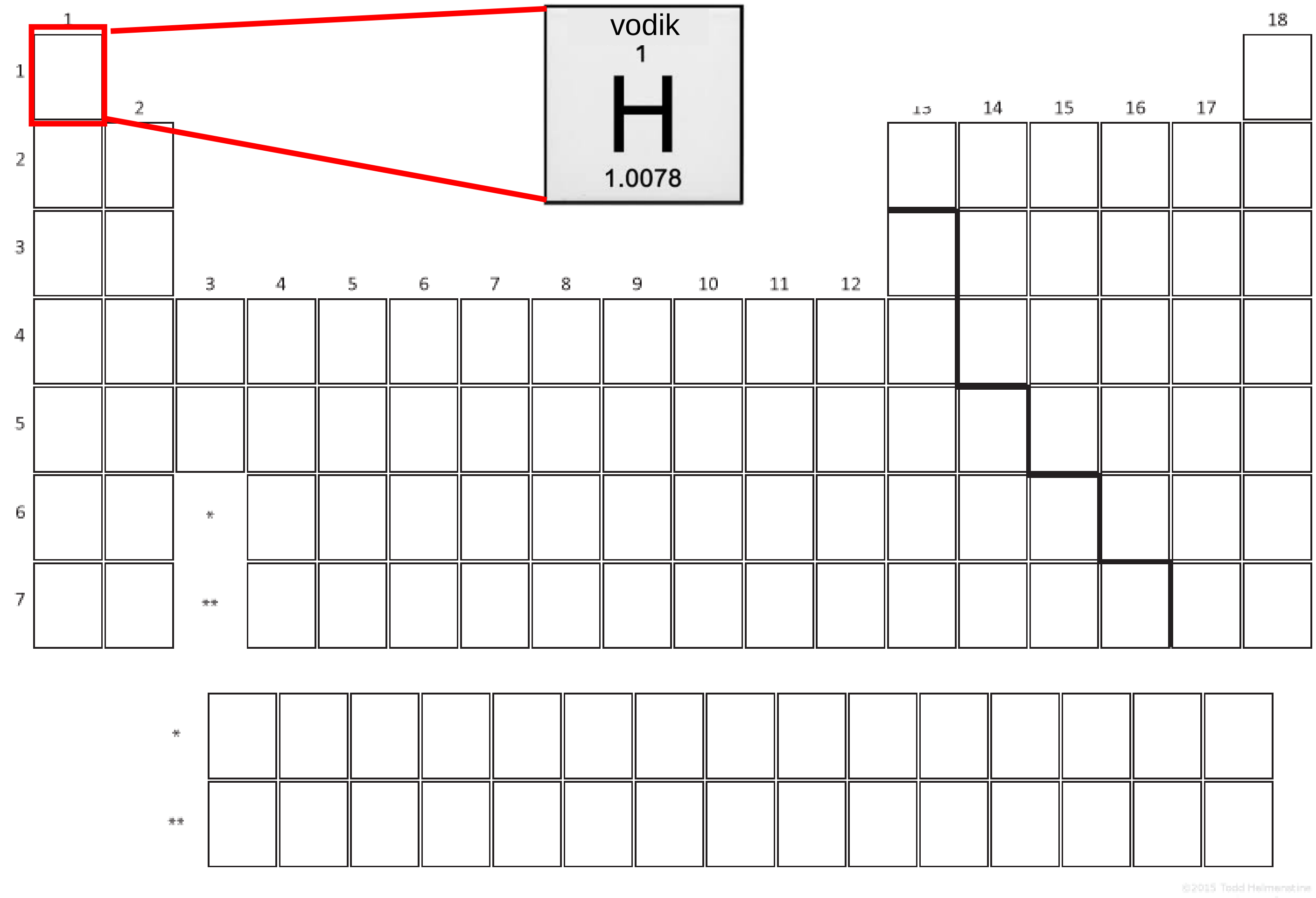
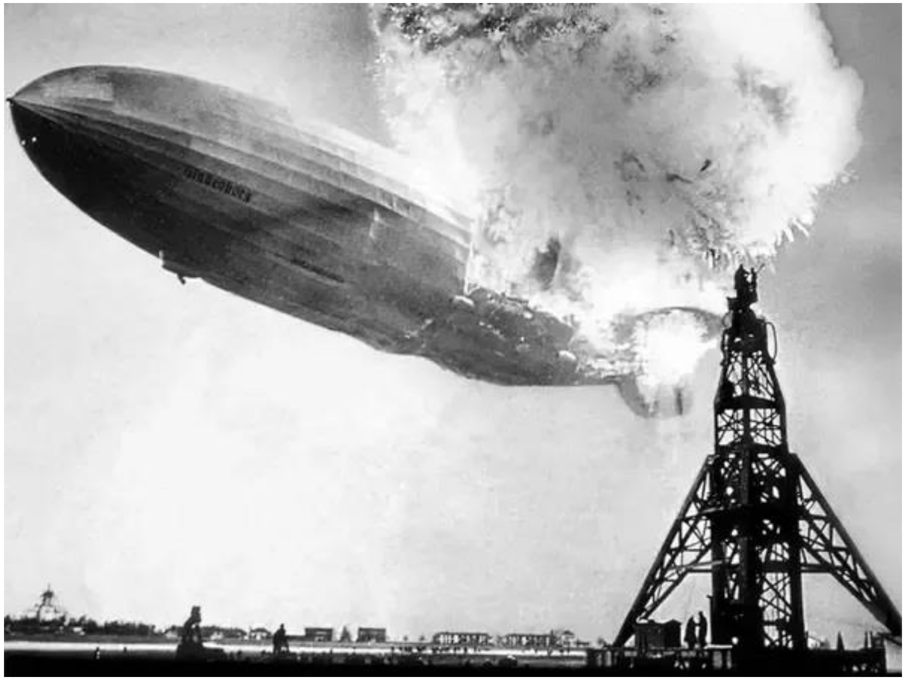
1. VODIK



VODIK

~ 1500. Paracelsus



1671. R. Boyle – plin koji gori

1766. H. Cavendish – zapaljivi zrak iz metalâ

1783. A. Lavoisier, ime: *ὑδορ* (voda) + *γενής* (tvoritelj, začetnik)

Bezbojni plin, bez mirisa, u zraku gori narančastim plamenom

Nevažni podatak 1:

Kao plin najmanje gustoće, vodik se rabio za punjenje balona od samog početka – prvi uspješni let balonom (doduše bez posade) izveo je Jacques Charles ($V_1/T_1 = V_2/T_2$) u kolovozu 1783. upravo s balonom punjenim vodikom (prvi let s posadom izveo je 1. prosinca – 10 dana nakon braće Montgolfier).

Mnogi rani zrakoplovci preferirali su balone punjene vodikom pred onima s vrućim zrakom. Jedan od njih je bio u prvi profesionalni avijatičar, Jean-Pierre Blanchard, kao i njegova supruga Sophie Blanchard koja je preuzela posao nakon njegove pogibije (od kombinacije srčanog udara i pada iz balona) 1809. Ona sama je poginula u padu balona 1819., nakon što se vodik zapalio od bengalske vatre koju je palila u gondoli. Time je ušla u povijest kao prva žena koja je poginula u zrakoplovnoj nesreći.

DEATH OF MADAME BLANCHARD.

VODIK – 1. ili 17. skupina?

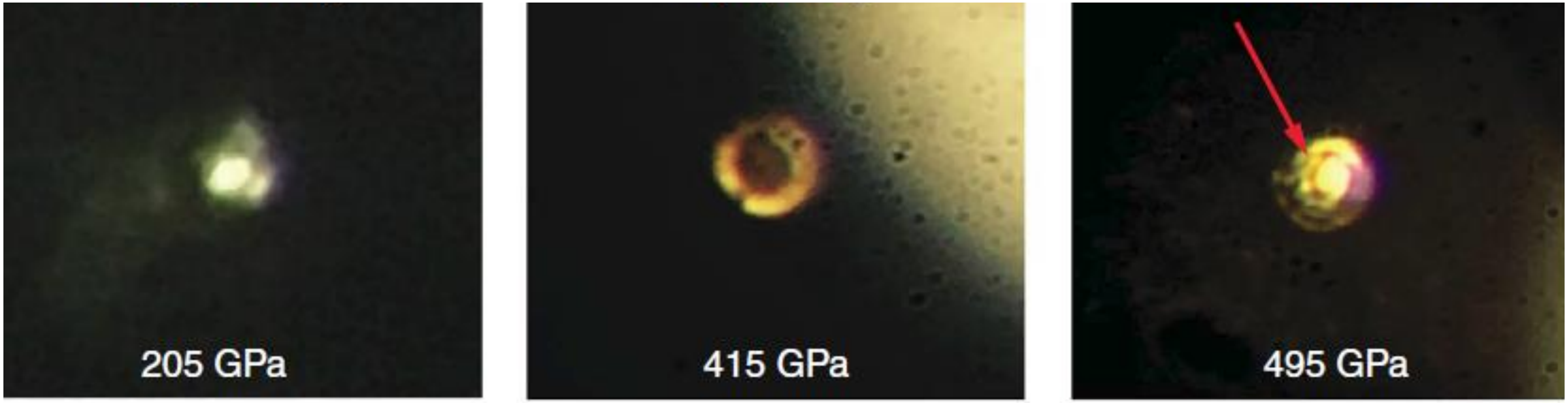
	H_2	Cl_2	Na
KOVALENTNI RADIJUS / Å	0,37	0,99	1,86 (metalni)
IONSKI RADIJUS / Å	1,53 (H^-)	1,67	1,13 (K.B. = 4)
VRELIŠTE / K	20,28	238,25	1156,15
TALIŠTE / K	14,1	172,15	370,95
ENERGIJA IONIZACIJE / $kJmol^{-1}$	1311	1255	495,8(l)
KOEFICIJENT ELEKTRONEGATIVNOSTI	2,2	3,2	0,9
ENERGIJA VEZE $kJmol^{-1}$	436	242	
DULJINA VEZE / Å	0,74	1,99	
ELEKTRONSKI AFINITET / $(-E_A)$ $kJmol^{-1}$	72,77	348,8	52,7

metalni vodik

1935. E. P. Wiegner & H. B. Huntington pretpostavili da vodik pri visokim tlakovima (preko 25 GPa) postoji kao vodljiva tekućina/krutina

Vjerojatno prisutan u plinovitim divovima (vanjska jezgra)

2017. – 5,5 K, 450-500 GPa – eksperimentalno pripravljen



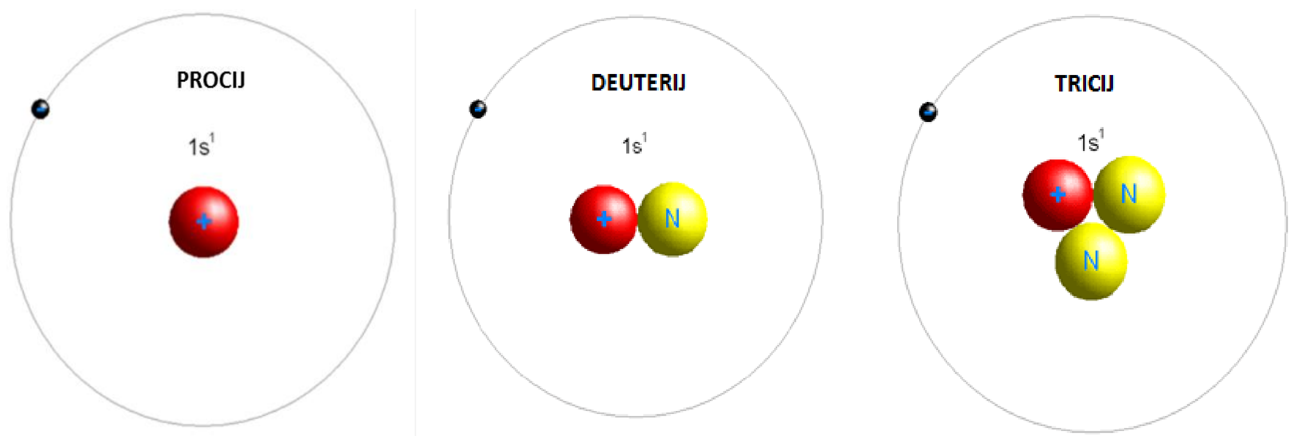
R. P. Dias, I. F. Silvera, *Science,* **355** (2017) 715–718.

