

# Jodirane organske molekule kao donori halogenske veze

---

**Magnabosco, Antonio**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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:217:193617>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Antonio Magnabosco

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **JODIRANE ORGANSKE MOLEKULE KAO DONORI HALOGENSKE VEZE**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. Dominik Cinčić

Neposredni voditelj rada: dr.sc. Vinko Nemeč

Zagreb, 2023.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

3. srpnja 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2023.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Halogenska veza.....	1
1.1.1. Donori halogenske veze.....	5
1.1.2. Akceptori halogenske veze.....	7
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	9
2.1. Jodirani alifatski ugljikovodici .....	10
2.2. Jodirani alkeni i alkini te vrste s jodalkilnim fragmentima .....	12
2.3. Jodirani aromati.....	14
2.4. Perfluorirani jodalkani.....	16
2.5. Perfluorirani aromati s jodalkilnim fragmentima .....	19
2.6. Perfluorirani jodirani aromati.....	21
2.7. Perfluorirane jodirane azobenzenske vrste .....	26
2.8. N-jodirani imidi.....	27
2.9. Metalo-organski kompleksi s jodiranom periferijom .....	30
§ 3. ZAKLJUČAK .....	XXXII
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXXIII



## § Sažetak

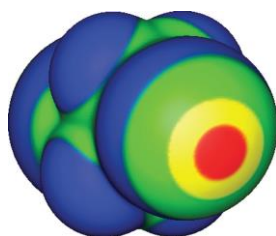
U ovom radu dan je pregled literature za jodirane organske molekule kao donore halogenske veze. Napravljena je pretraga baze strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD) za linearne motive halogenskih veza s udaljenostima interakcija I...NM manjima ili jednakima sumi van der Waalsovih radijusa atoma joda i atoma nemetala (NM) koji sudjeluju u interakciji. U radu su odabrane jodirane organske molekule koje imaju svojstvo donora halogenske veze razvrstane u 9 skupina: (a) jodirani alifatski ugljikovodici, (b) jodirani alkeni i alkini te vrste s jodalkilnim fragmentima, (c) jodirani aromati, (d) perfluorirani jodalkani, (e) perfluorirani aromati s jodalkilnim fragmentima, (f) perfluorirani jodirani aromati, (g) perfluorirane jodirane azobenzenske vrste, (h) *N*-jodirani imidi i (i) metalo-organski spojevi s jodiranom periferijom te su dani osnovni primjeri za svaku od navedenih kategorija.



## § 1. UVOD

### 1.1. Halogenska veza

Atomi halogena u halogeniranim organskim molekulama tradicionalno se smatraju mjestima visoke elektronske gustoće zbog velike elektronegativnosti samih atoma halogena. Prema toj tvrdnji prihvaćeno je mišljenje da su ti atomi halogena donori elektrona.<sup>1</sup> Takav je primjer djelovanje halogena kao nukleofila u organskoj sintezi, gdje je primjerice jodidni anion posebno dobar nukleofil u  $S_N2$  reakcijama,<sup>2</sup> ili kao donora elektrona u vodikovoj vezi gdje primjerice molekule HF u  $(HF)_n$  klusterima rade izrazito snažne vodikove veze.<sup>3</sup> No ipak, ukoliko je atom halogena kovalentno vezan za jedan ili više atoma doći će do anizotropne raspodjele elektronske gustoće na atomu halogena. U tom slučaju nastaje prstenasto područje veće elektronske gustoće tj. negativnijeg potencijala ortogonalno na samu vezu, dok će se na uglavnom većim i polarizabilnijim atomima halogena stvoriti područje manje elektronske gustoće odnosno doći će do stvaranja takozvane  $\sigma$ -šupljine.<sup>4</sup>



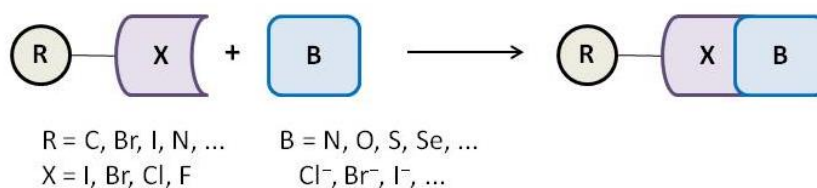
**Slika 1.** Mapa površinskog molekulskog elektrostatskog potencijala ( $\rho_{el} = 0,001$  au) za molekulu 1,2-dijodperfluoretana ( $ICF_2CF_2I$ ), obojena područja odgovaraju energiji u  $kcal\ mol^{-1}$  gdje je crvenom bojom označeno područje energije veće od +25, žuto je između +15 i +25, zeleno između 0 i +15, dok plavo odgovara vrijednostima manjima od 0, odnosno negativnim vrijednostima. Atom joda usmjeren je prema promatraču. (Slika preuzeta iz ref. 4)

Na slici 1 vidljiva je raspodjela elektronske gustoće kada je atom joda kovalentno vezan na atom ugljika u molekuli 1,2-dijodperfluoretana. Na atomu joda došlo je do nastanka  $\sigma$ -šupljine na kojem postoji parcijalan pozitivan naboj gdje može doći do interakcije s nukleofilom.

Prvi primjeri interakcija nukleofila s halogenim elementima uočeni su još u 19. st. između amina i elementarnog  $Cl_2$ ,  $Br_2$  i  $I_2$ .<sup>5,6</sup> Kasnije tijekom 20. stoljeća pojavljuje se još primjera molekulskih kompleksa nastalih između Lewisovih baza koje sadrže atome kisika i dušika te

halogeniranih organskih molekula te su strukture potvrđene i rentgenstskom strukturnom analizom.<sup>7</sup>

Značajan doprinos istraživanjima na području halogenske veze pojavljuje se 1990-ih u radovima A. C. Legona, P. Metrangola i G. Resnatiya. Tako je u modernoj supramolekulskoj kemiji halogenska veza definirana kao privlačna nekovalentna interakcija  $X\cdots B$  između elektrofilnog područja koje sadrži atom halogena X i nukleofila B (slika 2).<sup>8</sup>

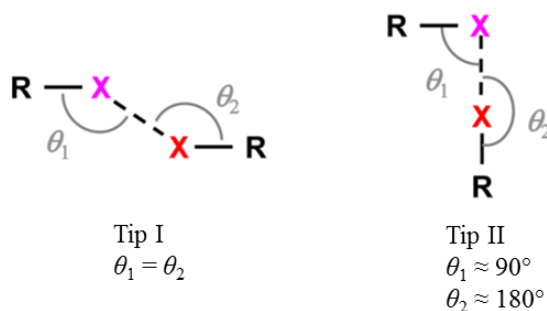


**Slika 2.** Shematski prikaz halogenske veze

Halogenska veza je prema svojim svojstvima vrlo slična vodikovoj vezi. Dobar dio njezine prirode i energije veze može se opisati elektrostatskim karakterom, te je računski pokazano da kada je veza duga, prevladavaju redom disperzijske sile, elektrostatsko privlačenje te induktivni efekt, dok kada je veza kratka dominantan je elektrostatski doprinos. U svim slučajevima elektrostatski karakter bit će taj koji će uvjetovati geometriju. Samu interakciju prepoznat će se po tome što će međuatomska udaljenost dvaju atoma koji sudjeluju u interakciji biti manja od sume van der Waalsovih radijusa tih atoma. Atome halogena X koji sudjeluju u interakciji nazivamo donorima halogenske veze, dok su akceptori halogenske veze atomi, ioni ili funkcijske skupine s područjima veće elektronske gustoće. Donori halogenske veze najčešće su atomi joda i broma, polarizabilni halogeni atomi koji su vezani na molekule s elektronodvlačećim skupinama što pogoduje nastanku tzv. “ $\sigma$ -šupljine”<sup>1,4,9</sup>. Usmjerenost takve interakcije upravo je posljedica usmjerenosti polarizacije veze R-X.<sup>1,9</sup> Akceptori halogenske veze će prema definiciji<sup>8</sup> biti nukleofilne molekule, tj. Lewisove baze, kao što su primjerice atomi dušika, kisika, sumpora, selenija, fosfora,  $\pi$ -sustavi, sami halogeni atomi i halogenidni ioni, pseudohalogenidni ioni,<sup>1</sup> ali u novije vrijeme i atomi arsena i antimona.<sup>10</sup>

Interakcije samih halogeniranih molekula gdje se ostvaruje kontakt halogen-halogen nazivaju se interhalogeni kontakti. Razlikujemo dva tipa interhalogenih kontakata (slika 3). Simetrični interhalogeni kontakti ( $\theta_1 = \theta_2 \approx 160 - 170^\circ$ ) pripadaju kontaktima tipa I, dok su asimetrični kontakti ( $\theta_1 \approx 90^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 180^\circ$ ) kontakti tipa II.<sup>1</sup> Kontakti tipa I postoje u *cis* i *trans*

formama te, iako su kraći od sume van der Waalsovih radijusa, po definiciji<sup>8</sup> nisu halogenske veze već su rezultat gustog pakiranja. Odnosno, između takvih dvaju atoma X djeluju disperzne sile koje su aktivne pri malim udaljenostima. Kontakti tipa II su halogenske veze te je udaljenost dvaju atoma X bliska sumi van der Waalsovih radijusa što se pripisuje tome da je ta interakcija elektrostatske prirode te djeluje i na većim udaljenostima.<sup>1</sup>



**Slika 3.** Shematski prikaz interhalogenog kontakta tipa I i tipa II (X = atom halogena, R = C, N, O, atom halogena i sl.). Slika preuzeta i preuređena iz ref. 1.

Energija halogenskih veza u rasponu je od slabih interakcija (oko  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) do vrlo jakih interakcija ( $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>1</sup> Koliko će jaka halogenska veza biti ovisi upravo u tome koji je atom halogena donor, kakva je geometrija molekule donora, a kakva kod molekule akceptora te koji je atom akceptor halogenske veze. Ugađanje jačine halogenske veze može se postići izmjenom vrste atoma donora te supstituenata i skupina koji se nalaze u neposrednoj blizini donorskog atoma. Tako će u pravilu jače halogenske veze biti linearnije i kraće.<sup>1,9</sup> Promjenom jačine veze utječe se i na svojstva kao što su termička stabilnost, talište, vrelište, tlak para i sl.<sup>1,11</sup> Utjecaj atoma akceptora na jačinu veze povezan je s bazičnošću tog atoma. O aspektima bazičnosti atoma akceptora te pogodnosti određenog donorskog atoma uvelike ovisi prisutnost ostalih funkcijskih skupina i atoma na molekulama donora i akceptora. Nadalje, broj donorskih i akceptorskih atoma imat će utjecaja na stehiometriju sustava, a time i na motive nastalih halogenskih veza.<sup>1,9</sup> Primjerice, u sustavu ekvivalentnih kompleksa sukcinimida i *N*-halogensukcinimida s *p*-supstituiranim piridinima najjače će biti one halogenske veze u kojima je atom joda donor, zatim slijede vodikove veze  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ , halogenske veze s bromovim donorskim atomom, te su najslabije one u kojima je donor atom klora.<sup>12</sup>

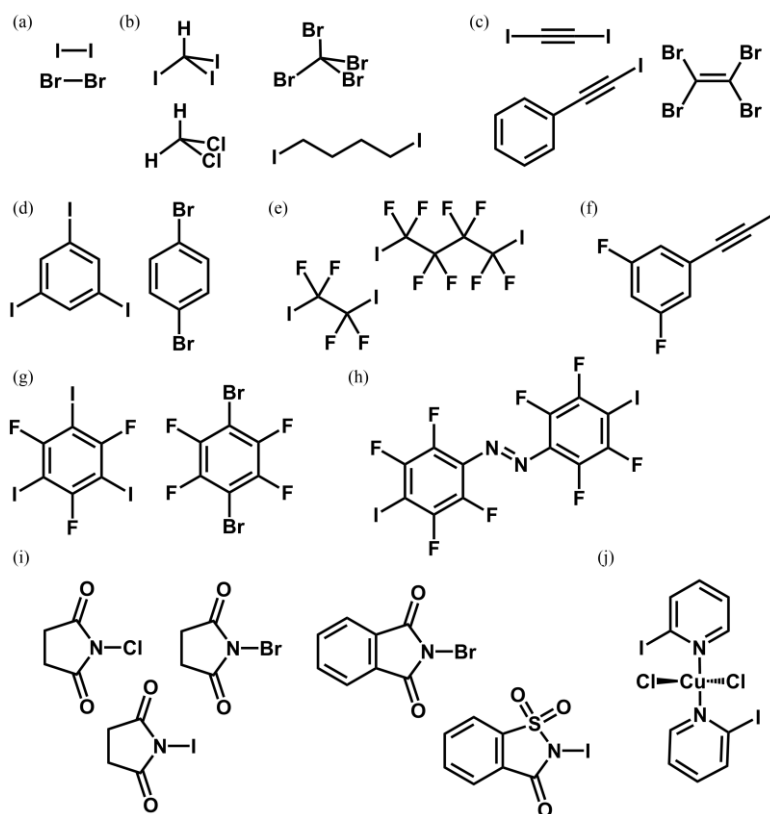
Kako bi se sustave s različitim motivima halogenskih veza moglo jasnije uspoređivati uveden je pojam relativnog skraćanja (*R.S.*) kao mjera temeljena na eksperimentalnim podacima. Relativno skraćenje definira se kao:

$$R.S. = \frac{[r_{vdW}(X) + r_{vdW}(B)] - d(X \cdots A)}{r_{vdW}(X) + r_{vdW}(B)} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdje je X atom halogena, B atom akceptora,  $r_{vdW}$  su van der Waalsovi radijusi<sup>13</sup> tih atoma, a  $d(X \cdots A)$  je udaljenost dobivena na temelju eksperimentalnih podataka iz kristalne strukture. Iz izraza se jasno vidi da što je *R.S.* veći broj to će veza biti kraća. Usporedbom vrijednosti relativnog skraćanja veze te kuta može se doći do zaključaka o jakosti određenih halogenskih veza.

