



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Juraj Toplak

Organsko-anorganski hibridni polioksometalati – strukture i svojstva

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij

Anorganska i strukturna kemija

Izrađeno prema radu: A. V. Anyushin, A. Kondinski, T. N. Parac-Vogt, *Chem. Soc. Rev.* **49**
(2020) 382– 432.

Zagreb, 2025. godina.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Polioksometalati.....	2
2.2. Organsko-anorganski hibridni polioksometalati.....	5
2.2.1. Podjela hibridnih polioksometalata.....	5
2.2.2. Građa i strukture hibridnih polioksometalatih platformi.....	6
2.2.3. Hibridni polioksometalati klase I.....	9
2.2.4. Hibridni polioksometalati klase II.....	12
§ 3. ZAKLJUČAK.....	15
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	16

§ 1. UVOD

Organsko-anorganski hibridi klasificiraju se kao višekomponentni spojevi koji u svojoj strukturi sadrže podjedinice organskog i anorganskog podrijetla te tako predstavljaju premosnicu između dvije grane kemije.¹ Mogu posjedovati dodatna te poboljšana svojstva i funkcije što je posljedica sinergije između organske i anorganske komponente. Zbog toga ovi se spojevi sve više istražuju kao novi materijali te potencijalna rješenja za neke od vodećih globalnih izazova poput elektrokatalize, razvoja održive čiste energije i drugih.² Dije se na temelju interakcija između sastavnica pa se razlikuju hibridi klase I i klase II. U hibridima klase I dominantne su međumolekulske interakcije između organskog i anorganskog dijela dok su navedene sastavnice u klasi II povezane kovalentnom vezom.³

Poliokso-metalati (POM-ovi) su skupina anionskih metalnih-okso klustera jedinstvenih kemijskih svojstava i velike strukturne raznolikosti. U svojoj strukturi sadrže prijelazne metale u visokim oksidacijskim stanjima koji su premošteni kisikovim atomima što ih čini pogodnima za reakcije s organskim i metalo-organskim spojevima. Modifikacija poliokso-metalata uključuje funkcionalizaciju, a dobivene platforme podložne su postfunkcionalizaciji pri čemu mogu nastati složeni koordinacijski spojevi te polimerne strukture. U seminaru će biti dan pregled glavnih strukturnih tipova poliokso-metalata i hibridnih sustava te detaljan opis građe hibridnih platformi nastalih modifikacijom anionskih klustera. Ugradnja organskih dijelova omogućila je fino ugađanje svojstava te se novi hibridi sve više istražuju kao potencijalni materijali s primjenom u području optike, magnetizma, katalize, magnetizma, medicine i mnogim drugim.⁴

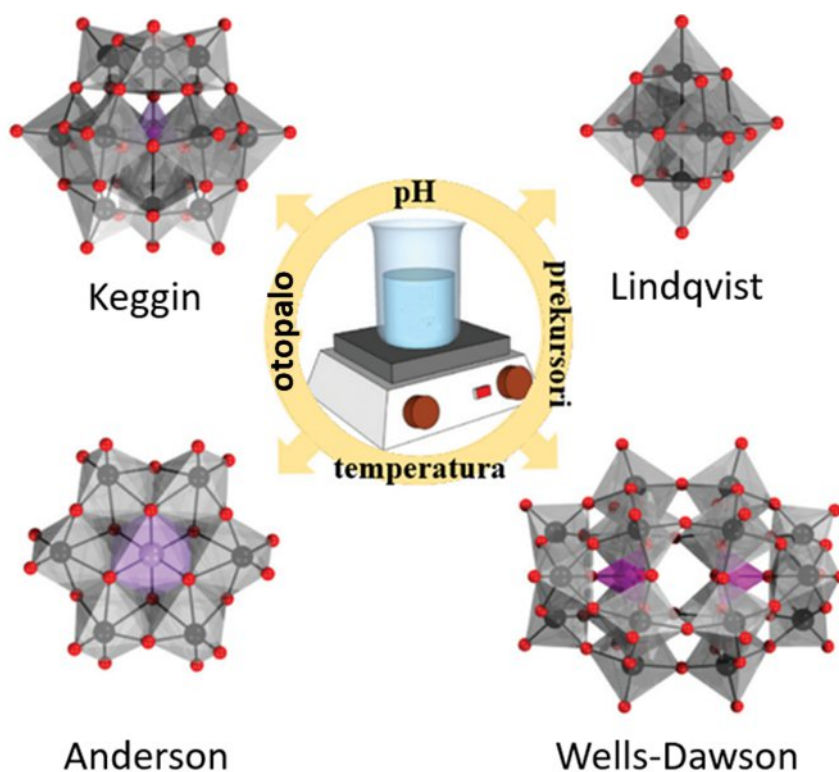
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polioksometalati

Od kad je Scheele⁵ otkrio i Berzelius⁶ opisao „molibdensko plavo“, polioksometalati privlače znanstvenike zbog svojih jedinstvenih struktura i svojstava te je u zadnjih 2 stoljeća postignut značajan napredak u njihovoj kemiji.⁷ Polioksometalati su skupina anionskih metalnih-okso klustera koji sadrže prijelazne metale u visokim oksidacijskim stanjima međusobno premoštene kisikovim atomima.⁸ Dije se na izopolianione opće formule $[M_mO_n]^{q-}$ i heteropolianione opće formule $[X_zM_mO_n]^{q-}$. Izopolianioni nastaju samoudruživanjem (*eng. self-assembly*) jednostavnih oksoaniona vanadija, molibdena i volframa u vodenim otopinama no sve je više struktura koji se sastoje od niobija⁹ i tantala¹⁰ kao primarnog metala. Ukoliko je prilikom kondenzacije prisutan heteroatom X, koji je pretežno element P bloka, nastaju heteropolianioni $[X_zM_mO_n]^{q-}$. Potonje strukture nastaju u organskim otapalima iz tetraalkilamonijevih soli polinuklearnih vrsta kao što su $[Mo_2O_7]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ i α - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.¹¹

Kontroliranje uvjeta prilikom sinteze polioksometalata ključno je za dobivanje željenog produkta jer minimalne promjene mogu dovesti do nastanka drugačijeg ili neočekivanog klustera. Uz prirodu otapala koja ima utjecaj na stabilnost i nastanak produkta¹², svaki je polianion stabilan u ograničenom rasponu pH vrijednosti stoga je potrebno precizno kontrolirati kiselost otopine. Nadalje, neke strukture mogu se izolirati pri samo određenom temperaturnom rasponu stoga se osim klasičnih otopinskih sinteza koristi solvotermalna metoda.¹³ Utjecaj kationa također ima značajnu ulogu prilikom sinteze zbog međumolekulskih interakcija sa polianionima pa oni djeluju kao templat za stvaranje klustera i supramolekulsko udruživanje.¹⁴

Daljnja strukturna podjela dijeli polioksometalate prema broju poliedara i načinu na koji se oni povezuju u prostoru.¹⁵ Zbog opsega i raznolikosti struktura, u nastavku su izdvojena četiri glavna strukturna tipa polioksometalata koji se ujedno nalaze i u sastavu većine hibrida (Slika 1.).

