

KOKRISTALI TEMELJENI NA HALOGENSKOJ VEZI KAO OPTIČKI MATERIJALI

Nea Baus Topić

Kemijski seminar 1

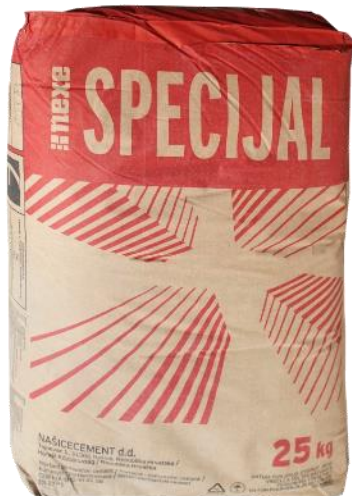
Anorganska i strukturna kemija

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

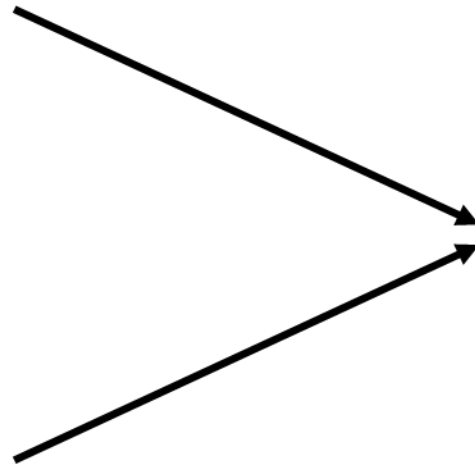
KRISTALNO INŽENJERSTVO



molekule

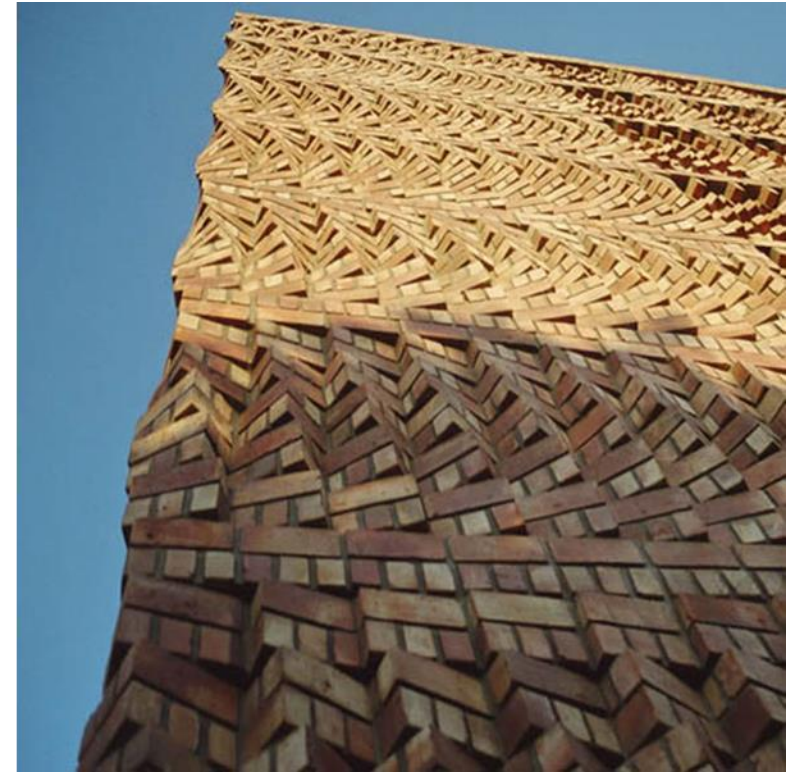


međumolekulske interakcije

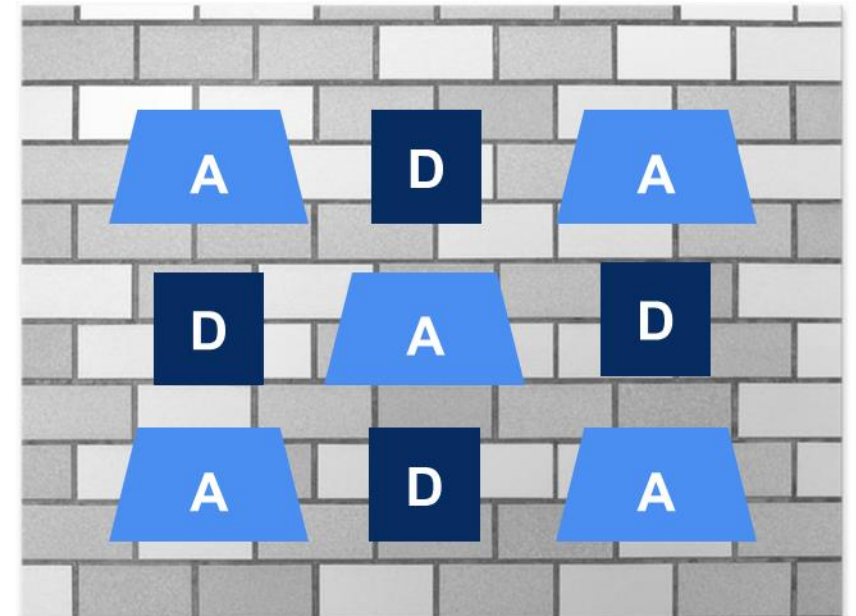
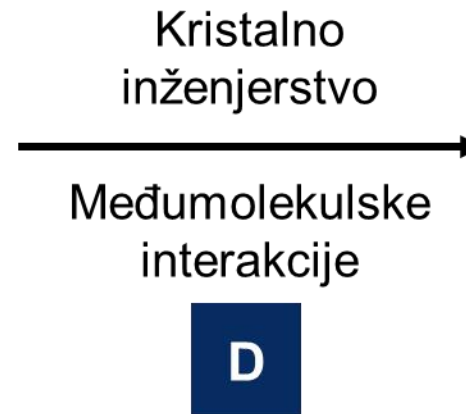


