

Metaloorganski ionski kristali temeljeni na halogenskim vezama

Sušanj, Ruđer

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:021138>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ruđer Sušanj
Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

METALOORGANSKI IONSKI KRISTALI TEMELJENI NA HALOGENSKIM VEZAMA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

8. srpnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

9. rujna 2022.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	1
§ 1. UVOD.....	2
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Halogenska veza	3
2.1.1. Povijesni pregled otkrića i istraživanja halogenske veze.....	4
2.1.2. Svojstva i priroda halogenske veze	4
2.1.3. Donori i akceptori halogenske veze	6
2.1.4. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu	9
2.2. Halogenska veza u kemiji koordinacijskih spojeva	10
2.2.1. Koordinacijski spojevi.....	10
2.2.2. Kompleksni spojevi kao građevni elementi u dizajnu supramolekulskih sustava	11
2.2.3. Metalni centri kao nukleofili: σ -šupljina··· M interakcije	13
2.3. Metalorganski ionski kristali	14
2.3.1. Strategije u kristalnom inženjerstvu za dizajn metalorganskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi.....	15
2.3.2. Strategije u sintezi metalorganskih ionskih kristala povezanih halogenskom vezom	17
§ 3. ZAKLJUČAK	23
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	24

§ Sažetak

U supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu kristali temeljeni na halogenskoj vezi jedan su od najdinamičnijih smjerova istraživanja, a broj poznatih donora i akceptora halogenske veze u kontinuiranom je porastu. Ova nekovalentna interakcija, koja proizlazi iz prisutnosti područja pozitivnog elektrostatskog potencijala (σ -šupljina) na površini atoma halogenog elementa, odlikuje se velikom usmjerenošću i ugodivosti jakosti interakcije što ju čini izuzetno korisnom u dizajnu supramolekulskih sustava. U posljednjih nekoliko godina, s rastućim znanjem o prirodi i svojstvima interakcije, halogenska je veza postala jedan od najkorištenijih alata u dizajnu višekomponentnih supramolekulskih sustava. Iako su takva istraživanja u početku bila ograničena na organske sustave, posljednjih je godina porastao interes za uvođenje halogenske veze u sustave s kompleksnim i metaloorganskim spojevima pa tako i u metaloorganske ionske kristale odnosno metaloorganske soli. Postojanje metala u supramolekulskom sustavu otvara mogućnosti ugađanja makroskopskih svojstava, kao što su optička svojstva (boja, fluorescencija, pleokroizam), termička stabilnost, magnetska svojstva ili vodljivost. Ovaj rad donosi literaturni pregled aktualnih spoznaja i istraživanja o halogenskoj vezi općenito, kao i halogenskoj vezi implementiranoj u metaloorganske supramolekulske sustave, a osobito metaloorganske ionske kristale. Rad je nastao izučavanjem 62 literaturna izvora i pretragom kristalografske baze *Cambridge Structural Database* (verzija 5.42, svibanj 2022.).

§ 1. UVOD

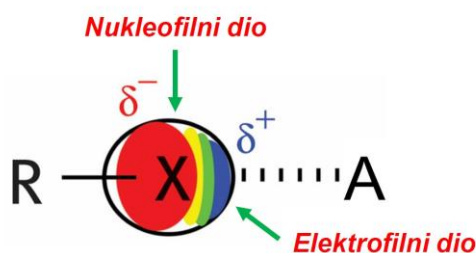
Halogenska veza definirana je kao privlačna interakcija koja se ostvaruje između anizotropno polariziranog atoma halogena na kojem postoji elektrofilno područje (poznato i kao σ -šupljina) i nukleofilnog područja druge ili iste molekule. Po svojoj je duljini i usmjerenosti usporediva s vodikovim vezama, a jake halogenske veze karakterizira značajno veća usmjerenost u odnosu na vodikove veze te je kut između donora i akceptora tipično blizak 180° . Jakost i usmjerenost halogenske veze ovisna je o postojanju elektron-odvlačećih odnosno elektron-donirajućih skupina u okruženju halogenog atoma, a utvrđeno je kako je ugodiva odabirom različitog halogenog atoma (Br ili I).^{1,2} Tijekom posljednjih tridesetak godina halogenska je veza sve učestalije u fokusu istraživanja u područjima kristalnog inženjerstva,³ kemije otopina,⁴ teorijske kemije⁵ kao i biokemije.⁶

Metaloorganski spojevi mogu se definirati kao kompleksni (ili koordinacijski) spojevi koji kao ligand sadrže organske molekule. Ugrubo se mogu podijeliti na koordinacijske polimere ili mreže koji sadrže beskonačne nizove metalnih centara povezane premošujućim ligandima i koordinacijske spojeve, koji se sastoje od diskretnih kompleksa čiji organski ligandi mogu posjedovati dobra akceptorska mjesta za halogensku i/ili vodikovu vezu. Većina provedenih istraživanja sustava koji se temelje na halogenskim vezama uglavnom je fokusirana na organske sustave u kojima su donori halogenske veze perhalogenirani ugljikovodici i aromatski spojevi, a akseptori uglavnom hetreociklički spojevi s dušikovim atomima, dok je povezivanje metaloorganskih gradivnih blokova halogenskom vezom još uvijek slabije istraženo. No u posljednje vrijeme interes za istraživanjem halogenske veze u metalnim kompleksima je povećan. Uvođenje metala u kristale koji se temelje na halogenskoj vezi potaknuto je željom za mogućnošću pripreme funkcionalnih materijala s potencijalno primjenjivim električnim, magnetskim, katalitičkim i optičkim svojstvima. Stoga se u područjima supramolekulske kemije i kristalnoga inženjerstva danas sustavno istražuju moguće strategije pripreme halogenskom vezom povezanih višekomponentnih sustava koji sadrže metalne komplekse u različitim supramolekulskim okruženjima.⁷

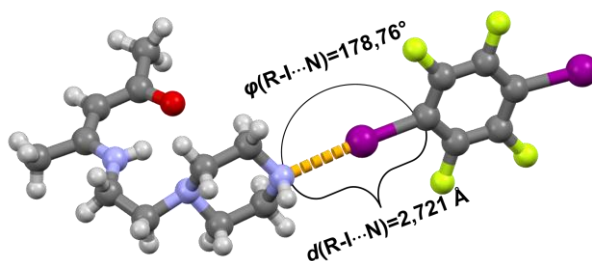
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Halogenska veza

Atomi halogenih elemenata u haloorganskim spojevima tipično se smatraju područjima velike elektronske gustoće zbog svoje velike elektronegativnosti. No elektronska gustoća u atomima halogenih elemenata (osobito težim poput broma i joda) anizotropno je raspodijeljena kada je halogen kovalentno vezan za drugi atom. U slučajevima kada je atom halogenog elementa uključen u nastajanje jedne kovalentne veze opaženo je nastajanje područja velike elektronske gustoće i negativnog elektrostatskog potencijala na halogenom atomu ortogonalno u odnosu na kovalentnu vezu, ali i područje na kojem je potencijal pozitivan i koje stvara elektrofilno područje nasuprotno kovalentnoj vezi. To područje poznato i kao σ -šupljina može stvarati privlačne interakcije s nukleofilnim područjima iste ili druge molekule. Ta nekovalentna interakcija naziva se halogenska veza.¹



Slika 1. Shematski prikaz halogenske veze (R = C, N, Cl, Br, I; X = Cl, Br, I; A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, π sustav, P, As, Sb...) Shema je preuzeta i prilagođena prema referenci 8.



Slika 2. Prikaz geometrijskih parametara razmjereno jake halogenske veze I...N u organskom kokristalu (CSD refkod: BENJEN iz reference 9).

