

# Zintlovi ioni - intermetalni klasteri elemenata 14. i 15. skupine

---

Miočić, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:217:234893>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Filip Miočić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **ZINTLOVI IONI – INTERMETALNI KLASTERI ELEMENATA 14. I 15. SKUPINE**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2023. godina.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

15. lipnja 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

14. srpnja 2023.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. POVIJESNI PREGLED ZINTLOVIH VRSTA .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Platonova tijela.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Definicija i povijest .....	2
2.1.2. Primjena.....	4
<b>2.2. Otkriće i razvoj kemije Zintlovihi vrsta.....</b>	<b>6</b>
2.2.1. Od 1891. do 1917. godine: M. Joannis, C. A. Kraus i H. Smyth.....	6
2.2.2. Od 1930. do 1975. godine: E. Zintl i suradnici .....	7
2.2.3. Od 1970. do 1988. godine: D. Kummer, L. Diehl, J. D. Corbett i R. C. Haushalter .....	8
<b>§ 3. TEORIJSKA ISTRAŽIVANJA .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Wade-Mingosova pravila .....</b>	<b>11</b>
3.1.1. Borani .....	11
3.1.2. Zintlovi ioni.....	16
<b>§ 4. ZINTLOVE VRSTE – 14. SKUPINA .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1. Priprava .....</b>	<b>20</b>
4.1.1. $[E_4]^{4+}$ klasteri .....	20
4.1.2. $[E_5]^{2-}$ klasteri .....	21
4.1.3. $[E_9]^{n-}$ klasteri .....	21
4.1.4. Ostali tipovi klastera .....	22
<b>4.2. Struktura i svojstva.....</b>	<b>23</b>
<b>4.3. Funkcionalizacija .....</b>	<b>27</b>
4.3.1. Promjena kaveznog tipa klastera uslijed funkcionalizacije .....	29
<b>§ 5. ZINTLOVE VRSTE – 15. SKUPINA .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1. Priprava .....</b>	<b>32</b>
5.1.1. Izravna reakcija metala i elementa 15. skupine u čvrstom stanju.....	32
5.1.2. Sinteza u mediju rastaljene soli.....	33
5.1.3. Sinteza oksidativnim spajanjem .....	33
<b>5.2. Struktura i svojstva.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3. Funkcionalizacija .....</b>	<b>37</b>
<b>§ 6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>40</b>

---

§ 7. LITERATURNI IZVORI.....XLII

## § Sažetak

Zintlovi ioni 14. i 15. skupine elemenata sintetski su dostupna skupina spojeva koji su se na temelju posebnih fizikalnih i kemijskih svojstava pokazali primjenjivima u različitim granama kemije, ali i u svakodnevnom životu. Prva reakcija kojom je priređen Zintlov ion bilo je otapanje elementarnog natrija i olova u tekućem amonijaku krajem 19. stoljeća. Elektrolizom nastale otopine na anodi je istaložilo olovo, što je impliciralo da je u otopini olovo bilo prisutno u obliku anionske vrste. Na temelju kasnije provedenih eksperimenata u svrhu određivanja sastava produkta u otopini potvrđeno je postojanje anionskog klastera olova. Slični eksperimenti uspješno su provedeni s ostalim elementima 14. i 15. skupine, a njihov je rezultat upućivao na to da atomi tih elemenata također stvaraju anionske vrste. To je saznanje kemičarima u prvoj polovici 20. stoljeća predstavljalo ozbiljan izazov jer je trebalo objasniti činjenicu da atomi metala mogu stvarati ionske vrste s negativnim nabojem. U tu su se svrhu počeli razvijati teorijski modeli koji mogu objasniti odnos između načina kemijskog povezivanja atoma u klasteru i njegove geometrije. Među njima se ističu Wade-Mingosova pravila izvorno postavljena za borane, a kasnije primijenjena u određivanju kaveznog tipa klastera elemenata 14. i 15. skupine na temelju broja valentnih elektrona u tim strukturama. Geometrijski oblik ovih vrsta može se povezati s Platonskim tijelima (tetraedar, kocka, oktaedar, ikozaedar, dodekaedar) – geometrijskim tijelima koja su od antičkog doba smatrana gradivnim elementima svemira. Istovremeno s razvojem teorijskih modela razvijali su se i načini izolacije ovih iona, među kojima se ističe metoda otapanja alkalijskog metala i odgovarajućeg elementa u tekućem amonijaku ili etilendiaminu uz primjenu enkapsulirajućih liganada (kriptandi i kruna-eteri) za izdvajanje alkalijskog kationa i kristalizaciju soli koja sadrži anionski klaster. Iz jednostavnih monoatomskih klastera mogu se prirediti mnogi derivati reakcijama oksidativnog spajanja monomernih klastera, funkcionalizacijom različitim organometalnim fragmentima i stvaranjem veza s metalima d-bloka uz nastanak intermetalnih vrsta. Unatoč njihovoj širokoj primjenjivosti, mnogi aspekti njihove složene kemije ostaju nerazjašnjeni, stoga se i dalje razvijaju teorijski modeli i novi sintetski postupci u svrhu što boljeg iskorištenja njihovog potencijala u sintezi novih materijala, katalizi biokemijskih reakcija i primjeni u svakodnevnom životu.



## § 1. UVOD

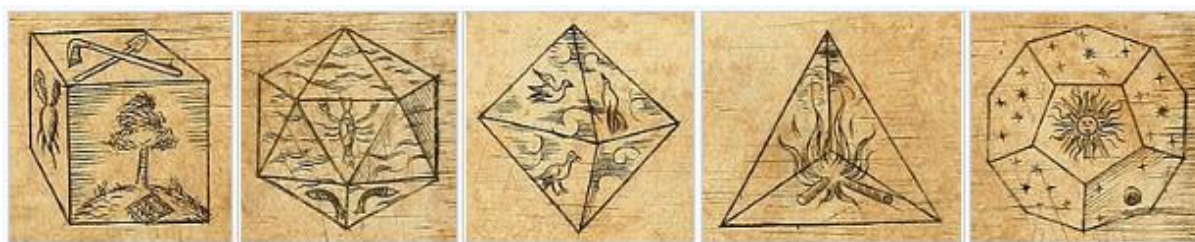
Dugo su se vremena Zintlovi ioni, zbog svoje neočekivane stehiometrije i zanimljive strukture, i ograničene važnosti, smatrali posebnim vrstama u kemiji čvrstog stanja. Razvoj kemije Zintlovih iona započeo je kada je opaženo da se ove vrste mogu izolirati kao čvrste kristalne tvari i otopiti u odgovarajućim otapalima, i tako postati dostupnima u obliku reaktanata i gradivih blokova u otopinskoj kemiji. Nedavni porast istraživačke aktivnosti u ovom brzorastućem području doveo je do pojave mnoštva novih spojeva, primjerice supstitucijom Zintlovih iona organskim skupinama i organometalnim fragmentima, reakcijama oksidativnog spajanja koje vode do nastanka dimera, oligomera ili polimera, ili inkluzijom metalnih atoma uz nastajanje endoedarskih klusterskih vrsta i intermetalnih spojeva. U potrazi za novim materijalima, velik broj struktura pronađenih među Zintlovim vrstama, njihova sintetička dostupnost i raznolika kemijska reaktivnost čine ih pogodnim prekursorima za pripravu novih materijala. Sinteza i strukturna karakterizacija ovih vrsta proširile su granice koordinacijske kemije i kemije čvrstog stanja. Međutim, unatoč tome što je u posljednja dva desetljeća postignut značajan napredak u ovom polju, i dalje postoje mnoga neriješena pitanja vezana uz mehanizam rasta klastera i kontroliranu sintezu ciljanih klastera, kao i uz načine njihovog kemijskog povezivanja. Iako je danas njihova primjena raznovrsna, dublje poznavanje kemije Zintlovih vrsta bit će postignuto jednom kad suvremena znanost riješi prethodno navedene probleme. Stoga se u ovom radu nastoji predstaviti samo dio velikih postignuća na području kemije Zintlovih iona s naglaskom na rasvjetljavanju odnosa između teorijskog tumačenja njihove strukture i svojstava koja posljedično utječu na odabir sintetskog puta, te mogućnosti funkcionalizacije različitim organskim skupinama.

## § 2. POVIJESNI PREGLED ZINTLOVIH VRSTA

### 2.1. Platonova tijela

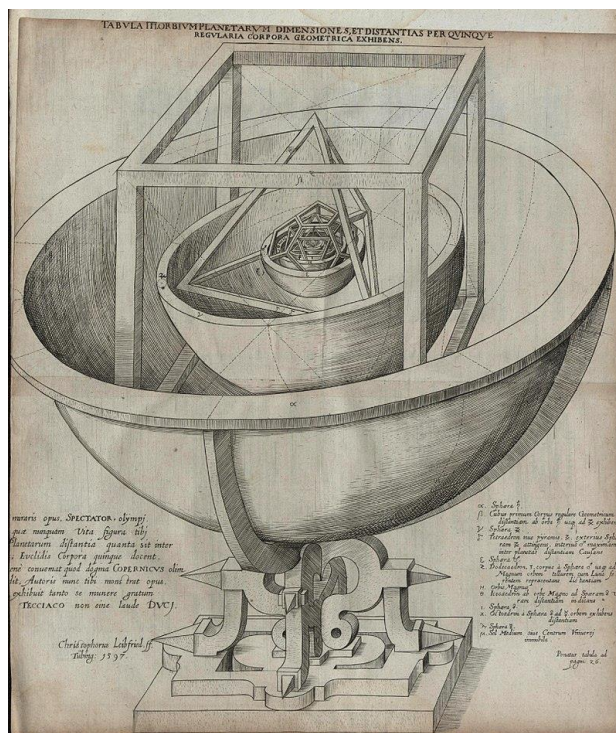
#### 2.1.1. Definicija i povijest

Platonova tijela predstavljaju skup geometrijskih tijela koja su zahvaljujući svojim svojstvima našla primjenu u različitim područjima ljudskog djelovanja. Mnogi aspekti svemira pod utjecajem su Platonovih tijela, također poznatih kao pravilni poliedri. U geometriji, Platonovo tijelo je konveksan poliedar u trodimenzionalnom prostoru, čija su sva lica sukladni pravilni mnogokuti. Danas je poznato da postoji pet Platonovih tijela: tetraedar, kocka, oktaedar, dodekaedar i ikozaedar. Ova su tijela proučavana tisućama godina, a ime su dobili po starogrčkom filozofu Platonu, koji je u Ateni 387. g. pr. Kr. osnovao filozofsku školu *Akademija*, u kojoj se osim filozofije poučavala i matematika, geometrija, astronomija, govorništvo i logika. Platon je često pisao u obliku dijaloga, a u jednom od njih pod nazivom *Timaeus* Platon razvija svoju atomističku filozofiju prema kojoj je materijalni svijet građen od sitnih čestica četiriju temeljnih elemenata koje imaju oblik pravilnih poliedara. Te čestice su vatra, voda, zemlja i zrak. Tako čestica zemlje ima oblik kocke jer je ona najstabilniji od svih poliedara. Čestica vode ima oblik ikozaedra jer je on „najoblji“ pa lako klizi, dok je oktaedar prozračan pa oblik oktaedra ima čestica zraka. Po Platonu čestica vatre ima oblik tetraedra jer je on oštar i lako prodire u druge stvari. Oblik dodekaedra ima svemir.<sup>1</sup> Platonova teorija naišla je i na podršku Johannesu Keplera<sup>2</sup>, koji je njegovo tumačenje prikazao svojim ilustracijama (Slika 1.).



Slika 1. Keplerova ilustracija Platonovih tijela.<sup>3</sup>

Međutim, potpun opis Platonovih tijela dao je Euklid, koji je posljednju, XVIII. knjigu *Elementa* posvetio pravilnim poliedrima. U toj je knjizi dan konkretan dokaz da postoji točno pet pravilnih poliedara.<sup>4</sup> U 16. stoljeću Johannes Kepler je istraživao ulogu pravilnih poliedara u svemiru. Kako je u to vrijeme bilo poznato samo šest planeta, Keplera je zanimalo zašto je to tako, te u svojem djelu *Mysterium Cosmographicum* (1596.) izlaže harmoničan odnos planeta. Međuprostor je omeđen koncentričnim sferama, a sferama je upisano pet pravilnih poliedara. U vanjsku sferu koja opisuje putanju Saturna upisana je kocka, a u kocku je upisana sfera koja opisuje putanju Jupitera. Slijedi tetraedar, a sfera koja je upisana tetraedru opisuje putanju Marsa. Zatim je u sferu upisan dodekaedar, a sfera koja je upisana tom tijelu opisuje putanje Zemlje. Potom je upisan ikozaedar te sfera upisana tom tijelu na kojoj je orbita Venere. Na kraju se nalazi oktaedar, a sfera upisana oktaedru opisuje putanju Merkura (slika 2.).

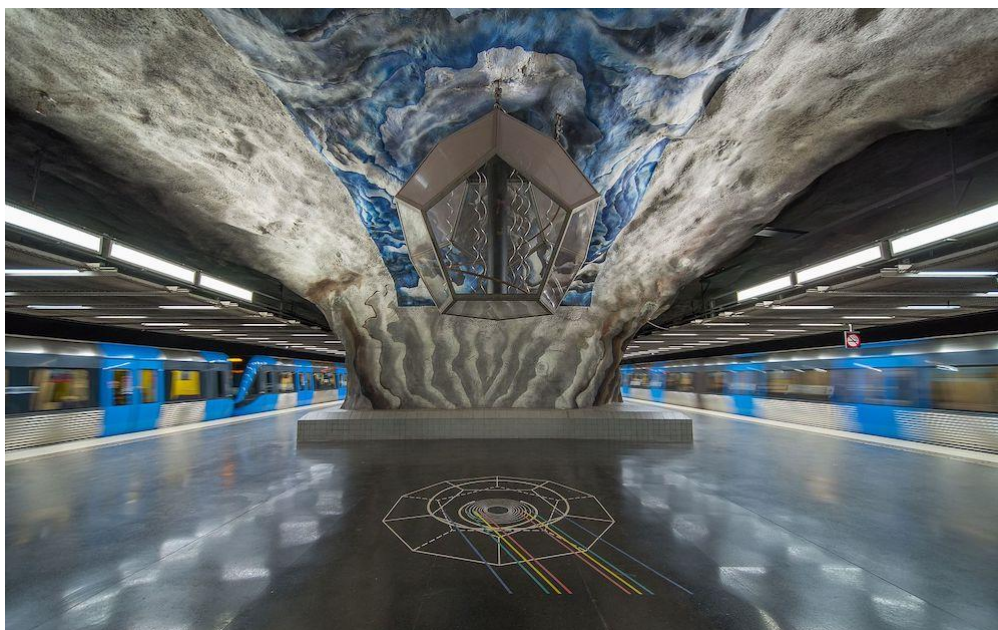


Slika 2. Keplerov model Sunčeva sustava.<sup>5</sup>

Otkriće Platonovih tijela i dalje ostaje predmetom rasprave. Ipak, većinsko je mišljenje da su pet pravilnih poliedara otkrili stari Grci koji su ih nazvali *atomima svemira*. Oni su vjerovali da su Platonova čvrsta tijela građevni blokovi cijelog postojanja i sažimaju ljudsko poimanje svemira.<sup>6</sup>

### 2.1.2. Primjena

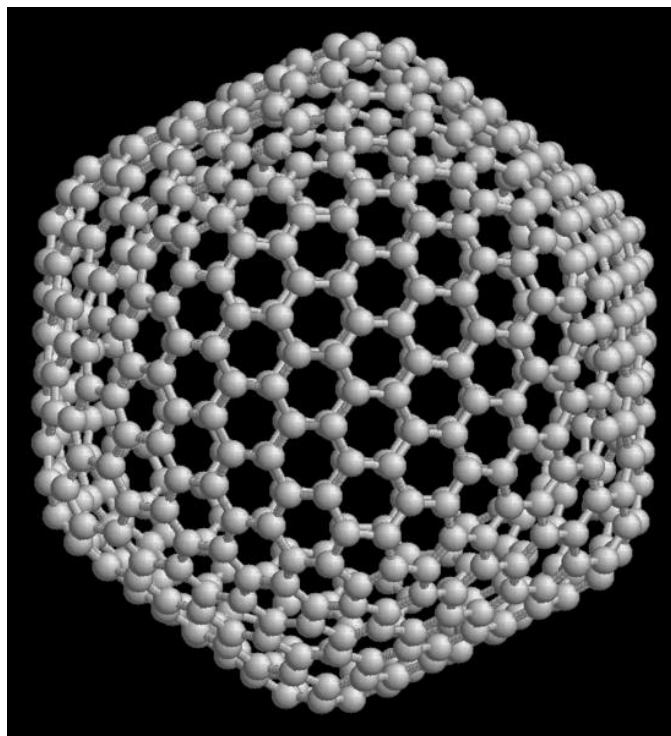
Platonova tijela oduvijek su smatrana impresivnim vrstama zbog svoje savršene geometrije i prirodne ljepote, ali i mogućnosti primjene. Primjerice, tetraedri se često primjenjuju u elektronici, ikozaedri su se pokazali korisnima u geofizičkom modeliranju, a zvučnici s poliedarskim stranama koriste se za zračenje zvučne energije u svim smjerovima.<sup>7</sup>



Slika 3. Dodekaedar visi s krova metro stanice u Stockholmu.<sup>7</sup>

Virusne strukture izgrađene su od ponavljajućih proteinskih podjedinica, a ikozaedar je oblik koji se najlakše sastavlja pomoću tih podjedinica. U meteorologiji i klimatologiji sve su zanimljiviji globalni numerički modeli atmosferskog toka koji koriste geodetske mreže temeljene na ikozaedru. Platonova tijela zanimljiva su i umjetnicima. Leonardo da Vinci ilustrirao je pet pravilnih poliedara u knjizi *De divina proportione* Fra Luce Pacolija, a *Posljednja večera* Salvadora Dalija smještena je u prostor dodekaedra.

