

Strukturno i kvantno-kemijsko istraživanje bis(3-piridil)diiminâ kao akceptorâ halogenske veze

Piteša, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:036844>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-09**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Piteša

**STRUKTURNO I KVANTNO-KEMIJSKO
ISTRAŽIVANJE BIS(3-PIRIDIL)DIIMINÂ
KAO AKCEPTORÂ HALOGENSKE VEZE**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2018.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića te u Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Ivana Ljubića.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ) pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava* (IP-2014-09-7367).

Zahvale

Zahvaljujem se:

- mentorima doc. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću i dr. sc. Ivanu Ljubiću na prenesenom znanju, trudu uloženom u moje obrazovanje te na poticanju inovativnosti i samostalnosti u znanstvenom radu.
- doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću što mi je omogućio da se od ranih godina studija uključim u znanstveno-istraživački rad njegove grupe te da u istoj i izradim diplomski rad.
- Vinku, Katarini, Nikoli i Matei na pomoći pri korištenju difrakcijskih i termičkih instrumenata prilikom izrade ovoga rada.
- Mići P. na kvantnim razgovorima i suradnji prilikom osmišljavanja metode.
- svima iz labosa 108 na ugodnoj (ne)radnoj atmosferi u labosu i na zabavnim (ne)znanstvenim razgovorima uz kavu.
- svima iz ekipe Iza Bere na ugodnim druženjima, ispijanjima kave i podršci pri izradi (posebice pisanju) diplomskog rada.
- svim pivopijama iz SSHKD-a.
- svim kolegama na ugodnim trenutcima za vrijeme studija.
- legendicama Miji i Svili.
- mami, tati, bratu, nevisti, sestri, šunti i nećakinjama na svemu.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Halogenska veza u čvrstom stanju.....	3
2.1.1. Osnovna svojstva i važnost za kristalno inženjerstvo.....	3
2.1.2. Sustavi s halogenskom vezom u čvrstom stanju	5
2.1.3. Koegzistencija halogenskih veza.....	12
2.2. Kvantno-kemijski opis halogenske veze.....	14
2.2.1. Energijske komponente halogenske veze – adekvatna razina teorije.....	14
2.2.2. Analiza σ -šupljine	15
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Sinteza imina i kokristala	17
3.1.1. Sinteza imina.....	17
3.1.2. Sinteza jediničnih kristala kokristala.....	18
3.1.3. Mehanokemijska sinteza	19
3.2. Strukturna i fazna karakterizacija kokristala.....	19
3.2.1. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu.....	19
3.2.2. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku.....	20
3.3. Kvantno-kemijski izračuni.....	20
3.3.1. Optimizacija geometrije in solido	20
3.3.2. Generalni parametri neperiodičkih izračuna.....	21
3.3.3. Optimizacija geometrije in vacuo	21
3.3.4. Izračuni energija halogenskih veza.....	22
3.3.5. Populacijska i EDD analiza.....	24
3.4. Pretraga baze CSD.....	25
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Sinteza i difrakcijska analiza kokristala	26
4.2. Kristalne strukture kokristala	29
4.2.1. Kokristal $(14) \cdot (SB1)_2$	29
4.2.2. Kokristal $(14) \cdot (SB2)$	31
4.2.3. Kokristal $(13)_2 \cdot (SB1)$	32

4.2.4. Kokristal (13) ₃ (SB2)	34
4.2.5. Kokristal (135) ₂ (SB1)	36
4.2.6. Kokristal (135) ₄ (SB2)	38
4.3. Geometrijski opis halogenskih veza	42
4.4. Energijski, agonistički i antagonistički odnosi halogenskih veza	48
§ 5. ZAKLJUČAK	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	56
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	57
§ 8. DODATAK.....	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

STRUKTURNO I KVANTNO-KEMIJSKO ISTRAŽIVANJE BIS(3-PIRIDIL)DIIMINÂ KAO AKCEPTORÂ HALOGENSKE VEZE

Tomislav Piteša

Pripravljeno je i strukturno okarakterizirano šest novih kokristala politopičnih donora (triju polihalogeniranih benzenskih derivata) i akceptora (dvaju bis(3-piridil)diimina) halogenske veze. U svim kokristalima piridinski atom dušika bio je akceptor halogenske veze, dok je iminski to bio samo u tri. Uz to, u četiri kokristala prisutna je i halogenska veza čiji je akceptor negativno područje atoma joda (prsten oko kovalentne veze) povezanog halogenskom vezom s piridinskim atomom dušika. Pripravljene kokristale i halogenske veze okarakterizirani su i kvantno-kemijski te je ustanovljeno da je halogenska veza s piridinskim jača od one s iminskim atomom dušika kao akceptorom, kako u plinskoj fazi tako i u kokristalima. Također je objašnjena opažena razlika u supramolekulskom ponašanju donora, kao i dvojaka (donorsko-akceptorska) svojstva atoma joda u molekulama donora, otkrivajući dosad neopažene antagonističke i agonističke sprege među višestrukim halogenskim vezama.

(60 stranica, 44 slike, 8 tablica, 69 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, kristalno inženjerstvo, politopični donori i akceptori, teorija funkcionala gustoće

Mentori: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
dr. sc. Ivan Ljubić, viši znanstveni suradnik

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
 2. prof. dr. sc. Zlatko Mihalić
 3. doc. dr. sc. Gordan Horvat
- Zamjena: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Datum diplomskog ispita: 12. veljače 2018.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STRUCTURAL AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF BIS(3-PYRIDIYL)DIIMINES AS HALOGEN BOND ACCEPTORS

Tomislav Piteša

Six new cocrystals of polytopic halogen bond donors (three polyhalogenated benzene derivatives) and acceptors (two bis(3-pyridyl)diimines) were synthesized and structurally characterized. In all cocrystals, the pyridine nitrogen atom was a halogen bond acceptor, while imine nitrogen atom was acceptor in three of them. Also, in four cocrystals, halogen bond with negative region of iodide atom (involved in halogen bond with pyridine nitrogen atom) as acceptor site was present. The cocrystals and the halogen bonds were characterized by means of quantum-chemical calculations, revealing that the halogen bond with pyridine is stronger than the one with the imine nitrogen atom as the acceptor, both in the gas phase and the solid state. Observed differences in supramolecular behaviour of donors, as well as ambivalent (donor-acceptor) properties of iodine atom in the donor molecules, were elucidated, revealing so far unseen antagonistic and agonistic couplings between multiple halogen bonds.

(60 pages, 44 figures, 8 tables, 69 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: crystal engineering, density functional theory, halogen bonds, polytopic donors and acceptors

Mentors: dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
dr. Ivan Ljubić, Senior Research Associate

Reviewers:

1. dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
 2. dr. Zlatko Mihalić, Professor
 3. dr. Gordan Horvat, Assistant Professor
- Substitute: dr. Dominik Cinčić, Assistant Professor

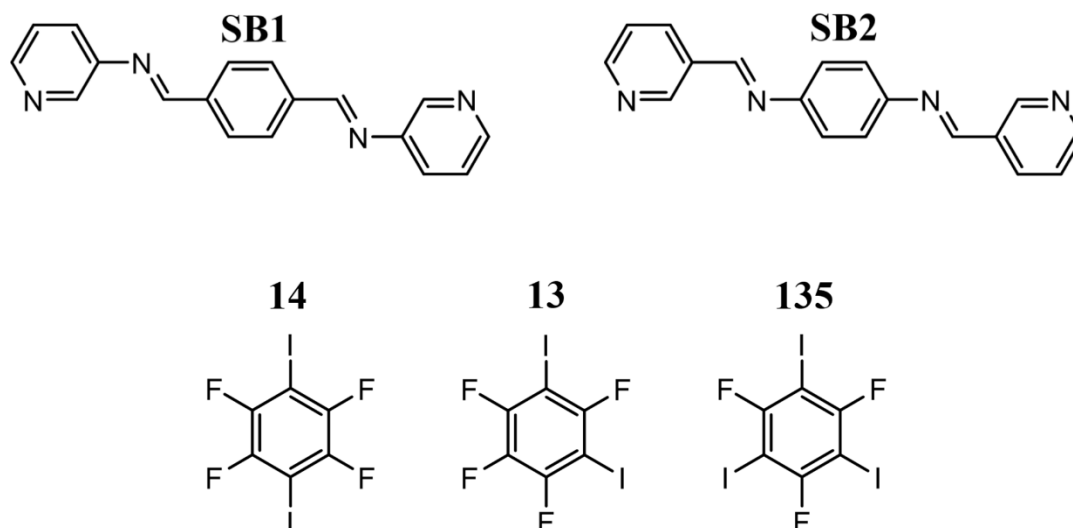
Date of exam: 12th February 2018.

§ 1. UVOD

Dizajn i sinteza materijala u čvrstom stanju sa željenim svojstvima glavni je cilj kristalnog inženjerstva. Budući da je većina zanimljivih svojstava čvrste tvari, npr. poroznost, vodljivost, topljivost i stabilnost, prvenstveno povezana s njezinom kristalnom strukturom, za ostvarivanje tog cilja neophodno je razumijevanje parametara koji određuju kakva će biti struktura produkta kristalizacije. Pri tomu najvažniju ulogu igraju međumolekulske interakcije kojima se molekule tvari povezuju prilikom nastanka čvrste faze. Uz to, najveći utjecaj na proces kristalizacije i njegov ishod imaju najjače među njima. Tako se vodikova veza, kao jedna od najjačih međumolekulskih interakcija ($E = 10 - 190 \text{ kJ mol}^{-1}$), proučava u ovom kontekstu već skoro cijelo stoljeće.^[1,2] Međutim, vrijednosti geometrijskih parametara vodikovih veza (posebice kut $D-H\cdots A^*$) značajno variraju od sustava do sustava te su stoga teško predvidive. Razlog tomu je to što je manjak elektronske gustoće (ρ_{el}) prisutan u svim smjerovima u okolini atoma vodika. Stoga kut vodikove veze može poprimiti vrijednosti u širokom rasponu, otprilike od 120° do 180° .^[3] S druge strane, u zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se proučava i halogenska veza, privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (donora halogenske veze) i regije molekule bogate elektronskom gustoćom (akceptora halogenske veze).^[4] Ova je interakcija po energiji slična vodikovoj vezi,^[5] a po predvidivosti strukture je kudikamo zahvalnija za kristalno inženjerstvo, budući da je manjak elektronske gustoće na kovalentno vezanom atomu halogena prisutan u relativno uskom području u produžetku kovalentne veze (tzv. σ -šupljina, vidi poglavlje 2.1.1). U istraživanjima halogenske veze velik se naglasak stavlja na proučavanje kompeticije različitih donora i akceptora, čije je razumijevanje neophodno za njezinu primjenu u praktičnom kristalnom inženjerstvu.

Cilj ovog rada je istražiti dva literaturno poznata bis(3-piridil)diimina (slika 1.3), izvedena iz 3-aminopiridina i tereftaldehida (**SB1**)^[6] te iz piridin-3-karbaldehida i *p*-fenilendiamina (**SB2**),^[7] kao potencijalne akceptore halogenske veze. U tu svrhu imini **SB1** i **SB2** kokristalizirani su s tri donora halogenske veze (slika 1.3): tetrafluor-1,4-dijodbenzenom (**14**), tetrafluor-1,3-dijodbenzenom (**13**) i trifluor-1,3,5-trijodbenzenom (**135**), a kristalne strukture dobivenih kokristala određene su metodom difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu.

* kut vodikove veze. D = donorni atom, H = atom vodika, A = akceptorni atom.



Slika 1.3. Strukturne formule korištenih politopičnih akceptora (**SB1** i **SB2**) i donora (**14**, **13**, i **135**) halogenske veze.

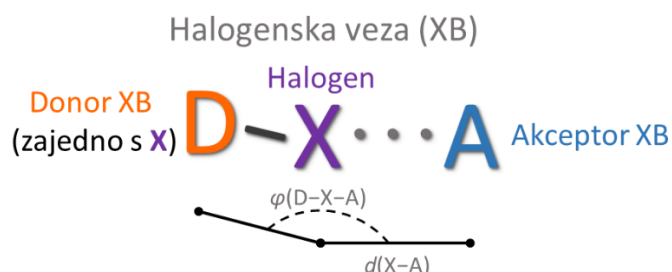
Pretpostavljeno je da će se akceptorskim mjestima pokazati piridinski (N_{py}) i iminski (N_{im}) atom dušika, ostvarujući $C-I\cdots N_{py}$ i $C-I\cdots N_{im}$ halogenske veze s atomima joda molekula donora. U skladu s tim, poseban naglasak u istraživanju stavljen je na proučavanje kompeticije atoma N_{py} i N_{im} molekula **SB1** i **SB2** kao akceptora halogenske veze te na koegzistenciju opaženih halogenskih veza u kokristalima. Kako bi se stekao uvid u jakost, prirodu i odnose opaženih halogenskih veza, dobivene kristalne strukture kokristala i opažene halogenske veze okarakterizirane su kvantno-kemijskim izračunima.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Halogenska veza u čvrstom stanju

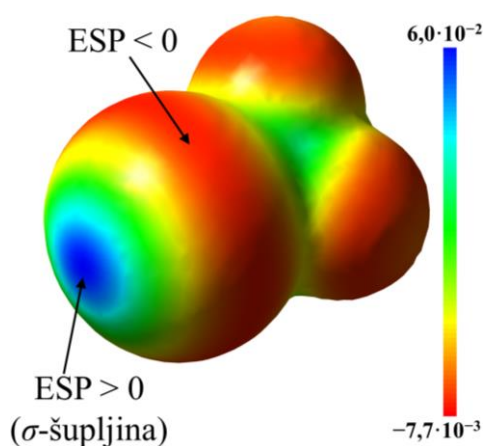
2.1.1. Osnovna svojstva i važnost za kristalno inženjerstvo

Kao što je već rečeno, halogenska veza (XB) privlačna je međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena u molekuli i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule.^[4] Pri tom, molekulu s kovalentno vezanim halogenom nazivamo donatorom, a nukleofil akceptorom halogenske veze (slika 2.1).



Slika 2.1. Shematski prikaz halogenske veze između donora D–X i akceptora A.

Razlog postojanja takve interakcije nejednolika je raspodjela elektronske gustoće (ρ_{el}), a time i elektrostatskog potencijala (ESP) atoma halogena u molekulama. Naime, atom halogena koji sudjeluje u kovalentnoj vezi polariziran je tako da se približno u produžetku kovalentne veze nalazi područje pozitivnog ESP-a (tzv. σ -šupljina^[8]), što je prikazano na slici 2.2.



Slika 2.2. Elektrostatski potencijal (ESP) u molekuli trifluorjodmetana mapiran na izoplohu elektronske gustoće ($\rho_{el} = 0.002$ a.u.), izračunate na razini teorije M06-2X^[9]/MidiX.^[10] Naznačeni su σ -šupljina i prsten negativnog ESP-a na atomu joda. Granične vrijednosti ESP-a na skali dane su u atomskim jedinicama.

Dakle, halogenska veza jest interakcija σ -šupljine atoma halogena i nekog nukleofilnog dijela molekule akceptora. U supramolekulskim reakcijama u kojima nastaje halogenska veza atom halogena se ponaša (po definiciji) kao Lewisova kiselina, dok se nukleofil ponaša kao Lewisova baza.* Nadalje, na slici 2.2 naznačeno je i područje negativnog ESP-a pozicionirano u prstenu oko kovalentne veze u kojoj sudjeluje atom halogena (joda), također karakteristično za atome halogena u molekulama. Zbog negativnog ESP-a to područje je nukleofilno, tj. atom halogena se u supramolekulskim reakcijama može ponašati i kao baza, tvoreći međumolekulsku interakciju s kiselim područjem druge (ili iste) molekule. Tako su poznati tzv. kontakti halogen-halogen tipa II, u kojima je ostvarena halogenska veza između σ -šupljine jednog i negativnog prstena drugog atoma halogena.^[11]

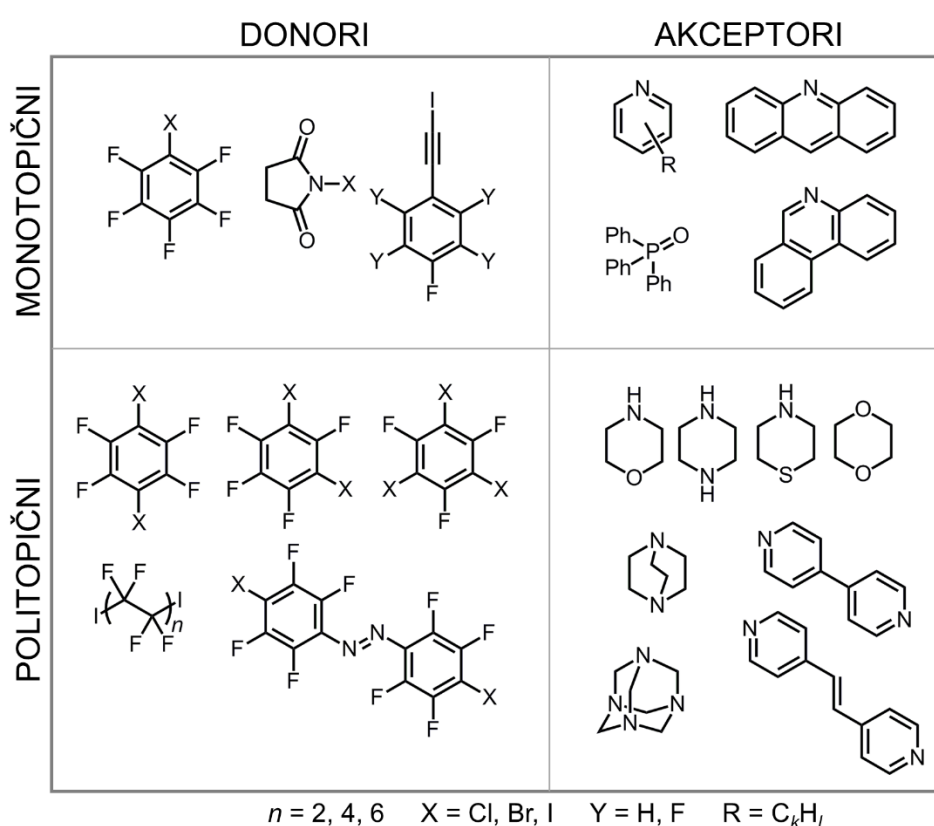
Osnovni parametri kojima se opisuje geometrija halogenske veze naznačeni su na slici 2.1, a to su duljina veze (udaljenost X–A) i kut veze (kut D–X–A). Duljina halogenske veze uglavnom je povezana s jakošću veze (jača veza je kraća),^[12] dok je kut halogenske veze povezan s veličinom i položajem σ -šupljine na atomu halogena.^[13] Dakako, na obje veličine utječu ostale interakcije u kojima sudjeluju molekule donora i akceptora u sustavu.

Energije halogenskih veza kreću se u rasponu od 5 do 150 kJ mol⁻¹,^[14] što ih po jakosti čini sličnima vodikovim vezama. Stoga halogenske veze (kao i vodikove) imaju velik utjecaj na smjer i ishod supramolekulskih reakcija te su u skladu s tim od velikog značaja za proučavanja brojnih kemijskih sustava i fenomena, ponajviše u kondenziranim fazama. Neki od njih su tekući kristali,^[15] gelovi^[16] i biološki sustavi.^[17,18] Međutim, halogenska veza svoju najveću upotrebu zasada pronalazi u kristalnom inženjerstvu jer, zajedno s vodikovom vezom, ima najveći utjecaj na proces kristalizacije tj. na njegov ishod.^[14] Stoga je jedan od većih ciljeva kristalnog inženjerstva današnjice istražiti i shvatiti obrasce po kojima halogenske veze nastaju u čvrstom stanju te na temelju njih unaprijediti metode dizajna materijala s ciljanim svojstvima. U skladu s tim, provode se brojna istraživanja halogenskih veza na modelnim sustavima u čvrstom stanju. Najčešće su to višekomponentni kruti sustavi (tzv. kokristali) koji sadrže molekule donora i akceptora povezane halogenskom vezom. Sintezom i analizom takvih sustava dolazi se do informacija o halogenskoj vezi, neophodnih za praktično korištenje iste u kristalnom inženjerstvu.

* U nastavku ovog rada, pojmovi *kiselina* i *baza* odnose se na Lewisove kiseline i baze.

2.1.2. Sustavi s halogenskom vezom u čvrstom stanju

U kristalnom inženjerstvu najčešće korišteni donori halogenske veze su halogenirani derivati ugljikovodika (benzena i alifatskih ugljikovodika), dok su često korišteni akceptori halogenskih veza bitno raznolikiji: brojni piridinski derivati, amini, imini, karbonilni spojevi, alkoholi itd. Ovisno o broju potencijalnih donorskih odnosno akceptorskih mjesta (uglavnom atoma, ali ne nužno) u molekuli, donore i akceptore halogenske veze dijelimo na monotopične (jedno donorsko/akceptorsko mjesto) i politopične (više donorskih/akceptorskih mjesta). Strukturne formule nekih od najčešće korištenih donora i akceptora u takvim istraživanjima prikazane su na slici 2.3.



Slika 2.3. Strukturne formule najkorištenijih modelnih donora i akceptora halogenske veze, podijeljenih na monotopične i politopične.

Iako proučavanje kokristala monotopičnih donora i akceptora nudi brojne informacije o fundamentalnim svojstvima halogenskih veza, danas se češće proučavaju kokristali donora i akceptora od kojih je barem jedan politopičan, iz barem triju razloga: kokristali monotopičnih su poprilično istraženi; strukturni motivi u kokristalima politopičnih su bitno zanimljiviji za potencijalnu primjenu (dizajn poroznih materijala, supramolekulskih polimera i slično);

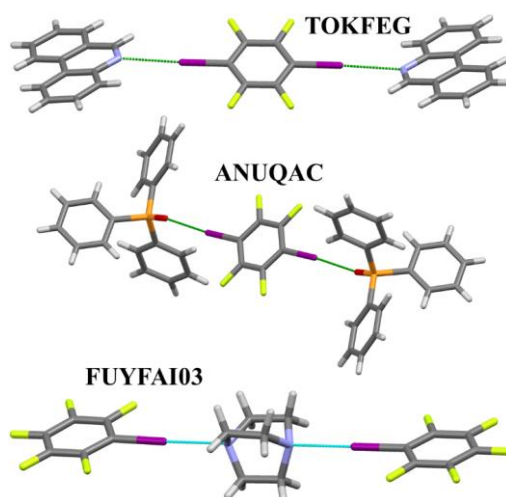
prilikom kokristalizacije asimetričnih politopičnih donora i akceptora doći će do kompeticije među halogenskim vezama, čije je razumijevanje bitna stavka za kristalno inženjerstvo.

Prilikom kokristalizacije monotopičnih donora i akceptora redovito nastaju diskretne supramolekule povezane halogenskom vezom, koje se dalje međusobno povezuju drugim interakcijama u kokristalu. Tako su pripremljeni brojni kokristali ovoga tipa. Neki od njih su kokristali pentafluorjodbenzena i 2,6-dimetilpiridina,^[19] pentafluorjodbenzena i akridina^[20] te 4-fluor-1-(jodetinil)benzena i *N,N*-dimetil-4-aminopiridina.^[21] Kao što je već rečeno, iako sadrže jednu halogensku vezu, analizom struktura takvih kokristala može se doći do vrijednih informacija o svojstvima i prirodi halogenskih veza. Tako su Stilinović i suradnici^[5] sintetizirali i detaljno proučili kokristale *N*-halogensukcinimida i brojnih 4-supstituiranih piridina u kojima su molekule donora i akceptora povezane $N-X \cdots N_{py}$ halogenskom vezom u diskretne supramolekule. Na primjeru tih kokristala između ostalog je pokazano da energija halogenske veze linearno korelira s umnoškom parcijalnih naboja piridinskog atoma dušika (akceptora) i atoma halogena (donora), iz čega je zaključeno da se halogenska veza u danom području energija ponaša slično elektrostatskoj interakciji točkastih naboja.

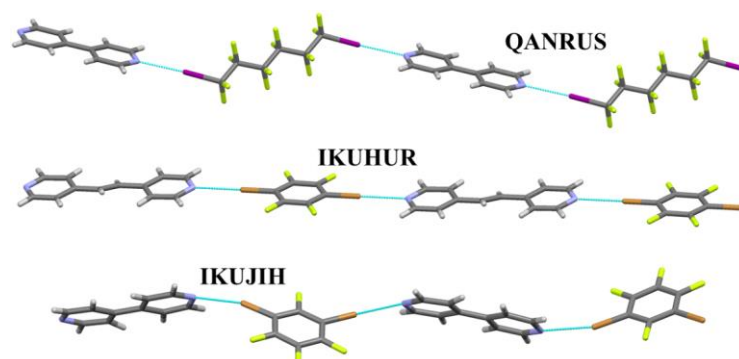
Slično monotopičnim donorima i akceptorima, simetrični ditopični donori i monotopični akceptori (i obrnuto) također redovito kokristaliziraju povezujući se u diskretne supramolekule (u ovom slučaju jedne molekule donora i dviju molekula akceptora i obrnuto), u kojima su prisutne dvije halogenske veze. U tu skupinu spadaju kokristali ditopičnog donora tetrafluor-1,4-dijodbenzena i monotopičnih akceptora trifenilfosfin-oksida^[22] odnosno fenantridina^[23] te ditopičnog akceptora 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana i monotopičnog donora *N*-jodsukcinimida^[24] (slika 2.4).

