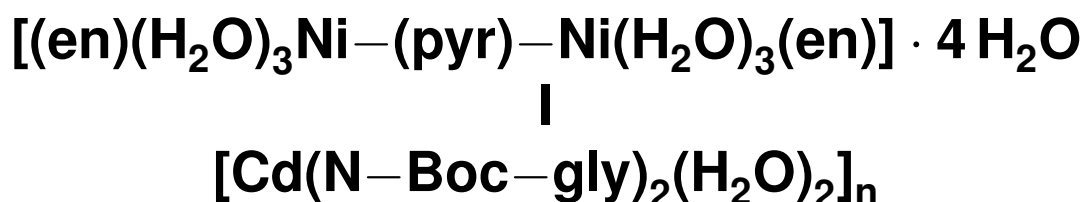


UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Nebojša N. Begović

**KORELACIJA TERMOHEMIJSKIH MERENJA I
KVANTNOHEMIJSKIH IZRAČUNAVANJA TERMIČKI
INDUKOVANIH STRUKTURNIH TRANSFORMACIJA
POLINUKLEARNIH KOMPLEKSA**



doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Nebojša N. Begović

**CORRELATION OF THERMOCHEMICAL
MEASUREMENTS AND QUANTUM CHEMICAL
CALCULATIONS OF THERMALLY INDUCED
STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF
POLYNUCLEAR COMPLEXES
[(en)(H₂O)₃Ni–(pyr)–Ni(H₂O)₃(en)] · 4 H₂O
AND
[Cd(N–Boc–gly)₂(H₂O)₂]_n**

Doctoral Dissertation

Beograd, 2015.

MENTOR:

Dr Dragica Minić, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Dragica Minić, redovni profesor
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

Dr Stanka Jerosimić, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

Dr Dejan Poleti, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Branislav Simonović, naučni savetnik
Institut za opštu i fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

*Ova doktorska disertacija urađena je na **Fakultetu za fizičku hemiju**. Eksperimentalni deo teze urađen je na **Institutu za opštu i fizičku hemiju** u Beogradu.*

*Koristim ovu priliku da se zahvalim svim saradnicima Instituta koji su mi svojim radom nesebično pomogli u izradi disertacije. Posebno bih se zahvalio **direktoru, dr Branislavu Simonoviću** bez čije pomoći ova disertacija nikada ne bi bila dovedena do kraja.*

*Međutim, ova disertacija nikada ne bi ni nastala bez pomoći, mudrosti i beskonačne strpljivosti moga mentora **profesorki dr Dragice Minić** na čemu joj se neizmerno zahvaljujem.*

*Najiskrenije se zahvaljujem **profesoru dr Dejanu Poletiju**, na ukazanoj pomoći prilikom izrade disertacije, za nesebično ustupljene uzorke i ostvarenoj saradnji u proteklih par godina.*

*Posebno se zahvaljujem članovima tima **profesorke Minić, dr Vladimiru Blagojeviću** i **mr Milici Vasić** na ostvarenoj stručnoj saradnji i tehničkoj pomoći u izradi teze.*

Mojim roditeljima, hvala na strpljivosti.....

Mr Nebojša Begović

Višnji, Anđeli i Sari...

tata...

Sažetak

Ispitana je termička stabilnost i mehanizam stupnjevitog razlaganja polinuklearnih kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ u temperaturskom intervalu od 320 do 760 K.

Utvrđeno je da su svi stupnjevi termički aktivirani. Iz površine endotermnih pikova određene su entalpije procesa, a primenom Kissinger-ove metode određena je ukupna vrednost prividne energije aktivacije svakog stupnja razlaganja. Analiza izotermalnih merenja kompleksa nikla ukazala je na sve značajniji uticaj difuzije sa napredovanjem reakcije. Utvrđena je zavisnost reakcionog puta od brzine zagrevanja kompleksa. Analizom promene oblika zavisnosti efektivne energije aktivacije od stepena napredovanja utvrđeno je postojanje reverzibilnog stupnja u procesu dehidracije kompleksa nikla i promena ograničavajućeg stupnja uz sve značajniji uticaj difuzije. Porast, a zatim pad prividne energije aktivacije tokom dehidracije kompleksa kadmijuma i stupnja razgradnje kompleksa nikla ukazuje na promenu ograničavajućeg stupnja. Nепrekidni porast energije aktivacije razlaganja kompleksa kadmijuma ukazuje da se tokom razlaganja odvijaju dva paralelna procesa. Vibracione frekvencije izračunate za izokinetičke temperature odgovaraju vibracijama $\text{Ni} - \text{OH}_2$, $\text{Cd} - \text{OH}_2$ i $\text{Cd} - \text{O}$ veza, što je kvantnohemijskim proračunima i određeno.

Korelacijom eksperimentalno određenih i izračunatih termodinamičkih i kinetičkih parametara definisani su mehanizami dehidracionih i stupnjeva razlaganja oba kompleksa. Proračuni su pokazali da se tokom dehidracije kompleksa nikla odvija polimerizacija. Pri malim brzinama, polimerizacija pospešuje izlazak vode iz sistema, dok se pri višim brzinama zagrevanja ovaj proces odvija znatno sporije. Ovo uzrokuje postojanje dva reakciona puta na različitim brzinama zagrevanja. Na osnovu proračuna izračunata je konstanta ravnoteže povratnog stupnja na različitim temperaturama tokom dehidracije polaznog kompleksa. Na ovaj način je pokazano da gubitak kristalne vode pospešuje odlazak koordinovane vode iz sistema. Pokazano je da niža energija aktivacije razlaganja kompleksa kadmijuma na početku procesa odgovara premeštanju ($\text{N} - \text{Boc} - \text{gly}$) liganda iz unutrašnjosti sistema ka površini, dok viša odgovara njegovom otkidanju sa same površine.

Ključne reči: koordinacioni polimer, termalna analiza, DSC, TG, prividna energija aktivacije, entalpija, reakcioni mehanizam, DFT proračun, vodonična veza, polinuklearni kompleksi

Naučna oblast: fizička hemija

Uža naučna oblast: fizička hemija čvrstih supstanci, tečnosti i gasova; hemijska termodinamika; hemijska kinetika

UDK broj: 544.2; 544.3; 544.4

Abstract

Thermal stability and degradation mechanism of $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ coordination polymers was investigated in 320-760 K temperature range.

It was determined that all of the individual steps are thermally activated. Overall enthalpies of these processes were determined from the area of corresponding endothermic peaks, while the overall average value of activation energies of individual degradation processes were determined using the Kissinger method. The thermal degradation starts with multi-step dehydration process, which exhibits increased influence of diffusion on the reaction mechanism during the progress of the reaction, and its reaction path depends on the heating rate. Analysis of dependence of the value of the effective apparent activation energy on the reaction conversion degree indicates the existence of a reversible step in the dehydration process of Ni-coordination polymer and a change of rate-limiting step of this reaction, probably due to diffusion. Increase and then decrease in the value of the effective apparent activation energy for dehydration reaction of Cd-coordination polymer and degradation reaction of Ni-coordination polymer indicates a change of rate-limiting step, likely due to diffusion of released products. Continuous increase in the value of the effective apparent activation energy for degradation reaction of Cd-coordination polymer indicates that the reaction mechanism consists of two parallel processes. Vibrational frequencies corresponding to the determined values of isokinetic temperatures correspond to Ni – OH₂, Cd – OH₂ and Cd – O bonds, respectively, and this was confirmed using quantum-chemical calculations.

Correlation of experimental and calculated thermodynamic and kinetic parameters has allowed the formulation of the corresponding mechanisms of thermal dehydration and degradation for both of these coordination polymers. DFT calculations indicate that Ni-coordination polymer undergoes polymerization during the dehydration process. At low heating rates, polymerization promotes release of water, while at higher heating rates the polymerization is much slower, resulting in two distinct reaction paths at different heating rates. DFT calculations were used to calculate the equilibrium constant of the reversible step of dehydration of Ni-coordination polymer, indicating that the release of uncoordinated water molecules promotes subsequent release of coordinated water molecules. The lower value of activation energy of thermal degradation of Cd-coordination polymer at the beginning of the process corresponds to the transfer of (N – Boc – gly) ligand from the bulk to the surface, while the higher value of activation energy at the end of process corresponds to release of (N – Boc – gl) ligand from the surface.

Key words: coordination polymer, thermal analysis, DSC, TG, apperent activation energy, enthalpy, reaction mechanism, DFT calculation, hydrogen bond, polynuclear complexes

Scientific Field: Physical Chemistry

Scientific Discipline: Physical chemistry of solids, liquids and gases; Chemical thermodynamics; Chemical kinetics

UDK Number: 544.2; 544.3; 544.4

Lista skraćenica:

en	–	etilendiamin
pyr	–	anjon piromelitne kiseline
BTCA	–	1,2,4,5 benzentetrakarboksilat jon
(N – Boc – gly)	–	N-benziloksikarbonilglicinato ligand
COO ⁻	–	karboksilat anjon
DSC	–	diferencijalna skanirajuća kalorimetrija
TG	–	termogravimetrija
DTG	–	diferencijalna termogravimetrija
DTA	–	diferencijalna termička analiza
KAS	–	<i>Kissinger-Akahira-Sunose</i> izokonveziona metoda
FWO	–	<i>Flynn-Wall-Ozawa</i> izokonverzionna metoda
XRD	–	rendgenska difrakcija monokristala
PXRD	–	rendgenska difrakcija praha
DFT	–	proračuni zasnovani na teoriji funkcionala gustine
k	–	konstanta brzine
β	–	brzina zagrevanja
α	–	stepen napredovanja reakcije
A	–	predeksponencijalni koeficijent
E_a	–	energija aktivacije
R	–	univerzalna gasna konstanta
ρ	–	gustina
MOF	–	jedinjenja sa metalo-organskim skeletom
$\Delta_r E^\circ$	–	energetska barijera reakcije
$\Delta_r H^\circ$	–	entalpija reakcije
$\Delta_r G^\circ$	–	<i>Gibbs-ova</i> slobodna energija reakcije
$S^\circ(\text{M})$	–	entropija molekula
S	–	ukupan spin
M_s	–	spinska multipletnost

Sadržaj

1	OPŠTI DEO	1
1.1	Uvod	1
1.2	Termohemijska analiza	2
1.2.1	Kinetika reakcija u čvrstom stanju	2
1.2.2	Izokonverzione metode	7
1.2.2.1	Opšti pristup	7
1.2.2.2	Diferencijalne izokonverzione metode	8
1.2.2.3	Integralne izokonverzione metode	9
1.2.2.4	Tumačenje zavisnosti $E_{a,\alpha}$ od α	11
1.2.3	Metod nepromjenjivih kinetičkih parametara	12
1.3	Kvantnohemijska izračunavanja	13
1.3.1	DFT metoda	13
1.3.1.1	Hartree-Fock-ova aproksimacija i metoda DFT	15
1.3.1.2	Lokalna aproksimacija gustine (<i>LDA</i>)	21
1.3.1.3	Opšta gradijentna aproksimacija (<i>GGA</i>)	22
1.3.1.4	LDA šema u Kohn-Sham jednačinama	23
1.3.1.5	Bazisni setovi	25
1.4	Prethodna istraživanja	26
2	EKSPERIMENTALNI DEO	28
2.1	Materijal	28
2.1.1	Kompleks $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$	28
2.1.2	Kompleks $[Cd(N - Boc - gly)_2(H_2O)_2]_n$	28
2.2	Termohemijska merenja	28
2.2.1	Kompleks $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$	29
2.2.2	Kompleks $[Cd(N - Boc - gly)_2(H_2O)_2]_n$	29
2.3	PXRD difraktometrija	29
2.4	Kvantnohemijski proračuni	30

3	REZULTATI I DISKUSIJA	32
3.1	Kristalne strukture	32
3.1.1	Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33
3.1.2	Kompleks $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	38
3.2	Termička stabilnost i mehanizam razlaganja	44
3.2.1	Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	44
3.2.1.1	Neizotermalna merenja	44
3.2.1.2	Izotermalna merenja	53
3.2.1.3	Izračunavanje indukcionog vremena	59
3.2.2	Kompleks $\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	63
3.2.2.1	Analiza neizotermalnih merenja	63
3.3	Kvantnohemijska izračunavanja	69
3.3.1	Struktura osnovnog stanja sistema	70
3.3.2	Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74
3.3.2.1	Optimizacija struktura	74
3.3.2.2	Termodinamički proračuni stupnja dehidracije	78
3.3.2.3	Termodinamički proračuni stupnja razlaganja	98
3.3.2.4	Kinetički proračuni stupnja dehidracije	108
3.3.2.5	Kinetički proračuni stupnja razlaganja	124
3.3.3	Kompleks $\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	136
3.3.3.1	Optimizacija struktura	136
3.3.3.2	Termodinamički proračuni stupnja dehidracije	140
3.3.3.3	Termodinamički proračuni stupnja razlaganja	144
3.3.3.4	Kinetička izračunavanja stupnja dehidracije	146
3.3.3.5	Kinetička izračunavanja stupnja razlaganja	153
4	ZAKLJUČAK	157
	Bibliografija	160

Glava 1

OPŠTI DEO

1.1 Uvod

Kompleksi prelaznih metala [1, 2, 3, 4, 5] čine veliku grupu materijala koji nalaze svoju primenu u raznim oblastima savremene tehnologije [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], medicine, farmacije, kao biološki aktivni materijali [13, 14] ili kao prekursori u sintezi brojnih više-funkcionalnih materijala [15, 16, 17]. Zbog svojih podesnih svojstava mogu da se koriste u lečenju različitih oboljenja, ali i za čuvanje gasova, u anjonskoj izmeni, katalizi, provodnicima, kao luminiscentni materijali ili depoziti [18]. Među njima, grupa koordinacionih polimera, odnosno metalo-organskih struktura sačinjenih od neorganskih klastera ili izolovanih jona metala povezanih mosnim organskim ligandima zauzima posebno mesto. Njih čine strukture različitih dimenzionosti, 1D, 2D ili 3D [19, 20, 21]zavisno od koordinacije metala. Uopšteno govoreći, većina koordinacionih polimera sa značajnim funkcionalnim svojstvima poseduje 3D skelet, dok su kod onih sa 2D skeletom i međuprostorom izraženija dinamička svojstva. Materijali koji pokazuju reverzibilnu transformaciju $2D \rightleftharpoons 3D$ tokom dehidratacije [22, 23] predstavljaju veoma interesantnu klasu materijala jer sem svojstava karakterističnih za 3D poseduju i svojstva koja odlikuju 2D strukture. Sem toga slojeviti koordinacioni polimeri koji pokazuju slabu interakciju između 2D slojeva su naročito interesantni zbog svoje raznovrsnosti i mogućnosti da se njihova svojstva fino modeluju [24, 25]. Ligand 1,2,4,5 - benzentetrakarboksilat jon (BTCA) pokazao se kao pogodan za koordinovanje sa katjonima prelaznih metala i obrazovanje visoko-dimenzionih koordinacionih polimera zbog posedovanja četiri karboksilat anjona raspoloživa za koordinaciju [26]. Slojeviti koordinacioni polimeri sa BTCA i dvovalentnim jonima Co, Ni i Zn sintetisani su sporim reakcijama u vodenoj sredini [27]. Čitav niz Ni-baziranih kompleksa sa 1,3,5-benzentrikarboksilat i 1,2,4,5-benzentetrakarboksilat anjonima kao ligandima pokazao se podesnim za adsorpciju različitih gasova dosežući kapacitet za skladištenje vodonika od

3% [28]. Sva funkcionalna, biološka i tehnološki važna svojstva ovih jedinjenja vezana su za njihovu osnovnu strukturu ili strukture nastale kao proizvod njihovog delimičnog razlaganja. Ovo zahteva, dobro poznavanje osnovne strukture i njene termičke stabilnosti, dobro poznavanje termičkim razlaganjem nastalih struktura, mehanizme razlaganja kao i termodinamiku i kinetiku tih procesa.

Ova teza je deo šire studije o termičkoj stabilnosti i mehanizmu razlaganja koordinacionih polimera prelaznih metala. Proučena su dva kompleksa. Heksaaqua- μ -[1,2,4,5-benzentetrakarbonsilato]-bis(etilendiamin)dinikl(II)-tetrahidrat, jedinjenje koje obrazuje savitljivi koordinacioni polimer sa trodimenzionom mrežom vodoničnih veza koje grade molekuli koordinovane i kristalne vode, dok BTCA deluje kao 1,4-benzenbikarbonsilat ligand. S druge strane, koordinacioni polimeri kadmijuma(II) interesantni su zbog svoje sposobnosti da grade veze istovremeno sa različitim donorima [29, 30, 31, 32], što za posledicu ima građenje materijala posebnih funkcionalnih svojstava. Molekuli vode su koordinirani za metalni centar kod kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ i nalaze se u njegovoj unutrašnjoj koordinativnoj sferi. Kod ovog kompleksa koordinacijom jednog od $(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})$ liganada za tri različita metalna centra gradi se polimerna struktura.

Uzimajući u obzir strukturne razlike između kompleksa izvršena je detaljna termohemijska analiza radi ispitivanja njihove termičke stabilnosti, mehanizma i kinetike razlaganja u oblasti od 320 do 760 K. Korelacijom ovih rezultata sa DFT proračunima osnovne i nastalih struktura, koliko je poznato, po prvi put se daju detaljni mehanizmi ispitivanih procesa. Ovo je omogućilo definisanje svih stupnjeva razlaganja sa termodinamičkog i kinetičkog aspekta.

1.2 Termohemijska analiza

1.2.1 Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Kinetika se bavi merenjem i izračunavanjem brzine procesa. Termohemijska analiza [33, 34, 35] se bavi termički izazvanim procesima, tj. procesima koji se mogu pokrenuti (inicirati) delovanjem toplotne energije. Najbolji pristup kinetici reakcija u čvrstom stanju može da se nađe u radu Vyazovkin-a [36]. Prema ovom autoru, brzina procesa se izražava preko tri glavne promenljive: temperature, T , stepena konverzije ili napredovanja reakcije, α , i pritiska, P na sledeći način:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P) \quad (1.2.1)$$

Pošto se ispitivanja uglavnom vrše na atmosferskom pritisku, zavisnost brzine procesa od pritiska, $h(P)$, zanemaruje se u većini kinetičkih izraračunavanja koja se koriste u termohemijskoj analizi. Međutim, pritisak može da ima značajan uticaj na kinetiku procesa čiji su reaktanti ili proizvodi u gasovitom stanju. Njegov uticaj može da se predstavi različitim matematičkim funkcijama [37, 38, 39]. Kinetika oksidacije i redukcije u čvrstom stanju zavisi od parcijalnog pritiska gasovitog oksidanta ili reduktanta. Gasoviti proizvodi razgradnje mogu reagovati sa supstancom koja se raspada dovodeći do autokatalize koja se često i dešava tokom raspada, npr. nitro energetskih materijala. U tom slučaju, lokalna koncentracija reaktivnog proizvoda jako zavisi od ukupnog pritiska u sistemu i ima stepenu zavisnost [40]:

$$h(P) = P^n \quad (1.2.2)$$

Najveći broj kinetičkih metoda koje se koriste u oblasti termohemijske analize razmatraju zavisnost brzine reakcija samo od T i α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.2.3)$$

Zavisnost brzine procesa od temperature obuhvaćena je konstantom brzine, $k(T)$, dok je zavisnost od stepena napredovanja predstavljena preko kinetičkog modela $f(\alpha)$. Jednačina 1.2.3 opisuje brzinu procesa koji se dešava u jednom koraku. Stepem konverzije, α , određen je eksperimentalno kao promena fizičkog svojstva koje prati reakciju. U svakom slučaju, α , raste od 0 do 1 kako proces napreduje od njegovog započinjanja do završetka. Vrednost za α pokazuje tok celokupne transformacije od reaktanata do produkata. Ukupna promena može da ima više od jedne reakcije, ili višestruke korake od kojih svaki ima svoj specifičan stepen konverzije. Na primer, ukupna brzina procesa koji uključuje dve paralelne reakcije može da se opiše sledećom reakcijom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)f_1(\alpha_1) + k_2(T)f_2(\alpha_2) \quad (1.2.4)$$

U jednačini 1.2.4, α_1 i α_2 su specifični stepeni konverzije koji su povezani sa dve zasebne reakcije (koraka), i njihova suma daje ukupan stepen konverzije: $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$.

Stanovište je da je pouzdana ona kinetička metoda koja je može da otkrije i obradi složenu kinetiku procesa. Treba imati na umu da, iako se utvrdi da proces prati jednačinu 1.2.3, jednog koraka, mehanizam još uvek može da uključuje više koraka, ali samo jedan od njih određuje ukupnu kinetiku. Na primer, to bi bio slučaj sa mehanizmom koji ima dve uzastopne reakcije od kojih je prva reakcija značajno sporija od druge. Tada će prvi

proces odrediti ukupnu kinetiku koja se pokorava jednačini 1.2.3 iako sam mehanizam uključuje dve reakcije, odnosno koraka.

Temperaturska zavisnost brzine procesa u čvrstom stanju obično se izražava *Arrhenius-ovom* jednačinom:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.2.5)$$

gde su A i E_a kinetički parametri, predeksponencijalni koeficijent i prividna energija aktivacije, a R je univerzalna gasna konstantna. Eksperimentalno određene kinetičke parametre je prikladno nazvati "prividnim", "empirijskim" ili "opštim" da bi se naglasilo da oni mogu da odstupaju od parametara za neki određeni pojedinačni korak. Budući da termohemijska analiza nije specifična za neku vrstu, nije jednostavno da se dođe do kinetičkih parametara pojedinačnih koraka. Na primer, energija aktivacije je najverovatnije složena vrednost određena aktivacionim energetskim barijerama pojedinačnih koraka. Na primer, energija aktivacije može da ima jako izraženu zavisnost od temperature i stepena konverzije [41, 42] ili čak da ima negativne vrednosti [43].

Temperatura uzorka se kontroliše instrumentima koji se koriste za termohemijsku analizu a u skladu s programom koji je zadao operater. Temperaturski program može da bude izotermalni, kad je T konstantna, ili neizotermalni, kad je T funkcija vremena $T = T(t)$. Najčešći neizotermni program je onaj kod kojeg se temperatura menja linearno s vremenom, tako da je:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = const \quad (1.2.6)$$

gde je β brzina zagrevanja.

Zavisnost brzine procesa u čvrstom stanju od stepena konverzije može da se izrazi pomoću različitih [44] reakcionih modela, $f(\alpha)$, od kojih su neki prikazani u **Tabeli 1.1**.

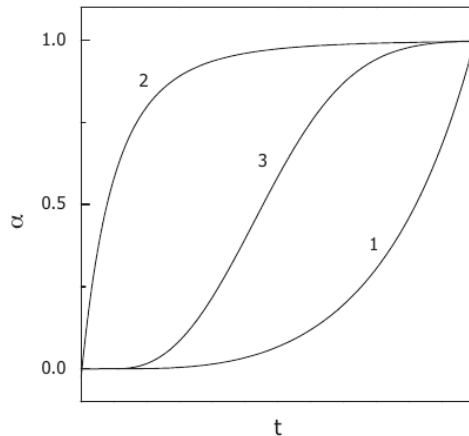
Iako postoji veliki broj reakcionih modela, svi oni u izotermalnim mogu da se svedu na osnovu zavisnosti stepena konverzije od vremena na tri glavna tipa: ubrzavajući (1), usporavajući (2) i sigmoidalni (3) (ponekad se naziva i autokatalitički).

