Koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže - priprava i svojstva

Buterin, Šime

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:290851

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOORDINACIJSKI POLIMERI I METALNOORGANSKE MREŽE - PRIPRAVA I SVOJSTVA

ZAVRŠNI RAD

ŠIME BUTERIN

Matični broj: 1091

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

KOORDINACIJSKI POLIMERI I METALNOORGANSKE MREŽE - PRIPRAVA I SVOJSTVA

ŠIME BUTERIN

Matični broj: 1091

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

COORDINATION POLYMERS AND METAL-ORGANIC FRAMEWORKS – PREPARATION AND PROPERTIES

ŠIME BUTERIN

Identification number: 1091

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec

KOORDINACIJSKI POLIMERI I METALNOORGANSKE MREŽE - PRIPRAVA I SVOJSTVA

Šime Buterin, 1091

Sažetak: Koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže su noviji materijali koji su se počeli razvijati krajem dvadesetog stoljeća. Temelje se na povezivanju iona metala s organskim ligandima. Razvoj istraživanja koordinacijskih polimera je pojačan zbog razvoja dvaju srodnih područja: kristalnog inženjerstva i supramolekulske kemije.

Cilj ovog rada je objasniti što su metalnoorganske mreže i koordinacijski polimeri, te objasniti njihove strukture, razlike između 1D, 2D i 3D struktura i topologiju metalnoorganskih mreža i koordinacijskih polimera. Također je cilj ovog rada opisati različite metode sinteze i razna svojstva koja posjeduju koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže kao i primjenu tih svojstava.

Ključne riječi: koordinacijski polimeri, metalnoorganske mreže, svojstva, sinteza, struktura, organski ligand, interpenetrirane mreže

Rad sadrži: 25 stranica, 16 slika, 18 referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol – predsjednik
2. doc. dr. sc. Ante Prkić – član
3. doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec – član, mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf formatu) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Natural Sciences
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by the 19th Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology

Supervisor: Assist Prof Boris-Marko Kukovec

COORDINATION POLYMERS AND METAL-ORGANIC FRAMEWORKS – PREPARATION AND PROPERTIES

Šime Buterin, 1091

Abstract: Coordination polymers and metal-organic frameworks are newer type of materials that are based on connecting metal ions with corresponding organic ligands. Their continuous development began at the end of the 20th century. Development in study of coordination polymers is reinforced by two related areas: crystal engineering and supramolecular chemistry.
The goal of this thesis is to explain what are coordination polymers and metal-organic frameworks, explain their structure, differences between 1D, 2D and 3D structures and to explain topology of metal-organic frameworks and coordination polymers. Furthermore, the goal is to describe different methods of synthesis and various properties of coordination polymers and metal-organic frameworks and to explain possible applications of those properties.

Keywords: Coordination polymers, metal-organic framework, properties, synthesis, structure, organic ligand, interpenetrated networks

Thesis contains: 25 pages, 16 figures, 18 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. Assoc Prof Vesna Sokol – chair
2. Assist Prof Ante Prkić – member
3. Assist Prof Boris-Marko Kukovec – member, supervisor

Defence date:
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Ruđera Boškovića 35, Split.

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko–tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Borisa-Marka Kukovca, u razdoblju od travnja do rujna 2019.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na brojnim i korisnim savjetima i pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada je opisati strukturu, svojstva, metode sinteze i primjenu koordinacijskih polimera i metalnoorganskih mreža.

SAŽETAK

Koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže su noviji materijali koji su se počeli razvijati krajem dvadesetog stoljeća. Temelje se na povezivanju iona metala s organskim ligandima. Razvoj istraživanja koordinacijskih polimera je pojačan zbog razvoja dvaju srodnih područja: kristalnog inženjerstva i supramolekulske kemije.

Cilj ovog rada je objasniti što su metalnoorganske mreže i koordinacijski polimeri, te objasniti njihove strukture, razlike između 1D, 2D i 3D struktura i topologiju metalnoorganskih mreža i koordinacijskih polimera. Također je cilj ovog rada opisati različite metode sinteze i razna svojstva koja posjeduju koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže kao i primjenu tih svojstava.

Ključne riječi:

koordinacijski polimeri, metalnoorganske mreže, svojstva, sinteza, struktura, organski ligand, interpenetrirane mreže

SUMMARY

Coordination polymers and metal-organic frameworks are newer type of materials that are based on connecting metal ions with corresponding organic ligands. Their continuous development began at the end of the 20th century. Development in study of coordination polymers is reinforced by two related areas: crystal engineering and supramolecular chemistry.

The goal of this thesis is to explain what are coordination polymers and metal-organic frameworks, explain their structure, differences between 1D, 2D and 3D structures and to explain topology of metal-organic frameworks and coordination polymers. Furthermore, the goal is to describe different methods of synthesis and various properties of coordination polymers and metal-organic frameworks and to explain possible applications of those properties.

Keywords:

Coordination polymers, metal-organic framework, properties, synthesis, structure, organic ligand, interpenetrated networks

SADRŽAJ

1. Uvod....1

2. Kompleksni spojevi....2

3. Koordinacijski polimeri....3

4. Interpenetrirane mreže....9

5. Porozne metalnoorganske mreže....11

6. PRIPRAVA KOORDINACIJSKIH POLIMERA I METALNOORGANSKIH MREŽA....11

6.1. Samopovezivanje pomoću metalnih templata....12

6.2. Samopovezivanje metalnih nizova....13

6.3. Nesolvotermalna metoda....16

6.4. Solvotermalna metoda....16

6.5. Mikrovalna sinteza....17

6.6. Elektrokemijska sinteza....18

6.7. Mehanokemijska sinteza....19

6.8. Sonokemijska sinteza....20

7. SVOJSTVA KOORDINACIJSKIH POLIMERA I METALNOORGANSKIH MREŽA....20

7.1. Magnetizam....20

7.2. Nelinearna optička aktivnost....22

7.3. Kataliza....23

7.4. Vodljivost....23

7.5. Pohranjivanje plinova....24

7.6. Luminescentna svojstva....24

7.8. Negativna termička ekspanzija....25

8. ZAKLJUČAK....26

9. LITERATURA....27

1. Uvod

Koordinacijski polimeri i metalnoorganske mreže su kompleksni spojevi, što znači da se sastoje od centralnog atoma ili iona (najčešće metalnog) i liganada koji su vezani na metalni ion. Ligandi su najčešće vezani za metalni ion kovalentnim vezama [1]. Sami počeci istraživanja jednodimenzijskih koordinacijskih polimera sežu u razdoblje prije tridesetak godina kada je J. C. Bailar uočio srodnost između organskih polimera i jedne vrste anorganskih koordinacijskih spojeva koje je nazvao koordinacijskim polimerima. U radu je opisao i klasificirao njihovu sintezu i strukturu. Nakon toga počinje intenzivno istraživanje koordinacijskih polimera u vidu materijala za nove tehnologije. Koordinacijski polimeri pokazuju optička, električna i magnetska svojstva što je rezultat njihove molekulske i kristalne strukture. Primjenu mogu pronaći kao feroelektrici, feromagnetici, nelinearni optički materijali [2]. Istraživanje kemije koordinacijskih polimera je od ogromnog trenutnog značaja jer omogućuje dizajn i konstrukciju novih materijala npr. hibrida između metala i/ili metalnih klastera i organskih liganada [3].

Razlika između koordinacijskih polimera i metalnoorganskih mreža je često nejasna. Pojam koordinacijski polimer obuhvaća sve polimerne vrste koje sadrže metal i organski ligand, neovisno o njihovoj dimenzionalnosti. Metalnoorganske mreže su vrsta koordinacijskih polimera. Pojam se odnosi na trodimenzijske, visoko kristalinične, čvrste i porozne krutine. Organski ligandi su molekule ili ioni koji mogu donirati više parova elektrona metalnim ionima, dok metalni ioni imaju prazne atomske orbitale koje mogu primiti elektrone donornih atoma u ligandu [4].