molekulski kristal

SVOJSTVA KRISTALA ODRAZ SU NJIHOVE STRUKTURE



KAKO DOBITI KRISTALE BOLJIH SVOJSTAVA?



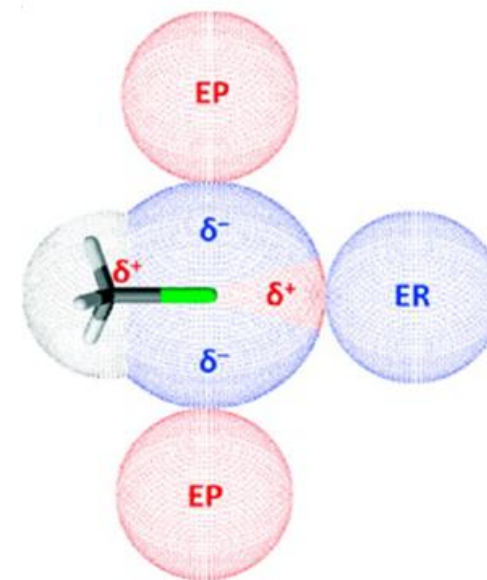
- usmjerene interakcije: vodikova i halogenska veza
- modelni sustavi: kokristali

HALOGENSKA VEZA – DEFINICIJA

- privlačna međumolekulska interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena (donor, Lewisova kiselina) i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule (akceptor, Lewisova baza)



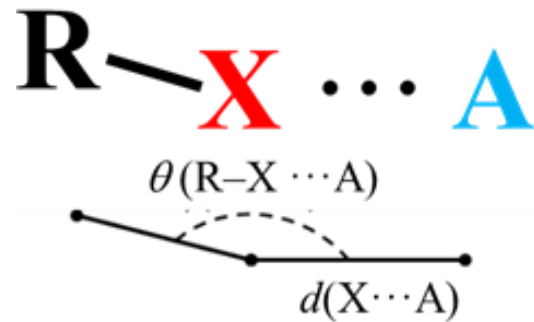
Nastanak halogenske veze. R = C, halogen, N;
X = I, Br, Cl, F; A = N, O, S, Se, I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻



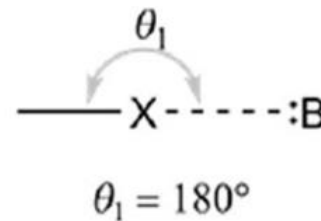
Elektrostatski potencijal halometana. Crvenom bojom označeno je područje pozitivnijeg elektrostatskog potencijala, tj. σ -šupljina.

HALOGENSKA VEZA – PARAMETRI

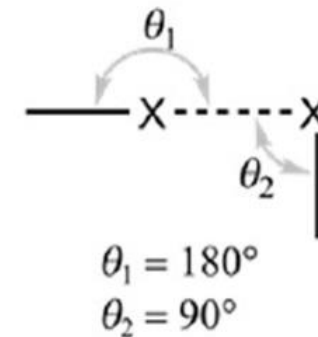
- približno linearne (kut $R-X \cdots A$ blizu 180°) i jake ($10\text{--}150 \text{ kJ mol}^{-1}$)



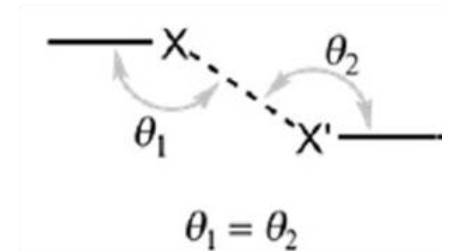
Prikaz halogenske veze i parametara kojima se opisuje (duljina veze d i kut veze θ)



