

Poliokso metalati - Keplerati

Gregorović, Ingrid

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:807086>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



INGRID GREGOROVIĆ

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

POLIOKSOMETALATI - KEPLERATI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za Opću i anorgansku kemiju

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

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

15. svibnja 2016.

Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:

22. kolovoza 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

2. rujna 2016.

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

Potpis:

Sadržaj

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

§ Sažetak

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

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

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

§ 1. Uvod

1.1. Što su polioksometalati?

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

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

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

Primjena polioksometalata temelji se na njihovim svojstvima kao što je njihova veličina, relativna molekulska masa, termička stabilnost te mogućnost prijenosa jedinki – atoma, molekula i iona. U analitičkoj kemiji se koriste za određivanje sadržaja fosfora, silicija i mnogih bioloških uzoraka zbog sposobnosti polioksometalata da koaguliraju proteine i talože organske spojeve kao primjerice alkaloide. Upotreba nekih polioksometalata u određivanju sadržaja biomaterijala dana je u tablici 1.¹

Tablica 1 – Upotreba heteropolimolibdata u analizi biomaterijala¹

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

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

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

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

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

povećava topljivost ovako dobivenih klustera u nevodenim medijima i štiti makroionske jezgre čime se povećava područje njihove primjene.⁴

§ 2. Prikaz odabrane teme

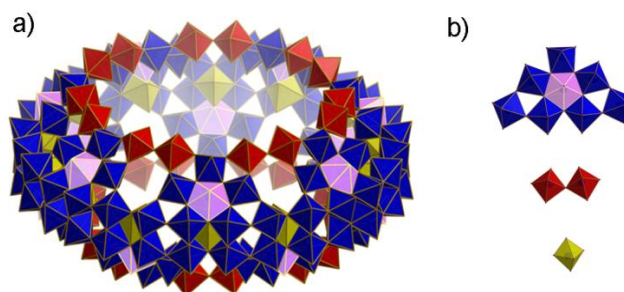
2.1. Sinteza polioksometalata – opći principi

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

Polioksometalati nastaju u kiselim otopinama, protoniranjem te udruživanjem monomernih oksoaniona opće formule $[\text{MO}_4]^{2-}$ (pr. $[\text{MoO}_4]^{2-}$ i $[\text{WO}_4]^{2-}$) u veće anionske vrste čija će struktura ovisiti o nizu faktora kao što su pH vrijednost otopine, koncentracije reaktanata, prisutnost dodatnih aniona (npr. PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), prisutnost redukcijskog sredstva i temperatura.⁵ Ukoliko se sinteza provodi bez dodatka redukcijskog sredstva, pri nereducirajućim uvjetima, dolazi do formiranja izopolianiona ili heteropolianiona ovisno o prisutnosti dodatnih aniona poput sulfata, silikata ili fosfata.¹ Najveći poznati izopolioksomolibdat i izopolioksovolframmat koji postoje u otopini pri nereducirajućim uvjetima su $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ (ref. 6.) i $[\text{H}_{12}\text{W}_{36}\text{O}_{120}]^{12-}$ (ref. 7), dok se veće vrste mogu dobiti jedino povezivanjem putem poveznica (engl. *linker*), primjerice heptamolibdatnih jedinica s lantanoidnim kationima.² Svojstva polioksometalata kao i uvjeti pri kojima nastaju uvelike će ovisiti o prijelaznom metalu koji ih izgrađuje. Primjerice, uvjeti nastanka polioksomolibdata i polioksovolframata mješovitih oksidacijskih stanja značajno se razlikuju, što je posljedica različitih redukcijskih potencijala molibdena i volframa.

