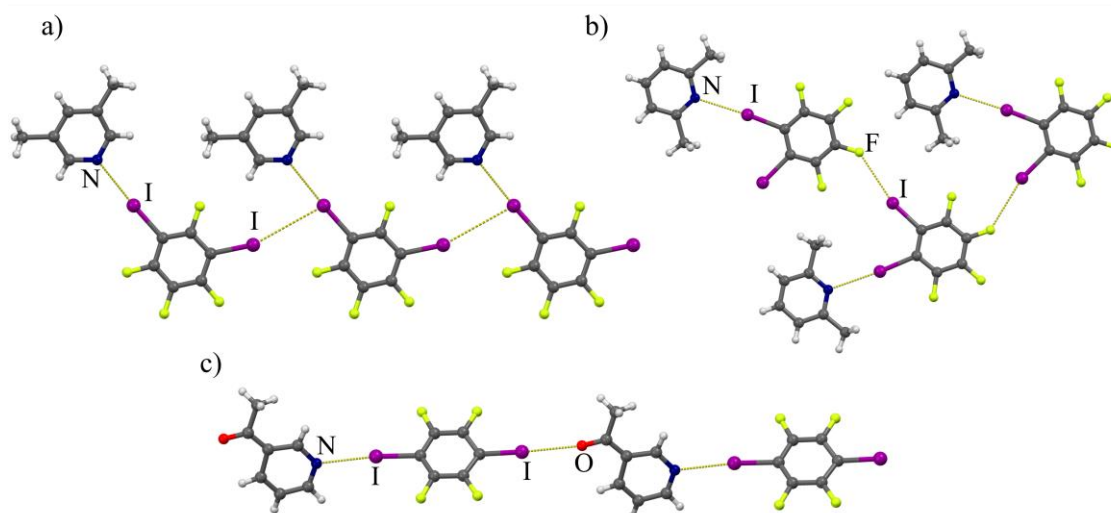
U svim kokristalima ditopičnih donora koji su stehiometrije 1:2 nastaju diskretni molekularni kompleksi u kojima dva donorna atoma sudjeluju u dvije halogenske veze tipa I···N (slika 18a), a slično je uočeno i kod kokristalâ **135tftib**-a sa stehiometrijskim omjerom 1:3, u kojemu su sva tri donorna atoma zauzeta istom vrstom halogenskih veza (slika 18b). S obzirom na to da atomi joda nisu slobodni za sudjelovanje u daljnjem povezivanju, pakiranje u kristalnu strukturu se u svim kokristalima ostvaruje preko slabih kontakata C–H···F i dalje naslagivanjem aromatskih sustava.



Slika 18. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama I···N u kokristalima a) (14tftib)(35lut)₂ i b) (135tftib)(35lut)₃.

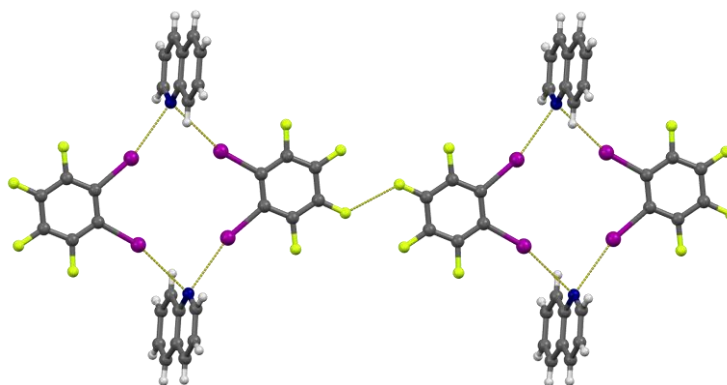
U kokristalima ditopičnih donora koji su stehiometrije 1:1, jedan donorski atom joda ostaje slobodan sudjelovati u drugim vrstama interakcija, stoga se supramolekulski kompleksi u ovakvim kokristalima slažu u lance. Takvo povezivanje može se ostvariti preko raznih vrsta

kontakata u kojima sudjeluju halogeni atomi, a najveći je broj struktura u kojima se supramolekulski lanac tvori povezivanjem atomâ joda dviju susjednih molekula donora kontaktom tipa II (ukupno 7 od 20 slučajeva, slika 19a). Osim spomenutog, lanci formulskih jedinki nastaju i halogenskim vezama I⋯F (2 kokristala od njih 20, slika 19b) te halogenskim vezama I⋯O (1 kokristal od njih 20, slika 19c). U ostalim kokristalima ove vrste supramolekulski kompleksi povezuju se u lance kontaktima I⋯F tipa I. Ti kontakti se u slučajevima u kojima su donorski atomi Br, Cl ili F u pravilu ne smatraju halogenskim vezama, no u analiziranim strukturama donorski atom je jod, kontakti su približno linearni i imaju relativna skraćenja u rasponu 2,1–4,0 %, što je dobra indikacija da među spomenutim vrstama ipak postoji određena ukupna privlačna interakcija.



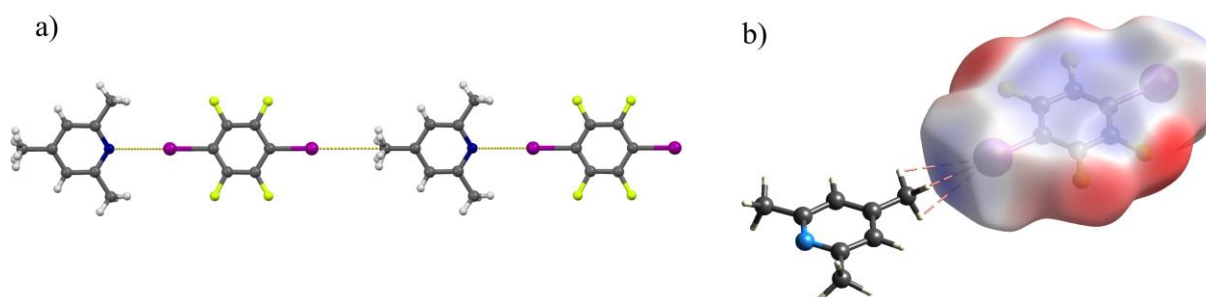
Slika 19. a) Fragment lanca u kojemu su molekule povezane halogenskim vezama u kokristalima a) (**13tfib**)(**35lut**); b) (**12tfib**)(**26lut**); c) (**14tfib**)(**3acp**).

U ovoj skupini spojeva pronađene su dvije iznimke koje, umjesto supramolekulskih lanaca, tvore diskretne molekulske komplekse – to su kokristali (**12tfib**)(**kin**) i (**14tfib**)(**246kol**). Molekulska struktura prvog od njih sastoji se od supramolekulskih dimera formule (**12tfib**)₂(**kin**)₂ (slika 20). Ti dimeri zatim su vezani preko atomâ fluora međuhalogenskim kontaktima tipa I ($\varphi(\text{C-F}\cdots\text{F})_1 = \psi(\text{C-F}\cdots\text{F})_2 = 129,0(4)^\circ$; $d(\text{F}\cdots\text{F}) = 2,735(4) \text{ \AA}$, $r.s. = 6,9 \%$; slika 20). Unatoč tome što se supramolekulski kompleksi u ovome kokristalu povezuju neusmjerenim i relativno slabim međumolekulskim kontaktima, ovaj kokristal ima najveći indeks kristalnog pakiranja ($C_K = 71,3 \%$) od svih pripremljenih kokristala s donorom **12tfib**.



Slika 20. Kontakti F...F tipa I u kokristalu (12tfib)(kin).

Druga iznimka je kokristal (14tfib)(246kol) u kojemu je jedan atom joda u molekuli donora vezan halogenskom vezom na molekulu trimetilpiridina, dok drugi sudjeluje u međumolekulskom kontaktu s metilnom skupinom susjedne molekule akceptora koja je u *para* položaju u odnosu na piridinski dušikov atom (slika 21a). S obzirom na to da su elektrostatski potencijali (mapirani na Hirshfeldove plohe molekula donora i akceptora) na donornom atomu joda i vodikovim atomima metilne skupine pozitivni, očito postoji veliki doprinos odbojnih interakcija između spomenutih dviju vrsta (slika 21b).

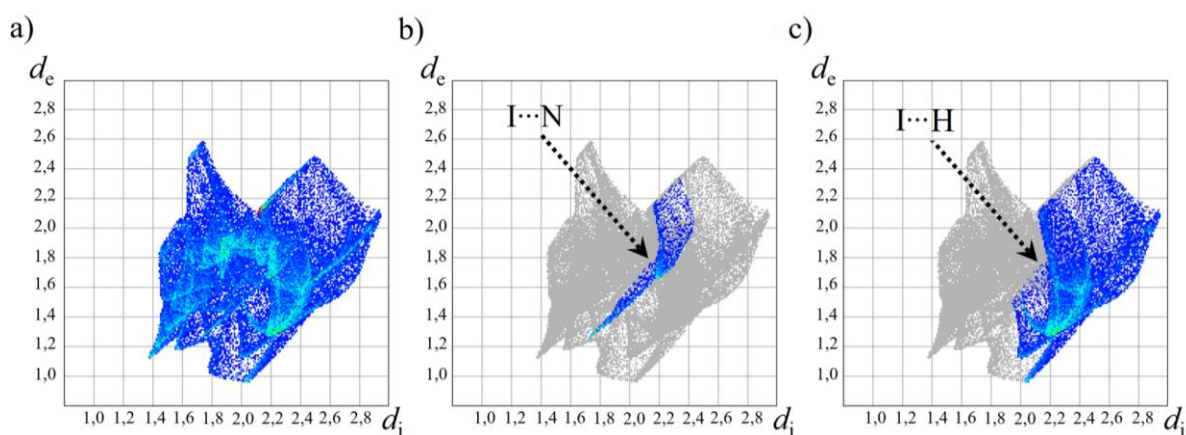


Slika 21. a) Supramolekulski kompleksi s halogenskom vezom I...N s naznačenim kontaktima I...CH₃ u kokristalu (14tfib)(246kol); b) Hirshfeldova ploha molekule 14tfib u kokristalu (14tfib)(246kol) s mapiranim elektrostatskim potencijalima (shema boja: crveno = -0,030 a.u., plavo = +0,120 a.u.).

Pretragom baze strukturnih podataka pronađeno je ukupno samo 5 struktura u kojima postoji kontakt I...CH₃ s iznosima kutova $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{CH}_3)$ te $\psi(\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{-C})$ većima od 170°. Medijani iznosa tih kutova u bazi podataka su $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{CH}_3) = 110^\circ$ i $\psi(\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{-C}) = 150^\circ$, što prema geometriji odgovara interakciji parcijalno pozitivno nabijenog atoma vodika i negativno

nabijenog dijela atoma joda. Iz svega navedenog, opaženi kontakt se ne može pripisati halogenskim vezama ni vodikovim vezama C–H···I, već je on rezultat gustog pakiranja, čemu u prilog ide i velika vrijednost koeficijenta kristalnog pakiranja $C_K = 68,4\%$. Valja uočiti i činjenicu da je talište ovog kokristala najniže od svih spojeva koji su pripremljeni s **14tfib**-om kao donorom halogenske veze.

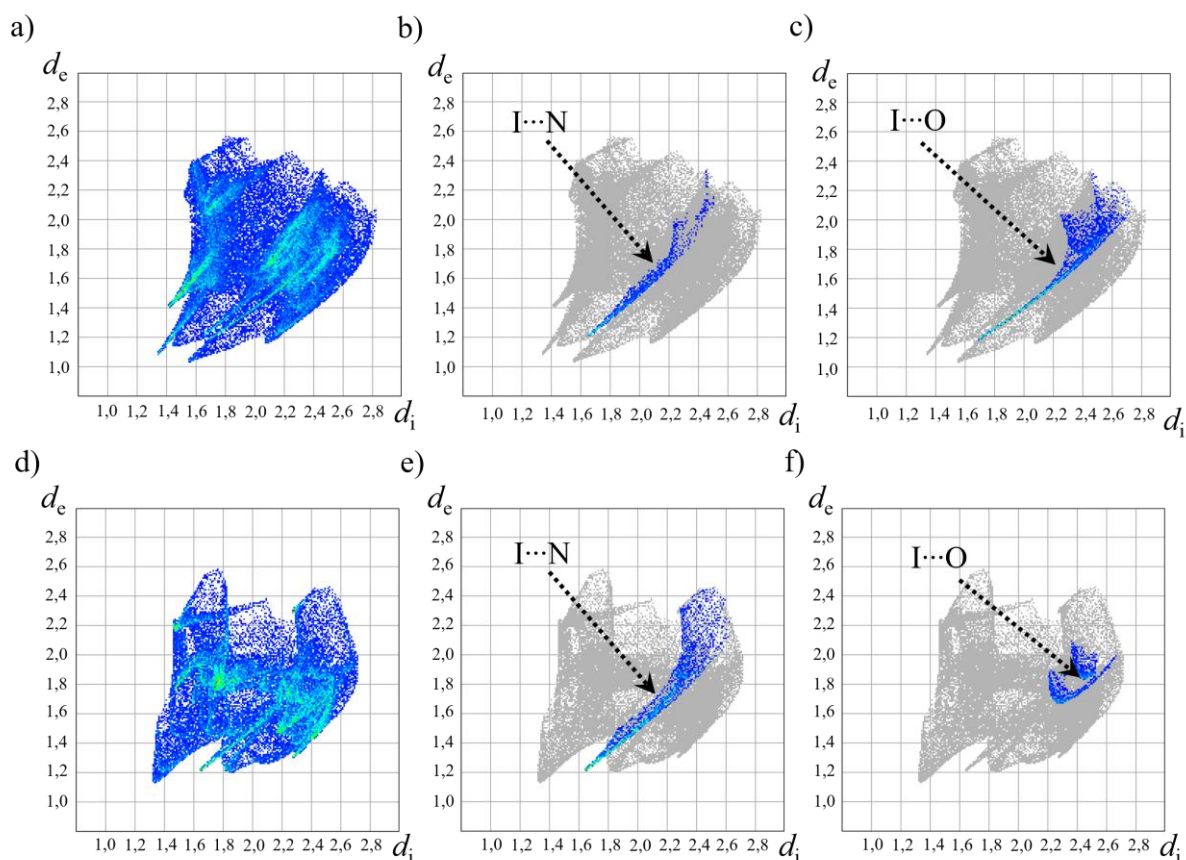
Suodnos vrijednosti d_e (udaljenost od neke točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma izvan te plohe) i d_i (udaljenost od neke točke na Hirshfeldovoj plohi do najbližeg atoma unutar te plohe) za kokristal (**14tfib**)(**246kol**) prikazan je slikom 22a (tzv. dijagram otiska prsta), dok su na slikama 22b i c prikazana područja koja odgovaraju halogenskim vezama I···N te interakcijama I···H. Osim što je u ovakvim prikazima moguće ustvrditi koje su interakcije prisutne u nekoj kristalnoj strukturi, njima se može odrediti i relativna površina Hirshfeldove plohe kojom molekula sudjeluje u pojedinoj interakciji. Tako je iz slika 22b i c uočljivo da se halogenske veze I···N ostvaruju preko manje relativne površine molekule donora ($\approx 7,4\%$) u odnosu na interakcije I···H ($\approx 31,3\%$) te da najveći doprinos u dijelu dijagrama otiska prsta s interakcijama I···H imaju upravo opaženi kontakti I···H₃C (zelena nijansa na slici 22c s doprinosom od 11,2%).



Slika 22. a) Suodnos vrijednosti d_e i d_i (dijagram otiska prsta) za kokristal (**14tfib**)(**246kol**); b) područje vrijednosti d_e i d_i u kojemu se nalaze halogenske veze I···N; c) područje vrijednosti d_e i d_i u kojemu se nalaze kontakti I···H.

Slična analiza dijagramâ otiska prsta može se provesti i za kokristale **14tfib**-a s **3acp** i **4acp** koji su različite stehiometrije i u kristalnu strukturu se povezuju različitim motivima (slika 23). U oba kokristala prisutne su halogenske veze I···N, s tom razlikom što su u kokristalu s **4acp** ostvarene njih dvije, a u kokristalu s **3acp** jedna halogenska veza I···N. To se odražava i na

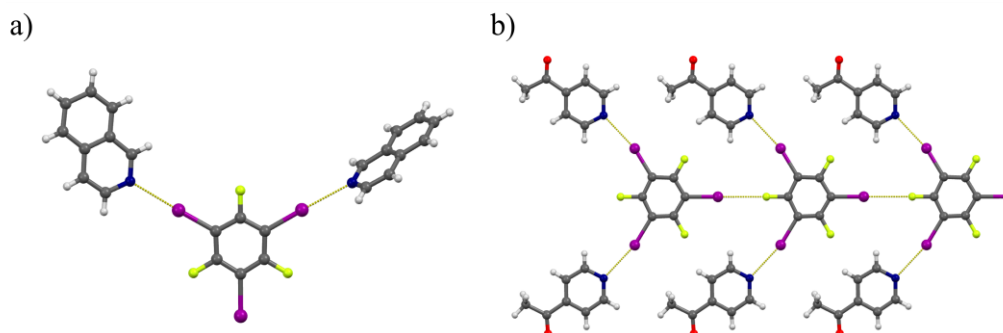
vrijednosti doprinosa tih interakcija u odgovarajućim dijagramima – on je očekivano znatno veći u kokristalu **(14tfib)(4acp)₂** ($\approx 8,2\%$) nego što je u kokristalu s **3acp** ($\approx 2,9\%$). S druge strane, u kokristalu **(14tfib)(3acp)** postoji znatan doprinos halogenskih veza I \cdots O koje se nalaze pri relativno malim vrijednostima d_e i d_i , jer se tim interakcijama nastali supramolekulski kompleksi povezuju u lance (slika 19c). Usporedno se u kokristalu **(14tfib)(4acp)₂** one nalaze pri većim vrijednostima d_e i d_i jer oba donorna atoma sudjeluju u halogenskim vezama s atomom dušika pa s atomima kisika tvore neusmjerene i slabe interakcije.



Slika 23. a) Suodnos vrijednosti d_e i d_i (dijagram otiska prsta) za kokristal **(14tfib)(3acp)**; b) područje vrijednosti d_e i d_i u kojemu se nalaze halogenske veze I \cdots N; c) područje vrijednosti d_e i d_i u kojemu se nalaze halogenske veze I \cdots O; d) ovisnost vrijednosti d_e o d_i (dijagram otiska prsta) za kokristal **(14tfib)(4acp)₂**; e) područje vrijednosti d_e i d_i u kojemu se nalaze halogenske veze I \cdots N; f) područje vrijednosti d_e i d_i za kokristal **(14tfib)(4acp)₂** u kojemu se nalaze halogenske veze I \cdots O.

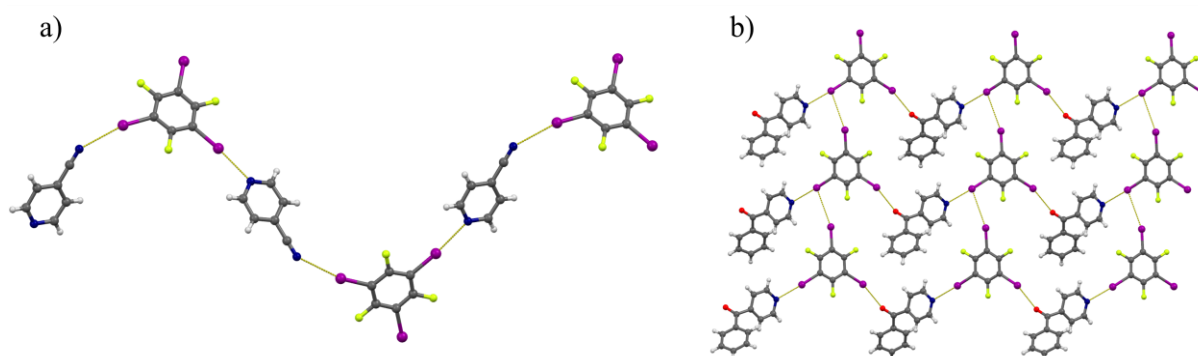
U kokristalima **135tfib**-a koji su stehiometrije 1:2, nastaju diskretni molekularni kompleksi (kokristali **(135tfib)(ikin)₂** i **(135tfib)(24lut)₂**; slika 24a) te jednodimenzijski lanac (kokristal

(**135ftib**)(**4acp**)₂). U prva dva slučaja pakiranje supramolekulskih kompleksa ostvaruje se preko slabih i neusmjerenih interakcija C–H···F, a slobodni atom joda ostvaruje kontakt s atomom joda susjedne molekule čija je duljina veća od zbroja van der Waalsovih polumjera (nije značajan za kristalno pakiranje). U potonjemu se pak povezivanje u lanac ostvaruje kontaktom I···F tipa II (slika 24b).



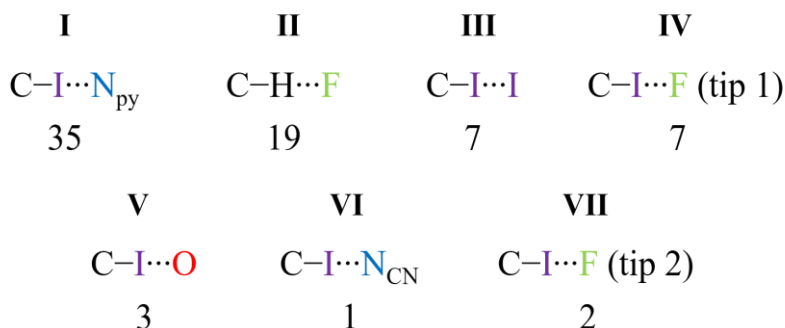
Slika 24. a) Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I···N u kokristalu (**135ftib**)(**ikin**)₂; b) fragment lanca u kojemu su molekule povezane halogenskim vezama I···F u kokristalu (**135ftib**)(**4acp**)₂.

Kokristali s jedim akceptorom vezanim na molekulu donora sadrže molekulu **135ftib**-a s dva slobodna donorna atoma preko kojih se povezivanje može ostvariti u lanac (slika 25a) ili u 2D mrežu (slika 25b). Prvi motiv uočen je u dvjema strukturama, (**135ftib**)(**kin**) i (**135ftib**)(**4cnp**), gdje se u slučaju (**135ftib**)(**kin**) povezivanje ostvaruje kontaktima I···I tipa II, dok je u kokristalu s **4cnp** nastala dodatna halogenska veza između jednog od slobodnih atoma joda i atoma dušika cijano skupine, što je rezultiralo nastajanjem karakterističnog *cik-cak* lanca.



Slika 25. a) Fragment lanca u kojemu su molekule povezane halogenskim vezama I···N u kokristalu (**135ftib**)(**4cnp**); b) 2D mreža u kokristalu (**135ftib**)(**4bzp**).

Pregled i zastupljenost pojedinih supramolekulskih sintona u kristalnim strukturama pripremljenih kokristala dani su shemom 2, a u tablici 9 dan je pregled pripremljenih kokristala prema sintonima prisutnima u kristalnim strukturama.



Shema 2. Pregled i zastupljenost supramolekulskih sintona u kristalnim strukturama pripremljenih kokristala.

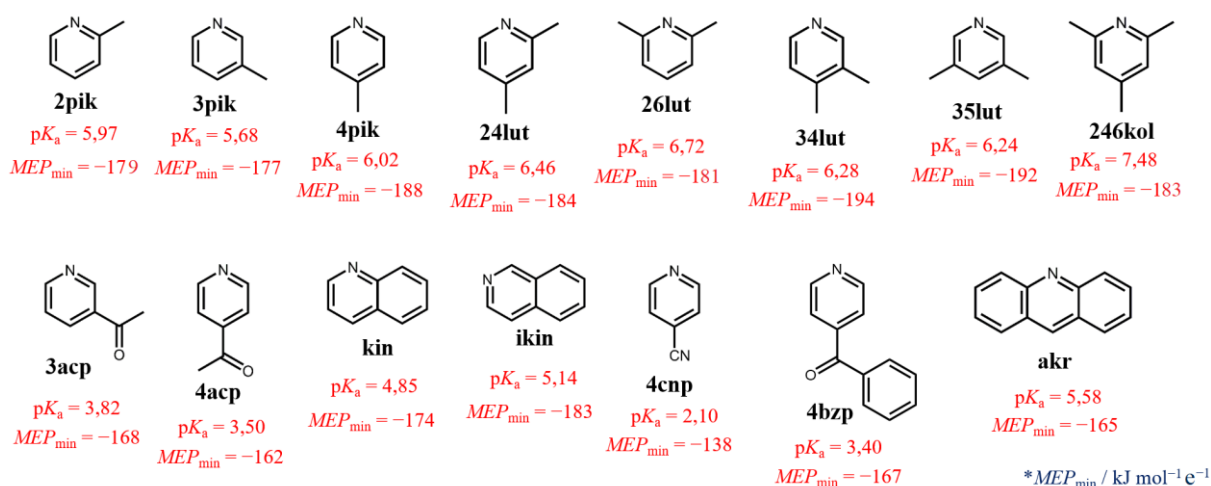
Tablica 9. Pregled pripremljenih kokristala prema sintonima prisutnima u kristalnim strukturama.

| spoj | sintoni | spoj | sintoni |
|-------------------------------|---------|--------------------------------|------------|
| (12tfib)(26lut) | I, VII | (14tfib)(35lut) ₂ | I, II |
| (12tfib)(34lut) ₂ | I, II | (14tfib)(246kol) | I, II |
| (12tfib)(35lut) | I, IV | (14tfib)(kin) ₂ | I, II |
| (12tfib)(246kol) ₂ | I, II | (14tfib)(ikin) ₂ | I, II |
| (12tfib)(kin) | I, IV | (14tfib)(3acp) | I, V |
| (13tfib)(24lut) | I, IV | (14tfib)(4acp) ₂ | I, II |
| (13tfib)(26lut) | I, IV | (135ftib)(3pik) ₃ | I, II |
| (13tfib)(35lut) | I, III | (135ftib)(34lut) ₃ | I, II |
| (13tfib)(246kol) | I, III | (135ftib)(35lut) ₃ | I, II |
| (13tfib)(kin) ₂ | I, II | (135ftib)(246kol) ₃ | I, II |
| (13tfib)(ikin) ₂ | I, II | (135ftib)(24lut) ₂ | I, II, IV |
| (13tfib)(ikin) | I, III | (135ftib)(ikin) ₂ | I, II, IV |
| (13tfib)(akr) | I, IV | (135ftib)(4acp) ₂ | I, VII |
| (14tfib)(2pik) ₂ | I, II | (135ftib)(kin) | I, III |
| (14tfib)(3pik) ₂ | I, II | (135ftib)(3acp) | I, V |
| (14tfib)(4pik) ₂ | I, II | (135ftib)(4cnp) | I, III, VI |
| (14tfib)(24lut) ₂ | I, III | (135ftib)(4bzp) | I, III, V |
| (14tfib)(34lut) ₂ | I, II | | |

4.4. Utjecaj bazičnosti akceptora na halogenske veze i stehiometriju pripremljenih kokristala

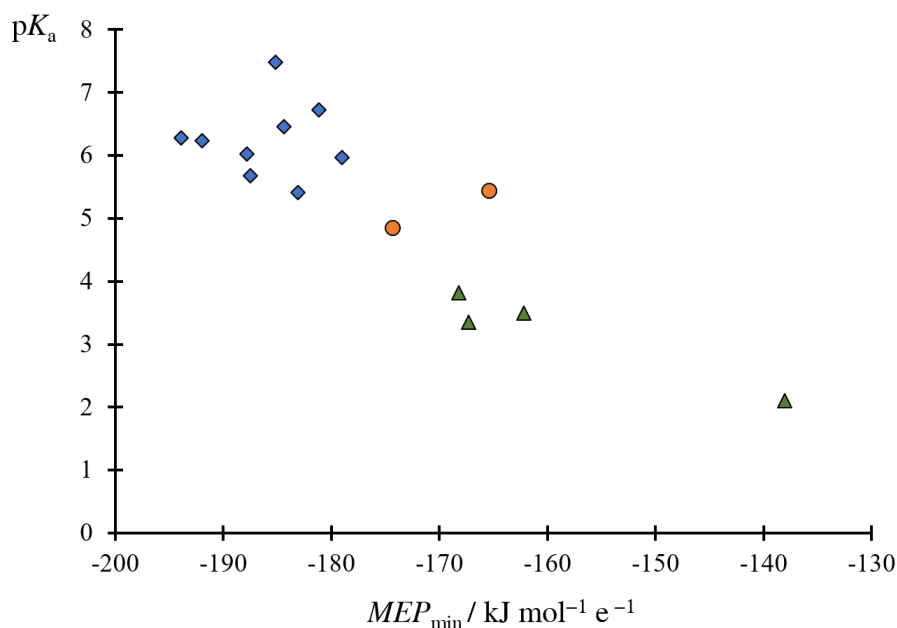
4.4.1. Podjela akceptora prema bazičnosti: skala pK_a i MEP_{\max}

Iz gornje rasprave je očito da su stehiometrija kokristala i nastajanje odgovarajućeg supramolekulskog motiva s halogenskim vezama određeni brojem donorskih atoma, geometrijom donora te vrijednostima elektrostatskih potencijala na donorskim atomima. Osim toga, valjano je pretpostaviti da i akceptorske vrste mogu svojim oblikom, veličinom, geometrijom i bazičnošću utjecati na konačni ishod supramolekulske sinteze, unatoč tomu što je iznimno malo ciljanih istraživanja napravljeno na tu temu pa za to nema izravnih i konkretnih dokaza. U ovome radu korišten je širok spektar piridinskih derivata kao akceptora halogenske veze koji su različitih steričkih svojstava, a razlikuju se i po bazičnosti (shema 3). Kao indikator bazičnosti u ovome istraživanju korištene su vrijednosti pK_a određene u vodi pri 25 °C^[130] i izračunati minimumi molekularnih elektrostatskih potencijala (MEP_{\min}) na dušikovim atomima. Računi molekularnih elektrostatskih potencijala provedeni su za molekule u vakuumu i u kokristalima, a minimumi su određeni na plohama elektronske gustoće za slobodne molekule akceptora u vakuumu te na Hirshfeldovim plohama za molekule akceptora u kokristalima.



Shema 3. Derivati piridina korišteni za sintezu kokristala s pripadajućim vrijednostima pK_a mjenjenima u vodi i vrijednostima MEP_{\min} izračunatima za molekule u vakuumu.

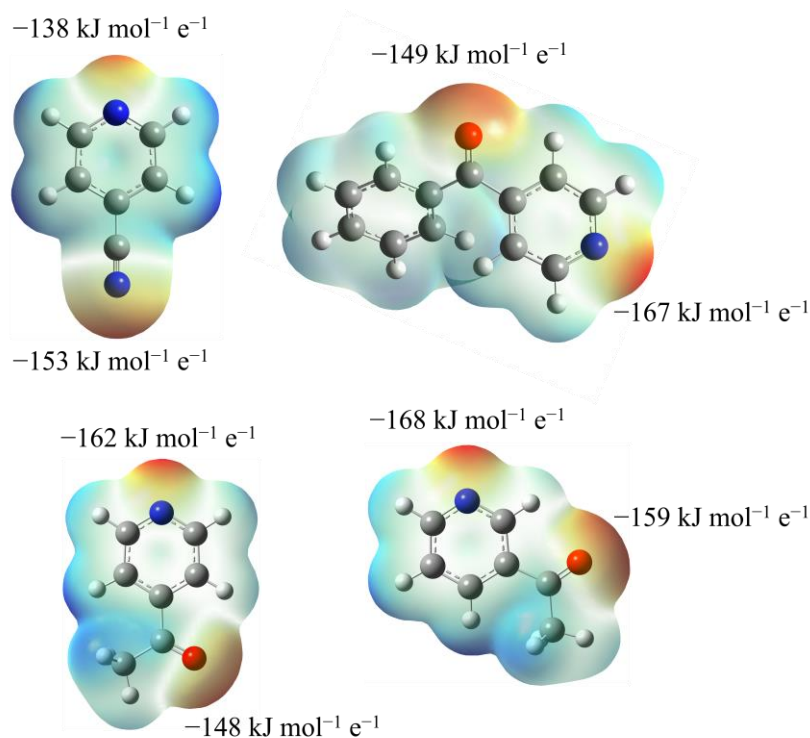
Vrijednosti pK_a nalaze se u rasponu od 2,10 (**4cnp**) do 7,48 (**246kol**), dok su minimumi vrijednosti računatih elektrostatskih potencijala u rasponu od $-186,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**4cnp**) do $-241,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**34lut**). Ovdje korišteni piridini mogu se poredati po bazičnosti prema vrijednostima pK_a (bazičniji su oni s većim vrijednostima pK_a) ili pak prema vrijednostima MEP_{\min} (oni s negativnijim vrijednostima MEP_{\min} su bazičniji). Na slici 26 prikazan je odnos vrijednosti pK_a i računatih elektrostatskih potencijala za molekule akceptora, na kojemu se može proizvoljno odrediti granica između slabih (**4cnp**, **3acp**, **4acp** te **4bzp**) i jakih baza (**2pik**, **3pik**, **4pik**, **24lut**, **26lut**, **34lut**, **35lut**, **246kol** i **ikin**). Prema danoj podjeli, akceptor **kin** pripada u skupinu umjereno jakih baza, dok se **akr** prema vrijednostima MEP_{\min} može svrstati u slabe baze, a prema vrijednostima pK_a u umjereno jake. Sumarno, prema vrijednostima pK_a podjela korištenih akceptora po bazičnosti je sljedeća – jake baze: $5,5 < pK_a < 7,5$ i slabe baze: $2,0 < pK_a < 4,5$. Uzimajući u obzir elektrostatske potencijale, akceptori se dijele na jake baze: $-195 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1} < MEP_{\min} < -175 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$ i slabe baze $-170 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1} < MEP_{\min} < -140 \text{ kJ mol}^{-1} e^{-1}$. Akceptori **ikin** i **akr** nalaze se između tih dvaju raspona i oni su umjereno jake baze.



Slika 26. Odnos vrijednosti pK_a i računatih elektrostatskih potencijala za molekule akceptora u vakuumu. Legenda: trokut – slabe baze, krug – umjereno jake baze, romb – jake baze.

Većina korištenih akceptora ulazi u skupinu jednostavnih derivata piridina koji, osim piridinskog dušikovog atoma, nemaju drugo moguće akceptorsko mjesto. S druge strane,

akceptori poput **4cnp**, **4bzp**, **3acp** i **4acp** sadrže i druge akceptore poput dušika cijano skupine i karbonilnog kisika koji s piridinskim dušikom mogu kompetirati za vezanje na donor halogenske veze. Analizom molekularnih elektrostatskih potencijala na mogućim akceptorskim mjestima u spomenutim molekulama postaje jasno da je piridinski dušikov atom bolji akceptor u odnosu na karbonilne kisikove atome (odgovarajuće vrijednosti MEP_{\min} su negativnije na dušikovim atomima), no cijano skupina bi prema računatim vrijednostima trebala biti bolji akceptor u usporedbi s piridinskim dušikom (slika 27).



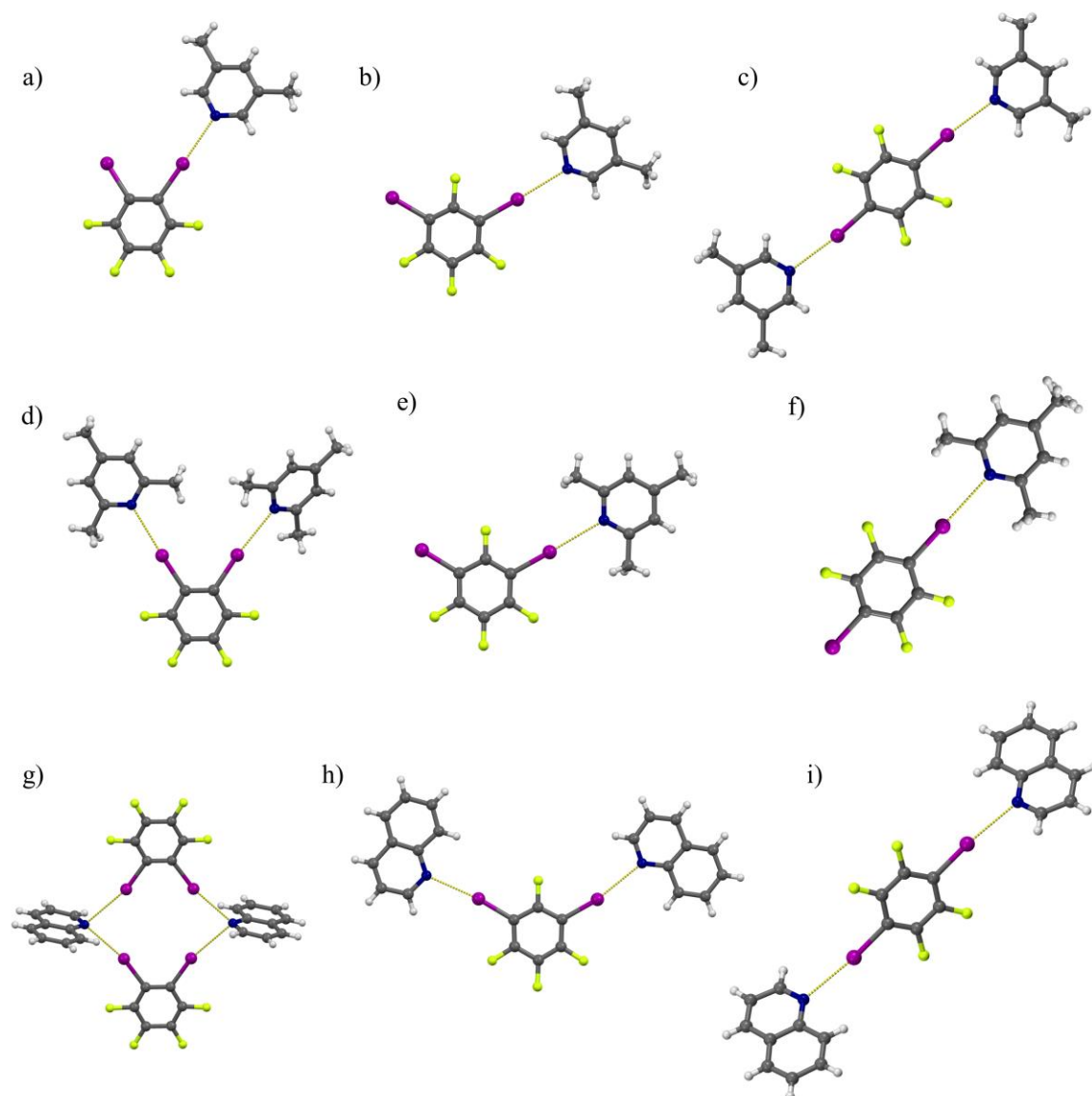
Slika 27. Minimumi molekularnih elektrostatskih potencijala na atomima dušika i kisika u molekulama akceptora koje osim piridinskog dušika sadrže i drugi mogući akceptor halogenske veze. Vrijednosti su računane za slobodnu molekulu u vakuumu. Razina teorije: DFT/B3LYP-DGDZVP.

4.4.2. Strukturne karakteristike kokristala ditopičnih donora i korištenih akceptora

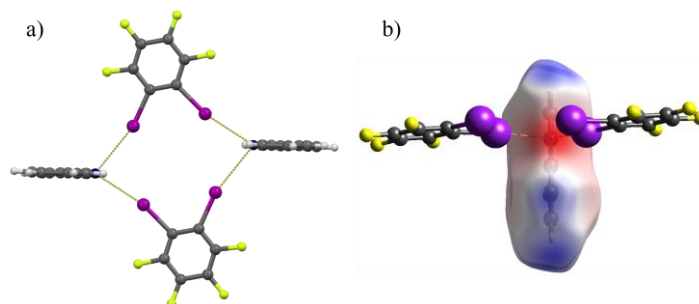
Iz tablice 8 (str. 32) vidljivo je da **12tfib** i **13tfib** tvore kokristale samo s umjereno jakim i jakim bazama (najslabija baza u tim dvjema serijama spojeva je kinolin – **kin**), dok **14tfib** daje kokristale s većinom korištenih akceptora uključujući i slabe baze **3acp** i **4acp**. Ranije u raspravi je već spomenuto da akceptori **35lut**, **246kol** i **kin** tvore kokristale sa svim korištenim ditopičnim donorima, dok s minimalno dva donora kokristale tvore akceptori **26lut**, **34lut**, **ikin**, **akr** i **24lut**. Ostali akceptori tvore kokristale isključivo samo s jednim od tri ditopična donora.

Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama u kokristalima **12tfib**-a, **13tfib**-a i **14tfib**-a s akceptorima **35lut**, **246kol** i **kin** prikazani su na slici 28, gdje se jasno vidi da se oni razlikuju po broju vezanih molekula akceptora na odgovarajuću molekulu donora. Tako s 3,5-lutidinom **12tfib** i **13tfib** tvore kokristale stehiometrije 1:1, a **14tfib** 1:2. U slučaju 2,4,6-kolidina su nastali kokristali stehiometrije 1:1 s **13tfib**-om i **14tfib**-om, dok **12tfib** tvori kokristal 1:2. Konačno, umjereno jaka baza kinolin s **13tfib**-om i **14tfib**-om tvori kokristale stehiometrije 1:2, dok je u kombinaciji s **12tfib**-om nastao kokristal 1:1.

U četiri slučaja supramolekulski kompleksi u kokristalima stehiometrije 1:1 građeni su od jedne molekule donora i jedne molekule akceptora, dok je kokristal (**12tfib**)(**kin**) građen od heterotetramerâ (**12tfib**)₂(**kin**)₂. U tom kokristalu molekula kinolina je akceptor dviju halogenskih veza I⋯N pri čemu nastaje spomenuti tetramer (**12tfib**)₂(**kin**)₂ (slika 29a). Dvije ostvarene halogenske veze imaju različite duljine i iznose kutova C–I⋯N ($\varphi(\text{C–I}\cdots\text{N})_1 = 166,5(4)^\circ$, $\varphi(\text{C–I}\cdots\text{N})_2 = 165,0(4)^\circ$) pri čemu kraća halogenska veza ostvaruje veći kut. Zbog različitih geometrija ostvarenih halogenskih veza, dvije molekule kinolina ne leže u istoj ravnini, a srednje ravnine tih molekula pomaknute su za 1,661 Å jedna u odnosu na drugu. Na slici 29b prikazan je elektrostatski potencijal molekule kinolina, mapiran na Hirshfeldovu plohu te molekule u kokristalu (**12tfib**)₂(**kin**)₂.



Slika 28. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama I...N u odabranim kokristalima s ditopičnim donorima: a) (12tfib)(35lut), b) (13tfib)(35lut), c) (14tfib)(35lut)₂, d) (12tfib)(246kol)₂, e) (13tfib)(246kol), f) (14tfib)(246kol), g) (12tfib)(kin), h) (13tfib)(kin)₂, i) (14tfib)(kin)₂.



Slika 29. a) Heterotetramer molekula donora i akceptora u kokristalu **(12tfib)(kin)**; b) elektrostatski potencijal molekule **kin** u kokristalu **(12tfib)(kin)** mapiran na Hirshfeldovu plohu.

Kokristale stehiometrije 1:2 s **12tfib**-om tvore **246kol** i **34lut**, od kojih su oba akceptora jake baze. Osim njih, u skupini jakih baza nalazi se čitav niz akceptora (vidi raspravu na str. 45) od kojih samo **35lut** i **26lut** tvore koristale s **12tfib**-om i oba kokristala su stehiometrije 1:1. S obzirom na to da su prema vrijednostima pK_a i MEP_{\min} **35lut** i **34lut** slične bazičnosti (tablica 10), za očekivati je da će i **35lut** tvoriti kokristale stehiometrije 1:2 (kao i **34lut**), no to, kako je i pokazano, nije slučaj.

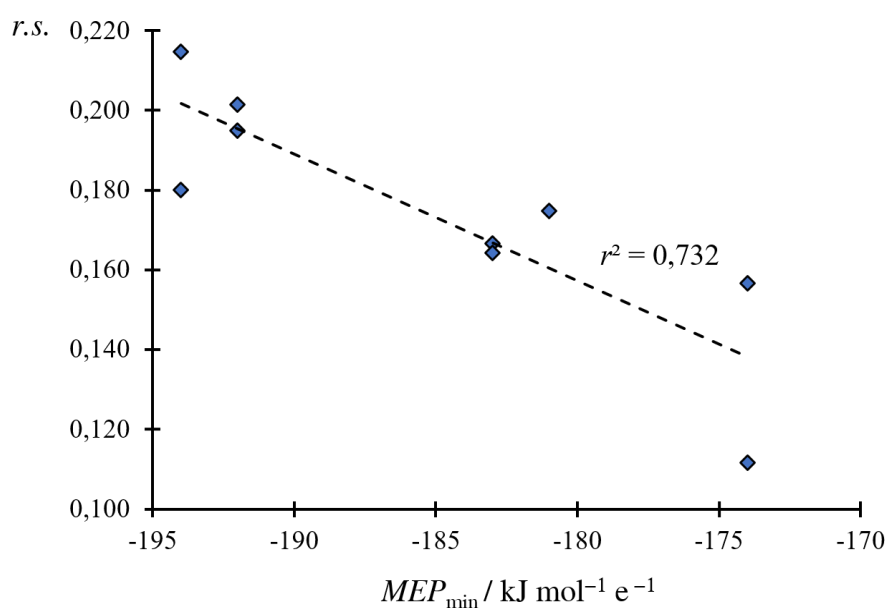
Tablica 10. Pregled pripremljenih kokristala **12tfib**-a s prikazanim vrijednostima MEP_{\min} i pK_a akceptorâ, prostornim grupama, izračunatim gustoćama te indeksima kristalnog pakiranja.

| kokristal | $MEP_{\min} / \text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$ | pK_a | prostorna grupa | $\rho_{\text{calc}} / \text{g mL}^{-1}$ | C_K |
|-------------------------------------|---|--------|-------------------------------|---|-------|
| (12tfib)(26lut) | -181 | 6,72 | <i>Pbca</i> | 2,28 | 0,688 |
| (12tfib)(34lut)₂ | -194 | 6,28 | <i>P2₁/c</i> | 1,93 | 0,678 |
| (12tfib)(35lut) | -192 | 6,24 | <i>P2₁/c</i> | 2,24 | 0,675 |
| (12tfib)(246kol)₂ | -183 | 7,48 | <i>P2₁/c</i> | 1,84 | 0,673 |
| (12tfib)(kin) | -174 | 4,85 | <i>P $\bar{1}$</i> | 2,36 | 0,713 |

Kokristali **(12tfib)(35lut)** i **(12tfib)(246kol)₂** kristaliziraju u prostornoj grupi *P2₁/c* i imaju gotovo jednake vrijednosti koeficijenta kristalnog pakiranja ($C_K((12tfib)(35lut)) = 67,5 \%$ i $C_K((12tfib)(246kol)_2) = 67,3 \%$), kao i kokristal **(12tfib)(26lut)** koji kristalizira u rompskom sustavu (*Pbca*) u kojemu su molekule nešto gušće pakirane u odnosu na gornja dva kokristala ($C_K = 68,8 \%$). Kristalne strukture kokristala **(12tfib)(26lut)** i **(12tfib)(35lut)** sastoje se od planarnih lanaca, dok u slučaju **(12tfib)(246kol)₂** nastaju planarne mreže. Lanci i mreže su

uglavnom sastavljeni od aromatskih prstenova koji se međusobno naslaguju u slojevite strukture, što i objašnjava velike vrijednosti izračunatih koeficijenata kristalnog pakiranja tih kokristala. Time postaje jasno da je ovdje stehiometrija kokristala uglavnom određena povoljnim kristalnim pakiranjem, a manje bazičnošću samog akceptora, odnosno, kokristal stehiometrije 1:2 će nastati s jakom bazom ukoliko će se molekule moći efektivno povezati u kristalnoj strukturi.

Duljine i kutovi halogenskih veza unutar obje grupe spojeva s **12tfib**-om dobro koreliraju s bazičnosti derivatâ piridina temeljenoj na izračunatim vrijednostima elektrostatskih potencijala u vakuumu – bazičniji piridini sudjeluju u sve kraćim halogenskim vezama (slika 30). U kokristalima stehiometrije 1:2 bazičniji akceptor **34lut** sudjeluje u kraćoj i ispruženijoj halogenskoj vezi ($d = 2,772(1) \text{ \AA}$, $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 179,0^\circ$) u odnosu na manje bazičan **246kol** ($d = 2,942(4) \text{ \AA}$, $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 177,2^\circ$). Slično se može opaziti i u kokristalima stehiometrije 1:1 u kojima najkraću i najispruženiju halogensku vezu tvori **35lut** ($d = 2,819(5) \text{ \AA}$, $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 177,3^\circ$), a slijede ga **26lut** ($d = 2,913(6) \text{ \AA}$, $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 174,3^\circ$) i na kraju **kin** ($d = 2,977(5) \text{ \AA}$, $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) = 166,5^\circ$).



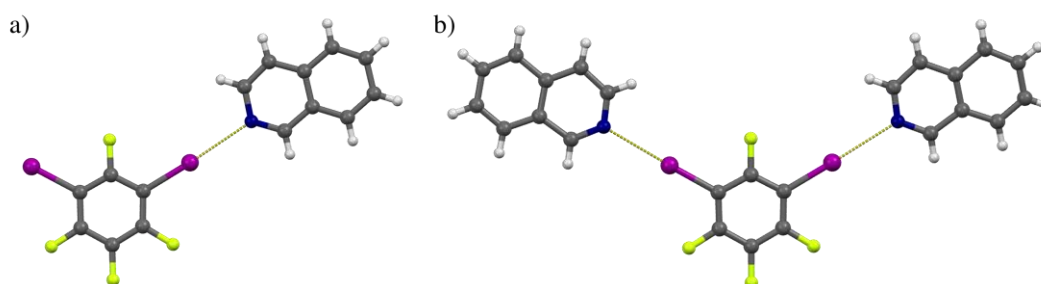
Slika 30. Suodnos relativnih skraćenja ostvarenih halogenskih veza u kokristalima s **12tfib**-om i minimalnih molekulskih elektrostatskih potencijala molekulâ akceptora, računatih u vakuumu za slobodne molekule.

Umjereno jaka baza **kin** s **13tfib**-om tvori kokristal stehiometrije 1:2, **akr** i jake baze (**246kol**, **24lut**, **26lut** i **35lut**) tvore binarne krutine stehiometrije 1:1, no poseban slučaj je izokinolin (**ikin**), koji s **13tfib** tvori kokristale stehiometrije 1:1 i 1:2 (tablica 11).

Tablica 11. Pregled pripremljenih kokristala **13tfib**-a s vrijednostima MEP_{\min} i pK_a akceptorâ, prostornim grupama, izračunatim gustoćama te indeksima kristalnog pakiranja.

| kokristal | MEP_{\min} / $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$ | pK_a | prostorna grupa | $\rho_{\text{calc}} / \text{g mL}^{-1}$ | C_K |
|---|---|--------|-----------------|---|-------|
| (13tfib)(24lut) | -184 | 6,46 | $P2_1/c$ | 2,27 | 0,686 |
| (13tfib)(26lut) | -181 | 6,72 | $C2/c$ | 2,23 | 0,673 |
| (13tfib)(35lut) | -192 | 6,24 | $P \bar{1}$ | 2,30 | 0,698 |
| (13tfib)(246kol) | -183 | 7,48 | $P \bar{1}$ | 2,20 | 0,688 |
| (13tfib)(kin) ₂ | -174 | 4,85 | $P2_1/n$ | 1,96 | 0,684 |
| (13tfib)(ikin) ₂ | -183 | 5,14 | $C2/c$ | 1,97 | 0,661 |
| (13tfib)(ikin) | -183 | 5,14 | $P2_1/c$ | 2,21 | 0,664 |
| (13tfib)(akr) | -165 | 5,60 | $P2_1/n$ | 2,17 | 0,693 |

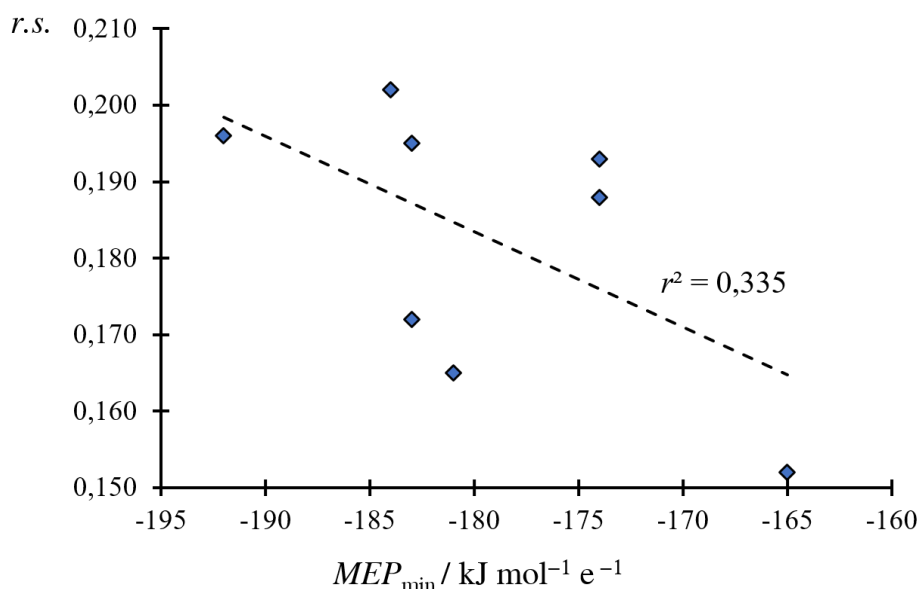
U kokristalu 1:1 (slika 31) ostvarena je halogenska veza između dušikovog atoma izokinolina i jednog atoma joda **13tfib**-a, dok drugi donorski atom sudjeluje u kontaktu tipa I sa susjednim atomom fluora. Duljina halogenske veze $\text{I} \cdots \text{N}$ iznosi 2,842(4) Å s relativnim skraćanjem od 19,5 % i kutom od 176,8°. Kokristal stehiometrije 1:2 kristalizira u centrosimetričnoj prostornoj grupi $C2/c$ pri čemu se molekula donora nalazi na centru inverzije pa formula jedinka sadrži dvije ekvivalentne halogenske veze $\text{I} \cdots \text{N}$. Duljine tih veza su 2,881(2) Å s relativnim skraćanjima od 18,4 % te iznosima kutova od 178,6°.



Slika 31. Supramolekulski kompleksi s halogenskim vezama $\text{I} \cdots \text{N}$ u kokristalima a) (**13tfib**)(**ikin**) i b) (**13tfib**)(**ikin**)₂.

Usporedbom geometrija halogenskih veza u kokristalima (**13tfib**)(**ikin**) i (**13tfib**)(**ikin**)₂ vidimo da prvi ima kraće halogenske veze u odnosu na potonji, dok u 1:2 kokristalu one imaju neznatno veće vrijednosti kutova C–I⋯N. Nadalje, koeficijent kristalnog pakiranja im je *de facto* isti, dok je gustoća kokristala stehiometrije 1:1 nešto veća u odnosu na one stehiometrije 1:2.

Kokristali 1:1 i 1:2 imaju donekle slične vrijednosti koeficijenta kristalnog pakiranja, s time što su za kokristale stehiometrije 1:1 te vrijednosti u prosjeku nešto veće (tablica 11). I ovdje je uočeno da bazičniji akceptori uglavnom sudjeluju u kraćim halogenskim vezama, iako korelacija nije toliko dobra kao u slučajevima kokristala s **12tfib**-om (slika 32). Naime, akceptor **24lut** je nešto slabija baza od **35lut**, no tvori najkraću halogensku vezu u nizu spojeva s **13tfib**. Uspoređujući 1:1 kokristale dobivene iz 3,5-lutidina i **12tfib**-a te **13tfib**-a može se uočiti da je halogenska veza I⋯N u prvome nešto kraća i linearnija u odnosu na potonji, dok oba imaju slične vrijednosti C_K . Iz prikaza na slici 32 isključen je kokristal (**13tfib**)(**ikin**) jer mu kristalna struktura nije određena pri 150 K.



