



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lidija Posavec

**STRATEGIJE U KRISTALNOM
INŽENJERSTVU VIŠEKOMPONENTNIH
METALOORGANSKIH KRUTINA
POVEZANIH HALOGENSKIM VEZAMA**

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij

Anorganska i strukturna kemija

Izrađeno prema radu: V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D.
Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063–3083.

Zagreb, 2022. godina.

Sadržaj

§ 1. UVOD	1
1.1. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu	1
1.1.1. <i>Halogenska veza</i>	<i>1</i>
1.1.2. <i>Kokristali, ionski kokristali i soli</i>	<i>4</i>
§ 2. STRATEGIJE U KRISTALNOM INŽENJERSTVU VIŠEKOMPONENTNIH METALOORGANSKIH KRUTINA.....	5
2.1. Pregled osnovnih strategija.....	6
2.2. Metaloorganske soli	8
2.3. Metaloorganski kokristali.....	10
2.4. Metaloorganski ionski kokristali	13
§ 3. ZAKLJUČAK.....	15
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XVI

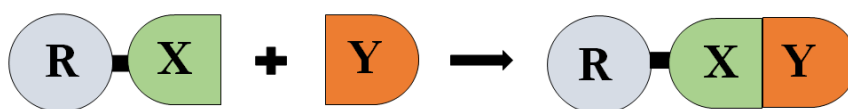
§ 1. UVOD

1.1. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu

Halogenska veza kao područje istraživanja je jedan od najdinamičnijih smjerova istraživanja u kristalnom inženjerstvu i supramolekularnoj kemiji.¹ Iako prvo pojavljivanje halogenske veze u literaturi seže još u 19. stoljeće, područje ove međumolekulske interakcije je stagniralo sve do kraja dvadesetog stoljeća kada s istraživanjima predvođenima Legonom, Metrangolom i Resnatiem dolazi do pravog procvata područja.^{2,3} Halogenska veza je nekovalentna interakcija koja se može objasniti s prisutnošću područja pozitivnog elektrostatskog potencijala, takozvane σ -šupljine s vanjske strane halogenog atoma. Riječ je o vrlo usmjerenoj interakciji, pošto se σ -šupljina nalazi na samo uskom području atoma u produžetku kovalentne veze sa susjednim atomom koji onda može stupiti u interakciju s Lewisovom bazom.⁴ Zbog svojstava kao što su usmjerenost, lako ugađanje jakosti interakcije, hidrofobnost te velikog radijusa donorskog atoma, halogenska veza pruža niz zanimljivih mogućnosti za kristalno inženjerstvo. U posljednjih nekoliko godina, s boljim razumijevanjem prirode i svojstava interakcije, halogenska veza je postala jedan od standardnih "alata" za dizajn višekomponentnih supramolekulskih sustava. Istraživanja halogenske veze koja su primarno bila rezervirana samo za organske sustave, počinju se širiti i u druge smjerove, pa tako i na metaloorganske materijale povezane halogenskim vezama.⁵

1.1.1. Halogenska veza

Halogenska veza je po prirodi nekovalentna, elektrostatska interakcija u kojoj halogeni atomi sudjeluju kao elektrofilne vrste. Atomi halogena su vrlo često smješteni na periferiji organskih molekula te posjeduju idealan sterički položaj za sudjelovanje u međumolekulskim interakcijama. Nadalje, halogenska veza se definira kao međumolekulska interakcija koja se opisuje shemom $R-X\cdots Y$ (slika 1), a u kojoj se X odnosi na pozitivno polarizirani atom halogena (donor halogenske veze, Lewisova kiselina), a Y na donor elektronske gustoće (akceptor halogenske veze, Lewisova baza). Halogeni atom X najčešće je vezan na atom ugljika, dušika ili drugi atom halogena (slika 1).⁶



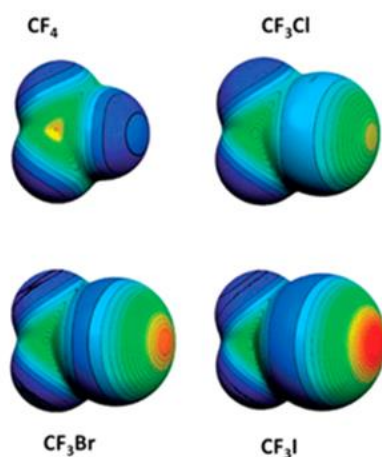
R = C, N, F, Cl, Br, I

X = I, Br, Cl, F

Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I, I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻

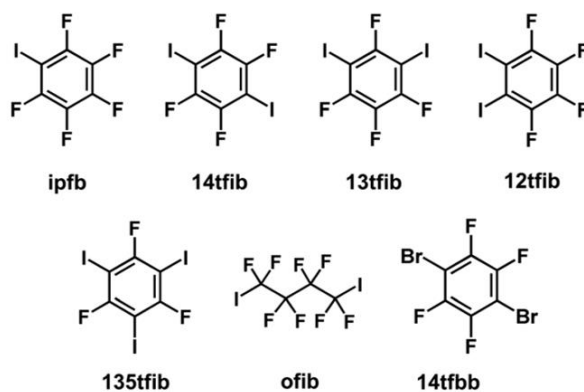
Slika 1. Shematski prikaz nastajanja halogenske veze

Halogenska veza je vrlo usmjerena interakcija što je posljedica anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko halogenog atoma. Anizotropna raspodjela elektronske gustoće se javlja zbog σ elektron-odvlačućeg efekta koji utječe na stvaranje parcijalnog pozitivnog naboja u dijelu valentne sfere halogenog atoma suprotno od kovalentne veze R–X. To područje pozitivnog elektrostatskog potencijala naziva se σ -šupljinom.¹ Na prisutnost i jakost σ -šupljine najviše utječu: polarizabilnost, elektronegativnost i akceptorska moć atoma halogena. Kada je halogeni atom polarizabilniji ili posjeduje manju elektronegativnost, potencijal σ -šupljine može postati pozitivniji. Tako smješten pozitivni elektrostatski potencijal na atomu halogena direktno utječe i na geometriju halogenskih veza. Iz tog razloga halogeni atom (donor halogenske veze) stupa u interakciju s molekulama koje sadrže donore elektronske gustoće pod kutom bliskim 180° . Jakost donora halogenske veze najviše ovisi o polarizaciji halogenog atoma te prisustvu elektron-odvlačućih skupina kemijske vrste na koju je vezan. Shodno tome, jačina halogenske veze raste povećanjem radijusa halogenog atoma (slika 2).⁷