Mogućnost primjene metalnoorganskih mreža u odvajanju i skladištenju plinova, posebno vodika, je jedan od glavnih razloga njihovog istraživanja [3]. Prva generacija metalnoorganskih mreža isticala se po stalnoj poroznosti i čvrstoći. Mreže iz te generacije proučavane su uglavnom zbog skladištenje goriva, separacije i pročišćavanja plinova i zbog primjene u heterogenoj katalizi. [4]

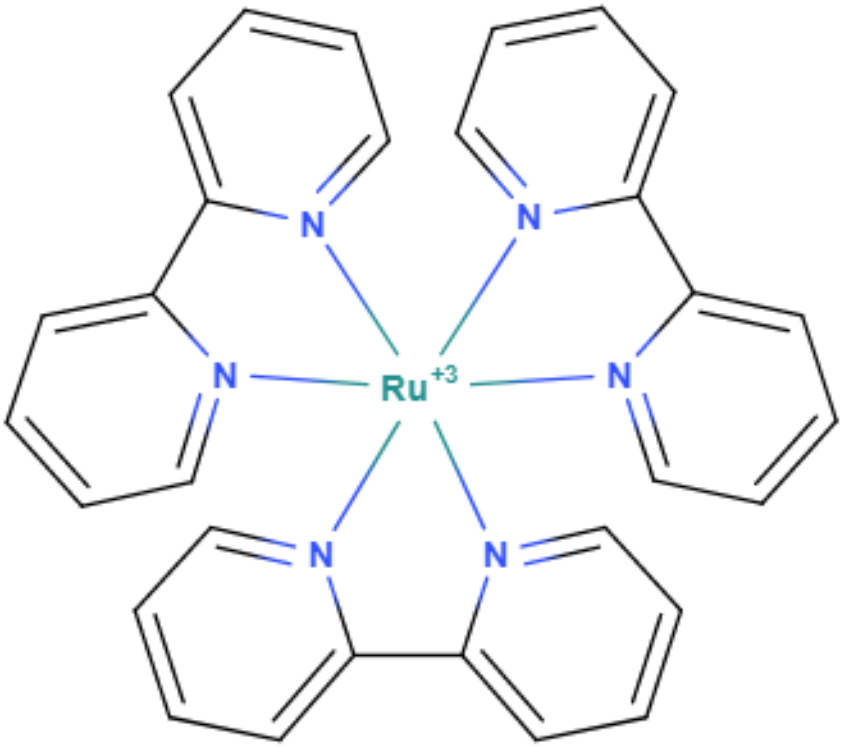
2. Kompleksni spojevi

Kompleksni spojevi su takvi spojevi u kojima se nalaze skupine atoma koji su povezani u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom stanju ili otopini. Kako je veza među atomima u kompleksima koordinacijske prirode, ti spojevi se nazivaju koordinacijski spojevi. Nastajanje koordinacijskih polimera je uvjetovano koordinacijskim vezama. Koordinacijske veze nastaju doniranjem elektronskog para liganda (Lewisova baza) metalnom kationu (Lewisova kiselina) te elektrostatskim interakcijama između pozitivno nabijenog metalnog iona i negativno nabijenog ili polariziranog donornog atoma liganda [5].

Kao centralni atom u kompleksnim spojevima većinom djeluju atomi metala visoke ionizacijske energije. Oni zbog toga tvore katione koji nemaju elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina. To su metalni ioni prijelaznih i unutarnjih prijelaznih elemenata. Ti metalni ioni koji nemaju konfiguraciju plemenitog plina odnosno nemaju u potpunosti popunjene *s*, *p* i *d* orbitale nastoje ih popuniti vezanjem drugih iona ili molekula koje imaju slobodne elektronske parove. Takvi ioni ili molekule se nazivaju ligandi.

Broj koordiniranih liganada oko centralnog metalnog iona općenito ovisi o elektronegativnosti centralnog metalnog iona i o donorskim svojstvima liganda. Veličina centralnog iona i liganada može iz geometrijskih razloga ograničiti broj koordiniranih liganada. Naime, kako bi se ligandi mogli pravilno u prostoru smjestiti oko centralnog metalnog iona, mora postojati stanovit omjer između radijusa centralnog metalnog iona i radijusa liganada za određenu prostornu strukturu. Broj donornih atoma u trodimenzijskom prostoru oko metalnog iona, tj. koordinacijski broj atoma, ovisi o tom omjeru. Taj broj je najčešće između dva i deset [5].

Organske molekule i ioni s dva donorna atoma koji imaju nepodijeljene parove mogu zauzeti dvije pozicije u koordinacijskoj sferi te se vezati s dvije kovalentne veze na centralni metalni atom. Takve ione i molekule nazivamo bidentatni ligandi. Monodentatni ligandi su oni koji se vežu preko jednog donornog atoma, a postoje i tridentatni i tetradentatni ligandi. Na centralni metalni atom s koordinacijskim brojem 6 mogu se vezati tri bidentatna liganda (slika 1.) [18].



Slika 1. Kompleksni ion rutenija(III) koordiniran s tri molekule 2,2'-bipiridina koje se vežu kao bidentatni ligandi.

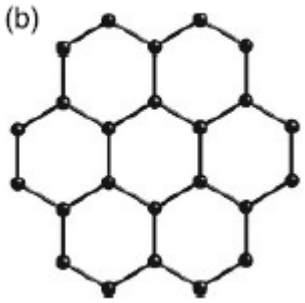
3. Koordinacijski polimeri

Pojam koordinacijski polimer obuhvaća bilo kakvu proširenu strukturu baziranu na metalnim ionima povezanim u beskonačni lanac (1D struktura), plohu (2D struktura) ili trodimenzijsku strukturu pomoću liganada, najčešće organskih [3]. Koordinacijski polimeri se najjednostavnije mogu definirati kao beskonačni nizovi metalnih iona povezanih s ligandima [6].

Koordinacijski polimeri mogu se prikazati kao skupina ili niz točki ili čvorova koji predstavljaju molekulsku ili ionsku komponentu. Čvorovi se opisuju u odnosu na njihovu povezanost sa susjednim čvorvima.

Ligandi s dva vezna mjesta (dva donorna atoma), ne svrstavaju se u čvorove jer ne utječu na topologiju strukture nego služe kao premošćujući ligand među čvorovima. Uz opisivanje povezanosti čvorova potrebno je i opisati oblik mreže koja je nastala zbog različitih vrsti topologije mreže koju formiraju čvorovi. Da bi odredili geometriju

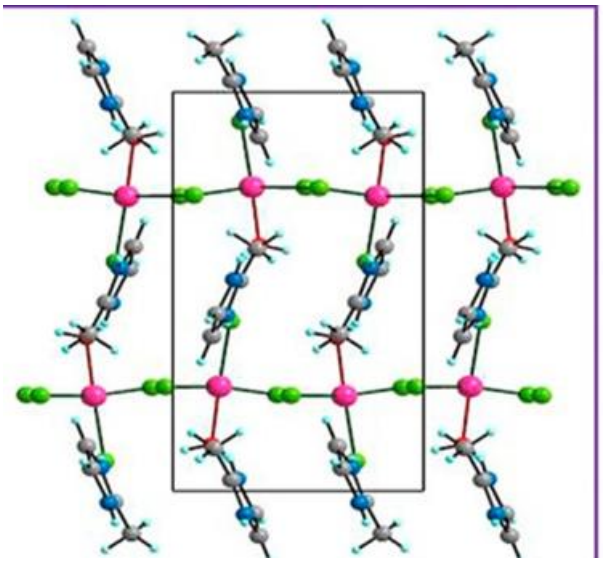
mreže, moramo brojati najmanju petlju u mreži, koja je potrebna da bi se došlo od jedne odabrane točke, natrag do te točke. Nomenklatura (n, p) – površine proizlazi iz n = najkraća petlja i p = povezanost svakog čvora s drugim čvorovima. Česta dvodimenzijska topologija je šesterokutna površina koja sadrži šesterokutne rupe (n = 6) i tri povezana čvora (p = 3) kao što je prikazano na slici 2.



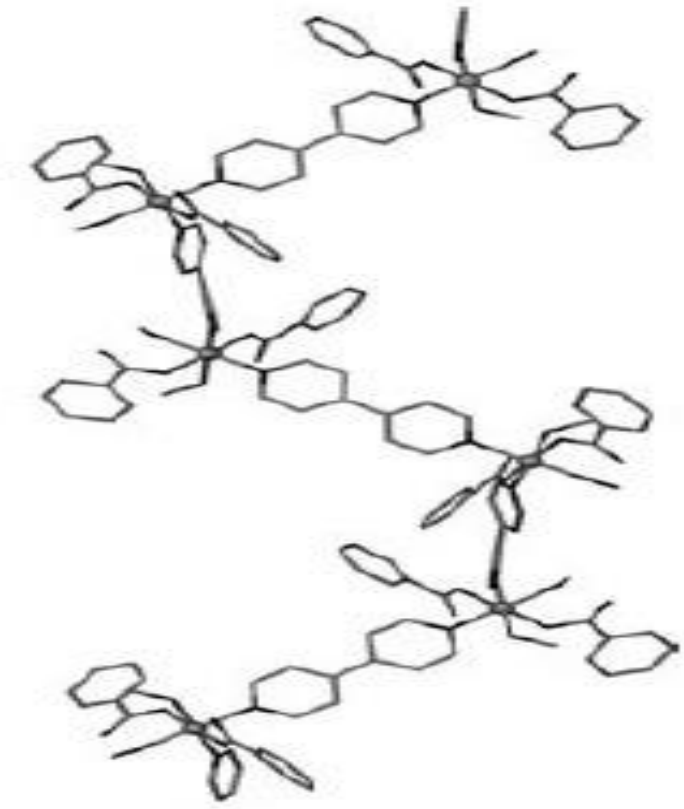
Slika 2. (6,3) - šesterokutna mreža.

Opis mreža koordinacijskih polimera temelji se samo na topologiji, a ne na geometriji. Dvije mreže mogu izgledati različito, a imati potpuno istu povezanost čvorova.

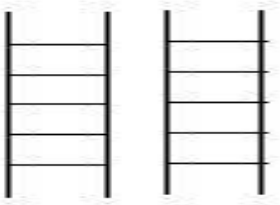
1D koordinacijski polimeri su skupina polimera čija se struktura širi u samo jednom smjeru u prostoru. Takvi koordinacijski polimeri koji sadrže metalne ione kvadratne ili oktaedarske geometrije u *cis* položaju mogu imati cik-cak ili spiralnu strukturu. Koordinacijski polimeri s cik-cak i spiralnom strukturom predstavljaju supramolekulske izomere. Temeljna razlika je u tome da je spiralna struktura kiralna čak i onda kad i njeni djelovi nisu. Cik-cak struktura (slika 3.) je česta, dok se spiralna (slika 4.) rijeđe susreće. Uz te dvije strukture 1D koordinacijskih polimera, postoji i struktura ljestvi. Takva struktura je sastavljena od tri povezana čvora na takav način da je širenje polimera moguće samo u jednoj dimenziji (slika 5.) [3].



