

# Kokristali 2,4,6-kolidinijevih i 3,5-lutidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

---

**Liović, Marin**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:217:966322>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Marin Liović

# **KOKRISTALI 2,4,6-KOLIDINIJEVIH I 3,5-LUTIDIJEVIH HALOGENIDA S 1,4-DIJODTETRAFLUORBENZENOM**

## **Diplomski rad**

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

Zagreb, 2022.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vladimira Stilinovića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Nikole Bedekovića.

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



## Zahvale

Hvala na svim pričama, raspravama i prenesenom znanju, svim idejama i zadacima, svojoj inšpiraciji, motivaciji i savjetima, svojoj pomoći, razumijevanju i strpljenju. Hvala mom mentoru, Vladimiru Stilinoviću, na svemu.

Hvala ti na beskonačno mnogo odgovorenih pitanja i pomoći, na direktnosti, na jadikovkama, na riječima podrške i utjehe, na poticaju i savjetima. Hvala mom neposredom, Nikoli Bedekoviću, na svemu.

Od seminara Opće kemije, širom otvorenih vrata labosa, pa evo i do danas. Hvala na svim mogućnostima i pruženim prilikama, na povjerenju, na uloženom vremenu, rješavanju nerješivoga, motivaciji, savjetima, podršci, razumijevanju i strpljenju. Hvala Dominiku Cinčiću na svemu.

„Di je Vluado“? Jedino veliko hvala svima iz Labosa 108 na svim odgovorenim pitanjima i pomoći, raspravama, snimljenim kristalima, na prekrasnoj radnoj atmosferi, ali i na svim pričama, šalama, pjevanjima, plesanjima...

Hvala svim prijateljima i zaposlenicima koji su mi izašli u susret na ovaj ili onaj način.

Hvala ekipi iz ureda na svim pričama, raspravama i zezancijama. Pogotovo hvala Darku na svojoj kadagodnoj pomoći, na svim polemičevanjima i obostranim tužnim iščuđavanjima, na svim rečeničnim ispomoćima i riječovitim istragama.

Hvala svim mojima s faksa koji su mi stavili osmjeh na lice i zadržali ga kroz čitav studij. Jerko, Lujo, Lynn, Davide, Matija, nezamjenjivi jedan jedini Laćoslave moj, Luce, Sara, Andrea – vama i ostalima koje nisam spomenuo: veliki srdac

Hvala svim fizikalcima i tehničarima Đ, M i V na prekrasnim demos-danima.

Hvala srcu mi blizim profesoru Judi i Piplsima na svim đeziranjima, kruškama, čukijima, nastupima, smijehu, veselju i podršci. Moja ljubav prema vama nema kočnice <3

Hvala svim sekcijašima na svim ispijenim sokovima, konstruktivnim i destruktivnim raspravama. Ž

Veliko hvala mojim znanstvenim temeljima, onima koji su me najviše usmjerili i uložili u mene, koji su me poticali i oblikovali. Hvala profama Premec, Bagarić, Flo i, naravno, mojoj drugoj mami Dambi.

Hvala svim mojima s Lašćine. Na svim pričama, kavama, menzovanjima i partijevanjima. Posebno hvala Dokici na svojoj ljubavi i vremenu te mojim Cimijima Filipu i Petru na nezamjenjivim domskim danima <3

Hvala i mojim najmilijima, najdražima, četi anđela.

Hvala mojoj Emo Prijateljici na svim prekrasnim trenucima, beskrajno dugim razgovorima i razumijevanju. Ima vremena do 40ih :P

Hvala mojoj Glasi na predobrim trenucima i užas slikama, na kavama i pivama, na ljubavi i strpljenju. Uz sve što nam je svejedno, samo jedno nije :)

Hvala mojem Ninokiju na kvantiziranim danima, na svom apsolutnom obostranom spiritanimaliziranju, svim mimovima, svim krikovima i sprdancijama. Q <3

Hvala mojem Mateiću na svim čelendžima, razmjenjenim crtežima, raspravama, na svim legendarnim polismislenim komentarima, razgovorima (ne)ozbiljne prirode, svom supportu i razumijevanju.

Hvala mom Dedi Išjuzu što vjeruje u mene, hvala na svim saslušanjima, strpljenju, podršci, verbalnom šamaranju i neizrečenim nadasve osjetnim dalekosežnim mentalnim zagrljajima.

Hvala mom Peri na svim dozornjim razgovorima, apsolutnom prihvaćanju, neumorivim digresijama i svakom pokazu pažnje. Ajde da si u nečemu konzistentan (:

Hvala mom Majmunu na svom neopisivom supportu i čeličenju, na svim razgovorima i šetnjama, bezuvjetnoj ljubavi – na bivanju tu. Zajedno počeli, zajedno završili <3

Hvala mom starijem bratu Vuci, na beskrajnom suosjećanju, svim savjetima i neizmjerne pomoći u svakom dijelu života. Da sam prije 16 godina znao da ću te upoznati, ne bi ništa promijenio... možda pustio kosu ranije.

Hvala mojem Suncu na svakom zagrljaju, pun-u, svim emotivnim raspletkarivanjima i saslušavanjinfjima ^^

Hvala mom najvrlijem Tzuimmyju na svim filozofiranjima, dekonstrukcijama i umnim mapama, hvala na svim gameovima, (ne)zaboravnim partijima i, naravno, na prekrasnoj muzici za svaku situaciju, vrijeme i prostor – NUNUUU <3

Hvala mojoj dr. za baje, Mic. Na beskrajnoj ljubavi i razumijevanju, roktanju od smijeha i plakanju od sreće. Hvala ti što si mi reflektor u mračnoj sobi, što skupa dižemo atmosferu i spuštamo se LOW L0w low low. Puno te volim Mic. Hugić. Uzglidžnig i bodbiz.

Hvala mojoj Maci na svojoj ljubavi, strpljenju, inspiraciji, svakom provedenom trenutku u najboljem i najgorem izdanju, svakom poticaju i ohrabrenju :\*

I za kraj, hvala mojoj obitelji.

Hvala Bci i Seki na svim rujanima, razgovorima i povjerenju. Volim vas i uvijek hoću.

I najveće hvala mami i tati na bezuvjetnoj ljubavi, na vjeri, na slobodi, na naučenom, na poticajima, na brizi, na svemu. Bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće i zato posvećujem ovaj rad vama. Najviše na svijetu vas voli Mrvica.

Marin Liović

Zagreb, 16. rujna 2022.

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Međumolekulske interakcije i čvrsto stanje.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Interakcije <math>\sigma</math>-šupljine.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3. Vodikova veza .....</b>	<b>7</b>
2.3.1. Donori vodikove veze .....	8
<b>2.4. Halogenska veza .....</b>	<b>10</b>
2.4.1. Donori halogenske veze.....	12
<b>2.5. Lewisove baze.....</b>	<b>14</b>
2.5.1. Halogenidi u organskim krutinama.....	16
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Sinteza.....</b>	<b>21</b>
3.1.1. Sinteza soli iz otopine.....	21
3.1.2. Mehanokemijska sinteza kokristala .....	22
3.1.3. Sinteza kokristala iz otopine.....	23
<b>3.2. Fazna i strukturna karakterizacija pripremljenih spojeva.....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....	24
3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i rješavanje molekulske i kristalne strukture .....	24
<b>3.3. Pretraga baze kristalnih i molekulskih struktura CSD.....</b>	<b>25</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Pretraga baze kristalnih i molekulskih struktura CSD.....</b>	<b>28</b>
4.1.1. Pretraga s pojedinim fragmentima.....	28
4.1.2. Pretraga struktura s $A_a$ i $D$ .....	30
4.1.3. Pretraga struktura s $A_a$ , $X_x$ i $H_h$ .....	34
<b>4.2. Pregled rezultata provedenih mehanokemijskih sinteza i sinteza iz otopine.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3. Rezultati difrakcijskih pokusa na pripremljenim jediničnim kristalima .....</b>	<b>38</b>
4.3.1. Kristalne strukture 2,4,6-kolidinijevih halogenida.....	38
4.3.2. Kristalna struktura 2,4,6-kolidinijevog klorida trihidrata.....	40
4.3.3. Kristalne strukture 3,5-lutidinijevih halogenida.....	42



---

4.3.4. Kristalna struktura 3,5-lutidinskog solvata 3,5-lutidinijevog jodida .....	44
4.3.5. Kristalne strukture 2,4,6-kolidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom .....	46
4.3.6. Kristalne strukture 3,5-lutidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom .....	49
4.3.7. Usporedba pripremljenih krutina.....	53
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>55</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>57</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>58</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXV</b>





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOKRISTALI 2,4,6-KOLIDINIJEVIH I 3,5-LUTIDINIJEVIH HALOGENIDA S 1,4-DIJODTETRAFLUORBENZENOM

Marin Liović

S ciljem izučavanja halogenida kao akceptora halogenske i vodikove veze istovremeno, u sklopu ovog diplomskog rada pripremljeni su halogenidi 2,4,6-kolidina (**246kol**) i 3,5-lutidina (**35lut**) koji su kokristalizirani s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (**14tfib**). Soli i kokristali su pripremljeni sintezom iz otopine. Metodom difrakcije na jediničnom kristalu, određene su molekulske i kristalne strukture 6 soli, 2 solvata soli i 7 kokristala soli. U svim pripremljenim kokristalima, uz vodikove veze  $N-H \cdots X^-$  s kationima **246kolH<sup>+</sup>** i **35lutH<sup>+</sup>**, halogenidi ostvaruju halogenske veze  $C-I \cdots X^-$  s molekulama **14tfib** stvarajući motive *cik-cak* lanca. Uspoređujući duljine interakcija relativne sumama van der Waalsovih i ionskih radijusa atoma u interakciji unutar **246kol** i **35lut** serija, vodikove veze su relativno kraće za halogenide manjeg radijusa, dok su relativne duljine halogenskih veza međusobno bliskih vrijednosti i ne prate nikakav trend.

(89 stranica, 49 slika, 19 tablica, 90 literaturnih navoda, jezik izvornika: Hrvatski)

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

Ključne riječi: halogenska veza, vodikova veza, halogenidni anion, kokristal

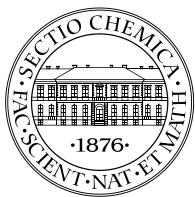
Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović  
Neposredni voditelj: dr. sc. Nikola Bedeković

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
  2. izv. prof. dr. sc. Gordan Horvat
  3. doc. dr. sc. Nikola Cindro
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 16. rujna 2022.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COCRYSTALS OF 2,4,6-COLLIDINIUM AND 3,5-LUTIDIUM HALOGENIDES WITH 1,4-DIIODOTETRAFLUOROBENZENE

Marin Liović

In order to study the halogenide anion as an acceptor of halogen and hydrogen bonds simultaneously, single crystals of 2,4,6-collidinium (**246col**) and 3,5-lutidinium halogenides (**35lut**), and their respective cocrystals with 1,4-diiidotetrafluorobenzene (**14tfib**), were prepared *via* solution synthesis within this master thesis. The molecular and crystal structures of 6 salts, 2 solvates of salts and 7 cocrystals of salts were determined by single crystal X-ray diffraction experiments. In all the prepared cocrystals, along with N–H···X<sup>−</sup> hydrogen bonds, every halogenide and **14tfib** alternate forming *zig-zag* chains *via* C–I···X<sup>−</sup> halogen bonds. Comparing interaction lengths relative to the sum of van der Waals and ionic radii of the donor and acceptor atoms within the **246col** and **35lut** series, hydrogen bonds are relatively shorter for smaller halogenides while halogen bonds vary slightly in relative length and do not follow any trend.

(89 pages, 49 figures, 19 tables, 90 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: halogen bond, hydrogen bond, halogenide anion, cocrystal

Mentor: Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Nikola Bedeković

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
  2. Dr. Gordan Horvat, Associate Professor
  3. Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Date of exam: September 16<sup>th</sup> 2022



## § 1. UVOD

Halogenska i vodikova veza su nekovalentne interakcije između Lewisove baze (akceptora) i atoma halogena, odnosno vodika, (donora) kovalentno povezanog sa skupinom koja odvlači elektronsku gustoću. Među mnogim akceptorima tih interakcija – atomi kisika, dušika, halogeni atomi,  $\pi$ -sustavi i dr. – posebno se mogu istaknuti halogenidni anioni. Negativnog su naboja što ih čini boljim Lewisovim bazama od kovalentno vezanih atoma halogena i sferični su što otvara mogućnost istovremenog ostvarivanja većeg broja interakcija stvarajući motive različitih geometrija. Postoje brojni radovi u kojima su istraživani sustavi s halogenidnim anionima kao akceptorima vodikove veze,<sup>1</sup> no rjeđe su izučavani sustavi u kojima su halogenidni anioni akceptori halogenske veze ili istovremeno vodikove i halogenske veze.<sup>2</sup> Ovisno o odabranom kationu, halogenidu i donoru halogenske i vodikove veze, ostvarene interakcije mogu biti različitih prostornih usmjerenosti što utječe na kristalno pakiranje te tako pripremljeni kokristali mogu imati drugačija fizikalna i kemijska svojstva. To je i zadatak kristalnog inženjerstva – svjesnim odabirom polaznih molekula pripravljati kristale željenih arhitektura i svojstava.<sup>3-6</sup>

U sklopu ovog rada pripremljeni su kokristali halogenida dva različito metilirana derivata piridina (2,4,6-trimetil- i 3,5-dimetilpiridin, odnosno 2,4,6-kolidin i 3,5-lutidin) s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom. Donori jakih i specifičnih interakcija su piridinijski kationi (donori vodikove veze) i 1,4-dijodtetrafluorbenzen (često korišten i pouzdan linearni ditopični donor halogenske veze; ref. 7,8). Derivati piridina odabrani su poradi različite supstituiranosti (*ortho* i *para*, odnosno *meta*), ali slične bazičnosti.<sup>9</sup> Prvotno je sustav pretražen u bazi strukturnih podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*; ref 10) uz statističku analizu, što je opravdalo njegov odabir. Nadalje, kokristali su pripremljeni mehanokemijskom sintezom i sintezom iz otopine, a analizirani su tehnikama difrakcije na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku.

Uzimajući u obzir različitu supstituiranost kationa, prisutnost jedina dva donora jakih interakcija (vodikove i halogenske veze) te politopičnog monoatomnog aniona, cilj istraživanja bio je pretražiti mogućnost pripreme kokristala soli s donorom halogenske veze te izučiti trendove i usporediti stehiometrije i geometrije ostvarenih interakcija te način povezivanja molekula u trodimenzijsku strukturu.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Međumolekulske interakcije i čvrsto stanje

„Reklo bi se kao da u tome svetu atoma vladaju simpatije i antipatije nalik na naklonosti i netrpeljivosti koje se prepliću i ukrštavaju u ljudskom društvu (...) Te simpatije i antipatije atoma nisu nimalo slučajne. One su izraz strukture atoma, sila koje u njima deluju i zakona po kojima se atomi vežu u jedinjenja.“

*Između igre i hemije, Ž. K. Kostić, 1954.<sup>11</sup>*

Molekule kao i atomi, čini se, interagiraju. Posljedica toga je nastanak njihovih agregata. Od svih agregata, svakako najbolji uvid u geometriju međumolekulskih interakcija dobiva se u kristalima. Baš zbog njihove pravilne periodičke unutrašnje građe, moguće je difrakcijskim pokusima prikupiti podatke za određivanje njihove molekulske i kristalne strukture. Time se, dakle, određuju položaji atoma u kristalu te posljedično međusobne orijentacije i udaljenosti među molekulama i njihovim fragmentima, što daje ključne informacije o međumolekulskim interakcijama. Od prvih određenih struktura do danas, primijećeni su obrasci interagiranja molekula u kristalima te njihov utjecaj na svojstva samoga kristala. Svjesnom i namjernom pripremom kristala željenih svojstava bavi se kristalno inženjerstvo. Ono obuhvaća ciljano biranje molekula koje imaju mogućnost izgradnje očekivanih i pouzdanih arhitektura koje, uz gusto pakiranje molekula u kristalu, u konačnici daju materijale predvidljivih svojstava. Znanje i razumijevanje međumolekulskih interakcija temelj je kristalnog inženjerstva i supramolekulske kemije općenito.<sup>3-6</sup>

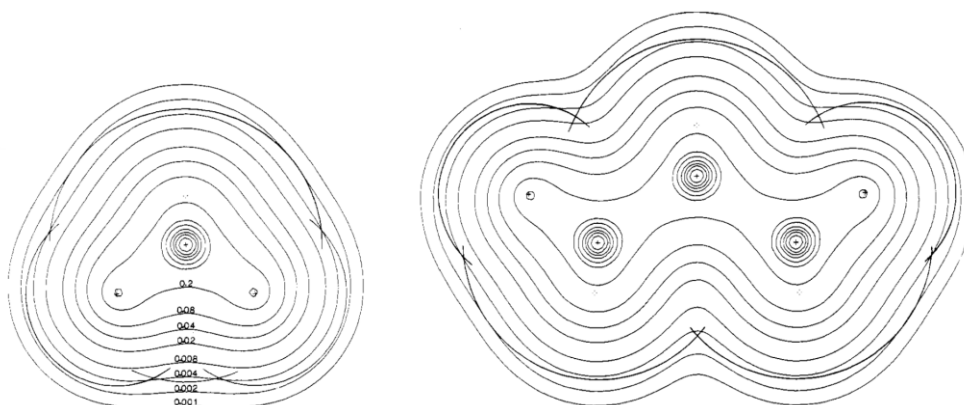
Jednostavan opis interakcija može se dobiti njihovim rastavom na elektrostatski i disperzijski doprinos.<sup>12-14</sup> Tako, primjerice, među molekulama kao što su voda ili glukoza interakcije su pretežito elektrostatske prirode, dok su interakcije sa znatnim disperzijskim doprinosom među atomima plemenitih plinova ili molekula alkana. No, većina je molekula znatno kompleksnije građe sa skupinama koje mogu interagirati s različitim „udjelom“ doprinosa.

Posljedično, neki će molekulske fragmenti preferirano interagirati s jednim, dok s drugima neće. To pak ovisi o raspodjeli elektronske gustoće u interagirajućim molekulama. Iz funkcije



raspodjele elektronske gustoće može se dobiti funkcija elektrostatskog potencijala (ESP, engl. *ElectroStatic Potential*) pomoću koje se može pretpostaviti koji bi dijelovi molekula interagirali s većim elektrostatskim doprinosom – one koje imaju znatno pozitivan ili znatno negativan ESP. Inače, ESP se prikazuje na određenoj izoplohi elektronske gustoće. Bader i suradnici predložili su odabir izoplohe s iznosom elektronske gustoće 0,002 a.u. (ca 0,013  $e \text{ \AA}^{-3}$ , ref. 15). Unutar nje, vjerojatnost pronalaska elektrona je iznad ca 95 % i najbolje odgovara međumolekulskim udaljenostima prilikom interakcija (blisko van der Waalsovih radijusima atoma; Slika 1). U prilog spomenutome ide korelacija energije interakcija i iznosa ESP-a na mjestima interagiranja individualnih molekula dobivenih *in silico*.<sup>16-18</sup>

Tako će dijelovi molekula s pozitivnim ESP-om (elektrostatski) privlačno interagirati s onima negativnog ESP-a. Ukoliko su takve domene ESP-a na molekulama lokalizirane, tada se može govoriti o specifičnim ili usmjerenim interakcijama. Pored ostalih, najpoznatiji primjeri specifičnih i usmjerenih interakcije su vodikova i halogenska veza. One naime, pripadaju široj skupini interakcija koje se zajedno nazivaju interakcijama  $\sigma$ -šupljine.

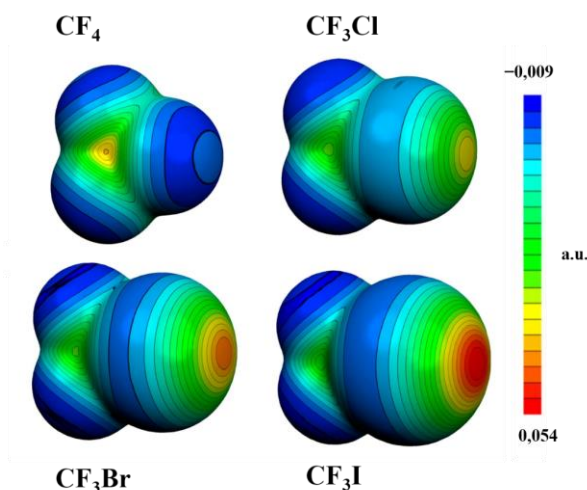


Slika 1. Prikaz izolinija elektronske gustoće (u a.u.) molekula metana (lijevo) i propana (desno) s ucrtanim odgovarajućim lukovima van der Waalsovih radijusa atoma.<sup>15</sup>

## 2.2. Interakcije $\sigma$ -šupljine

Ostvarenjem jednostruke kovalentne  $\sigma$ -veze dolazi do porasta elektronske gustoće između jezgara. Takav porast ima za posljedicu smanjenje elektronske gustoće s druge strane jezgara u produžetku te veze. Manjak elektronske gustoće u nastavku kovalentne veze s druge strane jezgre, naziva se  **$\sigma$ -šupljina** (engl.  *$\sigma$ -hole*). Naziv su prvi koristili T. Clark i suradnici 2006. godine.<sup>19,20</sup>

Može se reći da će  $\sigma$ -šupljina biti to veća što je promatrani atom polarizabilniji (npr. jod, brom, selenij), a atomi ili skupine vezane na njega bolje izvlače elektronsku gustoću (npr. karbonilne, nitrilne ili nitro-skupine, perfluorirani supstituenti, drugi elektronegativni elementi; ref. 20,21). Tako, primjerice, u seriji trifluorhalogenmetana,  $\sigma$ -šupljina na atomu halogena je to veća i pozitivnija niz skupinu od fluora prema jodu. U slučaju fluora, iako postoji  $\sigma$ -šupljina, ona je negativnog ESP-a (Slika 2; ref. 20).



Slika 2. Elektrostatski potencijal trihalogenmetana prikazan na izoplohi elektronske gustoće iznosa  $0,002 e \text{ \AA}^{-3}$ . Jasno se mogu razaznati  $\sigma$ -šupljine na atomima halogena.<sup>20</sup>

Pod uvjetom da je ESP pozitivan na području  $\sigma$ -šupljine („pozitivna  $\sigma$ -šupljina“) može doći do elektrostatskog privlačenja s negativnim dijelom druge molekule. Takva se interakcija može shematski zapisati kao  $R-X \cdots A$ . Donor  $\sigma$ -interakcije je  $R-X$  s pozitivnom  $\sigma$ -šupljinom na atomu X (Lewisova kiselina), dok je A akceptor (Lewisova baza).

Ukoliko molekula ima više donorskih ili akceptorskih skupina, može se ostvariti više interakcija (di-, tri- ili politopični donori ili akseptori općenito). Naime, prilikom ostvarenja

svake interakcije, dolazi do preraspodjele elektronske gustoće obje molekule. Tako će elektronska gustoća biti odvučena od Lewisove baze ka kiselini. Ukoliko kiselina ima drugih donorskih skupina, oni će nakon ostvarenja interakcije posljedično imati veću elektronsku gustoću što će im smanjiti ESP  $\sigma$ -šupljine i učinit ih lošijim donorima (antikooperativnost). Ako kiselina pak ima drugih akceptorskih skupina, oni će biti bolji akceptori (kooperativnost). Analogno se može zaključiti za baze.<sup>22,23</sup>

Interakcija ne mora nužno biti ostvarena samo između jednog para kiseline i baze. Neke skupine mogu istovremeno sudjelovati u interakcijama s više kiselina ili baza. Tako se, primjerice, za interakciju koja je ostvarena između jednog donora i dva akceptora, kaže da je bifurkirana.<sup>24</sup>

Općenito,  $\sigma$ -interakcija se geometrijski opisuje s dva parametra: kutom određenim jezgrama atoma R, X i A te udaljenošću između jezgara X i A (duljinom interakcije). Ukoliko je duljina interakcije veća od sume van der Waalsovih radijusa atoma X i A, tada se može geometrijski opravdati da do privlačne interakcije ne dolazi ili da je ona zanemariva. Interakcija je to jača što je duljina interakcije manja od spomenute sume.<sup>17</sup>

Za usporedbu interakcija među različitim donorskim i akceptorskim atomima, koristi se udaljenost normirana s obzirom na van der Waalrove radijuse atoma. Veličina koja proizlazi iz spomenutog omjera je relativno skraćenje. Ono je definirano kao smanjenje duljine interakcije s obzirom na van der Waalrove radijuse atoma u interakciji (jdn. (1); ref. 2,17,25).

$$R.S. = 1 - \frac{d}{\sum r_{vdW}} \quad (1)$$

Interakcije  $\sigma$ -šupljine se dijele prema skupini periodnog sustava elemenata kojemu pripada atomu na kojemu se nalazi  $\sigma$ -šupljina. Ukoliko je atom X element 14., 15., 16., 17. ili 18. skupine (Slika 3), interakcije se nazivaju redom: tetrelna, pniktogenska, halkogenska, halogenska ili aerogenska veza. Jedini izuzetak je vodikova veza koja se naziva po elementu, a ne po skupini.



Slika 3. Periodni sustav elemenata s nekim istaknutim skupinama čiji atomi mogu sudjelovati u  $\sigma$ -interakcijama kao Lewisove kiseline. Projekt pod nazivom „Science loves arts“ uslikan u predavaonici A1, Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Ljubaznošću dr. sc. Darka Vuška na poslanoj slici te doc. dr. sc. Jane Pisk i izv. prof. dr. sc. Ivice Đilovića.<sup>26,27</sup>

Ako se razmatra konektivnost atoma, od svih spomenutih elemenata jedino su atomi vodika i halogena u organskim spojevima u pravilu vezani jednom jednostrukom vezom. Takva konektivnost smanjuje vjerojatnost geometrijskih smetnji ostalih skupina u molekuli te omogućuje neometani prilazak Lewisove baze. Važnost spomenutoga je reflektirana u broju opaženih kristalnih struktura u kojima se molekule povezuju tim interakcijama.<sup>1,2</sup>

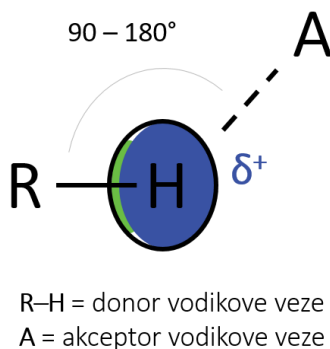
### 2.3. Vodikova veza

Jedna od najpoznatijih i, gotovo sigurno, najistraženijih međumolekulskih interakcija jest vodikova veza.<sup>1</sup> Ona je poseban slučaj  $\sigma$ -interakcije,<sup>12,13,18,28,29</sup> a prema IUPAC-ovoj definiciji je privlačna interakcija između vodikova atoma molekule R–H (gdje je atom R elektronegativniji od H) i atoma ili grupe atoma iste ili različite molekule.<sup>30</sup> Interakcija se može shematski prikazati R–H $\cdots$ A gdje je molekula R–H donor vodikove veze, dok je A akceptor.