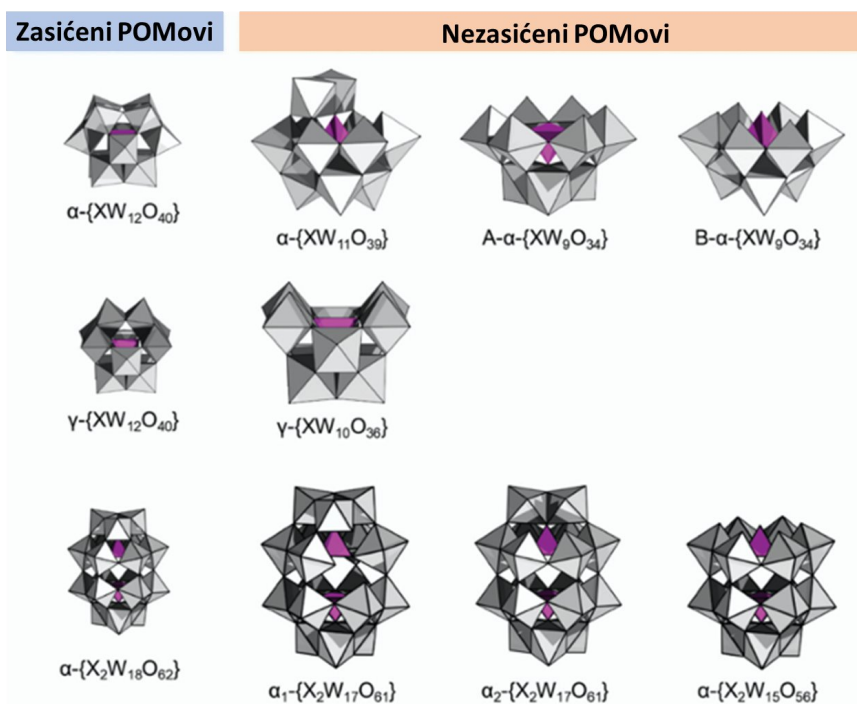


Slika 1. Shematski prikaz eksperimentalnih parametara koji utječu na nastanak četiri glavna strukturna arhetipa POMova. Strukture su prikazane kombinacijom poliedara te krugova i štapića; M = crna kuglica, O = crvena kuglica, $\{MO_6\}$ = sivi oktaedar, $\{XO_6\}/\{XO_4\}$ = ljubičasti oktaedar/tetraedar.²

Izopoliokso-metalati u svojoj strukturi sadrže jednu vrstu prijelaznih metala. Oktaedarski kluster Lindqvistovog tipa opće formule $[M_6O_{19}]^{n-}$ predstavnik je ove skupine. Sastoji od šest oktaedara međusobno povezanih preko vrhova. Poliokso-metalati Lindqvistovog tipa podložni su zamjeni metalnog centra pri čemu nastaje mješoviti polianion (*eng. mixed addenda*) što omogućuje finu doradu elektronskih svojstava. Zbog svoje kompaktne strukture ima visoku gustoću naboja na površini, a izloženost metalnih centara omogućuje daljnju modifikaciju i njihovu ugradnju kao sekundarne građevne jedinice u polimere.¹⁶

Hetropoliokso-metalati odlikuju se većom strukturnom raznolikošću zbog prisutnosti heteroatoma koji ujedno doprinosi i stabilnosti strukture. Ove strukture još bi se mogle opisati kao klatratni modeli gdje neutralne $[MO_3]_n$ jedinice domaćina okružuju hetero-grupu gosta.² Ovisno o broju jedinki domaćina, $n = 6, 12$ ili 18 , razlikujemo tri glavna strukturna tipa i to redom: Andersonov, Kegginov i Wells-Dawsonov tip. Andersonov polianion sastoji se od šest

oktaedara $\{M_6O_{18}\}$ koji se povezuju preko bridova i okružuju središnji oktaedar s heteroatomnim centrom $\{XO_6\}$. Postoje tri vrste kisikovih atoma s različitim načinima koordinacije stoga je reaktivnost na površini različita, a zbog različitog stupnja protonacije postoje dvije forme α heteropolianiona Andersonovog tipa: tip A opće formule $[XM_6O_{24}]^{n-}$ i tip B opće formule $[H_x(XO_6)M_6O_{18}]^{n-}$. Centralni heteroatom X može jednostavno biti zamijenjen sa velikim brojem prijelaznih metala među kojima prednjače Cr, Mn, Fe, Co i Ni. Ukoliko je oksidacijsko stanje tog centralnog atoma veće od 4, nađeno je da može doći do savijanja strukture pri čemu nastaje β -izomer Andersonovog POMa.¹⁷ Kegginov $[(XO_4)M_{12}O_{36}]^{n-}$ i Wells-Dawsonov tip $[(XO_4)_2M_{18}O_{54}]^{n-}$ složenije su strukture kuglastog oblika. Oba tipa zatvaraju jedan, odnosno dva tetraedra čiji je heterometal najčešće element P bloka. Zbog većeg broja oktaedara posjeduju veći broj izomera koji nastaju zakretanjem skupina oktaedara. Za razliku od kompaktnog Lindqvistovog i Andersonovog tipa oblika prstena, kod Kegginovog i Wells-Dawsonovog tipa moguć je izostanak jednog ili više oktaedara što rezultira nastankom nezasićenih (*eng. lacunary*) POMova (Slika 2.).¹⁸