## 1.1.1. Donori halogenske veze

Donor halogenske veze može biti svaka molekula koja posjeduje atom ili atome halogena na kojima može doći do polarizacije, tj. nastanka tzv. “ $\sigma$ -šupljine“. Povijesno gledano među prvim donorima halogenske veze bili su elementarni jod i brom, zatim jednostavne halogenirane organske molekule te neki halogenirani anorganski spojevi.<sup>1</sup> U novije doba istraživanja na području kristalnog inženjerstva i supramolekulske kemije usmjerila su se ka spojevima koji posjeduju okosnicu koja polarizira atom halogena. Ta okosnica najčešće je perfluorirana, ali nalaze se i neperfluorirane okosnice, bilo alifatske ili aromatske, halogenirani imidi, diazobenzenske vrste, alkini, alkeni te kompleksni metalo-organski spojevi s halogeniranom periferijom (slika 4).<sup>1,9,14,15</sup>

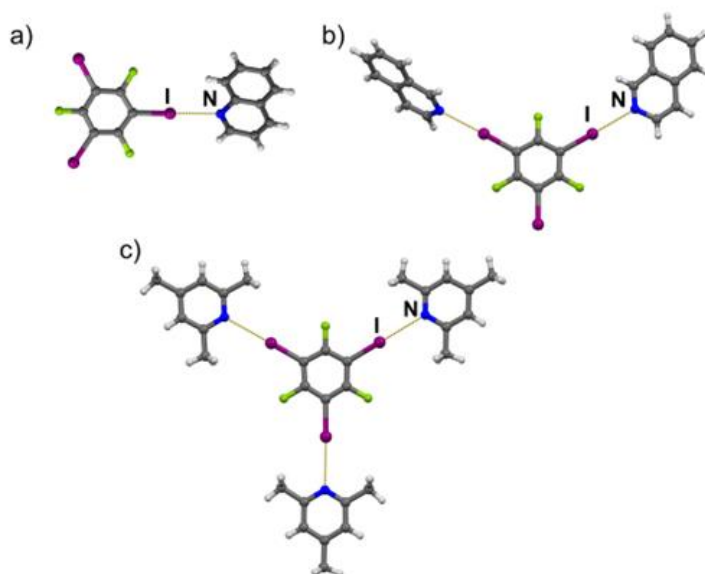


**Slika 4.** Pregled različitih vrsta donora halogenske veze: (a) elementarni brom i jod, (b) halogenirani alifatski ugljikovodici, (c) halogenirani alkeni i alkini te vrste s halogenalkilnim fragmentima, (d) halogenirani aromati, (e) perfluorirani halogenalkani, (f) perfluorirani aromati s halogenalkilnim fragmentima, (g) perfluorirani halogenirani aromati, (h) perfluorirane halogenirane azobenzenke vrste, (i) *N*-halogenirani imidi, (j) metalo-organski spojevi s halogeniranom periferijom.

Pretragom baze strukturnih podataka Cambridge Structural Database (CSD)<sup>17</sup> za spojeve iz skupina donora halogenske veze prikazanih na slici 4 za linearni supramolekulski kontakt  $R-X\cdots NM$  ( $X = Cl, Br$  ili  $I$ ;  $NM =$  nemetal;  $\angle (R-X\cdots NM) = 140^\circ - 180^\circ$ ;  $d(X\cdots NM) \leq$

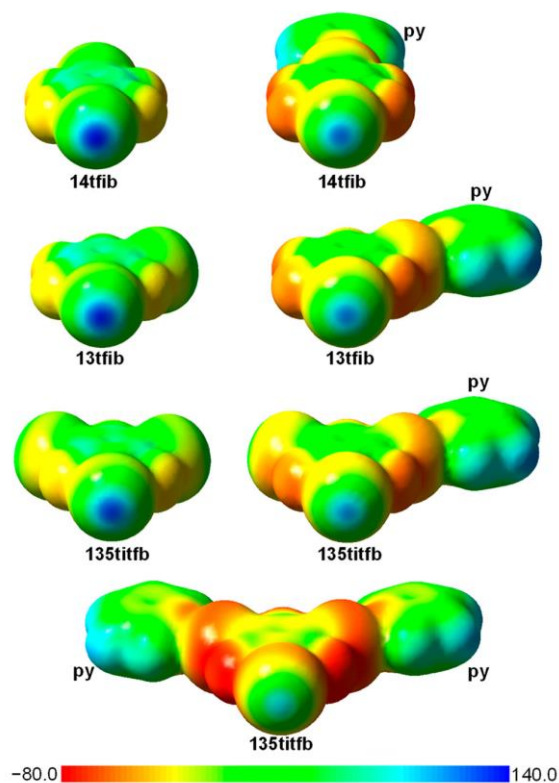
$r_{vdW}(X) + r_{vdW}(NM)$ ) može se ustanoviti da su među najzastupljenijim donorskim vrstama klorirani alkani poput diklormetana (13 305 skupova podataka) i kloroforma (8757 skupova podataka) što je i očekivano s obzirom da se ti spojevi često upotrebljavaju kao otapala. Iza njih po broju podataka su odmah jod i brom u elementarnom stanju, zatim perfluorirani halogenirani aromati, spojevi s halogenalkilnim fragmentima i ostali.<sup>15, 17</sup>

Spojevi koji su donori halogenske veze ovisno o broju donorskih atoma, njihovom prostornom razmještanju te sposobnosti svakog atoma ili skupine, mogu biti monotopični ili politopični odnosno mogu sudjelovati u nastanku jedne ili više halogenskih veza (slika 5).<sup>1</sup>



**Slika 5.** Prikaz: (a) mono-, (b) di- i (c) tritopičnog povezivanja 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzena s (a) kinolinom, (b) izokinolinom i (c) 2,4,6-kolidinom (slika preuzeta iz ref. 16).

Kod potencijalnih politopičnih donora opaženo je da nastankom jedne halogenske veze dolazi do djelomičnog prijenosa naboja s akceptora na donor čime se donorska svojstva ostalih donorskih atoma smanjuju (slika 6).<sup>15</sup>



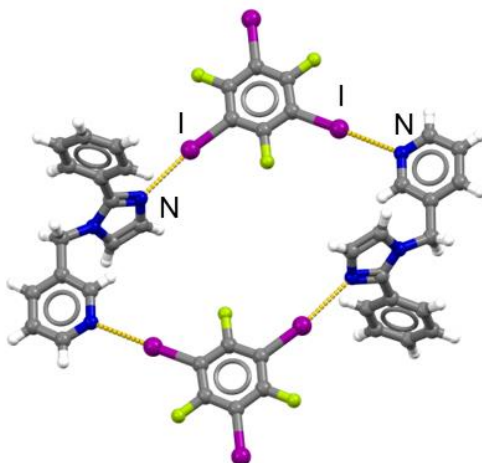
**Slika 6.** Mapa površinskog elektrostatskog potencijala elektronske gustoće (DFT – B3LYP/def2-QZVP,  $\rho_{\text{el}} = 0,001$  au) za tetrafluoro-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluoro-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodbenzen (**135tifb**) te komplekse s piridinom (**py**), (**14tfib**)(**py**), (**13tfib**)(**py**), (**135tifb**)(**py**) i (**135tifb**)(**py**)<sub>2</sub>. Granice elektrostatskog potencijala dane su u  $\text{kJ mol}^{-1} e^{-1}$  (slika preuzeta iz ref. 16).

### 1.1.2. Akceptori halogenske veze

Akceptori halogenske veze su anioni ili neutralne molekule koje posjeduju barem jedno nukleofilno područje kao što su primjerice: slobodan elektronski par ili  $\pi$ -sustav.<sup>1</sup> Sposobnost pojedinog akceptorskog mjesta za ostvarivanje halogenske veze raste povećanjem njegove Lewisove bazičnosti. Tako je dokazano da su najbazičniji spojevi s dušikom, zatim slijede fosfor, sumpor i kisik te u konačnici halogeni atomi, gdje bazičnost raste u skupini odozgo prema dolje.<sup>18</sup> Takav trend vrijedi za neutralna akceptorska mjesta. Slobodni ioni kao primjerice halogenidni anioni bit će to jači akceptori što su manji zbog veće gustoće naboja, no učestaliji te stabilniji sustavi bit će s većim halogenidnim anionima zbog bolje solvatacije manjih iona u protičnim otapalima što dovodi do manje vjerojatnosti za nastankom halogenske veze te se to u bazi CSD evidentno zamjećuje vrlo malim brojem postojećih kokristala s fluoridnim anionima.<sup>19</sup> Halogenidi koji su vezani kao ligandi na metalni centar pokazuju obrnut trend bazičnosti, te su tako veći halogenidi bolje baze jer je utjecaj metala na njihov elektronski oblak

od puno većeg izričaja te je nastajanje “ $\sigma$ -šupljine“ povoljnije.<sup>20</sup> Kao i donori halogenske veze i akceptori mogu ostvarivati jedan ili više supramolekulskih kontakata (slika 7).<sup>1,9,21</sup>

Od akceptorskih vrsta najpouzdanije su vrste sa slobodnim elektronskim parovima te tu veliku ulogu imaju piridini i njihovi derivati, uz njih su tu okso vrste (npr. karbonilni kisik, alkoksi skupine, hidroksilna skupina itd), halogeni atomi, sumpor i fosfor.<sup>1</sup>



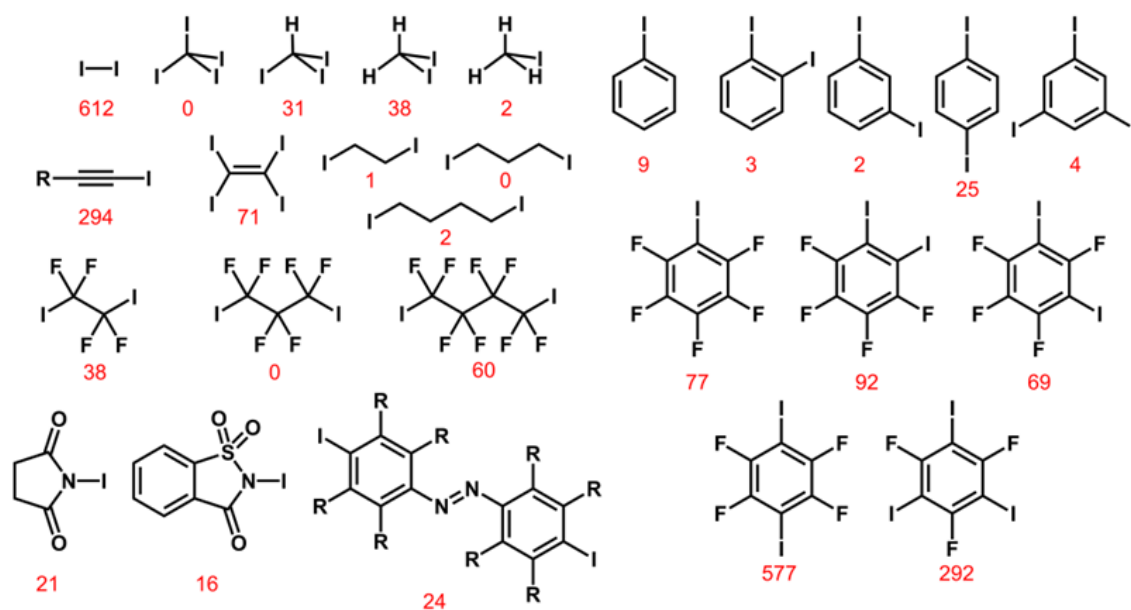
**Slika 7.** Motiv halogenske veze u kokristalu 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzena s ditopičnim donorem izvedenim iz piridina i 2-fenilimidazola. Halogenske veze se ostvaruju između atoma joda i piridinskog dušikovog atoma te atoma joda i imidazolnog dušika, refkod **OJKUP**. Slika prema podacima iz ref. 21.



## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

Jodirane organske molekule kao donori halogenske veze mogu se svrstati u 9 skupina: (a) jodirani alifatski ugljikovodici, (b) jodirani alkeni i alkini te vrste s jodalkilnim fragmentima, (c) jodirani aromati, (d) perfluorirani jodalkani, (e) perfluorirani aromati s jodalkilnim fragmentima, (f) perfluorirani jodirani aromati, (g) perfluorirane jodirane azobenzenne vrste, (h) *N*-jodirani imidi, (i) metalo-organski spojevi s jodiranom periferijom.

Pretragom baze opaža se kako za linearni motiv interakcije C–I⋯NM (NM = nemetal), postoji 8437 skupova podataka ( $\angle(\text{R–I}\cdots\text{NM}) = 140 - 180^\circ$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{NM}) \leq r_{vdW}(\text{I}) + r_{vdW}(\text{NM})$ ) te 612 podataka za interakciju I–I⋯NM ( $\angle(\text{I–I}\cdots\text{NM}) = 140 - 180^\circ$ ,  $d(\text{I}\cdots\text{NM}) \leq r_{vdW}(\text{I}) + r_{vdW}(\text{NM})$ ) (slika 8).



**Slika 8.** Rezultati pretrage baze podataka CSD (verzija 5.42, lipanj 2022.) za linearni motiv halogenske veze odabrane molekule ili fragmenta s atomom nemetala. Halogenska veza definirana je za kut veze R–I⋯NM između  $140^\circ$  i  $180^\circ$  te za udaljenost I⋯NM manju ili jednaku zbroju van der Waalsovih radijusa za atome I i NM. Broj skupova podataka naveden je ispod odgovarajućeg donora.

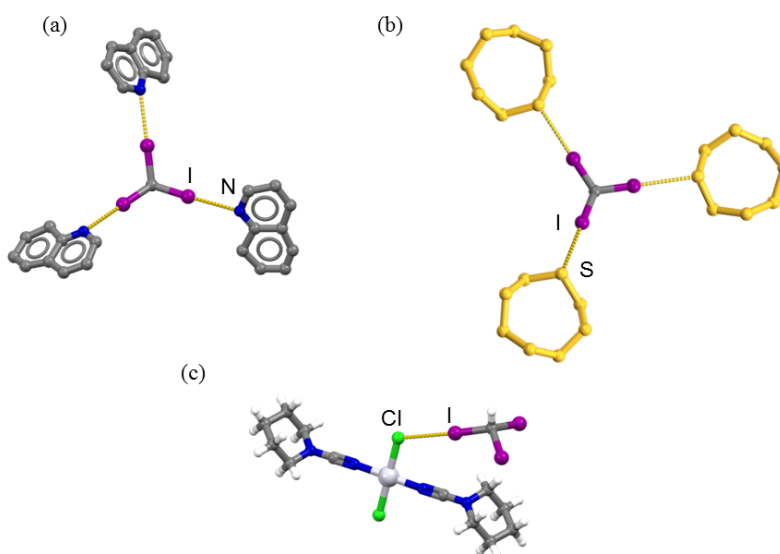
Najviše rezultata pretrage za kontakt C–I⋯NM pripada perfluoriranim jodiranim benzenima, zatim vrstama s jodalkilnim fragmentima, pa perfluoriranim jodalkanima, jodalkenima i jodalkinima, jodbenzenima, jodiranim azobenzenima i u konačnici *N*-jodimidima (slika 8). Perfluorirani jodbenzeni najčešće su korišteni donori halogenske veze u supramolekulskoj

kemiji i kristalnom inženjerstvu zbog svoje pouzdanosti kao jako dobri donori, zatim što mogu imati različit razmještaj donorskih atoma te što ih je relativno lako skladištiti i što su stabilni u uobičajenim uvjetima sinteze višekomponentnih sustava (npr. u mehanokemijskoj sintezi bez dodatnog grijanja reakcijskih posuda, ili kristalizaciji iz otopine reaktanata u vrućem otapalu ili smjesi otapala). Među perfluoriranim jodbenzenima najviše se ističe ditopični tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**) koji je zbog svoje steričke neometanosti vrlo pouzdan donor halogenske veze.<sup>1,22</sup> Iza njega po broju podataka tu je i 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tfib**) koji zbog zanimljivog rasporeda donorskih atoma u kokristalima može biti mono-, di- i tritopični donor.<sup>16</sup> Rjeđe, ali i dalje dovoljno pouzdano koriste se i perfluorirani dijodalkani. Njihovo rjeđe korištenje vrlo je vjerojatno uzrokovano praktičnim razlozima jer se radi o lako hlapljivim tekućinama ili krutinama niskog tališta s kojima je rad otežan. Ostali donori uglavnom su nepouzdaniji za korištenje no više o prirodi jodiranih organskih molekula kao donora, prikazanih na slikama 4. i 8. biti će rečeno kroz ostatak ovog rada.

## 2.1. Jodirani alifatski ugljikovodici

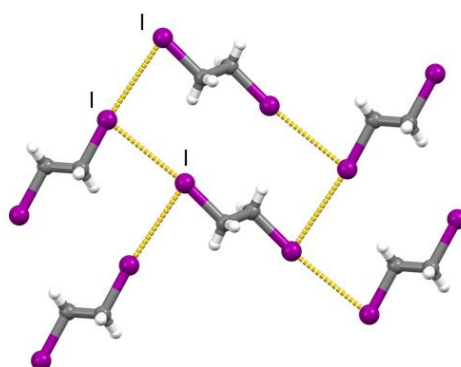
Jodirani alifatski ugljikovodici poput jodoforma (trijodmetana) među prvim su upotrebljavanim donorima halogenske veze. S jodoformom je ranih 1950.-ih O. Hassel počeo proučavati tzv. „komplekse s prijenosom naboja“, no kako je interes za halogensku vezu ubrzo počeo rasti jodoform je zapostavljen i njegov potencijal kao donora halogenske veze ponovno se istražuje tek nešto kasnije.<sup>23–25</sup> Danas se pretragom baze podataka za linearni motiv C–I···NM supramolekulske interakcije za jodirane alifatske ugljikovodike može primijetiti da su jodoform (31 skup podataka) i dijodmetan (38 skupova podataka) najzastupljeniji donori u svojoj skupini (slika 8).

S dušikovim bazama je za kokristale jodoforma dosad u bazi zabilježena samo jedna kristalna struktura u kojoj je prisutna linearna halogenska veza i to s akceptorom kinolinom (slika 9a)<sup>26</sup> no potvrđeno je postojanje i drugih kokristala s halogenskom vezom u kojima je neutralni atom dušika akceptor.<sup>27,28</sup> Jodoform tvori halogenske veze i s akceptorima koji sadrže atome sumpora,<sup>29</sup> što među ostalim uključuje i samu molekulu oktacikličkog sumpora<sup>30</sup> (slika 9b). Najveći broj podataka iz ove pretrage baze dobiven je za soli i kokristale s metalo-organskim koordinacijskim spojevima u kojima kao akceptori uglavnom djeluju halogenidni ligandi.



**Slika 9.** Motivi halogenske veze jodmetana s: (a) kinolinom, refkod: **IFOQUI**; (b) oktacičkim sumporom, refkod: **IFOSUL** te (c) koordinacijskim spojem dikloro(piperidin-1-karbonitril)platinom(II), refkod: **UKAWOU**.

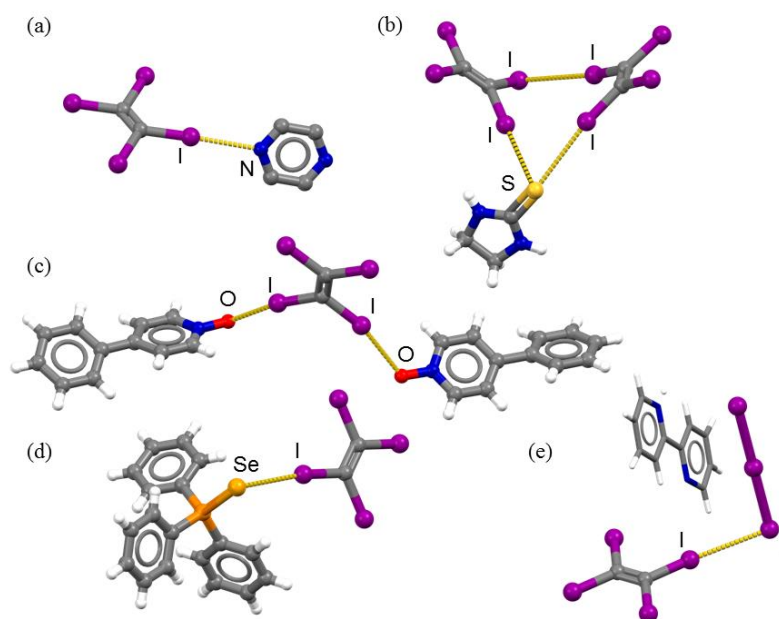
Za ravnolančane alifatske dijodalkane ne nalaze se klasični primjeri međumolekulske halogenske veze, tako je za 1,2-dijodetan u bazi dostupan samo jedan skup strukturnih podataka i to onaj za kristalni 1,2-dijodetan pri 153 K dok je za ostale ravnolančane alkane prisutno svega nekoliko podataka.<sup>31</sup> U kristalnoj strukturi 1,2-dijodetana molekule su povezane interhalogenim interakcijama tipa II (slika 10).



**Slika 10.** Povezivanje molekula 1,2-dijodetana halogenskom vezom u čvrstom stanju pri 153 K, refkod: **ZZZFHE01**.

## 2.2. Jodirani alkeni i alkini te vrste s jodalkilnim fragmentima

O. Hassel u svojim istraživanjima osim s jodalkanima pripremao je i kokristal s jodalkenom točnije kokristal tetrajodetena i pirazina.<sup>32</sup> Tetrajodeten u bazi za linearni motiv interakcije jod-nemetal sadrži 71 skup podataka gdje su prisutne interakcije s raznim dušikovim, sumporovim, kisikovim i selenijevim atomima (slika 11a, 11b, 11c, 11d). Velik broj podataka i ovdje pripada solima te interakcijama tetrajodetenskih atoma joda s halogenidnim i trijodidnim anionima (slika 11e).

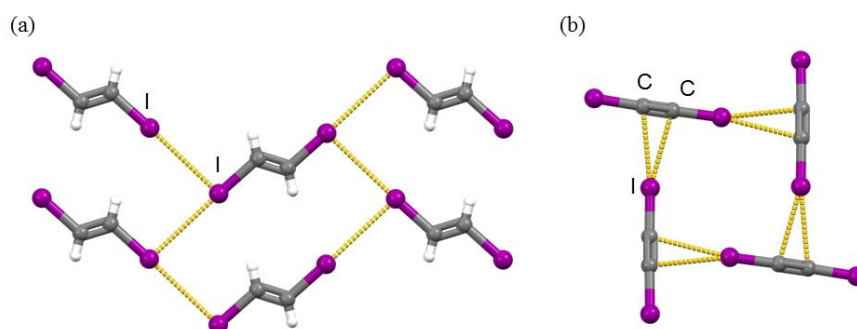


**Slika 11.** Motivi halogenske veze tetrajodetena s: (a) pirazinom, refkod: **IETPYA10**; (b) imidazolin-2-tionom, refkod: **NUSCEK**; (c) 1-okso-4-fenilpiridinom, refkod: **XUXMAH**; (d) trifenilfosfin selenidom, refkod: **ZEBKEY**; (e) 2,2-bipiridinijevim trijodidom (kation prikazan štapičasto), refkod: **WOJQUH**.