A



B

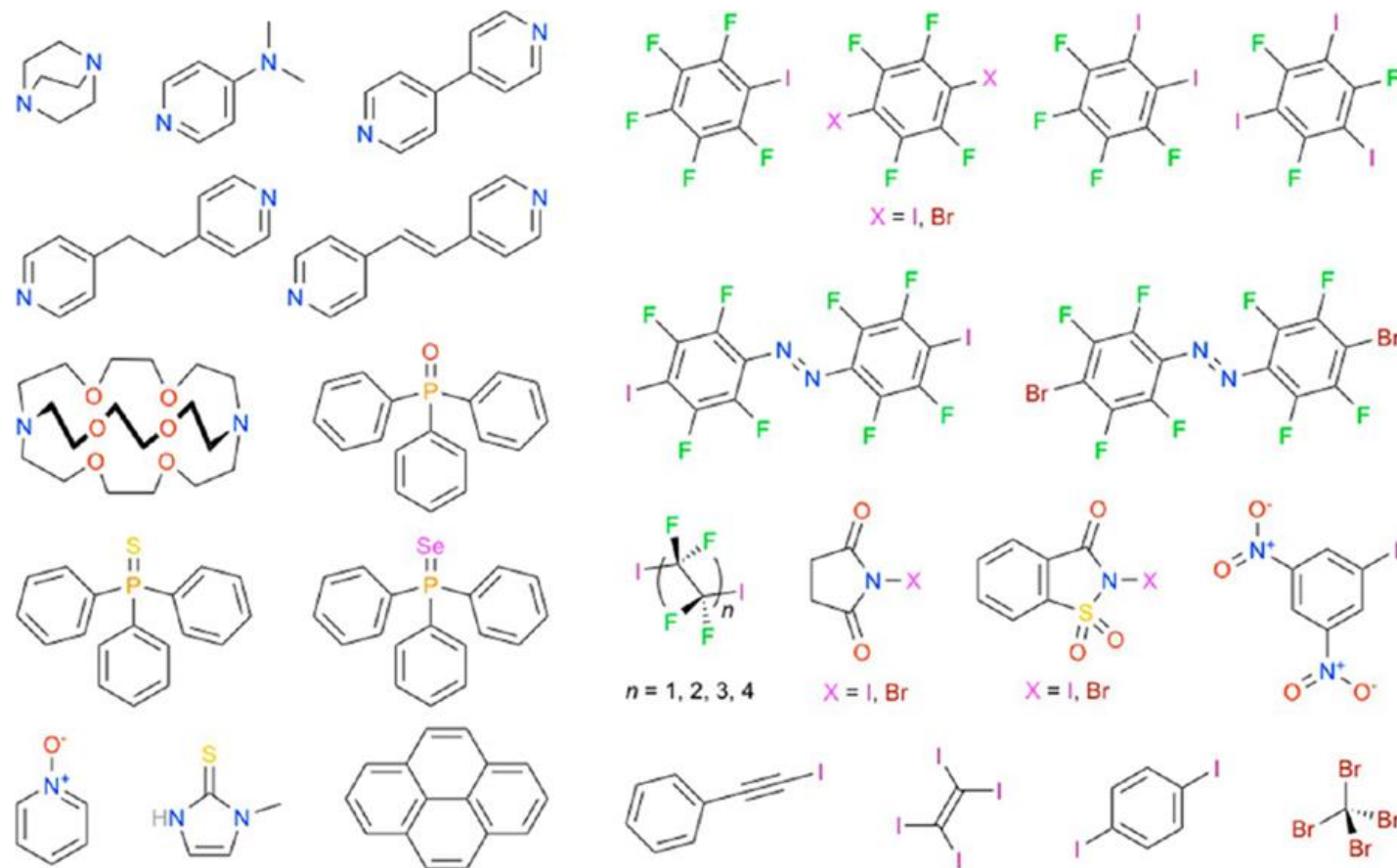


C

Prikaz tipične halogenske veze (A), Tipa II halogen–halogen interakcije tj. halogenske veze (B) i Tipa I halogen–halogen interakcije (C)

DONORI I AKCEPTORI

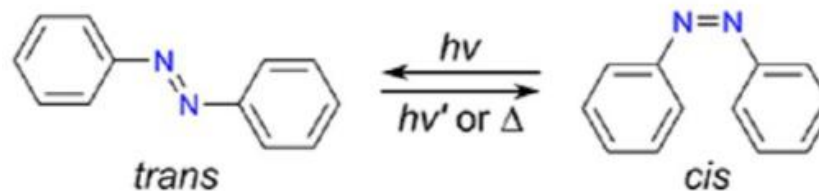
- najčešći akceptori:
molekule koje sadrže atome dušika (piridini) i/ili kisika (karbonilna skupina), π -sustavi (alkeni, alkini, areni) i anioni (halidni anioni i oksoanioni)
- najčešći donori:
perhalogenirani benzeni