Slika 2. Elektrostatski potencijal mapiran na molekulama perhalogeniranih metana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala (σ -šupljina).⁷

Kako bi halogeni atom postao što bolji donor halogenske veze, potrebno je povećati elektrostatski potencijal na području σ -šupljine. Stoga su molekule u kojima je halogeni atom vezan na drugi elektronegativniji atom (kisik, dušik ili drugi halogen) potencijalno najbolji donori halogenske veze. Tako su se u brojnim istraživanjima kao donori halogenske veze koristile molekule kao što su interhalogeni ili *N*-halogenoimidi.^{8,9} Međutim, takve molekule su vrlo reaktivne (često se koriste kao sredstva za halogeniranje u organskoj sintezi) te je zbog toga s njima teško rukovati i koristiti ih kao pouzdane građevne jedinice u supramolekulskoj sintezi. Iz toga razloga, Resnati i Metrangolo u kasnim 90-im godinama prošlog stoljeća kao donore halogenske uvode stabilnije i manje reaktivne molekule.¹⁰ Riječ je o perfluoriranim ugljikovodicima koji sadrže atome joda ili broma kao donorske atome. Elektron-odvlačeći efekt atoma fluora na okosnici perfluorirane molekule značajno povećava pozitivni naboj na atomima joda ili broma, čineći ih tako odličnim donorima halogenske veze. Tako su u novijim istraživanjima za sintezu kokristala najčešće korištene sljedeće perfluorirane molekule donora: jodpentafluorbenzen (**ipfb**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), trifluor-1,3,5-trijodbenzen (**135tfib**), oktafluor-1,4-dijobutan (**ofib**) i 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**). (slika 3).

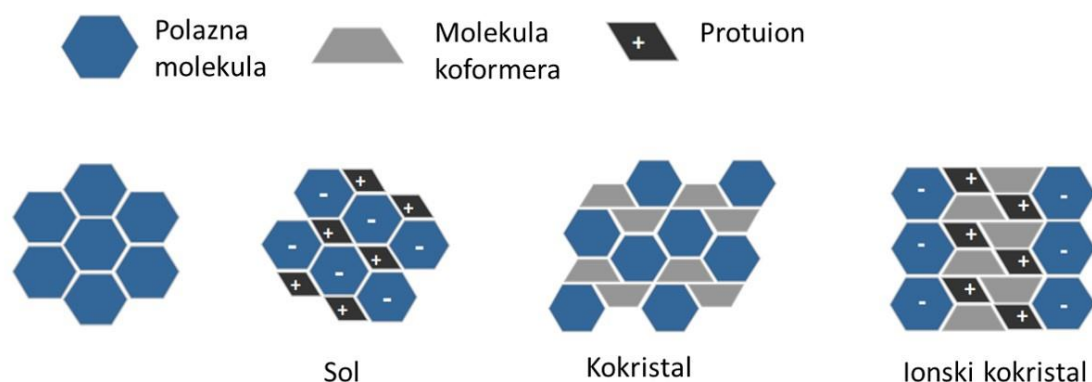


Slika 3. Strukturne formule najčešće korištenih perhalogeniranih donora halogenske veze⁵

1.1.2. Kokristali, ionski kokristali i soli

Kokristali su krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekulskih komponenta u određenom stehiometrijskom odnosu, a koje sastavom ne odgovaraju solvatima ili jednostavnim solima.¹¹ Pojam "kokristal" u kemiju čvrstog stanja uveli su M. C. Etter i njeni suradnici 90-ih godina za opis molekulskih kristala koji sadržavaju više od jedne kemijske vrste.¹² Kokristali predstavljaju zanimljivo područje za izučavanje jer omogućuju ugađanje željenih svojstava spojeva kao što su topljivost, termička stabilnost, optička, električna i magnetska svojstva. Najjednostavnija podjela kokristala je s obzirom na vrstu koformera (slika 4). Tako se razlikuju molekulski i ionski kokristali. Molekulski kokristali sastavljeni su od dvije ili više vrsta neutralnih molekula s definiranom stehiometrijom, a koje su međusobno povezane međumolekulskim interakcijama, najčešće vodikovom ili halogenskom vezom. Pojam ionski kokristal prvi uvodi D. Braga 2010. godine.¹³ Ionski kokristali su višekomponentni sustavi u kojima je barem jedna komponenta (molekula koformera) ionski spoj, odnosno sol. Ionski kokristali su vrlo zanimljivi za proučavanje pošto vrlo često mogu pokazivati drugačija fizikalna svojstva od polaznih molekula koje sadrže u sastavu.

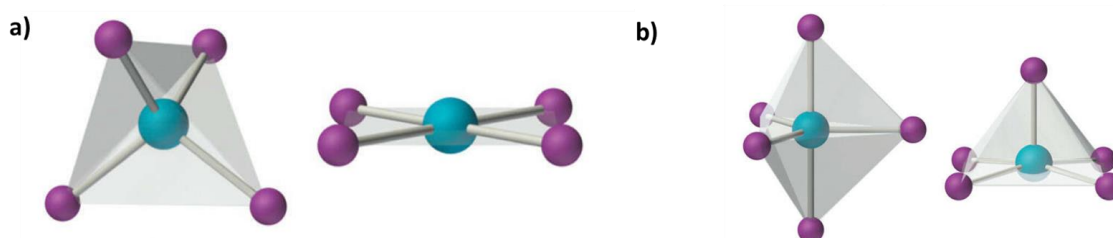
Sljedeća vrsta višekomponentnih sustava koja je značajno zastupljena u području kristalnog inženjerstva su soli. Sinteza soli za poboljšanje fizikalno-kemijskih svojstava molekula je dobro ustaljen princip, osobito u farmaceutskoj industriji. Uspješnost i stabilnost nastanka soli ovisi o relativnoj jakosti kiseline ili baze te o konstantama kiselosti ili bazičnosti uključenih molekulskih vrsta. Soli farmakoloških aktivnih tvari vrlo su učestale u farmaceutskoj industriji jer često pokazuju bolju topljivost i biološku raspoloživost od neutralnih molekula.¹¹