Svaki od ta tri tipa ima karakterističan "reakcioni profil" ili "kinetičku krivu", izraz koji se često koristi da se opiše zavisnost α ili $d\alpha/dt$ od t ili T . Takvi profili se lako uočavaju u izotermalnim rezultatima, kada je $k(T) = const$, jednačina 1.2.3, tako da je oblik kinetičke krive određen jedino kinetičkim modelom. Međutim, pod ne-izotermnim uslovima i $k(T)$ i $f(\alpha)$ se menjaju istovremeno dovodeći do sigmoidalnog oblika zavisnost α od T pa je tada jako teško prepoznati tip kinetičkog modela.

Ubrzavajući model predstavlja procese čija brzina raste neprekidno sa porastom ste-

Tabela 1.1. Konverziona funkcije za reakcije u čvrstom stanju.

Reakcioni model	Oznaka	Diferencijalni oblik	Integralni oblik
Eksponencijalna zavisnost	P2	$2\alpha^{(1/2)}$	$\alpha^{(1/2)}$
Eksponencijalna zavisnost	P3	$3\alpha^{(2/3)}$	$\alpha^{(1/3)}$
Eksponencijalna zavisnost	P4	$4\alpha^{(3/4)}$	$\alpha^{(1/4)}$
Eksponencijalna zavisnost	P2/3	$(2/3)\alpha^{-(1/2)}$	$\alpha^{(3/2)}$
Avrami-Erofeyev (n=3/2)	A3/2	$3/2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofeyev (n=2)	A2	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (n=3)	A3	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (n=4)	A4	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$ln[\alpha/(1-\alpha)]$
Sažimajuća površina	R2	$2(1-\alpha)^{(1/2)}$	$[1-(1-\alpha)^{(1/2)}]$
Sažimajuća zapremin	R3	$3(1-\alpha)^{(2/3)}$	$[1-(1-\alpha)^{(1/3)}]$
1-D Difuzija	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
2-D Difuzija	D2	$[-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)ln(1-\alpha)] + \alpha$
3-D Difuzija (Jander)	D3	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-D Difuzija (Ginstling-Brounshtein)	D4	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Nulti red (Polany-Wigner)	F0/R1	1	α
Prvi red (Mampel)	F1	$(1-\alpha)$	$-ln(1-\alpha)$
Red 3/2	F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)]$
Drugi red	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Treći red	F3	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2}-1]$



Slika 1.2.1. Karakterističan “reakcioni profil” za zavisnost stepena konverzije od vremena (1) ubrzavajući, (2) usporavajući i (3) sigmoidalni[36].

pena konverzije i dostiže svoj maksimum na kraju procesa. Primer za model ovog tipa može biti stepeni model:

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \tag{1.2.7}$$

gde je n konstanta.

Usporavajući model predstavlja procese koji svoj maksimum brzine imaju na početku

procesa i gde se brzina neprestano smanjuje kako stepen konverzije raste. Najčešći primer je model reda reakcije:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1.2.8)$$

gde je n red reakcije. Difuzioni modeli (**tabela 1.1**) su još jedan primer usporavajućih modela.

Sigmoidalni modeli predstavljaju procese kod kojih početni i završni stupnjevi pokazuju ubrzavajuće odnosno usporavajuće ponašanje, tako da brzina procesa dostiže svoj maksimum za vrednost stepena konverzije koja se nalazi u nekoj tački između ova dva ekstrema, tokom napredovanja procesa. Avrami-Erofeev modeli:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad (1.2.9)$$

su tipičan primer za sigmoidalnu kinetiku.

Šestak i Berggren [45], uveli su empirijski model:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (1.2.10)$$

čija zavisnost od kombinacije m , n , i p može da predstavi veliki broj različitih kinetičkih modela. On se obično koristi u skraćenom obliku ($p = 0$ u jednačini 1.2.10) i ponekad se naziva i proširen Prout-Tompkinsov model (regularan *Prout-Tompkinsov* model je kada je $f(\alpha) = \alpha(1 - \alpha)$). Skraćeni Šestak-Berggrenov model je primer za auto-katalitički model.

Kombinacijom jednačina 1.2.3 i 1.2.5, izraz za brzinu reakcije postaje:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.2.11)$$

koji čini osnovu diferencijalnih kinetičkih metoda. U ovom obliku, jednačina je primenljiva na bilo koji temperaturni program, izotermalni ili neizotermalni. Za neizotermalne uslove sa konstantnom brzinom zagrevanja, preuređena jednačina 1.2.11 je:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.2.12)$$

Integracijom jednačine 1.2.11 dobija se:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (1.2.13)$$

gde je $g(\alpha)$ integralni oblik reakcionog modela (**tabela 1.1**). Jednačina 1.2.13 postavlja

osnov za veliki broj različitih integralnih metoda. U tom obliku, jednačina 1.2.13 je primenljiva na bilo koji temperaturski program koji može da se uvede zamenom T sa $T(t)$. Za uslove stalne brzine zagrevanja, integral u odnosu na vreme se obično zamenjuje integralom u odnosu na temperaturu:

$$g(\alpha) \equiv \frac{A}{\beta} \int \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (1.2.14)$$

Sa stanovišta izračunavanja, svrha kinetičke analize termički izazvanih procesa je u uspostavljanju matematičkih relacija između brzine procesa, stepena napredovanja ili konverzije i temperature. To se može da se postigne na više načina. Najneposredniji način je određivanjem kinetičkog tripleta, što je pojam koji se često koristi za opisivanje skupa tri vrednosti: A , E i $f(\alpha)$ ili $g(\alpha)$. Za procese koji se odvijaju u jednom koraku, određivanje kinetičkog tripleta i njegova zamena u jednačinu 1.2.11 ili 1.2.13 trebalo bi da bude dovoljna da se predvidi kinetika procesa za bilo koji temperaturski program, $T(t)$. Kinetika složenih procesa manifestuje se pojavom većeg broja kinetičkih tripleta (po jedan za svaki korak, odnosno stupanj) 1.2.14.

Kinetička analiza može da ima praktičnu ili teorijsku svrhu. Glavni praktični cilj je predviđanje brzine procesa i vremena života materijala. Predviđanje je pouzdano samo kada se koristi odgovarajuća kinetička metoda. Teorijska svrha kinetičke analize je u tumačenju eksperimentalno određenog kinetičkog tripleta. Svaka od komponenti kinetičkog tripleta povezana je sa nekim temeljnim teorijskim konceptom. Energija aktivacije, E_a , je povezana sa energetsom barijerom, A sa frekvencijom vibriranja aktiviranog kompleksa [43], a $f(\alpha)$ ili $g(\alpha)$ sa reakcionim mehanizmom [44].

1.2.2 Izokonverziona metode

1.2.2.1 Opšti pristup

Sve izokonverziona metode imaju svoje polazište u izokonverzionom principu koji kaže da brzine reakcija pri istom stepenu konverzije jedino zavise od temperature. To može lako da se pokaže ako se uradi izvod logaritma brzine reakcije iz jednačine 1.2.3 u odnosu na $\alpha = const.$:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (1.2.15)$$

gde se indeks α odnosi na izokonverzionu vrednost, tj. vrednosti koje se odnose na postignuti stepen konverzije. Pošto je u nekom trenutku $\alpha = const.$, i $f(\alpha)$ je takođe konstantno, tako da drugi član sa desne strane jednačine 1.2.15 postaje tada jednak nuli.

Sledi:

$$\left[\frac{\partial \ln (d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{a,\alpha}}{R} \quad (1.2.16)$$

Iz jednačine 1.2.16 proizilazi da se temperaturska zavisnost izokonverzije brzine može iskoristiti za izračunavanje efektivnu energiju aktivacije, $E_{a,\alpha}$ bez pretpostavke oblika kinetičkog modela. Zbog toga, izokonverzionna metoda se često naziva i *bezmodelna metoda*. Iako je metodi nepotrebna informacija o reakcionom modelu ona pretpostavlja da stepen konverzije zavisi, odnosno da se pokorava, nekom modelu $f(\alpha)$.

Da bi eksperimentalno ustanovili temperatursku zavisnost od izokonverzije brzine, treba uraditi seriju eksperimenata sa različitim temperaturskim programima. To se obično svede na niz snimanja, 3 do 5 sa različitim brzinama zagrevanja. Preporučuje se da se vrednost za $E_{a,\alpha}$ utvrdi u širokom rasponu od $\alpha = 0,05 - 0,95$ sa korakom ne većim od 0,05 i da se na osnovu takvih podataka dođe do zavisnosti $E_{a,\alpha}$ od α . Zavisnost $E_{a,\alpha}$ je od velike važnosti za utvrđivanje mehanizma složene, stupnjevite, kinetike. Značajna promena vrednosti za $E_{a,\alpha}$ od α ukazuje da je proces kinetički složen[46], te da ne može da se primeni na jednačine koje se odvijaju u jednom stupnju.

1.2.2.2 Diferencijalne izokonverzije metode

Najčešće korišćena izokonverzionna diferencijalna metoda je *Friedman-ova* [47]. Metoda se zasniva na sledećoj jednačini:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [f(\alpha) A_{\alpha}] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (1.2.17)$$

koja se može lako da se izvede primenom izokonverzionog principa na jednačinu 1.2.11. Kao i kod jednačine 1.2.11, i jednačina 1.2.17 može da se primeni na bilo koji temperaturski program. Za svako dato α vrednost za $E_{a,\alpha}$ se određuje iz nagiba grafika zavisnosti $\ln (d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ u odnosu na $1/T_{\alpha,i}$. Index i se uvodi da bi se označili različiti temperaturski programi. $T_{\alpha,i}$ je temperatura na kojoj je stepen konverzije α postignut temperaturskim programom i . Kod izotermalnog temperaturskog programa, i se odnosi na pojedinačnu temperaturu. Za linearne ne-izotermalne programe (jednačina 1.2.6) [48, 49], i identifikuje pojedinačnu brzinu zagrevanja. U tom slučaju jednačina 1.2.17 se često koristi u sledećem obliku:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha) A_{\alpha}] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (1.2.18)$$

Budući da diferencijalne izokonverzione metode ne koriste nikakve aproksimacije, one su potencijalno tačnije od integralnih metoda.

1.2.2.3 Integralne izokonverzione metode

Integralne izokonverzine metode su one koje primenjuju izokonverzioni princip na integralnu jednačinu 1.2.13. Integral u jednačini 1.2.13 nema analitičko rešenje za proizvoljan temperaturski program. Međutim, za izotermalan temperaturski program može da se do njega dođe:

$$g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \quad (1.2.19)$$

Posle jednostavnog preuređenja i primene izokonverzionog principa jednačina 1.2.20 je:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] + \frac{E_{a,\alpha}}{RT_i} \quad (1.2.20)$$

gde je $t_{\alpha,i}$ vreme potrebno da se postigne određeni stepen konverzije na različitim temperaturama T_i . Vrednosti za $E_{a,\alpha}$ su definisane nagibom grafika zavisnosti $\ln t_{\alpha,i}$ u funkciji od $1/T$.

Za uobičajene programe zagrevanja koji koriste stalnu brzinu zagrevanja jednačina 1.2.13 pretvara se u jednačinu 1.2.14 koja nema analitičko rešenje. Zbog toga postoje različite integralne izokonverzione metode koje se razlikuju u nivou aproksimacije temperaturskog integrala u jednačini 1.2.14. Mnoge od aproksimacija daju linearnu jednačinu opšteg oblika:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B} \right) = Const - C \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \right) \quad (1.2.21)$$

gde su parametri B i C uslovljeni tipom aproksimacije za temperaturski integral. Na primer, vrlo gruba aproksimacija Doylea [50] daje za vrednost $B = 0$ i $C = 1.052$, tako da jednačina 1.2.21 dobija oblik poznat kao Ozawa [51], Flynn i Wall [52] jednačina (FWO):

$$\ln(\beta_i) = Const - 1.052 \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \right) \quad (1.2.22)$$

Tačnija aproksimacija Murray-a i White-a [53] daje za $B = 2$ i $C = 1$ što je još jedna od češće korišćenih jednačina poznata kao Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) jednačina [54]:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = Const - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \quad (1.2.23)$$

Kao što je Starink [49] pokazao, nešto tačnije određivanje E_α postiže se uzimanjem da je

$B = 1.92$ a $C = 1.0008$ tako da se jednačina 1.2.21 prelazi u:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}} \right) = Const - 1.0008 \left(\frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) \quad (1.2.24)$$

Dalje povećanje tačnosti može da se postigne upotrebom numeričke integracije. Primer takvog pristupa je izokonverzionna metoda koju je razvio *Vyazovkin* [55, 56, 57]. Za seriju snimanja izvedenih na različitim brzinama zagrevanja, vrednost za $E_{a,\alpha}$ može da se odredi minimalizacijom funkcije [55]:

$$\Phi(E_{a,\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} \quad (1.2.25)$$

gde je temperaturski integral:

$$I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha}) = \int_0^{T_{\alpha}} \exp \left(\frac{-E_{a,\alpha}}{RT} \right) dT \quad (1.2.26)$$

rešen numerički. Minimizacija se ponavlja za svaku vrednost α da bi se stiglo do zavisnosti E_{α} od α .

Integralne izokonverzije metode mogu da se učine primenljivima za bilo koji program zagrevanja. To se postiže numeričkom integracijom tokom primenjenog temperaturskog programa. Za niz snimanja izvedenih sa različitim temperaturskim programima, $T_i(t)$, vrednosti za E_{α} se određuju minimalizovanjem sledeće funkcije[56]:

$$\Phi(E_{a,\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_{a,\alpha}, T_i(t_{\alpha})]}{J[E_{a,\alpha}, T_j(t_{\alpha})]} \quad (1.2.27)$$

gde se integral u odnosu na vreme:

$$J[E_{a,\alpha}, T(t_{\alpha})] = \int_0^{t_{\alpha}} \exp \left[\frac{-E_{a,\alpha}}{RT(t)} \right] dt \quad (1.2.28)$$

rešava numerički. Minimizovanje se ponavlja za svaku vrednost α da bi se dobila zavisnost E_{α} od α .

Sve do sada razmatrane izokonverzije jednačine (jednačine 1.2.20 - 1.2.28) temelje se na rešavanju temperaturskog integrala pod pretpostavkom da vrednost za $E_{a,\alpha}$ ostaje nepromenljiva u celom intervalu integracije, tj. da $E_{a,\alpha}$ ne zavisi od α . U praksi, međutim $E_{a,\alpha}$ se često menja sa α [37, 46]. Kršenje pretpostavke da je $E_{a,\alpha}$ konstantno uvodi sistematsku grešku u vrednost za $E_{a,\alpha}$. Greška može da bude reda veličine 20-30 % u slučaju velikih promena $E_{a,\alpha}$ od α [57]. Ta se vrsta greške ne pojavljuje u diferencijalnoj metodi *Friedman-a* i može da se eliminiše u integralnim metodama obavljanjem integracije na malim segmentima bilo temperature bilo vremena. Ova vrsta integracije se lako uvodi

u jednačinu 1.2.25 računanjem temperaturnog integrala kao:

$$I(E_{a,\alpha}, T_\alpha) = \int_{T_\alpha - \Delta\alpha}^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_{a,\alpha}}{RT}\right) dT \quad (1.2.29)$$

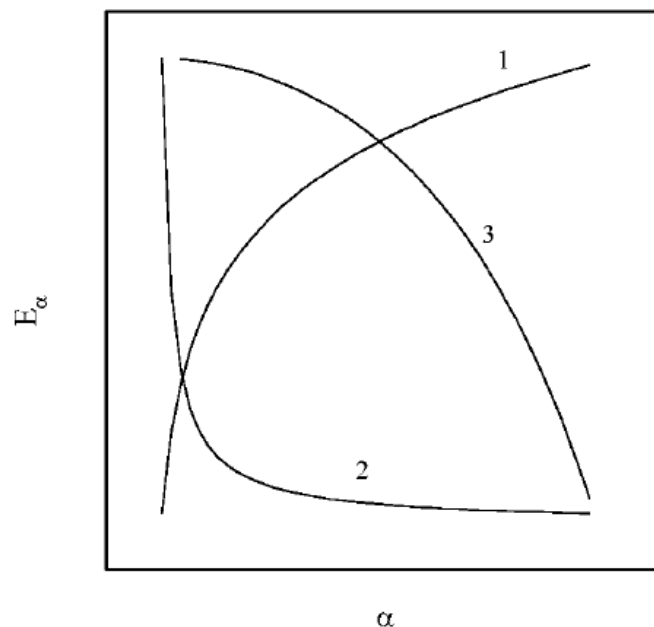
ili u jednačinu 1.2.27 izračunavanjem vremenskog integrala kao:

$$J[E_{a,\alpha}, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_{a,\alpha}}{RT(t)}\right] dt \quad (1.2.30)$$

U oba slučaja, nepromenljivost $E_{a,\alpha}$ se pretpostavlja samo na malim intervalima konverzije, $\Delta\alpha$. Upotreba integracije po segmentima daje vrednosti za $E_{a,\alpha}$ koje su praktično identične sa onim izračunatim diferencijalnom *Friedman-ovom* metodom [48, 57, 58].

1.2.2.4 Tumačenje zavisnosti $E_{a,\alpha}$ od α

Ako je $E_{a,\alpha}$ skoro konstantno tokom cele oblasti konverzije i ako nema primetnog “ramena” na krivoj za brzinu reakcije, verovatno je da u procesu prevladava jedan reakcioni korak, i da može da se na odgovarajući način opiše elementarnim reakcionim modelom, iz jednog koraka. Međutim, u praksi je češće obrnuto, da se parametri reakcije značajno menjaju napredovanjem konverzije. Karakteristični oblici zavisnosti E_α od α za nekoliko složenih reakcija u čvrstom stanju [37, 46] prikazani su na slici 1.2.2.



Slika 1.2.2. Karakteristične zavisnosti E_α od α : (1) uporedne, (2) reakcija sa povratnim stupnjem i (3) reakcije sa značajnim uticajem difuzije[59].

Kod procesa koji imaju povratni korak, kao što je dehidratacija, zavisnost $E_{a,\alpha}$ od α je opadajuća i odražava odstupanje od početne ravnoteže. Kristalizacija rastopa tokom

hlađenja obično daje opadajuće vrednosti od $E_{a,\alpha}$ koje počnu da rastu na višim vrednostima stepena konverzije α . Tokom staklastog prelaza, $E_{a,\alpha}$ može da pokaže značajan pad sa α , kako se materijal prevodi iz staklastog u tečno stanje. Kod fosilnih goriva, polimera i drugih složenih organskih materijala $\ln A$ i $E_{a,\alpha}$ rastu sa povećanjem stepena konverzije. Karakteristična $E_{a,\alpha}$ od α zavisnost može takođe da se primeti kod procesa denaturacije proteina [60], želiranja [61], topljenja gelova [62], i fizičkog starenja ili strukturnih relaksacija [63].

1.2.3 Metod nepromenljivih kinetičkih parametara

Metoda nepromenljivih kinetičkih parametara [64] koristi takozvani "kompenzacioni efekat" koji je primećen kod model-fitting metoda kad se primeni na eksperiment sa samo jednom brzinom zagrevanja. Zamena različitih kinetičkih modela, $f_i(\alpha)$ (tabeli 1.1) u jednačini za brzinu (npr., jednačina 1.2.12) i njeno fitovanje na eksperimentalne podatke daje različite parove *Arrhenius-ovih* parametara, $\ln A_i$ i E_{a_i} . Iako se parametri jako menjaju sa $f_i(\alpha)$, svi pokazuju korelaciju poznatu kao kompenzacioni efekat:

$$\ln A_i = a E_{a_i} + b \quad (1.2.31)$$

Parametri a i b zavise od brzine zagrevanja. Nepromenljivi kinetički parametri, $\ln A_{inv}$ i $E_{a_{inv}}$, izračunavaju se iz većeg broja skupova b_j i a_j izračunatih na različitim brzinama zagrevanja β_j , kao što sledi:

$$b_j = \ln A_{inv} + a_j E_{a_{inv}} \quad (1.2.32)$$

Ukoliko se *Arrhenius-ovske* krive ($\ln k = f(1/T)$) nacrtane za sve primenjene model-fitting metode presecaju u jednoj tački ili relativno maloj temperaturskoj oblasti [65, 66, 67, 68], mogu da se određuju nepromenljivi kinetički parametri koji se dovode u vezu sa vibracionom frekvencijom veze koja se reakcijom raskida [59]. Metoda se koristi relativno retko jer zahteva veliki broj različitih proračuna od većine izokonverzionih metoda. Jedna od prednosti koju metoda nudi je istovremeno izračunavanje obe vrednosti, $\ln A$ i E_a , ali ne i kinetičkog modela.

