

KRISTINA ČULJAK

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

METALOORGANSKI POLIEDRI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	28.07.2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	05.09.2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	16.09.2016.

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. Mirta Rubčić

Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak	4
§ 1. Uvod.....	5
1.1. Što su „metaloorganski poliedri“ (MOP)?	5
§ 2. Prikaz odabrane teme	6
2.1. Strukturne karakteristike „metaloorganskih poliedara“	6
2.1.1. Geometrijske karakteristike građevnih jedinica „metaloorganskih poliedara“	6
2.1.2. Strukturna građa „metaloorganskih poliedara“	7
2.1.2.1. „Metaloorganski poliedri“ tetraedarske građe	7
2.1.2.2. „Metaloorganski poliedri“ oktaedarske građe	10
2.1.2.3. „Metaloorganski poliedri“ heksaedarske građe	11
2.1.2.4. „Metaloorganski poliedri“ kuboktaedarske građe	12
2.2. Sinteza „metaloorganskih poliedara“	15
2.3. Primjena MOP-a	16
2.3.1. Kataliza u organskoj kemiji	16
2.3.2. Sintetski ionski kanali i molekularno prepoznavanje	17
2.3.3. Pohrana i razdvajanje plinova	18
2.3.4. Nastanje metaloorganskih mreža iz MOP-a	18
§ 3. Zaključak.....	19
§ 4. Literaturna vrela	20

§ Sažetak

Metaloorganske materijale, odnosno njihove strukture, karakterizira prisutnost metalnog iona ili klastera koordiniranog organskim ligandom. Možemo ih podijeliti na diskretne strukture i koordinacijske polimere od kojih su najznačajnije metaloorganske mreže, trodimenzionalne metaloorganske strukture (engl. *metal-/organic framework*, MOF). „Metaloorganski poliedri“ (engl. *metal-organic polyhedra*, MOP) su trodimenzionalne diskretne strukture, za razliku od metaloorganskih mreža koje su periodične, beskonačne tvorevine. Važan uvjet za nastajanje „metaloorganskih poliedra“ je taj da barem jedna od „građevnih“ jedinica takvog sustava mora imati tri raspoloživa vezna mjesta te se također barem jedna od komponenti mora odlikovati kutnom geometrijom.

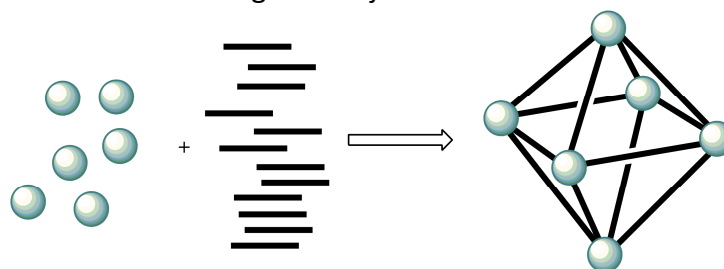
„Metaloorganski poliedri“ nastaju vezanjem organskog liganda na metalni ion ili klaster, dok će struktura konačne tvorevine ovisiti o nizu faktora od kojih su tek neki izbor kationa metala i/ili klastera, priroda i geometrija organskih liganada, priroda otapala u kojem se reakcija provodi te temperatura. Među „metaloorganskim poliedrima“ posebno su zanimljivi oni čija struktura počiva na sekundarnim građevnim jedinicima (engl. *secondary building unit*, SBU). One mogu biti organske molekule, molekularni kompleksi ili klasteri koji se odlikuju rigidnom geometrijom, dok njihova vezna mjesta osiguravaju grananje strukture na predvidljiv način.

„Metaloorganski poliedri“, zbog svojih strukturnih karakteristika, primjenu nalaze u nizu područja kao što katalitička ispitivanja, omogućujući proučavanje procesa koji se zbivaju u njihovoj središnjoj šupljini. Također, i primjena u biomedicini oslanja se na njihovu strukturu nalik "kavezu" koja omogućuje "zarobljavanje" ciljane molekule lijeka te njezin transport kroz organizam. Konačno, "metaloorganski poliedri" koriste se kao funkcionalni materijali za pohranu plinova, pri čemu se molekula plina smještaju u unutrašnost "metaloorganskog kaveza".

§ 1. Uvod

1.1. Što su „metaloorganski poliedri“?

„Metalorganski poliedri“ (engl. *metal-organic polyhedra*, MOP) su trodimenzionalne strukture, konačne u prostoru, koje nastaju procesom samoudruživanja (engl. *self-assembly*) liganada, organskih molekula ili iona, s kationima metala ili već formiranim jedinkama klasterima (shema 1).¹ Na strukturu „metaloorganskih poliedara“ utječu priroda i vezna mjesta građevnih jedinica koje imaju strukturnu funkciju *vrhova* zamišljenog poliedra, kao i priroda te geometrija *poveznica* među njima. Topološku funkciju *vrhova* zamišljenog poliedra najčešće preuzimaju kationi prijelaznih metala poput Ni(II), Fe(II), Co(II), Pd(II) ili Zn(II), ili *sekundarne građevne jedinice* (engl. *secondary building unit*, SBU) koje mogu biti organske molekule ili ioni, molekularni kompleksi ili pak već formirani klasteri s dobro definiranom geometrijom veznih mjesta. Također i *poveznice*, koje mogu biti organske ili anorganske, moraju se odlikovati definiranom geometrijom.



Shema 1. „Metalorganski poliedri“ (desno) nastaju udruživanjem dvije temeljne gradivne jedinice: kationa metala ili sekundarnih građevnih jedinica koje imaju topološku funkciju *vrhova* (zelene kuglice) zamišljenog poliedra; i organskih ili anorganskih *poveznica* (crne deblje crte)

Najvažniji parametri za nastanak MOP-a željene strukture su poznavanje koordinacijske geometrije kationa metala ili sekundarne gradivne jedinice i vrste tj. geometrije *poveznica*. Nadalje, za nastanak strukture nalik poliedru barem jedna od građevnih jedinica mora biti kutne geometrije. To osigurava nastajanje konačne strukture u prostoru, odnosno onemogućuje nastajanje polimernih struktura.

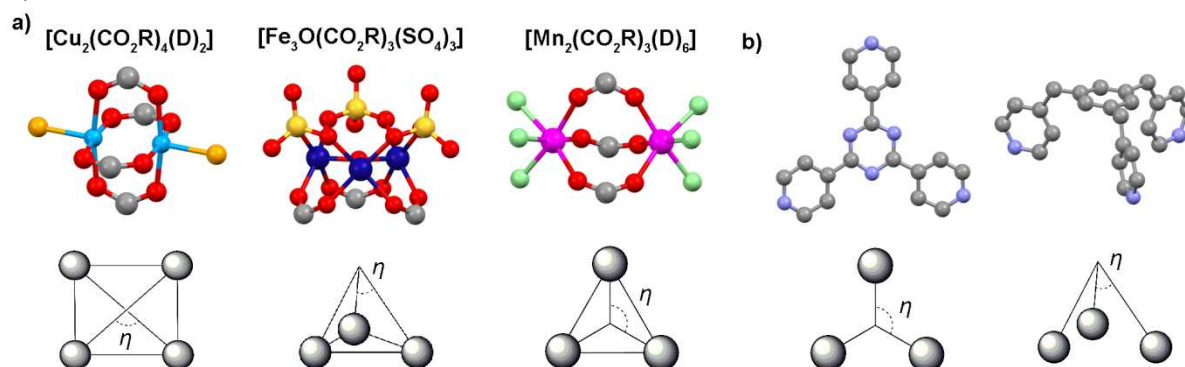
Što se tiče svojstava „metaloorganskih poliedara“, njihova struktura nalik „kavezu“ omogućuje prolaz malih molekula te njihovu pohranu. Navedeno predstavlja temelj za njihovu primjenu u nizu interdisciplinarnih područja, od katalize pa sve do biomedicine. Dakako, valja spomenuti i primjenu MOP-ova u stvaranju metalorganskih „mreža“ koje su puno složenije, i za razliku od MOP-ova, polimerne strukture o čemu će više biti riječi u poglavlju primjene MOP-ova. Važno je naglasiti da se razlika između „metaloorganskih poliedara“ i „mreža“ očituje i u primjeni, pri čemu MOP-ovi nalaze značajniju primjenu u biokemijskom području uslijed veće kemijske stabilnosti.

