

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Kemijski seminar 1

**ELEKTRIČNA SVOJSTVA METAL-
ORGANSKIH MREŽA**

Ana Lozančić

Doktorski studij Anorganske i strukturne kemije, akad. god. 2020./2021.

Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale,

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Mentorica: Dr. sc. Marijana Jurić

Voditeljica smjera: Prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Odabrani rad:

L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dinca, Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8536-8580.

Zagreb, svibanj 2021.

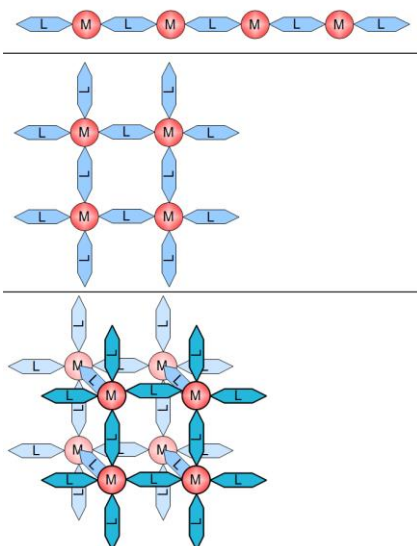
Sadržaj:

1. UVOD	1
2. VODLJVOST MATERIJALA	3
2.1 VODIČI, POLUVODIČI I IZOLATORI	3
2.2 ELEKTRIČNA VODLJIVOST MOF-ova.....	4
2.3 NAČIN PRIJENOSA NABOJA.....	5
2.3.1 PRIJENOS NABOJA VRPCAMA	6
2.3.2 PRIJENOS NABOJA SKAKANJEM ²	7
2.4 MJERENJE VODLJIVOSTI.....	8
2.5 MJERENJE ENERGIJE AKTIVACIJE.....	11
3. PRIJENOS NABOJA KOD VODLJIVIH MOF-A	12
3.1 PRIJENOS NABOJA VEZAMA	12
3.1.1 MREŽE TIP A MOF-74	13
3.1.2 AZOLATNE MREŽE	15
3.2 PROŠIRENA KONJUGACIJA.....	18
3.2.1 2D-SLOJEVITE MREŽE S DITOPICNIM LIGANDIMA.....	19
3.2.2 3D-MREŽE S DIHIDROKSIBENZOKINONIMA.....	21
3.2.3 MREŽE SA SEMIKINOIDNIM, TIOLATNIM I IMINOSEMIKINOIDNIM LIGANDIMA	22
3.3 PRIJENOS NABOJA KROZ PROSTOR	26
3.3.1 MREŽE SA TETRATIAFULVALENIMA	26
3.3.2 OSTALE MREŽE S π - π -SLAGANJIMA	29
3.4 REDOKS SKAKANJE.....	29
3.4.1 SKAKANJE TEMELJENO NA METALIMA.....	30
3.4.2 SKAKANJE TEMELJENO NA LIGANDIMA	31

3.4.3	SKAKANJE TEMELJENO NA METALIMA I LIGANDIMA	32
3.5	PRIJENOS POTPOMOGNUT UGRADNjom MOLEKULE GOSTA	33
3.5.1	JOD I POLIJODIDI	34
3.5.2	ORGANSKE I ORGANOMETALNE MOLEKULE.....	35
3.5.3	VODLJIVI POLIMERI I OKSIDI.....	36
4.	PROTONSKA VODLJIVOST MOF-ova	37
5.	ZAKLJUČAK	40
6.	LITERATURA	42

1. UVOD

Koordinacijski polimeri [*engl.* coordination polymers (CPs)] su spojevi koji sadrže metalne ione i organske ligande, te mogu formirati jednodimenzijske (1D) proširene lance, dvodimenzijske (2D) slojeve ili trodimenzijske (3D) mreže (slika 1). Postoje dvije podvrste ovih spojeva: „koordinacijske mreže“, koje mogu biti 2D, 3D ili umreženi 1D koordinacijski polimeri, i „metal-organske mreže“ [*engl.* metal–organic frameworks (MOFs)] (također poznate kao „porozni koordinacijski polimeri“), odnosno koordinacijske mreže koje potencijalno sadrže šupljine. U koordinacijske polimere spadaju mnogobrojne vrste materijala različitih svojstava i potencijalnih primjena.¹



Slika 1. Shematski prikaz 1D, 2D i 3D koordinacijskog polimera.

Znači, MOF-ovi su vrsta poroznih materijala, velike površine koji su istraženi za mnogobrojne primjene, od kojih su najistaknutije one za razdvajanje i skladištenje plinova i katalizu. Porozni MOF-ovi obično pokazuju vrlo slabu električnu vodljivost, što ograničava njihovu uporabu u brojnim poželjnim tehnologijama, poput gorivnih ćelija, superkondenzatora, termoelektrika i otpornih senzora. Niska električna vodljivost izravna je posljedica građe ovih materijala: ioni teških metala su povezani s redoks-neaktivnim organskim ligandima preko atoma kisika ili dušika. Stoga, velika većina MOF-ova ne osigurava prijenos naboja niske energije, niti bilo koji slobodni nosač naboja, te se ponašaju kao električni izolatori s vodljivošću manjom od 10^{-10} S cm^{-1} .^{2,3}

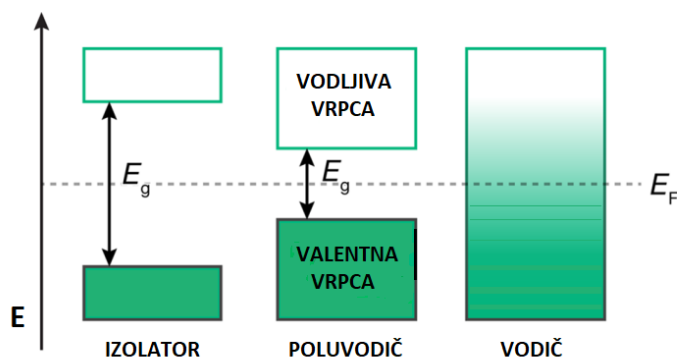
Vodljivi MOF-ovi su važni zbog mogućih primjena, kao što su elektroliza, otpornici osjetljivi na kemijske promjene (*engl.* chemiresistive sensing) ili tehnologija za pohranu energije. Mogu sadržavati anorganske ili organske dijelove koji ne postoje u drugim materijalima, potencijalno stvarajući nove fizičke pojave, a ujedno su izazov za dizajn liganada, samoudruživanje i kristalno inženjerstvo.^{2,3}

U posljednjih pet godina novim pristupima, je postignut veliki napredak u dizajniranju, sintetiziranju i karakterizaciji ovih materijala. Istraženi su MOF-ovi koji istovremeno pokazuju i poroznost i veliku pokretljivost naboja i / ili električnu vodljivost. Nekoliko je strategija upotrebljeno za dobivanje bolje vodljivosti MOF-ova: *(i)* kontinuirani lanci koordinacijskih veza između metalnih centara i funkcionalnih skupina liganada stvaraju putove transporta naboja; *(ii)* generiranje velikog delokaliziranog sustava metala i čitavog liganda; *(iii)* iskorištavanje interakcije π - π -slaganja između organskih jedinica; *(iv)* poroznost MOF-ova i interakcije domaćina i gosta; *(v)* uvođenje vodljivog medija, kao što je H₂O, radi učinkovitog vezivanja protona.²

2. VODLJVOST MATERIJALA

2.1 VODIČI, POLUVODIČI I IZOLATORI

Elektroni u atomima se nalaze na određenim energijskim razinama u odnosu na jezgru. Prema Paulijeve principu u jednoj energijskoj razini mogu se nalaziti samo dva elektrona različitih spinova. Budući da su energijske razine blizu jedna drugoj smatramo da čine kontinuiranu vrpca. U atomu zadnja vrpca popunjena elektronima je valentna i od vodljive vrpce, koja može biti djelomično ili potpuno popunjena elektronima dijeli je zabranjena zona u kojoj je Fermijev nivo. O njemu ovisi hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič (slika 2).⁴



Slika 2. Diagram energijskih razina u vodičima, poluvodičima i izolatorima.²

Kada je Fermijev nivo popunjen elektronima, tj. valentna i vodljiva vrpca se preklapaju, tada se radi o vodičima. Kod metala koji su dobri vodiči električne struje valentni elektroni su slabo vezani za svoje matične atome, te se pod utjecajem električnog polja slobodno gibaju kroz materijal. Ovim se gibanjem objašnjava visoka vodljivost metala.⁴

Kod poluvodiča Fermijev nivo je neispunjen, tj. razmak valentne i vodljive vrpce je uzak pa je energija potrebna za savladavanje tog energijskog procijepa (E_g) relativno niska (ispod 4 eV). Time je omogućeno elektronima da pri povišenoj temperaturi (intrinzički) prelaze iz valentne u vodljivu vrpca. Postoji također mogućnost dopiranja (ekstrinzički) gdje je broj nosača naboja neovisan o temperaturi i ovisi samo o vrsti dopanda. Dva su tipa ekstrinzičkih vodiča – p i n . Kod p -tipa veza dva metala elektron je deficitarna te zauzima diskretno energijsko stanje u području energijskog procjepa nešto iznad valentne vrpce. To se područje naziva akceptorski nivo. Glavni nositelji naboja u ovom tipu poluvodiča su šupljine jer potiču prelazak elektrona iz valentne vrpce u

akceptorski nivo. Kod n -tipa veza dvaju metala sadrži višak elektrona. Dodatni elektroni zauzimati će diskretno energijsko stanje u području energijskog procjepa malo ispod vodljive vrpce. Takvo diskretno energijsko stanje naziva se donorski nivo jer uslijed pobude elektroni iz donorskog nivoa prelaze u vodljivu vrpcu i omogućuje vodljivost.⁴

Kod izolatora energija Fermijeveg nivoa je nesavladiva. Razmak između valentne i vodljive vrpce je velik. Atomi su vezani s drugim atomom istog ili drugog elementa preko elektrona tako da stvaraju zajednički elektronski par, tj. jaku kovalentnu vezu. Stoga je potrebna vrlo velika energija da bi se elektron mogao osloboditi od atoma, viša od 4 eV.⁴

2.2 ELEKTRIČNA VODLJIVOST MOF-ova

Električna vodljivost (σ) je ključni čimbenik po kojem se ocjenjuje vodljivost MOF-ova. Gustoća (n) i pokretljivost (μ) elektrona (e) i šupljina (h) određuju vodljivost. Velika gustoća naboja i velika pokretljivost naboja potrebni su za postizanje visoke vodljivosti [jednadžba (1)]:

$$\sigma = e(\mu_e n_e + \mu_h n_h) \quad (1)$$

Velika gustoća naboja zahtijeva da materijal sadrži veliku koncentraciju slabo vezanih nosača naboja ($> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Oni mogu biti slobodni nosači, kao u metalnim vodičima, ili se mogu termički aktivirati, kao u poluvodičima. I metalni ioni i organski ligandi MOF-ova mogu biti izvor nosača naboja. Metalni ioni trebaju imati visokoenergijske elektrone ili šupljine, kao npr. nespareni elektron kvadratno-planarnih d^9 iona Cu^{II} ili elektron visokospinskog oktaedarskog d^6 iona Fe^{II} . Organski ligandi bi trebali biti ili stabilni radikali koji pružaju nesparene elektrone ili redoks-aktivne molekule koje će omogućiti lagani prijenos naboja između metalnih iona ili čvorova.³

Prema teoriji vrpce, razine energije u materijalima stvaraju kontinuirane energijske vrpce. U metalnim vodičima vrpce su napunjene do Fermijeve razine (E_F), koja se nalazi u sredini vodljive vrpce koja nije potpuno ispunjena. Svi elektroni u ovoj vrpce su slobodni nosači naboja zbog čega je gustoća naboja u metalnom vodiču obično veća od 10^{20} cm^{-3} što odgovara velikoj električnoj vodljivosti $> 100 \text{ S cm}^{-1}$.³

Kod poluvodiča i izolatora Fermijeva razina se nalazi u energijskom procijepu između valentne i vodljive vrpce. Na apsolutnoj nuli valentna vrpca je potpuno ispunjena, dok je vodljiva vrpca potpuno prazna. Energijska razlika između Fermijevog nivoa i maksimuma valentne vrpce (E_{VBM}) ili minimuma vodljive vrpce (E_{CBM}) naziva se energija aktivacije (E_a) [jednadžba (2)]:

$$E_a = E_F - E_{VBM} \text{ ili } E_a = E_{CBM} - E_F \quad (2)$$

Na konačnoj temperaturi, elektroni iz valentne vrpce su termički pobuđeni u vodljivu vrpcu, ostavljajući šupljine u valentnoj vrpci. I elektroni i šupljine postaju slobodni nosači naboja. Stoga je gustoća naboja određena energijom aktivacije [jednadžba (3)]:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

gdje je n_0 prefaktor, k Boltzmanova konstanta, a T apsolutna temperatura.³

Što je veća gustoća naboja pri određenoj temperaturi energija aktivacije je manja. Kod intrizičkih poluvodiča Fermijev nivo se nalazi u središtu energijskog procijepa, tako da je uski energijski procjep poželjniji, što zahtijeva redoks podudaranje između komponenti poluvodiča. Kod ekstrizičkih poluvodiča razina Fermijevog nivoa se nalazi bliže jednoj ili drugoj vrpci što dovodi do nastanka n - ili p -tipa poluvodiča s nižim energijama aktivacije.³

2.3 NAČIN PRIJENOSA NABOJA

Pokretljivost naboja se reflektira na prijenos naboja. Dva su glavna načina prijenosa naboja kod MOF-ova: transport vrpcama i skakanjem. U prvom, snažne interakcije između mjesta omogućuju stvaranje kontinuiranih energijskih vrpca s delokaliziranim nosačima naboja. U potonjem, naboji se prenose između diskretnih, nevezujućih mjesta na kojima su lokalizirani nosači naboja. Ovaj je mehanizam uobičajen za neuređene materijale, stakla i organske poluvodiči.³

Oba načina prijenosa zahtijevaju dobro prostorno i energijsko preklapanje između orbitala odgovarajuće simetrije. Povećanjem orbitalnog preklapanja možemo povećati pokretljivost naboja, a time i prijenos naboja. U kemijskom smislu, između ova dva mehanizma postoji sličnost. U materijalu s jakim kovalentnim vezama očekivali bismo prijenos vrpcama. Elektroni se

delokaliziraju između različitih stanja. Nasuprot tomu prijenos naboja u više ionskim materijalima je bolje opisan prijenosom naboja skakanjem. U tim slučajevima različita mjesta s različitom valencijom postoje i treba primijeniti dodatnu energiju za prijenos elektrona između njih.⁵

Ključna razlika u parametrima za ova dva mehanizama leži u temperaturnoj ovisnosti vodljivosti. Vodljivost skakanjem uvijek je termički aktivirana: viša temperatura dovodi do veće vodljivosti. Ova ovisnost slijedi eksponencijalni zakon i opisana je [jednadžba (4)]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- (T_0/T)^{1/d} \right] \quad (4)$$

gdje je σ vodljivost, T je temperatura, T_0 i σ_0 su konstante specifične za materijal, a d predstavlja dimenzionalnost uzorka.²

Za razliku od skakanja, prijenos vrpcama može biti i termički aktivan i neaktivan. U metalnim materijalima s nedostatkom visoke koncentracije nosača, vodljivost je ograničena raznim postupcima raspršivanja, koji su pojačani pri višim temperaturama, što dovodi do manje učinkovitog prijenosa.²

U poluvodičima je vodljivost općenito ograničena koncentracijom nosača naboja. Na višim temperaturama nastaje više šupljina i elektrona, dajući veću vodljivost.²