U bazi se za 1,2-dijodeten u pogledu donora halogenske veze nalaze svega dva podatka od koji se jedan odnosi na kristalni 1,2-dijodeten pri 100 K (slika 12a). Usporedbom udaljenosti interakcije  $I \cdots I$  za 1,2-dijodetan i 1,2-dijodeten dobivene su vrijednosti  $R.S.(I \cdots I, 1,2\text{-dijodetan}) = 2,46 \%$  i  $R.S.(I \cdots I, 1,2\text{-dijodeten}) = 2,81 \%$ . Iako vrlo slaba interakcija, očito je kako dvostruka veza nešto jače polarizira atoma joda te tvori jaču interakciju nego sustav s jednostrukom vezom.<sup>31,33</sup>

Za razliku od jodiranih alkena broj podataka u bazi za jodirane alkine i jodalkilne fragmente puno je veći (294 skupa podataka). 1,2-dijodetin ne tvori kao 1,2-dijodetan te 1,2-dijodeten

interakciju tipa  $I \cdots I$  već dolazi do interakcije atoma joda s trostrukom vezom koja djeluje kao akceptor halogenske veze (slika 12b).



**Slika 12.** Motivi halogenske veze između molekula: (a) 1,2-dijodetena, refkod: **ZZZFGA01** i (b) 1,2-dijodetina, refkod: **DIACET01**.

Jodalkilni fragmenti najčešće se pojavljuju kao supstituenti na benzenskim prstenovima (147 skupova podataka, uključujući perfluorirane aromate s jodalkilnim fragmentima) te kao takvi ostvaruju halogenske veze s brojnim akceptorima. Jedan od primjera takvog donora halogenske veze je 1-jod-4-(jodetil)benzen koji ostvaruje halogensku vezu s akceptorom preko atoma joda vezanog neposredno na ugljik povezan trostrukom vezom s drugim ugljikom. Ovdje je u slučaju akceptora 4-fenilpiridina taj atom joda donor halogenske veze dok drugi atom joda, atom joda vezan direktno na benzenski prsten, nije donor halogenske veze te ostvaruje interhalogeni kontakt tipa I (slika 13).<sup>34</sup>



**Slika 13.** Motiv halogenske veze između 1-jod-4-(jodetil)benzena i 4-fenilpiridina s prikazanim interhalogenim kontaktom tipa I između dva atoma joda u položaju 1 (interakcija označena zeleno), refkod: **BISBIQ**.

### 2.3. Jodirani aromati

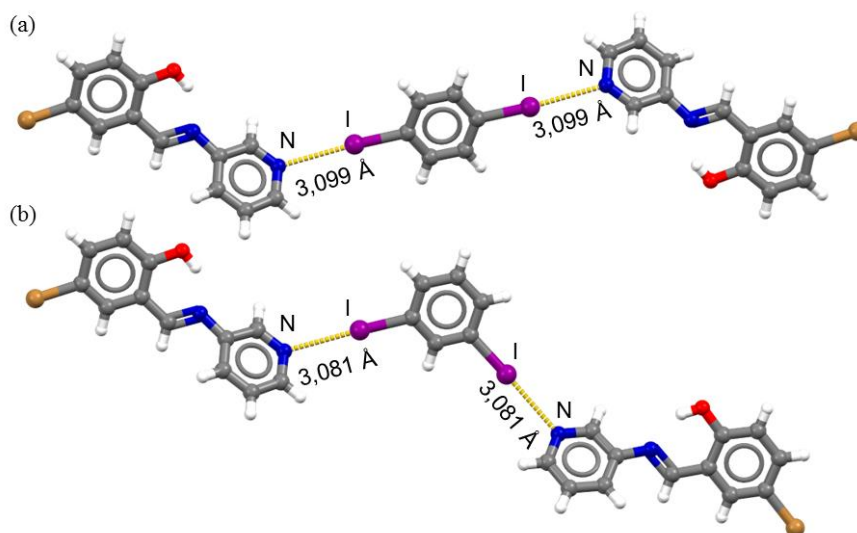
Nakon alifatskih jodalkana jodirani aromati bolji su donori halogenske veze a ponajviše zbog delokalizacije elektrona u aromatskim sustavima te jačeg odvlačenja elektrona s atoma joda vezanog na aromat. No, kako su naveli Aakeröy i suradnici u svojoj usporedbi raznih ditopičnih donora halogenske veze jodbenzeni su i dalje slabiji donori od benzena s jodalkilnim fragmentima.<sup>34</sup> Pretragom baze dobiven je skup podataka za pojedine jodbenzene vrste prikazan u tablici 1.

**Tablica 1.** Rezultati pretrage baze podataka CSD (verzija 5.42, lipanj 2022.) za linearni motiv halogenske veze između atoma joda odabrane molekule s atomom nemetala (NM). Halogenska veza definirana je za kut veze R-I...NM između 140° i 180° te za udaljenost I...NM manju ili jednaku zbroju van der Waalsovih radijusa za atome I i NM.

Vrsta donora	Broj podataka
jodbenzen	9
1,2-dijodbenzen	2
1,3-dijodbenzen	2
1,4-dijodbenzen	25
1,3,5-trijodbenzen	4

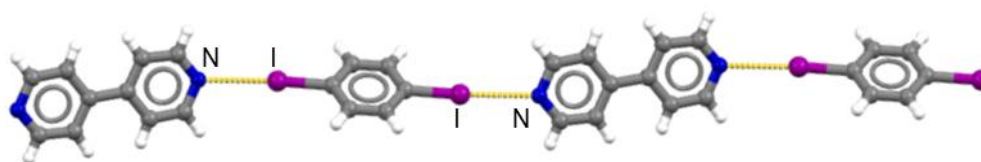
H. Uekusa i H. Sugiyama pripravili su 2018. godine dva kokristala 1,4-dijodbenzena te 1,3-dijodbenzena sa Schiffovom bazom izvedenom iz 3-aminopiridina i 5-bromsalicilaldehida.<sup>35</sup> U oba slučaja dobiveni su kokristali u omjeru 2 akceptora na 1 donor što je i očekivano sukladno ditopičnošću tih donora (slika 14). Jedini akceptorski atom u molekuli akceptora u oba slučaja je piridinski dušikov atom, dok hidroksilni kisikov atom ne ostvaruje halogensku vezu, a bromov atom sudjeluje u interhalogenom kontaktu tipa I s bromovim atomom iz druge molekule akceptora. Zanimljivo, u toj studiji ispostavilo se kako je kraća halogenska veza između atoma joda 1,3-dijodbenzena i piridinskog dušikovog atoma, no linearnija je veza u slučaju 1,4-dijodbenzena ( $\angle$  (C-I...N) = 176,3°), no za svega 0,1° što je unutar granica eksperimentalne pogreške U istom radu korišten je i donor 4,4'-dijod-1,1'-difenil gdje su svi motivi supramolekulskih interakcija isti kao i kod 1,2-dijodbenzena i 1,4-dijodbenzena, no kut C-I...N je nešto manji i iznosi 173,9°. Relativna skraćjenja tako iznose  $R.S.$  (N...I, 1,4-dijobenzen) = 13,0 %,  $R.S.$  (N...I, 1,3-dijobenzen) = 12,5 % te  $R.S.$  (N...I, 4,4'-dijod-1,1'-

difenil) = 12,9 % iz čega možemo zaključiti kako se radi o relativno dobrim donorima halogenske veze.



**Slika 14.** Motivi halogenske veze između molekula Schiffove baze izvedene iz 3-aminopiridina i 5-bromsalicilaldehida te donora halogenske veze: (a) 1,4-dijodbenzena, refkod: **ZEXJIY** i (b) 1,3-dijodbenzena, refkod: **ZEXJAQ**.

Izuzev diskretnih kompleksa kao što su sustavi prikazani na slici 14., ditopični jodbenzeni kao što je 1,4-dijodbenzen s akceptorima koji sadrže više od jednog akceptorskog mjesta u međusobno nasuprotnim položajima na molekuli kao što je primjerice 4,4'-bipiridin tvore polimerne motive (slika 15).

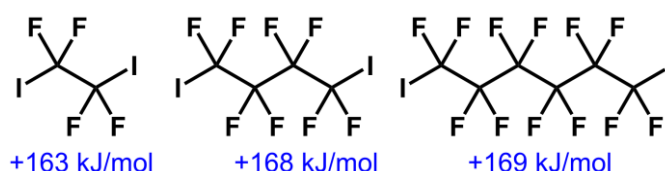


**Slika 15.** Motiv halogenske veze između molekule 4,4'-bipiridina i 1,4-dijodbenzena, sustav tvori polimerne lance, refkod: **QIHBAK**.

Relativno skraćenje veze I...N u sustavu na slici 15 iznosi 14,4 % što je nešto veće skraćenje nego u primjerima na slici 14. Kut C–I...N iznosi 176,0°.

## 2.4. Perfluorirani jodalkani

Uvođenje fluorovih atoma na potencijalne molekule donora dodatno uzrokuje anizotropnu raspodjelu elektronskog oblaka na samoj molekuli, a ujedno i na atomima donorima halogenske veze. Fluor tako djeluje kao elektron odvlačeća skupina.<sup>34</sup> C. B. Aakeröy i suradnici izračunali su mape potencijalne energije perfluoriranih alifatskih (slika 16) i aromatskih donora halogenske veze<sup>21</sup> iz čega se vidi kako su perfluorirani jodalkani relativno jaki donori halogenske veze te pariraju perfluoriranim jodiranim aromatima te vrstama s jodalkilnim fragmentima.<sup>34</sup>



**Slika 16.** Izračunate vrijednosti elektrostatskih potencijala na atomima joda (DFT – B3LYP/6-311+G\*\*,  $\rho_{\text{el}} = 0,002 \text{ au}$ ) za perfluorirane jodirane alifatske molekule. S lijeva na desno: tetrafluor-1,2-dijodetan, oktafluor-1,4-dijodbutan, dodekafluor-1,6-dijodheksan. Podaci preuzeti iz ref. 21.

Najveći skup podataka za supramolekulsku interakciju linearne halogenske veze iz pretrage baze odnosi se na molekulu donora oktafluor-1,4-dijodbutana sa 60 skupova podataka, a zatim slijede tetrafluor-1,2-dijodetan sa 38 skupova podataka (slika 8) te dodekafluor-1,6-dijodheksan sa 37 skupova podataka. Donori tetrafluor-1,4-dijodetan i oktafluor-1,4-dijodbutan lako su hlapljive tekućine pri uobičajenim laboratorijskim uvjetima ( $p \approx 1 \text{ atm}$ ,  $\vartheta \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dok je dodekafluor-1,6-dijodheksan krutina s talištem između  $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>36</sup> te je vrlo vjerojatno njihova upotreba iz toga razloga manje učestala iako se radi o dobrim donorima halogenske veze. Iz slike 16 vidljivo je kako su atomi joda oktafluor-1,4-dijodbutana (**ofib**) za  $5 \text{ kJ/mol}$  pozitivniji od atoma joda tetrafluor-1,2-dijodetana (**tfie**) što **ofib** čini nešto boljim donorom, te navedeno može biti razlog većeg broja podataka u bazi.