§ 2. Prikaz odabrane teme

2.1. Strukturne karakteristike „metaloorganskih poliedara“

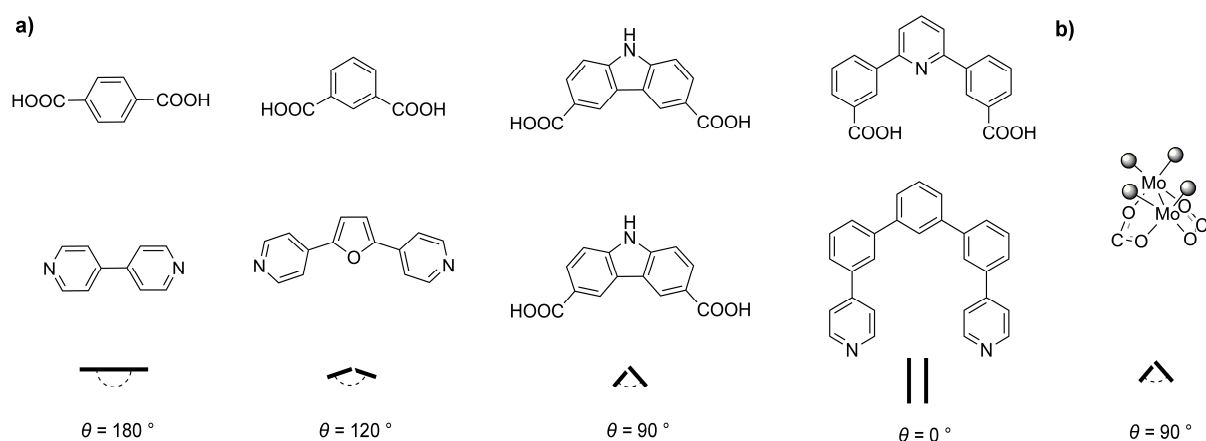
2.1.1. Geometrijske karakteristike građevnih jedinica „metaloorganskih poliedara“

Kako je već bilo spomenuto, za nastanak MOP-a željene strukture važno je poznavati koordinacijsku geometriju kationa odabranog metala ili sekundarne građevne jedinice, koji će imati ulogu *vrhova* zamišljenog poliedra, i geometriju željenih *poveznica*. Prilikom razmatranja geometrije temeljnih građevnih jedinica moguće je definirati dva kuta koja će u konačnici odrediti geometriju MOP-a. Prvi je kut, označimo ga s η , onaj između veznih mjesta jedinice koja će imati ulogu *vrha*, dakle kationa metala ili sekundarne građevne jedinice (slika 1).



Slika 1. a) Anorganske sekundarne građevne jedinice: lijevo-gore- $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{R})_4(\text{D})_2]$ klaster (Cu plavo, O crveno, C sivo, D narančasto); sredina-gore- $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CO}_2\text{R})_3(\text{SO}_4)_3]$ klaster (Fe plavo, O crveno, C sivo, S žuto); desno-gore- $[\text{Mn}_2(\text{CO}_2\text{R})_3(\text{D})_6]$ klaster (Mn ružičasto, O crveno, C sivo, D zeleno). U svim prikazima CO_2R označava karboksilatni, a D dodatni ligand. U donjem redu istaknuti su odgovarajući poligoni definirani CO_2R ligandima unutar klastera kao i kut η . b) Organske sekundarne građevne jedinice: lijevo-gore- 2,4,6-tris(4-piridil)triazin i desno-gore- 1,3,5-tris(piridilmetil)benzen (C sivo, N plavo). U donjem redu istaknuti su odgovarajući pravci koji definiraju vezna mjesta molekule te je označen kut η .

Također, izuzetno važna je i geometrija *poveznica*, koje mogu biti organske i anorganske prirode, te ovdje uvodimo drugi kut, označimo ga s θ , koji je određen prostornim rasporedom veznih mjesta *poveznice* (slika 2).



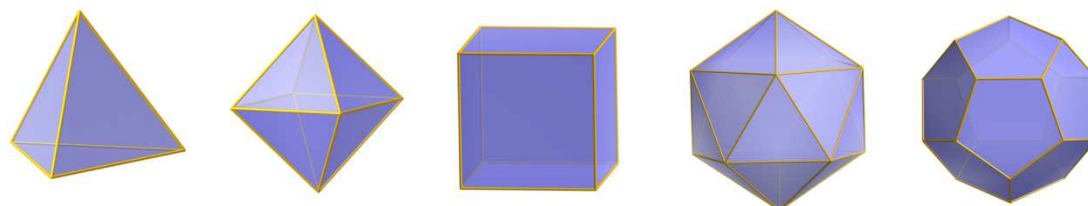
Slika 2. Primjeri: a) organskih i b) anorganskih *poveznica* s iskazanim kutevima θ . U prikazu pod b) su dodatni, terminalni ligandi prikazani kuglicama.

Već iz uvodnog dijela sasvim je jasno da su mnogobrojne mogućnosti udruživanja građevnih jedinica što će u konačnici i rezultirati raznovrsnim strukturama.

2.1.2. Strukturna građa „metaloorganskih poliedara“

U ovom pregledu ograničit ćemo se na metaloorganske strukture čiji „kostur“ nalikuje pravilnim poliedrima (*Platonova tijela*) te jednostavnijim polupravilnim poliedrima koji pripadaju skupini Arhimedovih tijela.

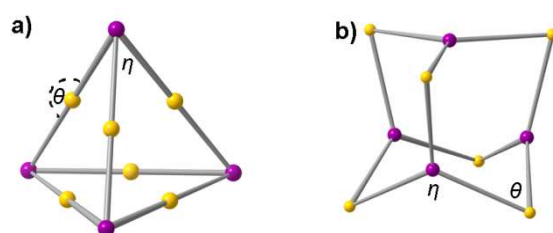
Pod *Platonovim tijelima* ili pravilnim poliedrima podrazumijevaju se oni čije su plohe pravilni, međusobno jednaki višekutnici, a svi kutevi među plohama jednaki. Postoji pet takvih tijela, a to su: tetraedar, heksaedar (kocka), oktaedar, dodekaedar i ikosaedar (slika 3).²



Slika 3. Pet *Platonovih tijela* redom: tetraedar, oktaedar, kocka, ikosaedar i dodekaedar.