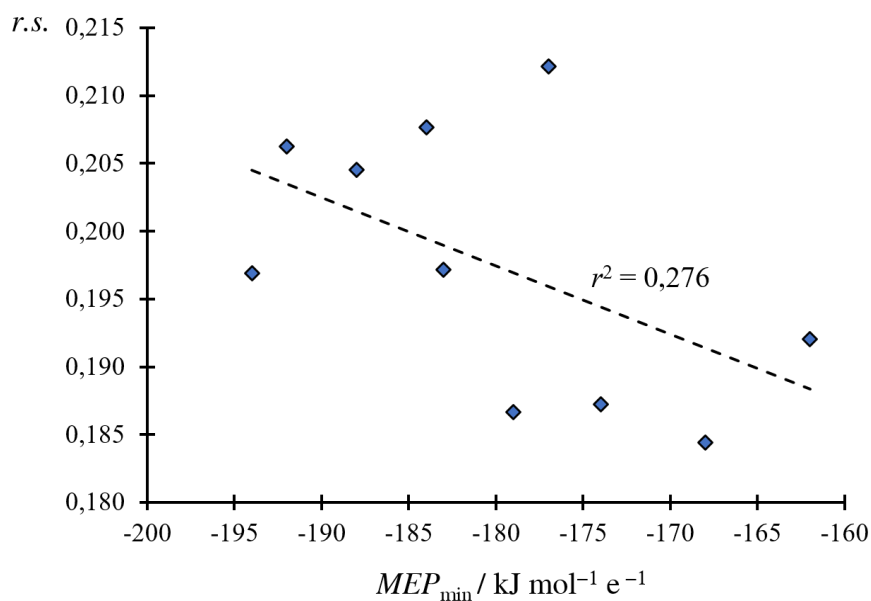
Slika 32. Suodnos relativnih skraćenja ostvarenih halogenskih veza u kokristalima s **13tfib**-om i minimalnih molekularskih elektrostatskih potencijala molekulâ akceptora, računatih u vakuumu za slobodne molekule.

Donor **14tfib** s većinom korištenih akceptora tvori kokristale stehiometrije 1:2. Tu skupinu spojeva čine jake baze (**24lut**, **3pik**, **4pik**, **35lut**, **34lut** i **ikin**), umjereno jaka baza **kin** te jedna od najslabijih korištenih baza **4acp**. S druge strane, u ovoj seriji su pripravljena i dva kokristala

stehiometrije 1:1, koje čine jaka baza **246kol** i slaba baza **3acp**. Akceptor **246kol** tvori 1:1 kokristal i s **13tfib**-om, u kojemu je ostvarena halogenska veza ipak nešto kraća u odnosu na kokristal (**14tfib**)(**246kol**), dok obje krutine imaju slične vrijednosti indeksa kristalnog pakiranja (tablice 11 i 12). Kokristali stehiometrije 1:2 karakterizirani su velikim relativnim skraćenjima i kutovima halogenskih veza, dok su vrijednosti indeksa kristalnog pakiranja mnogo veće od istih za kokristale 1:1. I u ovim krutinama postoji korelacija između relativnih skraćjenja halogenskih veza i računatih molekularskih elektrostatskih potencijala, pri čemu bazičniji akceptori uglavnom sudjeluju u kraćim halogenskim vezama (slika 33). Iz prikaza je isključen kokristal (**14tfib**)(**246kol**) jer relativno skraćenje halogenske veze u tom kokristalu značajno odstupa od ostalih relativnih skraćjenja u kokristalima s jakim bazama, što je posljedica specifičnog kristalnog pakiranja molekula (vidi str. 40).

Tablica 12. Pregled pripremljenih kokristala **14tfib**-a s vrijednostima MEP_{\min} i pK_a akceptorâ, prostornim grupama, izračunatim gustoćama te indeksima kristalnog pakiranja.

| kokristal | $MEP_{\min} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ | pK_a | prostorna grupa | $\rho_{\text{calc}} / \text{g mL}^{-1}$ | C_K |
|--|--|--------|-----------------|---|-------|
| (14tfib)(2pik) ₂ | -179 | 5,97 | $P2_1/c$ | 2,04 | 0,687 |
| (14tfib)(3pik) ₂ | -177 | 5,68 | $P2_1/n$ | 2,01 | 0,677 |
| (14tfib)(4pik) ₂ | -188 | 6,02 | $P \bar{1}$ | 2,09 | 0,706 |
| (14tfib)(24lut) ₂ | -184 | 6,46 | $P \bar{1}$ | 2,30 | 0,693 |
| (14tfib)(34lut) ₂ | -194 | 6,28 | $P \bar{1}$ | 1,99 | 0,702 |
| (14tfib)(35lut) ₂ | -192 | 6,24 | $P \bar{1}$ | 1,93 | 0,677 |
| (14tfib)(246kol) | -183 | 7,48 | $C2/c$ | 2,16 | 0,684 |
| (14tfib)(kin) ₂ | -174 | 4,85 | $P2_1/n$ | 1,98 | 0,688 |
| (14tfib)(ikin) ₂ | -183 | 5,14 | $P2_1/n$ | 1,93 | 0,671 |
| (14tfib)(3acp) | -168 | 3,82 | $P \bar{1}$ | 2,31 | 0,687 |
| (14tfib)(4acp) ₂ | -162 | 3,50 | $P \bar{1}$ | 2,08 | 0,715 |



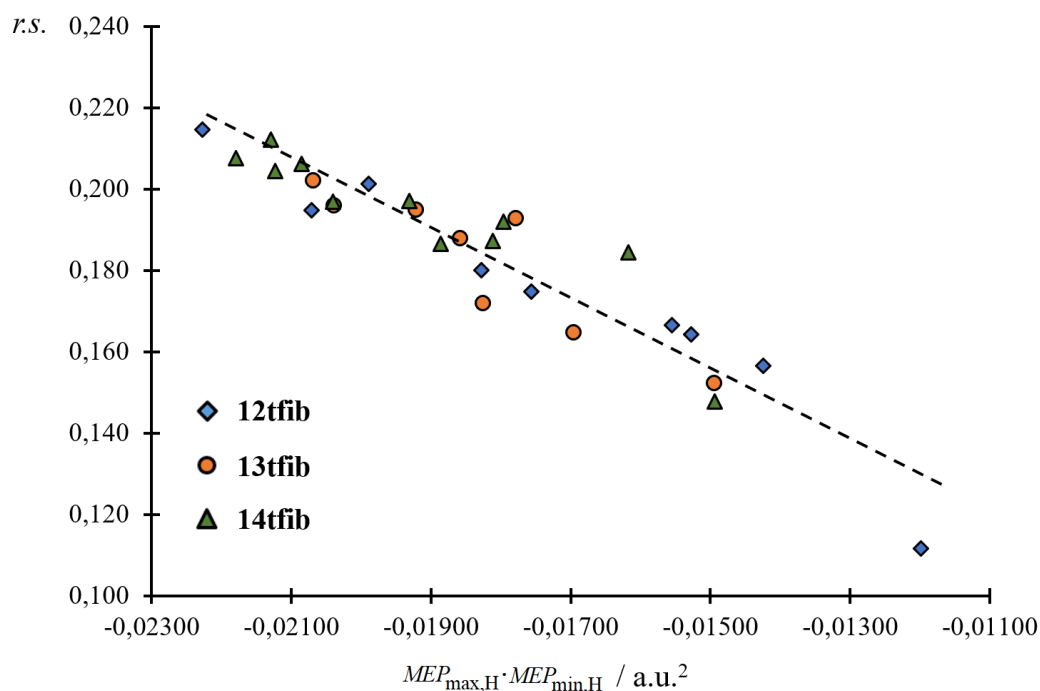
Slika 33. Suodnos relativnih skraćenja ostvarenih halogenskih veza u kokristalima s **14tfib**-om i minimalnih molekulskih elektrostatskih potencijala molekulâ akceptora, računatih u vakuumu za slobodne molekule.

Vrijedi spomenuti i činjenicu da je u kokristalu s 3-acetilpiridinom (**3acp**) najkraća halogenska veza ostvarena s piridinskim atomom dušika ($d = 2,870(3) \text{ \AA}$), dok je nešto dulja veza ostvarena s karbonilnim kisikovim atomom ($d = 2,892(4) \text{ \AA}$). To je opažanje u skladu s izračunatim vrijednostima molekulskih elektrostatskih potencijala na atomima dušika i kisika molekule **3acp**. Akceptor **4acp** s **14tfib**-om tvori kokristal stehiometrije 1:2 pa u tom kokristalu nije primijećena halogenska veza $I \cdots O$.

U nizu pripremljenih kokristala s ditopičnim donorima, oni s **12tfib**-om imaju najmanju prosječnu vrijednost koeficijenta kristalnog pakiranja ($\bar{C}_K = 68,5 \%$), a slijede ih kokristali **14tfib**-a ($\bar{C}_K = 69,0 \%$), dok su molekule prosječno najgušće pakirane u kokristalima s **13tfib**-om ($\bar{C}_K = 71,5 \%$). Ovi rezultati ukazuju na to da je dominantna stehiometrija 1:2 u kokristalima s **14tfib**-om direktna posljedica dobrih donorskih svojstava molekule **14tfib** i efikasnosti kristalnog pakiranja, dok je utjecaj bazičnosti akceptora na ishod supramolekulske sinteze malen (kokristale stehiometrije 1:2 tvore i jake i slabe baze). S druge strane, bazičnost akceptora halogenske veze utječe na ishod supramolekulske sinteze s **12tfib**-om, jer su kokristali tog donora nastajali samo s bazičnim i umjereno bazičnim akceptorima. Unatoč tome, nije uočena korelacija bazičnosti akceptora i stehiometrije kokristala. Konačno, kokristali s **13tfib**-om također nastaju samo iz kombinacijâ s bazičnim derivatima piridina i to pretežito u stehiometriji

1:1, koji uz to imaju i najveću prosječnu vrijednost indeksa kristalnog pakiranja. Iz toga slijedi da je uz bazičnost akceptora, način kristalnog pakiranja molekula također vrlo bitan faktor pri kokristalizaciji odgovarajućih akceptora s donorom **13tfib**-om.

Može se očekivati da će halogenske veze biti kraće (veće relativno skraćenje) što su iznosi molekulskih elektrostatskih potencijala na donorskim i akceptorskim atomima veće. Na slici 34 prikazan je suodnos relativnih skraćnja halogenskih veza i umnožaka maksimuma elektrostatskih potencijala na atomima joda i minimuma elektrostatskih potencijala na atomima dušika, koji su mapirani na Hirshfeldove plohe donora i akceptora u kokristalima s ditopičnim donorima. Iz prikaza je uočljiv trend skraćivanja halogenske veze s porastom umnoška elektrostatskih potencijala na atomima koji sudjeluju u interakciji (i obrnuto). Može se uočiti i da su halogenske veze u kokristalima s **14tfib**-om uglavnom kratke te da su im većinom pridružene velike apsolutne vrijednosti umnoška elektrostatskih potencijala. Izuzetak su dva kokristala sa slabim bazama **4bzp** i **3acp** koji imaju po iznosu manje vrijednosti molekulskih elektrostatskih potencijala na akceptorskim atomima te ostvaruju nešto dulje halogenske veze.



Slika 34. Suodnos relativnih skraćnja halogenskih veza i umnožaka maksimuma elektrostatskih potencijala na atomima joda i minimuma elektrostatskih potencijala na atomima dušika, mapiranih na Hirshfeldove plohe donora i akceptora u kokristalima s ditopičnim donorima.

4.4.3. Strukturne karakteristike kokristala **135tftib**-a i korištenih akceptora

Ovdje korišteni tritopični donor 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzen (**135tftib**), baš kao i ditopični donor **14tftib**, tvori kokristale s velikim brojem korištenih akceptora, uključujući slabe baze (**3acp**, **4acp**, **4bzp** i **4cnp**), umjereno jake baze (**kin** i **akr**) te najjače baze (**24lut**, **34lut**, **35lut**, **3pik**, **ikin** i **246kol**) u tri različita stehiometrijska omjera. Kokristale stehiometrijskog omjera 1:3 čine jake baze, kokristale stehiometrije 1:1 slabe baze, a u kokristalima gdje su dva akceptora vezana na molekulu donora pronalazimo slabu (**4acp**) i dvije jake baze (**ikin** i **24lut**). Od svih pripremljenih kokristala s **135tftib**-om, (**135tftib**)(**akr**) je otprije literaturno poznat,^[110] a za kokristale (**135tftib**)(**34lut**) i (**135tftib**)(**35lut**) nisu određene kristalne strukture. Pregled svih kokristala s tritopičnim donorom **135tftib**-om kojima su riješene kristalne strukture prikazan je tablicom 13.

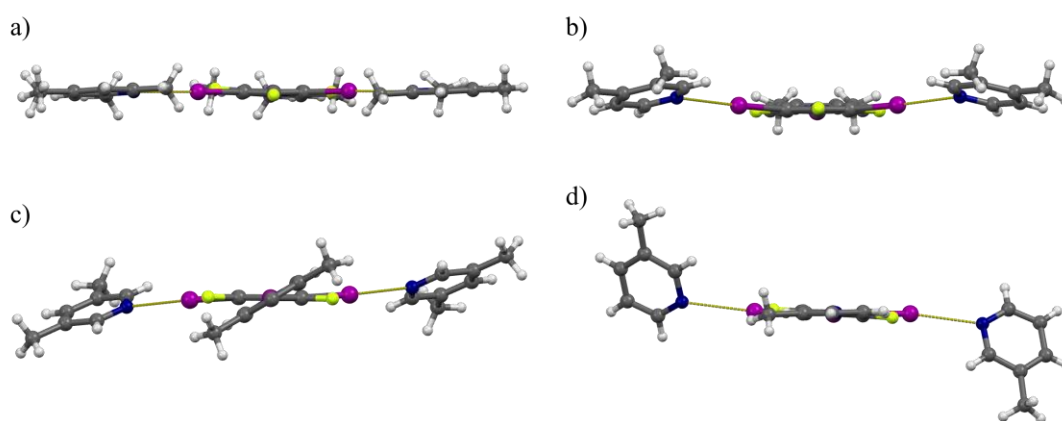
Tablica 13. Pregled kokristala **135tftib**-a s vrijednostima MEP_{\min} i pK_a za akceptore, prostornim grupama, izračunatim gustoćama te indeksima kristalnog pakiranja.

| kokristal | $MEP_{\min}(A) / \text{kJ mol}^{-1}$ | pK_a | prostorna grupa | $\rho_{\text{calc}} / \text{g mL}^{-1}$ | C_K |
|--|--------------------------------------|--------|-----------------|---|-------|
| (135tftib)(3pik) ₃ | -177 | 5,68 | $P2_1/c$ | 2,01 | 0,674 |
| (135tftib)(34lut) ₃ * | -194 | 6,46 | $P2_1/m$ | 1,84 | ×* |
| (135tftib)(35lut) ₃ | -192 | 6,24 | $Aba2$ | 1,86 | 0,659 |
| (135tftib)(246kol) ₃ | -183 | 7,48 | $C2/c$ | 1,78 | 0,654 |
| (135tftib)(24lut) ₂ | -184 | 6,99 | $P \bar{1}$ | 2,11 | 0,666 |
| (135tftib)(ikin) ₂ | -183 | 5,14 | $P \bar{1}$ | 2,15 | 0,675 |
| (135tftib)(4acp) ₂ | -162 | 3,50 | $C2/c$ | 2,18 | 0,676 |
| (135tftib)(kin) | -174 | 4,85 | $Pbca$ | 2,55 | 0,687 |
| (135tftib)(3acp) | -168 | 3,82 | $P2_1/c$ | 2,50 | 0,662 |
| (135tftib)(4cnp) | -138 | 2,10 | $P2_1/n$ | 2,55 | 0,657 |
| (135tftib)(4bzp) | -167 | 3,35 | $P2_1/c$ | 2,35 | 0,675 |
| (135tftib)(akr) (SAJDAL) | -165 | 5,18 | $P2_1/c$ | 2,36 | 0,677 |

* – kristalna struktura je uneređena pa nije moguće izračunati koeficijent pakiranja

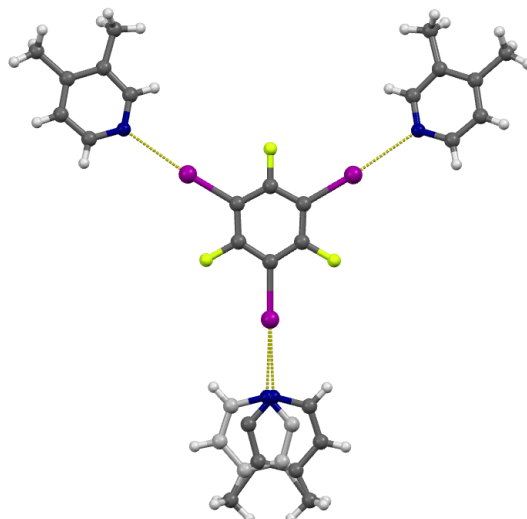
Svi kokristali stehiometrije 1:3 su na sličan način povezani u odgovarajuće supramolekulske komplekse trima halogenskim vezama $I \cdots N$, no postoje značajne razlike u konformacijama nastalih supramolekulskih kompleksa. U kokristalu s **246kol** molekule akceptora nalaze se u istoj ravnini kao i molekula **135tftib**-a, dok je u slučaju (**135tftib**)(**3pik**)₃ i (**135tftib**)(**34lut**)₃

jedna molekula akceptora približno koplanarna s molekulom donora, a preostale dvije nisu. U kokristalu **(135tftib)(34lut)₃** diedarski kut između srednjih ravnina molekula donora i akceptora je relativno mali i iznosi $\approx 16^\circ$, dok je isti mnogo veći u kokristalu **(135tftib)(3pik)₃** gdje iznosi $\approx 62^\circ$. Konačno, u kokristalu s **35lut** su sve tri vezane molekule akceptora zakrenute iz ravnine molekule donora za kut od 30° . Sve opisane razlike u konformacijama supramolekulskih kompleksa prikazane su slikom 35.



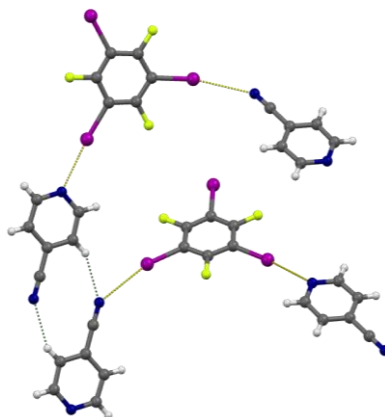
Slika 35. Supramolekulski kompleksi u kokristalima a) **(135tftib)(246kol)₃**; b) **(135tftib)(34lut)₃**; c) **(135tftib)(35lut)₃**; d) **(135tftib)(3pik)₃** gledane duž pseudo-osi drugog reda molekule donora.

Osim spomenutih razlika u konformacijama nastalih supramolekulskih kompleksa stehiometrije 1:3, vrijedi spomenuti i činjenicu da je u strukturi kokristala **(135tftib)(34lut)₃** jedna od molekula akceptora vezanih na **135tftib** uneređena preko ravnine simetrije (specijalni položaj, prostorna grupa $P2_1/m$) koja je koplanarna s jednom od približnih osi drugoga reda molekule donora (slika 36).



Slika 36. Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama $I\cdots N$ u kokristalu $(135\text{ftib})(34\text{lut})_3$ s uneređenom molekulom 3,4-lutidina preko ravnine simetrije (prostorna grupa $P2_1/m$).

Kokristali stehiometrije 1:1 sadrže slabe i umjereno jake baze koje su preko piridinskog dušika vezane na jedan od dostupnih donorskih atoma molekule **135ftib**. Osim toga, te akceptorske vrste sadrže i elektron-odvlačeće funkcijske skupine (karbonilna ili cijano skupina) koje preko atoma kisika ili dušika mogu sudjelovati u dodatnim halogenskim vezama, a te vrste interakcija pronađene su u strukturama kokristala $(135\text{ftib})(3\text{acp})$, $(135\text{ftib})(4\text{bzp})$ i $(135\text{ftib})(4\text{cnp})$. U kokristalima s **3acp** i **4acp** su duljine halogenskih veza $I\cdots N_{\text{py}}$ (py – pyridin) kraće od halogenskih veza $I\cdots O$, dok je u kokristalu s **4cnp** halogenska veza $I\cdots N_{\text{CN}}$ (CN – cijano skupina) značajno dulja u odnosu na halogensku vezu $I\cdots N_{\text{py}}$. Iz ovoga slijedi da su opažene duljine halogenskih veza u kokristalima s **3acp** i **4acp** u dobrom slaganju s izračunatim vrijednostima molekularnih elektrostatskih potencijala na akceptorskim atomima (slika 27, str. 47), dok u slučaju **4cnp** dolazi do odstupanja (negativniji molekularni elektrostatski potencijal je na dušikovom atomu cijano skupine). Mogući razlog takvom opažanju je činjenica što cijano skupina, osim u halogenskoj vezi $I\cdots N_{\text{CN}}$, sudjeluje i u vodikovoj vezi $C-H\cdots N_{\text{CN}}$ kojima su dvije formulske jedinice $(135\text{ftib})(4\text{cnp})$ povezane u dimer što smanjuje akceptorska svojstva cijano skupine, ali i uzrokuje steričke smetnje koje onemogućuju nastajanje linearne i kratke halogenske veze (slika 37).

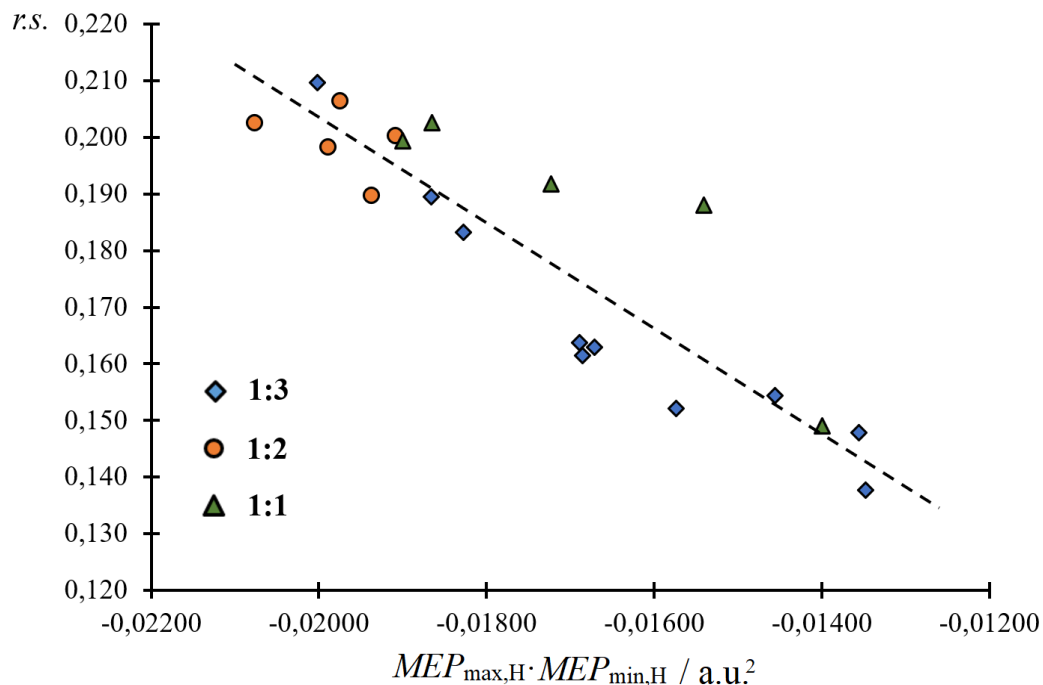


Slika 37. Dva supramolekulska kompleksa u kokristalu (**135tftib**)(**4cnp**) povezana vodikovim vezama C–H \cdots N homosintonom **4cnp** \cdots **4cnp**.

S obzirom da u sastav kokristala stehiometrije 1:2 ulaze akceptori koji su jake i slabe baze, dobiveni rezultati upućuju na činjenicu da je nastajanje kokristala stehiometrije 1:2 mnogo teže predvidjeti u odnosu na kokristale stehiometrija 1:1 i 1:3. Krutine stehiometrije 1:2 su između onih sa stehiometrijom 1:1 i 1:3 pa one mogu nastati kao neočekivani produkti kokristalizacije sa slabim i jakim bazama u kojima očekujemo nastajanje produkta stehiometrije 1:1 ili 1:3. Mogući razlozi mogli bi biti steričke prirode (zbog nepovoljnog steričkog utjecaja je onemogućeno vezanje treće molekule akceptora) ili pak nemogućnost efikasnog kristalnog pakiranja supramolekulskih kompleksa stehiometrije 1:1 i 1:3 pri čemu onda nastane kompleks stehiometrije 1:2.

Na slici 38 prikazana je ovisnost relativnog skraćenja halogenskih veza u kokristalima s **135tftib**-om o umnošku maksimalnog elektrostatskog potencijala na donorskim atomima joda u molekuli donora i minimalnog elektrostatskog potencijala na akceptorskim atomima dušika mapiranih na Hirshfeldovu plohu molekula u kristalu. Iz prikazanog dijagrama može se primijetiti da većina halogenskih veza u kokristalima sa stehiometrijama 1:2 ima relativna skraćenja veća od 18 %, dok se halogenske veze u kokristalima stehiometrije 1:3 mogu podijeliti u dvije skupine – one s relativnim skraćenjima u rasponu od 13 % do 17 % te one s tom vrijednosti većom od 18 %. U potonjemu se području nalaze najkraće halogenske veze u kokristalima sa sterički nezahtjevnim akceptorima (**3pik**, **35lut**). U rasponu od 13 % do 17 % nalaze se sve ostale halogenske veze prisutne u kokristalima stehiometrije 1:3 i svih 6 halogenskih veza u kokristalu sa sterički zahtjevnim akceptorom **246kol** (od čega su dvije simetrijski ekvivalentne), u kojemu najkraća halogenska veza ima relativno skraćenje od

16,4 %. Iz razmatranja je izuzet kokristal (**135ftib**)(**34lut**) jer zbog uneređene strukture nije bilo moguće izračunati Hirshfeldovu plohu molekule akceptora.



Slika 38. Suodnos relativnih skraćenja halogenskih veza i umnožaka maksimuma elektrostatskih potencijala na atomima joda i minimuma elektrostatskih potencijala na atomima dušika, mapiranih na Hirshfeldove plohe donora i akceptora u kokristalima s **135ftib**-om.

4.4.4. Gustoća kristalnog pakiranja kokristala različitih stehiometrija

Poznato je da će se molekule u kristalu uvijek nastojati povezati tako da najefikasnije popune prostor i da se pri tome ostvari najveći mogući broj jakih nekovalentnih interakcija. U kokristalima stehiometrije 1:3 s **135ftib**-om kao donorom ostvaren je maksimalan broj jakih halogenskih veza (njih tri) pri čemu nastaju veći i rigidniji supramolekulski kompleksi. Što su molekularni kompleksi veći i rigidniji time je teže pronaći povoljan način njihovog pakiranja u kristalnu strukturu, čime se u konačnici smanjuje gustoća i efikasnost kristalnog pakiranja.

U tablici 14 prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije vrijednosti C_K za kokristale stehiometrije 1:1, 1:2 i 1:3. Prosječne vrijednosti C_K za kokristale 1:1 i 1:2 su nešto veće u odnosu na one sa stehiometrijom 1:3, a u prve dvije skupine spojeva vidljiva su i puno manja odstupanja od izračunatih srednjih vrijednosti. U seriji kokristala 1:3 najveću vrijednost koeficijenta kristalnog pakiranja ima kokristal s **3pik** ($C_K = 67,4 \%$), dok vrijednosti C_K za preostala dva kokristala iznose oko 65 % (tablica 13).

Tablica 14. Srednje vrijednosti i standardne devijacije koeficijenta kristalnog pakiranja za kokristale s različitim stehiometrijskim omjerom donora i akceptora.

| stehiometrija | $\bar{C}_K / \%$ | $\sigma / \%$ |
|---------------|------------------|---------------|
| 1:1 | 67,2 | 1,2 |
| 1:2 | 67,2 | 0,6 |
| 1:3 | 65,2 | 1,9 |

Iz tablice 14 može se uočiti okvirni trend da kokristali s većim stehiometrijskim omjerom akceptora i donora u prosjeku imaju nešto manju gustoću pakiranja od onih s nižom stehiometrijom (formulske jedinice se u takvim kokristalima manje efikasno pakiraju u kristalnu strukturu). Detaljnijom analizom ovih vrijednosti postaje jasno da spomenute razlike u efikasnosti kristalnog pakiranja i nisu toliko velike – dapače, manje su od 2 %. Glavni razlog tome je činjenica da su u ovim sustavima kao akceptori korišteni jednostavni monotopični derivati piridina, koji nemaju drugo dobro i pouzdano akceptorsko mjesto kojim bi mogli ostvarivati dodatne interakcije, koje bi pak pridonijele većoj efikasnosti pakiranja, a time i značajnijim razlikama u vrijednostima \bar{C}_K .

Nadalje, u kokristalima stehiometrije 1:2 molekule su najgušće pakirane, s minimalnim odstupanjima od srednje vrijednosti koeficijenta pakiranja. U kokristalima 1:1 već se mogu primijetiti značajnija odstupanja, dok su ona najveća u kokristalima stehiometrije 1:3 (uzrok tomu je kokristal **(135tfib)(3pik)₃** s vrlo visokim koeficijentom pakiranja $C_K = 67,4 \%$ u odnosu na ostale kokristale iz tog skupa spojeva). Iz ovih podataka je jasno da se unatoč tomu što u kokristalima 1:3 nema slobodnih atoma joda s kojima bi se mogle ostvariti dodatne halogenske veze, supramolekulski kompleksi ipak mogu dalje povezivati slabim i neusmjerenim interakcijama (susjedni atomi joda, atomi fluora, π -sustavi i slično) kojima se molekule gusto pakiraju u kristalnu strukturu.

S druge strane, u kokristalima s malim, ditopičnim akceptorima uočeno je da su koeficijenti pakiranja osjetno veći od onih računatih za kokristale s monotopičnim akceptorima. Usporedbe radi, kokristal **135tfib**-a s alifatskim, cikličkim i ditopičnim akceptorom piperazinom (**pipz**) sastoji se od molekula koje su halogenskim vezama povezane u lance, a koeficijent kristalnog pakiranja molekula u kristalu iznosi 71,0 %. Osim toga, slični primjeri postoje i kod ditopičnih donora – kokristali **13tfib**-a s pirazinom i fenazinom (oba su ditopični akceptori koji sa tim donorom stvaraju lance) imaju vrijednosti C_K 70,0 % te 70,5 %. Iz ovih primjera^e očito je da se spomenuti kokristali stehiometrije 1:1 efikasnije pakiraju u kristalnu strukturu od diskretnih molekulskih kompleksa stehiometrije 1:3 (imaju puno veći iznos koeficijenta C_K), što je vjerojatna posljedica ostvarivanja dodatnih jakih i usmjerenih halogenskih veza $I \cdots N$. U sustavima s vodikovom vezom može se očekivati sasvim suprotan trend – povezivanjem molekula većim brojem vodikovih veza u kristalnim strukturama nastaju relativno velike šupljine, koje doprinose manjim vrijednostima koeficijenata C_K . Iz svega ovdje navedenog može se istaknuti da postoji velika mogućnost da nastajanje lanaca molekula povezanih halogenskim vezama uzrokuje njihovo gušće kristalno pakiranje u odnosu na analogne strukture s vodikovom vezom, no ovi zaključci su izvedeni iz relativno malog broja struktura pa bi za detaljniju analizu trendova i donošenje ispravnijih zaključaka bilo potrebno pripremiti i analizirati veći broj kokristala.

^e Svi ovdje navedeni kokristali s ditopičnim akceptorima publicirani su u radu koji je istraživanjem vezan uz ovu disertaciju.^[132]

Ovdje opisani utjecaji stehiometrije kokristala na kristalno pakiranje su pretpostavljeni i ranije, no zbog činjenice da je do danas bio pripravljen tek jedan kokristal s halogenskim vezama koji ima stehiometriju 1:3 – **(135tfib)(dmap)₃** (CSD^[40] kod: RUYJAX) – njih je bilo još teže dokazati.^f Ovime je pokazano da se kokristali s velikim stehiometrijskim omjerom akceptora i donora ipak mogu sustavno pripravljeti, no za to je potrebno koristiti male i monotopične akceptore koji su uz to još i jake baze. Uporaba malih ditopičnih akceptora ili pak malih monotopičnih akceptora koji su slabe baze, u pravilu će rezultirati kokristalima s nižom stehiometrijom što je pokazano kako u ovome radu, tako i u do danas provedenim istraživanjima.

4.5. Geometrije halogenskih veza u kokristalima s ditopičnim donorima halogenske veze

4.5.1. Geometrije halogenskih veza u kokristalima s ditopičnim donorima

Osim stehiometrije kokristala, valjano je pretpostaviti da će se i geometrije halogenskih veza bitno razlikovati ovisno o prisutnome donoru, a navedene razlike uočene su i u ovdje pripravljenim kokristalima. Duljine halogenskih veza u kokristalima s **12tfib**-om kreću se od 2,77 Å do 3,14 Å što odgovara relativnim skraćenjima od 22 % do 11 %, dok najmanji kut halogenske veze iznosi 166°, a najveći 179°. Uspoređujući iznose kuteva $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N})$ za kokristale stehiometrije 1:1 i 1:2, vidljivo je da su halogenske veze u potonjima nešto linearnije u odnosu na kokristale stehiometrije 1:1 (tablica 15).

U kokristalima s **13tfib** (tablica 16) duljine halogenskih veza nalaze se u rasponu od 2,81 Å do 3,00 Å, s relativnim skraćenjima od 20 % do 15 %. U kokristalu s kinolinom opažene su dvije halogenske veze tipa $\text{I}\cdots\text{N}$ čije duljine se značajno razlikuju ($d_1 = 2,899$ Å; $d_2 = 2,937$ Å; $\Delta d = 0,038$ Å), dok su im kutovi približno jednaki ($\varphi_1 = 173^\circ$ i $\varphi_2 = 170^\circ$). Kutovi halogenskih veza u ovoj seriji spojeva kreću se od 171° do 179°.

^f Osim tvrdnjom da je pakiranje molekula u lance ili mreže jakim interakcijama izrazito povoljno pa je sve ono što se ne može pakirati na taj način nestabilno i u većini slučajeva ne može nastati.

Tablica 15. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kokristalima s **12tfib**-om.

| kokristal | halogenska veza | $d / \text{Å}$ | $r.s.$ | $\varphi(C-I\cdots N) / ^\circ$ |
|-------------------------------------|-----------------|----------------|--------|---------------------------------|
| (12tfib)(26lut) | I1 \cdots N1 | 2,913 | 0,175 | 174,3 |
| (12tfib)(34lut)₂ | I1 \cdots N1 | 2,772 | 0,215 | 179,1 |
| | I2 \cdots N2 | 2,894 | 0,180 | 169,1 |
| (12tfib)(35lut)* | I1 \cdots N1 | 2,819 | 0,201 | 177,3 |
| | I2 \cdots N2 | 2,842 | 0,195 | 178,4 |
| (12tfib)(246kol)₂ | I1 \cdots N1 | 2,942 | 0,167 | 177,2 |
| | I2 \cdots N2 | 2,950 | 0,164 | 172,5 |
| (12tfib)(kin) | I2 \cdots N1 | 2,977 | 0,157 | 166,5 |

* – kokristal se sastoji od dva simetrijski neovisna supramolekulska kompleksa

Tablica 16. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kokristalima s **13tfib**-om.

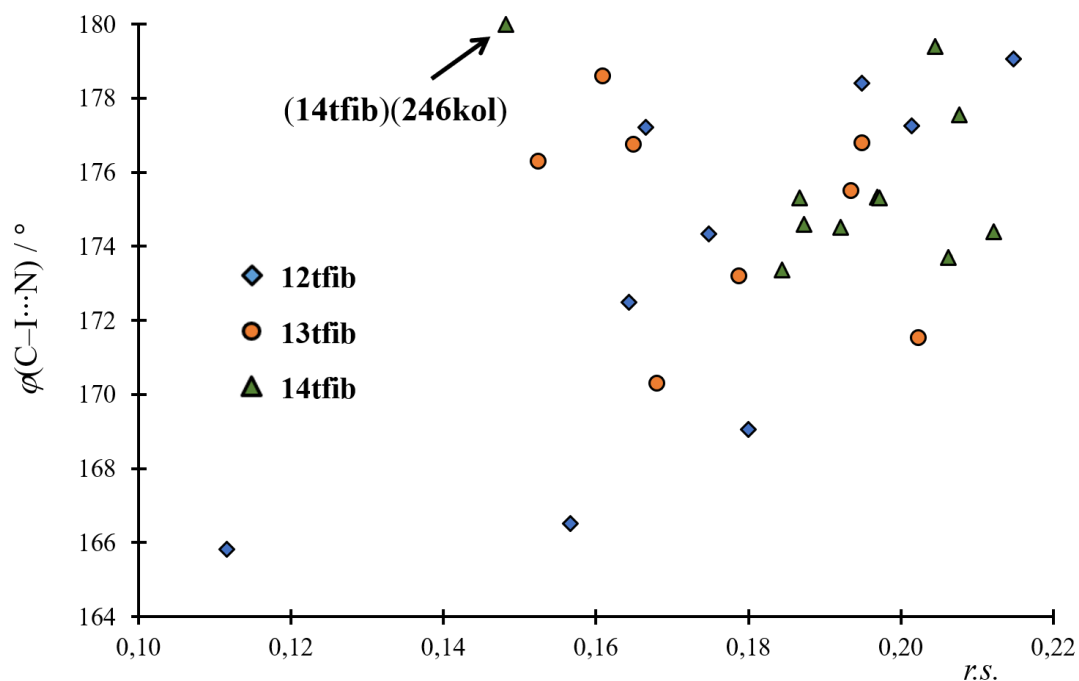
| kokristal | halogenska veza | $d / \text{Å}$ | $r.s.$ | $\varphi(C-I\cdots N) / ^\circ$ |
|-----------------------------------|-----------------|----------------|--------|---------------------------------|
| (13tfib)(24lut) | I1 \cdots N1 | 2,816 | 0,202 | 171,5 |
| (13tfib)(26lut) | I1 \cdots N1 | 2,948 | 0,165 | 176,8 |
| (13tfib)(35lut) | I1 \cdots N1 | 2,837 | 0,196 | 176,3 |
| (13tfib)(246kol) | I1 \cdots N1 | 2,922 | 0,172 | 178,5 |
| (13tfib)(kin)₂ | I1 \cdots N1 | 2,849 | 0,193 | 173,5 |
| | I2 \cdots N2 | 2,866 | 0,188 | 171,1 |
| (13tfib)(ikin)₂ | I1 \cdots N1 | 2,842 | 0,165 | 178,8 |
| | I2 \cdots N2 | 2,842 | 0,195 | 178,8 |
| (13tfib)(ikin) | I1 \cdots N1 | 2,842 | 0,195 | 176,8 |
| (13tfib)(akr) | I1 \cdots N1 | 2,992 | 0,152 | 176,3 |

Slične geometrije halogenskih veza opažene su i u seriji kokristala s **14tfib** (tablica 17) – duljine su u rasponu od 2,78 Å do 3,00 Å, s relativnim skraćenjima od 21 % do 15 %, dok je najmanja vrijednost kuta 173° (u kokristalu **(14tfib)(3acp)**), a najveća u kokristalu **(14tfib)(246kol)** gdje iznosi 180°. Svi kokristali **14tfib**-a stehiometrije 1:2 kristaliziraju u centrosimetričnim prostornim grupama s molekulom donora smještenom na specijalni položaj pa su obje ostvarene halogenske veze jednakih geometrija (ista duljina i isti iznos kuta C-I \cdots N).

Tablica 17. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kokristalima s **14tfib**-om.

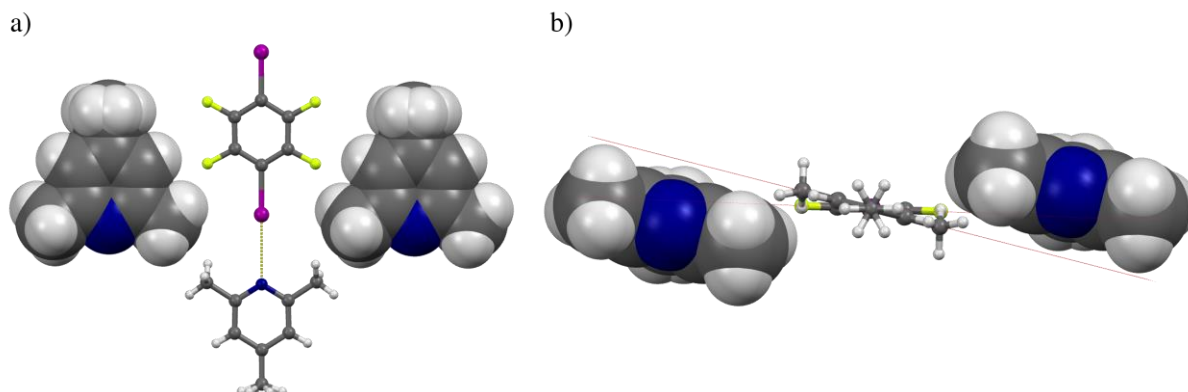
| kokristal | halogenska veza | $d / \text{Å}$ | $r.s.$ | $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) / ^\circ$ |
|--|-----------------|----------------|--------|--|
| (14tfib)(2pik) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,871 | 0,187 | 175,3 |
| (14tfib)(3pik) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,781 | 0,212 | 174,4 |
| (14tfib)(4pik) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,808 | 0,205 | 179,4 |
| (14tfib)(24lut) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,797 | 0,208 | 177,6 |
| (14tfib)(34lut) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,835 | 0,197 | 175,3 |
| (14tfib)(35lut) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,802 | 0,206 | 173,7 |
| (14tfib)(246kol) | I1 \cdots N1 | 3,007 | 0,148 | 180,0 |
| (14tfib)(kin) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,869 | 0,187 | 174,6 |
| (14tfib)(ikin) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,834 | 0,197 | 175,3 |
| (14tfib)(3acp) | I1 \cdots N1 | 2,879 | 0,184 | 173,4 |
| (14tfib)(4acp) ₂ | I1 \cdots N1 | 2,852 | 0,192 | 174,5 |

Na slici 39 prikazan je suodnos kuta halogenskih veza i njihovih relativnih skraćenja u kokristalima s različitim ditopičnim donorima. Iz prikaza je vidljivo da, uz neke iznimke, halogenske veze s najvećim relativnim skraćenjima imaju i najveće vrijednosti kuta C–I \cdots N. Možemo uočiti i da su vrijednosti relativnih skraćenja halogenskih veza za kokristale s **13tfib** i **14tfib** lokalizirane u rasponu vrijednosti $0,15 < r.s. < 0,21$, a uspoređujući geometrijske parametre halogenskih veza za kokristale tih dvaju donora vidljivo je da su oni iz kokristala s **14tfib** uglavnom grupirani u području većih relativnih skraćenja i kutova, dok su oni vezani uz **13tfib** nešto „raspršeniji”. Nadalje, iz slike 39 se također može uočiti i veliki rasap vrijednosti relativnih skraćenja i kutova halogenskih veza u kokristalima s **12tfib**, što je očita posljedica prisutnih nepovoljnih steričkih utjecaja, koji uzrokuju značajnije promjene u geometriji ostvarenih halogenskih veza u kokristalima s tim donorom, o čemu će biti više riječi u idućem poglavlju.



Slika 39. Suodnos kuta halogenske veze C-I \cdots N i relativnih skraćenja u kokristalima s ditopičnim donorima.

Jedina iznimka u seriji spojeva s **14tfib**-om je kokristal **(14tfib)(246kol)** u kojemu je opaženo nešto manje relativno skraćenje u odnosu na prosjek koje je uzrokovano specifičnim načinom pakiranja molekula u kristalnoj strukturi. Zbog okoline u kristalnoj strukturi tog kokristala pristup donornom atomu molekule **14tfib** je ograničen pa molekula akceptora ne može prići dovoljno blizu da tvori kratku halogensku vezu (slika 40a). Nastajanje kratke halogenske veze otežava i sam odabir akceptora koji u *ortho* položajima sadrži metilne skupine koje dodatno otežavaju pristup molekuli donora, unatoč tomu što je molekula **246kol** zakrenuta za približno 12° od srednje ravnine molekule donora, čime su umanjena odbijanja između okoline i promatranog akceptora (slika 40b).



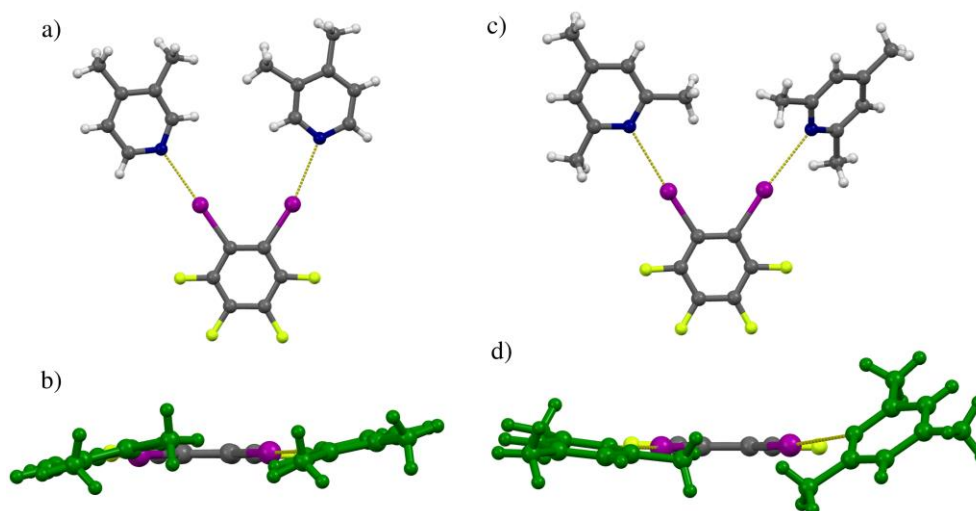
Slika 40. a) supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I...N u kokristalu (12tfib)(246kol) s dvije molekule 246kol u okolini; b) pogled duž pseudo-osi drugog reda molekule donora.

4.5.2. Utjecaj steričkih efekata na formulske jedinice i geometrije halogenskih veza

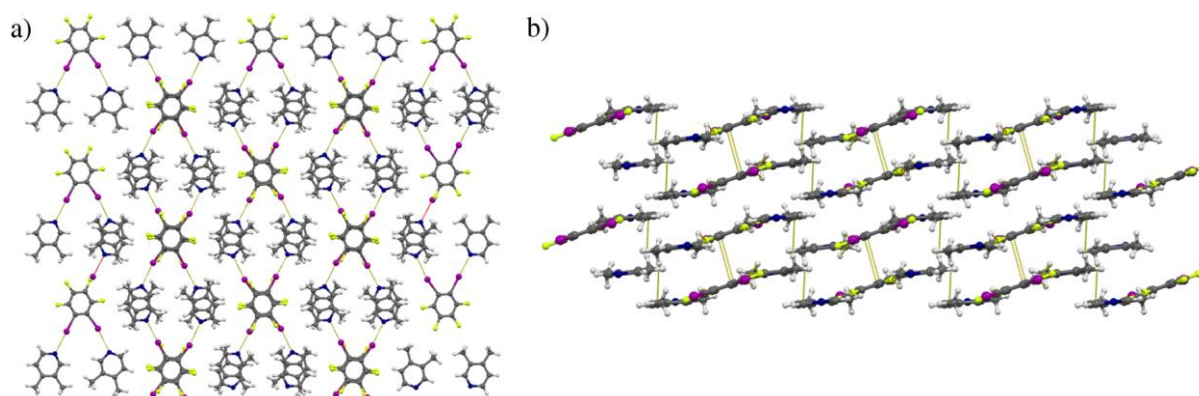
Kako je već spomenuto, veće promjene u vrijednostima relativnih skraćenja i kutova halogenskih veza u kokristalima s **12tfib** vjerojatno su posljedica nepovoljnog relativnog položaja dva donorna atoma joda u molekuli donora. Ti čimbenici mogu odrediti način pakiranja molekula nauštrb značajne promjene geometrije ostvarene halogenske veze ili više njih. Primjer su oba pripravljena kokristala s **12tfib**-om koji su stehiometrije 1:2 – (12tfib)(34lut)₂ i (12tfib)(246kol)₂ čiji su supramolekulski kompleksi prikazani na slikama 41a i 41c. U kokristalu (12tfib)(34lut)₂ metilne skupine u položaju tri okrenute su jedna prema drugoj što je lokalno sterički nepovoljno, ali je upravo na taj način ostvareno gusto pakiranje ($C_K = 67,8\%$, slika 42) što vodi nastajanju upravo ovakvih supramolekulskih kompleksa. Molekule lutidina u spomenutom kompleksu nisu u istoj ravnini kao i molekula donora, već su obje zakrenute za približno 13° oko halogenskih veza čime se znatno smanjuju odbojne interakcije između dva vezana piridina i povećava stabilnost nastalog kokristala (slika 41b).

Nešto drastičnija promjena diedarskog kuta između srednjih ravnina molekulâ donora i akceptora pronađena je u kokristalu (12tfib)(246kol)₂ koji sadrži veći i sterički zahtjevniji akceptor 2,4,6-trimetilpiridin. Zbog nepovoljnih steričkih utjecaja metilnih skupina na položajima 2- i 6-, jedna od vezanih molekula akceptora zakrenuta je za kut od 40° od ravnine u kojoj se nalazi molekula **12tfib**, dok je druga od iste ravnine zakrenuta za 11° (slika 41c, d). Halogenska veza između prve molekule **246kol** i **12tfib**-a dulja je za $0,010(3)$ Å u odnosu na

onu drugu, dok je kut C–I⋯N kraće halogenske veze nešto ispruženiji i iznosi 178° u odnosu na kut dulje halogenske veze koji iznosi 172°. Unatoč spomenutim promjenama u konformaciji supramolekulskog kompleksa, između dviju vezanih molekula akceptora i dalje postoji znatan doprinos odbojnih interakcija, što dokazuju i izračunate vrijednosti energija odbojnih interakcija (E_{rep}) između dviju molekula akceptora u dva gore opisana slučaja. Za kokristal (12tfib)(34lut)₂ taj doprinos iznosi $E_{\text{rep}}(\text{34lut}\cdots\text{34lut}) = +4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ dok je u slučaju kokristala (12tfib)(246kol)₂ $E_{\text{rep}}(\text{246kol}\cdots\text{246kol}) = +3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Slika 41. a) Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I⋯N u kokristalu (12tfib)(34lut)₂; b) pogled duž približne osi drugog reda molekule donora; c) supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I⋯N u kokristalu (12tfib)(246kol)₂; d) pogled duž približne osi drugog reda molekule donora.



Slika 42. Kristalno pakiranje molekula u kokristalu (12tfib)(34lut) a) gledano duž kristalografske osi *a*; b) gledano duž kristalografske osi *b*.

Osim u kokristalima stehiometrije 1:2, relativno velike energije odbojnih interakcija prisutne su i u kokristalima stehiometrije 1:1, u kojima je na drugi donorski atom vezana molekula **12tfib**-a iz susjedne formulske jedinice. Najveći doprinos je, očekivano, u kokristalu (**12tfib**)(**26lut**) koji, kao i **246kol**, sadrži metilne skupine u *ortho* položajima na piridinskome prstenu koje znatno ometaju vezanje na drugi donorski atom; $E_{\text{rep}}(\mathbf{26lut}\cdots\mathbf{12tfib}) = +5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Slijedi kokristal (**12tfib**)(**35lut**) s nešto manjim doprinosom odbojnih interakcija od $E_{\text{rep}}(\mathbf{35lut}\cdots\mathbf{12tfib}) = +4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ dok je u kokristalu s kinolinom (**12tfib**)(**kin**) taj doprinos jednak nuli zbog karakteristične molekulske strukture kokristala (vidi raspravu na stranici 48). Vrijedi spomenuti da su u kokristalima (**12tfib**)(**26lut**) i (**12tfib**)(**35lut**) obje vezane molekule (akceptor i druga molekula donora) u istoj ravnini kao i molekula donora, odnosno da nema značajnije promjene geometrije nastalih formulskih jedinica kao u slučaju kokristala sa stehiometrijom 1:2. S druge strane, u kokristalima s **13tfib** i **14tfib** su gore opisane promjene u konformacijama formulskih jedinica i geometriji halogenskih veza malovjerojatne i rijetke. Razlog je upravo veća prostorna udaljenost donorskih atoma pa halogenske veze u seriji kokristala s istim donorom imaju donekle slične duljine i kutove. Nadalje, izračunate vrijednosti energija odbojnih interakcija između dviju vezanih molekula na donore **13tfib** i **14tfib** u svim kokristalima iznose $0,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ što je svojevrsan dokaz da su pri vezanju molekula akceptora sterički utjecaji donora **13tfib** i **14tfib** zanemarivi, te da će ishod kokristalizacije više ovisiti o veličini σ -šupljine i odgovarajućim karakteristikama akceptorskih vrsta.

4.6. Geometrije halogenskih veza i stehiometrijska raznolikost kokristala s tritopičnim donorom halogenske veze

4.6.1. Stehiometrije pripremljenih kokristala i geometrije ostvarenih halogenskih veza

U kokristalima s tritopičnim donorom **135tfib** opažena su tri različita stehiometrijska omjera donora i akceptora – 1:1, 1:2 i 1:3. Najveći broj pripremljenih kokristala s **135tfib**-om je stehiometrije 1:1 (5), a slijede ih kokristali stehiometrije 1:3 (4) i 1:2 (3). Kokristali s 3,4-lutidinom i 3,5-lutidinom nastali su u dva različita stehiometrijska omjera (1:1 i 1:3), no oni sa stehiometrijom 1:1 nisu bili pripremljeni u obliku jediničnih kristala pa im nije bila riješena molekulska i kristalna struktura. I kod ovog je donora broj pripremljenih kokristala stehiometrije 1:1 i 1:2 u dobrom slaganju s literaturnim podacima, gdje su kokristali upravo tih stehiometrija

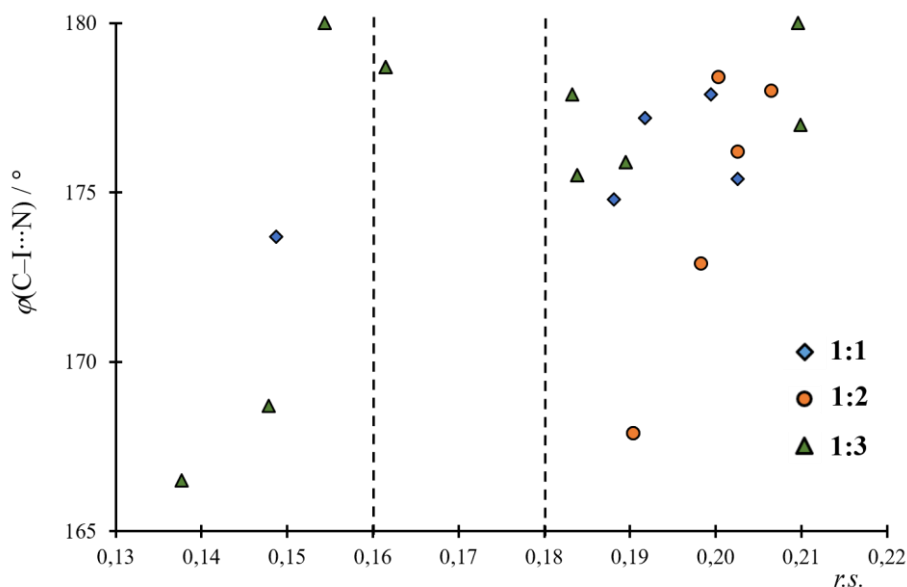
najzastupljeniji. Razliku u odnosu na literaturne podatke predstavljaju četiri kokristala stehiometrije 1:3 koji su u ovome radu sistematično pripremljeni i strukturno okarakterizirani, što je prvi primjer ciljane pripreme kokristala te stehiometrije još od sinteze i objavljivanja kristalne strukture kokristala **(135tftib)(dmap)**₃.^[111]

Duljine halogenskih veza u kokristalima s **135tftib**-om kreću se od 2,79 Å do 3,05 Å s relativnim skraćenjima od 21,0 % (u kokristalu **(135tftib)(35lut)**₃) do 13,8 % (u kokristalu **(135tftib)(3pik)**₃), dok kutovi halogenskih veza poprimaju vrijednosti od 166° (u kokristalu **(135tftib)(3pik)**₃) do 180° (u kokristalu **(135tftib)(246kol)**₃). Detaljniji prikaz geometrijâ halogenskih veza dan je tablicom 18.