Slika 3. Cik-cak struktura kod 1D koordinacijskih polimera.

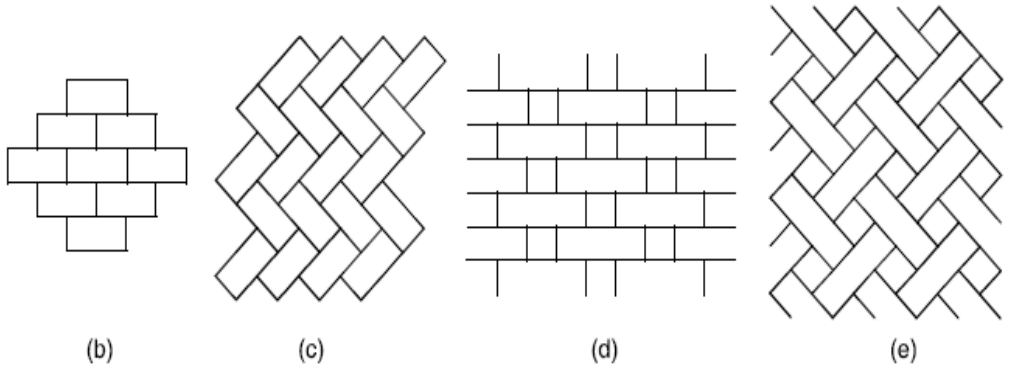


Slika 4. Spiralna struktura kod 1D koordinacijskih polimera.



Slika 5. Struktura ljestvi kod 1D koordinacijskih polimera.

Kod dvodimenzijskih polimera sastavljenih of metalnih iona planarne geometrije i oktaedarskih metalnih iona, kvadratna mreža topologije (4,4) je vrlo česta. Postoje različiti oblici ovakvih struktura ovisno o obliku mreže, domaćin-gost stehiometriji i interakciji između jednog dvodimenzijskog sloja s drugim. Dvodimenzijske mreže također mogu biti sastavljene od tri spojena čvora. Moguće strukture koordinacijskih 2D mreža iste topologije prikazane su na slici 6.

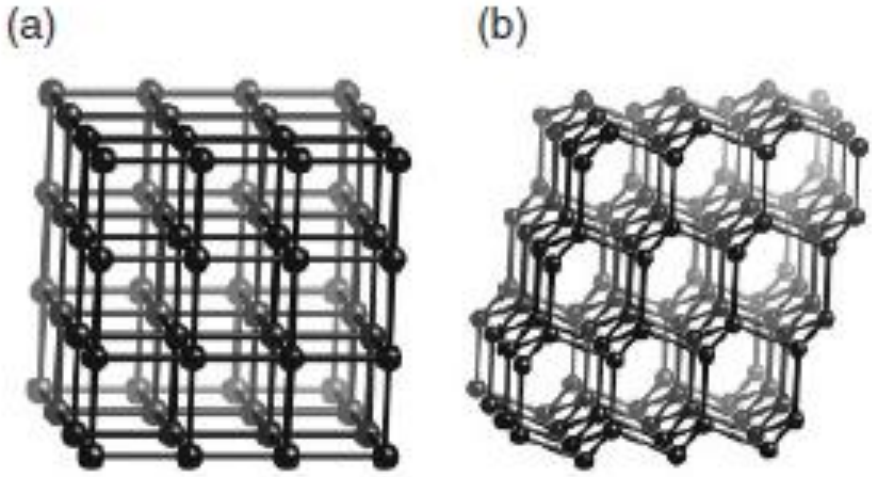


Slika 6. Moguće strukture koordinacijskih 2D mreža iste topologije s tri povezana čvora [6].

Struktura (b) je poznata, poznati su i primjeri strukture (c) dok strukture (d) i (e) nisu još otkrivene.

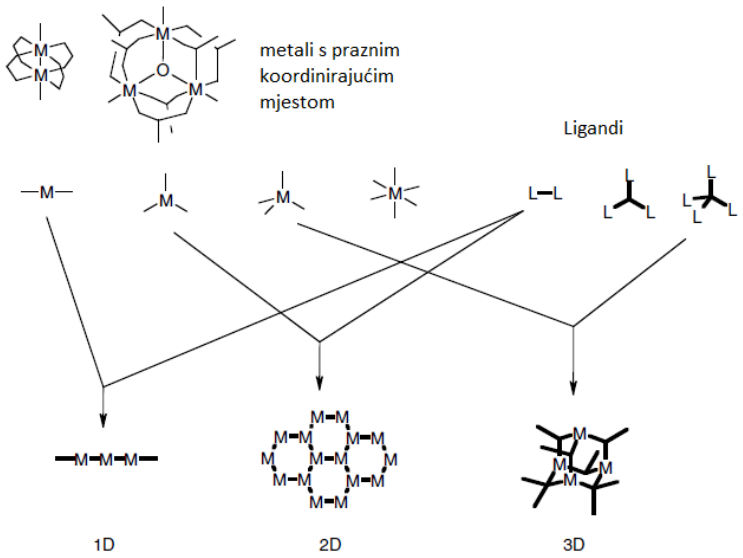
Trodimenzijske mreže pružaju najviše mogućnosti za dizajniranje pa se mogu lako dobiti strukture traženog oblika ili nekih određenih kemijskih svojstava. Na primjer, tetraedarski čvor i linearni ligand daju dijamantnu mrežu, dok oktaedarski čvorovi i linearni ligandi tvore strukturu α-Po, ako ne dolazi do steričkih smetnji. Često steričke smetnje i individualni oblik metala i liganada daju iznenađujuće oblike. Trodimenzijske mreže lantanoida su nepredvidljivije od mreža prijelaznih metala zbog visokih koordinacijskih brojeva lantanoida (obično između 7 i 11) [3]. Česte strukture trodimenzijskih mreža prikazane su na slici 7. Slika 7a predstavlja α-Po strukturu sa šest

oktaedarskih vezanih čvorova, a slika 7b predstavlja dijamantnu rešetku s tetraedarskim čvorovima.



Slika 7. Primjeri struktura trodimenzijskih koordinacijskih polimera.

Prijelazni metali se najčešće koriste kao čvorovi između organskih liganda zbog njihove predvidljive geometrije, a ligandi se koriste da povežu ove metalne ione na dobro definiran način. Metali poput Ag(I) poprimaju linearnu geometriju i najčešće se koriste za stvaranje jednodimenzijskih polimera s linearnim ligandima. Moguće je pripraviti strukture koje sadrže ione Ag(I) viših dimenzionalnosti koristeći nelinearne ligande. Slično tome, ioni s planarnim koordinacijskim okruženjem tvore dvodimenzijske ravnine kad se kombiniraju s dva liganda. U stvaranju trodimenzijskih struktura kao čvorovi se koriste metali s tetraedarskim ili oktaedarskim koordinacijskim okruženjem koji mogu vezati ligande u tri dimenzije (slika 8.).



Slika 8. Različiti oblici liganada i broj raspoloživih koordinacijskih mjesta na metalnom ionu utječu na dimenzionalnost koordinacijskih polimera – 1D, 2D ili 3D [6].

Veličina i oblik premošćujućeg liganda (spacer) koji se koristi za povezivanje metalnih iona bitna je kao i sam metalni ion. Kratki premošćujući ligandi (npr. halogenidi) daju male šupljine u strukturi koordinacijskih polimera (ili ih uopće ne daju) ako se koriste sami, ali se u kombinaciji s dužim premošćujućim ligandima (npr. 4,4'-bipiridin) mogu koristiti za fino podešavanje struktura. Primjeri kratkih premošćujućih liganada su halogenidni, hidroksidni i cijanidni ioni. Česti premošćujući ligandi srednjih veličina su bipiridini, aromatski karboksilati i planarni polinitrilni ligandi. Duži ligandi su obično modificirani postsintetski pomoću piridinskih, karboksilatnih ili nitrilnih grupa. Linearni ligandi daju kubične ili pravokutne strukture kad se kombiniraju s metalima koji se koordiniraju pod pravim kutom. Ligandi s kompleksnijim geometrijama stvaraju i kompleksnije mreže, ali se geometrija liganda uvijek vidi u geometriji produkta.

Važan aspekt u dizajnu koordinacijskih polimera je ravnoteža naboja u strukturi. Metalni ioni koji vežu ligande nose pozitivan naboj koji mora biti uravnotežen s anionskim ligandima ili nekoordinirajućim anionima koji zauzimaju šupljine u kristalnoj rešetki. Neutralni ligandi ne doprinose naboju, pa se naboj mora uravnotežiti s nekoordinirajućim anionima. Kao i kod korištenja anionskih liganada, veličina i oblik kationa ima važnu ulogu u strukturi. Strukture u kojima neutralni ligand povezuje nabijene metalne ione moraju sadržavati protuion koji daje sveukupnu električnu

neutralnost. Obično se koriste nekoordinirajući anioni poput tetrafluorborata (BF_4^-), heksafluorfosfata (PF_6^-) i trifluormetansulfonata ($CF_3SO_3^-$). Ovakvi protuioni ne mogu se ukloniti iz strukture zbog vrlo jakih elektrostatskih sila čak i ako su smješteni u kanalima te zbog toga smanjuju mogućnost interpenetracije ili vezanja molekula gosta.

