

# Koordinacijski polimeri

---

Dubravec, Vedran

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:217:350643>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Vedran Dubravec

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **KOORDINACIJSKI POLIMERI**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Neposredni voditelj rada: Mateja Pisačić, mag. chem.

Zagreb, 2020.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. travnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

11. rujna 2020.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	3
2.1. Vrste koordinacijskih polimera .....	3
2.1.1. Podjela prema dimenzionalnosti strukture .....	3
2.1.2. Porozni koordinacijski polimeri.....	9
2.2. Priprava koordinacijskih polimera .....	10
2.2.1. Otopinska sinteza koordinacijskih polimera.....	11
2.2.2. Mehanokemijska sinteza koordinacijskih polimera .....	13
2.3. Svojstva i primjena koordinacijskih polimera .....	18
2.3.1. Savitljivi kristali koordinacijskih polimera.....	18
2.3.2. Metalno-organske mreže kao heterogeni katalizatori.....	23
2.3.3. Metalno-organske mreže u fotokemijskim reakcijama.....	27
2.3.4. Metalno-organske mreže kao adsorbensi za plinove .....	33
2.3.5. Metoda kristalne spužve.....	38
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XLIII



## § Sažetak

Koordinacijski polimeri su koordinacijski spojevi koji stvaraju beskonačnu mrežu koja se može definirati u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Građeni su od metalnih iona ili metalnih klastera koji su povezani ligandima organskog ili anorganskog podrijetla. Poseban razred koordinacijskih polimera predstavljaju metalo-organske mreže koje su uz metalne ione ili klastere građene i od organskih polidentatnih liganada.

Koordinacijski spojevi često se, na vrlo jednostavan način mogu pripremiti raznim sintetskim metodama, od kojih su najčešće klasična otopinska sinteza te, u posljednje vrijeme sve popularnija, mehanokemijska sinteza koja je jedna od glavnih preparativnih metoda u tzv. „zelene kemije“. Strukture tako priređenih koordinacijskih spojeva, naročito metalo-organskih mreža (MOF) često su porozne, što znači da mogu ostvarivati niz interakcija s drugim molekulama i u svoje šupljine primati molekule 'goste', te upravo zbog tog svojstva nalaze i svoju veliku primjenu i u znanosti i u industriji u ulozi (heterogenih) katalizatora, adsorbensa za različite plinove (posebice metana i vodika) te u posljednje vrijeme kao „kristalne spužve“. Nadalje, pokazano je da kristali koordinacijskih spojeva mogu pokazivati jako zanimljiva i fascinantna fleksibilna svojstva.

Iako su određene metalo-organske mreže već danas našle svoju primjenu u različitim područjima znanosti, ali i u industriji, daljnjim istraživanjima će njihova upotreba zasigurno biti i veća nego danas.



## § 1. UVOD

Koordinacijski polimeri su tvari građene od metalnih iona ili klastera iona premoštenih ligandima, tvoreći beskonačne jednodimenzijske, dvodimenzijske ili trodimenzijske strukture.<sup>1</sup> Pritom su građevne jedinice (metalni centri i ligandi) unutar polimerne strukture povezane isključivo kovalentnim vezama, a polimerne jedinice mogu se međusobno dodatno povezivati međumolekulskim interakcijama, primjerice vodikovim i halogenskim vezama te van der Waalsovima interakcijama stvarajući tako raznolike supramolekulske arhitekture u kristalnom stanju. Iako su polimerni spojevi, a između ostalih i koordinacijski polimerni spojevi poznati već dugi niz godina, sam termin koordinacijski polimer prvi puta spominje J. C. Bailar 1964. godine.<sup>2</sup> Od tada je u literaturi uočen eksponencijalni porast broja znanstvenih radova koji se bave upravo tom tematikom.

Pokazano je da se pomnim odabirom metalnih iona i liganada prilikom dizajna koordinacijskih polimera može ugađati jakost koordinacijske veze, odnosno posljedično robustnost strukture, ali i postizati neka od željenih svojstava poput električnih ili magnetskih. Kao najčešći metalni centri u strukturi koordinacijskih polimera koriste se ioni metala prve i druge prijelazne serije, primjerice ioni vanadija, kroma, nikla, kobalta, bakra, cinka i kadmija. Ipak, raznovrsnost samih koordinacijskih polimera ponajviše proizlazi iz velikog broja korištenih liganada koji mogu biti organskog, anorganskog ili pak organometalnog podrijetla. Najčešće su korišteni organski ligandi s različitim funkcijskim skupinama, kao što su primjerice imidazolna, nitrilna, karboksilatna, a preko kojih se ostvaruju koordinacijske veze s metalnim ionima.<sup>3</sup>

Koordinacijski polimeri najčešće se javljaju u obliku kristalnih materijala, zbog čega su u početku najvećim dijelom pripremljeni iz otopine, no danas istraživanja pokazuju brojne prednosti mehanokemijske sinteze, ne samo u vidu ekološki prihvatljivijih načina sinteze, već često i zbog mogućnosti kontrole ciljanih produkata (poput sinteze samo jednog polimorfa, kontrole stehiometrijskog omjera metala ukoliko je u strukturi prisutno više vrsta metalnih centara i slično).<sup>9-11</sup>

Ukoliko se u strukturi koordinacijskih polimera koriste ligandi organskog podrijetla, takve polimere nazivamo metalo-organskim mrežama (MOF, engl. *metal-organic framework*) koje često grade porozne strukture. Također, mnogobrojnim istraživanjima pokazalo se da

metalo-organske mreže pokazuju niz svojstava koja se mogu koristiti u znanstvene, ali i industrijske svrhe. Određene porozne metalo-organske mreže danas se koriste kao „kristalne spužve“, čija je karakteristika da mogu inkorporirati tvari u svoju strukturu prilikom čega ih orijentiraju i pakiraju u pravilne strukture nalik onima u kristalima. To je omogućilo određivanje strukture tvari koje teško kristaliziraju pomoću difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu, jednom od najboljih metoda za određivanje strukture (kristalnih) tvari.<sup>29-30</sup>

Također, metalo-organske mreže pokazale su se kao izvrsni heterogeni katalizatori za razne reakcije, čak i za elektrokemijske i fotokemijske reakcije.<sup>14-22</sup> Isto tako, određeno je da su neke porozne metalo-organske mreže vrlo dobri (reverzibilni) adsorbensi za plinove, što je posebno zanimljivo pošto bi takav način pohranjivanja i otpuštanja plinova mogao zamijeniti dosadašnji način transportiranja plinova. Također, to je još jedan korak bliže uvođenju plinova kao glavnog oblika goriva za automobile, čime bi se smanjila emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu.<sup>24-28</sup>

Danas su neke metalo-organske mreže (i koordinacijski polimeri općenito) već našli svoje primjene u znanosti i industriji, no pošto se intenzivno istražuju za očekivati je da će njihova primjena u budućnosti biti značajno veća.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Vrste koordinacijskih polimera

Koordinacijski polimer općeniti je pojam za beskonačnu uređenu mrežu koja je građena od metalnih iona ili klastera iona i raznovrsnih molekula ili iona koje služe kao ligandi. Ioni i ligandi međusobno su povezani koordinacijskim vezama, a njihove strukture predočavamo i opisujemo mrežama. Mreže predstavljaju (beskonačan) skup čvorova (engl. *nodes*) međusobno povezanih spojnica (engl. *linkers*). Pritom spojnice povezuje samo dva čvora, dok jedan čvor može biti povezan s barem još dva čvora.<sup>3</sup>

Upravo se na mrežama temelji osnovna podjela koordinacijskih polimera. Ako strukturu određenog polimera opišemo mrežom, možemo ih razlikovati po dimenzionalnost mreže. Stoga koordinacijske polimere dijelimo na jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D) te trodimenzijske (3D).<sup>3</sup>

Koordinacijski polimeri pokazuju još jedno svojstvo zbog kojeg imaju vrlo veliku primjenu. To je svojstvo poroznosti. Kako je u primjeni koordinacijskih polimera manje važna dimenzionalnost njihove strukture, oni se mogu podijeliti i na drugačiji način – prema veličini pora.<sup>3</sup>

Danas postoji velik broj pripremljenih koordinacijskih polimera. Iako se oni mogu razlikovati s obzirom na metalne ione koji su prisutni u strukturi (najčešće su to metali prve i druge prijelazne serije), ta raznovrsnost ponajprije proizlazi iz korištenih liganada. Tako ligandi mogu biti anorganskog, organskog ili pak organometalnog podrijetla. Najčešće ligandi budu organskog podrijetla, pa se takvi koordinacijski polimeri, građeni od metalnih iona i organskih liganada, nazivaju metalo-organske mreže (MOF, engl. *metal-organic frameworks*).<sup>3</sup>

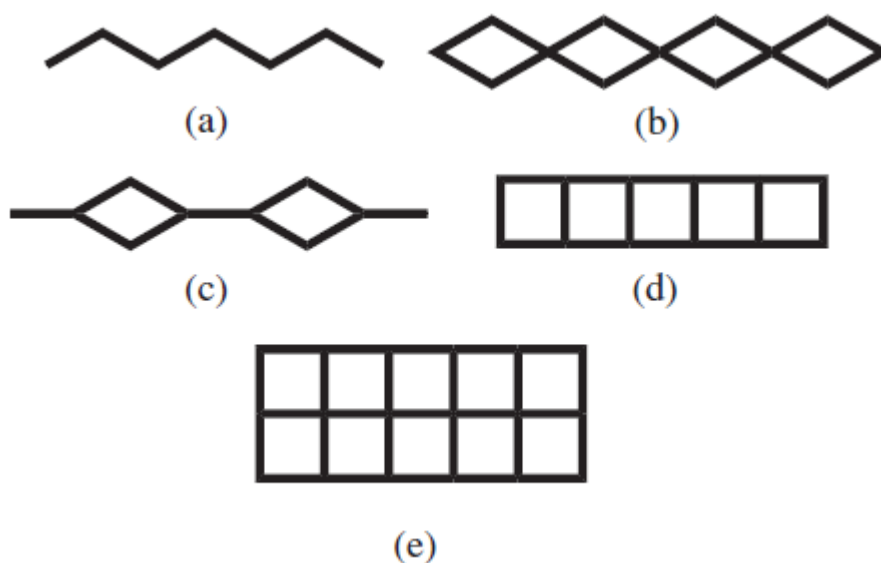
#### 2.1.1. Podjela prema dimenzionalnosti strukture

Ukoliko metalne ione ili klastera iona promatramo kao čvorove, a ligande kao spojnice (linkere), strukturu možemo opisati mrežom. Pritom se u obzir ne uzimaju međumolekulske interakcije koje zasigurno postoje u strukturi polimera, poput vodikovih i halogenskih veza te

van der Waalsovih interakcija, već su za podjelu prema dimenzionalnosti bitne samo koordinacijske veze koje se ostvaruju između metalnih iona i liganada.<sup>3</sup>

Jednodimenzijnski (1D) koordinacijski polimeri strukturno se smatraju najjednostavnijom vrstom koordinacijskih polimera. Građeni su najčešće od metalnih iona (rjeđe klastera) povezanih raznim ligandima, od kojih su najčešći derivati heterocikličkih spojeva, na primjer (bi)piridina, pirazina i slično.<sup>4</sup> Najčešće su takvi 1D polimeri linearne ili 'cik-cak' (engl. *zig-zag*) strukture, no postoje različite mreže s kojima se mogu opisati (Slika 1).

Postoje međutim i nešto složeniji koordinacijski polimeri koji na prvi pogled izgledaju kao trodimenzijski, no zapravo su jednodimenzijnski. To su polimeri u obliku zavojnice (engl. *helical coordination polymers*). Pritom te zavojnice mogu biti jednolančane, dvolančane ili ponekad i trolančane. Primjer 1D koordinacijskog polimera u obliku trolančane zavojnice je  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{mnvp})] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (gdje je acac = pentan-2,4-dion te mnvp = 2,2'-dimetoksi-1,1'-binaftil-3,3'-bis(4-vinilpiridin), čija je struktura prikazana na slici 2.<sup>4</sup>

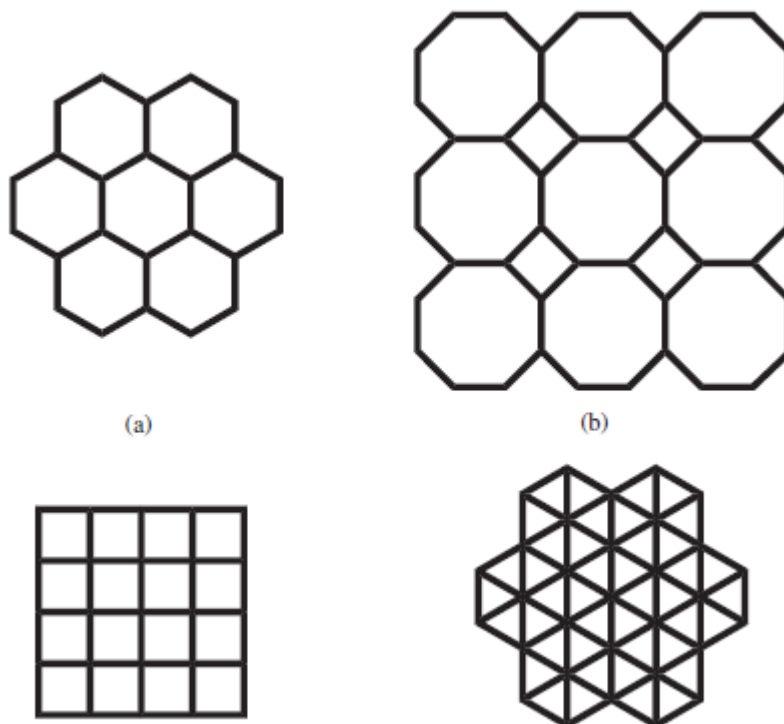


Slika 1. Neke česte 1D mreže, preuzeto iz ref. 3



Slika 2. Struktura 1D koordinacijskog polimera  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{mnvp})] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ,  
preuzeto iz ref. 4

Dvodimenzijski koordinacijski polimeri najčešće su planarni, iako postoje i oni koji djeluju kao da su trodimenzijski. Neke česte planarne 2D mreže prikazane su na Slici 3.

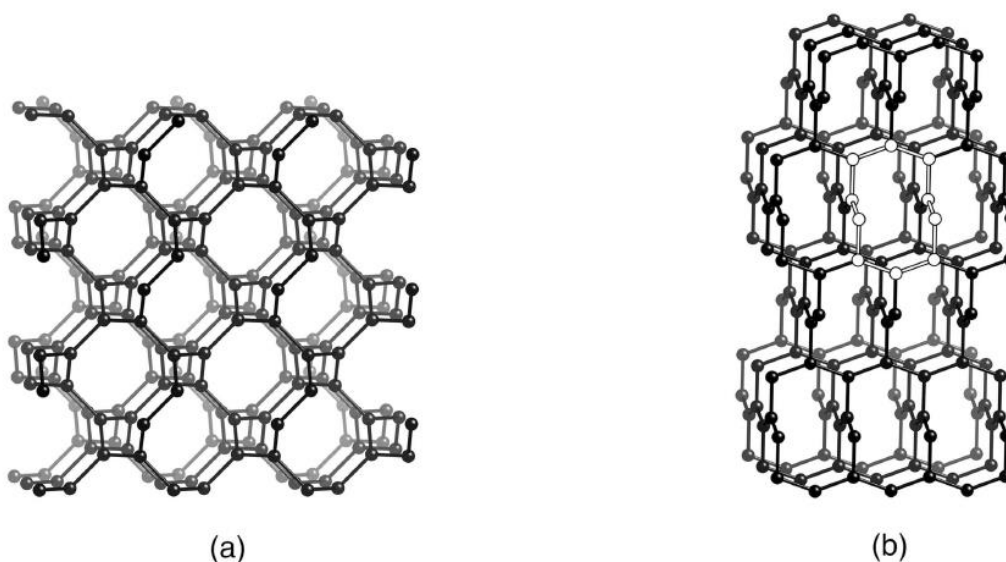


Slika 3. Česte planarne 2D mreže, preuzeto iz ref. 3

Trodimenzijski koordinacijski polimeri opisani su sa trodimenzijskim mrežama. Takvih mreža ima vrlo mnogo (nekoliko tisuća), međutim za opis najvećeg dijela poznatih 3D koordinacijskih polimera najčešće se koristi relativno malen broj čistih 3D mreža. Isto tako, zbog vrlo velikog broja mogućih mreža, pogodno je takve mreže dodatno podijeliti, a jedna od

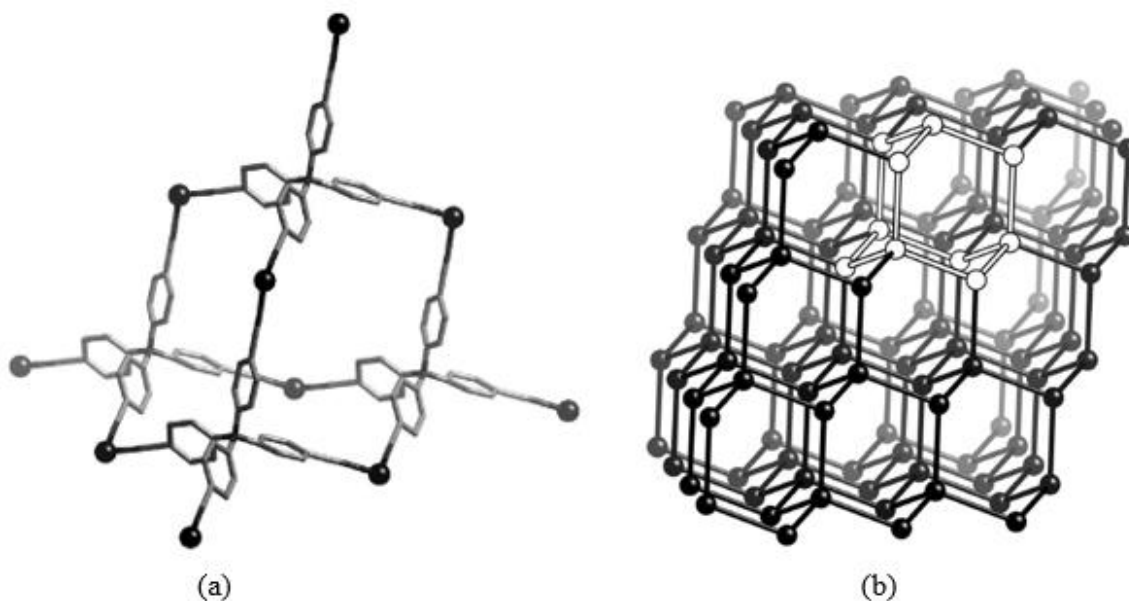
takvih podjela je upravo podjela prema povezanosti čvorova. Tako jedan čvor u strukturi može biti povezan spojnica (linkerima) sa nekoliko drugih čvorova (najčešće 3, 4 ili 5).<sup>3</sup>

Od mreža čija je konektivnost jednaka 3 (svaki čvor je povezan linkerima sa tri čvora) vrlo je čest tip mreža za opis koordinacijskih polimera. Najčešće takve mreže su **srs** (struktura  $\text{SrSi}_2$ ) i **ths** ( $\text{ThSi}_2$ ) koje su prikazane na Slici 4.