S druge strane, simetrični ditopični donori i simetrični ditopični akceptori redovito kokristaliziraju u molarnom omjeru 1:1, pri čemu se molekule donora i akceptora naizmjenično povezuju u lance. Neki od njih su: (oktafluor-1,8-dijodoktan)•(4,4'-bipiridin),^[25] (tetrafluor-1,4-dibrombenzen)•(1,2-bis(4-piridil)eten)^[26] i (tetrafluor-1,3-dibrombenzen)•(4,4'-bipiridin)^[26] (slika 2.5). Analogni strukturni motiv sadrži i kokristal tetrafluor-1,4-dijodbenzena i 1,10-fenantrolin-5,6-diona.^[27] Iako je akceptor u ovom kokristalu formalno tetratopičan (dva atoma kisika i dva atoma dušika), jedan atom joda stvara halogensku vezu istovremeno s dva atoma kisika odnosno dušika (tzv. bifurkiranu halogensku vezu). Uz to, motiv lanca sadrže i kristalne strukture nekih jednokomponentnih sustava s halogenskom vezom, čije molekule sadrže i donorsko i akceptorsko mjesto. Primjeri takvih spojeva su tetrafluor-4-jodbenzaldehyd^[28] i 1-

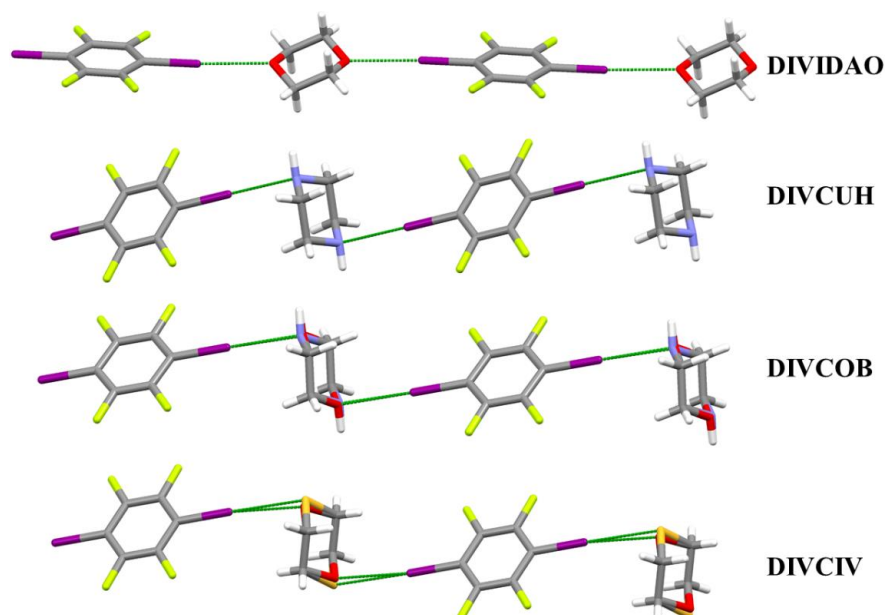
cijanotetrafluor-4-jodbenzen.^[29] Ovakvo povezivanje molekula ditopičnih donora i ditopičnih akceptora (i monotopičnih amfoternih molekula) intuitivno je te su stoga ovi (ko)kristali izvrsni primjeri „lako“ predvidivog ostvarivanja halogenske veze u čvrstom stanju. U tom su kontekstu Cinčić i suradnici^[30] pripravili i strukturno okarakterizirali seriju kokristala tetrafluor-1,4-dijodbenzena s 1,4-heterocikličkim cikloheksanskim derivatima (dioksan, piperazin, morfolin i tioksan). Svi navedeni kokristali bili su izostrukturalni, tj. svi su očekivano sadržavali lance naizmjenično povezanih molekula donora i akceptora kao temeljne strukturne motive (slika 2.6). Time je pokazano da je ostvarivanje halogenskih veza u ovakvim sustavima topološki relativno neovisno o akceptorskom (O, N ili S) atomu, što je vrijedna informacija za kristalno inženjerstvo.



Slika 2.4. Prikaz diskretnih supramolekula ditopičnih (monotopičnog) donora i monotopičnih (ditopičnog) akceptora u njihovim kokristalima 2:1 (**TOKFEG**^[23]: fenantridin i tetrafluor-1,4-dijodbenzen, **ANUQAC**^[22]: trifenilfosfinoksid i tetrafluor-1,4-dijodbenzen, **FUYFAI03**^[24]: 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan i pentafluorjodbenzen).

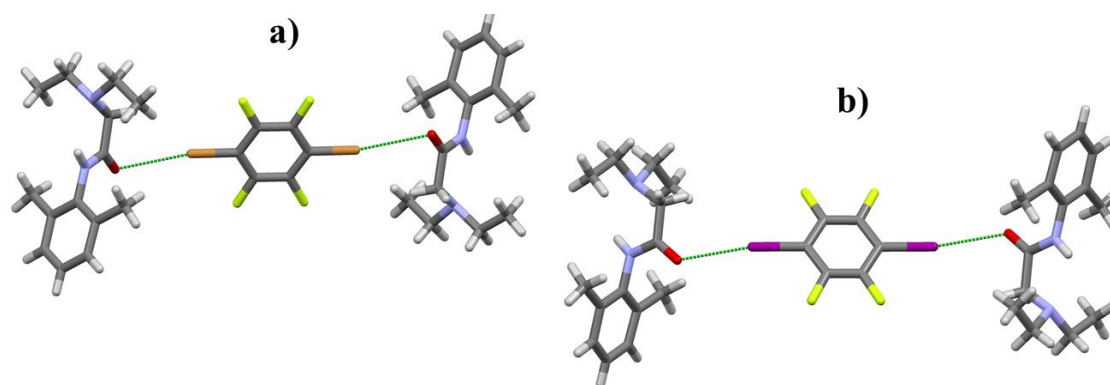


Slika 2.5. Prikaz strukturnog motiva lanca u kokristalima (**QANRUS**^[25]: oktafluor-1,8-dijodoktan i 4,4'-bipiridin, **IKUHUR**^[26]: tetrafluor-1,4-dibrombenzen i 1,2-bis(4-piridil)eten, **IKUJIH**^[26]: tetrafluor-1,3-dibrombenzen i 4,4'-bipiridin) simetričnih ditopičnih donora i akceptora.



Slika 2.6. Topološki izostrukturalni kokristali tetrafluor-1,4- dijdobenzena i dioksana (**DIVIDAO**), piperazina (**DIVCUH**), morfolina (**DIVCOB**) te tioksana (**DIVCIV**). Molekule akceptora u kokristalima s morfolinom i tioksanom su u strukturalnom neredu.^[30]

S druge strane, povezivanje nesimetričnih politopičnih donora i akceptora halogenskom vezom je bitno manje predvidivo.^[14] To je posljedica kombinacije kompeticije različitih halogenskih veza (i ostalih međumolekulskih interakcija) te težnje sustava ka ostvarivanju stabilnog kristalnog pakiranja, uvjetovanog ne samo ostvarivanjem što jačih halogenskih veza nego i kompaktnih strukturalnih motiva. Razumijevanje takvih fenomena i parametara vezanih uz stabilnost kristalnih faza danas je poprilično ograničeno. Unatoč tomu, neka saznanja o kompeticiji različitih halogenskih veza postoje. Za početak, primijećeno je^[31] da se kompeticija halogenskih veza načelno uklapa u otprije znane principe,^[32] opažene uglavnom za vodikove veze – najjači donor se povezuje s najjačim akceptorom pa se povezuju sljedeći po jačini, ako je moguće (npr. ako nije sterički ili konformacijski onemogućeno). Taj pristup prilikom analize kristalnih strukturala pripravljenih kokristala korišten je i u ovom radu. U tom kontekstu, primjer kokristala (2-jodetil)benzena i ditopičnog akceptora morfolina,^[33] u kojem je ostvarena isključivo halogenska veza C–I...N_{amin}, a ne C–I...O_{eter}, sugerira da je aminski atom dušika jači akceptor halogenske veze od eterskog atoma kisika. S druge strane, kokristali lidokaina i tetrafluor-1,4-dihalobenzena^[34] (slika 2.7) na analogan način sugeriraju da je karbonilni atom kisika jači akceptor halogenske veze od amidnog atoma dušika.



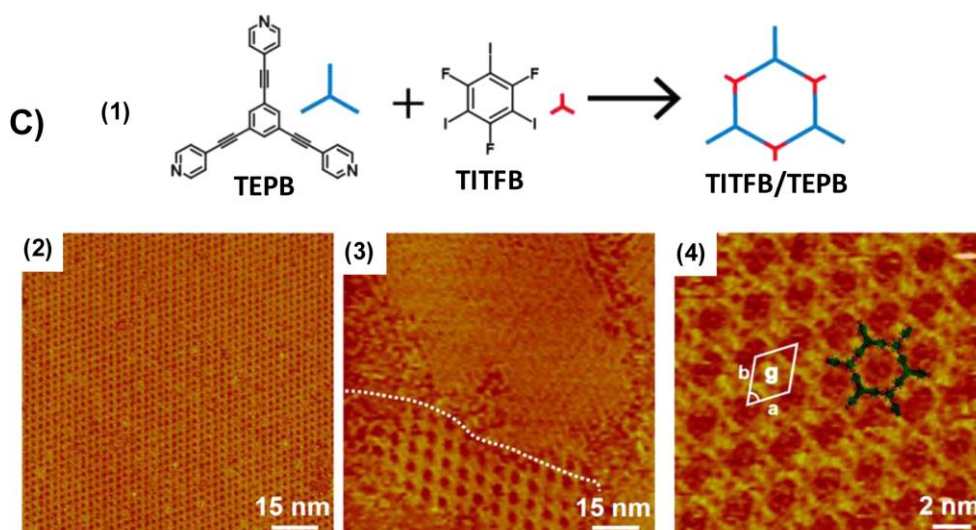
Slika 2.7. Supramolekule prisutne u kristalnim strukturama kokristala lidokaina i a) tetrafluor-1,4-dibrombenzena te b) tetrafluor-1,4-dijodbenzena.

Što se tiče kompeticije donora halogenske veze, kokristal 4-jod-1-(jodetil)benzena i 4-fenilpiridina^[31] po istom pravilu pokazuje da je jod vezan za etinilnu skupinu jači donor nego jod vezan za benzenski prsten, budući da se N_{py} selektivno veže samo na etinilni atom joda, dok fenilni atomi joda tvore kontakte $I \cdots I$.

Kao što je pokazano ovim primjerima, ponekad se iz obrazaca ostvarivanja halogenskih veza opaženih na relativno malom skupu kemijskih sustava (npr. 10-20 kokristala) mogu izvesti brojni zaključci vezani uz prirodu i kompeticiju halogenskih veza. Međutim, statistički gledano, pouzdaniji zaključci bi se trebali moći izvesti analizom obrazaca opaženih na većem skupu sustava. U tu se svrhu uglavnom koriste podaci o kristalnim strukturama brojnih sustava, pohranjeni u bazi kristalografskih podataka *Cambridge Structural Database (CSD)*,^[35] koja sadrži kristalne strukture većine poznatih krutina s kovalentnom vezom C–H. Njezinom pretragom otkriveni su brojni obrasci nastajanja vodikovih veza,^[36–38] ali i neki vezani uz halogenske veze.^[39,40] Unatoč tomu, proučavanje obrazaca po kojima halogenske veze u čvrstom stanju nastaju još je u fazi „prikupljanja podataka“ te se upravo stoga pripremaju i analiziraju opisani kokristali. Paralelno s ovakvim pristupom, relativna jakost donora i akceptora halogenske veze u nekom sustavu procjenjuje se usporedbom izračunatog elektrostatskog potencijala u blizini atoma od interesa.^[31,41] Kombinacijom ovih dvaju pristupa, kristalno inženjerstvo se približava svom konačnom cilju u kontekstu halogenske veze – predviđanju strukture (i po mogućnosti svojstava) krute faze s prisutnom halogenskom vezom prije sinteze i analize tvari, tj. dizajnu materijala sa željenim svojstvima iz poznavanja obrazaca po kojima se halogenske veze ponašaju.

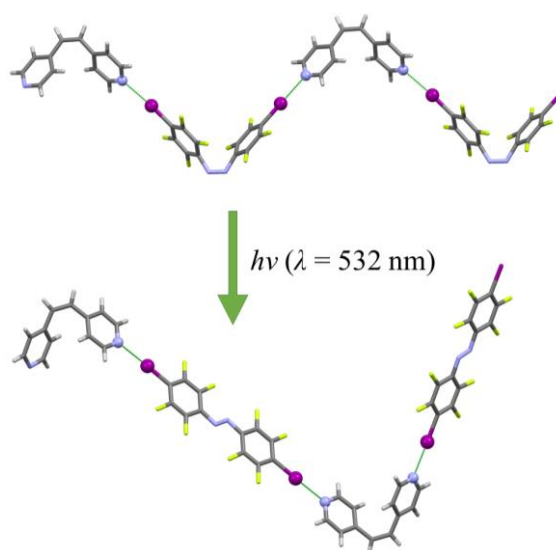
Koristeći prikupljena znanja o halogenskoj vezi, već su pripremljeni i neki kruti sustavi s potencijalnom primjenom. Tako su Jang i suradnici pripremili poroznu 2D-mrežu kokristala

tritopičnog donora trifluor-1,3,5-trijodbenzena i tritopičnog akceptora 1,3,5-tris(4-piridiletinil)benzena na površini grafita, u kojoj su molekule donora i akceptora povezane halogenskim vezama u motiv saća^[42] (slika 2.9). To istraživanje polučilo je razrađenom metodologijom za ciljanu manipulaciju molekulama donora i akceptora halogenske veze s ciljem postizanja halogenskih veza željene strukture i topologije.



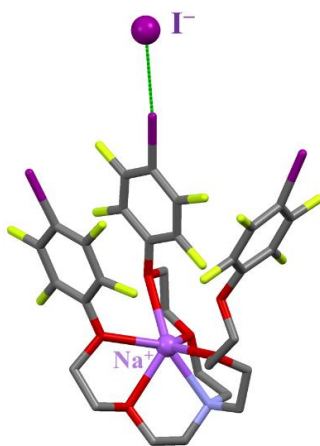
Slika 2.9. Shematski prikaz nastajanja kokristala trifluor-1,3,5-trijodbenzena i 1,3,5-tris(4-piridiletinil)benzena (1), STM slike kokristala na površini grafita s različitim rezolucijama (2) i (4) te STM slika kokristala s djelomično zaostalim motivom TEPB-a (3).^[42] Preuzeto iz ref [14].

Nadalje, Friščić i suradnici su sintetizirali, strukturno okarakterizirali te ispitali fotomehanička svojstva kokristala *cis*-1,2-bis(4-piridil)etena i *cis*-oktafluordijoddiazodibenzena.^[43]



Slika 2.10. Lanci molekula donora i akceptora u kokristalima (*cis*-oktafluordijoddiazodibenzen)•(*cis*-1,2-bis(4-piridil)eten) i (*trans*-oktafluordijoddiazodibenzen)•(*cis*-1,2-bis(4-piridil)eten).^[43]

U tom kokristalu oblika iglice, molekule ditopičnih donora i akceptora su očekivano povezane u lance. Međutim, ti su lanci cik-cak oblika zbog *cis*-stereokemije C=C i N=N veza u molekulama akceptora i donora (slika 2.10). Osvjetljavanjem kristala laserskim zračenjem valne duljine 532 nm molekule donora izomeriziraju (prelaze iz *cis* u *trans* stereoizomer) pri čemu halogenske veze C–I \cdots N_{py} i topološka struktura kokristala ostaju očuvane. To pak na molekularnoj razini dovodi do dvostruko rijeđe promjene smjera lanca (slika 2.10), a time i do promjene morfologije kristala na način da se igličasti kristal savija. Budući da na kristale ovoga tipa prilikom savijanja djeluje sila dovoljno velika za pomicanje objekata relativno velike mase (vezanih za kristal),^[44] takva elegantna kontrola oblika kristala (elektromagnetskim zračenjem) otvara mogućnosti upotrebe ovakvih krutina kao fotomehaničkih materijala, a time i halogenske veze u njihovom dizajnu. Nadalje, Metrangelo i suradnici^[45] dizajnirali su kationsko-anionski receptor temeljen na halogenskoj vezi (slika 2.11). Ta molekula selektivno veže natrijeve katione u kavez, kelirajući ih preko eterskih atoma kisika i aaminskih atoma dušika. Uz to, periferija molekule, koja sadrži atome joda kovalentno vezane za benzenske prstenove, veže anione (u ovom istraživanju halogenide) halogenskom vezom. Međutim, vezanje aniona manje je selektivno od vezanja kationa, ali je pokazano da preferencija vezanja halogenida prati trend I⁻ > Br⁻ > Cl⁻.

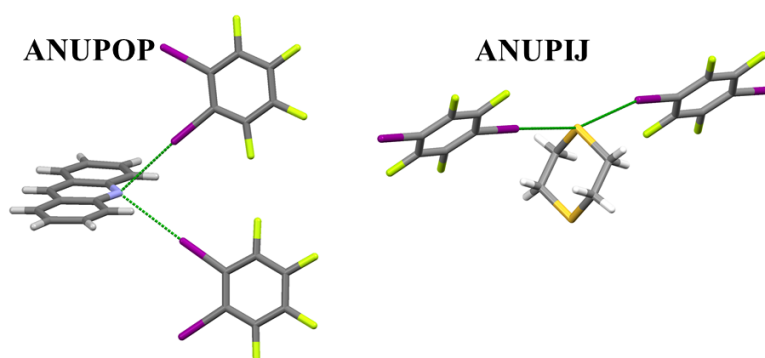


Slika 2.11. Kristalografski određena molekulska struktura kationsko-anionskog receptora s vezanim kationom Na⁺ i anionima I⁻.^[45]

Sve u svemu, halogenska se veza već dugi niz godina intenzivno proučava te polako ulazi u kristalno inženjerstvo kao glavna interakcija čija se svojstva mogu iskoristiti u dizajnu materijala sa željenim svojstvima. Razlog tomu je njena usmjerenost, uvjetovana usmjerenošću σ -šupljine atoma halogena. Međutim, ostvarivanje tog cilja zahtijeva bitno veće razumijevanje prirode i kompeticije halogenskih veza, što su teme brojnih današnjih istraživanja.

2.1.3. Koegzistencija halogenskih veza

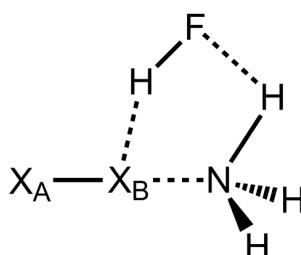
Uz kompeticiju međumolekulskih interakcija, za kristalno inženjerstvo važna je i njihova koegzistencija. Razlog tomu je činjenica da ostvarivanje jedne međumolekulske interakcije, mijenjajući elektronsku strukturu interagirajućih molekula, može značajno utjecati na ostvarivanje druge interakcije. Unatoč tomu što je takve fenomene bitno jednostavnije proučavati s teorijske nego s eksperimentalne strane, neki su obrasci vezani uz koegzistenciju i međusobni utjecaj međumolekulskih interakcija ipak eksperimentalno zamijećeni. Jedan od najboljih primjera su halogenske veze s bifurkiranim akceptorom (atomom koji ostvaruje supramolekulski kontakt s dvama donornim atomima istovremeno), prisutne u kokristalima tetrafluor-1,2-dijodbenzena i akridina te tetrafluor-1,4-dijodbenzena i tioksana^[22] (slika 2.12). Opaženo je da u takvim sustavima kut među dvjema halogenskim vezama redovito poprima vrijednost blizu 90°, što je posljedica elektronske strukture akceptorskog mjesta te činjenice da je u takvim konformacijama odbijanje molekula donora najmanje. Takvu geometriju pokazuje i kombinacija jedne halogenske i jedne vodikove veze s zajedničkim akceptorom, amidnim atomom kisika u molekulama proteina.^[46] Također su poznate halogenske veze s bifurkiranim donorom,^[27] ali u bitno manjem broju jer usmjerenost σ -šupljine atoma halogena otežava ostvarivanje ovakvih interakcija.



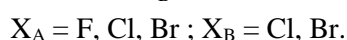
Slika 2.12. Halogenske veze s bifurkiranim akceptorom u kokristalima tetrafluor-1,2-dijodbenzena i akridina (**ANUPOP**) te tetrafluor-1,4-dijodbenzena i ditiana (**ANUPIJ**).^[22]

Kao što je rečeno, proučavanje koegzistencije međumolekulskih interakcija teorijskim metodama je tehnički bitno jednostavnije. Tako su Zhou i suradnici kvantno-kemijskim izračunima *in vacuo* proučili vodikove i halogenske veze prisutne u sustavu jedne molekule amonijaka, jedne molekule fluorovodika i jedne molekule $X_A X_B$ ($X_A = F, Cl, Br$; $X_B = Cl, Br$).^[47] Konkretno, proučene su supramolekule s halogenskom vezom $X_A - X_B \cdots N$ i vodikovom vezom $F - H \cdots X_B$, približno ortogonalnom halogenskoj, čiji je akceptor negativni prsten atoma

halogena X_B . U takvim sustavima bila je prisutna i još jedna vodikova veza, $N-H\cdots F$ (slika 2.13).



Slika 2.13. Strukturna formula supramolekule $(X_A X_B) \cdot (HF) \cdot (NH_3)$ s halogenskom vezom $X_A-X_B\cdots N$, vodikovom vezom $F-H\cdots X_B$ i vodikovom vezom $N-H\cdots F$.



Analizom duljine halogenske veze $X_A-X_B\cdots N$ u supramolekulama sa i bez molekule HF (tj. sa i bez vodikove veze $F-H\cdots X_B$) pokazano je da halogenska veza $X_A-X_B\cdots N_{\text{amonijak}}$ i $F-H\cdots X_B$ vodikova veza koegzistiraju u agonističkom odnosu, tj. da prisutstvo vodikove veze čini halogensku vezu jačom. Činjenica da kovalentno vezan atom halogena može istovremeno ostvarivati halogensku i vodikovu vezu, čiji je redom donor i akceptor, u skladu je s njegovom već spomenutom specifičnom polarizacijom (σ -šupljina u produžetku kovalentne veze, negativni prsten oko kovalentne veze). Uz to, ortogonalnost tih dviju interakcija u skladu je s takvim relativnim položajem σ -šupljine i negativnog prstena atoma halogena. Ova saznanja o koegzistenciji ortogonalnih halogenskih i vodikovih veza otvaraju pitanja o dosad slabo istraženom fenomenu vezanom uz halogenske veze – koegzistenciji dviju halogenskih veza u kojima je donorni atom jedne ujedno i akceptor druge. Pretragom baze CSD utvrđeno je da postoji 113 struktura s približno ortogonalnima halogenskom vezom $C-I\cdots N$ i vodikovom vezom $H\cdots I$ (kut među njima prilikom pretrage je bio u rasponu 75° – 105°). Slično tomu, baza CSD sadrži i 40 struktura u kojima je halogenska veza $C-I\cdots N$ popraćena s približno ortogonalnom halogenskom vezom $I\cdots I$. U većini takvih struktura, donori halogenskih veza $C-I\cdots N$ i $C-I\cdots I$ upravo su donori korišteni u ovom radu (14, 13 i 135). Stoga je u istraživanju obraćena dodatna pozornost na eventualnu manifestaciju akceptorskih svojstava negativnog prstena atoma joda.

2.2. Kvantno-kemijski opis halogenske veze

2.2.1. Energijske komponente halogenske veze – adekvatna razina teorije

Halogenska veza intenzivno je proučavana i teorijskim (prvenstveno kvantno-kemijskim) metodama. Pri tomu se najčešće modeliraju plohe potencijalne energije sustava s halogenskom vezom, što je uglavnom popraćeno izračunom energije halogenskih veza u sustavu s ciljem usporedbe njihovih jakosti te izvođenja zaključaka o njihovoj kompeticiji. Iako je definirana kao reakcijska energija disocijacije supramolekule s halogenskom vezom na beskonačno udaljene molekule donora i akceptora, energija halogenske veze uglavnom se računa kao negativna energija interakcije molekule donora i molekule akceptora u optimiziranoj geometriji supramolekule,^[48–50] pri čemu se zanemaruje utjecaj relaksacije geometrije molekula donora i akceptora na energiju. Međutim, ukoliko ostvarivanje halogenske veze ne utječe značajno na geometriju molekula donora i akceptora, ova aproksimacija je uglavnom opravdana. Također, pri takvim izračunima energije halogenske veze redovito se koristi Boys-Bernardijeva metoda^[51] za procjenu pogreške uslijed superpozicije osnovnih skupova (BSSE) molekula donora i akceptora u geometriji supramolekule.