Primjeri akceptora (lijevo) i donora (desno) halogenske veze

KOKRISTALI TEMELJENI NA HALOGENSKOJ VEZI KAO OPTIČKI MATERIJALI

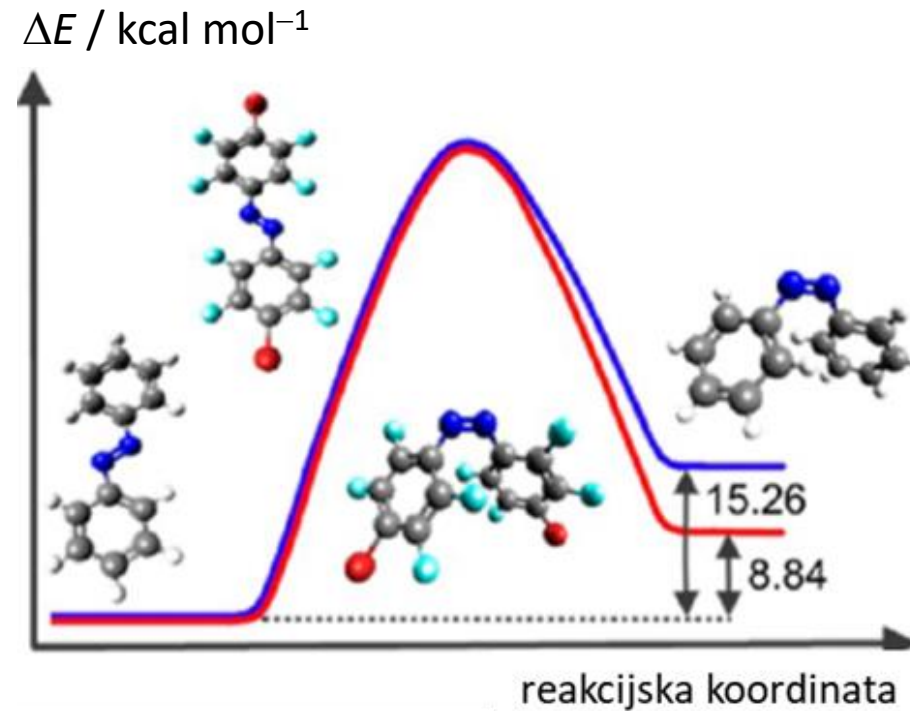
- materijali koji interagiraju sa svjetlosti ili imaju odgovor na svjetlosnu stimulaciju
- ciljane molekule
 - mogu sudjelovati u halogenskoj vezi
 - imaju funkcijske skupine s optičkim ili emisijskim svojstvima
- najčešće: kovalentno modificirani azo spojevi



Izomerizacija azobenzena

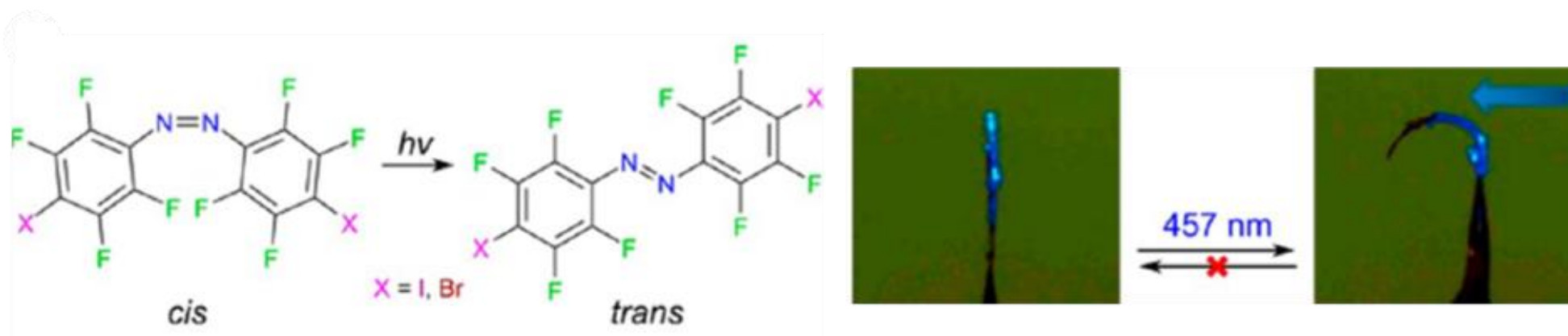
FOTOMEHANIČKI EFEKTI

- uslijed izomerizacije potaknute ozračivanjem dolazi do savijanja kristala
- fluoriranjem azo kromofora, produljuje se životni vijek *cis*-azobenzenke strukture



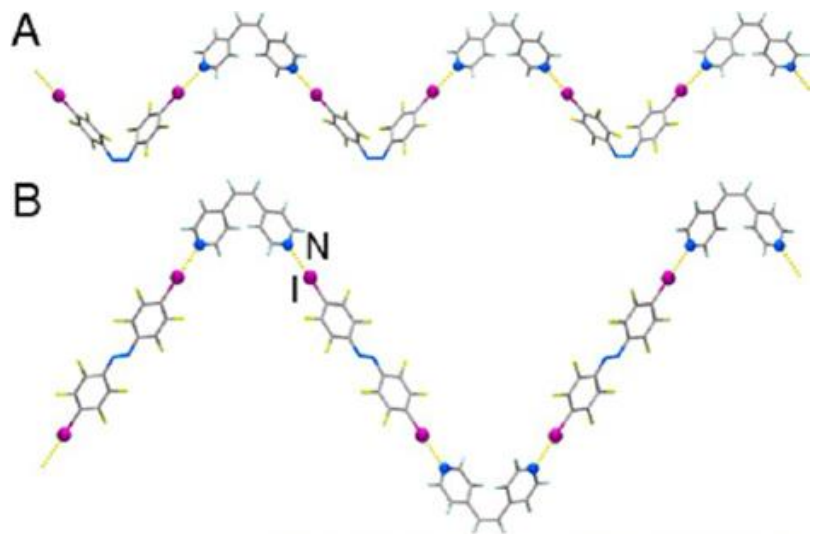
Izračunate relativne energije *cis*- i *trans*- izomera azobenzena (plavo) i 4,4'-dibromoktafluorazobenzena (crveno) iz kojih je vidljivo da je *cis*- izomer fluoriranog azobenzena stabilniji od nefluoriranog

