



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Nea Baus Topić

# **Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi kao optički materijali**

## **Kemijski seminar 1**

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

Anorganska i strukturna kemija

Temeljeno na preglednom radu: J.-C. Christopherson, F. Topić, C. J. Barrett, T. Friščić,  
*Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1245–1259.

Zagreb, 2021.

# Sadržaj

§ SAŽETAK.....	III
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Međumolekulske interakcije u molekulskim kristalima .....	1
1.1.1. Halogenska veza .....	2
1.1.2. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu .....	4
1.2. Kokristali .....	6
§ 2. KOKRISTALI TEMELJENI NA HALOGENSKOJ VEZI KAO OPTIČKI MATERIJALI .....	8
2.1. Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi koji sadrže azobenzenske kromofore .....	9
2.2. Fotomehanički efekti u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi koji sadrže azobenzene .....	10
2.3. Supramolekulska kemija velikog fotomehaničkog savijanja perfluoriranih <i>cis</i> -azobenzena .....	12
2.4. Ususret kristalima temeljenih na halogenskoj vezi s nelinearnim optičkim odgovorom ...	13
2.5. Foto- i termokromizam u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi.....	14
2.6. Kontrola luminiscencije u čvrstom stanju .....	15
2.7. Kontrola kristalnog dikroizma .....	18
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

## § Sažetak

U ovom Seminaru napravljen je kratak teorijski pregled o međumolekulskim interakcijama u molekulskim kristalima, s naglaskom na halogenskoj vezi, najčešće korištenim donorima i akceptorima halogenske veze te o višekomponentnim sustavima koji obuhvaćaju i kokristale. Obuhvaćen je pregled kokristala temeljenih na halogenskoj vezi koji svoju upotrebu pronalaze kao optički materijali. Opsežna istraživanja u relativno kratkom vremenu pokazala su da je halogenska veza svestrana međumolekulska interakcija pomoću koje je moguće stvoriti čitav niz fluorescentnih, fosforescentnih, dikroičnih te fotomehaničkih kristala. Brzi razvoj i raznolikost svojstava materijala koja su se uspješno dizajnirala ili su im se poboljšala svojstva, upućuju na važnost pripreme kokristala temeljenih na halogenskoj vezi u pripremi optičkih materijala nove generacije.

## § 1. UVOD

Tijekom posljednjih dvadesetak godina halogenska veza pokazala se kao izniman alat u dizajnu novih krutina te je stoga intenzivno proučavana u kemiji materijala i kristalnom inženjerstvu.<sup>1</sup> Halogenska veza definira se kao privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule.<sup>2</sup> Prilikom istraživanja kokristala temeljenih na halogenskoj vezi, najčešće su izučavani organski sustavi s perhalogeniranim spojevima kao donorima halogenske veze, dok su kao akceptori halogenske veze korišteni brojni organski spojevi koji najčešće sadrže različite funkcijske skupine s dušikom i kisikom. Rjeđe su izučavani sustavi s težim atomima kao akceptorima halogenske veze, primjerice sa sumporom, težim pniktogenim elementima ili halogenima.<sup>3,4</sup>

### 1.1. Međumolekulske interakcije u molekulskim kristalima

Molekulski kristali se sastoje od diskretnih molekula povezanih privlačnim neveznim međumolekulskim interakcijama koje djeluju na udaljenosti manjoj ili usporedivoj sa sumom van der Waalsovih radijusa atoma koji u nju stupaju. U kristalu su prisutne različite nevezne interakcije. Usmjerenost i jačina tih interakcija razlikuju se ovisno o tome koje molekule i atomi stupaju u vezu. Različita svojstva molekulskih krutina (talište, vrelište, hlapljivost, topljivost) ovise upravo o ostvarenim međumolekulskim interakcijama. Ukoliko u sustavu nema specifičnih interakcija, molekule se međusobno povezuju disperznim silama koje su neusmjerene, bez definirane geometrije i kratkog dometa.<sup>5</sup>

S druge strane, ukoliko u kristalu postoje molekule koje posjeduju različitu raspodjelu elektronske gustoće, dominantne su usmjerene i predvidljive interakcije koje imaju definiranu geometriju, dugog su dometa i viših energija (5 – 190 kJ/mol).<sup>6,7</sup> Razumijevanje tih usmjerenih interakcija od velike je važnosti u kristalnom inženjerstvu, odnosno poznavanjem i mogućnošću predviđanja načina međumolekulskog povezivanja u molekulskim kristalima moguće je pripremiti materijale željenih svojstava.<sup>7,8</sup> Takve usmjerene interakcije su vodikova i halogenska veza.<sup>9</sup>

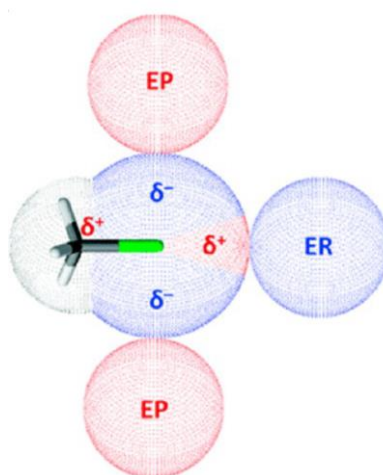
## 1.1.1. Halogenska veza

Halogenska veza  $R-X\cdots A$  (slika 1) je privlačna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (donora halogenske veze;  $X =$  većinom Br ili I) i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule (akceptora halogenske veze;  $A = N, O, S,$  itd.).<sup>2</sup>



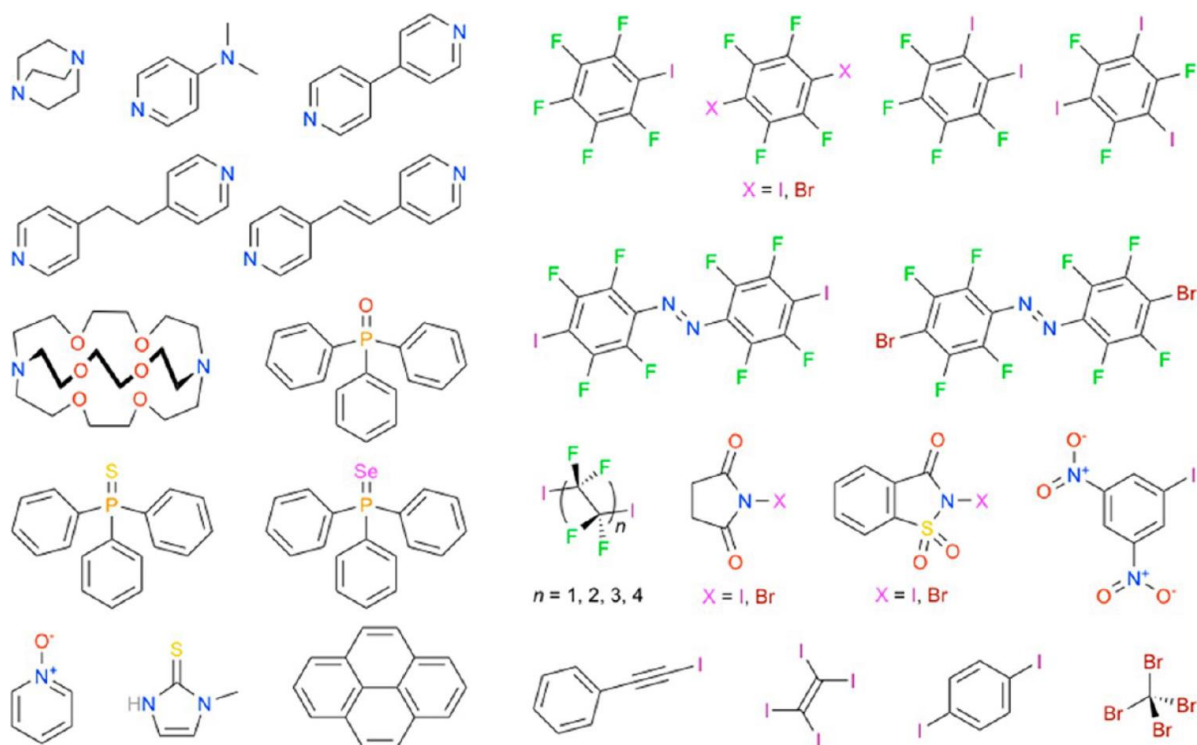
**Slika 1.** Nastanak halogenske veze.  $R = C,$  halogen, dušik;  $X = I, Br, Cl, F;$   $A = N, O, S, Se, I^-, Br^-, Cl^-, F^-$

