



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Petra Stanić

**JAKE MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE
– PREMA KOVALENTNOJ VEZI**

KEMIJSKI SEMINAR I

Poslijediplomski sveučilišni studij Anorganska i strukturna kemija

Izrađen prema:

G. R. Desiraju, *Chemistry beyond the molecule*, Nature **412** (2001) 397–400.

Zagreb, 2021.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	3
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Kemijska veza i međumolekulske interakcije	4
2.2. Multicentrična veza.....	6
2.3. Jake međumolekulske interakcije	8
2.3.1. Vodikova veza	8
2.3.2. Halogenska veza	13
2.3.3. π -interakcije	17
2.4. Primjeri zanimljivih jakih međumolekulskih interakcija i multicentričnih veza	20
2.4.1. Jaka vodikova veza.....	20
2.4.2. Jaka halogenska veza.....	21
2.4.3. Zundelov kation.....	22
2.4.4. Borani	23
§ 3. ZAKLJUČAK	XXIV
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXV

§ 1. UVOD

Međumolekulske privlačne interakcije su uglavnom nekovalentne interakcije koje povezuju molekule. Javljaju se pod utjecajem međumolekulskih sila koje djeluju s obzirom na prirodu atoma i molekula. O međumolekulskim interakcijama ovisi održivost struktura i svojstva tvari.¹⁻³ Određene su svojstvima poput jačine, usmjerenosti i geometrije.⁴ Dijele se na dvije osnovne skupine, na izotropne neusmjerene i anizotropne usmjerene interakcije. Izotropne interakcije slabije su prirode i odgovorne su za gusto pakiranje, dok su anizotropne interakcije uglavnom jače i točno definirane geometrije. Van der Waalsove sile te ionske interakcije, odnosno elektrostatske višepolarne interakcije čine skupinu izotropnih međumolekulskih interakcija, dok vodikova i halogenska veza čine skupinu anizotropnih interakcija. Najslabije međumolekulske interakcije su disperzijske interakcije, zatim elektrostatske interakcije, a najjače su vodikova i halogenska veza. Pored navedenih interakcija posljednjih desetljeća u supramolekulskoj kemiji istraživane su π -interakcije između aromatskih prstenova ili između aromatskog prstena i ne-aromatskog partnera.^{1,5,6}

Jake međumolekulske interakcije znanstvenicima su posebno zanimljive jer osim što su odgovorne za određena svojstva tvari, često pokazuju djelomičan kovalentni karakter. Takve su jake vodikove veze, jake halogenske veze i neke π -interakcije. Iste se mogu opisati kao multicentrične veze s obzirom da su takve interakcije popraćene donorsko-akceptorskim interakcijama te da može doći do prijenosa ili dijeljenja elektrona ili protona između molekula.^{1,7}

U ovom radu opisana je priroda multicentričnih interakcija, jakih međumolekulskih interakcija te su izdvojeni neki zanimljivi primjeri istih.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Kemijska veza i međumolekulske interakcije

Kemijska veza nastaje kada privlačna sila između dva atoma ili skupina atoma dovede do približavanja istih i njihove interakcije. Poznajemo kemijske veze koje nastaju zbog interakcije valentnih elektrona bliskih atoma, prilikom čega se stvaraju stabilne molekulske vrste. Takve kemijske veze su kovalentna i ionska veza. Kovalentna veza nastaje između dva atoma slične elektronegativnosti kada su dovoljno bliski i kada dijele elektronski par. Svaki atom u vezu "daje" po jedan svoj elektron iz vanjske ljuske. Ionska veza nastaje između atoma s većom razlikom elektronegativnosti (npr. između metala i nemetala). Atom manje elektronegativnosti donira jedan ili više svojih valentnih elektrona atomu veće elektronegativnosti. Na taj način atomi postignu stabilnu elektronsku konfiguraciju, postanu ioni koji blizinu održavaju zbog privlačenja suprotnih naboja i tako tvore ionski spoj. Iako se, prema ovome, kovalentna i ionska veza mogu različito definirati, sve veze među atomima su jednostavno kemijske veze, a prema karakteru mogu težiti više kovalentnoj ili više ionskoj vezi. Zapravo se tu radi o kontinuiranom prijelazu između kovalentne i ionske veze bez oštre granice, stoga je pravilnije neku vezu definirati kao kovalentnu s djelomičnim ionskim karakterom ili obratno.⁸ Kada govorimo o kristalnim tvarima, uz navedene, u ovu skupinu možemo svrstati i metalnu vezu, vezu između više atoma metala u kojoj se njihove vanjske ljuske tako preklapaju, da se elektroni kreću posvuda.⁹ Iako su ovakva objašnjenja kemijskih veza jako pojednostavljena, iz njih je uočljivo da kemijsku vezu čini interakcija elektronskih gustoća bliskih atoma.¹⁰

Osim „klasične“ kemijske veze, poput gore navedene kovalentne, poznajemo i međumolekulske interakcije koje su pretežno nevezne. To su interakcije koje objašnjavaju kontakte i komunikaciju između molekula. Pod utjecajem međumolekulskih sila dolazi do prepoznavanja molekulskih vrsta i njihovog privlačenja prilikom čega se formiraju međumolekulske interakcije, a njihova snaga odgovorna je za održavanje blizine funkcijskih skupina. Supramolekulska kemija grana je kemije koja se bavi proučavanjem takvih interakcija.⁵ Uz to, ona razvija metode kristalnog inženjerstva u svrhu dizajniranja i razvoja materijala specijaliziranih svojstava i funkcije. U takvom dizajnu važno je poznavanje načina

povezivanja molekula i njihovo predviđanje prema prirodi funkcijskih skupina unutar molekule.^{1-3,11,12}

Međumolekulske interakcije određene su svojstvima poput jačine, usmjerenosti i geometrije iz kojih proizlazi i njihova osnovna podjela na izotropne i anizotropne. Izotropne interakcije slabije su jakosti, nisu usmjerene i odgovorne su za gusto pakiranje molekula u kristalu. U takve međumolekulske interakcije ubajamo van der Waalsove interakcije i elektrostatske interakcije. S druge strane, anizotropne interakcije jače su od izotropnih, usmjerene i točno definiraju geometriju funkcijskih skupina koje ih čine. Ovu skupinu međumolekulskih interakcija čine vodikove i halogenske veze.¹⁻³

Osim navedene podjele međumolekulskih interakcija, iste se mogu razvrstati i specifično prema svojstvima, primjerice prema jačini. U tom slučaju možemo razlikovati slabe, srednje jake i jake međumolekulske interakcije. Najslabije od svih navedenih međumolekulskih interakcija su disperzijske interakcije, slijede ih elektrostatske interakcije, a najjače su uglavnom halogenska i vodikova veza.^{1-3,5,6,11-13} Halogenska i vodikova veza zapravo pokrivaju širok raspon energija, što znači da mogu biti i slabe, jakosti slične disperzijskim interakcijama, a mogu biti i jake kada po energiji više slične kovalentnim vezama.^{6,13} U tablici 1 dana je usporedba energija veznih i neveznih interakcija. U kristalnom inženjerstvu vodikova i halogenska veza često su dominantne međumolekulske interakcije.¹⁴

U supramolekulskoj kemiji pored spomenutih interakcija proučavanju se i druge interakcije zapažene između molekula koje grade kristalnu strukturu tvari. Od takvih, posljednjih desetljeća istraživane su π -interakcije između aromatskih prstenova ili između aromatskog prstena i ne-aromatskog partnera. Novija istraživanja pokazuju da su π -interakcije, posebice one s ne-aromatskim partnerom, katkad konkurencija vodikovim vezama, a da u simbiozi s njima grade stabilne kristalne strukture. Proučavanjem takvih interakcija otkrivaju se i neka nova i važna svojstva tvari, prema tome, prisutnost takvih interakcija ne smije biti zanemarena.¹⁵