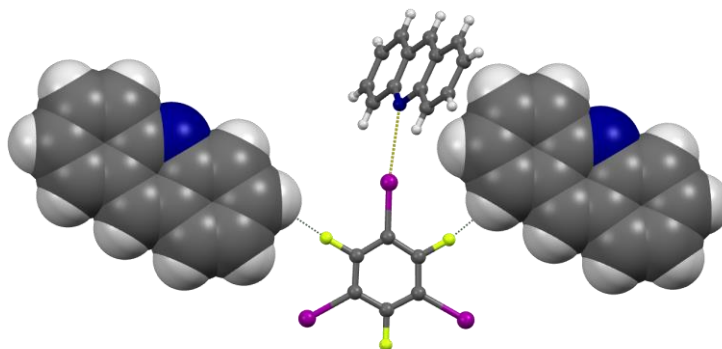
Tablica 18. Geometrijski parametri halogenskih veza ostvarenih u kokristalima s **135tftib**-om.

| kokristal | halogenska veza | $d / \text{Å}$ | $r.s.$ | $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N}) / ^\circ$ |
|--|-----------------|----------------|--------|--|
| (135tftib)(3pik) ₃ | I1⋯N1 | 2,883 | 0,183 | 177,9 |
| | I2⋯N2 | 3,008 | 0,148 | 168,7 |
| | I3⋯N3 | 3,044 | 0,138 | 166,5 |
| (135tftib)(24lut) ₂ | I1⋯N1 | 2,830 | 0,198 | 172,9 |
| | I2⋯N2 | 2,815 | 0,203 | 176,2 |
| (135tftib)(34lut) ₃ | I1⋯N1 | 2,789 | 0,210 | 177,0 |
| | I2⋯N2 | 2,881 | 0,184 | 175,5 |
| (135tftib)(35lut) ₃ | I1⋯N1 | 2,790 | 0,210 | 180,0 |
| | I2⋯N2 | 2,861 | 0,190 | 175,9 |
| (135tftib)(246kol) ₃ | I1⋯N1 | 2,952 | 0,164 | 177,9 |
| | I2⋯N2 | 2,955 | 0,163 | 177,7 |
| | I3⋯N3 | 2,993 | 0,152 | 176,1 |
| | I4⋯N4 | 2,960 | 0,161 | 178,7 |
| | I5⋯N5 | 2,985 | 0,154 | 180,0 |
| (135tftib)(3acp) | I1⋯N1 | 2,815 | 0,203 | 175,4 |
| (135tftib)(4acp) ₂ | I1⋯N1 | 2,858 | 0,190 | 167,9 |
| (135tftib)(kin) | I1⋯N1 | 2,826 | 0,199 | 177,9 |
| (135tftib)(ikin) ₂ | I1⋯N1 | 2,801 | 0,207 | 178,0 |
| | I2⋯N2 | 2,823 | 0,200 | 178,4 |
| (135tftib)(4cnp) | I1⋯N1 | 2,866 | 0,188 | 174,8 |
| (135tftib)(4bzp) | I1⋯N1 | 2,853 | 0,192 | 177,2 |
| (135tftib)(akr) | I1⋯N1 | 3,005 | 0,149 | 173,7 |

Na slici 43 vidljivo je da u kokristalima sa stehiometrijom 1:1 većina halogenskih veza ima velike vrijednosti relativnih skraćenja, a odgovarajući kutovi su veći od 175°. Jedini izuzetak je kokristal (**135tftib**)(**akr**) u kojemu relativno skraćenje halogenske veze iznosi 14,9 %, a kut 173°. U tom kokristalu su na molekulu donora vezane dvije molekule akceptora slabim interakcijama C–H···F, čije su srednje ravnine koplanarne s ravninom molekule **135tftib** (slika 44).



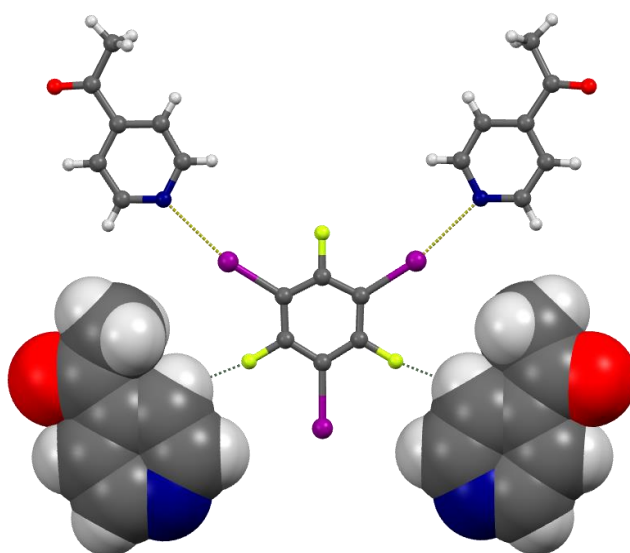
Slika 43. Suodnos kuta halogenske veze C–I···N i relativnog skraćenja u kokristalima s **135tftib**-om različitih stehiometrija donora i akceptora. Crtkane linije nacrtane su proizvoljno i označavaju granično područje između malih i velikih vrijednosti relativnih skraćenja halogenskih veza.



Slika 44. Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama I···N i dvije molekule akceptora vezane na donor slabim interakcijama C–H···F u kokristalu (**135tftib**)(**akr**).

Takav razmještaj molekula u kristalu omogućuje efikasnije kristalno pakiranje ($C_K = 67,7\%$), ali i uzrokuje znatne steričke smetnje između molekule akridina vezane na molekulu donora halogenskom vezom $I\cdots N$ te dviju molekula akridina u njejoj neposrednoj okolini. Posljedica nepovoljnih steričkih utjecaja je vezanje molekule akceptora pod kutom od $71,5^\circ$ u odnosu na srednju ravninu molekule donora, te opažene manje vrijednosti kuta i relativnog skraćenja ostvarene halogenske veze $I\cdots N$.

U kokristalima stehiometrije 1:2 sve halogenske veze imaju vrijednosti relativnih skraćenja veće od 19 %, no zamjećena je izražena devijacija u kutovima halogenskih veza koji se kreću od $\varphi_{\min} = 168^\circ$ do $\varphi_{\max} = 179^\circ$. Najmanji kut zamijećen je u kokristalu **(135ftib)(4acp)₂** u kojemu se u neposrednoj blizini molekula akceptora vezanih na **135ftib** halogenskim vezama $I\cdots N$ nalaze druge dvije molekule akceptora povezane s donorom slabim kontaktima $C-H\cdots F$, koje uzrokuju opaženo smanjenje kuta halogenske veze (slika 45).



Slika 45. Supramolekulski kompleks s halogenskim vezama $I\cdots N$ u kokristalu **(135ftib)(4acp)₂** s dvjema vezanim molekulama akceptora slabim kontaktima $C-H\cdots F$.

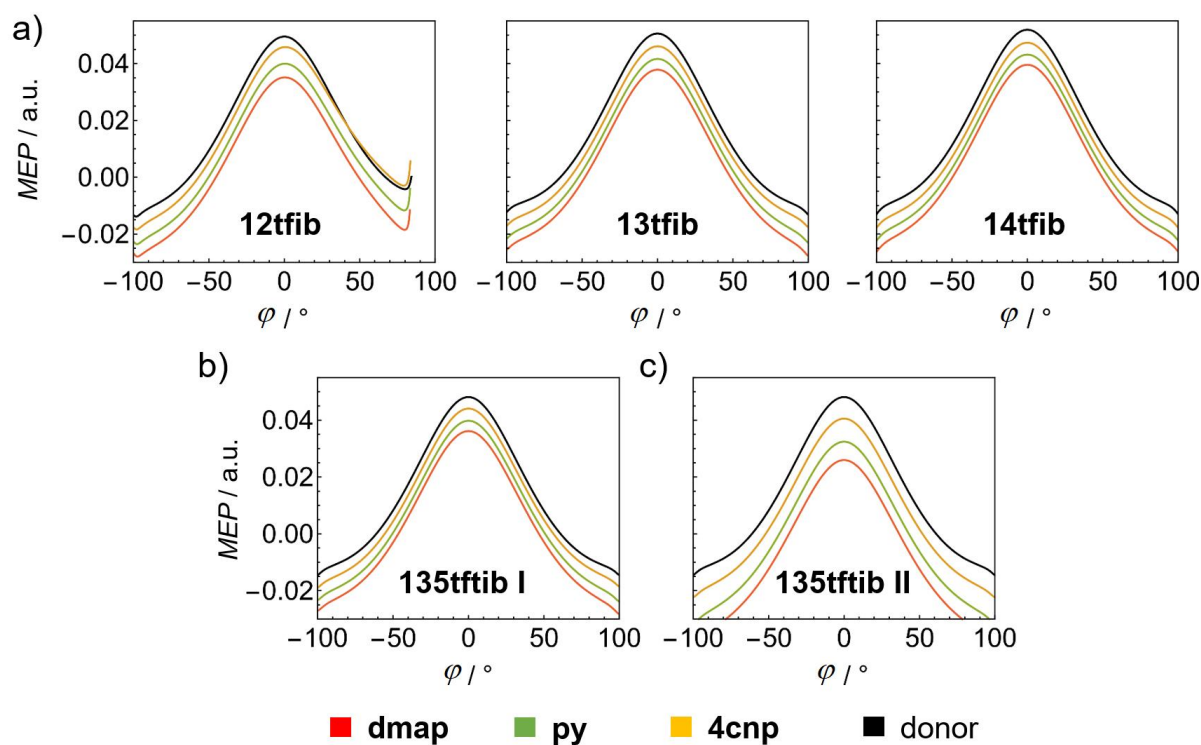
Konačno, halogenske veze u kokristalima stehiometrije 1:3 mogu se podijeliti u dvije skupine s obzirom na iznose njihovih relativnih skraćenja. U prvoj skupini su veze s relativnim skraćenjima manjima od 16 % sa širokim rasponom vrijednosti kutova halogenskih veza od 166° do 180° . U drugoj skupini su pak halogenske veze s vrijednostima relativnih skraćenja većima od 18 % i kutovima ne manjima od 175° . Kokristali **(135ftib)(3pik)₃** i **(135ftib)(246kol)₃** građeni su od formulskih jedinica u kojima su ostvarene tri simetrijski

neekvivalentne halogenske veze različitih duljina i kutova. U području malih relativnih skraćenja nalaze se srednje dugačke te najdulje halogenske veze iz ta dva kokristala, dok se one najkraće nalaze u skupini halogenskih veza s relativnim skraćenjima većima od 18 %. U preostala dva kokristala stehiometrije 1:3 (**135ftib**)(**35lut**) i (**135ftib**)(**34lut**) ostvarene su tri halogenske veze od kojih su dvije simetrijski ekvivalentne. U tim kokristalima promjene u duljinama halogenskih veza nisu toliko velike pa sve one imaju relativna skraćenja veća od 18 %.

Iz ove usporedbe jasno je da su u kokristalima sa stehiometrijom 1:1 ostvarene uglavnom kratke i linearne halogenske veze, dok u kokristalima stehiometrije 1:2 i 1:3 halogenske veze imaju značajne razlike u vrijednostima kutova i/ili relativnih skraćenja, što može biti posljedica vezanja većeg broja molekula akceptora na istu molekulu donora. S obzirom da je razmještaj donorskih atoma u **135ftib**-u isti kao i u ditopičnom donoru **13ftib**, u kokristalima s tritopičnim donorom ne očekujemo nepovoljne steričke utjecaje uzrokovane geometrijom molekule donora.

4.6.2. Ovisnost vrijednosti MEP_{max} na donorskim atomima **135ftib**-a o broju vezanih molekula akceptora

Već je prije računskim metodama pokazano da se uzastopnim vezanjem molekula akceptora na tritopični donor **135ftib** energija halogenskih veza sve više smanjuje što je na donor vezan veći broj akceptora, dok se računati NBO naboj na akceptorskim i donorskim atomima bitno ne mijenja.^[13,111] Takva su istraživanja provedena na sustavima tritopičnog donora halogenske veze **135ftib**-a i dva strukturno bitno različita akceptora – amonijaka i **dmap**-a,^[13,131] dok sustavna istraživanja na većem broju donora i akceptora do danas nisu provedena. U tu svrhu izračunati su molekularni elektrostatski potencijali na slobodnim atomima joda korištenih ditopičnih donora halogenske veze u ravnini molekule donora, kada je na donor vezana jedna molekula akceptora. Isti su računi provedeni i za tritopični donor halogenske veze, s tom razlikom što su elektrostatski potencijali računati za jednu i dvije vezane molekule. U računima su kao akceptori korišteni derivati piridina različitih bazičnosti, od kojih je najjača baza **dmap**, srednje bazičan je **py** dok je najslabija baza **4cnp**. Dobivene vrijednosti MEP -a su prikazane u ovisnosti o kutu halogenske veze φ (slika 46).

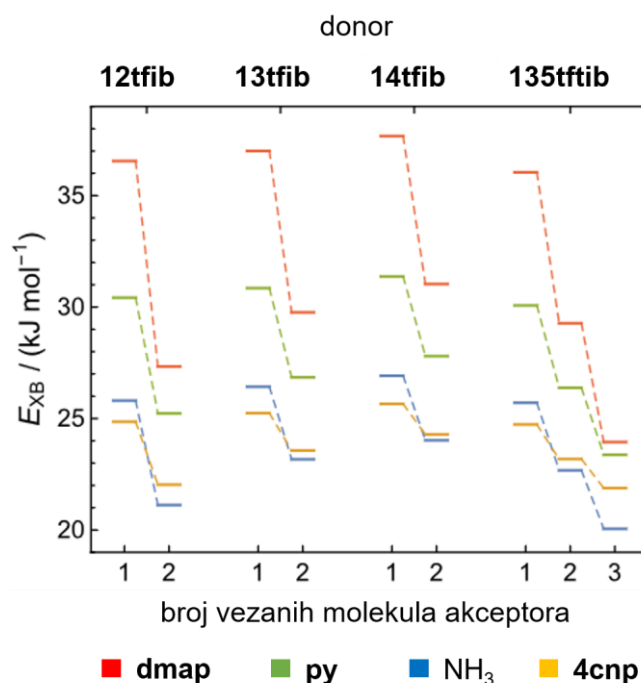


Slika 46. a) Molekulski elektrostatski potencijali na slobodnim atomima joda u 1:1 molekulskim kompleksima ditopičnih donora i odgovarajućih derivata piridina; b) molekulski elektrostatski potencijali na slobodnim atomima joda u molekulskim kompleksima **135tfib**-a i odgovarajućih derivata piridina stehiometrije 1:1 i c) stehiometrije 1:2.

Molekulski elektrostatski potencijal za $\varphi = 0^\circ$ odgovara potencijalu atoma joda točno u produžetku kovalentne veze C–I, odnosno maksimalnom elektrostatskom potencijalu u σ -šupljini. Povećanjem ili smanjenjem kuta φ dolazi do značajnog smanjivanja elektrostatskog potencijala sve dok za neki određeni kut on ne postane negativan. Nadalje, vezanjem akceptora na jedan donorski atom dolazi do smanjenja elektrostatskog potencijala na slobodnom atomu joda, a bazičniji akceptor uzrokuje veće smanjenje vrijednosti *MEP*-a. U nizu ditopičnih donora najveće smanjenje uočeno je kod **12tfib**-a, a najmanje kod **14tfib**-a (**14tfib** ima i najveću vrijednost *MEP*-a u σ -šupljinama atoma joda). Isti trendovi uočeni su i kod tritopičnog donora **135tfib**-a, s tom razlikom što prilikom vezanja druge molekule akceptora dolazi do značajnijeg smanjenja vrijednosti *MEP*-a na slobodnom atomu u odnosu na smanjenje prilikom vezanja prve molekule.

Osim elektrostatskih potencijala, izračunate su i energije vezanja (E_{XB}) molekula akceptora (amonijak, 4-cijanopiridin (**4cnp**), piridin (**py**) i 4-*N,N*-dimetilaminopiridin

(**dmap**)) na proučavane donore halogenske veze kako bi se ispitalo u kojoj mjeri bazičnost akceptora utječe na energije vezivanja molekula na dostupne akceptorske atome. Dobiveni rezultati su prikazani slikom 47, na kojoj se može uočiti nekoliko trendova. Prilikom vezanja prve molekule akceptora na ditopične donore energija vezanja raste u nizu **12tfib** < **13tfib** < **14tfib** za sve korištene akceptore (zbog sve većeg iznosa molekulskog elektrostatskog potencijala u σ -šupljini), a ona je očekivano najveća za najbazičniji akceptor (**dmap**) i najmanja za najslabiju bazu (**4cnp**). Vezanjem druge molekule na slobodni donorski atom u svim slučajevima dolazi do smanjenja energije vezanja. Najveća promjena je uočena kod najbazičnijeg akceptora, a razlike se sve više smanjuju sa smanjenjem bazičnosti akceptora (najmanja promjena je uočena kod **4cnp**).

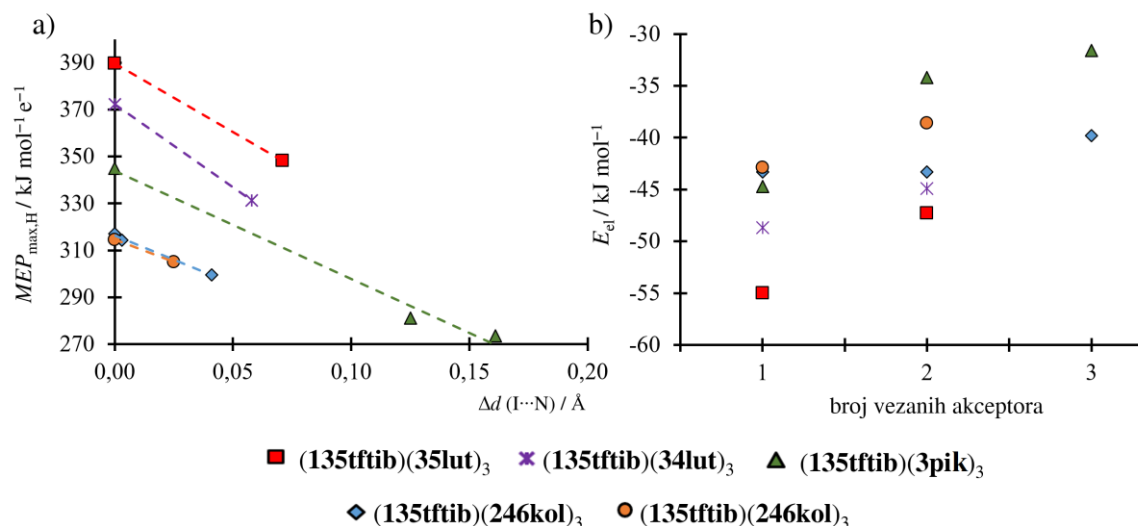


Slika 47. Energije vezanja akceptora **dmap**, **py**, NH_3 i **4cnp** na ditopične donore i tritopični donor halogenske veze.

Slični trendovi uočeni su i kod tritopičnog donora **135tftib**-a. Energija vezanja prve molekule akceptora najveća je za najbazičniji akceptor **dmap**, a najmanja za **4cnp**. Nadalje, vezanjem druge i treće molekule dolazi do veće ili manje promjene energije, što također znatno ovisi o bazičnosti akceptora. Za slabu bazu **4cnp** promjene energije pri vezanju druge i treće molekule akceptora su donekle slične, a spomenute razlike rastu s povećanjem bazičnosti akceptora i očekivano su najveće za vezanje molekule **dmap**-a.

Dobiveni rezultati ukazuju na činjenicu da vezanje akceptora na jedan od dostupnih donorskih atoma smanjuje vrijednost elektrostatskog potencijala na slobodnim donorskim atomima pa je i energija vezanja svake iduće molekule sve manja. Time se smanjuje mogućnost ostvarivanja dodatnih halogenskih veza i nastajanja supramolekulskih kompleksa s većim omjerom akceptora i donora. Što je akceptor bazičniji to je veća vjerojatnost nastajanja većeg broja halogenskih veza jer su energije vezanja veće u odnosu na manje bazične akceptore, a time je veća i stabilizacija samog supramolekulskog kompleksa.

S obzirom da su u ovome istraživanju riješene molekulske i kristalne strukture četiri kokristala sa stehiometrijskim omjerom 1:3, bilo je moguće izračunati elektrostatske potencijale donorskih atoma mapirane na Hirshfeldovu plohu molekule **135ftib** u tim kokristalima ($MEP_{H,max}$) te istražiti kako se oni mijenjaju s opaženim duljinama odgovarajućih halogenskih veza $I\cdots N$. Na slici 48a prikazana je ovisnost računatih elektrostatskih potencijala na atomima joda o parametru Δd , koji je definiran kao razlika duljina halogenskih veza u promatranom kokristalu $\Delta d = d(I\cdots N)_i - d(I\cdots N)_{min}$ gdje je $d(I\cdots N)_{min}$ najkraća opažena halogenska veza, a $d(I\cdots N)_i$ uključuje najkraću vezu (za koju je $\Delta d = 0$) te svaku iduću po duljini.



Slika 48. a) Ovisnost elektrostatskih potencijala atomâ joda u molekuli **135ftib** (mapiranih na Hirshfeldovu plohu) o razlikama duljina halogenskih veza ostvarenih u kokristalima s odgovarajućim akceptorima u omjeru 1:3; b) elektrostatski doprinosi ukupnoj energiji interakcije molekule **135ftib** s prvom, drugom i trećom molekulom akceptora vezanom na odgovarajući donorski atom.

S obzirom da supramolekulski kompleks u kokristalu **(135tftib)(3pik)**₃ i jedan od dva postojeća supramolekulska kompleksa u kokristalu **(135tftib)(246kol)**₃ sadrže tri neovisne molekule akceptora vezane na molekulu donora, oni će imati tri različite vrijednosti Δd i $MEP_{H,max}$, dok su u ostalim kokristalima dvije od tri vezane molekule simetrijski ovisne, što također rezultira s tri uređena para ($MEP_{H,max}$, Δd) od kojih su dva jednaka.

Može se opaziti da je najveći iznos elektrostatskog potencijala na atomu joda na Hirshfeldovoj plohi molekule **135tftib** u kokristalu **(135tftib)(35lut)**₃, a najmanji u **(135tftib)(246kol)**₃, no svim molekulama donora u ovim kokristalima je zajedničko da se vrijednosti $MEP_{H,max}$ smanjuju s brojem vezanih molekula akceptora. Najveće smanjenje vrijednosti $MEP_{H,max}$ je u kokristalu **(135tftib)(3pik)**₃ ($\Delta MEP_{H,max} = -64 \text{ kJ mol}^{-1}$), a slijede ga kokristali **(135tftib)(35lut)**₃ i **(135tftib)(34lut)**₃ s vrijednostima $\Delta MEP_{H,max} = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$. Najmanje razlike tih vrijednosti su u formulskim jedinkama kokristala **(135tftib)(246kol)**₃ gdje iznose 3,0 i 9,5 kJ mol^{-1} . Iz ovih rezultata je očito da vezanje akceptora na jedan donorski atom **135tftib**-a smanjuje elektrostatske potencijale σ -šupljine na slobodnim donorskim atomima, što na kraju utječe na mogućnost ostvarivanja većeg broja halogenskih veza te na duljine i kutove onih već ostvarenih. Kao što je slučaj u kokristalima s ditopičnim donorima i ovdje su opažene različite duljine halogenskih veza, osim ako nisu simetrijski povezane. Najznačajnije produljenje halogenske veze pronađeno je u kokristalu **(135tftib)(3pik)**₃ od 0,125 Å, najmanje je u kokristalu **(135tftib)(246kol)**₃ i iznosi 0,025 Å, dok su ostale vrijednosti Δd između te dvije.

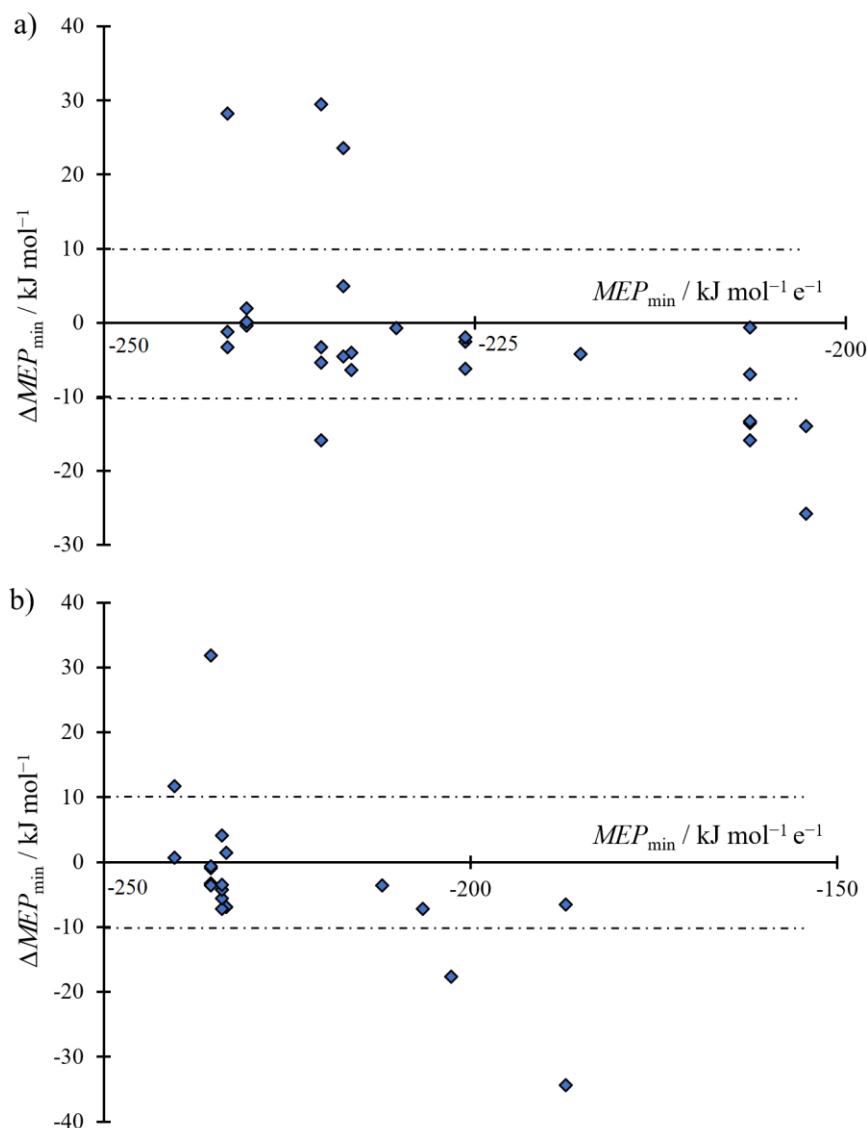
Za iste sustave su izračunati i elektrostatski doprinosi ukupnoj energiji interakcije molekule **135tftib**-a sa svakom od vezanih molekula akceptora, a rezultati su prikazani na slici 48b i slijede pravilnosti već opažene na slici 48a. Najveći povoljni doprinos E_{el} ukupnoj energiji interakcije je u kokristalu **(135tftib)(35lut)**₃, a vezanjem druge i treće molekule akceptora (koje su simetrijski ekvivalentne) on se drastično smanjuje. Isti je trend uočen i u preostalim kokristalima stehiometrije 1:3 – interakcija između donornog i akceptorskog atoma najjača je pri vezanju prve molekule akceptora, nešto je slabija s drugom, dok je najslabija za treću vezanu molekulu. Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s rezultatima provedenih kvantno-kemijskih izračuna energija vezivanja molekula akceptora na istraživane donore u plinskoj fazi u vakuumu.

4.7. Bazičnost molekulâ akceptora u kokristalima s istraživanim donorima

U prethodnom poglavlju je pokazano da se vrijednosti maksimalnih elektrostatskih potencijala (MEP_{max}) na donorskim atomima sve više smanjuju što je na odgovarajuću molekulu donora vezan veći broj akceptora. Slično se može pretpostaviti da postoji razlika između vrijednosti MEP_{min} na akceptorskom atomu koji je u interakciji s donorom i vrijednosti MEP_{min} za slobodnu molekulu akceptora. Uspoređivanjem vrijednosti elektrostatskih potencijala na dušikovom atomu slobodne i vezane molekule može se odrediti kako (da li se povećava ili smanjuje) i u kojoj mjeri se mijenja elektronska gustoća na akceptorskom atomu. U tu su svrhu izračunati minimumi elektrostatskih potencijala na akceptorskim atomima dušika u kristalu, na istoj razini teorije te na istoj konturnoj razini elektronske gustoće na kojima su računati odgovarajući potencijali za slobodne molekule akceptora, koji su potom međusobno uspoređeni. Definirana je vrijednost ΔMEP_{min} kao razlika elektrostatskih potencijala akceptorskog atoma u kristalu i u vakuumu: $\Delta MEP_{min} = MEP_{kr,min} - MEP_{v,min}$. Ukoliko je ta vrijednost pozitivna tada se apsolutna vrijednost elektrostatskog potencijala na dušikovom atomu akceptora u kristalu smanjila (manje je negativan), a ako je promjena negativna tada atom dušika u kristalu ima negativniji elektrostatski potencijal u odnosu na taj isti atom u slobodnoj molekuli. Navedene promjene elektrostatskih potencijala atoma dušika u kristalu, u odnosu na vrijednost elektrostatskog potencijala računatu za pojedinačnu molekulu u vakuumu prikazane su na slici 49a za ditopične i slici 49b za tritopični donor halogenske veze.

Može se primijetiti da je većina promjena u elektrostatskim potencijalima atoma dušika minimalna i iznosi do $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, izuzev područja u kojima se nalaze najjače i najslabije baze u nizu derivata piridina. Tako se najbazičnijim piridinima elektrostatski potencijal u kristalu može drastično smanjiti (u slučaju (**12tfib**)(**246kol**) $\Delta MEP_{min} = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$), dok se kod najslabije i onih umjereno bazičnih piridina on poveća (primjer ΔMEP_{min} ((**14tfib**)(**3acp**)) = -28 kJ mol^{-1}). Ta su opažanja u dobrom slaganju s rezultatima istraživanja gustoće naboja u sustavu *N*-bromsukcinimida s 3,5-dimetilpiridinom (**35lut**) u kojemu su istraženi energijski doprinosi polarizacije donora i akceptora te prijenosa naboja pri stvaranju halogenske veze.^[30] Pri većim udaljenostima donora i akceptora (što odgovara duljim i slabijim halogenskim vezama) dolazi do njihove međusobne polarizacije pri čemu se povećava negativni

elektrostatski potencijal na dušikovom atomu akceptora i pozitivni elektrostatski potencijal na atomu donora.



Slika 49. Promjena elektrostatskih potencijala na atomima dušika vezanih u halogenskoj vezi u odnosu na elektrostatske potencijale istih atoma u slobodnim molekulama akceptora u kokristalima a) s ditopičnim donorima, b) s **135ftib**-om.

Iz ovoga proizlazi da su na većim udaljenostima polarizacijski efekti mnogo izraženiji i dominantni u odnosu na prijenos naboja (prijenos elektronske gustoće s akceptora na donor). Prijenos naboja pak postaje dominantan pri manjim udaljenostima donora i akceptora (kada su oni dovoljno blizu, tj. kod kratkih i jakih halogenskih veza), pri čemu se smanjuje negativni

potencijal na atomu akceptora i pozitivni potencijal na donornom atomu. Što je veći prijenos naboja s akceptora na donor to nastala halogenska veza poprima sve veći kovalentni karakter (vidljivo kod izrazito jakih halogenskih veza kao što je (nbs)(35lut)).^[30]

U ovdje istraživanim sustavima, polarizacijski efekti su izraženiji kod slabijih baza koje se relativno lako mogu polarizirati na većim udaljenostima, no preslabe su baze da bi moglo doći do značajnijeg prijenosa naboja s akceptora na donor. U tim slučajevima, zbog izraženije polarizacije molekule akceptora dolazi do povećanja elektrostatskog potencijala na atomu dušika i do smanjenja vrijednosti ΔMEP_{\min} . S druge strane, u sustavima s najjačim bazama i pri manjim udaljenostima u većoj mjeri dolazi do prijenosa naboja s dušika na atom joda pri čemu se znatno smanjuje negativni elektrostatski potencijal na atomu akceptora, što se i očituje u porastu vrijednosti ΔMEP_{\min} . Vrijedi uočiti i činjenicu da je u slučaju ditopičnih donora i tritopičnog **135ftib**-a većina izračunatih vrijednosti ΔMEP_{\min} negativna, odnosno da u većini pripremljenih kokristala dolazi do povećanja negativnog elektrostatskog potencijala na atomu akceptora. To opažanje ukazuje na to da su pri nastajanju halogenske veze polarizacijski efekti izraženiji u odnosu na prijenos naboja te da halogenske veze u većini pripremljenih kokristala imaju relativno mali kovalentni karakter.

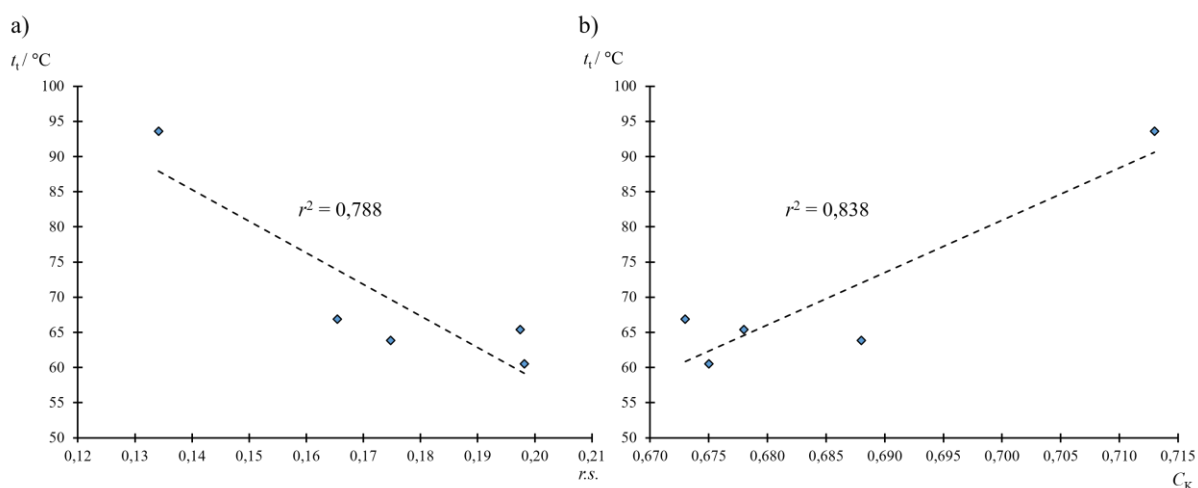
4.8. Termička svojstva pripremljenih spojeva

Termička svojstva kokristala ditopičnih donora halogenske veze prikazana su u tablicama 19–21, a pripadajuće krivulje razlikovne pretražne kalorimetrije prikazane su slikama D70–D92 u dodatku.

Tablica 19. Termička svojstva kokristalâ **12tfib**-a.

| kokristal | $t_t / ^\circ\text{C}$ | $\Delta_{\text{fus}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|--------------------------------------|------------------------|---|
| (12tfib)(34lut) ₂ | 65,4 | 45,32 |
| (12tfib)(246kol) ₂ | 66,9 | 37,53 |
| (12tfib)(26lut) | 63,9 | 32,85 |
| (12tfib)(35lut) | 60,5 | 22,94 |
| (12tfib)(kin) | 93,6 | 32,19 |

Tališta većine pripremljenih spojeva s **12tfib** su relativno niska i nalaze se u rasponu od 60 °C do 67 °C ($t_t(\mathbf{12tfib}) = 50$ °C). Jedini izuzetak kojemu je talište izvan tog raspona je kokristal **(12tfib)(kin)** i ono iznosi 93,6 °C. Na slikama 50 a i 50 b može se uočiti da izmjerena tališta dobro koreliraju s relativnim skraćenjima halogenskih veza i indeksima kristalnog pakiranja pripremljenih krutina.



Slika 50. Suodnos tališta kokristala s **12tfib**-om i a) relativnih skraćenja ostvarenih halogenskih veza i b) indeksâ kristalnog pakiranja.

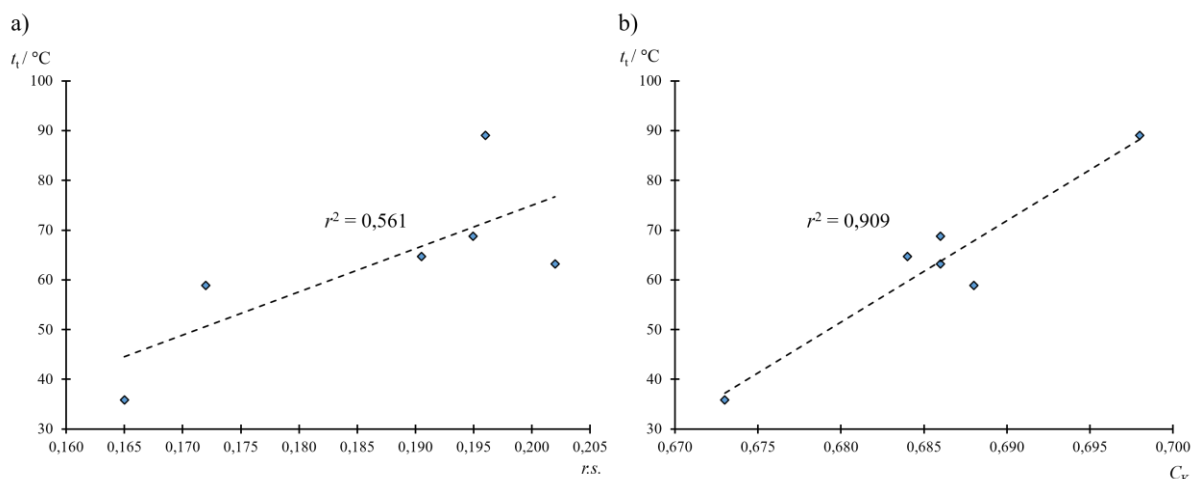
S obzirom da se s porastom relativnih skraćenja halogenskih veza tališta kokristala smanjuju (negativna korelacija; slika 50a), može se zaključiti da halogenske veze ne doprinose značajno stabilnosti kristalne strukture. S druge strane, tališta rastu s povećanjem gustoće pakiranja (pozitivna korelacija, slika 50b) čime postaje jasno da ona daje značajniji doprinos stabilnosti samog kristala. Ova opažanja su u skladu s prethodnom raspravom o utjecaju nepovoljne geometrije molekule **12tfib** na halogenske veze i strukturu kokristala, u kojoj su opisane značajne promjene u duljinama i kutovima halogenskih veza nauštrb povoljnijeg pakiranja molekula u kristalnoj strukturi. Također, iz tablice s termičkim podacima za kokristale s **12tfib**-om je vidljivo da su entalpije taljenja kokristala stehiometrije 1:2 nešto veće od istih za kokristale 1:1.

Unatoč tomu što je **13tfib** pri sobnoj temperaturi tekućina ($t_t = 22,7$ °C) u kombinacijama s tekućim i krutim akceptorima taj donor daje stabilne kokristale, od kojih većina ima znatno više talište u odnosu na donor (raspon tališta je od 36 °C do 110 °C; tablica 20).

Tablica 20. Termička svojstva kokristala **13tfib**-a.

| Kokristal | t_t / °C | $\Delta_{\text{fus}}H$ / kJ mol ⁻¹ |
|------------------------------------|------------|---|
| (13tfib)(kin) ₂ | 64,7 | 17,92 |
| (13tfib)(ikin) ₂ | 68,7 | 34,30 |
| (13tfib)(24lut) | 63,2 | 25,43 |
| (13tfib)(26lut) | 35,9 | 17,52 |
| (13tfib)(35lut) | 89,1 | 20,65 |
| (13tfib)(246kol) | 58,9 | 20,65 |
| (13tfib)(ikin) | 70,0 | 26,23 |
| (13tfib)(akr) | 109,3 | 33,83 |

Tališta ovih kokristala daju pozitivnu korelaciju s relativnim skraćenjima halogenskih veza (slika 51a) i indeksima kristalnog pakiranja (slika 51b). Za razliku od kokristala s **12tfib**-om, u ovoj seriji spojeva kraće halogenske veze prisutne su u kokristalima s prosječno višim talištima, dok su dulje veze pronađene u spojevima s nešto nižim temperaturama taljenja. Zanimljiva je činjenica da je u kokristalu **(13tfib)(26lut)** istovremeno ostvarena najdulja halogenska veza ($d = 2,948$ Å; $r.s. = 16,5$ %), a molekule u kristalu su istodobno i najrjeđe pakirane od svih krutina pripremljenih s **13tfib** ($C_K = 67,3$ %). Izravna posljedica tih dvaju svojstava jest izrazito nisko talište tog kokristala (tablica 20).



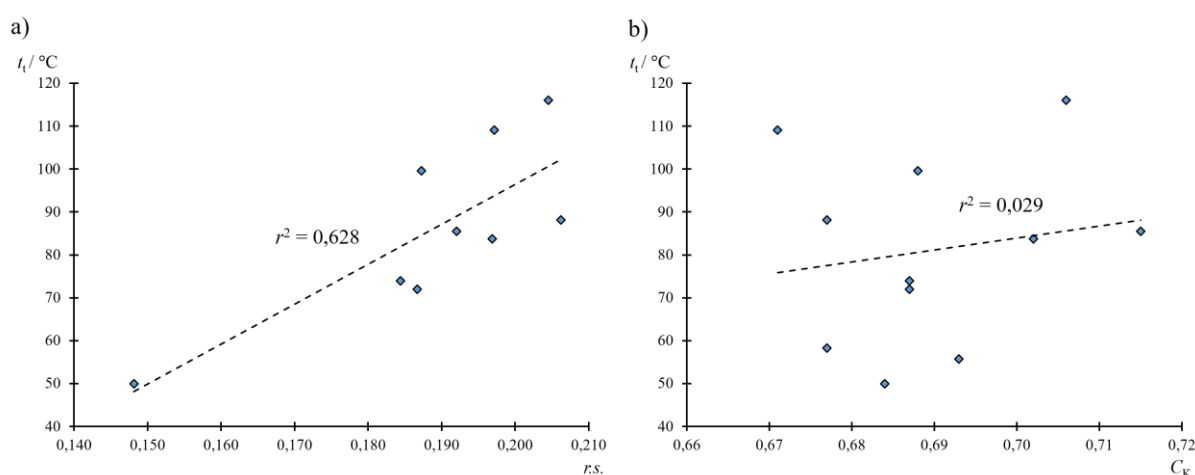
Slika 51. Ovisnost tališta kokristala s **13tfib**-om o a) relativnim skraćenjima ostvarenih halogenskih veza i b) indeksima kristalnog pakiranja.

Kokristali u čiji sastav ulazi donor **14tfib** imaju tališta u rasponu od 50 $^\circ\text{C}$ – 116 $^\circ\text{C}$, s time da dva pripravljena kokristala – **(14tfib)(ikin)**₂ i **(14tfib)(4pik)**₂ – imaju više vrijednosti tališta u odnosu na čisti donor ($t_t(\mathbf{14tfib}) = 108$ $^\circ\text{C}$). Kokristali stehiometrije 1:1 prosječno imaju nešto niža tališta i manje vrijednosti entalpija taljenja u odnosu na kokristale stehiometrije 1:2, dok kokristal **(14tfib)(246kol)** ima najniže talište i najmanju entalpiju taljenja (tablica 21).

Tablica 21. Termička svojstva kokristalâ **14tfib**-a.

| Kokristal | $t_t / ^\circ\text{C}$ | $\Delta_{\text{fus}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------------------------------|------------------------|---|
| (14tfib)(2pik) ₂ | 71,9 | 32,45 |
| (14tfib)(3pik) ₂ | 58,3 | 32,77 |
| (14tfib)(4pik) ₂ | 116,0 | 32,07 |
| (14tfib)(24lut) ₂ | 55,7 | 36,56 |
| (14tfib)(34lut) ₂ | 83,7 | 63,11 |
| (14tfib)(35lut) ₂ | 88,1 | 34,80 |
| (14tfib)(4acp) ₂ | 85,5 | 57,63 |
| (14tfib)(kin) ₂ | 99,6 | 27,84 |
| (14tfib)(ikin) ₂ | 109,1 | 49,12 |
| (14tfib)(3acp) | 74,0 | 28,82 |
| (14tfib)(246kol) | 49,9 | 22,91 |

Uočena je dobra korelacija između relativnih skraćenja halogenskih veza u dobivenim kokristalima i njihovih tališta, pri čemu su kraće halogenske veze prisutne u kokristalima s višim talištima i obrnuto (slika 52a). S druge strane, korelacija tališta kokristala s koeficijentima pakiranja C_K nije uočena (slika 52b), što indicira da halogenske veze imaju veći doprinos stabilizaciji kokristala od gustoće kristalnog pakiranja. S obzirom na činjenicu da se **14ftib** po svim ispitanim parametrima pokazao najboljim donorom halogenske veze, za očekivati je da će tvoriti iznimno jake i usmjerene interakcije koje će imati znatan doprinos ukupnoj stabilizaciji kristalne strukture, što je ovdje i uočeno.



Slika 52. Suodnos tališta kokristala s **14ftib**-om o a) relativnim skraćenjima ostvarenih halogenskih veza i b) indeksima kristalnog pakiranja.

U tablici 22 prikazane su entalpije taljenja i tališta kokristala u čiji sastav ulazi tritopični donor **135ftib**, a na slikama D93–D105 termogramima razlikovne pretražne kalorimetrije tih spojeva. Odmah je uočljivo da su tališta kokristala stehiometrije 1:1 najviša od svih pripremljenih kokristala s **135ftib**-om, dok su za iste spojeve entalpije taljenja prosječno najmanje. Najviše talište ima kokristal (**135ftib**)(**4cnp**) koje je i dalje znatno niže od tališta čistog donora ($t_f(\text{135ftib}) = 151 ^\circ\text{C}$), a najniže talište ima kokristal stehiometrije 1:3 s akceptorom **3pik**.

Unatoč činjenici što su u kokristalima stehiometrije 1:3 ostvarene tri halogenske veze različitih jakosti i duljina, svi oni se raspadaju u dva koraka od kojih je prvi raspad kokristala i istodobno pucanje svih triju halogenskih veza ($t(\text{početak raspada}) \approx 60 ^\circ\text{C}$), a drugi korak je raspad donora **135ftib**-a (slike D106–D111 u dodatku). Kokristali (**135ftib**)(**34lut**) i

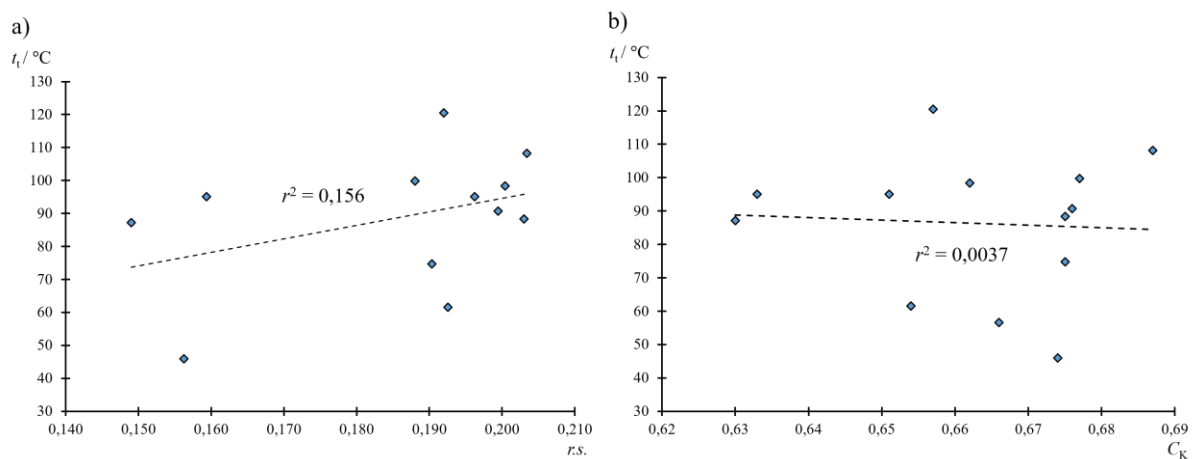
(**135ftib**)(**35lut**) se također raspada u dva odvojena koraka, pri čemu je prvi izlazak molekule akceptora (gubitak mase od približno 17 %), a drugi raspad **135ftib**-a.

Tablica 22. Termička svojstva kokristalâ **135ftib**-a.

| Kokristal | $t_t / ^\circ\text{C}$ | $\Delta_{\text{fus}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|--|------------------------|---|
| (135ftib)(3pik) ₃ | 46,0 | 33,85 |
| (135ftib)(34lut) ₃ | 87,2 | 53,38 |
| (135ftib)(35lut) ₃ | 95,1 | 51,43 |
| (135ftib)(246kol) ₃ | 61,6 | 38,95 |
| (135ftib)(24lut) ₂ | 56,6 | 41,61 |
| (135ftib)(ikin) ₂ | 74,8 | 38,27 |
| (135ftib)(4acp) ₂ | 90,7 | 53,29 |
| (135ftib)(34lut) | 77,0 | 30,52 |
| (135ftib)(35lut)* | - | - |
| (135ftib)(3acp) | 98,4 | 30,54 |
| (135ftib)(kin) | 108,2 | 23,74 |
| (135ftib)(4cnp) | 120,5 | 22,01 |
| (135ftib)(4bzp) | 88,3 | 31,59 |
| (135ftib)(akr) | 99,8 | 27,35 |

*– kokristal se raspada prije taljenja

Na slikama 53a i b prikazane su ovisnosti tališta kokristala s tritopičnim donorem **135ftib**-om o relativnim skraćenjima i indeksima kristalnog pakiranja C_K . Iz danih prikaza vidljiva je neznatna blaga pozitivna korelacija između relativnih skraćenja i tališta, dok nije uočena korelacija s indeksima kristalnog pakiranja.



Slika 53. Suodnos tališta kokristala s **135ftib**-om o a) relativnim skraćenjima ostvarenih halogenskih veza i b) indeksima kristalnog pakiranja.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovome istraživanju metodama mljevenja i izravnog miješanja tekućih reaktanata pripravljeno je 37 novih kokristala perfluoriranih jodbenzena (**12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**) i jednostavnih derivata piridina. Kristalizacijom iz otopine pripravljeno je 35 jediničnih kristala binarnih krutina kojima su riješene molekulske i kristalne strukture. Analizom kristalnih struktura uočene su sličnosti i razlike u donorskim svojstvima perfluoriranih jodbenzenâ te građi i motivima povezivanja molekula u pripremljenim kokristalima.

Mogućnost nastajanja kokristala s odgovarajućim donatorom uvelike ovisi o međuodnosu geometrije molekule donora (steričkih utjecaja) i iznosa maksimalnog elektrostatskog potencijala u σ -šupljinama donorskih atoma. Tako **12tfib**, koji ima nepovoljan razmještaj donorskih atoma i najmanju vrijednost MEP_{\max} tvori najmanje kokristala u nizu korištenih donora, dok **14tfib**, koji ima najpozitivniju σ -šupljinu i u kojemu nema nepovoljnih prostornih utjecaja, ulazi u sastav dvanaest pripremljenih kokristala. Zadnji u nizu ditopičnih donora **13tfib** ima relativno veliku vrijednost MEP_{\max} , i po steričkim utjecajima je ekvivalentan **14tfib**-u pa je s njime pripravljeno nešto više kokristala (njih 8) u odnosu na **12tfib**, no ipak manje u usporedbi s 1,4- izomerom. Nadalje, uočeno je da **12tfib** i **13tfib** tvore kokristale isključivo s umjereno jakim i jakim bazama, a **14tfib** ne pokazuje takvu selektivnost već tvori kokristale s čitavim nizom derivata piridina različitih bazičnosti. Vrijednosti MEP_{\max} i geometrija molekule zajedno su dobri indikatori koliko je neka molekula dobar donor halogenske veze.

Ditopični donori razlikuju se i po tendenciji stvaranja kokristala određenog stehiometrijskog omjera donora i akceptora. Tako **14tfib** preferencijalno tvori kokristale s dvije molekule akceptora vezane na donor (stehiometrija 1:2), **13tfib** tvori najveći broj kokristala stehiometrije 1:1, dok u kokristalima s **12tfib**-om nema dominantne stehiometrije. Halogenske veze u kokristalima s **13tfib**-om i **14tfib**-om imaju velike vrijednosti relativnih skraćenja (halogenske veze su kratke), dok se kod istih u kokristalima s **12tfib**-om relativna skraćenja nalaze u širem rasponu. To opažanje je posljedica steričkih smetnji prisutnih u kokristalima s **12tfib**-om koje utječu na konformacije supramolekulskih kompleksa, a time i na same geometrije ostvarenih halogenskih veza. Slične smetnje nisu prisutne u kokristalima s **13tfib**-om i **14tfib**-om što rezultira kraćim halogenskim vezama, odnosno većim iznosima relativnih skraćenja. Duljine i relativna skraćenja ostvarenih halogenskih veza dobro koreliraju s

umnošcima vrijednosti maksimalnih elektrostatskih potencijala na atomima joda u molekulama donora i minimalnih elektrostatskih potencijala na atomima dušika u molekulama akceptora.

Donor **135tftib** ima najmanju vrijednost elektrostatskog potencijala u σ -šupljinama od svih korištenih donora, no ima i najveći broj donorskih atoma s kojima može tvoriti kokristale različitih stehiometrija. U pripremljenim kokristalima s **135tftib**-om primijećena su sva tri moguća stehiometrijska omjera. Najviše kokristala nastalo je u omjeru 1:1 (pet kokristala), a slijede ih kokristali stehiometrije 1:3 (četiri) te na kraju 1:2 (tri). Iznosi relativnih skraćenja u prvoj grupi spojeva su veći u odnosu na kokristale stehiometrije 1:2 i 1:3, što je posljedica smanjenja pozitivnog elektrostatskog potencijala na donorskim atomima s brojem vezanih akceptora na istoj molekuli donora. Zbog toga dolazi do ukupnog smanjenja energije interakcije i produljenja odgovarajuće halogenske veze. Kao i u slučaju ditopičnih donora, duljine i relativna skraćenja ostvarenih halogenskih veza u svim pripremljenim kokristalima dobro koreliraju s umnošcima elektrostatskih potencijala na atomima koji sudjeluju u halogenskoj vezi.

U seriji kokristala s **135tftib**-om uočena je pravilnost nastajanja kokristala maksimalne stehiometrije (1:3) s najjačim korištenim bazama te nastajanje kokristala 1:1 s najslabijim bazama, dok kokristali 1:2 mogu nastati s akceptorom koji je jaka, slaba ili pak umjereno jaka baza. Koeficijenti kristalnog pakiranja kokristala sa stehiometrijom 1:1 i 1:2 jako su slični i nešto veći u odnosu na iste vrijednosti za kokristale 1:3 (prosječno su veći za 2 %). Navedena razlika je posljedica ostvarivanja nešto jačih i usmjerenijih interakcija između supramolekulskih kompleksa koji imaju slobodne donorne atome, u odnosu na one u kojima svi atomi joda sudjeluju u halogenskim vezama $I \cdots N$ pa ne mogu sudjelovati u njihovom daljnjem povezivanju.