Slika 4. Shematski prikaz strukture soli, kokristala i ionskih kokristala

§ 2. STRATEGIJE U KRISTALNOM INŽENJERSTVU VIŠEKOMPONENTNIH METALOORGANSKIH KRUTINA

Iako su u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih materijala povezanih halogenskim vezama većina sintetiziranih sustava kokristali organskih molekula, koordinacijski spojevi metala kao građevne jedinice počinju dobivati sve veći značaj. Razlozi za korištenje metalnih kompleksa u dizajnu višekomponentnih sustava su mnogobrojni; od zanimljivih magnetskih, električnih i optičkih svojstava, pa do mogućnosti primjene takvih sustava u procesu katalize.^{14,15} Metalni koordinacijski spojevi posebno su značajni u vidu dizajna višekomponentnih sustava, jer mogu pružiti širok raspon različitih geometrija koje nisu dostupne jednostavnim organskim molekulama (primjerice: oktaedarska, kvadratno planarna, trigonsko-bipiramidalna itd.). Na taj način se proširuje raspon supramolekulskih arhitektura koje se mogu ostvariti povezivanjem halogenskim vezama. Metalni koordinacijski spojevi se mogu vrlo lako modificirati izmjenom metalnog centra ili promjenom liganada vezanih na metal. Uz to, moguće je modificirati periferiju liganada, dodavajući akceptorske ili donorske atome te na taj način omogućiti specifične interakcije između koordinacijskog spoja i njegove okoline.



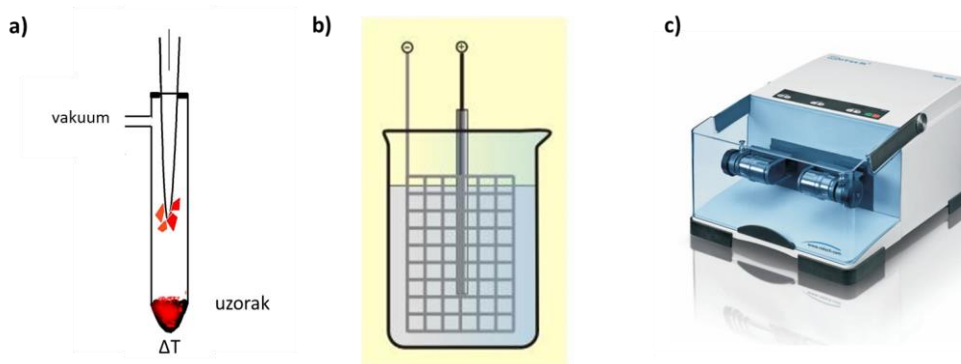
Slika 5. Shematski prikaz geometrija koordinacijskih spojeva: a) tetraedarska/ kvadratno-planarna, b) trigonsko-bipiramidalna/ piramidalna

Dizajn kokristala s metalnim koordinacijskim spojevima kao gradivnim komponentama predstavlja izazovan zadatak. Veze između metala i liganada su često slabije od kovalentnih veza prisutnih u organskim molekulama, što u otopini može dovesti do reakcija kao što su supstitucija liganada ili izomerizacija, zbog čega je teško kontrolirati točan oblik koordinacijske vrste koja će se pojaviti u sintetiziranoj krutini. Uz to, geometrije mnogih metalnih kompleksa

su često vrlo fleksibilne zbog malih energetske barijere za različite oblike geometrija (tetraedarska/ kvadratno-planarna, piramidalna/ trigonsko-bipiramidalna) što omogućava čak i slabim međumolekulskim interakcijama da kontroliraju konačnu konfiguraciju kompleksa (slika 5). Dodatan problem stvaraju i ligandi koji su Lewisove baze te se vežu na metalni centar stvarajući koordinacijske veze, ali koji mogu istovremeno poslužiti i kao akceptori, odnosno vezna mjesta za donore halogenske veze. Ta činjenica stvara poteškoće pri planiranju supramolekulske sinteze, jer će dodatak akceptorskih atoma na periferiju liganda potencijalno kompetirati s koordinirajućim atomima liganda koji se vežu na metalni centar. Međutim, kako svaki problem predstavlja potencijalnu priliku za istraživanje, prije spomenute poteškoće koje su karakteristične za metalne komplekse daju zanimljivu podlogu za stvaranje strategija koje će omogućiti što pouzdaniju sintezu višekomponentnih metaloorganskih sustava.⁵

2.1. Pregled osnovnih strategija

Za dizajn metaloorganskih materijala povezanih halogenskim vezama najvažnije je uzeti u obzir sljedeće činjenice: i) stabilnost metaloorganskog koordinacijskog spoja i ii) njegovu sposobnost da sudjeluje u interakcijama kao donor ili akceptor halogenske veze. Na stabilnost koordinacijskog spoja najlakše je utjecati odabirom metalnog iona, primjerice onog koji tvori inertne komplekse ili odabirom liganda koji će se snažno vezati na metalni ion i tako formirati stabilan kompleks. Osim toga, na stabilnost koordinacijskog spoja može se utjecati i promjenom reakcijskih uvjeta. Koordinacijski spoj može biti stabiliziran (ili destabiliziran) promjenom svojstva otapala kao što su polarnost, protičnost ili bazičnost. Odabir otapala je vrlo važan, jer molekule otapala s nepodjeljenim elektronskim parom mogu kompetirati s ligandima za metalni centar, što onda može dovesti do djelomične ili potpune supstitucije liganada. Prilikom sinteze višekomponentnih metaloorganskih materijala iz otopine, javlja se i dodatan problem zbog razlike u interakcijama između molekula komponenta i otapala, te različite topljivosti komponenata.⁵ Taj problem se može riješiti korištenjem metoda koje ne uključuju otapalo, primjerice; (ko)sublimacijom, kristalizacijom iz taline, mehanokemijskom sintezom ili starenjem (slika 6).^{16,17} Osobito korisna se pokazala mehanokemijska sinteza, pošto je takva sinteza relativno najbrža, često daje veća iskorištenja te koristi značajno manje količine otapala što je ekološki prihvatljivije.¹⁸