Tablica 1. Usporedba energija veznih i neveznih interakcija¹⁴

Interakcija	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	Interakcija	$E/\text{kJ mol}^{-1}$
ionska veza	400 – 4000	halogenska veza	5 – 150
kovalentna veza	150 – 1100	dipol-dipol	5 – 25
metalna veza	75 – 1000	ion-inducirani dipol	3 – 15
ion-dipol	40 – 600	dipol-inducirani dipol	2 – 10
vodikova veza	5 – 200	disperzijske sile	0,05 – 40

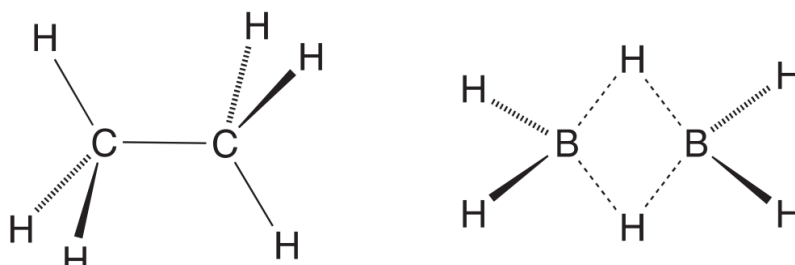
2.2. Multicentrična veza

Prema već spomenutom, kemijska veza nastaje uslijed interakcije elektronskih gustoća bliskih atoma. U kontekstu kovalentne veze, konkretnije, radi se o dijeljenju elektronskog para između atoma koji stupaju u vezu tako da svaki atom (centar) daje jedan svoj elektron u kemijsku vezu. Takva veza jest dvocentrična dvoelektronska veza; kraće se označava kao 2c-2e veza. Prilikom formiranja 2c-2e veze dolazi do preklapanja dviju atomskih orbitala susjednih atoma što rezultira stvaranjem vezne i protuvezne orbitale. Vezna orbitala je popunjena s dva elektrona, koja čine kemijsku vezu.¹⁶ Veze u ponekim spojevima se pak, zbog manjka valentnih elektrona, ne mogu opisati kao 2c-2e veze.

Postoje spojevi koji prema broju atoma nemaju dovoljno valentnih elektrona da bi se u njima formirao dovoljan broj opisivanih 2c-2e veza. Takvi spojevi često se nazivaju elektron-deficijentni spojevi. Prepoznatljivi su prema svojoj molekularnoj formuli s obzirom da u takvim spojevima n atoma povezuje manje od $2(n-1)$ elektrona (da bi se povezalo n atoma potrebno je najmanje $(n-1)$ dvocentričnih veza). U njima vezne elektrone dijele tri ili više atoma. Takve su veze multicentrične i reda su manjeg od jedan.^{16,17}

Veliku ulogu u opisivanju i razumijevanju povezivanja atoma u elektron-deficijentnim spojevima imala je molekula diborana, B_2H_6 . Na primjeru B_2H_6 objašnjava se najjednostavnija multicentrična veza, trocentrična dvoelektronska veza (3c-2e veza). Molekula diborana ima 12 valentnih elektrona iz dva atoma bora i šest atoma vodika. Valentni elektroni molekule diborana mogu tvoriti šest 2c-2e kemijskih veza, no kakva bi prema tome struktura molekule B_2H_6 bila? Slično, molekula etana (C_2H_6) ima 14 valentnih elektrona iz dva atoma ugljika i šest atoma vodika. Takva tvori sedam 2c-2e veza i zauzima strukturu

prikazanu na slici 1 (a). Uspoređujući te dvije molekule, molekula diborana nema dovoljan broj elektrona da zauzme strukturu poput molekule etana. Molekuli diborana pretpostavljena je struktura u kojoj dva atoma vodika premošćuju dva atoma bora (struktura na slici 1 (b)).^{16,17}



Slika 1. a) struktura etana, C₂H₆, b) struktura diborana, B₂H₆ (trocentrične veze B–H–B prikazane točkama)¹⁶

Povezivanje atoma u molekuli diborana proučavano je više od pola stoljeća različitim metodama. Konačno, infracrvena spektroskopija, difrakcija rendgenskog zračenja i elektronska difrakcija potvrdile su pretpostavljenu strukturu prema raspodjeli elektronske gustoće unutar molekule, udaljenostima između atoma i kutovima koje zatvaraju atomi. U molekuli diborana prisutne su dvije trocentrične dvoelektronske veze između dva atoma bora i premošćujućeg atoma vodika.¹⁷

Multicentrična veza prisutna je i u drugim spojevima, primjerice u višim borovim hidridima poput tetraborana, pentaborana i dekabborana, u polimerima metalnih alkila poput dimera trimetilaluminija, tetramera metilolitija, u polimerima metalnih hidrida (pr. aluminijev hidrid) te u borhidridima poput berilijeva i aluminijeva borhidrida.¹⁷ Trocentrična dvoelektronska veza najčešći je tip multicentrične veze. Prisutna je u spojevima s premošćujućim vodikovim atomima, kao u primjeru borana, u nezasićenim koordinacijskim spojevima prijelaznih metala s organskim ligandima ili u divodikovim spojevima.¹⁶

Najjednostavnija poznata vrsta koja posjeduje 3c-2e vezu jest [H₃]⁺, odnosno trivodikov kation. Trivodikov kation otkriven je i proučavan u svemiru. Do sada nije izoliran, no Ekanayake, Nairat, Kaderiya i suradnici proučavali su u svom laboratoriju reakcijske puteve nastajanja trivodikovog kationa iz organskih molekula unutar jakih laserskih polja.¹⁸ Ova neobična i zanimljiva vrsta proučavana je spektroskopskim metodama iz svemira. Molekula

trivodikovog kationa emitira infracrvene zrake na posebnim valnim duljinama zbog čega se relativno lako može detektirati. Specifičnost tih zraka jest u njihovoj snazi s kojom mogu prodrijeti do detektora na Zemlji. Struktura ovog kationa može biti i linearna i trokutasta, a pokazano je da u oba slučaja jedan vezni elektronski par pripada svim trima atomima što ukazuje da su vodikovi atomi u $[H_3]^+$ povezani tricentričnom dvoelektronskom vezom.^{16,19} Osim u takvim zanimljivim primjerima, multicentrična veza često je prisutna u katalizatorima i intermedijerima složenih reakcijskih puteva.²⁰ Prema tome jasno je da muticentrična veza ima veliku ulogu u stabilizaciji struktura te da doprinosi svojstvima tvari.

2.3. Jake međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije ponekad prema jačini slične ionskim i kovalentnim vezama. Takve jake međumolekulske interakcije stabiliziraju kristale i zaslužne su često za posebna svojstva tvari. U njih ubrajamo: jake vodikove veze, jake halogenske veze i neke π -interakcije.^{1,7}

Jake međumolekulske interakcije mogu se opisati kao multicentrične veze s obzirom da su takve interakcije popraćene donorsko-akceptorskim interakcijama te da može doći do prijenosa ili dijeljenja elektrona ili protona između molekula.