Za suvremeni svijet je ipak najvažnija primjena ovih poliedara u znanstvene svrhe; u kemiji materijala. Tako je uspješnost njihove realizacije kao homoatomskih molekulskih ili ionskih kaveznih struktura desetljećima fascinirala fizičare i kemičare. Otkriće homoatomskih ugljikovih fullerena pokrenulo je razvoj zadivljujućeg istraživačkog polja koje je rezultiralo primjenom nanocjevčica, čiji su anioni supravodljivi materijali.

Slika 4. Ikozaedarski fuleren  $C_{540}$ .<sup>8</sup>

Na slici 5. vidi se da se geometrija jednog fulerena može opisati ikozaedarskim tijelom, što ukazuje na mogućnost da se Platonovim tijelima može opisati geometrija šire klase spojeva. U organskoj kemiji takva klasa spojeva su Platonski ugljikovodici, kod kojih su atomi ugljika u vrhovima poliedra povezani ugljik-ugljik vezama, te je na svaki ugljikov atom vezan jedan atom vodika. Do danas su sintetizirani kuban ( $C_8H_8$ ) i dodekaedran ( $C_{20}H_{20}$ ). Tetraedran ( $C_4H_4$ ) je hipotetska molekula koja još nije sintetizirana zbog velike kutne napetosti. Oktaedarski Platonski ugljikovodik također nije priređen zbog kutne napetosti, ali i jer se četiri ruba sastaju u svakom vrhu, pa bi njegova hipotetska formula bila  $C_6$ , što je zapravo alotrop ugljika, a ne ugljikovodik. Četverovalentnost ugljikova atoma pak isključuje postojanje ikozaedrana jer u ikozaedru svaki vrh predstavlja sjecište pet bridova.

Skupina spojeva u anorganskoj kemiji analogna Platonskim ugljikovodicima su borani; spojevi opće formule  $B_xH_y$ . Oni pokazuju strukture i načine povezivanja koji se značajno razlikuju od obrazaca prisutnih kod ugljikovodika, što je posljedica njihove elektron-deficijentne prirode. Borani stoga čine *kemiju za sebe*. S obzirom na njihovu neobičnu strukturu, trebalo je postaviti nova pravila pomoću kojih se njihova struktura može predvidjeti, a dali su ih britanski kemičari Kenneth Wade i Michael Mingos. Oni su začetnici poliedarske skeletne teorije elektronskih parova (poglavlje 3.1.) koja pruža izuzetno korisna pravila brojanja

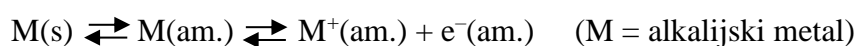
elektrona za predviđanje geometrije borana i Zintlovih vrsta na temelju molekulske formule. Navedena je teorija značajno pridonijela današnjem razumijevanju strukture i elektronskih svojstava Zintlovih vrsta, što je povezano s načinima njihove pripreme i funkcionalizacijom različitim (an)organskim i organometalnim fragmentima.

## 2.2. Otkriće i razvoj kemije Zintlovih vrsta

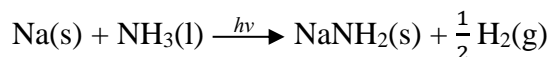
### 2.2.1. Od 1891. do 1917. godine: M. Joannis, C. A. Kraus i F. H. Smyth

Istraživanje kemije polianiona 14. i 15. skupine elemenata počelo je 1891. godine, kada je M. Joannis ispitivao reakciju težih elemenata *p*-bloka i natrija u tekućem amonijaku.

Za otopine alkalijskih metala u tekućem amonijaku karakteristična je umjerena stabilnost na temperaturama na kojima je amonijak tekućina. To se otapanje može prikazati sljedećom kemijskom jednadžbom:



Opaženo je da su te otopine tamnoplave boje ako su razrijeđene, te da su paramagnetične i dobri vodiči električne struje. Navedena se svojstva mogu objasniti prisustvom nesparenih i solvatiranih elektrona u otopini. Ti se elektroni odbijaju od elektrona molekula amonijaka, što dovodi do nastajanja *šupljina u otopini*. Ovim se modelom tumači manja gustoća otopina alkalijskih metala u tekućem amonijaku od gustoće samog amonijaka. Ako se ove otopine izlože djelovanju svjetlosti ili se koncentracija metala, primjerice natrija, poveća iznad vrijednosti 3 mol dm<sup>-3</sup>, otopina će poprimiti brončanu boju i metalni sjaj zbog kemijske reakcije do koje dolazi:



M. Joannis je uočio da se elementarno olovo i antimon otapaju u tamnoplavim otopinama, pri čemu se boja otopine mijenja u zelenu pri otapanju olova, odnosno u smeđu otapanjem antimona. Za zelenu je otopinu uspio odrediti stehiometrijski omjer natrija i olova, koji približno iznosi 1 : 2.

1917. godine F. H. Smyth je elektroanalitičkom metodom došao do vrijednosti 1 : 2,26, što je vrlo blisko danas poznatoj vrijednosti omjera 1 : 2,25 (4 : 9).

U međuvremenu je C. A. Kraus pokazao da se i kositar otapa u tamnoplavoj otopini, uz promjenu boje u crvenu. 1907. godine proveo je elektrolizu zelene otopine natrija i olova u tekućem amonijaku, pri čemu se na anodi izlučilo olovo. Navedeno je opažanje značilo prekretnicu u kemiji elemenata p-bloka jer je sugeriralo da je u zelenoj otopini olovo prisutno u negativnom oksidacijskom stanju.

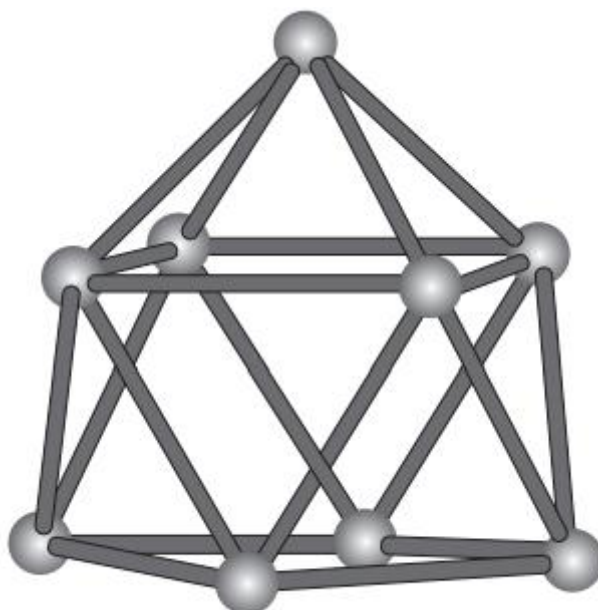
Međutim, u to se vrijeme nije moglo objasniti navedeno ponašanje metala p-bloka i natrija u tekućem amonijaku, niti su bile razvijene pouzdane metode za određivanje strukture i sastava produkata koji rezultiraju promjenom boje. Ipak, navedena su otkrića dala naslutiti da će u nadolazećim godinama kemičari upoznavati novu klasu spojeva.<sup>9</sup>

### 2.2.2. Od 1930. do 1975. godine: E. Zintl i suradnici

1930. godine Eduard Zintl proveo je niz studija ovih sustava kojima je uspio odrediti molekulska formulu produkta u *zelenoj otopini*. Potenciometrijskom titracijom otopine natrija u tekućem amonijaku pomoću olovljeva(II) jodida utvrdio je da je zelena anionska vrsta u otopini homoatomska polianion  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  (slika 6.). Zintl je objavio i da otapanje binarne intermetalne faze molekulske formule  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  vodi do nastanka iste zelene otopine, što ga je navelo na povezanost topljivih polianiona i intermetalnih faza sličnih solima; onoga što je danas poznato kao Zintlovi ioni (topljivi polianioni) i Zintlove faze (intermetalne faze nalik na soli), koji su objedinjeni pod imenom *Zintlove vrste* (poglavlje 4.).



Slika 5. Eduard Zintl.<sup>10</sup>



Slika 6. Struktura polianiona  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  - kvadratna atiprizma s jednim dodatnim vrhom.<sup>9</sup>

Zajedno sa svojim suradnicima Zintl je iznio pretpostavku da polianioni elemenata 14. i 15. skupine prisutni u otopini nisu prisutni u kristalnoj rešetci intermetalne faze čijim otapanjem u tekućem amonijaku ti polianioni nastaju. Ova se pretpostavka nakon više od 65 godina pokazala pogrešnom.<sup>11</sup> Oni su predložili i formule za ostale polianione elemenata 14. i 15. skupine čije su strukture u to vrijeme bile nepoznate. Njihovo je postojanje konačno potvrđeno određivanjem kristalne strukture  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  (1975. g.) i  $[\text{Sb}_7]^{3-}$ , što se smatra posebno značajnim jer su nakon toga razvijene nove metode za izolaciju i kristalizaciju spojeva koji sadrže Zintlove ione.

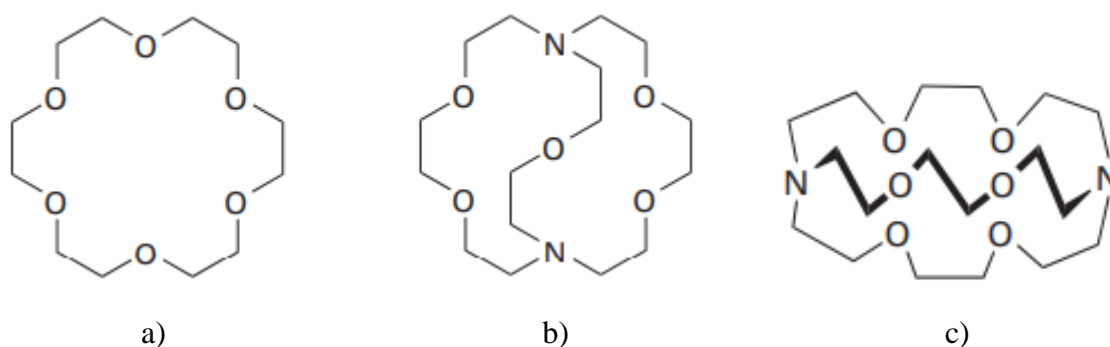
### 2.2.3. Od 1970. do 1988. godine: D. Kummer, L. Diehl, J. D. Corbett i R. C. Haushalter

Četrdeset godina nakon što je Zintl odredio sastav produkta Na/Pb u tekućem amonijaku D. Kummer i L. Diehl izvijestili su da se otapanjem legure natrija i kositra  $\text{NaSn}_{2,4-2,5}$  u etilendiaminu (= en) može izolirati kristalni produkt formule  $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ . Ova reakcija je potaknula na korištenje etilendiamina, a u kasnijim godinama i dimetilformamida (dmf) u svrhu dobivanja kristalnih produkata u čiji sastav ulaze Zintlovi ioni.

Nedugo zatim, 1975. godine J. D. Corbett je odredio prvu strukturu monokristala s deltaedarskim anionskim klasterom (takav klaster ima geometriju poliedra čija su sva lica jednakostranični trokuti). To je bio polianion kositra  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  u sastavu spoja



$[\text{Na}-(2,2,2\text{-kriptand})]_4\text{Sn}_9$ , koji je dobiven u kristalnoj formi uz korištenje 2,2,2-kriptanda. Struktura  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  istovjetna je strukturi analognog olovljeva polianiona prikazanog na slici 6. J. D. Corbett je svojim eksperimentom pridonio poboljšanju kristalizacije Zintlovih iona demonstrirajući uporabu kriptanda kao kelatirajućeg sredstva za izdvajanje alkalijskih kationa. Osim različitih vrsta kriptanada, učinkovitim kelatirajućim sredstvima pokazali su se i krunasti eteri, primjerice [18]-kruna-6.



Slika 7. Sredstva za izdvajanje alkalijskih kationa: a) [18]-kruna-6; b) 2,2,1-kriptand; c) 2,2,2-kriptand.<sup>12</sup>

Fizikalno-kemijska osnova korištenja 2,2,1-kriptanda, 2,2,2-kriptanda i [18]-kruna-6 (slika 7.) kao sredstava za kompleksiranje leži u kiselobaznim svojstvima alkalijskih kationa te kisikovih i dušikovih atoma u ovim sredstvima. Alkalijski kationi su tvrde Lewisove kiseline (elektron-akceptori), dok su kisikovi i dušikovi atomi u eteru i kriptandu male, tvrde Lewisove baze (elektron-donori). Prema *HSAB* principu tvrde kiseline reagiraju brže i stvaraju jače veze s tvrdim bazama, stoga kriptandi i eteri s O- i N-atomima kao donorima elektrona smještaju *tvrde* alkalijske katione u središte svog prstena te ih učinkovito kompleksiraju stvaranjem povoljnih elektrostatskih interakcija.

Tijekom idućih 30 godina više je pažnje posvećeno poboljšanju sintetskih postupaka i kristalizacije Zintlovih iona, racionalizaciji njihove geometrije i elektronske strukture te proučavanju njihovih otopina pomoću NMR spektroskopije.

Prvu reakciju s deltaedarskim Zintlovim anionom objavili su R. C. Haushalter i suradnici 1988. godine. Bila je to reakcija zamjene labilnog mezitilenskog liganda u kompleksu  $(\text{mes})\text{Cr}(\text{CO})_3$  polianionom  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ , pri čemu je nastao kompleks u kojem je Zintlov ion  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  vezan kao ligand na atom kroma(0) –  $[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ . Naknadno su sintetizirani prvi

endoedarski klasteri elemenata 14. i 15. skupine koji sadrže jedan ili više atoma elementa d-bloka smještenih unutar klastera. Opisana istraživanja predstavljaju kratak povijesni pregled najvažnijih otkrića u kemiji Zintlovih vrsta koja su postavila temelj za njihovo daljnje proučavanje.