FOTOMEHANIČKI EFEKTI

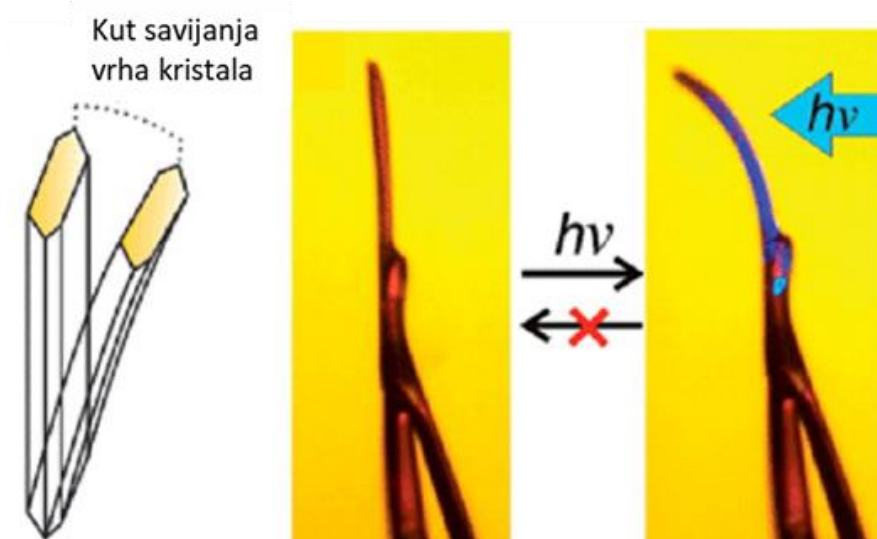


Shematski prikaz ireverzibilne *cis* \rightarrow *trans* izomerizacije *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzena ili *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzena u čvrstom stanju (lijevo) te prikaz ireverzibilnog savijanja tankog kristala *cis*-4,4'-dibromoktafluorazobenzena prilikom izlaganja svjetlosti valne duljine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