Halogeni atom  $X$  vezan je kovalentnom vezom na ugljikov, dušikov ili halogeni atom. Taj halogeni atom polariziran je tako da se u produžetku kovalentne veze nalazi područje pozitivnog elektrostatskog potencijala, tzv.  $\sigma$ -šupljina (slika 2). Sudjelovanjem polupopunjene  $p$ -orbitale halogenog atoma u kovalentnoj vezi elektronska gustoća oko halogenog atoma postaje anizotropna te orbitalni režanj nasuprot te veze postaje pozitivnije nabijen.<sup>10</sup> Područje pozitivnog elektrostatskog potencijala povećava se s elektron-izvlačećom sposobnošću kemijske vrste na koju je halogeni atom kovalentno vezan, a jakost interakcije povećava se s polarizabilnošću atoma donora veze. Interakcijom elektrofilne  $\sigma$ -šupljine atoma halogena i nukleofilnog dijela molekule akceptora nastaje halogenska veza. Iz toga proizlazi da se prilikom nastanka halogenske veze atom halogena ponaša kao Lewisova kiselina, dok se akceptor ponaša kao Lewisova baza.



**Slika 2.** Elektrostatski potencijal halometana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala, tj.  $\sigma$ -šupljina.

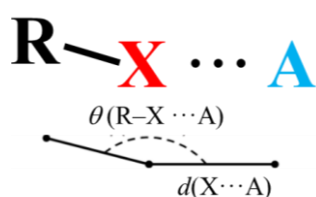
Kao akceptori halogenske veze najčešće se koriste molekule koje sadrže atome dušika (piridini) i/ili kisika (karbonilna skupina),  $\pi$ -sustavi (alkeni, alkini, areni) i anioni (halidni anioni i oksoanioni), a najčešće korišteni donori su perhalogenirani areni (slika 3).



Slika 3. Primjeri akceptora (lijevo) i donora (desno) halogenske veze.

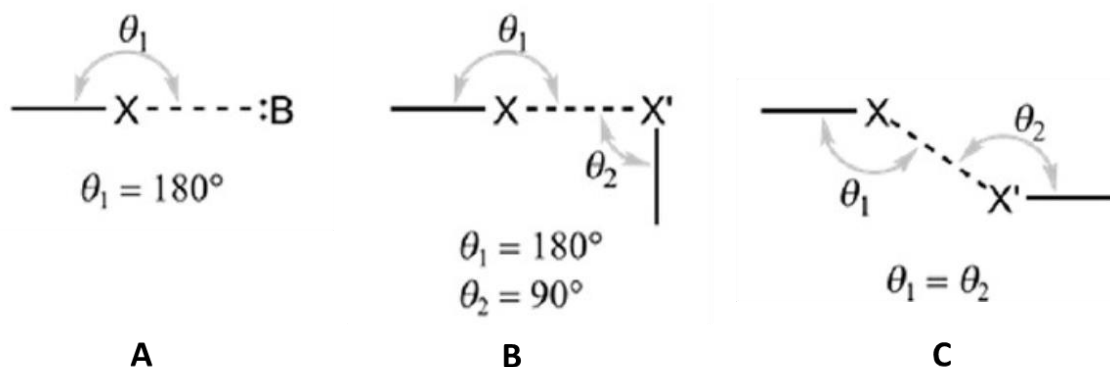
Parametri kojima se opisuje halogenska veza su duljina veze (udaljenost X—A) i kut veze (R—X—A) (slika 4). Duljina halogenske veze govori o jakosti veze, tj. veza je jača što je kraća.<sup>11</sup> Jakost veze može se povezati i s relativnim skraćanjem, odnosno omjerom duljine halogenske veze i sume van der Waalsovih radijusa odgovarajućih atoma. Relativno skraćanje koristan je deskriptor za usporedbu halogenske veze između različitih kemijskih vrsta. Kut veze povezan je s veličinom i položajem  $\sigma$ -šupljine na atomu halogena.<sup>12</sup> Na obje veličine utječu i ostale interakcije u kojima sudjeluju molekule donora i akceptora u sustavu.

U usporedbi s vodikovom vezom, halogenske veze često su usmjerenije, s tipičnim kutem veze R—X $\cdots$ A bliskim 180°.<sup>5</sup> Jakost halogenske veze kreće se u rasponu od 5 do 150 kJ/mol<sup>1</sup> i može se ugađati izmjenom jednog halogenog atoma, dok za izmjenu jakosti vodikove veze treba uvesti velike promjene u ostatku molekule donora i/ili akceptora veze. Jakost veze pada u nizu jod, brom, klor.



**Slika 4.** Prikaz halogenske veze i parametara kojima se opisuje (duljina veze  $d$  i kut veze  $\theta$ )

Osim uobičajene halogenske veze (slika 5. A) u kojoj dolazi do interakcije između halogena X (njegove  $\sigma$ -šupljine) i Lewisove baze (:B), postoje i specijalni slučajevi interakcija halogen–halogen. Na slici 5. B prikazan je Tip II halogenske veze koja se ostvaruje između  $\sigma$ -šupljine jednog halogenog atoma i područja negativnog elektrostatskog potencijala halogena iz druge molekule uz kuteve bliske  $180^\circ$  i  $90^\circ$ . Na slici 5. C prikazan je Tip I interakcije halogen-halogen koja je posljedica gustog pakiranja i ne smatra se halogenskom vezom.



**Slika 5.** Prikaz tipične halogenske veze (A), Tipa II halogen–halogen interakcije tj. halogenske veze (B) i Tipa I halogen–halogen interakcije koji se ne smatra halogenskom vezom (C)

Pripremom i analizom molekulskih kristala dolazi se do bitnih informacija o halogenskoj vezi koje omogućuju sve veću primjenu navedene interakcije u kristalnom inženjerstvu.<sup>8</sup> Tijekom posljednjih dvadesetak godina, halogenska veza intenzivno se proučava te se pokazala kao koristan alat u kemiji materijala i dizajnu novih krutina.

### 1.1.2. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu

Kristalno inženjerstvo definira se kao razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu pakiranja molekula u kristalu i primjena stečenog znanja u dizajnu novih krutina sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Kristalna struktura ne može se jednostavno predvidjeti iz molekulske strukture jer ponašanje određene funkcijske skupine u molekuli tijekom kristalizacije ovisi o prirodi i položaju ostalih funkcijskih skupina.<sup>13</sup>

Jedan od ciljeva kristalnog inženjerstva je razvijanje materijala koji unutar svoje kristalne strukture sadrže strukturne motive poput vrpca, listova, slojeva, kanala, cjevčica i šupljina te stoga imaju potencijalnu primjenu kao katalizatori, gorive ćelije, nanostrukture za pohranu i odvajanje plinova ili sustavi za transport aktivnih tvari u lijekovima.<sup>14</sup>

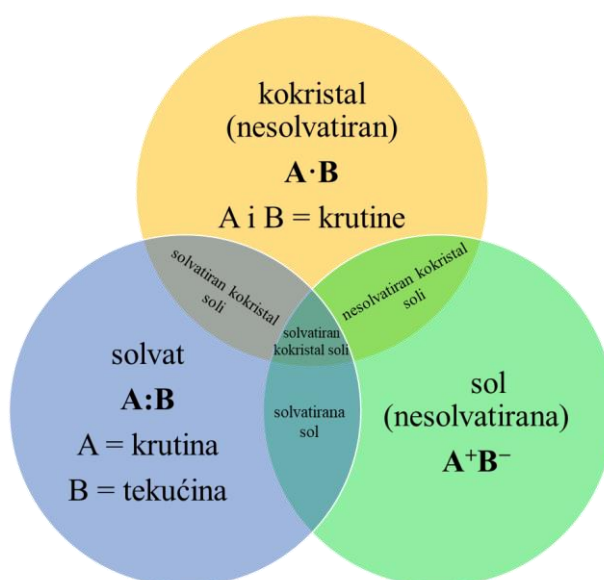
Pregledom literature, uočeni su različiti strukturni motivi s halogenskom vezom. Ti motivi mogu biti diskretni te jedno-, dvo- i trodimenzijske mreže. Diskretni motivi najčešće se ostvaruju između monotopičnog donora halogenske veze i monotopičnog ili politopičnog akceptora (i obrnuto). Jednodimenzijske mreže (lanci) najčešće nastaju samoudruživanjem molekula koje imaju i donorsko i akceptorsko mjesto u molekuli ili povezivanjem ditopičnog donora halogenske veze i ditopičnog akceptora halogenske veze. Povećanjem broja donorskih i/ili akceptorskih mjesta u molekuli mogu nastati dvo i trodimenzijske mreže.