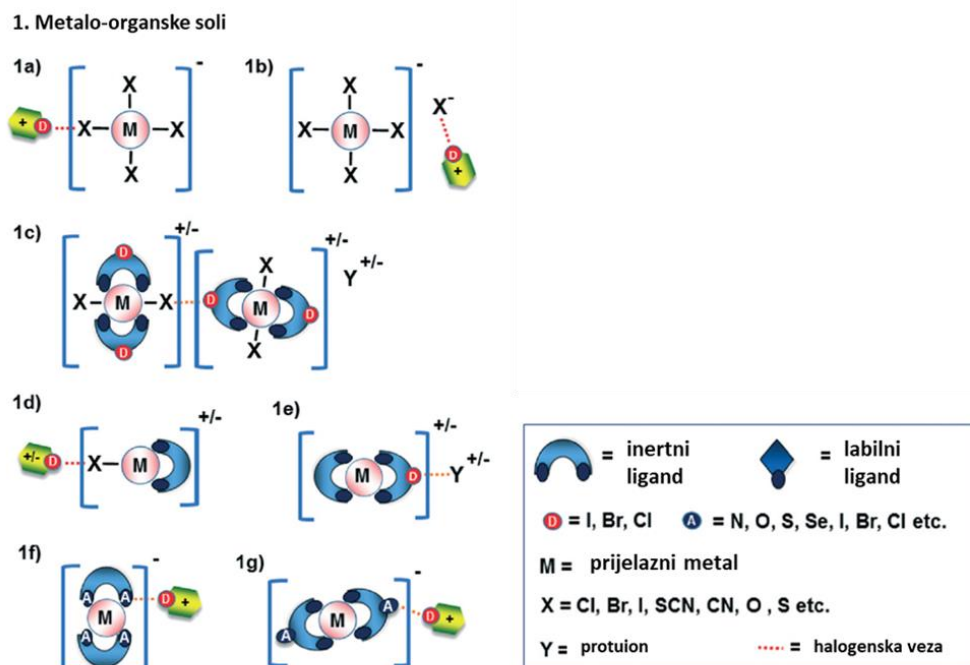
Slika 6. Neke od metoda za sintezu višekomponentnih metaloorganskih materijala: a) sublimacija, b) elektrokristalizacija, c) mehanokemijska sinteza

Za odabir kinetički inertnih koordinacijskih spojeva s obzirom na supstituciju liganada, najlakši je pristup odabir metalnih centara koji omogućavaju takvo svojstvo (Cr^{III} , Co^{III} , Rh^{III} , Pd^{II} , Pt^{II}). Na navedenim metalnim centrima, supstitucija liganada je vrlo spora što omogućuje izolaciju različitih izomera i termodinamički nestabilnih kompleksa. Međutim, kako je takav pristup limitiran na mali broj metalnih centara, puno je bolji pristup odabir pogodnih liganada koji će omogućiti da metaloorganski spojevi tijekom daljnje supramolekulske sinteze ostanu nepromijenjeni. Ligandi koji se najčešće koriste za sintezu koordinacijskih spojeva mogu se podijeliti u tri osnovne kategorije. Prva kategorija se odnosi na inertne ligande. To su ligandi koji se čvrsto vežu za metalni ion te se zbog toga obično ne supstituiraju tijekom kristalizacije ili otapanja koordinacijskog spoja u otopalima koja mogu također kompetirati za metalni centar. U tu skupinu liganada se ubrajaju kelatni te anionski ligandi, primjerice organske molekule kao što su Schiffove baze ili β -diketoni. Ako je takva vrsta liganada potrebna kao akceptor ili donor halogenske veze u dizajnu strategije za sintezu višekomponentnih sustava, oni se mogu modificirati s odgovarajućim funkcionalnim skupinama, prije pripreme samog metalnog kompleksa. Druga kategorija liganada se odnosi na takozvane "labilne" ligande. To su ligandi koji su slabo vezani na metalni ion, te zbog toga mogu sudjelovati u reakcijama adicije, eliminacije ili supstitucije u otopalu ili prilikom kristalizacije. Riječ je obično o monodentatnim neutralnim ligandima, a to mogu biti organske molekule (amini, alkoholi, ketoni, heterociklički spojevi) ili anorganske molekule (voda, amonijak). Posljednja skupina liganada odnosi se na monovalentne (anorganske) anione, kao što su halogenidi, pseudohalogenidi, oksidi, sulfidi i slično. Taj tip liganada je sličan inertnim ligandima jer neće sudjelovati u reakcijama supstitucije, međutim ovi ligandi se ne mogu dodatno funkcionalizirati. U sljedećim poglavljima,

detaljnije će se opisati strategije za sintezu višekomponentnih metaloorganskih krutina, uključujući soli, kokristale i ionske kokristale koordinacijskih spojeva.⁵

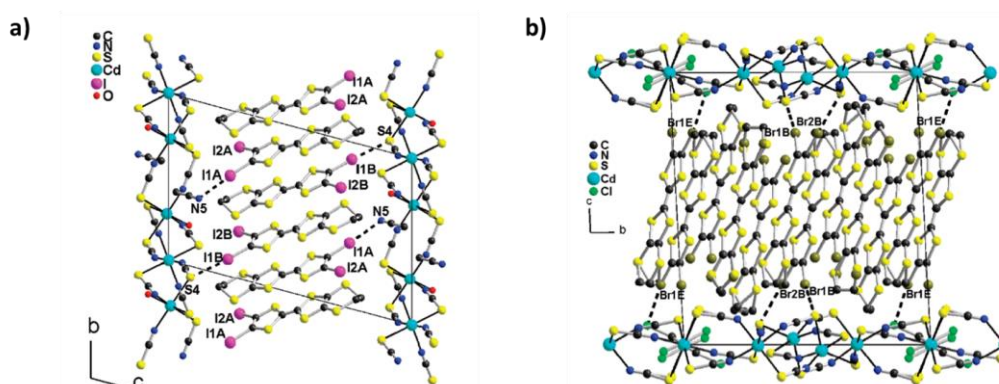
2.2. Metaloorganske soli

Metaloorganske soli povezane halogenskim vezama su višekomponentni sustavi u kojima su kation ili anion (ili oboje) koordinacijski spojevi, te je barem jedna komponenta donor halogenske veze. Za dizajn metaloorganskih soli uvriježeno je nekoliko generalnih strategija (slika 7). Ako je ion metaloorganskog koordinacijskog spoja donor halogenske veze, to je obično postignuto korištenjem halogenidnih liganada. U tu svrhu se koriste atomi joda ili broma, koji su još dodatno aktivirani tako da se nalaze u blizini neke elektron-odvlačeće skupine (atomi flora, višestruke veze) ili preko ukupnog naboja iona, ako je riječ o kationu. Kada je donor halogenske veze organski protuion, uglavnom je riječ o kationu koji potječe iz halogeniranih heterocikličkih molekula. Akceptorska mjesta na ionskim metalo-organskim spojevima mogu biti: koordinirani anioni (halogenidi, pseudohalogenidi – strategije **1a,c i d**, slika 7), donorski atomi organskih liganada (strategija **1f**, slika 7) ili područja bogata elektronima smještena na na periferiji organskih liganada (strategija **1g**, slika 7).⁵



