Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Nea Baus Topić

PERHALOGENIRANI AMINI, IMINI I NJIHOVI KOORDINACIJSKI SPOJEVI BAKRA(II) KAO DONORI HALOGENSKE VEZE U VIŠEKOMPONENTNIM KRISTALIMA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2026.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Nea Baus Topić

PERHALOGENATED AMINES, IMINES AND THEIR COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS AS HALOGEN BOND DONORS IN MULTICOMPONENT CRYSTALS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Professor Dominik Cinčić, PhD

Zagreb, 2026

Ova doktorska disertacija izrađena je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Dominika Cinčića.

Doktorska disertacija izrađena je u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti" (DOK-2020-01-4368); "Nove građevne jedinke u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama" (IP-2019-04-1868) i „Dizajn i sinteza višekomponentnih krutina uporabom koordinacijskih spojeva i halogenskih veza" (IP-2025-02-6539).

Ovaj rad sufinancirala je Europska unija – NextGenerationEU kroz Nacionalni plan oporavka i otpornosti 2021.−2026. kroz institucijske projekte Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (*NextGenChem*).

Zahvala

Sadržaj

SAŽETAK ..... **XI**
ABSTRACT ..... **XIII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Višekomponentni kristali **3**
2.1.1. Organski višekomponentni kristali *4*
2.1.2. Kokristali *5*
2.2. Halogenska veza **7**
2.2.1. Donori halogenske veze *8*
2.2.2. Akceptori halogenske veze *10*
2.2.2.2. Međuhalogeni kontakti *11*
2.3. Bifunkcionalni donori **12**
2.3.1. Definicija *12*
2.3.2. Bifunkcionalni donori u bazi CSD *12*
2.3.3. Bifunkcionalni donori u kokristalima *14*
2.3.4. Perhalogenirani aromatski amini kao potencijalni bifunkcionalni donori *16*
2.4. Imini u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi **18**
2.4.1. Imini u bazi CSD *18*
2.4.2. Imini kao akceptori halogenske veze u kokristalima *19*
2.4.3. Optička svojstva – termokromizam i fotokromizam *21*
2.4.4. Imini kao donori halogenske veze *24*
2.5. Metaloorganski višekomponentni kristali temeljeni na halogenskim vezama **25**
2.5.1. Dizajn metaloorganskih kokristala *26*
2.5.2. Koordinacijski spojevi kao donori halogenske veze *27*
2.6. Koordinacijski spojevi bakra(II) u višekomponentnim kristalima **30**
2.6.1. Koordinacijski spojevi bakra(II) u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi *31*
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **35**
3.1. Perhalogenirani amini i njihovi kokristali **35**
3.1.1. Materijali *35*
3.1.2. Sinteza kokristala *36*
3.2. Imini s perhalogeniranom periferijom i njihovi kokristali **41**
3.2.1. Materijali *41*

3.2.2. Sinteza kokristala *42*

3.3. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom i njihovi višekomponentni kristali **44**

3.3.1. Materijali *44*

3.3.2. Sinteza kokristala *47*

3.4. Instrumentne metode **51**

3.4.1. Rentgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (PXRD) *51*

3.4.2. Rentgenska difrakcija na jediničnom kristalu (SCXRD) *52*

3.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) *53*

3.4.4. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) *53*

3.5. Kvantno-kemijski računi **54**

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **56**

4.1. Perhalogenirani amini i njihovi kokristali **56**

*4.1.1. Perhalogenirani amini 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin (**btfa**) i 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfa**)* *56*

4.1.2. Kokristali perhalogeniranih amina *58*

4.2. Imini s perhalogeniranom periferijom i njihovi kokristali **70**

*4.2.1. Imini s perhalogeniranom periferijom **itfasal** i **itfaovan*** *70*

4.2.2. Kokristali imina s perhalogeniranom periferijom *71*

4.2.3. Termokromizam imina s perhalogeniranom periferijom i njihovih kokristala *77*

4.2.4. Termička analiza imina s perhalogeniranom periferijom i njihovih kokristala *83*

4.3. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom i njihovi višekomponentni kristali **85**

4.3.1. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom *85*

4.3.2. Kokristali koordinacijskih spojeva bakra(II) s perhalogeniranom periferijom *87*

4.3.3. Utjecaj koordinacije iona bakra(II) na supramolekulsku arhitekturu kokristala *94*

4.3.4. Energije međumolekulskih interakcija i termička stabilnost kokristala koordinacijskih spojeva bakra(II) s perhalogeniranom periferijom *98*

§ 5. ZAKLJUČAK **101**

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ **103**

§ 7. LITERATURNI IZVORI **104**

§ 8. DODATAK ..... **XV**

§ 9. ŽIVOTOPIS ..... **CXXIV**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PERHALOGENIRANI AMINI, IMINI I NJIHOVI KOORDINACIJSKI SPOJEVI BAKRA(II) KAO DONORI HALOGENSKE VEZE U VIŠEKOMPONENTNIM KRISTALIMA

Nea Baus Topić
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

U sklopu disertacije ispitana je mogućnost priprave perhalogeniranih aromatskih amina, imina i koordinacijskih spojeva bakra(II) i njihove kokristalizacije s akceptorima koji sadrže dušik. Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je 37 novih faza koje su okarakterizirane rentgenskom difrakcijom u praškastom uzorku. Kristalizacijom iz otopine pripravljena su 43 jedinična kristala kojima je rentgenskom strukturnom analizom određena molekulska i kristalna struktura. Ispitana su termička svojstva te su izračunate energije nastajanja i dominantnih interakcija odabranih spojeva. Utvrđeno je kako je u većini kokristala dominantna interakcija halogenska veza I···N te su potvrđena donorska svojstva pripravljenih derivata perhalogeniranog anilina i bifunkcionalnost 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina. Imini s perhalogeniranom periferijom te njihovi kokristali pokazuju termokromna svojstva popraćena suptilnim strukturnim promjenama. Po prvi puta sustavno su istraženi koordinacijski spojevi kao donori halogenske veze u višekomponentnim kristalima te se pokazalo da su pripravljene metaloorganske građevne jedinice s tetra- i pentakoordiniranim ionima bakra(II) robusni donori halogenske veze s fleksibilnom geometrijom i ugodivim razmještajem donorskih skupina.

(113+CXXVIII stranica, 211 slika, 51 tablica, 207 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: bifunkcionalni donori/ halogenska veza/ imini/ kokristali/ koordinacijski spojevi/ kristalno inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Dominik Cinčić
Rad prihvaćen: 7. listopada 2026.
Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić, PMF, Zagreb
2. dr. sc. Krešimir Molčanov, zn. savj., IRB, Zagreb
3. izv. prof. dr. sc. Nikola Cindro, PMF, Zagreb

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

PERHALOGENATED AMINES, IMINES AND THEIR COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS AS HALOGEN BOND DONORS IN MULTICOMPONENT CRYSTALS

Nea Baus Topić
Division of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemisty, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

The possibility of synthesis and cocrystallization of perhalogenated aromatic amines, imines and their copper(II) compounds with nitrogen-containing acceptors was investigated. Thirty-seven new crystal phases were obtained by mechanochemical synthesis and were characterized by powder X-ray diffraction. Solution-based crystallization yielded 43 single crystals whose molecular and crystal structures were determined by X-ray structure analysis. Thermal properties were determined and formation energies and dominant interaction energies were calculated. In most cocrystals, the dominant interaction was the I···N halogen bond, confirming the donor properties of perhalogenated aniline derivatives and the bifunctionality of 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline. Perhalogenated imines and their cocrystals exhibited thermochromic properties accompanied by subtle structural changes. Copper(II) coordination compounds were systematically studied as halogen bond donors for the first time. The prepared metal-organic building blocks with tetra- and pentacoordinated copper(II) ions were shown to be robust halogen bond donors with flexible geometry and a tunable spatial arrangement of donor groups.

(113+CXXVIII pages, 211 figures, 51 tables, 207 references, original in Croatian)

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

Keywords: bifunctional donors/ cocrystals/ coordination compounds/ crystal engineering/ halogen bond/ imines/

Supervisor: Professor Dominik Cinčić, PhD
Thesis accepted: 7th October 2026
Reviewers:
Professor Mirta Rubčić, PhD, Faculty of Science, Zagreb
Scientific Adviser Krešimir Molčanov, PhD, Ruđer Bošković Institute, Zagreb
Associate Professor Nikola Cindro, PhD, Faculty of Science, Zagreb

§ 1. UVOD

U kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala proučavaju se usmjerene nekovalentne interakcije, ponajviše vodikove i halogenske veze, kojima se komponente unutar kristala povezuju. Izučavanjem takvih interakcija moguće je pouzdano predvidjeti na koji način će se određene funkcijske skupine povezivati te je primjenom stečenih saznanja moguće dizajnirati i pripraviti kristale željene strukture i svojstava.[1–3] Za istraživanje halogenskih veza najčešće se primjenjuju organski sustavi s perfluoriranim spojevima kao donorima halogenske veze, dok se kao akceptori koriste brojni organski spojevi koji sadrže različite funkcijske skupine s dušikom ili kisikom.[4] Metaloorganski i organometalni spojevi kao akceptori ili donori halogenske veze rjeđe su izučavani.[5]

Većina dosadašnjih istraživanja usmjerena je na višekomponentne sustave u kojima su dominantne samo vodikove veze ili samo halogenske veze, dok je vrlo malen broj primjera u kojima je proučavana kompeticija ili kooperativnost tih dviju interakcija.[6] Također, vrlo je malen broj radova u kojima su proučavani kokristali bifunkcionalnih donora, odnosno spojeva koji na istoj molekulskoj okosnici imaju skupinu koja je potencijalni donor vodikove veze i skupinu koja je potencijalni donor halogenske veze.[7] Prema literaturnim podacima, dosad nisu izučavani kokristali perhalogeniranih amina kao bifunkcionalnih donora.[8,9]

Imini su spojevi koji u svojoj strukturi sadrže dvostruku vezu ugljik-dušik i najčešće se dobivaju kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima.[10,11] Često se primjenjuju kao ligandi u koordinacijskoj kemiji, a zanimljivi su i zbog svojih fotokromnih i termokromnih svojstava u čvrstom stanju.[12,13] Oni mogu posjedovati funkcijske skupine na rubnim dijelovima molekule i na taj način poslužiti kao modelni spojevi za izučavanje kokristala temeljenih na vodikovim ili halogenskim vezama. U većini dosadašnjih istraživanja kokristala temeljenih na halogenskoj vezi, različiti imini korišteni su isključivo kao akceptori halogenske veze.[14–16] Pretragom baze strukturnih podataka *Cambridge Structural Database* (CSD, verzija 2025.3.1)[17] i literature pronađen je samo jedan primjer kokristala u kojem je imin donor halogenske veze.[18]

U kristalnom inženjerstvu bilježi se porast interesa za metaloorganske materijale koji se temelje na halogenskim vezama. Takvi materijali mogu imati zanimljiva magnetska, optička, električna i katalitička svojstva. Dosad su objavljeni brojni znanstveni i pregledni radovi koji

se bave izučavanjem halogenskih veza u jednokomponentnim metaloorganskim krutinama i metalatnim solima. Suprotno tome, mnogo je manje istražen dizajn višekomponentnih kristala koji uključuju neutralne koordinacijske spojeve kao građevne blokove. Istraživanja metaloorganskih kokristala mogu se podijeliti u nekoliko strategija, a u većini njih koordinacijski spojevi su akceptori halogenske veze. Nasuprot tome, kokristali u kojima je metaloorganska jedinka donor halogenske veze iznimno su rijetko izučeni.[19]

Hipoteza ovog istraživanja je da se uvođenjem perhalogeniranog fragmenta u strukturu aromatskih amina, imina i koordinacijskih spojeva mogu pripraviti donori halogenske veze od jednostavne do složene molekulske građe, a koji će temeljem održivog i pouzdanog sintona halogenske veze I···N moći kokristalizirati s odabranim akceptorima. Za istraživanje kokristalizacije amina odabrani su 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin i 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin kao bifunkcionalni donori, dok su kao akceptori korišteni monotopični (3,5-lutidin, 4-*N*,*N'*-(dimetilamino)piridin, akridin) i ditopični akceptori (4,4'-bipiridin, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan). Za istraživanje kokristalizacije imina s perhalogeniranim fragmentom odabrani su imini izvedeni iz 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilina i salicilaldehida (*N*-(2-hidroksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin) te *o*-vanilina (*N*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin). Dva pripravljena imina korištena su kao ditopični ligandi u sintezi četiriju bakrovih(II) koordinacijskih spojeva s perhalogeniranom periferijom. Imini i bakrovi(II) koordinacijski spojevi korišteni su kao donori u kokristalizaciji s ditopičnim akceptorima (4,4'-bipiridin, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan).

Ciljevi istraživanja bili su:

i) pripraviti donore: perhalogenirani aromatski amin, imine i njihove koordinacijske spojeve s bakrom(II),

ii) pripraviti kokristale sintetiziranih donora s akceptorima,

iii) izučiti strukturu i termička svojstva donora i kokristala,

iv) utvrditi utjecaj vrste metaloorganske jedinke (tetra- i pentakoordiniran ion bakra(II)) na supramolekulsku arhitekturu kokristala.

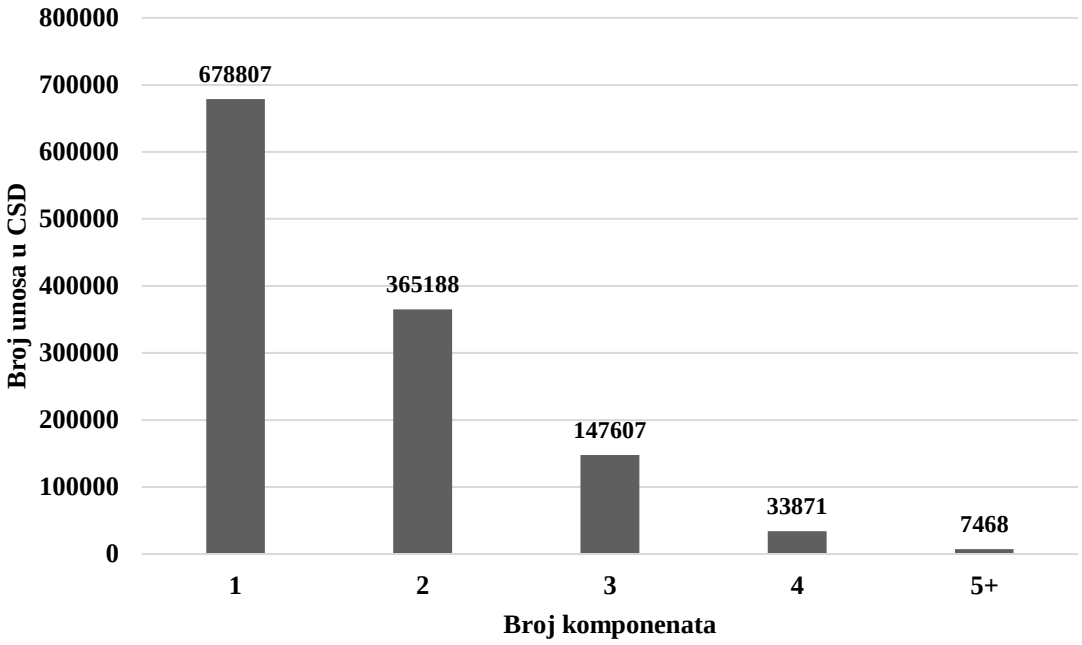
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Višekomponentni kristali

Kristalno inženjerstvo je područje kemije koje se bavi spoznajama o međumolekulskim interakcijama te korištenjem istih za dizajn novih krutina sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima.[1,2,21–23]

Organske i metaloorganske tvari mogu kristalizirati kao jednokomponentni i višekomponentni kristali. Najbrojniju skupinu kristalnih tvari kojima je određena struktura čine jednokomponentni kristali. Ugađanje svojstava jednokomponentnih krutina može se postići samo pripravom polimorfa, zbog čega su oni manje atraktivni za istraživanje u sklopu kristalnog inženjerstva. S druge strane, istraživanje višekomponentnih kristala nudi širi raspon mogućnosti za pretragu krutina poboljšanih svojstava te omogućuje sustavnu karakterizaciju interakcija u krutini.[24]

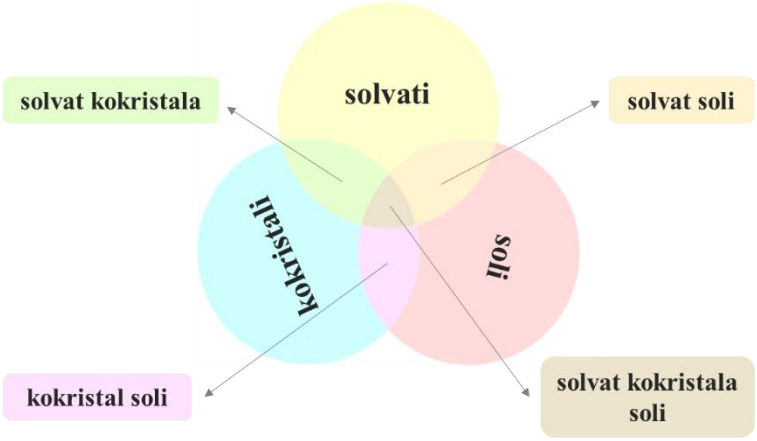
Rezultati pretrage baze CSD[17] prikazani na slici 1 potvrđuju kako najveći broj unosa odgovara jednokomponentnim kristalima, ali se i značajan broj kemijskih vrsta nalazi u obliku višekomponentnih kristala.



Slika 1. Broj unosa u bazi CSD u ovisnosti o broju jedinstvenih komponenata u strukturi. Unosi s više varijanti (polimorfi i/ili drugi eksperimentalni uvjeti) brojeni su kao jedan unos.

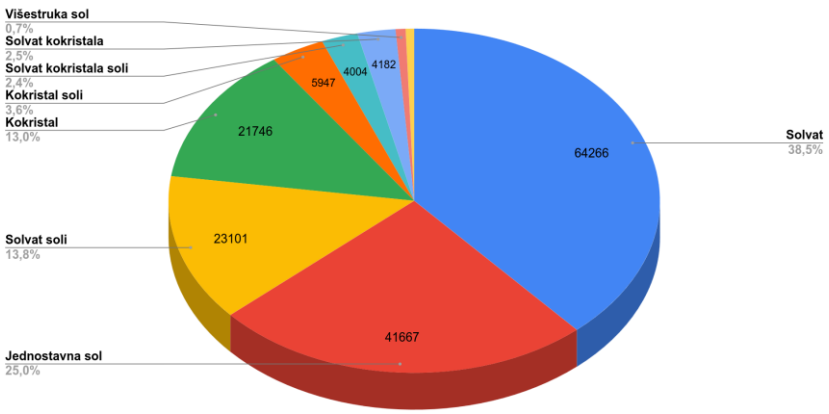
2.1.1. Organski višekomponentni kristali

Organski višekomponentni kristali dijele se na (jednostavne) soli, solvate i kokristale te (složene) kombinacije istih (slika 2).[25]



Slika 2. Podjela višekomponentnih kristala.[25]

Od eksperimentalno utvrđenih kristalnih struktura organskih višekomponentnih kristala objavljenih u bazi CSD, najveći dio čine jednostavni solvati (sa samo jednom komponentom koja je krutina pri sobnoj temperaturi), jednu četvrtinu jednostavne soli te po približno 13 % čine solvati soli i jednostavni kokristali (slika 3). Ostatak čine složene kategorije višekomponentnih kristala kao i višestruke soli (s najmanje dva para kation/anion).



Slika 3. Raspodjela broja unosa različitih klasa višekomponentnih kristala u bazi CSD prema kriteriju tališta komponente. Unosi s više varijanti (polimorfi i/ili drugi eksperimentalni uvjeti) brojeni su kao jedan unos. Tališta komponenti očitana su iz baze PubChem ako postoje, u suprotnom je pretpostavljeno da je komponenta krutina pri 25 °C.

Postojanje određenih višekomponentnih kristala, a posebice kokristala, usko je vezano uz usmjerene nekovalentne interakcije (vodikove ili halogenske veze) koje se ostvaruju između komponenti kristala, i to u pravilu jačih nego što se mogu tvoriti u jednokomponentnim kristalima. Određene funkcijske skupine tvore robusne motive međumolekulskih interakcija - supramolekulske sintone - koji mogu relativno pouzdano usmjeriti odabir komponenti za pripravu višekomponentnih kristala.[1,2,26–29]

Međutim, molekule u kristalnim krutinama su konformacijski zakočene i gusto pakirane, stoga na temelju ostvarivanja očekivanih supramolekulskih sintona između funkcijskih skupina koformera nije moguće u potpunosti predvidjeti nastanak ili stabilnost željenog višekomponentnog kristala.[30,31] Hoće li odabrane kemijske vrste eksperimentalno tvoriti višekomponentni kristal ovisi o brojnim faktorima, a među ostalim i efikasnosti pakiranja, entropijskim i entalpijskim doprinosima[32] nastanka višekomponentne krutine, topljivosti pojedinih vrsta i željenog kristala[33] te kinetici nukleacije.[34] Do sada nisu poznati teorijski modeli koji bi mogli robusno predvidjeti ishode kristalizacijskih eksperimenata općenito, pa tako ni priprave višekomponentnih kristala.[35] Ipak, ideja povoljnijih međumolekulskih interakcija, odnosno supramolekulskih sintona pokazana je u mnogobrojnim literaturnim primjerima.

2.1.2. Kokristali

Kokristali su krutine sastavljene od dvije ili više različitih komponenata u određenom stehiometrijskom odnosu, a koje sastavom ne odgovaraju solvatima ili jednostavnim solima. Postoje i druge definicije kokristala u znanstvenim i regulatornim kontekstima pa se tako prema jednoj definiciji kokristali sastoje od najmanje dvije komponente koje su zasebno krutine pri sobnoj temperaturi, ili, prema drugoj, koje nisu otapala.[24,36,37] Poznate su strukture preko 50000 organskih kokristala, bilo jednostavnih ili složenih. Većina tih struktura vezana je upravo uz istraživanja međumolekulskih interakcija u kristalu te kristalnom inženjerstvu molekulskih krutina u svrhu ugađanja njihovih svojstava.

Kokristali se mogu pripraviti kristalizacijom iz otopine, mehanokemijskom sintezom, kristalizacijom iz taline, sublimacijom ili metodama ubrzanog starenja. Sublimacija i kristalizacija iz taline ne zahtijevaju upotrebu otapala, ali njihova primjena nije toliko raširena radi specifične tehničke izvedbe i zahtjeva termičke stabilnosti komponenata kokristala. Za pripravu kokristala sublimacijom, koriste se posebno dizajnirane peći.[38–42] Kristalizacija iz

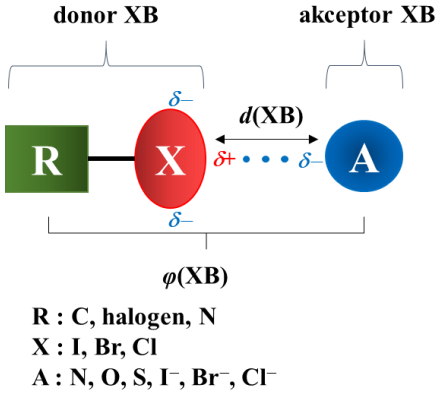
taline provodi se tako da se koformeri rastale te se taline dovedu u kontakt pri čemu na granici miješanja može doći do kristalizacije kokristala ili nastanka eutektičke taline.[43–46] Priprava kokristala metodama ubrzanog starenja provodi se na način da se koformeri usitne i dobro pomiješaju u pravilnom stehiometrijskom omjeru. Tako dobivena homogenizirana smjesa stavlja se u komore zasićene parama odgovarajućeg otapala.[47–50] Najčešće korištena metoda priprave kokristala je kristalizacija iz otopine. Ona se može koristiti ukoliko komponente imaju slične topljivosti u odabranom otapalu, no za uspješnu izolaciju kokristala on mora imati značajno nižu topljivost u istom sustavu. Također, postoji rizik nastanka solvata, koji će često imati najnižu topljivost od svih čvrstih faza u sustavu. Mehanokemijska sinteza ističe se kao brza, robusna i pouzdana metoda za ispitivanje mogućnosti kokristalizacije. Za njenu izvedbu nije potrebno koristiti veće količine otapala te stoga nastanak kokristala ne ovisi o topljivosti koformera. Prilikom mljevenja, supramolekulska sinteza odvija se bez ili uz vrlo mali dodatak tekućine čime se minimizira mogućnost nastanka solvata. Ugađanjem stehiometrijskih omjera komponenti kokristala mehanokemijskom sintezom se na jednostavan način mogu pripraviti stehiomorfi.[51–56]

Istraživanja strukture i svojstava kokristala s primjenom u farmaceutskoj industriji,[57–60] industriji agrokemikalija[61–64] i pigmenata[65–68] temelje se na pretrazi kokristala tvari kojoj je potrebno ugoditi svojstva poput topljivosti, bioraspoloživosti, brzine otapanja te kemijske ili fizikalne stabilnosti. Drugi, više teorijski tip istraživanja temelji se na pripravi i strukturnoj karakterizaciji kokristala u svrhu ciljanog izučavanja međumolekulskih interakcija, pakiranja molekula ili drugih energijskih čimbenika kristala, često i uz potporu računalnih eksperimenata. Ovaj aspekt istraživanja često se provodi na nizu biranih parova molekula akceptora i donora koje će ostvarivati određene međumolekulske interakcije, s ciljem 1) izolacije te međumolekulske interakcije te ispitivanja njezinih svojstava u ovisnosti o elektronskoj strukturi i drugim svojstvima donora/akceptora, ili 2) kvantifikacije kompeticije različitih međumolekulskih interakcija u različitim molekulskim i supramolekulskim sustavima.[69–75]

Slijedom navedenih istraživanja identificirane su različite međumolekulske interakcije, među kojima se po jačini i usmjerenosti ističu vodikova veza i nešto manje istražena halogenska veza.

2.2. Halogenska veza

Halogenska veza (XB) je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (Lewisova kiselina) vezanog na atom ili skupinu R i nukleofilnog dijela iste ili druge molekule A (Lewisova baza, akceptor).[76] Nukleofilni dio najčešće je atom koji posjeduje nespareni elektronski par, π sustav ili anion. Atom halogena X vezan na skupinu R naziva se donorom. Geometrija halogenske veze opisuje se udaljenošću od halogenog atoma do akceptora *d*(X···A) i kutem *φ*(R–X···A).[4] Pojednostavljeni prikaz halogenske veze prikazan je na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz halogenske veze s označenim geometrijskim parametrima i parcijalnim nabojima na donoru i akceptoru.

Kako bi se mogle usporediti halogenske veze ostvarene među različitim donorima i akceptorima, određuje se relativno skraćenje veze (*R.S.*) kao odnos zbroja van der Waalsovih radijusa kontaktnih atoma u halogenskoj vezi:

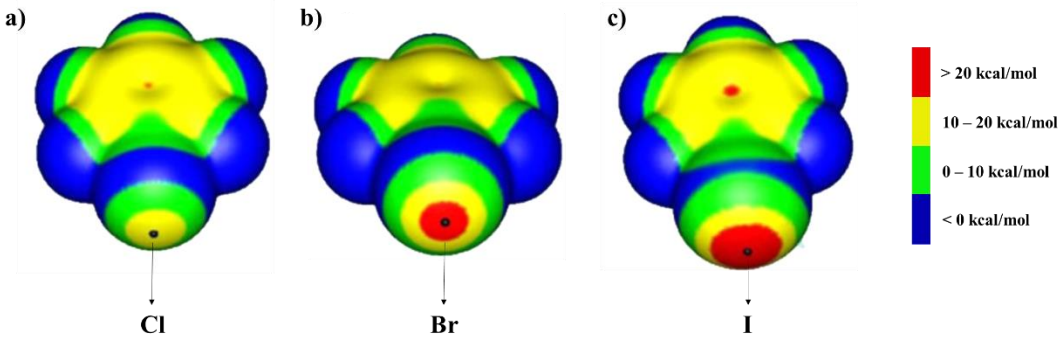
$$R.S. = \frac{[r_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{X}) + r_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{A})] - d(\mathrm{XA})}{(r_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{X}) + r_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{A}))}$$

Osim geometrijskih obilježja, bitne karakteristike halogenske veze su njena jakost (10–150 kJ mol^{-1}),[77,78] usmjerenost[79] i mogućnost ugađanja izmjenom atoma halogena.[80–83] Jakost halogenske veze u kristalima djelomično se kvantificira vrijednošću relativnog skraćenja pri čemu veće vrijednosti *R. S.* ukazuju na jače halogenske veze. Međutim, za detaljniji opis halogenskih veza u čvrstom stanju i određivanje njihovih energija često se koriste složene računalne metode. U suvremenim istraživanjima najčešće su to kvantno-kemijske računalne metode temeljene na teoriji funkcionala gustoće (DFT) kojima se mogu predvidjeti optimalne geometrije supramolekulskih kompleksa temeljenih na halogenskim vezama i procijeniti njihova energijska svojstva.[84,85]

2.2.1. Donori halogenske veze

Atomi donora su polarizabilni halogeni, najčešće atomi joda ili broma, kovalentno vezani u molekuli koja poželjno sadrži barem jednu elektron-odvlačeću skupinu. Takve skupine odvlače elektronsku gustoću s atoma halogena, pri čemu dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće na atomu donora (slika 4). Pozitivnije područje atoma halogena nalazi se u produžetku kovalentne σ-veze te se stoga područje smanjene elektronske gustoće na halogenom atomu naziva σ-šupljina.[86–88] Ortogonalno na σ-vezu nalazi se elektronegativnije područje atoma halogena.

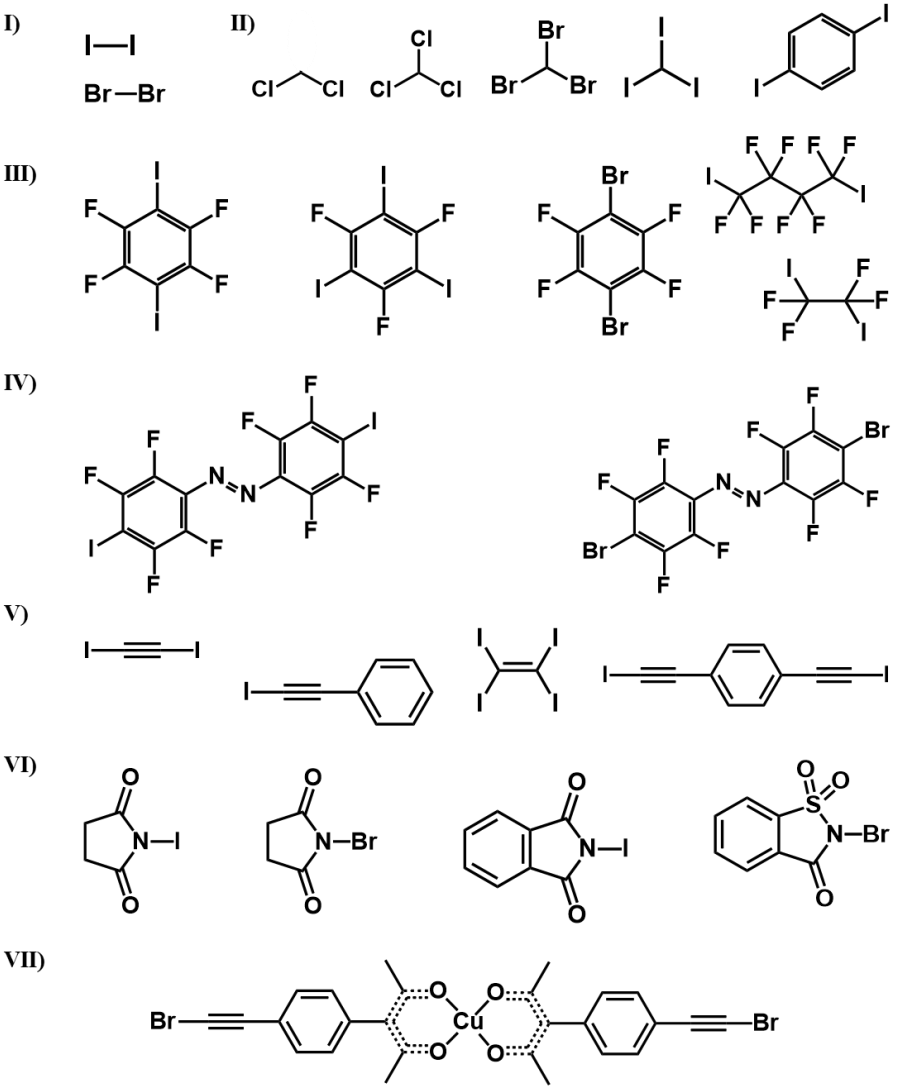
Parametri kojima se σ-šupljina opisuje su maksimalni molekulski elektrostatski potencijal (MEP_{max}) i veličina šupljine (površina sferne kalote na halogenom atomu gdje MEP poprima pozitivne vrijednosti).[89] Navedeni parametri mogu se odrediti računalnim metodama mapiranja elektrostatskog potencijala na plohu ukupne elektronske gustoće odgovarajuće konturne razine. Slika 5 prikazuje σ-šupljine na atomima (a) klora, (b) broma i (c) joda u molekulama perfluoriranih benzena. Maksimalni elektrostatski potencijal σ-šupljine opada u nizu I>Br>Cl.[90] Veći halogeni atomi nužno su i polarizabilniji, skloniji su deformaciji elektronske gustoće te se stoga u kristalnom inženjerstvu kao donori najčešće koriste molekule koje sadrže atome joda ili broma.



Slika 5. Elektrostatski potencijal mapiran na plohu ukupne elektronske gustoće molekula a) klorpentafluorbenzena, b) brompentafluorbenzena i c) jodpentafluorbenzena, konturne razine 0,001 a.u.[90]

2.2.1.1. Donori halogenske veze u višekomponentnim kristalima

Literaturno istraženi donori halogenske veze korišteni za pripravu višekomponentnih kristala, ponajprije kokristala, mogu se podijeliti u nekoliko skupina: I) dvoatomne molekule halogenih elemenata, II) halogenalkani i halogenareni, III) perfluorirani halogenalkani i halogenareni, IV) perhalogenirani azobenzeni, V) halogenalkeni i halogenalkini, VI) *N*-halogenimidi, VII) koordinacijski spojevi s atomom halogena na periferiji liganda (slika 6).[4,91–93]



Slika 6. Pregled različitih vrsta donora halogenske veze: I) elementarni brom i jod, II) halogenalkani i halogenareni, III) perfluorirani halogenalkani i halogenareni, IV) perhalogenirani azobenzeni, V) halogenalkeni i halogenalkini, VI) *N*-halogenimidi i VII) koordinacijski spojevi s atomom halogena na periferiji liganda.

Od svih navedenih donora, najistraženiji su perfluorirani halogenbenzeni (dio skupine III). Oni sadrže atome fluora vezane na aromatsku okosnicu što za posljedicu ima povećanje σ-šupljine na atomima polarizabilnijih halogena, pouzdano ostvaruju interakcije s različitim akceptorima, stabilni su u različitim reakcijskim uvjetima i komercijalno su dostupni. Pretragom baze CSD za višekomponentne sustave koji sadrže perfluorirane halogenbenzene, najzastupljeniji donor je 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-dijobenzen (**14tfib**) s 909 unosa, a zatim slijede 2,4,6-trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**) s 419 unosa, 3,4,5,6-tetrafluor-1,2-dijobenzen (**12tfib**) sa 173 unosa, pentafluorjodbenzen (**ipfb**) sa 159 unosa, 2,4,5,6-tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**) sa 125 unosa i 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-dibrombenzen (**14tfbb**) s 85 unosa. Sve ostale skupine donora slabije su zastupljene u kokristalima, pri čemu se kao najslabije zastupljeni ističu koordinacijski spojevi s atomom halogena na periferiji liganda. O njima, kao i o skupini perhalogeniranih azobenzena bit će govora u narednim poglavljima.

2.2.2. Akceptori halogenske veze

Akceptori halogenske veze su jedinke koje djeluju kao Lewisove baze, mogu biti neutralne ili nabijene, organske ili anorganske te koordinacijski spojevi prijelaznih metala. Što baza ima nižu vrijednost pK_b i veću elektronsku gustoću na akceptorskom atomu, to je ona bolji akceptor halogenske veze.[94,95] Akceptori mogu biti monotopični ili politopični, odnosno mogu imati jedno ili više mjesta koja mogu sudjelovati u stvaranju halogenskih veza. Vrste koje su akceptori halogenske veze, ujedno su i potencijalni akceptori vodikove veze.

2.2.2.1. Akceptori halogenske veze u višekomponentnim kristalima

Prema bazi CSD, najčešći akceptori halogenske veze su jedinke koje sadrže atome N, O, C (π sustavi), Cl, Br, I, S, Se i P, bilo organske ili metaloorganske. Valja napomenuti kako se značajan dio unosa koji uključuju atom kisika kao akceptor te atom klora kao donor halogenske veze odnose na solvate.

U kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala temeljenih na halogenskoj vezi, kao najkorišteniji akceptori ističu se spojevi s dušikom, specifično derivati piridina, što je potvrđeno i pretragom baze CSD (tablica 1). U bazi su pretraženi višekomponentni sustavi u kojima je atom joda (**14tfib**, **13tfib**, **12tfib**, **ipfb**, **135tfib**) ili broma (**14tfbb**) molekule donora u kontaktu s atomom dušika molekule akceptora, odnosno gdje je ostvarena halogenska veza

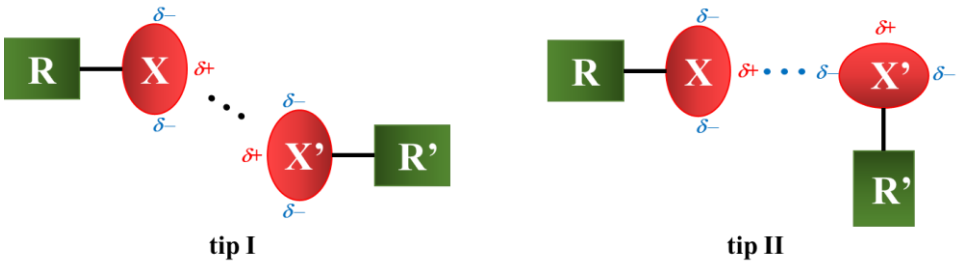
C–X···N (X = I, Br) te gdje je kut C–X···N između 150° i 180°. Nadalje, pretraga je sužena na ostvarenu halogensku vezu C–X···N_{py} između molekula donora i dušika koji je dio piridinske skupine.

Tablica 1. Broj višekomponentnih kristala s najčešće korištenim donorima halogenske veze te broj i učestalost ostvarenih halogenskih veza s dušikom, odnosno derivatima piridina.

donor	14tfib	13tfib	12tfib	ipfb	135tfib	14tfbb
višekomponentni	909	125	173	159	419	85
XB s N	438 (48%)	73 (58%)	93 (54%)	65 (41%)	204 (49%)	34 (40%)
XB s N_{py}	306 (34%)	51 (41%)	72 (42%)	40 (25%)	114 (27%)	19 (22%)

2.2.2.2. Međuhalogeni kontakti

Ukoliko do kontakta dolazi između dva halogena, govori se o međuhalogenim kontaktima. Ovisno o geometriji interakcija, razlikuju se četiri tipa međuhalogenih kontakata, od kojih su tip I i tip II najzastupljeniji i najistraženiji (slika 7).[96–98]



Slika 7. Međuhalogeni kontakti tip I i tip II (R, R' = C, halogen, N; X, X' = I, Br, Cl)

Ukoliko su kutevi RXX' i XX'R približno jednaki, radi se o tipu I međuhalogenog kontakta (slika 7, lijevo). On se ne smatra halogenskom vezom jer ne dolazi do interakcije između elektrofilnog i nukleofilnog dijela različitih halogenih atoma. Rezultat je kristalnog pakiranja te nastaje zbog umanjivanja međumolekulskih odbijanja prostorno bliskih polariziranih atoma halogena ili zbog slabe privlačnosti uzrokovane disperzijskim silama.

Ukoliko je kut XX'R' oko 90°, radi se o tipu II međuhalogenog kontakta (slika 7, desno). On se smatra halogenskom vezom jer se ostvaruje između elektrofilnog dijela (σ-šupljine) jednog atoma halogena (donora) i nukleofilnog dijela drugog atoma halogena (akceptora). Ovakve interakcije česte su kod polarizabilnijih halogena.

2.3. Bifunkcionalni donori

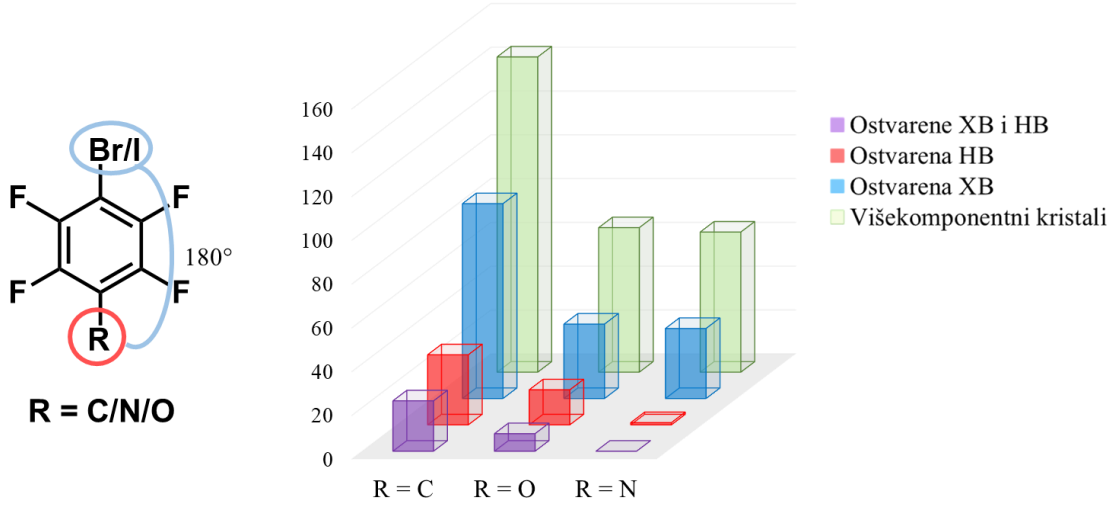
U kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala, većina istraživanja usmjerena je na krutine u kojima su dominantne ili vodikove veze ili halogenske veze, dok je kompeticija i kooperativnost tih dviju interakcija u istim sustavima slabije izučena. S obzirom na to da su vodikova i halogenska veza usporedive jakosti i geometrijskih parametara, izazovno je predvidjeti koja će biti primarna interakcija u supramolekulskom sustavu u kojem je moguće ostvarenje obje interakcije. Proučavanjem odnosa tih dviju interakcija u istim sustavima moguće je razviti strategije za supramolekulsku sintezu temeljene na hijerarhiji sintona vodikove i halogenske veze. Jedan od načina za istraživanje kompeticije i kooperativnosti halogenske i vodikove veze u višekomponentnim kristalima, posebice u kokristalima, jest korištenje donora dvojne uloge.[6,7,99–107] Takve donore, definirane bifunkcionalnim donorima, dosad je najviše izučavala grupa C. B. Aakeröya.

2.3.1. Definicija

Bifunkcionalni donori su spojevi koji na istoj molekulskoj okosnici imaju skupinu koja je potencijalni donor vodikove veze i skupinu koja je potencijalni donor halogenske veze.[7] Kako bi se omogućilo da bifunkcionalni donor bude čim bolji i pouzdaniji donor halogenske i vodikove veze, valjalo bi da su donorske skupine vezane na perfluoriranu okosnicu kako bi elektrostatski potencijali skupina bili što pozitivniji. Bitno je istaknuti da bifunkcionalni donori mogu ostvarivati obje interakcije istovremeno, no moguće je i ostvarenje samo halogenske ili samo vodikove veze, što ovisi o različitim čimbenicima o kojima će se raspraviti u nastavku.

2.3.2. Bifunkcionalni donori u bazi CSD

Vodeći se najpouzdanijim i najčešće korištenim donorima halogenske veze koji sadrže jod (**14tfib**) i brom (**14tfbb**) opisanim u prethodnom poglavlju, a s ciljem istraživanja bifunkcionalnih donora u bazi CSD pretraženi su višekomponentni kristali s perhalogeniranim benzenom koji na jednom atomu ugljika imaju vezan ugljik, kisik ili dušik umjesto halogenog atoma (slika 8). Ugljik, kisik i dušik odabrani su kao atomi koji najčešće čine funkcijske skupine koje su donori vodikove veze.



Slika 8. Broj unosa višekomponentnih kristala u bazi CSD koji sadrže fragment prikazan slijeva u kojima je ostvarena halogenska i/ili vodikova veza.

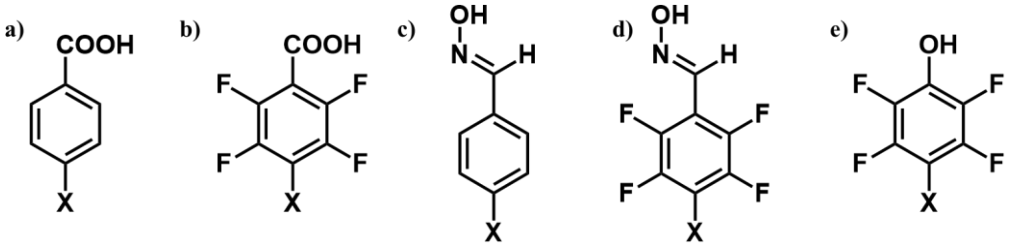
Od ukupno 271 unosa*, najveći dio čine sustavi za R = C (53 %), zatim slijede za R = N (23 %) te naposljetku za R = O (24 %). S obzirom na to da su najčešće korišteni akceptori halogenske veze, ujedno i oni koji su u fokusu ove disertacije, Lewisove baze koje sadrže dušik, pretraženo je u koliko unosa je prisutna vodikova veza O/N–H···N (uz definiran kut interakcije između 120° i 180°), u koliko unosa je ostvarena halogenska veza C–Br/I···N (uz definiran kut interakcije između 150° i 180°), te naposljetku u koliko kokristala su ostvarene obje interakcije istovremeno. Navedena vodikova veza ostvarena je u 49 unosa, pri čemu je najviše u sustavima s R = C (65 %), nakon čega slijede sustavi s R = O (33 %), te naposljetku R = N (2 %). Pretražena halogenska veza ostvarena je u 155 unosa, opet najviše za sustave s R = C (57 %), zatim za R = O (22 %) i R = N (21 %). Obje interakcije istovremeno su ostvarene u 31 kokristalu.

U 25 kokristala kao bifunkcionalni donori korištene su molekule s R = C, specifično 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodbenzojeva kiselina, 2,3,5,6-tetrafluor-4-brombenzojeva kiselina, 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodbenzaldoksim i 2,3,5,6-tetrafluor-4-brombenzaldoksim. U osam kokristala kao bifunkcionalni donor korištene su molekule s R = O, odnosno 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenol i 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromfenol. Ni u jednom kokristalu kao bifunkcionalni donor nije korištena molekula koja sadrži fragment perhalogeniranog benzena s R = N.

*iz pretrage su izuzete strukture koje su dio ove disertacije, a objavljene su u radovima koji se nalaze u prilogu

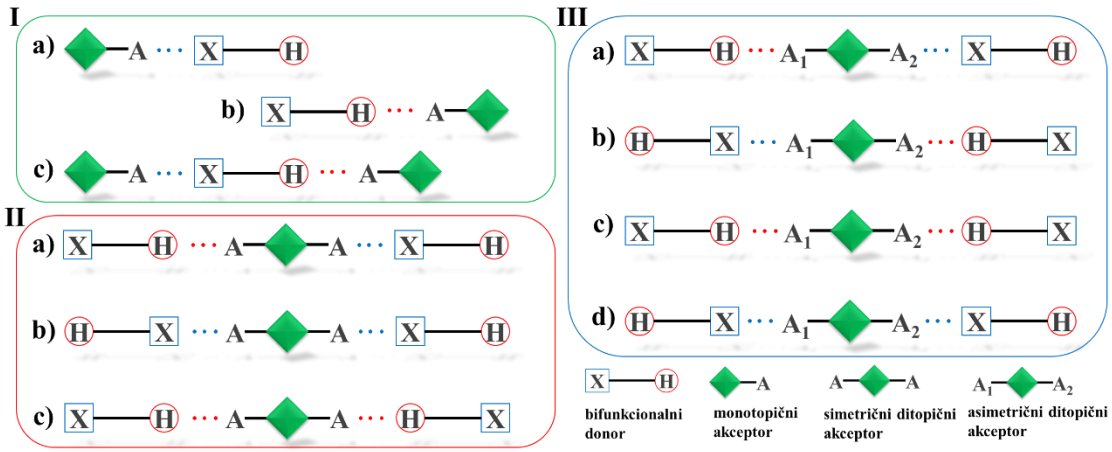
2.3.3. Bifunkcionalni donori u kokristalima

Kao jednostavni bifunkcionalni donori u kokristalima literaturno su najviše istraženi perhalogenirani benzaldoksimi, benzojeve kiseline i fenoli, i to oni u kojima su atom donor halogenske veze i skupina donor vodikove veze međusobno u para položaju (slika 9).



Slika 9. Literaturno istraženi bifunkcionalni donori: a) 4-Xbenzojeva kiselina, b) 2,3,5,6-tetrafluor-4-Xbenzojeva kiselina, c) 4-Xbenzaldoksim, d) 2,3,5,6-tetrafluor-4-Xbenzaldoksim i e) 2,3,5,6-tetrafluor-4-Xfenol (X = Br, I).

C. B. Aakeröy i suradnici sustavno su izučavali kompeticiju vodikove i halogenske veze u kokristalima bifunkcionalnih donora, pri čemu su naglasili važnost elektrostatskog potencijala donorskih skupina, akceptorskih skupina te položaja veznog mjesta na akceptoru.[6,7,99,101] U opsežnom istraživanju iz 2015. godine, ispitana je mogućnost kokristalizacije 10 bifunkcionalnih donora (slika 9) s 20 različitih monotopičnih i ditopičnih (simetričnih i asimetričnih) akceptora.[105] Kao donori korišteni su perfluorirani i nefluorirani derivati benzojeve kiseline i benzaldoksima te perfluorirani derivati 4-jod i 4-bromfenol. U sklopu provedenog istraživanja, opisane su strategije dizajna u kojima su prikazani mogući ishodi kokristalizacije u ovisnosti o tome hoće li doći do ostvarivanja vodikove i/ili halogenske veze (slika 10).



Slika 10. Mogući ishodi kokristalizacije bifunkcionalnih donora s I) monotopičnim akceptorom, II) simetričnim ditopičnim akceptorom i III) asimetričnim ditopičnim akceptorom. (X = donor XB, H = donor HB, A = akceptor HB/XB, A_1 = najbolji akceptor HB/XB, A_2 = drugi najbolji akceptor HB/XB).

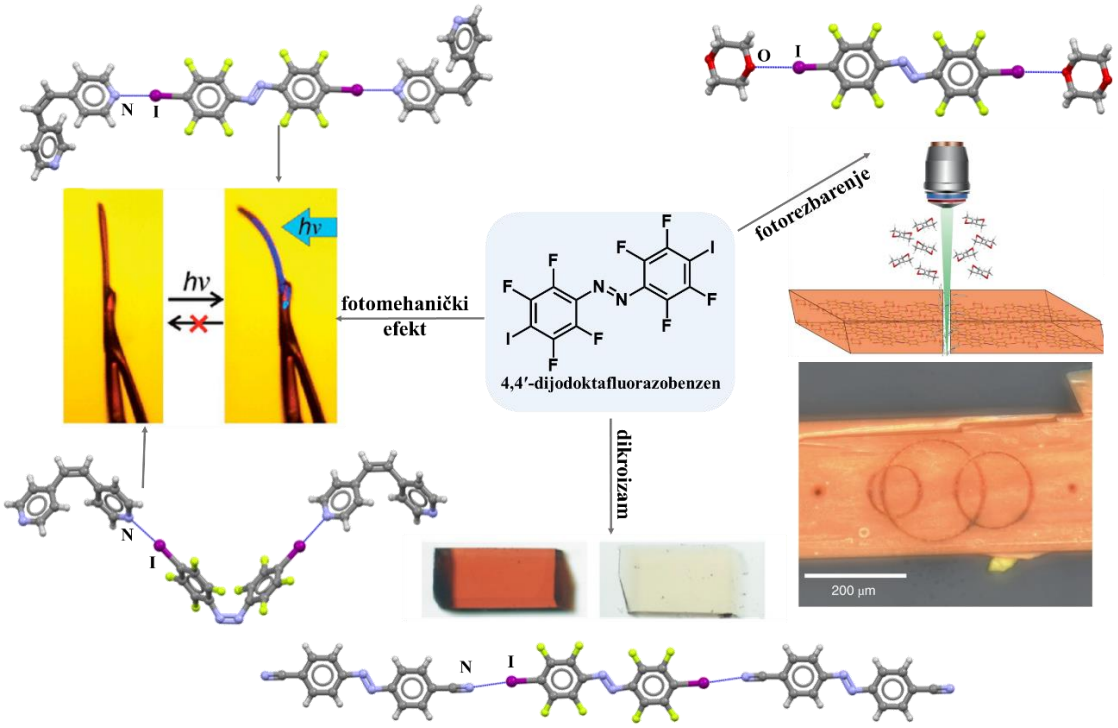
Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je stotinjak novih faza, dok je za njih 24 određena kristalna i molekulska struktura. Analizom pripravljenih kokristala, pokazano je kako se u kokristalima s monotopičnim akceptorima dominantno ostvaruju samo vodikove veze (slika 10, Ib), dok se u kokristalima sa simetričnim (slika 10, IIa) i asimetričnim ditopičnim akceptorima (slika 10, IIIa i IIIb) istovremeno dominantno ostvaruju obje interakcije. U ovom istraživanju nije pripravljen niti jedan kokristal u kojem su ostvarene samo halogenske veze među koformerima. Kako bi se objasnilo i potencijalno predvidjelo koje interakcije će biti dominantne u kokristalima bifunkcionalnih donora, određeni su elektrostatski potencijali skupina donora te je definirana vrijednost *Q* kao relativna razlika elektrostatskog potencijala skupine donora vodikove veze i skupine donora halogenske veze. U ovom slučaju, prosječna *Q* vrijednost za strukture u kojima je ostvarena samo vodikova veza je 175 kJ mol^{-1}, dok je za strukture u kojima su ostvarene obje interakcije bila 142 kJ mol^{-1}. Ustanovljeno je da elektrostatski potencijal može poslužiti kao praktična smjernica za predviđanje najvjerojatnijih primarnih sintona u kokristalima te da veća razlika u elektrostatskim potencijalima donorskih skupina ide u prilog ostvarivanja dominantno samo jedne interakcije, većinom vodikove veze. Dodatno, pokazano je kako su perfluorirani derivati, aktivirani prisutnošću elektron-odvlačeće skupine, bolji bifunkcionalni donori što je u skladu s izračunatim vrijednostima elektrostatskog potencijala na donorskim skupinama te kako je vodikova veza pouzdaniji supramolekulski vektor.

M. D. Perera i suradnici istražili su važnost elektrostatskog potencijala akceptorskih mjesta u predviđanju nastanka halogenske i/ili vodikove veze u kokristalima s različitim donorima.[106] Općenito, bolji donor (prema elektrostatskom potencijalu) ostvaruje interakciju s akceptorskim atomom koji ima negativniju vrijednost elektrostatskog potencijala. Ukoliko akceptor na sebi nosi dva akceptorska mjesta, ostvarenje interakcije ovisi o tome kolika je razlika elektrostatskih potencijala tih dvaju mjesta. U ovom radu korišteni su ditopični akceptori u kojima je razlika elektrostatskih potencijala akceptorskih atoma bila 38 kJ mol^{-1}, odnosno 26 kJ mol^{-1} te je pokazano kako će razlika elektrostatskih potencijala veća od 38 kJ mol^{-1}, voditi do naglašene preferencije boljeg akceptorskog mjesta (umjesto dotadašnjeg konsenzusa o 75 kJ mol^{-1}), odnosno samo najbolji akceptorski atom sudjelovat će u vodikovoj ili halogenskoj vezi, dok za manju razliku elektrostatskih potencijala nema selektivnosti.

2.3.4. Perhalogenirani aromatski amini kao potencijalni bifunkcionalni donori

Uzevši u obzir da u dosadašnjim istraživanjima molekule koje sadrže fragment prikazan na slici 9 s R = N nisu izučene kao potencijalni bifunkcionalni donori u kokristalima te kako su u svim pouzdanim bifunkcionalnim donorima donorske skupine međusobno u para položaju, 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin (**btfa**) i 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfa**) ističu se kao jednostavni potencijalni bifunkcionalni donori.

Valja istaknuti kako su literaturno istraženi azo spojevi izvedeni iz **btfa** i **itfa** u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi.[108–119] Pokazano je kako kokristali tih azo spojeva često imaju zanimljiva optička svojstva (slika 11). T. Friščić, C. J. Barrett i suradnici pripravili su kokristale *cis*-4,4'-dijod- i dibromoktafluorazobenzena te pokazali da prilikom fotokemijske *cis*→*trans* izomerizacije azo spoja u čvrstom stanju dolazi do ireverzibilnog svijanja kristala.[110] Nadalje, kokristalizacijom *trans*-4,4'-dijod- i -dibromoktafluorazobenzena s odabranim akceptorima (npr. *trans*-4,4'-dicijanoazobenzen) pokazali su da je utjecajem na kristalno pakiranje moguće pripraviti visoko dikroične kristale.[117] Istražili su i kokristale *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s hlapljivim koformerima (dioksan i pirazin) koji se mogu fotorezbariti laserom valne duljine 532 nm.[118]



Slika 11. Optička svojstva kokristala 4,4'-dijodoktafluorazobenzena: fotomehanički efekt (refkod FOHQEA i FOHREB),[110] dikroizam (refkod ZABLUM)[117] i fotorezbarenje (refkod XAXPUL).[118]

Osim azo spojeva, iz **itfa** i 4-*N*,*N*'-(dimetilamino)benzaldehida pripravljen je imin koji s 4,4'-bipiridinom (**bpy**) tvori kokristale temeljene na halogenskoj vezi I···N, dok s 4-alkoksistilbazolom tvori tekuće kristale.[18]

2.4. Imini u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi

N-supstituirani imini (Schiffove baze) su spojevi koji u svojoj strukturi sadrže dvostruku vezu ugljik-dušik, a najčešće se pripremaju kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima.[10,11]

Često se koriste kao ligandi u koordinacijskim spojevima prijelaznih metala,[12,120,121] dok se u posljednjih petnaestak godina izučavaju u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala temeljenih na halogenskoj vezi, posebice kokristala. Imini se mogu koristiti kao modelni sustavi za biološke makromolekule,[122] kao sintetski intermedijeri,[123] anionski receptori[124] te imaju potencijalnu biološku aktivnost.[125] Dodatno, svoju primjenu mogu pronaći kao optički materijali jer su često termokromni i/ili fotokromni u čvrstom stanju.[126,127]

2.4.1. Imini u bazi CSD

Imini su intenzivno proučavani u čvrstom stanju što se očituje i velikim brojem unosa u bazi CSD (52449 unosa). Približno 50 % unosa odnosi se na višekomponentne kristale, dok se 305 unosa* odnosi na višekomponentne kristale u kojima je ostvarena halogenska veza s jodom kao donorom. Od tih 305 unosa, 247 unosa odnosi se na metaloorganske sustave, dok je svega 55 unosa čisto organskih.

Navedenih 55 organskih sustava odnosi se na ukupno 46 kokristala temeljenih na halogenskoj vezi u kojima su imini gotovo isključivo akceptori halogenske veze (44 kokristala).[128–136] Analizom imina koji čine kokristale, uočava se da su najčešće korišteni *N*-salicilidenanilini. Takvi imini mogu se koristiti kao pouzdani bidentatni *N,O*-ligandi u pripravi koordinacijskih spojeva.

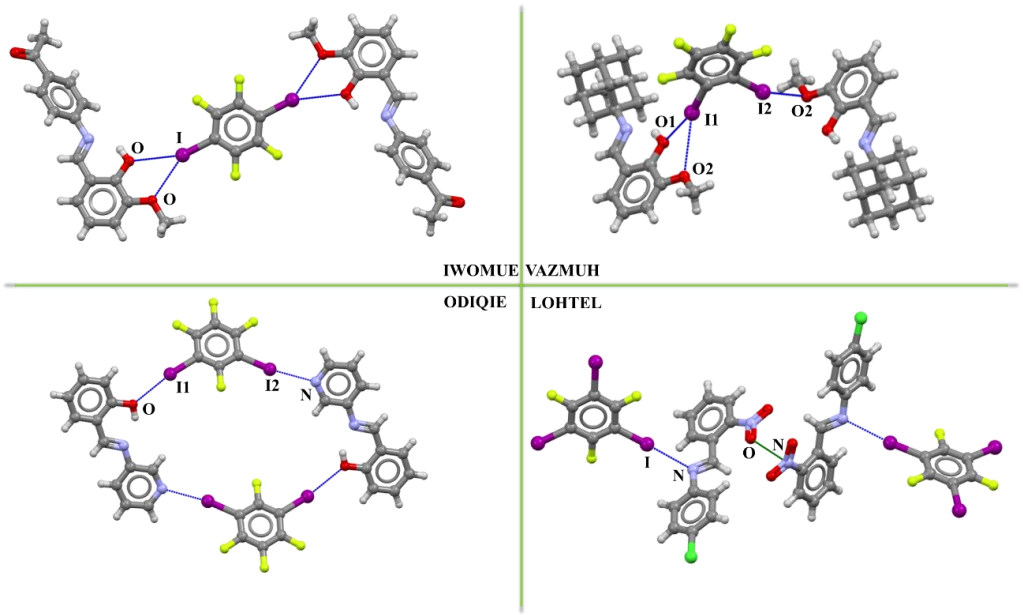
U gore spomenutih 247 metaloorganskih unosa koji sadrže prijelazni metal, većina koordinacijskih spojeva uključuje *N*-salicilidenaniline. Uglavnom se radi o solvatima i višekomponentnim sustavima sa solima koordinacijskih spojeva u kojima su metaloorganske jedinice akceptori halogenske veze. Svega 15 unosa odnosi se na kokristale temeljene na halogenskoj vezi te je u njima koordinacijski spoj akceptor halogenske veze. Imini korišteni za njihovu pripravu izvedeni su iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-aminoacetofenona[137,138] te piridin-2-karbaldehida ili 2-acetilpiridina i 4-(2-aminoetil)morfolina.[16,139]

*iz pretrage su izuzete strukture koje su dio ove disertacije, a objavljene su u radovima koji se nalaze u prilogu

2.4.2. Imini kao akceptori halogenske veze u kokristalima

U istraživanju D. Cinčića i suradnika pripravljeni su kokristali s iminima izvedenima iz *o*-vanilina i donorima halogenske veze **12tfib** i **14tfib**. Aromatski amini korišteni za sintezu imina su 2-aminonaftalen, 3-aminoacetofenon, 4-aminoacetofenon i 4-aminobenzonitril. Navedene Schiffove baze imaju nekoliko potencijalnih akceptorskih mjesta – hidroksilnu i metoksi skupinu na aldehidnom dijelu te karbonilnu ili nitrilnu skupinu na aminskom dijelu. U pripravljenim kokristalima, ostvarene su halogenske veze I···O ili I···N, te dolazi do kompeticije akceptorskih mjesta. Dodatno, u jednom kokristalu ostvarena je bifurkirana halogenska veza između atoma joda donora i atoma kisika hidroksilne i metoksi skupine akceptora (slika 12, refkod IWOMUE).[14]

M. Zbačnik i suradnici pripravili su kokristale imina izvedenih iz *o*-vanilina s donorima **12tfib**, **13tfib** i **14tfib** kako bi izučili hoće li se ostvariti bifurkirana halogenska veza s hidroksilnom i metoksi skupinom. Kako bi se usmjerilo ostvarivanje halogenske veze s odabranim skupinama, za sintezu imina korišteni su amini s hidrofilnim ograncima koji ne mogu sudjelovati u halogenskoj vezi. Rezultati su pokazali da su metoksi i hidroksilna skupina *o*-vanilinskog dijela imina dobri akceptori halogenske veze pri čemu se stvaraju predvidljivi sintoni, bilo samo s jednom akceptorskom skupinom ili s obje (slika 12, refkod VAZMUH). Kokristali su pripravljeni mehanokemijskom sintezom u jednom koraku i kristalizacijom iz otopine.[132]



Slika 12. Primjeri diskretnih podjedinica temeljenih na halogenskoj vezi u kokristalima imina i donora halogenske veze s označenim refkodovima.

U radu A. Carletta i suradnika ispitan je potencijal *o*-hidroksiliminske hidroksilne skupine kao akceptora halogenske veze. U tu svrhu pripravljena su dva najjednostavnija predstavnika *o*-hidroksilimina izvedena iz salicilaldehida i anilina, odnosno 3-aminopiridina. Imin izveden iz 3-aminopiridina posjeduje i piridinski atom dušika kao potencijalno akceptorsko mjesto koje je u kompeticiji s kisikom hidroksilne skupine. Kao donori korišteni su **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**. U tri od pet pripravljenih kokristala s iminom s piridinskim ogrankom ostvarena je halogenska veza između donora i hidroksilne skupine akceptora te su dodatno ostvarene i halogenske veze između donora i atoma dušika piridilne skupine (slika 12, refkod ODIQIE). U jedinom kokristalu imina izvedenog iz anilina s **14tfib** nije ostvarena halogenska veza s hidroksilnom skupinom. Rezultati ovog istraživanja ukazuju da je ostvarivanje motiva halogenske veze s izoliranom hidroksilnom skupinom manje povoljno od ostvarivanja prethodno istraženog motiva bifurkirane halogenske veze s *o*-metoksi-hidroksilnom skupinom kao akceptorom.[15]

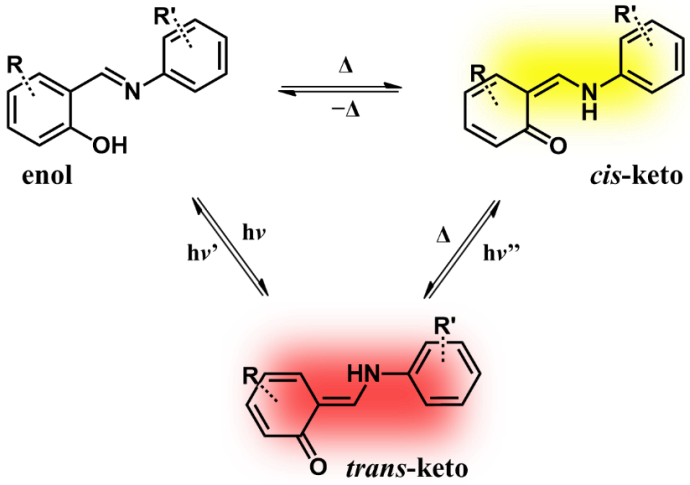
D. Cinčić i suradnici istraživali su kooperativnost i kompeticiju halogenske i pniktogenske veze u kokristalima imina izvedenih iz 2-nitrobenzaldehida i 4-Xanilina (X = Cl, Br, I) s **13tfib** i **135tfib**. Pripravljeni imini potencijalni su donori pniktogenske i halogenske veze, međutim u čistim iminima u čvrstom stanju navedene interakcije nisu ostvarene. U svim pripravljenim kokristalima imin i donor povezuju se halogenskim vezama između atoma joda donora i atoma dušika iminske skupine, dok se susjedne molekule imina povezuju pniktogenskim vezama između nitro skupina (slika 12, refkod LOHTEL).[140]

Imini istraženi kao akceptori halogenske veze pripravljeni su jednostavnom sintezom iz otopine ili mehanokemijskom sintezom bez dodatka tekućine.

2.4.3. Optička svojstva – termokromizam i fotokromizam

Termokromizam je definiran kao reverzibilna promjena boje materijala uzrokovana promjenom temperature. Fotokromizam je definiran kao reverzibilna promjena boje materijala potaknuta svjetlosnom energijom. *N*-salicilidenanilini i njihovi derivati su najizučavaniji termo- i fotokromni sustavi u čvrstom stanju.[127]

Njihova optička svojstva najčešće se objašnjavaju keto-enolnom tautomerijom, pri čemu je krutina enolnog tautomera bijela, *cis*-keto tautomera žute boje te *trans*-keto tautomera crvene boje (slika 13).[141] Pri sobnoj temperaturi, kod većine *N*-salicilidenanilina ostvarena je ravnoteža između enol i *cis*-keto tautomera, najčešće pomaknuta u smjeru enolne forme. Promjena temperature pomiče ravnotežu u smjeru *cis*-keto oblika, pri čemu dolazi do promjene boje iz bijele (enol) u žutu (*cis*-keto). Oba navedena tautomera mogu prijeći u *trans*-keto oblik ukoliko ih se obasja UV/Vis zračenjem određene valne duljine. Fotokromni prijelaz jasno je vidljiv jer krutina mijenja boju iz bijele/žute u crvenu. Iako je većina *N*-salicilidenanilina fotokromna u otopini, u krutom stanju samo dio spomenutih imina pokazuje ovo svojstvo.

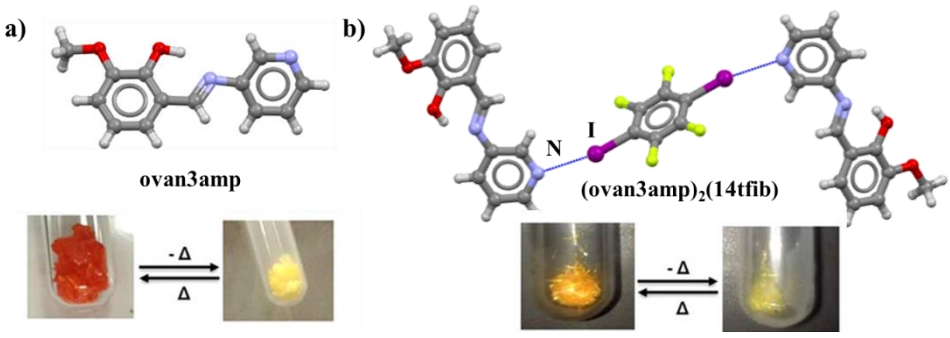


Slika 13. Shema *cis-trans* keto-enolne izomerizacije anila.

Kako bi se dodatno pojasnila optička svojstva *N*-salicilidenanilina u krutom stanju, analiziraju se i različiti strukturni parametri – diedarski kut između dva aromatska prstena imina, torzijski kutevi, duljine kovalentnih veza uključenih u tautomeriju, udaljenosti između centroida susjednih molekula imina, slobodan volumen u kristalu te supramolekulsko okruženje.[127,142,143] Pokazano je kako većina fotokromnih *N*-salicilidenanilina ima diedarski kut veći od 25°, dok su planarni većinom termokromni. Kako bi *N*-salicilidenanilini bili fotokromni, potrebno je da su međuplanarne udaljenosti najmanje 3,3 Å između molekulskih ravnina. Općenito, potrebno

je da molekule *N*-salicilidenanilina u kristalu imaju dovoljno prostora kako bi moglo doći do tautomernog prijelaza iz *cis* u *trans* oblik. Kokristalizacija je obećavajući pristup za izučavanje i ugađanje optičkih svojstava imina jer uvođenjem koformera nužno dolazi do udaljavanja molekula imina u kristalu pri čemu se povećava i njihova međuplanarna udaljenost te im se daje više prostora za tautomerni prijelaz.[144,145]

A. Carletta i suradnici, u svojem istraživanju, pripravili su kokristale imina izvedenih iz *o*-vanilina (**ovan**) i 3-aminopiridina (**3amp**), 4-bromanilina te 4-jodanilina s **14tfib** i ispitali njihova termo- i fotokromna svojstva. Sve pripravljene krutine pokazale su se termokromnima, dok je samo dio njih fotokroman. Na slici 14 je prikazana kvalitativna usporedba promjene boje uslijed promjene temperature za imin **ovan3amp** te kokristal (**ovan3amp**)$_2$(**14tfib**). Hlađenjem u tekućem dušiku dolazi do promjene boje krutine iz crvene, odnosno narančaste u blijedo žutu. Analizirani su torzijski kutevi i diedarski kut u molekulama čistih imina i kokristala imina te duljine kovalentnih veza između atoma dušika i ugljika te ugljika i kisika kako bi se utvrdilo u kojem tautomernom obliku se nalazi imin. Utvrđeno je kako halogenska veza I···O$_{hidroksil}$ ne pomiče ravnotežu enol/*cis*-keto prema *cis*-keto obliku ni pri sobnoj temperaturi ni pri niskoj temperaturi, dok unutarmolekulska vodikova veza C–OH···O$_{hidroksil}$ pomiče navedenu ravnotežu prema *cis*-keto obliku.[13]



Slika 14. Kvalitativna usporedba promjene boje termokromnih kristala: a) čistog imina **ovan3amp** (refkod EDEQAG) i b) kokristala (**ovan3amp**)$_2$(**14tfib**) prije i nakon uranjanja u tekući dušik.[13]

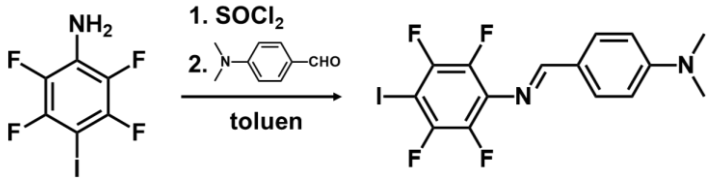
D. Cinčić i suradnici pripravili su kokristale izomera *N*-salicilidenaminopiridina s donorima halogenske veze i ispitali njihova fotokromna svojstva. Korišteni su izomeri imina izvedeni iz *o*-vanilina i 3-aminopiridina, odnosno 4-aminopiridina te donori **12tfib**, **13tfib**, **14tfib**, **135tfib** i 1,4-dijodoktafluorbutan. Izomeri imina korišteni su jer imaju sličan ili gotovo isti molekulski volumen pa tako usporedba i evaluacija slobodnog volumena u kokristalima ne ovisi o molekulskim volumenima jednog od koformera. Rezultati istraživanja ukazuju da modeli

temeljeni na diedarskom kutu i slobodnom volumenu pojednostavljuju složenost fotoizomerizacije *N*-salicilidenanilina. Iz tog razloga, u ovome radu detaljno su analizirane međumolekulske interakcije i kristalno pakiranje.[131]

T. Leyssens i suradnici ispitali su utjecaj koformera u kokristalu na fotokromna svojstva derivata *N*-salicilidenanilina. U svojem istraživanju pripravili su niz imina izvedenih iz 4-Xanilina (X = H, F, COOH, $CONH_2$) i salicilaldehida (**sal**), 2-hidroksi-1-naftaldehida, 2,4-dihidroksibenzaldehida te *o*-vanilina. Tih 15 imina kokristalizirano je s 18 različitih koformera koji su potencijalni donori/akceptori vodikove veze te s tri donora halogenske veze **14tfib**, **12tfib** i **135tfib** pri čemu je dobivano 89 novih kokristala. S donorima halogenske veze pripravljena su dva kokristala kojima je određena kristalna struktura, i to kokristali imina izvedenog iz **sal** i anilina s **14tfib** te imina izvedenog iz **sal** i 4-aminobenzojeve kiseline s **14tfib**. Kokristali i imini obasjani su svjetlošću valne duljine 365 nm tijekom 30 minuta pri čemu su mjereni apsorpcijski spektri u čvrstom stanju. Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi pokazali su se fotokromnima. Na ovom velikom skupu podataka pokazano je kako *N*-salicilidenanilini i njihovi kokristali mogu biti jače ili slabije fotokromni, da se radi o širokom rasponu, a da nisu podijeljeni samo na fotokromne ili nefotokromne. Nužno je da imaju enol-iminski karakter te da se smanjenjem broja interakcija u kojima *N*-salicilidenanilin sudjeluje mogu ugađati fotokromna svojstva. Pokazano je kako je diedarski kut povezan s intenzitetom fotokromizma.[136]

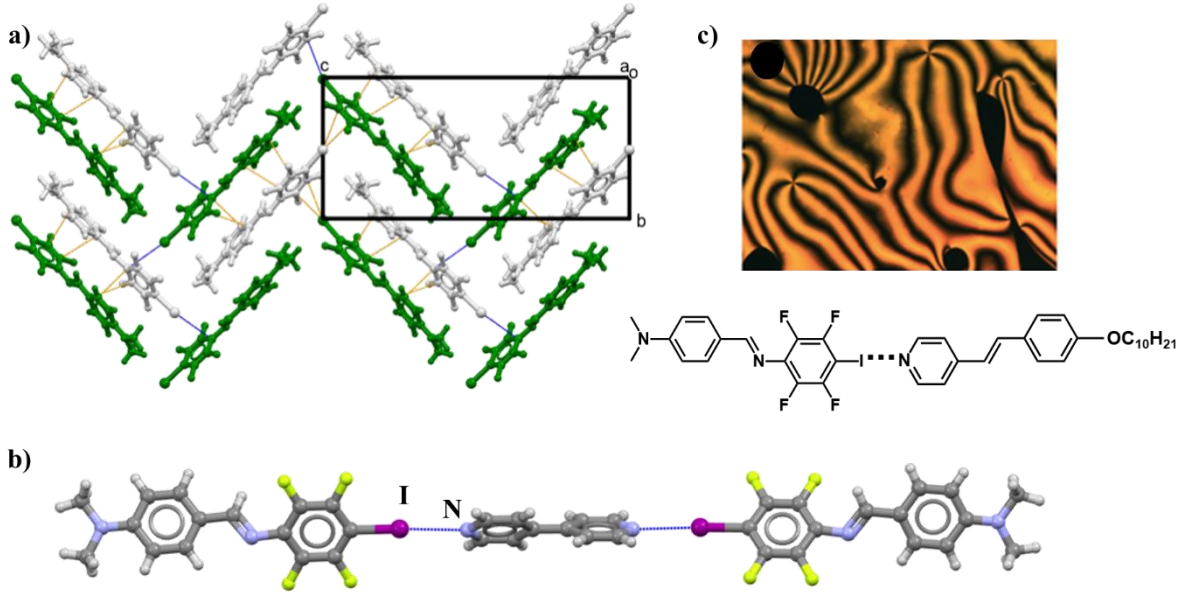
2.4.4. Imini kao donori halogenske veze

Prema literaturnim izvorima, poznat je svega jedan imin koji je izučen kao donor halogenske veze.[18] Navedeni imin, izveden iz **itfa** i 4-*N*,*N*'-(dimetilamino)benzaldehida (**dmab**) – **itfadmab**, pripravljen je aldiminskom kondenzacijom uz tionil-klorid u toluenu (slika 15).



Slika 15. Sinteza imina **itfadmab**.

U asimetričnoj jedinki imina **itfadmab** nalaze se dvije molekule različitih konformacija koje su antiparalelne, povezuju se interakcijama C–I···π i π···π pri čemu tvore motiv riblje kosti (slika 16a). Pripravljen je kokristal navedenog imina i **bpy** u stehiometrijskom omjeru 2:1 u kojem su ostvarene halogenske veze I_{imin}···N_{bpy} (slika 16b). S 4-alkoksistilbazolima, imin tvori tekuće kristale temeljene na halogenskoj vezi čija svojstva ovise o duljini terminalnog lanca akceptora (slika 16c).



Slika 16. a) Slaganje molekula imina **itfadmab** duž kristalografske osi a; b) Diskretni trimer kokristala (**itfadmab**)$_2$(**bpy**) temeljen na halogenskim vezama, c) Optička tekstura tekućeg kristala izvedenog iz **itfadmab** i 4-alkoksistilbazola s terminalnim lancem od deset C atoma.[18]

Ukoliko bi se pripravili imini izvedeni iz **itfa** i derivata 2-hidroksibenzaldehida, bilo bi moguće sustavno izučiti imine i njihove koordinacijske spojeve kao donore halogenske veze.

2.5. Metaloorganski višekomponentni kristali temeljeni na halogenskim vezama

Iako su u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih materijala temeljenih na halogenskoj vezi dosad većinom istraživani organski sustavi, interes za istraživanje metaloorganskih višekomponentnih kristala je u porastu. Analogno podjeli organskih višekomponentnih kristala, metaloorganski višekomponentni kristali mogu se podijeliti na metaloorganske soli, metaloorganske kokristale i metaloorganske kokristale soli. U sklopu ovoga rada naglasak je stavljen na metaloorganske kokristale, specifično na one sustave u kojima je koordinacijski spoj donor halogenske veze.

Korištenje koordinacijskih spojeva u višekomponentnim kristalima ima značajne prednosti u kristalnom inženjerstvu. Njihovim uvođenjem moguće je postići širi raspon dostupnih supramolekulskih arhitektura u usporedbi s organskim sustavima. Ovisno o metalnom centru i njegovom koordinacijskom broju, postižu se različite molekulske geometrije. Nadalje, modifikacijom periferije liganada vezanih na metalni centar moguće je na relativno jednostavan način pripraviti spoj koji će imati ulogu akceptora ili donora halogenske veze. Uvođenjem određenih funkcijskih skupina na periferiju liganada omogućuje se ostvarivanje specifičnih međumolekulskih interakcija s koformerima.[146] Strukture koje sadrže koordinacijske spojeve mogu imati zanimljiva i potencijalno primjenjiva električna, magnetska, katalitička i optička svojstva.[147–152]

Međutim, uvođenje metaloorganskih spojeva u višekomponentne kristale često predstavlja izazovan zadatak jer je zahtjevno kontrolirati koja će se točno koordinacijska vrsta naći u pripravljenoj krutini. Veze između metalnog centra i liganada slabije su od kovalentnih veza te stoga u otopini može doći do neželjene supstitucije liganda ili izomerizacije.[153] Geometrija mnogih takvih spojeva vrlo je fleksibilna zbog niskih energijskih barijera između različitih koordinacijskih okruženja iona metala.[154–156] Stoga čak i slabe međumolekulske interakcije mogu kontrolirati konačnu konfiguraciju spoja. Atomi liganada koji sudjeluju u koordinacijskim vezama potencijalni su akceptori halogenskih veza pa postoji kompeticija između njih i akceptorskih mjesta na periferiji liganada.[157,158] Ukoliko se koristi dovoljno jak akceptor halogenske veze, može doći do ostvarivanja interakcija s atomima liganda koji sudjeluju u koordinacijskoj vezi što može uzrokovati raspad spoja, djelomično ili potpuno

odcjepljenje liganda te promjene u konfiguraciji.[159,160] Naposljetku, metaloorganski spojevi često su slabije topljivi u organskim otapalima u usporedbi s donorima halogenske veze.

Zbog svega navedenoga, istraživanje metaloorganskih višekomponentnih kristala zanimljivo je, ali svakako i izazovno područje.

2.5.1. Dizajn metaloorganskih kokristala

Prilikom razvoja strategija za dizajn metaloorganskih kokristala,[19] potrebno je uzeti u obzir sposobnost koordinacijskog spoja da se ponaša kao akceptor ili donor halogenske veze te njegovu stabilnost. Akceptorska ili donorska svojstva takvih spojeva ugađaju se odabirom ili derivatizacijom liganada. Stabilnost spoja uvelike ovisi o reakcijskim uvjetima, ali može se postići i odabirom metalnih centara koji tvore kinetički inertne spojeve ili korištenjem liganada koji se snažno vežu na odabrane metalne centre te time tvore stabilne komplekse. Relativno mali broj metalnih centara tvori kinetički inertne spojeve pa se stoga stabilnost u supramolekulskoj sintezi češće osigurava odabirom odgovarajućih liganada.

Ligandi se mogu podijeliti u tri skupine.[161–163] Prvu skupinu čine inertni ligandi, odnosno oni koji tvore stabilne koordinacijske spojeve, oni za koje najčešće ne dolazi do reakcija supstitucije otapalom prilikom otapanja ili kristalizacije. To su kelatirajući, često anionski ligandi poput β-diketona ili Schiffovih baza. Prije sinteze koordinacijskog spoja, takve ligande može se funkcionalizirati skupinama koje u supramolekulskoj sintezi kokristala služe kao donorske ili akceptorske skupine. Drugu skupinu čine labilni ligandi, najčešće monodentatne neutralne molekule (amini, ketoni, alkoholi, voda, amonijak itd.). Takvi ligandi mogu se jednostavno dodati, eliminirati ili supstituirati u otopini ili prilikom kristalizacije. Labilni ligandi također se mogu modificirati tako da na sebi nose donorska ili akceptorska mjesta. Treću skupinu liganada čine anorganski anioni koji se najčešće neće supstituirati prilikom kokristalizacije. Takvi ligandi su halogenidi, pseudohalogenidi, koordinirani oksidi. Iako se oni ne mogu dodatno modificirati, svakako mogu sudjelovati kao akceptori halogenske veze u kokristalima.

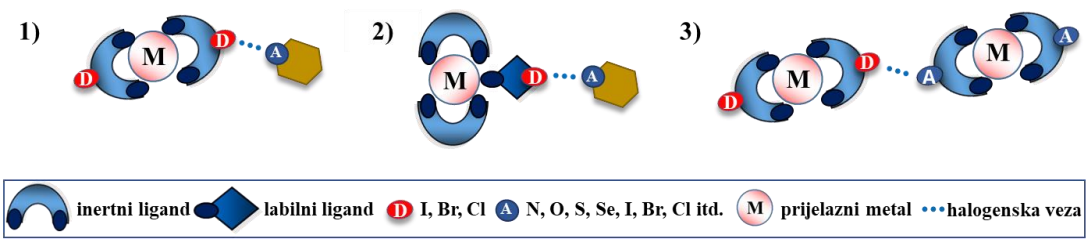
Dodatno, izborom otapala odgovarajućih svojstava (bazičnosti, polarnosti, protičnosti) mogu se izbjeći neželjene reakcije poput supstitucije liganda otapalom. S obzirom da su to najčešće organska aprotična otapala koja ujedno nisu elektron-donori, iz njih je izazovno pripraviti kokristale zbog različite topljivosti koordinacijskih spojeva i koformera. Korištenjem

metoda pripreme metaloorganskih kokristala koje ne uključuju upotrebu otapala, supramolekulska reakcija može se usmjeriti ka željenom produktu.[164–166] Odgovarajuće metode su (ko)sublimacija, kristalizacija iz taline, mehanokemijska sinteza i sinteza starenjem. Među navedenima, mehanokemijska sinteza se pokazala najuspješnijom. Ona omogućuje učinkovitu i brzu sintezu s visokim prinosom, bilo kovalentnu ili supramolekulsku.

U većini dosadašnjih istraživanja metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskim vezama, neutralni koordinacijski spojevi korišteni su kao akceptori halogenske veze, dok su organske molekule korištene kao donori. Strategije dizajna takvih kokristala uključuju uvođenje akceptorskih mjesta na metaloorganske spojeve kroz halogenidne, pseudohalogenidne ili okso ligande, modifikacijom periferije kelatirajućih liganada te uvođenjem labilnih liganada. Dodatno, mnogi koordinacijski spojevi mogu biti akceptori halogenske veze bez da se dodatno modificiraju, putem koordiniranih atoma kelatirajućih liganada ili s metalnim centrom kao akceptorom.[167–169]

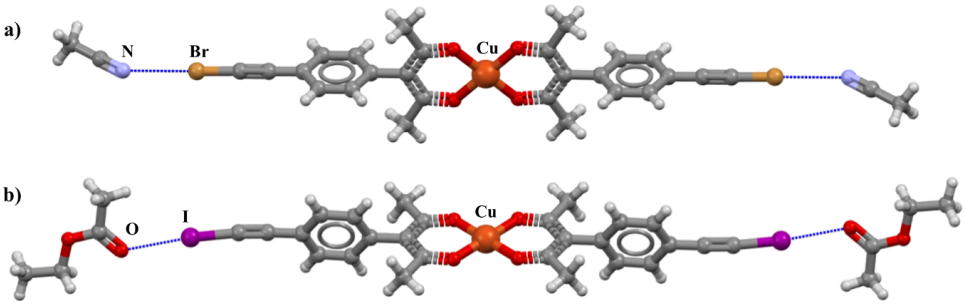
2.5.2. Koordinacijski spojevi kao donori halogenske veze

Metaloorganski kokristali u kojima su koordinacijski spojevi donori halogenske veze slabo su istraženi te je literaturno poznato tek nekoliko primjera. Dizajn takvih kokristala zasniva se na trima strategijama koje su prikazane na slici 17.[19] U prvoj strategiji, najrelevantnijoj za ovaj doktorski rad, kelatirajući ligandi modificirani su tako da budu donori halogenske veze te da koordinacijski spoj tvori kokristal s jednostavnim akceptorom. U drugoj strategiji na metalni centar vezan je labilni ligand koji na sebi nosi donorski atom te tvori halogensku vezu s jednostavnim akceptorom. U trećoj strategiji, jedan koordinacijski spoj je donor halogenske veze dok je drugi koordinacijski spoj akceptor. I akceptor i donor sadrže kelatirajuće ligande koji su na svojoj periferiji modificirani tako da nose akceptorsku, odnosno donorsku skupinu.



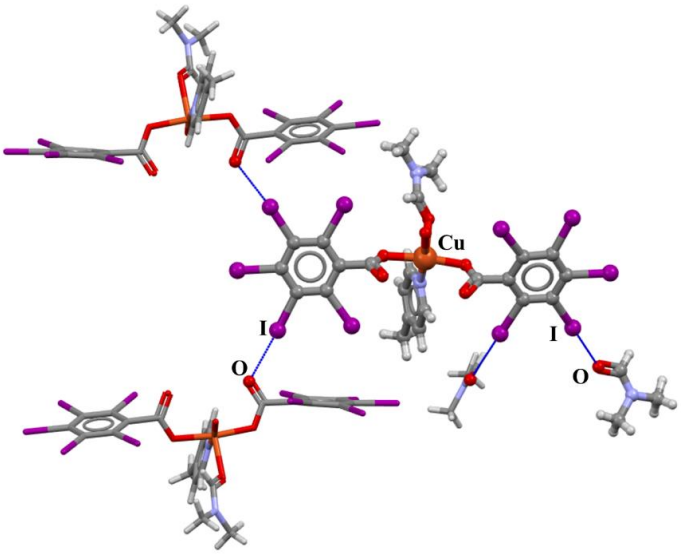
Slika 17. Strategije dizajna metaloorganskih kokristala temeljenih na halogenskim vezama u kojima je koordinacijski spoj donor halogenske veze.[19]

Iz literature je poznato svega nekoliko primjera koordinacijskih spojeva koji su se izučavali kao donori halogenske veze (većinom u solvatima). C. B. Aakeröy i suradnici istraživali su ulogu halogenske veze u kontroli supramolekulskog slaganja bakrovih(II) koordinacijskih spojeva s β-diketonskim ligandima koji na periferiji imaju polariziran atom klora, broma ili joda vezan na etinilnu skupinu.[20] Kristalizacijom su pripravljeni solvati s acetonitrilom (slika 18a) i etil acetatom (slika 18b) u kojima su ostvarene halogenske veze između atoma donora (Br ili I) s periferije liganda i atoma akceptora iz otapala (N ili O). Temeljem duljine i kuta halogenske veze, pokazano je da je atom joda, očekivano, bolji donor halogenske veze. Ovo istraživanje primjer je strategije 1. Pokazano je da pripravljeni koordinacijski spojevi mogu biti pouzdani donori halogenske veze ukoliko se periferija liganda funkcionalizira dovoljno dobrom donorskom skupinom. Iako su u navedenim primjerima akceptori halogenske veze molekule otapala, ukazuje na mogućnost za korištenje klasičnih akceptora kako bi se pripravili kokristali.



Slika 18. Diskretni trimeri temeljeni na halogenskoj vezi u solvatima prikazanih koordinacijskih spojeva bakra(II) s a) acetonitrilom (refkod CIPHER) i b) etil acetatom (refkod CIPJOD).[20]

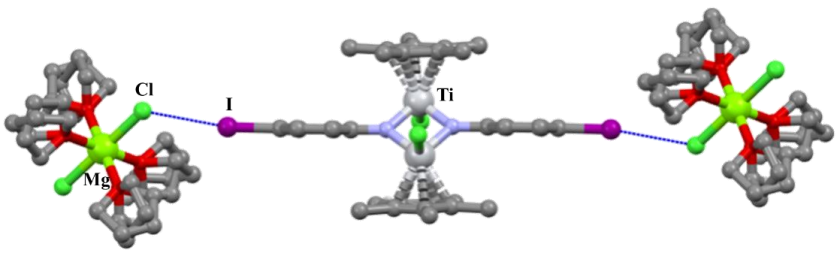
U radu M. A. Bondarenko i suradnika pripravljen je heteroleptični pentajodbenzoatni koordinacijski spoj bakra(II) kao donor halogenske veze u solvatu s dimetilformamidom (slika 19).[170] Jedan od dva pentajodbenzoatnih liganada tvori halogenske veze I···O s dvama molekulama dimetilformamida i jednu halogensku vezu I···O s koordiniranim kisikom karboksilne skupine, dok druga molekula koordiniranog pentajodbenzoata tvori dvije I···O halogenske veze sa slobodnim karboksilnim kisicima susjednih metaloorganskih jedinki.



Slika 19. Prikaz povezivanja halogenskim vezama u solvatu heteroleptičnog pentajodbenzoatnog koordinacijskog spoja bakra(II) s dimetilformamidom (refkod WANLUW).[170]

Strategija 2, koja uključuje kokristale s koordinacijskim spojevima koji sadrže labilne ligande s donorskim atomima dosad nije literaturno izučena. Spomenuto je poprilično iznenađujuće jer su u literaturi poznati brojni primjeri jednokomponentnih sustava u kojima je labilni ligand donor halogenske veze (primjerice halogenpiridini koordinirani na metalne centre). Mogući razlog jest to što supstituirani labilni ligand također može biti akceptor halogenske veze obzirom da su oboje Lewisove baze.

Treća i ujedno najizazovnija strategija dosad demonstrirana je jednim primjerom. Mosquera i suradnici pripravili su kokristal u kojem je donor halogenske veze dinuklearni koordinacijski spoj titanija(IV) premošten imidnim ligandima koji na svojoj periferiji imaju atom joda, dok je akceptor halogenske veze tetrakis(tetrahidrofuran)diklormagnezij (slika 20).[171] Donor i akceptor povezani su halogenskim vezama C–I···Cl–Mg.



Slika 20. Prikaz strategije 3) u kristalnoj strukturi metaloorganskog kokristala s refkodom REPJON.[171]

2.6. Koordinacijski spojevi bakra(II) u višekomponentnim kristalima

Literaturno poznati primjeri metaloorganskih spojeva koji su korišteni kao donori halogenske veze u sklopu strategije 1 su koordinacijski spojevi bakra(II). Bakar(II) tvori koordinacijske spojeve različitih geometrija, najčešće s koordinacijskim brojevima 4, 5 i 6. Koordinacijska geometrija tetrakoordiniranih bakrovih(II) centara najčešće je tetraedarska. Za pentakoordinirane spojeve bakra(II) koordinacijska geometrija često je na prijelazu između idealne kvadratno piramidalne i idealne trigonske bipiramidalne jer su ove dvije geometrije bliskih energija. Koordinacijski spojevi u kojima je bakar(II) heksakoordiniran su oktaedarske geometrije. Oktaedarski spojevi bakra(II) (elektronska konfiguracija [Ar]3d^9) često su deformirane geometrije, bilo izduženi ili spljošteni oktaedri, što je objašnjeno Jahn-Tellerovim efektom.

Kako bi se dobio općenitiji uvid u koordinacijske spojeve bakra(II) i njihove višekomponentne kristale, pretražena je baza CSD. Od ukupno 96394 unosa koji sadrže bakar, preko 60 % čine višekomponentni kristali. Pretraga je sužena na višekomponentne kristale u kojima su na bakar vezani kelatirajući ligandi preko četiri atoma dušika i/ili kisika te je iznađeno u koliko slučajeva je metalni centar tetra-, penta- ili heksakoordiniran. Prilikom pretrage koordinacijske geometrije Rezultati pretrage prikazani su u tablici 2. Najzastupljeniji su višekomponentni kristali u kojima su na bakar vezani kelatirajući ligandi preko atoma *N,N,O,O* (17663 unosa). Od tih 17663 unosa, približno 25 % (4313 unosa) čine višekomponentni kristali u kojima su kelatirajući ligandi molekule imina. Kada se govori o koordinacijskom broju iona bakra, u svim pretraženim slučajevima najzastupljeniji su spojevi s pentakoordiniranim ionom bakra, nakon čega ih po brojnosti prate oni s heksakoordiniranim, dok su spojevi s tetrakoordiniranim ionom bakra najmanje zastupljeni.

Tablica 2. Broj višekomponentnih kristala s tetra- (Cu^4), penta- (Cu^5) i heksakoordiniranim (Cu^6) bakrom u kojima su na bakar vezani ligandi putem kelatirajućih atoma navedenih u prvom stupcu.

kelatirajući atomi	višekomponentni	Cu^4	Cu^5	Cu^6
N,N,N,N	14843	4430	6475	4819
N,N,N,O	10816	679	6695	4018
N,N,O,O	17663	3265	8747	7154
N,O,O,O	11779	467	6963	5310
O,O,O,O	10018	1046	3492	6284

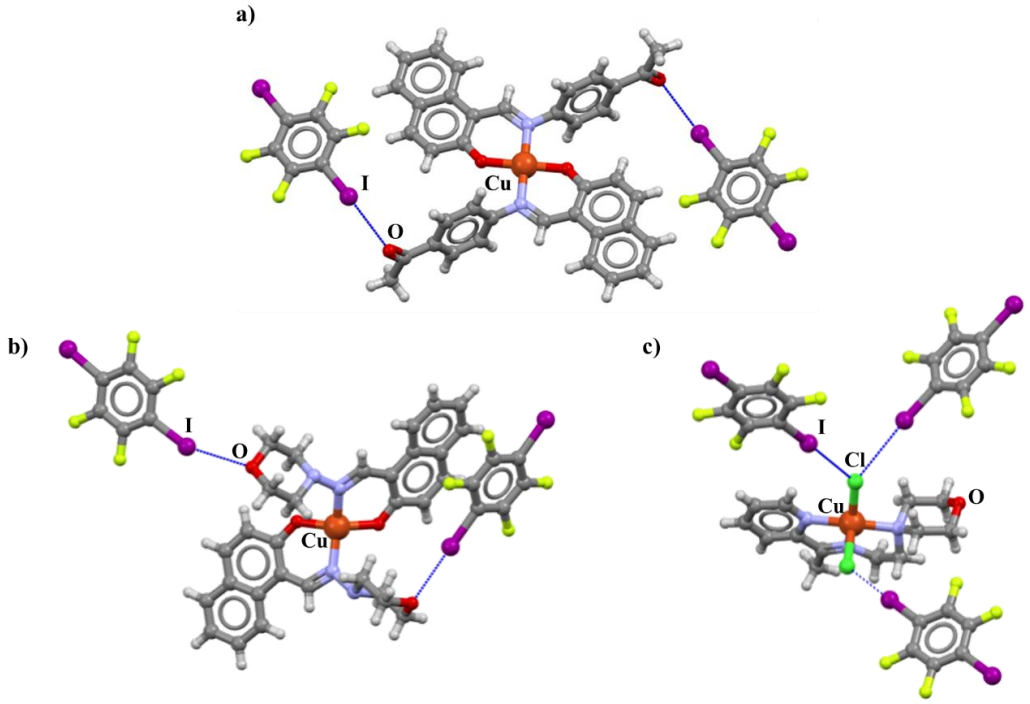
2.6.1. Koordinacijski spojevi bakra(II) u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi

U bazi CSD iznađeno je ukupno 30 različitih kokristala u kojima je ostvarena halogenska veza između neutralnog spoja bakra(II) i najčešće korištenih donora halogenske veze (perhalogeniranih benzena). Iako se radi o manjem skupu podataka, svakako se uočava kako su spojevi bakra(II) u metaloorganskim kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi većinom izučavani kao akceptori halogenske veze. U ovom odjeljku pažnja će se posvetiti upravo tim primjerima kokristala kako bi se, među ostalim, uvidjelo koji su najčešće korišteni ligandi i kakvo je geometrijsko okruženje metalnog centra.