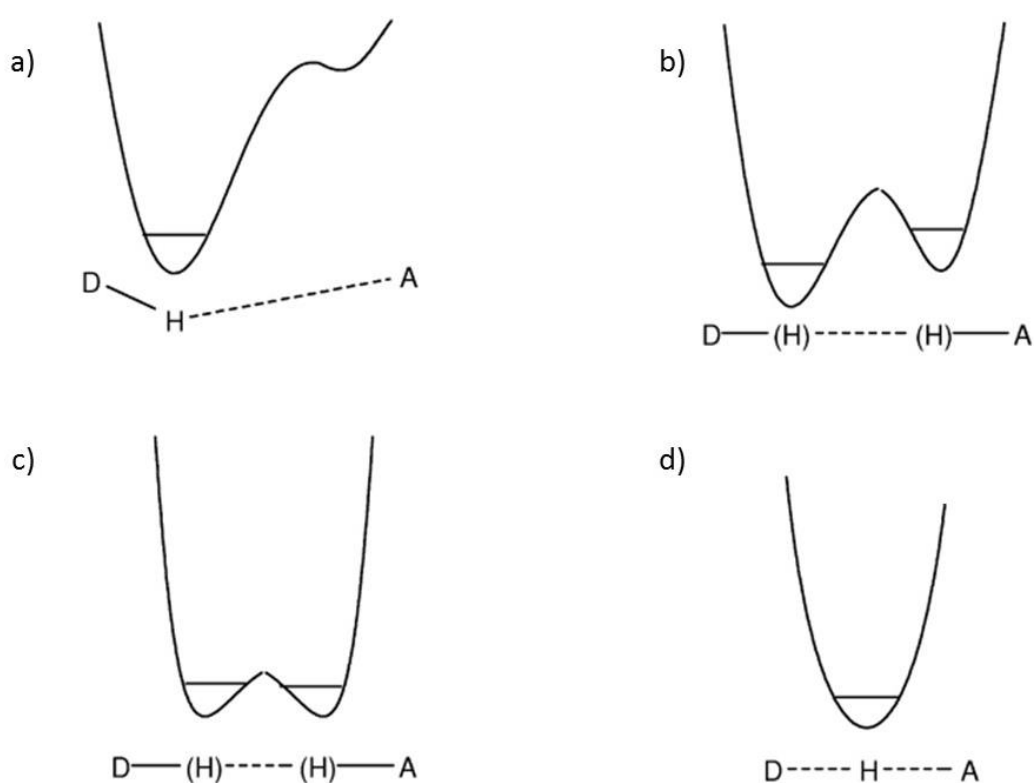
2.3.1. Vodikova veza

Vodikova veza, ističe Desiraju, glavni je ključ molekuskog prepoznavanja i najpouzdanija je usmjerena interakcija supramolekulskih struktura. Proučava se već čitavo stoljeće i još uvijek je predmet mnogih znanstvenih istraživanja. Od velikog je značaja u kristalnom inženjerstvu, ali i u mineralogiji, anorganskoj i organskoj kemiji, kao i u biokemiji, molekulskoj medicini i farmaciji s obzirom da ima važnu ulogu u biološkim procesima koji se svakodnevno u nama događaju.^{21,22} Postoji nekoliko definicija vodikove veze s obzirom na njenu složenost i varijabilnost. Općenite definicije uvjetuju postojanje veze i steričku prisutnost atoma vodika vezanog za drugi atom kod svih tipova vodikovih veza. Također mogu postojati i kao intramolekulske interakcije.²²

Vodikova veza ostvaruje se između kiselo-baznih funkcijskih skupina, Brønstedovih kiselina i baza. To je zapravo trocentrična četveroelektronska (3c-4e) interakcija koja uključuje dijeljenje protona između donora i akceptora, a shematski se prikazuje kao R–D–

$H\cdots A-R'$. Proton-donor (D) elektronegativni je atom poput fosfora, kisika, dušika, ugljika, sumpora i halogenih atoma, a proton-akceptor (A) nositelj je slobodnog elektronskog para koji je također elektronegativni atom ili π -veza višestruke veze.⁷

Par Gilli vodikovu vezu opisuje kao nukleofilnu supstituciju koja se odvija putem reakcije prijenosa protona od $D-H\cdots A$ preko prijelaznog stanja $D\cdots H\cdots A$ do $D\cdots H-A$. Definiraju je kao minimum, ili dva minimuma ovisno o jačini vodikove veze, na tom reakcijskom putu. Na slici 2 prikazani su različiti modeli vodikove veze ovisno o snazi interakcije.⁷



Slika 2. Modeli reakcijskog puta prijenosa protona koji predstavljaju različite vodikove veze⁷

Na slici 2 pod (a) prikazana je krivulja potencijala asimetrične vodikove veze. Krivulja ima dva minimuma i opisuje vodikovu vezu u kojoj je atom vodika jače vezan za donora. To je primjer „klasične“ vodikove veze u kojoj su donor i akceptor različiti atomi. Pod (b) prikazana je krivulja umjereno jake vodikove veze s dva minimuma i velikom energijskom barijerom između dva minimuma. Slika 2 pod (c) prikazuje krivulju potencijala jake vodikove

veze s niskom barijerom između dva minimuma; takva veza označava se kao LBHB vodikova veza odnosno „*Low-barrier hydrogen bond*“. Ovdje je atom vodika delokaliziran u prostoru između donora i akceptora u kojem se slobodno giba. Posljednji primjer, pod (d), daje krivulju potencijala vrlo jake vodikove veze gdje nema barijere između donora i akceptora. Atom vodika nalazi se u sredini između donora i akceptora.²³

Jačina vodikove veze može se izraziti energijom disocijacije E_{HB} ili entalpijom disocijacije ΔH_{dis} , a može se izraziti i geometrijskim parametrima poput udaljenosti između donora i akceptora, odnosno sume udaljenosti između donora i protona te akceptora i protona. Empirijski je dokazana povezanost energije i geometrije. Veza će biti jača što su donor i akceptor elektronegativniji, odnosno što im je veći afinitet prema protonu. Vodikove veze pokrivaju širok raspon energija.⁷ Prema Jeffreyjevoj klasifikaciji mogu se podijeliti u tri skupine, na slabe, umjerene i jake. Slabe će vodikove veze biti energije 1 – 4 kcal mol⁻¹, umjerene 4 – 15 kcal mol⁻¹, dok će jake biti energije 15 – 45 kcal mol⁻¹.²⁴ Unutar takvog širokog raspona energija, priroda veze nije konstantna i uključuje elektrostatski, kovalentni ili disperzijski doprinos. U tablici 2 dana je gruba podjela vodikovih veza prema jačini, no važno je naglasiti da između navedenih kategorija nema prirodne granice te da se takva podjela ne treba prihvaćati kruto. Povezanost energije i geometrije može se opisati pomoću dvije krajnosti. Slabe vodikove veze su ujedno i duže, asimetrične u kojima se proton ne nalazi u sredini veze i u kojima atomi zatvaraju nekakav kut (savijene su) i pretežno su elektrostatske prirode. S druge strane, jake i vrlo jake vodikove veze su kratke, simetrične s protonom u sredini veze, linearne i kovalentnog karaktera, te se opisuju kao 3c-4e veze.²²

Tablica 2. Podjela i karakteristike vodikovih veza $X-H\cdots A$ s obzirom na jačinu²²

	Jaka vodikova veza	Umjereno jaka vodikova veza	Slaba vodikova veza
priroda interakcije	kovalentna	uglavnom elektrostatska	elektrostatska/ disperzijska
duljina veze $X\cdots A$ / Å	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	>3,2
produljenje veze $X-H$	0,08 – 0,025	0,02 – 0,08	<0,02
duljina veze $H\cdots A$ / Å	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	>2,2
kut veze / °	170 – 180	>130	>90
energija veze / kcal mol⁻¹	15 – 40	4 – 15	<4