Djelomičnom redukcijom molibdata(VI) u kiseloj otopini dolazi do stvaranja raznolikih građevnih jedinica koje se potom udružuju u veće i kompleksnije tvorevine. Ako se kiseloj otopini natrijeva molibdata ili amonijeva heptamolibdata doda redukcijsko sredstvo poput elementarnog molibdena, željeza, bakra ili pak spojeva kao što su hidrazin, SnCl_2 , FeCl_2 i MoCl_5 , u načelu, mogu nastati tri tipa aniona vrlo različitih struktura: a) klusteri koji strukturom nalikuju loptama ili *Keplerati*; b) klusteri koji strukturom nalikuju kotačima te c)

klusteri koji strukturom nalikuju ježu. Primjer jednog od spomenutih aniona koji strukturom podsjeća na kotač te koji ulazi u sastav molibdenskog modrila, $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ (ref. 8), prikazan je na slici 1.²



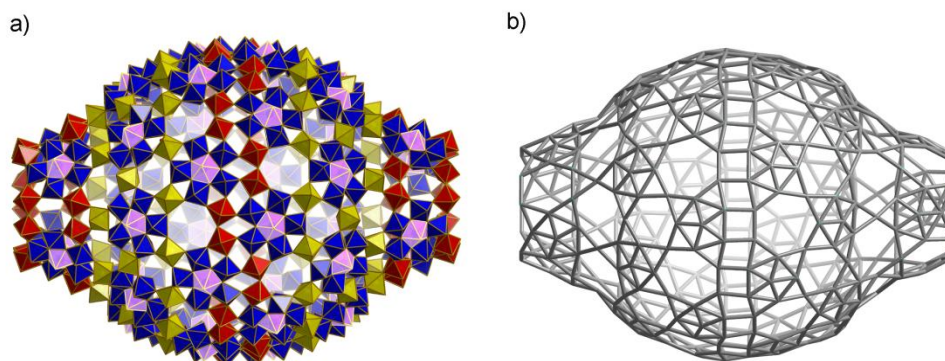
Slika 1 - a) Poliedarski prikaz $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-} \equiv [\text{Mo}_{126}^{\text{VI}} \text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ anionima (skraćeno {Mo₁₅₄}) (ref. 8); b) izdvojeni prikaz građevnih jedinica {Mo₈}, {Mo₂} i {Mo₁}. Pod a) i b) {Mo₈} jedinice označene su ljubičastom i plavom bojom, {Mo₂} crvenom, a {Mo₁} žutom.²

Osim klustera u obliku pravilnih kotača, mogu nastati i deformirani klusteri „ispuštanjem“ određenog broja {Mo₂} građevnih jedinica. Primjeri takvih deformiranih klustera su slijedeći: $[\text{Mo}_{138}\text{O}_{410}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{46}]^{40-}$, $[\text{Mo}_{138}\text{O}_{410}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{38}]^{40-}$, $[\text{Mo}_{150}\text{O}_{451}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_{61}]^{35-}$ i $[\text{Mo}_{148}\text{O}_{436}(\text{OH})_{15}(\text{H}_2\text{O})_{56}]^{27-}$.^{5,9}

Kao što je bilo već spomenuto, redukcijom molibdata(VI) u kiselim otopinama pri odgovarajućem omjeru dodanog redukcijskog sredstva (npr. hidrazin) nastaju sferne porozne strukture, opće formule $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{L})\}_{30}]^{(12+30n)-}$, gdje je $\text{L}^{n-} = \text{RCOO}^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , poznatije kao *Keplerati* ili „lopte“. Navedeni se anioni jednostavnije mogu zapisati kao {Mo₁₃₂}, a važno je naglasiti da se gore spomenuti ligandi vežu na dinuklearne $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ poveznice tako da su smješteni s unutrašnje strane klustera. Prvi sintetizirani *Keplerat*, $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]^{42-}$ (ref. 10), sadržavao je acetatne anione, a pokazalo se da je pri odgovarajućim reakcijskim uvjetima moguće jednostavno provesti zamjenu acetatnih aniona primjerice sulfatnima, što je i omogućilo pripremu velikog broja srodnih aniona.²