## § 3. TEORIJSKA ISTRAŽIVANJA

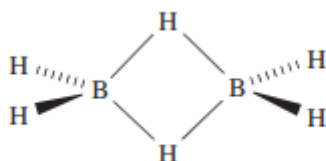
Zintlovi ioni dugo su vremena smatrani interesantnim vrstama zbog mogućnosti primjene u različitim sferama svakodnevnog života, ali i njihove jedinstvene geometrije opisane Platonovim tijelima. Kao što je spomenuto u poglavlju 2.1.2, borani i Zintlove vrste odlikuju se geometrijama i vrstama veza bitno različitim od onih koje susrećemo kod ostalih skupina spojeva u anorganskoj kemiji te su stoga napravljene brojne studije u svrhu rasvjetljavanja načina povezivanja atoma u Zintlovim ionima, i njihova rasporeda u trodimenzijskom prostoru. Najpouzdanija metoda za to bila je rendgenska strukturna analiza. Tom je metodom utvrđeno da su Zintlove faze intermetalni spojevi formirani između elektropozitivnog alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala i anionskog klastera sastavljenog od atoma umjereno elektronegativnog metala ili polumetala p-bloka. Zbog opisane se razlike u elektronegativnosti ove faze smatraju sličnim solima, što znači da je elektronski oblak pomaknut prema atomima elementa p-bloka u polianionu. Međutim, nastajanje veze u takvim se klasterima ne može opisati klasičnom dvocentričnom dvoelektronskom vezom jer se vezanje atoma unutar klastera ostvaruje preko delokaliziranih elektrona. Zbog toga je bilo potrebno dati teorijsku podlogu koja može objasniti vezu između elektronske strukture i geometrije ovih polianiona.

### 3.1. Wade-Mingosova pravila

Britanski kemičari Kenneth Wade i Michael Mingos začetnici su poliedarske skeletne teorije elektronskih parova koja pruža pravila brojanja elektrona korisna za predviđanje struktura klastera. Ova su pravila izvorno postavljena za predviđanje strukture borana 1970. godine, no pokazalo se da su primjenjiva i na Zintlove ione. U nastavku je dan kratak pregled pravila za brojanje skeletnih elektronskih parova i predviđanje geometrije borana, koja će poslužiti kao temelj za kasnije proširenje na Zintlove ione.

### 3.1.1. Borani

Borani su molekularni ili anionski sustavi opće formule  $[B_xH_y]^{z-}$ , gdje su x,y,z prirodni brojevi. Za njih je karakteristično da osim uobičajene dvocentrične dvoelektronske veze (2c-2e) sadrže i trocentričnu dvoelektronsku vezu (3c-2e). Taj je tip veze prisutan u mnogim elektron deficijntnim sustavima. Kod borana je taj tip veze prvi put uočen na najjednostavnijem boranu molekulske formule  $B_2H_6$  – diboranu.



Slika 8. Diboran.<sup>13</sup>

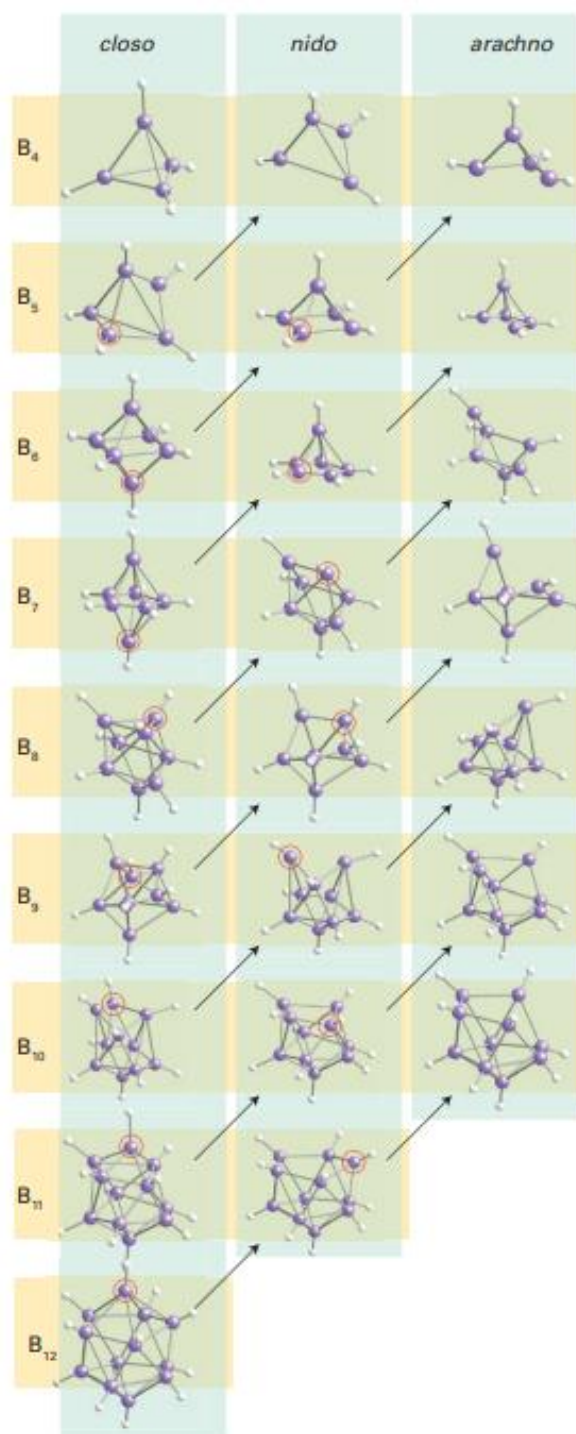
Nedostatak elektrona u molekuli diborana može se shvatiti ako se ukupan broj valentnih elektrona bora i vodika usporedi s brojem elektrona potrebnih za stvaranje osam kovalentnih veza prisutnih u diboranu. Svaki atom bora ima tri valentna elektrona, a vodik ima jedan, pa je ukupan broj elektrona raspoloživih za stvaranje veza jednak  $2 \times 3 e^- + 6 \times 1 e^- = 12 e^-$ . Za stvaranje osam jednostrukih kovalentnih veza potrebno je  $8 \times 2 = 16$  elektrona, a dostupno ih je 12, pa se kaže da je sustav elektron-deficijentan.

Ostali borani s brojem borovih atoma općenito imaju geometriju deltaedra, koji označava skup pravilnih poliedara kod kojih su sva lica jednakostranični trokuti nalik na grčko slovo  $\Delta$ . Pretpostavlja se da je BH grupa gradivni element deltaedra; B atom daje tri elektrona, a H atom jedan, što je ukupno četiri elektrona, ali treba uzeti u obzir da su dva elektrona iskorištena za nastajanje B-H veze, tako da svaka BH jedinica ima doprinos od dva elektrona pri računanju broja skeletnih elektrona dostupnih za spajanje klastera. Pojam *kostur* (eng. *skeleton*) borana odnosi se na okvir klastera, pri čemu se svaka BH jedinica računa kao cjelina.

Postupak brojanja skeletnih elektrona na temelju molekulske formule borana uključuje *razbijanje* klastera na fragmente i računanje broja valentnih elektrona koje donira svaki fragment za spajanje klastera:

- 1.) odrediti koliko je BH jedinica prisutno u klasteru (uz pretpostavku da je na svaki borov atom vezan terminalni vodikov atom); svaka ima doprinos od dva skeletna elektrona

- 2.) iz molekulske formule odrediti broj dodatnih vodikovih atoma kao razliku ukupnog broj vodikovih atoma i broja BH jedinica; svaki doprinosi po jedan elektron
- 3.) dodati broj elektrona iz ukupnog naboja ako se radi o nabijenoj vrsti
- 4.) nakon što je izračunan ukupan broj skeletnih elektrona taj se broj podijeli s dva da se dobije broj njihovih parova; dobivena se vrijednost zapiše u obliku  $n+1$ , gdje  $n$  označava broj vrhova u izvornom deltaedru
- 5.) svaka BH jedinica zauzima jedan vrh u izvornom deltaedru; klasa klastera (*closo*, *nido*, *arachno* ili *hypho*) određuje se iz razlike broj vrhova  $n$  u izvornom klasteru i broja BH jedinica prema sljedećim pravilima:
  - *closo*-deltaedarski klaster je izvorni deltaedar dobiven u koraku 4.); ima  $n$  vrhova i  $n+1$  parova skeletnih elektrona smještenih u  $n+1$  molekulskih orbitala
  - iz izvornog se *closo*-deltaedra može doći do skupa kaveznih struktura tipa *nido*-, *arachno*- ili *hypho*- (svaki od navedenih tipova posjeduje  $n+1$  parova skeletnih elektrona, kao i izvorni deltaedar):
    - uklanjanjem jedne BH jedinice nastaje *nido*- kavez s  $n-1$  vrhova
    - uklanjanjem dviju BH jedinica nastaje *arachno*- kavez s  $n-2$  vrhova
    - uklanjanjem triju BH jedinica nastaje *hypho*- kavez s  $n-3$  vrhova



Slika 9. Strukturna povezanost između *closo*-, *nido*- i *arachno*- borana.<sup>12</sup> (Slika preuzeta iz reference 12.)

Strukturna povezanost između *closo*-, *nido*- i *arachno*- borana prikazana je na slici 9. Dijagonalne linije spajaju vrste s istim brojem skeletnih elektrona. Crveno zaokruženi su oni atomi bora čijim uklanjanjem nastaje novi tip kavezaste strukture, prikazan gore desno u odnosu na početnu strukturu.

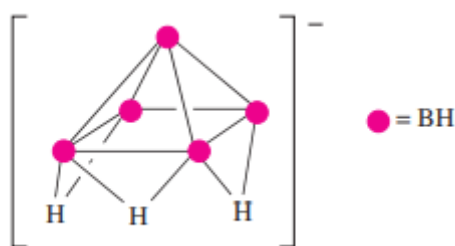
Navedena Wadeova pravila omogućuju jednostavno određivanje kaveznog tipa borana na temelju njegove molekulske formule, što je ilustrirano na sljedećim dvama primjerima:

Racionalizacija strukture  $[B_6H_6]^{2-}$ :

U ovom je boranu prisutno šest BH jedinica ( $6 \times 2 = 12$  elektrona) bez dodatnih vodikovih atoma, te dva elektrona iz ukupnog naboja. Prema tome, ukupan broj skeletnih elektrona iznosi  $12 + 2 = 14$ , odnosno 7 elektronskih parova. Prema formuli  $n+1 = 7$ , broj vrhova  $n$  u izvornom deltaedru iznosi 6, što odgovara broju BH jedinica u ispitivanom boranu. Dakle, struktura  $[B_6H_6]^{2-}$  odgovara *closo*-tipu.

Racionalizacija strukture  $[B_5H_8]^-$ :

Navedeni boran ima pet BH jedinica ( $5 \times 2 = 10$  elektrona), tri dodatna vodikova atoma ( $3 \times 1 = 3$  elektrona) i jedan elektron iz ukupnog naboja, pa je broj skeletnih elektrona jednak  $10 + 3 + 1 = 14$ , odnosno 7 elektronskih parova. Prema formuli  $n+1 = 7$ , broj vrhova  $n$  u izvornom deltaedru iznosi 6. Na slici 9. može se vidjeti da uklanjanjem jednog borova atoma u izvornoj *closo*-strukтури sa šest borovih atoma nastaje *nido*-struktura s pet borovih atoma, što je ujedno i struktura ispitivanog borana. Potpunija struktura navedenog borana s trima premošćujućim vodikovim atomima prikazana je na slici 10.



Slika 10. *nido*-struktura borana  $[B_5H_8]^-$ .<sup>13</sup>

### 3.1.2. Zintl-ioni

Wade-Mingosova pravila pokazala su se veoma korisnima u predviđanju strukture borana. Daljnjim razvojem teorijskih računa ova su pravila postala primjenjiva na ostale klusterske sustave, kao što su karborani, karbonili metala glavnih skupina i metala d-bloka, te Zintl-ioni. Teorijska osnova predviđanja struktura takvih vrsta na temelju njihove elektronske strukture relativno je složena, stoga će u nastavku biti predstavljen osnovni pregled teorije na temelju koje se mogu povezati kavezni tip Zintl-iona i broj elektrona u tim vrstama.

Prvi provedeni izračuni imali su za cilj primijeniti pravila primijenjena za borane, na jednostavnim monoatomskim klasterima elemenata 14. i 15. skupine. Kod borana je rečeno da svaka BH jedinica doprinosi po dva elektrona pri računanju broja skeletnih elektrona dostupnih za spajanje klastera. Slično, svaki atom elementa 14. skupine također doprinosi po dva elektrona (jedan par) za spajanje monoatomskih klastera sačinjenih od atoma tog elementa, ako je usamljeni par elektrona lokaliziran izvan kaveza. Stoga se, u smislu vezivanja, može reći da je atom Si, Ge, Sn ili Pb *izolobalan* s BH jedinicom. *Izolobalno načelo* ima jasnu definiciju koja će biti dana kod razmatranja brojanja elektrona kod organometalnih fragmenata vezanih na Zintl-ione. Imajući na umu opisanu sličnost između BH jedinice u boranima i atoma elementa 14. skupine u Zintl-ionima, navedena pravila brojanja elektrona lako su primjenjiva u predviđanju strukturnog tipa klastera elemenata 14. skupine, što je prikazano na sljedećim dvama primjerima:

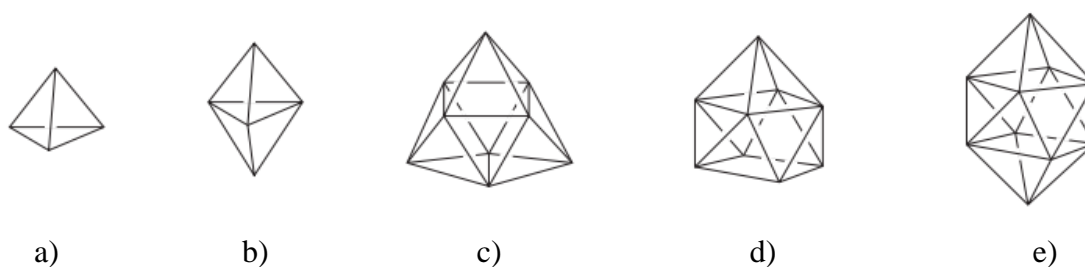
#### Racionalizacija strukture $[Pb_5]^{2-}$ :

Ion se sastoji od pet atoma olova od kojih svaki doprinosi po dva valentna elektrona u obliku nepodijeljenog elektronskog para ( $5 \times 2 = 10$ ). Još su prisutna dva elektrona iz ukupnog naboja. Prema tome, ukupni broj skeletnih elektrona iznosi 12, odnosno 6 parova elektrona. Prema formuli  $n+1 = 6$ , broj vrhova  $n$  u izvornom deltaedru iznosi 5, što odgovara broju atoma olova u danom ionu. Drugim riječima, struktura  $[Pb_5]^{2-}$  iona odgovara *closo*-tipu.

#### Racionalizacija strukture $[Sn_9]^{4-}$ :

Navedeni ion ima 9 atoma kositra ( $9 \times 2 = 18$ ) i 4 elektrona iz ukupnog naboja, pa je broj skeletnih elektrona jednak  $18 + 4 = 22$ , što je 11 elektronskih parova. Broj vrhova  $n$  u izvornom deltaedru prema jednadžbi  $n+1 = 11$  iznosi  $n = 10$ . Uklanjanjem jednog Sn atoma nastaje *nido*-kavez s  $n-1$  vrhova.





