

Metaloorganski spojevi i polimorfizam

Županić, Snježana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:217:135825>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Snježana Županić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

METALOORGANSKI SPOJEVI I POLIMORFIZAM

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

7. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2017.

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. METALOORGANSKI SPOJEVI I POLIMORFIZAM.....	3
2.1. Polimorfizam	3
2.1.1. Polimorfizam i alotropija.....	3
2.1.2. Polimorfizam metaloorganskih spojeva.....	6
2.1.3. Solvati kao prekursori.....	11
2.2. Strukturne promjene kod metaloorganskih spojeva njihovo odražavanje na fizikalna svojstva.....	11
2.2.1. Strukturne promjene uzrokovane uklanjanjem i dodavanjem otapala.....	11
2.2.2. Utjecaj temperature	19
2.2.3. Strukturne promjene u fotokemijskim reakcijama.....	20
2.2.4. Utjecaj mehanokemijske sile	22
2.2.5. Strukturna robusnost tijekom reakcija izmjene metalnih iona.....	24
2.3. Zaključak.....	25
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVII

§ Sažetak

Polimorfizam je termin koji se često susreće u prirodnim znanostima. Polimorfizam u kemiji označava postojanost kemijskoga spoja u dva ili više oblika koji se razlikuju po kristalnoj strukturi te fizikalnim i kemijskim svojstvima, a ne razlikuju se po kemijskome sastavu. Ukoliko je riječ o kemijskim elementima, polimorfizam istih se naziva alotropija.

Razumijevanje polimorfizma općenito je povezano i s razumijevanjem polimorfnog prijelaza. Polimorfni prijelaz podrazumijeva strukturne promjene u čvrstom stanju. Metaloorganski spojevi podložni su reakcijama u čvrstom stanju i strukturnim promjenama pod utjecajem različitih eksperimentalnih uvjeta. Strukturne promjene često su posljedica uklanjanja ili zamjene otapala i gostujućih molekula, izlaganja metaloorganskih spojeva reaktivnim parama i vanjskim podražajima poput topline, svjetlosti ili mehanokemijske sile. Strukturne promjene se posljedično manifestiraju kroz promjene različitih fizikalnih svojstva poput boje, magnetizma, kiralnosti, poroznosti pa sve do promjene u geometriji i koordinacijskom broju, dimenzionalnosti...Značajnije promjene metaloorganskih spojeva nastaju zamjenom metalnih iona te umetanjem dodatnih liganada između pojedinih slojeva u višeslojnim strukturama.

§ 1. UVOD

Polimorfizam je termin koji u kemiji označava pojavljivanje iste tvari u više kristalnih oblika. Nastajanje krutine uključuje kristalizaciju (nukleaciju i rast). Nukleacija je kinetički kontroliran proces tijekom kojeg se atomi, ioni i/ili molekule povezuju u male klastere. Proces nukleacije vodi različitim uređenjima atoma, iona i/ili molekula u čvrstom stanju. Dok su interakcije između iona obično jake, interakcije između organskih molekula često su slabe i neusmjerene, što omogućava slaganje gradbenih jedinki na više različitih načina u stabilnu kristalnu strukturu.¹ Različite kristalne strukture iste tvari rezultat su često puta malih promjena kristalizacijskih uvjeta poput temperature i tlaka. S obzirom na broj kristalnih oblika u kojima se jedna tvar pojavljuje, definirani su pojmovi dimorfi, trimorfi, polimorfi. Polimorfizam kemijskih elemenata se naziva alotropijom. Najpoznatiji primjer alotropske modifikacije je svakako ugljik s alotropskim modifikacijama dijamanta, grafita te fulerena.

Razumijevanje polimorfizma metaloorganskih spojeva povezano je s razumijevanjem njihovog polimorfnog prijelaza. Polimorfni prijelaz podrazumijeva strukturne promjene u čvrstom stanju, pa je iz tog razloga važno u potpunosti ih razumijeti. Reakcije u čvrstom stanju su važne za metaloorganske spojeve jer pružaju uvid u strukturne promjene. Strukturne promjene metaloorganskih spojeva u čvrstom stanju uključuju stvaranje i kidanje koordinacijskih i/ili kovalentnih veza. Zbog toga je važna mogućnost razumijevanja i kontrole njihova nastanka kao i polimorfnog prijelaza.

Reaktivnost je jedno od temeljnih kemijskih svojstava tvari. One podliježu različitim tipovima reakcija. Reakcije u čvrstom stanju se razlikuju od reakcija u druge dvije faze u smislu molekulske dispozicije i slobode kretanja. Reaktivne funkcionalne skupine metaloorganskih spojeva u čvrstom stanju, 'zaključane' su unutar kristalne rešetke čime im je ograničena sloboda kretanja u odnosu na reakcije u tekućem ili plinovitom stanju. Zbog ograničenog kretanja i neusklađenosti reaktivnih funkcionalnih grupa, reakcije u čvrstom stanju su trome. Sa druge strane, molekule su visoko orijentirane u krutom stanju, posebno u kristalima, za razliku od onih u tekućem stanju. Ako su funkcionalne skupine dovoljno približene te točno orijentirane, mogu nastati regioselektivni i stereospecifični produkti koji se možda ne mogu sintetizirati u otopini.² Reakcije u čvrstom stanju su važne i s ekološkog aspekta. Općenito, one se prave bez uprabe otapala ili njihovov provođenje zahtijeva vrlo male količine otapala.

Rad se sastoji od nekoliko temeljnih poglavlja. U radu će se najprije obraditi pojam polimorfizma u kemiji kao prirodnoj znanosti. Obratit će se pozornost na sam uzrok polimorfizma te na najpoznatije polimorfe. Poseban naglasak stavit će se na alotropiju, polimorfizam kemijskih elemenata kao što su primjerice alotropske modifikacije ugljika. U drugome dijelu rada naglasak će biti na metaloorganskim spojevima.

§ 2. METALOORGANSKI SPOJEVI I POLIMORFIZAM

2.1. Polimorfizam

Pojam polimorfizam označava pojavu da se dvije tvari istoga kemijskog sastava razlikuju isključivo u kristalnim strukturama, odnosno da se dvije tvari sastoje od jednakih molekula, atoma ili pak iona, no da su navedeni razmješteni različito u samome kristalu.

Osim polimorfizma postoji i alotropija koja se definira kao pojava različitih strukturnih modifikacija određenoga elementa, kao što je primjerice ugljik. Njegove alotropske modifikacije su dijamant, grafit i fuleren.

2.1.1. Polimorfizam i alotropija

Čiste tvari, tj. elementarne tvari i kemijski spojevi, imaju točno određen i stalan elementni sastav, kao i točno određena kemijska i fizička svojstva. Postoje kemijske tvari koje uz točno određen elementni sastav imaju različita fizička i/ili kemijska svojstva kao posljedicu postojanja u različitim oblicima. Takvo pojavljivanje čistih tvari u više oblika naziva se polimorfizmom, a različiti oblici, tj. tvari istog elementnog sastava nazivaju se polimorfnim modifikacijama. Dakle, pojam polimorfizma označava sposobnost određene tvari da kristalizira u više od jedne kristalne forme. Uz pojam polimorfizma vezano je još nekoliko temeljnih pojmova koji su potrebni za njegovo temeljno razumijevanje. Među njima su alotropija i alotropske modifikacije, enantiotropija, fazni prijelaz te monotropija.

Alotropija je pojavljivanje istog elementa u dva ili više različita molekulska ili kristalna oblika što je uzrok različitih kemijskih i fizikalnih svojstava alotropa. Alotropske modifikacije se često objašnjavaju na primjeru kisika i ugljika. Kisik postoji u dvije alotropske modifikacije. Njegove alotropske modifikacije su obični kisik i ozon. Molekula kisika sastoji se od dva atoma, a molekula ozona od tri atoma kisika. Osim toga, ta dva alotropa razlikuju se i po kemijskim i po fizičkim svojstvima.

Ugljik se u elementarnom stanju pojavljuje se kao dijamant, grafit, fuleren i crni amorfni ugljik. Crni amorfni ugljik nalazi se i u lebdećim česticama u atmosferi, a glavni oblici su: elementarni (EC), organski (OC) i karbonatni (CC) ugljik.³ U prirodi se ugljik nalazi slobodan,

premda je pretežito sastavni element raznih spojeva. Sve alotropske modifikacije ugljika imaju različita svojstva.

Prirodni (amorfni) ugljik predstavlja razne vrste ugljena koje su nastale procesima pougljavanja organskih materijala i obično sadrži primjese drugih elemenata u različitim količinama (sumpor, vodik, uranij, fosfor). Posebna vrsta amornog ugljika je aktivan ugljen. To je prah velike specifične površine s velikom moći adsorpcije raznih atoma, iona i molekula na površinu praha pa se upotrebljava za uklanjanje neželjenih mirisa i adsorpciju plinova.

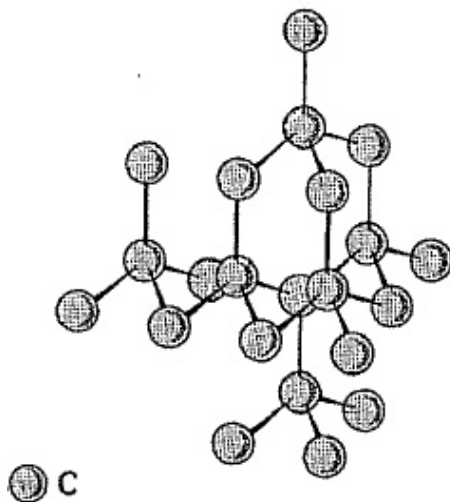
Fuleren je alotropska modifikacija ugljika koja ima kavezastu molekulu sa 60, 70 i 78 ugljikovih atoma. Molekula C_{60} ima strukturu krnjeg ikozaedra što je prikazano na slici 1. Sastoji se od dvanaest peterokutnih i dvadeset šesterokutnih ploha. Zbog svoje građe, fulereni su vrlo stabilne i tvrde kristalne tvari pa se mogu upotrebljavati kao supravodič, mazivo ili katalizator.