Vodikova veza jedinstvena je među  $\sigma$ -interakcijama. Kako atom vodika nema unutrašnjih elektrona ili općenito elektrona doli onih koje „dijeli“, maksimum elektronske gustoće se nalazi između atoma vodika i atoma s kojim je kovalentno vezan. Također, kako nema drugih valentnih/vanjskih elektrona, glavnina ESP-a je pozitivna na izoplohi elektronske gustoće oko atoma, s maksimumom duž  $\sigma$ -veze. Takav profil ESP-a omogućuje veći raspon kutova pod kojim Lewisova baza može prići što čini donore vodikove veze vrlo „fleksibilnima“ (Slika 8). Iako je energijski najpovoljnije da je ostvarena interakcija linearna, to nerijetko vrijedi samo za izolirani slučaj. U kristalima, vodikova veza često odstupa od takvog kuta što lokalno nije energijski najpovoljnije, ali globalno ima stabilizacijski učinak uzevši u obzir druge interakcije.<sup>31,32</sup>

Geometrijski opis vodikove veze u kristalu je nešto drugačiji od ostalih  $\sigma$ -interakcija (Slika 4). Rentgenska difrakcija na kristalima najraširenija je metoda prikupljanja podataka za određivanje kristalne strukture. Kako se njome dobivaju podatci o elektronskoj gustoći kristala, točni položaji atoma vodika se ne mogu odrediti, dok se neutronsom difrakcijom mogu. Ukoliko podaci potonjeg nisu dostupni (što je često slučaj), za aproksimaciju se koriste uprosječeni podatci dobiveni neutronsom difrakcijom. Kako bi se izbjegle pogreške, duljina vodikove veze se definira između jezgara atoma čiji se položaji znaju, R i A. Ipak, često se koriste upravo duljine među jezgrama R i H ili H i A te kut kojeg zatvaraju atomi R, H i A, iako podaci nisu vjerodostojni. Uz spomenute, za što bolji opis se koriste udaljenosti i kutovi susjednih atoma u interagirajućim molekulama.

Energije vodikovih veza postižu vrijednosti i do 160 kJ mol<sup>-1</sup> za jake interakcije. Za interakcije većih energija, kut je u pravilu blizak 180°, dok za slabije može biti bitno manji.<sup>18,33–</sup>



Slika 4. Shematski prikaz geometrije kompleksa vezanog vodikovom vezom. Izrađeno na temelju ref. 28,36

### 2.3.1. Donori vodikove veze

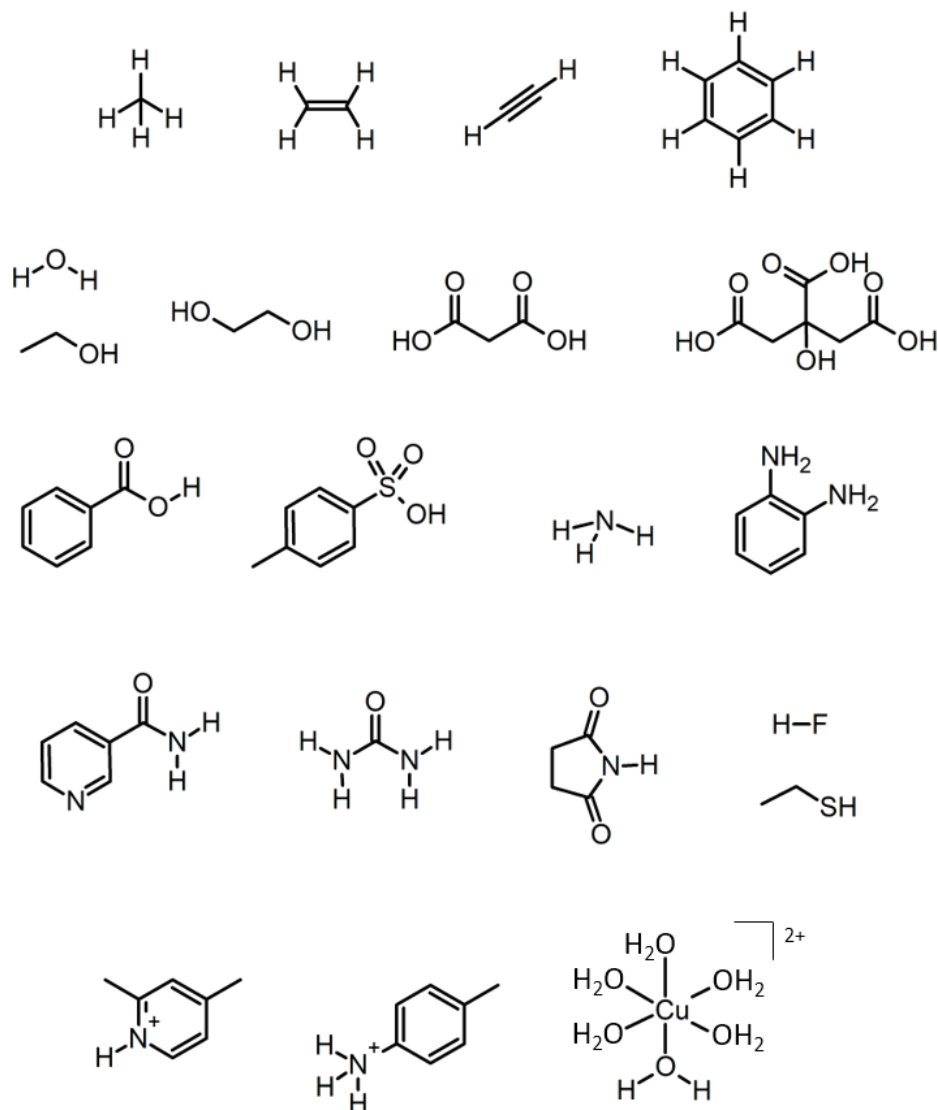
Kao i kod ostalih  $\sigma$ -interakcija, što je ESP na donorskom atomu pozitivniji to je interakcija jača.<sup>18</sup> Stoga se može reći da atomi ili skupine vezani na atom vodika dirigiraju jačinu pojedinog donora (Slika 5).

U slabe se donore svrstavaju one molekule sa skupinama koje ne odvlače dobro elektronsku gustoću. Takve su, primjerice, C-H skupine u organskim molekulama. One se mogu pronaći u sustavima gdje je atom ugljika dio zasićenog ugljikovodičnog kostura, dio dvostruke veze, aromatskog sustava ili pak trostruke veze. Točno i tim redoslijedom Lewisova, ali i Brønstedova kiselost raste kako ostvarenje višestrukih veza znatnije odvlači elektronsku gustoću. Ukoliko se atomi vodika u okolini supstituiraju atomima fluora, induktivni efekt dolazi do izražaja, a energije interakcija s akceptorima vodikove veze rastu s porastom broja atoma fluora u molekuli.<sup>37</sup> Naspram skupina koji su jaki donori, većina organskih molekula imaju znatan broj C-H skupina koje mogu ostvariti slabe vodikove veze. Iako jake interakcije dominiraju u izgradnji kostura kristalne strukture, slabe imaju znatan utjecaj u stabilizaciji iste.<sup>38-40</sup>

Nadalje, donori srednje jakosti su one neutralne molekule s atomom vodika vezanim na atom ili skupinu koja ima velik učinak izvlačenja elektronske gustoće (F, O, N) čineći ESP na atomu vodika vrlo pozitivnim. Donori takvih interakcija su hidridi kisika, dušika, fluora te od organskih spojeva alkoholi, karboksilne kiseline, amidi, imini, imidi, amini i slični.<sup>1</sup>

Ekstremni slučajevi su kationski donori vodikove veze.<sup>41</sup> Sustavi s takvim donorima su često jednostavne soli, gdje je donor protonirana baza (piridinijevi, amonijevi kationi) s deprotoniranom kiselinom kao akceptorom (karboksilati, fenolati, anorganski anioni), ili je pak

riječ o kokristalima soli i/ili njihovih solvata gdje pak neutralne molekule mogu biti akceptori. Neke ostvarene vodikove veze mogu biti vrlo kratkih duljina i smatraju se trocentričnim četveroelektronskim kovalentnim vezama. Među ostalima, u te se može svrstati Zundelov kation,  $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2]^+$ , gdje je  $\text{H}_3\text{O}^+$  donor, a  $\text{H}_2\text{O}$  akceptor.<sup>33,41,42</sup>

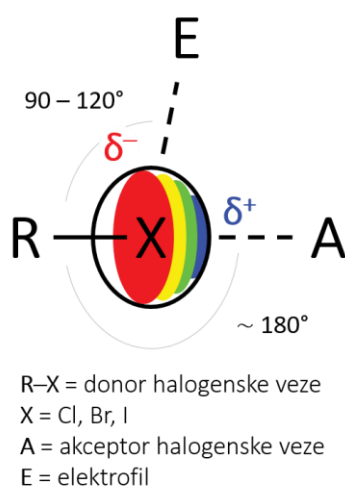


Slika 5. Primjeri donora vodikove veze.

## 2.4. Halogenska veza

Halogenska veza je privlačna interakcija  $\sigma$ -šupljine atoma halogena (Lewisove kiseline) i Lewisove baze.<sup>2,43</sup>

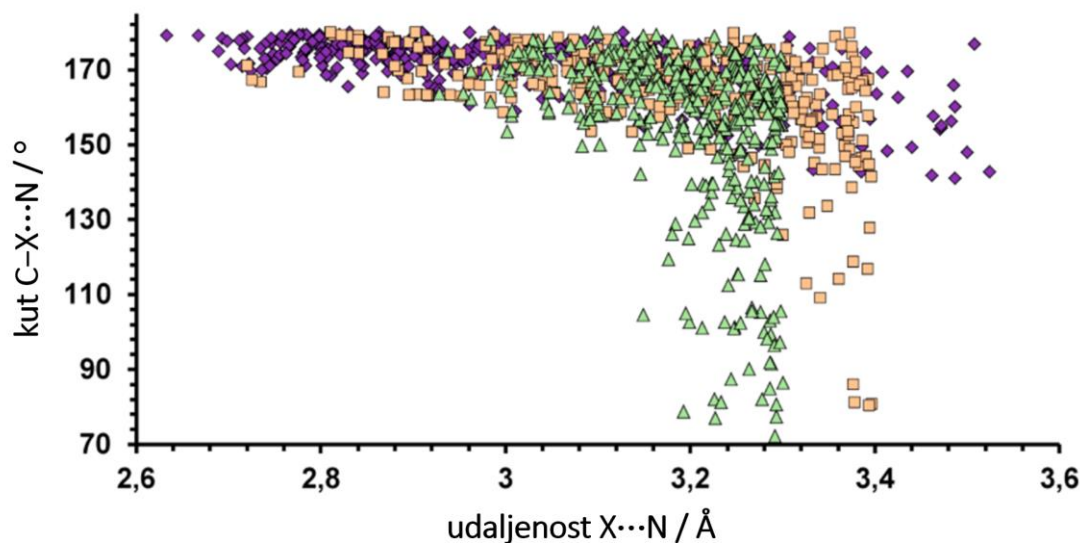
Kao i za atom vodika,  $\sigma$ -šupljina terminalno vezanog atoma halogena postiže maksimum ESP-a duž kovalentne veze s druge strane jezgre. Naime, vodik i halogeni atom, osim po jezgri, razlikuju se i po broju elektrona. Zato, terminalno vezani halogeni atom ima prsten negativnog ESP-a tri nepodijeljena elektronska para, dok vodik nema. Iz spomenutoga je jasno zašto je primijećeno da Lewisove baze prilaze halogenom atomu pod kutom bliskim  $180^\circ$ , dok kiseline prilaze pod kutom od  $120^\circ$  (Slika 6). S druge strane, atomu vodika samo Lewisove baze prilaze pod velikim rasponom kutova (Slika 4).<sup>28,36</sup>



Slika 6. Shematski prikaz geometrija kompleksa molekule R-X u ulozi Lewisove kiseline (halogenska veza s A) i kao Lewisova baza (u interakciji s E). Izrađeno na temelju ref. 28,36

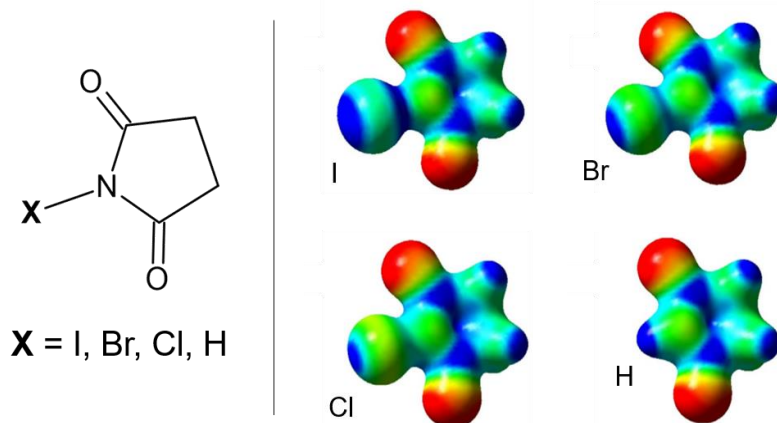
Energije halogenskih veza mogu doseći iznose od  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ref. 2). Interakcije najvećih energija su one gdje je na  $\sigma$ -šupljini halogena ESP najveći. To se može postignuti bilo odabirom halogenog atoma veće polarizabilnosti/radijusa ( $I > Br > Cl > F$ ) ili odabirom skupine vezane na promatrani halogeni atom koja dobro izvlači elektronsku gustoću (nitro, cijano, fluor i slične). Stoga, prema literaturi, u halogenskim vezama najčešće sudjeluje jod kao donor, dok su brom i klor manje zastupljeni.<sup>16,17,44,45</sup> Kao i kod vodikove veze, interakcije većih energija su linearnije, dok su kutovi više raspršeni za slabije interakcije (Slika 7; ref 18).





Slika 7. Dijagram raspršenja veznih kutova ( $C-X\cdots N$ ) i udaljenosti ( $X\cdots N$ ) u strukturama s kontaktom  $X\cdots N$  iz baze CSD, gdje je X: jod (ljubičasto), brom (narančasto), klor (zeleno). Usmjerenost halogenskih veza ističe se u kutovima bližim  $180^\circ$  za kraće interakcije.<sup>2</sup>

S obzirom na njezinu usmjerenosti i jakost te sličnost s vodikovom vezom, u zadnjih dvadesetak godina velik je interes usmjeren baš prema izgradnji supramolekulskih struktura s halogenskom vezom.<sup>2,7,36,46</sup> Mnoga su istraživanja provedena u svrhu njihove usporedbe,<sup>47-49</sup> a u zadnje vrijeme se halogenska veza razmatra i kao alternativa vodikovoj vezi.<sup>2,45,50,51</sup> Direktna usporedba u kristalu, otopini te *in silico*, proveli su Stilinović i suradnici s donorskim atomom kao jedinom razlikom među korištenim molekulama.<sup>17</sup> Korišteni donori su sukcinimid i *N*-halogensukcinimidi (halogen = jod, brom i klor) s *para*-supstituiranim piridinima kao akceptorima. Svi opaženi rezultati s halogenskom vezom slažu se s očekivanim: što je akceptor *bazičniji* (niža  $pK_b$  vrijednost baze), a donor *kiseliji* ( $I > Br > Cl$ ) to je interakcija jača. Konačno, jakosti i trendovi halogenske veze uspoređeni su s vodikovom. Time je pokazano da je vodikova veza, po jakosti, između broma i joda ( $I > H > Br > Cl$ ). No, iako slični u plinu ili solvatirani, razlike u njihovim veličinama, polarizabilnostima i raspodjeli elektronske gustoće može utjecati na neposrednu okolinu u krutini te tako i rezultirajuću geometriju i pakiranje (Slika 6 i Slika 8).



Slika 8. Elektrostatski potencijal sukcinimida i njegovih *N*-halogeniranih derivata prikazan na izoplhi elektronske gustoće iznosa 0,038 a.u.<sup>17</sup> Jasno se vide prstenovi negativnog ESP-a na atomima halogena, dok na atomu vodika tog prstena nema.

#### 2.4.1. Donori halogenske veze

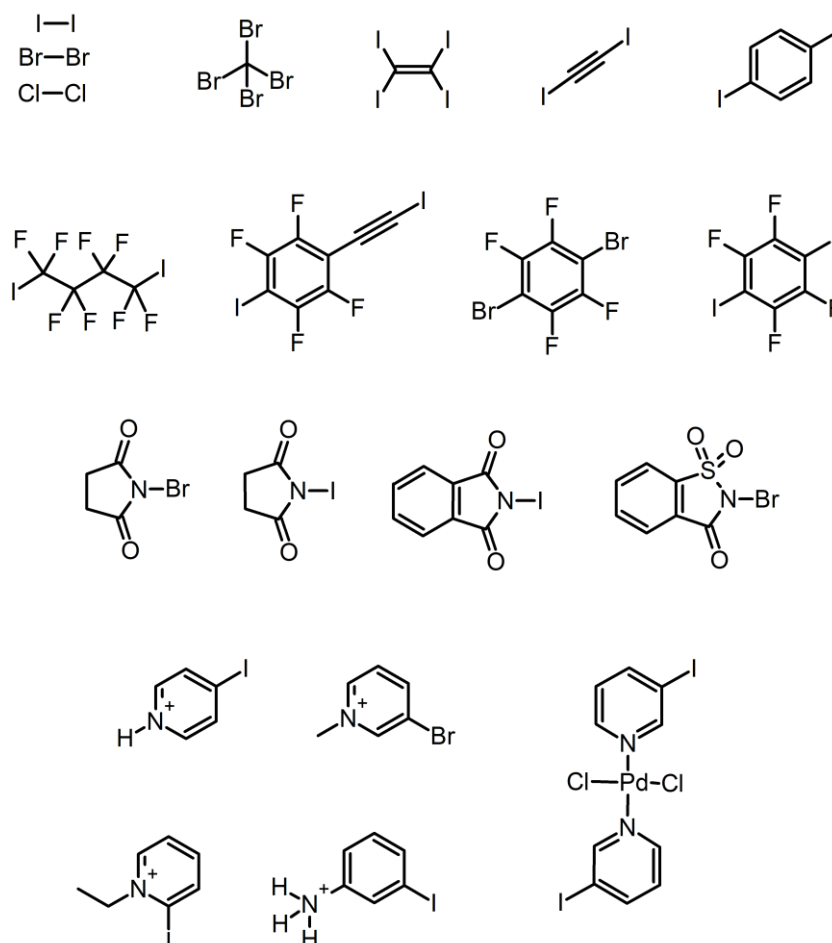
Korišteni donori halogenske veze su organski kationi ili neutralne molekule s halogenim atomom vezanim na skupinu koja dobro izvlači elektronsku gustoću (Slika 9). Inače su to perfluorirani brom- ili jodugljikovodici, no koriste se i halogenirane molekule s cijano ili nitro skupinama,<sup>52,53</sup> ili pak nezasićeni ugljikovodici. Od potonjih, najbolji bi bili derivati halogenetina budući da trostruka veza više izvlači elektronsku gustoću od dvostruke i jednostruke.<sup>54,55</sup>

Ipak, zbog svoje stabilnosti i strukture, od nezasićenih, ali i svih donora halogenske veze u organskim i metaloorganskim sustavima do danas, najistraženiji i najviše korišteni su perfluorirani brom- i jodbenzeni.<sup>7,8</sup> Spomenuta skupina spojeva je zanimljiva za kristalno inženjerstvo zbog njihove stabilnosti te jednostavne kontrole položaja i količine donorskih atoma u rigidnom kosturu molekule. Rigidnost navedenih molekula uz usmjerenost halogenskih veza utječe na usmjerenost akceptora u prostoru što pak omogućuje grubu pretpostavku o supramolekulskim motivima koji se mogu ostvariti u kokristalu.<sup>55</sup>

Osim vezanja na atom ugljika, halogeni elementi mogu biti vezani i na elektronegativnije atome kao što su dušik u *N*-halogenimidima,<sup>17,50,56,57</sup> kisik u organskim hipojoditima<sup>58</sup> ili pak druge halogene (npr. I<sub>2</sub>), gdje bi hipervalentni halogeni, kao jod(I) ili jod(III) imali najveće  $\sigma$ -šupljine.<sup>59</sup> Takvi spojevi su vrlo reaktivni i dobri halogenirajući agensi, a ostvarene halogenske veze su jedne od najjačih u organskim sustavima.

S ciljem ostvarenja interakcija većih energija, alternativno neutralnim molekulama, ESP na  $\sigma$ -šupljini halogena može se učiniti još pozitivnijim prevođenjem molekule u kation. Kao takvi,

kationi su se pokazali kao pouzdani donori.<sup>60-64</sup> Najistraženija skupina spojeva jest bazirana na halogeniranim primarnim anilinima<sup>65</sup> i halogeniranim *N*-heterociklima (kao halogenpiridinima i halogenimidazolima) te njihovim derivatima.<sup>66</sup> Oni se lako prevode u kationske donore protoniranjem, alkiliranjem ili aciliranjem atoma dušika (u jednom reakcijskom koraku) što znatno pojednostavljuje njihovu pripremu. Također, slično perfluoriranim aromatima, spomenuti spojevi su zanimljivi jer su rigidne strukture što može upućivati na njima relativan položaj akceptora. Nadalje, kao što je to i kod uobičajenih neutralnih donora halogenske veze, njihova jakost opada u nizu od joda prema kloru.<sup>63,67</sup> Tako, jodpiridinijevi kationi pouzdano ostvaruju halogenske veze, dok klorpiridinijevi rijetko uopće ostvaruju čak i ako ima slobodnih akceptora u strukturi.

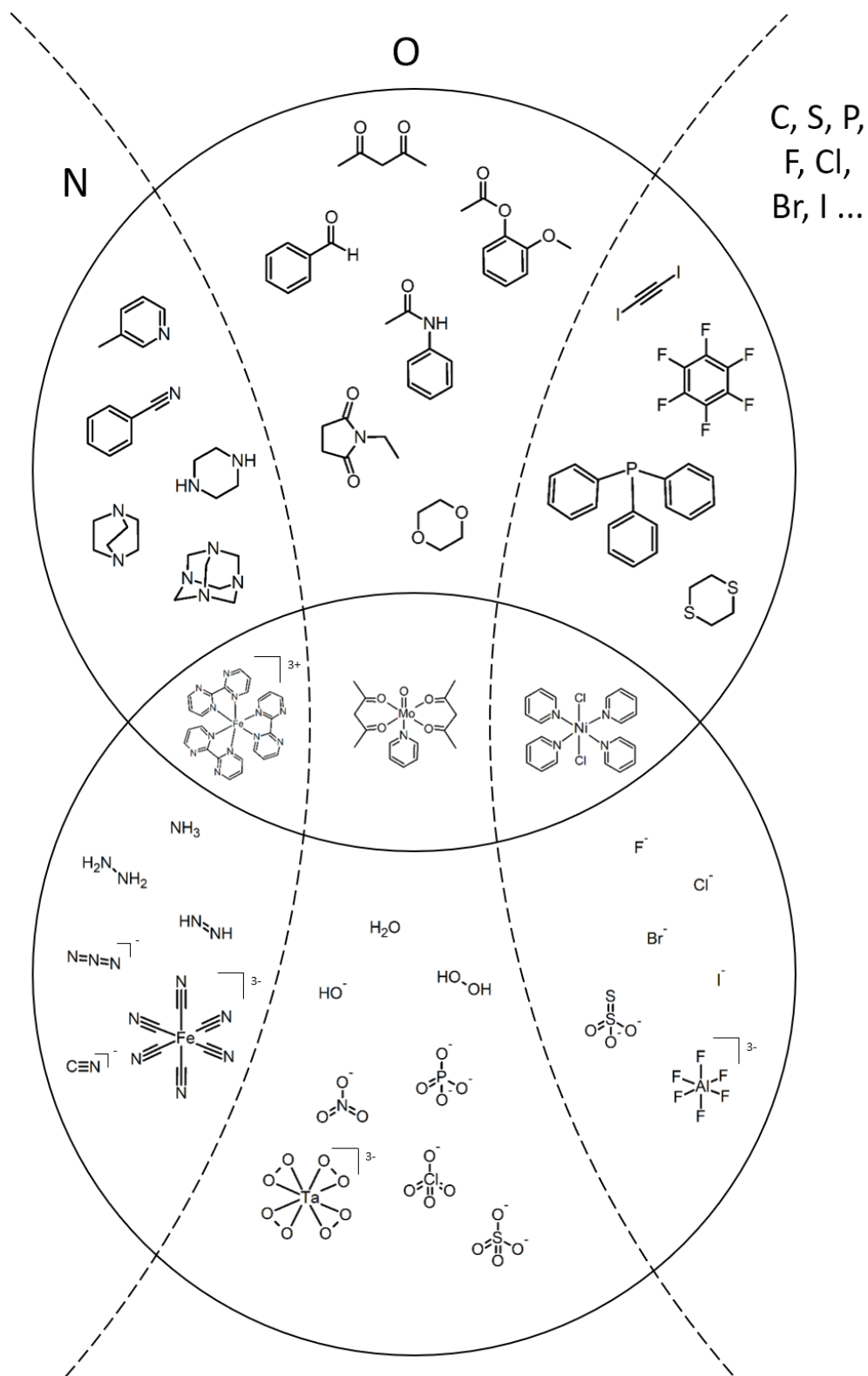


Slika 9. Primjeri donora halogenske veze.

## 2.5. Lewisove baze

Lewisove baze su donori elektronske gustoće i stoga mogu biti akceptori  $\sigma$ -interakcija (Slika 10). Najčešće su to atomi s nepodijeljenim elektronskim parovima. Na njima se postiže lokalni maksimum elektronske gustoće i lokalni minimum ESP-a na izoplohi elektronske gustoće. To mogu biti atomi dušika, kisika, fosfora, sumpora, halogenih elemenata i slični.<sup>45,50,55,68</sup> Organske molekule koje sadrže takve atome su amini i imini, azidi, (tio)eteri, alkoholi i tioli, derivati aldehida, ketona i karboksilnih kiselina, organski fosfini i halogenidi, heterociklički spojevi kao piridini, (ti)oksan, ditian i ostali.<sup>69</sup> Neki od njih mogu biti ligandi te koordinirati metale i istovremeno na periferiji imati slobodnih akceptorskih atoma.<sup>70</sup> Osim organskih liganada, (per)oksidi, (izo)cijanidi, halogenidi, azidi, nitrati i nitriti, ugljikov monoksid i slični, mogu biti u istoj ulozi. Nadalje, od anorganskih spojeva ističu se neutralni ili anionski kompleksi te anioni općenito, (okso)kiseline te molekule kao što su voda, amonijak, hidrazin i druge. Akceptori s nešto raspršenijom gustoćom, ali i dalje negativnog ESP-a, mogu biti  $\pi$ -sustavi. Toj grupi pripadaju  $\pi$ -elektroni dvostruke veze (konjugirane, kumulirane ili izolirane), trostruke veze te  $\pi$ -elektroni aromata.<sup>1</sup>

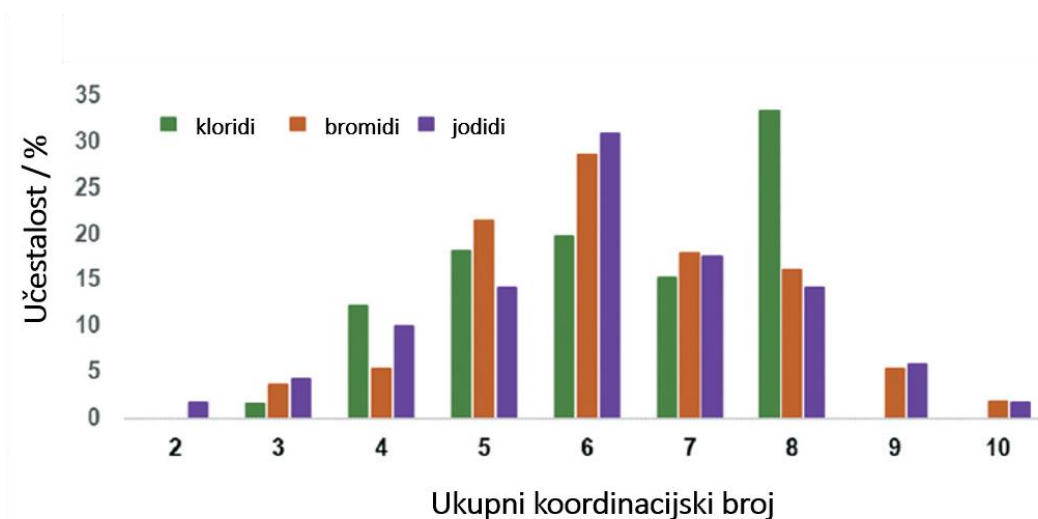
Što su Lewisove baze bogatije elektronima, a ESP negativniji, to bi ostvarena interakcija s donorima vodikove ili halogenske veze trebala biti jača. Shodno tomu, najlošiji akceptori su najmanje elektronegativni nositelji nepodijeljenih elektronskih parova te  $\pi$ -sustavi, dok su anioni u pravilu bolje Lewisove baze, a time i bolji akceptori. U tu skupinu pripadaju organski anioni i organometalati s heteroatomima dostupnim za ostvarenje interakcije te anorganski anioni.