Od ukupno 30 kokristala,[16,137–139,172–180] većina njih uključuje mononuklearne koordinacijske spojeve (22 unosa), dok ostatak čine dinuklearni i polinuklearni spojevi. Kao ligandi u navedenim spojevima ističu se imini,[16,137–139] β-diketoni[172–174] i 2-benzoilpiridin.[175] Središnji ion bakra(II) je tetrakoordiniran u 10 kokristala, pentakoordiniran u 10 kokristala te heksakoordiniran u 10 kokristala.

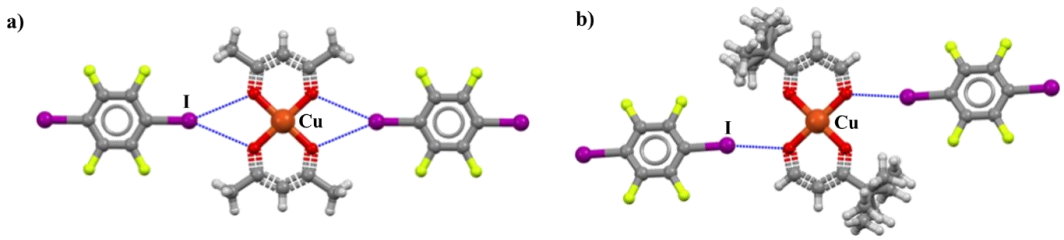
U radu D. Cinčića i T. Friščića demonstrirano je kako je moguće pripraviti kokristal spoja bakra(II) Cu(**naap**)$_2$ (**naap** – imin izveden iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i 4-aminoacetofenona) i donora halogenske veze **14tfib** mehanokemijskom sintezom u jednom koraku.[138] Izoliran je kokristal stehiometrije 1:1 u kojem je Cu(**naap**)$_2$ ditopični akceptor halogenske veze putem kisikovih atoma acetilne skupine na periferiji iminskih liganada, a **14tfib** ditopični donor (slika 21a). U daljnjem istraživanju isti spoj kokristaliziran je s donorima **13tfib**, **ipfb** i **14tfbb**, pri čemu je pokazano da se metaloorganski spojevi s iminskim ligandima koji sadrže acetilnu skupinu na periferiji mogu pouzdano koristiti kao akceptori u sintezi metaloorganskih kokristala, usprkos tome što su koordinacijski nezasićeni.[137]

Nadalje, izučeni su koordinacijski spojevi bakra(II) s iminskim ligandima koji sadrže morfolinilni fragment. U slučaju kokristala prikazanog na slici 21b, ostvarene su halogenske veze između morfolinilnog atoma kisika i atoma joda iz molekule **14tfib**.[16] Kada je istražena kompeticija kisikovog atoma morfolinilne skupine i klorida izravno vezanog na metalni centar kao akceptorskih mjesta, uočeno je kako je u većem broju slučajeva ostvarena halogenska veza Cu–Cl···I (slika 21c), ali da je halogenska veza I···O kraća i linearnija onda kada se ostvari.[139]



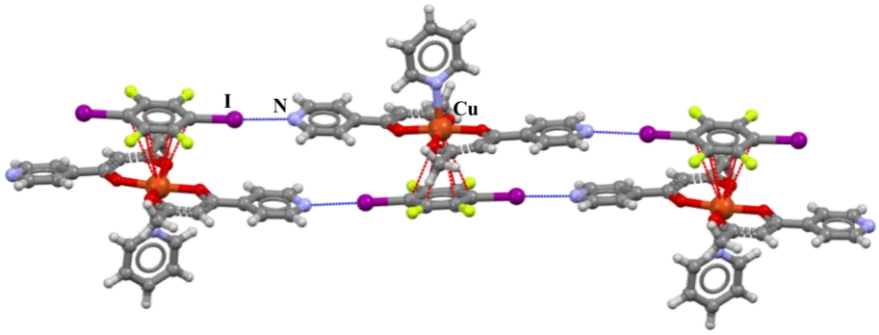
Slika 21. Motivi povezivanja halogenskom vezom u kokristalu s refkodom a) BOQBOA,[138] b) AJOFEN[16] i c) BACMIG.[139]

V. Stilinović i suradnici pokazali su na primjeru izostrukturnih kokristala Cu(**acac**)$_2$ (**acac**-acetilacetonat) s **14tfib** i **14tfbb** kako se između atoma kisika koordiniranih na metalni centar i atoma joda, odnosno broma ostvaruje simetrična bifurkirana halogenska veza (slika 22a).[174] Nadalje, V. Y. Kukushkin i suradnici ispitali su kako struktura β-diketonskog liganda utječe na ostvarivanje halogenskih veza u metaloorganskim kokristalima. U tu svrhu pripravili su spoj bakra(II) s asimetrično supstituiranim β-diketonskim ligandom te su ga kokristalizirali s **14tfib** i **135tfib**. Pokazalo se da, za razliku od prethodnog primjera, halogenske veze koje su se ostvarile nisu bifurkirane (slika 22b).[172]



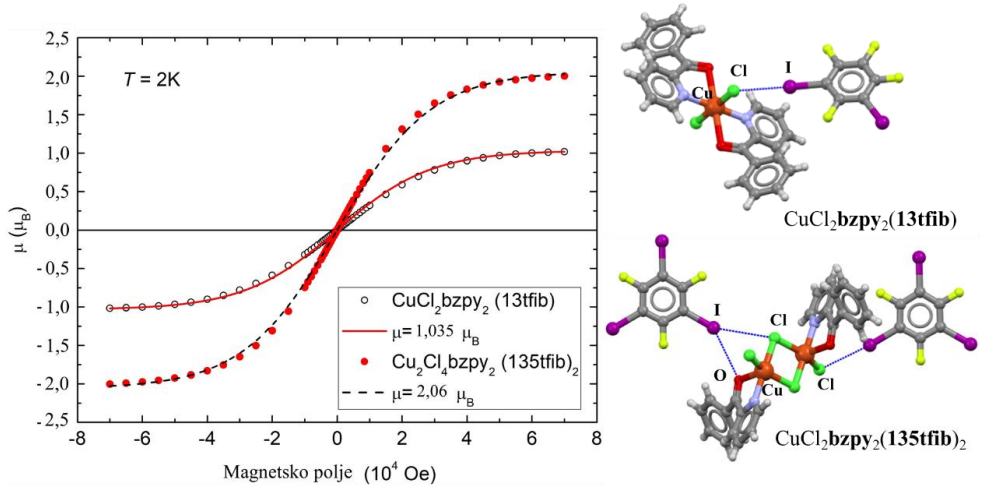
Slika 22. Motivi povezivanja halogenskom vezom u kokristalu s refkodom a) SESTAO02[174] i b) AWENUO.[172]

A. Frontera i suradnici opisali su kokristal **14tfib** i bis(1-(4-piridil)butan-1,3-dionato)-(piridin)-bakra(II) prikazan na slici 23.[173] U kokristalu su ostvarene halogenske veze između dušikovog atoma piridinske periferije β-diketonskih liganada i atoma joda donora. Zanimljivo je da su, osim halogenske veze, ostvarene i interakcije i interakcije $CuO_4\cdots\pi$(**14tfib**) pri čemu je $\{d_{z2}–Cu^{II}O_4\}$ integrirani peterocentrični akceptor π-šupljine.



Slika 23. Povezivanje susjednih lanaca temeljenih na halogenskoj vezi u kokristalu s refkodom PEHVEH. [173]

K. Lisac i suradnici istražili su mononuklearne i dinuklerne spojeve bakra(II) s kloridnim i 2-benzoilpiridinskim (**bzpy**) ligandima kao akceptore halogenske veze u kokristalima s **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**.[175] Mehanokemijskom sintezom u jednom koraku i kristalizacijom iz otopine pripravljeno je pet kokristala s mononuklearnim koordinacijskim spojem te dva s dinuklearnim kompleksom. Strukturnom analizom utvrđeno je da su u svim kokristalima ostvarene halogenske veze Cu–Cl···I. Na ovoj seriji kokristala provedena su po prvi put i magnetska mjerenja. Mjerenja magnetizacije (slika 24) i magnetske susceptibilnosti pokazala su da su kokristali paramagnetični kroz cijeli mjereni temperaturni raspon.



Slika 24. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju pri 2 K mjereno za kokristale $CuCl_2$**bzpy**$_2$(**13tfib**) (refkod DEXQUW) i Cu_2Cl_4**bzpy**$_2$(**135tfib**)$_2$ (refkod DEXQEG).[175]

U kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi koji sadrže koordinacijske spojeve bakra(II), koordinacijska geometrija tetrakoordiniranih bakrovih(II) centara većinom je kvadratna što se može pripisati steričkom utjecaju liganada. Koordinacijska geometrija pentakoordiniranih spojeva bakra(II) na prijelazu je između idealne kvadratno piramidalne i idealne trigonske, dok su koordinacijski spojevi u kojima je bakar(II) heksakoordiniran oktaedarske geometrije.

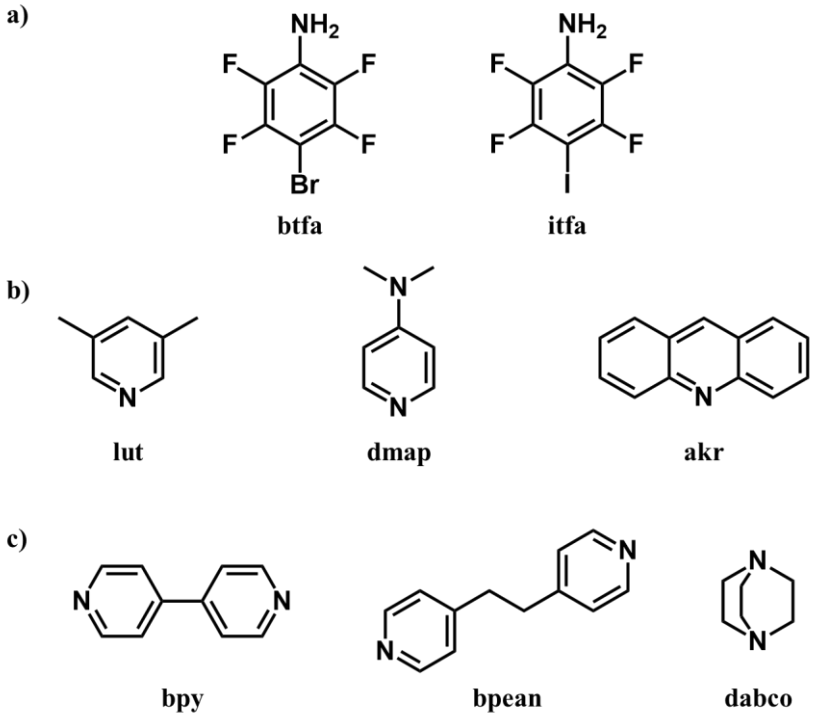
Od posebnog značaja za izradu ove disertacije, valja istaknuti kako su dva spoja bakra(II) pripravljena koristeći imine koji imaju hidroksilnu skupinu u alfa položaju.[16,137,138] Reakcijom navedenih imina i bakrovog(II) acetata, pouzdano su pripravljeni neutralni koordinacijski spojevi bakra(II) kvadratne geometrije u kojima iminski ligandi na svojoj periferiji nose akceptorske skupine. Analogno tome, ukoliko bi se pripravili spojevi bakra(II) s iminima izvedenima iz **itfa** i derivata 2-hidroksibenzaldehida spomenutih u poglavlju o iminima, bilo bi moguće izučiti ih kao donore halogenske veze.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Perhalogenirani amini i njihovi kokristali

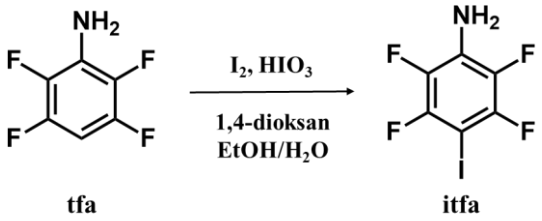
3.1.1. Materijali

Korišteni su perhalogenirani amini 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin (**btfa**) i 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfa**) kao potencijalni bifunkcionalni donori. Za eksperimente kokristalizacije korišteni su monotopični akceptori 3,5-dimetilpiridin (3,5-lutidin, **lut**), 4-*N*,*N*'-(dimetilamino)piridin (**dmap**) i akridin (**akr**) te ditopični akceptori 4,4'-bipiridin (**bpy**), 1,2-bis(4-piridil)etan (**bpean**) i 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan (**dabco**) koji sadrže dušik. Korišteni donori i akceptori prikazani su na slici 25.



Slika 25. Strukturne formule a) perhalogeniranih amina, b) monotopičnih akceptora i c) ditopičnih akceptora koji sadrže dušik.

Svi navedeni reagensi, osim **itfa**, komercijalno su dostupni te su korišteni bez prethodnog pročišćavanja. **Itfa** je sintetiziran jodiranjem 2,3,5,6-tetrafluoranilina (**tfa**) (slika 26).[181,182] Detaljan opis sinteze nalazi se u Dodatku.



Slika 26. Shema sinteze **itfa**

3.1.2. Sinteza kokristala

Kokristalizacija amina s odabranim akceptorima koji sadrže dušik provođena je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine.

3.1.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza provedena je tekućinom potpomognutim mljevenjem (LAG) odgovarajućih amina (donora **D**) i akceptora (**A**) u različitim stehiometrijskim omjerima. Smjesa reaktanata stavljena je u čelične posudice za mljevenje volumena 5 mL zajedno s dvije čelične kuglice promjera 5 mm te 20 μL odgovarajuće tekućine (tablica 3). Sinteza se provodila 30 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Tablica 3. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala perhalogeniranih amina i monotopičnih te ditopičnih akceptora.

D	A	*n* (D) : *n* (A)	*m* (D) / mg	*m* (A) ili *V* (A)	tekućina
btfa	**lut**	1:1	55,6	26,0 μL	aceton
		1:2	42,6	39,8 μL	aceton
	dmap	1:1	53,5	26,7 mg	aceton
		1:2	40,0	40,0 mg	aceton
	akr	1:1	46,1	33,9 mg	aceton
		1:2	32,4	47,6 mg	aceton
	bpy	1:1	48,8	31,2 mg	aceton
		2:1	60,6	19,4 mg	aceton
	bpean	1:1	45,6	34,4 mg	aceton
		2:1	58,1	21,9 mg	aceton

					acetonitril
					etanol
					nitrometan
	dabco	1:1	54,8	25,2 mg	aceton
		2:1	65,0	15,0 mg	aceton
itfa	**lut**	1:1	58,5	22,9 μL	aceton
		1:2	46,1	36,1 μL	aceton
	dmap	1:1	56,3	23,7 mg	aceton
		1:2	43,5	36,5 mg	aceton
	akr	1:1	49,5	30,5 mg	aceton
		1:2	35,9	44,1 mg	aceton
	bpy	1:1	52,1	27,9 mg	aceton
		2:1	63,1	16,9 mg	aceton
					acetonitril
					etanol
					nitrometan
	bpean	1:1	49,0	31,0 mg	aceton
		2:1	60,0	19,2 mg	aceton
	dabco	1:1	57,7	22,3 mg	aceton
		2:1	67,1	12,9 mg	aceton

3.1.2.2. Priprava jediničnih kristala

U svrhu priprave jediničnih kristala za pokuse difrakcije rentgenskih zraka napravljeni su pokusi kristalizacije iz otopine. Pokusi kristalizacija iz kojih su dobiveni jedinični kristali navedeni su u nastavku.

btfa

50,0 mg **btfa** otopljeno je u 5,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)(**lut**)

34,7 mg **btfa** otopljeno je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je dodano 16,2 μL **lut**. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)(**dmap**)

Smjesa 33,3 mg **btfa** i 16,7 mg **dmap** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperautri.

(**btfa**)(**akr**)

Smjesa 28,8 mg **btfa** i 21,1 mg **akr** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)(**bpy**)

Smjesa 18,3 mg **btfa** i 11,7 mg **bpy** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)$_2$(**bpy**)

Smjesa 22,7 mg **btfa** i 7,3 mg **bpy** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje. Zagrijanoj otopini dodana je mala količina produkta mehanokemijske sinteze **btfa** i **bpy**, 2:1. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)(**bpean**)

Smjesa 17,1 mg **btfa** i 12,9 mg **bpean** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)(**dabco**)

Smjesa 20,6 mg **btfa** i 9,4 mg **dabco** otopljena je u 2,0 mL nitrometana uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(**btfa**)$_2$(**dabco**)

Smjesa 24,4 mg **btfa** i 5,6 mg **dabco** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

itfa

50,0 mg i**tfa** otopljeno je u 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(dmap)

20,0 mg produkta mehanokemijske sinteze **itfa** i **dmap** u stehiometrijskom omjeru 1:1 otopljeno je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(dmap)$_2$

20,0 mg produkta mehanokemijske sinteze **itfa** i **dmap** u stehiometrijskom omjeru 1:2 otopljeno je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(akr)$_2$

20,0 mg produkta mehanokemijske sinteze **itfa** i **akr** u stehiometrijskom omjeru 1:2 otopljeno je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(bpy)

Smjesa 19,5 mg **itfa** i 10,5 mg **bpy** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(bpean)

Smjesa 18,4 mg **itfa** i 11,6 mg **bpean** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)$_2$(bpean)

Smjesa 22,8 mg **itfa** i 7,2 mg **bpean** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje. Zagrijanoj otopini dodana je mala količina produkta mehanokemijske sinteze **itfa** i **bpean** u stehiometrijskom omjeru 2:1. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfa)(dabco)

Smjesa 21,7 mg **itfa** i 8,3 mg **dabco** otopljena je u 2,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

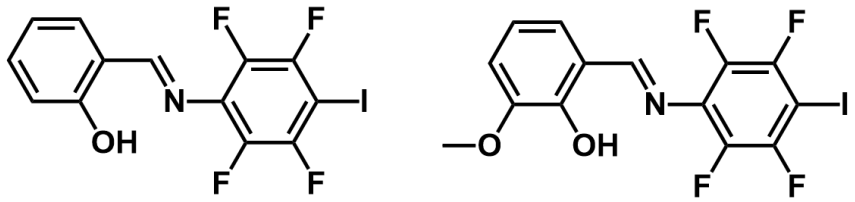
(itfa)$_2$**(dabco)**

Smjesa 25,2 mg **itfa** i 4,8 mg **dabco** otopljena je u 2,0 mL etanola uz zagrijavanje. Zagrijanoj otopini dodana je mala količina produkta mehanokemijske sinteze **itfa** i **dabco** u stehiometrijskom omjeru 2:1. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

3.2. Imini s perhalogeniranom periferijom i njihovi kokristali

3.2.1. Materijali

Korišteni su imini s perhalogeniranom periferijom *N*-(2-hidroksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfasal**) i *N*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfaovan**) kao donori halogenske veze. Za eksperimente kokristalizacije korišteni su ditopični akceptori **bpy**, **bpean** i **dabco**. Korišteni akceptori prikazani su na slici 25c, a donori na slici 27.



Slika 27. Strukturne formule imina s perhalogeniranom periferijom.

Aldehidi potrebni za pripravu imina i akceptori komercijalno su dostupni (tablica D1) te su korišteni bez prethodnog pročišćavanja, dok je **itfa** sintetiziran kako je navedeno u poglavlju 3.1.1.

Itfasal i **itfaovan** pripravljeni su aldiminskom kondenzacijom **itfa** i odgovarajućeg aldehida – 2-hidroksibenzaldehida (salicilaldehida, **sal**), odnosno 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (*o*-vanilin, **ovan**).

Sinteza **itfasal**

1,1048 g **itfa** otopljeno je u 1,5 mL etanola uz zagrijavanje te je dodano 397 μL **sal**. Otopina je ostavljena da kristalizira pri sobnoj temperaturi dva sata. Produkt kristalizacije, **itfasal**, filtriran je pri sniženom tlaku. Ovim eksperimentom pripravljeni su jedinični kristali **itfasal**.

Sinteza **itfaovan**

Smjesa 513,4 mg **itfa** i 268,4 mg **ovan** mljevena je u čeličnoj posudici za mljevenje od 15 mL zajedno s jednom čeličnom kuglicom promjera 7 mm. Sinteza se provodila 5 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz. Tekući produkt

mljevenja pomiješan je s 15,0 mL vrućeg etanola te je otopina ostavljena jedan dan u hladnjaku. Produkt kristalizacije, **itfaovan**, filtriran je pri sniženom tlakom. Ovim eksperimentom pripravljeni su jedinični kristali **itfaovan**.

3.2.2. Sinteza kokristala

Kokristalizacija imina s odabranim akceptorima provođena je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine.

3.2.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza provedena je metodom LAG odgovarajućih imina (donora **D**) i akceptora (**A**) u stehiometrijskim omjerima 1:1 i 2:1. Smjesa reaktanata stavljena je u čelične posudice za mljevenje volumena 5 mL zajedno s jednom čeličnom kuglicom promjera 7 mm te 10 μL acetona (tablica 4). Sinteza se provodila 15 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Tablica 4. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala imina i ditopičnih akceptora.

D	**A**	***n* (D) : *n* (A)**	***m* (D) / mg**	***m* (A) / mg**
itfasal	**bpy**	1:1	35,8	14,2
		2:1	41,7	8,3
	bpean	1:1	34,1	15,9
		2:1	40,5	9,5
	dabco	1:1	38,9	11,1
		2:1	43,8	6,2
itfaovan	**bpy**	1:1	36,6	13,4
		2:1	42,2	7,8
	bpean	1:1	34,9	15,1
		2:1	41,1	8,9
	dabco	1:1	39,6	10,4
		2:1	44,2	5,8

3.2.2.2. Priprava jediničnih kristala

U svrhu priprave jediničnih kristala za pokuse difrakcije rentgenskih zraka napravljeni su pokusi kristalizacije iz otopine. Pokusi kristalizacija iz kojih su dobiveni jedinični kristali navedeni su u nastavku.

(itfasal)$_2$(bpy)

Smjesa 25,0 mg **itfasal** i 5,0 mg **bpy** otopljena je u 3,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfasal)$_2$(bpean)

Smjesa 24,3 mg **itfasal** i 5,7 mg **bpean** otopljena je u 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfasal)$_2$(dabco)

Smjesa 26,3 mg **itfasal** i 3,7 mg **dabco** otopljena je u 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfaovan)$_2$(bpy)

Smjesa 25,3 mg **itfaovan** i 4,7 mg **bpy** otopljena je u 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfaovan)$_2$(bpean)

Smjesa 24,7 mg **itfaovan** i 5,3 mg **bpean** otopljena je u 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

(itfaovan)$_2$(dabco)

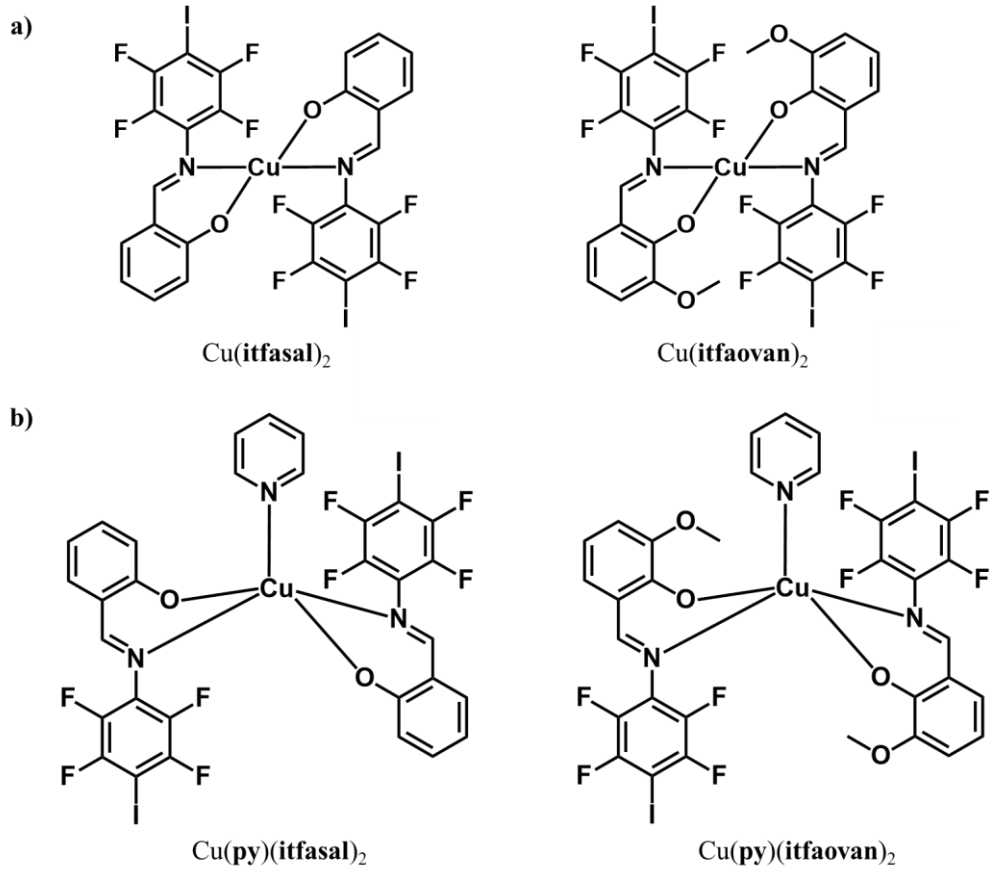
Smjesa 26,5 mg **itfaovan** i 3,5 mg **dabco** otopljena je u 7,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

3.3. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom i njihovi višekomponentni kristali

3.3.1. Materijali

Za sintezu koordinacijskih spojeva bakra(II) s perhalogeniranom periferijom, Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$, korišteni su bakrov(II) acetat monohidrat ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$) i imini **itfasal**, odnosno **itfaovan**. Za pripravu metaloorganskih građevnih jedinica s pentakoordiniranim metalnim centrom, Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$ i Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$ korišteni su Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$ te piridin (**py**). Donori s pentakoordiniranim metalnim centrom sintetizirani su u obliku solvata [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**).

Navedeni koordinacijski spojevi korišteni su kao donori halogenske veze za pripravu višekomponentnih kristala, dok su kao akceptori korišteni **bpy**, **bpean** i **dabco**. Strukturne formule građevnih jedinica donora prikazane su na slici 28, a akceptori na slici 25.



Slika 28. Strukturne formule građevnih jedinica donora a) koordinacijski spojevi s tetrakoordiniranim ionom bakra(II) i b) koordinacijski spojevi s pentakoordiniranim ionom bakra(II).

$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ i **py** potrebni za pripravu koordinacijskih spojeva i akceptori komercijalno su dostupni te su korišteni bez prethodnog pročišćavanja, dok su imini **itfasal** i **itfaovan** sintetizirani kako je navedeno u poglavlju 3.2.1.

Sinteza Cu(**itfasal**)$_2$

a) Sinteza iz otopine

Smjesa 927,7 mg **itfasal** i 234,4 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ otopljena je u 15 mL etanola te je zagrijavana do vrenja uz povratno hladilo i miješanjem na magnetskoj miješalici tijekom 3 sata. Produkt sinteze, Cu(**itfasal**)$_2$, filtriran je pri sniženom tlaku.

b) Mehanokemijska sinteza

Smjesa 92,8 mg **itfasal** i 23,4 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ stavljena je u posudicu za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istoga materijala promjera 7 mm. Sinteza se provodila 120 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Sinteza solvata [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH)

a) Sinteza iz otopine

Smjesa 932,5 mg **itfaovan** i 219,0 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ otopljena je u 15 mL etanola te je zagrijavana do vrenja uz povratno hladilo i miješanjem na magnetskoj miješalici tijekom 3 sata. Produkt sinteze, [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH), filtriran je pri sniženom tlaku.

b) Mehanokemijska sinteza

Smjesa 88,8 mg **itfaovan** i 20,8 mg $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ stavljena je u posudicu za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istoga materijala promjera 7 mm te 20 μL etanola. Sinteza se provodila 60 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Sinteza Cu(**itfaovan**)$_2$

Navedeni koordinacijski spoj pripravljen je sušenjem solvata [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH) u sušioniku pri 75 °C do konstantne mase.

Sinteza [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)

100 mg Cu(**itfasal**)$_2$ stavljeno je u posudicu za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istoga materijala promjera 5 mm te su dodana 2 ekvivalenta piridina. Sinteza se provodila 10 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Sinteza [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)

100 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ stavljeno je u posudicu za mljevenje od nehrđajućeg čelika volumena 15 mL zajedno s dvije kuglice od istoga materijala promjera 5 mm te su dodana 2 ekvivalenta piridina. Sinteza se provodila 10 minuta u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

3.3.2. Sinteza kokristala

Kokristalizacija koordinacijskih spojeva s odabranim akceptorima provođena je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine.

3.3.2.1. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza provedena je metodom LAG odgovarajućih koordinacijskih spojeva (donora **D**) i akceptora (**A**). Smjesa reaktanata stavljena je u čelične posudice za mljevenje volumena 15 mL zajedno s jednom čeličnom kuglicom promjera 7 mm te 20 μL acetona ili acetonitrila (tablica 5). Sinteza se provodila u vibracijskom mlinu Retsch MM200 uz frekvenciju vibracija posudica 25 Hz.

Tablica 5. Uvjeti mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva bakra(II) i ditopičnih akceptora.

D	**A**	***n* (D) : *n* (A)**	***m* (D) / mg**	***m* (A) / mg**	***t* / min**
Cu(**itfasal**)$_2$	**bpy**	1:1	67,6	12,4	60
		2:3	62,7	17,3	5
	bpean	1:1	65,8	14,2	60
	dabco	1:1	70,7	9,3	60
Cu(**itfaovan**)$_2$	**bpy**	1:1	68,3	11,7	60
		2:3	63,6	16,4	5
	bpean	1:1	66,6	13,4	60
	dabco	1:1	71,2	8,8	60
		1:1*	71,2	8,8	15
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)	**bpy**	1:1	74,3	11,5	60
	bpean	1:1	72,5	13,2	60
	dabco	1:1	77,5	8,6	60
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)	**bpy**	1:1	74,6	10,9	60
	bpean	1:1	72,8	12,5	60
	dabco	1:1	77,6	8,1	60

*LAG uz 20 μL acetonitrila

3.3.2.2. Priprava jediničnih kristala

U svrhu priprave jediničnih kristala za pokuse difrakcije rentgenskih zraka napravljeni su pokusi kristalizacije iz otopine. Pokusi kristalizacija iz kojih su dobiveni jedinični kristali navedeni su u nastavku.

Cu(**itfasal**)$_2$

20,0 mg Cu(**itfasal**)$_2$ pripravljenog sintezom iz otopine otopljen je u 3,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$

Smjesa 25,4 mg Cu(**itfasal**)$_2$ i 4,6 mg **bpy** otopljena je u smjesi 2,0 mL toluena i 1,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)

Smjesa 25,0 mg Cu(**itfasal**)$_2$ i 5,0 mg **bpean** otopljena je u 10,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)

Smjesa 26,5 mg Cu(**itfasal**)$_2$ i 3,5 mg **dabco** otopljena je u 10,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH)

20,0 mg [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH) pripravljenog sintezom iz otopine otopljen je u 4,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

Cu(**itfaovan**)$_2$

20,0 mg [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH) otopljeno je u 3,0 mL toluena uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$

Smjesa 25,6 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ i 4,4 mg **bpy** otopljena je u 3,0 mL toluena uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)

Smjesa 25,0 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ i 5,0 mg **bpean** otopljena je u 10,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**bpean**)(**itfaovan**)$_2$][Cu(**itfaovan**)$_2$]

Smjesa 25,0 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ i 5,0 mg **bpean** otopljena je u smjesi 10,0 mL acetona i 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)

Smjesa 26,7 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ i 3,3 mg **dabco** otopljena je u 4,0 mL acetonitrila uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)

30,0 mg Cu(**itfasal**)$_2$ otopljeno je u 5,0 mL acetona uz zagrijavanje te je dodano 11,4 μL piridina. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)

Smjesa 27,9 mg [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i 4,3 mg **bpy** otopljena je u smjesi 10,0 mL acetona i 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)

Smjesa 27,2 mg [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i 5,0 mg **bpean** otopljena je u 4,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)

Smjesa 29,0 mg [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i 3,2 mg **dabco** otopljena je u 4,0 mL acetona uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)

30,0 mg Cu(**itfaovan**)$_2$ otopljeno je u 5,0 mL acetona uz zagrijavanje te je dodano 10,6 μL piridina. Otopina je ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)

Smjesa 28,0 mg [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) i 4,1 mg **bpy** otopljena je u smjesi 10,0 mL acetona i 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)

Smjesa 27,3 mg [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) i 4,7 mg **bpean** otopljena je u smjesi 10,0 mL acetona i 5,0 mL etanola uz zagrijavanje te je otopina ostavljena da isparava pri sobnoj temperaturi.

3.4. Instrumentne metode

Priređeni spojevi okarakterizirani su rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku (PXRD) i jediničnom kristalu (SCXRD) te termogravimetrijskom analizom (TGA). Perhalogenirani amini i njihovi kokristali te imini s perhalogeniranom periferijom i njihovi kokristali okarakterizirani su i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

3.4.1. Rentgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (PXRD)

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrom Malvern Panalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji. Praškasti uzorci špatulom su u tankom sloju naneseni na nosač uzorka (jedinični kristal silicija). Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa zračenja $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 1,540598 Å i $\lambda(K_{\alpha 2})$ = 1,544426 Å, pri čemu je omjer intenziteta $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, dok je katoda grijana strujom jakosti 15 mA. Difrakcijski maksimumi zabilježeni su u rasponu 2θ od 5° do 40°. Tip pretraživanja bio je *continuous scan*, korak pomicanja brojača 0,0054332° uz vrijeme zadržavanja i zapisivanja intenziteta na pojedinom koraku u trajanju 10,2 s. Za upadnu zraku se koristio Sollerov prorez 0,04 rad. i divergentni prorez 1/8°. Za difraktiranu zraku koristio se 9 mm prorez protiv raspršenja, veliki Sollerov prorez 0,04 rad. i veliki beta-filter od nikla. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma praha provedena je uz upotrebu programa HighScore 4.8.[183] Difraktogrami se nalaze u Dodatku (slika D1–D47).

Za određivanje strukturnog modela kokristala (**itfa**)$_2$(**bpy**), difrakcijski podaci prikupljeni su na Panalytical Empyrean difraktometru opremljenim s MoK_α izvorom zračenja s elptičnim W/Si fokusirajućim zrcalom i GaliPIX3D HPC detektorom u kapilarnom transmisijskom postavu, koristeći borosilikatnu kapilaru promjera 1,0 mm. Podaci su prikupljeni pri 298 K. Difraktirani intenziteti mjereni su u rasponu od 2,0° do 55,0° 2θ, s korakom 0,000719° 2θ, te ukupnim trajanjem mjerenja 5 sati. Indeksiranje i Rietveldovo utočnjavanje napravljeno je u programu TOPAS v.5.[184] Simetrija prostorne grupe određena je na temelju očekivane stehiometrije i dopuštenom multiplicitetu Wyckoffovih položaja (4 za **itfa** i 2 za **bpy**). Intenziteti pozadinskog raspršenja modelirani su koristeći modificiranu robusnu Bayesovu analizu.[185] Oblik difrakcijskih vrpci modeliran je kao konvolucija parametriziranih temeljnih doprinosa uzorka i instrumenta. Geometrija molekula (duljine veza, kutevi i torzijski

kutevi) **itfa** i piridilnog fragmenta **bpy** molekule ograničene su na one nađene u strukturnim modelima **itfa** i **bpy**.[8,186] Orijentacija i položaj molekulskih fragmenata, te vrijednosti neograničenih parametara pronađeni su postupkom simuliranog otpuštanja implementiranog u programu TOPAS. Konačno utočnjavanje izvršeno je nad svim parametrima modela. Tablica D8 s kristalografskim podacima, slika D91 s molekulskom strukturom i prikazanim oznakama atoma te slika D92 s rezultatom Rietveldovog utočnjavanja u cijelom 2θ rasponu za (**itfa**)$_2$(**bpy**) nalazi se u Dodatku. Kako bi se potvrdilo da difraktogram praha uzorka [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**) snimljenog na sobnoj temperaturi uistinu odgovara kristalnoj strukturi, provedeno je Rietveldovo utočnjavanje i nad tim podacima. Početni parametri jedinične ćelije i simetrija prostorne grupe preuzeti su iz kristalne strukture [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**) određene na temperaturi od 170 K. Pozadinsko raspršenje modelirano je Čebiševljevim polinomom s 10 stupnjeva slobode, a oblik difrakcijskih vrpci modeliran je kao konvolucija parametriziranih temeljnih doprinosa uzorka i instrumenta. Intenziteti maksimuma slobodno su utočnjeni prema Pawleyevoj metodologiji. Konačni rezultat utočnjavanja prikazan je na slici D92. Određivanje strukturnog modela i Rietveldovo utočnjavanje proveo je doc. dr. sc. Edi Topić.

3.4.2. Rentgenska difrakcija na jediničnom kristalu (SCXRD)

Jedinični kristali pripravljenih spojeva pričvršćeni su pomoću najlonske omčice na nosač. Podaci su prikupljeni pri 170 K (osim za imine i njihove kokristale, čiji su difrakcijski podaci prikupljeni i na 293 K) na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy opremljenim s četverokružnim kappa goniometrom, Dualflex izvorom zračenja te HyPix detektorom. Podaci su prikupljeni pomoću MoK_α (λ(MoK_α) = 0,71073 Å) ili CuK_α (λ(CuK_α) = 1,54184 Å) zračenja.

Rad uređaja upravljan je programskim paketom CrysAlis CCD. Jedinične ćelije određivane su programskim paketom CrysAlis RED. S parametrima određene jedinične ćelije, uz pomoć programskog paketa CrysAlis RED optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka.[187] Strukture su rješavane direktnim metodama kristalografskim programom SHELXT, a parametri strukture (koordinate, anizotropni termički parametri za sve nevodikove atome) utočnjavani metodom najmanjih kvadrata, minimizirajući vaganu sumu izračunatih i izmjerenih kvadrata strukturnih faktora (F^2) za sve reflekse, unutar programa SHELXL.[188,189] U strukturama bez nereda vodikovi atomi su postavljeni na geometrijski očekivane položaje, koji su utočnjeni koristeći *riding model*, tj. skup geometrijskih ograničenja

zasnovanih na vrsti roditeljskog atoma i broju kovalentno povezanih nevodikovih atoma. Izotropni temperaturni parametar vodikovih atoma postavljen je na 1,2 odnosno 1,5 puta ekvivalentnog izotropnog temperaturnog parametra heteroatoma, odnosno ugljikovog atoma za kojeg je vodik vezan. Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketima Olex 1.2.[190] Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura te za računanje difraktograma praha korišten je program Mercury 2025.3.3.[191] ORTEP prikazi molekulskih struktura spojeva nalaze se u Dodatku (slika D48–D90). Tablice s kristalografskim podacima pripravljenih spojeva nalaze se u Dodatku (tablica D2–D8, D10–D24).

3.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijski pokusi provedeni su modulom Mettler-Toledo TGA/DSC 3+. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u otvorenu posudicu od aluminijevog oksida volumena 70 μL.

Mjerenja za amine i njihove kokristale provedena su u temperaturnom rasponu od 25 °C do 300 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1} uz protok dušika od 50 mL min^{-1}. Mjerenja za imine i njihove kokristale provedena su u temperaturnom rasponu od 25 °C do 400 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1} uz protok dušika od 50 mL min^{-1}. Mjerenja za koordinacijske spojeve i njihove višekomponentne kristale provedena su u temperaturnom rasponu od 25 °C do 1000 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min^{-1} uz protok kisika od 50 mL min^{-1}. Rezultati mjerenja obrađeni su programom Mettler STARe Evaluation Software v16.30.[192] TG krivulje nalaze se u Dodatku (slika D93–D137).

3.4.4. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Eksperimenti razlikovne pretražne kalorimetrije provedeni su na instrumentu TA DSC 25 u rasponu od 25 °C do temperature nekoliko °C iznad tališta u dinamičkoj atmosferi dušika protoka 50 mL min^{-1} te uz brzinu grijanja od 10 °C min^{-1}. Uzorci su prije snimanja usitnjeni u ahatnom tarioniku, a zatim smješteni u Tzero aluminijske posudice volumena 40 μL, koje su zatim začepljene hermetičkim aluminijskim poklopcem. Rezultati mjerenja obrađeni su programom TA Trios 5.1.1.[193] DSC krivulje nalaze se u Dodatku (slika D138–D164).

3.5. Kvantno-kemijski računi

Za amine i njihove kokristale s ditopičnim akceptorima koji sadrže dušik (**bpy**, **bpean** i **dabco**) te za dio koordinacijskih spojeva bakra(II) i njihovih višekomponentnih kristala provedeni su kvantno-kemijski računi.

Kvantno-kemijski računi temeljeni na teoriji funkcionala gustoće (DFT) na izoliranim aminima i ditopičnim akceptorima koji sadrže dušik provedeni su programom Gaussian 16.[194]

Pri tome su geometrijske optimizacije provedene na razini teorije PBE/Def2TZVP.[195] Podaci elektronske gustoće i elektrostatskog potencijala generirani su programom *cubegen*. Datoteke *cube* korištene su za mapiranje elektrostatskog potencijala pomoću programa *MolecoolQT*.[196] Elektrostatski potencijal mapiran je na izoplohu elektronske gustoće 0,01 a.u.. DFT računi na periodičkim sustavima provedeni su programom CASTEP 19[197] koji koristi formalizam ravnih valova. Strukture pohranjene u cif datotekama prebačene su u CASTEP ulaznu datoteku koristeći program cif2cell.[198] Strukture kokristala (**btfa**)(**dabco**), te [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**) posebno su obrađene na način da je struktura (**btfa**)(**dabco**) prebačena iz prostorne grupe *C*2/*c* u primitivnu prostornu grupu *P*1, a [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**) iz prostorne grupe *I*2/*a* u *Ia*. Jedan set ekvivalentnih atoma uklonjen je za molekulu **dabco**, kako bi se razriješio pozicijski nered. Nedostajući vodikovi atomi dodani su na molekule **dabco** prije kreiranja CASTEP ulazne datoteke. Geometrije kristalnih struktura optimizirane su koristeći PBE[199] funkcional, kombiniran s Grimmeovom disperzijskom korekcijom D3[200] (za amine i njihove kokristale te za koordinacijske spojeve i njihove višekomponentne kristale) i korekcijom na disperziju više tijela MBD*[201–203] (za amine i njihove kokristale). Osnovni skup ravnih valova odrezan je na 700 eV. Za koordinacijske spojeve i njihove višekomponentne kristale izračuni su provedeni u spin-polariziranom načinu kako bi se uzeli u obzir nespareni elektroni kationa Cu^{2+}. U optimizaciji su korišteni sljedeći konvergencijski kriteriji: maksimalna promjena energije $\leq 2 \times 10^{-5}$ eV atom^{-1}, najveća komponenta sile $\leq 5 \times 10^{-2}$ eV Å^{-1}, najveća komponenta geometrijskog pomaka $\leq 10^{-3}$ Å i najveća komponenta tenzora stresa = 10^{-2} GPa. Energije nastajanja višekomponentnih kristala računate su kao energije višekomponentnih kristala umanjene za zbroj energija koformera. Entalpija nastajanja višekomponentnih kristala s piridinom korigirana je za entalpiju isparavanja (35,13 kJ mol^{-1}).

Energije međumolekulskih interakcija nekovalentno vezanih molekulskih dimera za amine i njihove kokristale računate su koristeći PBE/MBD* metodu, a za koordinacijske

spojeve bakra(II) i njihove kokristale koristeći PBE/D3 metodu počevši od geometrije optimizirane energije. *Single-point* energije nekovalentno vezanih dimera ili njihovih odgovarajućih monomera računate su smještanjem molekule u kutiju dimenzija 30 x 30 x 30 $Å^3$. Parametri ćelija fiksirani su kroz cijeli račun. Ostali parametri zadržani su istima kao kao za periodičke izračune. Kvantno-kemijske račune proveli su izv. prof. dr. sc. Mihails Arhangelskis i dr. sc. Sibananda G. Dash sa Sveučilišta u Varšavi.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Perhalogenirani amini i njihovi kokristali

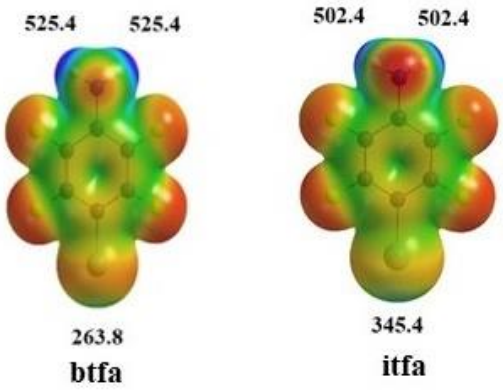
*4.1.1. Perhalogenirani amini 2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin (**btfa**) i 2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin (**itfa**)*

U ovom radu odabrani su perhalogenirani amini **btfa** i **itfa** kao potencijalni bifunkcionalni donori halogenske i vodikove veze u kokristalima s akceptorima koji sadrže dušik. Bifunkcionalnost ovih donora ostvaruje se kroz amino skupinu koja je potencijalni donor vodikove veze te atom halogena (broma u slučaju **btfa**, joda u slučaju **itfa**) kao potencijalnog donora halogenske veze. Perfluorirana okosnica amina svojim elektron-odvlačećim svojstvima uzrokuje značajnu anizotropiju elektronske gustoće kovalentno vezanog atoma broma, odnosno joda. U odnosu na odgovarajući 4-halogenanilin, na atomu halogena postiže se veća σ-šupljina i veća vjerojatnost za ostvarenje halogenske veze.

Itfa je uspješno pripravljen jodiranjem **tfa** što je potvrđeno usporedbom difraktograma praha pripravljenog spoja i računatog difraktograma na temelju literaturno poznatih strukturnih podataka. U sklopu ovog rada, određene su i molekulske i kristalne strukture **btfa** i **itfa** pri 170 K difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Strukturnom analizom **btfa** uočeno je da u čistom aminu nisu ostvarene halogenske veze, dok je u **itfa** ostvarena halogenska veza između atoma joda i atoma dušika amino skupine (d(I1···N1) = 3,206 Å, φ(C4–I1···N1) = 178,4°).

Potencijal amino skupine kao donora vodikove veze te atoma broma ili joda kao donora halogenske veze istražen je računom molekulskog elektrostatskog potencijala optimiziranih geometrija **btfa** i **itfa** *in vacuo* (slika 29). Utvrđeno je kako su u obje molekule donora najpozitivnija potencijalna vezna mjesta atomi vodika amino skupine (525,4 kJ mol^{-1} e^{-1} u **btfa**, 502,4 kJ mol^{-1} e^{-1} u **itfa**), dok su brom (263,8 kJ mol^{-1} e^{-1}) i jod (345,4 kJ mol^{-1} e^{-1}) značajno manje pozitivni. Usporedbom **btfa** i **itfa**, uočeno je da je jod za 90,6 kJ mol^{-1} e^{-1} pozitivniji od broma, što je u skladu sa sličnim, prethodno objavljenim istraživanjima, u kojima je ustanovljena korelacija između veličine σ-šupljine i donorskog potencijala halogenog atoma. Razlika u potencijalima između dvaju donorskih mjesta u **btfa** (261,6 kJ mol^{-1} e^{-1}) veća je od razlike u **itfa** (157,0 kJ mol^{-1} e^{-1}). U prethodnim istraživanjima o ditopičnim donorima i

akceptorima vodikove i halogenske veze pokazano je da su elektrostatski faktori bitni u definiranju strukturnog okruženja molekula koje mogu stupiti u različite međumolekulske interakcije ukoliko je razlika između potencijalnih veznih mjesta dovoljno velika. Primjenom iste analogije na potencijalne bifunkcionalne donore, **btfa** i **itfa**, razlika u elektrostatskim potencijalima u **btfa** veća je od one u **itfa** te se može očekivati kako će u većini slučajeva **btfa** tvoriti samo vodikove veze. S druge strane, u kokristalima s **itfa** očekuje se manja vjerojatnost opažanja selektivnosti ili sklonosti prema određenom tipu supramolekulske interakcije. Dakle, može se očekivati kako će **itfa** biti bolji bifunkcionalni donor.



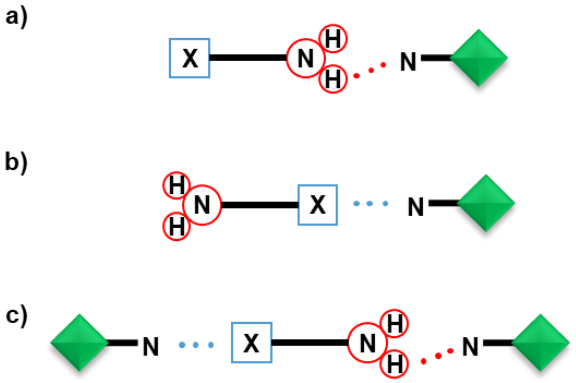
Slika 29. Molekulski elektrostatski potencijali optimiziranih molekula **btfa** i **itfa**, mapirane na izoplohu elektronske gustoće 0,01 a.u. Sve vrijednosti navedene su u kJ mol^{-1} e^{-1}

4.1.2. Kokristali perhalogeniranih amina

Kako bi se istražila bifunkcionalnost **itfa** i **btfa** te njihova sklonost ostvarivanju vodikove i halogenske veze, pretraženi su kokristali perhalogeniranih amina **btfa** i **itfa** s monotopičnim akceptorima te s ditopičnim akceptorima pokusima mljevenja i kristalizacijom iz otopine u stehiometrijskim omjerima 1:1 te 1:2 ili 2:1. Uspješno je pripravljeno i strukturno okarakterizirano 17 novih kokristala: (**btfa**)(**lut**), (**btfa**)(**dmap**), (**btfa**)(**akr**), (**itfa**)(**dmap**), (**itfa**)(**dmap**)$_2$, (**itfa**)(**akr**)$_2$, (**btfa**)(**bpy**), (**btfa**)$_2$(**bpy**), (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)(**dabco**), (**btfa**)$_2$(**dabco**), (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)$_2$(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)$_2$(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**).

4.1.2.1. Kokristali perhalogeniranih amina s monotopičnim akceptorima

Mogućnost priprave kokristala amina i monotopičnih akceptora ispitana je mehanokemijskom sintezom u omjeru donora i akceptora 1:1 i 1:2 u svrhu pretraživanja stehiomorfa i ovisnosti supramolekulskog ishoda (slika 30) o stehiometriji kokristala. U kokristalima potencijalnih bifunkcionalnih donora i monotopičnih akceptora ekvimolarne stehiometrije očekuje se dominantno ostvarivanje jedne vrste supramolekulske interakcije (vodikova ili halogenska veza). U kokristalima stehiometrijskog omjera donora i akceptora 1:2, očekuje se ostvarenje i vodikove i halogenske veze.



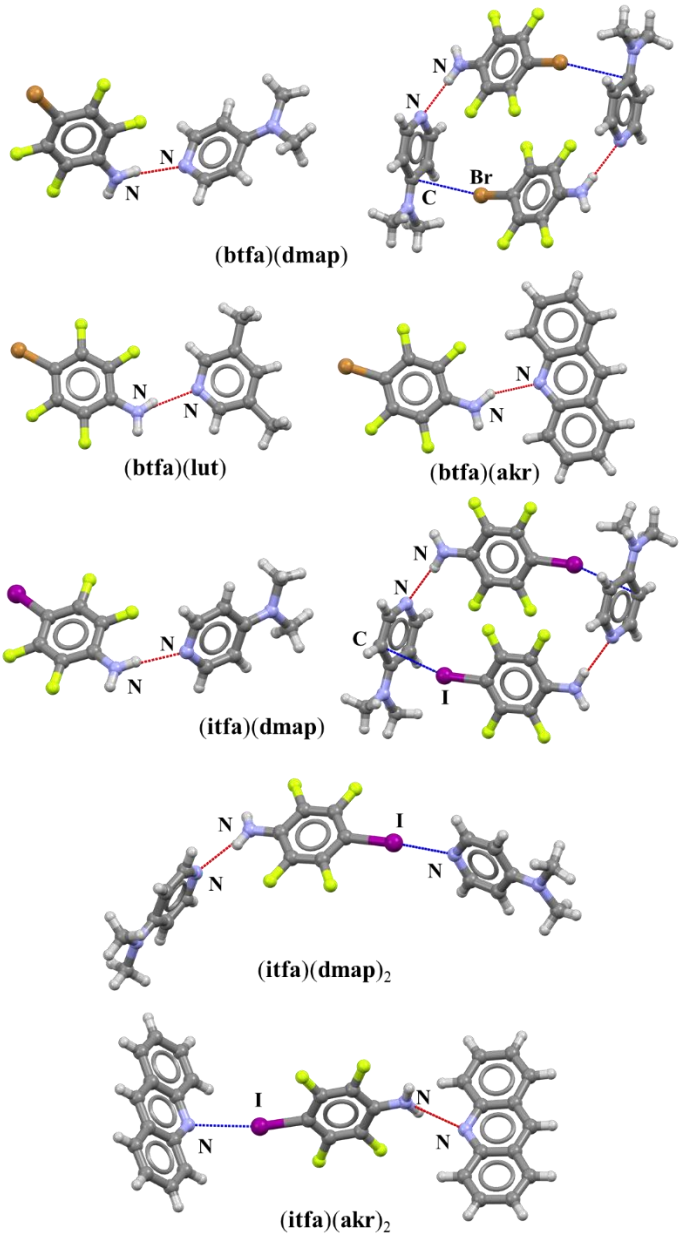
Slika 30. Mogući supramolekulski ishodi kokristalizacije **btfa**/**itfa** (X = Br/I) s monotopičnim akceptorima: a) ostvaruje se samo vodikova veza (HB), b) ostvaruje se samo halogenska veza (XB), i c) ostvaruju se i halogenska i vodikova veza (XB/HB).

Tijekom pretrage kokristala amina s monotopičnim akceptorima, mehanokemijskom sintezom pripravljeno je pet novih kokristala (tablica 6), dok je kristalizacijom iz otopine pripravljeno šest novih kokristala. Pokušaji mehanokemijske sinteze kokristala amina s tekućim akceptorom **lut** rezultirali su nastankom taline.

Kristalizacijom iz otopine uspješno su pripravljeni kokristali kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom SCXRD: (**btfa**)(**lut**), (**btfa**)(**dmap**), (**btfa**)(**akr**), (**itfa**)(**dmap**), (**itfa**)(**dmap**)$_2$ i (**itfa**)(**akr**)$_2$. Računati difraktogrami praha pripravljenih kokristala dobro se slažu s rezultatima dobivenima mehanokemijskom sintezom, uz očekivane razlike pri višim kutevima 2θ zbog razlike u eksperimentalnim parametrima metoda (SCXRD podaci prikupljeni pri 170 K, PXRD pri sobnoj temperaturi).

Tablica 6. Pregled rezultata pokusa mehanokemijske sinteze kokristala amina i monotopičnih akceptora.

D	A	*n* (D) : *n* (A)	tekućina	ishod
btfa	**lut**	1:1	aceton	talina
		1:2	aceton	talina
	dmap	1:1	aceton	(**btfa**)(**dmap**)
		1:2	aceton	(**btfa**)(**dmap**) + **dmap**
	akr	1:1	aceton	(**btfa**)(**akr**)
		1:2	aceton	(**btfa**)(**akr**) + **akr**
itfa	**lut**	1:1	aceton	talina
		1:2	aceton	talina
	dmap	1:1	aceton	(**itfa**)(**dmap**)
		1:2	aceton	(**itfa**)(**dmap**)$_2$
	akr	1:1	aceton	(**itfa**)(**akr**)$_2$ + **itfa**
		1:2	aceton	(**itfa**)(**akr**)$_2$



Slika 31. Prikaz diskretnih podjedinica temeljenih na vodikovim ili vodikovim i halogenskim vezama u kokristalima **btfa**/**itfa** s monotopičnim akceptorima.

Rezultatima strukturne analize utvrđeno je da se akceptori i donori u pripravljenim kokristalima povezuju isključivo vodikovim vezama ili vodikovim i halogenskim vezama, ali ne i isključivo halogenskim vezama (slika 31). Parametri ostvarenih vodikovih i halogenskih veza prikazani su u tablici 7. U kokristalima (**btfa**)(**lut**) i (**btfa**)(**akr**), donor i akceptor povezani su vodikovom vezom tvoreći diskretne dimere koji odgovaraju supramolekulskom ishodu prikazanom na slici 31a. Razmatrajući pretpostavljene supramolekulske ishode, u (**btfa**)(**dmap**) i (**itfa**)(**dmap**) ostvarene su vodikove veze između amino skupine donora i dušikovog atoma piridinskog

prstena akceptora, što odgovara ishodu prikazanom na slici 30a (HB). Takvi diskretni dimeri temeljeni na vodikovoj vezi dalje se povezuju u diskretne tetramere halogenskim vezama između atoma broma ili joda i atoma ugljika aromatskog prstena **dmap**.

Osim spomenuta četiri kokristala stehiometrije 1:1, uspješno su pripravljeni i (**itfa**)(**dmap**)$_2$ i (**itfa**)(**akr**)$_2$. U oba kokristala ostvaren je supramolekulski ishod prikazan na slici 30c (XB/HB), odnosno akceptor i donor povezuju se i vodikovim i halogenskim vezama tvoreći pritom diskretne trimere.

Tablica 7. Parametri halogenske i vodikove veze u kokristalima perhalogeniranih amina s monotopičnim akceptorima.

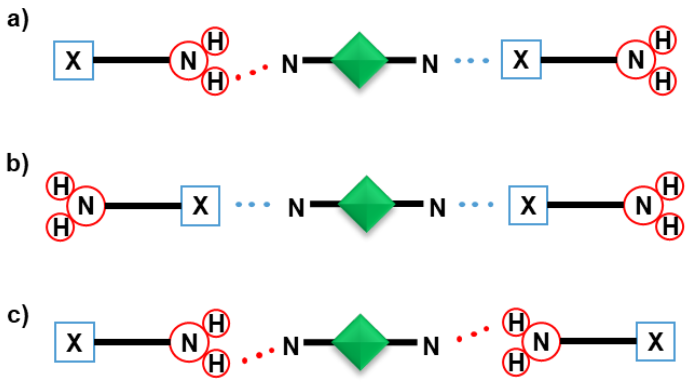
kokristal	**XB**	***d*(XB) / Å**	***R.S.* / %**	***φ*(XB) / °**	**HB**	***d*(HB) / Å**	***φ*(HB) / °**
(**btfa**)(**lut**)					N1–H1A···N2	2,961(2)	162(3)
(**btfa**)(**dmap**)	Br1···C9	3,407(3)	4,0	155,3(1)	N1–H1A···N2	3,011(4)	168(3)
(**btfa**)(**akr**)					N1–H1A···N2	3,183(4)	154(3)
(**itfa**)(**dmap**)	I1···C10	3,461(6)	6,0	163,7(2)	N1–H1B···N2	3,054(8)	172,0
(**itfa**)(**dmap**)$_2$	I1···N4	2,707(3)	23,3	175,85(9)	N1–H1B···N2	2,959(4)	165(3)
(**itfa**)(**akr**)$_2$	I1···N3	3,080(6)	12,7	170,3(2)	N1–H1A···N4	2,99(1)	148(10)
	I2···N5	3,081(5)	12,7	173,0(2)	N2–H2B···N6	2,99(1)	142(10)

Kroz primjere kokristala perhalogeniranih amina s monotopičnim akceptorima koji sadrže dušik, zamjećuje se da je **btfa** bifunkcionalan donor u jednom od tri kokristala, dok je **itfa** bifunkcionalan donor u sva tri pripravljena kokristala. U kokristalima s **btfa** dominantna supramolekulska interakcija je vodikova veza. Naprotiv, u kokristalima s **itfa** ostvarene su i vodikove i halogenske veze. U kokristalima s **itfa** u kojima su ostvarene halogenske veze, dominantna je linearna i kratka halogenska veza I···N. Ni u jednom kokristalu nije ostvaren supramolekulski ishod prikazan na slici 30b (XB), odnosno ni u jednom kokristalu nije ostvarena isključivo halogenska veza između donora i akceptora.

U eksperimentima s perhalogeniranim aminima i monotopičnim akceptorima uviđa se da su s **btfa** nastali kokristali stehiometrijskog omjera 1:1, dok su s **itfa** dominantno nastali kokristali stehiometrije 1:2. U većini sustava rezultat sinteze neovisan je o ulaznoj stehiometriji reaktanata.

4.1.2.2. Kokristali perhalogeniranih amina s ditopičnim akceptorima

Nastavno na prethodne rezultate, pretraga stehiomorfa kokristala perhalogeniranih amina i akceptora i izučavanje utjecaja stehiometrije na supramolekulske ishode prošireno je sa simetričnim ditopičnim akceptorima. U ovom slučaju, očekivani supramolekulski ishodi u kokristalima s potencijalnim bifunkcionalnim donorima i simetričnim ditopičnim akceptorima su ostvarenje vodikove i halogenske veze te ostvarenje isključivo vodikove ili halogenske veze (slika 32). S obzirom na broj dostupnih veznih mjesta, očekuje se da će se kod kokristala stehiometrije 1:1 ostvariti obje interakcije među koformerima, dok se kod kokristala u kojima su donor i akceptor u stehiometrijskom omjeru 2:1 može očekivati da će dominantno ostvariti jedna interakcija među koformerima.



Slika 32. Mogući supramolekulski ishodi kokristalizacije **btfa**/**itfa** (X = Br/I) sa simetričnim ditopičnim akceptorima: a) ostvaruju se i vodikova i halogenska veza (HB/XB), b) ostvaruju se samo halogenske veze (XB/XB), i c) ostvaruju se samo vodikove veze (HB/HB).

Pri sintezi kokristala amina sa simetričnim ditopičnim akceptorima, mehanokemijskom sintezom uz dodatak acetona pripravljeno je 10 novih kokristala, dok je korištenje nitrometana ili etanola prilikom mljevenja kokristala **itfa** i **bpy** u 2:1 omjeru omogućilo nastanak (**itfa**)$_2$(**bpy**). Dakle, ukupno je pripravljeno 11 od 12 planiranih kokristala. U slučajevima mljevenja **btfa** s **bpean** u 2:1 stehiometrijskom omjeru, ishod sinteze bio je jednak onome provedenom u omjeru 1:1, uz suvišak **btfa**. Rezultati mehanokemijske sinteze prikazani su u tablici 8.

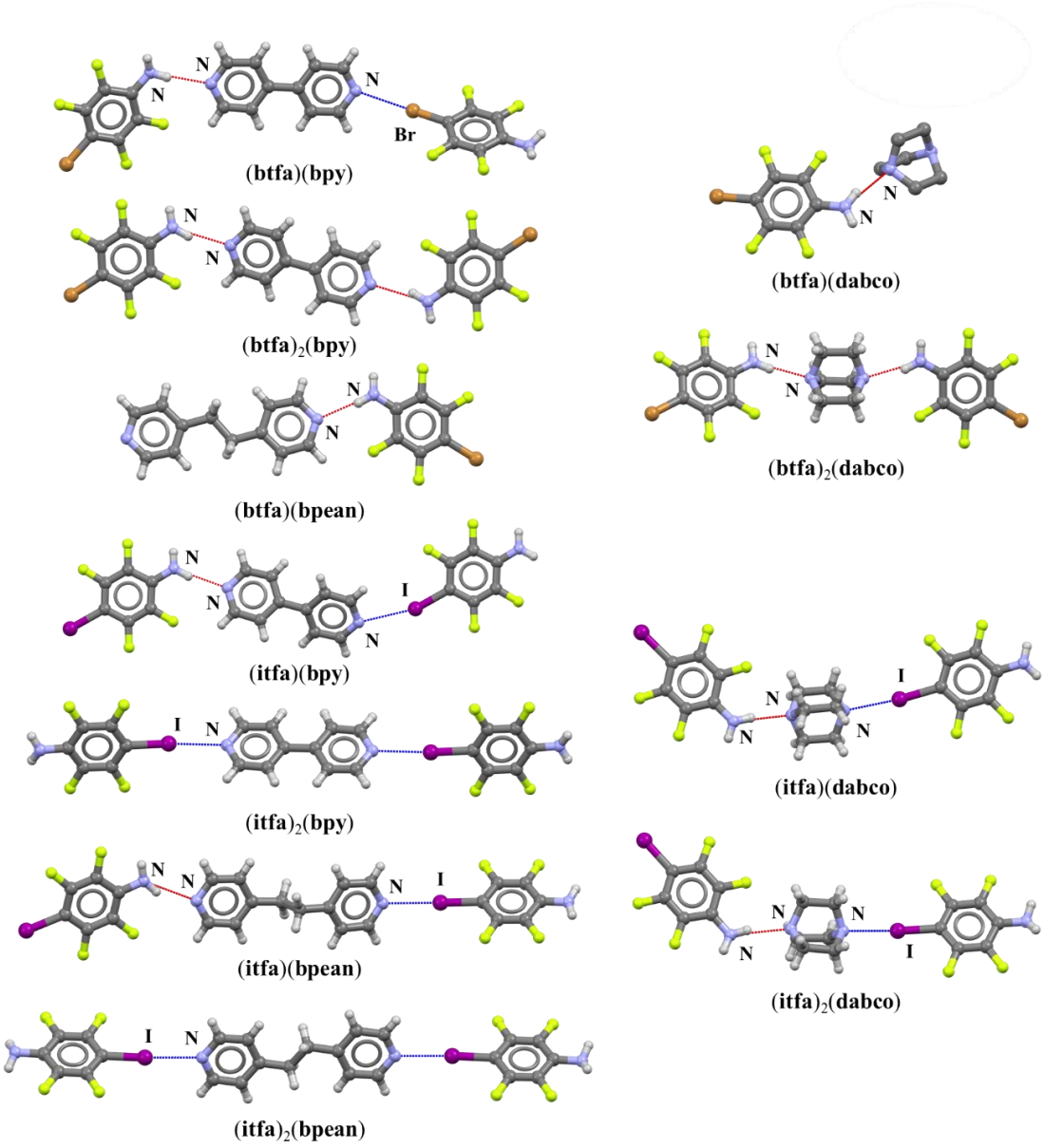
Kristalizacijom iz otopine uspješno su pripravljeni kokristali kojima je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu: (**btfa**)(**bpy**), (**btfa**)$_2$(**bpy**), (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)(**dabco**), (**btfa**)$_2$(**dabco**), (**itfa**)(**bpy**),

(**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)$_2$(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**). Uspješni kristalizacijski eksperimenti poglavito su provedeni isparavanjem acetonske otopine. U eksperimentima kristalizacije (**btfa**)$_2$(**bpy**), (**itfa**)$_2$(**bpean**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**) dodana je mala količina produkta pripravljenog mehanokemijskom sintezom (tzv. cijepljenje klicom) kako bi se potaknuo rast kristala željene kristalne faze.

Struktura kokristala (**itfa**)$_2$(**bpy**) utočnjena je iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku jer nisu pronađeni kristalizacijski uvjeti povoljni za nastanak kristala dovoljne kvalitete. Kristalna struktura (**btfa**)(**dabco**) modelirana je s dvije simetrijski neovisne, neuređene molekule **dabco** s fiksiranim okupancijama od 50%. Nekompatibilnost simetrije molekule **dabco** sa simetrijom grupe točke specijalnog položaja onemogućila je definiciju ograničenja za *riding* modeliranje atoma vodika metilenskih skupina, pa su oni izostavljeni iz modela. Računati difraktogrami praha dobro se slažu s izmjerenim difraktogramima praha uzoraka dobivenih mehanokemijskom sintezom, uz očekivane razlike pri višim kutevima 2θ zbog razlike u eksperimentalnim parametrima metoda (SCXRD podaci prikupljeni pri 170 K, PXRD pri sobnoj temperaturi).

Tablica 8. Pregled rezultata pokusa mehanokemijske sinteze kokristala amina i ditopičnih akceptora.

D	A	*n* (D) : *n* (A)	tekućina	ishod
btfa	**bpy**	1:1	aceton	(**btfa**)(**bpy**)
		2:1	aceton	(**btfa**)$_2$(**bpy**)
	bpean	1:1	aceton	(**btfa**)(**bpean**)
		2:1	aceton	(**btfa**)(**bpean**) + **btfa**
			acetonitril	(**btfa**)(**bpean**) + **btfa**
			etanol	(**btfa**)(**bpean**) + **btfa**
			nitrometan	(**btfa**)(**bpean**) + **btfa**
	dabco	1:1	aceton	(**btfa**)(**dabco**)
		2:1	aceton	(**btfa**)$_2$(**dabco**)
itfa	**bpy**	1:1	aceton	(**itfa**)(**bpy**)
		2:1	aceton	(**itfa**)(**bpy**) + **itfa**
			acetonitril	(**itfa**)(**bpy**) + **itfa**
			etanol	(**itfa**)$_2$(**bpy**)
			nitrometan	(**itfa**)$_2$(**bpy**)
	bpean	1:1	aceton	(**itfa**)(**bpean**)
		2:1	aceton	(**itfa**)$_2$(**bpean**)
	dabco	1:1	aceton	(**itfa**)(**dabco**)
		2:1	aceton	(**itfa**)$_2$(**dabco**)



Slika 33. Prikaz diskretnih podjedinica temeljenih na vodikovim i/ili halogenskim vezama u kokristalima **btfa**/**itfa** sa simetričnim ditopičnim akceptorima.

Strukturnom analizom pokazano je da su donori i akceptori u pripravljenim kokristalima povezani halogenskim i/ili vodikovim vezama (slika 33). Parametri ostvarenih vodikovih i halogenskih veza prikazani su u tablici 9. Kristalne strukture dobivenih produkata ukazuju na relativno predvidivu ovisnost supramolekulskih ishoda i stehiometrije kokristala.

U kokristalima (**btfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**) te stehiomorfima (**itfa**)(**dabco**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**), ostvarene su i vodikove i halogenske veze, što odgovara supramolekulskom ishodu sinteze prikazanom na slici 32a (HB/XB). U navedenim kokristalima stehiometrije 1:1, molekule donora i akceptora tvore (beskonačne) supramolekulske lanace kroz naizmjenične

halogenske i vodikove veze. S druge strane, u kokristalu (**itfa**)$_2$(**dabco**) supramolekulski trimer građen je od dvije simetrijski neovisne molekule **itfa** i jedne molekule **dabco**. Molekule **itfa** su različite i po supramolekulskom okruženju: jedna sa svojim simetrijskim ekvivalentom tvori homodimer preko amino skupine te se povezuje s molekulom **dabco** halogenskom vezom; druga pak tvori isključivo vodikovu vezu s molekulom **dabco**. Supramolekulski ishod sinteze HB/XB ostvaren je u 5 od ukupno 11 kokristala perhalogeniranih amina sa simetričnim ditopičnim akceptorima, što ga čini najizgledanijim supramolekulskim ishodom.

Supramolekulski ishod XB/XB (slika 32b) ostvaren je u dvama kokristalima, (**itfa**)$_2$(**bpy**) i (**itfa**)$_2$(**bpean**), u kojima su diskretni trimeri povezani halogenskim vezama.

Naposljetku, supramolekulski ishod HB/HB (slika 32c) ostvaren je u kokristalima (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)(**dabco**), (**btfa**)$_2$(**bpy**) i (**btfa**)$_2$(**dabco**). U kokristalu (**btfa**)(**bpean**), oba atoma vodika iz amino skupine sudjeluju u vodikovim vezama, što dovodi do nastanka supramolekulskih lanaca temeljenih na vodikovim vezama. U ostalim kokristalima temeljenima na vodikovoj vezi, ostvareni su diskretni supramolekulski trimeri. Ishod HB/HB ostvaren je u 36 % slučajeva. Iz prikazanih rezultata, a sukladno i s i kokristalima s monotopičnim akceptorima, uočava se da je **itfa** vjerojatniji bifunckionalni donor.

Tablica 9. Parametri halogenske (XB) i vodikove veze (HB) u kokristalima perhalogeniranih amina s ditopičnim akceptorima.

kokristal	XB	*d*(XB) / Å	*R.S.* / %	*φ*(XB) / °	HB	*d*(HB) / Å	*φ*(HB) / °
(**btfa**)(**bpy**)	Br1···N3	3,031(6)	10,9	176,4(2)	N1–H1B···N2	3,039(8)	164(6)
(**btfa**)$_2$(**bpy**)					N1–H1A···N3	2,988(4)	163(3)
					N2–H2B···N4	2,995(4)	162(3)
					N1A–H1AB···N3A	3,000(5)	162(4)
					N2A–H2AA···N4A	3,025(6)	165(4)
(**btfa**)(**bpean**)					N1–H1A···N2	3,036(4)	172(3)
					N1–H1B···N3	3,024(4)	173(3)
(**btfa**)(**dabco**)					N1–H1A···N3	2,96(1)	159(7)
(**btfa**)$_2$(**dabco**)					N1–H1B···N3	2,925(3)	168(2)
					N2–H2A···N4	2,941(2)	165(2)
(**itfa**)(**bpy**)	I1···N3	3,072(5)	13,0	162,7(1)	N1–H1A···N2	2,982(7)	163(4)
(**itfa**)$_2$(**bpy**)	I1···N2	2,868(7)	18,7	175,66			
(**itfa**)(**bpean**)	I1···N2	2,872(5)	18,6	175,9(2)	N1–H1B···N3	2,917(8)	153(6)
(**itfa**)$_2$(**bpean**)	I1···N2	2,816(4)	20,2	177,0(1)			
(**itfa**)(**dabco**)	I1···N2	2,799(2)	20,7	171,31(6)	N1–H1B···N3	2,981(3)	172(2)
(**itfa**)$_2$(**dabco**)	I1···N3	2,757(2)	21,9	175,75(6)	N2–H2A···N4	3,016(2)	166(2)

4.1.2.2.1. Energije međumolekulskih interakcija i termička stabilnost kokristala perhalogeniranih amina i ditopičnih akceptora

S obzirom da je sa simetričnim ditopičnim akceptorima **bpy**, **bpean** i **dabco** pripravljen niz od 11 kokristala od planiranih 12 kokristala s **btfa** i **itfa**, na navedenim sustavima provedena su kvantno-kemijska računalna istraživanja. Određene su energije nastanka kokristala te energije vodikovih i/ili halogenskih veza. Provedeni su periodički DFT računi s PBE baznim funkcijama i Grimme D3 ili MDB* semiempirijskim korekcijama za kokristale, donore i akceptore (tablica 10). Energije izračunate PBE + D3 i PBE + MBD* metodama u dobrom su slaganju. Energije nastajanja svih kokristala iz polaznih komponenata su negativne. Kako bi se usporedila stabilnost parova stehiomorfa, energije nastajanja normalizirane su na broj molekula koje se nalaze u kokristalu. Pokazano je da su za sustave **btfa**/**bpy**, **itfa**/**bpy** i **itfa**/**bpean** normalizirane energije nastajanja za kokristale stehiometrija 1:1 i 2:1 slične, s razlikama od 2,5 kJ mol^{-1} i manje. U slučaju sustava **btfa**/**dabco**, kokristal 2:1 je 7,0 kJ mol^{-1} stabilniji od kokristala 1:1 temeljem PBE+MBD* izračunatih energija. S druge strane, kokristal (**itfa**)(**dabco**) je 7,0 kJ mol^{-1} stabilniji od kokristala (**itfa**)$_2$(**dabco**). Temeljem ovih rezultata, pokazano je da stabilnost kokristala 2:1 i 1:1 ne prati neki određeni trend, već je ovisno o specifičnom sustavu.

Tablica 10. Izračunate energije nastajanja (E_f) i normalizirane energije nastajanja (E_{fn}) kokristala.

kokristal	E_f / kJ mol^{-1}		E_{fn} / kJ mol^{-1}	
	PBE + MBD*	PBE + D3	PBE + MBD*	PBE + D3
(**btfa**)(**bpy**)	−22,92	−25,59	−11,46	−12,80
(**btfa**)$_2$(**bpy**)	−27,08	−33,40	−9,03	−11,13
(**btfa**)(**bpean**)	−25,14	−25,59	−12,57	−12,80
(**btfa**)(**dabco**)	−4,68	−13,62	−2,34	−6,81
(**btfa**)$_2$(**dabco**)	−27,92	−33,41	−9,31	−11,14
(**itfa**)(**bpy**)	−20,58	−20,05	−10,29	−10,03
(**itfa**)$_2$(**bpy**)	−30,30	−28,68	−10,10	−9,56
(**itfa**)(**bpean**)	−20,41	−19,94	−10,21	−9,97
(**itfa**)$_2$(**bpean**)	−36,98	−32,94	−12,33	−10,98
(**itfa**)(**dabco**)	−29,92	−34,14	−14,96	−17,07
(**itfa**)$_2$(**dabco**)	−23,34	−28,71	−7,78	−9,57

Kako bi se dobio uvid u jačinu ostvarenih dominantnih međumolekulskih interakcija, koristeći periodički DFT račun s PBE baznim funkcijama i MDB* semiempirijskim korekcijama određene su energije ostvarenih halogenskih, odnosno vodikovih veza u nekovalentno vezanim molekulskim dimerima (tablica 11).

Tablica 11. Energije halogenskih (E_{XB}) i vodikovih (E_{HB}) veza u heteromolekulskim nekovalentno vezanim dimerima korištenima u računanju energije interakcija iz optimizirane geometrije kokristala.

kokristal	XB	E_{XB} / kJ mol^{-1}	HB	E_{HB} / kJ mol^{-1}
(**btfa**)(**bpy**)	Br1···N3	18,70	N1–H1B···N2	37,56
(**btfa**)$_2$(**bpy**)			N1–H1A···N3	39,98
			N2–H2B···N4	39,15
			N1A–H1AB···N3A	39,77
			N2A–H2AA···N4A	39,65
(**btfa**)(**bpean**)			N1–H1A···N2	39,04
			N1–H1B···N3	40,16
(**btfa**)(**dabco**)*			N–H···N	38,32
(**btfa**)$_2$(**dabco**)			N1–H1B···N3	44,58
			N2–H2A···N4	44,58
(**itfa**)(**bpy**)	I1···N3	24,73	N1–H1A···N2	40,12
(**itfa**)$_2$(**bpy**)	I1···N2	33,39		
(**itfa**)(**bpean**)	I1···N2	32,23	N1–H1B···N3	37,99
(**itfa**)$_2$(**bpean**)	I1···N2	34,64		
(**itfa**)(**dabco**)	I1···N2	44,13	N1–H1B···N3	44,08
(**itfa**)$_2$(**dabco**)	I1···N3	45,91	N2–H2A···N4	42,74

*prosječna energija vodikove veze temeljena na energijama 16 različitih heteromolekulskih nekovalentno vezanih dimera korištenih u računanju energije interakcija iz optimizirane geometrije kokristala u grupi *P*1.

U svim kokristalima s **btfa** ostvarene su vodikove veze jačine od 30,5 do 44,58 kJ mol^{-1}, pri čemu se ističu one u (**btfa**)$_2$(**dabco**) kao najjače. U kokristalu (**btfa**)(**bpy**) ostvarene su i vodikove i halogenske veze, pri čemu je halogenska veza (18,70 kJ mol^{-1}) slabija od vodikove veze (37,56 kJ mol^{-1}). Zanimljivo je da je od svih kokristala s **btfa** u kojima su ostvarene vodikove veze, u kokristalu (**btfa**)(**bpy**), jedinom u kojem je **btfa** bifunkcionalni donor, ostvarena slabija vodikova veza nego u ostalim kokristalima.

Međumolekulske interakcije u kokristalima s **itfa** pokazale su veću raznolikost, što je u skladu s očekivanjima temeljem razlike elektrostatskim potencijala donornih mjesta. Kokristali s **itfa** pripravljeni su u oba stehiometrijska omjera. U kokristalima (**itfa**)$_2$(**bpy**) i (**itfa**)$_2$(**bpean**)

ostvarene su samo halogenske veze između donora i akceptora jačine 33,39 kJ mol^{-1}, odnosno 34,64 kJ mol^{-1}, dok su u (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**) ostvarene i vodikove i halogenske veze. U kokristalu (**itfa**)(**bpy**) vodikova veza jača je za 15,39 kJ mol^{-1} od halogenske, dok je u kokristalu (**itfa**)(**bpean**), vodikova veza za 5,76 kJ mol^{-1} jača je od halogenske. U kokristalu (**itfa**)(**dabco**) obje interakcije slične su jačine (~44 kJ mol^{-1}). Od svih kokristala s perhalogeniranim aminima u kojima su ostvarene i vodikove i halogenske veze, jedino je u kokristalu (**itfa**)$_2$(**dabco**) halogenska veza jača od vodikove veze za ~3 kJ mol^{-1}. Ukoliko se usporede jačine halogenskih i vodikovih veza u pripravljenim kokristalima, uočava se da su u prosjeku vodikove veze jače od halogenskih.

Termička stabilnost korištenih perhalogeniranih amina, simetričnih ditopičnih akceptora i njihovih kokristala ispitana je pomoću TGA i DSC. Svi pripravljeni kokristali, neovisno o stehiometrijskom omjeru donora i akceptora, raspadaju u jednom koraku i imaju jasno razlučene signale taljenja (tablica 12). Tališta kokristala izvedenih iz **btfa** i **bpy**, odnosno **bpean** smještena su između tališta koformera, dok su tališta (**btfa**)(**dabco**) i (**btfa**)$_2$(**dabco**) viša od tališta **btfa** i **dabco**. Kokristali izvedeni iz **itfa** u kojima su ostvarene i vodikove i halogenske veze - (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**), tale se pri temperaturama višima od temperaturi taljenja polaznih koformera. Kokristali (**itfa**)$_2$(**bpy**) i (**itfa**)$_2$(**bpean**), u kojima su dominantno ostvarene halogenske veze, imaju niža tališta od analognih kokristala stehiometrijskog omjera 1:1, te se tale pri temperaturama koje su između tališta **itfa** i **bpy**, odnosno **bpean**. Kao termički najstabilniji kokristal ističe se (**itfa**)(**dabco**) koji se tali pri ~150 °C. Općenito, od svih 11 pripravljenih kokristala, oni u kojima su ostvarene (i) vodikove veze između donora i akceptora, termički su stabilniji, u usporedbi s onima u kojima su dominantno ostvarene halogenske veze.

Tablica 12. Temperatura početka signala taljenja u DSC krivuljama (T_e) perhalogeniranih amina, ditopičnih akceptora i kokristala.

spoj	T_e / °C	spoj	T_e / °C
btfa	58,0	(**btfa**)(**dabco**)	98,6
itfa	70,7	(**btfa**)$_2$(**dabco**)	94,3
bpy	109,4	(**itfa**)(**bpy**)	119,1
bpean	110,7	(**itfa**)$_2$(**bpy**)	83,9
dabco	77,5	(**itfa**)(**bpean**)	114,3
(**btfa**)(**bpy**)	94,4	(**itfa**)$_2$(**bpean**)	102,3
(**btfa**)$_2$(**bpy**)	96,6	(**itfa**)(**dabco**)	149,7
(**btfa**)(**bpean**)	95,0	(**itfa**)$_2$(**dabco**)	92,5

Prikazani rezultati ukazuju na to da je u kokristalima s **itfa** vjerojatnije da će se ostvariti halogenska veza, ali se **itfa** može koristiti i kao pouzdan bifunkcionalan donor. U kokristalima stehiometrije 1:1 s **itfa** pouzdano se ostvaruju supramolekulski lanci s naizmjence ostvarenom halogenskom i vodikovom vezom. U skladu s očekivanjima, u kokristalima s **btfa**, rjeđe je uočeno ostvarivanje halogenske veze, što je u slaganju s računima elektrostatskog potencijala i činjenicom da je brom slabiji donor halogenske veze.

4.2. Imini s perhalogeniranom periferijom i njihovi kokristali

*4.2.1. Imini s perhalogeniranom periferijom **itfasal** i **itfaovan***

Kao nastavak prethodno opisanih rezultata, a u svrhu sinteze i karakterizacije potencijalnih liganada u koordinacijskim spojevima – donora halogenske veze, pripravljeni su imini izvedeni iz **itfa**. **Itfa** je odabran na temelju prethodnih rezultata kojima se pokazalo da je vjerojatniji donor halogenske veze od **btfa**. Kondenzacija **itfa** s aldehidima odabrana je kao jednostavnija i prinosnija opcija u odnosu na druge potencijalne mogućnosti derivatizacije, a dodatna motivacija za ovaj smjer istraživanja bio je i literaturno poznati primjer imina s **itfa**.[18] Odabrani su salicilaldehid (**sal**) i *o*-vanilin (**ovan**) kao aldehidi s kojima će se izvesti sinteza imina, kako bi se dobili *N*,*O* kelatirajući ligandi, a za koje su poznati brojni primjeri koordinacijskih spojeva. **Itfasal** uspješno je pripravljen jednostavnom sintezom iz vrućeg etanola, dok je ista metodologija za **itfaovan** rezultirala smjesom reaktanta. Iz tog razloga je **itfaovan** pripravljen mehanokemijskom sintezom iz reaktanata, a pročišćen prekristalizacijom iz etanola. Valja naglasiti da je ova metoda sinteze bitno jednostavnija od metode sinteze za literaturno opisani primjer imina izvedenog iz **itfa** i 4-(*N*,*N*-dimetilamino)benzaldehida.[18]

Strukturnom analizom kristala **itfasal** i **itfaovan** utvrđeno je da su oba imina u enol-imino tautomernoj formi. Kao što je očekivano za imine s 2-hidroksibenzilidenskim fragmentom, između dušika iminske skupine i hidroksilne skupine ostvarena je intramolekulska vodikova veza. Molekule **itfasal** povezuju se u supramolekulske lance interakcijama C–H···I, a takvi lanci dalje se povezuju u trodimenzijsku mrežu pomoću kontakata F···C između aromatskih prstenova. Molekule **itfaovan** tvore supramolekulske *cik-cak* lance putem interakcija I···π. Lanci se dalje slažu u trodimenzijske mreže putem interakcija C–H···F metoksi skupine i kontaktima C···C između 2-hidroksi-3-metoksibenzilidenskog fragmenta i ugljikovog atoma imino skupine.

4.2.2. Kokristali imina s perhalogeniranom periferijom

Nastavno na istraživanje kokristala s **itfa**, u kojem se kvantificirala bifunkcionalnost amina, pretraženi su kokristali **itfasal** i **itfaovan** u svrhu detaljnije karakterizacije perhalogeniranog anilinskog fragmenta kao donora halogenske veze. No, isti su karakterizirani u sustavu u kojem je originalni donor vodikove veze – amino skupina – derivatiziran i time spriječen u ostvarivanju međumolekulske vodikove veze, a kao akceptor je uključen u intramolekulsku vodikovu vezu sa susjednom hidroksilnom skupinom.

Derivatizacija **itfa** u **itfasal** i **itfaovan** kao posljedicu ima i povećanje rezonantnog dijela molekule, a sam benzilidenski fragment ima elektron-odvlačeća svojstva, pa se može očekivati još veća σ-šupljina na atomu joda, odnosno kraća i usmjerenija halogenska veza nego kod čistog **itfa**. Usprkos tome, mogu se očekivati i steričke smetnje pakiranja molekula imina oko molekula akceptora, što bi moglo utjecati na relativno skraćenje halogenske veze. Ova predviđanja detaljno su ispitana pripravom kokristala imina s ditopičnim akceptorima (**bpy**, **bpean** i **dabco**) metodom LAG u omjeru 1:1 i 2:1 te kristalizacijom iz otopine. Mljevenjem donora i akceptora u omjeru 2:1 kvantitativno je pripravljeno šest novih kristalnih produkata, dok je mljevenje u omjeru 1:1 rezultiralo nastankom smjese 2:1 kristalnih produkata i viška akceptora (tablica 13).

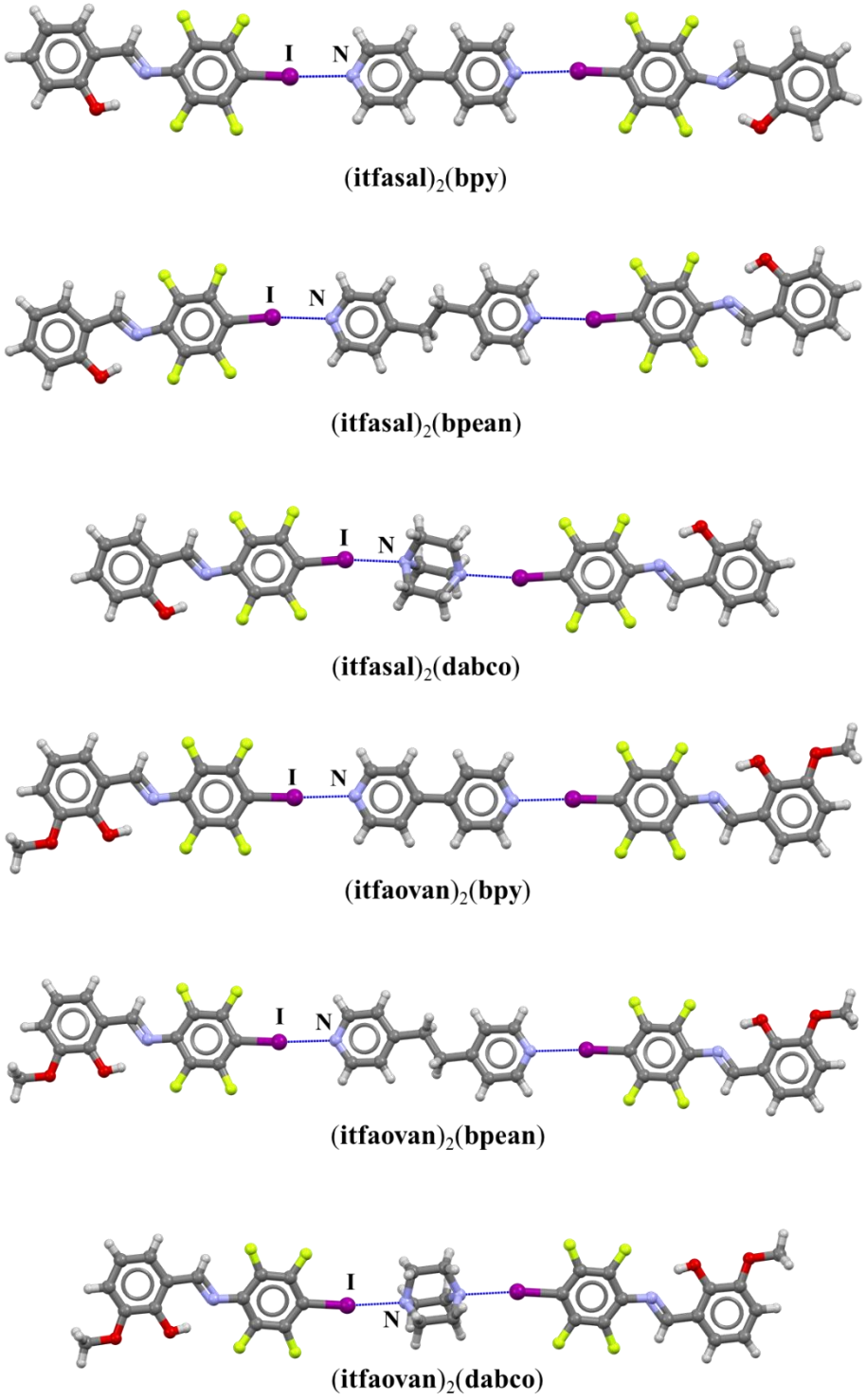
Utvrđenim postupkom priprave jediničnih kristala kristalizacijom iz etanolne otopine pripravljeni su kokristali: (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) i (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Prikupljeni su SCXRD podaci pri dvije temperature (170 K i 293 K), a identiteti prethodno opisanih krutih produkata jednoznačno su potvrđeni izračunatim difraktogramima praha.

Tablica 13. Pregled rezultata pokusa mehanokemijske sinteze kokristala perhalogeniranih imina i ditopičnih akceptora.

D	A	*n* (D) : *n* (A)	ishod
itfasal	**bpy**	1:1	(**itfasal**)$_2$(**bpy**) + **bpy**
		2:1	(**itfasal**)$_2$(**bpy**)
	bpean	1:1	(**itfasal**)$_2$(**bpean**) + **bpean**
		2:1	(**itfasal**)$_2$(**bpean**)
	dabco	1:1	(**itfasal**)$_2$(**dabco**) + **dabco**
		2:1	(**itfasal**)$_2$(**dabco**)
itfaovan	**bpy**	1:1	(**itfaovan**)$_2$(**bpy**) + **bpy**
		2:1	(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)
	bpean	1:1	(**itfaovan**)$_2$(**bpean**) + **bpean**
		2:1	(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)
	dabco	1:1	(**itfaovan**)$_2$(**dabco**) + **dabco**
		2:1	(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)

U svim karakteriziranim kokristalima opaža se identičan supramolekulski motiv trimera građenih od dvije molekule imina i jedne molekule ditopičnog akceptora međusobno povezanih kratkim halogenskim vezama I···N (slika 34). Preferencija nastanka kokristala stehiometrije 2:1 potvrđuje da, čak i s relativno jakim akceptorima vodikove veze, imini neće ostvarivati intermolekulsku vodikovu vezu. Svi kokristali, osim (**itfasal**)$_2$(**bpy**) i (**itfasal**)$_2$(**dabco**), kristaliziraju u triklinskom sustavu s centrima inverzije smještenim u centrima mase molekula akceptora, pa su molekule imina u supramolekulskom trimeru u međusobnoj *trans* orijentaciji. U kokristalu (**itfasal**)$_2$(**dabco**) se opaža isti supramolekulski motiv, ali je centar inverzije izgubljen zbog (sada uređene) molekule **dabco**, pa su i dvije halogenske veze simetrijski neekvivalentne, ali po svojim parametrima slične. S druge strane, u kokristalu (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), molekula **dabco** nalazi se na centru inverzije te je neuređena preko dva položaja s modeliranom okupancijom od 50 %. Iznenađujuća iznimka *trans* orijentaciji molekula imina je kokristal (**itfasal**)$_2$(**bpy**).

Utočnjeni strukturni modeli kvalitativno su identični na 170 K i 293 K, uz iznimku (**itfasal**)$_2$(**bpean**), gdje je na višoj temperaturi modeliran nered etilenskog mosta s jednakim okupancijama.



Slika 34. Prikaz diskretnih trimera temeljenih na halogenskim vezama u kokristalima **itfasal/itfaovan** s ditopičnim akceptorima.

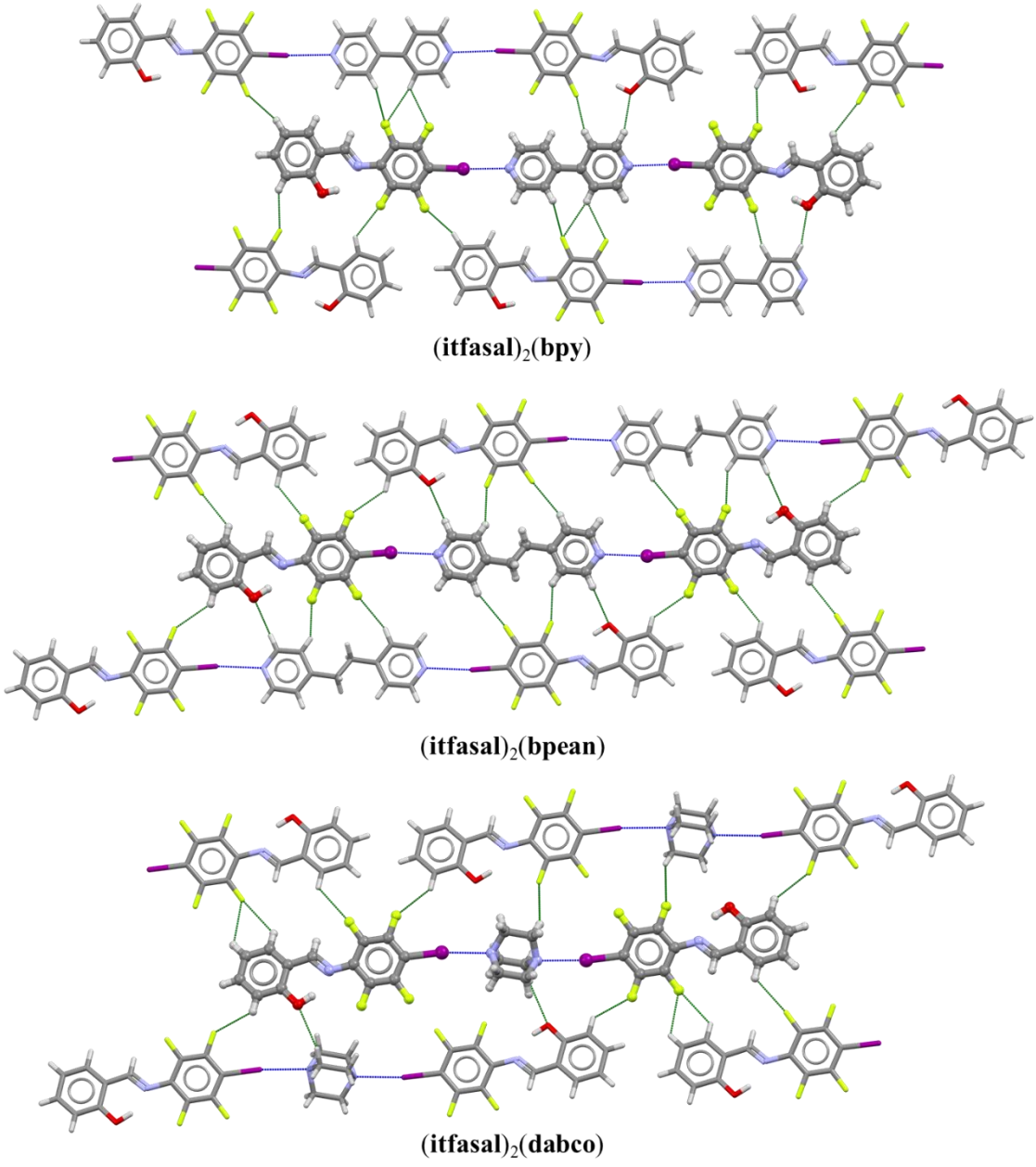
Analizom parametara ostvarenih halogenskih veza (tablica 14) utvrđeno je kako su udaljenosti između dušika i joda cca. 20 % kraće od sume van der Waalsovih radijusa atoma u interakciji te da su kutevi halogenskih veza bliski linearnom, u rasponu od 172° do 177°. Halogenske veze između molekula u kokristalima pri 293 K su, očekivano, duže i s manjim relativnim skraćenjem u usporedbi sa strukturama pri 170 K. Nema značajne razlike u kutevima C–I···N pri te dvije temperature. U usporedbi s pripadajućim kokristalima s **itfa**, u kokristalima s **itfaovan** ostvarene su nešto kraće halogenske veze, dok su one u kokristalima s **itfasal** usporedive duljine.

Tablica 14. Parametri halogenske veze u kokristalima perhalogeniranih imina s ditopičnim akceptorima.