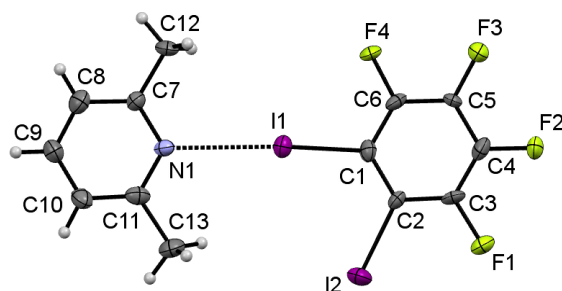
Analizom elektrostatskih potencijala na atomima akceptora pokazano je da u većini ostvarenih halogenskih veza polarizacijski doprinosi nadvladavaju prijenos naboja s akceptora na donor pa je njihov kovalentni karakter izrazito malen, izuzev nekoliko halogenskih veza u kokristalima s jakim bazama – **246kol**, **34lut** i **35lut**.

U ovome istraživanju uspoređene su kristalne strukture kokristala s perfluoranim jodbenzenima i serijom sličnih, jednostavnih derivata piridina. Osim toga, istaknuta je i bazičnost molekulâ akceptora kao bitan faktor u planiranju i sintezi kokristala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom. Detaljnim izučavanjem ovakvih jednostavnih sustava postignut je bolji uvid u suodnos topičnosti donora, bazičnosti akceptora te steričkih utjecaja

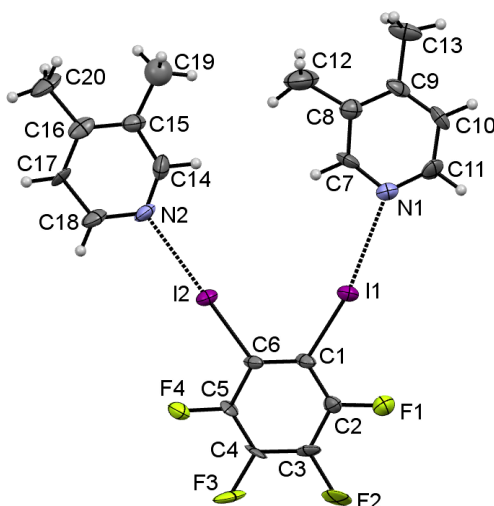
donora i akceptora halogenskih veza s konačnom stehiometrijom produkata te motivima povezivanja molekula u kokristalima s halogenskom vezom.

S obzirom da je u ovom istraživanju korišten malen uzorak donora halogenskih veza, daljnja istraživanja mogla bi se usmjeriti na istraživanje drugih vrsta donora uključujući i perhalogenirane ugljikovodike u kojima je brom donorski atom halogenske veze. Osim toga, zaključci iz ovog rada vezani su usko uz piridinske baze, stoga bi se analogna istraživanja mogla provesti i na sustavima u kojima se dušik nalazi u drugačijoj kemijskoj okolini od ovdje proučavane (amini, imini i slično) te za brojne druge akceptorske vrste za koje je pokazano da mogu sudjelovati u halogenskim vezama (sumpor, kisik te u novije vrijeme fosfor i teži atomi pniktogenâ).

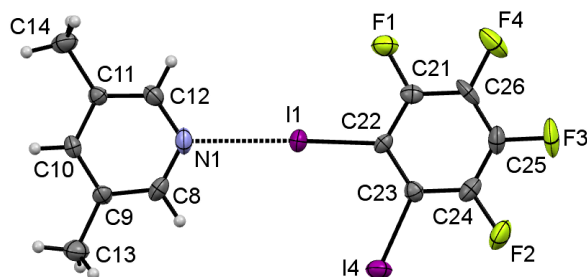
§ 6. DODATAK



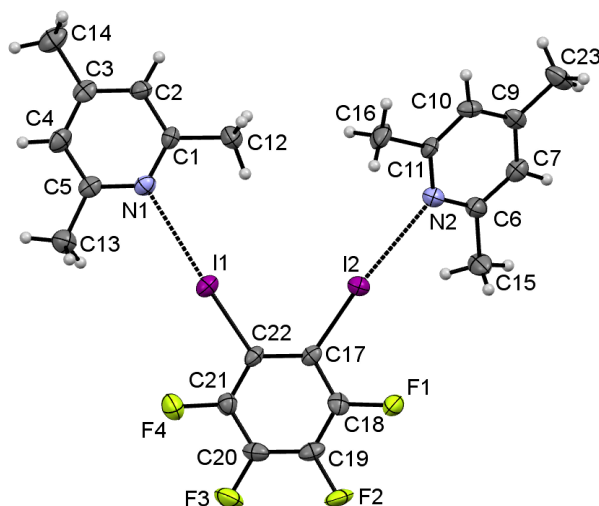
Slika D1. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (12tfib)(26lut). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



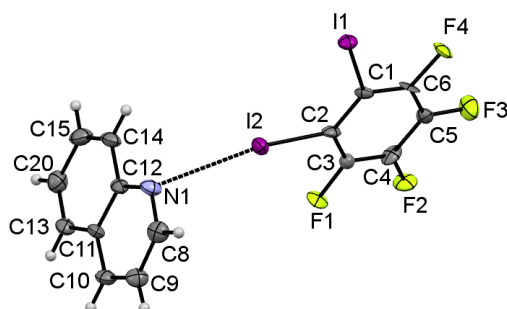
Slika D2. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (12tfib)(34lut)₂. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



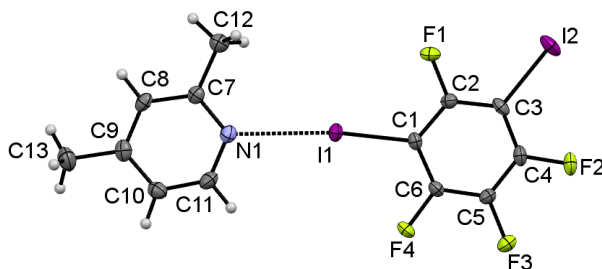
Slika D3. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (12tfib)(35lut). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



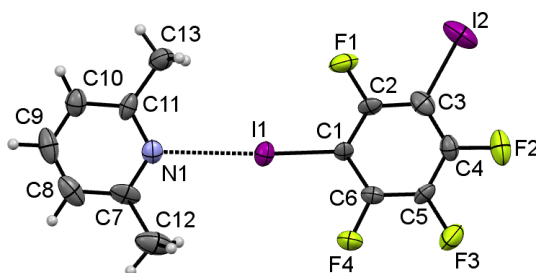
Slika D4. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (12tfib)(246kol)₂. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



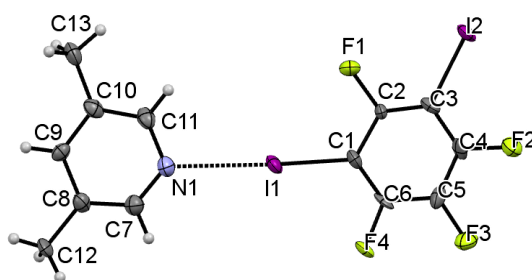
Slika D5. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (12tfib)(kin). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



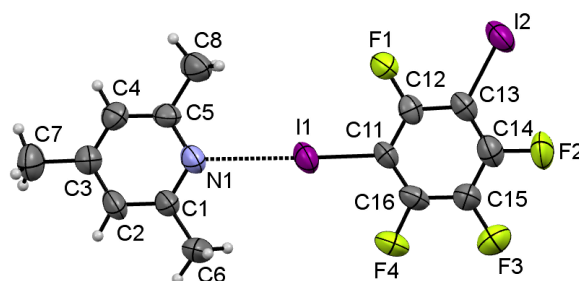
Slika D6. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (13tfib)(24lut). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



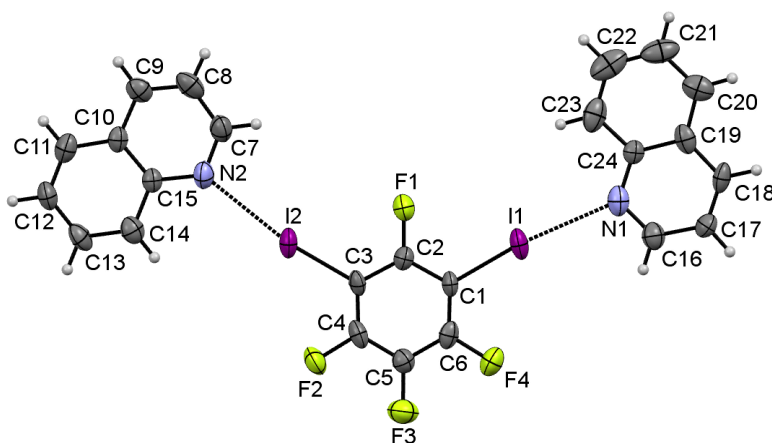
Slika D7. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (13tfib)(26lut). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



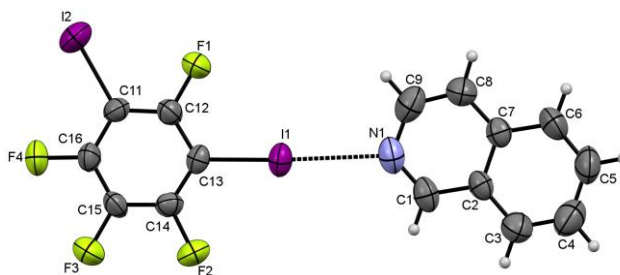
Slika D8. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (13tfib)(35lut). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



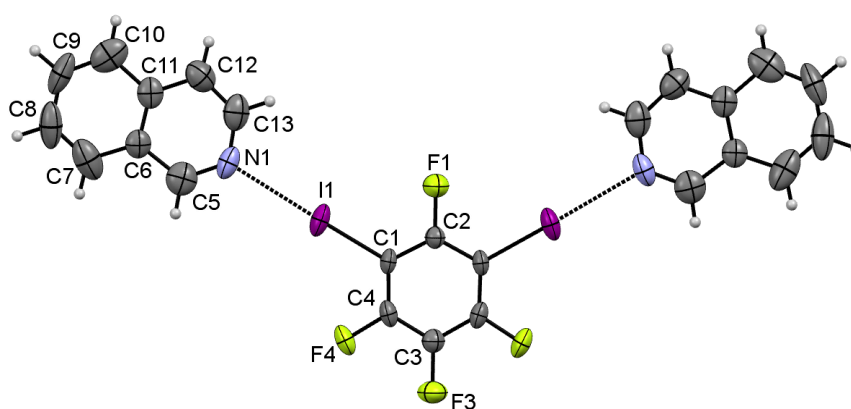
Slika D9. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (13tfib)(246kol). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



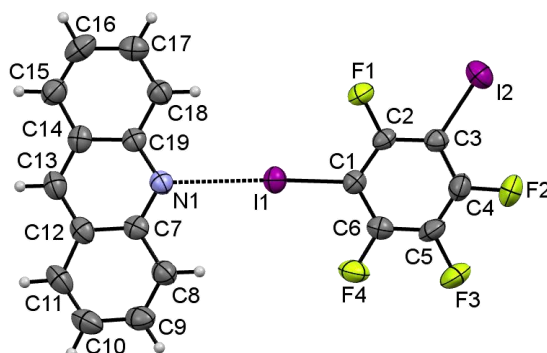
Slika D10. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (13tfib)(kin)₂. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



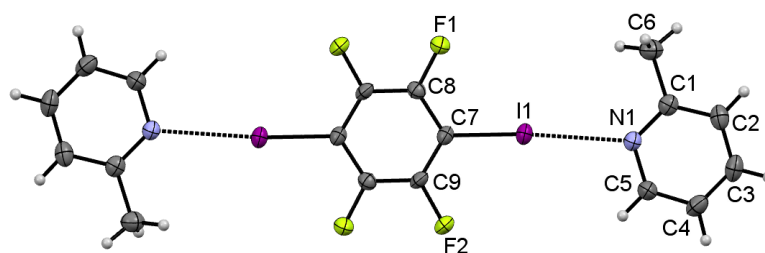
Slika D11. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(13tfib)(ikin)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



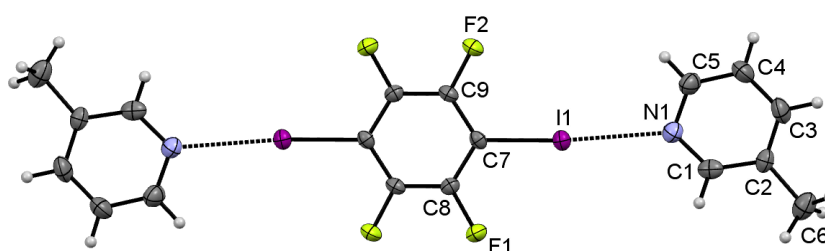
Slika D11. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(13tfib)(ikin)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



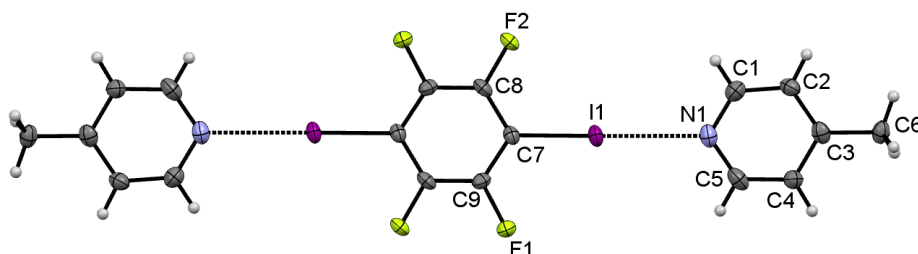
Slika D12. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(13tfib)(akr)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



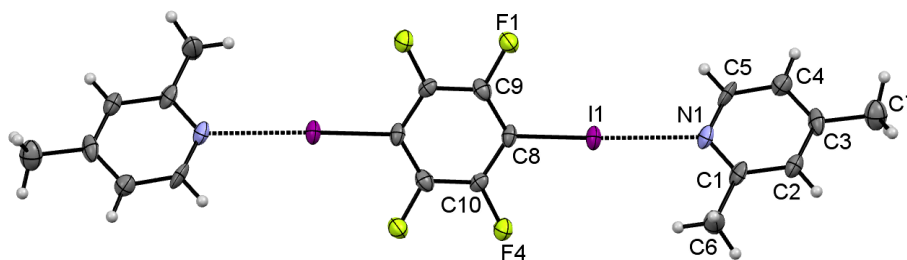
Slika D13. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(2pik)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



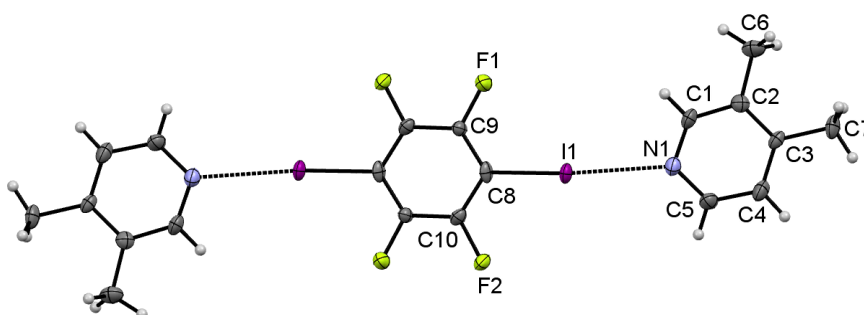
Slika D14. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(3pik)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



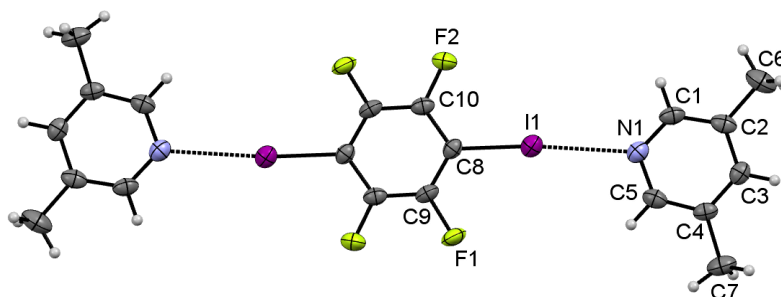
Slika D15. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(4pik)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



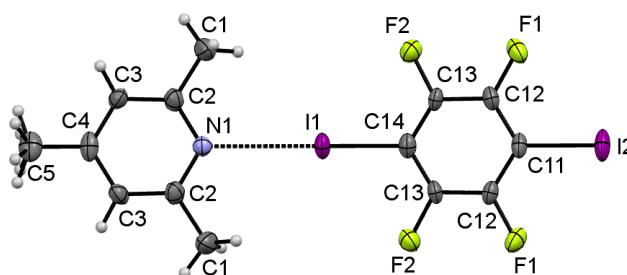
Slika D16. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(24lut)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



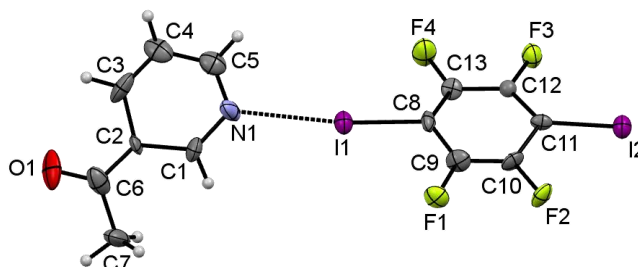
Slika D17. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(34lut)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



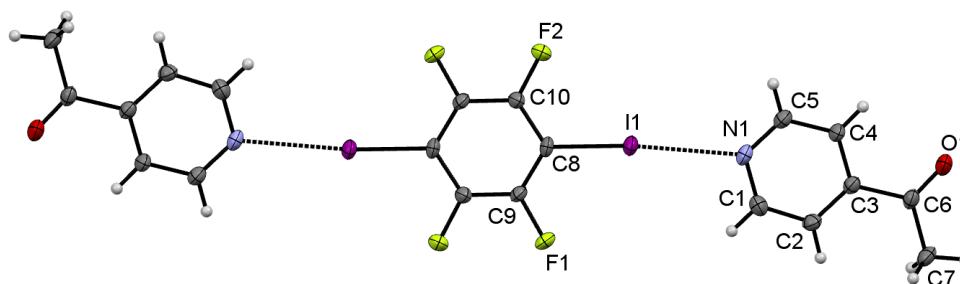
Slika D18. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(35lut)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



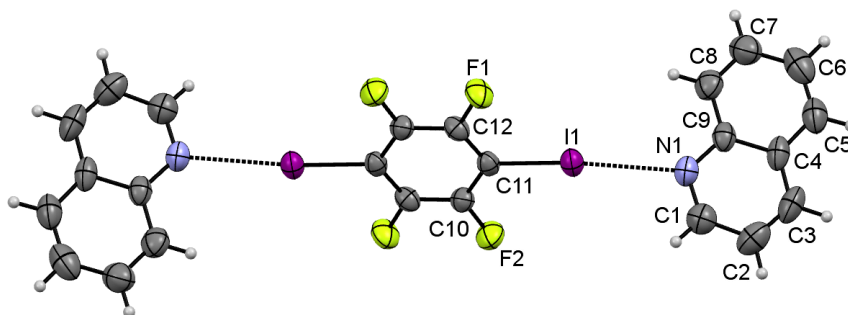
Slika D19. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (14tfib)(246kol). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



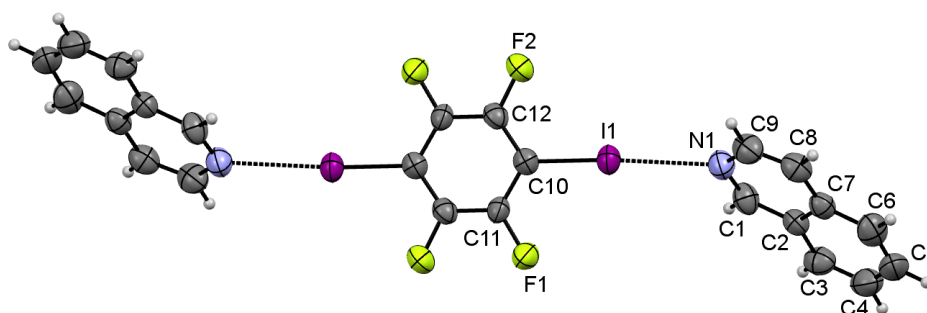
Slika D20. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (14tfib)(3acp). Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



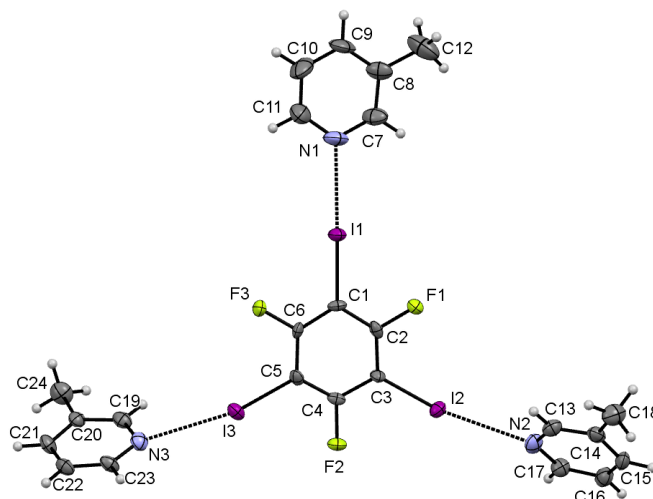
Slika D21. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu (14tfib)(4acp)₂. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



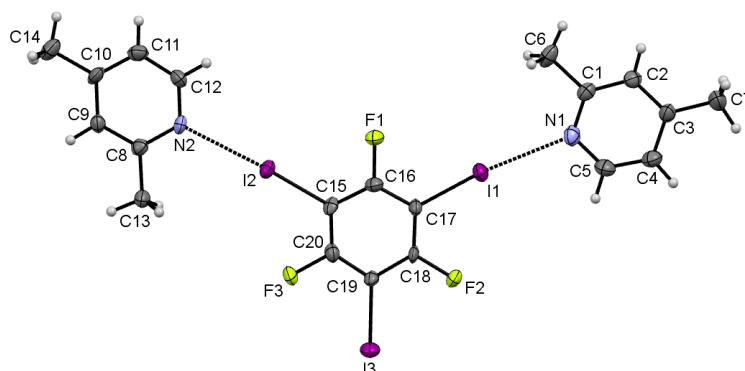
Slika D22. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(kin)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



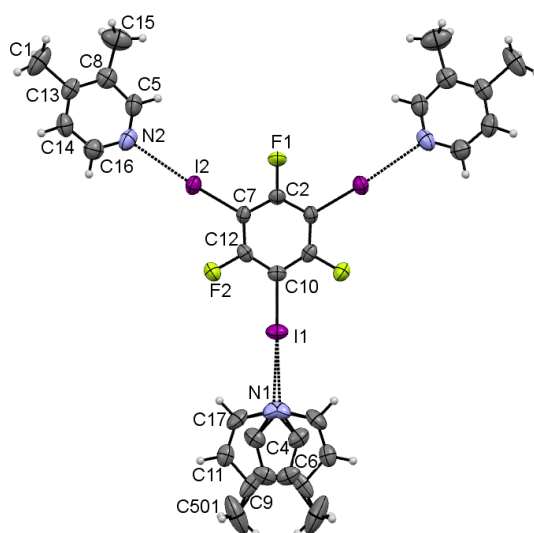
Slika D23. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(14tfib)(ikin)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



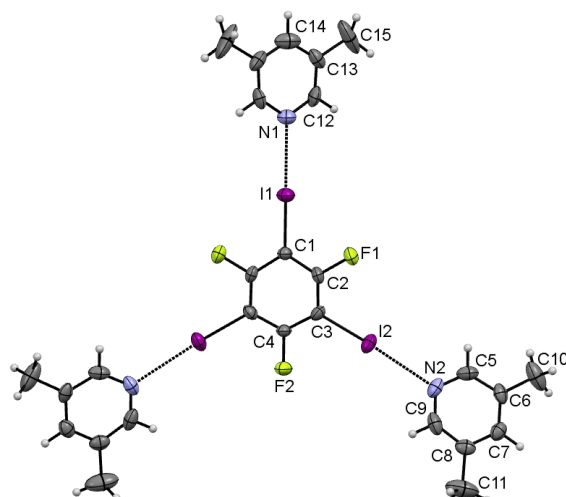
Slika D24. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135tftib)(3pik)₃**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



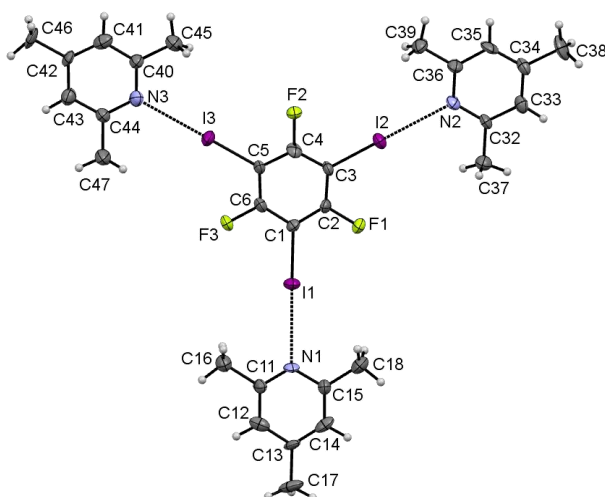
Slika D25. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135ftib)(24lut)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



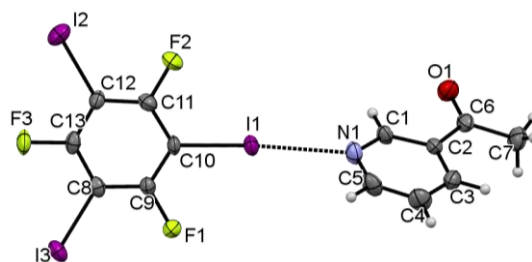
Slika D26. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135ftib)(34lut)₃** s uneređenom molekulom 3,4-lutidina preko ravnine simetrije. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



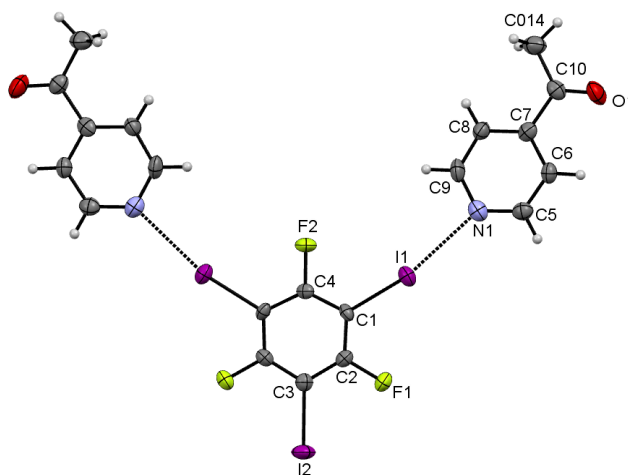
Slika D27. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu $(135ftib)(35lut)_3$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



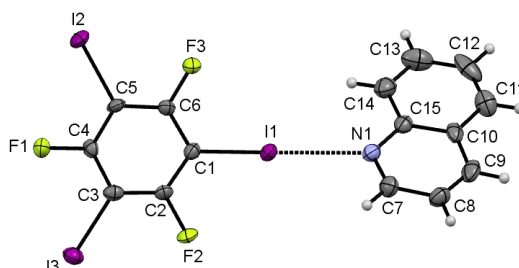
Slika D28. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu $(135ftib)(246kol)_3$. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



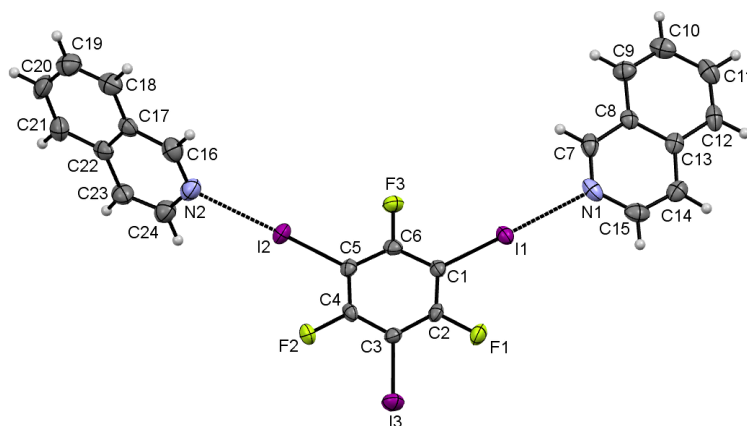
Slika D29. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135tftib)(3acp)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



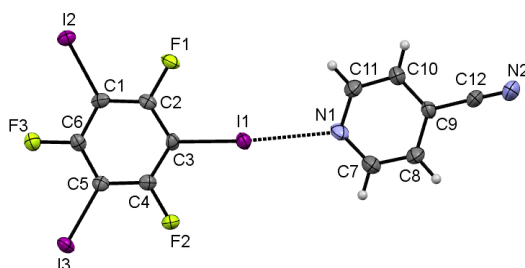
Slika D30. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135tftib)(4acp)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



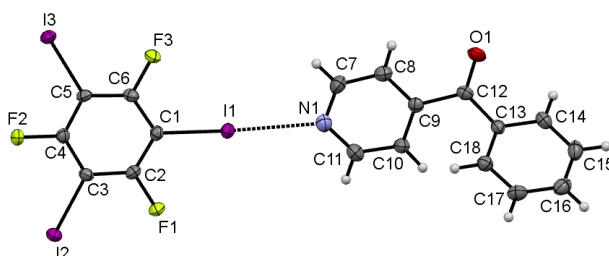
Slika D31. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135tftib)(kin)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



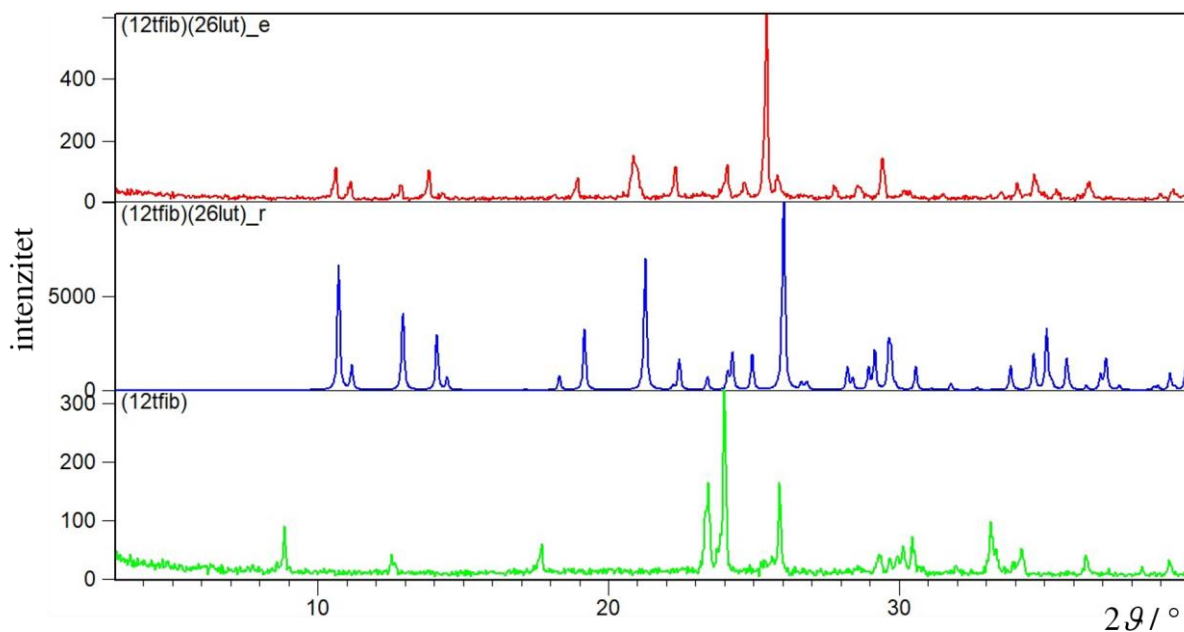
Slika D32. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135ftib)(ikin)₂**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



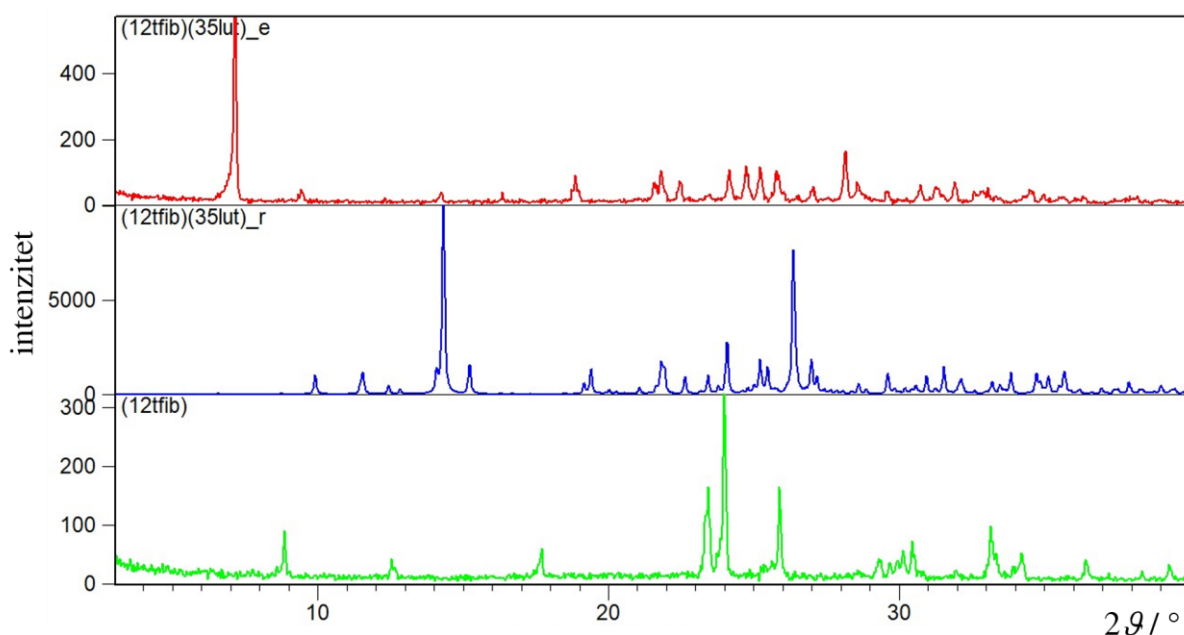
Slika D33. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135ftib)(4cnp)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



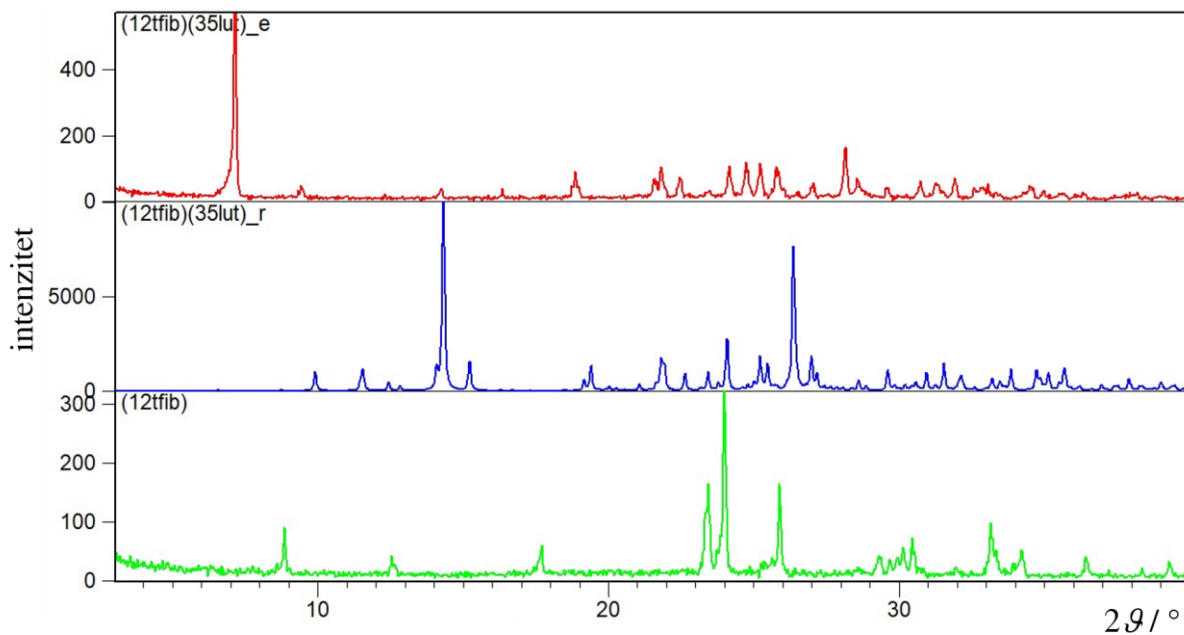
Slika D34. ORTEP prikaz supramolekulskog kompleksa s halogenskim vezama u kokristalu **(135ftib)(4bzp)**. Elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog polumjera.



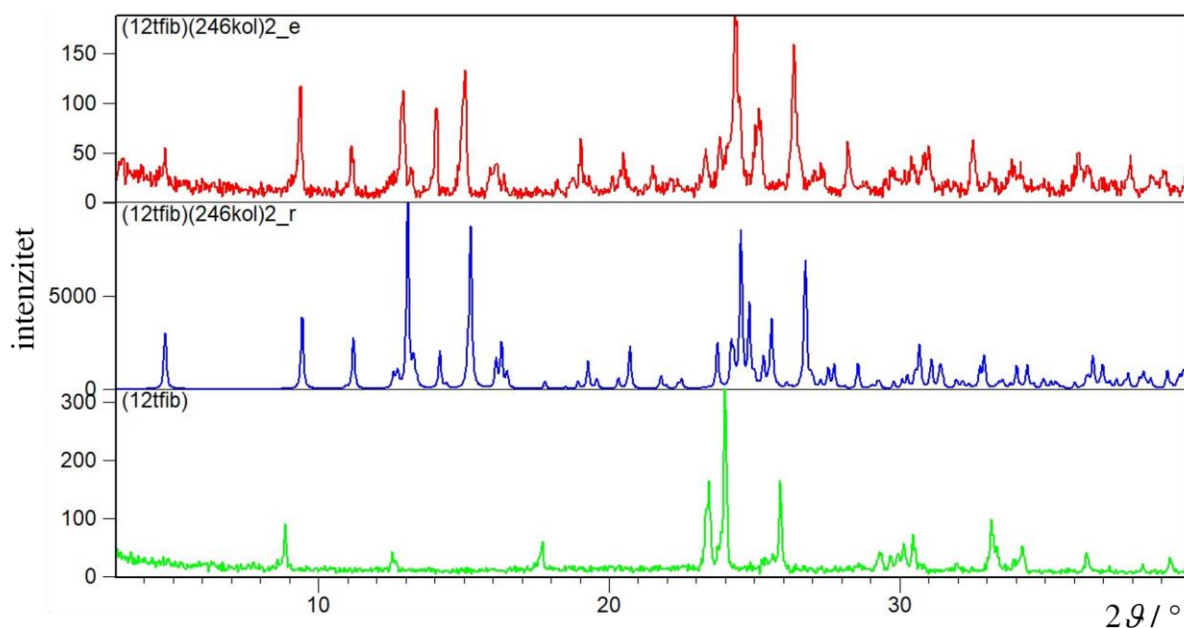
Slika D35. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(12tfib)(26lut)** dobivenog mljevenjem ((**12tfib**)(**26lut**)_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**12tfib**)(**26lut**)_r) i difraktogramom donora halogenske veze **12tfib**.



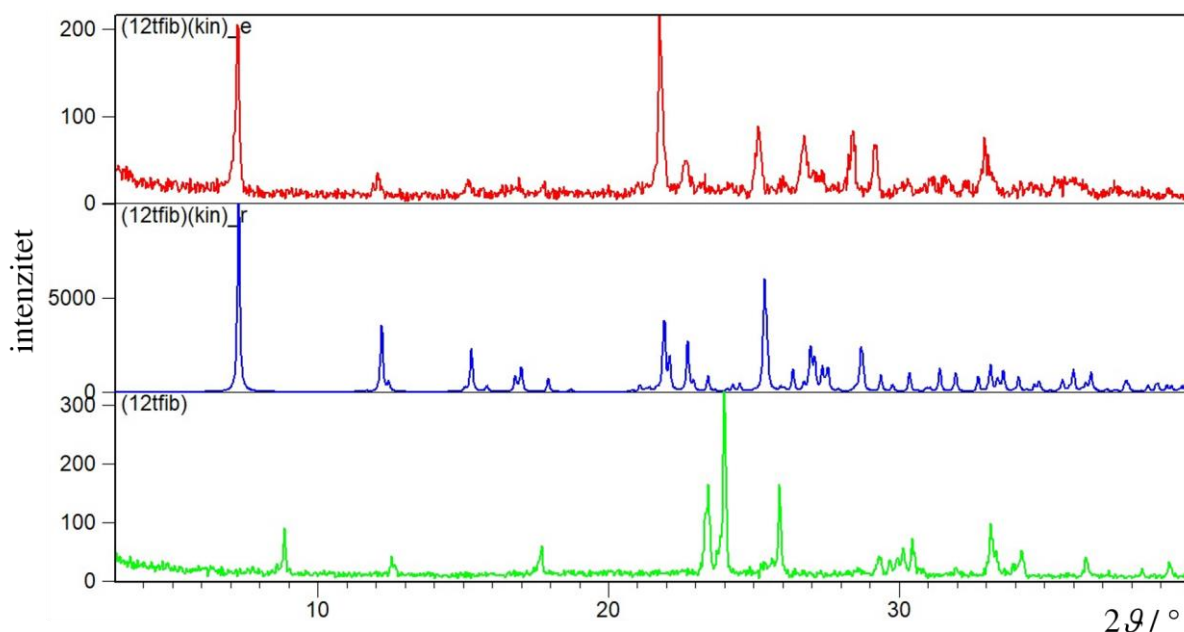
Slika D36. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(12tfib)(34lut)₂** dobivenog mljevenjem ((**12tfib**)(**34lut**)₂_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**12tfib**)(**34lut**)₂_r) i difraktogramom donora halogenske veze **12tfib**.



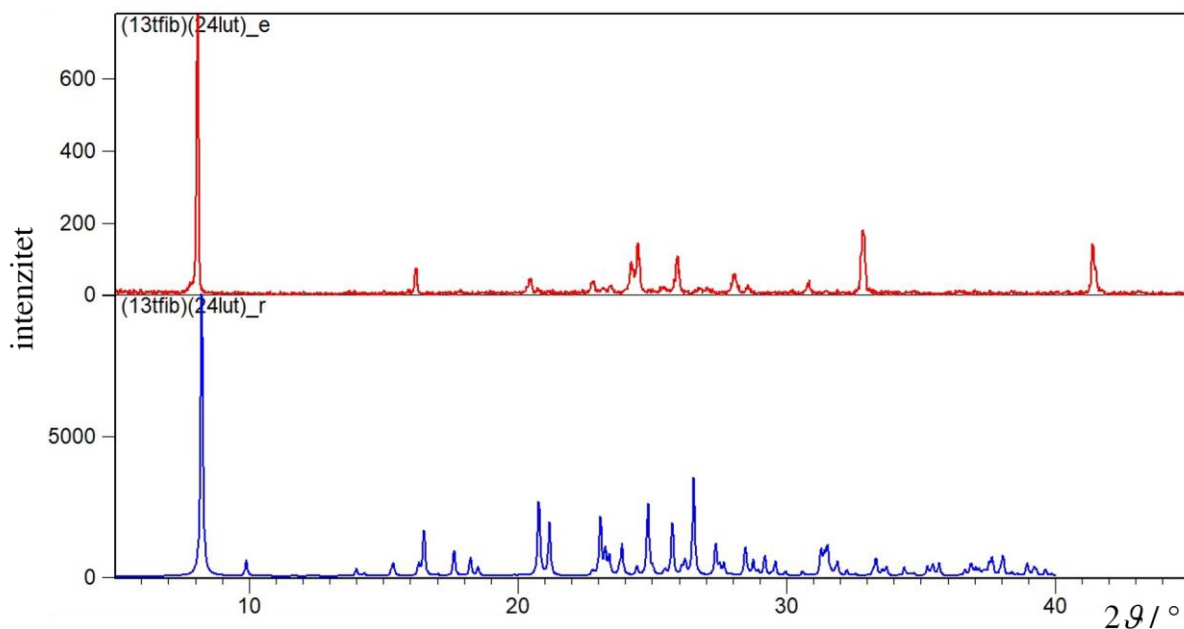
Slika D37. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(12\text{tfib})(35\text{lut})$ dobivenog mljevenjem ($(12\text{tfib})(35\text{lut})_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(12\text{tfib})(35\text{lut})_r$) i difraktogramom donora halogenske veze 12tfib .



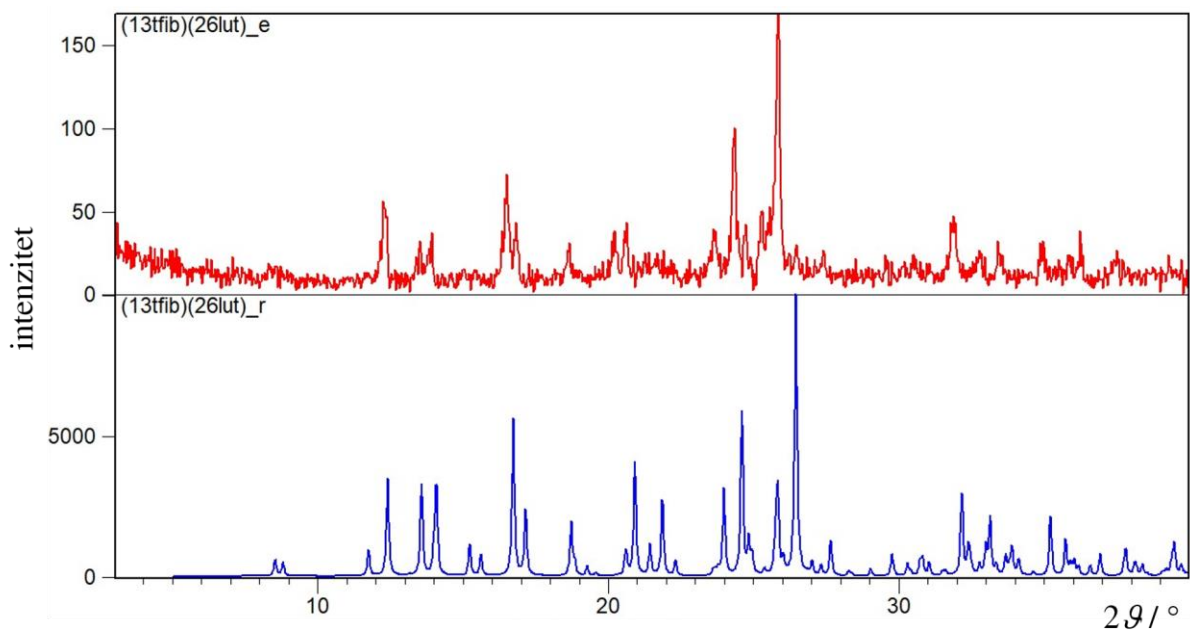
Slika D38. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(12\text{tfib})(246\text{kol})_2$ dobivenog mljevenjem ($(12\text{tfib})(246\text{kol})2_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(12\text{tfib})(246\text{kol})2_r$) i difraktogramom donora halogenske veze 12tfib .



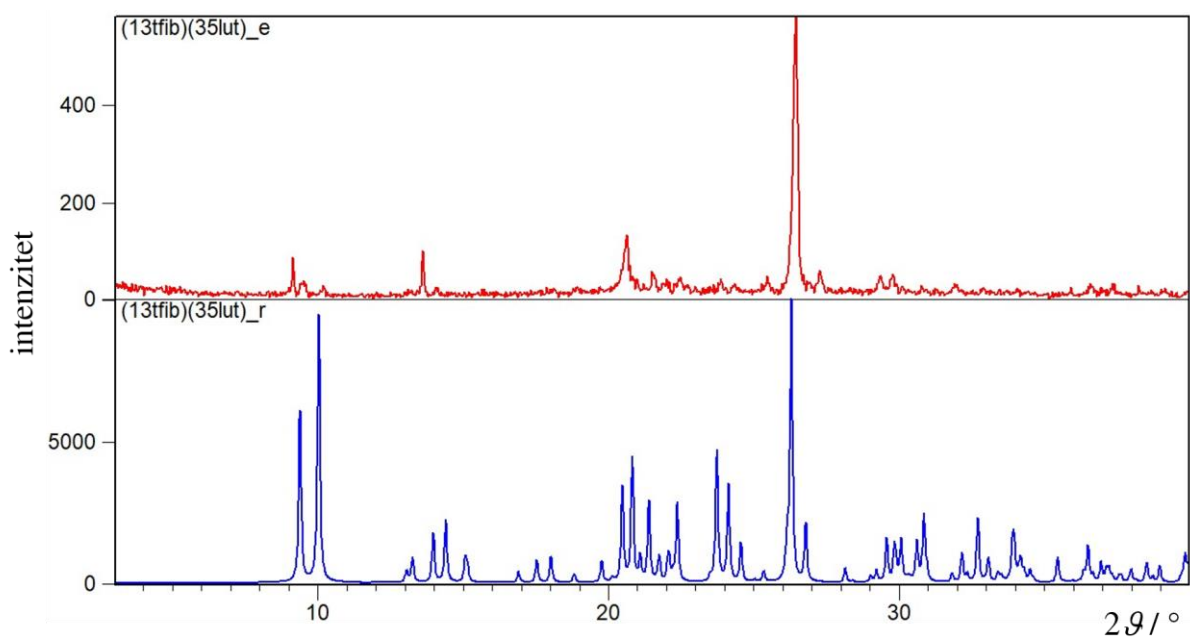
Slika D39. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(12tfib)(kin)** dobivenog mljevenjem (**(12tfib)(kin)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(12tfib)(kin)_r**) i difraktogramom donora halogenske veze **12tfib**.



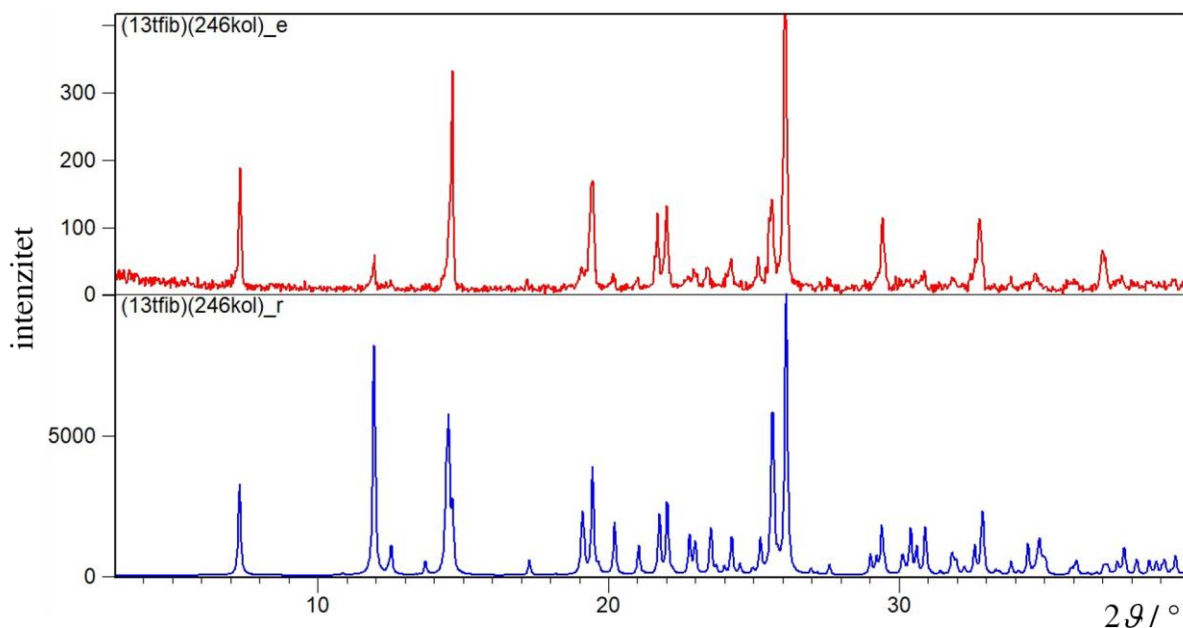
Slika D40. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(24lut)** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata (**(13tfib)(24lut)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(13tfib)(24lut)_r**).



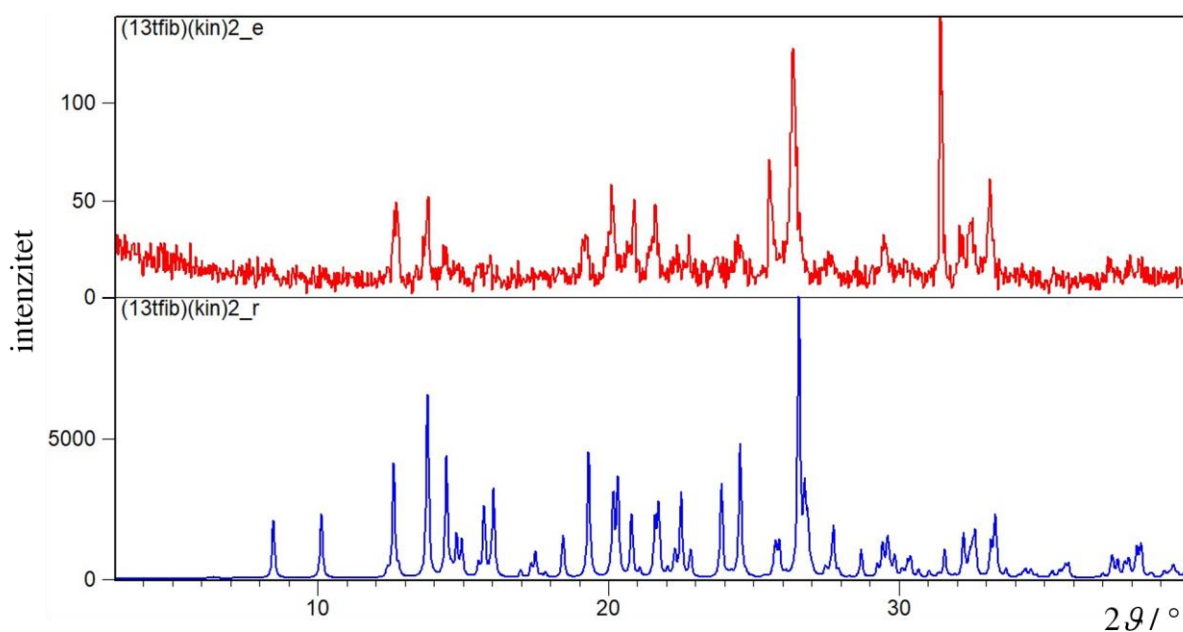
Slika D41. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(26lut)** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata (**(13tfib)(26lut)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(13tfib)(26lut)_r**).