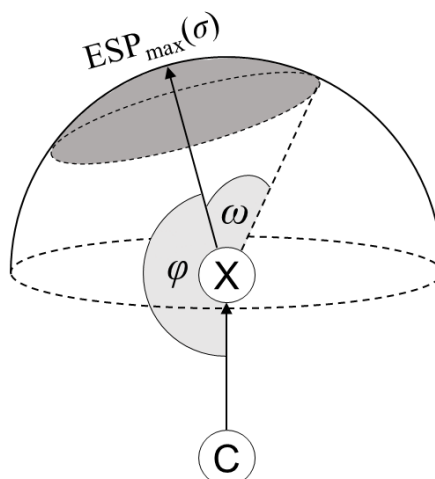
Brojna su i istraživanja vezana uz prirodu halogenske veze i njezine energijske doprinose. Tako se energija halogenske veze brojnim metodama može raščlaniti na elektrostatsku komponentu (Coulombova interakcija), komponentu prijenosa naboja (protuvezna orbitala lokalizirana na kovalentnoj vezi atoma halogena djelomično se popunjava elektronima iz molekule akceptora) te na disperzijsku i polarizacijsku komponentu (interakcije dugog doseg, uglavnom povezane s polarizacijom molekula prilikom ostvarivanja veze). Neke od tih metoda su simetrijski adaptirana perturbacijska teorija (SAPT)^[52] i međumolekulska perturbacijska teorija (IMPT).^[53] Iako načelno proizvoljna, takva dekompozicija energije halogenske veze je korisna jer ukazuje na elektronske efekte koje kvantno-kemijska metoda prikladna za opisivanje sustava s halogenskom vezom mora kvalitetno opisivati. Tako Tsuzuki i suradnici ističu važnost kvalitetnog računanja dinamičke korelacije,^[54] koja je u slabo vezanim sustavima relativno velika. Stoga se za modeliranje sustava s halogenskom vezom kao pouzdane metode uglavnom koriste post-Hartree-Fockove metode kao što su Møller-Plessetove perturbacijske metode (MP) i metode spregnutih grozdova (CC).^[52–54] Najčešće se, ukoliko veličina proučavanog sustava dopušta, kao pouzdana metoda koristi CCSD(T), metoda spregnutih grozdova s uračunatim jednostrukim, dvostrukim i (neiterativno ili perturbacijski) trostrukim pobuđenjima (determinantama), uz ekstrapolaciju proučavanog svojstva (npr. energije) u limit beskonačnog

osnovnog skupa. Međutim, pretjerana računalna zahtjevnost tih metoda čini ih nepraktičnima za modeliranje velikih sustava. Od manje zahtjevnih metoda, primijećeno je da metode molekulske mehanike (MM) iznimno loše opisuju halogensku vezu. To je u skladu s činjenicom da je energijski doprinos nekovalentnih interakcija u MM poljima sila predstavljen prostorno neusmjerenim članovima, što loše opisuje interakcije atoma halogena, koje se temelje na izrazitoj usmjerenosti polarizacije atoma. Slično vrijedi i za semiempirijske metode (u užem smislu).^[55] Time za dovoljno točno modeliranje relativno velikih sustava s halogenskom vezom preostaju jedino metode temeljene na teoriji funkcionala gustoće (DFT). U tom kontekstu, predmet nekoliko istraživanja bila je usporedba adekvatnosti brojnih tipova funkcionala gustoće i osnovnih skupova za modeliranje geometrija i energija halogenskih veza, pri čemu su rezultati DFT izračuna uspoređeni s onima dobivenim pouzdanom metodom. Na taj su način Kozuch i Martin^[56] usporedili brojne razine teorije funkcional/skup te su došli do zaključka da funkcionali s kvalitetnim disperzijskim članom i relativno visokim udjelom Hartree-Fockove izmjene daju bolje rezultate. Pri tome se najviše ističu funkcionali M06-2X^[9] i ω B97X-D.^[57] Što se osnovnog skupa za atom halogena tiče, preporučuju korištenje trostrukog- ζ skupa s relativističkim pseudopotencijalom. Rezultati ovog istraživanja uzeti su u obzir prilikom odabira razine teorije u ovom radu.

2.2.2. Analiza σ -šupljine

Budući da određuje svojstva atoma halogena kao donora halogenske veze, sama σ -šupljina atoma halogena u molekulama proučena je teorijskim metodama. Tako su Hobza i suradnici koristeći DFT i CC metode proučili topologiju elektrostatskog potencijala na izoplohi elektronske gustoće ($\rho_{el} = 1 \cdot 10^{-3}$ a.u.) serije molekula s atomom halogena (X) kovalentno vezanim na atom ugljika.^[58] Pri tome su proučavali sljedeće elektronske i geometrijske parametre σ -šupljine (slika 2.14):

- 1) $ESP_{\max}(\sigma)$: iznos maksimalnog ESP-a na σ -šupljini.
- 2) Kut φ : kut između kovalentne veze C–X te spojnice točke u kojoj je $ESP = ESP_{\max}(\sigma)$ i atoma X.
- 3) Kut ω : kut između spojnice točke u kojoj je $ESP = ESP_{\max}(\sigma)$ i atoma X te spojnice točke gdje prestaje σ -šupljina ($ESP = 0$) i atoma X.



Slika 2.14. Geometrijski parametri za opis topologije ESP-a na σ -šupljini atoma halogena X kovalentno vezanog na atom ugljika. Tamnosivom bojom je osjenčeno područje s pozitivnim ESP-om (σ -šupljina).

Parametar $ESP_{\max}(\sigma)$ promatran je kao pokazatelj jakosti σ -šupljine, parametar φ kao pokazatelj usmjernosti σ -šupljine, a parametar ω kao pokazatelj veličine σ -šupljine. Pokazano je da su ti parametri također pokazatelji analognih svojstava halogenskih veza (jakosti i usmjerenosti), tj. da geometrija σ -šupljine uvjetuje geometriju eventualnih halogenskih veza koje donor ostvaruje. U tom kontekstu, pokazano je da je halogenska veza jača što je vrijednost $ESP_{\max}(\sigma)$ veća. Što se tiče usmjerenosti, pokazano je da što je kut φ bliži vrijednosti 180° i što je kut ω manji, to će halogenska veza biti usmjerenija. Kao što je već rečeno, pokazano je da vrijednost $ESP_{\max}(\sigma)$ raste u nizu $Cl < Br < I$, što je u skladu s već opisanim rezultatima usporedbe jakosti halogenskih veza.^[5] U istom nizu raste i kut ω , što navodi na zaključak da su veze s jodovim donorom manje usmjerene nego s bromovim ili klorovim. U ovom radu bit će korištena pokazana poveznica veličine $ESP_{\max}(\sigma)$ i jakosti donora halogenske veze. Pri tomu će također biti pretpostavljeno da veća vrijednost $ESP_{\max}(\sigma)$ ne znači samo jači, nego i tvrdi donor (u HSAB kontekstu).

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza imina i kokristala

Prilikom svih sinteza korištene su kemikalije nabavljene od komercijalnih proizvođača bez dodatnog pročišćavanja. Tablica 3.1 sadrži podatke o izvoru (proizvođaču) i čistoći pojedine kemikalije.

Tablica 3.1. Podaci o proizvođaču i čistoći korištenih kemikalija.

Kemikalija	Proizvođač	w(čista tvar) / %
14	Manchester Organics	97
13	Manchester Organics	95
135	Manchester Organics	97
<i>p</i> -Fenilendiamin	Sigma-Aldrich	99,0
3-Aminopiridin	Merck	98
Tereftaldehid	Merck	98
Piridin-3-karbaldehid	Acros	98
Benzen	T.T.T	99,7
Kloroform	Scharlau	99,6
Etanol	Gram-Mol	99,9
Metanol	CARLO ERBA Reagents	99,9
1,2-Dikloretan	Sigma-Aldrich	99,8
Aceton	Gram-Mol	99,9

3.1.1. Sinteza imina

Imini **SB1** i **SB2** sintetizirani su iz odgovarajućih aldehida i amina konvencionalnom sintezom iz otopine. Konkretno, imin **SB1** pripremljen je tako da su uzorci tereftaldehida (208 mg; 1,5 mmol) i 3-aminopiridina (292 mg; 3,0 mmol) otopljeni pri sobnoj temperaturi u metanolu (7 mL i 3 mL redom) te su otopine pomiješane. U dobivenu otopinu dodana je octena kiselina (20 µL) te je otopina zagrijana do vrenja i ostavljena na sobnoj temperaturi da se hladi. Nakon 1–2 sata nastala žuta krutina ofiltrirana je, isprana s metanolom te osušena na zraku.

Imin **SB2** pripremljen je tako da je uzorak *p*-fenilendiamina (540 mg; 5,0 mmol) otopljen pri sobnoj temperaturi u etanolu (10 mL) te je u otopinu dodan piridin-3-karbaldehid (1,000 mL; 10,0 mmol) i acetanhidrid (20 µL). Kao u slučaju imina **SB1**, dobivena otopina zagrijana je do

vrenja te je ostavljena na sobnoj temperaturi da se hladi. Nakon 1–2 sata nastala žuta krutina ofiltrirana je, isprana s etanolom te osušena na zraku.

3.1.2. Sinteza jediničnih kristala kokristala

Jedinični kristali kokristala donora halogenske veze (**14**, **13** i **135**) i imina (**SB1** i **SB2**) pripremljeni su miješanjem otopina odgovarajućeg donora i imina ($n_{\text{donor}} : n_{\text{imin}} = 1 : 1$) u odgovarajućem otapalu. Mase reaktanata, korištena otapala i njihovi volumeni dani su u tablici 3.2. Iznimno, budući da je pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku tekućina, uzorak donora **13** nije bilo potrebno prethodno otopiti nego samo dodati u otopinu akceptora. Štoviše, prilikom sinteze kokristala donora **13** i akceptora **SB1**, kruti uzorak akceptora otopljen je u smjesi 40 μL **13** i 30 μL kloroforma, tj. donor **13** je igrao ulogu komponente otapala. U skladu s tim, u toj sintezi donor i akceptor nisu bili pomiješani u molarnom omjeru 1:1.

Tablica 3.2. Reaktanti, mase reaktanata (za donor **13** i volumen), korištena otapala i ukupni volumeni otapala u sintezama jediničnih kristala kokristala donora i akceptora prekrizacijom.

Donor	Imin	$m(\text{donor}) / \text{mg}$	$m(\text{akceptor}) / \text{mg}$	Otapalo	$V(\text{otapalo}) / \text{mL}$
14	SB1	23,0	16,5	Aceton	4,000
14	SB2	23,0	16,5	Benzen	1,000
13	SB1	106,8 (40 μL)	8,3	Kloroform	0,030
13	SB2	23,0 (9 μL)	16,5	Kloroform	1,000
135	SB1	16,0	9,0	Aceton	3,000
				Kloroform	2,000
135	SB2	16,0	9,0	1,2-Dikloretan	1,000

U svakoj sintezi, otopine dobivene miješanjem otopina donora i imina zagrijane su do vrenja u staklenim posudama s ravnim dnom (tzv. kristalizirkama) s ciljem otapanja svih krutih čestica u otopini koje bi mogle poslužiti kao nukleusi neželjenih kristalizacija (npr. kristalizacije reaktanata), te su ostavljene na sobnoj temperaturi da se postepeno hlade i da otapalo isparava. Nastali kristali profiltrirani su i osušeni pod sniženim tlakom te je najprikladniji za difrakcijska mjerenja među njima odabran vizualnim pregledavanjem uzorka pod svjetlosnim mikroskopom. Analizom difrakcijskih podataka određene su kristalne strukture kokristala. Iako su u svim sintezama donor i akceptor bili pomiješani u približnom stehiometrijskom omjeru 1:1 (osim u slučaju donora **13** i akceptora **SB1**), stehiometrijski omjer donora i akceptora u nastalim kokristalima uglavnom nije bio 1:1. Stoga odabrani kristali ponekad ne bi bili kristali kokristala

nego kristali reaktanta u suvišku (najčešće akceptora). Međutim, takav scenarij lako bi se detektirao na samom početku difrakcijskog pokusa po parametrima jedinične ćelije (poznatih za reaktante) te bi drugi kristal bio odabran i upotrebljen za difrakcijska mjerenja.

3.1.3. Mehanokemijska sinteza

Priprava kokristala u polikristalnom obliku provedena je mehanokemijskom sintezom. U tu svrhu korišten je kuglični mlin Retsch MM200 Shaker Mill s radnom frekvencijom od 25 Hz i čeličnim posudama za mljevenje volumena 10 mL uz dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Pri tom su donori i akceptori pomiješani u stehiometrijskom omjeru u kojem su prisutni u odgovarajućem kokristalu. Prilikom mehanokemijske sinteze svih kokristala s donorima **14** i **135** u sustav je dodano 20 μ L određene potpomagajuće tekućine s ciljem ubrzavanja (ili iniciranja) mehanokemijske reakcije. U mehanokemijskim sintezama kokristala s donatorom **13** nije korištena nikakva (dodatna) potpomagajuća tekućina jer je sam donor u tekućem agregacijskom stanju. U tablici 3.3 navedene su mase odnosno volumeni svih reaktanata u mehanokemijskim sintezama kokristala, kao i potpomagajuće tekućine.

Tablica 3.3. Reaktanti, mase reaktanata i potpomagajuće tekućine u mehanokemijskim sintezama kokristala.

Kokristal	$m(\text{donor}) / \text{mg}$	$m(\text{imin}) / \text{mg}$	Potpomagajuća tekućina
(14) · (SB1) ₂	10,32	14,7	Aceton
(14) · (SB2)	29,2	20,8	Kloroform
(13) ₂ · (SB1)	33,38 (12,5 μ L)	10,4	–
(13) ₃ · (SB2)	87,6 (32,8 μ L)	20,8	–
(135) ₂ · (SB1)	42,7	12,0	Kloroform
(135) ₄ · (SB2)	85,4	12,0	1,2-Dikloretan

Produkti mehanokemijskih sinteza okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku te je uspješnost svake sinteze potvrđena usporedbom eksperimentalnih difraktograma i difraktograma odgovarajućeg kokristala izračunatih iz podataka o prethodno određenim kristalnim strukturama kokristala.

3.2. Strukturna i fazna karakterizacija kokristala

3.2.1. Difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu

Molekulske i kristalne strukture pripremljenih kokristala određene su iz podataka prikupljenih u eksperimentu difrakcije rentgenskih zraka na jediničnim kristalima kokristala (SCXRD) pri

sobnoj temperaturi. U tu svrhu korišten je četverokružni difraktometar Oxford Diffraction Xcalibur s radnim naponom i strujom od 50 kV i 40 mA te anodom od molibdena, kao izvorom rentgenskog zračenja valne duljine $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, uz grafitni monokromator. Difraktirano zračenje detektirano je Sapphire3 CCD area detektorom, dok su difrakcijski podaci prikupljeni programom CrysAlis CCD 171.26. Redukcija prikupljenih podataka provedena je programom CrysAlis RED 171.32.29, kojim su određeni i parametri jediničnih ćelija kokristala.

Kristalne strukture kokristala riješene su direktnim metodama koristeći program SHELXS97, dok je utočnjavanje struktura provedeno metodom najmanjih kvadrata koristeći program SHELXL97. Oba programa korištena su iz kristalografskog programskog paketa WINGX.^[59] Pri rješavanju struktura položaji svih atoma osim atoma vodika pronađeni su u mapi diferentne elektronske gustoće te su utočnjeni anizotropno. Položaji atoma vodika izračunati su iz određenih položaja atoma na koje su atomi vodika kovalentno vezani, uz konvencionalne parametre za duljinu aromatske i iminske C–H veze ($d(\text{C–H}) = 0,93 \text{ \AA}$), te su utočnjeni izotropno uz odnos izotropnih pomaka vodika i ugljika ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$).

3.2.2. Difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku

Kao što je rečeno, za određivanje sastava mehanokemijskih produkata korištena je difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku (XRPD). XRPD mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi koristeći PHILIPS PW 1840 difraktometar θ - 2θ geometrije s radnim naponom i strujom od 40 kV i 40 mA te bakrenom anodom kao izvorom rentgenskog zračenja valne duljine $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$. Kao nosači uzoraka korištene su staklene pločice. Difrakcijska mjerenja provedena su u rasponu 2θ od 3° do 40° uz korak od $0,2^\circ$ dok su difrakcijski podaci prikupljeni programom Philips X'Pert.

3.3. Kvantno-kemijski izračuni

3.3.1. Optimizacija geometrije in solido

Kristalografski određene kristalne strukture kokristala opterećene su eksperimentalnom pogreškom te pogreškom kristalografskog modela. Uz to, te se pogreške razlikuju od kokristala do kokristala te stoga njihove kristalografski određene strukture nisu adekvatne za kvantno-kemijsko proučavanje prisutnih halogenskih veza *in solido* (u konformaciji molekula donora i akceptora kakva je u kokristalu te s okolinom prisutnom u kokristalu). Stoga su kristalografski određene strukture kokristala prethodno optimizirane koristeći teoriju funkcionala gustoće za periodičke sustave (periodički DFT). Time se pogreške u podacima o kristalnim strukturama

kokristala približno izjednačavaju i, ako je odabrana adekvatna razina teorije, smanjuju. Za potrebe ovog rada dovoljno je učiniti pogreške u strukturama što sličnijima, da bi rezultati kvantno-kemijskih izračuna koji će se potom provoditi bili usporedivi. U tu svrhu korišten je program Siesta 3.2,^[60] koji, kombinirajući MO-LCAO pristup i formalizam ravnih valova, računa elektronsku valnu funkciju (i energiju) periodičkog sustava prema Blochovom teoremu.^[61] Pri tomu je korišten funkcional gustoće PBEsol,^[62] modifikacija funkcionala PBE s parametrima ugođenim na eksperimentalne podatke o krutinama. Korišten je TZDP osnovni skup uz relativističke pseudopotencijale za opis unutarnjih elektrona atoma svih elemenata, generirane programom ATOM 3.4.0 koristeći isti funkcional. Budući da su difrakcijska mjerenja na svim kokristalima provedena pri istoj (sobnoj) temperaturi, prilikom optimizacije kristalnih struktura kokristala parametri jediničnih ćelija (translacijski vektori) nisu varirani. Time je postignuto znatno ubrzanje prilikom provođenja optimizacije, a i zadržani su barem neki eksperimentalni podaci o kristalnim strukturama.

3.3.2. Generalni parametri neperiodičkih izračuna

Halogenske veze, opažene u kristalnim strukturama kokristala, proučene su neperiodičkim kvantno-kemijskim izračunima, koji će biti detaljno opisani u sljedeća dva potpoglavlja. U ovom potpoglavlju navedeni su parametri zajednički svim provedenim izračunima.

Svi neperiodički izračuni provedeni su računalnim programom Gaussian 09 (revizija D.01).^[63] Korišten je hibridni GGA funkcional ω B97X-D,^[57] koji sadrži korekciju za interakcije dugog doseg a Grimmeovu D2 disperzijsku korekciju,^[64] uz ultrafinu integracijsku mrežu (99 radijalnih ljusaka, svaka sa po 590 točaka). Različiti Dunningovi osnovni skupovi^[65] su korišteni za atome različitih elemenata: aug-cc-pVTZ za atome dušika, cc-pVDZ za atome ugljika, vodika i fluora te cc-pVTZ s relativističkim pseudopotencijalima za atome joda. Parametri osnovnih funkcija te parametri pseudopotencijala za atom joda preuzeti su s internetske stranice *EMSL Basis Set Exchange*^[66,67] i navedeni su u Dodatku.

3.3.3. Optimizacija geometrije in vacuo

Opažene halogenske veze u pripremljenim kokristalima geometrijski su proučene i računima *in vacuo*. U tu svrhu, geometrije supramolekula sastavljenih od jedne molekule donora i jedne molekule akceptora u konformaciji iz kristalne strukture odgovarajućeg kokristala (početnoj geometriji), optimizirane su u minimum potencijalne energije. Halogenske veze koje nisu opažene u određenom kokristalu (s određenom donor-akceptor kombinacijom), a jesu opažene

u drugim kokristalima, također su proučene *in vacuo*, pri čemu je početna geometrija supramolekule u optimizaciji generirana proizvoljno na način da optimizacija rezultira strukturom s prisutnom željenom halogenskom vezom.

Optimizacije geometrije *in vacuo* provedene su uz sljedeća četiri konvergencijska kriterija, za koja su granične vrijednosti dane u atomskim jedinicama:

- maksimalna komponenta sila na atomske jezgre $< 4,50 \cdot 10^{-4}$
- RMS vrijednost sila na atomske jezgre $< 3,00 \cdot 10^{-4}$
- maksimalni pomak koordinata atomskih jezgara $< 1,80 \cdot 10^{-3}$
- RMS pomaka koordinata atomskih jezgara $< 1,20 \cdot 10^{-3}$

Uspješnost svake optimizacije geometrije u minimum potvrđena je računom harmoničkih vibracijskih frekvencija.

3.3.4. Izračuni energija halogenskih veza

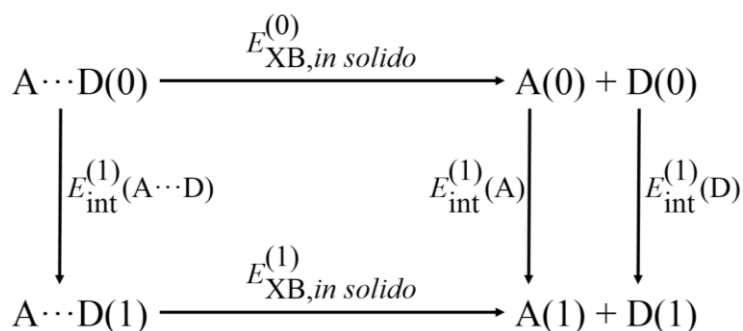
Kako bi se stekao konkretniji uvid u jakost i utjecaj pojedine halogenske veze na kristalna pakiranja kokristala, izračunate su njihove energije na geometrijama u minimumu *in vacuo* ($E_{XB, in vacuo}$) te na geometrijama supramolekula iz optimiziranih struktura kokristala ($E_{XB, in solido}^{(0)}$). EkspONENT (0) u oznaci $E_{XB, in solido}^{(0)}$ označava da u izračunu energije veze nije uzeta kristalna okolina u obzir (nula slojeva okoline). Energija svake halogenske veze računata je kao reakcijska (elektronska) energija za reakciju disocijacije supramolekule donor·akceptor na beskonačno udaljene molekule akceptora i donora, tj. kao:

$$E_{XB} = E_A + E_D - E_{A \cdots D}, \quad (3.1)$$

pri čemu su E_A , E_D i $E_{A \cdots D}$ energija molekule akceptora, molekule donora i supramolekule redom, u geometriji supramolekule (bilo minimuma *in vacuo* ili *in solido*). Dakle, prilikom izračuna energije halogenskih veza, relaksacija geometrije molekula donora i akceptora nije uzeta u obzir. Izračunate energije veza korigirane su na BSSE Boys-Bernardijevom metodom.

Radi određivanja utjecaja okoline u kokristalima na pojedine halogenske veze, izračunate su energije opaženih halogenskih veza *in solido* računavajući interakciju molekule donora, akceptora i supramolekule donor·akceptor s jedni slojem okoline supramolekule u odgovarajućem kokristalu, $E_{XB, in solido}^{(1)}$. Pri tome su u prvi susjedni sloj (1) uključene sve molekule u kokristalu koje s molekulama akceptora ili donora iz proučavane supramolekule ostvaruju supramolekulski kontakt (unutar sume r_{vdW}). U takvom sustavu energija halogenske

veze računata je kao i bez okoline, ali uz korekciju energija molekule akceptora, donora i supramolekule za energiju interakcije odgovarajuće vrste s okolinom (jednim slojem) u kokristalu. Ova metoda mogla bi se načelno koristiti za uračunavanje utjecaja proizvoljno velike okoline supramolekule u kristalu, ali za velike sustave (okoline) bi postala računalno prezahtjevna. Termodinamički ciklus iz kojeg je izvedena veza između $E_{\text{XB}, in\ solido}^{(0)}$ i $E_{\text{XB}, in\ solido}^{(1)}$ prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Termodinamički ciklus za vezu između $E_{\text{XB}, in\ solido}^{(0)}$ i $E_{\text{XB}, in\ solido}^{(1)}$. Fiktivna „agregacijska stanja“ sudionika reakcija, (0) i (1), odnose se na odgovarajuću vrstu u geometriji iz kokristala bez interakcije s okolinom i s interakcijom s jednim slojem okoline u kokristalu. $E_{\text{int}}^{(1)}(A \cdots D)$, $E_{\text{int}}^{(1)}(A)$ i $E_{\text{int}}^{(1)}(D)$ su redom energije interakcije supramolekule, molekule akceptora i molekule donora sa slojem okoline u kokristalu.

Dakle, vrijedi:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{XB}, in\ solido}^{(1)} &= E_{\text{XB}, in\ solido}^{(0)} - E_{\text{int}}^{(1)}(A \cdots D) + E_{\text{int}}^{(1)}(A) + E_{\text{int}}^{(1)}(D) = \\
 &= E_{\text{XB}, in\ solido}^{(0)} + \Delta_{\text{int}} E^{(1)},
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

pri čemu je $\Delta_{\text{int}} E^{(1)} = E_{\text{int}}^{(1)}(A) + E_{\text{int}}^{(1)}(D) - E_{\text{int}}^{(1)}(A \cdots D)$ razlika zbrojenih energija interakcije molekule donora i akceptora i energije interakcije supramolekule donor·akceptor sa slojem okoline u kristalu. Energije interakcije svih vrsta (akceptor, donor i supramolekula) s okolinom u kristalu korigirane su na BSSE Boys-Bernardijevom metodom. Uz to, prilikom računanja $E_{\text{int}}^{(1)}(A)$ i $E_{\text{int}}^{(1)}(D)$ zadržane su osnovne funkcije molekule donora, odnosno akceptora, kako bi energije interakcije svih vrsta s okolinom u kristalu bile izračunate na istom osnovnom skupu.

3.3.5. Populacijska i EDD analiza

Populacijska analiza elektronske gustoće (ρ_{el}) i elektrostatskog potencijala (ESP) molekula donora i akceptora korištena je kako bi se odredilo koji dijelovi proučavanih molekula su najjače kiseline odnosno baze, tj. preko kojih atoma će se molekule donora i akceptora najvjerojatnije povezati (prvenstveno halogenskom vezom) u kokristalima. Maksimalne odnosno minimalne vrijednosti ESP-a na izoplohi elektronske gustoće izovrijednosti $2 \cdot 10^{-3}$ a.u. u blizini atoma od interesa (N ili I) određene su procedurom koja se sastoji od sljedećih koraka:

- 1) Optimizacija geometrije molekule.
- 2) Generiranje podataka o ρ_{el} i ESP-u programom *cubegen*, unutar kocke dimenzija $6 \cdot 6 \cdot 6 \text{ \AA}^3$ s atomom od interesa u središtu, na mreži s razmakom od $0,01 \text{ \AA}$ među točkama.
- 3) Analiza generiranih podataka programom napisanim u programskom jeziku Fortran 90. Program na početku učitava sve generirane podatke te pronalazi točke u kojima je vrijednost ρ_{el} u intervalu $(2 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ a.u., tj. traži točke željene izoplohe. Odstupanje od 10^{-5} a.u. oko željene izovrijednosti dopušteno je jer među generiranim podacima ne postoje točke u kojima je vrijednost ρ_{el} točno $2 \cdot 10^{-3}$ a.u., zbog diskretnosti mreže. Potom program među točkama na izoplohi pronalazi točke najbliže atomu od interesa te među njima pronalazi točku s najvećom (najmanjom) vrijednosti ESP-a.