8-10 µm; debljina 1-1,8 µm

izotopi

1931.
H. Urey

1934. E. Rutherford
$t_{1/2}$ = 12,56 godina.

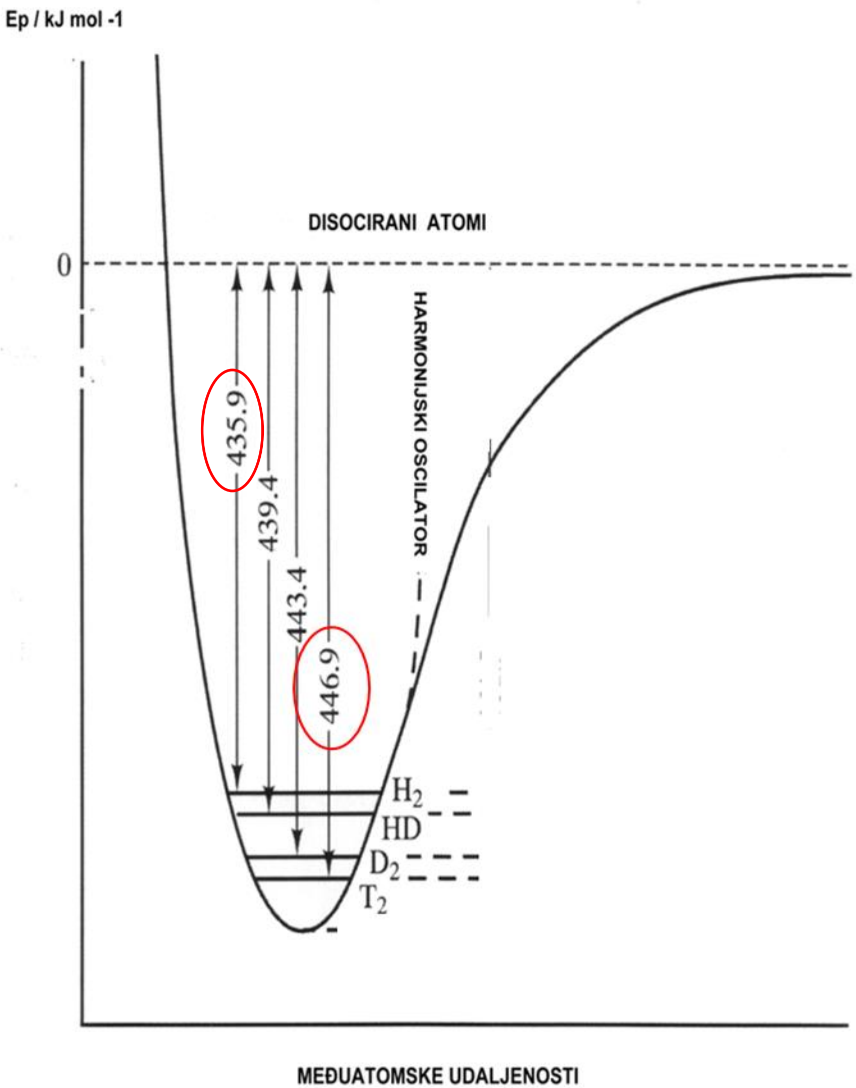


0,014%

Na (10^{18}) ^{1}H dolazi jedan ^{3}H

	H_2	D_2	T_2
T_v / K	20,28	23,45	25,04
T_T / K	14,10	18,73	20,62
ENERGIJA VEZE / $kJmol^{-1}$	435,9	443,4	446,9

VODIK



IZOTOPNI EFEKT

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \qquad \nu = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

E_0 = energija nulte točke
h = Planckova konstanta
μ = reducirana masa
k = konstanta sile

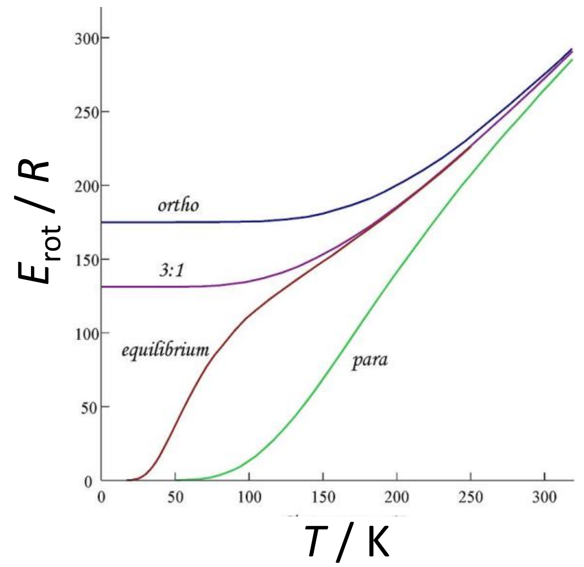
Spinska izomerija

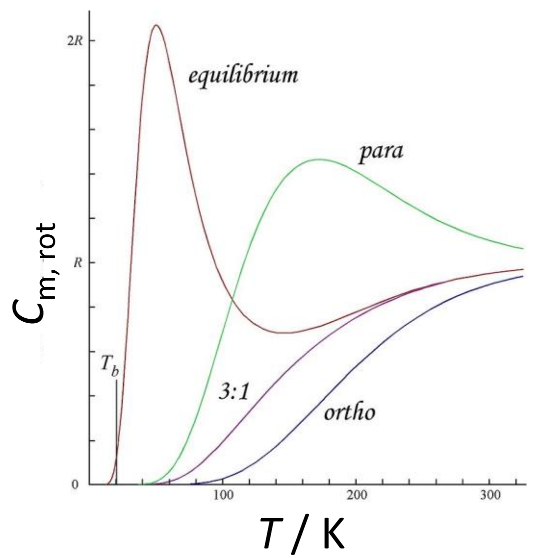
1912. Anomalni toplinski kapacitet vodika

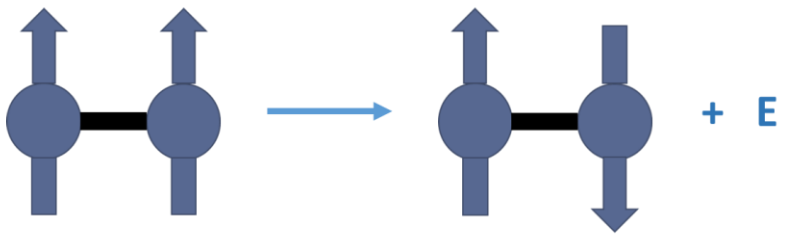
1927. Heisenberg i Hund – mogu postojati dva različita energijska stanja obzirom na spinove jezgara

ortho-H_2 (triplet) i *para*-H_2 (singlet)

0 K = 100 % *p*-H_2
20,1 K = 0,28 % *o*-H_2
298,15 K = 75% *o*-H_2



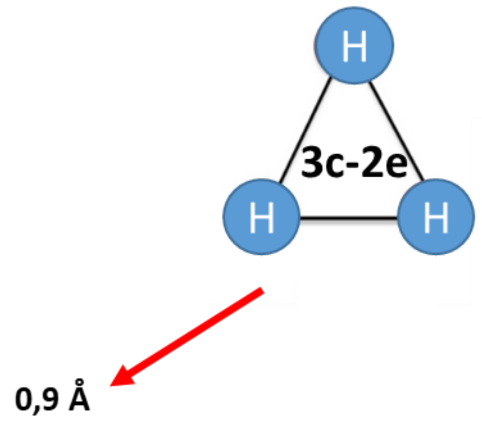




VODIK- H_n^+

1911. - J. J. Thomson

spektroskopska istraživanja: H(g), H^+(g), H_2^+(g), H_3^+(g)



lančane reakcije u međuzvjezdanom prostoru → složenije molekule/ioni

$$H_2(g) \rightarrow H_2^+(g) + e^-$$

$$H_2^+(g) + H_2(g) \rightarrow H_3^+(g) + H(g)$$

VODIK-DOBIVANJE

1. $C_nH_m + {}^{n}/_{2}O_2 \longrightarrow nCO(g) + {}^{m}/_{2}H_2(g)$

2. $CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$ (700-1000 °C)

3. $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ (360 °C)

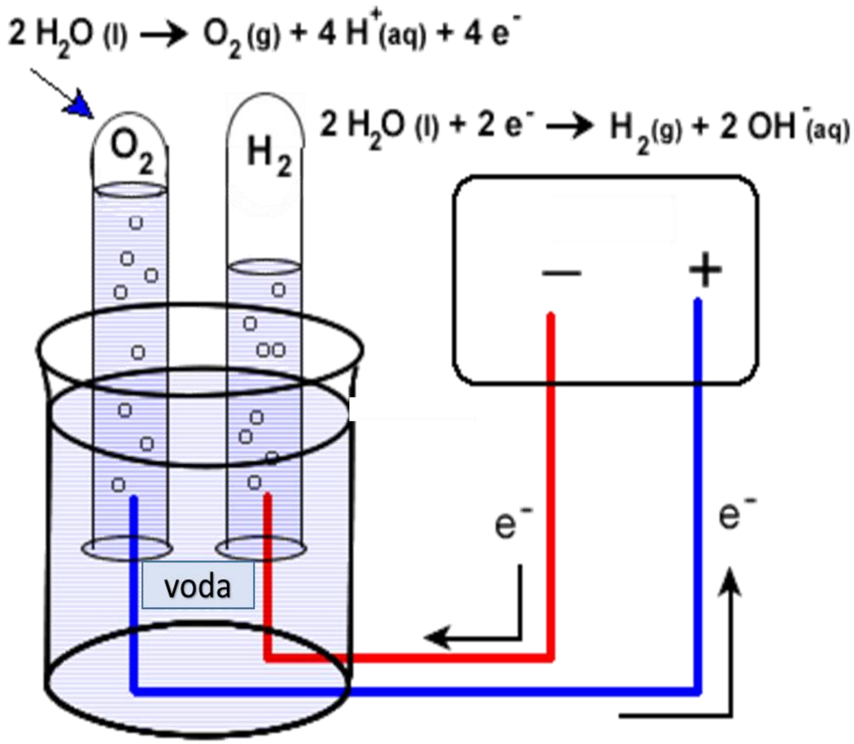
(2. i 3.) **katalizator**

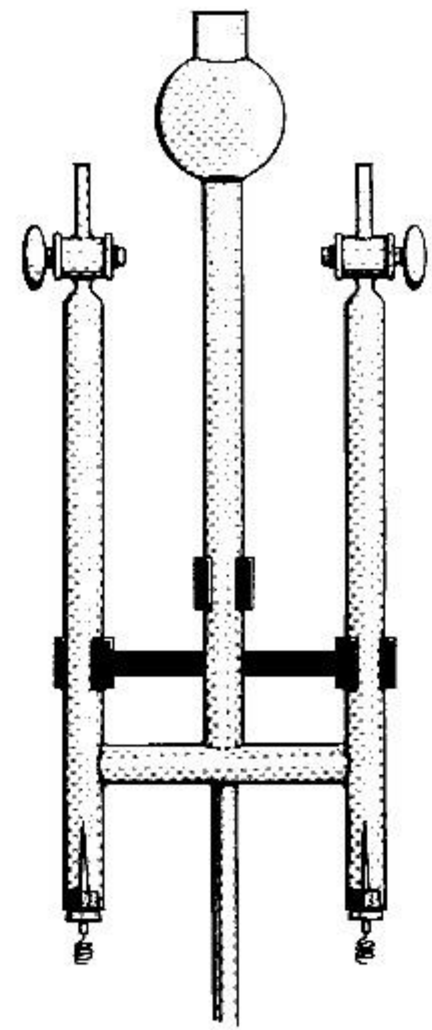
4. Mg(s) (ili Zn) + HCl(konc.) $\rightarrow$ $H_2(g)$ + $MCl_2(aq)$

5. $2Al(s) + 2OH^-(aq) + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^-(aq) + 3H_2(g)$

6. $Si(s) + 2OH^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SiO_3^{2-}(aq) + 2H_2(g)$

Elektroliza vode





'GORIVO BUDUĆNOSTI'

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta_rH = –572$ kJ/mol

(usp.: $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\Delta_rH = –393{,}5$ kJ/mol)

Gorivo velike **specifične energije** čijim izgaranjem ne nastaju štetni produkti

Problemi za rješavati:

- jeftino dobivanje (pri nižim temperaturama)
- skladištenje (npr. kemijsko – hidridi ili porozne strukture)
- sigurno korištenje (npr. gorivne ćelije)

Kako do ocjene?

Dva (2) kolokvija

Pismeni ispit

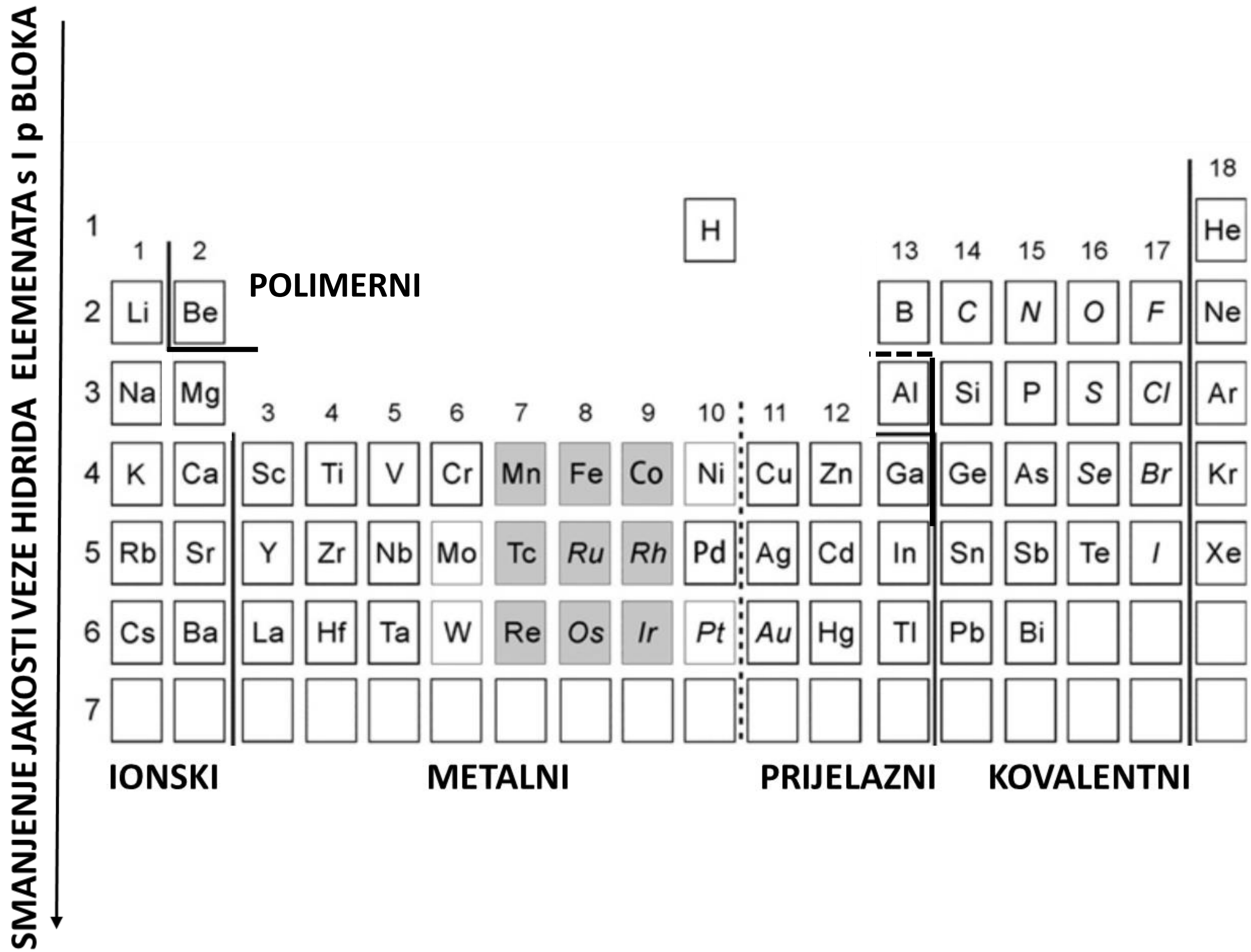
Usmeni ispit

TERMINI KOLOKVIJA
1. KOLOKVIJ: 19. XI. 2024. PREDAVAONICA A2 14-17
2. KOLOKVIJ 28. I. 2025. PREDAVAONICA A2 14-17

Prolazak na oba kolokvija = oslobađanje od (prvog) pismenog ispita

Neizlazak na kolokvij / pad na oba kolokvija = detaljniji usmeni ispit

HIDRIDI



SMANJENJE JAKOSTI VEZE HIDRIDA ELEMENATA s I p BLOKA
POLIMERNI
IONSKI
METALNI
PRIJELAZNI
KOVALENTNI
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi