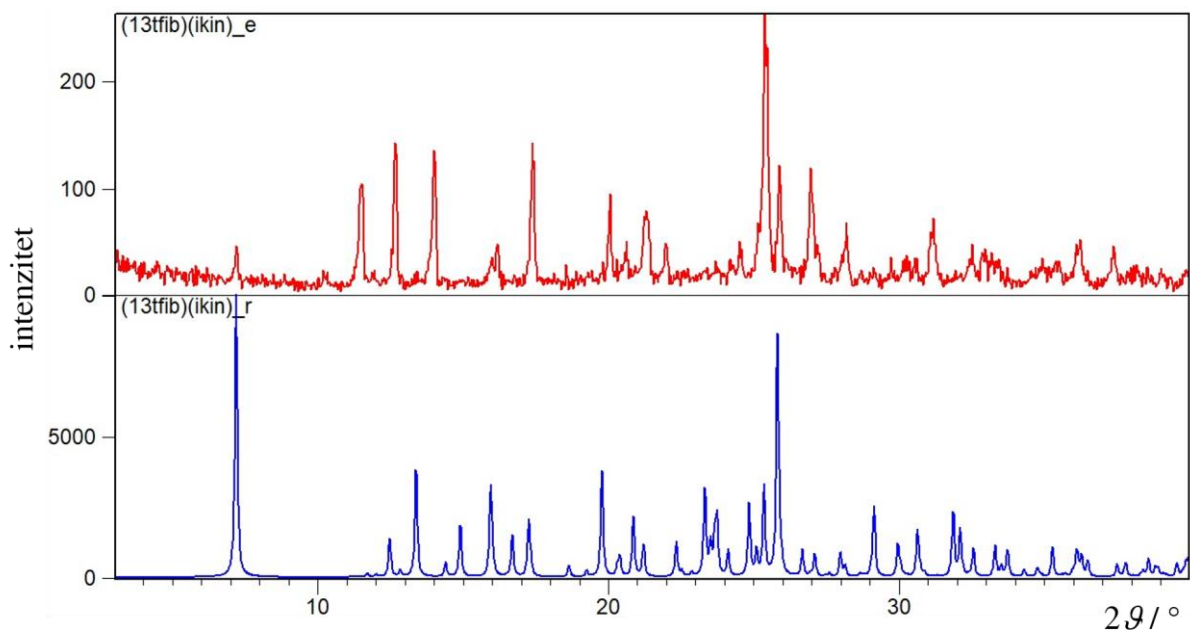
Slika D42. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(35lut)** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata (**(13tfib)(35lut)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(13tfib)(35lut)_r**).



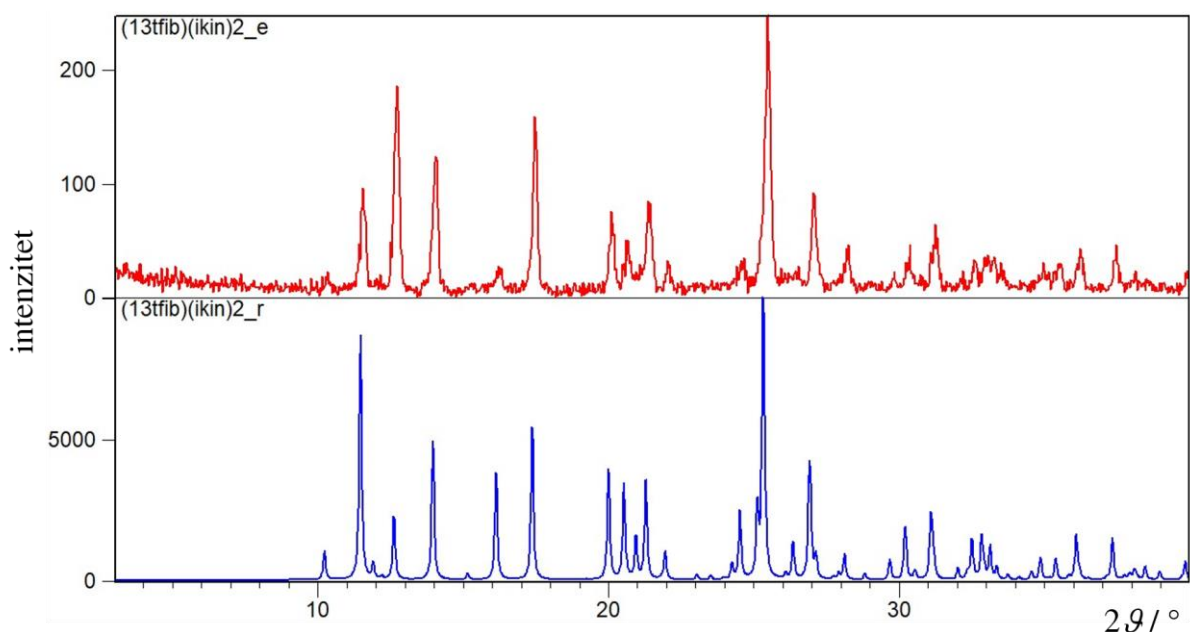
Slika D43. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(246kol)** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata (**(13tfib)(kol)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(13tfib)(kol)_r**).



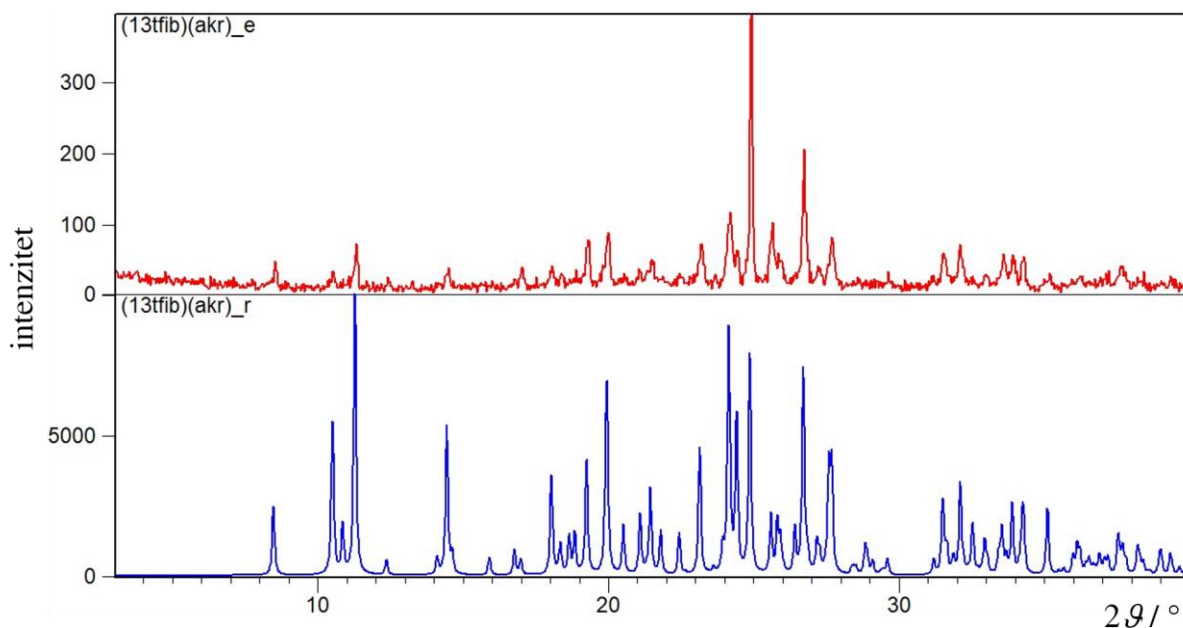
Slika D44. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(kin)₂** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata (**(13tfib)(kin)₂_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(13tfib)(kin)₂_r**).



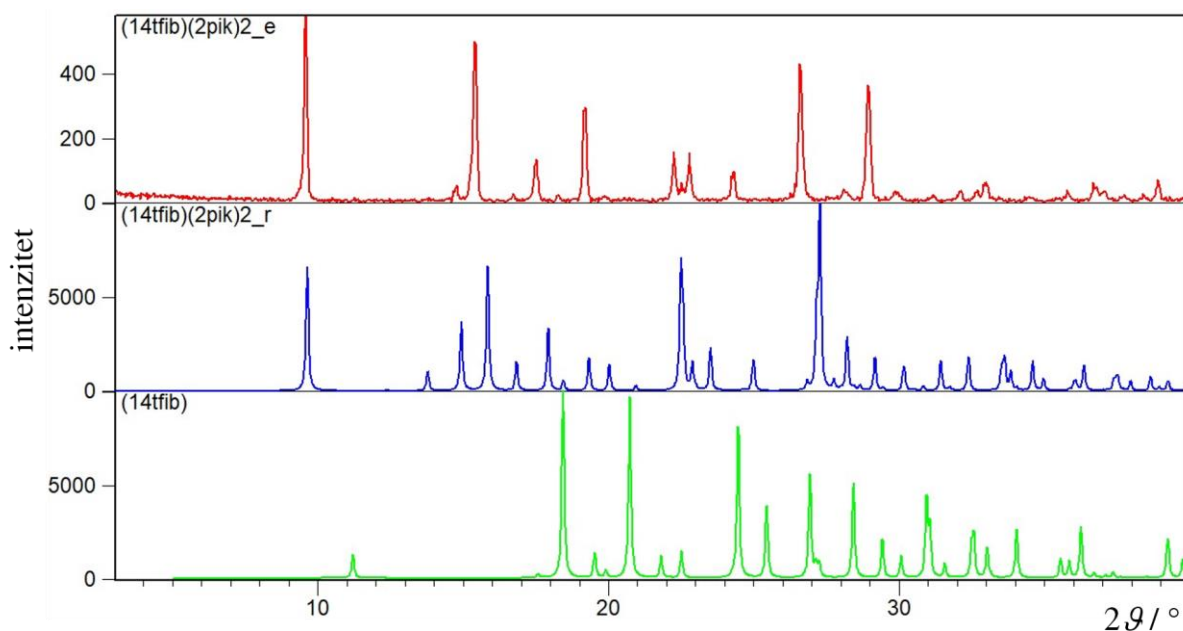
Slika D45. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(ikin)** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata ((**13tfib)(ikin)**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**13tfib)(ikin)**_r).



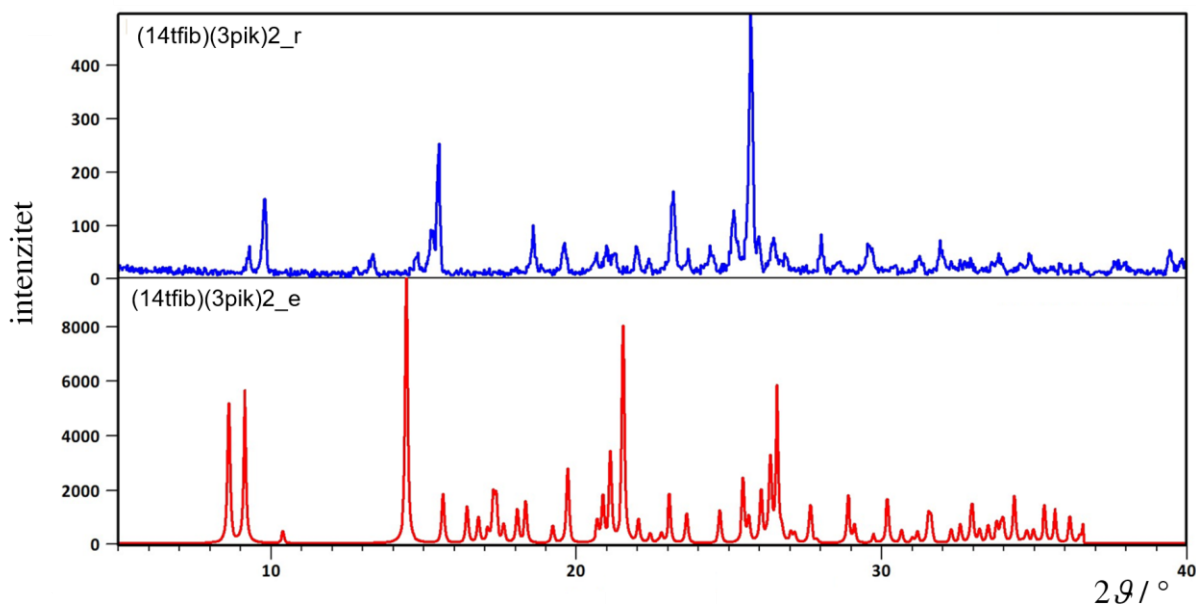
Slika D46. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(ikin)₂** dobivenog sintezom iz tekućih reaktanata ((**13tfib)(ikin)₂**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**13tfib)(ikin)₂**_r).



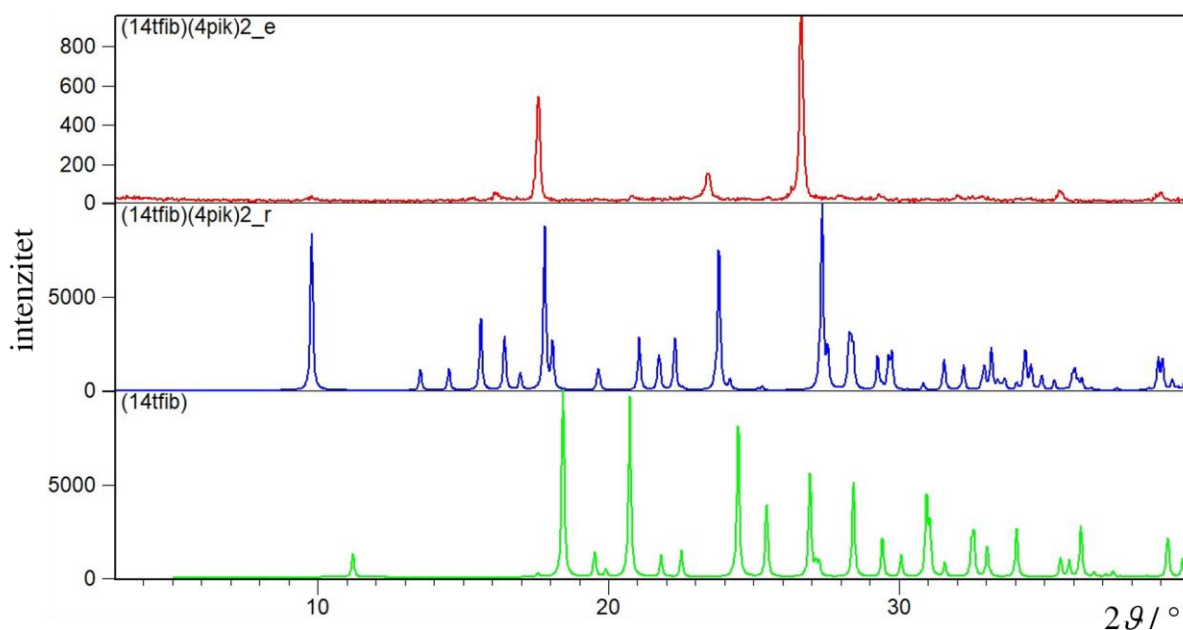
Slika D47. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(13tfib)(akr)** dobivenog mljevenjem ((**13tfib)(akr)**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**13tfib)(akr)**_r).



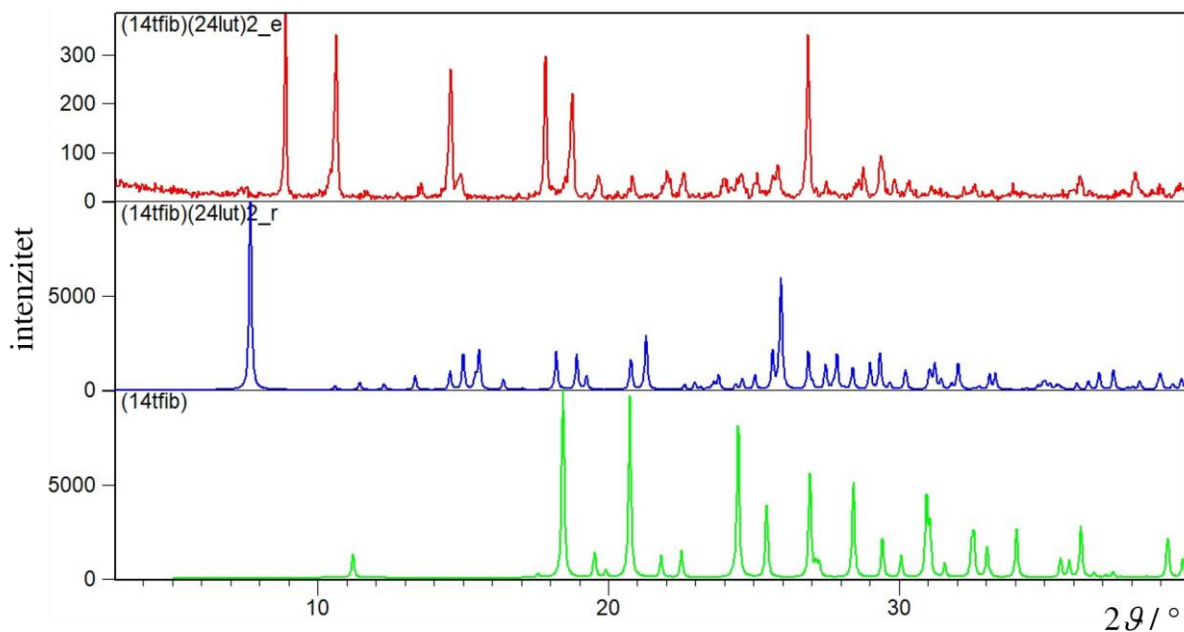
Slika D48. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(2pik)₂** dobivenog mljevenjem ((**14tfib)(2pik)₂**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**14tfib)(2pik)₂**_r) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



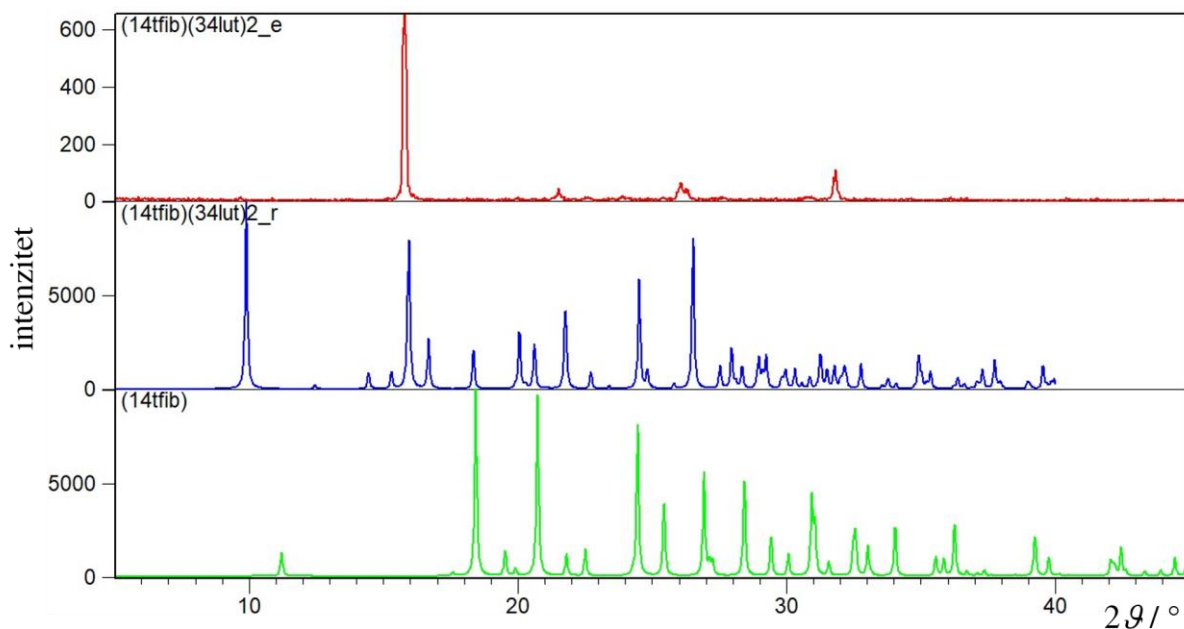
Slika D49. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(14\text{tfib})(3\text{pik})_2$ dobivenog mljevenjem ($(14\text{tfib})(3\text{pik})_2\text{_e}$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(14\text{tfib})(3\text{acp})_2\text{_r}$).



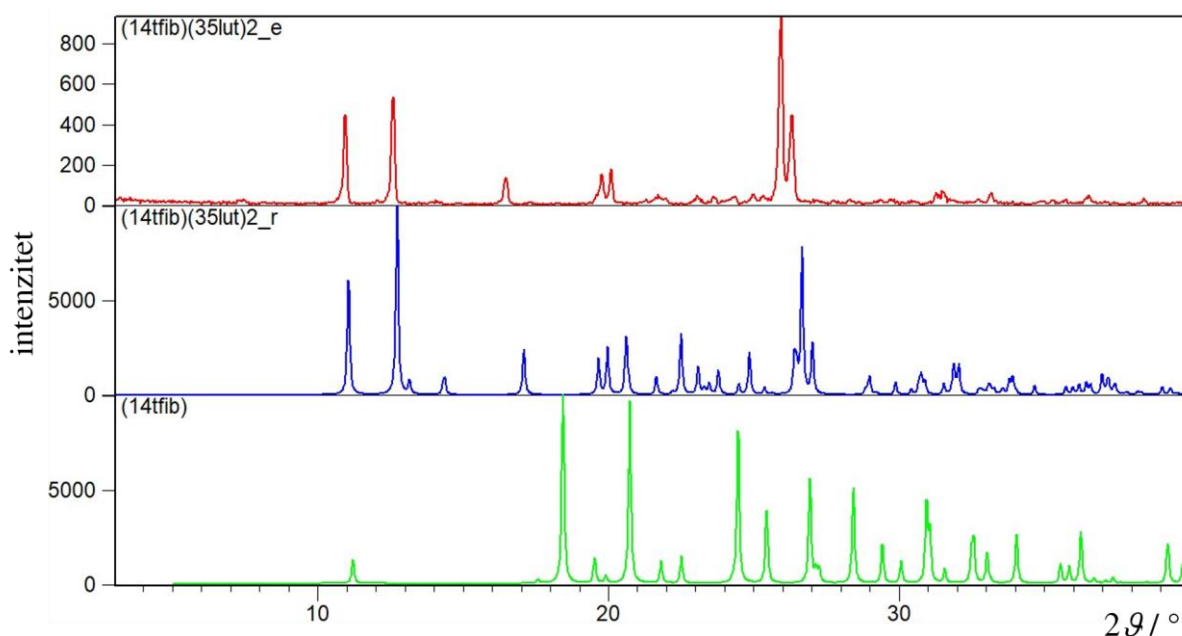
Slika D50. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(14\text{tfib})(4\text{pik})_2$ dobivenog mljevenjem ($(14\text{tfib})(4\text{pik})_2\text{_e}$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(14\text{tfib})(4\text{acp})_2\text{_r}$) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



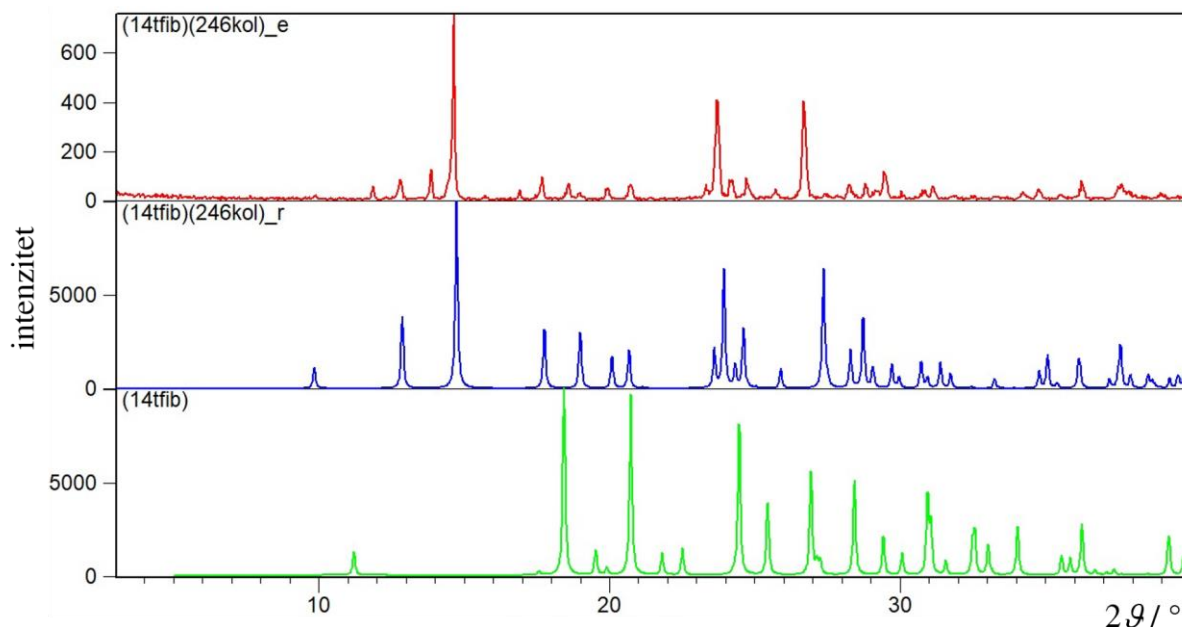
Slika D51. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(24lut)₂** dobivenog mljevenjem (**(14tfib)(24lut)_{2_e}**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(14tfib)(24lut)_{2_r}**) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



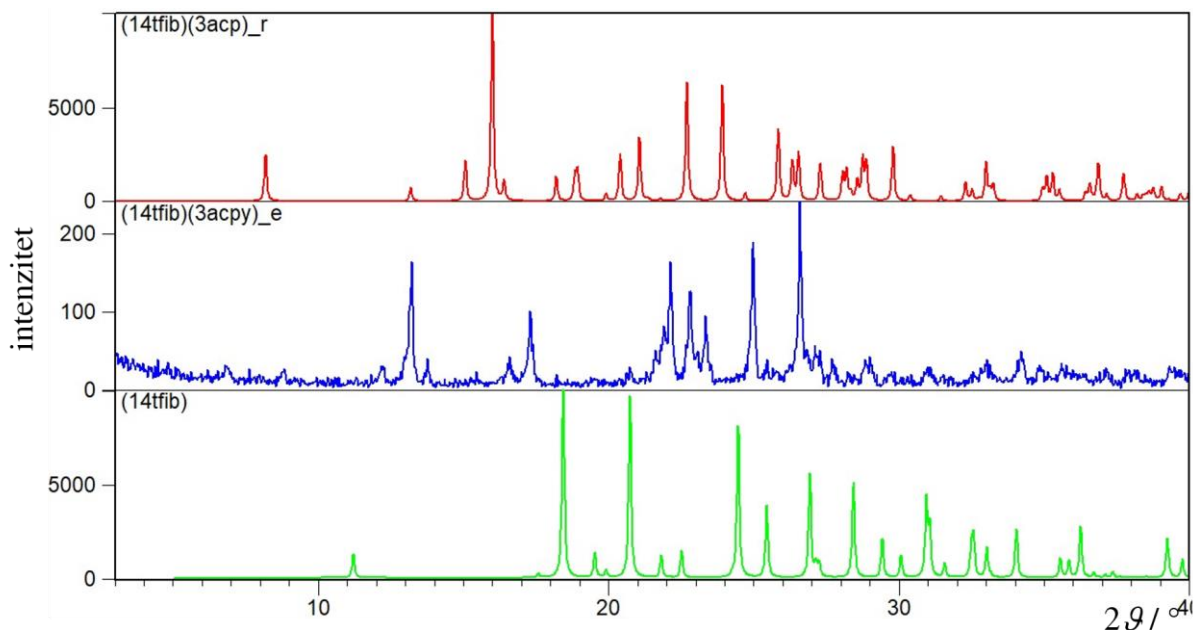
Slika D52. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(34lut)₂** dobivenog mljevenjem (**(14tfib)(34lut)_{2_e}**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(14tfib)(34lut)_{2_r}**) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



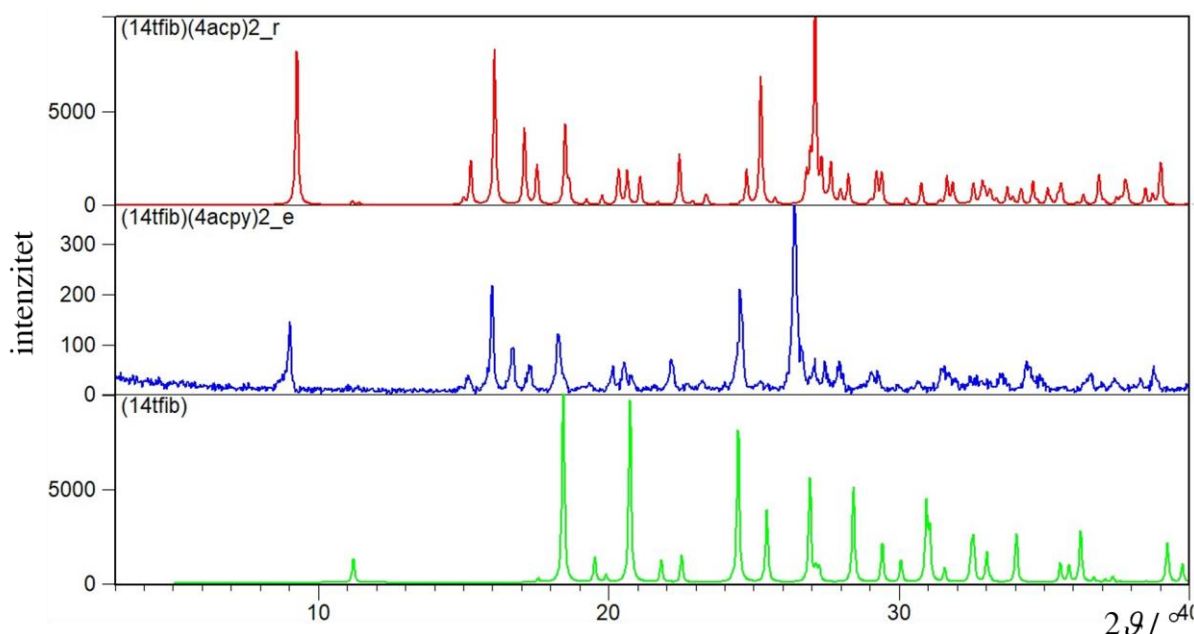
Slika D53. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(35lut)₂** dobivenog mljevenjem (**(14tfib)(35lut)₂_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(14tfib)(35lut)₂_r**) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



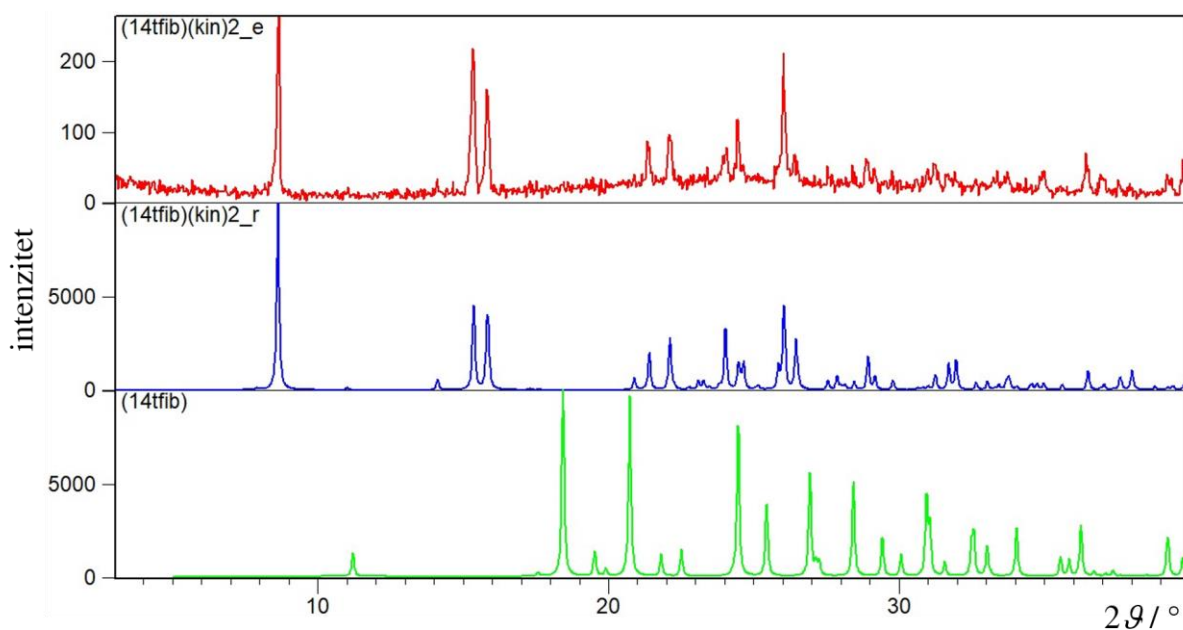
Slika D54. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(246kol)** dobivenog mljevenjem (**(14tfib)(kol)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(14tfib)(kol)_r**) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



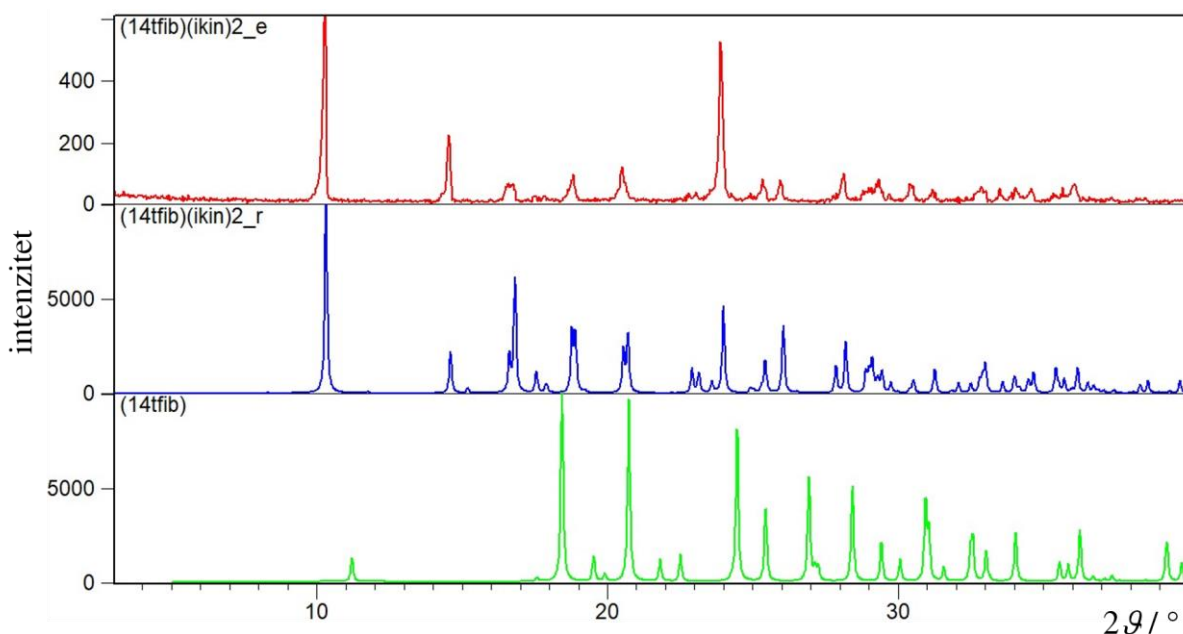
Slika 55. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(3acp)** dobivenog mljevenjem ((**14tfib)(3acp)**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**14tfib)(3acp)**_r) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



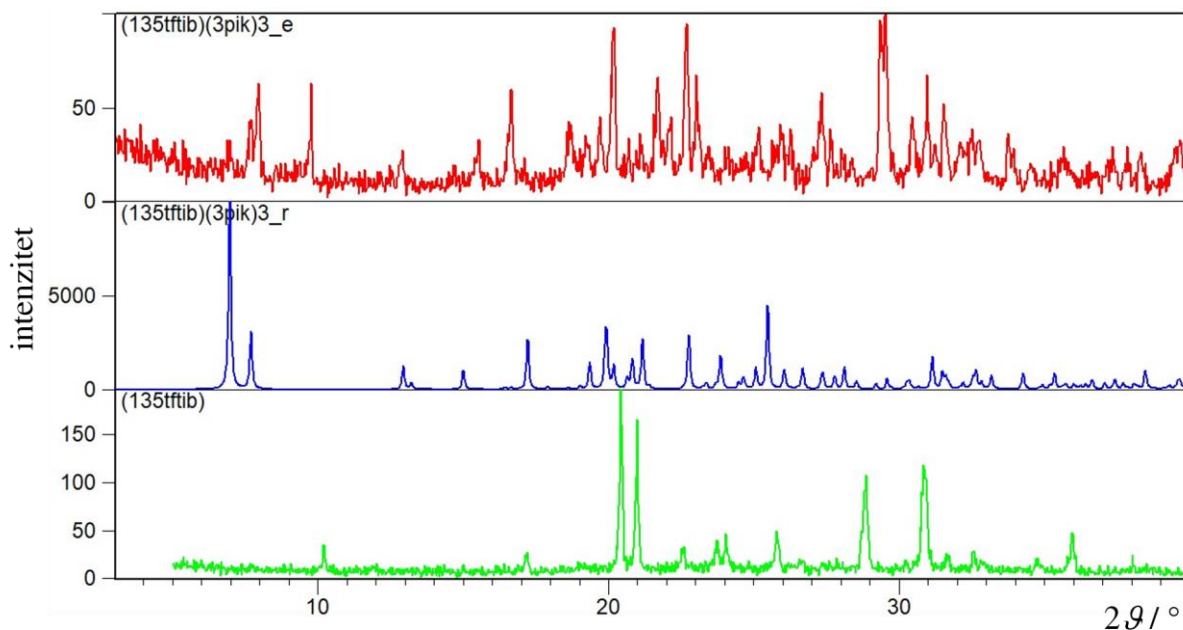
Slika D56. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(4acp)₂** dobivenog mljevenjem ((**14tfib)(4acp)₂**_e) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**14tfib)(4acp)₂**_r) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



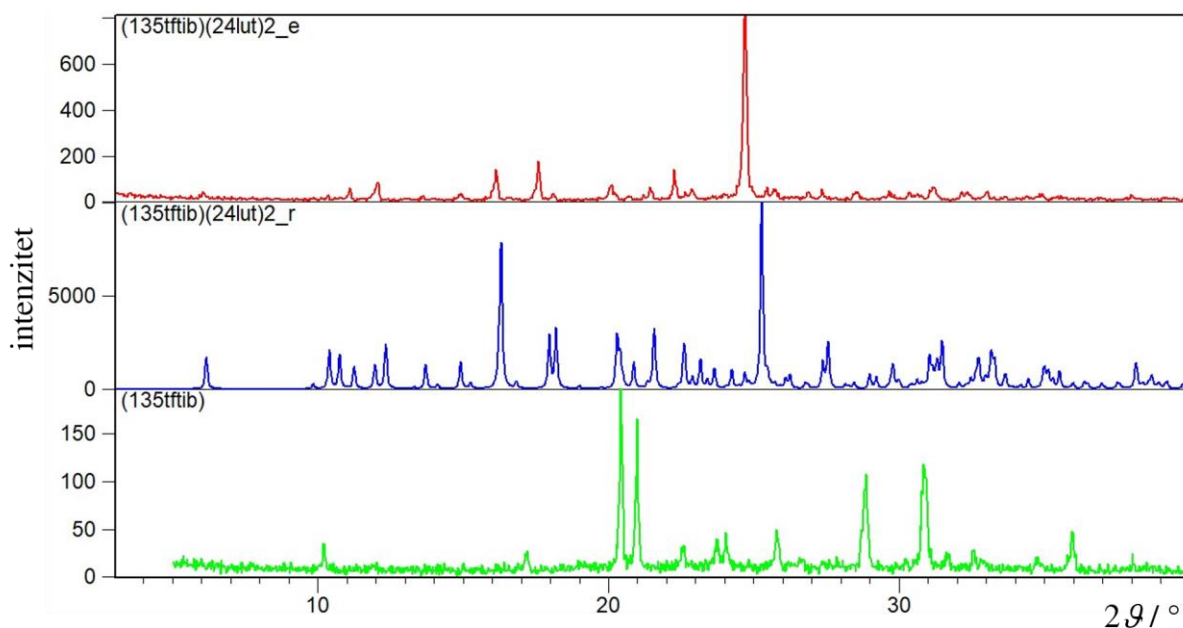
Slika D57. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(kin)₂** dobivenog mljevenjem ((**14tfib**)(**kin**)_{2_e}) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**14tfib**)(**kin**)_{2_r}) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



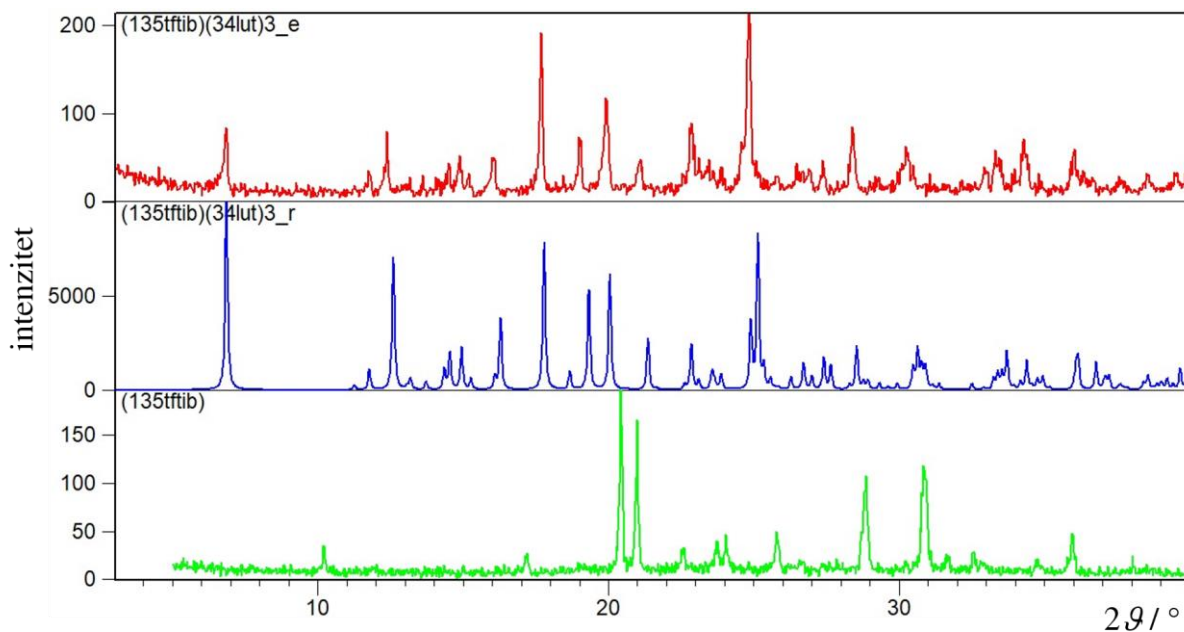
Slika D58. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(14tfib)(ikin)₂** dobivenog mljevenjem ((**14tfib**)(**ikin**)_{2_e}) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ((**14tfib**)(**ikin**)_{2_r}) i difraktogramom donora halogenske veze **14tfib**.



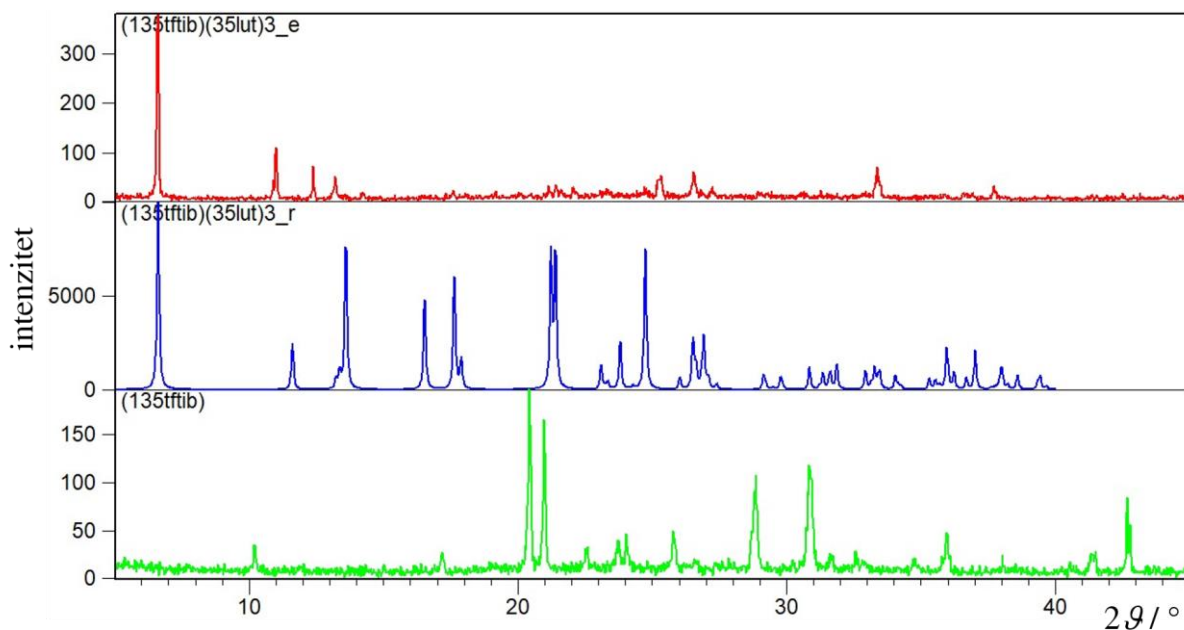
Slika D59. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135tftib)(3pik)_3$ dobivenog mljevenjem ($(135tftib)(3pik)_3_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135tftib)(3pik)_3_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135tftib**.



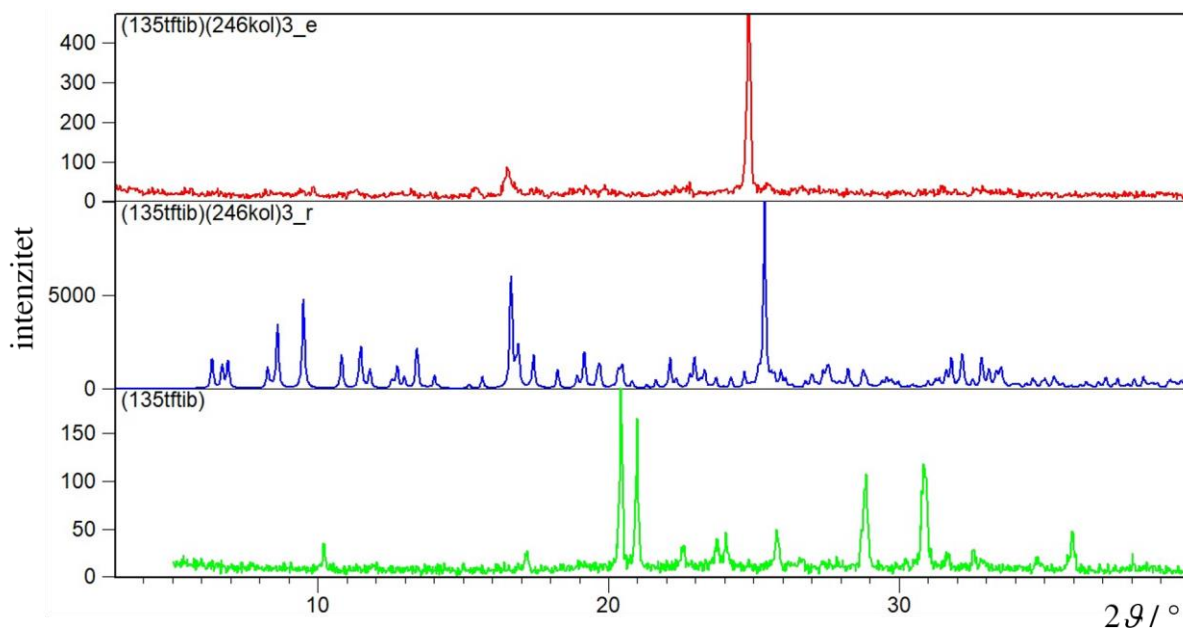
Slika D60. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135tftib)(24lut)_2$ dobivenog mljevenjem ($(135tftib)(24lut)_2_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135tftib)(24lut)_2_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135tftib**.



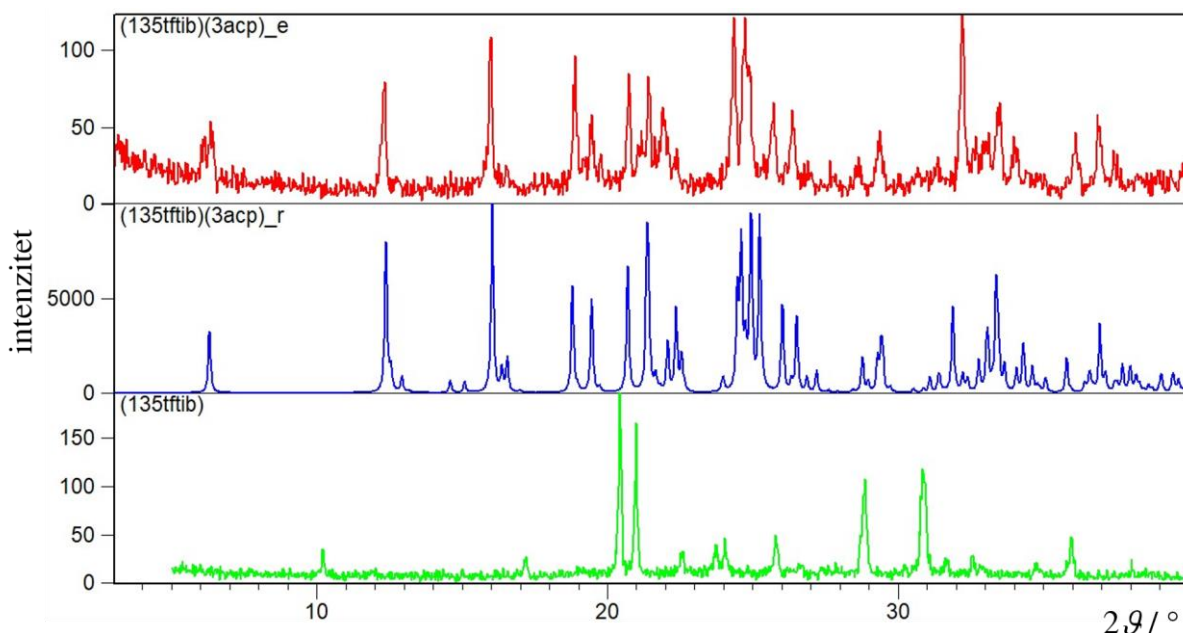
Slika D61. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135ftib)(34lut)_3$ dobivenog mljevenjem ($(135ftib)(34lut)_3_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135ftib)(34lut)_3_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



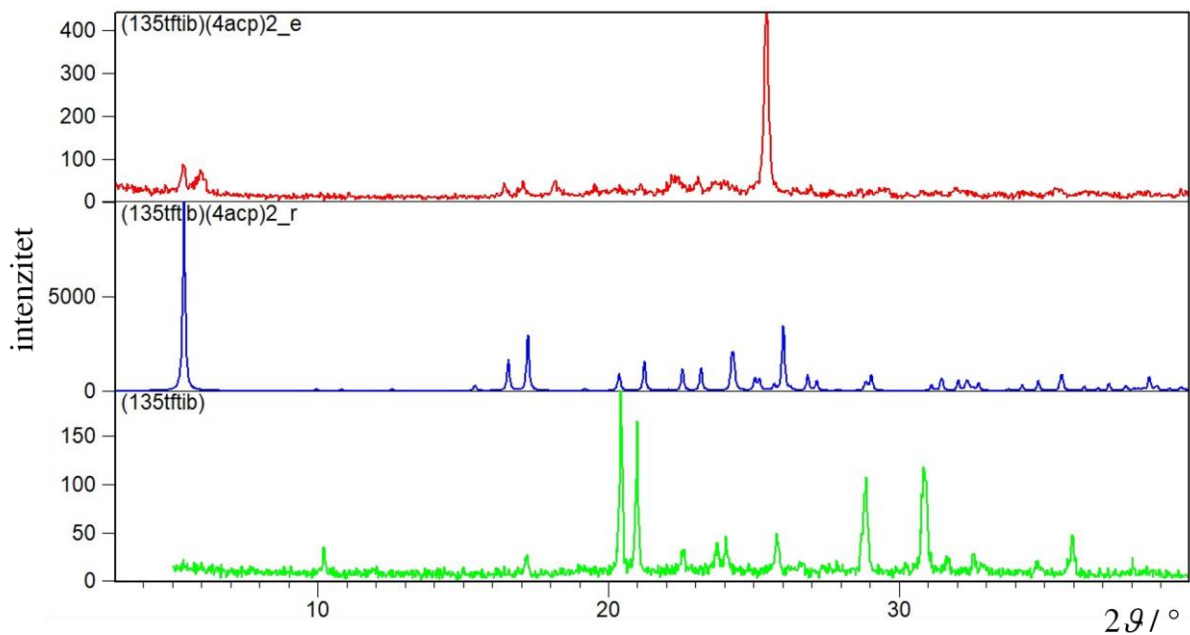
Slika D62. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135ftib)(35lut)_3$ dobivenog mljevenjem ($(135ftib)(35lut)_3_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135ftib)(35lut)_3_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



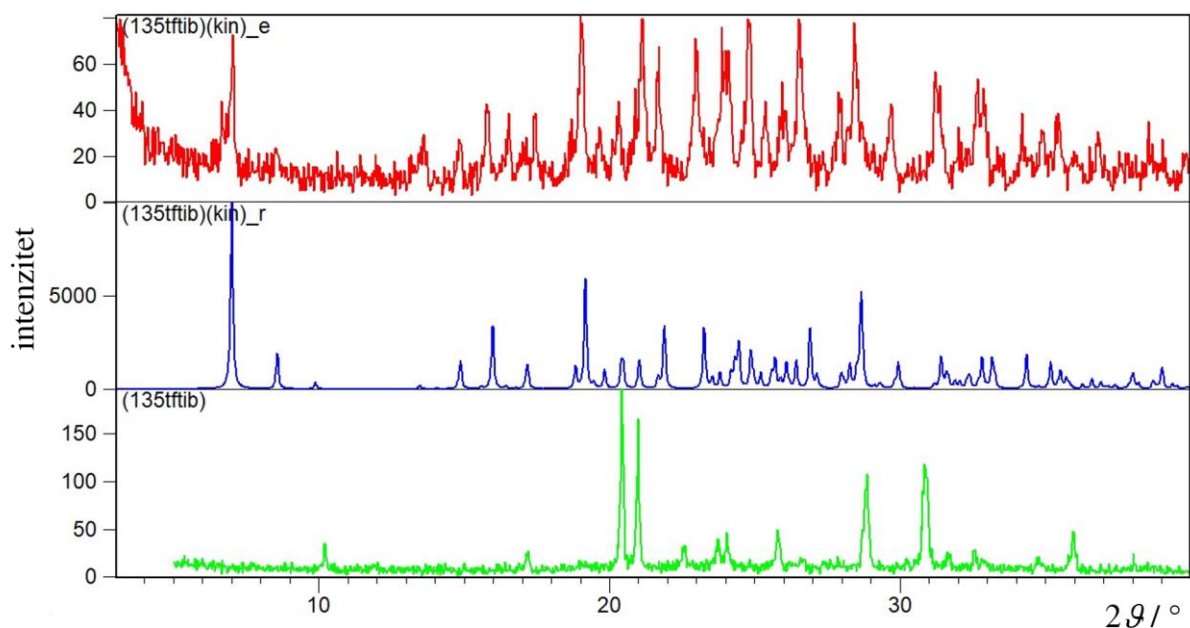
Slika D63. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135ftib)(246kol)_3$ dobivenog mljevenjem ($(135ftib)(kol)_3_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135ftib)(kol)_3_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



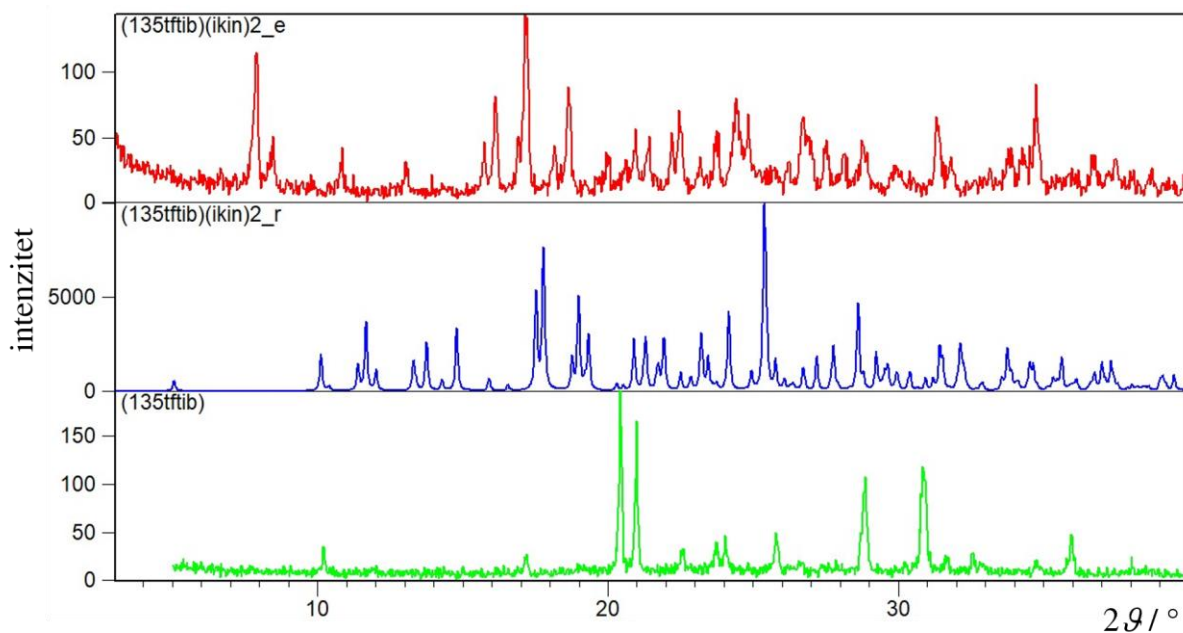
Slika D64. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135ftib)(3acp)$ dobivenog mljevenjem ($(135ftib)(3acp)_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135ftib)(3acp)_r$) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



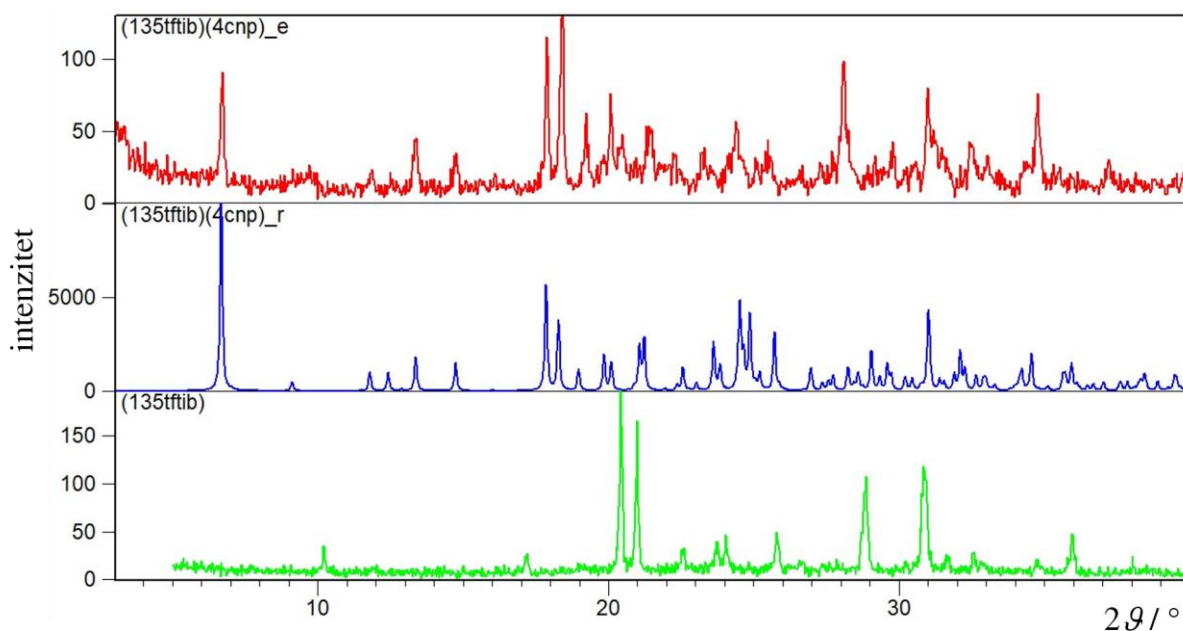
Slika D65. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135\text{tfib})(4\text{acp})_2$ dobivenog mljevenjem ($(135\text{tfib})(4\text{acp})_2\text{_e}$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135\text{tfib})(4\text{acp})_2\text{_r}$) i difraktogramom donora halogenske veze 135tfib .



