

**INGRID GREGOROVIĆ**

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

## **POLIOKSOMETALATI - KEPLERATI**

### **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:

15. svibnja 2016.

Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:

22. kolovoza 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

2. rujna 2016.

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

Potpis:

## Sadržaj

§ Sažetak.....	iv
§ 1. Uvod .....	1
1.1. Što su polioksometalati? .....	1
§ 2. Prikaz odabrane teme .....	4
2.1. Sinteza polioksometalata – opći princip .....	4
2.2. Strukturne karakteristike "gigantskih" polioksometalata.....	6
2.3. <i>Keplerati</i> .....	9
2.3.1. <i>Struktura i podjela Keplerata</i> .....	9
2.3.2. <i>Pristupi sintezi Keplerata</i> .....	11
2.3.3. <i>Svojstva Keplerata</i> .....	13
§ 3. Literaturna vrela .....	20

## § Sažetak

Poliokso-metalati su poliatomni anioni opće formule  $M_aX_bO_c^{d-}$ , gdje je x najmanje tri, M primjerice može biti Mo, W ili V, O označava atom kisika, a X predstavlja dodatne atome metala ili nemetala u njihovoj strukturi. Zbog vrlo jednostavne pripreme te niza iznimnih svojstava kojima se odlikuju poliokso-metalati primjenu nalaze u proizvodnji lijekova, pri razdvajanju i određivanju sadržaja bioloških materijala, koriste se kao katalizatori te kao građevne jedinice mogu se koristiti za pripravu primjerice hibridnih anorgansko-organskih materijala. Mogu postojati kao izopolianioni i heteropolianioni, ovisno o vrsti metalnih atoma od kojih su građeni, ali i o prisutnosti dodatnih aniona poput fosfata ili sulfata u njihovoj strukturi.<sup>1</sup>

Ovisno o uvjetima pri kojima nastaju, metalni atomi koji grade poliokso-metalate mogu se nalaziti u istim ili različitim oksidacijskim stanjima što dovodi do njihove značajne strukturne raznolikosti, ali i raznovrsnosti u svojstvima. Među poliokso-metalatima se posebno ističu oni „gigantski“ koji sadrže preko stotinu atoma metala u različitim oksidacijskim stanjima, a oblikom podsjećaju na loptu, kotač ili ježa. Takvi su sustavi privukli značajni interes znanstvene zajednice zbog jednostavnog načina pripreme i stabilnosti u vodenim otopinama, strukturnih karakteristika i dimenzija koje su usporedive s onima manjih proteina kao i jedinstvenih svojstava. Unutar takvih struktura prisutne su šupljine koje mogu ugostiti velik broj molekula, poput primjerice  $\{H_2O\}_{100}$  vodenog klustera, kao i katione kao što su  $K^+$ ,  $Li^+$  ili  $NH_4^+$ . Šupljine su s okolinom povezane porama koje mogu biti „otvorene“ i „zatvorene“, ovisno o ligandima koji se nalaze u sastavu klustera.

Iako se spomenuti „gigantski“ poliokso-metalati strukturno značajno razlikuju, u svima pronalazimo slične građevne jedinice:  $\{(M)M_5\}$  jedinice pentagonske građe te dinuklearne  $\{M_2\}$  i/ili mononuklearne  $\{M_1\}$  fregmente čija je strukturna funkcija povezivanje pentagonskih jedinica (M = Mo ili W). Štoviše, neki od tipova klustera u zapisu mogu biti svedeni na osnovni jednostavniji strukturni motiv,  $\{Mo_{11}\}$ .

## § 1. Uvod

### 1.1. Što su polioksometalati?

Polioksometalati su poliatomni anioni građeni od  $\{MO_x\}$  jedinica ( $x = 4 - 7$ ; M je primjerice V, W ili Mo), pri čemu su atomi metala međusobno povezani kisikovim atomima. Dodatno, u sastav polioksometalata mogu ulaziti i drugi anioni poput primjerice fosfatnog ili sulfatnog aniona. Takvi spojevi se odlikuju jedinstvenom topologijom i svojstvima zbog čega nalaze široku primjenu.<sup>1</sup>

Prvi zapis o polioksometalatima dao je J. J. Berzelius još 1826. kada je uočio nastajanje žutog taloga u reakciji vodene otopine amonijevog heptamolibdata,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , s fosfornom kiselinom, koji je daljnjim stajanjem prelazio u spojeve mješovite valencije karakteristične plave boje. No, tek je J. F. Keggin 1933. riješio kristalnu strukturu jednog polioksospoja volframa, točnije  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ .<sup>2</sup>

Polioksanioni mogu postojati kao izopoli i heteropoli vrste, a razlikuju se u broju i vrsti metalnih atoma koji ih grade. Izopolianioni, npr. oktamolibdatni anion  $\beta-[Mo_8O_{26}]^{6-}$ , sadrže samo jednu vrstu atoma prijelaznog metala, dok heteropolianioni, kao što samo ime govori, sadrže više različitih atoma metala ili nemetala. Primjer takvog heteropolianiona je prethodno spomenuti Kegginov anion,  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (ref. 3)

Primjena polioksometalata temelji se na njihovim svojstvima kao što je njihova veličina, relativna molekulska masa, termička stabilnost te mogućnost prijenosa jedinki – atoma, molekula i iona. U analitičkoj kemiji se koriste za određivanje sadržaja fosfora, silicija i mnogih bioloških uzoraka zbog sposobnosti polioksometalata da koaguliraju proteine i talože organske spojeve kao primjerice alkaloide. Upotreba nekih polioksometalata u određivanju sadržaja biomaterijala dana je u tablici 1.<sup>1</sup>

Tablica 1 – Upotreba heteropolimolibdata u analizi biomaterijala<sup>1</sup>

Uzorak	Analit	Korišteni polianion	Metoda
krv	Si	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	S
krvni serum	Si	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	S
krv, urin	As	$[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	S, N
biootopine	mokraćna kiselina	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	S
	mokraćna kiselina	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	G
stanična jezgra	histoni	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	S
životinjsko tkivo	nialamid	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ u etanolu	TLC
	kokain	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ u etanolu	TLC
	amidopirin	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	G

oznaka metoda: S – spektroskopija, N – nefelometrija, G – gravimetrija, TLC – tankoslojna kromatografija

Takve metode uključuju redukciju polaznog polioksometalata do molibdenskog modrila mješovite valencije, selektivno taloženje i razdvajanje lipoproteina velike gustoće (HDL, engl. *high-density lipoprotein separation*).

Polioksometalati koriste se kao industrijski katalizatori, primjerice pri proizvodnji 2-propanola i 2-butanola, a nalaze i potencijalnu primjenu pri proizvodnji lijekova jer su mnogi od njih biološki aktivni. Takva vrsta biološke aktivnosti uključuje vrlo selektivnu inhibiciju enzimske funkcije, antitumornu i antiviralnu aktivnost. Jedna vrsta heteropolivolfamata, HPA-23, korištena je u terapiji HIV-a u Francuskoj.<sup>1</sup>

Osim kao katalizatori ili farmakološki aktivne tvari, polioksometalati nalaze primjenu i u proizvodnji različitih materijala vrlo specifičnih svojstava. Uobičajeno se dobivaju u obliku amonijevih soli koje se kasnije mogu prevesti u različite organsko-anorganske hibridne vrste, čime se pojednostavljuje njihova kasnija primjena. Bitno je naglasiti da se pri dobivanju takvih materijala koriste metode kojima se zadržava njihov strukturni integritet, a time i njihova svojstva. Jedna od takvih metoda temelji se na izmjeni jednostavnih protuiona pomoću kationskih tenzida što dovodi do nastanka hidrofobnih klustera "oklopljenih" tenzidima (SECs = *surfactant-encapsulated clusters*). Ovakva vrsta hidrofobnih površina

povećava topljivost ovako dobivenih klustera u nevodnim medijima i štiti makroionske jezgre čime se povećava područje njihove primjene.<sup>4</sup>