Entalpije nastajanja/kJ mol^{-1}

LiH −91	BeH_2 ?	B_2H_6 +32	CH_4 −75	NH_3 −46	H_2O −286	HF −269
NaH −56	MgH_2 −76	AlH_3 −11	SiH_4 +31	PH_3 +5	H_2S −20	HCl −92
KH −58	CaH_2 −174		GeH_4 +90	AsH_3 +67	H_2Se +86	HBr −26
RbH −54	SrH_2 −177		SnH_4 +163	SbH_3 +145	H_2Te +154	HI +26
CsH −56	BaH_2 −171		PbH_4 +250	BiH_3 +278		

- Stabilan (na zraku)
- Oksidira ga voda
- Zapali se na zraku
- Spontano se razlaže na elemente

IONSKI HIDRIDI

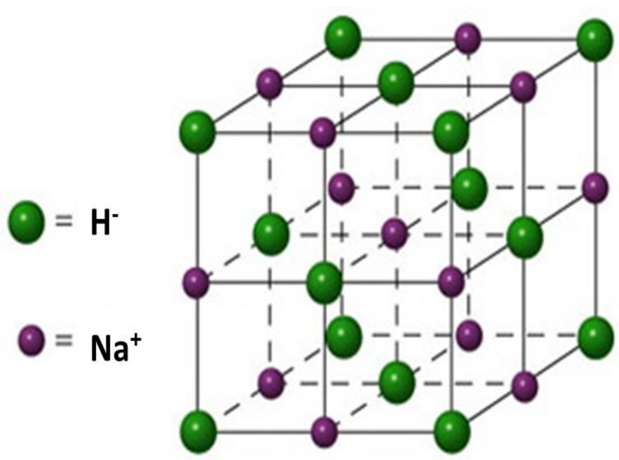
Dobivanje: M(l) + $nH_2(g) \rightarrow MH_{2n}(s)$ $\Delta_r H < 0$

Dokaz postojanja iona H^- : elektroliza taline $\rightarrow$ na anodi H_2

Reducensi $\rightarrow$ s vodom $\rightarrow$ H_2

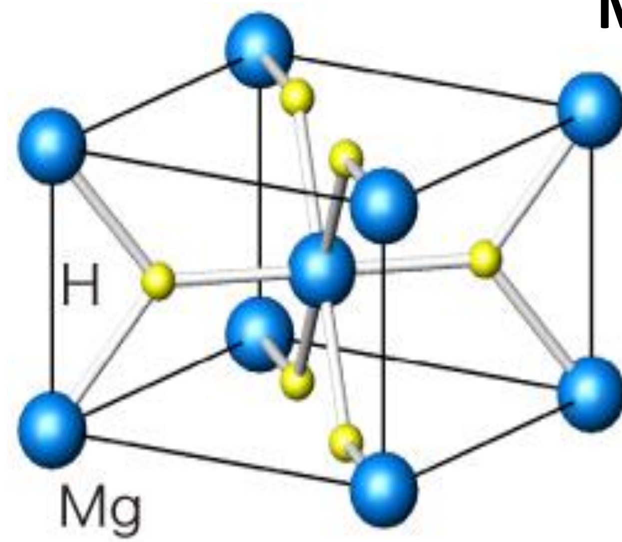
IONSKI HIDRIDI

Strukture hidrida alkalijskih metala:
→ struktura tipa NaCl → NaH



Strukture hidrida zemnoalkalijskih metala → struktura tipa rutila (TiO_2)

MgH_2



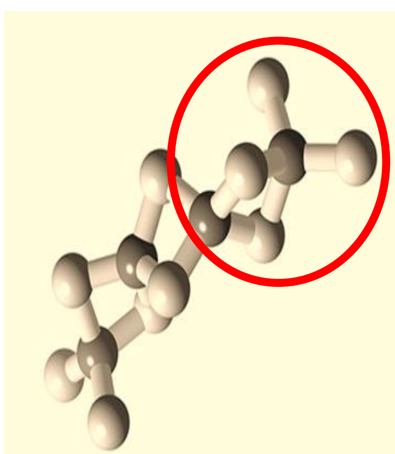
POLIMERNI IONSKI HIDRIDI

POLIMERNI HIDRIDI: BeH_2 ili $(AlH_3)_n$

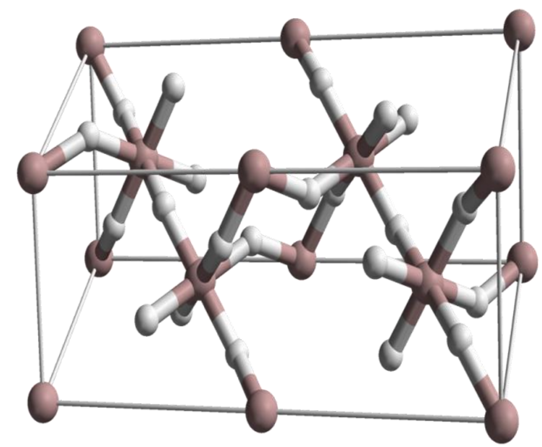
- BEZBOJNE KRUTINE

- $(BeH_2)_n$ $\longrightarrow$ POLIMER

K. B. = 4



K. B. = 6



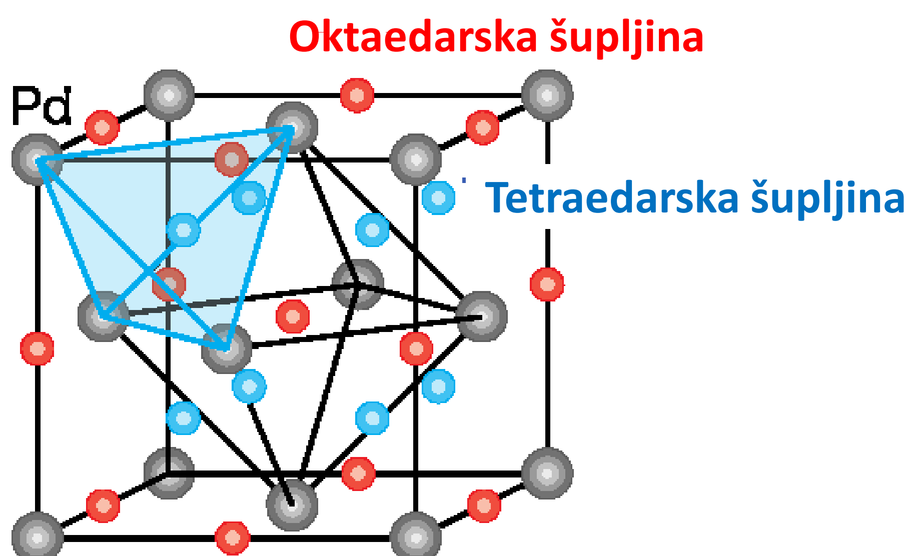
METALNI HIDRIDI

Stehiometrijski (npr lantanoidni LnH_2 i LnH_3) i nestehiometrijski (npr PdH_x, $x \approx 0{,}7$ pri normalnim okolnostima (p, T))

Nalik inermetalnim spojevima ili legurama – metalna svojstva, obično dosta stabilni

Vodik može biti sadržan kao molekule H_2 ili kao pojedinačni atomi (potonje omogućava katalitičko hidrogeniranje)

Nestehiometrijski hidridi – intersticijski **(?)** (atomi vodika u (oktaedarskim šupljinama) kristalne strukture metala



KOVALENTNI HIDRIDI

Ovisno o elektronskoj konfiguraciji centralnog atoma:

‘*Elektronski egzaktni*’ – hidridi 14. skupine: svi elektronski parovi središnjeg atoma rade veze s vodikom, središnji atom ima zadovoljen oktet. Najniža vrelišta i tališta (samo van der Waalsove sile među molekulama)

Elektronima bogati – hidridi 15. – 17. skupine: središnji atom ima barem jedan nevezni elektronski par; Lewisove baze. Stvaraju vodikove veze među molekulama, mogu se protonirati

Elektronima deficijentni – hidridi 13. skupine: središnji atom nema zadovoljen oktet → Lewisova kiselina. Stvaraju premoštene vrste (oligo- i polimere-) i kompleksne hidride

KOVALENTNI HIDRIDI

Ovisno o mogućnosti povezivanja ‘središnjih atoma:

lančani hidridi

B
>1000
B_nH_{n+6} (n = 4-10)
B_nH_{n+4} (n = 5-20)
...

C
∞
C_nH_{2n+2k}
$n \geq 1; k \leq 1$

N
2
NH_3, N_2H_4

O
2
H_2O, H_2O_2

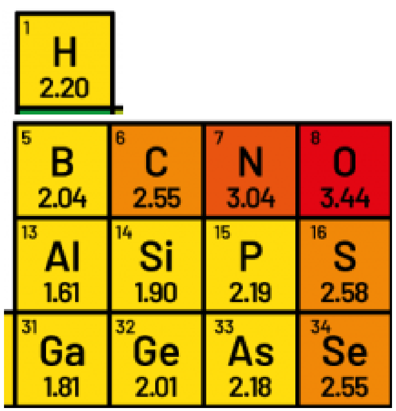
Si
8
Si_nH_{2n+2}
(n = 1-8)

P
(85)
P_nH_{n+2}
(n = 1-9)
...

S
8
H_2S_n
(n = 1-8)

Ge
5
Ge_nH_{2n+2}
(n = 1-5)

As
2
AsH_3, As_2H_4



HIDRIDI 14 SKUPINE

Ugljikovodici: C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} , ... (OK)

Silani: SiH_4, Si_2H_6.....

- termodinamički manje stabilni od ugljikovodika;
- zapale se na zraku;
- eksplozivno reagiraju s fluorom, klorom i bromom;
- reducensi u vodenoj otopini;

$$Si_2H_6 \rightarrow H_2 + SiH_4 + \text{viši silani}$$

$$SiH_4 \rightarrow Si(s) + 2H_2$$

Hidrosiliranje - adicija Si-H

HIDRIDI 14 SKUPINE

EH_4

Germani, stanani i plumbani – stabilnost se smanjuje u skupini prema dolje

$$ECl_4 + LiAlH_4 \rightarrow EH_4 + LiCl + AlCl_3$$

E = Ge, Sn

BOROVI HIDRIDI

Formula	Ime	temp. tališta / °C	temp. vrelišta / °C	Reakcije na zraku pri 25 °C	Reakcije s vodom	Termička stabilnost
B_2H_6	Diboran	- 164 °C	-92 °C	spontano zapaljenje	trenutna hidroliza	stabilan do 25 °C
B_5H_9	Pentaboran(9)	-47 °C	48 °C	spontano zapaljenje	hidroliza uz zagrijavanje	raspad 150 °C
B_5H_{11}	Pentaboran(11)	-123 °C	63 °C	spontano zapaljenje	trenutna hidroliza	raspad 25 °C
B_6H_{10}	Heksaboran(10)	-62 °C	108 °C	spontano zapaljenje	hidroliza uz zagrijavanje	raspad 25 °C
B_6H_{12}	Heksaboran(12)	-82 °C	80-90 °C		B_4H_{10}, $B(OH)_3$, H_2	tekućina stabilna nekoliko sati na 25 °C
B_9H_{15}	Enaboran(15)	3 °C		stabilan		
$B_{10}H_{14}$	Dekaboran(14)	99 °C		vrlo stabilan	spora hidroliza	stabilan do 150 °C

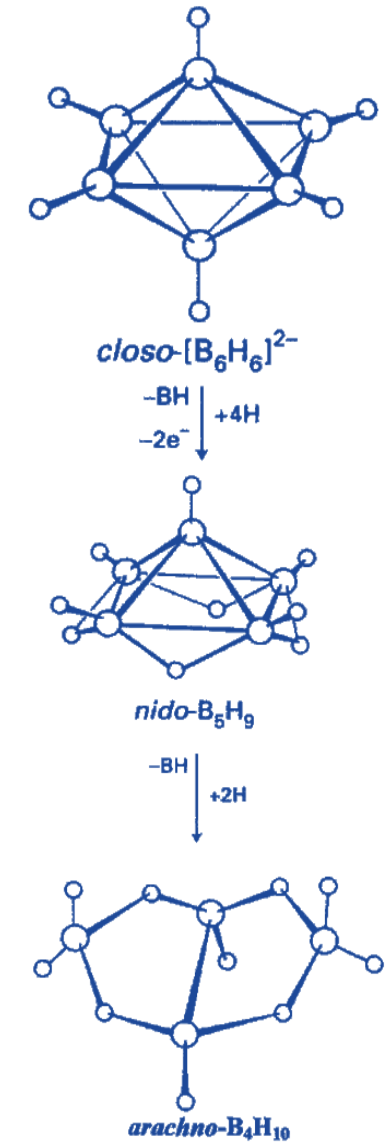
BOROVI HIDRIDI

Borani→ tri osnovna strukturna tipa:

a) “*closo*” (kavez) $[B_nH_n]^{2-}$

b) “*nido*” (*lat. nidus - gnijezdo*) $[B_nH_{n+4}]$

c) “*arachno*” (*gr.* $\alpha\rho\alpha\chi\upsilon\eta$ *- pauk*) $[B_nH_{n+6}]$