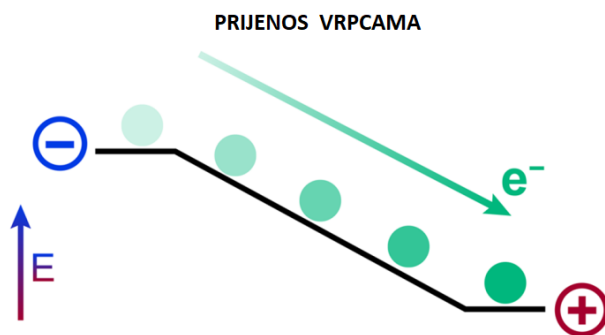
2.3.1 PRIJENOS NABOJA VRPCAMA

Ovaj način prijenosa naboja sa snažnim interakcijama između mjesta nalaženja naboja omogućuju stvaranje kontinuiranih energijskih vrpca s delokaliziranim nosačima naboja.² Pokretljivost naboja je određena efektivnom masom nosača naboja (m^*) i frekvencijom rasipanja naboja gdje je e elementarni naboj, a srednje vrijeme između dva rasuta naboja t [jednadžba (5)].³

$$\mu = \frac{et}{m^*} \quad (5)$$

Velika gustoća naboja na mjestu, neorganiziranost naboja, defekti, nečistoće ili granice zrna dovest će do malog t , a time i do male pokretljivosti. Postizanje visoke pokretljivosti također zahtijeva da

nosači naboja imaju malu efektivnu masu. Na efektivnu masu utječe veliki broj čimbenika, uključujući disperziju naboja unutar vrpce, simetriju kristalne rešetke i parametre jedinične ćelije. Glavni zahtjev za postizanje male efektivne mase je dobro dispergirana vrpca koja je u osnovi rezultat dobrog preklapanja orbitala. Zahvaljujući lakšoj delokalizaciji naboja transport vrpcama prirodno pruža višu pokretljivosti naboja te time višu ukupnu vodljivosti nego kod skakanja. Za postizanje MOF-ova velike vodljivosti dobro bi bilo imati prijenos naboja vrpcama.³ Ovaj se mehanizam često nalazi u kristalnim anorganskim materijalima (slika 3).²

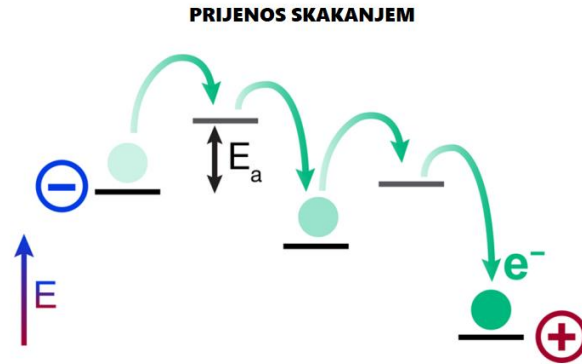


Slika 3. Prikaz prijenosa naboja vrpcama.²

2.3.2 PRIJENOS NABOJA SKAKANJEM

Kod prijenosa naboja skakanjem (slika 4) nosači naboja (elektroni ili šupljine) su lokalizirani u određenom energijskom nivou i skaču između susjednih mjesta. Pokretljivost naboja s vjerojatnošću skakanja (P) može se izraziti s prostornom udaljenost (R) i razlikom energije (E) između susjednih mjesta skakanja, gdje α predstavlja konstantu koja ovisi o prirodi mjesta skakanja [jednadžba (6)].³ Ovaj mehanizam uobičajen je za nesređene materijale, stakla i organske poluvodiče.²

$$P = \exp\left(-\alpha R - \frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$



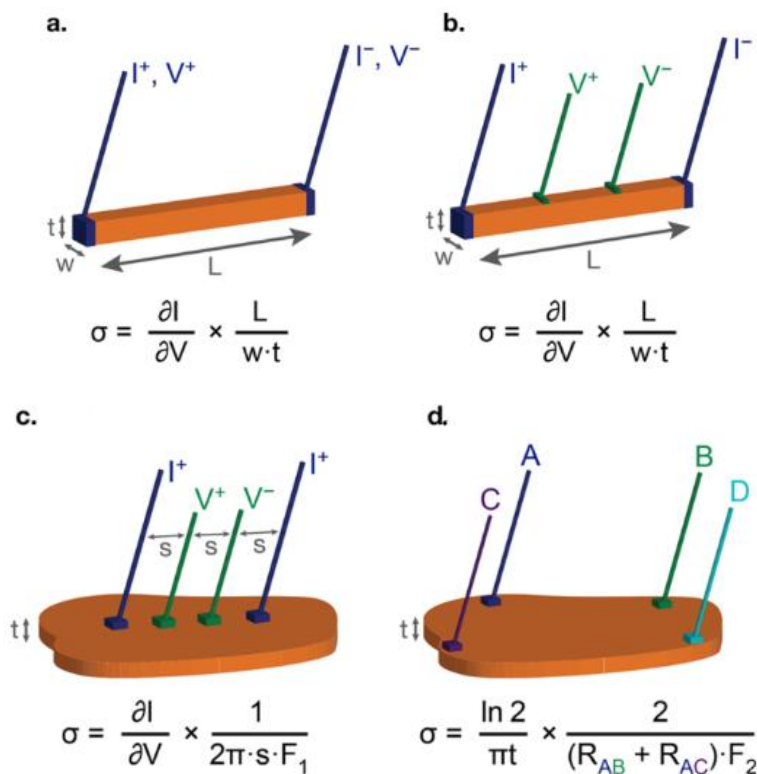
Slika 4. Prkaz prijenosa naboja skakanjem.²

2.4 MJERENJE VODLJIVOSTI

Mjerenje vodljivosti uključuje mjerenje električne vodljivosti (G), površine (A) i duljine (l), provodnog kanala. Odnos je dan [jednadžba (7)]:

$$\sigma = G \frac{l}{A} = \frac{I}{V} \times \frac{l}{A} \quad (7)$$

Prema Ohmovom zakonu uzima se u omjer električne struje (I) i napon (V), ili postavlja linearna ovisnost krivuljom $I - V$. Kod većine materijala krivulja $I - V$ je linearna, pa se pokorava Ohmovom zakonu, samo kad je gustoća struje mala, pa bi primijenjena struja ili napon trebali biti što manji. Krivulje $I - V$ se mogu dobiti metodom s dvije sonde, metodom s četiri sonde ili van der Pauw-ovom metodom (slika 5). Mjerenja vodljivosti, bez obzira provodi li se na prahu, filmovima ili monokristalima, obično se izvodi u konfiguraciji s dvije ili četiri sonde.³



Slika 5. Metode mjerenja vodljivosti a) sa dvije sonde b) kontaktne sa četiri sonde c) beskontaktna sa četiri sonde d) Van der Pauw-a.²

Metoda s dvije sonde mjeri zbroj otpornosti materijala, žice i kontakata, pa ova metoda zahtijeva da materijal bude znatno otporniji od žice i kontakata. Četverosonda i van der Pauwova metode uklanjaju otpor kontakata i žice, pa su prikladne za materijale veće vodljivosti. Vodljivost većine 3D-MOF-ova je ispod $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ što dovodi do otpora većeg $1 \text{ k } \Omega$. To je znatno veće od uobičajnog otpora kontakata i žice (koji je u rasponu od $1\text{--}10 \text{ } \Omega$), tako da je metoda s dvije sonde često nedovoljno dobra za određivanje vrijednosti vodljivosti. Budući su nedavno priređeni slojeviti MOF-ovi električne vodljivost više od 1580 S cm^{-1} , za ovakve materijale trebalo bi koristiti metode četiri sonde ili van der Pauw-ovu metodu da bi se dobili kvalitetni rezultati.³

Fizički oblik u kojem se nalazi uzorak MOF-a prilikom mjerenja jednako je važan. Za mjerenja se mogu koristiti prešane pastile, polikristalni filmovi, filmovi s jednom domenom i monokristali koji daju različite vrijednosti. Kod uspoređivanja materijala važno je provjeriti u kojem je obliku uzorak mjeren. Većina mjerenja u MOF-ovima do sada je izvedena na pastilama, pripremljenim prešanjem praha pod visokim tlakom. Prešane pastile su lako dostupne i jednostavne za rukovanje, ali imaju svoje nedostatke, kao što su:

- 1) velik, broj granica zrna između kristalita sprečava proučavanje intrizičkih svojstava prijenosa naboja i može biti problem kod korištenja različitog tlaka prilikom prešanja ili postizanja različite veličine zrna
- 2) slučajna orijentacija kristalita unutar pastile skriva svaku moguću anizotropiju prijenosa naboja.³

Vodljivost kod pastila ili praha ograničena je najmanje za smjer vodljivosti materijala ili za granice zrna koje doprinose smanjivanju vrijednosti vlastite vodljivosti usporedno s vodljivosti monokristala bez defekata. Alternativni način dobivanja valjane vodljive vrijednosti je procjenom električnih svojstva polikristalnih filmova koji su uobičajno gušći od prešanih pastila i zato pokazuju veću vodljivost iako imaju iste nedostatke kao i pastile.³

Nasuprot tome, monokristali i filmovi s jednom domenom imaju malu granicu zrna, pa su pogodne za proučavanje anizotropnih svojstva i prijenosa naboja. Monokristali i filmovi s jednom domenom mogu biti nepristupačni ili izazovni za rukovanje za neke MOF-e. Ovisni su o faktorima kao što su veličina kristalita, osjetljivost na zrak i mehanička čvrstoća. Osim toga, mogu biti nezgodni za mjerenja duljine i površine uzorka zbog nepravilnog oblika. U tom slučaju, smislen je samo red veličine vodljivosti.³

Okoliš je još jedan važan čimbenik u procjeni i tumačenju vrijednosti vodljivosti MOF-a. Npr. velika površina ovih materijala omogućuje značajnu interakciju između mreža i okolnog plina (npr. kisika ili vodene pare u zraku) ili adsorbiranog otapala. Ove molekule gosta često mogu inducirati promjene u vodljivosti. U konačnici, na vodljivost utječe temperatura, a vodljivost može također varirati s izloženošću zračenju različitih valnih duljina, uključujući vidljivo svjetlo.³

S obzirom na sve navedeno, jasno je da je idealna metoda za dobivanje točnih vrijednosti vodljivosti ona sa četiri sonde na monokristalima ili van der Pauwova mjerenja na jednodomenskim filmovima u vakumu, pri stalnoj temperaturi i u mraku.³

2.5 MJERENJE ENERGIJE AKTIVACIJE

Važan parametar za razumjevanje električnih svojstava poluvodiča je svakako energija aktivacije (E_a). Ona pokazuje koliko lako se naboj može pobuditi i ovisan je o razini dopiranja. Niska energija aktivacije općenito dovodi do velike gustoće naboja i stoga visoke električne vodljivost. Vodljivost poluvodiča, slijedi Arrheniusovu ovisnost [jednadžba (8)]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

gdje je σ_0 , prefaktor pokretljivosti, k , Boltzmanova konstanta, T , temperatura. Vrijednost E_a je vezan za širinu energijskog procijepa, kao i za energijske razine dopanata. Ova formula zahtijeva da pokretljivost naboja bude stalna u temperaturnom rasponu korištenom za mjerenje. Uobičajeno je koristiti energiju aktivacije za dobivanje osnovnog energijskog procjepa (E_g) primjenom formule $E_g = 2E_a$, gdje je E_a energijska razlika između maksimuma valentne vrpce i minimuma vodljive vrpce. Međutim, ovaj odnos vrijedi samo kada je poluvodič intrizičan.³

3. PRIJENOS NABOJA KOD VODLJIVIH MOF-ova

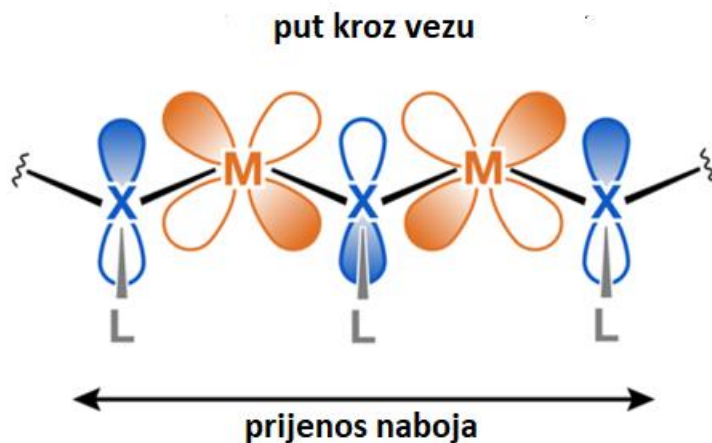
Prijenos naboja skakanjem i vrpčama zahtijevaju niskoenergijske putove prijenosa naboja, međutim takvi putovi nisu prisutni u većini MOF-ovi. Stoga postoji još nekoliko pristupa prijenosu naboja u ovim materijalim:

1. PRIJENOS NABOJA VEZAMA
2. PROŠIRENA KONJUGACIJA
3. PRIJENOS NABOJA KROZ PROSTOR
4. REDOKS SKAKANJE
5. UGRADIVANJE MOLEKULE GOSTA

Ovi pristupi mogu povećati ili poboljšati prijenos naboja skakanjem i vrpčama.²

3.1 PRIJENOS NABOJA VEZAMA

Kod ovoga načina se naboj prenosi kroz kovalentne/koordinacijske veze poroznih mreža, odnosno prijenos naboja se događa preko prostorno i energijski preklapljenih orbitala metala i liganda uključenih u kovalentnu vezu (slika 6).³ Jača delokalizacija naboja postiže se poboljšanjem veze između metala i liganada.²



Slika 6. Prikazi potencijalnog prijenosa naboja u MOF-ovima koji uključuje orbitale iz metala i funkcionalnih grupa liganda.²

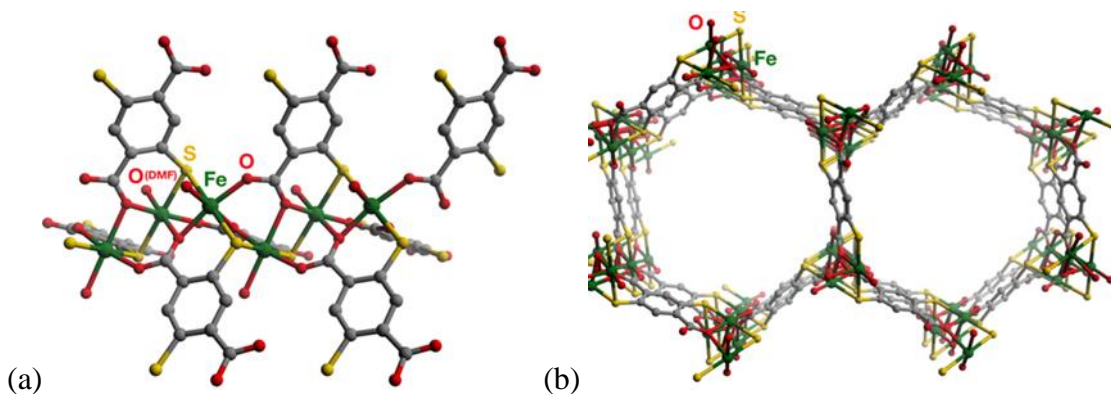
U većini slučajeva ovaj način prijenosa se događa u MOF-ovima koji sadrže 1D anorganske SBU-jedinice (*engl.* SBU – secondary building units), koji su još poznati kao štapičasti MOF-ovi (*engl.*

rod-based MOFs). Većina takvih materijala sadrže karboksilatne poveznice i lance $(-M-O-)_{\infty}$. Relativno ionsko vezanje između prijelaznih metala i karboksilata općenito dovodi do slabog preklapanja orbitala i disperzije vodljive vrpce – razine energija metala i liganda su relativno lokalizirane, što dovodi do niskih vodljivosti. Ovaj problem se pokušao riješiti korištenjem elektropozitivnijih liganada, u kojima se sumpor i dušik vežu na metal, a ne kisik, te u kojima dolazi do boljeg podudaranja energija, a time i boljeg preklapanja orbitala metal–ligand.² Koncentracija nosača naboja općenito je kontrolirana uvođenjem vrsta koje sadrže različita oksidacijska stanja, iako je ono rijetko kvantificirano. Točnije, u MOF-ovima pirazolata, triazolata i tetrazolata, različito oksidacijsko stanje željeza, $Fe^{II/III}$, daje veliku vodljivost.^{2,6}