2.1.1. Povijesni pregled otkrića i istraživanja halogenske veze

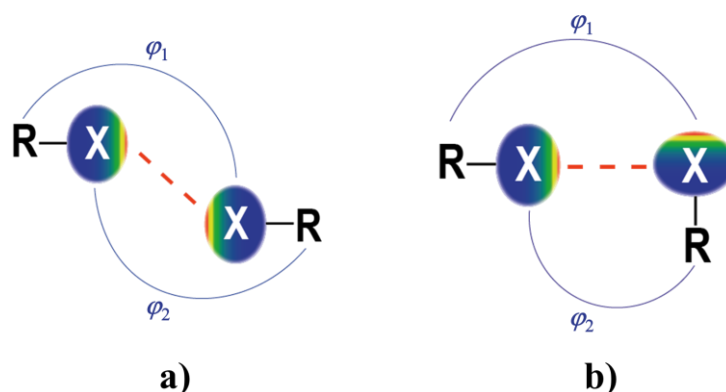
Prvim pripremljenim sustavom s halogenskom vezom smatra se molekularni kompleks $I_2 \cdots NH_3$ koji je još u 19. stoljeću priredio J. J. Colin.¹ Komplekse koji su sadržavali brom i klor kao akceptore elektronske gustoće prve spominju još krajem 19. stoljeća Remsen i Norris,¹⁰ a prvi kompleksi u kojima je fluor donor halogenske veze priređeni su u plinovitoj fazi tek krajem 1990-ih.¹¹ Rad R. Mullikena i O. Hassela omogućio je razumijevanje tzv. *kompleksa prijenosa naboja*,¹² a proučavali su otopine elementarnog joda u aromatskim i polarnim otapalima. *Kompleks prijenosa naboja* samo je jedan od mnogo naziva pod kojima se halogenska veza mogla naći u literaturi tijekom 20. stoljeća. Prvi revijalni rad u kojem su istraživanja ove interakcije objedinjene pod nazivom *halogenska veza* 1983. godine objavili su M. Dumas, J. M. Gomel i M. Guerin.¹³ Početkom 1990-ih započelo je sustavno istraživanje halogenske veze potkrijepljeno komputacijskim metodama. Od posebnog su značaja istraživanja T. Brincka, P. Politzera i J. S. Murraya koja su potvrdila teoretsku podlogu definicije σ -šupljine, područje atoma halogenog elementa s pozitivnim elektrostatskim potencijalom, kao posljedice anizotropne raspodjele naboja u samom atomu halogenog elementa.¹⁴⁻¹⁶ Za područje kristalnog inženjerstva osobito su važna istraživanja P. Metrangola, G. Resnati i suradnika koji su među prvima prepoznali značaj halogenske veze u dizajnu supramolekulskih sustava.¹⁷⁻¹⁹ Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) organizirala je 2009. godine prvi simpozij posvećen halogenskoj vezi, njenoj prirodi, svojstvima i potencijalnim primjenama, a četiri godine kasnije izdana je službena definicija halogenske veze koja je prihvaćena širom znanstvene zajednice.²⁰

2.1.2. Svojstva i priroda halogenske veze

Usmjerenost, ugodivost jakosti i veličina atoma donora jedinstvene su odrednice halogenske veze koje omogućuju predvidivu primjenu ove interakcije u dizajnu i pripravi samoodrživih supramolekulskih sustava.

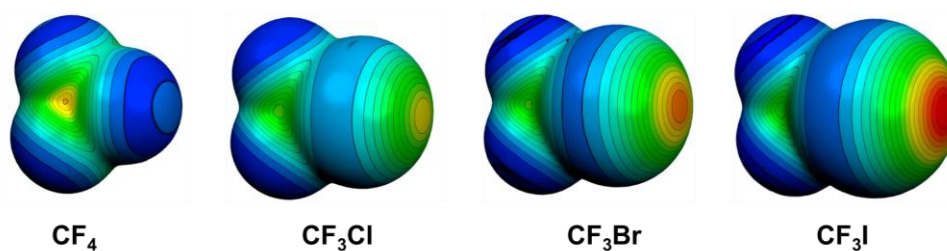
T. Sakuri i suradnici su 1963. godine primijetili²¹ da se $R-X \cdots X-R$ kontakti (pri čemu je X halogeni atom, a R=C, N, O, halogen itd.) preferencijalno pojavljuju u jednoj od dvije geometrije koje su G. R. Desiraju i R. Parthasarathy klasificirali kao kontakte tipa I i tipa II (slika 3).²² Kontakti tipa I su geometrijske prirode i nastaju kao posljedica gustog pakiranja te prema IUPAC-ovoj definiciji²⁰ nisu halogenske veze. Nasuprot tome, interakcije tipa II

proizlaze iz privlačenja elektrofine regije jednog i σ -šupljine drugog halogenog atoma i smatraju se halogenskim vezama.¹



Slika 3. Shema međuhalogenih kontakata a) tipa I ($\varphi_1 \approx \varphi_2$) b) tipa II ($\varphi_1 = 180^\circ - 140^\circ$, $\varphi_2 = 80^\circ - 120^\circ$)

Ovisno o okruženju u kojem se nalazi, jakost halogenske veze može varirati u energiji od 10 kJ mol⁻¹ (npr. Cl...N kontakti)²³ do 150 kJ mol⁻¹ (vrlo jaka interakcija I₂...I₃⁻).²⁴ Jakost halogenske veze može se ugoditi izmjenom vrste atoma donora. Naime, donorska sposobnost raste u skupini halogenih elemenata što se može i očekivati zbog povećanja polarizabilnosti i smanjenja elektronegativnosti, a samim time i povećanja σ -šupljine kao što je prikazano na Slici 4.¹



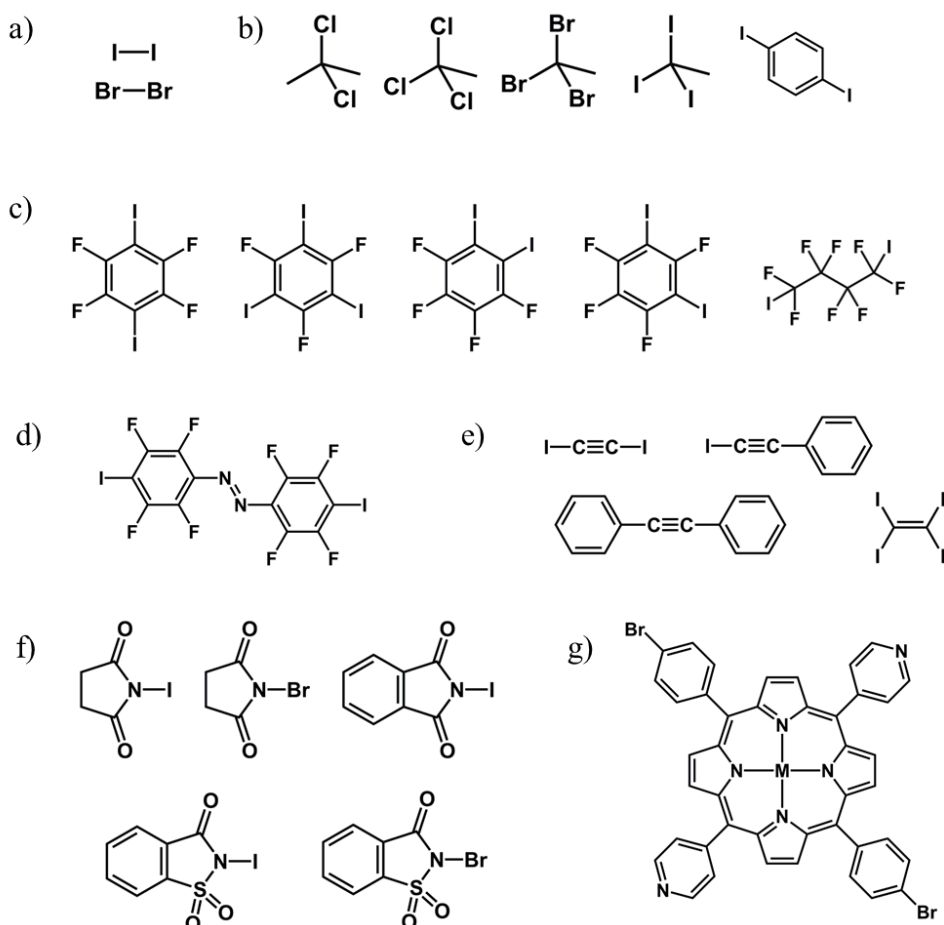
Slika 4. Prikaz mapa molekularnog elektrostatskog potencijala za tetrafluorometan, trifluorklorometan, bromtrifluorometan i trifluorjodmetan. Plavo obojena područja predstavljaju regije negativnog elektrostatskog potencijala, a crveno obojena pozitivnog. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 2.

Jakost halogenske veze direktno se očituje u njenim geometrijskim obilježjima, duljini i kutu pa su jake halogenske veze u pravilu kraće i linearnije.²⁵ U istraživanju D. Cinčića i suradnika iz 2017. godine, postavljena je jasna hijerarhija u jakosti među halogenskim i ekvivalentnim vodikovim vezama.²⁶ Kako bi se omogućila usporedba jakosti interakcija s različitim halogenim atomima, umjesto duljine veze uvedena je veličina relativnog skraćivanja (kratica

R.S.) koja govori koliko je udaljenost dvaju atoma koji sudjeluju u interakciji manja od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa.²⁷

2.1.3. Donori i akceptori halogenske veze

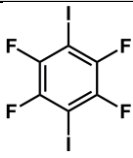
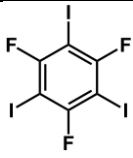
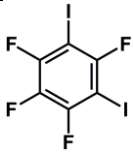
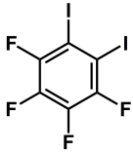
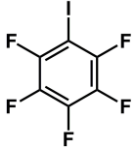
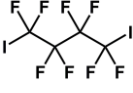
Donori halogenske veze mogu se podijeliti u nekoliko većih skupina: a) dvoatomne molekule halogenih elemenata, b) halogenalkane i halogenarene, c) perfluorirane halogenalkane i halogenarene, d) perhalogenirane azobenzene, e) halogenalkine i halogenalkene, f) halogenimide i g) koordinacijske spojeve s halogenim atomima na periferiji liganada (slika 5). Također, donori halogenske veze mogu se podijeliti na monotopične i politopične, odnosno mogu sudjelovati u nastajanju jedne ili više halogenskih veza ovisno o broju donorskih skupina i njihovom geometrijskom razmještanju. Prvi otkriveni donori halogenske veze bili su jednostavni halogenirani spojevi ili brom i jod u elementarnom stanju. Većina danas korištenih donora halogenske veze su spojevi s perfluoriranom okosnicom koja polarizira halogeni atom što ga čini boljim donorom.²⁵



Slika 5. Pregled različitih vrsta donora halogenske veze.