1.3 Kvantnohemijska izračunavanja

1.3.1 DFT metoda

Schrödinger – ova jednačina [69] je osnov kvantnohemijskih proračuna. Osnovni cilj kvantnohemijskih proračuna je nalaženje rešenja za vremenski nezavisnu i ne-relativističku *Schrödinger* – ovu jednačinu:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.3.1)$$

gde je \hat{H} hamiltonijan za sistem koji se sastoji od N elektrona i M jezgara. Koordinate elektrona su označene sa \vec{x}_i a jezgara sa \vec{R}_i . U atomskim jedinicama hamiltonijan ima oblik:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

Prva dva člana u jednačini 1.3.2 opisuju kinetičku energiju elektrona i jezgara, redom. Ostala tri člana predstavljaju privlačnu elektrostatičku interakciju između jezgara i elektrona, odbijajuću interakciju između elektrona i odbijajuću interakciju između jezgara, redom. Zbog svoje mase jezgra se kreću znatno sporije od elektrona, a red veličine interakcije je isti, tako da se može smatra da se elektroni kreću u polju sa "fiksiranim" položajima jezgara, odnosno da važi *Born-Oppenheimer-ova* (BO)[70] aproksimacija. Zbog toga je kinetička energija jezgara jednaka nuli, dok je njihova potencijalna energija konstantna, kada razmatramo samo ekeltronsku *Schrödinger* – ovu jednačinu. Na taj način se hamiltonijan sistema svodi na elektronski hamiltonijan:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.3.3)$$

Rešenjem *Schrödinger* – ove jednačine za \hat{H}_{elec} dobija se elektronska talasna funkcija Ψ_{elec} i elektronska energija sistema E_{elec} , za fiksirani položaj svih jezgara. Ukupna energija sistema, E_{tot} , je tada zbir E_{elec} i E_{nuc} , gde je E_{nuc} posledica stalne odbijajuće nuklearne

interakcije za dati raspored jezgara, nuklearni odbijajući član:

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (1.3.4)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}, \text{ gde je } E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (1.3.5)$$

Indeksi sa malim slovima i, j se odnose na elektrone, dok se indeksi sa velikim slovima A, B odnose na jezgra. Član $-(1/2)\nabla_i^2$ je kvantno-mehanički operator za kinetičku energiju i -tog elektrona. Jednačina 1.3.4 je višedimenziona diferencijalna jednačina koja u principu može da se rešiti za bilo koji raspored jezgara $\vec{R} = \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$. Kada je sistem u stanju Ψ , očekivana srednja vrednost za energiju je data kao:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \text{ gde je } \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x} \quad (1.3.6)$$

Varijacioni princip kaže da je *energija izračunata iz pretpostavljene (tz. probne) talasne funkcije Ψ gornja granica za pravu vrednost energije osnovnog stanja E_0* . Potpuna minimizacija funkcionala $E[\Psi]$ u odnosu na sve dozvoljene N-elektronske funkcije bi dala pravo osnovno stanje Ψ_0 i energiju $E[\Psi_0] = E_0$ tako da:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.3.7)$$

Za sistem od N elektrona i sa nuklearnom potencijalom energijom V_{ext} , varijacioni princip definiše proceduru za određivanje aproksimativnog oblika talasne funkcije osnovnog stanja, Ψ_0 , energije osnovnog stanja $E_0[N, V_{ext}]$ i vrednosti ostalih svojstava sistema koja su od interesa. Energija osnovnog stanja je funkcional broja elektrona i nuklearnog potencijala V_{ext} :

$$E_0 = E[N, V_{ext}]$$

Pretpostavimo da je talasna funkcija sistema u osnovnom stanju aproksimirana kao antisimetrizovan proizvod od N ortonormiranih spin-orbitala $\psi_i(\vec{x})$, a da je svaka od njih proizvod prostorne orbitale $\phi_k(\vec{r})$ i spinske funkcije $\sigma(s) = \alpha(s)$ ili $\beta(s)$, Slater-ova determinanta [71] je tada:

$$\Psi_0 \approx \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3.8)$$

Hartree-Fock-ova aproksimacija [72] je metoda kojom se nalaze ortogonalne orbitale ψ_i koje minimizuju energiju od Ψ_0 :

$$E_{HF} = \min_{(\Psi_{HF} \rightarrow N)} E[\Psi_{HF}] \quad (1.3.9)$$

Očekivana vrednost elektronskog hamiltonijana u stanju Ψ_{HF} je tada:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.3.10)$$

gde je h_i :

$$h_i \equiv \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \quad (1.3.11)$$

Oba integrala, J_{ij} i K_{ij} su realna i $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. J_{ij} se zove *Coulomb-ov* integral, dok se K_{ij} zove integral izmene i imaju svojstvo da je $J_{ii} = K_{ii}$. Varijaciona sloboda u izrazu za energiju, 1.3.10 je u izboru orbitala. Minimizacija:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.3.12)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.3.13)$$

energetskog funkcionala sa normalizacionim uslovom $\int \psi_i^*(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij}$ vodi do *Hartree-Fock-ovih* diferencijalnih jednačina:

$$\hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (1.3.14)$$

Ovih N jednačina imaju izgled “jednačine svojstvenih vrednosti”, gde su *Lagrangian-ovi* multiplikatori, množitelji, ϵ_i , svojstvene vrednosti operatora \hat{f} . Fock-ov operator [73] je efektivni jedno-elektronski operator definisan kao:

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (1.3.15)$$

1.3.1.1 Hartree-Fock-ova aproksimacija i metoda DFT

Prva dva člana su kinetička energija i potencijalna energija koja potiče od privlačne interakcije između elektrona i jezgra. $V_{HF}(i)$ je *Hartree-Fock-ov* (HF) potencijal, usrednjen potencijal odbijanja koji utiče na $i - ti$ elektron usled interakcije sa preostalim $(N - 1)$

elektrona i izražen je kao:

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (1.3.16)$$

Coulomb-ov operator, \hat{J} , predstavlja potencijal koji utiče na jedan elektron u položaju \vec{x}_1 usled srednje raspodele naelektrisanja drugog elektrona u spinskoj orbitali ψ_j . Prvi član u jednačini 1.3.16 je:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{21}} d\vec{x}_2 \quad (1.3.17)$$

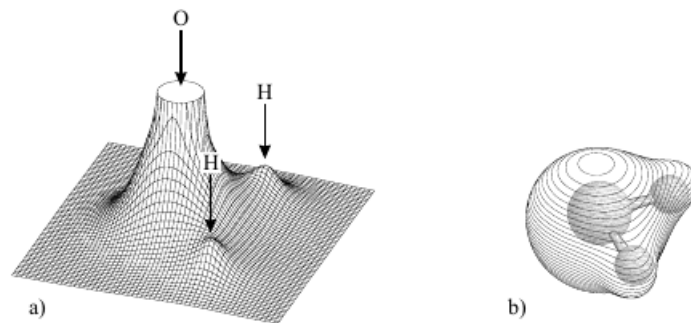
Drugi član je doprinos HF potencijalu usled izmene. On nema klasičan analoga i definiše se preko efekta koji ima na spin-orbitalu:

$$K_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_1) = \int \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \psi_i(\vec{x}_1) \quad (1.3.18)$$

HF potencijal nije lokalna i zavisi od izbora spin-orbitala. HF jednačine moraju da se reše *samo-usaglašeno*. *Koopman-ova* teorema (1934.) obezbeđuje fizičku interpretaciju za orbitalne energije: *ona tvrdi da je orbitalna energija ϵ_i aproksimacija negativne vrednosti jonizacione energije potrebne za uklanjanje elektrona iz orbitale ψ_i odnosno $\epsilon_i \approx E_N - E_{N-1}^i = -IE(i)$.*

Elektronska gustina je centralna, ključna veličina u *DFT* (teorija funkcionala elektronske gustine)[74, 75] proračunima. Ona se definiše kao integral po spinskim koordinatama svih elektrona i po svim, sem jedne, prostornim promenljivim ($\vec{x} \equiv r, \vec{s}$):

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1.3.19)$$



Slika 1.3.1. Predstavljanje elektronske gustine molekula vode: (a) reljefna mapa pokazuje vrednosti $\rho(r)$ projektovane na ravan; (b) trodimenzioni oblik molekula predstavljen je ljuskom konstantne vrednosti elektronske gustine (0.001 a.u.).

gde $\rho(\vec{r})$ određuje verovatnoću nalaženja bilo kog od N elektrona u elementu zapremine $d\vec{r}$.

Elektronska gustina poseduje sledeća svojstva:

- $\rho(\vec{r})$ je nenegativna funkcija samo tri prostorne koordinate i isčezava u beskonačnosti, dok je njen zapreminski integral jednak ukupnom broju elektrona:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.3.20)$$

- $\rho(\vec{r})$ je opservabilna, merljiva, i može da se eksperimentalno izmeri na osnovu rendgenskih difraktograma;
- u položaju bilo kog atoma, gradijent od $\rho(\vec{r})$ ima diskontinuitet i *cusp* rezultat:

$$\lim_{r_i A \rightarrow 0} [\nabla_r + 2Z_A] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (1.3.21)$$

gde je Z_A naelektrisanje jezgra, dok je $\bar{\rho}(\vec{r})$ sferno usrednjena vrednost za $\rho(\vec{r})$;

- asimptotski eksponencijalno opada sa povećanjem rastojanja u odnosu na sva jezgra:

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp \left[-2\sqrt{2I} |\vec{r}| \right] \quad (1.3.22)$$

gde je I jonizaciona energija.

Konvencionalni pristup koristi talasnu funkciju Ψ kao glavnu, centralnu, veličinu jer talasna funkcija nosi potpunu informaciju o sistemu. Međutim, talasna funkcija, Ψ , je složena veličina koja ne može eksperimentalno da se ispita i zavisi od $4N$ promenljivih, gde je N broj elektrona. *Thomas-Fermi-jev* model [76][77, 78] je ustvari prva teorija funkcionala gustine. Na osnovu uniformnog elektronskog gasa predložili su sledeći funkcional za kinetičku energiju:

$$T_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3.23)$$

Energija jednog atoma se izračuna upotrebom klasičnog izraza za jezgro-jezgro i elektron-elektron potencijal:

$$\begin{aligned} E_{TF} [\rho(\vec{r})] &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - \\ &- Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (1.3.24)$$

Energija je u jednačini 1.3.24 potpuno izražena preko elektronske gustine. Da bi

odredili odgovarajuću gustinu koju je potrebno uneti u jednačinu 1.3.24 iskoristili su varijacioni princip. Prepostavili su da je osnovno stanje u vezi sa elektronskom gustinom $\rho(\vec{r})$ za koju su minimalizovali energiju uz primenu ograničenja $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$. Prva *Hohenberg-Kohn* teorema (*H-K*) pokazuje da elektronska gustina jedinstveno određuje hamiltonijan operator a na taj način i sva svojstva sistema. Prva *H-K* teorema glasi: *eksterni potencijal $V_{ext}(\vec{r})$ je do nivoa konstante jedinstven funkcional od $\rho(\vec{r})$, kako sa druge strane $V_{ext}(\vec{r})$ određuje \hat{H} to pokazuje da je osnovno stanje višćestičnog sistema jedinstven funkcional od $\rho(\vec{r})$. Dokaz: pretpostavimo da postoje dva eksterna potencijala $V_{ext}(\vec{r})$ i $V'_{ext}(\vec{r})$ koji se razlikuju za više nego za konstantu i da oba daju isti $\rho(\vec{r})$ za svoje osnovno stanje, kao posledicu imaćemo dva hamiltonijan \hat{H} i \hat{H}' čije su gustine osnovnog stanja iste iako će imati različite normirane talasne funkcije Ψ i Ψ' . Uzimajući Ψ' kao probnu talasnu funkciju za \hat{H} :*

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r})[V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})]d\vec{r} \end{aligned} \quad (1.3.25)$$

Gde su E_0 i E'_0 energije osnovnog stanja za \hat{H} i \hat{H}' . Na sličan način, uzimajući Ψ kao probnu funkciju za \hat{H}' :

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = \\ &= E_0 + \int \rho(\vec{r})[V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})]d\vec{r} \end{aligned} \quad (1.3.26)$$

sabirajući jednačine 1.3.25 i 1.3.26 dobija se $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ što je kontradiktornost te ne mogu postojati dve različite $V_{ext}(\vec{r})$ koje daju istu $\rho(\vec{r})$ za osnovno stanje. Znači, $\rho(\vec{r})$ određuje N i $V_{ext}(\vec{r})$ kao i sva svojstva osnovnog stanja, kinetičku energiju $T[\rho]$, potencijalnu energiju $V[\rho]$ i ukupnu energiju $E[\rho]$. Na osnovu ovoga ukupna energija može da se izrazi kao:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{Ne}(\vec{r})d\vec{r} + F_{H-K}[\rho] \quad (1.3.27)$$

$$F_{H-K}[\rho] = T[\rho] + E_{ee} \quad (1.3.28)$$

Funkcional $F_{H-K}[\rho]$ je temeljna nepoznanica teorije funkcionala gustine. Kada bi nam bio poznat mogli bismo da tačno rešimo *Schrödinger – ovu* jednačinu. Kako je on univerzalan funkcional potpuno nezavisan od ispitivanog sistema primenljiv je jednako dobro i na atom vodonika i na velike molekule kao što su DNA. Funkcional $F_{H-K}[\rho]$ je sačinjen od

funkcionala za kinetičku energiju, $T[\rho]$ i elektron-elektron interakciju, $E_{ee}[\rho]$. Tačan oblik oba funkcionala je potpuno nepoznat. Međutim iz elektron-elektron funkcionala može da se izdvoji bar klasični deo $J[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (1.3.29)$$

gde je E_{ncl} ne-klasični doprinos elektron-elektron interakciji: korekcija za samointerakciju, *Coulomb-ovska* i korelacija izmene. Eksplicitni oblici izraza za $T[\rho]$ i $E_{ncl}[\rho]$ funkcionala su glavna pitanja *DFT-a*. Na osnovu čega možemo da budemo sigurni da je određena gustina u stvari gustina osnovnog stanja koje tražimo.

Druga *K-H* teorema tvrdi da $F_{HK}[\rho]$, funkcional koji daje energiju osnovnog stanja sistema daje najnižu energiju samo ako je ulazna gustina prava gustina osnovnog stanja što nije ništa drugo nego varijacioni princip:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (1.3.30)$$

Drugačije rečeno, ovo znači da za bilo koju probnu gustinu $\tilde{\rho}(\vec{r})$, koja zadovoljava neophodne granične uslove kao što su $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, i koja je u vezi sa spoljašnjim potencijalom \tilde{V}_{ext} , energija izračunata iz funkcionala 1.3.27 predstavlja gornju granicu za pravu energiju osnovnog stanja E_0 . E_0 je rezultat samo ukoliko je u jednačini 1.3.23 tačna, “prava” gustina osnovnog stanja. Jednačina 1.3.30, koristi varijacioni princip uspostavljen za talasne funkcije. Bilo koja probna gustina $\tilde{\rho}$ definiše svoj hamiltonijan \tilde{H} a tako i svoju talasnu funkciju $\tilde{\Psi}$. Ta talasna funkcija može sada da se uzme kao probna talasna funkcija za hamiltonijan generisan iz prvog spoljašnjeg potencijala V_{ext} . Znači da je:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = \\ &= E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho] = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \end{aligned} \quad (1.3.31)$$

Energija osnovnog stanja sistema može biti izražena kao:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (1.3.32)$$

gde univerzalni funkcional $F[\rho]$ sadrži doprinos kinetičke energije, klasične Columb-ovske interakcije, kao i ne-klasični deo:

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (1.3.33)$$

od kojih je samo $J[\rho]$ poznat. Glavni problem je pronalaženje izraza za $T[\rho]$ i $E_{ncI}[\rho]$. *Thomas-Fermi-jev* model je jedan primer za teoriju funkcionala gustine čije su “performanse” jako loše usled loše aproksimacije kinetičke energije. Da bi razrešili problem *Kohn* i *Sham* su 1965. godine predložili sledeći pristup. Oni su predložili izračunavanje tačne kinetičke energije ne-interagujućeg referentnog sistema koji ima istu gustinu kao i realan:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad \rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (1.3.34)$$

gde su ψ_i orbitale ne-interagujućeg sistema. Naravno, T_S nije jednak pravoj kinetičkoj energiji sistema. *Kohn* i *Sham* to uzimaju u obzir uvodeći sledeće razdvajanje funkcionala $F[\rho]$:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.3.35)$$

gde je E_{XC} tzv. energija izmene-korelacije definisana kroz:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (1.3.36)$$

Energija izmene i korelacije E_{XC} je funkcional koji sadrži sve što je nepoznato. Energija interagujućeg sistema u odnosu na razdvajanje opisano jednačinom 1.3.35 je:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (1.3.37)$$

$$\begin{aligned} E[\rho] = & T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} = \\ & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \\ & - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{12}} |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (1.3.38)$$

Jedini član za koji eksplicitni izraz ne može da bude dat je E_{XC} . Ako se na 1.3.38 primeni varijacioni princip i uslov koji orbitale $\{\psi_i\}$ treba da ispune da bi se minimalizovao izraz za energiju pod uobičajenim ograničenjima $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, dolazi se do druge *Kohn-Sham* jednačine:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{12}} \right] \right) \psi_i = \\ & = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \end{aligned} \quad (1.3.39)$$

$$V_S(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{12}} \quad (1.3.40)$$

Potrebno je osvrnuti se, naglasiti određene činjenice:

- u trenutku kada su poznati različiti doprinosi koji se pojavljuju u jednačinama 1.3.39 i 1.3.40 postaje dostupan potencijal V_S koji je potrebno zameniti u jednočestičnu jednačinu koja tada određuje orbitalnu i gustinu osnovnog stanja a posle toga i energiju osnovnog stanja preko izraza 1.3.38. Još jednom treba uočiti da V_S zavisi od gustine, što je razlog zašto se *Kohn-Sham-ove* jednačine jedino mogu rešiti iterativno;

- potencijal izmene-korelacije, V_{XC} je definisan kao funkcionalni diferencijal od E_{XC} u odnosu na ρ , $V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho$;

- neophodno je da se naglasi da ukoliko su poznati tačni oblici za E_{XC} i V_{XC} , strategija *Kohn-Sham* izračunavanja dovodi do tačne energije;

- striktno govoreći *Kohn-Sham* orbitale nemaju fizičkog smisla sem najviše zauzete orbitale, ϵ_{max} čija je negativna vrednost energije jednaka tačnoj jonizacionoj energiji.

1.3.1.2 Lokalna aproksimacija gustine (*LDA*)

Lokalna aproksimacija gustine (*LDA*) [79] je osnova svih aproksimativnih izmena-korelacija funkcionala. U osnovi ove metode je ideja jednoličnog, uniformnog elektronskog gasa. To je sistem kod kojeg se negativno naelektrisani elektroni kreću po pozitivno naelektrisanom pozadini tako da je čitav skup, sistem neutralan. Centralna ideja *LDA* je pretpostavka da E_{XC} može da se da u sledećem obliku:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.3.41)$$

gde je $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ energija izmene-korelacije po čestici u jednoličnom, uniformnom elektronskom gasu gustine $\rho(\vec{r})$. Ta energija se množi verovatnoćom $\rho(\vec{r})$ za nalaženje elektrona u tom položaju. Vrednost $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ može da se razdvoji na deo koji potiče od izmene i onaj od korelacije:

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (1.3.42)$$

Deo za izmenu, ϵ_X , predstavlja energiju izmene elektrona u jednoličnom, uniformnom elektronskom gasu određene gustine i izveden je od strane *Blocha* i *Diraca*[80] kasnih dvadesetih godina prošloga veka:

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.3.43)$$

Za korelacioni deo ϵ_C nije poznat eksplicitni izraz kao što je poznat za izmenu. Međutim, na osnovu numeričkih izračunavanja visoke tačnosti upotrebom kvantnih *Monte-Carlo* simulacija jednoličog, homogenog elektronskog gasa dolazi se do vrednosti i za korelacioni deo (*Ceperly-Alder* [79]). Potrebno je da se naglasi da se tačnost izračunavanja energije izmene upotrebom *LDA* aproksimacije nalazi u okviru 10%, dok greška za male vrednosti korelacione energije može da dostigne i faktor dva i obično se dešava da se dve greške međusobno potiru. Iskustvo je pokazalo da *LDA* aproksimacija pokazuje, ima, tačnost od 10-20% u izračunavanjima jonizacione i disocijacione energije molekula. Ova “umerena” tačnost koju daje *LDA* aproksimacija je u najvećem broju slučajeva nedovoljna za njenu primenljivost na hemijske probleme. *LDA* aproksimacija nije se pokazala uspešnom ni u tretiranju sistema sa teškim fermionima, kod kojih preovladava, dominira elektron-elektron interakcija i svi efekti koji iz nje proističu.

1.3.1.3 Opšta gradijentna aproksimacija (*GGA*)

Prvi sledeći logičan korak posle *LDA* aproksimacije je da se upotrebi ne samo informacija o gustini $\rho(\vec{r})$ u određenoj tački \vec{r} nego da se pridoda i informacija o gradijentu gustine naelektrisanja, $\nabla\rho(\vec{r})$, kako bi se uračunala i nehomogenost prave elektronske gustine. U slučaju *GGA*[81, 82] aproksimacije energija izmene-korelacije ima sledeći oblik:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (1.3.44)$$

Mnogo napora je uloženo u razvijanje *GGA* aproksimacije. U drugom pristupu Becke[83] je uspešno uveo *hibridni* funkcional:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA} \quad (1.3.45)$$

gde je E_X^{KS} energija izmene računata sa tačnom *K-H* talasnom funkcijom, E_{XC}^{GGA} energija iz *GGA* aproksimacije, dok je α parametar fitovanja. Ispostavilo se da *GGA* i *hibridna* aproksimacija daju smanjenje greške za tri do pet puta kad se uporede sa *LDA* tačnošću.

To čini da *DFT* proračuni postanu značajna komponenta kvantnohemijskih izračunavanja. Svi nabrojani funkcionali nisu odgovarajući, da se njima opišu situacije kad se promena gustine ne opisuje dobro sporo promenljivom funkcijom. Međutim *DFT* sa odgovarajućom aproksimacijom može da se upotrebi i u ovakvim slučajevima.

1.3.1.4 LDA šema u Kohn-Sham jednačinama

Glavni deo *Kohn-Sham* pristupa teoriji funkcionala gustine je jedno-elektronska KS jednačina:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\sum_j^N \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_2)|}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.3.46)$$

gde se deo u uglastim zagradama odnosi, definiše, *Kohn-Sham* jedno-elektronski operator i u pojednostavljenom obliku jednačina 1.3.46 može da se napiše:

$$\hat{f}^{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.3.47)$$

Uglavnom se primena *Kohn-Sham* teorija funkcionala gustine u hemijske svrhe svodi na *LCAO* (linearna kombinacija atomskih orbitala) razvoj *Kohn-Sham* orbitala. Uvodi se skup, L , prethodno definisanih bazisnih funkcija $\{\eta_\mu\}$ i *K-S* orbitale se razvijaju u red po ovim bazisnim funkcijama:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (1.3.48)$$

Kad se izvrši zamena u jednačini 1.3.47 prethodnom jednačinom 1.3.48 dobija se nešto što jako liči na *Hartree-Fock-ov* sistem, slučaj:

$$\hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\vec{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\vec{r}_1) \quad (1.3.49)$$

Ako se ova jednačina pomnoži sa leve strane proizvoljnom baznom funkcijom η_μ i integrirani po prostoru dobija se L jednačina:

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad \text{za } 1 \leq i \leq L \quad (1.3.50)$$

Integrali sa obe strane jednačine 1.3.50 definišu matrice:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad S_{\mu\nu} = \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.3.51)$$

koje su elementi *Kohn-Sham* matrica i matrica preklapanja. Obe matrice su dimenzija $L \times L$. Jednačina 1.3.50 može da se napiše u kompaktnom obliku kao:

$$\hat{F}^{KS}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{\epsilon} \quad (1.3.52)$$

pa se kroz *LCAO* razvoj od ne-linearnog optimizacionog problema stiže do linearnog koji se može izraziti algebarski.

Razvojem \hat{f}^{KS} po komponentama, elementi KS matrica postaju:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{12}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.3.53)$$

Prva dva člana opisuju kinetičku energiju i elektron-jezgro interakciju i daju kombinovan jednoelektronski integral:

$$h_{\mu\nu} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{12}} \right) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.3.54)$$

Za treći član je neophodno da se izvrši *LCAO* razvoj posle kojeg je:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^L |\psi_i(\vec{r})|^2 = \sum_i^N \sum_{\mu}^L \sum_{\nu}^L c_{\mu i} c_{\nu i} \eta_{\mu}(\vec{r}) \eta_{\nu}(\vec{r}) \quad (1.3.55)$$

gde se koeficijenti razvoja obično grupišu u takozvanu matricu gustine \hat{P} sa elementima:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (1.3.56)$$

tako da Columb-ovski doprinos u jednačini 1.3.53 može da se izrazi kao:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \int \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\lambda}(\vec{r}_2) \eta_{\sigma}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.3.57)$$

Sve do ovog trenutka ista formula je bila primenjena i u slučaju *Hartree-Fockove* metode. Razlika je samo u izmena-korelacionom delu. U *Kohn-Sham* šemi on je predstavljen integralom:

$$V_{\mu\nu}^{XC} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.3.58)$$

dok je u *Hartree-Fockovoj* aproksimaciji integral izmene dat kao:

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \int \int \eta_{\mu}(\vec{x}_1) \eta_{\lambda}(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\nu}(\vec{x}_2) \eta_{\sigma}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1.3.59)$$

Potreba za računanjem ($L^2/2$) jedno-elektronskih integrala koji su sadržani u $h_{\mu\nu}$ lako se ispunjava jer se integrali lako izračunavaju. Usko grlo u izračunavanju je računanje $\sim L^4$ dvo-elektronskih integrala u *Columb-ovskom* članu.