Steiner u svom radu „Vodikova veza u čvrstom stanju“ („*The Hydrogen Bond in the Solid State*“) daje opis interakcije i njenih karakteristika te predstavlja cijelu paletu vodikovih veza. Uspoređuje vodikovu vezu s ostalim interakcijama i naglašava već spomenutu raznolikost prirode vodikove veze. U skupini jačih vodikovih veza mogu se izdvojiti tri podskupine prema karakteru, odnosno sličnosti s kovalentnom vezom, ionskom vezom i interakcijama s elektrostatskim doprinosom. Vodikove veze s dominantnim kovalentnim karakterom često se nazivaju simetrične vodikove veze, $X-H-X$, u kojima dva kemijski identična atoma X podjednako dijele atom vodika. Ovdje nema razlike između akceptora i donora te se ne može odrediti s kojim je atomom X atom vodika kovalentno povezan. Umjesto toga, vodikov atom ostvaruje dvije kovalentne veze reda 0,5; odnosno ukupna interakcija svih triju atoma jest trocentrična četveroelektronska veza.²² Energijski dijagram koji opisuje gibanje protona unutar takve interakcije može se opisati potencijalnom krivuljom s jednim minimumom kao što je spomenuto ranije (slika 2). Primjeri ovakve vodikove veze najčešće su prisutni u kristalnim strukturama, a prepoznatljive su prema neobično kratkoj udaljenosti između dva donorska atoma. Za razliku od tipične asimetrične vodikove veze poput $R-O-H\cdots O-R'$ u kojoj je udaljenost $O\cdots O$ između 2,7 i 3,0 Å, udaljenost $O\cdots O$ u simetričnoj $O\cdots H\cdots O$ vodikovoj vezi manja je od 2,5 Å i ovakve veze opisuju se kao vrlo jake vodikove veze. Ovisno o donoru i akceptoru, energijski dijagram jake vodikove veze može se prikazati potencijalom s dva simetrična minimuma, prema primjeru LBHB vodikove veze prikazanoj ranije na slici 2.^{25,26}

U vodikovoj vezi koja teži ionskoj interakciji protagonisti nose parcijalni naboj zbog čega energetikom dominira Coulombova interakcija između centara naboja. Unatoč tome, ukupna interakcija je usmjerena, a atom vodika više naginje ka akceptoru. Što je veći naboj donora i akceptora, to je interakcija više ionske prirode. Važan primjer ovakve interakcije su mostovi („*salt bridges*“) između primarnih amino skupina i karboksilatnih skupina u biološkim sustavima, $N^+-H\cdots O^-$.²²

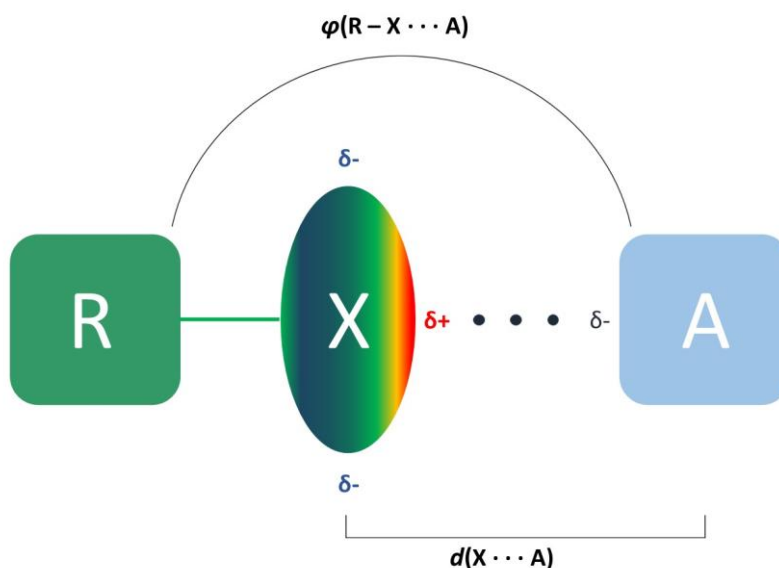
Pored gore navedenih jakih vodikovih veza, poznate su i one koje su zapravo između vodikove veze i kation- π interakcije. U kation- π interakcijama, primjerice kationa K^+ i fenilnog prstena, pozitivni kation privlači negativni naboj π -sustava što je elektrostatska interakcija monopol-kvadrupol i njezina energija je $-19,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. U vodikovoj vezi $X^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots Ph$ radi se o dipol-kvadrupol interakciji. Kada je donor vodikove veze manje polaran, interakcija je slaba. No, ukoliko su donori nabijene vrste poput NH_4^+ energija veze poprima prirodu kation- π interakcije (u slučaju donora NH_4^+ energija vodikove veze je $-19,3 \text{ kcal mol}^{-1}$).²²

S obzirom da uključuju atom vodika i da se prijenos protona događa jako brzo, vodikova veza i pojava prijenosa protona mogu se proučavati samo određenim metodama poput rentgenske i neutronske difrakcije²⁷ pri različitim temperaturama i naprednim spektroskopskim metodama (npr. femtosekundni laserski UV/vis ili IR/raman).^{22,28} Vrlo jake vodikove veze najprije su istraživane spektroskopskim metodama u otopini. Važan zaključak tih istraživanja jest da jake vodikove veze u otopini nastaju samo kada su pKa vrijednosti partnera podudarne. Ukoliko se pKa vrijednosti jako razlikuju, nastat će vodikova veza ionske prirode ili srednje jaka vodikova veza. Za analizu vodikove veze nužno je kombinirati više metoda. Elektronsku strukturu tvari u krutom stanju moguće je odrediti rendgenskom difrakcijom visoke rezolucije dok je položaj jezgre moguće odrediti neutronsom difrakcijom. Iako se rezultati metoda razlikuju, one su međusobno komplementarne i zajedno daju korisne informacije.²²

2.3.2. Halogenska veza

Halogenska veza je poput vodikove veze dominirajuća međumolekulska interakcija u supramolekularnoj kemiji i kristalnom inženjerstvu, a pokazalo se, također, da ima veliku ulogu u mnogim biološkim sustavima. Iako je ova interakcija poznata još od sredine 20. stoljeća, interes za halogensku vezu porastao je tijekom 1990-ih godina i još uvijek se aktivno istražuje.^{1,29} S obzirom da spadaju u istu skupinu međumolekulskih interakcija, halogenska veza dijeli mnoge sličnosti s vodikovom vezom, od definicije do svojstava.

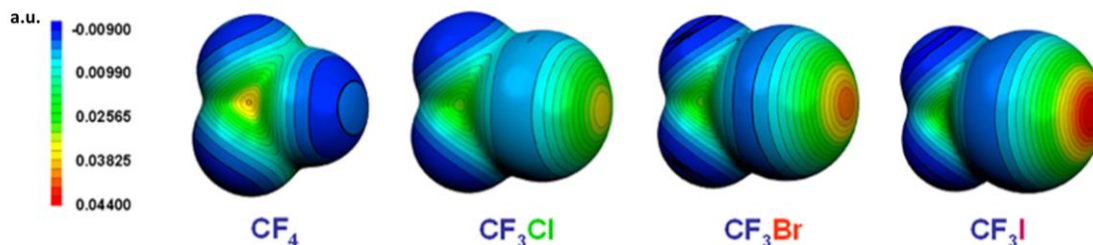
Halogenska veza je veoma usmjerena i dominantno elektrostatska nekovalentna međumolekulska interakcija. Shematski se halogenska veza prikazuje slično kao i vodikova, kao $R-X \cdots A$, gdje je $R-X$ molekula donora, a A molekula akceptora (slika 3). Radi se o privlačnoj interakciji između pozitivnog dijela atoma halogena molekule donora i dijela molekule akceptora veće elektronske gustoće.^{30,31} U molekuli donora halogenske veze atom halogena nalazi se u okruženju elektron-odvlačećih skupina. Po prirodi elemenata, halogeni atomi su polarizabilni zbog čega pod utjecajem ostatka molekule donora dolazi do anizotropne raspodjele njihove elektronske gustoće.³² U produžetku kovalentne veze atoma halogena s ostatkom molekule donora, formira se „ σ -šupljina“ koja predstavlja osiromašeni dio donorskog atoma.³³ Akceptori halogenske veze su elektron donori. Slično kao akceptori vodikove veze, to su atomi poput dušika, kisika, sumpora, selenija, fosfora, drugih halogenih atoma, ali i dijelovi molekule s višestrukim kovalentnim vezama, π -sustavi ili ioni.³⁴ Najnovija istraživanja uz navedene atome u skupinu akceptora halogenske veze dodaju i atome poput arsena i antimona.³⁵ Zbog anizotropne raspodjele elektronske gustoće donorskog atoma, halogenska veza nastaje u produžetku „ σ -šupljine“ i kovalentne veze halogena s ostatkom molekule.³³