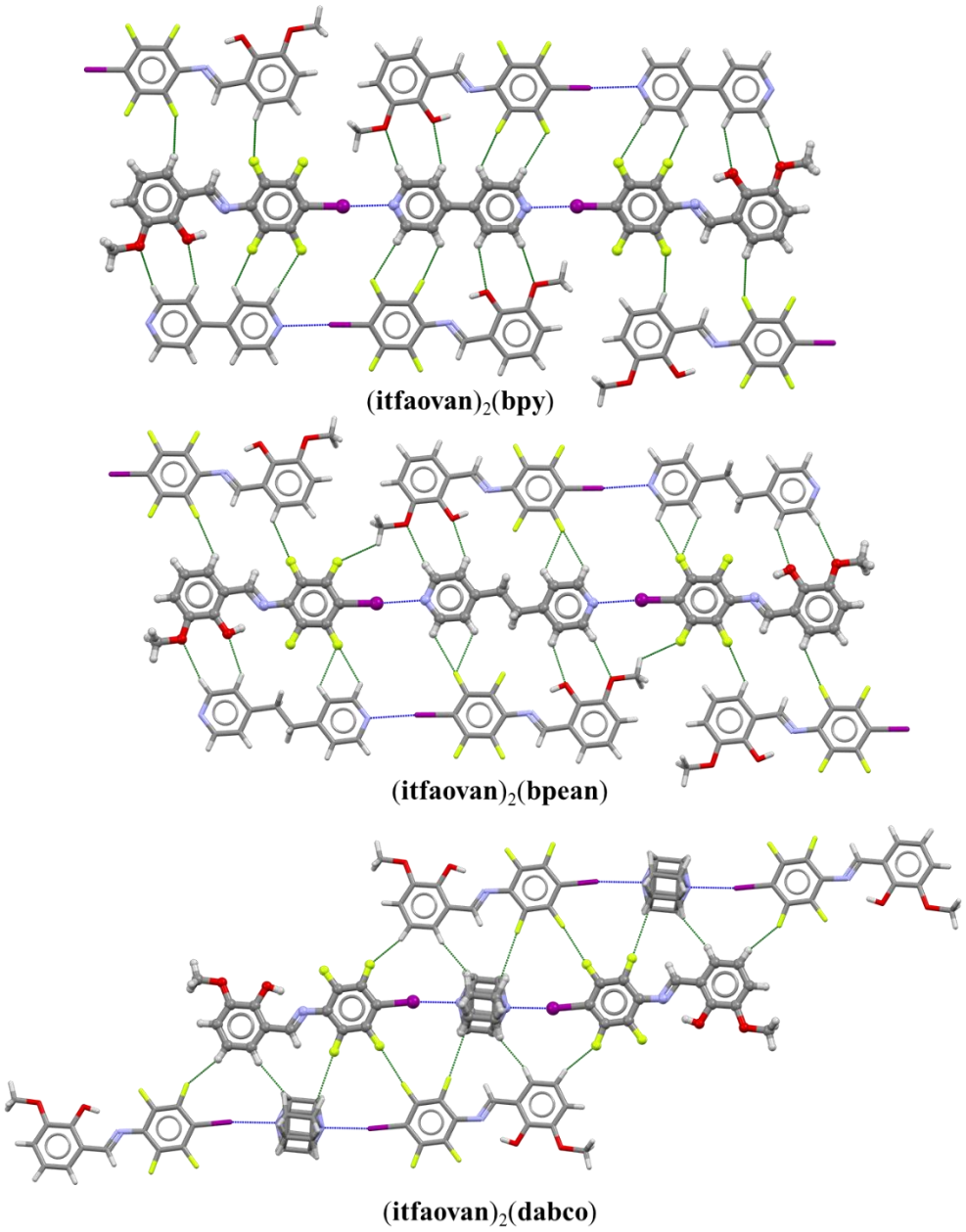
kokristal	XB	*d*(XB)/ Å	*R.S.*/%	*φ*(XB) / °
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293	I1···N2	2,808(4)	20,5	176,4(1)
	I2···N3	2,841(4)	19,5	175,8(1)
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	I1···N2	2,801(5)	20,7	176,3(2)
	I2···N3	2,790(6)	21,0	177,1(2)
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293	I1···N2	2,828(2)	19,9	173,24(9)
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	I1···N2	2,789(2)	21,0	173,59(9)
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293	I1···N2	2,788(2)	21,0	172,37(9)
	I2···N3	2,803(2)	20,6	172,82(8)
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	I1···N2	2,780(1)	21,2	172,39(6)
	I2···N3	2,763(1)	21,7	173,03(5)
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293	I1···N2	2,790(2)	21,0	175,8(1)
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	I1···N2	2,756(2)	21,9	175,88(6)
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293	I1···N2	2,792(2)	20,9	175,99(9)
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	I1···N2	2,770(1)	21,5	175,52(5)
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293	I1···N2	2,784(2)	21,1	173,78(9)
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	I1···N2	2,759(1)	21,8	173,82(6)

Za razliku od kokristala s **itfa**, u kokristalima izvedenima iz **itfasal**, supramolekulski trimeri udružuju se isključivo slabim međumolekulskim kontaktima C–H···F i C–H···O, što je posljedica izostanka dodatnih donora i akceptora usmjerenih interakcija (slika 35). U svim slučajevima, supramolekulski trimeri tvore slojeve s posmakom od otprilike jedne polovice duljine trimera, tvoreći tako najveći mogući broj interakcija između atoma fluora fragmenta **itfa** i C–H skupina aromatskih prstenova ili etilenskih skupina **dabco**. U kokristalima izvedenima iz **itfaovan**, ostvaren je veći broj interakcija zbog prisutnosti metoksi skupine u

iminu (slika 36). U (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) i (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), trimeri su dodatno povezani kontaktima C–H···O$_{metoksi}$ između **itfaovan** i akceptora. U kokristalu (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), trimeri su povezani i interakcijama C–H$_{metoksi}$···F između molekula imina. U (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), trimeri temeljeni na halogenskoj vezi tvore slojeve putem interakcija C–H···F, F···F i C–H$_{metoksi}$···F između molekula imina i kontaktima C–H···C i F···C između molekula donora i akceptora.



Slika 35. Prikaz povezivanja trimera temeljenih na halogenskoj vezi u dvodimenzijske mreže u kokristalima izvedenima iz **itfasal**. Halogenske veze označene su plavom bojom, dok su ostale interakcije označene zelenom bojom.



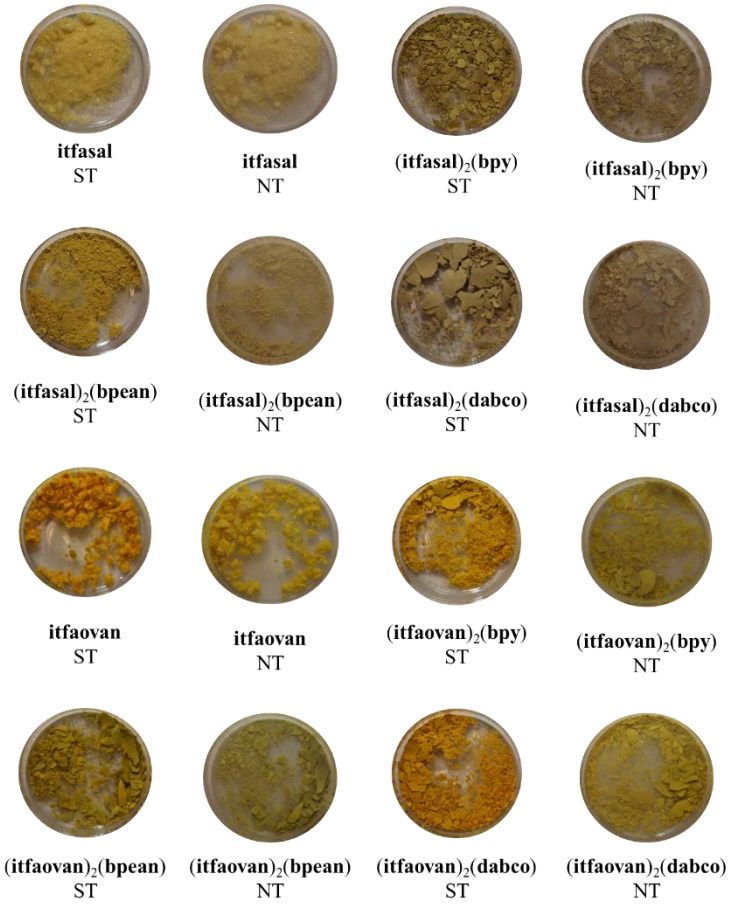
Slika 36. Prikaz povezivanja trimera temeljenih na halogenskoj vezi u dvodimenzijske mreže u kokristalima izvedenima iz **itfaovan**. Halogenske veze označene su plavom bojom, dok su ostale interakcije označene zelenom bojom.

U svim kokristalima, slojevi su povezani u trodimenzijsku mrežu kontaktima C···C između molekula imina u susjednim slojevima. Ove interakcije većinom su ostvarene između perhalogeniranog dijela jednog imina i benzilidenskog dijela drugog imina. Osim interakcija C···C koje su prisutne u svim strukturama, ostvarene su i slabije specifične interakcije između slojeva u svakom kokristalu. U (**itfasal**)$_2$(**bpy**), molekule imina između slojeva dodatno su

povezane kontaktima F···C, F···F i C···$O_{hidroksi}$. Imini u slojevima (**itfasal**)$_2$(**bpy**) interagiraju putem kontakata C···F, C···$O_{hidroksil}$ i F···$O_{hidroksil}$. U (**itfasal**)$_2$(**dabco**), interakcije C–H···F i kontakti C–H···C ostvareni su između molekula **itfasal**. U (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), metilna skupina je u interakciji s atomima joda i fluora. Slojevi u (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) dodatno su povezani interakcijama koje su dulje od sume van der Waalsovih radijusa. Te interakcije su C–$H_{metoksi}$···I i kontakti $O_{metoksi}$···F između molekula imina te C–$H_{\mathbf{bpean}}$···C i C···C između **bpean** i **itfaovan**. U (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), slojevi su povezani kontaktima C···$O_{hidroksil}$ i C–H···$O_{hidroksil}$ između **dabco** i **itfaovan**.

4.2.3. Termokromizam imina s perhalogeniranom periferijom i njihovih kokristala

Zahvaljujući velikom konjugiranom sustavu bogatom elektronima, kod imina i njihovih kokristala može se očekivati termokromizam, odnosno promjena boje s promjenom temperature. To je za istraživane imine i kokristale i kvalitativno potvrđeno; nakon kratkog hlađenja u tekućem dušiku, **itfasal**, (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (**itfasal**)$_2$(**dabco**) i (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) poprime svijetliju boju, dok **itfaovan**, (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) i (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) pokazuju značajniju promjenu boje, prijelazom iz narančaste u žutu hlađenjem (slika 37).



Slika 37. Fotografije imina s perhalogeniranom periferijom i njihovih kokristala pri sobnoj temperaturi (ST) i pri niskoj temperaturi (NT) nakon hlađenja u tekućem dušiku.

Kako bi se detaljnije istražilo ovo svojstvo i povezalo sa strukturnim promjenama, određene su i uspoređene kristalne strukture imina i kokristala pri 293 K i 170 K. Uzrok termokromizma u imina može biti promjena elektronske strukture molekule, npr. prelazak molekule imina u drugi tautomer, no usporedbom duljine relevantnih kovalentnih veza (tablica 14, kovalentne veze N=C i C–O) utvrđeno je da to nije slučaj, odnosno da su imini u enol-imino tautomernoj formi pri obje temperature. Dakle, razlog termokromizmu mora biti suptilniji, i potencijalno supramolekulski.

Uspoređeni su različiti parametri struktura određenih pri sobnoj temperaturi i 170 K u svrhu identifikacije suptilnih strukturnih promjena. Ovdje analizirani imini i kokristali uspoređeni su prema Kitajgorodskijevom koeficijentu pakiranja kako bi se kvantificirala promjena u pakiranju molekula, odabranim torzijskim kutevima za usporedbu geometrije molekula te međucentroidnim udaljenostima (i njihovim relativnim skraćenjima, IDS) za identifikaciju promjena u suodnosu susjednih molekula.

Koeficijent pakiranja (KPI, tj. udio popunjenog prostora izračunatog s fiksnim volumenima atoma ovisno o kemijskoj okolini) određen je za sve potpuno uređene strukture. Vrijednosti KPI su oko 70 % pri čemu se uočava da je indeks pakiranja za strukture pri niskoj temperaturi veći za oko 2 % u usporedbi s KPI pri 293 K (tablica 15). Smanjenje indeksa pakiranja očekivano je popraćeno sukladnim smanjenjem parametara jedinične ćelije.

Tablica 15. Duljine odabranih kovalentnih veza, indeksi pakiranja (KPI) i razlika u indeksima pakiranja (Δ(KPI)) za imine i njihove kokristale.

spoj	N=C/ Å	C−O/ Å	KPI/ %	Δ(KPI)*/ %
itfasal-@293	1,285(5)	1,348(5)	69,5	1,9
itfasal-@170	1,285(4)	1,352(4)	71,4	
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293	1,192(6)	1,342(7)	68,6	2,1
	1,260(8)	1,345(8)		
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	1,258(9)	1,341(8)	70,7	
	1,15(1)	1,35(1)		
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293	1,281(3)	1,347(3)	/	/
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	1,288(4)	1,349(4)	71,4	
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293	1,286(3)	1,346(4)	69,6	2,2
	1,290(4)	1,346(4)		
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	1,290(2)	1,350(2)	71,8	
	1,290(2)	1,348(2)		
itfaovan-@293	1,291(4)	1,345(3)	70,3	1,5
itfaovan-@170	1,296(3)	1,346(3)	71,8	
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293	1,287(4)	1,345(4)	68,9	2,0
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	1,294(3)	1,349(3)	70,9	
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293	1,289(4)	1,349(4)	69,4	2,4
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	1,295(2)	1,347(2)	71,8	
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293	1,292(4)	1,357(4)	/	/
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	1,290(3)	1,347(3)	/	

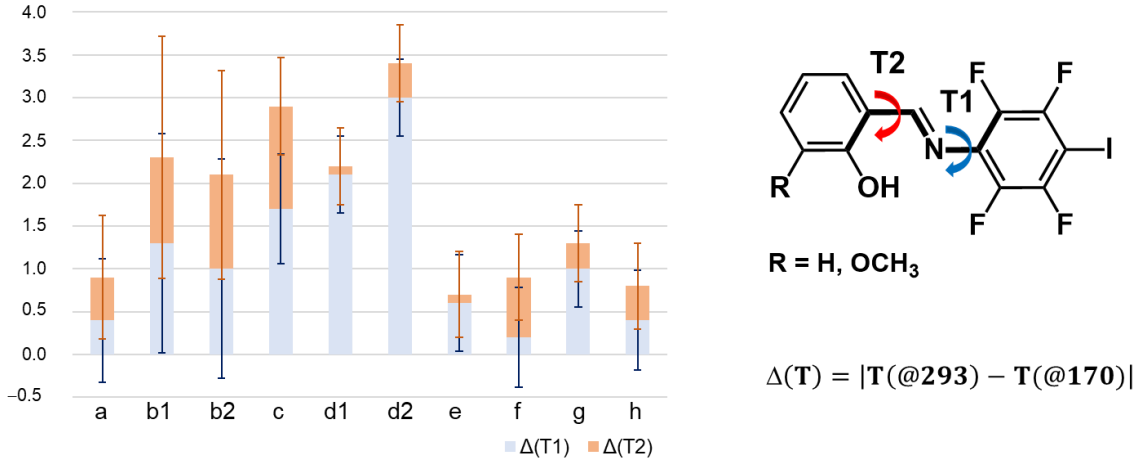
*Δ(KPI) = KPI(@170) – KPI(@293)

Nadalje, uspoređeni su torzijski kutevi imina s perhalogeniranom periferijom u čistim iminima te u kokristalima (tablica 16, slika 38). Promjene torzijskih kuteva oko imino skupine navode se kao uzrok termokromizma u literaturnim primjerima. Uspoređene su razlike između torzijskih kuteva T1 (torzije oko C–N veze) i T2 (torzije oko C–C veze) za sobnotemperaturne i niskotemperaturne kristalne strukture (tablica 16) te je uočeno da ne dolazi do statistički značajnih razlika u torzijskim kutevima. Stoga se može zaključiti da u istraživanim sustavima termokromizam vjerojatno nije posljedica promjene geometrije molekule imina.

Tablica 16. Torzijski kutevi T1 i T2 te njihove razlike za pripravljene imine i njihove kokristale. Za strukture s dvije simetrijski neekvivalentne torzije parovi podataka su istaknuti.

spoj	T1/ °	T2/ °	Δ(T1)*/ °	Δ(T2)*/ °
itfasal-@293	46,5(6)	2,8(6)	0,4(7)	0,5(7)
itfasal-@170	−46,1(4)	−2,3(4)		
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293	4,7(8)	−3(1)	1,3(10)	1,0(14)
	1,0(8)	1,9(7)		
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	6(1)	−4(1)	1,3(11)	1,1(12)
	2(1)	−3(1)		
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293	10,1(4)	−0,3(4)	0,6(12)	1,2(6)
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	8,4(5)	−1,5(4)		
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293	21,8(4)	−6,0(4)	0,45(10)	0,1(5)
	−19,2(4)	5,8(4)		
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	19,7(2)	−6,1(2)	0,4(4)	0,4(5)
	−22,2(2)	5,4(2)		
itfaovan-@293	18,8(4)	−5,9(4)	0,57(10)	0,1(5)
itfaovan-@170	19,4(4)	−6.0(3)		
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293	−3,2(5)	1.4(4)	0,6(7)	0,7(5)
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	3,0(3)	−2.1(3)		
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293	−4,5(4)	4,2(4)	0,5(3)	0,3(4)
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	5,5(2)	−4,5(2)		
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293	−5,4(5)	−1,1(4)	0,6(4)	0,4(5)
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	5,8(3)	0,7(3)		

*razlike u torzijama pri @293 i @170 računate su koristeći apsolutne vrijednosti torzijskih kuteva, jer predznak ovisi o postavu prostorne grupe

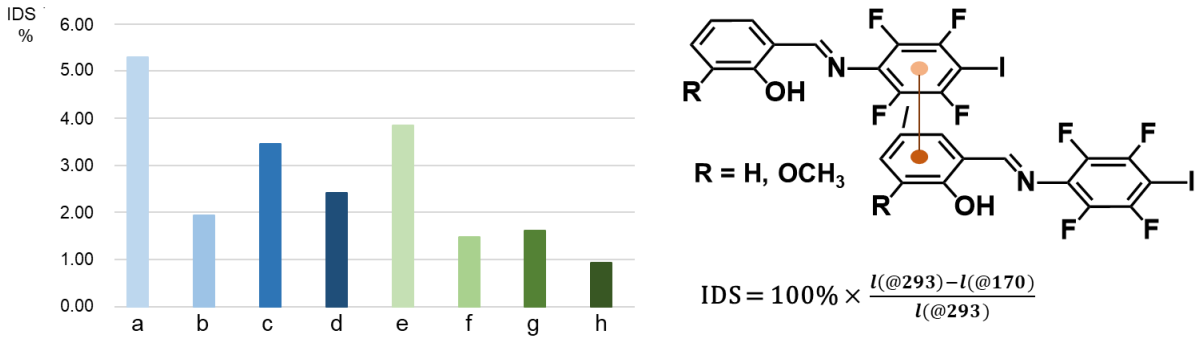


Slika 38. Razlike između simetrijski neekvivalentnih torzijskih kuteva T1 (Δ(T1)) i T2 (Δ(T2)) te njihove devijacije određene za molekule imina u: a) **itfasal**, b1,2) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), c) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), d1,2) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), e) **itfaovan**, f) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), g) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), h) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) pri 293 K i 170 K. Simetrijski neekvivalentne molekule imina u (**itfasal**)$_2$(**bpy**) i (**itfasal**)$_2$(**dabco**) označene su kao b1 i b2 ili d1 i d2. Torzijski kutevi T1 i T2 te formula za određivanje Δ(T) prikazane su na shemi desno.

Naposljetku, uspoređene su međucentroidne udaljenosti, *l*, i njihova relativna skraćenja, IDS, između perhalogeniranog anilinskog dijela i benzilidenskog dijela imina između dvaju susjednih slojeva u strukturama (tablica 17, slika 39). U svim strukturama, osim u **itfaovan** i (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), ostvarene su interakcije između ugljikovih atoma perhalogeniranog anilinskog i benzilidenskog dijela imina koje su kraće od sume van der Waalsovih radijusa. Zamijećeno je kako su međucentroidne udaljenosti, odnosno udaljenosti između slojeva u iminima i kokristalima, manje pri nižoj temperaturi, te da su relativna skraćenja tih udaljenosti značajna, u rasponu od 0,93 do 5,30 %.

Tablica 17. Međucentrodine udaljenosti (*l*) i skraćenja međucentroidnih udaljenosti (IDS) za pripravljene imine i njihove kokristale.

spoj	*l*/ Å	IDS/ %
itfasal-@293	3,831	5,30
itfasal-@170	3,628	
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293	3,769	1,94
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	3,696	
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293	3,847	3,46
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	3,714	
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293	3,935	2,41
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	3,84	
itfaovan-@293	4,862	3,85
itfaovan-@170	4,675	
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293	3,589	1,48
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	3,536	
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293	3,603	1,61
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	3,545	
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293	4,74	0,93
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	4,696	



Slika 39. Skraćenja međucentroidnih udaljenosti (IDS) određena za molekule imina u: a) **itfasal**, b) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), c) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), d) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), e) **itfaovan**, f) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), g) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), h) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Međucentroidna udaljenosti (*l*) i formula za određivanje IDS prikazane su na shemi desno.

Usporedbom gorenavedenih parametara u kristalnim strukturama imina i njihovih kokristala određenih pri 293 K i 170 K, uočava se da u istraživanim sustavima ne dolazi do značajnih promjena duljina veza, indeksa pakiranja niti torzijskih kuteva. Jedina značajna promjena odnosi se na razliku u udaljenosti između molekula imina u susjednim slojevima. Na temelju ovih rezultata, nije jednoznačno određen strukturni uzrok termokromizma navedenih sustava.

4.2.4. Termička analiza imina s perhalogeniranom periferijom i njihovih kokristala

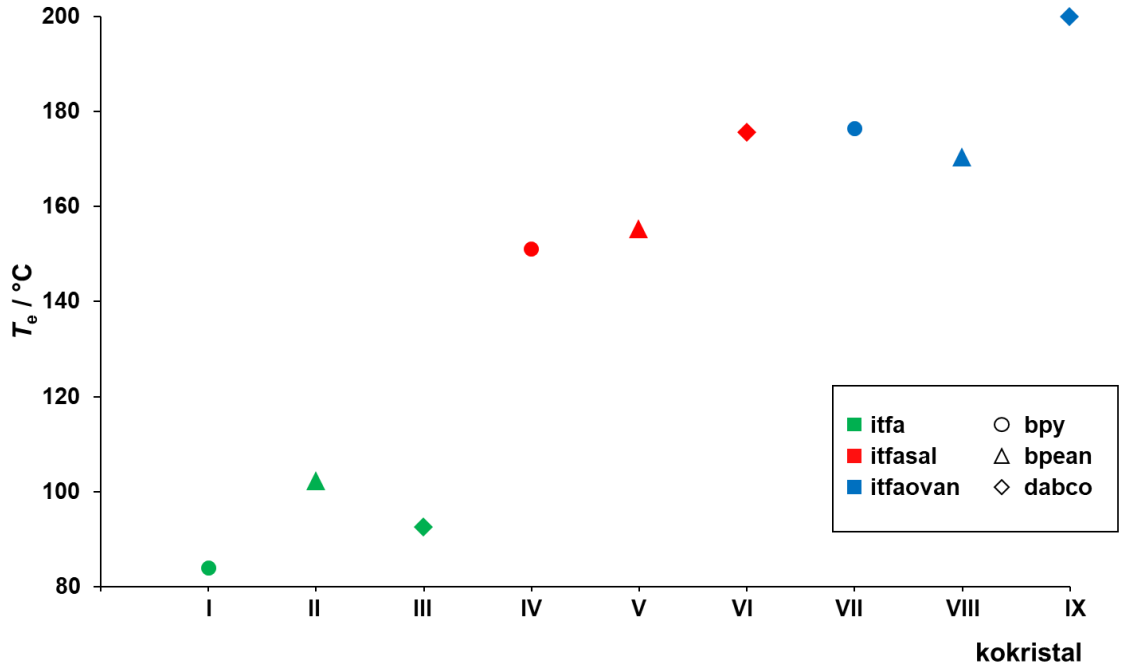
Iz rezultata TGA i DSC vidljivo je da se svi priređeni imini i kokristali raspadaju u jednom ili dva koraka, čemu prethodi oštri endotermni minimum koji odgovara taljenju. Temperature početka signala taljenja imina, akceptora i kokristala prikazane su u tablici 18. Kokristali se tale pri temperaturama višima od odgovarajućih donora i akceptora, što ukazuje na stabilizaciju koformera putem kokristalizacije.

Tablica 18. Temperatura početka signala taljenja u DSC krivuljama (T_e) imina s perhalogeniranom periferijom, ditopičnih akceptora i kokristala.

spoj	T_e / °C
itfasal	133,2
itfaovan	155,4
bpy	109,4
bpean	110,7
dabco	77,5
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)	151,1
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)	155,3
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)	175,5
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)	176,4
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)	170,3
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)	199,9

Usporede li se tališta analognih kokristala izvedenih iz **itfasal**, odnosno **itfaovan**, vidljivo je da su tališta kokristala izvedenih iz **itfaovan** viša, što može biti posljedica većeg broja ostvarenih međumolekulskih interakcija. Usporedbom s literaturno poznatim kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi koji su izvedeni iz **sal** ili **ovan** kao akceptorima halogenske veze, kokristali pripremljeni u sklopu ovog rada imaju značajno viša tališta.

Dodatno, usporede li se tališta kokristala izvedenih iz **itfasal** i **itfaovan** s talištima kokristala (**itfa**)$_2$(**bpy**), (**itfa**)$_2$(**bpean**) i (**itfa**)$_2$(**dabco**), uočava se da su tališta kokristala imina s perhalogeniranom periferijom viša od tališta kokristala izvedenih iz **itfa** (slika 40). Viša tališta ukazuju na to da su pripremljeni kokristali termički stabilni te da su imini izvedeni iz **itfa** potencijalno jaki donori halogenske veze.



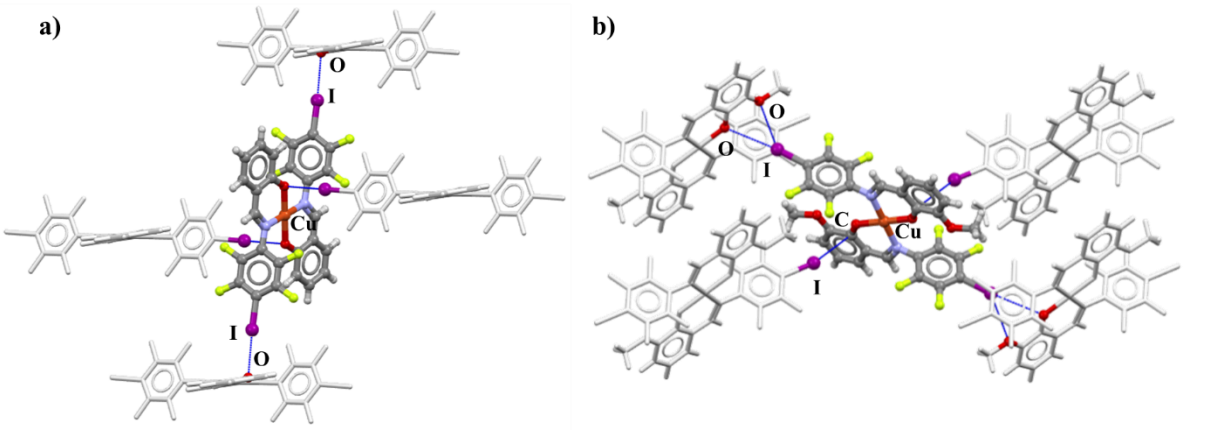
Slika 40. Grafički prikaz temperatura početka signala taljenja u DSC krivuljama (T_e) za kokristale **itfa** (I–III), **itfasal** (IV–VI) i **itfaovan** (VII–IX) s **bpy**, **bpean** i **dabco** u stehiometrijskom omjeru 2:1.

4.3. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom i njihovi višekomponentni kristali

4.3.1. Koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom

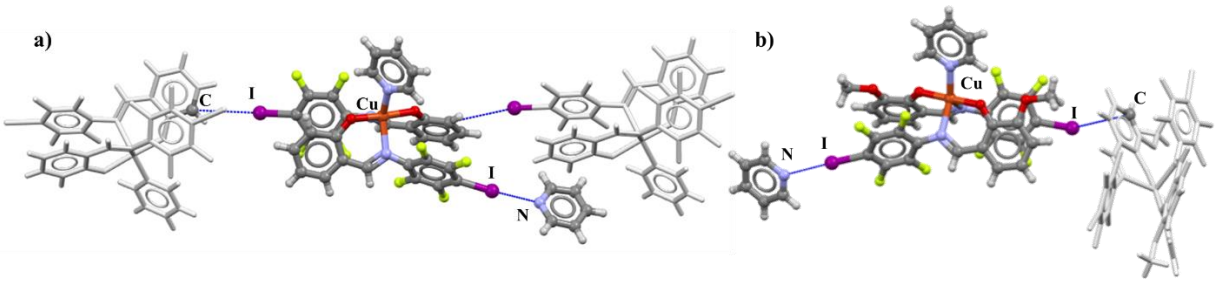
Pripravljeni su koordinacijski spojevi bakra(II) s perhalogeniranom periferijom koji su korišteni kao donori halogenske veze u višekomponentnim kristalima. Za njihovu sintezu korišteni su *N*,*O* kelatirajući ligandi, prethodno opisani imini **itfasal** i **itfaovan** koji imaju 2-hidroksilbenzilidenski fragment, odnosno hidroksilnu skupinu u alfa položaju. Pripravljeni su koordinacijski nezasićeni spojevi s tetrakoordiniranim i pentakoordiniranim ionom bakra(II). Priprava koordinacijski zasićenog spoja s heksakoordiniranim ionom bakra(II) nije ostvarena zbog steričkog utjecaja iminskih liganada.

Koordinacijski spojevi s tetrakoordiniranim ionom bakra(II), Cu(**itfasal**)$_2$ i solvat [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH), uspješno su pripravljeni sintezom iz etanola i mehanokemijskom sintezom koristeći bakrov(II) acetat monohidrat i odgovarajući imin. Spoj Cu(**itfaovan**)$_2$ koji se koristio za sintezu kokristala pripravljen je desolvatacijom [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH). Strukturnom analizom kristala Cu(**itfasal**)$_2$ (slika 41a) utvrđeno je da su molekule povezane halogenskim vezama I···O (d(I1···O1) = 2,907(1) Å, *R.S.* = 17,9 %, φ(C11–I1···O1) = 175,95(6)°) u dvodimenzijsku mrežu u ravnini *bc* te se dalje kontaktima C–H···F povezuje u tri dimenzije. U asimetričnoj jedinici Cu(**itfaovan**)$_2$ nalaze se dvije simetrijski neekvivalentne polovice metaloorganske jedinke. Jedinke se međusobno povezuju asimetričnim bifurkiranim halogenskim vezama I···O (slika 41b) između atoma joda jedne simetrijski neekvivalentne jedinice i atoma kisika hidroksilne (d(I1···O3) = 3,519(2) Å, *R.S.* = 0,6 %, φ(C11–I1···O3) = 173,1(1)°), odnosno metoksi skupine (d(I1···O4) = 3,352(2) Å, *R.S.* = 5,3 %, φ(C11–I1···O4) = 138,3(1)°) druge jedinice tvoreći cik-cak lance. Takvi lanci međusobno su povezani u dvodimenzijske mreže halogenskim vezama I···C(π) (d(I2···C2) = 3,580(3) Å, *R.S.* = 6,0 %, φ(C25–I2···C2) = 155,6(1)°).



Slika 41. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u koordinacijskim spojevima: a) Cu(**itfasal**)$_2$ i b) Cu(**itfaovan**)$_2$.

Metaloorganske građevne jedinice s pentakoordiniranim ionom bakra(II) pripravljene su u obliku solvata piridina, [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**). Piridin je odabran kao jednostavna, sterički povoljna baza koja će zauzeti peto koordinacijsko mjesto bakra, a da na sebi ne nosi dodatne akceptorske skupine kojima pri kokristalizaciji može biti u kompeticiji s **bpy**, **bpean** i **dabco** pri ostvarivanju halogenske veze. Navedeni solvati pripravljeni su mehanokemijskom sintezom pri čemu se pokazalo da neovisno o broju dodanih ekvivalenata piridina (1 eq. – 4 eq.) nastaje spoj u kojem jedna molekula piridina zauzima peto koordinacijsko mjesto, dok je druga u međumolekulskoj interakciji s metaloorganskom jedinkom. Strukturnom analizom oba solvata (slika 42) utvrđeno je da su molekule povezane halogenskim vezama I···N$_{py}$ (d(I2···C16) = 3,788(4) Å, *R.S.* = 0,6 %, φ(C24–I2···C16) = 169,7(1)° za [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i d(I2···N4) = 2,830(6) Å, *R.S.* = 23,5 %, φ(C25–I2···N4) = 174,3(2)° za [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)) i I···C(π) (d(I1···N4) = 2,813(4) Å, *R.S.* = 24,0 %, φ(C11–I1···N4) = 175,8(1)° za [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i d(I1···C18) = 3,619(6) Å, *R.S.* = 5,0 %, φ(C11–I1···C18) = 143,9(2)° za [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)). Kombinacijom navedenih halogenskih veza nastaju dvodimenzijske mreže.



Slika 42. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u solvatima: a) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i b) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)

4.3.2. Kokristali koordinacijskih spojeva bakra(II) s perhalogeniranom periferijom

U prethodnim poglavljima pokazano je kako su **itfa**, **itfasal** i **itfaovan** dobri donori halogenske veze u kokristalima te da pouzdano ostvaruju sinton I···N s ditopičnim akceptorima **bpy**, **bpean** i **dabco**. Korištenjem **itfasal** i **itfaovan** kao *N,O* kelatirajućih liganada za pripravu koordinacijskih spojeva bakra(II) uveden je perhalogenirani fragment u njihovu strukturu. Kako bi se sustavno istražila strategija dizajna metaloorganskih kokristala u kojima su kelatirajući ligandi modificirani tako da budu donori halogenske veze, pripravljeni su kokristali koordinacijskih spojeva bakra(II) s odabranim akceptorima.

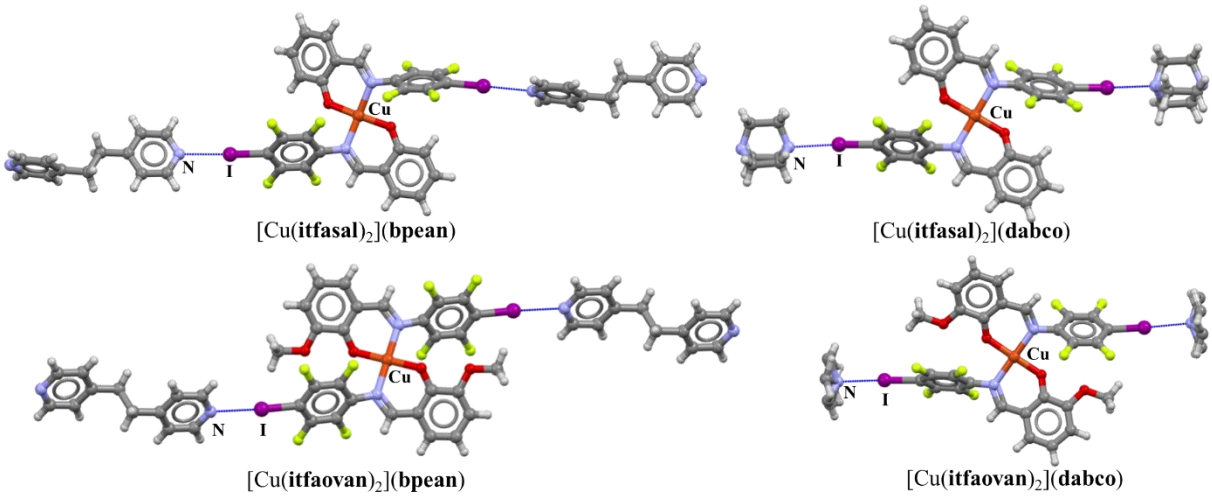
S obzirom na složenost priprave metaloorganskih kokristala, sinteza ovdje opisanih sustava pokazala se izazovnijom od priprave kokristala opisanih u poglavljima 4.1 i 4.2. Kristalizacijom iz otopine pripravljeno je 12 kokristala kojima je određena kristalna i molekulska struktura metodom SCXRD, dok je mehanokemijskom sintezom uspješno pripravljeno devet kokristala te jedna nova kristalna faza. Tijekom dizajna eksperimenata, cilj je bio pripraviti kokristale u kojima će koordinacijski spojevi bakra(II) biti ditopični donori halogenske veze te će s ditopičnim akceptorima **bpy**, **bpean** i **dabco** tvoriti supramolekulske lance temeljene na sintonu halogenske veze I···N. Dodatno, cilj je bio istražiti utjecaj različite molekulske geometrije koordinacijskog spoja (metaloorganske jedinke s tetra- i pentakoordiniranim ionom bakra(II)) na supramolekulsku arhitekturu kokristala.

*4.3.2.1. Kokristali izvedeni iz Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$*

Kokristalizacija Cu(**itafsal**)$_2$ odnosno Cu(**itfaovan**)$_2$ s **bpean** i **dabco** iz otopine rezultirala je nastankom četiriju očekivanih kokristala: [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**), [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**), [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) i [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**). U navedenim kokristalima metaloorganske jedinice s tetrakoordiniranim ionom bakra(II) su donori halogenske veze (slika 43). Kokristalizacijom s **bpy** nastali su neočekivani produkti [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ u kojima su donori halogenske veze dinuklearne tetratopične metaloorganske jedinke s pentakoordiniranim ionom bakra(II) (slika 44). Dodatno, pripravljen je i kokristal [Cu(**bpean**)(**itfaovan**)$_2$][Cu(**itfaovan**)$_2$] u kojem metaloorganske jedinice s tetra- i pentakoordiniranim metalnim centrom imaju ulogu i akceptora i donora halogenske veze (slika 44). Kokristali [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**), [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**), [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ uspješno su pripravljeni i mehanokemijskom sintezom (tablica 19).

Tablica 19. Pregled rezultata pokusa mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva s tetrakoordiniranim ionom bakra(II) i ditopičnih akceptora.

D	**A**	***n* (D) : *n* (A)**	**ishod**
Cu(**itfasal**)$_2$	**bpy**	1:1	smjesa reaktanata
		2:3	smjesa reaktanata
	bpean	1:1	[Cu(**itfasal**)$_2$)](**bpean**)
	dabco	1:1	[Cu(**itfasal**)$_2$)](**dabco**)
Cu(**itfaovan**)$_2$	**bpy**	1:1	amorfna faza
		2:3	[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$
	bpean	1:1	[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)
	dabco	1:1	amorfna faza
		1:1*	amorfna faza



Slika 43. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u kokristalima Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$ s **bpean** i **dabco**.

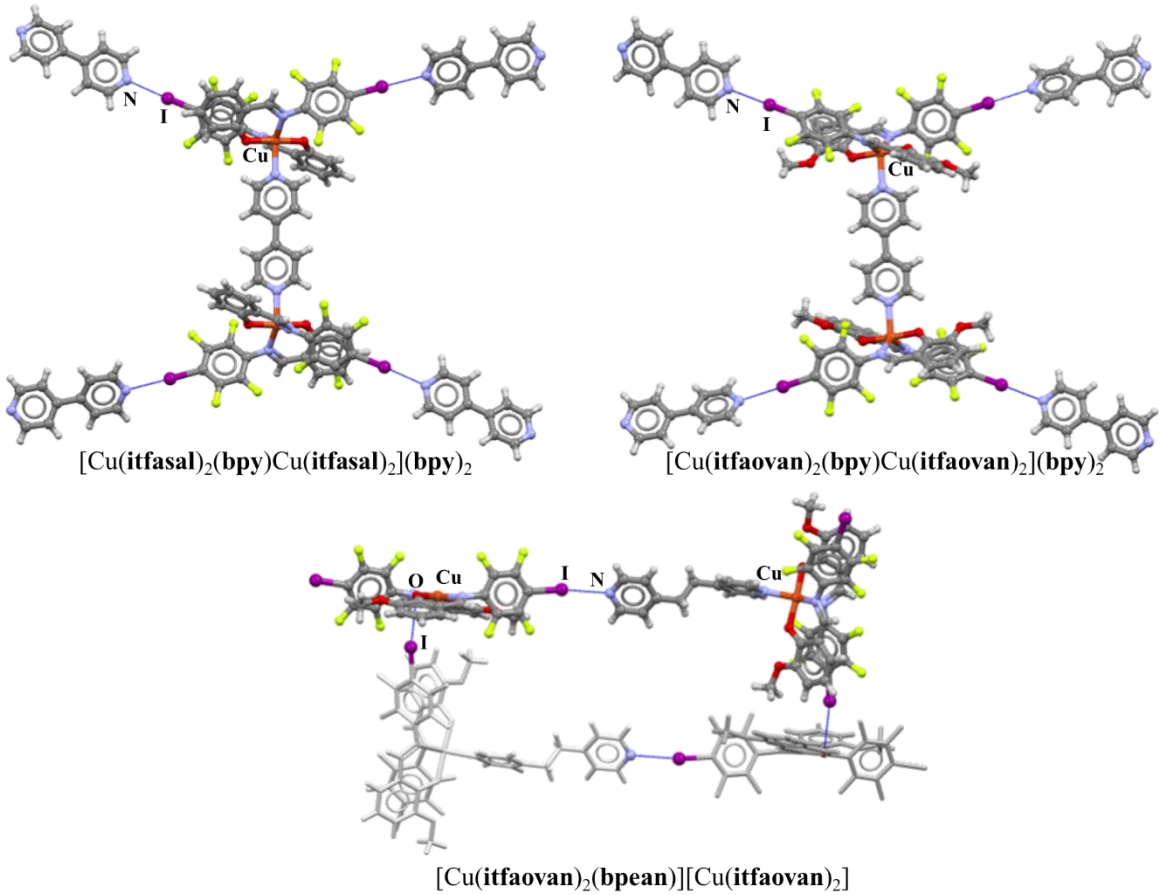
Kao što je prethodno spomenuto, Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$ koordinacijski su nezasićeni spojevi. Prilikom ispitivanja mogućnosti kokristalizacije s odabranim bazama, pokazano je kako može doći i do koordinacije baze na peto koordinacijsko mjesto. Kako bi se **bpy**, **bpean** i **dabco** usporedili prema preferenciji koordinacije naspram sudjelovanja u međumolekulskim interakcijama, u bazi CSD pretraženi su unosi koji sadrže metal prve prijelazne serije i molekulu dušikove baze kao: I) ligand, II) koformer te III) koformer koji je akceptor halogenske veze I···N. Rezultati su prikazani u tablici 20.

Tablica 20. Broj unosa u bazi CSD koji sadrže metal prve prijelazne serije i dušikovu bazu **bpy**, **bpean** ili **dabco** kao ligand, koformer ili kao koformer koji je akceptor halogenske veze I···N.

dušikova baza	ligand	koformer	akceptor XB
bpy	6004	1143	132
bpean	932	425	40
dabco	833	281	60

Iz omjera broja unosa s koordiniranom i slobodnom molekulom, može se zaključiti da sve odabrane dušikove baze češće korištene kao ligandi koordinirani na metalni centar nego što su izučavani kao koformeri u višekomponentnim sustavima. U sklopu ovoga rada pripravljeni su kokristali u kojima dušikove baze većinom imaju ulogu koformera – akceptora halogenske veze, međutim **bpy** i **bpean** imaju ulogu i kao ligandi u metaloorganskim građevnim jedinicama kokristala [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$, [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] (slika 44). U strukturama

[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ dva metalna centra premoštena su preko liganda **bpy**. Takve metaloorganske jedinke su dinuklearni tetratopični donori halogenske veze koji s nekoordiniranim molekulama **bpy** ostvaruju halogenske veze I···N. Dodatno, u slučaju kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] molekula **bpean** ima dvostruku ulogu, jedan kraj molekule je koordiniran na ion bakra(II), a drugi kraj je akceptor halogenske veze I···N. Jedini poznati literaturni primjer u kojem jedna od odabranih baza ima istu dvostruku ulogu je dinuklearni kompleks bakra(II) izveden iz 3-jodbenzojeve kiseline i **dabco**. Može se utvrditi da pripravljeni koordinacijski spojevi podržavaju oba uobičajena načina ugradnje dušikovih baza u strukturu, bilo koordinacijom ili u obliku akceptora halogenske veze, te je opažen i dvostruki način ugradnje. Ta činjenica potvrđuje koordinacijsku i strukturnu fleksibilnost pripravljenih donora halogenske veze.



Slika 44. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u kokristalima [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$, [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$].

U svim pripravljenim kokristalima, molekule donora i akceptora povezane su halogenskim vezama I···N. Dodatno, u kokristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] se molekule povezuju i halogenskom vezom I···O. Analizom parametara halogenskih veza (tablica 21) utvrđeno je kako su ostvarene interakcije visokih relativnih skraćenja i izrazito usmjerene. Udaljenosti između dušika i joda su između 16,0% i 26,3% kraće od sume van der Waalsovih radijusa atoma u interakciji. Kutevi halogenskih veza u rasponu su od 165° do 179°. Strukture s **dabco** kao akceptorom imaju najkraće halogenske veze, dok struktura s koordiniranim **bpean** ima najdužu (ali i dalje usmjerenu) halogensku vezu.

Tablica 21. Parametri halogenske veze u kokristalima izvedenima iz koordinacijskih spojeva s tetrakoordiniranim ionom bakra(II) s ditopičnim akceptorima.

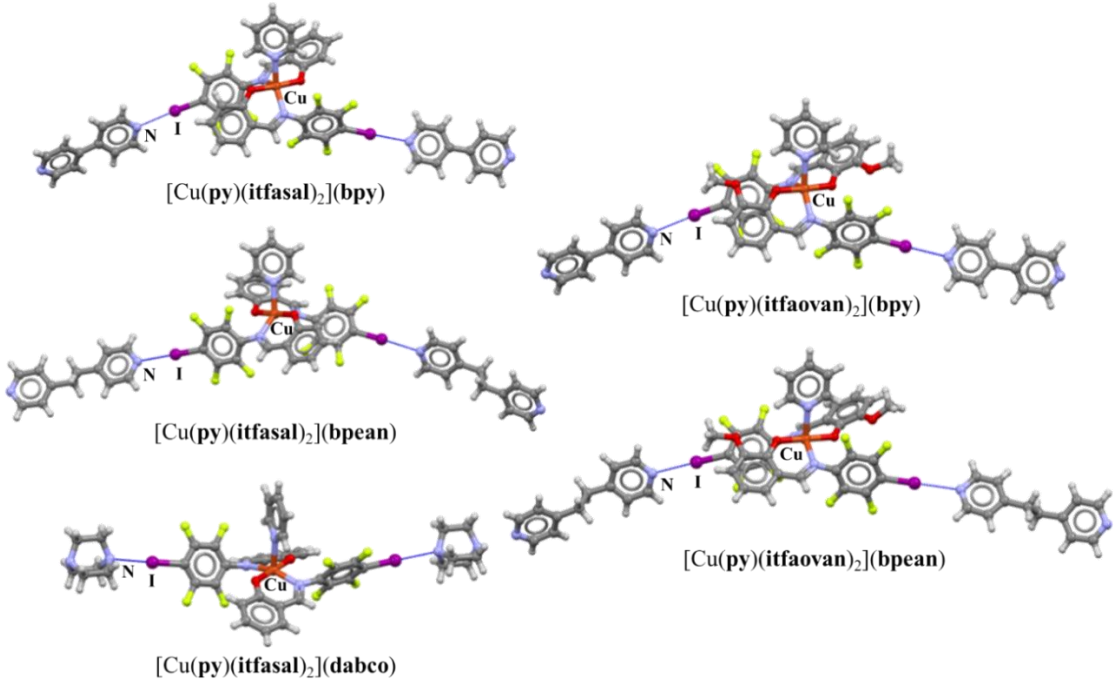
kokristal	XB	*d*(XB) / Å	*R.S.* /%	*φ*(XB) / °
[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$	I1···N5	2,855(8)	19,1	179,1(3)
	I2···N4	2,77(1)	21,5	176,2(4)
[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	I1···N3	2,766(3)	21,6	178,89(7)
	I2···N4	2,814(3)	20,3	178,00(8)
[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	I1···N3	2,696(2)	23,6	176,01(8)
	I2···N4	2,719(2)	23,0	174,66(7)
	I3···N7	2,704(2)	23,4	176,68(7)
	I4···N8	2,737(2)	22,5	176,47(7)
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$	I1···N4	2,810(4)	20,4	177,1(2)
	I2···N5	2,856(3)	19,1	179,0(1)
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	I1···N2	2,811(3)	20,4	177,2(1)
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	I3···N4	2,728(2)	16,0	168,9(4)
	I1···O5	2,97(1)	9,4	165,4(5)
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)	I1···N2	2,728(2)	26,3	177,56(7)

*4.3.2.2. Kokristali izvedeni iz [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)*

Prilikom priprave kokristala s pentakoordiniranim metaloorganskim jedinkama kristalizacijom iz otopine i mehanokemijskom sintezom (tablica 22) uspješno su pripravljeni: [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**), [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**), [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**), [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**) i [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**). Dodatno, mljevenjem [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) s **dabco** nastala je nova kristalna faza za koju nije uspješno pripravljen jedinični kristal. Navedeni produkti uspješno su pripravljeni korištenjem [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**), odnosno [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) kao polaznih spojeva, ali i korištenjem Cu(**itfasal**)$_2$, odnosno Cu(**itfaovan**)$_2$ uz dodatak četiri ekvivalenta piridina i odgovarajućeg akceptora.

Tablica 22. Pregled rezultata pokusa mehanokemijske sinteze kokristala koordinacijskih spojeva s pentakoordiniranim ionom bakra(II) i ditopičnih akceptora.

D	A	*n* (D) : *n* (A)	ishod
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)	**bpy**	1:1	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)
	bpean	1:1	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)
	dabco	1:1	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)	**bpy**	1:1	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)
	bpean	1:1	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)
	dabco	1:1	nepoznata kristalna faza



Slika 45. Prikaz povezivanja jedinki halogenskim vezama u kokristalima s građevnim jedinicama Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$ i Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$.

U svim kokristalima ostvaren je isti supramolekulski motiv, molekule su povezane u lance halogenskim vezama I···N pri čemu su metaloorganske jedinke ditopični donori (slika 45). Analizom parametara ostvarenih halogenskih veza (tablica 23) utvrđeno je kako su udaljenosti između dušika i joda između 17,2 % i 21,0 % kraće od sume van der Waalsovih radijusa atoma u interakciji te da su svi kutevi bliski linearnom, u rasponu od 174° do 179°. Ostvarene halogenske veze pokazuju sličan trend kao i kod kokristala izvedenih iz Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$, odlikuju se izrazitom usmjerenosti i visokim vrijednostima relativnog skraćenja. Struktura s **dabco** kao akceptorom ima halogenske veze najvišeg relativnog skraćenja.

Tablica 23. Parametri halogenske veze u kokristalima izvedenima iz koordinacijskih spojeva s pentakoordiniranim ionom bakra(II) s ditopičnim akceptorima.

kokristal	XB	*d*(XB) / Å	*R.S.* /%	*φ*(XB) / °
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)	I1···N5	2,852(2)	19,2	178,7(1)
	I2···N4	2,848(3)	19,3	177,2(1)
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	I1···N5	2,850(4)	19,3	179,0(1)
	I2···N4	2,826(4)	19,9	173,6(2)
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	I1···N4	2,790(3)	21,0	176,18(8)
	I2···N5	2,801(3)	20,7	175,84(8)
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	I1···N5	2,874(4)	18,6	178,3(2)
	I2···N4	2,824(5)	20,0	176,6(2)
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	I1···N5	2,923(3)	17,2	178,1(1)
	I2···N4	2,872(4)	18,6	177,4(1)

4.3.3. Utjecaj koordinacije iona bakra(II) na supramolekulsku arhitekturu kokristala

Koordinacijsko okruženje iona bakra(II) utječe na cjelokupnu geometriju donora, odnosno prostorni raspored donorskih skupina, pa posljedično utječe i na pakiranje molekula u kristalu. Kako bi se utvrdila ovisnost opažene geometrije i ostvarenih supramolekulskih arhitektura, razmatrani su koordinacijski broj iona bakra(II) i njegova koordinacijska geometrija te kut između donorskih skupina.

Kako bi se precizno utvrdila koordinacijska geometrija pripravljenih spojeva i njihovih kokristala, određena je kontinuirana mjera oblika prve koordinacijske sfere (CShM).[204–207] CShM je mjera odstupanja koordinacijskog poliedra oko iona metala od pravilnog poliedra invarijantna na rotaciju i skaliranje. Izračunom te mjere za odabrani koordinacijski spoj, te za sve primjerene pravilne poliedre, moguće je precizno odrediti kojom idealiziranom geometrijom se najbolje može opisati koordinacija iona metala. Za odabrani skup spojeva i njihovih kokristala navedenih u tablici 24, koordinacijska geometrija tetrakoordiniranog iona bakra(II) je kvadratna (D_{4h}, KB = 4), dok je za pentakoordinirani ion bakra(II) trigonsko bipiramidalna (D_{3h}, KB = 5) s rezidualom od 0,14% (gotovo idealna geometrija) do 6,09% (značajno odstupanje geometrije od idealnog poliedra).

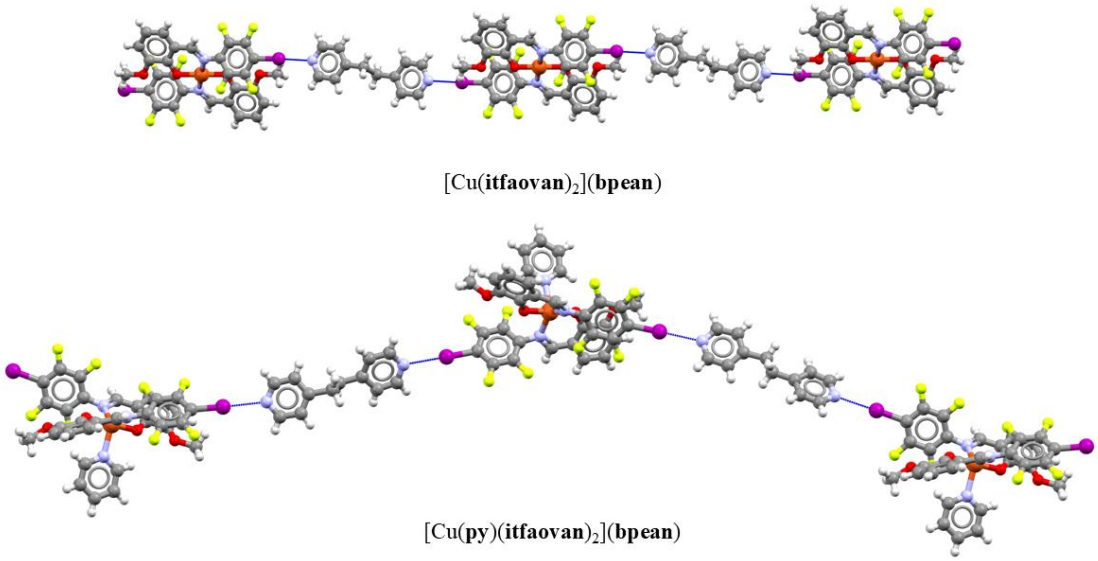
Tablica 24. Koordinacijski broj (KB), kontinuirana mjera oblika prve koordinacijske sfere (CShM) i kut između donorskih skupina određeni za metaloorganske građevne jedinice koordinacijskih spojeva bakra(II) i njihovih višekomponentnih kristala.

spoj	KB	CShM / %	∠ (I–C···C–I)* / °
Cu(**itfasal**)$_2$	4	0,14	180,0
[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$	5	1,51	142,3
[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	4	5,57	162,1
[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	4	0,57	161,7
Cu(**itfaovan**)$_2$	4	0,98	180,0
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$	5	0,98	141,4
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	4	0,55	180,0
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	4	0,40	167,4
	5	2,05	157,3
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)	4	0,74	162,5
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)	5	2,99	157,3
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)	5	3,05	142,7
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	5	6,09	154,0
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	5	2,28	163,7

[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)	5	2,99	154,9
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	5	1,92	141,1
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	5	2,31	155,4

Ovisno o tome je li metalni centar tetra- ili pentakoordiniran, donorske skupine C–I perhalogeniranih iminskih fragmenata nalaze se pod različitim kutem* (tablica 24) što posljedično može utjecati na oblik lanaca temeljenih na halogenskoj vezi. Pronađeno je da kvadratne metaloorganske jedinice imaju gotovo kolinearna donorska mjesta (kut I–C···C–I = 171±10°), dok je kod trigonsko bipiramidalnih jedinica kut značajno manji (151±9°).

Kako bi se usporedio utjecaj koordinacije iona bakra(II) na supramolekulsku arhitekturu kokristala, promotren je skup kokristala u kojima su ostvareni supramolekulski lanci temeljeni na halogenskim vezama I···N. U kokristalima s tetrakoordiniranim ionom bakra(II) ostvareni su ravni lanci temeljeni na halogenskim vezama, odnosno lanci čija translacijska simetrija uključuje jednu molekulu akceptora i jednu molekulu donora (slika 46). U kokristalima s pentakoordiniranom metaloorganskom jedinicom nastaju *cik-cak* lanci koji su posljedica nekolinearnih donorskih skupina halogenske veze te vijčane rotacije molekula koordinacijskog spoja i akceptora u skladu sa simetrijom prostorne grupe $P2_1/c$. Opaženi *cik-cak* lanci stoga u ponavljajućem motivu sadrže po dvije molekule donora i akceptora (slika 46).



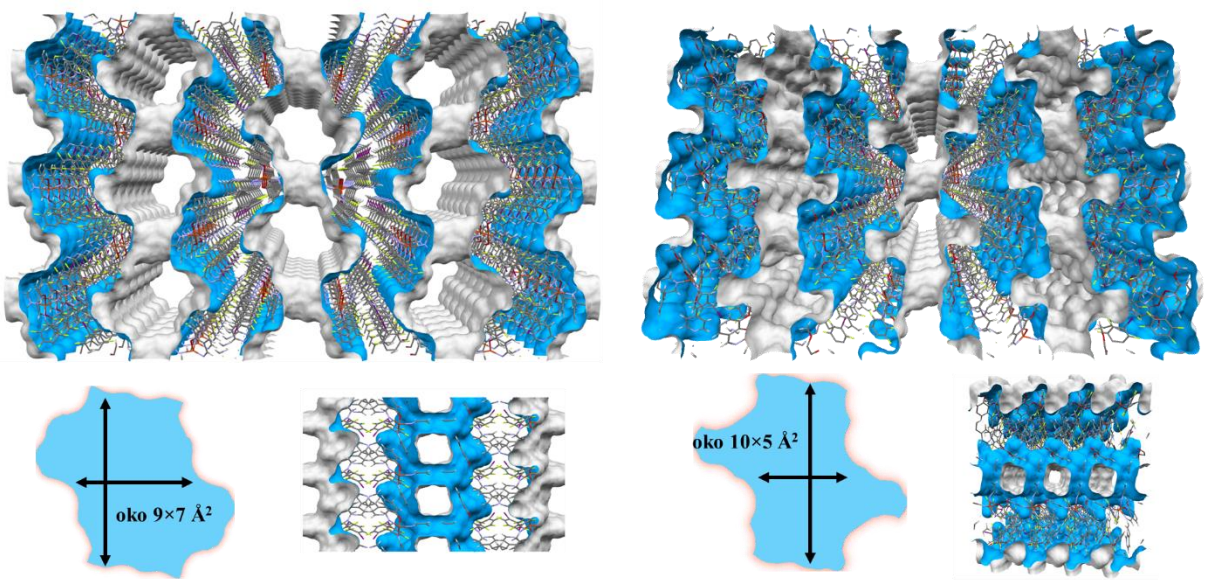
Slika 46. Prikaz ravnih ([Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)) i cik-cak ([Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)) supramolekulskih lanaca temeljenih na halogenskim vezama u odabranim kokristalima.

*kut između pravaca na kojima leže kovalentne veze C–I

U kokristalima s ravnim lancima, lanci se pakiraju u slojeve, a slojevi duž treće dimenzije dominantno preko interakcija C–H···F ostvarenih između benzilidenskog i perhalogeniranog prstena koordinacijskog spoja ili između odgovarajućeg akceptora i metaloorganske jedinke. Kod kokristala s pentakoordiniranim metalnim centrom, interakcije između lanaca kojima se oni pakiraju u slojeve i duž treće dimenzije ostvaruju se dominantno preko molekule piridina koja sudjeluje u interakcijama C–H···F i C–H···N.

Udaljenosti između iona metala unutar supramolekulskih lanaca slične su za skupove struktura s istim koformerom. Tako za kokristale s **bpy** je ta udaljenost oko 27 Å, s **bpean** oko 29 Å, a s **dabco** oko 23 Å. Najkraće udaljenosti metalnih centara van smjera lanca su nešto šarolikije, ali su i donekle povezane s veličinama molekula donora i akceptora. Nisu primjećene jake korelacije između geometrijskih parametara donora i opisanih udaljenosti iona bakra(II), već su one ponajviše definirane izborom akceptora. Stoga, može se zaključiti da je koordinacijska i periferna geometrija koordinacijskih spojeva dovoljno fleksibilna da se u svim kokristalima pronalazi načelno ista arhitektura pakiranih supramolekulskih lanaca.

Iznimka u ostvarivanju supramolekulskih lanaca temeljenih na halogenskoj vezi su kokristali [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$, [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]. U strukturama [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ temeljem halogenskih veza I···N nastaju slojevi koja se slabijim interakcijama slaže u supramolekulsku metaloorgansku mrežu s udjelima šupljina od 40% i 35%. U oba slučaja šupljine tvore mrežu beskonačnih kanala koji se prostiru duž kristalografskih osi *a* i c, a dimenzije najmanjeg presjeka pora iznose oko 9×7 Å^2 u slučaju [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ te 10×5 Å^2 u slučaju **itfaovan** analoga (slika 47). U strukturama su šupljine ispunjene neuređenim molekulama toluena. Ove dvije strukture pokazuju mogućnost priprave i potencijalnog dizajna poroznih supramolekulskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi, a koji sadrže koordinacijske spojeve bakra(II) kao donore halogenske veze. U kokristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] se metaloorganske podjedinice povezuju halogenskim vezama I···N i I···O u supramolekulske tetramere prikazane na slici 44. Takvi tetrameri se kontaktima C–H···F povezuju u dvije, odnosno tri dimenzije.



[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$

Slika 47. Prikaz kanala duž kristalografskih osi *a* i *c* u kokristalima [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ i [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$.

4.3.4. Energije međumolekulskih interakcija i termička stabilnost kokristala koordinacijskih spojeva bakra(II) s perhalogeniranom periferijom

Za kokristale u kojima nije prisutan visok udio šupljina, njih deset, provedena su kvantno-kemijska računalna istraživanja. Određene su energije nastanka kokristala te energije halogenskih veza. Provedeni su periodički DFT računi s PBE baznim funkcijama i Grimme D3 semiempirijskim korekcijama za kokristale, donore i akceptore (tablica 25). Energije nastajanja svih kokristala iz polaznih komponenata su negativne.

Temeljem ovih rezultata, pokazano je da kokristali u kojima je bakar(II) pentakoordiniran stabilniji od onih u kojima je tetrakoordiniran te da su kokristali s koordinacijskim spojevima bakra(II) izvedenima iz imina **itfaovan** stabilniji od onih izvedenih iz **itfasal**. Kokristal [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$], ujedno i najsloženiji, najmanje je stabilan od ovdje analiziranih kokristala. Valja istaknuti kako su energije nastajanja ovih metaloorganskih kokristala značajno negativnije od energija nastajanja kokristala perhalogenirnih amina **itfa** i **btfa** s akceptorima **bpy**, **bpean** i **dabco**.

Tablica 25. Izračunate energije nastajanja (E_f) kokristala.

kokristal	E_f / kJ mol^{-1}
[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	−46,08
[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	−44,43
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	−54,85
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)	−49,79
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)	−46,81
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	−60,81
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	−90,57
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	−68,76
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	−73,57
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	−23,11

Kako bi se dobio uvid u jačinu ostvarenih dominantnih međumolekulskih interakcija, određene su energije halogenskih veza u u heteromolekulskim nekovalentno vezanim dimerima (tablica 26). U kokristalima s koordinacijskim spojevima u kojima je metalni centar tetrakoordiniran (Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$) ostvarene su značajno jače halogenske veze nego u onima s pentakoordiniranim ionom bakra(II). Halogenske veze u kokristalu [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**) ističu se kao najjače (48,96 do 50,15 kJ mol^{-1}). U kokristalima s koordinacijskim spojevima

izvedenima iz **itfasal** ostvarene su jače halogenske veze nego u onima izvedenima iz **itfaovan**. Usporedbom jačine halogenske veze ovisno o korištenom akceptoru, uočava se kako su najjače halogenske veze ostvarene u kokristalima s **dabco**, koji je ujedno i najjača korištena dušikova baza. Jačine halogenskih veza u kokristalima izvedenima iz **bpy** i **bpean** su približno bliskih vrijednosti. Najslabija halogenska veza, jačine 23,54 kJ mol^{-1}, ostvarena je u kokristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]. Vrijednosti energija halogenskih veza u dobroj su korelaciji s njihovim relativnim skraćenjima.

Tablica 26. Energije halogenskih (E_{XB}) veza u heteromolekulskim nekovalentno vezanim dimerima korištenima u računanju energije interakcija iz optimizirane geometrije kokristala.

kokristal	XB	E_{XB} / kJ mol^{-1}
[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	I1···N3	38,72
[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	I1···N3	49,76
	I2···N4	48,96
	I3···N7	50,15
	I4···N8	49,97
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	I1···N2	39,10
[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)	I1···N5	48,12
	I3···N7	48,06
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)	I1···N5	33,95
	I2···N4	34,58
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	I1···N5	36,58
	I2···N4	35,70
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	I1···N4	33,95
	I2···N5	47,65
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	I1···N5	32,38
	I2···N4	33,75
[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	I1···N5	33,19
	I2···N4	36,55
[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	I3···N4	23,54

Termička stabilnost korištenih koordinacijskih spojeva, solvata i njihovih kokristala ispitana je pomoću TGA (tablica 27). Ishodni tetrakoordinirani koordinacijski spojevi približno su jednako termički stabilni i raspadaju se u dva jasno razlučena koraka. Solvati i kokristali većinom se raspadaju u tri koraka, uz iznimku [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] koji se raspada u dva koraka. Termički najstabilniji kokristal je [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**), s raspadom koji

započinje pri 182,6 °C. Kokristali u kojima je bakar tetrakoordiniran u prosjeku su termički stabilniji od onih u kojima je metalni centar pentakoordiniran. Solvati s piridinom termički su najmanje stabilni od svih pripravljenih sustava, dok se kokristali s akceptorom **dabco** ističu kao termički najstabilniji. Kokristal [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$], u kojem su ostvarene najslabije halogenske veze i koji ima najvišu izračunatu energiju nastajanja, odlikuje se dobrom termičkom stabilnošću, s raspadom koji započinje pri 167,0 °C.

Tablica 27. Temperature pri kojima dolazi do termičkog raspada koordinacijskih spojeva bakra(II) i njihovih višekomponentnih kristala.

spoj	T_d / °C	spoj	T_d / °C
Cu(**itfasal**)$_2$	256,5	Cu(**itfaovan**)$_2$	257,8
[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$	129,5	[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$	125,2
[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	117,9	[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	118,1
		[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	167,0
[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	166,2	[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)	182,6
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)	57,5	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)	71,3
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)	102,6	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	99,3
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	111,3	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)	122,1
[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)	150,3		

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove disertacije pripravljeni su donori halogenske veze, perhalogenirani aromatski amin **itfa**, imini s perhalogeniranim ogrankom **itfasal** i **itfaovan**, koordinacijski spojevi s bakrom(II) s perhalogeniranim ogrankom Cu(**itfasal**)$_2$ i Cu(**itfaovan**)$_2$ te njihovi solvati [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) i [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**). Ispitana je mogućnost kokristalizacije perhalogeniranih aromatskih imina **itfa** i **btfa** s monotopičnim (**lut**, **dmap**, **akr**) i ditopičnim (**bpy**, **bpean**, **dabco**) akceptorima, dok je za ostale pripravljene donore ispitana mogućnost kokristalizacije s navedenim ditopičnim akceptorima. Mehanokemijskom sintezom pripravljeno je 37 novih kristalnih faza, dok su kristalizacijom iz otopine izolirana 43 jedinična kristala perhalogeniranih amina, imina, koordinacijskih spojeva bakra(II) i njihovih višekomponentnih sustava, kojima je riješena struktura metodom SCXRD. Za odabrane faze izmjerena su termička svojstva metodama TGA i DSC. Za imine i njihove kokristale ispitana su termokromna svojstva i uspoređena s relevantnim temperaturno ovisnim strukturnim promjenama. Energije nastajanja kokristala i ostvarenih dominantnih međumolekulskih interakcija izračunate su za kokristale **itfa**/**btfa** s ditopičnim akceptorima te za odabrane metaloorganske sustave.

1. Perhalogenirani aromatski amini **btfa** i **itfa** ispitani su kao potencijalni bifunkcionalni donori halogenske i vodikove veze u kokristalima s akceptorima koji sadrže dušik. Pokazano je kako se u kokristalima s monotopičnim akceptorima dominantno ostvaruju vodikove veze ili vodikove i halogenske veze. U kokristalima s ditopičnim akceptorima pokazano je kako se **itfa** može koristiti kao pouzdan bifunkcionalni donor, dok je **btfa** poglavito donor vodikove veze u istraživanim sustavima. Utvrđeno je kako se ugađanje ostvarivanja vodikovih i/ili halogenskih veza može ostvariti kontrolom stehiometrije kokristala s ditopičnim akceptorima.

2. Pripravljeni su kokristali imina izvedenih iz **itfa** s ditopičnim akceptorima te je potvrđeno kako su **itfasal** i **itfaovan** pouzdani donori halogenske veze. U svim kokristalima nastaju supramolekulski trimeri temeljeni na halogenskoj vezi I···N. Imini i kokristali pokazuju termokromna svojstva, no nije utvrđena očita strukturna promjena koja bi se mogla pripisati

promjeni boje u ovisnosti o temperaturi, već dolazi do suptilnijih promjena supramolekulske arhitekture, konkretno u udaljenostima molekula imina između susjednih slojeva.

3. Uspješno su sintetizirani i okarakterizirani koordinacijski spojevi bakra(II) i imina s perhalogeniranom periferijom. Po prvi puta takvi koordinacijski spojevi sustavno su istraženi kao donori halogenske veze u kokristalima s akceptorima koji sadrže dušik. Utvrđeno je kako su oni pouzdani donori halogenske veze I···N, s relativnim skraćenjima i energijama veze usporedivima s onima u organskim kokristalima. S obzirom na njihova geometrijska svojstva, mogu služiti kao donori na prijelazu između rigidnih perhalogeniranih aromatskih donora i fleksibilnijih perhalogeniranih alkana. Nadalje, ustanovljeno je kako ih je moguće geometrijski modificirati tako da je ostvareni koordinacijski broj iona bakra 4 ili 5, čime se dobivaju približno kolinearni (za tetrakoordinirani ion bakra(II)), ili kosokutni ditopični, odnosno tetratopični donori (za pentakoordinirani ion bakra(II)). U dva slučaja pokazano je kako dušikova baza **bpy** može biti i ligand i akceptor halogenske veze tvoreći pritom porozne supramolekulske strukture s visokim udjelom šupljina. U slučaju kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$], **bpean** je istovremeno i ligand i akceptor, pri čemu se između dvije metaloorganske jedinice različitih koordinacija ostvaruju halogenske veze.

Rezultati ovog istraživanja potvrđuju kako se uvođenjem perhalogeniranog fragmenta u strukturu aromatskih amina, imina i koordinacijskih spojeva bakra(II) sustavno mogu pripraviti donori koji temeljem pouzdanog i održivog sintona halogenske veze I···N kokristaliziraju s odabranim akceptorima. Priprava novih donora halogenske veze, posebice koordinacijskih spojeva složenije molekulske građe, otvara cijeli niz mogućnosti za dizajn i sintezu kompleksnijih supramolekulskih sustava te ugađanje njihovih svojstava. Uzevši u obzir da koordinacijske spojeve s *o*-hidroksibenzilidenskim iminima tvore svi neradioaktivni metali periodnog sustava elemenata, brojne su mogućnosti priprave te ugađanja geometrije i svojstava metaloorganskih donora halogenske veze.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

kratica	ime spoja
acac	Acetilaceton
naap	*N*-(4-acetofenil)-2-oksi-1-naftaldimin
akr	Akridin
3amp	3-aminopiridin
dmab	4-*N*,*N*'-(dimetilamino)benzaldehid
dmap	4-*N*,*N*'-(dimetilamino)piridin
bzpy	2-benzoilpiridin
EtOH	Etanol
tfa	2,3,5,6-tetrafluoranilin
14tfbb	2,3,5,6-tetrafluor-1,4-dibrombenzen
btfa	2,3,5,6-tetrafluor-4-bromanilin
ipfb	pentafluorjodbenzen
itfa	2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin
12tfib	3,4,5,6-tetrafluor-1,2-dijodbenzen
13tfib	2,4,5,6-tetrafluor-1,3-dijodbenzen
14tfib	2,3,5,6-tetrafluor-1,4-dijodbenzen
135tfib	2,4,6-trifluor-1,3,5-trijodbenzen
itfasal	*N*-(2-hidroksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin
itfaovan	*N*-(2-hidroksi-3-metoksibenziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin
lut	3,5-lutidin, 3,5-dimetilpiridin
itfadmab	*N*-(4-*N*,*N*'-(dimetilamino)benziliden)-2,3,5,6-tetrafluor-4-jodanilin
ovan3amp	2-metoksi-6-((piridin-3-ilimino)metil)fenol
bpean	1,2-bis(4-piridil)etan
py	Piridin
bpy	4,4'-bipiridin
dabco	1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan
sal	salicilaldehid, 2-hidroksibenzaldehid
ovan	*o*-vanilin, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Prog. Solid State Chem.* **17** (1987) 295–353.
2. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
3. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
4. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati i G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
5. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo i G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
6. C. B. Aakeröy, M. Fasulo, N. Schultheiss, J. Desper i C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 13772–13773.
7. C. B. Aakeröy, S. Panikkattu, P. D. Chopade i J. Desper, *CrystEngComm* **15** (2013) 3125–3136.
8. T. Fellowes, *CSD Commun.* CCDC 2142938 (2022).
9. J. Quentin, *CSD Commun.* CCDC 2151674 (2022).
10. L. F. Fieser, M. Fieser, Advanced Organic Chemistry; Reinhold Publishing Corporation, 1961.
11. T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 1016–1020.
12. A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner i V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **29** (2010) 117–138.
13. A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters i F. Grepioni, *Chem. - Eur. J.* **23** (2017) 5317–5329.
14. M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6381–6389.
15. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6833–6842.
16. V. Nemec, T. Piteša, T. Friščić i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 3617–3624.
17. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
18. Y. Wang, H. Shang, B. Li, H. Zhang i S. Jiang, *CrystEngComm* **19** (2017) 3801–3807.
19. V. Nemec, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović i D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063–3083.
20. J. C. Gamekkanda, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković i C. B. Aakeröy, *Crystals* **7** (2017) 226.
21. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **27** (2013) 9952–9967.
22. D. Braga, *Chem. Commun.* **22** (2003) 2751–2754.
23. D. Braga, *Chem. Commun.* **59** (2023) 14052–14062.

24. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodríguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. Kumar Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, P. Vishweshwar, D. R. Weyna i M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
25. E. Grothe, H. Meekes, E. Vlieg, J. H. ter Horst i R. de Gelder, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 3237–3243.
26. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
27. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty i B. A. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 14425–14432.
28. C. B. Aakeröy i D. J. Salmon, *CrystEngComm* **7** (2005) 439–448.
29. J. A. Bis i M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 1169–1179.
30. S. L. Price, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2098–2111.
31. L. Fábián, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1436–1443.
32. C. R. Taylor i G. M. Day, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 892–904.
33. S. J. Nehm, B. Rodríguez-Spong i N. Rodríguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 592–600.
34. H. McTague i Å. C. Rasmuson, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 2711–2719.
35. G. M. Day, T. G. Cooper, A. J. Cruz-Cabeza, K. E. Hejczyk, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, J. S. Tan, R. G. Della Valle, E. Venuti, J. Jose, S. R. Gadre, G. R. Desiraju, T. S. Thakur, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, S. L. Price, A. J. Misquitta, P. G. Karamertzanis, G. W. A. Welch, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, J. van de Streek, A. K. Wolf i B. Schweizer, *Acta Cryst. B* **65** (2009) 107–125.
36. N. K. Duggirala, M. L. Perry, Ö. Almarsson i M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
37. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
38. S. W. Robinson, D. A. Haynes i J. M. Rawson, *CrystEngComm* **15** (2013) 10205–10211.
39. H. F. Qian, Y. G. Wang, J. Geng i W. Huang, *CrystEngComm* **17** (2015) 2083–2086.
40. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Fourmigue i D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6227–6238.
41. X. Ye, Y. Liu, Q. Guo, Q. Han, C. Ge, S. Cui, L. Zhang i X. Tao, *Nat. Commun.* **10** (2019) 761.
42. T. Carstens, D. A. Haynes i V. J. Smith, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 1139–1149.
43. A. Kofler, *Mikroskopie* **11** (1956) 140–155.

44. D. P. McNamara, S. L. Childs, J. Giordano, A. Iarriccio, J. Cassidy, M. S. Shet, R. Mannion, E. O'Donnell i A. Park, *Pharm. Res.* **23** (2006) 1888–1897.
45. D. J. Berry, C. C. Seaton, W. Clegg, R. W. Harrington, S. J. Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. Storey, W. Jones, T. Friščić i N. Blagden, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 1697–1712.
46. E. Lu, N. Rodríguez-Hornedo i R. Suryanarayanan, *CrystEngComm* **10** (2008) 665–668.
47. D. Braga, S. L. Giaffreda, K. Rubini, F. Grepioni, M. R. Chierotti i R. Gobetto, *CrystEngComm* **9** (2007) 39–45.
48. D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, M. R. Chierotti, R. Gobetto, G. Palladino i M. Polito, *CrystEngComm* **9** (2007) 879–881.
49. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto i M. R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
50. I. Huskić, C. B. Lennox i T. Friščić, *Green Chem.* **22** (2020) 5881–5901.
51. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed i D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
52. J. L. Howard, Q. Cao i D. L. Browne, *Chem. Sci.* **9** (2018) 3080–3094.
53. J.-L. Do i T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.
54. D. Hasa, G. Schneider Rauber, D. Voinovich i W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371–7375.
55. T. Friščić i W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
56. T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi i W. Jones, *CrystEngComm* **11** (2009) 418–426.
57. O. N. Kavanagh, D. M. Croker, G. M. Walker i M. J. Zaworotko, *Drug Discov. Today* **24** (2019) 796–804.
58. M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G. M. Walker i D. M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6370–6387.
59. S. N. Madanayake, A. Manipura, R. Thakuria i N. M. Adassooriya, *Org. Process Res. Dev.* **27** (2023) 409–422.
60. K. Trzeciak, M. K. Dudek i M. J. Potrzebowski, *Chem. - Eur. J.* **30** (2024) e202402683.
61. K. A. Powell, D. M. Croker, C. D. Rielly i Z. K. Nagy, *Chem. Eng. Sci.* **152** (2016) 95–108.
62. I. Brekalo, V. Martinez, B. Kardeniz, P. Orešković, D. Drapanauskaite, H. Vriesema, R. Stenekes, M. Etter, I. Dejanović, J. Baltrusaitis i K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10** (2022) 6743–6754.
63. M. Ammar, S. Ashraf, D. A. Gonzalez-Casamachin i J. Baltrusaitis, *RSC Sustainability* **3** (2025) 781–803.

64. C. Zhang, S. Wang, F. Zhang, J. Kou, L. Shi, J. Li i J. Yang, *Environ. Sci. Technol.* **59** (2025) 18616–18627.
65. D.-K. Bučar, S. Filip, M. Arhangelskis, G. O. Lloyd i W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 6289–6291.
66. M. Li, Z. Li, Q. Zhang, B. Peng, B. Zhu, J. Wang, L. Liu i X. Mei, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6123–6132.
67. A. V. Karangutkar i L. Ananthanarayan, *J. Food Eng.* **271** (2020) 109776.
68. P. Kaur, A. Elsayed, J. Subramanian i A. Singh, *LWT - Food Sci. Technol.* **140** (2021) 110810.
69. M. K. Corpinot i D.-K. Bučar, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1426–1453.
70. P. T. A. Galek, L. Fábián, W. D. S. Motherwell, F. H. Allen i N. Feeder, *Acta Cryst. B* **63** (2007) 768–782.
71. A. Delori, P. T. A. Galek, E. Pidcock, M. Patni i W. Jones, *CrystEngComm* **15** (2013) 2916–2928.
72. A. Mukherjee, S. Tothadi i G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
73. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati i G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 386–395.
74. L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney i P. D. Beer, *Chem. Rev.* **115** (2015) 7118–7195.
75. C. B. Aakeröy, N. R. Champness i C. Janiak, *CrystEngComm* **12** (2010) 22–43.
76. G. R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati i K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
77. K. Xu, D. M. Ho i R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 105–110.
78. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen i K. Rissanen, *Chem. - Eur. J.* **16** (2010) 12446–12453.
79. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo i G. Resnati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 1782–1786.
80. T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 410–420.
81. G. R. Desiraju i R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6757–6764.
82. D. Cinčić, T. Friščić i W. Jones, *Chem. - Eur. J.* **14** (2008) 747–753.
83. A. V. Buldakov, M. A. Kinzhalov, M. A. Kryukova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, G. L. Starova, N. A. Bokach i V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 1975–1984.
84. J. Řezáč i A. de la Lande, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 791–803.
85. K. E. Riley i P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 17742–17751.
86. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma i J. S. Murray, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 305–311.
87. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
88. P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
89. M. H. Kolář i P. Hobza, *Chem. Rev.* **116** (2016) 5155–5187.

90. K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Jan Řezáč, R. J. Solá, M. C. Concha, F. M. Ramos i P. Politzer, *J. Mol. Model.* **17** (2011) 3309–3318.
91. C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. - Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
92. S. d'Agostino, D. Braga, F. Grepioni i P. Taddei, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 821–829.
93. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo i G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7519–7523.
94. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec i D. Cinčić, *Chem. - Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
95. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot i M. J. El Ghomari, *Chem. - Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
96. G. R. Desiraju i R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
97. M. A. A. Ibrahim i N. A. M. Moussa, *ACS Omega* **5** (2020) 21824–21835.
98. M. A. A. Ibrahim, R. R. A. Saeed, M. N. I. Shehata, M. N. Ahmed, A. M. Shawky, M. M. Khowdiary, E. B. Elkaeed, M. E. S. Soliman i N. A. M. Moussa, *Int. J. Mol. Sci.* **23** (2022) 3114.
99. C. B. Aakeröy, N. C. Schultheiss, A. Rajbanshi, J. Desper i C. Moore, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 432–441.
100. C. Präsang, H. L. Nguyen, P. N. Horton, A. C. Whitwood i D. W. Bruce, *Chem. Commun.* (2008) 6164–6166.
101. C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, C. Ganser i J. Desper, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4688–4690.
102. C. M. Cho, X. Wang, J. J. Li, C. He i J. Xu, *Liquid Crystals* **40** (2013) 185–196.
103. A. Takemura, L. J. McAllister, P. B. Karadakov, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood i D. W. Bruce, *CrystEngComm* **16** (2014) 4254–4264.
104. A. Takemura, L. J. McAllister, S. Hart, N. E. Pridmore, P. B. Karadakov, A. C. Whitwood i D. W. Bruce, *Chem. - Eur. J.* **20** (2014) 6721–6732.
105. C. B. Aakeröy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre i J. Desper, *IUCrJ* **2** (2015) 498–510.
106. M. D. Perera, J. Desper, A. S. Sinha i C. B. Aakeröy, *CrystEngComm* **18** (2016) 8631–8636.
107. G. Bergamaschi, L. Lascialfari, A. Pizzi, M. I. Martinez Espinoza, N. Demitri, A. Milani, A. Gori i P. Metrangolo, *Chem. Commun.* **54** (2018) 10718–10721.
108. F. Fernandez-Palacio, M. Poutanen, M. Saccone, A. Siiskonen, G. Terraneo, G. Resnati, O. Ikkala, P. Metrangolo i A. Priimagi, *Chem. Mater.* **28** (2016) 8314–8321.
109. E. Nieland, T. Topornicki, T. Kunde i B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* **55** (2019) 8768–8771.
110. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett i T. Friščić, *Chem. Sci.* **5** (2014) 3158–3164.
111. J. Vapaavuori, A. Siiskonen, V. Dichiarante, A. Forni, M. Saccone, T. Pilati, C. Pellerin, A. Shishido, P. Metrangolo i A. Priimagi, *RSC Adv.* **7** (2017) 40237–40242.
112. E. Nieland, O. Weingart i B. M. Schmidt, *Beilstein J. Org. Chem.* **15** (2019) 2013–2019.

113. A. Priimagi, M. Saccone, G. Cavallo, A. Shishido, T. Pilati, P. Metrangolo i G. Resnati, *Adv. Mater.* **24** (2012) OP345–OP352.
114. M. Saccone, M. Spengler, M. Pfletscher, K. Kuntze, M. Virkki, C. Wölper, R. Gehrke, G. Jansen, P. Metrangolo, A. Priimagi i M. Giese, *Chem. Mater.* **31** (2019) 462–470.
115. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, J. R. Vinden, N. Moitessier, C. J. Barrett i T. Friščić, *Chem. Commun.* **52** (2016) 2103–2106.
116. A. Priimagi, G. Cavallo, A. Forni, M. Gorynsztejn–Leben, M. Kaivola, P. Metrangolo, R. Milani, A. Shishido, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 2572–2579.
117. O. S. Bushuyev, T. Friščić i C. J. Barrett, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 541–545.
118. T. H. Borchers, F. Topić, J.-C. Christopherson, O. S. Bushuyev, J. Vainauskas, H. M. Titi, T. Friščić i C. J. Barrett, *Nat. Chem.* **14** (2022) 574–581.
119. J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett i T. Friščić, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 441–457.
120. K. C. Gupta i K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1420–1450.
121. R. H. Holm, G. W. Everett i A. Chakravorty, Metal Complexes of Schiff Bases and β-Ketoamines. In Progress in Inorganic Chemistry; Wiley, 1966; Vol. 7, pp. 83–214.
122. O. P. Anderson, A. la Cour, M. Findeisen, L. Hennig, O. Simonsen, L. F. Taylor i H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997 111–120.
123. V. Stilinović i T. Portada, *Acta Crystallogr. E* **67** (2011) o3013.
124. K. Užarević, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, D. Šišak i M. Cindrić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7022–7025.
125. H. Chen i J. Rhodes, *J. Mol. Med.* **74** (1996) 497–504.
126. H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 28 (1989) 413–431.
127. E. Hadjoudis i I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 579–588.
128. Y. Chen, B. Jing, Z. Chang i J. Gong, *JACS Au* **2** (2022) 2686–2692.
129. A. A. Ganie, S. Rashid, A. A. Ahangar, T. M. Ismail, P. K. Sajith i A. A. Dar, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 1972–1983.
130. M. C. García-González, A. Navarro-Huerta, F. C. Rodríguez-Muñoz, E. G. Vera-Alvízar, M. A. Vera Ramirez, J. Rodríguez-Hernández, M. Rodríguez i B. Rodríguez-Molina, *CrystEngComm* **23** (2021) 5908–5917.
131. A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters i D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332–5339.
132. M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković i D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5576–5582.

133. E. Nieland, D. Komisarek, S. Hohloch, K. Wurst, V. Vasylyeva, O. Weingart i B. M. Schmidt, *Chem. Commun.* **58** (2022) 5233–5236.
134. M. Chu, B. Qiu, W. Zhang, Z. Zhou, X. Yang, Y. Yan, J. Yao, Y. J. Li i Y. S. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 42740–42746.
135. H. Sugiyama i H. Uekusa, *CrystEngComm* **20** (2018) 2144–2151.
136. G. M. Mercier, K. Robeyns, N. Tumanov, B. Champagne, J. Wouters i T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5544–5556.
137. V. Nemec, L. Fotović, T. Friščić i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6169–6173.
138. D. Cinčić i T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169–10172.
139. V. Nemec, R. Sušanj, N. Baus Topić i D. Cinčić, *Chem. Asian J.* **20** (2025) e202401916.
140. N. Baus Topić, N. Bedeković, L. Poljanić, V. Stilinović i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 3010–3020.
141. K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani i J. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7107–7108.
142. K. Griffiths, H. Brough, R. J. Bragg, N. R. Halcovitch i J. M. Griffin, *J. Mater. Chem. C* **12** (2024) 19453–19462.
143. H. Fukuda, K. Amimoto, H. Koyama i T. Kawato, *Org. Biomol. Chem.* **1** (2003) 1578–1583.
144. A. Carletta, X. Buol, T. Leyssens, B. Champagne i J. Wouters, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 10001–10008.
145. K. M. Hutchins, S. Dutta, B. P. Loren i L. R. MacGillivray, *Chem. Mater.* **26** (2014) 3042–3044.
146. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye i R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598.
147. J. J. Soldevila-Barreda i N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **119** (2019) 829–869.
148. E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* **5** (2020) 87–104.
149. F. Glaser i O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **405** (2020) 213129.
150. G. Li, D. Zhu, X. Wang, Z. Su i M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 765–838.
151. J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi i J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2401–2425.
152. C.-L. Ho i W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2469–2502.
153. L. Helm i A. E. Merbach, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1923–1960.
154. K. N. Aziz, K. M. Ahmed, R. A. Omer, A. F. Qader i E. I. Abdulkareem, *Rev. Inorg. Chem.* **45** (2025) 1–19.
155. S. Alvarez, *Chem. Rev.* **115** (2015) 13447–13483.
156. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn i G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349–1356.
157. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina i V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.* **52** (2016) 5565–5568.

158. J. Wolf, F. Huber, N. Erochok, F. Heinen, V. Guérin, C. Y. Legault, S. F. Kirsch i S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 16496–16500.
159. L. Brammer, G. Mínguez Espallargas i S. Libri, *CrystEngComm* **10** (2008) 1712–1727.
160. F. Zordan, L. Brammer i P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5979–5989.
161. H. Irving i R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1953) 3192–3210.
162. S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **93** (1993) 943–980.
163. A. S. Novikov, D. M. Ivanov, M. S. Avdontceva i V. Y. Kukushkin, *CrystEngComm* **19** (2017) 2517–2525.
164. E. Boldyreva, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7719–7738.
165. T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki i R. E. Dinnebier, *Nat. Chem.* **5** (2013) 66–73.
166. D. Braga, L. Maini i F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7638–7648.
167. J. E. Ormond-Prout, P. Smart i L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 205–216.
168. K. P. Carter, M. Kalaj i C. L. Cahill, *Inorg. Chem. Front.* **4** (2017) 65–78.
169. G. Nandi, H. M. Titi i I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 3557–3566.
170. M. A. Bondarenko, P. A. Abramov, A. S. Novikov, M. N. Sokolov i S. A. Adonin, *Polyhedron* **214** (2022) 115644.
171. F. Vidal, M. A. Dávila, A. San Torcuato, P. Gómez-Sal i M. E. G. Mosquera, *Dalton Trans.* **42** (2013) 7074–7084.
172. A. V. Rozhkov, I. V. Ananyev, A. V. Petrov, B. Galmés, A. Frontera, N. A. Bokach i V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.* **21** (2021) 4073–4082.
173. D. Blasi, V. Nicolai, R. M. Gomila, P. Mercandelli, A. Frontera i L. Carlucci, *Chem. Commun.* **58** (2022) 9524–9527.
174. V. Stilinović, T. Grgurić, T. Piteša, V. Nemec i D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 1245–1256.
175. K. Lisac, S. Cepić, M. Herak i D. Cinčić, *Chem. Methods* **2** (2022) e202100088.
176. Y. V. Torubaev i I. V. Skabitsky, *CrystEngComm* **22** (2020) 6661–6673.
177. Y. N. Toikka, A. V. Rozhkov, S. Burguera, A. Frontera, V. Y. Kukushkin i N. A. Bokach, *Inorg. Chem.* **63** (2024) 24210–24221.
178. V. Nemec, K. Lisac, M. Liović, I. Brekalo i D. Cinčić, *Materials* **13** (2020) 2385.
179. Y. N. Toikka, G. L. Starova, V. V. Suslonov, R. M. Gomila, A. Frontera, V. Y. Kukushkin i N. A. Bokach, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 5194–5203.
180. L. E. Zelenkov, A. A. Eliseeva, S. V. Baykov, V. V. Suslonov, B. Galmés, A. Frontera, V. Y. Kukushkin, D. M. Ivanov i N. A. Bokach, *Inorg. Chem. Front.* **8** (2021) 2505–2517.
181. L. V. Politanskaya, V. D. Shteingarts i E. V. Tretyakov, *J. Fluorine Chem.* **188** (2016) 85–98.

182. V. Medvarić, Mehanokemijska sinteza *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena i njegova kokristalizacija s *o*-hidroksi iminima, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020., str. 26.
183. X'Pert HighScore Version 4.8, PANalytical B.V., Almelo, Nizozemska, 2018.
184. J. S. O. Evans, *Mater. Sci. Forum* **651** (2010) 1–9.
185. W. I. F. David i D. S. Sivia, *J. Appl. Crystallogr.* **34** (2001) 318–324.
186. M. M. Candana, S. Eroğlu, S. Özbey, E. Kendi i Z. Kantarci, *Spectrosc. Lett.* **32** (1999) 35–45.
187. Rigaku Oxford Diffraction, Gemini CCD system, CrysAlis Pro software, Version 171.41.93a, 2020.
188. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **64** (2008) 112–122.
189. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **71** (2015) 3–8.
190. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
191. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van der Streek i P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466–470.
192. STARe Evaluation Software Version 16.30, Mettler-Toledo GmbH, 2020.
193. TRIOS Version 5.1.1. TA Instruments-Waters LLC, New Castle, Delaware, SAD, 2019.
194. Gaussian 16, revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman i D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
195. X. Xu i D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 2766–2779.
196. C. B. Hübschle i B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 238–240.
197. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson i M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 567–570.
198. T. Björkman, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011) 1183–1186.
199. J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–3868.
200. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich i H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.

201. A. Ambrosetti, A. M. Reilly, R. A. DiStasio i A. Tkatchenko, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 18A508.
202. A. M. Reilly i A. Tkatchenko, *Chem. Sci.* **6** (2015) 3289–3301.
203. A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car i M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 236402.
204. M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany i S. Alvarez, SHAPE, version 2.1; Universitat de Barcelona, Barcelona, Španjolska, 2013.
205. S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell i D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 1693–1708.
206. M. Pinsky i D. Avnir, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5575–5582.
207. J. Cirera, E. Ruiz i S. Alvarez, *Organometallics* **24** (2005) 1556–1562.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Popis reagensa i otapala korištenih u ovom radu

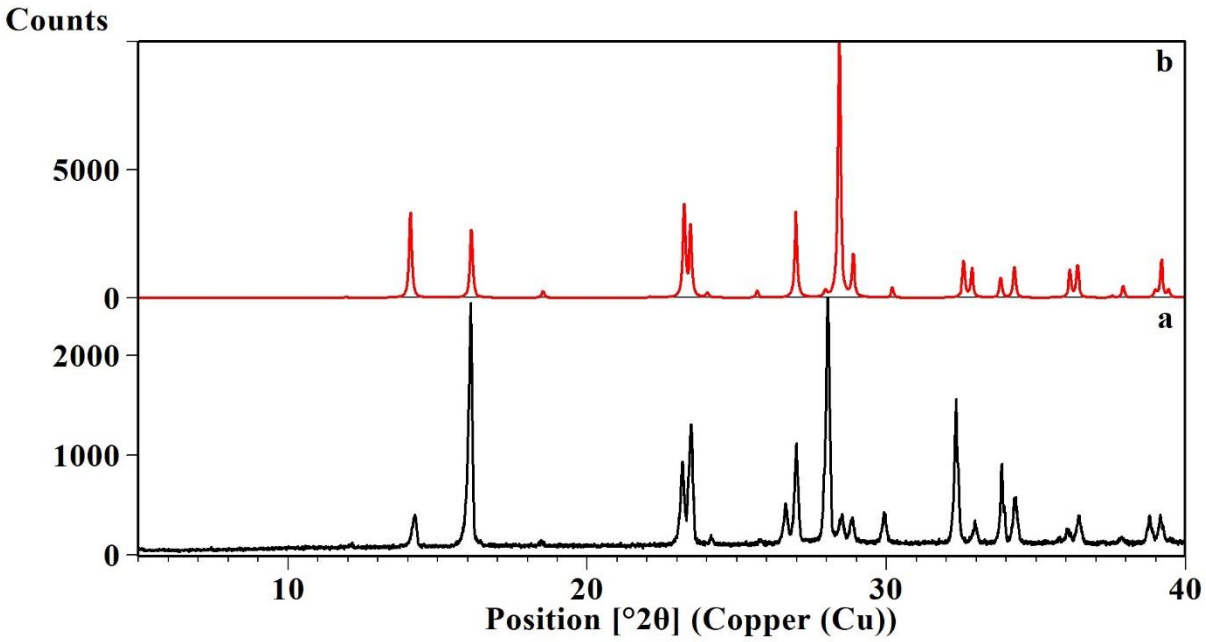
tvar	**proizvođač**
tetrafluoranilin	Apollo Scientific
jod	Kemika
jodna kiselina	Kemika
$K_2S_2O_5$	Gram-Mol
NaCl	Gram-Mol
btfa	Sigma-Aldrich
ovan	Acros Organics
sal	Acros Organics
$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$	Acros Organics
lut	Acros Organics
kol	Acros Organics
dmap	TCI
akr	Sigma-Aldrich
bpy	Merck
bpean	Acros Organics
dabco	TCI
py	Kemika
1,4-dioksan	Sigma-Aldrich
diklormetan	T.T.T.
etanol, 96 %	T.T.T.
etanol	Gram-Mol
aceton	T.T.T.
acetonitril	Fisher Scientific
nitrometan	Acros Organics
toluen	Macron Fine Chemicals

Sinteza **itfa**

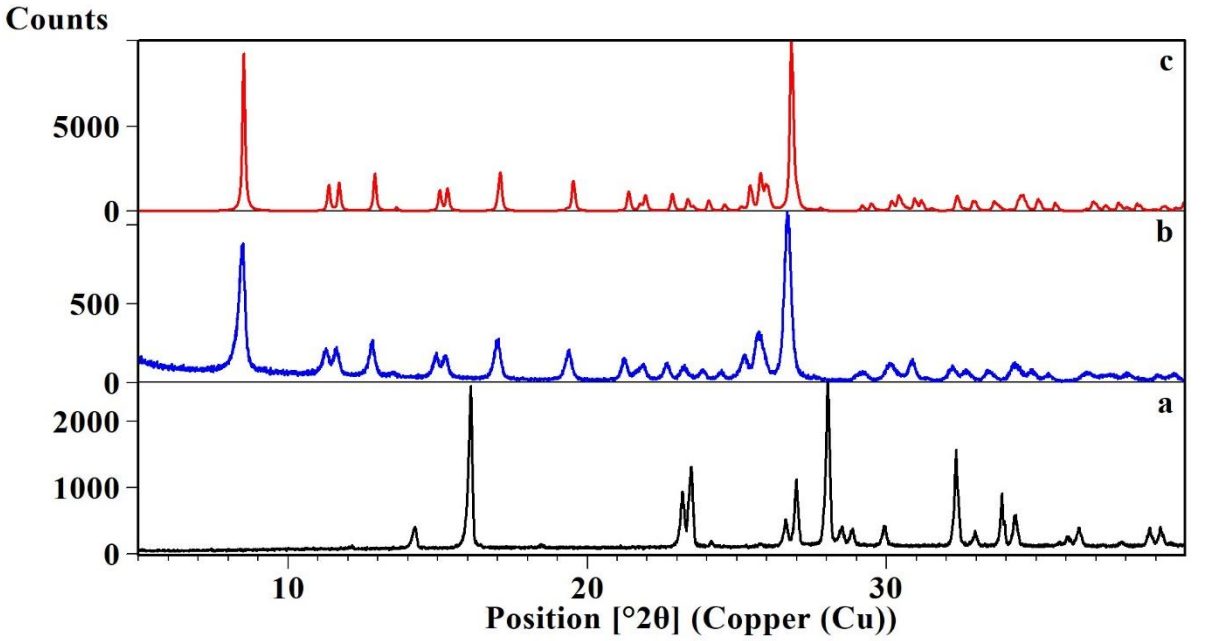
Sinteza **itfa** provela se prema literaturno poznatom postupku,[181,182] uz manje izmjene i na većoj skali.