## § 2. Prikaz odabrane teme

### 2.1. Sinteza polioksometalata – opći principi

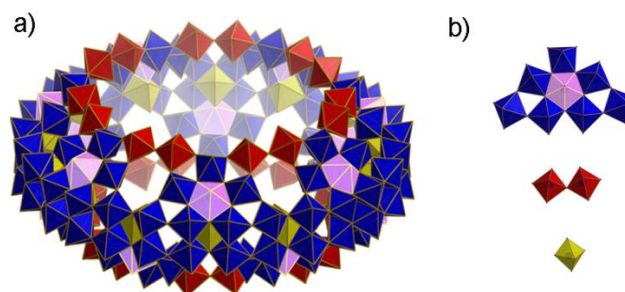
Kao što je već bilo spomenuto, polioksometalati se mogu razvrstati na izopolianione te na heteropolianione. Nadalje, izopolianioni se mogu razvrstati na one u kojima su svi atomi metala u istom, najčešće najvišem oksidacijskom stanju, te na one u kojima se atomi metala nalaze u različitim oksidacijskim stanjima, što ovisi o prisutnosti redukcijskog sredstva prilikom sinteze.

Polioksometalati nastaju u kiselim otopinama, protoniranjem te udruživanjem monomernih oksoaniona opće formule  $[\text{MO}_4]^{2-}$  (pr.  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  i  $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) u veće anionske vrste čija će struktura ovisiti o nizu faktora kao što su pH vrijednost otopine, koncentracije reaktanata, prisutnost dodatnih aniona (npr.  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), prisutnost redukcijskog sredstva i temperatura.<sup>5</sup> Ukoliko se sinteza provodi bez dodatka redukcijskog sredstva, pri nereducirajućim uvjetima, dolazi do formiranja izopolianiona ili heteropolianiona ovisno o prisutnosti dodatnih aniona poput sulfata, silikata ili fosfata.<sup>1</sup> Najveći poznati izopolioksomolibdat i izopolioksovolframmat koji postoje u otopini pri nereducirajućim uvjetima su  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$  (ref. 6.) i  $[\text{H}_{12}\text{W}_{36}\text{O}_{120}]^{12-}$  (ref. 7), dok se veće vrste mogu dobiti jedino povezivanjem putem poveznica (engl. *linker*), primjerice heptamolibdatnih jedinica s lantanoidnim kationima.<sup>2</sup> Svojstva polioksometalata kao i uvjeti pri kojima nastaju uvelike će ovisiti o prijelaznom metalu koji ih izgrađuje. Primjerice, uvjeti nastanka polioksomolibdata i polioksovolframata mješovitih oksidacijskih stanja značajno se razlikuju, što je posljedica različitih redukcijskih potencijala molibdena i volframa.

Djelomičnom redukcijom molibdata(VI) u kiseloj otopini dolazi do stvaranja raznolikih građevnih jedinica koje se potom udružuju u veće i kompleksnije tvorevine. Ako se kiseloj otopini natrijeva molibdata ili amonijeva heptamolibdata doda redukcijsko sredstvo poput elementarnog molibdena, željeza, bakra ili pak spojeva kao što su hidrazin,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{MoCl}_5$ , u načelu, mogu nastati tri tipa aniona vrlo različitih struktura: a) klusteri koji strukturom nalikuju loptama ili *Keplerati*; b) klusteri koji strukturom nalikuju kotačima te c)



klusteri koji strukturom nalikuju ježu. Primjer jednog od spomenutih aniona koji strukturom podsjeća na kotač te koji ulazi u sastav molibdenskog modrila,  $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$  (ref. 8), prikazan je na slici 1.<sup>2</sup>



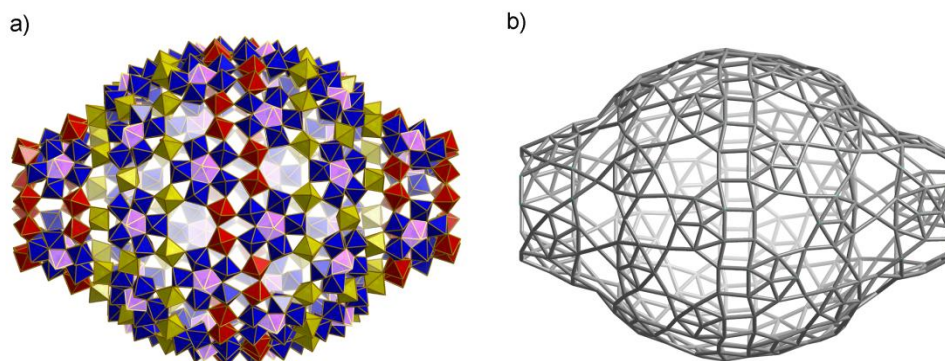
Slika 1 - a) Poliedarski prikaz  $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-} \equiv [\text{Mo}_{126}^{\text{VI}} \text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$  anionima (skraćeno  $\{\text{Mo}_{154}\}$ ) (ref. 8); b) izdvojeni prikaz građevnih jedinica  $\{\text{Mo}_8\}$ ,  $\{\text{Mo}_2\}$  i  $\{\text{Mo}_1\}$ . Pod a) i b)  $\{\text{Mo}_8\}$  jedinice označene su ljubičastom i plavom bojom,  $\{\text{Mo}_2\}$  crvenom, a  $\{\text{Mo}_1\}$  žutom.<sup>2</sup>

Osim klustera u obliku pravilnih kotača, mogu nastati i deformirani klusteri „ispuštanjem“ određenog broja  $\{\text{Mo}_2\}$  građevnih jedinica. Primjeri takvih deformiranih klustera su sljedeći:  $[\text{Mo}_{138}\text{O}_{410}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{46}]^{40-}$ ,  $[\text{Mo}_{138}\text{O}_{410}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{38}]^{40-}$ ,  $[\text{Mo}_{150}\text{O}_{451}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_{61}]^{35-}$  i  $[\text{Mo}_{148}\text{O}_{436}(\text{OH})_{15}(\text{H}_2\text{O})_{56}]^{27-}$ .<sup>5,9</sup>

Kao što je bilo već spomenuto, redukcijom molibdata(VI) u kiselim otopinama pri odgovarajućem omjeru dodanog redukcijskog sredstva (npr. hidrazin) nastaju sferne porozne strukture, opće formule  $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{L})\}_{30}]^{(12+30n)-}$ , gdje je  $\text{L}^{n-} = \text{RCOO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , poznatije kao *Keplerati* ili „lopte“. Navedeni se anioni jednostavnije mogu zapisati kao  $\{\text{Mo}_{132}\}$ , a važno je naglasiti da se gore spomenuti ligandi vežu na dinuklearne  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  poveznice tako da su smješteni s unutrašnje strane klustera. Prvi sintetizirani *Keplerat*,  $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]^{42-}$  (ref. 10), sadržavao je acetatne anione, a pokazalo se da je pri odgovarajućim reakcijskim uvjetima moguće jednostavno provesti zamjenu acetatnih aniona primjerice sulfatnima, što je i omogućilo pripremu velikog broja srodnih aniona.<sup>2</sup>

Osim „kotača“ i *Keplerata*, mogu se prirediti i još veći klusteri, tzv. „nanoježevi“. Samo ime su dobili zbog svoga oblika i činjenice da su terminalni kisikovi atomi molibdena