2.1.2.1. „Metaloorganski poliedri“ tetraedarske građe

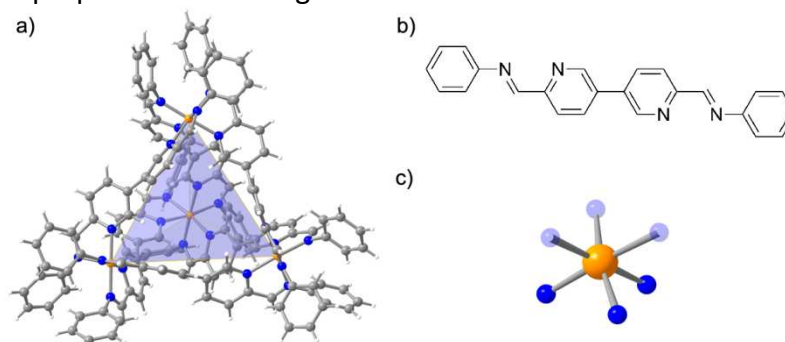
„Metaloorganski poliedri“ tetraedarske građe zahtjevaju građevne jedinice-vrhove s tri raspoloživa vezna mjesta. Ukoliko su ona međusobno pod kutem, u idealnom slučaju od 60° (kut η), a poveznice su linearne građe ($\theta \approx 180^\circ$) tada struktura metaloorganskog kostura nalikuje onom prikazanom na slici 5a).³



Slika 5. Neki od mogućih načina ostvarivanja tetraedarske građe metaloorganskih poliedara. U ovom pojednostavljenom prikazu poveznice su označene kao žute kuglice, a jedinice koje imaju ulogu vrhova kao ljubičaste kuglice.

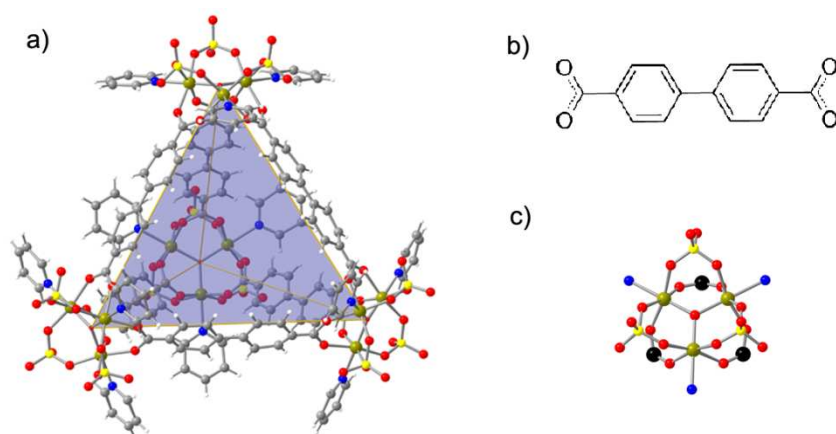
Drugi mogući način ostvarivanja tetraedarske građe temelji se na sekundarnim građevnim jedinicama približno planarne građe, čija su tri vezna mjesta smještena pod kutem od $\approx 120^\circ$, dok su *poveznice* kutne građe (V-građe, slika 5b)).

Jedan od primjera metaloorganskog „poliedra“ tetraedarske građe prikazan je na slici 6. Radi se o kationskom klasteru $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ (ref. 4), gdje je L Schiffova baza 6,6'-bis(feniliminometil)-3,3'-bipiridin koja ima ulogu poveznica, dok željezovi(II) kationi preuzimaju ulogu vrhova zamišljenog tetraedra (slika 6). U ovom slučaju kut η ne iznosi 60° , već $\approx 90^\circ$ što je uvjetovano oktaedarskom geometrijom oko Fe(II) kationa. Također, valja uočiti kako niti sam ligand nije u potpunosti linearne građe.



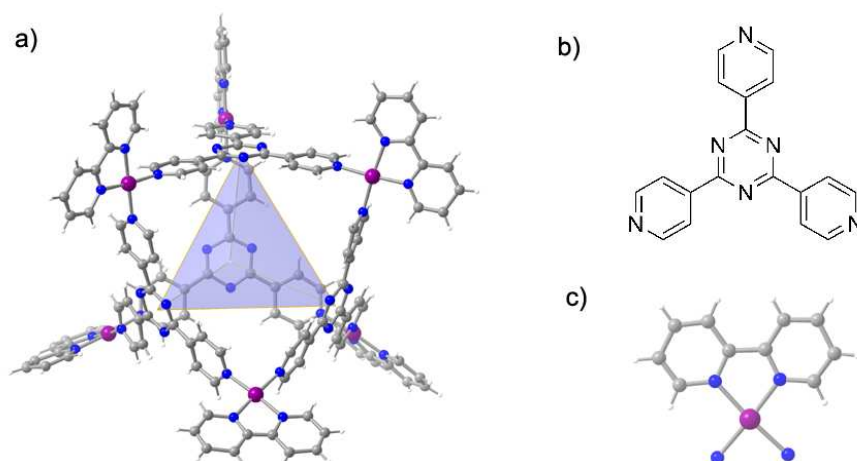
Slika 6. a) Struktura $[\text{Fe}_4\text{L}_6]^{8+}$ klastera tetraedarske građe s istaknutim tetraedrom kojeg opisuju Fe(II) kationi; b) Schiffova baza 6,6'-bis(feniliminometil)-3,3'-bipiridin (L) ima ulogu poveznica; c) Fe(II) kation s označenim veznim mjestima, koja omogućuju grananje strukture, (tamnoplave kuglice) ima ulogu vrha. U prikazu pod a) i c): Fe-narančasto, N-plavo, C sivo i H bijelo.⁴

Umjesto kationa metala strukturnu ulogu *vrhova* „metaloorganskog poliedra“ mogu preuzeti i sekundarne građevne jedinice, SBU. Primjer strukture jednog takvog „metaloorganskog tetraedra“, poznatijeg pod imenom IRMOP-51, prikazan je na slici 7.⁵ U ovom slučaju, već formirane jedinice, $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCR})(\text{SO}_4)_3\}$ klasteri (COOR označava karboksilatni anion prikazan na slici 7b)) s tri raspoloživa vezna mjesta ($\eta \approx 60^\circ$) udružuju se s poveznicama približno linearne građe ($\theta \approx 180^\circ$) dajući u konačnici strukturu tetraedarske građe. Važno je uočiti da sam kostur tvorevine, u pojednostavljenom prikazu, nalikuje onom prikazanom na slici 5a).



Slika 7. a) Struktura „metaloorganskog tetraedra“ $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCR})(\text{SO}_4)_3(\text{py})_3]^{8-}$ ($\text{RCOO} = 4,4'$ -bifenildikarboksilatni anion; $\text{py} = \text{piridin}$) s istaknutim tetraedrom kojeg opisuju sekundarne građevne jedinice; b) $4,4'$ -bifenildikarboksilatni anion ima ulogu poveznice približno linerne građe; c) $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCR})(\text{SO}_4)_3\}$ jedinica s istaknutim veznim mjestima (crne kuglice; $\eta \approx 60^\circ$) koja omogućuju „ekspanziju“ strukture ima ulogu vrha. Shema boja: Fe-zeleno, N-plavo, C-sivo, S-žuto i H-bijelo.⁵

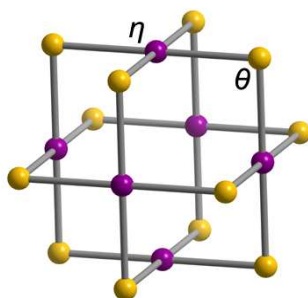
Kako je već bilo spomenuto, druga mogućnost nastajanja „metaloorganskih poliedara“ počiva na udruživanju sekundarnih građevnih jedinica s tri raspoloživa vezna mjesta smještena pod kutem od $\approx 120^\circ$, dok su poveznice kutne građe (V-građe, slika 5b)). Primjer takve strukture prikazan je na slici 8.⁶ U prikazanoj strukturi sekundarne građevne jedinice su organske prirode i smještene su na vrhovima zamišljenog tetraedra, dok su *poveznice* anorganske te kutne građe (slika 8c)).



