



ЧЛАНЦИ

Весна Медаковић и Снежана Зарић, Хемијски факултет, Београд

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ И ТЕОРИЈСКИ ДОКАЗИ ДА ЈЕ Cu(II) ЈОН У ВОДЕНОМ РАСТВОРУ ПЕНТАКООРДИНОВАН

Структура хидратисаног Cu(II) комплекса одређена је неутронском дифракцијом и *ab initio* молекулском динамиком. У супротности са опште прихваћеном сликом, која претпоставља октаедарски хидратисан Cu(II) јон, нови експериментални и теоријски резултати указују да је Cu(II) јон пентакоординован. Теоријско моделовање указује да солватисани комплекс подлеже брзој трансформацији између квадратно пирамидалне и тригонално бипирамидалне геометрије. Тежња Cu(II) јона за пентакоординацијом уместо хексакоординације, која се јавља код других јона сличне величине и наелектрисања, резултат је Јан-Телерове дестабилизације октаедарског комплекса за d^9 електронску конфигурацију Cu(II) јона.

Бакар је један од најраспрострањенијих прелазних метала у биолошким системима: у људском организму га има од 80 до 120 mg. Међутим, понашање његовог једноставног јона, Cu(II) , у води није у потпуности расветљено. Наиме, опште је прихваћен модел по коме је Cu(II) јон координован са шест молекула воде, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Структура није правилан октаедар, јер d^9 електронска конфигурација доводи до Јан-Телерове дисторзије [1], због чега су две везе у аксијалним положајима издужене. Сматра се да ово издужење објашњава изузетно брзу замену (супституцију) координованих молекула воде са околним молекулима воде из растварача. Поред тога, још брже долази до промене у геометрији комплекса и сматра се да та промена потиче од промене веза које су издужене (промена оса дуж којих су везе издужене.) Међутим, за ово опште прихваћено гледиште до сада нема довољно експерименталних доказа, јер је веома тешко експериментално одредити дужине аксијалних Cu-O веза, које би требало да буду дуже од екваторијалних веза у хидратисаном Cu(II) јону.

Наиме, краће, екваторијалне Cu-O везе у воденом раствору добро су окарактерисане уз помоћ разних техника дифракције x -зрака и дифракције неутрона и оне указују на дужину везе у опсегу од 1,94-2,0 Å. Међутим за дуже, аксијалне везе, тешко је одредити дужину и то до сада није тачно урађено, на шта указује чињеница да не постоји сагласност у експерименталним подацима јер су експериментално одређене дужине Cu-O аксијалних веза у опсе-

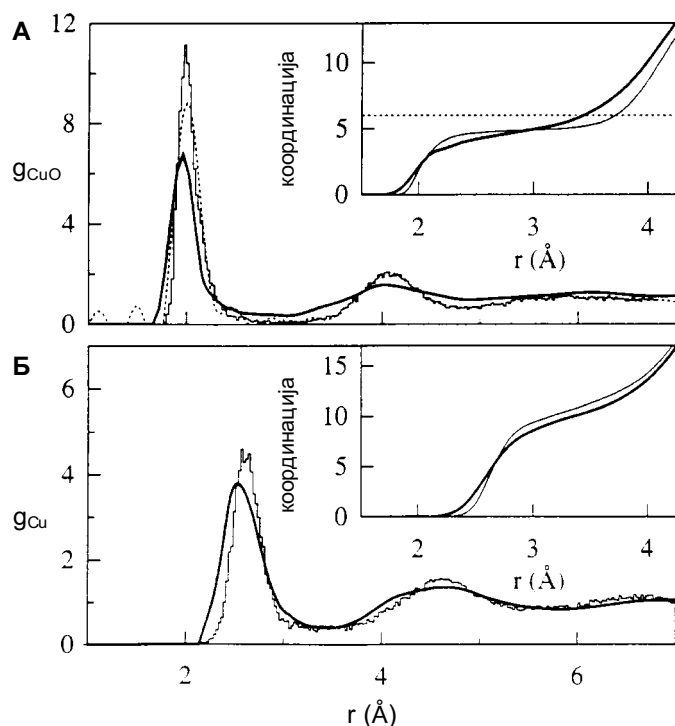
гу од 2,12 до 2,60 Å. Овај проблем проузрокован је чињеницом да коришћене експерименталне технике нису довољно прецизне за ову проблематику. Коришћене технике дифракције x -зрака заснивају се на методама утачњавања које захтевају да се унапред предвиди структура, а техника неутронске дифракције не може да разликује удаљена аксијална Cu-O растојања од Cu-H растојања, где атоми водоника потичу од аксијално координованих молекула воде који су на мањим растојањима од метала (Cu(II)).