Slika 7. Pregled strategija za dizajn metalo-organskih soli povezanih halogenskim vezama⁵

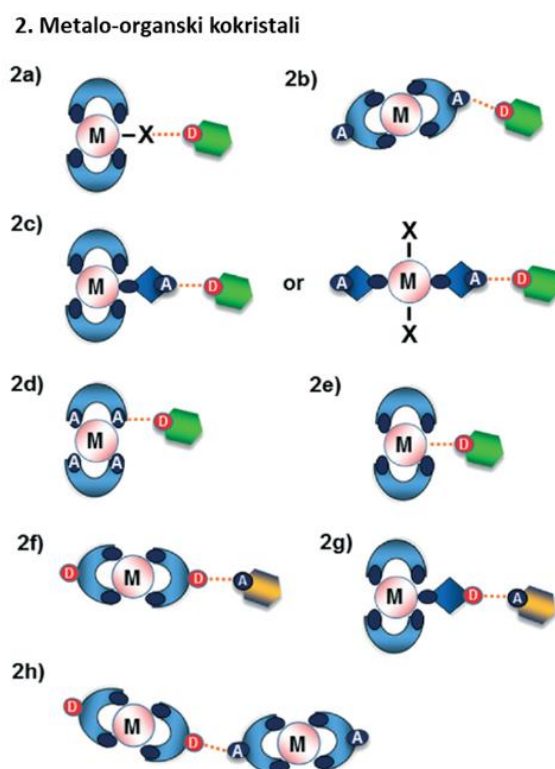
Najviše upotrebljavana strategija za dizajn metaloorganskih soli je strategija **1a**, koja uključuje polihalogenometalate, pseudohalogenometalate i oksometalate kao akceptore halogenske veze. Najviše je objavljenih radova koji se fokusiraju na polihalogenometalate i pseudohalogenometalate, koji stupaju u interakciju s halogeniranim fulvalenima ili halogeniranim anilinskim i piridinskim derivatima kao donorima halogenske veze. Strategija **1a** je najviše razvijena u istraživanjima na molekularnim vodičima koji se baziraju na halogeniranim tiafulvalenskim radikalskim kationima.⁵ Pozitivan naboj na jodiranim tiafulvalenskim radikalskim kationima dovodi do povećanja pozitivnog elektrostatskog potencijala u području σ -šupljine, što ih čini jačim donorima halogenske veze. Formiqué i suradnici istraživali su električnu vodljivost soli halogeniranih tetrathiafulvalena konstruiranih pomoću polimernih lanaca $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]_\infty^-$.¹⁹ Za sintezu soli koristili su elektrokristalizaciju koja se provodila u članku s dvije platinske elektrode u prisutnosti polimernog elektrolita $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}(\text{SCN})_3]$ otopljenog u smjesi otapala acetonitrila i 1,1,2-trikloretana (1:1). Sintetizirali su dvije različite soli, jednu koja uključuje jodirane tetrathiafulvalenske katione (slika 8a) i jednu koja uključuje bromirane (slika 8b). Zamjećeno je da nastaju slojevite strukture, koje se sastoje od polimernih anionskih mreža u kojima se nalaze molekule otapala te koje su odjeljene slojem donorskih kationa halogeniranih tetrathiafulvalena. U ranijim istraživanjima koja su proveli Kato i suradnici, opaženo je da neutralne molekule u anionskom sloju povećavaju vodljivost materijala na način da stabiliziraju neobična oksidacijska stanja kationskim radikala.²⁰ To je potvrđeno i na primjeru soli s bromiranim tiafulvalenskim kationima, koje su pokazale veću vodljivost od soli s jodiranim tiafulvalenskim kationima pošto u anionskim mrežama sadrže molekule 1,1,2-trikloretana, koje se veće od molekula acetonitrila te samim time više smanjuju negativan naboj u anionskom sloju.



Slika 8. Kristalne strukture soli halogeniranih tetrathiafulvalena sintetizirane u prisutnosti polimernog elektrolita: a) sol s jodiranim tetrathiafulvalenskim kationima, b) s bromiranim tetrathiafulvalenskim kationima¹⁹

2.3. Metaloorganski kokristali

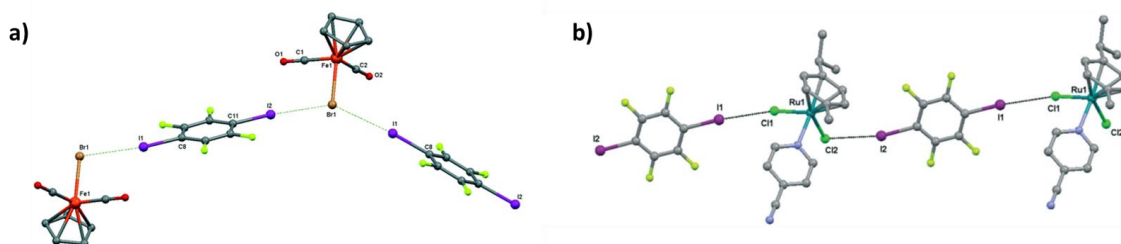
Dizajn većine metaloorganskih kokristala povezanih halogenskim vezama temelji se na strategijama koje uključuju neutralne metalne komplekse kao akceptore halogenske veze i neutralne organske molekule kao donore. Akceptorska mjesta se na metaloorganske koordinacijske spojeve uvode kroz halogenidne, pseudohalogenidne i okso ligande (strategija **2a**, slika 9), dodatkom akceptorskih funkcionalnih skupina na periferiju kelatirajućeg liganda (strategija **2b**, slika 9) ili dodatkom labilnih liganada (strategija **2c**, slika 9). Mnogi metalni kompleksi mogu biti akceptori halogenske veze i bez uvođenja dodatnih funkcionalnih skupina, primjerice kroz implementaciju kelatirajućih akceptorskih atoma ili čak samih metalnih iona kao akceptorskih mjesta. U ovom radu bit će detaljnije opisane samo neke od strategija.⁵



