

Metaloorganski spojevi u kristalnom inženjerstvu

Marijan, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:217:636543>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Sara Marijan

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

**METALOORGANSKI SPOJEVI U
KRISTALNOM INŽENJERSTVU**

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

3. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

7. rujna 2018.

Mentor rada: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. METALOORGANSKI SPOJEVI U KRISTALNOM INŽENJERSTVU	2
2.1. Supramolekulska kemija.....	2
2.2. Kristalno inženjerstvo.....	3
2.3. Metalorganski spojevi.....	5
2.3.1. Definicija i podjela metalorganskih spojeva	5
2.3.2. Samoudruživanje koordinacijskih spojeva.....	7
2.4. Međumolekulske interakcije	9
2.4.1. Vodikova veza	9
2.4.2. Halogenska veza.....	12
2.5. Vodikove veze kao supramolekulski „cement“	14
2.5.1. Jednodimenzionalne supramolekulske arhitekture metalorganskih spojeva	14
2.5.2. Dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture metalorganskih spojeva.....	16
2.5.3. Osvrt na supramolekulske koordinacijske spojeve s vodikovim vezama u ulozi supramolekulskog „cementa“	21
2.6. Halogenske veze kao supramolekulski „cement“	23
2.6.1. Jednodimenzionalne supramolekulske arhitekture metalorganskih spojeva	23
2.6.2. Dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture metalorganskih spojeva.....	26
2.6.3. Osvrt na supramolekulske koordinacijske spojeve s halogenskim vezama u ulozi supramolekulskog „cementa“	30
§ 3. ZAKLJUČAK	32
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXXIII

§ SAŽETAK

Metaloorganski spojevi predstavljaju novu vrstu gradivnih jedinica u kristalnom inženjerstvu. Prostorna usmjerenost snažnih koordinativnih veza u kombinaciji s nekovalentnim interakcijama između organskih liganada, metaloorganske spojeve čini pouzdanim i dobrim gradivnim jedinicama u izgradnji supramolekulskih arhitektura. Budući da su za izgradnju stabilnih kristalnih struktura potrebne jake i usmjerene nekovalentne interakcije, posebna se pažnja pridaje metaloorganskim spojevima koji se međusobno vežu vodikovim ili halogenskim vezama. Zahvaljujući predvidljivosti povezivanja molekula u takvih sustava, moguće je postići kontrolu dizajna u svrhu izgradnje supramolekulskih uzoraka željene geometrije i dimenzionalnosti.

Rad donosi pregled supramolekulskih arhitektura metaloorganskih spojeva koji se dijele na one kojima su molekule povezane vodikovim odnosno halogenskim vezama. Obradeni su primjeri jednodimenzionalnih, dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih supramolekulskih struktura, s posebnim naglaskom na ionske kristale temeljene na vodikovim vezama te jednokomponentne kristale temeljene na halogenskim vezama.

§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje čiji je glavni cilj dizajnirati nove kristalne strukture željenih fizikalnih i kemijskih svojstava primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama. Budući da su za izgradnju stabilnih kristalnih struktura potrebne jake i usmjerene nekovalentne interakcije, kao glavni alat u sintezi i dizajnu funkcionalnih kristalnih materijala koriste se vodikova i halogenska veza. Vodikove su veze najvažnija i najčešće korištena vrsta međumolekulskih interakcija u izgradnji supramolekulskih struktura, a njihova je uloga u kristalnom inženjerstvu dobro istražena. Za razliku od vodikovih veza, potencijal halogenskih veza u kontekstu kristalnog inženjerstva dugo je bio neprepoznat. Danas je uloga halogenskih veza u kristalnom inženjerstvu tema sve većeg broja radova i istraživanja znanstvenih grupa.^{1, 2}

S obzirom na vrstu gradivnih jedinica korištenih u planskoj sintezi kristalnih materijala, kristalno se inženjerstvo razvilo u dva različita smjera, jedan koji proučava organske molekulske kristale i drugi koji proučava kristale građene od metaloorganskih koordinacijskih spojeva.

Metaloorganski spojevi su koordinacijski spojevi koji u ulozi liganada sadrže organske molekule, a dijele se na koordinacijske polimere i supramolekulske koordinacijske spojeve. Supramolekulski koordinacijski spojevi sastoje se od diskretnih jedinica – metaloorganskih koordinacijskih spojeva čiji organski ligandi posjeduju funkcionalne skupine koje se međusobno mogu vezati vodikovom ili halogenskom vezom.³

Zahvaljujući svojoj usmjerenosti i predvidljivosti, metaloorganski spojevi pokazali su se pouzdanim gradivnim jedinicama u kristalnom inženjerstvu. Odabirom metalnog centra i organskih liganada moguće je izgraditi sustav željene geometrije i dimenzionalnosti te tako postići kontrolu dizajna u svrhu izgradnje uzoraka koji mogu biti jednodimenzionalni (lanci, vrpce), dvodimenzionalni (listovi, slojevi) i trodimenzionalni (cjevčice, kanalići i šupljine). Osim toga, ono što metaloorganske spojeve čini posebno interesantnima za kristalno inženjerstvo i sintezu funkcionalnih materijala jest prisustvo metalnih iona koji su zaslužni za brojna poželjna svojstva kao što su magnetska, elektronska, optička i katalitička te redukcijska svojstva.^{2, 4, 5}

§ 2. METALOORGANSKI SPOJEVI U KRISTALNOM INŽENJERSTVU

Dizajn i sinteza supramolekulskih arhitektura građenih od metaloorganskih spojeva aktivno se istražuju posljednjih godina. Metaloorganski spojevi predstavljaju zanimljivu novu vrstu gradivnih jedinica te su zbog kombinirane upotrebe koordinativnih (kovalentnih) veza i nekovalentnih interakcija izuzetno značajni za kristalno inženjerstvo. Posebna se pažnja pridaje metaloorganskim koordinacijskim spojevima koji se međusobno vežu jakim i usmjerenim međumolekulskim interakcijama – vodikovim ili halogenskim vezama. Zahvaljujući predvidljivosti povezivanja molekula u takvim sustavima, omogućena je kontrola dizajna u svrhu izgradnje željenih supramolekulskih arhitektura koje mogu biti jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne.²⁻⁵

Iako se razvijalo kao samostalno područje, kristalno inženjerstvo u mnogočemu nalikuje supramolekulskoj kemiji te oni dijele zajednički cilj – primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama dizajnirati nove materijale željenih svojstava. Stoga se kristalne strukture u kristalnom inženjerstvu mogu poistovjetiti sa supermolekulama u supramolekulskoj kemiji.

2.1. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija ili '*Chemistry beyond the molecule*' (kemija što nadilazi domenu molekula), kako ju je nazvao Jean Marie-Lehn, kemija je međumolekulskih interakcija, a temelji se na međusobnom prepoznavanju molekulskih ili ionskih vrsta, tzv. molekulsko prepoznavanje (eng. *molecular recognition*).¹

Dok je klasična kemija usredotočena na kovalentnu vezu te se njome koristi u svrhu sinteze raznovrsnih molekulskih vrsta, supramolekulska kemija izučava kemijske sustave u kojima su molekule međusobno vezane nekovalentnim interakcijama tvoreći strukture zvane supermolekulama. Kako bi dočarao pojam supermolekule, Jean-Marie Lehn jednostavnom je analogijom usporedio supermolekule s molekulama rekavši da su “supermolekule u odnosu na molekule i međumolekulske interakcije isto što i molekule u odnosu na atome i kovalentne veze.” Supermolekule nisu puke nakupine individualnih molekula, već one posjeduju

jedinstveni skup fizikalnih i kemijskih svojstava koja se mogu ugađati. Odabirom pogodnih gradivnih jedinica (molekula) s međumolekulskim interakcijama u ulozi supramolekulskog “cementa” moguće je izgraditi supramolekulske strukture željenih kemijskih i fizikalnih svojstava.¹

Koncepti supramolekulske kemije mogu se primijeniti na raznolike kemijske sustave koji se temelje na nekovalentnim interakcijama, pa tako i na kristalne sustave. Izučavanjem istih, kao poseban smjer čiji je glavni cilj primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama dizajnirati nove kristalne strukture željenih svojstava, razvilo se kristalno inženjerstvo.

2.2. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je znanstveno područje o čvrstom stanju koje se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja (slaganja/povezivanja molekula u kristalu). Glavni cilj kristalnog inženjerstva jest, primjenom znanja stečenog na području nekovalentnih veza, dizajnirati nove materijale željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.¹

Kristalno inženjerstvo područje je veoma širokog opsega nastalo ujedinjenjem različitih područja znanosti te ono nadilazi granice tradicionalne podjele kemije na organsku, anorgansku i fizikalnu kemiju, pritom ih ujedinjujući. Kristalno inženjerstvo uvelike se preklapa sa supramolekulskom kemijom, rendgenskom kristalografijom, kemijom materijala i kemijom krutog stanja, no svedeno je zasebno područje.⁶

Kao interdisciplinarno područje, kristalno inženjerstvo sastoji se od velikog broja interesa. Ono proučava prirodu, selektivnost i jakost međumolekulskih interakcija te određuje kristalne strukture potom ih analizirajući u svrhu razumijevanja načina na koji se molekule pakiraju u kristale. Kristalno inženjerstvo također proučava svojstva novosintetiziranih materijala kako bi istražilo odnos kristalne strukture i specifičnih svojstava tvari te odnos molekulske strukture i konačne kristalne strukture. Ono podrazumijeva i sam kristalizacijski eksperiment te izučava fenomen kristalizacije da bi, naposljetku, ostvarilo cilj i dizajniralo kristalnu strukturu željenih svojstava.⁷ Shematski prikaz nekih od područja interesa kristalnog inženjerstva prikazan je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz područja interesa kristalnog inženjerstva

Subjekti kristalnog inženjerstva su molekularni kristali, tvari građene od neutralnih ili nabijenih molekula međusobno povezanih nekovalentnim interakcijama. Slijedeći Lehnovu analogiju o supermolekulama i molekulama, molekularni kristali mogu se smatrati supermolekulama *par excellence*.⁶

Molekulske kristale može se podijeliti s obzirom na sastav i vrste interakcija. Molekularni kristali prema sastavu se dijele na jednokomponentne i višekomponentne. Kristalna struktura jednokomponentnih tvari sadrži samo jednu molekularnu vrstu, dok se u kristalnoj strukturi višekomponentnih tvari mogu nalaziti dvije ili više različitih molekula (pr. kokristali, solvati, soli). S obzirom na vrste interakcija, molekularni kristali mogu se podijeliti na one u kojima su molekule povezane jakim odnosno slabim nekovalentnim interakcijama. Jake nekovalentne interakcije podrazumijevaju vodikovu i halogensku vezu, dok se slabim interakcijama smatraju ion-dipol te dipol-dipol interakcije i Londonove disperzne sile.^{8,9}

Kristalno inženjerstvo izvorno se spominje u kontekstu organske kemije te je shodno tome dug niz godina bilo usmjereno isključivo na organske sustave. Robsonovim opisom potpuno drugačijeg tipa molekularnih kristala, čije su gradivne jedinice metaloorganski koordinacijski spojevi, kristalno inženjerstvo počelo se razvijati u dva zasebna smjera, jedan koji proučava

organske molekulske kristale i drugi koji proučava molekulske kristale građene od metaloorganskih koordinacijskih spojeva.⁶

Metaloorganski koordinacijski spojevi pokazali su se naročito važnima u kristalnom inženjerstvu zahvaljujući prostornoj usmjerenosti snažnih koordinativnih (kovalentnih) veza koje diktiraju geometriju kristalne strukture, a prikladnom kombinacijom metalnog centra i liganda moguća je kontrola dizajna u svrhu izgradnje jednodimenzionalnih (1D), dvodimenzionalnih (2D) i trodimenzionalnih (3D) supramolekulskih mreža.