Slika 1. Struktura kavezaste molekule C_{60}

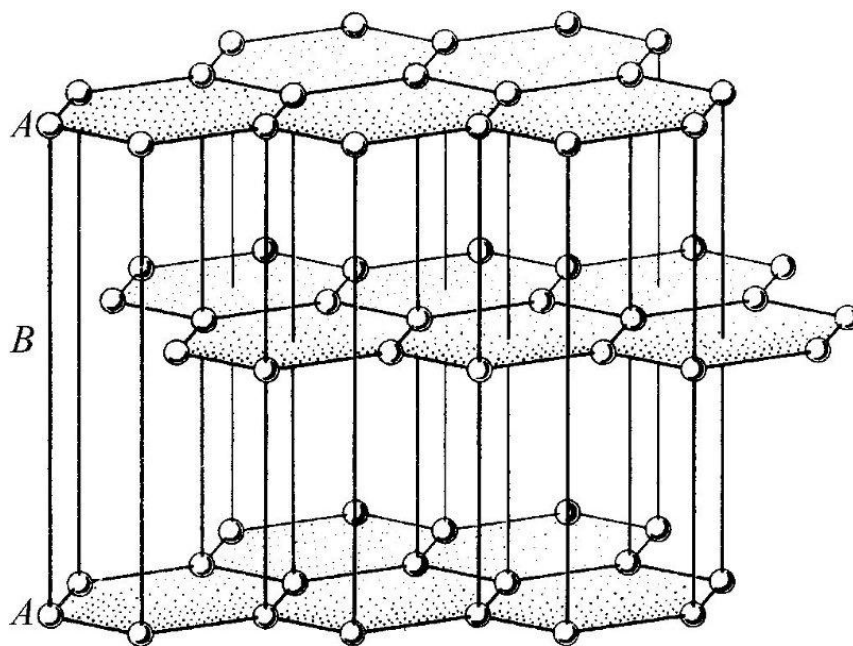
Najvažnije alotropske modifikacije ugljika su dijamant i grafit. Oni se razlikuju po kristalnom obliku i po drugim svojstvima. Dijamant kristalizira u kubičnom, a grafit u heksagonskom sustavu. Dijamant je metastabilna alotropska modifikacija ugljika koja je pri sobnoj temperaturi u ravnoteži s grafitom tek pri tlaku od 1,5 GPa, a transformacija u stabilniji grafit izuzetno je spora pri toj temperaturi. Zagrijavanjem na temperaturu iznad 1500 °C bez prisutnosti zraka dijamant ubrzano prelazi u stabilniji grafit uz oslobađanje topline. U strukturi dijamanta svaki atom ugljika tetraedarski je povezan čvrstom kovalentnom vezom sa četiri druga. Ovakvim rasporedom atoma ugljika dobiva se beskonačna prostorna rešetka pa je svaki kristal zapravo golema kovalentna molekula. Zahvaljujući takvoj strukturi dijamant je najtvrdža poznata prirodna tvar i ima izuzetno visoko talište (3600 °C). Stoga se upotrebljava kao abraziv za brušenje najtvrdih materijala i rezanje tvrdog kamena. Pored tvrdoće velika je prednost i prozirnost dijamanta tako da se pojave u ispitivanoj tvari mogu optički istraživati. Pošto su u

strukturi svi elektroni ugljikovih atoma spareni, dijamant je izuzetno dobar izolator. Izolacijska svojstva mu smanjuje prisutnost malih količina primjesa. Karakteristika dijamanta je i visok indeks loma svjetlosti pa su brušeni kristali vrlo lijepog sjaja te služe za izradu nakita. Dijamant je čisti ugljik i najtvrdi je mineral na Zemlji.⁴ Na slici 2 je prikazana njegova struktura.



Slika 2. Struktura dijamanta

Za razliku od dijamanta, u grafitu je svaki atom ugljika povezan sa tri susjedna ugljikova atoma te tvore slojevitou strukturu gdje su slojevi međusobno povezani slabim van der Waalsovima privlačnim silama. Unutar slojeva dolazi do delokalizacije elektrona što grafit čini električno provodljivim. Van der Waalsove sile koje služe povezivanju među slojevima omogućuju slojevima grafita da se lagano odvajaju ili da klize jedan duž drugoga. Zahvaljujući tome, ukoliko se grafit struže po papiru, on ostavlja crni trag. Zato se grafit upotrebljava za izradu grafitnih mina u proizvodnji olovaka. Poznata su dva oblika grafita: alfa (heksagonski) i beta (romboedarski). Oni imaju vrlo slična fizička svojstva, a razlikuju se u drugačijem slaganju slojeva. Alfa oblik može se prevesti u beta putem mehaničkog tretmana u kojem se beta oblik vraća u alfa kada se zagrijava iznad 1300 °C. Grafit je dakle mekši od dijamanta, vodič elektriciteta i topline. Postojan je na višim temperaturama i na zraku. Sukladno navedenome, koristi se za izradu lonaca u kojima se tale metali visokog tališta. Kristalna struktura grafita prikazana je na slici 3.



Slika 3. Kristalna struktura grafita (heksagonska modifikacija)

Razlikuju se tri vrste alotropije: monotropija, enantiotropija i dinamička alotropija. Dinamičku alotropiju najjednostavnije je objasniti na primjeru sumpora. Sumpor posjeduje dinamičku alotropiju u rastaljenom stanju. Tada postoje tri alotropa, označavamo ih S_8 , S_4 , te S_n . Pri monotropiji je samo jedan alotrop stabilan u normalnim fizičkim okolnostima, a ostali su metastabilni ili nestabilni te nastoje prijeći u stabilnu modifikaciju. Alotropija kod koje je svaki alotrop stabilan u određenom temperaturnom području je enantiotropija. Također, spontani prijelaz iz jedne u drugu modifikaciju može se odvijati u oba smjera te se radi o faznom prijelazu.

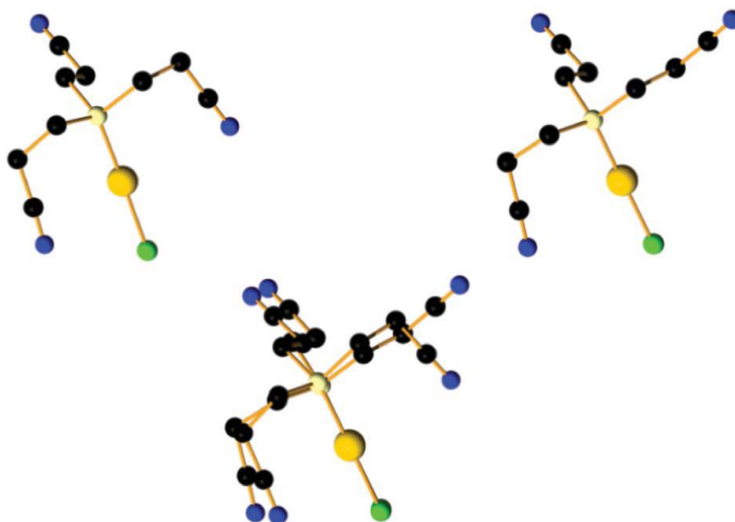
Dakle, alotropija je vezana ili za postojanje dvije ili više vrsta molekula koje sadrže različiti broj atoma, ili za postojanje dva ili više kristalna oblika gdje postoji različit poredak atoma u kristalnoj rešetki.⁵

2.1.2. Polimorfizam metaloorganskih spojeva

Polimorfizam metaloorganskih spojeva je u usporedbi sa čisto organskim spojevima teže definirati, pazeći pri tome da se obuhvate svi slučajevi. Dva koordinacijska spoja mogu imati istu kemijsku formulu, ali različite strukture. Kod koordinacijskih spojeva koncepti poput „ista kemijska tvar“ i „ista molekula“ nisu uvijek jasni. Zato je definicija polimorfa kompleksan zadatak. Na primjer, Bernstein u svojoj knjizi „Polimorfizam u molekulskim kristalima“ kaže: Siguran kriterij za klasifikaciju sustava kao polimorfnog su različite kristalne strukture koje

dovode do istog tekućeg i plinovitog stanja.¹ Navedena definicija je preširoka jer bi polimorfi obuhvaćali i spojeve koji su različiti, a spojevi koji se razgrade prije točke tališta nisu obuhvaćeni ovom definicijom. Gavezzottijeva definicija polimorfizma u obzir uzima utjecaj otapala i molekula gostiju na superstrukturu, te kaže da su polimorfi skupovi kristala sa istim kemijskim sastavom, sačinjeni od molekula sa istom molekulskom povezanosti, ali dopuštaju različite konformacije rotacijom oko jednostrukih veza, sa izrazito različitim trodimenzionalnim translacijskim periodičnim operacijama simetrije.¹ Iz navedenih definicija slijedi da je neki spoj polimorf drugoga spoja ako se može prevesti u njega bez kidanja veza. Navedena definicija polimorfizma je najprikladnija upravo zato što nema mjesta nejasnoćama te obuhvaća sve spojeve.

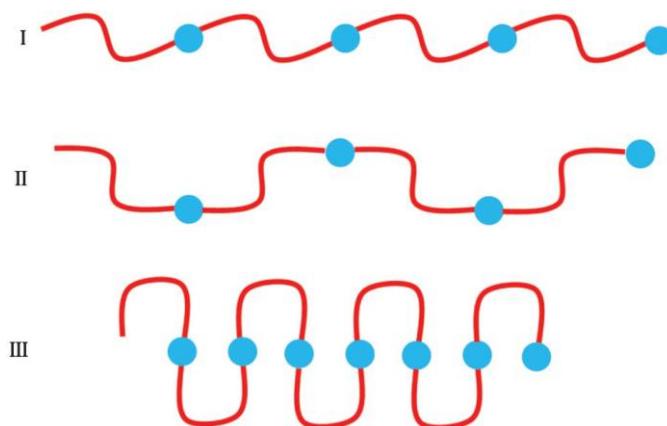
Kod metaloorganskih spojeva, između ostaloga, prisutan je i konformacijski polimorfizam. Naime, ligandi koji okružuju metalni ion mogu zauzimati različite konformacije. Posljedica razlika u konformacijama samog liganda naziva se konformacijski polimorfizam. Konformacije liganda ne utječu na relativni položaj metalnog iona niti na povezanost između liganda i metalnog iona.¹ Jedan takav primjer spoja je kloro(tris(2-cianoetil)fosfin)zlato(I). Prekrivanje molekula dva postojeća polimorfa pokazuje konformacijske promjene liganda (slika 4).