BOROVI HIDRIDI

Najjednostavniji stabilni hidrid bora – DIBORAN

$$3LiAlH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3LiAlF_4$$

$$2BF_3 + 6NaH \longrightarrow B_2H_6 + 6NaF$$

na zraku se spontano zapali

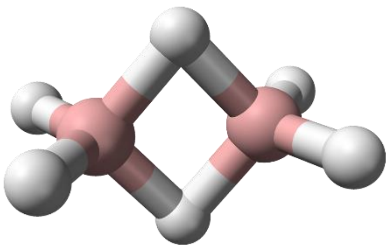
$$2B_2H_6(g) + 6O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(s) + 6H_2O(l)\ (\Delta_r H = \mathbf{-2035}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

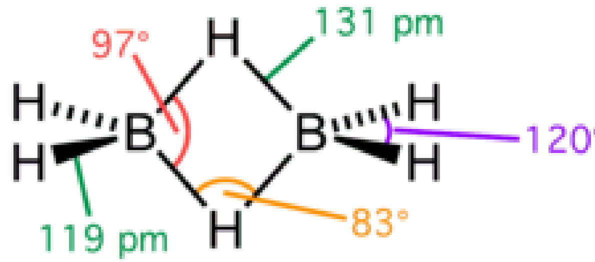
s vodom reagira burno

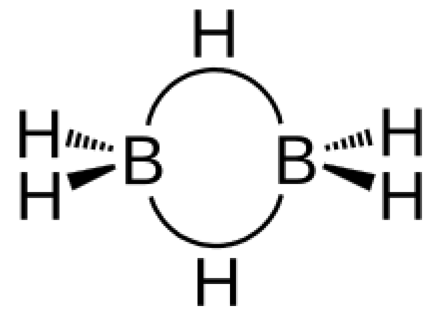
$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ B(OH)_3(aq) + 6\ H_2(g)\ (\Delta H_r = -466\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}})$$

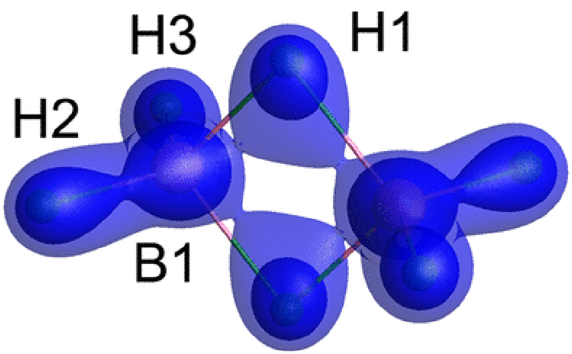
BOROVI HIDRIDI

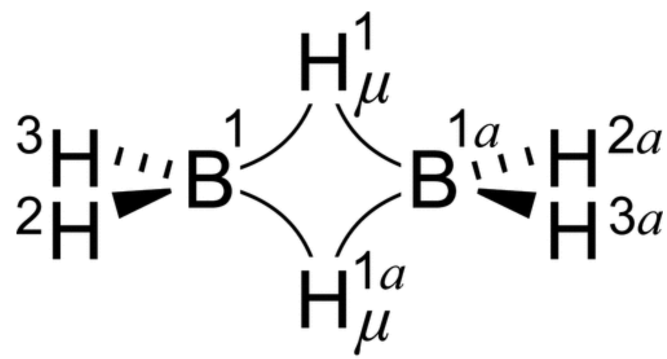
Veza u diboranu – trocentrična dvoelektronska









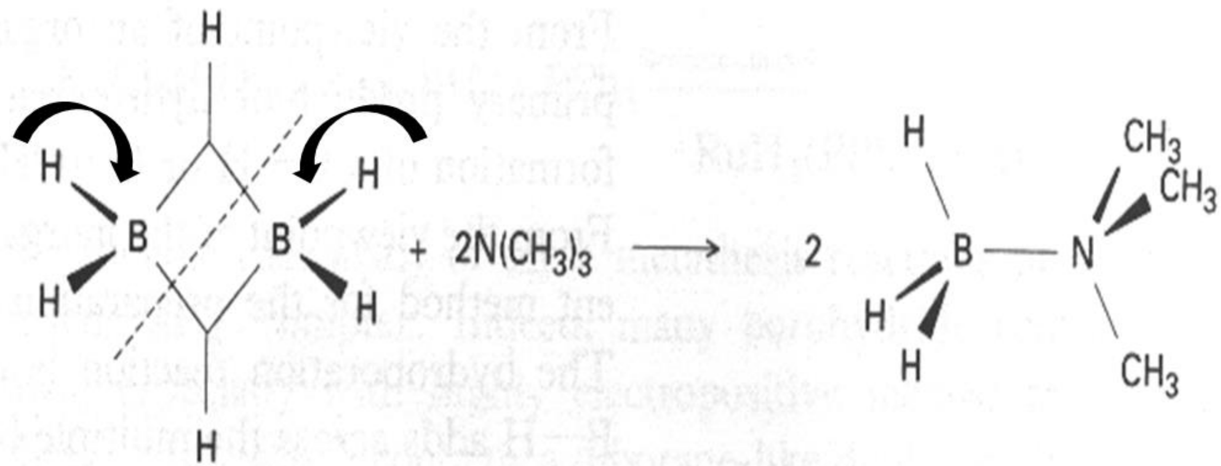


plohe elektronske gustoće $\rho(\boldsymbol{r})$ = 0,126 a.u. i $\rho(\boldsymbol{r})$ = 0,182 a.u.

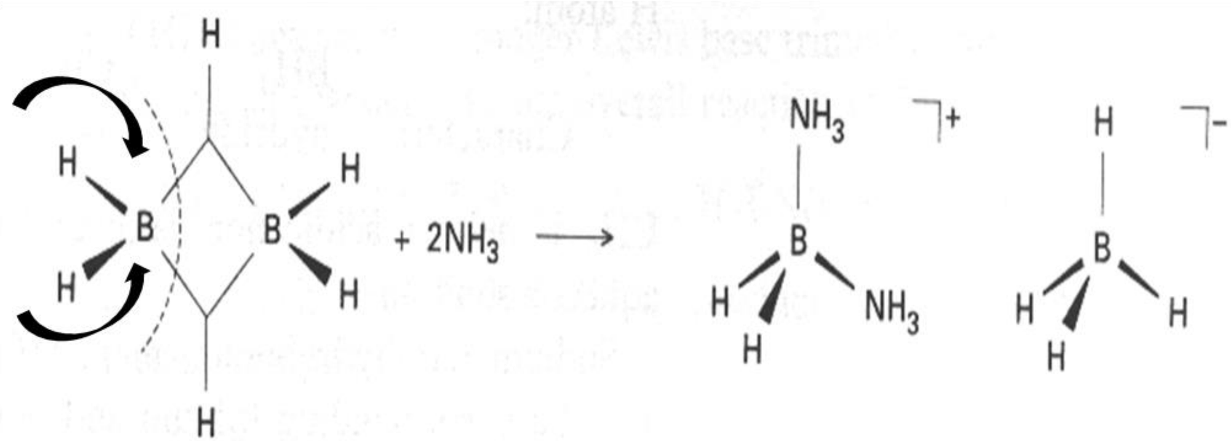
S. V. Kartashov, A. F. Saifina, R. R. Fayzullin, *J. Phys. Chem. A,* 2024, **128**, 34, 7284–7297

BOROVI HIDRIDI

Simetrično cijepanje molekule diborana



Asimetrično cijepanje molekule diborana



KOMPLEKSNI HIDRIDI

Elektronima deficijantni hidridi – Lewisove kiseline – vežu dodatni hidridni anion

BH_4^-, AlH_4^- i GaH_4^- $\rightarrow$ kompleksni hidridni anioni

$$2B_2H_6 + 2Na \rightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8$$

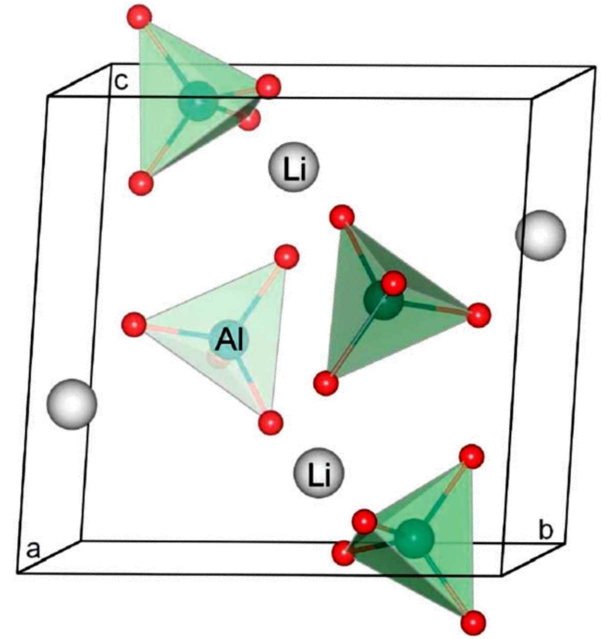
BH_4^- prekursor u sintezi većine B-H spojeva

Reducens u vodenoj otopini (Ni^{2+} ili Cu^{2+})

KOMPLEKSNI HIDRIDI

$$4LiH + ECl_3 \rightarrow Li[EH_4] + 3LiCl \ (E = Al \text{ ili } Ga)$$

$$Li + Al + 2H_2 \rightarrow Li[AlH_4]$$



KOMPLEKSNI HIDRIDI

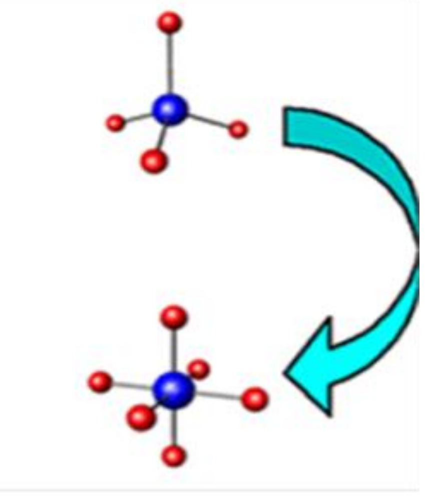
Dugotrajnim stajanjem $Li[AlH_4]$ prelazi u $Li_3[AlH_6]$

Zagrijavanjem se raspada u 3 koraka:

I. $3\ Li[AlH_4](s/l) \rightarrow Li_3[AlH_6](s) + 2Al(s) + 3H_2(g)$

II. $2Li_3[AlH_6](s) \rightarrow 6LiH(s) + 3Al(s) + 3H_2(g)$

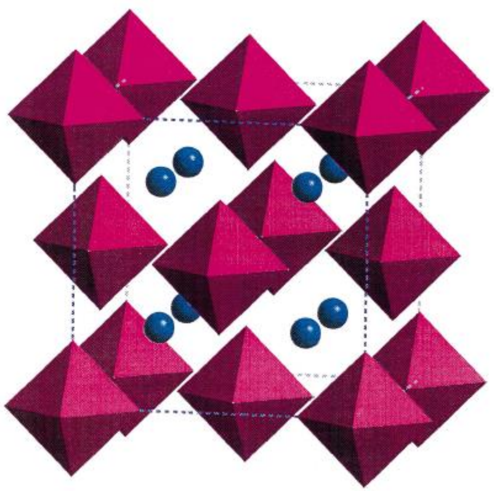
III. $2\ LiH(s) + 2\ Al(s) \rightarrow 2LiAl(s) + H_2(g)$



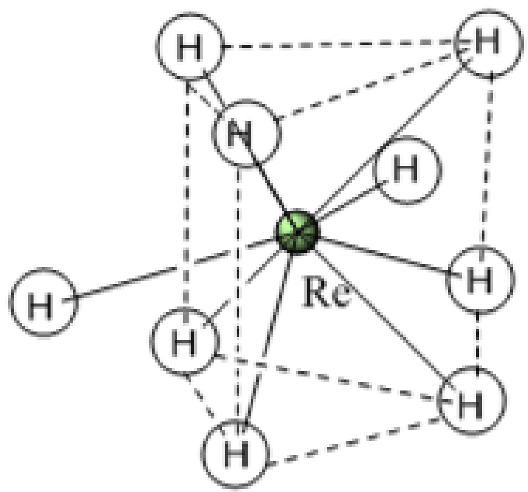
$[AlH_4]^-$ ili $[GaH_4]^-$ $\rightarrow$ s vodom eksplozivno $\rightarrow$ H_2

KOMPLEKSNI HIDRIDI

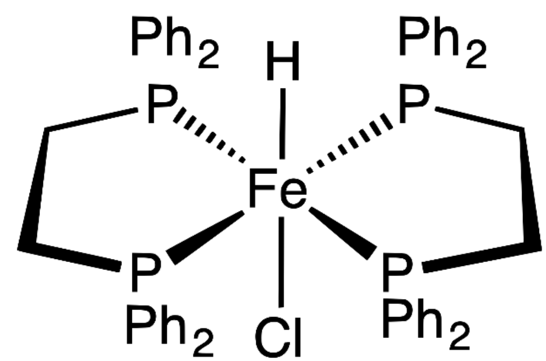
Mnogi prijelazni metali taokđer tvore i hidridne komplekse (varijabilne stabilnosti i svojstava)



$Ca_2[\mathbf{RuH_6}]$



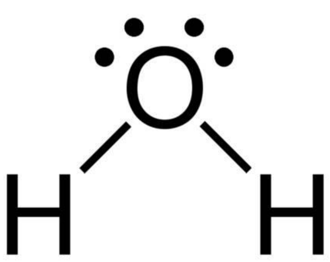
$[\mathbf{ReH_9}]^{2-}$



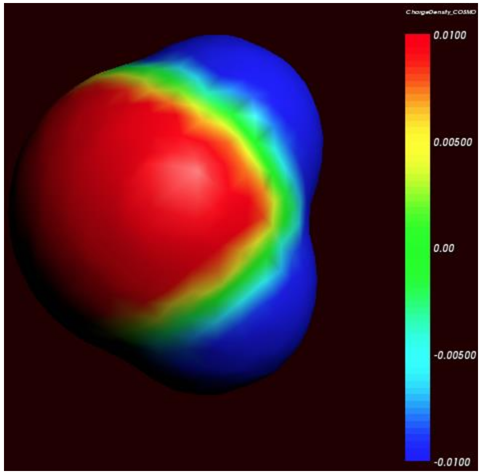
bis((difenilfosfino)etan)hidridokloridoželjezo(II)