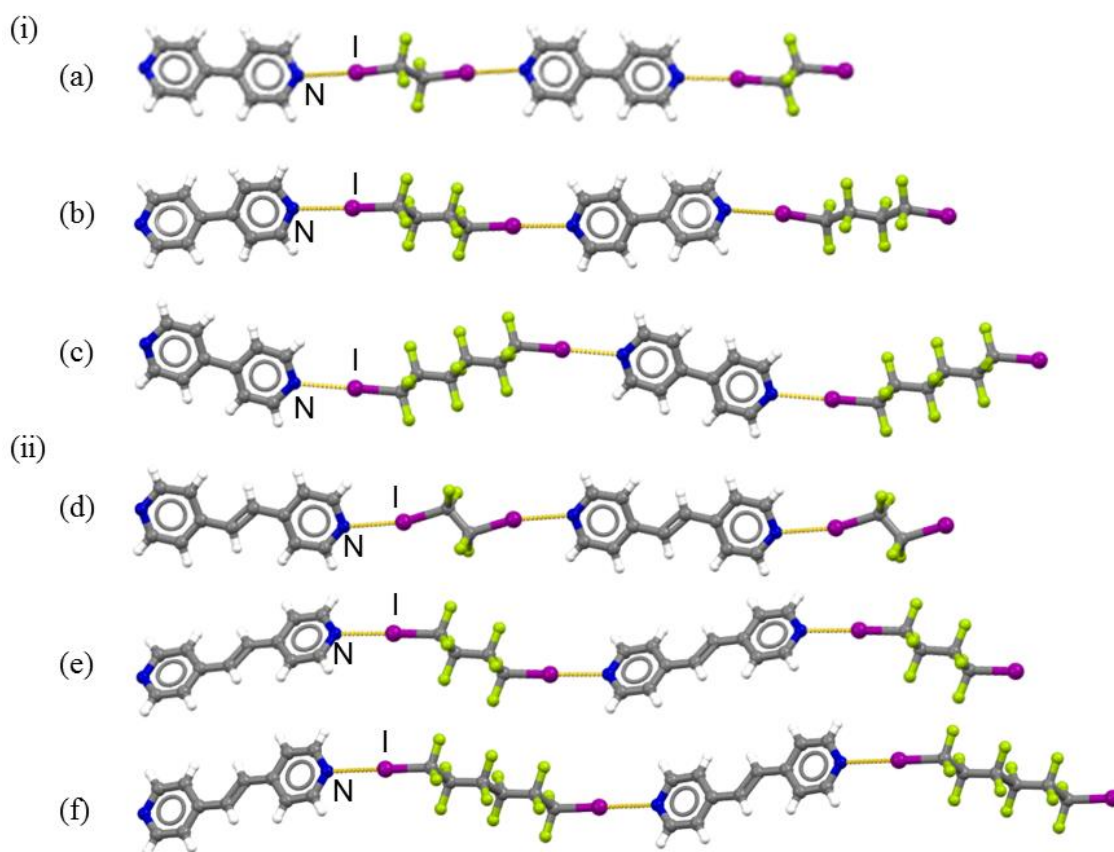
Zbog svoje ditopične prirode, i položaja atoma joda na krajevima ravnolančanih alkana, prethodno navedeni perfluorirani dijodalkani lako i učestalo tvore supramolekulske lančaste strukture u kojima su podjedinice povezane halogenskim vezama što se može zaključiti pretragom baze (slika 17).



**Tablica 2.** Parametri za supramolekulsku interakciju I $\cdots$ N u sustavu kokristala 4,4'-bipiridina i 4-(2-(piridin-4-il)vinil)piridina s tetrafluor-1,2-dijodetanom (**tfie**), oktafluor-1,4-dijodbutanom (**ofib**) te dodekafluor-1,6-dijodheksanom (**ddfih**).<sup>37</sup> Motivi prikazani na slici 16.

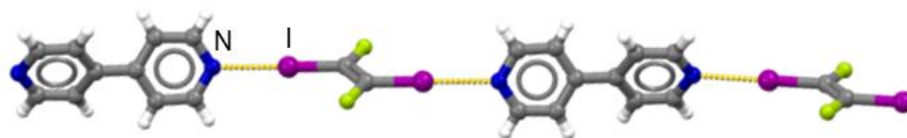
	4,4'-bipiridin			4-(2-(piridin-4-il)vinil)piridin		
	$d(I\cdots N) / \text{\AA}$	$\angle(C-I\cdots N) / ^\circ$	$R.S. / \%$	$d(I\cdots N) / \text{\AA}$	$\angle(C-I\cdots N) / ^\circ$	$R.S. / \%$
<b>tfie</b>	2,798	173,8	21,0	2,832	167,0	20,0
<b>ofib</b>	2,820	178,4	20,3	2,739	177,4	22,6
<b>ddfih</b>	2,839	177,5	19,8	2,790	177,1	21,2

Iz parametara u tablici 2 može se zaključiti kako se radi o linearnim supramolekulskim interakcijama s relativnim skraćenjima oko 20 % što nam govori kako se radi o vrlo dobrim donorima halogenske veze.



**Slika 17.** Supramolekulski lanci povezani halogenskom vezom u kokristalima: (i) 4,4'-bipiridina i (ii) 4-(2-(piridin-4-il)vinil)piridina s donorima: (a) tetrafluoro-1,2-dijodetanom, refkod: **ARUSAJ**; (b) oktafluoro-1,4-dijodbutanom, refkod: **ARURIQ**; (c) dodekafluoro-1,6-dijodheksanom, refkod: **QANRUS**, (d) tetrafluoro-1,2-dijodetanom, refkod: **ARUSEN**; (e) oktafluoro-1,4-dijodbutanom, refkod: **ARURUC** te (f) dodekafluoro-1,6-dijodheksanom, refkod: **BULKUQ**.

Za perfluorirane jodalkene, u bazi postoje samo 2 skupa podataka za njihov supramolekulski kontakt definiran kao linearna halogenska veza: to u obliku difluor-1,2-dijodetena u interakciji s 4,4'-bipiridinom (slika 18) te s *N,N,N',N'*-tetrametiletan-1,2-diaminom.



**Slika 18.** Motiv halogenske veze između molekula 4,4'-bipiridina i difluoro-1,2-dijodetena, refkod: MURFEK.

**Tablica 3.** Parametri za supramolekulsku interakciju  $I \cdots N$  u sustavu kokristala 4,4'-bipiridina s tetrafluoro-1,2-dijodetanom (**tfie**) i difluoro-1,2-dijodetenom. Motivi prikazani na slici 16a i slici 18.

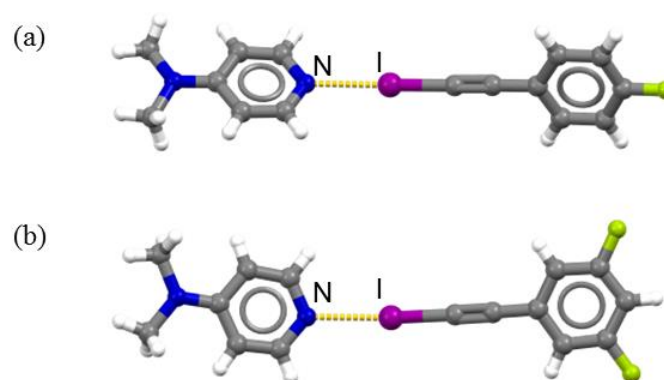
	$d(I \cdots N) / \text{Å}$	$\angle(C-I \cdots N) / ^\circ$	<i>R.S.</i> / %
<b>tetrafluor-1,2-dijodetan</b>	2,798	173,8	20,96
<b>difluor-1,2-dijodeten</b>	2,780	179,2	21,47

Usporedbom podataka prikazanih u tablici 3 za interakciju  $I \cdots N$ , gdje je N iz 4,4'-bipiridina, za sustave na slici 15 te na slici 17a, može se primijetiti kako je za istu molekulu akceptora uvođenjem dvostruke veze u molekulu donora (odnos tetrafluor-1,2-dijodetana i difluor-1,2-dijodetena) interakcija linearnija te je udaljenost  $I \cdots N$  kraća. To se i hipotetski nameće jer dvostruka veza, odnosno  $\pi$ -sustav dodatno odvlači elektrone čime uzrokuje veću anizotropiju elektronskog oblaka na atomima joda u molekuli.

Također, prema broju skupova podataka u bazi i prethodno opisanom efektu uvođenja fluorovih atoma na mjesto vodikovih u jodalkane, lako se zaključuje kako su perfluorirani jodalkani puno bolji donori od samih jodalkana. Dodatno, perfluoriramo li jodalkene donorska svojstva takvih molekula se povećavaju.

## 2.5. Perfluorirani aromati s jodalkilnim fragmentima

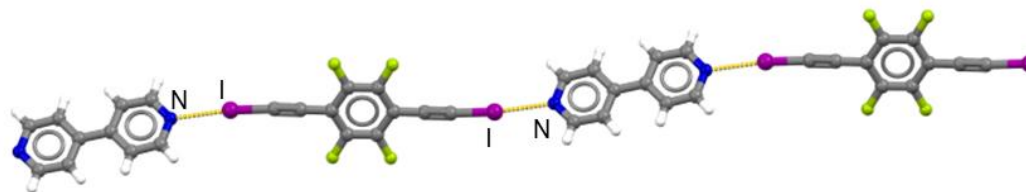
Za aromate s jodalkilnim fragmentima u CSD-u postoji 147 skupova podataka, od toga oko 30 % takvih donorskih molekula posjeduje atome fluora u neposrednoj blizini donorske skupine. Svega je 29 skupova podataka u kojima su prisutne potpuno perfluorirane donorske molekule sa svim atomima vodika izmijenjenim atomima fluora. Veliki broj podataka odnosi se na interakciju donorskog atoma joda iz jodalkilnog fragmenta s halogenidnim ionima, odnosno na soli. Kao najučestalija donorska molekula ove skupine donra je 1,3,5-trifluor-2,4,6-tris(jodetiril)benzen, zatim su tu pentafluor(jodetiril)benzen, 1,2,4,5-tetrafluor-3,6-bis(jodetiril)benzen i dr.



**Slika 19.** Motiv halogenske veze između molekule akceptora 4-(*N,N*-dimetilamino)piridina i molekula donora: (a) 1-fluor-4-(jodetiril)benzena, refkod: **NOGYUF** te (b) 1,3-difluor-5-(jodetiril)benzena, refkod: **NOGYOZ**.

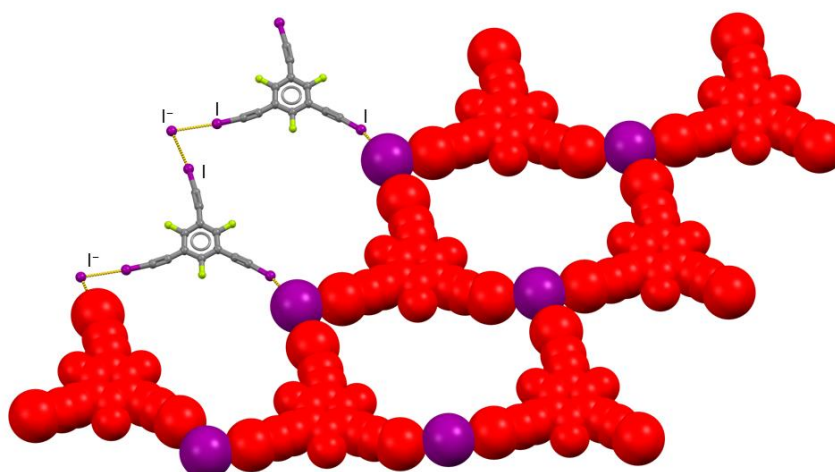
Na slici 19 prikazani su motivi halogenske veze s dva fluorirana donora halogenske veze s jodalkilnim fragmentom. Motivi su linearni s kutom C–I⋯N od oko 175° te udaljenostima I⋯N od 2,676 Å za motiv na slici 19a te 2,680 Å za motiv na slici 19b što su vrlo kratke halogenske veze s relativnim skraćenjima od 24,4 % odnosno 24,3 %. E. Bosch je 2013. godine izračunao elektrostatske potencijale na atomu joda za prethodno navedena dva donora te oni iznose 209 kJ/mol za monofluorirani donor te 224 kJ/mol za difluorirani donor čime pariraju perfluoriranim jodbenzenima te perfluoriranim jodalifatima.<sup>38</sup> C. B. Aakeröy i suradnici ustanovili su da uvođenje nitro skupina na mjesto fluorovih atoma kod donora kao na slici 19 dodatno poboljšava donorska svojstva molekule te je elektrostatski potencijal donorskih mjesta za 20–40 kJ/mol veći nego kod uobičajenih donora halogenske veze.<sup>39</sup>

Perfluorirani bis(jodetiril)benzeni kao i svi prethodno navedeni donori s akceptorima poput 4,4'-bipiridina tvore supramolekulske lance (slika 20), u ovom slučaju s velikim relativnim skraćanjem udaljenosti I...N od 21,5 % i kutom C–I...N od 173,5°.



**Slika 20.** Motiv halogenske veze između molekula 4,4'-bipiridina i perfluor-1,4-bis(jodetiril)benzena, refkod: **IMOREK**.