Koordinacijski polimeri pokazuju zanimljiva fizička svojstva kao što su nelinearno optičko ponašanje, magnetizam velikog dometa i električna vodljivost. Pokušaji da se sintetiziraju strukture s velikim šupljinama dovele su do fenomena interpenetracije, kada jedna mreža polimera postane topološki vezana za jednu ili više drugih mreža, što dovodi do pojave zanimljivih „domaćin-gost“ struktura.

4. Interpenetrirane mreže

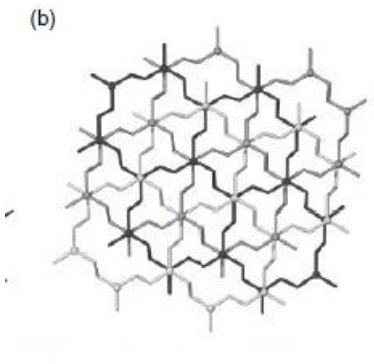
Polimerne mreže koje prolaze kroz međusobne šupljine tako da postanu međusobno topološki isprepletene i nerazdvojive bez prekidanja kemijskih veza zovu se interpenetrirane mreže.

Dizajn kanala koordinacijskih polimera i metalnoorganskih mreža zahtjeva da polimerne mreže sadrže velike šupljine, pogodne za uključivanje molekula gosta. Ponekad, tijekom procesa kristalizacije se dogodi da šupljine jedne mreže postanu isprepletene s jednom ili više različitih polimernih mreža. Ovakve mreže su interpenetrirane jer je svaka mreža isprepletena kroz šupljine druge mreže. Dvije mreže moraju prolaziti kroz međusobne šupljine da bi se smatrale interpenetrirane.

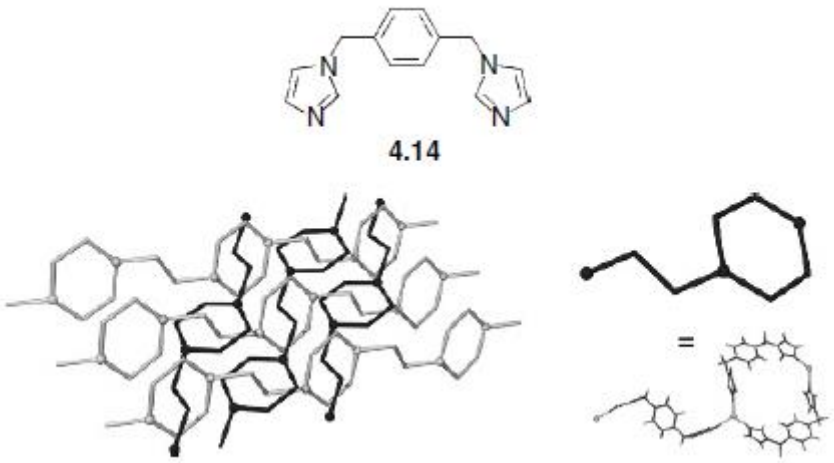
Interpenetrirane mreže se ne mogu klasificirati kao jednodimenzijski, dvodimenzijski ili trodimenzijski polimeri. Interpenetrirane mreže zahtjevaju posebnu klasifikaciju zbog načina na koji mreže koje je sačinjavaju utječu na dimenzionalnost sveukupne strukture (iste ili veće dimenzionalnosti od promatranih mreža). Kod jednodimenzijskih i dvodimenzijskih polimera, relativna orijentacija individualnih mreža bitna je u određivanju konačne strukture. Dvije dvodimenzijske mreže mogu interpenetrirati koplanarno tako da također tvore dvodimenzijsku mrežu, ili mogu biti povezane okomito jedna na drugu, što rezultira nastajanjem trodimenzijske strukture. Nomenklatura interpenetriranih mreža je oblika mD→nD, gdje mD predstavlja dimenzionalnost individualnih mreža, a nD dimenzionanost konačne strukture. Interpenetrirane mreže mogu biti paralelne ili nagnute ovisno o prostornom odnosu

polimera koji ih čine. Ako se mreže šire u paralelnim (slika 9.) smjerovima ili plohama, onda su paralelne, a u suprotnom su nagnute (slika 10.).

Topološki najjednostavnije interpenetrirane mreže su 1D→1D paralelne mreže. Dva lanca postaju međusobno isprepletena. Jednodimenzijski lanci također mogu stvarati i interpenetrirane mreže viših dimenzija [3].



Slika 9. 2D→2D paralelna interpenetrirana mreža.



Slika 10. 1D→2D nagnuta interpenetrirana mreža [6].

5. Porozne metalnoorganske mreže

Trodimenzijske koordinacijske mreže mogu tvoriti velike, čvrste mezoporozne mreže (strukture se smatraju mezoporoznima ako sadrže pore promjera od 2 do 50 nm [7]) koje sliče zeolitima po strukturi i aktivnosti. Takve strukture su poznate kao porozne metaloorganske mreže [6].

Zbog niske gustoće, velike površine i prilagodljive poroznosti, porozne metaloorganske mreže su se pojavile kao konkurencija zeolitima, poroznim matrijalima i nanocjevčicama za separaciju i skladištenje goriva i plinova [7]. Zeoliti predstavljaju prirodne mezoporozne krutine dok su metalnoorganske mreže sintetski spojevi koji pokazuju izvanredna katalitička i adsorpcijska svojstva, kao i svojstvo izmjene molekula gosta. Dok su zeoliti ograničeni veličinom zbog njihovih sastavnih dijelova, sintetski sustavi imaju manje ograničenja. Ligandi različitih veličina i oblika mogu se sintetizirati i koristiti kako bi se metalni čvorovi povezali i stvorili velike šupljine u kristalnoj strukturi. Iako im nedostaje termička postojanost koju imaju zeoliti, metaloorganske mreže imaju druge prednosti nad zeolitima. Lakše ih je dizajnirati zbog toga što se koriste pažljivo izabrane komponente i njihova svojstva je lakše uskladiti s mogućnošću da se u porozne kanale uključi više različitih funkcionalnih skupina [3].

6. PRIPRAVA KOORDINACIJSKIH POLIMERA I METALNOORGANSKIH MREŽA

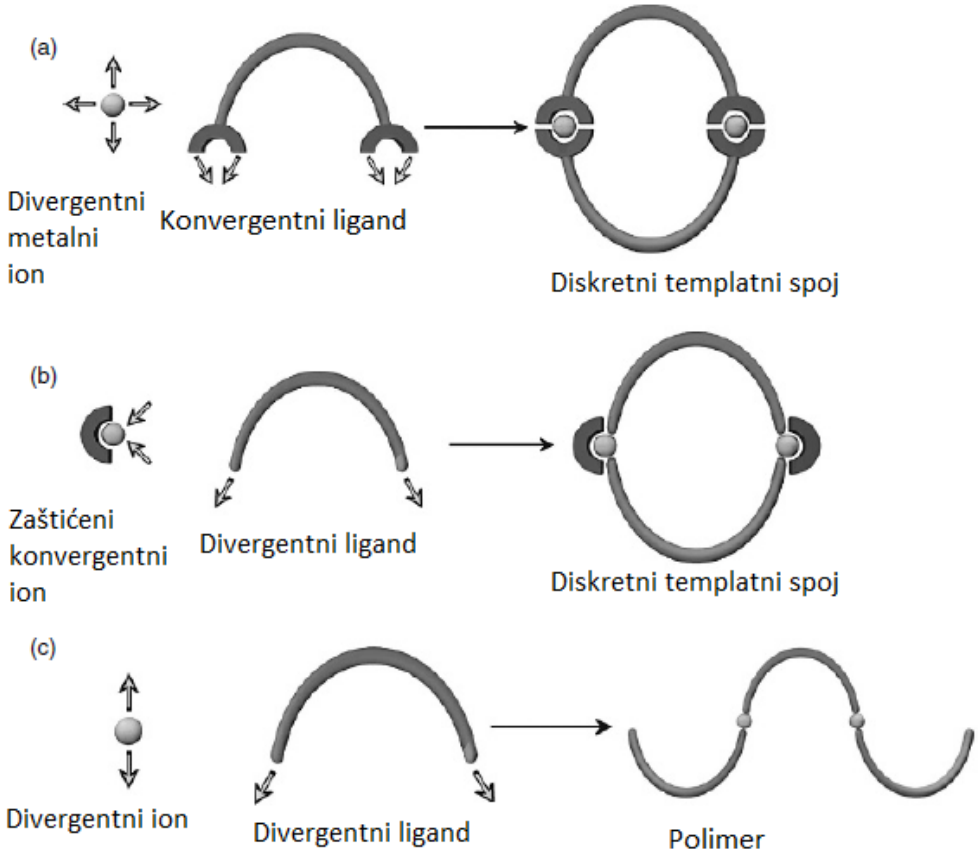
Koordinacijski polimeri se mogu pripravljati metodom samopovezivanja. To je spontana i reverzibilna asocijacija molekulskih vrsta da bi se stvorile veće, kompleksnije strukture. Sintetički samopovezujući sustavi oslanjaju se na sposobnost kemičara da dizajnira molekule koje sadrže komplementarne funkcije. Kemijski sustav će se uvijek presložiti do termodinamički najstabilnijeg produkta. Među najčešće korištenim interakcijama u procesima samopovezivanja su metal–ligand interakcije, ponajviše zbog njihove labilnosti i visokog stupnja usmjerenosti koje su rezultat predvidljivog metal–ionskog koordinacijskog okruženja. Metali s dobro definiranim koordinacijskim sposobnostima mogu se vezati s ligandima na principu predvidljivog