1.3.1.5 Bazisni setovi

Činilo se da je *Slate-rov* tip orbitala prirodan izbor za bazisne funkcije. To su eksponencijalne funkcije koje imaju oblik svojstvenih funkcija atoma vodonika:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} \exp[-\beta r] Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (1.3.60)$$

gde n odgovara glavnom kvantnom broju, β odgovara orbitalnom članu, dok su Y_{lm} sferni harmonici. Na žalost, inegrali kod višečestičnih sistema se teško izračunavaju pomoću *STO* [84] bazisnih funkcija, tako da se ovaj tip bazisnih funkcija retko koristi u kvantnohemijским izračunavanjima. *Gaussian-ski* [85, 86] tip orbitala je uobičajeni izbor u kvantnoj hemiji. Ovaj tip orbitala ima sledeći oblik:

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n \exp[-\alpha r]^2 \quad (1.3.61)$$

gde je N normalizacioni član koji obezbeđuje da je $\langle \eta_{\mu} | \eta_{\mu} \rangle = 1$, α predstavlja orbitalni eksponent. Vrednost za $L = l + m + n$ se koristi da bi se *GTO* klasifikovale kao s-funkcije ($L = 0$), p-funkcije ($L = 1$) i tako redom. U upotrebi su i bazisni setovi kontrahovanih *Gaussovskih funkcija* (CGF), kod kojih se nekoliko osnovnih *Gaussovskih* funkcija kombinuje u odgovarajuću linearnu kombinaciju:

$$\eta_{\tau}^{CGF} = \sum_{\alpha}^A d_{\alpha\tau} \eta_{\alpha}^{GTO} \quad (1.3.62)$$

Izračunavanja *DFT* metodom daju tačnost za dužine veza u molekulu tako da njihova greške ne prelaze 1-2% eksperimentalnih vrednosti. Isto tako, vibracione frekvencije [87] izračunate *DFT* metodom ne premašuju grešku od 10%. Prihvaćeni način za testiranje performansi novih funkcionala je upoređivanje rezultata za energije atomizacije sa eksperimentalnim za dobro istraženi skup odabranih malih molekula. Upoređivanjem je

uspostavljen sledeći redosled funkcionala prema tačnosti:

$$LDA < GGA < hibridni$$

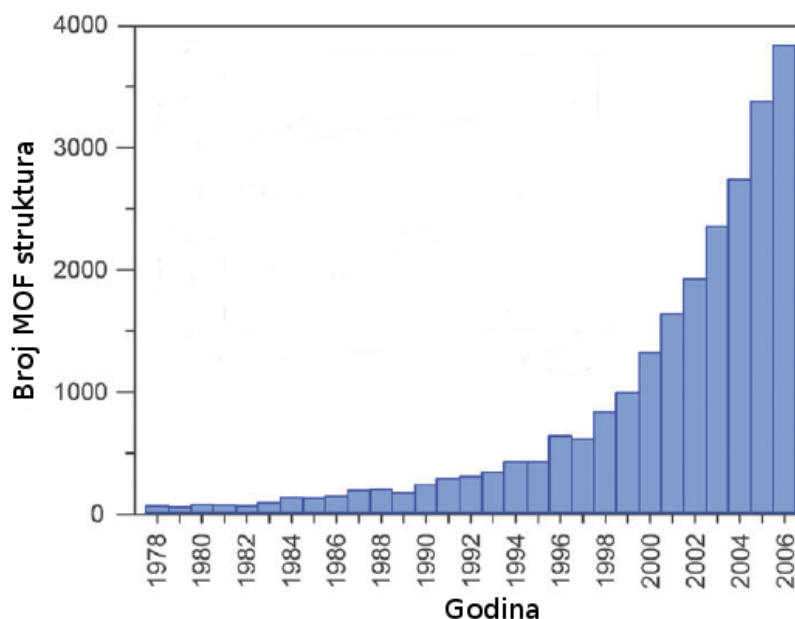
Hibridni funkcionali se približavaju željenoj tačnosti za atomizacione energije i u najvećem broju slučajeva daju rezultate koji su uporedljivi sa sofisticiranim *post-HF* metodama. Srednja greška *hibridnih* metoda je reda veličine 0.05 eV (4-5 kJ/mol).

1.4 Prethodna istraživanja

Poslednjih godina kompleksi, poznati i pod nazivom metalo-organski skeleti (**MOF**) pobuđuju sve više pažnje istraživača. Ova jedinjenja se sastoje od “čvorišta”, u kojima mogu biti metalni centri ili klasteri i “veznika”, koji povezuju celu strukturu, a čine ih organski molekuli tako da se obrazuje jedno-, dvo- ili trodimenziona porozna struktura. Mnogo formalnija definicija metalo-organskog kostura, MOF-a, bila bi da je to koordinaciona mreža organskih liganada koji su mono-, di-, tri- ili tetrakoordinirani. MOF se kao pojam često vezuje za pionirski rada Hoskins-a i Robson-a[88] u kojem oni predviđaju novu klasu jedinjenja sa potencijalnim do tada nepoznatim svojstvima. Na **slici 1.4.1** prikazan je skoro eksponencijalan porast broja objavljenih struktura u *Cambridge Structural Database* u proteklom periodu [89]. Razlog tolikog interesovanja za MOF-ove leži jednim delom i u činjenici da su to jedinjenja čija se svojstava mogu “fino” podešavati a koja po svojim kapacitetima prevazilaze ona koja imaju zeoliti [90]. MOF-ovi nalaze svoju veliku primenu kao adsorbenti [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99], u katalizi [100, 101, 102], kao biološki aktivne supstance [103] kao kontejneri za gasove [104]. Pokazalo se da takva jedinjenja mogu biti stabilna sve do temperatura od 370 °C, dok neka nisu rastvorna ni u koncentrovanim kislinama ili bazama [105].

Odabir metalnog centra i organskih liganada određuje strukturu i svojstava MOF-a. To je razlog za veliko bogatstvo različitih struktura i funkcionalnih svojstava koje ova jedinjenja mogu da imaju. Koordinacija metala utiče na veličinu i oblik pora diktirajući koliko liganada može da se veže za metalni centar i sa kojom orijentacijom. Kao ligand često se koristi anjoni malonske, oksalne, izoftalne, limunske ili ftalne kiseline. Primenjivost MOF-ova u medicini je uslovljena toksičnošću metalnog centra [103].

Jedno od krucijalnih svojstava MOF-ova je njihova “reakcija” na gubitak rastvarača. Samo oni sa dovoljno robusnim skeletom, takvim da ostanu stabilni i zadrže stalnu poroznost posle gubitka rastvarača mogu naći primenu kao kontejneri za gasove ili kao katalizatori. Uložen je veliki napor da bi se ti materijali okarakterisali na osnovu promena do



Slika 1.4.1. Porast broja novih MOF struktura u *Cambridge Structural Database* za prikazani period [89].

kojih dovodi gubitak rastvarača. Pokazalo se da mogu biti podjeljeni na dve klase: one kod kojih dolazi i one kod kojih ne dolazi do obrazovanja koordinacionih šupljina oko metalnog centra ili klastera nakon odlaska rastvarača. Kod onih MOF-ova kod kojih je rastvarač koordiniran za metalni centar ili klaster, njegovim gubljenjem može doći do značajnih strukturnih promena koje u nekim slučajevima nisu poželjne [105, 106][107, 108].

Sinteza i struktura kompleksa $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ prvi put je objavljena u radu Poletija i dr. [109]. U literaturi ne postoji mnogo radova koji na ovaj način kombinuju termohemijska merenja i kvantnohemijske proračune [110][111] u analizi procesa koji se odvijaju u čvrstom stanju. Kvantno hemijski proračuni, pre svega DFT proračuni, uglavnom se koriste za optimizaciju polaznih struktura ili analizu nekog pojedinačnog stupnja tokom adsorpcije gasova [112, 113, 114, 115, 116]. U svom revijalnom radu Cramer i dr. [117] daje “presek” mogućnosti DFT metode i njenu primenljivost u kvantnohemijskim proračunima jedinjenja koja u svom sastavu imaju prelazne metale.

Sinteza i struktura kompleksa $[Cd(N - Boc - gly)_2(H_2O)_2]_n$ prvi put je objavljena u radu Miodragović i dr [118]. U istom radu je prvi put ispitana i biološka aktivnost kompleksa. Ispitivanje je pokazalo da kompleks pokazuje inhibitorsku aktivnost prema gljivicama: *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Escherichia coli* i *Micrococcus lysodeicticus* [118]. U radu Šumar-Ristović i dr. [119] prvi put je ispitana termička stabilnost kompleksa, dok su u radu istih autora [120] po prvi put prezentovani kinetički parametri za sve stupnjeve razlaganja.

Glava 2

EKSPERIMENTALNI DEO

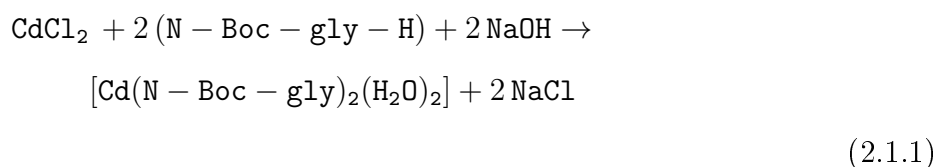
2.1 Materijal

2.1.1 Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kompleks je pripremljen taloženjem iz razblaženog vodenog rastvora $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$ i anjona piromelitinske kiseline (pyr). Rekristalizacijom iz vodenog rastvora nastaju bledo plavi kristali, kao što je navedeno u radu[109].

2.1.2 Kompleks $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Kompleks je gradi metodom direktne sinteze [118]:



Kompleks je rastvoran u dimetilsulfoksidu (DMSO-u), a nerastvoran u vodi, metanolu, etanolu i hloroformu. Rezultat elementalne analize ukazuje na kompleks stehiometrijskog sastava:

$[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, bruto formule $\text{CdC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ Mr=564,87.

2.2 Termohemijska merenja

Termička stabilnost $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksa ispitana je TG i DSC metodama termalne analize, dok je TG i DTA metodama ispitana termička

stabilnost kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

2.2.1 Komplex $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Na instrumentu Q500 TGA (TA Instruments, USA) urađena su neizotermalna termogravimetrijska ispitivanja $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksa. Ispitivani uzorci imali su obično mase $10,0 \pm 0,5$ mg. Snimanja su obavljena sa brzinama zagrevanja od 1,0 do 20,0 K/min u atmosferi azota sa protokom od $50,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Neizotermalna DSC merenja su urađena na instrument DSC Q1000 (TA Instruments, USA). Tipične mase ispitivanih uzoraka bile su $2,0 \pm 0,2$ mg. Snimanja su obavljena pri brzinama zagrevanja od 1,0 do 20,0 K/min u atmosferi azota pri protoku od $50,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Snimanja su obavljena u temperaturskom intervalu od sobne temperature do 760 K.

Izotermalna merenja su urađena na odabranim temperaturama u oblasti od 328 do 353 K tokom 80 min na istom instrumentu na kojem su urađena i ne-izotermalna DSC merenja.

2.2.2 Komplex $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Termogrami, DTA i TG kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ preuzeti su iz prethodnih iztraživanja profesorke Minić i saradnika [120]. Merenja su izvršena na instrumentu SDT Q600 V7.0 Build 84 (TA Instruments, USA) za simultanu TG/DTA/DSC analizu, u intervalu od 293 K do 1150 K, u posudicama od alumine (aluminijum trioksid) i u dinamičkoj atmosferi azota sa protokom od $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

2.3 PXRD difraktometrija

Rendgenska difrakcija praha (PXRD) polaznog kompleksa nikla snimljeni su na PW-170 (Philips, Holandija) automatskom difraktometu. Snimanje je urađeno na talasnoj dužini $K_{\alpha 1}$ linije bakra dobijenoj na 40 kV i 30 mA sa *Bragg-Brentano* geometrijom. Instrument je opremljen grafitnim monohromatorom i Xe proporcionalnim brojačem. Difraktogrami su sakupljeni u opsegu 2θ uglova $4 - 35^\circ$ sa vremenom prikupljanja podataka od 5 s, za rutinska snimanja i 12,5 s, u opsegu 2θ $8 - 80^\circ$ za strukturnu analizu sa fiksnim korakom od $0,02^\circ$. Indeksiranje PXRD refleksija je urađeno programom *N-TREOR90* [121] iz programskog paketa *EXPO2013* [122, 123], dok je isti programski paket upotrebljen za određivanje prostorne grupe. Strukturna analiza je urađena programom *Fox* [124, 125] a *Rietveldova* [126] analiza programskim paketom *GSAS-II* [127]. PXRD difraktogrami praha su simulirani programom *Rietan* [128].

2.4 Kvantnohemijski proračuni

Za optimizaciju struktura i određivanje njihovih termodinamičkih funkcija upotrebljen je programski paket *Gaussian 09* [129]. Za određivanje kinetičkih parametara korišćen je paket *Orca* [130]. Jedan od delova programskog paketa *Gaussian 09 (Gaussian)*, omogućava da se izračunaju termodinamičke funkcije stanja.

Svi proračuni su obavljani upotrebom *hibridne, B3LYP* [83, 131], kao i pomoću dve *DFT* metode, *BP86* [83, 132] i *PBEPBE* [82].

Za optimizaciju struktura kompleksa Ni(II) upotrebljena su dva skupa bazisnih funkcija: jedan skup je činio *6-311G** [133] bazis za nikel zajedno sa *6-31G** [134] bazisom za sve ostale elemente koji je korišćen u proračunima sa *Gaussian* [129] paketom. U drugom skupu upotrebljen je *TZVP* [135] bazis za nikel, dok je *SVP* [136] upotrebljen za ostale elemente u proračunima sa paketom *Orca* [130].

Za optimizaciju i rad sa kompleksom Cd(II) upotrebljena su dva seta bazisnih funkcija: jedan set je činio *lanl2dz* [137, 138] bazis zajedno sa *lanl2* pseudo potencijalom [139] za kadmijum zajedno sa *6-31G** [134] bazisom na ostalim elementima koji je upotrebljavan u proračunima sa *Gaussian* [129] paketom. Pošto ne postoji bazisni set *6-311G** [133] za atom kadmijuma korišten je bazisni set *lanl2dz* [138] zajedno sa pseudo potencijalom *lanl2* [139] za unutrašnje elektrone. U proračunima sa paketom *Orca* [130] upotrebljen je *TZVP* [135] bazisni set za kadmijum i *SVP* [134] za ostale elemente.

Svi proračuni, termodinamički i kinetički, urađeni su za solvatisani model sistem. Za to postoje dva razloga. Proračuni su pokazali da su kompleksni sistemi u gasu (vakumu) toliko fleksibilni da optimizovane strukture imaju nesaglasne, nestvarne, dužine veza, uglove i diedarske uglove u odnosu na eksperimentalne vrednosti (*XRD*). Solvatisano stanje je po svojim svojstvima mnogo bliže čvrstom stanju nego što je to gasovito, a pošto je jedan od uslova da model sistem bude što sličniji realnom sistemu svi su proračuni rađeni za solvatisani sistem. Upotrebljen je samo *COSMO* [140] solvatacioni model sa *Klamt* [141] vrednostima za radijuse šupljina.

U kvantnohemijskim izračunavanjima kompleksa nikla korišćena je “neograničena”, otvorena (*unrestricted*) i zatvorena, ograničena (*restricted*) talasna funkcija koja odgovara stanju u kojem se sistem nalazio u datom momentu. U kvantnohemijskim izračunavanjima kompleksa kadmijuma korišćena je samo zatvorena, ograničena (*restricted*) talasna funkcija.

Gaussian 09 je u izvesnom smislu standard za skoro sva kvantnohemijska izračunavanja zbog svoje tačnosti, pouzdanosti i sigurnosti koju pruža istraživaču. To je jedan od najpotpunijih i najkompleksnijih paketa tog tipa po pitanju teorijskih nivoa na kojima

proračuni mogu da se urade. To je relativno novi paket u ovoj oblasti izračunavanja ali se poslednjih godina nametnuo brzinom i izborom teorijskih nivoa koji su u radu sa njim dostupni. Posebna fleksibilnost je pokazana u radu na ispitivanju energetskih površi sistema. Sem veće brzine koju poseduje u odnosu na druge pakete, poseduje i veliki broj različitih mogućnosti u radu sa bazisnim funkcijama u sistemu kao i podelu sistema na delove (fragmente). Fleksibilnost u radu sa bazisnim funkcijama se ogleda u tome da lako može da se menja bazisni set. Program omogućava da se funkcije lako menjaju na nivou pojedinačnih atoma, a ne da su isključivo vezane za tip atoma, kao kod drugih paketa. Podela sistema na delove (fragmente) značajno ubrzava i pojednostavljuje rad sa energetskim površima jer omogućava da se sistem подели na bitni i manje bitni deo i saglasno tome da se upotrebi odgovarajući bazisni set. Paket *Orca* [130] ima mogućnost da se optimizacija sistema uradi samo na jednom delu sistema a da se drugi deo, drži nepromenjenim. Pošto su sistemi ispitivani u ovom radu veličine više desetina atoma *DFT* (Density Functional Theory) je jedini teorijski nivo koji je mogao da obezbedi pouzdane rezultate u razumnom vremenskom periodu. Ne retko dešavalo se da samo optimizacija neke strukture, bez vibracione analize[87], traje i po nekoliko dana.

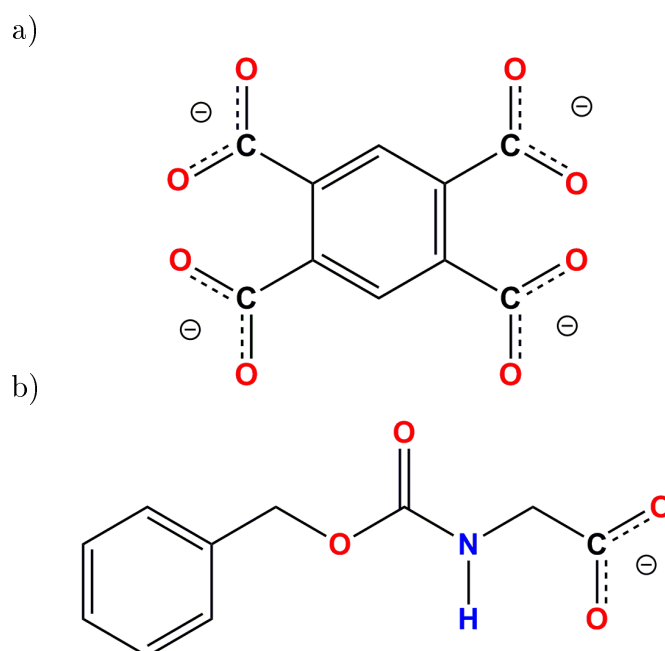
B3LYP je hibridna metoda jer njen efektivni funkcional uključuje mešavinu *DFT* (*LDA* i *GGA* izmenu-korelaciju) i *HF* (*Hartree-Fock* izmenu) sa empirijski određenim udelima. U odnosu na druge dve pomenute *DFT* metode, *B3LYP* je stabilnija i daje pouzdanije rezultate. To je glavni razlog zašto je češće korišćena tokom optimizacije i računanja termodinamičkih funkcija stanja. Druge dve *DFT* metode su uglavnom korišćene u kinetičkim izračunavanjima.

Glava 3

REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Kristalne strukture

Predmet ove teze su dva kompleksa prelaznih metala, jedan sa niklom a drugi sa kadmijumom kao metalnim centrom. Kompleks sa niklom kao organski deo ima anjon *piromelitne* kiseline, piromelitat jon (pyr), **slika 3.1.1** pod a), dok kompleks sa kadmijumom ima anjon *N-benziloksikarbonil-glicinske* kiseline (N – Boc – gly), **slika 3.1.1** pod

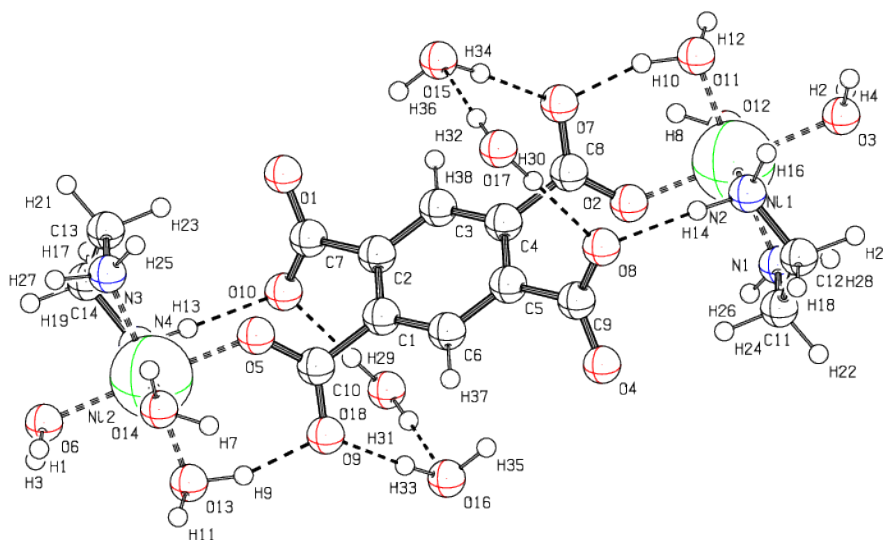


Slika 3.1.1. Anjoni *piromelitinske* kiseline, a), i (N – Boc – gly), b).

b). Oba kompleksa imaju vodu u svom sastavu. Kompleks sa niklom ima koordinovanu i kristalno vezanu vodu, dok drugi ima samo koordinovanu vodu.

3.1.1 Komplex $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kristalna struktura kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ određena je na osnovu *XRD* podataka prikupljenih na monokristalu [109] na difraktometru Enraf-Nonius CAD-4 i prikazana je na **slici 3.1.2**. Izračunati parametri kristalne rešetke kompleksa prikazani su u **tabeli 3.1** [109].



Slika 3.1.2. Molekul $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksa.

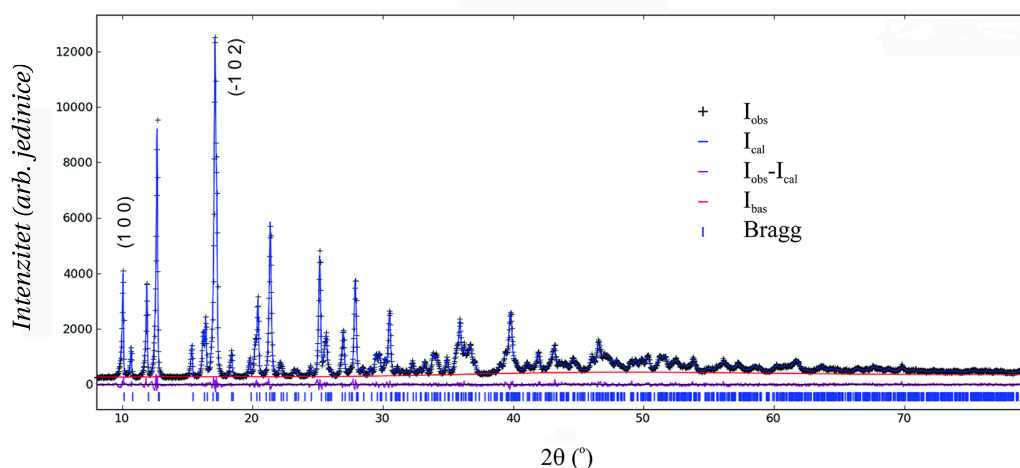
PXRD polaznog kompleksa nikla prikazan je na **slici 3.1.3**. Utvrđeno je da strukturu čine kristalne vode i binuklearne centrosimetrične jedinice $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})]$, isto kao i u radu u kojem je prvi put objavljena siteza i struktura kompleksa [109], **slika 3.1.2**. Centrosimetrične jedinice su orjentisane paralelno sa kristalografskim pravcem $(-1 \ 0 \ 2)$ kao što je prikazano na **slici 3.1.7** pod a) i b). Na **slici 3.1.7** pod b), prikazane su i označene dve ravni; horizontalna odgovara kristalografskoj ravni $(1 \ 0 \ 0)$, dok vertikalna odgovara ravni $(-1 \ 0 \ 2)$. Na pakovanje molekula presudan uticaj ima trodimenziona mreža vodoničnih veza [109].