Slika 4. Dva polimorfa kloro(tris(2-cianoetil)fosfin)zlata(I) sa različitim konformacijama liganada (gore); preklapanje dva polimorfa (dolje). Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.¹

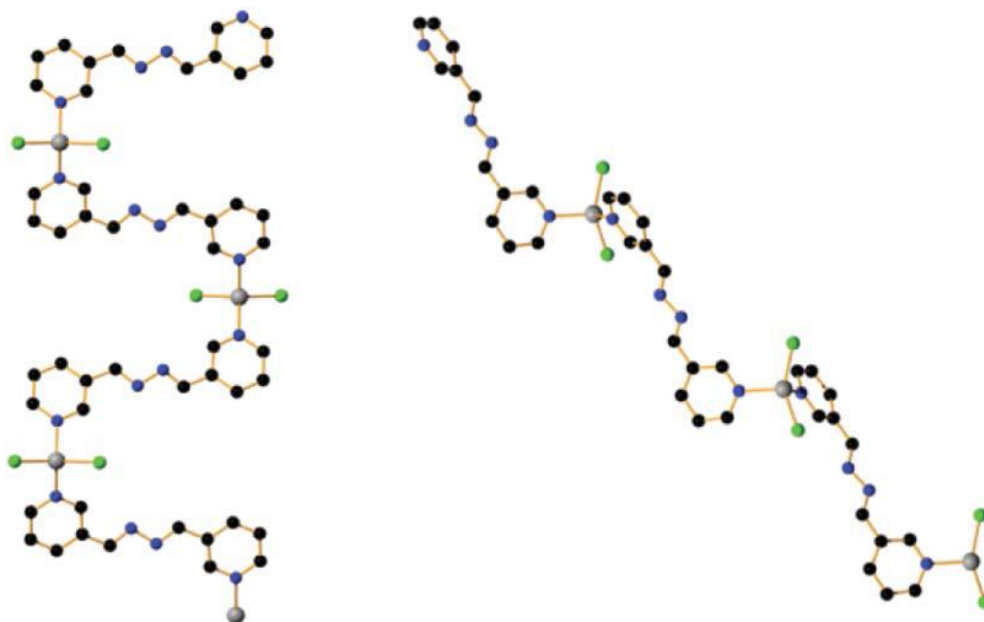
Koordinacijski polimeri podrazumijevaju metaloorganske spojeve koji se protežu u beskonačnost, u jednu, dvije ili tri dimenzije. Polimorfi koordinacijskih polimera mogu se

razlikovati na isti način kao i polimorfi monomernih koordinacijskih spojeva u smislu konformacijskog polimorfizma i polimorfizma pakiranja. Kod jednodimenzionalnog koordinacijskog polimorfa mnogi se oblici sastoje od jednog liganda i jednog linearno koordiniranog metalnog iona. Kako bi se razjasnilo radi li se o polimorfima treba pažljivo provjeriti broj molekula otapala i povezanost protuiona.



Slika 5. Shematski prikaz jednodimenzionalnih koordinacijskih polimera sačinjenih od jednog fleksibilnog liganda sa metalnim ionom koordinacijskog broja 2. U slučaju I i II ligand ne mijenja konformaciju. U slučaju III ligand mijenja svoju konformaciju.

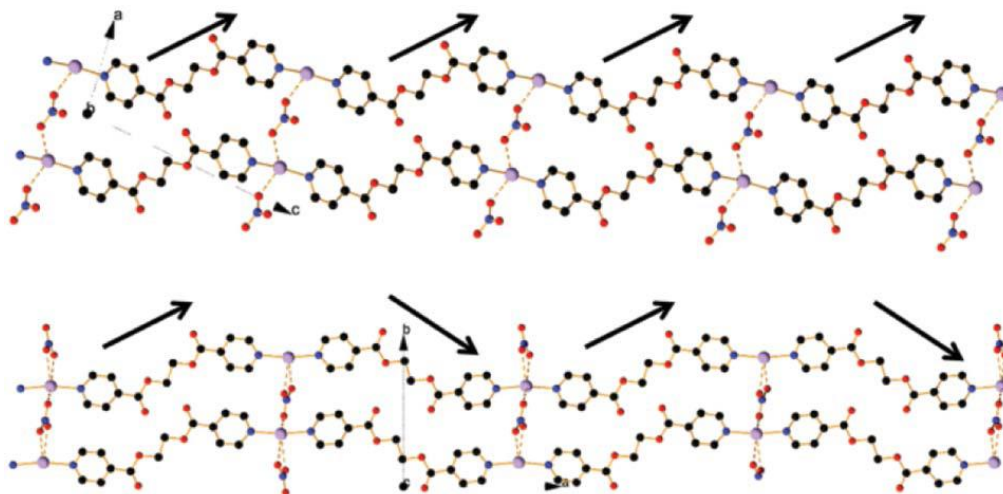
Primjer koordinacijskog polimorfizma su polimorfni oblici [1,4-bis(3-piridil)-2,3-diazo-1,3-butadien]-diklorocinka(II) koji su prikazani na slici 6.



Slika 6. Promjene u relativnom položaju [1,4-bis(3-piridil)-2,3-diazo-1,3-butadien]-dikloro-cinka(II). Lagana torzija liganda dovodi do dva polimorfa koordinacijskog polimera.

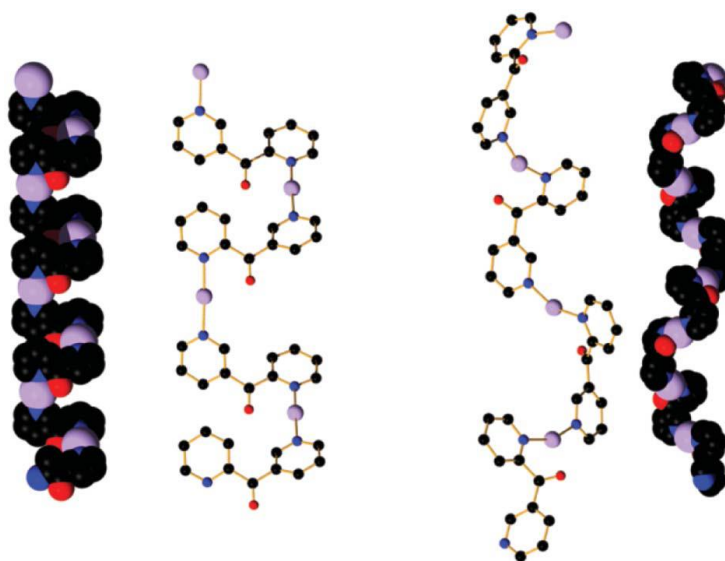
Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.

Na slici 7 dan je primjer koji prikazuje oblike I i II sa slike 4, tj. primjer gdje ligand ne mijenja konformaciju.



Slika 7. Konformacija liganda se ne mijenja, mijenja se njegov relativni položaj. Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.

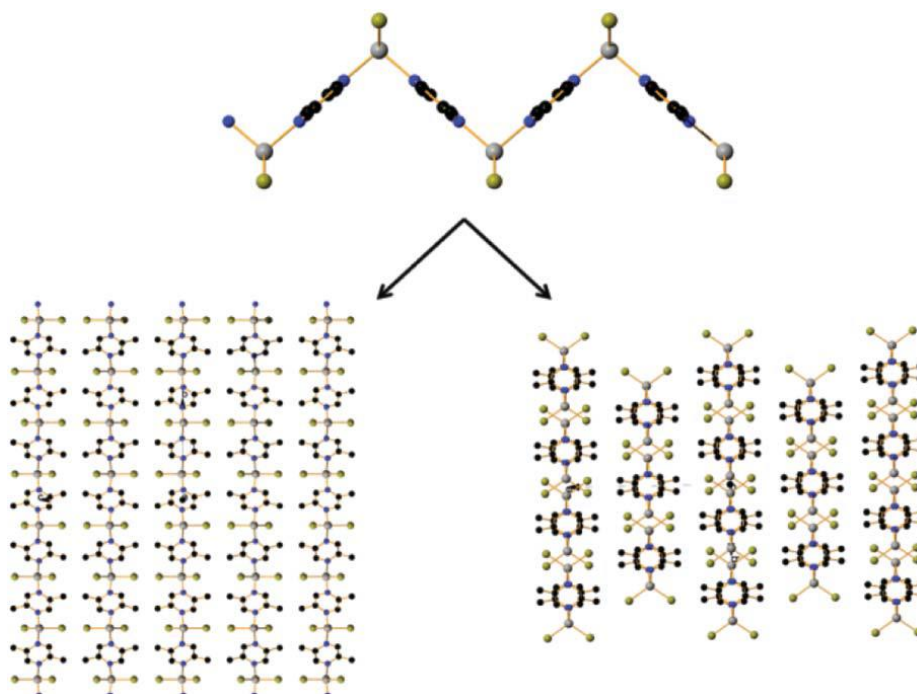
Na slici 8 prikazani su polimorfni oblici (2,3-dipiridilketon)srebrova(I) trifluormetansulfonata koji se razlikuju u gustoći pakiranja.



Slika 8. Dva polimorfna oblika (2,3-dipiridilketon)srebrova(I) trifluormetansulfonata.

Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.