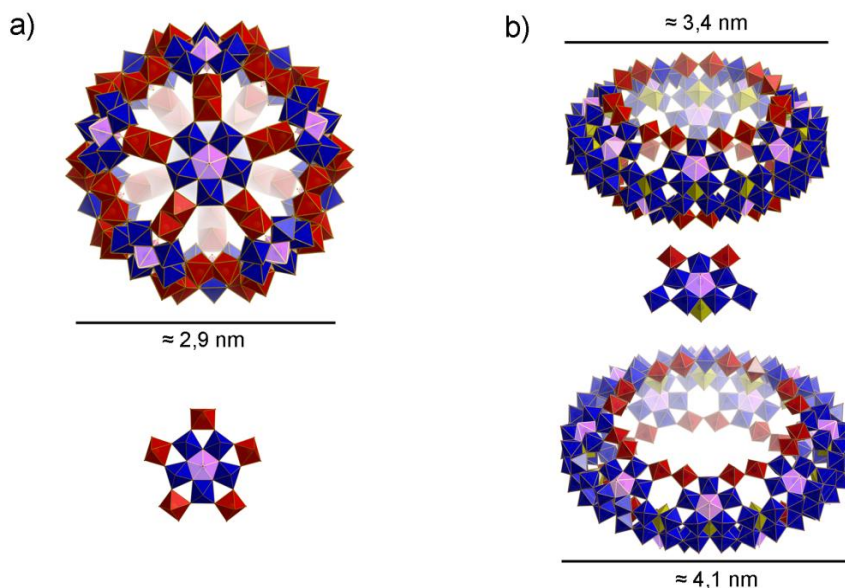
okrenuti prema površini, što podsjeća na ježeve bodlje. Takvi polioksomolibdati sadrže 368 atoma molibdena i veličinom (vanjski promjer iznosi približno 6 nm) su usporedivi s proteinima (slika 2).<sup>2</sup>



Slika 2 - a) Poliedarski prikaz; b) štapićasti prikaz aniona  $[H_xMo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$  (ref. 11) ( $x \approx 16$ ), tzv. „nanoježa“. Na prikazu pod a) različite građevne jedinice prikazane su različitim bojom -  $\{(Mo)Mo_5\}$  (ljubičasto, plavo),  $\{Mo_2\}$  (crveno) i  $\{Mo_1\}$  (žuto).<sup>5</sup>

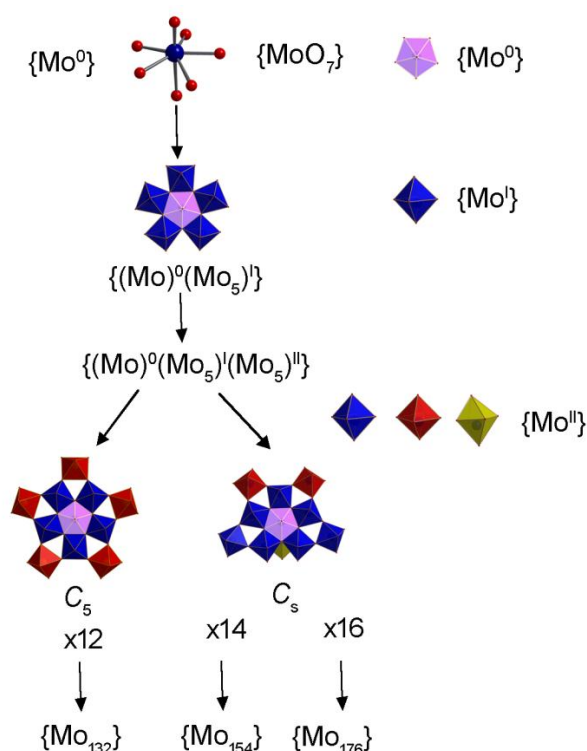
## 2.2. Strukturne karakteristike „gigantskih“ polioksometalata

Strukture polioksometalata oblika velikih kotača tipa  $\{Mo_{154}\}$  i  $\{Mo_{176}\}$ , te *Keplerata* tipa  $\{Mo_{132}\}$  načelno se mogu zapisati na isti način ako se zanemari činjenica drugačijeg načina povezivanja među podjedinicama. Tako se sve navedene strukture mogu zapisati kao  $\{Mo_{11}\}_n$  gdje je  $n = 12$  ako je riječ o *Kepleratu*  $\{Mo_{132}\}$ , odnosno  $n = 14$  ili  $16$  ako je riječ o klusterima u obliku kotača,  $\{Mo_{154}\}$  i  $\{Mo_{176}\}$  (slika 3).



Slika 3 - Poliedarski prikaz polioksomolibdata u obliku lopte i kotača. a)  $\{\text{Mo}_{132}\}$  kluster, *Keplerat*, s  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  (ljubičasto i plavo) i  $\{\text{Mo}_2\}$  (crveno) podjedinicama, b)  $\{\text{Mo}_{176}\}$  (dolje) i  $\{\text{Mo}_{154}\}$  (gore) „kotači“ sa prikazanim  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  (ljubičasto, plavo),  $\{\text{Mo}_2\}$  (crveno) i  $\{\text{Mo}_1\}$  (žuto) podjedinicama. Izdvojeno su prikazane  $\{\text{Mo}_{11}\}$  podjedinice *Keplerata* i „kotača“ koje se odlikuju različitom simetrijom,  $C_5$  i  $C_s$ .<sup>5</sup>

Iako se *Keplerati* i „kotači“ zapisom mogu svesti na jednostavnije  $\{\text{Mo}_{11}\}$  jedinice, valja uočiti da se one razlikuju strukturom te posljedično i simetrijom (slika 4).  $\{\text{Mo}_{11}\}$  ( $\equiv \{\text{Mo}\}^0\{\text{Mo}_5\}^I\{\text{Mo}_5\}^{II}$ ) podjedinice sadrže središnju  $\{\text{MoO}_7\}$  pentagonsko-bipiramidalnu podjedinicu koja dijeli pet ekvatorijalnih bridova s pet  $\{\text{MoO}_6\}$  podjedinica oktaedarske građe, označenih kao  $\{\text{Mo}\}^I$ , dok slijedećih pet  $\{\text{MoO}_6\}$  podjedinica oktaedarske građe, označenih kao  $\{\text{Mo}\}^{II}$ , dijele vrhove s prethodnim  $\{\text{Mo}\}^I$  vrstama oktaedarskih jedinica (slika 4).<sup>12</sup>



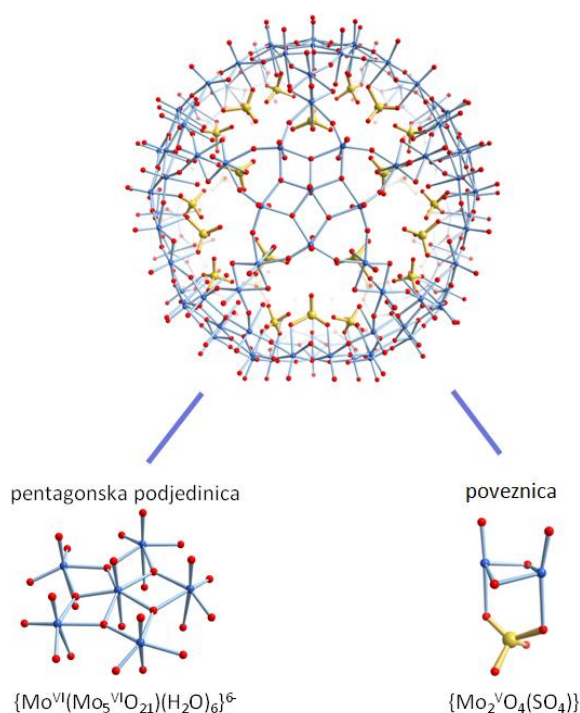
Slika 4 - Shematski prikaz načina udruživanja monomernih  $\{MoO_x\}$  ( $x = 6$  ili  $7$ ) jedinica u  $\{Mo_{11}\}$  jedinice koje izgrađuju "kotač" tipa  $\{Mo_{154}\}$  i  $\{Mo_{176}\}$  te Keplerate tipa  $\{Mo_{132}\}$ .<sup>12</sup>