Nadalje, da bi se objasnilo opaženo supramolekulsko ponašanje donora u pripravljenim kokristalima (opisano u poglavlju 4.2), određen je maksimalni ESP na σ -šupljini slobodnog i minimalni ESP na negativnom prstenu donornog atoma joda u modelnim sustavima donor·piridin (za tritopični donor **135** i donor·(piridin)₂) gore opisanom procedurom. Izračunate su i energije halogenskih veza između molekule donora i piridina (za donor **135** i između supramolekule donor·piridin i molekule piridina) procedurom opisanom u potpoglavlju 3.3.4. Također, molekule donora su i potpuno zasićene molekulama piridina (dakle optimizirane su geometrije sustava donor·(piridin)₂ za donore **14** i **13** i donor·(piridin)₃ za donor **135**) te su izračunate energije halogenske veze između supramolekule donor·piridin i molekule piridina za donor **14** i **13** te između supramolekule donor·(piridin)₂ i molekule piridina za donor **135**. Za supramolekule nezasićene molekulama piridina provedena je i analiza deformacije elektronske gustoće, EDD (eng. *Electron Density Deformation*),^[68] sljedećom procedurom:

- 1) SCF izračuni molekule donora, molekule piridina (za donor **135**: jedne i dviju molekula piridina) i supramolekule, u optimiziranoj geometriji supramolekule, uz zadržavanje istog koordinatnog sustava u sva tri izračuna.

- 2) Generiranje podataka o ρ_{el} svih triju molekula programom *cubegen* na istoj mreži (iste gustoće, 3 točke / Bohr, i istih dimenzija u istom koordinatnom sustavu).
- 3) Zbrajanje ρ_{el} molekula donora i piridina (ili piridina) te oduzimanje dobivene sume od ρ_{el} supramolekule. Tako dobivena veličina $\Delta\rho_{el}$ odgovara razlici elektronske gustoće supramolekule s interagirajućim (stvarne) i supramolekule s neinteragirajućim donor i piridinom (ili piridinima). Manipulacija podacima o elektronskoj gustoći molekula provedena je programom *cubman*.

Na taj način generirani su podaci o tome kako nastanak halogenske veze (halogenskih veza) perturbira ρ_{el} cijelog sustava, s naglaskom na σ -šupljinu slobodnog i negativni prsten donornog atoma joda.

Po završetku SCF izračuna korištenih u shvrhu analize ρ_{el} i ESP-a svih sustava (proučavanih i modelnih), izračunati su i parcijalni atomski naboji koristeći NBO 3.2 programski paket,^[69] ugrađen u program Gaussian 09.

3.4. Pretraga baze CSD

Pretraga baze CSD provedena je kako bi se postavila hipoteza u ovom radu, vezana uz relativnu jakost dušikovih atoma N_{py} i N_{im} kao akceptora halogenske veze. Paralelno su pretražene i strukture s još dva dušikova akceptorna atoma, N_{amin} i N_{nitril} , kako bi se stekla šira slika o jakosti dušikovih akceptora. Prilikom interpretacije rezultata pretrage baze CSD kao pokazatelj relativne jakosti različitih dušikovih atoma kao akceptora halogenske veze uzet je omjer broj struktura s halogenskom vezom atoma joda i dotičnog atoma dušika i broja struktura s atomom joda i odgovarajućim atomom dušika (ne nužno povezanih halogenskom vezom). Taj parametar odgovara udjelu struktura s halogenskom vezom u svim strukturama u kojima se dotična veza načelno mogla ostvariti. Geometrijska ograničenja korištena prilikom pretrage CSD baze su:

- udaljenost donor–akceptor manja od sume van der Waalsovih radiusa atoma da bi kontakt bio promatran kao halogenska odnosno vodikova veza.
- Kut nemetal–jod•••akceptor odnosno nemetal–vodik•••akceptor u rasponu od 160° do 180° da bi kontakt bio promatran kao halogenska odnosno vodikova veza.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Pretragom baze CSD utvrđeno je da ista sadrži ukupno 913 struktura s atomima I i N_{py} od kojih 381 sadrži halogensku vezu $I \cdots N_{py}$ (41,7 %), 4312 struktura s atomima I i N_{amin} od kojih 114 sadrži halogensku vezu $I \cdots N_{amin}$ (2,6 %), 1095 struktura s atomima I i N_{nitril} od kojih 125 sadrži halogensku vezu $I \cdots N_{nitril}$ (11,4 %) te 170 struktura s atomima I i N_{im} od kojih 8 sadrži halogensku vezu $I \cdots N_{im}$ (4,7 %). Napomenimo ovdje da u 19 struktura od njih 170 s atomima I i N_{im} , molekula imina sadrži i hidroksilnu skupinu u relativnoj blizini iminske skupine (udaljenu 4–6 kovalentnih veza) te je u tim strukturama prisutna intramolekulska vodikova veza $O-H \cdots N_{im}$. Time je ostvarivanje halogenske veze $I \cdots N_{im}$ u takvim strukturama zasigurno otežano te ih u skladu s tim treba izbaciti prilikom računanja udjela struktura s $I \cdots N_{im}$ vezom kako bi se dobio realističniji pokazatelj jakosti atoma N_{im} kao akceptora halogenske veze. U tom slučaju udio ostvarenih $I \cdots N_{im}$ veza se povećava na 5,3 %. Navedeni rezultati sugeriraju da je piridinski atom dušika najjači akceptor halogenske veze među proučavanima. Nitrilni, iminski i aminski atomi dušika po rezultatima pretrage bi trebali biti slične jakosti, iako s iminskim atomom dušika kao akceptorom halogenske veze u bazi CSD postoji samo 8 struktura, što je premalo za provođenje vjerodostojne statističke analize. Unatoč tomu, prema rezultatima pretrage za očekivati je da će se u kokristalima proučavanima u ovom radu učestalije pojavljivati halogenska veza $C-I \cdots N_{py}$ veza nego $C-I \cdots N_{im}$ između molekula donora i akceptora. To svakako ne isključuje mogućnost pojavljivanja obiju veza u istom kokristalu, budući da su korišteni donori politopični.

4.1. Sinteza i difrakcijska analiza kokristala

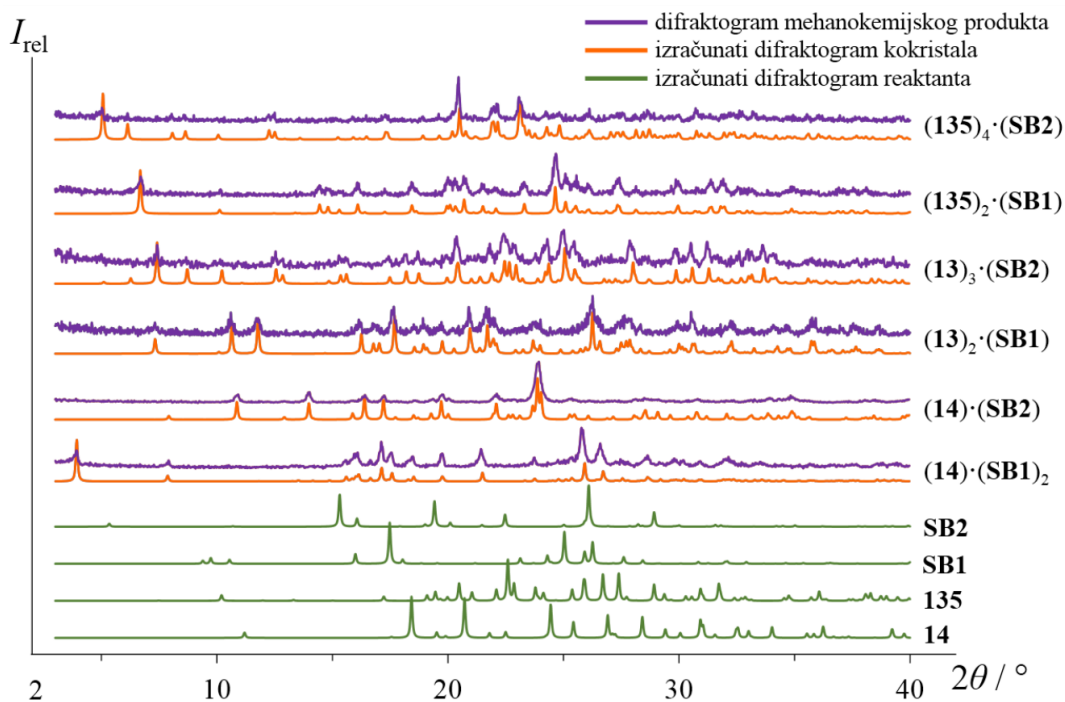
Određivanje kristalnih struktura jediničnih kristala nastalih iz otopina pokazalo je da dobiveni kokristali imaju sljedeće formule: $(14) \cdot (SB1)_2$, $(14) \cdot (SB2)$, $(13)_2 \cdot (SB1)$, $(13)_3 \cdot (SB2)$, $(135)_2 \cdot (SB1)$ i $(135)_4 \cdot (SB1)$. Unatoč tomu što su donori i akceptori u svim sintezama bili pomiješani u molarnom omjeru 1:1, stehiometrijski omjer donora i akceptora u kokristalima varira. U skladu s tim, u pripremljenim kokristalima prisutne su različite halogenske veze, kao i strukturni motivi, koji će biti detaljno opisani kasnije. Ovakva raznolikost kokristala i halogenskih veza u njihovim kristalnim strukturama upravo nudi dobar skup modelnih sustava za proučavanje akceptorskih odnosno donorskih svojstava korištenih spojeva, kao i za

proučavanje prirode prisutnih halogenskih veza. U tablici 4.1 dani su osnovni kristalografski parametri za svih šest pripremljenih kokristala.

Tablica 4.1. Osnovni kristalografski podaci za kristalne strukture šest pripremljenih kokristala.

	(14)·(SB1) ₂	(13) ₂ ·(SB1)	(135) ₂ ·(SB1)
Molekulska formula	C ₄₂ H ₂₈ N ₈ F ₄ I ₂	C ₃₀ H ₁₄ N ₄ F ₈ I ₄	C ₃₀ H ₁₄ N ₄ F ₆ I ₆
Kristalni sustav	Trikliniski	Monokliniski	Trikliniski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	6,2218(5)	5,6471(4)	7,4199(4)
$b / \text{Å}$	7,3328(6)	17,5275(10)	9,3054(5)
$c / \text{Å}$	22,5606(17)	16,6527(16)	14,1873(11)
$\alpha / ^\circ$	84,525(6)	90	71,860(6)
$\beta / ^\circ$	87,122(6)	93,886(8)	75,338(5)
$\gamma / ^\circ$	65,846(8)	90	77,228(4)
$V_{\text{ćelija}} / \text{Å}^3$	934,82(14)	1644,5(2)	889,72(10)
Z	1	2	1
Z'	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,632	2,201	2,437
$R / \%$	4,80	3,00	3,92
S	0,922	0,834	1,162
Broj naovisnih refleksa	3279	1834	2879
	(14)·(SB2)	(13) ₃ ·(SB2)	(135) ₄ ·(SB2)
Molekulska formula	C ₂₄ H ₁₄ N ₄ F ₄ I ₂	C ₃₆ H ₁₄ N ₄ F ₁₂ I ₆	C ₄₂ H ₁₄ N ₄ F ₁₂ I ₁₂
Kristalni sustav	Trikliniski	Trikliniski	Monokliniski
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	6,3885(5)	4,2312(5)	4,3748(4)
$b / \text{Å}$	8,2652(7)	14,2853(15)	21,8900(17)
$c / \text{Å}$	11,2898(9)	17,5648(19)	28,844(3)
$\alpha / ^\circ$	93,467(7)	80,473(9)	90.
$\beta / ^\circ$	97,479(7)	86,862(9)	93,508(9)
$\gamma / ^\circ$	98,949(7)	88,370(9)	90.
$V_{\text{ćelija}} / \text{Å}^3$	581,87(8)	1045,3(2)	2757,0(4)
Z	1	1	2
Z'	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,391	2,243	2,801
$R / \%$	7,25	4,19	4,07
S	1,146	0,622	0,854
Broj neovisnih refleksa	1877	1351	2884

Šest navedenih kokristala uspješno je pripravljeno i mehanokemijski. Usporedba difraktograma mehanokemijskih produkata s difraktogramima kokristala i reaktanata izračunatima temeljem njihovih kristalnih struktura (dalje u tekstu i na slici 'izračunati difraktogrami'), dana je na slici 4.1.



Slika 4.1. Usporedba difraktograma mehanokemijskih produkata te difraktograma kokristala i reaktanata (bez difraktograma donora **13** jer je tekućina pri eksperimentalnim uvjetima) izračunatih iz podataka o njihovim (prethodno određenim) kristalnim strukturama.

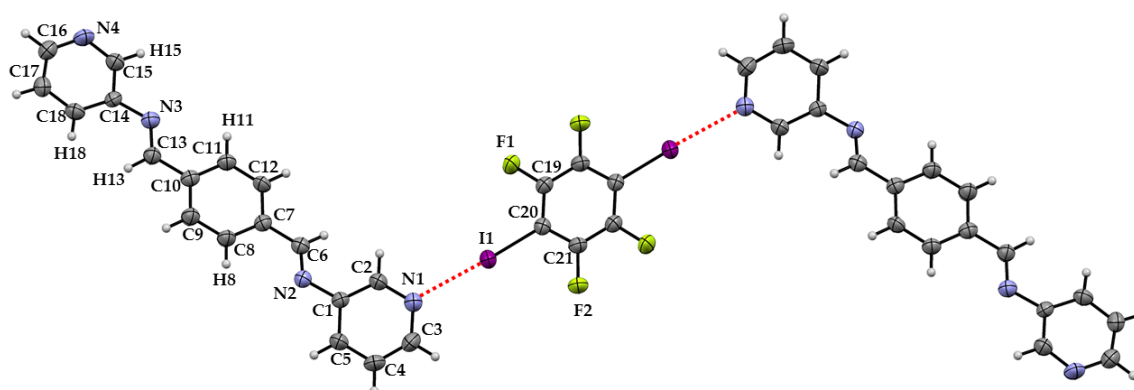
Kao što se vidi, difrakcijski maksimumi svakog mehanokemijskog produkata poklapaju se s difrakcijskim maksimumima u izračunatom difraktogramu željenog kokristala. Također, difrakcijski maksimumi u izračunatim difraktogramima reaktanata generalno nisu prisutni difraktogramu odgovarajućeg mehanokemijskog produkata. Navedena opažanja potvrđuju uspješnost svih mehanokemijskih sinteza kokristala.

4.2. Kristalne strukture kokristala

U ovom poglavlju opisane su kristalne strukture svih pripremljenih kokristala, kao i prisutne halogenske veze. Detaljniji geometrijski opis opaženih halogenskih veza u kokristalima dan je u poglavlju 4.3, zajedno s geometrijskim opisom veza u minimumima *in vacuo*.

4.2.1. Kokristal (14)·(SB1)₂

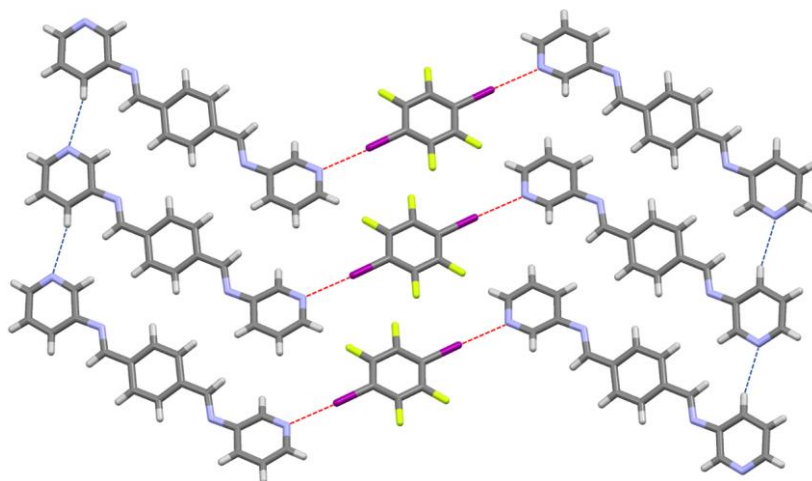
U asimetričnoj jedinici kokristala (14)·(SB1)₂ nalazi se pola formulske jedinice jer se molekula donora **14** nalazi na centru inverzije, dok se molekula akceptora **SB1** nalazi na općem položaju. ORTEP prikaz molekulske strukture jedinice ovog kokristala dan je na slici 4.2, zajedno s numeracijom atoma i naznačenom halogenskom vezom. Kao što se vidi, molekula donora sudjeluje u dvije halogenske veze C–I···N_{py} (C20–I1···N1 od 2,849 Å) s dvjema molekulama akceptora.



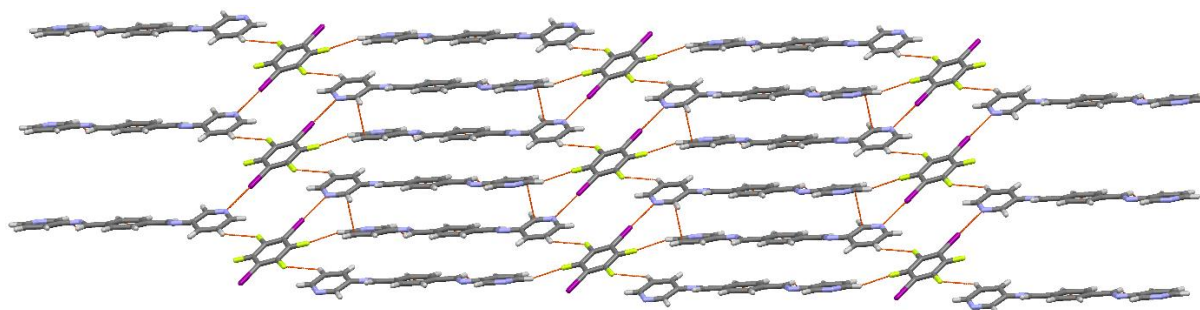
Slika 4.2. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) jedinice kokristala (14)·(SB1)₂ s numeracijom atoma i naznačenim halogenskim vezama C–I···N_{py} (crvene linije).

Jedinke (14)·(SB1)₂ međusobno se povezuju vodikovim vezama C–H···N_{py} (C18–H18···N4 od 2,688 Å). Takav se obrazac propagira periodički, stvarajući lanac (slika 4.3), a takvi lanci, slažući se jedan da drugog, tvore kristalnu strukturu kokristala (slika 4.4). Uz to, među lancima jedinki (14)·(SB1)₂ prisutne su i vodikove veze C16–H16···F1 od 2,548 Å.

Zanimljivo je da se molekule imina **SB1** u ovom kokristalu ponašaju kao monotopični akceptori halogenske veze, tj. dva N_{py} atoma (N1 i N4) u jednoj molekuli imina nisu ekvivalentna. U skladu s tim je i molekulska struktura molekule **SB1** u ovom kokristalu (slika 4.5), u kojoj je jedan terminalni (piridinski) prsten približno koplanaran s centralnim (fenilnim) prstenom (srednji kut među ravninama dvaju prstenova, $\theta \approx 2,44^\circ$), dok drugi, koji sudjeluje u halogenskoj vezi, nije ($\theta \approx 19,93^\circ$).

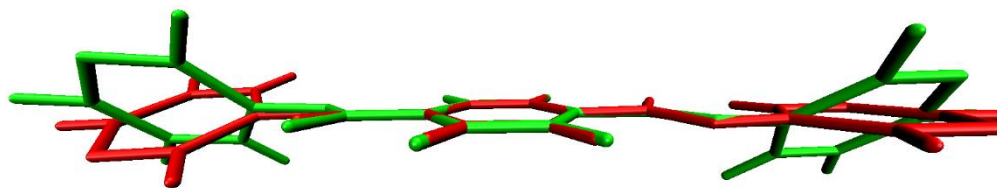


Slika 4.3. Prikaz uzorka lanca jedinki $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$.



Slika 4.4. Prikaz kristalnog pakiranja kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ gledanog duž kristalografskog smjera a .

Takva molekulska struktura imina **SB1** neočekivana je budući da su u kristalnoj strukturi samog imina **REF** oba terminalna prstena nekoplanarna s centralnim ($\theta \approx 42,53^\circ$) (slika 4.5). Nadalje, u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ piridinski atomi dušika molekule **SB1** nalaze se s iste strane ravnine C6–C7–C10, dok je u kristalnoj strukturi čistog imina situacija suprotna. U plinskoj fazi postoje dva minimuma potencijalne energije molekule **SB1**, pri čemu su u jednom N_{py} atomi s iste strane, a u drugom sa suprotne strane C6–C7–C10 ravnine. Međutim u oba slučaja, nijedan terminalni prsten nije koplanaran s centralnim ($\theta_1 \approx 45,01^\circ$, $\theta_2 \approx 47,93^\circ$). Usporedba molekulskih struktura molekule **SB1** u kokristalu $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ i u minimumu *in vacuo* s oba piridinska atoma dušika s iste strane ravnine C6–C7–C10 dana je na slici 4.5. Dva su moguća objašnjenja ovakve neočekivane konformacije molekule **SB1** u kokristalu $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$: dvije molekule imina povezane vodikovim vezama C–H \cdots N $_{py}$ povoljnije se povezuju ukoliko je jedan terminalni prsten koplanaran s centralnim; takav lanac jedinki kokristala kompaktnije se može slagati sa susjednima te na taj način formirati stabilnije kristalno pakiranje kokristala.

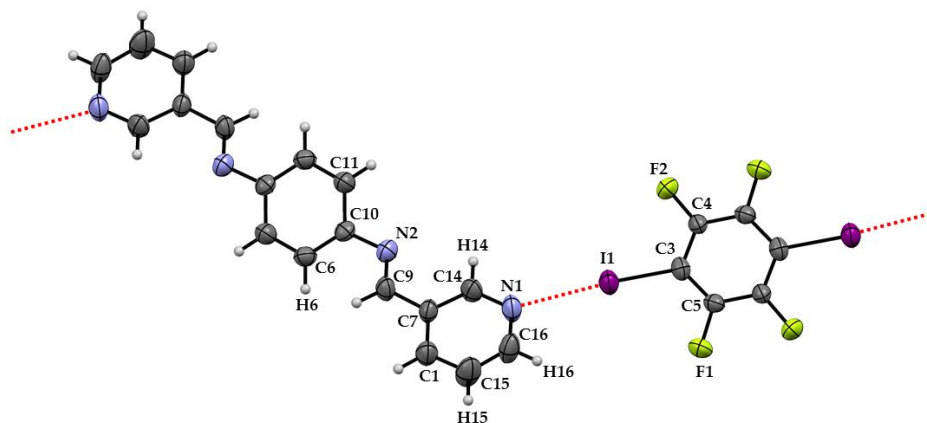


Slika 4.5. Vizualna usporedba molekularnih struktura molekule **SB1** u kokristalu $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ (crveno) i u minimumu *in vacuo* s oba piridinska atoma dušika s iste strane ravnine C6–C7–C10 (zeleno), preklopljenih minimizacijom RMSD vrijednosti položaja ugljikovih atoma centralnih prstenova.

Važno je naglasiti da je C–I \cdots N_{py} jedina halogenska veza u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$, tj. iminski atomi dušika (N_{im}) molekula **SB1** u ovom kokristalu nisu akceptori halogenske veze. Štoviše, ne ostvaruju nijedan intermolekulski kontakt kraći od sume van der Waalsovih radijusa (r_{vdW}) atoma.

4.2.2. Kokristal $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$

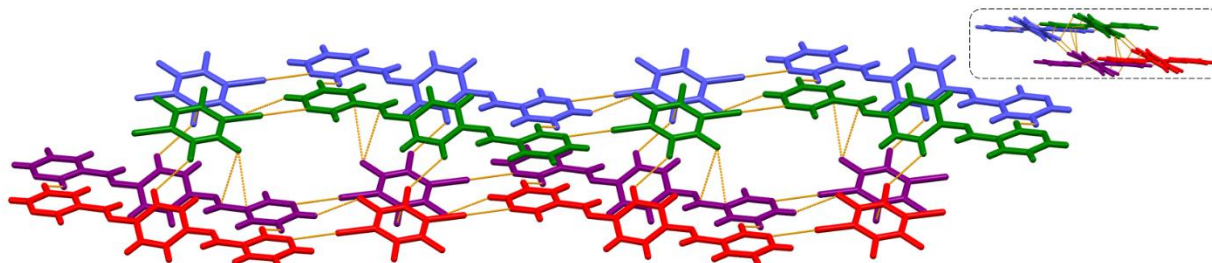
U asimetričnoj jedinici kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$ nalazi se po pola molekule donora i akceptora (obje na centru inverzije). Svaka molekula **14** povezana je dvjema halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (C3–N1 \cdots I1 od 2,896 Å) s dvije molekule **SB2**, a analogno vrijedi i za molekule **SB2**. Dakle, u ovom kokristalu molekule donora i akceptora povezuju se halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} u lance. ORTEP prikaz jedinice kokristala dan je na slici 4.6 zajedno s numeracijom atoma i halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} koje naznačuju smjer propagacije lanca.



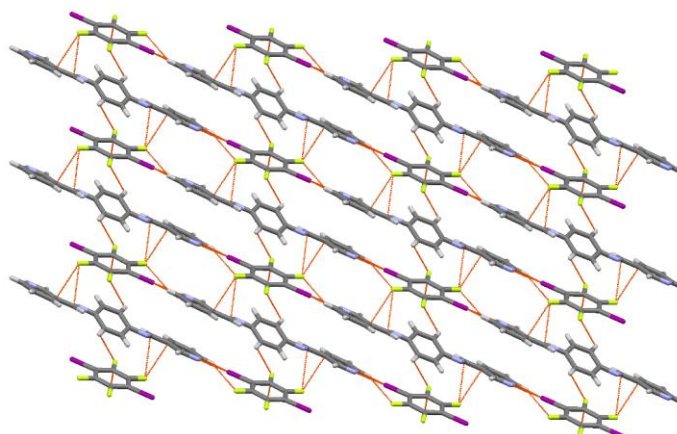
Slika 4.6. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) jedinice kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$ s numeracijom atoma i naznačenim halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (crvene linije). U kristalnoj strukturi kokristala ovakve jedinice se povezuju u lance, kao što je naznačeno.