Kristalno inženjerstvo materijala u kojima su molekule povezane halogenskom vezom ponajviše je našlo primjenu u dizajnu i sintezi poroznih materijala. Takvi materijali u svojoj strukturi sadrže kanale ili šupljine te služe za skladištenje ili separaciju plinova, odnosno kao katalizatori.<sup>1</sup>



## 1.2. Kokristali

Kristal se može sastojati od jedne ili više komponenata. Ukoliko se sastoji od istih sastavnica, govorimo o jednokomponentnim kristalima, a ukoliko ih izgrađuju različite sastavnice, govorimo o višekomponentnim kristalima. Ovisno o sastavnim komponentama kristala, višekomponentni kristali dijele se na soli, solvate i kokristale. Na slici 6 se može vidjeti koliko je mogućih preklapanja između triju glavnih pojmova i koliko višekomponentni sustavi mogu biti kompleksni. Izvesti konkretne definicije je dosta izazovno pa postoje brojni prijedlozi kako bi se trebale opisati soli, kako solvati, a kako kokristali.

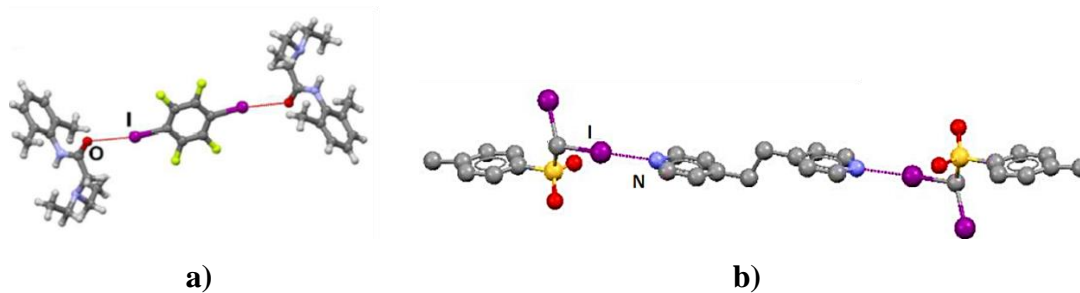


Slika 6. Podjela višekomponentnih sustava i moguća preklapanja između sustava.

Jedna od definicija kokristala kaže kako su to kristalne krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekula i/ili ionskih vrsta u stehimetrijskom omjeru koje nisu solvati niti jednostavne soli.<sup>15</sup>

Kada govorimo o industriji, kokristali pronalaze široku primjenu u farmaceutskoj industriji gdje je bitno dobiti formu lijeka koja će imati poboljšana fizička i kemijska svojstva. Odabirom odgovarajućeg koformera sigurnog za konzumaciju može se pripremiti kokristal s djelatnom tvari. Tako pripremljen kokristal često ima bolja svojstva poput: topljivosti, higroskopnosti, termičke stabilnosti, čistoće, brzine otapanja, bioraspodivnosti i mehaničkih svojstava.<sup>16</sup> U farmaceutskoj industriji pripremaju se i kokristali dviju različitih djelatnih tvari koje u kombinaciji imaju višestruki pozitivan učinak u terapiji. Primjer takvog lijeka je

sakubitril/valsartan koji se koristi za sprječavanje kroničnog zatajenja srca.<sup>17</sup> Komponentne kokristala koji se proučavaju u farmaceutskoj industriji većinom su povezane vodikovim vezama, no posljednjih nekoliko godina provode se istraživanja u kojima se proučava potencijal nastanka kokristala u kojima je djelatna tvar (akceptor/donor) povezana halogenskom vezom s koformerom (donor/akceptor) (slika 7).<sup>18</sup>

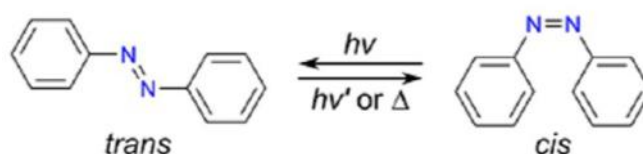


**Slika 7.a)** kokristal djelatne tvari lidokaina i tetrafluor-1,4-dijodbenzena<sup>18a</sup> i **b)** kokristal bis(piridil)etana i djelatne tvari dijudmetil-*p*-tolilsulfona<sup>18b</sup>

Već nekoliko desetljeća, kokristali su proučavani i kao modelni sustavi za međumolekulske interakcije, ali i kao optički materijali, molekularni supravodiči i mediji za stereoselektivnu sintezu.

## § 2. KOKRISTALI TEMELJENI NA HALOGENSKOJ VEZI KAO OPTIČKI MATERIJALI

Materijali koji interagiraju sa svjetlošću ili imaju odgovor na svjetlosnu stimulaciju, a u kojima su molekule povezane halogenskom vezom intenzivno se proučavaju. Takvi materijali sastoje se od molekula koje mogu sudjelovati u halogenskoj vezi te istovremeno imaju funkcijske skupine s optičkim ili emisijskim svojstvima, poput kromofora, fluorofora ili fotoreaktivnih skupina. Iako takvi sustavi mogu uključivati brojne kromofore ili fluorofore, istraživanja su zasad većinom usmjerena na lako dostupne, raznolike i sveprisutne azobenzenske (azo) kromofore. S obzirom da kovalentne modifikacije azo kromofora često mogu biti iznimno zahtjevne, priprava materijala putem kokristalizacije azo spojeva privlačna je za upotrebu u dizajnu višekomponentnih optički aktivnih sustava i uređaja. Azobenzeni su popularni u dizajnu obojenih i/ili fotoreagirajućih materijala<sup>19</sup> zbog reverzibilne *trans* → *cis* geometrijske izomerizacije kojoj podliježu pod utjecajem svjetlosti (slika 8).



Slika 8. Izomerizacija azobenzena

Navedena izomerizacija uzrokuje značajne promjene u obliku molekule i elektronskoj strukturi, te samim time dovodi do promjene optičkih i fizičkih svojstava. Izomerizacija je brza, robusna i može ju uzrokovati niskoenergetsko elektromagnetsko zračenje iz vidljivog ili bliskog ultraljubičastog spektra. Stoga su azo kromofori pogodni za pripremu širokog spektra optički aktivnih materijala. Ukoliko do optički inducirane izomerizacije dolazi u čvrstom stanju, promjena u geometriji azo spoja može dovesti do značajnih makroskopskih promjena oblika materijala. Takvo fotomehaničko ponašanje, koje omogućava izravnu transformaciju svjetlosne energije u makroskopsko mehaničko gibanje, pokazano je i istraživano u polimerima ili

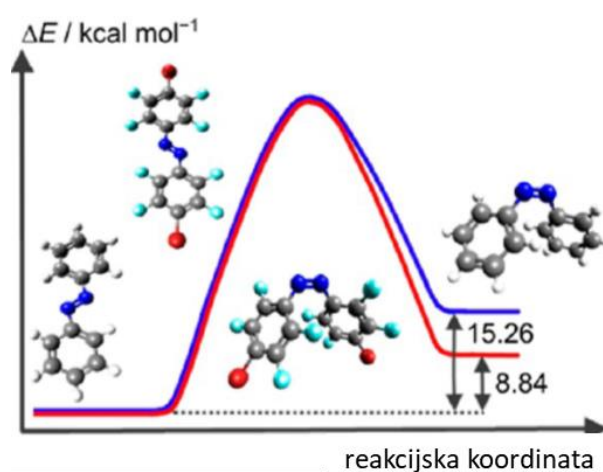
gelovima. U kristalnim organskim krutinama, fotomehaničko ponašanje azo spojeva nedavno su demonstrirali Koshima *et al.*<sup>20</sup> U navedenom radu, tanki kristali *trans*-4-(dimetilamino)azobenzena savijaju se prilikom izlaganja UV zračenju. Fotomehaničko ponašanje kristalnih azobenzena prilikom izlaganja vidljivom svjetlu pokazano je na primjeru pseudostilbena, primjerice azo molekula koje su modificirane elektron-donirajućim ili elektron-odvlačućim skupinama.