samopovezivanja. U najstrožem smislu, pojam samopovezivanja se može primijeniti samo za sustave čiji je proces povezivanja brz i potpuno reverzibilan i može se replicirati (ako se rastavi, supramolekulska nakupina može se ponovno povezati pod određenim uvjetima tako da se ne može razlikovati od prvotne). Reverzibilna priroda procesa povezivanja dovodi do važnih svojstava samopovezujućih sustava, ponajviše do njihove mogućnosti da se isprave pogreške tijekom povezivanja i s vremenom dovodi do termodinamički najstabilnijeg produkta. Veći broj molekula koje se mogu spojiti skupa vodi k većem broju mogućih kombinacija spajanja. Jedan produkt povezivanja će dominirati zbog veće termodinamičke stabilnosti u tim reakcijskim uvjetima. Može se reći da su samopovezujući sustavi termodinamički selektivni. Manje zastupljeni produkti povezivanja se stalno stvaraju i razdvajaju u reakcijskoj smjesi jer oni ne predstavljaju termodinamički minimum sustava, ali kad se jednom stvori najstabilniji produkt on će biti dominantan dok se uvjeti ne promijene, remeteći njegovu stabilnost ili ravnotežnu koncentraciju. Položaj ravnoteže u ovakvim sustavima može se promijeniti s promjenama u koncentraciji i temperaturi. Na ovaj način može se dobiti i do nekoliko mogućih produkata koji imaju sličnu stabilnost.

6.1. Samopovezivanje pomoću metalnih templata

Metal-templatni sustavi mogu imati predvidljivu strukturu zbog postojane koordinacije metalnih iona (posebno istaknuto kod prijelaznih metala). Dobro definirana koordinacijska geometrija je posebno važna kod sinteze struktura koje imaju pravilnu geometriju, kao što su mreže. Jedan od bitnih problema u razvoju potrebnih građevnih jedinica za metal-templatnu sintezu je izbor konvergentne ili divergentne jedinice. Konvergentni dijelovi su oni koji usmjeravaju spojna mjesta u središnju točku, dok divergentni dijelovi potiču spajanje u različitim smjerovima. Različita kombinacija konvergentnih i divergentnih veznih mjesta daje različite produkte, diskretne produkte ili polimere. Ako se koristi ligand s konvergentnim veznim mjestima u kombinaciji s nekoordiniranim metalnim ionom (koji je divergentne prirode) dobit će se diskretna vrsta u kojoj ligand okružuje metal. Koordinacijski nezasićeni metalni ion i divergentni ligand također daju diskretne vrste. Obje metode se često koriste pri sintezi samopovezujućih sustava zbog visokog stupnja predvidljivosti rezultata

samopovezivanja. U slučaju da su i metal i ligand divergentni, dobije se polimerna struktura jer je vrlo malo ograničenja pri rastu polimera (slika 11.).

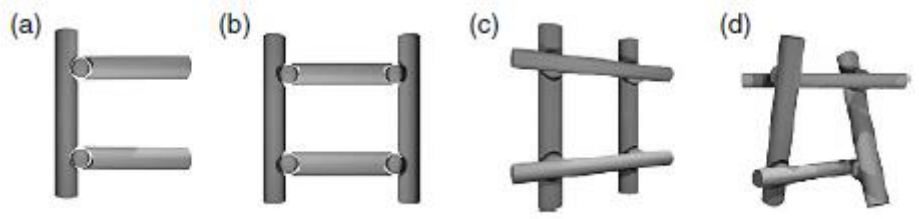


Slika 11. Prikladni izbori građevnih jedinica potiču izgradnju diskretnih vrsta ili polimera [3].

Također je bitno odrediti jesu li polidentatni ili monodentatni ligandi potrebni za nastajanje određene strukture. Monodentatni ligandi su oni koji imaju samo jedno vezno mjesto i tako pripomažu u izgradnji diskretnih vrsta [3].

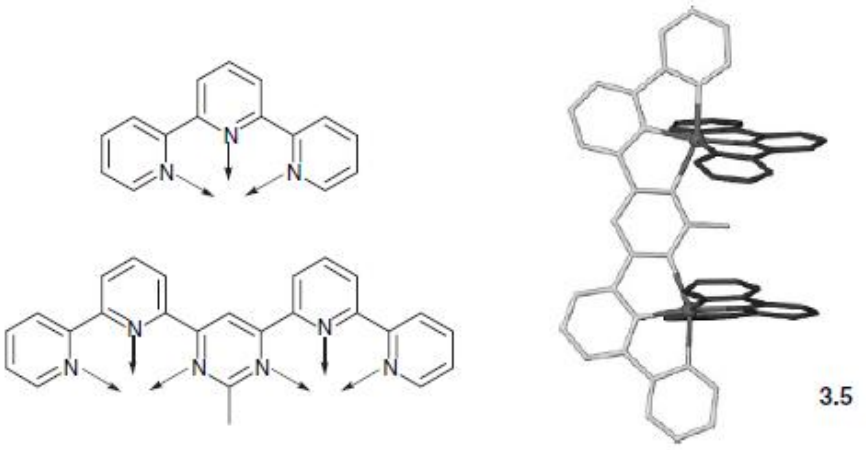
6.2. Samopovezivanje metalnih nizova

Ako se u samopovezivanju koriste linearni ligandi koji sadrže više mjesta kojima su povezani s centralnim metalnim ionom (bi- i polidentatni ligandi), mogu se pripraviti mnoge strukture koje sliče stalcima, ljestvama i mrežama (slika 12.) [6], Precizno dizajnirani ligandi ili kombinacije liganada, mogu dati dobro definirane strukture čije nastajanje se može kontrolirati.



Slika 12. Prikaz strukture stalka (a), ljestvi (b), mreže (c) i kiralne mreže (d) [6].

Najjednostavnija od ovih struktura je stalak koji se sastoji od jednog polidentatnog liganda i više monodentatnih liganada. Nekoordinirani metalni ioni ponašaju se kao poveznica između dvije vrste liganada tako da dobivena struktura sadrži monodentatne ligande koji su orijentirani okomito u odnosu na polidentatni ligand [3]. Termodinamička pokretačka sila rezultira stvaranjem oligomernih tvorevina, puno češće nego polimernih. Informacija za slaganje cijele strukture je „zapisana“ u individualnim komponentama pomoću sljedećih parametara: veličina i savitljivost liganda, broj i položaj donornih atoma, koordinacijska geometrija metala. Tetraedarski metalni ioni (poput Ag^{+} i Cu^{+}**)** kao i tipični oktaedarski metalni ioni (Co^{2+} i Ru^{2+}) imaju mogućnost vezanja dva bidentatna liganda s tim da oktaedarski metali često imaju iskrivljenu koordinacijsku geometriju. Isti princip se može primijeniti i na ostalim navedenim strukturama. Primjer takve strukture nastale povezivanjem iona Ru^{2+} kao templatnog iona prikazan je na slici 13. Koordinacijski nezasićeni ioni rutenija mogu se vezati na tri donorna atoma iz polidentatna liganda. Ovakve strukture su gotovo uvijek pozitivno nabijene i zbog toga mora biti prisutan protuion. Ovi anioni moraju biti slabo koordinirajući da se ne bi natjecali s ligandima za vezanje na metalni ion.



Slika 13. Ru^{2+} ion kao oktaedarski templatni ion. Donorni atomi u slobodnim ligandima označeni su strelicama [3].

Struktura ljestvi je blisko povezana sa strukturom stalka. Razlika je u tome što kod strukture ljestvi postoji i drugi polidentatni ligand. Dva polidentatna liganda povezana su s ligandom koji ima dva donorna atoma (slika 12b). Nomenklatura ljestvi poprima oblik [2, n]-ljestve, gdje se n odnosi na broj prečki koje povezuju dvije strane.

Struktura mreže sastoji se od nekoliko linearnih polidentatnih liganada posloženih oko metala. Najčešća situacija je da je jedna vrsta liganada poslagana na suprotnoj strani metalnog iona od drugih liganada. Mreže su nazvane s obzirom na broj liganada koji se pojavljuju u stupcima i redovima, [m, n]-mreže. Kada su m i n jednaki brojevi govorimo o kvadratnim mrežama, a kada su različiti govorimo o pravokutnim mrežama.

Metalnoorganske mreže koje sadrže velike pore mogu biti sintetizirane koristeći retikularnu sintezu. Retikularna sinteza predstavlja proces slaganja molekula u unaprijed određene strukture, najčešće mreže, koje su povezane jakim vezama [10].