2.3. Metaloorganski spojevi

Temelje moderne koordinacijske kemije postavio je švicarski kemičar Alfred Werner 1893. godine točno opisavši strukture oktaedarski koordiniranih kompleksnih spojeva prijelaznih metala. Prema teoriji koordinacije, atomi ili ioni metala mogu vezati (koordinirati) ione ili molekule, takozvane ligande, u određenom broju i prostornom razmještanju tvoreći tako koordinacijske spojeve. Središnji metalni atom ili ion tada djeluje kao Lewisova kiselina, odnosno elektron akceptor, dok molekula ili ion liganda djeluje kao Lewisova baza, odnosno elektron donor. Kovalentna veza koja nastaje između metalnog centra i atoma liganda naziva se koordinativna veza.

2.3.1. Definicija i podjela metaloorganskih spojeva

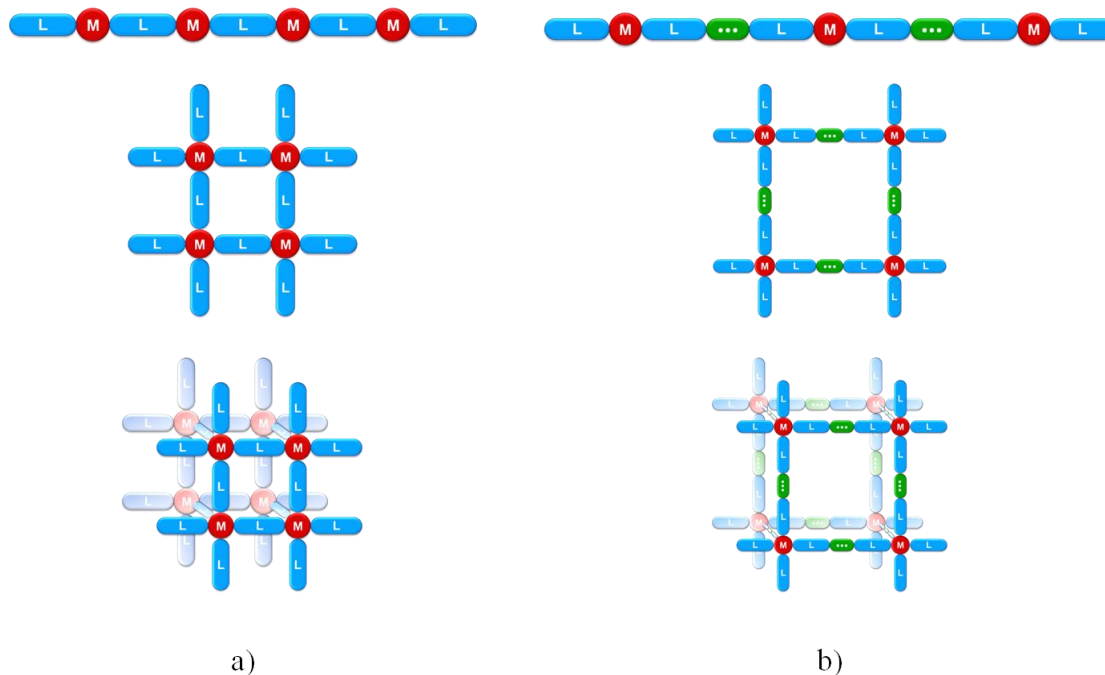
Metaloorganski spojevi su koordinacijski spojevi koji sadrže organske molekule u ulozi liganada, a u upotrebu u kristalnom inženjerstvu kao novu vrstu gradivnih jedinica, uveo ih je Richard Robson. Metaloorganski spojevi u kontekstu kristalnog inženjerstva mogu se podijeliti na dvije vrste: koordinacijske polimere i supramolekulске koordinacijske spojeve. Takva podjela prikazana je na slici 2.



Slika 2. Podjela metaloorganskih spojeva

Koordinacijski polimeri podrazumijevaju beskonačne nizove metalnih centara međusobno povezanih premošćujućim ligandima te oni zajedno tvore koordinacijsku mrežu koja se pruža u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Od posebnog su interesa metalo-organske mreže (eng. *metal-organic framework*, MOF), odnosno koordinacijske mreže s organskim ligandima, koje nalaze svoju primjenu kao spremnici plinova ili tekućina te kao adsorbensi i kemijski senzori.

Za razliku od koordinacijskih polimera, supramolekulski koordinacijski spojevi su supramolekulske strukture koje se sastoje od diskretnih jedinica – metaloorganskih koordinacijskih spojeva. Dok su metalni centri u koordinacijskim polimerima međusobno povezani organskim molekulama preko koordinativne veze, u supramolekulskim koordinacijskim spojevima naglasak je na nekovalentnim interakcijama između organskih liganada pomoću kojih se diskretne kompleksne vrste vežu. Takav se supramolekulski sustav može jednostavno opisati kao mreža u kojoj metalni ioni kompleksne vrste predstavljaju mrežne čvorove, dok nekovalentne interakcije između organskih liganada odgovaraju poveznicama između čvorova. Rezultirajuće mreže metaloorganskih koordinacijskih spojeva tada se mogu pružati u jednoj, dvije ili tri dimenzije.³ Shematski prikaz takvih mreža koordinacijskih polimera odnosno supramolekulskih koordinacijskih spojeva dan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz jednodimenzionalnih, dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih mreža u a) koordinacijskim polimerima i b) supramolekulskim koordinacijskim spojevima (crvenom bojom označeni su središnji metalni ioni (M), plavom bojom ligandi (L), a zelenom bojom međumolekulske nekovalentne interakcije (⋯))

2.3.2. Samoudruživanje koordinacijskih spojeva

Budući da je cilj kristalnog inženjerstva planska sinteza supramolekulskih struktura specifičnih svojstava, ono pokušava predvidjeti u kojim će sustavima te na koji način doći do spontanog samoudruživanja (eng. *self-assembly*) gradivnih jedinica u takve 1D, 2D ili 3D mreže. Kako bi se omogućila kontrola dizajna u svrhu izgradnje željenih uzoraka koji mogu biti jednodimenzionalni (lanci, vrpce), dvodimenzionalni (listovi, slojevi) i trodimenzionalni (cjevčice, kanalići i šupljine), postavlja se pitanje koje pokretačke sile utječu na proces samoudruživanja metalnih centara i liganada u metaloorganskim koordinacijskim spojevima. Dva su ključna faktora koja utječu na konačan izgled njihove kristalne strukture – geometrija središnjeg metalnog iona metaloorganskog koordinacijskog spoja i priroda nekovalentnih veza kojima se međusobno vežu diskretni kompleksi.¹⁰

Geometrija središnjeg metalnog iona ovisi o broju i vrsti liganada koji su na njega vezani te o koordinacijskim preferencijama samog metalnog iona. Broj donorskih atoma organskih liganada vezanih na središnji metalni ion opisuje se koordinacijskim brojem koji može iznositi od 2 pa sve do 20, a geometrija rezultirajućeg kompleksnog spoja opisuje se koordinacijskim poliedrima. Geometrija središnjeg metalnog iona diktira smjer u kojem će se pružati rezultirajuća koordinacijska mreža. Zahvaljujući predvidljivosti primarne koordinacijske sfere metaloorganskog koordinacijskog spoja kojom dominiraju izuzetno snažne koordinativne (kovalentne) veze usmjerene u prostoru, geometriju središnjeg metalnog iona moguće je preslikati na cjelokupni sustav. Poznajući prirodu prijelaznih metala i koordinacija koje preferiraju, ciljanim odabirom metalnog iona i organskih liganada može se izgraditi koordinacijska mreža željene dimenzionalnosti. Odabirom, primjerice, srebrova (I) iona koji preferira linearnu geometriju, moguće je dizajnirati jednodimenzionalnu lančanu strukturu, dok će ioni poput platine(II) i paladija(II) koji preferiraju planarnu geometriju, najčešće tvoriti dvodimenzionalne strukture poput listova.⁴

Dok primarnom koordinacijskom sferom metaloorganskog koordinacijskog spoja dominiraju koordinativne (kovalentne) veze, u sekundarnoj koordinacijskoj sferi glavnu ulogu imaju nekovalentne interakcije koje utječu na molekulsko prepoznavanje, geometriju sustava te na reaktivnost i selektivnost metaloorganskih koordinacijskih spojeva u katalitičkim procesima. Iako su međumolekulske interakcije znatno slabije u usporedbi s kovalentnim vezama, one predstavljaju glavni alat u sintezi i dizajnu supramolekulskih struktura. One su temelj procesa molekuskog prepoznavanja i spontanog samouređenja gradivnih jedinica u složenije strukture.¹⁰ Budući da su za izgradnju stabilnih kristalnih struktura potrebne jake i usmjerene interakcije, u izgradnji supramolekulskih mreža metaloorganskih koordinacijskih spojeva koriste se organski ligandi koji se međusobno mogu vezati vodikovom ili halogenskom vezom.

Upotreba metaloorganskih koordinacijskih spojeva kao gradivnih jedinica u kristalnom inženjerstvu pokazala se izuzetno značajnom zahvaljujući svojoj predvidljivosti i usmjerenosti. Povoljnom kombinacijom metalnog centra i organskih liganada moguće je izgraditi sustav željene geometrije i dimenzionalnosti, a pritom je pomnim odabirom organskih liganada također moguće kontrolirati i vrstu nekovalentne interakcije koja će prevladavati u takvom supramolekulskom sustavu. Osim toga, ono što metaloorganske spojeve čini posebno interesantnima za kristalno inženjerstvo i sintezu funkcionalnih

materijala jest prisustvo metalnih iona koji su zaslužni za brojna poželjna svojstva kao što su magnetska, elektronska, optička i katalitička te reduksijska svojstva.^{4, 5}

2.4. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije podrazumijevaju velik broj privlačnih i odbojnih sila koje djeluju između molekula držeći ih na okupu. Premda su slabije od kovalentnih veza, međumolekulske interakcije odgovorne su za brojna fizikalna svojstva tvari poput tališta, vrelišta i gustoće. U kontekstu supramolekulske kemije i kristalnog inženjerstva, nekovalentne interakcije predstavljaju glavni alat u sintezi i dizajnu supramolekulskih arhitektura. One utječu na procese molekuskog prepoznavanja (eng. *molecular recognition*) i spontanog samouređenja gradivnih jedinica u složenije strukture (eng. *self-assembly*). Budući da su za izgradnju stabilnih kristalnih struktura potrebne jake i usmjerene međumolekulske interakcije, u kristalnom inženjerstvu najvažnije su vodikova i halogenska veza.