Lanac jedinice $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$ okružen je sa šest paralelnih lanaca, pri čemu s dva ostvaruje kontakte F2 \cdots C7 od 3,086 Å i F2 \cdots C9 od 3,086 Å, s druga dva kontakte F1 \cdots F1 od 2,794 Å te vodikove veze C16–H16 \cdots F2 od 2,605 Å, a s treća dva samo vodikove veze C6–H6 \cdots F1 od 2,665 Å.

Takav strukturni motiv prikazan je na slici 4.7 pri čemu su zbog preglednosti prikazana tri lanca u okolini referentnog (ostala tri su translacijski ekvivalenti prikazanih). Na slici 4.8 prikazano je pakiranje kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$.



Slika 4.7. Referentni lanac (zeleni) i tri njegova susjedna lanca u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$. Referentni lanac povezan je kontaktima $F2\cdots C7$ i $F2\cdots C9$ s lancem prikazanim ljubičastom, kontaktima $F1\cdots F1$ te vodikovim vezama $C16-H16\cdots F2$ s lancem prikazanim plavom te vodikovim vezama $C6-H6\cdots F1$ s lancem prikazanim crvenom bojom. Pogled na ovaj motiv iz smjera propagacije lanaca dan je u gornjem desnom kutu.

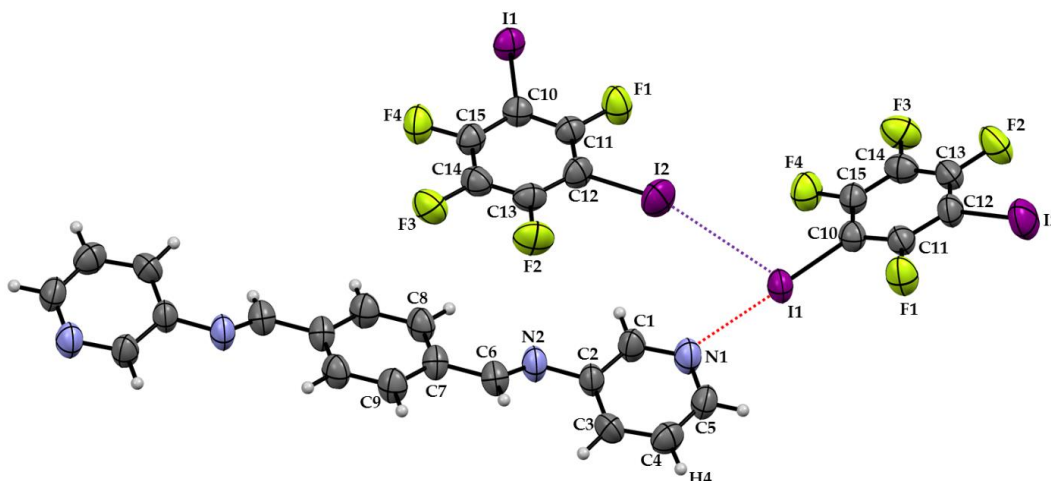


Slika 4.8. Kristalno pakiranje kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$ gledano duž kristalografskog smjera a .

Kao i u kokristalu $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$, i u ovom kokristalu veze $C-I\cdots N_{py}$ su jedine prisutne halogenske veze. Dakle, uzevši u obzir kristalne strukture kokristala $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB1})_2$ i $(\mathbf{14})\cdot(\mathbf{SB2})$, može se zaključiti da se molekule donora $\mathbf{14}$ općenito ponašaju kao ditopični donori halogenske veze, tvoreći dvije halogenske veze $C-I\cdots N_{py}$ s molekulama imina. U skladu s tim, iminski dušikovi atomi korištenih akceptora ne ponašaju se kao akceptori halogenske veze u ovim kokristalima.

4.2.3. Kokristal $(\mathbf{13})_2\cdot(\mathbf{SB1})$

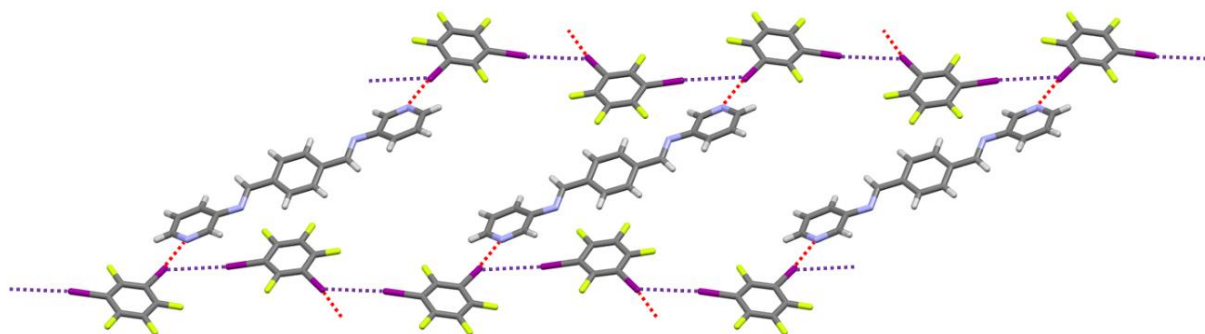
U kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{13})_2\cdot(\mathbf{SB1})$ molekula $\mathbf{SB1}$ nalazi se na centru inverzije, a molekule $\mathbf{13}$ su u općem položaju, što za sobom povlači da asimetrična jedinica sadrži pola formulske jedinice. ORTEP prikaz jedinice kokristala s naznačenim halogenskim vezama i numeracijom atoma dan je na slici 4.9.



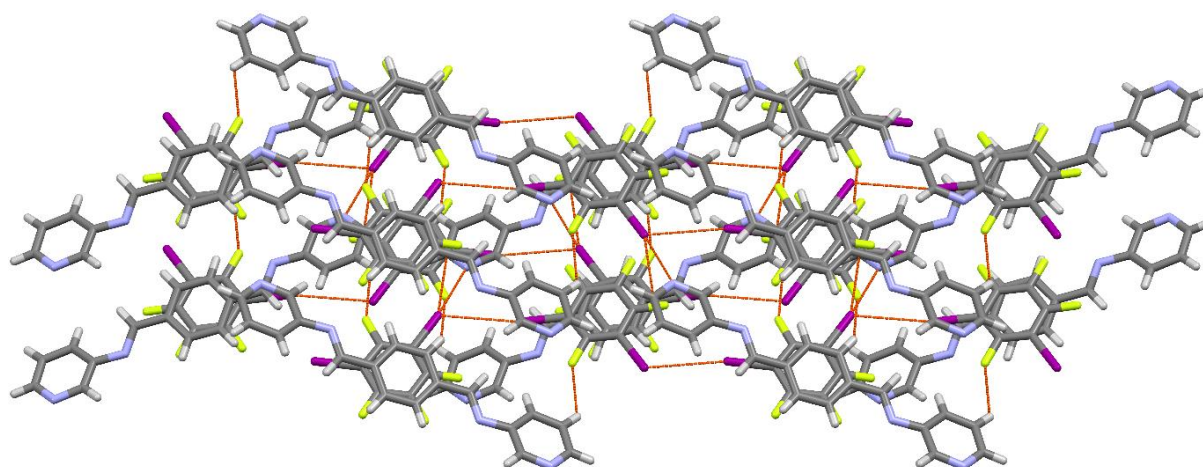
Slika 4.9. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) jedinice kokristala $(\mathbf{13})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ s numeracijom atoma i naznačenim halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (crvena linija) te C–I \cdots I (ljubičasta linija). Centar inverzije nalazi se u centroidu centralnog prstena molekule **SB1**.

Kao i u slučaju kokristala s donorom **14**, C–I \cdots N_{py} je jedina halogenska veza koja povezuje molekule donora i akceptora u ovom kokristalu te iminski atom dušika ne sudjeluje ni u jednoj halogenskoj vezi. Međutim, u ovom kokristalu samo jedan atom joda molekule donora, I1, donor je halogenske veze C–I \cdots N_{py} (C10–I1 \cdots N1 od 2,853 Å). Drugi atom joda donor je halogenske veze C12–I2 \cdots I1 od 3,800 Å, pri čemu je akceptor iste negativni prsten atoma I1. Kao i u već primijećenim strukturama s ovakvom kombinacijom halogenskih veza, halogenske veze C–I \cdots N_{py} i C–I \cdots I približno su ortogonalne ($\varphi(\text{I2}–\text{I1}–\text{N1}) = 81,5^\circ$). Međutim, halogenska veza C–I \cdots I trebala bi biti relativno slaba, tj. svakako slabija od halogenske veze C–I \cdots N_{py}. Unatoč tomu, u kokristalu $(\mathbf{13})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ jedna molekula ditopičnog donora **13** sudjeluje u jednoj halogenskoj vezi C–I \cdots N_{py} i jednoj C–I \cdots I, a ne u dvije halogenske veze C–I \cdots N_{py}, kao molekule donora **14** u prva dva kokristala.

Nadalje, molekule donora **13** u ovom kokristalu povezuju se halogenskim vezama C–I \cdots I u lance premoštene molekulama akceptora **SB1**, vezanima za lance halogenskim vezama C–I \cdots N_{py}. Takav motiv periodičkim ponavljanjem tvori 2D mrežu, čiji je uzorak prikazan na slici 4.10, a mreže se periodički ponavljaju u trećoj dimenziji, pri čemu se međusobno povezuju vodikovim vezama C4–H4 \cdots F1 od 2,607 Å (slika 4.11).



Slika 4.10. Dva lanca molekula donora **13**, povezanih halogenskim vezama C–I...I (ljubičaste linije), premoštena molekulama akceptora **SB1** koje se povezuju s lancima halogenskim vezama C–I...N_{py} (crvene linije).

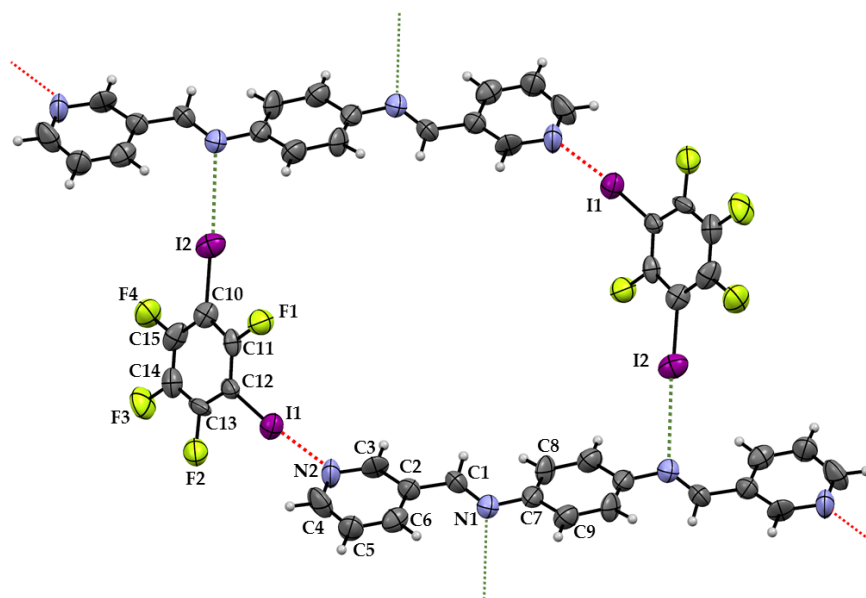


Slika 4.11. Pakiranje kokristala (**13**)₂·(**SB1**) gledano duž kristalografskog smjera *c*.

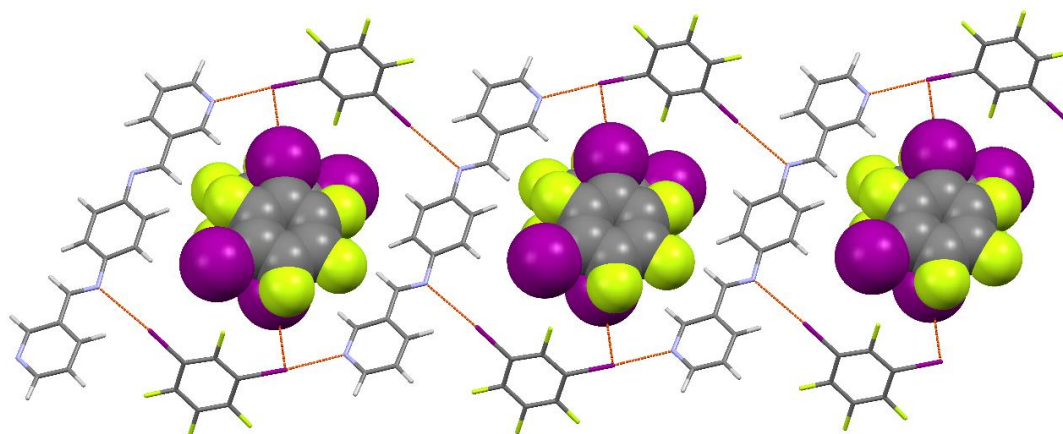
4.2.4. Kokristal (**13**)₃·(**SB2**)

U kristalnoj strukturi kokristala (**13**)₃·(**SB2**) dvije molekule donora **13** halogenskim vezama premošćuju dvije molekule akceptora **SB2**, pri čemu je svaka od njih s jednom molekulom **SB2** povezana halogenskom vezom C–I...N_{py} (C12–I1...N2 od 2,798 Å), a s drugom molekulom **SB2** halogenskom vezom C–I...N_{im} (C10–I2...N1 od 3,128 Å). Na taj su način u kristalnoj strukturi ovog kokristala formirani prstenovi, popunjeni s dvije ekvivalentne molekule donora **13**, simetrijski povezane preko centra inverzije. Obje takve molekule nalaze se na različitim centrima inverzije te su obje u strukturnom neredu, tj. pola molekula u kokristalu zauzima jednu orijentaciju, a druga polovica drugu (centralno simetričnu prvoj), pri čemu je njihov raspored u cijelom kokristalu nasumičan. Te dvije molekule donora **13** u strukturnom neredu povezane su halogenskim vezama C–I...I (C18–I4–I1 od 3,796 Å) s molekulama **13** iz kostura spomenutog prstena (akceptor veze C–I...I je opet donor veze C–I...N_{py}). ORTEP prikaz takvog motiva s numeracijom atoma prikazan je na slici 4.12. Takvi kavezi s dvjema enkapsuliranim

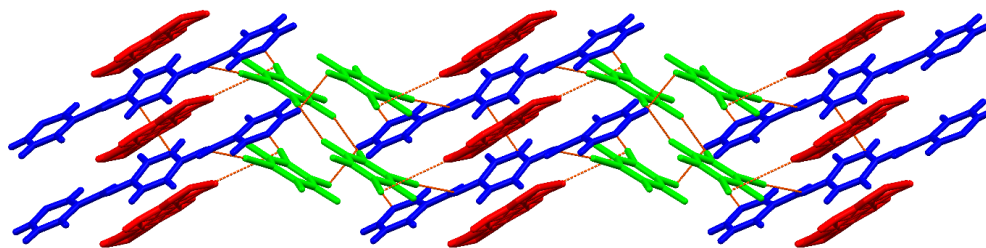
molekulama donora povezuju se u lance, koji se propagiraju u smjeru kristalografske osi b (slika 4.13), dok se ti lanci međusobno slažu u smjeru osi a , pri čemu se ostvaruju kontakti $C9\cdots C9$ od 3,388 Å među molekulama **SB2**. U trećem smjeru kavezi se povezuju kontaktima $F3\cdots F4$ od 2,853 Å i vodikovim vezama $C4-H4\cdots F2$ od 2,661 Å. Prikaz pakiranja ovog kokristala dan je na slici 4.14.



Slika 4.15. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) kaveza bez enkapsuliranih molekula **13** u kokristalu $(\mathbf{13})_3 \cdot (\mathbf{SB2})$. Naznačene su i halogenske veze $C-I\cdots N_{py}$ (crvena linija) i $C-I\cdots N_{im}$ (zeleno linija) te smjer propagacije motiva. Numeracija atoma dana je za asimetričnu jedinku i sve atome joda.



Slika 4.16. Kavezi u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{13})_3 \cdot (\mathbf{SB2})$ popunjeni dvjema molekulama donora **13** (prikazanim kalotnim prikazom), pri čemu je jedna prikazana u jednoj orijentaciji, a druga u drugoj. Motiv se propagira u smjeru kristalografske osi b .



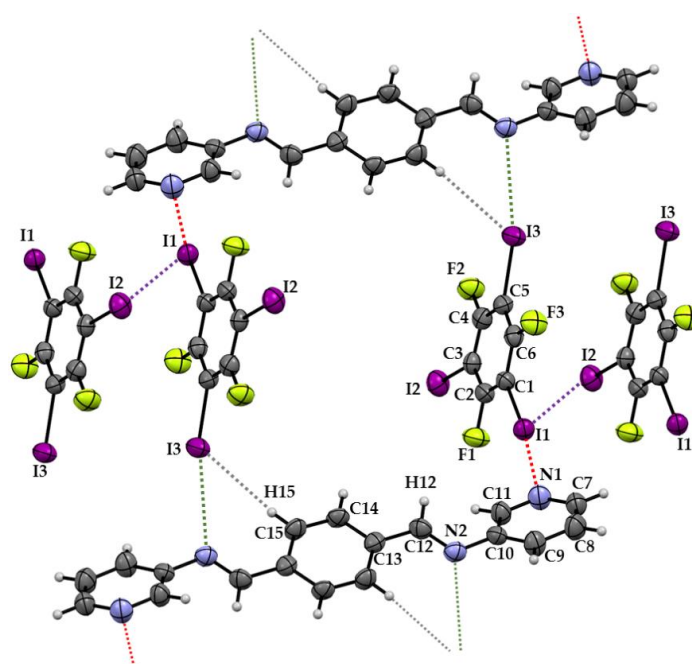
Slika 4.17. Prikaz pakiranja kokristala $(\mathbf{13})_3 \cdot (\mathbf{SB2})$ gledan iz kristalografskog smjera b . Molekule $\mathbf{SB2}$ prikazane su plavo, molekule $\mathbf{13}$ koje tvore C–I \cdots N halogenske veze zeleno, a molekule $\mathbf{13}$ u strukturnom neredu crveno (svaka prikazana u obje orijentacije).

Kao što je u poglavlju 2 rečeno, iminski atom dušika kao akceptor halogenske veze slabo je istražen te se u skladu s tim statističkom analizom poznatih kristalnih struktura ne može doći do zaključka o relativnim akceptorskim jakostima iminskog i piridinskog atoma dušika. Stoga će se ta usporedba provesti analizom geometrijskih parametara dviju halogenskih veza (poglavlje 4.2) i kvantno-kemijskim izračunima (poglavlje 4.3). Za sada naglasimo samo da i u ovom kokristalu s donatorom $\mathbf{13}$ jedna molekula donora (koja nije u strukturnom neredu) ne sudjeluje u dvije halogenske veze C–I \cdots N_{py} (kao u slučaju donora $\mathbf{14}$) nego u jednoj vezi C–I \cdots N_{py} i jednoj vezi C–I \cdots N_{im}.

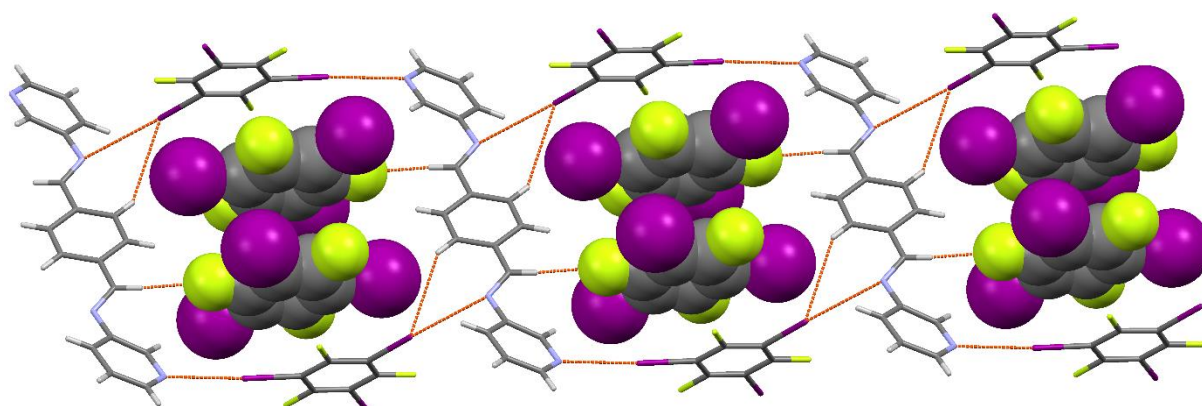
4.2.5. Kokristal $(\mathbf{135})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$

U asimetričnoj jedinici kokristala $(\mathbf{135})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ nalazi se jedna molekula donora $\mathbf{135}$ i pola molekule akceptora $\mathbf{SB1}$. Temeljni strukturni motiv u ovom kokristalu analogan je onomu iz kokristala $(\mathbf{13})_3 \cdot (\mathbf{SB2})$: dvije molekule donora i dvije molekule akceptora povezuju se u prstenove halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (C1–I1 \cdots N1 od 2,870 Å) i C–I \cdots N_{im} (C5–I3 \cdots N2 od 3,258 Å), popunjene dvjema molekulama donora. Međutim, u ovom kokristalu enkapsulirane molekule ne tvore veze C–I \cdots I s molekulama iz kostura prstena nego vodikove veze C12–H12 \cdots F2 od 2,549 Å. Budući da su sve molekule donora u ovom kokristalu ekvivalentne, i enkapsulirane molekule u promatranom prstenu dijelovi su drugih prstenova, tvoreći pri tom iste halogenske veze kao i molekule donora iz promatranog prstena. Stoga enkapsulirane molekule u prstenovima u ovom kokristalu nisu u strukturnom neredu jer ostvarivanje dviju halogenskih veza ne dopušta više od jedne orijentacije. Atomi I2 molekula donora u ovom kokristalu donori su veze C–I \cdots I (C3–I2 \cdots I1 od 3,785 Å), koja povezuje prstenove (slika 4.15). Kao i u prethodna dva kokristala, akceptor veze C–I \cdots I donorni je atom veze C–I \cdots N_{py}. Prikaz motiva s popunjenim kavezima, koji se propagira u smjeru kristalografske osi c , dan je na slici 4.16.

Kao što je već rečeno, za razliku od kokristala $(\mathbf{13})_3 \cdot (\mathbf{SB2})$, dvije enkapsulirane molekule u ovom kokristalu bitno sudjeluju u propagaciji motiva u smjeru kroz šupljinu kaveza (smjer osi b) jer i one tvore tri navedene halogenske veze (budući da su sve molekule donora simetrijski ekvivalentne). U istom smjeru molekule akceptora se slažu, ali bez supramolekulskih kontakata unutar sume r_{vdW} , dok se u trećem smjeru motiv propagira slaganjem molekula donora, također bez supramolekulskih kontakata. Prikaz pakiranja kokristala $(\mathbf{135})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ dan je na slici 4.17.

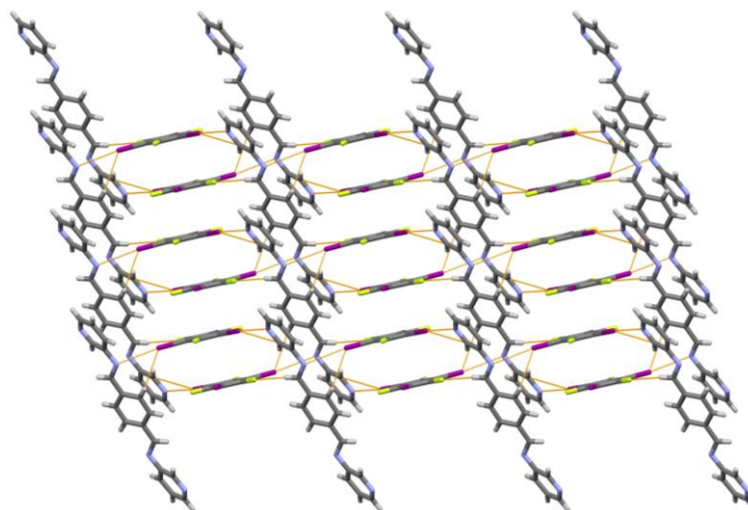


Slika 4.15. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) kaveza bez enkapsuliranih molekula $\mathbf{135}$ u kokristalu $(\mathbf{135})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ te dvaju molekula $\mathbf{135}$ povezanim s molekulama iz kaveza halogenskim vezama C–I \cdots I. Naznačene su i halogenske veze C–I \cdots N_{py} (crvena linija), C–I \cdots N_{im} (zeleno linija) te C–I \cdots I (ljubičasta linija) te smjer propagacije motiva. Numeracija atoma dana je za asimetričnu jedinicu i sve atome joda.



Slika 4.16. Kavezi u kristalnoj strukturi kokristala $(\mathbf{135})_2 \cdot (\mathbf{SB1})$ popunjeni dvjema molekulama donora $\mathbf{135}$ (prikazanim kalotnim prikazom). Motiv se propagira u smjeru kristalografske osi c .

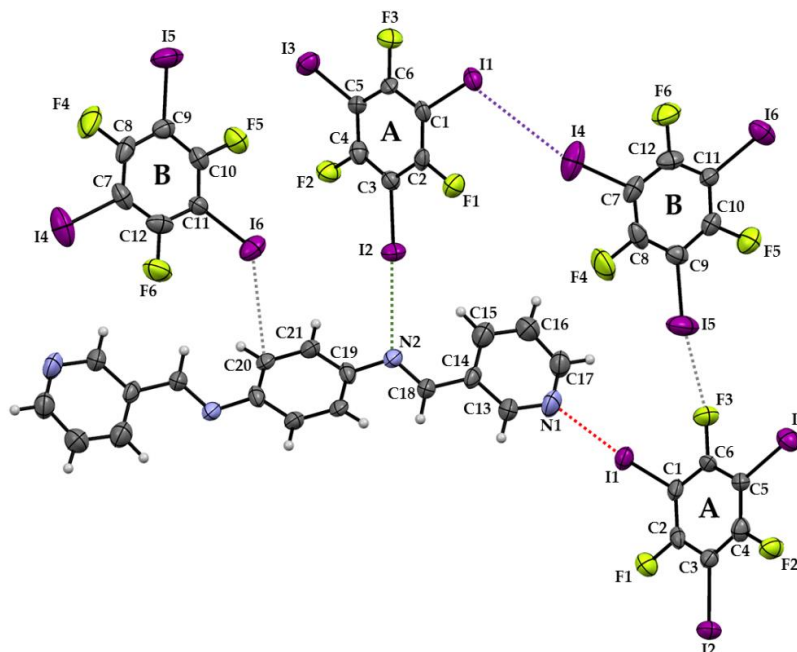
Kao što se vidi na slici 4.16, u ovom kokristalu halogenska veza C–I \cdots N_{im} popraćena je i vodikovom vezom C15–H15 \cdots I3 od 3,142 Å. Pojava takve interakcije, kao i halogenske veze C–I \cdots I, u skladu je s negativnim elektrostatskim potencijalom na negativnom prstenu atoma joda, koji ga čini akceptorom ove vodikove veze.