Kombinacija čvorova i veza ima oblik periodično ponavljajuće mreže. Ovaj koncept je proširenje ideje koja se prvo koristila pri konstrukciji zeolita. Prvo se dizajniraju građevne jedinice (sekundarne građevne jedinice) koje se poslije koriste u pripravi metalnoorganskih mreža. Sekundarne građevne jedinice predstavljaju dobro definirane strukturne motive poput oktaedra, tetraedra i kocke. Dizajn mreža je određen izborom kemikalija. Sama sinteza se događa kroz proces samopovezivanja i kristalizacije, tako da sam produkt ovisi o termodinamičkim uvjetima i kinetici kristalne

nukleacije i faktorima rasta pri zadanim uvjetima. Proces je analogan sintezi zeolita, gdje uvjeti mogu biti namješteni da bi se dobili određeni strukturni elementi. Sinteza metalnoorganskih mreža se sve više usmjerava na korištenje anionskih karboksilatnih liganada umjesto neutralnih. Primijećeno je povećanje stabilnosti mreže zbog stvaranja kelata u kombinaciji s njihovim negativnim nabojem. Sekundarne građevne jedinice stvaraju se *in situ* tijekom nastajanja metalnoorganskih mreža, često pri hidrotermalnim uvjetima (zagrijavanje vodene reakcijske smjese pod tlakom). Izazov kod ovakvih sinteza je osigurati stabilnost organske komponente pri danim uvjetima [3].

Za hidrotermalnu sintezu koristi se općenitiji naziv solvotermalna sinteza. Dok hidrotermalna sinteza podrazumijeva korištenje vode kao otapala, solvotermalna metoda se odnosi na bilo koje otapalo, uključujući i vodu. Solvotermalna metoda je jedna od dvije tradicionalne metode sinteze, a druga je nesolvotermalna.

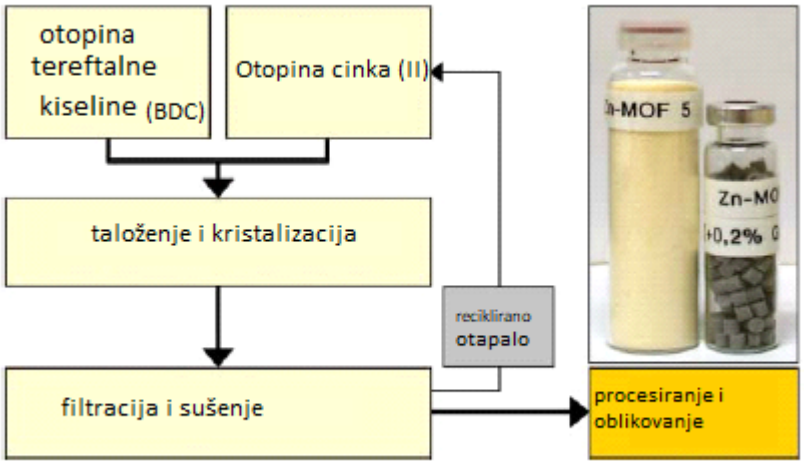
6.3. Nesolvotermalna metoda

Nesolvotermalna metoda izvodi se ispod točke vrelišta otapala u otvorenom reaktoru pri atmosferskom tlaku, dok se solvotermalna metoda izvodi na temperaturi većoj od temperature vrenja otapala u posebnim, zatvorenim kemijskim reaktorima (autoklavima) pri povišenim tlakovima. Nesolvotermalna metoda ne zahtijeva kompleksnu opremu i može se postići i pri sobnoj temperaturi i zagrijavanjem. Za takvu sintezu je bitan izbor metalne soli, organski ligand, odgovarajuća vrijednost pH reakcijske smjese i temperature da bi se dobilo maksimalno iskorištenje željene metalnoorganske mreže. Koncentracija reaktanta mora biti izabrana tako da bi se zadovoljili uvjeti nukleacije. Ovo se postiže povećanjem temperature i isparavanjem otapala. Uz to koncentracijski gradijent može biti stvoren sporim hlađenjem otopine, postupnim otapanjem ili difuzijom jednog reaktanta.

6.4. Solvotermalna metoda

Solvotermalna metoda daje više prinose produkta i bolju kristaliničnost produkta. Zahvaljujući povišenom tlaku, otapalo se može zagrijati na veću temperaturu od njegove temperature vrenja (pri atmosferskom tlaku) što povećava topljivost soli

koja je uključena u reakciju i time potiče reakciju. Spora kristalizacija iz otopine omogućuje stvaranje velikih, pravilnih struktura sa velikom unutarnjom površinom. Jedna od prednosti ove metode je potpuna kontrola uvjeta sinteze što omogućuje reproducibilnost sinteze. Solvotermalna metoda zahtijeva posebnu opremu (zatvorene reaktore koji mogu izdržati visoki tlak), također se mora uzeti u obzir i trajanje procesa. Proces može trajati nekoliko tjedana, pa čak i mjeseci [8]. Materijali dobiveni na ovaj način su termički nestabilni ili reaktivni u korištenom otapalu. U nekim slučajevima može se koristiti kombinirana mikrovalno-solvotermalna metoda da bi se kontrolirala temperatura dok je reakcija u tijeku. Sinteza metaloorganskih mreža je prikazan na slici 14. Do taloženja i kristalizacije dolazi odmah nakon zagrijavanja smjese metalnog iona i organskog liganda u prisustvu otapala. Nakon toga se produkt filtrira i suši, a otapalo se reciklira i može se koristiti za sljedeći proces [4].



Slika 14. Shematski prikaz sinteze $Zn_4O(BDC)_3$. BDC = benzen-1,4-dikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina)

Spori rast kristala omogućava da se nepravilni amorfni produkti i nedovoljno kristalni produkti ponovno otope i kristaliziraju.

6.5. Mikrovalna sinteza

Mikrovalovi su elektromagnetsko zračenje frekvencije između 300 i 300 000 MHz. Od dvije komponente zračenja (električne i magnetske) samo magnetska ima utjecaj na sintezu. Maksimalna energija mikrovalnog zračenja (0,155 kJ mol^{-1}) nije

dovoljna da cijepa veze u organskim ligandima. Mikrovalno zračenje utječe na tvar tako što ju zagrijava. Također utječe na polarne molekule i na ione u otopini. Polarne molekule ili ioni pokušavaju se poravnati s izmjeničnim poljem zračenja. U otopini elektrolita stvara se električna struja te dolazi do zagrijavanja zbog otpora. Ako se koristi vodena otopina, otpor je izazvan jer postoje vodikove veze koje sprječavaju da se dipolne molekule vode poravnaju s izmjeničnim poljem zračenja. Mnogi eksperimenti su pokazali da ovakav način sinteze snižava vrijeme potrebno za sintezu. Ovakvi sintetski uvjeti daju dovoljnu energiju da se prijeđe energija aktivacije reakcije. Bitno svojstvo mikrovalnog zračenja je period osciliranja koji povećava brzinu i prinos reakcije i u kojem se prenese energija sustavu (10^{-9} s). Vrijeme potrebno da molekula koja apsorbira energiju prijeđe iz pobuđenog u ravnotežno stanje je 10^{-5} s. Tako mikrovalno zračenje brže prenosi energiju molekuli nego što molekula prenosi energiju otapalu u kojem se izvodi reakcija. Zbog toga sustav nikad nije u ravnoteži i pojačano je reaktivan. Još jedno specifično svojstvo mikrovalnog zagrijavanja je povećanje temperature vrenja otapala u usporedbi s klasičnim zagrijavanjem. Otapalo ne vrije čak ni iznad temperature vrenja pri atmosferskom tlaku jer je u metastabilnom stanju. Ovaj fenomen se može objasniti činjenicom da otopina može vreti samo kad je u kontaktu sa svojom parom. U pravilu, uz gornju granicu sa zrakom, kontakti otapala i pare su ostvareni na nepravilnostima na materijalu od kojeg je reaktor napravljen i koje se ne mogu nakvasiti otapalom. Na taj način granica otapala i pare se stvara na tim nepravilnostima. S obzirom da su stijenke kupelji najhladnija područja sustava jedini mogući kontakt otapala i njegove pare je granica sa zrakom. Na taj način nukleacija balončića je onemogućena i otopina se pregrijava bez pojave vrenja.

6.6. Elektrokemijska sinteza

Osnovna ideja u elektrokemijskoj sintezi metalnoorganskih mreža je da metalni ioni nisu uvedeni u reakcijsku smjesu preko otopine odgovarajuće soli ili stvaranjem ovih iona tijekom reakcije metala s kiselinom već kao rezultat elektrokemijskog procesa. Metalni ioni se dovode u reakcijsku smjesu, koja sadrže otopljeni ligand i elektrolit, otapanjem anode. Tako se izbjegava nastajanje aniona tijekom reakcije i započinje se kontinuirani proces koji je bitan za proizvodnju velike količine metalnoorganskih mreža. Da bi se onemogućilo taloženje metalnih kationa na katodi, koriste se protonska otapala. U ovom slučaju može nastajati vodik tijekom

elektrokemijske reakcije. Neka otapala (akrilonitril, akrilati itd.) se reduciraju prva i s malom količinom ovih otapala rješava se problem taloženja metalnih kationa na katodi [8].

6.7. Mehanokemijska sinteza

Ova metoda se provodi usitnjavanjem organskog liganda i metalne soli u tarioniku s tučkom bez prisutnosti otapala (ili uz dodatak par kapi otapala). Ova metoda je prihvatljiva za okoliš i moguće je dobiti visoki prinos produkta [4]. Reakcija je obično inicirana mehaničkom energijom. Ne postoji opća teorija koja objašnjava kemijsko-fizičke procese koji se pojavljuju u ovoj reakciji. Najpopularniji modeli su model „vrućih točaka“ i magma-plazma model.