Pretragom baze podataka Cambridge Structural Database²⁸ (verzija 5.42, svibanj 2022.) uočljivo je da je od donorskih vrsta prevladavaju dikhlorometan i kloroform, koje slijede brom i jod u elementarnom stanju. Veliki broj sustava koji sadrži dikhlorometan i kloroform objašnjiv je činjenicom da su to često korištena otapala u organskoj kemiji pa su solvati tih molekula brojni. No u kristalnom inženjerstvu potrebno je koristiti molekule pojačanih donorskih svojstava poput perhalogeniranih jodoalkana i jodarena. U Tablici 1. prikazan je pregled zastupljenosti komercijalno dostupnih donora halogenske veze koji su danas među najkorištenijima u dizajnu višekomponentnih krutina.

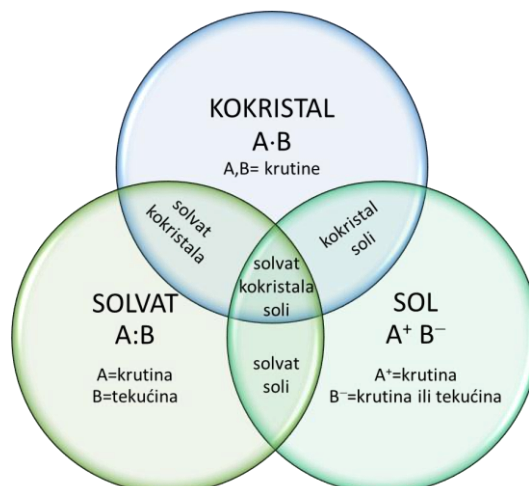
Tablica 1. Pretraga CSD baze (verzija 5.42, svibanj 2022.) – sustavi u kojima se pojavljuju perhalogenirani jodoalkani i jodareni kao donori halogenske veze.

Donor halogenske veze	Broj podataka
	621 (+4)
	299 (+4)
	69
	95
	111
	64

2.1.4. Halogenska veza u kristalnom inženjerstvu

Supramolekulska kemija dio je kemije čije je istraživanje usmjereno na proučavanje nastajanja i svojstava velikih skupina molekula koje na okupu drže međumolekulske interakcije. Jedna od glavnih odrednica supramolekulske kemije jest takozvana samoodrživost; pojava spontanog nastajanja struktura kao posljedica prirode i svojstava molekula. Supramolekulska se kemija često kolokvijalno definira i kao „polje kemije koje nadilazi domenu molekule“ (eng. *chemistry beyond the molecule*).³⁴

Kristalno inženjerstvo odnosno dizajn molekulskih krutina interdisciplinarno je područje supramolekulske kemije koje proučava sintezu funkcionalnih struktura u čvrstom stanju polazeći od neutralnih ili ionskih građevnih jedinica korištenjem međumolekulskih interakcija za postizanje željenih svojstava. Vodikove, halogenske, pnikogenske³⁵, halkogene³⁶, trielne³⁷, tetrelne³⁸ i koordinacijske veze te ostale manje usmjerene interakcije definiraju strukturne motive koji se u literaturi mogu naći pod nazivom supramolekulski sintoni odnosno sekundarne građevne jedinice.³ Interes za proučavanjem svojstava i mogućnosti pripreve višekomponentnih sustava neprestano raste zbog obećavajućih mogućnosti u ugađanju njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava, što nailazi na vrlo široku primjenu, osobito u kemiji farmakološki aktivnih spojeva i inženjerstvu materijala. Glavni fokus istraživanja kristalnoga inženjerstva zauzimaju tri glavne skupine višekomponentnih krutina; kokristali, solvati i soli (ionski kristali). Kokristali podrazumijevaju sustave od dvije ili više neutralnih molekulskih vrsta smještenih u istu jediničnu ćeliju dok su solvati sustavi koji sadrže barem jednu komponentu koja je pri standardnim uvjetima u čvrstom i barem jednu komponentu koja je u tekućem stanju. U soli se ubrajaju višekomponentni kristalni sustavi čije osnovne građevne jedinice čine ioni, odnosno nabijeni atomi ili molekule. Iako je ovakva podjela u skladu s dosadašnjim saznanjima u područjima supramolekulske kemije i kristalnog inženjerstva, ona ne mora biti u potpunosti egzaktna. Kombinacijom pojedinih komponenti i strategija u kristalnom inženjerstvu moguće je pripremiti i podskupine ovih supramolekulskih jedinica koje predstavljaju kombinaciju triju glavnih skupina (slika 6).



Slika 6. Podjela višekomponentnih sustava.

Slikovit i vrlo pojednostavljeni koncept kristalnoga inženjerstva moguće je predstaviti analogijom s osnovnim principima građevinarstva; supramolekulske sintone predstavlja krupniji građevinski materijal poput komada opeke dok međumolekulske interakcije zamišljamo kao vezivni materijal, primjerice cement. Pomno promišljenim odabirom odgovarajućih kombinacija građevnih jedinica i „cementa“ prikladne vezivne sposobnosti moguće je dizajnirati „građevinu“ željene veličine i svojstava.

Prethodno opisana svojstva halogenske veze; ugodljivost jakosti i usmjerenost učinila su halogensku vezu prepoznatljivim i pouzdanim *alatom* u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih krutina.

2.2. Halogenska veza u kemiji koordinacijskih spojeva

2.2.1. Kompleksni spojevi

Prema teoriji koordinacije, atomi, a posebno atomi metala mogu vezati ili koordinirati druge atome, ione ili molekule u određenom broju i prostornom razmještaju stvarajući tako kompleksne spojeve. Osnove kemije kompleksnih spojeva postavio je 1892. godine švicarski kemičar Alfred Werner teorijom koordinacije. Zato se kompleksni spojevi nazivaju još koordinacijskim spojevima, a dio kemije koji ih proučava koordinacijskom kemijom. Velika primjenjivost kompleksnih spojeva vidljiva je ponajprije u katalizi organskih reakcija. Kompleksni spojevi imaju ključnu ulogu u funkcioniranju živih organizama, od kojih mnogi također djeluju kao katalizatori (metaloenzimi), ali mogu imati i druga djelovanja poput primjerice vitamina B₁₂ ili klorofila. Osim kao katalizatori jedna od najčešćih primjena

kompleksnih spojeva u industriji jest sinteza pigmenata i bojila, od kojih je najpoznatije Berlinsko modrilo. Značaj kompleksnih spojeva izrazito je naglašen i u farmakologiji, a od posebnog su značaja kompleksi platine koji se proučavaju zbog potencijalnog protutumorskog djelovanja.

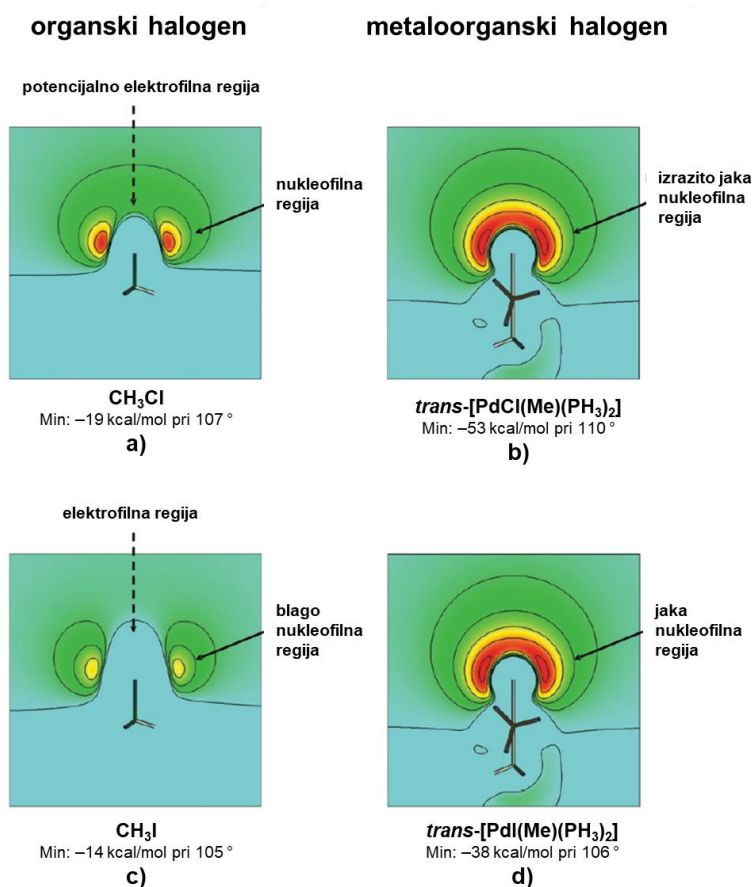
2.2.2. Kompleksni spojevi kao građevni elementi u dizajnu supramolekulskih sustava

