

Koordinacijski polimeri

Vsebina

Definicija
Razvrstitev
Ligandi
Sinteza
Uporaba

Pojmi

Koordinacijski polimeri (Coordination polymers)

Kovinsko organske mreže
(Coordination polymer networks)
(Metal-organic frameworks)

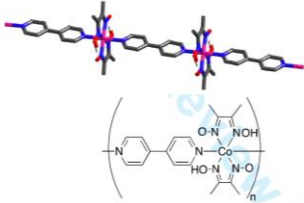
Vir:
Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Provisional Recommendation)
Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Öhrström, Michael O'Keefe, Myunghyun Paik Suh and Jan Reedijk

Koordinacijski polimeri - IUPAC definicija

(Coordination polymers CP)

Koordinacijske spojine, v katerih se kovinski ioni in ligandi povezujejo s koordinacijskimi in kovalentnimi vezmi v eni, dveh ali treh smereh.

catena-poly- [bis(dimethylglyoximato)cobalt(II)(μ -4,4'-bipyridine-*N,N'*)]



Koordinacijske polimerne mreže - IUPAC definicije

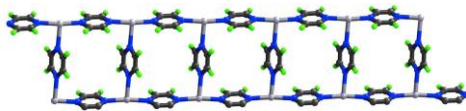
(Coordination polymer networks)

Koordinacijske spojine, v katerih se kovinski ioni in ligandi povezujejo

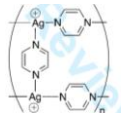
- s koordinacijskimi in kovalentnimi vezmi v dveh ali treh smereh
- ali če sta medsebojno povezani vsaj dve verigi.

Koordinacijske polimerne mreže - primer

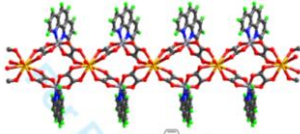
Medsebojno sta povezani vsaj dve verigi.



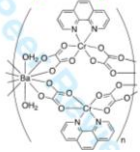
Catena-poly- [(μ -1,4-pyrazine-*N,N'*)bis(trifluoromethanesulfonato)]disilver-(bis(μ -1,4-pyrazine-*N,N'*))]



Koordinacijske polimerne mreže - primer



Medsebojno sta povezani dve „spirali“. Koordinirana voda ni prikazana.



Cateno-poly-[diaquabarium(II)-bis(1,10-phenanthroline)bis(μ₂-oxalato-O1,O2)chromium(III)-O3,O4,O3',O4']tetrahydrate

Koordinacijske polimerne mreže - primer

Kovinski ioni in ligandi se povezujejo s koordinacijskimi in kovalentnimi vezmi v treh smereh.

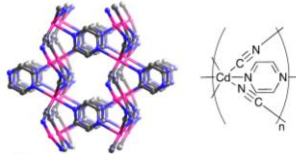
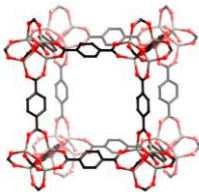


Figure 5. Example of a Coordination Network that is also a 3D-coordination polymer from t

Kovinsko organske mreže - MOF - IUPAC definicije

(Metal-organic frameworks - MOF) so koordinacijske spojine, v katerih se kovinski ioni in ligandi povezujejo v mrežo (ogrodje) s koordinacijskimi in kovalentnimi vezmi v treh smereh in vključujejo praznine.



Značilna mreža na osnovi karboksilatov MOF-5. Zapis skeletne formule z *n* pri teh spojinah ni primeren.

Koordinacijski polimeri

To so polimerne strukture sestavljene iz kovinskih ionov na katere so mostovno koordinirane molekule in tako kovinske ione povezujejo v verige, plasti ali mreže.

Polimer, ki so sestavljeni iz monomerov - koordinacijskih spojin.

Poleg koordinacijskih vezi so pomembne tudi šibkejše interakcije: vodikove vezi, molekulske sile in $\pi - \pi$ interakcije.

Energija $\pi - \pi$ interakcij med vzporednimi obroči benzena na razdalji 3,4 - 3,8 Å je približno 5 - 10 kJ/mol.