Slika 8. a) Struktura „metaloorganskog tetraedra“ $[\text{Pd}_6(\text{bpy})_6(\text{tpt})_4]^{12+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridin; $\text{tpt} = 2,4,6$ -tris(4-piridil)-1,3,5-triazin) s istaknutim tetraedrom kojeg opisuju sekundarne građevne jedinice; b) tpt ima ulogu sekundarne građevne jedinice s tri raspoloživa vezna mjesta smještena pod kutem η od $\approx 120^\circ$; c) $\{\text{Pd}(\text{bpy})\}$ jedinica s istaknutim veznim mjestima (plave kuglice; $\theta \approx 90^\circ$) ima ulogu anorganske *poveznice*. Shema boja: Pd-ljubičasto, N-plavo, C-sivo i H-bijelo.⁶

2.1.2.2. „Metaloorganski poliedri“ oktaedarske građe

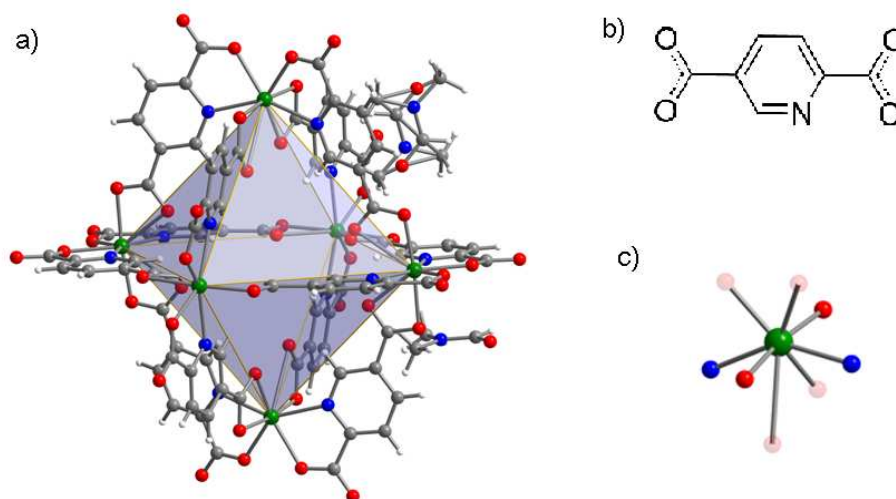
„Metaloorganski poliedri“ oktaedarske građe uglavnom se svode na one čiji kostur nalikuje onome prikazanom na slici 9. Kako bi nastala takva struktura nužne su građevne jedinice-*vrhovi* s četiri raspoloživa vezna mjesta, smještene u istoj ravnini, međusobno pod kutem od $\approx 90^\circ$ (kut η). Nadalje, za *poveznice* trebaju biti kutne građe (na slici 9 je $\theta \approx 90^\circ$).



Slika 9. Najčešći način ostvarivanja oktaedarske građe „metalorganskih poliedara“. U ovom pojednostavljenom prikazu *poveznice* su označene kao žute kuglice, a građevne jedinice koje imaju ulogu *vrhova* kao ljubičaste kuglice.

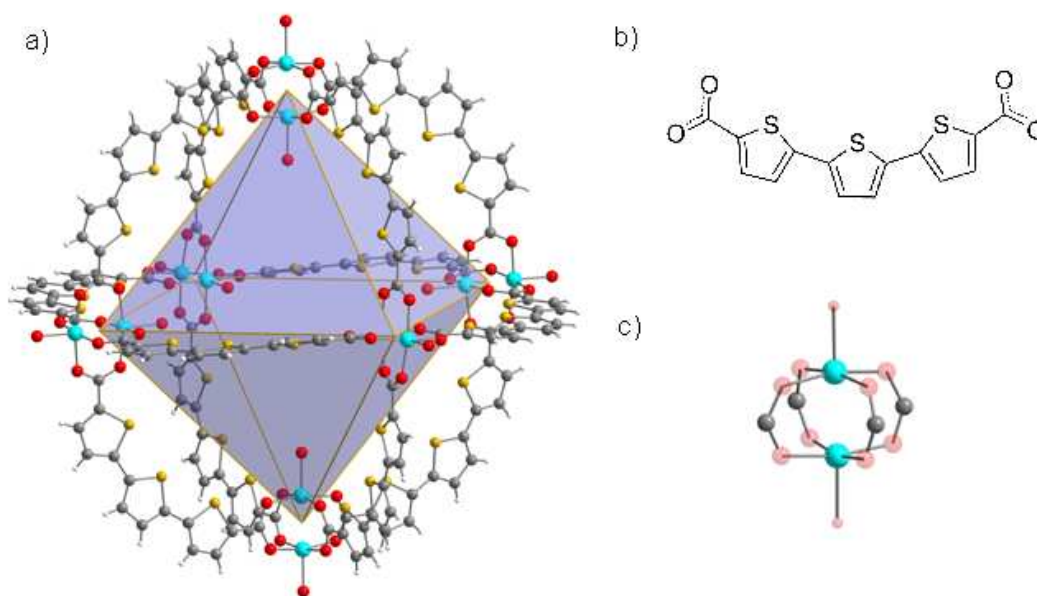
Kao prvi primjer ovakve strukture može se navesti anionski klaster $[\text{In}_6(2,5\text{-pdc})_{12}]^{6-}$, gdje 2,5-pdc označava 2,5-piridindikarboksilatni anion (slika 10).⁷

U spomenutoj strukturi In(III) kationi smješteni su u vrhovima zamišljenog oktaedra na način koji je prikazan na slici 9 ($\eta \approx 82^\circ$), dok ulogu *poveznica* kutne građe ($\theta \approx 120^\circ$) preuzimaju 2,5-piridindikarboksilatni anioni.