### **2.1. Kokristali temeljeni na halogenskoj vezi koji sadrže azobenzenske kromofore**

Upotreba azospojeva u kristalnim arhitekturama u kojima su molekule povezane halogenskom vezom, izučena je na primjeru 4,4'- i 3,3'-azopiridina kao akceptora halogenske veze u kombinaciji s perfluoriranim donorima halogenske veze.<sup>21</sup> Obrnuta strategija, u kojoj je azobenzen korišten kao donator halogenske veze u kokristalizaciji, pokazana je na primjeru kokristala u kojem je *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen korišten kao donator u kombinaciji s akceptorima halogenske veze koji imaju dušik ili kisik kao akceptorski atom.<sup>22</sup> Iako su navedeni spojevi pokazali nove strategije kako uklopiti azo kromofore u predvidljive arhitekture temeljene na halogenskoj vezi, na navedenim kokristalima nisu ispitana optička svojstva.

## 2.2. Fotomehanički efekti u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi koji sadrže azobenzene

Dizajn fotomehaničkih kristala temeljenih na azo kromoforima omogućen je opažanjem da se životni vijek *cis*-azobenzena uvelike produljuje ukoliko se azo kromofori fluoriraju. Uočeno je da uvođenjem fluoriranih supstituenata dolazi do relativne stabilizacije *cis*-azobenzenske strukture u usporedbi s termodinamički stabilnijim *trans*-izomerom (slika 9),<sup>23</sup> s iznenađujuće dugim polu-životnim vijekom fluoriranih *cis*-azobenzena u trajanju od nekoliko dana do nekoliko mjeseci. Za usporedbu, polu-životni vijek nefluoriranih struktura azobenzena mnogo je kraći, svega nekoliko minuta ili sekundi.



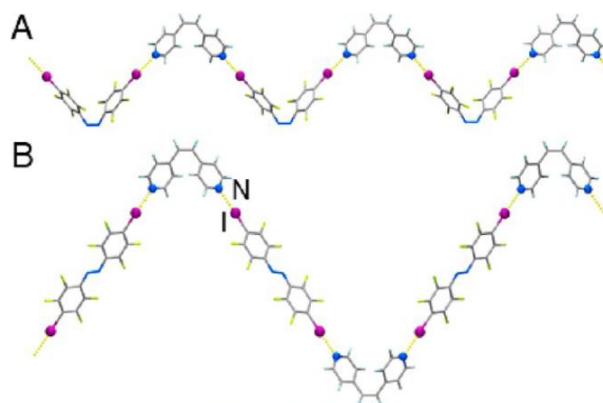
**Slika 9.** Izračunate relativne energije *cis*- i *trans*- izomera azobenzena (plavo) i 4,4'-dibromoktafluorazobenzena (crveno) iz kojih je vidljivo da je *cis*- izomer fluoriranog azobenzena stabilniji od nefluoriranog

Zahvaljujući ovakvoj strategiji stabilizacije, omogućena je izolacija različitih fluoriranih *cis*-azobenzenskih struktura u obliku kristalnih krutina te njihovo strukturno izučavanje uz pomoć difrakcijskih metoda koje dotad nije bilo moguće.<sup>24</sup> Također, otkrio se neočekivani ireverzibilni fotomehanički efekt - tanki kristali *cis*-4,4'-dijod- i *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzena su se prilikom fotokemijske *cis* → *trans* izomerizacije u čvrstom stanju ireverzibilno savili (slika 10).



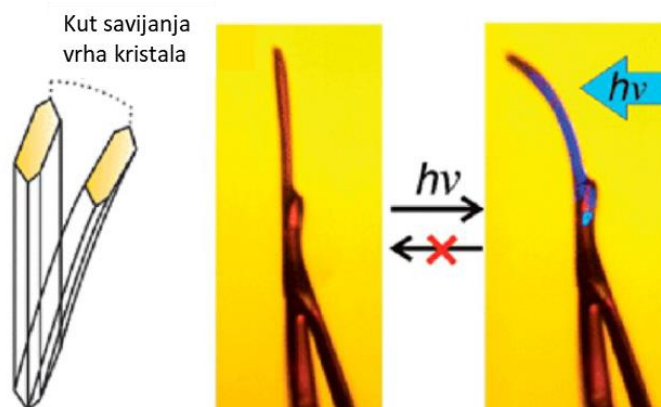
**Slika 10.** Shematski prikaz ireverzibilne *cis* → *trans* izomerizacije *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena ili *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzena u čvrstom stanju (lijevo) te prikaz ireverzibilnog savijanja tankog kristala *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzena prilikom izlaganja svjetlosti valne duljine 457 nm (desno)

Ireverzibilni fotomehanički efekt zadržan je i kada su fluorirane azobenzenne jezgre kovalentno modificirane različitim supstituentima i prilikom kokristalizacije. *Cis*-4,4'-dijod- i *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzeneni korišteni su kao donori halogenske veze u sintezi fotomehaničkih kokristala u kombinaciji s akceptorima halogenske veze koji kao akceptorski atom imaju dušik (slika 11).



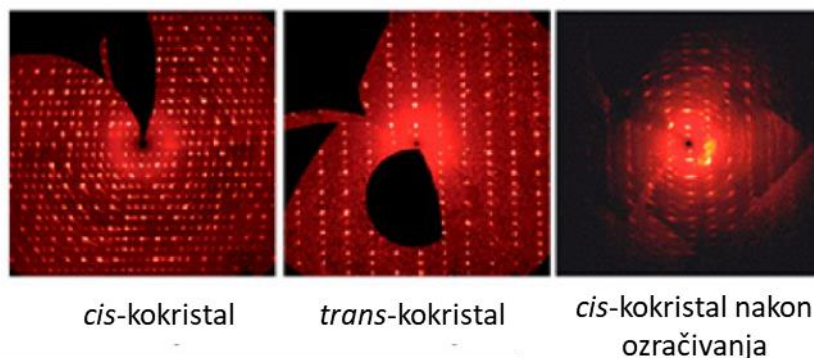
**Slika 11.** Fragment kristalne strukture kokristala temeljenih na halogenskoj vezi s *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzenom (A) i *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzenom (B)

Na taj način, upotrebom svega dva različita fotomehanički aktivna spoja omogućena je priprava pet različitih fotomehanički aktivnih materijala, od kojih svaki ima drukčiji odgovor na vidljivo zračenje od 532 nm, odnosno različit kut savijanja vrha kristala (slika 12).



**Slika 11.** Kut savijanja vrha kristala (lijevo) i fotomehaničko savijanje kokristala *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s *cis*-bis(4-piridil)etilenom uspijed izlaganja svjetlosti valne duljine 532 nm

Kokristal *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s *cis*-bis(4-piridil)-etilenom ima iznimno veliki kut savijanja,  $> 90^\circ$  i prolazi kroz fotokemijsku *cis*  $\rightarrow$  *trans* izomerizaciju koja se može pratiti *in situ* difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD) pri sobnoj temperaturi (slika 12).