Iako je halogenska veza u čvrstom stanju sustavno proučavana unazad trideset godina središte interesa većine istraživanja kokristali su organskih molekula. No zbog zanimljivih magnetskih, električnih, optičkih i katalitičkih svojstava koordinacijski spojevi metala kao građevne jedinice počinju dobivati sve veći značaj. U predviđanju potencijalnog ponašanja halogenske veze u kristalima s kompleksnim spojevima mogu se povući paralele s prije istraživanim analognim sustavima s vodikovom vezom.³⁹ Ilustrativni primjer utjecaja metalnih centara na halogensku vezu u slučaju $C-X\cdots X-M$ sustava gdje je halogeni element vezan za metal („anorganski halogen“) akceptor halogenske veze (nukleofil), a halogeni atom vezan za ugljik („organski halogen“) objašnjen je u radu L. Brammera i suradnika⁴⁰ i prikazan na slici 7. Proučavajući utjecaj metalnog centra na donorska i akceptorska svojstva pojedinih građevnih jedinki, Brammer i suradnici do tada poznate metalne komplekse povezane halogenskim vezama svrstali su u tri skupine;

- 1) $C-X\cdots X'-M$ sustave; gdje halogen vezan na metalni centar (X') djeluje kao akceptor halogenske veze
- 2) $C-X\cdots A-M$ sustave; gdje je A jednoatomni ligand koji ne pripada skupini halogenih elemenata, vezan za metalni centar i djeluje kao akceptor halogenske veze
- 3) $C-X\cdots AB-M$ sustave gdje AB predstavlja jedan ili više višeatomnih liganada poput CO , CN^- , CS , NO^+ i NO_2^-

Za prvu skupinu, najznačajniju za kontekst metaloorganskih soli, sistematsko proučavanje serije izostrukturalnih soli $(4-XpyH)_2[CoX'_4]$ ($X=Cl, Br$; $X'=Cl, Br, I$) omogućilo je kvalitativnu procjenu relativne jakosti halogenskih veza $C-X\cdots X'-M$ mijenjanjem ili organskog halogena ($C-X$) ili anorganskog halogena ($M-X'$). Pri variranju organskog halogena, kao što je i očekivano, relativno skraćivanje i jačina halogenske veze rasla je s težim atomima halogena. No, za određeni organski halogen (X), kraće halogenske veze primijećene su za lakše anorganske halogene (X') što ističe značaj elektrostatskog doprinosa energiji halogenske veze koji je pojačan zbog negativnijeg elektrostatskog potencijala lakših halogenidnih liganada. Obrnuti

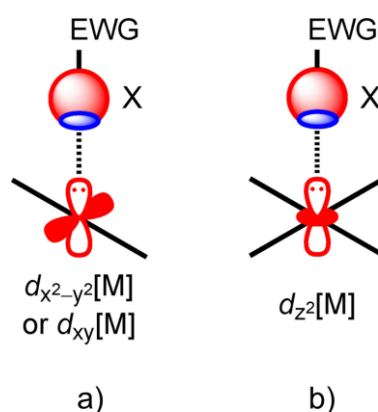
trend bi se očekivao u slučaju da je doprinos energije prijenosa naboja dominantan s obzirom da je trend u elektron-donor snazi $M-I > M-Br > M-Cl$. Što se druge kategorije tiče, u kojoj su proučavani uglavnom kompleksi sa okso- i nitrido- skupinama kao akseptori halogenske veze opisuje se značajno manje mjernih dokaza o nastanku $C-X\cdots O=M$ halogenskih veza i to uglavnom u okvirima polioksometalata dok za detaljniji pregled $C-X\cdots N\equiv M$ interakcija nije pronađen dovoljno radova u kojima su opisane njihove strukture. U trećoj kategoriji ligandi su uglavnom π -akseptori i stoga na njihov potencijal da stvaraju međumolekulske interakcije s Lewisovim kiselinama značajno utječe sam metal, njegovo oksidacijsko stanje i koordinacijska sfera koja utječe na elektronsku gustoću liganada. Prema tom principu, nastajanje halogenske veze koja uključuje te ligande trebala bi značajno utjecati na koordinativnu vezu metal–ligand.³⁹ Od objave ovoga rada, područje metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom značajno se razvilo, te su Brammer i suradnici objavili „racionalnu modifikaciju“ hijerarhije u podešavanju jakosti halogenske veze odabirom donorske i akceptorske vrste⁴¹ o čemu će biti riječi u poglavlju 2.3.2.



Slika 7. Izračunati negativni elektrostatski potencijali za modelirane spojeve a) klorometan, b) *trans*-[PdCl(Me)(PH₃)₂], c) jodometan, d) *trans*-[PdI(Me)(PH₃)₂]. Slika je preuzeta i prepravljena prema referenci 39.

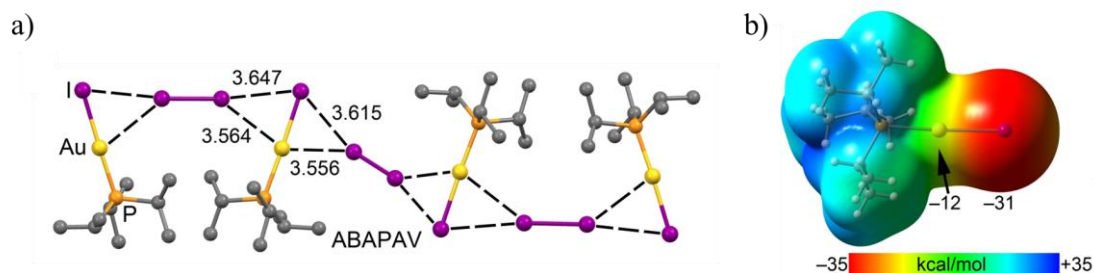
2.2.3. Metalni centri kao nukleofili: σ -šupljina...M interakcije

U najnovijem preglednom radu⁴² A. Frontera i suradnici opisuju nedavna istraživanja koja otkrivaju nekonvencionalnu i dosad slabo istraživanu vrstu halogenske veze. Takva halogenska veza uključuje pozitivno nabijeni metalni centar koji daje na raspolaganje svoje popunjene d -orbitale za halogensku vezu i ponaša se kao nukleofilna komponenta u nekovalentnoj interakciji kao što je shematski prikazano na slici 8. Otkriće ovakve nove podvrste interakcije, iako je detaljnije opisana i sustavno proučavana tek nedavno, potencijalno je važna prekretnica u osmišljavanju novih pristupa sintezi metaloorganskih višekomponentnih sustava pa tako i metaloorganskih ionskih kristala.



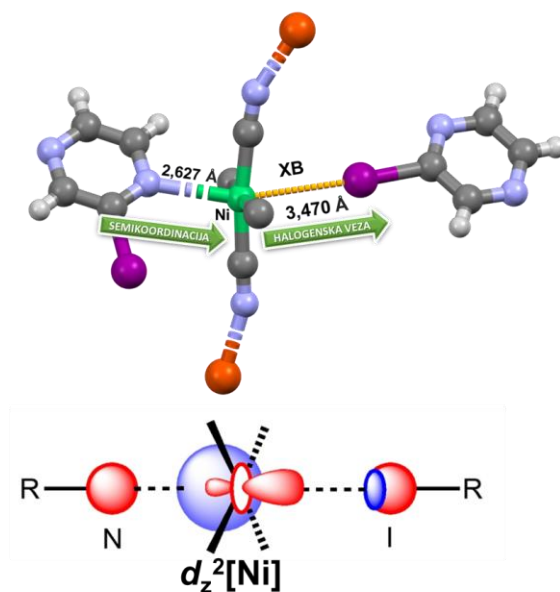
Slika 8. Shematski prikaz σ -šupljina(X)... d [M] halogenske veze a) [M]= metal 9 i 10. skupine i b) [M]= metal 11. skupine. Slika je preuzeta i prepravljena prema referenci 42.

Pretraga kristalografske baze CSD rezultirala je pronalaskom preko stotinu kristalnih struktura koje posjeduju kratki X...M kontakt (X=Cl, Br, I; M=bilo koji metal) čiji parametri odgovaraju IUPAC-ovoj definiciji halogenske veze. Za većinu od navedenih struktura ti se kontakti nisu spominjali u pripadajućim publikacijama dok su kod ostalih samo spomenuti bez analize njihove prirode i karakteristika. Iz podataka dobivenih navedenom pretragom uočeno je da većina metala pripada prijelaznim metalima s d^8 (Rh^I, Ni^{II}, Pd^{II} i Pt^{II}) i d^{10} (Ag^I, Au^I) elektronskim konfiguracijama. Kao najznačajniji primjer X... d^{10} [M] ističe se kompleks zlata [AuI(PPr)₃] koji stvara halogensku vezu s molekulama joda preko jodidnog liganda i metalnog centra zlata(I) (slika 9). Analiza mape elektrostatskog potencijala kompleksa [AuI(PPr)₃] pokazala je nukleofilnost metalnog centra, a halogenske veze I...Au odlikuju se najvećim relativnim skraćenjem u ovom sustavu.