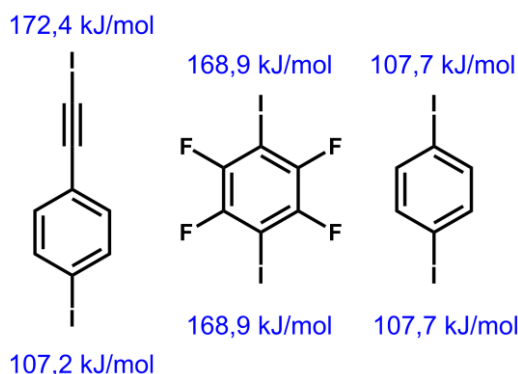
Velik broj motiva definiranih kao halogenske veze između ove vrste donora i halogenidnih iona može se pripisati tome da su anioni bolji akseptori halogenske veze od neutralnih molekula te ukoliko postoje u sustavu preferirano može doći do interakcije aniona i donorskog atoma.<sup>1,9,40</sup>



**Slika 21.** Prikaz povezivanja molekula donora 1,3,5-trifluor-2,4,6-tris(jodetiril)benzena (crveno obojane u kalotnom prikazu) s akceptorskim jodidnim ionima (ljubičasto obojeni u kalotnom prikazu) izgrađujući 2D mreže koje se pakiraju u slojevima. U šupljine koje grade slojevi i mrežne šupljine ulaze kationi protoniranog 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktana te molekule kloroforma tvoreći solvat. Refkod: **IFOHUI**.

## 2.6. Perfluorirani jodirani aromati

Perfluorirani jodirani aromati skupina su donora halogenske veze s linearnim motivom halogenske veze za koju je broj podataka u bazi najveći (slika 8). Jodirani aromati pokazali su se kao relativno dobri donori halogenske veze jer se uvođenjem atoma fluora umjesto vodikovih atoma značajno povećava donorska svojstva tih molekula. Usporedbom elektrostatskih potencijala različitih ditopičnih donora halogenske veze<sup>34</sup> perfluorirani jodaromat tetrafluor-1,4-dijodbenzen pokazao se kao vrlo dobar donor s jednom od najpozitivnijih vrijednosti potencijala (slika 22). Tako je donor tetrafluor-1,4-dijodbenzen i jedan od najpouzdanijih danas poznatih donora halogenske veze, te je zbog svojeg svojstva da je prilično stabilna krutina pri uobičajenim laboratorijskim uvjetima ( $p \approx 1 \text{ atm}$ ,  $\vartheta \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) često korišten donor halogenske veze.

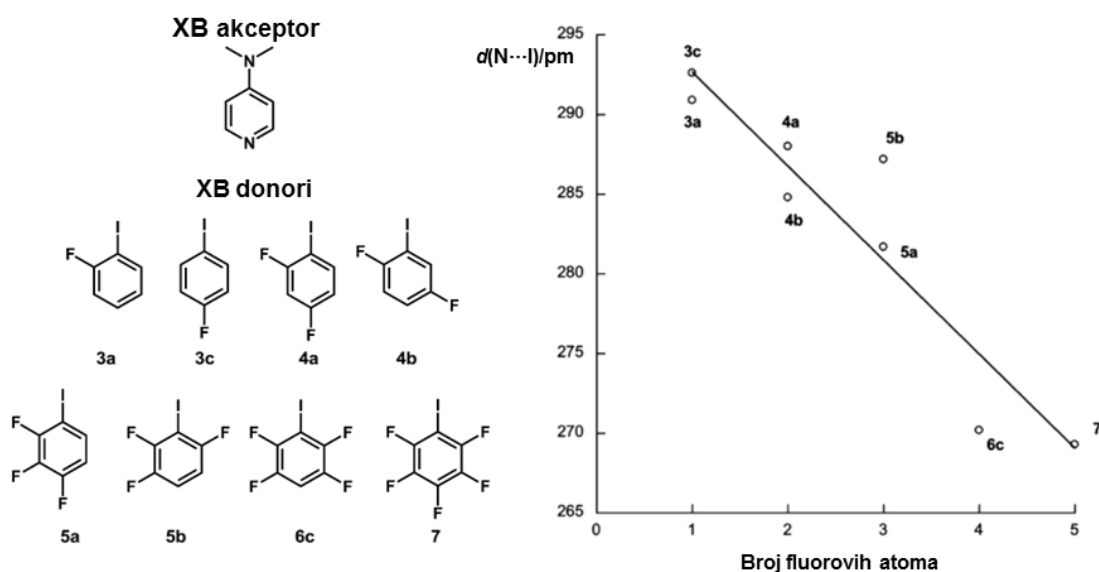


**Slika 22.** Elektrostatski potencijali donorskih mjesta na odabranim ditopičnim molekulama donora poredanih s lijeva na desno prema padu najviše vrijednosti potencijala na molekuli (DFT – B3LYP/6-311+G\*\*,  $\rho_{\text{el}} = 0,002 \text{ au}$ ). Podaci preuzeti iz ref. 34.

Kod politopičnih perfluoriranih jodiranih aromata vrijednosti elektrostatskih potencijala na svim donorskim atomima u molekuli bit će iste zbog simetričnosti tih molekula. Takvo svojstvo vrlo je korisno u dizajnu kokristala.

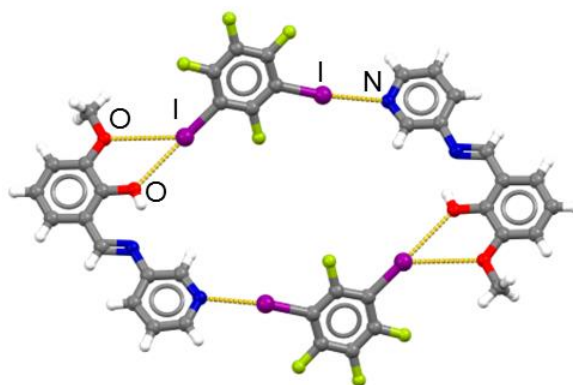
Broj atoma fluora na molekuli donora od velikog je značaja, a također na donorska svojstva utječe i pozicija fluorovih atoma u odnosu na donorski atom. Tako su D. W. Bruce i suradnici proveli studiju sa 8 različito fluoriranih jodbenzena u kokristalima s 4-(*N,N*-dimetilamino)piridinom te promatrali odnos udaljenosti  $\text{N}\cdots\text{I}$  o broju supstituiranih vodikovih atoma fluorovim atomima na molekuli jodbenzena (slika 23).<sup>41</sup> Utjecaj pozicije fluorovih atoma u odnosu na donorski atom joda je obrnuto proporcionalan udaljenosti, odnosno što je atom fluora bliže to je raspodjela anizotropnija te time i “ $\sigma$ -šupljina” veća, a potencijal pozitivniji. Broj atoma fluora je proporcionalan poboljšanju donorskih svojstva donorskog atoma, tj. više

susptituiranih vodikovih atoma na molekuli fluorovima uzrokuje poboljšanje donorskih svojstava. Isto vrijedi ukoliko bi se izvela supstitucija nitro skupinama.<sup>1</sup>

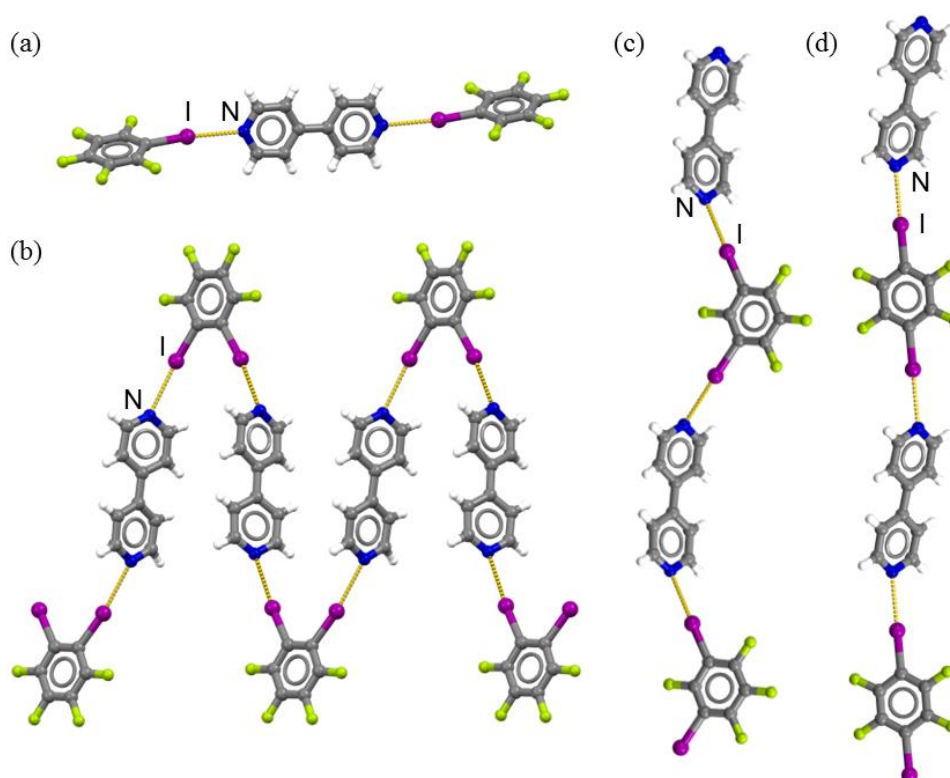


**Slika 23.** Strukturni prikazi donora halogenske veze i akceptora halogenske veze te dijagram ovisnosti udaljenosti N...I o broju supstituiranih vodikovih atoma fluorovim atomima na molekuli jodbenzena (preuzeto i prerađeno prema podacima iz ref. 41).

Kao i većina politopičnih donorskih vrsta, tako i politopični perfluorirani jodirani aromati imaju svojstvo da tvore motive halogenskih veza u obliku supramolekulskih lanaca ukoliko se radi o akceptorima s više akceptorskih mjesta (slika 25), no također, ukoliko geometrija i položaj to dozvoljavaju može doći i do nastanka diskretnih kompleksa (slika 24 i 25a) U primjeru na slici 24 može se primijetiti bifurkirana halogenska veza, odnosno veza gdje jedan donorski atom ostvaruje kontakt s dva različita kisikova atoma iz molekule akceptora.



**Slika 24.** Motiv halogenske veze između molekula tetrafluoro-1,3-dijodbenzena i Schiffove baze izvedene iz 3-aminopiridina i *orto*-vanilina, refkod: **NINSAH**.



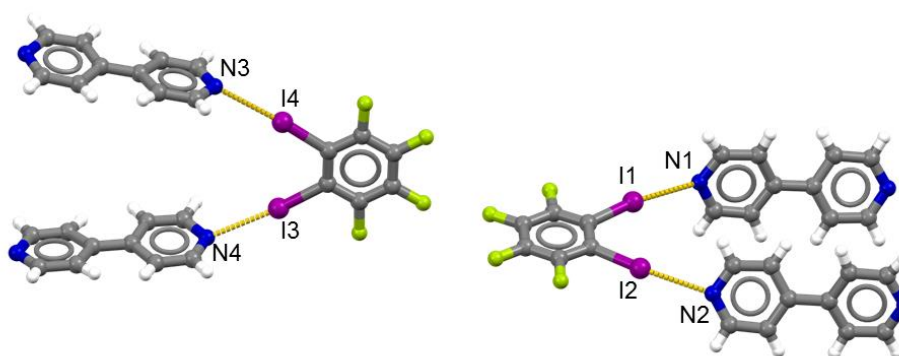
**Slika 25.** Motivi halogenske veze u kokristalima: 4,4'-bipiridina s donorima: (a) pentafluorjodbenzenom (**ipfb**), refkod: **NIKLIF**; (b) tetrafluor-1,2-dijodbenzenom (**12tfib**), refkod: **MIYKOU**; (c) tetrafluor-1,3-dijodbenzenom (**13tfib**), refkod: **SIMHAY**; (d) tetrafluoro-1,4-dijodbenzenom (**14tfib**), refkod: **QIHBEO**.

U primjerima na slikama 25a i 25c udaljenosti  $N \cdots I$  su tokom cijelog lanca stalne te su kutevi  $C-I \cdots N$  stalni. U primjeru (b) postoje dva tipa “cik-cak“ lanaca međusobno okomitih u slojevima te su kutevi i udaljenosti različiti i mijenjaju se periodički (tablica 4, slika 26).



**Tablica 4.** Parametri za supramolekulsku interakciju I⋯N u sustavu kokristala 4,4'-bipiridina s pentafluorjodbenzenom (**ipfb**), tetrafluoro-1,2-dijodbenzenom (**12tfib**), tetrafluoro-1,3-dijodbenzenom (**13tfib**) te tetrafluoro-1,4-dijodbenzenom (**14tfib**). Motivi prikazani na slikama 25 i 26.