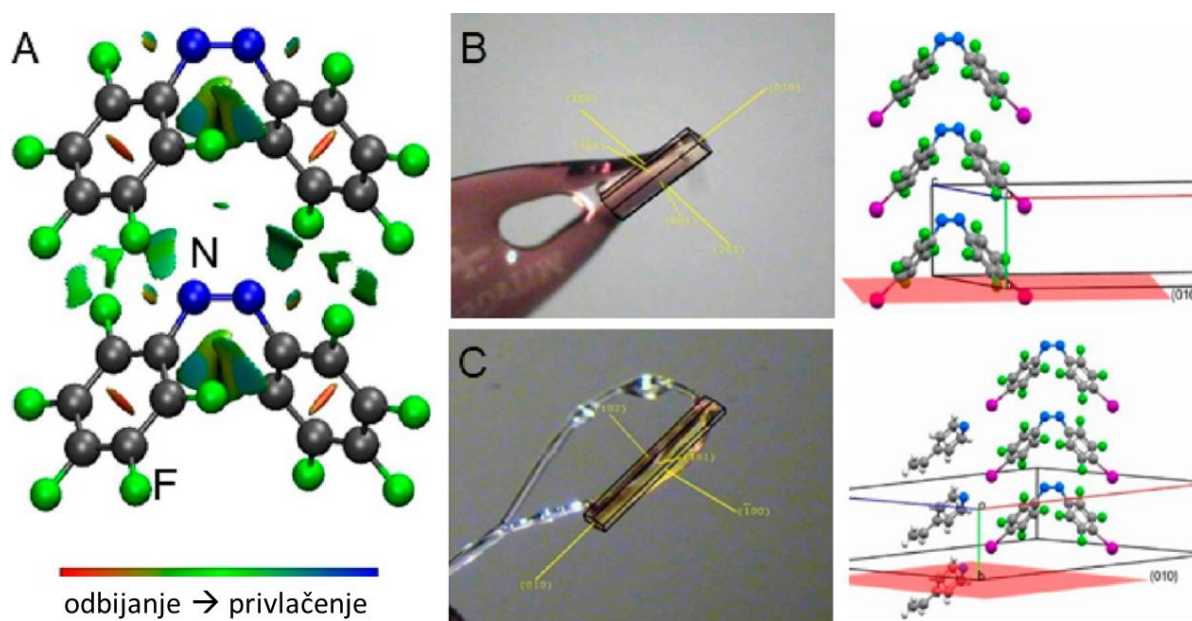
**Slika 12.** Difrakcijske slike kristalografske ( $h0l$ ) ravnine s lijeva na desno: kokristal *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s *cis*-bis(4-piridil)etilenom, kokristal *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s *cis*-bis(4-piridil)etilenom, kokristal *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena s *cis*-bis(4-piridil)etilenom nakon ozračivanja

Pri 200 K, dolazi do amorfizacije kokristala. Amorfizacija je protumačena kao dokaz amornog međuprodukta (intermedijera) tijekom procesa fotoizomerizacije što indicira da je fotomehanička aktivnost posredovana amornom fazom.<sup>25</sup>

### 2.3. Supramolekulska kemija velikog fotomehaničkog savijanja perfluoriranih *cis*-azobenzena

Kako bi se optimiziralo i istražilo fotomehaničko savijanje, potrebno je pripremiti dovoljno tanke, mikrometerski široke kristale. Upravo radi toga, elektronska struktura i karakterističan oblik perfluoriranih *cis*-azobenzenskih molekula važni su jer omogućuju stvaranje jednodimenzijskih slagalina koje se na okupu drže jakom elektrostatskom interakcijom između elektronima osiromašenih perfluoriranih aromatskih prstenova i elektronima bogatim azo dušikovim atomima iz susjedne molekule.<sup>26</sup> Takvo azo...fenil slaganje zapaženo je u svim dosad određenim strukturama perfluoriranih azobenzena u radovima Bushuyeva i suradnika. S izračunatom energijom od *cca.* 50 kJ mol<sup>-1</sup>, azo...fenil interakcije određene su kao interakcije koje najviše doprinose stabilnosti struktura. Zbog ovakvih snažnih i usmjeravajućih interakcija, perfluorirani azobenzeni skloni su rastu u obliku tankih i dugačkih iglica, koje su iznimno poželjne za fotomehaničko savijanje. Važno je za napomenuti da ovakve azo...fenil interakcije ostaju postojane u kombinaciji s halogenskim vezama, čime se omogućuje usmjeravanje strukture i makroskopskog oblika kokristala temeljenih na halogenskoj vezi koji uključuju različite koformere. Fluoriranje oba benzenska prstena azo spoja bitna je za azo...fenil interakcije: prisutnost elektronima bogatog alkoksifenil supstituenta u nesimetričnom 4-

jodtetrafluorfenil-4'-dodeciloksifenilazobenzenu sprječava azo...fenil interakcije i vjerojatno potiče nastanak I...N<sub>azo</sub> halogenske veze (slika 13).<sup>27</sup>



**Slika 13.** Slaganje molekula u kristalu *cis*-dekafluorbenzena s ilustriranim azo...fenil interakcije. Azo...fenil slaganje usmjerava rast kristala u obliku iglica (A) koje se zadržava neovisno o supstituciji na azobenzenu (B) ili prilikom nastanka kokristala temeljenih na halogenskoj vezi (C).

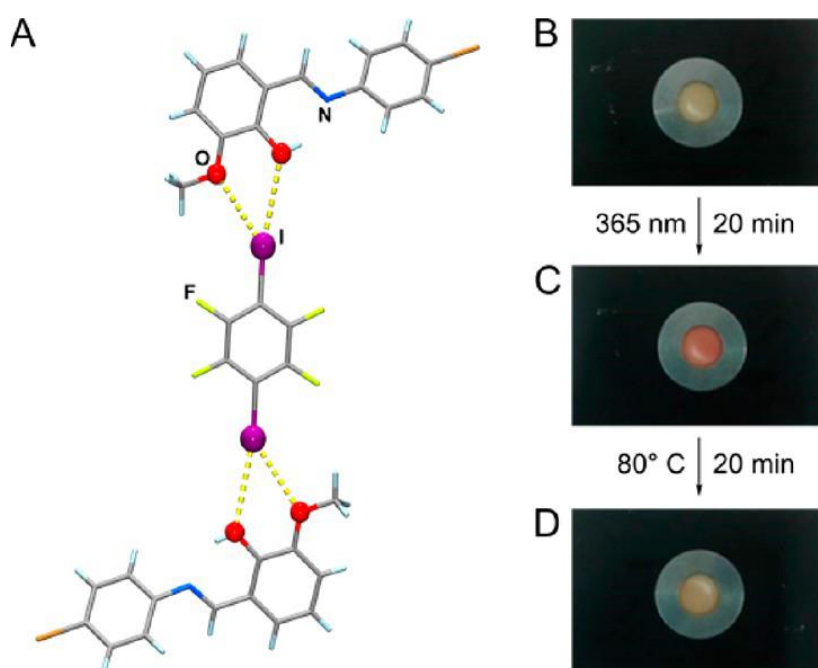
## 2.4. Ususret kristalima temeljenih na halogenskoj vezi s nelinearnim optičkim odgovorom

Rani teorijski radovi, u kombinaciji s mjerenjima iz otopina, pokazuju da molekule koje su dizajnirane tako da istovremeno mogu biti i donori i akceptori halogenske veze, odnosno imaju elektron-odvlačeći supstituent (npr. 4-jodtetrafluorfenil) i elektron-donirajući supstituent (npr. *N*, *N'*-dimetilamino) možda mogu ponuditi put kako ugoditi i optimizirati nelinearni optički efekt (NLO) drugog reda.<sup>28</sup> Prošireni analozi ovog tipa molekula, temeljeni na butadienskim, 1,4-divinilbenzenskim i 2,5-diviniltiofenskim fragmentima koji razdvajaju elektron-donirajući i elektron-odvlačeće supstituente u molekuli eksperimentalno su ispitani te je ustanovljeno da stvaraju glava-rep lance u čvrstom stanju i da pokazuju visoku molekulsku hiperpolarizabilnost i nelinearni odziv u otopini.<sup>29</sup> Iako ova istraživanja još nisu dovela do pripreve necentrosimetričnih kristalnih struktura potrebnih za NLO ponašanje u čvrstom stanju, svejedno pružaju snažne temelje za korištenje materijala temeljenih na halogenskoj vezi u području organske nelinearne optike.