Slika 9. a) Prikaz povezivanja molekula u kristalnoj strukturi (CSD refkod: ABAPAV) b) MEP ploha kompleksa $[\text{AuI}(\text{PPr})_3]$. Slika je preuzeta i modificirana prema referenci 42.

Primjeri $\text{X}\cdots d^8[\text{M}]$ mnogo su brojniji. No, ističe se kompleks nikla (CSD redkof: AMIJAJ). U ovom sustavu pretpostavljen je takozvani *push-pull* efekt pri čemu dušikov atom pirazina donira elektronsku gustoću metalnom centru nikla(II), polarizirajući na taj način d_z^2 orbitalu prema atomu joda što uzrokuje sinergički efekt semikoordinacije i halogenske veze $\text{I}\cdots\text{Ni}$ (slika 10)



Slika 10. Prikaz povezivanja molekula u kristalnoj strukturi (CSD redkof: AMIJAJ) i ilustrativna shema *push-pull* efekta (shema je preuzeta i prepravljena prema referenci 42).

2.3. Metaloorganski ionski kristali

Metaloorganski ionski kristali ili metaloorganske soli povezane halogenskim vezama su višekomponentni supramolekulski sustavi u kojima su kation ili anion (ili oboje) koordinacijski spojevi metala s organskim ligandom u kojem je barem jedna komponenta donor halogenske veze.

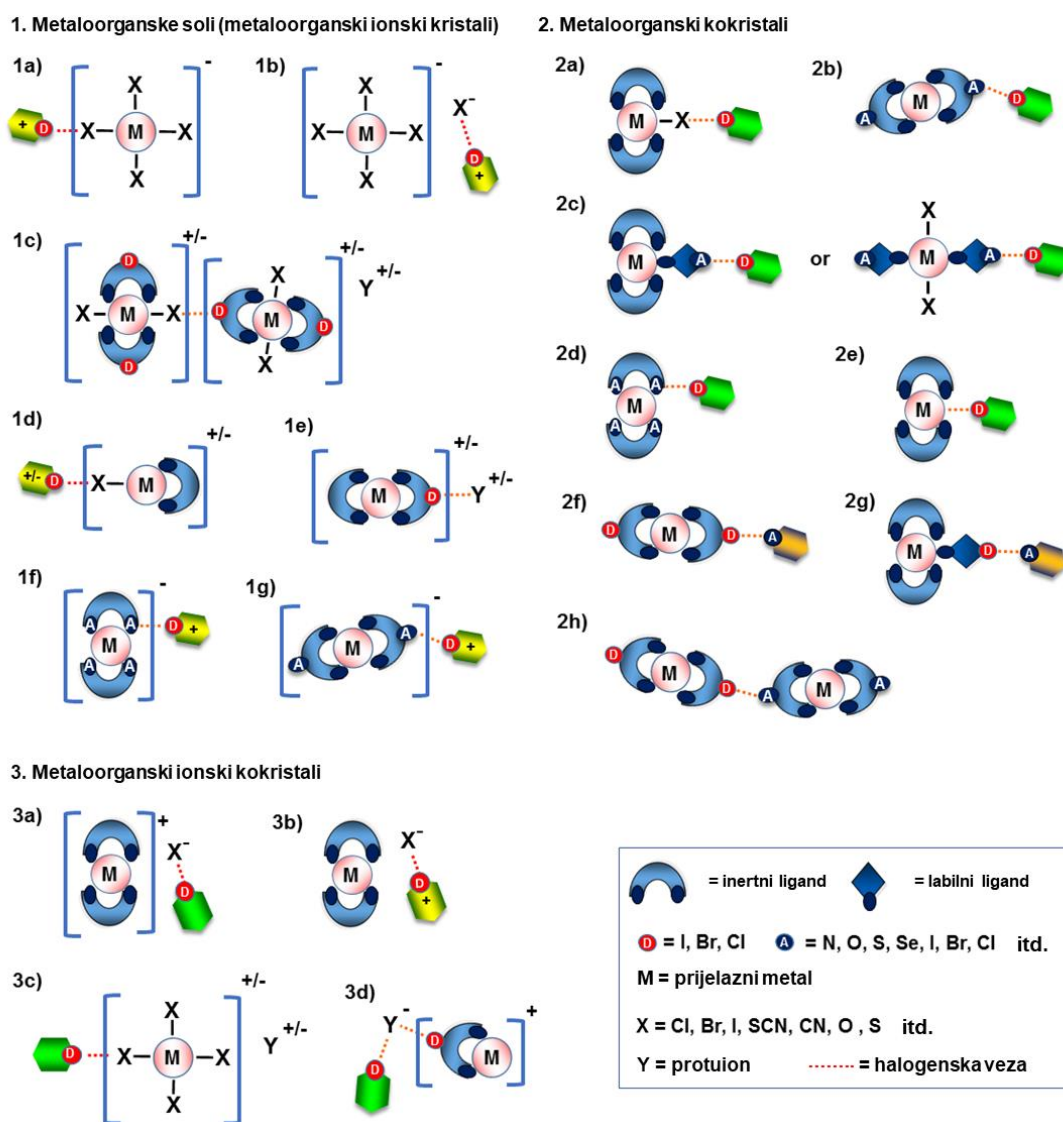
2.3.1. Strategije u kristalnom inženjerstvu za dizajn metaloorganskih sustava temeljenih na halogenskoj vezi

Svaka supramolekulska strategija za dizajn i pripremu metaloorganskih sustava povezanih halogenskom vezom mora uzeti u obzir dva najvažnija faktora: stabilnost metaloorganskog kompleksnog spoja i njegov akceptorski i/ili donorski potencijal za halogensku vezu u određenom supramolekulskom okruženju. Na stabilnost metaloorganskog koordinacijskog spoja najlakše je djelovati pažljivim odabirom metalnoga iona (npr. metala koji tvori kinetički inertne komplekse) ili odabirom liganada koji se snažno vežu na koordinacijski centar i tako stvaraju razmjerno stabilan kompleks. Naravno, ovako podešena stabilnost kompleksnog spoja uvelike ovisi o reakcijskim uvjetima. Svojstva otapala poput bazičnosti, protičnosti i polarnosti mogu utjecati na stabilizaciju kompleksa, no otapala koja posjeduju nevezni elektronski par mogu konkurirati s ligandima za metalni centar i na taj način smanjiti stabilnost kompleksa. Dodatan problem u sintezi višekomponentnih metaloorganskih krutina iz otopine su i interakcije koje se javljaju između molekula komponenata i otapala, kao i moguća razlika u topljivosti pojedinih komponenata. Takve se poteškoće mogu zaobići korištenjem alternativnih metoda pripreme, poput (ko)sublimacije, kristalizacije iz taline ili provođenjem reakcije u čvrstom stanju mehanokemijski ili metodama starenja. Od ovih metoda osobito se ističe mehanokemijska sinteza koja je u sintetskoj kemiji sve popularnija i prisutnija zbog svoje brzine i ekološke prihvatljivosti. Odabiru kinetički inertnih liganada s obzirom na supstituciju najjednostavnije je pristupiti adekvatnim odabirom polaznog metalnog centra primjerice oktaedatskih kompleksa Cr^{III} (d^3), niskospinskih Co^{III} i Rh^{III} (d^6), ili kvadratnih poput Pd^{II} i Pt^{II} (d^8). Kod takvih metalnih centara brzina supstitucije liganada izrazito je mala što omogućuje izolaciju inače termodinamičkih nestabilnih kompleksa. Nedostatci tog pristupa su ograničenje broja pogodnih metala. Stoga je u primjeni i drugi pristup – odabir liganada koji omogućuju da metaloorganski spojevi tijekom daljnje supramolekulske sinteze ostanu nepromijenjeni. Takvi ligandi ugrubo se mogu podijeliti u tri skupine: inertne ligande, labilne ligande i monovalentne (anorganske) ligande. U prvu skupinu se ubrajaju kelatni ili anionski ligandi (poput Schiffovih baza ili β -diketona) koji se čvrsto vežu za metalni centar zbog čega je mogućnost supstitucije tijekom kristalizacije svedena na minimum. Najveća prednost inertnih liganada je mogućnost dodatne funkcionalizacije kojom se inertni ligand može doraditi u akceptor ili donor halogenske veze. Suprotno tome, takozvani labilni ligandi slabije se vežu za metalni centar i učestalo sudjeluju u reakcijama adicije, eliminacije ili supstitucije u otapalu prilikom kristalizacije.