2.4.1. Vodikova veza

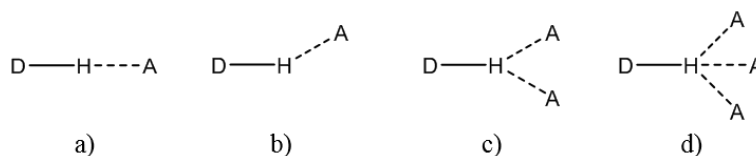
Vodikova veza je nekovalentna interakcija koja nastaje između atoma vodika kovalentno vezanog na elektronegativni atom (poput atoma kisika, dušika, sumpora, fluora ili klora) i drugog izrazito elektronegativnog atoma koji posjeduje slobodan par elektrona. Shematski se vodikova veza može opisati izrazom $D-H\cdots A$ gdje je D elektronegativni atom kovalentno vezan za atom vodika te se on naziva donorem vodikove veze, dok A predstavlja atom akceptor vodikove veze, odnosno drugi elektronegativni atom s kojim se vodikova veza uspostavlja (slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz vodikove veze

Vodikove veze mogu se podijeliti prema jakosti, usmjerenosti (vrijednosti kuta $D-H\cdots A$), položaju protona, kemijskoj simetriji, topologiji i konektivnosti. Jeffrey je vodikove veze s

obzirom na jakost podijelio u tri grupe: jake, umjereno jake i slabe, ovisno o vrijednosti energije koju posjeduju. Jakim vodikovim vezama odgovara raspon energije od 15 do 45 kcal mol⁻¹, dok raspon energije umjereno jakih vodikovih veza iznosi od 4 do 15 kcal mol⁻¹, a slabih vodikovih veza od 1 do 4 kcal mol⁻¹. Vodikove se veze s obzirom na vrijednost kuta $\angle D-H\cdots A$ (kut vodikove veze) dijele na linearne i nelinearne, a s obzirom na položaj protona na simetrične i asimetrične. Prema kemijskoj simetriji razlikuju se homonuklearne i heteronuklearne vodikove veze, dok prema topologiji one mogu biti unutarmolekulske ili međumolekulske. S obzirom na konektivnost, odnosno broj akceptorskih atoma s kojima se ostvaruje interakcija, vodikove veze mogu biti monofurkirane, bifurkirane i trifurkirane (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz vodikovih veza različite geometrije i konektivnosti: a) linearna monofurkirana vodikova veza, b) nelinearna monofurkirana vodikova veza, c) bifurkirana vodikova veza, d) trifurkirana vodikova veza

Izučavanjem različitih sustava u kojima su molekule povezane vodikovim vezama zapaženo je da one jake i simetrične imaju pretežito kovalentan karakter, dok su slabe i asimetrične vodikove veze elektrostatske prirode. Pristup koji proučava takav kontinuirani prijelaz iz jakih i simetričnih vodikovih veza u slabe i asimetrične, popraćen promjenom karaktera veze iz kovalentnog u elektrostatski, doveo je do razvoja dualnog modela vodikove veze. Prema navedenom, jake vodikove veze energijom su slične kovalentnoj vezi te shodno tome imaju kovalentan karakter što objašnjava činjenicu da je najjača vodikova veza snažnija od najslabije kovalentne veze. Proton se u takvoj vezi nalazi u sredini, odnosno na jednakoj udaljenosti od atoma donora (D) i atoma akceptora (A) vodikove veze koji su veoma elektronegativni, što dodatno stabilizira vodikovu vezu. Posljedično, udaljenost između atoma donora i atoma akceptora $D\cdots A$ mala je, a kut $D-H\cdots A$ iznosi približno 180°.

Umjereno jake vodikove veze posjeduju i elektrostatski i kovalentni karakter te za razliku od linearnih i jakih vodikovih veza, zatvaraju kuteve manje od 180°.

Naposljetku, slabe vodikove veze su elektrostatske prirode, a tvore ih atomi donora (D) i akceptora (A) male elektronegativnosti zbog čega proton zauzima asimetričan položaj.¹¹

Vrste i svojstva vodikovih veza navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Vrste i svojstva vodikovih veza

	Jaka	Umjereno jaka	Slaba
Priroda D–H...A vodikove veze	Pretežito kovalentna	Elektrostatsko-kovalentna	Elektrostatska
Energija veze / kcal mol ⁻¹	15 – 45	4 – 15	1 – 4
Duljine veza	D–H $\cong$ H...A	D–H < H...A	D–H << H...A
H...A / Å	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
D...A / Å	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,2
kut vodikove veze $\angle$ D–H...A / °	165 – 180	130 – 180	90 – 150
	Nabojem potpomognute vodikove veze:		
Uobičajeni primjeri	[H ₂ O...H...OH ₂] ⁺ [R–COO...H...OOC–R] [–] R ₃ N ^{–1/2} ...H ^{+...1/2} ...OOC–R	–O–H...O= –O–H...N $\equiv$ –N–H...O= –N–H...N $\equiv$	–O–H...S= –N–H...S= C–H...O= C–H...N $\equiv$

Za opis složenih struktura nastalih povezivanjem vodikovom vezom koristi se Teorija grafova. Ona se temelji na geometrijskom prikazu vodikove veze pomoću četiri motiva: prstenasti (*R*, eng. *ring*), lančasti (*C*, eng. *chain*), intramolekulska veza (*S*, eng. *self*) i drugi konačni motivi (*D*, eng. *finite*). Motivi se prikazuju izrazom $G_d^a(n)$ gdje slovo *G* predstavlja motiv (*R*, *C*, *S* ili *D*), *d* označava broj vodikovih atoma koji ostvaruju vodikove veze, *a* predstavlja broj atoma akceptora vodikove veze, a *n* odgovara ukupnom broju atoma koji sudjeluju u motivu.¹²

Vodikove veze predstavljaju izuzetno važno sredstvo u kristalnom inženjerstvu, a upravo zahvaljujući svojoj jakosti, geometriji i usmjerenosti one su najčešće korištena vrsta međumolekulskih interakcija u izgradnji supramolekulskih struktura. Vodikove se veze smatraju temeljem molekuskog prepoznavanja te su se pokazale najpouzdanijim sredstvom u planskoj sintezi funkcionalnih kristalnih materijala.

2.4.2. Halogenska veza

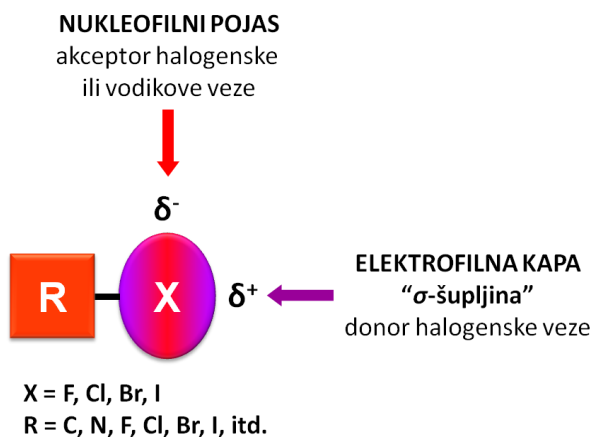
Halogenska veza je nekovalentna interakcija koja nastaje između polarizabilnog i elektronima deficitarnog atoma halogena i atoma bogatog elektronima (nukleofilni atomi poput kisika, dušika i sumpora itd.). Shematski se halogenska veza može opisati izrazom $R-X\cdots D$ gdje je X atom halogena s pozitivnim parcijalnim nabojem, R je atom kovalentno vezan na atom halogena, a D je donor elektrona (slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz halogenske veze

Atom halogena (X) naziva se donorom halogenske veze, dok se elektronima bogat atom (D) naziva akceptorom halogenske veze. Atom halogena (X) najčešće je vezan na atom ugljika, dušika ili na drugi halogeni atom ($R = C, N, F, Cl, Br, I$), dok akceptorski atom (D) može biti bilo koji atom ili ion koji sadrži slobodan elektronski par ($D = N, O, S, Cl, Br, I, F^-, Cl^-, Br^-, I^-$).^{2, 5, 10}

Kako bi atom halogena (X) mogao donirati halogensku vezu, odnosno ostvariti interakciju s atomom koji je bogat elektronima, on mora posjedovati područje pozitivnog elektrostatskog potencijala. Takvo se elektronima deficitarno područje na atomu halogena naziva σ -šupljinom, a nastaje kao posljedica anizotropne (neravnomjerne) raspodjele elektronske gustoće oko atoma halogena. Naime, kovalentno vezani atom halogena poprima elipsoidni oblik te duž kovalentne veze $R-X$ on ima manji radijus, a okomito na smjer pružanja te veze ima duži radijus. Atom halogena tada posjeduje područje veće elektronske gustoće koje oko njega tvori negativni nukleofilni pojas okomit na kovalentnu vezu $R-X$ i područje pozitivnog elektrostatskog potencijala, tzv. σ -šupljinu koja ostvaruje halogensku vezu s nukleofilnim atomom.⁵ Shematski prikaz anizotropne raspodjele gustoće oko kovalentno vezanog atoma halogena dan je na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko kovalentno vezanog atoma halogena

Sva četiri atoma halogena (F, Cl, Br, I) mogu biti donori halogenske veze, a jakost halogenske veze raste u nizu $F \ll Cl < Br < I$ s porastom radijusa atoma halogena.¹⁰ Što je atom halogena veći i polarizabilniji, to je bolji donor halogenske veze, odnosno to je halogenska veza snažnija. Budući da je najmanji i izrazito elektronegativan, atom fluora je male polarizabilnosti te je vrlo slab donor halogenske veze.¹³

Halogenska i vodikova veza u mnogočemu si nalikuju. Poput vodikovih veza, jake halogenske veze su pretežito kovalentnog karaktera, dok su slabe halogenske veze elektrostatske prirode. Obje su vrste interakcija jake i usmjerene te mogu imati sličan utjecaj na kristalno pakiranje. No između halogenske i vodikove veze postoje i razlike te je halogenska veza primjerice mnogo usmjeranija od vodikove veze upravo zbog anizotropne raspodjele gustoće oko halogenog atoma. Budući da atom bogat elektronima prilazi σ -šupljini pod kutem od 180° , halogenske su veze linearne s manjim odstupanjima. Kako se raspon energija halogenske veze preklapa s rasponom energija vodikove veze, moguća je istovremena upotreba halogenskih i vodikovih veza pri stvaranju supramolekulskih struktura.

Potencijal halogenskih veza u kontekstu molekulskog prepoznavanja i izgradnje supramolekulskih struktura dugo je bio neprepoznat, no danas su halogenske veze dragocjen *alat* u sintezi i dizajnu funkcionalnih materijala. Uloga halogenskih veza u kristalnom inženjerstvu tema je sve većeg broja radova i istraživanja, pa tako i na području sinteze supramolekulskih metaloorganskih koordinacijskih spojeva.^{2, 10, 13}

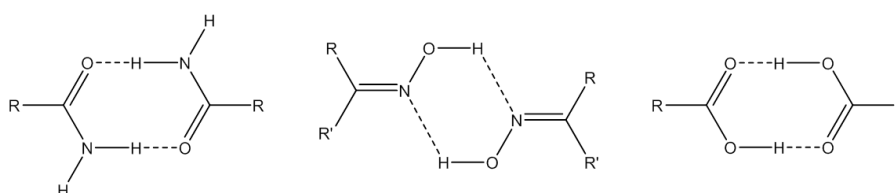
2.5. Vodikove veze kao supramolekulski „cement“

Uloga vodikovih veza u kristalnom inženjerstvu pomno je istražena te se one smatraju najpouzdanijim sredstvom u planskoj sintezi funkcionalnih kristalnih materijala. Zahvaljujući svojoj jakosti, geometriji i usmjerenosti one su najčešće korištena vrsta međumolekulskih interakcija, a pokazale su se učinkovitim alatom u izgradnji supramolekulskih arhitektura čije su gradivne jedinice metaloorganski koordinacijski spojevi.