Slika 3. Shematski prikaz halogenske veze, $R-X \cdots A$; $R-X$ jest molekula donora, X je bilo koji atom halogena, a A predstavlja nukleofilni dio molekule akceptora

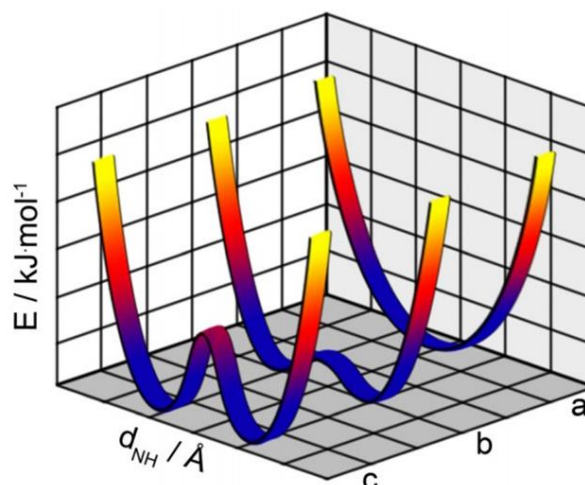
S obzirom na prirodu halogenske veze i uvjete nastajanja, takva interakcija obilježena je usmjerenošću i geometrijom. Parametri kojima se opisuje halogenska veza su duljina veze, koja se mjeri kao udaljenost između donora i akceptora, i kut veze kojeg zatvaraju atom kovalentno vezan za atom donora, halogeni atom donora i akceptor. Jačina halogenske veze može se procijeniti prema tim parametrima. Duljina halogenske veze kraća je od sume van de Waalsovih radijusa donora i akceptora, dok kut kojeg zatvaraju atomi koji sudjeluju u vezi može biti od 150° do 180° .³⁴ Kao u slučaju prethodno opisane vodikove veze, priroda halogenske veze ovisna je o geometriji i ona također pokriva širok raspon energija veze, od 10 kJ mol^{-1} do 150 kJ mol^{-1} . Unutar tog raspona halogenska veza je slaba, umjereno jaka ili vrlo jaka i može imati elektrostatski, disperzijski pa i kovalentni karakter. Povezujući energiju veze s uočenom geometrijom, mnogi su znanstvenici zaključili da su slabije halogenske veze dulje te da u njima atomi zatvaraju kut koji više odstupa od 180° , dok su jake halogenske veze kratke i linearnije.^{2,29} Pored toga, zaključili su da jačina halogenske veze ovisi o donorima i akceptorima koji stupaju u vezu. Ukoliko se pogleda raspodjela elektronske gustoće u molekulama jednostavnih donora halogenske veze na slici 4, primjećuje se razlika u veličini „ σ -šupljine“ između različitih atoma halogena u sličnim molekulama donora. Veća je „ σ -šupljina“ što je atom halogena polarizabilniji, a pokazalo se da takvi atomi molekule donora

čine boljim donorom. Osim toga, izbor funkcijskih skupina koje odvlače elektronsku gustoću s atoma halogena određuju veličinu „ σ -šupljine“. ^{36,37} Uz odabir donora, važan je i odabir akceptora čija svojstva i bazičnost također utječu na jačinu halogenske veze. ³⁸



Slika 4. Raspodjela elektrostatskog potencijala u molekulama CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br i CF_3I ³⁶

Hakkert i Erdélyi opisali su spojeve čije su komponente povezane kratkim i jakim halogenskim vezama na nekoliko načina prema istraživanjima provedenim na spojevima s dušikovim donorima. Zamislili su ih kao: 1) koordinacijske komplekse halonijevog kationa (X^+) sa šest valentnih elektrona i dvije Lewisove baze ($\text{N}:\text{X}^+:\text{N}$), 2) hipervalentne vrste u kojima je oktet proširen na deset elektrona ($\text{N}^+-\text{X}^--\text{N}^+$) ili 3) trocentrične četveroelektronske komplekse u kojima je naboj raspoređen preko cijelog sustava, $[\text{N}\cdots\text{X}\cdots\text{N}]^+$ gdje naglašavaju prijenos naboja i kovalentni karakter interakcije. U sva tri slučaja zamislili su simetričnu raspodjelu naboja unutar sustava. Atom halogena se u tom slučaju nalazi u sredini između dva donora, na jednakoj udaljenosti od oba i privučen s obje strane jednako. Gibanje atoma halogena unutar takve interakcije opisuje se krivuljom potencijala s jednim minimumom i takve su halogenske veze najjače. Na slici 5 prikazane su krivulje potencijalne energije gibanja atoma halogena u sustavima slabe, srednje jake i jake halogenske veze, slične onima kojima se opisuje gibanje protona unutar vodikovih veza. ³⁹



Slika 5. Krivulje potencijalne energije gibanja atoma halogena unutar a) jake, b) srednje jake i c) slabe halogenske veze³⁹

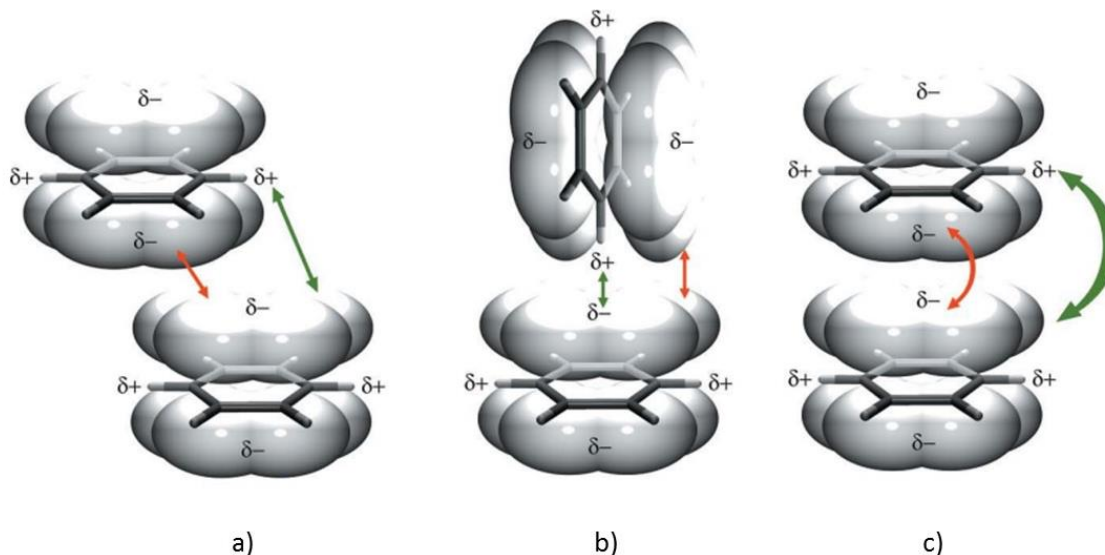
Pored svih mogućih akceptora halogenske veze, atom dušika nameće se kao najbolji akceptor u simetričnim halogenskim vezama s halonijevim ionom, X^+ . U spojevima poput kompleksa kationa bis(piridin)joda sa tetrafluorboratom, perkloratom, heksafluorfosfatom, heksafluorantimonatom, tosilatom, nitratom ili trifluoracetatom udaljenosti $I^+ \cdots N$ su oko 2,25 Å, a udaljenosti $Br^+ \cdots N$ su 2.12 Å. Iako atomi kisika, sumpora i telurija mogu biti akceptori halogenske veze, isti vode do veće udaljenosti $X \cdots A$ i slabije interakcije.⁴⁰