Posljednja skupina odnosi se na monovalentne anione kao što su halogenidi, pseudohalogenidi, oksidi, sulfidi i slični koji su po svojim svojstvima slični inertnom tipu liganda, ali nemaju mogućnost dodatne funkcionalizacije. U preglednom radu V. Stilinovića, D. Cinčića i suradnika⁷ metaloorganski sustavi, s obzirom na pristup supramolekulskom dizajnu, podijeljeni su u tri skupine:

- 1) Metaloorganske soli (metaloorganski ionski kristali)
- 2) Metaloorganski kokristali
- 3) Metaloorganski ionski kokristali

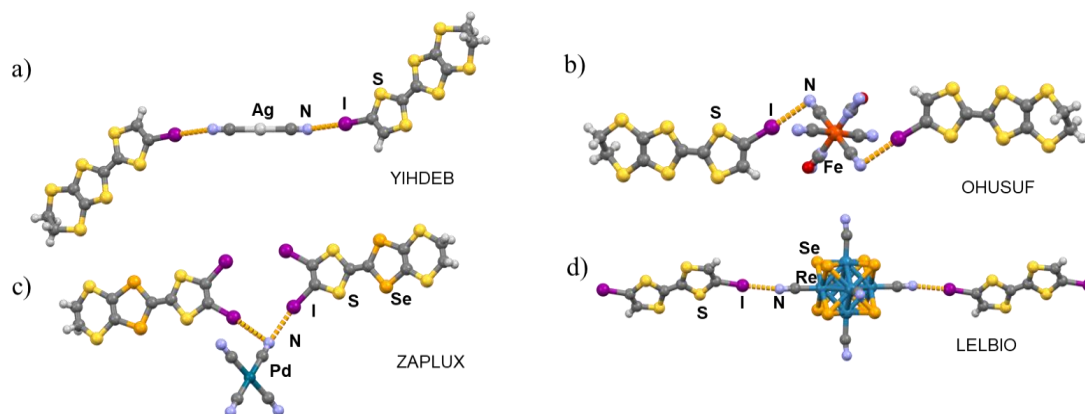
Za svaku od navedenih kategorija detaljno su opisane strategije koje su najčešće korištene u pripravi istih, a čiji su shematski opisi prikazani na slici 11.



Slika 11. Pregled glavnih strategija korištenih u dizajnu metaloorganskih materijala povezanih halogenskim vezama. Slika je preuzeta i prepravljena prema referenci 7.

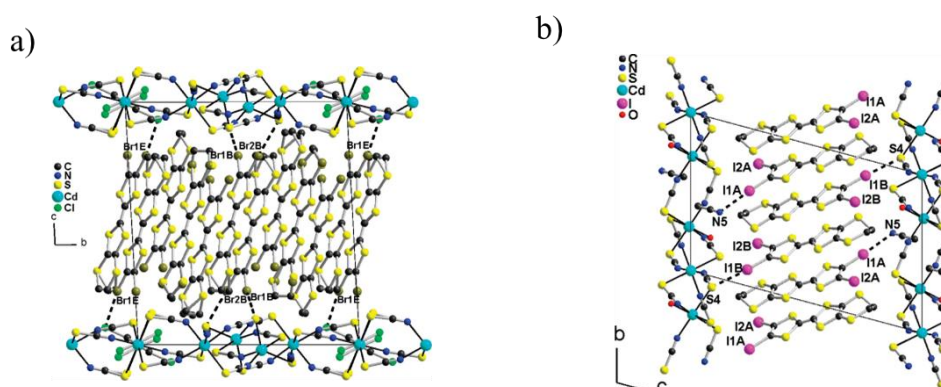
2.3.2. Strategije u sintezi metaloorganskih ionskih kristala povezanih halogenskom vezom

Metaloorganski ionski kristali zanimljiva su kategorija višekomponentnih krutina jer kroz odabir i variranje kombinacije iona nude raznolike mogućnosti u supramolekulskom dizajnu. Ako je donor halogenske veze metaloorganski kompleksni ion, njegova donorska svojstva obično su posljedica halogeniranih organskih liganada dodatno aktiviranih elektron-odvlačećim skupinama (atomima fluora ili višestrukim vezama) u neposrednoj blizini donorskih atoma. Ukoliko donorska svojstva nosi (organski) protuion, najčešće se radi o kationu izvedenom iz perhalogeniranih heterocikala. Akceptorska mjesta na kompleksnom ionu mogu biti jednostavni koordinirani anioni koji obično pripadaju skupni halogenida ili pseudohalogenida. (na slici 11 prikazane strategije **1a**, **1c** i **1d**), donorski atom organskog liganda (strategija **1f**) ili nukleofilna regija locirana periferalno na kelatirajućem organskom ligandu (strategija **1g**). Do sada najviše proučavana strategija za dizajn metaloorganskih soli je strategija **1a** koja uključuje polihalogenometalate, pseudohalogenometalate i oksometalate kao akceptore halogenske veze. Strategija je najviše razvijena u istraživanjima metaloorganskih supramolekulskih vodiča.⁷ Kato i suradnici, potaknuti istraživanjem halogenske veze $I \cdots NC$ pripremili su različite halogenirane tetafulvalenske radikalske katione i kokristalizirali ih s dicijanoargentatima⁴³ i tetracijanometalatima nikla, paladija i platine.⁴⁴ Nađeno je da pozitivan naboj na jodiranim tetratiafulvalenskim radikalnim kationima povećava elektrostatski potencijal σ -šupljine joda što ga čini izrazito jakim donorem halogenske veze. Opazili su da neutralne molekule u anionskom sloju dovode do povećanja vodljivosti materijala stabilizacijom netipičnih oksidacijskih stanja kationskih radikala.⁴³ Posljedično, po uzoru na ova otkrića, sintetizirani su brojni analogni materijali s ionima različitih geometrija, poput linearnih dicijanoargentata i aurata,⁴⁵ kvadratnih tetracijanoaurata⁴⁶, oktaedarskih pentacijanonitrozilferata(III)⁴⁷ kao i heteropolimetalata.⁴⁸ Primjeri povezivanja molekula u kristalnim strukturama navedenih sustava prikazani su na slici 12.



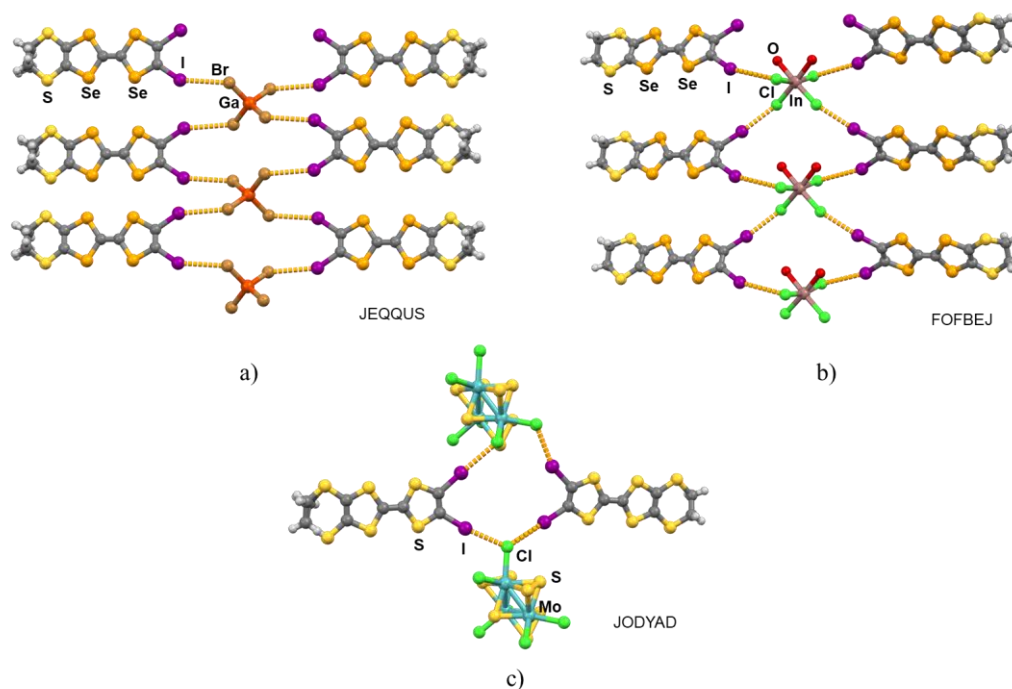
Slika 12. Prikazi povezivanja molekula u kristalnim strukturama sustava u kojima je korištena strategija **1a** a) YIHIDEB; b) OHUSUF; c) ZAPLUX; d) LELBIO s naznačenim halogenskim vezama I...N (narančasto)

Fourmigué i suradnici ispitivali su električnu vodljivost soli koje uključuju jodirane odnosno bromirane tetraiafulvalenske katione i polimerne lance $[\text{Cd}(\text{SCN})_3]_n^{n-}$ korištenjem elektrokristalizacije u članku s dvije platinske elektrode te uz prisutnost polimernog elektrolita. Kao otapalo je korištena smjesa acetonitrila i 1,1,2-trikloretana u jednakom omjeru. Utvrđeno je nastajanje slojevitih struktura sastavljenih od polimernih anionskih mreža koje su odijeljene slojem donorskih kationa. Sukladno s prijašnjim istraživanjima, nađeno je također da soli bromiranih tiafulvalenskih kationa pokazuju veću vodljivost od analognih jodiranih vrsta jer u anionskim mrežama sadrže molekule 1,1,2-trikloretana, koje zbog svoje veličine u odnosu na molekule acetonitrila bolje stabiliziraju negativan naboj u anionskom sloju. Prikazi pripremljenih kristalnih struktura prikazani su na slici 13.⁴⁹



Slika 13. Kristalne strukture a) bromiranih i b) jodiranih tetraiafulvalenskih soli istraživanih u radu Fourmiguéa i suradnika. Slike su preuzete i prepravljene prema referenci 49.