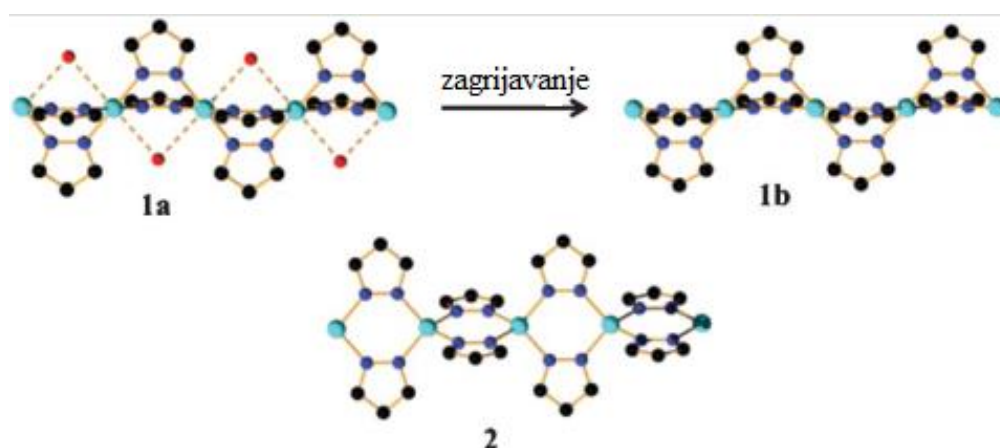
Još jedan primjer polimorfizma temeljenog na različitom pakiranju istih struktura je $[\text{ZnBr}_2(2,5\text{-dimetilpirazin})]_n$, prikazan na slici 9. Oba polimorfa nastaju na isti način, ali prvi oblik je stabilniji.



Slika 9. Dva polimorfa $[\text{ZnBr}_2(2,5\text{-dimetilpirazin})]_n$. Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.

2.1.3. Solvati kao prekursori

Kao što je već spomenuto, prvi test polimorfizma je istraživanje kemijskog vezanja, molekula otapala i protuiona. Solvati nastaju kada tvar kristalizira iz otopine tako da u kristalnu strukturu ulaze i molekule otapala. Iako solvati nisu polimorfi desolvatiranih spojeva, oni mogu biti prekursori za polimorfe. U nekim se slučajevima solvati mogu zagrijati kako bi se uklonile molekule otapala što dovodi do dobivanja polimorfa bezvodnog spoja (slika 10). Tijekom zagrijavanja se molekule otapala otpuštaju, a novo nastali polimorf održava konformaciju i relativni položaj liganada oko metalnog iona solvata.¹



Slika 10. Solvat **1a** laganim zagrijavanjem daje **1b**, drugi polimrfini oblik spoja **2** koji je polimorf od **2**. Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće prikaza.

Solvat može biti polimorf drugog solvata ukoliko posjeduju isti broj molekula otapala i istu povezanost molekula otapala sa kompleksom no da pri tome kristalizira na drugi način. Prema tome, polimorfizam solvata je uvjetovan na isti način kao kod metaloorganskih spojeva.

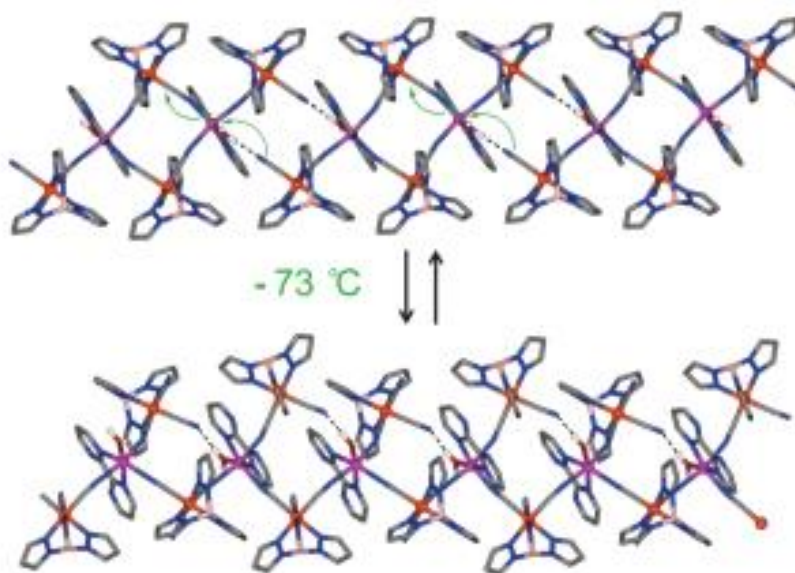
2.2. Strukturne promjene kod metaloorganskih spojeva njihovo odražavanje na fizikalna svojstva

2.2.1. Strukturne promjene uzrokovane uklanjanjem i dodavanjem otapala

U literaturi su uočene brojne promjene dimenzionalnosti koordinacijskih spojeva, no ovdje će biti navedeni samo neki primjeri. Izlaganjem koordinacijskih spojeva zraku može se postići

uklanjanje koordiniranih molekula otapala što dovodi do strukturnih promjena. Pritom može doći do promjene geometrije oko metalnog centra, ali bez promjene koordinacijskog broja. Na primjer, kod koordinacijskog polimera koji sadrži monodentatni karboksilatni ligand, uslijed uklanjanja koordinirane molekule otapala ne dolazi do promjene koordinacijskog broja. Koordinacijski broj kompenziran je pomoću drugog atoma kisika karboksilatnog liganda (atom kisika preko kojega karboksilatni ligand nije vezan za metalni centar prije uklanjanja koordinirane molekule otapala). Prazno koordinacijsko mjesto može zauzeti i ligand susjednog koordinacijskog polimera što dovodi do drastičnih pomaka molekulskih fragmenata. Osim navedenoga, za kompenzaciju gubitka koordinirane molekule otapala, metalni centar mogu premostiti terminalni ligandi poput halogenida i pseudohalogenida.

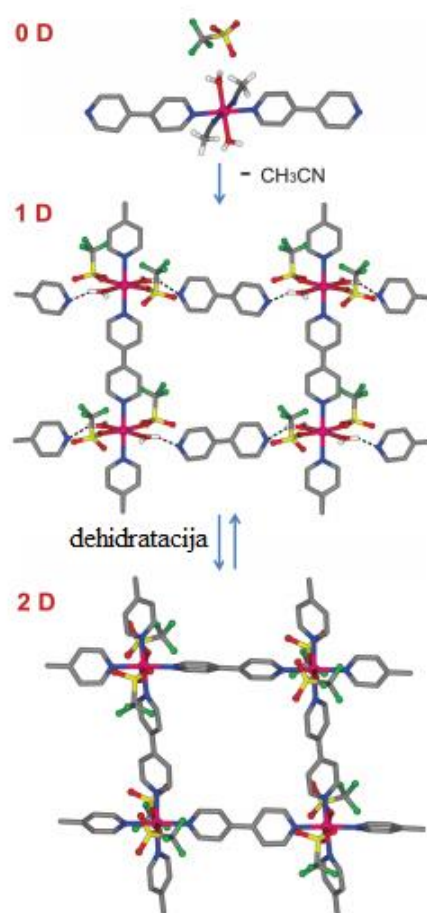
Do povratne strukturne promjene dolazi hlađenjem $[\text{Mn}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)(\text{CN})_3]_4$ (bpym =2,20-bipirimidin, $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ =hidrotris(1-pirazolil)borat) na -73°C .¹ Promjena uključuje premošćujuće $\text{Mn}(\text{II})\text{--NC}$ koordinacijske veze gdje je jedna $\text{Mn}(\text{II})\text{--NC}$ koordinacijska veza unutar klastera prekinuta, a druga $\text{Mn}(\text{II})\text{--NC}$ koordinacijska veza stvorena između susjednih kompleksa. Rezultat takve promjene je nastanak jednodimenzijskog koordinacijskog polimera kao što je prikazano na slici 11. Dakle, ova promjena je posljedica promjene temperature uslijed koje nije došlo do gubitka molekula vode.



Slika 11. Preuređenje koordinacijskih veza premoštenih cijanidom

Na slici 12 prikazan je zanimljiv primjer promjene dimenzionalnosti, a odnosi se na kompleks $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ (OTf = trifluorometansulfonat) koji prelazi u

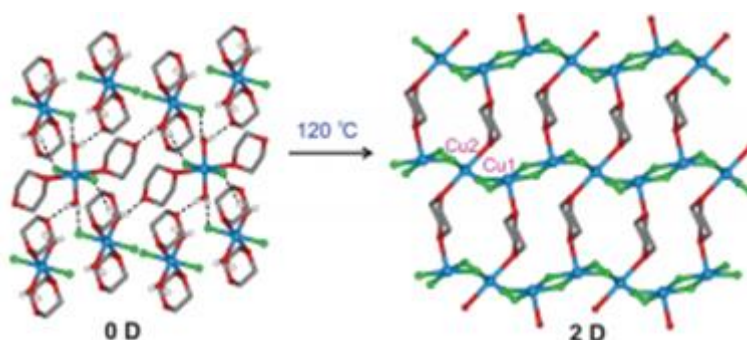
jednodimenzijski polimerni lanac $\{[\text{Co}(\text{bpy})(\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{bpy}\}_n$, a on se konačno pretvara u dvodimenzijski $\{[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]\}_n$. Koordinacijska veza jednog monodentatnog liganda, bpiridina, je pokidana te ta molekula bpiridina postaje molekula gosta. Molekule gosta vezane su vodikovom vezom za vodikove atome koordinirane molekule vode. Istodobno, druga molekula bpiridina stvara novu koordinacijsku vezu premošćujući dva kobaltova centra. Takva promjena je moguća jer se OTf anioni pomiču za 3,3 Å, a bpiridinski ligandi podliježu dinamičnoj rotaciji te pritom održavaju ortogonalnu orijentaciju radi stvaranja jednodimenzijskih polimernih lanaca. Njihovo stvaranje pomažu i dušikovi atomi bpiridinskog liganda koji je bio vezan vodikovom vezom za molekulu vode, tako da premošćuju kobaltove(II) centre. Nastali jednodimenzijski lanac podliježe promjeni tijekom dehidratacije pri 150 °C.