Atom Ni(II) je oktaedarski koordiniran, **slika 3.1.2**, dok *piromelitat* anjon (*pyr*) ima ulogu bis-monodentatnog liganda. Koordinacioni poliedar oko Ni(II) je delimično deformisan oktaedar kod kojeg su sva tri molekula vode međusobno u *facijalnoj* (*fac*) orijentaciji, **slika 3.1.7** pod a). Preostala tri oktaedarska mesta zaposednuta su od strane dva atoma azota sa etilendiaminskog liganda i kiseonika sa monodentno koordiniranog karboksilat anjona. Piromelitat anjon ima ulogu mosnog liganda i koordiniran je na bis-monodentni način, dve donorske COO^- grupe su u *para* položaju.

U radu na *PXRD*-u strukturi osnov je bila struktura urađena na monokristalu [109]. Već posle urađenog indeksiranja *PXRD*-a znalo se tačno kojim kristalografskim ravnima

Tabela 3.1. Kristalografski podaci za $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleks, parametri kristalne rešetke [109].

Empirijska formula	$\text{Ni}_2\text{O}_{18}\text{C}_{14}\text{N}_4\text{H}_{38}$
Molekulska masa	667,89
Veličina kristala (mm^3)	$0,15 \times 0,10 \times 0,08$
Kristalni sistem	monokliničan
Prostorna grupa	$P 2_1/c$
$a(\text{Å})$	9,192
$b(\text{Å})$	13,919
$c(\text{Å})$	10,754
$\beta(^{\circ})$	107,70
$V(\text{Å}^3)$	1311,0
Z	2
$D_{izr}(\text{mg m}^{-3})$	1,69

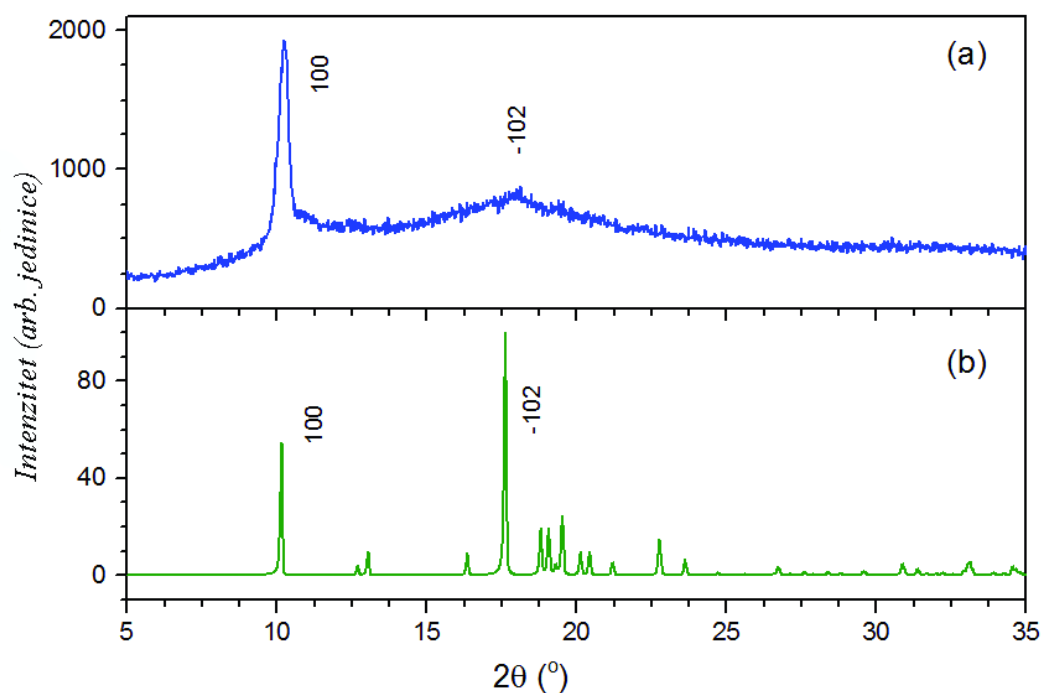


Slika 3.1.3. Difraktogram prahe polaznog kompleksa nikla i rezultat *Rietveld-ove* analize. Na slici su označene važne refleksije u sistemu. U posljednjem redu su uspravnim crticama prikazani položaji *Bragg-ovih* refleksija.

odgovara svaka refleksija u difraktogramu. I pored toga, urađena je strukturna analiza polaznog uzorka u cilju provere metodologije koja je dalje korišćena u ovom radu. To je podrazumevalo, da se posle indeksiranja odredi prostorna grupa kristala. Sa tim informacijama kao i strukturom asimertične jedinice u podesnom formatu pokrenut je program *Fox*. On je metodom “*simuliranog aneliranja*”, a na osnovu eksperimentalnog difraktograma “proizveo” kristalnu strukturu uzorka, odnosno *cif* fajl. Na taj način proizveden *cif* fajl upotrebljen je za izračunavanje simuliranog difraktograma, pomoću programa *Rietan*. Dobro slaganje simuliranog *PXRD-a* i eksperimentalnog difraktograma bila je potvrda da je izračunata dobra struktura. Parametri elementarne ćelije kompleksa Ni(II) pokazuju jako malu razliku kada se uporede sa vrednostima dobijenim na monokristalu, pa stoga nisu prikazani u **tabeli 3.1**.

Sem polaznog kompleksa, snimljen je *PXRD* dehidratisanog uzorka prikazan na **slici**

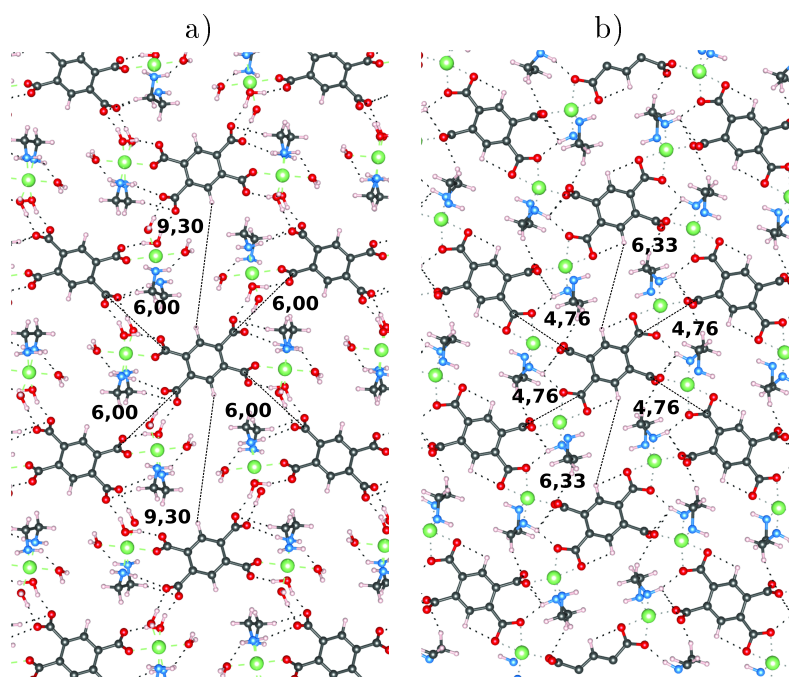
3.1.4 pod a). Difraktogram dehidratiranog uzorka ima dve refleksije. Jedna je relativno



Slika 3.1.4. Poređenje eksperimentalnog, a), i simuliranog, b), difraktograma dehidratiranog uzorka kompleksa nikla.

dobro definisana široka refleksija na malom uglu, dok je ona na većem loše definisana i jako široka, za koju se nije znalo od čega potiče. Na osnovu difraktograma za slične sisteme [142] (sličan raspored refleksija i njihovih intenziteta), i indicija do kojih se stiglo proračunima, difraktogram ovoga tipa ukazivao je da je došlo do amorfizacije i polimerizacije uzorka tokom dehidratacije. Zato je urađena optimizacija strukture u čvrstom stanju polaznog i dehidratiranog uzorka programom *GULP* [143, 144]. Proračun je pokazao da postoji mala razlika između polaznih struktura na osnovu *XRD-a* i proračuna. Isto tako, ispostavilo se, da račun predviđa da posle dehidratacije u sistemu dođe do polimerizacije. Optimizovana struktura kristalografske ravni $(-1\ 0\ 2)$ polaznog i dehidratiranog kompleksa prikazana na slici 3.1.5 pod a) i b). Optimizovane strukture iskorišćene su da bi se pomoću programa *Rietan* izračunao simulirani difraktogram polaznog i dehidratiranog uzorka. Na slici 3.1.4 pod a) prikazan je difraktogramom dehidratiranog uzorka, dok je pod b) prikazan simuliran difraktogram.

Sa slike 3.1.4 pod a) i b) se vidi da se dve refleksije iz difraktograma praha pojavljuju kao najintezivnije refleksije i u simuliranom difraktogramu. Budući da simulirani difraktogram pokazuje veoma malo odstupanje u položaju refleksija u odnosu na eksperimentalni može da se kaže da parametri kristalne ćelije izračunati za simulirani uzorak, tabela 3.2, odgovaraju eksperimentalno određenim. Na osnovu vrednosti datih u tabeli 3.2 vidi se da je došlo do sažimanja elementarne ćelije jer je njena zapremina smanjena



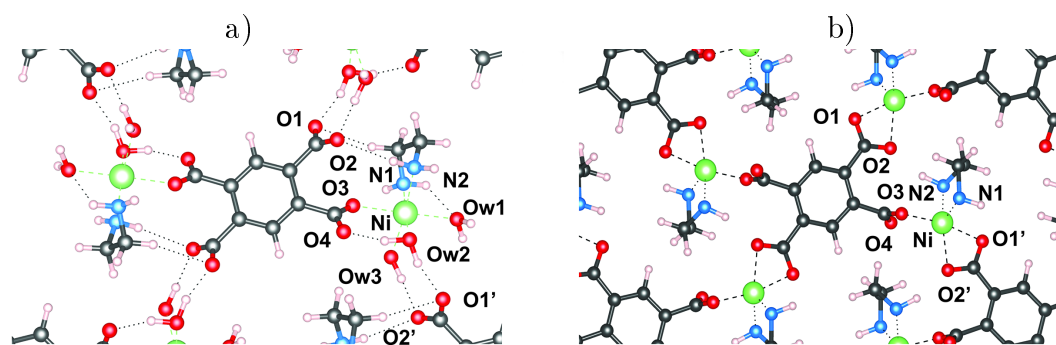
Slika 3.1.5. Struktura kristalografske ravni $(-1\ 0\ 2)$ pre, a); i posle, b); stupnja dehidracije - polimerizacije. Označena rastojanja su u Å.

sa 1311 Å na 950 Å, odnosno za 27,5 %. Na osnovu vrednosti datih u **tabeli 3.1** i **3.2** vidi se da dehidracija i sažimanje sistema nije dovelo do promene u njegovij gustini. Na

Tabela 3.2. Kristalografski podaci za $[(en)Ni - (pyr) - Ni(en)]$ kompleks, parametri kristalne rešetke dehidratisanog uzorka.

Empirijska formula	$Ni_2O_8C_{14}N_4H_{18}$
Molekulska masa	487,89
Kristalni sistem	monokliničan
Prostorna grupa	$P\ 2_1/c$
$a(\text{Å})$	9,66
$b(\text{Å})$	10,83
$c(\text{Å})$	10,10
$\beta(^{\circ})$	117,1
$V(\text{Å}^3)$	950
$D_{izr}(\text{mg m}^{-3})$	1,71

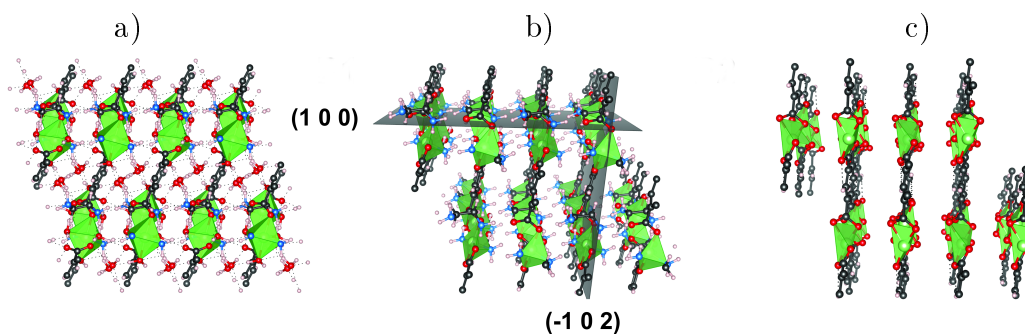
osnovu vrednosti u **tabeli 3.2** uočava se da je došlo do skraćivanja u dužini po dve ose, b i c , elementarne ćelije, dok je duž ose a došlo do njenog produženja. Najveće smanjenje se desilo po osi b koja se skratila za oko 3,0 Å. Molekuli kompleksa su u kristalu postavljeni upravno na ovu osu, što znači da je dehidracija dovela do njihovog približavanja po osi b . Na slici 3.1.5 pod a) i b) prikazana je struktura ravni $(-1\ 0\ 2)$ pre i posle dehidracije. Označena rastojanja prikazuju do kakvih je promena u sistemu došlo posle dehidracije. Na **slici 3.1.6** pod a) i b) prikazano je do kakvih promena u okruženju jednog metalnog centra dovodi dehidracija.



Slika 3.1.6. Struktura oko jednog atoma Ni pre, a); i posle, b); polimerizacije.

Na osnovu struktura osnovnog i dehidratisanog kompleksa ispostavilo se da dehidratacija ne dovodi do smanjenja rastojanja između $(-1\ 0\ 2)$ ravni. Rastojanje i u polaznom i u dehidratisanom sistemu iznosi 5 Å. U tom prostoru se nalazi etilendiamin. On svojom veličinom sprečava da dođe do smanjenja rastojanja između $(-1\ 0\ 2)$ ravni kad taj prostor napusti voda. Sažimanja se odvijaju u samom sloju $(-1\ 0\ 2)$, slike 3.1.5 i 3.1.6. Refleksija koja potiče od te ravni u difraktogramu dehidratisanog uzorka je pretrpela najveće promene odlaskom vode iz sistema. Na osnovu njegove velike širine može da se kaže da je dehidratacija dovela do gubitka uređenosti na daljinu, i nekog vida amorfizacije. Međutim, neki vid uređenosti na kratkom rastojanju je zadržan.

Na slici 3.1.7 pod c) prikazano je do kakve promene u strukturi može da dovede

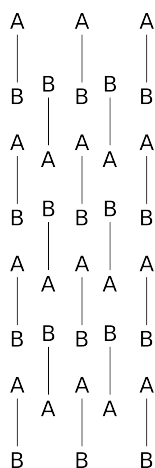


Slika 3.1.7. Struktute polaznog, a); dehidratisanog, b); i razloženog, c); kompleksa nikla. Označen je položaj $(1\ 0\ 0)$ i $(-1\ 0\ 2)$ kristalografskih ravni .

izlazak etilendiamina iz sistema, odnosno, prikazana je struktura posle stupnja razgradnje. Njegovim odlaskom prostor između kristalografskih ravni $(-1\ 0\ 2)$ ostaje prazan i podložan kako daljem sažimanju tako i klizanju. Dok je u prostoru između dve $(-1\ 0\ 2)$ ravni bio etilendiamin te dve ravni nisu mogle da “klizaju” jedna u odnosu na drugu. Odlaskom etilendiamina iz sistema nema ničega što može da spreči “klizanje”, a samim tim i gubitak uređenosti na blizinu. Usled “klizanja” susednih ravni gubi se i uređenost na blizinu i difraktogram degradiranog uzorka ne pokazuje nikakvu strukturu.

Pošto se tokom kvantnohemijskih proračuna pokazala potreba, kako za povećanjem

mnogostrukosti sistema, kako bi on što bolje predstavljao realan sistem, tako i za njegovim istovremenim smanjenjem, kako bi se dužina proračuna svela na prihvatljivu dužinu trajanja, bilo je neohodno što detaljnije poznavati strukturu kompleksa. To se posebno odnosilo na kristalografsku ravan $(-1\ 0\ 2)$ u kojoj se odvijaju najznačajnije promene kompleksa. Na **slici 3.1.8** je konceptualno prikazana struktura ravni $(-1\ 0\ 2)$. Sa **A-B** predstavljen je jedan molekul kompleksa. **A** se odnosi na prvo okruženje oko nikla, dok se **B** odnosi na isto takvo invertovano okruženje. Vertikalne crte na **slici 3.1.8** se odnose na aromatični deo kompleksa, zajedno sa karboksilat anjonima. Iako molekul kompleksa ima tačku inverzije, okruženja oko metalnih centara, se nikakvim operacijama simetrije ne mogu svesti jedano na drugo. Praktično, sloj $(-1\ 0\ 2)$ se stvara, “ređanjem” molekula kompleksa kao što je prikazano na **slici 3.1.8**.



Slika 3.1.8. Struktura kristalografske ravni $(-1\ 0\ 2)$.

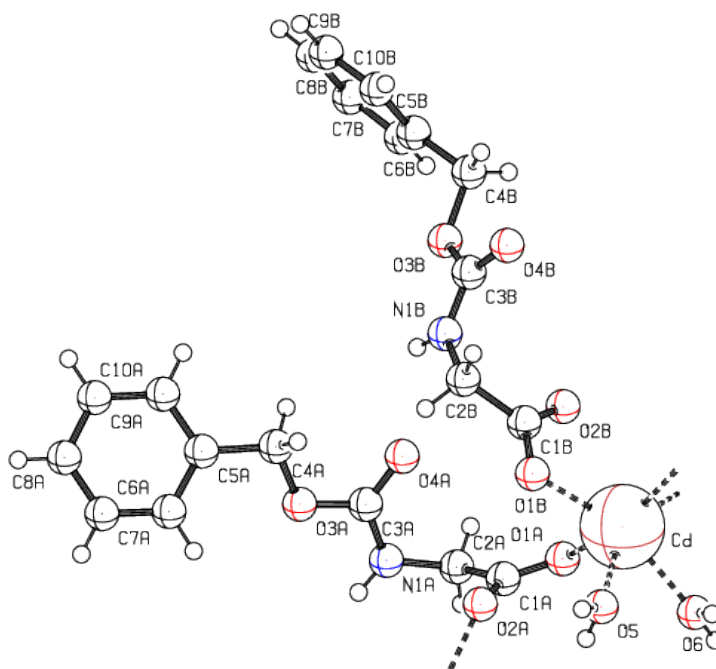
Razlika u okruženju metalnih centara **A** i **B** je u položaju voda koje grade intramolekulske vodonične veze. Kod **A** taj molekul vode se nalazi sa leve strane u odnosu na etilendiamin, dok kod **B** ta voda se nalazi sa desne strane. Karakteristika ovakvog načina pakovanja je da dolazi do prividnog grupisanja delova sa simetrijom **A** u jedan red i prividnog grupisanja delova sa simetrijom **B** u drugi red što će biti iskorišćeno da se na odgovarajući način pojednostavi sistem u kvantnohemijskim proračunima.

3.1.2 Kompleks $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Kristalna struktura $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksa određena je rendgenskom strukturnom analizom monokristala kao što je opisano u radu [118]. Koristeći podatke iz pomenutog rada urađen je prikaz strukture ispitivanog kompleksa na slikama 3.1.9 do 3.1.14

Sa **slika 3.1.9** i **3.1.10** mogu da se uoče dva različita načina koordinacije $\text{N} - \text{Boc} - \text{gly}$ liganda za $\text{Cd}(\text{II})$ atome (na **slici** nose oznake **A** i **B**). Ligand **B** je koordiniran za samo

jedan atom kadmijuma i sa njim obrazuje četvoročlani prsten (Cd – O1B – C1B – O2B)[118].

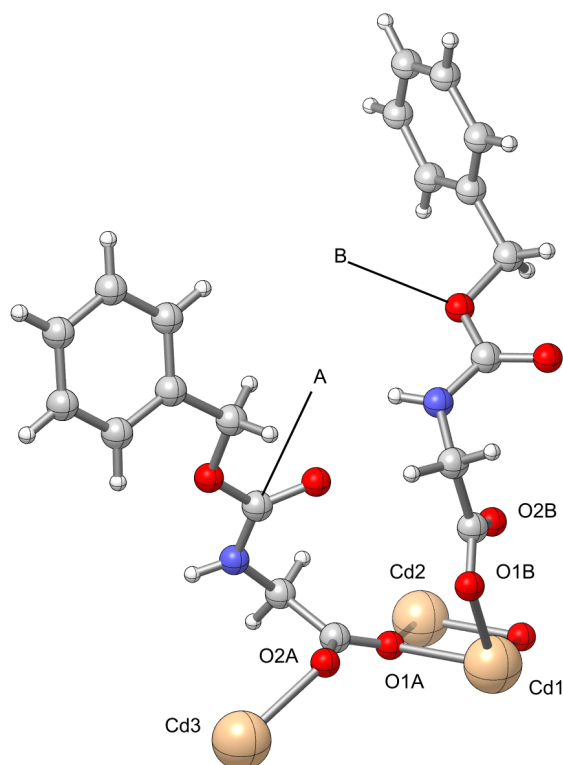


Slika 3.1.9. Asimetrična jedinica kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Dužine veza Cd – O1B i Cd – O2B se razlikuju za 0,45 Å što nije neuobičajeno za helatnu koordinaciju karboksilat anjona. Ta grupa ima mogućnost građenja vodoničnih veza. U slučaju de se u njoj blizini nađe molekul vode, formiranje vodoničnih veza može da dovede do razlike u dužini veza kiseonikovih atoma karboksilat anjona. Na osnovu velike razlike u dužini ove dve veze ne može sa sigurnošću da se kaže da je ligand helatno koordiniran za metalni centar, iako u literaturi mogu da se nađu i drugačija tumačenja [118].

Drugi ligand, **A**, je koordiniran za tri atoma kadmijuma i ima ulogu dvostrukog mosnog liganda (slika 3.1.10). Atom O1A je direktno koordiniran sa dva atoma kadmijuma, Cd1 i Cd2, sa dužinama veza 2,286 i 2,422 Å i obrazuje most Cd1 – O1A – Cd2. Atom O2A, slika 3.1.10, koordiniran je sa atomom Cd3 sa kojim obrazuje drugi most, dužina veze 2,292 Å.