ELEKTRONIMA BOGATI HIDRIDI

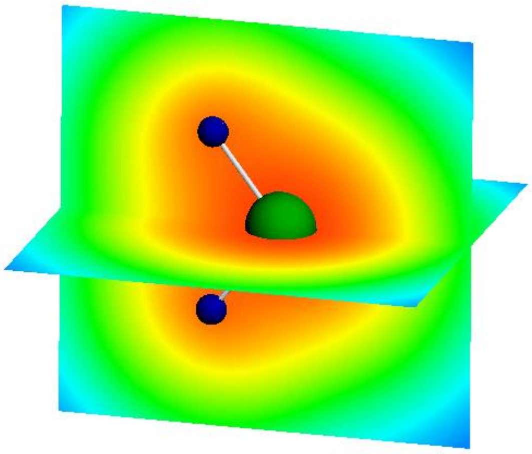
VEZNI KUTEVI (°) KOD MOLEKULA HIDRIDA 15. I 16. SKUPINE			
NH_3	106,6	H_2O	104,5
PH_3	93,8	H_2S	92,1
AsH_3	91,8	H_2Se	91
SbH_3	91,3	H_2Te	89



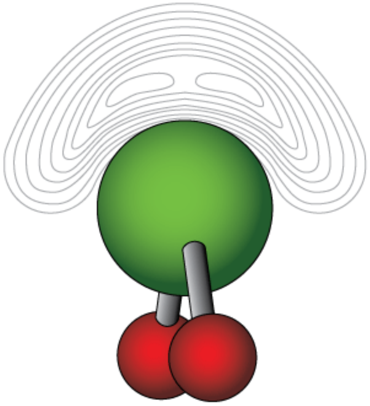
Lewisov dijagram



ESP



elektronska gustoća



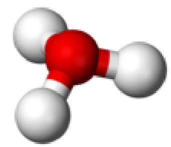
deformacijska elektronska gustoća

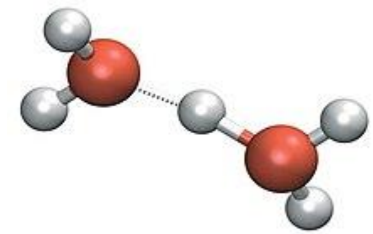
H^+

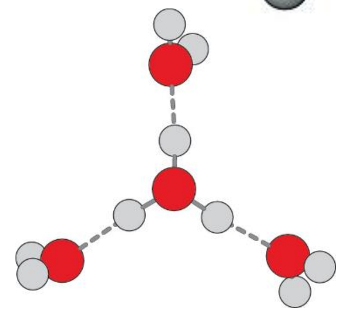
Vodikov kation (proton + deuteron + triton + ...) – ***hidron***

Ion H^+ može postojati samo u plinovitoj fazi

Simbol $H^+(aq)$ predstavlja bilo koji od oblika koji se u vodenoj otopini može pojaviti:



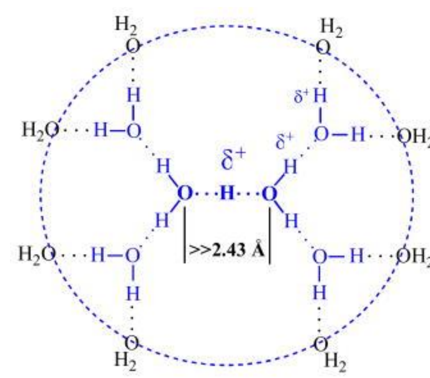




H_3O^+ - oksonijev ion ('hidronijev ion')
$H_5O_2^+$ - Zundelov ion (pretpostavljen 1963.)
$H_9O_4^+$- Eigenov ion (pretpostavljen 1954.)
...

Računski se pokazalo da je (u plinovitoj fazi) najstabilniji $H_{43}O_{21}^+$ (tj. $[H_3O^+(H_2O)_{20}]$)

U otopini dominantan $H_9O_4^+$ ili $H_{13}O_6^+$ **(ili...?)**



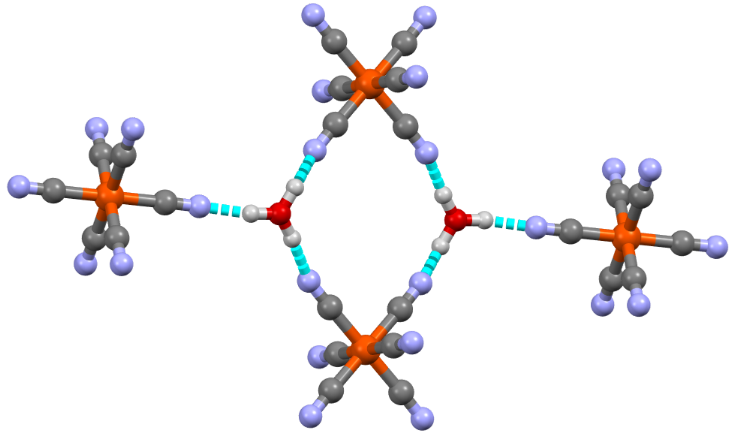
H^+

Neki od tih kationa su pronađeni i u čvrstoj fazi (kristalizirane su njihove soli)

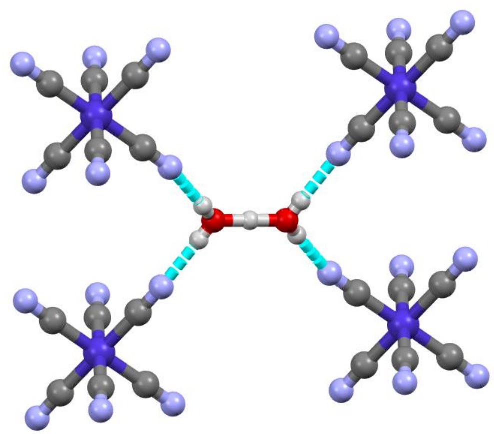
- Većina jakih kiselina (pK_a < –9) kristaliziraju kao oksonijeve soli

$$HClO_4(l) + H_2O(l) \rightarrow [H_3O]ClO_4(s)$$

- Slabije kiseline rjeđe, a ponekad i (mješovite) soli (ovisno o mogućnostima kristalnog pakiranja)



$(2\text{-Clpy})_2(PyH)_2(H_3O)_2[Fe(CN)_6]$



$(H_5O_2)(2\text{-BrpyH})_2[Co(CN)_6]$

VODIKOVA VEZA

D–H ⋯ A

1912. W. M. Latimer i W. H. Rodebush → HF + H_2O

1920. uvode pojam "vodikova veza" (1919. M. Hugguns)

Intramolekulske i intermolekulske
Jedna od najjačih neveznih (nekovalentnih) interakcija među molekulama:

a) slabe H-veze $\Delta H \approx 10\text{-}50\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
b) jake H-veze $\Delta H \approx 50\text{-}100\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
c) vrlo jake H-veze $\Delta H > 100\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

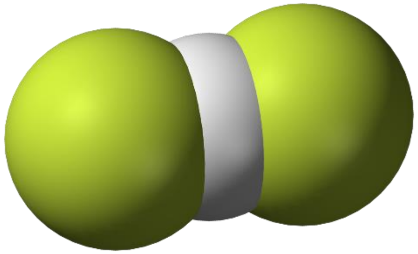
Duljina (d(D⋯A)) jakih i vrlo jakih H-veza < 3 Å
Kutevi D–H⋯A bliski 180°

Podjela prema G. A. Jeffreyju (1997.)

	jaka	srednja	slaba
vrsta interakcije	kovalentna	elektrostatska	elektrostatska / disperzijska
duljina veze H···A (Å)	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	> 2,2
produljenje veze D–H (Å)	0,08 – 0,25	0,02 – 0,08	< 0,02
omjer D–H/H···*A*	D–H ≈ H···*A*	D–H < H···*A*	D–H << H···*A*
D···A (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	> 3,2
usmjerenost	jaka	srednja	slaba
kut (°)	170 – 180	> 130	> 90
energija veze ($kcal\ mol^{-1}$)	15 – 40	4 – 15	< 4
rel. pomak u IR spektru (cm^{-1})	25 %	10 – 25 %	< 10 %

VODIKOVA VEZA

X-H···Y Veza	Spoj	E_{veze} kJ mol^{-1}	X···Y (Å)	X-H (Å)
F···H···F	KHF_2	~212	2,26	1,13
F-H···F	HF(g)	~28,6	2,55	
O-H···O	$(HCO_2H)_2$	29,8	2,67	
O-H···O	H_2O(s)	~21	2,75	1,01
O-H···O	$B(OH)_3$		2,74	1,03
N-H···N	Melamin	~25	3,00	
N-H···N	N_2H_5Cl		3,12	
C-H···N	$(HCN)_n$		3,20	

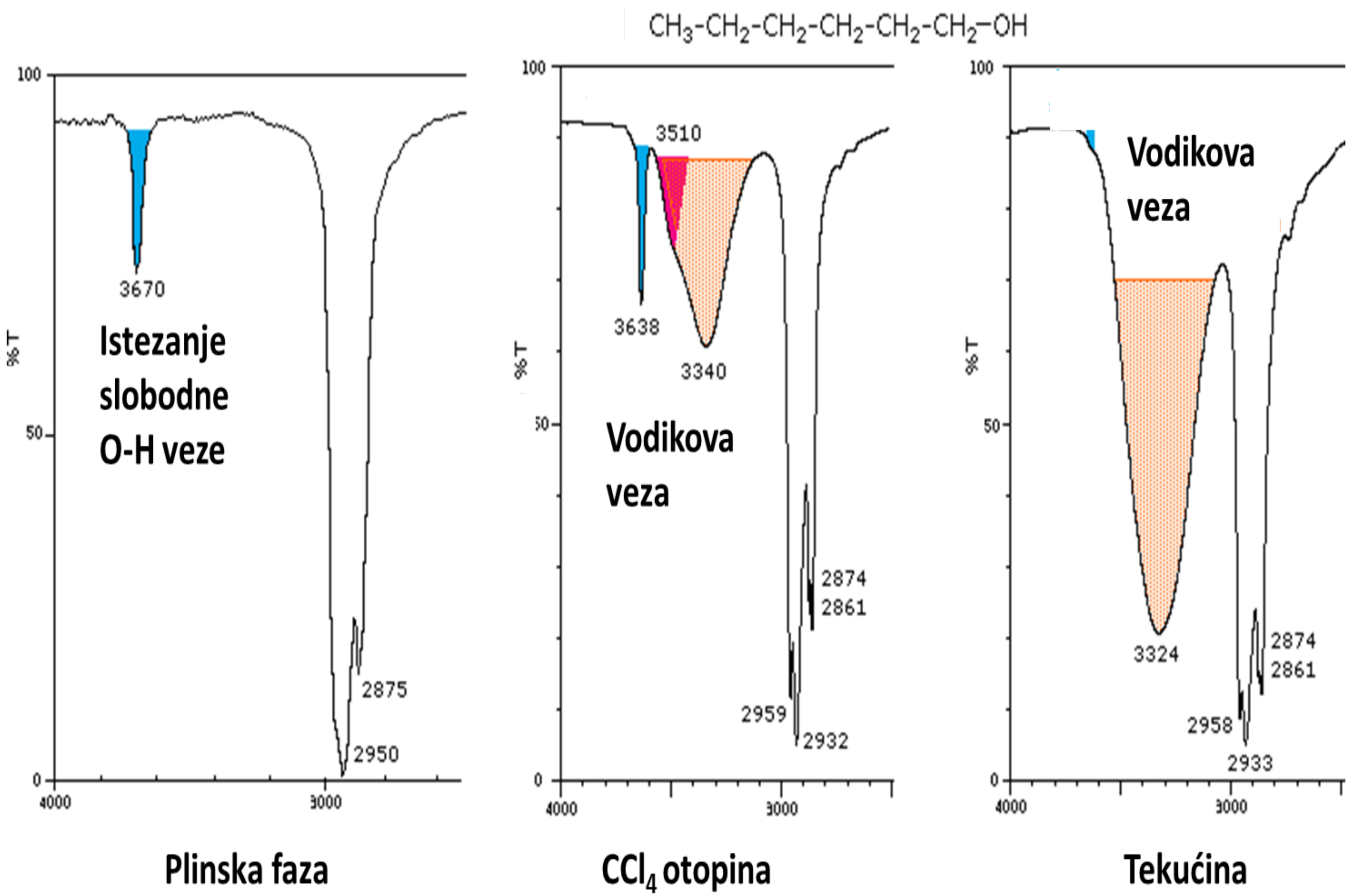


$[A–H]^+ \cdots A$

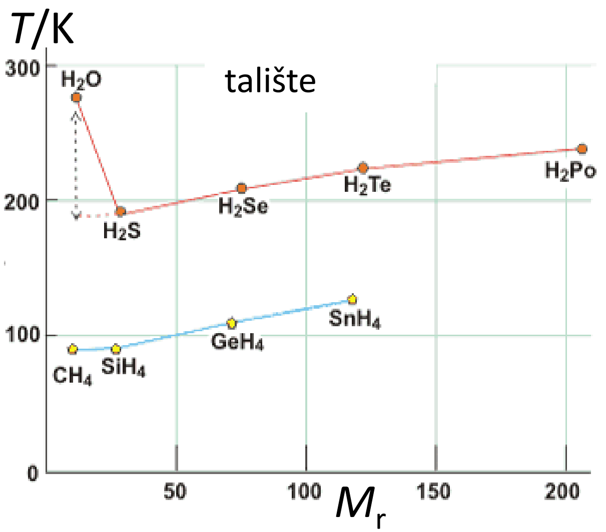
$A–H \cdots A^–$

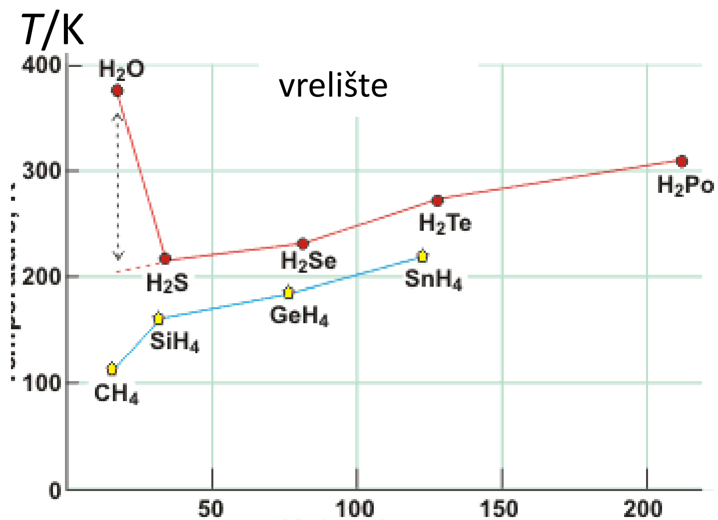
Nabojem potpomognuta (simetrična) vodikova veza
(donor i akceptor su recipročna kiselina i baza)