Slika 4.17. Prikaz pakiranja kokristala (135)₂·(SB1) gledanog iz kristalografskog smjera *b*. Jasno se vidi naslagivanje molekula donora bez supramolekulskih kontakata.

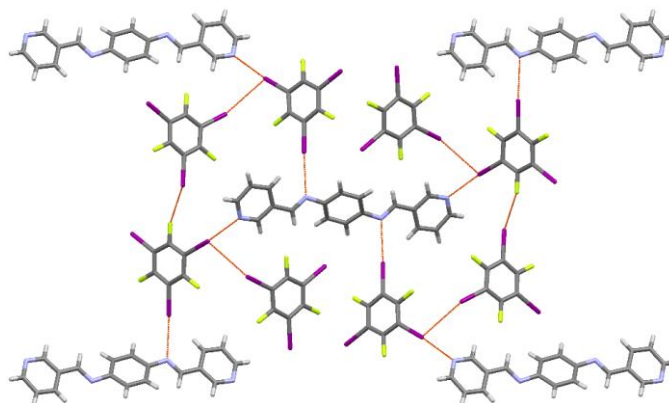
4.2.6. Kokristal (135)₄·(SB2)

U asimetričnoj jedinici kokristala (135)₄·(SB2) nalazi se pola molekule akceptora SB2 i dvije molekule donora 135. Dakle, u kristalnoj strukturi ovog kokristala prisutne su dvije simetrijski neekvivalentne molekule donora (molekula tipa **A** i tipa **B**, vidi sliku 4.18), koje u skladu s tim sudjeluju u različitim halogenskim vezama. Na slici 4.18 dan je ORTEP prikaz jedinice kokristala s numeracijom atoma. Kao što se vidi, molekula 135 tipa **A** u kokristalu (135)₄·(SB2) sudjeluje u halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (C1–I1 \cdots N1 od 2,935 Å) i C–I \cdots N_{im} (C3–I2 \cdots N2 od 3,107 Å), dok molekula 135 tipa **B** donira halogenske veze C–I \cdots I (C9–I5 \cdots I1 od 3,904 Å), C–I \cdots C (C11–I6 \cdots C20 od 3,612 Å) i C–I \cdots F (C9–I5 \cdots F3 od 3,449 Å). Međutim, kut C11–I6 \cdots C20 iznosi 137,4°, a kut C9–I5 \cdots F3 129,6°, što je indicacija da kontakti C–I \cdots C i C–I \cdots F nisu jake halogenske veze (ako uopće jesu halogenske veze). U prilog tomu govore i elipsoidi pomaka atoma molekula tipa **B**, koji su znatno veći i izduženiji od elipsoida analognih atoma molekula tipa **A** (posebice atoma joda), sugerirajući da je termičko gibanje molekula tipa **B** bitno slobodnije, tj. da su molekule tipa **B** u ovom kokristalu slabije vezane od molekula tipa **A** (vezanih s dvije jake halogenske veze za molekule akceptora).



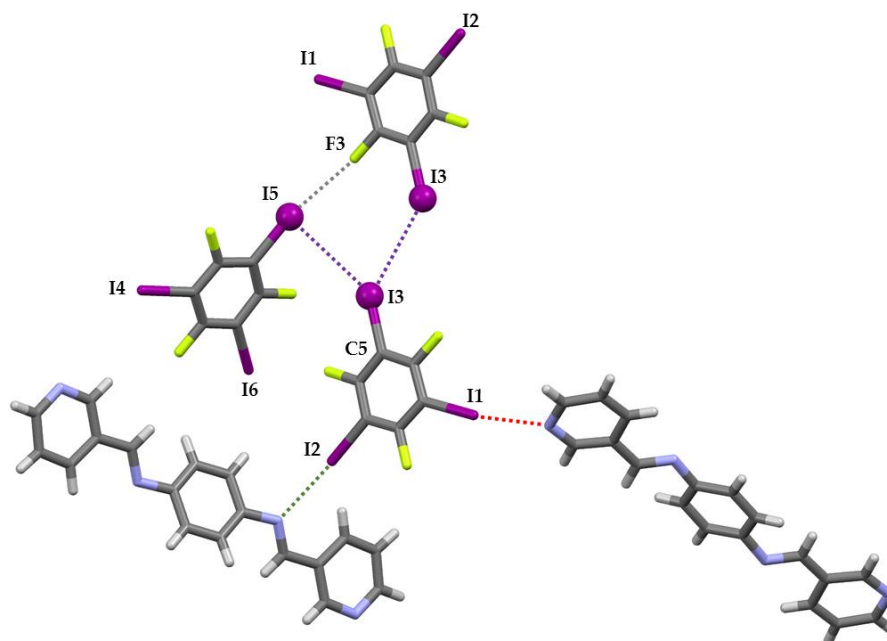
Slika 4.18. ORTEP prikaz (konturna razina 50 %, vodikovi atomi prikazani kao sfere proizvoljnog radijusa) jedinice kokristala $(135)_4 \cdot (SB2)$ s naznačenom numeracijom atoma, simetrijski ekvivalentnim molekulama **135** (slovima unutar prstenova) i halogenskim vezama C–I \cdots N_{py} (crvena linija), C–I \cdots N_{im} (zeleno linija), C–I \cdots I (ljubičasta linija), C–I \cdots F (siva linija) te C–I \cdots C (siva linija).

Na slici 4.18 također se vide prstenovi koje tvore jedna molekula **SB2** i tri molekule **135**, povezani halogenskim vezama C–I \cdots N_{py}, C–I \cdots N_{im} i C–I \cdots I i te kontaktima C–I \cdots F. Takav motiv propagira se kroz cijelu strukturu kokristala, pri čemu svaka molekula donora tipa **A** sudjeluje u dva prstena, a svaka molekula donora tipa **B** u jednom. Međutim, molekule donora tipa **B** povezuju takve prstenove kontaktima C–I \cdots C, na taj način stvarajući 3D mrežu kokristala $(135)_4 \cdot (SB2)$, pri čemu se ostvaruju i kontakti C21 \cdots C21 od 3,275 Å među molekulama **SB2** koje se slažu. Pakiranje kokristala $(135)_4 \cdot (SB2)$ s jasno vidljivim opisanim supramolekulskim prstenovima dano je na slici 4.19.



Slika 4.19. Pakiranje kokristala $(135)_4 \cdot (SB2)$ gledano iz kristalografskog smjera *a* s jasno vidljivim prstenovima jedne molekule **SB2** i triju molekula **135**.

Nadalje, molekule donora **135** tipa **A** u kokristalu $(135)_4 \cdot (\mathbf{SB2})$ ponašaju se očekivano, tj. u skladu s njihovim ponašanjem u kokristalu $(135)_2 \cdot (\mathbf{SB1})$, sudjelujući u halogenskim vezama $C-I \cdots N_{py}$ i $C-I \cdots N_{im}$ preko atoma I1 i I2. Međutim, za razliku od očekivanog supramolekulskog ponašanja, atom I3 ne sudjeluje ni u kakvom supramolekulskom kontaktu. Unatoč tomu, u njegovom okruženju (unutar sume $r_{vdW} + 0,1 \text{ \AA}$) prisutan je atom I3 druge molekule donora tipa **A** i atom I5 molekule donora tipa **B**, koji standardno sudjeluje u kontaktu $C-I \cdots F$ (slika 4.20). Iako „kontakt“ $I3 \cdots I5$ nalikuje već viđenoj halogenskoj vezi $C-I \cdots I$, geometrijski parametri sugeriraju suprotno. Naime, udaljenost $I3-I5$ iznosi $4,06 \text{ \AA}$, što je znatno više od duljina već opisanih halogenskih veza $C-I \cdots I$ ($3,70 \text{ \AA} - 3,90 \text{ \AA}$). Uz to, kut $C5-I3-I5$ iznosi $147,6^\circ$, dok se za halogensku vezu $C-I \cdots I$ očekuje približno idealan (ispruženi) kut. Dakle, vjerojatnije je da takvi „kontakti“ $I \cdots I$ nisu halogenske veze, iako će kvantno-kemijskim izračunima biti pokazano da stabiliziraju kristalno pakiranje, baš kao i (prave) halogenske veze $C-I \cdots I$ u sprezi s $C-I \cdots N_{py}$.



Slika 4.20. Supramolekulsko okruženje atoma I3 u kokristalu $(135)_4 \cdot (\mathbf{SB2})$. Naznačene su halogenske veze $C-I \cdots N_{py}$ (crvena linija) i $C-I \cdots N_{im}$ (zeleno linija) te kontakti $C-I \cdots F$ (siva linija), $I3 \cdots I3$ i $I3 \cdots I5$ (ljubičaste linije).

S druge strane, molekule donora **135** tipa **B** u ovom se kokristalu strogo gledano ni ne ponašaju kao politopični donori, tvoreći samo jednu pravu halogensku vezu, $C-I \cdots I$. Za pretpostaviti je da je takav fenomen posljedica isključivo kristalnog pakiranja, čija stabilnost leži upravo u

kompaktnom motivu prstenova jedne molekule **SB2** i triju molekula **135**, povezanih i halogenskom vezom C–I⋯I.

Sve halogenske veze prisutne u pojedinom kokristalu navedene su u tablici 4.2. Kao što se može vidjeti, donor **14** tvori samo halogenske veze C–I⋯N_{py}, dok donor **13** i **135** tvore i veze C–I⋯N_{im} te C–I⋯I.

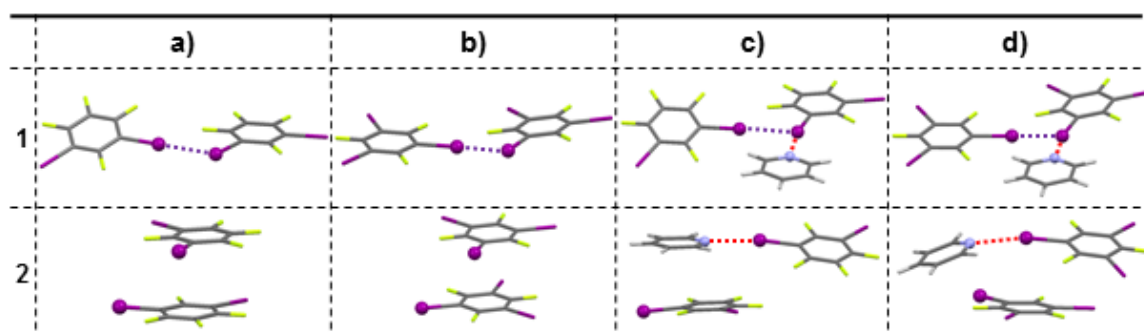
Tablica 4.2. Halogenske veze prisutne u kokristalima pojedinih donora i akceptora.

	14	13	135
SB1	C–I⋯N _{py}	C–I⋯N _{py} C–I⋯I	C–I⋯N _{py} C–I⋯N _{im} C–I⋯I
SB2	C–I⋯N _{py}	C–I⋯N _{py} C–I⋯N _{im} C–I⋯I	C–I⋯N _{py} C–I⋯N _{im} C–I⋯I

4.3. Geometrijski opis halogenskih veza

U tablici 4.3 nalaze se geometrijski parametri (duljine i kutovi) svih halogenskih veza u kristalnim strukturama (eksperimentalnim i optimiziranim) kokristala, dok se u tablici 4.4 nalaze isti parametri halogenskih veza u minimumima *in vacuo* supramolekula donor·akceptor. Podaci iz tih dviju tablica simultano su grafički prikazani na slici 4.22. Molekulske strukture supramolekula donor·akceptor u minimumima *in vacuo* i *in solido* su preklapljene te prikazane na slici 8.1 u Dodatku. Geometrijski parametri ostalih interakcija opaženih u kokristalima dani su u tablici 8.1 u Dodatku. Što se tiče rezultata optimizacije *in solido*, napomenimo samo da su se duljine svih halogenskih veza značajno smanjile dok su kutovi halogenskih veza ostali približno isti. Potonje potvrđuje da su kristalne strukture kokristala prilikom optimizacije kvalitativno ostale iste (samo su međumolekulski kontakti generalno kraći). S druge strane, smanjenje duljina halogenskih veza posljedica je nesimetričnosti potencijala u kristalima, zbog koje se, uslijed termičkih gibanja, prosječni položaji atoma ne poklapaju s položajima minimuma periodičkih ploha potencijalne energije.

Parametri halogenskih veza C–I··N_{im} u sustavima (14)·(SB1), (14)·(SB2) i (13)·(SB1) dani su samo za minimume *in vacuo* (u tablici 4.4) jer te veze nisu opažene u kokristalima. S druge strane, parametri za halogenske veze C–I··I dani su samo za kokristale (u tablici 4.3) jer optimizacije geometrije *in vacuo* supramolekula donor·donor (donor = 13 ili 135), polazeći iz geometrija u kojima je veza C–I··I ostvarena, nisu rezultirale supramolekulama s halogenskom vezom C–I··I, tj. nijedna geometrija supramolekule donor·donor s prisutnom vezom C–I··I nije minimum *in vacuo*. U optimiziranim geometrijama takvih supramolekula dvije molekule donora se slažu, ne tvoreći nikakvu halogensku vezu (slika 4.21a i b).



Slika 4.21. Početne geometrije s prisutnom halogenskom vezom C–I··I (1) i optimizirane *in vacuo* (2) geometrije supramolekula donor·donor (a i b) i donor·donor·py (c i d). Atomi od interesa (dva I i jedan N) naznačeni su kuglicom, a halogenske veze C–I··N_{py} i C–I··I crvenom i ljubičastom bojom redom.

Budući da se u kokristalima veza C–I⋯I uvijek pojavljuje u kombinaciji s vezom C–I⋯N_{py}, supramolekulama donor-donor dodana je jedna molekula piridina koja tvori C–I⋯N_{py} vezu s akceptorom C–I⋯I veze. Međutim, ni optimizacije takvih sustava nisu rezultirale minimumima s C–I⋯I vezom, već samo s C–I⋯N_{py} vezom (slika 4.21c i d).

Tablica 4.3. Geometrijski parametri halogenskih veza u kristalnim i optimiziranim strukturama svakog kokristala. U drugom stupcu navedeno je o kojoj se halogenskoj vezi radi.

Kokristal	Halogenska veza	Parametar	Kristalografska struktura	Minimum <i>in solido</i>
(14)·(SB1) ₂	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N1) / \text{Å}$	2,849	2,795
		$\varphi(C20-I1-N1) / ^\circ$	178,79	178,72
(14)·(SB2)	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N1) / \text{Å}$	2,896	2,811
		$\varphi(C3-I1-N1) / ^\circ$	173,64	173,89
(13) ₂ ·(SB1)	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N1) / \text{Å}$	2,853	2,759
		$\varphi(C10-I1-N1) / ^\circ$	174,22	174,20
	C–I⋯I	$d(I1-I2) / \text{Å}$	3,800	3,738
		$\varphi(C12-I2-I1) / ^\circ$	162,21	162,09
		$\varphi(I2-I1-N1) / ^\circ$	81,53	82,22
(13) ₃ ·(SB2)	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N2) / \text{Å}$	2,798	2,751
		$\varphi(C12-I1-N2) / ^\circ$	176,87	176,23
	C–I⋯N _{im}	$d(I2-N1) / \text{Å}$	3,128	3,027
		$\varphi(C10-I2-N1) / ^\circ$	175,26	174,31
	C–I⋯I	$d(I4-I1) / \text{Å}$	3,796	3,713
		$\varphi(C18-I4-I1) / ^\circ$	172,55	172,88
		$\varphi(I4-I1-N2) / ^\circ$	88,83	88,97
(135) ₂ ·(SB1)	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N1) / \text{Å}$	2,870	2,803
		$\varphi(C1-I1-N1) / ^\circ$	174,21	174,20
	C–I⋯N _{im}	$d(I3-N2) / \text{Å}$	3,258	3,189
		$\varphi(C5-I3-N2) / ^\circ$	163,23	163,80
	C–I⋯I	$d(I2-I1) / \text{Å}$	3,785	3,738
		$\varphi(C3-I2-I1) / ^\circ$	171,27	170,52
		$\varphi(I2-I1-N1) / ^\circ$	71,96	73,02
(135) ₄ ·(SB2)	C–I⋯N _{py}	$d(I1-N1) / \text{Å}$	2,935	2,888
		$\varphi(C1-I1-N1) / ^\circ$	171,16	171,50
	C–I⋯N _{im}	$d(I2-N2) / \text{Å}$	3,107	3,045
		$\varphi(C3-I2-N2) / ^\circ$	177,38	177,61
	C–I⋯I	$d(I4-I1) / \text{Å}$	3,904	3,866
		$\varphi(C7-I4-I1) / ^\circ$	165,59	165,16
		$\varphi(I4-I1-N1) / ^\circ$	88,12	88,20

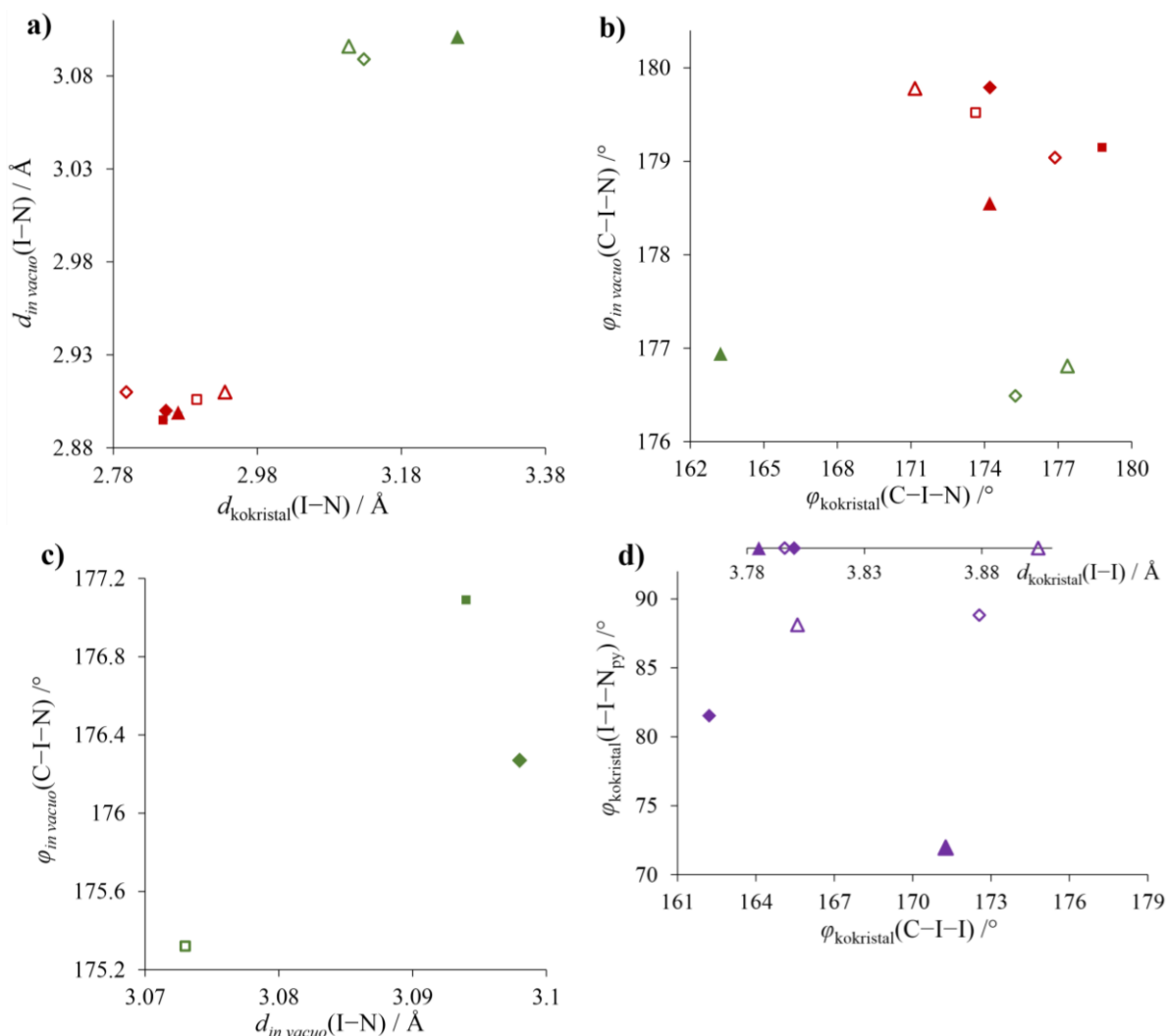
S druge strane, optimizacijama geometrije supramolekula donor·akceptor s prisutnim halogenskim vezama C–I···N uspješno su locirani minimumi s dotičnom vezom. Ovakvi rezultati geometrijskih optimizacija *in vacuo* potvrđuju pretpostavku da veza C–I···I nije stabilna halogenska veza te da vjerojatno manje utječe značajno na kristalno pakiranje od veza C–I···N. Međutim, neuspjeli pokušaji lociranja geometrija supramolekula donor·donor·py s vezom C–I···I kao minimuma *in vacuo* sugeriraju da prisutnost veze C–I···N_{py} ne dovodi do ostvarivanja veze C–I···I. Unatoč tomu, sudeći po pojavljivanju u kokristalima, spreaga među tim halogenskim vezama očito postoji. U tom kontekstu, slika 4.22c prikazuje ovisnost kutova veza C–I···I i kutova između veza C–I···N_{py} i C–I···I. Kao što je već rečeno, te dvije veze su približno ortogonalne i u skladu s tim kutovi među njima poprimaju vrijednosti od 80° do 90°. Iznimno, taj je kut u kokristalu (135)₂·(SB1) nešto manji.

Tablica 4.4. Geometrijski parametri halogenskih veza u optimiziranim geometrijama *in vacuo* donor·akceptor supramolekula.

donor·akceptor	Halogenska veza	$d(I-N) / \text{Å}$	$\varphi(C-I-N) / ^\circ$
(14)·(SB1)	C–I···N _{py}	2,895	179,15
	C–I···N _{im}	3,094	177,09
(14)·(SB2)	C–I···N _{py}	2,906	179,52
	C–I···N _{im}	3,073	175,32
(13)·(SB1)	C–I···N _{py}	2,900	179,79
	C–I···N _{im}	3,098	176,27
(13)·(SB2)	C–I···N _{py}	2,910	179,04
	C–I···N _{im}	3,089	176,49
(135)·(SB1)	C–I···N _{py}	2,899	178,55
	C–I···N _{im}	3,101	176,94
(135)·(SB2)	C–I···N _{py}	2,910	179,78
	C–I···N _{im}	3,096	176,81

U pripravljenim kokristalima prosječna duljina halogenske veze C–I···N_{py} je 2,867 Å, dok je prosječna duljina veza C–I···N_{im} 3,164 Å, što odgovara relativnom skraćanju u odnosu na sumu $r_{vdW}(\Sigma r_{vdW}(N,I) = 3,53 \text{ Å})$ od 18,8 % i 10,4 % redom. Takva razlika duljina veza u skladu je s pretpostavkom da je piridinski atom dušika jači akceptor halogenske veze od iminskog te s opažanjem da se C–I···N_{py} halogenska veza posljedično češće pojavljuje u (ko)kristalima. Uz to, različiti duljina veza pridonosi i sterički povoljniji položaj piridinskih atoma dušika molekula akceptora od iminskih atoma dušika. S druge strane, prosječna duljina halogenskih veza C–I···I iznosi 3,821 Å što odgovara bitno manjem skraćanju od 3,5 % ($\Sigma r_{vdW}(I,I) = 3,96 \text{ Å}$). To

potvrđuje pretpostavku da su veze C–I···I bitno slabije te da u skladu s tim bitno manje utječu na ishod kristalnog pakiranja od halogenskih veza s dušikovim akceptorima.



Slika 4.22. Duljine (a) i kutovi (b)) halogenskih veza u kokristalima i u minimumima *in vacuo* supramolekula donor·akceptor. Duljine i kutovi veza C–I···N_{im} *in vacuo* u sustavima (14)·(SB1), (14)·(SB2) i (13)·(SB1) dane su na slici c). Na slici d) dan je dijagram s kutovima veza C–I···I i kutovima između susjednih veza C–I···N_{py} i C–I···I s duljinama veza C–I···I u kokristalima danima na zasebnoj (horizontalnoj) osi. Na svim dijagramima crveni znak označava halogensku vezu C–I···N_{py}, zeleni C–I···N_{im}, a ljubičasti C–I···I. Simbol kvadrata ukazuje na halogensku vezu s donorom 14, romba s donorom 13, a trokuta s donorom 135. Puni simboli označavaju halogensku vezu s akceptorom SB1, a prazni sa SB2.

Kutovi halogenskih veza C–I···N_{py} i C–I···N_{im} u svim kokristalima su u očekivanom rasponu, 170° – 180°, osim u slučaju veze C–I···N_{im} u kokristalu (135)₂·(SB1), čiji kut iznosi 163,23°. Razlog tomu je opisana vodikova veza C–H···I zbog koje je molekula donora 135 zakrenuta

tako da negativni prsten atoma joda bude usmjeren prema C–H skupini, što dovodi do smanjenja kuta C–I–N. S druge strane, kutovi halogenskih veza C–I···I znatno više odstupaju od idealnog (ispruženog) te su u rasponu 163° – 172°. Razlog tomu je opet manja jakost (a time i slabija kontrola kristalog pakiranja) veza C–I···I u odnosu na veze C–I···N. Međutim, neidealnost kutova veza C–I···I posljedica je i toga što je akceptor veze puno mekša baza nego piridinski i iminski atomi dušika molekula **SB1** i **SB2**. Stoga halogenske veze C–I···I „dopuštaju“ veći gubitak usmjerenosti nego veze C–I···N uslijed nastajanja stabilnog kristalnog pakiranja.