3.1.1 MREŽE TIP A MOF-74

Spojevi sustava $[M_2(DOBDC)]_n$ (M = dvovalentni metal; DOBDC = 2,5-dioksidobenzen-1,4-dikarboksilat), poznati kao MOF-74 ili CPO-27, sadrže 1D šesterokutne kanale i beskonačne SBU-jedinice sastavljene od lanaca $(-M-O-)_{\infty}$. U sintetiziranim mrežama s formulom $[M_2(DOBDC)(DMF)_2]_n$, metalni ioni imaju pseudo-oktaedarsko okruženje, s jednom molekulom DMF-a koordiniranom na svaki metalni centar. Uklanjanjem molekule DMF aktivacijom dozvoljava se izravna preinaka koordinacijske geometrije metala, kao i pristup do koordinacijski nezasićenih metalnih mjesta.²

Također je istražena vodljivost sedam različitih materijala $[M^II_2(DOBDC)(DMF)_2]_n$ (M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Vodljivost sustava koji sadrže ione Mg, Mn, Co, Ni, Cu i Zn je vrlo niska, između $1,4 \times 10^{-14}$ S cm^{-1} za $[Cu_2(DOBDC)(DMF)_2]_n$ i $3,0 \times 10^{-13}$ S cm^{-1} za $[Mn_2(DOBDC)(DMF)_2]_n$. Pretpostavljeno je da bi se zamjenom hidroksilne skupine s tiolnom povećala vodljivost dobivenih mreža zbog boljeg podudaranja energija između vanjskih orbitala tiolata i metala. Doista, spoj $[Mn_2(DSBDC)(DMF)_2]_n$ (DSBDC = 2,5-disulfidobenzen-1,4-dikarboksilat) je pokazao veću vodljivost za otprilike jedan red veličine ($2,5 \times 10^{-12}$ S cm^{-1}) u odnosu na spoj $[Mn_2(DOBDC)]_n$ ($3,9 \times 10^{-13}$ S cm^{-1}). Vodljivost Fe-analoga bila je približno šest redova veličine veća od onih u Mn-materijalima. U MOF-ovima koji sadrže DSBDC vodljivost je opet bila veća nego u MOF-ovima koji sadrže ligand DOBDC [$3,9 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} za $[Fe_2(DSBDC)]_n$ i $3,2 \times 10^{-7}$ S cm^{-1} za mrežu $[Fe_2(DOBDC)]_n$].²



Slika 7. Struktura spoja $[\text{Fe}_2(\text{DSBDC})]$: (a) prikaz predložene vodljivosti kroz vezu koja sadrži lance $(-\text{Fe}-\text{S}-)_\infty$, kao i premošćujućih karboksilatnih liganada i kisika iz koordinirane molekule DMF-a i (b) heksagonske 1D pore.²

Ovi rezultati sugeriraju da se zamjenom lanaca $(-\text{M}-\text{O}-)_\infty$ onima $(-\text{M}-\text{S}-)_\infty$ stvara znatno učinkovitiji put za prijenos naboja unutar lanca. Dramatično povećavanje vodljivosti MOF-ova koji sadrže ione Fe se pripisuje slabo vezanim elektronima u d -vrpci iona Fe^{II} (slično stanje je prazno za visokospinski Mn^{II}), znatno smanjujući energijski procijep za Fe-materijale u usporedbi s onima mangana. Iako Mössbauerovom spektroskopijom nisu pronađeni ioni Fe^{III} , oksidacijom iona Fe^{II} u Fe^{III} u malom dijelu mreže može se objasniti razlika u vodljivosti.^{2,6}

Sličan efekt je primijećen u mrežama $[\text{M}_2(\text{DOBDC})(\text{DMF})_2]_n$, gdje je vodljivost u $[\text{Fe}_2(\text{DOBDC})(\text{DMF})_2]_n$ ($4,8 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) znatno veća nego kod onih drugih metala. Oksidacija nekih centara Fe^{II} u Fe^{III} zbog niskog redukcijskog potencijala $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ je smatrana vjerojatnom, usprkos držanju spoja $[\text{Fe}_2(\text{DOBDC})(\text{DMF})_2]_n$ u inertnim uvjetima, što je i istraženo elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR).^{2,6}

Također se istraživao učinak molekule gosta DMF na električnu vodljivost $[\text{M}_2(\text{DOBDC})(\text{DMF})_2]_n$ i $[\text{M}_2(\text{DSBDC})(\text{DMF})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$). Bez prisutnosti molekule gosta u strukturama ovi spojevi pokazuju nižu vodljivost za oko jedan red veličine u usporedbi sa sintetiziranim materijalima. Pretpostavlja se da je ova razlika rezultat defekata koji su posljedica procesa izmjene i uklanjanja otapala. Uklanjanjem koordiniranih molekula DMF-a u $[\text{Fe}_2(\text{DSBDC})]$ potvrđena je smanjena vodljivost za dodatnih dva reda veličine do $1,5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. DFT-računi su pokazali da koordinirane molekule DMF-a prihvaćaju elektronsku gustoću od Fe-centara, učinkovito dopirajući materijal šupljinama i povećavajući gustoću naboja. Proučavani su različiti uvjeti

solvatacije u drugim MOF-ovima, s drugim otapalima, kako bi se razjasnio učinak otapala na njihovu vodljivost. Na primjer, koordinacijski polimer rodijevo jodida pokazao je promjene vodljivosti za pet redova veličine kod uklanjanja vodenog otapala.²

Uključenjem antracena u strukturu MOF-74, reakcijom 4,4'-(antracen-9,10-diil)bis(2-hidroksibenzoat) s dvovalentnim ionima Mg, Mn, Co, Ni i Zn dobiven je spoj gdje su antracenski dijelovi odvojeni relativno velikom udaljenošću od 5,7 Å, čime je prijenos naboja kroz π -slaganje malo vjerojatan. Unatoč tome, svi ti MOF-ovi bili su nekoliko redova veličine vodljiviji (između $5 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ za Mg i $4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ za Ni) od njihovih DOBDC-analoga. Ovo povećanje vodljivosti događa se zbog prisutnosti antracenske jezgre bogate elektronima koja vjerojatno utječe na gustoću naboja materijala. Također treba napomenuti da je poroznost ovih materijala vrlo velika.²

3.1.2 AZOLATNE MREŽE

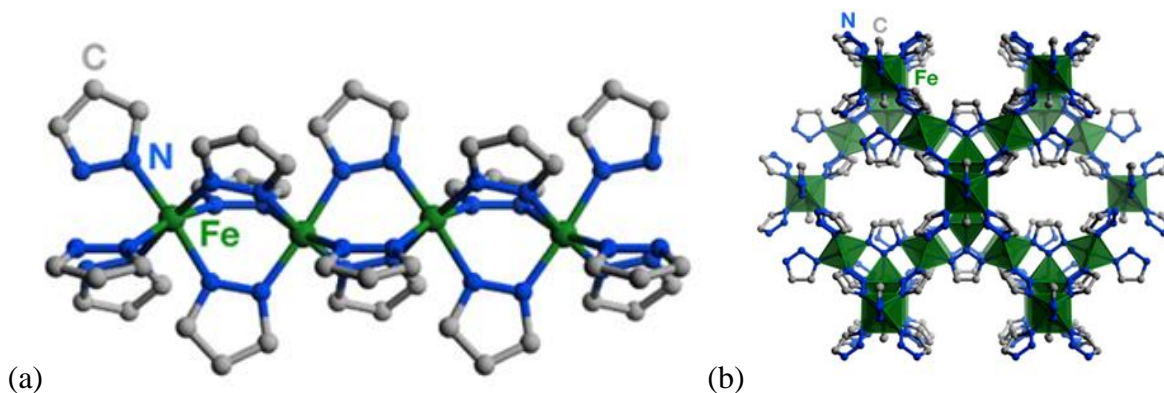
MOF-ovi koji sadrže pirazolatne, triazolatne i tetrazolatne ligande pokazuju izraženo elektronsko sprezanje između metala i poveznica zahvaljujući snažnom σ -donirajućem i π -akceptorskom karakteru azolata. U takvim su strukturama 1D lanci SBU-jedinica s premošćujućim azolatima čest motiv. Kratke premošćujuće duljine azolata, zajedno s njihovom kovalentnom vezom s metalom, su odgovorni za zapažena kooperativna električna svojstva. Na primjer, mnogi 1D koordinacijski polimeri koji sadrže motive $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_{\infty}$ triazolatnih i tetrazolatnih liganada pokazuju promjenu spinskog stanja (*engl.* spin-crossover). U metal-triazolatnim MOF-ima se također aktiviraju spinski prijelazi (*engl.* spin-state transitions) i procesi reverzibilnog prijenosa naboja na metalnim centrima.²

U azolatnim mrežama koje sadrže ione $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ zabilježena je visoka vodljivost kao posljedica uvođenja mobilnih nosača naboja u lance $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_{\infty}$. U seriji izostrukturalnih MOF-a $[\text{M}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2]_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Fe, Co, Cu, Zn i Cd}$), materijal $[\text{Fe}(1,2,3\text{-triazolat})_2]_n$ je vodljiv ($7,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) u svom sintetiziranom obliku. U ovoj strukturi, svaki triazolatni linker premošćuje tri oktaedarsko koordinirana iona Fe^{II} , tvoreći poroznu 3D mrežu, sa strukturom dijamanta koja sadrži lance $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_{\infty}$ (slika 8 a,b). Kasnije je objavljeno da su MOF-ovi koji sadrže ione Mg, Mn, Co, Cu, Zn i Cd te 1,2,3-triazolat izolatori (vodljivosti $< 2 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$), dok je $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2]_n$ vodljiv, $3,0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, slično izvornom radu. Budući da difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnim uzorcima nije uočena nikakava promjena na uzorku

izloženom nekoliko tjedana na zraku, s uzorkom $\{\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2\}_n$ se rukovalo pri atmosferskim uvjetima.²

Ipak nešto je ukazivalo da je moguća oksidacija Fe^{II} -centara što doprinosi vodljivosti. Vodljivost je povećana na $1,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ nakon izlaganja parama I_2 , bez promjene strukture. Pretpostavilo se da su se ioni Fe^{II} oksidirali u Fe^{III} na nekim mjestima zahvaljujući IVCT-procesu [engl. intervalence charge transfer (IVCT)]. EPR-spektri dobiveni pri sobnoj temperaturi ukazivali su na postojanje visokospinskog Fe^{III} .^{2,6}

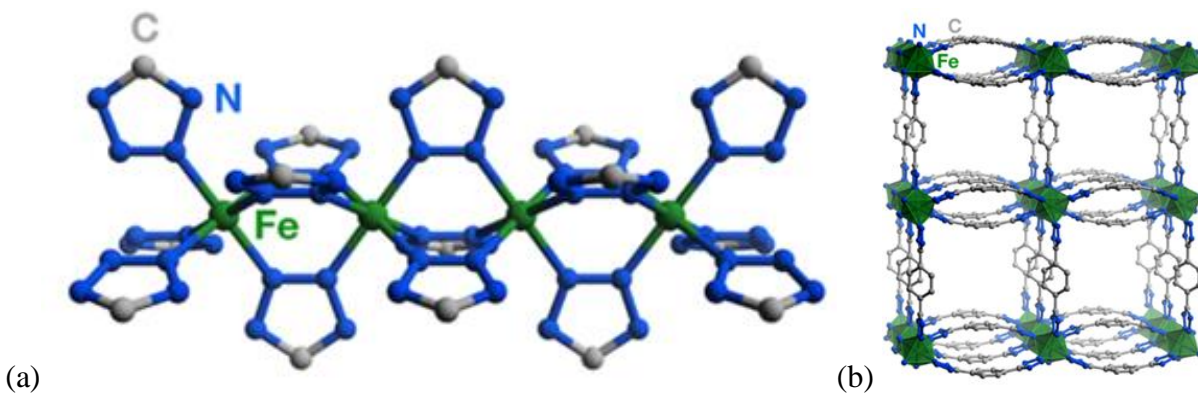
Konačni dokazi o važnosti postojanja mješovitog oksidacijskog stanja na vodljivost mreže $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2]_n$ dobiveni su putem sustavnog postsintetskog uvođenja Fe^{III} -mjesta. Rukovanjem svim reagensima pod strogim uvjetima bez zraka, dobiven je materijal $\{\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2\}_n$ ružičaste boje, za razliku od prethodno dobivenog narančastog ili smeđeg praha. Materijal je sadržavao samo niskospinske ione Fe^{II} , što je dokazano Mössbauer spektroskopijom, a njegova je električna vodljivost bila manja od $7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$, otprilike tri reda veličine niže od prethodnog izvješća.²



Slika 8. (a) Struktura SBU-jedinice MOF-a $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-triazolatima})_2]_n$ s lancima $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_{\infty}$ (b) 3D dijamentna mreža veza $\text{Fe}-\text{N}$.²

Nakon oksidacije sa stehiometrijskim količinama tiantrena tetrafluorborat, dobiveni su materijali formule $[\text{Fe}(1,2,3\text{-triazolat})_2(\text{BF}_4)_x]_n$, u kojima su protuioni BF_4^- u ravnoteži s onima Fe^{III} koji su uvedeni u mrežu. Povećanjem količine BF_4^- (a time i koncentracije Fe^{III}) povećava se vodljivost, što je u radu objašnjeno modelom polaronskog skakanja. Vodljivost spoja $[\text{Fe}(1,2,3\text{-triazolat})_2(\text{BF}_4)_{0,33}]_n$, iznosi $0,3 \text{ S cm}^{-1}$ što ga čini jednom od najvodljivijih 3D-mreža i predstavlja porast od gotovo osam redova veličine u odnosu na početni materijal.²

Korelacija između uvođenja mješovitog oksidacijskog stanja $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ u lance $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)$ i povećana vodljivost promijećena je također u Fe^{II} -mrežama koje sadrže benzen-1,4-ditetrazolat (BDT). Ovaj materijal, $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_3]_n$, je prvotno objavljen kao Fe^{II} -spoj s mješovitim spinskim stanjima i crnom bojom. Kristali koji su pripremljeni u anaerobnim uvjetima su bili narančasto-crvene boje, a postupno potamne u crnu nakon nekoliko dana stajanja na zraku, bez promjena u difraktogramima. Materijal izložen na zraku ostaje porozan. Izmjerena vodljivost monokristala duž smjera $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)$ povećava se za prvotno sintetizirani materijal od $6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ na $1,8 \text{ S cm}^{-1}$ nakon 30 dana stajanja na zraku. UV/Vis/NIR-spektroskopija i DFT-računi dodatno su potvrdili IVCT-proces između centara Fe^{II} i Fe^{III} kao vjerojatni način prijenosa naboja u ovom materijalu.²

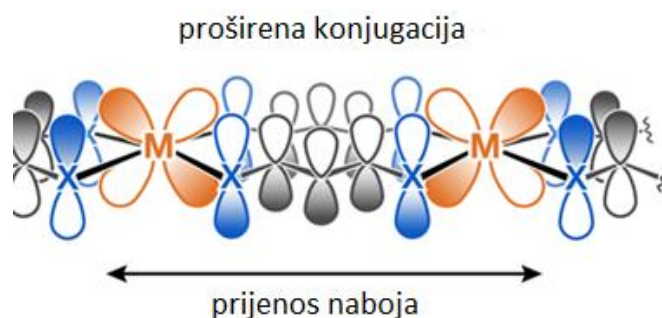


Slika 9. (a) Struktura SBU-jedinice MOF-a $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_3]_n$ s lancima $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_\infty$
 (b) Povezanost $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_3]_n$ pokazujući 1D kanale.²