Slika 12. Postupna strukturna promjena dimenzionalnosti koordinacijskog spoja

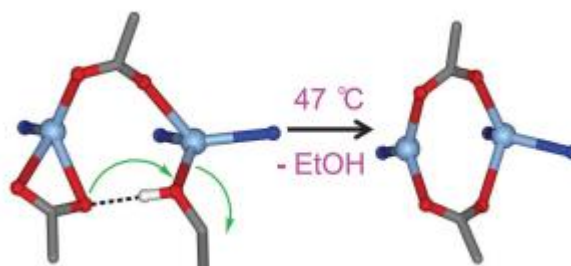


Promjena u načinu vezanja klorida i dioksana predstavlja primjer promjene sustava iz 0-dimenzijskog u dvodimenzijski (slika 13). Kompleks $[\text{CuCl}_2(1,4\text{-dioksan})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ zagrijavanjem na $120\text{ }^\circ\text{C}$ gubi koordinirane molekule vode i djelomice ligande 1,4-dioksana. Time nastaje $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(1,4\text{-dioksan})_2]_n$. U nastaloj je strukturi svaki bakrov(II) ion premošten sa četiri kloridna iona. Tako nastali jednodimenzijski koordinacijski polimer sadrži $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$ prstenove. Premoštenje dioksanima preko Cu_2Cl_4 dovodi do promjene polimernih lanaca u dvodimenzijske strukture. Navedena strukturna promjena se očituje promjenom magnetskih svojstava.



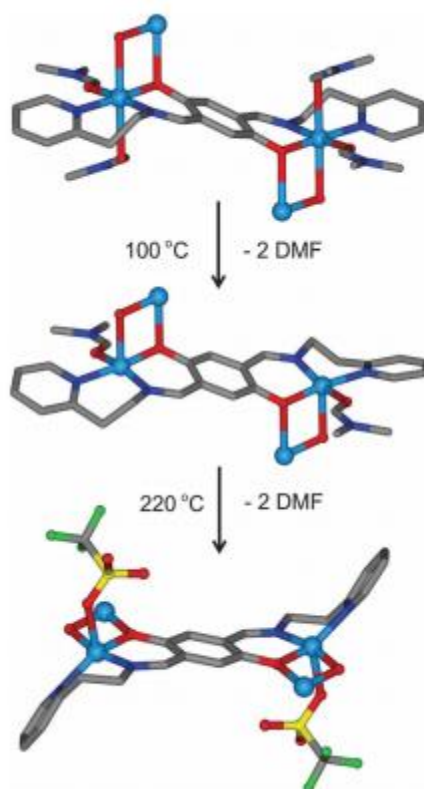
Slika 13. Strukturna promjena $[\text{CuCl}_2(1,4\text{-dioksan})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ u $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(1,4\text{-dioksan})_2]_n$ tijekom dehidratacije

U koordinacijskom polimeru $[\text{Ag}_4(\text{tmp})_3\{\text{O}_2\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3\}_4(\text{EtOH})_2]_n$ (tmp=tetrametilpirazin) jedna je molekula etanola koordinirana na srebrov(I) centar i tako tvori unutarmolekulsku vodikovu vezu sa jednim karboksilatnim ligandom. Zagrijavanje dovodi do gubitka etanola što rezultira strukturnom promjenom prikazanom na slici 14. Tijekom zagrijavanja $\text{Ag}-\text{O}(\text{H})\text{Et}$ koordinacijska veza puca i karboksilatni kisik koji je sudjelovao u vodikovoj vezi sa etanolom stvara novu koordinacijsku vezu sa srebrom(I).



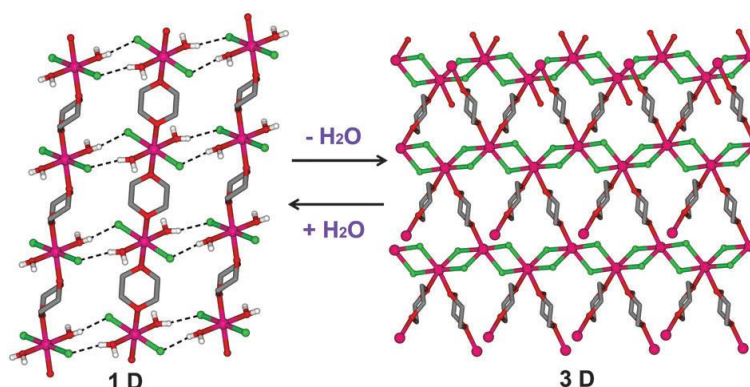
Slika 14. Promjene strukturnih motiva uklanjanjem etanola

Struktura jednodimenzijskog koordinacijskog polimera $\{[\text{Cu}_2(\text{DMF})_4(\text{L})](\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_n$ ($\text{L} = 2,5\text{-(pyCH}_2\text{CH}_2\text{N=CH)}_{2-1,4\text{-(OH)}_2\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{py} = 2\text{-piridil}$) prikazana je na slici 15. Gubitkom dvije koordinirane molekule DMF na svakom bakrovom(II) atomu nastaju dva različita jednodimenzijska koordinacijska polimera sa zanimljivim magnetskim svojstvima. U prvom se koraku, zagrijavanjem pri $100\text{ }^\circ\text{C}$, uslijed gubitka dvije molekule DMF sa aksijalnih položaja oktaedarska koordinacija bakrovog(II) centra mijenja u kvadratno piramidalnu te bakrovi(II) centri u Cu_2O_2 jezgri postaju nejednaki. U drugom koraku, zagrijavanjem pri $220\text{ }^\circ\text{C}$, dolazi do gubitka dvije molekule DMF sa ekvatorijalnih položaja. Radi zauzimanja oslobođenih mjesta uslijed otpuštanja molekula DMF sa ekvatorijalnih položaja dolazi do pomicanja CF_3SO_3^- aniona i liganda L, time se uspostavlja koordinacijska sfera oko metalnih centara. Cu_2O_2 jezgra u konačnoj strukturi postaje gotovo koplanarna sa ravninom kompleksa, dok je u prethodnim strukturama bila okomita na ravnine kompleksa. Navedene strukturne promjene se izražavaju promjenama u magnetskim svojstvima. Prve dvije strukture na slici 15 pokazuju antiferomagnetsku konstantu vezanja $J = 9.8 \pm 0.1\text{ K k}_b$ i $18.2 \pm 0.1\text{ K k}_b$. U konačnoj strukturi, antiferomagnetske $\text{Cu(II)}\text{--Cu(II)}$ interakcije koje su posredovane sa dva premošćujuća kisikova atoma podižu vrijednost konstante, $J = 1050 \pm 50\text{ K k}_b$.² Ovo je samo jedan od brojnih primjera koji pokazuju povezanost promjene strukture sa promjenom magnetskih svojstava metaloorganskog spoja.



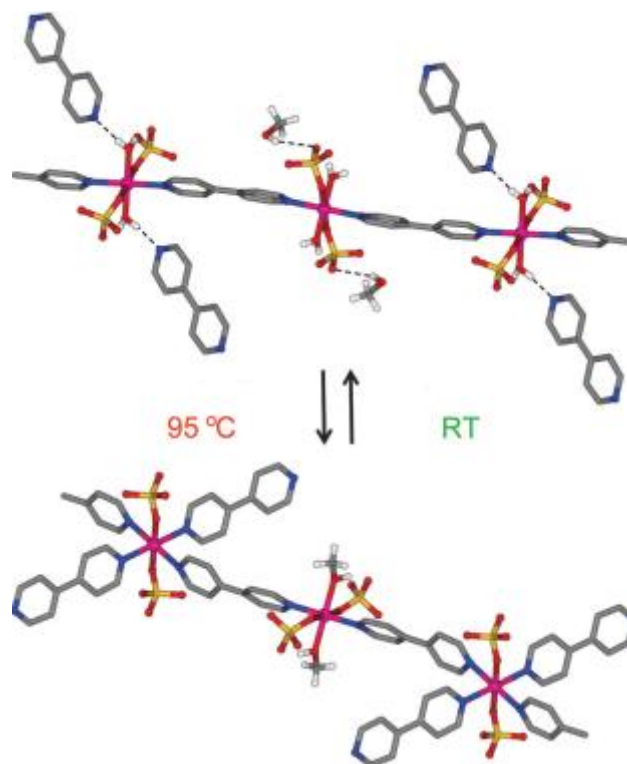
Slika 15. Strukturne promjene $\{[\text{Cu}_2(\text{DMF})_4(\text{L})](\text{O}_3\text{SCF}_3)\}_n$ nastale postupnim uklanjanjem molekula otapala

Koordinacijski polimer $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ posjeduje oktaedarsku koordinacijsku sferu sličnu kompleksu $[\text{CuCl}_2(1,4\text{-dioksan})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ali je drugačijeg pakiranja. Navedeni koordinacijski polimer je primjer metaloorganskog spoja koji zagrijavanjem pokazuje strukturnu promjenu iz jednodimenzijskog u trodimenzijski koordinacijski polimer. Ta promjena je popraćena promjenom u boji i magnetskim svojstvima. Svaka molekula vode tvori vodikovu vezu sa kloridnim ligandima iz dva različita lanca i najkraća udaljenost između dvaju polimernih lanaca iznosi 6.13 Å. Zagrijavanjem pri 100 °C dolazi do uklanjanja dvije molekule vode i ponovnog uspostavljanja koordinacijske sfere sa kloridnim ligandima iz drugog jednodimenzijskog lanca. Rezultat je nastanak plavog trodimenzijskog koordinacijskog polimera $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})]_n$ sa dijamantnom topologijom (slika 16). Svaki kobaltov(II) ion je u dehidriranom koordinacijskom polimeru koordiniran sa četiri premošćujuća kloridna liganda i sa dva kisikova atoma iz 1,4-dioksan liganada koji su međusobno u cis položaju. Dok $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ pokazuje anti feromagnetska, $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})]_n$ pokazuje feromagnetska svojstva. Sposobnost halogenidnih iona da se ponašaju kao terminalni i premošćujući ligandi je uvjetovana koordiniranim molekulama otapala.²

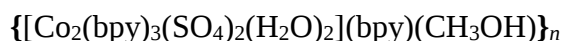


Slika 16. Povratne promjene u boji i magnetskim svojstvima ($[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ je ružičaste boje i pokazuje antiferomagnetsko ponašanje, $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})]_n$ je plavi i feromagnetičan) te strukturi između $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i $[\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioksan})]_n$

Trodimenzijski koordinacijski polimer $\{[\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{bpy})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ podliježe reverzibilnoj reakciji supstitucije. Na slici 17 može se primjetiti da spoj sadrži dva strukturno različita kobaltova(II) centra sa oktaedarskom koordinacijskom sferom u čvrstom stanju. U koordinacijsku sferu jednog takvog centra ulaze četiri premošćujuća bipiridinska liganda i dva sulfatna aniona koja su u *trans* položaju, dok koordinacijsku sferu drugog kobaltova(II) centra čine dva premošćujuća bipiridinska liganda, dva premošćujuća sulfatna aniona i dvije molekule vode. U strukturi je kao molekula gosta prisutan nekoordinirani bipiridinski ligand koji je vodikovom vezom vezan za vodu.