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

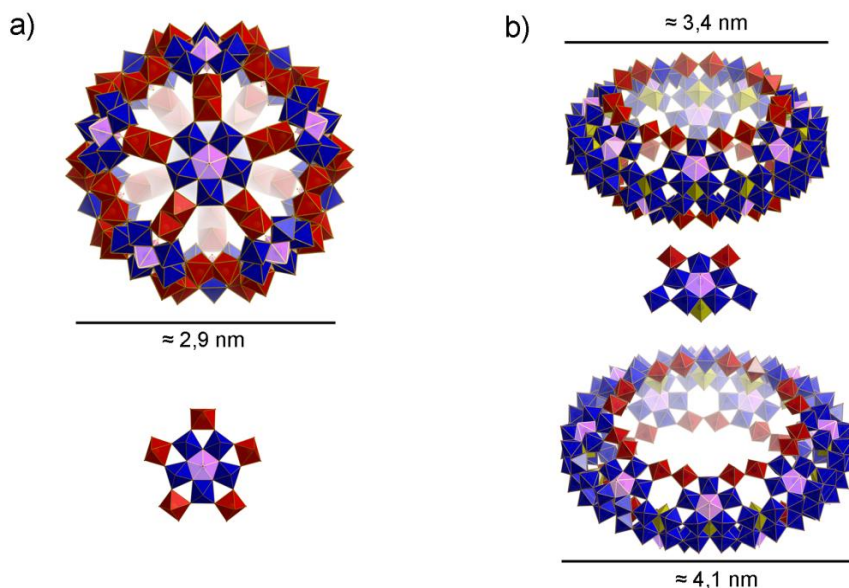
okrenuti prema površini, što podsjeća na ježeve bodlje. Takvi polioksomolibdati sadrže 368 atoma molibdena i veličinom (vanjski promjer iznosi približno 6 nm) su usporedivi s proteinima (slika 2).²



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

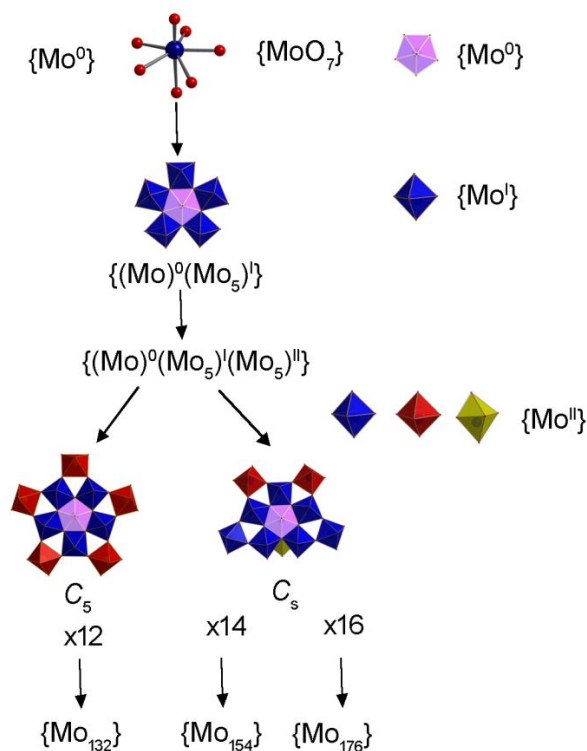
2.2. Strukturne karakteristike „gigantskih“ polioksometalata

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



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

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



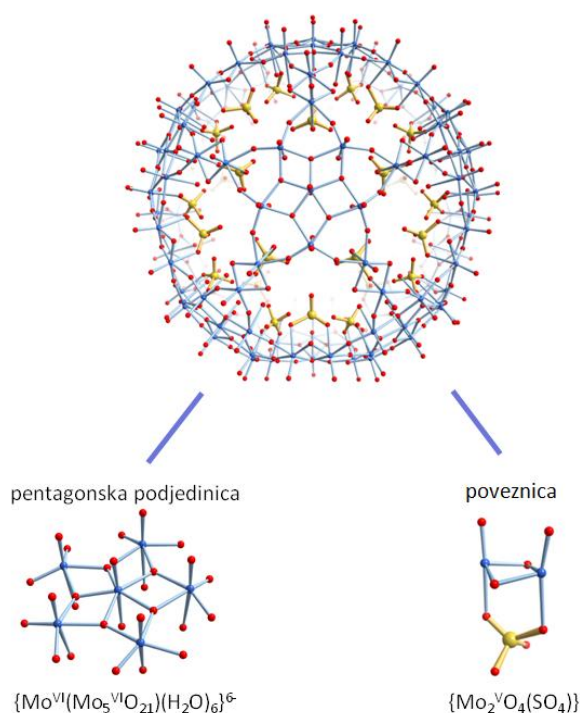
Slika 4 - Shematski prikaz načina udruživanja monomernih $\{\text{MoO}_x\}$ ($x = 6$ ili 7) jedinica u $\{\text{Mo}_{11}\}$ jedinice koje izgrađuju "kotač" tipa $\{\text{Mo}_{154}\}$ i $\{\text{Mo}_{176}\}$ te Keplerate tipa $\{\text{Mo}_{132}\}$.¹²