Slika 10. Prikaz odabranih Lewisovih baza s podjelom prema atomu koji je u ulozi akceptora vodikove ili halogenske veze (N, O ili drugi atomi) te prema skupini spojeva (organske, metaloorganske i anorganske molekule).

### 2.5.1. Halogenidi u organskim krutinama

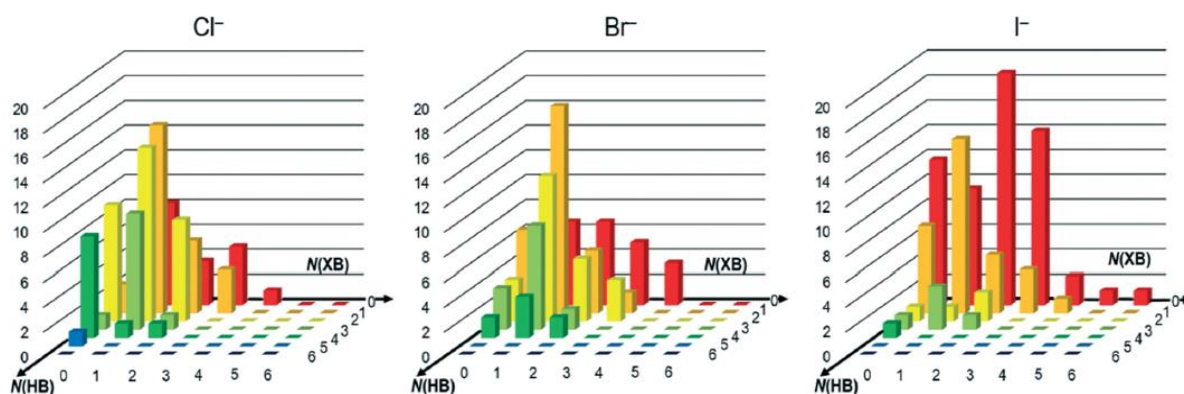
Od anorganskih aniona prisutnih u organskim krutinama, halogenidi se ističu kao jedini monoatomni anioni. Kao takvi, halogenidi imaju izotropnu raspodjelu elektronske gustoće što omogućuje prilazak donora iz svih smjerova.<sup>71,72</sup> Kako su negativnog naboja, bolji su akceptori od terminalno vezanih halogena.<sup>73</sup> Uz sferičnost halogenida i njihov negativan naboj, otvara se i mogućnost ostvarenja većeg broja interakcija. Koliko će i koje interakcije ostvariti (halogenske, vodikove ili druge), ovisi o molekulskom sastavu kristala, ali i kristalnom (gustom) pakiranju (Slika 11).



Slika 11. Učestalost opaženih ukupnih koordinacijskih brojeva halogenida kao akceptora halogenske te jake i slabe vodikove veze u kristalnim strukturama.<sup>63</sup>

Primjeri sustava s halogenidima kao protuionima u organskim krutinama su jednostavne soli, kokristali ili solvati, metaloorganski sustavi, MOF-ovi te slični. Dio spomenutih sustava je pripremljen s ciljem izučavanja halogenida kao akceptora vodikove veze,<sup>1,74</sup> a dio kao akceptora halogenske.<sup>61,72</sup> Osim izučavanja pojedinačnih, halogenidi mogu biti akceptori i jedne i druge interakcije istovremeno. Pretragom baze CSD pronađeno je da omjer broja ostvarenih halogenskih veza naspram vodikovih ovisi o odabranom anionu – kloridi se preferabilno vežu vodikovim vezama, a jodidi halogenskim (Slika 12). Iz perspektive elektrostatičke, ostvarene interakcije, bilo halogenske ili vodikove veze, s halogenidom manjeg radijusa veće su energije.<sup>67,75,76</sup> Nadalje, po HSAB principu, tvrdoća aniona opada od fluorida do jodida, gdje su fluorid i klorid tvrde, bromid granična, a jodid meka baza. S druge strane, donori vodikove veze su tvrde kiseline, dok su donori halogenske veze meke, s jodom kao

najmekšom.<sup>77</sup> Spomenuto daje kvalitativno obrazloženje zašto je vodikova veza češće ostvarena s tvrdim bazama, a halogenska s mekšim usprkos nižoj energiji interakcije.<sup>63</sup>



Slika 12. Učestalost istovremeno ostvarenih vodikovih (HB) i halogenskih veza (XB) s halogenidom u kristalnim strukturama. Donori  $\sigma$ -interakcije su O–H, N–H te C–I.<sup>63</sup>

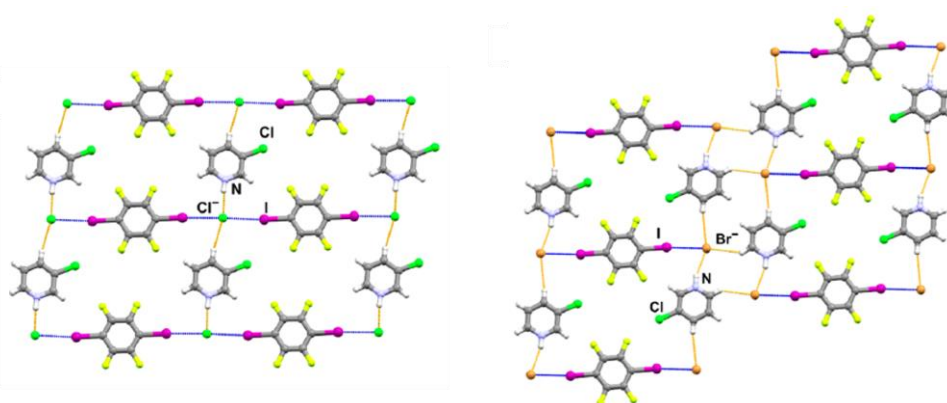
U sustavima gdje su pojedini halogenidi istovremeno akceptori halogenske i vodikove veze, neutralne molekule ili kationi mogu biti donori jedne ili obje interakcije. Takvi sustavi mogu biti jednostavne ili miješane soli te njihovi kokristali ili solvati, od kojih su jednostavne soli najviše izučavane.

Od jednostavnijih sustava, K. Rissanen i suradnici istražili su seriju halogenanilinijevih halogenida te istaknuli utjecaj halogenske veze na strukturu. Svaki halogenid ostvario je tri vodikove veze i jednu halogensku. Izmjenom donorskog atoma od joda do klora, halogenska veza se relativno produljuje što utječe na kristalno pakiranje. Usprkos promjeni u pakiranju uslijed izmjene atoma halogena, motiv vodikovih veza s halogenidima je ostao očuvan u sva tri slučaja.<sup>78</sup> Za razliku od halogenanilinijevih, halogenpiridinijevi halogenidi su više izučavani. Iz prikupljenih strukturnih podataka 4-klorpiridinijevog klorida, 4-brompiridinijevog bromida i 4-jodpiridinijevog jodida, pokazalo se da za halogeni element većeg radijusa halogenske veze postaju relativno kraće, dok vodikove postaju relativno duže.<sup>79</sup> Sistematično istraživanje na sličnom sustavu napravili su L. Fotović i V. Stilinović s 2-, 3- i 4-jodpiridinijevim halogenidima. Analizom kristalnih struktura, utvrdili su da su i halogenska i vodikova veza relativno kraće povećanjem radijusa halogenida.<sup>63</sup> U oba prethodna rada razlika u relativnim skraćenjima od klorida do jodida je znatna u slučaju vodikove, dok je u slučaju halogenske veze zanemariva. Analogno istraživanje napravljeno je i na *n*-klor- i *n*-brompiridinijevim halogenidima ( $n = 2 - 4$ ). Pokazano je da su vodikove veze relativno kraće za lakše halogenide, dok je trend suprotan za halogensku vezu. Takvu razliku u trendovima je pripisana međudnosu

spomenutih interakcija u kristalu.<sup>67</sup> Osim jednostavnih halogenpiridina, izučeni su i kristali 2- i 3-(jodetil)-piridinijevih halogenida difrakcijskim i NMR pokusima. Ustanovljeno je da su halogenske i vodikove veze relativno kraće što je radijus halogenida manji, što slijedi trendove u računatoj energiji istih interakcija *in vacuo*.<sup>80</sup> Istraživanje nešto većih molekula napravljeno je na sustavima brom- i jodperfluorbenzenima vezanih na terminalne atome dušika, odnosno kisika, u (tris(aminoetil))- odnosno (tris(etoksi)etil)amonijevim halogenidima. Osim zaključaka o očekivanim trendovima u halogenskoj vezi i njenoj robusnosti s halogenidima kao akceptorima, više rasprave o vodikovoj vezi i odnosu s halogenskom nije bilo.<sup>81</sup>

Očekivani trend prema HSAB principu se istaknuo i kod miješanih soli. U seriji halogenpiridinijevih soli s halogenidima i polihalogenidometalatima kao anionima, svi halogenidi ostvarili su preferabilno jake vodikove veze, dok su halogenske ostvarene gotovo isključivo s halogenidima vezanim u metalatima. L. Brammer i suradnici su zaključili da su veća relativna skraćjenja opažena s halogenidima nego li metalatima zbog veće elektronske gustoće.<sup>82</sup>

Od višekomponentnih sustava, Posavec i suradnici su odredili strukture kokristala 3-klor- i 3-brompiridinijevih klorida i bromida s korištenim ditopičnim donorima halogenske veze kao koformerima, 1,2- i 1,4-dijodtetrafluorbenzeni. U njihovim sustavima, osim jake vodikove veze s kationom te jake halogenske veze s koformerom, halogenidi su u nekim slučajevima ostvarili i halogensku vezu s kationom. Potonje su relativno dulje (ili nisu ni ostvarene) nego li jake halogenske veze s koformerom. Jake interakcije relativno su kraće za kloride nego li za bromide (Slika 13; ref. 64).



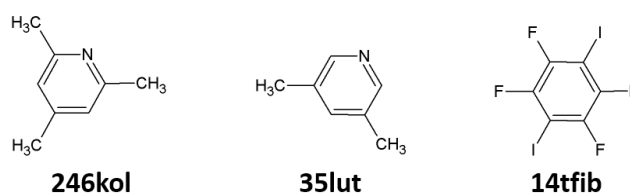
Slika 13. Prikaz 2D mreže klorida (lijevo) i bromida (desno) povezanih halogenskim i vodikovim vezama. Donor halogenske veze je 1,4-dijodtetrafluorbenzen, a donor vodikove 3-klorpiridinijev kation.<sup>64</sup>



Uz sve do sada spomenuto, halogenidi se ističu kao fleksibilni i pouzdani akceptori halogenske i vodikove veze. Znatan je broj istraživanja proveden s halogenidom povezanim samo halogenskom ili vodikovom vezom, manje s motivom gdje su one istovremeno ostvarene s pojedinim halogenidom, dok je nekolicina istraživanja provedena na višekomponentnim sustavima s neutralnim perfluoriranim donorom halogenske veze. Odabirom protoniranog piridina kao jedinog donora vodikove veze, perfluoriranog jodbenzena kao jedinog donora halogenske veze te halogenida kao jedinog dobrog akceptora, može se pretpostaviti da je sustav ograničen na samo spomenute jake interakcije. U ovom nadasve jednostavnom višekomponentnom sustavu, detaljno se može izučiti međuodnos strukture te halogenske i vodikove veze s jednostavnom zamjenom halogenida.

### § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Polazni spojevi za pripravu soli i kokristala su 2,4,6-trimetilpiridin (2,4,6-kolidin, **246kol**) i 3,5-dimetilpiridin (3,5-lutidin, **35lut**), koncentrirane halogenovodične kiseline te donor halogenske veze 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**). Pri uvjetima sinteze derivati piridina su u tekućem stanju, a donor halogenske veze u čvrstom. Molekulske formule su prikazane na slici (Slika 14), a imena, kratice, gustoće, molarne mase te nazivi proizvođača od kojeg su polazni spojevi nabavljeni dani su u tablici (Tablica 1.). Svi polazni spojevi korišteni su bez prethodnog pročišćavanja.



Slika 14. Molekulske formule polaznih spojeva

Tablica 1. Pregled kratica, molarnih masa te naziva proizvođača od kojeg su polazni spojevi nabavljeni.

Polazni spojevi	Korištena kratica	$\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}} / \text{g mL}^{-1}$	$M / \text{g mol}^{-1}$	Proizvođač
2,4,6-kolidin	<b>246kol</b>	0,917	121,18	Fisher Scientific
3,5-lutidin	<b>35lut</b>	0,944	107,153	Acros Organics
Fluorovodična kiselina, 48 – 51 %	HF	1,15	20,006	Acros Organics
Klorovodnična kiselina, 37 %	HCl	1,18	36,46	Gram Mol
Bromovodična kiselina, 48 %	HBr	1,49	80,91	Acros Organics
Jodovodična kiselina, 57 %	HI	1,70	127,904	Kemika
1,4-dijodtetrafluorbenzen	<b>14tfib</b>	2,671	401,87	Apollo Scientific
Etanol, 96 %	EtOH	0,789	46,07	Gram Mol
Aceton	AcMe	0,784	58,08	T.T.T.
Acetonitril	MeCN	0,786	41,05	J. T. Baker

### 3.1. Sinteza

Soli su pripravljene i izolirane sintezom iz otopine, a kokristali soli i mehanokemijskom sintezom. Svi pokusi su izvođeni pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi, osim ako nije drugačije naglašeno.

#### 3.1.1. Sinteza soli iz otopine

Sve su soli pripravljane dokapavanjem halogenovodičnih kiselina u smjesu baze i etanola. Smjesa je pripravljena miješanjem etanola i **246kol**, odnosno **35lut**, u staklenim čašama, osim u slučaju fluorida kada je korištena plastična čaša. Kiseline su dokapavane u obrocima uz neprestano miješanje. Čaše su bile dijelom uronjene u posudu s hladnom vodom prilikom izvedbe pokusa. Količine polaznih spojeva sinteze dane su u tablici (Tablica 2).

Bezbojni kristali soli **246kolHBr** i **246kolHI** te **35lutHCl** i **35lutHBr** nastali su prilikom hlađenja reakcijske smjese na sobnu temperaturu.

Hlađenjem reakcijske smjese **35lut** i HI nastali su svjetložuti kristali soli **35lutHI**. Duljim stajanjem otopine na zraku nastali su kristali solvata soli **35lutHI·35lut** te tamnoljubičasti do crni kristali.

Isparavanjem otapala, iz reakcijske smjese **246kol** i HCl, nastali su bezbojni kristali koji su profiltrirani uz sniženi tlak. Kristali nisu stabilni na zraku te kroz par minuta pobijele (raspadnu se). Raspadnuti kristali su usitnjeni i osušeni na zraku. Prah raspadnutih kristala otopljen je u 50 %-tnom etanolu. Isparavanjem otapala, nastali su bezbojni kristali trihidrata soli **246kolHCl·3H<sub>2</sub>O** koji su bili stabilni u otopini. Raspadnuti kristali otopljeni su i u smjesi acetona i etanola volumnog omjera 1:1. Kristali soli **246kolHCl** nastali su isparavanjem smjese otapala.

Jedinični kristali fluorida nisu uspješno pripravljeni. Svi produkti su profiltrirani uz sniženi tlak. Pripravljene soli su sačuvane i korištene u daljnjim pokusima.

Tablica 2. Količine polaznih spojeva sinteze soli s kiselinom u dvostrukom suvišku.

$V / \text{mL}$	<b>B</b>	EtOH	HF	HCl	HBr	HI
<b>B = baza</b>						
<b>246kol</b>	1,60					
<b>35lut</b>	1,40	2,0	0,80	2,00	2,72	3,20

### 3.1.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala provedena je metodom mljevenja potpomognutim kapljevnom, LAG (engl. *liquid-assisted grinding*) u kugličnom mlinu *Retsch MM200*. U posudice (engl. *grinding jar*) od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL, odvagane su pripravljene soli i **14tfib** u stehiometrijskom omjeru 1:1. Ukupne mase reakcijskih smjesa su bile 100 mg. U posude su dodane po dvije kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm te po 10  $\mu$ L etanola. Pokusi su provođeni po 30 min uz frekvenciju trešnje posudica 25 Hz. Mase polaznih spojeva mehanokemijske sinteze dane su u tablici (Tablica 3).

Nastali produkti su bijeli prahovi. Svi produkti okarakterizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

Tablica 3. Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala soli i **14tfib** uz 10  $\mu$ L etanola. Stehiometrija reaktanata je 1:1.

Sol	$m(\text{sol}) / \text{mg}$	$m(\mathbf{14tfib}) / \text{mg}$
<b>246kolHCl</b>	28,2	71,8
<b>246kolHBr</b>	33,5	66,5
<b>246kolHI</b>	38,3	61,7
<b>35lutHCl</b>	26,3	73,7
<b>35lutHBr</b>	31,9	68,1
<b>35lutHI</b>	36,9	63,1

### 3.1.3. Sinteza kokristala iz otopine

Sintezom iz otopine pripremljeni su jedinični kristali kokristala i korišteni su za određivanje njihove molekulske i kristalne strukture.

Polazni spojevi, soli i **14tfib**, otopljeni su u 3 mL otapala uz zagrijavanje. Kao otapala su korišteni etanol te smjese etanola s acetonom ili acetonitrilom miješani u volumnom omjeru 1:1. Bezbojni jedinični kristali nastali su hlađenjem otopine i isparavanjem otapala kroz jedan ili dva dana.

Kokristali fluorida pripremljani su miješanjem baze, kiseline i donora u etanolu. U smjesu 3,8 mL **246kol** i 5,5 mL etanola je dokapavano 8,8 mL fluorovodične kiseline. U tako pripremljenoj otopini otopljeno je 22,2 mg **14tfib** uz dodatak 2 mL acetona. Bezbojni jedinični kristali nastali su isparavanjem otapala kroz tjedan dana.

Mase polaznih spojeva sinteze (izuzev fluorida) dani su u tablici (Tablica 4).

Tablica 4. Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala soli (izuzev fluorida) i **14tfib** iz otopine. Kao otapala su korišteni etanol te smjese etanola s acetonom ili acetonitrilom miješani u volumnom omjeru 1:1. Stehiometrija reaktanata je 1:1.

Sol	$m(\text{sol}) / \text{mg}$	$m(\mathbf{14tfib}) / \text{mg}$
<b>246kolHCl</b>	8,5	21,5
<b>246kolHBr</b>	10,0	20,0
<b>246kolHI</b>	11,5	18,5
<b>35lutHCl</b>	7,9	22,1
<b>35lutHBr</b>	9,6	20,4
<b>35lutHI</b>	13,8	16,2

## 3.2. Fazna i strukturna karakterizacija pripremljenih spojeva

Svi dobiveni produkti analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima i/ili na jediničnim kristalima.

### 3.2.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Pokusi difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima provedeni su na difraktometru *Malvern Panalytical Aeris* u Bragg-Brentano geometriji s  $\text{CuK}_\alpha$  zračenjem (valna duljina 1,54184 Å) s *PIXcel<sup>1D</sup>* detektorom. Difraktogrami su snimani u rasponu kutova  $2\theta$  od 5° do 40° tijekom 6 minuta pri sobnoj temperaturi. Prikupljeni podatci su analizirani i vizualizirani programom *X'Pert HighScore plus*.<sup>83</sup>

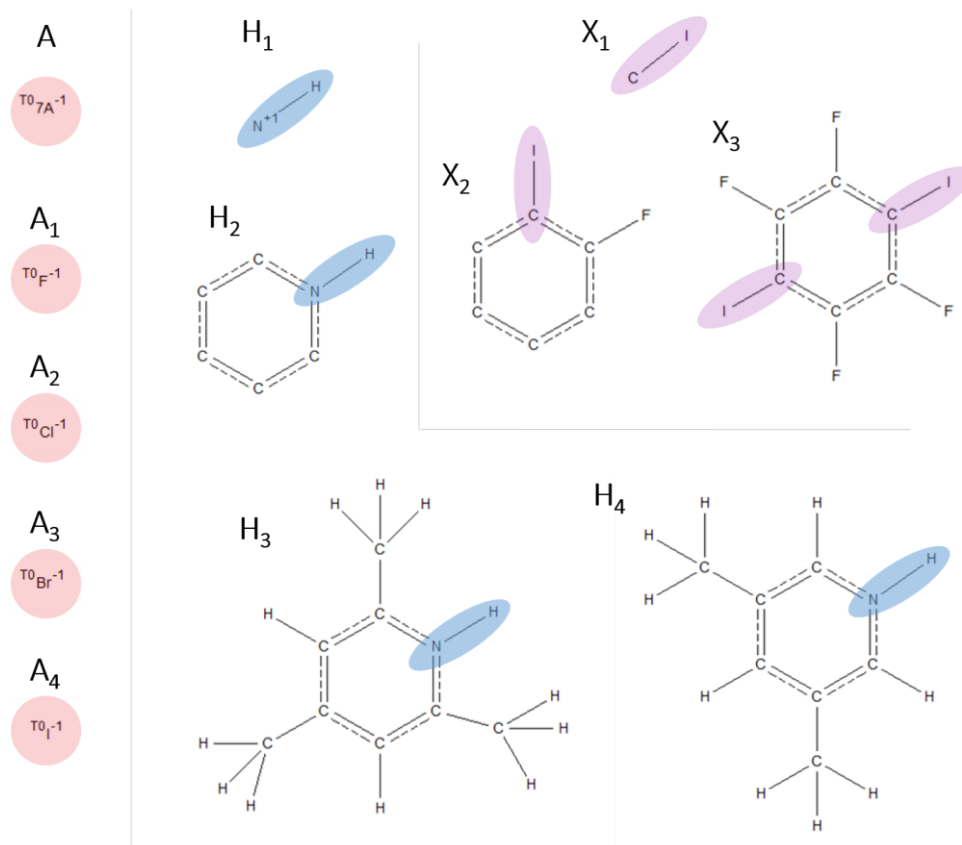
### 3.2.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i rješavanje molekulske i kristalne strukture

Jedinični kristali soli i kokristala bili su pričvršćeni na vrh staklene niti bezbojnim lakom. Nadalje, staklena nit je bila učvršćena na goniometarsku glavu te instalirana na difraktometar *Rigaku XtaLAB Synergy-S* koji sadrži *HyPix6000HE* detektor. Izvor rentgenskog zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\text{MoK}_\alpha$ , valna duljina zračenja 0,71073 Å) pri 295 K. Radom difraktometra upravljano je programskim paketom *CrysAlisPRO*,<sup>84</sup> a za određivanje molekulske i kristalne strukture korišteno je sučelje *WinGX*<sup>85</sup> i program *SHELXT*.<sup>86</sup> Strukturni modeli su utočnjeni pomoću programa *SHELXL*.<sup>87</sup> Tablica s kristalografskim podacima pripremljenih spojeva nalazi se u Dodatku. Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišten je programski paket *Mercury*,<sup>88</sup> a za prikaz shema struktura program *ACD/Labs<sup>®</sup> ChemSketch*.<sup>89</sup>

### 3.3. Pretraga baze kristalnih i molekulskih struktura CSD

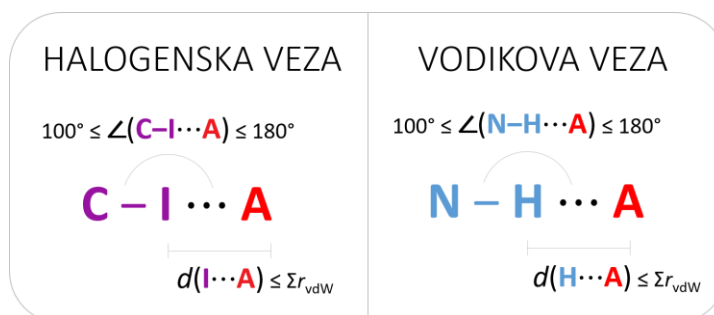
Baza strukturnih podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*; ref<sup>10</sup>) pretraživana je programom *ConQuest*, v2022.1.0.<sup>90</sup> Uz nadopunu od 19425 struktura u ožujku 2022., baza je sadržavala ukupno 1181344 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama. Podaci su prikupljeni difrakcijom rentgenskog i neutronske zračenja na jediničnom kristalu ili polikristalnom uzorku. Gotovo sve pronađene strukture su organskih i metaloorganskih sustava uz samo 2044 strukture (manje od 0,2 %) koje uopće ne sadrže atom ugljika.

U svrhu ovoga rada, definirani su fragmenti po kojima je pretraživana baza. Odabrani su najopćenitiji fragmenti, a iz njih su izvedeni specifičniji. U te spadaju fragmenti donora  $\sigma$ -interakcije (D), konkretno halogenske ( $X_x$ ,  $x = 1, 2, 3$ ) i vodikove veze ( $H_h$ ,  $h = 1, 2, 3, 4$ ), te halogenidi ( $A_a$ ,  $a = 1, 2, 3, 4$ ). Bilo koji halogenid (A) te specifično fluorid ( $A_1$ ), klorid ( $A_2$ ), bromid ( $A_3$ ) i jodid ( $A_4$ ), pretraživani su kao monoatomni fragmenti s jednim negativnim nabojem. Odabrani fragmenti donora halogenske veze su C–I ( $X_1$ ), kostur 2-fluorjodbenzena ( $X_2$ ) i 1,4-dijodtetrafluorbenzen ( $X_3$ ), dok su fragmenti donora vodikove veze  $^+N-H$  ( $H_1$ ; gdje je jedan pozitivan naboj na atomu dušika), kostur protoniranog piridina ( $H_2$ ), 2,4,6-kolidinijev ( $H_3$ ) i 3,5-lutidinijev kation ( $H_4$ ). Od svih spomenutih, fragmenti  $H_1$ ,  $X_1$  i A daju najširi pogled u sustave ovakvog sastava. Svi fragmenti su prikazani na slici (Slika 15). Odabrani su i dodatni fragmenti u svrhu osnovne pretrage – pefluorirani jodbenzeni: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**).