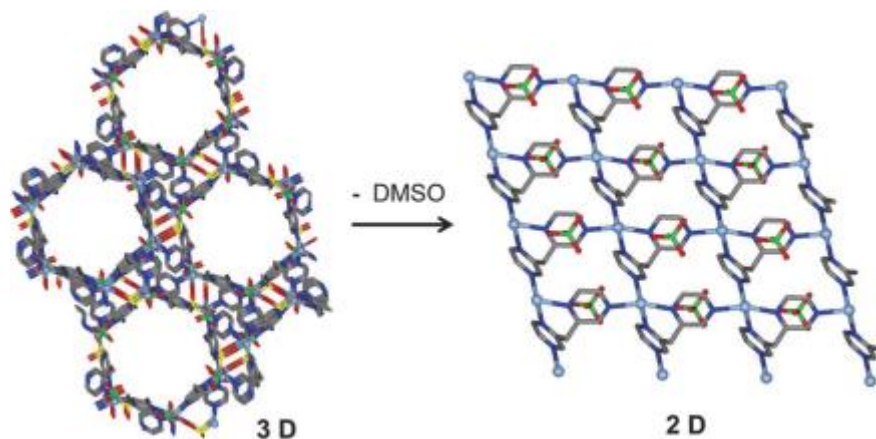
Slika 17. Migracija liganada i ponovno uspostavljanje koordinacijske sfere uslijed dehidracije



Navedeni kompleks je ružičaste boje, a zagrijavanjem na 95 °C mijenja boju u ljubičastu. Promjena boje se događa uslijed gubitka molekula vode iz kristala. Koordinacijska se sfera ponovno uspostavlja pomoću molekula metanola i bipyridinskih molekula gostiju. Molekule metanola i molekule bipyridina se pomiču za 4.2 i 2.8 Å kako bi koordinirale kobaltove(II) ione. Na svakom kobaltovom(II) centru se obje molekule vode zamjenjuju sa dvije molekule bipyridina ili dvije molekule metanola, ali tako da drugo koordinacijsko mjesto bipyridina ostaje nepromijenjeno.² Promjenom koordinacijske sfere steričke smetnje postaju izraženije i dovode do širenja kuta S–O–Co od 135.11 ° u početnoj do 156.31 ° u konačnoj strukturi. Navedena strukturna promjena je povratna, molekule vode zamjenjuju koordinirane molekule bipyridina i metanola. Ovo je neobičan primjer gdje su molekule koordinirane vode tijekom zagrijavanja zamjenjene sa molekulama metanola.²

Svi do sada spomenuti primjeri objašnjavali su promjenu dimenzionalnosti iz strukture niže dimenzije u strukturu više dimenzije. Međutim, poznati su metaloorganski spojevi koji podliježu upravo obrnutoj promjeni dimenzionalnosti. Do toga dovodi hidratacija koordinacijskih polimera radi vode koja je prisutna u korištenim otapalima ili atmosferi.

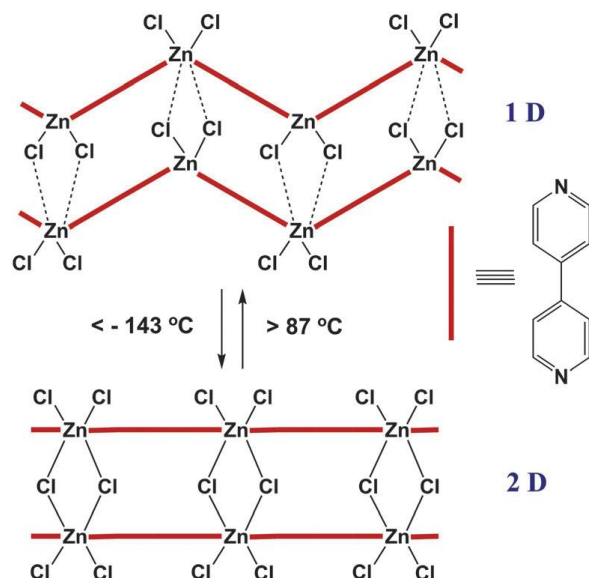
Jedan takav primjer je promjena poroznog trodimenzijskog koordinacijskog polimera $\{[\text{Ag}(\text{dpzm})(\text{DMSO})]\text{ClO}_4 \cdot 0.1\text{DMSO} \cdot 0.9\text{EtOAc}\}_n$ (dpzm = di-2-pirazinilmetan) u neporozni dvodimenzijski $\{[\text{Ag}(\text{dpzm})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ koja je prikazana na slici 18.



Slika 18. Promjena trodimenzijskog koordinacijskog polimera u dvodimenzijski koordinacijski polimer $\{[\text{Ag}(\text{dpzm})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

2.2.2. Utjecaj temperature

Jednodimenzijski koordinacijski polimer $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bpy})]_n$ ima dva polimorfna oblika koja hlađenjem na $-143\text{ }^\circ\text{C}$ podliježu strukturnoj promjeni prikazanoj na slici 19. Iskrivljenu tetraedarsku koordinacijsku sferu cinkovog(II) iona čine dva premošćujuća bipiridinska i dva terminalna kloridna liganda. Snižanjem temperature polimerni lanci približavaju se jedan drugome i stvara se nova $\text{Zn}-\text{Cl}$ veza. U nastaloj strukturi cinkovi(II) centri posjeduju iskrivljenu oktaedarsku geometriju koordiniranu sa četiri premošćujuća kloridna liganda i dva premošćujuća bipiridinska liganda koja su međusobno u trans položaju. Kut između $\text{Zn}-\text{Zn}-\text{Zn}$ se povećao i iznosi $180\text{ }^\circ\text{C}$. Navedene strukturne promjene u molekuli su povratne pa se nastala struktura povišenjem temperature iznad $87\text{ }^\circ\text{C}$ mijenja u početnu. Dakle, koordinacijski polimer $[\text{ZnCl}_2(\text{m-bpy})]_n$ je primjer temperaturno potaknute strukturne promjene koja je popraćena promjenom koordinacijskog broja i geometrije.

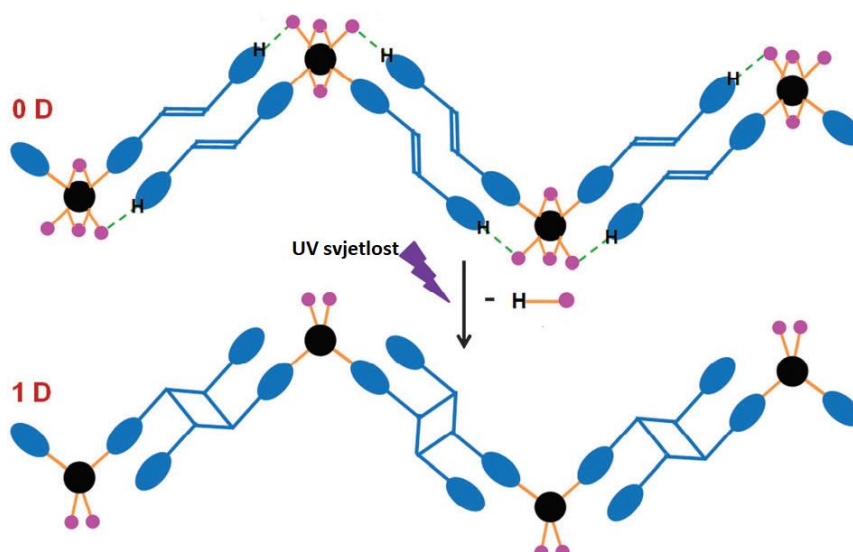


Slika 19. Povratne strukturne promjene $[ZnCl_2(m-bpy)]_n$ potaknute promjenom temperature

2.2.3. Strukturne promjene u fotokemijskim reakcijama

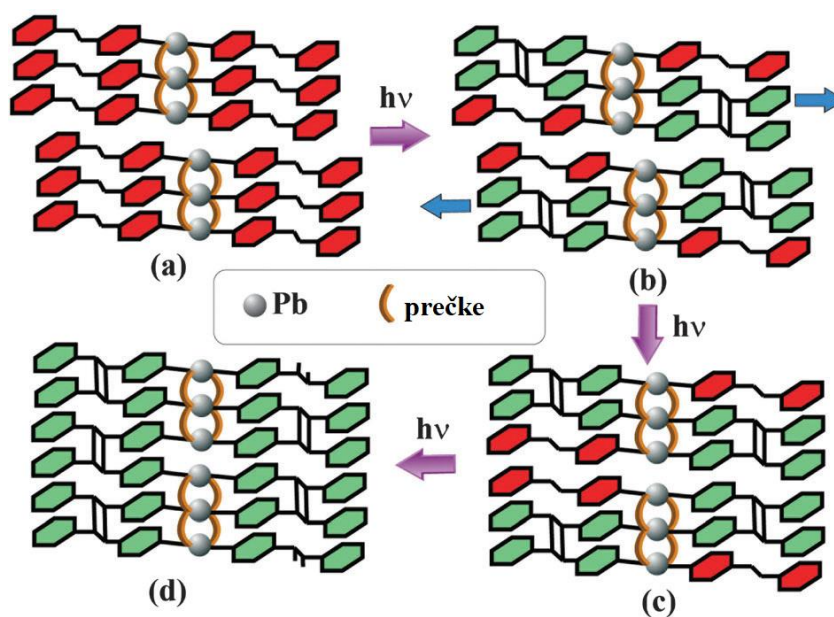
U fotokemijskim $[2 + 2]$ cikloadicijskim reakcijama u čvrstom stanju nove se σ -veze između dva atoma ugljika stvaraju na uštrp π -veza. Strukturne promjene koordinacijskih polimera uočene prilikom fotokemijskih reakcija slične su onima koje nastaju pod utjecajem temperature, a uključuju promjenu koordinacijskog broja i geometriju metalnog centra, promjenu u povezivanju, dimenzionalnosti te fizičkim i kemijskim svojstvima.