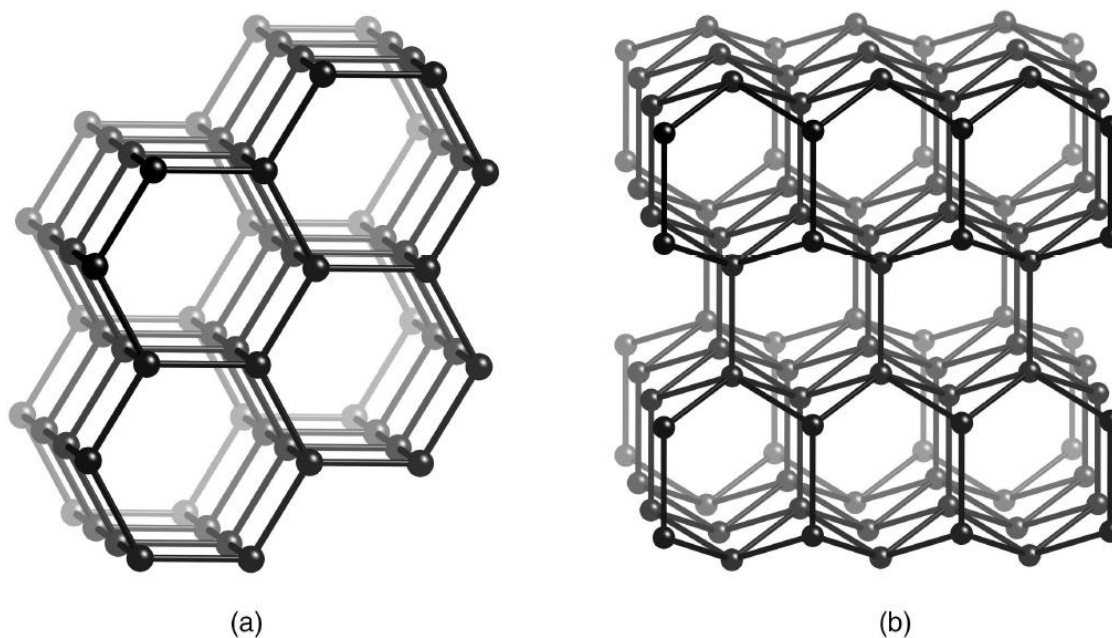
Slika 4. Prikaz čestih 3D mreža za opis strukture koordinacijskih polimera, mreže **srs** (a) i **ths** (b), preuzeto iz ref. 3

Česte su i mreže čija je konektivnost 4, kao što je **dia** (struktura dijamanta, slika 5). Ta je mreža ujedno i najčešće korištena 3D mreža za opis 3D koordinacijskih polimera. Primjer koordinacijskog polimera opisanog s navedenom mrežom jest  $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  čija je struktura prikazana na Slici 5.



Slika 5. Prikaz strukture  $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (a) te struktura mreže **dia** (b), preuzeto i prilagođeno prema ref. 3

Od mreža čija je konektivnost jednaka 5, najčešća su 2 tipa takvih mreža, a to su **bnn** (struktura borovog nitrida) te **sqp** prikazane na Slici 6.

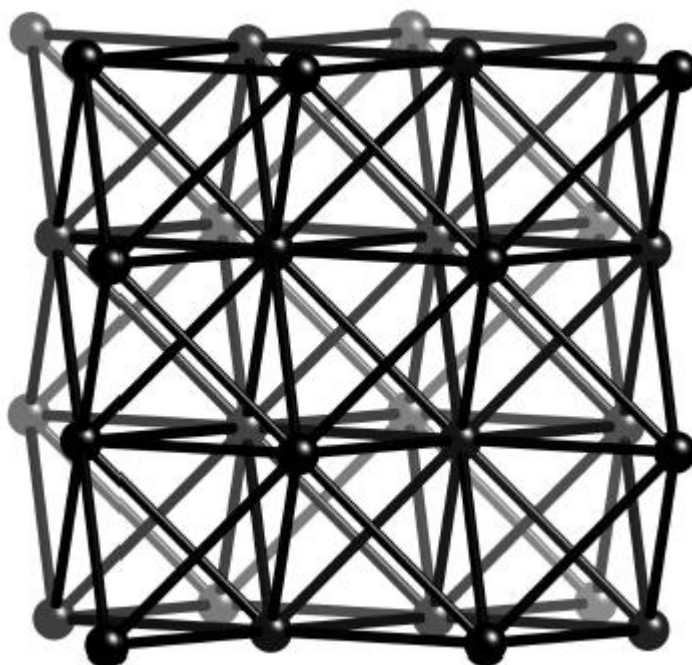


Slika 6. Prikaz mreža **bnn** (a) i **sqp** (b), preuzeto iz ref 3.

Primjer koordinacijskog polimera čija je struktura opisana mrežom **bnn** jest  $\text{Mn}[\text{C}(\text{CN})_3]_2\text{L}$ , gdje je L= 1,2-bis(piridil)etan-*N,N'*-dioksid.<sup>3</sup>

Navedene mreže samo su neke često upotrebljavane mreže za opis koordinacijskih polimera, no postoji mnogo mreža navedenih konektivnosti koje su rjeđe pa stoga nisu navedene. Također, postoji nekoliko mreža za koje ne postoje prijavljeni koordinacijski polimeri koji su s njima opisani.<sup>3</sup>

Neki koordinacijski polimeri grade i mreže čija je konektivnost 12. Takve koordinacijske polimere često grade bakar(II), cink te cirkonij. Najčešća mreža za opis takvih koordinacijskih polimera je **fcu** mreža prikazana na Slici 7.



Slika 7. Prikaz **fcu** mreže, preuzeto iz ref. 3

Za 3D koordinacijske polimere karakteristično je da mogu postojati i oni koji u svojoj strukturi sadrže više od jedne vrste metalnih iona. Takvi se spojevi nazivaju metalo-organske mreže miješanih metala (engl. *mixed-metal metal-organic frameworks, MM-MOFs*), a često se nazivaju i heterogenim metalo-organskim mrežama.<sup>5</sup> Spojevi takve strukture često pokazuju mnogo bolju efikasnost u određenim primjenama metalo-organskih mreža, primjerice u heterogenoj katalizi (mogu sadržavati 2 tipa metalnih iona koji sudjeluju u mehanizmu katalize) te pri skladištenju plinova.<sup>5</sup>



### 2.1.2. Porozni koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri svoju su primjenu našli (između ostalog) zahvaljujući poroznosti. Porozne tvari možemo definirati kao kristalne ili amorfne krutine koje omogućuju reverzibilno prenošenje tvari kroz svoju strukturu preko „šupljina“ na njihovoj površini.<sup>6</sup> Upravo je poroznost svojstvo koje omogućava da koordinacijski polimeri budu vrlo učinkoviti heterogeni katalizatori te vrlo dobri adsorbensi. Takve pore prilikom pripreve ove skupine spojeva ispunjene su određenim molekulama (najčešće molekulama otapala ili protuionima) koje se različitim postupcima uklanjaju iz pora kako bi se mogle vezati molekule od interesa. Karakteristika je da tvari koje ulaze u pore nisu kovalentno vezane za strukturu, već tvore samo brojne međumolekulske (nevezne) interakcije.<sup>6</sup>

Da bi se neki materijal definirao kao porozan, to se svojstvo mora dokazati. Za dokaz je iskorištena činjenica da se u porama prilikom sinteze najčešće nalaze molekule otapala i/ili protuioni. Stoga ukoliko se dokaže prisutnost takvih tvari na početku, te da se nakon primjerice termičke obrade materijala te tvari više ne nalaze u strukturi, ta se tvar može proglasiti poroznom. Stoga su česti testovi na poroznost izotermne adsorpcije i desorpcije određenih plinova za dan koordinacijski polimer, usporedba difrakcije rendgenskih zraka na desolvatiranom i solvatiranom uzorku, termogravimetrijska analiza ili pak IR spektar uzorka.<sup>7</sup>

Kada se radi o koordinacijskim polimerima, pod pojmom poroznosti se zapravo misli na trajnu poroznost, tj. poroznost za koju je svojstveno zadržavanje strukturnog integriteta prilikom adsorpcije i desorpcije stranih molekula (molekula gosta).<sup>7</sup> Sama trajna poroznost može se dalje podijeliti na fleksibilnu i rigidnu. Fleksibilna poroznost je takav tip poroznosti u kojem su prilikom desorpcije moguće male strukturne promjene, no bez gubitka svojstva poroznosti. Rigidna je poroznost onaj tip poroznosti gdje se prilikom desorpcije ne javljaju nikakve strukturne promjene.<sup>7</sup>

Druga se podjela temelji na veličini, odnosno promjeru pora u strukturi koordinacijskih polimera, pa tako razlikujemo:

- a) makropore čiji je promjer veći od 50 nm,
- b) semipore čiji je promjer između 2 nm i 50 nm te
- c) mikropore sa promjerom manjim od 2 nm.

Zbog velikog broja pora prisutnih u strukturi koordinacijskih polimera proizlazi još jedna karakteristika poroznih tvari, a to je velika specifična površina. Za porozne koordinacijske polimere ona nerijetko iznosi preko  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>7</sup>

## 2.2. Priprava koordinacijskih polimera

Koordinacijski polimeri su u pravilu kristalne tvari koje se mogu dobiti kristalizacijom iz otopine. Takve su bile prve metode pripreme koordinacijskih polimera, no one imaju određene mane. U današnje vrijeme se pazi da svaki sintetski postupak bude što ekološki prihvatljiviji („zeleniji“), odnosno da se prilikom sinteze koriste tvari koje nisu štetne za okoliš te da nakon završenog postupka količina otpada (pogotovo onog opasnog za prirodu) bude svedena na minimum.<sup>8</sup>

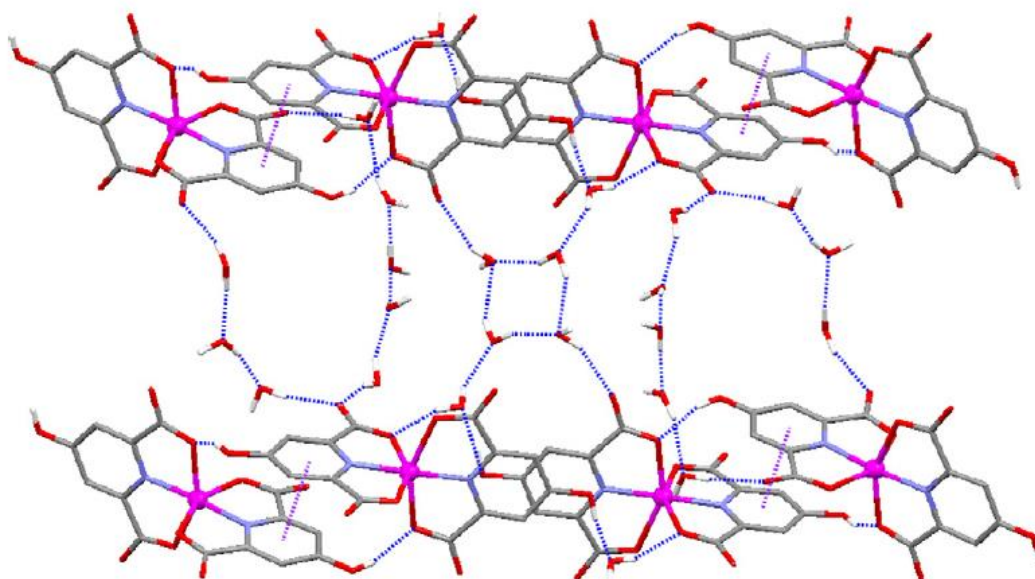
Otopinska sinteza, uz to što često zahtijeva ekološki neprihvatljiva otapala, često je i dugotrajna, no ne zbog dugog vremena reakcije, već zato jer je najčešće potrebno dobiti prikladne kristale za određivanje strukture dobivenog koordinacijskog polimera, a najčešća pogodna metoda za to je metoda difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD, engl. *Single crystal X-ray diffraction*). Za dobivanje prikladnih kristala postoje mnoge tehnike (primjerice sporo uparavanje otapala, difuzija reaktanata, tekućinska difuzija, plinska difuzija, cijepljenje (engl. *seeding*) i sl., no one su često dugotrajne zbog čega je cijeli proces relativno spor.<sup>8</sup>

Alternativa takvoj otopinskoj sintezi jest mehanokemijska sinteza. Mehanokemiju možemo definirati kao kemijsku disciplinu u kojoj se kemijska reakcija određenih tvari inducira mehaničkom silom.<sup>8</sup> Upravo zbog toga mehanokemijska sinteza omogućuje pripravu spojeva bez korištenja ekološki neprihvatljivih otapala (poput N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida i sl.) te bez velike količine otpada koji zaostaje nakon samog postupka sinteze. Zbog toga se mehanokemijski načini sinteze već koriste u organskoj, anorganskoj, farmaceutskoj, koordinacijskoj te supramolekulskoj kemiji.<sup>8</sup>

Dvije su najčešće metode koje se koriste u mehanokemijskoj sintezi koordinacijskih polimera. Jedna je tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG, engl. *liquid assisted grinding*) koja koristi malu količinu tekuće faze prilikom mljevenja ishodnih tvari da bi se ubrzala sama reakcija. Druga je metoda mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, engl. *ion and liquid assisted grinding*) koja uz tekuću fazu koristi i katalitičku količinu pogodne soli (najčešće neke slabo reaktivne metalne okside) koja omogućava pravilno pakiranje koordinacijskih polimera.<sup>8</sup>

### 2.2.1. Otopinska sinteza koordinacijskih polimera

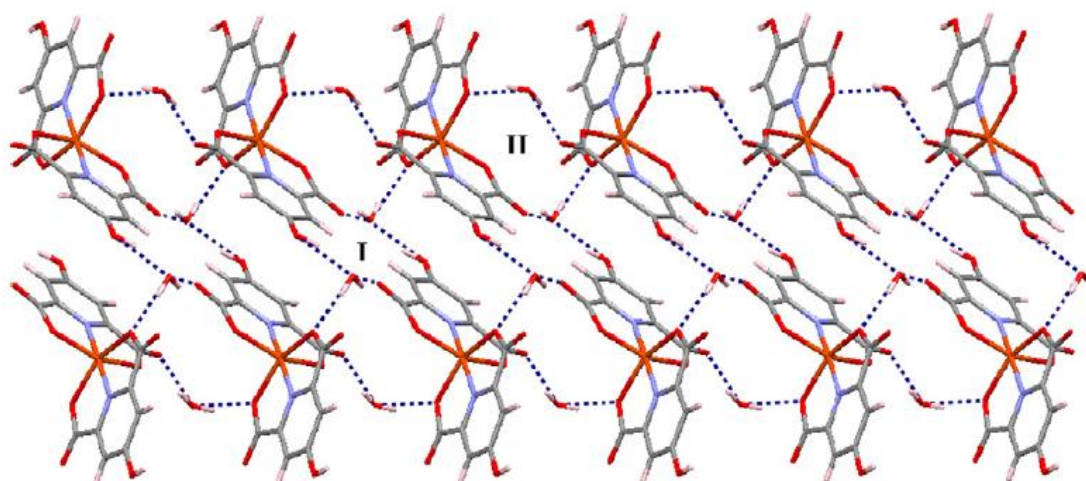
Pokazano je da se na vrlo jednostavan, nezahtjevan način, koordinacijski polimeri, ili preciznije metalo-organske mreže cinka(II) te željeza(III) sa 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilatnim ligandima, mogu pripremiti sintezom iz otopine. Dodatkom vodene otopine cinkova(II) nitrata heksahidrata u smjesu vodene otopine 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilne kiseline i metanolne otopine akridina, a potom grijanjem tako dobivene smjese sat vremena pri temperaturi od 40 °C uz neprestano miješanje pripravljena je otopina iz koje je nakon 4 dana iskristalizirao produkt, metalo-organska mreža  $(acrH)_2[Zn(hypydc)_2] \cdot 10 H_2O$  ( $acr$  = akridin,  $hypydc$  = 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilatni anion) u obliku smeđih kristala. Struktura dobivenog spoja određena je pomoću difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (Slika 8), te je metalo-organska mreža okarakterizirana pomoću IR,  $^1H$  te  $^{13}C$  NMR spektroskopije.<sup>9</sup> Svaki cinkov ion u strukturi koordiniran je sa dvije molekule 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilata koje se ponašaju kao tridentatni ligandi. Pritom ligandi stvaraju peteročlane kelatne prstenove s cinkovim ionima. Molekule vode prisutne u strukturi nisu koordinacijske, već sudjeluju u ostvarivanju vodikovih veza pri čemu povezuju 1D polimerne lance koji tvore 'cik-cak' motive.<sup>9</sup>



Slika 8. Prikaz strukture spoja  $(acrH)_2[Zn(hypydc)_2] \cdot 10 H_2O$  uz prikaz vodikovih veza, preuzeto iz ref 9.