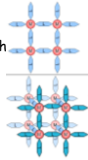
Razvrstitev - 1D, 2D in 3D

Glede na ponavljanje monomerne enote v prostoru:

1D verige - polimer se razteza v eni smeri (npr. vzdolž osi x)

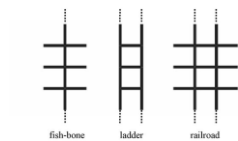
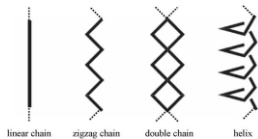


2D plasti - polimer se razteza v dveh smereh (npr. vzdolž osi x in y)

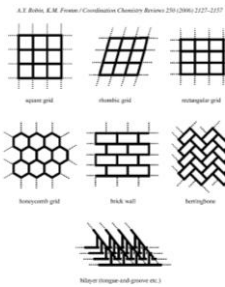


3D mreže (ogrodja) - polimer se razteza v treh smereh (npr. vzdolž osi x , y in z)

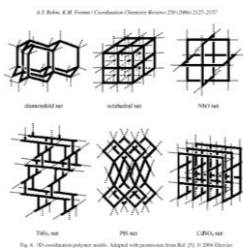
1D koordinacijski polimeri



2D koordinacijski polimeri



3D koordinacijski polimeri

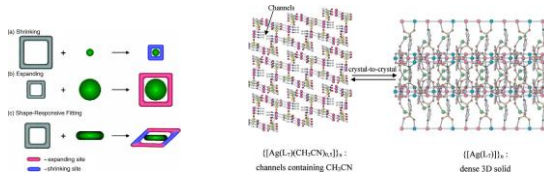


Porozne koordinacijske spojine

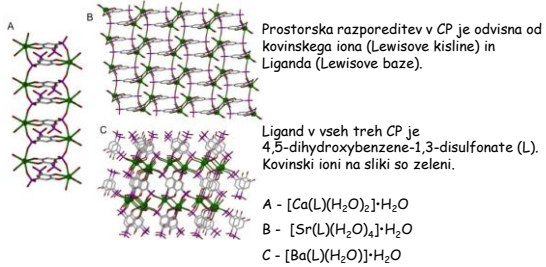
1. generacija - po deinterkalaciji porušitev strukture - neuporabne
2. generacija - po deinterkalaciji ostanejo kristalinične (podobno kot zeoliti)
3. generacija - fleksibilne mreže, odzivajo se na spremembe s prilagoditvijo strukture (svetloba, električno ali magnetno polje, de- in interkalacija)

Porozne koordinacijske spojine

fleksibilne mreže, odzivajo se na spremembe s prilagoditvijo strukture



Vrsta CP in kovina



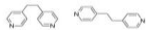
Ligandi

Ligandi so Lewisove baze, ki lahko tvorijo več koordinativnih vezi, da nastane most med kovinskimi ioni.

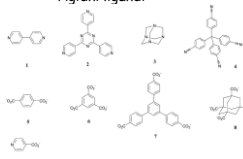
V CP so vezani monodentatni ligandi (terminalno ali mostovno)
 polidentatni ligandi - mostovno in kelatno

rigidni (togi) in fleksibilni

fleksibilen ligand



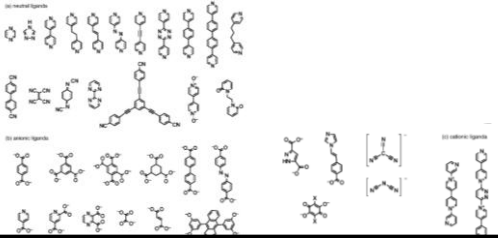
rigidni ligandi



Ligandi

Pogosto uporabljeni ligandi:

O- in N-donorski, lahko pa tudi S- in P-donorski
 polipiridini, polikarboksilati, fenantrolini, hidroksikinolini

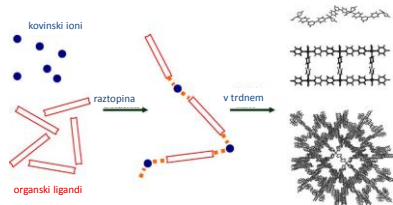


Ligandi MOF

dikarboksilene kisline		trikarboksilene kisline	
oksalna	<chem>OC(=O)C(=O)O</chem>	citronska	<chem>OC(=O)C(O)C(O)C(=O)O</chem>
malonska	<chem>OC(=O)CC(=O)O</chem>	triazoli	
butandionska	<chem>OC(=O)CCC(=O)O</chem>	<chem>C1=NC=NC=N1</chem>	<chem>C1=NC=NC=N1</chem>
pentandionska	<chem>OC(=O)CCCC(=O)O</chem>	3,4-dihidroksi-3-ciklobutene-1,2-dion	
ftalna	<chem>O=C(O)c1cc(O)c(=O)cc1=O</chem>	<chem>O=C1C=CC(=O)N1</chem>	
izoftalna	<chem>O=C(O)c1cc(O)ccc1=O</chem>		
terftalna	<chem>O=C(O)c1cc(O)cc(O)c1=O</chem>		