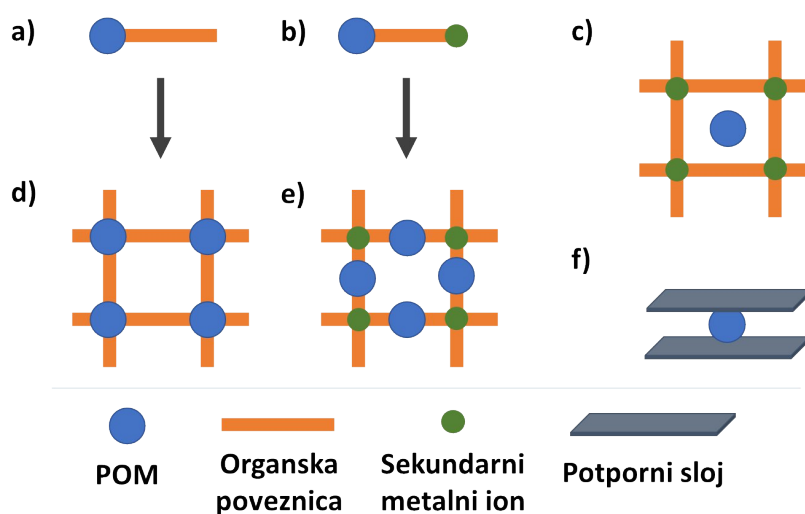
Slika 2. Poliedarski prikaz zasićenih POMova (α -/ γ -Kegginovog tipa i α -Wells–Dawsonovog tipa) i pripadnih nezasićenih POMova pogodnih za nastanak hibridnih platformi.

$\{MO_6\}$ = sivi oktaedar, $\{XO_4\}$ = ljubičasti oktaedar.²

2.2. Organsko-anorganski hibridni polioksometalati

2.2.1. Podjela hibridnih polioksometalata

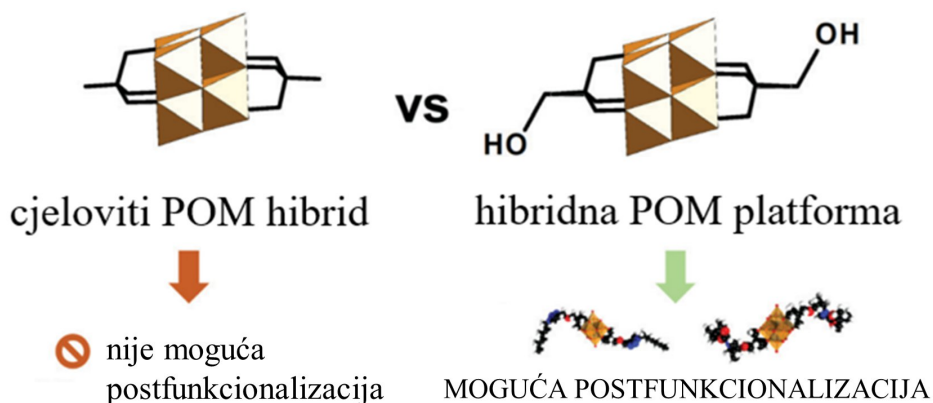
Iako se odlikuju brojnim korisnim svojstvima (optička, sorpcijska, magnetska i dr.), POMovi su ipak ograničeni zbog svoje čisto anorganske prirode. To je pridonijelo povećanom interesu za sintezom hibridnih organsko-anorganskih POMova. Fizikalno-kemijska svojstva potonjih spojeva značajno se razlikuju od njihovih sastavnica te je moguće uočiti sinergiju između organskog i anorganskog dijela.² Modifikacija POMova detaljnije je provedena samo na četiri strukturna tipa opisanim u prethodnom poglavlju te se dijeli na funkcionalizaciju, koja je primarna modifikacija, i postfunkcionalizacija koja uključuje svaku daljnju doradu strukture. Funkcionalizaciju je moguće provesti s organskim (Slika 3.a) i metalo-organskim spojevima, a potonji se mogu vezati preko organskog dijela (Slika 3.b) ili direktno preko metalnog centra na POM kluster.¹⁹ Povezivanjem diskretnih jedinica može nastati beskonačno jedno-, dvo- i trodimenzionalni polimeri u kojima se POMovi mogu ugraditi kao sekundarne građevne jedinice (*eng. secondary building units*, SBU) (Slika 3.d) ili kao poveznice (*eng. linker*) (Slika 3.e). Uz navedene načine povezivanja, POMovi se mogu ugraditi kao anorganski templati u šupljine supramolekulskih mreža²⁰ (Slika 3.c) ili se mogu interkalirati u već postojeće koordinacijske polimere (Slika 3.f).²¹ Ovisno o prirodi interakcija između organskog i anorganskog dijela, razlikuju se dvije klase hibrida. U klasi I, sastavnice hibridnih POMova povezane su međumolekulskim interakcijama dok su organski i anorganski dio u hibridima klase II povezane kovalentnom vezom.^{3,22}



Slika 3. Shematski prikaz nekih struktura hibridnih POMova

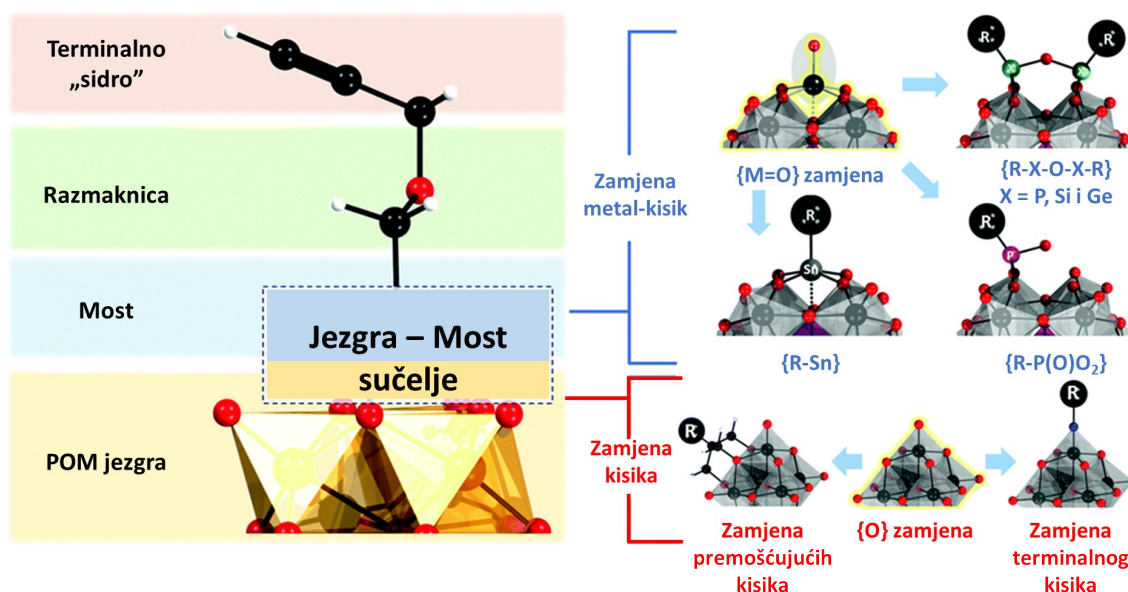
2.2.2. Građa i strukture hibridnih polioksometalatnih platformi