Slika 15. Fragmenti korišteni u pretrazi baze CSD.<sup>10</sup> H, X i A su donori vodikove i halogenske veze te halogenidi. Fragmenti perfluoriranih jodbenzena slične su strukture fragmentu X<sub>3</sub>.

Za pretragu halogenskih i vodikovih veza između donora halogenske i vodikove veze i halogenida definirani su duljina i kut interakcije sa željenim ograničenjima koji daju strukture s geometrijama koje najviše upućuju na postojanje halogenske ili vodikove veze – po duljini i usmjerenosti. Pretraživane duljine su bile do sume van der Waalsovih radijusa atoma u interakciji, dok su kutovi halogenske veze, pretraživani od 150° do 180°, odnosno vodikove od 100° do 180° (Slika 16).



Slika 16. Ograničenja geometrija za halogensku i vodikovu vezu.



Provedene su sljedeće grupe pretraga:

1. Pretraga struktura s pojedinim fragmentom ( $A_a$ ,  $X_x$ ,  $H_h$ ) te pefluoriranih jodbenzena
2. Pretraga struktura s  $A_a$  i D
  - a. Bez definirane interakcije između fragmenata
    - $A_a \cap D$
  - b. S barem jednom halogenskom ili vodikovom vezom između  $A_a$  i D
    - $A_a \cdots D$
    - Podaci o duljinama i kutovima interakcija
3. Pretraga struktura s  $A_a$ ,  $X_x$  i  $H_h$ 
  - a. Bez definirane interakcije između fragmenata
    - $A_a \cap X_x \cap H_h$
  - b. S istovremeno barem jednom halogenskom i barem jednom vodikovom vezom ostvarenom s istom jedinkom  $A_a$ 
    - $X_x \cdots A_a \cdots H_h$
    - Pretraga struktura s  $X_3 \cdots A \cdots H_1$  gdje je  $X_3$  ditopični donor halogenske veze,  $H_1$  donor vodikove veze, a  $A$  ditopični akceptor halogenske veze s dvije molekule  $X_3$  i akceptor jedne vodikove veze s kationom  $H_1$
  - c. S barem jednom halogenskom i barem jednom vodikovom vezom između donora  $X_x$  i  $H_h$  s  $A_a$  bez struktura iz pretrage 3.b.
    - $(A_a \cdots X_x) \cap (A_a \cdots H_h) \setminus (X_x \cdots A_a \cdots H_h)$

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Pretraga baze kristalnih i molekulskih struktura CSD

Odrađena je pretraga struktura u bazi CSD.<sup>10</sup> Spomenuto se izvelo pretraživanjem pojedinačnih fragmenata te provjerom učestalosti izoliranih ili istovremeno ostvarenih vodikovih i halogenskih veza donora s akceptorom, halogenidom.

Pretrage koje su rezultirale velikim brojem struktura imaju statistički značaj i koristile su se u daljnjoj analizi. Pretrage s malim brojem struktura nisu statistički značajne, ali upućuju ili na neistraženost tih sustava ili na nemogućnost njihove pripreme.

U tekstu su dane približne učestalosti ili udjeli izvedeni iz brojnosti rezultata pretraga. Svi podatci su dani u odgovarajućim tablicama. Ukoliko nije naglašeno u daljnjem tekstu, tablični prikazi rezultata pretraga dani su u Dodatku.

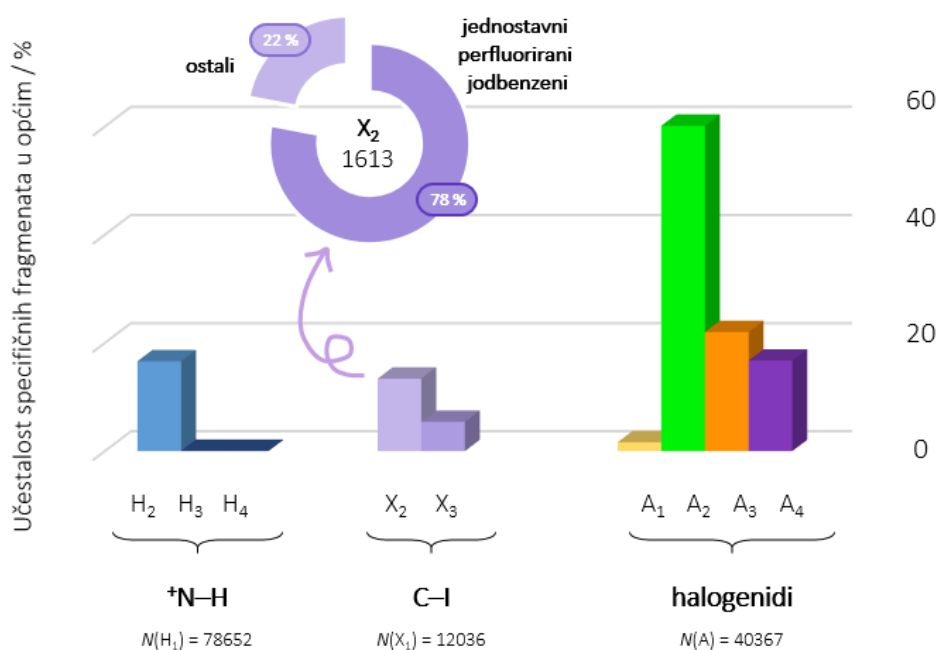
#### 4.1.1. Pretraga s pojedinim fragmentima

Baza je pretražena prema odabranim fragmentima  $X_x$ ,  $H_h$ ,  $A_a$  te perfluoriranim jodbenzenima (Tablica D1).

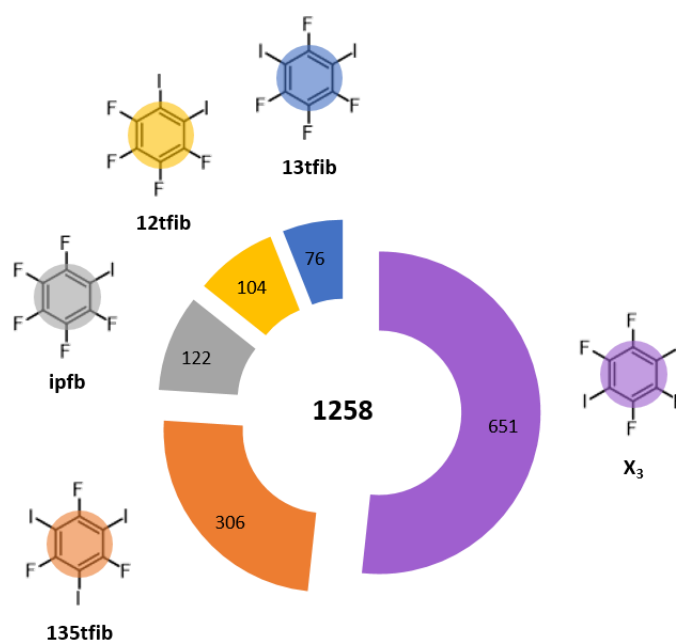
Kako je i za očekivati, najveći broj struktura imaju fragmenti  $X_1$ ,  $H_1$  i  $A$ . Oko 1 % svih struktura u bazi CSD čine fragmenti  $X_1$ , 6 % sadrže fragment  $H_1$ , a 3 % bilo koji halogenid,  $A$ . Pretraga fragmenta  $X_1$  je rezultirala s 12036 struktura od kojih su 13 %  $X_2$ , a 5 %  $X_3$ . Broj struktura s fragmentom  $H_1$  je 78652, od čega 16 % čine fragmenti  $H_2$ , a manje od 0,01 % struktura čine  $H_3$  i  $H_4$  (63 i 46). Nadalje, broj struktura s halogenidima,  $A$ , je 40367, od čega 2 %, 60 %, 22 % i 16 % čine fragmenti  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  i  $A_4$ . Sažeti prikaz podataka dan je na slici (Slika 17).

Jednostavni perfluorirani jodbenzeni čine 78 % svih struktura s fragmentom  $X_2$ . Među njima su: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzen (**13tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**) te 1,4-dijodtetrafluorbenzen ( $X_3$ ). Broj struktura s fragmentom  $X_3$  je najveći i iznosi 651. 306 struktura je s fragmentom **135tfib**, 122 s **ipfb**, 104 s **12tfib**, a 76 s **13tfib**. Od svih spomenutih struktura, samo jedna sadržava dva različita fragmenta, konkretno fragmente  $X_3$  i **12tfib** (CSD<sup>10</sup> kod: YANPIP). Velika zastupljenost fragmenta  $X_3$ , upućuje na njegovu pouzdanost i/ili čestu uporabu kao koformera što je u skladu

s rezultatima komparativnog istraživanja različitih donora<sup>55</sup> te njegovom lakom dostupnosti. Iz tog smo razloga odabrali **14tfib** kao donora halogenske veze u sintezi kokristala.



Slika 17. Zastupljenosti i učestalosti općih i specifičnih fragmenata  $X_x$ ,  $H_h$ ,  $A_a$  te učestalost jednostavnih perfluoriranih jodbenzena među fragmentima  $X_2$ , u bazi CSD.



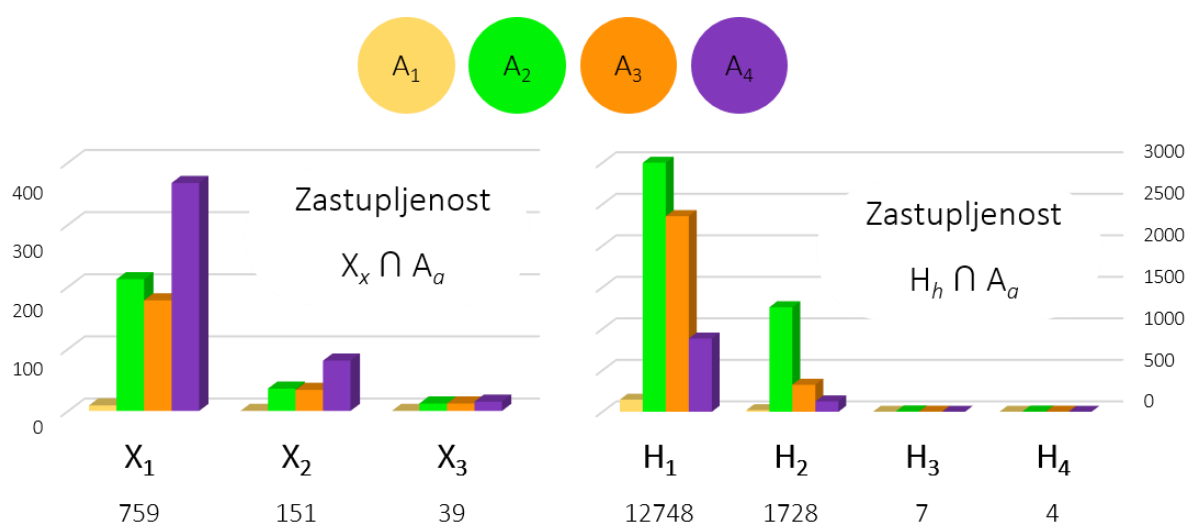
Slika 18. Zastupljenost jednostavnih perfluoriranih jodbenzena u bazi.

4.1.2. Pretraga struktura s  $A_a$  i  $D$ 

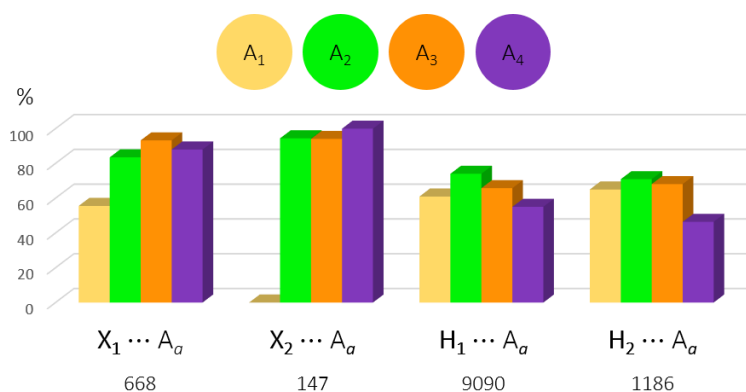
Pretražene su strukture s parovima fragmenata  $X_x$  i  $A_a$  te  $H_h$  i  $A_a$ , sa i bez definirane interakcije unutar para (Tablica D2). Valja imati na umu da su sustavi s  $X_x$  i  $A_a$  nužno višekomponentni, dok sustavi s  $H_h$  i  $A_a$  mogu biti i jednostavne soli.

Najširi pogled se dobiva u broju struktura bilo kojeg halogenida,  $A$ , s  $X_1$  ili  $H_1$ : 759 ili 12748 struktura. U oba slučaja, učestalost ostvarivanja interakcije veća je od 70 %. Konkretno, u 88 % slučajeva je ostvarena halogenska, a u 71 % vodikova veza. U užim pretragama bilo kojeg halogenida,  $A$ , s fragmentima  $X_2$  i  $X_3$  te  $H_2$ ,  $H_3$  i  $H_4$  brojevi struktura iznose 151 i 39 te 1728, 7, i 4, u kojima je učestalost interakcije: 97 %, 100 % te 68 %, 86 % te 50%. Na temelju rezultata pretrage može se pretpostaviti visoka vjerojatnost ostvarenja halogenske veze s halogenidom  $X_x \cdots A$  ili vodikove veze s halogenidom  $H_h \cdots A$ , ukoliko se u strukturi nalaze halogenid i donor halogenske ili vodikove veze (Slika 19). Također, ističe se vrlo mali broj struktura halogenida fragmenata  $H_3$  i  $H_4$ , što je dodatno potaklo pripremu njihovih kokristala u ovom radu.

Pretragom struktura s parovima fragmenata donora,  $D$ , i pojedinog halogenida,  $A_a$ , primjećeno je da je najviše struktura jodida ( $A_4$ ) s donorima halogenske veze, a klorida ( $A_2$ ) s donorima vodikove. Također, ugrubo je najveća zastupljenost struktura u kojima je ostvarena halogenska veza s bromidom ( $A_3$ ), dok je u slučaju vodikove veze učestalost veća s kloridom ( $A_2$ ; Slika 20).



Slika 19. Zastupljenost parova donora sa specifičnim,  $A_a$ , i bilo kojim halogenidom,  $A$ , u strukturama iz baze.<sup>10</sup>



Slika 20. Učestalost ostvarenih halogenskih ili vodikovih veza donora s pojedinim halogenidom, D...A<sub>a</sub>, u strukturama iz baze CSD.<sup>10</sup>

Nadalje, analizirane su udaljenosti i kutovi interakcija X<sub>1</sub>...A<sub>a</sub> i H<sub>1</sub>...A<sub>a</sub>. U svrhu opisa pojedinih interakcija te međusobnu usporedbu, korišteno je relativno skraćenje udaljenosti prema sumi van der Waalsovih radijusa atoma donora (120 i 198 pm za H i I) i Paulingovih ionskih radijusa aniona (136, 181, 195 i 216 pm za F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>).

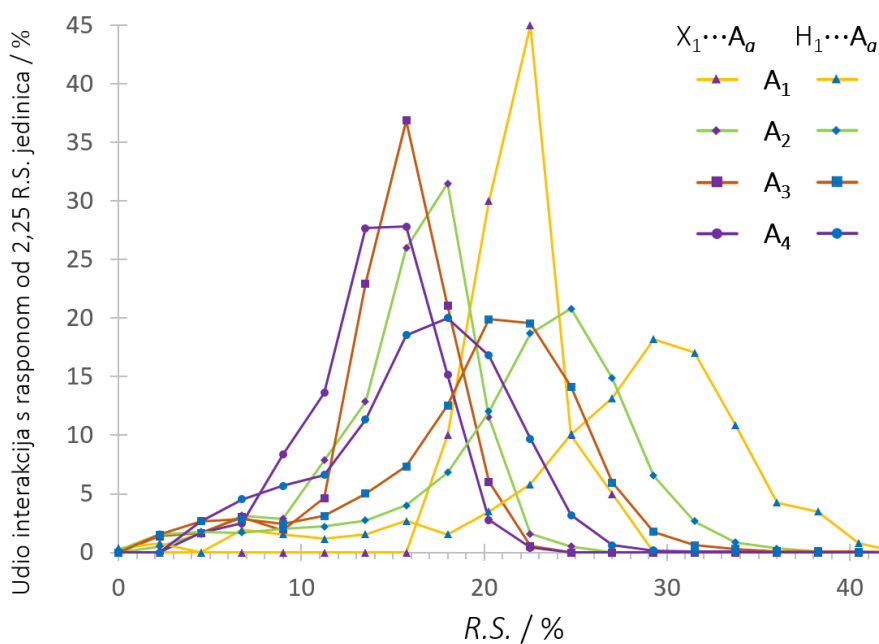
Relativna skraćanja, *R.S.*, interakcija prate asimetričnu raspodjelu. Po iznosu su ugrubo veća od 10 % za većinu interakcija što može upućivati na njihovu jakost. Srednje vrijednosti relativnih skraćanja interakcija kreću se od 15 do 23 % za X<sub>1</sub>...A<sub>a</sub>, te od 17 do 28 % za H<sub>1</sub>...A<sub>a</sub>. U serijama oba donora, X<sub>1</sub> i H<sub>1</sub>, interakcije su relativno kraće (relativno skraćenje je veće) s halogenidima manjeg radijusa što je u skladu s trendom u energiji izoliranih interakcija *in silico*.<sup>67,75,76</sup> Uzimajući u obzir standardne devijacije, podatci su više su raspršeni u slučaju vodikove nego li halogenske veze s nešto većim iznosima za halogenide manjeg radijusa (izuzev fluorida; Tablica 5, Slika 21).

Analizom kutova i relativnih skraćanja interakcija, može se zaključiti da su interakcije u pravilu linearnije što je relativno skraćenje veće (Slika 22). Spomenuto je u skladu s literaturom.<sup>2</sup>

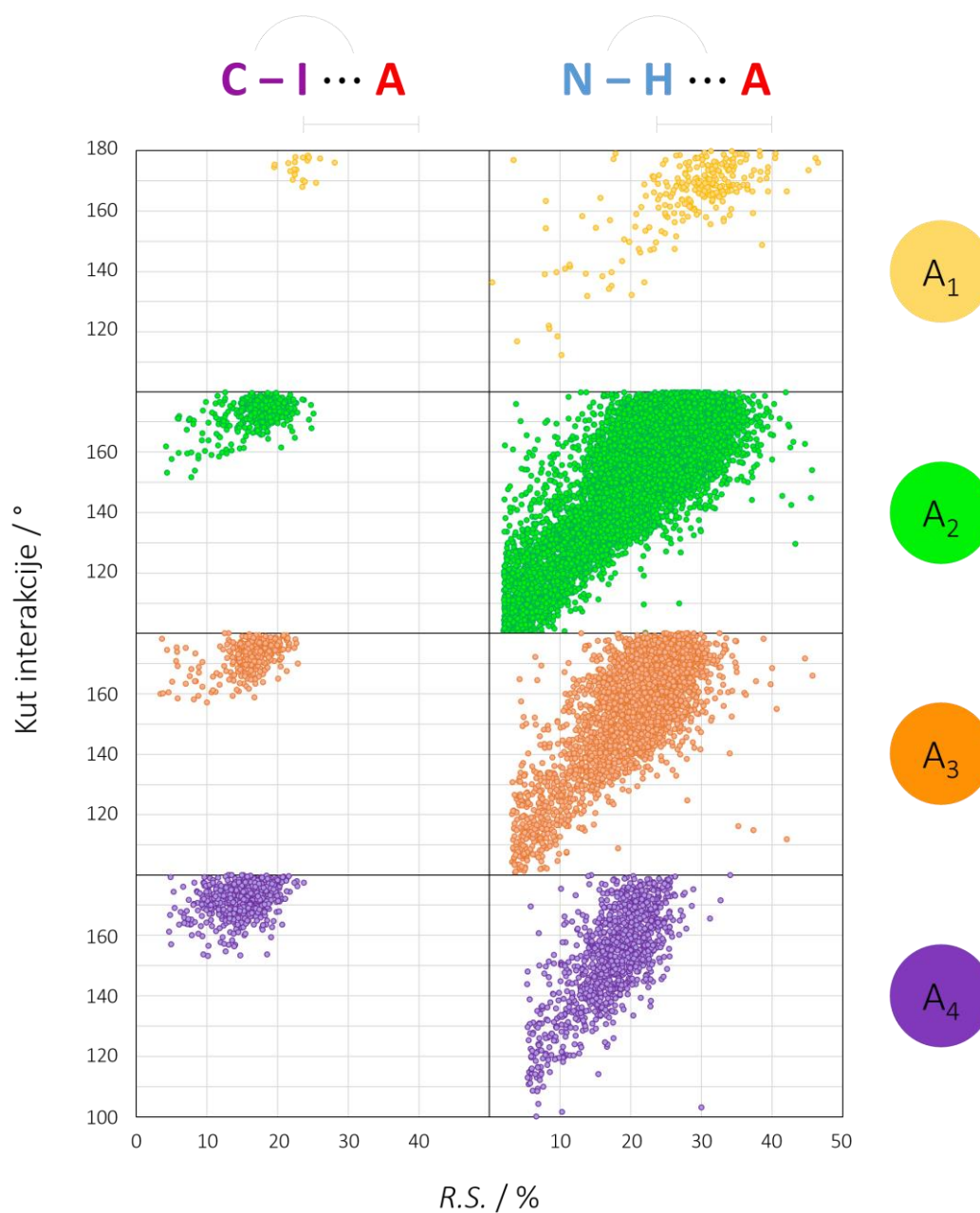
Svi rezultati i zaključci idu u prilog činjenici da su halogenidi vrlo dobri akceptori halogenske i vodikove veze uslijed njihovog negativnog naboja, posebice u slučaju halogenida manjeg radijusa. Duljine i kutove vodikovih veza, pa tako i iz njih izvedene zaključke, valja uzeti sa zadržkom (str. 7). Također, kako je podataka s fluoridima malo, s oprezom valja pristupiti kod njihove interpretacije.

Tablica 5. Srednje vrijednosti,  $\overline{R.S.}$ , standardne devijacije,  $s_{R.S.}$ , interakcija  $X_1 \cdots A_a$  i  $H_1 \cdots A_a$  za pojedini halogenid.

	$X_1 \cdots A_a$		$H_1 \cdots A_a$	
	$\overline{R.S.} / \%$	$s_{R.S.} / \%$	$\overline{R.S.} / \%$	$s_{R.S.} / \%$
A <sub>1</sub>	23,2	2,0	28,3	7,8
A <sub>2</sub>	16,9	3,8	23,1	6,4
A <sub>3</sub>	16,2	3,4	20,6	6,0
A <sub>4</sub>	15,1	3,2	17,5	4,9



Slika 21. Diskretna raspodjela interakcija po 2,25 jedinica relativnog skraćenja. Slika je prilagođeni prikaz svih histograma pojedinih interakcija,  $D \cdots A_a$ .



Slika 22. Dijagrami raspšenja kutova i relativnih skraćenja duljina interakcija pojedinih halogenida s donorima,  $X_1 \cdots A_a$  i  $H_1 \cdots A_a$ .

#### 4.1.3. Pretraga struktura s $A_a$ , $X_x$ i $H_h$

Baza je pretražena prema trojkama fragmenata  $X_x$ ,  $H_h$  i  $A_a$  bez definirane interakcije, prema barem po jednoj halogenskoj i vodikovoj vezi istovremeno ostvarenim sa istom jedinkom halogenida, te prema barem jednoj halogenskoj s jednim halogenidom i barem jednoj vodikovoj vezi s drugim simetrijski neovisnim halogenidom unutar iste strukture (Tablica D3, Slika D1). Detaljna razrada ovakvog sustava pronađena je u literaturi (Slika 12; ref. 63).

Broj struktura s trojkom  $X_1$ ,  $H_1$  i bilo kojeg halogenida,  $A$ , je 127, dok su ostale trojke znatno manje zastupljene te nisu uzete u razmatranje (Tablica D3). Od spomenute trojke, 72 strukture (57 %) sadrže halogenid koji je u interakciji s barem jednom halogenskom i barem jednom vodikovom vezom istovremeno. Samo 4 strukture ne sadrže taj motiv, ali imaju halogenide od kojih barem jedan stupa u interakciju s barem jednim  $X_1$ , a drugi s barem jednim  $H_1$ . Kako je vrlo malen broj podataka s potonjim motivom, oni izlaze iz daljnje rasprave (Slika 23).

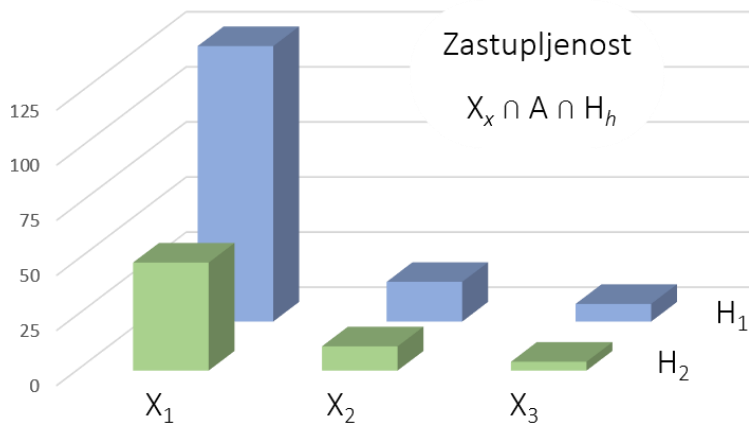
Od trojki sa specifičnim halogenidima najveći je broj onih s kloridima ( $A_2$ ), slijede ga bromidi ( $A_3$ ) i jodidi ( $A_4$ ), dok struktura fluorida ( $A_1$ ) s takvim motivom nema. Bromidi se ističu najvećom zastupljenošću (Slika 24).

Nema niti jedne strukture u bazi s trojkom koja sadrži  $H_3$  ili  $H_4$ . Upravo smo iz tog razloga odabrali **246kol** i **35lut** kao lako dostupne i jednostavne baze za pripremu soli i njihovih kokristala.