Slika 11. Prikaz geometrija Zintlovih iona elemenata 14. skupine: a) tetraedar, b) trigonska bipiramida, c) trostrana prizma s trima dodatnim vrhovima, d) kvadratna antiprizma s jednim dodatnim vrhom, e) kvadratna antiprizma s dvama dodatnim vrhovima. <sup>13</sup>

Na slici 11. prikazane su moguće geometrije klastera elemenata 14. skupine. Geometrija iona  $[\text{Pb}_5]^{2-}$  odgovara trigonskoj bipiramidi (b), dok  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  ima strukturu kvadratne antiprizme s jednim dodatnim vrhom (d). Ovdje se može uočiti da su Wadeova pravila korisna za određivanje tipa kaveza: *closo*-, *nido*-, *arachno*- ili *hypho*- tip, dok se geometrije Zintlova iona i borana istog strukturnog tipa te s istim brojem vrhova, u pravilu razlikuju. To se može vidjeti usporedivši geometriju opisanog  $[\text{Pb}_5]^{2-}$  iona (trigonska bipiramida) i  $\text{B}_5$  *closo*- tipa kaveza na slici 9., koji očito imaju različitu geometriju.

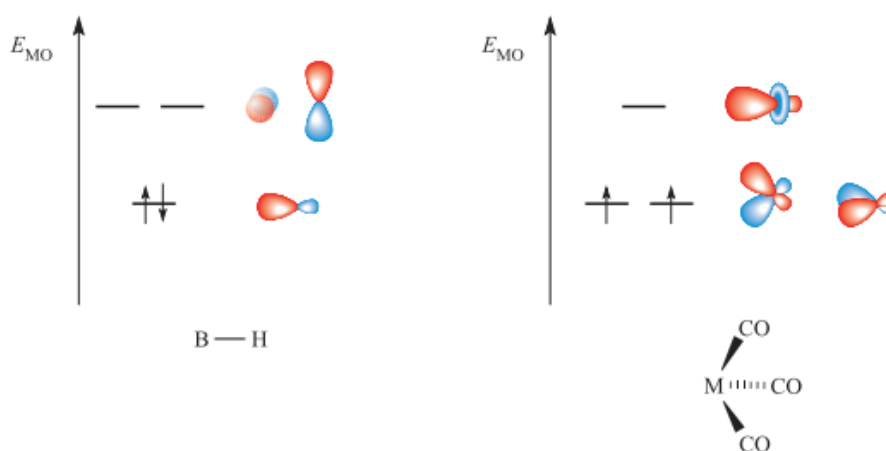
Izolobalno je načelo primjenjivo i na monoatomske klasterne elemente 15. skupine, uz razliku što je pniktogeni atom (element 15. skupine) izolobalan s CH skupinom jer sadrži jedan valentni elektron više od atoma elementa 14. skupine, odnosno BH jedinice. Slijedi primjer na kojem će biti objašnjena primjena Wade-Mingosovih pravila na *intermetalnim klasterima* – klasterima sastavljenim od najmanje dvaju različitih metala:

#### Racionalizacija strukture $[\text{In}_4\text{Bi}_5]^{3-}$ :

Indij daje jedan valentni elektron (13. skupina), a bizmut tri (15. skupina). Tri dodatna elektrona dolaze od negativnog naboja iona, tako da je ukupni broj skeletnih elektrona jednak  $4 \times 1 + 5 \times 3 + 3 = 22$ , odnosno 11 parova. Prema jednadžbi  $n+1 = 11$ , broj vrhova  $n$  u izvornom deltaedarskom klasteru iznosi 10. Uklanjanjem jednog vrha nastaje *nido*- kavez s devet vrhova, čija geometrija odgovara kvadratnoj antiprizmi s dodatnim vrhom (slika 11. d).

Navedeni primjeri predviđanja strukturnog tipa kaveza odnosili su se na *gole* klasterne koje nisu vezani različiti organometalni fragmenti. Brojanje skeletnih elektrona jednostavno je kod malih fragmenata poput BH i CH skupina, pri čemu te skupine po izolobalnom principu

odgovaraju atomima elemenata 14. i 15. skupine. Međutim, ovo nije potpuni opis izolobalnog odnosa među klusterskim fragmentima. Prema strogoj definiciji, dva su klusterska fragmenta u izolobalnome odnosu ako njihove HOMO (elektronima popunjena orbitala najviše energije) i LUMO (elektronima nepopunjena orbitala najniže energije) molekulske orbitale imaju istu simetriju, isti broj elektrona dostupan za spajanje klastera, i približno istu energiju. HOMO i LUMO orbitale zajednički se zovu *graničnim orbitalama*. Sljedeći primjer objašnjava izolobalni odnos između BH jedinice i  $M(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) fragmenta.



Slika 12. Granične orbitale BH jedinice i  $M(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) fragmenta.<sup>13</sup>

Na slici 12. može se vidjeti da BH jedinica i  $M(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) fragment imaju tri granične molekulske orbitale s odgovarajućim simetrijama i sadrže isti broj elektrona, pri čemu poredak molekulskih orbitala nije važan. Drugim riječima, kaže se da su ova dva fragmenta u *izolobalnome odnosu*. Još preostaje objasniti kako se određuje broj elektrona koje svaki organometalni fragment donira za spajanje klastera. Objašnjenje se nalazi u *teoriji poliedarskih skeletnih elektronskih parova*, prema kojoj se taj broj određuje sljedećom formulom:

$$x = v + n - 12;$$

$v$  = broj valentnih elektrona metalnog atoma (u pravilu prijelazni metal)  
 $n$  = broj valentnih elektrona koje donira ligand  
 $x$  = broj elektrona koje donira organometalni fragment za spajanje klastera

Tablica 1. Prikaz uobičajenih organometalnih fragmenata vezanih na klaster elementa 14. i 15. skupine uz odgovarajući broj doniranih skeletnih elektrona.

Klusterski fragment	Broj valentnih elektrona
$M(\eta^6-C_6H_6)$ (M = Cr, Mo, W)	$6 + 1 \times 6 - 12 = 0$
$M(CO)$ (M = Ni)	$10 + 2 \times 2 - 12 = 0$
$M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W)	$6 + 3 \times 2 - 12 = 0$
$M(CO)_3$ (M = Fe, Ru, Os)	$8 + 3 \times 2 - 12 = 2$
$M(CO)_3$ (M = Co, Rh, Ir)	$9 + 3 \times 2 - 12 = 3$
$CuPR_3^+$ (R = <i>i</i> Pr, Cy)	$11 + 1 \times 2 + (-1) - 12 = 0$
$M'R^+$ (M' = Zn, Cd; R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , <i>i</i> Pr, Mes, Sn(alkil) <sub>3</sub> )	$12 + 1 \times 1 + (-1) - 12 = 0$
ZnPh	$12 + 1 \times 1 - 12 = 1$
$Ir(cod)^+$	$9 + 1 \times 4 + (-1) - 12 = 0$

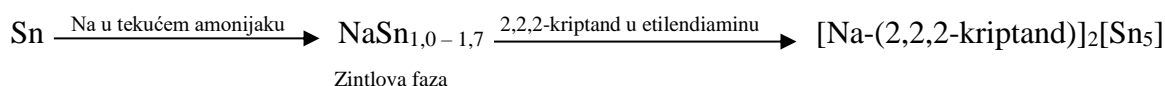
U tablici 1. prikazan je izračun broja valentnih elektrona koje doniraju odabrani klusterski fragmenti prema formuli  $x = v + n - 12$ . Broj valentnih elektrona  $v$  metalnog središta odgovara broju skupine u kojoj se metal nalazi. Određivanje broja  $n$  za ligande vezane na metalni centar zahtijeva složenija objašnjenja pomoću teorije molekularskih orbitala, stoga je naveden samo broj elektrona bez daljnjeg ulaska u teoriju. Ova će tablica biti korisna kod razmatranja promjene kaveznog tipa klastera nakon vezanja organometalnog fragmenta (4.3.1.).

Teorijska osnova kemije Zintl-ovih iona razvijala se dugi niz godina. Opisana Wade-Mingosova pravila brojanja skeletnih elektrona pokazala su se praktičnima zbog svoje jednostavnosti i pružanja uvida u vezu između elektronske strukture i kaveznog tipa klastera elementa 14. i 15. skupine. Uz ta su pravila razvijene i eksperimentalne tehnike praćenja ponašanja Zintl-ovih iona u otopini, među kojima se ističe NMR spektroskopija. Navedena je tehnika osobito korisna za praćenje promjene geometrije klusterskih vrsta u otopini uslijed interakcija s molekulama otapala i promjenom temperature, te karakterizacije klastera funkcionaliziranih organometalnim fragmentima.

## § 4. ZINTLOVE VRSTE – 14. SKUPINA

### 4.1. Priprava

U prethodnim je poglavljima često isticana razlika između Zintlovih iona i Zintlovih faza, koji se prije svega razlikuju u agregacijskom stanju; ioni su prisutni u otopini dok su faze čvrste tvari nalik na soli. Kada su se početkom 20. stoljeća počele razvijati prve sintetske metode dobivanja Zintlovih vrsta, među znanstvenicima je prevladavalo mišljenje da su postupci sinteze Zintlovih iona i faza međusobno vrlo različiti upravo zbog navedene razlike u agregacijskom stanju. Kasnije se pokazalo da je ta pretpostavka bila pogrešna, te iako se razlikuju u mnogim svojstvima, sintetski putovi njihova dobivanja međusobno su povezani. Prvi sintetski postupci dobivanja Zintlovih iona elemenata 14. skupine uključivali su redukciju Ge, Sn i Pb otopinom natrija u tekućem amonijaku. Pri tome nastaju intermetalne faze natrija i odgovarajućeg elementa 14. skupine u različitim stehiometrijskim omjerima. U idućem je koraku moguće izolirati soli koje sadrže Zintlov anion, a kao protuion u soli prisutan je  $\text{Na}^+$  enkapsuliran makrocikličkim ligandom 2,2,2-kriptandom.



Gore prikazana reakcija sinteze  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  iona predstavlja uobičajen način pripreme Zintlovih iona uporabom enkapsulirajućeg liganda za izdvajanje alkalijskog protuiona, odnosno potvrđuje mogućnost sinteze iona iz odgovarajuće Zintlove faze.

Klasteri elemenata 14. skupine razlikuju se u broju atoma koji ih sačinjavaju, geometriji, broju skeletnih elektrona te mnogim drugim fizikalno-kemijskim svojstvima. Stoga u nastavku slijede neke od metoda pripreme homoatomskih klastera  $[\text{E}_4]^{4-}$ ,  $[\text{E}_5]^{2-}$ ,  $[\text{E}_9]^{n-}$  i  $[\text{E}_{10}]^{2-}$ , čija je struktura prikazana na slici 11.

#### 4.1.1. $[\text{E}_4]^{4-}$ klasteri

Tetraedarski  $[\text{E}_4]^{4-}$  ioni predstavljaju najmanje poliedarske klastere 14. grupe elemenata. Uvriježeni postupak dobivanja ovih klastera uključuje reakciju alkalijskog metala (Na, K, Rb, Cs) sa stehiometrijskom količinom elementa 14. skupine pri povišenoj temperaturi. Otapanjem

faze RbPb u tekućem amonijaku mogu se izolirati vrste zvane *amonijati*, u ovom slučaju  $\text{Rb}_4\text{Pb}_4(\text{NH}_3)_2$ . Analogni spoj kositra izoliran je u reakciji cezija ili rubidija i  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  u tekućem amonijaku. Ove su vrste zanimljive zbog svoje strukture koja pokazuje velike sličnosti sa strukturom alkalijskih silicida opće formule  $\text{A}_4\text{Si}_4$ , koja će biti prikazana kod opisa strukture Zintlovih iona 14. skupine. Pronađeni su primjeri faza opće formule  $\text{A}_{12}\text{E}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) koje sadrže  $[\text{E}_4]^{4-}$  i  $[\text{E}_9]^{4-}$  polianione u množinskom omjeru 2 : 1. Među ovim se fazama ističe  $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ , za koji je ustanovljeno da djeluje kao prekursor u sintezi *intermetalnih supertetraedarskih klastera*  $[\text{Zn}_6\text{Ge}_{16}]^{4-}$  i  $[\text{Cd}_6\text{Ge}_{16}]^{4-}$ . Navedeni anioni nastaju reakcijom  $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$  prekursora i  $\text{ZnMes}_2$  ili  $\text{CdMes}_2$  ( $\text{Mes} = 2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) u etilendiaminu. Otkriće ovih dvaju anionskih klastera značajno je zbog inače nedovoljno poznate kemije  $[\text{E}_4]^{4-}$  klastera, što će biti povezano s odnosom njihova naboja i veličine.

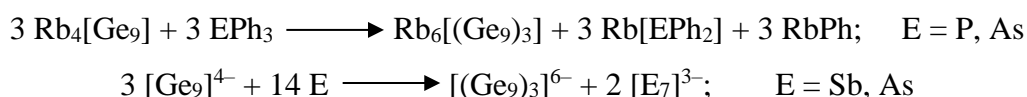
#### 4.1.2. $[\text{E}_5]^{2-}$ klasteri

Za razliku od  $[\text{E}_4]^{4-}$  iona,  $[\text{E}_5]^{2-}$  klasteri ne mogu se pripremiti reakcijama u čvrstom stanju. Ipak, do danas je takvim postupkom priređena samo jedna faza koja sadrži  $[\text{E}_5]^{2-}$  ion: binarna faza  $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ , čija se formula može točnije zapisati kao  $(\text{K}^+)_{70}([\text{Sn}_4]^{4-})_{11}([\text{Sn}_5]^{2-})_6([\text{Sn}_9]^{4-})_6$ . Silicijev klaster  $[\text{Si}_5]^{2-}$  dobiven je ekstrakcijom binarne faze  $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$  tekućim amonijakom u prisutnosti 2,2,2-kriptanda i naknadnim dodatkom trifenilfosfina. Faze koje sadrže  $[\text{Ge}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  ili  $[\text{Pb}_5]^{2-}$  mogu se dobiti uobičajenim otapanjem alkalijskih legura A-E ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) različitog omjera A : E u etilendiaminu, i vezanjem alkalijskog iona enkapsulirajućim ligandom radi izolacije soli koja sadrži  $[\text{E}_5]^{2-}$ .

#### 4.1.3. $[\text{E}_9]^{n-}$ klasteri

$[\text{E}_9]^{n-}$  klasteri ( $n = 2, 3, 4$ ) najzastupljeniji su tip klastera elemenata 14. skupine. Intenzivno obojene i koncentrirane otopine ovih klastera mogu se dobiti otapanjem binarnih faza  $\text{A}_4\text{E}_9$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) ili  $\text{A}_{12}\text{E}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) u tekućem amonijaku, etilendiaminu ili dimetilformamidu. Ako se otopina dovoljno razrijedi dodatkom otapala mogu nastati različiti solvati. Za ovaj je tip klastera karakteristično da ovisno o reakcijskim uvjetima tijekom sinteze mogu nastati klasteri s nabojem -3 ili -4. Primjer takvog selektivnog formiranja klastera naboja -3 ili -4 je reakcija legure  $\text{KSn}_2$  i 2,2,2-kriptanda u 1,2-diaminoetanu, pri čemu nastaje sol  $[\text{K}-(2,2,2\text{-kriptand})]_3[\text{Sn}_9]$  u kojoj je prisutan  $[\text{Sn}_9]^{3-}$  ion.