У једном од последњих бројева часописа Science [2] објављени су нови експериментални и теоријски резултати који показују да је Cu(II) јон у воденом раствору пентакоординован.

Због тешкоћа у примени уобичајених експерименталних техника за одређивање координације Cu(II) јона у воденом раствору употребљена су комбинациона експериментална и теоријска истраживања. Ова истраживања омогућила су откривање детаља о структури и динамици хидратисаног Cu(II) комплекса у воденом раствору. Експериментално је примењена специјална метода неутронске дифракције, заснована на коришћењу различитих изотопа водоника и бакра, која омогућава разликовање аксијалних Cu-O растојања од екваторијалних Cu-H растојања.

Резултати неутронске дифракције показују да се пет атома кисеоника налази у првој координационој сфери са дужином Cu-O везе од око 1,96 Å, а да се шести атом кисеоника налази на растојању од преко 3,0 Å, што указује да овај атом кисеоника није координован. Експериментално одређена Cu-H растојања потврђују ову слику (слика 1). Наиме, нађено је да се десет атома H налази на растојању од око 2,8 Å; то су атоми водоника из пет координованих молекула воде. Пронађено је и да се још четири атома водоника налазе на растојању од око 3,8 Å и ти атоми очигледно потичу од неоординоване воде.

Теоријско моделовање урађено је *ab initio* молекулском динамиком. Ово је метода која захтева велике рачунарске капацитете и омогућава да се у току прорачуна истовремено узимају у обзир међусобни утицаји, са једне стране електронске структуре, а са друге стране промене геометрије молекула, дакле „кретање” атома у молекулу. Овакво теоријско моделовање потврдило је експерименталне резултате о

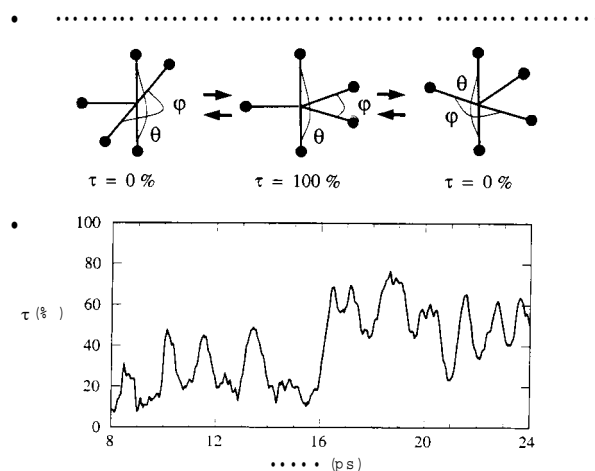


Слика 1. Експериментални подаци добијени неутронском дифракцијом о броју атома О и Н у близини Cu. Подаци указују да се на растојању од око 1,96 Å налази 5 атома О и 10 атома Н на растојању од око 2,8 Å.

координационом броју хидратисаног Cu(II) јона и открило динамичке промене у структури хидратисаног комплекса.

Моделовање молекулском динамиком урађено је на модел систему у коме се периодично понавља један Cu(II) и 50 молекула воде. Моделовање је започето са структуром у којој је за јон бакра било координовано четири молекула воде. После 1 ps Cu(II) јон је постао пентакоординован и тако је остао све до краја моделовања (17 ps), што је у складу са експерименталним подацима. Међутим, ово моделовање дало је и податке који се нису могли открити експерименталним путем. Наиме, такође је указало и на промене у геометрији $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ јона. У току симулације хидратисани Cu(II) комплекс пролазио је кроз структурне промене познате као Беријева трансформација где се геометрија пентакоординованих комплекса мења од геометрије квадратне пирамиде до геометрије тригоналне бипирамиде, па поново до квадратне пирамиде (Слика 2). Прелазне геометрије које су се јављале у току моделовања трансформација $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ јона у складу су са емпиријским правилима која су одређена на основу кристалних структура Cu(II) комплекса. Ово је био додатни доказ да су и остали резултати моделовања поуздани.

Резултати да је Cu(II) пентакоординован нису у контрадикцији са познатим, раније споменутим експерименталним подацима. Брза супституција координованих молекула воде молекулима воде из растварача у складу је са координационим бројем пет. Наиме, координациони број пет, као и флукуација између различитих конформација, олакшавају процес супституције координованих молекула воде и објашњавају зашто је ова супституција тако брз про-



Слика 2. Промена параметра $\tau = (\theta - \varphi)/60 \times 100\%$, где θ и φ представљају углове O-Cu-O. (А) Беријев механизам извртања. (Б) Промена τ са временом.

цес, чак превише брз за координациони број шест. Затим, NMR експерименти указивали су на веома брзу промену геометрије комплекса а то је у потпуној сагласности са брзом променом између квадратно пирамидалне и тригонално бипирамидалне конформације.