2.5.1. Jednodimenzionalne supramolekulske arhitekture metaloorganskih spojeva

Brojni primjeri jednodimenzionalnih supramolekulskih koordinacijskih spojeva proizašli su iz istraživanja vođenih željom da se dobro poznati supramolekulski sintoni, poput dimera ili katamera karboksilnih kiselina, amida i oksima isprobaju u jednostavnim koordinacijskim spojevima. U svrhu sinteze takvih jednodimenzionalnih anorgansko-organskih hibridnih materijala kao središnji metalni ion korišten je ion srebra(I) kako bi se osigurala linearna geometrija sustava.⁴

Karboksilne kiseline, amidi i oksimi od posebne su važnosti u supramolekulskoj kemiji zahvaljujući sposobnosti svojih funkcionalnih skupina da sudjeluju u stvaranju vodikovih veza i kao donori i kao akceptori pri čemu nastaju predvidljivi strukturni motivi poput dimera, katamera i drugih. Na slici 8. prikazani su dimerni motivi vodikovih veza u amidima, oksimima i karboksilnim kiselinama.

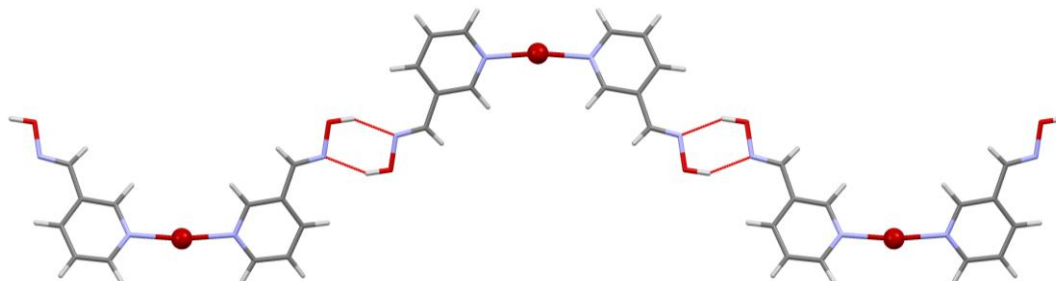


Slika 8. Dimerni motivi amida, oksima i karboksilnih kiselina

Također, povoljnim odabirom supstituenta (R) moguća je dodatna kontrola u dizajnu kristalnih struktura te se kao supstituenti u kontekstu koordinacijskih spojeva biraju skupine koje posjeduju atome koji mogu ostvariti koordinativnu vezu sa središnjim metalnim ionom.

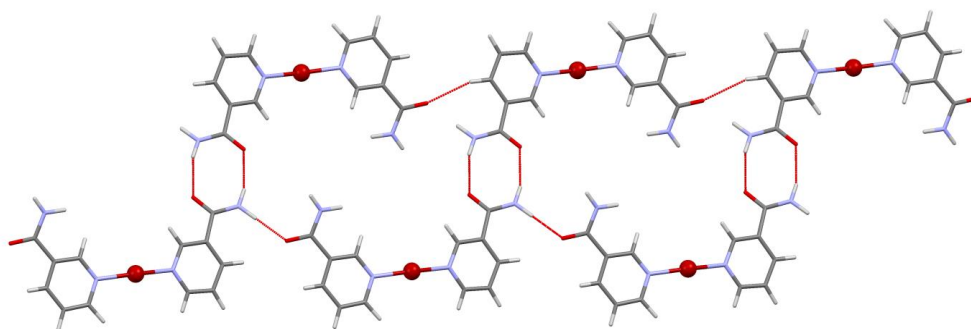
Odabirom piridin-3-aldoksima kao organskog liganda mogu se pripremiti koordinacijski spojevi $[\text{Ag}(\text{py}-3\text{-CH=N-OH})_2][\text{PF}_6]$ i $[\text{Ag}(\text{py}-3\text{-CH=N-OH})_2][\text{ClO}_4]$. U oba se primjera

kompleksne kationske vrste $[\text{Ag}(\text{py-3-CH=N-OH})_2]^+$ povezuju u beskonačne jednodimenzionalne lance pomoću $\text{O}_{\text{oksim}}\text{-H}\cdots\text{N}_{\text{oksim}}$ vodikovih veza tvoreći dimerne motive $R_2^2(6)$. Takvi beskonačni jednodimenzionalni lanci prikazani su na slici 9.¹⁴



Slika 9. Beskonačni jednodimenzionalni lanci $[\text{Ag}(\text{py-3-CH=N-OH})_2][\text{PF}_6]$ (JAJQEQ)¹⁴

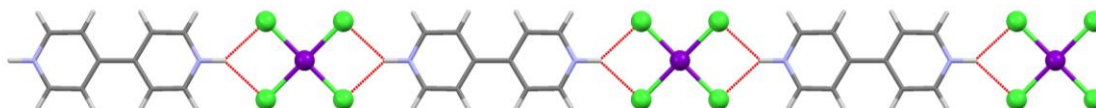
Upotrebom nikotinamida kao organskog liganda vezanog na ion srebra(I) u kombinaciji s asimetričnim protuionom trifluormetansulfonata nastaje koordinacijski spoj $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Kompleksni kationi $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2]^+$ u ovom slučaju tvore jednodimenzionalni uzorak ljestava koji nastaje kombinacijom dimernih $R_2^2(8)$ motiva s katemernim motivima što ih stvaraju $\text{N}_{\text{amid}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$ vodikove veze (slika 10). Trifluormetansulfonatni anioni, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, smještaju se u tako nastale šupljine kationskog sloja.¹⁵



Slika 10. Jednodimenzionalni motiv ljestava $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (SOMQAM)¹⁵

Nešto drugačiji primjer podrazumijeva kompleksne halogenide metala općeg oblika $[\text{MX}_4]^{n-}$ i $[\text{MX}_6]^{n-}$. Za razliku od metaloorganskih koordinacijskih spojeva gdje se diskretne kompleksne vrste međusobno vežu vodikovim vezama što ih stvaraju funkcionalne skupine organskih liganada, kompleksni halogenidi metala ne mogu ostvariti direktnu interakciju među sobom služeći se vodikovim vezama. Budući da su koordinirani halogenidni ioni dobri

akceptori vodikove veze, oni se koriste kationskom vrstom poput protoniranog dikationa 4,4'-bipiridina kao posrednikom u stvaranju jednodimenzionalnih struktura. Takvi beskonačni jednodimenzionalni lanci javljaju se u kristalnoj strukturi 4,4'-bipiridinijeva tetrakloroplatinata(II), $[4,4'\text{-bpy}]_2[\text{PtCl}_4]$, gdje je svaki anion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ okružen dvjema molekulama pozitivno nabijenog 4,4'-bipiridina s kojima tvori bifurkirane $\text{N}_{\text{piridin}}\text{-H}\cdots\text{Cl}$ vodikove veze (slika 11).¹⁶



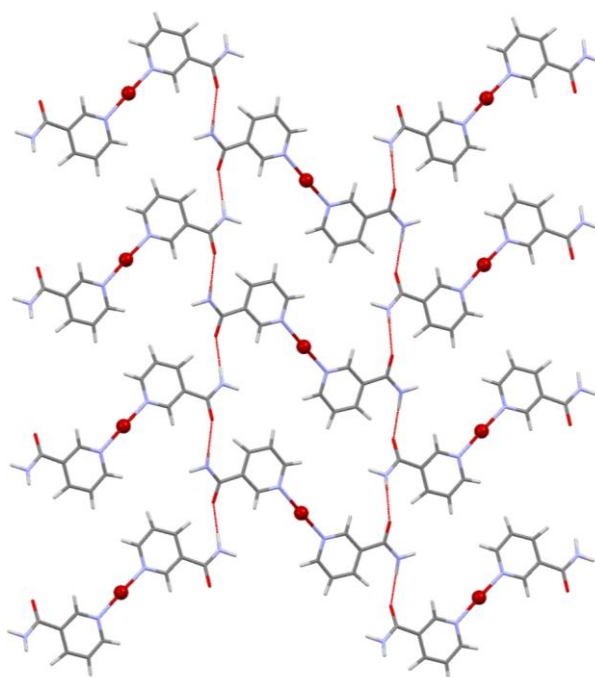
Slika 11. Beskonačni jednodimenzionalni lanci $[4,4'\text{-bpy}]_2[\text{PtCl}_4]$ (JITYEQ01)¹⁶

2.5.2. Dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture metaloorganskih spojeva

Slojevite dvodimenzionalne strukture od posebnog su interesa za supramolekulsku kemiju zbog svoje potencijalne primjene u kemiji “domaćin-gost” materijala. Takve porozne supramolekulske strukture mogu se upotrijebiti u svrhu skladištenja malih organskih molekula te u svrhu separacije spojeva i katalize.⁴

Dvodimenzionalne uzorke poput listova moguće je postići upotrebom metalnih iona koji preferiraju kvadratno-planarnu geometriju kao što je slučaj u kationa platine(II) i paladija(II). Slojevite strukture također je moguće prirediti koristeći se kompleksnim spojevima oktaedarske koordinacije čiji se organski ligandi nalaze u ekvatorijalnoj ravnini. Osim toga, dvodimenzionalni motivi javljaju se i u kristalnim strukturama soli kompleksnog srebrova(I) kationa, $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2]^+$, gdje se kao protuioni koriste mali anioni tetrafluoroborata(III), $[\text{BF}_4]^-$ i heksafluorofosfata(V), $[\text{PF}_6]^-$.

Oba koordinacijska spoja, $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{BF}_4]$ i $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{PF}_6]$, sadrže kompleksni kation bis(nikotinamid)srebro(I), $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2]^+$, koji posjeduje linearnu geometriju. Ti se kompleksni kationi srebra(I) međusobno povezuju $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$ vodikovim vezama tvoreći dvodimenzionalni kationski sloj u kojem nastaju šupljine $R_4^4(32)$ motiva. Dvodimenzionalni slojevi dalje se slažu jedan iznad drugoga, a u nastale šupljine smještaju se anioni tetrafluoroborata(III), $[\text{BF}_4]^-$ odnosno heksafluorofosfata(II), $[\text{PF}_6]^-$. Primjer takve dvodimenzionalne mreže prikazan je na slici 12.¹⁵



Slika 12. Dvodimenzionalna mreža $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{BF}_4]$ (SOMQEQ)¹⁵