Na sličan način priređen je i drugi koordinacijski polimer, u kojem je željezov(II) ion korišten kao metalni centar, odnosno čvor. Polaganim dodatkom vodene otopine željezovog(III) nitrata nonahidrata u metanolnu otopinu 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilne kiseline i akridina te zagrijavanjem dobivene smjese (zagrijava se sat vremena pri temperaturi od 100 °C uz neprestano miješanje) priređeni su žuti kristali metalo-organske mreže **(acrH)[Fe(hypydc)<sub>2</sub>] · 4,5 H<sub>2</sub>O**. Struktura dobivenog spoja određena je pomoću difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu.<sup>9</sup>

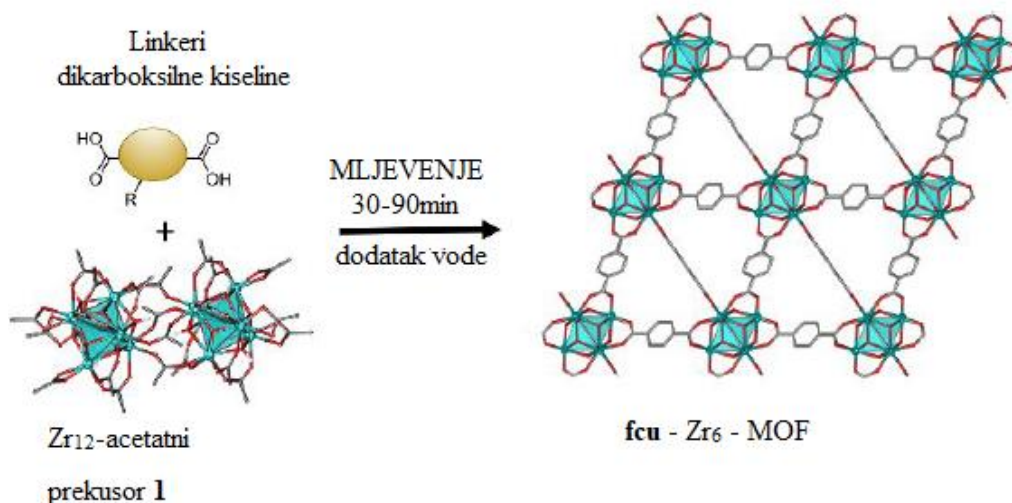
U kristalnoj strukturi priređene metalo-organske mreže svaki željezov(III) kation koordiniran je sa po dva liganada koji su vezani preko dušikovih atoma heterocikličkog prstena, te kisikovih atoma formirajući pritom deformirani oktaedar (Slika 9). Polimerni lanci formiraju 3D mrežu u kojoj su građevne jedinice povezane vodikovim vezama.<sup>9</sup>



Slika 9. Prikaz strukture **(acrH)[Fe(hypydc)<sub>2</sub>] · 4,5 H<sub>2</sub>O** uz naznačene vodikove veze, preuzeto iz ref. 9

## 2.2.2. Mehanokemijska sinteza koordinacijskih polimera

U posljednje vrijeme sve je veći broj primjera koordinacijskih polimera pripremljenih mehanokemijski, a istražuju se i načini mehanokemijske sinteze koordinacijskih polimera koji se još priređuju otopinskom sintezom radi već navedenih prednosti mehanokemijske sinteze. Jedan od primjera mehanokemijske pripreme koordinacijskih polimera je priprava cirkonijevih metalo-organskih mreža koji su građeni od  $Zr_6$  klastera povezanih raznim dikarboksilnim kiselinama kao ligandima. Takvi se spojevi vrlo često koriste kao heterogeni katalizatori te kao adsorbensi za plinove, zbog čega imaju i svoju veliku primjenu. Mehanokemijski se mogu dobiti iz dodekanuklearnog klastera cirkonijevog acetata molekulske formule  $[Zr_{12}O_8(OH)_8(CH_3COO)_{24}]$  kao prekursora (prekursor **1**). Mehanokemijski se dobivaju pomoću LAG metode uz dodatak katalitičke količine vode za ubrzavanje reakcije. Postupak traje između 30 i 90 minuta, ovisno o ligandu koji se koristi.<sup>8</sup> Shema postupka prikazana je na Slika 10. Na taj su način pripravljene metalo-organske mreže **UiO-66**, **UiO-66-NH<sub>2</sub>**, **MOF-801** te **MOF-804**. (ref. 8)



Slika 10. Shema mehanokemijske sinteze cirkonijevih metalo-organskih mreža građenih od  $Zr_6$  klastera LAG metodom, preuzeto i prilagođeno iz ref. 8

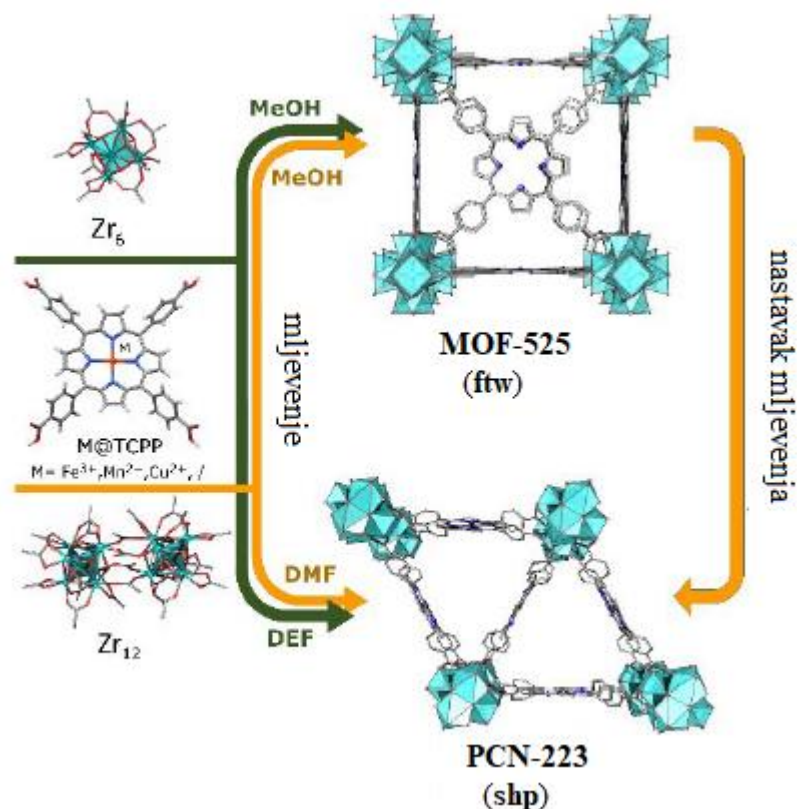
Zanimljiva je još jedna karakteristika cirkonijevih metalo-organskih mreža, primjerice onih koje sadrže tetrakis(4-karboksifenil)porfirin (TCPP) kao ligand, a to je polimorfizam, odnosno pojava iste tvari u različitim topološkim formama, preciznije u njih 6. Ukoliko se takve metalo-organske mreže pripremaju iz otopine, gotovo uvijek je konačni produkt smjesa polimorfnih

formi. Pokazalo se također da promjena  $pK_a$  vrijednosti medija, temperature ili otapala ne utječe znatno na kontrolu kristalizacije, odnosno da je konačni produkt ponovno smjesa polimorfa. Također je opaženo da različiti polimorfi pokazuju različita katalitička te adsorpcijska svojstva zbog čega nije poželjno kao konačni produkt imati smjesu polimorfa.<sup>10</sup>

Istraživanje mehanokemijske sinteze navedene metalo-organske mreže pokazalo je da se može kontrolirati koja će polimorfna forma biti produkt sinteze, ovisno o početnim prekursorima te korištenom aditivu za LAG metodu. Tako je grupa znanstvenika pod vodstvom K. Užarevića pokazala kako se mogu dobiti dvije čiste polimorfne forme mehanokemijskim putem, preciznije kako dobiti čisti kubični polimorf **MOF-525** (ftw topologije) te heksagonski polimorf **PCN-223** (shp topologije), ovisno koriste li se  $Zr_6$  ili  $Zr_{12}$  klusterski prekursori, te ovisno o aditivu za LAG metodu. Fazna čistoća produkta praćena je *in situ* difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (PXRD, engl. *Powder X-ray diffraction*).<sup>10</sup>

Ukoliko se koristi  $Zr_6$  benzoatni prekursor,  $[Zr_6(OH)_4O_4(C_6H_5COO)_{12}]$ , i Fe@TCPP ( $Fe^{3+}$  koordinirano za porfirinski prsten tetrakis(4-karboksifenil)porfirina), nakon 30 minuta mljevenja nastaje isključivo kubični polimorf **MOF-525**. Ako se umjesto  $Zr_6$  benzoatnog klastera koristi  $Zr_6$  metakrilatni klaster kao prekursor,  $[Zr_6(OH)_4O_4(H_2C=C(CH_3)COO)_{12}]$ , uz Fe@TCPP te metanol kao aditiv reakcijom također nastaje **MOF-525** nakon 30 minuta. No, ako se umjesto metanola koristi aceton, reakcija se znatno ubrzava te završava nakon 10 minuta s istim konačnim produktom. No pokazano je da ukoliko se kao aditiv koristi DMF, reakcija se znatno usporava (završava nakon 90-180 min), te kao konačni produkt nastaje heksagonski polimorf **PCN-223**.<sup>10</sup>

Korištenjem  $Zr_{12}$  acetatnog klastera kao prekursora,  $[Zr_{12}O_8(OH)_8(CH_3COO)_{24}]$ , uz Mn@TCPP te metanol kao aditiv, uočeno je da na početku reakcije vrlo brzo nastaje kubični polimorf, no brzina njegovog nastanka se smanjuje, te nakon dvadesetak minuta počinje nastajati heksagonski polimorf. Nakon dodatnih desetak minuta signal koji odgovara kubičnom polimorfu nestaje iz difraktograma. Na kraju reakcije, nakon ukupno 70 minuta, konačni produkt je isključivo heksagonski polimorf **PCN-223**. Pokazano je da će isti polimorf nastati ukoliko se kao ligand koristi Cu@TCPP te Fe@TCPP.<sup>10</sup> Shema navedenih reakcija prikazana je na Slika 11.

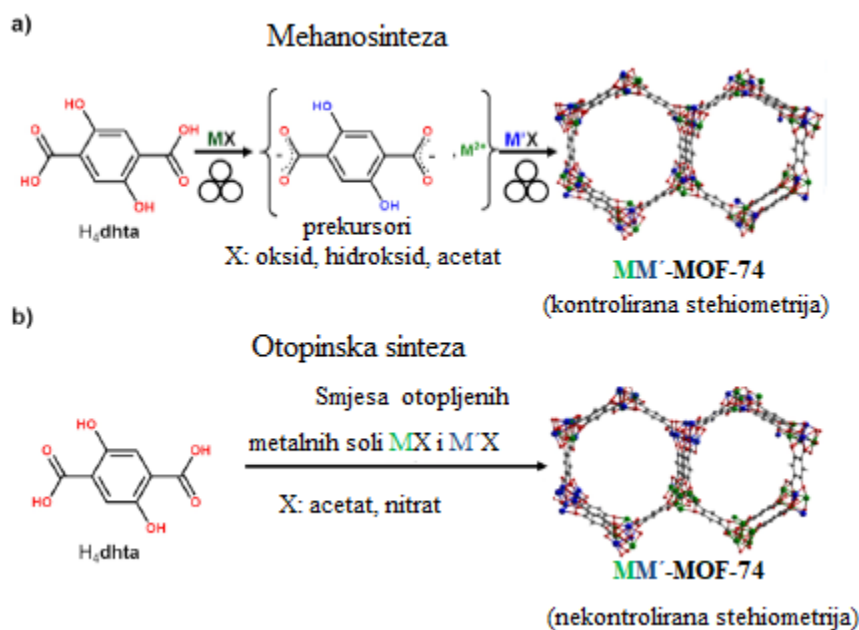


Slika 11. Shema mehanokemijske sinteze metalo-organskih mreža **MOF-525** te **PCN-223** LAG metodom, preuzeto i prilagođeno iz ref. 10

Mehanokemijska sinteza pokazala je još jednu prednost nad otopinskom sintezom u pripravi dvometalnih (miješanih) metalo-organskih mreža. Često su korištene dvometalne **MM'-MOF-74** mreže koje se temelje na dvije vrste metalnih čvorova, a kao ligand se koristi 2,5-dihidroksitereftalna kiselina ( $H_4dhta$ ). Iako postoji mnogo prijavljenih načina otopinske sinteze, gotovo svima je zajedničko da konačni produkt nije fazno čist, odnosno da se produkti razlikuju prema stehiometrijskom omjeru metala u strukturi.<sup>11</sup>

Istraživanja su pokazala da se kontrola nad stehiometrijskim omjerom metala u strukturi priređenih dvometalnih metalo-organskih mreža (**MM'-MOF-74**) može postići mehanokemijskom sintezom u dva koraka, prvi od kojih je mehanokemijska sinteza početnog kompleksnog spoja (ili koordinacijskog polimera) nakon čega je drugi korak dodatak odgovarajućeg metalnog oksida ili acetata (Slika 12). Metoda se temelji na LAG metodi, a kao aditivi se koriste voda za sintezu prekursora u prvom koraku, te metanol za sintezu željene metalo-organske mreže u drugom koraku. Pokazano je da se na taj način može pripremiti 12

metalo-organskih mreža tipa **MM'-MOF-74** (gdje je  $M = \text{Zn, Mg, Ni, Cu, Co}$  ;  $M' = \text{Zn, Co, Ca, Mg, Cu}$ ).<sup>11</sup>



Slika 12. Shema mehanokemijske (a) i otopinske sinteze (b) dvometalnih metallo-organskih mreža tipa **MM'-MOF-74**, preuzeto i prilagođeno iz ref. 11

U prvom koraku sinteze sintetizirani su prekursori  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{dhta})]_n$  (**1**) mljevenjem cinkovog oksida i 2,5-dihidroksitereftalne kiseline ( $\text{H}_4\text{dhta}$ ),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{dhta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) iz magnezijevog oksida i  $\text{H}_4\text{dhta}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{dhta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**) iz niklovog(II) acetata tetrahidrata i  $\text{H}_4\text{dhta}$  te  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{dhta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (**4**) iz kobaltovog(II) acetata tetrahidrata i  $\text{H}_4\text{dhta}$ . Struktura i čistoća dobivenog prekursora određena je pomoću SCXRD, PXRD te termogravimetrijskom analizom (TGA, engl. *termogravimetric analysis*). Dodatkom odgovarajućeg metalnog oksida, hidroksida ili acetata priređenim prekursorima **1–4**, LAG metodom uz dodatak katalitičke količine metanola, nakon 60 minuta mljevenja dobivaju se odgovarajući produkti koji su okarakterizirani atomskom emisijskom spektroskopijom uz induciranu spregnutu plazmu (ICP-AES, engl. *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*), termogravimetrijskom analizom, mjerenjem adsorpcije dušika te skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, engl. *scanning electron spectroscopy*). Pomoću PXRD analize utvrđeno je da su reakcije kvantitativne, a odgovarajuća iskorištenja iznose između 87% i 97%. Također, ICP-AES je pokazala da odstupanje od željenog 1:1 (molarnog)



stehiometrijskog omjera metala u strukturi pripremljenih metalo-organskih mreža ne prelazi 3%.<sup>11</sup>

Na temelju toga je pokazano da mehanokemijska sinteza, osim toga što je brža, koristi ekološki prihvatljive tvari kao reaktante te omogućava kontrolu stehiometrijskog omjera metala u konačnim produktima što je još jedna prednost u odnosu na otopinsku sintezu, pa ne treba čuditi zašto se mehanokemijske metode sinteze koordinacijskih polimera danas intenzivno istražuju.<sup>11</sup>

### 2.3. Svojstva i primjena koordinacijskih polimera

Koordinacijski polimeri danas su tema velikog broja istraživanja, upravo zbog svog velikog potencijala za primjenu, kako u znanosti, tako i u industriji. Velik broj istraživanja doveo je do toga da su postignuta neka svojstva koja nisu očekivana, ne samo za koordinacijske polimere, već za kristalne tvari općenito, poput elastično ili plastično savitljivih kristala. Također, koordinacijski polimeri (pogotovo metalo-organske mreže) pokazali su se vrlo dobrim heterogenim (foto)katalizatorima, te vrlo učinkovitim adsorbensima za plinove, što pokazuje širinu njihove moguće primjene.