Funkcionalizacijom POMova nastaje hibridna POM platforma koja može biti cjelovita (*eng. plenary*) ili je moguća postfunkcionalizacija na slobodnim funkcijskim skupinama organskog dijela hibrida (Slika 4.).²



Slika 4. Shematski prikaz razlike između cjelovitog POM hibrida te hibridne POM platforme pogodne za postfunkcionalizaciju na terminalnom kraju organskog dijela²

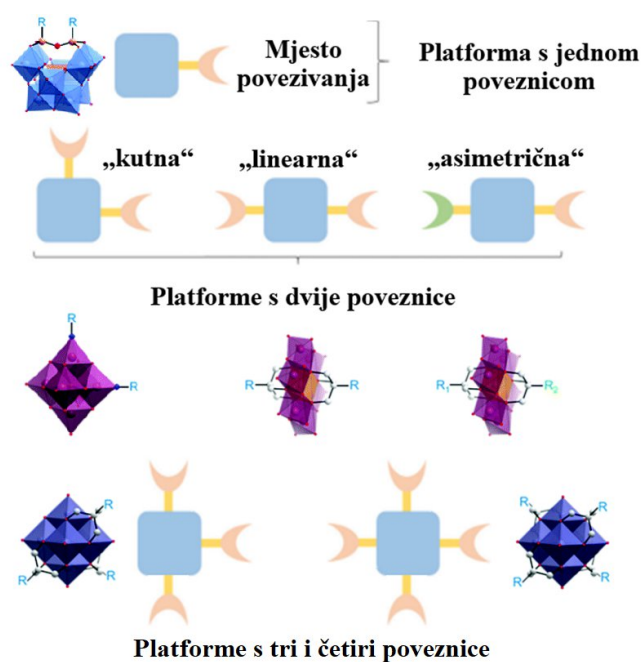
Funkcionalizirane hibridne POM platforme sastoje se od četiri građevne jedinice: I) anionskog klustera koji služi kao jezgra platforme; II) most koji povezuje POM jezgru i funkcionalizirani dio; III) razmaknicu od jedne ili više veza; IV) terminalnu funkcijsku skupinu koja je podložna postfunkcionalizaciji. Dijelovi II-IV su organske ili metalo-organske prirode te se jednim imenom mogu nazvati poveznica. Za uspješnu sintezu hibrida ključno je prilikom dizajna sinteze odabrati POM jezgru koja je kompatibilna s mostom poveznice kako bi došlo do uspješne funkcionalizacije. Strategije integracije POM jezgre i mosta usko su povezane sa svojstvima jezgre te ovisе o mogućnosti stvaranja nezasićenih POM struktura kao i otopinskoj stabilnosti terminalnih i μ_2 -kisikovih atoma. Jako nukleofilni terminalni kisikovi atomi nezasićenih POMova mogu vezati različite katione koji se ugrađuju na mjesto odsutnog metalnog centra (Slika 5.). Takve strukture ograničene su na polioksowolframate Kegginovog i Wells-Dawsonovog tipa te nisu učestale kod polioksomolibdata i polioksovanadata. S druge strane, kod potonjih je opažena visoka labilnost kisikovih atoma što omogućuje njihovu zamjenu s trisalkoksidnim ligandima $\{(OCH_2)_3CR\}^{3-}$. Zamjena kisikovih atoma uglavnom se odvija na $\{XO_6\}$ centralnom oktaedru te su trisalkoksidno funkcionalizirani POMovi dominantni kod Lindqvistovog i Andersonovog tipa.²



Slika 5. Građa hibridne POM platforme (lijevo) i različiti načini ugradnje poveznice preko mosta na POM jezgru (desno); $\{MO_6\}$ = sivi/narančasti oktaedar, C/R = crna kuglica, O = crvena kuglica, N = plava kuglica, H = bijela kuglica, P = ljubičasta kuglica, X = zelena kuglica, Sn = siva kuglica.²

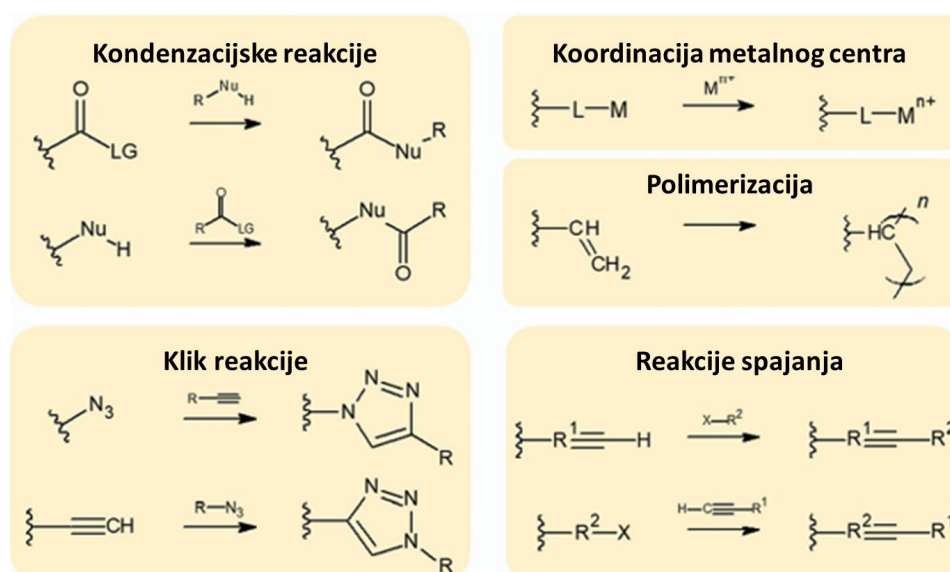
Fizikalno-kemijska svojstva hibrida pretežno su određena elektronskom strukturom POM jezgre i poveznice. Broj poveznica koje se mogu vezati ograničen je brojem pogodnih mjesta na POM jezgri što ovisi i o načinu na koji se most veže. Mogućnost modifikacije poveznica, njihova rigidnost i broj određuje daljnju reaktivnost strukture te utječe na tip konačnog materijala koji nastaje. Platforme s jednom poveznicom učestalije su kod Kegginovog i Wells-Dawsonovog tipa, a bisfunkcionalizirane strukture su rijetke i javljaju se u polinezasićenim anionima. POMovi s dvije organske poveznice mogu se dalje podijeliti na linearne i kutne ovisno o njihovoj međusobnoj orijentaciji, te na simetrične i asimetrične s obzirom na njihove terminalne funkcijske skupine. Funkcionalizirane strukture s tri ili više organskih skupina su rijetke i uglavnom su povezane s Linqvistovim heksavanadatnim anionom (Slika 6.).²