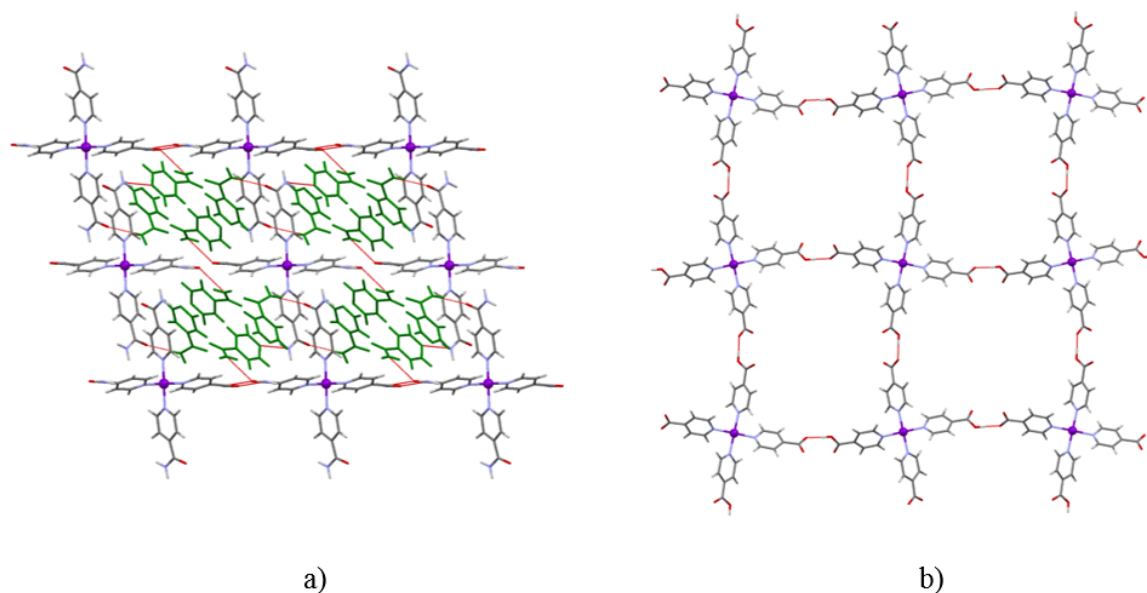
Iako sva tri koordinacijska spoja, $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{BF}_4]$ i $[\text{Ag}(\text{py-3-CONH}_2)_2][\text{PF}_6]$, sadrže isti kation srebra(I), prvi je poslužio kao primjer nastanka jednodimenzionalne strukture ljestava, dok je u druga dva slučaja preferentno nastala dvodimenzionalna struktura. Iz navedenog se može zaključiti da na dimenzionalnost i konačnu strukturu u sustavu koji sadrži kompleksni kation srebra(I) linearne geometrije uvelike utječe priroda aniona koji se koristi u ulozi protuiona. Dok je asimetrični anion trifluormetansulfonata poticao nastanak jednodimenzionalne strukture, upotreba malih i sferičnih aniona $[\text{BF}_4]^-$ i $[\text{PF}_6]^-$ dovela je do stvaranja dvodimenzionalnih slojeva.¹⁵

Koordinacijski spoj $[\text{Pt}(\text{py-4-CONH}_2)_4]\text{Cl}_2 \cdot 4(\text{py-4-CONH}_2)$ primjer je “domaćin-gost” strukture, odnosno klatrata koji gradi kavezastu kristalnu strukturu koristeći se $\text{N}_{\text{amid}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{amid}}$

vodikovim vezama. Središnji metalni ion platine(II) koordiniran s četiri molekule izonikotinamida, (py-4-CONH₂), tvoreći kompleksni tetrakis(izonikotinamid)platinin(II) kation kvadratno-planarne geometrije, [Pt(py-4-CONH₂)₄]²⁺. Kationske se vrste međusobno povezuju N_{amid}-H...O_{amid} vodikovim vezama tvoreći kavezastu strukturu u čije se kvadratne šupljine smještaju po četiri nekoordinirane molekule izonikotinamida i dva kloridna aniona.

Bis(izonikotinat)bis(izonikotinska kiselina)platina(II) dihidrat, [Pt(py-4-COO⁻)₂(py-4-COOH)₂]²⁺·2H₂O, neutralan je koordinacijski spoj koji pomoću O_{izonikotinska kis.}-H...O_{izonikotinat} vodikovih veza tvori kvadratnu kavezastu strukturu u čije se šupljine (promjera 5 Å) smještaju molekule vode.

Dvodimenzionalne mreže koje tvore koordinacijski spojevi [Pt(py-4-CONH₂)₄]Cl₂·4(py-4-CONH₂) i [Pt(py-4-COO⁻)₂(py-4-COOH)₂]²⁺·2H₂O prikazane su na slici 13.¹⁷

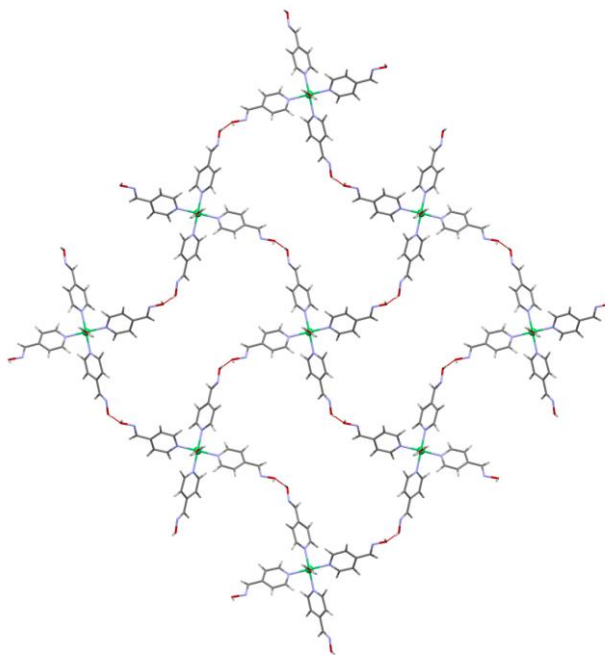


Slika 13. Dvodimenzionalna mreža s kvadratnim šupljinama

- a) [Pt(py-4-CONH₂)₄]Cl₂·4(py-4-CONH₂) (GOKMIC)¹⁷ s dodatnim molekulama “gosta” (obojene zeleno) i b) [Pt(py-4-COO⁻)₂(py-4-COOH)₂]²⁺·2H₂O (GOKMOI)¹⁷

Upotreba takvih neutralnih koordinacijskih spojeva predstavlja prednost u kemiji “domaćin-gost” materijala utoliko što ne posjeduje protuione ostavljajući pritom više slobodnog mjesta za molekule gosta, a k tome, eliminira se mogućnost nastanka nepoželjnih i nepredvidljivih vodikovih veza s protuionskom vrstom.

Primjer dvodimenzionalne strukture koja poprima oblik pješčanog sata rezultat je povezivanja oktaedarski koordiniranih kompleksnih kationa nikla(II) u klatratu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py}-4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})_4]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{py}-4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})$ (slika 14).¹⁷ U kompleksnom kationu diakvatetrakis(piridin-4-aldoksim)nikla(II), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py}-4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})_4]^{2+}$, dvije molekule vode zauzimaju aksijalne pozicije dok se četiri molekule piridin-4-aldoksima nalaze u ekvatorijalnoj ravnini. Kompleksni se kationi nikla(II) međusobno povezuju $\text{O}_{\text{oksim}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{oksim}}$ vodikovim vezama tvoreći dvodimenzionalni sloj s velikim šupljinama $R_4^4(64)$ motiva u obliku pješčanog sata. Takvi se dvodimenzionalni slojevi slažu jedan iznad drugoga pomoću $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{H}\cdots\text{Br}$ vodikovih veza koje se ostvaruju između aksijalno koordiniranih molekula vode i bromidnih iona, a nastali kanali u konačnoj 3D strukturi ugošćuju nekoordinirane molekule piridin-4-aldoksima.



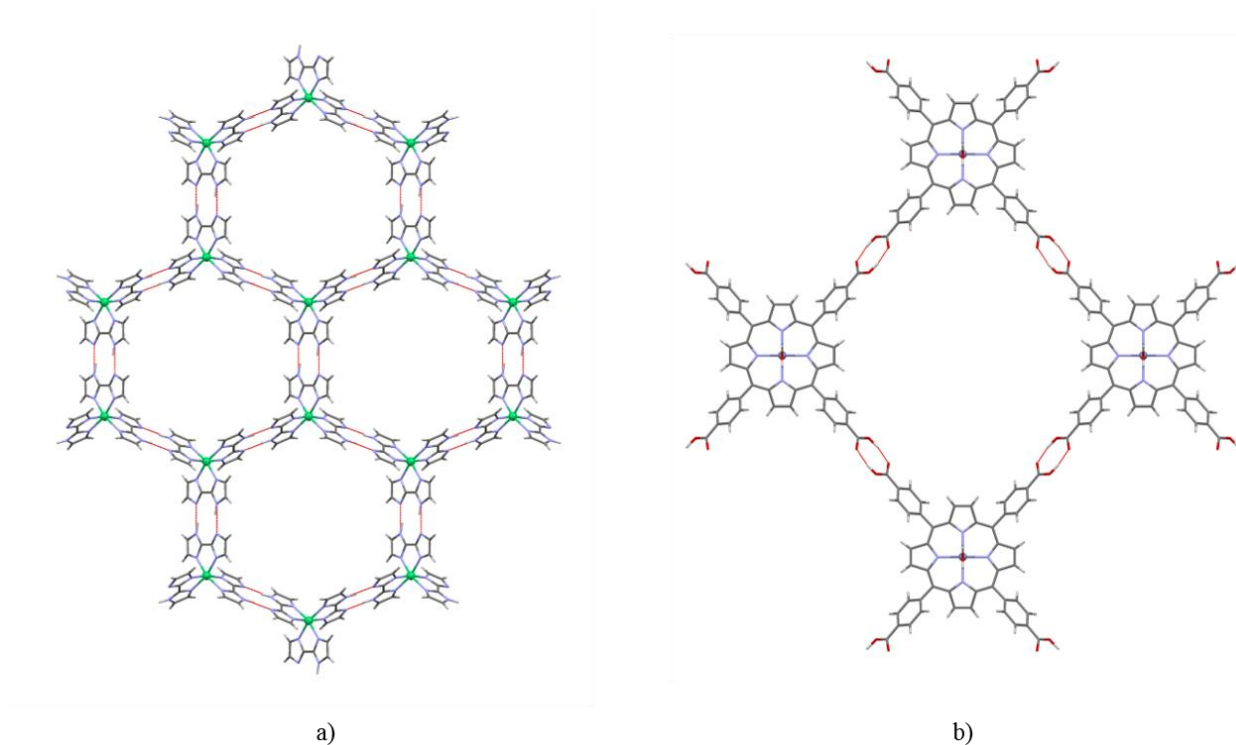
Slika 14. Dvodimenzionalna mreža sa šupljinama u obliku pješčanog sata
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py}-4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})_4]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{py}-4-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})$ (GOKMEY)¹⁷

U sljedećem koordinacijskom spoju nikla(II), 2,2'-biimidazolatni anion (Hbim) kao didentatni ligand koordinira ion nikla(II) tvoreći kompleksni anion tris(2,2'-biimidazolato)nikelat(II), $[\text{Ni}(\text{Hbim})_3]^-$, trigonsko prizmatске geometrije. Kompleksni se anioni međusobno povezuju komplementarnim $\text{N}_{\text{Hbim}}-\text{H}\cdots\text{N}_{\text{Hbim}}$ vodikovim vezama tvoreći

dimerni $R_2^2(10)$ motiv, a daljnjim slaganjem nastaje dvodimenzionalna struktura pčelinjih saća (gotovo pravilnog oblika šesterokuta) u koje se smještaju velike kompleksne kationske vrste kalija s 18-kruna-6 eterom.¹⁸

Dvodimenzionalne strukture s velikim kanalima zanimljivih oblika moguće je konstruirati koristeći se vodikovim vezama između funkcionalnih skupina karboksilnih kiselina koje se nalaze kao supstituenti u porfirinskim kompleksima. Primjer takvog porfirinskog kompleksa je diakva[5, 10, 15, 20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]cinkov(II) kation koji se sa susjednim kationskim vrstama povezuje pomoću $O_{\text{karb.kis.}}-H\cdots O_{\text{karb.kis.}}$ vodikovih veza što tvore dimerne $R_2^2(8)$ motive. Pritom nastaju dvodimenzionalni listovi s izuzetno velikim šupljinama elipsoidnog oblika (23,3 Å duge i 19,6 Å široke).¹⁹

Dvodimenzionalna struktura s motivom pčelinjih saća u kompleksnom anionu $[Ni(Hbim)_3]^-$ i dvodimenzionalna mreža porfirinskog kompleksa cinka(II) prikazane su na slici 15.