Model „vrućih točaka“ uzima u obzir kontakt dvije čvrste površine na koje je primijenjen mehanokemijski postupak. Lokalna deformacija površine rastezljivog materijala s površinom od otprilike 1 m^2 dovodi do naglog porasta temperature (>1000°C) na tom mjestu koje traje od 10^{-3} – 10^{-4} s. Za lomljive materijale primjenjuje se drugačiji proces koji dovodi do lokalnog pregrijavanja, ponajviše stvaranje „vrućih točki“ na krajevima pukotina koje se stvaraju.

Magma-plazma model se odnosi na procese koji se događaju direktno na kontaktnoj površini čestica. Prema ovom modelu, lokalna temperatura na takvim mjestima može preći 10^4 $^{\circ}$C zbog trenutne pojave plazme i ogromnog otpuštanja energije, uključujući i emisiju slobodnih elektrona. Čini se da ove teorije nije moguće primijeniti na sintezu metalnoorganskih mreža jer bi tako velike temperature trebale dovesti do raspada organskih komponenti i produkta, ali strogo lokalni karakter takvih temperaturnih skokova i njihovo kratko trajanje mogu inicirati reakciju između usitnjenih tvari. Prisustvo tekuće tvari tijekom reakcije pruža dodatne prednosti kao što su: veći stupanj kristalizacije produkta reakcije i veće iskorištenje ciljanog produkta zbog veće pokretljivosti reaktanta. Uz to, kontinuirano usitnjavanje potiče difuziju i stvara nove površine s povećanom reaktivnošću.

6.8. Sonokemijska sinteza

Do utjecaja ultrazvuka na tekućinu i koloidne sustave dolazi ponajviše zbog kavitacije. Ovo je fenomen stvaranja pare i ispuštanja zraka iz tekućine dok zvučni val visokog intenziteta prolazi kroz nju. U teoriji, tekućina počinje vreti kad se tlak u nekim dijelovima spusti do tlaka zasićene pare tekućine. Pad tlaka dovodi do ispuštanja otopljenog plina iz tekućine i stvaranje šupljina zraka. Tlak u šupljini je veći nego tlak zasićene pare, zbog toga se šupljina formira iz nukleusa, povećava se do određene veličine i tada se urušava. Proces traje nekoliko milisekundi. Nukleusi nastajanja šupljina su mikroskopski balončići. Kad se balončić uruši, može se vidjeti slabi sjaj uzrokovan zagrijavanjem plina pod velikim tlakom. Na taj način urušavanje balončića dovodi do znatnog porasta temperature i velike razlike u tlakovima u tekućini koja okružuje balončić. Korištenje ultrazvučnih valova u kemijskom procesu, posebno kavitacije, ima nekoliko važnih efekata. Nastali balončići se ponašaju kao miješalo i tako povećavaju površinu kontakta između reagensa. Uz to termički utjecaj i razlika u tlakovima dovodi do raspada nakupine čestica koji također povećava kontaktnu površinu [8].

7. SVOJSTVA KOORDINACIJSKIH POLIMERA I METALNOORGANSKIH MREŽA

Krutine koje imaju sređenu strukturu pokazuju neka korisna fizička svojstva poput magnetizma, provodnosti i nelinearne optičke aktivnosti. Koordinacijski polimeri se uglavnom primjenjuju kao molekulski feromagneti, sintetski metalni vodiči, nelinearni optički materijali i feroelektrični materijali.

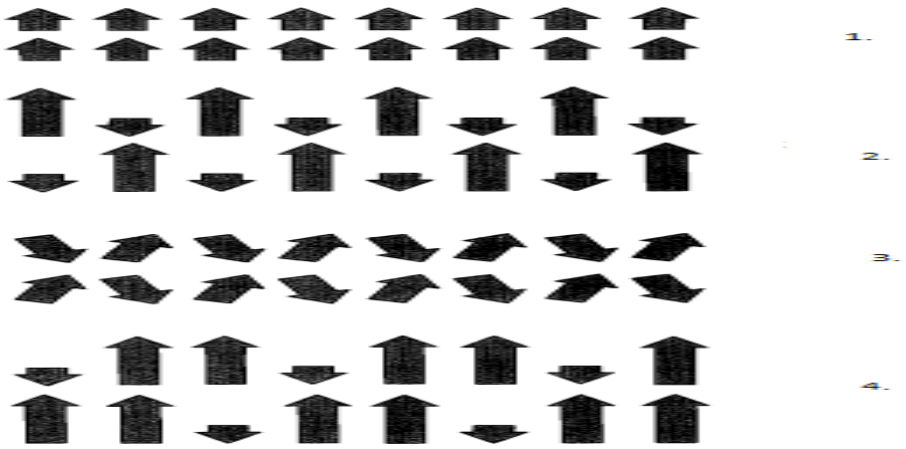
7.1. Magnetizam

Magneti su tvari koje mogu, na relativno velikoj udaljenosti, privući drugu tvar koja pokazuje magnetska svojstva jer stvaraju magnetsko polje koje se širi izvan granica te tvari. Kad se električki nabijen predmet započne kretati, njegovo električno polje se pretvara u magnetsko. Na mikroskopskoj razini elektroni se kreću unutar atoma. U

elementima s popunjenim orbitalama, elektroni se gibaju tako da se magnetska polja poništavaju. Ovi elektroni su spareni tako da se u paru elektrona njihovi unutrašnji magnetski momenti poništavaju. U atomima elemenata koji imaju polupopunjene orbitale, spinovi svih elektrona su usmjereni u istom smjeru tako da se njihovi unutrašnji magnetski momenti ne poništavaju. Atomi s polupopunjenim orbitalama u krutom stanju mogu međusobno uskladiti svoja magnetska polja, a što se naziva feromagnetizam. Atomi se također mogu poredati tako da se njihova magnetska polja poništavaju. Ta pojava se naziva antiferomagnetizam. Atomi će se poredati na način koji zahtjeva manje energije [9]. Uz već navedeni feromagnetizam, postoje i još dvije vrste magnetizma: parmagnetizam i dijamagnetizam.

Koordinacijski polimeri mogu se ponašati kao magneti, prenoseći magnetski moment između magnetskih centara preko premošćujućih liganada [6].

Tijekom osamdesetih godina dvadesetog stoljeća pojavilo se nekoliko prototipa laganih molekulskih magneta, baziranih na jednodimenzijskim koordinacijskim polimerima. Ovakvi molekulski magneti su u suprotnosti s tradicionalnim atomskim magnetima. Njihova svojstva potječu iz usklađenog ponašanja magnetskog spina u krutini. U slučaju magnetskih magneta, mora nastati prikladna molekulska struktura kako bi se izbjeglo antiferomagnetsko sparivanje spinova. Da bi se dizajnirali molekulski materijali koji pokazuju magnetska svojstva, moraju se sastaviti paramagnetske molekulske jedinice tako da međudjelovanje između lokalnih nosača spina rezultira sa spinom različitim od nule na razini ukupnog materijala. Ovo se može postići na različite načine koji su prikazani na slici 14.



Slika 15. Prikaz međudjelovanja spinova da bi se postigla "non-zero" magnetizacija.

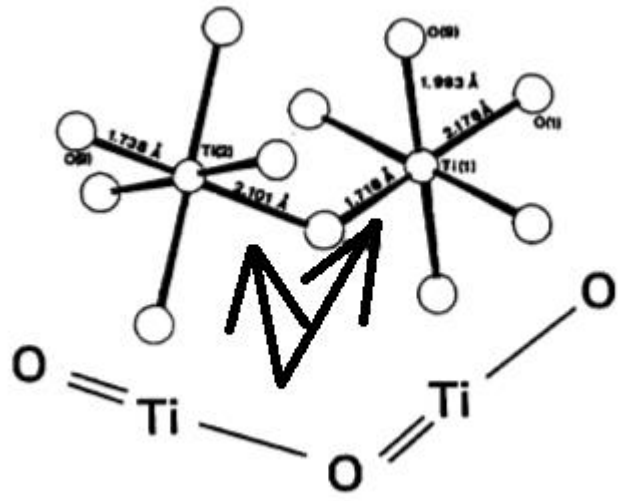
Prvi način je stvaranje dva usmjerena feromagnetska lanca [1]. Na drugom primjeru imamo dva feromagnetska lanca među kojima je povezanost između dva nejednaka spina antiferomagnetska pa daje ukupni spin različit od nule. Treći primjer prikazuje situaciju kad su svi nosači spina slični i spareni antiferomagnetski ali mali nagib daje ukupan spin različit od nule. U četvrtom primjeru spin različit od nule proizlazi iz kompleksnije strukture spina, koja uključuje feromagnetska i antiferomagnetska sparivanja uz dodatnu mogućnost pojave nagiba [10].

7.2. Nelinearna optička aktivnost

Nelinearna optika proučava fenomen koji se pojavljuje kao posljedica modifikacije optičkih svojstava materijala u prisutnosti svijetla. Nelinearni optički fenomeni su nelinearni u smislu da reakcija materijala na primijenjeno optičko polje nelinearno ovisi o snazi polja [11].