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL otopi se 10,0 g (60,6 mmol) 2,3,5,6-tetrafluoranilina u 240 mL 1,4-dioksana te se doda 7,64 g (30,1 mmol) joda I_2. U drugoj Erlenmeyerovoj tikvici otopi se 10,6 g (60,3 mmol) jodne kiseline HIO_3 u 40 mL vode. Priređene otopine pomiješaju se i zagrijavaju 4 h uz povratno hlađenje. Nakon hlađenja do sobne temperature, dobivenoj smjesi doda se 350 mL vode te se provede ekstrakcija po tri puta s 170 mL diklormetana. Spojeni organski ekstrakti ekstrahiraju se sa 170 mL zasićene vodene otopine kalijevog disulfita. Organski ekstrakt suši se na natrijevom sulfatu, koji se potom odfiltrira, a matičnica se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveni produkt (kokristal **itfa** i dioksana) otopi se uz miješanje u 125 mL etanola, 96 % pri čemu se dobije crvena otopina. Otopina se hladi u ledenoj kupelji te joj se dokapa 50 mL vode pri čemu taloži narančasti nusprodukt (perhalogenirani fenazin) koji se potom profiltrira (m(nusprodukt) = 363 mg).

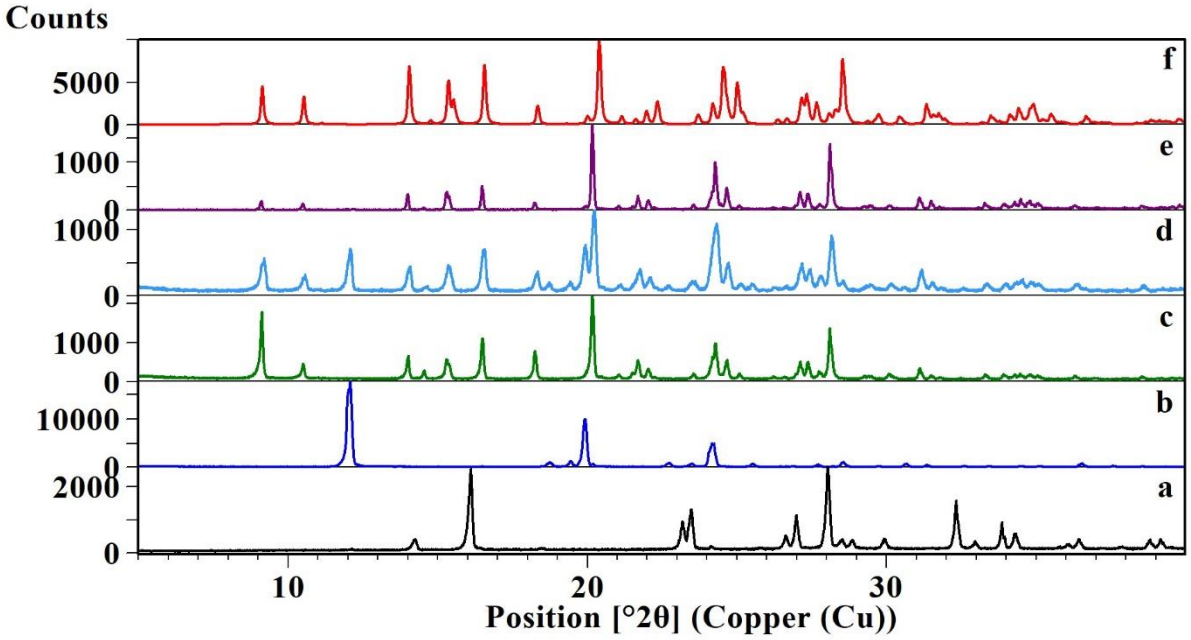
Matičnici se dokapa 100 mL vode te se doda mala količina prethodno sintetiziranog **itfa** (cijepljenje) pri čemu taloži žuti produkt **itfa** koji se potom profiltrira (m_1(**itfa**) = 5,966 g). Postupak taloženja **itfa** iz matičnice ponovi se dvaput, pri čemu se dokapava po 50 mL vode (m_2(**itfa**) = 6,258 g, m_3(**itfa**) = 1,643 g). Ukupno m(**itfa**) = 13,867 g uz iskorištenje η = 79,2 %.



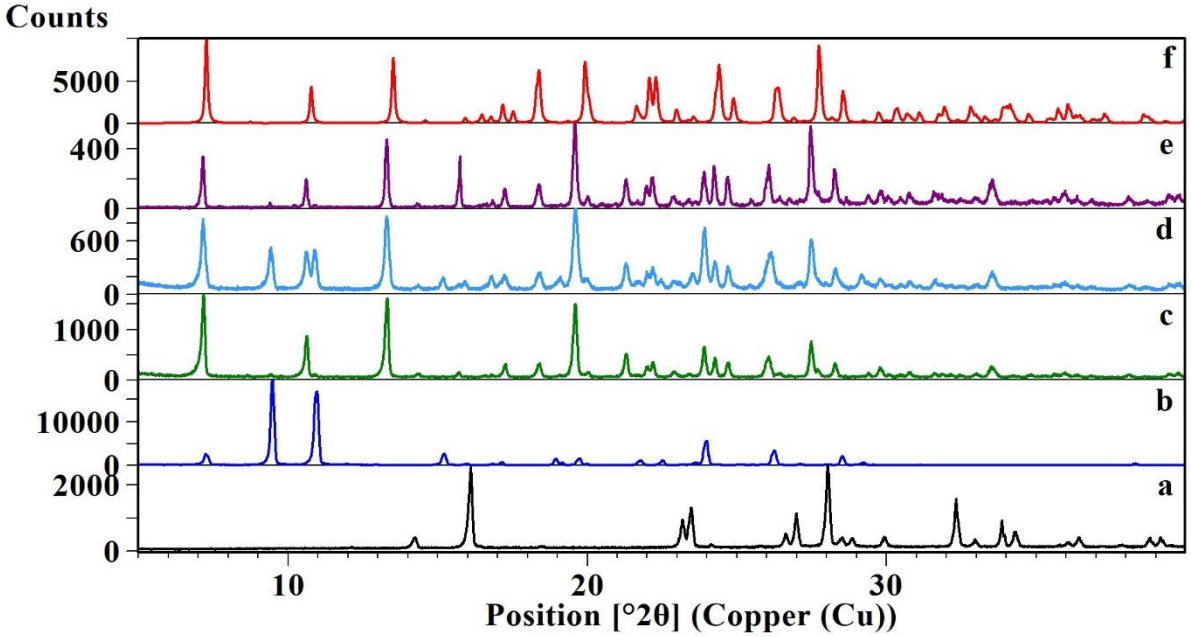
Slika D1. Difraktogrami: a) **btfa**, b) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **btfa**.



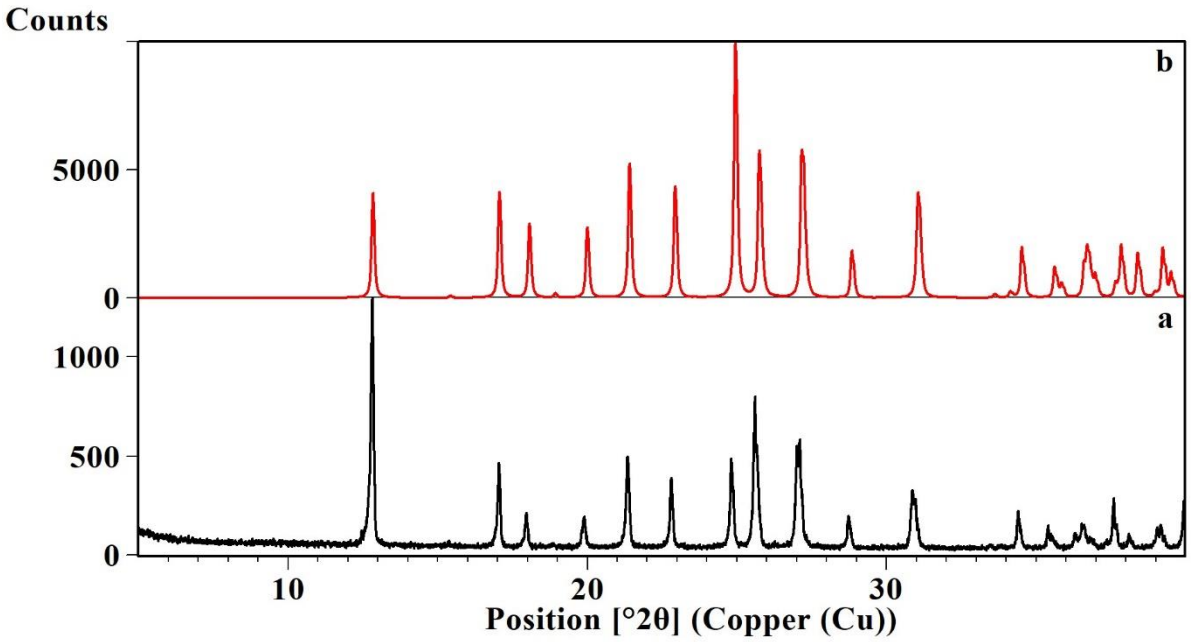
Slika D2. Difraktogrami: a) **btfa**, b) (**btfa**)(**lut**) – kristalizacija iz otopine, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**lut**).



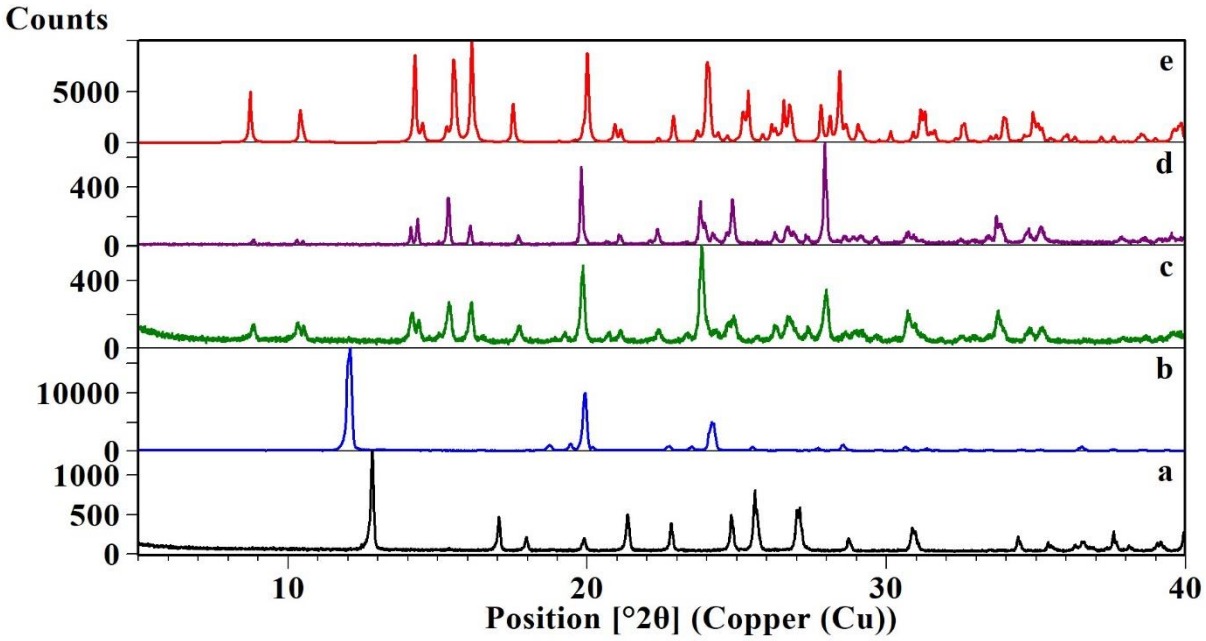
Slika D3. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **dmap**, c) **btfa** + **dmap** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **btfa** + **dmap**, mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:2, e) (**btfa**)(**dmap**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**dmap**).



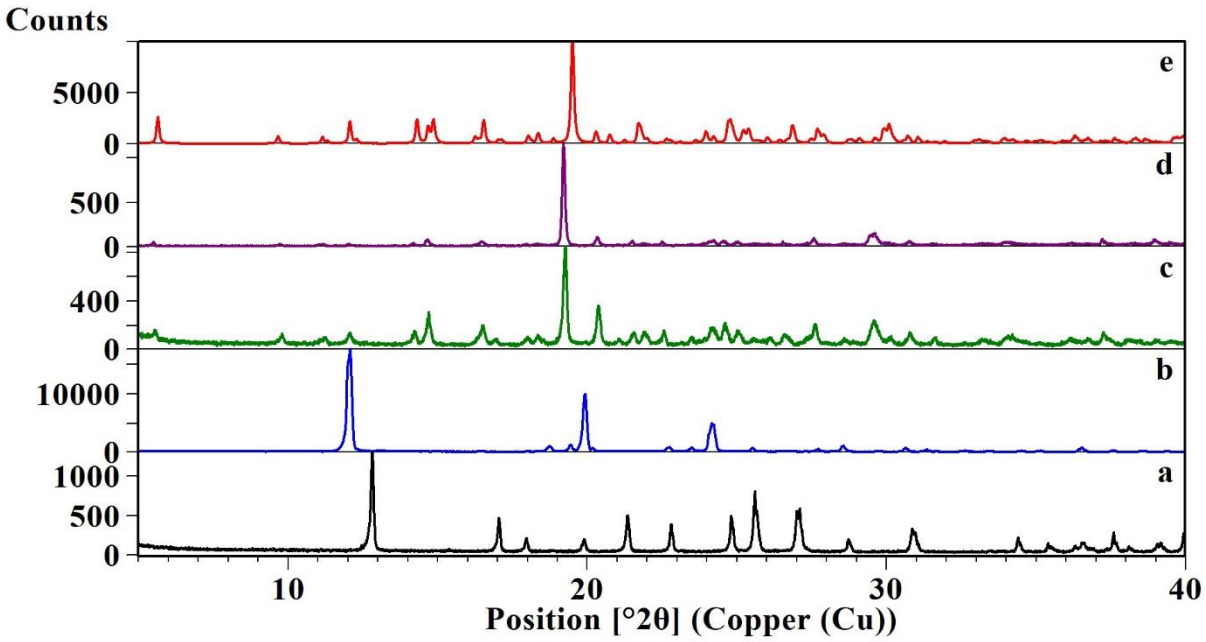
Slika D4. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **akr**, c) **btfa** + **akr** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **btfa** + **akr**, mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:2, e) (**btfa**)(**akr**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**akr**).



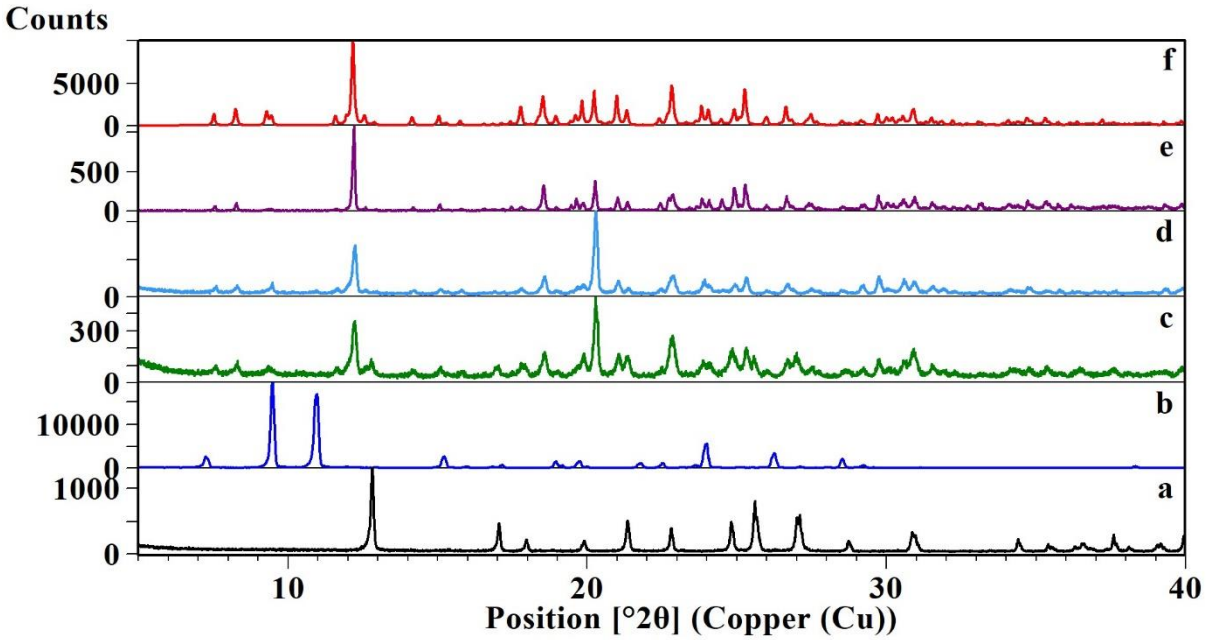
Slika D5. Difraktogrami: a) **itfa**, b) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **itfa**.



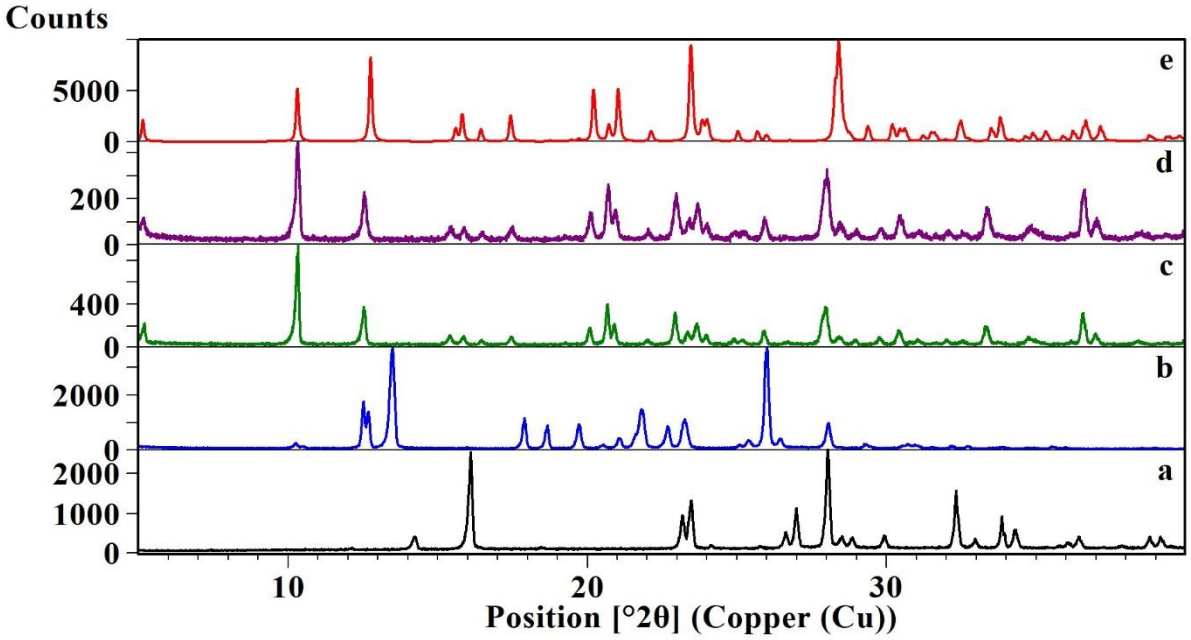
Slika D6. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **dmap**, c) **itfa** + **dmap** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (i**tfa**)(**dmap**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**dmap**).



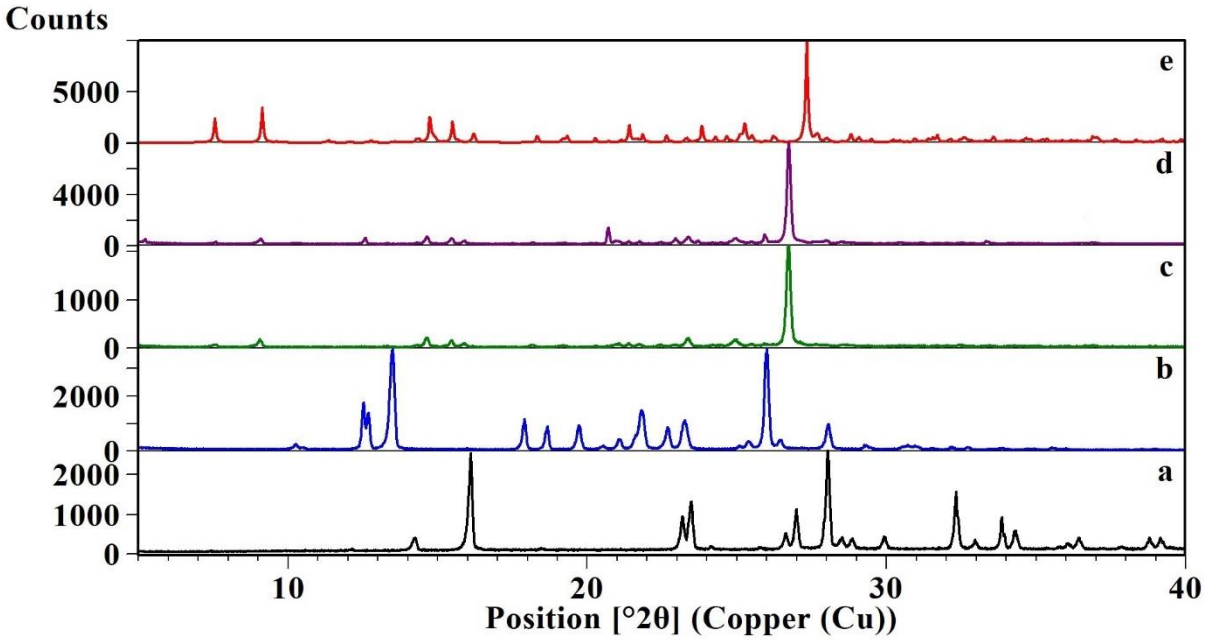
Slika D7. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **dmap**, c) **itfa** + **dmap** – mehanokemijska sinteza, LAG (act), 1:2, d) (**itfa**)(**dmap**)$_2$ – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**dmap**)$_2$.



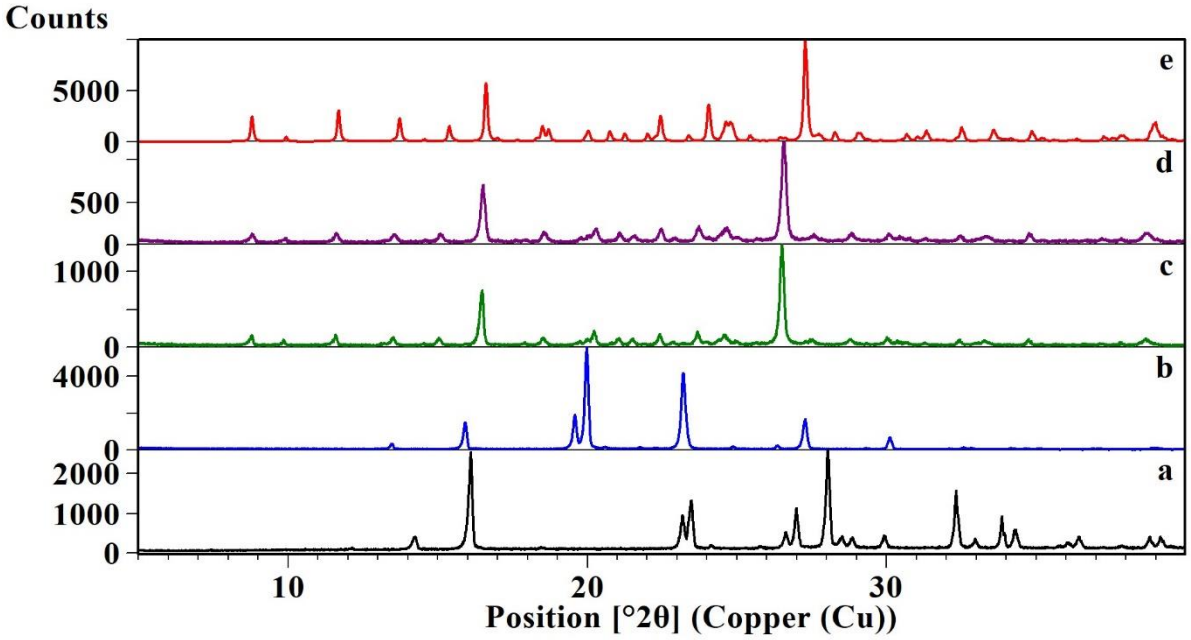
Slika D8. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **akr**, c) **itfa** + **akr** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfa** + **akr**, mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:2, e) (**itfa**)(**akr**)$_2$ – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**akr**)$_2$.



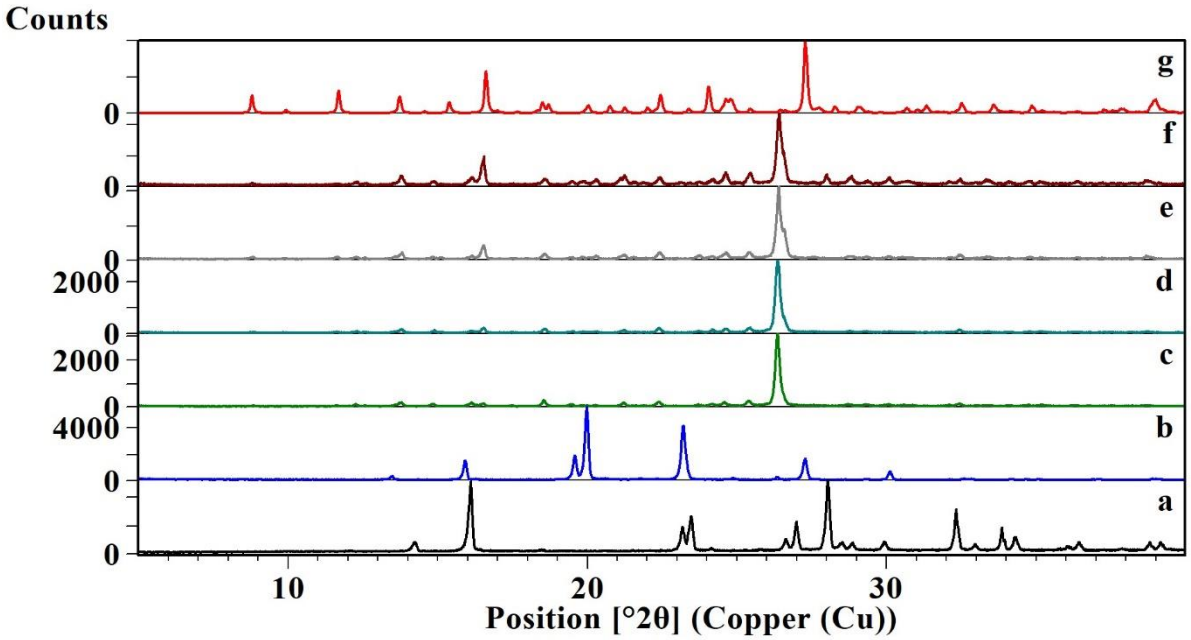
Slika D9. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **bpy**, c) **btfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**btfa**)(**bpy**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**bpy**).



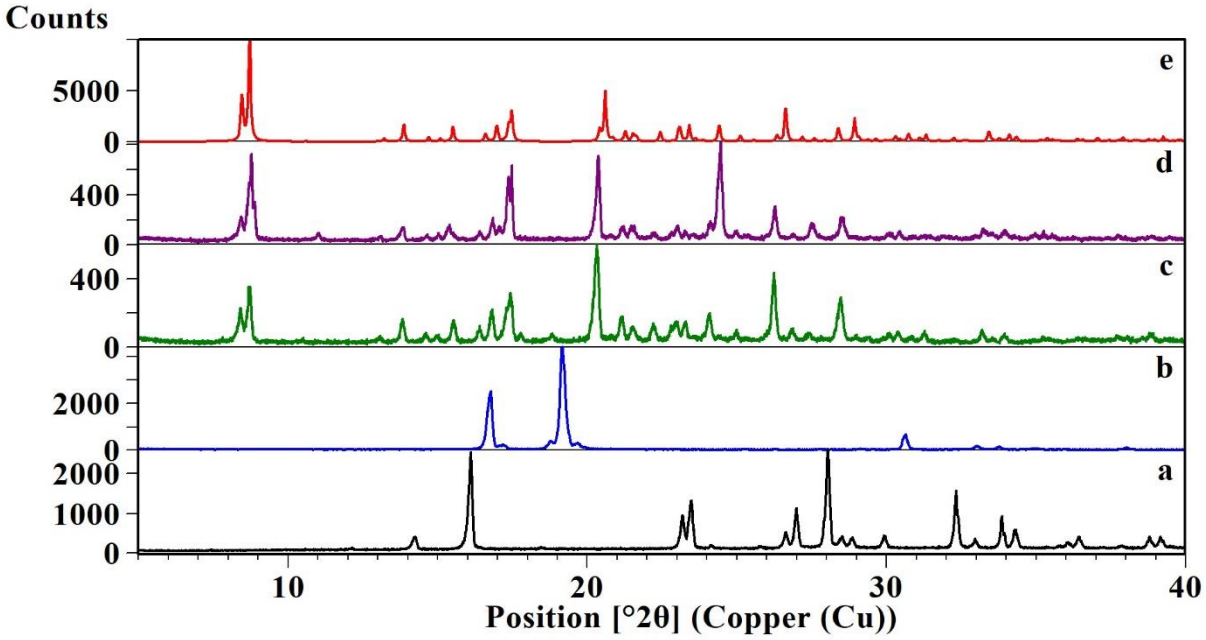
Slika D10. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **bpy**, c) **btfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) (**btfa**)$_2$(**bpy**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)$_2$(**bpy**).



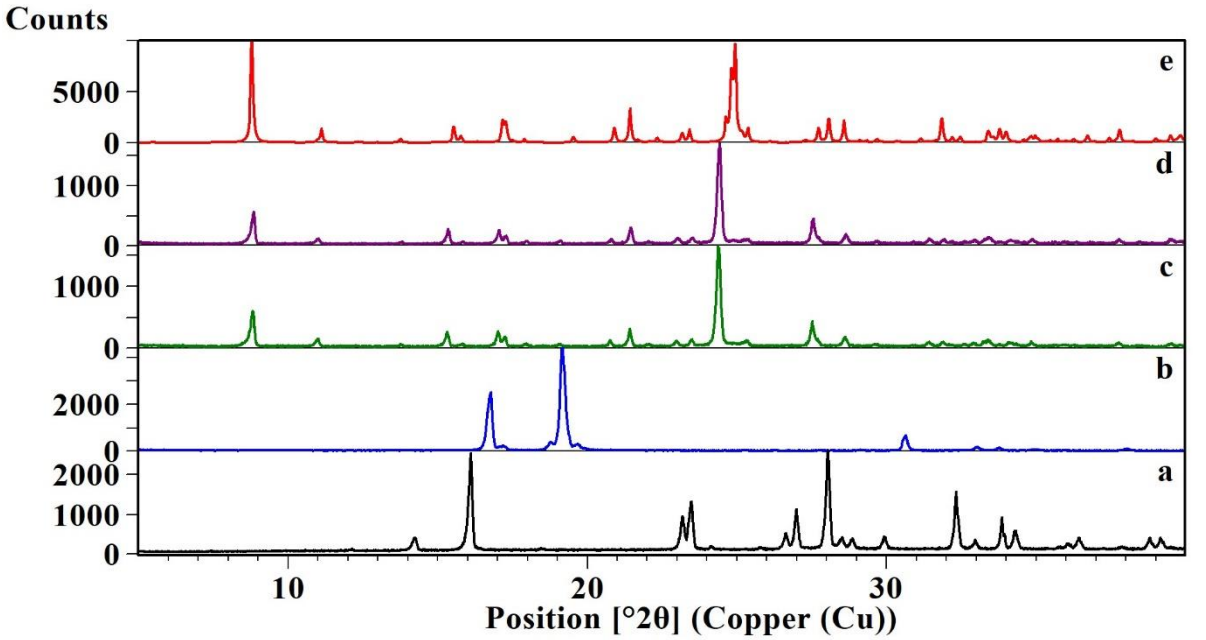
Slika D11. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **bpean**, c) **btfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**btfa**)(**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**bpean**).



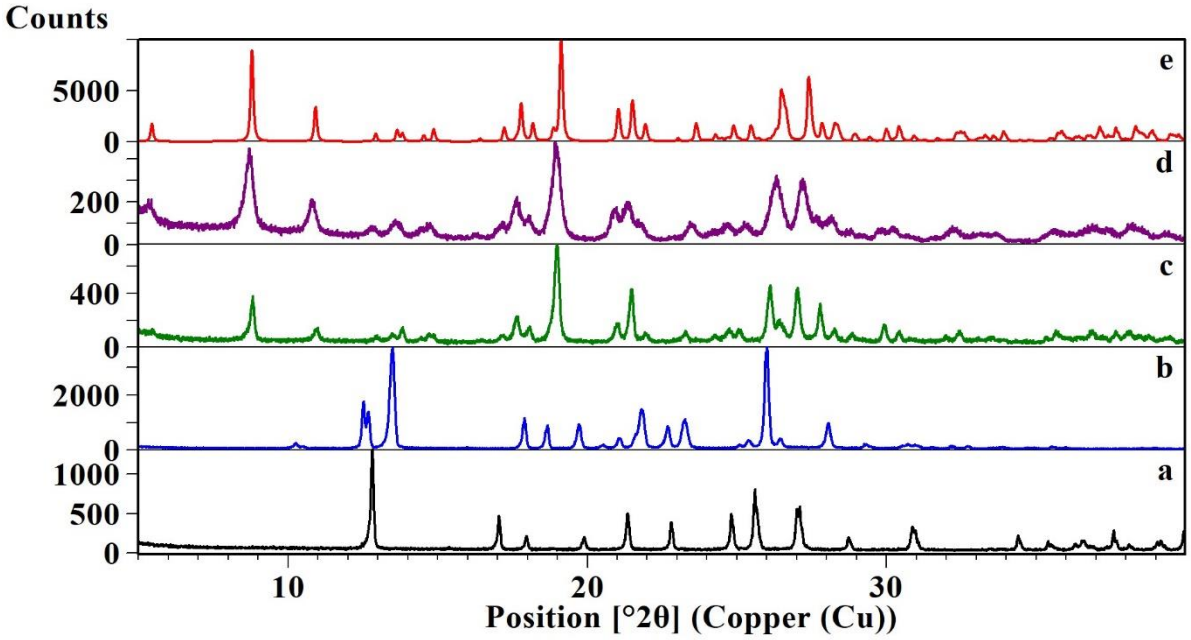
Slika D12. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **bpean**, c) **btfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) **btfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACN), 2:1, e) **btfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (EtOH), 2:1, f) **btfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (NMT), 2:1, g) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**bpean**).



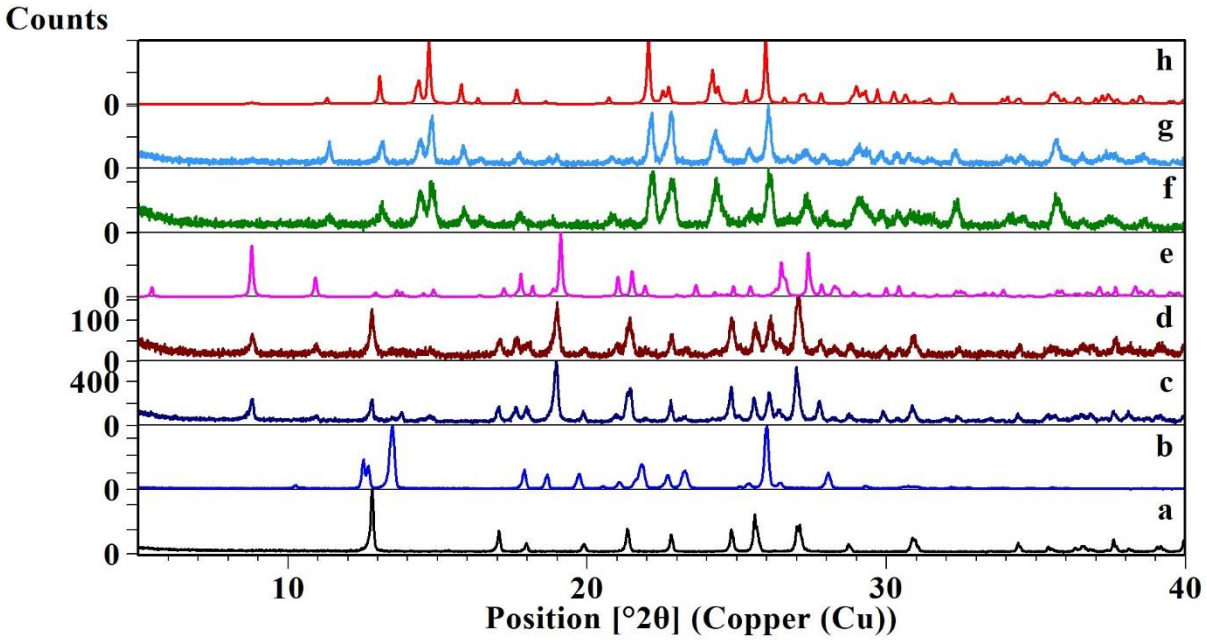
Slika D13. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **dabco**, c) **btfa** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**btfa**)(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)(**dabco**).



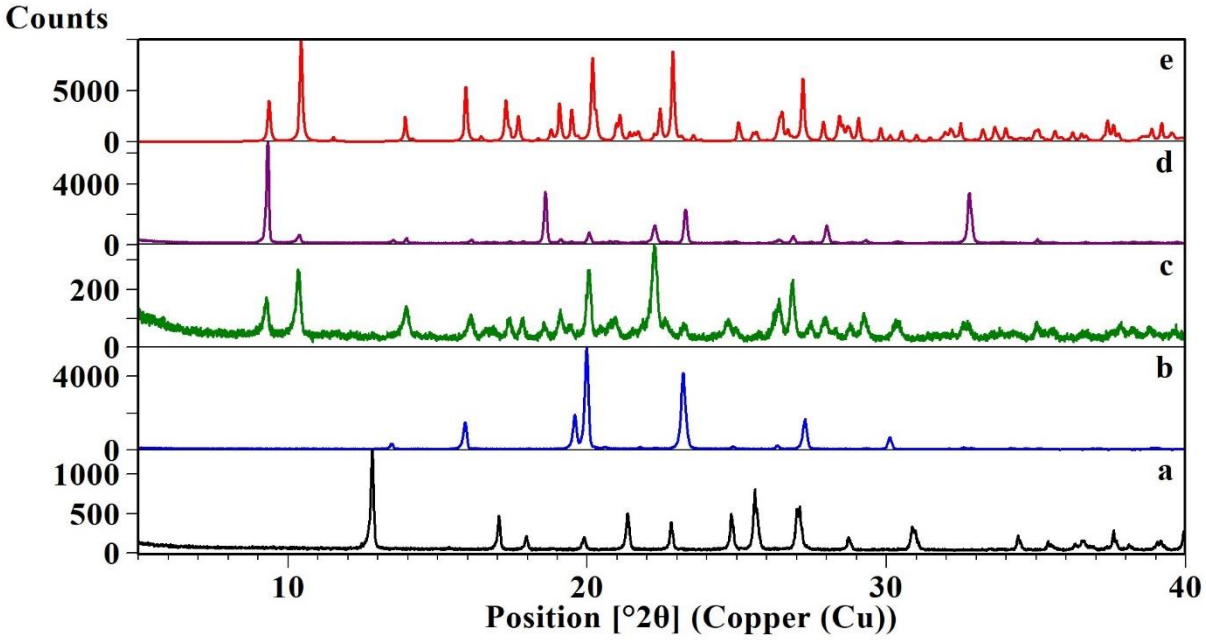
Slika D14. Difraktogrami: a) **btfa**, b) **dabco**, c) **btfa** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) (**btfa**)$_2$(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**btfa**)$_2$(**dabco**).



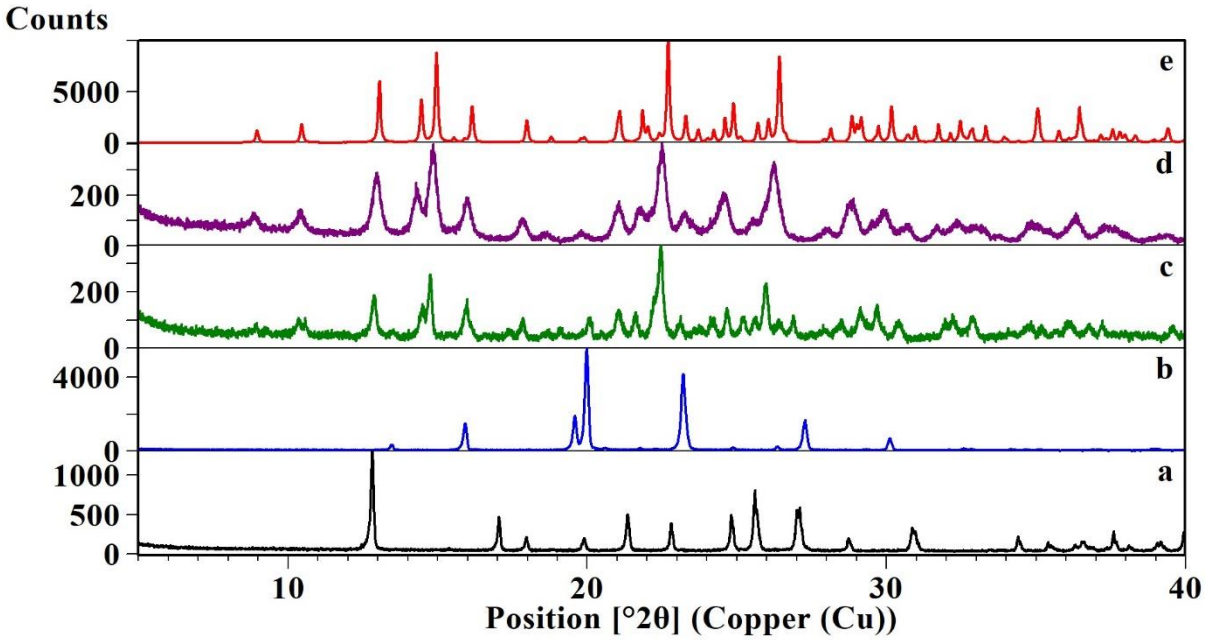
Slika D15. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **bpy**, c) **itfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**itfa**)(**bpy**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**bpy**).



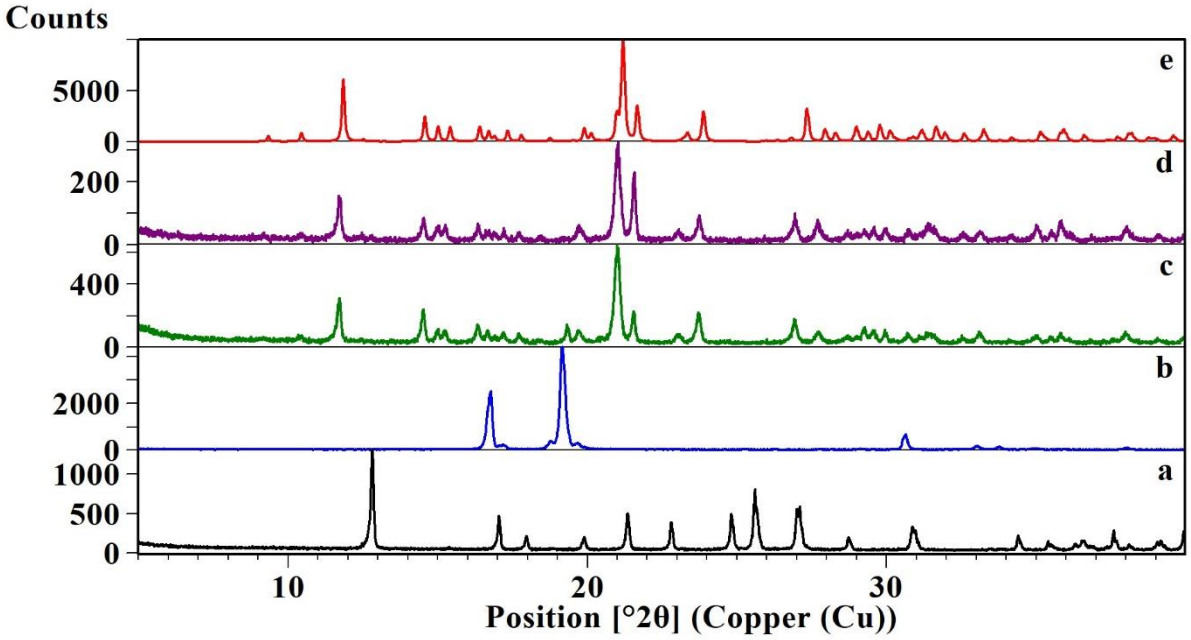
Slika D16. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **bpy**, c) **itfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) **itfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACN), 2:1, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**bpy**), f) **itfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (EtOH), 2:1, g) **itfa** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (NMT), 2:1, h) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u prahu (**itfa**)$_2$(**bpy**).



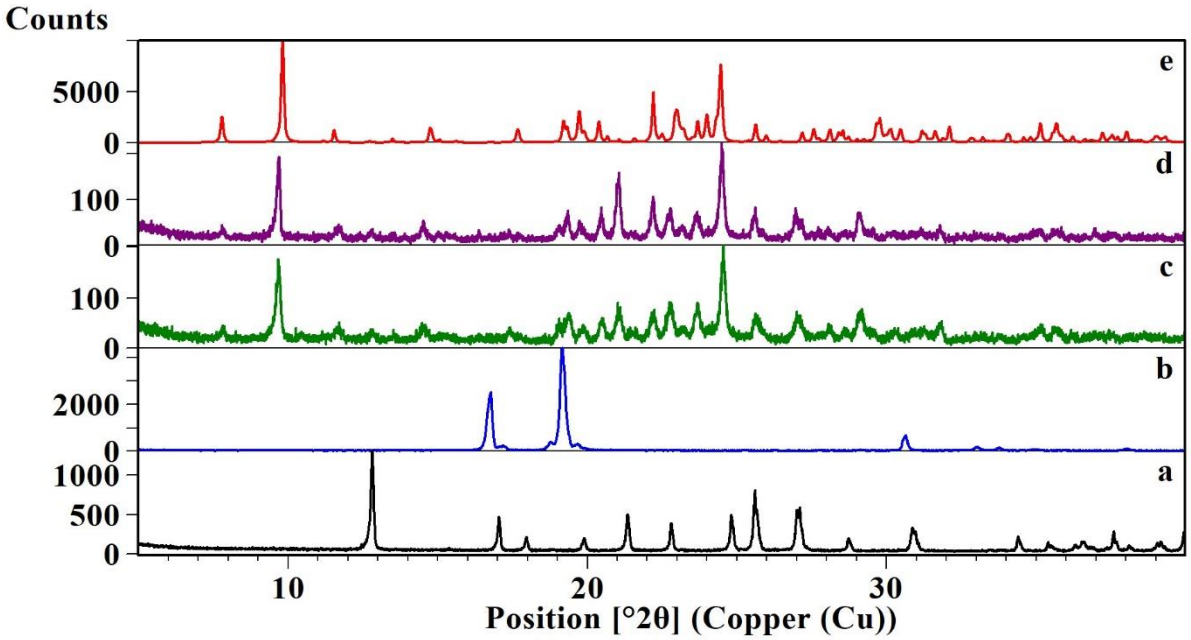
Slika D17. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **bpean**, c) **itfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**itfa**)(**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**bpean**).



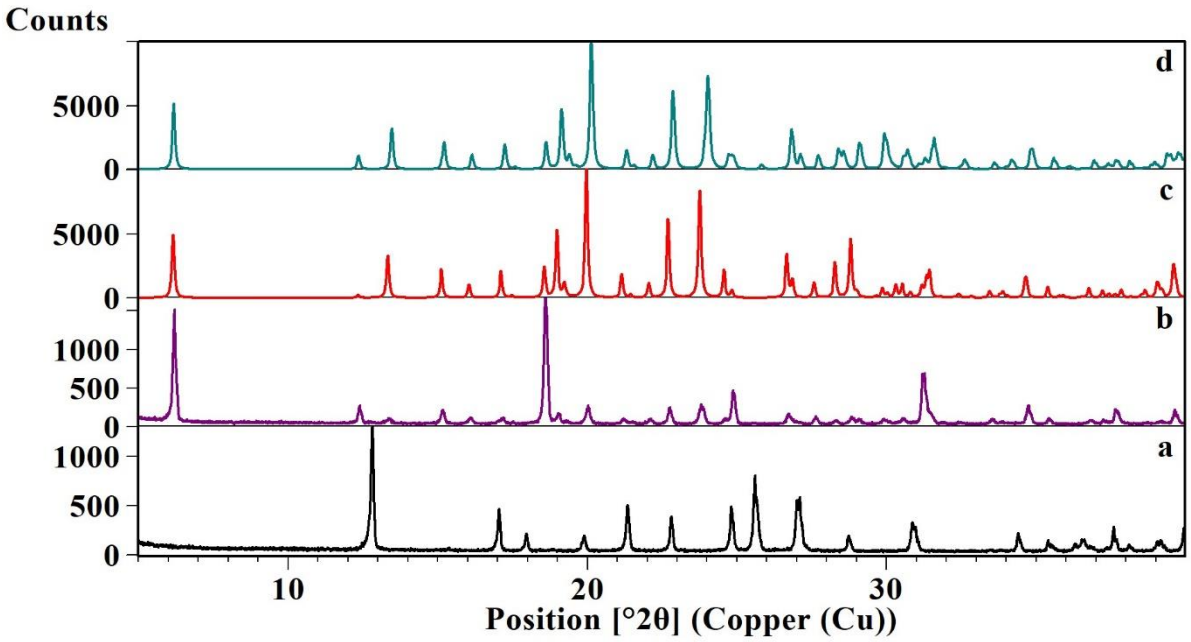
Slika D18. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **bpean**, c) **itfa** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) (**itfa**)$_2$(**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)$_2$(**bpean**).



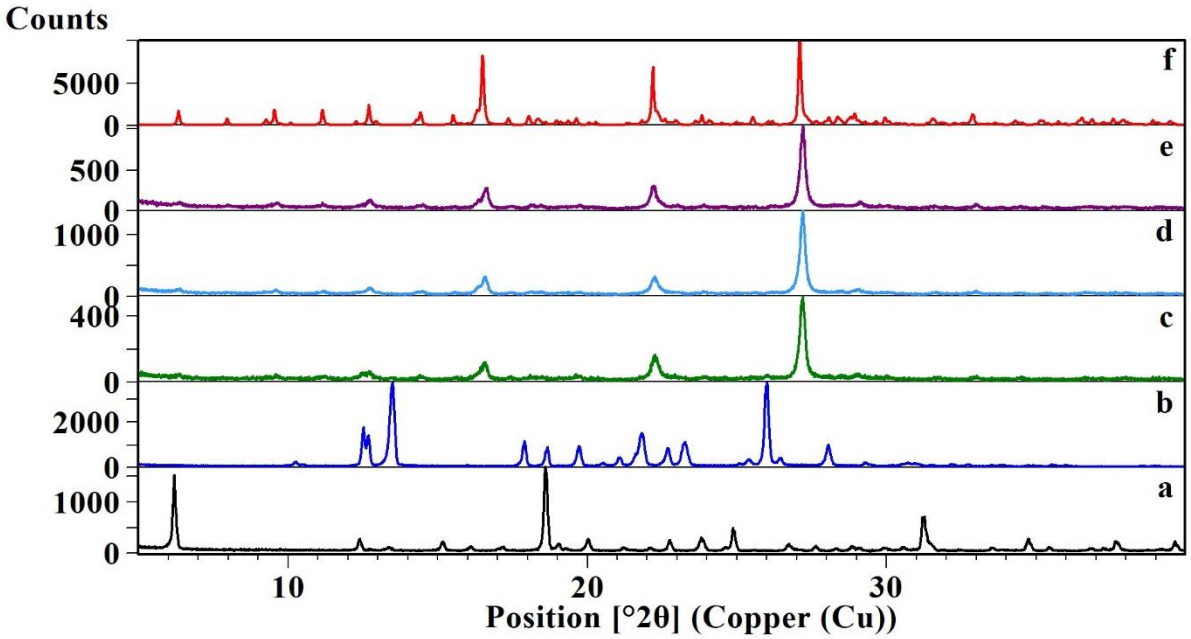
Slika D19. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **dabco**, c) **itfa** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) (**itfa**)(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)(**dabco**).



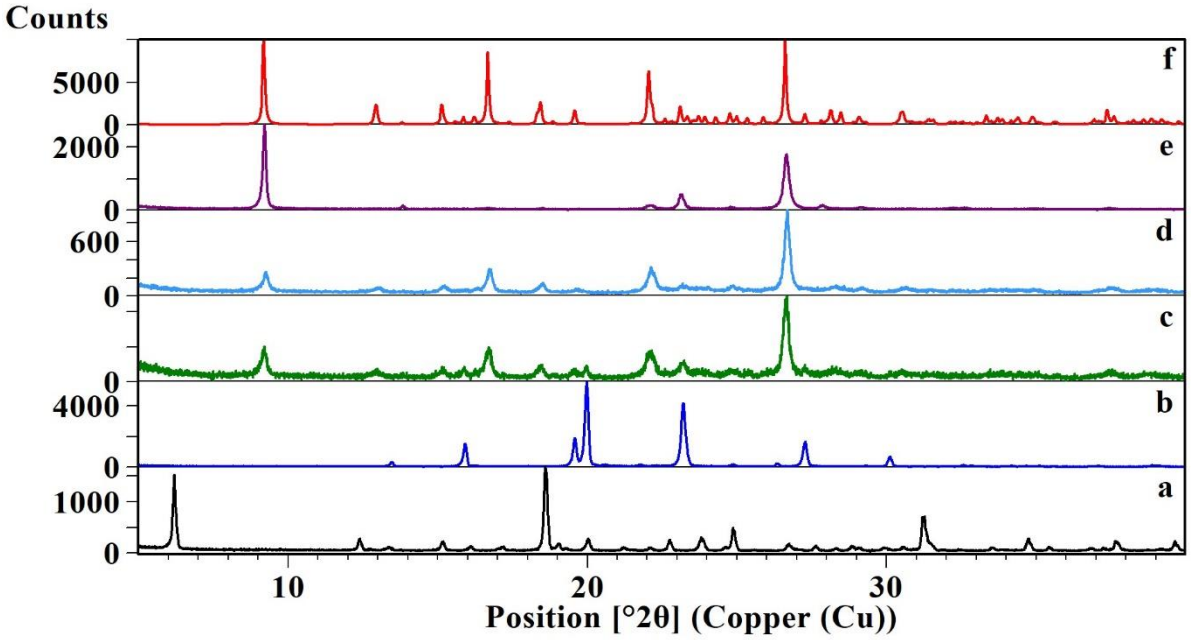
Slika D20. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **dabco**, c) **itfa** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, d) (**itfa**)$_2$(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfa**)$_2$(**dabco**).



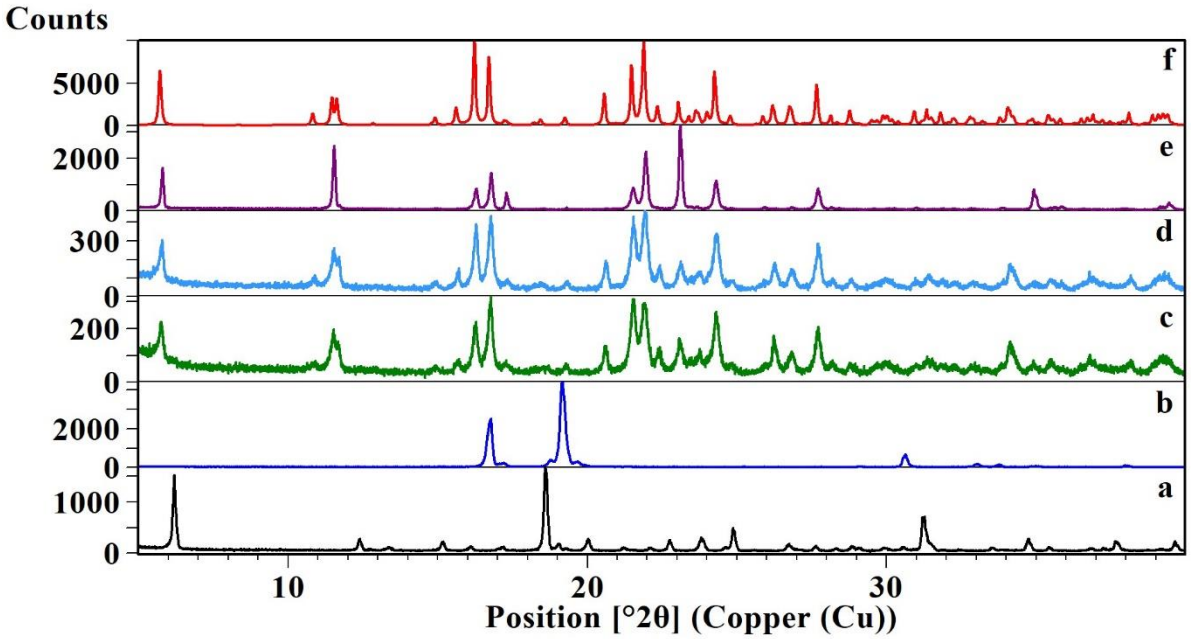
Slika D21. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **itfasal**, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **itfasal** pri 273 K, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **itfasal** pri 170 K.



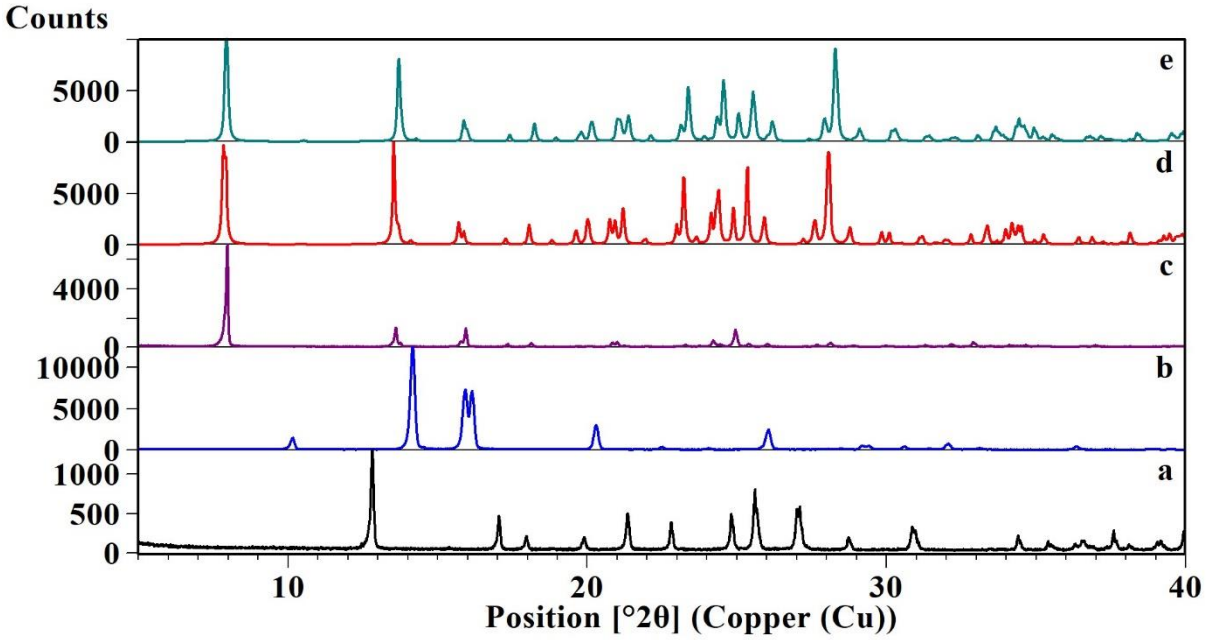
Slika D22. Difraktogrami: a) **itfasal**, b) **bpy**, c) **itfasal** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfasal** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfasal**)$_2$(**bpy**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfasal**)$_2$(**bpy**) pri 293 K.



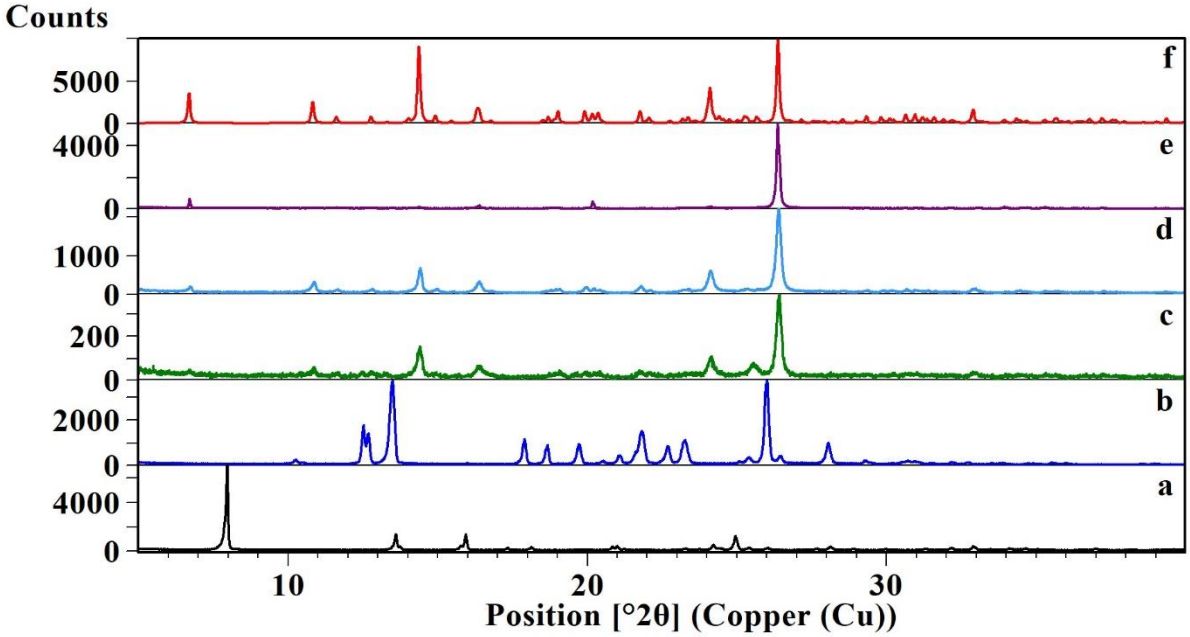
Slika D23. Difraktogrami: a) **itfasal**, b) **bpean**, c) **itfasal** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfasal** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfasal**)$_2$(**bpean**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfasal**)$_2$(**bpean**) pri 293 K.



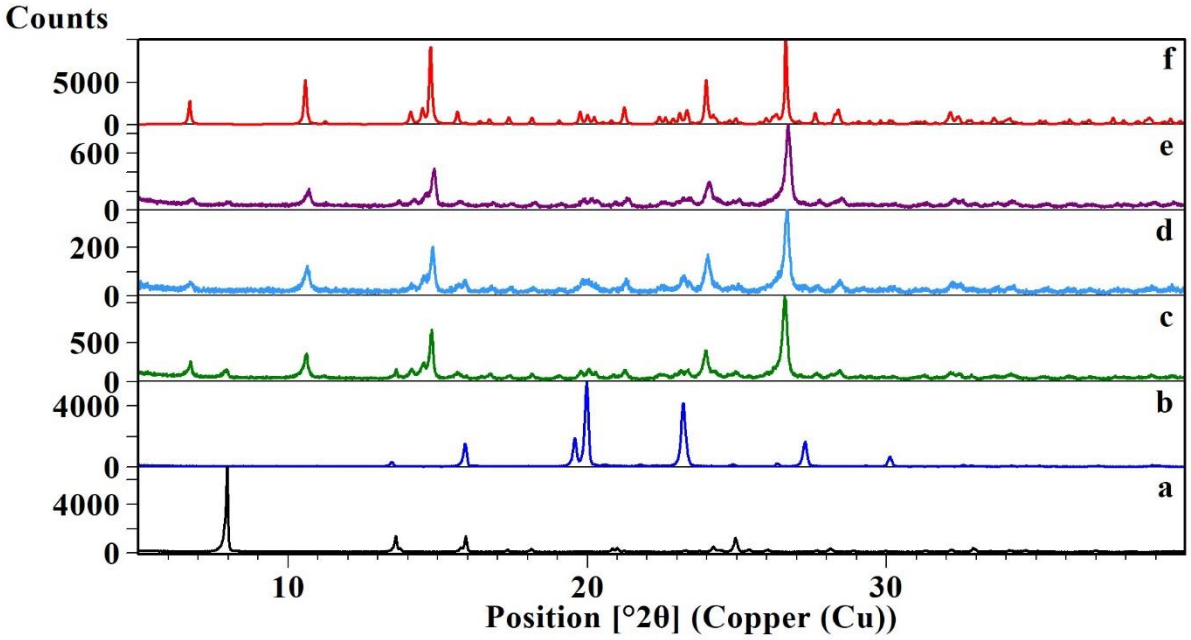
Slika D24. Difraktogrami: a) **itfasal**, b) **dabco**, c) **itfasal** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfasal** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfasal**)$_2$(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfasal**)$_2$(**dabco**) pri 293 K.



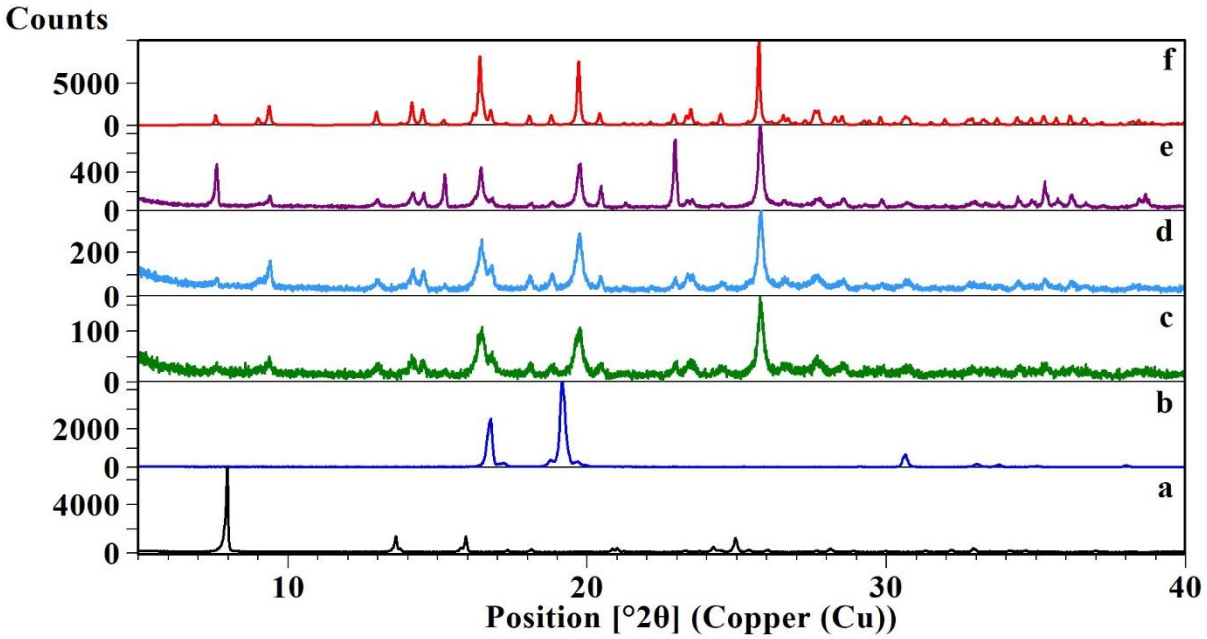
Slika D25. Difraktogrami: a) **itfa**, b) **ovan**, c) **itfaovan**, d) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **itfaovan** pri 273 K, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu **itfaovan** pri 170 K.



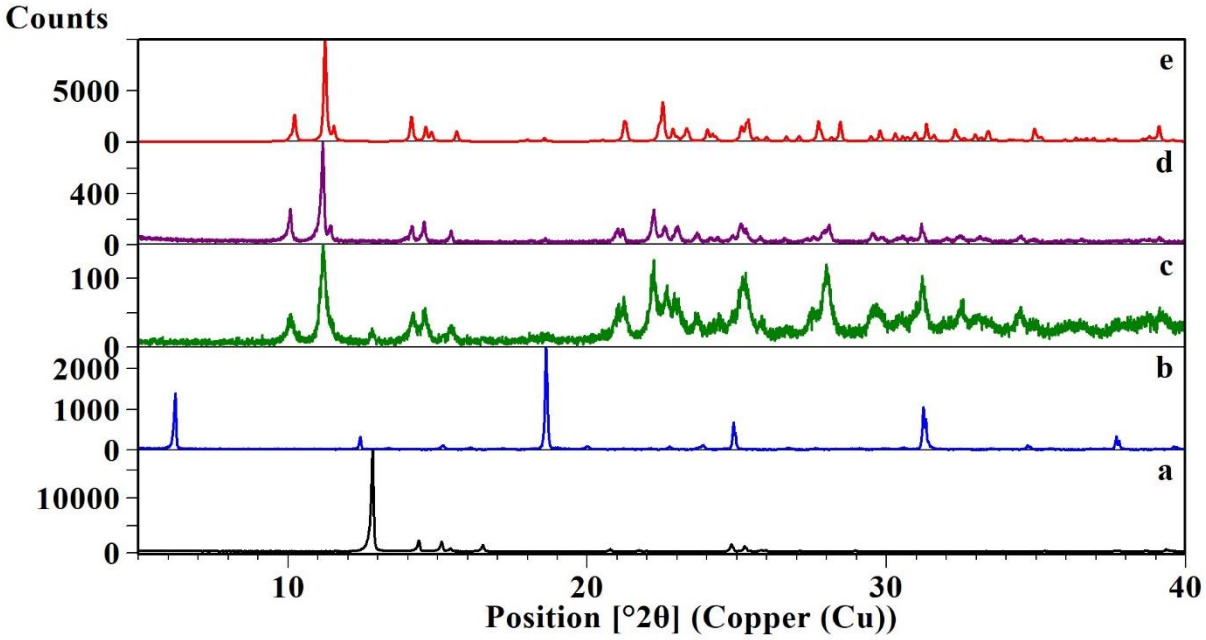
Slika D26. Difraktogrami: a) **itfaovan**, b) **bpy**, c) **itfaovan** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfaovan** + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) pri 293 K.



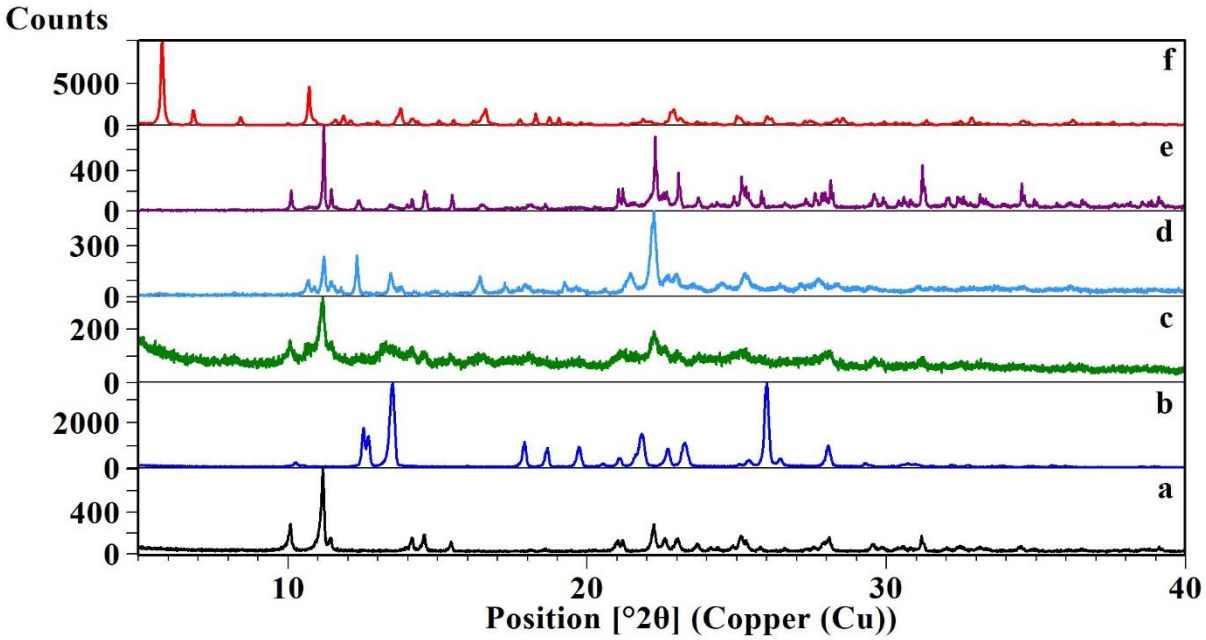
Slika D27. Difraktogrami: a) **itfaovan**, b) **bpean**, c) **itfaovan** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfaovan** + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) pri 293 K.



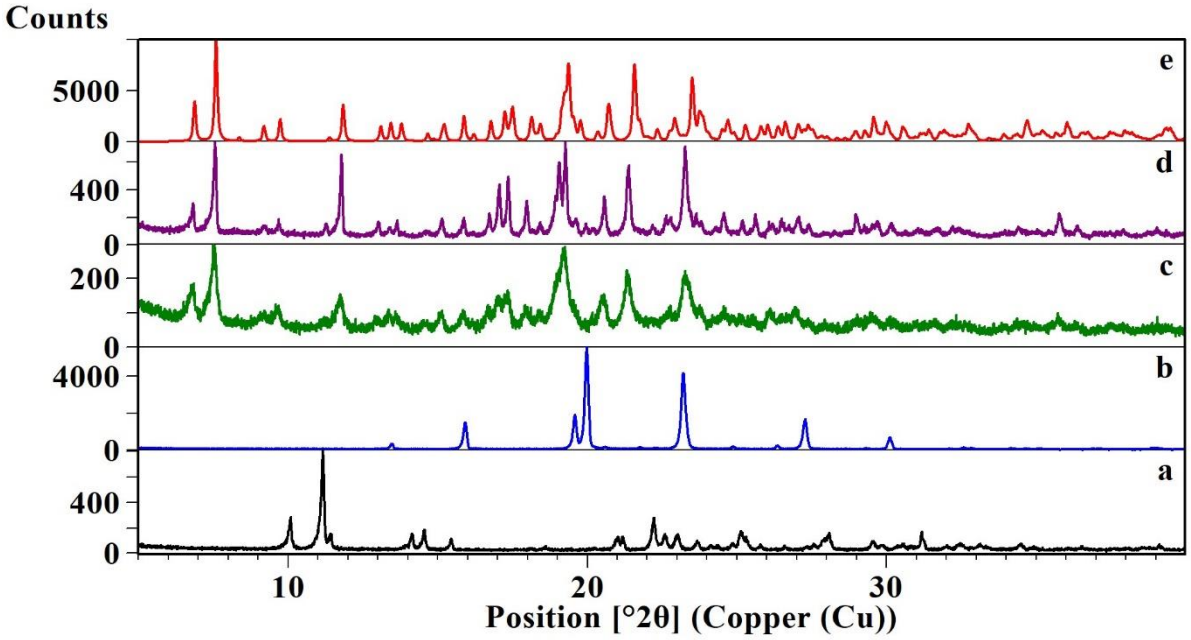
Slika D28. Difraktogrami: a) **itfaovan**, b) **dabco**, c) **itfaovan** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) **itfaovan** + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:1, e) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) pri 293 K.



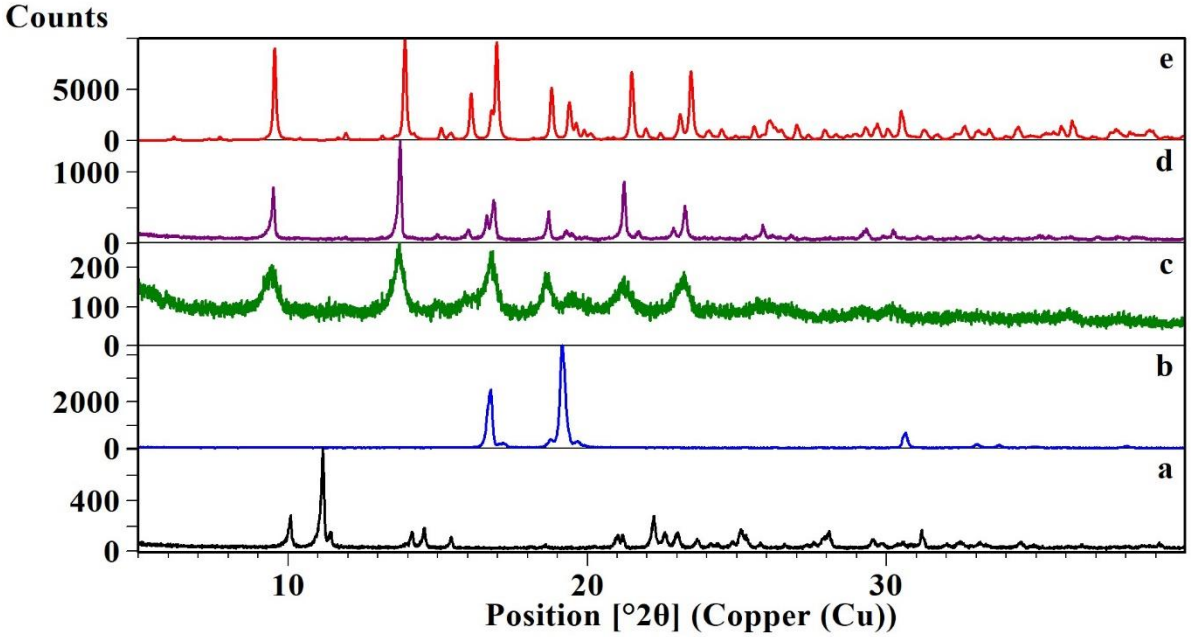
Slika D29. Difraktogrami: a) $Cu(OAc)_2(H_2O)$, b) **itfasal**, c) $Cu(OAc)_2(H_2O)$ + **itfasal** – mehanokemijska sinteza, NG, 1:2, d) Cu(**itfasal**)$_2$ – sinteza iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu Cu(**itfasal**)$_2$.



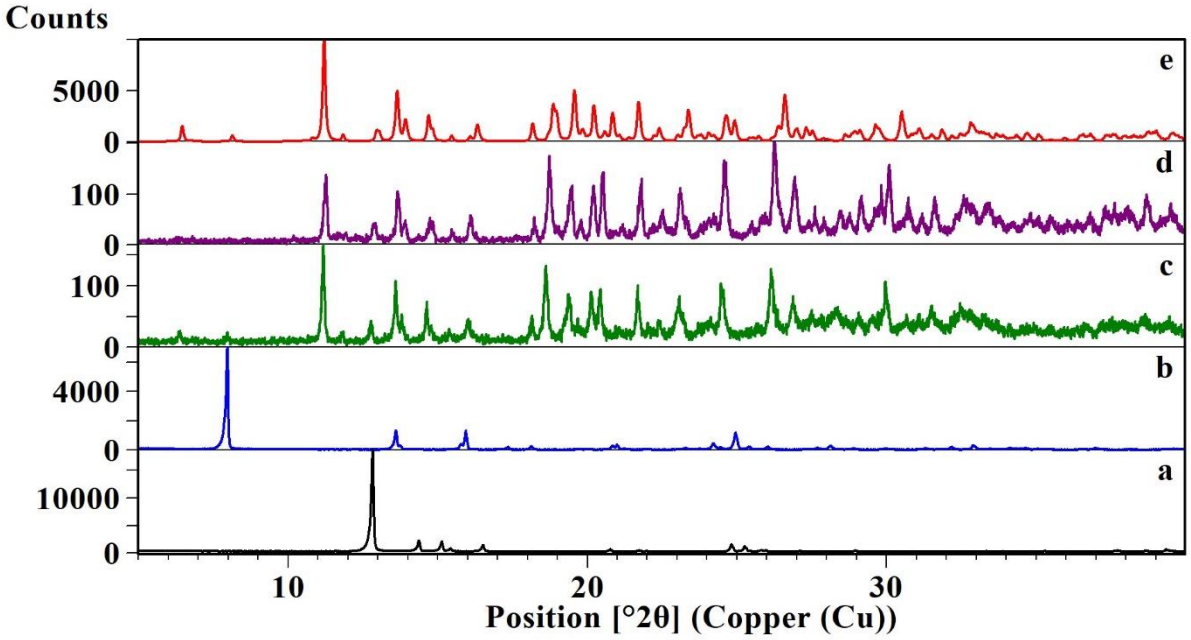
Slika D30. Difraktogrami: a) Cu(**itfasal**)$_2$, b) **bpy**, c) Cu(**itfasal**)$_2$ + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) Cu(**itfasal**)$_2$ + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:3, e) Cu(**itfasal**)$_2$ + **bpy** – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$.



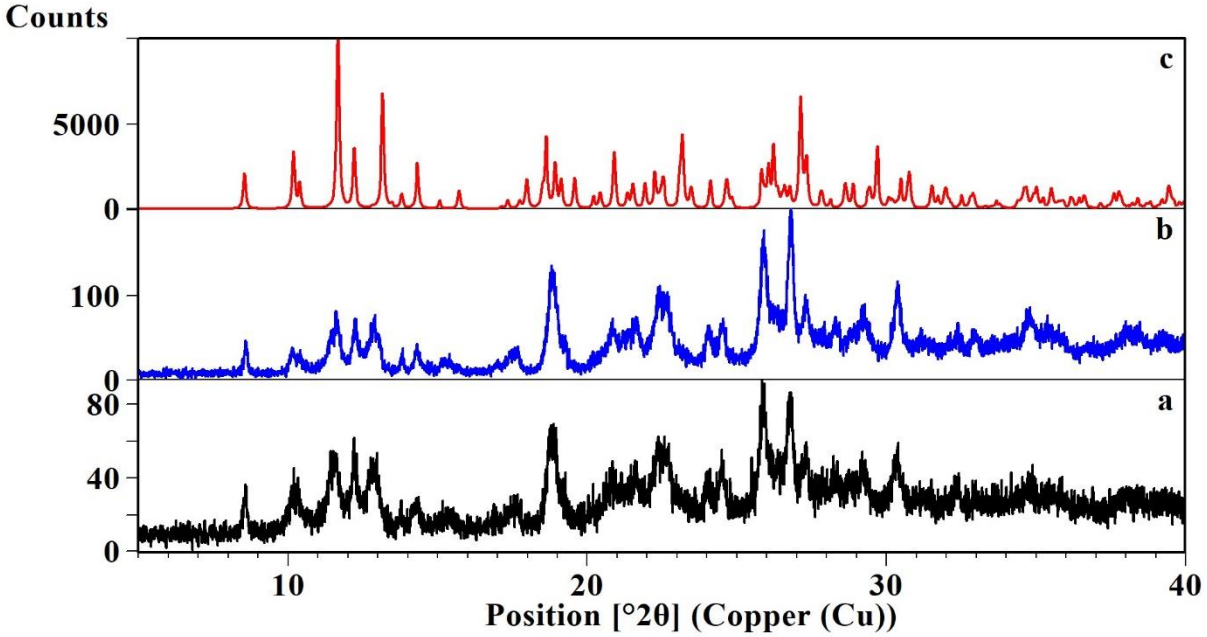
Slika D31. Difraktogrami: a) Cu(**itfasal**)$_2$, b) **bpean**, c) Cu(**itfasal**)$_2$ + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**).



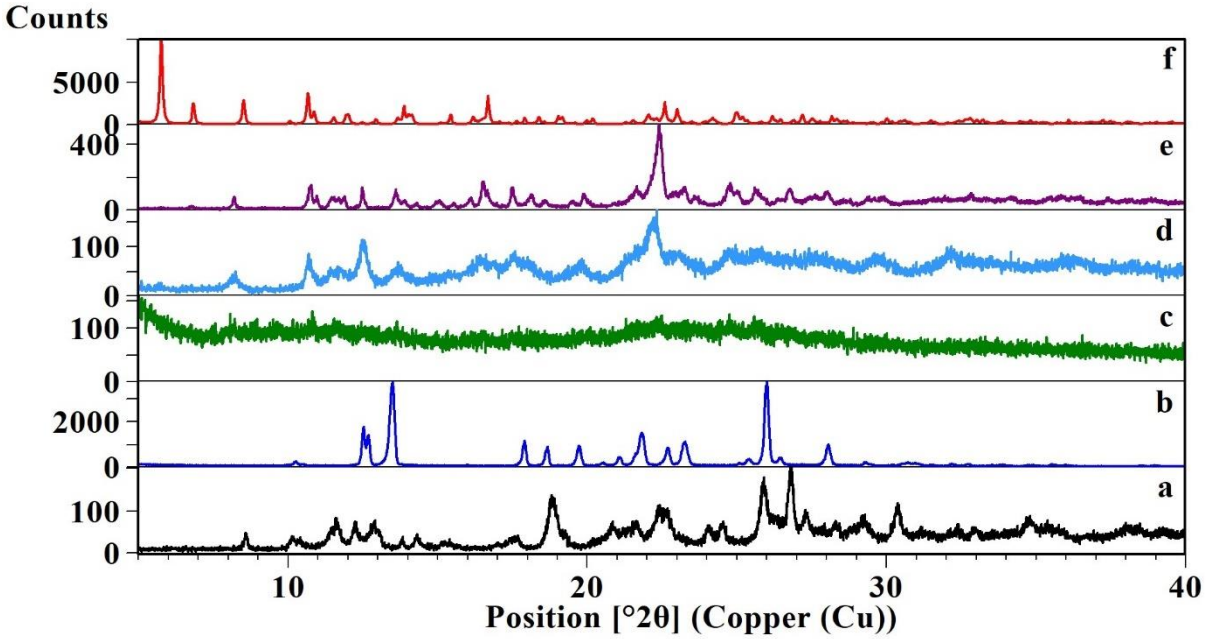
Slika D32. Difraktogrami: a) Cu(**itfasal**)$_2$, b) **dabco**, c) Cu(**itfasal**)$_2$ + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**).



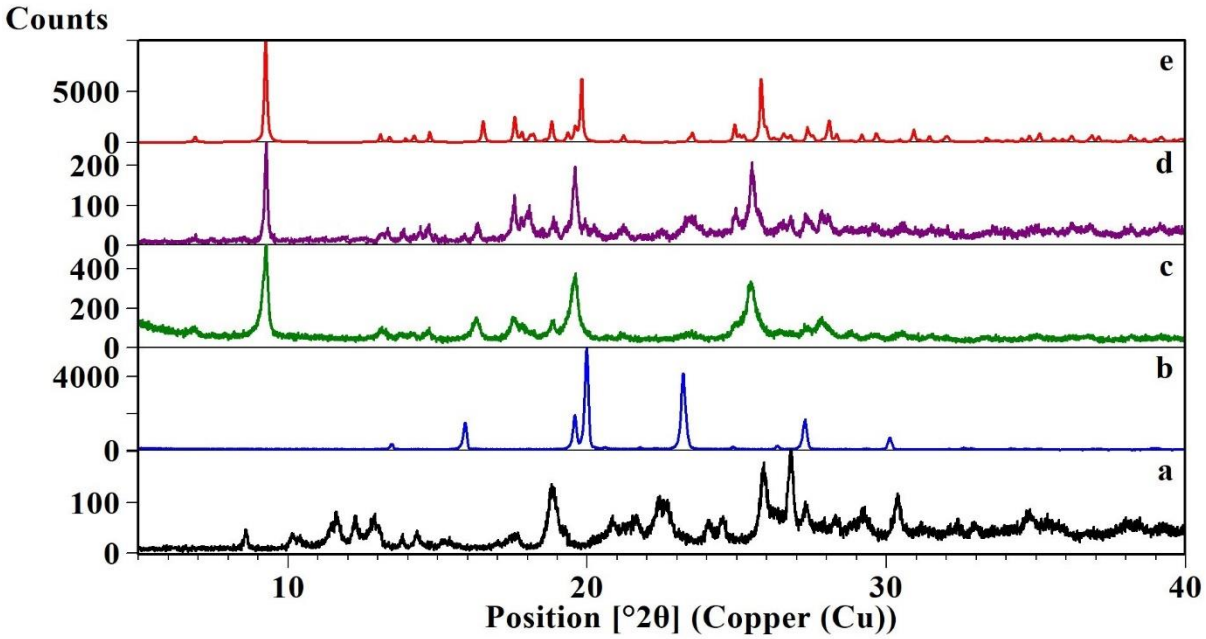
Slika D33. Difraktogrami: a) $Cu(OAc)_2(H_2O)$, b) **itfaovan**, c) $Cu(OAc)_2(H_2O)$ + **itfaovan** – mehanokemijska sinteza, LAG (EtOH), 1:2, d) [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH) – sinteza iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH).



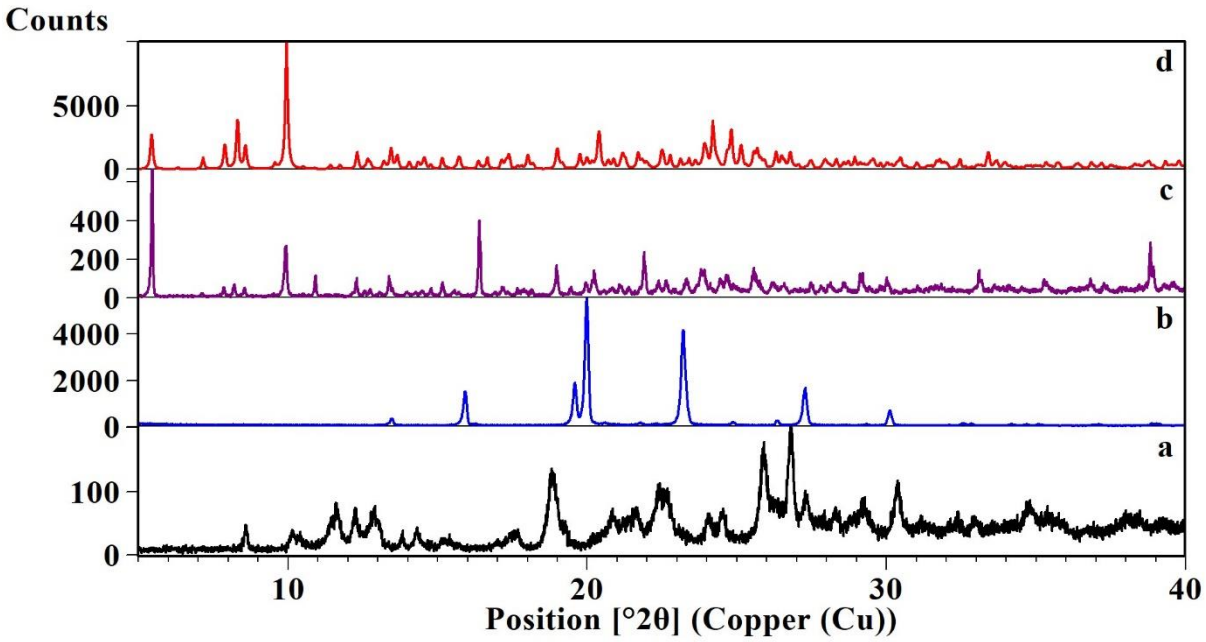
Slika D34. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$ – dobiven sušenjem [Cu(**itfaovan**)2](EtOH), b) Cu(**itfaovan**)$_2$ – dobiven kristalizacijom iz toluene, c) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu Cu(**itfaovan**)$_2$.



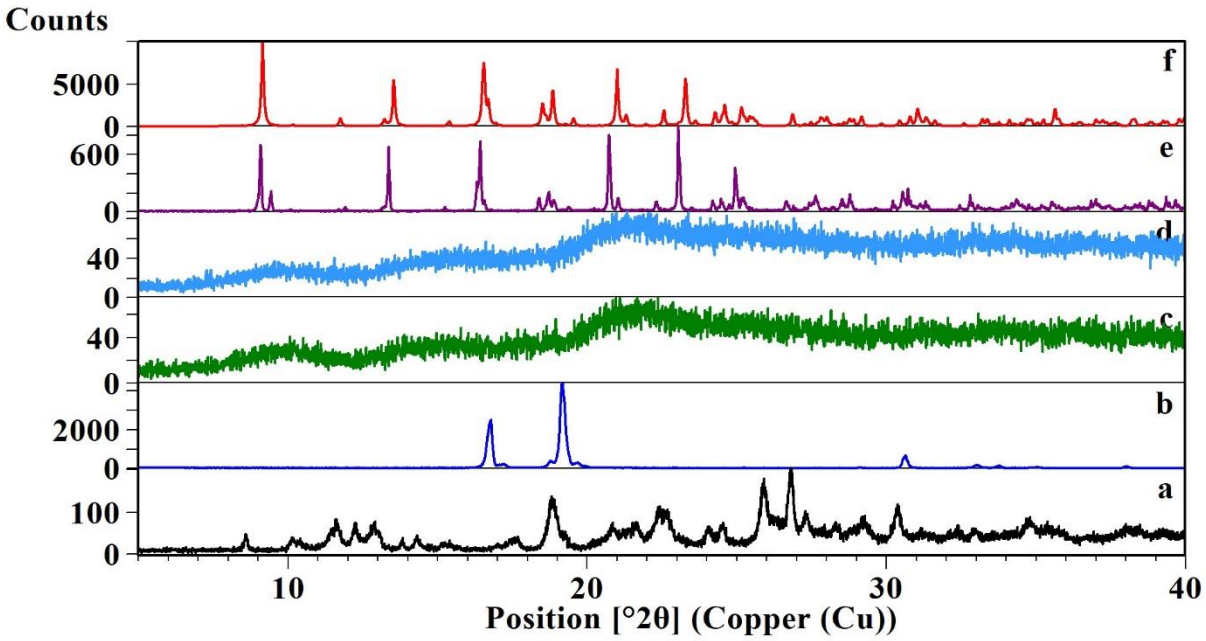
Slika D35. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$, b) **bpy**, c) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 2:3, e) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **bpy** – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$.



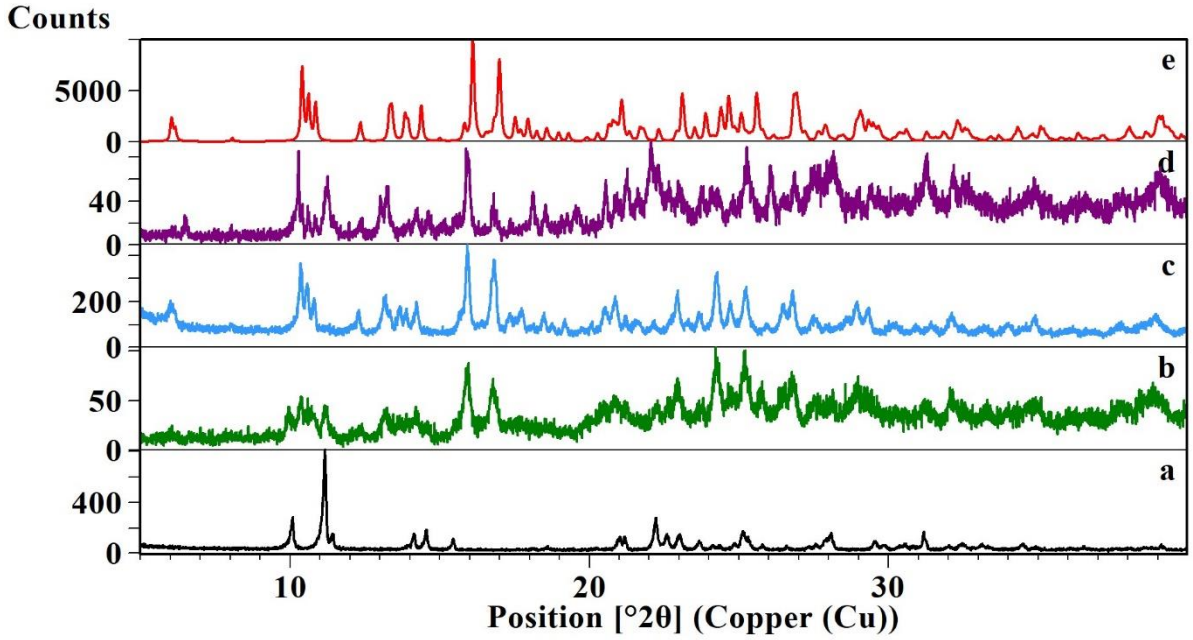
Slika D36. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$, b) **bpean**, c) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**).



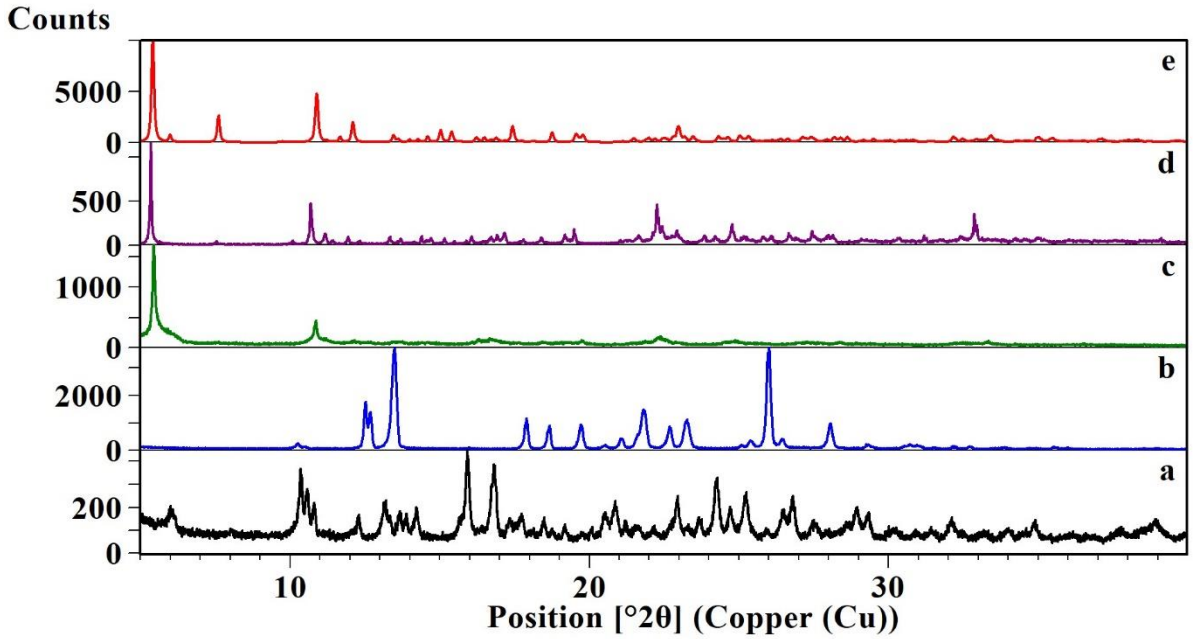
Slika D37. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$, b) **bpean**, c) [Cu(**bpean**)(**itfaovan**)$_2$][Cu(**itfaovan**)$_2$] – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$].



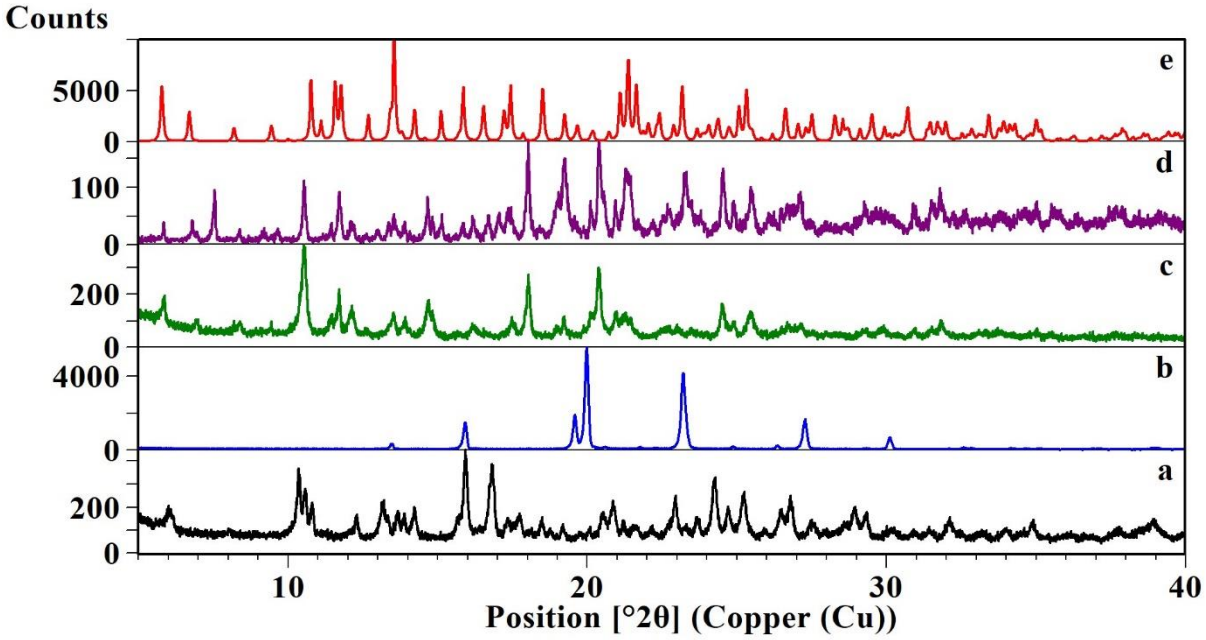
Slika D38. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$, b) **dabco**, c) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) Cu(**itfaovan**)$_2$ + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (EtOH), 1:1, e) [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**) – kristalizacija iz otopine, f) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**).