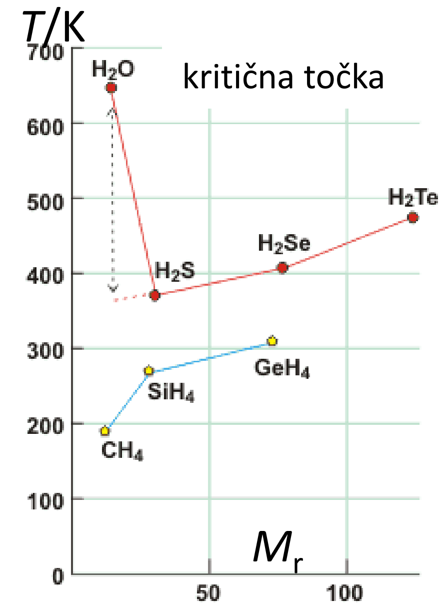
VODIKOVA VEZA – IR

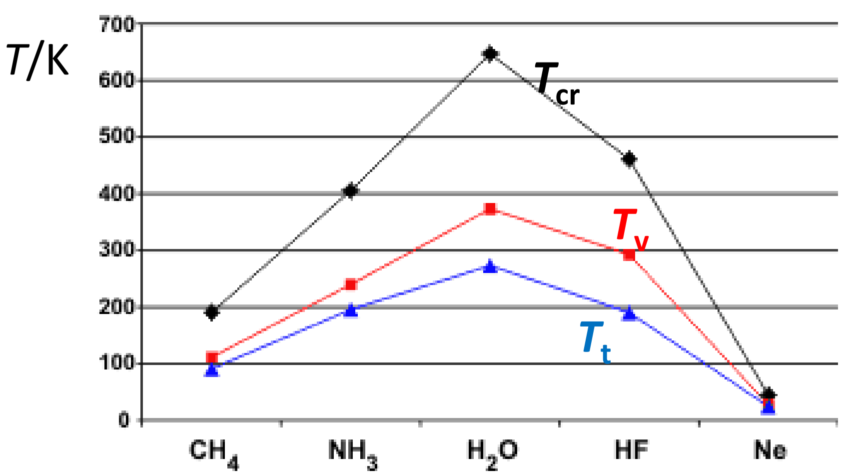


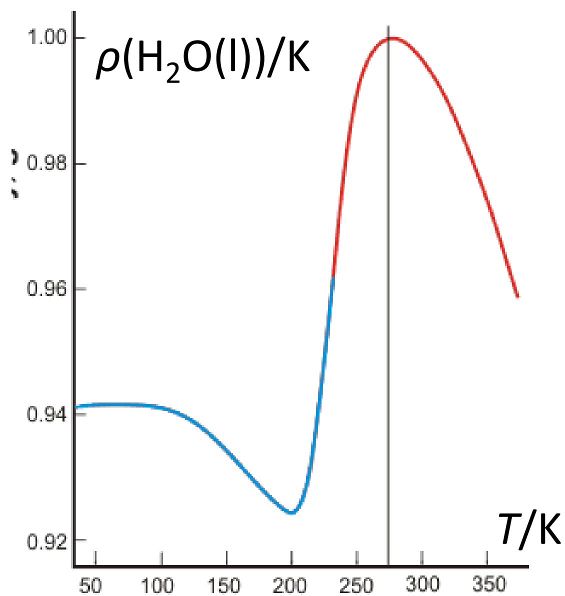
VODIKOVA VEZA I ANOMALIJE VODE



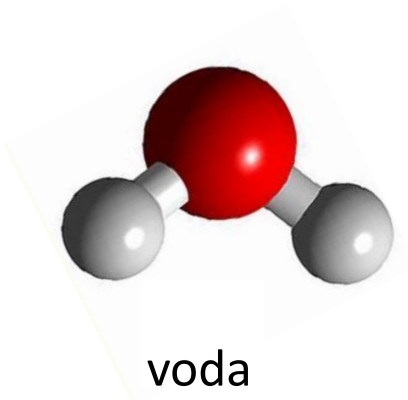


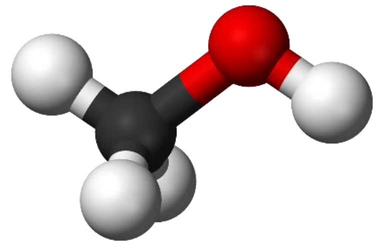


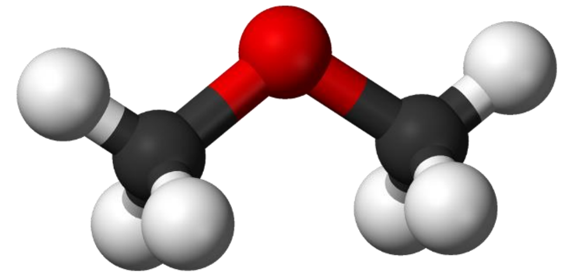




Polarnost molekule ili vodikova veza?

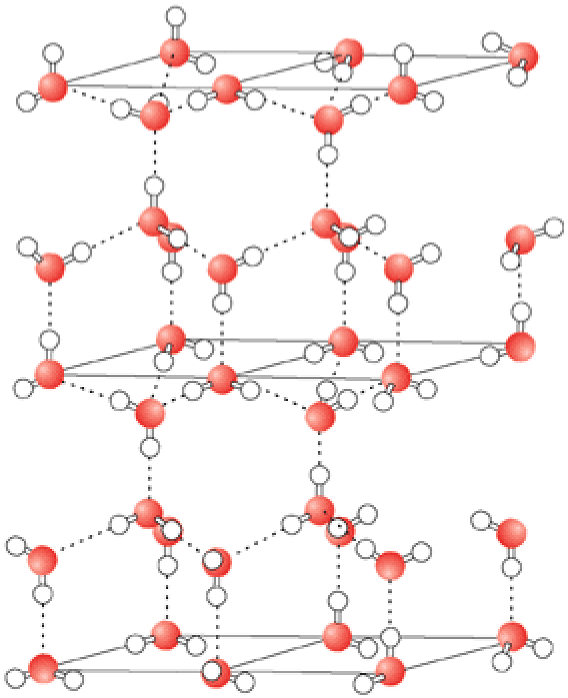




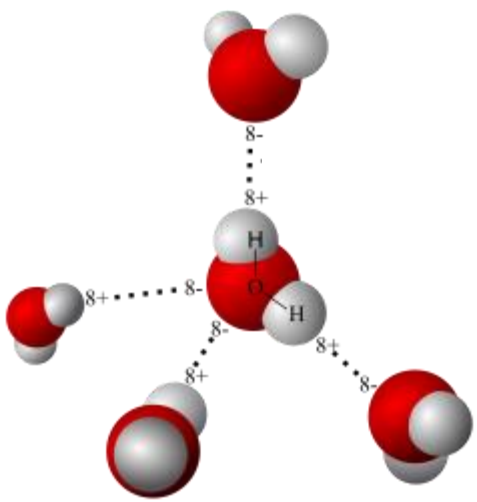


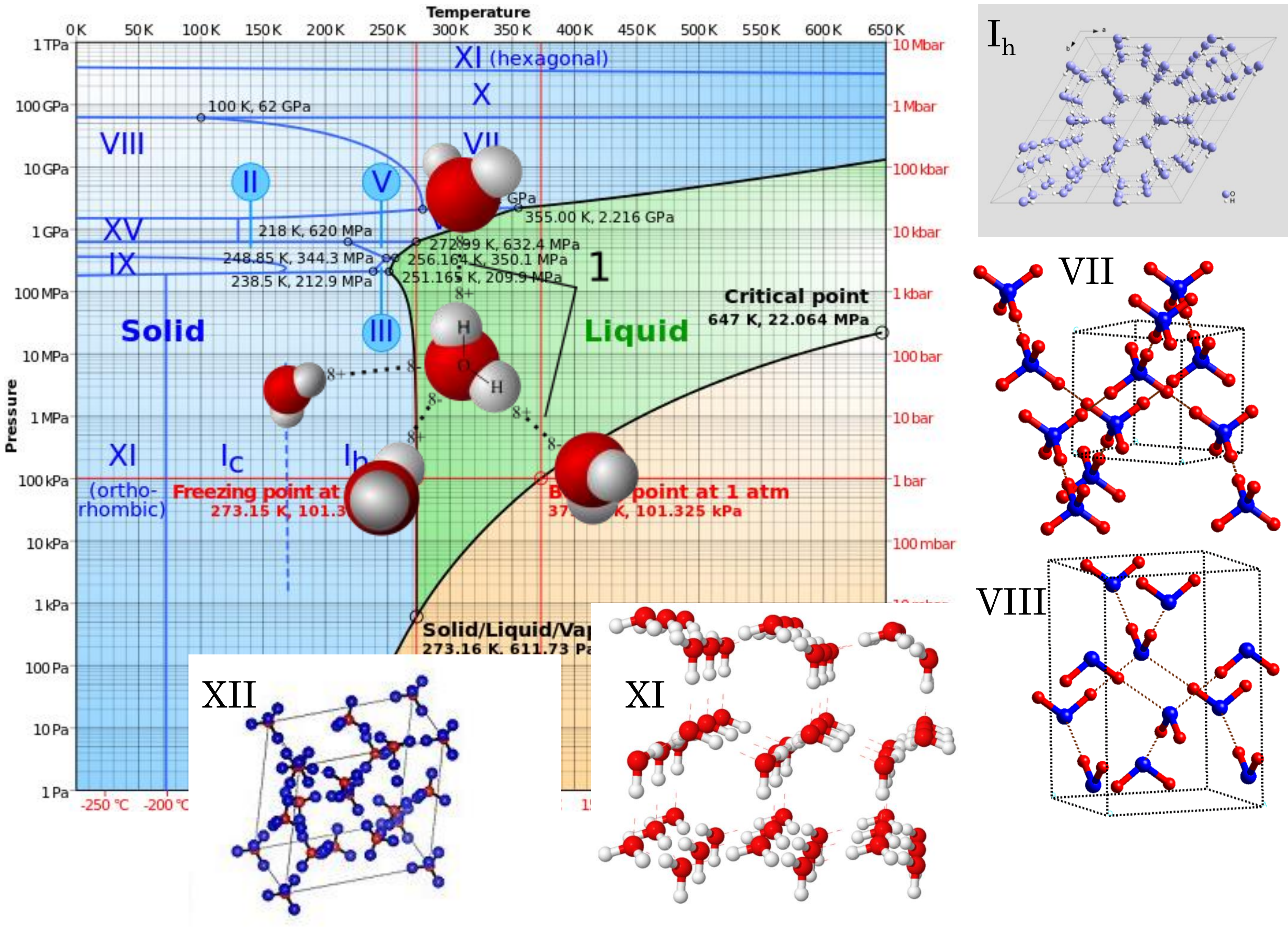
	voda	metanol	dimetil-eter
μ / D	1,85	1,62	1,43
Mogućih vodikovih veza po molekuli	4	2	0
Vrelište / °C	100	64,7	-23,6

Vodikove veze u ledu (Ih)

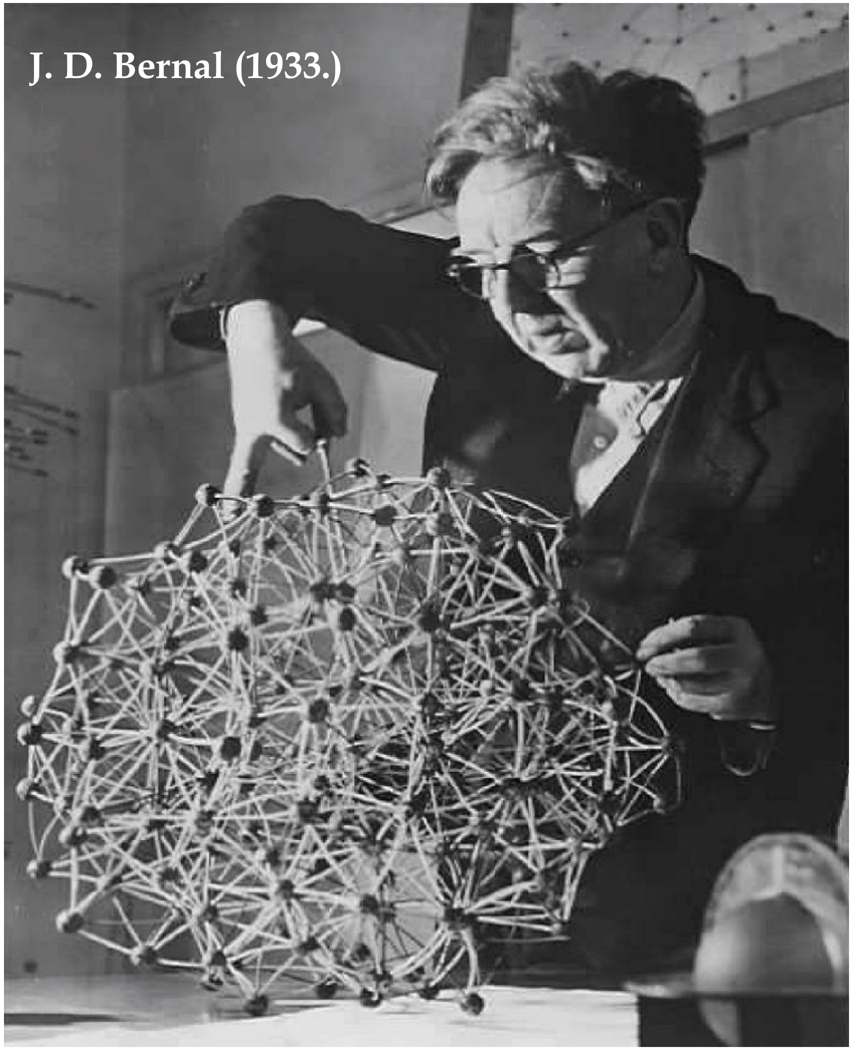


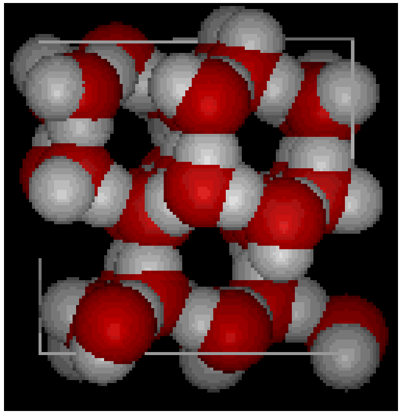
d(O—O) = 275 pm
α(O—H ··· O) = 180°
Položaji vodikovih jezgara su nasumični