Nadalje, pokretljivost poveznice definirana je mogućnošću postojanja različitih konformera što utječe na interakcije između hibridne POM platforme i ostalih komponenata sustava. Rigidne i usmjerujuće poveznice pogodne su za nastajanje metalo-organskih hibrida temeljenih na POMovima²³ dok fleksibilne omogućuju različite načine koordinacije na ciljnu molekulu što rezultira nastankom većeg broja struktura i potencijalnu upotrebu.²⁴



Slika 6. Najčešće strukture nastale ugradnjom poveznica na POM jezgru. Broj poveznica koje se mogu ugraditi ovisi o tipu POMa i načinu povezivanja preko mosta.^{2,25}

Terminalna funkcijska skupina R ima odlučujuću utjecaj na reaktivnost te utječe na tip reakcije kojim se platforma može postfunkcionalizirati. Postfunkcionalizaciju je moguće provesti u jednom ili u više koraka, a može se postići kondenzacijskim reakcijama, reakcijama spajanja (*eng. coupling*) i polimerizacije, „klik“ reakcijama te koordinacijom na metalni centar (Slika 7).² Na taj način dobivaju se složeni organsko anorganski hibridi koji sve više nalaze primjenu i u biološkim sustavima.²⁶

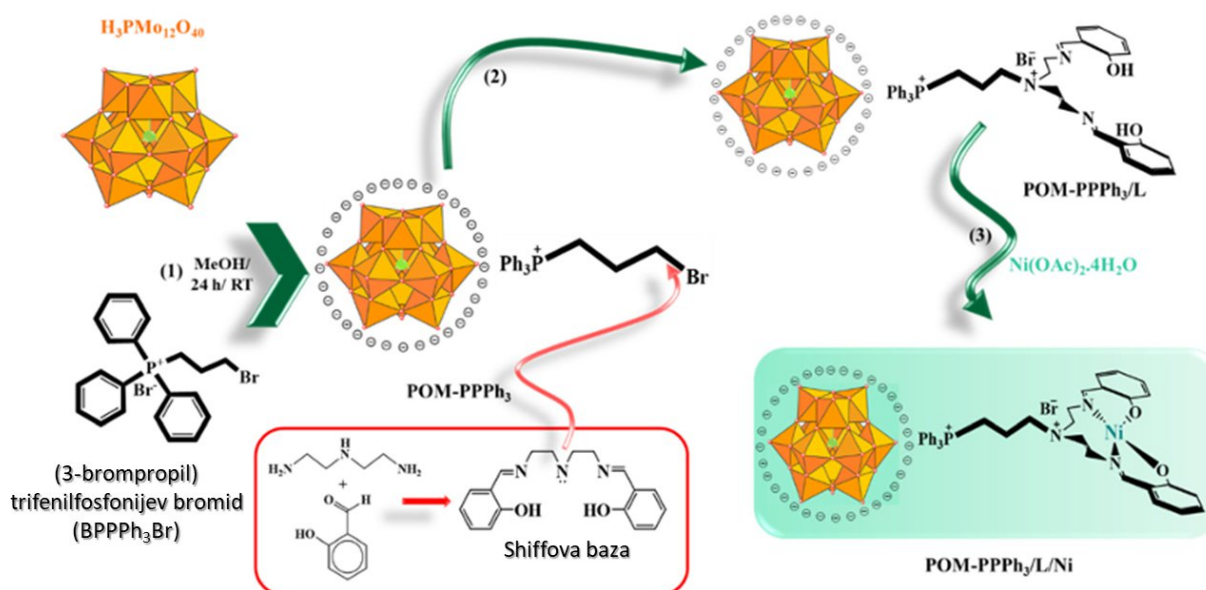


Slika 7. Tipične reakcije postfunkcionalizacije na terminalnom kraju organskog dijela²

2.2.3. Hibridni polioksometalati klase I

Dominantne međumolekulske sile koje povezuju organsku i anorgansku podjedinicu u hibridima klase I su elektrostatske interakcije, vodikove veze i van der Waalsove sile. Velika površina i gustoća negativnog naboja POMa omogućuju dostupnost za interakciju s kationima koji utječu na njihova svojstva, posebice na topljivost i stabilnost. Nadalje, zbog brze reverzibilne višeelektronske redoks pretvorbe, otpornosti na oksidativni i termički raspad, te osjetljivost na svjetlost POMovi se sve više koriste kao katalizatori. Za razliku od jednostavnih amonijevih kationa i alkalijskih metala, istražuju se sustavi sa složenijim kationima kako bi se dobili materijali sa specifičnom primjenom, a Kegginov tip je najviše istraživani u katalizi zbog svoje jedinstvene stabilnosti.²⁷

Heterogena kataliza sve više dobiva na važnosti zbog jednostavnog pročišćavanja i mogućnosti da se katalizator koristi u više ciklusa što je osobito korisno u pretvorbi štetnih zagađivača u netoksične ili čak korisne spojeve. Kako bi toksične nitroarene pretvorili u aminoarene, Aghajani i Mohammadikish sintetizirali su heterogeni katalizator povezivanjem polioksometalata Kegginovog tipa s (3-brompropil)trifenilfosfonijevim bromidom (BPPPh3Br) (Slika 8.). Početni anionski fosfomolibdat priređen je iz MoO_3 i fosforaste kiseline u deioniziranoj vodi uz refluks. Zakiseljavanjem otopine koncentriranom dušičnom kiselinom Mo(V) je oksidiran u Mo(VI) te iz otopine nakon nekoliko dana kristaliziraju žuti kristali $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Vodik je zamijenjen s BPPPh3Br koji se jakim elektrostatskim interakcijama veže za POM jezgru. Nukleofilnom napadom dušikovog donornog atoma prethodno pripremljene Schiffove baze hibrid je postfunkcionaliziran te je dobiven kompleks $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}][\text{PPPh}_3/\text{L}]_2$. Elementnom analizom ustanovljeno je da je zbog steričkih smetnji na površini POMa došlo do reakcije na dva od ukupno tri terminalna kraja organskog lanca. Ugradnja multidentatne Schiffove baze omogućila je vezanje novog metalnog centra pa je tako u reakciji s $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dobiven konačan produkt POM-PPPh₃/L/Ni.²⁸