Mreže željeza(II) s bis [1,2,3-triazolo[4,5-*b*],[4',5'-*i*)]dibenzo[1,4]dioksin (BTDD), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{BTDD})]_n$, također sadrži lance $(-\text{Fe}-\text{N}-\text{N}-)_\infty$ kao dio SBU-jedinica u heksagonskoj strukturi slično onoj MOF-74. Vodljivost ovog materijala iznosi $1,1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, gotovo šest redova veličine viši od izostrukturalnih materijala koji sadrže Mn^{II} , Co^{II} i Ni^{II} . Nenamjernim dopiranjem s Fe^{III} dobila se veća vodljivost.^{2,6}

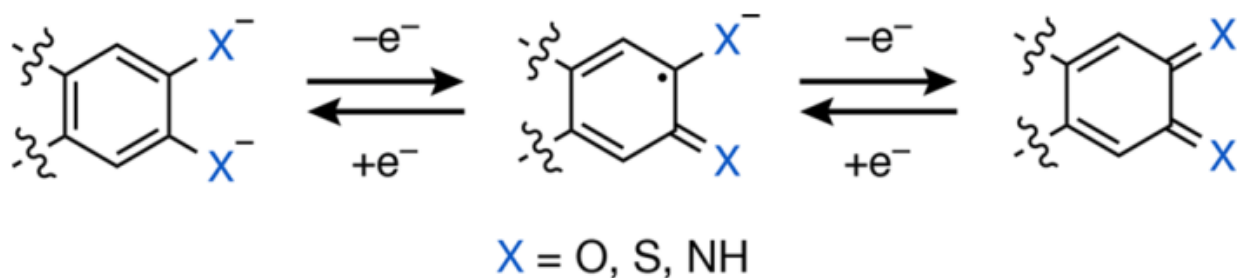
3.2 PROŠIRENA KONJUGACIJA

Povezivanje prijelaznih metala s kelatnim ligandima funkcionalnih skupina (npr. orto-diola, diamina i ditiola) i konjugiranim organskim jezgrama rezultira mrežama s proširenom konjugacijom, koje obuhvaćaju i organske i anorganske komponente (slika 10). Neki od ovih MOF-ova s 2D-strukturama su predloženi kao metalno-organski analozi grafenu, zbog sličnosti između njihove proširene konjugacije $\pi-d$ unutar ravnine ab i sp^2 hibridizacija grafena. Ova $\pi-d$ -konjugacija omogućuje učinkovitu delokalizaciju nosača naboja unutar ravnine, zbog čega takvi MOF-ovi imaju vrlo veliku vodljivost.^{2,7}



Slika 10. Prikazi potencijalnog prijenosa naboja mrežama s proširenom konjugacijom.²

MOF-ovi s proširenim konjugacijama sadrže organske ligande s dihidroksibenzokinonom, kloranilnom kiselinom, i heksa-supstituiranim trifenilenima i benzenima. Redoks-aktivna priroda ovih aromatičnih jezgri je također važna za povećanje vodljivosti: mnogi od tih liganada se djelomično oksidiraju tijekom solvotermalne pripreme, uvodeći nosače naboja u tako priređene mreže. Za većinu 2D-mreža, prijenos naboja unutar konjugiranih ravnina $\pi-d$ je dominantni mehanizam koji stoji iza vodljivosti. Međutim, primjećeno je da $\pi-\pi$ -interakcije među slojevima u strukturama mogu biti važne za doprinos delokalizaciji naboja.^{2,8}



Slika 11. Redoks serije stanja naboja 2⁻, 1⁻ i 0 za deprotonirani fragment katekoloida, koji je čest motiv u vodljivim MOF-ovima s proširenom konjugacijom.²

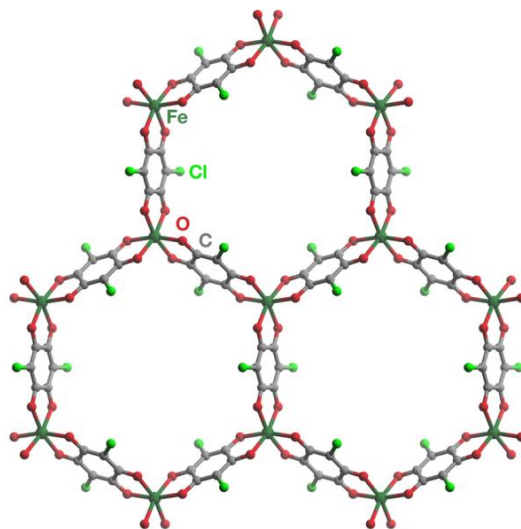
Ligandi tipa dihidroksibenzokinona pokazuju snažnu elektronsku i magnetsku spregu u kompleksima prijelaznih metala, posebno u njihovim oksidiranim radikalnim oblicima. U većini slučajeva, ligandi s dušikom i sumporom se djelomično oksidiraju tijekom sinteze, što dovodi do deprotoniranja i naknadnog stvaranja spojeva.^{2,7}

Brojni materijali građeni s tetraoksolenskim ligandima, poput dihidroksibenzokinonata (dhbq) i kloranilata (Cl₂dhbq), pokazuju veliku električnu vodljivost, kao i unutarnju poroznost. Iako je ova skupina materijala prilično skupa, studija prijenosa naboja je usmjerena na one slojevitih anionskih spojeva u obliku saća, [M₃(X₂dhbq)₂]ⁿ⁻ (X = H, Cl, Br) i strukturno povezanih 3D-faza.^{2,8}

Lako dostupni redoks parovi ovih liganada i njihova sposobnost stvaranja stabilnih radikala su izvor jakog magnetskog sprežanja u velikom broju magnetskih molekulskih kompleksa. Uključivanje ovih liganada u MOF-ove koriste ove osobine za proizvodnju materijala trajne poroznosti, visoke električne vodljivosti i magnetskog uređenja. Značajno je da materijali koji sadrže Fe^{II/III} pokazuju najveću vodljivost i magnetsko uređenje među MOF-ovima.²

3.2.1 2D-SLOJEVITE MREŽE S DITOPIČNIM LIGANDIMA

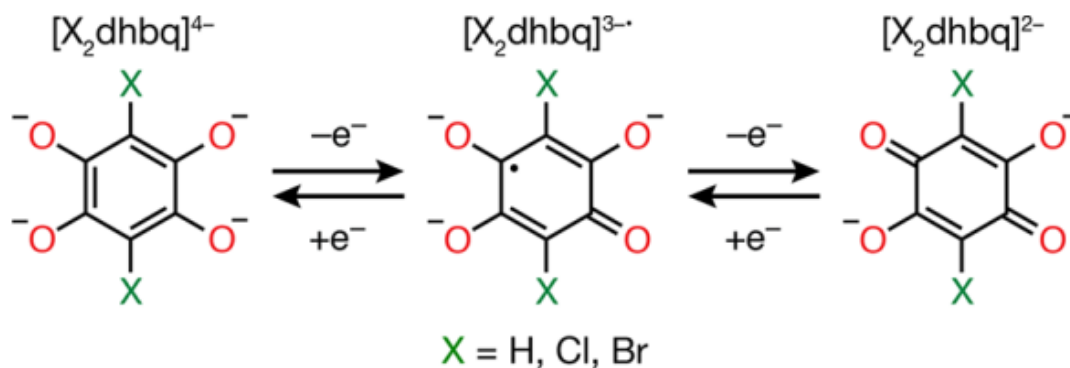
Ovaj tip strukture, koji je u početku bio poznat za kloranilate Mn^{II} i Cd^{II}, sastoji se od heksagonske slojevite strukture s porama promjera ~1,5 nm, koje su pristupačne otapalima. Metalni centri su oktaedarski koordinirani s tri liganda (slika 12).²



Slika 12. Struktura spoja [Fe₂(Cl₂dhbq)₃]_n²ⁿ⁻, s rasporedom iona Fe^{II/III} i Cl₂dhbq²⁻ u obliku saća unutar jednog 2D-sloja.^{2,8}

Sve mreže su anionske, a kationi su smješteni unutar pora ili između slojeva. Spojevi su pripremani s dvovalentnim metalima i kloranilatnom kiselinom, a uravnoteženi su nabojem dimetilamonijevih iona koji su smješteni u porama mreža.²

Lako oksidiranje Fe^{II} rezultira prijenosom elektrona s iona Fe^{II} na ligande, pretvarajući dvije trećine liganda u radikalno stanje 3- (Cl₂dhbq^{3•-}), a ostavljajući preostalu trećinu u stanju Cl₂dhbq²⁻ (slika 13).^{2,8}



Slika 13. Redoks serija stanja naboja 4-, 3- i 2- za dihidroksibenzokinon.²

Ovo različito oksidacijsko stanje liganda rezultira velikom vodljivošću ($\sim 10^{-2}$ S cm⁻¹). Desolvatacijom se smanjuje vodljivost zbog distorzije mreže. Kemijska redukcija MOF-a suviškom Cp₂Co dovodi do potpune pretvorbe liganada u radikalno stanje Cl₂dhbq^{3•-}, što dovodi do daljnje smanjene vodljivosti ($\sim 10^{-4}$ S cm⁻¹). Niža vodljivost nakon gubitka različite valentnosti je zbog prijelaza elektrone između Cl₂dhbq^{3•-} i Cl₂dhbq²⁻.^{2,8}

U kloranilatnoj mreži cinka(II) [Zn₂(Cl₂dhbq)₃]_n²ⁿ⁻, oksidacija cinka(II) ligandom Cl₂dhbq²⁻ nije termodinamički prihvatljiva, što rezultira nižom električnom vodljivošću (10⁻⁹ S cm⁻¹). Pretpostavka je da je popunjena d-orbitala Zn^{II} prepreka za prijenos naboja između liganada, što dovodi do manje vodljivosti.^{2,8}

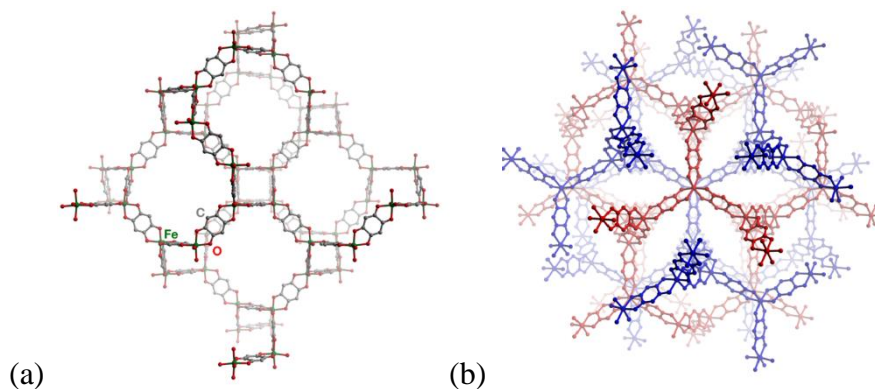
Izostrukturni spoj mangana(II), [Mn₂(Cl₂dhbq)₃]_n²ⁿ⁻, pokazuje porast vodljivosti redukcijom; vrijednost je porasla s $1,14 \times 10^{-13}$ S cm⁻¹ za potpuno oksidirano stanje s dijamagnetskim ligandom Cl₂dhbq²⁻, do $2,27 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹ za reducirano stanje, [Mn₂(Cl₂dhbq)₃]_n⁵⁻, koje sadrži radikale ligande Cl₂dhbq^{3•-}. Promjena u vodljivosti je bila potpuno reverzibilna nakon kemijske oksidacije do početnog stanje [Mn₂(Cl₂dhbq)₃]_n²ⁿ⁻.²

Prijenos naboja kloranilatnim mrežama sa strukturom saća, i različitim oksidacijskim stanjima željeza (Fe^{II/III}) je također proučavana u spoju [Fe^{II}Fe^{III}(Cl₂dhbq²⁻)₂(Cl₂dhbq^{3•-})]_n²ⁿ⁻. Za razliku od

gore spomenutog sustava $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Cl}_2\text{d}hbq)_3]_n^{2n-}$, u kojem se protuioni $(\text{Me}_2\text{NH})^+$ nalaze uglavnom unutar pore, naboj mreže s ionima Fe^{III} je uravnotežen slojevima $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{fenazin})]^{2+}$, koji su povezanim vodikovim vezama. Nisu se uspjeli prirediti monokristali ovog materijala, te su se istraživanja njegovih elektroničkih svojstava provela na polikristalnom uzorku. Mössbauerova spektroskopija, uz magnetska mjerenja, pokazala je da su ioni Fe u ovom materijalu prisutni i u 2+ i u 3+ stanju, kao i u mješovitom stanju 2,5+, s relativnim koncentracijama koje su ovisne o temperaturi. Materijal pokazuje relativno visoku vodljivost ($4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).²

3.2.2 3D-MREŽE S DIHIDROKSIBENZOKINONIMA

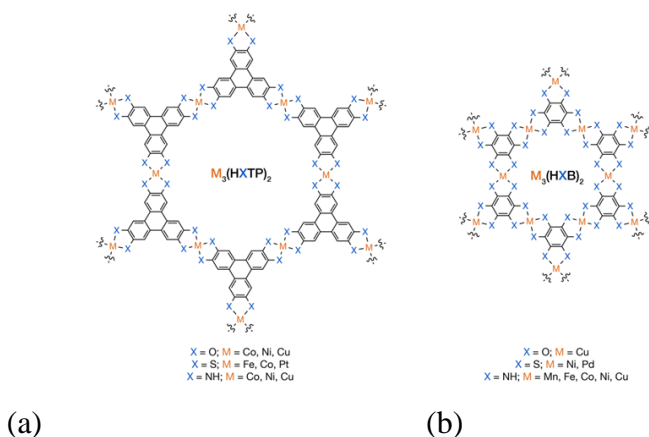
Dihidroksibenzokinon (d**hbq**) također tvori 3D-mreže s mnogim prijelaznim metalima i metalima rijetkih zemalja. 3D kubična mreža $[\text{Fe}_2(\text{d}hbq)_3]_n^{2n-}$ sadrži ione Fe^{III} s oktaedarskim okruženjem, te anione radikala $\text{d}hbq^{3-\bullet}$, prave formule $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{d}hbq^{3-\bullet})_2(\text{d}hbq^{2-})]_n^{2n-}$ (slika 14). Zbog postojanja tetrabutilamonijevih kationa, materijal nije porozan. Priređeni materijal je pokazao impresivnu električnu vodljivost od $0,16 \text{ S cm}^{-1}$. Ovo je jedna od najviših vrijednosti zabilježenih do danas za 3D-materijal s vjerojatnim izotropnim prijenosom naboja. Autori su predložili da velika vodljivost proizlazi iz skakanja naboja između $\text{d}hbq^{3-\bullet}$ i $\text{d}hbq^{2-}$. To se slaže s nižom vodljivošću ($6,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) koja je izmjerena za spoj $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{d}hbq)_3]^{2,7-}$ priređenog redukcijom, što je učinkovito smanjilo miješanje liganda različite valencije, a otuda i koncentraciju dostupnih mjesta za skakanje naboja.²



Slika 14. Struktura spoja $[\text{Fe}_2(\text{d}hbq)_3]_n^{2n-}$: a) lokalno koordinacijsko okruženje Fe^{III} i $\text{d}hbq^{2-/3-\bullet}$ b) dvije međusobno prožete mreže.²