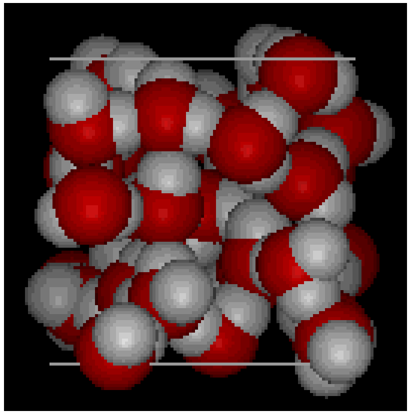

Temperature
0 K
50 K
100 K
150 K
200 K
250 K
300 K
350 K
400 K
450 K
500 K
550 K
600 K
650 K
Pressure
1 TPa
100 GPa
10 GPa
1 GPa
100 MPa
10 MPa
1 MPa
100 kPa
10 kPa
1 kPa
100 Pa
10 Pa
1 Pa
10 Mbar
1 Mbar
100 kbar
10 kbar
1 kbar
100 bar
10 bar
1 bar
100 mbar
-250 °C
-200 °C
XI (hexagonal)
X
100 K, 62 GPa
VIII
VII
II
V
GPa
355.00 K, 2.216 GPa
XV
218 K, 620 MPa
272.99 K, 632.4 MPa
248.85 K, 344.3 MPa
256.164 K, 350.1 MPa
IX
238.5 K, 212.9 MPa
251.165 K, 209.9 MPa
1
Critical point
647 K, 22.064 MPa
Solid
III
Liquid
XI
(ortho-
rhombic)
I_c
I_h
Freezing point at
273.15 K, 101.3
point at 1 atm
K, 101.325 kPa
Solid/Liquid/Va
273.16 K, 611.73 Pa
I_h
VII
VIII
XII
XI

Struktura tekuće vode?





(s)



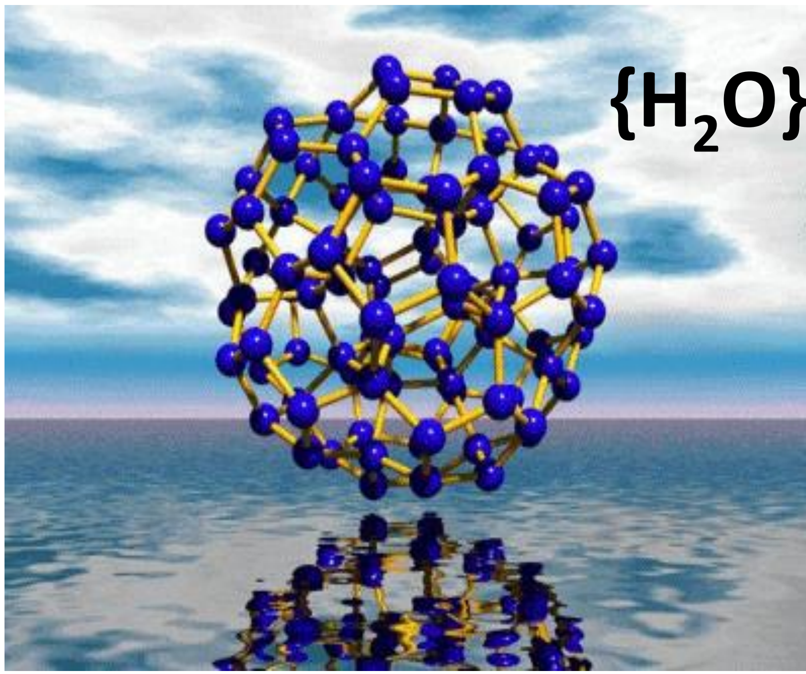
(l)

Struktura tekuće vode nalik nepravilnoj strukturi leda s dodatnim molekulama u šupljinama

Lanci i klusteri povezani vodikovom vezom (prosječno 3,2-4 vodikove veze po molekuli – 77-100% mogućoh vodikovih veza)

KLUSTERI VODE

$\{(NH_2)_3C\}_{20}.\{(Mo^{VI})Mo^{VI}{}_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}.\{Mo^{V}{}_2O_4(SO_4)\}_{10}.\{Mo^{V}{}_2O_4(H_2PO_2)\}_{20} \cdot 100H_2O$



$\{H_2O\}_{100}$

E_{veze} = 23,3 kJ mol^{-1} – 29,7 kJ mol^{-1}

A. Müller, H. Bögge and E. Diemann, Structure of a cavity-encapsulated nanodrop of water, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 52-53; Corrigendum: A. Müller, H. Bögge and E. Diemann, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 329;

B. M. Garcia-Ratés, P. Miró, J. M. Poblet, C. Bo and J. B. Avalo, Dynamics of encapsulated water inside Mo_{132} cavities, *Journal of Physical Chemistry B*, **115** (2011),5980-5992.

VODIKOVA VEZA - KLATRATI

KLATRATI (lat. *clatri:* rešetka; *clatratus*: ograđen):

Tvari u kojima „*molekula domaćina*” ima kavezastu kristalnu strukturu sa šupljinama u kojima su smještene „*molekule ili atomi gosta*”

- odnos veličine šupljine u strukturi „*molekula domaćina*” i dimenzija „*molekule ili atomi gosta*”
- polarizabilnost
- npr. kristalni hidrati $\rightarrow$ atomi plemenitih plinova ili molekule klora ili metana uklopljeni u „*kavez*” nastao povezivanjem molekula vode pomoću vodikovih veza

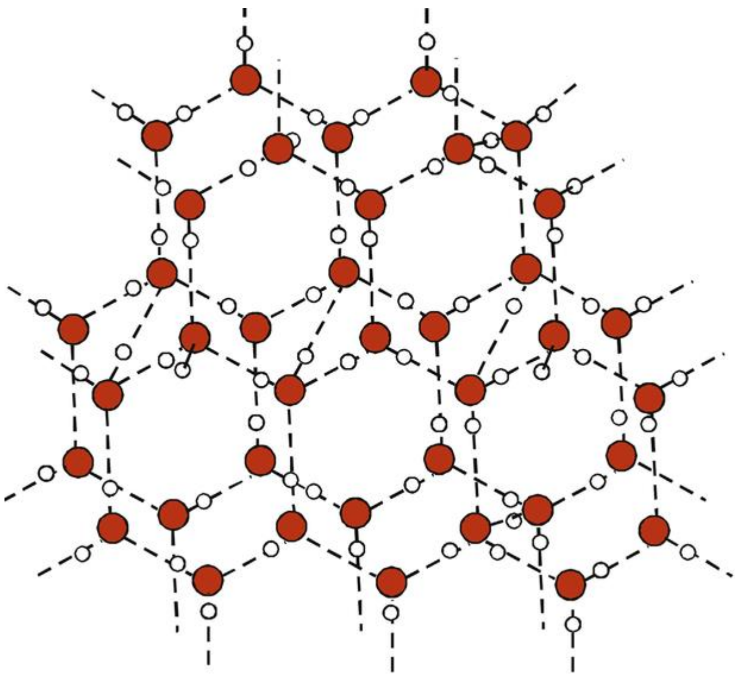
KLATRATI

Klatrati – voda kao domaćin

a) Jedinična ćelija – 46 molekula H_2O

gosti - Ar, Kr, Xe

- Cl_2, SO_2, CH_3Cl

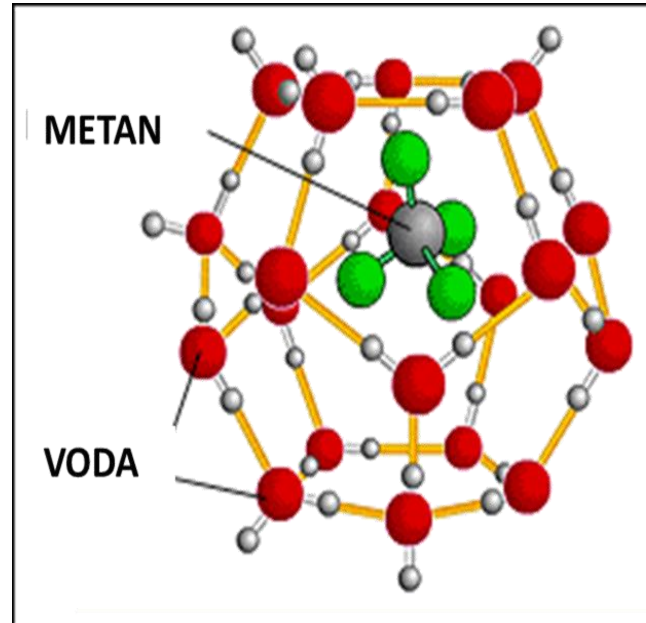


b) Jedinična ćelija – 136 molekula H_2O

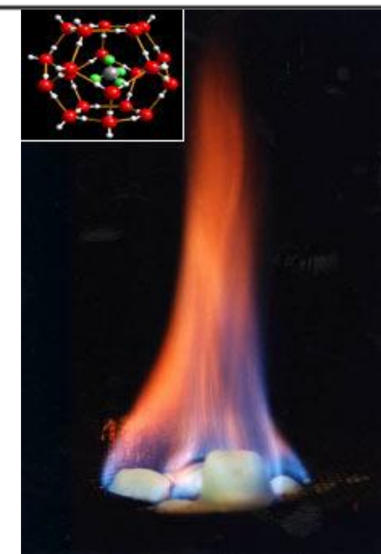
gosti - kloroform ($CHCl_3$)

KLATRATI

- niska temperatura
- visok tlak



U šupljinama kristalne rešetke leda (domaćin) nalaze se ˝zarobljene˝ velike količine metana

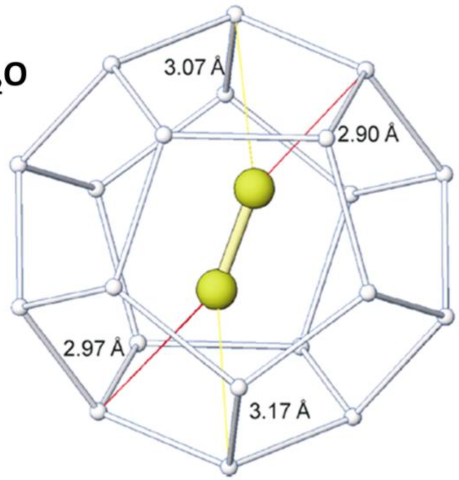


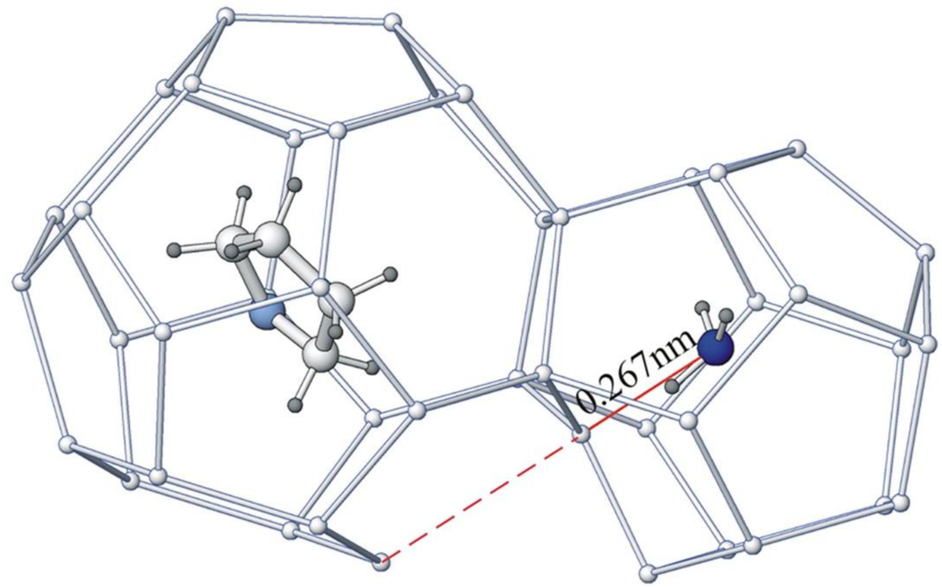
Metanski klatrat – stabilan do 18 °C

prosječni sastav – 1 mol CH_4 : 5,75 mol H_2O

KLATRATI

$Cl_2 \cdot 6,92\ H_2O$

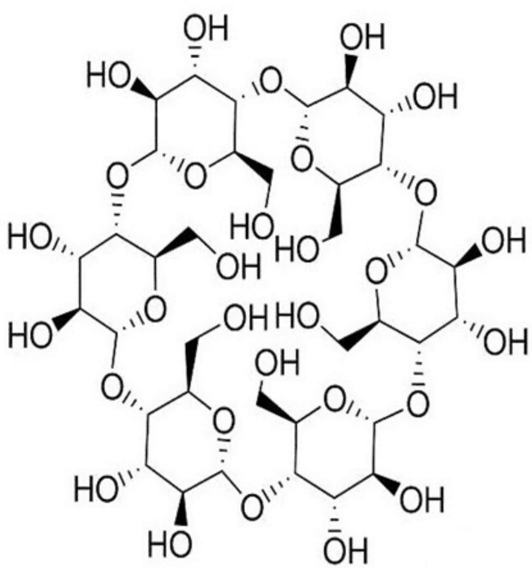


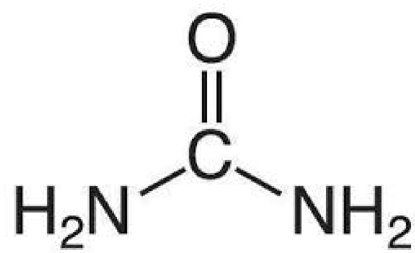


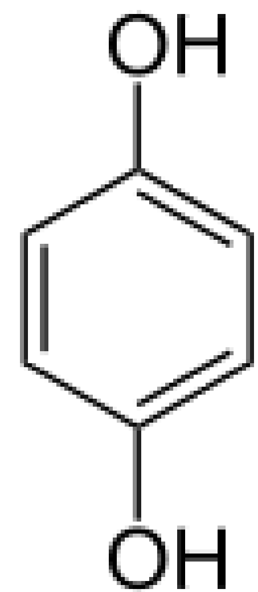
THF + 5% NH_3(aq) THF:H_2O 1:17 pri -10 °C