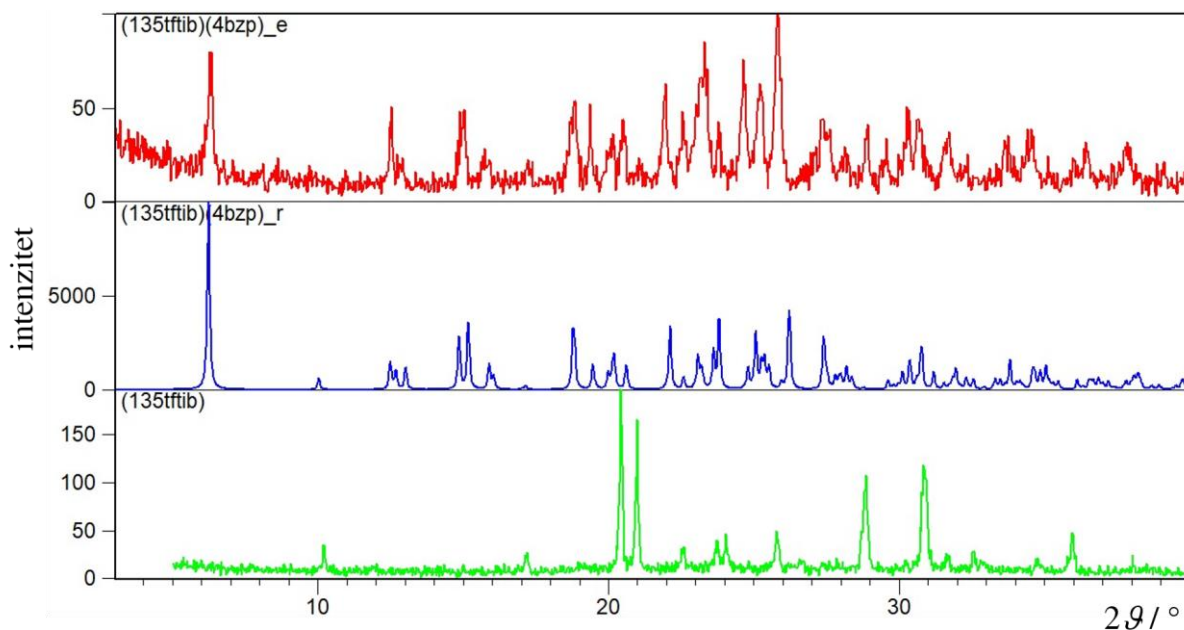
Slika D66. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135\text{tfib})(\text{kin})$ dobivenog mljevenjem ($(135\text{tfib})(\text{kin})\text{_e}$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135\text{tfib})(\text{kin})\text{_r}$) i difraktogramom donora halogenske veze 135tfib .



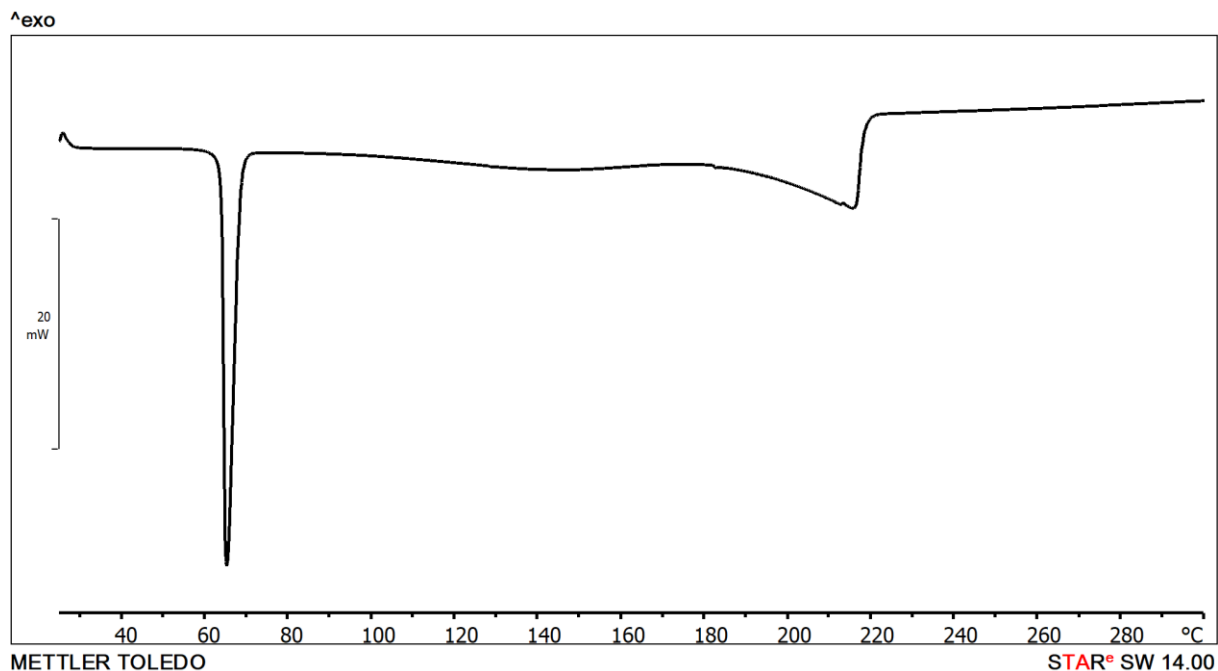
Slika D67. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(135ftib)(ikin)₂** dobivenog mljevenjem (**(135ftib)(ikin)₂_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(135ftib)(ikin)₂_r**) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



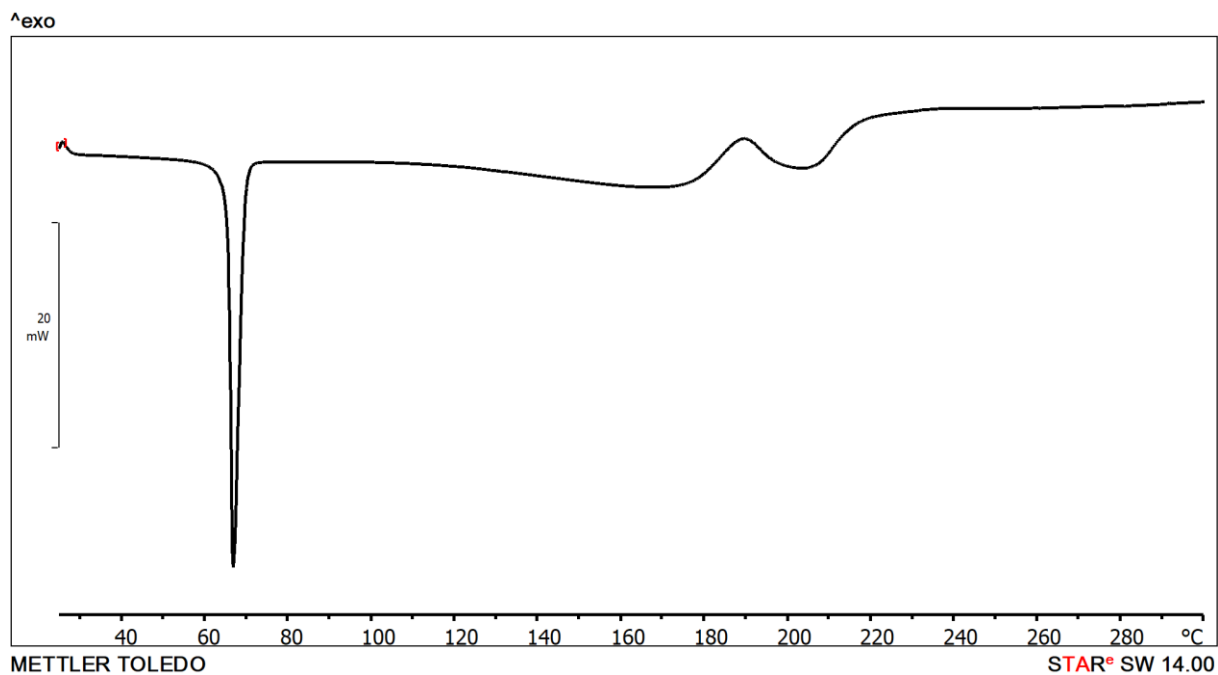
Slika D68. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala **(135ftib)(4cnp)** dobivenog mljevenjem (**(135ftib)(4cnp)_e**) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture (**(135ftib)(4cnp)_r**) i difraktogramom donora halogenske veze **135ftib**.



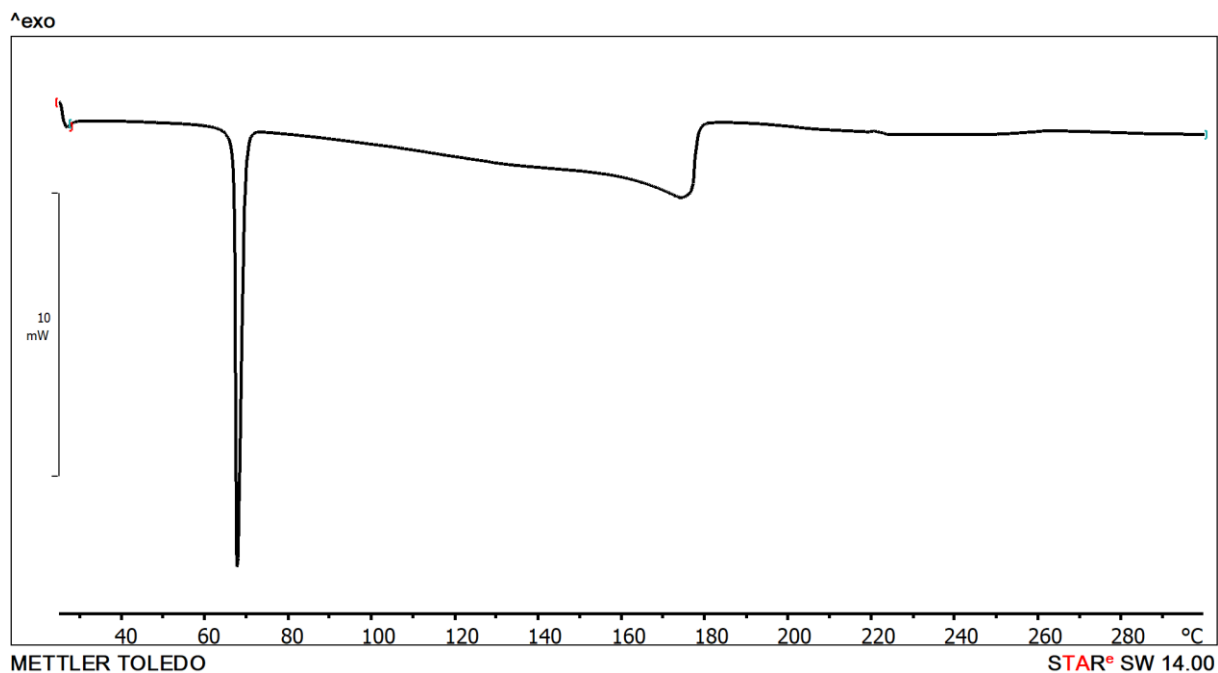
Slika D69. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka kokristala $(135\text{tfib})(4\text{bzip})$ dobivenog mljevenjem ($(135\text{tfib})(4\text{bzip})_e$) s difraktogramom generiranim iz kristalne strukture ($(135\text{tfib})(4\text{bzip})_r$) i difraktogramom donora halogenske veze 135tfib .



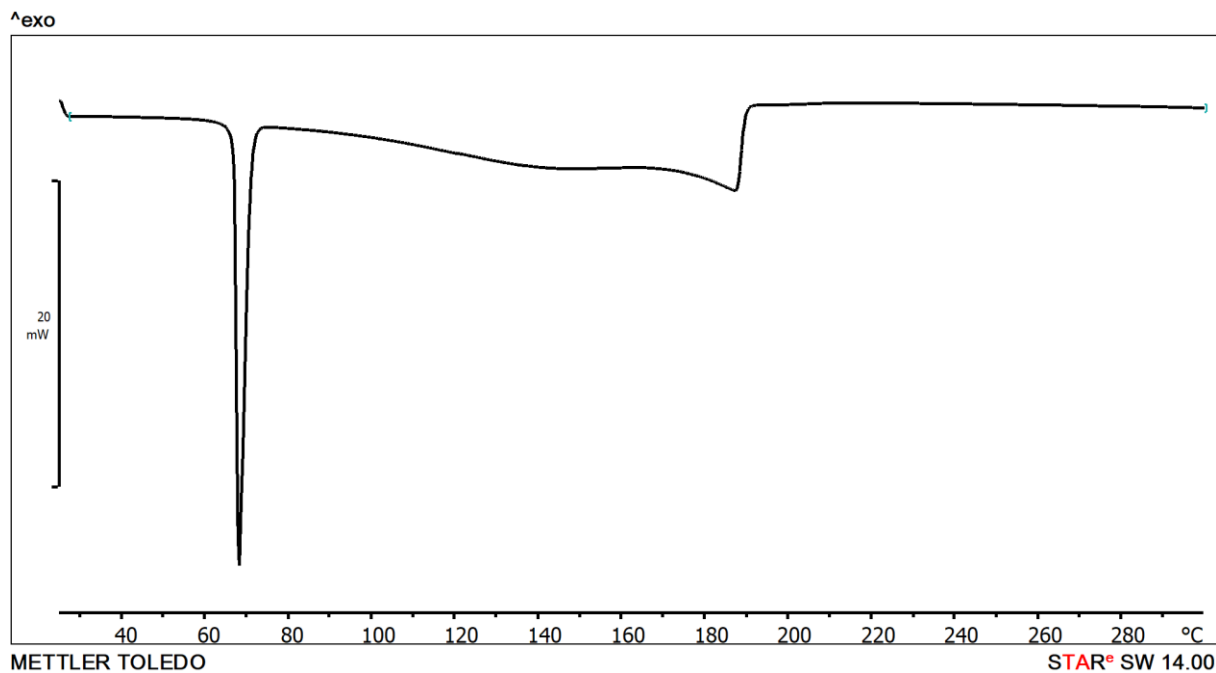
Slika D70. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(12\text{tfib})(26\text{lut})$ dobivenog mljevenjem smjese reaktanata.



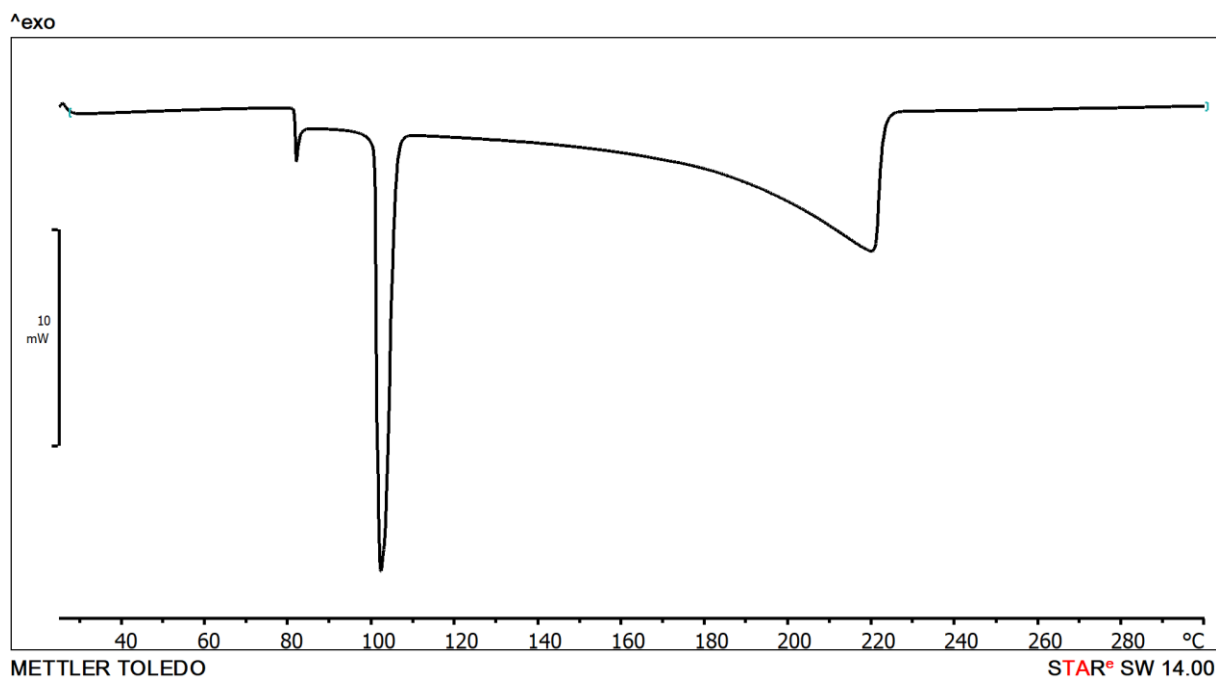
Slika D71. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(12\text{tfib})(34\text{lut})_2$ dobivenog mljevenjem smjese reaktanata.



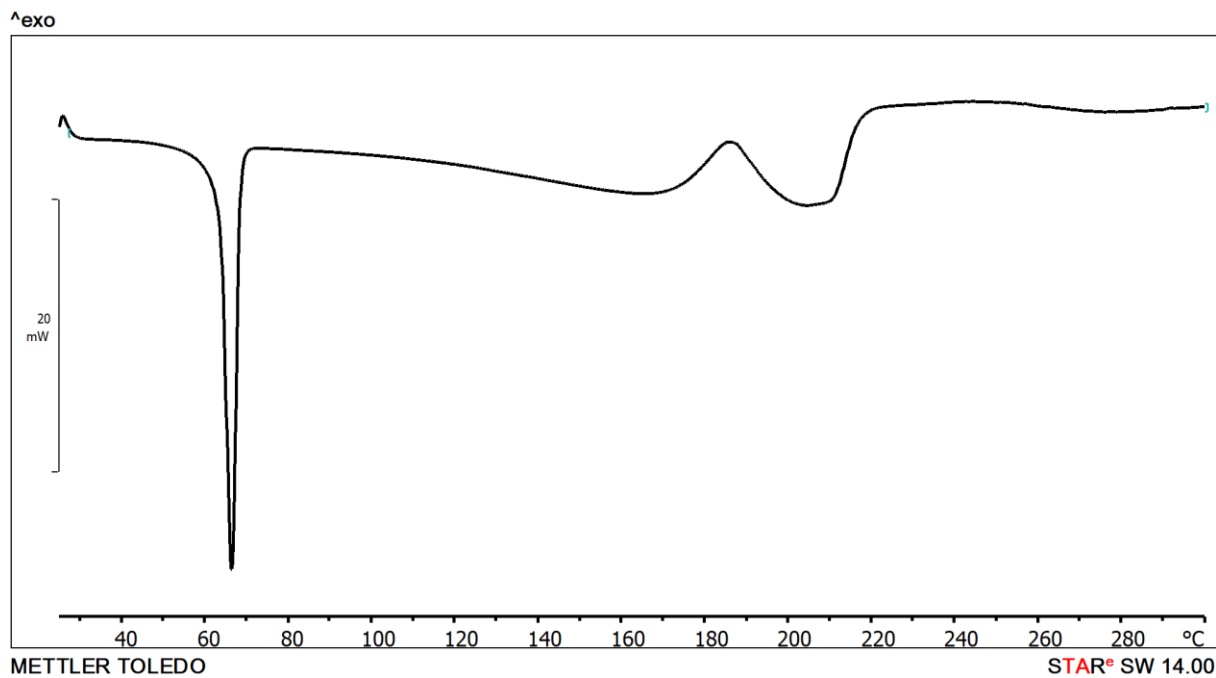
Slika D72. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(12\text{tfib})(35\text{lut})$ dobivenog mljevenjem smjese reaktanata.



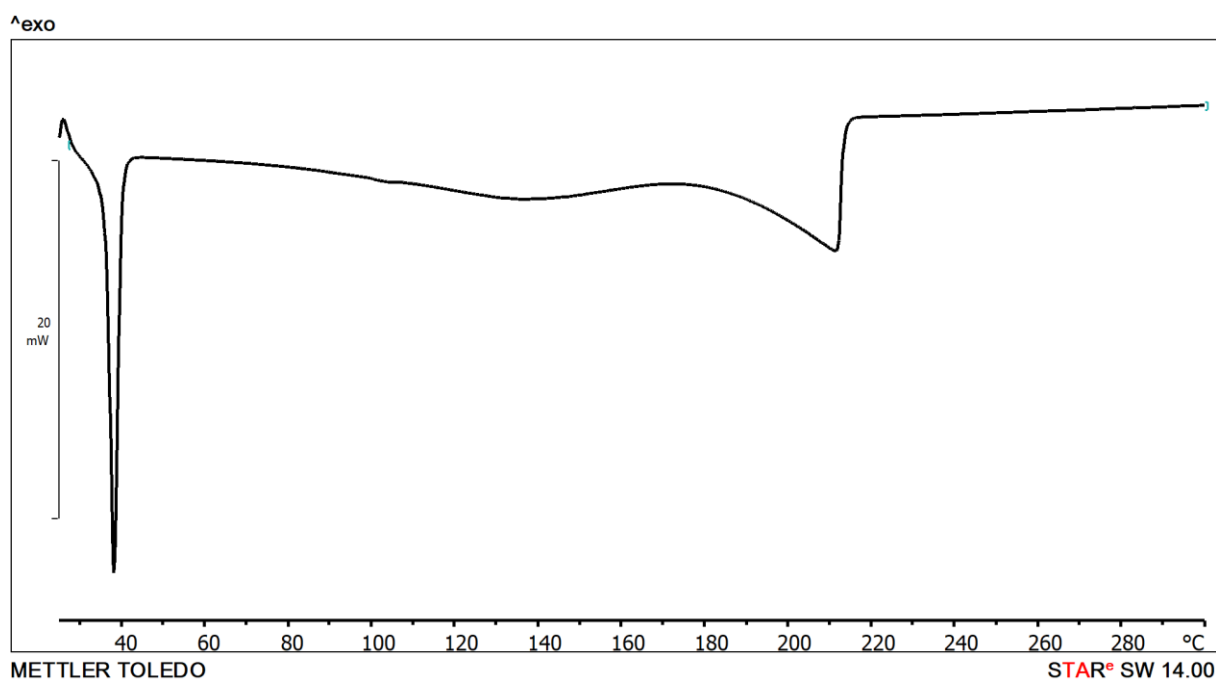
Slika D73. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(12\text{tfib})(246\text{kol})_2$ dobivenog mljevenjem smjese reaktanata.



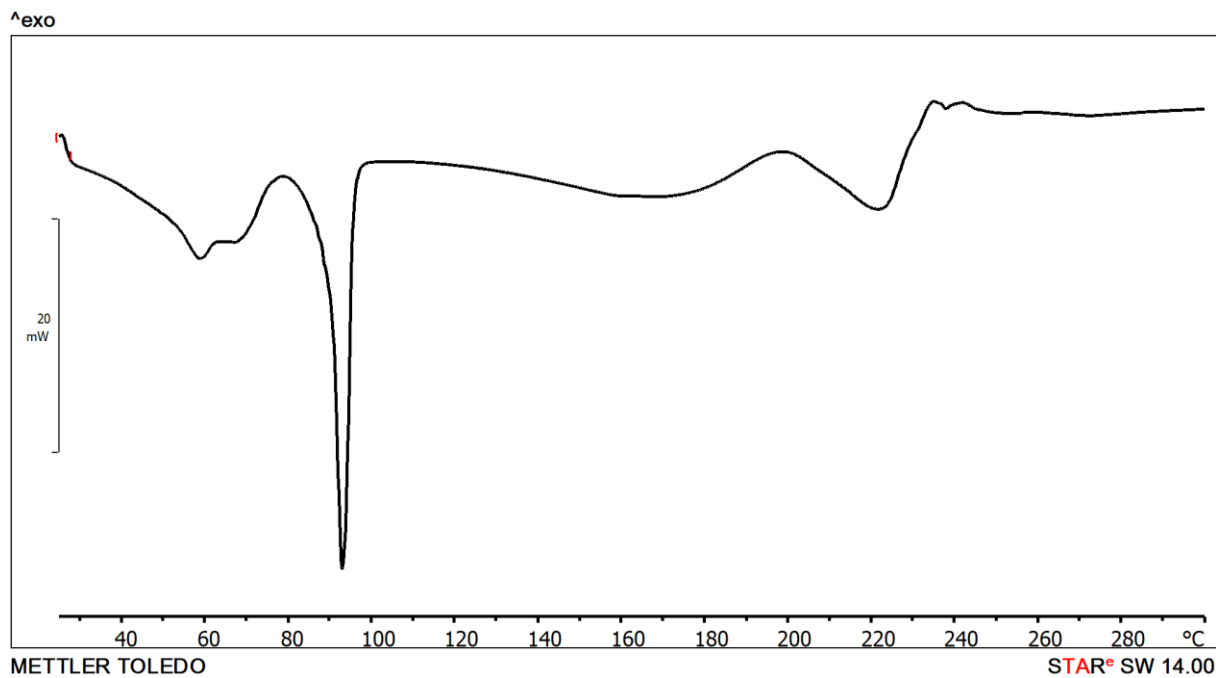
Slika D74. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(12\text{tfib})(\text{kin})$ dobivenog mljevenjem smjese reaktanata.



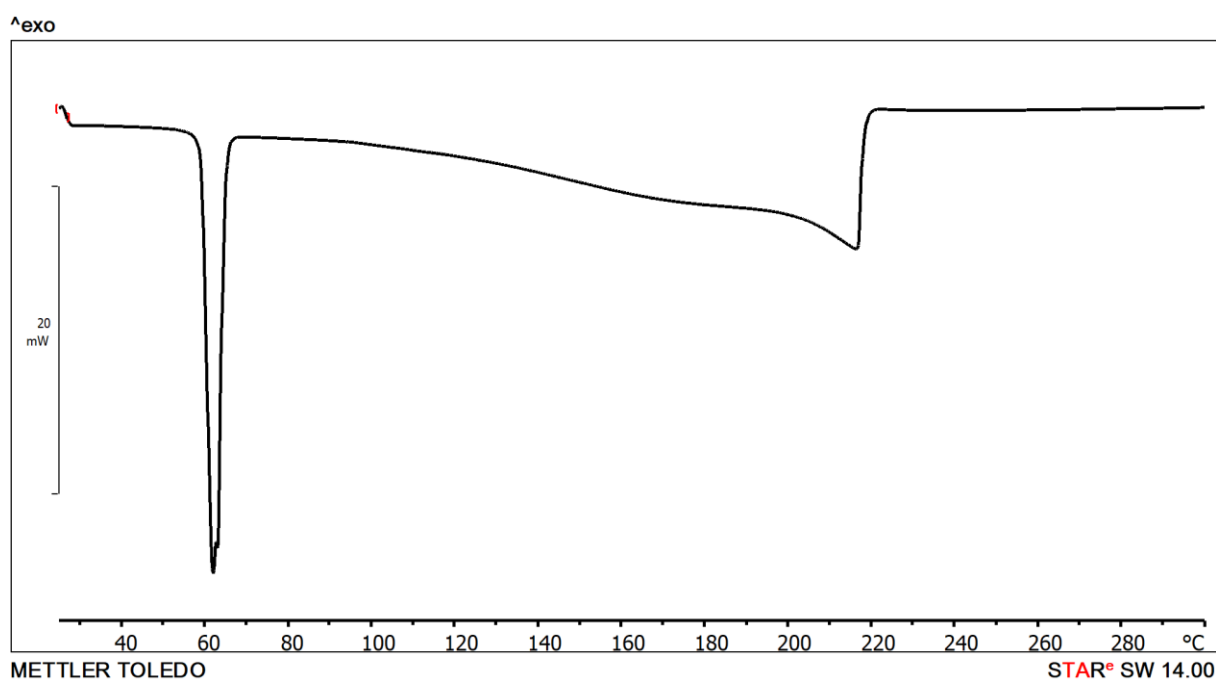
Slika D75. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(24lut) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



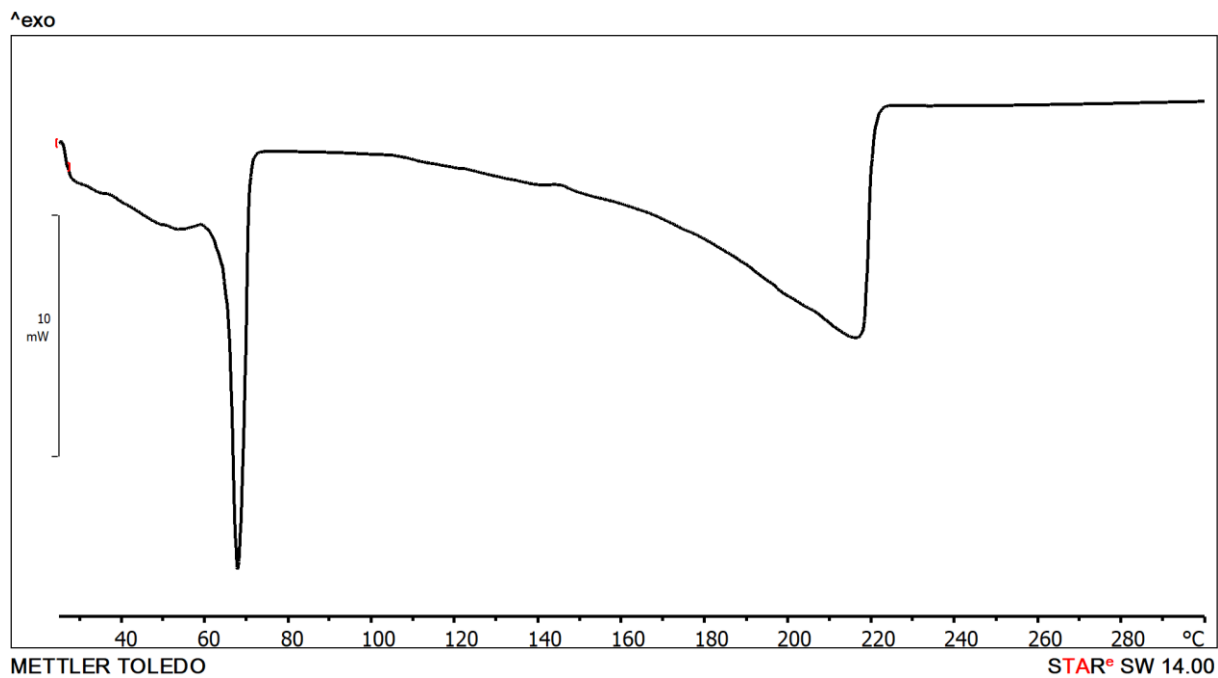
Slika D76. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(26lut) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



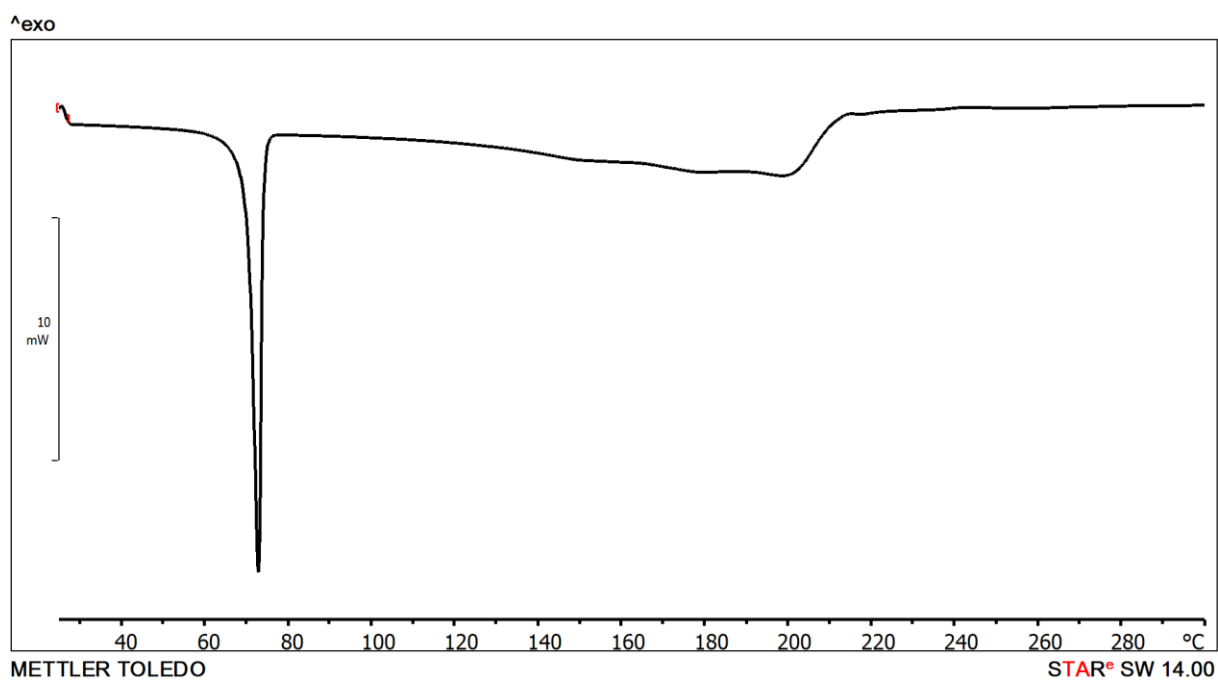
Slika D77. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(35lut) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



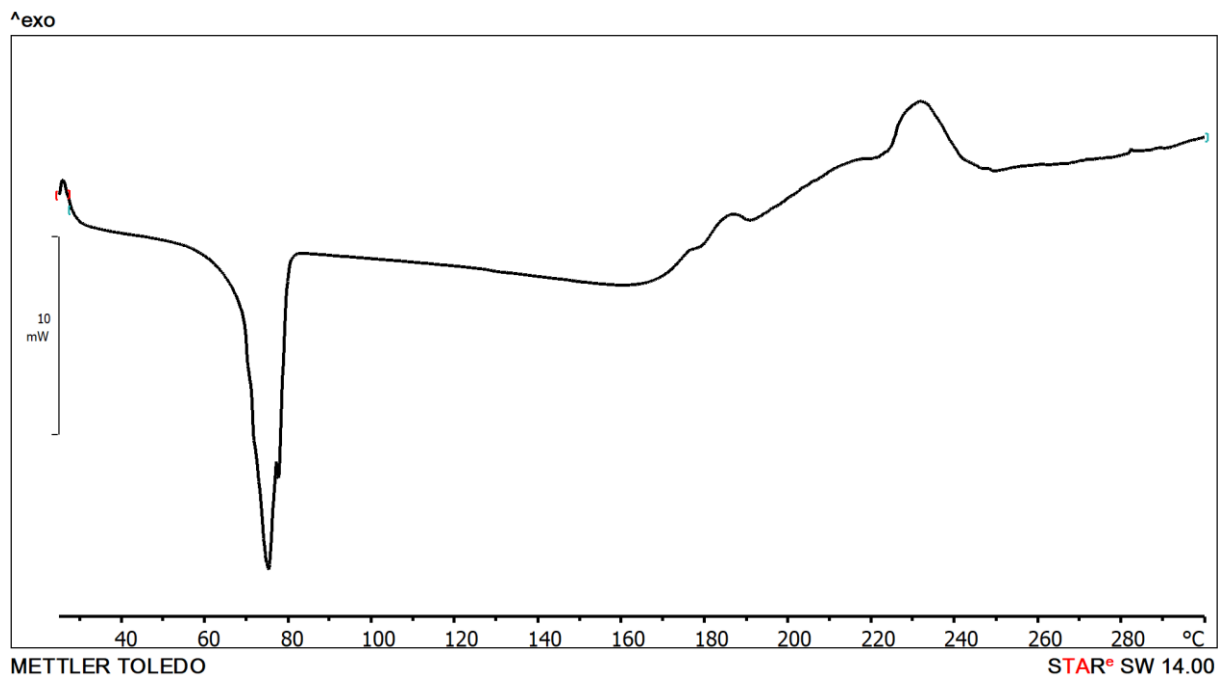
Slika D78. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(246kol) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



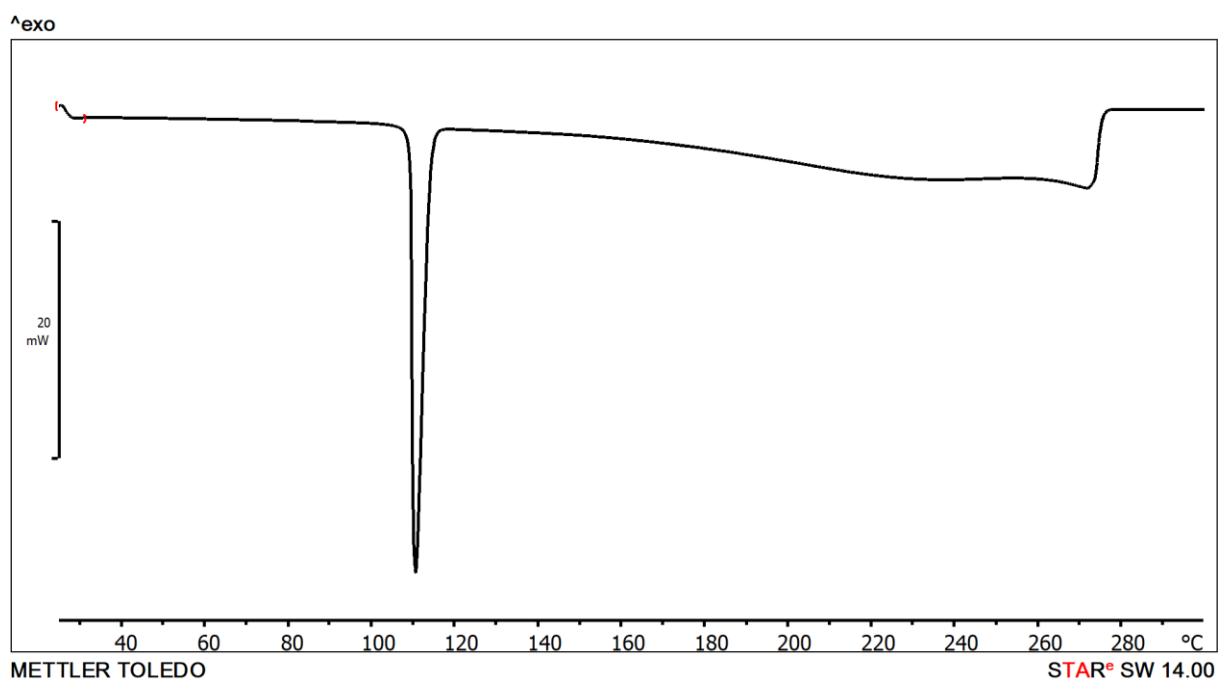
Slika D79. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(kin) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



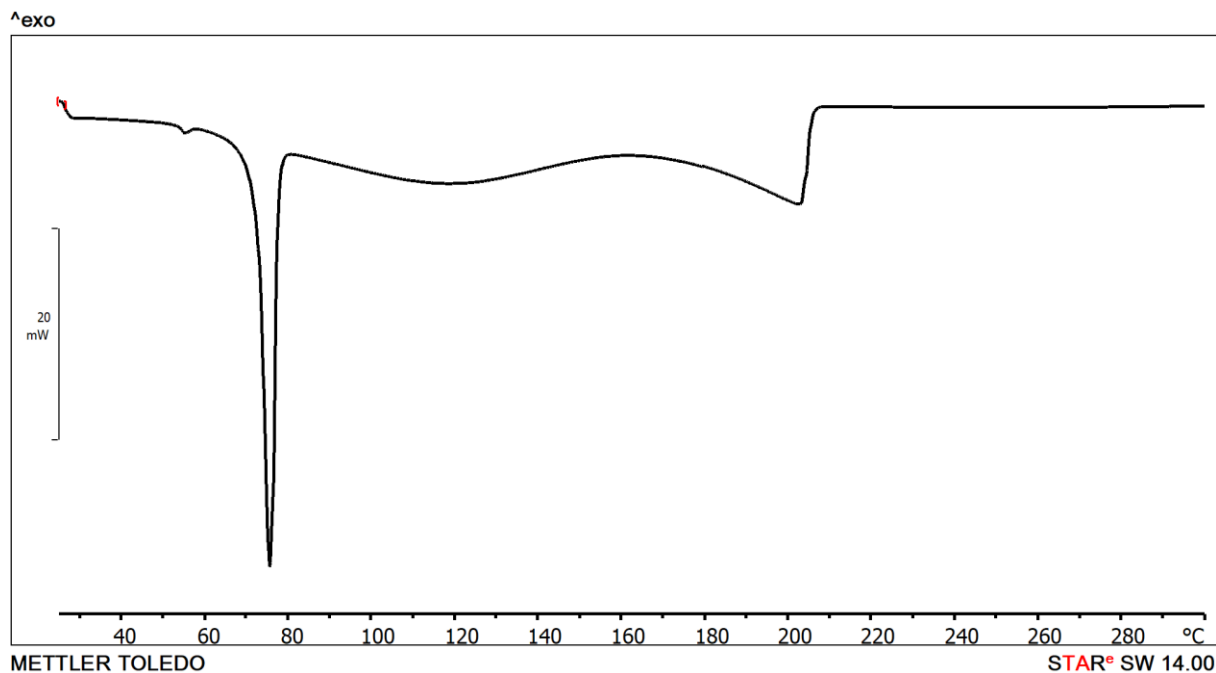
Slika D80. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (13tfib)(ikin) dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



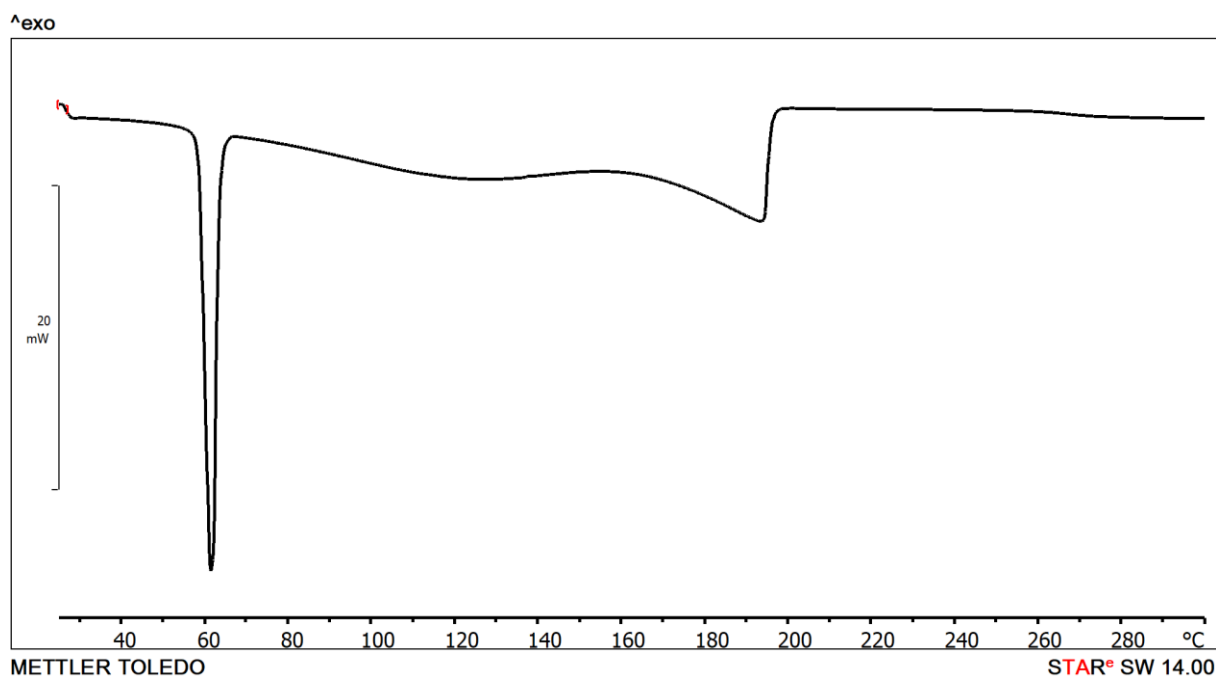
Slika D81. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(13\text{tfib})(\text{ikin})_2$ dobivenog izravnim miješanjem tekućih reaktanata.