## 2.5. Foto- i termokromizam u kokristalima temeljenima na halogenskoj vezi

Termokromizam je definiran kao reverzibilna promjena boje materijala uzrokovana promjenom temperature. Fotokromizam je definiran kao reverzibilna promjena boje materijala potaknuta svjetlosnom energijom. Materijali koji pokazuju fotokromizam, koriste se primjerice kao moderne leće za naočale. Foto- i termokromizam kod kokristala temeljenih na halogenskoj vezi uočen je kod tri kokristala *N*-salicidenanilina supstituiranim 3-piridilom, 4-bromfenilom i 4-jodfenilom s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (slika 14). Proučavane su promjene optičkog apsorpcijskog spektra kokristala kada ih se izloži promjeni temperature ili utjecaju svjetlosti.

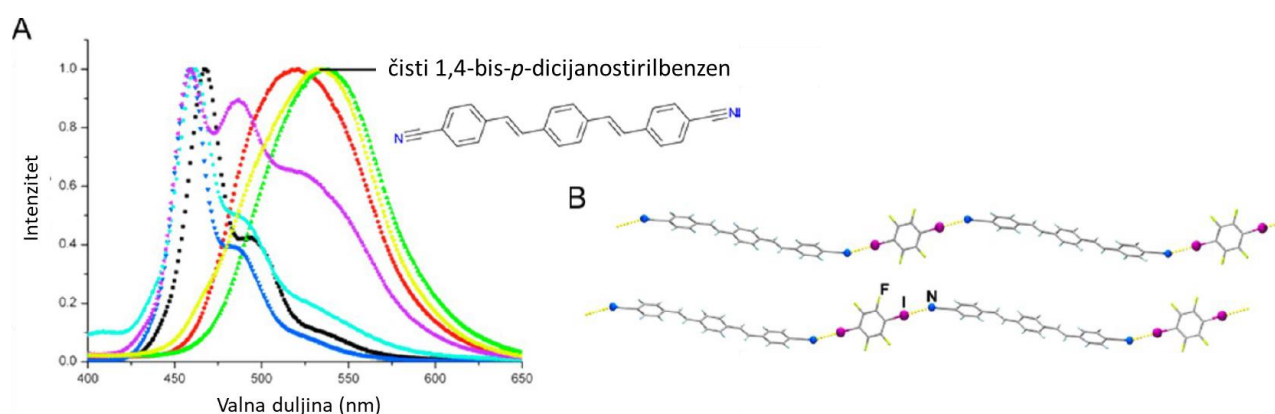


**Slika 14.** Povezivanje bifurkiranim halogenskim vezama u kristalnoj strukturi fotokromnog kokristala 1,4-dijodtetrafluorbenzena s iminom izvedenim iz *o*-vanilina (A). Optičke slike KBr pastile koje sadrže isti kokristal: prije ozračivanja (B), nakon ozračivanja svjetlošću valne duljine 365 nm tijekom 20 min (C) i nakon termičkog oporavka (D).

U navedenim slučajevima, svi polazni imini, kao i kokristali pokazali su se termokromnima. Zaključeno je da se prilikom kokristalizacije termokromizam očuvao, iako su se boje ponešto razlikovale. Fotokromizam je zamijećen samo kod jednog imina i kod dva kokristala. Iako izravna povezanost između istraženih struktura i njihovih termokromnih i fotokromnih svjstava nije razjašnjena, ovaj primjer demonstrira kako priprema kokristala temeljenih na halogenskoj vezi može biti korištena za dobivanje novih termokromnih i fotokromnih kristalnih krutina.<sup>30</sup>

## 2.6. Kontrola luminiscencije u čvrstom stanju

Kokristalizacija temeljena na halogenskoj vezi učinkovita je metoda za ugađanje luminiscencije kristala u čvrstom stanju, odnosno u ugađanju emisije svjetlosne energije kao odgovor na neki podražaj koji nije toplina. Za svrhu ovog preglednog rada, odlučeno je fokusirati se na luminiscenciju putem singlet–singlet i triplet–singlet elektronske relaksacije, tj fluorescenciju i fosforescenciju. Posebno dobro je istražena skupina luminiscentnih kokristala temeljenih na halogenskoj vezi u kojima je akceptor halogenske veze linearna ditopična molekula 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena i njeni izomeri 1,4-bis(2-cijanostiril)benzen i 1-(2-cijanostiril)-4-(4-cijanostiril)benzen. Pokazano je da je priprava kokristala temeljenih na halogenskoj vezi s različitim donorima halogenske veze omogućila modifikaciju optičkih svojstava 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena u čvrstom stanju, uključujući UV/vis apsorpciju, boju i emisiju fluorescencije. Značajne promjene u emisijskim svojstvima 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena objašnjene su promjenom pakiranja (geometrijskog rasporeda) molekula u čvrstom stanju.<sup>31</sup> Na apsorpciju zračenja i fluorescenciju kokristala može se utjecati i promjenom veličine kokristala 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (slika 15). Čestice nanometarskih dimenzija imaju, u usporedbi s onima mikrometarskih dimenzija, drukčiji emisijski fluorescencijski profil, produljeno vrijeme fluorescencije i djelomično reverzibilne promjene u emisijskim fluorescencijskim spektrima s promjenom temperature.



**Slika 15.** (A) Fluorecencijski spektar čistog 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena u čvrstom stanju (žuto) i njegovog kokristala temeljenog na vodikovim i halogenskim vezama s 4-bromtetrafluorbenzojevom kiselinom (svijetlo plava), pentafluorfenolom (ljubičasto), 1,4-dibromtetrafluorbenzenom (tamno plavo), 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (crno), 1,4-dijodobenzenom (crveno) i rezorcinolom (zeleno). (B) Lanci temeljeni na halogenskoj vezi u kristalnoj strukturi kokristala 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena i 1,4-dijodtetrafluorbenzena.

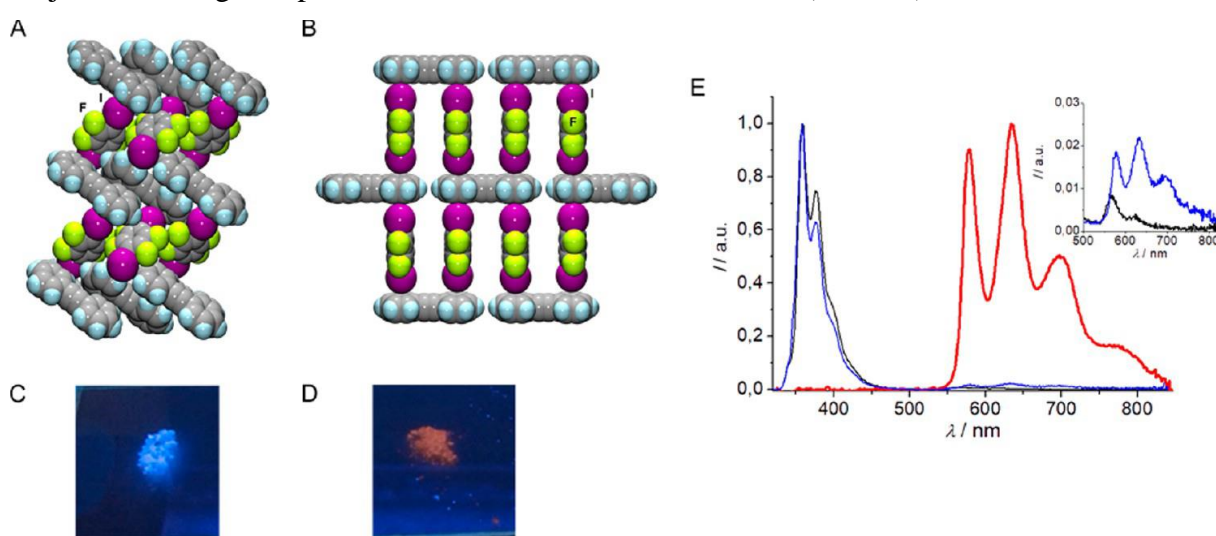
Nastanak I...N i Br...N halogenskih veza prilikom kokristalizacije korišten je za modifikaciju emisijskih svojstava luminiscentne molekule 2,5-difeniloksazola.<sup>32</sup> Kokristali 2,5-difeniloksazola s donorima halogenske veze 1,4-dibromtetrafluorbenzenom i 4-bromtetrafluorbenzojevom kiselinom pokazuju mehanokromna svojstva, odnosno prilikom usitnjavanja (mljevenja) dolazi do djelomično reverzibilne promjene u emisijskim profilima. Utjecaj mljevenja na fluorescencijsku emisiju u čvrstom stanju objašnjen je strukturnim promjenama koje su uzrokovane mljevenjem, uključujući amorfizaciju uzorka.