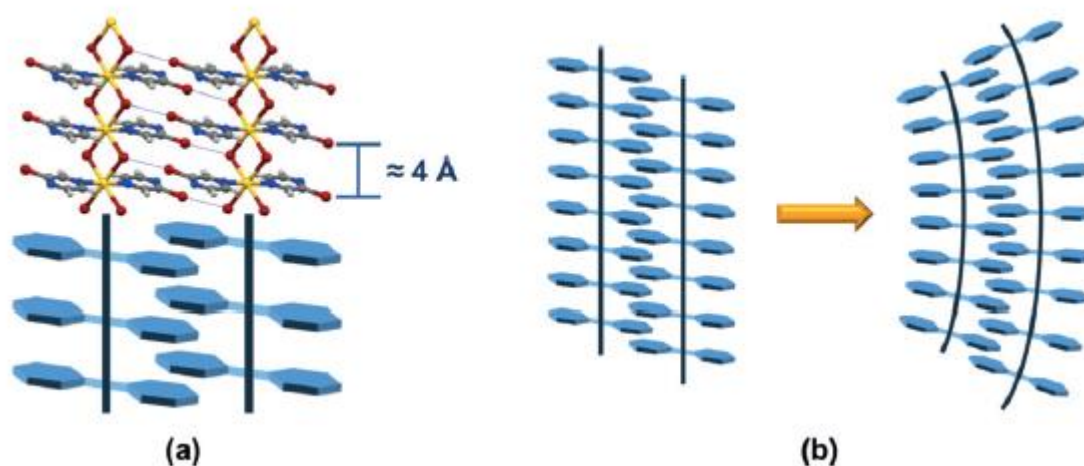
#### 2.3.1. Savitljivi kristali koordinacijskih polimera

Već je spomenuto da su koordinacijski polimeri najčešće kristalne tvari, stoga se često ponašaju kao tipični kristali – relativno su lomljivi te neelastični. No, u posljednje vrijeme sve je veći broj radova u kojima se opisuju savitljivi (fleksibilni) kristali koordinacijskih polimera, odnosno kristala koji mogu mijenjati svoj oblik uslijed djelovanja mehaničke sile bez da se lome. Zanimljiva je i činjenica da nisu svi kristali savitljivi na jednak način, odnosno priroda mehaničkog odziva može biti elastična ili plastična. Elastično savitljivi kristali se mogu deformirati pod utjecajem mehaničke sile, no nakon prestanka djelovanja sile oni se vraćaju u svoj prvobitan oblik. Drugu skupinu čine plastično (ireverzibilno) savitljivi kristali čija je karakteristika da ostaju deformirani i nakon što na njih više ne djeluje mehanička sila.<sup>12-14</sup>

Iako mehanizam kojim dolazi do savijanja kristala, kao ni značajke koje moraju biti prisutne u strukturama kristala da bi se postiglo svojstvo savitljivosti još uvijek nisu poznati, uočeno je da je jakost i geometrija ostvarenih međumolekulskih interakcija od iznimne važnosti. Takve interakcije su primjerice vodikove i halogenske veze, van der Waalsove interakcije, te interakcije slaganja (pakiranja) samih polimernih lanaca (engl. *stacking interactions*). Također, ovisno o tome mogu li se nakon prestanka djelovanja mehaničke sile međumolekulske interakcije reorganizirati na jednak ili drugačiji način, kristali se dijele na elastično savitljive (gdje se interakcije ponovno uspostavljaju na identičan način), te na plastično savitljive (kod koje se interakcije mogu ponovno organizirati na različite načine).<sup>12-14</sup>

Nedavno je u literaturi, po prvi puta, prikazan primjer elastično savitljivih jednodimenzijskih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida,  $CdX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ )

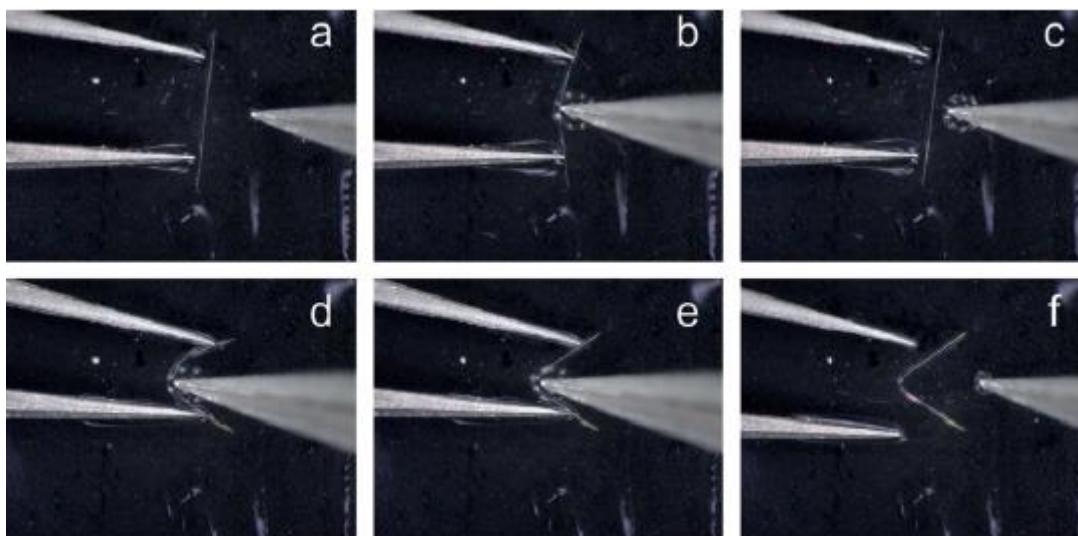
sa različitim 2-halopirazinima (Cl/Br/I-pz) kao ligandima. Tako je priređena serija koordinacijskih polimera,  $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$  (**4**),  $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$  (**6**) te  $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$  (**7**), te je uočeno je da su svi priređeni spojevi vrlo slične strukture, stvaraju 1D polimerne lance u kojima su kadmijevi ioni premošćeni sa 2 halogenidna liganda, dok su preostala 2 mjesta (u *trans* položaju) zauzeta s 2-halopirazinima koji omogućuju slaganje aromatskih sustava na takav način da sprječava klizanje susjednih polimernih lanaca, te da omogućuje svijanje kristala priređenih spojeva (Slika 13).<sup>12</sup>



Slika 13. Struktura priređenih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-halopirazinima (a) te strukturni model elastičnog svijanja priređenih kristala (b), preuzeto iz ref. 12

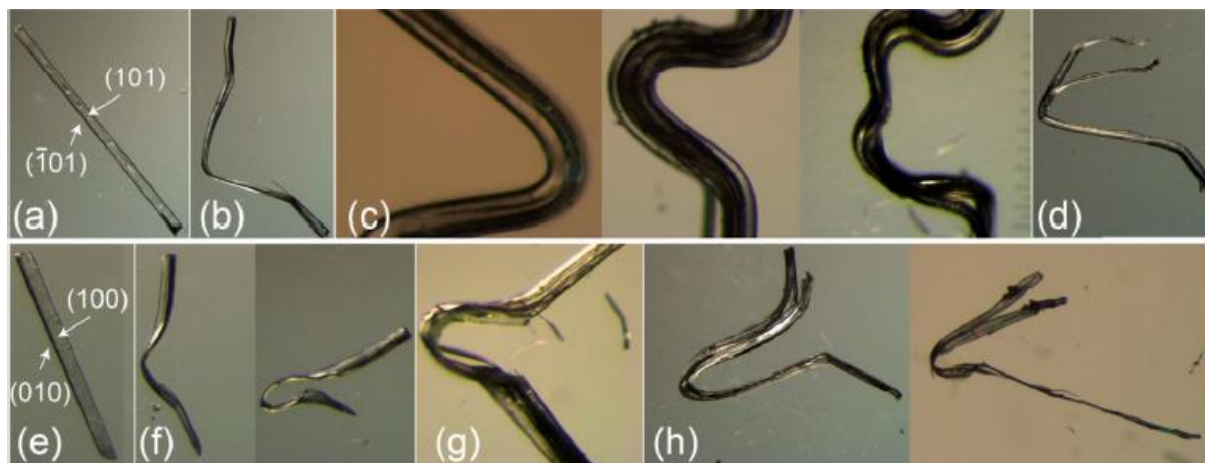
Opaženi elastični odziv kristala priređenih spojeva kvantificiran je provođenjem modificiranim eksperimentima savijanja u tri točke i računanjem stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) pomoću Euler-Bernoullijeve jednadžbe (Slika 14). Utvrđeno je da najslabiju elastičnu savitljivost ( $\epsilon \approx 0,4\%$ ) pokazuju oni koordinacijski polimeri koji u strukturi sadrže 2-jodopirazin (spojevi **1–3**), a odziv je koreliran s važnošću međumolekulskih interakcija koje se ostvaruju u strukturama, te je ustanovljeno da su u strukturama najslabije savitljivih spojeva prisutne međumolekulske interakcije najmanje važnosti (tj. najslabije međumolekulske interakcije). Povećanjem jakosti međumolekulskih interakcija povećava se i stupanj savitljivosti te tako spoj **4** pokazuje nešto veću elastičnost ( $\epsilon \approx 0,64\%$ ), dok su spojevi **5–7**, u strukturama kojih su opažene i najjače međumolekulske interakcije, najelastičniji ( $\epsilon \approx 1,08\%$ ).<sup>12</sup> Time je pokazano

da se uvođenjem malih strukturnih promjena, te finim ugađanjem jakosti međumolekulskih interakcija direktno može utjecati na stupanj elastične savitljivosti kristala.



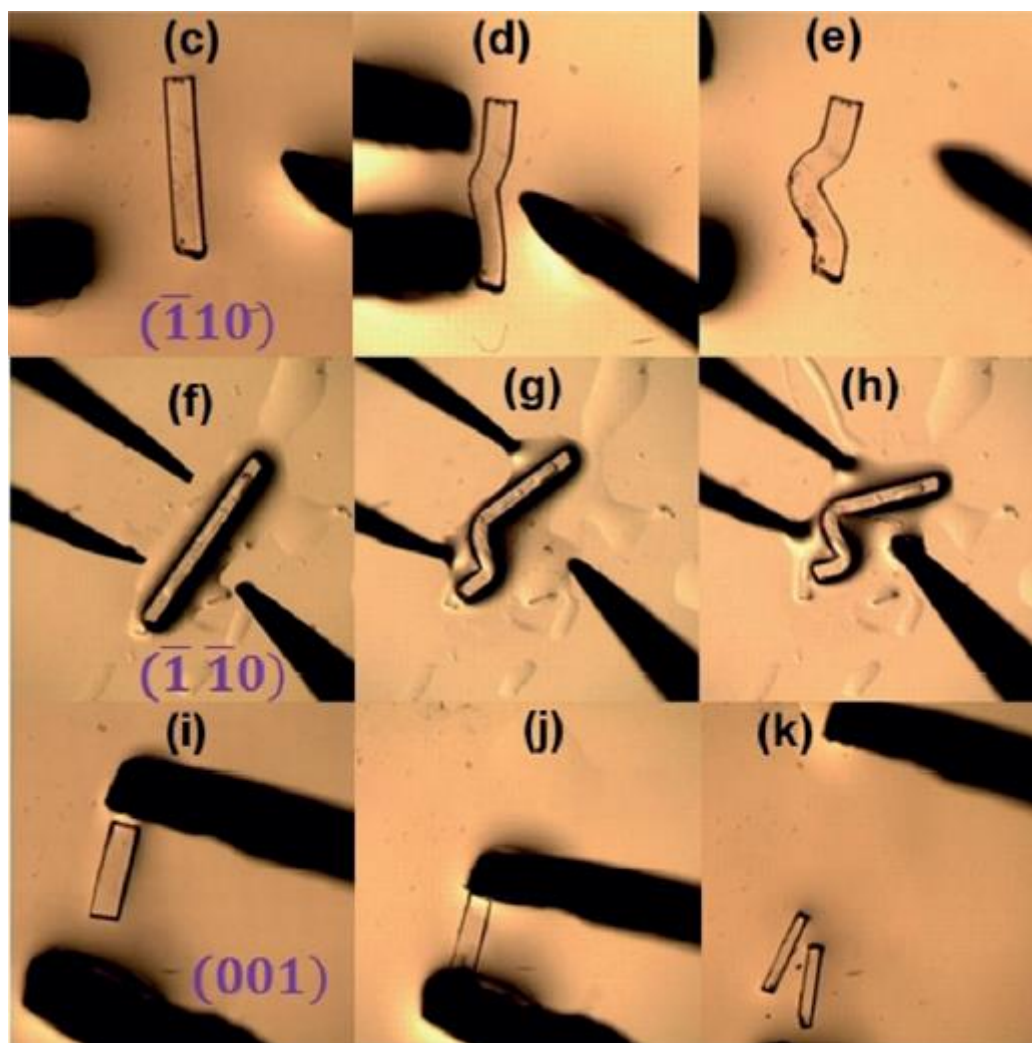
Slika 14. Fotografije svijanja kristala  $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ , preuzeto iz ref. 12

Uz elastične kristale, u literaturi se opisuju primjeri plastično savitljivih kristala 1D i 2D koordinacijskih polimera. Primjer 2D koordinacijskog polimera koji pokazuje plastičnu savitljivost je kalijev 4-*n*-heksiloksibenzoat, priređen iz kalijeve lužine i 4-*n*-heksiloksibenzojeve kiseline. Pomoću SCXRD određeno je da se ligand didentatno veže za kalijeve ione te da polimerni lanci tvore 2D mrežu. Prilikom svijanja tako priređenih kristala uočeno je da nakon prestanka djelovanja mehaničke sile kristali ostaju svijeni, kao što prikazuje Slika 15.<sup>13</sup>



Slika 15. Fotografije priređenih kristala 2D koordinacijskog polimera kalijevog 4-*n*-heksiloksibenzoata prije (a,e) te nakon svijanja (b-d, f-h), preuzeto iz ref. 13

Primjer 1D koordinacijskog polimera koji također pokazuje svojstvo plastične savitljivosti uslijed primjene vanjske mehaničke sile je koordinacijski polimer cinkovog klorida s 3,5-dikloropiridinom,  $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-dikloropiridin})_2]_n$ . Prilikom djelovanja mehaničke sile na dvije dominantne kristalne plohe, kristal se može plastično deformirati, no kad sila djeluje na treću plohu dolazi do pucanja kristala što je vidljivo na Slika 16. (ref. 14)



Slika 16. Fotografije kristala priređenog 1D koordinacijskog polimera  $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-dikloropiridin})_2]_n$  prije (c, f, i) i nakon (d–e, g–h, j–k) primjene mehaničkog podražaja, preuzeto iz ref. 14

### 2.3.2. Metalo-organske mreže kao heterogeni katalizatori

Iako se ispočetka smatralo da metalo-organske mreže nisu pogodni katalizatori zbog relativno male termičke i kemijske stabilnosti, današnja istraživanja pokazuju drugačije. Često su se pri sobnim temperaturama metalo-organske mreže pokazale kao efektivni katalizatori za različite reakcije. Jedan od primjera je kemoselektivna redukcija višestrukih veza ugljik-ugljik uz hidrazin kao reducens koju katalizira metalo-organska mreža koju gradi aluminij koordiniran benzen-dikarboksilnom kiselinom,  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$ . Time je otkrivena alternativa za katalitičko hidrogeniranje vodikom uz (često vrlo skupe) katalizatore poput Rh/C, Pd/C, Raney-Ni i sličnih.<sup>15</sup>