2.3.3. π -interakcije

Osim dominantnih međumolekulskih interakcija opisanih ranije, koje objašnjavaju usmjerenu interakciju između određenih atoma funkcijskih skupina, poznate su i interakcije koje nisu lokalizirane i koje uključuju cijeli sustav atoma i elektronskog oblaka oko njih. Takve su interakcije česte između aromatskih prstenova organskih sustava. Nazivaju π -interakcijama (ili na engleskom π -stacking) u skladu s π -vezama u aromatskim sustavima. Ipak, novija istraživanja u istu skupinu dodaju interakcije između nearomatskih π -sustava. π -interakcije svrstavaju se uglavnom u skupinu slabih međumolekulskih interakcija energije manje od 1 kcal mol⁻¹, no pokazalo se da u slučaju nearomatskih sustava energija veze doseže i 15 kcal mol⁻¹ te da mogu kompetirati jakim međumolekulskim interakcijama, poput vodikove i halogenske veze.⁴² Poput ostalih međumolekulskih interakcija imaju važnu ulogu u kristalnom inženjerstvu funkcionalnih materijala (dizajniranju katalizatora, lijekova, specijaliziranih organskih materijala) i u biološkim sustavima (prisutne su u strukturi dvostruke uzvojnice DNA).^{15,42,43}

Najraniji model π -interakcija postavili su Hunter i Sanders 1990. godine. Utemeljili su ga na rezultatima svojih istraživanja interakcija između molekula porfirina. Prema njima, svaki atom aromatskog prstena može se smatrati lokalnim kvadrupolom s pozitivno nabijenom jezgrom i parom negativnih naboja koji se nalaze na udaljenosti d iznad i ispod ravnine molekule. Stoga, π -interakcija nastaje kada privlačna sila između svih π -elektrona i σ -okvira nadvlada odbojnu silu između π -elektronskih oblaka, odnosno kada je σ - π privlačenje jače od π - π odbijanja.^{42,43} Predstavljena su tri modela slaganja aromatskih prstenova; paralelni i smaknuti, „T“ oblik i slaganje „licem u lice“. Sva tri modela prikazana su na slici 6 Modeli pod (a) i (b) energijski su povoljni. Slaganje „licem u lice“, prikazano pod (c), energijski je nepovoljno s obzirom na jako odbijanje π -elektronskih oblaka. Daljnjim istraživanjem ovih interakcija, model je pojednostavljen na interakciju „ π -elektronskih sustava“ Također, istaknuo se utjecaj supstituenata na elektronsku gustoću aromatskih prstenova pa tako i na jačinu π -interakcija. Primjerice, elektron-odvlačeći supstituenti, poput –CN ili –NO₂, efektom rezonancije djeluju na π -elektronsku gustoću smanjujući π - π odbijanja zbog čega se pojačavaju π -interakcije. Suprotno tome, elektron-donirajući supstituenti smanjuju π -interakcije između aromatskih prstenova.^{43,44} Isti utjecaj supstituenata na interakcije prstenova može opažen je i kod nearomatskih sustava poput kinona i semikinona. Osim navedenih sustava, π -interakcije mogu tvoriti aromatski sustavi s nearomatskim partnerom poput skupine

XH, iona ili slobodnog para te sustavi poput metal-kelatnih prstenovova ili tetracijanoetilena.¹⁵



Slika 6. Kvadrupolni model slaganja aromatskih prstenova prema Hunteru i Sandersu¹⁵

π -interakcije grubo se mogu podijeliti u tri skupine, slabe, one srednje jakosti i jake interakcije. Interakcije između potpuno delokaliziranih π -sustava (aromatskih sustava) najslabije su π -interakcije. S druge strane, privlačne interakcije između prstenova čiji π -elektroni su slabo ili nisu delokalizirani (poput kinona) jače su π -interakcije. Najjače π -interakcije javljaju se između planarnih radikala. Tako se raspon energija i u ovoj skupini međumolekulskih interakcija proteže od slabih privlačenja, uglavnom disperzijske prirode, do nelokaliziranih dvoelektronskih multicentričnih veza (mc-2e veza) kovalentne prirode. Prema tome, π -interakcije su usporedive s vodikovim i halogenskim vezama čime se naglašava njihova uloga u supramolekulskoj kemiji. Ključna razlika između navedenih interakcija jest u tome što su vodikova i halogenska veza lokalizirane interakcije dok π -interakcije nisu.⁴¹

Ova skupina međumolekulskih interakcija detaljno je istraživana proteklih desetljeća. Najveću pozornost znanstvenika privukle su jake π -interakcije s obzirom na njihov kovalentni karakter i doprinos u stabilizaciji struktura. Jake π -interakcije istraživane su unutar sustava planarnih organskih neutralnih i nabijenih radikala. Kvantno-mehanička istraživanja pokazala su da interakcije između bliskih dimera radikala (diradikala) imaju znatan kovalentni karakter,

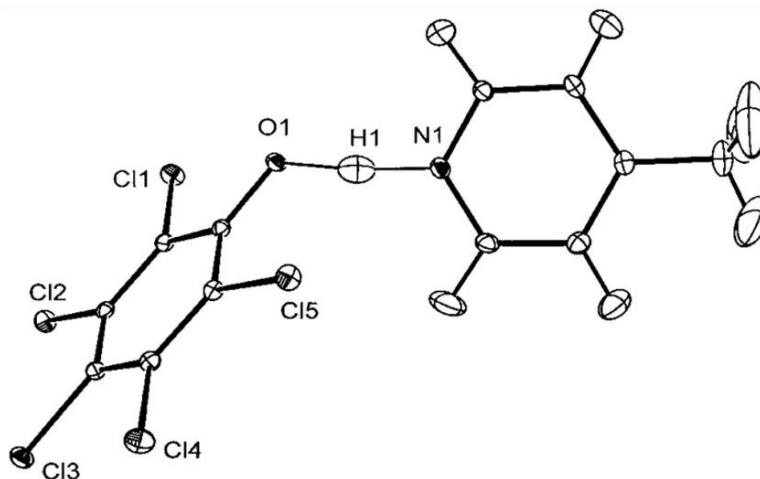
da su neobično kratke, te da imaju raspon energija od -8 do -20 kcal mol⁻¹.⁴⁵ Ovakve jake π -interakcije nazvane su „palačinka vezama“ (engl. *pancake bonding*). Palačinka veza u dimerima radikala jest multicentrična veza dvoelektronska (mc-2e). Do multicentrične veze dolazi preklapanjem pojedinačno zauzetih SOMO orbitala radikala (engl. *Single-Occupied Molecular Orbital*). Slobodni elektron radikala sparuju se u multicentričnoj orbitali što doprinosi stabilizaciji interakcije.⁴⁶