3.2.3 MREŽE SA SEMIKINOIDNIM, TIOLATNIM I IMINOSEMIKINOIDNIM LIGANDIMA

Slojevite 2D-mreže temeljene na ravnim, potpuno konjugiranim ligandima s trigonalnom geometrijom čine jednu od najistaknutijih vrsta vodljivih MOF-ova. Velika vodljivost potječe od jake delokalizacije elektrona unutar 2D-slojeva. Snažna delokalizacija nastaje kovalentnom vezom između metala i liganda formirajući proširene π -konjugirane mreže (slika 15).²



Slika 15. Prikazi struktura 2D-saća u poroznim MOF-ima koji pokazuju proširenu konjugaciju: (a) ligandi na bazi trifenilena i (b) ligandi na bazi benzena, obje s različitim funkcionalnim skupinama (X) i metalima mreža (M).²

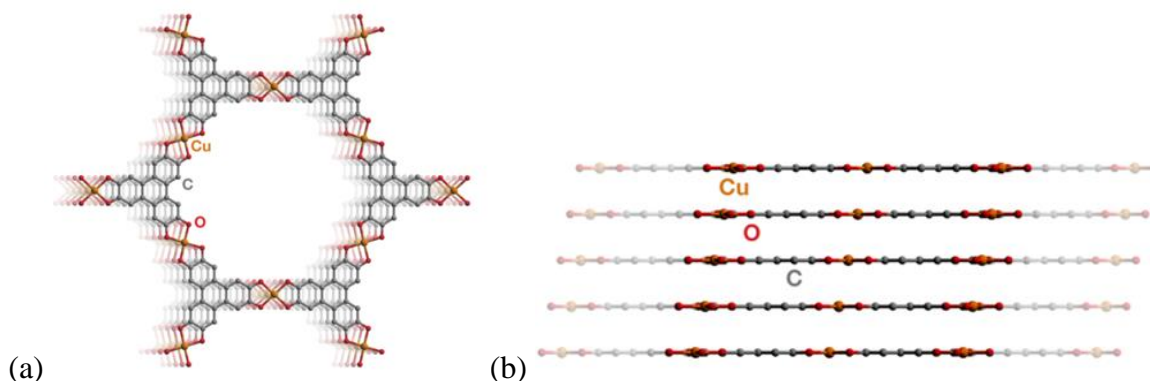
Tri ključne osobine liganda su zaslužne za ovu elektronsku strukturu. Prvo, katekoloidni ligandi su vrlo osjetljivi na oksidaciju, stvarajući organske radikale u MOF-u. Drugo, puna konjugacija unutar liganda, koja se sastoji od jednog velikog π -sustava, olakšava delokalizaciju i stabilizaciju spomenutog radikala. Treće, dobro podudaranje energija između liganda i metalne bočne orbitale omogućuju konjugiranom sustavu da se proteže kroz cijeli sloj. Ukupna geometrija materijala je također važna za proširenu konjugaciju π -sustava, jer koplanarne poveznice tvore ravne 2D slojeve. Materijali ove vrste mogu se podijeliti u tri široke kategorije na temelju korištenog liganda:

1. materijali s ligandima koji sadrže kisik - semikinoidi
2. materijali s ligandima koji sadrže dušik – iminosemikinoidi
3. materijali s ligandima koji sadrže sumpor - ditioleni.

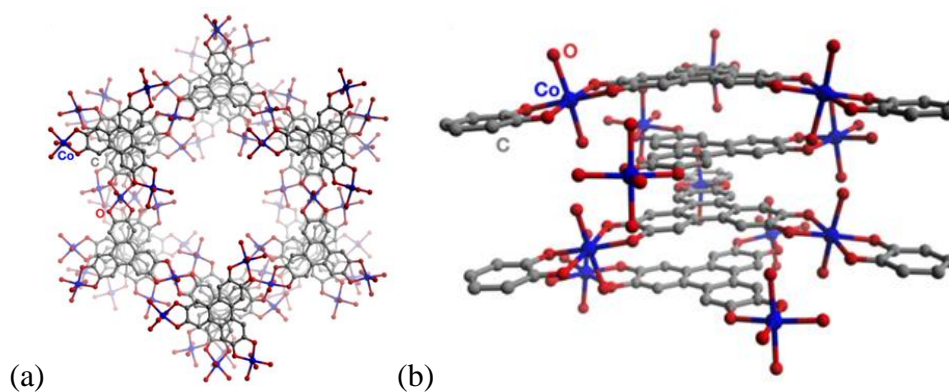
Svaka kategorija sastoji se od dvije porodice spojeva: prva s većim heksa-supstituiranim trifenilenskim ligandima, poroznija i druga s manjim heksa-supstituiranim benzenskim ligandima, koji su gušći. Povećanje jačine veze između metala i liganda (tj. prelazak s liganda koje sadrže kisik na one koje sadrže dušik, odnosno sumpor) i povećanje gustoće mreže (prelazak iz trifenilenske jezgre na benzensku jezgru) rezultiraju većom vodljivošću, iako nema detaljnijih korelacija između sastava, strukture i svojstava. Niska kristalnost ili mala veličina kristala ostavlja prostor nesigurnosti u točnost strukture, posebno kada govorimo o slaganju slojeva.²

MOF-ovi s heksahidroksitriphenilnom i metalima Co^{II} , Ni^{II} i Cu^{II} , kristaliziraju u dvije različite strukture. Pomoću difrakcije rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku (PXRD) i transmisivskim elektronskim mikroskopom (TEM) pronađeno je da Cu^{II} s 2,3,6,7,10,11-heksahidroksitriphenilom (H_6HOTP) čini slojevitom mrežu u obliku saća, u kojoj je svaki metalni centar koordiniran s dvije poveznice kvadratno planarno, ukupne formule $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$. MOF-ovi s Co^{II} i Ni^{II} imaju sličnu strukturu slojevitog saća, ali s metalnim mjestima u oktaedru s dvije koordinirane molekule vode. Dodatno, navedeni slojevi su isprepleteni sa slojevima molekulskih klastera $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}]_3\text{HOTP}$, koji pridonose ukupnoj formuli $[\text{M}_9(\text{HOTP})_4]$ (slika 16).²

U spoju $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$ svi ligandi su HOTP^{3-} (oksidirani sa 3 elektrona), a u spojevima $[\text{Co}_9(\text{HOTP})_4]_n$ i $[\text{Ni}_9(\text{HOTP})_4]_n$ prosječno stanje naboja je $\text{HOTP}^{4.5-}$. Izmjerena vodljivost na monokristalu spoja $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$ iznosi $0,1 \text{ S cm}^{-1}$, što je do danas najviša poznata vodljivost poroznih MOF-ova. Mjerenjem električne vodljivosti ustanovljeno je da je kompleks s ionima bakra imao najveću vodljivost; nešto niža je bila u spoju s niklom, a najniža kod kobalta, ne razlikujući se previše između monokristala i pastila.²



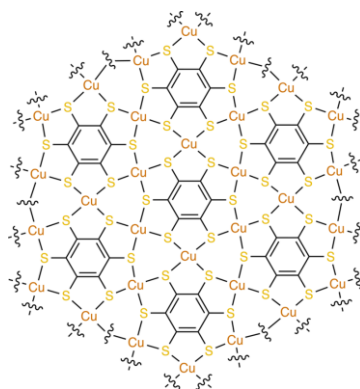
Slika 16. Struktura spoja $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$: (a) 2D-slojevi u obliku saća s kvadratno-planarnim ionima bakra koji su premošteni trifenilenskim ligandima i (b) kontinuirano klizno slaganje rasporeda slojeva.²



Slika 17. Struktura spoja $[\text{Co}_9(\text{HOTP})_4]_n$: (a) 2D-slojevi u obliku saća s oktaedarski koordiniranim ionima kobalta koji su premošteni trifenilenskim ligandima, koji se izmjenjuju sa slojevima trinuklearnog molekuskog klastera (b) raspored slaganja proširenih i molekulkih slojeva u materijalu.²

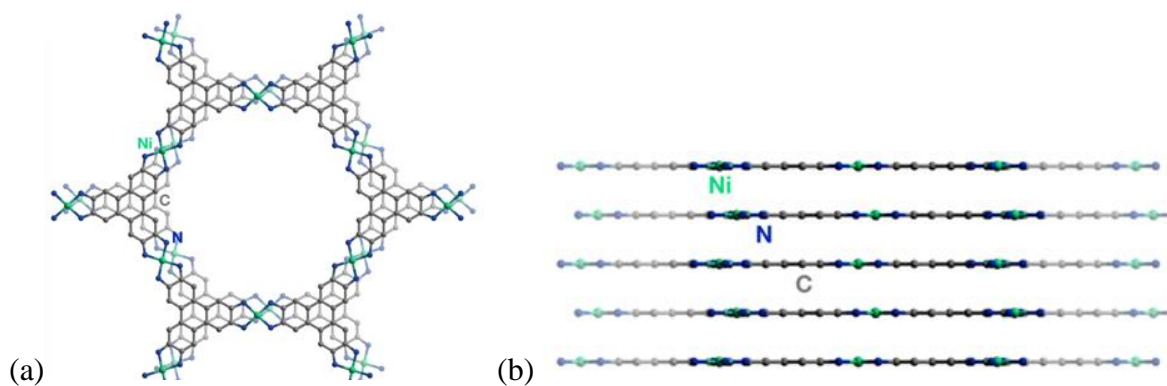
Mreža $[\text{Pt}_3(\text{THT})_2]_n$ (THT = 2,3,6,7,10,11-trifenileheksatiolat) pokazuje trajnu poroznost i električnu vodljivost. Pripravljeni materijal je anionski, ali se može oksidirati u gotovo neutralnu mrežu s I_2 . Oksidacija nije značajno utjecala na vodljivost. Zbog jake kovalentne veze između Pt i tiolatnih liganada, materijal nije bio jako kristaliničan (široki maksimumi prisutni u PXRD-difraktogramu). Struktura sadrži ligande povezane kvadratno-planarnim ionima Pt^{II} u heksagonalnu mrežu. Izolirani su materijali sa ionima Co^{II} i Fe^{III} slične strukture. Spoj $[\text{Co}_3(\text{THT})_2]_n$ pokazuje nešto bolju kristaliničnost u usporedbi s $[\text{Pt}_3(\text{THT})_2]_n$ i prvo je istražen kao elektrokatalizator za proizvodnju H_2 . Materijal je porozan i pokazao je vodljivost znatno višu od Pt-analoga. Pokazalo se da dolazi do smanjene otpornosti sa snižavanjem temperature (što se očekuje za poluvodiče), za temperature blizu sobne temperature, a suprotno (što bi se vidjelo kod metala) u režimu niskih temperatura (ispod ~ 180 K). Spoj sadrži različita oksidacijska stanja metala, i pravi naboj materijala je dokazan magentskim mjerenjem $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{THT})_2]^{3-}$.

MOF-ovi s benzenheksatiolatom, kao što je π -konjugirani 2D-materijal, $[\text{Ni}_3(\text{BHT})_2]_n$ (BHT = benzenheksatiolat) pokazuje visoku vodljivost, a ovisnost o temperaturi pokazala je termički aktivirano ponašanje karakteristično za poluvodiče. Koordinacijski polimer $[\text{Cu}_3(\text{BHT})]_n$ drži rekord za najvišu vodljivost u MOF s malom ili minimalnom poroznošću. Za razliku od spoja $[\text{Ni}_3(\text{BHT})_2]_n$, u kojem ligand BHT djeluje kao tritopični ligand, u spoju $[\text{Cu}_3(\text{BHT})]_n$ ligand se veže na šest Cu^{II} iona, čime se povećava gustoća mreže (slika 18).²



Slika 18. Prikaz strukture 2D-sloja koordinacijskog polimera $[\text{Cu}_3(\text{BHT})]_n$, pokazujući gustu koordinaciju kvadratno planarnih iona bakra premoštenih benzenheksatiolatnim ligandima.²

Spoj $[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$ (HITP = 2,3,6,7,10,11-heksaiminotrifenilen) je porozni MOF koji do sada pokazuje najveću vodljivost. Dizajn ovog spoja temelji se na kompleksu $\text{Ni}(\text{isq})_2$, koji ima potpuno konjugirano biradikalno osnovno stanje. On tvori strukturu sličnu onoj spoja $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$, gdje se slojevi saća slažu u skliznuti, ali skoro potisnut način, stvarajući mikropore (slika 19).²



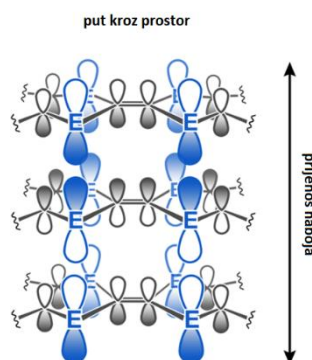
Slika 19. Struktura spoja $[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$: (a) 2D-slojevi u obliku saća s kvadratno-planarnom konfiguracijom, ioni nikla su premošteni trifenilenskim ligandima i (b) ABAB-slaganje slojeva.²

Za razliku od spoja $[\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2]_n$, smjer pomaka u spoju $[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$ izmjenjuje svaki sloj (ABAB), stvarajući ravno, a ne nagnuto slaganje. Temperaturna ovisnost vodljivosti je termički aktivirana i linearna u velikom temperaturnom rasponu. Iako je u skladu s ponašanjem tipa poluvodiča, to ponašanje nije odgovaralo određenom modelu prijenosa. Materijal je pokazao

unutarnju mikroporoznost. Snažno vezanje u ravnini između iminosemikinona HITP³⁻ i Ni^{II} i blisko (3,35 Å) slaganje π -konjugiranih slojeva doprinose delokalizaciji naboja i velikoj pokretljivosti. Daljnja oksidacija ovog liganda dovodi do uklanjanja elektrona što doprinosi stvaranju šupljina, a time i vodljivosti.²

3.3 PRIJENOS NABOJA KROZ PROSTOR

Za razliku od prethodna dva pristupa u kojima se naboj prenosi kovalentnim vezama metal–ligand, pristup kroz prostor se temelji na intermolekulskim interakcijama organskih liganada. U velikoj je mjeri inspiriran organskim poluvodičima i solima s prijenosom naboja, te koristi veliku sklonost planarnih konjugiranih organskih liganada za stvaranjem struktura koja sadrže π – π slaganje u čvrstom stanju (slika 20). Prilagodljivost MOF-ova omogućava finu kontrolu nad redoslijedom slaganja i udaljenostima, što je teško postići u klasičnim polimernim i molekulskim materijalima. Kao što je slučaj s ostalim pristupima, mješovita valencija igra presudnu ulogu: djelomična oksidacija organskih liganada stvara nosače naboja i potencijalno ujednačenu pristranost sustava prema stvaranju π – π -interakcija tijekom sinteze.^{2,3}

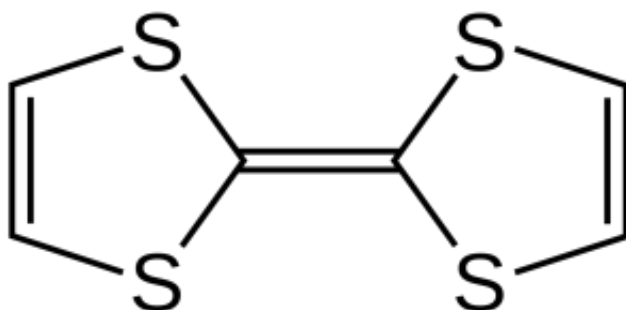


Slika 20. Prijenos naboja kroz prostor obuhvaća π - π -slaganja organskih vrsta (E = atom S za tetrathiafulvalene, zajednička komponenta u MOF-ovima).²

3.3.1 MREŽE SA TETRATIAFULVALENIMA

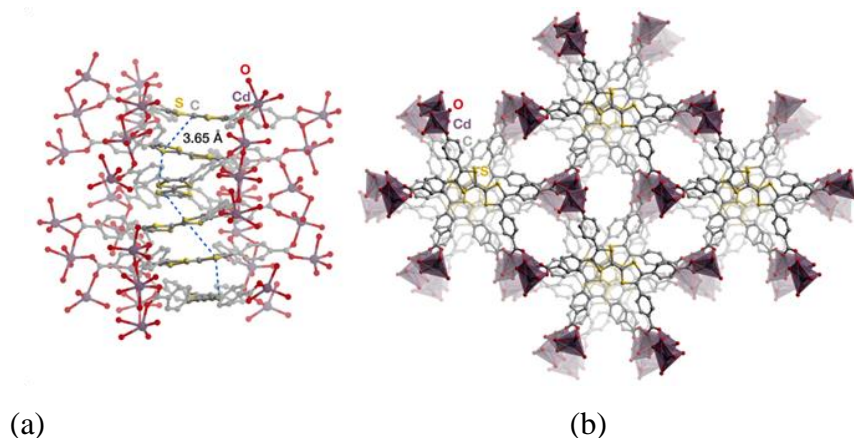
Tetrathiafulvalen (TTF) je organski spoj sa sumporom koji je izvrstan elektron donor (slika 21). Stabilnost njegovog radikal-kationskog oblika čini ga popularnom komponentom u vodljivim solima s prijenosom naboja, u kojima π – π -slaganje i bliski međumolekularni kontakti u oksidiranim TTF-slojevima olakšavaju prijenos naboja. Funkcionalizirani TTF-derivati također se koriste u supramolekulskoj kemiji zbog njihove redoks-aktivnosti i sudjelovanja u nekovalentnim

interakcijama. Kao rezultat njihove elektroaktivne prirode i sklonosti π - π -slaganju, ligandi na osnovi TTF-a tvore vodljive MOF-ove različitih struktura.²



Slika 21. Prikaz organske molekule tetrathiafulvalena (TTF).