Kao prvi primjer primjene ovog hidrazin- $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  katalitičkog sustava navedena je redukcija stirena. Pokazano je da stiren i  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  bez dodatka hidrazina (ili nekog drugog pogodnog reducensa) ne reagiraju pri sobnoj niti pri povišenoj temperaturi ( $\sim 75^\circ\text{C}$ ). S druge strane, stiren i hidrazin bez dodatka metalo-organske mreže reagiraju uz iskorištenje reakcije od 26% pri sobnoj temperaturi, dok se dodatkom  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  iskorištenje reakcije značajno poboljša, odnosno iznosi čak 98%. Usporedbe radi, ako se kao katalizator koristi homogeni katalizator, odnosno vodena otopina aluminijevog sulfata, iskorištenje reakcije iznosi svega 6%.<sup>15</sup>

Kako bi se detaljnije ispitao hidrazin- $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  katalitički sustav, istražene su reakcije redukcije derivata stirena te je promotren utjecaj elektron-odvlačećih i elektron-donirajućih skupina na iskorištenje i selektivnost reakcije. Tako su reakcije redukcije provedene na stilbenu,  $\beta$ -metilstirenu i anetolu uz dodatak hidrazin hidrata i  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  pri sobnoj temperaturi. Iskorištenja provedenih reakcija bila su visoka, 71% za stilben, 68% za  $\beta$ -metilstiren te 78% za anetol, a primjećeno je da skupine na stirenu nemaju utjecaj na selektivnost reakcije koja je u svim slučajevima iznosila 98%, kao i za reakciju sa samim stirenom. Daljnjim ispitivanjima, uočeno je da se ovim sustavom uspješno mogu reducirati i nezasićeni ugljikovodici, primjerice okta-1-en do  $n$ -oktana i ciklookten do ciklooktana, u vrlo visokim iskorištenjima ( $> 90\%$ ) i bez neželjenih produkata, odnosno, za nezasićene ugljikovodike s terminalnim dvostrukim vezama, čestih izomerizacija. Međutim, kada su reakcije ponovljene s nitrobenzenom i benzonitrilom, uočeno je da se reakcije ne odvijaju, iz čega se može zaključiti da je katalizator učinkovit za redukciju nepolarnih višestrukih veza ugljik-ugljik.<sup>15</sup>

Na temelju dobivenih rezultata, vidljivo je da je redukcija nezasićenih ugljikovodika hidrazinom uz  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$  dobra alternativa za katalitičko hidrogeniranje. Ima nekoliko prednosti ove reakcije u odnosu na redukciju vodikom. Prvenstveno, u ovoj reakciji reducens je hidrazin, odnosno nema vodika koji je zapaljiv i potencijalno eksplozivan plin, a sporedni produkt reakcije je dušik, koji ne predstavlja nikakvu opasnost. Nadalje, pogodne metalo-organske mreže koje se mogu koristiti za ovakve reakcije, jedna od kojih je  $\text{Al}_2(\text{BDC})_3$ , jeftinije su od katalizatora korištenih za katalitičko hidrogeniranje vodikom, a isto tako pokazuju visoku kemoselektivnost.<sup>15</sup>

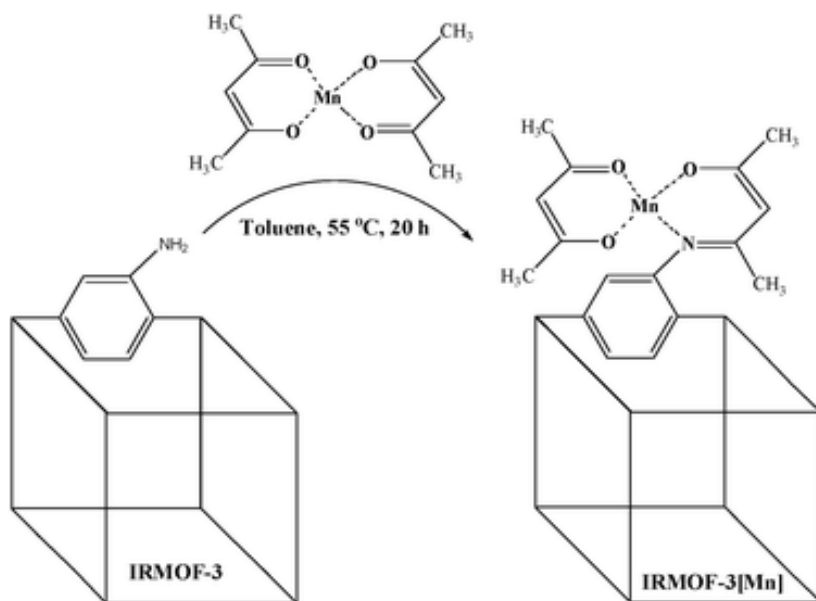
Iako točan mehanizam reakcije nije poznat, na temelju reakcija s derivatima stirena, odnosno činjenicom da elektron-odvlačeće i elektron-donirajuće skupine daju slična iskorištenja, isključeni su mehanizmi koji uključuju karbokatione kao intermedijere ili prijelazna stanja koja imaju parcijalno pozitivno nabijene skupine. Pošto ion aluminija pokazuje Lewisovu kiselost, a hidrazin djeluje kao Lewisova baza, prepostavka je da upravo takva kiselobazna interakcija igra važnu ulogu u samom mehanizmu.<sup>15</sup>

Osim za katalitičku redukciju dvostrukih veza u organskim spojevima, metalo-organske mreže pokazale su se dobrim katalizatorima još za mnoge druge reakcije, jedna od kojih je epoksidacija cikloalkena. Epoksidi su kemijski vrlo zanimljivi spojevi koji svoju primjenu nalaze i u industriji, a najčešće se pripremaju reakcijama oksidacije alkena ili cikloalkena. Pritom je uočeno da su peroksidi, zbog visokog udjela kisika, uz primjenu odgovarajućeg katalizatora, pogodni oksidansi za provedbu reakcija pripreme epoksida. No, u posljednje vrijeme velik broj istraživanja usredotočen je i na primjenu molekuskog kisika kao oksidansa za pripravu epoksida, a kao pogodni (heterogeni) katalizatori, u oba slučaja, pokazale su se određene metalo-organske mreže.<sup>16</sup>

Jedan od primjera pripreme epoksida jest reakcija oksidacije cikloheksena korištenjem *tert*-butil hidroperoksida kao oksidansa, uz metalo-organsku mrežu  $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{btec})(\text{bpy})]_\infty$  ( $\text{H}_4\text{btec}$  predstavlja 1,2,4,5-benzentetrakarbonsilnu kiselinu, a *bpy* 2,2'-bipiridin) u ulozi heterogenog katalizatora. Reakcijom pri povišenoj temperaturi (75 °C), nakon 24 sata nastao je cikloheksen oksid kao glavni produkt uz 64,5%-tno iskorištenje, te dva sporedna produkta, 7,7% cikloheksanona i 19,2% cikloheks-2-enona. Uz iste reagense i pri istim reakcijskim uvjetima uspješno je provedena i oksidacija stirena te je izolirano 71% stiren oksida kao glavnog produkta, te 29% benzaldehida kao jedinog sporednog produkta.<sup>16</sup>



Osim reakcije s *tert*-butil hidroperoksidom reakcija je provedena i s molekulskim kisikom kao oksidansom, no za ovu je reakciju kao katalizator uzeta druga metalo-organska mreža. Pokazano je da se metalo-organska mreža **IRMOF-3[Mn]**, pripravljena reakcijom **IRMOF-3** i manganovog(II) acetilacetonata uz toluen kao otapalo pri 55 °C (Slika 17), može koristiti kao heterogeni katalizator za oksidaciju cikloheksena, ciklooktena te stirena uz 2,2-dimetilpropanal i molekulski kisik kao oksidans.<sup>16</sup>



Slika 17. Shema pripreme metalo-organske mreže **IRMOF-3[Mn]**, preuzeto iz ref. 16

Oksidacijom cikloheksena nastalo je 63% cikloheksen oksida uz selektivnost katalizatora od 92%, oksidacijom ciklooktena dobiveno je 58% ciklookten oksida uz selektivnost od 96% te je oksidacijom stirena nastalo 42% stiren oksida uz selektivnost od 80%. Nakon reakcije korišteni **IRMOF-3[Mn]** mogao se ponovo koristiti za sljedeće reakcije.<sup>16</sup>

Iako je oksidacija alkena i cikloalkena uz vodikov peroksid učinkovita i u skladu s pravilima „zelene kemije“, često katalizatori za tu reakciju znaju biti skupi. Stoga je dobro naći alternativne reakcije, a takvima su se pokazale reakcije oksidacije alkena i cikloalkena uz metalo-organske mreže kao heterogene katalizatore. Kao oksidansi mogu se koristiti vodikov peroksid, ali isto tako i molekulski kisik što je dodatna prednost ovakvih reakcija. Uz to, korišteni katalizatori mogu se ponovo koristiti čime se smanjuje potreba ponovnog sintetiziranja katalizatora za svaku novu reakciju. Uz dodatna istraživanja, za očekivati je da će

provedba reakcija oksidacije na ovakav način postati učestalija, kako u znanosti, tako i u industriji.<sup>16</sup>

Osim u organskoj sintezi, metalo-organske mreže mogu se koristiti i za reakcije anorganskih tvari. Primjer takve reakcije jest elektrokemijska redukcija ugljikovog dioksida koja se danas najčešće izvodi uz homogene katalizatore. Jedan od čestih takvih katalizatora je željezov(III) tetrafenilporfirin (Fe-TPP). Iako su homogeni katalizatori učinkoviti, nisu sve molekule katalitički aktivne, odnosno, aktivne su samo one koje su prisutne u blizini odgovarajuće elektrode (u ovom slučaju katode), dok ostatak homogenog katalizatora nije katalitički aktivan. To saznanje potaknulo je istraživanje heterogenih katalizatora. Jedan od priređenih jest derivat željezovog(III) tetrafenilporfirina koji tvori metalo-organsku mrežu, tzv. **Fe\_MOF-525**.<sup>17</sup>

**MOF-525** poznata je metalo-organska mreža koja je građena od klastera koji se sastoje od 6 iona  $Zr^{2+}$ , dok su organski ligandi *meso*-tetra(4-karboksifenil)porfirin (**TCPP**). Za sintezu željene metalo-organske mreže, **MOF-525** je iz toluenske otopine elektrokemijski istaložen na FTO elektrodi (staklena elektroda od titanijevog dioksida obogaćena fluorom) koja je zatim uronjena u vodenu otopinu željezovog(III) klorida na 24 h uz grijanje na 80 °C. Tako su priređeni tanki listići **Fe\_MOF-525** na FTO elektrodi kojima će se ciklovoltametrijski odrediti elektroaktivnost. Za tu svrhu su u acetonitrilnu otopinu tetrabutilamonijevog heksafluorofosfata uronjene 3 elektrode- Ag/AgCl elektroda, spužvasta platinska elektroda te FTO elektroda s nanesenim **Fe\_MOF-525** te se u struji dušika provela ciklovoltametrija. Dobivena su 3 redoks vala, koja odgovaraju redukciji  $Fe^{3+}$  iona u  $Fe^{2+}$  ione (pripadni elektrodni potencijali su  $E_1 = -0,32$  V,  $E_2 = -0,87$  V te  $E_3 = -1,4$  V) i potvrđuju da priređena metalo-organska mreža može poslužiti kao „nosač“ elektrona, što je ključno za mehanizam katalize.<sup>17</sup>

Obogaćivanjem iste otopine ugljikovim dioksidom, a potom provođenjem elektrolize uz stalan potencijal članka od  $E = -1,3$  V, plinskom kromatografijom utvrđeno je da nakon 4 sata elektrolize nastaju dva plinska produkta, ugljikov monoksid i vodik. Nastali ugljikov monoksid rezultat je redukcije ugljikovog dioksida, dok je vodik vjerojatno rezultat redukcije prisutne vode u otopini. Pritom je Faradayevo iskorištenje za CO iznosilo  $54 \pm 2\%$ , te za  $H_2$   $45 \pm 1\%$ . Pokus je ponovljen s FTO elektrodom bez nanesenog filma **Fe\_MOF-525** pri istim uvjetima. Pritom nije nastao ugljikov monoksid, a nastale su zanemarive količine vodika čime je potvrđeno da FTO elektroda ne sudjeluje u reakciji, već da je sva katalitička aktivnost rezultat priređene metalo-organske mreže **Fe\_MOF-525**.<sup>17</sup>

Također je poznato da se dodatkom 2,2,2-trifluoetanol povećava iskorištenje prilikom elektrokemijske redukcije CO<sub>2</sub> koristeći Fe-TPP kao homogeni katalizator. Kako je 2,2,2-trifluoetanol Brønstedova kiselina, dolazi do protonacije Fe-CO<sub>2</sub> adukta što potpomaže pucanje C–O veze i oslobađanje CO.<sup>18</sup> Stoga je pokus ponovljen s dodatkom otopine 2,2,2-trifluoetanol u acetonitrilnu otopinu TBAPF<sub>6</sub> te je pri istim uvjetima provedena elektroliza uz potencijal članka od  $E = -1,3$  V. Dobiveno Faradayevo iskorištenje iznosi  $60 \pm 4\%$  za CO, te  $41 \pm 8\%$  za H<sub>2</sub>. Pritom se može uočiti da je ukupno Faradayevo iskorištenje (zbroj Faradayevih iskorištenja za oba produkta) u reakciji sa i bez dodatka 2,2,2-trifluoetanol blizu 100%, čime se **Fe\_MOF-525** pokazuje kao dobar heterogeni katalizator uz visoku elektroaktivnost.<sup>17</sup>

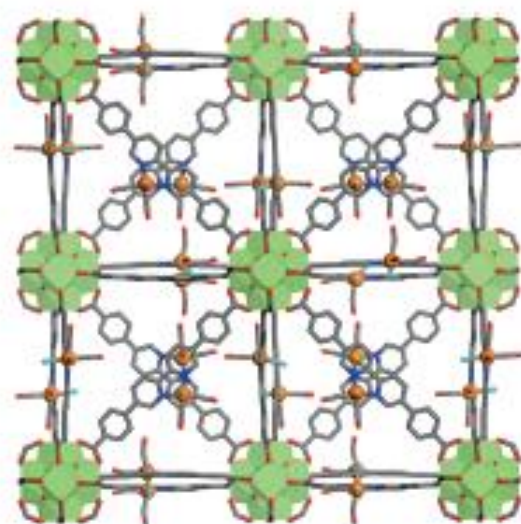
### 2.3.3. Metalo-organske mreže u fotokemijskim reakcijama

Fotokemijske reakcije su sve kemijske promjene koje koriste svjetlosnu energiju da bi savladale energiju aktivacije. Pritom su energije aktivacije za takve reakcije nerijetko vrlo visoke, čime se javlja potreba za korištenjem katalizatora i za ovu vrstu reakcija. Niz organskih i anorganskih fotokemijskih katalizatora (fotokatalizatora) je otkriveno, no svaki od njih uz svoje prednosti sadrži i određene mane. Organski fotokatalizatori su najčešće aktivni u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra, što je poželjno jer se za takve reakcije može koristiti sunčeva svjetlost. Mana je u tome što su organske tvari često i same osjetljive na svjetlost, čime se nerijetko počinju raspadati i time gubiti svoju katalitičku sposobnost. Anorganske tvari su zato stabilne, vrlo rijetko dolazi do njihovog raspada pod utjecajem svjetlosti, no mana je u tome što su najčešći anorganski fotokatalizatori (poput titanijevog dioksida) katalitički aktivni u ultraljubičastom dijelu elektromagnetskog spektra. Stoga se javlja potreba za istraživanjem novih fotokatalizatora koji su relativno stabilni pod utjecajem svjetlosne energije, te da ujedno kataliziraju reakciju u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra. Kao potencijalni takvi katalizatori prepoznate su neke metalo-organske mreže.<sup>19</sup>

Redukcija ugljikovog dioksida potencijalna je metoda za uklanjanje ugljikovog dioksida iz zraka te bi se na taj način mogle ublažiti klimatske posljedice koje se javljaju zbog povećane koncentracije CO<sub>2</sub> u zraku. Stoga ne čudi da je niz istraživanja fokusiran upravo na tu reakciju. Tako je već poznato da soli renija u obliku [Re(CO)<sub>3</sub>(bpy)X] (gdje bpy predstavlja 2,2'-bipiridin, a X halogeni element) mogu poslužiti kao homogeni katalizatori za fotokemijsku redukciju ugljikovog dioksida.<sup>20</sup> Stoga su znanstvenici odlučili ispitati katalitičku aktivnost heterogenog fotokatalizatora koji se temelji na strukturi takvih renijevih koordinacijskih soli.

Tako je grupa znanstvenika pod vodstvom R. Huanga odlučila inkorporirati renijevu sol  $[\text{Re}(\text{CO})_3(5,5'\text{-dcbpy})\text{Cl}]$  u **UiO-67 MOF** (metalo-organsku mrežu koja se sastoji od klastera  $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$  te 4,4'-difenilkarboksilata (BPDC) kao liganda), te ispitati katalitičku moć ovog spoja (u daljnjem tekstu **MOF-1**) za fotokemijsku redukciju ugljikovog dioksida.<sup>21</sup>

Katalizator je pripremljen tako da je prvo  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  zagrijavan sa 4,4'-(2,2'-bipiridin-5,5'-diil)dibenzojevom kiselinom u metanolu uz povratno hladilo u atmosferi dušika 7 dana. Dobiveni kristali zatim su zagrijavani sa cirkonijevim(IV) kloridom otopljenim u DMF-u uz trifloroetansku kiselinu na 100 °C 3 dana. Dobivenim žutim kristalima struktura je određena pomoću difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu.<sup>21</sup> Struktura je prikazana na Slika 18.