Ovisno o stupnju redukcije  $\{Mo_{11}\}$  jedinica, njihovo će udruživanje rezultirati nastankom klustera tipa  $\{Mo_{132}\} \equiv \{Mo_{11}\}_{12}$  ili klustera tipa  $\{Mo_{154}\}$  i  $\{Mo_{176}\}$ . Naime,  $\{Mo_{11}\}$  jedinice  $C_5$  simetrije zahtjevaju pet ekvivalentnih  $(Mo^V)^{II}$  jedinica (slika 4), odnosno pet  $\{Mo^V O_6\}$  oktaedarskih jedinica, povezanih s  $\{(Mo)^0(Mo_5)^I\}$  jedinicama pentagonske građe, a to se ostvaruje jedino uz prisustvo relativno jakog redukcijskog sredstva koje je sposobno reducirati svih pet atoma Mo obodnih  $(Mo)^{II}$  vrsta u  $Mo^V$ . U protivnom, pet Mo atoma ostaje tek djelomično reducirano, što za posljedicu ima to da oni više nisu ekvivalentni te jedinica gubi  $C_5$  simetriju i nastaju klusteri oblika kotača (npr.  $\{Mo_{154}\} \equiv \{Mo_{11}\}_{14}$  klusteri). U ovakvim klusterima jedan od obodnih  $MoO_6$  oktaedara  $\{Mo_5\}^{II}$  jedinice je smješten na takav način da  $\{Mo_{11}\}$  skupine zadovoljavaju  $C_s$  simetriju.<sup>12</sup> Važno je napomenuti da je  $\{(Mo)Mo_5\}$  podjedinica pentagonske građe osnovna strukturna komponenta svih prethodno spomenutih velikih diskretnih klustera. Isto tako, potvrđeno je postojanje  $\{(W)W_5\}$ ,  $\{(W)Mo_5\}$ ,  $\{(W)W_4Mo_4\}$ ,  $\{(W)W_4Fe\}$  i  $\{(Nb)Nb_5\}$  podjedinica pentagonske građe.<sup>5</sup>

## 2.3. Keplerati

### 2.3.1. Struktura i podjela Keplerata

Kao što je već bilo spomenuto, *Keplerati* tipa  $\{\text{Mo}_{132}\}$ , imaju osnovnu strukturu koju je moguće iskazati kao  $[(\text{pentagon})_{12}(\text{poveznica})_{30}]$ . Dvanaest  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  podjedinica pentagonske građe formule  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}^{6-}$  (ref. 12) povezano je s 30  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$  poveznica čija je formula  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{L})\}^{2-n}$  ( $\text{L}^{n-}$  primjerice  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ili  $\text{CO}_3^{2-}$ ; slika 5).

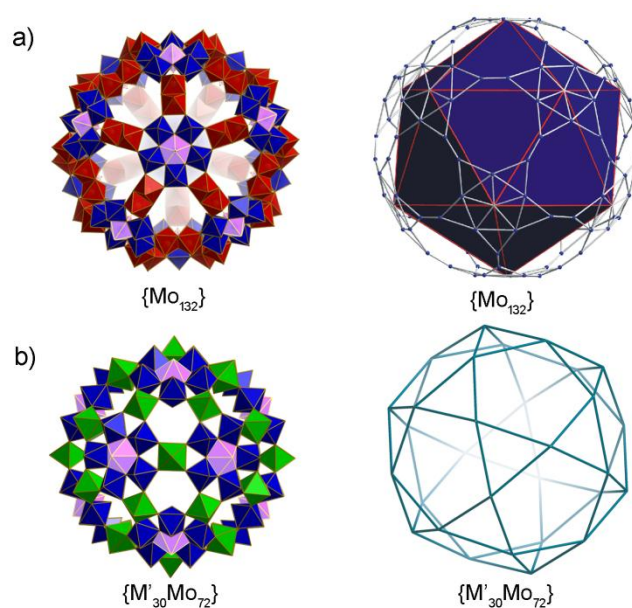


Slika 5 - Prikaz strukture aniona  $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{30}]^{72-}$  (ref. 13). Građevne jedinice aniona, pentagonska podjedinica,  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}^{6-}$ , te poveznica,  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SO}_4)\}$ , prikazane su zasebno. Atomi Mo označeni su plavom bojom, O crvenom, a S žutom.

Dvanaest  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  smješteno je na vrhovima zamišljenog ikosaedra te je povezano  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$  poveznicama stvarajući strukturu čiji je kostur usporediv s krnjim ikosaedrom (slika 6a)). Osim  $\{\text{Mo}_{132}\} \equiv \{\text{M}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\}$  vrsta klustera (gdje je  $\text{M} = \text{Mo}$  ili  $\text{W}$ ), postoje i manji *Keplerati* tipa  $\{\text{M}'_{30}\text{Mo}_{72}\}$  (gdje je  $\text{M} = \text{Mo}$  ili  $\text{W}$ , a  $\text{M}'$  označava  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) čija je struktura prikazana na slici 6b)). Takvi sustavi mogu nastati ukoliko su u otopini prisutni odgovarajući akva kationi

poput  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . Manji *Keplerati* tipa  $\{\text{M}'_{30}\text{Mo}_{72}\}$ , gdje je  $\text{M} = \text{Mo}$  ili  $\text{W}$ , a  $\text{M}' = \text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , strukturom "kostura" usporedivi su s ikosadodekaedrom (slika 6).<sup>5</sup>

Većina *Keplerata* je anionska s manjim brojem izuzetaka koji se javljaju kod manjih pripadnika ove obitelji koji sadrže acetatne ligande i neutralnog su naboja. Negativni naboj *Keplerata* tipa  $\{\text{Mo}_{132}\}$ , kao i njegov afinitet prema kationima, može se podešavati potpunom ili djelomičnom zamjenom trideset unutarnjih liganada koji stabiliziraju samu strukturu klustera. Važno je naglasiti kako se ligandi poput acetatnog aniona kod *Keplerata* tipa  $\{\text{Mo}_{132}\}$  vežu kao prenosni ligandi na dinuklearne  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  na takav način da su smješteni u unutrašnjosti klustera. Nasuprost tome, u slučaju *Keplerata*  $\{\text{M}'_{30}\text{Mo}_{72}\}$  ligandi, primjerice acetatni anion, uglavnom premošćuje  $\text{M}'$  i  $\text{Mo}$  atome koji pripadaju pentagonskim podjedinicama. Kako na veličinu *Keplerata*, tako i na veličinu njegovih pora, utječe priroda liganada, ali i poveznica. Poveznice, osim na veličinu pora, utječu i na prirodu interakcija *Keplerata* sa okolinom.<sup>5</sup>



Slika 6 - *Keplerati* tipa: a)  $\{\text{Mo}_{132}\}$  (lijevo-poliedarski prikaz, desno-štapičasti prikaz s ishtaknutim upisanim ikosaedrom); b)  $\{\text{M}'_{30}\text{Mo}_{72}\}$  (lijevo-poliedarski prikaz, desno-štapičasti prikaz).  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  jedinice (ljubičasto i plavo) i  $\{\text{Mo}_2\}$  dinuklearne poveznice (crveno),  $\{\text{Mo}'\}$  poveznice (zeleno).