Jedan od takvih primjera je $[Pb(bpe-H)_2(TFA)_4]_n$ ($TFA = CF_3CCO_2^-$, $bpe = trans\text{-}1\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}2\text{-}(4\text{-piridil})\text{etilen}$). Protonirani bpe ligandni parovi povezani $N-H\cdots O$ vodikovim vezama između protoniranih imino dušikovih atoma i kisikovih atoma monodentatnog TFA liganda i tako čine cik-cak polimer. Primjenom UV zračenja dolazi do dimerizacije početnog spoja. Jednodimenzijski koordinacijski polimer nastaje prijenosom $N-H$ protona na TFA anion i stvaranjem $Pb-N$ veze kao što je prikazano na slici 20.



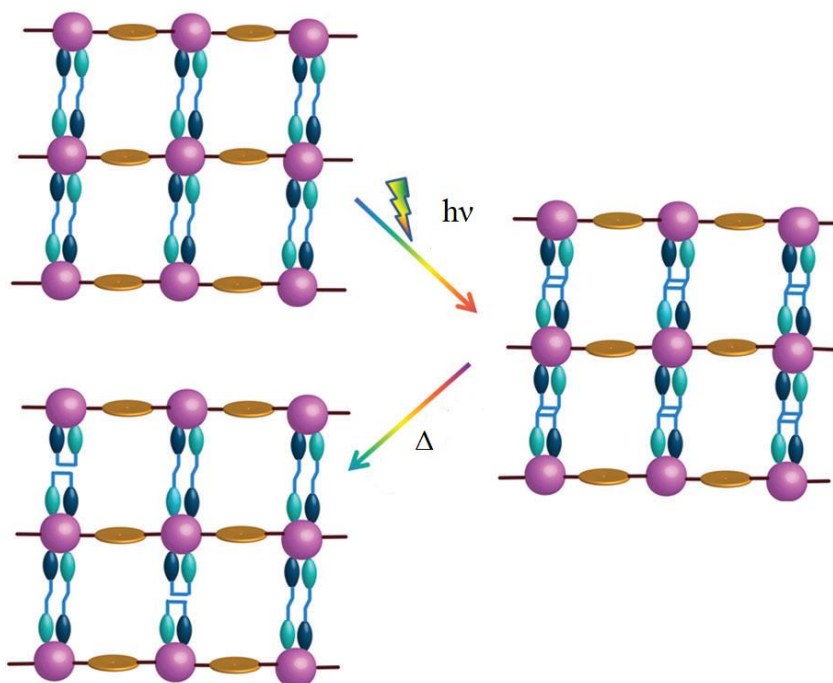
Slika 20. Strukturne promjene tijekom fotodimerizacije $[\text{Pb}(\text{bpe-H})_2(\text{TFA})_4]_n$

Značajna molekulska kretanja uočena su i tijekom cikloadicijske reakcije $[\text{Pb}_3(\mu\text{-bpe})_3(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$ ($\text{bpe} = \text{trans-1-(2-piridil)-2-(4-piridil)etilen}$), trostruko isprepletenog koordinacijskog polimera u čvrstom stanju. U sve tri polimerne niti, dvostruke veze između ugljikovih atoma su paralelne i odvojene za 3.93 Å što je preduvjet za fotokemijsku reakciju. Fotokemijskim procesom nastaju ciklobutanski prstenovi i dolazi do bočnog kretanja susjednih polimera (Slika 21).



Slika 21. Prikaz bočnog kretanja trostruko isprepletenog koordinacijskog polimera $[\text{Pb}_3(\mu\text{-bpe})_3(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_n$

U dvodimenzijskom koordinacijskom polimeru $[\text{Cd}_2(\text{pvba})_2(\text{tbdc})(\text{DMF})_2]_n$ (H_2tbdc = 2,3,5,6-tetrabromobenzen-dikarboksilna kiselina, Hpva = trans-2(4'-piridil)-vinilbenzenska kiselina), $[\text{Cd}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C})_4(\text{piridil})_2]$ centar veže tbcd ligande u jednom smjeru, a par pvba liganada u drugom smjeru tako tvoreći slojevitú strukturu. Dvostruke veze između ugljika u parovima pvba liganada orijentirane su tako da sve podliježu [2+2] cikloadicijskoj reakciji u čvrstom stanju, dovodeći do ciklobutanskog derivata. Ova fotokemijska reakcija olakšava strukturnu promjenu dvodimenzijske strukture kao što je prikazano na slici 22. Ciklobutanski prstenovi fotodimeriziranog produkta se mogu zagrijavanjem odcijepiti u dva različita smjera, a to dovodi do nastanka smjese trans- i cis- izomera pvba. Ova promjena smatra se prvim pokušajem povratka cikličnog produkta u koordinacijske polimere.²

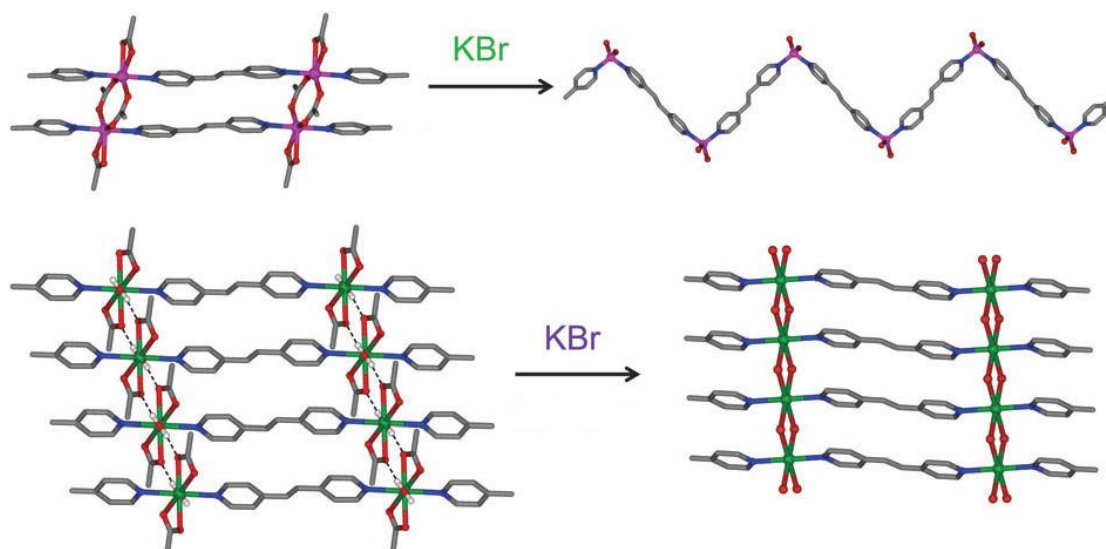


Slika 22. Fotodimerizacija (unutar sloja) i termički cijepanje ciklobutanskog prstena u $[\text{Cd}_2(\text{pvba})_2(\text{tbdc})(\text{DMF})_2]_n$

2.2.4. Utjecaj mehanokemijske sile

Mehanokemijsko mljevenje reaktanata je čest sintetski put organskih, anorganskih, organometalnih i metaloorganskih hibridnih materijala. Primjena mehaničke sile uzrokuje kretanja molekulskih fragmenata.