Ovisno o stupnju redukcije $\{\text{Mo}_{11}\}$ jedinica, njihovo će udruživanje rezultirati nastankom klustera tipa $\{\text{Mo}_{132}\} \equiv \{\text{Mo}_{11}\}_{12}$ ili klustera tipa $\{\text{Mo}_{154}\}$ i $\{\text{Mo}_{176}\}$. Naime, $\{\text{Mo}_{11}\}$ jedinice C_5 simetrije zahtjevaju pet ekvivalentnih $(\text{Mo}^V)^{II}$ jedinica (slika 4), odnosno pet $\{\text{Mo}^V\text{O}_6\}$ oktaedarskih jedinica, povezanih s $\{(\text{Mo})^0(\text{Mo}_5)^I\}$ jedinicama pentagonske građe, a to se ostvaruje jedino uz prisustvo relativno jakog reduksijskog sredstva koje je sposobno reducirati svih pet atoma Mo obodnih $(\text{Mo})^{II}$ vrsta u Mo^V . U protivnom, pet Mo atoma ostaje tek djelomično reducirano, što za posljedicu ima to da oni više nisu ekvivalentni te jedinica gubi C_5 simetriju i nastaju klusteri oblika kotača (npr. $\{\text{Mo}_{154}\} \equiv \{\text{Mo}_{11}\}_{14}$ klusteri). U ovakvim klusterima jedan od obodnih MoO_6 oktaedara $\{\text{Mo}_5\}^{II}$ jedinice je smješten na takav način da $\{\text{Mo}_{11}\}$ skupine zadovoljavaju C_s simetriju.¹² Važno je napomenuti da je $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ podjedinica pentagonske građe osnovna strukturna komponenta svih prethodno spomenutih velikih diskretnih klustera. Isto tako, potvrđeno je postojanje $\{(\text{W})\text{W}_5\}$, $\{(\text{W})\text{Mo}_5\}$, $\{(\text{W})\text{WMo}_4\}$, $\{(\text{W})\text{W}_4\text{Fe}\}$ i $\{(\text{Nb})\text{Nb}_5\}$ podjedinica pentagonske građe.⁵

2.3. Keplerati

2.3.1. Struktura i podjela Keplerata

Kao što je već bilo spomenuto, *Keplerati* tipa $\{\text{Mo}_{132}\}$, imaju osnovnu strukturu koju je moguće iskazati kao $[(\text{pentagon})_{12}(\text{poveznica})_{30}]$. Dvanaest $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ podjedinica pentagonske građe formule $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}^{6-}$ (ref. 12) povezano je s 30 $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\}$ poveznica čija je formula $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{L})\}^{2-n}$ (L^{n-} primjerice RCOO^- , SO_4^{2-} ili CO_3^{2-} ; slika 5).