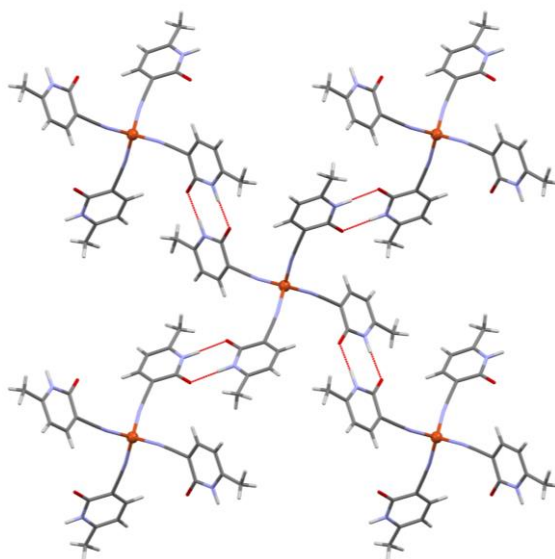


Slika 15. a) Dvodimenzionalna struktura $[Ni(Hbim)_3]^-$ (HICRIU)¹⁸ i

b) dvodimenzionalna mreža s velikim elipsoidnim šupljinama porfirinskog kompleksa cinka(II) (BOHQIY)¹⁹

Za razliku od jednodimenzionalnih i dvodimenzionalnih, primjeri trodimenzionalnih struktura, u kojima su molekule povezane vodikovim vezama, malobrojni su što se može pripisati steričkim smetnjama između velikih organskih liganada.

Kako bi se ispitala mogućnost nastanka takvih trodimenzionalnih struktura diktiranih ligand-ligand vodikovim vezama, priređeni su koordinacijski spojevi s kompleksnim kationom tetrakis(3-cijano-6-metil-2-piridinon)bakrom(I) u kojem je ion bakra(I) tetraedarski koordiniran četirima cijano skupinama organskog liganda.²⁰ Kompleksni kation u kombinaciji s različitim anionima ($[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$) tvori trodimenzionalne strukture. Dok s malim anionima poput $[\text{ClO}_4]^-$ i $[\text{BF}_4]^-$ nastaju katemerni motivi $\text{N}_{\text{piridin}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{keton}}$ vodikovih veza između susjednih piridinonskih liganada, veći anioni $[\text{PF}_6]^-$ i $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ potiču nastanak dimernih $R_2^2(8)$ motiva koji nastaju komplementarnim povezivanjem piridinonskih liganada $\text{N}_{\text{piridin}}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{keton}}$ vodikovim vezama što je prikazano na slici 16.



Slika 16. Trodimenzionalna struktura tetrakis(3-cijano-6-metil-2-piridinon)bakrova(I) heksafluorofosfata (ZUMQIH)²⁰

2.5.3. Osvrt na supramolekulske koordinacijske spojeve s vodikovim vezama u ulozi supramolekulskog „cementa“

Obradeni primjeri dokaz su da metaloorganski koordinacijski spojevi pomoću vodikovih veza mogu konstruirati brojne i raznovrsne jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i

trodimenzionalne supramolekulske arhitekture, bilo direktnim interakcijama između organskih liganada ili uz pomoć ionskih posrednika kao što je bio slučaj u kristalnoj strukturi 4,4'-bipiridinijeva tetrakloroplatinata(II), $[4,4'\text{-bpy}]_2[\text{PtCl}_4]$.¹⁶ Pokazalo se da izgradnju supramolekulske strukture koordinacijskih spojeva diktiraju različiti faktori poput prirode središnjeg metalnog iona, odnosno geometrije koju pojedini metalni ion preferira, zatim vrsta korištenog protuiona (kationa ili aniona) i vrste funkcijskih skupina organskih liganada koje posjeduju mogućnost da sudjeluju u stvaranju vodikove veze.

Geometrija koordinacije središnjeg metalnog iona u većini slučajeva diktira smjer u kojem će se pružati rezultirajuća supramolekulska struktura, a poznavanjem prirode metalnog iona i geometrije koju preferira moguće je dizajnirati kristalne strukture željenih oblika i dimenzionalnosti. Linearni kompleksni spojevi poput $[\text{Ag}(\text{py-3-CH=N-OH})_2]^+$ tada tvore beskonačne jednodimenzionalne lance ili ljestve, a dvodimenzionalni uzorci (listovi, slojevi) nastaju upotrebom kvadratno-planarnih kompleksnih vrsta poput onih koje tvore ioni platine(II) i paladija(II).^{4, 14}

Na dimenzionalnost i vrstu uzorka supramolekulske strukture također utječe vrsta protuiona, pa tako mali anioni poput $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ i $[\text{PF}_6]^-$ često potiču stvaranje sličnih motiva, za razliku od većih asimetričnih aniona poput trifluormetansulfonata, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, koji potiče stvaranje motiva drugačijeg oblika i dimenzionalnosti. Također, protuioni koji posjeduju donorske odnosno akceptorske skupine za stvaranje vodikove veze mogu sudjelovati u nastajanju dodatnih vodikovih veza što u pojedinim slučajevima može biti nepoželjno. Kako bi se izbjegle neželjene interakcije s protuionskim vrstama, odabirom nabijenog organskog liganda moguće je prirediti neutralne koordinacijske spojeve poput bis(izonikotinat)bis(izonikotinska kiselina)platine(II) dihidrata, $[\text{Pt}(\text{py-4-COO}^-)_2(\text{py-4-COOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{15, 17}

Ligand-ligand vodikove veze što ih ostvaruju organski ligandi metaloorganskih koordinacijskih spojeva, pokazale su se pouzdanim i predvidljivim alatom u izgradnji supramolekulskih arhitekture, a planskom sintezom i pomnim odabirom organskih liganada koji posjeduju različite funkcionalne skupine koje mogu sudjelovati u stvaranju vodikovih veza, moguće je kontrolirati različite parametre poput udaljenosti između dvodimenzionalnih slojeva ili udaljenosti između dvaju susjednih metalnih iona u strukturi supramolekulskih koordinacijskih spojeva.⁴

2.6. Halogenske veze kao supramolekulski „cement“

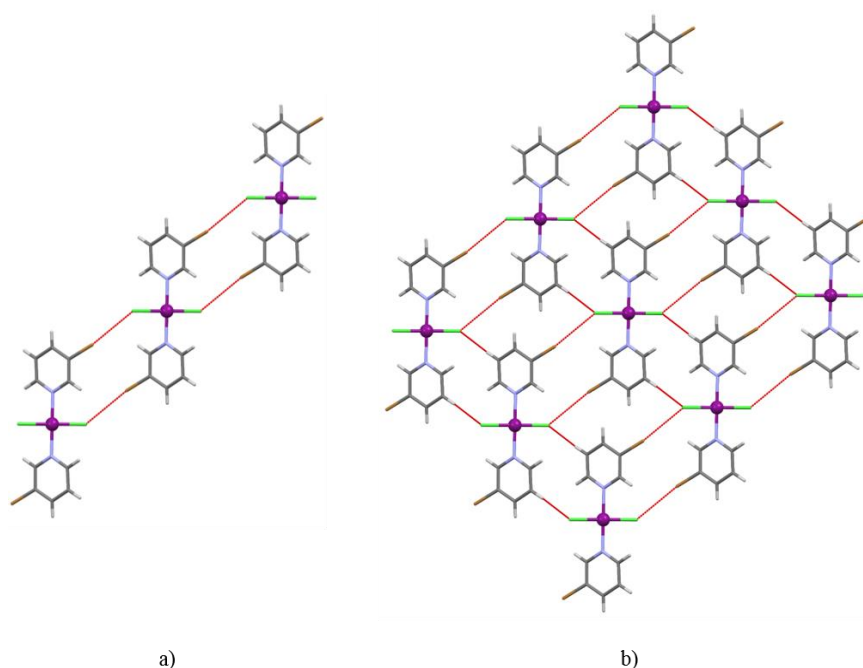
Halogenske veze prepoznate su posljednjih dvadesetak godina kao vrijedan alat u kristalnom inženjerstvu. Dok je većina istraživanja usmjerena na ulogu halogenskih veza u organskim molekulskim kristalima, broj radova koji proučava halogenske veze u supramolekulskim metaloorganskim koordinacijskim kompleksima prilično je malen.²

Lista poznatih donora halogenske veze je u porastu, a među pouzdanima se nalaze perfluorirani organski spojevi poput 1,4-dijodtetrafluorbenzena (**1,4-tfib**) te halogenirani derivati piridina (**n-X-py**; $n = 3, 4$; $X = \text{Cl, Br, I}$). Upravo su halopiridini najbolje proučeni donori halogenske veze u izgradnji metaloorganskih supramolekulskih mreža. Budući da posjeduju elektronima bogat atom dušika, halopiridini pomoću njega ostvaruju koordinativnu vezu s metalnim centrom, dok supstituirani atom halogena djeluje kao donor halogenske veze. Zordan i Brammer zajedno su predstavili takve sustave koji sadrže halopiridinske ligande opisujući obitelj neutralnih molekulskih kristala opće formule *trans*-[MCl₂(n-X-py)₂] ($M = \text{Pd(II), Pt(II)}$; $n = 3, 4$; $X = \text{Cl, Br, I}$).^{21, 22} Njihove kristalne strukture primjer su arhitektura izgrađenih od jednodimenzionalnih odnosno dvodimenzionalnih supramolekulskih uzoraka nastalih upotrebom halogen...halogen interakcija.

2.6.1. Jednodimenzionalne supramolekulske arhitekture metaloorganskih spojeva

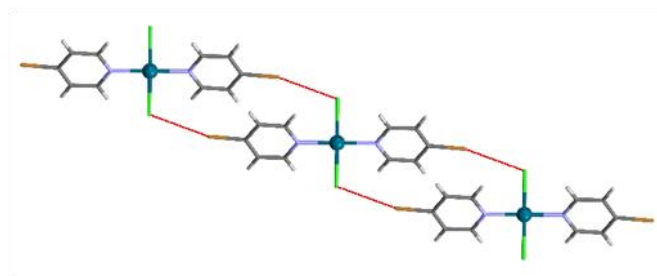
Reakcijom [MCl₄]²⁻ ($M = \text{Pd(II), Pt(II)}$) s odgovarajućim halopiridinom (**n-X-py**; $n = 3, 4$; $X = \text{Cl, Br, I}$) u kiselim uvjetima mogu se prirediti kompleksni spojevi paladija(II) odnosno platine(II) kvadratno-planarne geometrije, *trans*-[MCl₂(n-X-py)₂] ($M = \text{Pd(II), Pt(II)}$; $n = 3, 4$; $X = \text{Cl, Br, I}$). U kristalnim strukturama priređenih spojeva dominantna međumolekulska interakcija je M–Cl...X–C halogenska veza kojom se neutralne kompleksne vrste međusobno povezuju tvoreći jednodimenzionalne vrpce i dvodimenzionalne slojeve. Halogenska veza ostvaruje se između organskog liganda (halopiridina) i anorganskog liganda (klorida) gdje je donor halogenske veze atom halogena na piridinskom prstenu, a akceptor halogenske veze je kloridni ligand. Različite uloge „organskog“ i „anorganskog“ atoma halogena proizlaze iz mnogo veće polarnosti M–Cl veze u usporedbi s C–X vezom, zbog čega kloridni ligand djeluje kao Lewisova baza, dok atom halogena na piridinskom prstenu djeluje kao Lewisova kiselina.