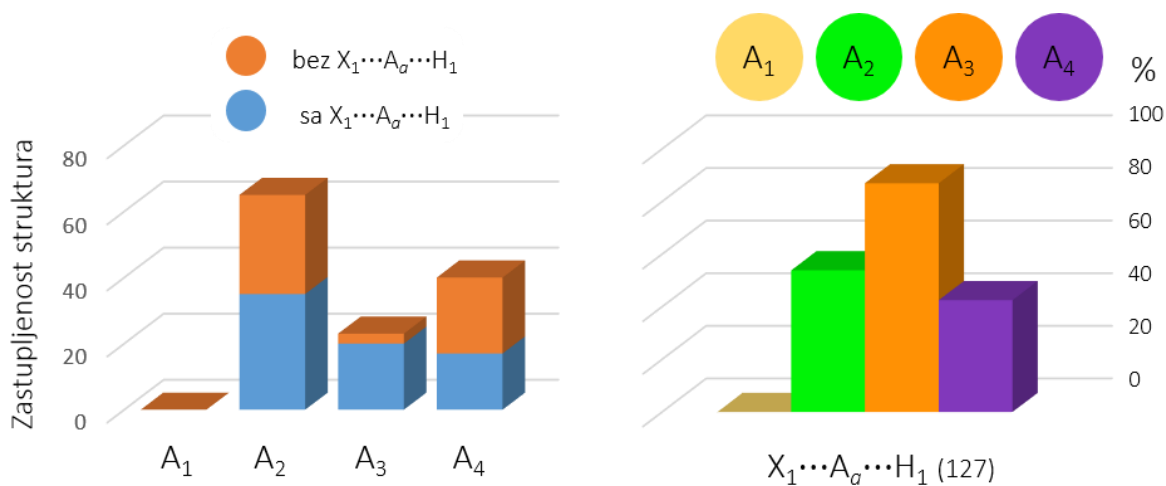
Uz spomenute, u bazi je pretražen i zajednički motiv opažen u svim kokristalima pripremljenim u sklopu ovog rada. Pretraga struktura s  $X_3 \cdots A \cdots H_1$  gdje je  $X_3$  ditopični donator halogenske veze,  $H_1$  donator vodikove veze, a  $A$  ditopični akceptor halogenske veze s barem dvije molekule  $X_3$  i akceptor barem jedne vodikove veze s kationom  $H_1$  rezultirala je sa samo 2 strukture: kokristalima 3-klor- i 3-brompiridinijevi kloridi s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (CSD kodovi struktura su ODEQOH i ODESAV, ref. 64). Dakle, iste rezultate bi polučila pretraga struktura s  $X_3 \cdots A \cdots H_2$ . Mali broj rezultata ove pretrage upućuje na neistraženost ovog motiva.

Sažeti prikaz odabranih rezultata pretrage dani su na slici u Dodatku (Slika D1). Statistički značajniji zaključci se ne mogu izvoditi iz ovog skupa podataka zbog malog broja rezultata pretrage.





Slika 23. Zastupljenost trojki X<sub>x</sub>, H<sub>h</sub> i A<sub>a</sub> u strukturama baze CSD.<sup>10</sup>



Slika 24. Zastupljenost struktura bez i s trojkama u kompleksu tipa X<sub>1</sub>...A<sub>a</sub>...H<sub>1</sub> (lijevo) te udjeli struktura s trojkama u kompleksu (desno). Ostale kombinacije interakcija nisu prikazivane zbog male zastupljenosti.

## 4.2. Pregled rezultata provedenih mehanokemijskih sinteza i sinteza iz otopine

U ovom su radu pripremljeni jedinični kristali halogenida 2,4,6-kolidina i 3,5-lutidina sintezom iz otopine kojima su određene molekulske i kristalne strukture: **246kolHX** i **246kolHCl**·3H<sub>2</sub>O, te **35lutHX**, **35lutHI**·**35lut** (X = Cl, Br, I). Od spomenutih soli, u bazi CSD<sup>10</sup> se nalaze strukture **246kolHBr**, te **35lutHCl** i **35lutHBr** (CSD<sup>10</sup> kodovi redom: SIMWOD, ECOMIV, XAXSAQ). Kristali kolidinijevog fluorida nisu uspješno pripremljeni.

S ciljem izučavanja ostvarenih vodikovih i halogenskih veza s halogenidima u istome sustavu, izuzev solvata, gore spomenuti halogenidi kokristalizirani su s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom.

Radi brze provjere nastanka kokristala (osim kokristala fluorida), provedena je mehanokemijska sinteza krutina potpomognuta kapljevinom. Svi mehanokemijski pokusi popraćeni su difrakcijskim pokusima na polikristalnim uzorcima. Difraktogrami produkata mehanokemijskih sinteza uspoređeni su s reaktantima i s računatim difraktogramima mogućih neželjenih kokristala **246kol** i **35lut** s **14tfib**-om iz baze CSD<sup>10</sup> (**(246kol)(14tfib)** i **(35lut)(14tfib)**, CSD<sup>10</sup> kodovi redom: WIGROW, WIGRAI). U svim je slučajevima utvrđen nastanak novih krutina.

Nadalje, jedinični kristali kokristala pripremljeni su sintezom iz otopine. Difrakcijskim pokusima su prikupljeni podatci za određivanje njihove kristalne i molekulske strukture. Sažete molekulske formule kokristala su: **(246kolHX)(14tfib)** i **(35lutHY)(14tfib)**, (X = F, Cl, Br, I; Y = Cl, Br, I).

Naposljetku su difraktogrami produkata mehanokemijske sinteze uspoređeni s računatim difraktogramima iz određenih kristalnih struktura pripremljenih kokristala (Slika D2 – Slika D7). Sve su sinteze polučile kokristale koji odgovaraju onima pripremljenim iz otopine. Od provedenih mehanokemijskih sinteza, sinteze lutidinijevih klorida i jodida nisu rezultirale s fazno čistim kokristalima. Druga prisutna faza (ili faze) ne odgovara niti jednoj fazi koja se koristila u kvalitativnoj analizi pripremljenih (smjesa) krutina. Jedinični kristali nepoznate faze nisu uspješno pripremljeni.

Rezultati svih eksperimenata sažeti su u tablici (Tablica 6).

Tablica 6. Rezultati mehanokemijskih sinteza i sinteza iz otopine. Mehanokemijske sinteze su provedene 30 min uz frekvenciju trešnje posudica 25 Hz uz 10  $\mu$ L etanola. U sintezama iz otopine je korišteno ukupno 3 mL otapala (ukoliko je korištena smjesa otapala, miješani su u volumnom omjeru 1:1). Zapisana su samo otapala iz kojih su kristalizacije bile uspješne. Omjeri reaktanata su 1:1 u oba tipa sinteza.

Reaktanti		Sinteza iz otopine		Mehanokemijska sinteza
		Otapalo	Ishod	Ishod
246kolHF	14tfib	EtOH i H <sub>2</sub> O	(246kolHF)(14tfib)	-
246kolHCl		EtOH ili EtOH i AcMe ili EtOH i MeCN	(246kolHCl)(14tfib)	(246kolHCl)(14tfib)
246kolHBr		EtOH ili EtOH i AcMe	(246kolHBr)(14tfib)	(246kolHBr)(14tfib)
246kolHI		EtOH ili EtOH i AcMe ili EtOH i MeCN	(246kolHI)(14tfib)	(246kolHI)(14tfib)
35lutHCl		EtOH ili EtOH i AcMe	(35lutHCl)(14tfib)	(35lutHCl)(14tfib) + nepoznata faza
35lutHBr		EtOH ili EtOH i AcMe	(35lutHBr)(14tfib)	(35lutHBr)(14tfib)
35lutHI		EtOH ili EtOH i AcMe ili EtOH i MeCN	(35lutHI)(14tfib)	(35lutHI)(14tfib) + nepoznata faza

### 4.3. Rezultati difrakcijskih pokusa na pripravljenim jediničnim kristalima

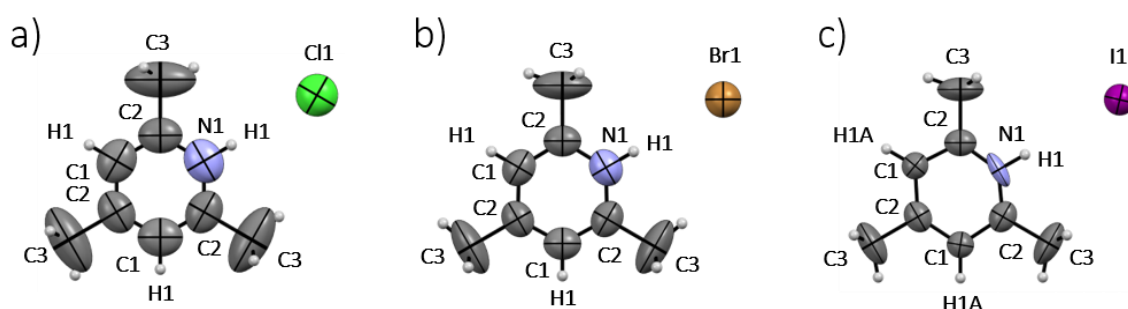
#### 4.3.1. Kristalne strukture 2,4,6-kolidinijevih halogenida

Kristalne i molekulske strukture 2,4,6-kolidinijevih halogenida, **246kolHX** (X = Cl, Br, I), određene su u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$  (Tablica D4). Prostorna grupa visoke simetrije može se objasniti statičkim neredom kationa. Okomito na ravninu piridinskog prstena i kroz središte kationa prolazi vijčana os  $6_3$ . Uz to, metilne skupine kationa su u neredu preko ravnine simetrije koja je okomita na prsten i prolazi kroz vezu C2–C3 (Slika 25).

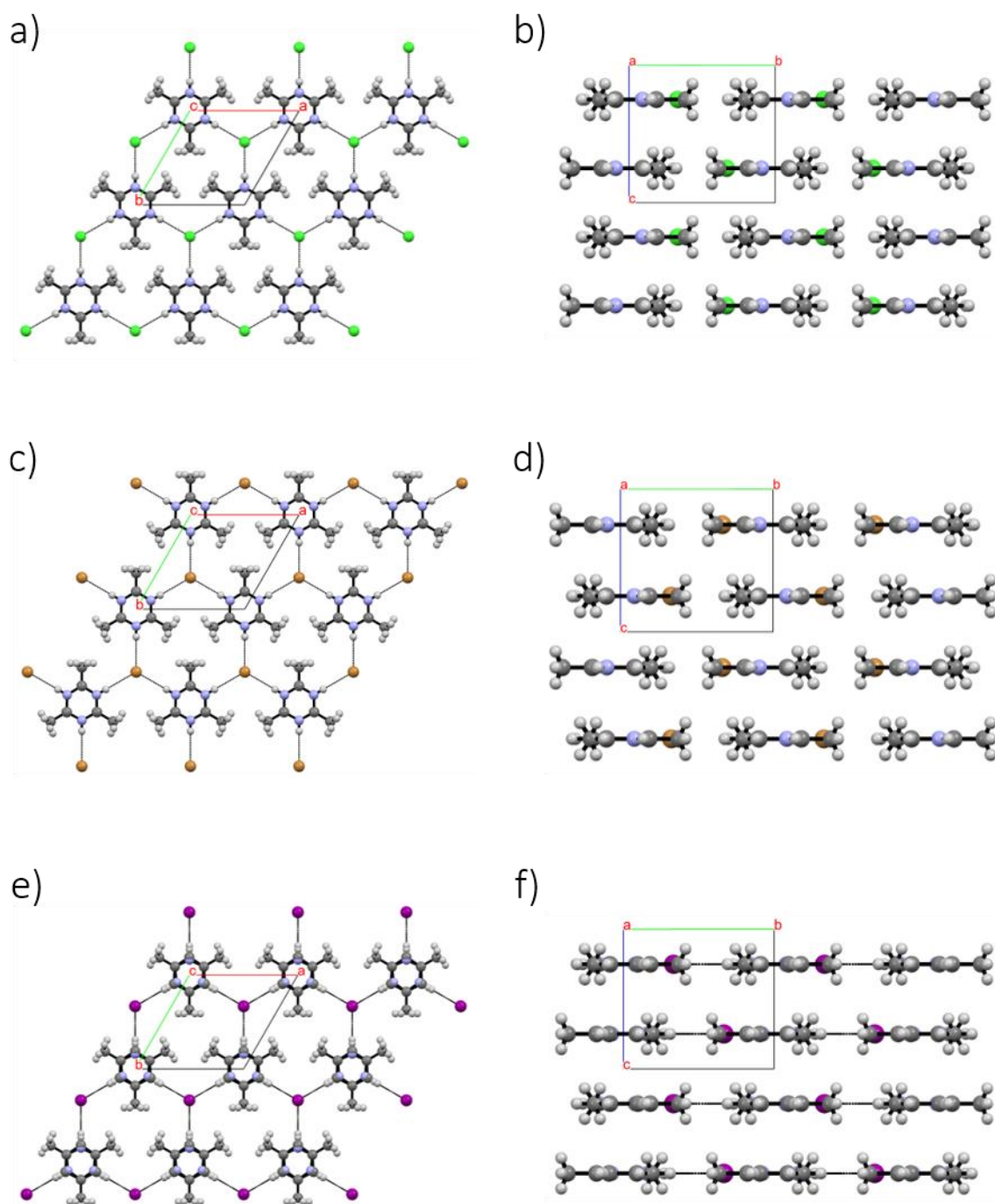
Kationi i anioni u kristalu međusobno su povezani vodikovim vezama N–H $\cdots$ X $^-$ , odnosno C–H $\cdots$ X $^-$  s atomima vodika u *meta* položaju, tvoreći dvodimenzijisku mrežu (Slika 26 a, c i e). Spomenute se mreže slažu slično kao u grafitu (tip ABA) tako da su kationi položeni jedan iznad drugog (Slika 26 b, d i f). Istaknuti geometrijski parametri interakcija i udaljenosti među dvodimenzijiskim mrežama zapisani su u tablici (Tablica 7).

Tablica 7. Istaknuti geometrijski parametri u kristalima **246kolHX** (X = Cl, Br, I): duljine i kutovi interakcija N–H $\cdots$ X $^-$ , d i  $\angle$ , njihova relativna skraćenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog atoma (H) i Paulingovog ionskog radijusa halogenida (X $^-$ ), *R.S.*; udaljenost među dvodimenzijiskim mrežama, *D*

	interakcija	<i>d</i> / Å	$\angle$ / °	<i>R.S.</i> / %	<i>D</i> / Å
<b>246kolHCl</b>	N1–H1 $\cdots$ Cl1	2,675	180,00	11,1	3,442
	C1–H1 $\cdots$ Cl1				
<b>246kolHBr</b>	N1–H1 $\cdots$ Br1	2,787	180,00	11,5	3,505
	C1–H1 $\cdots$ Br1				
<b>246kolHI</b>	N1–H1 $\cdots$ I1	3,069	179,69	8,7	3,572
	C1–H1A $\cdots$ I1				



Slika 25. ORTEP prikaz kationa i aniona u strukturama a) **246kolHCl**; b) **246kolHBr**; c) **246kolHI**. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å. Elipsoidi pomaka atoma kationa se smanjuju od klorida do jodida. U prikazima je zanemaren strukturni nered.



Slika 26. Prikaz povezivanja kationa i aniona u slojeve u ravnini (001) (a, c, e) i slaganja slojeva u trodimenzijsku strukturu gledano duž kristalografske osi  $a$  (b, d, f) u kokristalima **246kolHCl** (a i b), **246kolHBr** (c i d) i **246kolHI** (e i f). Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.

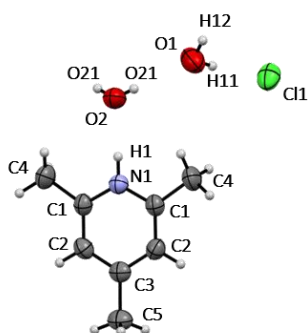
## 4.3.2. Kristalna struktura 2,4,6-kolidinijevog klorida trihidrata

Kristalna i molekulska struktura 2,4,6-kolidinijevog klorida trihidrata,  $246\text{kolHCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , određena je u prostornoj grupi *Pbcm* (Tablica D4). Metilna skupina u *para* položaju kationa je u neredu preko ravnine simetrije koja je okomita na prsten i prolazi kroz vezu C3–C5 (Slika 27).

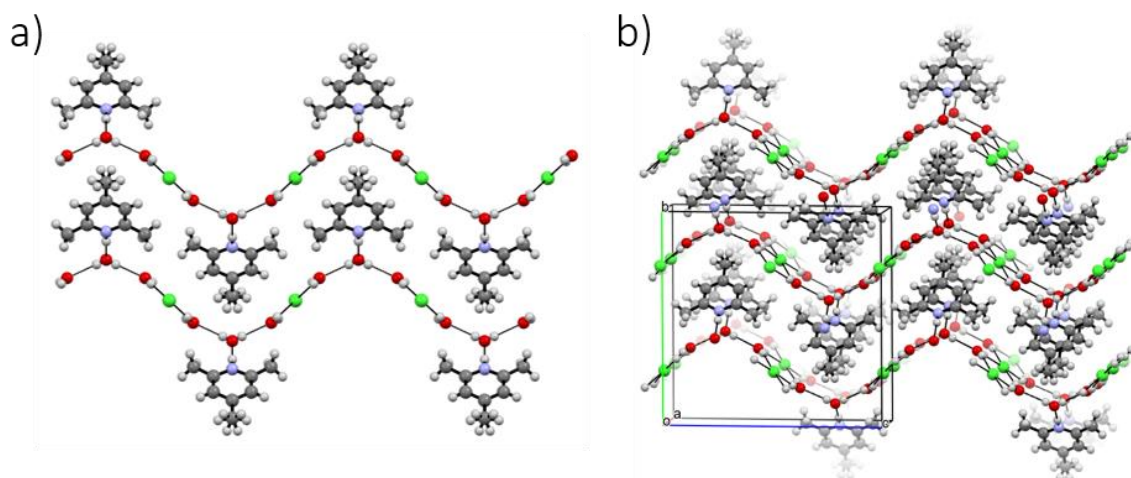
Dva su tipa simetrijski neovisnih molekula vode od kojih su oba akseptori jedne vodikove veze, a donori dviju. Kation ostvaruje vodikove veze  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  s jednim tipom molekula vode, dok su one istovremeno donori dviju vodikovih veza  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  s molekulama vode drugog tipa. Potonje su pak donori dviju vodikovih veza  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  kojima premošćuju susjedne kloridne anione. Svaki klorid je akseptor ukupno četiriju vodikovih veza  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  gotovo planarnog prostornog razmještaja i ostvaruje dva kratka kontakta  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  s atomima vodika u *meta* položaju kationa. Tako povezani kloridi i molekule vode tvore valovitu dvodimenzijsku mrežu s periodom ponavljanja 15,823 Å. Na ekstremima jednog vala se nalaze molekule vode prvog tipa koje ostvaruju vodikove veze s kationima (Slika 28a). Svaki val se slaže jedan na drugi (maksimum iznad maksimuma; 7,6535 Å) u trodimenzijsku strukturu. Između susjednih maksimuma, odnosno minimuma unutar pojedinog vala, nalaze se kationi iz susjednog sloja koji ostvaruju kontakte  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$  (Slika 28b). Istaknuti geometrijski parametri interakcija zapisani su u tablici (Tablica 8).

Tablica 8. Istaknuti geometrijski parametri u kristalu  $246\text{kolHCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : duljine i kutovi interakcija  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ ,  $d$  i  $\varphi$ , njihova relativna skraćenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog (H) i akceptorskog atoma (O) ili Paulingovog ionskog radijusa klorida ( $\text{Cl}^-$ ), *R.S.*

	interakcija	$d / \text{Å}$	$\varphi / ^\circ$	<i>R.S.</i> / %
$246\text{kolHCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O2}$	1,854	174,05	31,8
	$\text{O2}-\text{H21}\cdots\text{O1}$	2,070	178,71	23,9
	$\text{O1}-\text{H11}\cdots\text{Cl1}$	2,322	175,19	22,9
	$\text{O1}-\text{H12}\cdots\text{Cl1}$	2,367	167,98	21,4
	$\text{C2}-\text{H}\cdots\text{Cl1}$	2,890	161,70	4,0



Slika 27. ORTEP prikaz molekula u strukturi **246kolHCl·3H<sub>2</sub>O**. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å. U prikazu je zanemaren strukturni nered.



Slika 28. Prikaz povezivanja molekula u kokristalu **246kolHCl·3H<sub>2</sub>O** a) u valovitu dvodimenziju mrežu gledano duž kristalografske osi *a* i b) mreža u trodimenziju strukturu. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.

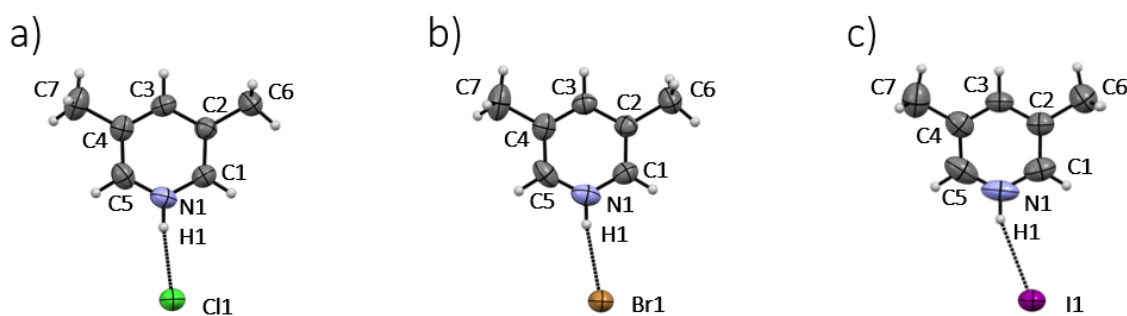
## 4.3.3. Kristalne strukture 3,5-lutidinijevih halogenida

Kristalne i molekulske strukture 3,5-lutidinijevih halogenida, **35lutHX** ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), određene su u prostornoj grupi  $P-1$  (Tablica D5).

Lutidinijevi kationi ostvaruju po jednu vodikovu vezu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}^-$  s jednim te po dva kontakta  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}^-$  atoma vodika u *ortho* položajima s dvama halogenidima. Tako povezane molekule tvore dvostruki lanac nalik na ljestve koji se izvija porastom radijusa kationa (Slika 30). Dvostruki lanci se paralelno slažu nespecifičnim interakcijama u trodimenzijsku strukturu (Slika 31). Istaknuti geometrijski parametri interakcija i udaljenosti ravnina u kojima leže dvostruki lanci zapisani su u tablici (Tablica 9).

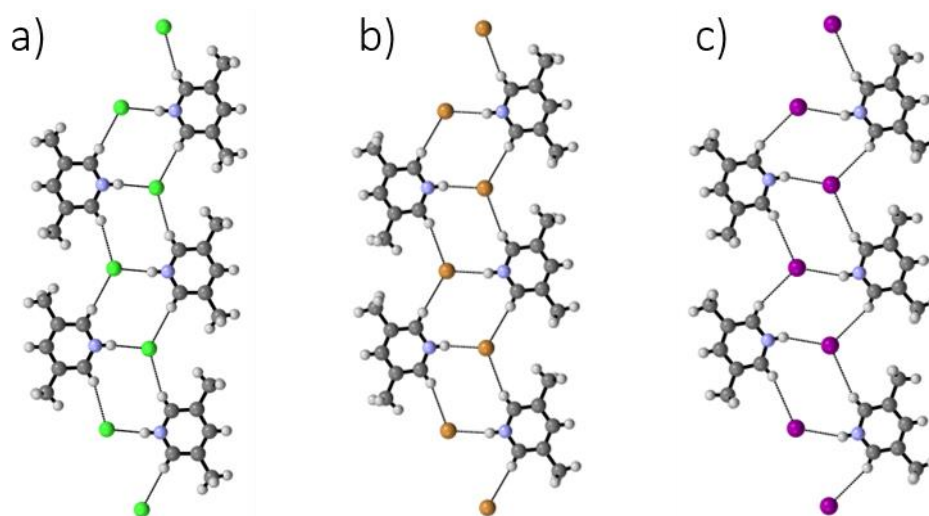
Tablica 9. Istaknuti geometrijski parametri u kristalima **35lutHX** ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): duljine i kutovi interakcija  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}^-$  i  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}^-$ ,  $d$  i  $\varphi$ , njihova relativna skraćjenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog atoma (H) i Paulingovog ionskog radijusa halogenida ( $X^-$ ), *R.S.*; udaljenost ravnina u kojima leže dvostruki lanci,  $D$ .

	interakcija	$d / \text{Å}$	$\varphi / ^\circ$	<i>R.S.</i> / %	$D / \text{Å}$
<b>35lutHCl</b>	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{Cl1}$	2,147	167,26	28,7	3,403
	$\text{C5}-\text{H}\cdots\text{Cl1}$	2,629	167,68	12,7	
	$\text{C1}-\text{H}\cdots\text{Cl1}$	2,744	160,26	8,8	
<b>35lutHBr</b>	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{Br1}$	2,309	167,59	26,7	3,433
	$\text{C5}-\text{H}\cdots\text{Br1}$	2,736	166,09	13,1	
	$\text{C1}-\text{H}\cdots\text{Br1}$	2,860	161,89	9,2	
<b>35lutHI</b>	$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{I1}$	2,622	158,38	22,0	3,488
	$\text{C5}-\text{H}\cdots\text{I1}$	2,976	154,05	11,4	
	$\text{C1}-\text{H}\cdots\text{I1}$	3,179	159,64	5,4	

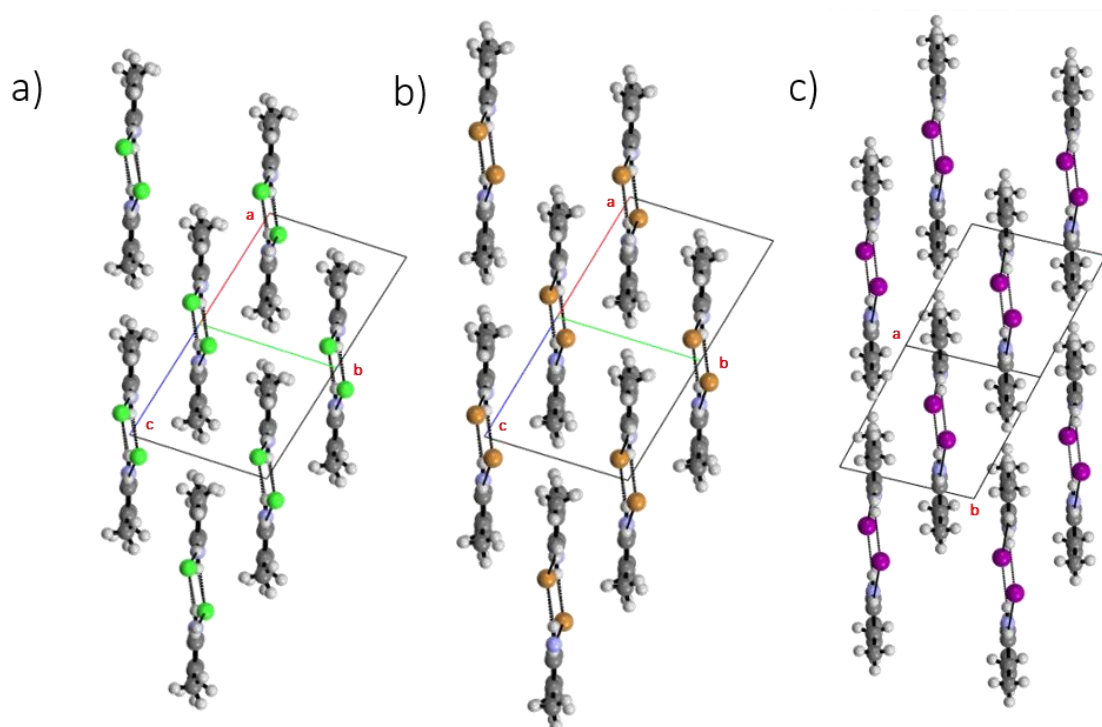


Slika 29. ORTEP prikaz molekula u strukturama a) **35lutHCl**; b) **35lutHBr**; c) **35lutHI**. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.





Slika 30. Prikaz povezivanja molekula u dvostrukim lancima a) u smjeru [101] u kokristalu **246kolHCl**; b) u smjeru [101] u kokristalu **246kolHBr**; c) u smjeru [011] u kokristalu **246kolHI**. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.