Razlučeno po akceptorima, halogenske veze C–I···N_{py} s iminom **SB1** su i u kokristalima i u minimumima *in vacuo* kraće od analognih veza (s istim donatorom) s iminom **SB2**. Jedina iznimka su kokristali (ali ne i minimumi *in vacuo*) s donatorom **13**. Naime, veza C–I···N_{py} u kokristalu (**13**)₃·(**SB2**) bitno je kraća nego ijedna druga, dok je u minimumu *in vacuo* najdulja. Za pretpostaviti je da je to posljedica strukturnog motiva kokristala, kaveza dviju molekula donora i akceptora popunjenog dvjema molekulama donora, čija kompaktnost leži upravo u neočekivano kratkim halogenskim vezama C–I···N_{py}. S druge strane, korišteni imini kao akceptori halogenskih veza C–I···N_{im}, u čvrstom stanju se mogu usporediti samo s donatorom **135**, pri čemu su dotične veze kraće s akceptorom **SB2**. Isti trend prate duljine veza C–I···N_{im} u minimumima *in vacuo*, i to sa svim korištenim donatorima. Dakle, sudeći po duljinama halogenskih veza, može se zaključiti da je imin **SB1** jači akceptor veze C–I···N_{py}, a imin **SB2** jači akceptor veze C–I···N_{im}.

Razlučeno po donatorima, analogne veze C–I···N_{py} su u čvrstom stanju najkraće s donatorom **14**, a najdulje s donatorom **135**. Iznimno, kao što je već rečeno, veze C–I···N_{py} u kokristalu (**13**)₃·(**SB2**) su bitno kraće od onih u kokristalu (**13**)₂·(**SB1**). U geometrijama minimuma *in vacuo*, C–I···N_{py} veze s donatorom **14** kraće su od analognih veza s donatorima **13** i **135**, koje su slične duljine. S druge strane, veze C–I···N_{im} u minimumima *in vacuo* s različitim donatorima su općenito sličnih duljina (jedino u slučaju donora **14** i akceptora **SB2** veza je nešto kraća), dok u kokristalima duljine triju opaženih veza C–I···N_{im} variraju. Dakle, sudeći po duljinama halogenskih veza, donor **14** je najjači, a donor **135** najslabiji donor halogenskih veza C–I···N_{py}, koje prate isti trend *in vacuo* i u kokristalima, dok su duljine veza C–I···N_{im} u minimumima *in vacuo* približno neovisne o donoru, a u kokristalima se znatno razlikuju. U tom kontekstu, vrijedi primijetiti da su tri opažene veze C–I···N_{im} dulje u kokristalima nego u minimumima *in*

vacuo, dok za veze C–I⋯N_{py} vrijedi upravo obrnut trend. To navodi na zaključak da kristalne okoline u kokristalima stabiliziraju veze C–I⋯N_{py}, a destabiliziraju veze C–I⋯N_{im}.

4.4. Energijski, agonistički i antagonistički odnosi halogenskih veza

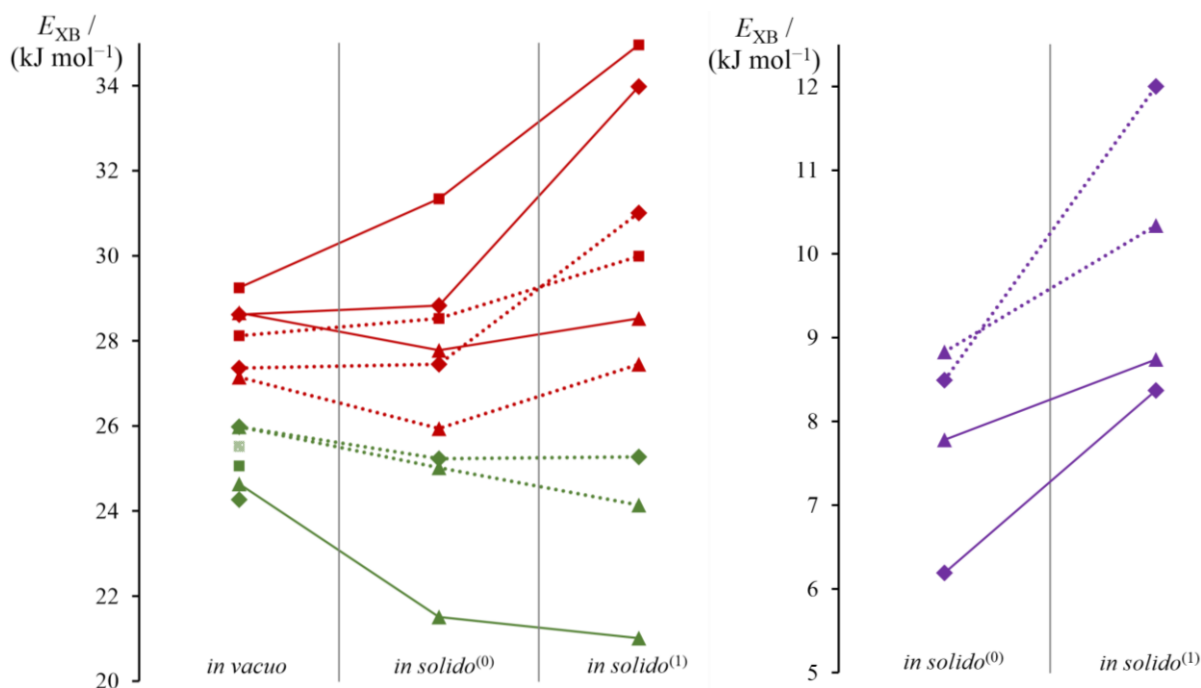
U tablici 4.5 dane su energije svih proučavanih halogenskih veza izračunate u optimiziranim geometrijama donor-akceptor supramolekule *in vacuo* (osim za veze C–I⋯I jer ih nijedan minimum *in vacuo* ne sadrži) te, za one opažene, u geometriji supramolekule iz optimizirane kristalne strukture odgovarajućeg kokristala. Za potonji slučaj dane su energije halogenskih veza bez okoline u kristalu te s jednim slojem okoline u kristalu. Podaci iz tablice 4.5 prikazani su grafički na slici 4.23. Podaci prikazani na svim drugim slikama u ovom poglavlju dani su tablično u Dodatku (tablice 8.2, 8.3 i 8.4).

Tablica 4.5. *In vacuo* ($E_{XB,in\ vacuo}$) i *in solido* (bez okoline, $E_{XB,in\ solido}^{(0)}$, i s jednim slojem okoline u kokristalu, $E_{XB,in\ solido}^{(1)}$) energije svih proučavanih halogenskih veza. Za veze C–I⋯I nedostaju $E_{XB,in\ vacuo}$, dok za veze C–I⋯N_{im} u sustavima (14)·(SB1), (14)·(SB2) i (13)·(SB1) nedostaju obje energije *in solido* (vidi početak poglavlja 4.3).

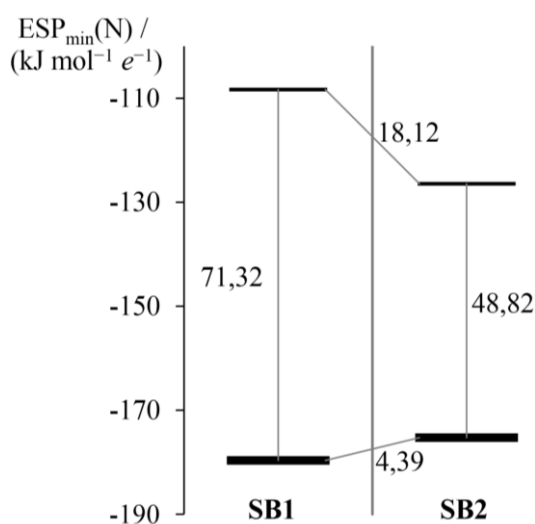
Donor-akceptor	Halogenska veza	$E_{XB,in\ vacuo}$ / (kJ mol ⁻¹)	$E_{XB,in\ solido}^{(0)}$ / (kJ mol ⁻¹)	$E_{XB,in\ solido}^{(1)}$ / (kJ mol ⁻¹)
(14)·(SB1)	C–I⋯N _{py}	29,25	31,34	34,96
	C–I⋯N _{im}	25,06	–	–
(14)·(SB2)	C–I⋯N _{py}	28,12	28,53	29,99
	C–I⋯N _{im}	25,52	–	–
(13)·(SB1)	C–I⋯N _{py}	28,62	28,83	33,98
	C–I⋯N _{im}	24,27	–	–
	C–I⋯I	–	6,19	8,37
(13)·(SB2)	C–I⋯N _{py}	27,36	27,45	31,01
	C–I⋯N _{im}	25,98	25,23	25,27
	C–I⋯I	–	8,49	12,00
(135)·(SB1)	C–I⋯N _{py}	28,66	27,78	28,53
	C–I⋯N _{im}	24,64	21,51	21,01
	C–I⋯I	–	7,78	8,74
(135)·(SB2)	C–I⋯N _{py}	27,15	25,94	27,45
	C–I⋯N _{im}	25,98	25,02	24,14
	C–I⋯I	–	8,83	10,34

Iako su razlike u energijama halogenskih veza C–I⋯N relativno male, može se zamijetiti isti trend kao i u slučaju duljina istih, tj. veze C–I⋯N_{py} su i po energiji u pravilu jače od veza C–I⋯N_{im}. Također, imin SB1 u pravilu stvara jače veze C–I⋯N_{py}, a slabije veze C–I⋯N_{py} od imina

SB1. Ova opažanja mogu se objasniti usporedbom ESP-a u blizini dušikovih atoma molekula imina, prikazanoj na slici 4.24.



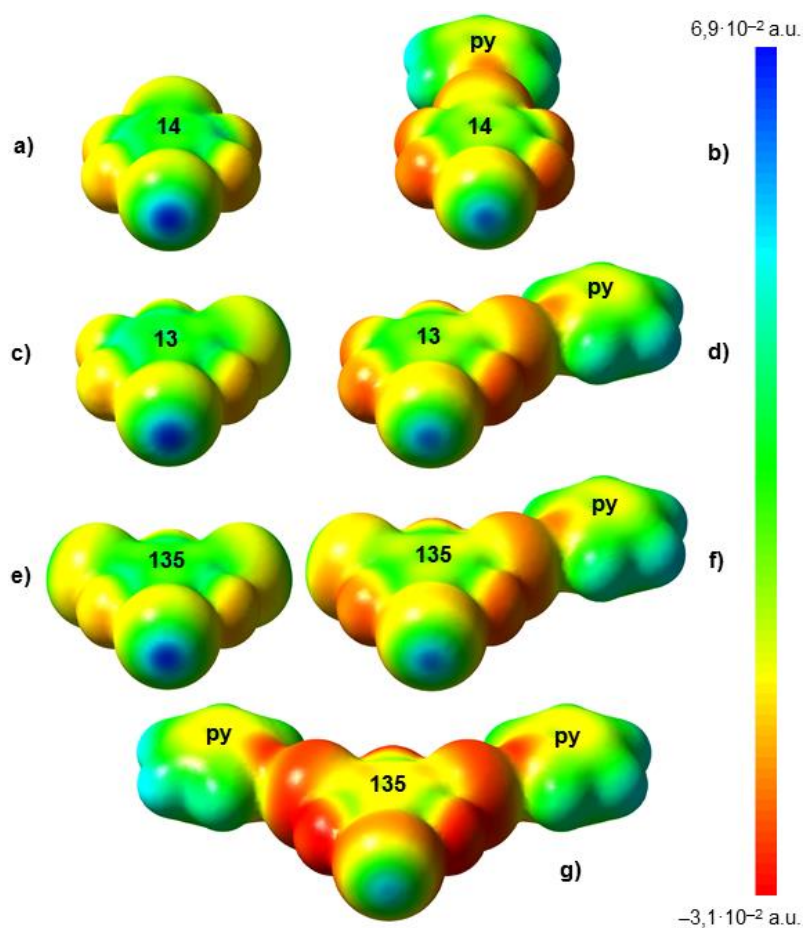
Slika 4.23. Podaci iz tablice 4.4. Crvena boja linije označava halogensku vezu C–I...N_{py}, zelena C–I...N_{im}, a ljubičasta C–I...I. Puna linija označava halogensku vezu s akceptorom **SB1**, a točkasta sa **SB2**. Oznaka ■ ukazuje na halogensku vezu s donorom **14**, oznaka ◆ s donorom **13**, a oznaka ▲ s donorom **135**.



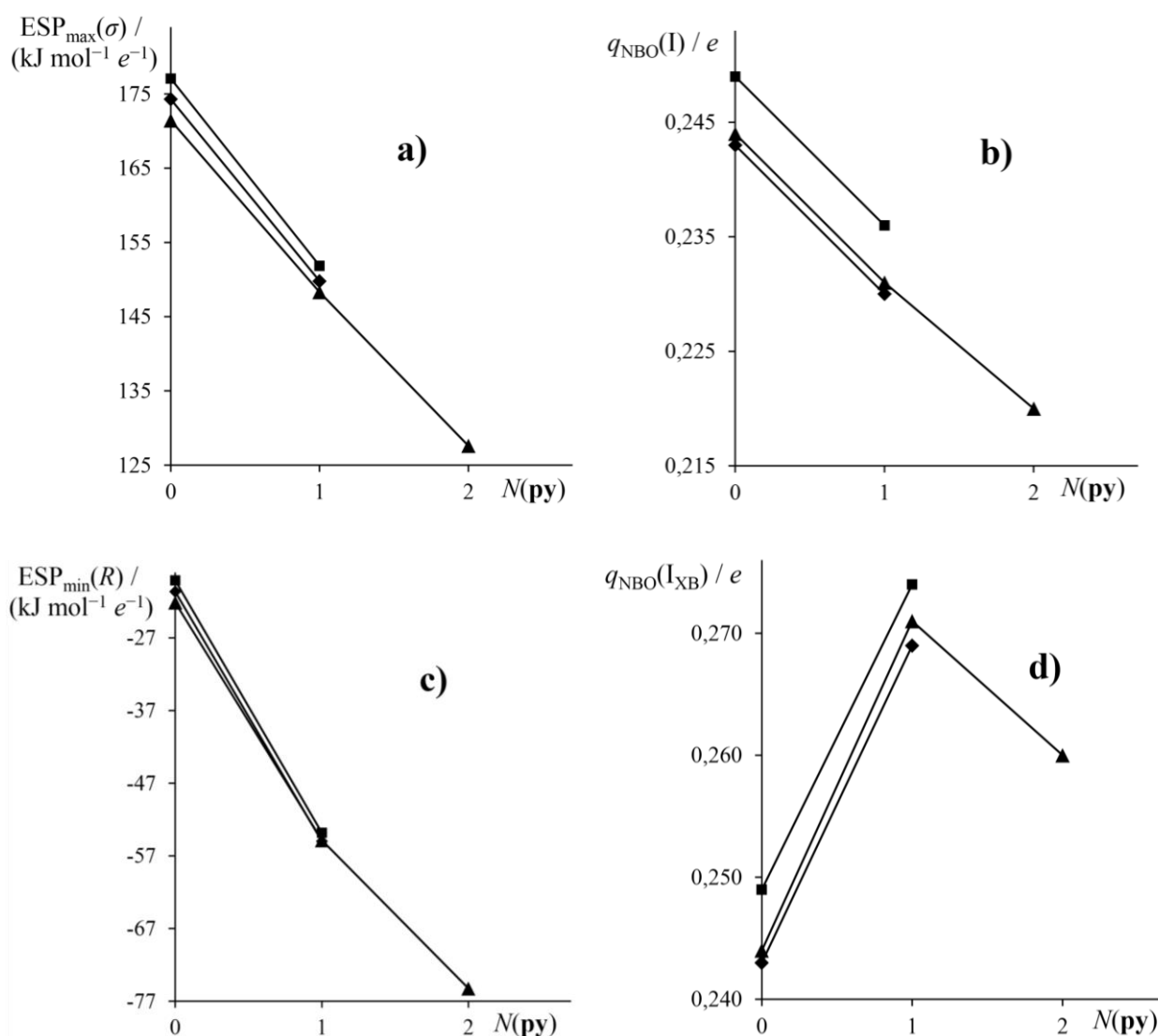
Slika 4.24. Minimalne vrijednosti ESP-a u blizini dušikovih atoma (piridinskih – debela linija, iminskih – tanka linija) molekula **SB1** i **SB2** na izoplohi $\rho_{el} = 2 \cdot 10^{-3}$ a.u.. Pokraj linije koje povezuju linije podataka navedene su i razlike dviju vrijednosti ESP-a.

Kao što se vidi, minimalna vrijednost ESP-a u blizini piridinskih atoma dušika znatno je negativnija nego u blizini iminskih atoma dušika, što odgovara većoj jakosti i češćem pojavljivanju veza C–I⋯N_{py} od C–I⋯N_{im} u ovim kokristalima. Također, takav odnos vrijednosti ESP-a sugerira da je piridinski atom dušika tvrđa baza od iminskog. Nadalje, piridinski atom dušika molekule **SB1** okružen je područjem s nešto negativnijim ESP-om od piridinskog atoma molekule **SB2**. Za iminske atome dušika vrijedi upravo suprotan trend. To objašnjava jače veze C–I⋯N_{py} s akceptorom **SB1**, a jače veze C–I⋯N_{im} s akceptorom **SB2**.

Na slici 4.25 prikazan je ESP mapiran na izoplohu $\rho_{el} = 2 \cdot 10^{-3}$ a.u. svih molekula donora i svih supramolekula donor·piridin (i donor·(piridin)₂ u slučaju donora **135**), dok je ovisnost maksimalnih vrijednosti ESP-a na σ -šupljinama slobodnih atoma joda i NBO naboja istih atoma o broju vezanih molekula piridina prikazane su na slici 4.26a i b.



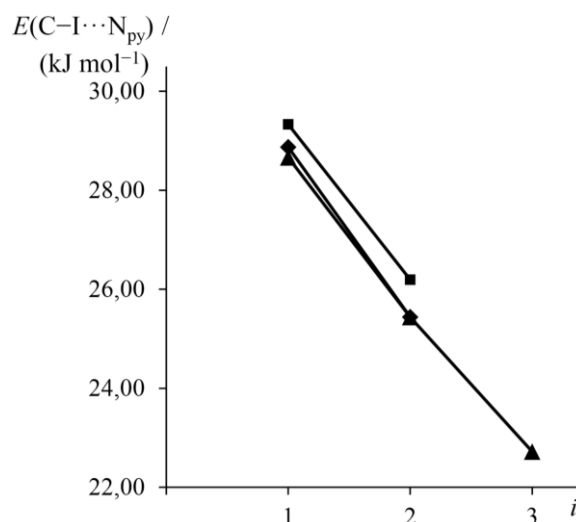
Slika 4.25. ESP mapiran na izoplohu elektronske gustoće $\rho_{el} = 2 \cdot 10^{-3}$ a.u. molekule a) **14**, c) **13**, e) **135** i supramolekule b) **(14)·(py)**, d) **(13)·(py)**, f) **(135)·(py)** i g) **(135)·(py)₂**, gdje se jasno vidi opadanje ESP-a na σ -šupljinama slobodnog te na bazičnom prstenu donornog atoma joda prilikom ostvarivanja halogenske veze. Granične vrijednosti ESP-a na skali dane su u atomskim jedinicama.



Slika 4.26. Ovisnost **a)** maksimalne vrijednosti ESP-a na σ -šupljini i **b)** NBO atomskog naboja slobodnog atoma joda te **c)** minimalnog ESP-a na negativnom prstenu i **d)** NBO atomskog naboja donornog atoma joda molekule donora o broju vezanih molekula piridina. Budući da molekule donora bez molekula piridina nemaju donorni atoma joda, podaci sa svih četiriju slika za $N(\text{py}) = 0$ se odnose na isti (slobodni) atom joda. Na svim slikama oznaka ■ oznosi se na donor **14**, oznaka ◆ na donor **13**, a oznaka ▲ na donor **135**. Izoploha elektronske gustoće odgovara izvrijednosti na izoplohi $\rho_{\text{el}} = 2 \cdot 10^{-3}$ a.u.

Za $N(\text{py}) = 0$ na slici 4.26a i b jasno se vidi da su maksimalna vrijednost ESP-a na σ -šupljini i NBO naboji atoma joda nešto veći u slučaju donora **14**. To je u skladu s energijama veza C–I \cdots N_{py}, koje su također nešto veće u slučaju donora **14**. Međutim, kao što se može vidjeti na slikama 4.25 i 4.26a, prilikom vezanja molekule (i dviju molekula u slučaju donora **135**) piridina na molekulu donora ($N(\text{py}) > 0$), σ -šupljina atoma joda koji ostaje slobodan gubi svoju jakost, tj. ESP se na njoj smanjuje. Isto ponašanje pokazuje i NBO naboj slobodnog atoma joda (slika

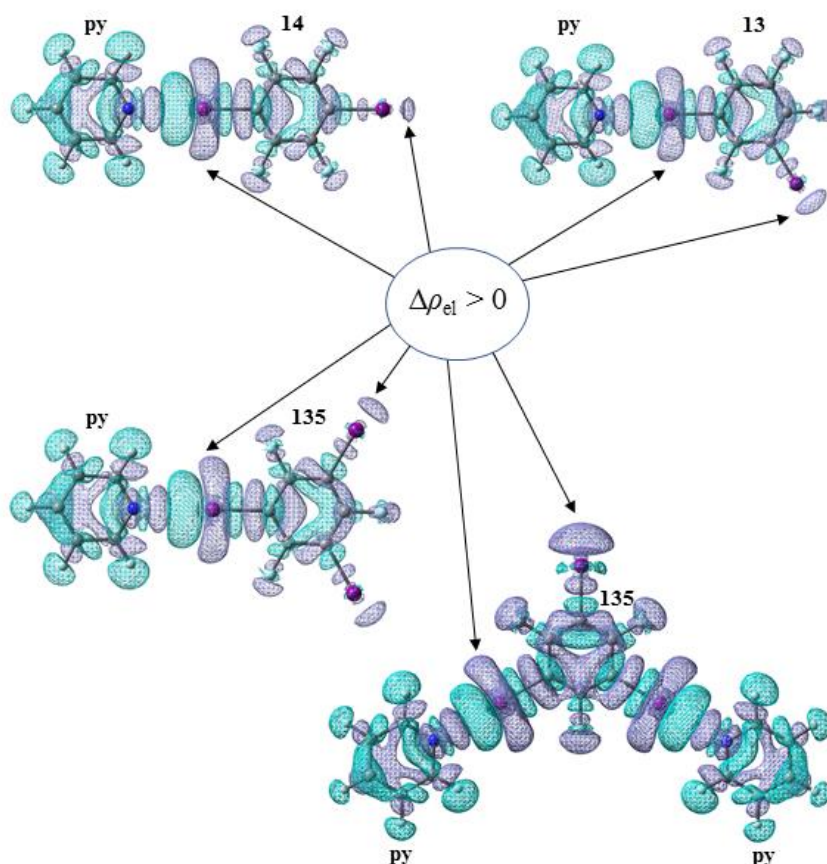
4.26b). Pri tomu, u slučaju donora **14** obje veličine i dalje ostaju veće nego u slučaju donora **13** i **135** (kao i bez molekula piridina). To razjašnjava i opažanje da donor **14** tvori dvije, a donori **13** i **135** jednu vezu $C-I\cdots N_{py}$ po molekuli. Naime, ostvarivanjem jedne veze $C-I\cdots N_{py}$ atom joda molekule donora koji ostaje slobodan postaje slabija i mekša kiselina te, u skladu s HSAB principom, preferira ostvarivanje halogenske veze sa slabijom i mekšom bazom (akceptorom), npr. iminskim atomom dušika (veza $C-I\cdots N_{im}$) ili negativnim prstenom atoma joda druge molekule donora (veza $C-I\cdots I$). U slučaju donora **14**, nakon ostvarivanja veze $C-I\cdots N_{py}$ atom joda koji ostaje slobodan i dalje je dovoljno tvrda kiselina da i on ostvari vezu $C-I\cdots N_{py}$. U prilog navedenoj teoriji govore i razlike dviju energija veza $C-I\cdots N_{im}$ *in solido*, (slika 4.23a) sugerirajući da kristalne okoline u kokristalima destabiliziraju veze $C-I\cdots N_{im}$ (supramolekula donor•akceptor s vezom $C-I\cdots N_{im}$ u neposrednoj okolini uvijek ima vezu $C-I\cdots N_{py}$ koju donira drugi atom joda molekule donora). Na slici 4.27 prikazane su i energije sukcesivnog vezanja molekula piridina na molekulu donora (za sva tri donora), koje prate isti trend kao i maksimalne vrijednosti ESP-a na σ -šupljini i NBO naboja slobodnog atoma joda molekula donora. Dakle, ostvarivanje višestrukih halogenskih veza politopičnih donora **14**, **13** i **135** je antagonistično, tj. ostvarivanje svake sljedeće halogenske veze je elektrostatski otežano.



Slika 4.27. Energije i -te ostvarene veze $C-I\cdots N_{py}$ sukcesivnim vezanjem molekula piridina na molekulu donora. Oznaka ■ oznosi se na donor **14**, oznaka ◆ na donor **13**, a oznaka ▲ na donor **135**.