Ako je vrijeme reakcije dulje od dva dana, sol koja nastaje je  $[\text{K}-(2,2,2\text{-kriptand})]_4[\text{Sn}_9]$ . Deveteroatomski klasteri s nabojem  $-3$  podliježu reakciji *oksidativnog spajanja*; kad se  $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Ge}_9]$  doda smjesi etilendiamina i 2,2,2-kriptanda dolazi do spajanja  $[\text{Ge}_9]^{3-}$  klastera uz nastajanje soli  $\text{Cs}_4[\text{K}-(2,2,2\text{-kriptand})]_2[(\text{Ge}_9)_2]$ . Ovom tipu reakcije podliježu i mnogi  $[\text{E}_9]^{4-}$  ioni, kao što je  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ . Korištenjem  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{As}$  ili  $\text{Sb}$  kao oksidacijskih sredstava nastaje  $[(\text{Ge}_9)_3]^{6-}$  anion prema sljedećim jednadžbama reakcije:

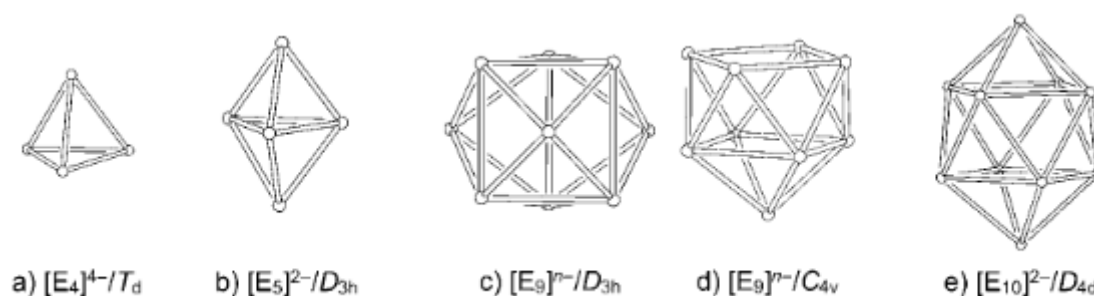


Kod germanijevih klastera je uočena oligomerizacija i polimerizacija ovisno o jakosti primijenjenog oksidacijskog sredstva. Primjer toga je reakcija  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  i  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  u etilendiaminu, pri čemu dolazi do nastanka oligomerne vrste  $[\text{Au}_3\text{Ge}_{45}]^{9-}$  (slika 16.). Reakcije oksidativnog spajanja pružile su mogućnost dobivanja širokog spektra klusterskih dimera, oligomera i polimera, ali i predstavile izazov u racionalizaciji načina vezanja atoma u takvim vrstama. Zbog toga su se usporedno s razvojem novih sintetskih postupaka razvijali novi teorijski modeli za objašnjenje načina vezanja u Zintlovim vrstama uz postojeća Wade-Mingosova pravila.

#### 4.1.4. Ostali tipovi

Homoatomski klasteri 14. skupine sa šest, sedam, osam ili više od deset vrhova nisu poznati u otopini. Neki od njih karakterizirani su u plinskoj fazi, no njihova su svojstva slabo poznata i ne predstavljaju značajne vrste u kemiji Zintlovih vrsta. Klasteri opće formule  $[\text{E}_{10}]^{2-}$  su rijetki, a među njima se ističe  $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$  ion dobiven u obliku soli  $[\text{K}-(2,2,2\text{-kriptand})]_2[\text{Pb}_{10}]$  iz etilendiaminske otopine  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  u prisutnosti  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  i 2,2,2-kriptanda. To je ujedno i najveći monoatomski klaster 14. skupine izoliran u čvrstom stanju. Do danas su sintetizirane i neke *ternarne faze* – faze u kojima su prisutna tri različita elementa. Takve su faze  $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{Sn}_8$  i  $\text{CaNa}_{10}\text{Sn}_{12}$ , a mogu se dobiti izravnom reakcijom elemenata u stehiometrijskom omjeru u čvrstom stanju.

## 4.2. Struktura i svojstva

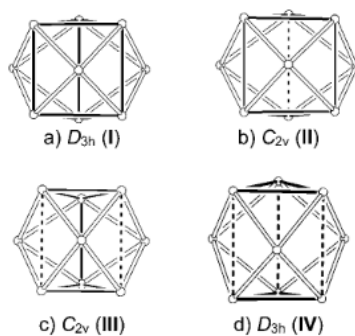


Slika 13. Strukture poznatih homoatomskih klastera elemenata 14. skupine i pripadna točkina grupa.<sup>14</sup>

Na slici 13. prikazane su moguće geometrije klastera elemenata 14. skupine na temelju čije se opće formule može predvidjeti njihov kavezni tip pomoću Wade-Mingosovih pravila:

- $[E_4]^{4-}$  - tetraedar; *nido*-kavez
- $[E_5]^{2-}$  - trigonska bipiramida; *closo*-kavez
- $[E_9]^{2-}$  - trostrana prizma s trima dodatnim vrhovima; *closo*-kavez
- $[E_9]^{4-}$  - kvadratna antiprizma s jednim dodatnim vrhom; *nido*-kavez
- $[E_{10}]^{2-}$  - kvadratna antiprizma s dvama dodatnim vrhovima; *closo*-kavez

Nadalje, slika 13. pokazuje idealne geometrije navedenih klusterskih tipova, ali su moguća i odstupanja od navedenih geometrija. U otopini i u čvrstim fazama postoji značajno odstupanje od idealne geometrije za neke tipove klastera. Tako je NMR spektroskopijom potvrđena distorzija savršene geometrije  $[E_9]^{2-}$  iona (slika 14.), što pokazuje strukturnu fleksibilnost  $E_9$  kaveza.

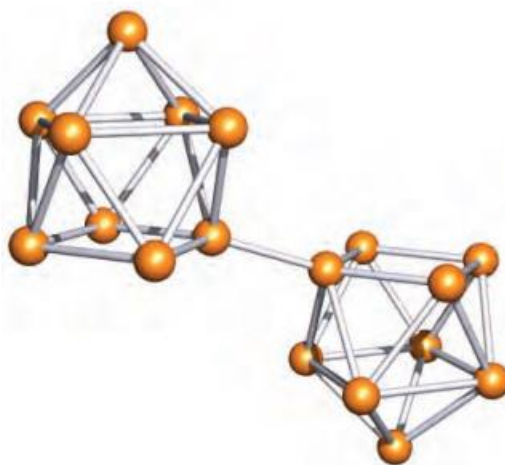


Slika 14. Idealna geometrija  $[E_9]^{2-}$  iona (a) te iskrivljene geometrije s jednim (b), dvama (c) i trima (d) produljenim visinama trigonske prizme s trima dodatnim vrhovima.<sup>14</sup>

Svi klusterski tipovi elemenata 14. skupine imaju paran broj  $n$  skeletnih elektrona smještenih u  $\frac{n}{2}$  molekulskih orbitala:

- $[E_4]^{4-} - 4 \times 2 + 4 = 12 e^-$  smještenih u 6 molekulskih orbitala
- $[E_5]^{2-} - 5 \times 2 + 2 = 12 e^-$  smještenih u 6 molekulskih orbitala
- $[E_9]^{2-} - 9 \times 2 + 2 = 20 e^-$  smještenih u 10 molekulskih orbitala
- $[E_9]^{4-} - 9 \times 2 + 4 = 22 e^-$  smještena u 11 molekulskih orbitala
- $[E_{10}]^{2-} - 10 \times 2 + 2 = 22 e^-$  smještena u 11 molekulskih orbitala

Zbog toga što nemaju nesparenih elektrona u molekulskim orbitalama, soli koje sadrže ove ione su dijamagnetične te su slabi vodiči elektriciteta. Iznimku predstavljaju soli  $[E_9]^{3-}$  klastera koji imaju neparan broj skeletnih elektrona ( $21 e^-$ ) i posljedično jedan nesporeni elektron u molekulskoj orbitali. Zbog postojanja jednog nesporenog elektrona,  $[E_9]^{3-}$ , radi se o radikalima koji su vrlo reaktivni i stoga podliježu oksidativnom spajanju. Primjer takve reakcije je ranije spomenuta dimerizacija  $[Ge_9]^{3-}$  kaveza u  $[(Ge_9)_2]^{6-}$ . U ovome dimeru geometrija  $Ge_9$  kaveza malo odstupa od idealne geometrije kvadratne antiprizme s jednim dodatnim vrhom (slika 14.).

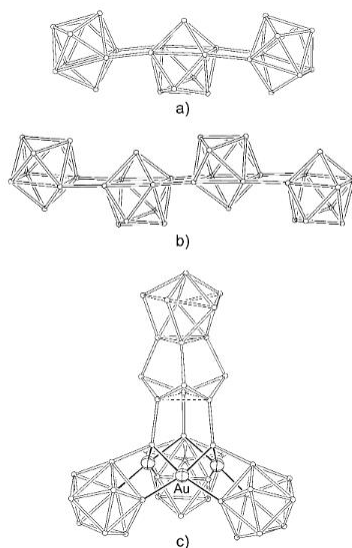


Slika 15. Struktura  $[(Ge_9)_2]^{6-}$  iona.<sup>13</sup>

Na primjeru ovog dimera može se pokazati primjena Wade-Mingosovih pravila za racionalizaciju strukture pojedinog kaveza u dimeru: svaki od osam atoma Ge u jednom kavezu doprinosi s po dva skeletna elektrona, dok atom koji ostvaruje vezu s atomom u drugom kavezu doprinosi s po tri elektrona. Na svaki kavez otpadaju po tri elektrona iz ukupnog naboja. Stoga je broj skeletnih elektrona po kavezu jednak  $8 \times 2 + 3 + 3 = 22$ ;  $n+1 = 11$ ; broj vrhova u izvornom klasteru iznosi  $n = 10$ , odnosno radi se o *nido*-tipu kaveza ( $n-1 = 9$ ). Za  $[E_9]^{4-}$  klaster

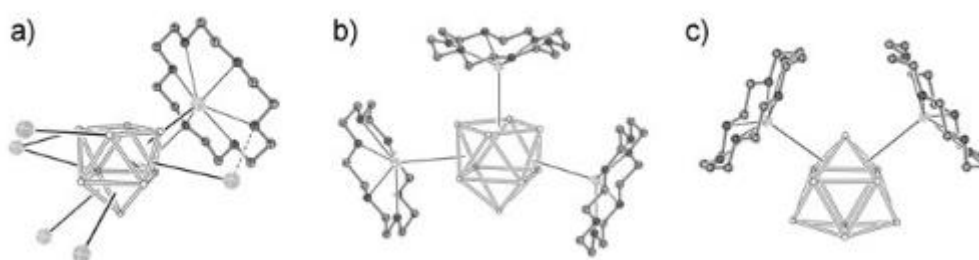


karakteristično je da oksidacijom prelaze u oligomerne vrste, a ovisno o primijenjenom oksidacijskom sredstvu mogu nastati i složenije strukture (slika 16. c)):



Slika 16. Trimerni  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$  anion (a), tetramerni  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$  anion (b) i pentamerni  $[\text{Ge}_{45}]^{12-}$  anion povezan s trima  $\text{Au}^+$  ionima (c).<sup>14</sup>

Spomenuta strukturna fleksibilnost E<sub>9</sub> kaveza najbolje je opisana određivanjem strukture [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> klastera u solima izdvojenima iz etilendiaminske otopine A<sub>4</sub>E<sub>9</sub> (E = Ge, Sn, Pb) dodatkom 2,2,2-kriptanda i [18]-kruna-6-etera. U ovim solima [E<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> ioni u pravilu ostvaruju kontakte s izoliranim alkalijskim kationima ili kationima okruženim makrocikličkim ligandom. Kontakti se mogu ostvariti preko vrhova, bridova, trokutaste ili kvadratne plohe klastera.

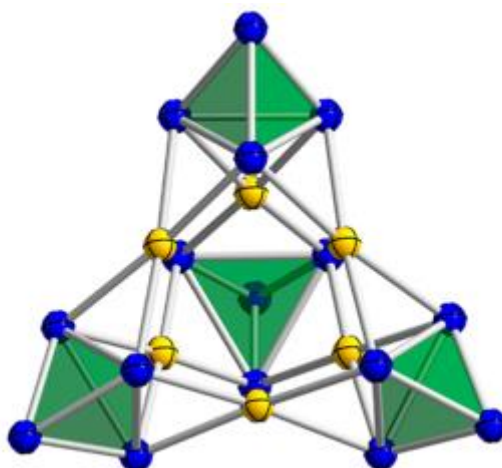


Slika 17. Varijacije u broju A-E<sub>9</sub> kontakata u solima: a)  $[\text{Rb}([18]\text{-kruna-6})]\text{Rb}_3[\text{Si}_9](\text{NH}_3)_4 - 7$  kontakata, b)  $[\text{K}([18]\text{-kruna-6})]_4[\text{Pb}_9] - 3$  kontakta, c)  $[\text{K}([18]\text{-kruna-6})]_3\text{K}[\text{Sn}_9] - 2$  kontakta.<sup>14</sup>

Na slici 17. može se vidjeti da u a) i b) primjeru geometrija [Si<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> i [Pb<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> klastera odgovara kvadratnoj antiprizmi s dodatnim vrhom ( $C_{4v}$  točkina grupa), dok [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> ion ima geometriju

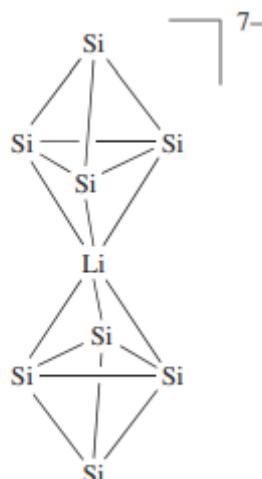
trostrane prizme s trima dodatnim vrhovima ( $D_{3h}$ ), što upućuje na strukturnu fleksibilnost  $E_9$  kaveza.

Razvojem tehnika za praćenje ponašanja Zintlovih iona u otopini došlo se do podataka o najznačajnijim čimbenicima koji utječu na njihovu stabilnost. Utvrđeno je da na stabilnost klastera u otopini najviše utječu veličina klastera i naboj, i to tako da se stabilnost povećava smanjenjem omjera naboja i veličine klusterske vrste. Ova dva čimbenika najviše dolaze do izražaja kod  $[E_4]^{4-}$  tetraedarskih Zintlovih iona. Zbog visoke vrijednosti omjera naboja i veličine, ovi su ioni slabo topljivi u otapalima kao što su tetrahidrofur, *N,N*-dimetilformamid, acetonitril, piridin i etilendiamin. Stabilnost ovih iona može se povećati nastajanjem tzv. *supertetraedarskih klastera*, u kojima četiri tetraedra  $E_4$  ostvaruju veze s ionima elementa d-bloka.  $E_4$  tetraedri zauzimaju vrhove supertetraedra čijih je šest vrhova premošteno ionima elementa d-bloka ( $Zn^{2+} / Cd^{2+}$ ).



Slika 18. Struktura supertetraedarskog klastera,  $[M_6Ge_{16}]^{4-}$  ( $M = Zn, Cd$ ).<sup>15</sup>

Ovaj primjer još jednom pokazuje kako je kondenzacija čest način kojim se nestabilni klasteri mogu stabilizirati. Do kondenzacije klastera osim u otopini može doći i u čvrstom stanju. Tako je uočeno da je ponavljajući motiv u kristalnoj strukturi alkalijskih silicida, dimer  $E_4$  klastera povezan alkalijskim kationom. Taj se motiv ponavlja pri čemu nastaju beskonačni lanci  $[E_4-M-E_4]_n$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ).