FOTOMEHANIČKI EFEKTI

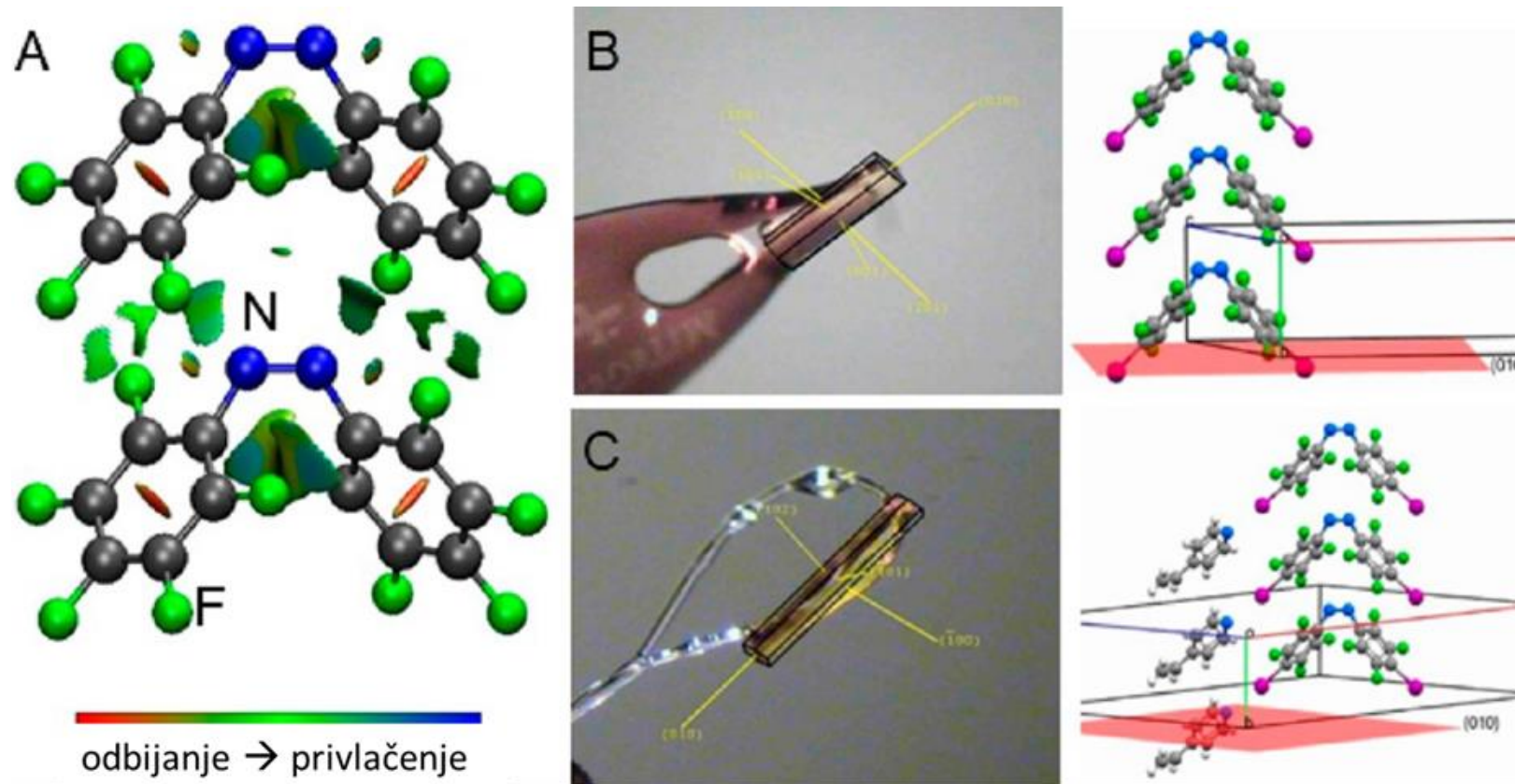


Fragment kristalne strukture kokristala temeljenih na halogenskoj vezi s *cis*-4,4'-dijodoktafluorazobenzenom (A) i *trans*-4,4'-dijodoktafluorazobenzenom (B)



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

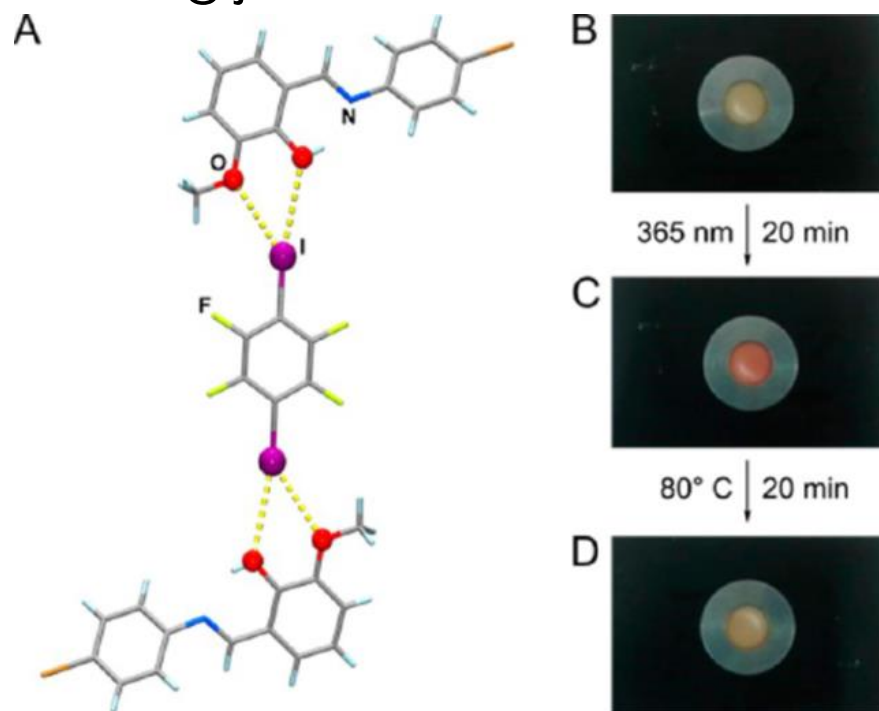
FOTOMEHANIČKI EFEKTI



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

FOTO- I TERMOKROMIZAM

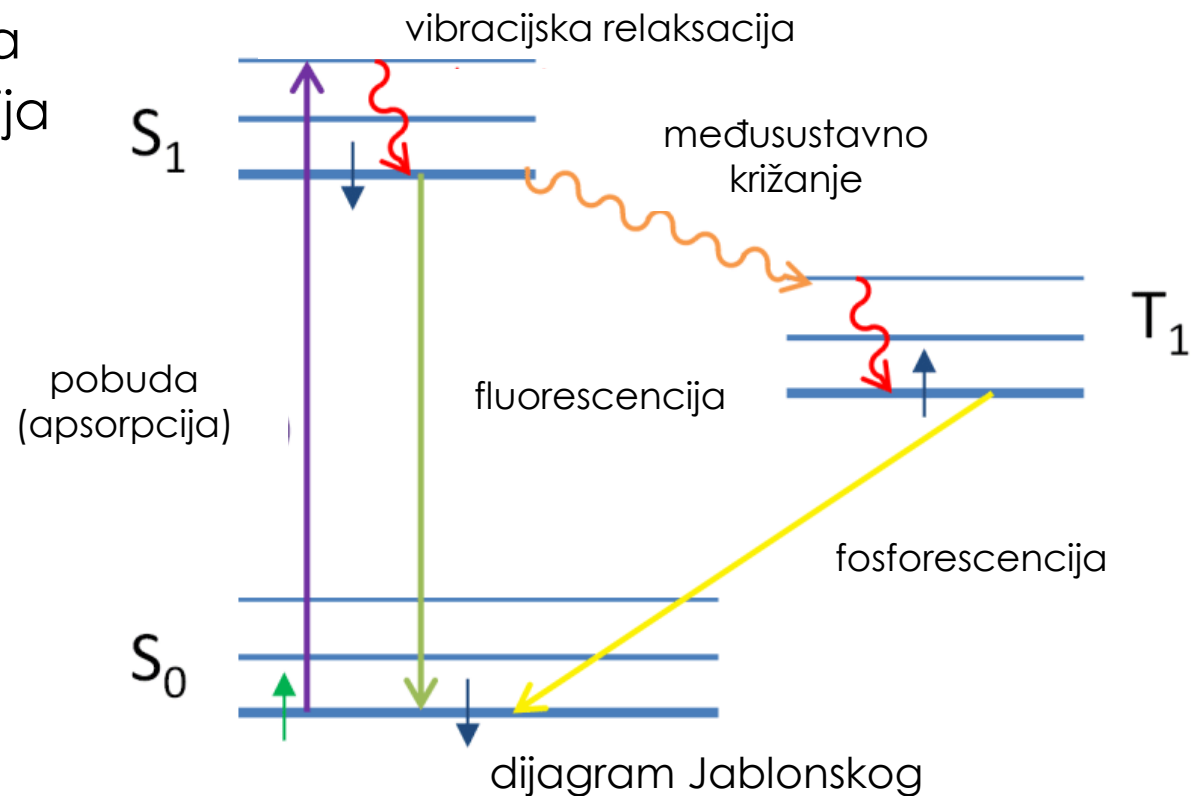
- termokromizam – reverzibilna promjena boje materijala uzrokovana promjenom temperature
- fotokromizam – reverzibilna promjena boje materijala potaknuta svjetlosnom energijom