Poznata su dva načina slaganja radikala: u stupce dimera bliskih radikala u kojima se izmjenjuju kratka (<3,2 Å) i duga (>3,5 Å) udaljenost između ravnina prstenova i stupce ekvidistantnih prstena radikala s udaljenostima između ravnina prstenova oko 3,3 Å.⁴⁵ Posebnost takvih stupaca je što omogućavaju međumolekulske puteve za prijenos elektrona.⁴⁶ Stupci ekvidistantnih prstenova radikala pokazuju magnetska svojstva i svojstva poluvodljivosti. Koristeći jake π -interakcije, s obzirom na navedena svojstva, kristalnim inženjerstvom moguće je dizajnirati relativno stabilne sustave s relativno visoke vodljivosti (do oko 10⁻² S cm⁻¹) kao i sustave koji pokazuju feromagnetičnost pri niskim temperaturama.⁴⁵

2.4. Primjeri zanimljivih jakih međumolekulskih interakcija i multicentričnih veza

2.4.1. Jaka vodikova veza

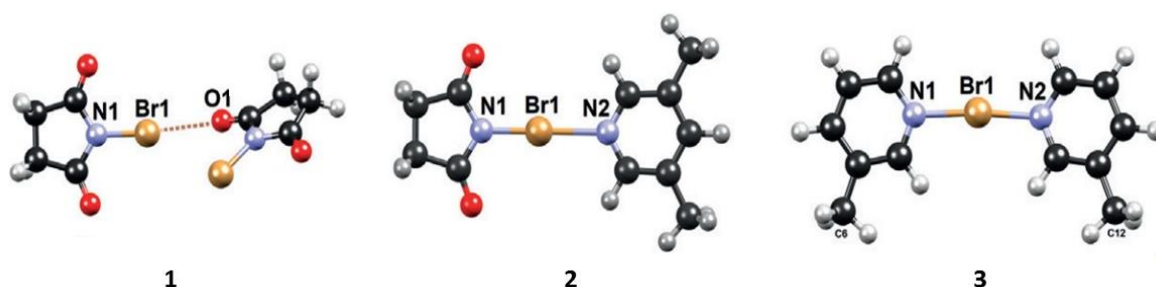
Jaka, simetrična homonuklearna vodikova veza, $X-H-X$, nije toliko rijetka i postoje mnogi primjeri takve veze koji su uočeni i proučavani neutronsom difrakcijom. S druge strane, primjeri heteronuklearne jake vodikove veze (npr. $O-H-N$) u kojoj se atom vodika nalazi gotovo na sredini između atoma O i N, rjeđe su pojave. Kadkad ih je teško uočiti s obzirom da je njihova simetrija temperaturno ovisna jer se radi o reakciji prijenosa protona između O i N. Spektroskopska mjerenja i difrakcija rendgenskog zračenja mogu samo predvidjeti postojanje takve veze. Steiner, Majerz i Wilson po prvi puta su proučavali heteronuklearnu jaku vodikovu vezu neutronsom difrakcijom u sustavima adukata pentaklorfenola s piridinskim bazama. Najkraću vodikovu vezu uočili su u aduktu pentaklorfenola i 4-metilpiridina pri temperaturi od 100 K (slika 7). Atom vodika bio je u sredini između O i N, a opažena udaljenost $O \cdots N$ bila je 2,51 Å.^{22,48} Nakon njih i ostali znanstvenici uspješno su neutronsom difrakcijom detektirali simetričnu vodikovu vezu $O-H-N$ (Cowan *et al.*).⁴⁹



Slika 7. Prikaz prvog primjera heteronuklearne simetrične vodikove veze, $O-H-N$, u aduktu pentaklorfenola i 4-metilpiridina uočenu neutronsom difrakcijom pri 100 K⁴⁸

2.4.2. Jaka halogenska veza

Među najjačim halogenskim vezama su one u kojima je atom joda kao dio donora, a atom dušika acceptor. Osim N–I···N, kovalentni karakter pokazuju i halogenske interakcije u kojima je prisutan atom broma. Erakovic, Cinčić, Stilinović i Molčanov proučavali su prirodu halogenske veze N–Br···N u kokristalu *N*-bromsukcinimida i 3,5-dimetilpiridina određivanjem elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom. Za usporedbu proučavali su halogensku vezu N–Br···O u kristalima *N*-bromsukcinimida i kovalentnu vezu u soli bis(3-metilpiridin)bromonijeva kationa i perklorata. Na slici 8 prikazani su proučavani sustavi.⁵⁰



Slika 8. Prikaz molekulske strukture **1** *N*-bromsukcinimida, **2** kokristala *N*-bromsukcinimida i 3,5-dimetilpiridina i **3** soli bis(3-metilpiridin)bromonijeva kationa i perklorata⁵⁰

U kokristalu *N*-bromsukcinimida i 3,5-dimetilpiridina kovalentna veza atoma broma s ostatkom molekule donora produžila se za 0.0954 Å, a molekula akceptora atomu broma približila se na 2.3194 Å što je za čak 1.08 Å kraće od sume van der Waalsovih radijusa i gotovo 1 Å kraće nego prosječna udaljenost Br···N u halogenskoj vezi. Kut kojeg zatvaraju atomi koji sudjeluju u halogenskoj vezi je 179,8°, što čini ispitivanu halogensku vezu gotovo linearnom. Nadalje, elektronska gustoća oko veze Br···N upućuje na znatan kovalentni karakter (0,38 Å⁻³). U tablici 3 dana je usporedba rezultata dobivenih istraživanjem kokristala *N*-bromsukcinimida i 3,5-dimetilpiridina, *N*-bromsukcinimida i soli bis(3-metilpiridin)bromonijeva kationa i perklorata.⁵⁰

Tablica 3. Usporedba duljine veza i elektronskih gustoća uspoređivanih interakcija u **1** kristalima *N*-bromsukcinimida, **2** kokristalu *N*-bromsukcinimida i 3,5-dimetilpiridina i **3** soli bis(3-metilpiridin)bromonijeva kationa i perklorata⁵⁰

Veza	Duljina veze / Å	Elektronska gustoća / [(e Å ⁻³)ρ _{ep}]
1		
N1–Br	1,8360(12)	1,118
Br···O1	2,7575(11)	0,135
2		
N1–Br	1,9314(4)	0,908
Br···N2	2,3194(4)	0,379
3		
N1–Br	2,084(4)	0,722
N2–Br	2,105(4)	0,658

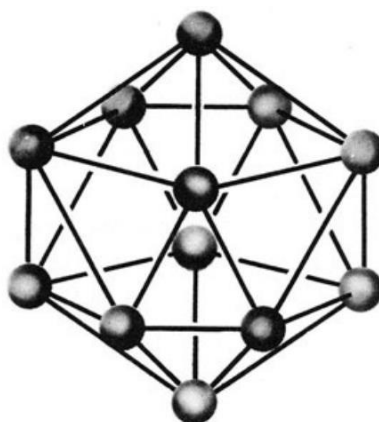
2.4.3. Zundelov kation

Zanimljiv primjer jake multicentrične veze O–H–O prisutan je u Zundelovom kationu, (H₅O₂)⁺. Zundelov kation dugo se smatrao prijelaznim stanjem oblika H₂O···H⁺···OH₂ u kojem su prisutne dvije vodikove veze sa središnjim protonom. Međutim, istraživanja su dokazala da je Zundelov kation stabilna vrsta. Također pokazano je da je udaljenost O···O između 2,40 i 2,45 Å što takvu interakciju stavlja između jake vodikove veze i slabe kovalentne veze. Molčanov i suradnici objasnili su prirodu veza u Zundelovom kationu koristeći određivanje elektronske gustoće, rendgensku difrakciju pri različitim temperaturama, NMR spektroskopiju u čvrstom stanju, IR spektroskopiju i *ab initio* računalne metode. Prema dobivenim rezultatima zaključili su da središnji proton stvara dvije slabe kovalentne veze, zapravo trocentrične dvoelektronske veze, s atomima kisika koje su za red veličine jače od uobičajene vodikove veze između atoma molekula vode.⁵¹

2.4.4. Borani

Kemija bora, borovih hidrida i njihovih derivata veoma je kompleksna. Poznato je da bor može tvoriti i linearne i prstenaste sustave različite složenosti, da koordinacija bora u spojevima varira od 2 do 8 i da može tvoriti kaveze s 4 do čak 20 vrhova. Pored toga, poput ugljika, može tvoriti samopovezujuće složene molekulske mreže. Prethodno su spomenuti i spojevi bora s multicentričnom vezom poput raznih borovih hidrida od kojih je najjednostavniji diboran.