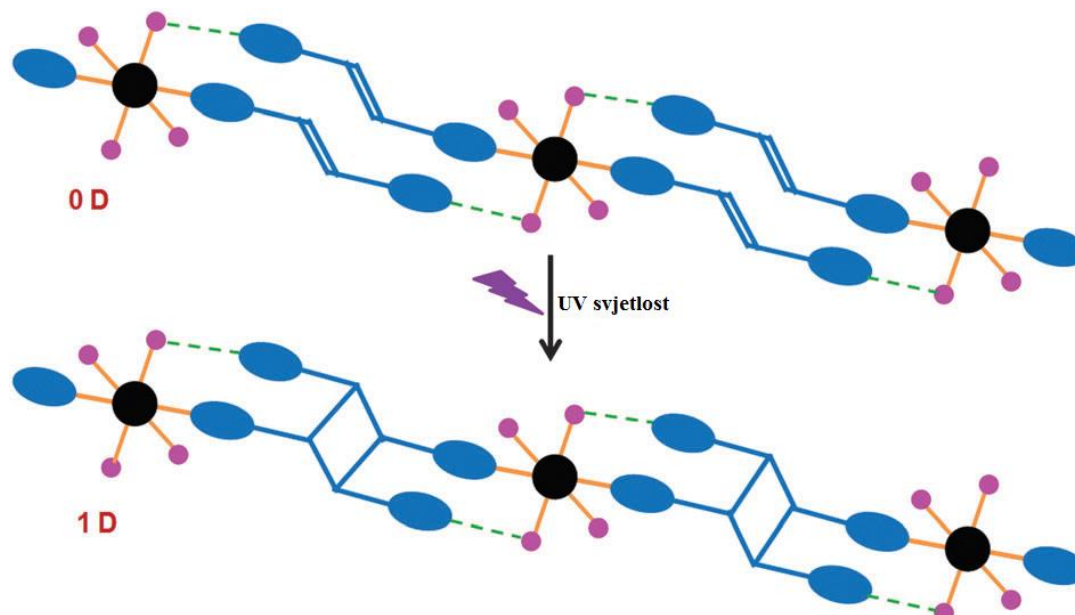
Mehanokemijska sila može uzrokovati izmjenu liganada. Karboksilatni ligandi se zbog svoje labilnosti mogu zamijeniti bromidnim ionima. Ilustrativan primjer zamjene liganada je primjer mljevenja KBr sa jednodimenzijskim koordinacijskim polimerom $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_n$ ($\text{bpe} = \text{trans-1-(2-piridil)-2-(4-piridil)etilen}$) u omjeru 1:2. To dovodi do nastanka jednodimenzijskog cik-cak koordinacijskog polimera $[\text{Zn}(\mu\text{-bpe})(\text{Br})_2]_n$. Premošćujući i kelatni ligandi (acetati i trifluoroacetati) se zamijene terminalnim bromidnim ligandima. Slično tome, jednodimenzijski koordinacijski polimer $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$ pretvara se u dvodimenzijski koordinacijski polimer slojevite strukture $[\text{Cd}(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-Br})_2]_n$ kada se oba acetatna i akva liganda zamijene premošćujućim bromidnim ligandima kao što je prikazano na slici 23. Također, ionska izmjena premošćujućih tiocijanatnih liganada sa bromidnim ionima odgovorna je za strukturne promjene trodimenzijskog koordinacijskog polimera olova(II) u drugi trodimenzionalni koordinacijski polimer. Prema tome, zamjena liganada izrazito jako mijenja strukturu.



Slika 23. Strukturne promjene koordinacijskog polimera $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_n$ u cik-cak koordinacijski polimer $[\text{Zn}(\mu\text{-bpe})(\text{Br})_2]_n$ i jednodimenzijskog linearnog koordinacijskog polimera $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$ u dvodimenzijski koordinacijski polimer $[\text{Cd}(\mu\text{-bpe})(\mu\text{-Br})_2]_n$

Koordinacijski spoj $[\text{Zn}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} \cdot 2/3\text{bpe}$ ($\text{bpe} = \text{trans-1-(2-piridil)-2-(4-piridil)etilen}$) dobar je primjer kako mehanokemijska sila uzrokuje strukturne promjene koje u konačnici mijenjaju fotoreaktivnost. Kompleks sadrži šest koordiniranih bpe liganada raspoređenih tako da održavaju udaljenosti prikladne za fotodimerizaciju, dvije od njih su u paralelnoj, a četiri u cik-cak orijentaciji. Bpe molekule koje su u cik-cak položaju tijekom

mljevenja podliježu kretnjama poput pedala, a slobodne se bpe molekule međusobno pomaknu tijekom mljevenja i sudjeluju u reakciji fotodimerizacije. Produkt ove reakcije generira jednodimenzijski koordinacijski polimer kao što je prikazano na slici 24.



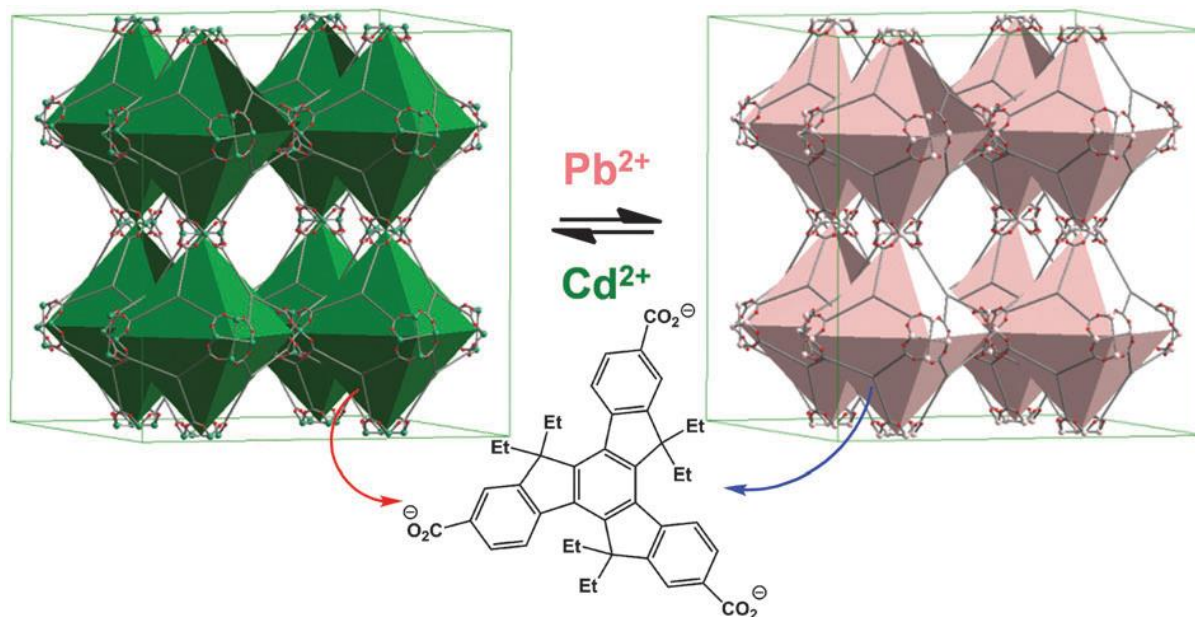
Slika 24. Strukturne promjene tijekom fotodimerizacije



2.2.5. Strukturna robusnost tijekom reakcija izmjene metalnih iona

U strukturama trodimenzionalnih koordinacijskih mreža se metalni ioni i metalni agregati ponašaju kao čvorovi koji održavaju stabilnost struktura. Iako se čini da je teško takav metalni ion zamijeniti drugim metalnim ionom bez narušavanja struktura, pokazalo se da su supstitucije takvih metalnih iona reverzibilne.

Prvi primjer takve reakcije metaloorganskih mreža pokazuje spoj $\text{Cd}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_3[(\text{Cd}_4\text{O})_3(\text{hett})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H_3hett = etilno substituiran trucksen trikarboksilna kiselina). Nakon uranjanja pojedinih kristala u vodenu otopinu olovljeva(II) nitrata svi kadmijevi(II) ioni se zamijene ionima olova(II). Struktura je zadržana nakon izmjene iona metala između kadmija(II) i olova(II) (Slika 25).



Slika 25. Izmjena metalnih iona uz održavanje strukturnog integriteta

Reakcijom bifenil-3,4',5-trikarboksilata (H_3BPT), $CdCl_2$ i mezotetra(N-metil-4-piridil)porfin tetratosilata (TMPyP) nastaje koordinacijski polimer čija se kationska jedinica ($CdTMPyP$) nalazi unutar anionskog okvira $[Cd_6(BPT)_4Cl_4(H_2O)_4]$. Kada se pojedinačni kristali ovog koordinacijskog polimera kadmija(II) urone u metanolnu otopinu manganova(II) klorida, potpuna pretvorba $CdTMPyP$ u $MnTMPyP$ nastupa nakon jednog tjedna dok su kadmijevi(II) ioni potpuno zamijenjeni manganom za mjesec dana. Parametri jedinične ćelije su smanjeni zbog manje veličine manganovog(II) kationa i zato što je svaki manganov ion u $MnTMPyP$, za razliku od kadmijeva(II)iona, smješten u ravnini porfirina. Reakcije izmjene metalnih iona nisu popraćene narušavanjem struktura ili kristalichnosti pojedinačnog kristala.

2.3. Zaključak

U prvom dijelu rada iznesen je osnovni koncept polimorfizma. Polimorfizam je vrlo čest i važan fenomen. Polimorfizam metaloorganskih spojeva teže se definira jer termin često nije jednoznačan kao što je to kod organskih spojeva. Polimorfi se razlikuju u svojstvima poput topljivosti i mehaničke otpornosti što je ključno za njihovu primjenu. Zbog toga je važno razumijevanje i mogućnost kontrole njihova nastanka kao i polimorfnog prijelaza. Polimorfni

prijelaz podrazumijeva strukturne promjene u čvrstom stanju, pa je zbog toga važno ih u potpunosti razumijeti. Iz tog je razloga u drugom dijelu rada iznesen pregled reaktivnosti čvrstog stanja i strukturnih promjena metaloorganskih spojeva. Opisani su različiti uzroci i učinci strukturnih transformacija uslijed reakcija čvrstog stanja (hlađenje ili zagrijavanje određenih sustava, fotokemijskih reakcija, primjene mehanokemijske sile), kao i reakcija u vodenoj otopini te su navedeni primjeri prikladnih metaloorganskih spojeva koji podliježu strukturnim promjenama uslijed primjene jednog od navedenog učinka. Metaloorganski spojevi podložni su različitim reakcijama u čvrstom stanju koje uključuju promjene u koordinacijskoj sferi uslijed gubitka ili izmjene liganada, kao i pod utjecajem vanjskih podražaja. Strukturne promjene popraćene su promjenama svojstava poput boje, magnetskih svojstava, luminiscencije, kiralnosti i adsorpciji plina.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. J. P. Brog, C. L. Chanez, A. Crochet, K. M. Fromm, *RSC Adv.* **3** (2013) 16905-16931.
2. G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 1755-1775.
3. R. Godec, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **2** (2008) 309-318.
4. S. Janeš, *Matka : Časopis za mlade matematičare* **23(90)** (2014) 90-92.
5. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 301.