Slika 4.23 pokazuje da se veze $C-I\cdots N$ ($21\text{--}35\text{ kJ mol}^{-1}$) i po energijama znatno razlikuju od veza $C-I\cdots I$ ($6\text{--}12\text{ kJ mol}^{-1}$), baš kao i po relativnom skraćenju u odnosu na sumu r_{vdw} . Međutim, sudeći po razlici dviju energija veza *in solido*, kristalne okoline u kokristalima stabiliziraju veze $C-I\cdots I$ bez iznimke, što govori u prilog pretpostavci da postoji agonistička

sprega između veza $C-I\cdots N_{py}$ i $C-I\cdots I$. Takva sprega može se objasniti usporedbom ESP-a na negativnim prstenovima atoma joda molekula donora i donornih atoma joda supramolekula donor·piridin (i donor·(piridin)₂ u slučaju donora **135**), prikazanim na slici 4.26c. Kao što se vidi, minimalna vrijednost ESP-a na negativnim prstenovima donornog atoma joda znatno opada s vezanjem (sljedeće) molekule piridina. Dakle, ostvarivanje halogenske veze $C-I\cdots N_{py}$ čini negativni prsten donornog atoma joda još negativnijim, a time i bazičnijim te pogodnijim za ostvarivanje međumolekulske interakcije s nekom kiselim vrstom, u ovim kokristalima halogenske veze $C-I\cdots I$. Međutim, ovisnost NBO naboja donornog atoma joda o broju vezanih molekula piridina, prikazana na slici 4.26d, rastuća je (osim za vezanje druge molekule piridina na donor **135**). Dakle, vezanjem molekule piridina na donor halogenske veze, donorni atom joda ne postaje ukupno bazičniji, već samo na negativnom prstenu.



Slika 4.28. EDD mape sustava **(14)·(py)**, **(13)·(py)**, **(135)·(py)** i **(135)·(py)₂** na konturnoj razini $|\Delta\rho_{el}| = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. Tamnoplavi djelovi izoplohe odgovaraju pozitivnoj, a svjetlozeleni negativnoj vrijednosti $\Delta\rho_{el}$. Strelicama su naznačeni dijelovi izoploha na σ -šupljinama slobodnih i negativnim prstenovima donornih atoma joda.

Na slici 4.28 prikazane su mape deformacije elektronske gustoće (EDD) vrsta donor•piridin (i donor•(piridin)₂ za donor **135**) na kojima se jasno vidi utjecaj halogenske veze C–I••N_{py} na elektronsku strukturu cijele molekule donora. Ostvarivanjem veze C–I••N_{py}, elektronska gustoća povećava se na σ -šupljinama slobodnih i negativnim prstenovima donornih atoma joda, što objašnjava opisanu ovisnost ESP-a u blizini atoma joda s brojem vezanih molekula piridina, kao i opisana supramolekulska ponašanja donora u proučavanim kokristalima. Također, EDD analiza objašnjava dvojak promjenu bazičnosti donornih atoma joda. Ostvarivanjem veze C–I••N_{py}, elektronska gustoća se smanjuje na σ -šupljini donornog atoma joda, a povećava na njegovom negativnom prstenu, pri čemu je smanjenje na σ -šupljini veće. Stoga, atom joda prilikom doniranja halogenske veze postaje bazičniji na negativnom prstenu, iako ukupno kiseli.

§ 5. ZAKLJUČAK

Dva bis(3-piridil)diimina, **SB1** i **SB2** pokazali su se politopičnim akceptorima halogenske veze pri kokristalizaciji s donorima halogenske veze **14**, **13** i **135**, ostvarujući halogenske veze preko piridinskih i iminskih atoma dušika u pripremljenim kokristalima. Iznimno, molekule akceptora **SB1** u kokristalu $(\mathbf{14}) \cdot (\mathbf{SB1})_2$ ne ponašaju se kao politopični akceptori halogenske veze. Ovisno o upotrijebljenom donoru, prilikom kokristalizacije dolazi do pojave različitih halogenskih veza u kokristalima, pri čemu kokristali s donorem **14** sadrže samo halogenske veze $C-I \cdots N_{py}$, dok kokristali s donorima **13** i **135** (uz $C-I \cdots N_{py}$) sadrže i halogenske veze $C-I \cdots I$ te $C-I \cdots N_{im}$. Pri tomu je akceptor halogenske veze $C-I \cdots I$ uvijek bio donor veze $C-I \cdots N_{py}$. Piridinski atomi dušika molekula imina pokazali su se jačim akceptorima halogenske veze od iminskih, što je u skladu s raspodjelom elektrostatskog potencijala (ESP-a) u blizini atoma dušika molekula imina. Imin **SB1** pokazao se jačim akceptorom veze $C-I \cdots N_{py}$, a imin **SB2** veze $C-I \cdots N_{im}$, što također potvrđuje raspodjela ESP-a. S druge strane, donor **14** se generalno pokazao nešto jačim od donora **13** i **135**. Uz to, svi donori pokazali su antagonističko ponašanje prilikom ostvarivanja višestrukih halogenskih veza, kao posljedicu povećanja elektronske gustoće (i smanjenja ESP-a) na σ -šupljinama slobodnih atoma joda prilikom ostvarivanja jedne (ili dviju za donor **135**) halogenske veze. Pri tomu donor **14** ostao je dovoljno jaka i tvrda Lewisova baza da i s drugim atomom joda ostvari vezu s najjačom i najtvrdom bazom u sustavu – piridinskim atomom dušika. Primijećeno je da ostvarivanje halogenske veze dovodi i do povećanja elektronske gustoće na negativnim prstenovima donornih atoma joda, što objašnjava agonističku spregu između halogenskih veza $C-I \cdots N_{py}$ i $C-I \cdots I$.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

14 – tetrafluor-1,4-dijodbenzen.

13 – tetrafluor-1,3-dijodbenzen.

135 – trifluor-1,3,5-trijodbenzen.

DFT – teorija funkcionala gustoće.

EDD – deformacija elektronske gustoće.

ESP – elektrostatski potencijal.

$E_{XB,in\ vacuo}$ – energija halogenske veze u geometriji supramolekule donor•akceptor *in vacuo* minimuma.

$E_{XB,in\ solido}^{(0)}$ – energija halogenske veze u geometriji supramolekule donor•akceptor iz optimizirane kristalne strukture odgovarajućeg kokristala (*in solido* minimuma), bez uračunavanja interakcije molekule donora, akceptora i supramolekule s okolinom u (ko)kristalu.

$E_{XB,in\ solido}^{(1)}$ – energija halogenske veze u geometriji supramolekule donor•akceptor iz optimizirane kristalne strukture odgovarajućeg kokristala (*in solido* minimuma), s uračunatim energijama interakcije molekule donora, akceptora i supramolekule s prvim slojem okoline supramolekule u (ko)kristalu.

py – piridin.

RMS – korijen srednje vrijednosti sume kvadrata (eng. *Root Mean Square*).

r_{vdW} – van der Waalsov radijus.

ρ_{el} – elektronska gustoća.

SB1 – imin izveden iz 3-aminopiridina i tereftaldehida (2:1).

SB2 – imin izveden iz piridin-3-karbaldehida i *p*-fenilendiamina (2:1).

SCXRD – difrakcija rentgenskih zraka na jediničnom kristalu.

XRPD – difrakcija rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku.

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- [1] G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 896–898.
- [2] C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397–407.
- [3] M. Hasegawa, H. Noda, *Nature* **1975**, *254*, 212.
- [4] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [5] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 5175.
- [6] V. Stilinović, D. Cinčić, B. Kaitner, **2008**, *55*, 874–879.
- [7] H. N. Kim, H. K. Lee, S. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 892–898.
- [8] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296.
- [9] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [10] R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Theor. Chim. Acta* **1996**, *93*, 281–301.
- [11] P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **2014**, *1*, 5–7.
- [12] J.-W. Zou, M. Huang, G.-X. Hu, Y.-J. Jiang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 10295–10305.
- [13] M. Kolář, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9987–9996.
- [14] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- [15] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16–17.
- [16] L. Meazza, J. A. Foster, K. Fucke, P. Metrangolo, G. Resnati, J. W. Steed, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 42–47.
- [17] E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2267.
- [18] Z. Xu, Z. Yang, Y. Liu, Y. Lu, K. Chen, W. Zhu, *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54*, 69–78.
- [19] A. Wasilewska, M. Gdaniec, T. Połowski, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 203–206.
- [20] D. Cinčić, T. Frišćić, W. Jones, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1776.
- [21] E. Bosch, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 126–130.

- [22] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3224.
- [23] H. Wang, R. X. Hu, X. Pang, H. Y. Gao, W. J. Jin, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 7942–7948.
- [24] L. Catalano, S. Perez-Estrada, H.-H. Wang, A. J.-L. Ayitou, S. I. Khan, G. Terraneo, P. Metrangolo, S. Browne, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 843–848.
- [25] P. Cardillo, E. Corradi, A. Lunghi, V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5535–5550.
- [26] A. De Santis, A. Forni, R. Liantonio, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 3974–3983.
- [27] B. Ji, W. Wang, D. Deng, Y. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3622–3628.
- [28] J. Leroy, B. Schöllhorn, J. L. Syssa-Magalé, K. Boubekour, P. Palvadeau, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 1379–1382.
- [29] A. D. Bond, J. Griffiths, J. M. Rawson, J. Hulliger, *Chem. Commun. (Camb)*. **2001**, 2488–2489.
- [30] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753.
- [31] C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 16240–16247.
- [32] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- [33] A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 252–253.
- [34] D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cincic, *Crystengcomm* **2017**, *19*, 5293–5299.
- [35] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380–388.
- [36] P. K. Thallapally, A. Nangia, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 114–119.
- [37] I. A. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 519–539.
- [38] M. Pourayoubi, M. Toghraee, V. Divjakovic, A. Van Der Lee, T. Mancilla Percino, M. A. Leyva Ramírez, A. Saneei, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2013**, *69*, 184–194.
- [39] H. Li, Y. Lu, Y. Liu, X. Zhu, H. Liu, W. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9948.
- [40] A. Bauzá, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3137–3144.

- [41] M. Đaković, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **2018**, *5*, 13–21.
- [42] W. J. Jang, K. H. Chung, M. W. Lee, H. Kim, S. Lee, S. J. Kahng, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *309*, 74–78.
- [43] O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3158–3164.
- [44] T. A. Singleton, K. S. Ramsay, M. M. Barsan, I. S. Butler, C. J. Barrett, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9860–9865.
- [45] A. Mele, P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14972–14973.
- [46] A. R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P. S. Ho, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 74–79.
- [47] P.-P. Zhou, W.-Y. Qiu, S. Liu, N.-Z. Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7408.
- [48] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, A. Wakisaka, T. Ono, T. Sonoda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6088.
- [49] N. Mohan, C. H. Suresh, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 885–894.
- [50] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, *Theor. Chem. Acc.* **2017**, *136*, 125–135.
- [51] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [52] K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 232–242.
- [53] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3108–3116.
- [54] S. Tsuzuki, A. Wakisaka, T. Ono, T. Sonoda, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 951–960.
- [55] M. A. A. Ibrahim, *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, *51*, 2549–2559.
- [56] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1918–1931.
- [57] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [58] M. H. Kolář, P. Carloni, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19111–19114.
- [59] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [60] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.
- [61] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, **2010**.
- [62] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136406.
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.

Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., *Gaussian, Inc. Wallingford CT* **2009**.

- [64] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [65] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [66] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [67] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [68] R. A. Kok, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2599–2604.
- [69] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.

§ 8. DODATAK

Parametri osnovnih funkcija atoma joda iz osnovnog skupa cc-pVTZ:

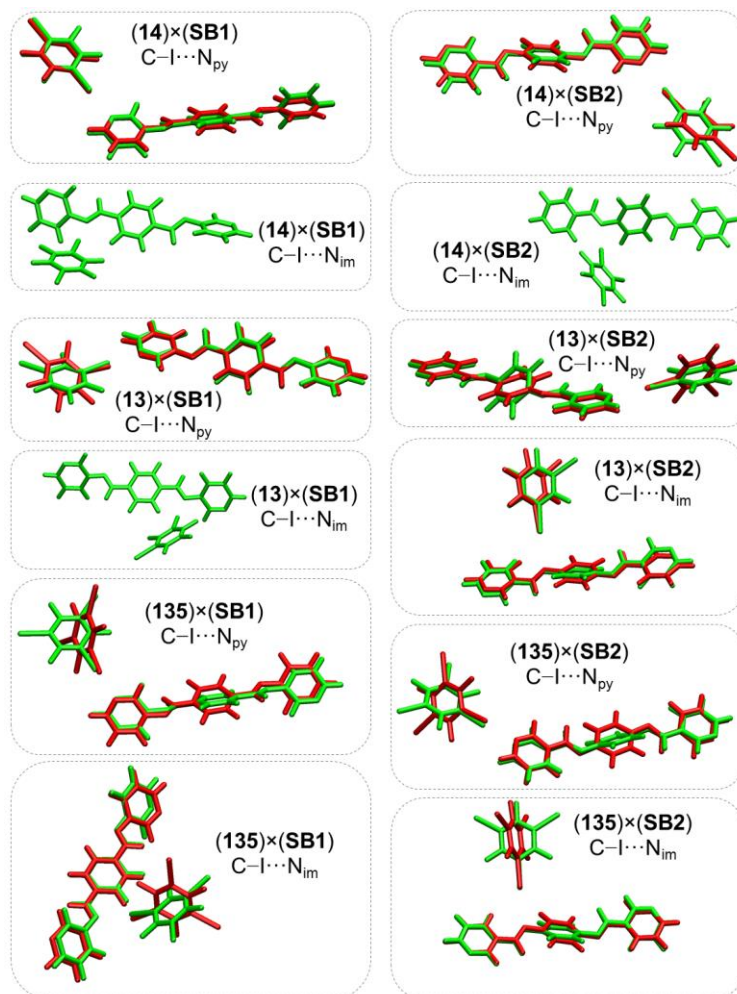
I 0		P 9 1.00	
S 9 1.00		1.889880E+02	-2.560000E-04
5.546500E+03	1.560000E-04	2.128680E+01	-1.168200E-02
8.382140E+02	9.860000E-04	1.003960E+01	8.319200E-02
1.821870E+02	2.792000E-03	3.451800E+00	-1.569700E-01
3.121230E+01	-4.325100E-02	1.974560E+00	-2.245180E-01
1.953140E+01	2.341340E-01	1.024200E+00	-1.144510E-01
8.240990E+00	-7.509430E-01	4.494370E-01	3.753560E-01
2.194550E+00	8.829680E-01	1.866480E-01	5.751360E-01
1.109110E+00	4.620610E-01	7.348100E-02	2.459170E-01
8.106100E-02	1.102000E-03	P 1 1.00	
S 9 1.00		5.981000E-01	1.0000000
5.546500E+03	-7.300000E-05	P 1 1.00	
8.382140E+02	-5.080000E-04	9.618000E-02	1.0000000
1.821870E+02	-1.158000E-03	P 1 1.00	
3.121230E+01	1.219300E-02	3.590000E-02	1.0000000
1.953140E+01	-8.785400E-02	D 7 1.00	
8.240990E+00	3.382000E-01	1.326620E+02	5.720000E-04
2.194550E+00	-5.765500E-01	3.760540E+01	4.402000E-03
1.109110E+00	-4.092980E-01	1.038910E+01	-4.092200E-02
8.106100E-02	1.432310E-01	6.490170E+00	9.966100E-02
S 1 1.00		3.454510E+00	3.226630E-01
3.746410E-01	1.0000000	1.844130E+00	4.003430E-01
S 1 1.00		9.624780E-01	2.683060E-01
1.770800E-01	1.0000000	D 1 1.00	
S 1 1.00		4.728530E-01	1.0000000
1.001000E-01	1.0000000	D 1 1.00	
S 1 1.00		1.932000E-01	1.0000000
4.120000E-02	1.0000000	D 1 1.00	
P 9 1.00		7.820000E-02	1.0000000
1.889880E+02	5.850000E-04	F 1 1.00	
2.128680E+01	3.692300E-02	4.064000E-01	1.0000000
1.003960E+01	-2.353240E-01	F 1 1.00	
3.451800E+00	3.414830E-01	1.848000E-01	1.0000000
1.974560E+00	5.347880E-01		
1.024200E+00	2.651410E-01		
4.494370E-01	2.578700E-02		
1.866480E-01	5.220000E-04		
7.348100E-02	6.060000E-04		

Parametri relativističkog pseudopotencijala za atom joda s osnovnim skupom cc-pVTZ:

```
I 0
I-ECP 4 28
g-ul potential
  1
  2 1.00000000 0.00000000
s-ul potential
  3
  2 40.03337600 49.98964900
  2 17.30057600 281.00655600
  2 8.85172000 61.41673900
p-ul potential
  4
  2 15.72014100 67.41623900
  2 15.20822200 134.80769600
  2 8.29418600 14.56654800
  2 7.75394900 28.96842200
d-ul potential
  4
  2 13.81775100 35.53875600
  2 13.58780500 53.33975900
  2 6.94763000 9.71646600
  2 6.96009900 14.97750000
f-ul potential
  4
  2 18.52295000 -20.17661800
  2 18.25103500 -26.08807700
  2 7.55790100 -0.22043400
  2 7.59740400 -0.22164600
```

Tablica 8.1. Geometrijski parametri supramolekulskih interakcija u kristalnim i optimiziranim strukturama svakog kokristala, bez halogenskih veza. U drugom stupcu navedeno je o kojoj se interakciji radi.

Kokristal	Interakcija	Parametar	Kristalografska struktura	Minimum <i>in solido</i>
(14)·(SB1) ₂	Vodikova veza C–H···N	$d(\text{H18–N4}) / \text{Å}$	2,688	2,518
		$\varphi(\text{C18–H18–N4}) / ^\circ$	153,05	156,63
	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H16–F1}) / \text{Å}$	2,548	2,445
		$\varphi(\text{C16–H16–F1}) / ^\circ$	133,28	127,42
	Kontakt H···H	$d(\text{H8–H11}) / \text{Å}$	2,315	2,163
	Kontakt H···H	$d(\text{H13–H15}) / \text{Å}$	2,380	2,083
(14)·(SB2)	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H16–F2}) / \text{Å}$	2,605	2,427
		$\varphi(\text{C16–H16–F2}) / ^\circ$	129,32	154,13
	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H6–F1}) / \text{Å}$	2,665	2,568
		$\varphi(\text{C6–H6–F1}) / ^\circ$	125,28	121,33
	Kontakt F···C	$d(\text{F2–C7}) / \text{Å}$	3,086	3,085
	Kontakt F···C	$d(\text{F2–C9}) / \text{Å}$	3,095	3,105
Kontakt F···F	$d(\text{F1–F1}) / \text{Å}$	2,794	2,797	
Kontakt H···H	$d(\text{H14–H15}) / \text{Å}$	2,295	2,030	
(13) ₂ ·(SB1)	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H4–F1}) / \text{Å}$	2,607	2,473
		$\varphi(\text{C4–H4–F1}) / ^\circ$	127,59	124,17
(13) ₃ ·(SB2)	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H4–F2}) / \text{Å}$	2,661	2,582
		$\varphi(\text{C4–H4–F2}) / ^\circ$	127,50	119,78
	Kontakt C···C	$d(\text{C9–C9}) / \text{Å}$	3,388	3,396
Kontakt F···F	$d(\text{F3–F4}) / \text{Å}$	2,853	2,831	
(135) ₂ ·(SB1)	Vodikova veza C–H···I	$d(\text{H15–I3}) / \text{Å}$	3,142	2,982
		$\varphi(\text{C15–H15–I3}) / ^\circ$	137,60	134,96
		$\varphi(\text{H15–I3–N2}) / ^\circ$	49,59	50,88
	Vodikova veza C–H···F	$d(\text{H12–F2}) / \text{Å}$	2,549	2,375
$\varphi(\text{C4–H12–F2}) / ^\circ$		157,69	175,35	
(135) ₄ ·(SB2)	Kontakt C···C	$d(\text{C21–C21}) / \text{Å}$	3,275	3,314
		$d(\text{I5–F3}) / \text{Å}$	3,449	3,423
	Kontakt C–I···F	$\varphi(\text{C9–I5–F3}) / ^\circ$	129,56	129,21
		$d(\text{I6–C20}) / \text{Å}$	3,612	3,569
Kontakt C–I···C	$\varphi(\text{C11–I6–C20}) / ^\circ$	137,42	136,67	



Slika 8.1. Molekulske strukture supramolekula donor-akceptor povezanih halogenskim vezama C-I \cdots N_{py} ili C-I \cdots N_{im} u minimumu *in vacuo* (zeleno) i *in solido* (crveno).

Tablica 8.2. Minimalne vrijednosti ESP-a u blizini piridinskih i iminskih atoma dušika molekula **SB1** i **SB2** u kJ mol⁻¹ e⁻¹.

	N _{py}	N _{im}
SB1	179,65	108,33
SB2	175,27	126,45

Tablica 8.3. NBO atomski naboji i maksimalne (minimalne) vrijednosti ESP-a na σ -šupljinama (negativnim prstenovima) slobodnog (donornog) atoma joda u vrstama navedenim u prvom stupcu.

Vrsta	I _{slobodni}		I _{donorni}	
	Q_{NBO} / e	ESP _{max} (σ) / (kJ mol ⁻¹ e ⁻¹)	Q_{NBO} / e	ESP _{min} (R) / (kJ mol ⁻¹ e ⁻¹)
14	0,249	177,06	0,249	-19,09
(14)·(py)	0,236	151,86	0,274	-53,82
13	0,243	174,28	0,243	-20,64
(13)·(py)	0,230	149,78	0,269	-55,00
135	0,244	171,42	0,244	-22,13
(135)·(py)	0,231	148,31	0,271	-54,85
(135)·(py)₂	0,220	127,60	0,260	-75,25

Tablica 8.4. Energije i -te ostvarene C–I \cdots N_{py} veze sukcesivnim vezanjem molekula piridina na molekulu donora.

i	$E(\text{C–I}\cdots\text{N}_{\text{py}}) / (\text{kJ mol}^{-1})$		
	14	13	135
1	29,33	28,87	28,66
2	26,19	25,44	25,44
3	–	–	22,72

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Piteša

Datum rođenja: 15. veljače 1994.

Mjesto rođenja: Split

Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola Ravne njive, Split

2008.–2012. III. gimnazija, Split

2012.–2015. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Nagrade i priznanja

2013. Posebna Rektorova nagrada za sudjelovanje u organizaciji šestog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2017. Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici dodjeljena za sudjelovanje u organizaciji Simpozija studenata kemičara (prvog, drugog i trećeg).

2017. Rektorova nagrada za individualni znanstveni i umjetnički rad dodjeljena za znanstveni rad pod naslovom *Istraživanje utjecaja adsorpcije acetona na kristalnu strukturu i stabilnosti rompskih polimorfa 1,3-difenilpropan-1,3-diona pomoću simulacija molekulske dinamike* provedenim pod vodstvom doc. dr. sc. Gordana Horvata.

2017. Nagrada za najbolje postersko priopćenje prve posterske sekcije na međunarodnoj znanstvenoj konferenciji *Solid-State Science & Research* održane 28.-30. lipnja 2017. na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

2017. Nagrada Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za znanstveni rad studenata.
2017. Medalja Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za izvrstan uspjeh na Diplomskog studiju.

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. Sudjelovanje u organizaciji šestog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
2013. Sudjelovanje u provedbi drugog Znanstvenog piknika.
2014. Sudjelovanje u organizaciji sedmog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
2014. Sudjelovanje u provedbi trećeg Znanstvenog piknika.
2014. Sudjelovanje u organizaciji prvog Simpozija studenata kemičara.
2015. Sudjelovanje u organizaciji osmog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
2015. Sudjelovanje u organizaciji drugog Simpozija studenata kemičara.
2016. Sudjelovanje u organizaciji devetog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
2016. Obnašanje funkcije predsjednika Organizacijskog odbora trećeg Simpozija studenata kemičara.
2017. Sudjelovanje u organizaciji desetog Otvorenog dana Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu.
2017. Obnašanje funkcije savjetnika Organizacijskog odbora četvrtog Simpozija studenata kemičara.

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. N. Golenić, I. Ilić, T. Piteša, D. Cinčić, *Sinteza i karakterizacija polimorfnih oblika 2-amino-4-metilpiridinijeva salicilata*, 1. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2014., Knjiga sažetaka str. 39-39.

2. N. Golenić, I. Ilić, T. Piteša, D. Cinčić, *Polimorfi 2-amino-4-metilpiridinijeva salicilata - sinteza i struktura*, 24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 2015., Knjiga sažetaka str. 150-150.
3. V. Stilinović, G. Horvat, T. Piteša, *Experimental study and molecular dynamics simulation of solvent vapour effects on solid state phase transition in dibenzoylmethane*, 24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid 2016., str. 273–273.
4. E. Topić, N. Bedeković, T. Piteša, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen bonding in cobaloxime systems*, The Twenty-fourth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016., Knjiga sažetaka str. 60-60.
5. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, D. Cinčić, *Structural and DFT study of halogen bond in cocrystal of 1,4-diiodotetrafluorobenzene and an imine derived from p-phenylenediamine and 3-pyridinecarboxyaldehyde*, The Twenty-fourth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016., Knjiga sažetaka str. 81-81.
6. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, D. Cinčić, *Halogenska veza u kokristalima ditopičnih donora i akceptora*, 3. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016., Knjiga sažetaka str. 35-35.
7. T. Piteša, V. Stilinović, G. Horvat, *Experimental study and MD simulations of acetone vapor effects on polymorphic phase transition in dibenzoylmethane*, Twenty-fifth Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017., Knjiga sažetaka str. 59-59.
8. T. Piteša, V. Stilinović, I. Ljubić, V. Nemeč, D. Cinčić, *Agonistic-antagonistic effects of multiple halogen bonding in the cocrystals of polytopic donors and acceptors*, Solid-State Science & Research, Zagreb, 2017., Knjiga sažetaka str. 68-68.
9. T. Piteša i G. Horvat, *Istraživanje utjecaja adsorpcije acetona na kristalnu strukturu i stabilnost rompskih polimorfa 1,3-difenilpropan-1,3-diona pomoću simulacija molekulske dinamike*, 4. Simpozij studenata kemičara, Zagreb 2017, Knjiga sažetaka str. 68-68.

Publikacije

1. N. Bedeković, V. Stilinović, T. Piteša, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 5732-5743.