Osim korištenja cijanidnih i tiocijanatnih liganada, strategija **1a** u dizajnu metaloorganskih soli često je upotrebljavana i kod soli s koordiniranim halogenidima kao akceptorima halogenske veze. Korišteni anioni uglavnom su tetrahalogenidi ($[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{GaCl}_4]^-$, $[\text{FeBr}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$ i $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$)⁵⁰⁻⁵³ te kao što je analogan slučaj kod cijanidnih kompleksa heteropolimetala ($[\text{Mo}_2\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$)⁵⁴ i polimerni ion $[\text{PbI}_3]_n^{n-}$. Primjeri povezivanja molekula u kristalnim strukturama navedenih sustava prikazani su na slici 14.

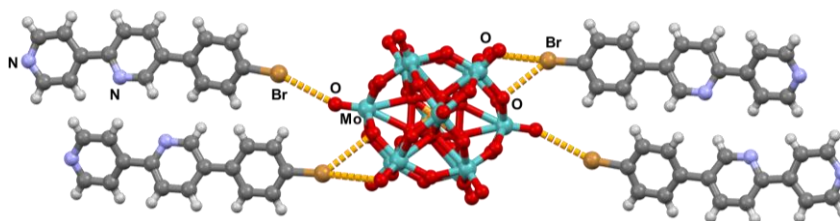


Slika 14. Prikazi povezivanja molekula u kristalnim strukturama i motivi halogenskih veza I...Cl i I...Br (narančasto obojena) sustava metaloorganskih ionskih kristala u kojima je korištena strategija **1a**.

L. Brammer i suradnici su u sustavnom istraživanju 16 izomolekulskih struktura koje sadržavaju tetrahalogenometalnatne(II) anione i derivate halogenopiridinijevih iona objavljenoj 2009. godine došli do značajnih zaključaka o ugodivosti jakosti halogenske veze u metaloorganskim solima. Sukladno prijašnjim istraživanjima³⁹ dokazano je da je jakost halogenske veze ovisna o vrsti akceptora i donora, tj. da raste s povećanjem radijusa halogenog atoma donora, a smanjuje se s povećanjem radijusa halogenog atoma akceptora u skladu s većom gustoćom negativnog naboja kod lakših akceptorskih halogena.⁴¹

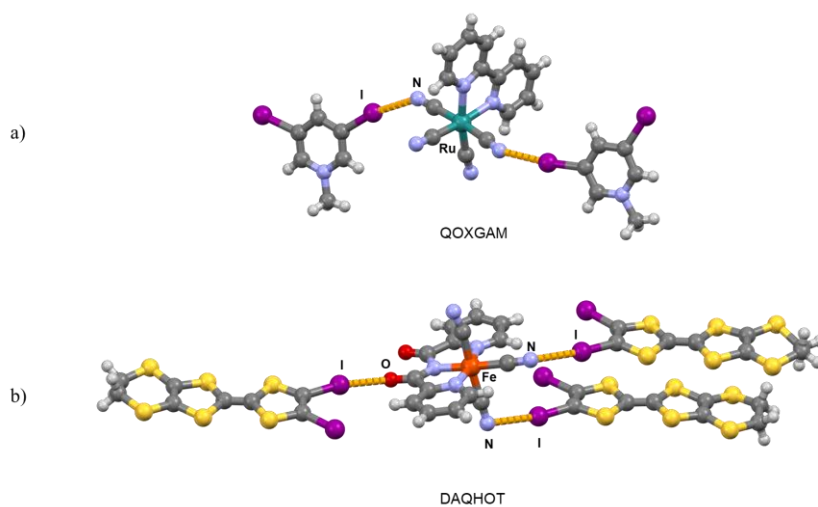
Kisikovi atomi oksometalnatnih aniona nisu se pokazali kao pouzdani akceptori halogenske veze te su primjeri takvih halogenskih veza u literaturi malobrojni.^{55,56} Iako su polioksometalati već desetljećima sustavno izučavana klasa spojeva zbog relativno male gustoće naboja, kisikovi atomi u takvim sustavima vrlo su nepogodna akceptorska mjesta za

halogensku, ali i vodikovu vezu. Tome unatoč, Z. Han i suradnici uspješno su pripravili seriju polioksomolibdatnih aniona i bipyridinskih kationa povezanih halogenskom i vodikovom vezom.⁵⁷ Primjer takvog sustava može se naći u bazi CSD pod refkodom KARDIR te je prikazan na slici 15.



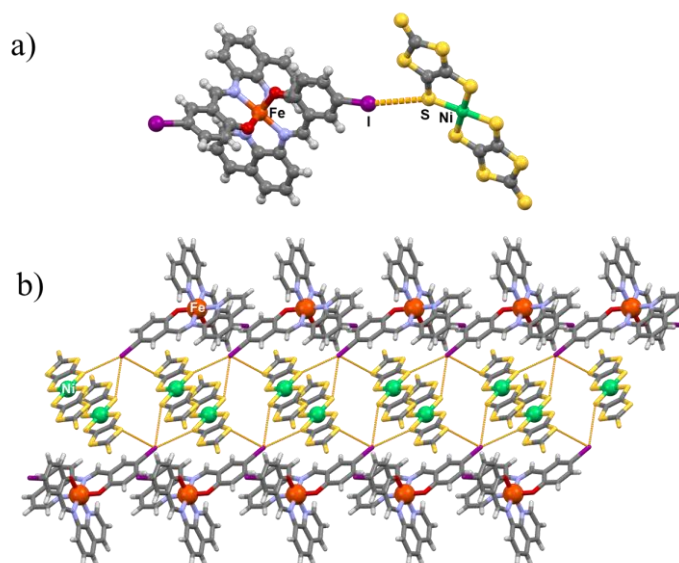
Slika 15. Prikaz povezivanja molekula u kristalnoj strukturi polioksomolibdata povezanog halogenskom vezom (CSD refkod: KARDIR).

Varijacija ove strategije koja umjesto halogenidnih i pseudohalogenidnih liganada kao akceptora halogenske veze koristi heteroleptičke anionske ligande sa dodatnim, najčešće snažno kelatirajućim ligandima, vezanima za metalni centar. Ta je strategija prikazana na slici 11 kao **1d**. Iako je u odnosu na **1d** strategija **1a** puno češće korištena i zastupljenija u literaturi, ovakva modifikacija vrlo je korisna za fino podešavanje svojstava sustava što je osobito korisno u dizajnu funkcionalnih materijala.⁵⁸ Primjer takvog sustava je DAQHOT, diiodotetratriafulvalenska sol heteroleptičnog željezova(III) aniona koji se sastoji od kelatirajućeg bis(2-piridilkarbonil)amidata i cijanida. Kao što je vidljivo na slici 16b cijanid i nekoordinirani kisikov atom bis(2-piridilkarbonil)amidata djeluju kao akceptori halogenske veze.⁵⁹



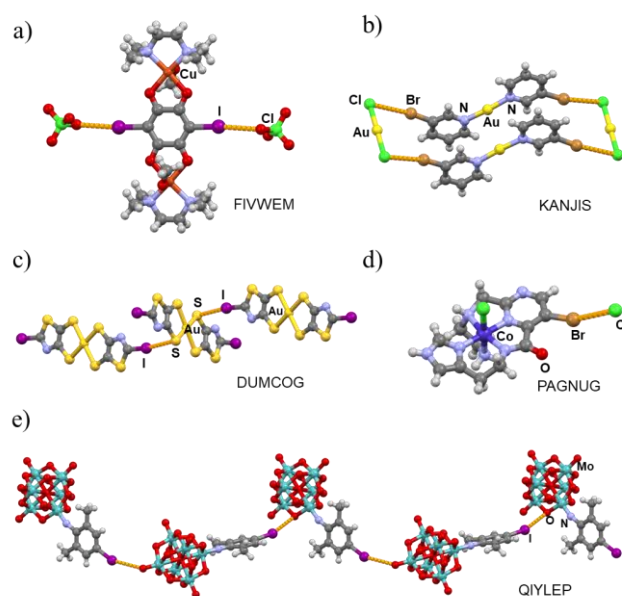
Slika 16 Prikazi povezivanja molekula u kristalnim strukturama sustava u kojima je korištena strategija **1d** u a) QOXGAM i b) DAQHOT