Svojstva *Keplerata* mogu se ugađati i mijenjanjem vrsta pentagonskih  $\{(M)(M)_5\}$  jedinica. Primjerice, svojstva površina klustera su drugačija ako oni sadrže atome volframa ili atome molibdena. Ta razlika u svojstvima pripisuje se manjoj polarnosti  $W=O$  veze u usporedbi s  $Mo=O$  vezom. Na svojstva površine *Keplerata* utječe i vrsta atoma prijelaznog metala u poveznicama. Razlika u svojstvima i strukturi nastalih *Keplerata*, zbog različitog prijelaznog metala prisutnog u poveznicama, primijećena je kod stvaranja  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  (ref. 14) i  $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$  (ref. 14) agregata u istoj reakcijskoj smjesi. U takvom slučaju, kada se stvaraju manje vrste *Keplerata*  $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$  i  $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$  u istoj vodenoj otopini dolazi do "prepoznavanja" između istovrsnih *Keplerata* te nastajanja istovrsnih agregata umjesto nastanka mješovitih. Nastanak različitih struktura pripisuje se različitim svojstvima  $Fe^{III}(H_2O)$  i  $Cr^{III}(H_2O)$  jedinki, te „kiselosti“ vezanog  $H_2O$  liganda.<sup>5</sup>

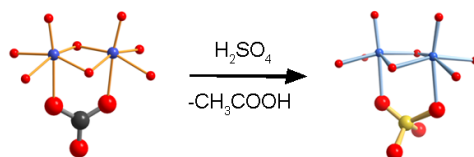
### 2.3.2. Pristupi sintezi *Keplerata*

Najčešći pristupi sintezi *Keplerata* počivaju na tzv. *bottom up* pristupu te na metodi zamjene liganada na već formiranim klusterima.

*Bottom up* pristup pripravi poliokso metalata ovoga tipa počiva na *in situ* pripravi  $\{Mo^V_2\}$  jedinica te na njihovom „prepoznavanju“ i samoudruživanju s  $\{(Mo^{VI})(Mo^{VI})_5\}$  jedinicama što rezultira nastankom  $\{Mo_{132}\}$  klustera. Kako bi se omogućio nastanak klustera, potrebno je vodenoj otopini molibdata dodati redukcijsko sredstvo (u točno definiranom omjeru) čime se osigurava nastanak  $\{Mo^V_2\}$  fragmenata. Nadalje, vodenu je otopinu potrebno zakiseliti tako da njezina pH vrijednost približno 4 (*Keplerati* su u vodenoj otopini stabilni u pH području između 2 i 4), valja dodati ligand koji će se vezati na dinuklearne podjedinice (najčešće je to konjugirana baza prethodno spomenute kiseline, ali ne mora nužno biti) te odgovarajuću sol kao izvor protuiona.<sup>5</sup>

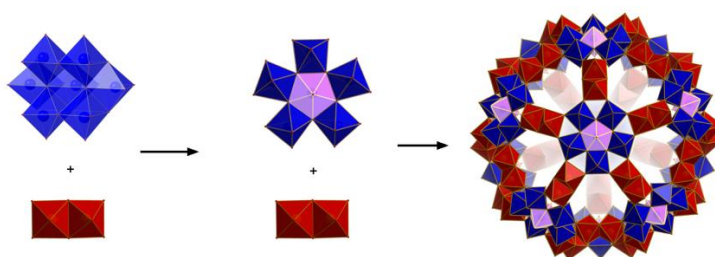
Drugi način pripreve  $\{Mo_{132}\}$  klustera je reakcija zamjene liganada na  $\{Mo_2\}$  jedinkama već pripremljenih klustera. Tako je primjerice kod  $\{Mo_{132}\}$  klustera, koji sadrži acetatne ligande, moguće zamijeniti acetatne anione vezane na dinuklearne  $\{Mo_2\}$  poveznice s nekim drugim anionom poput sulfatnog, propanoatnog ili butanoatnog aniona (slika 7). Zamjena aniona utječe na naboj samog klustera, ali i na hidrofilitnost/hidrofobnost unutrašnjosti *Keplerata* o čemu će biti više riječi u nastavku teksta.<sup>5</sup>





Slika 7 - Shematski prikaz zamjene acetatnih liganada sulfatnima na dinuklearnim  $\{\text{Mo}_2\}$  jedinkama. Atomi Mo označeni su plavo, O crveno, C sivo, te S žuto.

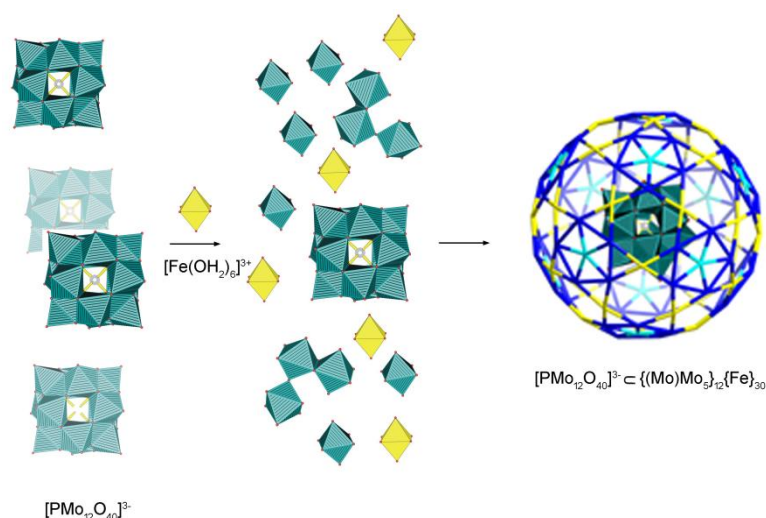
Treba spomenuti još jedan način sinteze, koji počiva na korištenju prethodno sintetiziranih  $\{\text{M}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  jedinki. Kako je već bilo spomenuto za nastanak  $\{\text{Mo}_{132}\}$  klustera važno je da su u otopini prisutne i  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  podjedinice kao i dinuklearni  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  fragmenti (naravno i ligandi koji stabiliziraju tvorevinu) pri odgovarajućoj pH vrijednosti otopine. Pokazalo se da je  $\{\text{Mo}_{132}\}$  kluster moguće je prirediti tako da se vodenoj otopini  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_2]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zakiseljenoj octenom kiselinom ( $\text{pH} = 4$ ) dodaju već prethodno formirane  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  podjedinice, primjerice prisutne u spoju  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ref. 15), pri čemu trenutno nastaje  $\{\text{Mo}_{132}\text{-Ac}\}$  kluster ( $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ; slika 8).<sup>2</sup> Pretpostavlja se da prisutnost  $\{\text{M}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$  poveznica potiče „ekspresiju „ komplementarnih  $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_5^{\text{VI}}\}$  podjedinica čijim udruživanjem, kako je već bilo spomenuto, nastaju *Keplerati*. Sličan proces se događa i kod srodnih volframovh klustera koji se također formiraju dodatkom odgovarajućih poveznica, primjerice  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ , u kiselu otopinu natrijevog volframata, ali uz zagrijavanje i bitno sporije.<sup>5</sup>



Slika 8 - Dodatak  $\{\text{Mo}_2\}$  podjedinica u otopinu molibdata dovodi do stvaranja komplementarnih  $\{(\text{Mo})(\text{Mo})_5\}$  podjedinica te do „samoizgradnje“ *Keplerata* tipa  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Mo}_2\}_{30}$  (ref. 2)