		<i>4,4'-bipiridin</i>		
		$d(I\cdots N) / \text{Å}$	$\angle(C-I\cdots N) / ^\circ$	$R.S. / \%$
<b><i>ipfb</i></b>		2,834	174,2	19,9
	I1⋯N1	2,928	172,1	17,3
	I2⋯N2	2,958	175,4	16,4
<b><i>12tfib</i></b>	I3⋯N4	2,909	172,4	17,8
	I4⋯N3	2,964	176,2	16,3
<b><i>13tfib</i></b>		2,901	175,6	18,1
<b><i>14tfib</i></b>		2,851	177,3	19,5

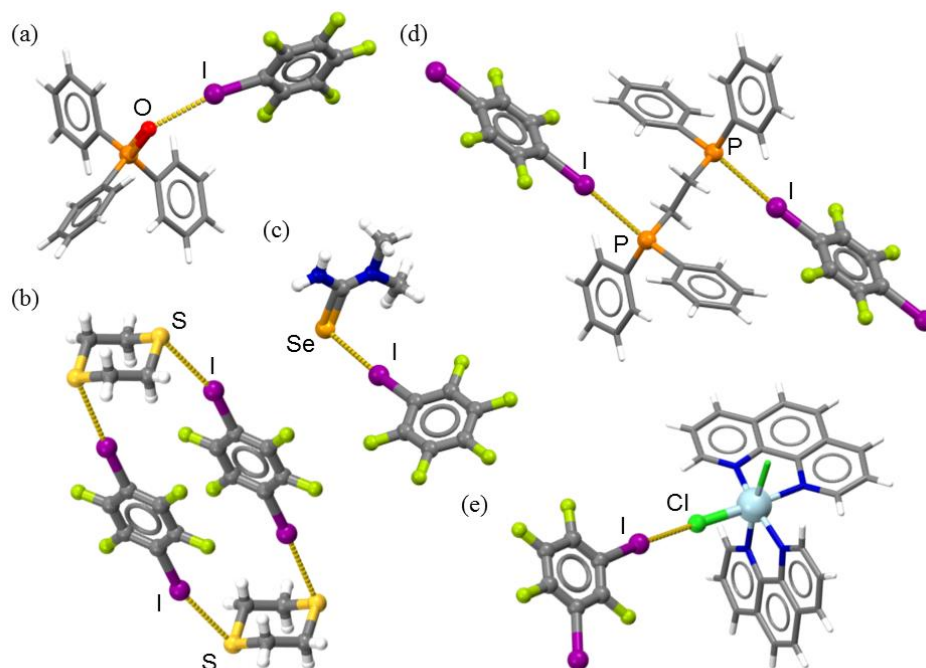


**Slika 26.** Motivi halogenske veze u kokristalu 4,4'-bipiridina i tetrafluoro-1,2-dijodbenzena, refkod: MIYKOU.

Usporedbom podataka iz tablice 4 s podacima iz tablice 2 i 3 te podacima za prikaze na slikama 15, 18 te 20 možemo primijetiti kako su s istim akceptorom najkraće i najlinearnije halogenske veze s perfluoriranim jodiranim alifatskim donorima te s perfluoriranim donorima s dvostrukim i trostrukim vezama u neposrednoj blizini donorskog jodovog atoma. Perfluorirani jodirani aromati imaju nešto manja skraćenja no može se primijetiti da je skraćenje veće što je kut između dvaju donorskih atoma joda na molekuli veći, tj. što su donorski atomi međusobno udaljeniji. Najmanje skraćenje je u slučaju prikazanom na slici 15 gdje se radi o skoro identičnom sustavu kao na slici 25d izuzev što su atomi vodika supstituirani fluorovim atomima što je još jedan pokazatelj kako ta supstitucija poboljšava donorska svojstva molekule donora.



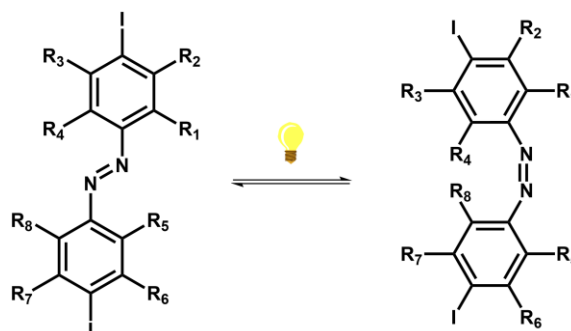
Osim s dušikom u bazi postoje brojni primjeri interakcije perfluoriranih jodiranih aromatskih donora s anionima, neutralnim atomima sumpora, kisika, fosfora, selenija,  $\pi$ -sustavima i sl. (slika 27)



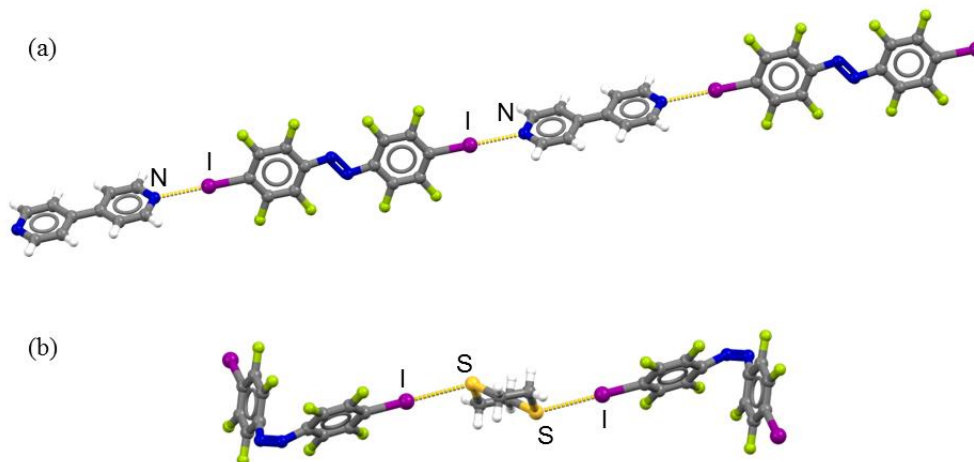
**Slika 27.** Motivi halogenskih veza u kokristalima; (a) trifenilfosfinoksida s pentafluorjodbenzenom, refkod: **ITEYUE**; (b) 1,4-ditiana s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, refkod: **ANUPIJ**; (c) *N,N*-dimetilselenouree s pentafluorjodbenzenom, refkod: **IKUCID**; (d) (etan-1,2-dii)bis(difenilfosfina) s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, refkod: **BUVLUC** te (e) dikloro-bis(1,10-fenantrolin)kobalta(II) s tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, refkod: **YEYKIZ**.

## 2.7. Perfluorirane jodirane azobenzenske vrste

Azobenzenske donorske vrste ponajviše su zanimljive zbog sposobnosti tvorbe potencijalnih fotoaktivnih sustava.<sup>42–44</sup> Kao takvi, donori tvore kokristale u kojima može doći do prijelaza molekule donora iz *cis* u *trans* formu i obratno pod utjecajem elektromagnetskog zračenja (slika 28). *Orto*-fluorirani i perfluorirani azobenzeni s atomima joda u *para* pozicijama pokazali su se kao vrlo dobri donorski elementi u supramolekulskoj kemiji u otopini i u čvrstom stanju u kombinacijama s neutralnim akceptorima poput lutidina, bpiridina, i ditiana.<sup>42–44</sup>



**Slika 28.** Shema prijelaza jodirane azobenzenske vrste iz *trans* u *cis* konformaciju pod utjecajem elektromagnetskog zračenja.



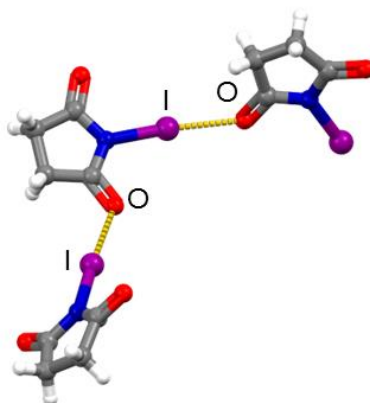
**Slika 29.** Motivi halogenske veze donora bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena s: (a) 4,4'-bipiridinom, refkod: **PINMEG** i (b) 1,4-ditianom, refkod: **SUWLIH**.

Primjer na slici 29a supramolekulski je lanac kao i kod ranije navedenih ditopičnih donora halogenske veze s 4,4'-bipiridinom, u ovom primjeru relativno skraćenje  $N\cdots I$  iznosi 20,5 %, a kut  $C-I\cdots N$  iznosi  $179,0^\circ$  što je vrlo linearna i snažna halogenska veza te parira prethodno navedenim primjerima.

## 2.8. *N*-jodirani imidi

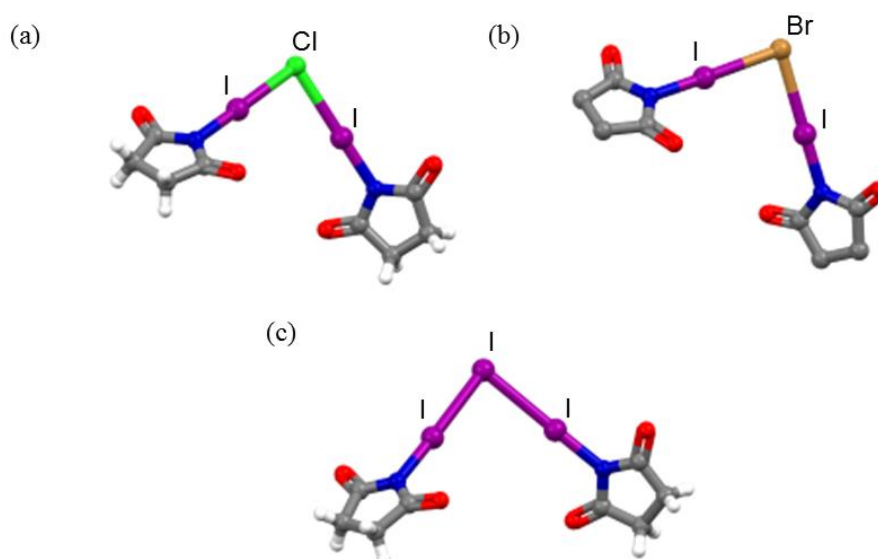
Najjače i najkraće opažene halogenske veze do sada, halogenske veze s *N*-jodiranim (*N*-halogeniranim) imidima kao donorima, posljedica su jake polarizacije halogena vezanog na dušik zbog utjecaja imidne skupine kao jake elektron-odvlačeće skupine.<sup>9</sup>

*N*-halogenirani imidi u kristalnim strukturama povezuju se halogenskim vezama između karbonilnih kisikovih atoma kao akceptora i atoma halogena kao donora. Relativno skraćenje, a time i jačina halogenske veze povećava se u nizu: Cl < Br < I te tako primjerice relativno skraćenje za *N*-jodsukcinimid (NIS) u jednokomponentnom kristalu iznosi 26 %.<sup>9,45</sup> Pretragom baze za *N*-jodsukcinimid utvrđeno je da postoji 21 skup podataka s linearnim motivom halogenske veze između joda i atoma nemetala i udaljenošću I...NM manjom ili jednakom sumi van der Waalsovih radijusa tih atoma. Za supramolekulsku interakciju s istim graničnim parametrima pretrage za *N*-jodsaharin dobiveno je 16 skupova podataka.



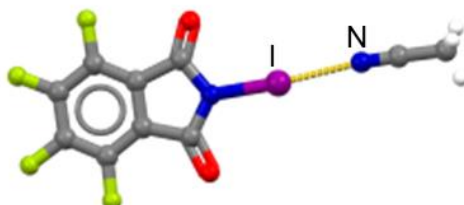
**Slika 30.** Motivi halogenske veze između molekula *N*-jodsukcinimida.

Već je spomenuto kako su anioni vrlo dobri akceptori halogenske veze. Koliko će neki anion biti dobar akceptor ovisi o naboju i veličini aniona, odnosno što su naboj i ion veći, ion je bolji akceptor.<sup>1,9,40</sup> Primjer koji ilustrira navedeno je sustav u kojem *N*-jodsukcinimid tvori halogensku vezu s Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup> ionima (slika 31).<sup>46</sup> S kloridnim ionom relativno skraćenje I...Cl<sup>-</sup> iznosi 22 %, za I...Br<sup>-</sup> iznosi 23 % kao i za I...I<sup>-</sup>.