U stvari, **A** ligand “drži” celu dvodimenzionu strukturu koju čini zajedno sa katjonima kadmijuma, slika 3.1.12. Prilikom razmatranja kristalne strukture $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksa treba posebno voditi računa o nekoliko stvari. Prvo, ligand ovoga kompleksa ima u svom sastavu peptidnu vezu. Ona mu omogućava da gradi vodonične veze sa susjednim ligandima, slika 3.1.10, i na taj način olakšava gusto pakovanje tako velikog i fleksibilnog liganda kao što je $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Drugo, ligand na svom kraju ima benzenski prsten. Benzenski prsten hidrofobno interaguje savodom i zbog toga struktura nema kristalnu vodu, slika 3.1.13. Na slici 3.1.13 su prikazana dva sloja u strukturi

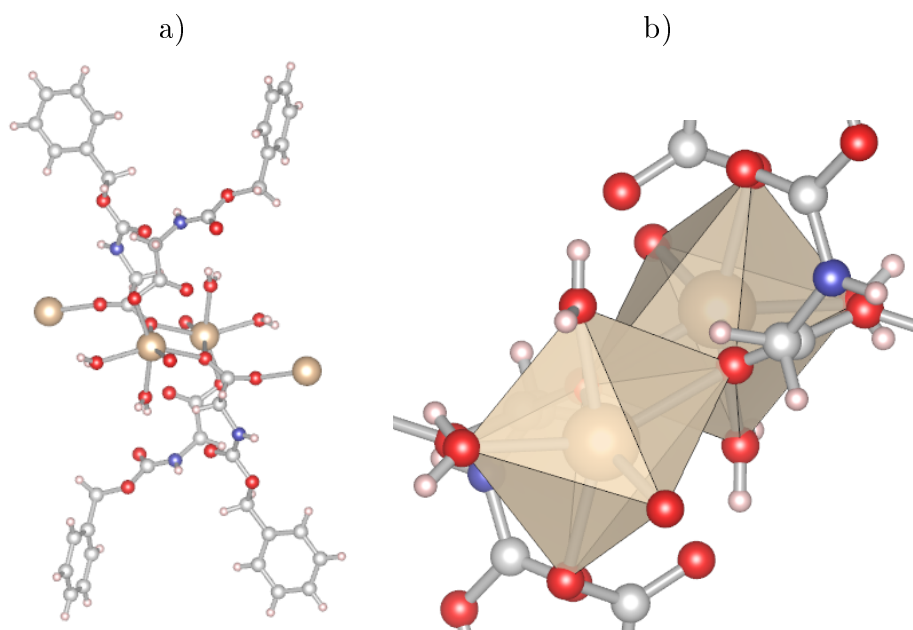


Slika 3.1.10. Način povezivanja liganda tipa A i B sa metalnim centrima u kompleksu Cd(II) .

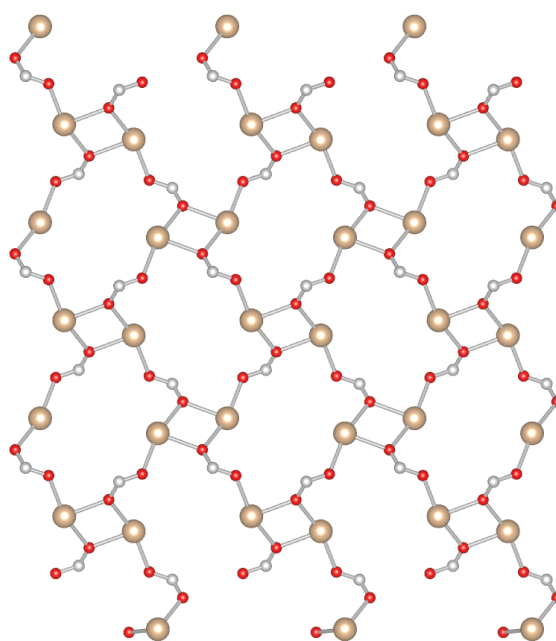
Tabela 3.3. Kristalografski podaci za $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleks, parametri kristalne rešetke[118].

Empirijska formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CdN}_2\text{O}_{10}$
Molekulska masa	564,87
Veličina kristala (mm^3)	$0,42 \times 0,36 \times 0,24$
Kristalni sistem	monokliničan
Prostorna grupa	$P 2_1/a$
a(Å)	9,549
b(Å)	9,998
c(Å)	23,201
$\beta(^{\circ})$	96,01
$V(\text{Å}^3)$	2202,8
Z	4
$D_{izr}(\text{mg m}^{-3})$	1,703

kompleksa. Hidrofobni krajevi na ligandima su istisnuli svu vodu i nje nema u međusloju. Interakciju između slojeva obezbeđuju samo slabe disperzione sile. Na osnovu kristalne strukture ne može da se uoči postojanje neke druge interakcije koja bi “držala” slojeve, jedan naspram drugog. To za posledicu može da ima da lako dolazi do smicanja celih slojeva. Nema govora o postojanju $\pi - \pi$ interakcije između slojeva [118]. Ova vrsta interakcije postoji samo u sloju jer se benzenski prstenovi postavljaju jedan u odnosu na

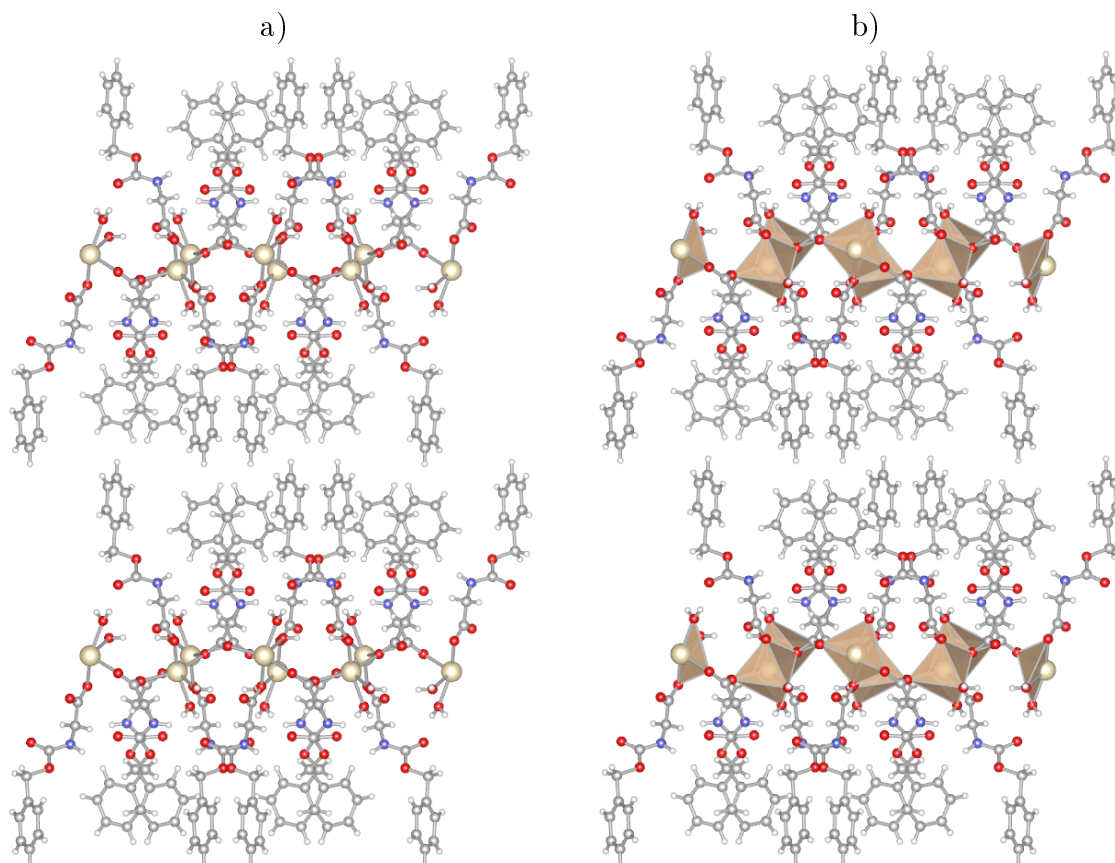


Slika 3.1.11. Struktura Cd(II) kompleksa. Prikazano je na koji način su povezane dve asimetrične jedinice, pod a). Na slici pod b) je poliedrima predstavljeno oktaedarsko okruženje atoma Cd

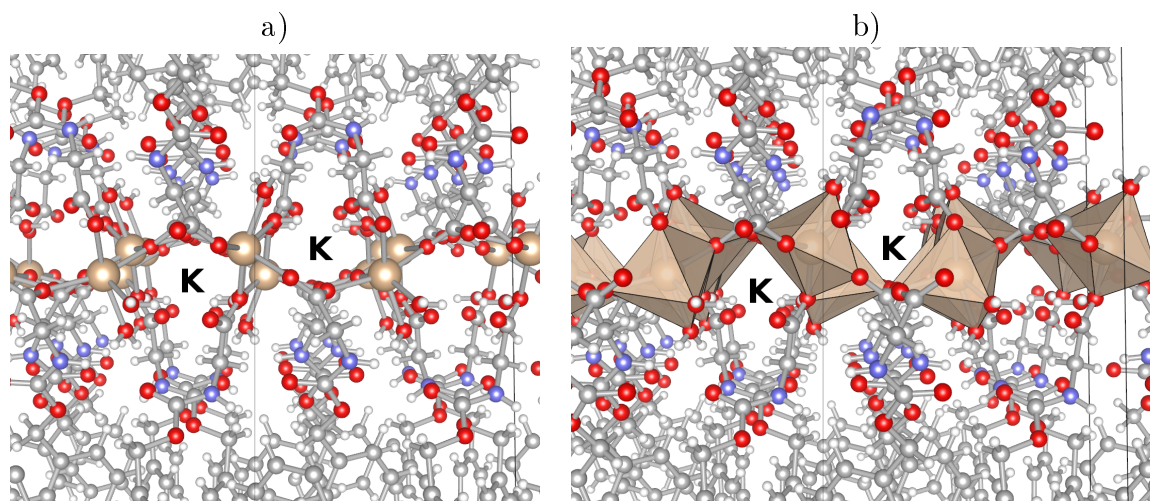


Slika 3.1.12. Projekcija na ab ravan 2D sloja u kompleksu $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Na slici su prikazani karboksilat anjoni sa liganda **tipa A** koji povezuju jone kadmijuma u 2D strukturu .

drugi tako da je energija njihove međusobne interakcije na minimumu. Susedni benzenski prstenovi se postavljaju u takvu orijentaciju koja minimalizuje i elektrostatičku interakciju između π elektrona. Treće, u delu liganda iznad peptidne veze nalazi se etarska grupa. Njena pokretljivost, omogućava susednim ligandima da mnogo lakše i bolje “upakuju”



Slika 3.1.13. Projekcija na ac ravan dva polimerna sloja koji grade kompleks $Cd(II)$, a). Na slici b) data je ista projekcija strukture, ali su prikazani poliedri koji predstavljaju okruženje oko metalnog centra .



Slika 3.1.14. Položaji vode u kompleksu $Cd(II)$. Slovom **K** označen je onaj prostor u strukturi koji je slobodan za prolaz vode tokom stupnja dehidratacije .

svoje aromatične delove.

Dužine $C - O$ veza u COO grupama se razlikuju (**tabela 3.4**) zbog različite koordinacije za atome kadmijuma. Katjon $Cd(II)$ je koordinovan sa četiri ($N - Boc - gly$) liganda, tri su tipa **A** a jedan tipa **B**, i dva molekula vode i gradi složenu polimernu strukturu.

Tabela 3.4. Dužine karakterističnih veza u kompleksu $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, izražene u Å.

Veza	Dužina
Cd1-O5	2,370
Cd1-O6	2,276
Cd1-O2A	2,292
Cd1-O1A	2,286
Cd1-O1B	2,300
Cd1-Cd2	3,740

Jedan deo dvodimenzione polimerne mreže, obrazovane samo od Cd(II) katjona i karboksilat anjona liganda **tipa A** prikazan je na **slici 3.1.12**. Kristalnu strukturu kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ čine slojevi koji međusobno interaguju preko slabih disperzionih sila, odnosno slabe disperzione sile drže ravni na okupu.

Sa **slike 3.1.13** vidi se da se molekuli vode nalaze u sredini sloja. Pošto ligandi grade vodonične veze preko amino i karboksilat anjona sa peptidnih veza, voda je praktično “zatvorena” u prostoru (kanalima) prikazanim na **slici 3.1.14**. Voda se nalazi u sredini slojeva koje obrazuju ligandi zajedno sa Cd(II) katjonima. Voda iz sistema može da izađe samo tim putem. To već samo po sebi kazuje dosta o mehanizmu kojim voda može da napusti sistem. To je nagoveštaj da je za izlazak vode iz sistema potrebno uložiti znatnu količinu energije kao i da u takvom sistemu difuzija mora da ima značajnu ulogu. Na osnovu dužina veza datih u **tabeli 3.4** vidi se da postoji značajna razlika u dužini veza koje ostvaruju dve koordinovane vode u kompleksu kadmijuma. Tolika razlika u dužini (jačini) možda bi mogla da u termohemijskim merenjima dovede do pojave dva pika ukoliko difuzija ne dovede do uravnoteženja, odnosno ne poništi ovu razliku. Na osnovu dužina veza koje ostvaruje voda u ovom kompleksu moglo bi da se zaključi da je voda znatno slabije vezana nego u kompleksu Ni(II), kod koga su te veze kraće za 0,2 do 0,3 Å. Dužine veza metalnog centra kadmijuma sa kiseonicima iz koordinovanih voda iznose 2,3 odnosno 2,4 Å i na neki način odgovaraju granici preko koje se sve manje može govoriti o kovalentnom karakteru neke veze, a sve više preovlađuje elektrostatička interakcija. Na osnovu vrednosti datih u **tabeli 3.4** vidi se da ligand tipa **A** ne samo što gradi veći broj koordinativnih veza sa metalnim centrom nego su te veze i po dužini kraće, a samim time i jače od onih koje gradi ligand tipa **B**.

3.2 Termička stabilnost i mehanizam razlaganja

3.2.1 Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.2.1.1 Neizotermalna merenja

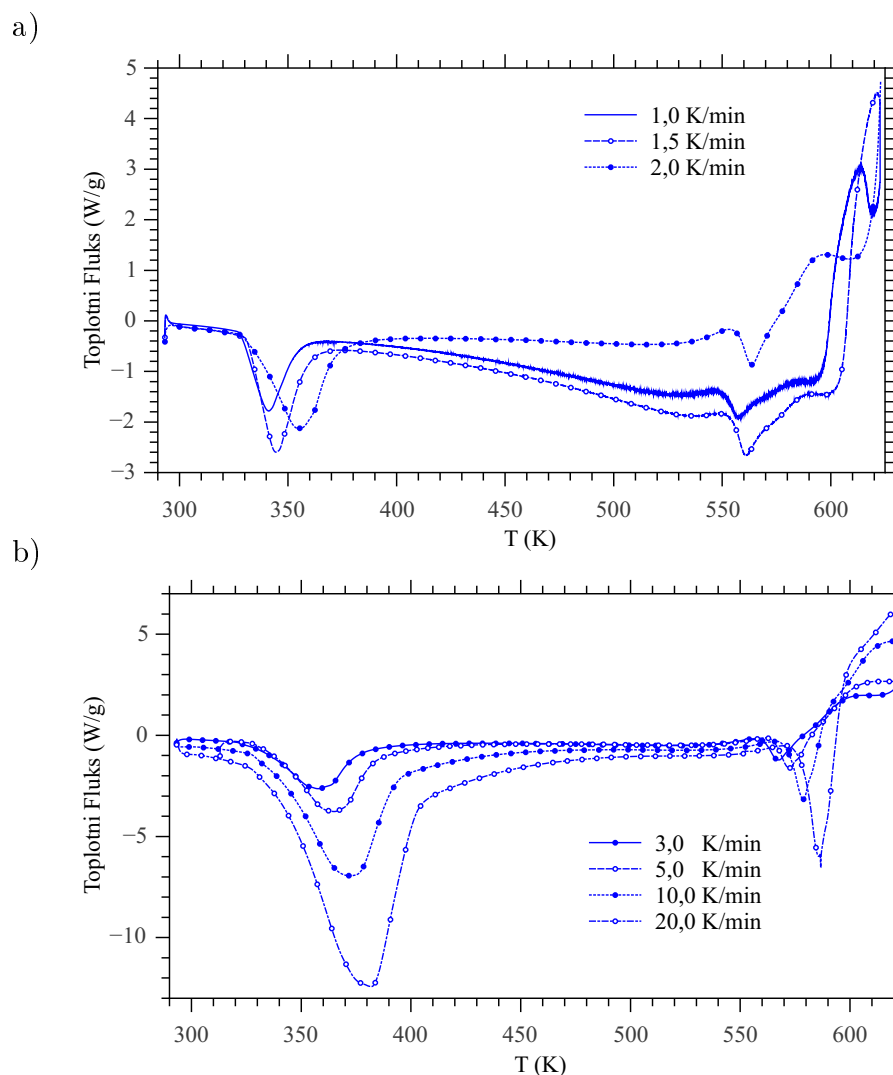
Za ispitivanje termičke stabilnosti kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ korišćeni su DSC i TG termogrami prikazani na **slikama 3.2.1 i 3.2.2**. Kao što sa termograma može da se uoči kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je stabilan od sobne temperature do oko 320 K kada počinje njegovo stupnjevito razlaganje. Na osnovu DSC merenja, u ispitivanoj temperaturskoj oblasti, mogu da se uoče oblasti u kojima

Tabela 3.5. Temperaturski opsezi uočenih procesa tokom termičke razgradnje kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a na osnovu DSC i TG merenja, kao i eksperimentalni i izračunati gubici u masi, za brzine zagrevanja od 1 - 20 K/min.

Stupanj	Opseg temperatura (K)		Gubitak (mas. %)	
	DSC	TG	Eksperiment	Izračunat
Dehidracija -10 H ₂ O	320-460	320-450	27,03	26,95
Razlaganje -2 N ₂ C ₂ H ₈	540-620	540-650	19,04	17,97

dolazi do razlaganja kompleksa navedene u **tabeli 3.5**. DSC termogrami prikazani su na **slici 3.2.1**. Svi prikazani termogrami pokazuju značajnu zavisnost od brzine zagrevanja što je karakteristika termički aktiviranih procesa. U **tabeli 3.5** date su vrednosti za sve brzine zagrevanja.

Sa DSC krivih kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ može da se uoči da pri malim brzinama zagrevanja postoji stalni pad u toplotnom kapacitetu, dok se to na većim brzinama ne uočava. Na osnovu **slike 3.2.1 a)**, može da se utvri da je granica za promenu ponašanja na brzini zagrevanja 2,0 K/min. Na istoj **slici** može da se uoči da DSC krive na brzinama zagrevanja 1,0 K/min i 1,5 K/min pokazuju pad u toplotnom kapacitetu, dok DSC krive snimljene na brzinama zagrevanja većim od 2,0 K/min i većim pokazuju ravnu baznu liniju bez značajnog otklona. Otklon osnovne linije DSC termograma koji se javlja tokom merenja na malim brzinama zagrevanja povezan je sa povećanjem stepena slobode sistema i može da se poveže sa raskidanjem i ponovnim uspostavljanjem vodoničnih veza tokom prvog stupnja termičkog razlaganja. Sem ove razlike, sa DSC krivih može da se uoči izražena simetričnost prvoga pika na malim brzinama zagrevanja, koja se gubi sa povećanjem brzine. Kod prvog pika, u DSC merenjima na većim brzinama zagrevanja, može da se uoči porast asimertije i složenosti. Drugi pik u

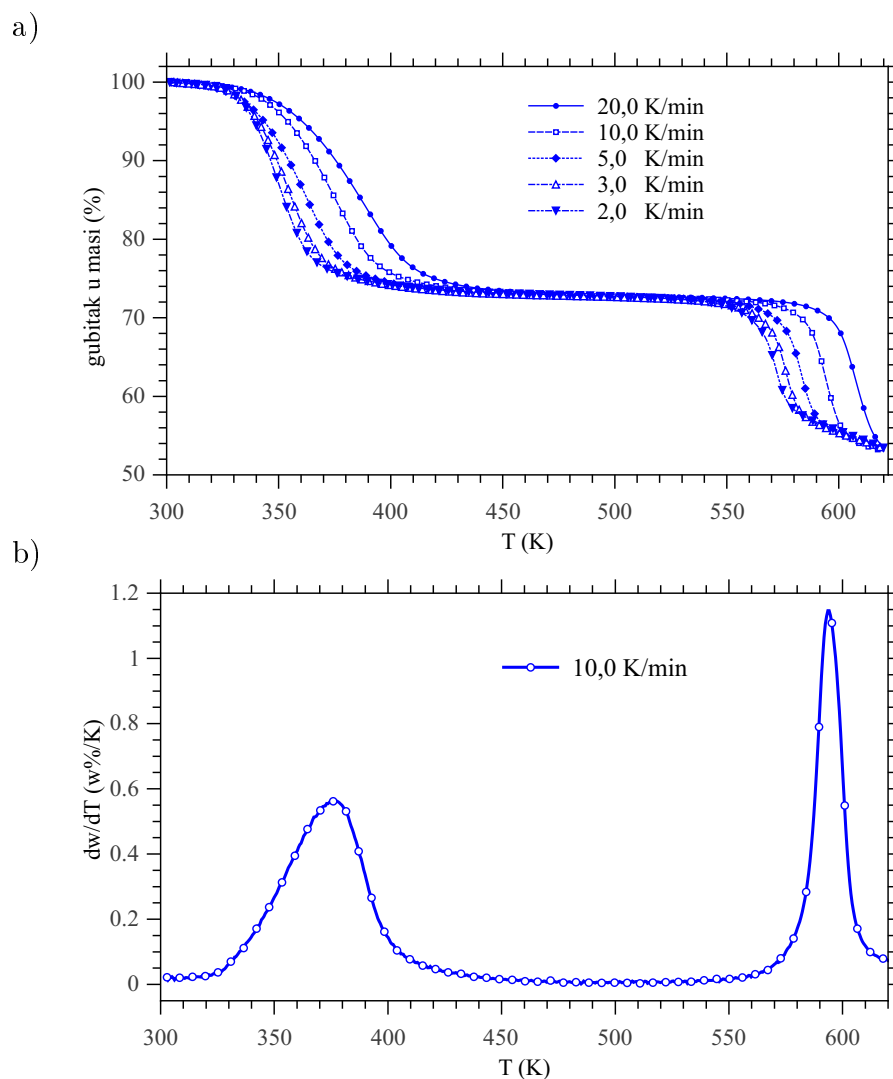


Slika 3.2.1. DSC termogrami kompleksa, snimljeni na nižim, a); i višim, b); brzinama zagrevanja.

DSC termogramima ima sasvim suprotno ponašanje. Ono što može da se uoči na malim brzinama je njegova složenost. Ne može sa sigurnošću da se tvrdi gde pik počinje a gde se završava, kao i da li mu ne prethodi neki egzotermni proces. Na većim brzinama zagrevanja, **slika 3.2.1 b)**, drugi pik potpuno gubi svoju složenost i kao da se svi procesi stapaju samo u jedan na najvećim brzinama zagrevanja. Veće brzine zagrevanja “prate” periode u kojima dolazi do energetskih promena i periode kada skoro da ih i nema, toplotni kapacitet je skoro konstantan.

Stupnjevito razlaganje uočeno na DSC krivama praćeno je i gubicima u masi, **slika 3.2.1**. Na osnovu gubitaka mase, **tabela 3.5**, može da se pretpostavi dehidratacioni mehanizam kao što je prikazano u prvoj koloni **tabele 3.5**.