Slika 9. Pregled strategija za dizajn metalo-organskih kokristala povezanih halogenskim vezama⁵

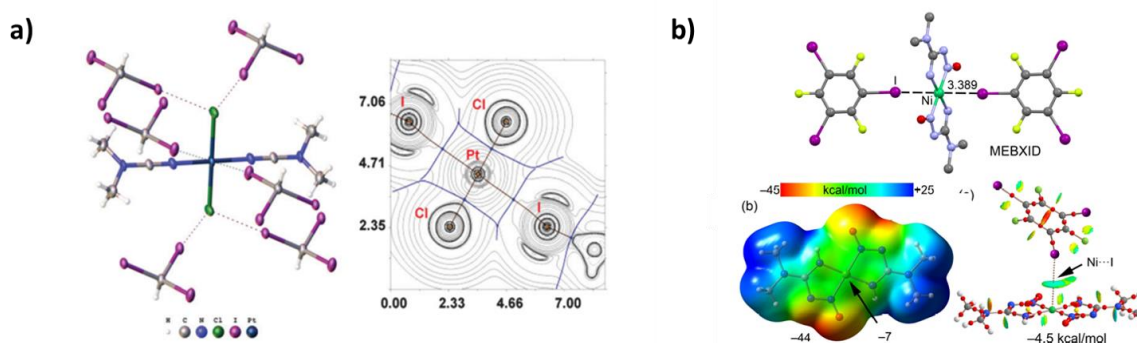
Strategija **2a**, koja uključuje halogenidne ligande kao akceptore halogenske veze, pokazala se vrlo pouzdanom metodom za sintezu metaloorganskih kokristala. Kada u metaloorganskom spoju postoje i druga akceptorska mjesta, halogenska veza se gotovo isključivo ostvaruje s koordiniranim halogenidnim ionima. Torubaev i suradnici sintetizirali su niz kokristala s **14tfib**

i željezovim koordinacijskim spojem s ciklopenatandienilnim prstenom $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Br}]$ koji uz halogenidne, posjeduje i karbonilne ligande. Utvrđeno je da bez obzira na prisutnost karbonilne skupine, halogenska veza se ostvaruje samo s halogenidima (slika 10a).²¹ Isto je pokazano i na rutenijevom kompleksu s klorido ligadnima. Utvrđeno je da kada postoji kompeticija između cijano skupine i halogenida, halogenska veza nastaje isključivo s halogenidom (slika 10b).²²



Slika 10. Motivi povezivanja halogenskim vezama u strukturi s: a) željezovim koordinacijskim spojem $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{Br}]$, b) rutenijevim koordinacijskim spojem^{21,22}

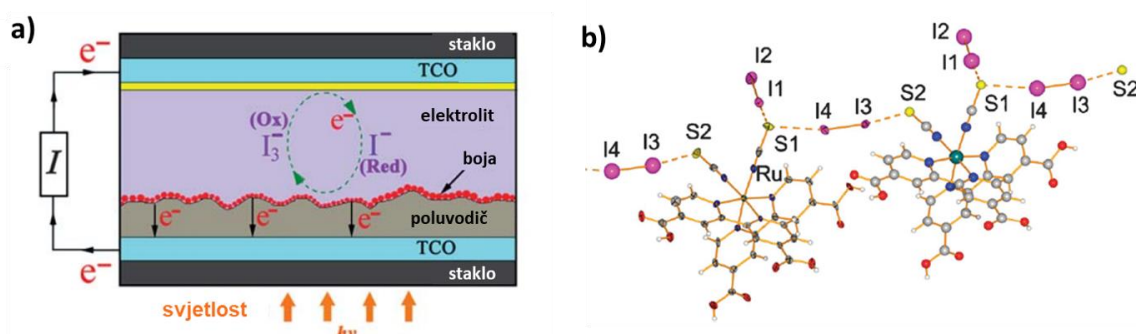
Vrlo iznenađujuća i zanimljiva strategija za dizajn metaloorganskih kokristala jest strategija **2e**, koja uključuje metalni centar kao akceptor halogenske veze. Nastajanje halogenske veze s metalnim kationom čini se kontraintuitivno, jer bi zahtjevalo vezanje pozitivno nabijenog metalnog centra s područjem pozitivnog elektrostatskog potencijala, σ -šupljinom. Međutim, istraživanjima je pokazano da prijelazni metali, osobito Pt(II) pokazuju akceptorska svojstva pri nastajanju halogenske veze. Nastajanje halogenske veze s metalom, prvi puta su opisali Kukushkin i suradnici 2016. godine.²³ Provođenjem sistematskih istraživanja na *trans*-dikloro i dibromo platina(II) kompleksima s dialkildijamidnim ligandima i jodoformom kao donorem halogenske veze, uz očekivanu halogensku vezu $\text{C}-\text{I}\cdots\text{X}$ uočili su i halogensku vezu na metalni centar, koja je potvrđena i kvantno-kemijskim izračunima (slika 11a).