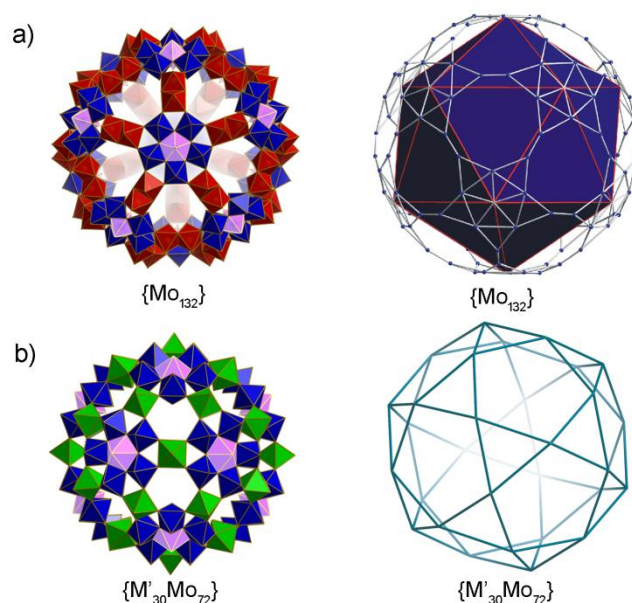


Slika 5 - Prikaz strukture aniona $[\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SO}_4)\}_{30}]^{72-}$ (ref. 13). Građevne jedinice aniona, pentagonska podjedinica, $\{\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21})(\text{H}_2\text{O})_6\}^{6-}$,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

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

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

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



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

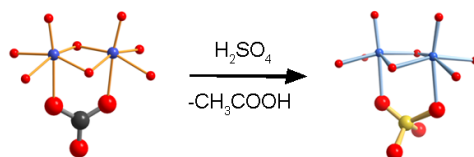
Svojstva *Keplerata* mogu se ugađati i mijenjanjem vrsta pentagonskih $\{(M)(M)_5\}$ jedinica. Primjerice, svojstva površina klustera su drugačija ako oni sadrže atome volframa ili atome molibdena. Ta razlika u svojstvima pripisuje se manjoj polarnosti $W=O$ veze u usporedbi s $Mo=O$ vezom. Na svojstva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

2.3.2. Pristupi sintezi *Keplerata*

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

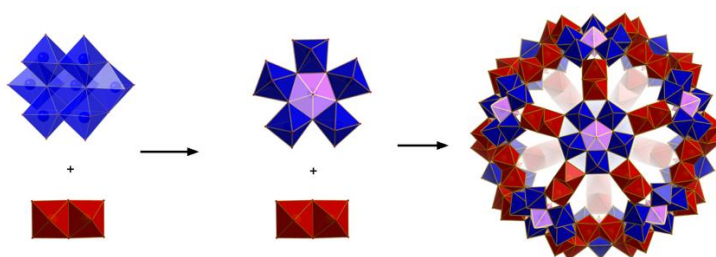
Bottom up pristup pripravi polioksometalata ovoga tipa počiva na *in situ* pripravi $\{Mo^V_2\}$ jedinica te na njihovom „prepoznavanju“ i samoudruživanju s $\{(Mo^{VI})(Mo^{VI})_5\}$ jedinicama što rezultira nastankom $\{Mo_{132}\}$ klustera. Kako bi se omogućio nastanak klustera, potrebno je vodenoj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

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



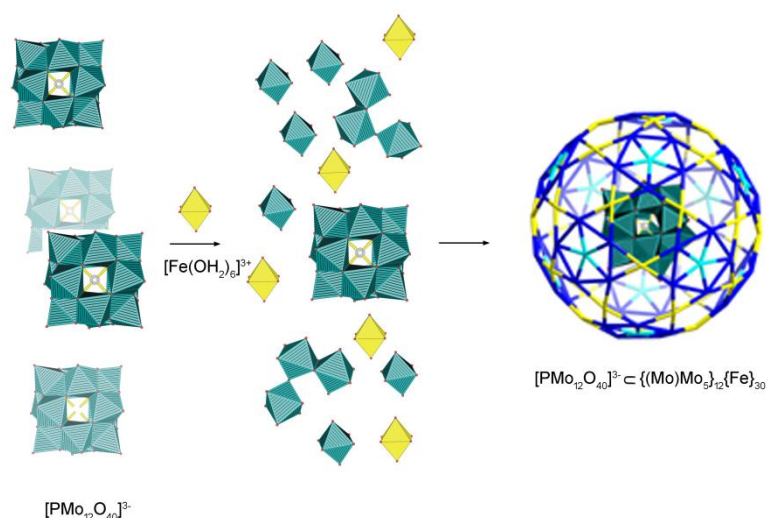
Slika 7 - Shematski prikaz zamjene acetatnih liganada sulfatnima na dinuklearnim $\{\text{Mo}_2\}$ jedinkama. Atomi Mo označeni su plavo, O crveno, C sivo, te S žuto.