Slika 8. Shematski prikaz sinteze heterogenog POM-PPPh₃/L/Ni katalizatora; Schiffova baza pripremljena je kondenzacijom salicilaldehida i dietilentriamina (crveni kvadrat)²⁸

Istražena su katalitička svojstva priređenog katalizatora na redukciju raznovrsnih nitroarena u pri sobnoj temperaturi. Za optimizaciju reakcijskih uvjeta korišten je 4-nitrofenil pri čemu je mijenjana koncentracija katalizatora i reducensa te vrsta reducensa i otapala (Tablica 1.). NaBH₄ pokazao se kao najaktivniji reducens te su daljnje reakcije provedene u vodi uz 3 mg katalizatora. Kako bi se vidjela uloga niklovog centra u katalizi, istražena je katalitička aktivnost funkcionaliziranog hibrida POM-PPPh₃/L. Prisutnost nikla pokazala se ključnom jer za razliku od prethodne 100 %-tne konverzije efikasnost potonjeg hibrida deset puta je manja.²⁸

Tablica 1. Optimizacija reakcijskih uvjeta redukcije 4-nitrofenola s POM-PPPh₃/L/Ni katalizatorom; $c(4\text{-nitrofenol}) = 0,1 \text{ mM}$ (25 mL), $n(\text{reducens}) = 0,4 \text{ mmol}$; sobna temperatura²⁸

Entry	Catalyst (mg)	Reductant	Solvent	Time (min)	Conversion (%)
1	POM-PPPh ₃ /L/Ni (5)	NaBH ₄	H ₂ O	8	100
2	POM-PPPh ₃ /L/Ni (4)	NaBH ₄	H ₂ O	8	100
3	POM-PPPh₃/L/Ni (3)	NaBH₄	H₂O	10	100
4	POM-PPPh ₃ /L/Ni (2)	NaBH ₄	H ₂ O	20	100
5	POM-PPPh ₃ /L/Ni (1)	NaBH ₄	H ₂ O	60	100
6	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	NaBH ₄	EtOH	120	0
7	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	NaBH ₄	MeOH	120	0
8	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	H ₂ O	60	10
9	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	Ethylene glycol	H ₂ O	60	0
10	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	NaBH ₄ (0.2 mmol)	H ₂ O	10	61
11	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	NaBH ₄ (0.6 mmol)	H ₂ O	10	100
12	POM-PPPh ₃ /L (3)	NaBH ₄	H ₂ O	10	10
13	POM-PPPh ₃ /L/Ni (3)	—	H ₂ O	10	0
14	—	NaBH ₄	H ₂ O	10	0

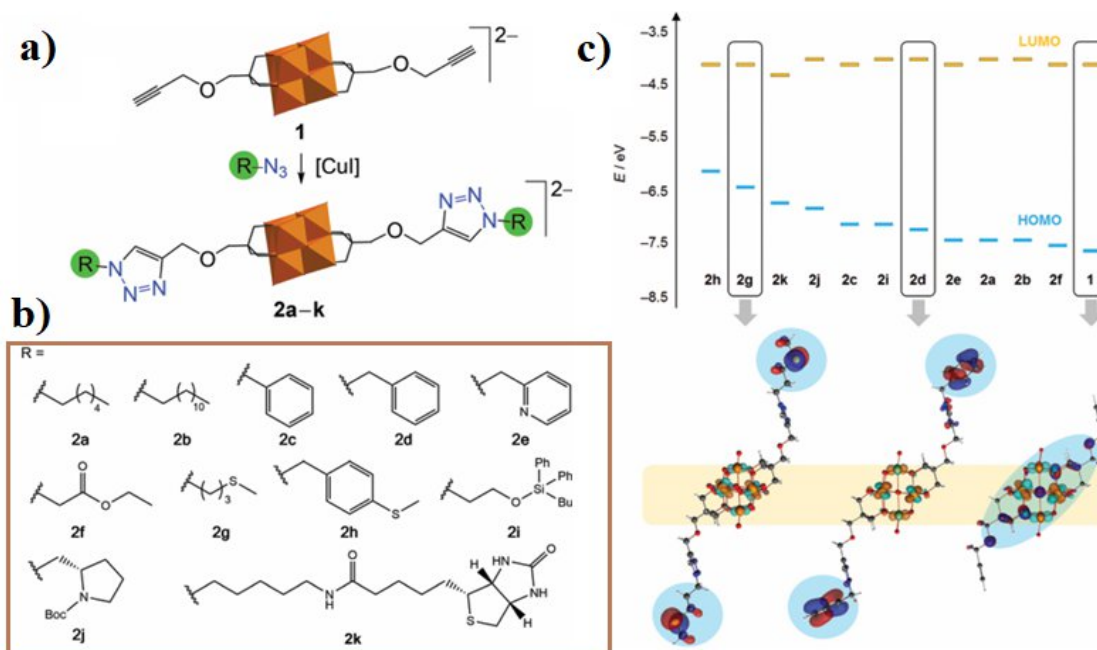
Nakon utvrđivanja optimalnih uvjeta provedena je redukcija različitih nitroarena pri čemu je napredak praćen UV-VIS spektroskopijom. Neovisno o elektronskim svojstvima supstituenata i razmješčaju prema nitro skupini uočena je 100 %-tna koverzija. Pretvorba je brža u slučaju 3-nitroarena u usporedbi sa *para* izomerima zbog rezonancijske stabilizacije 4-nitrofenolnog iona preko kojeg se odvija. Također, ustanovljeno je kako dodatak dodatne nitro skupie ne utječe na vrijeme redukcije.²⁸

Reproducibilnost katalitičkih svojstava POM-PPPh₃/L/Ni katalizatora istraživana je s četiri uzastopna redukcijska ciklusa 4-nitrofenola. Katalizator je obnovljen centrifugiranjem, pranjem u vodi i etanolu te konačno sušenjem pri čemu je uočeno zadržavanje strukturnih svojstava. Iako je za svaki novi ciklus bilo potrebno više vremena, selektivnost je zadržana i nakon četvrtog ciklusa. Uspoređena su svojstva dosadašnjih katalizatora za istu reakciju te se hibridni Kegginov katalizator boljim s obzirom na kratko vrijeme i blage uvijete reakcije te dobrom aktivnošću u vodi.²⁸