Zbog jednostavnosti i bolje definisanosti za određivanje kinetičkih parametara korišćeni su samo TG krive prikazane na **slikama 3.2.2** čija je transformacija prikazana na **slikama**



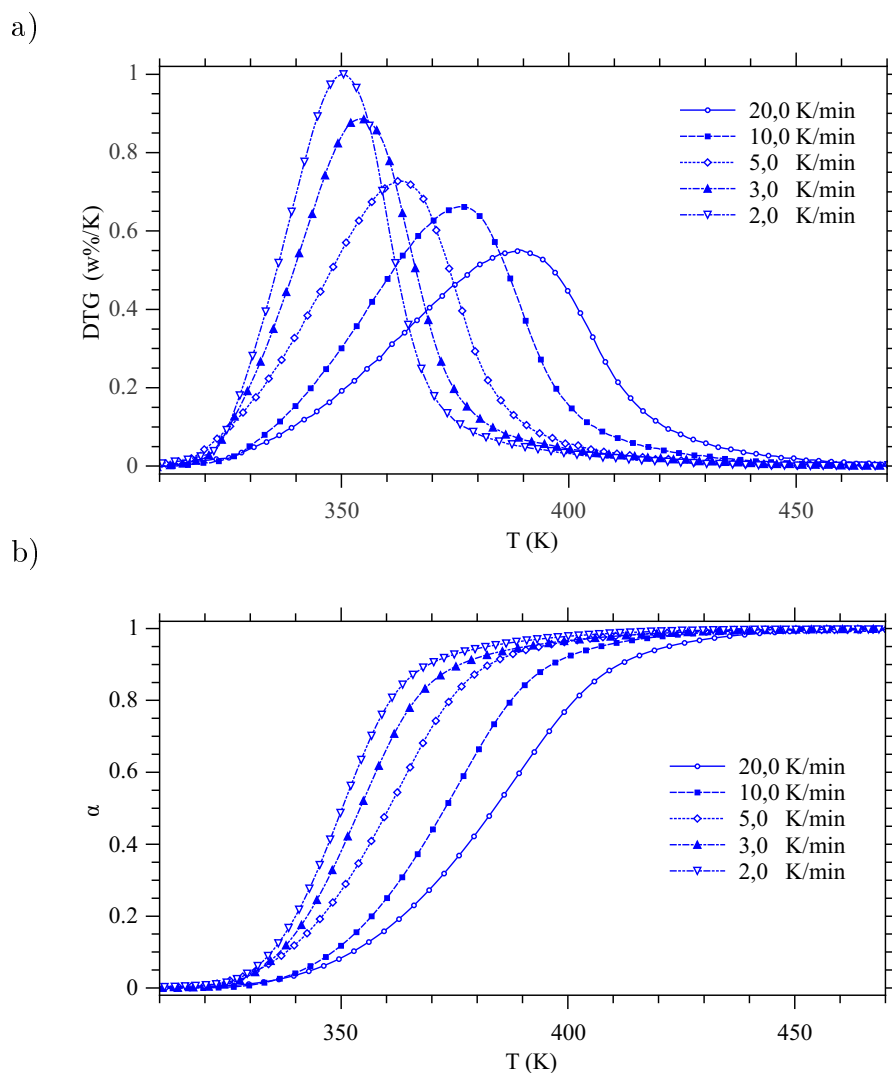
Slika 3.2.2. Uporedni prikaz TG krivih za sve brzine zagrevanja, a); i DTG kriva za brzinu zagrevanja od 10 K/min, b).

Tabela 3.6. Eksperimentalno određene entalpije za stupanj dehidracije i stupanj razlaganja na različitim brzinama zagrevanja.

β (brzina zagrevanja) (K/min)	Dehidracija (kJ mol ⁻¹)	Razlaganje (kJ mol ⁻¹)
1,2	436,6	161,6
1,5	442,5	182,4
1,8	437,9	/
2,0	502,0	165,4
3,0	501,6	161,8
5,0	506,2	157,8
10,0	505,1	129,7
20,0	505,7	72,8

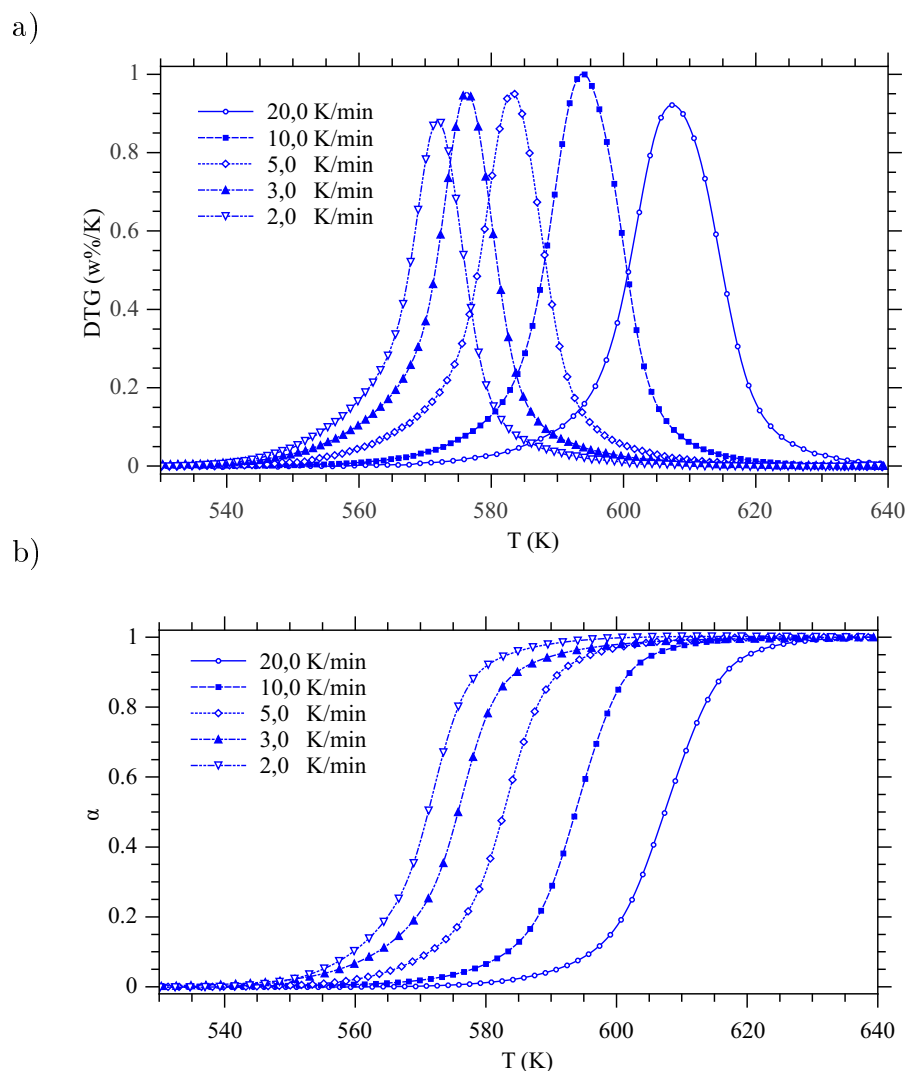
3.2.3 i 3.2.4.

Vrednosti ukupnih prividnih energija aktivacije i predeksponencijalnog faktora odre-



Slika 3.2.3. Uporedni prikaz DTG pika, a); i krivih stepena napredovanja $\alpha = f(T)$, b); za stupanj dehidracije kompleksa na različitim brzinama zagrevanja.

đene su iz promene položaja maksimuma pika sa brzinom zagrevanja, odnosno primenom *Kissinger-ove* [145] i *Ozaw-ine* [51] metode, **tabela 3.7**. Efektivne vrednosti kinetičkih parametara određene su primenom diferencijalnih (*Friedman*) i integralnih (*Ortega*, *KAS* i *FWO*) izokonverzionih metoda, **slike 3.2.5** i **3.2.6**. Sve primenjene metode za stupanj dehidracije pokazuju isti oblik zavisnosti efektivne energije aktivacije, **slika 3.2.5**. Opažena je mala razlika u vrednostima između diferencijalne i integralnih metoda koja je posledica složenosti procesa koji obuhvata više od jednog stupnja. Energija aktivacije nije potpuno nezavisna od stepena konverzije što je jedna od pretpostavki u primeni integralnih izokonverzionih metoda. Neprekidni pad vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja procesa [59] ukazuje na prisustvo povratnog stupnja, **slika 3.2.5**. Porast vrednosti energije aktivacije, pri višim vrednostima α odgovara sve značajnijem uticaju difuzije gasovitog proizvoda. Sve tri integralne metode (*Ortega*, *FWO* i *KAS*)

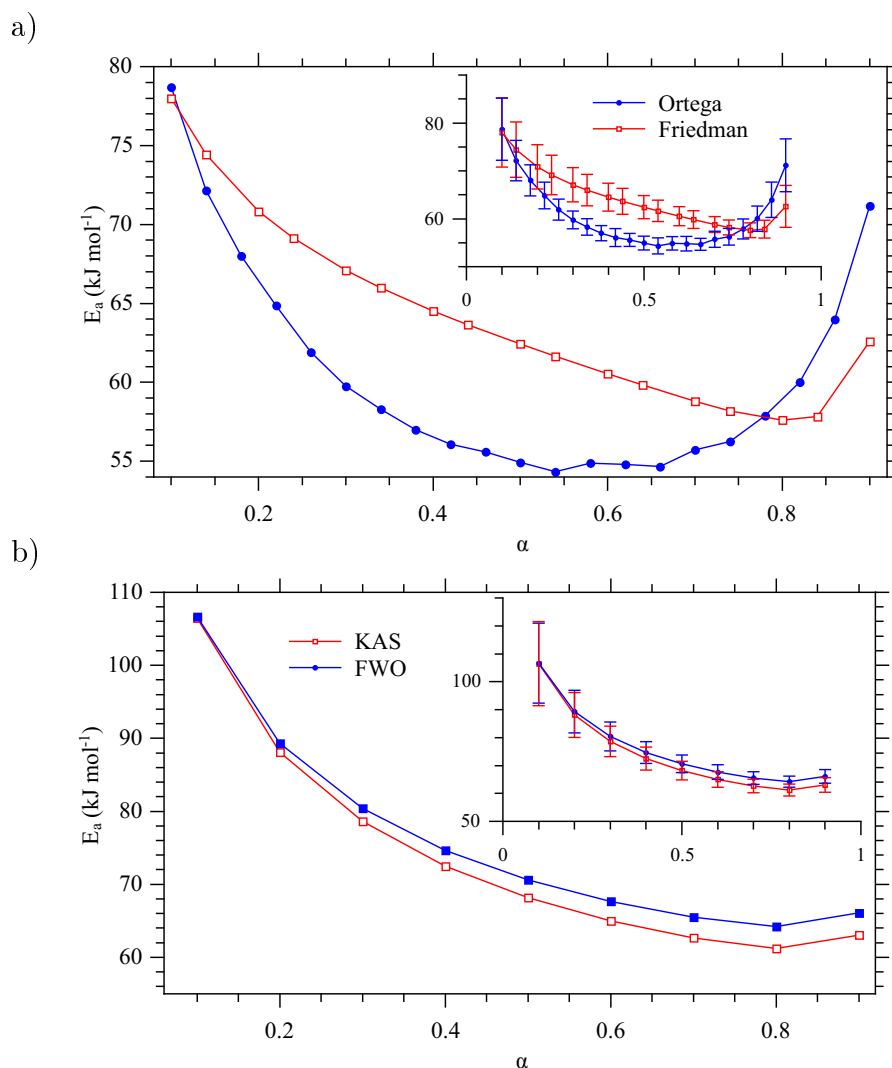


Slika 3.2.4. Uporedni prikaz DTG pika, a); i krivih stepena napredovanja $\alpha = f(T)$, b); za stupanj razlaganja kompleksa na različitim brzinama zagrevanja.

Tabela 3.7. Ukupne prividne energije aktivacije i pred-eksponencijalni faktori izračunati za oba procesa termičkog razlaganja kompleksa na osnovu rezultata termo-gravimetrijskih merenja.

Stupanj		Kissinger	Ozawa
Dehidratacija	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	(59 ± 3)	(62 ± 3)
	$A (\text{min}^{-1})$	$(7,0 \pm 0,7) \times 10^7$	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^8$
	R^2	0.9897	0.9917
Razgradnje	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	(176 ± 8)	(177 ± 8)
	$A (\text{min}^{-1})$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{15}$	$(2,13 \pm 0,09) \times 10^{15}$
	R^2	0.9917	0.9927

pokazuju da za stepen napredovanja 0,8 dolazi do porasta u efektivnoj energiji aktivacije. U tom trenutku bi sva preostala voda trebalo da se nalazi u međuprostoru između kristalografskih ravni (-1 0 2), tako da je takav rezultat saglasan i očekivan. Usled sažimanja rešetke dolazi do porasta pritiska u toj oblasti što dovodi do otežanog gubljenja preostale

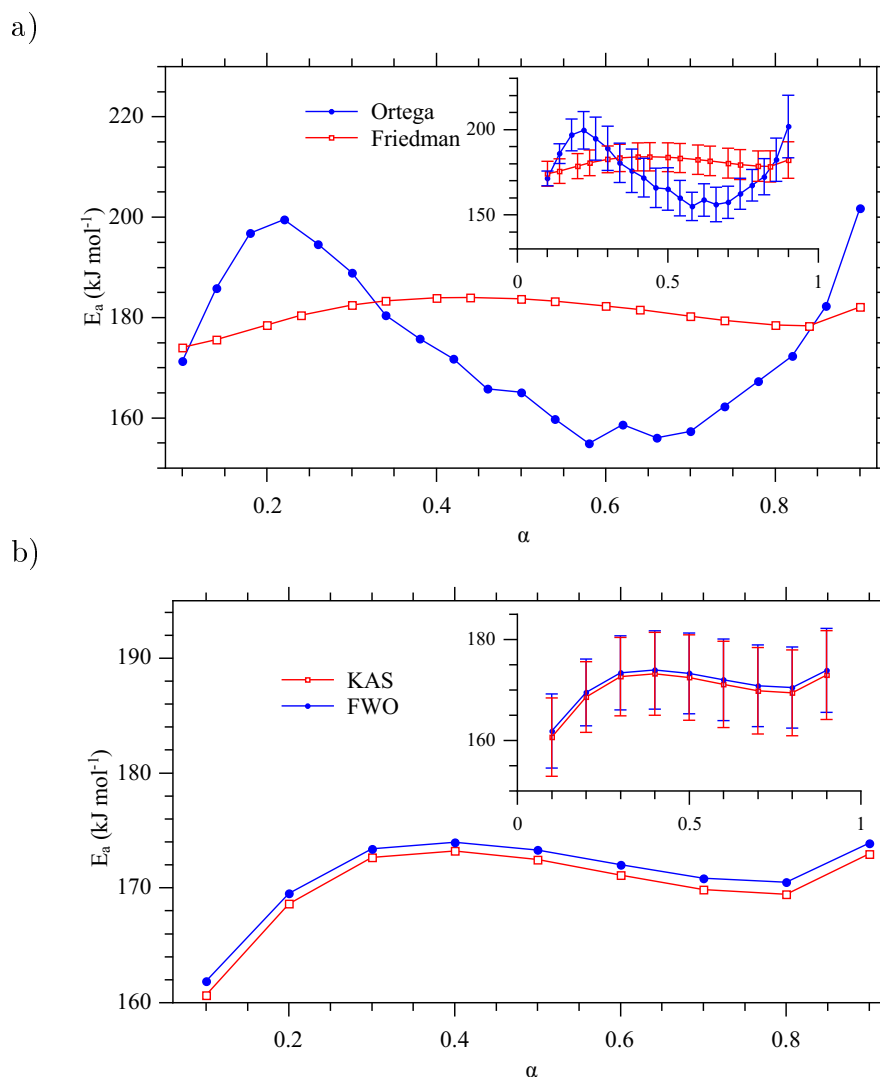


Slika 3.2.5. Uporedni prikaz rezultata *Friedman-Ortega*, a); i *FWO-KAS*, b); metode za stupanj dehidracije kompleksa. Izračunate greške su uključene u diagrame prikazane u insertima.

vode i usporenja procesa dehidracije, odnosno njenog otežanog fizičkog napuštanja sistema.

Ortega-ina i *Friedman-ova* metoda pokazuju saglasne vrednosti za efektivnu energiju aktivacije početka procesa dehidracije od oko 80 kJ mol^{-1} , dok *FWO* i *KAS* pokazuju znatno višu vrednost, oko 110 kJ mol^{-1} . Sve četiri metode pokazuju sličnu vrednost za efektivnu energiju aktivacije samoga kraja procesa dehidracije od 60 do 70 kJ mol^{-1} . Na osnovu zavisnosti koju pokazuju sve četiri izokonverzione krive može da se kaže da se reakcija sve brže odvija sa njenim napredovanjem sve dok je pri samom kraju difuzija ne uspori.

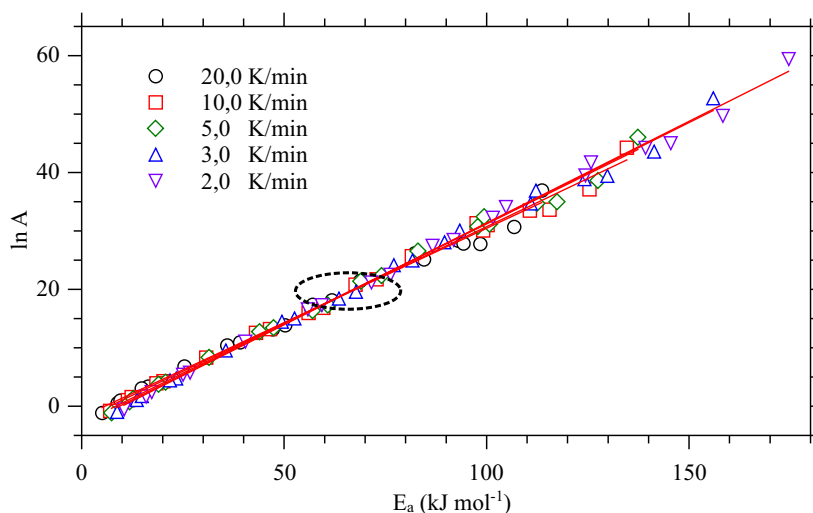
Oblik zavisnosti, *porast – pad – porast*, izračunat primenom četiri izokonverzione metode za zavisnost efektivne energije aktivacije od stepena napredovanja, za stupanj razlaganja kompleksa ukazuje na promenu ograničavajućeg stupnja sa mogućim uticajem



Slika 3.2.6. Uporedni prikaz rezultata *Friedman-Ortega*, a); i *FWO-KAS*, b); metode za stupanj razlaganja kompleksa. Izračunate greške su uključene u diagrame prikazane u insertima.

difuzije nastalih proizvoda [59], **slika 3.2.6.** Tokom ovog stupnja iz sistema izlazi etilendiamin. Sve četiri izokonverzione krive pokazuju postojanje maksimuma. Za *Friedman-ovu*, *FWO* i *KAS* metodu, maksimum se nalazi na stepenu konveziije od oko 0,4, dok *Ortega*-ina metoda pokazuje pojavu maksimuma za $\alpha = 0,25$. Tri metode (*Friedman*, *FWO* i *KAS*) pokazuju relativno malu promenu ove vrednosti posle njenog doseganja pa sve do samoga kraja. Na samom kraju sve tri metode pokazuju porast koji je posledica značajnijeg uticaja difuzije. Difuzija ima veliki uticaj na izlazak etilendiamina, koji je inicijalno bio u unutrašnjosti sistema.

Poznato je, na osnovu različitih merenja [146, 147, 148], da zapremina površinskog sloja u kristalnoj čestici, koja zavisi od veličine same čestice, iznosi oko 40 % ukupne zapremine same čestice. Smatra se da je u tom, površinskom sloju, zbog blizine granične površine, način vezivanja drugačiji nego u unutrašnjosti čestice. Shodno tome, trebalo bi očekivati



Slika 3.2.7. Kompensacione krive stupnja dehidratacije. Isprekidanom linijom je označena oblast u kojoj dolazi do presecanja svih krivih - invarijantna tačka.

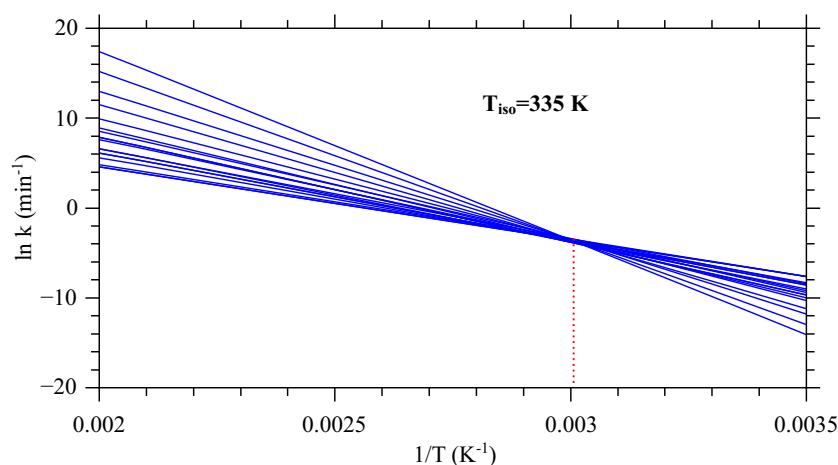
da etilendiamin koji se nalazi u površinskom sloju ima nižu vrednost energije aktivacije za stupanj u kojem on izlazi iz sistema. Sa njegovim odlaskom iz sistema metalni centri ostaju sa manjkom elektrona koje nadomeste pojačavanjem postojećih veza.

Da bi se uspostavila veza između termohemijskih merenja i spektroskopskih kvantno-hemijskim proračuna, frekvencije izračunate na osnovu izokinetičke temperature upoređene su sa onim iz kvantnohemijskih proračuna. Ovo je urađeno primenom model-fitting principa, po kome, fitovanjem eksperimentalnih podataka za sve konverzije funkcije, prikazane u **tabeli 1.1**, uz primenu *Coats-Redfern-ove* [149] jedničine, omogućava nam da odredimo invarijantne kinetičke parametre bez poznavanja stvarnog kinetičkog modela. Prikazana linearna zavisnosti $\ln A$ u funkciji E_a za sve brzine, slika 3.2.7, pokazuje na postojanje kompenzacionog efekta kod procesa dehidratacije.

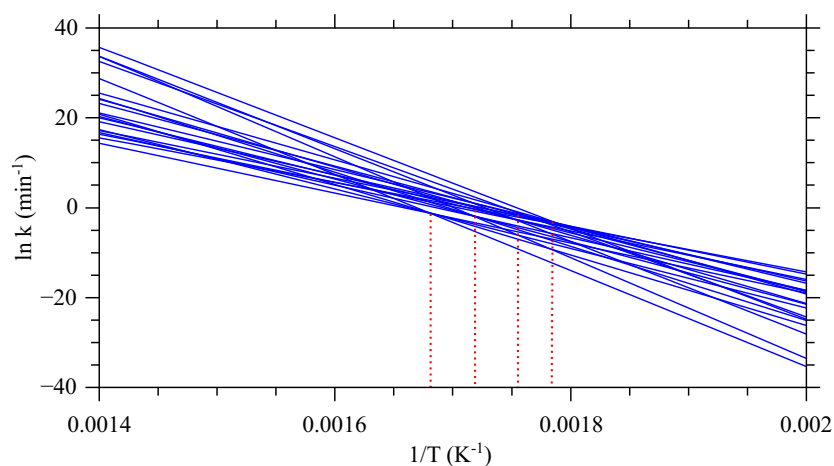
Crtanjem *Arrhenius-ovskih* zavisnosti, na osnovu izračunatih kinetičkih parametara, **slika 3.2.8**, gde se prave za sve ispitane modele seku u jednoj tački, omogućava da se utvrdi važenje izokinetičkog kompenzacionog principa, **slika 3.2.7**, i odredi izokinetička temperatura za dehidraciju. Na istoj **slici 3.2.7**, koja se odnosi na stupanj razlaganja, kako se prave seku u većem broju tačaka koje se nalaze unutar jedne šire temperaturske oblasti, izvodi se zaključak da ne postoji izokinetička temperatura. Na osnovu toga može da se kaže da kompenzacioni efekat postoji za stupanj dehidratacije, dok on ne postoji za stupanj razlaganja.