Kristali *trans*-[PtCl₂(3-Br-py)₂] (**1**) i *trans*-[PdCl₂(3-I-py)₂] (**2**) su izostrukturni. Njihove kristalne strukture izgrađene su od jednodimenzionalnih vrpce koje nastaju povezivanjem susjednih kompleksnih vrsta parovima M–Cl···X–C (**1**, M = Pt, X = Br; **2**, M = Pd, X = I) interakcija. Vrpce se nadalje povezuju u listove pomoću C–H···Cl–M vodikovih veza koje tvore $R_2^2(12)$ motiv. Jednodimenzionalni motiv vrpce u koordinacijskom spoju *trans*-[PtCl₂(3-Br-py)₂] i dvodimenzionalna mreža nastala povezivanjem jednodimenzionalnih vrpce prikazani su na slici 17.²¹



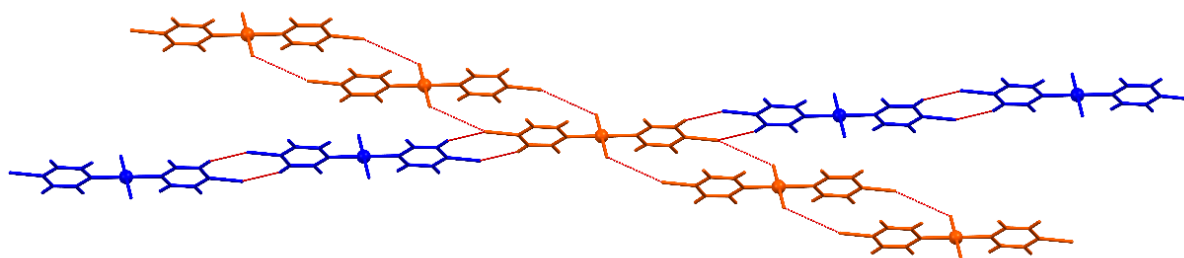
Slika 17. a) Jednodimenzionalni motiv vrpce *trans*-[PtCl₂(3-Br-py)₂] (RANSUV01)²¹ nastao povezivanjem parova Pt–Cl···Br–C halogenskih veza i b) Dvodimenzionalni mreža nastala povezivanjem jednodimenzionalnih vrpce pomoću C–H···Cl–Pt vodikovih veza

Kompleksni spojevi *trans*-[PtCl₂(4-Cl-py)₂] (**3**) i *trans*-[PdCl₂(4-Br-py)₂] (**4**) također su izostrukturni te tvore jednodimenzionalne motive pomoću parova M–Cl···X–C (**3**, M = Pt, X = Cl; **4**, M = Pd, X = Br) halogenskih veza. Svaka je kompleksna vrsta okružena dvama susjednim kompleksnim vrstama s kojima ostvaruje parove halogen···halogen interakcija tvoreći jednodimenzionalne vrpce. Jednodimenzionalni motiv vrpce u koordinacijskom spoju *trans*-[PdCl₂(4-Br-py)₂] nastao povezivanjem parova Pd–Cl···Br–C halogenskih veza prikazan je na slici 18.²²



Slika 18. Jednodimenzionalni motiv vrpce *trans*-[PdCl₂(4-Br-py)₂] (DEJBUQ)²² nastao povezivanjem parova Pd–Cl···Br–C halogenskih veza

Tako nastale vrpce, vezane parovima M–Cl···X–C (**3**, M = Pt, X = Cl; **4**, M = Pd, X = Br) halogenskih veza, ukrštene su s jednodimenzionalnim vrpčama koje nastaju međusobnim povezivanjem susjednih kompleksnih vrsta C_{piridin}–H···X–C_{piridin} (**3**, X = Cl; **4**, X = Br) vodikovim vezama. Komplementarne C_{piridin}–H···X–C_{piridin} vodikove veze tvore dimerni $R_2^2(8)$ motiv. Vrpce vezane halogenskim vezama ukrštene s vrpčama vezanima vodikovim vezama prikazane su na slici 19.²²

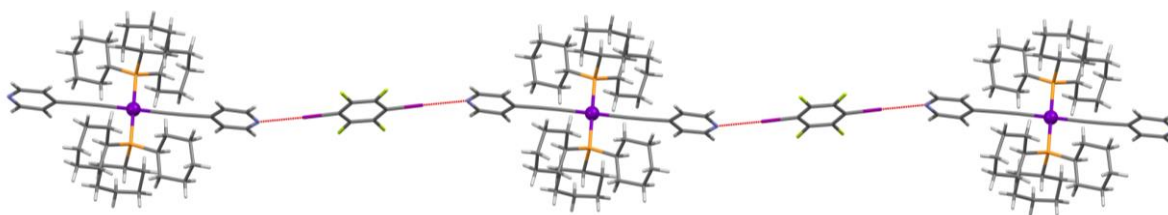


Slika 19. Jednodimenzionalna vrpca nastala povezivanjem parova M–Cl···X–C halogenskih veza (označena narančastom bojom) ukrštena s jednodimenzionalnom vrpcom koju tvore dimerni $R_2^2(8)$ motivi C_{piridin}–H···X–C_{piridin} vodikovih veza (označena plavom bojom)

Nešto drugačiji primjer jednodimenzionalne strukture građene od halogenskih veza podrazumijeva kokristal *trans*-bis(piridin-4-iletinil)bis(tricikloheksilfosfin)platine(II) s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom, *trans*-[Pt(Pcy₃)₂(C≡C–4-py)₂](1,4-tfib). Za razliku od metaloorganskih spojeva koji se međusobno vežu međumolekulskim interakcijama što ih ostvaruju njihovi organski ligandi, kokristal *trans*-[Pt(Pcy₃)₂(C≡C–4-py)₂](1,4-tfib) predstavlja rijedak primjer višekomponentnog sustava gdje se halogenska veza ostvaruje

između koordinacijskog spoja i organske molekule. Sinteza takvih jednodimenzionalnih metaloorgansko-organskih hibridnih materijala od posebnog je interesa budući da nalazi svoju primjenu u svrhu izrade mikroelektronskih i nanoelektronskih uređaja. Osim toga, materijali poput *trans*-[Pt(Pcy)₃]₂(C≡C-4-py)₂(1,4-tfib) zanimljivi su za kristalno inženjerstvo zbog dodatne fleksibilnosti koju sustavu pruža upotreba liganada kao što je piridin-4-iletinil, C≡C-4-py.²³

Kristalna struktura kokristala *trans*-[Pt(Pcy)₃]₂(C≡C-4-py)₂(1,4-tfib) izgrađena je od beskonačnih jednodimenzionalnih lanaca koji nastaju naizmjeničnim povezivanjem kompleksa platine(II) i molekula 1,4-dijodtetrafluorbenzena kratkim i snažnim N⋯I halogenskim vezama (slika 20). N⋯I halogenska veza ostvaruje se između piridinskog atoma dušika koji je dio liganda piridin-4-iletinila vezanog na ion platine(II) i atoma joda 1,4-dijodtetrafluorbenzena. Kompleks platine(II) poprima kvadratno-planarnu geometriju s dvjema tricikloheksilfosfinskim i dvjema piridin-4-iletinilnim skupinama u *trans* položaju, a 1,4-dijodtetrafluorbenzen djeluje kao ditopični donor halogenske veze.

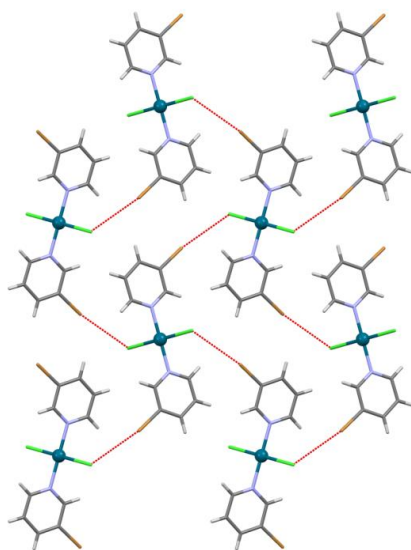


Slika 20. Beskonačni jednodimenzionalni lanci *trans*-[Pt(Pcy)₃]₂(C≡C-4-py)₂(1,4-tfib) (YARGUV)²³

2.6.2. Dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture metaloorganskih spojeva

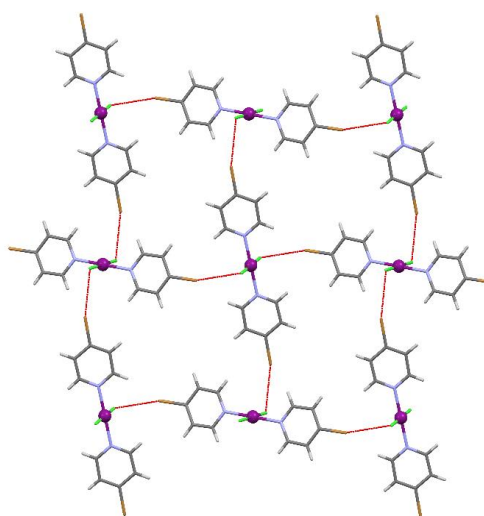
Dvodimenzionalne mreže u kojima se metaloorganski spojevi vezuju halogenskim vezama moguće je postići upotrebom metalnih iona koji posjeduju kvadratno-planarnu geometriju poput kationa platine(II) i paladija(II). Primjere takvih dvodimenzionalnih supramolekulskih struktura pružaju spojevi iz prethodno opisane obitelji koordinacijskih spojeva opće formule *trans*-[MCl₂(n-X-py)₂] (M = Pd(II), Pt(II); n = 3, 4; X = Cl, Br, I). Dok jedan dio spojeva tvori jednodimenzionalne uzorke, drugi dio izgrađuje slojevite dvodimenzionalne uzorke.

Izostrukturni kristali *trans*-[PdCl₂(3-Cl-py)₂] (5) i *trans*-[PdCl₂(3-Br-py)₂] (6) izgrađeni su od dvodimenzionalnih motiva koji nastaju pomoću M–Cl···X–C (5, M = Pd, X = Cl; 6, M = Pd, X = Br) halogenskih veza. Svaki je kompleksni spoj okružen četirima susjednim kompleksnim vrstama s kojima tvori dvodimenzionalnu mrežu (4, 4) topologije. Nastali slojevi slažu se jedan iznad drugoga pomoću C_{pyridin}–H···Cl–Pd vodikovih veza.²¹ Dvodimenzionalna mreža u koordinacijskom spoju *trans*-[PdCl₂(3-Br-py)₂] prikazana je na slici 21.