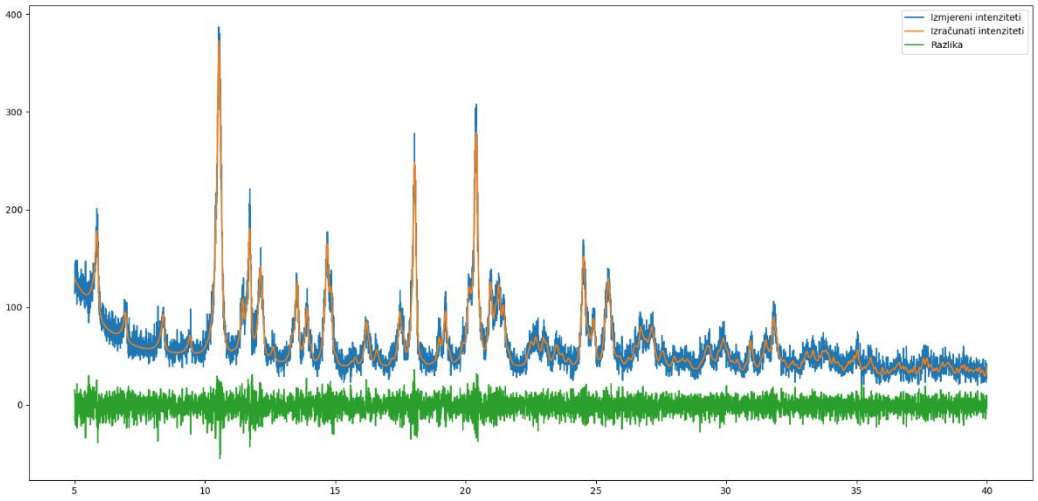
Slika D39. Difraktogrami: a) Cu(**itfasal**)$_2$, b) Cu(**itfasal**)$_2$ + piridin– mehanokemijska sinteza, 1:1, c) Cu(**itfasal**)$_2$ + piridin – mehanokemijska sinteza, 1:2, d) Cu(**itfasal**)$_2$ + piridin – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**).



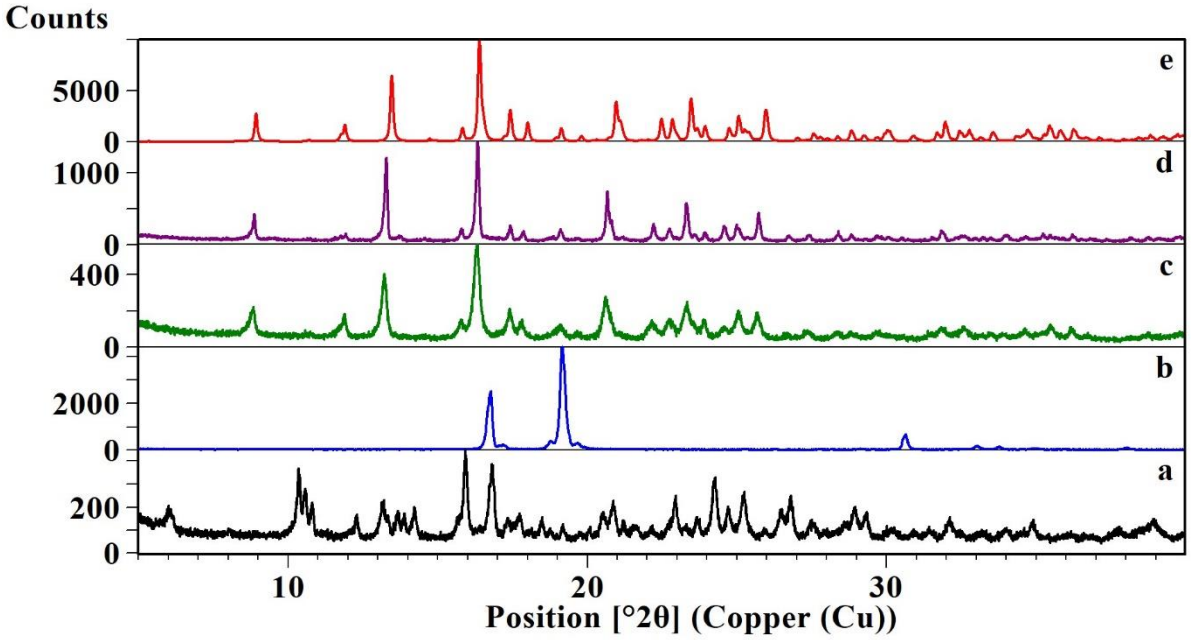
Slika D40. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**), b) **bpy**, c) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**).



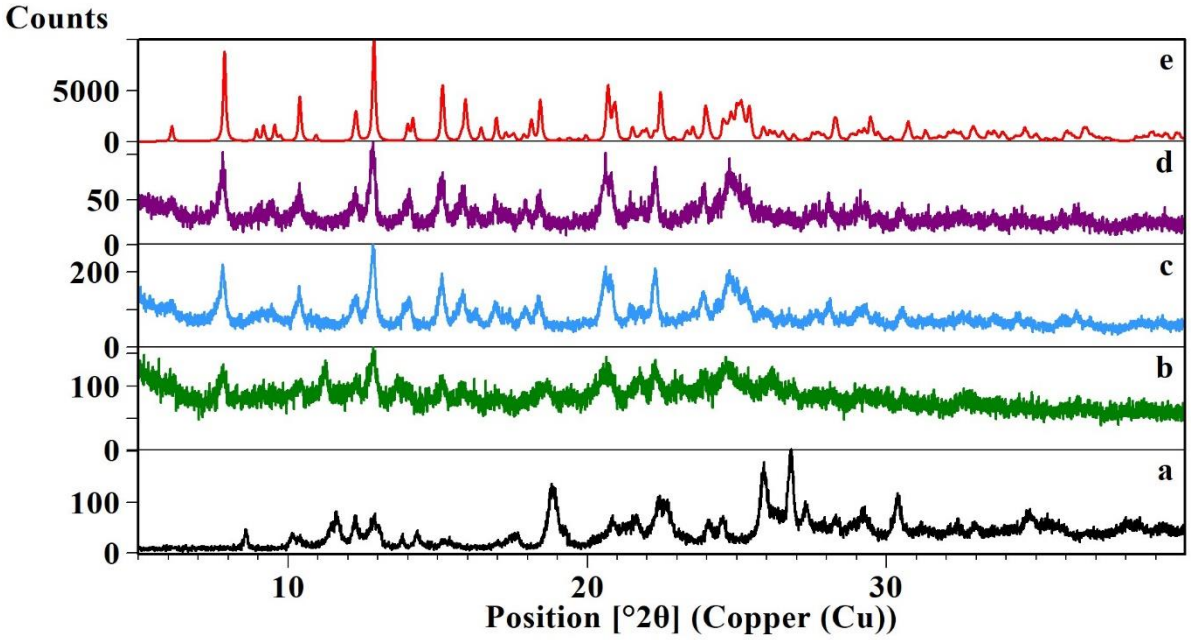
Slika D41. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**), b) **bpean**, c) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**).



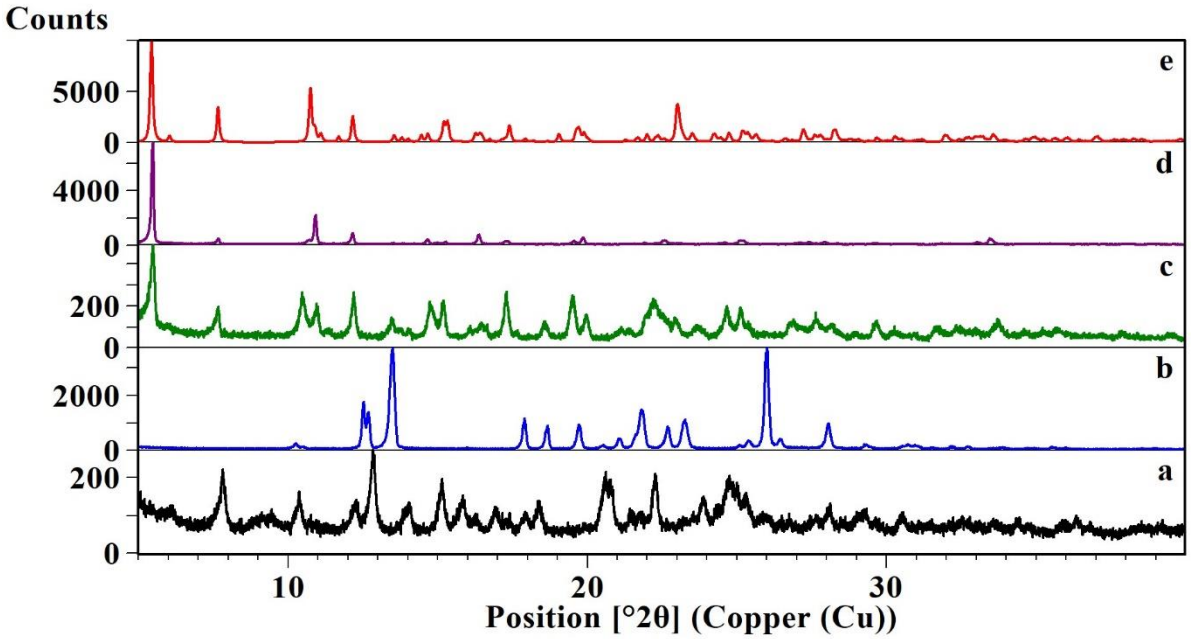
Slika D42. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja (narančasto) nad izmjerenim difraktogramom praškastog uzorka [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**) (plavo) snimljenog na sobnoj temperaturi. Zelenom bojom prikazana je razlika izračunatog i izmjerenog difraktograma. Konačne vrijednosti relevantnih parametara prilagodbe: a = 50,98 Å, b = 37,90 Å, c = 8,901 Å, R_{wp} = 13,0 %, GoF = 1,075. Položaji maksimuma odgovaraju dobivenoj kristalnoj strukturi uz male temperaturne korekcije ćelije.



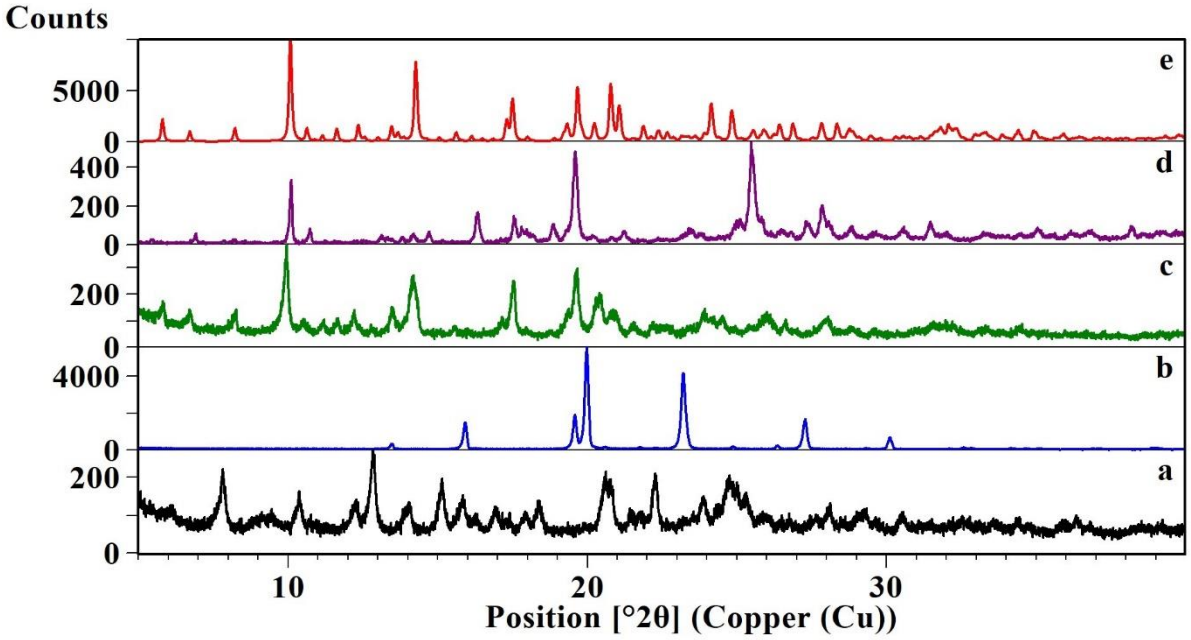
Slika D43. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**), b) **dabco**, c) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**).



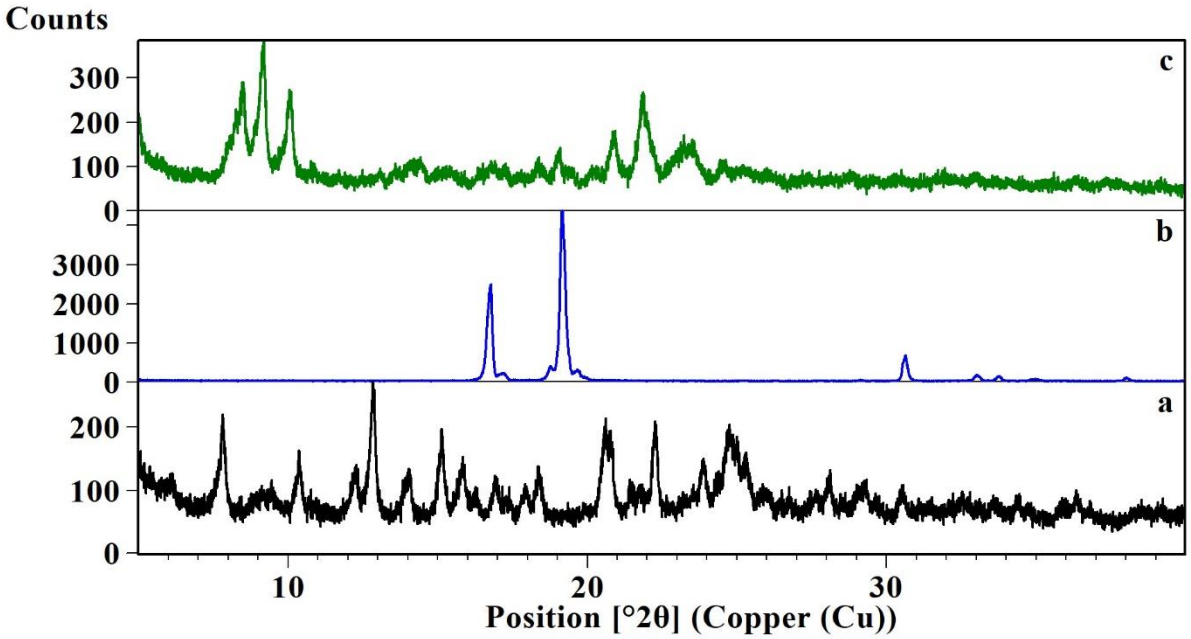
Slika D44. Difraktogrami: a) Cu(**itfaovan**)$_2$, b) Cu(**itfaovan**)$_2$ + piridin– mehanokemijska sinteza, 1:1, c) Cu(**itfaovan**)$_2$ + piridin – mehanokemijska sinteza, 1:2, d) Cu(**itfaovan**)$_2$ + piridin – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**).



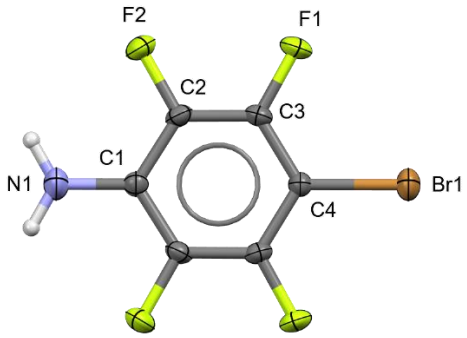
Slika D45. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**), b) **bpy**, c) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) + **bpy** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**).



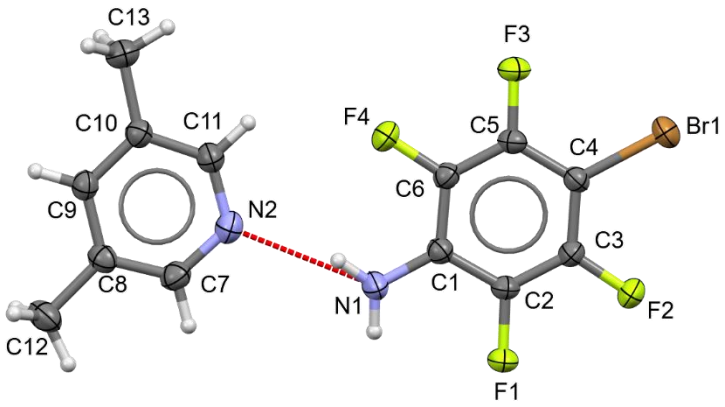
Slika D46. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**), b) **bpean**, c) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) + **bpean** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1, d) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) – kristalizacija iz otopine, e) difraktogram izračunat iz podataka o kristalnoj i molekulskoj strukturi dobivenih difrakcijom u jediničnom kristalu [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**).



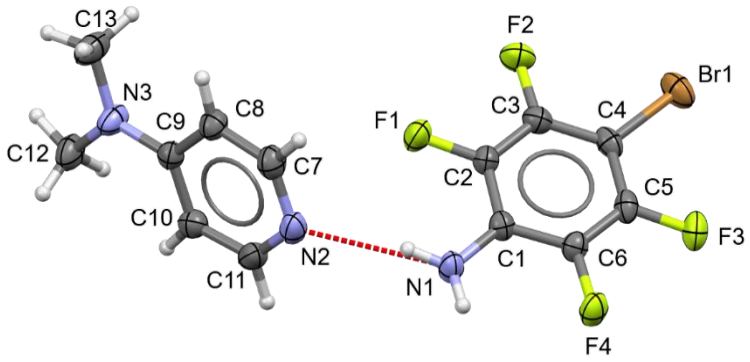
Slika D47. Difraktogrami: a) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**), b) **dabco**, c) [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) + **dabco** – mehanokemijska sinteza, LAG (ACT), 1:1.



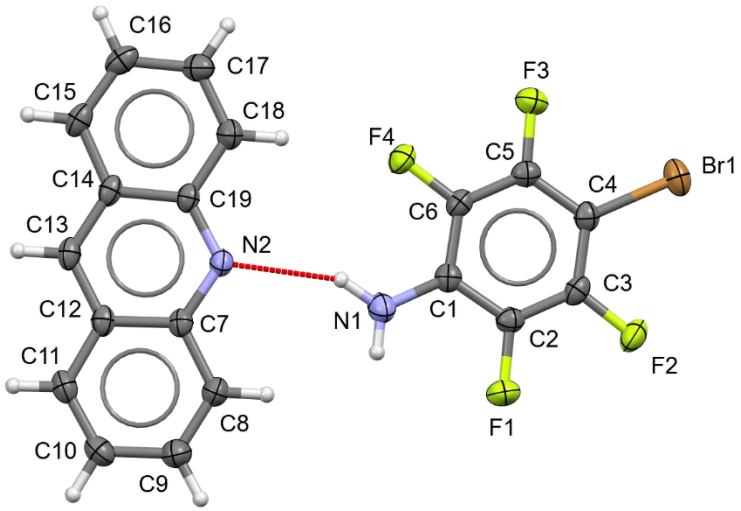
Slika D48. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **btfa** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



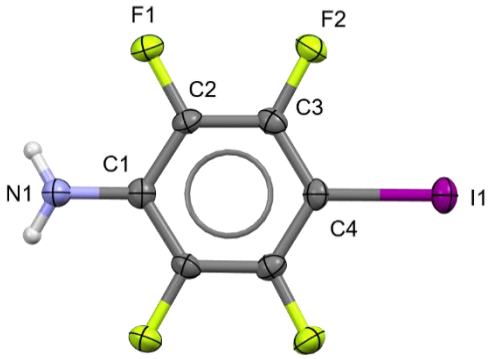
Slika D49. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**lut**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



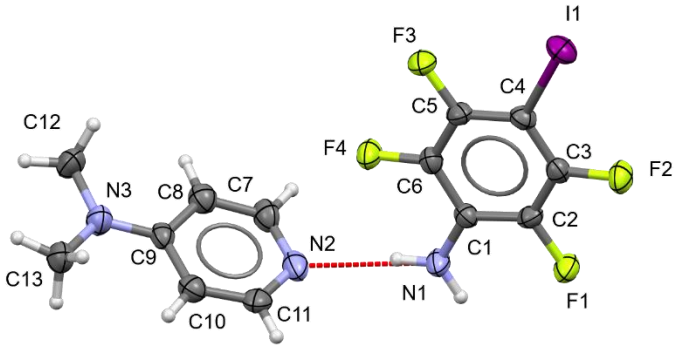
Slika D50. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**dmap**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



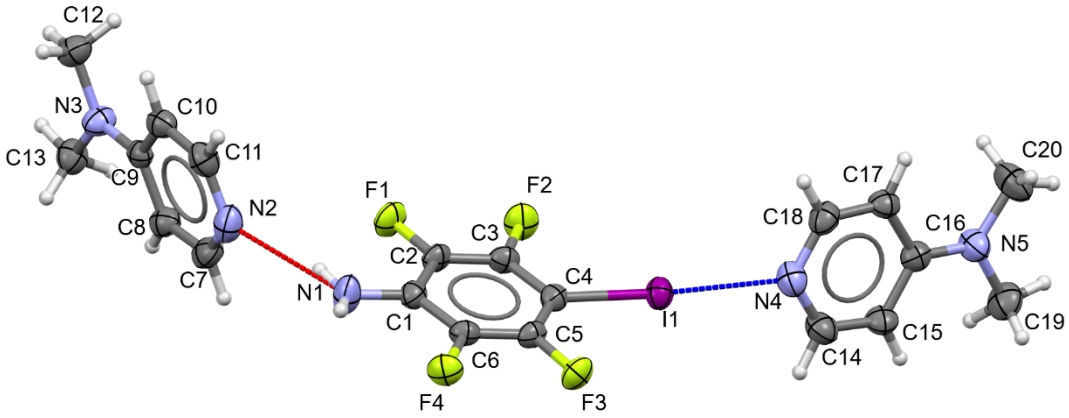
Slika D51. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**akr**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



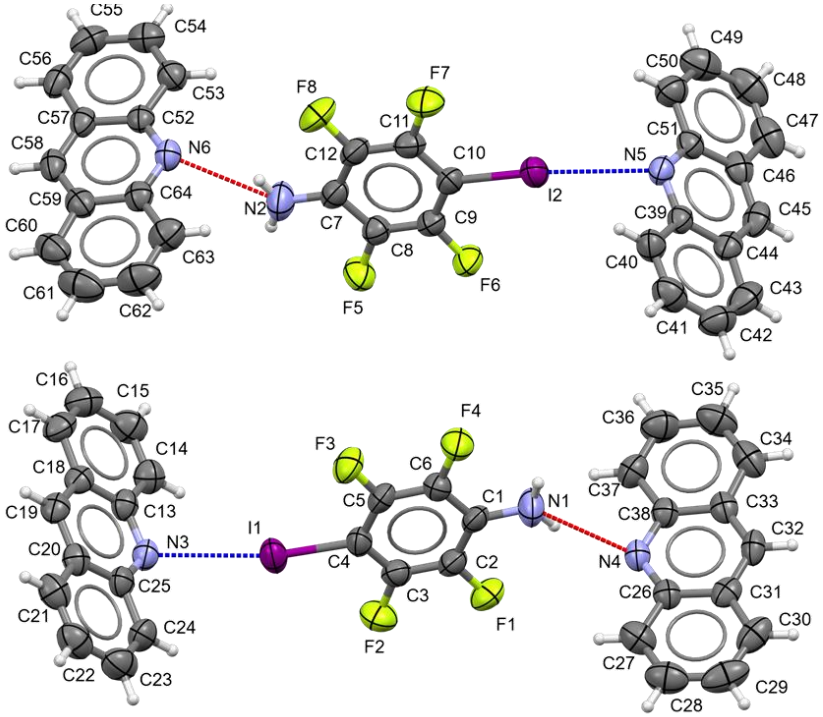
Slika D52. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **itfa** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



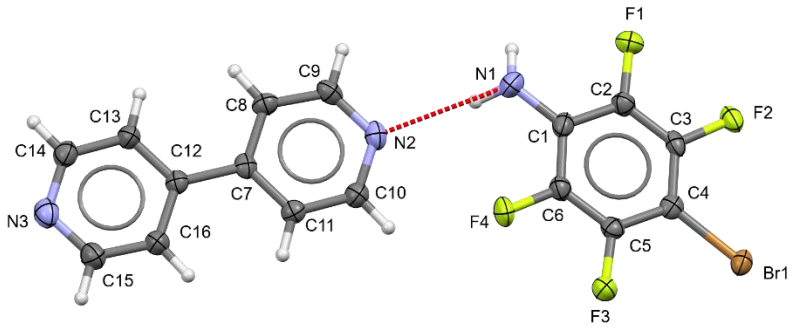
Slika D53. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**dmap**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



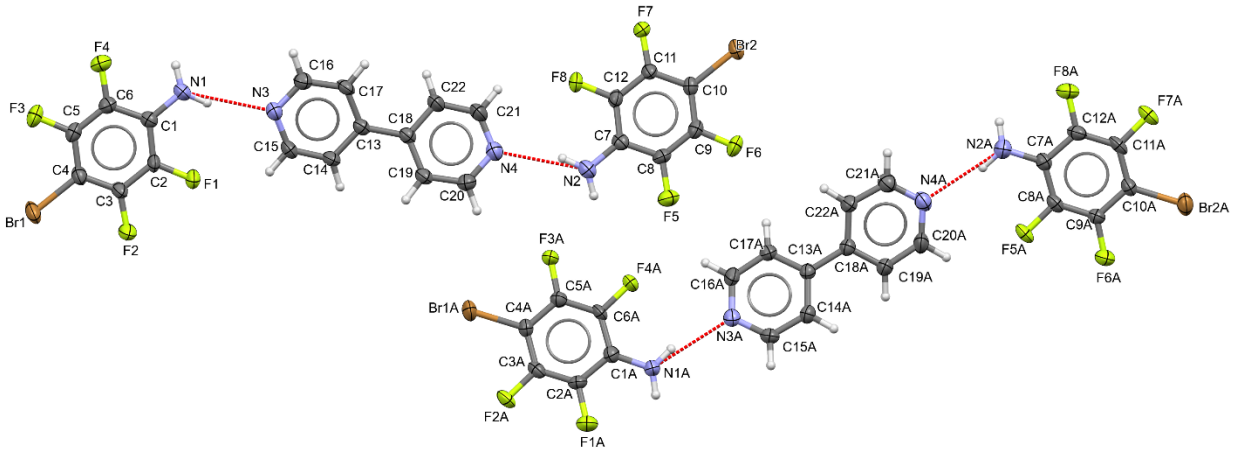
Slika D54. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**dmap**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



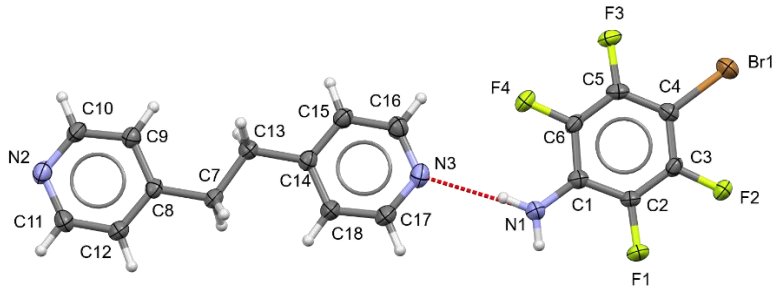
Slika D55. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**akr**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



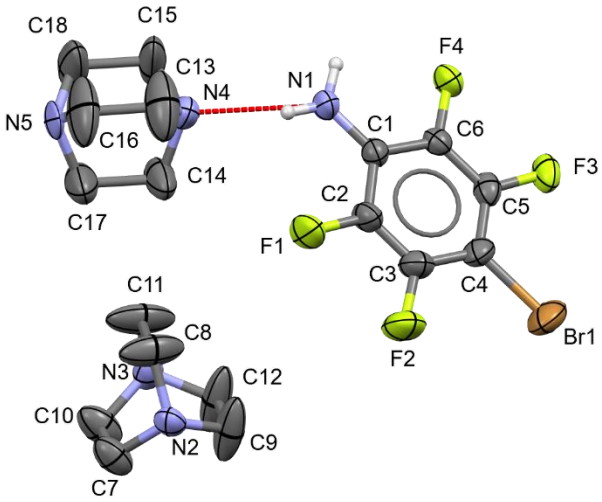
Slika D56. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



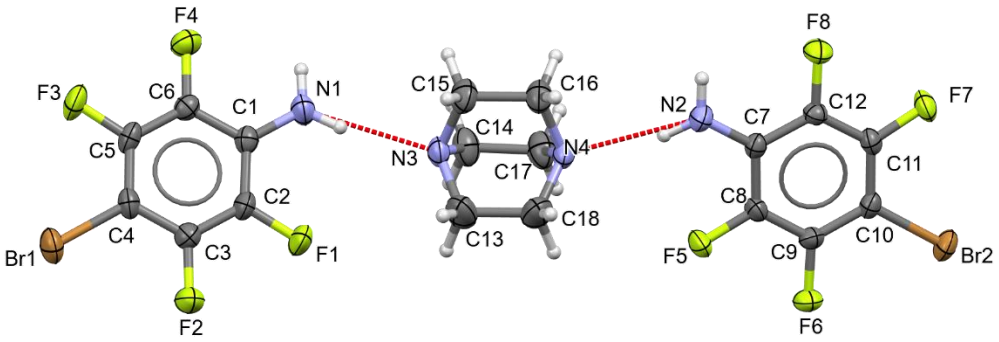
Slika D57. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)$_2$(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



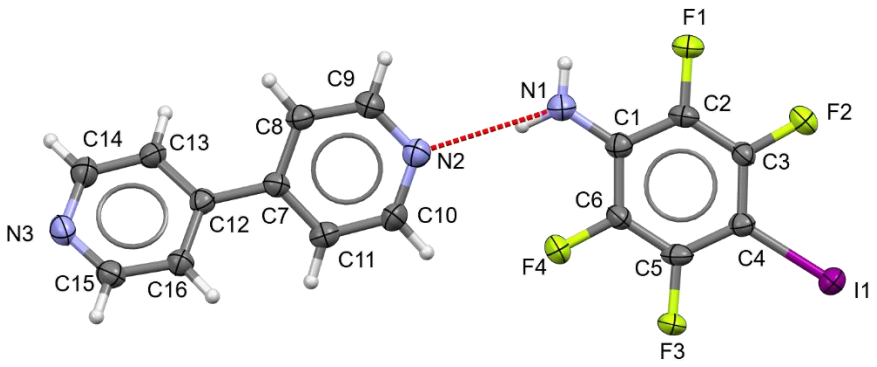
Slika D58. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



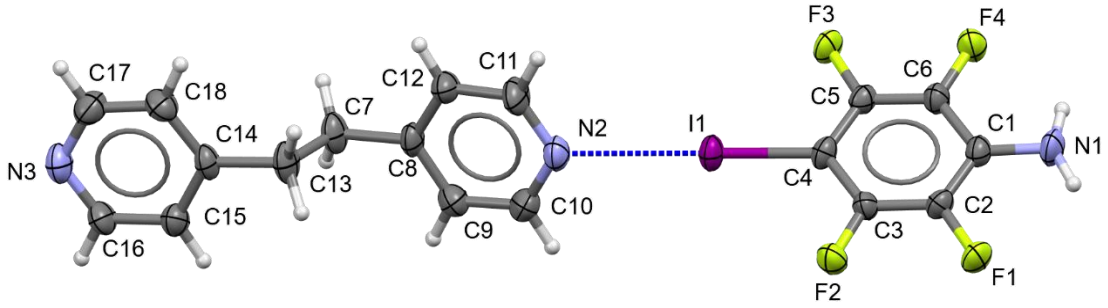
Slika D59. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma.



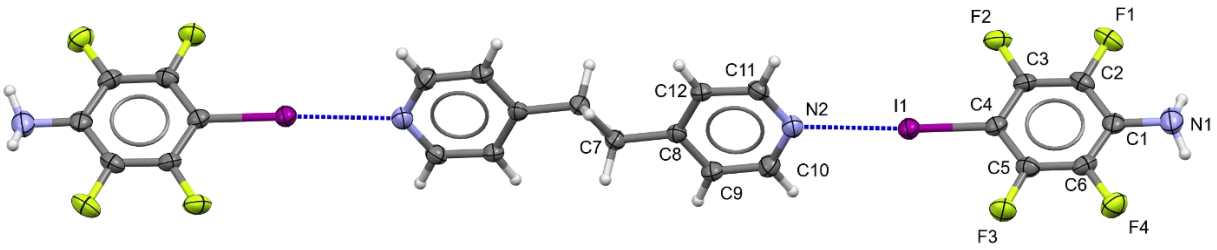
Slika D60. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**btfa**)$_2$(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



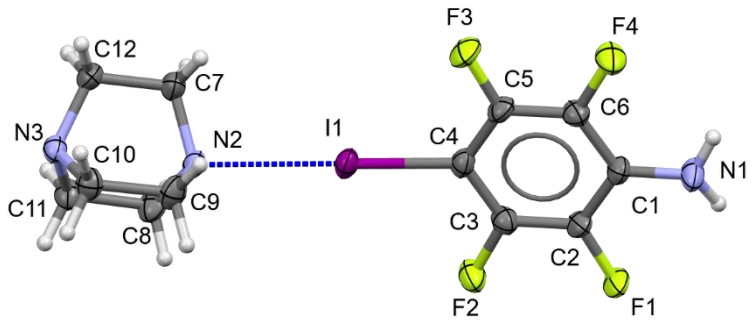
Slika D61. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



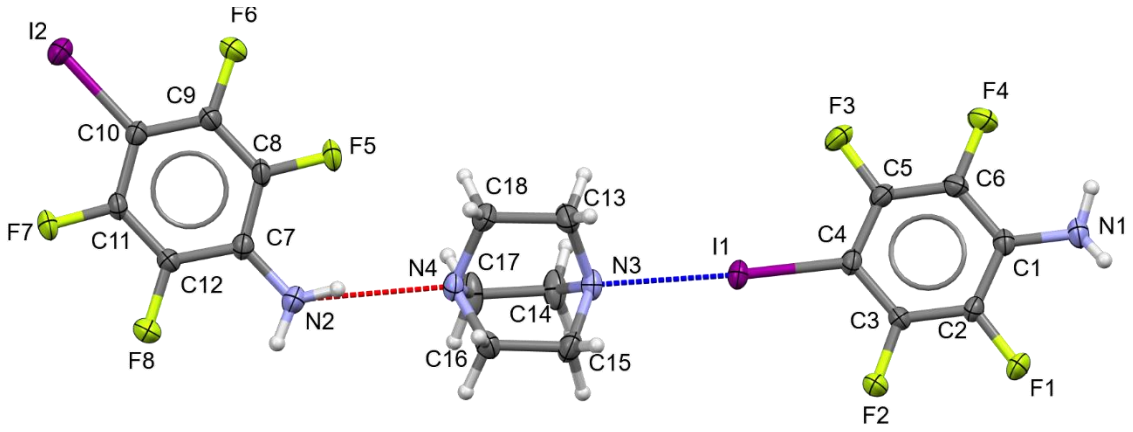
Slika D62. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



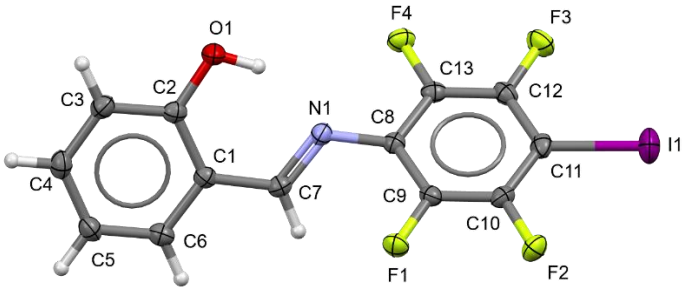
Slika D63. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)$_2$(**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



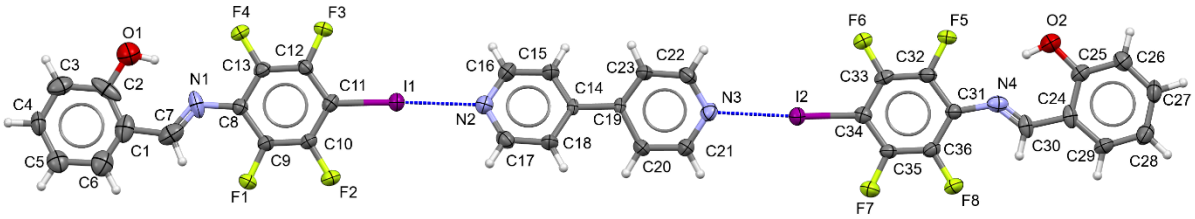
Slika D64. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



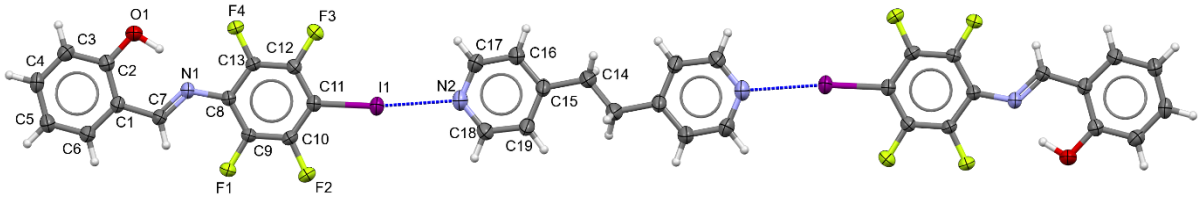
Slika D65. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfa**)$_2$(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



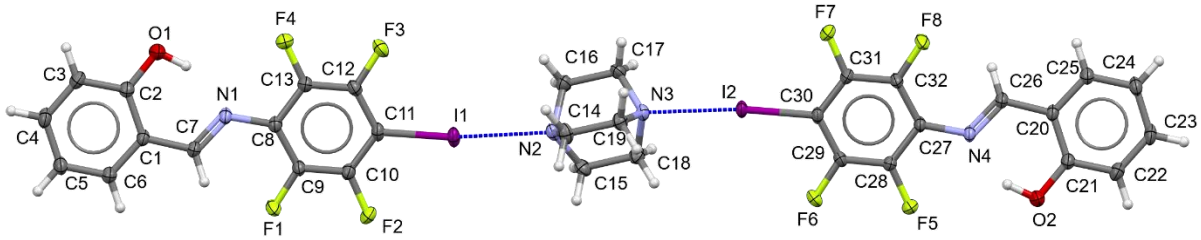
Slika D66. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **itfasal** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



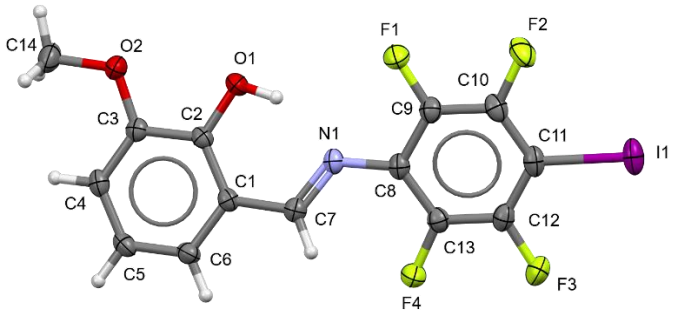
Slika D67. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfasal**)$_2$(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



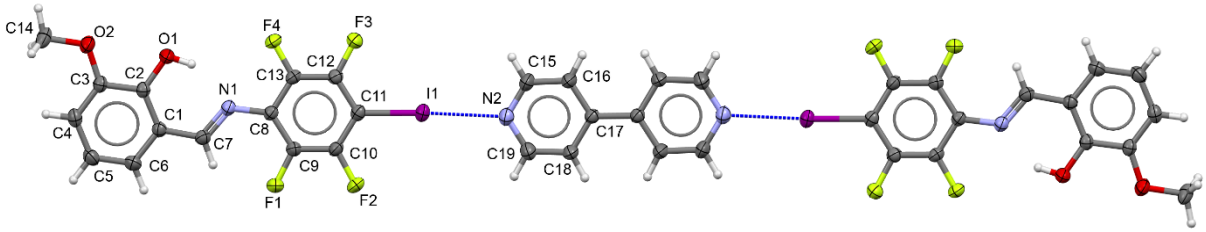
Slika D68. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfasal**)$_2$(**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



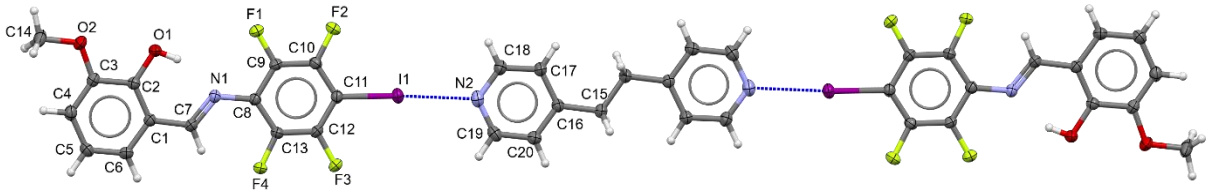
Slika D69. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfasal**)$_2$(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



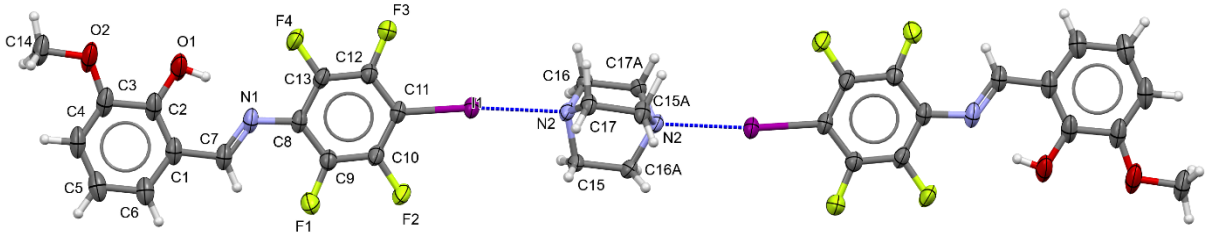
Slika D70. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja **itfaovan** s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



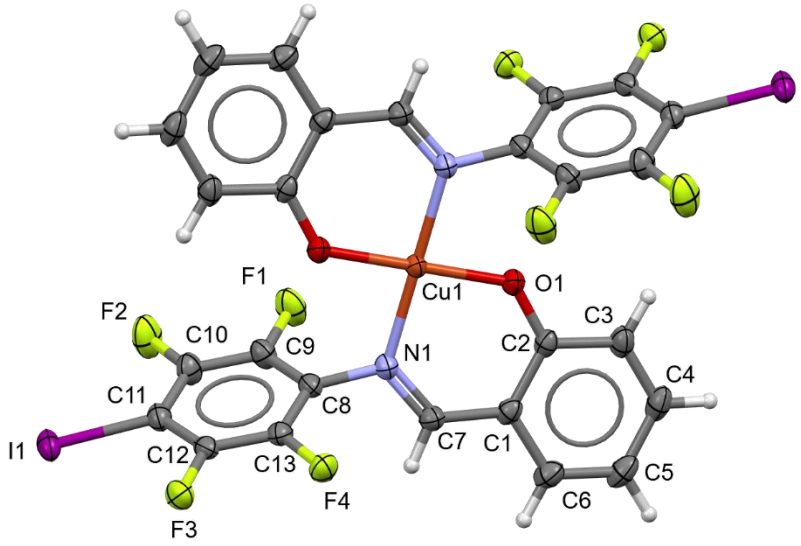
Slika D71. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



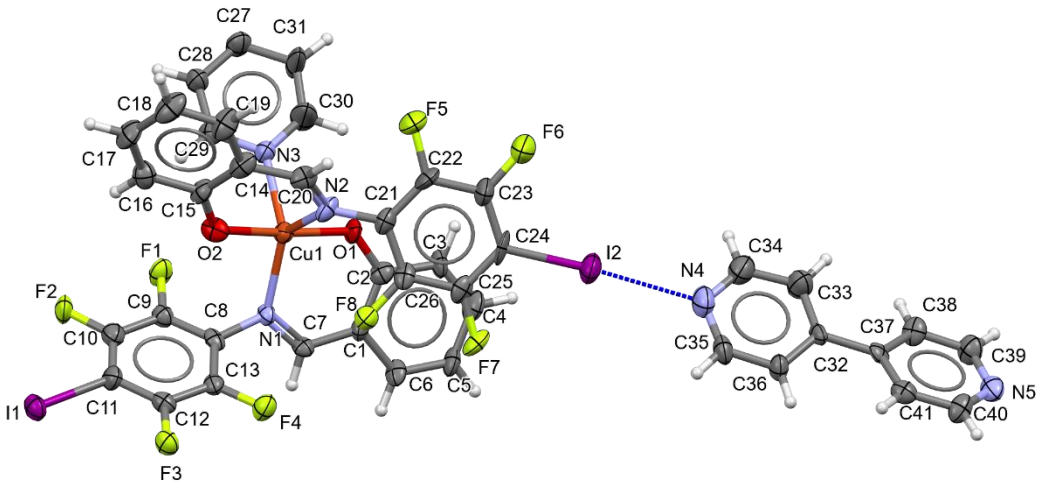
Slika D72. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



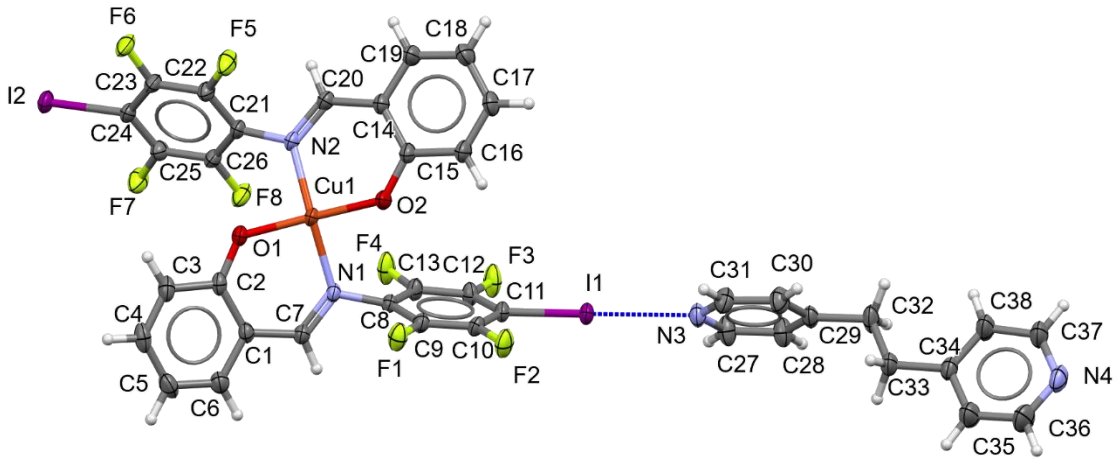
Slika D73. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



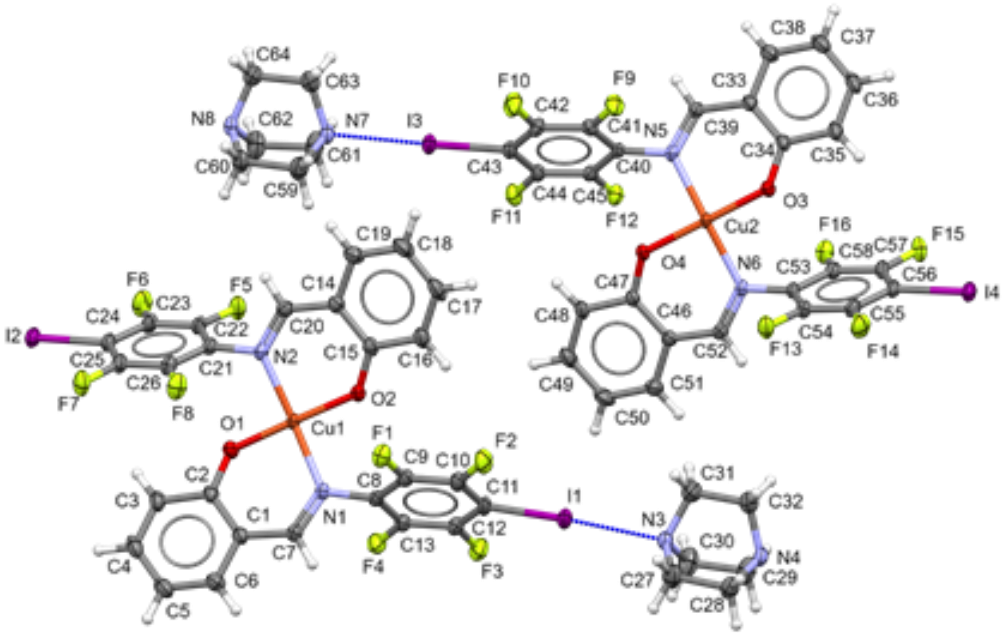
Slika D74. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja Cu(**itfasal**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



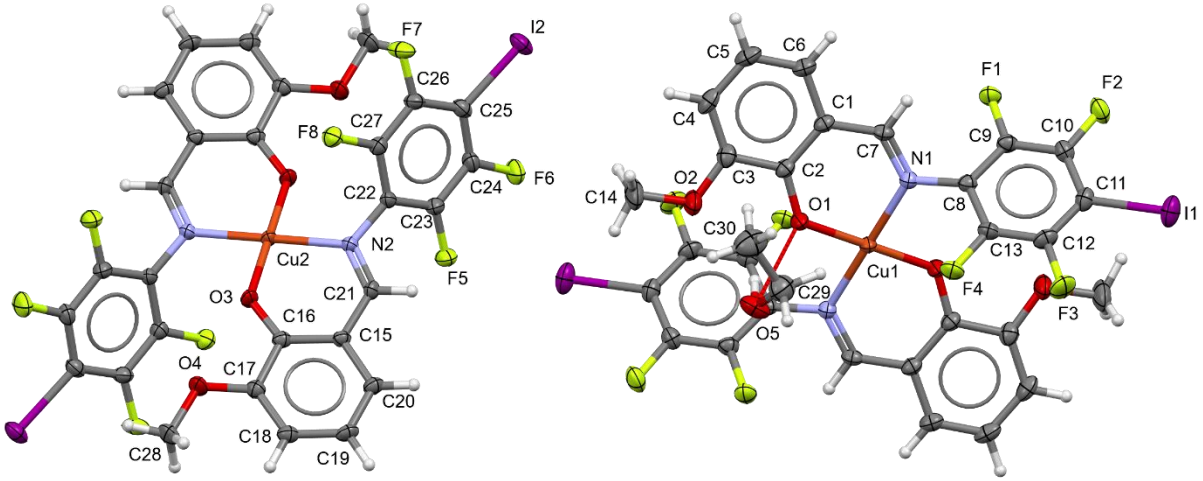
Slika D75. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



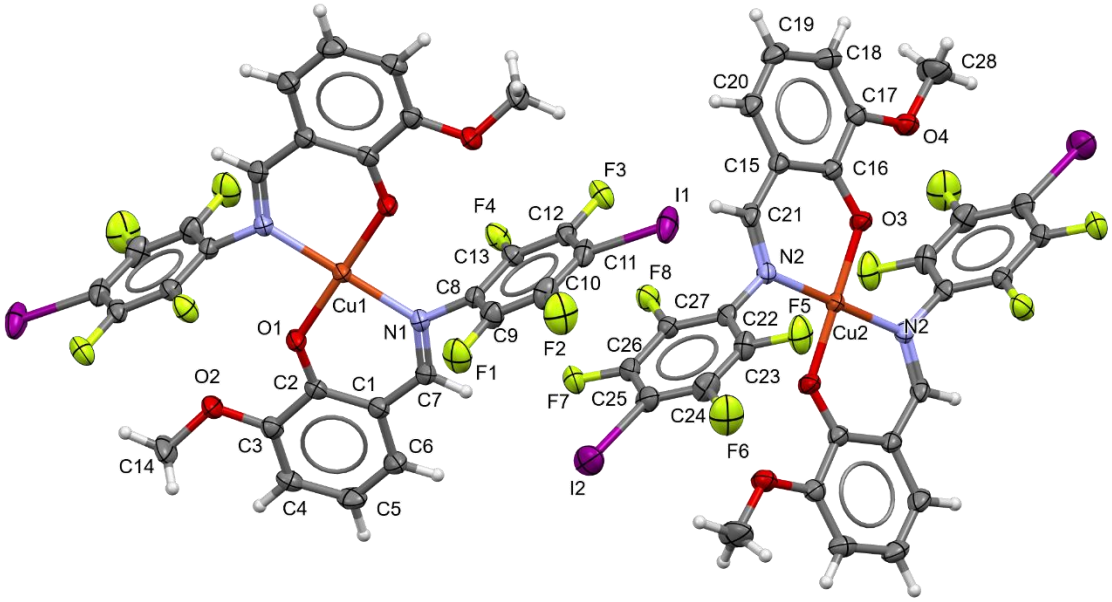
Slika D76. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



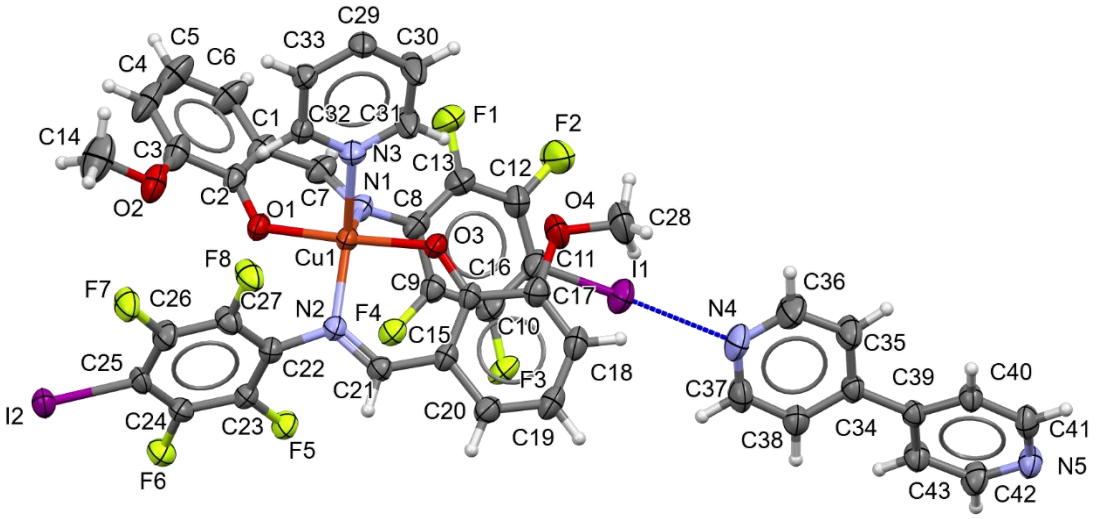
Slika D77. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



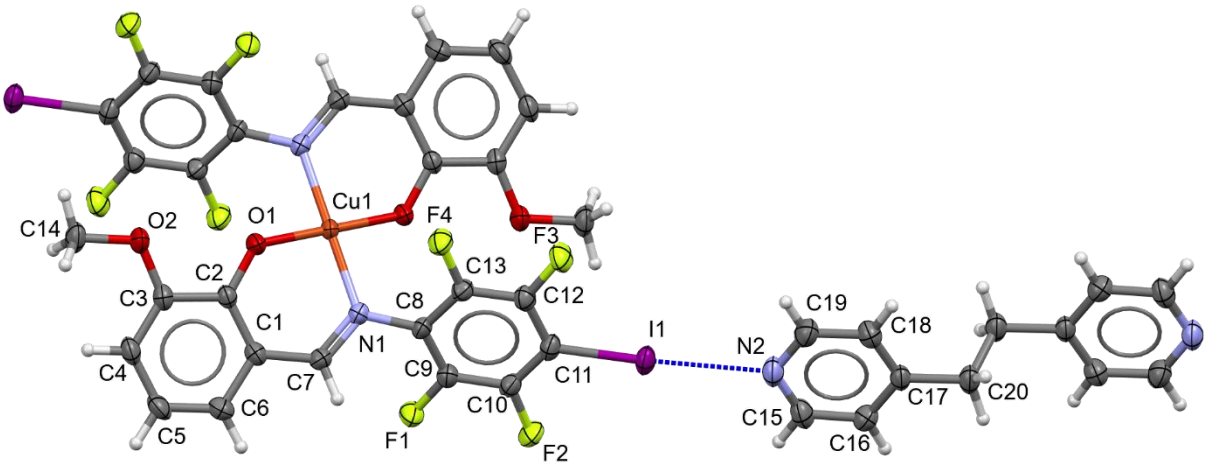
Slika D78. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



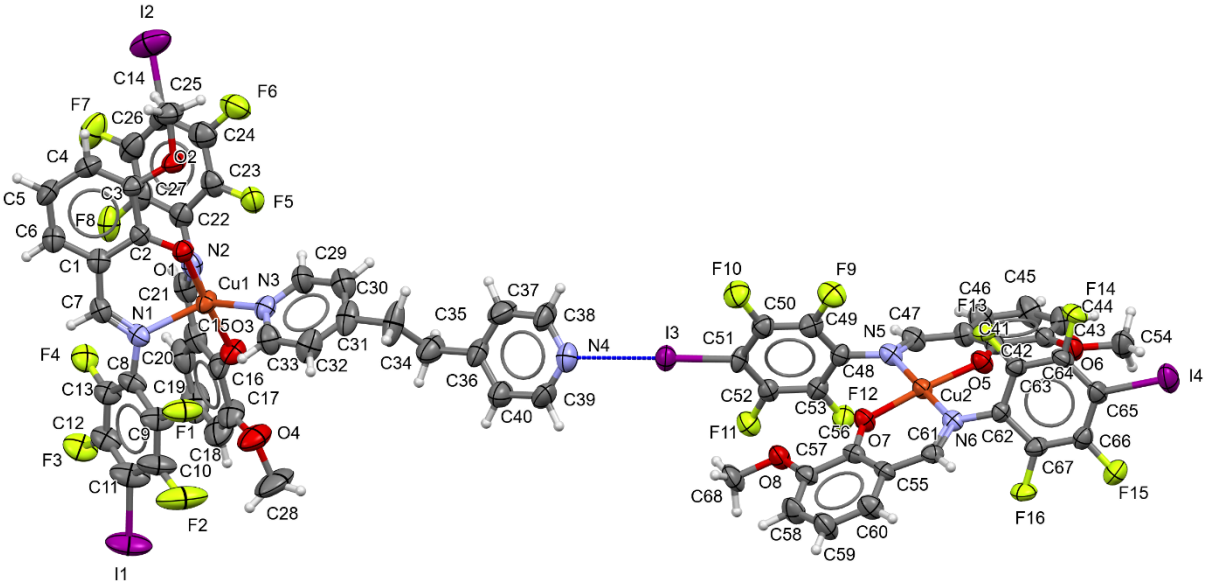
Slika D79. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja Cu(**itfaovan**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



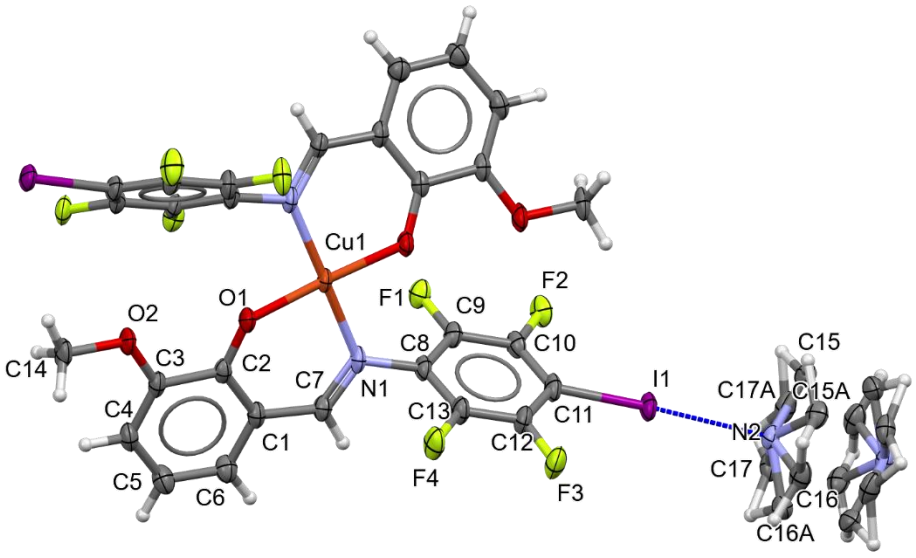
Slika D80. ORTEP prikaz asimetrične jedinice spoja [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$ s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



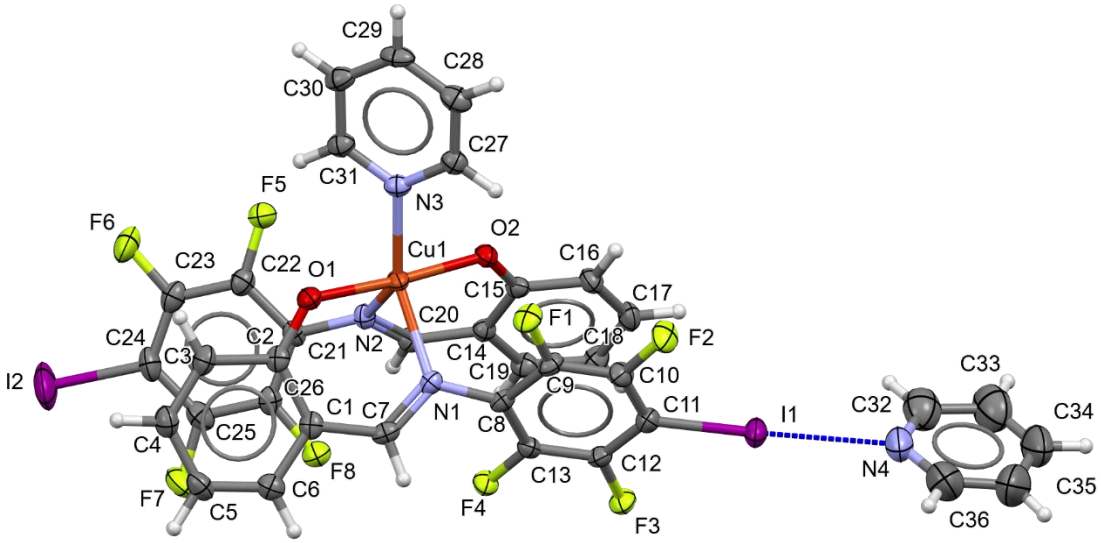
Slika D81. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



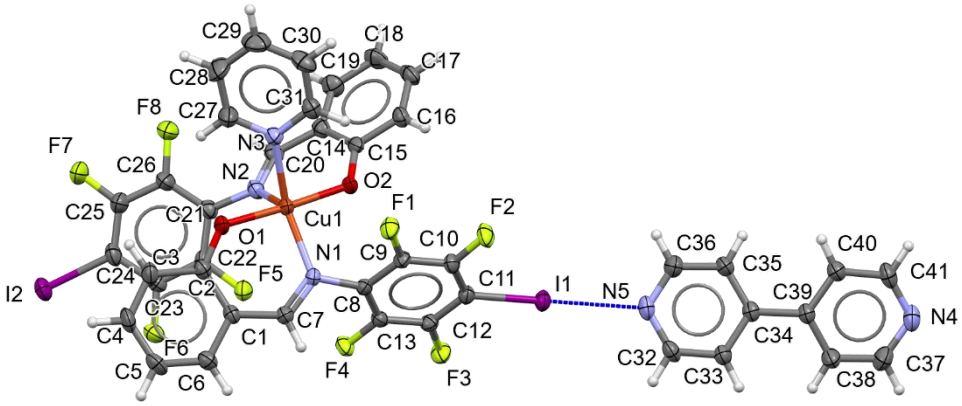
Slika D82. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$] s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



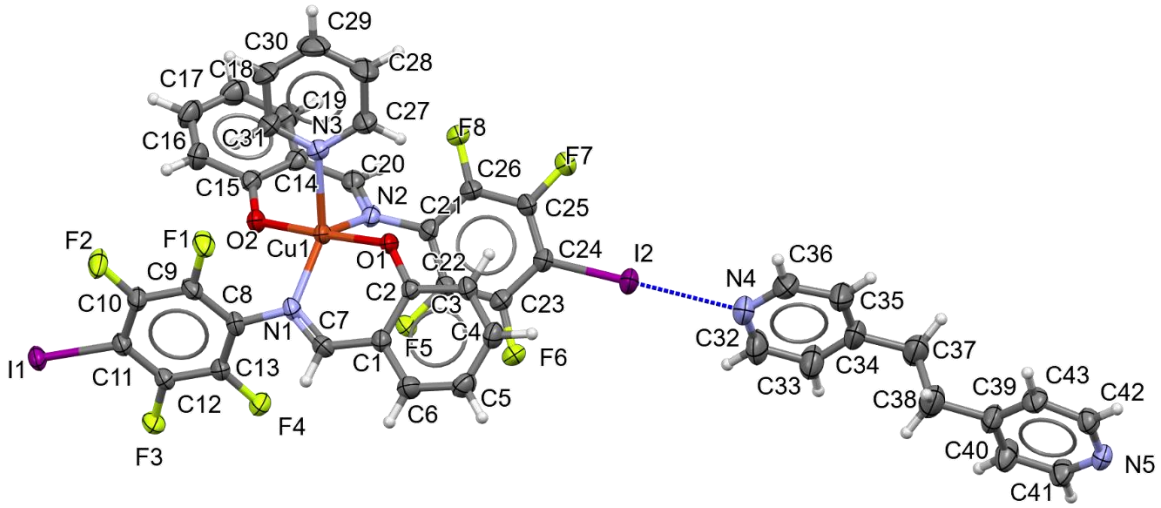
Slika D83. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



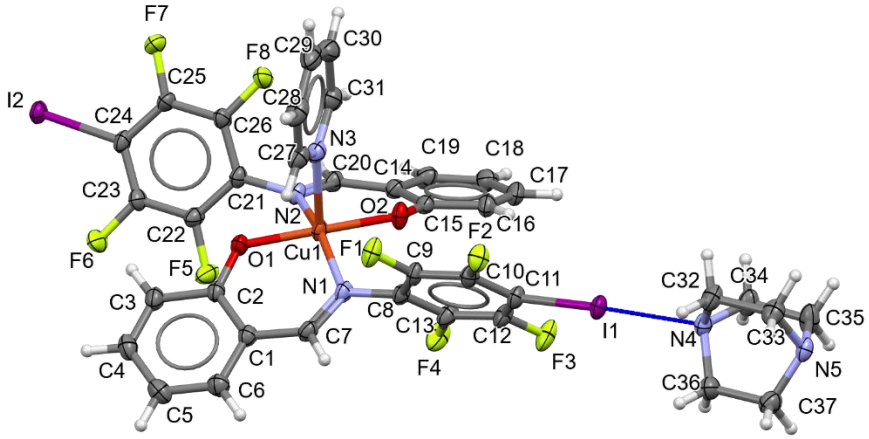
Slika D84. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



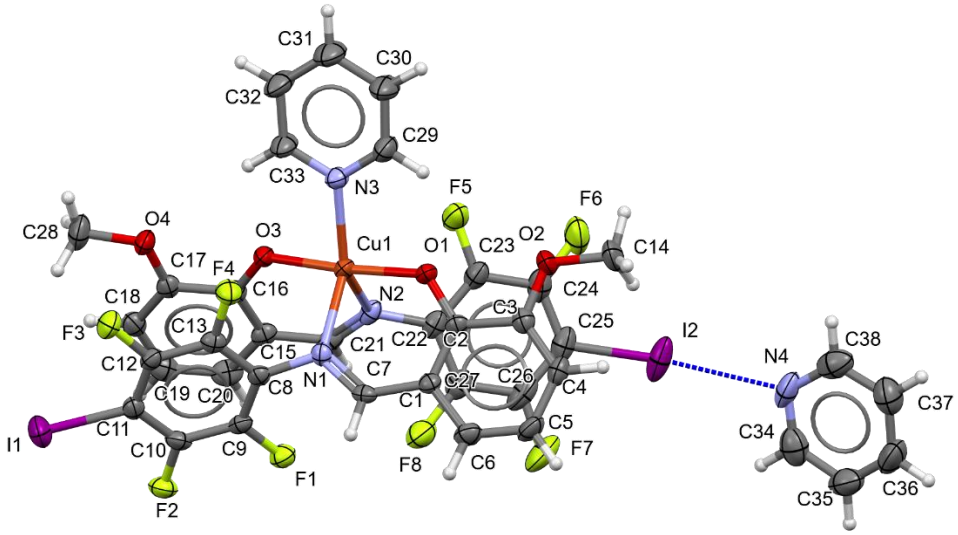
Slika D85. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



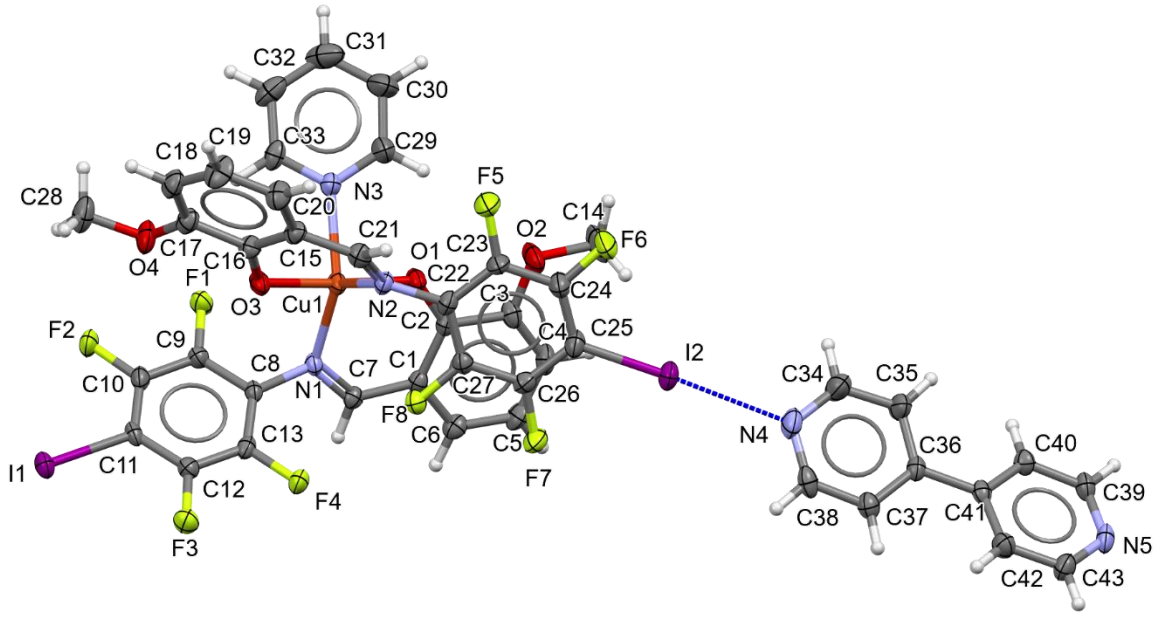
Slika D86. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



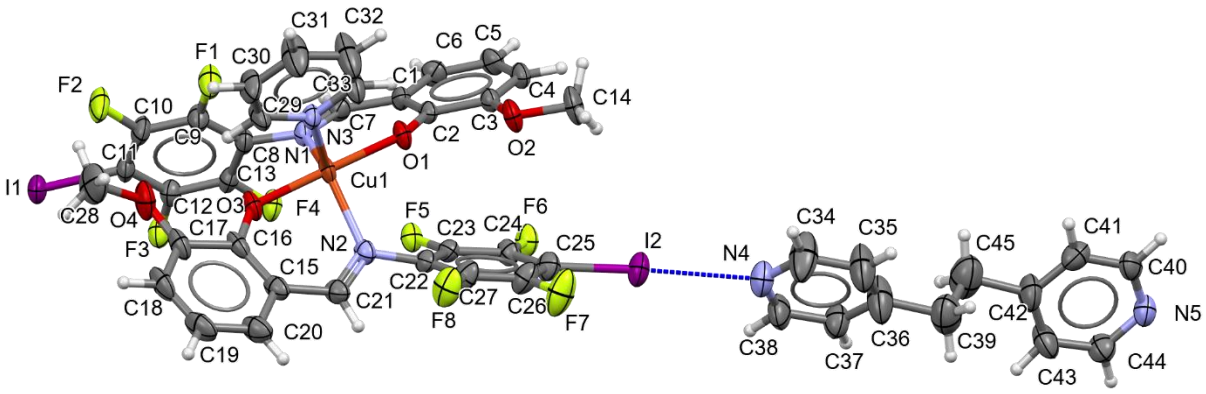
Slika D87. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D88. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D89. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika D90. ORTEP prikaz molekulske strukture spoja [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**) s prikazanim oznakama atoma. Elipsoidi termičkog pomaka prikazuju 50 % vjerojatnosti nalaženja atoma, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.

Tablica D2. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	btfa	(**btfa**)(**lut**)	(**btfa**)(**dmap**)	(**btfa**)(**akr**)
Molekulska formula	$C_6H_2BrF_4N$	$C_{13}H_{11}BrF_4N_2$	$C_{13}H_{12}BrF_4N_3$	$C_{19}H_{11}BrF_4N_2$
M_r	244,00	351,15	366,16	423,21
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	triklinski	rompski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
a / Å	7,5048(6)	8,2920(2)	7,9619(2)	5,9994(3)
b / Å	14,8073(8)	8,5493(2)	9,2014(3)	11,1294(7)
c / Å	6,7915(6)	10,6361(2)	10,6035(4)	24,2910(11)
α / °	90	79,139(2)	114,100(4)	90
β / °	112,519(9)	79,315(2)	92,464(3)	90
γ / °	90	66,596(2)	90,341(3)	90
V / Å^3	697,17(10)	674,44(3)	708,22(4)	1621,90(15)
Z	4	2	2	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,325	1,729	1,717	1,733
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170	170
veličina kristala / mm^3	0,19x0,16x0,125	0,26x0,23x0,13	0,63x0,35x0,32	0,45x0,30x0,10
μ / mm^{-1}	5,907	3,085	2,943	2,582
F(000)	464	348	364	840
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	4971 / 1022	40542 / 4486	11358 / 3600	16531 / 4938
Broj parametara	61	189	198	241
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,972; –0,605	0,915; –0,356	0,736; –0,874	0,466; –0,347
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0286	0,0314	0,0424	0,0367
w$R(F^2)$	0,0709	0,0856	0,1102	0,0818
Goodness-of-fit, S	1,037	1,104	1,067	0,990

Tablica D3. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	itfa	(**itfa**)(**dmap**)	(**itfa**)(**dmap**)$_2$	(**itfa**)(**akr**)$_2$
Molekulska formula	$C_6H_2IF_4N$	$C_{13}H_{12}IF_4N_3$	$C_{20}H_{22}IF_4N_5$	$C_{32}H_{20}F_4IN_3$
M_r	290,99	413,16	535,32	649,41
Kristalni sustav	rompski	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	*Pnma*	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$	*Ia*
a / Å	13,7777(7)	7,7685(5)	7,5128(3)	21,8085(4)
b / Å	10,3824(5)	9,3005(7)	9,1921(6)	10,4046(2)
c / Å	5,2495(2)	11,0819(10)	15,9293(10)	23,9080(5)
α / °	90	114,166(8)	89,524(5)	90
β / °	90	90,678(7)	78,726(4)	100,748(2)
γ / °	90	90,731(6)	84,112(4)	90
V / Å^3	750,92(6)	730,32(11)	1073,06(11)	5329,76(18)
Z	4	2	2	8
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,574	1,879	1,657	1,619
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170	170
veličina kristala / mm^3	0,22x0,18x0,08	0,15x0,03x0,015	0,26x0,12x0,02	0,485x0,361x0,121
μ / mm^{-1}	4,275	2,232	1,543	1,257
F(000)	536	400	532	2576
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	1328 / 1115	5842 / 2137	16675 / 5155	63251 / 12134
Broj parametara	65	192	281	733
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,672; –0,659	0,710; –0,615	0,671; –0,523	0,915; –0,747
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0282	0,0373	0,0341	0,0395
w$R(F^2)$	0,0596	0,0885	0,0776	0,1082
Goodness-of-fit, S	1,070	1,067	1,009	1,098

Tablica D4. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**btfa**)(**bpy**)	(**btfa**)$_2$(**bpy**)	(**btfa**)(**bpean**)
Molekulska formula	$C_{16}H_{10}BrF_4N_3$	$C_{22}H_{12}Br_2F_8N_4$	$C_{18}H_{14}BrF_4N_3$
M_r	400,18	644,18	428,23
Kristalni sustav	rompski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$Pca2_1$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a / Å	34,2778(16)	8,3031(2)	7,7617(4)
b / Å	5,6737(3)	12,8784(3)	12,1671(5)
c / Å	7,5806(4)	22,7435(7)	18,1685(9)
α / °	90	99,821(2)	90
β / °	90	97,897(2)	101,622(5)
γ / °	90	107,026(2)	90
V / Å^3	1474,29(13)	2245,56(11)	1680,61(14)
Z	4	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,803	1,905	1,692
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170
veličina kristala / mm^3	0,262x0,121x0,082	0,4x0,11x0,08	0,612x0,398x0,167
μ / mm^{-1}	2,837	3,696	2,494
F(000)	792	1256	856
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	12469 / 2959	33672 / 8816	26093 / 3304
Broj parametara	223	673	241
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,344; –0,511	0,890; –0,437	0,654; –0,475
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0407	0,0494	0,0441
w$R(F^2)$	0,0927	0,1143	0,1175
Goodness-of-fit, S	1,068	1,025	1,053

Tablica D5. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**btfa**)(**dabco**)	(**btfa**)$_2$(**dabco**)
Molekulska formula	$C_{12}H_{14}BrF_4N_3$	$C_{18}H_{16}Br_2F_8N_4$
M_r	356,16	600,17
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P2_1/c$
a / Å	19,808(4)	16,0886(4)
b / Å	16,6932(10)	12,8605(3)
c / Å	12,870(3)	10,1150(3)
α / °	90	90
β / °	137,53(4)	91,060(2)
γ / °	90	90
V / Å^3	2873,2(16)	2092,50(9)
Z	8	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,591	1,905
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,2x0,2x0,08	0,3x0,2x0,06
μ / mm^{-1}	2,897	3,958
F(000)	1328	1176
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	13049 / 2680	20552 / 5048
Broj parametara	259	301
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,372; –0,440	0,576; –0,383
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0456	0,0288
w$R(F^2)$	0,1238	0,0769
Goodness-of-fit, S	1,034	1,036

Tablica D6. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfa**)(**bpy**)	(**itfa**)(**bpean**)	(**itfa**)$_2$(**bpean**)
Molekulska formula	$C_{16}H_{10}F_4IN_3$	$C_{18}H_{14}F_4IN_3$	$C_{24}H_{16}F_8I_2N_4$
M_r	447,17	475,22	766,21
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	16,2048(9)	8,4653(3)	9,9032(5)
b / Å	12,8059(6)	5,6127(3)	7,3995(3)
c / Å	7,5273(3)	37,7384(13)	16,9831(8)
α / °	90	90	90
β / °	92,174(4)	90,984(3)	95,720(4)
γ / °	90	90	90
V / Å^3	1560,92(13)	1792,81(13)	1238,30(10)
Z	4	4	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,903	1,761	2,055
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170
veličina kristala / mm^3	0,286x0,173x0,04	0,201x0,119x0,036	0,265x0,167x0,024
μ / mm^{-1}	2,097	1,832	2,622
F(000)	864	928	732
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	19546 / 3942	15123 / 4767	12586 / 3291
Broj parametara	223	242	178
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,769; –1,346	1,852; –1,400	2,334; –1,861
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0588	0,0632	0,0508
w$R(F^2)$	0,1542	0,1806	0,1326
Goodness-of-fit, S	1,072	1,088	1,006

Tablica D7. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

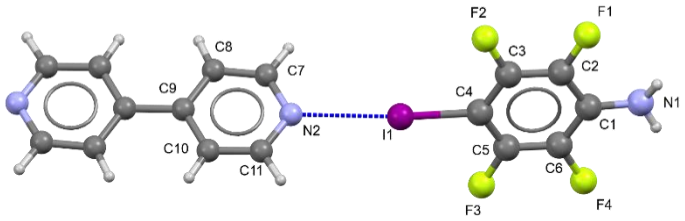
	(**itfa**)(**dabco**)	(**itfa**)$_2$(**dabco**)
Molekulska formula	$C_{12}H_{14}F_4IN_3$	$C_{18}H_{16}F_8I_2N_4$
M_r	403,16	694,15
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P\ \bar{1}$
a / Å	9,8812(3)	9,6372(2)
b / Å	12,1506(3)	10,1087(2)
c / Å	12,3154(3)	12,3837(3)
α / °	90	111,205(2)
β / °	106,759(3)	94,697(2)
γ / °	90	104,164(2)
V / Å^3	1415,81(7)	1070,99(4)
Z	4	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,891	2,153
λ(Mo$K\alpha$) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,44x0,32x0,25	0,5x0,302x0,252
μ / mm^{-1}	2,300	3,019
F(000)	784	660
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	27939 / 4125	38736 / 6258
Broj parametara	187	301
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,997; –1,017	0,418; –0,878
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0278	0,0205
w$R(F^2)$	0,0757	0,0485
Goodness-of-fit, S	1,080	1,043

Tablica D8. Eksperimentalni i kristalografski podaci za (**itfa**)$_2$(**bpy**) (utočnjeno iz PXRD podataka).

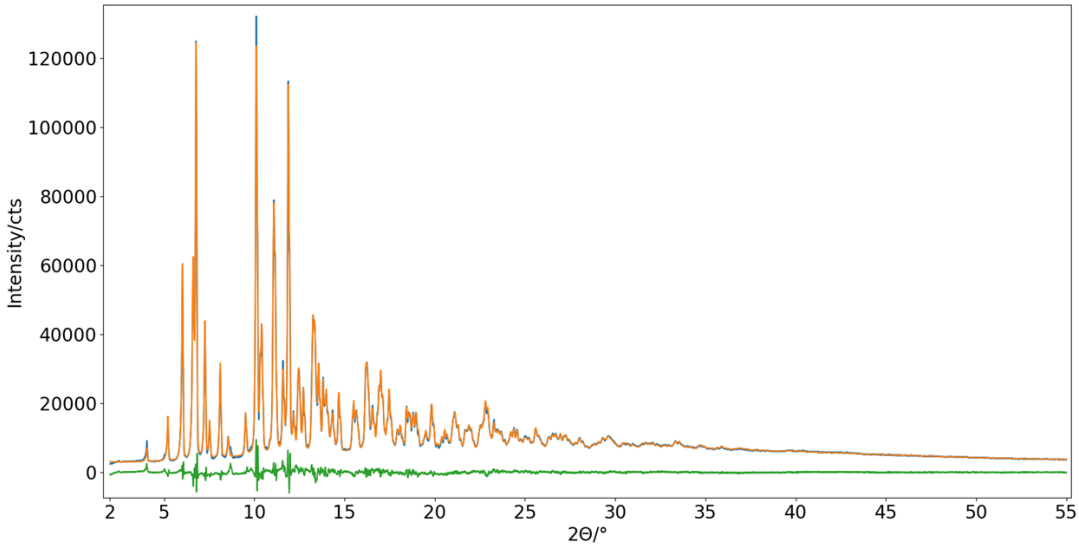
	(**itfa**)$_2$(**bpy**)
Empirijska formula	$C_{11}H_6F_4IN_2$
M_r	369,08
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/a$
a / Å	15,6355(4)
b / Å	7,50526(18)
c / Å	10,0428(2)
α /°	90
β / °	89,665(2)
γ / °	90
V / Å^3	1178,51(5)
Z	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,080
μ / mm^{-1}	2,751
λ(MoK_α) / Å	0,71073
2Θ raspon / °	2,000 do 55,000
podaci / parametri	7400/33
Goodness–of–fit, χ[a]	4,14
Konačne Rp i Rwp[b] vrijednosti/%	2,92, 4,24

[a] $\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i\left(y_{obs,i}-y_{calc,i}(\boldsymbol{p})\right)^2}{N-P}}$, gdje je w_i težinski faktor (ovdje jednak $\sqrt{y_{obs,i}}$), $y_{obs,i}$ je i-ti opaženi intenzitet, y_{calc_i} i-ti izračunati intenzitet, **p** vektor parametara, N broj opaženih podataka, P broj parametara

[b] $R_p = \frac{\sum_{i=1}^{N}|y_{obs,i}-y_{calc,i}(\boldsymbol{p})|}{\sum_{i=1}^{N} y_{obs,i}}$, $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i\left(y_{obs,i}-y_{calc,i}(\boldsymbol{p})\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i y_{obs,i}^2}}$



Slika D91. Molekulska struktura (**itfa**)$_2$(**bpy**) s prikazanim oznakama atoma.



Slika D92. Rezultat konačne faze Rietveldovog utočnjavanja (narančasto) nad izmjerenim difraktogramom praškastog uzorka (**itfa**)$_2$(**bpy**) (plavo) snimljenog na sobnoj temperaturi. Zelenom bojom prikazana je razlika izračunatog i izmjerenog difraktograma. Utočnjena kristalna struktura dobro opisuje izmjerene intenzitete (R_{wp} = 4,24%, GoF = 4,14).

Tablica D9. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	itfasal-@170	**itfasal**-@293
Molekulska formula	$C_{13}H_6F_4INO$	$C_{13}H_6F_4INO$
M_r	395,09	395,09
Kristalni sustav	rompski	rompski
Prostorna grupa	$Pna2_1$	$Pna2_1$
a / Å	28,6626(9)	28,6566(12)
b / Å	5,9467(2)	5,9777(3)
c / Å	7,3725(3)	7,4849(4)
α / °	90	90
β / °	90	90
γ / °	90	90
V / Å^3	1256,63(8)	1282,17(11)
Z	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,088	2,047
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,195 x 0,076 x 0,016	0,196 x 0,078 x 0,021
μ / mm^{-1}	2,591	2,540
F(000)	752	752
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	11696 / 3500	8945 / 2454
Broj parametara	184 / 1	182 / 1
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,353; –0,504	0,310; –0,504
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0247	0,0288
w$R(F^2)$	0,0574	0,0731
Goodness-of-fit, S	1,051	1,040

Tablica D10. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293
Molekulska formula	$C_{36}H_{20}F_8I_2N_4O_2$	$C_{36}H_{20}F_8I_2N_4O_2$
M_r	946,36	946,36
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	10,5855(5)	10,7502(2)
b / Å	12,4384(6)	12,4898(3)
c / Å	14,8308(6)	14,9362(3)
α / °	72,055(4)	72,277(2)
β / °	71,492(4)	72,145(2)
γ / °	65,538(4)	64,921(2)
V / Å^3	1649,83(14)	1693,13(7)
Z	2	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,905	1,856
λ(Mo$K\alpha$) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,367 x 0,107 x 0,025	0,178 x 0,108 x 0,028
μ / mm^{-1}	1,993	1,942
F(000)	916	916
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	24656 / 6457	29676 / 7766
Broj parametara	459 / 0	471 / 0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	3,061; –0,901	2,061; –0,520
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0556	0,0423
w$R(F^2)$	0,1510	0,1235
Goodness-of-fit, S	1,021	1,018

Tablica D11. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293
Molekulska formula	$C_{38}H_{24}F_8I_2N_4O_2$	$C_{38}H_{24}F_8I_2N_4O_2$
M_r	974,41	974,41
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	6,4011(1)	6,3008(2)
b / Å	7,6905(3)	7,8531(3)
c / Å	19,0100(4)	19,3181(6)
α / °	89,645(2)	87,656(3)
β / °	84,079(2)	84,318(2)
γ / °	67,781(2)	68,766(3)
V / Å^3	861,16(4)	886,59(5)
Z	1	1
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,879	1,825
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,444 x 0,122 x 0,013	0,497 x 0,223 x 0,051
μ / mm^{-1}	1,912	1,857
F(000)	474,0	474,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	17207 / 5013	14338 / 4289
Broj parametara	247 / 0	254 / 0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,424; –0,737	0,463; –0,436
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0358	0,0284
w$R(F^2)$	0,0939	0,0706
Goodness-of-fit, S	1,037	1,056

Tablica D12. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293
Molekulska formula	$C_{32}H_{24}F_8I_2N_4O_2$	$C_{32}H_{24}F_8I_2N_4O_2$
M_r	902,35	902,35
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	6,16592(5)	6,2377(1)
b / Å	15,49249(14)	15,5897(3)
c / Å	16,36374(13)	16,4711(3)
α / °	97,2522(7)	96,562(1)
β / °	92,8294(7)	93,376(1)
γ / °	94,7000(7)	94,844(1)
V / Å^3	1542,61(2)	1581,73(5)
Z	2	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,943	1,895
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,390 x 0,386 x 0,282	0,588 x 0,410 x 0,222
μ / mm^{-1}	2,126	2,073
F(000)	876,0	876,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	60606 / 9810	31174 / 9206
Broj parametara	439 / 0	439 / 0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,451; –1,148	0,736; –1,125
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0227	0,0361
w$R(F^2)$	0,0574	0,1037
Goodness-of-fit, S	1,095	1,069

Tablica D13. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	itfaovan-@170	**itfaovan**-@293
Molekulska formula	$C_{14}H_8F_4INO_2$	$C_{14}H_8F_4INO_2$
M_r	425,11	425,11
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	4,7896(1)	4,8182(1)
b / Å	22,2052(3)	22,3021(5)
c / Å	13,8530(3)	13,9428(5)
α / °	90	90
β / °	110,687(2)	110,396(4)
γ / °	90	90
V / Å^3	1378,33(5)	1404,31(7)
Z	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,049	2,011
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,374 x 0,349 x 0,171	0,318 x 0,301 x 0,060
μ / mm^{-1}	2,376	2,332
F(000)	816,0	816,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	48512 / 4026	27393 / 4092
Broj parametara	203 / 1	203 / 1
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,417; –1,178	1,241; –1,174
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0274	0,0338
w$R(F^2)$	0,0637	0,0855
Goodness-of-fit, S	1,074	1,054

Tablica D14. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293
Molekulska formula	$C_{38}H_{24}F_8I_2N_4O_4$	$C_{38}H_{24}F_8I_2N_4O_4$
M_r	1006,41	1006,41
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	7,5815(1)	7,7000(2)
b / Å	8,9887(2)	9,0189(4)
c / Å	13,5227(2)	13,5745(5)
α / °	101,455(1)	102,043(3)
β / °	94,395(1)	94,655(3)
γ / °	97,080(1)	96,370(3)
V / Å^3	891,44(3)	910,96(6)
Z	1	1
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,875	1,835
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,389 x 0,243 x 0,151	0,348 x 0,064 x 0,040
μ / mm^{-1}	1,855	1,815
F(000)	490,0	490,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	37968 / 5919	14171 / 4169
Broj parametara	257 / 0	257 / 0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,737; –0,718	0,435; –0,584
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0290	0,0319
w$R(F^2)$	0,0754	0,0825
Goodness-of-fit, S	1,074	1,082

Tablica D15. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293
Molekulska formula	$C_{40}H_{28}F_8I_2N_4O_4$	$C_{40}H_{28}F_8I_2N_4O_4$
M_r	1034,46	1034,46
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	7,9447(3)	8,0373(2)
b / Å	8,9601(5)	9,0516(2)
c / Å	13,9769(7)	13,9705(3)
α / °	73,171(4)	73,105(2)
β / °	77,056(4)	78,293(2)
γ / °	81,875(4)	83,464(2)
V / Å^3	925,02(8)	950,63(4)
Z	1	1
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,857	1,807
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,159 x 0,134 x 0,055	0,086 x 0,035 x 0,033
μ / mm^{-1}	1,790	1,742
F(000)	506,0	506,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	18169 / 5381	18309 / 5542
Broj parametara	266 / 0	266 / 0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,435; –0,290	0,865; –0,625
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0192	0,0317
w$R(F^2)$	0,0478	0,0781
Goodness-of-fit, S	1,065	1,059

Tablica D16. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293
Molekulska formula	$C_{34}H_{28}F_8I_2N_4O_4$	$C_{34}H_{28}F_8I_2N_4O_4$
M_r	962,40	962,40
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	6,9279(1)	7,0336(2)
b / Å	10,5885(2)	10,7037(3)
c / Å	12,6319(2)	12,6335(3)
α / °	110,304(2)	110,322(3)
β / °	96,789(1)	96,727(2)
γ / °	99,073(2)	98,975(3)
V / Å^3	843,08(3)	865,80(4)
Z	1	1
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,896	1,846
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	293
veličina kristala / mm^3	0,245 x 0,107 x 0,019	0,221 x 0,094 x 0,023
μ / mm^{-1}	1,956	1,904
F(000)	470,0	470,0
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	17730 / 5143	14533 / 4178
Broj parametara	290 / 1	290 / 1
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,797; –0,708	0,771; –0,626
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0223	0,0301
w$R(F^2)$	0,0640	0,0767
Goodness-of-fit, S	1,110	1,025

Tablica D17. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	Cu(**itfasal**)$_2$	[Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$
Molekulska formula	$CuC_{26}H_{10}F_8I_2N_2O_2$	$Cu_2C_{82}H_{44}F_{16}I_4N_{10}O_4$
M_r	851,70	2171,95
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P2_1/c$
a / Å	12,5475(4)	8,3341(2)
b / Å	11,9556(3)	42,0242(10)
c / Å	17,5574(5)	16,5139(4)
α / °	90	90
β / °	92,648(3)	97,733(2)
γ / °	90	90
V / Å^3	2631,02(13)	5731,1(2)
Z	4	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,150	1,259
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,465x0,228x0,073	0,413x0,247x0,069
μ / mm^{-1}	3,263	1,515
F(000)	1612	2104
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	15082 / 4557	40130 / 12498
Broj parametara	187	532
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,719; –0,691	3,195; –3,418
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0242	0,1019
w$R(F^2)$	0,0620	0,2478
Goodness-of-fit, S	1,116	1,186

Tablica D18. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	[Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	[Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**)
Molekulska formula	$CuC_{38}H_{22}F_8I_2N_4O_2$	$CuC_{32}H_{22}F_8I_2N_4O_2$
M_r	1035,93	963,87
Kristalni sustav	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P2_1/c$
a / Å	11,7823(2)	14,2943(2)
b / Å	13,0784(2)	12,7273(2)
c / Å	13,8441(2)	36,5721(5)
α / °	71,065(1)	90
β / °	72,461(1)	91,945(1)
γ / °	66,067(1)	90
V / Å^3	1808,47(5)	6649,65(17)
Z	2	8
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,902	1,926
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,511x0,296x0,254	0,56x0,42x0,38
μ / mm^{-1}	2,394	2,596
F(000)	1002	3720
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	67415 / 10544	160756 / 22043
Broj parametara	496	884
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,579; –0,622	0,797; –0,641
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0261	0,0311
w$R(F^2)$	0,0629	0,0741
Goodness-of-fit, S	1,049	1,039

Tablica D19. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	[Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH)	Cu(**itfaovan**)$_2$
Molekulska formula	$CuC_{30}H_{20}F_8I_2N_2O_5$	$CuC_{28}H_{14}F_8I_2N_2O_4$
M_r	957,82	911,75
Kristalni sustav	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P\ \bar{1}$	$P\ \bar{1}$
a / Å	8,6785(3)	8,0290(2)
b / Å	13,7956(4)	9,1749(2)
c / Å	14,7309(3)	21,1617(4)
α / °	99,437(2)	96,377(2)
β / °	106,847(2)	98,216(2)
γ / °	103,429(3)	106,597(2)
V / Å^3	1590,34(8)	1459,52(6)
Z	2	2
ρ_{calc} / g cm^{-3}	2,000	2,075
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,152x0,11x0,03	0,221x0,206x0,032
μ / mm^{-1}	2,718	2,953
F(000)	922	870
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	32383 / 9690	28570 / 7399
Broj parametara	440	411
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,570; –1,337	1,811; –1,514
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0321	0,0345
w$R(F^2)$	0,0715	0,0784
Goodness-of-fit, S	1,059	1,033

Tablica D20. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$	[Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)
Molekulska formula	$Cu_2C_{86}H_{52}F_{16}I_4N_{10}O_8$	$CuC_{40}H_{26}F_8I_2N_4O_4$
M_r	2292,05	1095,99
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P\ \bar{1}$
a / Å	8,3737(2)	7,4230(3)
b / Å	41,4809(9)	10,5033(5)
c / Å	16,6480(3)	13,5596(5)
α / °	90	71,002(4)
β / °	98,086(2)	80,775(4)
γ / °	90	71,915(4)
V / Å^3	5725,2(2)	948,15(8)
Z	2	1
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,330	1,919
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,391x0,302x0,134	0,181x0,11x0,041
μ / mm^{-1}	1,522	2,293
F(000)	2232	533
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	44334 / 12475	24809 / 4349
Broj parametara	570	269
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,738; –1,098	1,318; –0,781
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0475	0,0360
w$R(F^2)$	0,1076	0,0966
Goodness-of-fit, S	1,126	1,107

Tablica D21. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

	[Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$]	[Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**)
Molekulska formula	$Cu_2C_{68}H_{40}F_{16}I_4N_6O_8$	$CuC_{43}H_{26}F_8I_2N_4O_4$
M_r	2007,74	1023,93
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$I2/a$
a / Å	13,5942(2)	15,5641(4)
b / Å	32,4696(6)	13,0691(3)
c / Å	15,7889(3)	18,9112(5)
α / °	90	90
β / °	101,351(2)	112,988(3)
γ / °	90	90
V / Å^3	6832,9(2)	3541,22(17)
Z	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,952	1,921
λ(MoK_α ili CuK_α) / Å	1,54184	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,367x0,09x0,02	0,607x0,413x0,182
μ / mm^{-1}	15,883	2,477
F(000)	3872	1988
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	83897 / 12282	31792 / 5175
Broj parametara	941	292
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	4,663; –2,249	0,964; –0,919
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0948	0,0248
w$R(F^2)$	0,2738	0,0619
Goodness-of-fit, S	1,071	1,078

Tablica D22. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

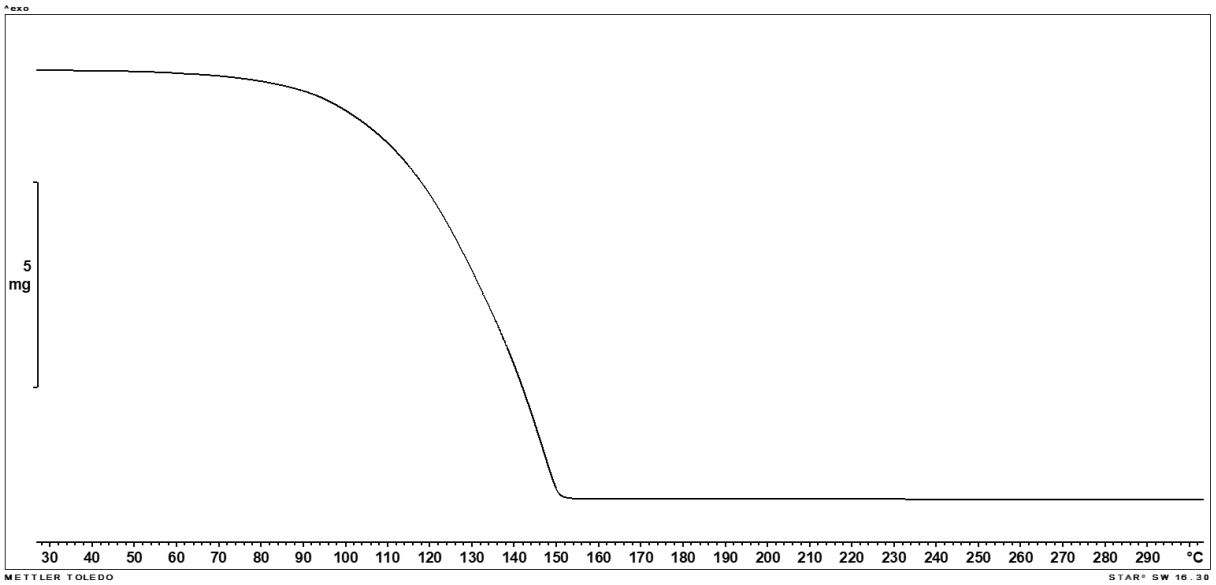
	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**)	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**)
Molekulska formula	$CuC_{36}H_{20}F_8I_2N_4O_2$	$CuC_{41}H_{23}F_8I_2N_5O_2$
M_r	1009,90	1086,98
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	7,2274(3)	8,2198(2)
b / Å	16,9893(6)	32,6061(8)
c / Å	28,6938(8)	16,7434(4)
α / °	90	90
β / °	93,380(3)	99,235(2)
γ / °	90	90
V / Å^3	3517,1(2)	4429,33(19)
Z	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,907	1,630
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,462x0,154x0,145	0,163x0,085x0,012
μ / mm^{-1}	2,459	1,960
F(000)	1948	2108
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	35373 / 8068	50083 / 10665
Broj parametara	478	532
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	1,181; –0,901	0,556; –0,415
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0477	0,0366
w$R(F^2)$	0,1238	0,0768
Goodness-of-fit, S	1,055	1,046

Tablica D23. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

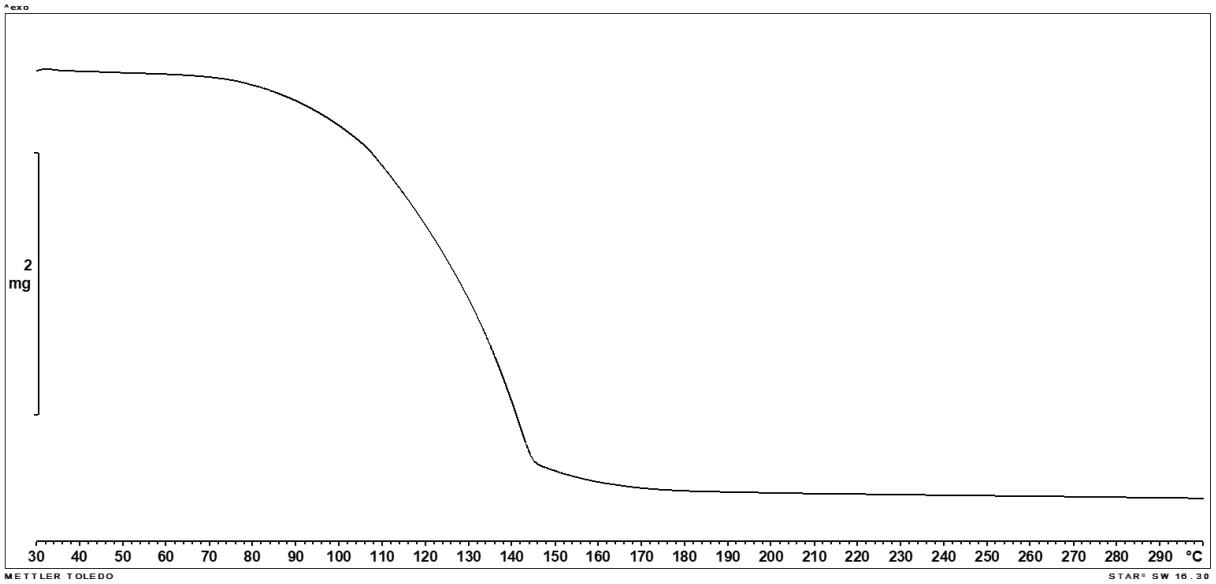
	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**)	[Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**)
Molekulska formula	$CuC_{43}H_{27}F_8I_2N_5O_2$	$CuC_{37}H_{27}F_8I_2N_5O_2$
M_r	1115,03	1042,97
Kristalni sustav	rompski	monoklinski
Prostorna grupa	*Fdd*2	$P2_1/c$
a / Å	52,7617(6)	18,4406(5)
b / Å	37,4388(4)	13,1429(3)
c / Å	8,5195(1)	16,7513(5)
α / °	90	90
β / °	90	116,207(3)
γ / °	90	90
V / Å^3	16828,9(3)	3642,55(19)
Z	16	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,760	1,902
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073
T / K	170	170
veličina kristala / mm^3	0,358x0,033x0,028	0,442x0,229x0,105
μ / mm^{-1}	2,066	2,378
F(000)	8688	2028
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	151936 / 12222	54573 / 11989
Broj parametara	550	496
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	0,752; –0,366	1,835; –1,502
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0314	0,0346
w$R(F^2)$	0,0679	0,0920
Goodness-of-fit, S	1,041	1,055

Tablica D24. Osnovni kristalografski podaci kristalnih struktura pripravljenih spojeva.