Координациони број пет утврђен у воденом раствору Cu(II) јона у складу је и са кристалним структурама комплекса Cu(II) јона. Наиме, у кристалним структурама често се појављују и хекса- и пентакоординовани комплекси Cu(II) јона што указује да су обе ове координације подједнако вероватне.

Интересантно је да је урађено и слично моделовање координације за хидратисане јоне Ni(II) и Mg(II) у воденом раствору, с обзиром да су они сличне величине и наелектрисања као Cu(II) јон. Резултати показују да су ови Ni(II) и Mg(II) јони у воденом раствору хексакоординовани. Чињеница да је Cu(II) јон пентакоординован директна је последица d^9 електронске конфигурације која проузрокује одступање од октаедарске геометрије услед Јан-Телеровог ефекта.

Abstract:

FIRST SOLVATION SHELL OF THE Cu(II) AQUA ION: EVIDENCE FOR FIVE-FOLD COORDINATION

Vesna Medaković i Snežana Zarić

Hemijski fakultet, Beograd

The structure of the hydrated Cu(II) complex was de-

termined by both neutron diffraction and first-principles molecular dynamics. In contrast with the generally accepted picture, which assumes an octahedrally solvated Cu(II) ion, new experimental and theoretical results favour five-fold coordination. The simulation reveals that the solvated complex undergoes frequent transformations between square pyramidal and trigonal bipyramidal configurations. The preference of the Cu(II) ion for fivefold instead of sixfold coordination, which occurs for other cations of comparable charge and size, results from Jahn-Teller destabilization of the octahedral complex.

ЛИТЕРАТУРА:

D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, 255 (1994)
A. Pasquarello et al., *Science* **291**, 856 (2001)



Драгица Минић, Факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд (e-mail: dminic@ffh.bg.ac.yu)

САВРЕМЕНИ КОНЦЕПТ КОНВЕРЗИЈЕ И МАГАЦИОНИРАЊА ЕНЕРГИЈЕ УГЉЕНИЧНИ КЛАСТЕРИ

УВОД

Угљеничне наноцеви су мали (микроскопски видљиви) лагани цилиндри графитне структуре, пречника величине неколико молекула водоника (обично 2 нанометра), који магационирају водоник у микроскопским порима на цевима и унутар структуре цеви, на сличан начин као и хидриди. Према литератури угљеничне наноцеви могу да магационирају од 4,2 до 65% масених процената водоника зависно од чистоће и присуства малих количина неких металних компоненти[1-5]. Међутим, за примену у аутомобилској индустрији довољно је да на овај начин буде магационирано 6,5% водоника. Овако велика количина водоника која се може безбедно магационирати на овај начин представља главну предност и уједно разлог што се сада интензивно ради на развоју ових материјала великог капацитета за магационирање водоника, али и других угљоводоника. Најновија технологија у овој области тренутно је усмерена ка производњи центрираних снопова угљеничних наноцеви тзв. угљенична нановлакна (пречника обично од 5 до 100 нанометара).

УГЉЕНИЧНИ КЛАСТЕРИ

Фазни дијаграм угљеника приказан на слици 1, показује фазне трансформације између познатих облика угљеника (графита и дијаманта); од историјског је значаја за прву синтезу дијаманта из графита

1960. Међутим, поред познатих стабилних облика угљеника (хексагонални графит и кубни дијамант) на вишим температурама и притисцима, у фазном дијаграму присутни су хексагонални дијамант, хексагонални карбини и течни угљеник. Поред овога, од недавно посебна пажња посвећена је малим угљеничним кластерима, фулеренима (облика лопте која обухвата 12 петочланих и 20 шесточланих прстена са укупно 60 атома, слика 2а; E. Smalley и R.C. Curl и такође H. W. Kroto et al. 1985) и наноцевима (цилиндри шесточланих (графитних) прстена који се на оба краја завршавају са фулеренским полукуглама, слика 2б; S. Iijima 1991) веома стабилних структура[6]. Грађењем оваквих структура смањује се вишак енергија система услед присуства ивичних атома графита чија способност за грађењем веза није искоришћена. Ови облици угљеника поседују многа јединствена својства, велику механичку јачину, велику електричну проводљивост, изванредну термичку проводљивост, велику специфичну површину, велику способност за адсорпцију гасова, јединствена капиларна својства. Пошто поседују комплексну електронску структуру зависно од своје хиралности могу да поседују метална или полупроводничка својства.

Данас се производе две врсте угљеничних наноцеви: угљеничне наноцеви са једноатомском дебљином зидова (SWNTs) и угљеничне наноцеви са вишеатомском дебљином зидова (MWNTs). Код угљеничних наноцеви са једноатомском дебљином зидова