Konačno, valja i spomenuti način priprave hibridnih sustava koji uključuju manje *Keplerate* tipa  $\{\text{Mo}_72\text{M}^1_{30}\}$ . Za njihovu pripravu potrebna je osnovna građevna jedinica, primjerice Kegginov anion,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , i poveznica, primjerice Fe(III) ion. Djelomičnim razlaganjem Kegginovog aniona, te udruživanjem s prisutnim  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ionima nastaju  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_m\{\text{Fe}\}_n$  podjedinice koje se konačno udružuju u kluster opće formule  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}\}_{30}$  u čijoj se unutrašnjosti zaostaje „zarobljen“ Kegginov anion,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (slika 8).<sup>2</sup>



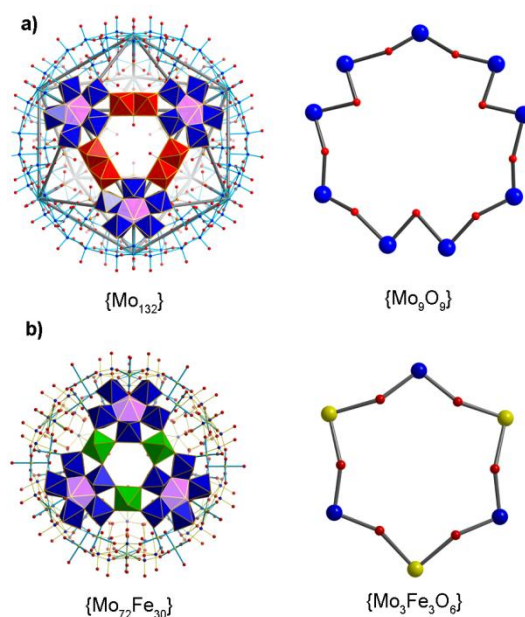
Slika 8 - Prikaz reakcije Kegginovog aniona,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (ref. 3) i  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  iona. Razlaganjem  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  aniona nastaju manji fragmenti koji se udružuju s  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ionima dajući konačno  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}\}_{30}$  kluster (Fe – žuto, Mo – plavo) u kojem ostaje „zarobljen“ neizreagirani Kegginov anion.<sup>2, 3</sup>

### 2.3.3. Svojstva Keplerata

*Keplerati* tipa  $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{ligand})\}_{30} \equiv \{\text{Mo}_{132}\}$  sadrže pore koje su zaslužne za njihova svojstva, i njihovu funkciju kao svojevrsnih "filtera" te domaćina različitih molekula ili iona gostiju.  $\{\text{Mo}_{132}\}$  klusteri sadrže dvadeset  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  pora te središnju šupljinu, čija veličina ovisi o veličini liganda vezanih na dinuklearne poveznice. Dvadeset pora tipa  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  omogućuju „komunikaciju“ klustera s okolinom, dok su strukturom i funkcijom usporedive s krunastim eterima te se mogu „zatvarati“ ili „otvarati“ nekovalentnim vezanjem

odnosno otpuštanjem gostiju. Zapravo, pore omogućuju da se *Keplerati* ponašaju se kao polupropusne anorganske membrane, propusne za vodu i male katione.<sup>5</sup>

Dimenzije  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  pore  $\{\text{Mo}_{132}\}$  klustera uvjetuje vezanje samo onih gostiju koji joj veličinom odgovaraju, poput kationa prisutnih u otopini, koji se putem vodikovih veza potom "usidre" u poru (slika 9a).



Slika 9 - a) Lijevo - prikaz  $\{\text{Mo}_{132}\} \equiv [\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{30}]^{72-}$  klustera s istaknutom jednom  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  porom koju definiraju tri pentagonaske jedinice  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  prikazane plavom i ljubičastom bojom i tri crvene  $\{\text{Mo}_2\}$  jedinice, desno - prikaz  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  prstenaste pore koja nalikuje krunastim eterima;<sup>16</sup> b) lijevo - prikaz  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  klustera s istaknutom jednom porom koju definiraju tri pentagonaske jedinice  $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$  prikazane plavom i ljubičastom bojom i tri zelene  $\{\text{Fe}\}$  poveznice, desno - prikaz  $\{\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{O}_6\}$  prstenaste pore.<sup>14</sup> Atomi Mo označeni su plavom bojom, O crvenom, a S žutom.

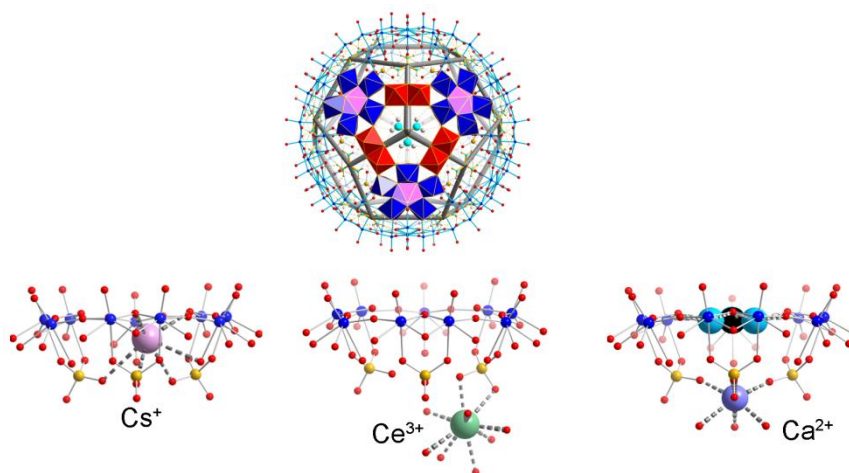
Pore manjih *Keplerata*, koji namjesto dinuklearnih poveznica sadrže 30 mononuklearnih poveznica, manjih su dimenzija u usporedbi s onima  $\{\text{Mo}_{132}\}$  klustera (slika 9b)). Međutim, upravo zbog svojih dimenzija imaju veliki afinitet prema kalijevim i amonijevim kationima ukoliko su klusteri negativno nabijeni, što je slučaj ako je kao ligand u unutrašnjosti *Keplerata* vezan sulfatni anion. Tako primjerice  $\{\text{W}_{72}\text{Fe}_{30}\} \equiv$

$[(W^{VI})W_5^{VI}O_{21}(SO_4)_{12}\{Fe^{III}(H_2O)\}_{30}\{SO_4\}_{13}(H_2O)_{34}]^{32-}$  (ref. 17) anion, s prisutnim  $SO_4^{2-}$  ligandima, može vezati dvadeset amonijevih iona, po klusteru, u svoje pore.<sup>3</sup> Kako je već bilo spomenuto, *Keplerati* mogu ugostiti katione te ovisno o njihovoj veličini dopuštaju pasivni transport iona unutar i izvan središnje šupljine. Ulazak i izlazak kationa iz šupljine može se kontrolirati „otvaranjem“/„zatvaranjem“ pora. Primjerice, u slučaju  $\{Mo_{132}\}$  klustera izmjena  $Li^+$  iona može se postupno kočiti u gotovo suhoj otopini DMSO uz dodatak većih količina formamidijevih kationa, koji se smještaju u pore klustera te konačno zaustaviti „zatvaranjem“ svih dvadeset pora. Obrnuto, izmjena se može ubrzati dodatkom veće količine vode što uzrokuje postupno „otvaranje“ pora.<sup>5</sup>

Postojanje pora bitno utječe na svojstva te na primjenu *Keplerata*, omogućujući selektivno razdvajanje supstrata na nanorazini. Zahvaljujući svojoj dobro definiranoj poroznoj strukturi, *Keplerati* mogu služiti za transport odgovarajućeg gosta (molekule, atoma ili iona) i to u vodenim otopinama. Dodatno, kod  $\{Mo_{132}\}$  klustera moguće je modulirati afinitet prema različitim kationima izmjenom liganada vezanih u unutrašnjosti klustera.