Slika 31. Prikaz slaganja dvostrukih lanaca u trodimenzijsku strukturu gledano duž a) smjera [101] u kokristalu **246kolHCl**; b) smjera [101] u kokristalu **246kolHBr**; c) smjera [011] u kokristalu **246kolHI**. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.

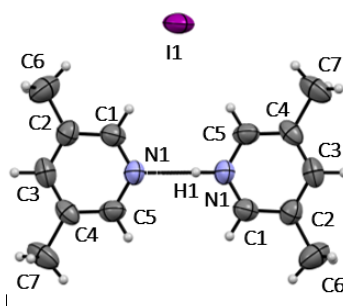
## 4.3.4. Kristalna struktura 3,5-lutidinskog solvata 3,5-lutidinijevog jodida

Kristalna i molekulska struktura 3,5-lutidinskog solvata 3,5-lutidinijevog jodida, **35lutHI·35lut**, određena je u prostornoj grupi  $C2/c$  (Tablica D5).

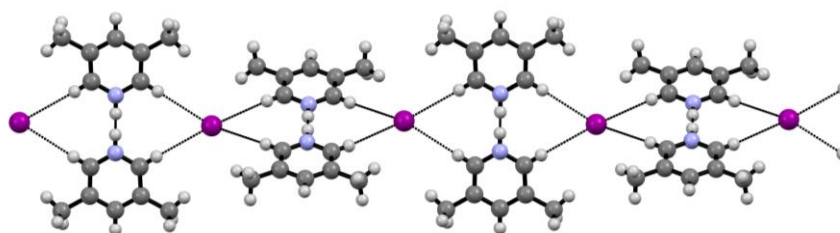
Vodikova veza  $N-H\cdots N$  ostvarena je između molekule i kationa lutidina koji leže u istoj ravnini. Centar simetrije nalazi se na polovištu udaljenosti dvaju dušikovih atoma. Nadalje, jodidi premošćuju dva para **35lutH<sup>+</sup>·35lut** povezujući se četirima identičnim vodikovim vezama  $C-H\cdots I$  s atomima vodika u *ortho* položajima kationa. Prostorni razmještaj atoma oko jodida može se opisati deformiranom kvadratnom geometrijom. Tako povezane molekule tvore lanac (Slika 33) koji se paralelno slaže nespecifičnim interakcijama u trodimenzijsku strukturu (Slika 34). Istaknuti geometrijski parametri interakcija zapisani su u tablici (Tablica 10).

Tablica 10. Istaknuti geometrijski parametri u kristalu **35lutHI·35lut**: duljine i kutovi interakcija  $N-H\cdots X^-$  i  $C-H\cdots X^-$ ,  $d$  i  $\angle$ , njihova relativna skraćenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog atoma (H) i Paulingovog ionskog radijusa halogenida ( $X^-$ ), *R.S.*; udaljenost među dvodimenzijskim mrežama,  $D$

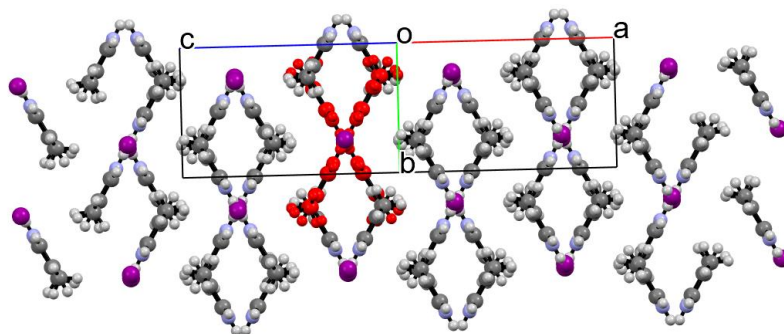
	interakcija	$d / \text{Å}$	$\angle / ^\circ$	<i>R.S.</i> / %
<b>35lutHI·35lut</b>	$N1-H1\cdots N1$	1,860	178,96	32,4
	$C5-H\cdots I1$	2,994	177,18	10,9
	$C1-H\cdots I1$	2,998	174,19	10,8



Slika 32. ORTEP prikaz kationa i aniona u strukturi **35lutHI·35lut**. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å. U prikazu je zanemaren strukturni nered.



Slika 33. Prikaz povezivanja molekula duž smjera [101] u strukturi **35lutHI·35lut**. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.



Slika 34. Prikaz slaganja molekula u trodimenzijsku strukturu gledano duž smjera [101] u strukturi **35lutHI·35lut**. Crvenom je bojom istaknut jedan lanac

#### 4.3.5. Kristalne strukture 2,4,6-kolidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

Određene su kristalne i molekulske strukture kokristala 2,4,6-kolidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom, (**246kolHX**)(**14tfib**) ( $X = F, Cl, Br, I$ ) u prostornim grupama *Pbcn* (fluorid), *Ibam* (klorid) i *P2<sub>1</sub>/n* (bromid i jodid; Tablica D6). Prema rezultatima pretrage baze CSD u sklopu ovoga rada (Tablica D2), ovo je tek šesti organski sustav u kojem se ostvaruje halogenska veza s fluoridnim anionom.

U svim strukturama halogenidi su ditopični akceptori dviju halogenskih veza  $C-I\cdots X^-$  s molekulama **14tfib**-a kao linearnim ditopičnim donorima. Halogenidi su, također, akceptori po jedne vodikove veze  $N-H\cdots X^-$  s kationima, osim u kokristalu jodida gdje su anioni bifurkirani akceptori, a kationi bifurkirani donori vodikove veze. Prostorni razmještaj atoma oko halogenida može se opisati deformiranom trigonsko- (odnosno tetragonsko- u slučaju jodida) piramidalnom geometrijom.

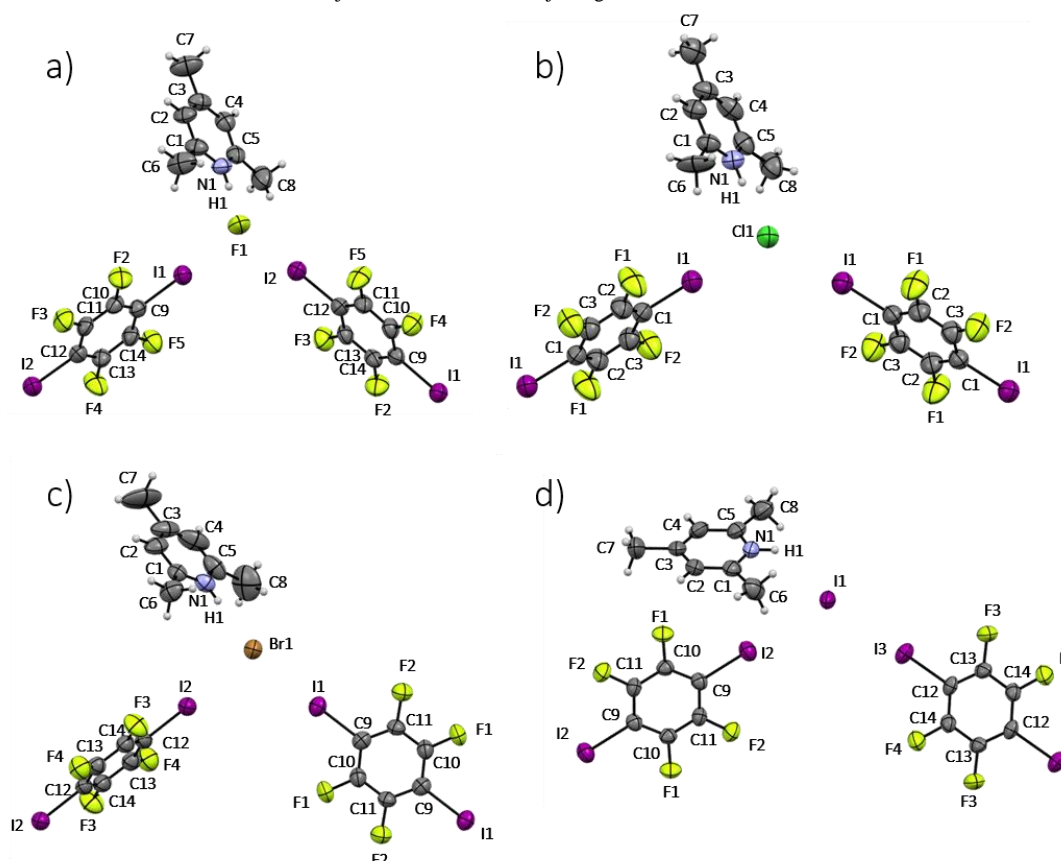
Povezani halogenskim vezama, anioni i molekule **14tfib**-a tvore *cik-cak* lance. Kationi vezani vodikovom vezom s anionima, dolaze u paru s kationima iz susjednih lanaca. Unutar parova, kationi su položeni antiparalelno jedan drugome s centrom simetrije na polovici udaljenosti središta njihovih prstenova. Porastom radijusa halogenida, udaljenost među kationima raste. U slučaju jodida, ta je udaljenost dovoljno velika da omogući ostvarivanje bifurkiranih vodikovih veza s anionima susjednih lanaca. Svi lanci povezani parovima kationa leže u istoj ravnini. U kokristalu klorida, parovi kationa su u statičkom neredu tako da os drugog reda u smjeru [001] prolazi kroz ranije spomenuti centar simetrije i atom ugljika u *meta*-poziciji oba kationa. (Slika 36).

Nadalje, duž kristalografske osi *a* molekule **14tfib**-a jednog lanca se slažu  $\pi$ -interakcijama na molekule **14tfib**-a drugog lanca (Slika 37). Uz spomenute jake interakcije te  $\pi$ -slaganje, kationi ostvaruju i vodikove veze  $C-H\cdots F-C$  s donorima halogenske veze istog ili susjednih lanaca te slabe kontakte  $C-H\cdots X^-$ . Istaknuti geometrijski parametri interkcija i motiva *cik-cak* lanaca zapisani su u tablici (Tablica 11).

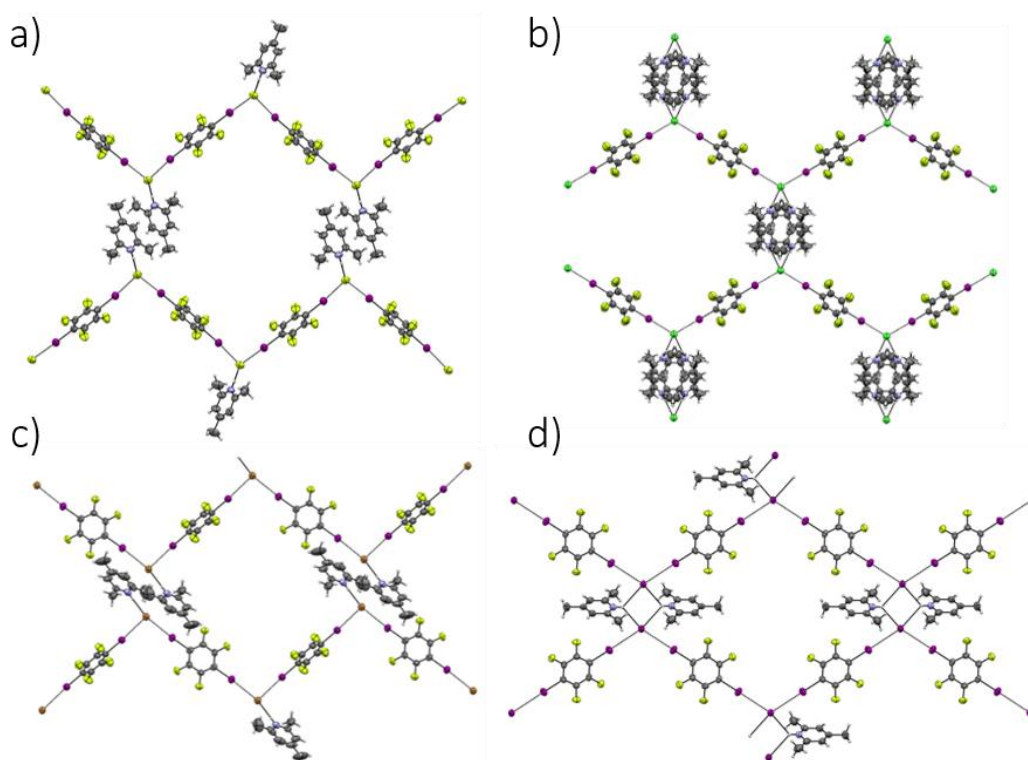
Tablica 11. Istaknuti geometrijski parametri u kristalima (**246kolHX**)(**14tfib**) ( $X = F, Cl, Br, I$ ): duljine i kutovi interakcija  $C-I \cdots X^-$  i  $N-H \cdots X^-$ ,  $d$  i  $\varphi$ , njihova relativna skraćenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog atoma (I i H) i Paulingovih ionskih radijusa halogenida ( $X^-$ ),  $R.S.$ ; „period“ *cik-cak* lanca (udaljenost svakog drugog aniona u lancu),  $T$ ; kut *cik-cak* lanca (kut kojeg zatvaraju tri uzastopna aniona u lancu),  $\tau$ ; udaljenosti središta prstenova kationa u paru,  $D$ .

	interakcija	$d / \text{Å}$	$\varphi / ^\circ$	$R.S. / \%$	$T / \text{Å}$	$\tau / ^\circ$	$D / \text{Å}$
<b>246kolHF</b>	$C12-I2 \cdots F1$	2,759	177,34	17,3	19,331	100,4	3,750
	$C9-I1 \cdots F1$	2,830	174,89	15,3			
	$N1-H1 \cdots F1$	1,597	176,02	37,6			
<b>246kolHCl</b>	$C1-I1 \cdots Cl1$	3,116	174,84	17,8	22,456	116,4	7,781
	$N1-H1 \cdots Cl1$	2,242	174,23	25,5			
<b>246kolHBr</b>	$C9-I1 \cdots Br1$	3,237	174,67	17,6	20,810	101,4	7,169
	$C12-I2 \cdots Br1$	3,249	174,05	17,3			
	$N1-H1 \cdots Br1$	2,415	178,03	23,3			
<b>246kolHI</b>	$C12-I3 \cdots I1$	3,461	176,25	16,4	23,279	113,2	7,890
	$C9-I2 \cdots I1$	3,473	179,02	16,1			
	$N1-H1 \cdots I1$	2,949	131,21	12,2			
	$N1-H1 \cdots I1^*$	3,131	119,85	6,8			

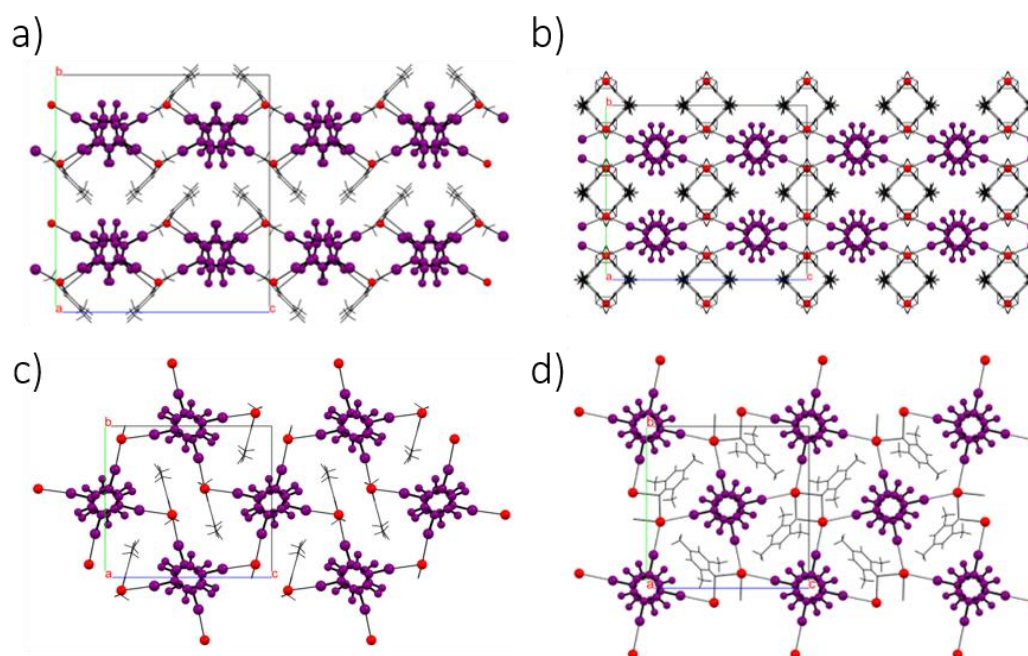
\*bifurkirana vodikova veza s jodidnim anionom iz susjednog lanca



Slika 35. ORTEP prikaz molekula u kokristalima **14tfib**-a s 2,4,6-kolidinijevim a) fluoridom; b) kloridom; c) bromidom; d) jodidom. U slučaju fluorida i klorida, molekule **14tfib**-a su simetrijski ekvivalentne. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å. U prikazima je zanemaren strukturalni nered.



Slika 36. Prikaz povezivanja molekula duž a) kristalografske osi  $c$  u kokristalu  $(246kolHF)(14tfib)$ ; b) kristalografske osi  $c$  u kokristalu  $(246kolHCl)(14tfib)$ ; c) smjera  $[011]$  u kokristalu  $(246kolHBr)(14tfib)$ ; d) smjera  $[011]$  u kokristalu  $(246kolHI)(14tfib)$ . Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.



Slika 37. Prikaz slaganja lanaca u trodimenzijsku strukturu gledano duž kristalografske osi  $a$  u kokristalu a)  $(246kolHF)(14tfib)$ ; b)  $(246kolHCl)(14tfib)$ ; c)  $(246kolHBr)(14tfib)$ ; d)  $(246kolHI)(14tfib)$ . Molekule  $14tfib$ -a i anioni su obojani ljubičastom i crvenom bojom kao kuglice i štapići, dok su kationi prikazani kao štapići. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.

#### 4.3.6. Kristalne strukture 3,5-lutidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

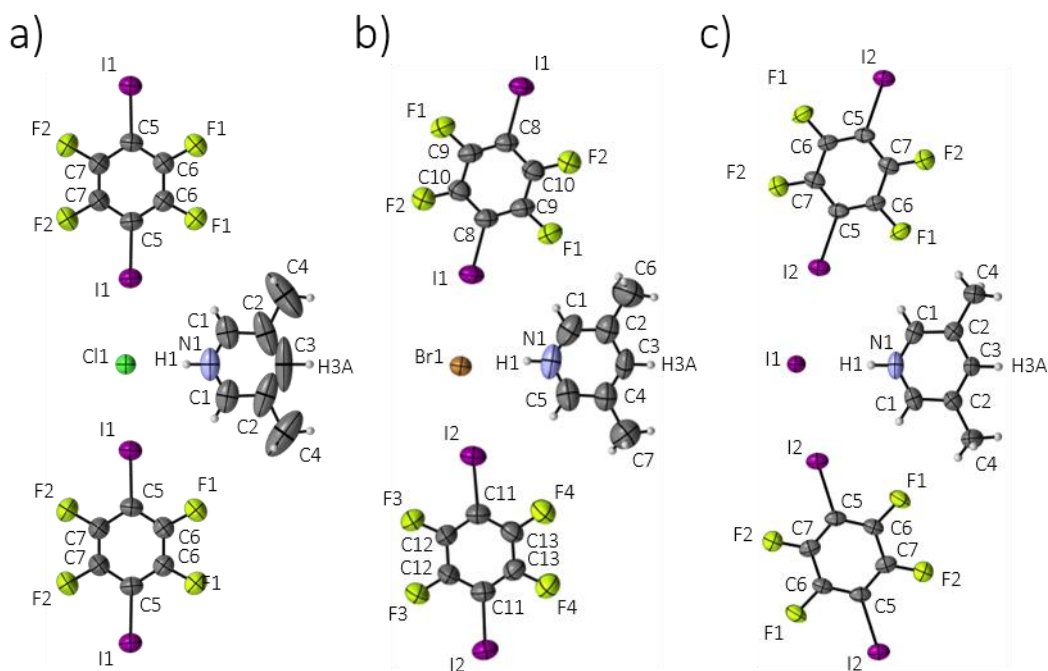
Određene su kristalne i molekulske strukture kokristala 3,5-lutidinijevih halogenida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom, (**35lutHX**)(**14tfib**) ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), u prostornim grupama  $Pmma$ ,  $P2/c$  i  $C2/c$ , redom od klorida do jodida (Tablica D7).

Kao i u kokristalima kolidinijevih halogenida, halogenidi su ditopični akceptori dviju halogenskih veza  $\text{C-I}\cdots\text{X}^-$  s molekulama **14tfib**-a kao linearnim ditopičnim donorima, te akceptori jedne vodikove veze  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  s kationima. Prostorni razmještaj atoma oko halogenida može se opisati deformiranom geometrijom T-oblika.

Povezani halogenskim vezama, anioni i molekule **14tfib**-a tvore *cik-cak* lance. Unutar istih lanaca, ostvaruju se kontakti  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  između atoma vodika u *ortho* položajima kationa i molekulama **14tfib**, a u slučaju jodida i kontakti  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  preko atoma vodika metilnih skupina. Od klorida do jodida, kutovi koje zatvaraju tri uzastopna aniona u lancu su sve manji pa su tako i spomenuti kontakti kraći. Takva razlika ima utjecaj na termičko gibanje kationa koje je u kokristalu klorida najveće, a jodida najmanje. Spomenuto se očituje u veličini i obliku elipsoida pomaka u ORTEP prikazu (Slika 38). Nadalje, u kokristalima klorida i bromida, lanci leže u istoj ravnini ostvarujući kontakte  $\text{C-H}\cdots\text{X}^-$  (atomi vodika u *para* položaju kationa) i  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  (atomi vodika metilnih skupina kationa) s atomima iz susjednih lanaca. U kokristalu jodida spomenute ravnine i kontakti nisu prisutni (Slika 39), međutim, među susjednim lancima ostvareni su kontakti  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  preko atoma vodika metilnih skupina te kontakti  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  preko atoma vodika u *para* položaju kationa. Ravnine, odnosno lanci u slučaju jodida, slažu se jedna na drugu s posmakom tako da se molekule **14tfib**-a u bliskom kontaktu (Slika 40). Istaknuti geometrijski parametri interakcija i *cik-cak* lanaca zapisani su u tablici (Tablica 12).

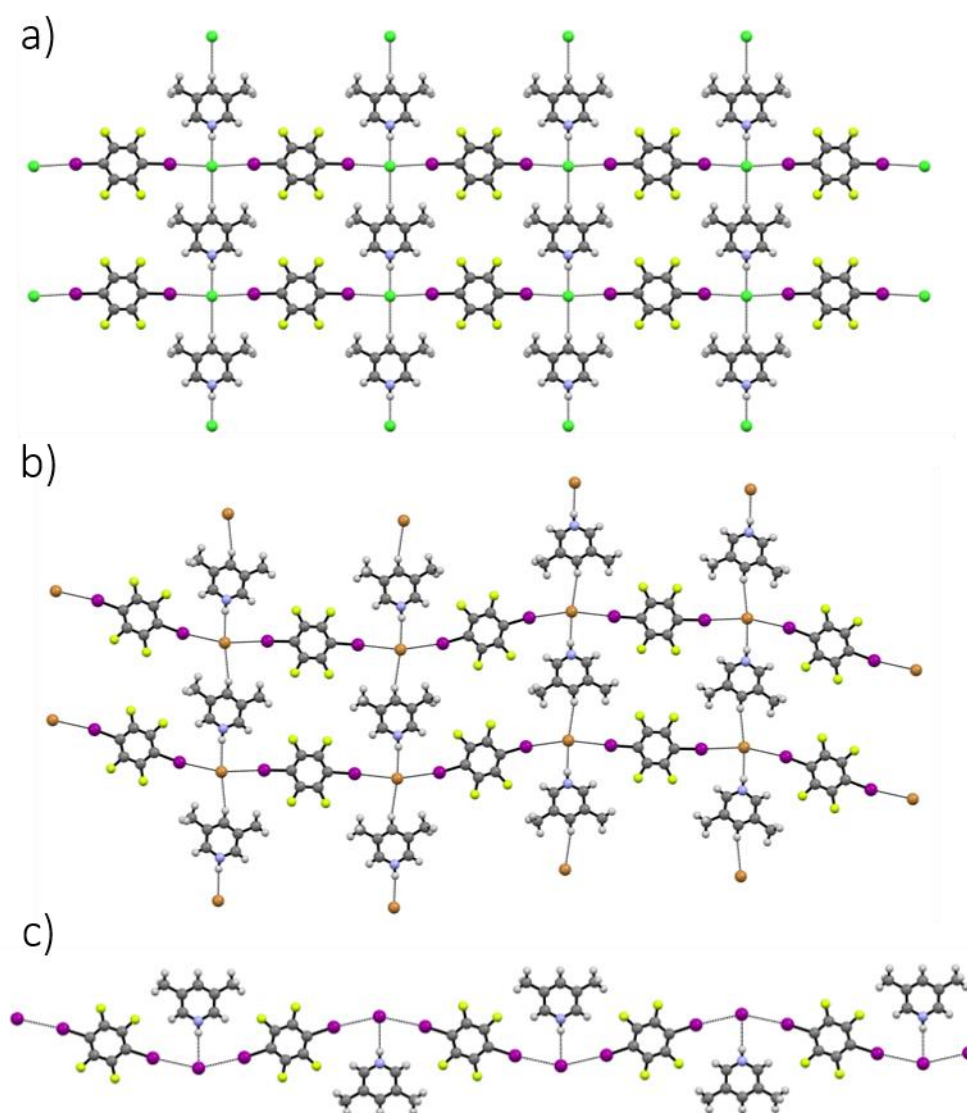
Tablica 12. Istaknuti geometrijski parametri u kristalima (**35lutHX**)(**14tfib**) ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ): duljine i kutovi interakcija  $\text{C-I}\cdots\text{X}^-$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  i  $\text{C}_{\text{para}}\text{-H}\cdots\text{X}^-$ ,  $d$  i  $\varphi$ , njihova relativna skraćenja prema sumi van der Waalsovog radijusa donorskog atoma (I i H) i Paulingovih ionskih radijusa halogenida ( $\text{X}^-$ ),  $R.S.$ ; „period“ *cik-cak* lanca (udaljenost svakog drugog aniona u lancu),  $T$ ; kut *cik-cak* lanca (kut kojeg zatvaraju tri uzastopna aniona u lancu),  $\tau$ .

	interakcija	$d / \text{Å}$	$\varphi / ^\circ$	$R.S. / \%$	$T / \text{Å}$	$\tau / ^\circ$
<b>35lutHCl</b>	$\text{C5-I1}\cdots\text{Cl1}$	3,138	178,05	17,2	26,539	180,0
	$\text{N1-H1}\cdots\text{Cl1}$	2,207	180,00	26,7		
	$\text{C3-H3A}\cdots\text{Cl1}$	3,003	180,00	0,2		
<b>35lutHBr</b>	$\text{C11-I2}\cdots\text{Br1}$	3,284	176,53	16,4	26,938	165,5
	$\text{C8-I1}\cdots\text{Br1}$	3,317	171,95	15,6		
	$\text{N1-H1}\cdots\text{Br1}$	2,391	173,77	24,1		
	$\text{C3-H3A}\cdots\text{Br1}$	2,944	167,20	6,5		
<b>35lutHI</b>	$\text{C5-I2}\cdots\text{I1}$	3,346	174,32	19,2	26,735	148,7
	$\text{N1-H1}\cdots\text{I1}$	2,621	180,00	22,0		
	$\text{C3-H3A}\cdots\text{I1}$	-	-	-		

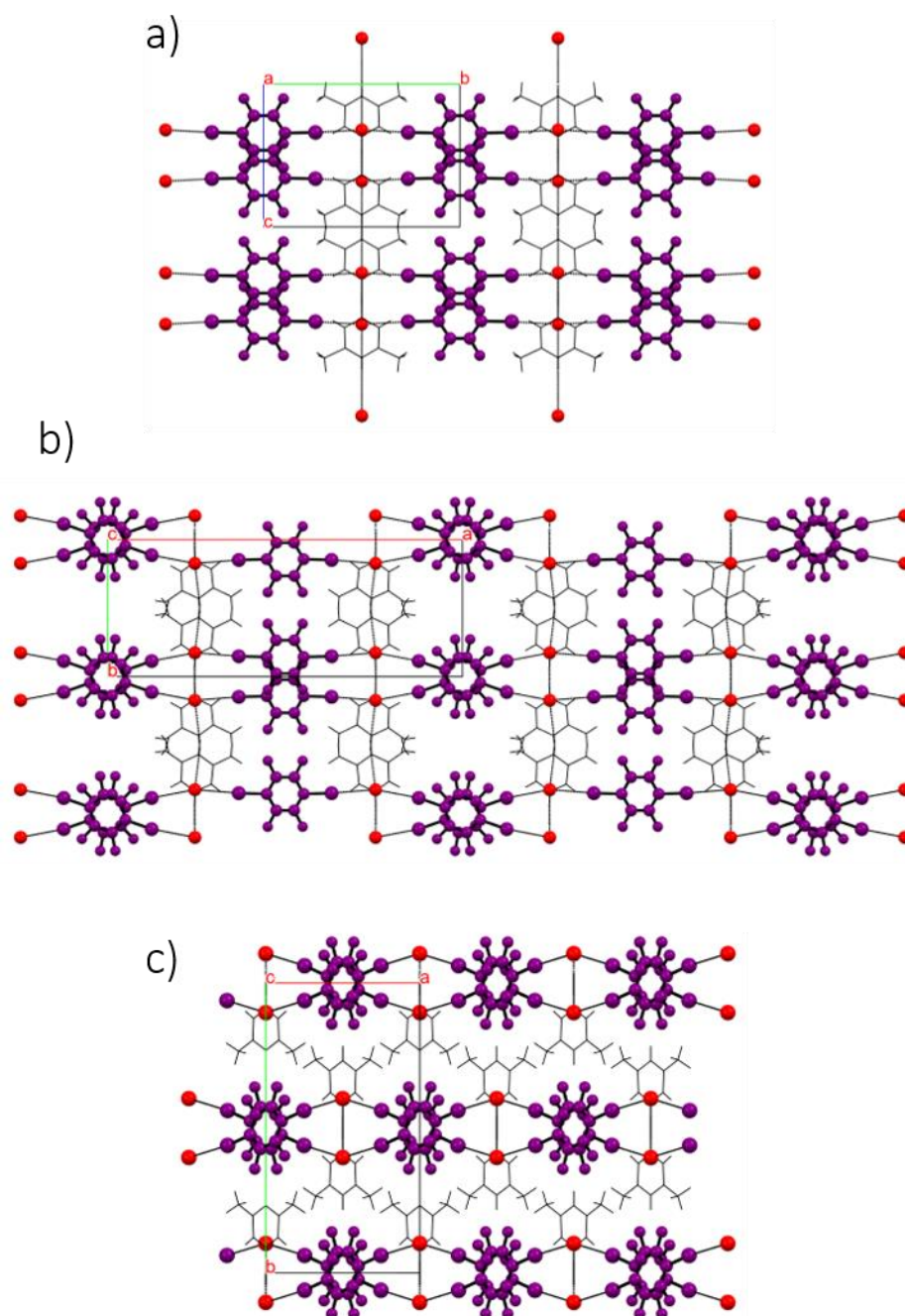


Slika 38. ORTEP prikaz molekula u kokristalima **14tfib**-a s 3,5-lutidinijevim a) kloridom; b) bromidom; c) jodidom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.