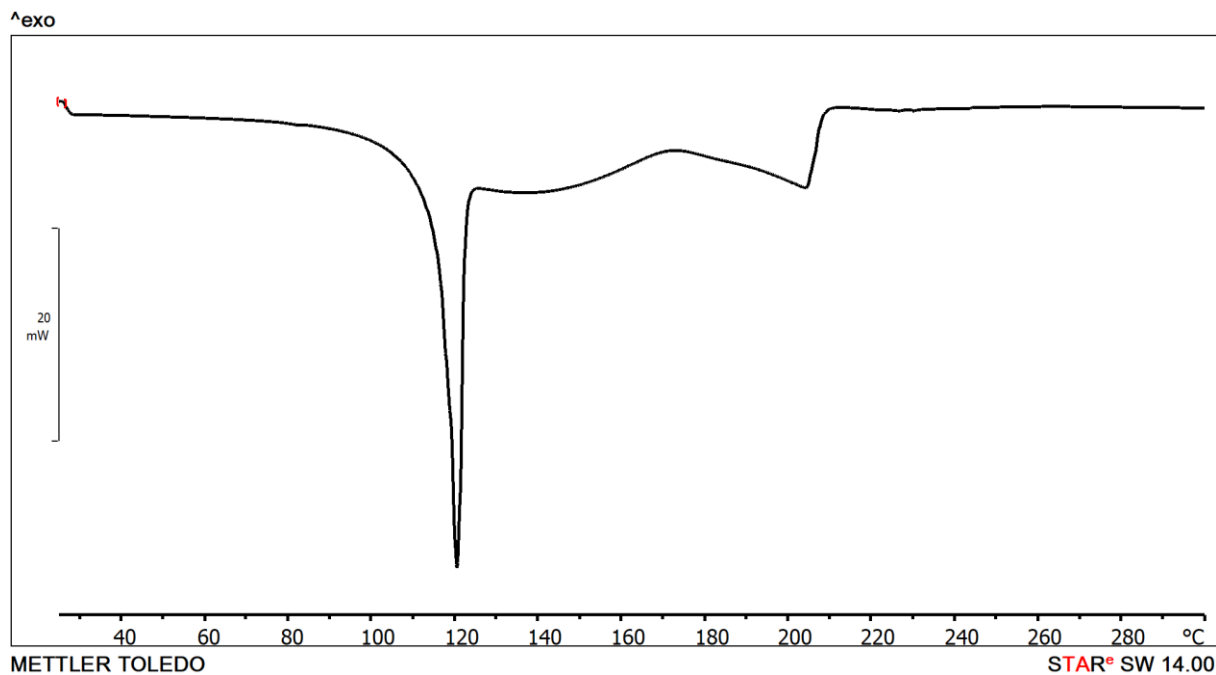
Slika D82. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(13\text{tfib})(\text{akr})$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



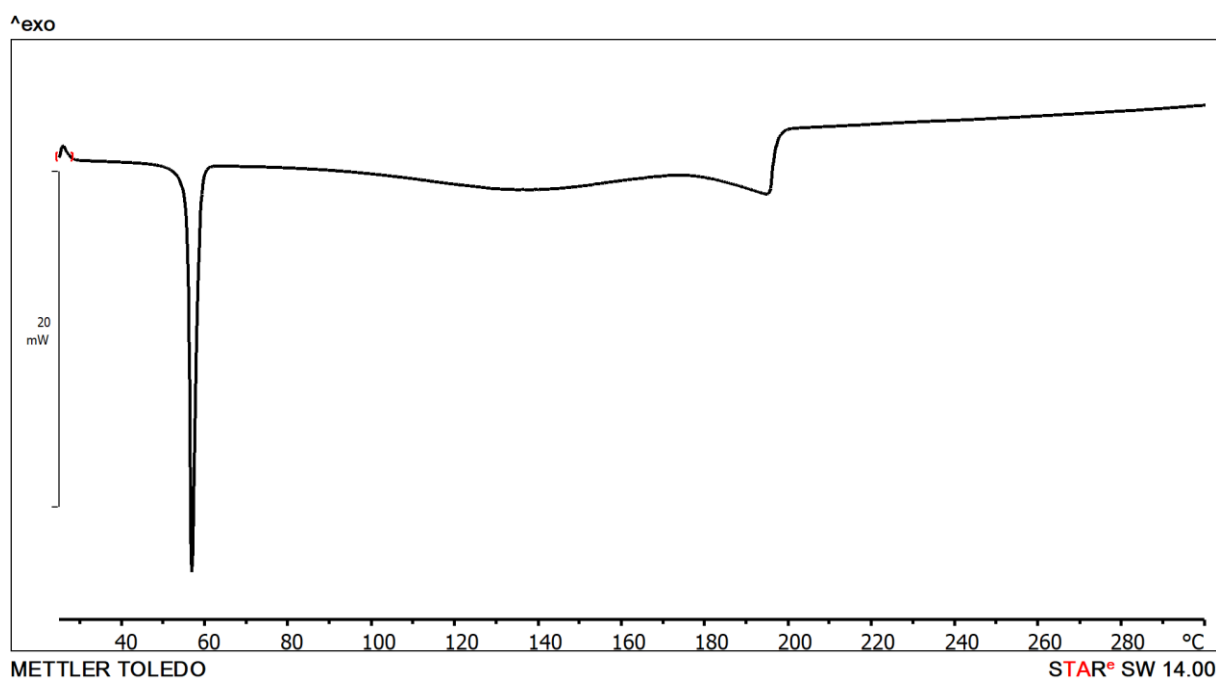
Slika D83. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14tfib)(2pik)_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



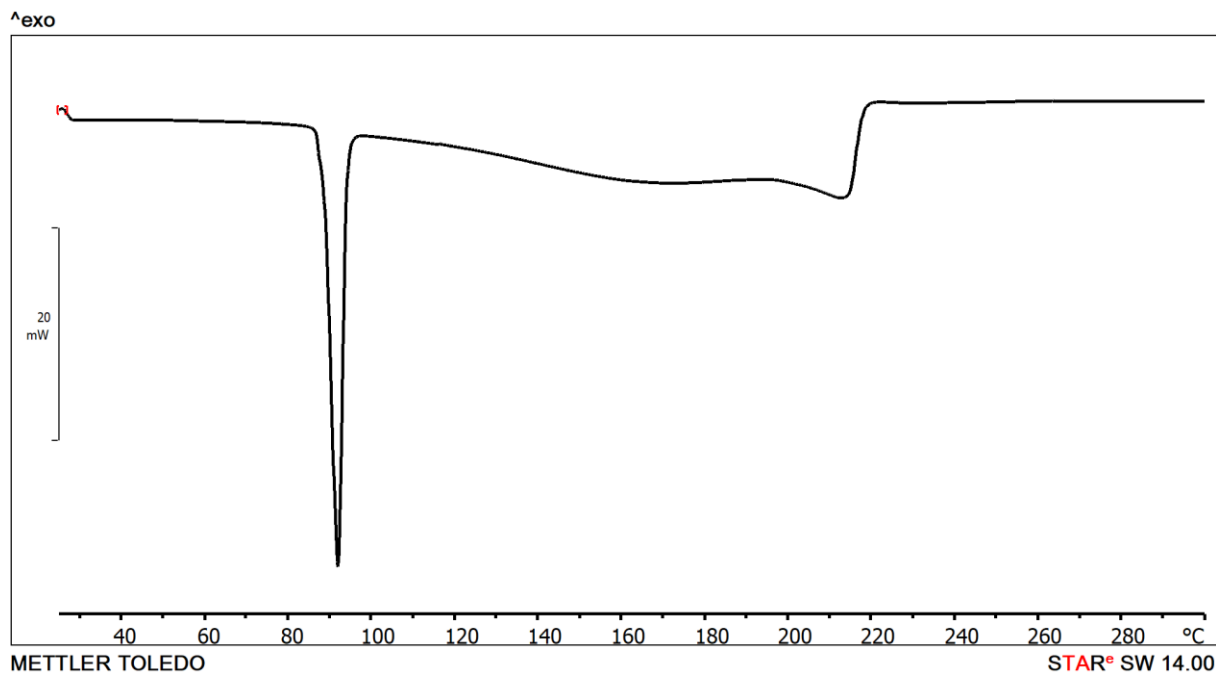
Slika D84. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14tfib)(3pik)_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



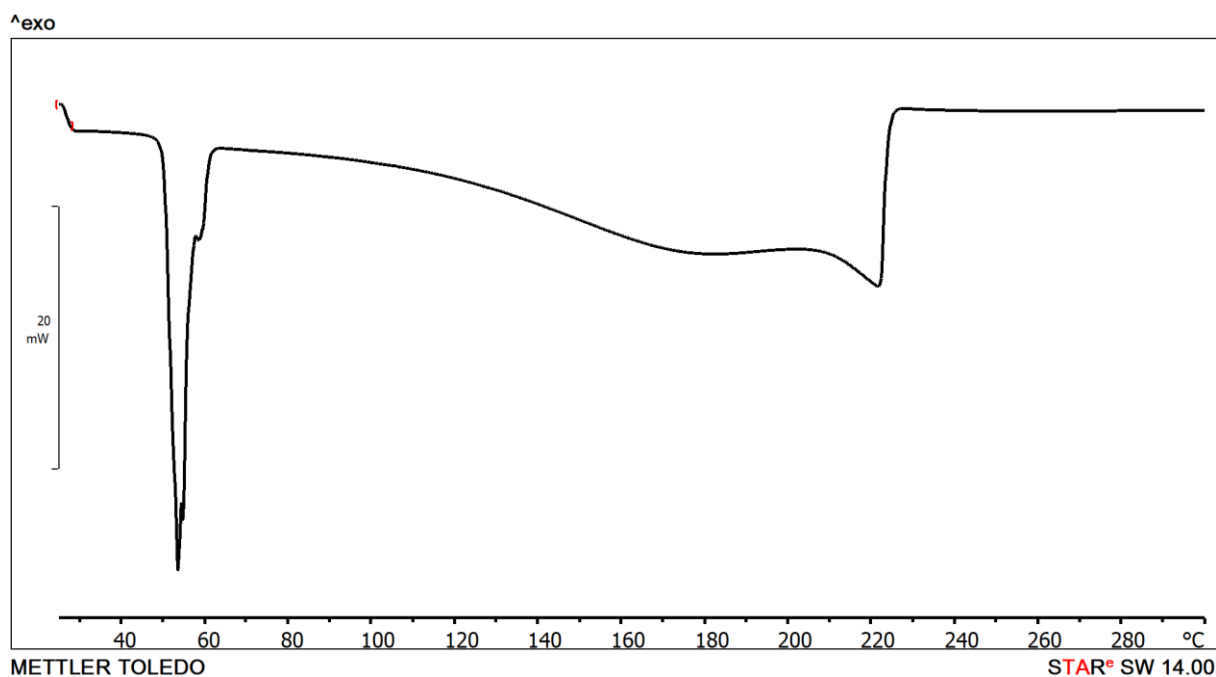
Slika D85. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14\text{fib})(4\text{pik})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



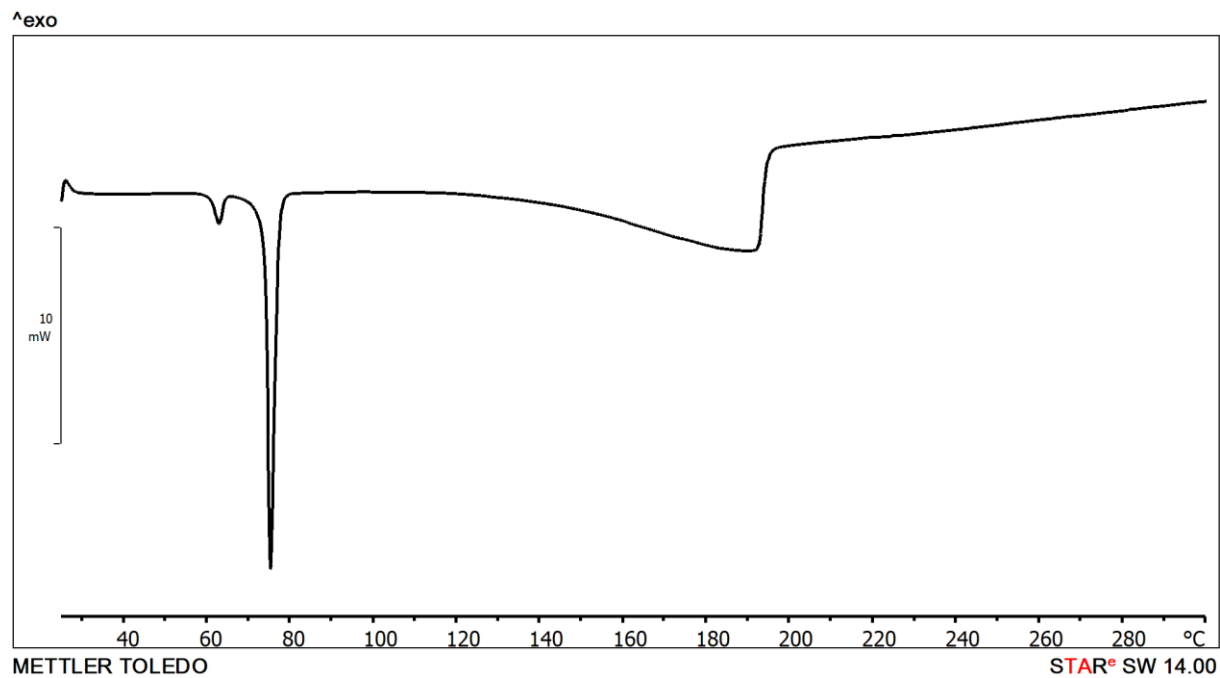
Slika D86. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14\text{fib})(24\text{lut})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



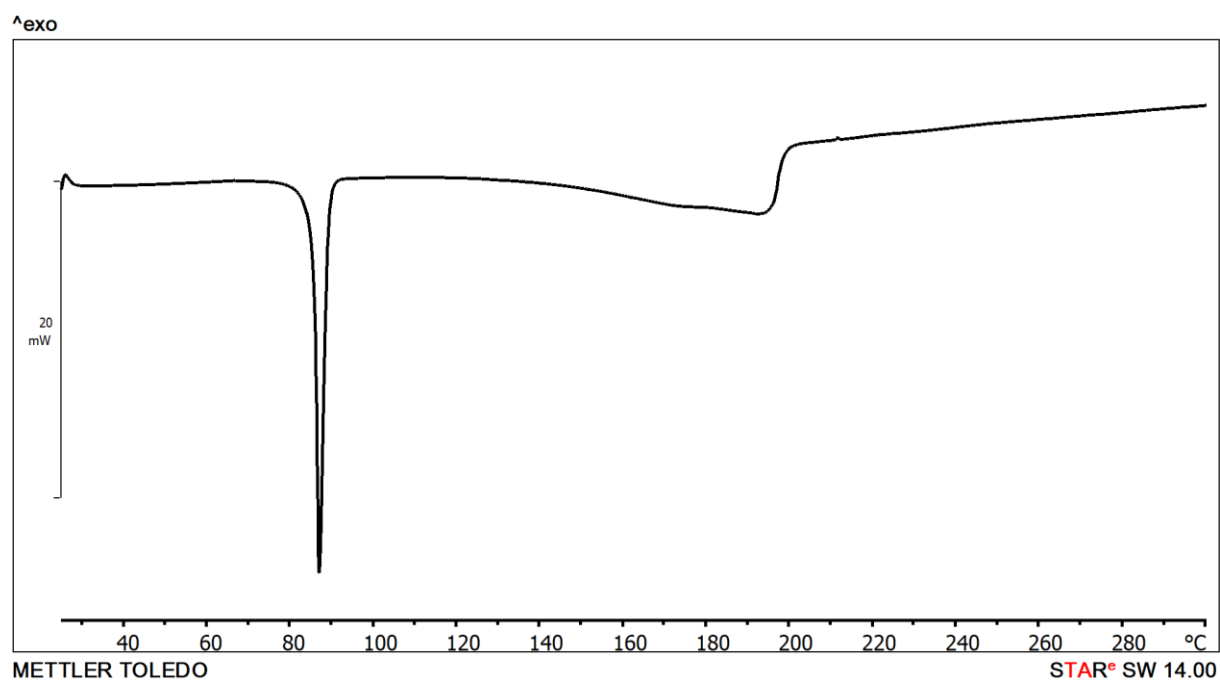
Slika D87. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (14tfib)(35lut)₂ dobivenog mljevenjem reaktanata.



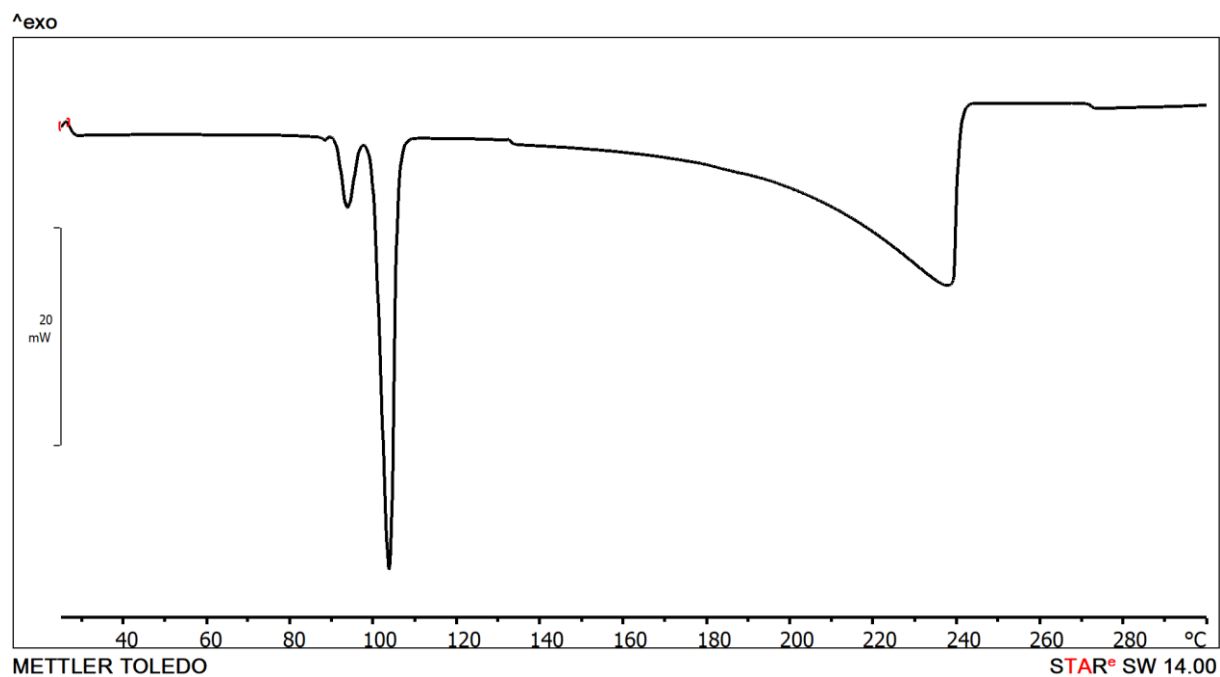
Slika D88. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (14tfib)(246kol) dobivenog mljevenjem reaktanata.



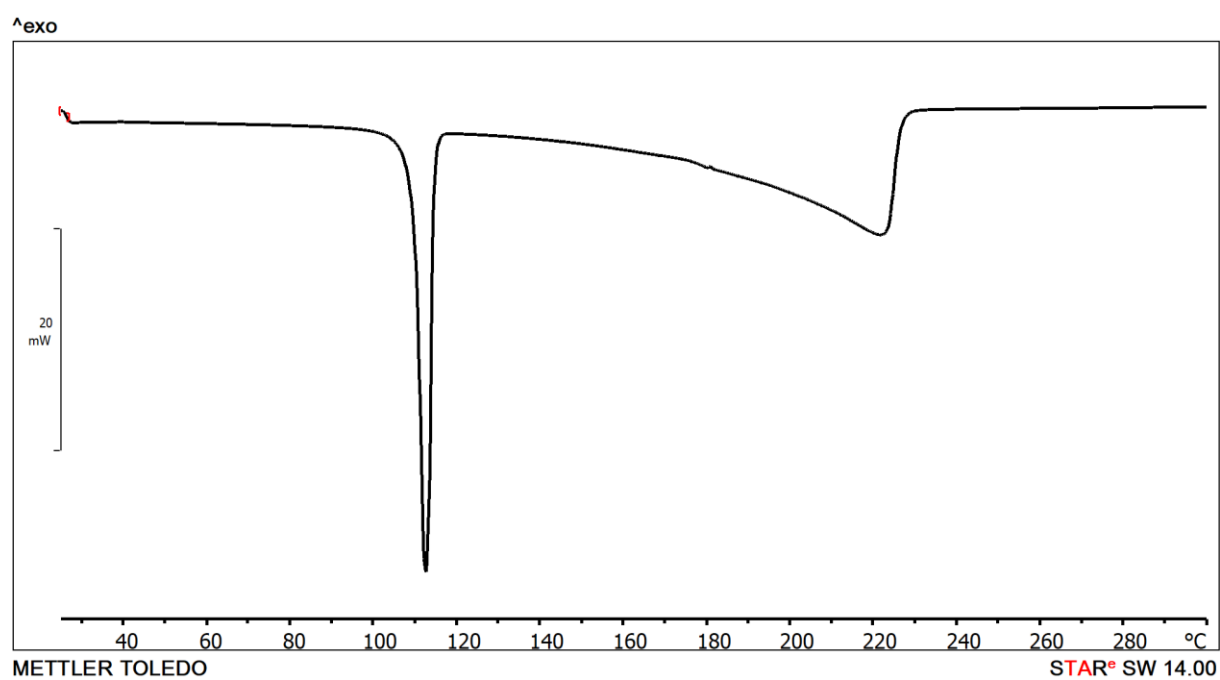
Slika D89. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (14fib)(3acp) dobivenog mljevenjem reaktanata.



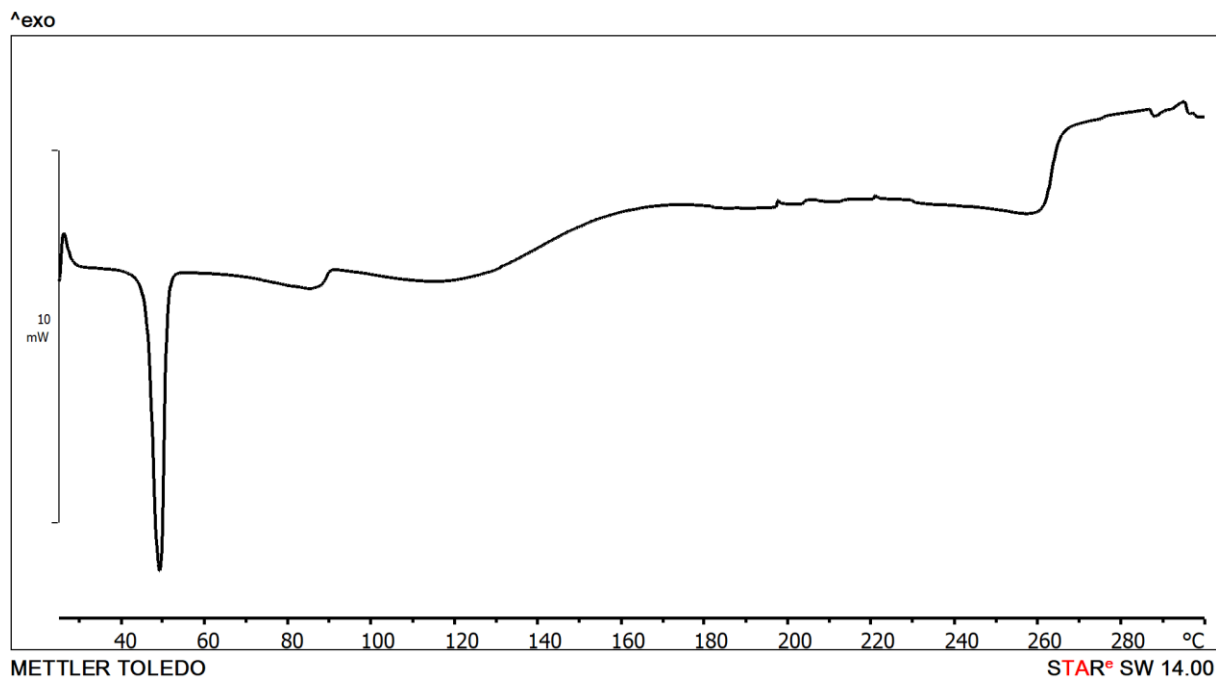
Slika D90. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (14fib)(4acp)₂ dobivenog mljevenjem reaktanata.



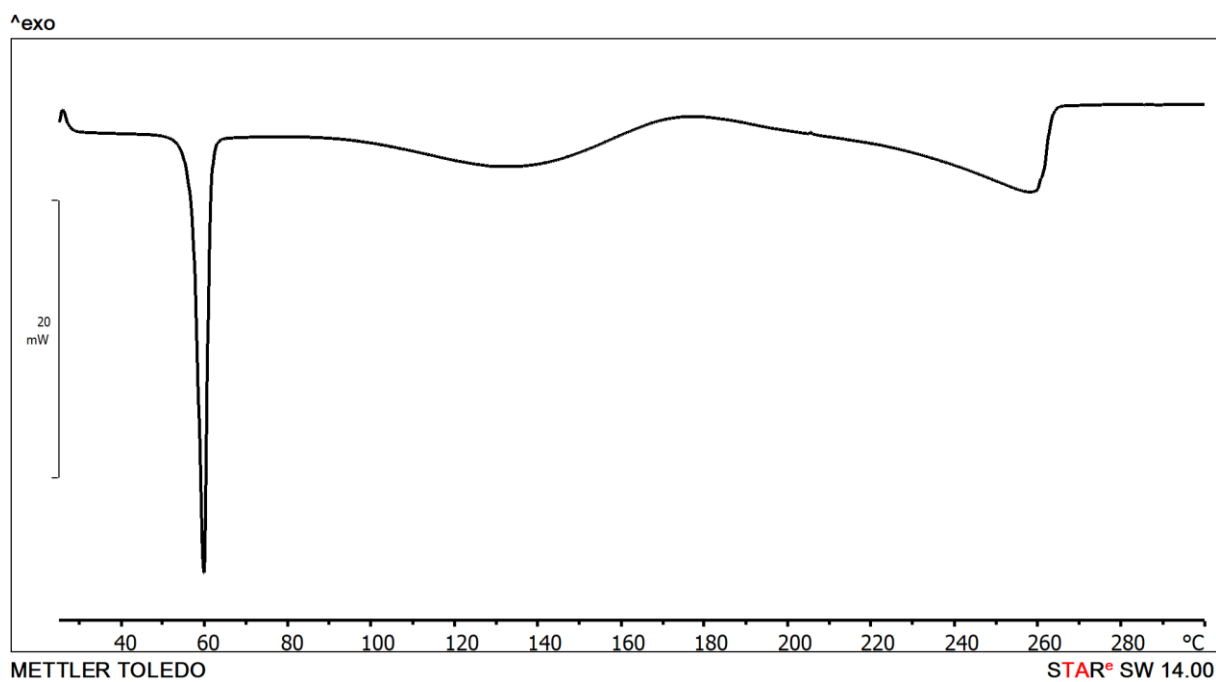
Slika D91. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14\text{tfib})(\text{kin})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



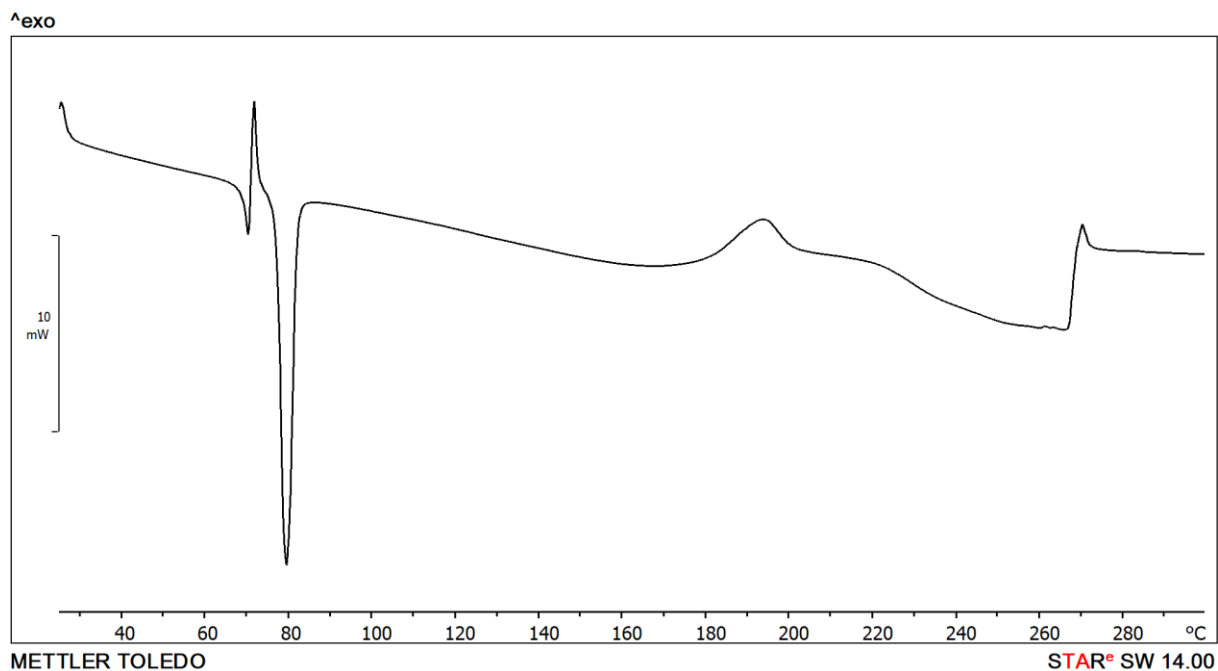
Slika D92. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(14\text{tfib})(\text{ikin})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



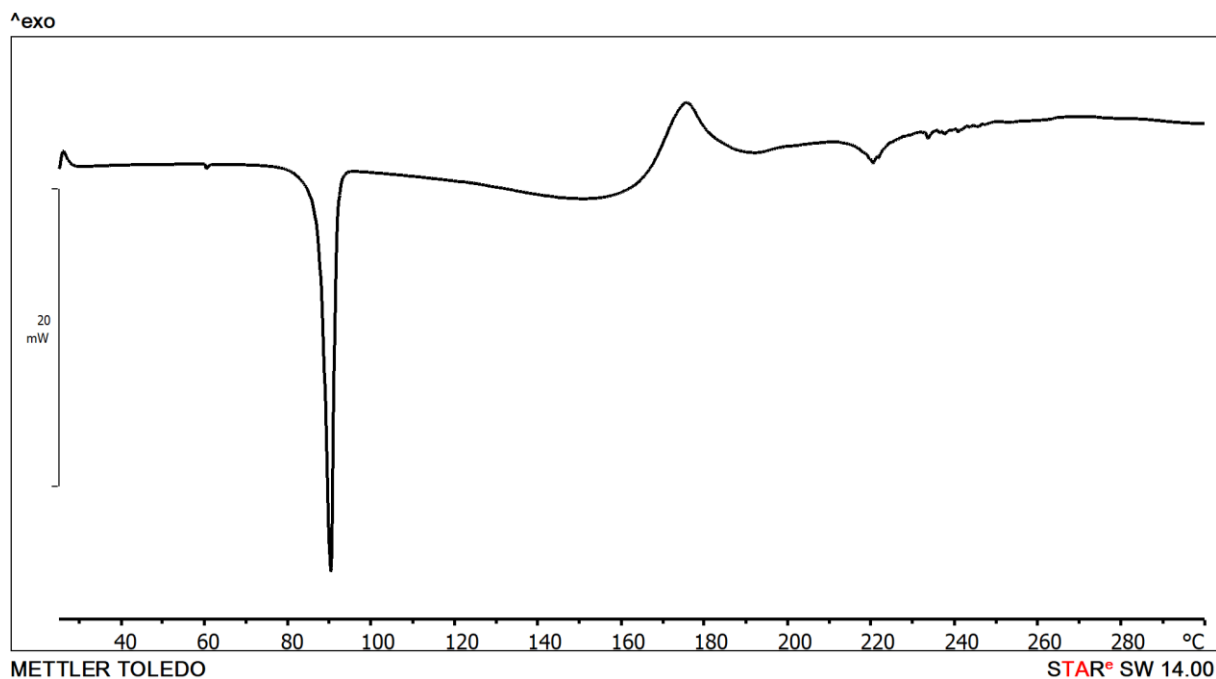
Slika D93. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135ftib)(3pik)_3$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



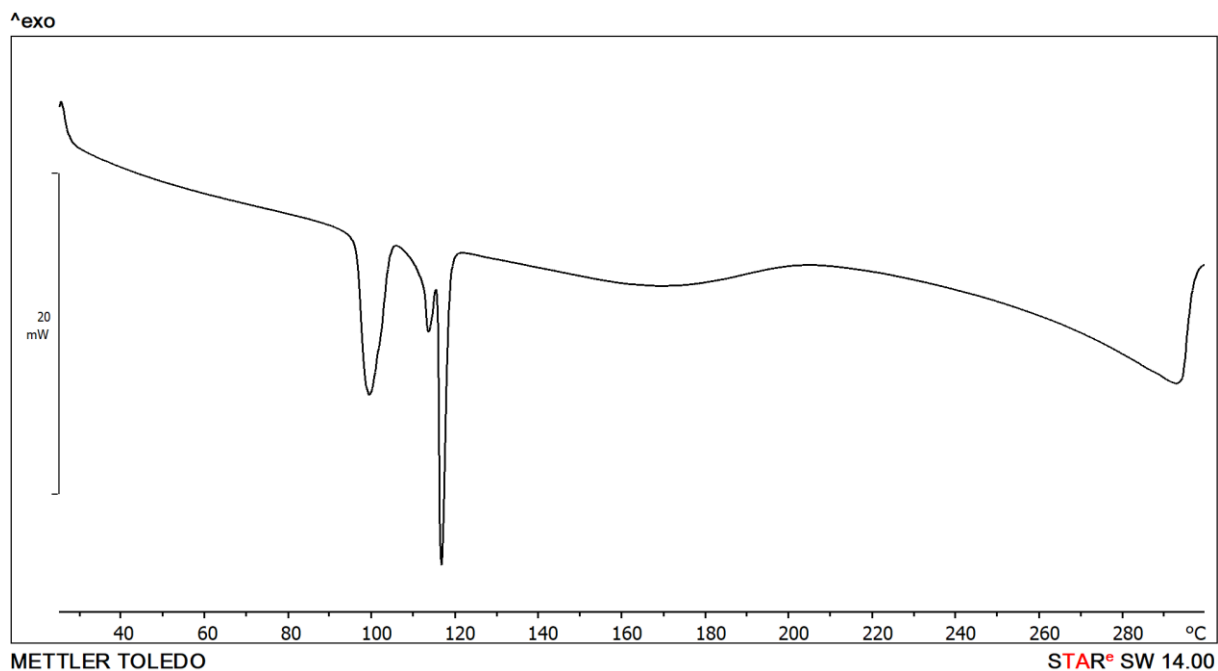
Slika D94. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135ftib)(24lut)_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



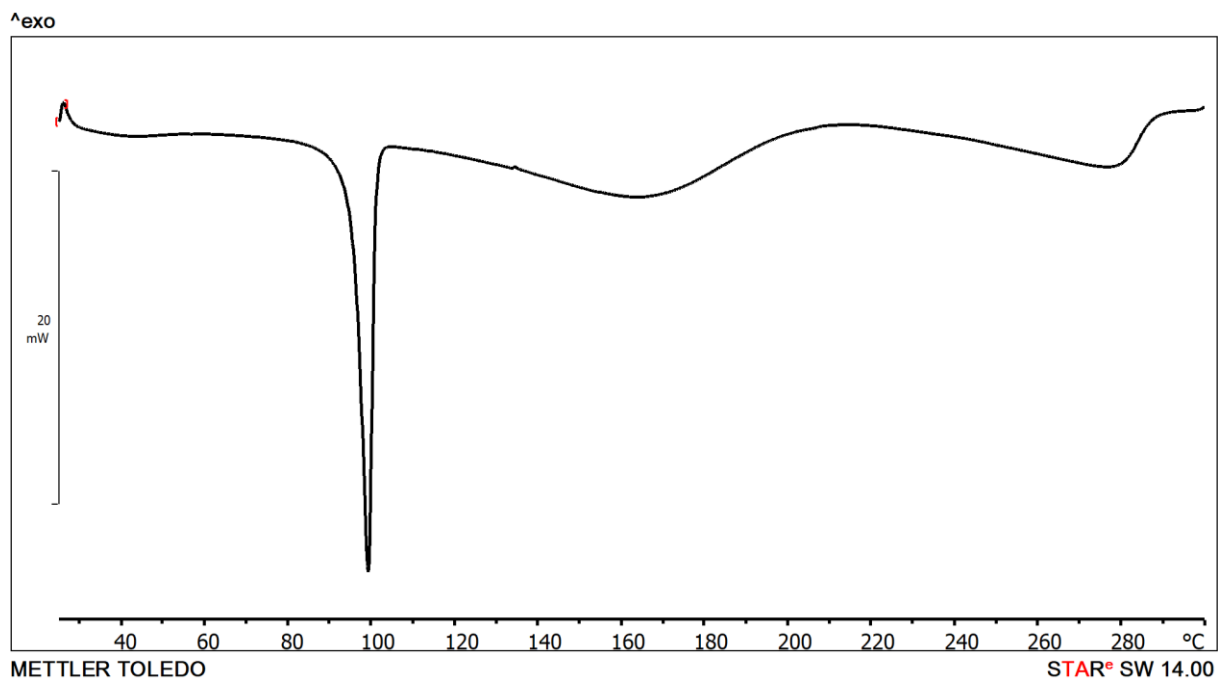
Slika D95. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(34lut) dobivenog mljevenjem reaktanata.



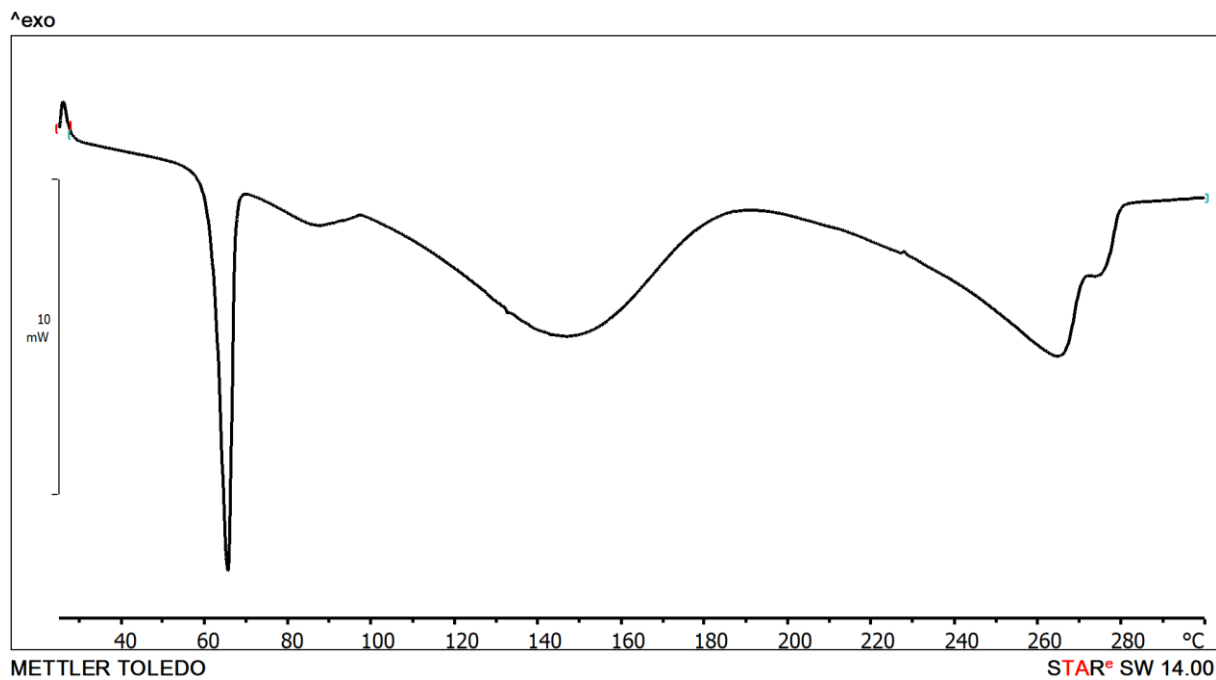
Slika D96. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(34lut)₃ dobivenog mljevenjem reaktanata.



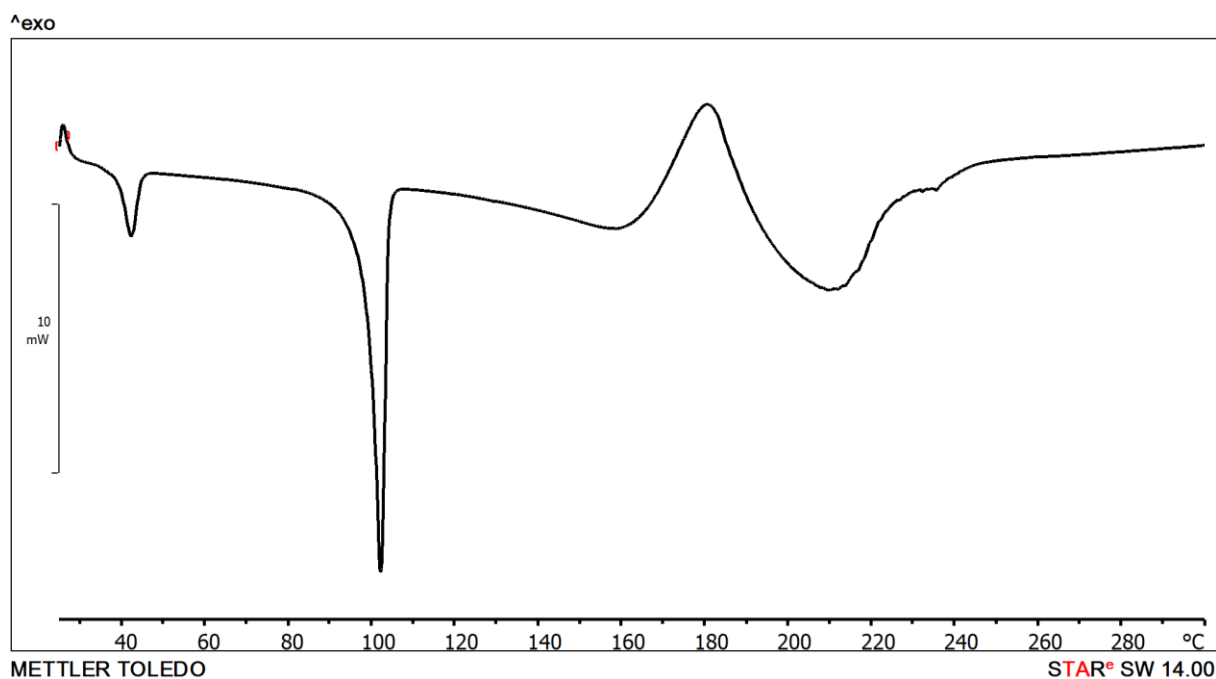
Slika D97. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(35lut) dobivenog mljevenjem reaktanata.



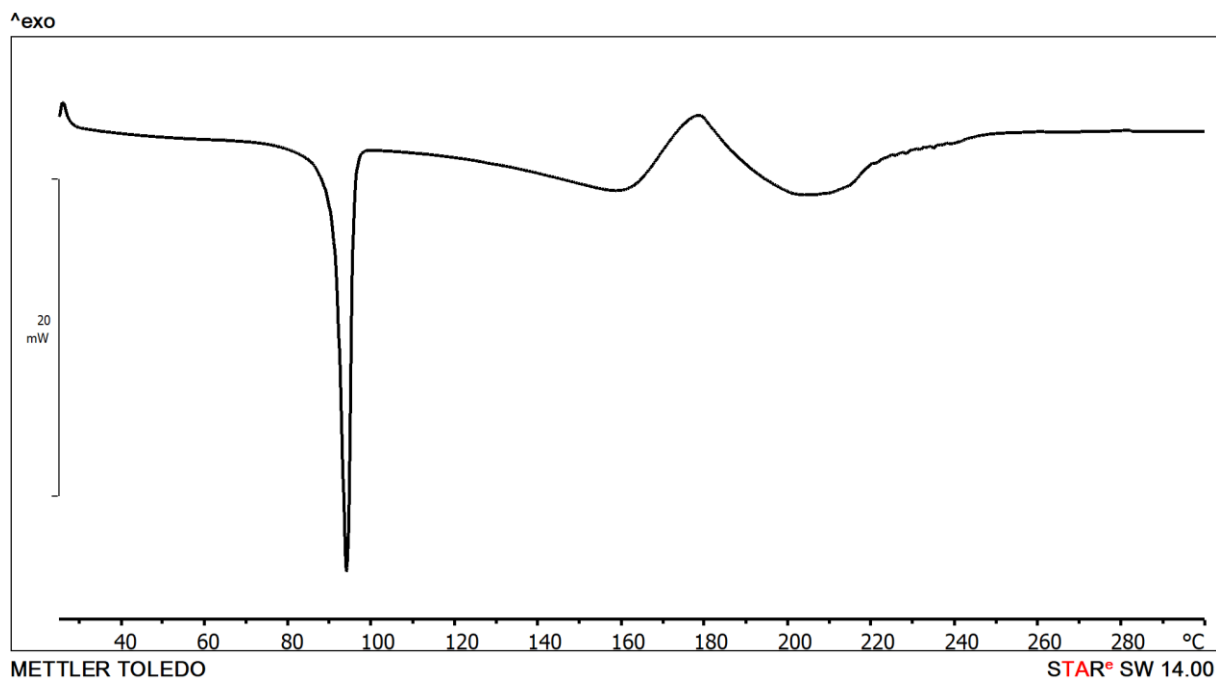
Slika D98. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(35lut)₃ dobivenog mljevenjem reaktanata.



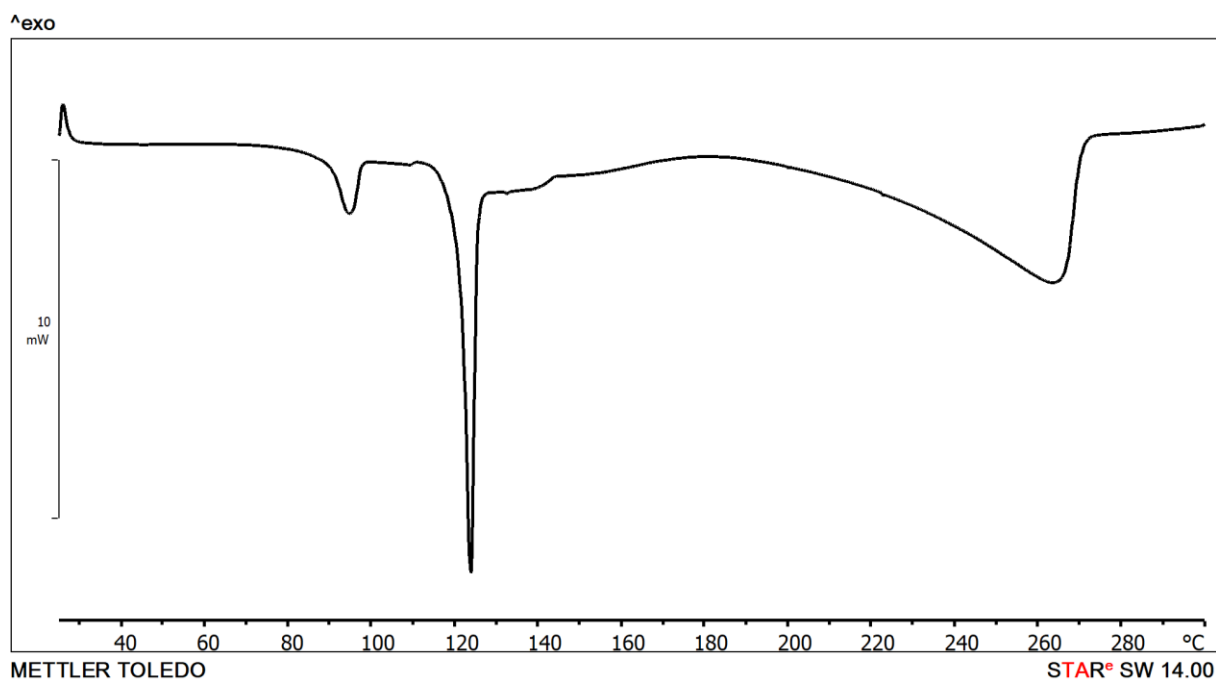
Slika D99. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135ftib)(246kol)_3$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



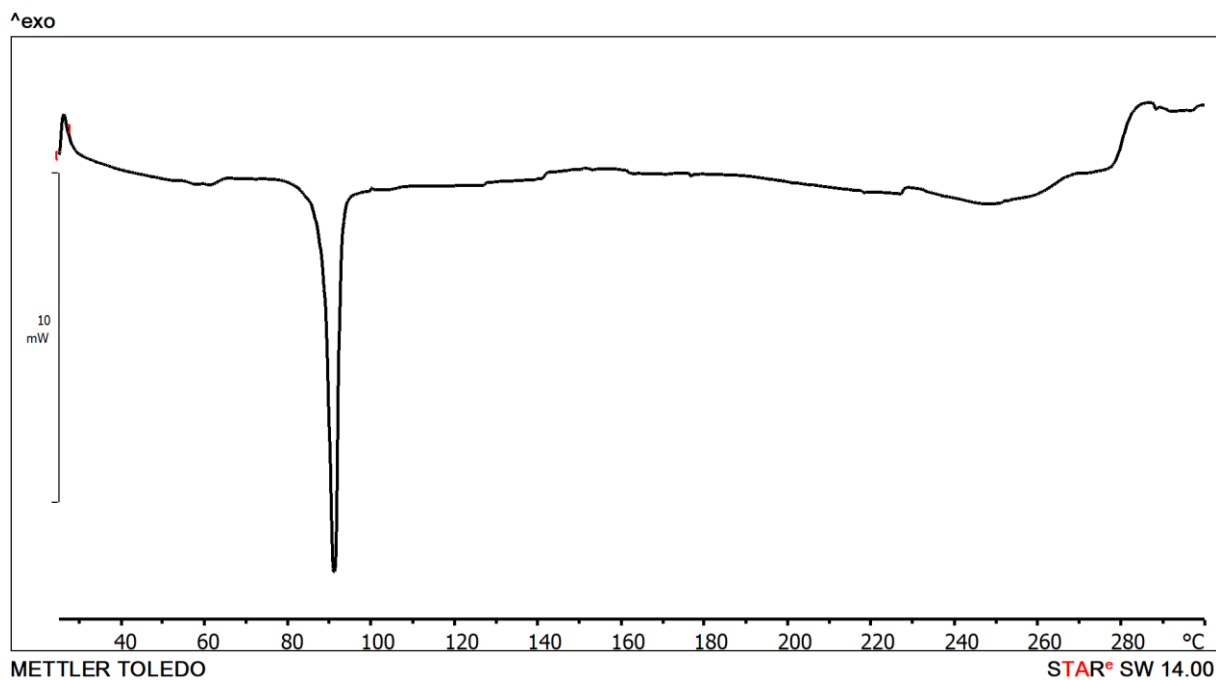
Slika D100. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135ftib)(3acp)$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



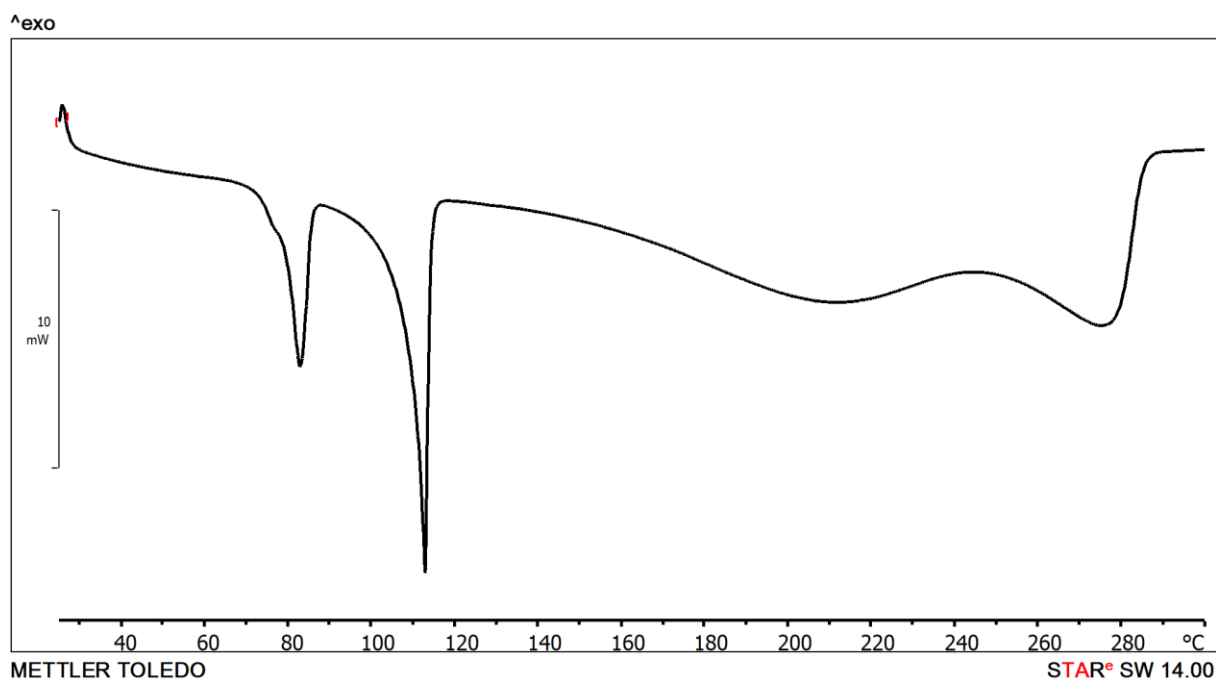
Slika D101. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135\text{tfib})(4\text{acp})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



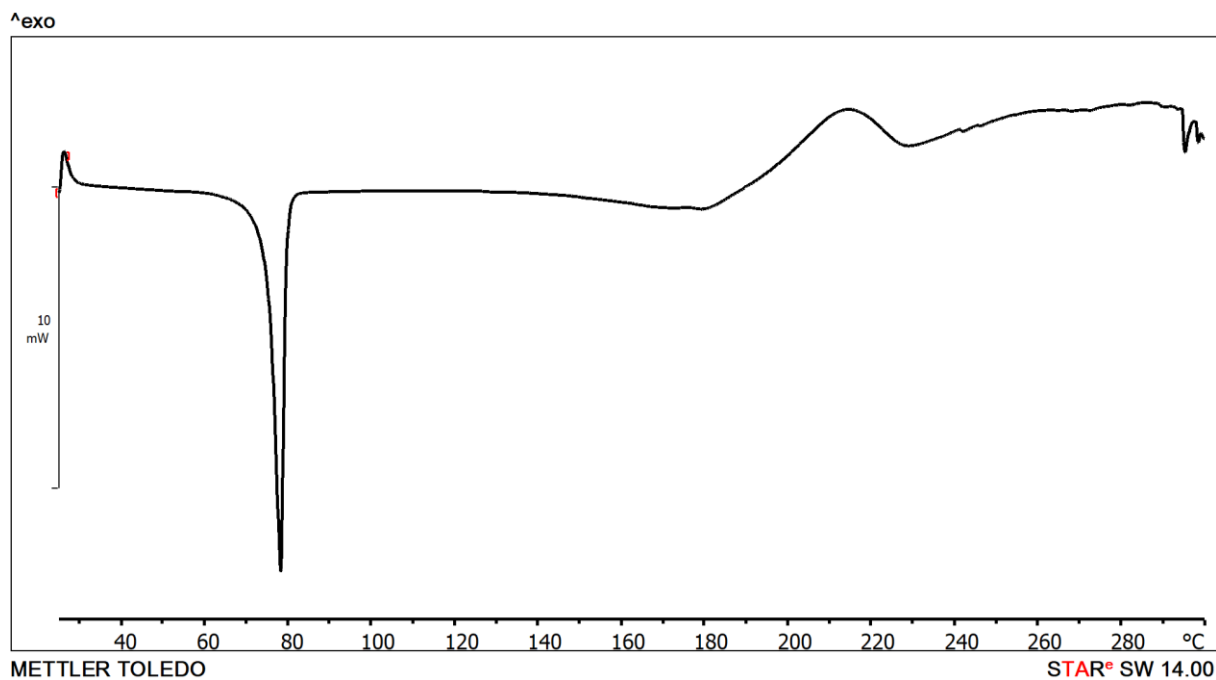
Slika D102. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135\text{tfib})(4\text{cnp})$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



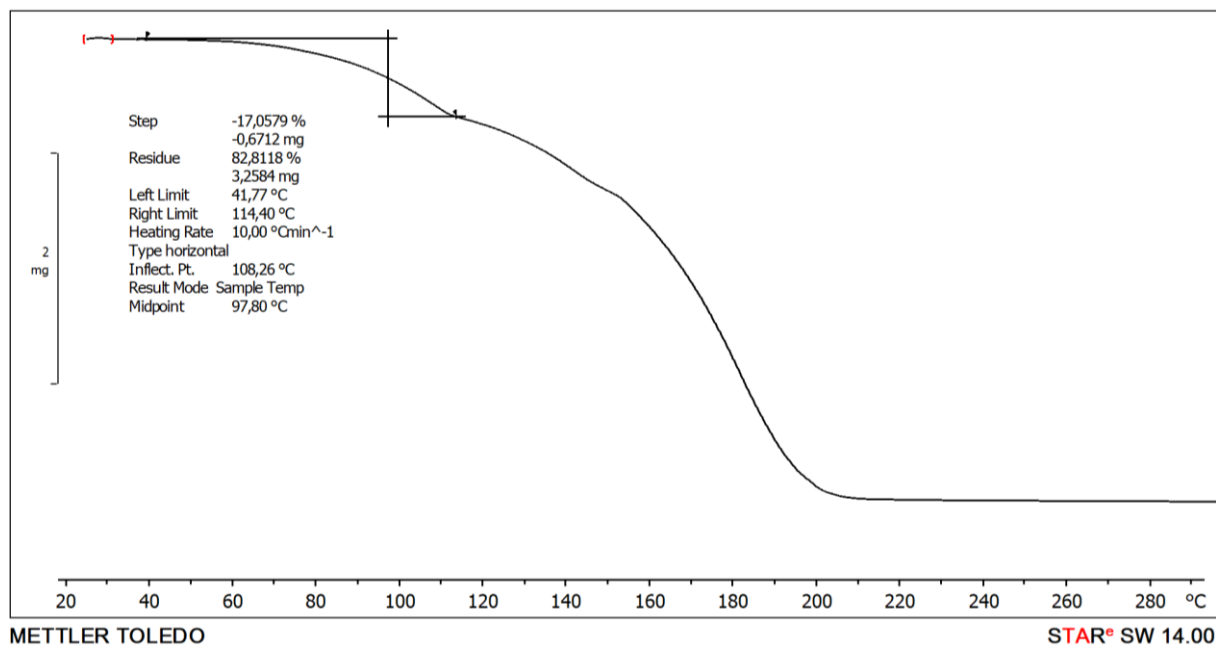
Slika D103. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(4bzip) dobivenog mljevenjem reaktanata.



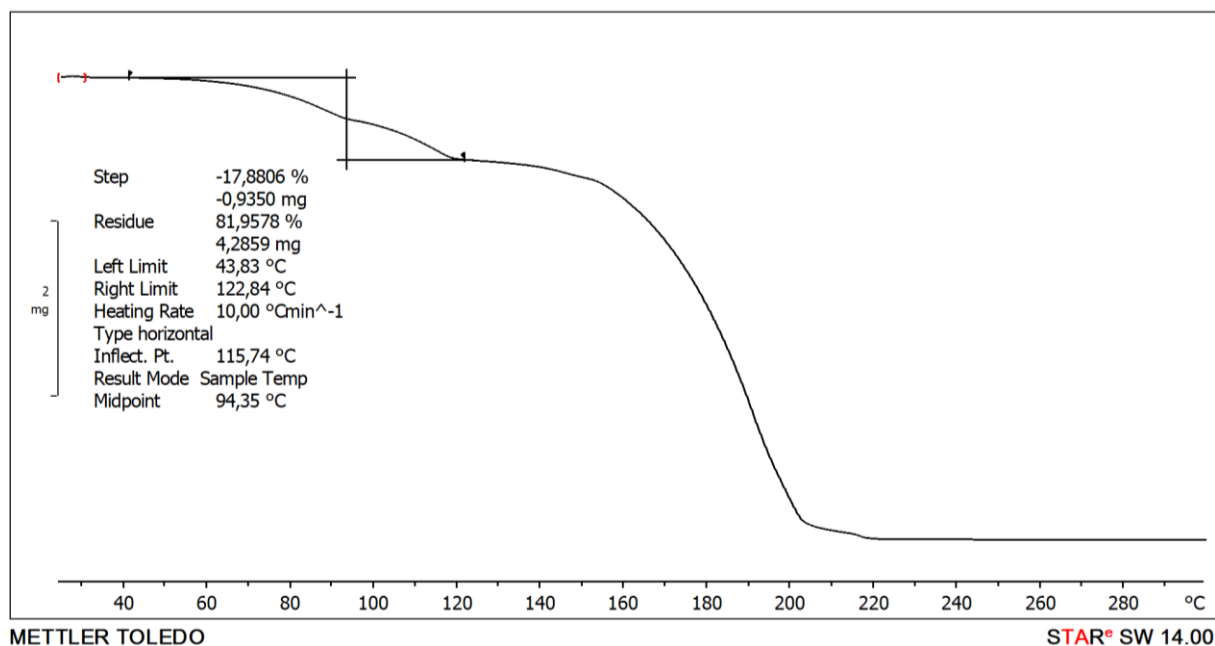
Slika D104. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala (135ftib)(kin) dobivenog mljevenjem reaktanata.