Slika 18. Struktura metalo-organske mreže **UiO-67 MOF**, preuzeto iz ref. 21

Pripravljenom spoju ispitana je katalitička aktivnost tako da je spoj dodan u različita organska otapala obogaćena ugljikovim dioksidom uz dodatak trietilamina (TEA) kao reducensa uz LED izvor svjetlosti. Reakcijska smjesa obasjana je svjetlošću valne duljine  $\lambda = 410 \text{ nm}$  te su plinoviti produkti (ugljikov monoksid i vodik) analizirani plinskom kromatografijom. Prilikom obasjavanja reakcijske smjese uočeno je da žuti kristali katalizatora poprimaju zelenu boju. Načinjeni su i kontrolni pokusi bez svjetla te bez ugljikovog dioksida da bi se potvrdilo kako sav nastali ugljikov monoksid nastaje kao posljedica katalitičke aktivnosti priređene metalo-organske mreže. Rezultati pokusa prikazani su u Tablica 1.<sup>21</sup>

Tablica 1. Rezultati pokusa fotokemijske redukcije CO<sub>2</sub> pri  $\lambda = 410$  nm,  $t = 6$ h, preuzeto i prilagođeno iz ref. 21

Fotokatalizator/otapalo	Obrtni broj za CO	Obrtni broj za H <sub>2</sub>
MOF-1/MeCN	0,40	6,44
MOF-1/THF	4,15	0,32
[Re(CO) <sub>3</sub> (dcbpy)Cl]/MeCN	0,18	1,12
MOF-1/bez TEA	0,003	0,19
MOF-1/bez CO <sub>2</sub>	0,73	0
MOF-1/bez svjetlosti	0	0

Iz tablice 1 vidljivo je da obrtni brojevi (omjer broja molekula reaktanata koje katalizator prevede u produkte i broja katalitički aktivnih mjesta na površini heterogenog katalizatora<sup>22</sup>) ovise o otapalu u kojem se provodi reakcija, te da su kontrolni pokusi pokazali očekivane rezultate, odnosno da bez CO<sub>2</sub> ili bez svjetlosti ugljikov monoksid ne nastaje. Također je izveden pokus uz homogeni katalizator [Re(CO)<sub>3</sub>(dcbpy)Cl]), da bi se dobiveni obrtni brojevi mogli usporediti. Vidljivo je da je **MOF-1** najučinkovitiji te najselektivniji za nastanak CO u acetonitrilu, te da ima gotovo 6 puta veći obrtni broj od analognog homogenog katalizatora.<sup>21</sup>

Važno je napomenuti da su u Tablica 1 prikazani obrtni brojevi dobiveni nakon provođenja reakcije 6 sati. Ukoliko se obrtni brojevi gledaju na manjoj vremenskoj skali, vidljivo je da u prvih sat vremena reakcije u acetonitrilnoj otopini obrtni broj za CO poprima vrijednost 5,7, a u sljedećih 5 sati jednoliko raste do 6,44. Tome najvjerojatnije doprinosi i razgradnja samog katalizatora.<sup>21</sup>

Znanstvenici su zatim određivali aktivnost katalizatora u acetonitrilnoj otopini uz dodatak različitih količina vode. Rezultati su bili neočekivani, dodatkom manjih količina vode obrtni brojevi za CO rastu, dok pri većim količinama vode aktivnost počinje padati. Najveći obrtni broj za CO postignut je u acetonitrilnoj otopini u kojoj je koncentracija vode iznosila  $c(\text{H}_2\text{O}) = 0,83 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pri većim koncentracijama vode dolazi do otapanja kristala te tako katalizator postaje homogen, zbog čega su dobiveni obrtni brojevi manji.<sup>21</sup>

Snimljen je i emisijski luminiscencijski spektar **MOF-1** uz valnu duljinu pobude  $\lambda = 465$  nm u kojem je vidljiv emisijski maksimum pri  $\lambda = 643$  nm koji potječe od koordiniranih

renijevih kationa. Dodatkom trietilamina intenzitet maksimuma znatno pada, zbog redoks reakcije koja se odvija. Pritom žuti kristali **MOF-1** pozelene što je vidljivo i u spektru, valna duljina maksimuma pomiče se prema kraćim valnim duljinama. Nastali zeleni kristali izrazito su osjetljivi na kisik, u dodiru sa zrakom ponovo poprimaju žutu boju, čime je zaključeno je da zelena boja potječe od reduciranih renijevih iona, odnosno  $\text{Re}^+$  koordiniranih kationa.<sup>21</sup>

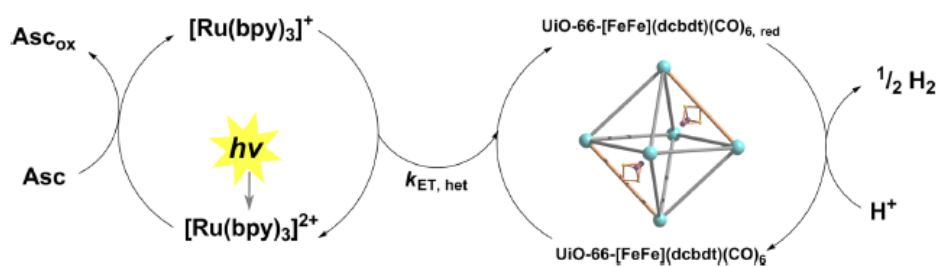
Za kraj je centrifugiranjem odvojen **MOF-1** iz reakcijske smjese te je difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku uočeno samo djelomično zadržavanje uređene strukture metalo-organske mreže **MOF-1** nakon reakcije, odnosno da se struktura znatno iskrivljuje prilikom katalize. To iskrivljenje strukture vjerojatno potječe od raspada renijevih centara u metalo-organskoj mreži koji se događaju prilikom redoks reakcija. Isto tako, masenom spektroskopijom uz inducirano spregnutu plazmu (ICP-MS, engl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) supernatanta određena je prisutnost cirkonijevih i renijevih iona. Preciznije, 6% cirkonijevih i 27% renijevih iona pronađeno je u otopini što dodatno potvrđuje raspad katalizatora.<sup>21</sup>

**MOF-1** pokazao se kao učinkovit katalizator za fotokemijsku redukciju  $\text{CO}_2$ , međutim uz manu da se raspada prilikom reakcije. Stoga su potrebna daljnja istraživanja kako bi se i taj nedostatak ovakvih katalizatora ublažio, što bi otvorilo vrata većoj primjeni ovakvih spojeva.

Osim fotokemijske redukcije ugljikovog dioksida, fotokemijsko dobivanje vodika je dobra alternativa za elektrokemijske načine proizvodnje vodika koji su danas najčešći u industriji. Kao najčešći katalizator za takve metode koristi se platina, ali i ostali plemeniti metali. Iako takve reakcije pokazuju visoko iskorištenje, zbog sve veće potražnje plemenitih metala istražuju se alternativni katalizatori za dobivanje vodika. Također, kako su elektrokemijski procesi često skupi zbog utrošene struje, poželjno je naći drugačiji način dobivanja vodika koji će uz zadovoljavajuće iskorištenje smanjiti velike troškove ovakve vrste proizvodnje. Jedan od takvih načina potencijalno je fotokemijsko dobivanje vodika, koji zapravo podrazumijeva fotokemijsko generiranje reducensa koji će reducirati  $\text{H}^+$  ione do molekularnog vodika.<sup>23</sup> Inspiracija za dizajn potencijalnog katalizatora, koji je potreban za provođenje takve fotokemijske reakcije, bili su enzimi hidrogenaze (reduciraju  $\text{H}^+$  ione do vodika) koji u aktivnom mjestu sadrže klaster od dva  $\text{Fe}^{3+}$  iona koji ima ključnu ulogu u mehanizmu reakcije. Stoga je potrebno sintetizirati kompleksni spoj koji sadrži takav klaster, a koji će biti dovoljno stabilan da bi bio učinkovit katalizator. Tako je grupa znanstvenika pod vodstvom S. Pullena odlučila sintetizirati kompleksni spoj formule  $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$  (gdje

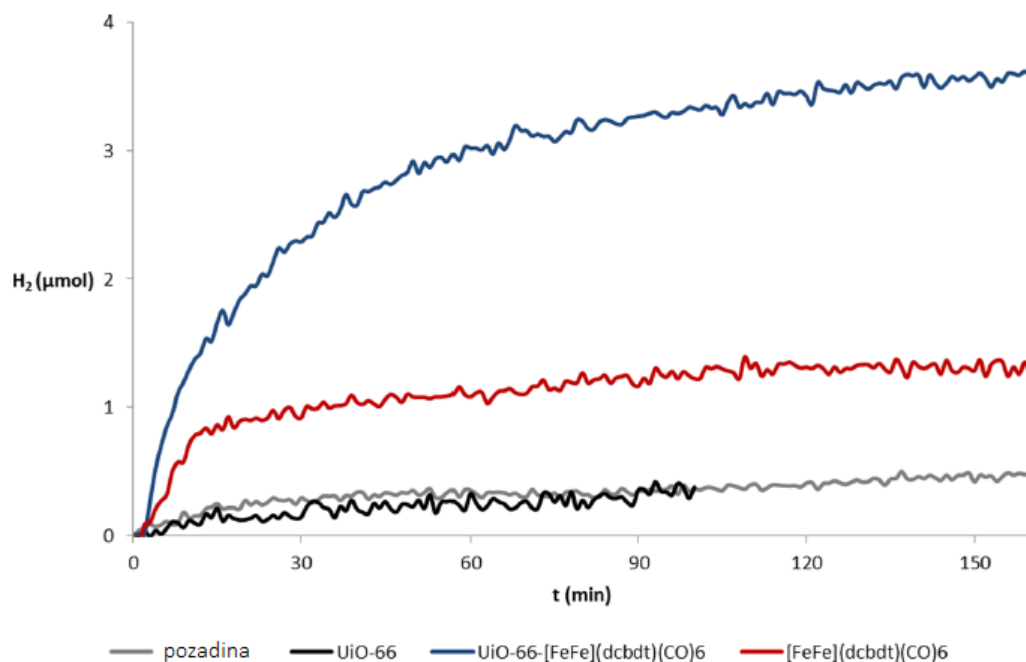
dcbdt predstavlja 1,4-dikarboksibenzen-2,3-ditiolat) te testirati njegovu katalitičku aktivnost u obliku homogenog i heterogenog katalizatora.<sup>23</sup> Spoj je sintetiziran karboksilacijom benzen-1,2-ditiola do 2,3-dimerkaptotereftalne kiseline koja je pomiješana s  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  otopljenim u THF-u. Također je pripravljena metalo-organska mreža **UiO-66** (sadrži  $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$  klastere te tereftalnu kiselinu (BDC) kao ligand) miješanjem cirkonijevog(IV) klorida s tereftalnom kiselinom u solvotermalnim uvjetima 24h uz dodatak benzojeve kiseline kao modulatora rasta kristala. Nakon toga je postsintetičkom zamjenom liganada (u čistoj deoksigeniranoj vodi pri sobnoj temperaturi, 24 sata) inkorporiran kompleks  $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$  unutar pripravljene metalo-organske mreže.  $^1\text{H}$  NMR, termogravimetrijskom, elementnom te energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDX, engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) utvrđena je 14%-tna zamjena BDC liganda priređenim kompleksom.<sup>23</sup>

Učinkovitost priređenog katalizatora, **UiO-66- $[\text{FeFe}](\text{dcbdt})(\text{CO})_6$** , testirana je provedbom reakcije u acetatnom puferu (pH = 5,0) koji sadrži kompleks  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (gdje bpy predstavlja 2,2'-bipiridin) te askorbat kao donor elektrona. LED izvorom zračenja valne duljine  $\lambda = 470$  nm kompleks  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  se pobuđuje te je procijenjeno da 14% pobuđenog kompleksa može primiti elektron od askorbata koji se oksidira, te pritom nastaje analogan radikal kompleks  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})^\bullet]^+$ . Prilikom regeneriranja kompleksa, elektrone prebacuje na priređenu metalo-organsku mrežu, preciznije na  $\text{Fe}_2$  klaster. Tako reducirani željezovi ioni se sada ponašaju kao reducensi koji reduciraju  $\text{H}^+$  ione do vodika (Slika 19).



Slika 19. Shema fotokemijske redukcije vodikovih iona uz **UiO-66- $[\text{FeFe}](\text{dcbdt})(\text{CO})_6$**  kao heterogeni katalizator, preuzeto iz ref. 23

Reakcija je ponovljena pri istim uvjetima uz homogeni katalizator, tj. dodan je kompleks  $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$  direktno u otopinu prethodne ugradnje u metalo-organsku mrežu, te su uspoređene količine nastalog vodika na oba načina (Slika 20).



Slika 20. Fotokatalitičko dobivanje vodika uz prisutnost kompleksa  $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$  kao homogenog katalizatora (crvena linija) te metalo-organskih mreža **UiO-66** (crna linija) i **UiO-66- $[\text{FeFe}](\text{dcbdt})(\text{CO})_6$**  (plava linija) kao heterogenih katalizatora uz prikaz pozadinskog snimanja (siva linija), preuzeto i prilagođeno iz ref. 23

Iz slike 20 vidljivo je da veća količina vodika nastaje kada je katalizator u obliku heterogenog katalizatora dodan u reakcijsku smjesu, nego kad je katalizator homogeni, što je posljedica stabilnosti kompleksa  $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$ . Naime, kada je kompleks ugrađen u metalo-organsku mrežu on je znatno stabiliziran u odnosu na solvatirano stanje u otopini. Tome u prilog govore i infracrveni spektri koji su snimljeni nakon reakcija. U IR spektrima čistog kompleksa mogu se uočiti 3 vrpce koje potječu od vibracije CO unutar kompleksa, a pripadni valni brojevi su  $2078\text{ cm}^{-1}$ ,  $2038\text{ cm}^{-1}$  te  $2001\text{ cm}^{-1}$ . Nakon sat vremena provođenja reakcije, katalizirane heterogenim katalizatorom, u IR spektru i dalje su vidljive sve navedene vrpce, dok u slučaju reakcije uz homogeni katalizator te vrpce nisu prisutne. Isto tako, heterogeni katalizator, budući da se na kraju reakcije regenerira, može se ponovo koristiti u daljnjim reakcijama.<sup>23</sup>

Preostao je još jedan problem koji je potrebno objasniti. S obzirom na to da je koncentracija  $\text{Fe}_2$  klastera na površini metalo-organske mreže (pošto su one najvjerojatnije da će primiti elektrone) i radikal-kompleksa koji će predate elektrone niska, malo je vjerojatno da će isti klaster primiti 2 elektrona koja su potrebna za redukciju  $\text{H}^+$  iona do  $\text{H}_2$ . No unatoč tome,



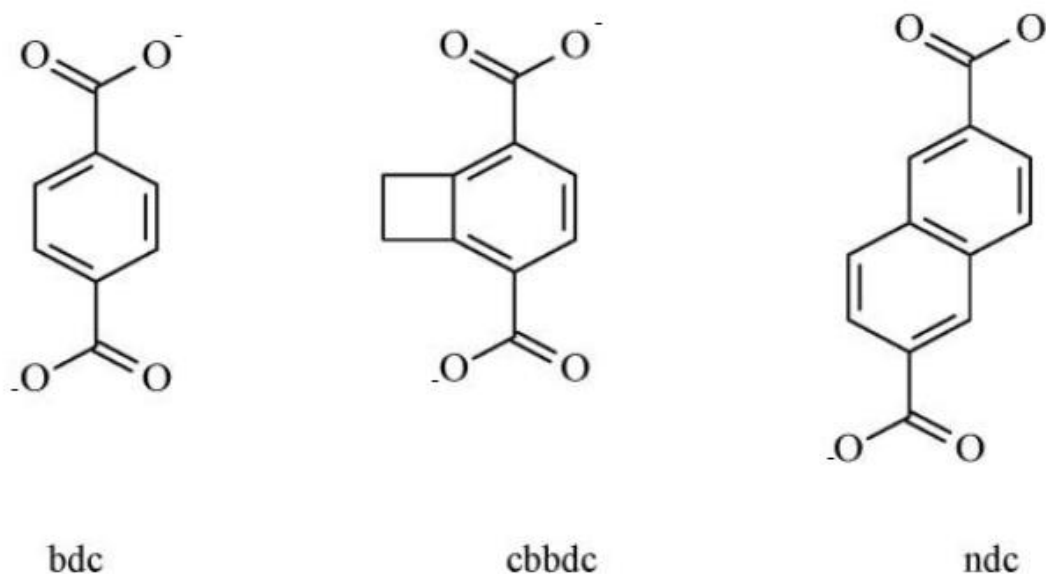
reakcija se i dalje odvija jer dolazi do disproporcioniranja 2 klastera od kojih je svaki primio po jedan elektron. Pritom jedan klaster predaje svoj elektron drugom te tako nastaje klaster koji može reducirati  $H^+$  ione. Određeno je također da je navedena reakcija disproporcioniranja termodinamički povoljna što dodatno potvrđuje objašnjenje. Stoga ne čudi da je heterogeni katalizator toliko učinkovitiji od homogenog, budući da su  $Fe_2$  klasteri prostorno manje udaljeni jedni od drugih u uređenoj strukturi metalo-organske mreže nego u otopini, pa će reakcija disproporcioniranja biti brža kod heterogenog katalizatora, a time će i pripadna redukcija  $H^+$  iona u tom slučaju biti brža.<sup>23</sup>