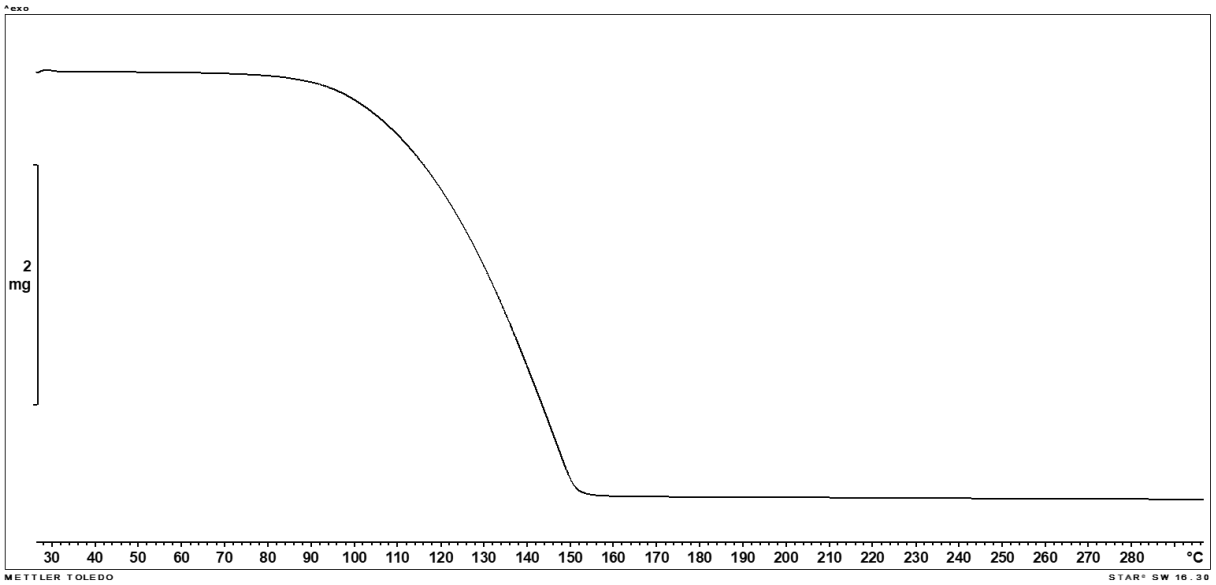
	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**)	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)	[Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**)
Molekulska formula	$CuC_{38}H_{24}F_8I_2N_4O_4$	$CuC_{43}H_{27}F_8I_2N_5O_4$	$CuC_{45}H_{31}F_8I_2N_5O_4$
M_r	851,70	1147,03	1175,09
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	17,5568(7)	8,3003(4)	8,9101(4)
b / Å	11,6722(3)	32,4563(14)	26,2961(10)
c / Å	19,0985(7)	16,5345(6)	18,9505(6)
α / °	90	90	90
β / °	104,374(4)	97,722(4)	100,284(3)
γ / °	90	90	90
V / Å^3	3791,3(2)	4414,0(3)	4368,8(3)
Z	4	4	4
ρ_{calc} / g cm^{-3}	1,875	1,726	1,787
λ(MoK_α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	170	170	170
veličina kristala / mm^3	0,147x0,079x0,021	0,296x0,068x0,017	0,293x0,066x0,028
μ / mm^{-1}	2,291	1,975	1,998
F(000)	2076	2236	2300
broj izmjerenih refleksa/ broj neovisnih refleksa	25025 / 6652	45503 / 10117	38986 / 9525
Broj parametara	516	570	582
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e Å^{-3}	3,805; –2,399	1,230; –0,877	0,745; –0,825
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]$	0,0515	0,0541	0,0410
w$R(F^2)$	0,1189	0,1130	0,1001
Goodness-of-fit, S	1,032	1,083	1,043



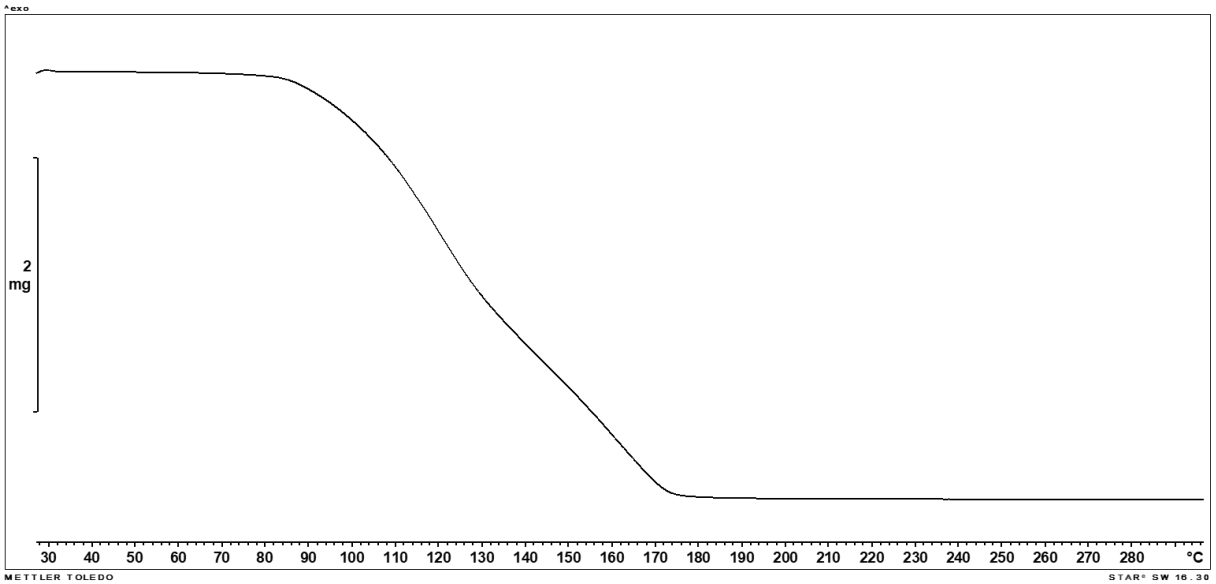
Slika D93. TG krivulja spoja **btfa**.



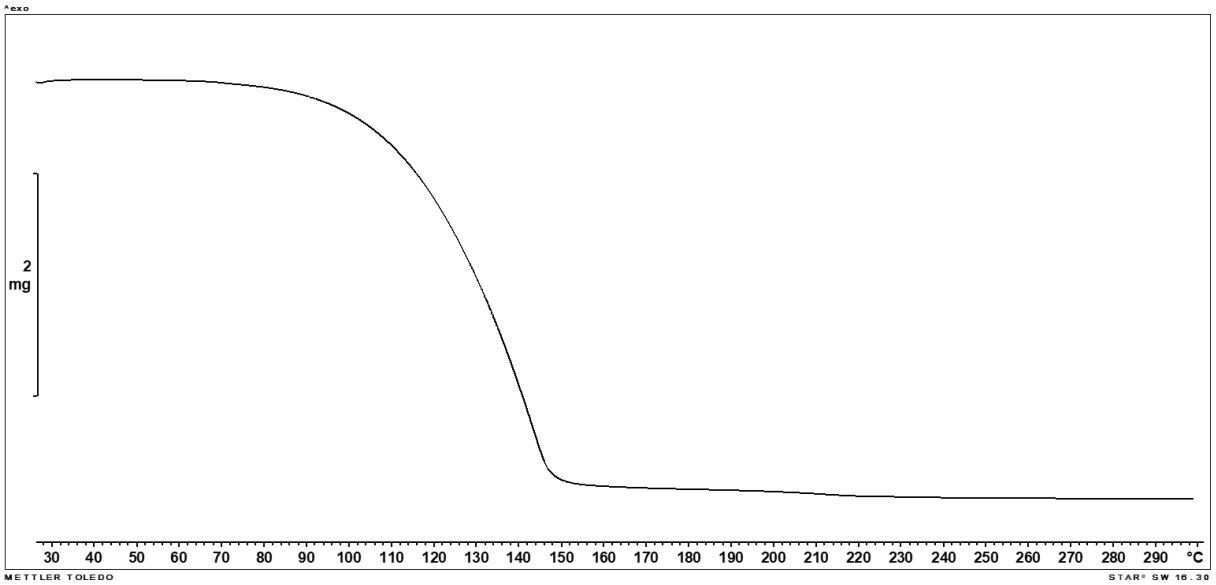
Slika D94. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**lut**).



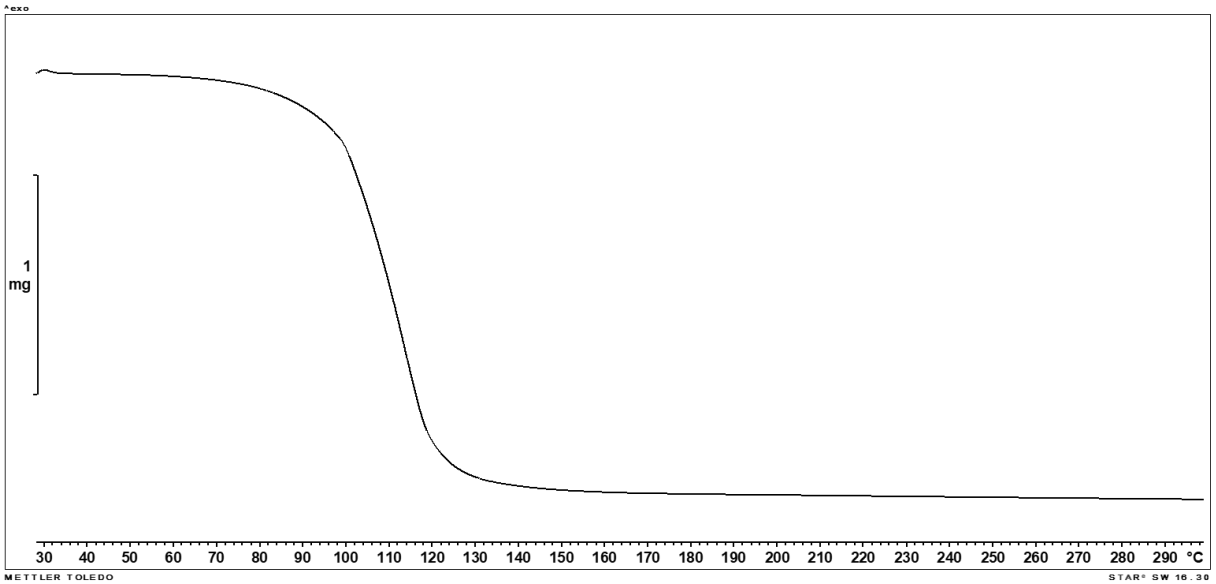
Slika D95. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**dmap**).



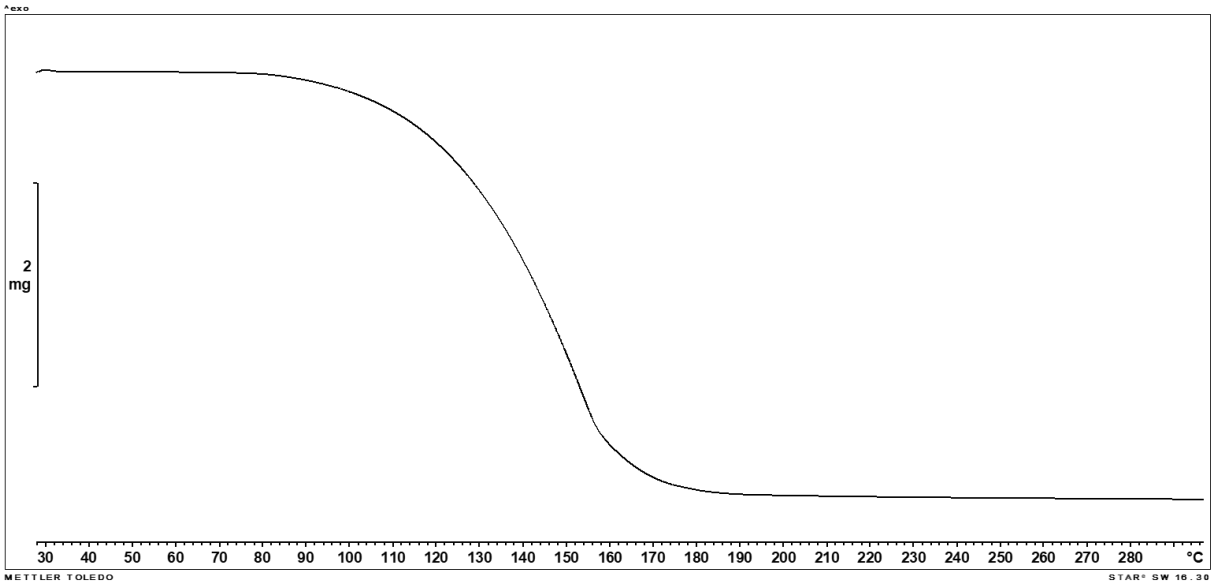
Slika D96. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**akr**).



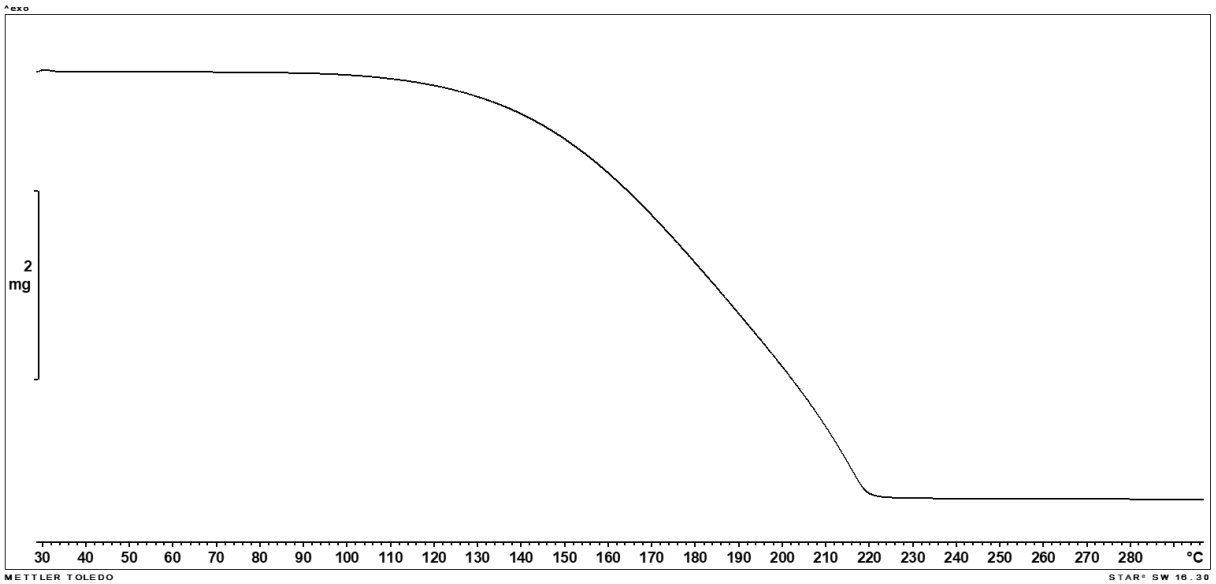
Slika D97. TG krivulja spoja **itfa**.



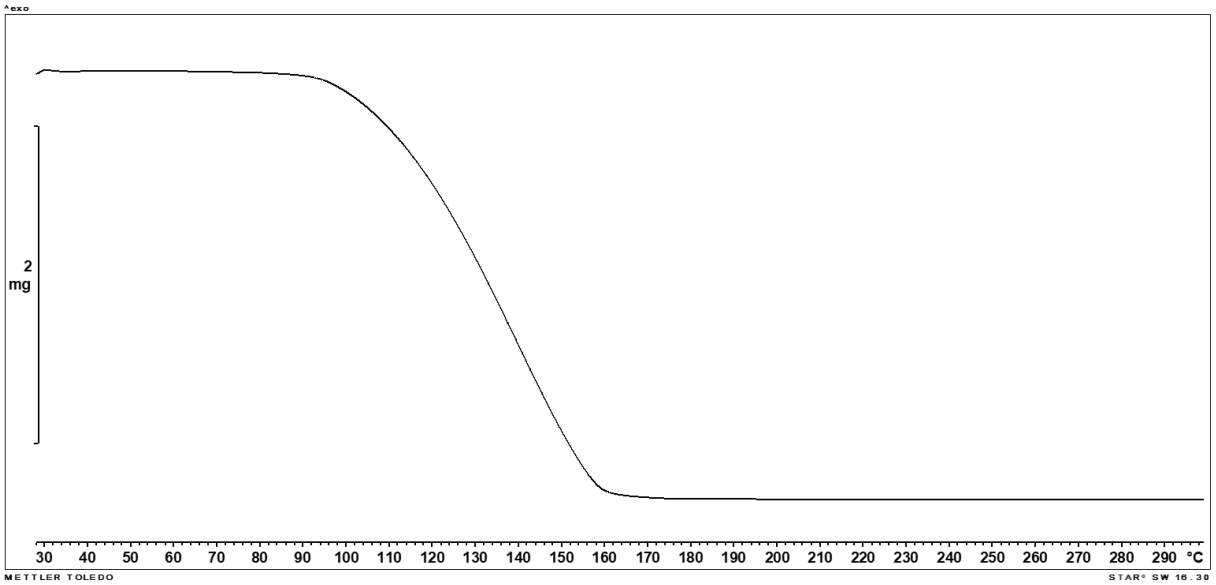
Slika D98. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**dmap**).



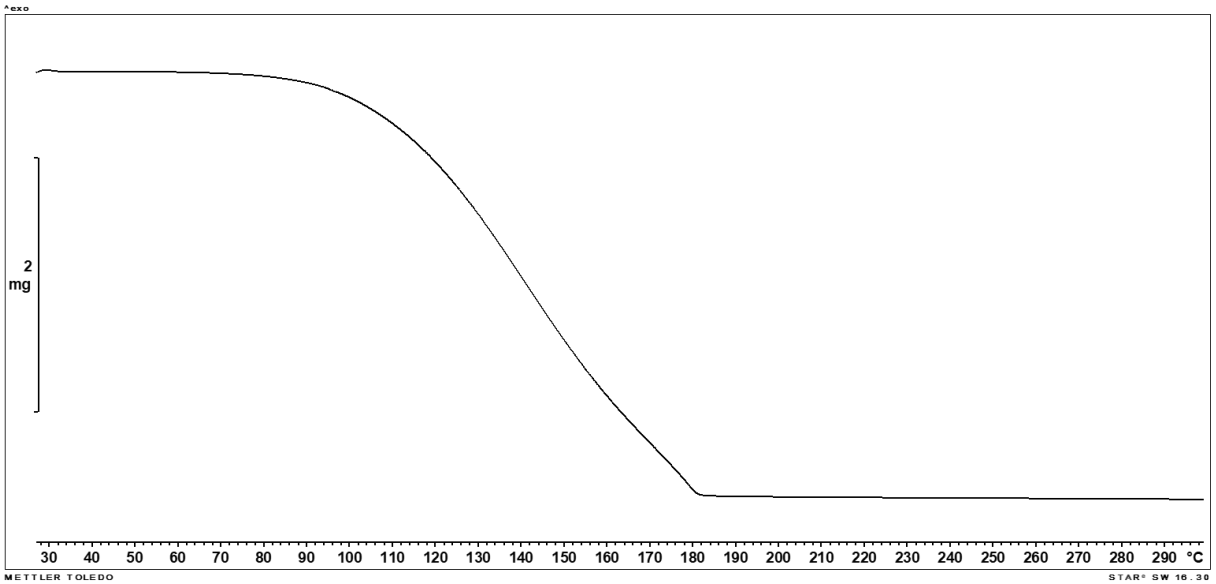
Slika D99. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**dmap**)$_2$.



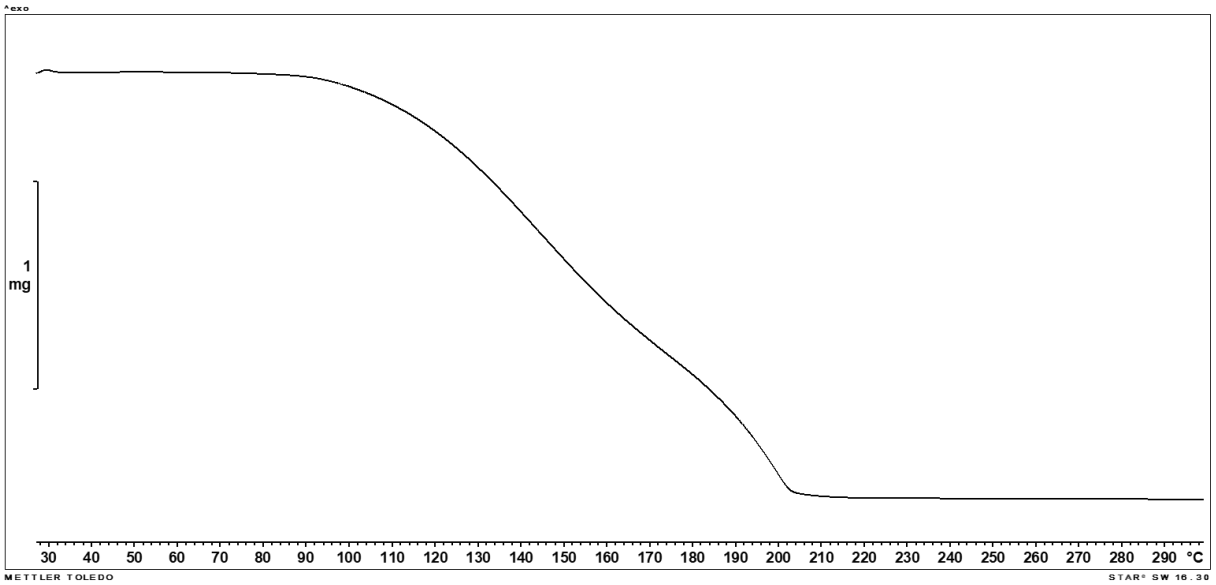
Slika D100. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**akr**)$_2$.



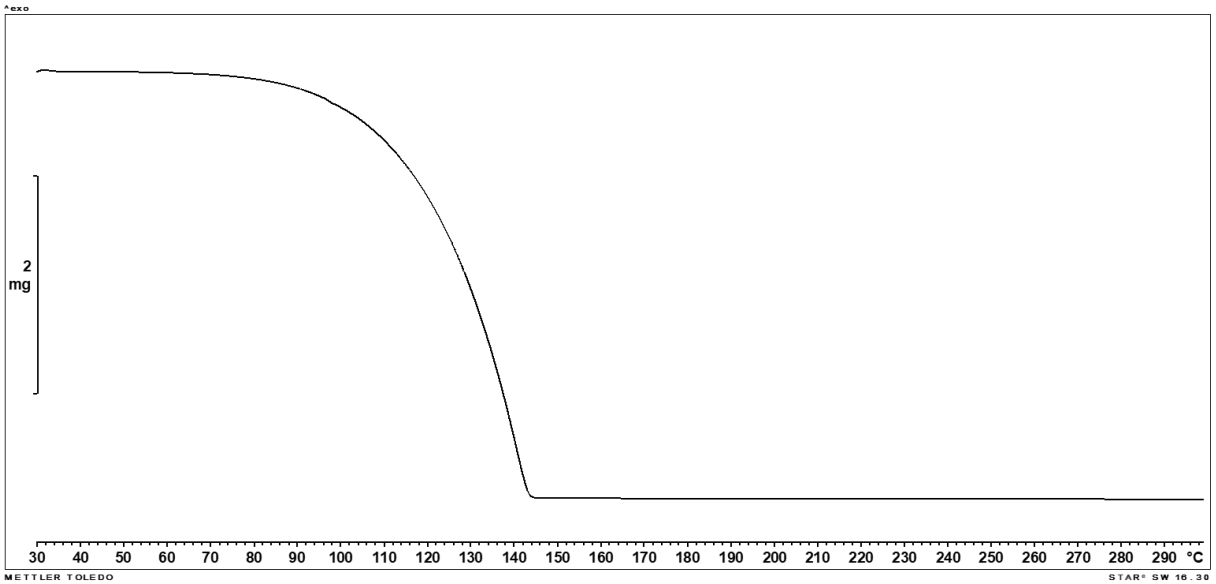
Slika D101. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**bpy**).



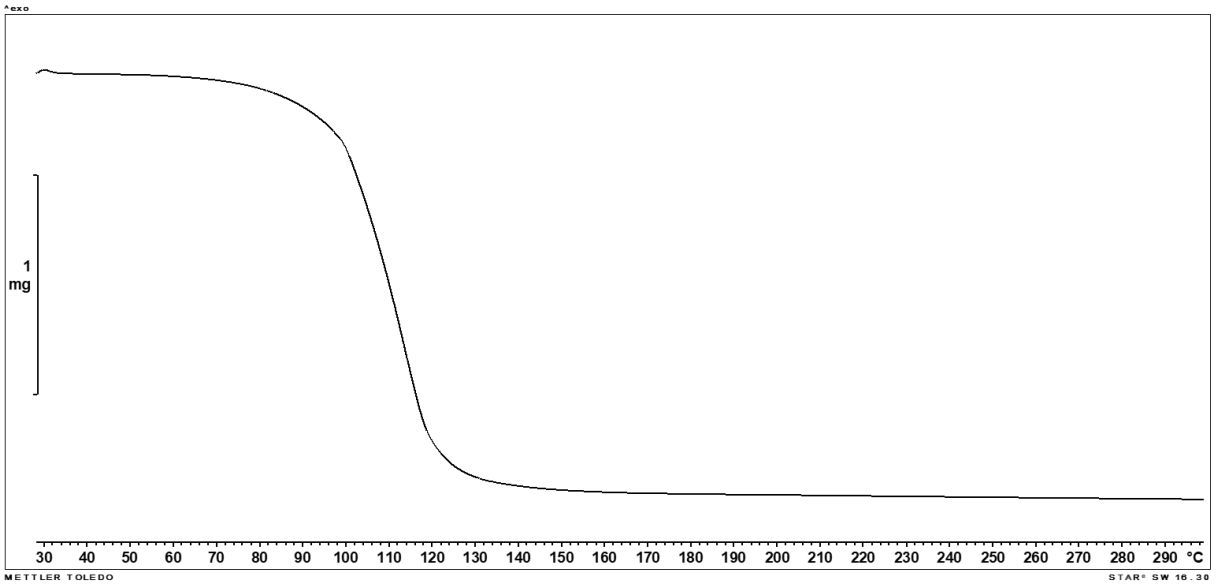
Slika D102. TG krivulja kokristala (**btfa**)$_2$(**bpy**).



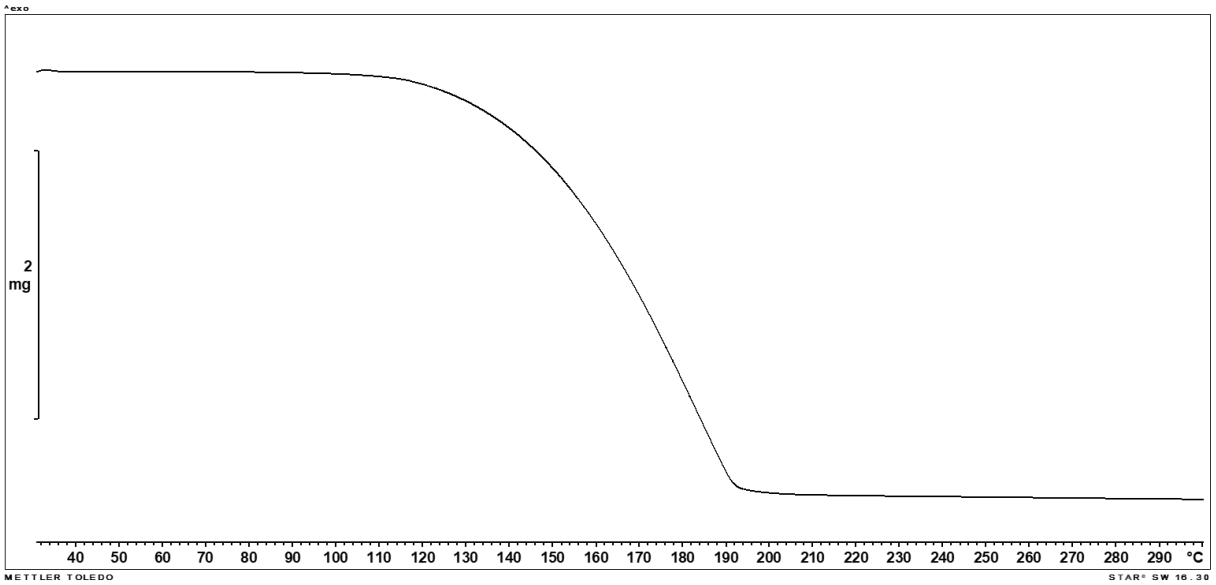
Slika D103. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**bpean**).



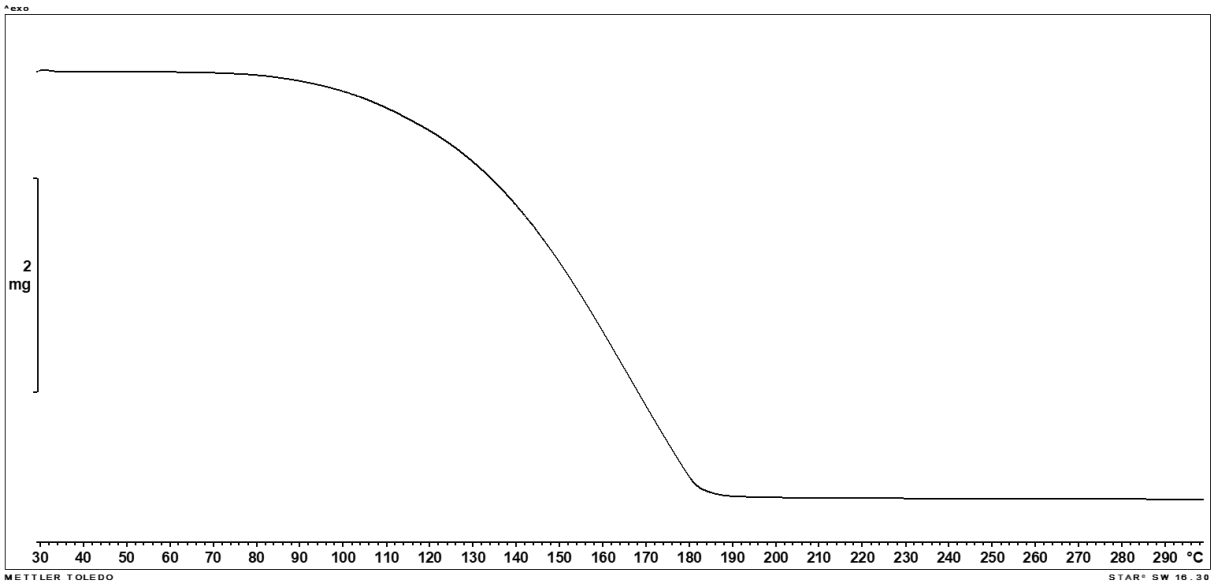
Slika D104. TG krivulja kokristala (**btfa**)(**dabco**).



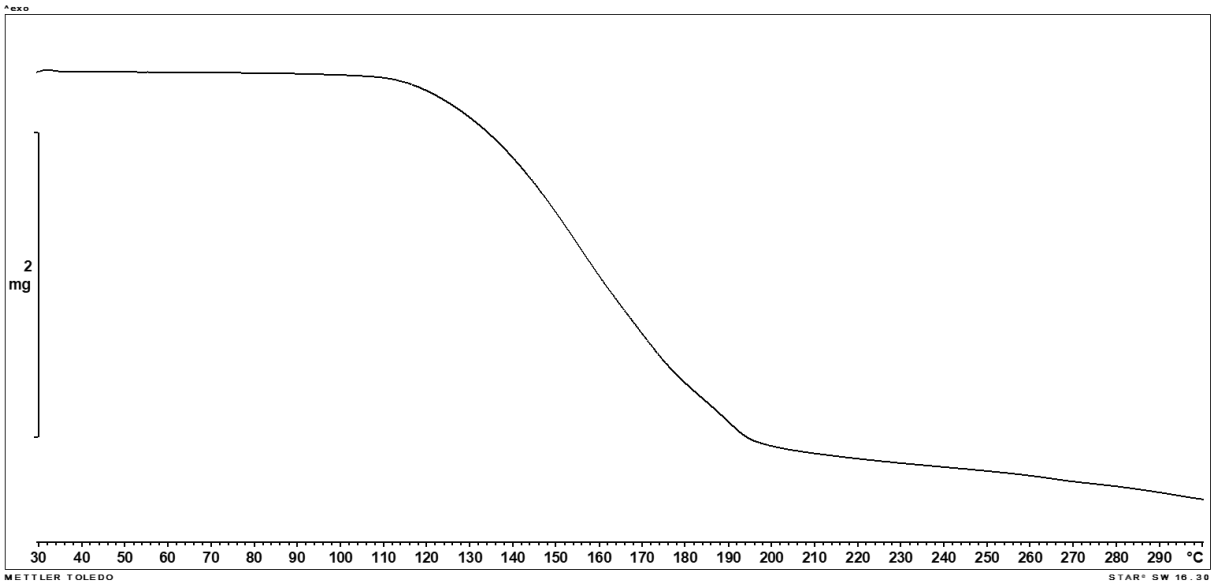
Slika D105. TG krivulja kokristala (**btfa**)$_2$(**dabco**).



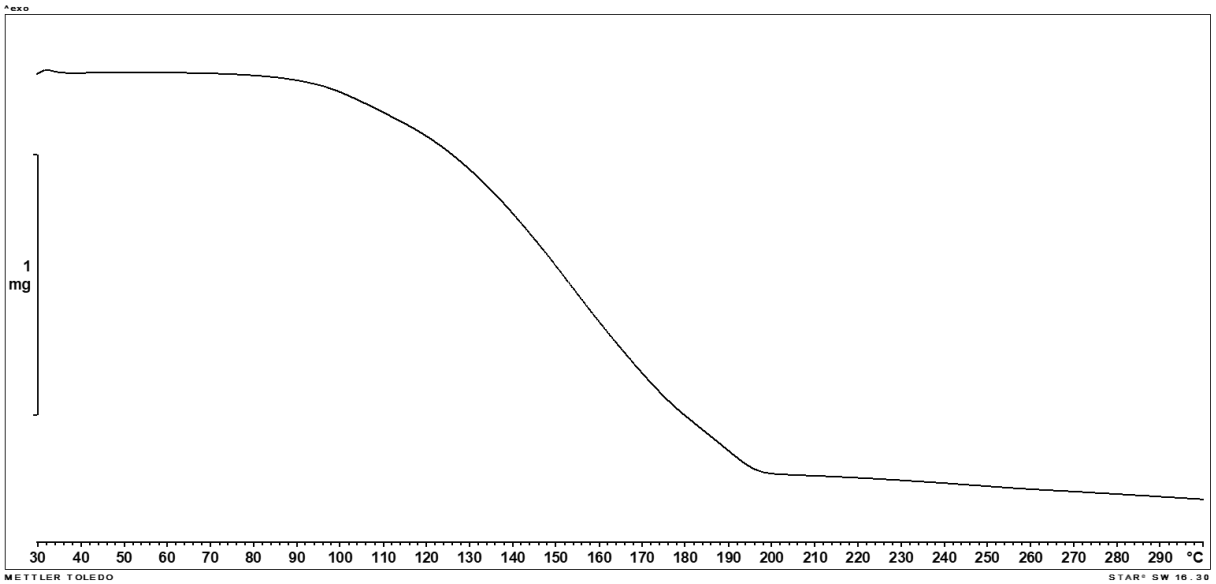
Slika D106. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**bpy**).



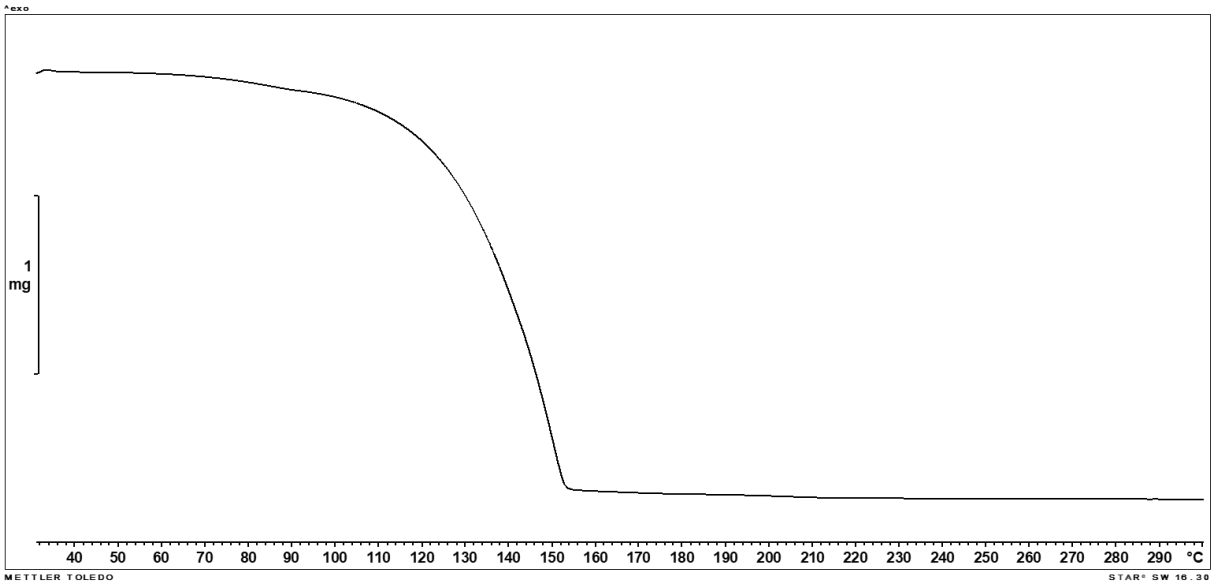
Slika D107. TG krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**bpy**).



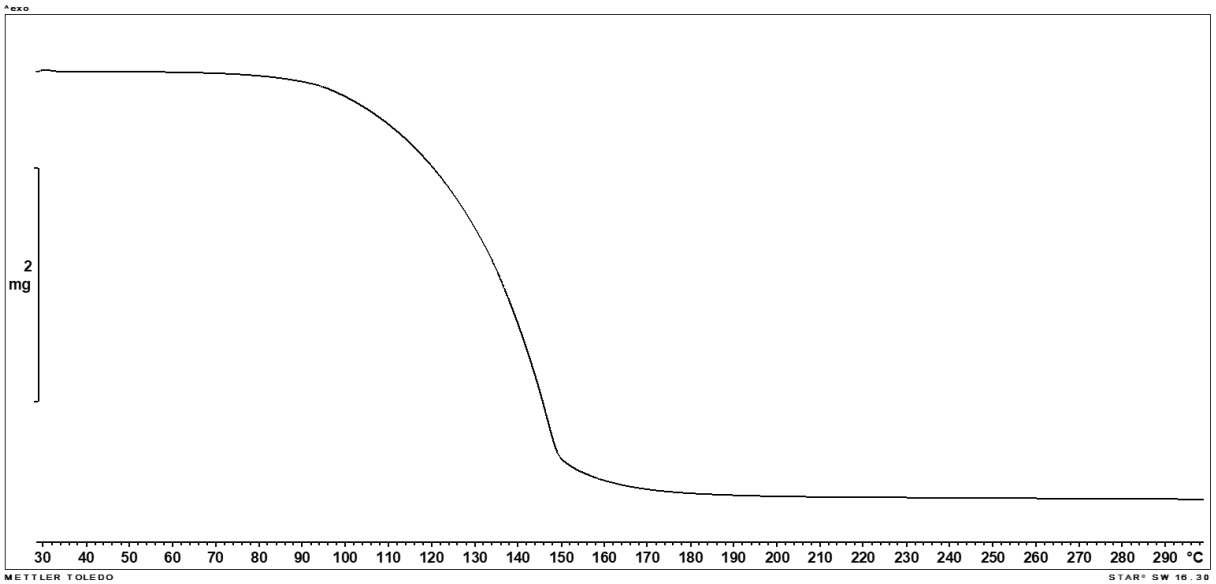
Slika D108. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**bpean**).



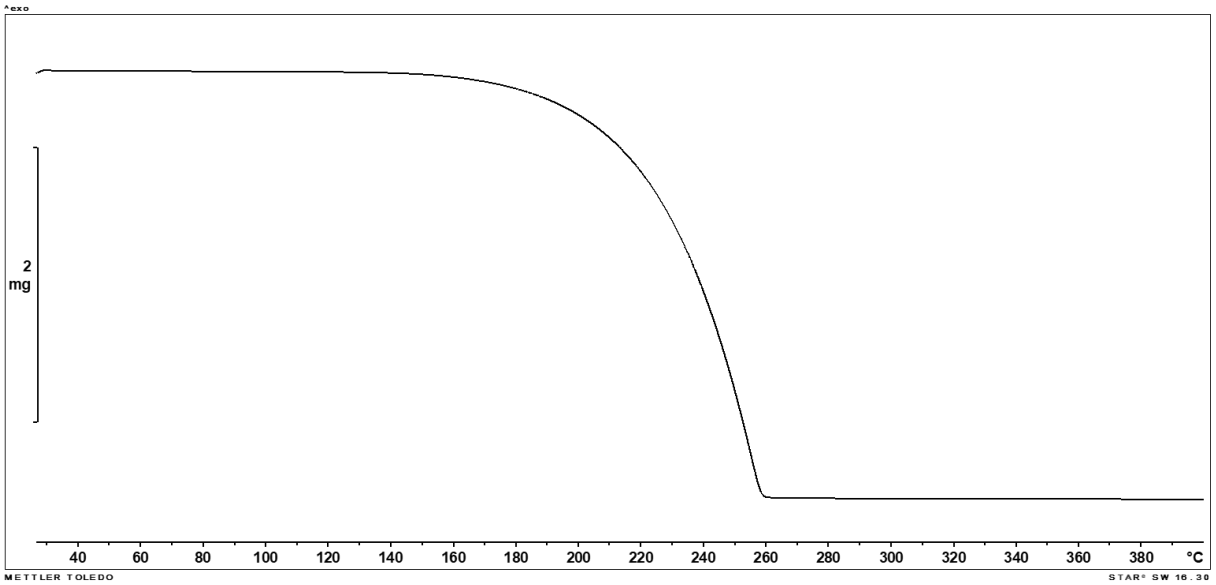
Slika D109. TG krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**bpean**).



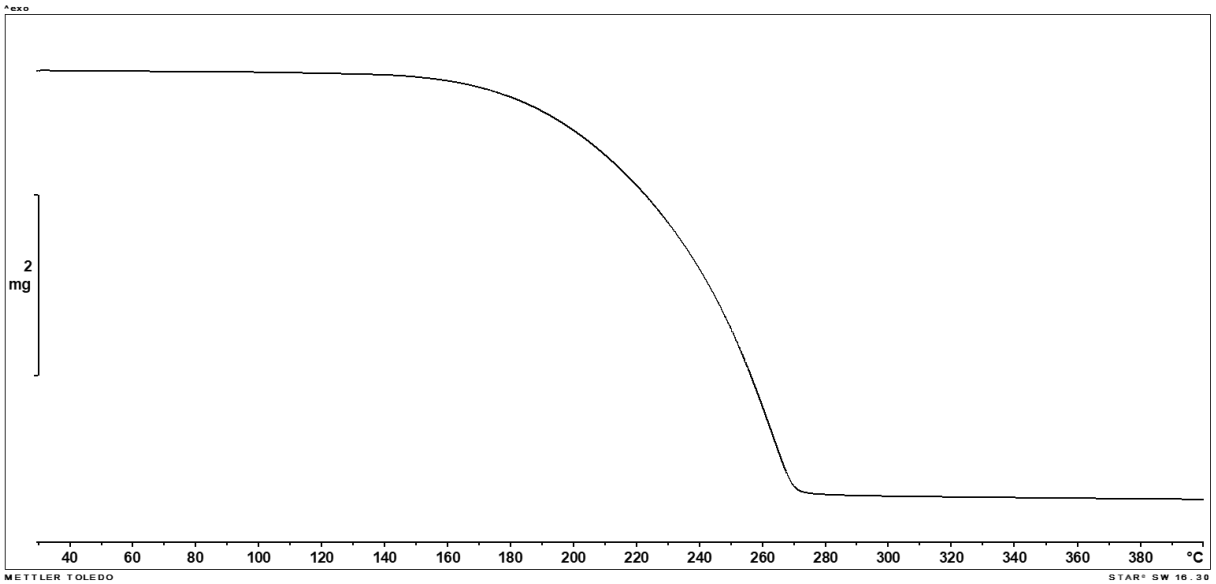
Slika D110. TG krivulja kokristala (**itfa**)(**dabco**).



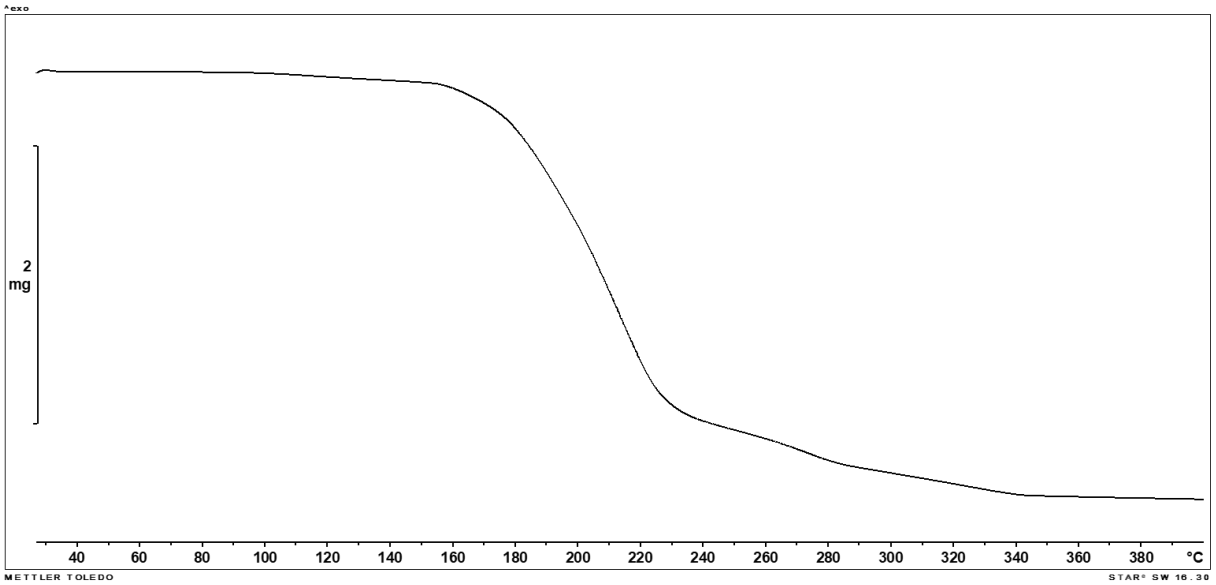
Slika D111. TG krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**dabco**).



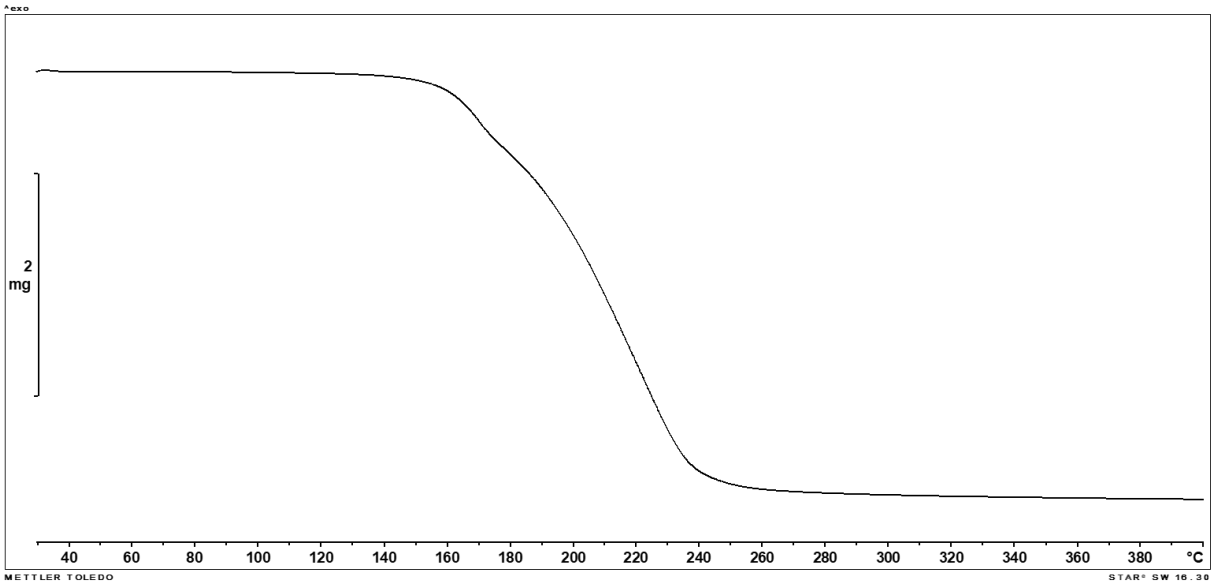
Slika D112. TG krivulja imina **itfasal**.



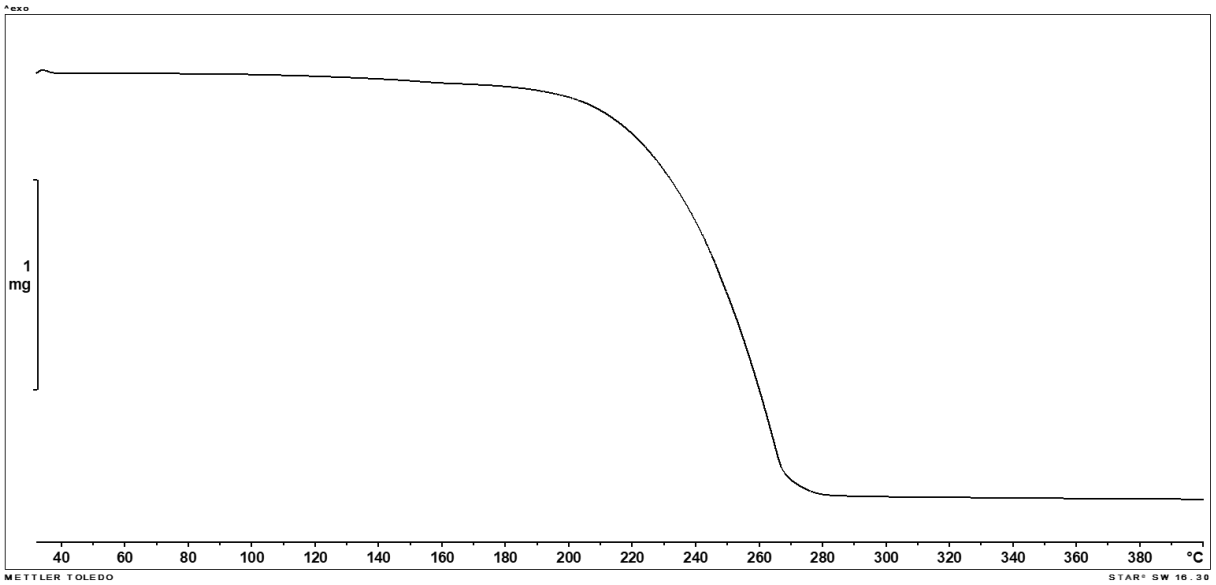
Slika D113. TG krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**bpy**).



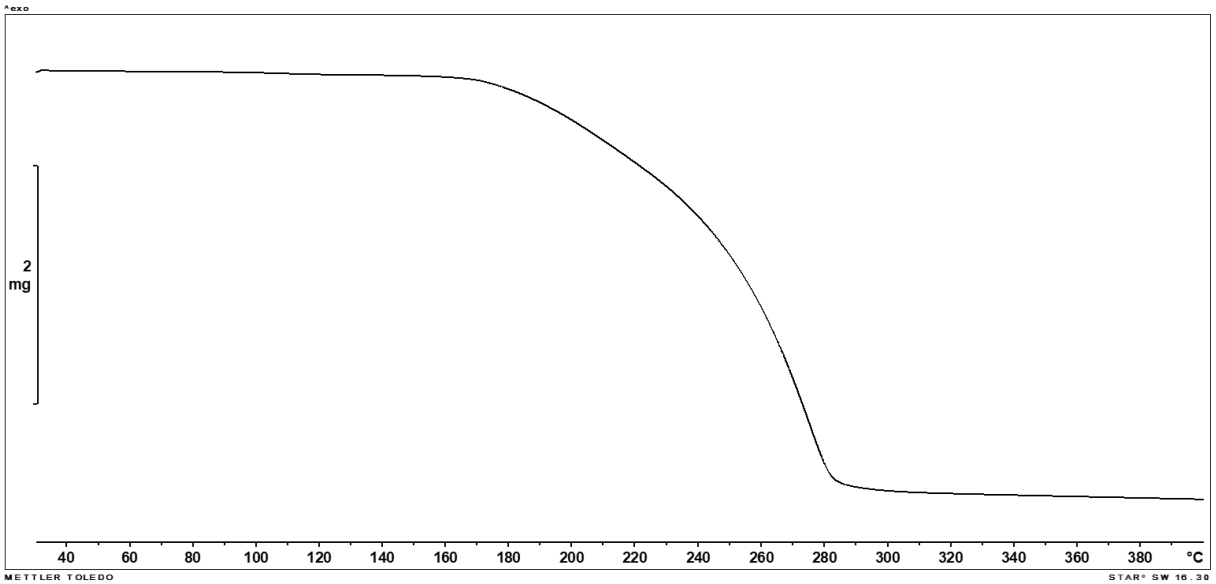
Slika D114. TG krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**bpean**).



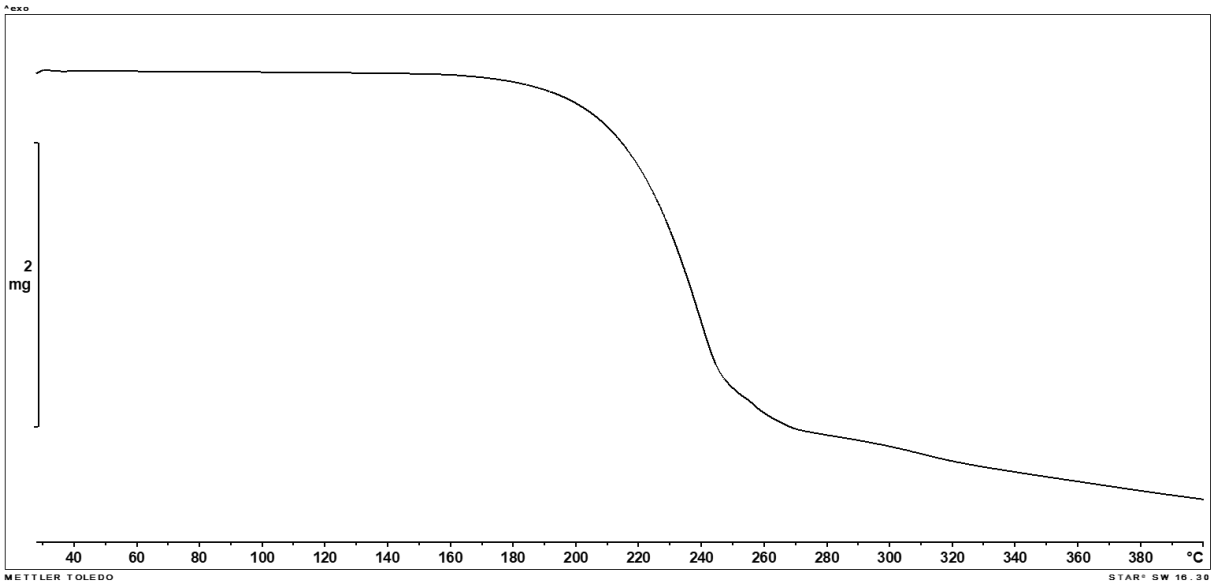
Slika D115. TG krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**dabco**).



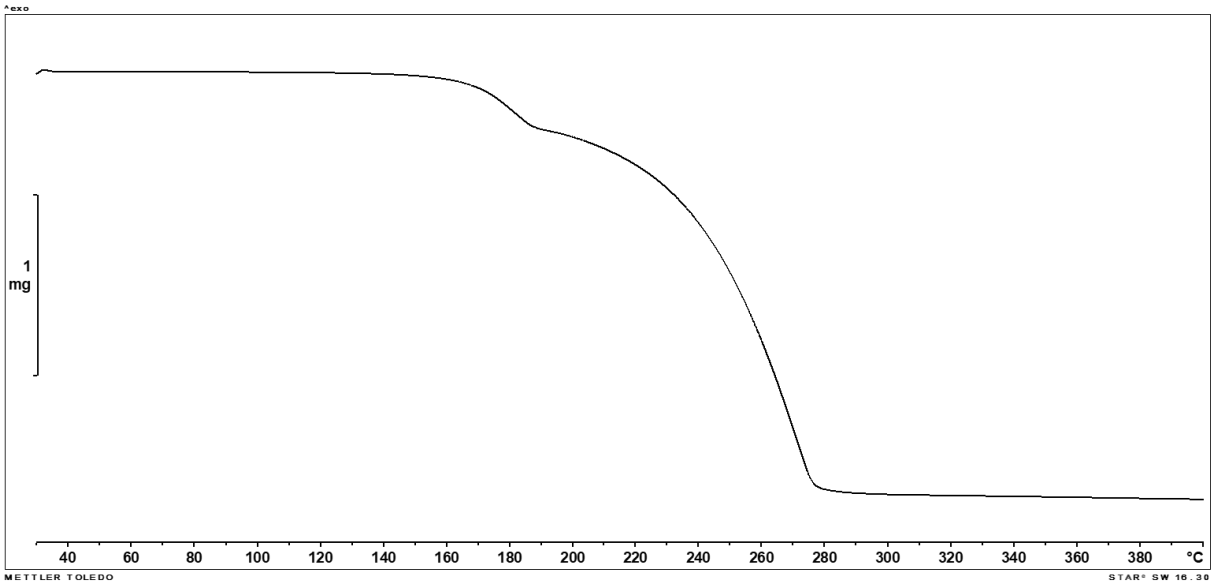
Slika D116. TG krivulja imina **itfaovan**.



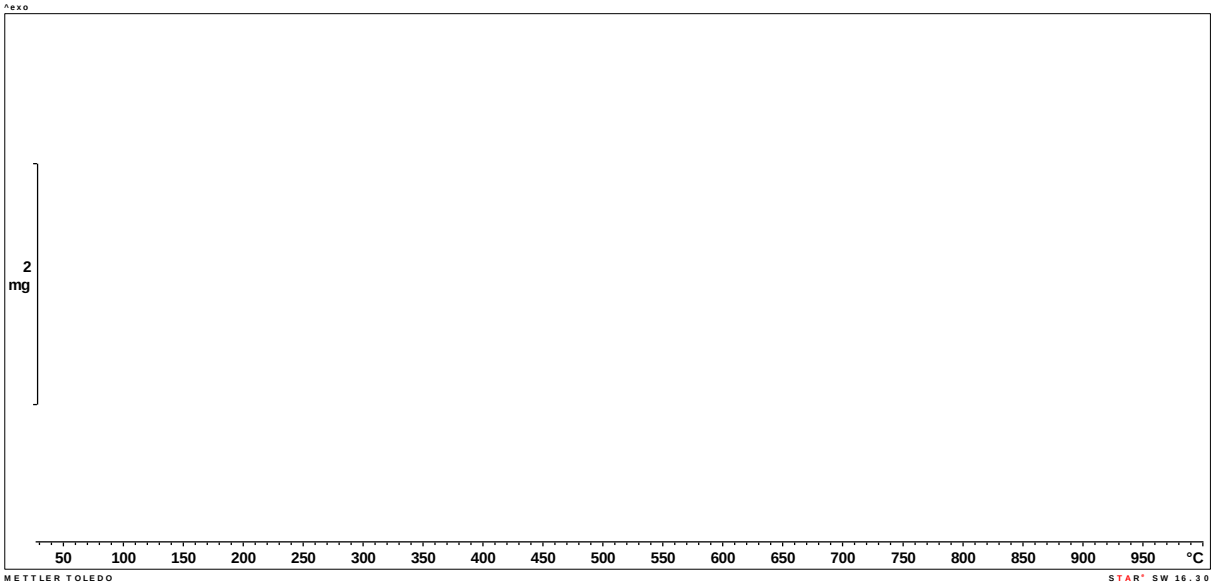
Slika D117. TG krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**bpy**).



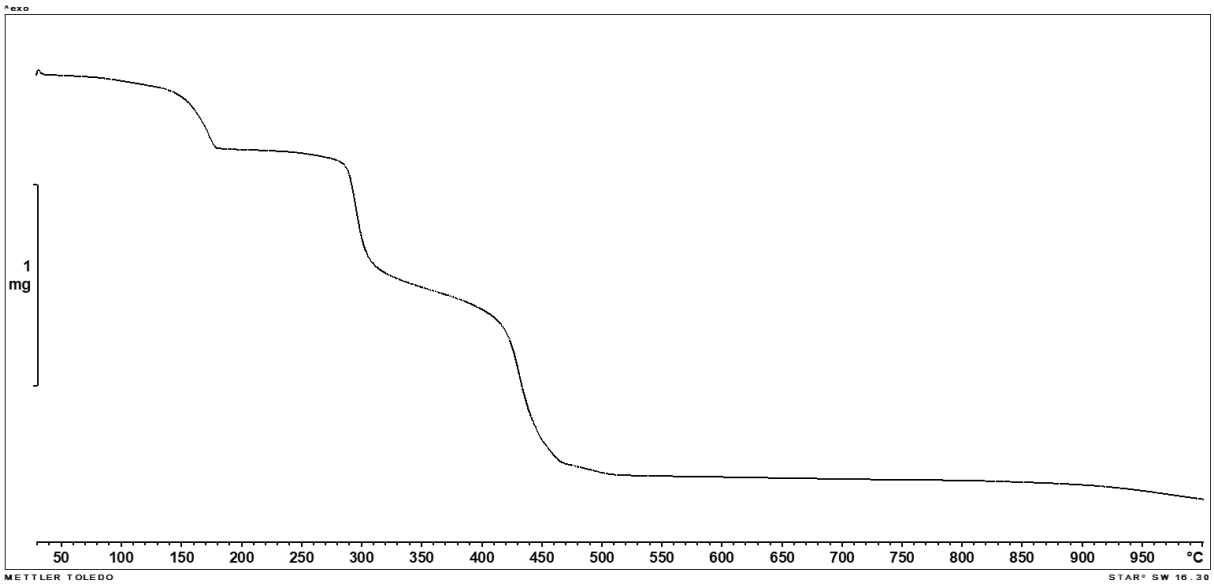
Slika D118. TG krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**bpean**).



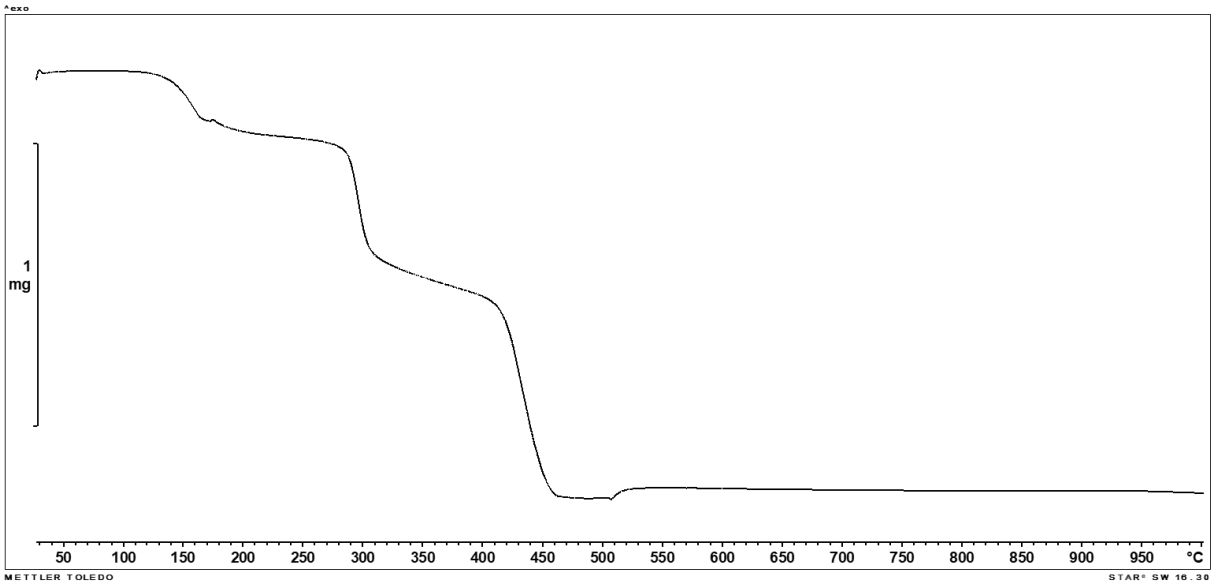
Slika D119. TG krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**dabco**).



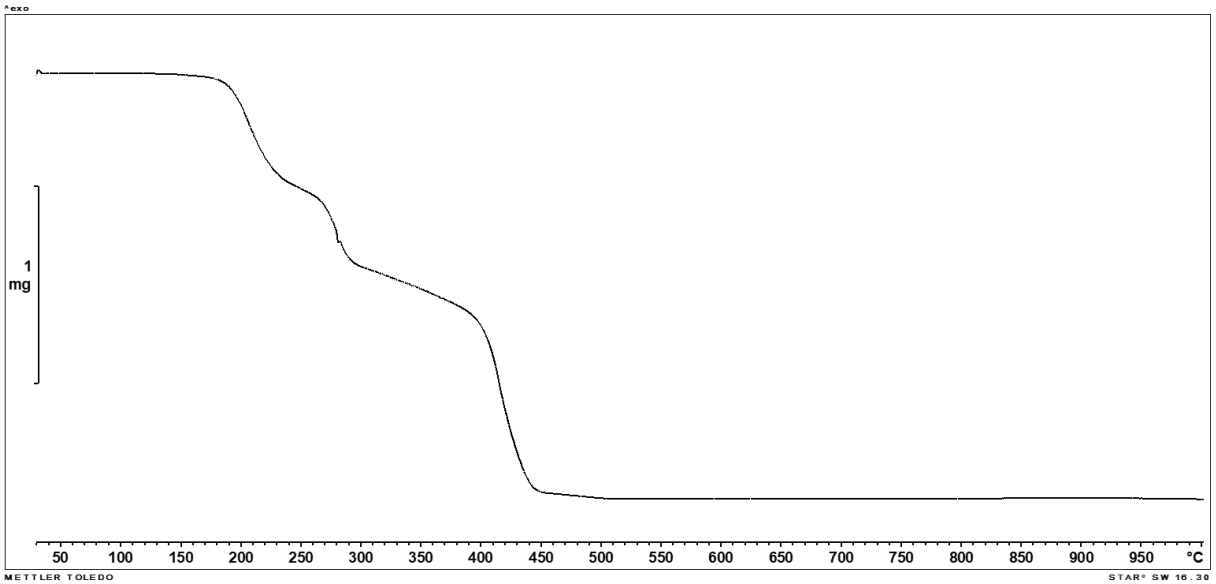
Slika D120. TG krivulja koordinacijskog spoja Cu(**itfasal**)$_2$.



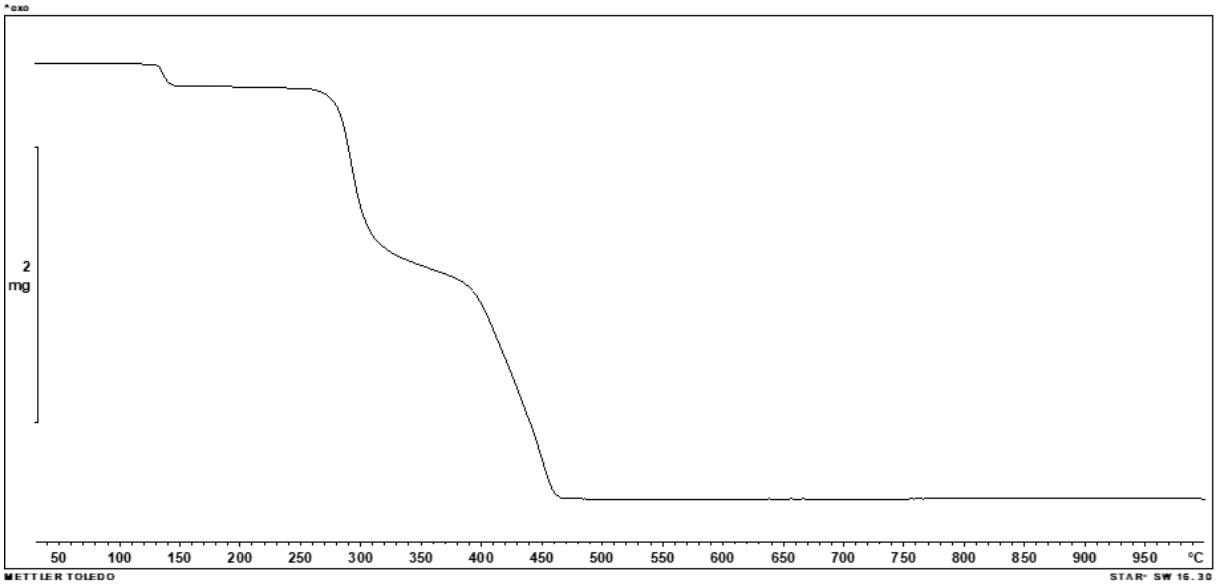
Slika D121. TG krivulja kokristala [Cu(**itfasal**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfasal**)$_2$](**bpy**)$_2$.



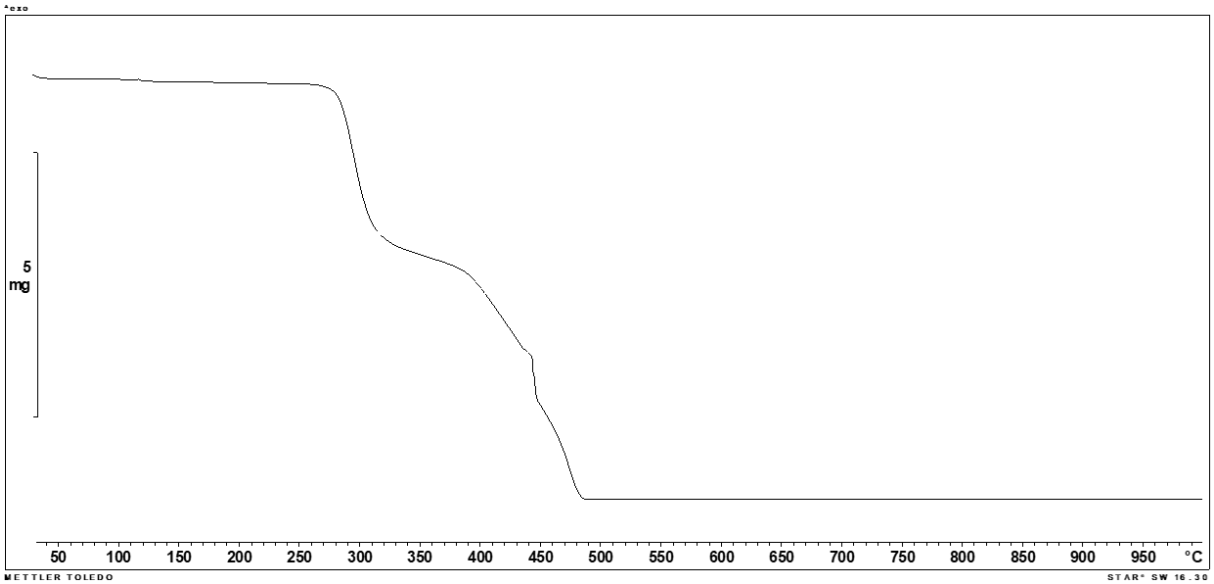
Slika D122. TG krivulja kokristala [Cu(**itfasal**)$_2$](**bpean**).



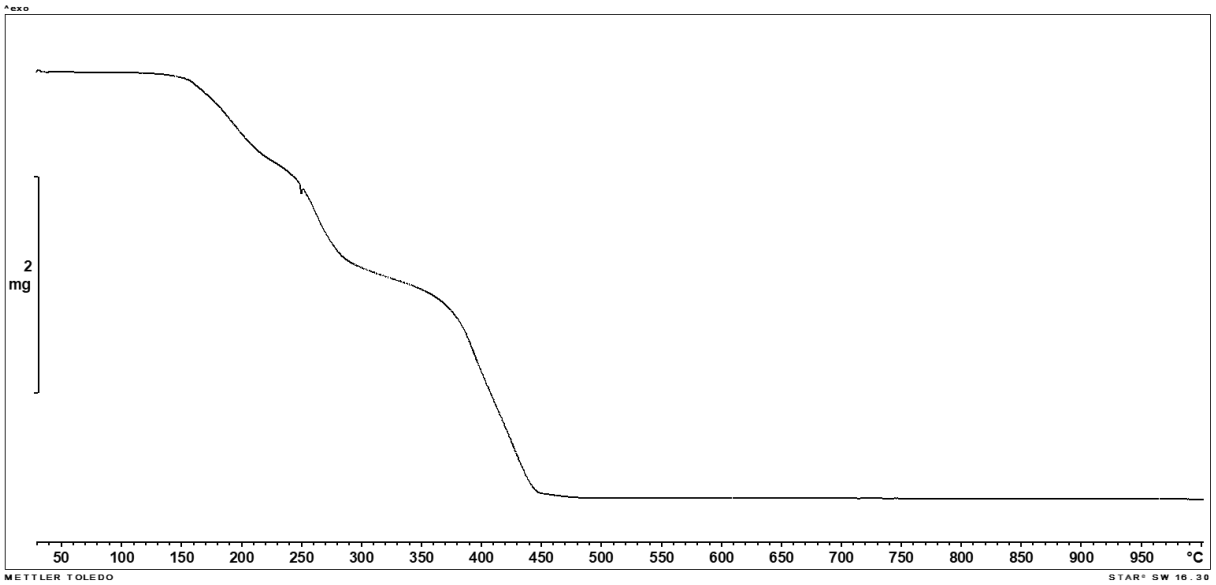
Slika D123. TG krivulja kokristala [Cu(**itfasal**)$_2$](**dabco**).



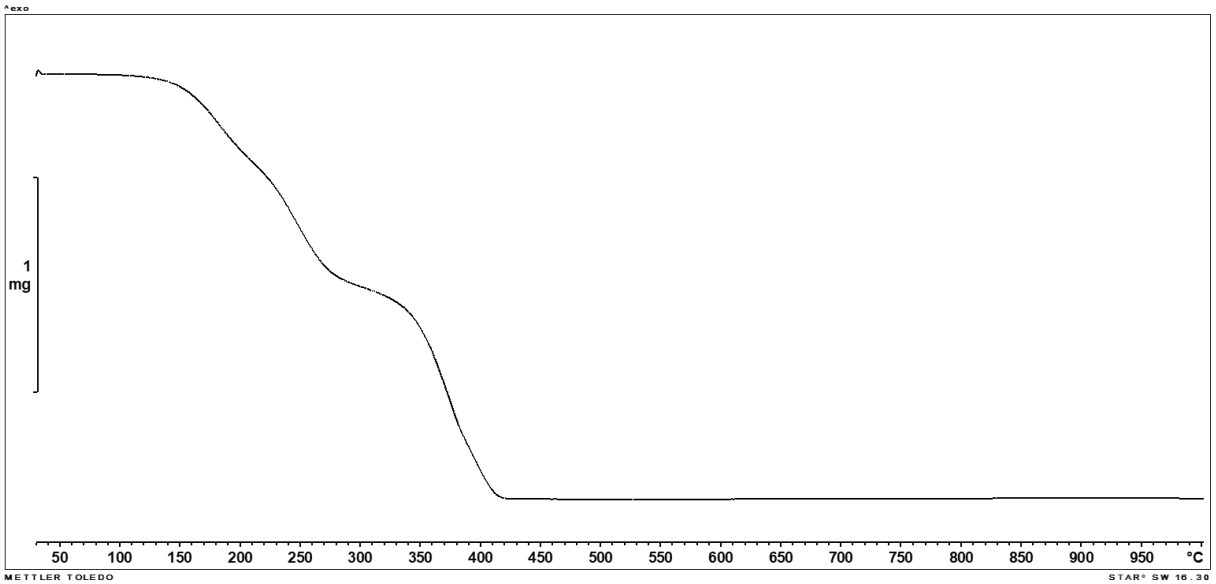
Slika D124. TG krivulja solvata [Cu(**itfaovan**)$_2$](EtOH).



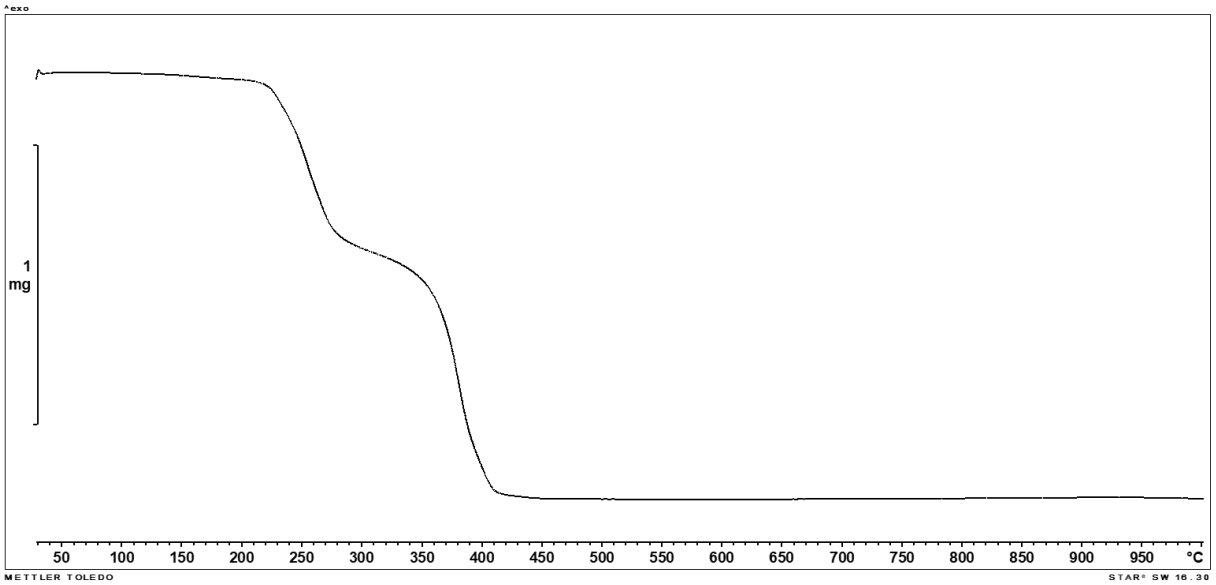
Slika D125. TG krivulja koordinacijskog spoja Cu(**itfaovan**)$_2$.



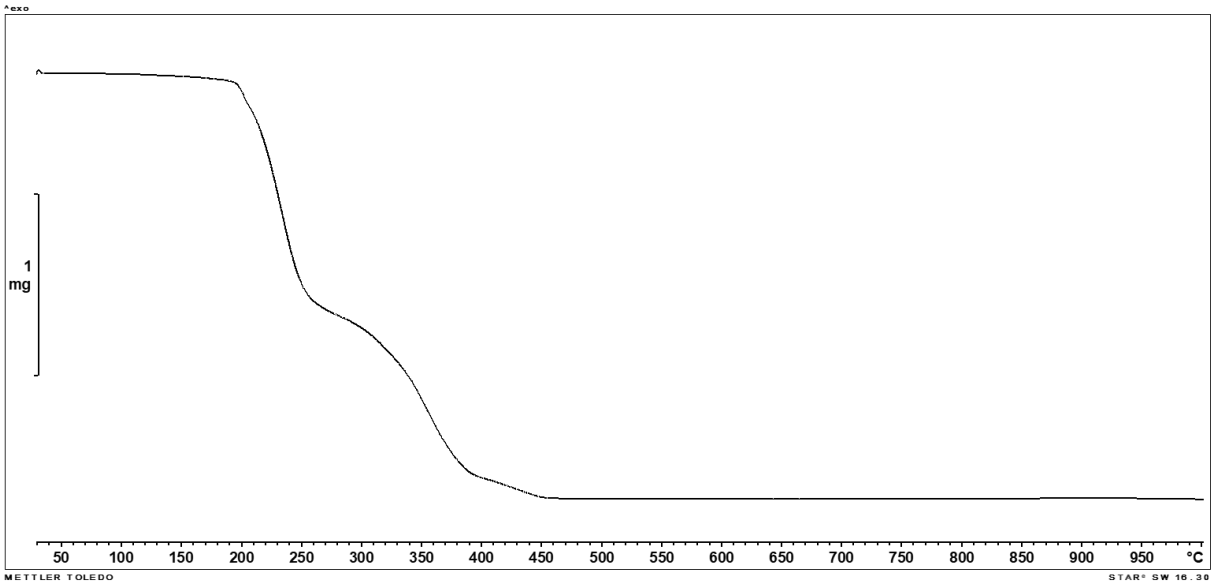
Slika D126. TG krivulja kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpy**)$_2$.



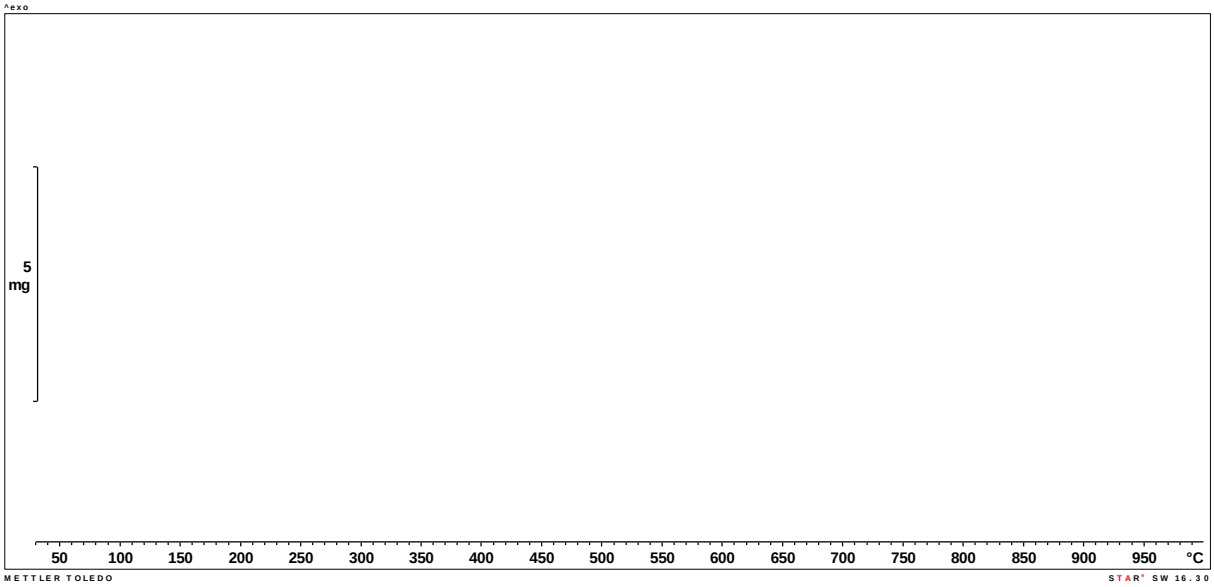
Slika D127. TG krivulja kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$](**bpean**).



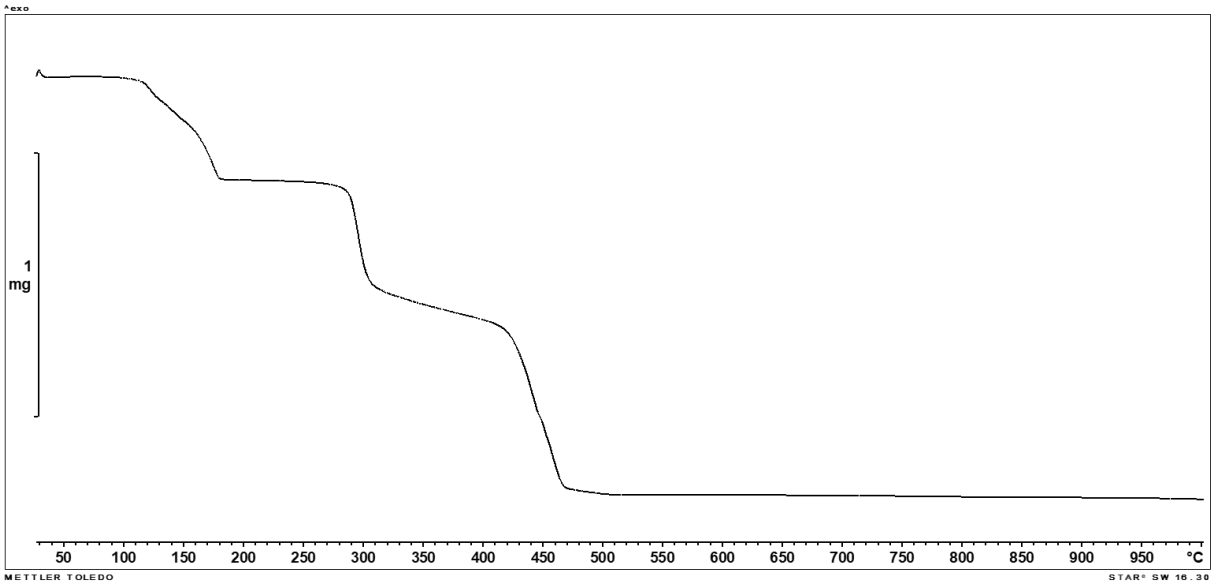
Slika D128. TG krivulja kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)][Cu(**itfaovan**)$_2$].



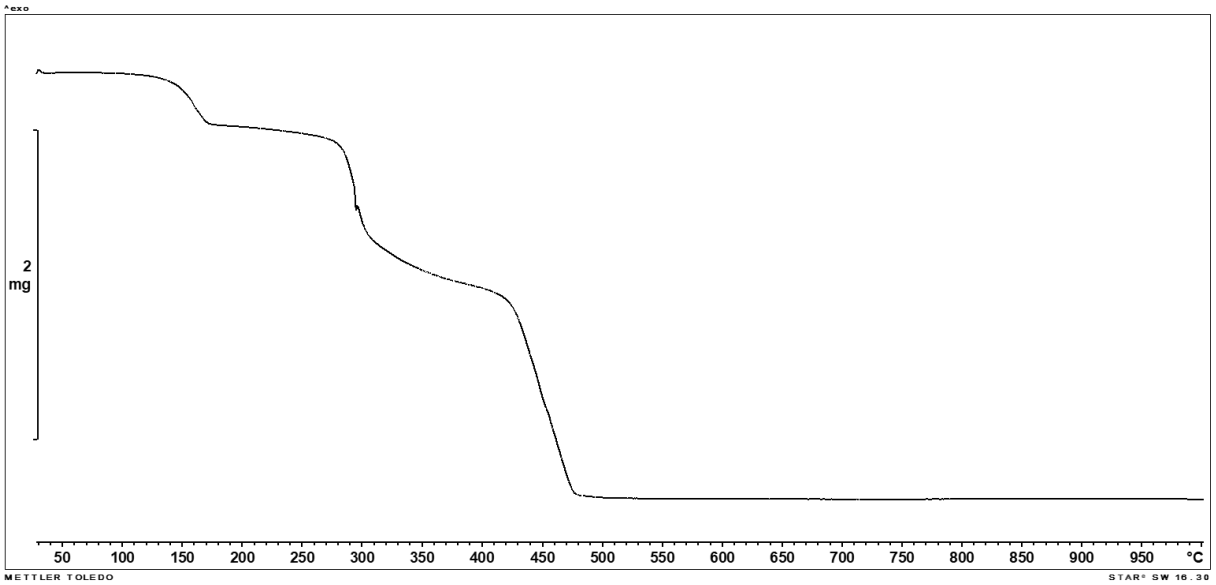
Slika D129. TG krivulja kokristala [Cu(**itfaovan**)$_2$](**dabco**).



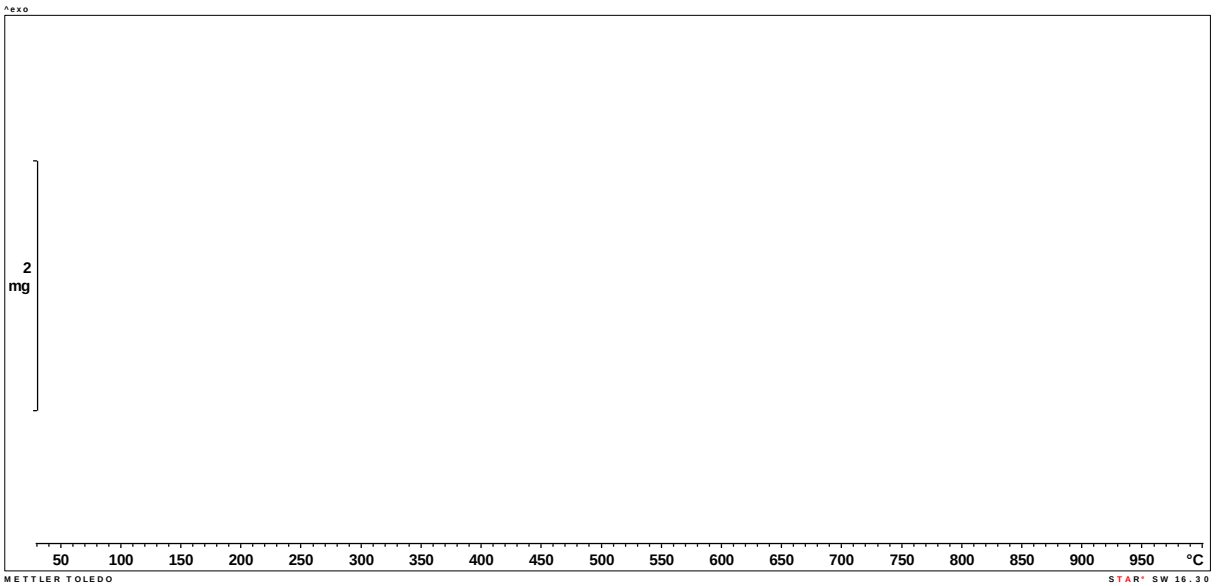
Slika D130. TG krivulja solvata [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**py**).



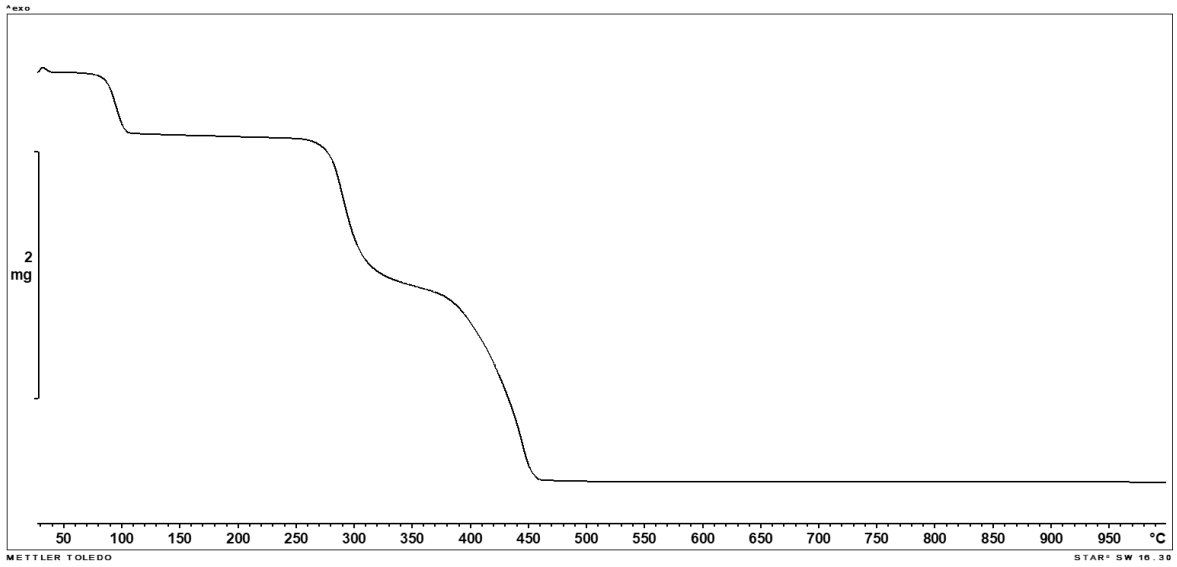
Slika D131. TG krivulja kokristala [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpy**).



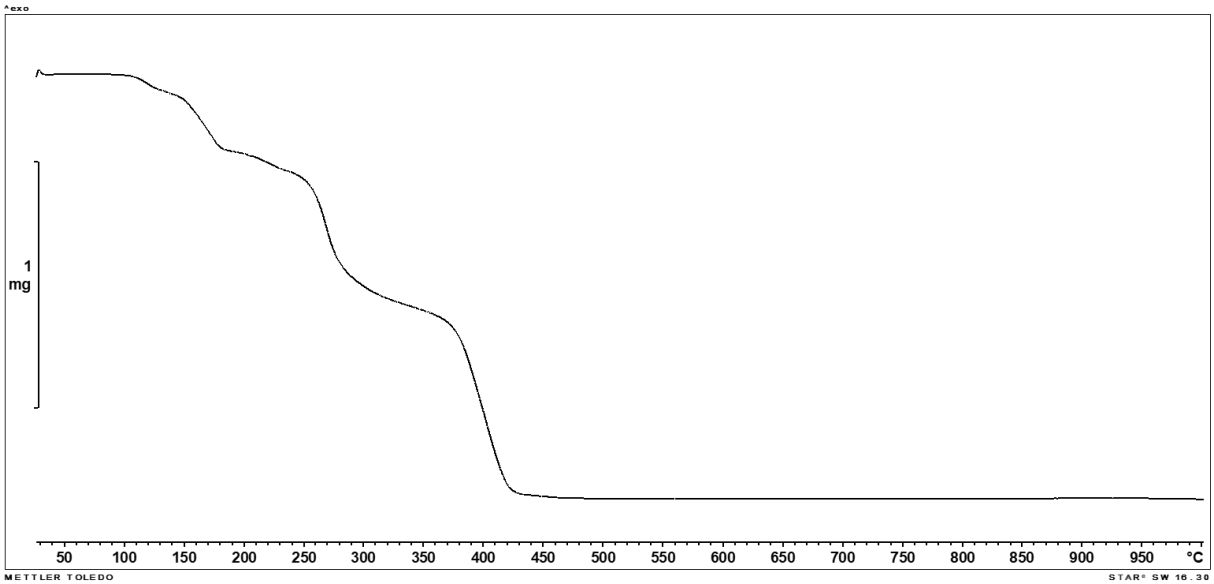
Slika D132. TG krivulja kokristala [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**bpean**).