Ostale luminiscentne molekule čija su se emisijska svojstva u čvrstom stanju ugađala putem kokristalizacije temeljene na halogenskoj vezi uključuju 9-acetilantracen i 2-(2'-hidroksi-5'-metilfenil)benzotriazol. Kokristalizacija 2-(2'-hidroksi-5'-metilfenil)benzotriazola s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom dovela je do promjene u energetske barijeri povezanoj s keto-enolnom tautomerijom u pobuđenom stanju. Konkretnije, tautomerizacija u kokristalu praktički nema energetske barijere, čime se eliminirala fluorescencija enolnog tautomera u emisijskom spektru krutine.<sup>33</sup>

Daljnja istraživanja odnosa luminiscencijskih svojstava i strukture kokristala temeljenih na halogenskoj vezi pokazala su da modifikacije slaganja molekula mogu potaknuti triplet-triplet utišavanje, čime dolazi do odgode fluorescencijske emisije.

Halogenska veza prepoznata je kao vrijedan alat u dizajniranju fosforescentnih materijala, s obzirom na to da bliska interakcija atoma broma ili joda donora halogenske veze može pojačati ili potaknuti fosfoscenciju u odabranim molekulama akceptora putem spin-orbit sprezanja potaknutog teškim atomom. Ovo je pokazano na primjeru bromiranih karbonilnih molekula u čvrstom stanju. S obzirom da su inače karbonilne skupine podložne singlet-triplet međusustavnim prijelazima potrebnima za fosforescentno ponašanje, emisija je obično zanemariva. Ovo ograničenje prevaziđeno je za različito supstituirane derivate 4-brombenzaldehyda putem kokristalizacije s 1,4-dibrombenzenom. Nastanak kratke Br...O halogenske veze dovelo je do visokoučinkovite, teškim atomom potaknute fluorescencije u plavom, zelenom, žutom i narančastom dijelu spektra, ovisno o tome koji supstituirani derivat 4-brombenzaldehyda je bio korišten. Slično, nastanak I... $\pi$  halogenske veze između 1,4-dijodtetrafluorbenzena i karbazola, te fluorena, dibenzofurana i dibenzotiofena kao akceptora halogenske veze dovelo je do nastanka fosforescentnih kokristala. Pretpostavlja se da je donor halogenske veze u takvim I... $\pi$  sustavima izvor spin-orbit sprezanja potaknutog teškim atomom te da utišava gašenje emisije time što prostorno udaljava molekule koje emitiraju. Slično

ovome,  $\text{Br}\cdots\pi$  halogenska veza iskorištena je za poticanje fosforescencije fenantrena u čvrstom stanju putem kokristalizacije s 1,4-dibromtetrafluorbenzenom. Pripravom kokristala temeljenih na halogenskoj vezi u kojima se kao donori koriste dijodtetrafluorbenzeni potaknuta je fosforescencija u čvrstom stanju pirena. Također, postoje primjeri u kojima je pokazano kako promjena stehiometrijskih odnosa u kokristalima temeljenima na  $\text{I}\cdots\pi$  halogenskim vezama može biti korištena kako bi se kontrolirala preferencija fluorescencije ili fosforescencije tolana (difenilacetilena) u čvrstom stanju. Kokristal tolana i 1,4-dijodtetrafluorbenzena u stehiometrijskom omjeru 1:1 je i fluorescentna i fosforescentna, dok je kokristal u kojem je omjer navedenog akceptora i donora 1:2 samo fosforescentan (slika 16).<sup>34</sup>



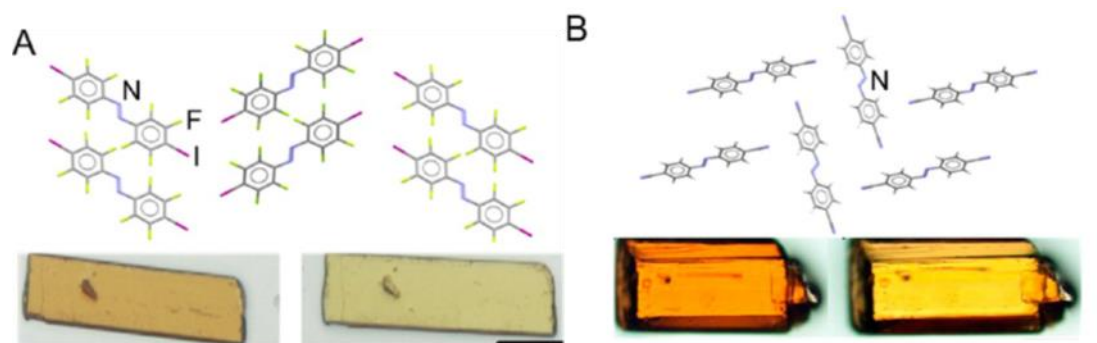
**Slika 16.** Kontrola luminiscencije halogenskom vezom. Prikaz kristalne strukture kokristala tolana s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom u stehiometrijskom omjeru 1:1 (A) i 1:2 (B). Luminiscencijske slike kokristala (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen) (C) i (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen)<sub>2</sub> (D). (E) Normalizirani emisijski spektri tolana (crno), kokristala (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen) (plavo), kokristala (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen)<sub>2</sub> (crveno) određeni pri sobnoj temperaturi uz pobudnu valnu duljinu od 315 nm.

Pripravljen je i niz kokristala temeljenih na bifurkiranoj  $\text{I}\cdots\text{N}$  halogenskoj vezi koji uključuju 1,4-dijodtetrafluorbenzen kao donor halogenske veze i različite 4,7-disupstituirane 1,10-fenantroline kao akceptore halogenske veze. Ustanovljeno je da se boja fosforescentne emisije može jednostavno modificirati izmjenom supstituenata na akceptoru halogenske veze.

## 2.7. Kontrola kristalnog dikroizma

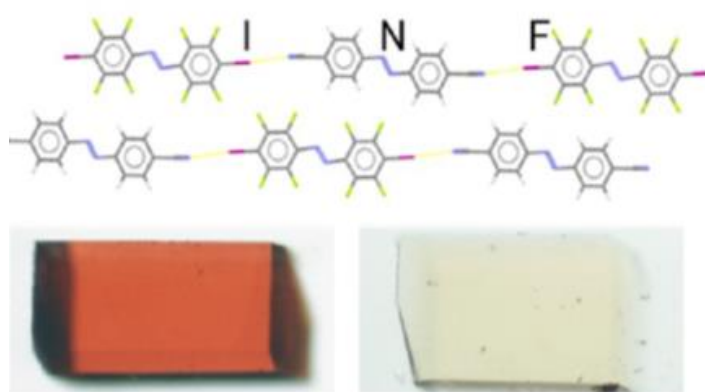
Dikroični materijal je onaj koji različito apsorbira pri jednoj ili rasponu različitih valnih duljina, ovisno o relativnoj orijentaciji u odnosu na ravninu polarizirane svjetlosti. Prisutnost dikroizma i ugađanje njegove snage također se može postići putem halogenske veze.