Slika 11. Ostvarivanje halogenskih veza s metalnim centrom u strukturi. a) koordinacijskog spoja Pt(II), b) koordinacijskog spoja Ni(II)^{23,24}

Osim platine(II), otkriveno je da i nikal(II) može sudjelovati kao akceptorska vrsta pri nastajanju halogenske veze. Određena je struktura kokristala nitrozogvanidinnikla(II) s **135tfib**, te je kvantno-kemijskim izračunima pokazano da nikal sa svojim d_z^2 orbitalnim elektronima sudjeluje u interakciji halogen...metal (slika 11b).²⁴

Strategija **2a**, uz halogenido ligande, uključuje i pseudohalogenido ligande kao akceptore halogenske veze. Iako su pseudohalogenidi značajno manje istraženi od halogenida, postoji nekoliko istraživanja s izotiocijanatnim ligandom kao akceptorom halogenske veze. Jedno od zanimljivijih istraživanja napravljeno je na izotiocijanatnom kompleksu rutenija(II), koji se koristi kao bojilo u bojom senzibiliziranim solarnim ćelijama $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2]$, **dcbpy** – bipyridilkarboksilat.²⁵ Tipična, bojom senzibilizirana, solarna ćelija sastoji se od dvije staklene plohe, jedna ploha prekrivena je slojem nanostrukturnih mezoporoznih poluvodiča koji je senzibiliziran bojom, dok je druga prekrivena katalizatorom, koji djeluje kao protuelektroda. Prostor između elektroda ispunjen je elektrolitom, koji je obično redoks par u organskom otapalu, dok molekule boje imaju sposobnost apsorpcije vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja (slika 12a).²⁶



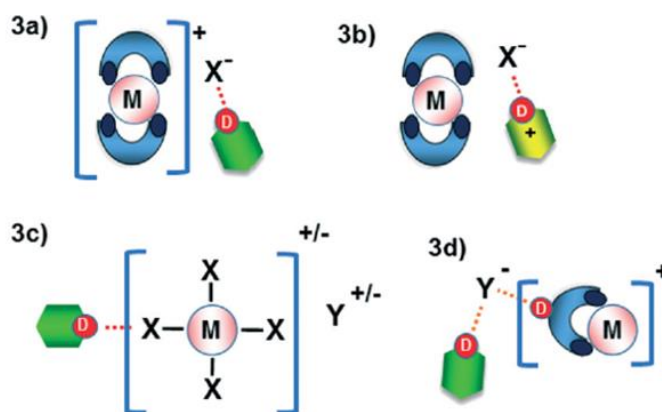
Slika 12. a) Shematski prikaz bojom senzibilizirane solarne ćelije, b) struktura kokristala s koordinacijskim spojem Ru(II)^{25,26}

Svrha senzibilizacije bojama je što bolja upotreba sunčeve svjetlosti za pretvaranje energije fotona u električnu struju u ćeliji. U procesu generiranja struje, boja se najprije oksidira, a zatim reducira elektrolitom koji je najčešće redoks par I^-/I_3^- . U istraživanju koje je uključivalo rutenijev(II) kompleks, jednu od često korištenih boja, uspješno je izoliran kokristal $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2] \cdots 2\text{I}_2 \cdots 4(\text{CH}_3\text{OH})$, koji pokazuje vezanje molekule joda na izotiocijanatni sumpor koji ima ulogu akceptora halogenske veze (slika 12b). Otkriće ovog međuproducta dovelo je do poboljšanja objašnjenja mehanizma regeneracije boje, te je otkriveno da kokristal rutenijevog kompleksa zapravo ima veću ulogu od samo kratkoživućeg adukta u reakcijama u solarnoj ćeliji.²⁵

2.4. Metaloorganski ionski kokristali

Metalorganski ionski kokristali su višekomponentni sustavi kod kojih je barem jedna komponenta ionski spoj. Postoje brojni načini za dizajn takvih višekomponentnih sustava, jer se strategije za dizajn metalorganskih soli mogu kombinirati sa strategijama za dizajn kokristala. Međutim, kako je u području sinteze metalorganskih ionskih kokristala napravljeno vrlo malo istraživanja (s obzirom na soli i kokristale), najvažnije je spomenuti 4 generalne strategije koje su najviše izučavane. Riječ je o sljedećim sustavima: ionski kokristali u kojima se halogenska veza ostvaruje između aniona i neutralne molekula donora, dok kation ne sudjeluje u halogenskoj vezi (strategija **3a**, slika 13); ionski kokristali kod kojih je neutralni metalorganski spoj smješten unutar mreže halogenskih veza koje se ostvaruju između ionskih donora i akceptora (strategija **3b**, slika 13); ionski kokristali koji se sastoje od metalatnih aniona koji se povezuju halogenskom vezom s neutralnim donorem halogenske veze, dok protuioni ne sudjeluju u interakciji (strategija **3c**, slika 13) i ionski kokristali u kojima u halogenskoj vezi s anionom sudjeluju i neutralna molekula donora halogenske veze, ali i metalni kompleks – kation (strategija **3d**, slika 13).⁵

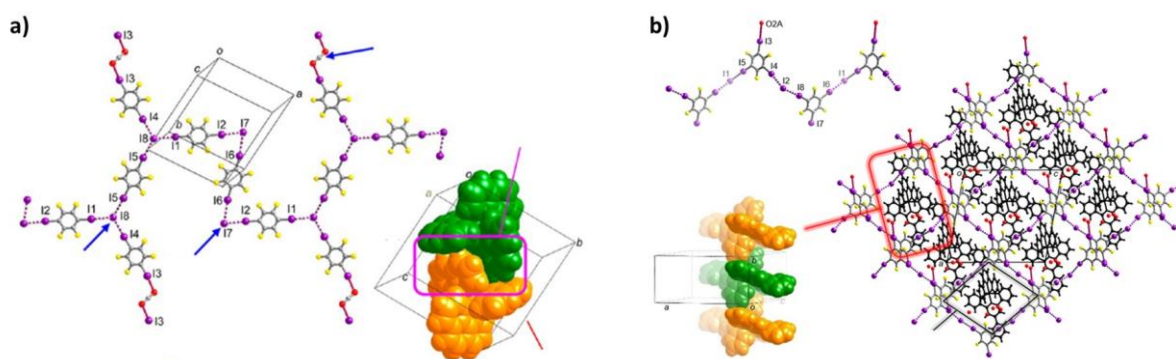
3. Metalo-organski ionski kokristali



Slika 13. Pregled strategija za dizajn metaloorganskih ionskih kokristala povezanih halogenskim vezama⁵