Slika 39. Prikaz povezivanja molekula gledano duž a) kristalografske osi *a* u kokristalu (35lutHCl)(14tfib); b) kristalografske osi *c* u kokristalu (35lutHBr)(14tfib); c) smjera [203] u kokristalu (35lutHI)(14tfib). Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.



Slika 40. Prikaz povezivanja molekula gledano duž a) kristalografske osi *a* u kokristalu **(35lutHCl)(14tfib)**; b) kristalografske osi *c* u kokristalu **(35lutHBr)(14tfib)**; c) kristalografske osi *c* u kokristalu **(35lutHI)(14tfib)**.

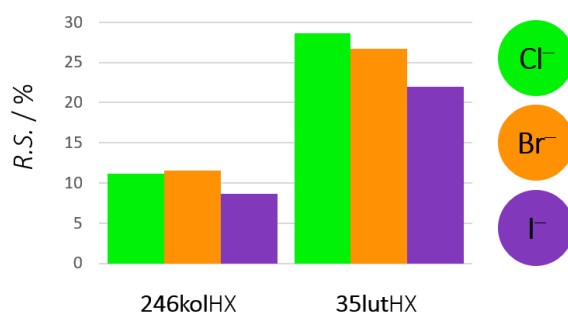
Svaki sljedeći sloj ima luditinijeve katione u suprotnom usmjerenju. Molekule **14tfib**-a i anioni su obojani ljubičastom i crvenom bojom i prikazani kao kuglice i štapići, dok su kationi prikazani kao štapići. Vodikove veze prikazane su tankom crnom linijom.

#### 4.3.7. Usporedba pripremljenih krutina

U obje izostrukturalne serije soli, prisutne su vodikove veze  $N-H\cdots X^-$  i  $C-H\cdots X^-$  čija su relativna skraćenja znatno veća u seriji **35lut**, nego li u **246kol**. Ukoliko bi interakcije u seriji **246kol** bile relativno kraće, moralo bi doći do rotacije kationa zbog bliskog kontakta susjednih metilnih skupina. Rotacijom kationa se pak gubi treća vodikova veza i narušava se pakiranje i simetrija. S druge strane, u halogenidima **35lut**, od klorida do jodida dolazi do izvijanja dvostrukih lanaca nalik na ljestve prilikom akomodacije halogenida. Takva fleksibilnost omogućuje ostvarenje vodikovih veza  $N-H\cdots X^-$  relativnih skraćenja iznosa iznad 20 %, odnosno  $C-H\cdots X^-$  oko 10 %, dok ona iznose oko 10 % u solima **246kol**. Vodikove veze su relativno kraće za halogenide manjeg radijusa, a njihovi kutovi bliži  $180^\circ$ .

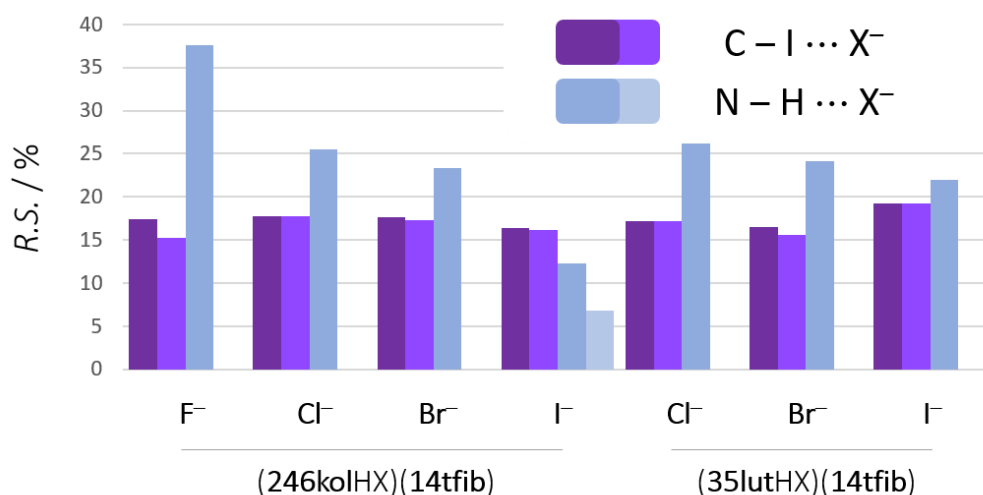
Kristalizacijom klorida **246kol** iz bezvodnih otapala nastaje anhidrid **246kolHCl**, dok u otapalima s vodom nastaje **246kolHCl·3H<sub>2</sub>O**. Hidrati ostalih halogenida iste serije nisu zamijećeni što se pak može pripisati tvrdoći klorida (prema HSAB principu). Usprkos ostvarenju mnoštva relativno kraćih interakcija od onih u anhidridu (Tablica 8), trihidrat je na zraku nestabilan i raspada se u anhidrid (Slika D2).

Kristalizacijom 3,5-lutidinijevog jodida iz otopine nastaju tri faze: **35lutHI**, **35lutHI·35lut** i tamnoljubičasti do crni kristali. Ovakva se raznolikost može objasniti djelomičnom oksidacijom jodida u otopini kisikom iz zraka. Prema tamnoj boji nepoznatih kristala, može se pretpostaviti da se radi o kristalima trijodida koji nastaju na kristalima **35lutHI** (Slika D7). Kako su se u početnoj otopini nalazili samo jodidi, njihovom bi se oksidacijom mogao opisati nastanak trijodida te suvišak baze **35lut** koji je potaknuo nastanak **35lutHI·35lut**. U usporedbi s ranije opisanim interakcijama soli **35lutHI**, jodid u solvatu ostvaruje četiri vodikove veze  $C-H\cdots X^-$  s relativnim skraćenjem oko 10 % uz jednu jaku vodikovu vezu  $N-H\cdots N$  u paru **35lutH<sup>+</sup>·35lut**.



Slika 41. Relativna skraćenja vodikovih veza  $N-H\cdots X^-$  u pripremljenim solima.

U seriji kokristala s **246kol**, vrijednosti relativnih skraćenja halogenskih veza kreću se između 15 i 18 %, a vodikovih između 5 i 40 %, dok su ona u seriji **35lut** za halogensku između 15 i 20 %, odnosno vodikovu 22 i 27 %. Iznosi relativnih skraćenja te manja promjena u slučaju halogenske i veća u slučaju vodikove veze u skladu je s pretragom literature,<sup>63,79</sup> a i rezultatima pretrage baze CSD u sklopu ovoga rada (Tablica 5, Slika 21). Vodikove veze unutar obje serije kationa relativno su kraće za halogenide manjeg radijusa što je u skladu s trendom koji prate energije,<sup>67,75,76</sup> dok kod halogenskih veza taj trend nije opažen (Slika 42). Nadalje, u kokristalima je zamijećeno da su kutovi svih halogenskih veza veći od  $170^\circ$  što ide u prilog njihove usmjerenosti.<sup>2</sup> Vodikove veze također postižu vrijednosti bliske  $180^\circ$ , izuzev (**246kolHI**)(**14tfib**) u kojemu su kationi bifurkirani donori, odnosno anioni bifurkirani akceptori sa znatno manjim kutovima interakcija. Takvo odstupanje od linearnosti je u skladu s fleksibilnosti donora vodikovih veza.<sup>1</sup> Iako su u pravilu relativno kraće interakcije po kutu bliže  $180^\circ$ , takav trend nije zamijećen u pripremljenim kokristalima.



Slika 42. Relativna skraćenja halogenskih (ljubičasto) i vodikovih (plavo) veza u kokristalima.

## § 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada je bio pretražiti mogućnost kokristalizacije odabranog jednostavnog i lako dostupnog modelnog sustava te izučiti promjene u strukturi i u geometrijama ostvarenih halogenskih i vodikovih veza s promjenom halogenidnog aniona.

Kristalizacijom iz otopine pripravljeno je 7 novih kokristala, **(246kolHX)(14tfib)** i **(35lutHY)(14tfib)** ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $Y = \text{F, Cl, Br, I}$ ). S obzirom na odabir piridinijevih kationa **246kolH<sup>+</sup>** i **35lutH<sup>+</sup>** kao donora vodikove veze, **14tfib**-a kao ditopičnog donora halogenske veze te halogenida kao dobrih politopičnih akceptora, u kokristalima se mogu ostvariti samo određene jake interakcije. Stehiometrijski omjer donora halogenske veze, kationa i aniona pak ograničava broj interakcija pa tako i motive koji se mogu ostvariti. Stoga, u svim strukturama halogenidi i **14tfib** povezani halogenskim vezama tvore *cik-cak* lance. Halogenidi su, također, akceptori i jedne vodikove veze  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  s kationima, osim u **(246kolHI)(14tfib)** gdje su kationi bifurkirani donori vodikove veze, a halogenidi njihovi bifurkirani akceptori. Iako su **246kol** i **35lut** slični po bazičnosti, oni se razlikuju po položaju i broju metilnih skupina (*ortho* i *para* te *meta*). Njihova se sterička razlika odražava u pakiranju molekula te u sekundarnim interakcijama u kokristalima. U seriji kokristala **35lut**, kationi su bliže i između molekula **14tfib**-a istog lanca, dok su u seriji **246kol** kationi. Takva konformacija kationa omogućuje uspješno ostvarivanje kontakata s anionima i molekulom **14tfib** istog i različitih lanaca. Kako se kokristali znatno razlikuju u strukturama, interakcije se ne mogu direktno uspoređivati. Ipak, velike razlike u relativnim skraćenjima vodikovih veza s promjenom halogenida u seriji ukazuju na to da su upravo one dominantne interakcije. S druge strane, razlike u relativnim skraćenjima ostvarenih halogenskih veza su neznatne. Usprkos razlikama, motiv *cik-cak* lanaca je očuvan što može upućivati na pouzdanost takvih sintona u izgradnji supramolekulskih struktura sličnog sastava. U ovim se sustavima ističe i fleksibilnost halogenida kao akceptora po promjenjivim kutovima koje zatvaraju tri uzastopna aniona u *cik-cak* lanacu od  $100^\circ$  do potpuno linearnih lanaca, ali i po mogućnosti ostvarenja dodatne interakcije, kao što je to slučaj s bifurkiranom vodikovom vezom  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  u **(246kolHI)(14tfib)** ili kontaktom s atomom vodika u *para* položaju kationa,  $\text{C-H}\cdots\text{X}^-$ , u **(35lutHCl)(14tfib)** i **(35lutHBr)(14tfib)**.

Uz pripravljene kokristale, određene su i strukture 6 soli te 2 solvata soli. U obje izostrukturalne serije **246kolHY** i **35lutHY**, ostvarene su vodikove veze  $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$  i  $\text{C-H}\cdots\text{X}^-$

između kationa i halogenida. Relativna skraćenja vodikovih veza su veća s anionom manjeg radijusa, a kutovi su bliži  $180^\circ$ . U solvatima pak, kationi i anioni ostvaruju vodikove veze s kristalizacijskim otapalom. Klorid ostvaruje četiri kratke vodikove veze  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}^-$  s molekulama vode, a kation jednu vodikovu vezu  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  u **246kol** $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dok u **35lut** $\text{HI}\cdot\text{35lut}$  jodid ostvaruje četiri kratke vodikove veze  $\text{C-H}\cdots\text{I}^-$  s dva para **35lut** $\text{H}^+\cdots\text{35lut}$ , u kojima je kation povezan vodikovom vezom  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  s molekulom **35lut**.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Korištena kratica

<b>246kol</b>	2,4,6-kolidin
<b>35lut</b>	3,5-lutidin
HF	Fluorovodična kiselina, 48 – 51 %
HCl	Klorovodnična kiselina, 37 %
HBr	Bromovodična kiselina, 48 %
HI	Jodovodična kiselina, 57 %
<b>14tfib</b>	1,4-dijodtetrafluorbenzen
EtOH	Etanol, 96 %
AcMe	Aceton
MeCN	Acetonitril
A	Halogenidni anion
A <sub>1</sub>	Fluoridni anion
A <sub>2</sub>	Kloridni anion
A <sub>3</sub>	Bromidni anion
A <sub>4</sub>	Jodidni anion
D	Donor $\sigma$ -interakcije
X <sub>1</sub>	Fragment C–I
X <sub>2</sub>	Fragment 2-fluorjodbenzena bez atoma vodika
X <sub>3</sub>	Fragment 1,4-dijodtetrafluorbenzen
<b>ipfb</b>	jodpentafluorbenzen
<b>12tfib</b>	1,2-dijodtetrafluorbenzen
<b>13tfib</b>	1,3-dijodtetrafluorbenzen
<b>135tfib</b>	1,3,5-trijodtrifluorbenzen
H <sub>1</sub>	Fragment <sup>+</sup> N–H
H <sub>2</sub>	Fragment piridinijevog kationa bez atoma vodika C–H skupina
H <sub>3</sub>	Fragment 2,4,6-kolidnijevog kationa
H <sub>4</sub>	Fragment 3,5-lutidinijevog kationa

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, 2009.
2. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
3. D. Braga, F. Grepioni and L. Maini, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6232–6242.
4. G. R. Desiraju, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
5. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
6. C. B. Aakeröy, N. R. Champness and C. Janiak, *CrystEngComm* **12** (2010) 22–43.
7. D. Cinčić, T. Friščić and W. Jones, *Chem. Mater.* **20** (2008) 6623–6626.
8. F. Fontana, A. Forni, P. Metrangolo, W. Panzeri, G. Resnati and T. Pilati, *Supramol. Chem.* **14** (2002) 47–55.
9. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional, New York, 15th edn., 1999.
10. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **B72** (2016) 171–179.
11. Ž. K. Kostić, in *Između igre i hemije*, Tehnička knjiga, Beograd, 1954, p. 25.
12. P. Politzer, K. E. Riley, F. A. Bulat and J. S. Murray, *Comput. Theor. Chem.* **998** (2012) 2–8.
13. T. Clark, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **3** (2013) 13–20.
14. T. Clark, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 9–27.
15. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman and C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7968–7979.
16. M. Kolář, J. Hostaš and P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987–9996.
17. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč and D. Cinčić, *Chem. A Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
18. Z. P. Shields, J. S. Murray and P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **110** (2010) 2823–2832.
19. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark and G. Resnati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017)



- 32166–32178.
20. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray and P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
  21. J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, K. E. Riley and P. Politzer, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 541–548.
  22. T. Piteša, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, 2018.
  23. N. Bedeković, T. Piteša, M. Eraković, V. Stilinović and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 2644–2653.
  24. I. Rozas, I. Alkorta and J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 9925–9932.
  25. J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor and F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3108–3116.
  26. I. Đilović and J. Pisk, EFMC projekt - ‘Science loves arts’, <https://www.efmc.info/photo-competition>.
  27. I. Đilović and J. Pisk, Periodni sustav elemenata 2019. (Kemijski odsjek, PMF, Zagreb) Periodic Table of Elements 2019., [https://www.youtube.com/watch?v=Yf3RTD-6eww&ab\\_channel=IEEEECroatiaSection](https://www.youtube.com/watch?v=Yf3RTD-6eww&ab_channel=IEEEECroatiaSection).
  28. P. Politzer, J. S. Murray and T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
  29. J. S. Murray, K. E. Riley, P. Politzer and T. Clark, *Aust. J. Chem.* **63** (2010) 1598–1607.
  30. 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, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
  31. A. C. Legon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
  32. D. E. Williams, G. Wohlauser and R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 755–756.
  33. J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1968) 91–124.
  34. S. I. Troyanov, I. V. Morozov and E. Kemnitz, *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **631** (2005) 1651–1654.
  35. T. Steiner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
  36. P. J. Costa, *Phys. Sci. Rev.* **2** (2019) 1–16.
  37. Y. Gu, T. Kar and S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9411–9422.
  38. D. Chopra and T. N. Guru Row, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 1679–1681.
  39. P. Panini and D. Chopra, *CrystEngComm* **14** (2012) 1972–1989.

40. G. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, 2001.
41. M. Meot-Ner, *Chem. Rev.* **105** (2005) 213–284.
42. E. Wicke, M. Eigen and T. Ackermann, *Zeitschrift für Phys. Chemie* (1954).
43. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati and K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
44. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga and J. Desper, *J. Mol. Struct.* **1072** (2014) 20–27.
45. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić and D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) 1–10.
46. A. Mukherjee, S. Tothadi and G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
47. C. B. Aakeröy, J. Desper, B. A. Helfrich, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati and A. Stevenazzi, *Chem. Commun.* (2007) 4236–4238.
48. C. A. Gunawardana, J. Desper, A. S. Sinha, M. Đaković and C. B. Aakeröy, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 371–388.
49. C. B. Aakeröy, S. Panikkattu, P. D. Chopade and J. Desper, *CrystEngComm* **15** (2013) 3125–3136.
50. M. Eraković, D. Cinčić, K. Molčanov and V. Stilinović, *Angew. Chemie* **131** (2019) 15849–15853.
51. K. Lisac and D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955–5963.
52. S. T. Nguyen, T. L. Ellington, K. E. Allen, J. D. Gorden, A. L. Rheingold, G. S. Tschumper, N. I. Hammer and D. L. Watkins, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3244–3254.
53. S. V. Baykov, S. I. Filimonov, A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, D. M. Ivanov and V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 995–1008.
54. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati and G. Terraneo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
55. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo and G. Resnati, *Chem. - A Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
56. K. Raatikainen and K. Rissanen, *CrystEngComm* **13** (2011) 6972–6977.
57. D. Dolenc and B. Modéc, *New J. Chem.* **33** (2009) 2344–2349.
58. S. Yu, J. S. Ward, K. N. Truong and K. Rissanen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60** (2021) 20739–20743.

59. L. Turunen and M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 2688–2700.
60. L. Fotović, N. Bedeković and V. Stilinović, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 6889–6901.
61. L. Fotović and V. Stilinović, *Crystals* **11** (2021) 1257.
62. L. Fotović, N. Bedeković and V. Stilinović, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 1333–1344.
63. L. Fotović and V. Stilinović, *CrystEngComm* **22** (2020) 4039–4046.
64. L. Posavec, V. Nemeč, V. Stilinović and D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 6044–6050.
65. R. J. Attrell, C. M. Widdifield, I. Korobkov and D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 1641–1653.
66. E. Aubert, E. Espinosa, I. Nicolas, O. Jeannin and M. Fourmigué, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 389–406.
67. F. F. Awwadi, R. D. Willett, K. A. Peterson and B. Twamley, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 2319–2328.
68. V. Martinez, N. Bedeković, V. Stilinović and D. Cinčić, *Crystals* **11** (2021) 1–15.
69. D. Bulfield and S. M. Huber, *Chem. - A Eur. J.* **22** (2016) 14434–14450.
70. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović and D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063–3083.
71. C. A. Ilioudis, D. A. Tocher and J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 12395–12402.
72. S. V. Lindeman, J. Hecht and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11597–11606.
73. L. Brammer, E. A. Bruton and P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 277–290.
74. P. D. Beer and P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed* **40** (2001) 486–516.
75. Q. Jin Shen and W. Jun Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 13721–13729.
76. H. Wang, X. R. Zhao and W. J. Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 4320–4328.
77. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot and M. J. El Ghomari, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
78. K. Raatikainen, M. Cametti and K. Rissanen, *Beilstein J. Org. Chem.* **6** (2010) 1–13.
79. M. Freytag, P. G. Jones and A. K. Fischer, *New J. Chem.* **23** (1999) 1137–1139.
80. P. M. J. Szell, G. Cavallo, G. Terraneo, P. Metrangolo, B. Gabidullin and D. L. Bryce, *Chem. - A Eur. J.* **24** (2018) 11364–11364.
81. A. Abate, S. Biella, G. Cavallo, F. Meyer, H. Neukirch, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati and G. Terraneo, *J. Fluor. Chem.* **130** (2009) 1171–1177.

82. F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams and L. Brammer, *CrystEngComm* **7** (2005) 350–354.
83. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König and G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
84. *CrysAlisPRO* (2019), Oxford Diffraction/Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Engleska
85. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
86. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
87. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
88. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
89. ACD/ChemSketch, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com).
90. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **B58** (2002) 389–397.



## § 8. DODATAK

Tablica D1. Brojnost strukturnih podataka u bazi CSD s fragmentima X<sub>x</sub>, H<sub>i</sub>, A<sub>a</sub> te perfluoriranim jodbenzenima.

	Broj struktura s fragmentom	Udio u bazi / %
H <sub>1</sub>	78652	6.66
H <sub>2</sub>	13074	1.11
H <sub>3</sub>	63	0.0053
H <sub>4</sub>	46	0.0039
X <sub>1</sub>	12036	1.02
X <sub>2</sub>	1613	0.14
X <sub>3</sub>	651	0.06
<b>135itfb</b>	306	0.03
<b>13tfib</b>	76	0.01
<b>12tfib</b>	104	0.01
<b>ipfb</b>	122	0.01
<b>14bpfb</b>	68	0.01
A	40367	3.42
A <sub>1</sub>	666	0.06
A <sub>2</sub>	24286	2.06
A <sub>3</sub>	8894	0.75
A <sub>4</sub>	6754	0.57

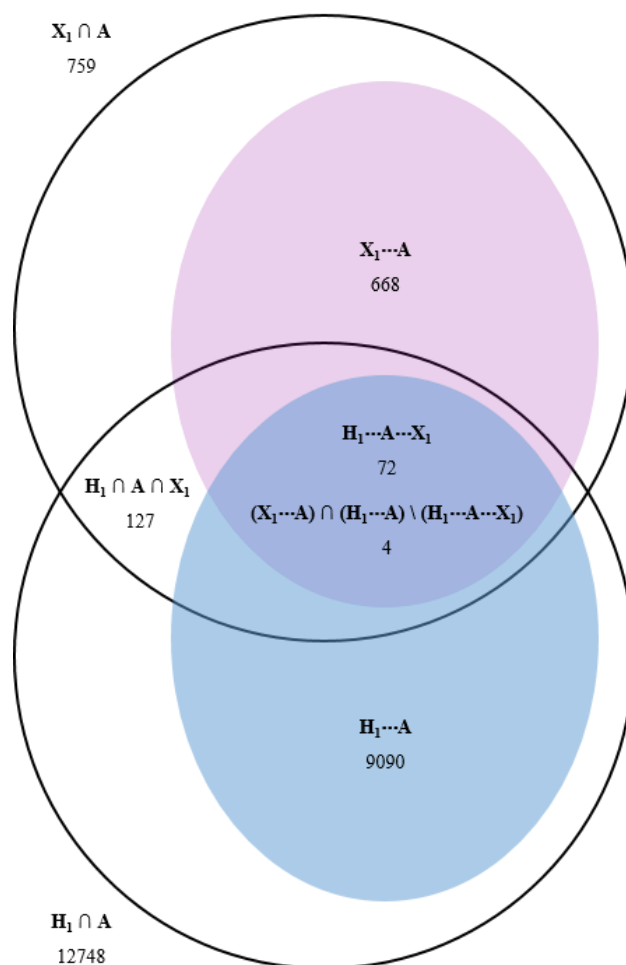
Tablica D2. Brojnost strukturnih podataka u bazi CSD s parovima fragmenata  $A_a$  s  $X_x$  ili  $H_h$ ,  $N_{uk}$ , te halogenskih, odnosno vodikovih veza unutar istih,  $N_{int}$ .