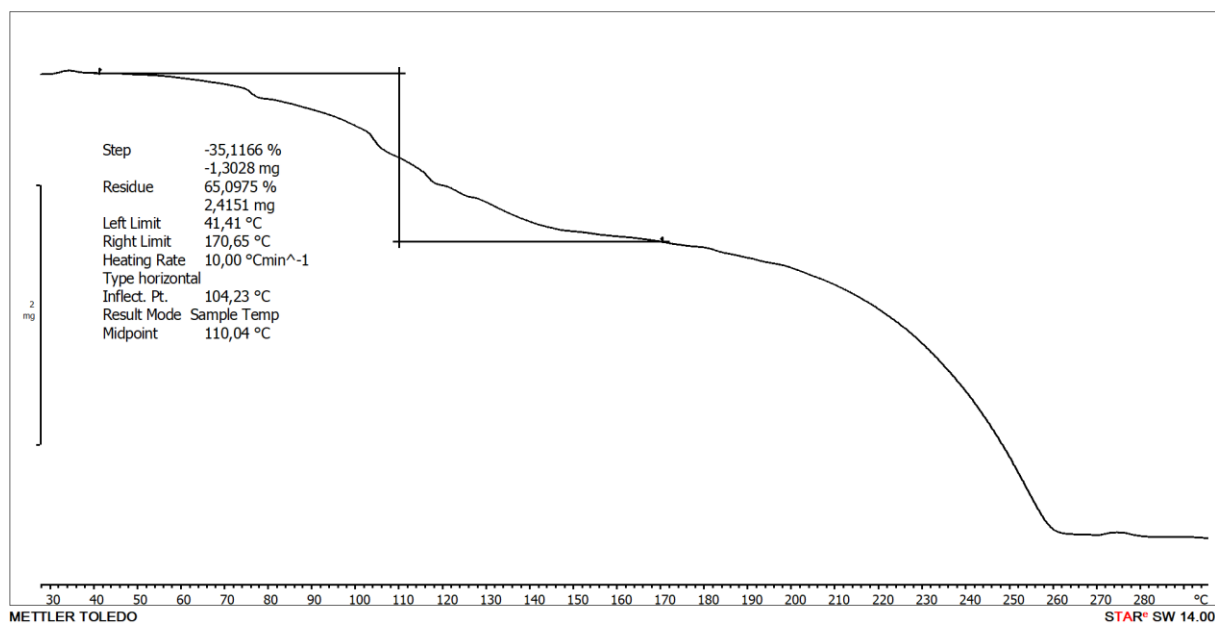
Slika D105. Termogram razlikovne pretražne kalorimetrije kokristala $(135\text{ftib})(\text{ikin})_2$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



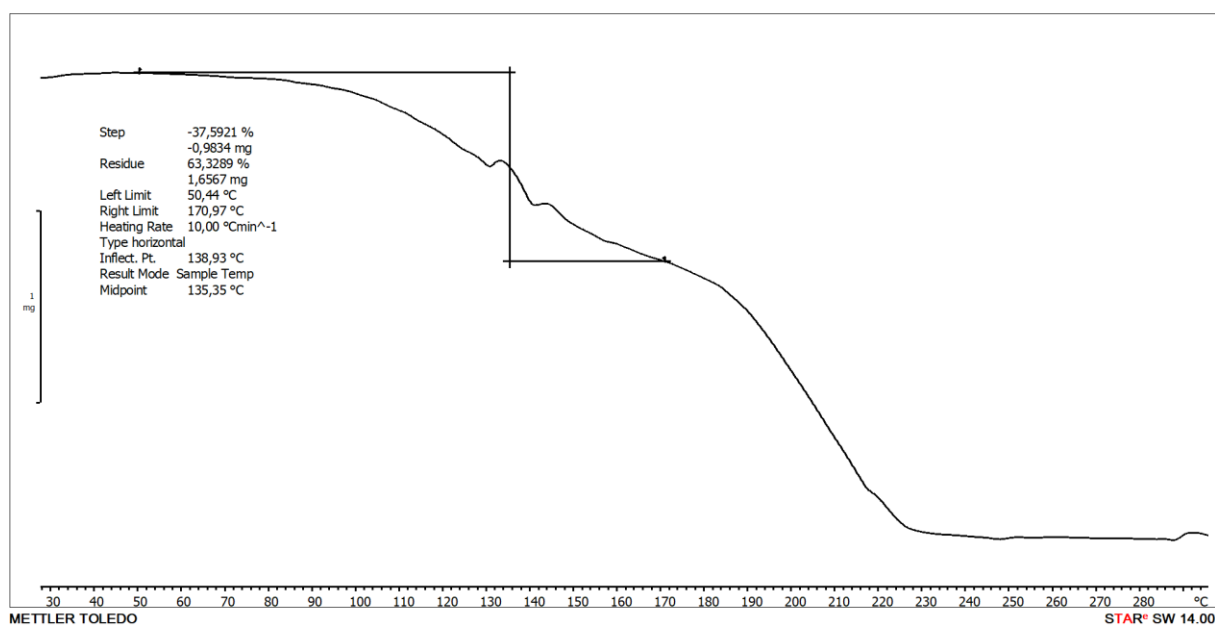
Slika D106. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(135\text{ftib})(34\text{lut})$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



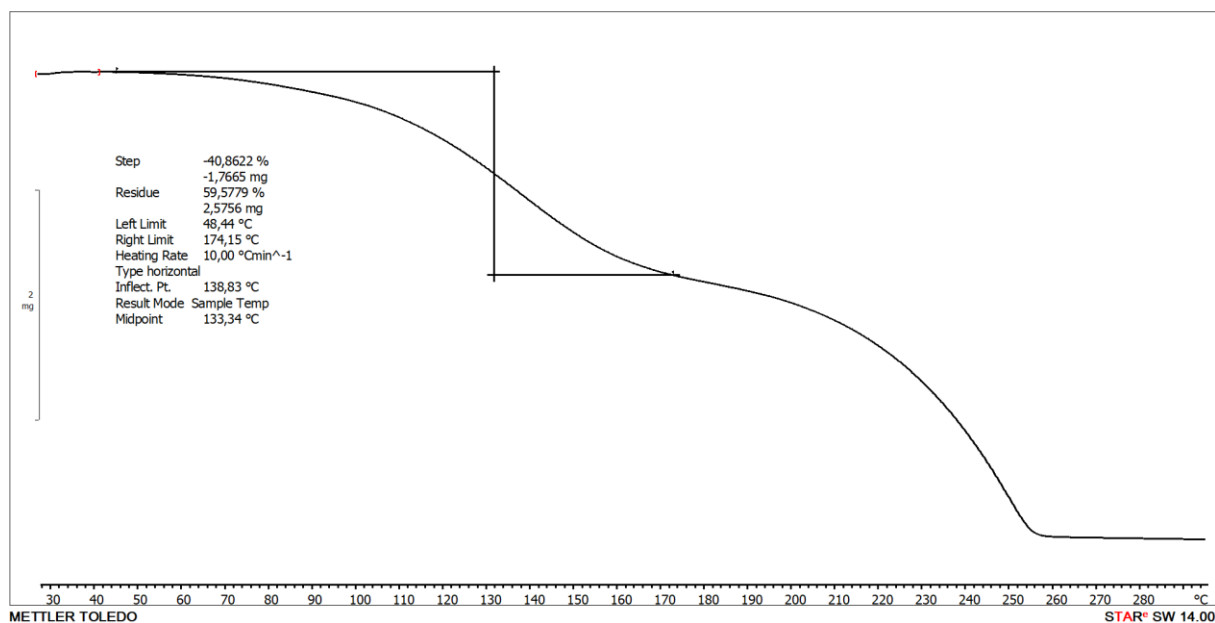
Slika D107. Termogravimetrijska krivulja kokristala (135tftib)(35lut) dobivenog mljevenjem reaktanata.



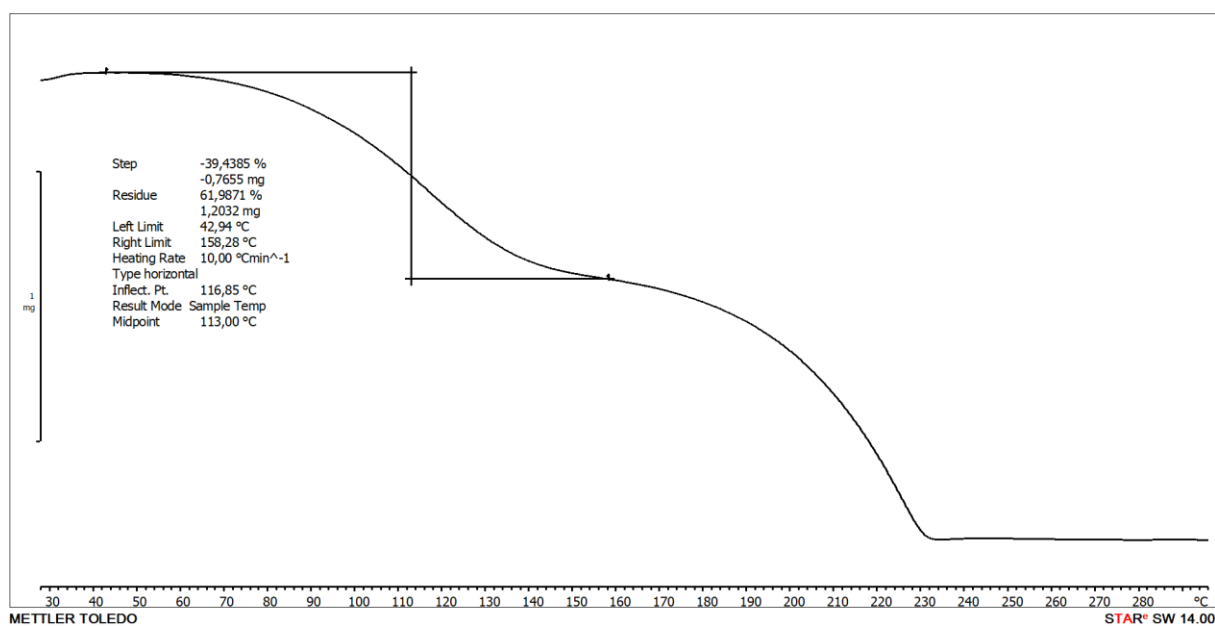
Slika D108. Termogravimetrijska krivulja kokristala (135tftib)(3pik)₃ dobivenog mljevenjem reaktanata.



Slika D109. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(135ftib)(34lut)_3$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



Slika D110. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(135ftib)(35lut)_3$ dobivenog mljevenjem reaktanata.



Slika D111. Termogravimetrijska krivulja kokristala $(135\text{ftib})(246\text{kol})_3$ dobivenog mljevenjem reaktanata.

Tablica D1. Kristalografski podatci pripremljenih spojeva.

| | (12tfib)(26lut) | (12tfib)(34lut) ₂ | (12tfib)(35lut) | (12tfib)(246kol) ₂ |
|---|---|--|---|--|
| kemijska formula | C ₁₃ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₁₃ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₂₂ H ₂₂ N ₂ F ₄ I ₂ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 509,0 | 616,2 | 509,0 | 644,2 |
| kristalni sustav | rompski | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | <i>Pbca</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> / Å | 13,6861(9) | 7,4132(16) | 13,8096(9) | 19,4469(36) |
| <i>b</i> / Å | 13,6861(9) | 14,2968(18) | 15,3226(8) | 7,4980(18) |
| <i>c</i> / Å | 15,8501(15) | 20,1138(36) | 14,5396(9) | 16,3988(33) |
| <i>α</i> | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>β</i> | 90 | 94,533(18) | 101,771(7) | 105,446(20) |
| <i>γ</i> | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2968,87(4) | 2125,09(31) | 3011,87(45) | 2304,79(13) |
| <i>Z</i> | 8 | 8 | 4 | 4 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| <i>ρ</i> _{calc} / g cm ⁻³ | 2,28 | 1,93 | 2,24 | 1,86 |
| <i>μ</i> (Mo- <i>Kα</i>) / mm ⁻¹ | 4,268 | 3,002 | 4,208 | 2,772 |
| <i>θ</i> _{min,max} | 4,2 ≤ <i>θ</i> ≤ 27,0 | 4,2 ≤ <i>θ</i> ≤ 25,0 | 4,1 ≤ <i>θ</i> ≤ 27 | 4,3 ≤ <i>θ</i> ≤ 27,0 |
| <i>h</i> _{min, max} | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 | -17 ≤ <i>h</i> ≤ 9 | -24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 |
| <i>k</i> _{min, max} | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 | -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 |
| <i>l</i> _{min, max} | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20 | -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23 | -16 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20 |
| <i>F</i> (000) | 1888,0 | 1176,0 | 1888,0 | 1240,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 14629 | 12114 | 17536 | 15242 |
| broj jedinstvenih refleksa | 3214 | 3711 | 6467 | 4984 |
| broj opaženih refleksa | 1974 | 3079 | 3920 | 3421 |
| <i>R</i> _{int} | 0,169 | 0,092 | 0,038 | 0,102 |
| broj utočnjavanih parametara | 183 | 252 | 365 | 277 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²] | 0,053 | 0,109 | 0,032 | 0,056 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,117 | 0,277 | 0,063 | 0,122 |
| <i>S</i> | 0,892 | 1,177 | 0,869 | 1,061 |
| <i>Δρ</i> _{max} / e Å ⁻³ | 1,699 | 3,124 | 0,832 | 2,359 |
| <i>Δρ</i> _{min} / e Å ⁻³ | -1466 | -2,021 | -1,389 | -1,646 |

Nastavak tablice D1.

| | (12tfib)(kin) | (13tfib)(24lut) | (13tfib)(26lut) | (13tfib)(35lut) |
|---|---|---|---|---|
| kemijska formula | C ₁₅ H ₇ NF ₄ I ₂ | C ₁₃ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₁₃ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₁₃ H ₉ NF ₄ I ₂ |
| $M / \text{g mol}^{-1}$ | 531,0 | 509,4 | 509,4 | 509,4 |
| kristalni sustav | triklinski | monoklinski | monoklinski | triklinski |
| prostorna grupa | $P \bar{1}$ | $P2_1/c$ | $C2/c$ | $P \bar{1}$ |
| $a / \text{Å}$ | 7,5591(4) | 9,0971(3) | 17,2748(62) | 8,7975(12) |
| $b / \text{Å}$ | 8,1686(4) | 7,6003(3) | 15,0698(22) | 9,0936(10) |
| $c / \text{Å}$ | 13,0000(10) | 21,8670(7) | 14,9191(42) | 9,3349(17) |
| α | 104,110(6) | 90 | 90 | 85,566(11) |
| β | 103,491(5) | 100,524(4) | 128,763(50) | 84,998(13) |
| γ | 95,273(4) | 90 | 90 | 81,246(10) |
| $V / \text{Å}^3$ | 747,54 | 1486,47(11) | 3028,41(10) | 733,73(14) |
| Z | 2 | 2 | 8 | 2 |
| T / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$ | 2,36 | 2,27 | 2,23 | 2,30 |
| $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ | 4,244 | 4,263 | 4,185 | 4,318 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | $3,9 \leq \theta \leq 27,0$ | $3,9 \leq \theta \leq 27,0$ | $3,9 \leq \theta \leq 27,0$ | $4,1 \leq \theta \leq 27$ |
| $h_{\text{min,max}}$ | $-9 \leq h \leq 9$ | $-11 \leq h \leq 11$ | $-21 \leq h \leq 16$ | $-11 \leq h \leq 11$ |
| $k_{\text{min,max}}$ | $-9 \leq k \leq 10$ | $-9 \leq k \leq 9$ | $-13 \leq k \leq 18$ | $-11 \leq k \leq 11$ |
| $l_{\text{min,max}}$ | $-16 \leq l \leq 13$ | $-20 \leq l \leq 27$ | $-18 \leq l \leq 19$ | $-11 \leq l \leq 11$ |
| $F(000)$ | 492,0 | 944,0 | 1888,0 | 472,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 3986 | 7266 | 4636 | 5400 |
| broj jedinstvenih refleksa | 2837 | 3223 | 2701 | 2983 |
| broj opaženih refleksa | 2382 | 2752 | 1836 | 2072 |
| R_{int} | 0,019 | 0,020 | 0,031 | 0,154 |
| broj utočnjanih parametara | 194 | 183 | 183 | 184 |
| $R[F^2 > 2\sigma F^2]$ | 0,058 | 0,020 | 0,050 | 0,094 |
| $wR(F^2)$ | 0,149 | 0,045 | 0,134 | 0,223 |
| S | 1,275 | 1,012 | 0,947 | 1,073 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$ | 2,048 | 0,511 | 2,215 | 3,553 |
| $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$ | -1,733 | -0,493 | -1,430 | -4,056 |

Nastavak tablice D1.

| | (13tfib)(246kol) | (13tfib)(kin) ₂ | (13tfib)(ikin) | (13tfib)(ikin) ₂ |
|---|--|---|---|--|
| kemijska formula | C ₁₄ H ₁₁ NF ₄ I ₂ | C ₁₉ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₁₅ H ₇ NF ₄ I ₂ | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 523,1 | 660,2 | 531,0 | 660,19 |
| kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> / Å | 7,9799(7) | 7,1542(7) | 13,1009(14) | 11,0323(9) |
| <i>b</i> / Å | 8,9230(7) | 27,7308(19) | 9,2198(6) | 14,0300(15) |
| <i>c</i> / Å | 12,1385(11) | 13,3448(9) | 14,0936(14) | 14,9323(8) |
| α | 95,356(7) | 90 | 90 | 90 |
| β | 91,545(7) | 122,419(1) | 110,087(12) | 95,141(6) |
| γ | 112,872(7) | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 791,00(27) | 2234,89(17) | 1598,78(75) | 2301,97(13) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 | 4 | 4 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 300 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 2,20 | 1,96 | 2,21 | 1,90 |
| μ (Mo- <i>K</i> α) / mm ⁻¹ | 4,008 | 2,862 | 3,969 | 2,778 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | 4,4 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,2 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,0 ≤ θ ≤ 25,0 | 4,6 ≤ θ ≤ 25,0 |
| <i>h</i> _{min, max} | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 8 | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 12 | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 13 |
| <i>k</i> _{min, max} | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 | -35 ≤ <i>k</i> ≤ 29 | -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 | -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 |
| <i>l</i> _{min, max} | -14 ≤ <i>l</i> ≤ 15 | -17 ≤ <i>l</i> ≤ 14 | -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16 | -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17 |
| <i>F</i> (000) | 488,0 | 1256,0 | 984,0 | 1256,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 7143 | 10655 | 7589 | 4803 |
| broj jedinstvenih refleksa | 3438 | 4623 | 2788 | 2020 |
| broj opaženih refleksa | 2702 | 3164 | 1633 | 1601 |
| <i>R</i> _{int} | 0,038 | 0,053 | 0,045 | 0,034 |
| broj utočnjavanih parametara | 193 | 289 | 199 | 148 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²] | 0,034 | 0,045 | 0,036 | 0,038 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,073 | 0,089 | 0,065 | 0,093 |
| <i>S</i> | 1,007 | 0,962 | 0,812 | 1,028 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | 1,262 | 2,188 | 0,484 | 0,624 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³ | -0,969 | -1,608 | -0,908 | -0,693 |

Nastavak tablice D1.

| | (13tfib)(ikin) ₂ | (13tfib)(akr) | (14tfib)(2pik) ₂ | (14tfib)(3pik) ₂ |
|---|--|---|--|--|
| kemijska formula | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₁₉ H ₉ NF ₄ I ₂ | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 660,19 | 581,00 | 550,0 | 550,0 |
| kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | monoklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> / Å | 10,7627(5) | 11,1020(50) | 6,7235(4)(6) | 11,2777(22) |
| <i>b</i> / Å | 14,0029(11) | 9,8390(50) | 18,3649(9) | 5,5135(12) |
| <i>c</i> / Å | 14,8058(6) | 17,1180(50) | 8,1296(6) | 15,6496(26) |
| α | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β | 95,073(4) | 107,704(5) | 107,109(7) | 93,572(16) |
| γ | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2222,63(8) | 1781,29(33) | 959,39(22) | 971,20(8) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 1,97 | 2,17 | 2,04 | 2,01 |
| μ (Mo- <i>K</i> α) / mm ⁻¹ | 2,878 | 4,244 | 3,319 | 3,279 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | 4,5 ≤ θ ≤ 27 | 3,9 ≤ θ ≤ 31,4 | 3,9 ≤ θ ≤ 27,0 | 3,9 ≤ θ ≤ 27 |
| $h_{\text{min,max}}$ | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 13 | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 |
| $k_{\text{min,max}}$ | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 | -15 ≤ <i>k</i> ≤ 23 | -6 ≤ <i>k</i> ≤ 7 |
| $l_{\text{min,max}}$ | -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -23 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | -8 ≤ <i>l</i> ≤ 10 | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| <i>F</i> (000) | 1256,0 | 1088 | 556,0 | 556,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 5256 | 10674 | 5317 | 8829 |
| broj jedinstvenih refleksa | 2427 | 4817 | 2067 | 2090 |
| broj opaženih refleksa | 2125 | 2827 | 1801 | 1657 |
| <i>R</i> _{int} | 0,020 | 0,025 | 0,075 | 0,064 |
| broj utočnjanih parametara | 147 | 235 | 119 | 119 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²] | 0,032 | 0,03 | 0,046 | 0,027 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,076 | 0,054 | 0,100 | 0,057 |
| <i>S</i> | 1,015 | 0,822 | 1,168 | 0,969 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | 1,233 | 0,523 | 1,649 | 0,906 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³ | -0,652 | -0,744 | -1,041 | -0,710 |

Nastavak tablice D1.

| | (14tfib)(4pik) ₂ | (14tfib)(24lut) ₂ | (14tfib)(34lut) ₂ | (14tfib)(35lut) ₂ |
|---|--|--|--|--|
| kemijska formula | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₂₀ H ₁₈ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₂₀ H ₁₈ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₂₀ H ₁₈ N ₂ F ₄ I ₂ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 550,0 | 616,0 | 616,0 | 616,0 |
| kristalni sustav | triklinski | triklinski | triklinski | triklinski |
| prostorna grupa | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| <i>a</i> / Å | 6,2409(3) | 7,3917(7) | 6,4742(5) | 8,2478(7) |
| <i>b</i> / Å | 8,4295(5) | 8,7189(9) | 9,3191(6) | 8,7243(8) |
| <i>c</i> / Å | 9,1751(5) | 12,1289(13) | 9,3601(6) | 8,9978(8) |
| α | 80,394(5) | 74,410(9) | 73,836(5) | 88,673(7) |
| β | 84,467(4) | 78,525(9) | 79,755(5) | 64,626(9) |
| γ | 78,592(5) | 81,642(9) | 72,212(6) | 66,878(8) |
| <i>V</i> / Å ³ | 466,17(17) | 734,36(23) | 513,81(12) | 529,79(39) |
| <i>Z</i> | 2 | 2 | 2 | 2 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 2,09 | 2,30 | 1,99 | 1,93 |
| μ (Mo-K α) / mm ⁻¹ | 3,415 | 4,314 | 3,104 | 3,010 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | 4,1 ≤ θ ≤ 25,0 | 3,9 ≤ θ ≤ 25,0 | 4,2 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,4 ≤ θ ≤ 37,3 |
| $h_{\text{min,max}}$ | -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 | -7 ≤ <i>h</i> ≤ 4 | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 9 |
| $k_{\text{min,max}}$ | -9 ≤ <i>k</i> ≤ 6 | -10 ≤ <i>k</i> ≤ 5 | -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 | -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 |
| $l_{\text{min,max}}$ | -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10 | -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13 | -9 ≤ <i>l</i> ≤ 11 | -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13 |
| <i>F</i> (000) | 278,0 | 472,0 | 294,0 | 294,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 2331 | 3128 | 1953 | 6309 |
| broj jedinstvenih refleksa | 1529 | 2431 | 1678 | 3875 |
| broj opaženih refleksa | 1397 | 1763 | 1555 | 3131 |
| <i>R</i> _{int} | 0,049 | 0,036 | 0,033 | 0,023 |
| broj utočnjavanih parametara | 119 | 183 | 129 | 129 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²] | 0,033 | 0,065 | 0,044 | 0,033 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,084 | 0,182 | 0,117 | 0,074 |
| <i>S</i> | 1,092 | 1,005 | 1,014 | 1,004 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | 1,171 | 3,415 | 1,658 | 1,426 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³ | -1,825 | -2,650 | -2,463 | -0,881 |

Nastavak tablice D1.

| | (14tfib)(246kol) | (14tfib)(3acp) | (14tfib)(4acp) ₂ | (14tfib)(kin) ₂ |
|---|--|--|--|--|
| kemijska formula | C ₁₄ H ₁₁ NF ₄ I ₂ | C ₁₃ H ₇ NOF ₄ I ₂ | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ |
| $M / \text{g mol}^{-1}$ | 523,1 | 523,01 | 644,1 | 660,0 |
| kristalni sustav | monoklinski | triklinski | triklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | $C2/c$ | $P \bar{1}$ | $P \bar{1}$ | $P2_1/n$ |
| $a / \text{Å}$ | 7,4488(0) | 5,1676(3) | 6,2642(3) | 4,2847(4) |
| $b / \text{Å}$ | 17,9710(29) | 7,0575(5) | 8,7611(4) | 11,5355(13) |
| $c / \text{Å}$ | 12,0470(15) | 10,9305(7) | 10,5903(6) | 22,4615(17) |
| α | 90 | 91,286(5) | 109,850(5) | 90 |
| β | 93,771(23) | 97,654(5) | 101,381(5) | 93,759(7) |
| γ | 90 | 107,524(6) | 100735(4) | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 1609,13(25) | 375,93(8) | 515,31(16) | 1107,80(5) |
| Z | 4 | 2 | 2 | 4 |
| T / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$ | 2,16 | 2,31 | 2,08 | 1,98 |
| $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ | 3,941 | 4,222 | 3,107 | 2,887 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | $4,1 \leq \theta \leq 27,0$ | $4,2 \leq \theta \leq 27,0$ | $4,3 \leq \theta \leq 27,0$ | $4,0 \leq \theta \leq 37,0$ |
| $h_{\text{min,max}}$ | $-8 \leq h \leq 9$ | $-6 \leq h \leq 6$ | $-8 \leq h \leq 8$ | $-6 \leq h \leq 6$ |
| $k_{\text{min,max}}$ | $-22 \leq k \leq 22$ | $-8 \leq k \leq 9$ | $-11 \leq k \leq 11$ | $-19 \leq k \leq 18$ |
| $l_{\text{min,max}}$ | $-15 \leq l \leq 15$ | $-13 \leq l \leq 13$ | $-13 \leq l \leq 12$ | $-25 \leq l \leq 38$ |
| $F(000)$ | 976,0 | 242,0 | 306,0 | 628,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 6617 | 2976 | 3863 | 13969 |
| broj jedinstvenih refleksa | 1763 | 2678 | 2206 | 5209 |
| broj opaženih refleksa | 1424 | 2415 | 2037 | 2081 |
| R_{int} | 0,193 | 0,029 | 0,061 | 0,046 |
| broj utočnjavanja parametara | 101 | 190 | 138 | 145 |
| $R[F^2 > 2\sigma F^2]$ | 0,050 | 0,062 | 0,037 | 0,032 |
| $wR(F^2)$ | 0,125 | 0,176 | 0,092 | 0,054 |
| S | 1,002 | 1,060 | 1,059 | 0,710 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$ | 2,001 | 1,469 | 1,439 | 0,470 |
| $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$ | -2,121 | -1,969 | -2,236 | -0,757 |

Nastavak tablice D1.

| | (14tfib)(ikin) ₂ | (135tftib)(3pik) ₃ | (135tftib)(24lut) ₂ | (135tftib)(34lut) ₃ |
|---|--|--|--|--|
| kemijska formula | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₄ I ₂ | C ₂₄ H ₂₈ N ₃ F ₃ I ₃ | C ₂₀ H ₁₈ N ₂ F ₃ I ₃ | C ₂₇ H ₂₇ N ₃ F ₃ I ₃ |
| $M / \text{g mol}^{-1}$ | 660,0 | 523,01 | 724,1 | 831,2 |
| kristalni sustav | monoklinski | monoklinski | triklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | $P2_1/n$ | $P2_1/c$ | $P \bar{1}$ | $P2_1$ |
| $a / \text{Å}$ | 8,7924(11) | 7,4670(6) | 8,8100(7) | 7,2806(20) |
| $b / \text{Å}$ | 6,0635(9) | 15,2254(10) | 9,0632(7) | 25,8013(50) |
| $c / \text{Å}$ | 21,7032(21) | 23,0047(18) | 14,8394(11) | 8,1438(20) |
| α | 90 | 90 | 84,770(6) | 90 |
| β | 100,650(11) | 92,897(7) | 75,787(7) | 105,176(30) |
| γ | 90 | 90 | 84,101(6) | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 1137,13(24) | 2612,02(10) | 1139,85(22) | 1476,45(125) |
| Z | 4 | 4 | 2 | 2 |
| T / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$ | 1,98 | 2,01 | 2,11 | 1,81 |
| $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ | 2,812 | 3,628 | 4,145 | 3,211 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | $4,3 \leq \theta \leq 25,0$ | $3,8 \leq \theta \leq 27,0$ | $4,1 \leq \theta \leq 27,0$ | $3,7 \leq \theta \leq 27,0$ |
| $h_{\text{min,max}}$ | $-9 \leq h \leq 10$ | $-9 \leq h \leq 9$ | $-11 \leq h \leq 11$ | $-9 \leq h \leq 9$ |
| $k_{\text{min,max}}$ | $-6 \leq k \leq 7$ | $-16 \leq k \leq 19$ | $-11 \leq k \leq 11$ | $-32 \leq k \leq 32$ |
| $l_{\text{min,max}}$ | $-25 \leq l \leq 25$ | $-29 \leq l \leq 26$ | $-18 \leq l \leq 12$ | $-10 \leq l \leq 10$ |
| $F(000)$ | 628,0 | 1488,0 | 676,0 | 762,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 5431 | 12316 | 7811 | 15771 |
| broj jedinstvenih refleksa | 1985 | 5614 | 4828 | 3281 |
| broj opaženih refleksa | 1568 | 3568 | 3735 | 2327 |
| R_{int} | 0,052 | 0,055 | 0,047 | 0,057 |
| broj utočnjavanih parametara | 145 | 301 | 257 | 190 |
| $R[F^2 > 2\sigma F^2]$ | 0,046 | 0,046 | 0,052 | 0,042 |
| $wR(F^2)$ | 0,108 | 0,098 | 0,138 | 0,112 |
| S | 1,184 | 0,866 | 1,021 | 0,896 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$ | 0,975 | 2,261 | 2,104 | 1,393 |
| $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$ | -0,680 | -1,449 | -1,993 | -0,695 |

Nastavak tablice D1.

| | (135fttib)(35lut) ₃ | (135fttib)(246kol) ₃ | (135fttib)(3acp) | (135fttib)(4acp) ₂ |
|---|--|--|---|---|
| kemijska formula | C ₂₇ H ₂₇ N ₃ F ₃ I ₃ | C ₃₀ H ₃₃ N ₃ F ₃ I ₃ | C ₁₃ H ₇ NF ₃ I ₃ | C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ F ₃ I ₃ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 831,2 | 873,3 | 630,9 | 752,05 |
| kristalni sustav | rompski | monoklinski | monoklinski | rompski |
| prostorna grupa | <i>Aba2</i> | <i>C2/c</i> | <i>P2₁/c</i> | <i>C2/c</i> |
| <i>a</i> / Å | 7,3190(11) | 22,6441(21) | 15,0460(10) | 32,8176(29) |
| <i>b</i> / Å | 26,5945(26) | 16,3698(15) | 8,2903(4) | 9,2579(10) |
| <i>c</i> / Å | 15,2056(10) | 28,3580(30) | 14,4172(8) | 7,5254(8) |
| α | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β | 90 | 111,579(12) | 111,176(7) | 91,977(7) |
| γ | 90 | 90 | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 2959,70(29) | 9774,97(499) | 1676,91(49) | 2286,38(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 12 | 4 | 4 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 1,87 | 1,78 | 2,50 | 2,18 |
| μ (Mo- <i>K</i> α) / mm ⁻¹ | 3,207 | 2,918 | 5,618 | 4,144 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | 4,1 ≤ θ ≤ 27,0 | 3,8 ≤ θ ≤ 27,0 | 3,9 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,4 ≤ θ ≤ 25,0 |
| <i>h</i> _{min, max} | -5 ≤ <i>h</i> ≤ 9 | -28 ≤ <i>h</i> ≤ 21 | -18 ≤ <i>h</i> ≤ 10 | -39 ≤ <i>h</i> ≤ 39 |
| <i>k</i> _{min, max} | -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -4 ≤ <i>k</i> ≤ 10 | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 |
| <i>l</i> _{min, max} | -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19 | -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36 | -15 ≤ <i>l</i> ≤ 18 | -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8 |
| <i>F</i> (000) | 1584,0 | 5040,0 | 1144,0 | 1400,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 6686 | 229999 | 6185 | 12120 |
| broj jedinstvenih refleksa | 3034 | 10513 | 3575 | 1980 |
| broj opaženih refleksa | 2361 | 4686 | 2651 | 1764 |
| <i>R</i> _{int} | 0,032 | 0,085 | 0,027 | 0,086 |
| broj utočnjavanih parametara | 169 | 545 | 191 | 139 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ <i>F</i> ²] | 0,027 | 0,047 | 0,030 | 0,032 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,064 | 0,092 | 0,067 | 0,068 |
| <i>S</i> | 0,896 | 0,728 | 0,895 | 1,047 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | 0,461 | 1,143 | 0,856 | 0,832 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³ | -0,662 | -1,454 | -0,980 | -0,815 |

Nastavak tablice D1.

| | (135ftib)(kin) | (135ftib)(ikin) ₂ | (135ftib)(4cnp) | (135ftib)(4bzp) |
|---|---|--|---|---|
| kemijska formula | C ₁₅ H ₇ NF ₃ I ₃ | C ₂₄ H ₁₄ N ₂ F ₃ I ₃ | C ₁₂ H ₄ N ₂ F ₃ I ₃ | C ₁₈ H ₉ NF ₃ I ₃ |
| <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 638,9 | 768,1 | 629,88 | 692,98 |
| kristalni sustav | rompski | triklinski | monoklinski | monoklinski |
| prostorna grupa | <i>Pbca</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> / Å | 17,9016(13) | 7,9790(4) | 4,2374(5) | 15,7440(50) |
| <i>b</i> / Å | 7,3573(6) | 8,8600(4) | 14,2555(20) | 7,7490(50) |
| <i>c</i> / Å | 25,2611(17) | 17,6834(7) | 26,5477(28) | 17,8290(50) |
| α | 90 | 89,789(3) | 90 | 90 |
| β | 90 | 81,841(4) | 93,351(10) | 115,778(5) |
| γ | 90 | 73,975(4) | 90 | 90 |
| <i>V</i> / Å ³ | 3327,07(4) | 1188,54(16) | 1600,91(10) | 1958,69(55) |
| <i>Z</i> | 8 | 2 | 4 | 4 |
| <i>T</i> / K | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ρ_{calc} / g cm ⁻³ | 2,55 | 2,15 | 2,55 | 2,35 |
| μ (Mo-K α) / mm ⁻¹ | 5,660 | 3,983 | 5,878 | 4,821 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | 3,8 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,0 ≤ θ ≤ 27,0 | 4,1 ≤ θ ≤ 27,0 | 3,9 ≤ θ ≤ 27,0 |
| $h_{\text{min,max}}$ | -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 | -5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 | -20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 |
| $k_{\text{min,max}}$ | -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 9 | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 | -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 |
| $l_{\text{min,max}}$ | -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32 | -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22 | -33 ≤ <i>l</i> ≤ 14 | -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22 |
| <i>F</i> (000) | 2320,0 | 716,0 | 1104,0 | 1272,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 21807 | 8125 | 6684 | 37721 |
| broj jedinstvenih refleksa | 3616 | 5097 | 3408 | 4259 |
| broj opaženih refleksa | 2471 | 4094 | 2477 | 3847 |
| <i>R</i> _{int} | 0,083 | 0,030 | 0,036 | 0,029 |
| broj utočnjavanih parametara | 199 | 289 | 181 | 235 |
| <i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ <i>F</i> ²] | 0,041 | 0,033 | 0,036 | 0,018 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,079 | 0,078 | 0,077 | 0,044 |
| <i>S</i> | 0,907 | 0,954 | 0,889 | 1,071 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}$ / e Å ⁻³ | 1,624 | 1,138 | 1,904 | 0,759 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å ⁻³ | -1,408 | -1,498 | -1,381 | -0,470 |

Nastavak tablice D1.

| | (135tftib)(akr) |
|---|---|
| kemijska formula | C ₁₉ H ₉ NF ₃ I ₃ |
| $M / \text{g mol}^{-1}$ | 688,9 |
| kristalni sustav | monoklinski |
| prostorna grupa | $P2_1/c$ |
| $a / \text{Å}$ | 10,4746(4) |
| $b / \text{Å}$ | 12,5092(4) |
| $c / \text{Å}$ | 15,1548(5) |
| α | 90 |
| β | 102,576(3) |
| γ | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 1938,08(13) |
| Z | 4 |
| T / K | 150 |
| $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$ | 2,36 |
| $\mu (\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$ | 4,868 |
| $\theta_{\text{min,max}}$ | $3,7 \leq \theta \leq 27,0$ |
| $h_{\text{min,max}}$ | $-13 \leq h \leq 13$ |
| $k_{\text{min,max}}$ | $-14 \leq k \leq 15$ |
| $l_{\text{min,max}}$ | $-19 \leq l \leq 19$ |
| $F(000)$ | 1264,0 |
| broj izmjerenih refleksa | 11261 |
| broj jedinstvenih refleksa | 4215 |
| broj opaženih refleksa | 2535 |
| R_{int} | 0,054 |
| broj utočnjavanih parametara | 235 |
| $R[F^2 > 2\sigma F^2]$ | 0,032 |
| $wR(F^2)$ | 0,057 |
| S | 0,683 |
| $\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e Å}^{-3}$ | 0,713 |
| $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$ | -0,824 |

§ 7. POPIS KRATICA I SIMBOLA

| kratica | naziv | kratica | naziv |
|--------------------------|--|-----------------|-------------------------------------|
| <i>MEP</i> | molekulski elektrostatski potencijal | 3pik | 3-pikolin |
| <i>MEP_{min}</i> | minimum molekulskog elektrostatskog potencijala | 4pik | 4-pikolin |
| <i>MEP_{max}</i> | maksimum molekulskog elektrostatskog potencijala | 24lut | 2,4-lutidin |
| pfib | pentafluordijodbenzen | 26lut | 2,6-lutidin |
| pfbb | pentafluordibrombenzen | 34lut | 3,4-lutidin |
| 12tfib | 1,2-tetrafluordijodbenzen | 35lut | 3,5-lutidin |
| 12tfbb | 1,2-tetrafluordibrombenzen | 246kol | 2,4,6-kolidin |
| 13tfib | 1,3-tetrafluordijodbenzen | 3acp | 3-acetilpiridin |
| 13tfbb | 1,2-tetrafluordibrombenzen | 4acp | 4-acetilpiridin |
| 14tfib | 1,4-tetrafluordijodbenzen | kin | kinolin |
| 14tfbb | 1,2-tetrafluordibrombenzen | ikin | izokinolin |
| 135tftib | 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen | 4cnp | 4-cijanopiridin |
| 135tftbb | 1,3,5-trifluor-2,4,6-tribrombenzen | 4bzp | 4-benzoilpiridin |
| nbs | <i>N</i> -bromsukcinimid | DSC | razlikovna pretražna kalorimetrija |
| nbf | <i>N</i> -bromftalimid | TG | termogravimetrija |
| nis | <i>N</i> -jodsukcinimid | E_{rep} | energija odbojnih interakcija |
| nbsacc | <i>N</i> -bromsaharin | E_{XB} | energija halogenske veze |
| tmeda | tetrametiletildiamin | φ | kut halogenske veze |
| dabco | 2,2-diazabicyklo[2.2.2]oktan | d | duljina halogenske veze |
| akr | akridin | $r.s.$ | relativno skraćenje halogenske veze |
| fen | fenazin | C_K | koeficijent kristalnog pakiranja |
| 44bipy | 4,4'-bipiridin | t_t | talište |
| 22bipy | 2,2'-bipiridin | $\Delta_{fus}H$ | entalpija taljenja |
| 24bipy | 2,4'-bipiridin | | |
| tmp | tetrametilpirazin | | |
| dmap | 4- <i>N,N'</i> -(dimetilamino)piridin | | |
| 2pik | 2-pikolin | | |

§ 8. LITERATURNI IZVORI

- [1] J. J. Colin, *Ann. Chim.* **1814**, *91*, 252–272.
- [2] F. Guthrie, *Q. J. Chem. Soc.* **n.d.**, *12*, 109–126.
- [3] F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1863**, *16*, 239–244.
- [4] J. Pelletier, P.; Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, *10*, 142–177.
- [5] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [6] F. Fontana, A. Forni, P. Metrangolo, W. Panzeri, G. Resnati, T. Pilati, *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 47–55.
- [7] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1776–1781.
- [8] A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 291–295.
- [9] C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16240–16247.
- [10] G. Cavallo, S. Biella, J. Lü, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1165–1172.
- [11] X. H. Ding, C. J. Ou, S. Wang, L. H. Xie, J. Y. Lin, J. P. Wang, W. Huang, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5504–5521.
- [12] C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5319–5326.
- [13] C. B. Lucassen, A. Karton, G. Leitus, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. Van Der Boom, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 386–392.
- [14] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- [15] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design Of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [16] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 231–2327.
- [17] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [18] S. J. Diez, M. D. Eddleston, M. Arhangelskis, M. Milbled, M. J. Müller, A. D. Bond, D. K. Bučar, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3263–3268.
- [19] M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G. M. Walker, D. M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6370–6387.
- [20] D. K. Bučar, G. M. Day, I. Halasz, G. G. Z. Zhang, J. R. G. Sander, D. G. Reid, L. R. MacGillivray, M. J. Duer, W. Jones, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4417–4425.

- [21] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647–678.
- [22] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126.
- [23] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1023–1028.
- [24] А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*. — Москва. Изд-во АН СССР, 1955.
- [25] George A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [26] R. B. Walsh, C. W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 165–175.
- [27] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1711–1713.
- [28] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 291–296.
- [29] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11178–11189.
- [30] M. Eraković, D. Cinčić, K. Molčanov, V. Stilinović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 4, 1–6.
- [31] P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **2014**, 1, 5–7.
- [32] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenber, P. Hobza, et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637–1641.
- [33] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2006**, 790, 40–49.
- [34] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9925–9932.
- [35] M. H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5155–5187.
- [36] V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemeč, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1245–1256.
- [37] M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 6381–6389.
- [38] M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, 19, 5576–5582.
- [39] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **2011**, 13, 3224–3231.
- [40] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, 72, 171–179.

- [41] C. B. Aakeröy, J. Desper, B. A. Helfrich, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Commun.* **2007**, 4236–4238.
- [42] C. B. Aakeröy, S. Panikkattu, P. D. Chopade, J. Desper, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3125–3136.
- [43] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, M. A. Haj, J. Desper, C. Moore, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 7218–7225.
- [44] C. A. Gunawardana, J. Desper, A. S. Sinha, M. Đaković, C. B. Aakeröy, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 371–388.
- [45] C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, J. Desper, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5333–5336.
- [46] M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3547–3557.
- [47] C. C. Robertson, J. S. Wright, E. J. Carrington, R. N. Perutz, C. A. Hunter, L. Brammer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5392–5398.
- [48] N. Nagels, Y. Geboes, B. Pinter, F. De Proft, W. A. Herrebout, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 8433–8443.
- [49] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5175.
- [50] O. Hassel, K. O. Strømme, E. Hammarsten, C.-G. Hedén, B. Malmgren, H. Palmstierna, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1775–1780.
- [51] O. Hassel, J. Hvoslef, E. H. Vihovde, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873–873.
- [52] H. Bock, S. Holl, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2001**, *56*, 111–121.
- [53] C. Weinberger, R. Hines, M. Zeller, S. V. Rosokha, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8060–8063.
- [54] F. Bertolotti, G. Gervasio, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1036*, 305–310.
- [55] T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2851–2866.
- [56] R. D. Bailey, L. L. Hook, R. P. Watson, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 155–171.
- [57] L. Catalano, S. Perez-Estrada, H. H. Wang, A. J. L. Ayitou, S. I. Khan, G. Terraneo, P. Metrangolo, S. Browne, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843–848.
- [58] N. S. Goroff, S. M. Curtis, J. A. Webb, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1891–1893.
- [59] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623–6626.

- [60] E. Bosch, S. J. Kruse, R. H. Groeneman, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 990–993.
- [61] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Daković, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3853–3861.
- [62] S. T. Nguyen, T. L. Ellington, K. E. Allen, J. D. Gorden, A. L. Rheingold, G. S. Tschumper, N. I. Hammer, D. L. Watkins, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3244–3254.
- [63] D. D. Burton, F. Fontana, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 645–648.
- [64] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2662–2670.
- [65] K. Lisac, V. Nemeč, F. Topić, M. Arhangelskis, P. Hindle, R. Tran, I. Huskić, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2387–2396.
- [66] P. Cardillo, E. Corradi, A. Lunghi, S. Valdo Meille, M. Teresa Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5535–5550.
- [67] F. C. Pigge, V. R. Vangala, P. P. Kapadia, D. C. Swenson, N. P. Rath, *Chem. Commun.* **2008**, 4726–4728.
- [68] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586.
- [69] O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3158–3164.
- [70] O. S. Bushuyev, T. Friščić, C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 541–545.
- [71] O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556–12559.
- [72] J. Mavračić, D. Cinčić, B. Kaitner, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3343–3346.
- [73] M. Eraković, V. Nemeč, T. Lež, I. Porupski, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 1182–1190.
- [74] O. Makhotkina, J. Lieffrig, O. Jeannin, M. Fourmigué, E. Aubert, E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3464–3473.
- [75] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 28–31.
- [76] C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, J. Desper, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4145–4150.
- [77] A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5332–5339.
- [78] A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J.

- Wouters, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5317–5329.
- [79] B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3622–3628.
- [80] V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7425–7429.
- [81] C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2008**, 2137–2139.
- [82] D. Cinčić, T. Frišćić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753.
- [83] H. D. Arman, R. L. Giesecking, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1854–1856.
- [84] K. S. Eccles, R. E. Morrison, A. S. Sinha, A. R. Maguire, S. E. Lawrence, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3442–3451.
- [85] H. D. Arman, E. R. Rafferty, C. A. Bayse, W. T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4315–4323.
- [86] K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Frišćić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, DOI 10.1038/s41467-018-07957-6.
- [87] Y. Xu, J. Huang, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11041–11043.
- [88] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2008**, *327*, 211.
- [89] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16–17.
- [90] A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połoński, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 203–206.
- [91] C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5319–5326.
- [92] G. Valerio, G. Raos, S. V Meille, P. Metrangolo, G. Resnati, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1617–1620.
- [93] V. Vasylyeva, L. Catalano, C. Nervi, R. Gobetto, P. Metrangolo, G. Resnati, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 2247–2250.
- [94] L. Li, H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5058–5067.
- [95] F. Topić, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6610–6616.
- [96] L. Catalano, S. Pérez-Estrada, G. Terraneo, T. Pilati, G. Resnati, P. Metrangolo, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15386–15389.
- [97] M. D. Perera, J. Desper, A. S. Sinha, C. B. Aakeröy, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8631–8636.
- [98] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1072*, 20–27.

- [99] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623–6626.
- [100] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1782–1786.
- [101] J. L. Syssa-Magale, K. Boubekour, P. Palvadeau, A. Meerschaut, B. Schöllhorn, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 302–308.
- [102] M. T. Messina, P. Metrangolo, W. Panzeri, T. Pilati, G. Resnati, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8543–8550.
- [103] M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, K. J. P. Davy, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 714–724.
- [104] J. L. Syssa-Magalé, K. Boubekour, J. Leroy, L. M. Chamoreau, C. Fave, B. Schöllhorn, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 10380–10384.
- [105] R. Ramakrishnan, A. R. Mallia, M. A. Niyas, R. Sethy, M. Hariharan, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6327–6336.
- [106] S. N. L. Andree, A. S. Sinha, C. B. Aaker y, *Molecules* **2018**, *23*, 1–15.
- [107] L. Russo, S. Biella, M. Lahtinen, R. Liantonio, P. Metrangolo, G. Resnati, K. Rissanen, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 341–344.
- [108] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7524–7525.
- [109] A. Carletta, M. Zbačnik, M. Van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6833–6842.
- [110] P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, R. D. D. Gill, S. Y. H. Wan, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2017**, *73*, 157–167.
- [111] L. C. Roper, C. Präsang, V. N. Kozhevnikov, A. C. Whitwood, P. B. Karadakov, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3710–3720.
- [112] K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5955–5963.
- [113] C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234.
- [114] M. Vartanian, A. C. B. Lucassen, L. J. W. Shimon, M. E. Van Der Boom, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 786–790.
- [115] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **2008**, 1635–1637.
- [116] S. Triguero, R. Llusar, V. Polo, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2241–2247.

- [117] G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2013**, *69*, DOI 10.1107/S1600536813012397.
- [118] F. Meyer, T. Pilati, K. F. Konidaris, P. Metrangolo, G. Resnati, *Molecules* **2017**, *22*, 1–10.
- [119] P. I. Hidalgo, S. Leal, C. A. Jiménez, E. Vöhringer-Martinez, B. Herrera, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, D. W. Bruce, *CrystEngComm* **2015**, *18*, 42–47.
- [120] Y. Zhang, J. G. Wang, W. Wang, *Crystals* **2019**, *9*, 140.
- [121] CrysAllis CCD v171.26, Oxford Diffraction (2003.) Oxford Diffraction LTD., Abingdon, Oxfordshire
- [122] CrysAllis RED v171.26, Oxford Diffraction (2003.) Oxford Diffraction LTD., Abingdon, Oxfordshire
- [123] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2015**, *71*, 3–8.
- [124] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [125] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [126] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, University of Western Australia **2012**.
- [127] HighScore Suite, T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, **2014**, S13–S18.
- [128] STARe Software 15.00 , Mettler-Toledo GmbH, **2016**.
- [129] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

-
- [130] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2014**.
- [131] C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 5319–5326.
- [132] N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **2018**, 42, 10584–10591.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Nikola Bedeković

Datum rođenja: 20. rujna 1992.

Mjesto rođenja: Varaždin, Hrvatska

Adresa stanovanja: Josipa Kozarca 26 A, 42 000 Varaždin, Hrvatska

Broj telefona: +38592 3351 824

e-mail: nbedekovic@chem.pmf.hr

Jezici: Engleski

Obrazovanje:

2011.–2014. Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni preddiplomski studij kemije – prvostupnik kemije (univ. bacc. chem.)

2014.–2016.; Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i organska kemija – magistar kemije (mag. chem.)

2016. –; Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb; Sveučilišni doktorski studij kemije, anorganska i strukturna kemija

Radno iskustvo:

Ak. g. 2016./2017. – naslovni asistent, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu

2017.– danas; stručni suradnik u sustavu znanosti i visokog obrazovanja, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu

Istraživačko iskustvo:

2018.–2019.; istraživač na projektu „*Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava*” (voditelj: doc. dr. sc. Dominik Cinčić; izvor financiranja: Hrvatska zaklada za znanost).

2020.–; istraživač na projektu „*Nove građevne jedinice u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama*” (voditelj: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić; izvor financiranja: Hrvatska zaklada za znanost).

Mentorstvo:

1. Neposredni voditelj izrade diplomskog rada Valentine Martinez pod naslovom: *Benzoil-4-piridoilmetan kao akceptor halogenske veze*.

Publikacije:

1. Bedeković, N.; Stilinović, V.; Piteša, T. Aromatic versus Aliphatic Carboxyl Group as a Hydrogen Bond Donor in Salts and Cocrystals of An Asymmetric Diacid and Pyridine Derivatives. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17* (11), 5732–5743.
2. Bedeković, N.; Stilinović, V.; Friščić, T.; Cinčić, D. Comparison of isomeric *meta*- and *para*-diiodotetrafluorobenzene as halogen bond donors in crystal engineering. *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 10584–10591.
3. Bedeković, N.; Stilinović, V. Morpholine-*N*-carboxylate as a ligand in coordination chemistry – Synthesis and structures of three heteroleptic copper(II) and zinc complexes. *J. Mol. Struct.*, **2020**, *1205*, 127627.
4. Bedeković, N.; Martinez, V.; Topić, E.; Stilinović, V.; Cinčić, D. Cobaloximes as building blocks in halogen-bonded cocrystals. *Materials*, **2020**, *13*(10) 2370.

Sudjelovanja na skupovima:

1. X. Susret mladih kemijskih inženjera, 20.–21. veljače 2014., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, s posterom *Preferencija piridinskog dušika prema alifatskoj karboksilnoj skupini u binarnim krutinama izvedenim iz derivata piridina i aromatsko-alifatskih dikiselina*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović.
2. I. Simpozij studenata kemičara, 25. listopada 2014., Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Preferencija piridinskog dušika prema alifatskoj karboksilnoj skupini u binarnim krutinama izvedenim iz derivata piridina i N-(2-karboksifenil)glicina*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović.
3. II. Simpozij studenata kemičara, 25. listopada 2015., Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Ime usmenog priopćenja*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović.
4. XI. Susret mladih kemijskih inženjera, 18.–19. veljače 2016., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, s posterom *Vodikove veze i prijenos*

- protona u binarnim krutinama N-(2-karboksifenil)glicina i piridinskih derivata*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović.
5. 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, 21.–25. rujna 2016., Bol, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Hydrogen bonding and proton transfer in N-(2-carboxyphenyl)glycine – pyridine derivative systems*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović
 6. 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, 14.–18. lipnja 2017., Ljubljana, Slovenija, s usmenim priopćenjem *New halogen bonded cocrystals of 1,3-diiidotetrafluorobenzene with organic bases*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović, D. Cinčić
 7. Solid State Science and Research, 26. – 28. lipnja 2017., Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Novel luminescent copper(I) complexes with pyridine derivatives and triphenylphosphine*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović.
 8. 26th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, 13.–17. lipnja 2018., Poreč, Croatia, s usmenim priopćenjem *Influence of the intramolecular hydrogen bonding on structures and stability of adducts of copper and zinc β -diketonates with N-donor ligands*, autori **N. Bedeković**, V. Stilinović, D. Cinčić
 9. 25th congress of SCTM, 19.–23. rujna 2018., Ohrid, Makedonija, s posterskim priopćenjem *1,3- and 1,4-diiidotetrafluorobenzene as halogen bond donors in crystal engineering* autori **N. Bedeković**, V. Stilinović, T. Friščić i D. Cinčić.
 10. VII National Crystallographic Symposium, 3.–5. listopada 2018., Sofía, Bugarska, s posterskim priopćenjem *Halogen bonding in the systems of benzoyl-4-pyridoylmethane and perhalogenated hydrocarbons*, autori Valentina Martinez, **N. Bedeković**, V. Stilinović, D. Cinčić
 11. 27th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, 19.–23. Lipnja, Rogaška Slatina, Slovenija, s usmenim priopćenjem *Tribo- and photoluminescence in copper(I) complexes with pyridine derivatives and triphenylphosphine*, autori **Nikola Bedeković**, Vladimir Stilinović
 12. Solid State Science & Research 27.–29. lipnja 2019., Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Cobaloximes as*

building blocks in halogen bonded systems, autori N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić.

13. 32nd European Crystallographic Meeting, 18.–24. kolovoza 2019., University of Vienna, Beč, Austria, s posterskim priopćenjem: *Influence of the basicity of the halogen bond acceptors of stoichiometry of cocrystals of 1,3,5-triiodo-2,4,6-trifluorobenzene*, autori N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić.
14. Simpozij supramolekulske kemije, 3. Prosinca 2019., Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Kokristalizacija perhalogeniranih benzena s jednostavnim derivatima piridina – usporedba klasičnih donora halogenske veze*, autori N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić.

Sudjelovanja na međunarodnim školama:

1. International School of Crystallization, 21.–25. lipnja 2018., Granada, Španjolska
2. Hot Topics in Contemporary Crystallography 3, 23.–27. rujna 2018., Bol, Hrvatska

Pozvana predavanja:

1. 5. Simpozij studenata kemičara, 27. listopada 2018., Zagreb, Hrvatska.

Nagrade:

2013. – Posebna Rektorova nagrada za organizaciju Otvorenog dana Kemijskog odsjeka
2016. – Rektorova nagrada Sveučilišta u Zagrebu za individualni znanstveni rad pod naslovom: „*Supramolekulsko samorazvrstavanje u čvrstom stanju u sustavima organskih kiselina i piridinskih derivata*”
2016. – Medalja Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za izvrstan uspjeh na studiju
2016. – Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveni rad studenata u ak. g. 2015./2016.

Dodatne aktivnosti:

- 2012.–2018.; organizacija i provedba Otvorenog dana Kemijskog odsjeka
- 2014.–2018.; organizacija i provedba predstave „Čarolije u kemiji”
- 2015.; predsjednik Organizacijskog odbora Simpozija studenata kemičara (SiSK)
2017. - organizacija i provedba konferencije Solid State Science and Research

Članstva:

- Hrvatsko kemijsko društvo (HKD)
- Hrvatska kristalografska zajednica (HKZ)