Uočeno je da jedinični kristali *trans*-4,4'-dijod- i 4,4'-dibromperfluorazobenzena, iako imaju slične molekulske strukture, posjeduju veoma različita dikroična svojstva. Specifično, jedinični kristali 4,4'-dibromoktafluorazobenzena primjetno su promijenili transmisivsku boju prilikom rotacije u polariziranoj svjetlosti, dok kod 4,4'-dijodktafluorazobenzena nije uočena gotovo nikakva promjena. Navedena razlika pripisana je različitom kristalnom pakiranju – azo kromofori posloženi su paralelno u strukturi 4,4'-dibromoktafluorazobenzena, dok su kod 4,4'-dijodktafluorazobenzena azo kromofori posloženi u motiv riblje kosti. Posljedično, kontrola dikroičnih svojstava materijala ide u smjeru izbjegavanja stvaranja struktura s motivom riblje kosti (slika 17).



**Slika 17.** Fragment kristalne strukture i polarizirana fotografija kristala u dvije okomite orijentacije za slabo dikroične kristale *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen (A) i *trans*-4,4'-dicijanoazobenzen (B)

Opisane su dvije strategije kako potaknuti dikroično ponašanje putem stvaranja kokristala temeljenih na halogenskoj vezi, u kojima se kao kromoforni građevni blok i donor halogenske veze koristi 4,4'-dijodoktafluorazobenzen. Jedna strategija oslanja se na korištenje linearnih ditopičnih akceptora halogenske veze, poput *trans*-4,4'-dicijanoazobenzena koji putem halogenskih veza stvara linearne lance s 4,4'-dijodoktafluorazobenzenom (slika 18). Paralelno slaganje takvih supramolekulskih lanaca te samim time i azo kromofora, dovodi do nastanka visoko dikroičnih materijala.



**Slika 18.** Fragment kristalne strukture i polarizirana fotografija kristala u dvije okomite orijentacije za snažno dikroične kokristale (*trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzen)(*trans*-4,4'-dicijanoazobenzen)

Ovakva strategija proširena je i na dizajn metaloorganskih dikroičnih materijala, tako da se kao linearni ditopični akceptor halogenske veze koristio dicijanoauratni(I) anion,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Kokristalizacijom 4,4'-dijodoktafluorazobenzena s  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  uz prisutnost krunastog etera 15-kruna-5 nastao je četverokomponentni solvat kokristala soli, koji se očekivano sastojao od anionskih lanaca u kojima su 4,4'-dijodoktafluorazobenzen i  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  povezani halogenskom vezom. Druga strategija za dizajn dikroičnih kokristala 4,4'-dijodoktafluorazobenzena temeljenih na halogenskoj vezi uključuje upotrebu monotopičnih akceptora halogenske veze koji su supstituirani dugačkim alkilnim lancima, primjerice 4-cijano-4'-*n*-pentilbifenil. U takvom dizajnu, akceptor halogenske veze tvori diskretne komplekse s 4,4'-dijodoktafluorazobenzenom, koji se onda paralelno slažu u kristalu zbog interdigitacije alkilnih lanaca.<sup>35</sup>

Proučavanje halogenske veze bitno je i za područje povezano s kristalnim dikroizmom, posebice za razumijevanje i dizajn molekulskih krutina u kojem dolazi do dvoloma rentgenskih zraka. Pionirski rad u području snimanja rentgenskog dvoloma u krutinama pokazao je da polarizirane rentgenske zrake mogu biti osjetljive na paralelno i usmjereno poravnanje kemijskih veza, posebice onih koje uključuju teške atome poput broma i joda, u visoko anizotropnim kristalima. Ovo omogućuje izravno rentgensko oslikavanje i mapiranje molekulskih orijentacija i uređivanja u krutinama, putem visokoenergetskog analoga optičkom polarizacijskom mikroskopu. S obzirom da se brom i jod uvelike proučavaju u kristalnom inženjerstvu temeljenom na halogenskoj vezi, daljni razvoj ove nove tehnike oslikavanja vjerojatno će naći primjenu u navedenom polju. Obrnuto tome, mogućnost dizajna novih

materijala temeljenih na halogenskoj vezi nudi put za razvoj i ugođavanje novih polariziranih filtera za rentgensko zračenje.

Osim kokristala koji su detaljnije opisani u ovom poglavlju, izučavani su i kokristali temeljeni na halogenskoj vezi koji usmjeravaju fotokemijske reakcije u čvrstom stanju, te tekući kokristali temeljeni na halogenskoj vezi koji također interagiraju sa svjetlosti.

Ovim pregledom sažet je velik dio aktivnosti u dizajniranju materijala temeljenih na halogenskoj vezi, a koji se mogu koristiti kao optički materijali ili koji pokazuju svjetlosni odziv na neku vrstu simulacije.<sup>36</sup> Može se očekivati da će u budućnosti ovakvi materijali biti sve više izučavani i da će pronaći svoju primjenu čak i izvan laboratorija.

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
2. 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.
3. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171–179.
4. K. Lisac, F. Topić, M. Arhangelskis, S. Cepić, P. A. Julien, C. W. Nickels, A. J. Morris, T. Friščić, D. Cinčić, *Natur. Commun.* **10** (2019) broj članka 61.
5. P. Gilli, G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
6. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 896–898.
7. C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
8. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2514–2524.
9. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 41–76.
10. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
11. J.-W. Zou, M. Huang, G.-X. Hu, Y.-J. Jiang, *RSC Adv.* **7** (2017) 10295–10305.
12. M. Kolář, J. Hostaš, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 9987–9996.
13. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
14. G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
15. S. Aitipamula et al., *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 2147–2152.
16. S. Karki, T. Friščić, L. Fábíán, P. R. Laity, G. M. Day, W. Jones, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3905–3909.
17. <https://reference.medscape.com/drug/entresto-sacubitril-valsartan-1000010> (datum pristupa 11. svibnja 2021.)
18. a) D. Choquesillo-Lazarte, V. Nemeč, D. Cinčić, *CrystEngComm* **19** (2017) 5293–5299.  
b) V. Dichiarante, T. Kaiho, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *Chem. Commun.* **55** (2019) 4234–4237.
19. T. Taniguchi, J. Fujisawa, M. Shiro, H. Koshima, T. Asahi, *Chem. – Eur. J.* **22** (2016) 7950–7958.
20. H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6890–6891.
21. C. B. Aakeröy, S. Panikkattu, B. DeHaven, J. Desper, *CrystEngComm* **15** (2013) 463–470.
22. M. Saccone, G. Terraneo, T. Pilati, G. Cavallo, A. Priimagi, P. Metrangolo, G. Resnati, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **70** (2014) 149–156.



23. D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 20597–20600.
24. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, T. Friščić, C. J. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 12556–12559.
25. O. S. Bushuyev, T. C. Corkery, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Sci.* **5** (2014) 3158–3164.
26. O. S. Bushuyev, A. Tomberg, J. R. Vinden, N. Moitessier, C. J. Barrett, T. Friščić, *Chem. Commun.* **52** (2016) 2103–2106.
27. M Saccone, F. Siiskonen, F. Fernandez-Palacio, A. Priimagi, G. Terraneo, G. Resnati, P. Metrangolo, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **73** (2017) 227–233.
28. E. Cariati, A. Forni, S. Biella, P. Metrangolo, F. Meyer, G. Resnati, S. Righetto, E. Tordin, R. Ugo, *Chem. Commun.* (2007) 2590–2592.
29. E. Cariati, G. Cavallo, A. Forni, G. Leem, P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, S. Righetto, G. Terraneo, E. Tordin, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 5642–5648.
30. A. Carletta, F. Spinelli, S. d’Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters, F. Grepioni, *Chem. - Eur. J.* **23** (2017) 5317–5329.
31. D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50** (2011) 12483–12486.
32. G. Fan, X. Yang, R. Liang, J. Zhao, S. Li, D. Yan, *CrystEngComm* **18** (2016) 240–249.
33. S. Li, Y. Lin, D. Yan, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 2527–2534.
34. S. d’Agostino, F. Grepioni, D. Braga, B. Ventura, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 2039–2045.
35. J.-C. Christopherson, K. P. Potts, O. S. Bushuyev, F. Topić, I. Huskić, K. Rissanen, C. J. Barrett, T. Friščić, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 441–457.
36. J.-C. Christopherson, F. Topić, C. J. Barrett, T. Friščić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 1245–1259.