Slika 10. a) Struktura „metalorganskog oktaedra“, $[\text{In}_6(2,5\text{-pdc})_{12}]^{6-}$; b) 2,5-pdc = 2,5-piridindikarboksilatni anion ima ulogu *poveznica* u navedenoj strukturi; c) In(III) kation preuzima ulogu vrha zamišljenog oktaedra. U prikazu pod c) su istaknuta vezna mjesta koja omogućuju „proširenje“ strukture. Shema boja: In-zeleno, C-sivo, N-plavo, O-crveno i H-bijelo.⁷

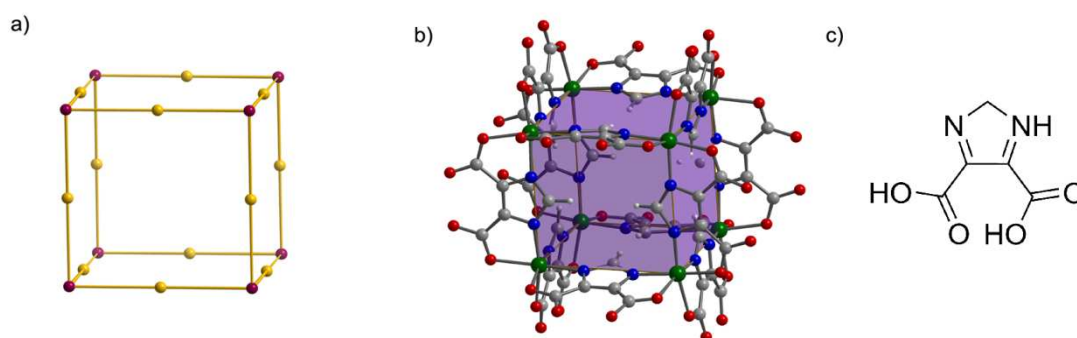
Drugi važan primjer „metaloorganskih poliedara“ ovakve građe prikazan je na slici 11. Radi se o neutralnom klasteru poznatijem pod imenom MOP-28,⁸ kod kojeg funkciju *poveznica* imaju 2,2':5'2''-tertiofen-5,5''-dikarboksilatni anioni (slika 11 b)), dok strukturnu ulogu *vrhova* zamišljenog poliedra imaju sekundarne građevne jedinice, $\{\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{R})_4(\text{D})_2\}$ jedinice (slika 11 c); D = dodatni ligandi, u ovom slučaju molekula vode i 1-metil-2-pirolidon). Valja uočiti kako ovaj slučaj gotovo idealno odgovara onome prikazanom na slici 9, s kutevima η i θ u iznosu $\approx 90^\circ$.



Slika 11. a) Struktura „metaloorganskog oktaedra“ MOP-28; b) 2,2':5'2''-tertiofen-5,5''-dikarboksilatni anioni kao poveznice u navedenoj strukturi; c) ulogu vrhova zamišljenog oktaedra imaju $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{R})_4(\text{D})_2]$ klasteri (D = dodatni ligand; COOR = karboksilatni ligand pod b)). U prikazu pod c) su istaknuta vezna mjesta koja omogućuju „proširenje“ strukture, dok su vezna mjesta gdje se smještaju dodatni, terminalni ligandi (H_2O i 1-metil-2-pirolidon) označena kao kuglice manjeg promjera. Shema boja: Cu-plavo, C-sivo, S-žuto, O-crveno i H-bijelo.⁸

2.1.2.3. „Metaloorganski poliedri“ heksaedarske građe

Najveći broj primjera „metaloorganskih kocki“ strukturom kostura nalikuju onom prikazanom na slici 12. Takve tvorevine nastaju udruživanjem građevnih jedinica *vrhova*, koji imaju tri raspoloživa vezna mjesta smještena pod kutem od $\approx 90^\circ$ (kut η) dok su *poveznice* približno linearne građe ($\theta \approx 180^\circ$). Jedan od primjera takve strukture prikazan je na slici 12b). Radi se o „metaloorganskoj kocki“, $[\text{Ni}_8(\text{HImDC})_{12}]^{8-}$ gdje ulogu *vrhova* imaju Ni^{2+} kationi, dok ulogu *poveznica* imaju anioni imidazol-4,5-dikarboksilne kiseline (HImDC; slika 12c)). Važno je istaknuti da iako sama poveznica nije linearne građe, njen način koordinacije na ione Ni^{2+} omogućuje nastanak „metaloorganske kocke“.⁹



Slika 12. a) Najčešći način ostvarivanja heksaedarske građe „metaloorganskih poliedara“. U ovom pojednostavljenom prikazu *poveznice* su označene kao žute kuglice, a građevne jedinice koje imaju ulogu *vrhova* kao ljubičaste kuglice. b) $[\text{Ni}_8(\text{HImDC})_{12}]^{8-}$ anion kao primjer „metaloorganske kocke“ s istaknutom kockom čije *vrhove* definiraju Ni^{2+} kationi; c) anion imidazol-4,5-dikarboksilne kiseline (H_3ImDC) ima funkciju *poveznice*. Shema boja pod b): Ni-zeleno, C-sivo, N-plavo, O-crveno i H-bijelo.⁹

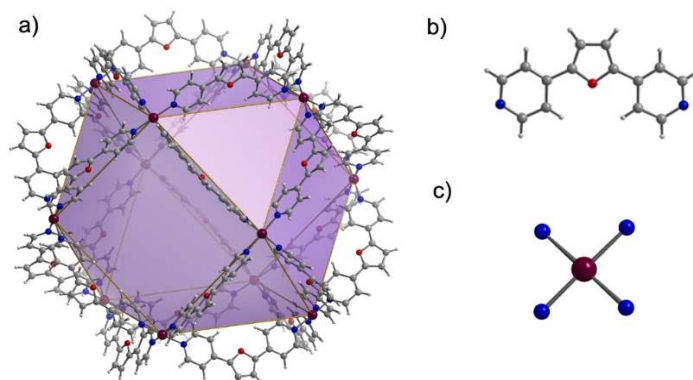
2.1.2.4. „Metalorganski poliedri“ kuboktaedarske građe

Do sada su bili opisani samo primjeri metalorganskih tvorevina koji se strukturom kostura mogu usporediti s nekim od pravilnih poliedara, odnosno onih koji pripadaju skupini *Platonovih tijela*. Iako je, naravno, nemoguće navesti sve primjere struktura „metaloorganskih poliedara“, navest ćemo i nekoliko primjera onih čija građa nalikuje jednom od polupravilnih poliedara-kuboktaedru (slika 13). Radi se o poliedru čije stranice čini osam jednakostraničnih trokuta te šest kvadrata. Važno je istaknuti da navedeni poliedar ima dvanaest jednakih vrhova, u kojima se sastaju dva trokuta i dva kvadrata, te se zbog navedenog ubraja u skupinu *Arhimedovih tijela*.²



Slika 13. Kuboktaedar

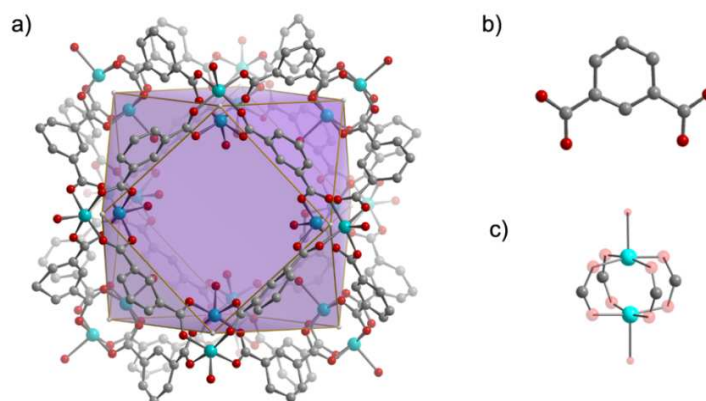
Jedan od primjera strukture „metaloorganskog kuboktaedra“ prikazan je na slici 14. Radi se o kationskom klasteru $[\text{Pd}_{12}(\text{L})_{24}]^{24+}$ ($\text{L} = 2,5\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{furan}$) kod kojeg Pd^{2+} kationi definiraju vrhove zamišljenog kuboktaedra, dok ligandi L kutne građe ($\theta \approx 120^\circ$) predstavljaju poveznice među njima.¹⁰