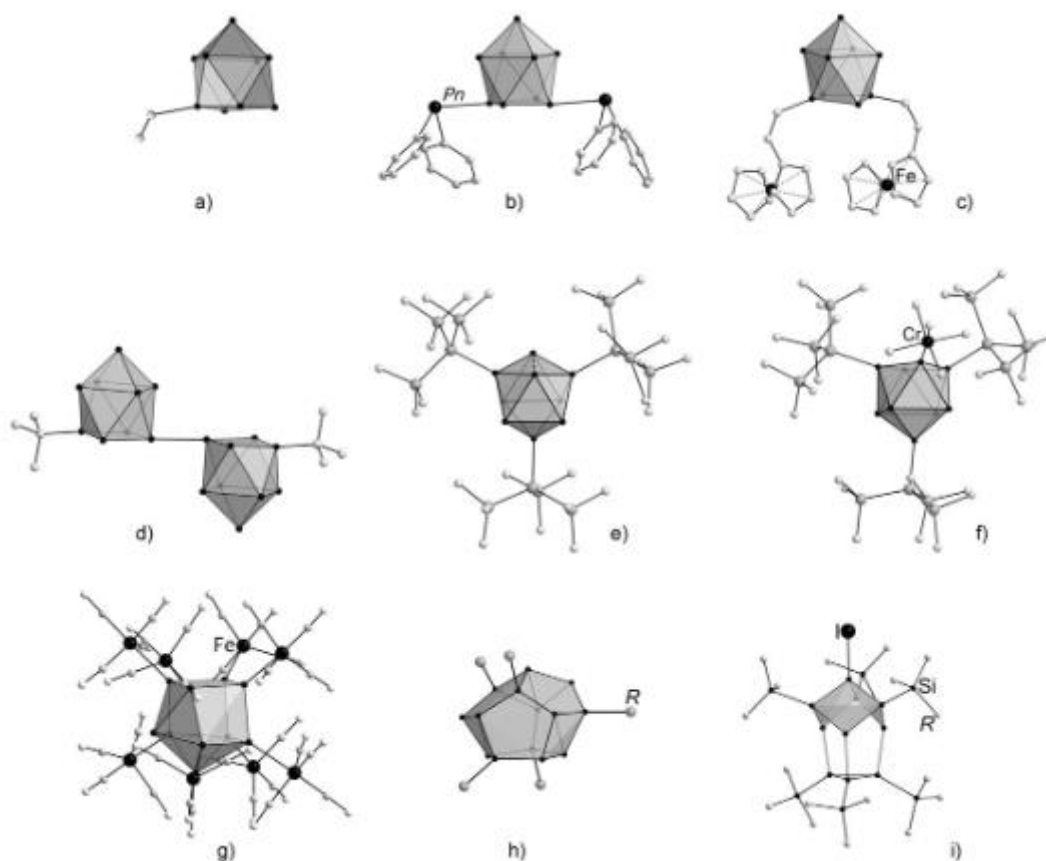


Slika 19. Motiv  $[\text{Si}_4\text{-Li-Si}_4]^{7-}$  prisutan u kristalnoj strukturi  $\text{K}_7\text{LiSi}_8$ .<sup>13</sup>

U ternarnim je fazama poput  $\text{CaNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  uočen još jedan način stabilizacije klastera.  $[\text{Sn}_{12}]^{12-}$  ion prisutan u navedenoj fazi visoko je nabijen te ima veliku vrijednost omjera naboja i veličine. Taj je omjer smanjen smještanjem kalcijeva iona u šupljinu klastera, stoga se kaže da kalcijev ion efektivno stabilizira visokonabijenu vrstu.

### 4.3. Funkcionalizacija

Stabilizacija  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  klastera formiranjem oligomernih vrsta opisanih u prethodnom poglavlju dala je naslutiti da bi se Zintlovi ioni mogli *funkcionalizirati* stvaranjem veza s različitim organometalnim ligandima. Prvi eksperimentalni pokušaji funkcionalizacije provedeni na  $[\text{E}_9]^{4-}$  klasterima pokazali su da ne postoji univerzalna metoda pripreve funkcionaliziranih klastera, već sintetski postupak ovisi o vrsti liganda i klastera. Razlog tomu je visoki redukcijski potencijal  $[\text{E}_9]^{4-}$  vrsta u otopini zbog čega postoji kompeticija između dviju reakcija: oksidativnog spajanja  $\text{E}_9$  klastera i nastajanja funkcionaliziranih vrsta stvaranjem veza s ligandima.



Slika 20. Primjeri funkcionaliziranih homoatomskih klastera elemenata 14. skupine:  
 a)  $[\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)]^{3-}$ , b)  $[\text{Ge}_9\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]^{2-}$ , c)  $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})_2]^{2-}$  (Fc = feroceni),  
 d)  $[(\text{Ge}_9t\text{Bu})_2]^{4+}$ , e)  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^{3-}$ , f)  $[\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ ,  
 g)  $[\text{Ge}_{10}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_8]^{6-}$ , h)  $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]^{3-}$ , i)  $[\text{Ge}_{10}(\text{Si}-t\text{-Bu})_6]^{1+}$ .<sup>14</sup>

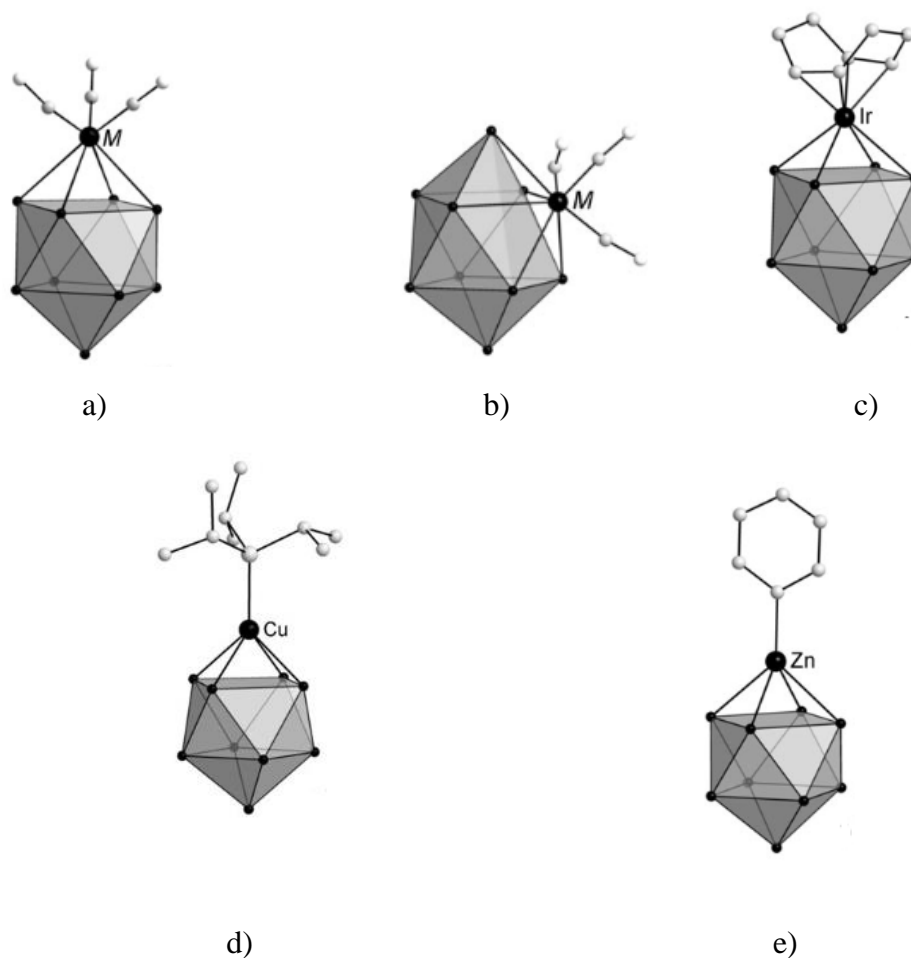
Na temelju funkcionaliziranih Zintlovih iona prikazanih na gornjoj slici mogu se predstaviti tri najčešće metode njihove pripreve:

- Oksidacija  $[\text{E}_9]^{4-}$  iona pogodnim oksidacijskim sredstvima - nedostatak ove metode je izražena mogućnost kompeticije između dviju spomenutih reakcija, a prednost pojedine reakcije ovisi o primijenjenom oksidansu. Tako oksidacija  $[\text{Ge}_9]^{4-}$  klastera pomoću  $\text{SbPh}_3$  vodi do nastanka  $[\text{Ge}_9\{\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]^{2-}$  klastera u primjeru pod b), dok primjena  $\text{PPh}_3$  ili  $\text{AsPh}_3$  kao oksidansa vodi do trimera  $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ . Reakcije u kojima dolazi do istovremene oligomerizacije i funkcionalizacije su rijetke; primjer takvog produkta je funkcionalizirani dimer  $[(\text{Ge}_9t\text{-Bu})_2]^{4+}$ .

- Vinilacija  $\text{Ge}_9$  i  $\text{Sn}_9$  jedinica – najbolje proučena metoda sinteze derivata Zintlovih iona. Ovisno o otapalu i stabilnosti reaktivnih vrsta koje sudjeluju u reakciji (anioni ili radikali) uključeni su različiti reakcijski mehanizmi. Kao prekursor služi alkin opće formule  $\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C}\text{-R}''$ , pri čemu dolazi do gubitka jedne R skupine i redukcije trostruke veze ugljik-ugljik do dvostruke veze. Vrste dobivene ovom metodom su  $[\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)]^{3-}$  (a) i  $[\text{Ge}_9(\text{CH}=\text{CH-Fc})_2]^{2-}$  (c).
- Redukcija niskovalentnih molekula  $\text{E}^{\text{II}}\text{R}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{amil}, \text{halid}$ ) – ovaj postupak služi za dobivanje derivata klastera  $[\text{E}_9]^{4-}$  funkcionaliziranih s više od dvama ligandima.  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$  (e) i  $[\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$  (f) primjeri su vrsta dobivenih redukcijom Ge(II) spojeva. Kod ovih je dviju vrsta ponovno vidljiva strukturna fleksibilnost  $\text{E}_9$  kaveznih struktura. Vezanjem triju  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  liganada na  $\text{Ge}_9$  jedinicu nastaje  $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$  ion geometrije trostrane prizme s trima dodatnim vrhovima, dok ako se uz ta tri liganda veže i  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  fragment nastaje  $[\eta^1\text{-Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$  ion, koji ima oblik kvadratne antiprizme s dodatnim vrhom. Kod funkcionaliziranih germanijevih klastera uočeno je da povećanjem broja Ge atoma dolazi do pretvorbe deltaedarskih struktura u kaveze s višečlanim prstenima. Tako se  $[\text{Ge}_{10}(\text{Fe}(\text{CO})_4)_8]^{6-}$  kavez sastoji se od tročlanih (deltaedarskih) i četveročlanih prstenova, dok su u  $[\text{Ge}_{14}\{\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3\}_5]^{3-}$  ionu četveročlani i peteročlani prstenovi glavno strukturno obilježje.

#### 4.3.1. Promjena kaveznog tipa klastera uslijed funkcionalizacije

Sukladno opisanim Wade-Mingosovim pravilima, racionalizacija kaveznog tipa temelji se na određivanju broja vrhova uklonjenih iz izvornog deltaedra. Do promjene kaveznog tipa klastera može doći i funkcionalizacijom ako je atom liganda vezan tako da ne ostvaruje vezu s atomom u vrhu, već je koordiniran na jednu stranu klastera. Koordinirani atom predstavlja novi vrh, zbog čega dolazi do promjene kaveznog tipa u odnosu na izvorni deltaedar.



Slika 21. Primjeri klastera elemenata 14. skupine s koordiniranim ligandima: a)  $[M(\eta^4-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $E = Sn, Pb$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ), b)  $[M(\eta^5-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $M = W$ :  $E = Sn$ ;  $M = Mo$ ;  $E = Pb$ ), c)  $[Ir(\eta^4-Sn_9)(cod)]^{3-}$ , d)  $[Cu(\eta^4-Ge_9)(PiPr_3)]^{3-}$ , e)  $[Zn(\eta^4-Ge_9)(C_6H_5)]^{3-}$ .<sup>14</sup>

Racionalizacija strukture  $[M(\eta^4-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $E = Sn, Pb$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ):

Navedeni ion ima 9 atoma elementa 14. skupine ( $9 \times 2 = 18$ ), 4 elektrona iz ukupnog naboja i jedan  $M(CO)_3$  fragment ( $M = Cr, Mo, W$ ), no on nije donor valentnih elektrona (tablica 1.). Ukupni broj skeletnih elektrona iznosi  $18 + 4 = 22$ , odnosno 11 elektronskih parova. Broj vrhova u izvornom deltaedru prema jednadžbi  $n + 1 = 11$  iznosi  $n = 10$ , koliki je broj vrhova u promatranom ionu jer atom  $M$  iz fragmenta  $M(CO)_3$  predstavlja deseti vrh. Prema tome, klaster  $[M(\eta^4-E_9)(CO)_3]^{4-}$  ( $E = Sn, Pb$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ) pripada *closo*- tipu kaveza, dok je početni klaster  $[E_9]^{4-}$  bio *nido*- tipa.

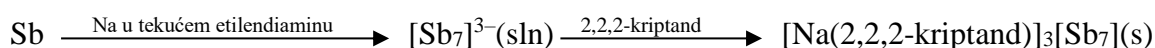
Racionalizacija strukture  $[Zn(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$ :

Navedeni ion ima 9 atoma germanija ( $9 \times 2 = 18$ ), 3 elektrona iz ukupnog naboja i jedan  $Zn(\text{C}_6\text{H}_5)$  fragment, koji donira jedan valentni elektron (tablica 1.). Ukupni broj skeletnih elektrona iznosi  $18 + 3 + 1 = 22$ , odnosno 11 elektronskih parova. Broj vrhova u izvornom deltaedru prema jednadžbi  $n + 1 = 11$  iznosi  $n = 10$ , koliki je broj vrhova u promatranom ionu jer atom Zn iz fragmenta  $Zn(\text{C}_6\text{H}_5)$  predstavlja deseti vrh. Prema tome, klaster  $[Zn(\eta^4\text{-Ge}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)]^{3-}$  pripada *closo*- tipu kaveza, dok je početni klaster  $[\text{E}_9]^{4-}$  bio *nido*- tipa.

## § 5. ZINTLOVE VRSTE – 15. SKUPINA

### 5.1. Priprava

Uz klastere elemenata 14. skupine među istaknute kavezne strukture spadaju i klasteri elemenata 15. skupine. Način pripreme, svojstva i struktura klastera ovih dviju skupina pokazuju određene sličnosti, no ipak su dovoljno različiti da je za proučavanje kemije Zintlovih vrsta 15. skupine bilo potrebno pristupiti drugačijim sintetskim postupcima i metodama karakterizacije. Rani sintetički postupci njihova dobivanja uključivali su redukciju As i Sb otopinom alkalijskog metala u tekućem etilendiaminu. U idućem je koraku moguće izolirati soli koje sadrže Zintlov anion dodatkom enkapsulirajućeg liganda u reakcijsku smjesu.



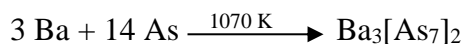
Na sličan je način sintetizirana sol koja sadrži najmanji homoatomske klaster dušikove skupine –  $[\text{Bi}_2]^{2-}$ . Uočeno je da se ovom metodom mogu izolirati i soli u kojima su anionski klasteri građeni od atoma elementa 15. skupine kovalentno vezanih s atomima elemenata borove (13.) ili ugljikove (14.) skupine. Neke od takvih izoliranih soli su  $[\text{K}(2,2,2\text{-kriptand})]_2[\text{Pb}_2\text{Sb}_2]$ ,  $[\text{K}(2,2,2\text{-kriptand})]_2[\text{GaBi}_3]$ ,  $[\text{K}(2,2,2\text{-kriptand})]_2[\text{InBi}_3]$  i  $[\text{Na}(2,2,2\text{-kriptand})]_3[\text{In}_4\text{Bi}_5]$ . Gore prikazan postupak sinteze  $[\text{Sb}_7]^{3-}$  iona predstavlja uobičajen način pripreme Zintlovih iona korištenjem enkapsulirajućeg liganda za izdvajanje alkalijskog protuiona, što je bilo prikazano i kod sinteze  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  iona. Stoga navedena reakcija dobivanja  $[\text{Sb}_7]^{3-}$  iona ukazuje na spomenutu sličnost u dobivanju klastera 14. i 15. skupine.