#### 2.3.4. Metalo-organske mreže kao adsorbensi za plinove

Razni plinovi danas se koriste u znanstvenim laboratorijima kao i u industrijskim postrojenjima za razne svrhe stoga je plinove često potrebno dopremiti to njihovih odredišta. Upravo je transport plinova bio vrlo velik problem koji se danas riješio na način da se plinovi prevoze pri vrlo visokim tlakovima. Iako se takav oblik transporta danas koristi, on zasigurno nije najbolji. Uz velik utrošak energije i novca za stlačivanje plinova, sigurnosno pitanje takvog transporta također je upitno. Stoga se danas istražuju alternativni načini transporta plinova, a jedna od ideja je korištenje krutih adsorbensa koji bi omogućavali transport plinova pri puno nižim tlakovima te bi taj način bio daleko jeftiniji od današnjeg. Kao učinkoviti adsorbensi danas se smatraju metalo-organske mreže koje bi u budućnosti mogle u potpunosti zamijeniti dosadašnji način transportiranja plinova.<sup>24</sup>

Vodik slovi kao gorivo budućnosti, gorivo velike specifične energije, čijim izgaranjem nastaje vodena para koja ne predstavlja nikakvu opasnost za okoliš. Time se adsorbensima za vodik otvara i druga mogućnost korištenja, primjerice u automobilima i drugim motornim vozilima, ukoliko dođe do prihvatanja vodika kao izvora energije. Tako su neki adsorbensi za vodik, kao na primjer zeoliti, ugljikove nanocjevčice i nanoporozni niklov fosfat (VSB-5), već otprije poznati.<sup>25</sup> No isto tako se istražuju metalo-organske mreže kao potencijalno učinkovitiji adsorbensi od navedenih. Tako je **MOF-5** (koji se sastoji od  $[Ozn_4]^{6+}$  klastera te benzen-1,4-dikarboksilata (BDC, Slika 21, lijevo) kao liganda, struktura prikazana na Slika 22) testiran kao adsorbens za vodik. Ispitivanje je provedeno pri dvjema različitim temperaturama, 78 K i 293 K, na način da je u komoru stavljena određena količina **MOF-5** te se u komoru upumpavao vodik. Pritom se pratila promjena mase **MOF-5** u ovisnosti o parcijalnom tlaku vodika u

komori. Pri 78 K vidljiv je blagi porast mase **MOF-5** s porastom parcijalnog tlaka vodika, te je određen prag zasićenja korištene metalo-organske mreže s obzirom na vodik. Zasićenje je nastupilo kad je masa **MOF-5** porasla za 4,5% što je ekvivalentno vezanju 17,2 molekula  $H_2$  na jednu jedinku  $[Zn_4O(BDC)_3]$ . Pri 298 K uočeno je linearno povećanje mase **MOF-5** s porastom parcijalnog tlaka vodika. Prilikom provođenja pokusa maksimalni postignuti tlak vodika iznosio je 20 bar pri kojem je povećanje mase iznosilo 1,0 %.<sup>26</sup>

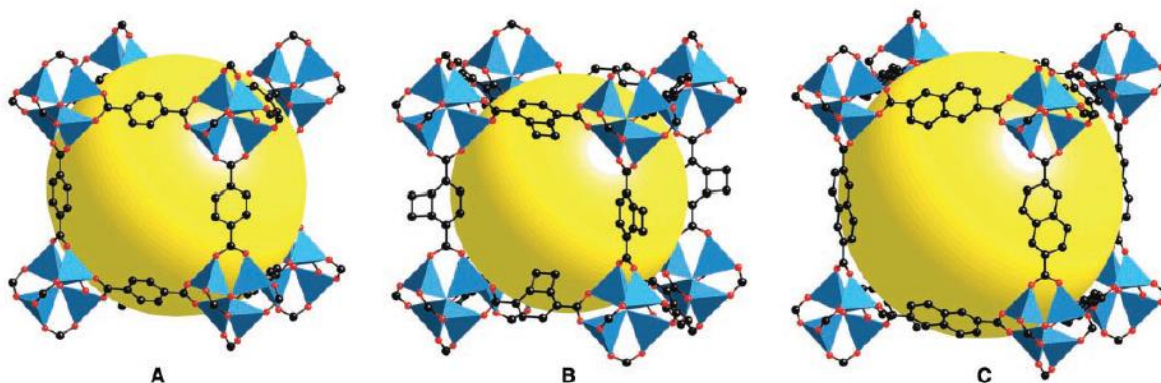


Slika 21. Strukture liganada bdc, cbbdc te ndc u **MOF-5**, **IRMOF-6** te **IRMOF-8**, preuzeto i prilagođeno iz ref. 27

Kako bi bila određena vezna mjesta za vodik u strukturi korištene metalo-organske mreže, uzeta su tri uzorka **MOF-5** s adsorbiranih 4, 8 te 24 molekule  $H_2$  (posljednja pri vrlo visokom tlaku vodika pri kojem se MOF prezasiti vodikom), te su podvrgnute INS (engl. *inelastic neutron scattering*) spektroskopiji koja je temeljena na neelastičnom raspršenju neutrona. INS je vrsta rotacijske spektroskopije, a kako se neutroni najjače (neelastično) raspršuju na molekuli vodika, dobiveni signali pripadaju isključivo vodik (signali ostalih elemenata su prekriveni signalima vodika). Analizom **MOF-5** koji je adsorbirao 4 molekule  $H_2$  po jedinki  $[Zn_4O(BDC)_3]$  primijećena su 2 signala velikog intenziteta, jedan pri 10,3 meV, te drugi pri 12,1 meV. U spektrima preostala dva uzorka, intenzitet signala pri 10,3 meV nije se promijenio, dok je intenzitet signala pri 12,1 meV za drugi uzorak (8  $H_2$  po jedinki **MOF-5**) dvostruko veći nego za prvi uzorak. Za treći je uzorak (24  $H_2$  po jedinki **MOF-5**) taj signal pocijepan na 4 signala bliskog intenziteta. Stoga je zaključeno da signal pri 10,3 meV potječe

od vezanja vodika za cinkove ione, dok signali pri 12,1 meV pripadaju molekuli vodika vezanoj za BDC. Isto tako, za treći uzorak (24 H<sub>2</sub> po jedinki **MOF-5**) vidljiv je još jedan signal malog intenziteta pri 14,5 meV. Taj signal odgovara krutom vodiku, što sugerira izuzetno gusto pakiranje vodika u strukturi (što i ne čudi pošto je premašen prag zasićenja).<sup>26</sup>

Kako se za treći uzorak, signal koji potječe od vezanja vodika za ligand pocijepao, to sugerira da postoji više veznih mjesta u strukturi liganda za vodik. Prema tome bi korištenjem većih liganada trebao i rasti prag zasićenja, ali također i broj vezanih molekula vodika za taj ligand pri istim uvjetima. Stoga su pokusi ponovljeni s **IRMOF-6** (struktura na Slika 22), koji kao ligand ima biciklo[4.2.0]okta-1,3,5-trien-1,4-dikarboksilat (cbbdc, Slika 21, sredina) te s **IRMOF-8** (struktura na Slika 22) koji kao ligand ima naftalen-2,6-dikarboksilat (ndc, Slika 21, desno).<sup>27</sup>



Slika 22. Strukture metalo-organskih mreža **MOF-5** (A), **IRMOF-6** (B) i **IRMOF-8** (C), određene SCXRD analizom (Zn prikazan plavo, O crveno, C crno, vodik nije prikazan u strukturi, žuto predstavlja najveću sferu koja može stati u šupljine u kristalnoj strukturi), preuzeto iz ref. 26

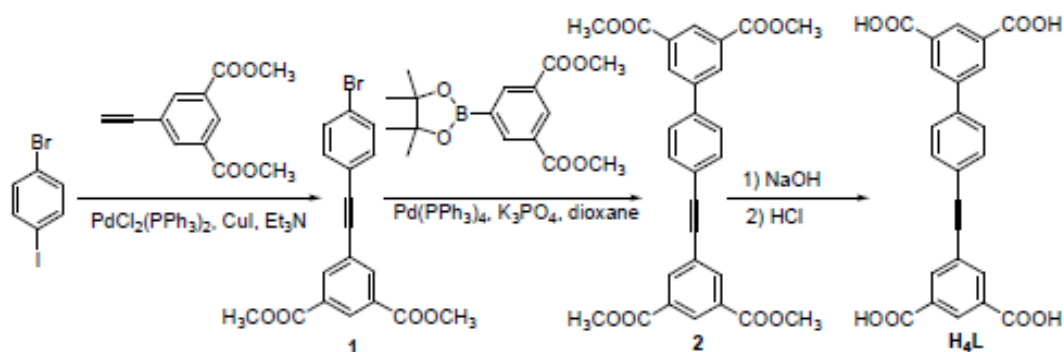
Pri sobnoj temperaturi i tlaku vodika od 10 bar, uočeno je da se vežu 4 molekule vodika po jedinki **IRMOF-6** te 9,1 molekula vodika po jedinki **IRMOF-8** (za razliku od 1,9 molekula vezanog vodika po jedinki **MOF-5** pri istim uvjetima). Dobiveni rezultati u skladu su s očekivanjima, te je također uočeno da su dobivene količine vezanog vodika ispod praga zasićenja za **MOF-5** (pa stoga i za **IRMOF-6** i **IRMOF-8**) što sugerira da je pri većim tlakovima moguće adsorbirati i više vodika.<sup>26</sup>

Za usporedbu, pri uvjetima od  $T = 298$  K te  $p(\text{H}_2) = 10$  bar, za **MOF-5** je povećanje mase iznosilo 0,5%, za **IRMOF-8** 2,0%, dok za aktivni ugljen isto iznosi 0,1% te „grafitni“ ugljen 0,3%.<sup>26</sup>

Može se stoga zaključiti da su metalo-organske mreže s pravom prepoznate kao učinkovitiji adsorbensi za vodik od zeolita i adsorbensa temeljenih na ugljiku.<sup>26</sup>

Vodik je gorivo budućnosti, no gorivo u sadašnjosti je metan, glavni sastojak prirodnog plina te se kao takav danas koristi kao gorivo koje pokazuje najmanju stopu emisije CO<sub>2</sub>. Prirodni plin u automobilima koristi se kao CNG (engl. *compressed natural gas*) čiji je spremnik pri tlaku od 248 bar. Stoga se javlja potreba da se metan skladišti pri nižim tlakovima što bi znatno popravilo sigurnosno pitanje takvih spremnika. Dobar način skladištenja pri nižim tlakovima je adsorpcija, a metalo-organske mreže su se pokazale kao vrlo dobar izbor adsorbensa. Mnogobrojna istraživanja već su napravljena za različite metalo-organske mreže, no one se i dalje istražuju pošto je Ured za energiju Sjedinjenih Američkih Država izdao preporuku da bi volumna adsorpcija metana za adsorbens trebala iznositi 180 cm<sup>3</sup> (STP) cm<sup>-3</sup> pri sobnoj temperaturi i tlaku od 35 bar (STP označava da je volumen plina izražen pri standardnom tlaku i sobnoj temperaturi).<sup>28</sup>

Grupa znanstvenika pod vodstvom C. Songa testirala je adsorpciju čistog metana na metalo-organsku mrežu **ZJNU-50**. Za sintezu navedenog MOF-a prvo su sintetizirali ligand, 5,5'-(benzen-1,4-diil-etin-1,2-diil)diizoftalnu kiselinu (dalje u tekstu H<sub>4</sub>L), a shema sinteze prikazana je na slici 23.



Slika 23. Shema sinteze 5,5'-(benzen-1,4-diil-etin-1,2-diil)diizoftalne kiseline korištene za sintezu **ZJNU-50** metalo-organske mreže, preuzeto iz ref. 28

Nakon toga su priređenu kiselinu pomiješali s bakrovim(II) nitratom trihidratom otopljenim u DMF-u, metanolu i vodi pri solvotermalnim uvjetima. Dobiveni su plavi rompski kristali **ZJNU-50**. Difrakcijom rendgenskih zraka u jediničnom kristalu te termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se formulska jedinka metalo-organske mreže **ZJNU-50** može zapisati kao [Cu<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·6DMF·7H<sub>2</sub>O. Dobivena se metalo-organska mreža aktivirala izmjenom otapala sa suhim acetonom te daljnjim zagrijavanjem na 100 °C uz vakuum.<sup>28</sup>

Dobivenoj aktiviranoj metalo-organskoj mreži (**ZJNU-50a**) se u Sievertovom aparatu mjerila adsorpcija i desorpcija čistog metana pri konstantnoj temperaturi. Dobivene izoterme pri 273 K te 298 K, za adsorpciju i desorpciju, poklapale su se, što ukazuje na revezibilnost adsorpcija. Tako je pri tlaku metana od 35 bar i pri 298 K specifična adsorpcija iznosila  $256 \text{ cm}^3 \text{ (STP) g}^{-1}$  iz čega je izračunata volumna adsorpcija (uz gustoću **ZJNU-50**  $\rho = 0,5978 \text{ g cm}^{-3}$ ) koja iznosi  $178 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ . Time je vidljivo da je pri tim uvjetima skoro dostignuta norma od  $180 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ . Nadalje, pri 298 K te tlaku metana od 65 bar, volumna adsorpcija iznosila je  $229 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$  (dok pri tim uvjetima norma iznosi  $263 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$ ). Dobivena volumna adsorpcija od  $229 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$  ekvivalentna je količini metana u punom CNG spremniku pri 298 K te tlaku od 248 bar. Time je efektivno za istu količinu metana potreban tlak reduciran za 183 bar.<sup>28</sup>

Dobivene vrijednosti volumne adsorpcije su među najvećim prijavljenim za sve testirane metalo-organske mreže (najveća prijavljena iznosi  $267 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$  pri sobnoj temperaturi i tlaku od 65 bar za metalo-organsku mrežu **HKUST-1**)<sup>29</sup>. Međutim, za primjenu u motornim vozilima najbitniji podatak jest onaj koji govori koliko goriva (u ovom slučaju metana) može određeni adsorbens otpustiti. Tako je za **ZJNU-50** određeno da pri temperaturi 298 K prilikom promjene tlaka s 65 bar na 5 bar bude otpušteno  $184 \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}^{-3}$  metana, što je također među najvećim prijavljenim vrijednostima. To je ekvivalentno otpuštanju 71,4% spremnika CNG-a kada se tlak snizi s 248 bar na 5 bar.<sup>28</sup>

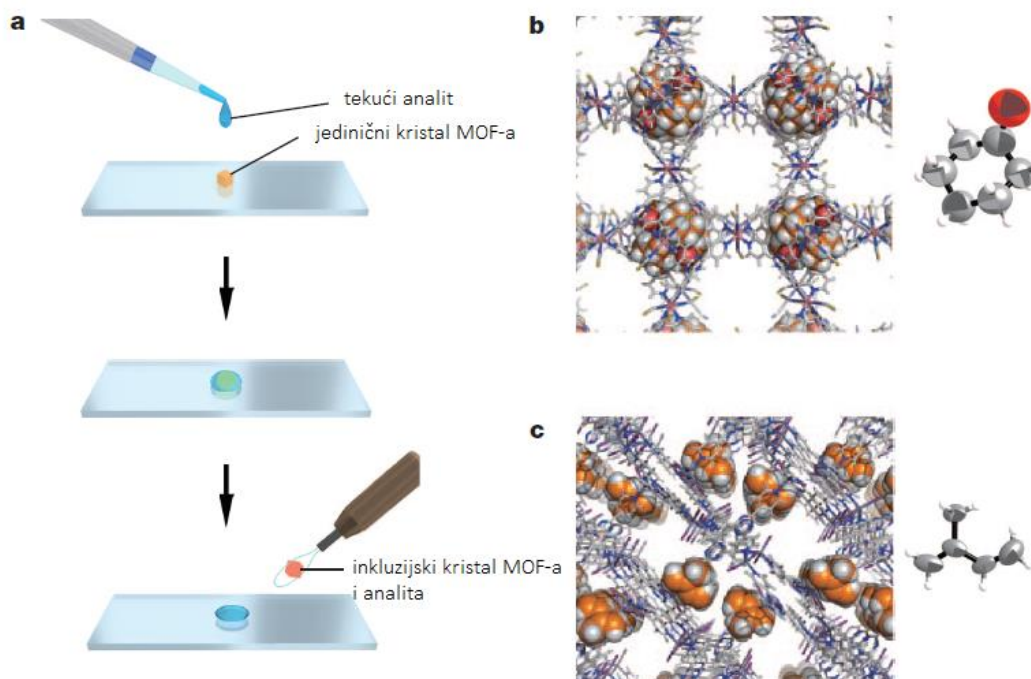
Time je pokazano da je **ZJNU-50** vrlo pogodna metalo-organska mreža za adsorpciju metana, te iako ne zadovoljava normu propisanu od strane Ureda za energiju SAD-a daje dobru početnu strukturu za sintezu drugih metalo-organskih mreža koje će tu normu moći zadovoljiti.