Treba spomenuti još jedan način sinteze, koji počiva na korištenju prethodno sintetiziranih $\{\text{M}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ jedinki. Kako je već bilo spomenuto za nastanak $\{\text{Mo}_{132}\}$ klustera važno je da su u otopini prisutne i $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ podjedinice kao i dinuklearni $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ fragmenti (naravno i ligandi koji stabiliziraju tvorevinu) pri odgovarajućoj pH vrijednosti otopine. Pokazalo se da je $\{\text{Mo}_{132}\}$ kluster moguće je prirediti tako da se vodenoj otopini $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zakiseljenoj octenom kiselinom ($\text{pH} = 4$) dodaju već prethodno formirane $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ podjedinice, primjerice prisutne u spoju $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ref. 15), pri čemu trenutno nastaje $\{\text{Mo}_{132}\text{-Ac}\}$ kluster ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{COO}^-$; slika 8).² Pretpostavlja se da prisutnost $\{\text{M}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$ poveznica potiče „ekspresiju „komplementarnih $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_5^{\text{VI}}\}$ podjedinica čijim udruživanjem, kako je već bilo spomenuto, nastaju *Keplerati*. Sličan proces se događa i kod srodnih volframovh klustera koji se također formiraju dodatkom odgovarajućih poveznica, primjerice $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\}^{2+}$, VO^{2+} , $\{\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, u kiselu otopinu natrijevog volframata, ali uz zagrijavanje i bitno sporije.⁵



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

Konačno, valja i spomenuti način priprave hibridnih sustava koji uključuju manje *Keplerate* tipa $\{\text{Mo}_{72}\text{M}'_{30}\}$. Za njihovu pripravu potrebna je osnovna građevna jedinica, primjerice Kegginov anion, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, i poveznica, primjerice Fe(III) ion. Djelomičnim razlaganjem Kegginovog aniona, te udruživanjem s prisutnim $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ionima nastaju $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_m\{\text{Fe}\}_n$ podjedinice koje se konačno udružuju u kluster opće formule $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\{\text{Fe}\}_{30}$ u čijoj se unutrašnjosti zaostaje „zarobljen“ Kegginov anion, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (slika 8).²



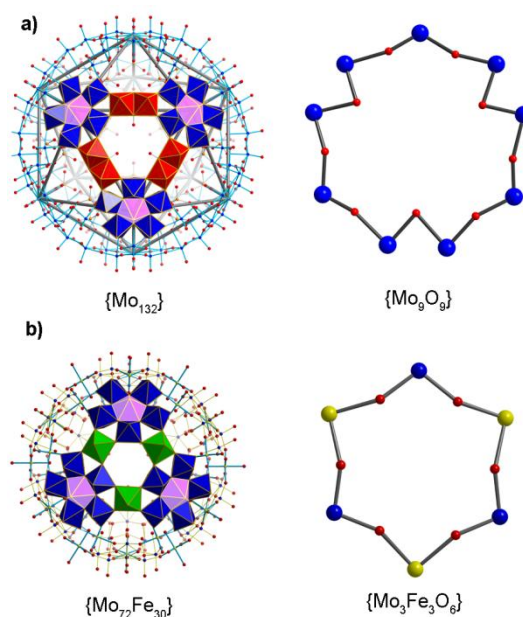
Slika 8 - Prikaz reakcije Kegginovog aniona, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (ref. 3) i $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ iona. Razlaganjem $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ aniona nastaju manji fragmenti koji se udružuju s $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ionima dajući konačno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