#### 5.1.1. Izravna reakcija metala i elementa 15. skupine u čvrstom stanju

Fosfidi, arsenidi, antimonidi i bizmutidi metala uobičajeno se sintetiziraju izravnom reakcijom u čvrstom stanju pri povišenoj temperaturi. Strukture pripadnih aniona u čvrstom stanju su raznolike, te nastanak pojedine strukture ovisi o množinskom omjeru reaktanata i primijenjenom metalu. Do danas su najbolje istraženi tipovi fosfida koji će biti opisani kod pregleda strukture klastera. Fosfor je nakon dušika najelektronegativniji element 15. skupine te



pokazuje tendenciju stvaranja fosfida s metalima 1. i 2. skupine, ali i elementima d-bloka (Cu, Ag, Mn, Tc, Fe, Os, Ru, Re). Arsenidi, antimonidi i bizmutidi strukturno su manje raznoliki u odnosu na fosfide zbog niže elektronegativnosti As, Sb i Bi u odnosu na P.



Gornja je reakcija tipičan primjer sinteze metalnih arsenida. Analogno se priprema sol koja sadrži  $[\text{Sb}_7]^{3-}$  klaster.

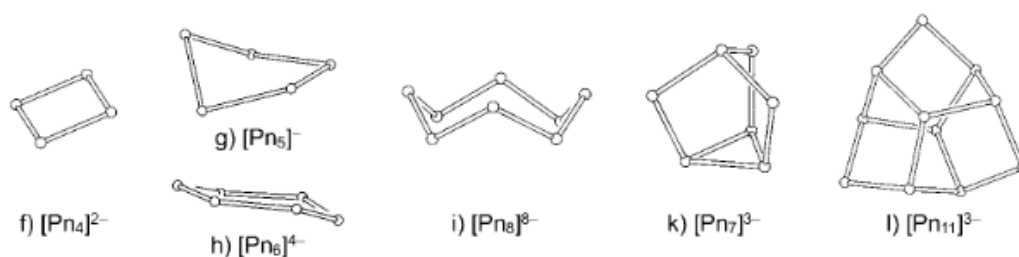
### 5.1.2. Sinteza u mediju rastaljene soli

Među Zintlovim ionima elemenata ugljikove i dušikove skupine prevladavaju anionske vrste, no okarakterizirani su i neki kationi, od kojih su najpoznatiji bizmutovi polikationi. Dok su dosad spomenuti načini sinteze uključivali reakciju u otopini (tekući amonijak, etilendiamin) ili čvrstom stanju, medij u kojem se odvija sinteza ovih vrsta je *rastaljena sol*. Tipičan primjer industrijske primjene taline soli je dobivanje alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala (Li, Na, Be, Ca) elektrolizom odgovarajuće rastaljene soli klorida ( $\text{MCl}$ ,  $\text{MCl}_2$ ) u Downsovu uređaju. Spektroskopski je proučavana reakcija bizmuta i bizmutova(III) klorida u rastaljenoj smjesi  $\text{KCl-BiCl}_3$  pri 570 K, te je utvrđeno nastajanje kompleksne soli  $[\text{Bi}_9]_2[\text{BiCl}_5]_4[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$  koja sadrži  $[\text{Bi}_9]^{5+}$ ,  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$  i  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  ione. Reakcijom Bi i  $\text{BiCl}_3$  u talini  $\text{AlCl}_3\text{-MCl}$  ( $\text{M} = \text{Na}$  ili  $\text{K}$ ) nastaju  $[\text{Bi}_5]^{2+}$  i  $[\text{Bi}_8]^{2+}$  kationi.<sup>13</sup>

### 5.1.3. Sinteza oksidativnim spajanjem

Slično  $\text{E}_9$  klasterima elemenata 14. skupine, Zintlovi ioni elemenata dušikove skupine podliježu reakcijama oksidativnog spajanja, pri čemu nastaju različite dimerne i oligomerne strukture. Anioni s većim brojem atoma, kao što su  $[\text{Pn}_{14}]^{4-}$  i  $[\text{Pn}_{22}]^{4-}$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ), produkti su oksidativnog povezivanja monomera  $[\text{Pn}_7]^{3-}$  i  $[\text{Pn}_{11}]^{3-}$  primjenom pogodnog oksidacijskog sredstva. Najveći monoatomski klaster 15. skupine koji je ujedno sintetiziran ovom metodom je  $[\text{P}_{26}]^{4-}$ .

## 5.2. Struktura i svojstva

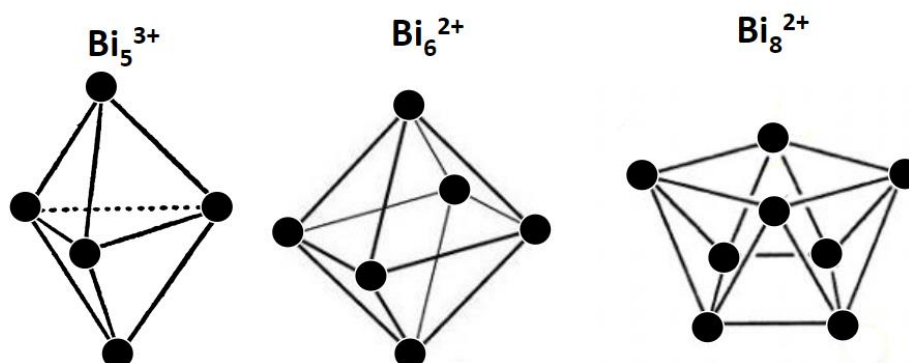


Slika 22. Strukture poznatih homoatomskih klastera elemenata 15. skupine.<sup>14</sup>

Na slici 22. dan je prikaz struktura klastera 15. skupine, te se može uočiti da strukturno ne pokazuju sličnosti s klasterima elemenata ugljikove skupine sa slike 13. Pn (P, As, Sb) anioni imaju veću tendenciju stvarati *lokalizirane veze*, zbog čega kod tih vrsta strukturno prevladavaju prsteni opće formule  $[Pn_4]^{2-}$ ,  $[Pn_5]^{-}$ ,  $[Pn_6]^{4-}$  i  $[Pn_8]^{8-}$ . Za razliku od homoatomskih  $E_n$  kaveza, koji preferirano stvaraju deltaedarske strukture s *delokaliziranim vezama*, deltaedarske  $Pn_n$  strukture ograničene su samo na tetraedarske molekule  $P_4$  i  $As_4$  te bizmutove polikationske vrste. Stoga su Wade-Mingosova pravila primjenjiva samo za racionalizaciju kaveznog tipa molekula  $P_4$  i  $As_4$ , bizmutovih polikationa i nekih heteroatomskih klastera s elementima borove i ugljikove skupine. Određivanje kaveznog tipa klastera na slici 22. temelji se na složenijim teorijskim postupcima.

### Racionalizacija strukture $As_4$ i $P_4$ :

Molekula se sastoji od četiriju atoma arsena/fosfora od kojih svaki doprinosi po tri valentna elektrona pa je ukupni broj skeletnih elektrona jednak  $4 \times 3 = 12$ , odnosno 6 parova elektrona. Prema formuli  $n + I = 6$ , broj vrhova u izvornom deltaedru iznosi  $n = 5$ . Uklanjanjem jednog As/P atoma nastaje *nido*-kavez s  $5 - 1 = 4$  vrha.

Slika 23. Bizmutovi polikationi.<sup>16</sup>

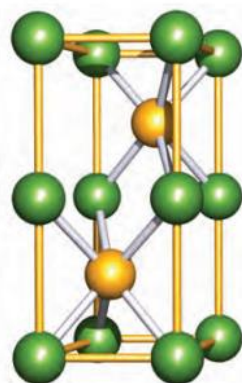
- $[\text{Bi}_5]^{3+}$  - trigonska bipiramida; *closo*-kavez
- $[\text{Bi}_6]^{2+}$  - oktaedar; *nido*-kavez
- $[\text{Bi}_8]^{2+}$  - kvadratna antiprizma; *arachno*-kavez

Osim razlike u strukturi, klasteri dušikove skupine razlikuju se i u fizikalnim svojstvima u odnosu na klastere 14. skupine. Anionski klasteri fosfora najbolje su proučeni unutar ove skupine. Fosfidi metala d-bloka nereaktivne su krutine metalnog sjaja, visokog tališta i dobre električne vodljivosti, dok su Zintlovi ioni elemenata 14. skupine u pravilu slabi vodiči elektriciteta. Spojevi fosfora s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima ionske su vrste s različitim prostornim oblicima P-klastera:

- beskonačni spiralni lanci ( $\text{LiP}$ )
- $[\text{P}_3]^{4-}$  lanci ( $\text{K}_4\text{P}_3$ )
- planarni  $[\text{P}_6]^{4-}$  prsten ( $\text{Rb}_4\text{P}_6$ )
- $[\text{P}_7]^{3-}$  kavez ( $\text{Cs}_3\text{P}_7$ )
- $[\text{P}_{11}]^{3-}$  kavez ( $\text{Na}_3\text{P}_{11}$ )

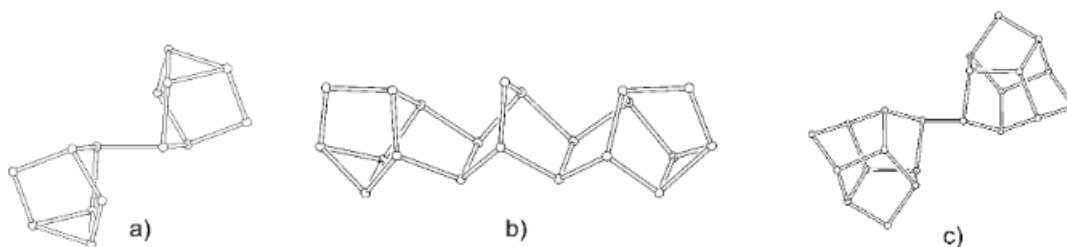
Među solima anionskih klastera 15. skupine ističe se *niklov arsenid* ( $\text{NiAs}$ ), čije ime odgovara strukturnom tipu po kojem kristaliziraju mnogi arsenidi, antimonidi, selenidi i teluridi metala d-bloka. Ni i As u jediničnoj ćeliji ovog spoja imaju različitu koordinaciju: atomi Ni nalaze se u oktaedarskim šupljinama, dok je koordinacija oko atoma As trigonsko prizmatska. Svaki atom Ni okružen je sa šest atoma As, no postoje i dva atoma Ni na udaljenosti od 252 pm od središnjeg atoma Ni. Budući da je  $r(\text{Ni}) = 125 \text{ pm}$  ( $2r = 250 \text{ pm}$ ; vrlo slično vrijednosti 252 pm)

vrlo je vjerojatno postojanje veze Ni-Ni u strukturi spoja, što je u skladu s opaženom električnom vodljivošću spoja.



Slika 24. Jedinična ćelija NiAs (zeleno – Ni, žuto – As).<sup>13</sup>

Produkt oksidativnog spajanja monomera  $[\text{Pn}_7]^{3-}$  i  $[\text{Pn}_{11}]^{3-}$  ( $\text{P} = \text{P}, \text{As}$ ) su oligomerni klasteri  $[\text{Pn}_{14}]^{4-}$ ,  $[\text{Pn}_{21}]^{3-}$  i  $[\text{Pn}_{22}]^{4-}$ . Za razliku od dugačkih polimernih lanaca  $\text{Ge}_9$  klastera, polimerizacija kod monoatomskih klastera dušikove skupine staje na vrsti  $[\text{P}_{26}]^{4-}$ , što se ponovno može objasniti činjenicom da Pn klasteri teže stvaranju lokaliziranih veza. Kod ovih vrsta nije utvrđeno postojanje reaktivnih  $[\text{Pn}_7]^{2-}$  radikala analognih  $[\text{E}_9]^{3-}$  radikalima.

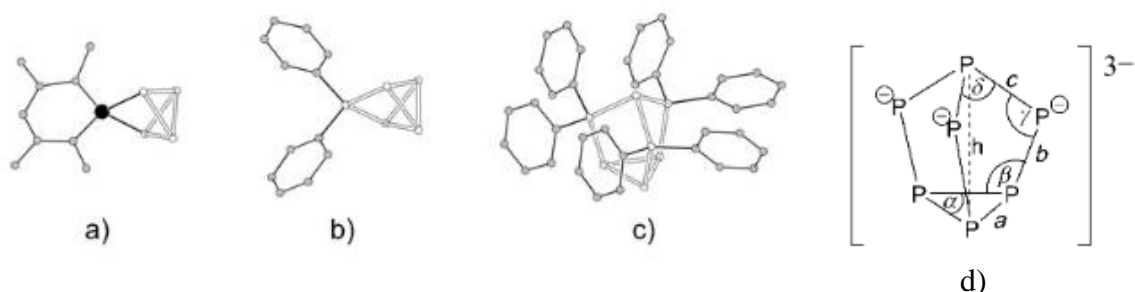


Slika 25. Dimeri i trimeri monoatomskih  $\text{P}_7$  klastera s lokaliziranom kovalentnom vezom:

a)  $[\text{P}_7\text{-P}_7]^{4-}$ , b)  $[\text{P}_7\text{-P}_7\text{-P}_7]^{3-}$ , c)  $[\text{P}_{11}\text{-P}_{11}]^{4-}$ .<sup>14</sup>

### 5.3. Funkcionalizacija

Klasteri elemenata 15. skupine također mogu biti stabilizirani vezanjem različitih organometalnih liganada. Za razliku od funkcionaliziranih klastera elemenata ugljikove skupine, ovdje je izraženija promjena u duljini i kutevima između veza u klasteru uslijed funkcionalizacije. Takva je deformacija u geometrijskim parametrima najprije opažena kod P-funkcionaliziranih klastera. Postupak njihova dobivanja uključuje reakciju elementarnog fosfora ili metalnog fosfida i odgovarajućeg organometalnog spoja kao donora vezujućih liganada. Ove se reakcije provode u bezvodnim uvjetima i nižim temperaturama s obzirom na nestabilnost i zapaljivost organometalnih spojeva u dodiru s vodom.



Slika 26. Strukture P-funkcionaliziranih klastera: a) [P<sub>4</sub>(Si-aminosilil)], b) [Ph<sub>2</sub>P C P<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, c) [(Ph<sub>2</sub>P)<sub>3</sub> C P<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>; [P<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> klaster (d) s označenim strukturnim parametrima. <sup>14</sup>

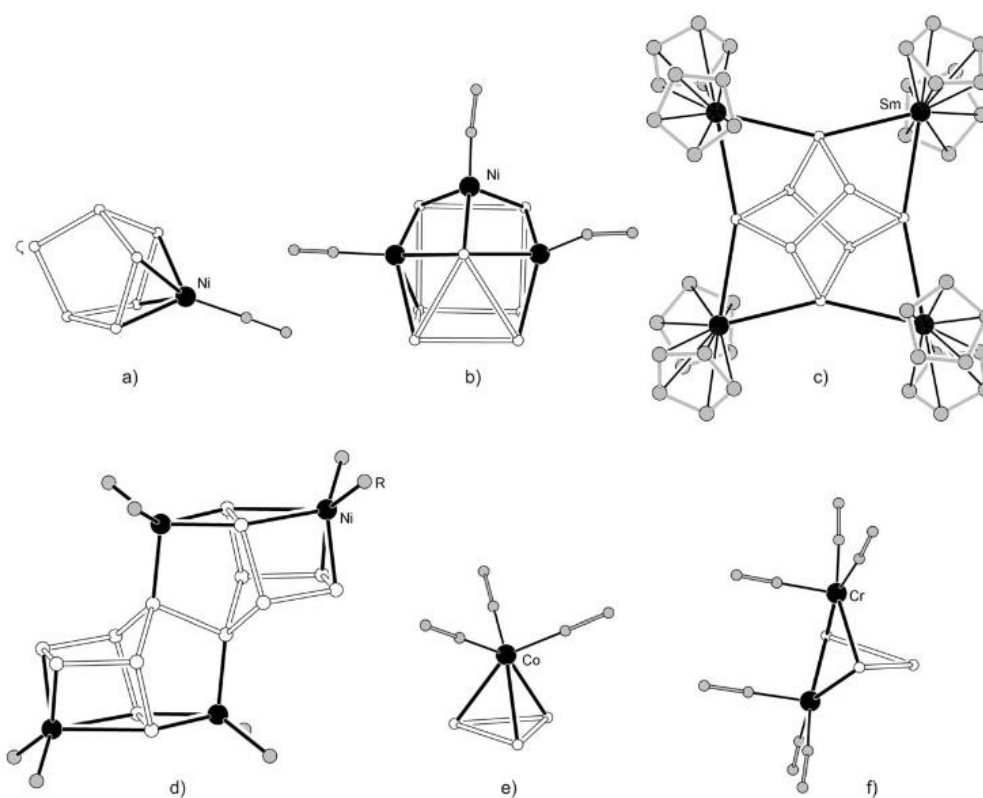
Gornja slika prikazuje moguće načine koordinacije liganada na P-klaster: vezni atom liganada premošćuje vrhove klastera (a, b) ili ostvaruje vezu s jednim vrhom (c). NMR-spektroskopskim studijama provedenim na [P<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> kavezima utvrđeno je postojanje veze između strukturnih parametara P<sub>7</sub> kaveza i broja vezanih liganada.