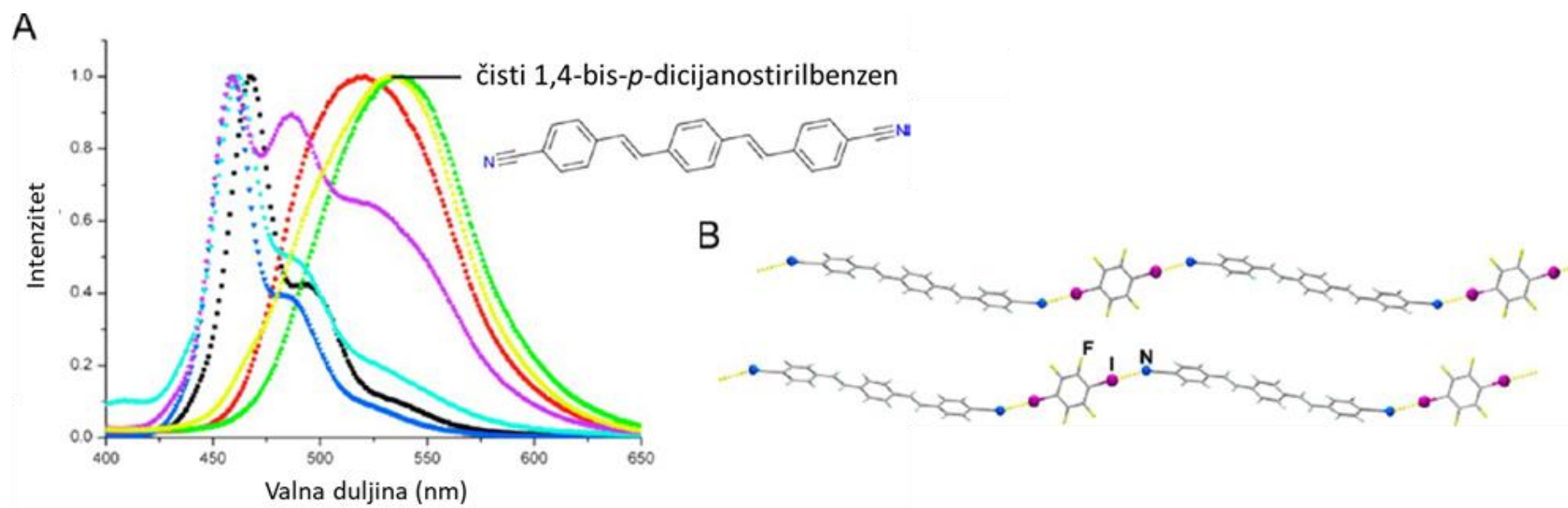
Povezivanje bifurkiranim halogenskim vezama u kristalnoj strukturi fotokromnog kokristala 1,4-dijodtetrafluorbenzena s iminom izvedenim iz o-vanilina (A). Optičke slike KBr pastile koje sadrže isti kokristal: prije ozračivanja (B), nakon ozračivanja svjetlošću valne duljine 365 nm tijekom 20 min (C)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

LUMINISCENCIJA

- luminiscencija – emisija svjetlosne energije kao odgovor na neki podražaj koji nije toplina
 - fluorescencija
 - fosforescencija