2.2.4. Hibridni polioksometalati klase II

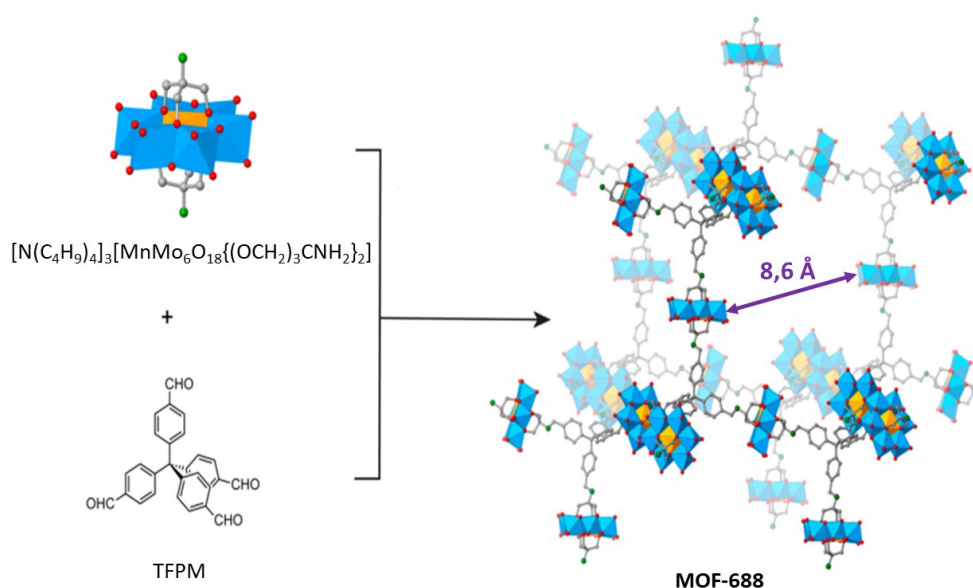
Kovalentna veza često osigurava jaču integraciju dvaju dijelova što poboljšava stabilnost i atomsku homogenost, čime se omogućuje fino podešavanje (*eng. fine-tuning*) elektroničkih i spektroskopskih svojstava. Kako bi ispitali utjecaj poveznice na svojstva hibrida, Linnenberg i suradnici sintetizirali su trisalkoksidno bisfunkcionalizirani heksavanadatni kompleks s alkinskim terminalnim funkcijskim skupinama (Slika 9.a). To je omogućilo postfunkcionalizaciju (bio-)organskim azidima Huisgenovom 1,3-dipolarnom cikloadicijom što je rezultiralo nizom novih hibrida (Slika 9.b). Prednost navedene „klik“ reakcije, u odnosu na reakcije amidacije i esterifikacije koje su prevladavale u postfunkcionalizaciji polioksovanadata, je svestranost prema molekulama te efikasno provođenje reakcije uz visok prinos. Sinteza je provedena pri sobnoj temperaturi u inertnim uvjetima uz CuI kao katalizator.²⁹

Zbog svoje strukturne raznolikosti, hibridima su istražena elektronska svojstva pomoću relativističke teorije funkcionalne gustoće (*eng. density functional theory*, DFT). Razlika između HOMO i LUMO orbitala diskretnog polianiona $[V_6O_{19}]^{8-}$ iznosi 3,8 eV. HOMO orbitala je delokalizirana preko kisikovih atoma dok je LUMO orbitala pretežno delokalizirana na šest metalnih centara vanadija. Otkriveno je da (bio-)organske terminalne funkcijske skupine značajno utječu isključivo na energiju i distribuciju HOMO orbitale. Na taj način može se efektivno podesiti energetska razlika HOMO-LUMO orbitala (Slika 9.c). HOMO-LUMO razlika funkcionaliziranog spoja $anti-[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OCH_2CuCH\}_2]^{2-}$ iznosi 3,5 eV, a HOMO orbitala je pretežno delokalizirana preko kisikovih atoma $\{V_6O_{19}\}$ jedinice kao i kod početnog $[V_6O_{19}]^{8-}$ klustera. Triazolna funkcijska skupina u kombinaciji s ostalim organskim dijelovima **2a-2k** delokalizira HOMO orbitalu preko organskih lanaca te tako snižava vrijednost energetske razlike. Povećanje elektronske gustoće na organskim dijelovima hibrida čini ih pogodnima za daljnju koordinaciju na metalne centre te imobilizaciju na površine.²⁹



Slika 9. a) i b) Shematski prikaz Cu(I) katalizirane funkcionalizacije Lindqvistove hibridne platforme (bio-)organskim azidima (**2a-2k**) {VO₆} = narančasti oktaedar; c) Dijagram razlike HOMO-LUMO energijskih orbitala polio(ko)aniona **1** i **2a-2k** izračunat na B3LYP/ZORA-scalar/TZP/COSMO teorijskoj razini. HOMO orbitale prikazane su plavim kuglicama i krugovima, a LUMO orbitale narančastim za strukture **2g** (lijevo), **2d** (sredina) i **1** (lijevo)²⁹

Ugradnja POMova u polimerne mreže također može rezultirati nastankom novih materijala s poboljšanim svojstvima. Glavni nedostaci poznatih litijskih baterija su loša provodnost ili zapaljivost organskoj dijela uslijed nejednakog taloženja litija te nestabilnost kod čisto anorganskih konduktora. Xu i suradnici sintetizirali su trodimenzionalnu metalo organsku mrežu (*eng. metal-organic framework*, MOF) s POMom kao sekundarnom građevnom jedinicom koja pokazuje poboljšana svojstva elektrolita u odnosu na dosadašnje baterije na bazi litija (Slika 10.). Potonje mreže idealne su za sintezu elektrolita u čvrstom stanju jer zarobljuju POM jezgre dok su željeni ioni smješteni u pore te se mogu slobodno kretati što povećava prijenosni broj. Također, velika gustoća naboja POM klustera omogućuje dobru provodnost, a kovalentne veze doprinose stabilnosti polimerne mreže.³⁰



Slika 10. Sintetski put priprave i kristalna struktura metalo-organske mreže, MOF-688³⁰