Slika 14. a) Struktura „metaloorganskog kuboktaedra“ $[Pd_{12}(L)_{24}]^{24+}$, L = 2,5-bis(2-piridil)furan prikazan je pod b); b) poveznica L kutne je građe; c) Pd^{2+} kation smješten je na vrhovima zamišljenog kuboktaedra te ima četiri raspoloživa vezna mjesta ($\eta \approx 90^\circ$) koja omogućuju „proširenje“ strukture (plave kuglice). Shema boja: Pd-ljubičasto, C-sivo, N-plavo, O-crveno i H-bijelo.¹⁰

Kao što je već bilo spomenuto namjesto kationa metala ulogu *vrhova* zamišljenog poliedra mogu obnašati i sekundarne građevne jedinice. Jedan od primjera takve strukture, poznatiji pod imenom MOP-1, prikazan je na slici 15.¹¹

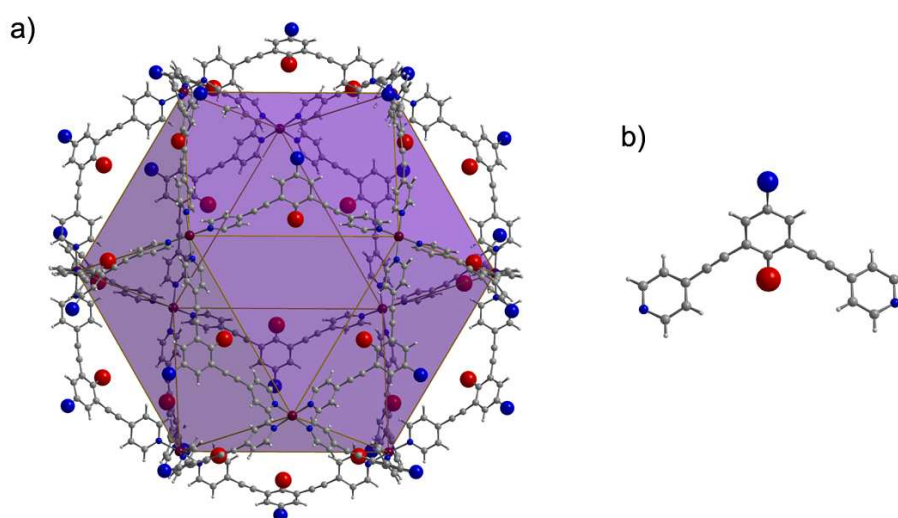
U ovom slučaju vrhove zamišljene kocke zauzimaju sekundarne građevne jedinice, $\{Cu_2(CO_2R)_4(D)_2\}$ jedinice, gdje je RCOO dikarboksilatni ligand prikazan na slici 15b), a D su dodatni ligandi, u ovom slučaju voda i *N,N*-dimetilformamid. Valja uočiti kako su u ovom, slično kao i u prethodno spomenutom slučaju, poveznice kutne građe ($\theta \approx 120^\circ$), dok su raspoloživa vezna mjesta sekundarne građevne jedinice smještena gotovo u istoj ravnini te zatvaraju kut od $\approx 90^\circ$ (kut η).



Slika 15. a) Struktura „metaloorganskog kuboktaedra“ MOP-1; b) anion benzen-1,3-dikarboksilne kiseline ima ulogu *poveznice*; c) sekundarne građevne jedinice $\{Cu_2(CO_2R)_4(D)_2\}$ (D = dodatni ligand; COOR = karboksilatni ligand pod b)). U prikazu pod c) su istaknuta vezna mjesta koja omogućuju „proširenje“ strukture, dok su vezna mjesta gdje se smještaju dodatni, terminalni ligandi (H_2O i *N,N*-dimetilformamid) označena kao kuglice manjeg promjera. U prikazima pod a) i b) radi preglednosti su izostavljeni atomi vodika. Shema boja: Cu-plavo, C-sivo, O-crveno.¹¹

Pregled primjera „metaloorganskih kuboktaedara“ ne bi bio potpun da se ne spomene niz paladijevih metalloorganskih tvorevina čiji je pojednostavljeni prikaz dan na slici 16.¹²

U prikazanoj strukturi, Pd²⁺ kationi zauzimaju vrhove zamišljenog kuboktaedra dok su poveznice kutne građe ($\theta \approx 120^\circ$). Ono što je važno za uočiti jest da se poveznice mogu funkcionalizirati s odgovarajućim supstituentima, koji će zbog geometrijskih zahtjeva biti usmjereni u unutrašnjost „metaloorganskog kaveza“ (crvene kuglice većeg promjera, slika 16) ili prema njegovoj površini (plave kuglice većeg promjera, slika 16). To dakako otvara mogućnost ugađanja karakteristika površine ili unutrašnjosti „kaveza“, primjerice njegove hidrofilnosti ili hidrofobnosti, zamjenom funkcijskih skupine.



Slika 16. a) Struktura „metaloorganskog kuboktaedra“ [Pd₁₂(L)₂₄]²⁴⁺; b) pojednostavljeni prikaz poveznice L koja pripada skupini 2,6-bis((2-piridin-4-il)etinil)fenil liganada (supstituenti na položaju 2 i 4 središnjeg benzenskog prstena su istaknuti kao plave, odnosno crvene kuglice većeg promjera). Shema boja: Pd-ljubičasto, C-sivo, N-plavo, O-crveno i H-bijelo.¹²

2.2. Sinteza „metaloorganskih poliedara“

Iako sinteza "metaloorganskih poliedara" počiva na procesu samoudruživanja temeljnih građevnih jedinica, uvjeti pri kojima se reakcija zbiva uvelike utječu na strukturu konačne tvorevine. Sinteza MOP-ova najčešće se zbiva pri solvotermalnim uvjetima pri čemu je važno voditi računa o otapalu kao i temperaturi i tlaku pri kojima se reakcija provodi. Solvotermalni postupak, u odnosu na "klasičnu" otopinsku sintezu često znatno skraćuje vrijeme reakcije te ponekad omogućuje pripremu materijala strukture različite od one dobivene drugim postupcima. Mogućnost ciljane sinteze "metaloorganskih poliedara" izgrađenih od istih jedinica, ali različite strukture omogućuje i ugađanje niza svojstava poput poroznosti, hidrofobnosti kao i kemijske/toplinske stabilnosti važnih za njihovu daljnju primjenu. Također, uvjeti pri kojima se reakcija provodi znatno će utjecati i na neka makroskopska svojstva konačnog materijala, poput njegove kristalnosti.¹³