Izostrukturna serija spojeva $\{M^{II}_2(TTFTB)\}_n$ ($M = Mn, Co, Zn$ i Cd ; TTFTB = tetrathiafulvalen tetrabenzoat) sadrži 1D vijčano slaganje TTF-ova, što daje trajnu poroznost spojevima (slika 22). Strukturna analiza ovih mreža je pokazala da jedinice TTF-a unutar slaganja imaju kontakte $S \cdots S$ na udaljenosti $< 3,8 \text{ \AA}$. Kako veličina kationa M^{II} raste, slaganje se učinkovito stisne, skraćujući $S \cdots S$ udaljenost na $3,773 (3) \text{ \AA}$ za ione Co^{II} , odnosno na $3,654 \text{ \AA}$ za ione Cd^{II} .²



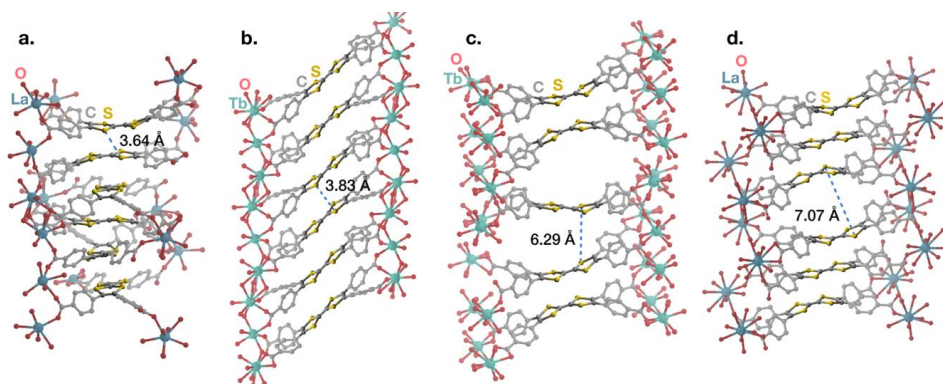
Slika 22. Struktura spoja $[Cd_2(TTFTB)]_n$: (a) 1D vijčano slaganje jezgri tetrathiafulvalena s kontinuirano bliskim kontaktom $S \cdots S$ od $3,654 \text{ \AA}$ i (b) 1D kanali paralelni sa smjerom slaganja.²

Vodljivosti izmjerene na monokristalima mreža $\{M^{II}_2(TTFTB)\}_n$, u smjeru slaganja, su pokazale međusobni odnos s udaljenostima $S \cdots S$, s prosječnom vrijednostima od $2,9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ za $\{Cd_2(TTFTB)\}_n$, $9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ za $\{Mn_2(TTFTB)\}_n$, $1,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ za $\{Co_2(TTFTB)\}_n$, i 4,0

$\times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ za $\{\text{Zn}_2(\text{TTFTB})\}_n$. DFT-računi su pokazali da valentna vrpca obuhvaća orbitale atoma S i C iz jezgre liganda TTF-a. Povećavanjem veličine metalnog kationa i smanjenjem udaljenosti slaganja povećava se preklapanje p_z -orbitala atoma S, a time i pokretljivost naboja duž slojeva TTF-a.²

Primjećeno je da lantanidi različitog strukturnog uređenja zadržavaju općeniti trend kod kojeg je vodljivost obrnuta s vrijednostima udaljenosti kontakata $\text{S}\cdots\text{S}$. MOF-ovi s La^{III} kristaliziraju s 1D-slaganjima liganda TTFTB i pravokutnim porama. Omjer H_2O i DMF koji se koristi u njihovoj sintezi igra značajnu ulogu u određivanju količine π - π -slaganja.²

Mreže TTFTB-a s Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} i Er^{III} tvore strukturu formule $[\text{M}_3(\text{TTFTB})_2(\text{OAc})(\text{OH})]_n$, s kontinuiranim π - π -slaganjem i kontaktima $\text{S}\cdots\text{S}$ od $<4 \text{ \AA}$, dosljedno pokazujući veće vodljivosti, s najvećom vrijednošću od $1,5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ koja je izmjerena u materijalu s Tb^{III} . Druge vrste mreža s Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} i Er^{III} nemaju blisko ili kontinuirano π - π -slaganje i pokazuju relativno nisku vodljivost, između 10^{-9} i $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, uz neznatna povećanja nakon dopiranja s I_2 .²



Slika 23. Strukture: (a) $[\text{La}_4(\text{TTFTB})_4]_n$, (b) $[\text{Tb}_3(\text{TTFTB})_2(\text{OAc})(\text{OH})]_n$, (c) $[\text{Tb}_4(\text{TTFTB})_3]_n$ i (d) $[\text{La}_4(\text{TTFTB})_3]_n$, s najdužim $\text{S}\cdots\text{S}$ kontaktnim udaljenostima.²

Najmanji lantanidi, Tm^{III} , Yb^{III} i Lu^{III} s TTFTB-om stvaraju MOF-ove neobičnih 2D-struktura i pokazuju vodljivosti do $2,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Za razliku od 1D-slaganja TTF-ova u većini drugih faza s ovim ligandom, ovi MOF-ovi sadrže jedan ligand ortogonalno orijentiran prema drugima.

Pod pretpostavkom da prijenos elektrona između jezgri TTF-a dominira prijenosom naboja u MOF-ovima s TTFTB-om, najduži $\text{S}\cdots\text{S}$ kontakt u 1D-slaganju liganda trebao bi ograničiti ukupni udio prijenosa naboja u slaganju. Dakle, vrijednost najkraćeg kontakt $\text{S}\cdots\text{S}$ između svakog para susjednih liganda, označen kao $(\text{S}\cdots\text{S})_{\text{min}}$, treba korelirati s vodljivošću.²

3.3.2 OSTALE MREŽE S π - π -SLAGANJIMA

Niz drugih planarnih organskih jezgri su korištene za dobivanje vodljivih MOF-ova, kao što su antracen, naftalendiimid i naftalen. Neke od najviših vrijednosti vodljivosti kod pristupa „kroz prostor“ postignut je u ovim mrežama.²

Heterometalni MOF formule $[\text{ZnNa}_2(\text{AnBEB})_2]_n$ [AnBEB = 4,4'-(antracen-9,10-diilbis-etin-2,1-diil) dibenzoat] koji sadrži neobično cik-cak pakiranje antracenskih dijelova, s udaljenošću od približno 3,4 Å između susjednih ravnina liganada. Vodljivost mjerena na monokristalima iznosila je $1,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Ova visoka vrijednost pripisana je relativno bliskim udaljenostima slaganja i motivu cik-cak pakiranja.²

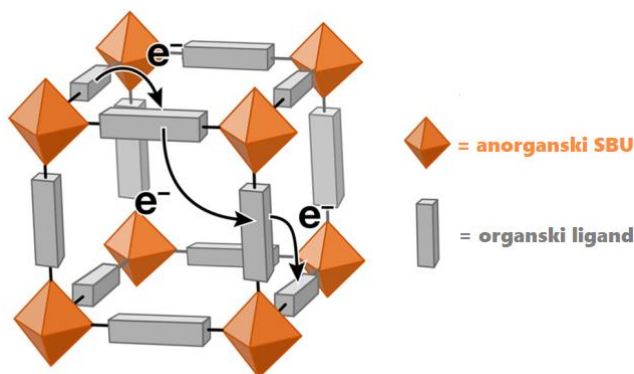
Porozni Cd^{II} -materijal s *N,N'*-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidiimid (DPNDI) sadrži polimere $[\text{Cd}(\text{OH})_4(\text{DPNDI})]$ koji se π - π slažu u heksagonskoj mreži. Udaljenost između slojeva koji se slažu je izuzetno kratka, samo 3,18 Å [uobičajeno $\sim 3,3$ Å za molekule koje sadrže naftalendiimid (NDI)]. Ovo blisko slaganje, zajedno sa sposobnošću NDI-jezgre za stvaranjem stabilnih radikalnih aniona, dovela je do visoke vodljivosti, $3,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, mjerene na kristalu, duž osi slaganja. Mjerenja na prešanim pastilama su dale znatno niže vrijednosti ($7,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) zbog znatne anizotropije materijala.²

3.4 REDOKS SKAKANJE

Kod materijala koji ne sadrže dobro definirane kristalografske putove koji bi mogli omogućiti prijenos naboja temeljeno na vrpcama, razumno je pretpostaviti da se vodljivost odvija mehanizmom skakanja (*engl.* hopping). Iako mnogi od ovih MOF-ova sadrže redoks-aktivne komponente, velika udaljenost među njima sprečava izravno preklapanje orbitala. Stoga je skakanje naboja vjerojatni mehanizam vodljivosti u tim materijalima.²

U prosjeku, veća udaljenost između mjesta za skakanje u ovim materijalima podudara se s nižom pokretljivost naboja u usporedbi s drugim vrstama vodljivosti MOF-ova. Čimbenici koji ograničavaju prijenos naboja uvelike variraju među različitim materijalima (npr. koncentracija nosača, pokretljivost nosača ili otpor granica zrna), a teško se može predvidjeti samo iz strukture i sastava.²

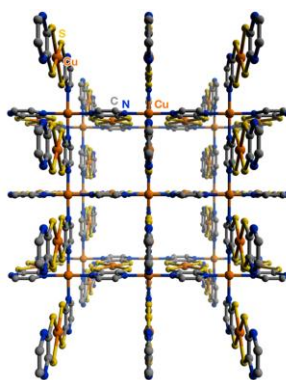
Općenito se čini da više vodljivosti u ovoj kategoriji koreliraju s prisutnošću redoks aktivnih komponenata u MOF-ovima (npr. ligandi s metal-ditiolenskim jedinicama, konjugirane organske jezgre i azo-skupine).²



Slika 24. Shematski prikaz prijenosa elektrona mehanizmom redoks skakanja između organskih liganada.²

3.4.1 SKAKANJE TEMELJENO NA METALIMA

Spoj $\{\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]\}_n$ (pdt = pirazin-2,3-ditiolat) je relativno dobro provodljiv ($6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) što se pripisivalo sprezanju poznatog elektronskog akceptora $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{pdt})]^-$ s ionima donora Cu^{I} . Dobivena je 3D porozna mreža s ionima Cu u kvadratno-planarnoj geometriji nakon reakcije $\text{Na}[\text{Cu}(\text{pdt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i CuI (slika 25).²



Slika 25. Struktura $\{\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]\}_n$ koja prikazuje kvadratne kanale, nastale povezivanjem iona Cu pirazinima i redoks-aktivne jedinice $[\text{Cu}(\text{pdt})_2]^{2-}$.²

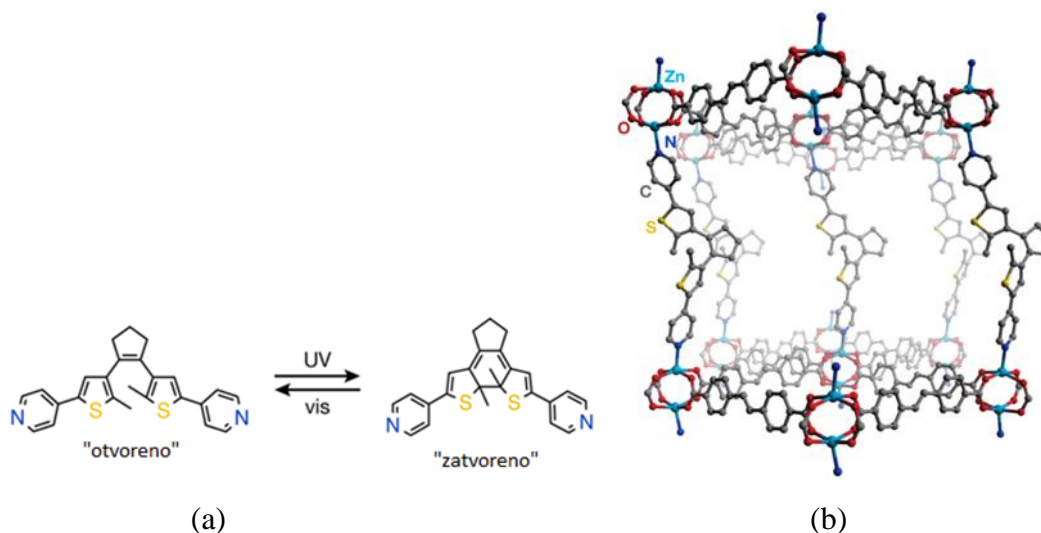
Analizom duljina veze i kutova iz kristalne strukture zaključilo se da je došlo do prijenosa elektrona između donora i akceptora unutar MOF-a, dovodeći obje vrste bakra do oksidacijskog stanja Cu^{II} ;

oksidacijsko stanje je dokazano paramagnetskim ponašanjem spoja. Relativno visoka vodljivost MOF-a pripisuje se redoks-skakanju između centara Cu, olakšanom bistabilnošću naboja jedinica $\{\text{Cu}^{\text{I}}[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{pdt})_2]\}_n$ i $\{\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdt})_2]\}_n$.²

Priređeni izostrukturalni spoj $\{\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]\}_n$, u kojem su ioni Ni zamjenili one Cu na koordiniranom ditiolenu, zadržao je kristalnost i mikroporoznost. Vodljivost je bila niža ($\sim 10^{-6}$ – 10^{-8} S cm^{-1}), a izlaganjem parama I_2 , vodljivost se povećala (1×10^{-4} S cm^{-1}), bez mjerljivih ugrađenih jodidnih vrsta u mreži. Slično spoju $\{\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]\}_n$, redoks skakanje među djelomično oksidiranim nikal-ditiolenskim jedinicama je vjerojatni mehanizam vodljivosti.²

3.4.2 SKAKANJE TEMELJENO NA LIGANDIMA

Sintetiziran je skup mreža s fotoaktivnim spiropiranom i diariletlenom kao premošćujućim ligandima. Fragmenti spiropirana se izomeriziraju pri izlaganju UV-svjetlu stvarajući zwitter-ione merocijanina. Slično tome, diaretilenski dijelovi tvore proširenije konjugirane (zatvorene) sustave pod UV-zračenjem, koji se raspadaju (otvaraju) nakon izlaganja vidljivoj svjetlosti pri 590 nm (slika 26 a).²