MOF-688 sintetiziran je iminskom kondenzacijskom iz simetrično bisfunkcionaliziranog POMa Andersonovog tipa $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$ ($MnMo_6$) i tetraedarskog tetrakis(4-formilfenil)metana (TFPM). Naboj svakog anionskog $MnMo_6$ klustera neutraliziran je s tri tetrabutilamonijeva kationa (TBA^+) koji se smještaju u šupljine duljine 8,6 Å gledano prema 1D lancu c kristalografske osi. Zamjena TBA^+ s Li^+ kationima provedena je uranjanjem kristala MOFa-688 u acetonitrilnu otopinu litijeva bis(trifluormetansulfonil)imida ($LiTFSI$) pri sobnoj temperaturi. Uočeno je da reverzibilnim uvođenjem TBA^+ kationa, spoj zadržava strukturu, a pretražnom elektronskom mikroskopijom uočena je ista morfologija kristala nakon zamjene kationa. Zaostali acetonitril izmijenjen je sa bezvodnim propilen karbonatom kako bi se poboljšala disocijacija Li^+ kationa.³⁰

Takav MOF prešan je u cilindričnu pločicu i umetnut između dvije elektorde od nehrđajućeg čelika u inertnoj atmosferi argona. Pri 20 °C MOF-688 pokazuje visoku ionsku provodnost od $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ te izrazito visok prijenosni broj iona litija, $t_{Li^+} = 0.87$ kao i niski granični otpor na litij (353 Ω). Izrađen je prototip baterije od litijeve metalne anode i $LiFePO_4$ katode s MOFom-688 kao elektrolitom u čvrstom stanju. Tijekom 200 ciklusa punjenja i pražnjenja, razlika napona ostala je postojana što uz visoku Coulonovu učinkovitost i ograničeni pad kapaciteta upućuje na elektrokemijsku stabilnost MOFa-688 prema litiju i $LiFePO_4$.³⁰

§ 3. ZAKLJUČAK

Sinteza spojeva s točno određenim svojstvima oduvijek je bila jedan od glavnih izazova sintetske kemije. Polioksometalati se odlikuju velikom strukturnom raznolikošću što ih čini pogodnom skupinom za istraživanje korelacije između strukture i svojstava. Njihova dobra termička stabilnost, jedinstvena magnetska i redoks svojstva te otpornost na različite kemijske uvjete potaknula je znanstvenike na sintezu hibridnih organsko-anorganskih sustava. Organski i anorganski dio međusobno mogu biti povezani nekovalentnom interakcijom ili kovalentnom vezom. Kod obje klase hibrida opažena je sinergija između njihovih dijelova stoga je povezivanje organskih i metalo-organskih molekula na anionske klustere rezultiralo nastankom novih funkcionalnih materijala. Nastavak istraživanja u ovom području omogućiti će daljnji razvoj novih materijala s višestrukom primjenom u području katalize, elektronike, optike i medicine kao i poboljšanje svojstava postojećih sustava.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. J.-M. García-Martínez, E. P. Collar, *Polymers* **13** (2020) 86
2. A. V. Anyushin, A. Kondinski, T. N. Parac-Vogt, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 382–432.
3. Y.-F. Song, D.-L. Long, C. Ritchie, L. Cronin, *Chem. Rec.* **11** (2011) 158–171.
4. Y. Zhang, Y. Li, H. Guo, Y. Guob, R. Song, *Mater. Chem. Front.* **8** (2024) 732–768.
5. A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 1206–1208.
6. J. J. Berzelius, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* **6** (1826) 369–392.
7. D.-L. Long, L. Cronin, *Dalton Trans.* **41** (2012) 9815–9816.
8. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983, str. 15–29.
9. M. Nyman, *Dalton Trans.* **40** (2011) 8049–8058.
10. Z. Yang, J. Li, J. Niu, J. Wang, *Dalton Trans.* **52** (2023) 4632–4642.
11. A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* (2008) 1837–1852.
12. A. Harchani, *J. Mol. Liq.* **420** (2025) 126860.
13. G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, u J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope (ur.), *General Principles of The Synthesis of Polyoxometalates in Aqueous Solution*, Vol. 98, Springer Netherlands, Dordrecht, 2003, str. 33–54.
14. A. Misra, K. Kozma, C. Streb, M. Nyman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **59** (2019) 596–612.
15. X. L. Fernández, *Theoretical Study of the Basicity and the Redox Properties of Heteropolyanions*, Doktorski rad, Universitat Rovira i Virgili, Sveučilište u Traragoni, 2003, str. 3–12.
16. A. Gao, T. Iwano, S. Uchida, *ChemCatChem* **0** (2025) e202500066
17. W. Zheyu, W. Jingjing, Y. Han, H. Sheng, W. Yongge, *Molecules* **27** (2022) 5212.
18. N. I. Gumerova, A. Rompe, *Nat. Rev. Chem.* **2** (2018) 0112.
19. Y.-N. Chi, P.-P. Shen, F.-Y. Cui, Z.-G. Lin, S.-L. Chen, C.-W. Hu, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 5029–5036.
20. J. Wang, C. G. Lin, J. Li, J. Wei, Y. F. Song, J. Guo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **634** (2016) 12–23.
21. X. Zhang, Y. Li, Y. Li, S. Wang, X. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2** (2019) 6971–6981.
22. doi.org/10.1002/cctc.202201045
23. L. Xin-Xiong, W. Yang-Xin, W. Rui-Hu, C. Cai-Yan, T. Chong-Bin and Y. Guo-Yu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** (2016) 6462–6466.
24. V. A. Zamolo, G. Modugno, E. Lubian, A. Cazzolaro, F. Mancin, L. Giotta, D. Mastrogiacomio, L. Valli, A. Saccani, S. Krol, M. Bonchio, M. Carraro, *Front. Chem.* **6** (2018) 278.
25. J. M. Cameron, G. Guillemot, T. Galambos, S. S. Amin, E. Hampson, K. M. Haidaraly, G. N. Newton, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **51** (2022) 293–328.

26. M. Arefian, M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini and A. Frontera, *Dalton Trans.* **46** (2017) 6812.
27. S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **115** (2015) 4893–4962.
28. S. Aghajani, M. Mohammadikish, *Dalton Trans.* **53** (2024) 10644-10654.
29. O. Linnenberg, A. Kondinski, C. Stockerand, K.Y. Monakhov, *Dalton Trans.* **46** (2017) 15636–15640.
30. W. Xu, X. Pei, C. S. Diercks, H. Lyu, Z. Ji, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 17522–17526.