### 2.3.5. Metoda kristalne spužve

Danas je važna zadaća kemičara odrediti točnu strukturu priređenih spojeva u svrhu korelacije struktura–svojstvo. Spektroskopija NMR i masena spektroskopija vrlo su korisne metode, no one kod kompliciranijih tvari ne pružaju dovoljno podataka za određivanje strukture u potpunosti. Stoga difrakcija rendgenskih zraka u jediničnom kristalu (SCXRD) slovi kao najbolja metoda za određivanje strukture spojeva, no i ona ima svoja ograničenja. Priprava jediničnih kristala zadovoljavajuće kvalitete nužan je, ali često dugotrajan i mukotrpan korak u korištenju SCXRD metode za određivanje strukture spojeva. Za mnoge tvari (pogotovo organskog podrijetla) takve kristale nije moguće dobiti. Grupa znanstvenika pod vodstvom Y. Inokume došla je na ideju da za takve spojeve ne moraju dobiti prave kristale, već da mogu koristiti “kristalne spužve”, odnosno prigodne metalo-organske mreže visoke poroznosti koje će apsorbirati molekule analita (spoja čiju strukturu je potrebno odrediti) te ih u svojoj strukturi pravilno orijentirati čime će oponašati kristal analita. Zbog toga je metoda nazvana metoda kristalne spužve (engl. *Crystalline sponge method*). Načelno bi eksperimentom difrakcije rendgenskog zračenja u kristalu metalo-organske mreže s inkorporiranim analitom bilo moguće odrediti položaje atoma metalo-organske mreže, ali i položaje atoma analita čime se može odrediti njegova struktura.<sup>30</sup>

Za potvrđivanje hipoteze pripremljene su dvije kristalne spužve, metalo-organske mreže  $\{[(\text{Co}(\text{NCS})_2)_3(\text{tpt})_4] \cdot x(\text{otapalo})\}_n$  (**1**) dobivena iz tris(4-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) i kobaltova(II) tiocijanata te  $\{[(\text{ZnI}_2)_3(\text{tpt})_2] \cdot x(\text{otapalo})\}_n$  (**2**) dobivena iz tpt-a i cinkovog jodida. Ustanovljeno je da priređene metalo-organske mreže u svojim porama sadrže molekule otapala koje se mogu izmjenjivati s molekulama analita ukoliko se takvi kristalići dodaju u otopinu koja sadrži analit. Stoga su na kristal metalo-organske mreže **1** dodali kap cikloheksanona pri sobnoj temperaturi. Nakon dva dana takvom je provođenjem eksperimenta difrakcije rendgenskog zračenja uočeno da je cikloheksanon ušao u šupljine ćelija MOF-a te je riješena struktura cikloheksanona. Također, kristaliću MOF-a **2** dodan je izopren (vrlo hlapljiv ugljikovodik). Nakon što je MOF ugradio izopren u svoju strukturu, izopren više nije hlapio te

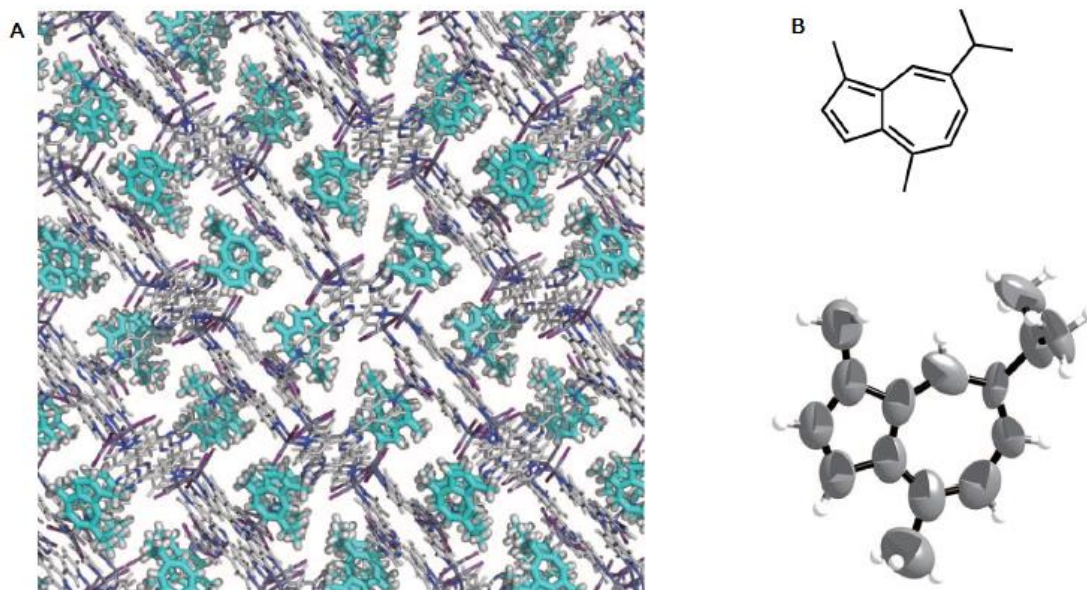
je njegova struktura određena pomoću SCXRD analize.<sup>30</sup> Dobiveni rezultati prikazani su na Slika 24.



Slika 24. Shema pripreve inkluzijskog kristala MOF-a i analita (a), kristalna struktura cikloheksanona (b) i izoprena (c) u porama metalo-organskih mreža, preuzeto i prilagođeno iz ref. 30

Teorijski je predviđena još jedna prednost ovakve metode. Naime ukoliko se koristi mali kristalić metalo-organske mreže (oko 100  $\mu\text{m}$  velik), procijenjeno je da je za inkorporiranje i analizu potrebno oko 0,5  $\mu\text{g}$  analita (gustoće oko 1  $\text{g cm}^{-3}$ ). Stoga su u epruvetu s 45  $\mu\text{L}$  cikloheksana dodali kristalić MOF-a **2** (60 x 60 x 70  $\mu\text{m}^3$ ) te otopinu 500 ng gvajazulena (prirodnog ugljikovodika) otopljenog u 5  $\mu\text{L}$  diklormetana. Takva je smjesa ostavljena na 45  $^{\circ}\text{C}$  kako bi otapalo polagano isparavalo. Nakon 2 dana uočeno je da je inače bezbojan kristalić metalo-organske mreže **2** poprimio tamnoplavu boju. Određivanjem strukture

pokazano je da je gvajazulen ušao u pore metalo-organske mreže i da je udio zauzetih pora oko 60%, te je uspješno određena molekulska struktura gvajazulena (Slika 25).<sup>30</sup>



Slika 25. Prikaz kristalne strukture metalo-organske mreže **2** s inkorporiranim gvajazulenom (A) te struktura gvajazulena (B), preuzeto i prilagođeno iz ref. 30

Iz dobivenih podataka o postotku zauzetih pora, izračunato je da je za analizu dovoljno 26 ng gvajazulena. Stoga je pokus ponovljen sa kristalićem MOF-a **2** ( $80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$ ) te sa 80 ng gvajazulena. Analizom dobivenog inkluzijskog kristala ponovno je bilo moguće odrediti strukturu gvajazulena.<sup>30</sup>

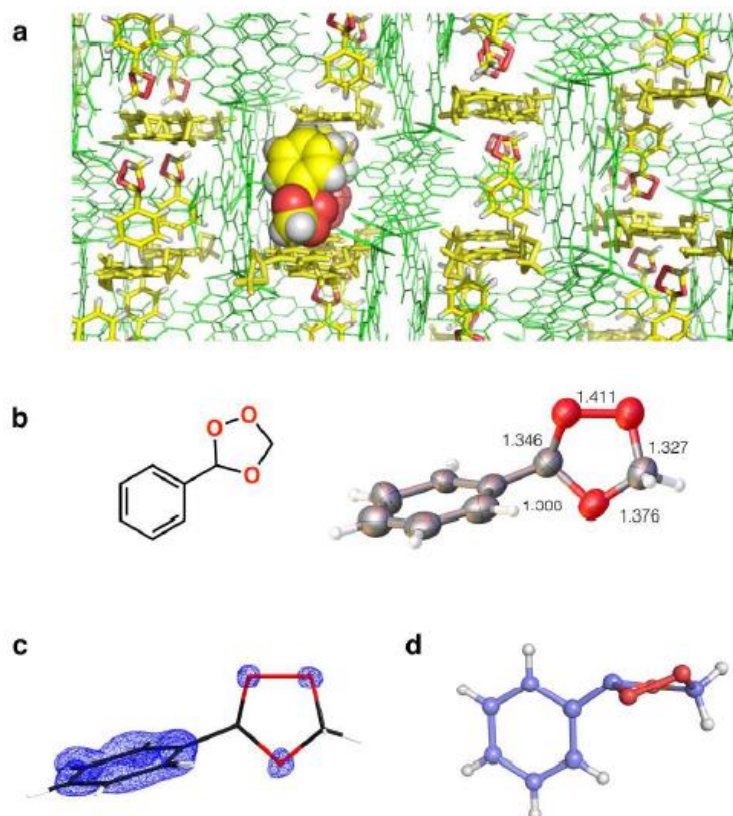
Nadalje, istraženo je može li se pomoću ove metode odrediti apsolutna konfiguracija kiralnih spojeva. U tu svrhu u kristalić metalo-organske mreže **2** inkorporiran je santonin, antihelmintik koji sadrži 4 kiralna centra. SCXRD analizom inkluzijskog kristala određena je struktura santonina te su pravilno određene apsolutne konfiguracije sva 4 kiralna centra.<sup>30</sup>

Pomoću metode kristalne spužve određene su i strukture ozonida. Ozonidi su međuprokti ozonolize, reakcije alkena i alkina s ozonom u kojima se nezasićene veze ugljik-ugljik prevode u karbonilne skupine. Karakteristika strukture ozonida jest peteročlani prsten koji se sastoji od tri atoma kisika te dva atoma ugljika. No, zbog sigurnosnih razloga nije preporučljivo ozonide zagrijavati ili ih imati pri većim koncentracijama pošto mogu eksplodirati. Zbog toga su ozonidi čija je struktura određena najčešće kinetički stabilizirani velikim i robustnim supstuentima što zahtijeva modifikaciju i u konačnici izolaciju ozonida.



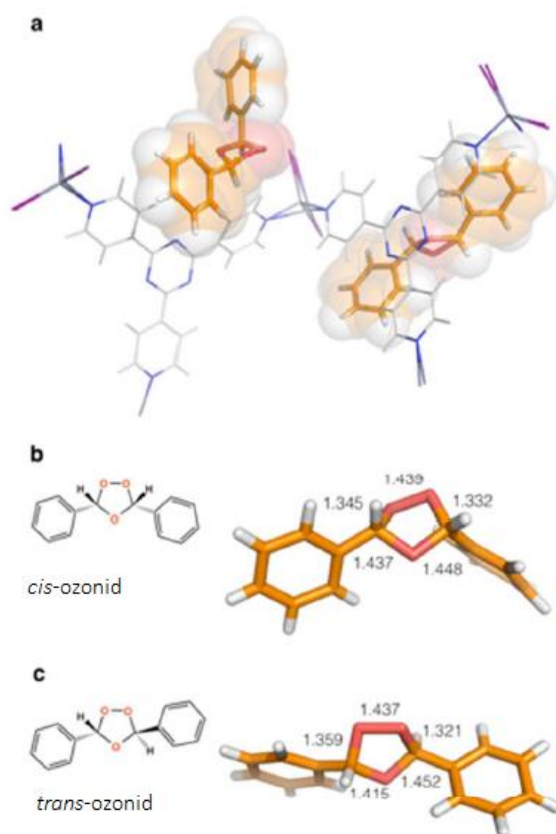
No grupa znanstvenika pod vodstvom S. Yoshioke uspješno je analizirala nekoliko ozonida bez izolacije i kemijskih modifikacija pomoću metode kristalne spužve.<sup>31</sup>

Prvi ozonid kojem su odredili strukturu je ozonid stirena. Otopini stirena u *n*-pentanu upuhivan je ozon 2 sata, nakon čega je uzet alikvot od 5  $\mu$ L koji je dodan u 20  $\mu$ L cikloheksana koji sadrži kristalić metalo-organske mreže **2**. Inkluzijski kristal je podvrgnut SCXRD analizi čiji su rezultati prikazani na Slika 26.



Slika 26. Kristalna struktura MOF-a **2** s inkorporiranim ozonidom stirena (a), struktura ozonida (b) uz prikaz mape elektronske gustoće (c), prikaz strukture u kojoj je vidljiva konformacija ozonida (d), preuzeto iz ref. 31

Osim stirena, ozonoliza je provedena i na *cis*-stilbenu na identičan način kao i za stiren, te su ozonidi inkorporirani u stukturu metalo-organske mreže **2**. Otprije je poznato da ozonolizom *cis*-stilbena nastaju *cis*- i *trans*- ozonidi<sup>32</sup>, što je potvrđeno SCXRD analizom inkluzijskog kristala (Slika 27).



Slika 27. Kristalna struktura inkluzijskog kristala metalo-organske mreže **2** te *cis*- i *trans*-izomera ozonida stilbena (a) uz prikaz struktura *cis*- (b) i *trans*-izomera ozonida (c), preuzeto i prilagođeno iz ref. 31

Iz navedenih primjera metoda kristalne spužve pokazala se kao izvrsna metoda pomoću koje je moguće riješiti strukturu tvari koje ne kristaliziraju (ili su procesi dobivanja prigodnih kristala dugotrajni i zahtjevni), a da se pritom željene tvari ne moraju izolirati iz otopine što dodatno pojednostavljuje i ubrzava cjeloukupni proces. Time je također vidljivo da metalo-organske mreže (i koordinacijski polimeri općenito) imaju veliki potencijal ne samo za primjenu u industriji, već i u znanosti.

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. A. Morsali, L. Hashemi, *Main Group Metal Coordination Polymers*, Scrivener Publishing, Beverly, 2017, str. 1–10
2. J. C. Bailar, *Prep. Inorg. React.* **1** (1964) 1
3. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, str. 6–53
4. W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **111** (2011) 688–764
5. M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2019) 15330–15347
6. C. Janiak, *Dalton Transactions* **14** (2003) 2781–2804
7. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, str. 313–341
8. B. K. Ashlee, J. Howarth, T. Stolar, T. Isamoglu, I. Dejanovic, M. Tireli, M. C. Wasson, S. Y. Moon, O. K. Farha, T. Friscic, K. Užarević, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **11** (2018) 15841–15849
9. Z. Derikvand, A. Nemati, A. Shokrollahi, F. Zarghampour, *Inorganica Chimica Acta* **392** (2012) 362–373
10. B. Karadeniz, D. Žilić, I. Huskić, L. S. Germann, A. M. Fidelli, S. Muratović, I. Lončarić, M. Etter, R. E. Dinnebier, D. Barišić, N. Cindro, T. Isamoglu, O. K. Farha, T. Friščić, K. Užarević, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (2019) 19214–19220
11. G. Ayoub, B. Karadeniz, A. J. Howarth, O. K. Farha, I. Đilović, L. S. Germann, R. E. Dinnebier, K. Užarević, T. Friščić, *Chem. Mater.* **31** (2019) 5494–5501
12. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem.* **130** (2018) 15017–15021
13. N. K. Nath, P. Gupta, P. J. Hazarika, N. Deka, A. Mukherjee, G. K. Dutta, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 6033–6038
14. B. Bhattacharya, A. A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberg, T. Schmid, T. Feiler, K. Reimann, A. Ghalgaoui, H. Sturm, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 1–6

15. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **351** (2009) 2271–2276.
16. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.* **46** (2011) 856–867.
17. I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Fartha, J. T. Hupp, *ACS Catal.* **5** (2015) 6302–6309.
18. I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savent, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 1769–1776.
19. H. Garcia, S. Navalon, *Metal-Organic Frameworks Application in Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2018, str. 477–483
20. A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1983–1994.
21. R. Huang, Y. Peng, C. Wang, Z. Shi, W. Lin, *European Journal of Inorganic Chemistry* **27** (2016) 4358–4362.
22. N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, G. Sauvé, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73** (1993) 11–16
23. S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen, S. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 16997–17003.
24. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, str. 330–338
25. R. Dagani, *Chem. Eng. News* **80** (2002) 25
26. N. L. Rosi, *Science*, **300** (2003) 1127–1129.
27. K. M. Thomas, *Dalton Transactions*, **9** (2009) 1492.
28. C. Song, Y. Ling, Y. Feng, W. Zhou, T. Yildirim, Y. He, *Chemical Communications*, **51** (2015) 8508–8511.
29. Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11887–11894.
30. Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **495** (2013) 461–466
31. S. Yoshioka, Y. Inokuma, V. Duplan, R. Dubey, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **32** (2016) 10140–10142
32. A. P. Schapp, S. Siddiqui, S. D. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5149–5150