Alternativni pristup sintezi metaloorganskih ionskih kristala korištenje je kompleksnih spojeva s halogeniranim ligandima koji djeluju kao donori halogenske veze. Ta je strategija na slici 11 označena kao **1e**. Takav pristup od osobite je koristi ukoliko su donori halogenske veze kationi, što dodatno povećava potencijal σ -šupljine. Iako je korištena mnogo rjeđe nego prethodno opisane strategije, strategija **1e** ima veliki potencijal jer se može koristiti za pripremu ionskih kristala u kojima su i kation i anion kompleksne vrste. Na ovakav način metaloorganske soli bakra(II) pripremljene su još 1987. godine u radu O. Khana i suradnika.⁶⁰ U to vrijeme halogenska veza bila je još relativno nepoznata u kontekstu supramolekulskog dizajna pa u originalnom radu nije prepoznata. Nedavno se ova strategija pokazala korisnom u pripravi halogenskom vezom povezane kompleksne soli koja pokazuje takozvani SCO fenomen (eng. *spin-crossover phenomenon*). Ta se pojava promjene multipliciteta spina obično opaža u oktaederskim kompleksima djelovanjem odgovarajućeg ligandnog polja. S obzirom da se SCO promjena može inducirati vanjskim pobudama (temperaturnim, tlačnim i svjetlosnim), kompleksni spojevi s takvim svojstvom privukli su mnogo pažnje zbog potencijalne primjene u materijalima za izradu uređaja za pohranu podataka, a osobito su od interesa oni kompleksi koji uz SCO efekt pokazuju svojstva kao što su vodljivost i magnetizam. K. Takahashi i suradnici pripravili su kompleksni spoj željeza(III) (slika 17) u kojem halogenska veza između atoma joda i sumpora stabilizira strukturu koja pogoduje paramagnetično stanje π spinsko stanje i ima ključnu ulogu u magnetskim prijelazima između d i π spinskih stanja.⁶¹



Slika 17. Kristalna struktura kompleksnog spoja [Fe(Iqsal)₂][Ni(dmit)₂] a) prikaz diskretnog kompleksa i b) prikaz povezivanja u lanac halogenskom vezom (CSD refkod: XIZKEY)

Ukoliko je pak funkcionalnost donora halogenske veze smještena na anionsku vrstu, a protuion je inertni kation halogenska veza može nastati između iona jednakog (negativnog) naboja. Ovakva je anti-elektrostatska interakcija postignuta u istraživanjima Z. Penga i suradnika još 2001. godine,⁶² a prepoznata je tek 2020.³³ Pripravljeni kompleks s halogenskom vezom između dvaju aniona prikazan je na slici 18 e).



Slika 18. Prikazi povezivanja molekula u kristalnim strukturama sustava za čiju je pripravu korištena supramolekulska strategija **1e**

§ 3. ZAKLJUČAK

Iako postoji značajan broj istraživanja usmjerenih na metaloorganske ionske kristale povezane halogenskom vezom kao i na metaloorganske višekomponentne krutine temeljene na halogenskim vezama općenito, veliki broj ovih područja i dalje ostaje relativno slabo istražen. Zamisliv je veliki broj mogućih smjerova istraživanja ovog područja u budućnosti koji zavrjeđuju osobitu pažnju zbog potencijalnih praktičnih primjena. Samo jedan od brojnih primjera mogućnost je stabilizacije izuzetno reaktivnih i/ili eksplozivnih sintetskih reagensa halogenskom vezom, što ne samo da bi omogućilo veću sigurnost i jednostavnost u sintezi, već otvorilo čitavo novo područje primjene takvih reagensa primjerice u mehanokemijskoj sintezi. Strategije i smjerovi istraživanja metaloorganskih ionskih kristala temeljenih na halogenskoj vezi navedeni u ovom radu predstavljaju samo mali dio još neistraženog potencijala metaloorganskih višekomponentnih krutina. Stoga će metaloorganski sustavi temeljeni na halogenskim vezama, koji su se u relativno kratkom vremenu pokazali kao vrlo plodno područje istraživanja halogenske veze, zasigurno biti od sve većeg interesa u istraživanjima usmjerenim na kemiju čvrstog stanja i dizajn multifunkcionalnih materijala.

§ 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. P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.
3. G.R. Desiraju, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
4. M. Erdélyi, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3547–3557.
5. C. Wang, D. Danovich, Y. Mo, S. Shaik, *J. Chem. Theory Comput.* **10** (2014) 3726–3737.
6. A. Cousido-Siah, F.X. Ruiz, J. Fanfrlík, J. Giménez-Dejoz, A. Mitschler, M. Kamlar, J. Veselý, H. Ajani, X. Parés, J. Farrés, P. Hobza, A.D. Podjarny, *ACS Chem. Biol.* **11** (2016) 2693–2705.
7. V. Nemeč, K. Lisac, N. Bedeković, L. Fotović, V. Stilinović, D. Cinčić, *CrystEngComm* **23** (2021) 3063–3083.
8. P.J. Costa, *Phys. Sci. Rev.* **2** (2019) 1–16.
9. R. Sušanj, V. Nemeč, N. Bedeković, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* (2022). članak ASAP
10. I. Remsen, J.F. Norris, *Am Chem J* **18** (1896) 90.
11. A.C. Legon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **38** (1999) 2686–2714.
12. R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 600–608.
13. J.M. Dumas, L. Gomel, M. Guerin, (1983) 983.
14. T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **44** (1992) 57–64.
15. J.S. Murray, K. Paulsen, P. Politzer, *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* **106** (1994) 267–275.
16. T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–296.
17. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 386–395.
18. K. Raatikainen, J. Huuskonen, M. Lahtinen, P. Metrangolo, K. Rissanen, *Chem. Commun.* (2009) 2160–2162.
19. R.B. Walsh, C.W. Padgett, P. Metrangolo, G. Resnati, T.W. Hanks, W.T. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 165–175.

20. P. Metrangolo, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **73** (2017) C309–C309.
21. T. Sakurai, M. Sundaralingam, G.A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 354–363.
22. G.R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8725–8726.
23. K. Xu, D.M. Ho, R.A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 105–110.
24. M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. - A Eur. J.* **16** (2010) 12446–12453.
25. V. Nemeč, *Održivost motiva halogenske veze pri kokristalizaciji amina, imina i njihovih koordinacijskih spojeva s perhalogeniranim aromatima*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019. str. 5–37.
26. V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić, *Chem. - A Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.
27. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
28. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
29. K. Lisac, *Metaloorganske jedinike CoCl_2L_2 kao akseptori halogenske veze u kokristalima s perhalogeniranim spojevima*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020. str. 29–39.
30. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M.J. El Ghomari, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
31. J.-Y. Le Questel, C. Laurence, J. Graton, *CrystEngComm* **15** (2013) 3212–3221.
32. 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). članak 61
33. J.M. Holthoff, R. Weiss, S. V. Rosokha, S.M. Huber, *Chem. - A Eur. J.* **27** (2021) 16530–16542.
34. J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Ltd, 2009. str. 2–4.
35. P.R. Varadwaj, A. Varadwaj, H.M. Marques, K. Yamashita, *Molecules* **27** (2022) 1487.
36. L. Vogel, P. Wonner, S.M. Huber, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58** (2019) 1880–1891.
37. S.J. Grabowski, *Molecules* **20** (2015) 11297–11316.
38. A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52** (2013) 12317–12321.
39. L. Brammer, G.M. Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **10** (2008) 1712–1727.

40. L. Brammer, E.A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 277–290.
41. G.M. Espallargas, F. Zordan, L.A. Marín, H. Adams, K. Shankland, J. De Van Streek, L. Brammer, *Chem. - A Eur. J.* **15** (2009) 7554–7568.
42. D.M. Ivanov, N.A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, A. Frontera, *Chem. – A Eur. J.* **28** (2022).
43. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.* **73** (1995) 117–122.
44. T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **4** (1995) 1667–1668.
45. Y. Yamashita, M. Tomura, M.B. Zaman, K. Imaeda, (1998) 1657–1658.
46. T. Imakubo, N. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, K. Kajita, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 159–161.
47. K. Ueda, T. Sugimoto, C. Faulmann, P. Cassoux, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2333–2338.
48. A. Ranganathan, A. El-Ghayoury, C. Mézière, E. Harté, R. Clérac, P. Batail, *Chem. Commun.* (2006) 2878–2880.
49. M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 9979–9986.
50. T. Imakubo, M. Kobayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014** (2014) 3973–3981.
51. T. Shirahata, M. Kibune, M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito, T. Imakubo, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 3381–3390.
52. J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, R. Watanabe, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 2493–2506.
53. A. Miyazaki, H. Yamazaki, M. Aimatsu, T. Enoki, R. Watanabe, E. Ogura, Y. Kuwatani, M. Iyoda, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3353–3366.
54. A. Alberola, M. Fourmigué, C.J. Gómez-García, R. Llusar, S. Triguero, *New J. Chem.* **32** (2008) 1103–1109.
55. C.J. Massena, A.M.S. Riel, G.F. Neuhaus, D.A. Decato, O.B. Berryman, *Chem. Commun.* **51** (2015) 1417–1420.
56. A. Abate, J. Martí-Rujas, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 4220–4226.
57. Z. Han, Y. Gao, X. Zhai, J. Peng, A. Tian, Y. Zhao, C. Hu, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1225–1234.
58. A.S. Batsanov, A. J. Moore, N. Robertson, A. Green, M.R. Bryce, J. A. K. Howard, A.E. Underhill, *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 387–389.

59. L. Ouahab, F. Setifi, S. Golhen, T. Imakubo, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, R. Świetlik, *Comptes Rendus Chim.* **8** (2005) 1286–1297.
60. F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, J.M. Savariault, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2380–2384.
61. K. Fukuroi, K. Takahashi, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, T. Yamamoto, Y. Einaga, H. Mori, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53** (2014) 1983–1986.
62. Y. Wei, B. Xu, C.L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4083–4084.