Tablica 2. Strukturni parametri [P<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> kaveza i alkiliranih derivata (približne vrijednosti).

Geometrijski parametri	[P <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	[P <sub>7</sub> R <sub>3</sub> ]	[P <sub>7</sub> (R <sub>6</sub> )] <sup>3+</sup>
visina <i>h</i> / Å	3,00	3,15	3,40
duljina <i>a</i> / Å	2,29	2,22	2,22
duljina <i>b</i> / Å	2,14	2,19	2,22
duljina <i>c</i> / Å	2,19	2,18	2,22
omjer <i>Q</i> = <i>h/a</i>	1,30 – 1,36	1,42	1,53
kut γ / °	99	102	109
kut δ / °	102	99	92

Prvi eksperimenti usporedbe geometrijskih parametara  $[P_7]^{3-}$  klastera funkcionaliziranih različitim brojem alkilnih liganada provedeni su na  $[P_7(EMe_3)_3]$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) i  $[P_7Ph_6]^{3+}$  klasterima. Daljnje su studije pokazale da svi klasteri opće formule  $[P_7R]$ , odnosno  $[P_7(R_6)]^{3+}$  imaju vrijednosti geometrijskih parametara koje odgovaraju onima u tablici 2. Takav je zaključak omogućio da se na temelju geometrijskih podataka prati stupanj do kojeg je došla reakcija  $P_7$  klastera i liganada (klaster s trima ili šest vezanih alkilnih liganada).

Vežanjem organometalnih liganada na različite homoatomske anionske klasterne 15. skupine nastaju strukture koje su općenito raznolikije i složenije u odnosu na funkcionalizirane klasterne elemenata 14. skupine. Najčešća metoda pripreme uključuje reakciju alkalijskog fosfida, arsenida, antimonida ili bizmutida i organometalnog spoja kao donora liganada, u kontroliranim uvjetima.



Slika 27. Primjeri funkcionaliziranih klastera 15. skupine: a)  $[Ni(P_7)(CO)]^{3-}$ , b)  $[(Sb_7)\{Ni(CO)\}_3]^{3-}$ , c)  $[(Cp^*_2Sm)_4(P_8)]$  ( $Cp^* = C_5Me_5$ ), d)  $[\{Ni(PBu_3)_2\}_4(P_{14})]$ , e)  $[Co(As)_3(CO)_3]$ , f)  $[M_2(Bi_3)(CO)_6]^{3-}$ .<sup>14</sup>

Na slici 27. prikazane su neke od mogućih složenih struktura koje nastaju uslijed funkcionalizacije. Nekima od njih kavezni se tip može odrediti primjenom Wade-Mingosovih pravila.

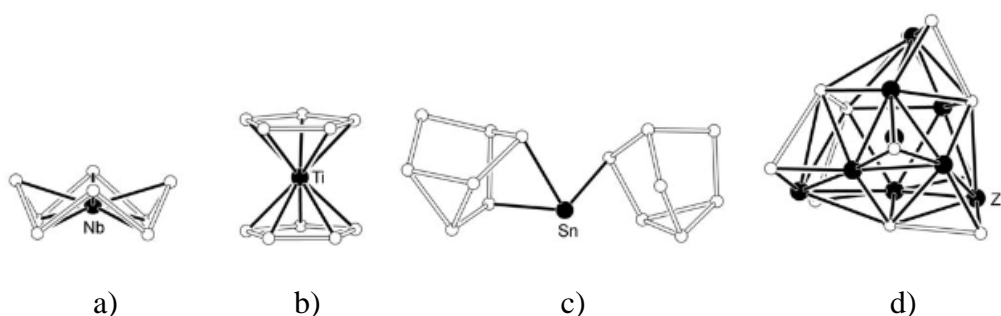
Racionalizacija strukture  $[Co(As)_3(CO)_3]$ :

Navedeni klaster ima 3 atoma arsena ( $3 \times 3 = 9$ ) i jedan  $Co(CO)_3$  fragment koji donira 3 valentna elektrona. Ukupni broj skeletnih elektrona iznosi 12, odnosno 6 elektronskih parova. Broj vrhova u izvornom deltaedru prema jednadžbi  $n + 1 = 6$  iznosi  $n = 5$ . Uklanjanjem jednog vrha iz tog deltaedra nastaje klaster  $[Co(As)_3(CO)_3]$  *nido*-tipa kaveza.

Racionalizacija strukture  $[(Sb_7)\{Ni(CO)\}_3]^{3-}$ :

Navedeni ion ima 7 atoma antimona ( $7 \times 3 = 21$ ), 3 elektrona iz ukupnog naboja i tri  $Ni(CO)$  fragmenta, no oni nisu donori elektrona (tablica 1.). Ukupni broj skeletnih elektrona iznosi  $21 + 3 = 24$ , odnosno 12 elektronskih parova. Broj vrhova u izvornom deltaedru prema jednadžbi  $n + 1 = 12$  iznosi  $n = 11$ . Uklanjanjem jednog vrha iz tog deltaedra nastaje klaster  $[(Sb_7)\{Ni(CO)\}_3]^{3-}$ , koji pripada *nido*-tipu kaveza.

Homoatomski klasteri elemenata 15. skupine mogu se stabilizirati i stvaranjem veza s atomima metala d-bloka na koje nisu vezani ligandi, pri čemu nastaju *intermetalne vrste* različitih struktura. Način vezanja atoma u ovoj klasi spojeva do danas nije sasvim razjašnjen; opisuje se kao prijelaz između lokaliziranih i delokaliziranih kovalentnih veza, zbog čega se razvijaju nove metode u svrhu razvoja njihove kemije i primjene.

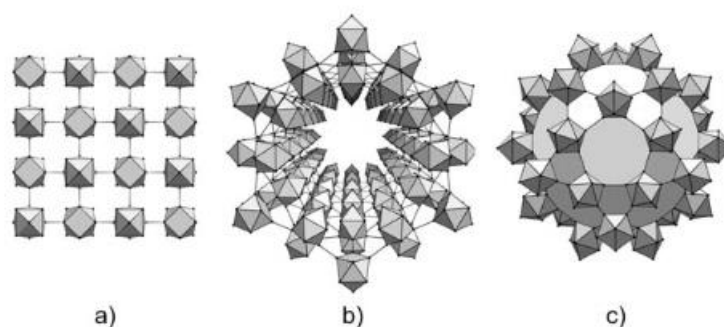


Slika 28. Primjeri heteroatomskih intermetalnih klastera 15. skupine: a)  $[M(As_8)]^{3-}$  (M = Nb, Mo), b)  $[Ti(P_5)_2]^{2-}$ , c)  $[(As_7)Sn(As_7)]^{4-}$ , d)  $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ .<sup>14</sup>

## § 6. ZAKLJUČAK

Bolje razumijevanje svojstava Zintlovih vrsta 14. i 15. skupine elemenata napretkom u metodama sinteze i izolacije doprinijelo je razvoju kemije. Različiti načini njihove pripreme i strukturne karakterizacije znanstvenicima olakšavaju razumijevanje mehanizama reakcija kojima podliježu ove vrste. Stečena znanja iskorištena su prvenstveno u kemijskoj industriji i sintezi novih materijala.

Trenutno se najviše istražuju funkcionalizirani Zintlovi klasteri kao potencijalni prekursori za sintezu materijala s poluvodičkim svojstvima. Primjena ovih sustava za optoelektroničke uređaje već je postignuta oksidacijom homoatomskih klastera germanija. Polimerne vrste dobivene oksidativnim povezivanjem germanijevih klastera našle su široku primjenu u industriji poluvodiča. Utvrđeno je postojanje različitih alotropa polimernih Ge<sub>9</sub> kaveza.



Slika 29. Različiti geometrijski oblici Ge<sub>9</sub> polimeriziranih klastera: a)  $\infty^2 \{ [Ge_9]_n \}$  dvodimenzionalni polimer, b)  $\infty^1 \{ [Ge_9]_{24n} \}$  nanocjevčice, c) (Ge<sub>9</sub>)<sub>30</sub> kavezi.<sup>14</sup>

Strukturna povezanost jednodimenzionalnih germanijevih nanocjevčica prikazanih na slici 29. b) i nanocjevčica ugljika kao jedne od njegovih alotropskih modifikacija navela je na mogućnost supstitucije pojedinih atoma germanija atomima ugljika, čime nastaju novi prekursori za sintezu poluvodiča. Ge<sub>9</sub> klasteri važna su komponenta litij-ionskih baterija; baterija korištenih za napajanje različitih elektroničkih uređaja u svakodnevnom životu.

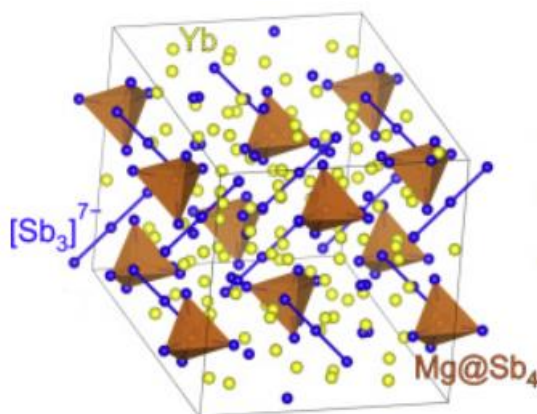
Intermetalne vrste sastavljene od elemenata 15. skupine i metala d-bloka pokazuju svojstva slična ionskim izmjenjivačima – trodimenzionalna mreža s nejednolikom raspodjelom elektronske gustoće omogućuje izmjenu različitih ionskih vrsta. Unatoč raširenoj primjeni, ove



se vrste smatraju nedovoljno istraženima zbog nerazjašnjene elektronske strukture. Stoga se danas sve više razvijaju metode računalne kemije u svrhu reproduciranja ponašanja sustava pomoću računala na osnovi pridruženog matematičkog modela.

Osim u sintezi novih materijala, ove vrste pokazuju i katalitička svojstva koja ih čine primjenjivima u heterogenoj katalizi. Nedavno je objavljena prva reakcija selektivne redukcije ugljikova dioksida pomoću intermetalnog klastera  $[\text{Ru}@\text{Sn}_9]^{6-}$ . Taj se prekursor koristi za selektivnu disperziju katalizatora hidrogenacije ugljikova dioksida Ru-SnOx na cerijevom dioksidu. U biokemiji je značajan primjer  $[\text{Bi}_9\{\text{Ru}(\text{cod})\}_2]^{3-}$  klastera koji služi kao aktivator molekularnog kisika. Njegovo se djelovanje temelji na snižavanju energije aktivacije uz ubrzavanje odvijanja biološki važnih reakcija.

U novije se vrijeme istražuju termoelektrička svojstva Zintl-ovih vrsta. Termoelektrici su materijali koji mogu proizvesti električnu energiju primjenom temperaturnog gradijenta te su koristan način za regeneraciju električne energije iz otpadne topline. Prva sintetizirana Zintl-ova vrsta s takvim svojstvima je  $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$ . U kristalnoj strukturi prisutni su  $[\text{Mg}@\text{Sb}_4]^{9-}$  tetraedri, linearni  $[\text{Sb}_3]^{7-}$  trimeri te izolirani  $\text{Sb}^{3-}$  anioni okruženi  $\text{Yb}^{2+}$  kationima (slika 30.). Kasnije su sintetizirani izostrukturalni klasteri opće formule  $\text{A}_{14}\text{MX}_{11}$  (A = Ca, Sr, Ba; M = Zn, Cd, Mg; X = As, Sb, Bi).



Slika 30. Kristalna struktura  $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$ .<sup>17</sup>

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. *Platonova tijela*, Matematika i škola, 2003., 178.-178.  
Dostupno na: <https://mis.element.hr/fajli/352/29-04.pdf> (datum pristupa 29. travnja 2023.)
2. G. I. Gleizer, Povijest matematike za školu, Školske novine i HMD, Zagreb, 2003.
3. B. Dakić, Matematika 2 udžbenik i zbirka zadataka za 2. razred gimnazije 2.dio, Element, Zagreb, 2008.
4. <https://www.britannica.com/science/Platonic-solid> (datum pristupa 29. travnja 2023.)
5. A. Musulin, Platonova tijela, Nova akropola za boljeg čovjeka i bolji svijet  
Dostupno na: <https://nova-akropola.com/znanost-i-priroda/znanost/platonova-tijela/>  
(datum pristupa 29. travnja 2023.)
6. <http://www.theseckitchen.net/new-blog-avenue/platonicsolids> (datum pristupa 29. travnja 2023.)
7. <https://www.comsol.com/blogs/how-to-use-the-platonic-solids-as-geometry-parts-in-comsol/> (datum pristupa 29. travnja 2023.)
8. <https://thehypertextuallounge.com/2014/05/02/platonic-solids-applications-and-examples/> (datum pristupa 29. travnja 2023.)
9. <https://www3.nd.edu/~sevovlab/articles/c02-6-1.pdf> (datum pristupa 30. travnja 2023.)
10. <https://www.worldofchemicals.com/127/chemistry-articles/eduard-zintl-discoverer-of-zintl-phases.html> (datum pristupa 1. svibnja 2023.)
11. Queneau, V. and Sevov, S. C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1754.
12. D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 5. izd., New York, 2010., str. 306., 341.,

13. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2. izd., Pearson Edu., Edinburgh, 2005., str. 220., 229., 301., 330., 358., 359., 360., 402., 715.
14. S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Zintl Ions, Cage Compounds, and Intermetalloid Clusters of Group 14 and Group 15 Elements*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011., str. 3630. – 3670.
15. Yi Wang, John E. McGrady, Zhong-Ming Sun, *Solution-Based Group 14 Zintl Anions: New Frontiers and Discoveries*, American Chemical Society, 2021., str. 1507.
16. [https://pmfhr.sharepoint.com/:b:/s/Anorganskakemija12022\\_2023/EVJBOiLfY-FGrNOWU2OlbK8BrBR2u94-fjccoVJIMndkCg?e=TLtbqr](https://pmfhr.sharepoint.com/:b:/s/Anorganskakemija12022_2023/EVJBOiLfY-FGrNOWU2OlbK8BrBR2u94-fjccoVJIMndkCg?e=TLtbqr) (datum pristupa 4.6.2023.)
17. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/zintl-phase> (datum pristupa 11.6. 2023.)