Slika 26. (a) Shema koja prikazuje „otvoreni“ i „zatvoreni“ oblik derivata diariletena nastao izomerizacijom pod utjecajem zračenja i (b) struktura spoja $[\text{Zn}_2(\text{SDC})_2(\text{BPMTTC})]_n$ s „otvorenim“ oblikom diariletinskog liganda.²

Ove dvije transformacije korištene su kao sklopke za prijenos naboja, pretpostavljajući da je različita raspodjela naboja i veličina konjugiranog sustava između neizomeriziranih i

izomeriziranih liganada utjecala na energijsko i prostorno razdvajanje između mjesta za skakanje, na taj način omogućujući kontrolu nad vodljivošću. Otkriveno je da MOF-ovi koji sadrže spiropiran pokazuju reverzibilan porast vodljivosti monokristala pod UV-zračenjem. Obrnuta izomerizacija merocijanina u datim uvjetima komplicirala je studiju, stoga se usredotočilo na fotoaktivne sustave diariletana (slika 26 b). Mjerenja vodljivosti i difuzne refleksije triju različitih sustava s Zn^{II} i Zr^{IV} koji sadrže motive dijareletana pokazali su malo, ali statistički značajno trostruko do četverostruko povećanje vodljivosti izomerizacijom liganda u njegov „zatvoren“ oblik.²

3.4.3 SKAKANJE TEMELJENO NA METALIMA I LIGANDIMA

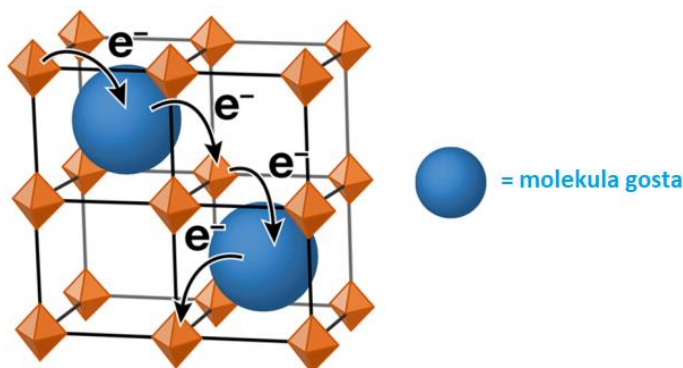
Nekoliko spojeva cinka(II) i kadmija(II) s ligandom 4,4'-azobispiridinskim i drugim karboksilatnim ligandima, uključujući 5-hidroksiizoftlat, metilsukcinat, metilglutarat i glutarat pokazuju relativnu do vrlo visoku vodljivost. Sintetizirani su spojevi Cd^{II} azo-ligandima, 1,4-bis(3-piridil) -2,3-diaza-1,3-butadiena, s nešto nižim vodljivostima ($4,53 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ i $2,90 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Svi su ovi azo materijali također pokazali povećanje vodljivosti pri fotoosvjetljenju. Većina su bili gusti, osim mreže cinka(II) 4,4'-azobispiridinom i 5-hidroksiizoftalat. Primjećeno je da redoks skakanje između metalnih centara i $\pi-\pi$ interakcija među poveznicama doprinose opaženoj vodljivosti.²

Kombiniran je ligand trifenilenheksatiol (THT) s Pb^{II} kako bi se dobio spoj formule $[Pb_6(THT)_2(OH)]^{3-}$ (naboj uravnotežen Na^+ u porama); nastaju 3D mreže bez bliskih $\pi-\pi$ interakcija ili kontinuirang prijenosa kroz veze, iako drugi MOF-ovi s THT ligandima pokazuju proširenu konjugaciju u 2D-strukturama. Vodljivost ovog MOF-a ($1,1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) bila je niža u usporedbi s ostalim materijalima s THT-om.²

3D-mreža s oftalocijaninom (OPc) Co^{II} formule $\{Mg_3Fe^{III}_2[Co^{II}(OPc)]\}$, za razliku od ostalih Opc-mreža koji tvore 2D listove s proširenom konjugacijom metal-veznik, ne sadrže $\pi-\pi$ slaganje, pri čemu su svi linkeri odvojeni više od 13Å. Oktaedarska koordinacija centara Co^{II} u jedinicama Pc (s dva dvije molekule vode u aksijalnom položaju) i stvaranje $Fe_3(-C_2O_2-)_6(OH_2)_2$ SBU-a vjerojatno više vole ove porozne strukture. Unatoč velikoj udaljenosti, vodljivost na monokristalu (mjerena duž smjera *c*, koja sadrži kontinuirane SBU-OPc veze) bila je relativno visoke vrijednosti što se može pripisati skakanju naboja između redoks-aktivnih molekula Pc i SBU.²

3.5 PRIJENOS POTPOMOGNUT UGRADNJOM MOLEKULE GOSTA

Poroznost MOF-ova predstavlja i izazov i priliku s obzirom na vodljivost. Mnogi su istraživači iskoristili poroznost MOF-a za postizanje vodljivosti postsintetičkom ugradnjom elektroaktivnih molekula gosta u mrežu. Ovi gosti zatim formiraju putove za prijenos naboja u materijalu kroz interakcije gost-gost ili gost-mreža (slika 27). Treba uvijek imati na umu da se poroznost značajno smanjuje ili čak nestaje, što se može i očekivati popunjavanjem pora s molekulama gosta, te ograničava primjenu ovih materijala u slučajevima gdje su poželjne velike površine.²



Slika 27. Prijenos potpomognut ugradnjom molekule gosta koji uključuje interakciju domaćin-gost, između anorganskih čvorova mreže i molekule gosta.²

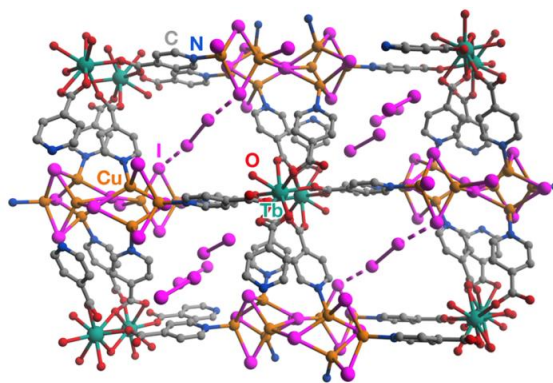
Za razliku od dopiranja naboja, što povećava broj nosača naboja reakcijom materijala s oksidirajućim ili reducirajućim vrstama, vodljivost posredovana gostom obično uključuje uvođenje stehiometrijskih količina novih vrsta u MOF-ove. Ugradnja velikog broja molekula gosta obično je potrebna za stvaranje kontinuiranog prijenosa naboja, a time i postizanje visoke pokretljivosti. U većini slučajeva, prijenos naboja između mreže i gosta je važan za povećanje vodljivosti, vjerojatno kao mehanizam za stvaranje slobodnih nosača naboja. Molekule gosta mogu same biti nositelji naboja, kao u slučaju ionskih vodljivih MOF-ova. Također, redoks-aktivne molekule gosta mogu povećati broj naboja, čime se potiče slobodne nosače naboja unutar strukture MOF-a da kroz interakcije sa gostom prenose naboj.²

Odabir početnih mreža s visokom poroznošću i različitim veličinama pora, omogućuje MOF-ovima da zadrže veliku površinu. Za manje porozne sustave djelomična ugradnja gosta može optimizirati vodljivost u odnosu na površinu. Podudaranje redukcijskih potencijala mreže i gosta, kao i veličina gosta i pora omogućavaju prilagodbu prijenosa u ovoj vrsti materijala.²

3.5.1 JOD I POLIJODIDI

Mreža $[\text{Zn}_3(\text{lac})_2(\text{pybz})_2]_n$ (pybz = 4-(piridin-4-il) benzoat, lac = DL-laktat) s 1D kvadratnim kanalima ugrađuje I_2 nakon natapanja u otopini cikloheksana. Mjerena vodljivost takvog sustava iznosila je $3,42 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Spoj s kobaltom(II) sadržavao je sličnu količinu I_2 , ali je pokazao nižu vodljivost ($7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Pretpostavlja se da do relativno visoke vodljivosti dolazi zbog prijenosa naboja između jodidnih vrsta i π -elektrona liganda pybz .²

Uvođenjem I_2 u solvotermalnu reakciju s Cu^{II} i pybz priređen je spoj $[\text{Cu}_6(\text{pybz})_8(\text{OH})_2 \cdot \text{I}^{5-} \cdot \text{I}^{7-}]_n$ s polijodidnim anionima ugrađenim u kanalima, što je kristalografski dokazano. Vodljivost tankog filma ovog materijala bila je $8,11 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Namakanjem u metanolu uklonjen je I_2 iz polijodida i dobiven je spoj $[\text{Cu}_6(\text{pybz})_8(\text{OH})_2(\text{I}^-)_2]_n$, čija je vodljivost smanjena za 2 reda veličine. Poboljšanje prijenosnih svojstava pokazao je spoj $[\text{Tb}(\text{Cu}_4\text{I}_4)(\text{PCA})_3]_n$ (PCA = 4-piridinkarboksilat) nakon ugradnje I_2 i to za 7 redova veličine. Ova dramatična promjena pripisana je sloju $\{\text{Cu}_4\text{I}_5\}$ koji nastaje jakim interakcijama $\text{I}^- \cdots \text{I}_2 \cdots \text{I}^-$, što je dokazano difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu (slika 28). Zanimljivo je da spoj pokazuje reverzibilnu adsorpciju/desorpciju I_2 , što je povezano s promjenom vodljivosti.²



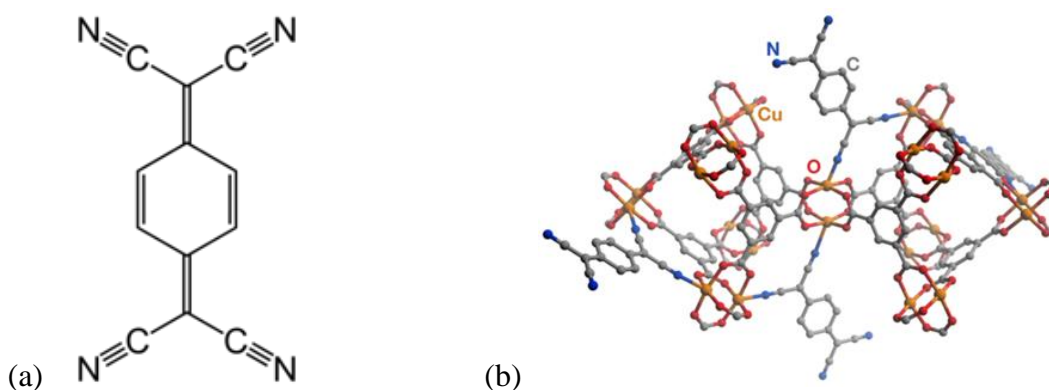
Slika 28. Struktura spoja $[\text{Tb}(\text{Cu}_4\text{I}_4)(\text{PCA})_3]_n$ koja sadrži kristalografski određene molekule gosta I_2 s istaknutim bliskim kontaktima $\text{I}^- \cdots \text{I}_2 \cdots \text{I}^-$.²

Poznat je još jedan primjer u kojem je ugrađeni jod kristalografski potvrđen: spoj $[\text{Co}_3(\text{BDC})_3(\text{bpz})_2 \cdot 0,5\text{I}_2]_n$ (BDC = benzen-1,4-dikarboksilat, bpz = 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bipirazol) sadrži I_2 u kanalima. Utvrđeno je povećanje vodljivosti za tri reda veličine, iako nema dokaza o redukciji I_2 u jodidne vrste.²

Adsorpcija joda spoja $[V_2(OH)_2(BPTC)]$ rezultirala je oksidacijom od oko 30% centara V^{III} u V^{IV} . Difrakcijom rendgenskih zraka u prahu i monokristalu je dokazana prisutnost I_2 i I^{3-} u kanalima, koji stvaraju vijčane lance, što povećava vodljivost za 6 redova veličine. Za vodljivost su zaslužni centri vanadija različitog oksidacijskog stanja, kao i skakanje naboja duž jodidnih lanaca.²

3.5.2 ORGANSKE I ORGANOMETALNE MOLEKULE

Ovaj pristup nije ograničen samo na manje anorganske vrste, budući da i velike organske molekule mogu biti ugrađene u MOF-ove kako bi povećale njihovu vodljivost. Natapanjem tankih filmova spoja $[Cu_3(BTC)_2]_n$ (BTC = benzen-1,3,5-trikarboksilat) u zasićenoj otopini TCNQ-a 72 h, koji je akceptor elektrona, povećava njegovu vodljivost za 6 redova veličine, s 10^{-8} na $0,07 \text{ S cm}^{-1}$. Molekule TCNQ su se ugradile u pore mreže što se pokazalo smanjenjem mjerene površine. Vodljivo područje se stvara u MOF-u tako što TCNQ premošćuje bakrene vijčane SBU-jedinice, pri čemu dolazi do djelomične redukcije TCNQ-a, što podrazumjeva prijenos naboja između mreže i TCNQ-a (slika 29).²



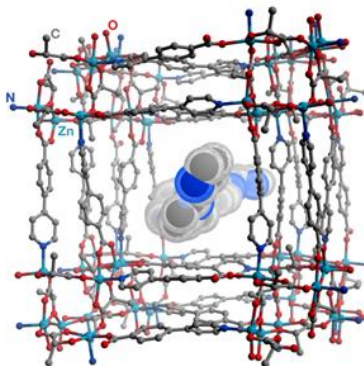
Slika 29. (a) Struktura molekule TCNQ (tetracijanokinon) (b) Predviđena struktura spoja TCNQ@ $Cu_3(BTC)_2$ u kojem TCNQ premošćuje ione Cu^{II} stvarajući kontinuirani prijenos naboja.²

Pokazano je da djelomična ili potpuna pretvorba $[Cu_3(BTC)_2]_n$ u gušći koordinacijski polimer $[Cu(TCNQ)]_n$ nakon izlaganja TCNQ-u se događa pod određenim uvjetima, ukazujući na važnost provjeravanja sastava faza nakon reakcija s redoks-aktivnim vrstama. Također se postavlja pitanje da li nastanak visoko vodljivih „parazitskih faza“ doprinosi poboljšanju vodljivosti.²

3.5.3 VODLJIVI POLIMERI I OKSIDI

Poboljšana prijenosna svojstva u materijalima polimer \supset MOF se općenito pripisuju interakcijama prijenosa naboja između polimernih lanaca koji su okruženi π -donorskim ligandima, kao i visokom stupanju uređenosti i orijentacije u polimerima.²

Polipirol (PPy) se uspio ugraditi unutar slojevitog koordinacijskog polimera $[\text{Zn}_3(\text{lac})_2(\text{pybz})]_n$. Dobiveni materijal PPy \supset $[\text{Zn}_3(\text{lac})_2(\text{pybz})_2$ (slika 30) postigao je vodljivost od $1,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Zanimljivo je da je nakon uklanjanja PPy iz MOF-ova se pokazala znatno veća vodljivost u odnosu na praškasti uzorak.²



Slika 30. Prikaz lanca polipirola u porama $[\text{Zn}_3(\text{lac})_2(\text{pybz})_2]_n$.²

Uključivanje PPy i elementarnog sumpora u niz visoko poroznih MOF-ova za potencijalne primjene u litij-sumpornim baterijama pokazalo je dramatično povećanje vodljivosti kod MOF-ova $[\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BDC})_3]_n$ (Cr-MIL-101), $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]_n$ (AlMIL-53) i $\{[\text{Zr}_6(\text{OH})_6]_2(\text{TCPP})_3\}_n$ (PCN-224; TCPP = 5,10,15,20-(4-karboksifenil) porfirin).²