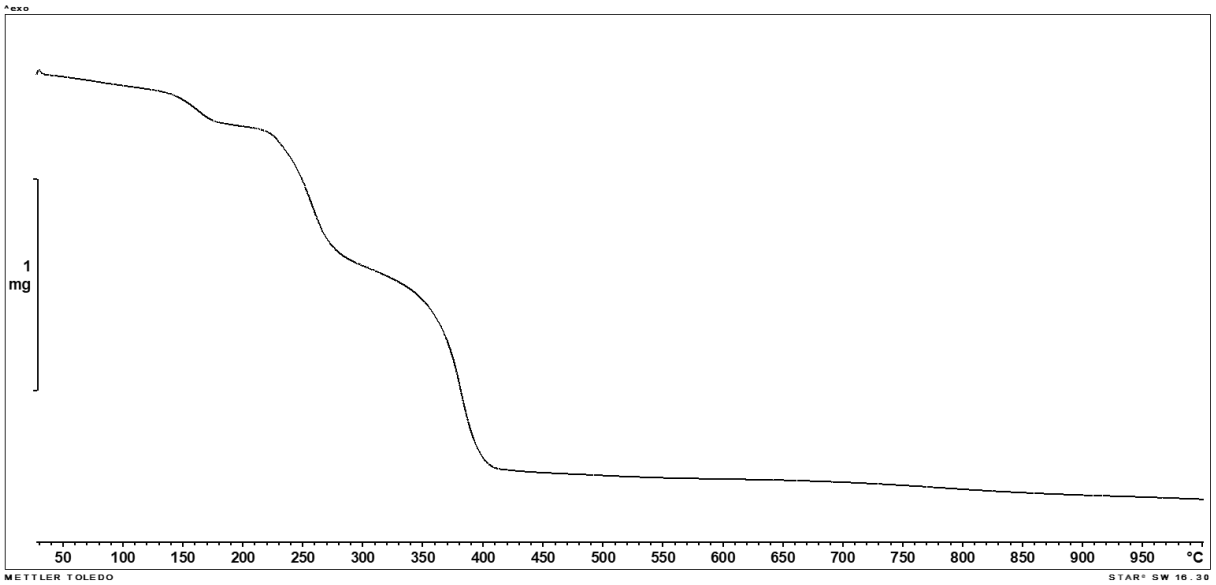
Slika D133. TG krivulja kokristala [Cu(**py**)(**itfasal**)$_2$](**dabco**).



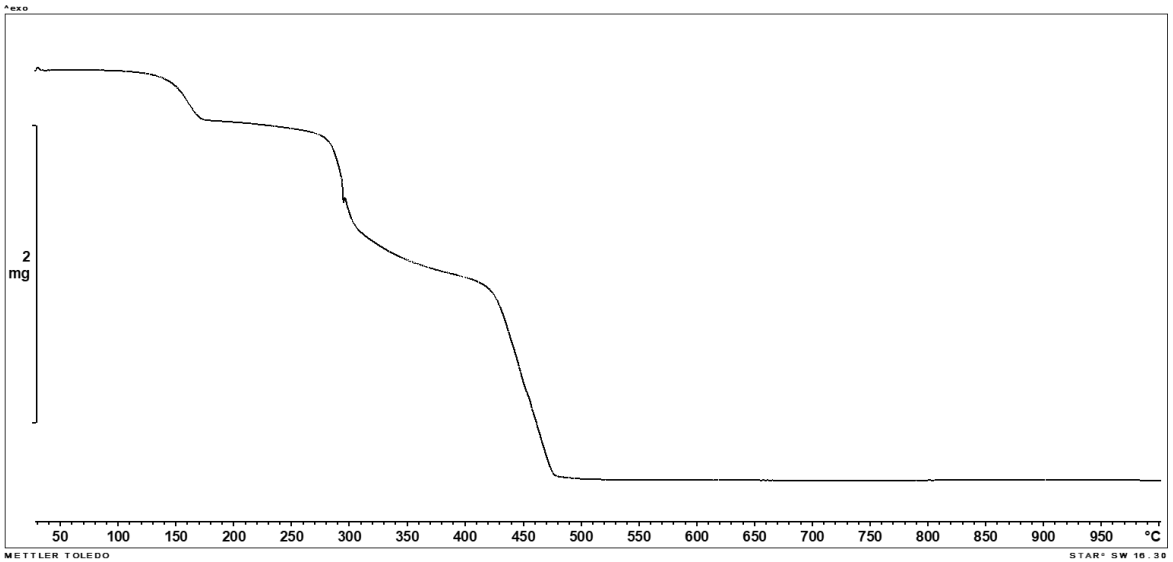
Slika D134. TG krivulja solvata [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**).



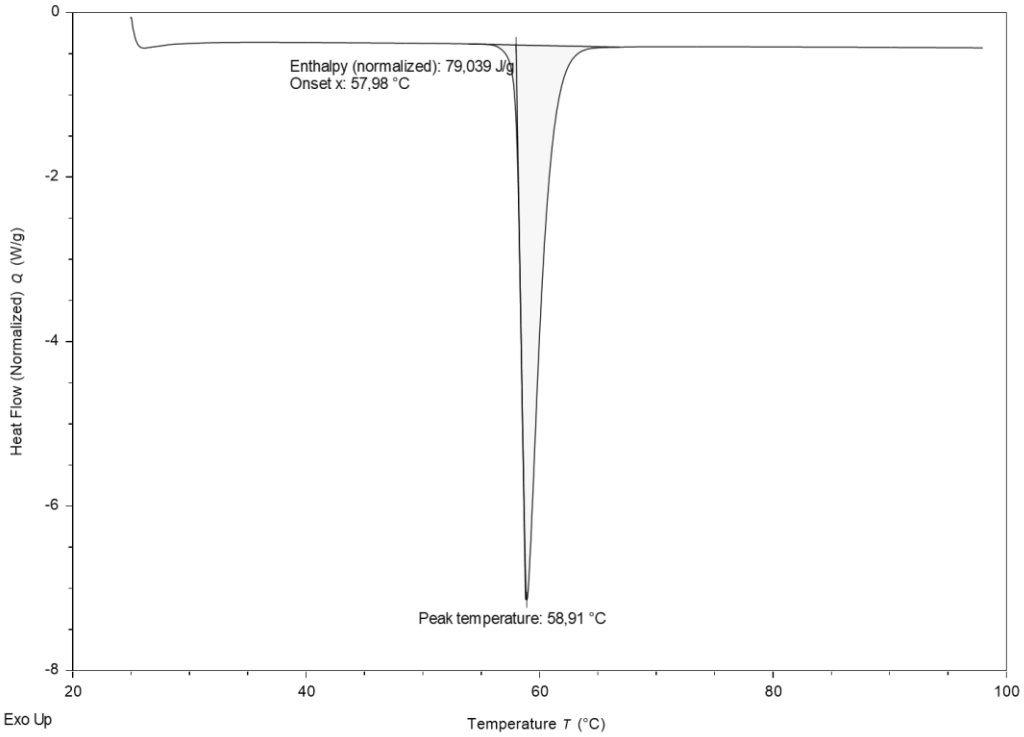
Slika D135. TG krivulja kokristala [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpy**).



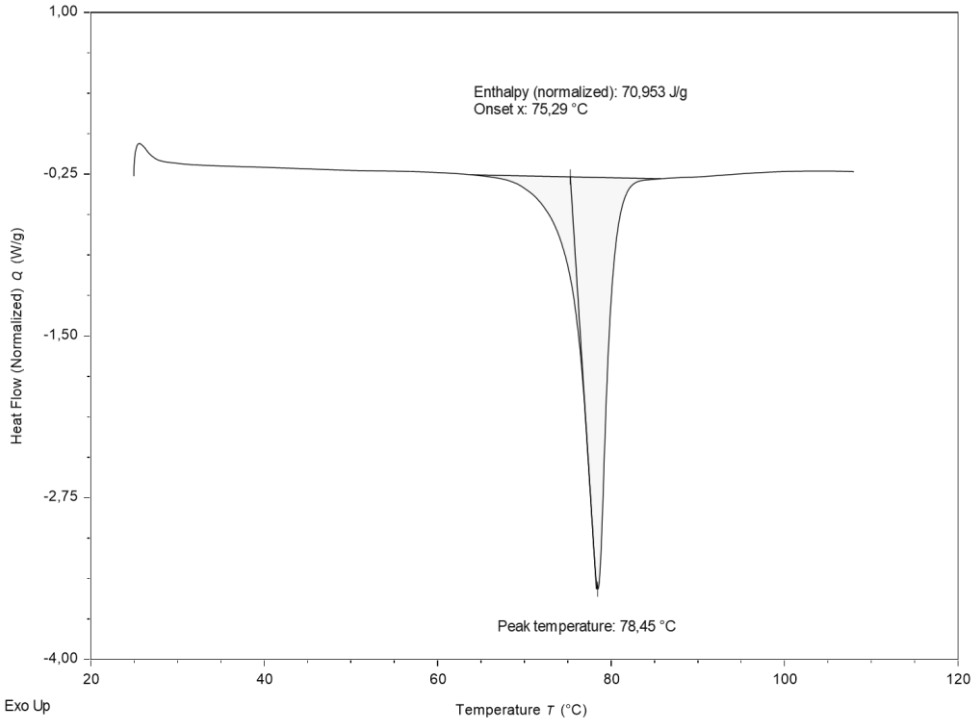
Slika D136. TG krivulja kokristala [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**bpean**).



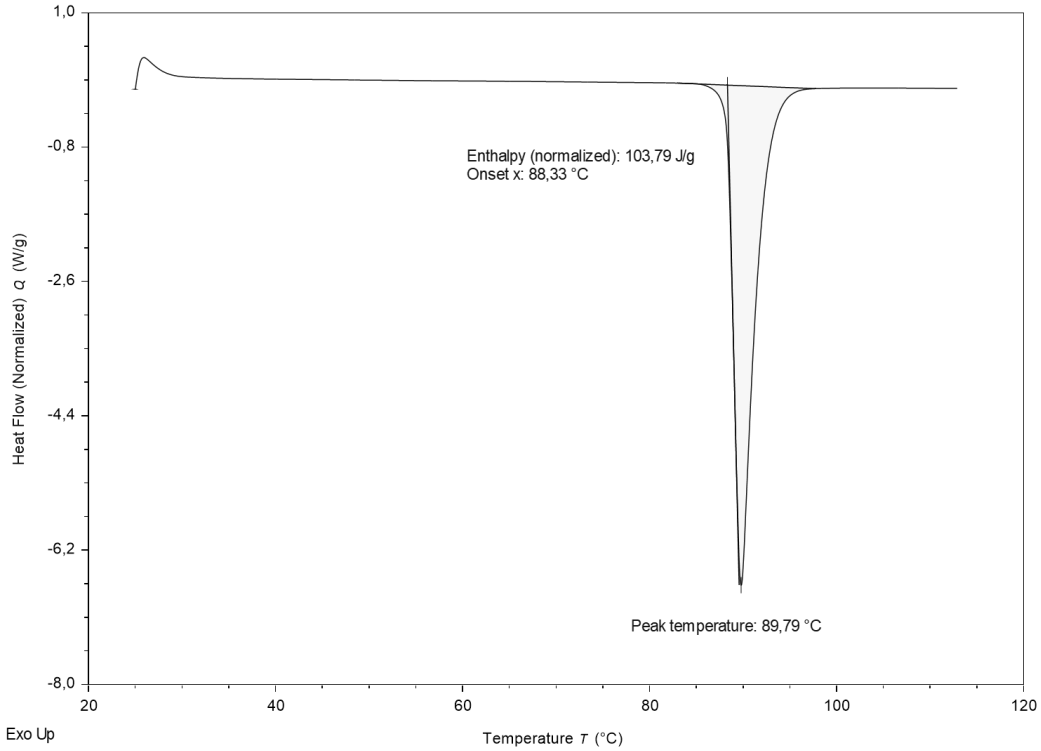
Slika D137. TG krivulja produkta mehanokemijske sinteze [Cu(**py**)(**itfaovan**)$_2$](**py**) + **dabco**.



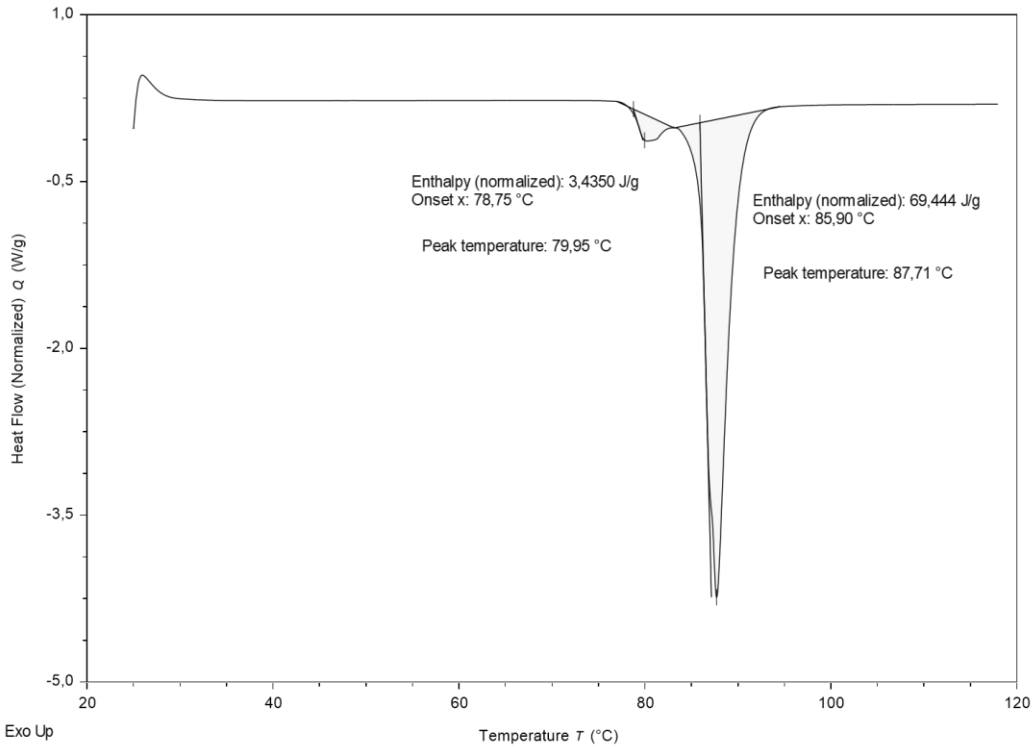
Slika D138. DSC krivulja spoja **btfa**.



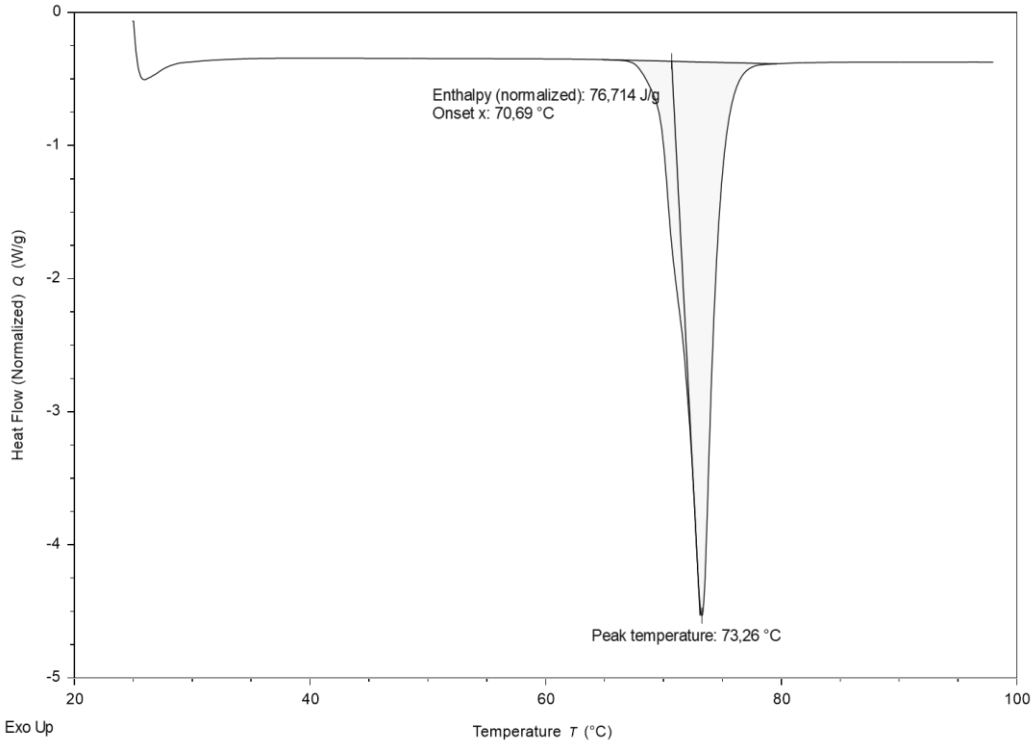
Slika D139. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**lut**).



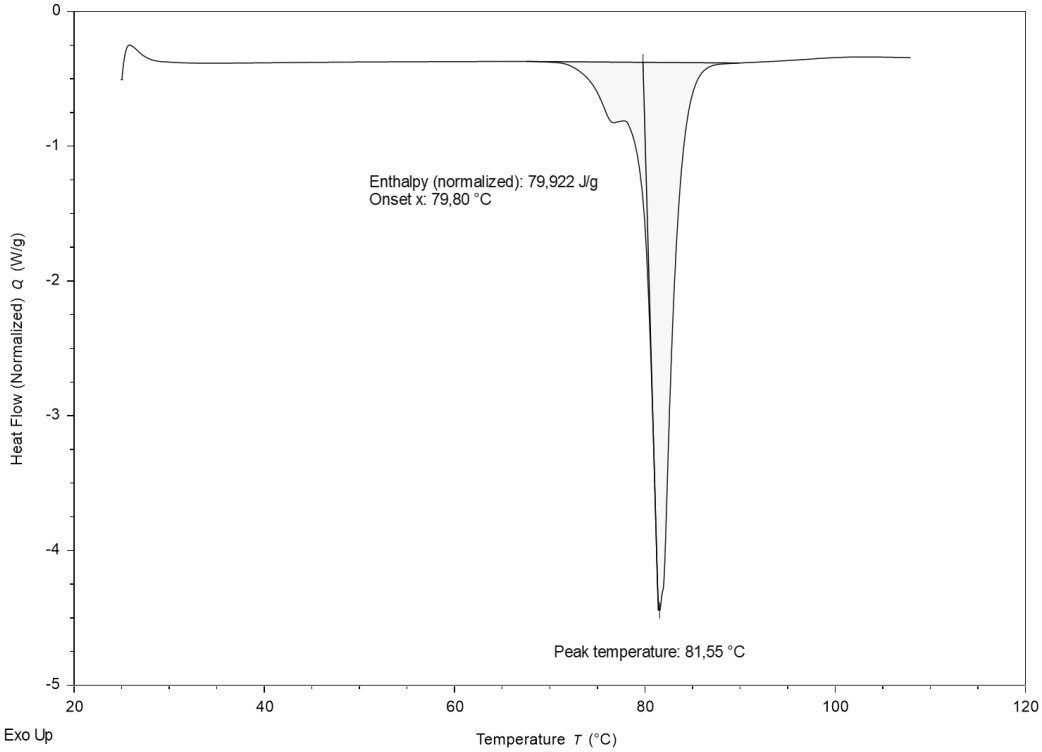
Slika D140. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**dmap**).



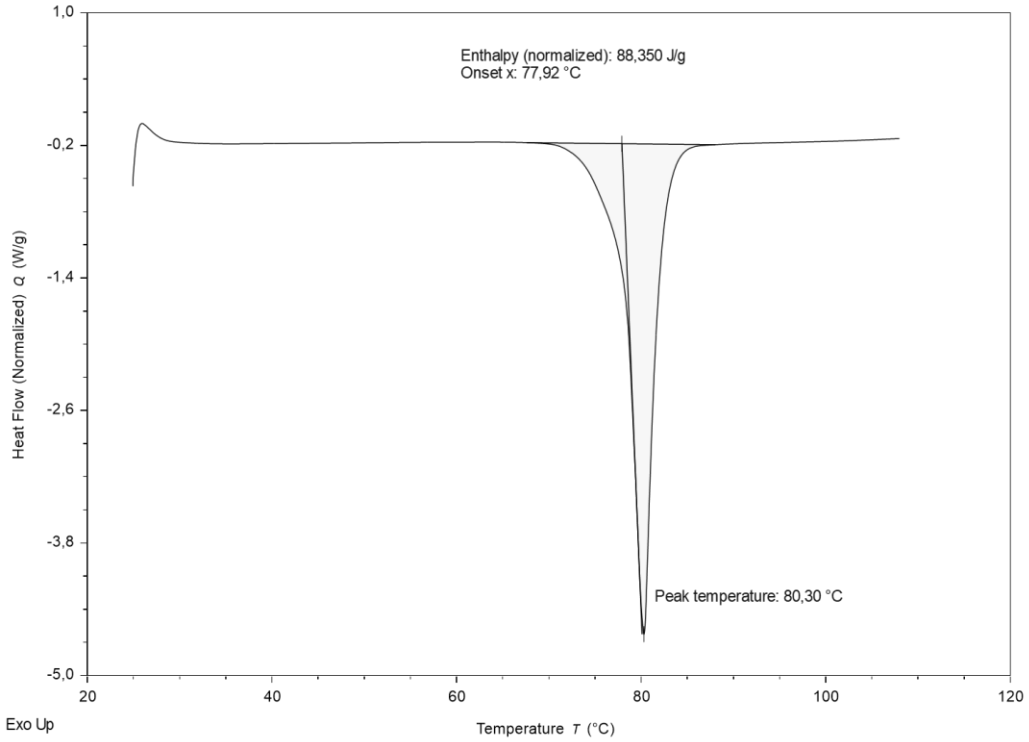
Slika D141. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**akr**).



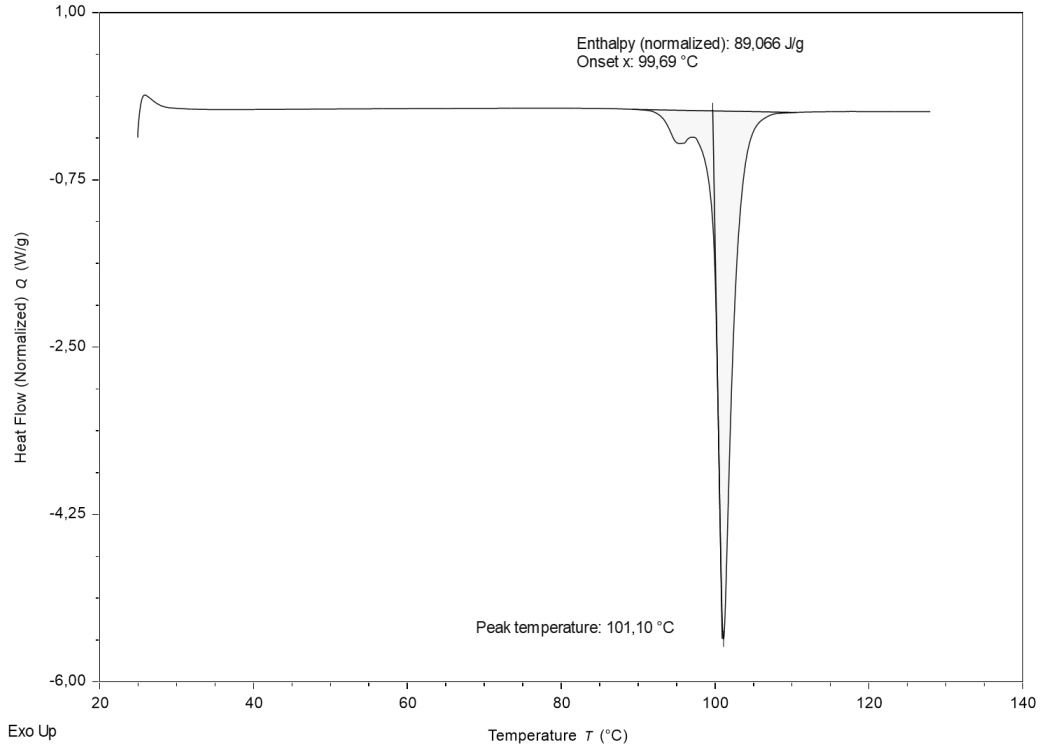
Slika D142. DSC krivulja spoja **itfa**.



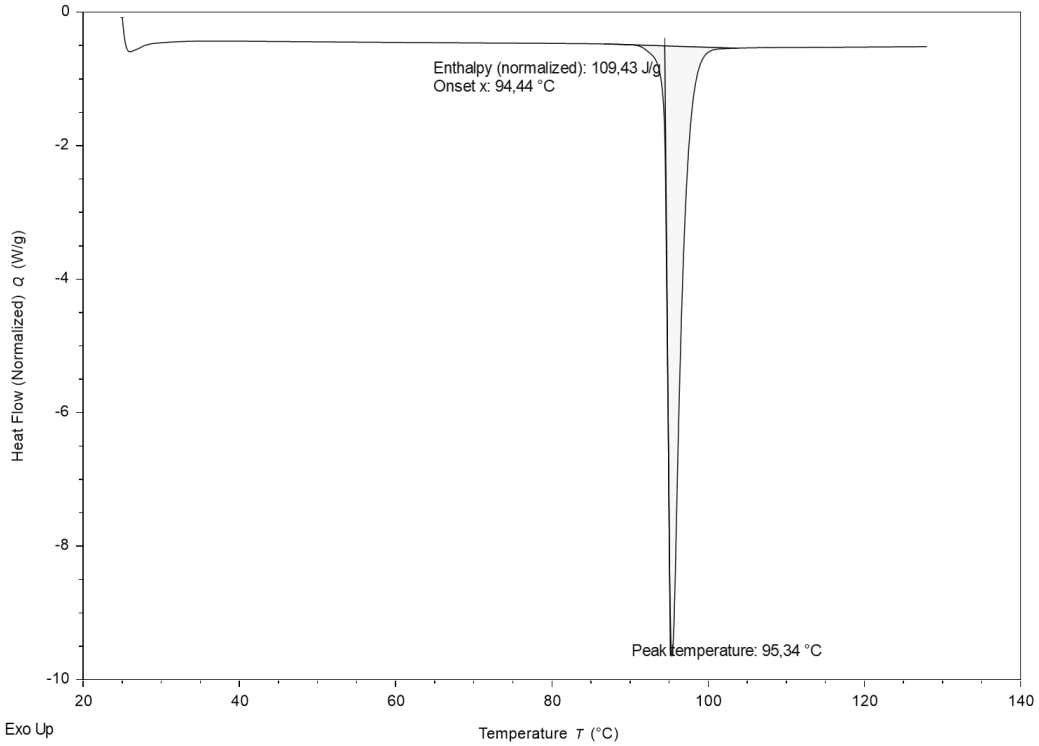
Slika D143. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**dmap**).



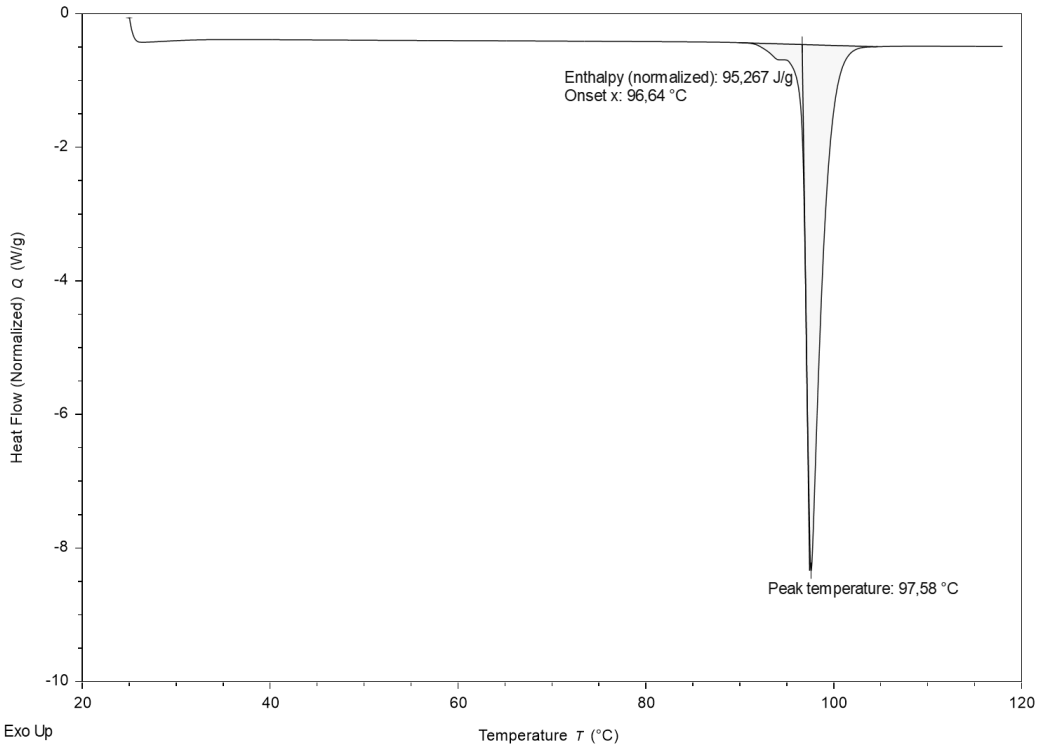
Slika D144. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**dmap**)$_2$.



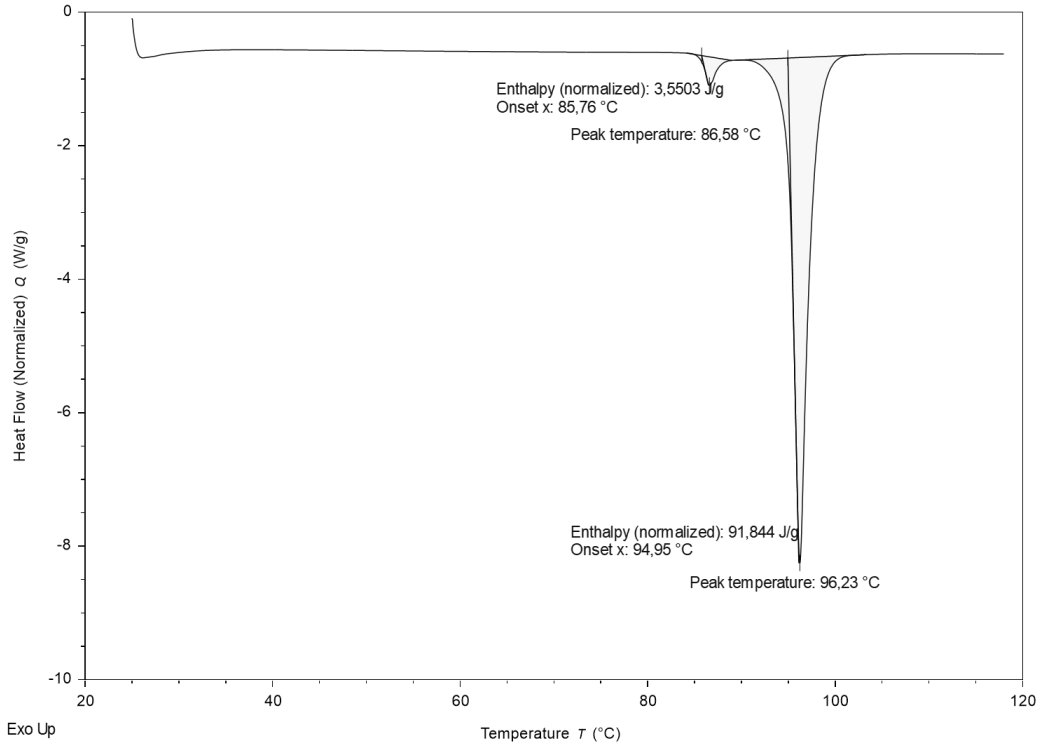
Slika D145. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**akr**)$_2$.



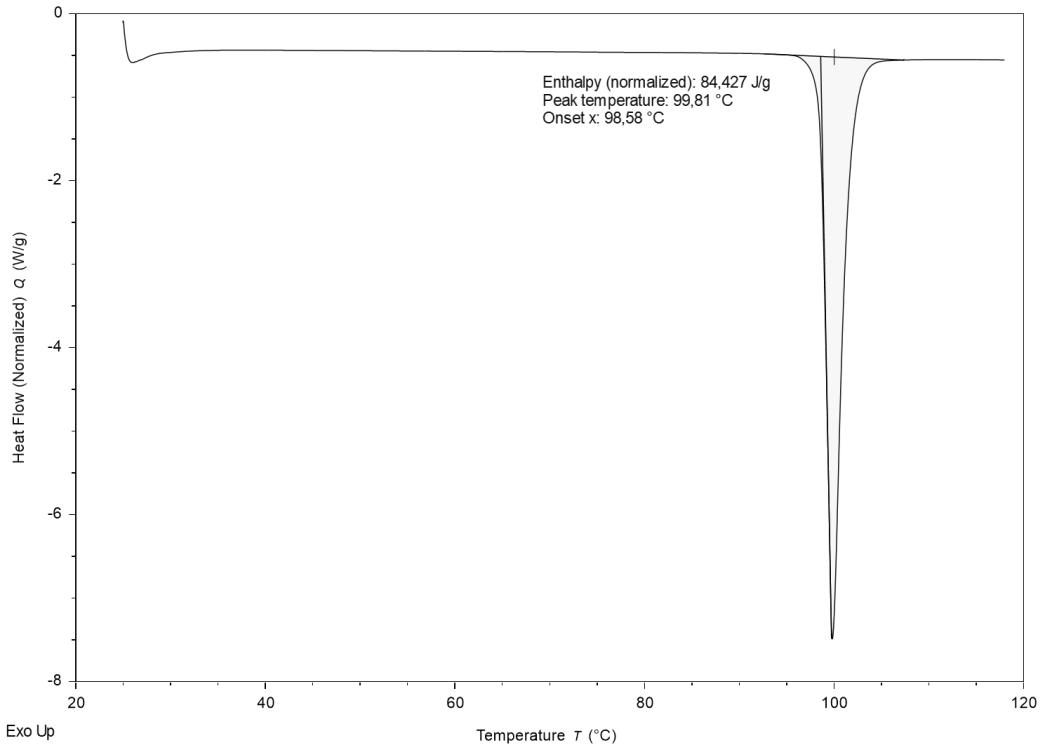
Slika D146. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**bpy**).



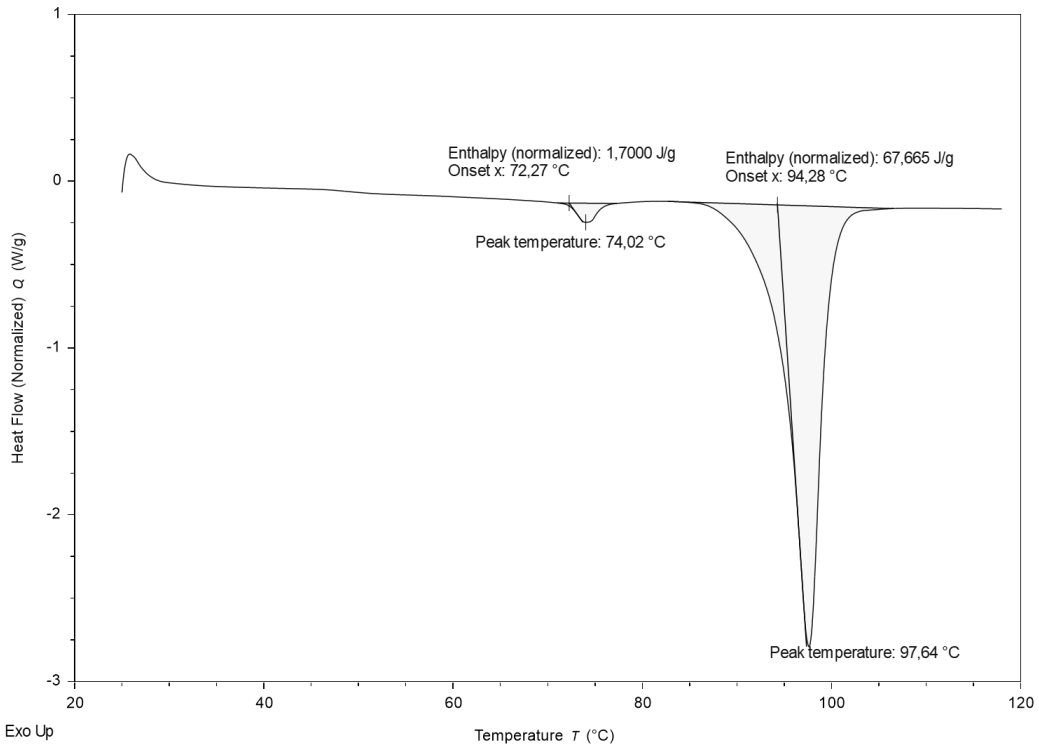
Slika D147. DSC krivulja kokristala (**btfa**)$_2$(**bpy**).



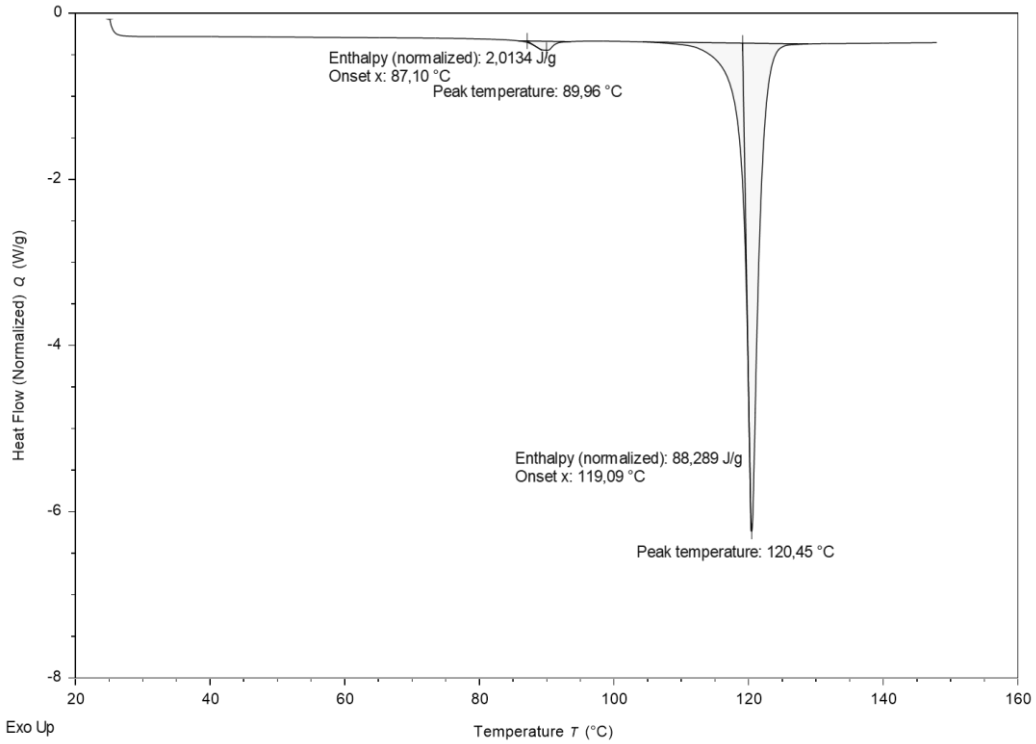
Slika D148. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**bpean**).



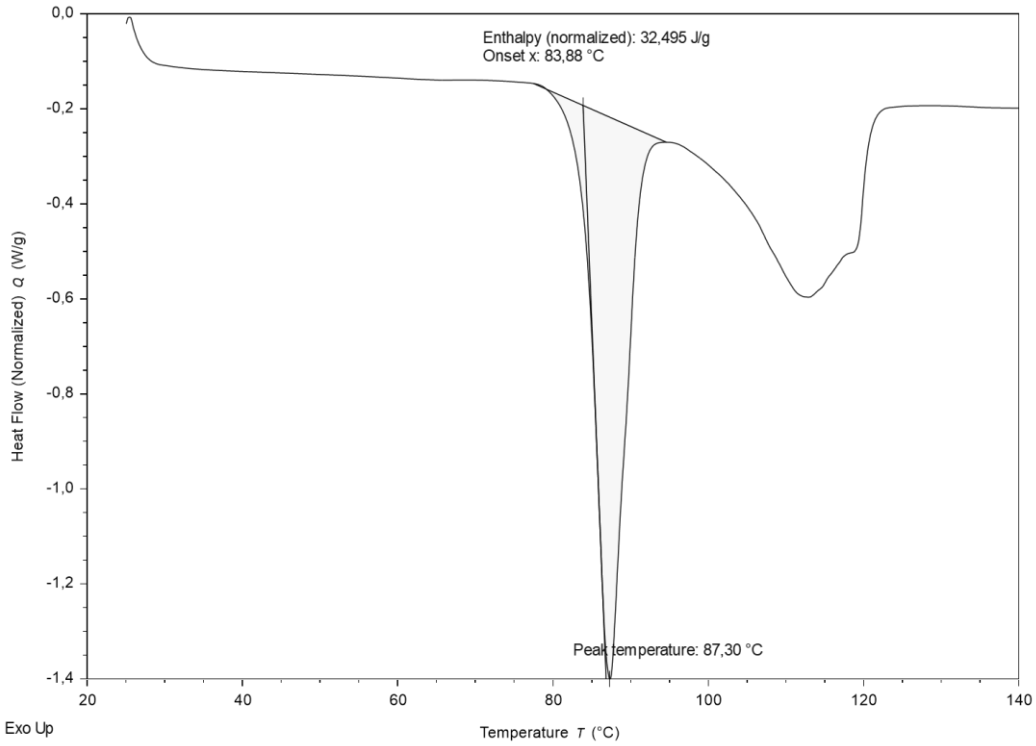
Slika D149. DSC krivulja kokristala (**btfa**)(**dabco**).



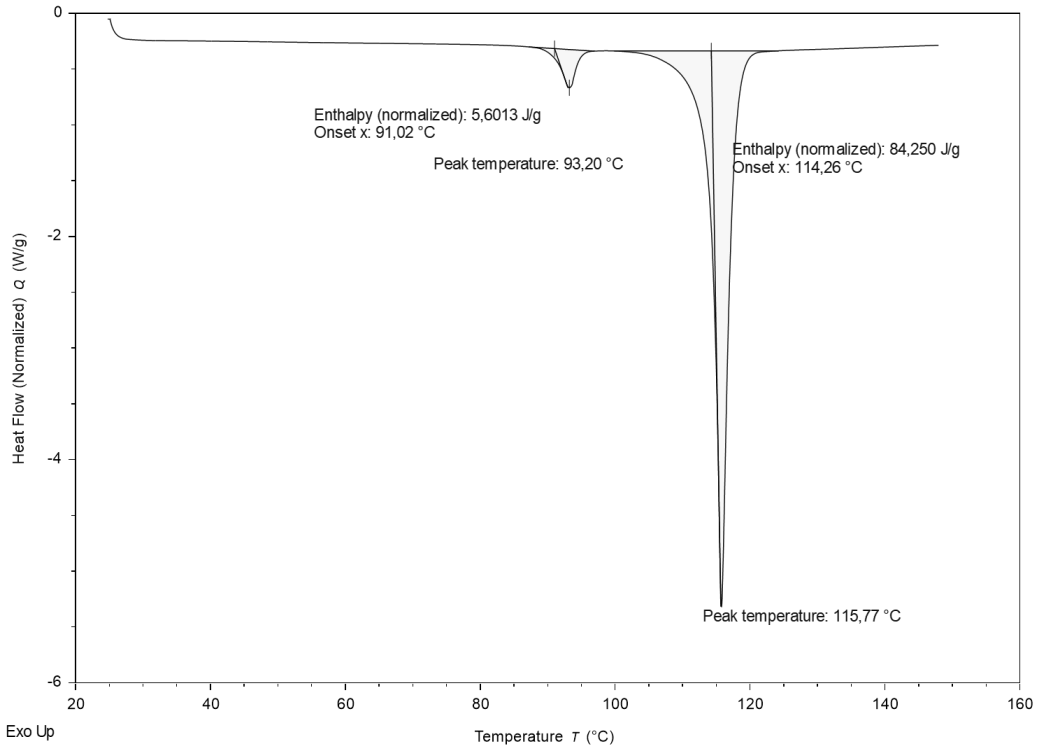
Slika D150. DSC krivulja kokristala (**btfa**)$_2$(**dabco**).



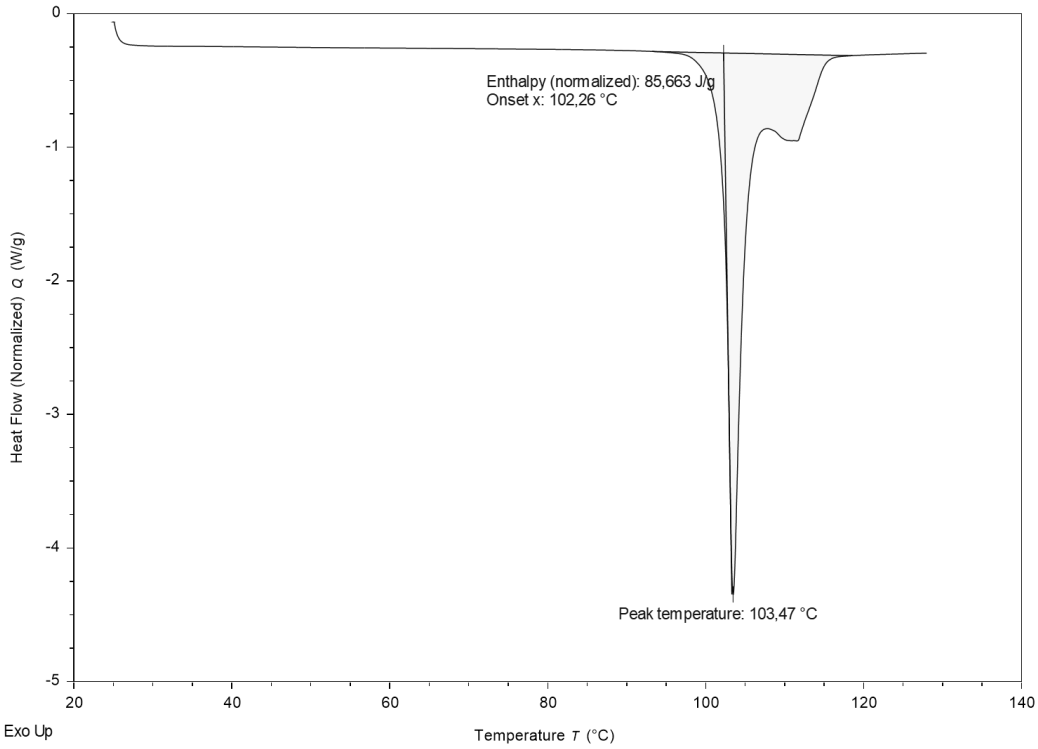
Slika D151. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**bpy**).



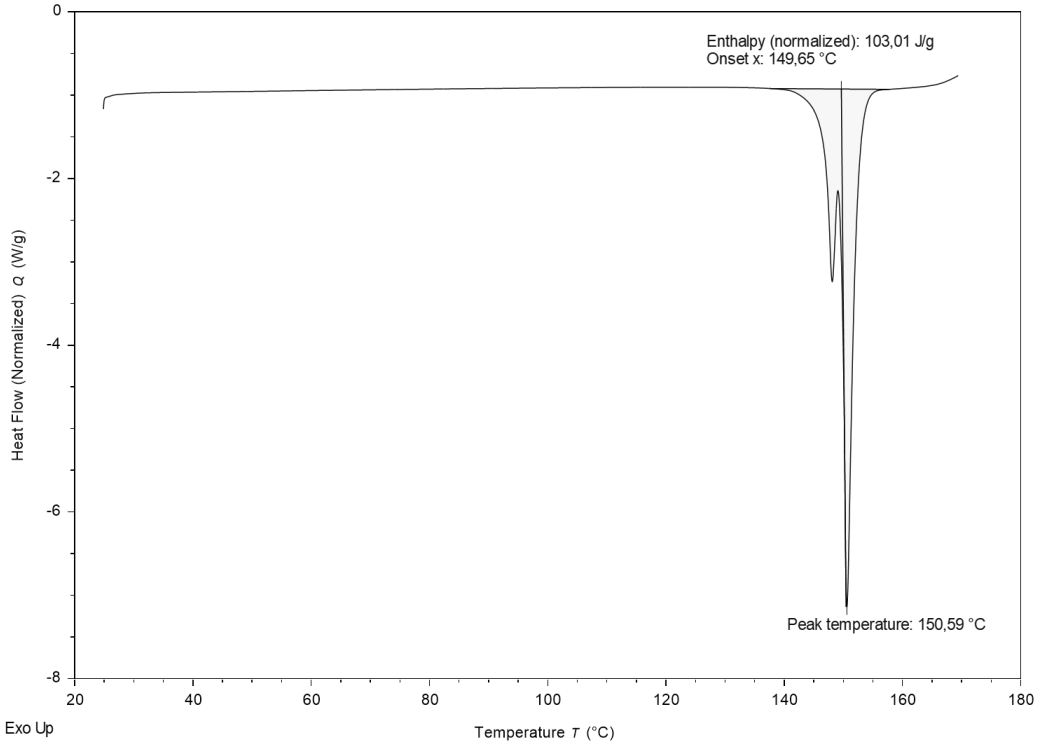
Slika D152. DSC krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**bpy**).



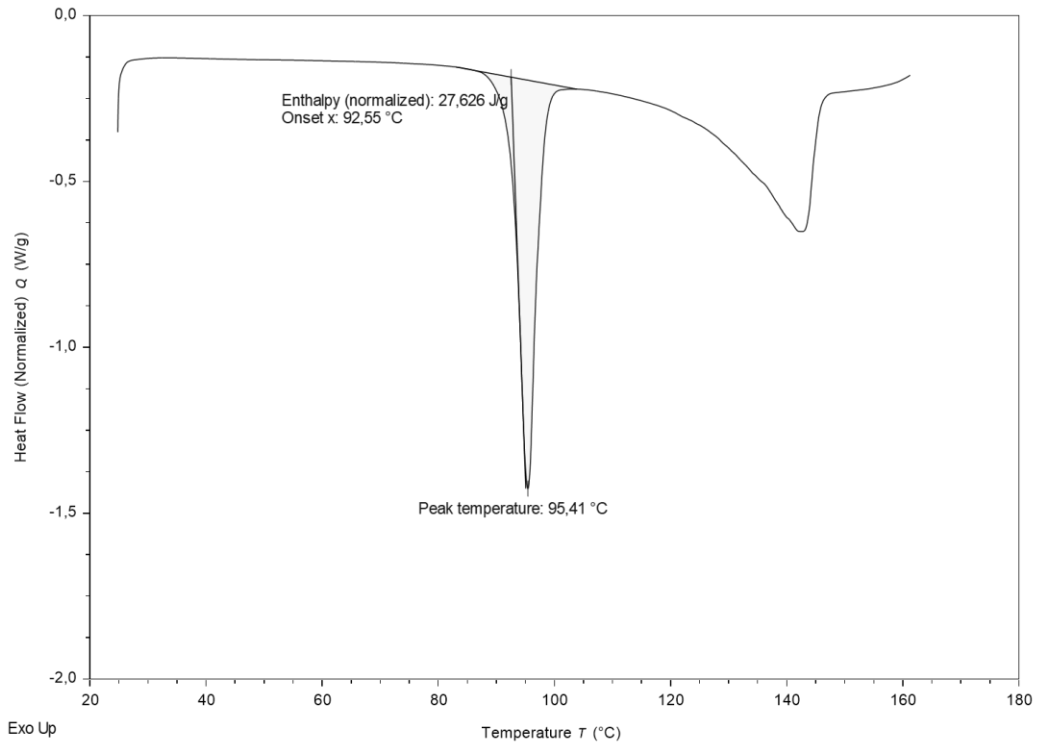
Slika D153. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**bpean**).



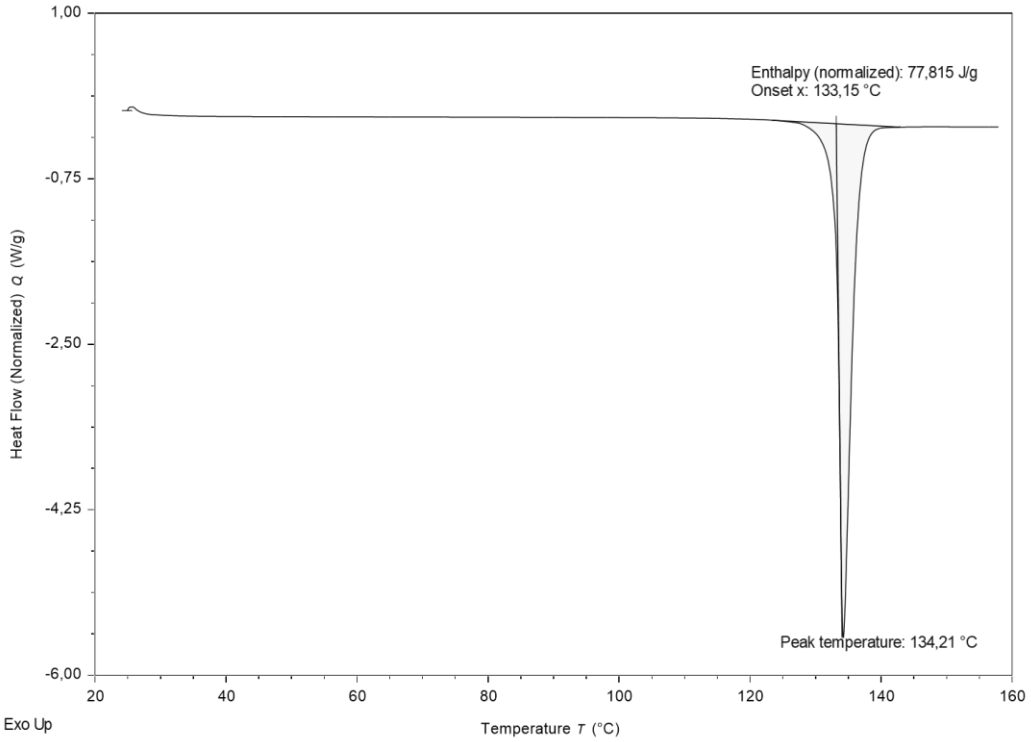
Slika D154. DSC krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**bpean**).



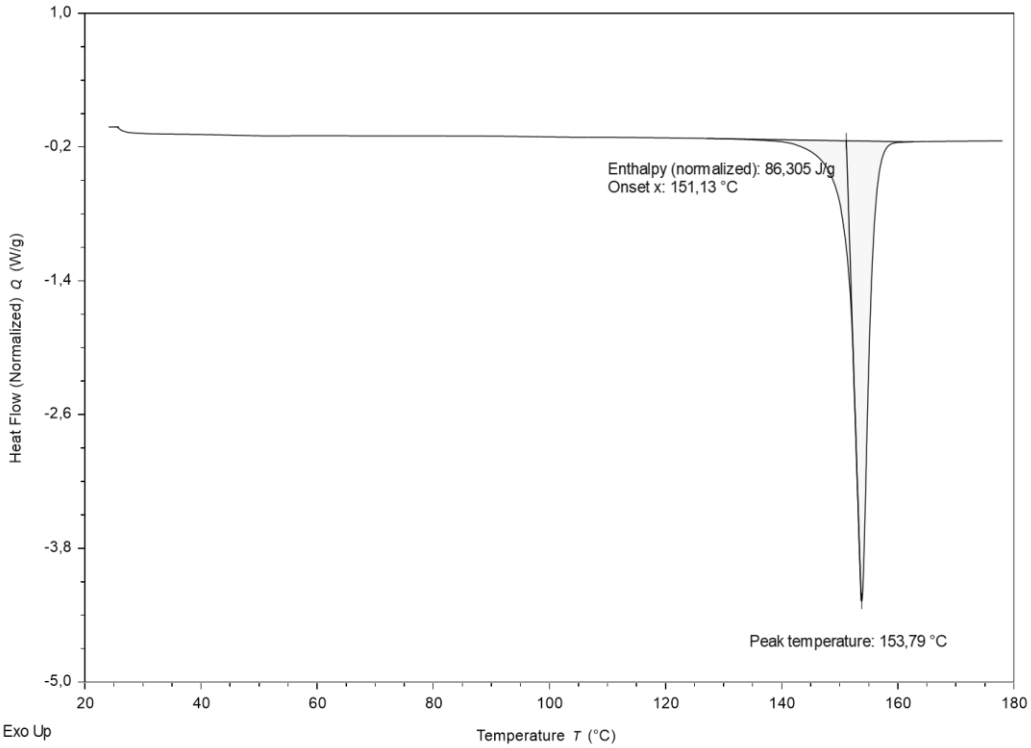
Slika D155. DSC krivulja kokristala (**itfa**)(**dabco**).



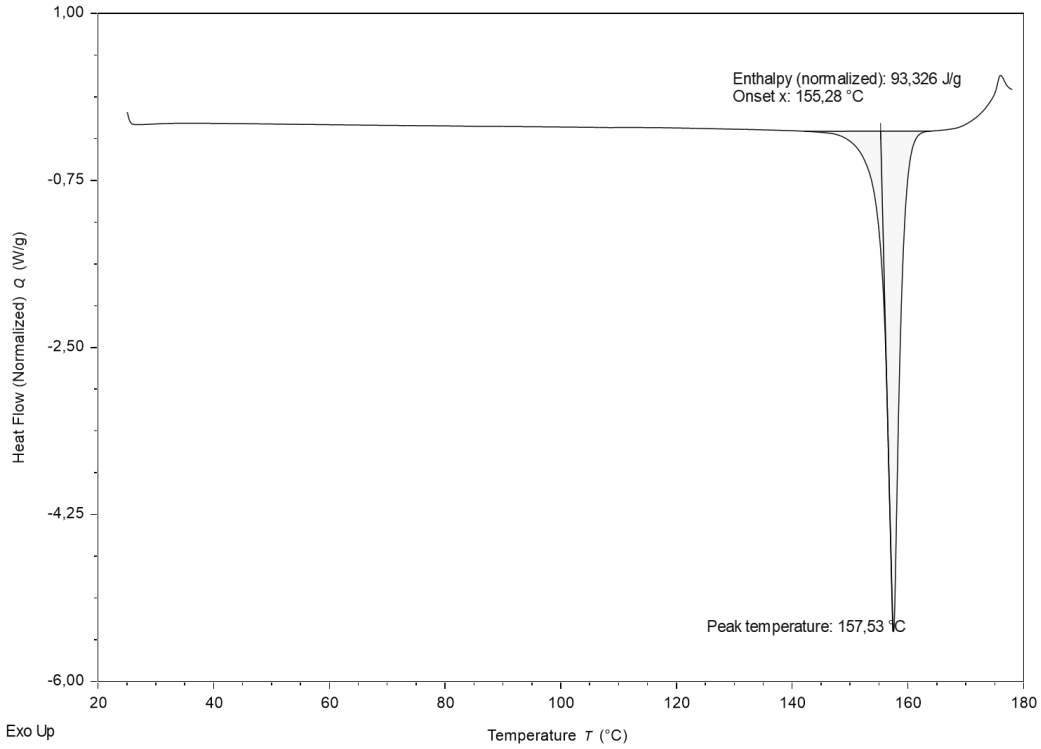
Slika D156. DSC krivulja kokristala (**itfa**)$_2$(**dabco**).



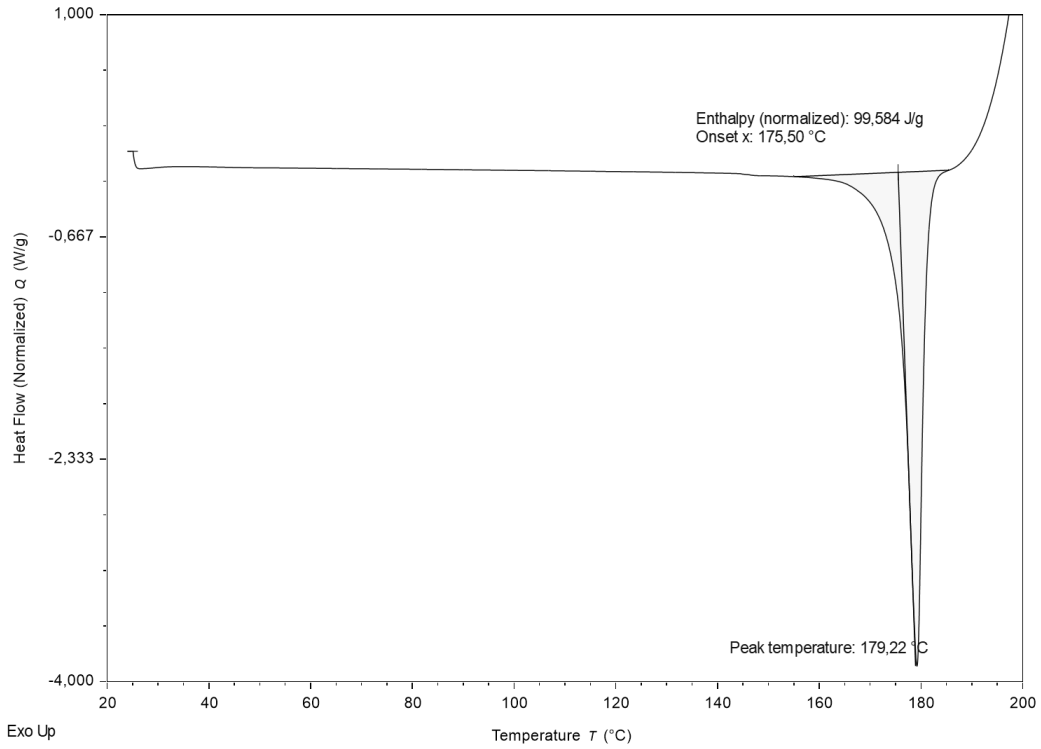
Slika D157. DSC krivulja imina **itfasal**.



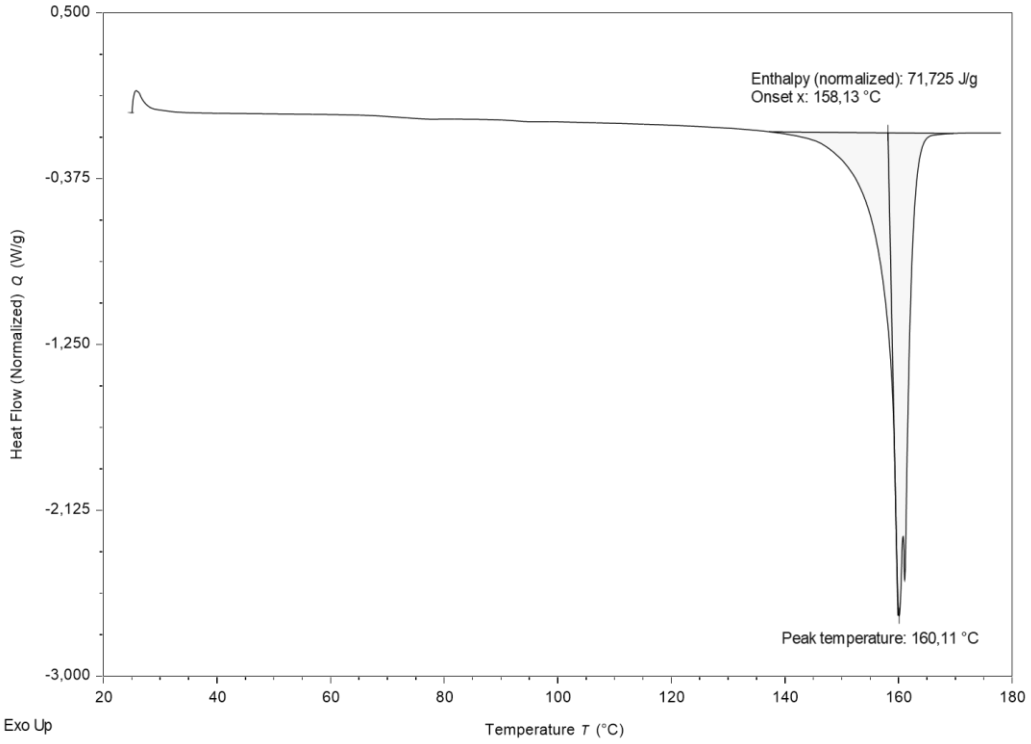
Slika D158. DSC krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**bpy**).



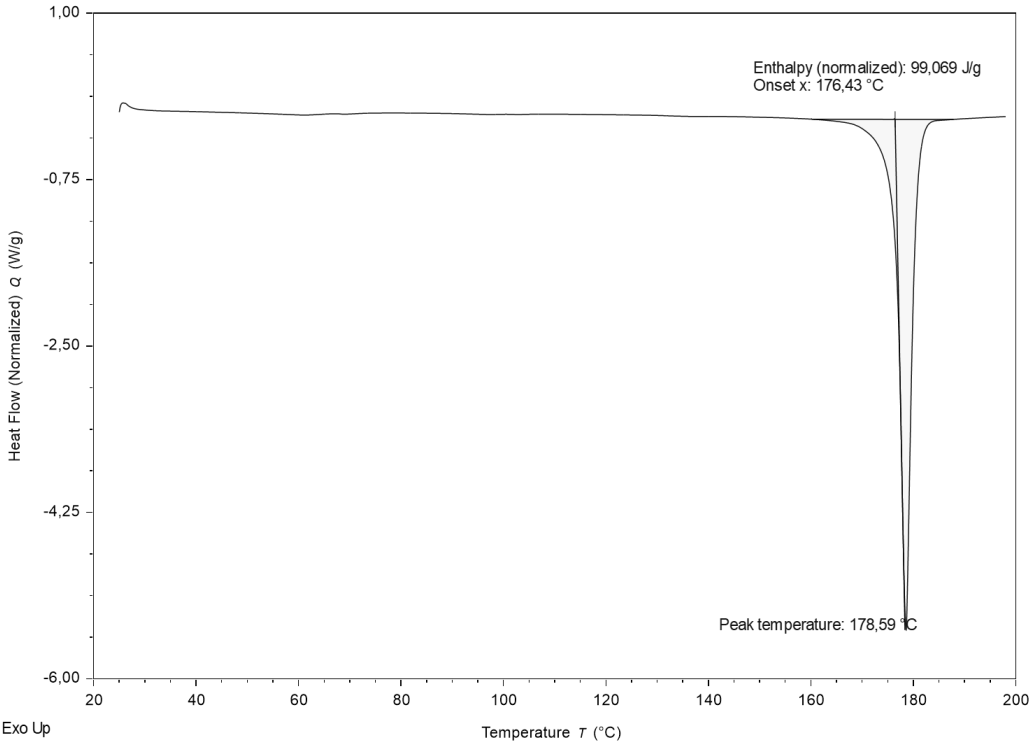
Slika D159. DSC krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**bpean**).



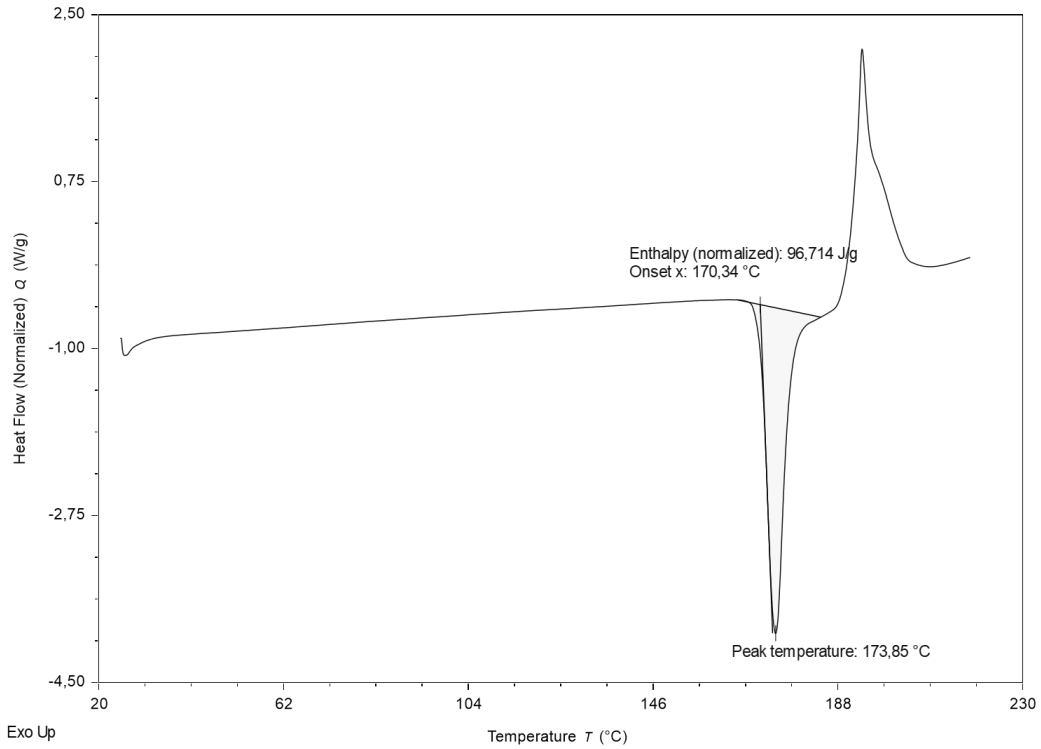
Slika D160. DSC krivulja kokristala (**itfasal**)$_2$(**dabco**).



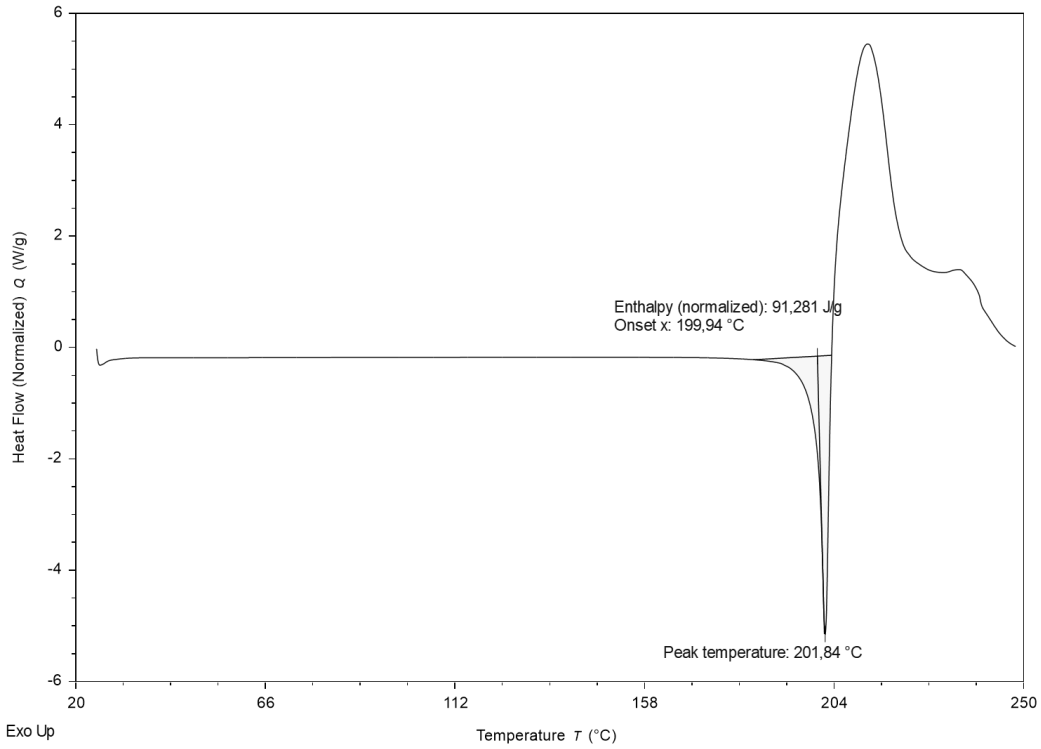
Slika D161. DSC krivulja imina **itfaovan**.



Slika D162. DSC krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**bpy**).



Slika D163. DSC krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**bpean**).



Slika D164. DSC krivulja kokristala (**itfaovan**)$_2$(**dabco**).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Nea Baus Topić rođena je u Rijeci 25. siječnja 1995. godine. Završila je diplomski studij kemije (istraživački smjer) na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) Sveučilišta u Zagrebu 2019. godine, gdje 2020. upisuje doktorski studij, smjer anorganska i strukturna kemija. Od 2018. do 2019. godine zaposlena je u Pliva Hrvatska d.o.o. kao fizikalni kemičar u istraživanju i razvoju, od 2019. do 2020. godine kao stručni suradnik na projektu „Pretraživanje kristalnih formi djelatnih tvari“ te od 2020. do danas kao asistent-doktorand na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka, PMF. Sudjelovala je u nastavi (Opća i anorganska kemija – praktikum, Praktikum opće kemije 1 i 2) te kao neposredna voditeljica rektorovog, završnog i tri diplomska rada. Sudjelovala je u popularizaciji znanosti kroz Otvoreni dan PMF-a i manifestaciju Znanost u prolazu. Bila je suradnica na dva HRZZ projekta (“Nove građevne jedinke u supramolekulskom dizajnu složenih višekomponentnih molekulskih kristala temeljenih na halogenskim vezama” (IP-2019-04-1868) i „Dizajn i sinteza višekomponentnih krutina uporabom koordinacijskih spojeva i halogenskih veza“ (IP-2025-02-6539)) te dva projekta s partnerima iz gospodarskog sektora. Tijekom svoje karijere pohodila je europsku školu kristalografije u Lisabonu (podržana stipendijom Europske kristalografske zajednice), međunarodnu ljetnu školu o kristalnom rastu u Parmi i međunarodnu školu kristalografije o kristalnom inženjerstvu u Ericeu (online). Sudjelovala je na radionicama o mehanokemiji u Lisabonu (online), određivanju gustoće naboja u Zagrebu, termičkoj analizi u Opatiji te planiranju i pripremi projekata iz STEM/STEAM područja u Zagrebu. Dobitnica je nagrada za najbolja posterska priopćenja na europskoj školi kristalografije u Lisabonu i konferenciji Solid-State Science & Research 2021. Održala je pozvano predavanje na konferenciji Solid-State Science & Research 2023. godine. Nagrađena je medaljom Kemijskog odsjeka PMF-a za izvrsnost u studiranju te rektorovom nagradom za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici za sudjelovanje u organizaciji Simpozija studenata kemičara. Sudjelovala je u organizaciji tri međunarodna znanstvena skupa. Članica je Hrvatskog kemijskog društva i Hrvatske kristalografske zajednice. Trenutno je koautorica na 10 znanstvenih članaka s međunarodnom recenzijom, dva patenta i 26 priopćenja na znanstvenim skupovima.

Znanstveni radovi:

1. M. Duvnjak, G. Talajić, J. Baranašić, **N. Baus Topić**, H. Čipčić Paljetak, N. Cindro, *Total Synthesis of (+)-Penicyclone A and Evaluation of Biological Activity Including Intermediate Compounds, Int. J. Mol. Sci.* **26** (2025) 6643.
2. V. Nemec, R. Sušanj, **N. Baus Topić**, D. Cinčić, *Competition vs. Cooperativity of I···O$_{morpholinyl}$ and I···Cl−M Halogen Bonds in Cocrystals of Zinc(II) and Copper(II) Coordination Compounds Carrying Multiple Acceptor Sites, Chem. Asian J.* **20** (2025) e202401916.
3. I. Jakovac, T. Cvitanić, D. Arčon, M. Herak, D. Cinčić, **N. Baus Topić**, Y. Hosokoshi, T. Ono, K. Iwashita, N. Hayashi, N. Amaya, A. Matsuo, K. Kindo, I. Lončarić, M. Horvatić, M. Takigawa, M. S. Grbić, *Properties of an organic model S=1 Haldane chain system, Phys. Rev. B* **111** (2025) 064407.
4. R. Sušanj, N. Bedeković, S. Cerovski, **N. Baus Topić**, V. Nemec, D. Cinčić, *Evaluation of halogen bonding proclivity of oxazole derivatives carrying multiple acceptor sites in cocrystals with perfluorinated iodobenzenes, CrystEngComm* **26** (2024) 4137–4145.
5. **N. Baus Topić**, S. G. Dash, E. Topić, M. Arhangelskis, D. Cinčić, *Perhalogenated Anilines as Bifunctional Donors of Hydrogen and Halogen Bonds in Cocrystals with Ditopic Nitrogen-Containing Acceptors, Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 5078–5088.
6. **N. Baus Topić**, N. Bedeković, L. Poljanić, V. Stilinović, D. Cinčić, *Evaluation of Concomitant Halogen and Pnictogen Bonds in Cocrystals of Imines Derived from 2-Nitrobenzaldehyde and 4-Haloaniline, Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 3010–3020.
7. **N. Baus Topić**, E. Topić, L. Fotović, V. Stilinović, *Isomorphism, Polymorphism, and Stoichiomorphism of Cocrystals Derived from 1,4-Diiodotetrafluorobenzene and an Isomorphous Series of N-(4-Halobenzyl)-3-halopyridinium Halogenides, Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 1214–1226.
8. **N. Baus Topić**, D. Cinčić, *Perhalogenated Hydroxyl Aryl Imines as Halogen Bond Donors in Cocrystals with Nitrogen-Containing Acceptors, Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 6795–6804.
9. **N. Baus Topić**, N. Bedeković, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen-Bonded Cocrystals of 1,3,5-Triiodo-2,4,6- trifluorobenzene and Structural Isomers of Benzoylpyridine, Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 3981–3989.

10. M. Đaković, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, **N. Baus**, T. Rinkovec, *Building inorganic supramolecular architectures using principles adopted from the organic solid state*, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.

Patenti:

1. D. Škalec Šamec, J. Dogan, T. Biljan, M. Matanović Škugor, M. Mihovilović, T. Mundorfer, N. Janton, M. Tuksar, S. Morasi Piperčić, **N. Baus Topić**, *Solid State Forms of Rucaparib and of Rucaparib Salts,* US11667646B2, 2023.
2. M. Matanović Škugor, I. Grebenar, **N. Baus Topić**, D. Škalec Šamec, E. Topić, *Solid State Forms of Lorlatinib and Their Preparation,* US2021163498A1, 2021.

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Imine copper(II) coordination compounds as halogen bond donors in multicomponent crystals*, 18th International Seminar on Inclusion Compounds and Porous Materials (ISIC-PM), Zagreb, 2026, Knjiga sažetaka str. 73–73.
2. M. Duvnjak, G. Talajić, J. Baranašić, **N. Baus Topić**, H. Čipčić Paljetak, N. Cindro, *Total Synthesis of (+)-Penicyclone A and Bioactivity Assessment of Intermediate Compounds,* Swiss Summer School 2025 «Organic Chemistry», Haute-Nendaz, Švicarska, 2025, Knjiga sažetaka str. 36–36.
3. V. Stilinović, **N. Baus Topić**, E. Topić, L. Fotović, *Morphotropism in a series of halogen bonded cocrystals derived from an isomorphous series of N-(4-halobenzyl)-3-halopyridinium halogenides,* 30th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Veli Lošinj, 2024, Knjiga sažetaka str. 24–24.
4. A. Magnabosco, V. Nemec, **N. Baus Topić**, V. Stilinović, D. Cinčić, *Urotropin i srodni spojevi kao akceptori halogenske veze*, 15. Susret maldih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024, Knjiga sažetaka str. 154–154.
5. P. Cindori, **N. Baus Topić**, D. Cinčić, *Kokristalizacija perfluoriranih jodbenzena s iminom izvedenim iz 3-aminoacetofenona i benzo[b]tiofen-2-karbaldehida*, 15. Susret maldih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024, Knjiga sažetaka str. 145–145.
6. **N. Baus Topić**,* K. Lisac, V. Medvarić, N. Bedeković, V. Nemec, N. Cindro, D. Cinčić, *Perhalogenirani fenazin kao donor halogenske veze u kokristalima*, 15. Susret maldih kemijskih inženjera, Zagreb, 2024, Knjiga sažetaka str. 143–143.

7. R. Sušanj, **N. Baus Topić**, V. Nemec, D. Cinčić, *Koordinacijski spojevi lantana(III) i neodimija(III) s tiocianatnim ligandima kao akceptori halogenske veze*, 8. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2023, Knjiga sažetaka str. 65–65.
8. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Cocrystals with copper(II) complexes as halogen bond donors*, Solid-State Science & Research, Zagreb, 2023, Knjiga sažetaka str. 43–43.
9. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Perhalogenated hydroxyl aryl imines as halogen bond donors in cocrystals with nitrogen-containing acceptors*, 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Topolšica, Slovenija, 2023, Knjiga sažetaka str. 51–51.
10. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Perhalogenated aromatic amines as bifunctional donor molecules in cocrystals with ditopic nitrogen-containing acceptors*, 28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Rovinj, 2023, Knjiga sažetaka str. 56–56.
11. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Perhalogenirani amini kao bifunkcionalni donori halogenske i vodikove veze u kokristalima s akceptorima koji sadrže dušik*, 5. Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, 2022, Knjiga sažetaka str. 24–24.
12. L. Poljanić, **N. Baus Topić**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Cocrystallization of perhalogenated halogen bond donors with imines derived from 2-nitrobenzaldehyde and 4-haloanilines*, 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2022, Knjiga sažetaka str. 69–69.
13. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Perhalogenated amines as bifunctional donor molecules in cocrystals with nitrogen-containing acceptors*, 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Poreč, 2022, Knjiga sažetaka str. 20–20.
14. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Multi-component crystals with copper(II) complexes as halogen bond donors*, 7th European Crystallographic School, Lisabon, Portugal, 2022, sažetak objavljen online.
15. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Kokristali s metaloorganskim građevnim jedinicama kao donorima halogenske veze*, 6. Simpozij studenata doktorskih studija, Zagreb, 2022, Knjiga sažetaka str. 250–251.
16. L. Poljanić, **N. Baus Topić**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kooperativnost halogenske i pnikogenske veze u kokristalima imina izvedenih iz 2-nitrobenzaldehida*, 14. Skup mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022, Knjiga sažetaka str. 182–182.

17. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Kokristali s bakrovim(II) kompleksima kao donorima halogenske veze*, 14. Skup mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2022, Knjiga sažetaka str. 155–155.
18. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Thermochromic imines as halogen bond donors in crystal engineering of multi-component crystals,* 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Veli Lošinj, 2021, Knjiga sažetaka str. 139–139.
19. **N. Baus Topić**,* D. Cinčić, *Schiff bases as halogen bond donors in crystal engineering of cocrystals,* Solid-State Science & Research, Zagreb, 2021, Knjiga sažetaka str. 83–83.
20. L. Poljanić, **N. Baus Topić**, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Competition of halogen and pnicogen bonds in cocrystals of 2-nitrobenzaldehyde derived imines,* Solid-State Science & Research, Zagreb, 2021, Knjiga sažetaka str. 40–40.
21. **N. Baus Topić**,* K. Lisac, N. Bedeković, V. Stilinović, D. Cinčić, *Halogen bonded cocrystals of trifluoro-1,3,5-triiodobenzene and benzoylpyridines,* International School of Crystallography 55th Course: Molecular Crystal Engineering, Erice, Italija (online), 2021, sažetak objavljen online.
22. **N. Baus**,* K. Lisac, D. Cinčić, *Halogen bonded cocrystals of 4-benzoylpyridine with perhalogenated compounds,* Solid-State Science & Research, Zagreb, 2019, Knjiga sažetaka str. 99–99.
23. T. Rinkovec, **N. Baus**, M. Đaković, *Targeting a desired supramolecular motif by employing a supramolecular 'protecting group'?,* 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016, Knjiga sažetaka str. 13–13.
24. **N. Baus**,* T. Rinkovec, M. Đaković, *Cadmium(II) polymers as building units of predictable supramolecular assemblies,* 24th Croatian – Slovenian Crystallographic Meeting, Bol, 2016, Knjiga sažetaka str. 51–51.
25. **N. Baus**,* T. Rinkovec, N. Matijaković, M. Đaković, *Istraživanja postojanosti supramolekulskih motiva u anorganskim sustavima,* 11. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016, Knjiga sažetaka str. 47–47.
26. **N. Baus**,* T. Rinkovec, M. Đaković, *Izgradnja anorganskih supramolekulskih arhitektura uz pomoć načela posuđenih iz organskih sustava,* 2. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2015, Knjiga sažetaka str. 20–20.

*****prezentirajući autor na 17 priopćenja

Znanstveni rad

Perhalogenated Anilines as Bifunctional Donors of Hydrogen and Halogen Bonds in Cocrystals with Ditopic Nitrogen-Containing Acceptors

N. Baus Topić, S. G. Dash, E. Topić, M. Arhangelskis, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **24** (2024) 5078–5088.

reproduciran uz dozvolu Američkog kemijskog društva

CRYSTAL GROWTH & DESIGN

pubs.acs.org/crystal

Article

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

Perhalogenated Anilines as Bifunctional Donors of Hydrogen and Halogen Bonds in Cocrystals with Ditopic Nitrogen-Containing Acceptors

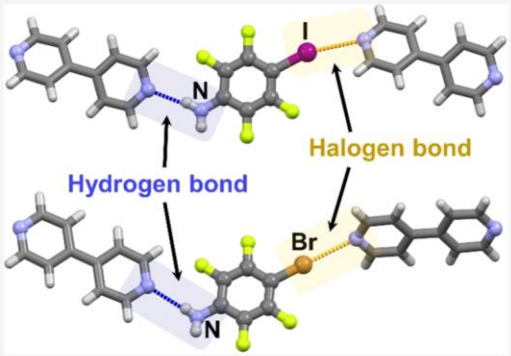
Nea Baus Topić, Sibananda G. Dash, Edi Topić, Mihails Arhangelskis,* and Dominik Cinčić*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2024, 24, 5078−5088

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we examine the experimental and theoretical capabilities of two perhalogenated anilines, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-bromoaniline (**btfa**) and 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline (**itfa**) as hydrogen and halogen bond donors. A series of 11 cocrystals derived from the two anilines and selected ditopic nitrogen-containing acceptors (4,4′-bipyridine, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) in 1:1 and 2:1 stoichiometries were prepared by liquid-assisted grinding and crystallization from solution. Crystallographic analysis revealed bifunctional donor properties in both anilines. The dominant supramolecular interaction in four cocrystals of **btfa** is the N−H···$N_{acceptor}$ hydrogen bond between **btfa** and acceptor molecules, while in the one remaining cocrystal, donor and acceptor molecules are connected via the N−H···$N_{acceptor}$ hydrogen bond and the Br···$N_{acceptor}$ halogen bond. In two cocrystals of **itfa**, the dominant supramolecular interaction is the I···$N_{acceptor}$ halogen bond between **itfa** and acceptor molecules, while in the remaining four cocrystals, donor and acceptor molecules are additionally connected by the N−H···$N_{acceptor}$ hydrogen bond. Periodic density-functional theory (DFT) calculations have been conducted to assess the formation energies of these cocrystals and the strengths of the established halogen and hydrogen bonds. Molecular DFT calculations on **btfa** and **itfa** indicate that the differences in electrostatic potential between the competing sites on the molecules are 261.6 and 157.0 kJ mol^{-1} e^{-1}, respectively. The findings suggest that **itfa**, with a smaller electrostatic potential difference between donor sites, is more predisposed to act as a bifunctional donor.



Downloaded via UNIV OF ZAGREB on January 19, 2026 at 09:21:12 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

INTRODUCTION

Intermolecular interactions represent the main tool in synthetic crystal engineering, given that they are the basis of molecular recognition processes as well as the organization and assembly of molecular building units into more complex supramolecular structures.[1−3] In general, intermolecular interactions include a wide range of attractive and repulsive forces acting between molecules and can be categorized into strong and weak noncovalent interactions.[4] While weak interactions such as dispersion forces predominantly contribute to the overall crystal energy, strong noncovalent interactions like hydrogen (HB) and halogen bonds (XB) determine how molecules will connect in the crystal structure.[5−7] Studying such interactions enables a reliable prediction of how specific functional groups will connect. By applying this knowledge, it is possible to design and prepare crystals with desired structures and properties.[8] Hydrogen and halogen bonds, being quite similar in their predictability and directionality, are the most extensively studied intermolecular interactions.[9,1011,12] Applications of this knowledge are found in crystal engineering of single-component as well as multicomponent crystals of organic[13−17] and metal−organic compounds.[18−22] Strengths of HB and XB vary from weak (around 10 kJ mol^{-1}) to very strong (>40 kJ mol^{-1}).[23,24] However, there are significant differences between halogen and hydrogen bonds, particularly from a material design standpoint. Due to the localization of the σ-hole, the halogen bonds are more directional than hydrogen bonds and can be easily tuned by exchanging the halogen atom, with halogen bond strengths increasing with the increasing atomic size of halogens.[25−28] Moreover, halogen bond strengths strongly depend on the electron-withdrawing ability of the moieties bound to halogen atoms[29,30] and the basicity of halogen bond acceptors.[25,31−33]

Most research so far has been focused on multicomponent systems where either hydrogen bonds or halogen bonds are dominant.[8−10] In contrast, competition or cooperativity between these two interactions is seldom explored.[34−36] Specifically, there is a limited number of studies investigating

Received: March 1, 2024
Revised: May 24, 2024
Accepted: May 24, 2024
Published: June 6, 2024



ACS Publications

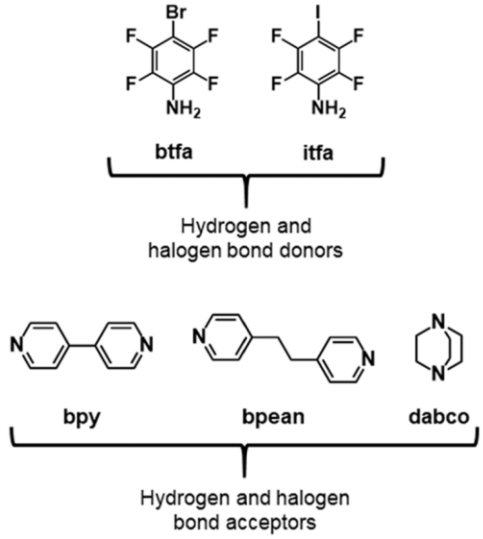
© 2024 The Authors. Published by American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

cocrystals of HB/XB bifunctional donors, compounds that have both a hydrogen bond donor group and a halogen bond donor group within the same molecular backbone.[37−44] Regarding the first case, there is a solid amount of data in the Cambridge Structural Database (CSD) for multicomponent systems containing bromo- and iodoperfluorinated benzenes with various acceptors containing nitrogen, oxygen, sulfur, etc. (1617 data sets).[45] Constraining the set to the second case, i.e., perhalogenated phenols, benzoic acids, and *N*-(benzylidene)hydroxylamines as simple HB/XB bifunctional donors with nitrogen-containing acceptors, only 50 data sets were found, which represent the majority of systems in which HB/XB bifunctional donors have been investigated. In one of the first pivotal works on studying potential bifunctional donors to establish a relative ranking of competing hydrogen and halogen bonds, Aakeröy and co-workers prepared a family of cocrystals of *N*-perhalogenated *N*-(benzylidene)-hydroxylamines with a ditopic asymmetric acceptor (containing pyridyl and benzimidazole nitrogen atoms).[37] Furthermore, they later expanded their research to systems with perhalogenated phenols and benzoic acids.[38−41] In their work, they used both monotopic and ditopic nitrogen-containing acceptors and established that donor molecules containing bromine are considerably weaker halogen bond donors than donors containing iodine and consequently do not form halogen bonds that are competitive to hydrogen bonds. Furthermore, they established that the orientation of the binding site in the acceptor can influence the supramolecular assembly. In cocrystals of 3,3′-azobipyridine, hydrogen bonding is the primary driving force, while in cocrystals of 4,4′-azobipyridine, both hydrogen and halogen bonds equally contribute to the intermolecular connectivity.[39] Also, they have established that there is no distinction between three types of hydrogen bond donors (COOH, OH, and CN(R)OH) in terms of binding to acceptors in the presence of halogens. Additionally, computational methods have shown that predicting of the supramolecular outcome of cocrystallization can be achieved by determining the relative difference in molecular electrostatic potentials between two nitrogen atoms of acceptor molecules, as well as between hydrogen and halogen bond donor groups. Halogen- and hydrogen-bonded cocrystals involving 4-iodotetrafluorobenzoic acid, 4-iodotetrafluorophenol, and 4-bromotetrafluorophenol were also the subject of Bruce and co-workers.[43] They demonstrated that by choosing building units carefully, halogen bonding between unlike components can be favored over hydrogen bonding and that such results are consistent with both the iodine basicity scale and HSAB concept. Lu and co-workers theoretically investigated cocrystals of already mentioned HB/XB bifunctional donors and two isomeric azobipyridine acceptors.[46] They established that the introduction of a simple hydrogen bond donor moiety into the backbone of a halogen bond donor molecule should lead to cocrystals in which hydrogen bonds behave as the primary driving force, accompanied by halogen bonds and secondary weak hydrogen bonds.

As a step towards further exploration of the competition/cooperativity between halogen and hydrogen bonding, in this research, we have selected bifunctional donors that have both a halogen atom (Br or I) and an amine group, i.e., 2,3,5,6-tetrafluoro-4-bromoaniline (**btfa**) and 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline (**itfa**) (Scheme 1). Since HB/XB bifunctional donors containing an amino group as a hydrogen bond donor have not been studied to date, perfluorinated anilines were

Scheme 1. Molecular Schemes of Donors and Acceptors Used in This Study



chosen considering that, in addition to the halogen bond donor group, they contain a hydrogen bond donor group that has two hydrogen atoms available to participate in the formation of hydrogen bonds. For cocrystal formation, as both halogen and hydrogen bond acceptors, we selected three nitrogen-containing ditopic symmetric molecules: 4,4-bipyridine (**bpy**), 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (**bpean**), and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (**dabco**) (Scheme 1). In order to explore the stoichiometric ratio in the cocrystallization of donor and acceptor pairs, we first performed mechanochemical syntheses by liquid-assisted grinding (LAG)[47,48] of the reactants in 1:1 and 2:1 donor: acceptor stoichiometric ratios. As previously reported by Aakeröy and co-workers,[41] the possible supramolecular outcomes of cocrystallization of donor and acceptors in 1:1 and 2:1 ratios are shown in Figure 1. To

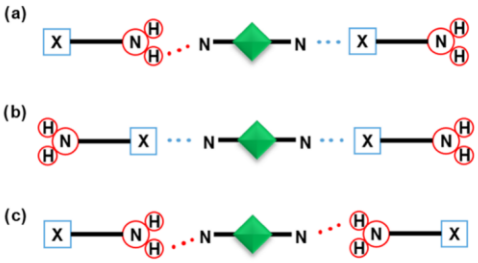


Figure 1. Possible outcomes of cocrystallization of **btfa**/**itfa** with symmetric ditopic acceptors (X = I or Br): (a) both halogen and hydrogen bonds are formed, (b) only halogen bonds are formed, and (c) only hydrogen bonds are formed.

facilitate the characterization of the new cocrystals by single-crystal X-ray diffraction, mechanochemical experiments were accompanied by crystallization from the solution. In our previous work, we have demonstrated that periodic density-functional theory (DFT) calculations provide a quantitative evaluation of halogen-bonded cocrystals.[32,49−51] The obtained cocrystals in this work enabled a unique opportunity for detailed DFT computational studies of HB/XB bifunctional donor molecules, including determination of the formation

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

energies of cocrystals and comparison of energies of relevant interactions.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Synthesis. All reagents and solvents, except **itfa**, were purchased from commercial sources. **itfa** was synthesized according to the procedure described by Politanskaya et al.[52] but was recrystallized from a mixture of water and ethanol.

Mechanochemical Cocrystal Screening. Initial cocrystal screening was performed by liquid-assisted grinding (LAG) of mixtures of **itfa** or **btfa** with **bpy**, **bpean** and **dabco** in 1:1 and 2:1 stoichiometric ratios. The reaction mixture (80 mg) was placed in a 5 mL stainless steel jar along with 20 μL of acetone and two stainless steel balls 5 mm in diameter, then milled for 30 min in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz milling frequency. For grinding **btfa** with **bpean** and **itfa** with **bpy** in 2:1 stoichiometric ratio, 20 μL of acetonitrile, ethanol, and nitromethane were used besides acetone. The resulting powders were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). Details on mechanochemical experiments are given in SI, Table S1.

Single-Crystal Preparation. Cocrystals suitable for single-crystal X-ray diffraction experiments were prepared by crystallization from solution. Around 30 mg of a mixture of **itfa** or **btfa** with **bpy**, **bpean**, and **dabco** in either 1:1 or 2:1 stoichiometric ratio was dissolved in 2.0 mL of a corresponding hot solvent, if necessary with the addition of a small amount of product obtained by LAG (seeding). The crystals were obtained by slow evaporation of the solvent at room temperature for a few days. Cocrystals (**btfa**)(**bpy**), (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)$_2$(**dabco**), (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), and (**itfa**)(**dabco**) were prepared from acetone; (**btfa**)$_2$(**bpy**) and (**itfa**)$_2$(**bpean**) were prepared from acetone (seeding); (**btfa**)(**dabco**) was crystallized from nitromethane, and (**itfa**)$_2$(**dabco**) was crystallized from ethanol (seeding). Details on crystallization experiments are given in the SI, Table S2.

Powder X-ray Diffraction (PXRD). PXRD experiments were performed on a Malvern Panalytical Aeris Research Edition X-ray diffractometer with Cu Kα_1 (1.54056 Å) radiation at 15 mA and 40 kV. The scattered intensities were measured with a PixCEL1D HPC detector. The angular range was from 5 to 40° (2θ) with steps of 0.00543° (2θ), and the measuring time was 10.2 s per step. Data analysis was performed using the program package HighScore 4.8.[53] PXRD patterns are given in SI, Figures S16–S32.

For the determination of the crystal structure model of (**itfa**)$_2$(**bpy**), the diffraction data were collected on a Panalytical Empyrean diffractometer equipped with a Mo Kα source with an elliptical W/Si focusing mirror and the GaliPIX3D HPC detector in capillary transmission mode using 1.0 mm thin-walled borosilicate glass capillaries. The data were collected at 298 K. Data collection parameters were: start 2θ angle 2.0°, end 2θ angle 55.0°, step size 0.000719°, and total collection time 5 h. Indexing and refinement was done in TOPAS Academic software v.5.[54] Space group symmetry was determined based on expected stoichiometry and permitted Wyckoff position multiplicity (4 for **itfa** and 2 for **bpy**). Background scattering intensities were modeled using a modification of a robust Bayesian analysis.[55] Instrument-related and sample-related peak convolution parameters were refined using the fundamental parameters approach. Molecular geometries (i.e., bond length, angles, and torsion angles) of **itfa** and the pyridyl fragment of **bpy** molecule were fully constrained to those found in crystal structure models of **itfa** and **bpy**.[56,57] Orientation and position of molecular fragments, as well as the values of unconstrained parameters, were found using a simulated annealing procedure as implemented in TOPAS. Final refinement was conducted by simultaneously refining all instrument, sample, and structure parameters. Details of data collection and crystal structure refinement are listed in Table S5 and Figures S14 and S15 of SI. Molecular structure showing the atom-labeling scheme is given in SI, Figure S13.

Single-Crystal X-ray Diffraction (SCXRD). The crystal and molecular structures of the prepared anilines and cocrystals were determined by single-crystal X-ray diffraction. Diffraction measurements were made on a Rigaku Synergy XtaLAB X-ray diffractometer equipped with a Dualflex source and HyPix HPC detector using Mo Kα radiation, λ = 0.71073 Å. The data sets were collected at 170 K using ω scan mode over the 2θ range up to 64° (Synergy XtaLAB). Programs CrysAlis CCD, CrysAlis RED, and CrysAlisPro were employed for data collection, cell refinement, and data reduction, respectively.[58] The structures were solved by direct methods and refined using the SHELXS, SHELXT, and SHELXL programs, respectively.[59,60] Structural refinement was performed on F^2 by using all data. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and hydrogen atoms were either placed in calculated positions and treated as riding on their parent atoms or were located in the Fourier difference maps (amino group) with temperature factors fixed at 1.2 times U_{eq} of the parent atom. In the (**btfa**)(**dabco**) cocrystal, two symmetrically inequivalent **dabco** molecules are present and one **dabco** is additionally disordered over two positions. All calculations were performed using the Olex2 crystallographic suite of programs.[61] The molecular structures of compounds and their molecular packing projections were prepared by Mercury 2022.3.0.[62] Details of data collection and crystal structure refinement are listed in Tables S3 and S4 of SI. Molecular structures showing the atom-labeling schemes are given in SI, Figures S1–S12. Further details are available from the Cambridge Crystallographic Center (CCDC 2336067–2336079) containing crystallographic data for this paper.