Kada se anionski kluster  $\{Mo_{132}\}$  sa sulfatnim anionima kao ligandima doda u otopinu koja sadrži akva komplekse  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , koji su preveliki za ulazak u pore, očekuje se da će se takvi akva kompleksi smjestiti iznad pora. Za komplekse koji su relativno inertni za izmjenu liganada, kao što su  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , ovo doista i vrijedi. Za razliku od navedenih kompleksa, akva kompleksi koji mogu relativno lagano izmjenjivati vodu kao ligand, primjerice  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , ostaju u obliku  $M^{n+}$  iona koji su dovoljno mali da barem djelomično uđu u kluster. Na otpuštanje vode kao liganda, a time i na kontrolu ovog procesa, utječu termodinamički i kinetički faktori, kao primjerice jačina  $M-OH_2$  veze, što znači da mali vrlo pozitivno nabijeni kationi s velikom entalpijom hidratacije neće moći ući u šupljinu, dok će veći kation, s labilnijom  $M-OH_2$  vezom, moći ući u šupljinu.<sup>5</sup>

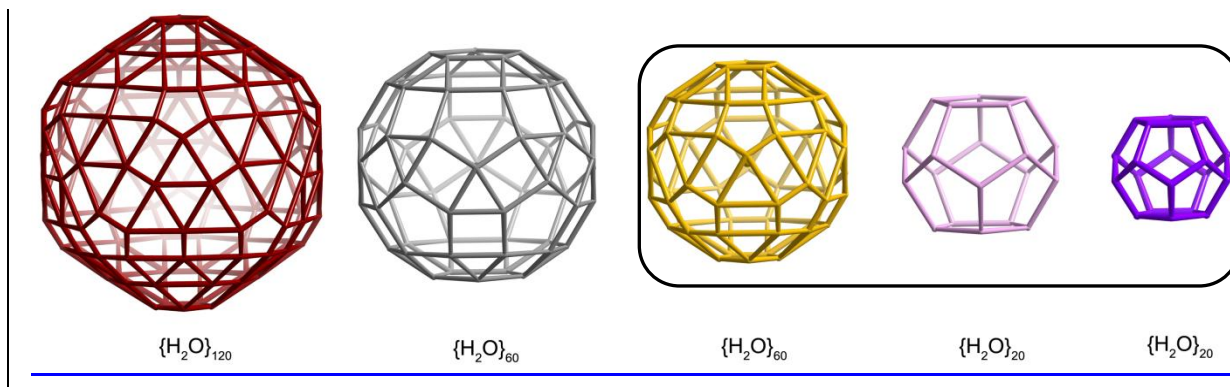
Osim veličine i stabilnosti akva kationa, veličine pora i mogućnost izmjene vode kao liganda, na ulazak kationa u šupljinu utječe i relativni afinitet kationa za vezno mjesto unutar klustera, što će naravno ovisiti i o prirodi liganda. Mali gosti, kao primjerice kationi  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ , mogu proći kroz pore i mogu zauzeti dobro definiran položaj na površini ili u unutrašnjosti klustera što čini osnovu njihova razdvajanja na nanorazini, moglo bi se reći „nanionske kromatografije“ (slika 10).<sup>4</sup>



Slika 10 - *Keplarat* kao „nanoionski kromatograf“: u gornjem središnjem dijelu je prikazan je  $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L})\}_{30}\}$  kluster ( $\text{L} = \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) sa dvadeset  $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$  pora, od kojih je jedna istaknuta na prikazu, s gvanidijevim kationom kao gostom. Različiti kationi se smještaju na različita vezna mjesta, pogotovo u unutrašnjosti kapsule npr.  $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{30}\}^{72-}$  klustera.<sup>13</sup> Primjer:  $\text{Cs}^+$  kation smješta se gotovo u razini ravnine pore,  $\text{Ca}^{2+}$  je povezan s tri vode i tri kisikova atoma koji potječu od tri  $\text{SO}_4^{2-}$  liganda, dok se manji  $\text{Ce}^{3+}$  kation smješta ispod „kanala“ pore. Prikaz boja: Mo plavo, C crno, O crveno, N svijetloplavo.<sup>4, 18</sup>

U središnjoj šupljini *Keplarata* nalaze se nakupine molekula vode, više ili manje uređene, na što utječe niz faktora kao što su veličina i naboj klustera, svojstva pora te priroda vezanih liganada. Pri tome valja napomenuti kako priroda koordiniranih liganada (hidrofilni/hidrofobni), njihova veličina i razgranatost kao i priroda protuiona (kationa) znatno utječe na strukture „udruženja“ molekula vode (slika 11). Također, „otvaranje“ ili „zatvaranje“ pora, bilo svih ili samo nekih, može dovesti do značajnih promjena u uređenju „udruženja“ molekula vode zbog otpuštanja ili ugrađivanja molekula ili iona u njih. Zanimljiv je primjer kluster  $\{[(\text{NH}_2)_3\text{C}^+]_{20}\{[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{[(\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{PO}_2))_{20}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{10}\}^{32-}$  (ref. 16) koji sadrži u središnjoj šupljini dobro definirana udruženja 100 molekula vode,  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$  vrste, koje imaju ikosaedarsku simetriju. Molekule vode razmještene su u tri koncentrične „ljuske“ koje formiraju dva  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{20}$  dodekaedra i jedan iskrivljeni  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{60}$  rombikosaedar.  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$  klusteri molekula vode predstavljaju središnji dio hipotetske tvorevine tipa  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{280}$ , koja,

kako sugeriraju kvantnomehanički računi, predstavlja svojevrsni model tekuće vode kojim je moguće objasniti njena anomalna svojstva (slika 11).<sup>5</sup>



Slika 11 - Prikaz hijerarhijskog poretka vodenih „ljuski“ koje definiraju  $\{H_2O\}_{280}$  „udruženje“ molekula vode.  $\{H_2O\}_{280}$  tvorevina sadrži „ljuske“ povezane vodikovim vezama, dok njezin središnji dio predstavlja  $\{H_2O\}_{100}$  „udruženje“ koje se sastoji od tri „ljuske“ (zaokružene na desnoj strani).<sup>5, 16</sup>

Povećanjem veličine šupljine gore spomenutog *Keplerata*, zamjenom  $H_2PO_2^-$  i  $SO_4^{2-}$  aniona formijatnima, te „zatvaranjem“ pora pomoću formamidijevih kationa dolazi do zanimljivih promjena. U takvim se tvorevinama  $\{H_2O\}_{100}$  udruženja sastoje od četiri koncentrične ljuske koje su sačinjene od 20, 20/2, 60 i 20/2 molekula vode. Središnja ljuska tipa  $\{H_2O\}_{20}$  i treća ljuska tipa  $\{H_2O\}_{60}$  jednake su onima u manjim šupljinama, dok druga i četvrta ljuska pokazuju samo polovičnu popunjenost (stoga su i označene kao 20/2). Uspredbom  $\{H_2O\}_{60}$  ljusaka, koje su opažene i u *Kepleratima* s „otvorenim“ i „zatvorenim“ porama, moglo bi se zaključiti kako je njihovo stvaranje vezano uz samu strukturu klustera, tj. postojanje 12 pentagonskih podjedinica tipa  $\{(Mo)Mo_5\}$ .<sup>5</sup> Kod manjih *Keplerata* koji namjesto dinuklearnih poveznica sadrže trideset mononuklearnih poveznica (npr.  $\{Mo_{72}M'_{30}\}$  tip klustera), dolazi do stvaranja manjih  $\{H_2O\}_{40}$  tvorevina koje su praktički identične središnjem dijelu  $\{H_2O\}_{100}$  klustera nađenih u većim *Kepleratima* (npr.  $\{Mo_{132} - Sulf\}$ , gdje Sulf označava sulfatne anione kao ligande).