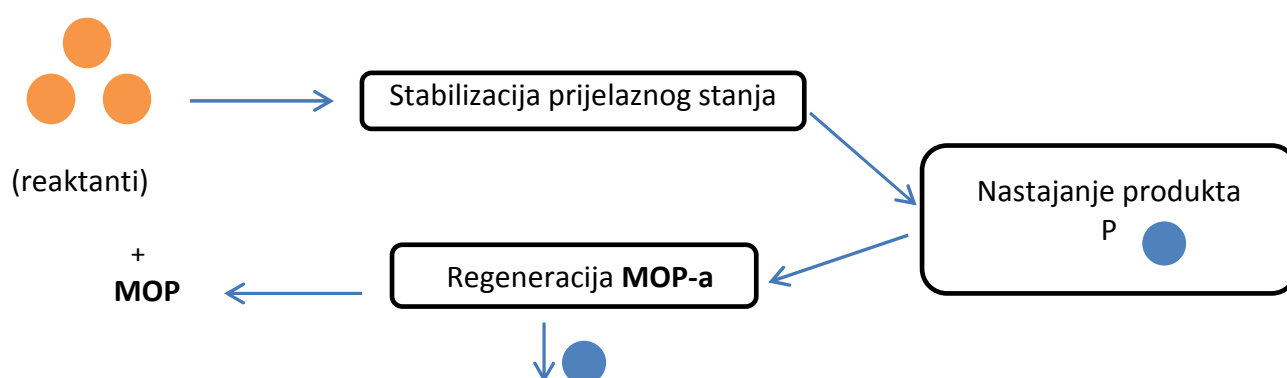
Jedan od zanimljivih načina sinteze "metaloorganskih poliedara" koji valja istaknuti počiva na zamjeni premosnica (liganada) onima slične prirode, ali različite veličine i geometrije.¹⁴ Obzirom da je često teško kontrolirati proces samoudruživanja u višekomponentnom sustavu te kontrolirano provesti sintezu i izolaciju čistog produkta, zamjena liganada na već postojećem MOP-u predstavlja elegantnu opciju za pripremu niza novih "metaloorganskih poliedara". U radu Jian – Rong Li-a i suautora opisan je postupak kojim je priređeno čak deset različitih "metaloorganskih poliedara" na temelju zamjene liganada. U svim spomenutim strukturama jedna od građevnih jedinica je ostala ista, $\{Cu_2(O_2CR)_4\}$ klaster, dok su poveznice (organski ligandi) mijenjani, ovisno o slučaju, svi ili samo odabrani.

Ovakav način zamjene liganada i sinteze često se koristi u anorganskoj kemiji, pa je tako jedan od primjera i zamjena karboksilatnih liganada na „površini“ strukture $\{Mn_{12}\}$ klastera koji kao ligande sadrži acetatne anione pri čemu nastaje niz novih $\{Mn_{12}\}$ klastera.¹⁴

2.3. Primjena „metaloorganskih poliedara“

2.3.1. Kataliza u organskoj kemiji

Prva primjena MOP-a koju ćemo opisati je “zarobljavanje” malih molekula unutar šupljine poliedra, tj. katalitički mehanizam kojim se odvija reakcija. Metalorganski poliedri su idealni materijali za ovu primjenu, a naravno postoje i preduvjeti za katalitičko ponašanje, a to su veličina šupljine i općenito, kemijska priroda šupljine poliedra.¹⁵ Mehanizam se sastoji od četiri koraka (slika 7) što uključuje vezanje molekula “gosta” unutar šupljine MOP-a, stabilizacija prijelaznog stanja nakon kojeg slijedi stvaranje produkta te na kraju regeneracija MOP-a i otpuštanje produkta.



Slika 17. Katalitički mehanizam vezanja molekula (reaktanata) unutar šupljine poliedra dovodi do nastajanja produkta te ponovne regeneracije MOP-a.¹⁵

Jedan od primjera kataličkog procesa je Diels-Alderova reakcija u prisutnosti M_4L_6 poliedra ($M = Fe$, $L = 4,4'$ -diaminobifenil-2,2'-disulfonska kiselina) pri čemu vezanjem različitih molekula (furan i benzen) nastaju dva različita adukta. Vezanjem molekule furana unutar šupljine ovog „poliedra” nastaje dolazi do njegovih strukturnih promjena, dok benzen koji “natječe” za vezanje u centralnu šupljinu, omogućuje izlazak molekule furana iz šupljine te vezanje benzena u šupljinu poliedra. Ponovni nastanak M_4L_6 poliedra moguć je uz dodatak baze, što dovodi do regeneracije MOP-a te predstavlja jedan od bitnih koraka u katalitičkom mehanizmu.¹⁵

Važna reakcija u sintetskoj organskoj i organometalnoj kemiji je Knoevenagelova kondenzacija. Proces uključuje kondenzaciju različito supstituiranih aldehida (npr. 1-formilnaftalen i 9-formilantracen) i 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-diona uz/bez prisutnosti heksanuklearnog “kaveza”, Pt_6L_4 ($L = 2,4,6$ -tris(4-piridil)-1,3,5-triazin) u vodenoj otopini, a dobiveni produkt je sličan 2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dionu, osim što se na C5 atomu produkta nalazi aldehidna skupina odnosno neki od supstituiranih aldehida. Utvrđeno je da uporaba M_4L_6 “metaloorganskih tetraedara” kao katalizatora značajno povećava prinos reakcije.¹⁵

2.3.2. Sintetski ionski kanali i molekularno prepoznavanje

Ionski kanali su membranski proteini čija je uloga uspostavljanje membranskog potencijala te regulirano propuštanje iona kroz membranu omogućujući kontrolu volumena stanice. Najbitniju ulogu ima upravo regulirani protok iona, iznimno važan za život stanice.

Možemo ih klasificirati prema tome pod kojim utjecajima/vanjskim čimbenicima se otvaraju ili zatvaraju, pa tako postoje kanali koji se otvaraju/zatvaraju ovisno o gradijentu napona kroz membranu i ligandima regulirano otvaranje/zatvaranje kanala.¹⁶

Metaloorganski poliedri koriste se za razne biokemijske namjene, a jedna od njih je i priprava sintetskih ionskih kanala. Ionski kanali se sastoje najčešće od organskih molekula poput kruna-etera, cikličkih peptida ili „β-bačvi“.

Jedan od primjera je ionski kanal koji uključuje MOP-18 u lipidnom dvosloju, koji je ujedno i jedan od najstabilnijih metaloorganskih „kaveza“. MOP-18 sintetiziran je procesom samoudruživanja (engl. *self-assembly*) 5-dodecil-bezen-1,3-dikarboksilne i tetrakis(μ-acetato)diakvadibakra(II) ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) na sobnoj temperaturi. Dakle, struktura se sastoji od dvadeset i četiri Cu(II) iona i dvadeset i četiri aromatske *mBDC* poveznice ($[\text{Cu}_{24}(5\text{-OC}_{12}\text{H}_{25}\text{-mBDC})_{24}]$; 5-OC₁₂H₂₅-*mBDC* = 5-dodecilbenzen-1,3-dikarboksilna kiselina).

Ionski kanali zaduženi su za transport H⁺ iona i kationa alkalijskih metala kroz lipidni dvosloj. U prethodno spomenutom slučaju, fluorimetrijska i konduktometrijska su istraživanja pokazala kako transportna aktivnost kationa alkalijskih metala kroz jedan takav sintetski kanal pada u nizu od Li⁺ prema Cs⁺.