Slika 21. Dvodimenzionalna mreža *trans*-[PdCl₂(3-Br-py)₂] (RANTOQ)²¹

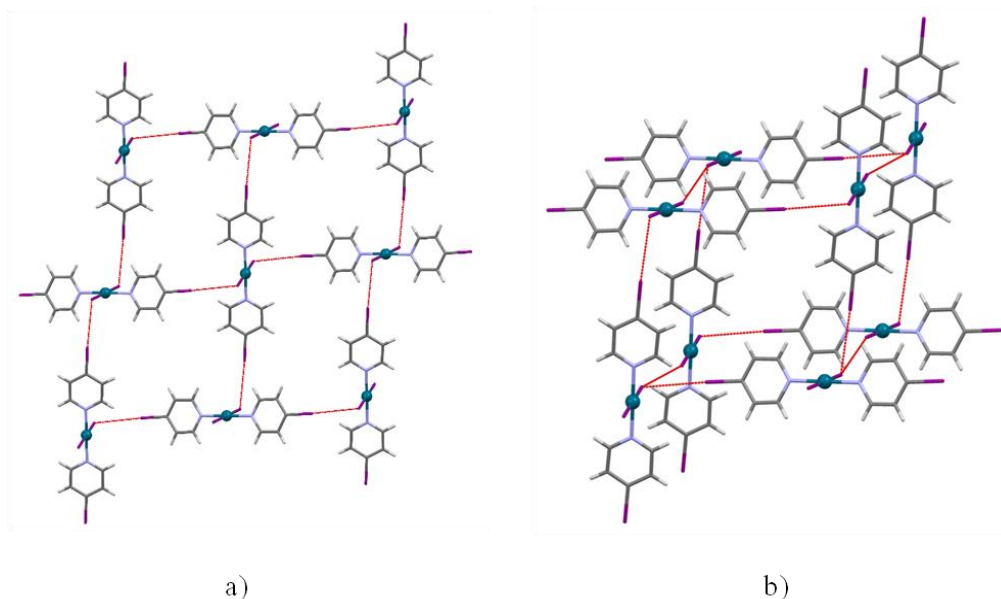
U kristalnoj strukturi *trans*-[PtCl₂(4-Br-py)₂] (7) kompleksni spojevi platine(II) međusobno se vežu Pt–Cl···Br–C halogenskim vezama tvoreći dvodimenzionalnu strukturu s pravokutnim šupljinama. Svaka je kompleksna vrsta okružena četirima susjednima te zajedno one tvore (4,4) mrežu. Dvodimenzionalni slojevi nadalje se slažu jedan iznad drugoga koristeći se C_{pyridin}–H···Cl–Pt vodikovim vezama. Dvodimenzionalna mreža s pravokutnim šupljinama u koordinacijskom spoju *trans*-[PtCl₂(4-Br-py)₂] prikazana je na slici 22.²²



Slika 22. Dvodimenzionalna mreža s pravokutnim šupljinama $trans$ -[PtCl₂(4-Br-py)₂] (DEJBIE)²²

Reakcijom kalijeva heksakloropaladata(IV), K₂PdCl₆, sa 4-jodpiridinom, 4-I-py, u kiselim uvjetima mogu se prirediti crveni kristali $trans$ -[PdI₂(4-I-py)₂] (**8**). U kristalnoj strukturi kompleksne vrste paladija(II) dominantna međumolekulska interakcija je Pd–I···I–C halogenska veza koja sudjeluje u izgradnji dvodimenzionalnih mreža s pravokutnim šupljinama. Kristalne strukture kompleksnih spojeva **7** i **8** veoma si nalikuju te su obje građene od dvodimenzionalnih (4, 4) mreža u kojima je svaka kompleksna vrsta okružena četirima susjednima. U oba slučaja u nastale pravokutne šupljine smještaju se ligandi halogenida koji pripadaju dvodimenzionalnim slojevima iznad odnosno ispod promatranog. Ligandi halogenida smješteni u šupljine dodatno su stabilizirani C_{pyridin}–H···X'–M (**7**, M = Pt, X' = Cl; **8**, M = Pd, X' = I) vodikovim vezama pomoću kojih se dvodimenzionalni slojevi slažu jedan iznad drugoga. Unatoč sličnostima, kompleksne vrste **7** i **8** nisu izostrukturne.²²

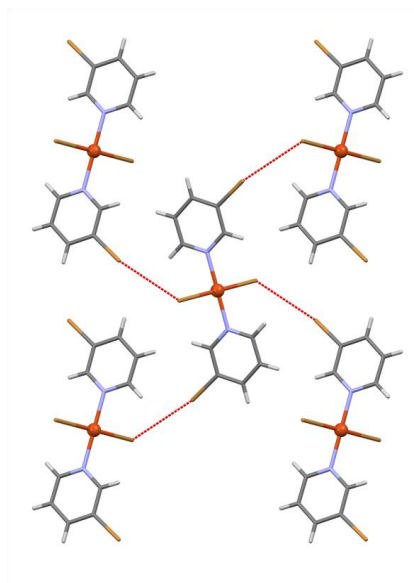
Dvodimenzionalna mreža s pravokutnim šupljinama u koordinacijskom spoju $trans$ -[PdI₂(4-I-py)₂] i kavezasta 3D struktura koja nastaje njihovim slaganjem, prikazani su na slici 23.



Slika 23. a) Dvodimenzionalna mreža s pravokutnim šupljinama $\text{trans-[PdI}_2(4\text{-I-py})_2]$ (DEJCAX)²² i b) konačna trodimenzionalna kavezasta struktura nastala slaganjem dvodimenzionalnih slojeva

Kao što je slučaj u supramolekulskim strukturama građenima pomoću vodikovih veza, primjeri trodimenzionalnih struktura u kojima su molekule povezane halogenskim vezama malobrojni su što se pripisuje steričkim smetnjama između velikih organskih liganada.

Kristalna struktura neutralnog koordinacijskog spoja *trans*-dibromobis(3-bromopiridin)bakra(II), $\text{trans-[CuBr}_2(3\text{-Br-py})_2]$, primjer je trodimenzionalne strukture u kojoj je dominantna međumolekulska interakcija $\text{Cu-Br}\cdots\text{Br-C}$ halogenska veza. Kompleksni spoj bakra(II) posjeduje kvadratno planarnu geometriju s dvama bromidnim i dvama 3-bromopiridinskim ligandima u *trans* položaju, a svaka je kompleksna vrsta okružena četirima susjednim vrstama s kojima ostvaruje $\text{Cu-Br}\cdots\text{Br-C}$ interakcije. Trodimenzionalna kristalna struktura koordinacijskog spoja $\text{trans-[CuBr}_2(3\text{-Br-py})_2]$ prikazana je na slici 24.²⁴



Slika 24. Trodimenzionalna struktura *trans*-dibromobis(3-bromopiridin)bakra(II), *trans*-[CuBr₂(3-Br-py)₂] (YENXUL)²⁴

2.6.3. Osvrt na supramolekulske koordinacijske spojeve s halogenskim vezama u ulozi supramolekulskog „cementa“

Unatoč tome što nije poznat velik broj supramolekulskih metaloorganskih sustava u kojima se diskretne kompleksne vrste međusobno vežu halogenskim vezama, obrađeni primjeri dokaz su da metaloorganski koordinacijski spojevi pomoću halogenskih veza mogu izgraditi raznovrsne jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne supramolekulske arhitekture.

Posebna je pažnja posvećena skupini neutralnih molekulskih kristala opće formule *trans*-[MCl₂(n-X-py)₂] (M = Pd(II), Pt(II); n = 3, 4; X = Cl, Br, I) čije su kristalne strukture primjer arhitektura izgrađenih od jednodimenzionalnih odnosno dvodimenzionalnih supramolekulskih uzoraka nastalih upotrebom halogen...halogen interakcija. U svim je kompleksnim spojevima dominantna međumolekulska interakcija M–Cl...X–C halogenska veza koja se ostvaruje između organskog liganada (halopiridina) i anorganskog liganada (klorida) gdje je donor halogenske veze atom halogena na piridinskom prstenu, a akceptor halogenske veze je kloridni ligand. M–Cl...X–C halogenska veza pokazala se pouzdanim i

predvidljivim alatom u izgradnji supramolekulskih arhitektura te ona predstavlja vrijedan novi supramolekulski sinton u kristalnom inženjerstvu.

Osim halogen...halogen interakcija, u izgradnji supramolekulskih metaloorganskih sustava mogu sudjelovati i druge vrste halogenskih veza poput N...I halogenske veze u kokristalu *trans*-[Pt(Pcy₃)₂(C≡C-4-py)₂](1,4-tfib). Kokristal *trans*-[Pt(Pcy₃)₂(C≡C-4-py)₂](1,4-tfib) primjer je metaloorgansko-organskog hibridnog materijala u kojem se halogenska veza ostvaruje između koordinacijskog spoja i organske molekule. Oni se naizmjenično povezuju tvoreći beskonačne jednodimenzionalne lance. Ciljanim odabirom fosfinskih liganada moguće je kontrolirati različite parametre poput udaljenosti između dvaju susjednih jednodimenzionalnih lanaca ili duljine N...I halogenske veze. Odabirom većeg fosfinskog liganda kao što je tricikloheksilfosfin, udaljenost između dvaju susjednih jednodimenzionalnih lanaca gotovo se udvostručuje u odnosu na udaljenost između lanaca u kojima se koristi mali fosfinski ligand poput trietilfosfina.²³

§ 3. ZAKLJUČAK

Ovaj rad nastao je izučavanjem više od dvadeset literaturnih izvora od koji su sedam pregledni znanstveni radovi. Prikupljeni podatci su obrađeni i sintetizirani u sažeti prikaz metaloorganskih spojeva u kristalnom inženjerstvu. Obrađene su cjeline *Supramolekulska kemija*, *Kristalno inženjerstvo*, *Metalorganski spojevi*, *Međumolekulske interakcije*, *Vodikove veze kao supramolekulski "cement"* i *Halogenske veze kao supramolekulski "cement"*. Izrađene su slike s ciljem boljeg prikaza izloženog gradiva, a pri vizualizaciji i obradi kristalnih struktura korišten je program Mercury 3.10.²⁵

Rad predstavlja pregled mogućnosti dizajna i nastanka jednodimenzionalnih, dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih supramolekulskih arhitektura u kristalnim strukturama metaloorganskih spojeva. Razmatrani su faktori koji utječu na proces samoudruživanja metaloorganskih spojeva, a poseban naglasak bio je na ionske kristale u kojima su molekule povezane vodikovim vezama te jednokomponentne kristale u kojima su molekule povezane halogenskim vezama.

Metalorganski spojevi od posebne su važnosti za kristalno inženjerstvo i sintezu funkcionalnih materijala budući da sadrže metalne ione koji su zaslužni za brojna poželjna svojstva poput magnetskih, elektronskih, optičkih i katalitičkih te redukcijskih svojstava. Upotreba metaloorganskih spojeva kao gradivnih jedinica u kristalnom inženjerstvu stoga se pokazala značajnom u izgradnji poroznih supramolekulskih struktura s velikim šupljinama i kanalićima te u sintezi materijala s piezoelektričnim i feroelektričnim svojstvima, a budući da središnji metalni ioni mogu biti kiralni, metalorganski spojevi nalaze svoju primjenu u katalitičkim procesima.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
2. B. Li, S-Q. Zang, L-Y. Wang, T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev.* **308** (2016) 1–21.
3. T. R. Cook, Y-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **113** (2013) 734–777.
4. A. M. Beatty, *CrystEngComm* **3** (2001) 243–255.
5. R. Bertani, P. Sgarbossa, A. Venzo, F. Lelj, M. Amati, G. Resnati, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 677–695.
6. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
7. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2011, str. 7–9.
8. J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, str. 12–20.
9. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6232–6242.
10. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
11. P. Gilli, G. Gilli, *Supramol. Chem.: Mol. Nanomater.* **6** (2012) 2829–2868.
12. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **46** (1990) 256–262.
13. G. Resnati, E. Boldyreva, P. Bombicz, M. Kawano, *IUCrJ* **2** (2015) 675–690.
14. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7383–7384.
15. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Chem. Commun.* (1998) 1067–1068.
16. A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X-M. Wang, Y. Rodriguez-Martin, C. Ruiz-Perez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3897–3905.
17. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 1815–1819.
18. M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J. Toyoda, K. Tashiro, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 95–98.
19. Y. Diskin-Posner, I. Goldberg, *Chem. Commun.* (1999) 1961–1962.
20. M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3117–3124.
21. F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5979–5989.

22. F. Zordan, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1374–1379.
23. P. Sgarbossa, R. Bertani, V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 297–305.
24. F. F. Awwadi, R. D. Willett, S. F. Haddad, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1833–1838.
25. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez–Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.