Sinteza

Večina CP nastane med kristalizacijo iz raztopine, ki vsebuje kovinske ione in ligande.
 Govorimo o samourejanju (self assembly) gradnikov.



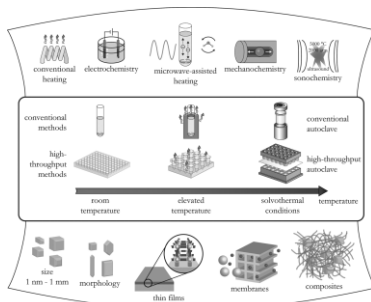
Sinteza

Različni načini sinteze produktov iz enakih izhodnih snovi lahko vodijo do različnih produktov (izomeri, polimorfne snovi).

Sintezne metode so podobne kot metode za pripravo kristalov.

- počasno odhlapevanje topila
- počasno ohlajanje raztopine
- difuzijske metode – počasen stik različnih snovi
difuzija „slabšega“ topila v raztopino, kjer se počasi zniža topnost snovi
- hidro in solvotermalna sinteza (120 - 260°C v avtoklavu pri povišanem tlaku)
včasih predvsem za sintezo zeolitov, pomembno za MOF
- uporaba mikrovalov in UZ – manj pogosto
na ta način se izboljša topnost

Sinteza MOF



Sinteza MOF

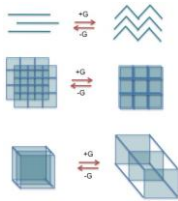
- hidro in solvotermalna sinteza (dolgotrajno)
- uporaba mikrovalov (hitreje)
- mehanokemijska sinteza (Kovinski acetat + organski ligand)

Sintezni pogoji

Poleg kovinskega iona in liganda na strukturo CP vplivajo še drugi dejavniki:

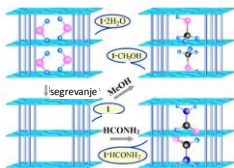
- anioni v raztopini (kovinski ioni največkrat izvirajo iz soli),
- pogoji kristalizacije (pH, polarnost topila,...),
- interkalacija molekul v pore ali kanale CP (praznine so termodinamsko neugodne, zato so pogosto v njih molekule, ki niso vezane, včasih obstajajo med molekulami in CP le vodikove vezi ali $\pi - \pi$ interakcije).
Vključene so lahko molekule topila, O_2 , N_2 , CO_2 ,...

Vpliv interkaliranih molekul na strukturo



Interkalacija pomeni reverzibilno vključitev molekul.

Interkalacija



Uporaba CP

CPN in MOF so lahko shranjevalniki snovi, npr. H_2 .

Velikost in oblika por v CP je odvisna od ligandov in jo lahko spreminjamo. V pore lahko intrekaliramo nehalpne molekule, da se zmanjša velikost por ali molekule z veliko površino, ki povečajo adsorpcijo.

Dobri shranjevalniki so fleksibilni porozni CP, ker se velikost njihovih por spremeni zaradi fizikalne spremembe. Pod tlakom se pore zmanjšajo in molekule plina se sprostijo. Proces je lahko reverzibilen.

Uporaba CP

adsorpcijo,

luminiscenca (potencialno za LED)

posebne magnetne lastnosti (manjši mostovni ligandi: oksido, cianido, azido)

senzorji (sprememba barve, če se v pore vključijo molekule topila)

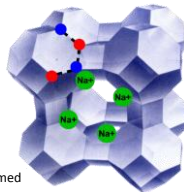
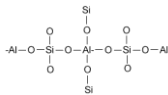
MOF

kataliza

čiščenje plinov

ločba plinov

Zeoliti



3D mreža SiO_4^{4-} in AlO_4^{3-} tetraedrov, ki so med seboj povezani preko ogljšč s skupnimi kisikovimi atomi.