2.3.3. Svojstva Keplerata

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

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

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



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

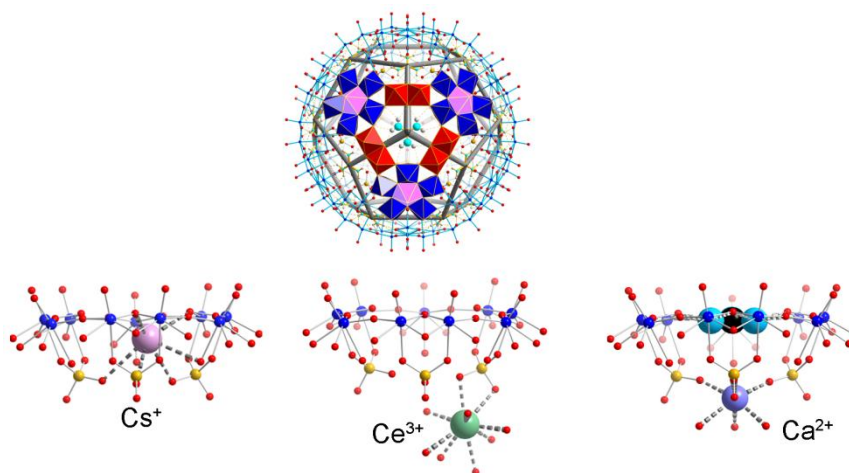
Pore manjih *Keplerata*, koji namjesto dinuklearnih poveznica sadrže 30 mononuklearnih poveznica, manjih su dimenzija u usporedbi s onima $\{\text{Mo}_{132}\}$ klustera (slika 9b)). Međutim, upravo zbog svojih dimenzija imaju veliki afinitet prema kalijevim i amonijevim kationima ukoliko su klusteri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

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

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

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

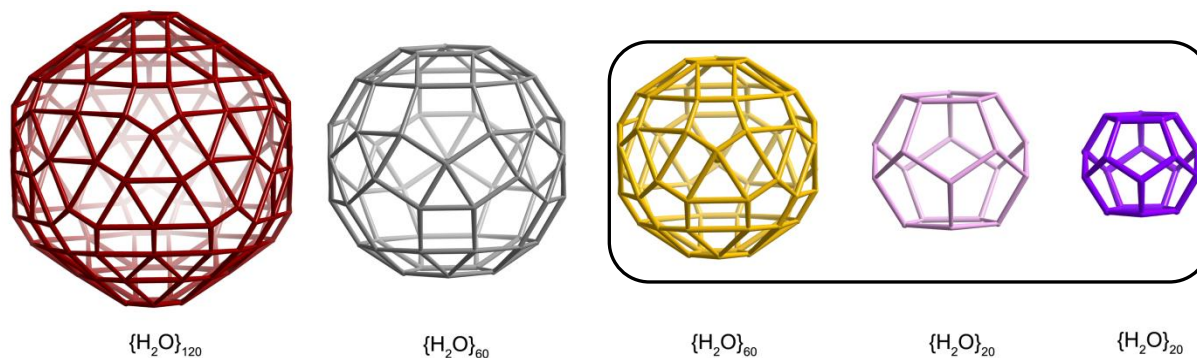
Osim veličine i stabilnosti akva kationa, veličine pora i mogućnost izmjene vode kao liganda, na ulazak kationa u šupljinu utječe i relativni afinitet kationa za vezno mjesto unutar klustera, što će naravno ovisiti i o prirodi liganda. Mali gosti, kao primjerice kationi Li^+ , Na^+ , Ce^{3+} , Pr^{3+}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



Slika 10 - *Keplarat* kao „nanoionski kromatograf“: u gornjem središnjem dijelu je prikazan je $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L})]_{30}\}$ kluster ($\text{L} = \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$) sa dvadeset $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ pora, od kojih je jedna istaknuta na prikazu, s gvanidijevim kationom kao gostom. Različiti kationi se smještaju na različita vezna mjesta, pogotovo u unutrašnjosti kapsule npr. $\{[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)]_{30}\}^{72-}$ klustera.¹³ Primjer: Cs^+ kation smješta se gotovo u razini ravnine pore, Ca^{2+} je povezan s tri vode i tri kisikova atoma koji potječu od tri SO_4^{2-} liganda, dok se manji Ce^{3+} kation smješta ispod „kanala“ pore. Prikaz boja: Mo plavo, C crno, O crveno, N svijetloplavo.^{4, 18}