Intermolecular Contact Analysis. Intermolecular contacts were analyzed using Mercury 2022.3.0.[62] Contacts that are shorter than the sum of the van der Waals radii of the involved atoms reduced by 0.05 Å were analyzed. For the hydrogen bond analysis, the default definition from Mercury was used.

Thermogravimetric Analysis (TGA). TGA measurements were performed on a Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ module. The samples were placed in open 70 μL alumina pans and heated from 30 to 300 °C at a rate of 10 °C min^{-1} under nitrogen flow of 50 mL min^{-1}. Data collection and analysis were performed using the program package STARe Software v16.30.[63] TGA spectra are given in SI, Figures S33–S48.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC measurements were performed on a TA Instruments Discovery DSC 25. The samples were placed in hermetically sealed 40 μL TA zero aluminum pans and heated from 25 °C to temperatures a few °C above the melting point at a rate of 10 °C min^{-1} under nitrogen flow of 50 mL min^{-1}. Data collection and analysis were performed using the program package TRIOS Software v5.1.1.[64] DSC curves are given in SI, Figures S49–S64.

Computational Details. The crystallographic information files (CIFs) for **btfa**, **itfa**, and the cocrystals were obtained either from the diffraction measurements performed in the current work or, in the case of other coformers, taken from the Cambridge Structural Database (CSD, version 2022).[45] Covalent hydrogen bond lengths were normalized to their neutron diffraction values using Mercury[62] and then the CIFs were converted into the input format of CASTEP using cif2cell utility[65] prior to geometry optimization. The (**btfa**)-(**dabco**) cocrystal was specially treated. The structure of this cocrystal was transferred to the primitive space group $P1$ from $C2/c$ and then one set of equivalent atoms were removed for each **dabco** molecule, with the aim of resolving the positional disorder. Finally, missing hydrogen atoms were added to the **dabco** molecules prior to the CASTEP input file generation. The unit cell parameters and atomic coordinates were optimized with a constraint on crystal symmetry. The calculations were performed at 700 eV plane-wave basis cutoff with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional[66] for both Grimme dispersion correction (D3)[67] and many-body dispersion correction (MBD*)[68−70] using CASTEP (version 22.11)[71] code. The convergence parameters for the calculation were set as follows: energy = 2 × 10^{-5} eV atom^{-1}, force = 5 × 10^{-2} eV Å^{-1}, displacement = 10^{-3} Å, and stress = 10^{-2} GPA. The formation energies of the cocrystals were calculated as the energy of cocrystals reduced by the sum of energy of

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

coformers. Energies of the cocrystals and their constituent components are given in the SI, Table S6. Further, intermolecular interaction energies of the noncovalent bonded molecular dimers were calculated using the PBE/MBD* method starting from the energy of the minimized geometry. Single-point energies of the noncovalently bonded dimers or their respective monomers were calculated by placing the molecules in a $30 \times 30 \times 30$ Å^3 box. The cell parameters were kept fixed throughout the calculation, and the k-point grid was only with a Γ point in this case. All other parameters were kept the same as those used for the periodic calculations (see SI, Figure S65–S85).

Molecular Electrostatic Potential Calculations. Molecular geometries of the cocrystal formers were taken from the hydrogen bond normalized CIFs, and the energy was minimized using the PBE functional with Def2TZVP basis set.[72] The calculations were performed using Gaussian16[73] DFT code. Check point files obtained from the calculation were converted into formatted checkpoint files and were used to generate cube files for both electron density and electrostatic potential with the help of the *cubegen* utility. The cube files were used to plot the electrostatic potential plots with the help of *MolecoolQT* software[74] package. The electrostatic potential was plotted on the electron density isosurface of 0.01 au. A seven-colored rainbow scheme was adopted for the plotting, and the scale was adjusted between min: − 0.02 au and max: 0.2 au.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to investigate the potential of amino group hydrogen atoms as hydrogen bond donors, as well as bromine or iodine atoms as halogen bond donors, molecular electrostatic potentials (MEPs) of optimized geometries of **btfa** and **itfa** molecules have been calculated *in vacuo* (Figure 2). These results suggest that the most positive potential binding sites in donor molecules are amino group hydrogen atoms, while bromine and iodine are significantly less positive. When comparing **btfa** and **itfa**, it can be seen that the iodine is more positive than the bromine atom, which is in accordance with the data available in the literature on iodine being the better halogen bond donor due to a greater σ-hole. The difference between the two potential donor sites in **btfa** (261.6 kJ mol^{-1} e^{-1}) is greater than the one in **itfa** (157.0 kJ mol^{-1} e^{-1}). As shown in previous studies of ditopic hydrogen/halogen bond acceptors and donors, electrostatic factors are important in defining the structural environment of molecules that can engage in competing intermolecular interactions as long as the difference between potentially competing sites is large enough. Applying the same reasoning to the potential bifunctional donors, **itfa** and **btfa**, the electrostatic potential difference in **btfa** is much greater than in **itfa**. Thus, it can be expected that in most cases, only hydrogen bonds will be formed. On the other hand, for **itfa**, it is more likely that there will not be a pronounced intermolecular preference for either hydrogen or halogen bonding, leading to less selectivity. Following that, it can be expected that **itfa** would be a better bifunctional donor molecule. MEPs of optimized acceptor molecules **bpy**, **bpean**, and **dabco** were also calculated and show that the most negative binding sites in each molecule are nitrogen atoms, with values being −228.2 kJ mol^{-1} e^{-1} in **bpean**, −219.0 kJ mol^{-1} e^{-1} in **dabco**, and −216.9 kJ mol^{-1} e^{-1} in **bpy**. These results suggest that the three selected acceptor molecules have similar potentials to form intermolecular interactions.

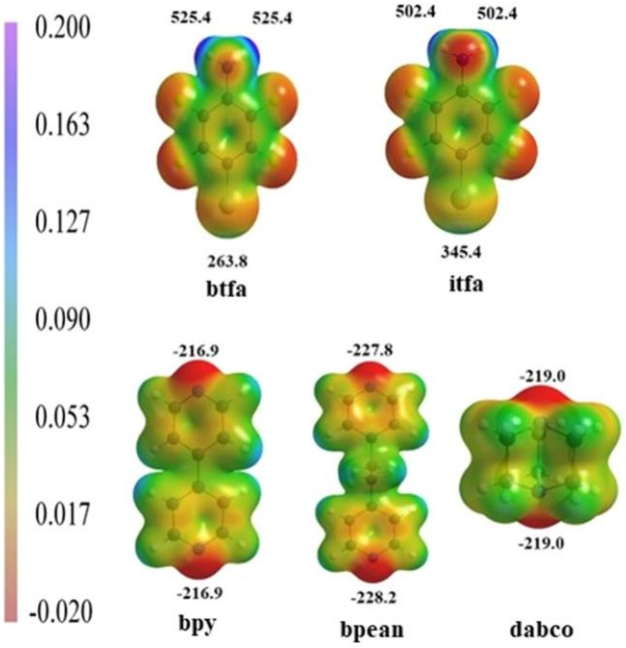


Figure 2. Molecular electrostatic potentials of the optimized **btfa**, **itfa**, **bpy**, **bpean**, and **dabco** molecules, plotted on the electron density isosurface of 0.01 au. All values are in kJ mol^{-1} e^{-1}.

To examine whether the two selected donors will act as bifunctional donor molecules in cocrystals with **bpy**, **bpean**, and **dabco**, cocrystallization of **itfa** and **btfa** was explored through mechanochemical synthesis via liquid-assisted grinding as well as by crystallization from solution. For both anilines, mechanochemical screening was conducted using 1:1 and 2:1 stoichiometric ratios of anilines and nitrogen-containing acceptors. Since both donors and acceptors are potential ditopic entities, these stoichiometric ratios were chosen to explore the formation of both 1:1 and 2:1 cocrystals and to determine which supramolecular arrangements would prevail (Figure 1) depending on the stoichiometry of prepared cocrystals. Mechanochemical cocrystal screening experiments began with liquid-assisted grinding of the solid reactants. Grinding experiments with a small amount of acetone led to the formation of 10 novel crystalline phases, while the variation of liquid additive, i.e., nitromethane or ethanol in case of **itfa** and **bpy** in a 2:1 ratio, enabled the formation of an additional crystalline phase, culminating in a total of 11 novel cocrystals out of 12 possible combinations. When **btfa** was ground with **bpean** in the 2:1 stoichiometric ratio, the outcome was identical to that of the 1:1 synthesis, albeit with an excess amount of **btfa**. Crystallization from solution was subsequently undertaken to prepare crystals suitable for the determination of molecular and crystal structures by single-crystal X-ray diffraction. Crystallizations were performed by simple evaporation methods, usually from acetone and, when needed, with the addition of seeds from mechanochemically prepared products. This allowed us to determine the structure of 10 cocrystals: (**btfa**)(**bpy**), (**btfa**)$_2$(**bpy**), (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)(**dabco**), (**btfa**)$_2$(**dabco**), (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)$_2$(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**), and (**itfa**)$_2$(**dabco**). Solving the structure of the (**btfa**)(**dabco**) cocrystal proved challenging due to the presence of two symmetrically inequivalent **dabco** molecules in the asymmetric unit, modeled with a fixed occupancy of 50%, and one of which was disordered over two positions. Since the structure is highly disordered, placing hydrogen atoms on **dabco** molecules was not possible in the

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

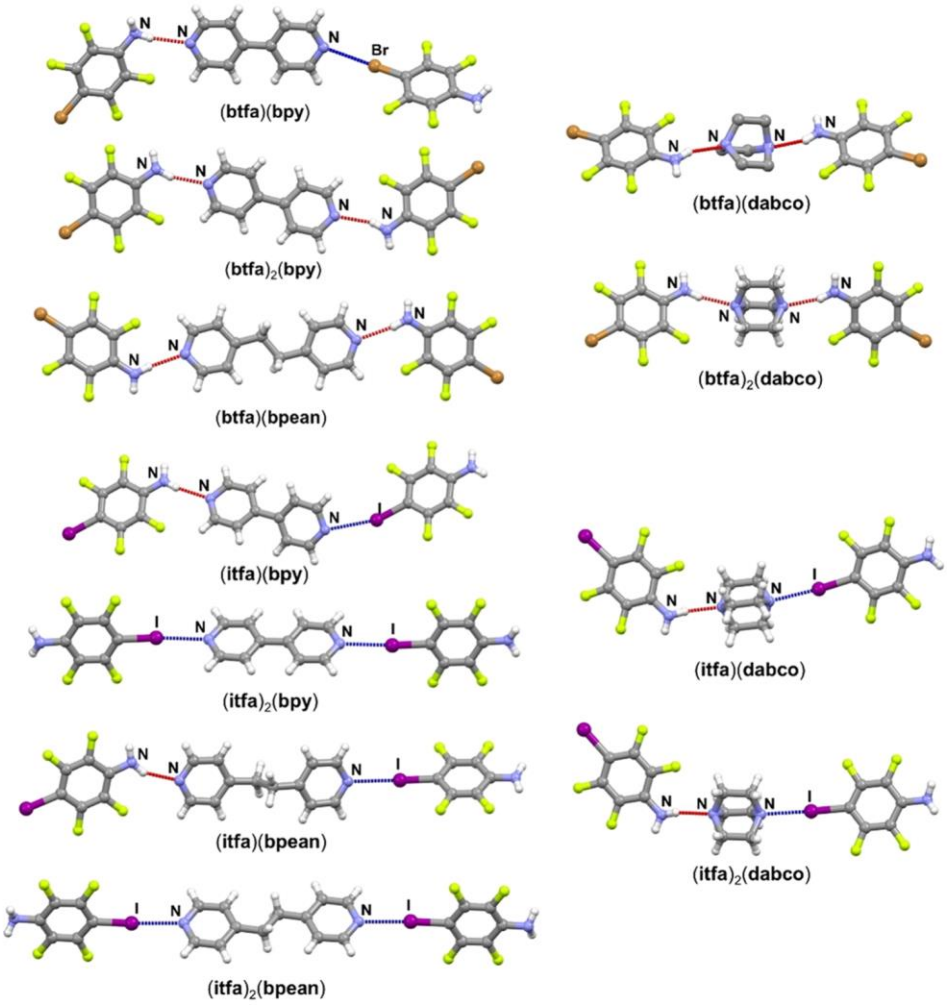


Figure 3. Halogen- and/or hydrogen-bonded assemblies of herein prepared cocrystals. Halogen bonds are shown as blue dotted lines, and hydrogen bonds as red dotted lines.

Table 1. Halogen (XB) and Hydrogen (HB) Bond Lengths (d) and Angles (φ)[a]

cocrystal	XB	d (XB) (Å)	R.S.[b] (%)	φ (XB) (deg)	HB	d (HB) (Å)	φ (HB) (deg)
(btfa)(bpy)	Br1···N3	3.031(6)	10.9	176.4(2)	N1−H1B···N2	3.039(8)	164(6)
(btfa)$_2$(bpy)	N/A				N1−H1A···N3	2.988(4)	163(3)
					N2−H2B···N4	2.995(4)	162(3)
					N1A−H1AB···N3A	3.000(5)	162(4)
					N2A−H2AA···N4A	3.025(6)	165(4)
(btfa)(bpean)	N/A				N1−H1A···N2	3.036(4)	172(3)
					N1−H1B···N3	3.024(4)	173(3)
(btfa)(dabco)	N/A				N1−H1A···N3	2.96(1)	159(7)
(btfa)$_2$(dabco)	N/A				N1−H1B···N3	2.925(3)	168(2)
					N2−H2A···N4	2.941(2)	165(2)
(itfa)(bpy)	I1···N3	3.072(5)	13.0	162.7(1)	N1−H1A···N2	2.982(7)	163(4)
(itfa)$_2$(bpy)	I1···N2	2.8687	18.7	175.66	N/A		
(itfa)(bpean)	I1···N2	2.872(5)	18.6	175.9(2)	N1−H1B···N3	2.917(8)	153(6)
(itfa)$_2$(bpean)	I1···N2	2.816(4)	20.2	177.0(1)	N/A		
(itfa)(dabco)	I1···N2	2.799(2)	20.7	171.31(6)	N1−H1B···N3	2.981(3)	172(2)
(itfa)$_2$(dabco)	I1···N3	2.757(2)	21.9	175.75(6)	N2−H2A···N4	3.016(2)	166(2)

[a]Relative shortenings (R.S.) of the XB distances in the cocrystals prepared cocrystals. [b]R.S. = 1 − d(XB)/[r_{vdW}(Br/I) + r_{vdW}(N)].

structural model. Additionally, the structure of **(itfa)$_2$(bpy)** was refined from PXRD data, as our efforts to prepare a single crystal were unsuccessful. The calculated PXRD patterns of these 11 cocrystals were in good agreement with the results

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

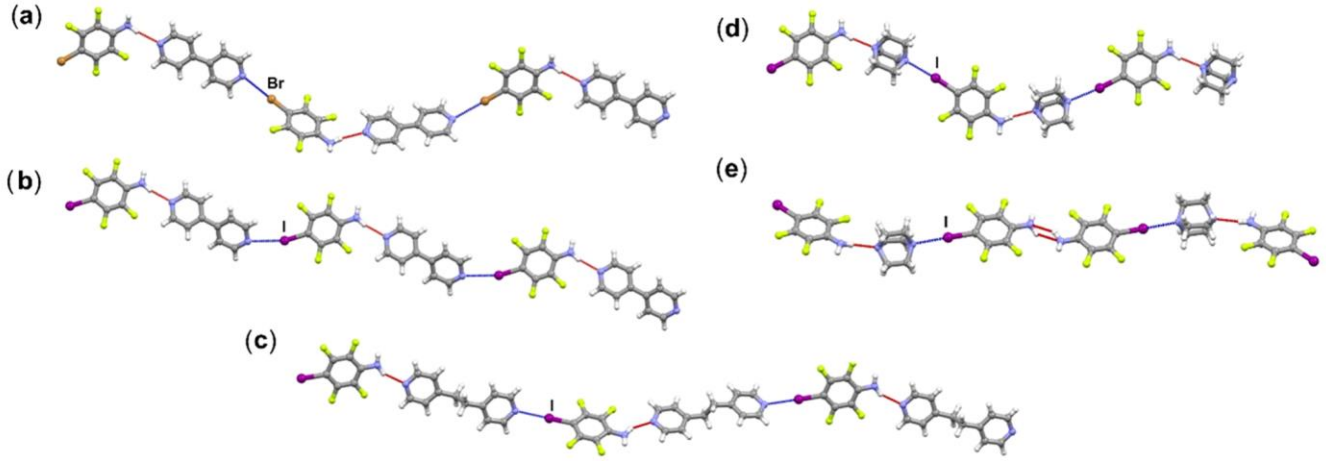


Figure 4. Parts of crystal structures in (a) (**btfa**)(**bpy**), (b) (**itfa**)(**bpy**), (c) (**itfa**)(**bpean**), (d) (**itfa**)(**dabco**), and (e) (**itfa**)$_2$(**dabco**).

from mechanochemical syntheses (up to small differences expected for data collection at different temperatures), thus confirming that all products were obtained as pure single phases (see SI, Figures S21–S32).

Structural analysis revealed that donor and acceptor molecules in the cocrystals prepared herein are interconnected through hydrogen and/or halogen bonds. The halogen- and/or hydrogen-bonded assemblies are shown in Figure 3, and the halogen and hydrogen bond parameters are listed in Table 1. In cocrystals (**btfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**), and (**itfa**)$_2$(**dabco**), both halogen and hydrogen bonds are formed between the donor and acceptor molecules, aligning with the XB/HB supramolecular outcome as depicted in Figure 1a. In these 1:1 cocrystals, donor and acceptor molecules form chains through alternating X···N$_{acceptor}$ halogen and N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bonds (Figure 4). In the structures of (**btfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpy**), and (**itfa**)(**bpean**), halogen and hydrogen-bonded chains are further connected in the third dimension by N−H···F and C−H···F contacts, while in the structure of (**itfa**)(**dabco**), formed chains are connected into a two-dimensional (2D)-network by N−H···F and C−H···F contacts, which are further connected in the third dimension by C−H···I contacts, d(C7···I1) = 3.987 Å. In the structure of (**itfa**)$_2$(**dabco**), discrete trimers are established between one **dabco** molecule and two **itfa** molecules. Among the two symmetrically inequivalent **itfa** molecules, one participates solely in N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bonding, while the other acts as a bridge between two trimers—it is linked to one **dabco** molecule through I···N$_{acceptror}$ halogen bonding via the iodine atom and to an **itfa** molecule of a neighboring discrete trimer through N−H···N$_{itfa}$ hydrogen bonding between the amino groups (Figure 4e). Formed halogen and hydrogen-bonded hexamers are further connected into a chain by N−H···F contacts, d(N2···F1) = 3.424 Å and d(N1···F8) = 3.298 Å, which are further connected in the third dimension by C−H···I and C−H···F contacts, d(C13···I2) = 4.090 Å. This group of cocrystals gives about 46% of the total 11 cocrystals, making it the most likely supramolecular outcome of this family of cocrystals.

The XB/XB supramolecular outcome (Figure 1b) occurs in two cocrystals, (**itfa**)$_2$(**bpy**) and (**itfa**)$_2$(**bpean**), where discrete trimers are formed through I···N$_{acceptor}$ halogen bonding. In the structure of (**itfa**)$_2$(**bpy**), halogen-bonded trimers are further connected into a chain by C−H···N$_{itfa}$ contacts, d(C7···N1) = 3.676 Å (Figure 5a), which are further connected in the third dimension by N−H···F and C−H···F contacts, d(N1···F2) =

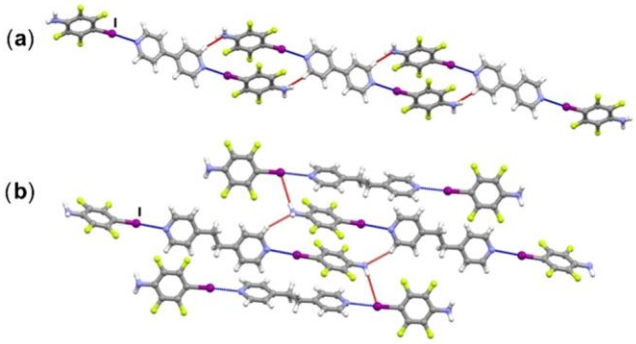


Figure 5. Parts of crystal structures in (a) (**itfa**)$_2$(**bpy**) and (b) (**itfa**)$_2$(**bpean**).

3.186 Å. In the structure of (**itfa**)$_2$(**bpean**), halogen-bonded trimers are connected into a 2D-network by N−H···I hydrogen bonds and C−H···N$_{itfa}$ contacts, d(N1···I1) = 3.821 Å and d(C11···N1) = 3.608 Å (Figure 5b), which are further connected in the third dimension by C−H···F contacts.

Finally, the HB/HB supramolecular outcome (Figure 1c) is featured in (**btfa**)(**bpean**), (**btfa**)(**dabco**), (**btfa**)$_2$(**bpy**), and (**btfa**)$_2$(**dabco**) cocrystals. In the structures of (**btfa**)(**bpean**) and (**btfa**)(**dabco**), each **btfa** molecule engages in N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bonding via both hydrogen atoms from the amino group, leading to the formation of hydrogen-bonded zigzag chains (Figure 6a,b). In the structure of (**btfa**)(**bpean**) hydrogen-bonded chains are further connected into a 2D-network by C−H···Br and C−H···F contacts, d(C9···Br1) = 3.752 Å and d(C18···Br1) = 3.755 Å, while in the structure of (**btfa**)(**dabco**), hydrogen-bonded chains are connected into a three-dimensional (3D)-network by C−H···F and Br···F contacts. In the remaining cocrystals (**btfa**)$_2$(**bpy**) and (**btfa**)$_2$(**dabco**), discrete hydrogen-bonded trimers are formed. In the structure of (**btfa**)$_2$(**bpy**), trimers are connected into a 2D-network by N−H···F, C−H···F, and Br···Br (type I) contacts, while in the structure of (**btfa**)$_2$(**dabco**), trimers are connected into a chain by N−H···F contacts, d(N2···F6) = 3.186 Å and d(N1···F2) = 3.115 Å, which are further connected in the second and third dimension by Br···Br

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

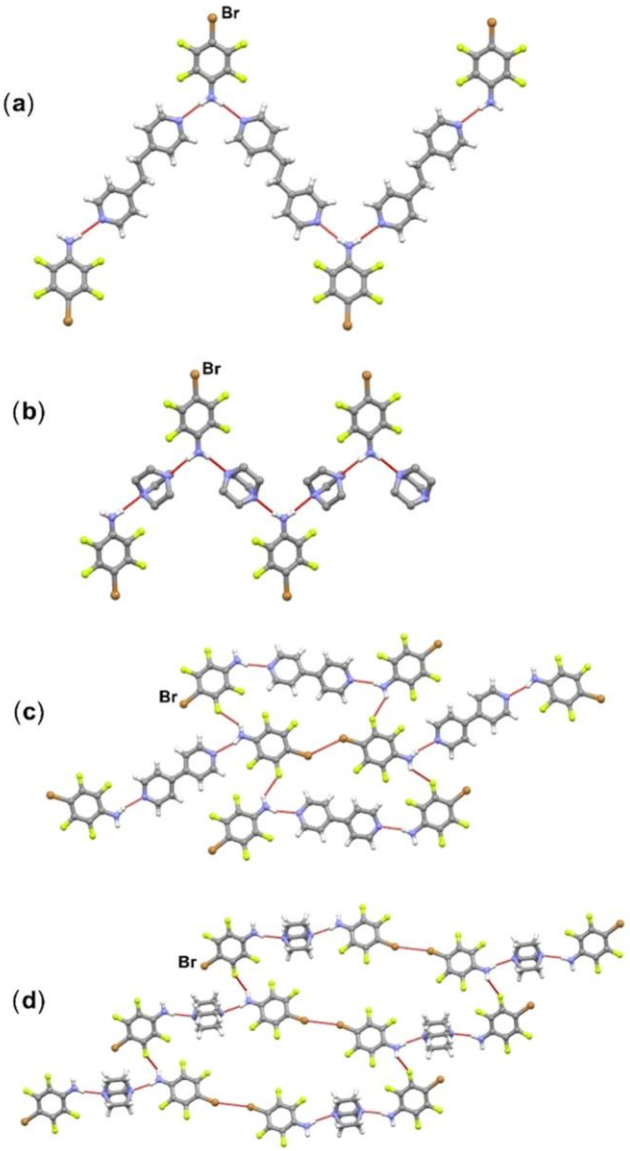


Figure 6. Parts of crystal structures in (a) (**btfa**)(**bpean**), (b) (**btfa**)(**dabco**), (c) (**btfa**)$_2$(**bpy**), and (d) (**btfa**)$_2$(**dabco**).

(type I) and C−H···F contacts (Figure 6c,d). The HB/HB outcome accounts for 36% of the 11 cocrystals. Even based on this short summary of results, it is evident that **itfa** is more likely to be a bifunctional donor molecule, involved in both halogen bonding via the iodine atom and in hydrogen bonding via the amino group.

Furthermore, the energies of formation as well as the energies of hydrogen and/or halogen bonds were calculated. Periodic DFT calculations using the PBE functional combined with either Grimme D3 or many-body dispersion (MBD*) semiempirical correction schemes were performed for the cocrystal structures as well as for the corresponding individual component structures. The energies calculated with both PBE + D3 and PBE + MBD* methods were in good agreement with each other (SI, Tables S6 and S7). All cocrystals displayed negative formation energies from the starting materials. In order to compare the stability of the pairs of cocrystals containing the same molecular components and differing in stoichiometry (2:1 and 1:1), we also reported the formation energies, normalized per number of molecules contained in the cocrystal formula unit (SI, Table S7). It was found that for the **btfa**/**bpy**, **itfa**/**bpy**, and **itfa**/**bpean** systems, the normalized formation energies for the 2:1 and 1:1 cocrystals were similar, with a difference of 2.5 kJ mol^{-1} or less. Conversely, in the case of the **btfa**/**dabco** system, the 2:1 cocrystal was found to be 7.0 kJ mol^{-1} more stable than its 1:1 counterpart based on PBE + MBD* calculated energies. On the other hand, for the **itfa**/**dabco** system, it was the 1:1 cocrystal that was found to be 7.0 kJ mol^{-1} more stable than the 2:1 form. Based on these results, we conclude that stability of the 2:1 and 1:1 cocrystals does not follow a set trend and is very system-specific.

The calculation of hydrogen and halogen bond energies gave insight into the strength of the interactions (Table 2). In cocrystals with **btfa**, only in (**btfa**)(**bpy**) were both the I···N$_{acceptor}$ halogen and N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bonds formed, with the halogen bond being much weaker than the hydrogen bond. Interestingly, of all hydrogen bonds in **btfa** cocrystals, the N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bond in (**btfa**)(**bpy**), the only cocrystal in which **btfa** is a bifunctional donor, was the weakest. The interplay of intermolecular interactions in cocrystals derived from **itfa** showed greater diversity, as expected, based on the difference in electrostatic potential values of the donor sites. Cocrystals of **itfa** were prepared in both stoichiometric ratios. In (**itfa**)$_2$(**bpy**) and (**itfa**)$_2$(**bpean**), only I···N$_{acceptor}$ halogen bonds were formed between donor and acceptor molecules, while in (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**), and (**itfa**)$_2$(**dabco**) both targeted intermolecular interactions were established. In (**itfa**)(**bpy**) and (**itfa**)(**bpean**) cocrystals, the N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bond strength is greater than the I···N$_{acceptor}$ halogen bond strength, while in the (**itfa**)(**dabco**) cocrystal, the strengths of both interactions are almost the same. Surprisingly, in (**itfa**)$_2$(**dabco**), the strength of the I···N$_{acceptor}$ halogen bond is greater than that of the N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bond. These results show that in **itfa** cocrystals the preferred interaction is the halogen bond, but **itfa** can also be used as a reliable bifunctional donor molecule through stoichiometry control. In the case of **itfa** cocrystals with 1:1 stoichiometry, supramolecular chains with alternating halogen and hydrogen bonds were reliably formed. Expectedly, in **btfa** cocrystals, the occurrence of halogen bonding was smaller, which is in accordance with calculated electrostatic potentials for donor sites (Figure 2) and overall, with bromine being a known weaker halogen bond donor.

Thermal stability of the perhalogenated amines, symmetric ditopic acceptors, and their cocrystals was investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. All prepared cocrystals, regardless of the stoichiometric ratio of donors and acceptors, decompose in one step and have clearly distinguishable signals corresponding to melting (Table 3, SI, Figures S33−S64). The melting points of the cocrystals derived from **btfa** and **bpy**, as well as those of **bpean**, are located between the melting points of the coformers, while the melting points of (**btfa**)(**dabco**) and (**btfa**)$_2$(**dabco**) are higher than the melting points of **btfa** and **dabco**. Cocrystals derived from **itfa**, in which both hydrogen and halogen bonds are formed (**itfa**)(**bpy**), (**itfa**)(**bpean**), (**itfa**)(**dabco**), and (**itfa**)$_2$(**dabco**), melt at temperatures higher than the melting points of the starting coformers. Cocrystals (**itfa**)$_2$(**bpy**) and (**itfa**)$_2$(**bpean**), in which halogen bonds predominantly form, have lower melting points than the analogous cocrystals with a stoichiometric ratio of 1:1 and melt at temperatures between

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

Table 2. Halogen (XB) and Hydrogen (HB) Bond Energies of Heteromolecular Noncovalent Bonded Dimers Used in the Calculation of Interaction Energies from Optimized Geometries of Cocrystals

cocrystal	XB	E (XB) (kJ mol^{-1})	HB	E (HB) (kJ mol^{-1})
(**btfa**)(**bpy**)	Br1···N3	18.70	N1−H1B···N2	37.56
(**btfa**)$_2$(**bpy**)	N/A		N1−H1A···N3	39.98
			N2−H2B···N4	39.15
			N1A−H1AB···N3A	39.77
			N2A−H2AA···N4A	39.65
(**btfa**)(**bpean**)	N/A		N1−H1A···N2	39.04
			N1−H1B···N3	40.16
(**btfa**)(**dabco**)	N/A		N−H···N	30.5−42.0
(**btfa**)$_2$(**dabco**)	N/A		N1−H1B···N3	44.58
			N2−H2A···N4	44.58
(**itfa**)(**bpy**)	I1···N3	24.73	N1−H1A···N2	40.12
(**itfa**)$_2$(**bpy**)	I1···N2	33.39	N/A	
(**itfa**)(**bpean**)	I1···N2	32.23	N1−H1B···N3	37.99
(**itfa**)$_2$(**bpean**)	I1···N2	34.64	N/A	
(**itfa**)(**dabco**)	I1···N2	44.13	N1−H1B···N3	44.08
(**itfa**)$_2$(**dabco**)	I1···N3	45.91	N2−H2A···N4	42.74

Table 3. Melting Onset Temperatures (T_e) of Pure Coformers and Respective Cocrystals, as Determined by DSC Analyses

compound	T_e (°C)	compound	T_e (°C)
btfa	58.0	(**btfa**)(**dabco**)	98.6
itfa	70.7	(**btfa**)$_2$(**dabco**)	94.3
bpy	109.4	(**itfa**)(**bpy**)	119.1
bpean	110.7	(**itfa**)$_2$(**bpy**)	83.9
dabco	77.5	(**itfa**)(**bpean**)	114.3
(**btfa**)(**bpy**)	94.4	(**itfa**)$_2$(**bpean**)	102.3
(**btfa**)$_2$(**bpy**)	96.6	(**itfa**)(**dabco**)	149.7
(**btfa**)(**bpean**)	95.0	(**itfa**)$_2$(**dabco**)	92.5

the melting points of **itfa** and **bpy**, or **bpean**. The most thermally stable cocrystal is (**itfa**)(**dabco**), which melts at ∼150 °C. Generally, of the 11 prepared cocrystals, those in which hydrogen bonds are formed between donors and acceptors are thermally more stable compared with those in which halogen bonds predominantly form.

CONCLUSIONS

The family of 11 **btfa** and **itfa** cocrystals prepared herein, with selected ditopic nitrogen-containing acceptors, demonstrates that both molecules can be bifunctional donors. Out of the six cocrystals obtained with **itfa**, which has a ΔMEP value between the competing donor sites on the molecule of 157.0 kJ mol^{-1} e^{-1}, in two cases, the dominant supramolecular interaction is the I···N$_{acceptor}$ halogen bond, while in the remaining four cocrystals, molecules are additionally connected by the N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bonds. In 2:1 cocrystals, the halogen bond is the predominant interaction. On the other hand, in the five cocrystals obtained with **btfa**, which shows a ΔMEP value between the competing sites of 261.6 kJ mol^{-1} e^{-1}, the dominant interaction is the hydrogen bond with the exception of the (**btfa**)(**bpy**) cocrystal, where both Br···N$_{acceptor}$ halogen bond and N−H···N$_{acceptor}$ hydrogen bond were found. Consistent with previous studies on HB/XB bifunctional donors, it is once more confirmed that a larger difference in electrostatic potentials at potential donor sites on the same molecule favors the formation of a singular preferred intermolecular interaction. The calculated energies of hydrogen and halogen bonds indicate that when present, hydrogen bonds are generally the stronger interactions in the cocrystals. This research significantly contributes to our understanding of the hierarchy and competition between hydrogen and halogen bonds in cocrystals of perfluorinated donor molecules containing both an amino group and a halogen atom (Br or I).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.4c00315.

Experimental details, including syntheses, single-crystal diffraction data, PXRD patterns, TGA curves, DSC curves, the calculated electronic energies of all the cocrystals and their starting components and noncovalent bonded dimers used for the calculation of interaction energy from optimized geometries of cocrystals (PDF)

Accession Codes

The crystallographic data have also been submitted to the Cambridge Crystallographic Data Center under deposition codes CCDC 2336067−2336079. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Center, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: + 44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Mihails Arhangelskis − *Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw 02-093, Poland;* orcid.org/0000-0003-1150-3108; Email: m.arhangelskis@uw.edu.pl

Dominik Cinčić − *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia;* orcid.org/0000-0002-4081-2420; Email: dominik@chem.pmf.hr

Authors

Nea Baus Topić − *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia;* orcid.org/0000-0003-1798-9348

Sibananda G. Dash − *Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw 02-093, Poland;* orcid.org/0000-0003-1097-7555

Edi Topić − *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia;* orcid.org/0000-0002-7184-7757

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.cgd.4c00315

Author Contributions

N.B.T. performed synthesis and characterization of reactants and cocrystals by TGA, DSC, PXRD, and SCXRD. E.T. performed determination of the crystal structure of (**itfa**)$_2$(**bpy**) by PXRD and participated in SCXRD characterization. D.C., N.B.T., and M.A. designed the project. S.G.D. and M.A. performed the periodic DFT and MEP calculations. The manuscript was written by N.B.T. through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

Croatian Science Foundation (HRZZ-IP-2019-04-1868). National Science Center of Poland (2020/37/B/ST5/02638).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Croatian Science Foundation under the project IP-2019-04-1868. The authors acknowledge the support of project CIuK, cofinanced by the Croatian Government and the European Union through the European Regional Development Fund-Competitiveness and Cohesion Operational Program (Grant KK.01.1.1.02.0016.). S.G.D. and M.A. thank National Science Center (NCN) for the financial support via 2020/37/B/ST5/02638 grant. S.G.D. and M.A. gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016775. The authors are very grateful to Nikola Cindro and Gregor Talajić for helping with **itfa** synthesis and to Vinko Nemec for critically reading and giving suggestions in the finalization of the manuscript.

■ REFERENCES

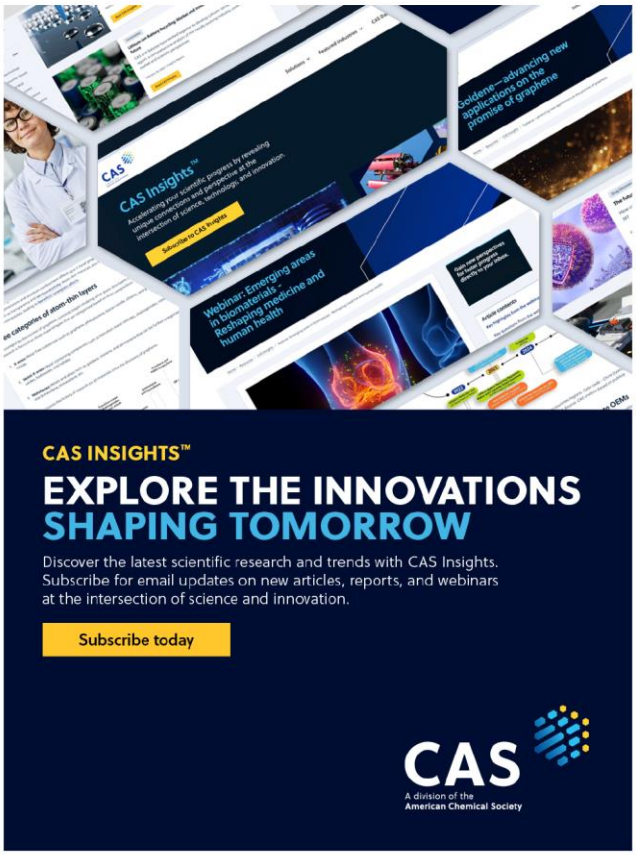
(1) Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering − A New Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311−2327.
(2) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342−8356.
(3) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: From Molecule to Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952−9967.
(4) Gilli, P.; Gilli, G. *Noncovalent Interactions in Crystals in Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
(5) Dunitz, J. D.; Gavezzotti, A. Molecular Recognition in Organic Crystals: Directed Intermolecular Bonds or Nonlocalized Bonding? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1766−1787.
(6) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N.-L. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555−1573.
(7) Troff, R. W.; Mäkelä, T.; Topić, F.; Valkonen, A.; Raatikainen, K.; Rissanen, K. Alternative Motifs for Halogen Bonding. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1617−1637.
(8) Nangia, A. K.; Desiraju, G. R. Crystal Engineering: An Outlook for the Future. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4100−4107.
(9) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478−2601.
(10) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48−76.
(11) Grabowski, S. J. Hydrogen and halogen bonds are ruled by the same mechanisms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7249−7259.
(12) Erdélyi, M. Halogen bonding in solution. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3547−3557.
(13) Hutchins, K. M. Functional materials based on molecules with hydrogen-bonding ability: applications to drug co-crystals and polymer complexes. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, No. 180564.
(14) Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2514−2524.
(15) Christopherson, J.-C.; Topić, F.; Barrett, C. J.; Friščić, T. Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light−Matter Interactions. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 1245−1259.
(16) Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. Isostructural Materials Achieved by Using Structurally Equivalent Donors and Acceptors in Halogen-Bonded Cocrystals. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 747−753.
(17) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. Non-covalent interactions in the synthesis of coordination compounds: Recent advances. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 54−72.
(18) Nayak, M.; Jana, A.; Fleck, M.; Hazra, S.; Mohanta, S. A unique example of a three component cocrystal of metal complexes. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1416−1421.
(19) Nemec, V.; Lisac, K.; Bedeković, N.; Fotović, L.; Stilinović, V.; Cinčić, D. Crystal engineering strategies towards halogen-bonded metal−organic multi-component solids: salts, cocrystals and salt cocrystals. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 3063−3083.
(20) Bertani, R.; Sgarbossa, P.; Venzo, A.; Lelj, F.; Amati, M.; Resnati, G.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Terraneo, G. Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677−695.
(21) Li, B.; Zang, S.-Q.; Wang, L.-Y.; Mak, T. C. W. Halogen bonding: A powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 1−21.
(22) Lisac, K.; Cinčić, D. Simple design for metal-based halogen-bonded cocrystals utilizing the M−Cl···I motif. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5955−5963.
(23) Wendler, K.; Thar, J.; Zahn, S.; Kirchner, B. Estimating the Hydrogen Bond Energy. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9529−9536.
(24) Costa, P. J. The halogen bond: Nature and applications. *Phys. Sci. Rev.* **2017**, *2*, No. 20170136.
(25) Stilinović, V.; Horvat, G.; Hrenar, T.; Nemec, V.; Cinčić, D. Halogen and Hydrogen Bonding between (N-Halogeno)-succinimides and Pyridine Derivatives in Solution, the Solid State and In Silico. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5244−5257.
(26) Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. Isostructural Materials Achieved by Using Structurally Equivalent Donors and Acceptors in Halogen-Bonded Cocrystals. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 747−753.
(27) Kolář, M.; Hostaš, J.; Hobza, P. The Strength and Directionality of a Halogen Bond Are Co-Determined by the Magnitude and Size of the σ-Hole. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9987−9996.
(28) Kolář, M. H.; Hobza, P. Computer Modeling of Halogen Bonds and Other σ-Hole Interactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5155−5187.
(29) Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114−6127.
(30) Präsang, C.; Whitwood, A. C.; Bruce, D. W. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5319−5326.
(31) Bedeković, N.; Piteša, T.; Eraković, M.; Stilinović, V.; Cinčić, D. Anticooperativity of multiple halogen bonds and its effect on

stoichiometry of cocrystals of perfluorinated iodobenzenes. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 2644−2653.
(32) Lisac, K.; Topić, F.; Arhangelskis, M.; Cepić, S.; Julien, P. A.; Nickels, C. W.; Morris, A. J.; Friščić, T.; Cinčić, D. Halogen-bonded cocrystallization with phosphorus, arsenic and antimony acceptors. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, No. 61.
(33) Eraković, M.; Cinčić, D.; Molčanov, K.; Stilinović, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15702−15706.
(34) Aakeröy, C. B.; Chopade, P. D.; Desper, J. Avoiding "Synthon Crossover" in Crystal Engineering with Halogen Bonds and Hydrogen Bonds. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5333−5336.
(35) Robertson, C. C.; Wright, J. S.; Carrington, E. J.; Perutz, R. N.; Hunter, C. A.; Brammer, L. Hydrogen bonding vs. halogen bonding: the solvent decides. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5392−5398.
(36) Gamekkanda, J. C.; Sinha, A. S.; Desper, J.; Đaković, M.; Aakeröy, C. B. Competition between hydrogen bonds and halogen bonds: a structural study. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10539−10547.
(37) Aakeröy, C. B.; Fasulo, M.; Schultheiss, N.; Desper, J.; Moore, C. Structural Competition between Hydrogen Bonds and Halogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13772−13773.
(38) Aakeröy, C. B.; Schultheiss, N.; Rajbanshi, A.; Desper, J.; Moore, C. Supramolecular Synthesis Based on a Combination of Hydrogen and Halogen Bonds. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 432−441.
(39) Aakeröy, C. B.; Panikkattu, S.; Chopade, P.; Desper, J. Competing hydrogen-bond and halogen-bond donors in crystal engineering. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3125−3136.
(40) Perera, M. D.; Desper, J.; Sinha, A. S.; Aakeröy, C. B. Impact and importance of electrostatic potential calculations for predicting structural patterns of hydrogen and halogen bonding. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8631−8636.
(41) Aakeröy, C. B.; Spartz, C. L.; Dembowski, S.; Dwyre, S.; Desper, J. A systematic structural study of halogen bonding versus hydrogen bonding within competitive supramolecular systems. *IUCrJ* **2015**, *2*, 498−510.
(42) Takemura, A.; McAllister, L. J.; Hart, S.; Pridmore, N. E.; Karadakov, P. B.; Whitwood, A. C.; Bruce, D. W. Halogen- and Hydrogen-Bonded Salts and Co-crystals Formed from 4-Halo-2,3,5,6-tetrafluorophenol and Cyclic Secondary and Tertiary Amines: Orthogonal and Non-orthogonal Halogen and Hydrogen Bonding, and Synthetic Analogues of Halogen-Bonded Biological Systems. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 6721−6732.
(43) Takemura, A.; McAllister, L. J.; Karadakov, P. B.; Pridmore, N. E.; Whitwood, A. C.; Bruce, D. W. Competition and cooperation: hydrogen and halogen bonding in co-crystals involving 4-iodotetrafluorobenzoic acid, 4-iodotetrafluorophenol and 4-bromotetrafluorophenol. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4254−4264.
(44) Zhuo, M.-P.; Wu, J.-J.; Wang, X.-D.; Tao, Y.-C.; Yuan, Y.; Liao, L.-S. Hierarchical self-assembly of organic heterostructure nanowires. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, No. 3839.
(45) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171−179.
(46) Ding, H.; Lu, Y.; Wu, W.; Liu, H. Competing hydrogen bonding and halogen bonding interactions in crystal engineering: A case study of bi-functional donor molecules. *Chem. Phys.* **2014**, *441*, 30−37.
(47) Friščić, T.; Childs, S. L.; Rizvi, S. A. A.; Jones, W. The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: a solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 418−426.
(48) Friščić, T.; Jones, W. Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1621−1637.
(49) Kumar, L.; Leko, K.; Nemec, V.; Trzybinski, D.; Bregović, N.; Cinčić, D.; Arhangelskis, M. Computational evaluation of halogen-bonded cocrystals enables prediction of their mechanochemical interconversion reactions. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3140−3146.
(50) Lisac, K.; Nemec, V.; Topić, F.; Arhangelskis, M.; Hindle, P.; Tran, R.; Huskić, I.; Morris, A. J.; Friščić, T.; Cinčić, D. Experimental and Theoretical Investigation of Structures, Stoichiometric Diversity, and Bench Stability of Cocrystals with a Volatile Halogen Bond Donor. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2387−2396.
(51) Arhangelskis, M.; Topić, F.; Hindle, P.; Tran, R.; Morris, A. J.; Friščić, T.; Cinčić, D. Mechanochemical reactions of cocrystals: comparing theory with experiment in the making and breaking of halogen bonds in the solid state. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8293−8296.
(52) Politanskaya, L. V.; Shteingarts, V. D.; Tretyakov, E. V. General and efficient synthesis of polyfluorinated 2-aminotolans and 2-arylindoles. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *188*, 85−98.
(53) X'Pert HighScore Version 4.8 , PANalytical B.V. Amelo, The Netherlands, 2018.
(54) Evans, J. S. O. Advanced Input Files & Parametric Quantitative Analysis Using Topas. *Mater. Sci. Forum* **2010**, *651*, 1−9.
(55) David, W. I. F.; Sivia, D. S. Background estimation using a robust Bayesian analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 318−324.
(56) Fellowes, T. CCDC 2142938: *CSD Communication* , 2022.
(57) Candana, M. M.; Eroğlu, S.; Özbeya, S.; Kendi, E.; Kantarci, Z. Structure and Conformation of 4,4′-Bipyridine. *Spectrosc. Lett.* **1999**, *32*, 35−45.
(58) Rigaku Oxford Diffraction, Gemini CCD system, CrysAlis Pro software, Version 171.41.93a , 2020.
(59) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112−122.
(60) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3−8.
(61) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339−341.
(62) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J. v. d.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466−470.
(63) STARe Evaluation Software Version 16.30, Mettler−Toledo GmbH , 2020.
(64) TRIOS Version 5.1.1., TA Instruments − Waters LLC, New Castle, Delaware, USA , 2019.
(65) Björkman, T. CIF2Cell: Generating geometries for electronic structure programs. *Comput. Phys. Commun.* **2011**, *182*, 1183−1186.
(66) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865−3868.
(67) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, No. 154104.
(68) Ambrosetti, A.; Reilly, A. M.; DiStasio, R. A.; Tkatchenko, A. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, No. 18A508.
(69) Reilly, A. M.; Tkatchenko, A. van der Waals dispersion interactions in molecular materials: beyond pairwise additivity. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3289−3301.
(70) Tkatchenko, A.; DiStasio, R. A.; Car, R.; Scheffler, M. Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, No. 236402.
(71) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 567−570.
(72) Xu, X.; Truhlar, D. G. Accuracy of Effective Core Potentials and Basis Sets for Density Functional Calculations, Including Relativistic Effects, As Illustrated by Calculations on Arsenic Compounds. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2766−2779.
(73) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.;

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2016.

(74) Hübschle, C. B.; Dittrich, B. MoleCoolQt − a molecule viewer for charge-density research. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 238−240.



https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00315
Cryst. Growth Des. 2024, 24, 5078−5088

Znanstveni rad

Perhalogenated Hydroxyl Aryl Imines as Halogen Bond Donors in Cocrystals with Nitrogen-Containing Acceptors

N. Baus Topić, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 6795–6804.

reproduciran uz dozvolu Američkog kemijskog društva

CRYSTAL GROWTH & DESIGN

pubs.acs.org/crystal

Article

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

Perhalogenated Hydroxyl Aryl Imines as Halogen Bond Donors in Cocrystals with Nitrogen-Containing Acceptors

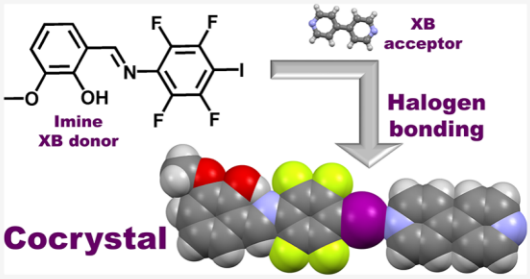
Nea Baus Topić and Dominik Cinčić*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2023, 23, 6795−6804

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we investigate the halogen bond donor potential of two novel halogen bond donors, peripherally perhalogenated imines derived from 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoanilline, and salicylaldehyde or *ortho*-vanillin. A series of six cocrystals derived from synthesized imines and selected ditopic nitrogen bases (4,4′-bipyridine, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) have been prepared by both liquid-assisted grinding and crystallization from solution. Crystal structure determination based on single crystal X-ray diffraction has revealed that all six cocrystals exhibit molecular trimers containing two imine molecules and one acceptor molecule interconnected by I···N halogen bonds. Solid-state thermochromic studies revealed that both Schiff bases and their cocrystals show reversible thermochromic behavior that is not accompanied by significant changes in molecular structure and crystal packing.



INTRODUCTION

N-substituted imines (i.e. Schiff bases) are compounds that contain a carbon−nitrogen double bond in their structure and are most often prepared by condensation of primary amines with carbonyl compounds.[1,2] Since the middle of the last century, they have been intensively used as ligands for coordinating transition and inner transition metal ions and that most commonly involved imines derived from salicylaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde.[3−5] Imines have also attracted interest due to their biological activity,[6] as model systems for biological macromolecules,[7] synthetic intermediates,[8] and anion receptors.[9] They attracted great interest due to their photochromic and thermochromic properties in the solid state.[10,11] More recently, however, imines and their coordination compounds also started drawing attention in mechanochemical synthesis[12−14] as well as in crystal engineering of multi-component crystals, particularly halogen-bonded cocrystals.[15−17] Over the course of the past three decades, halogen bonding has played an increasingly prominent role in contemporary crystal engineering as well as in organic synthesis,[18,19] supramolecular chemistry in solution,[20] and theoretical chemistry.[21,22] Halogen bonds represent a significant portion of supramolecular interactions in the solid forms of halogenated compounds, of which a good number find important roles in porous systems,[23] light-responsive materials,[24,25] and magnetic materials.[26,27] Even though the progress of knowledge regarding halogen bonding has escalated in the past two decades, further advances are somewhat hindered by a lack of variety in readily available halogen bond donors.[28−30] A majority of studies of halogen bonding have largely focused on cocrystals of perfluorohalocarbons as classic halogen bond donors,[31−39] mostly perhalogenated benzenes because they possess a highly polarized halogen atom,[29,30,40] and are commercially available and stable in different chemical systems and conditions. However, their lack of functional groups and rigid geometry effectively isolates them from other supramolecular interactions. Therefore, it would be beneficial to introduce some functionality in the established framework of perhalogenated hydrocarbons. Our search of the Cambridge Structural Database (CSD)[41] and the currently available literature on engineering imine halogen-bonded cocrystals revealed that an overwhelming majority of the reported research has largely focused on imines as halogen bond acceptors. From the point of view of crystal engineering, imines serve as model compounds for studying halogen bonds particularly if they are further functionalized with species that are potential halogen bond acceptors such as a piperidinyl[16,42,43] or nitrile[15] nitrogen atom or a carbonyl,[15,44] methoxy,[15,17,43] hydroxyl,[15−17,42,43] or morpholinyl[44,45] oxygen atom. There are no systematic studies of imines as halogen bond donors and we found only one example of such a halogen-bonded cocrystal reported by Wang et al.[46] They prepared an imine by condensation of 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline and 4-(dimethylamino)benzaldehyde and cocrystallized it with 4,4′-bipyridine.

Received: May 26, 2023
Revised: August 11, 2023
Published: August 24, 2023

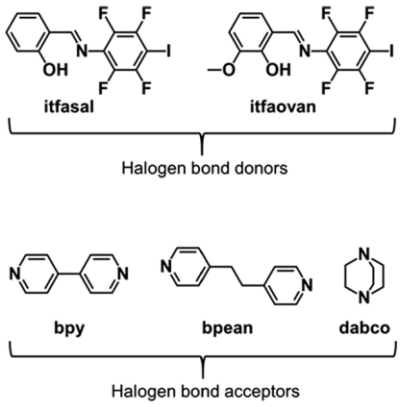


Downloaded via UNIV OF ZAGREB on June 15, 2026 at 07:44:32 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

© 2023 The Authors. Published by American Chemical Society

As part of our general research project on halogen bonding in the solid state, and in particular aspects of a wide range of halogen bond acceptor structures that lead to the formation of cocrystals, we now describe a systematic exploration of halogen-bonded cocrystals of peripherally perhalogenated imines as halogen bond donors. Our strategy was to implement a perhalogenated fragment in an imine structure and to investigate the influence of such a modification on its propensity for halogen bonding. We synthesized two novel imines derived from 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline (**itfa**) and selected aldehydes: salicylaldehyde (**sal**) and *ortho*-vanillin (**ovan**). The choice of the type of aldehyde allowed us to study the different supramolecular bonding capabilities of imines as well as their thermochromic behavior,[16,47−49] in pure and cocrystal form. Cocrystallization experiments with the prepared imines were performed both mechanochemically, using liquid-assisted grinding (LAG)[50,51] and from the solution. As halogen bond acceptors, we have selected three nitrogen-containing ditopic linear acceptors: 4,4′-bipyridine (**bpy**), 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (**bpean**), and 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane (**dabco**) (Scheme 1). To the best of our knowledge, these are the first structurally characterized thermochromic peripherally perhalogenated imines and their thermochromic cocrystals.

Scheme 1. Molecular Schemes of Halogen Bond Donors and Halogen Bond Acceptors Used in This Study



EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis. All substances, except **itfa**, were purchased from commercial sources. **Itfa** was synthesized according to the procedure described by Politanskaya et al.[52] but was recrystallized from a mixture of water and ethanol rather than from hexane.

itfasal was obtained by a condensation reaction of **itfa** (1.1048 g, 3.80 mmol) and **sal** (397 μL, 3.80 mmol) from 1.5 mL of hot ethanol. The mixture was left at room temperature for 2 h and the product was filtered under vacuum. The resulting product (3.22 mmol, η = 84.7%) was characterized by powder and single-crystal X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry.

itfaovan was prepared by neat grinding of **itfa** (513.4 mg, 1.76 mmol) and **ovan** (268.4 mg, 1.76 mmol) in a 15 mL stainless steel jar along with one stainless steel ball 7 mm in diameter followed by recrystallization. The reaction mixture was then milled for 5 min in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz. The resulting red liquid product was recrystallized from 10.0 mL of hot ethanol and left to crystallize in the refrigerator. After one day, the product was filtered under a vacuum. The resulting product (1.44 mmol, η = 81.8%) was characterized by powder and single-crystal X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry.

Mechanochemical Cocrystal Screening. Initial cocrystal screening was performed by grinding mixtures of **itfasal** or **itfaovan** with **bpy**, **bpean**, and **dabco** in stoichiometric ratios of 1:1 and 2:1. The reaction mixture (50 mg) was placed in a 5 mL stainless steel jar along with 10 μL of acetone and one stainless steel ball 7 mm in diameter, then milled for 15 min in a Retsch MM200 Shaker Mill operating at 25 Hz. The resulting powders were characterized by powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. Details on mechanochemical experiments are given in SI.

Single Crystal Preparation. Cocrystals suitable for single-crystal experiments were prepared by crystallization from ethanol. Around 30 mg of a mixture of **itfasal** or **itfaovan** with **bpy**, **bpean,** and **dabco** in a 2:1 stoichiometric ratio was dissolved in hot ethanol. The crystals were obtained by slow evaporation of the solvent at room temperature after one day. Details on crystallization experiments are given in SI.

Powder X-ray Diffraction (PXRD). PXRD experiments were performed on a Malvern PANalytical Aeris Research Edition X-ray diffractometer with Cu$K\alpha$1 (1.54056 Å) radiation at 15 mA and 40 kV. The scattered intensities were measured with a scintillation counter. The angular range was from 5 to 40° (2θ) with steps of 0.0054332° (2θ), and the measuring time was 10.2 s per step. Data analysis was performed using the program package HighScore 4.8.[53] PXRD patterns are given in SI, Figures S9−S21.

Single-Crystal X-ray Diffraction (SCXRD). The crystal and molecular structures of the prepared imines and cocrystals were determined by single-crystal X-ray diffraction. Diffraction measurements were made on a Rigaku Synergy XtaLAB X-ray diffractometer equipped with a Dualflex source using Mo$K\alpha$ radiation, λ = 0.71073 Å. The data sets were collected using the ω scan mode over the 2θ range up to 64° (Synergy XtaLAB). The data were collected at 293 and 170 K. Programs CrysAlis CCD, CrysAlis RED and CrysAlisPro were employed for data collection, cell refinement, and data reduction.[54] The structures were solved by direct methods and refined using the SHELXS, SHELXT, and SHELXL programs, respectively.[55,56] The structural refinement was performed on F^2 using all data. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were either placed in calculated positions and treated as riding on their parent atoms or were located in the Fourier difference maps (hydroxyl group) in most cases with temperature factors fixed at 1.2 times U_{eq} of the parent atom. Single crystal diffraction data for (**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170 was treated during data reduction as resulting from a combination of two twin components. In the (**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293 cocrystal, the **bpean** ethylene group is disordered. In the (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) cocrystal, **dabco** is disordered over two positions and the center of **dabco** molecule lies on an inversion center. All calculations were performed using the Olex2 crystallographic suite of programs.[57] The molecular structures of compounds and their molecular packing projections were prepared by Mercury 2022.3.0.[58] Details of data collection and crystal structure refinement are listed in Tables S1 and S2 of the SI. Molecular structures showing the atom-labelling schemes are given in SI, Figures S1−S8. Further details are available from the Cambridge Crystallographic Centre (CCDC 2264882−2264897 contain crystallographic data for this paper).

Intermolecular Contact Analysis. Intermolecular contacts were analyzed using Mercury 2022.3.0.[58] For structures determined at 170 K, contacts that are shorter than the sum of the van der Waals radii of involved atoms reduced by 0.05 Å were analyzed. For structures determined at 293 K and for three-dimensional connection of layers in (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), contacts that were analyzed were those that are 0.10 Å greater than the sum of van der Waals radii of the involved atoms. Two-dimensional molecular fingerprint plots were calculated and drawn using the d_{norm} function of CrystalExplorer 21.5 Software.[59]

Thermogravimetric Analysis (TGA). TGA measurements were performed on a Mettler-Toledo TGA/DSC 3+ module. The samples were placed in open 70 μL alumina pans and heated from 30 to 300 °C (**bpy**, **bpean** and **dabco**) or from 30 to 400 °C (**itfasal**, **itfaovan** and cocrystals) at a rate of 10 °C min^{-1} under nitrogen flow of 50 mL

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

min^{-1}. The data collection and analysis were performed using the program package STARe Software v16.30.[60] TGA spectra are given in SI, Figures S23−S33.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC measurements were performed on a TA Instruments Discovery DSC 25. The samples were placed in hermetically sealed 40 μL TA zero aluminum pans and heated from 25 °C to temperatures a few °C above the melting point at a rate of 10 °C min^{-1} under nitrogen flow of 50 mL min^{-1}. Data collection and analysis were performed using the program package TRIOS Software v5.1.1.[61] DSC spectra are given in SI, Figures S34−S44.

Solid-State Thermochromic Studies. Photographs of prepared imines and cocrystals were taken at room temperature (RT) and after cooling in liquid nitrogen for 30 s (LT). Photographs of **itfasal** and cocrystals with **itfasal** are given in Figure S22 of the SI.

RESULTS AND DISCUSSION

Since **sal** is a liquid at ambient conditions, imine **itfasal** was prepared only by simple condensation of reactants from hot ethanol solution, while **itfaovan** was prepared by neat grinding of solid reactants which was followed by recrystallization from hot ethanol. Neat grinding was employed for the preparation of **itfaovan** because simple solution-based methods resulted in reactant mixtures. It was also shown that this method is simpler than the one described by Wang et al. for the synthesis of the imine derived from **itfa** and 4-(*N*,*N*-dimethyl)-aminobenzaldehyde.[46] Crystal structure analysis of pure **itfasal** and **itfaovan** reveals that both imines are in the enol-imine tautomeric form. The intramolecular hydrogen bond is formed between the imine nitrogen atom and the hydroxyl group. Molecules of **itfasal** are connected into chains by C−H···I interactions. Chains are connected into a three-dimensional structure through F···C contacts between rings. Molecules of **itfaovan** form one-dimensional *zig-zag* chains by I···π interactions. These chains are stacked into a three-dimensional assembly via C−H···F interactions with the methoxy group and C···C contacts between 2-hydroxyl-3-methoxybenzylidene and the imine carbon atom.

Cocrystallization of **itfasal** and **itfaovan** with **bpy**, **bpean**, and **dabco** was explored through mechanochemical liquid-assisted grinding and by crystallization from solution. For both imines, mechanochemical screening was conducted using 1:1 and 2:1 stoichiometric ratios of imines and the halogen bond acceptor. Milling yielded products with PXRD patterns different from those of starting materials. In all cases, PXRD analysis revealed that grinding in the 2:1 stoichiometric ratio resulted in a quantitative yield of the 2:1 cocrystal (Figure 1), while grinding in the 1:1 stoichiometric ratio resulted in a mixture containing 2:1 cocrystal and an excess of acceptor (**bpy**, **bpean**, or **dabco**). The formation of all cocrystals, (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), was confirmed by screening for cocrystal formation from ethanol, which also produced diffraction-quality single crystals for each of the cocrystals, enabling crystal structure determination by SCXRD. Structure analysis showed that all of the herein-prepared cocrystals crystallize in the triclinic system. The asymmetric units of (**itfasal**)$_2$(**bpy**) and (**itfasal**)$_2$(**dabco**) cocrystals contain two **itfasal** molecules and one acceptor molecule, while all of the other cocrystals have one donor and half of an acceptor molecule per asymmetric unit. In the (**itfasal**)$_2$(**bpean**) cocrystal at 293 K, the ethylene group is disordered over two positions with fixed site occupancy factors of 0.5. In the (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) cocrystal, the **dabco** molecule lies on an inversion center and is disordered over two positions with a fixed site occupancy factor of 0.5. In each cocrystal, two molecules of imines and one ditopic nitrogen-containing acceptor form halogen-bonded trimers. In (**itfasal**)$_2$(**bpy**) and (**itfasal**)$_2$(**dabco**) cocrystals, two inequivalent halogen bonds are established.

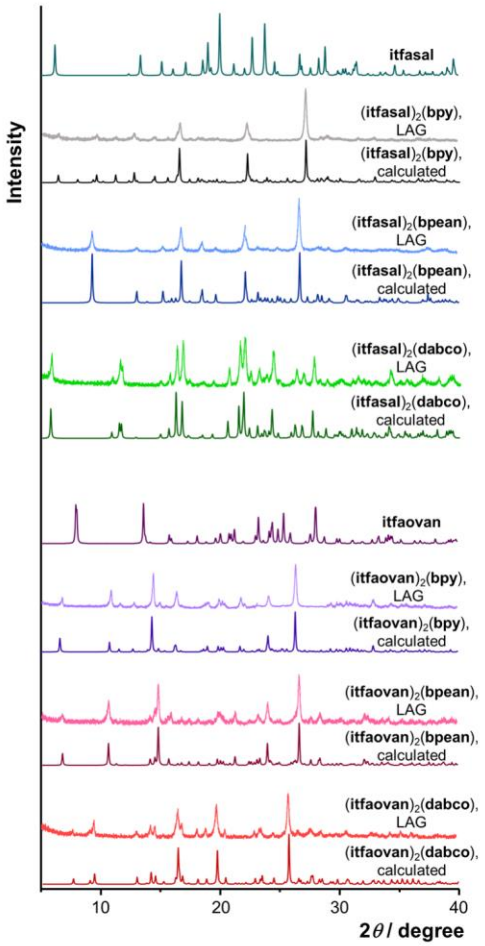


Figure 1. Comparison of relevant PXRD patterns for cocrystals of **itfaovan** and **itfasal** obtained by mechanochemistry and simulated for the herein-reported crystal structures at 293 K.

The measured PXRD patterns of all cocrystals obtained from the solution were in good agreement with analogous samples prepared by mechanochemistry and with those calculated from single-crystal data, thus confirming that all products were obtained as pure single phases (see the SI, Figures S9−S21). As expected, PXRD patterns for cocrystals containing structurally equivalent acceptor molecules, **bpy** and **bpean**, were quite comparable, indicating similar crystal packing of prepared solids. Although cocrystals (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) and (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) have the most similar PXRD patterns and unit cell dimensions, the unit cells' angles vary significantly which indicates small differences in the connection of molecules.

Single crystal X-ray diffraction on all six cocrystals revealed the formation of discrete halogen bonded trimers in which a single molecule of acceptor bridges two imine molecules via I···N halogen bonds, Figure 2.

There are numerous investigations on thermochromic imines, as well as their salts and cocrystals.[11,16,47,49] Until now, several models and explanations of imine thermochrom-

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

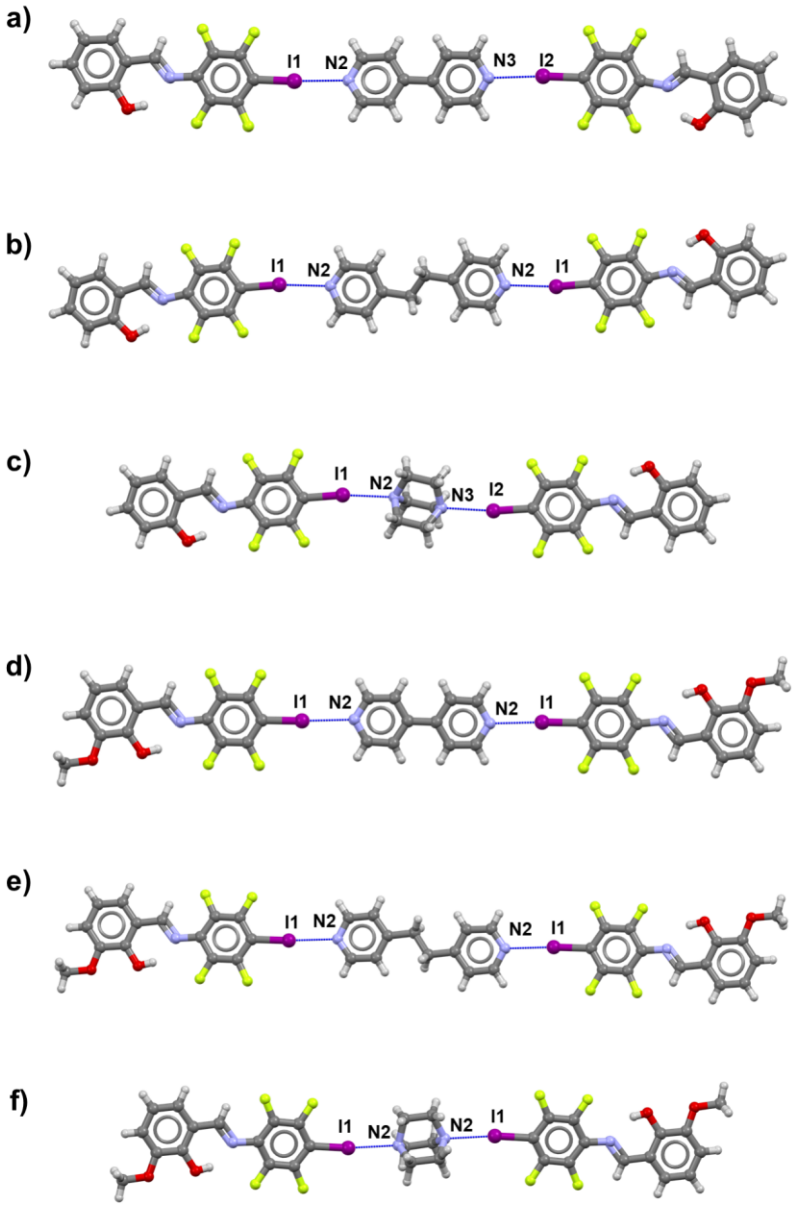


Figure 2. Discrete three-component halogen-bonded assemblies of (a) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (b) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (c) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (d) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (e) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (f) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Halogen bonds are shown as blue dotted lines.

ism in the solid state have been described in the literature, such as the conformational changes of imine molecule, interplanar separation between imines, and "free available space".[49,62−64]

In our case, both **itfasal** and **itfaovan** as well as the six prepared cocrystals exhibit thermochromic behavior. After short cooling in liquid nitrogen, **itfasal**, (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (**itfasal**)$_2$(**dabco**), and (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) became paler in color, while **itfaovan**, (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), and (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) show a more significant color change, transitioning from an orange color to yellow by cooling. In order to investigate this phenomenon in more detail, and to potentially connect structural changes with the observed thermochromism, we decided to compare imine and cocrystal structures determined at 293 K and at 170 K.

Two-dimensional molecular fingerprint plots calculated and drawn using the d_{norm} function for pure imines and cocrystals show small differences for both sets of structures, at 293 and 170 K. Examples for pure **itfaovan** and cocrystals with **itfaovan** are shown in Figure 3. Two-dimensional fingerprint plots and pictures of color change upon cooling for other prepared compounds are shown in Figure S22 of SI.

Even though the overall electronic state of the imines remains mostly the same, i.e., the enol-imino tautomeric form prevails at both temperatures, there are some slight geometrical distortions which point to the underlying cause of thermochromism. Relevant bond lengths, torsion angles T1 and T2, and dihedral angles between two benzene rings of imines are given in Table S3 in the SI, as well as intercentroid distances between imines. It can be seen from Figure 4 that there is no significant change in torsion angles that occurs upon cooling of both pure imines and imines in the cocrystal form.

However, intercentroid distances between the perhalogenated aniline part and benzylidene parts of imines from two

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

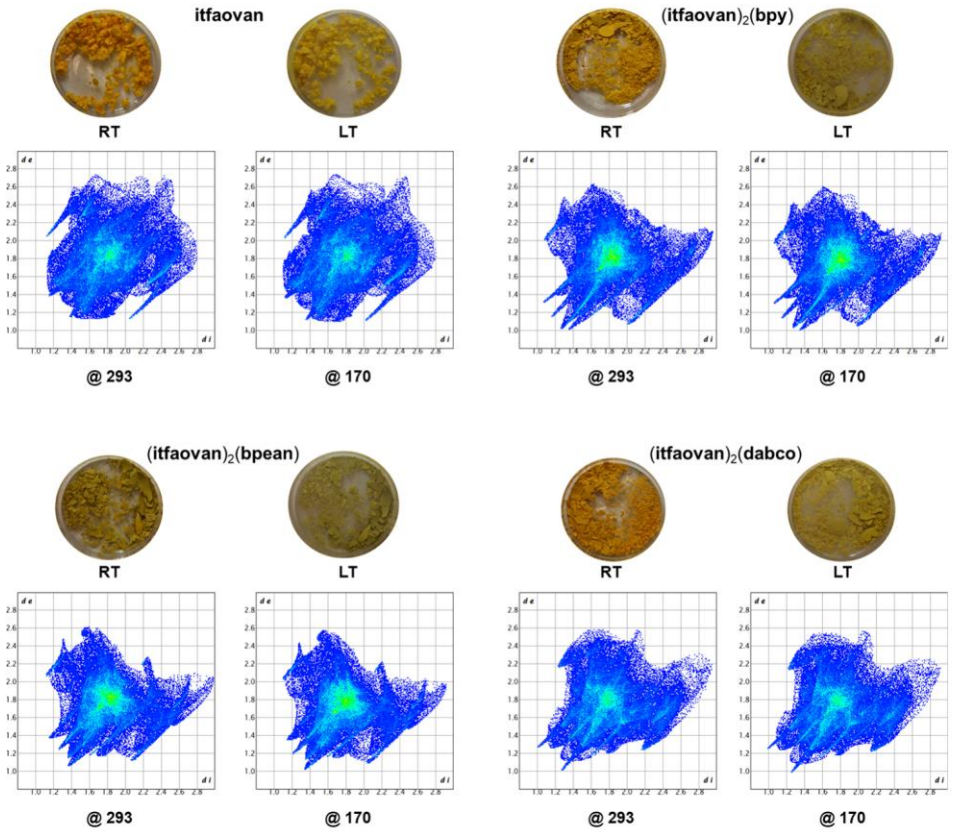


Figure 3. Comparisons of imine and cocrystal colors at room temperature (RT) and after cooling in liquid nitrogen (LT) accompanied by two-dimensional molecular fingerprint plots calculated and drawn using the d_{norm} function for imine molecules from structures determined at 293 and 170 K.

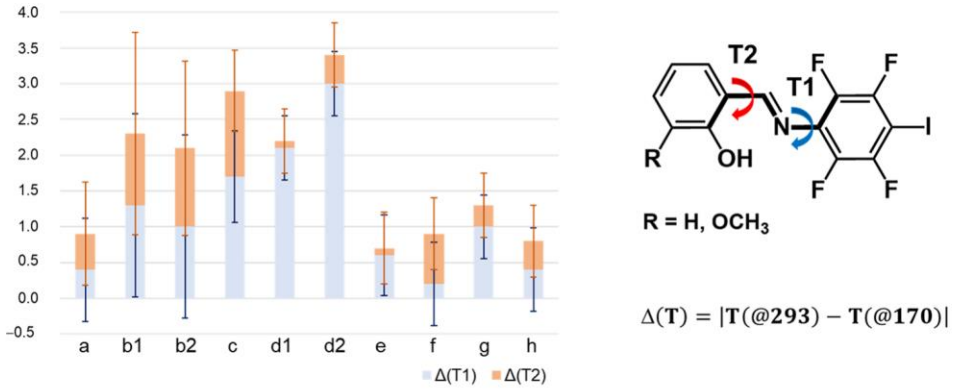


Figure 4. Differences between torsion angles T1 (Δ(T1)) and T2 (Δ(T2)) and their deviations determined for imine molecules in (a) **itfasal**, (b) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (c) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (d) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (e) **itfaovan**, (f) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (g) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (h) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) at 293 and 170 K. Symmetrically inequivalent imine molecules in (**itfasal**)$_2$(**bpy**) and (**itfasal**)$_2$(**dabco**) cocrystals are marked as b1 and b2 or d1 and d2, respectively. Torsion angles T1 and T2 and the formula for Δ(T) determination are shown on the scheme on the right.

neighboring layers in the structures show significant differences, as can be seen in Figure 5. In all structures, except for **itfaovan** and (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), interlayer interactions are established between carbon atoms of the perhalogenated aniline and the benzylidene part of imines that are shorter than the sum of van der Waals radii.

By comparing Kitaigorodskii packing indices, KPIs (for structures that are not disordered) of the prepared cocrystals at 293 and 170 K, it can be seen that all KPIs are around 70% (see SI, Table S6). The structures at lower temperatures have greater KPIs for about 2%, with unit cell parameters and their volumes smaller.

The analysis of halogen-bonding parameters (Table 1) for each of the cocrystals confirms the formation of I···N halogen bonds. All distances between nitrogen and iodine atom are ca. 20% shorter than expected based on van der Waals radii of the corresponding atoms. Also, all C−I···N angles are nearly linear and range from ca. 172 to 177°. Expectedly, halogen bonds between molecules in cocrystals at 293 K are longer with lower relative shortening values when compared to structures at 170

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

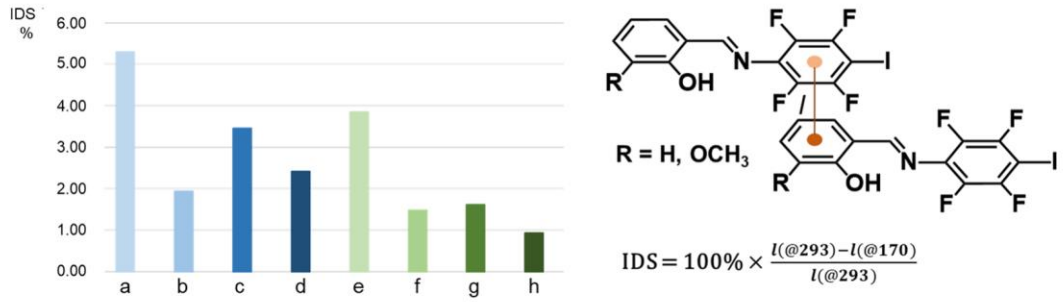


Figure 5. Intercentroid distance shortening (IDS) determined for imine molecules in (a) **itfasal**, (b) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (c) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (d) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (e) **itfaovan**, (f) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (g) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (h) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Intercentroid distance (l) and formula for determination of IDS are shown on the scheme on the right.

Table 1. Halogen Bond Lengths (d), Angles ($\angle$), and Relative Shortenings (R.S.) of D···A Distances in the Herein-Prepared Cocrystals

cocrystal	D···A	d(D···A)/Å	R.S.[a]/%	$\angle$(C−D···A)/°
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@293	I1···N2	2.808(4)	20.5	176.4(1)
	I2···N3	2.841(4)	19.5	175.8(1)
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)-@170	I1···N2	2.801(5)	20.7	176.3(2)
	I2···N3	2.790(6)	21.0	177.1(2)
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@293	I1···N2	2.828(2)	19.9	173.24(9)
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)-@170	I1···N2	2.789(2)	21.0	173.59(9)
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@293	I1···N2	2.788(2)	21.0	172.37(9)
	I2···N3	2.803(2)	20.6	172.82(8)
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)-@170	I1···N2	2.780(1)	21.2	172.39(6)
	I2···N3	2.763(1)	21.7	173.03(5)
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@293	I1···N2	2.790(2)	21.0	175.8(1)
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)-@170	I1···N2	2.756(2)	21.9	175.88(6)
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@293	I1···N2	2.792(2)	20.9	175.99(9)
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)-@170	I1···N2	2.770(1)	21.5	175.52(5)
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@293	I1···N2	2.784(2)	21.1	173.78(9)
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)-@170	I1···N2	2.759(1)	21.8	173.82(6)

[a]R.S. = 1 − d(D···A)/[r_{vdW}(D) + r_{vdW}(A)].

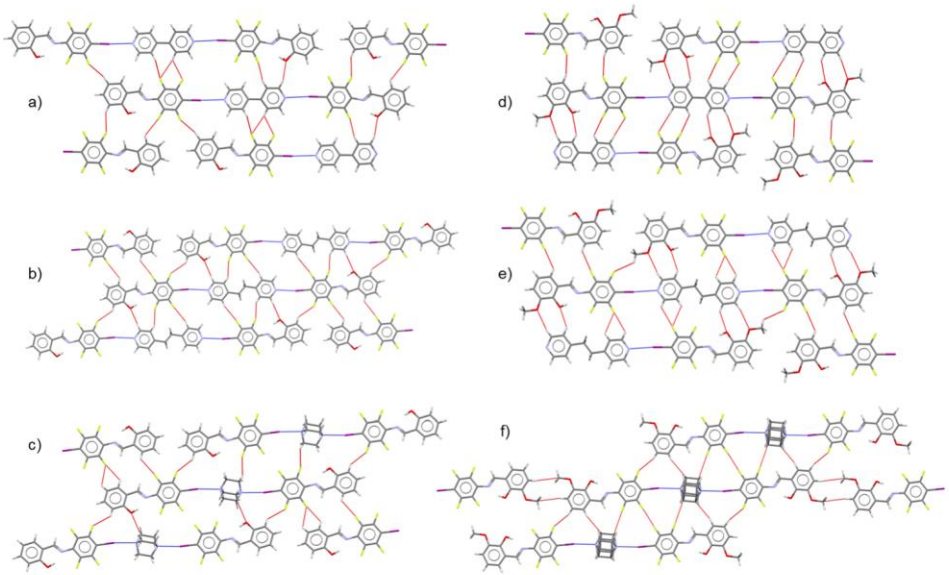


Figure 6. Two-dimensional layers in crystal structures of (a) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (b) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (c) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (d) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (e) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (f) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Halogen bonds are shown as blue dotted lines, while the other intermolecular interactions are shown as red dotted lines.

K. There is no significant difference in C−I···N angles when comparing parameters at 293 and 170 K.

In five of the cocrystals, these discrete halogen-bonded trimers form sheets by means of C−H···F interactions between

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

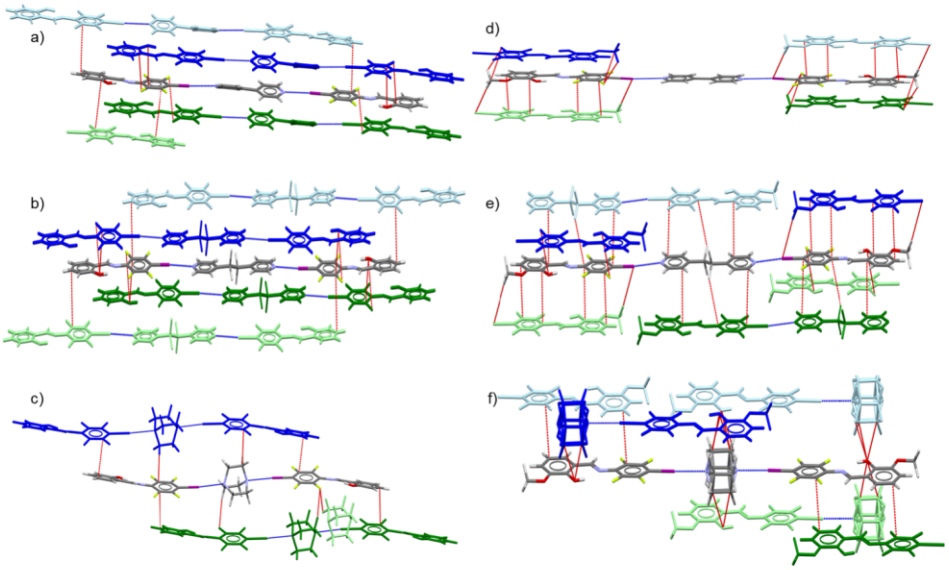


Figure 7. Three-dimensional connection of layers in (a) (**itfasal**)$_2$(**bpy**), (b) (**itfasal**)$_2$(**bpean**), (c) (**itfasal**)$_2$(**dabco**), (d) (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), (e) (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), and (f) (**itfaovan**)$_2$(**dabco**). Halogen bonds are shown as blue dotted lines, while the other intermolecular interactions are shown as red dotted lines.

imine molecules and via C−H···F and C−H···O$_{hydroxyl}$ contacts between corresponding imine and acceptor molecules. In cocrystals derived from **itfaovan**, a larger number of intermolecular interactions is established due to the presence of the methoxy group in the imine. In (**itfaovan**)$_2$(**bpy**) and (**itfaovan**)$_2$(**bpean**), trimers are additionally connected via C−H···O$_{methoxy}$ contacts between **itfaovan** and the acceptor molecules. Moreover, in the (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) cocrystal, trimers are even connected by means of C−H$_{methoxy}$···F interactions between imine molecules. In the (**itfaovan**)$_2$(**dabco**) cocrystal, halogen-bonded trimers form sheets by means of C−H···F, F···F, and C−H$_{methoxy}$···F interactions between imine molecules and by C−H···C and F···C contacts between **itfaovan** and **dabco** molecules. These interactions are shown in Figure 6.

In all cocrystals, 2D sheets are connected into a 3D network by means of C···C contacts between imines in neighboring sheets. These interactions are mostly established between the perhalogenated part of one imine and the benzylidene part of the other imine. Besides these C···C interactions that are present in all structures, there are some specific weaker interactions between layers in each cocrystal. In (**itfasal**)$_2$(**bpy**), imine molecules between sheets are additionally connected by means of F···C, F···F and C···O$_{hydroxyl}$ contacts. Imines in layers of (**itfasal**)$_2$(**bpy**) interact via C···F, C···O$_{hydroxyl}$, and F···O$_{hydroxyl}$ contacts. In (**itfasal**)$_2$(**dabco**), C−H···F interactions and C−H···C contacts are formed between **itfasal** molecules. In (**itfaovan**)$_2$(**bpy**), the methyl part of the methoxy group is involved in interactions with iodine and fluorine atoms. Layers of (**itfaovan**)$_2$(**bpean**) are additionally connected by means of interactions that are longer than the sum of van der Waals radii. These interactions are C−H$_{methoxy}$···I interactions and O$_{methoxy}$···F contacts between imine molecules and C−H$_{bpean}$···C and C···C between **bpean** and **itfaovan** molecules. In (**itfaovan**)$_2$(**dabco**), layers are connected via C···O$_{hydroxyl}$ and C−H···O$_{hydroxyl}$ contacts between **dabco** and **itfaovan**. Three-dimensional assemblies of cocrystals are shown in Figure 7.

Thermal studies by TGA revealed that both imines and all cocrystals decompose in one or two steps. It can be seen in DSC spectra that all cocrystals have a very sharp endothermic peak that corresponds to the melting of a cocrystal. Melting point onset temperatures of halogen bond donors, acceptors, and cocrystals are shown in Table 2. When compared with the literature data for cocrystals based on halogen bonds that have imines[15,17,42,43,65] derived from salicylaldehyde or *ortho*-vanillin as halogen bond acceptors, the cocrystals prepared herein have significantly higher melting points. These higher melting points suggest that these cocrystals are quite thermally stable and that imines derived from 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodoaniline are potentially very strong halogen bond donors.

Table 2. Melting Point Onset Temperatures Determined by the DSC Method for the Reactants and Products in This Work

compound	melting point onset temperature/°C
itfasal	133.15
itfaovan	155.37
bpy	109.36
bpean	110.73
dabco	77.62
(**itfasal**)$_2$(**bpy**)	151.13
(**itfasal**)$_2$(**bpean**)	155.28
(**itfasal**)$_2$(**dabco**)	175.50
(**itfaovan**)$_2$(**bpy**)	176.43
(**itfaovan**)$_2$(**bpean**)	170.34
(**itfaovan**)$_2$(**dabco**)	199.94

CONCLUSIONS

The herein prepared family of six halogen-bonded cocrystals demonstrates that *N*-substituted imines (Schiff bases) with the peripherally perhalogenated moiety can be reliably used as halogen bond donors for the synthesis of cocrystals. Notably, this is the first family of halogen-bonded cocrystals with imines as halogen-bond donors. All prepared cocrystals with ditopic

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804

nitrogen-containing acceptors, **bpy**, **bpean**, and **dabco**, exhibit a 2:1 stoichiometric ratio of donor and acceptor. Pure imines and their cocrystals show reversible thermochromic behavior upon cooling and, to the best of our knowledge, these are the first known halogen bond donors that show thermochromic properties. By comparing the structures at 293 and 170 K, it is shown that in all cases, imines are in the enol-imino tautomeric form and that the only structural change is in intercentroid distances between the perhalogenated aniline part and benzylidene parts of imines from two neighboring layers. We believe that this design of halogen bond donors may offer a new route to halogen-bonded cocrystals which exhibit photochromic and thermochromic properties. The research of such materials would enable new knowledge on the relationship between these properties and molecular and crystal structure.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.3c00646.

Experimental details, including syntheses, single crystal diffraction data, PXRD patterns, photographs, two-dimensional fingerprint plots, data on covalent bond lengths, torsion angles, intercentroid distances and Kitaigorodskii packing indices, TGA curves, and DSC curves. (PDF)

Accession Codes

CCDC 2264882−2264897 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Dominik Cinčić − *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia;* orcid.org/0000-0002-4081-2420; Phone: 00385-14606362; Email: dominik@chem.pmf.hr; Fax: 00385-14606341

Author

Nea Baus Topić − *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.cgd.3c00646

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

Croatian Science Foundation (HRZZ-IP-2019-04-1868).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Croatian Science Foundation under the project IP-2019-04-1868. We acknowledge the support of project CIuK co-financed by the Croatian Government and the European Union through the European Regional Development Fund-Competitiveness and Cohesion Operational Programme (Grant KK.01.1.1.02.0016.). The authors are very grateful to Nikola Cindro and Gregor Talajić for helping in the synthesis of **itfa**, and to Vinko Nemec and Lidija Posavec for critically reading and giving suggestions in the finalization of the manuscript.

■ REFERENCES

(1) Fieser, L. F.; Fieser, M. *Advanced Organic Chemistry*; Reinhold Publishing Corporation, 1961.

(2) Tidwell, T. T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of b-Lactam Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1016−1020.

(3) Gupta, K. C.; Sutar, K. Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420−1450.

(4) Holm, R. H.; Everett, G. W.; Chakravorty, A. Metal Complexes of Schiff Bases and *β*-Ketoamines. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Wiley, 1966; Vol. 7, pp. 83−214.

(5) Blagus, A.; Cinčić, D.; Friščić, T.; Kaitner, B.; Stilinović, V. Schiff bases derived from hydroxyarylaldehydes: molecular and crystal structure, tautomerism, quinoid effect, coordination compounds. *Mac. J. Chem. Chem. Eng.* **2013**, *29*, 117−138.

(6) Chen, H.; Rhodes, J. Schiff base forming drugs: mechanisms of immune potentiation and therapeutic potential. *J. Mol. Med.* **1996**, *74*, 497−504.

(7) Anderson, O. P.; la Cour, A.; Findeisen, M.; Hennig, L.; Simonsen, O.; Taylor, L. F.; Toftlund, H. Zinc(II) N_2S_2 Schiff-base complexes incorporating pyrazole: syntheses, characterization, tautomeric equilibria and racemization kinetics. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 111−120.

(8) Stilinović, V.; Portada, T. *N*-Benzyl-3-nitroaniline. *Acta Crystallogr. E* **2011**, *67*, o3013.

(9) Užarević, K.; Đilović, I.; Matković-Čalogović, D.; Šišak, D.; Cindrić, M. Anion-Directed Self-Assembly of Flexible Ligands into Anion-Specific and Highly Symmetrical Organic Solids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7022−7025.

(10) Dürr, H. Perspectives in Photochromism: A Novel System Based on the 1,5-Electrocyclization of Heteroanalogous Pentadienyl Anions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 413−431.

(11) Hadjoudis, E.; Mavridis, I. M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 579−588.

(12) Kaupp, G. Organic Solid-State Reactions with 100% Yield. In *Topics in Current Chemistry*; Springer Science & Business Media, 2005; Vol. *254*, pp. 95−183.

(13) Dolotko, O.; Wiench, J. W.; Dennis, K. W.; Pecharsky, V. K.; Balema, V. P. Mechanically induced reactions in organic solids: liquid eutectics or solid-state processes? *New J. Chem.* **2010**, *34*, 25−28.

(14) Cinčić, D.; Brekalo, I.; Kaitner, B. Solvent-Free Polymorphism Control in a Covalent Mechanochemical Reaction. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 44−48.

(15) Zbačnik, M.; Vitković, M.; Vulić, V.; Nogalo, I.; Cinčić, D. Competition between Halogen Bonds in Cocrystals of Imines Derived from *o*-Vanillin. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6381−6389.

(16) Carletta, A.; Spinelli, F.; d'Agostino, S.; Ventura, B.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R.; Wouters, J.; Grepioni, F. Halogen-Bond Effects on the Thermo- and Photochromic Behaviour of Anil-Based Molecular Co-crystals. *Chem. − Eur. J.* **2017**, *23*, 5317−5329.

(17) Carletta, A.; Zbačnik, M.; Van Gysel, M.; Vitković, M.; Tumanov, N.; Stilinović, V.; Wouters, J.; Cinčić, D. Playing with Isomerism: Cocrystallization of Isomeric *N*-Salicylideneaminopyridines with Perfluorinated Compounds as Halogen Bond Donors and Its Impact on Photochromism. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6833−6842.

(18) Bulfield, D.; Huber, S. M. Halogen Bonding in Organic Synthesis and Organocatalysis. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 14434–14450.
(19) Heinen, F.; Engelage, E.; Dreger, A.; Weiss, R.; Huber, S. M. Iodine(III) Derivatives as Halogen Bonding Organocatalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3830–3833.
(20) Erdélyi, M. Halogen bonding in solution. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3547–3557.
(21) Wang, C.; Danovich, D.; Mo, Y.; Shaik, S. On the nature of the halogen bond. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3726–3737.
(22) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748–7757.
(23) Raatikainen, K.; Rissanen, K. Modulation of N 333I and þN-H 333 Cl333I Halogen Bonding: Folding, Inclusion, and Self-Assembly of Tri- and Tetraamino Piperazine Cyclophanes. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3638–3646.
(24) Bushuyev, O. S.; Tomberg, A.; Friščić, T.; Barrett, C. J. Shaping Crystals with Light: Crystal-to-Crystal Isomerization and Photomechanical Effect in Fluorinated Azobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12556–12559.
(25) Bushuyev, O. S.; Friščić, T.; Barrett, C. J. Controlling Dichroism of Molecular Crystals by Cocrystallization. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 541–545.
(26) Atzori, M.; Serpe, A.; Deplano, P.; Schlueter, J. A.; Mercuri, M. L. Tailoring magnetic properties of molecular materials through non-covalent interactions magnetic materials. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 108–115.
(27) Gompper, R.; Hock, J.; Polborn, K.; Dormann, E.; Winter, H. The Radical Cation Iodide of the New Electron Donor Tetraiodotetrathiafulvalene: Magnetic Properties and Crystal Structure. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 41–43.
(28) Troff, R. W.; Mäkelä, T.; Topić, F.; Valkonen, A.; Raatikainen, K.; Rissanen, K. Alternative Motifs for Halogen Bonding. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1617–1637.
(29) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
(30) Aakeröy, C. B.; Baldrighi, M.; Desper, J.; Metrangolo, P.; Resnati, G. Supramolecular Hierarchy among Halogen-Bond Donors. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 16240–16247.
(31) Grebe, J.; Geiseler, G.; Harms, K.; Neumüller, B.; Dehnicke, K. Domino Effect in the Buildup of N-I-N-I Chains of the *N*-Iodine(triphenylphosphane)imine. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 222–225.
(32) Reddy, C. M.; Kirchner, M. T.; Gundakaram, R. C.; Padmanabhan, K. A.; Desiraju, G. R. Isostructurality, Polymorphism and Mechanical Properties of Some Hexahalogenated Benzenes: The Nature of Halogen···Halogen Interactions. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234.
(33) Jay, J. I.; Padgett, C. W.; Walsh, R. D.; Hanks, T. W.; Pennington, W. T. Noncovalent Interactions in 2-Mercapto-1-Methylimidazole Complexes with Organic Iodides. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 501–507.
(34) Cinčić, D.; Friščić, T.; Jones, W. A cocrystallisation-based strategy to construct isostructural solids. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1776–1781.
(35) Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. 4,4′-Bipyridine–2,4,5,6-tetrafluoro-1,3-diiodobenzene (1/1). *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, o4243.
(36) Walsh, R. B.; Padgett, C. W.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Hanks, T. W.; Pennington, W. T. Crystal Engineering through Halogen Bonding: Complexes of Nitrogen Heterocycles with Organic Iodides. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 165–175.
(37) Nguyen, H. L.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Legon, A. C.; Bruce, D. W. Halogen Bonding: A New Interaction for Liquid Crystal Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16–17.
(38) Aakeröy, C. B.; Schultheiss, N. C.; Rajbanshi, A.; Desper, J.; Moore, C. Supramolecular Synthesis Based on a Combination of Hydrogen and Halogen Bonds. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 432–441.
(39) Aakeröy, C. B.; Wijethunga, T. K.; Benton, J.; Desper, J. Stabilizing volatile liquid chemicals using co-crystallization. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2425–2428.
(40) Präsang, C.; Whitwood, A. C.; Bruce, D. W. Halogen-Bonded Cocrystals of 4-(*N*,*N*-Dimethylamino)pyridine with Fluorinated Iodobenzenes. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 5319–5326.
(41) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. B* **2016**, *72*, 171–179.
(42) Zbačnik, M.; Pajski, M.; Stilinović, V.; Vitković, M.; Cinčić, D. The halogen bonding proclivity of the ortho-methoxy–hydroxy group in cocrystals of o-vanillin imines and diiodotetrafluoro-benzenes. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5576–5582.
(43) Carletta, A.; Zbačnik, M.; Vitković, M.; Tumanov, N.; Stilinović, V.; Wouters, J.; Cinčić, D. Halogen-bonded cocrystals of *N*-salicylidene Schiff bases and iodoperfluorinated benzenes: hydroxyl oxygen as a halogen bond acceptor. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5332–5339.
(44) Sušanj, R.; Nemec, V.; Bedeković, N.; Cinčić, D. Halogen Bond Motifs in Cocrystals of *N*,*N*,*O* and *N*,*O*,*O* Acceptors Derived from Diketones and Containing a Morpholine or Piperazine Moiety. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 5135–5142.
(45) Nemec, V.; Piteša, T.; Friščić, T.; Cinčić, D. The Morpholinyl Oxygen Atom as an Acceptor Site for Halogen-Bonded Cocrystallization of Organic and Metal–Organic Units. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 3617–3624.
(46) Wang, Y.; Shang, H.; Li, B.; Zhang, H.; Jiang, S. Modulating the assembly of *N*-benzylideneaniline by halogen bonding: crystal, cocrystal and liquid crystals. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3801–3807.
(47) Kaitner, B.; Zbačnik, M. Solvent-free Mechanosynthesis of Two Thermochromic Schiff Bases. *Acta Chim. Slov.* **2012**, *59*, 670–679.
(48) Hadjoudis, E. Photochromic and thermochromic anils. *Mol. Eng.* **1995**, *5*, 301–337.
(49) Carletta, A.; Dubois, J.; Tilborg, A.; Wouters, J. Solid-state investigation on a new dimorphic substituted *N*-salicylidene compound: insights into its thermochromic behavior. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3509–3518.
(50) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.
(51) Friščić, T.; Jones, W. Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1621–1637.
(52) Politanskaya, L. V.; Shteingarts, V. D.; Tretyakov, E. V. General and efficient synthesis of polyfluorinated 2-aminotolans and 2-arylindoles. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *188*, 85–98.
(53) *X'Pert HighScore Version 4.8, PANalytical B.V*; Amelo: The Netherlands, 2018.
(54) Rigaku Oxford Diffraction, Gemini CCD system, CrysAlis Pro software, Version 171.41.93a, 2020.
(55) Sheldrick, G. M.; et al. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
(56) Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
(57) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
(58) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J. V. D.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
(59) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatila, D.; Spackman, M. A. *CrystalExplorer21.5*; University of Western Australia, 2017.

https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795–6804

(60) *STARe Evaluation Software Version 16.30*; Mettler−Toledo GmbH, 2020.
(61) *TRIOS Version 5.1.1., TA Instruments*; Waters LLC, New Castle, Delaware, USA, 2019.
(62) Robert, F.; Naik, A. D.; Tinant, B.; Robiette, R.; Garcia, Y. Insights into the Origin of Solid-State Photochromism and Thermochromism of *N*-Salicylideneanils: The Intriguing Case of Aminopyridines. *Chem. − Eur. J.* **2009**, *15*, 4327−4342.
(63) Carletta, A.; Buol, X.; Leyssens, T.; Champagne, B.; Wouters, J. Polymorphic and Isomorphic Cocrystals of a *N*-Salicylidene-3-aminopyridine with Dicarboxylic Acids: Tuning of Solid-State Photo and Thermochromism. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10001−10008.
(64) Jacquemin, P.-L.; Robeyns, K.; Devillers, M.; Garcia, Y. Photochromism Emergence in *N*-Salicylidene *p*-Aminobenzenesulfonate Diallylammonium Salts. *Chem. − Eur. J.* **2015**, *21*, 6832−6845.
(65) Mercier, G. M.; Robeyns, K.; Tumanov, N.; Champagne, B.; Wouters, J.; Leyssens, T. New Insights into Photochromic Properties of *N*-Salicylideneaniline Derivatives Using a Cocrystal Engineering Approach. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5544−5556.



https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00646
Cryst. Growth Des. 2023, 23, 6795−6804