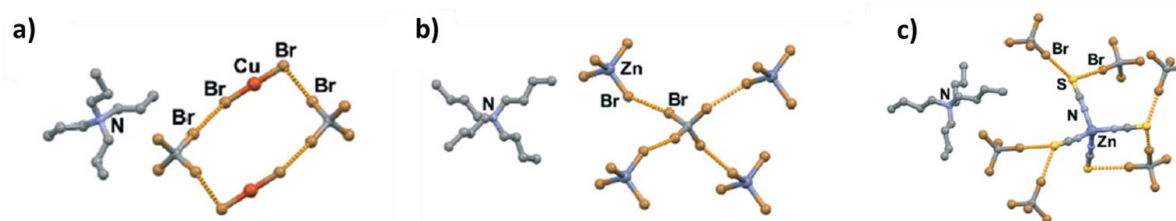
Strategije za sintezu metaloorganskih ionskih kokristala koje su najviše zastupljene u literaturi su strategije **3a** i **3c**. Strategiju **3a** su upotrijebili Pfunder i suradnici za sistematično istraživanje kokristalizacije kloridnih i jodidnih soli niklovog(II) kompleksa s fenantrolinom i perhalogeniranim aromatskim donorima halogenske veze.²⁷ U istraživanju je otkriveno da je mreža halogenskih veza predvidljiva te da nastaje između halogenidnih iona i molekula donora,

dok metalni kompleks ne sudjeluje u interakciji već ima samo ulogu protuiona u strukturi (slika 14a). Ista grupa je napravila istraživanje kokristalizacije jodidnih soli niklova(II) kompleksa s terpiridinskim ligandima i perhalogeniranim donorima, pri čemu su nastale mreže između donora i jodida, koje su dovoljno velike da se u njih smjesti protuion značajne veličine (slika 14b).²⁸



Slika 14. Mreže nastale povezivanjem halogenskim vezama u strukturi: a) nikovog koordinacijskog spoja s fenantrolinom, b) niklovog koordinacijskog spoja s terpiridinskim ligandima^{27,28}

Strategija **3c** se rijetko upotrebljava za planirano dizajniranje metalo-organskih ionskih kokristala, međutim mnoge strukture sa ovim tipom interakcija su dobivene slučajno. Rosokha i suradnici su napravili sistematsko istraživanje na donorima halogenske veze koji sadrže brom, primarno tetrabrommetan. Istraživanje je provedeno u ionskim kokristalima s halogenometalnim i pesudohalogenometalnim anionima (CuBr_2^- , ZnBr_4^{2-} , CoBr_4^{2-} , CdBr_4^{2-} , $\text{Pt}_2\text{Br}_6^{2-}$ i $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$).²⁹⁻³¹ Nakon što su odredili strukture kokristala, utvrdili su da su kokristali sastavljeni od mreža povezanih halogenskom vezom u kojima su anioni politopični akceptori halogenske veze. Autori su naveli da je za uspjeh ove strategije bilo ključno korištenje tetrapropilamonijevih i tetrabutilamonijevih kationa kao templa koji su dovoljne veličine da se smjeste u šupljine nastalih mreža (slika 15).



Slika 15. Motivi povezivanja halogenskim vezama u strukturama s anionima: a) CuBr_2^- , b) ZnBr_4^{2-} i c) ZnBr_4^{2-} ⁵

§ 3. ZAKLJUČAK

Halogenska veza je vrlo pouzdana međumolekulska interakcija te pruža mnoštvo mogućnosti u dizajnu višekomponentnih metaloorganskih krutina. Zbog svojstava kao što su usmjerenost i lako ugađanje jakosti interakcije moguće je koristiti točno definirane strategije za dizajn višekomponentnih sustava. Najviše proučavani višekomponentni sustavi su metaloorganske soli, kokristali te ionski kokristali. Istraživanjima koja uključuju koordinacijske spojeve kao temeljne građivne jedinice, došlo je do novih zanimljivih saznanja o mogućnostima halogenske veze, primjerice o atomima metala kao akceptorskim vrstama. Osim fundamentalnih spoznaja o mogućnostima halogenske veze, metaloorganski višekomponentni sustavi pružaju i potencijalnu primjenu u području molekularnih vodiča te su omogućili bolje razumijevanje rada bojom senzibiliranih solarnih ćelija. Iako je na ovakvim sustavima već napravljen značajan broj istraživanja, još su mnoga područja nedovoljno istražena te će se ovaj smjer istraživanja zasigurno nastaviti razvijati i u budućnosti.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
2. a) A. C. Legon, *Chem. – Eur. J.* **4** (1998) 1890–1897.
b) A. C. Legon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
3. a) V. Amico, S. V. Meille, E. Corradi, M. T. Messina, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8261–8262.
b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. – Eur. J.* **7** (2001) 2511–2519.
4. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
5. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm*, **23** (2021) 3063–3083.
6. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
7. C. B. Aakeröy, M. Baldrihi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
8. a) S. d'Agostino, D. Braga, F. Grepioni, P. Taddei, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 821–829.
b) K. Raatikainen, K. Rissanen, *CrystEngComm*, **13** (2011) 6972–6977.
9. R. W. Troff, T. Mäkelä, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1617–1637.
10. E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7519–7523.
11. N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
12. M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10–12.
13. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
14. a) T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598
b) H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6974–6979.
15. J. J. Soldevila-Barreda, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **119** (2019) 829–869.
16. P. M. J. Szell, S. A. Gabriel, E. Caron-Poulin, O. Jeannin, M. Fourmigué, D. L. Bryce, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 6227–6238.
17. S.-W. Zhang, M. T. Harasimowicz, M. M. de Villiers, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 18981–18989

18. 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, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
19. M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, *Inorg. Chem.* **47** (2008), 9979–9986.
20. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.* **73** (1995) 117–122.
21. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, P. Rusina, D. K. Rai, A. Singh, *CrystEngComm*, **20** (2018) 2258–2266.
22. Y. V. Torubaev, I. V. Skabitskiy, *CrystEngComm*, **21** (2019) 7057–7068.
23. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirinaand, V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.* **52** (2016) 5565–5568.
24. Z. M. Bikbaeva, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 13562–13578.
25. M. Tuikka, P. Hirva, K. Rissanen, J. Korppi-Tommola, M. Haukka, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4499–4501.
26. F. Xu, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 818–841.
27. M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 681–695
28. M. C. Pfrunder, A. J. Brock, A. S. Micallef, J. K. Clegg, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5334–5342.
29. S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* (2007) 3383–3385.
30. S. V. Rosokha, M. K. Vinakos, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 4149–4156.
31. S. V. Rosokha, C. L. Stern, M. K. Vinakos, *CrystEngComm*, **18** (2016) 488–495.