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

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



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

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

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

„otvorenim“ porama ovisno o vrsti umetnutog kationa, mogu sadržavati uređena „udruženja“ molekula vode. Jedan od zanimljivih primjera predstavlja amonijeva sol koja sadrži $[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\{[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)]_{30}\}^{72-}$ (ref. 13) kluster s „otvorenim“ porama. U šupljini klustera opaženo je uređeno „udruženje“ molekula vode koje se sastoji od dvije koncentrične „ljuske“, $\{\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+\}_{20}$ te $\{\text{H}_2\text{O}\}_{60}$ „ljuske“ koja vjerojatno također sadrži manji broj ugrađenih amonijevih kationa. Manja „ljuska“, $\{\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+\}_{20}$, usporediva je s onima opaženima u prethodno spomenutim klusterima, ali je izdužena zbog prisutnosti NH_4^+ iona u samom središtu šupljine te njegovog odbijanja s amonijevim kationima koji ulaze u sastav spomenute ljuske.⁵

Također, i zamjena hidrofilnih liganada vezanih u unutrašnjosti *Keplerata*, poput sulfata, hidrofobnima, poput acetata, vodi do značajnih promjena u svojstvima „udruženja“ molekula vode u unutrašnjosti klustera. Tako primjerice u kluster $\{\text{Mo}_{132}\}$ koji sadrži približno 30 acetatnih liganada u unutrašnjosti sadrži vrlo neuređeno „udruženje“ od približno 36 molekula vode i NH_4^+ iona, značajno odmaknuto od unutrašnjeg „hidrofobnog zida“ klustera. Ukoliko se broj acetatnih liganada pak smanji, odnosno zamijeni molekulama vode kao ligandima (čime se utječe na hidrofilnost/hidrofobnost unutrašnjeg „zida“ klustera), dolazi do smanjenja „hidrofobnog učinka“ što je opaženo kod $\{\text{W}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\}$ klustera. U slučaju spomenutog klustera, koji sadrži manji broj unutrašnjih acetatnih liganada, dolazi do nastajanja dobro definiranih „udruženja“ molekula vode u njegovoj središnjoj šupljini.³

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

Konačno, valja se osvrnuti i na manje *Keplerate*, o kojima je već bilo spomena ranije. Jedan od zanimljivih primjera odnosi se na hibridne strukture u kojima $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}^{14}$ kluster ima ulogu domaćina, a čija je središnja šupljina dostatne veličine za smještaj gosta, Kegginovog iona, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (ref. 3). Ovakav spoj priređen je dodatkom $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ u vodenu otopinu natrijeva molibdata, željezova(II) klorida i octene kiseline. Zanimljivo je da spomenuta hibridna vrsta priređena spomenutim postupkom postoji u reduciranom obliku, s 4d elektronima delokaliziranim preko dvanaest Mo atoma jedinica pentagonske građe koje su sadržane u klusteru. Spektroskopski podaci ukazuju da ne postoji značajnije elektronsko međudjelovanje između $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{32}\}^{14}$ i „zarobljenog“ Kegginovog iona iako je udaljenost među njima prilično mala. Takvi hibridni sustavi otporniji su na oksidaciju od odgovarajućih reduciranih $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ vrsta klustera što ukazuje da prisutnost Kegginovih aniona unutar klustera umanjuje sklonost oksidaciji.²

Na kraju, trebalo bi spomenuti da sam $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}^{14}$ kluster pokazuje vrlo zanimljiva svojstva zbog svoje gotovo neutralne prirode (ukoliko sadrži vezane acetatne anione) i jedinstvene hidrofobne površine koja se sastoji samo od kisika i vode kao liganda. U vodenoj otopini ponaša se kao slaba poliprotonska nanokiselina pri čemu dolazi do djelomične deprotonacije H_2O liganada koordiniranih na Fe^{3+} ione, koja ima za posljedicu umrežavanje klustera putem $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ veza sličnima onima koje se stvaraju u kondenzacijskom procesu u vodenim otopinama koje sadrže $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ione.⁵

§ 3. Literaturna vrela

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