Zbog svoje strukture nalik kavezu, te prirode "unutrašnjeg zida" koju je moguće ugađati, (hidrofilan/hidrofoban), "metaloorganski poliedri" predstavljaju važne sustave u području molekularnog prepoznavanja. Jedan od važnih procesa koji pomaže razumijevanju funkcije proteina i njihove aktivnosti jest prepoznavanje peptida. Jedan od primjera je selektivno prepoznavanje oligopeptida u prisutnosti M₆L₄, „metaloorganske kocke“ (M= Pt, L= 2,4,6-tris(4-piridil)-1,3,5-triazin). Najveća konstanta asocijacije ($K_a > 10^6$) dobivena je za tripeptid Trp-Trp-Ala, za što su velikim dijelom zaslužne π-π interakcije između indola i triazinskog liganda Pt(II) „kaveza“, CH-π interakcije između metilne grupe alanina i triazinskog liganda. Odsutnost aromatske aminokiseline (Trp) kod Gly-Ala-Ala te prisutnost histidina (His-Trp-Ala) umanjuje učinak prepoznavanja, što se očituje u nižoj vrijednosti konstante asocijacije.¹⁵

Osim peptida, i nukleozidi imaju također važne biološke uloge od onih vezanih uz duplikaciju genoma, sintezu proteina i signalne transdukcije. „Oktaedarski nano-kavezi“ (pr. M-QT1, M=Co, Zn; QT1 = kinolinski derivat s dodatnim amidnim skupinama) ispitivani su u prepoznavanju citidina naspram drugih ribonukleozida. Pokazalo se da je prepoznavanje različitih nukleozida posljedica uspostavljanja specifičnog uzorka vodikovih veza između amidne skupine kinolina i određenog dijela ciljane molekule (citidin ili neki drugi ribonukleozid).¹⁵

2.3.3. Pohrana i razdvajanje plinova

Hidrofobne karakteristike šupljine čine „metaloorganske poliedre“ potencijalnim materijalima za pohranu plinova te za njihovo razdvajanje. Važno je napomenuti da su veličina šupljine MOP-a i molekule plina različite, što će se svakako odraziti na selektivnost prema vezanju određenih molekula plina. U pravilu je veličina šupljine veća od molekula plina, dakle za očekivati je da se u unutrašnjost MOP-a može smjestiti više od jedne molekule plina.⁸ Tako primjerice IRMOP-51 koji je opisan ranije u tekstu (slika 7), može pohraniti u prosjeku 5,6 molekula metana po formulskoj jedinki. U ovom kontekstu svakako treba spomenuti razvijanje sustava koji mogu pohraniti veće količine vodika. I ovdje valja istaknuti IRMOP-51 koji pri 78 K može pohraniti 12,5 molekula H₂, a pri 87 K 3,1 molekulu vodika. Konačno, valja spomenuti kako se „metaloorganski poliedari“ mogu rabiti i za razdvajanje plinova iz njihovih smjesa. Pri tome je važno voditi računa o strukturnim karakteristikama metaloorganskog sustava, poput veličine njegovih pora te raspoložive površine. Jedan od zanimljivih primjera jest „metaloorganski poliedar“ Cu-TEI, sintetiziran reakcijom Cu(NO₃)₂·2,5H₂O i 5-(triizopropilsilil)etnil)isofthalne kiseline (TEI), za kojeg se pokazalo da pri različitim temperaturama znatno bolje veže CO₂ od CH₄ te se odlikuje CO₂/CH₄ selektivnošću koja je usporediva s onom koju pokazuju zeoliti.¹⁵

2.3.4. Nastajanje metaloorganskih mreža iz MOP-a

Za razliku od „metaloorganskih poliedara“ koji su diskretne tvorevine, metaloorganske mreže su, kako samo ime sugerira, beskonačne.¹⁵

Neobična vrsta metaloorganskih mreža su one nalik strukturi zeolita. Neki od primjera metaloorganskih mreža strukture nalik zeolitima, a koje nastaju udruživanjem „metaloorganskih poliedara“ su tvorevine ZSA-1 i ZSA-2 dobivene različitim postupcima, odnosno drukčijim izborom liganda i metalnog iona. U prvom slučaju korišten je kobaltov(II) acetat i 4,5-imidazoldikarboksilna kiselina u prisutnosti 1,2-propandiamina, a u drugom indijev(III) nitrat tetrahidrat i 1,2,3-triazol-4,5-dikarboksilna kiselina (H₃TzDC) u prisutnosti 1,2-diaminocikloheksana. Svaki ion Co³⁺ u prvoj spomenutoj strukturi, oktaedarski je koordiniran anionima 4,5-imidiazoldikarboksilne kiseline i 1,2-propandiaminom kao monodentatnim ligandom, pri čemu su ligandi smješteni u *trans* položaju (*trans*-CoN₄O₂; dva dušikova atoma i dva kisikova atoma potječu od 4,5-imidazoldikarboksilatnog aniona, a preostala dva dušikova atoma od 1,2-propandiamina). Drugi tip strukture tj. ZSA-2 građen je od In³⁺ iona koordiniranih s anionom 1,2,3-triazol-4,5-dikarboksilne kiseline (TzDC³⁻) te 1,2-diaminocikloheksanom pri čemu se odgovarajući ligandi međusobno nalaze u *cis* položaju.

§ 3. Zaključak

„Metalorganski poliedri“ zbog svojih strukturnih karakteristika i činjenice da mogu unutar svoje centralne šupljine vezati molekule „gosta“ primjenu nalaze u različitim interdisciplinarnim područjima, od katalize pa sve do biomedicine. Stoga i ne čudi da se brojne znanstveno-istraživačke skupine sve više bave ovom tematikom, pokušavajući razviti nove ili modificirati već postojeće postupke njihove pripreme. Naravno, konačan cilj ovakvih istraživanja je pronaći najjednostavniji put kojim je moguće provesti udruživanje temeljnih građevnih jedinica MOP-ova, na kontroliran i predvidljiv način. Jedna od važnih primjena „metalorganskih poiedara“ počiva na njihovoj uporabi kao svojevrsnih „spremnika“ za molekule lijeka, omogućujući njihov transport kroz organizam. Ništa manje važna nije niti njihova mogućnost primjene za pohranu i razdvajanje plinova što zasigurno predstavlja jednu od „gorućih“ znanstveno-istraživačkih tematika.

§ 4. Literaturna vrela

1. H. Vardhan i F. Verpoort, *Aust. J. Chem.* **68** (2015) 707-730.
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=70095> (preuzeto 6. kolovoza 2016. god.)
3. D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O' Keeffe i O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 5136-5147.
4. Y. R. Hristova, M. M. J. Smulders, J. K. Clegg, B. Breiner, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2** (2011), 638-641
5. A. C. Sudik, A. R. Millward, N.W. Ockwig, A. P. Cote, J. Kim i O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7110-7118.
6. K. Nakabayashi, M. Kawano, M. Yoshizawa, S. Ohkoshi, i M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 16694-16695.
7. Y. Liu, V. Ch. Kravtsov, D. A. Beauchamp, J. F. Eubank i M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005), 7266-7267.
8. Z. Ni, A. Yassar, T. Antoun i O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005), 12752-12753
9. Y. Liu, V. Kravtsov, R. D. Walsh, P. Poddar, H. Srikanth i M. Eddaoudi, *Chem. Commun* (2004) 2806-2807.
10. M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi i M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004), 5621-5625.
11. M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O'Keeffe i O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001), 4368-4369.
12. K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** (2008), 5780-5782.
13. N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai i F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 9-25.
14. J. R. Li i H. C. Zhou, *Nat. Chem.* **2** (2010) 893-898.
15. H. Vardhan, M. Yusubov i F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.* **306** (2016) 171-194.
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Ion_channel (preuzeto 6. kolovoza 2016. god.)