Strukturirane nakupine molekula vode koje se stvaraju u unutrašnjosti *Keplerata*, poput  $\{H_2O\}_{100}$ , kako je već bilo spomenuto, će se u prisutnosti elektrolita djelomično ili sasvim urušiti, u slučaju kada su pore klustera „otvorene“. Ipak, pokazalo se da i *Keplerati* s

„otvorenim“ porama ovisno o vrsti umetnutog kationa, mogu sadržavati uređena „udruženja“ molekula vode. Jedan od zanimljivih primjera predstavlja amonijeva sol koja sadrži  $[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{30}\}^{72-}$  (ref. 13) kluster s „otvorenim“ porama. U šupljini klustera opaženo je uređeno „udruženje“ molekula vode koje se sastoji od dvije koncentrične „ljuske“,  $\{\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+\}_{20}$  te  $\{\text{H}_2\text{O}\}_{60}$  „ljuske“ koja vjerojatno također sadrži manji broj ugrađenih amonijevih kationa. Manja „ljuska“,  $\{\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+\}_{20}$ , usporediva je s onima opaženima u prethodno spomenutim klusterima, ali je izdužena zbog prisutnosti  $\text{NH}_4^+$  iona u samom središtu šupljine te njegovog odbijanja s amonijevim kationima koji ulaze u sastav spomenute ljuske.<sup>5</sup>

Također, i zamjena hidrofilnih liganada vezanih u unutrašnjosti *Keplerata*, poput sulfata, hidrofobnima, poput acetata, vodi do značajnih promjena u svojstvima „udruženja“ molekula vode u unutrašnjosti klustera. Tako primjerice u kluster  $\{\text{Mo}_{132}\}$  koji sadrži približno 30 acetatnih liganada u unutrašnjosti sadrži vrlo neuređeno „udruženje“ od približno 36 molekula vode i  $\text{NH}_4^+$  iona, značajno odmaknuto od unutrašnjeg „hidrofobnog zida“ klustera. Ukoliko se broj acetatnih liganada pak smanji, odnosno zamijeni molekulama vode kao ligandima (čime se utječe na hidrofilnost/hidrofobnost unutrašnjeg „zida“ klustera), dolazi do smanjenja „hidrofobnog učinka“ što je opaženo kod  $\{\text{W}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\}$  klustera. U slučaju spomenutog klustera, koji sadrži manji broj unutrašnjih acetatnih liganada, dolazi do nastajanja dobro definiranih „udruženja“ molekula vode u njegovoj središnjoj šupljini.<sup>3</sup>

Jedinstvena struktura *Keplerata* omogućuje i provedbu kemijskih reakcija u njihovoj centralnoj šupljini. Moglo bi se reći da pri određenim uvjetima *Keplerati* mogu poslužiti kao izvjesni „nanoreaktori“. Jedan od primjera koji to dočarava je reakcija  $\{\text{Mo}_{132}\text{-Ac}\}$  klustera ( $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) sa suviškom 2-azidooctene kiseline te acetilenkarboksilne kiseline nastaje pri čemu nastaje  $\{\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{triazol})_{11}(\text{H}_2\text{O})_{110}\}^{23-}$  kluster, koji sadrži koordinirane triazolne ligande.<sup>5</sup> Važno je istaknuti kako je nastajanje (koordiniranog) triazola bilo znatno brže i regioselektivnije ukoliko se zbivalo u unutrašnjosti *Keplerata* nego izvan njega. Drugo istraživanje pokazuje da kontroliranim uklanjanjem unutrašnjih acetatnih liganada u  $\{\text{Mo}_{132}\text{-Ac}\}$  dovodi do stvaranja katalitički aktivnih  $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$  vrsta koje sudjeluju pri cijepanju i nastanku metil-*tert*-butil-etera.<sup>5</sup>

Konačno, valja se osvrnuti i na manje *Keplerate*, o kojima je već bilo spomena ranije. Jedan od zanimljivih primjera odnosi se na hibridne strukture u kojima  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}^{14}$  kluster ima ulogu domaćina, a čija je središnja šupljina dostatne veličine za smještaj gosta, Kegginovog iona,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (ref. 3). Ovakav spoj priređen je dodatkom  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  u vodenu otopinu natrijeva molibdata, željezova(II) klorida i octene kiseline. Zanimljivo je da spomenuta hibridna vrsta priređena spomenutim postupkom postoji u reduciranom obliku, s 4d elektronima delokaliziranim preko dvanaest Mo atoma jedinica pentagonske građe koje su sadržane u klusteru. Spektroskopski podaci ukazuju da ne postoji značajnije elektronsko međudjelovanje između  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}^{14}$  i „zarobljenog“ Kegginovog iona iako je udaljenost među njima prilično mala. Takvi hibridni sustavi otporniji su na oksidaciju od odgovarajućih reduciranih  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  vrsta klustera što ukazuje da prisutnost Kegginovih aniona unutar klustera umanjuje sklonost oksidaciji.<sup>2</sup>

Na kraju, trebalo bi spomenuti da sam  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}^{14}$  kluster pokazuje vrlo zanimljiva svojstva zbog svoje gotovo neutralne prirode (ukoliko sadrži vezane acetatne anione) i jedinstvene hidrofobne površine koja se sastoji samo od kisika i vode kao liganda. U vodenoj otopini ponaša se kao slaba poliprotonska nanokiselina pri čemu dolazi do djelomične deprotonacije  $\text{H}_2\text{O}$  liganada koordiniranih na  $\text{Fe}^{3+}$  ione, koja ima za posljedicu umrežavanje klustera putem Fe—O—Fe veza sličnima onima koje se stvaraju u kondenzacijskom procesu u vodenim otopinama koje sadrže  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ione.<sup>5</sup>

### § 3. Literaturna vrela

1. M. T. Pope i A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 34 – 48.
2. P. Gouzerh i M. Che, *L'actualité chimique* **298** (2006) 2 – 3.
3. A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Botar i A. Patrut, *Chem. Commun.* **7** (2001), 657 – 658.
4. A. Müller i P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 4862 – 4873.
5. A. Müller i P. Gouzerh, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7431 – 7463.
6. K. H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss i O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12** (1973) 330 – 332.
7. D. L. Long, H. Abbas, P. Kögerler i L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 13880 – 13881.
8. A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 2 – 10.
9. S. Shishido i T. Ozeki, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), 10588 – 10595.
10. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy i A. Berkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002), 3604 – 3609.
11. A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman i A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002), 1162 – 1167.
12. L. Cronin u G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (ur.), *Inorganic Chemistry Highlights*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, str. 113–121.
13. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman i F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998), 3360 – 3363.
14. T. Liu, M. L. K. Langston, D. Li, J. M. Pigga, C. Pichon, A. M. Todea i A. Müller, *Science* **331** (2011), 1590 – 1592.
15. L. Schäffer, A. M. Todea, P. Gouzerh i A. Müller, *Chem. Commun.* **48** (2012), 350 – 352.
16. T. Mitra, P. Miró, A. R. Tomsa, A. Merca, H. Bögge, J. B. Avalos, J. M. Poblet, C. Bo i A. Müller, *Chem. – Eur. J.* **15** (2009), 1844. – 1852.
17. A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, J. M. Pigga, M. L. Langston, T. Liu, R. Prozorov, M. Luban, C. Schröder, W. H. Casey i A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010), 514 – 519.
18. A. Müller, S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou i L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003), 5039 – 5044.