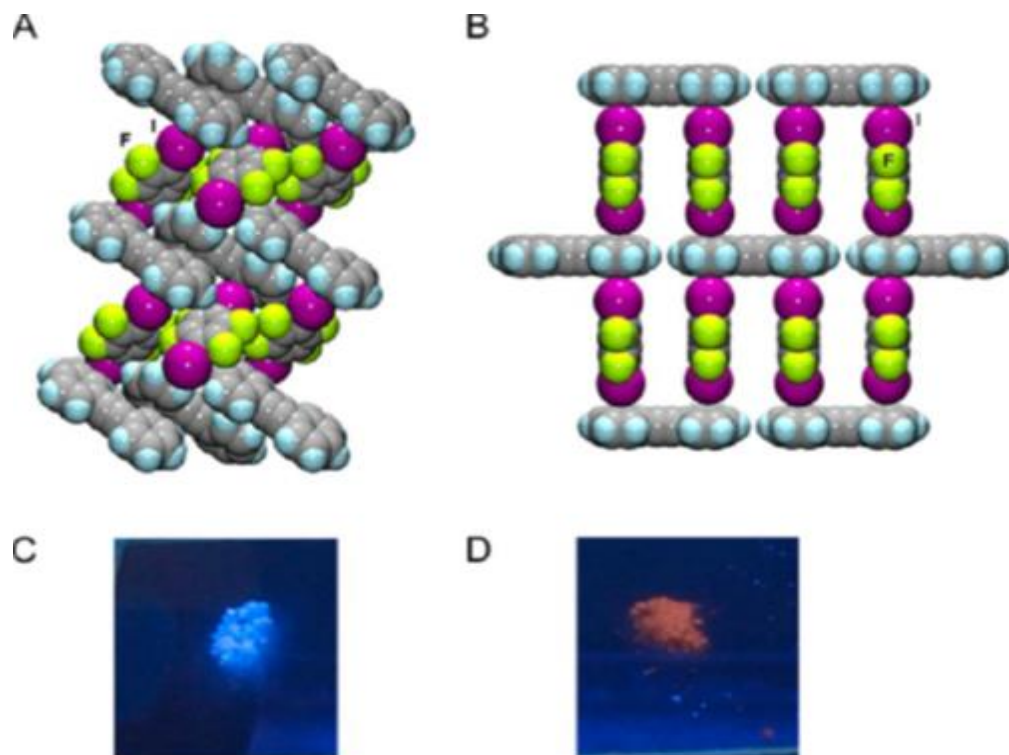


FLUORESCENCIJA



(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-dijodbenzenom (crveno) i rezorcinolom (zeleno). (B) Lanci temeljeni na halogenskoj vezi u kristalnoj strukturi kokristala 1,4-bis(4-cijanostiril)benzena i 1,4-dijodtetrafluorbenzena.

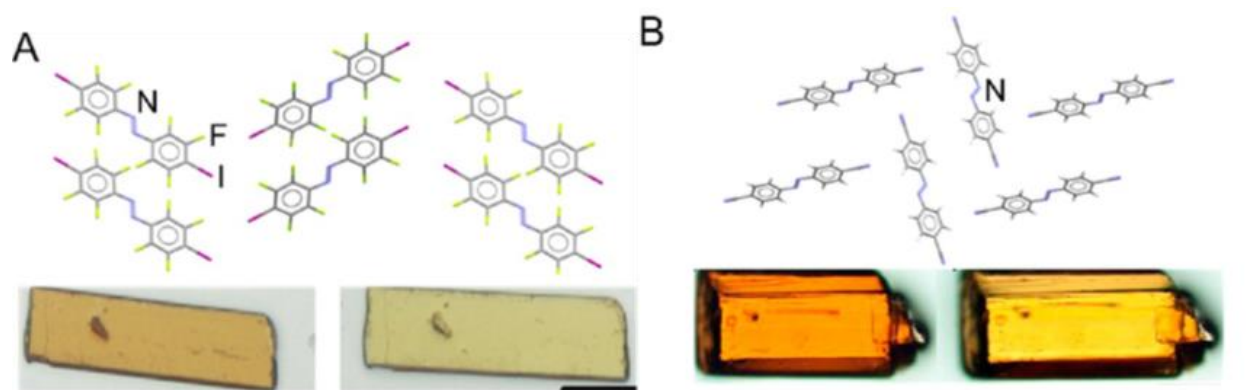
LUMINISCENCIJA



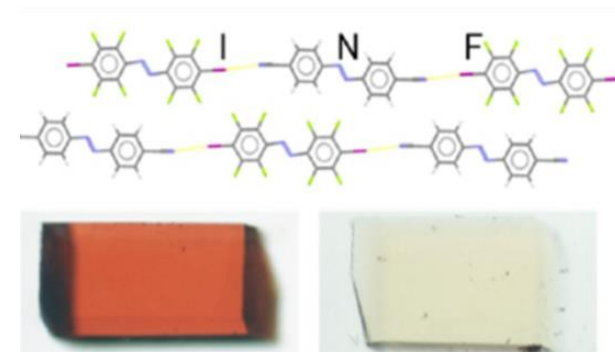
Kontrola luminiscencije halogenskom vezom. Prikaz kristalne strukture kokristala tolana s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom u stehiometrijskom omjeru 1:1 (A) i 1:2 (B). Luminiscencijske slike kokristala (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen) (C) i (tolan)(1,4-dijodtetrafluorbenzen)₂ (D).

KRISTALNI DIKROIZAM

- dikroični materijal – različito apsorbira pri jednoj ili rasponu različitih valnih duljina, ovisno o relativnoj orijentaciji u odnosu na ravninu polarizirane svjetlosti



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)



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

ZAKLJUČAK

- u sklopu kristalnog inženjerstva intenzivno se proučavaju kokristali temeljeni na halogenskoj vezi koji, međuostalim, mogu svoju primjenu naći kao optički materijali
- sintezom kokristala temeljenih na halogenskoj vezi mogu se poboljšati brojna optička svojstva polaznih supstanci
 - fotomehanički savitljivi kokristali
 - fotokromni i termokromni kokristali
 - luminescentni kokristali
 - dikroični kokristali

HVALA NA PAŽNJI!