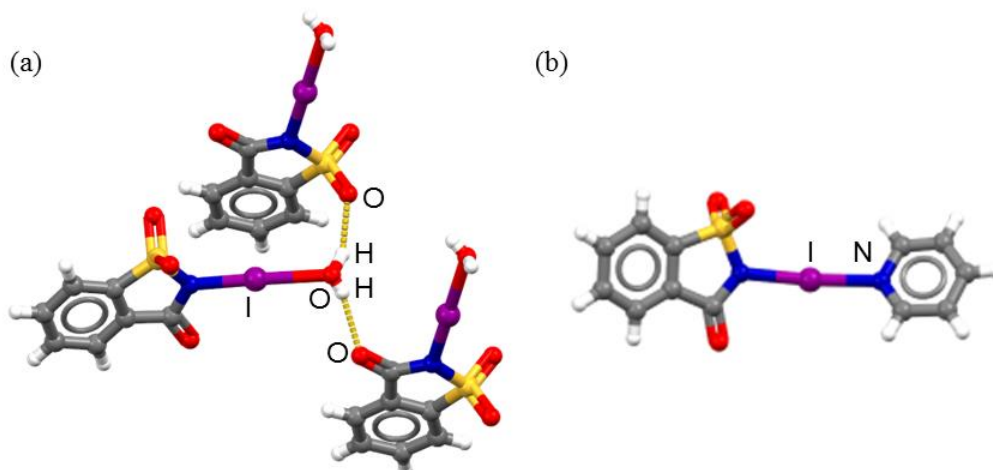
**Slika 31.** Motivi halogenskih veza *N*-jodsukcinimida s akceptorima: (a) kloridnim ionom, refkod: **WEZBAE**; (b) bromidnim ionom, refkod: **WEZBEI** i (c) jodidnim ionom, refkod: **WEZBIM**. (Zbog vrlo kratkih i linearnih halogenskih veza, program Mercury 2021.2.0 interakciju prikazuje kao kovalentnu vezu.)

U seriji *N*-jodiranih imida kao i kod ostalih donora postoje i perfluorirane varijante. Jedan takav primjer je i perfluorirani *N*-jodftalimid koji zbog perfluorirane okosnice može tvoriti jake halogenske veze (slika 32).<sup>9</sup>



**Slika 32.** Motiv halogenske veze između molekule perfluoriranog *N*-jodftalimida i molekule acetonnitrila. Relativno skraćenje između  $N \cdots I$  iznosi 26,6 %.

*N*-halogenirani saharini, odnosno *N*-bromsaharin i *N*-jodsaharin druga su grupa donora halogenske veze vrlo sličnih *N*-halogeniranim imidima te tvore vrlo linearne i jake halogenske veze. D. Dolenc i B. Modec su 2009. godine pripravili seriju kokristala s *N*-jodsaharinom te dokazali neke od najjačih halogenskih veza do sada.<sup>9,47</sup>



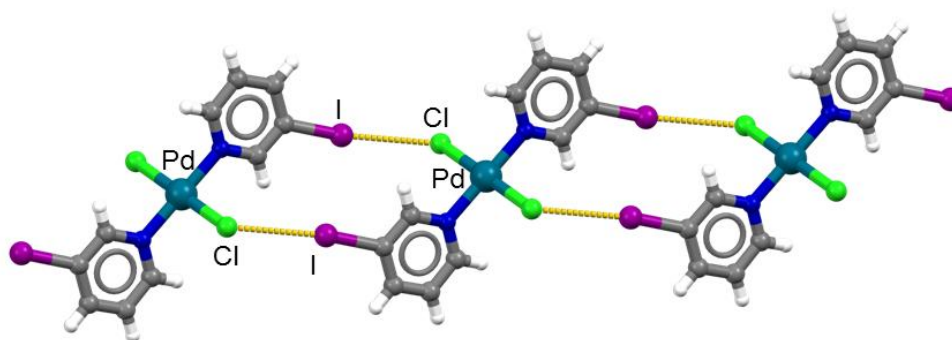
**Slika 33.** Motivi halogenskih veza u kokristalima *N*-jodsaharina s: (a) molekulama vode, refkod: **MUGCOH** i (b) piridinom, refkod: **MUGPAU**. (Zbog vrlo kratkih i linearnih halogenskih veza, program Mercury 2021.2.0 interakciju prikazuje kao kovalentnu vezu.)

Na slici 33 prikazane su vrlo jake halogenske veze, na prikazu (a) radi se halogenskoj vezi između donorskog atoma joda i kisika iz molekule vode te relativno skraćenje u odnosu na sumu van der Waalsovih radijusa tih atoma iznosi 30 %. Molekula vode u tom sustavu osim što sudjeluje kao akceptor halogenske veze, s oba vodikova atoma djeluje i kao donor vodikove veze. Na prikazu (b) donorski atom joda s piridinskim dušikovim atomom tvori halogensku vezu čija je udaljenost  $I\cdots N$  skoro jednaka kovalentnoj vezi  $I-N$ , odnosno relativno skraćenje iznosi čak 35,6 %.

## 2.9. Metalo-organski kompleksi s jodiranom periferijom

Za sustave s definiranom interakcijom između atoma nemetala i atoma joda koji je dio periferije metaloorganskog spoja, odnosno s linearnom halogenskom vezom gdje je udaljenost  $I \cdots NM$  manja ili jednaka sumi van der Waalsovih radijusa tih atoma, nije moguće napraviti preciznu pretragu baze kako bi se utvrdio broj takvih postojećih skupova podataka. Razlog tome su brojne vrste liganada s halogeniranom periferijom te nije moguće napraviti pouzdani sustav pretraživanja koji bi prikazao sve skupove podataka za navedeni tip supramolekulske interakcije.

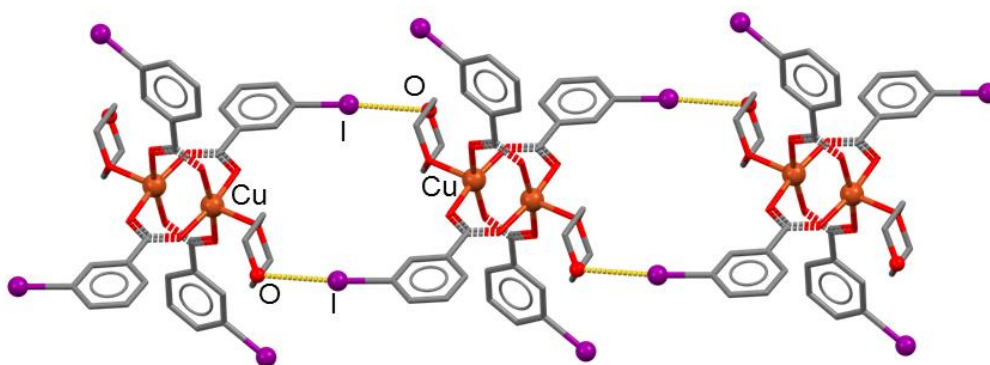
Metaloorganski spojevi koji sadrže atome halogena mogu biti i donori i akceptori halogenske veze, ovisno o tome kako je halogen vezan u kompleksu. Tako razlikujemo anorganski – akceptorski halogen, odnosno halogen direktno koordiniran na metalni centar i organski – donorski halogen, tj. halogen vezan na organsku molekulu koja je drugim, ne-halogenidnim atomima vezana na metalni centar.<sup>9,20</sup> Primjer takvog sustava prikazan je na slici 34 gdje su u kompleksu *trans*-dikloro-bis(3-jodpiridin)paladija(II) atomi klora akceptori halogenske veze, a atomi joda donori halogenske veze te tako tvore lanac. Relativno skraćenje za  $I \cdots Cl$  iznosi 9 % u odnosu na sumu vdW radijusa.<sup>48</sup>



**Slika 34.** Motiv halogenske veze u kompleksu *trans*-dikloro-bis(3-jodpiridin)paladija(II), refkod: RANTUW.

Osim s halogenima koordiniranim direktno na metalni centar, periferno vezani atomi joda mogu ostvarivati interakciju i s drugim akceptorima poput kisika (eterski, karbonilni), dušika, sumpora itd. Na slici 35 prikazan je primjer gdje se ostvaruje interakcija perifernog joda s dioksanskim kisikom, i koja je relativnog skraćjenja veze  $I \cdots O$  od 10,3 %.

Halogenska veza u metaloorganskim sustavima uglavnom je slaba sa skraćenjima ponekad manjima i od 5 % što se u nekim slučajevima pripisuje gustom slaganju molekula u kristalu.<sup>9</sup>



**Slika 35.** Motiv halogenske veze u kompleksu tetrakis( $\mu_2$ -3-jodbenzoato-0,0')-bis-(1,4-dioksan-O)-dibakar(II) dioksan solvata, refkod: **QOGGAV**. Radi preglednosti nisu prikazani vodikovi atomi i solvacijske molekule dioksana.

### § 3. ZAKLJUČAK

Jodirane organske molekule kao donori halogenske veze puno su bolji i pouzdaniji donori od njihovih analoga s bromom ili klorom. Uvođenjem joda kao relativno velikog atoma na imidne skupine, alkilne fragmente, perfluorirane okosnice alkana, alkena i aromata dolazi do značajnih polarizacija, odnosno anizotropije elektronskog oblaka tako vezanog atoma joda te su kao takvi sposobni tvoriti neke od najjačih i najlinearnijih halogenskih veza. Iz ovog literaturnog pregleda može se dobiti općeniti dojam koje skupine jodiranih organskih molekula su pouzdani donori halogenske veze te kao takvi pogodni gradivni elementi u kristalnom inženjerstvu molekulskih krutina, kokristala i kokristal soli.



## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
2. L. G. Wade ml., *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2017, str. 232.
3. D. Patkar, M. B. Ahirwar, S. R. Gadre, M. M. Deshmukh, *J. Phys. Chem. A*, **125** (2021) 8836–8845.
4. P. Politzer, J. S. Muray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
5. F. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **16** (1863) 239–244.
6. I. Remsen, J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **18** (1896) 90–95.
7. O. Hassel, C. Romming, *Q. Rev., Chem. Soc.* **16** (1962) 1–18.
8. G. Desiraju *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **85** (2013) 1711–1713.
9. R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.*, **9** (2013) 1617–1637.
10. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019), članak 61.
11. D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753.
12. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
13. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 5806–5812.
14. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063–3083.
15. V. Nemeč, Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
16. N. Bedeković, T. Piteša, M. Eraković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.*, **22** (2022) 2644–2653.
17. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **72** (2016) 171–179.
18. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 10431–10444.

19. L. Fotović, V. Stilinović, *CrystEngComm*, **22** (2020) 4039-4046.
20. L. Brammer, G. M. Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm*, **10** (2008) 1712–1727.
21. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 2662–2670.
22. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.*, **42** (2018) 10584–10591.
23. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1109–1118.
24. H. G. Löher, A. Engel, H. P. Josel, F. Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 1621–1627.
25. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Yu. Kukushkin, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 5565–5568.
26. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 249–255.
27. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 377–383.
28. T. Šeba, *Jodoform – zaboravljeni donor halogenske veze*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
29. T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, **15** (1961) 1429–1436.
30. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 749–754.
31. F. Akkerman, J. Buschmann, D. Lentz *et al.* *J. Chem. Cryst.*, **33** (2003) 969–975.
32. T. Dahl, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2851.
33. Y. V. TorubaeV, I. V. Skabitsky, *Z. Kristallogr.– Cryst. Mater.*, **235** (2020) 599–607.
34. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur.J.*, **19** (2013) 16240–16247.
35. H. Sugiyama, H. Uekusa, *CrystEngComm*, **20** (2018) 2144–2151.
36. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/473855> (datum pristupa 21. svibanj 2022.)
37. L. Catalano, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *J. Fluor. Chem.*, **196** (2017) 32–36.
38. E. Bosch, *Cryst. Growth Des.*, **14** (2013) 126–130.
39. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, M. Đaković, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 3853–3861.
40. P. Metrangolo, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**(2003), 215–222.
41. C. Präsang, A. C. Whitwood, D. W. Bruce, *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 5319–5326.

42. M. Saccone, G. Terraneo, T. Pilati, G. Cavallo, A. Priimagi, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acta Cryst. B*, **70** (2014) 149–156.
43. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, J. R. Vinden, N. Moitessier, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Comm.*, **52** (2016) 2103–2106.
44. E. Nieland, O. Weingart, B. M. Schmidt, *Beilstein J. Org. Chem.*, **15** (2019) 2013–2019.
45. K. Padmanabhan, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 88–92.
46. C. Svensson, J. Albertsson, L. Ebersson, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 1500–1502.
47. D. Dolenc, B. Modec, *New J. Chem.*, **33** (2009) 2344–2349.
48. F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 5979–5989.