Materijali koji pokazuju nelinearnu optičku aktivnost koriste se za udvostručavanje frekvencije svjetlosti koja kroz njih prolazi. Da bi materijali imali ovo svojstvo moraju biti necentrosimetrični i moraju imati odgovarajuće kromofore (nezasićena skupina atoma koja uzrokuje obojenost organskih spojeva) [6].

Postoje dvije skupine nelinearnih optičkih materijala: anorganski oksidi ili fosfati s iskrivljenom oktaedarskom strukturom i organske molekulske krutine sastavljene od supstituiranih aromatskih molekula. U zadnje vrijeme, polarizirani organski polimerni filmovi koji sadrže organsku molekulu koja posjeduje nelinearnu optičku aktivnost primjenjuju se u proizvodnji integriranih elektrooptičkih krugova. Najpoznatiji jednodimenzijski koordinacijski polimer s nelinearnom optičkom aktivnosti je kalijev titanil fosfat, $KTiOPO_4$ (KTP). Kristalna struktura KTP-a sadrži iskrivljene TiO_6 oktaedre koji su međusobno povezani preko zajedničkih kisikovih atoma u vrhovima. Na taj način formiraju cik-cak lance. Fosfati povezuju susjedne lance i na taj način tvore trodimenzijsku mrežu. Za svaki iskrivljeni oktaedar oko atoma titana postoji kratka Ti-O veza koja je nasuprot duge Ti-O veze. Asimetrična O-Ti-O veza kroz TiO_6 lanac ponaša se kao centar polarizacije (slika 16.) [10].



Slika 16. Naizmjenične asimetrične veze O=Ti-O u kalijevom titanil fosfatu (označene strelicama).

7.3. Kataliza

Trodimenzijske šupljine se mogu gledati kao imitacija zeolita i u nekim slučajevima mogu pokazivati slična svojstva. Zatvoreni sustavi unutar kanala, slični zeolitima, mogu omogućiti katalitičku aktivnost te biti selektivni s obzirom na oblik i veličinu molekule [10]. Katalizu unutar šupljina metalnoorganske mreže nije lako postići zbog toga što zahtijeva ugradnju katalitički aktivnih mjesta unutar metalnoorganske mreže. Aktivna mjesta moraju biti u mogućnosti provesti željenu reakciju a da ne djeluju na ligande u metalnoorganskoj mreži ili da gube aktivnost tijekom dužeg kontakta s nekom drugom molekulom gosta [6]. Imobilizacija koordinacijski nezasićenog metalnog centra u poroznim mrežama je vrlo zanimljiva ideja zato što pravilno raspoređeni metalni centri u nekom prostoru izazivaju regioselektivnost ili selektivnost po obliku i veličini prema molekuli gosta [12].

7.4. Vodljivost

Koordinacijski polimeri mogu imati kratke anorganske i organske mostove u svojoj strukturi, što omogućuje vodljivost električne struje. Vodljivost se javlja zbog interakcije između *d* orbitale metala i π^* orbitale veznog liganda.

Plohe srebra (trodimenzionalna struktura) pokazuju svojstva poluvodiča kad su metalni centri poravnati, a provodnost se smanjuje kako atomi srebra idu iz paralelne prema okomitoj orijentaciji u odnosu na plohu [13].

7.5. Pohranjivanje plinova

Mogućnost pohranjivanja plinova je tipično svojstvo poroznih materijala. Adsorpcija plinova je bitna za pohranjivanje i transport plinova [12]. Sigurno pohrajivanje i transport plinova u visokim koncentracijama zahtjeva visoke tlakove za plinove poput CH_4 i H_2. Ovaj proces zahtjeva veliku količinu energije i ne osigurava siguran transport. Jedno rješenje za ovaj problem je korištenje krutih adsorbensa koji se mogu koristiti i za plinove pri malim tlakovima. Velik udio jednolike mikroporoznosti u poroznim koordinacijskim polimerima nužan je za njihovu visoku učinkovitost. Postoje dva načina na koja plin i krutina međusobno djeluju - kemisorpcija i fizisorpcija. Pri kemisorpciji se molekule plina kemijski vežu na krutu površinu, a pri fizisorpciji se molekule plina vežu na krutu površinu bez stvaranja kemijskih veza. Proces kemisorpcije omogućuje pohranu velike količine molekula plina pri standardnim uvjetima ali zahtjeva energiju da bi se taj plin otpustio. Fizisorpcijski procesi omogućuju slabije pohranjivanje plina i to pri niskim temperaturama, ali su procesi kinetički i termodinamički reverzbilni. U odnosu na druge porozne materijale, unutarnja površina koordinacijskih polimera bogata je hidrogenkarbonatnim i aromatskim grupama koje privlače molekule gosta. Reguliranje veličine pora omogućuje dobivanje optimalnih svojstava poroznih koordinacijskih polimera [14].

7.6. Luminescentna svojstva

Luminescentna svojstva pojavljuju se pri prelasku pobuđenog (fotoekscitiranog) elektrona u osnovno stanje, a što rezultira emisijom svijetlosti. Luminescencija se može podijeliti u dvije kategorije - fluorescencija i fosforescencija, ovisno o prirodi pobuđenog stanja [15]. U metalnoorganskim mrežama, koordinacija metala će znatno utjecati na valnu duljinu emisije organskih liganada. Stabilnost metalnoorganske mreže je veća nego stabilnost slobodnog organskog liganda. U slučaju metalnoorganskih mreža moguće je kontrolirati boju, intenzitet emitirane svjetlosti, trajanje fluorescencije i efikasnost luminescencije zamjenom metalnog iona ili organskog liganda [16].

Koordinacijski kompleksi s d^{10} metalnim centrima i organskim ligandom su obećavajući spojevi s fluorescentnim svojstvima i potencijalnom primjenom kao fotoaktivni materijali u kemijskim senzorima ili fotokemiji [17].

7.8. Negativna termička ekspanzija

Negativna termička ekspanzija je svojstvo materijala zbog kojeg materijal postaje kraći što je temperatura veća. Ovo svojstvo je relativno rijetko jer se općenito tvari šire s povećanjem temperature, a smanjuju sa sniženjem temperature. Termička ekspanzija može izazvati problem kod nekih materijala jer uzrokuju trošenje, pucanje i naprezanje materijala. Kompozitni materijal koji bi bio točno određena smjesa materijala s pozitivnom termičkom ekspanzijom i odgovarajućeg materijala s negativnom termičkom ekspanzijom ne bi mijenjao dimenzije pri promjeni temperature [3]. Primjer materijala koji pokazuje svojstvo negativne termičke ekspanzije je $Zn(CN)_2$. S povišenjem temperature duljina Zn-Zn veze se skraćuje zbog vibracija cijanidnih liganada oko veze Zn-Zn [6].

8. ZAKLJUČAK

Istraživanja na ovom polju sve su učestalija unazad zadnjih tridesetak godina kako je i tehnologija napredovala. Uočena je važnost i primjena koordinacijskih polimera u katalizi, kao feroelektričnih i feromagnetskih materijala, nelinearnih optičkih materijala, poroznih materijala, industrijskih boja itd. Metode sinteze koordinacijskih polimera i metalnoorganskih mreža ne razlikuje se puno od metoda korištenih pri rastu kristala. Raznolikost u primjeni koordinacijskih polimera i mentalnoorganskih mreža proizlazi iz mogućnosti dizajna materijala s optimalnim svojstvima u raznim područjima primjene, koristeći različite metalne ione i organske ligande. Unatoč tome, daljnji napretci u tehnologiji bit će potrebni kako bi se ostvarile sve mogućnosti korištenja ovakvih materijala.

9. LITERATURA

1. G. A. Lawrance, in *Introduction to Coordination Chemistry* (Eds: D. Atwood, B. Crabtree, G. Meyer, D. Woollins), University of Newcastle, Newcastle, NSW, Australia, **2010**, p. 223.

2. C. T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev*. **1993**, *128*, 293.

3. J. W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, England **2009**, p. 261-287.

4. C. A. Tella, I.Y.Aaron, *Acta Chim. Pharm. Indica*, **2012**, *2*, 75.

5. A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev*. **2006**, *250*, 2127.

6. J.W.Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, England. **2007**. p. 210-225

7. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl.Chem*. **1994**, *66*, 1739

8. A. D. Naik, M. M. Dîrtu, A. P. Railliet, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Polymers*. **2011**, *3*, 1750.

9. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H, K. Chae, M. Eddaoudi & J. Kim, *Nature*. **2003**, *423*, 705.

10. V. V. Butova, *Russ. Chem.l Rev*. **2016**, *85*, 280.

11. minutephysics. YouTube. [Online] 23. rujan 2013. [citirano: 27. lipanj 2019.] https://www.youtube.com/watch?v=hFAOXdXZ5TM.

12. C. C. Suslick, and S. Kenneth *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 293.

13. R Boyd, *The Nonlinear Optic*, Academic Press, Boston **1992**, p. 1.

14. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.

15. M. Hanack, S. Deger, & A Lange, *Coord. Chem. Rev.*. **1988**, *128*, 115.

16. M. Sánchez-Serratos, J. Raziel Álvarez, E. González-Zamora,and I. A. Ibarra.,*Mex. Chem. Soc*. **2016**., *60*, 43

17. C. W. Tang, & S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*. **1987**, *51*, 913.

18. I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, **1995**, p. 330-340.