KLATRATI - DOMAĆINI

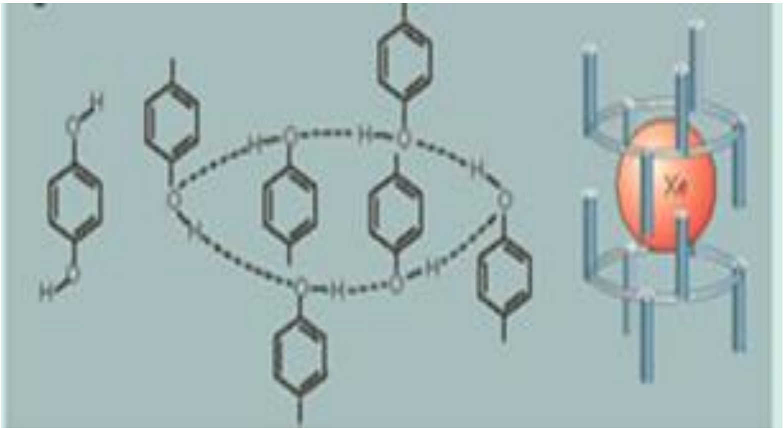
ciklodekstrin **urea** **hidrokinon**

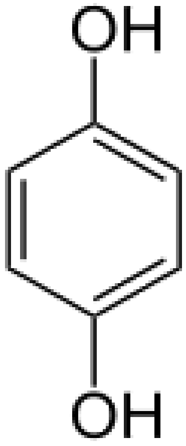


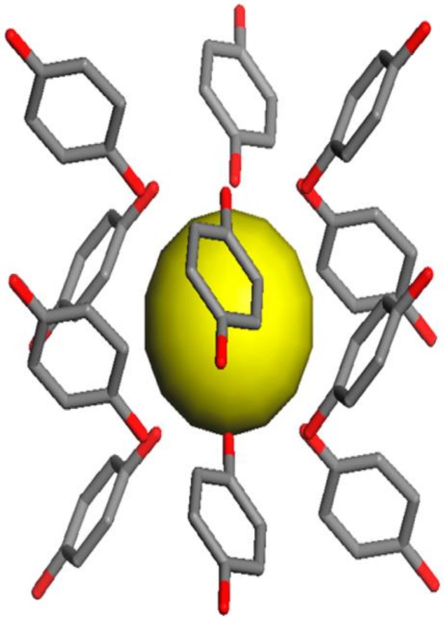




KLATRATI



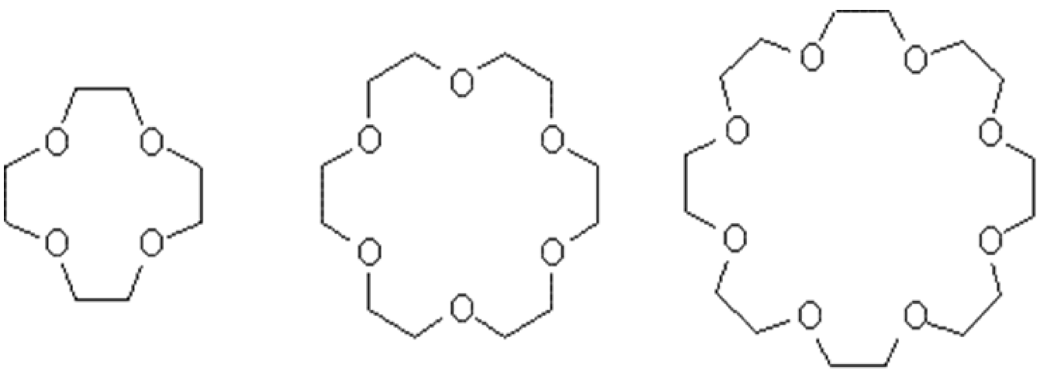




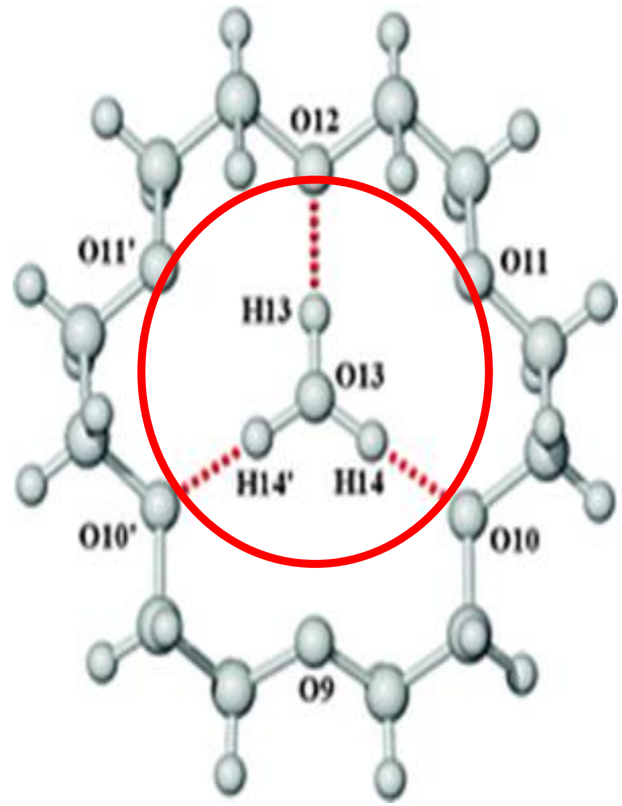
VODIKOVA VEZA

‘Kompleksi *Domaćin-gost*’: *npr*. metalni ion i krunasti eteri, ali i oksonijev ion i krunasti eteri

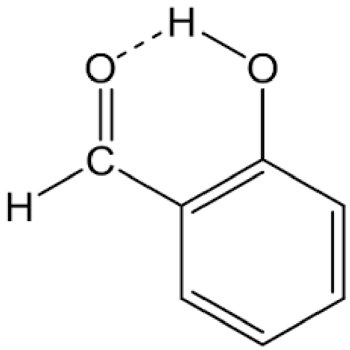
KRUNASTI ETERI

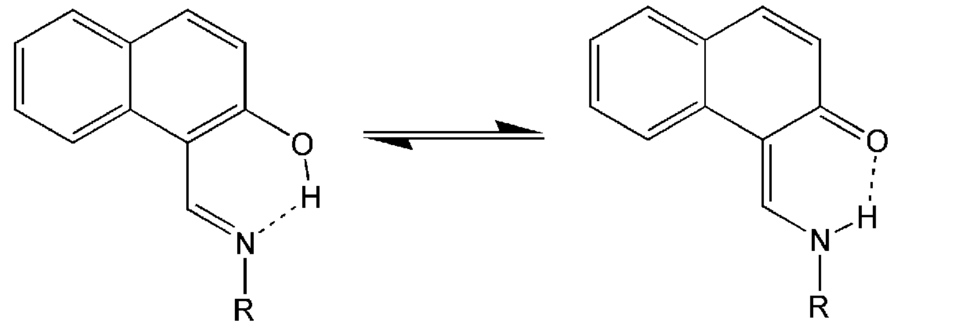


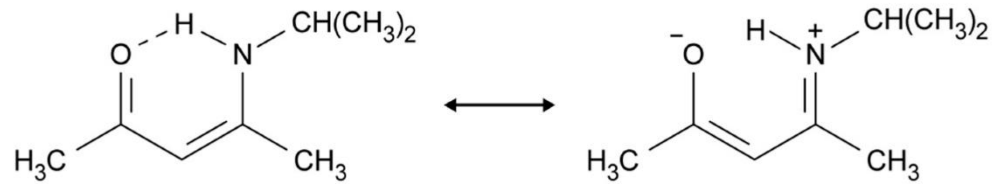
[12]-kruna-4 **[18]-kruna-6** **[24]-kruna-8**

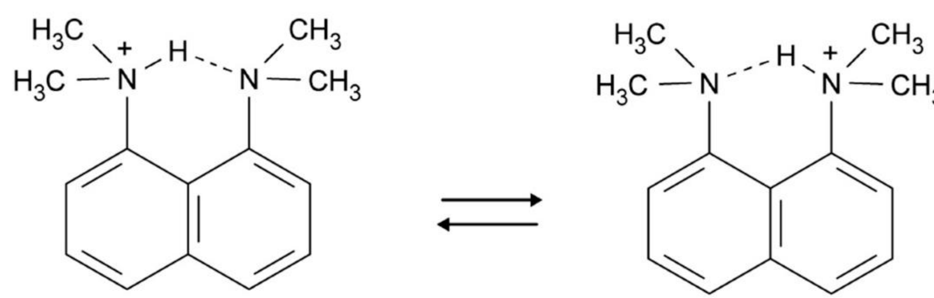


INTER- vs. INTRAmolekulska









'The Etter Rules'

Pravila vodikove veze u molekulskim (organskim) krutinama (M. Etter)

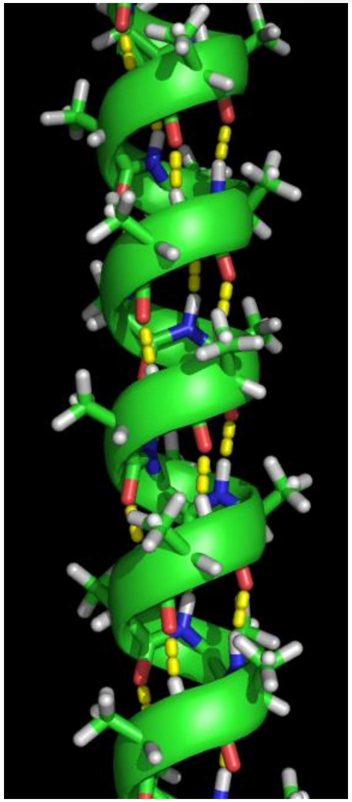
Opća pravila:

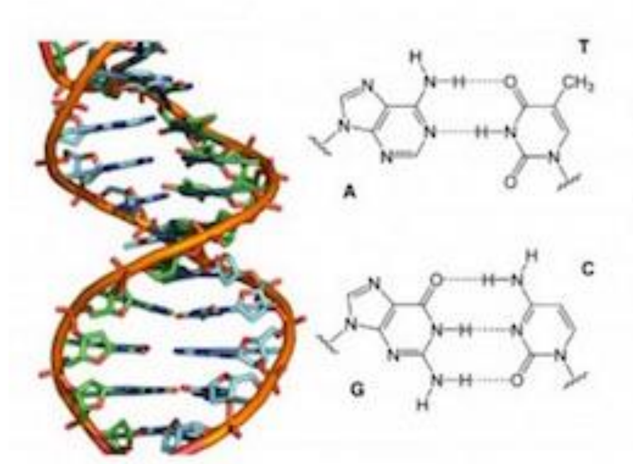
1. Svi dobri donori i akceptori vodikove veze sudjeluju u vodikovoj vezi
2. Unutarmolekulska veza kojom nastaju šesteročlani prstenovi povoljnija je od međumolekulske veze.
3. Najbolji donor vodikove veze tvori vezu s najboljim akceptorom (Drugi najbolji donor s drugim akceptorom i t.d.)

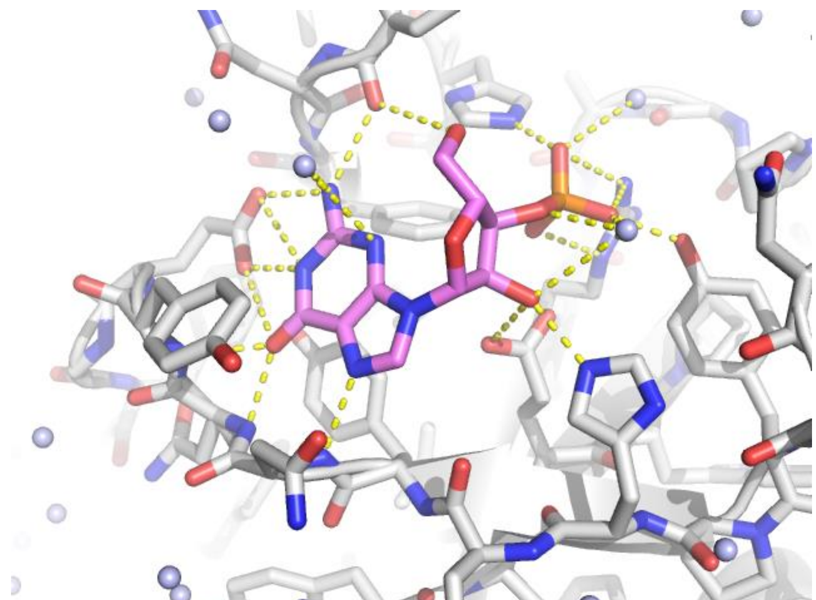
Margaret C. Etter, (1943.–1992.)

+ **Specifična pravila** (za pojedine skupine spojeva)

U BIOLOŠKIM SUSTAVIMA







Proteini, DNA...