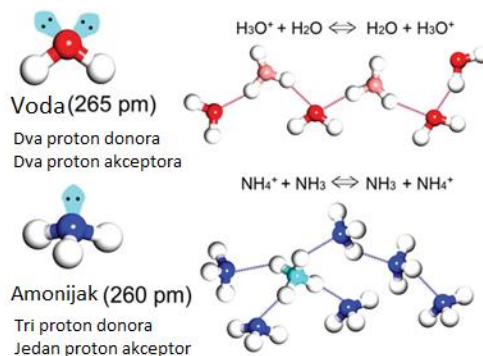
Uključivanjem poli (3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) u MOF Cr-MIL-101 ($< 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$) vodljivost dobivenog materijal PEDOT \supset Cr-MIL-101 naraste na $1,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, zadržavajući visoku poroznost domaćina Cr-MIL-101. Maseni udio PEDOT-a u Cr-MIL-101 korelira izravno s vodljivošću i obrnuto s površinom. Kada se PEDOT ugradio u $[\text{La}(\text{BTC})]_n$, MOF s 1D kanalima, materijal je pokazao znatno manji porast vodljivosti u odnosu na onu sustava PEDOT \supset Cr-MIL-101 ($2,3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$). Pretpostavka je da 3D-uređenje spoja Cr-MIL-101 omogućava veću vodljivost dopuštajući više međulančanih interakcije PEDOT-a.²

4. PROTONSKA VODLJIVOST MOF-ova

Protonska vodljivost pronalazi uzor u biološkim sustavima u kojima je prijenos protona zasnovan na kiselobaznoj prirodi; kiselina i baza reagiraju međusobno prenoseći protone i tvoreći par kiselina-baza. Konjugirani par kiselina-baza može pružiti degenerirani protonski vodljivi lanac (tj. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$) gdje H_3O^+ i H_2O koegzistiraju kroz pokretni proton koji može dijeliti susjedni elektron s atomima koji imaju višak elektrona, poput kisika ili dušika, i stvarati vodikove veze.^{9,10}

Čvrsti protonski vodiči [*engl.* solid-state proton conductor (SSPC)] privukli su veliku pažnju zbog svoje primjene u gorivnim ćelijama [*engl.* fuel cell (FC)] u kojima se kemijska energija pretvara u električnu bez emisija CO_2 . Protonski vodiči u čvrstom stanju pokazuju veću vodljivost pri sobnoj temperaturi od ostalih ionskih vodiča u čvrstom stanju (koji sadrže npr. Li^+ ili Na^+). To je zato što vodikove veze u protonskim vodičima imaju kovalentni karakter i smanjuju naboj protona, što rezultira smanjenjem Coulombovog potencijala protonskog puta i niskom energijskom barijerom za difuziju skokom.⁹

Čvrsti protonski vodiči praktični su za upotrebu, a većina sadrži vodu kao vodljivi medij zbog sadržaja nekoliko aspekata efikasnog medija za provođenje protona: (i) dobiva degenerirani konjugirani kiselobazni sustav ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$); (ii) ima dva donatorska i dva akceptorska protonska mjesta na atomu kisika (slika 31). Ova mjesta mogu tvoriti mrežu vodikovih veza tetraedarske geometrije što pogoduje skakanju protona lokalnim molekulskim rotacijskim gibanjem; (iii) mala molekulska veličina (kinetički promjer je 2,65 Å) što je povoljno za dinamičko molekulsko kretanje u difuziji i pokretljivost. Nadalje, neutralna tekuća faza olakšava rukovanje.⁹

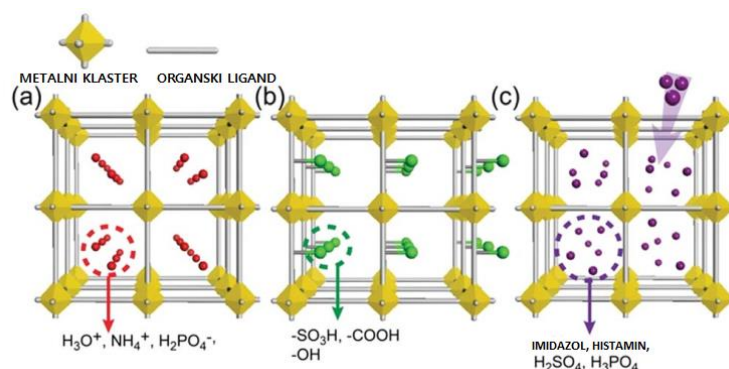


Slika 31. Prikaz protonskog prijenosa naboja vodom i amonijakom.

Amonijak je zapažen zbog svojih različitih primjena, kao gnojivo, farmaceutski proizvod, kao rashladno sredstvo i gorivo. Tekući amonijak koristi se kao jedinstveno otapalo jer ima sposobnosti slične vodi za otapanje tvari sličnih solima. Otapa alkalijske i zemnoalkalijske metale tvoreći vodljive otopine. Dobar je kao protonski vodljivi medij jer ima molekulski sustav sličan vodi, osobito tri proton-donorska mjesta i jedno akceptorsko mjesto s tetraedarskom geometrijom, konjugirani kiselo-bazni sustav ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) i malu molekulsku veličinu. Međutim, tekući NH_3 koji uključuje NH_4^+ ione ima molarnu vodljivost ($142 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), koja je nešto niža od one kod H_3O^+ u vodi ($350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Rukovanje s NH_3 je također jednostavno.⁹

U sustavima se pojavljuju dvije vrste protonskog difuzijskog mehanizma, Grotthussov i mehanizam vozila. U Grotthussovom mehanizmu, proton se kreće mrežama vodikovih veza između hidronijevog iona i vode, u kojima se protonski prijenos i uzastopna molekulska rotacija događa istovremeno. U mehanizmu vozila, protonske vrste (H_3O^+ ili NH_4^+) difundiraju same po sebi kao vozilo s protonom. Ti se mehanizmi mogu prepoznati iz energije aktivacije. Potrebna energija za cijepanje vodikove veze je u raspon 0,09–0,13 eV. Kod Grotthussovog mehanizma $E_a < 0,4 \text{ eV}$, a kod mehanizma vozila je $E_a > 0,4 \text{ eV}$.⁹

MOF-ovi čine zanimljivu novu vrstu protonskih vodiča u čvrstom stanju. Posjeduju visoku kristalnost, kemijsku prilagodljivost, značajnu poroznost i sposobnost adsorpcije. Mogu biti dizajnirani s unutarnjim ili vanjskim izvorima protona (slika 32).⁹



Slika 32. Položaj izvora protona a) u porama kao protuion b) u organski dio kao viseća kiselinska funkcionalna skupina c) umjetna ugradnja protonskih organakih molekula ili neutralnih kiselina.⁹

Unutarnji izvori protona mogu se klasificirati prema njihovom položaju: (i) izvor, kao npr H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{NH}_2(\text{Me})_2^+$, H_2PO_4^- i OH^- , nalazi se u porama kao protuion, te su ugrađeni u pore tijekom

sinteze MOF-a radi održavanja neutralnosti mreže; (ii) Drugi su smješteni u organski dio kao viseća kiselinska funkcionalna skupina $[-(\text{SO}_3\text{H}), -(\text{COOH}) \text{ i } -(\text{PO}_3\text{H}_2)]$. Oni nisu koordinirani na metalni centar i mogu pružiti dodatne protone porama. Unutarnji izvori tvore mrežu vodikovih veza s mrežom MOF-a i dodatnim molekulama vode, što rezultira poboljšanom protonskom vodljivošću. Vanjski izvori podrazumijevaju umjetnu ugradnju protoniranih organskih molekula (imidazol i histamin) ili neutralnih kiselina (H_2SO_4 i H_3PO_4) u porama MOF-a kroz jednostavne metode uključivanja. Molekule protonskog gosta popunjavaju pore formirajući mreže vodikovih veza. Kao rezultat toga je niska vrijednost pKa molekule gosta sa snažnom sposobnosti doniranja protona kod umjerenih temperatura.⁹

Ionska vodljivost MOF-a mjeri se impedancijskom spektroskopijom izmjenične struje (AC) na pastilama mikrokristaliničnog praha ili monokristalima. Ionska vodljivost može se izraziti [jednadžba (9)]:

$$\sigma = zen\mu \quad (9)$$

gdje z , e , n i μ označuju odnos valencije iona, elementarnog naboja, koncentracije nosača naboja i pokretljivost nosača. Prema ovoj jednadžbi poboljšanje vodljivosti može se postići kontrolom koncentracije i pokretljivosti. Mehanizmi provođenja protona ocjenjuju se kroz odnos vodljivosti i temperature [jednadžba (10)]:

$$\sigma T = A \exp(-E_a / k_B T) \quad (10)$$

gdje je A predeksponencijalni faktor, k_B , Boltzmannova konstanta, a E_a energija aktivacije.⁹

5. ZAKLJUČAK

Rezultati električnih mjerenja ovise o unutarnjim svojstvima materijala koji se istražuje, kao i o materijalima koji se koriste za proizvodnju uređaja za mjerenje, električnih kablova, kontaktnih pasta, podloga, ali i kvaliteti samog uređaja.³ Ispravno određivanje prijenosa naboja trebalo bi uključivati, najmanje, istovremeno proučavanje vodljivosti na monokristalu u ovisnosti o temperaturi, izračune elektronske strukture i uporabu optičke spektroskopije. Naime, većina objavljenih električnih svojstava MOF-ova su istraživana na polikristalnim pastilama, a zbog mnogih čimbenika teže je odrediti mehanizam prijenosa naboja. Dodatni termički aktiviran doprinos otporu kod skakanja između različitih zrna materijala, kao i lokalizacija nosača naboja zbog granica zrna su neki od njih.

Električni vodljivi porozni MOF-ovi važni su zbog mogućih primjena u elektrolizi, otpornicima osjetljivim na kemijske promjene ili tehnologiji za pohranu energije. Mogu sadržavati anorganske ili organske dijelovi koji ne postoje u drugim materijalima, potencijalno stvarajući nove fizičke pojave, a ujedno su izazov za dizajn liganada, samoudruživanje i kristalno inženjerstvo.^{2,3} Razne mogućnosti kombiniranja i slaganja unutar struktura daju različite mogućnosti za postizanje vodljivosti. Nekoliko je mogućih mehanizama prijenosa naboja u ovim materijalima. Najmanje jedan od njih mora biti prisutan unutar MOF-a da bi se ostvarila električna vodljivost, a može biti i više njih, što pruža dodatno povećanje vodljivosti.

Kod prijenosa naboja vezama naboj se prenosi kroz kovalentne/koordinacijske veze poroznih mreža, odnosno prijenos naboja se događa preko, prostorno i energijski, preklapljenih orbitala metala i liganda uključenih u kovalentnu vezu. Većina materijala koji imaju ovaj tip vodljivosti posjeduju karboksilatne poveznice i lance $(-M-O-)_{\infty}$. Poznato je da se zamjenom kisika s atomom dušika i sumpora stvara znatno učinkovitiji put za prijenos naboja unutar lanaca u ovim MOF-ovima, te se vodljivost može povećati. Koncentracija nosača naboja općenito je kontrolirana uvođenjem vrsta koje sadrže različita oksidacijska stanja, kao što je željezo, $Fe^{II/III}$.

Mreže s proširenom konjugacijom kod kojih su metali povezani konjugiranim ligandima čine 2D-strukture predložene kao metal-organski analozi grafenu. Postojeća $\pi-d$ konjugacija omogućuje učinkovitu delokalizaciju nosača naboja unutar ravnine, zbog čega takvi MOF-ovi imaju vrlo veliku vodljivost. Redoks-aktivna priroda aromatskih jezgri je također važna za

povećanje vodljivosti. Primijećeno je da i π -interakcije među slojevima u strukturama mogu biti važne za doprinos delokalizaciji naboja.

Prostorni tip vodljivosti temelji se na intermolekulskim interakcijama planarnih konjugiranih organskih liganada stvarajući π -interakcije u čvrstom stanju. Prilagodljivost MOF-ova omogućava finu kontrolu nad redosljedom slaganja i udaljenošću, što je teško postići u klasičnim polimernim i molekulskim materijalima. Izostrukturnost ovih spojeva ne utječe na vodljivost jer je udaljenost između slojeva presudna za određivanje vodljivosti, na što se može utjecati većim metalnim kationom.

Mehanizam skakanja se odvija kada velika udaljenost među redoks-aktivnim komponentama sprečava izravno preklapanje orbitala te materijali ne sadrže dobro definirane kristalografske putove koji bi mogli omogućiti prijenos naboja temeljeno na vrpcama. Veća udaljenost između mjesta za skakanje u ovim materijalima podudara se s nižom pokretljivošću naboja u usporedbi s drugim vrstama vodljivosti MOF-ova.

Poroznost MOF-ova predstavlja i izazov i priliku s obzirom na vodljivost jer mogućnost postsintetičke ugradnje elektroaktivnih molekula gosta u mrežu omogućava formiranje putove za prijenos naboja kroz interakcije gost-gost ili gost-mreža. Posljedica je smanjenje poroznosti ovih materijala, iako odabirom mreža velike poroznosti možemo dobiti materijale obaju svojstava. Molekule gosta mogu same biti nosači naboja, kao u slučaju ionskih vodljivih MOF-ova, a mogu biti i redoks-aktivne molekule koje povećavaju broj nosača naboja.

Mnogi porozni kristalni MOF-ovi pokazuju visoku protonsku vodljivost (viša od 10^{-2} S cm⁻¹) koja potječe od zanimljivih mreža vodikovih veza s molekulama gosta, gdje vodljivi medij igra presudnu ulogu. U velikoj većini, vodljivi medij MOF-a je H₂O, a može biti i amonijak.⁹

Već su se prvi 2D MOF-ovi upotrijebili za proizvodnju električnih ili elektrokemijskih uređaja koji funkcioniraju u odsutnosti drugih dodataka. Iako je još uvijek rijetko, dokazivanje korisnosti MOF-ova u takvim uređajima ključno je, jer će to privući znanstvenike i inženjere sa širim interesima. S obzirom na brzi razvoj sinteze, teorije i same primjene u posljednjih nekoliko godina, istraživanja na vodljivim MOF-ovima dramatično bi moglo rasti, i ubrzati razvoj novih generacija funkcionalnih uređaja koji se temelje na MOF-ovima.

6. LITERATURA

1. E. R. Engel, J. L. Scott, Advances in the green chemistry of coordination polymer materials, *Green Chem.* **22** (2020) 3693–3715.
2. L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dinca, Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8536–8580.
3. L. Sun, G. M. Campbell, M. Dinca, Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55** (2016) 3566–3579.
4. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Interni udžbenik FKIT, Zagreb (1996) str. 1–25.
5. M. B. Robin, P. Day, Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10** (1968) 247–422.
6. L. Sun, Ch. H. Hendon, S. S. Park, Y. Tulchinsky, R. Wan, F. Wanga, A. Walsh, M. Dinca, Is iron unique in promoting electrical conductivity in MOFs? *Chem. Sci.* **8** (2017) 4450–4457.
7. R. W. Day, D. K. Bediako, M. Rezaee, L. R. Parent, G. Skorupskii, M. Q. Arguilla, Ch. H. Hendon, I. Stassen, N. C. Gianneschi, Ph. Kim, M. Dinca, Single Crystals of Electrically Conductive Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Structural and Electrical Transport Properties, *ACS Cent. Sci.* **5** (2019) 1959–1964.
8. J. A. De Gayner, I. R. Jeon, L. Sun, M. Dinca, T. D. Harris, 2D Conductive Iron-Quinoid Magnets Ordering up to $T_c = 105$ K via Heterogenous Redox Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 4175–4184.
9. D. W. Lim, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal-organic frameworks, *Chem. Sci.* **10** (2019) 16–33.
10. D. W. Lim, H. Kitagawa, Proton Transport in Metal-Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8416–8467.