$N_{uk}$ $N_{int}$ Učestalost / %	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_4$
A	759	151	39	12748	1728	7	4
	668	147	39	9090	1186	6	2
	<b>88.01</b>	<b>97.35</b>	<b>100.00</b>	<b>71.31</b>	<b>68.63</b>	<b>85.71</b>	<b>50.00</b>
$A_1$	9	0	0	146	20	0	0
	5	0	0	89	13	0	0
	<b>55.56</b>	-	-	<b>60.96</b>	<b>65.00</b>	-	-
$A_2$	212	36	12	9418	1259	5	3
	177	34	12	6975	893	5	1
	<b>83.49</b>	<b>94.44</b>	<b>100.00</b>	<b>74.06</b>	<b>70.93</b>	<b>100.00</b>	<b>33.33</b>
$A_3$	178	34	12	2357	326	2	1
	166	32	12	1550	222	1	1
	<b>93.26</b>	<b>94.12</b>	<b>100.00</b>	<b>65.76</b>	<b>68.10</b>	<b>50.00</b>	<b>100.00</b>
$A_4$	367	81	15	883	125	0	0
	323	81	15	486	58	0	0
	<b>88.01</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>55.04</b>	<b>46.40</b>	-	-

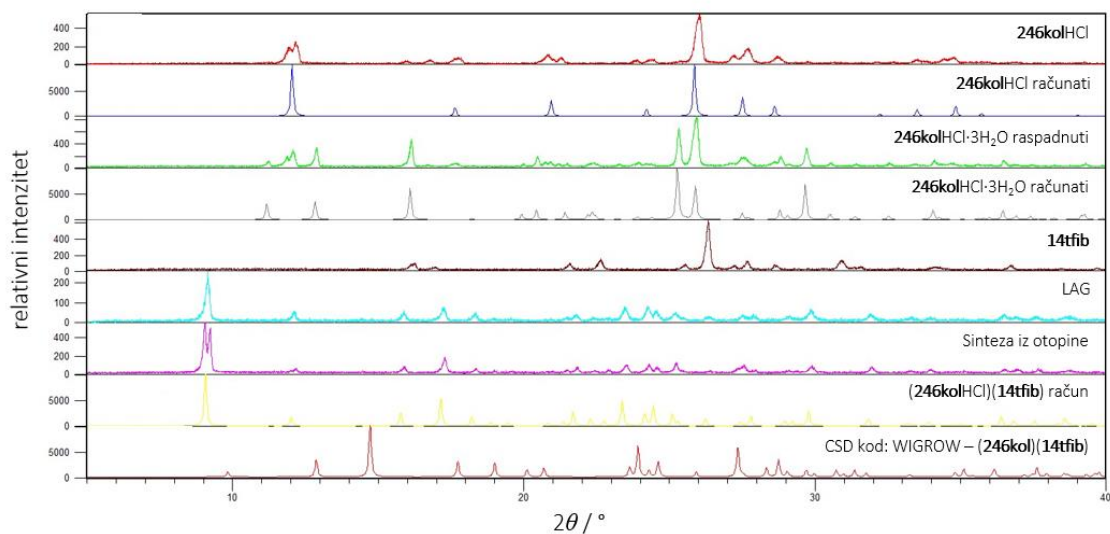
Tablica D3. Brojnost strukturnih podataka u bazi CSD: s trojkama fragmenata  $A_a$ ,  $X_x$  i  $H_h$ ,  $N_{uk} = (A_a \cap X_x \cap H_h)$ , s barem po jednom halogenskom i vodikovom vezom istovremeno ostvarenom s jednim halogenidom,  $N_{zajedno} = N(X_x \cdots A_a \cdots H_h)$ , s barem jednom halogenskom i vodikovom vezom ostvarenom sa simetrijski neovisnim halogenidima u istoj strukturi,  $N_{zasebno} = N([X_x \cdots A_a] \cap [H_h \cdots A_a] \setminus [X_x \cdots A_a \cdots H_h])$ , te učestalosti spomenutih,  $\chi_{zajedno} = N_{zajedno} / N_{uk}$  i  $\chi_{zasebno} = N_{zasebno} / N_{uk}$

$N_{uk}$												
	$N_{zajedno}$	$\chi_{zajedno} / \%$	$N_{zasebno}$	$\chi_{zasebno} / \%$	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>
A	127	49	0	0	18	11	0	0	8	4	0	0
	72	32	0	0	14	8	0	0	8	4	0	0
	56.7	65.3	-	-	77.8	72.7	-	-	100.0	100.0	-	-
	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3.15	6.12	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-
A <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A <sub>2</sub>	65	28	0	0	7	4	0	0	5	2	0	0
	35	17	0	0	7	4	0	0	5	2	0	0
	53.8	60.7	-	-	100.0	100.0	-	-	100.0	100.0	-	-
	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4.62	7.14	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-
A <sub>3</sub>	23	11	0	0	5	4	0	0	3	2	0	0
	20	11	0	0	5	4	0	0	3	2	0	0
	87.0	100.0	-	-	100.0	100.0	-	-	100.0	100.0	-	-
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-
A <sub>4</sub>	40	11	0	0	6	3	0	0	0	0	0	0
	17	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
	42.5	36.4	-	-	33.3	0.0	-	-	-	-	-	-
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
	X <sub>1</sub>				X <sub>2</sub>				X <sub>3</sub>			

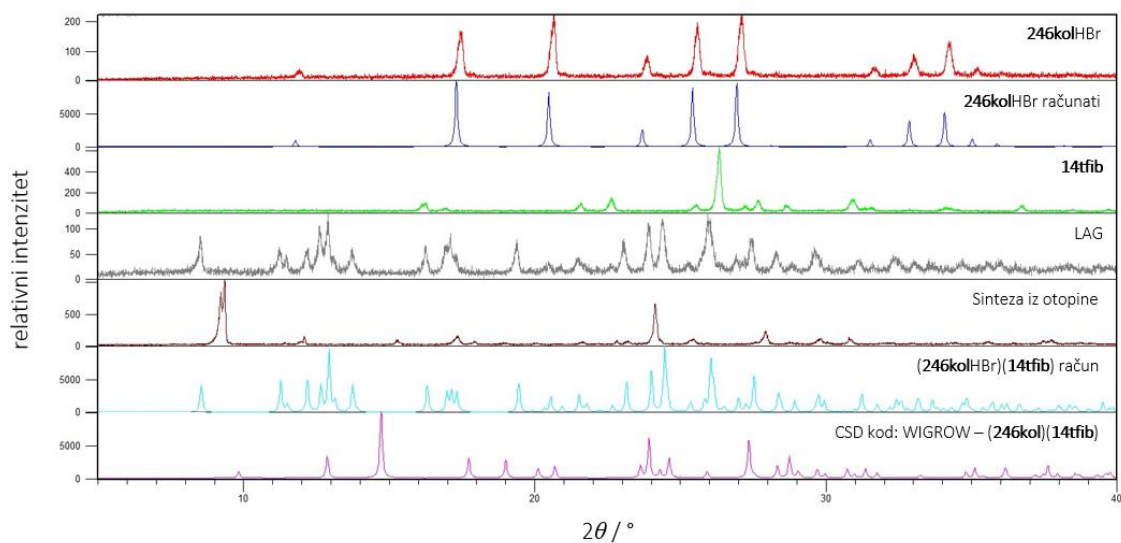




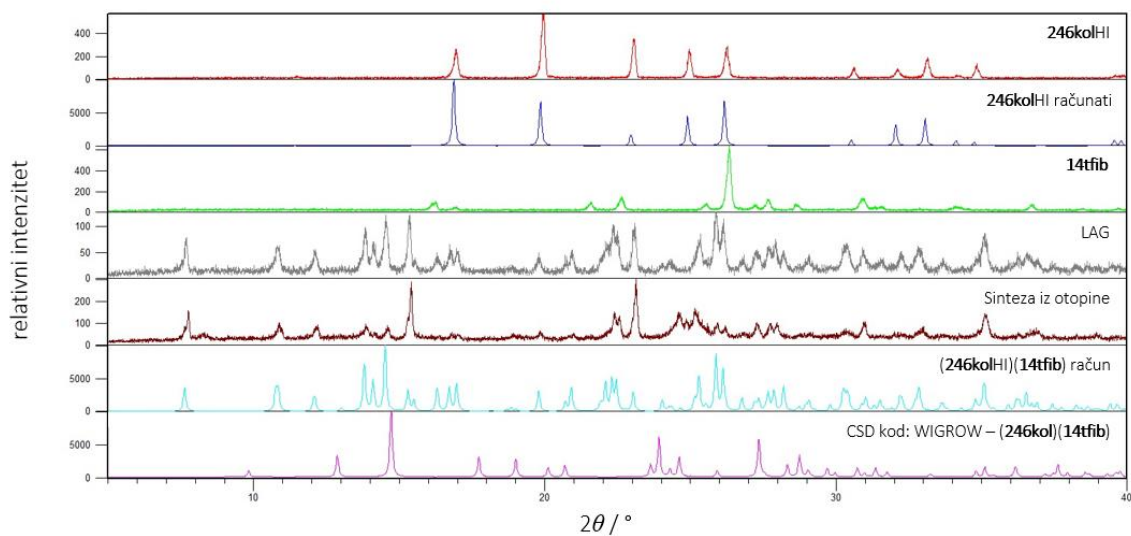
Slika D1. Sažeti prikaz rezultata pretrage koje uključuju trojke  $A$ ,  $X_1$  i  $H_1$ . Odnos među komponentama dijagrama ne reprezentiraju odnos između brojnosti rezultata pretrage.



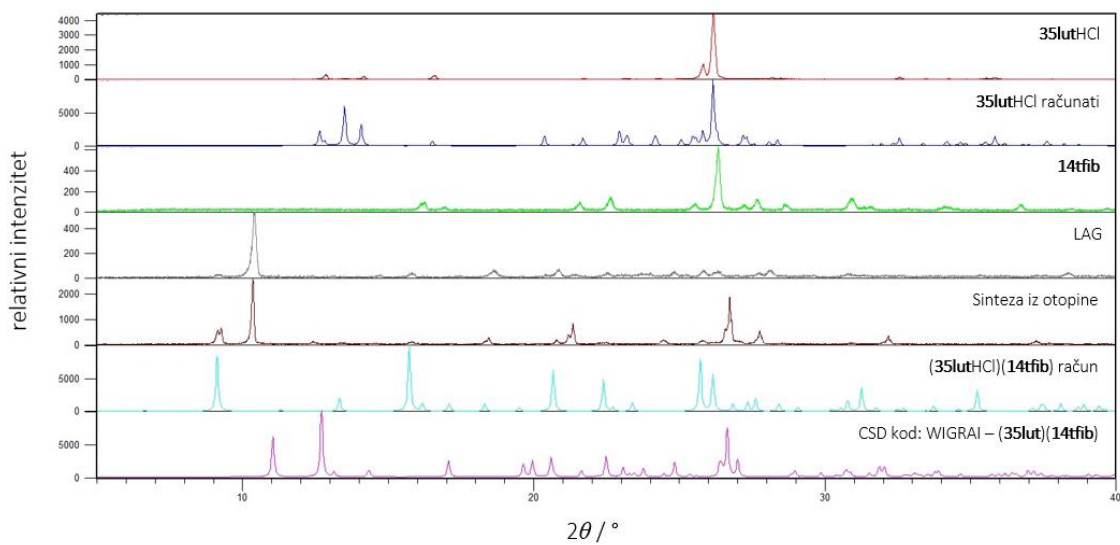
Slika D2. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **246kolHCl** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).



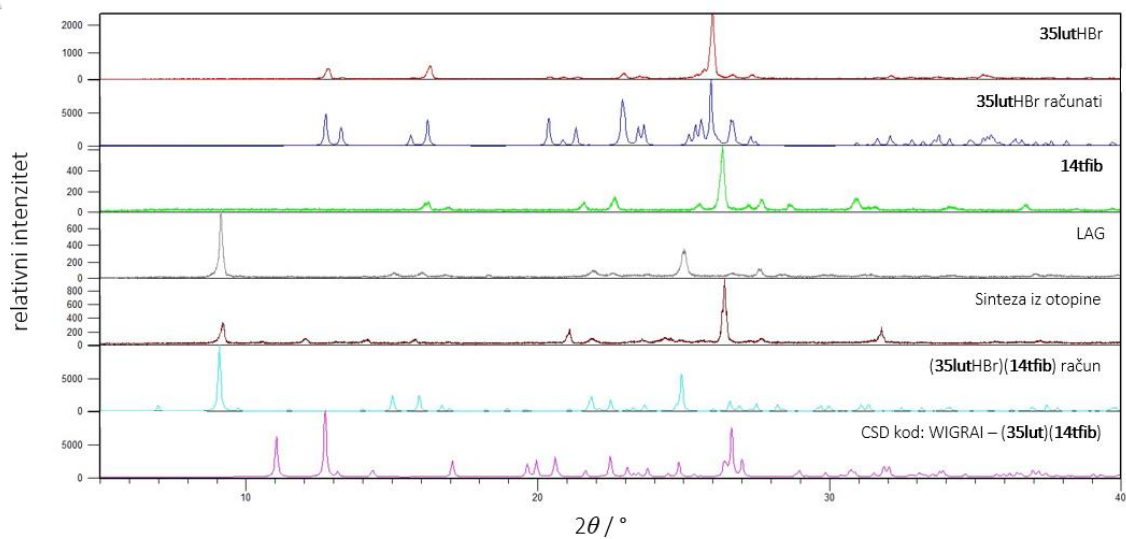
Slika D3. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **246kolHBr** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).



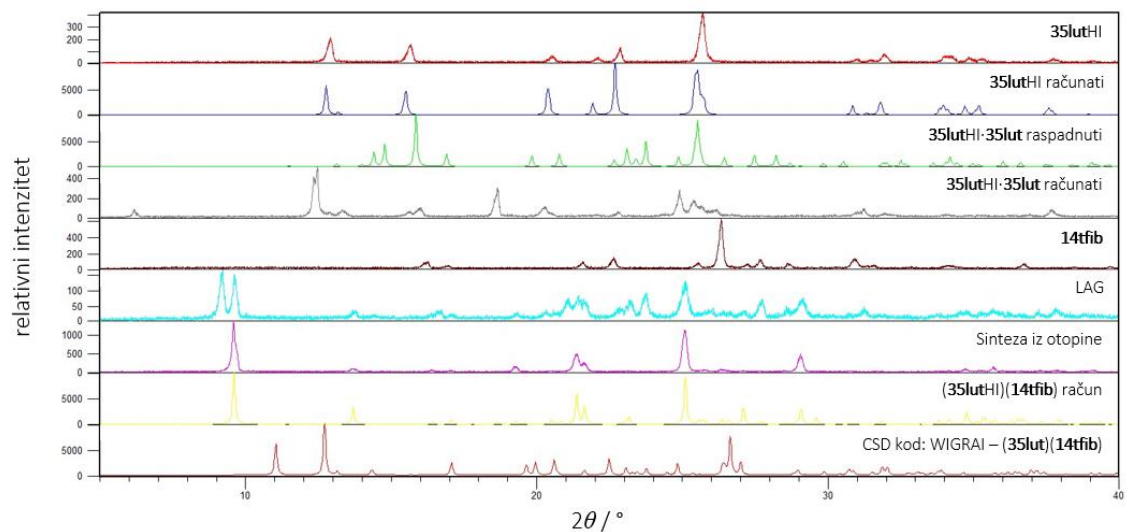
Slika D4. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **246kolHI** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).



Slika D5. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **35lutHCl** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).



Slika D6. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **35lutHBr** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).



Slika D7. Usporedba difraktograma prahova reaktanata i produkata sinteza te računatih difraktograma priređenih spojeva s **35lutHI** i kokristala baze s **14tfib** (neželjenog produkta).

Tablica D4. Opći i kristalografski podatci pripremljenih soli **246kolHX**, X = Cl, Br, I, i solvata **246kolHCl·3H<sub>2</sub>O**.

	<b>246kolHCl</b>	<b>246kolHBr</b>	<b>246kolHI</b>	<b>246kolHCl·3H<sub>2</sub>O</b>
Molekulska formula	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NCl	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NBr	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NI	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> NCl
Relativna molekulska masa, $M_r$	157,644	202,095	249,091	211,692
Prostorna grupa	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>Pbcm</i>
$a / \text{Å}$	8,4825(21)	8,6607(14)	8,9365(15)	4,8662(6)
$b / \text{Å}$	8,4825(21)	8,6607(14)	8,9365(15)	15,307(3)
$c / \text{Å}$	6,8840(14)	7,0095(12)	7,1444(09)	15,8229(15)
$\alpha / ^\circ$	90,000	90,000	90,000	90,000
$\beta / ^\circ$	90,000	90,000	90,000	90,000
$\gamma / ^\circ$	120,000	120,000	120,000	90,000
$V_{\text{jedinične ćelije}} / \text{Å}^3$	428,96(2)	455,33(1)	494,12(1)	1178,6
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	24	2	2	4
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,25	1,50	1,67	1,20
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,379	4,452	3,177	0,271
$F(000)$	172,0	208,0	240	336
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	2706/202	4404/216	2071/192	2808/1076
Broj utočnjavanih parametara	15	15	19	80
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,211, -0,380	0,331, -0,379	0,581, -0,068	0,189, -0,231
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)] / \%$	9,1	5,4	5,2	4,74
$wR(F^2)$	0,248	0,166	0,108	0,138
Faktor slaganja, $S$	1,022	1,132	1,347	0,871

Tablica D5. Opći i kristalografski podatci pripremljenih soli **35lutHX**, X = Cl, Br, I, i solvata **35lutHI·35lut**.

	<b>35lutHCl</b>	<b>35lutHBr</b>	<b>35lutHI</b>	<b>35lutHI·35lut</b>
Molekulska formula	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NCl	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NBr	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NI	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> I
Relativna molekulska masa, $M_r$	143,617	188,068	235,064	342,22
Prostorna grupa	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
$a / \text{Å}$	7,3789(10)	7,5902(8)	8,0743(3)	14,0622(32)
$b / \text{Å}$	8,2030(14)	8,1695(6)	8,1018(3)	7,1547(19)
$c / \text{Å}$	8,3952(17)	8,5058(9)	8,8021(3)	16,0566(43)
$\alpha / ^\circ$	118,827(19)	117,826(9)	117,237(4)	90,000
$\beta / ^\circ$	112,269(16)	113,814(10)	117,085(3)	106,654(26)
$\gamma / ^\circ$	92,552(13)	92,071(8)	90,260(3)	90,000
$V_{\text{jedinične ćelije}} / \text{Å}^3$	395,46(77)	409,96(43)	439,01(18)	1547,70(126)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	2	2	2	8
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,21	1,52	1,78	1,47
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,397	4,930	3,570	2,053
$F(000)$	152,0	188,0	224,0	684,0
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	2215/1328	3227/1420	12831/1940	3983/1354
Broj utočnjavanih parametara	84	84	82	80
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,242, -0,174	0,906, -1,333	0,929, -0,827	0,890, -0,733
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)] / \%$	4,1	5,3	3,3	5,9
$wR(F^2)$	0,110	0,128	0,097	0,151
Faktor slaganja, $S$	0,966	0,993	1,118	0,928

Tablica D6. Opći i kristalografski podatci pripremljenih kokristala soli (**246kolHX**)(**14tfib**), X = F, Cl, Br, I.

	( <b>246kolHF</b> )( <b>14tfib</b> ) (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NF)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	( <b>246kolHCl</b> )( <b>14tfib</b> ) (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NCl)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Molekulska formula	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NF)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NCl)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Relativna molekulska masa, $M_r$	543,057	559,510
Prostorna grupa	<i>Pbcn</i>	<i>Ibam</i>
$a / \text{Å}$	8,6104(3)	8,5225(4)
$b / \text{Å}$	21,4268(13)	19,4847(11)
$c / \text{Å}$	19,3315(9)	22,4558(12)
$\alpha / ^\circ$	90,000	90,000
$\beta / ^\circ$	90,000	90,000
$\gamma / ^\circ$	90,000	90,000
$V_{\text{jedinične ćelije}} / \text{Å}^3$	3566,53(3)	3728,97(3)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	8	8
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,02	1,99
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,568	3,547
$F(000)$	2032,0	2096,0
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	7708/3092	14844/2079
Broj utočnjavanih parametara	202	145
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,534, -0,618	0,443, -0,999
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)] / \%$	3,2	3,3
$wR(F^2)$	0,061	0,074
Faktor slaganja, $S$	0,797	1,022
	( <b>246kolHBr</b> )( <b>14tfib</b> ) (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NBr)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	( <b>246kolHI</b> )( <b>14tfib</b> ) (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NI)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Molekulska formula	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NBr)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NI)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Relativna molekulska masa, $M_r$	603,961	650,957
Prostorna grupa	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
$a / \text{Å}$	8,6718(6)	7,0515(3)
$b / \text{Å}$	13,9687(8)	16,3028(6)
$c / \text{Å}$	15,4256(10)	16,6173(6)
$\alpha / ^\circ$	90,000	90,000
$\beta / ^\circ$	95,238(6)	98,680(4)
$\gamma / ^\circ$	90,000	90,000
$V_{\text{jedinične ćelije}} / \text{Å}^3$	1860,76(10)	1888,43(12)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	4	4
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2,16	2,29
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	5,558	4,995
$F(000)$	1120,0	1192,0
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	21261/4022	11697/4037
Broj utočnjavanih parametara	202	207
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,663, -1,604	0,770, -1,150
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)] / \%$	4,6	3,0
$wR(F^2)$	0,101	0,060
Faktor slaganja, $S$	0,944	0,890

Tablica D7. Opći i kristalografski podatci pripremljenih kokristala soli (35lutHX)(14tfib), X = Cl, Br, I.

	(35lutHCl)(14tfib) (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NCl)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(35lutHBr)(14tfib) (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NBr)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(35lutHI)(14tfib) (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NI)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
Molekulska formula			
Relativna molekulska masa, $M_r$	545,483	589,934	636,93
Prostorna grupa	<i>Pmma</i>	<i>P2/c</i>	<i>P2/c</i>
$a / \text{Å}$	6,9216(3)	25,4144(8)	10,6436(13)
$b / \text{Å}$	13,2745(4)	9,7221(3)	18,3993(22)
$c / \text{Å}$	9,6802(3)	7,5468(3)	9,8600(15)
$\alpha / ^\circ$	90,000	90,000	90,000
$\beta / ^\circ$	90,000	95,960(3)	113,058(16)
$\gamma / ^\circ$	90,000	90,000	90,000
$V_{\text{jedinične ćelije}} / \text{Å}^3$	889,42(1)	1854,59(6)	1776,67(132)
Broj formulskih jedinica u jediničnoj ćeliji, $Z$	8	4	4
Računata gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,83	2,11	2,38
Valna duljina zračenja, $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073	0,71073
$T / \text{K}$	295(2)	295(2)	295(2)
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,691	5,573	5,307
$F(000)$	445,0	1088,0	1160,0
Broj skupljenih/neovisnih refleksa	13409/1099	27021/3268	4826/1555
Broj utočnjanih parametara	68	192	99
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,724, -0,602	0,730, -0,540	0,809, -0,730
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)] / \%$	2,9	4,3	2,8
$wR(F^2)$	0,141	0,086	0,070
Faktor slaganja, $S$	1,297	1,009	1,012

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marin Liović

Datum rođenja: 07. kolovoza 1996.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

2003.–2004. Osnovna škola Jagode Truhelke, Osijek

2004.–2011. Osnovna škola Višnjevac, Višnjevac

2011.–2015. Treća gimnazija Osijek, Osijek

2015.–2019. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019.– Diplomski studij kemije, istraživački smjer, anorganska i fizikalna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2021. Medalja Kemijskog odsjeka za izvrstan uspjeh tijekom studija kemije

2022. Posebno priznanje za najbolju prezentaciju studenata, 28<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, 7.–11. rujna 2022., Poreč, Hrvatska, s usmenim priopćenjem *Crystal structures of 2,4,6-collidinium and 3,5-lutidinium halogenides' cocrystals with 1,4-diiodotetrafluorobenzene*, autori **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016.–2019. Sudjelovanje u provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)

2018.–2019. Predstavljanje Kemijskog odsjeka na Smotri sveučilišta u Zagrebu

2021. Predstavljanje Kemijskog odsjeka na Smotri sveučilišta u Zagrebu



## Sudjelovanje na znanstvenim skupovima

### Usmeno priopćenje

1. **M. Liović**, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, *Imini izvedeni iz 2,4-diklorbenzaldehida*, 4. Simpozij studenata kemičara, 28. listopada 2017., Zagreb, Hrvatska
2. **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystallization of halogenide salts of organic bases with 1,4-diiidotetrafluorobenzene*, 26<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, 13.–17. rujna 2018., Poreč, Hrvatska
3. **M. Liović**, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystallization of trimethylphenylammonium iodide with perfluorinated halogen bond donors*, 27<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, 19.–23. lipnja 2019., Rogaška Slatina, Slovenija
4. **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristalizacija monohidrojodida diprotičnih organodušičnih baza s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom*, 6. Simpozij studenata kemičara, 26. listopada 2019., Zagreb, Hrvatska
5. **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Crystal structures of 2,4,6-collidinium and 3,5-lutidinium halogenides' cocrystals with 1,4-diiidotetrafluorobenzene*, 28<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, 7.–11. rujna 2022., Poreč, Hrvatska

### Postersko priopćenje

1. **M. Liović**, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, *Sinteza imina s 2,4-diklorbenzalhidom*, 12. susret mladih kemijskih inženjera, 22.–23. veljače 2018., Zagreb, Hrvatska
2. **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristalizacija halogenidnih soli 2,4,6-kolidina s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom*, 5. Simpozij studenata kemičara, 27. listopada 2018., Zagreb, Hrvatska,
3. **M. Liović**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystallization of monohydroiodides of diprotic organonitrogen bases with 1,4-diiidotetrafluorobenzene*, Solid-State Science & Research Meeting, 27.–29. lipnja 2019., Zagreb, Hrvatska
4. **M. Liović**, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristalizacija trimetilfenilamonijevog jodida s perfluoriranim donorima halogenske veze*, 13. susret mladih kemijskih inženjera, 20.–21. veljače 2020., Zagreb, Hrvatska

## Publikacije

1. V. Nemeč, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo, D. Cinčić, *Materials* **13** (2020) 2385–2395.

## Radno iskustvo

- 2016.–2017. Demonstrator u sklopu kolegija Fizika 1 i Fizika 2, Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- 2018.–2019. Demonstrator u sklopu kolegija Praktikum fizikalne kemije 1 i Praktikum fizikalne kemije 2, Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- 2017.–2020. Teorijska priprema učenika za Međunarodnu kemijsku olimpijadu (engl. *International Chemistry Olympiad*)
- 2021.–2022. Rad za odjel Fizikalne karakterizacije, PLIVA Hrvatska

## Članstva

- 2018.– Hrvatsko kemijsko društvo, HKD
- 2018.– Hrvatska kristalografska zajednica, HKZ

## Ostalo

- 2018.–2021. Pročelnik Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva, SSHKD
- 2018.–2021. Predstavnik studenata u vijeću Kemijskog odsjeka PMF-a.
- 2019.–2020. Predstavnik studenata u Fakultetskom vijeću PMF-a.
- 2019.–2021. Član Studentskog zbora PMF-a.
- 2018.–2019. Organizacija 5. i 6. Simpozija studenata kemičara
2019. Organizacija drugog skupa Business week
2019. Pomoć u izvedbi skupa Solid-State Science & Research Meeting