Pored svih zanimljivih spojeva bora i borovih hidrida s 3c-2e vezom, poznati su i spojevi bora koji na prvi pogled ne djeluju kao elektron-deficijentni, a čija molekulska struktura to ipak potvrđuje. Takvi su anioni borana, $[B_m H_m]^{2-}$ i izoelektronski karborani, $B_{m-2} C_2 H_m$. Ovi spojevi imaju i više elektrona od potrebnog da bi svaki atom bio povezan s barem jednim atomom, odnosno za $2m$ atoma imaju $2(2m+1)$ valentnih elektrona koja ih povezuju. Isti grade kaveze od poliedara koordiniranih borovih atoma koji su povezani dvocentričnim vezama. Struktura jedne takve vrste, aniona $[B_{12} H_{12}]^{2-}$, bez terminalnih atoma vodika, prikazana je na slici 9.¹⁵



Slika 9. Prikaz strukture ikozaedra $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ bez prikazanih terminalnih atoma vodika¹⁵

§ 3. ZAKLJUČAK

Međumolekulske interakcije općenito su od velike važnosti u supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu s obzirom da su odgovorne za specifična svojstva tvari. Jake međumolekulske interakcije posebne su jer pomiču „granice“ kemijske veze s obzirom da njihova priroda može biti raznolika, od slabih disperzijskih sila pa do kovalentne veze.

Značajan kovalentni karakter pokazuju jake vodikove veze, jake halogenske veze i multicentrične veze između planarnih organskih radikala (poznate i kao *palačinka-veze*, od engl. *pancake bonding*). U jakim vodikovim i jakim halogenskim vezama atom vodika, odnosno atom halogena, smješten je gotovo na sredini između dva donora. Ovakve interakcije opisuju se kao simetrične vodikove odnosno halogenske veze. Najjače takve interakcije su one u kojima su dva donorska atoma kemijski identična, primjerice atomi kisika ili atomi dušika. π -interakcije nastaju kada privlačna sila između svih π -elektrona i σ -okvira nadvlada odbojnu silu između π elektronskih oblaka. Najjače π -interakcije su *palačinka-veze* koje nastaju između organskih radikala.

Jake vodikove i jake halogenske veze opisuju se kao trocentrične četveroelektronske veze u kojima je elektronska gustoća raspoređena duž cijele interakcije. *Palačinka-veze* opisuju se kao multicentrične dvoelektronske veze. Dimeri radikala koji tvore palačinka vezu mogu se slagati u stupce koji omogućavaju puteve za prijenos elektrona. Takvi stupci pokazuju magnetska svojstva i svojstva poluvodljivosti.

Uloga π -interakcija u supramolekulskoj kemiji usporediva je s ulogom vodikovih i halogenskih veza. Ključna razlika između navedenih interakcija jest u tome što su vodikova i halogenska veza lokalizirane na atome koji sudjeluju u vezi interakcije dok π -interakcije nisu.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Nature*, **412** (2001) 397–400.
2. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Cambridge University, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex
3. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995
4. P. Gilli, G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
5. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **31** (1995) 2311–2321.
6. A) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407., B) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573., C) G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011), 896–898.
7. P. Gilli, G. Gilli, *Journal of Molecular Structure* **972** (2010) 2–10
8. <http://eskola.chem.pmf.hr/odgovori/odgovor018.htm> (18.03.2021.)
9. <https://www.thoughtco.com/metallic-bond-definition-properties-and-examples-4117948> (18.03.2021.)
10. A. J. Proud, B. J. H. Sheppard, J. K. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 1, 219–228.
11. J. M. Lehn, *Science* **227** (1985) 849–856.
12. C. B. Aakeröy, *Acta Cryst. B*, **53** (1997) 569–586.
13. A) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127., B) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001), C) A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc Chem Res.* **47** (2014) 2514–2524.
14. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 8th ed. McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2018.
15. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *IUCrJ*, **6** (2019) 156–166.
16. G. Parkin, *J. Chem. Educ.*, **96** (2019) 11, 2467–2475.
17. K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, 1 st ed, T. C. Waddington, University of Durham, Great Britain 1971
18. N. Ekanayake *et al.*, *Scientific Reports volume 7*, Article number: 4703 (2017)

19. <https://cen.acs.org/physical-chemistry/astrochemistry/Trihydrogen-important-ion-ve-never/97/i23> (02.04.2021.)
20. E. Nieto-Sepulveda, A. D. Bage, L. A. Evans, T. A. Hunt, A. G. Leach, S. P. Thomas, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 18600–18611.
21. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
22. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48–76.
23. C. L. Perrin, J. B. Nielson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997) 511–44.
24. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
25. C. L. Perrin, *Accounts of Chemical Research*, **43** (2010) 12 1550–1557
26. N. Biliškov, B. Kojić-Prodić, G. Mali, K. Molčanov, J. Stare, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 3154–3166.
27. T. Steiner, W. Saenger, *Acta Cryst.* (1994) **B50**, 348–357.
28. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Ø. Madsen, B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 3898–3901.
29. S. B. Hakkert, M. Erdélyi, *J. Phys. Org. Chem.* 2014...
30. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711–1713.
31. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorski rad, Prirodoslovnomatematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
32. P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **7** (2001).
33. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
34. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
35. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Nat. Commun.* **10** (2019) 61.
36. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
37. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, **23** (2017) 5244–5257.
38. A) D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753. B) N. Rajesh Goud, O. Bolton, E. C. Burgess, A. J. Matzger, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 1765–1771.

-
39. S. B. Hakkert, M. Erdélyi, *J. Phys. Org. Chem.*, **28** (2014) 226–233.
40. R. Puttreddy, O. Jurček, S. Bhowmik, T. Mäkelä, K. Rissanen, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 2338–2341.
41. K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić, *Crystal Growth & Design* **19** (10) (2019) 5967–5980.
42. A. J. Neel, M. J. Hilton, M. S. Sigman, and F. D. Toste, *Nature* (2017).
43. S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 6133–6147.
44. C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, *Urch, J. Chem. Soc.* **2** (2001) 651–669.
45. K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić, *Crystal Growth & Design*, **19** (10) (2019) 5967–5980.
46. M. Kertesz, *Chem. - A Eur. J.*, **25** (2019) 400–416.
47. H. Küppers, F. Takusagawa, T. F. Hoetzle, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5636.
48. T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) No. 14
49. J. A. Cowan, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, S. M.-F Lo, I. D. Williams, *Acta Cryst.* (2005) **B61** 724–730.
50. M. Eraković, D. Cinčić, K. Molčanov, V. Stilinović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 15702–15706.
51. A) K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Ø. Madsen, B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 3898., B) G. Zundel and H. Metzger, *Z. Phys. Chem.*, **58** (1968) 225–254.