Određena izokinetička temperatura “pada” u oblast temperatura u kojima se nalazi ne-izotermalni pik stupnja dehidratacije, **tabela 3.5**, što potvrđuje smisao njenog određivanja i povezivanja sa vibracionom frekvencijom. Na taj način izračunata je za proces dehidratacije izokinetička temperatura od $T = 335$ K koja odgovara vibracionoj frekven-

a)



b)



Slika 3.2.8. Arrhenius-ove krive i izokinetička temperatura stupnja dehidratacije, a); i stupnja razlaganja, b); kompleksa Ni(II) .

Tabela 3.8. Invarijantni kinetički parametri stupnja dehidratacije izračunati izokinetičkom metodom za kompleks nikla.

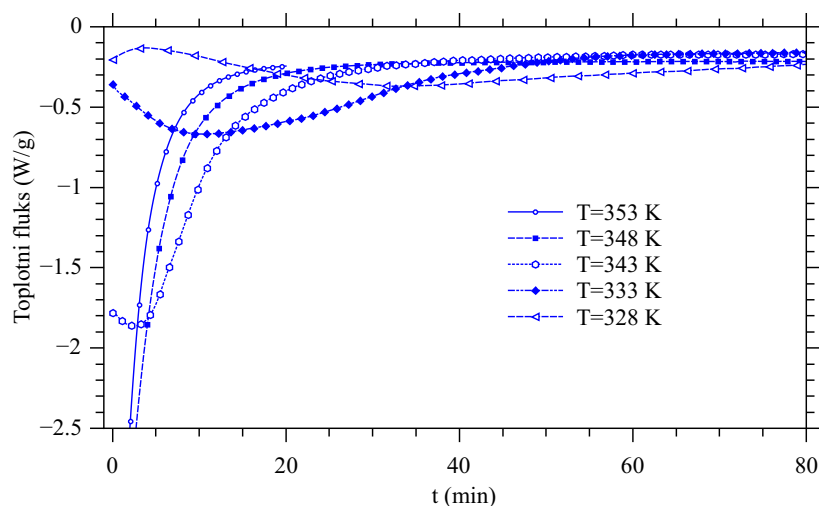
$E_a^{iso} (\text{kJ mol}^{-1})$	(63 ± 3)
$A^{iso} (\text{min}^{-1})$	$(1,12 \pm 0,06) \times 10^8$

ciji [59] od 255 cm^{-1} , odnosno odgovara na osnovu kvantnohemijskih proračuna vibraciji Ni – OH₂ veze u kompleksu Ni(II).

U **tabeli 3.8** prikazane su vrednosti invarijantnih kinetičkih parametara procesa dehidratacije izračunate iz kompenzacionih krivih stupnja dehidratacije, za različite brzine zagrevanja, **slika 3.2.7**. Vrednosti pokazuju jako dobro slaganje sa vrednostima datim u **tabeli 3.7**.

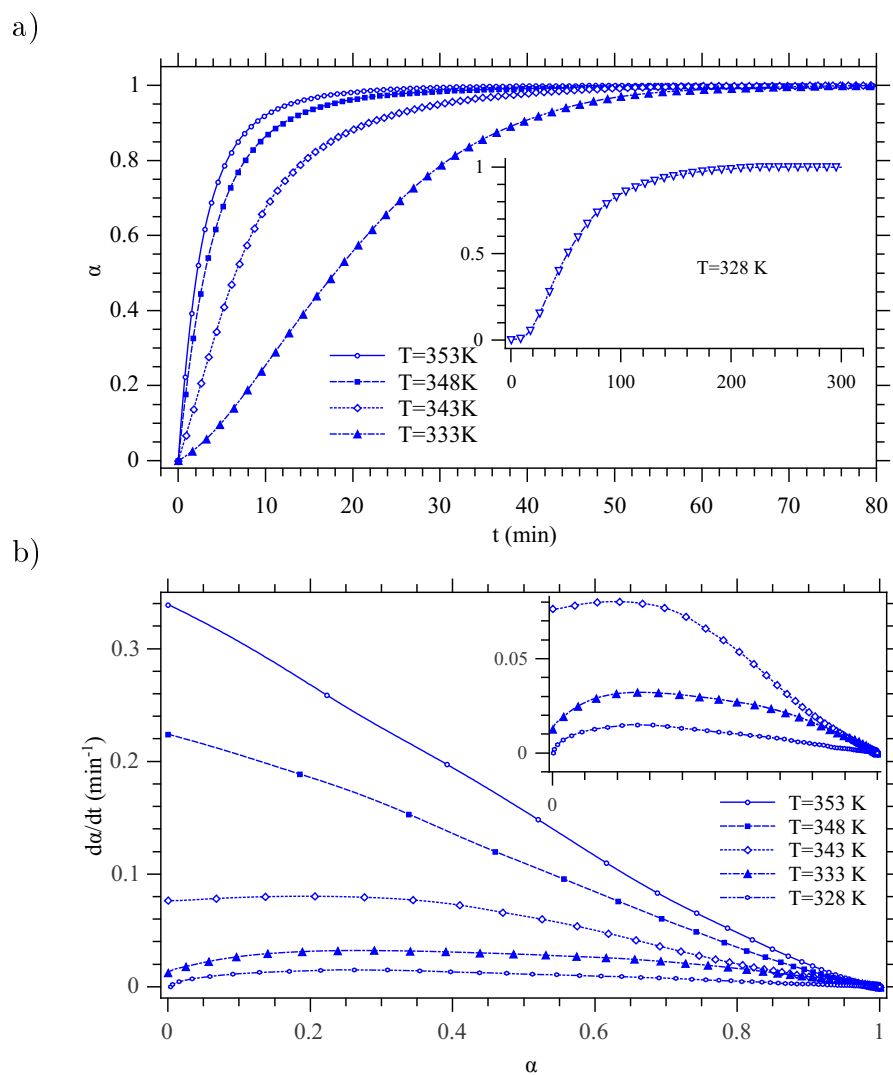
3.2.1.2 Izotermalna merenja

Izotermalna DSC merenja su obavljena na temperaturama neposredno pre i u oblasti odvijanja dehidratacionog procesa. Izgled netransformisanih izotermalnih krivih prikazan je na **slici 3.2.9**. Step en konverzije je računat iz diferencijalne izotermalne DSC krive za svaku temperaturu.

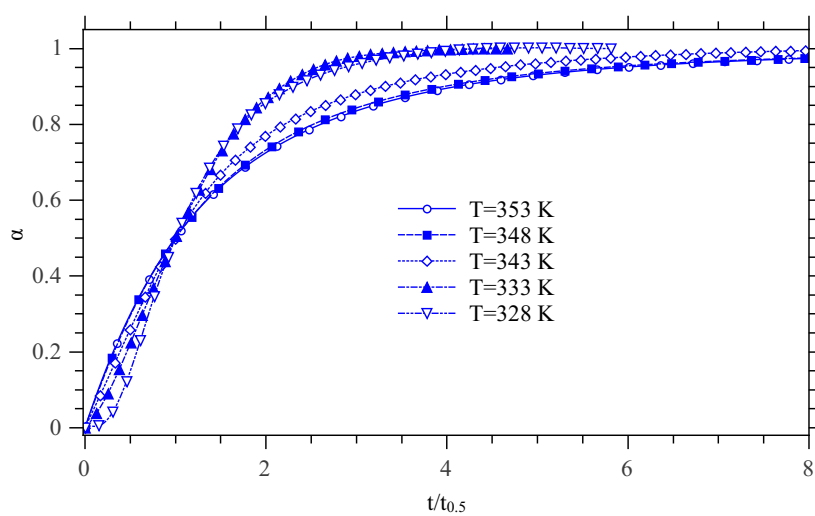


Slika 3.2.9. Izgled izotermalnih DSC krivih snimljenih na datim temperaturama.

Transformisane izotermalne krive prikazane su na **slici 3.2.10**. **Slika 3.2.10** prikazuje zavisnost stepena napredovanja od vremena i zavisnost brzine od stepena napredovanja na datim temperaturama. Ono što odmah može da se uoči je da postoji razlika u obliku izotermalnih krivih snimljenih na nižim i višim temperaturama. Kriva koja predstavlja zavisnost stepena napredovanja od vremena snimljena na najnižoj temperaturi, $T = 328$ K, ima sigmoidalni oblik. Isti oblik se zapaža i na temperaturi od 333 K. Krive istog tipa za tri više temperature (343, 348, 353 K) imaju usporavajući oblik zavisnosti. Između pet krivih snimljenih na različitim temperaturama dve su sigmoidalne, kod kojih je početni oblik krive ubrzavajući, a krajnji oblik usporavajući i tri krive koje su od početka do kraja snimanja usporavajućeg oblika. Slična podela može da se uoči i na krivama za brzinu u funkciji od stepena napredovanja. Dve krive snimljene na najvišim temperaturama imaju linearan oblik, dok dve krive snimljene na najnižim brzinama imaju oblik parabole. Na osnovu oblika ove dve zavisnosti, može da se tvrdi da postoje dva različita kinetička modela koji se smenjuju u dominaciji u zavisnosti od temperature na kojoj se odvija snimanje. Kriva snimljena na 343 K se nalazi negde između, na prelazu iz jednog modela u drugi. Da bi se potkrepio ovaj zaključak na **slici 3.2.11** prikazana je zavisnost stepena konverzije od redukovano vremena. Redukovano vreme je izmereno vreme podeljeno sa vremenom koje je potrebno da se postigne stepen konverzije $\alpha = 0.5$. Ukoliko ne dolazi do



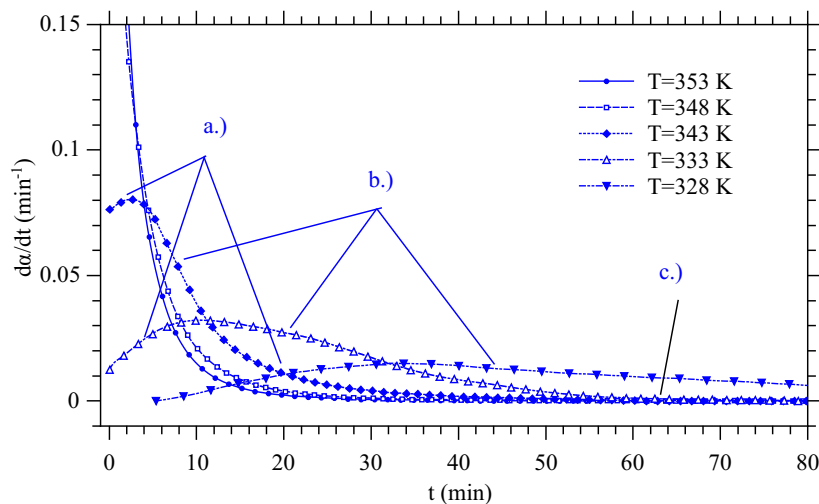
Slika 3.2.10. Promena stepena napredovanja α od vremena, a); i brzine $d\alpha/dt$ od stepena napredovanja α , b); na različitim temperaturama.



Slika 3.2.11. Zavisnost α od redukovanog vremena, $t/t_{0.5}$.

promene kinetičkog modela krive zavisnosti stepena konverzije od redukovanog vremena bi trebalo da imaju isti tok, sve tačke bi trebalo da se nađu na jednoj liniji. Sa **slike 3.2.11** može da se uoči poklapanje po dve krive na najvišim i najnižim temperaturama, dok je kriva za temperaturu od 343 K negde između. Sve ovo ukazuje na promenu mehanizma dehidratacije kompleksa.

Detaljnija analiza izotermalnih krivih zavisnosti brzine dehidratacije od vremena, na **slici 3.2.12**, pokazuju tri jasno razdvojene [146] oblasti i omogućavaju da se proces dehidratacije razdvoji na nekoliko oblasti. Na slici 3.2.12 je sa a) označena oblast u kojoj dolazi do oslobađanja tragova fizički adsorbovanih vrsta (posebno vidljivih na krivoj za temperaturu $T = 328$ K) tj. fizički adsorbovane vode i drugih rastvarača koji su ostali zarobljeni u rešetci tokom rasta kristala. Na krivama snimljenim na višim temperaturama ta oblast ne može da se uoči jer se preklapa sa oblašću b). Sa b) je označena oblast u kojoj se dešava oslobađanje hemijski vezane vode koja posle toga difunduje kroz sistem. Konačno, sa c) je označena oblast u kojoj se dešava samo difuzija oslobođene vode.



Slika 3.2.12. Brzina napredovanja reakcije u zavisnosti od vremena za različite temperature.

Matematička teorija ne-stacionarne difuzije, primenljiva na difuzivnu dehidrataciju razvijena je od strane Okhotnikov-a i drugih [147, 148, 150]. Izvedena je kinetička zavisnost data u obliku jednačine 3.2.1 :

$$\alpha(T) = A(T) \cdot t - B(T) \cdot t^{3/2} \quad (3.2.1)$$

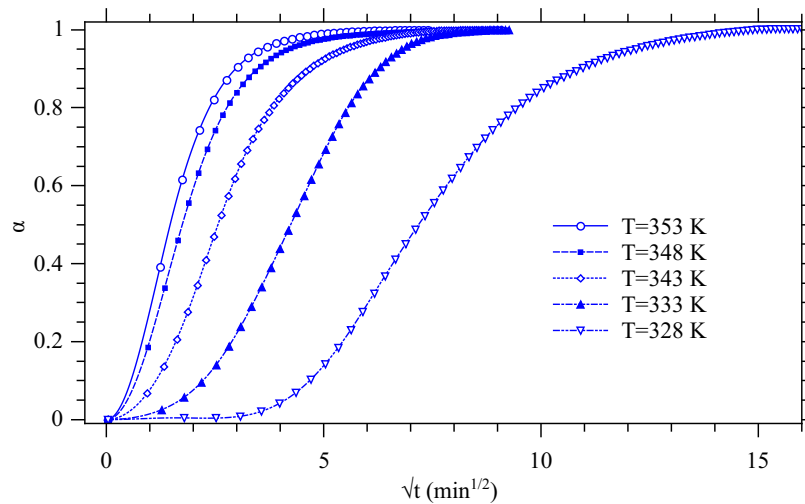
za stepen napredovanja procesa, $\alpha(T)$, tokom procesa dehidratacije, gde su A i B konstante na datoj temperaturi. Na **slici 3.2.13** prikazan je izgled zavisnosti stepena napredovanja i brzine procesa od \sqrt{t} . Diferencijalni oblik jednačine 3.2.1 dat je jednačinom 3.2.2.

Ona povezuje brzinu stepena konverzije α sa konstantom brzine k za proces tokom koga molekuli vode iz hemijski vezanog stanja prelaze u slobodno stanje i koeficijent difuzije, D_0 , vode u kristalnoj strukturi. Jednačina ima oblik:

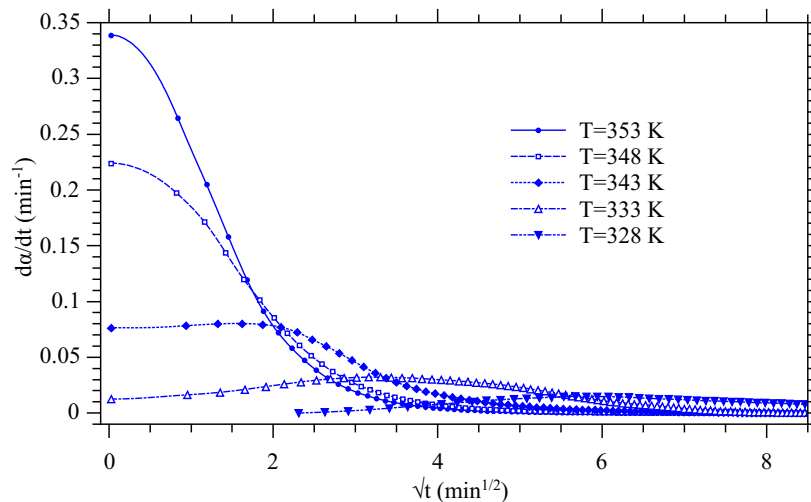
$$\begin{aligned} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) &= A(T) - \frac{3}{2}B(T)t^{1/2} = \\ &= \rho S k(T) - (2\rho S k^2(T)/\pi^{1/2}D_0^{1/2})t^{1/2} \quad (3.2.2) \\ A(T) &= \rho S k(T); \quad B(T) = (4\rho S k^2(T)/3\pi^{1/2}D_0^{1/2}) \end{aligned}$$

gde je ρ gustina vode u kristalu (izračunata upotrebom *Baderove* analize [151] početnog kompleksa), S je površina reakcione oblasti [147, 148], t je vreme, $(d\alpha/dt)$ je brzina procesa, dok su A i B konstante izračunate iz odsečka i koeficijenta pravca.

a)



b)



Slika 3.2.13. Krive zavisnosti stepena napredovanja α od \sqrt{t} , a); i $d\alpha/dt$ od \sqrt{t} , b); na različitim temperaturama.

Iz prikazane zavisnosti na **slici 3.2.14** uočava se linearna oblast koja je upotrebljena da se izračunaju koeficijenti A i B dati u **tabeli 3.9**. Za tu oblast se, **slike 3.2.14**, grafički

ili računski određuju koeficijenti pravca i odseči za svaku snimljenu temperaturu. Rezultat takve analize za kompleks nikla je prikazan u **tabeli 3.9**. Na osnovu vrednosti za

Tabela 3.9. Vrednosti konstanti A i B zavisnosti $d\alpha/dt = f(\sqrt{t})$, prema jednačini 3.2.2

Temperatura (K)	A (min^{-1})	B ($\text{min}^{-3/2}$)	R^2
333	$(0,141 \pm 0,002)$	$(-0,0341 \pm 0,0003)$	0,9983
338	$(0,163 \pm 0,002)$	$(-0,0393 \pm 0,0003)$	0,9988
343	$(0,285 \pm 0,002)$	$(-0,099 \pm 0,001)$	0,9992
348	$(0,399 \pm 0,003)$	$(-0,167 \pm 0,002)$	0,9981
353	$(0,0816 \pm 0,0005)$	$(-0,0136 \pm 0,0001)$	0,9992

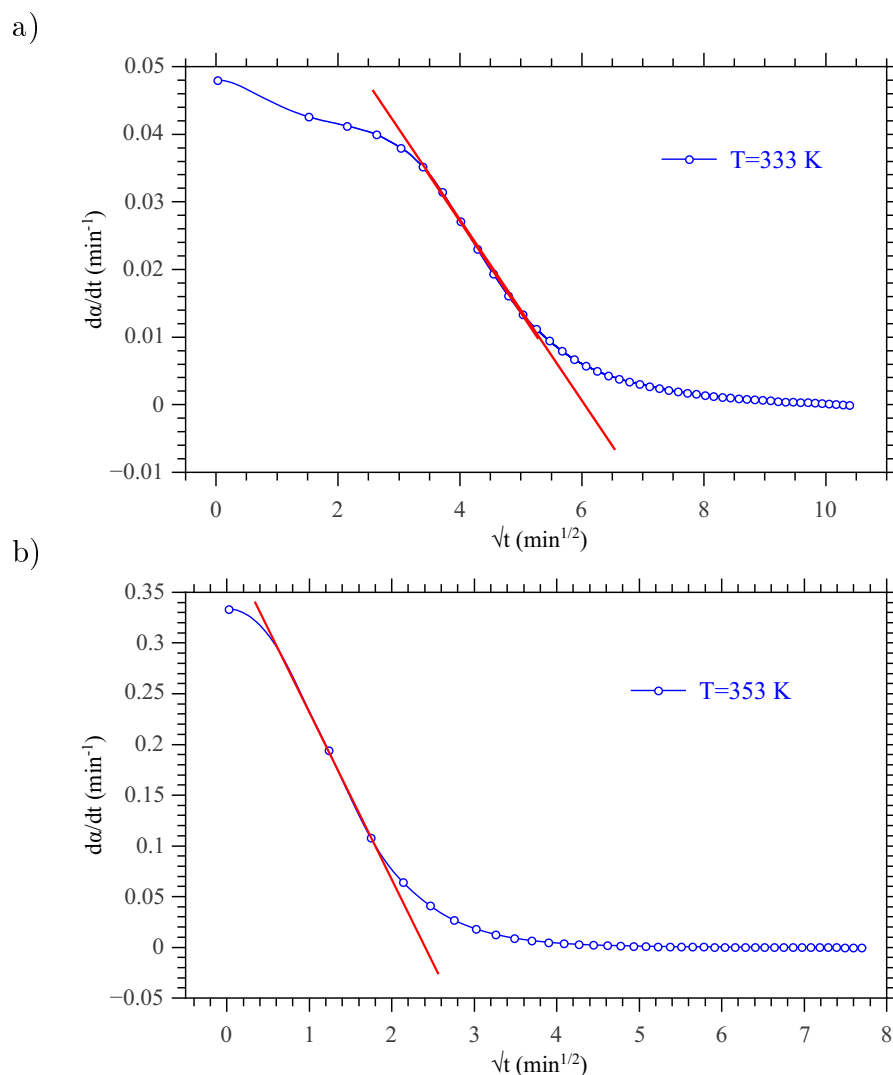
R^2 , poslednja kolona u **tabeli 3.9** može da se zaključi i koliko je analiza dobra a i koliko su podaci koji se koriste u njoj odgovarajući. U ovom slučaju postoji jaka korelacija i izračunati koeficijenti imaju malu grešku. U sledećem koraku potrebno je izračunati konstante brzina i koeficijente difuzije date u **tabeli 3.10**. Za njihovo izračunavanje potrebna je vrednost za veličinu aktivne površine i gustinu vode u kristalu. Vrednost za veličinu

Tabela 3.10. Konstanta brzine i difuzije za proces dehidracije na različitim temperaturama.

Temperatura (K)	k ($10^{-6} \text{ mm s}^{-1}$)	D_0 ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
333	$(2,6 \pm 0,2)$	$(4,2 \pm 0,3)$
338	$(4,6 \pm 0,3)$	$(4,6 \pm 0,3)$
343	$(5,3 \pm 0,3)$	$(5,0 \pm 0,3)$
348	$(9,2 \pm 0,6)$	$(5,4 \pm 0,3)$
353	$(12,9 \pm 0,7)$	$(5,9 \pm 0,4)$

aktivne površine kod sistema sličnog tipa od 28 mm^2 , pronađena je u literaturi [147] i korišćena je u daljim proračunima. Da bi se izračunala gustina vode u sistemu koriste se rezultati kristalografske i *Bader-ove* analize. Na osnovu kristalografskih rezultata određena je veličina elementarne ćelije, dok se na osnovu rezultata *Bader-ove* analize izračunata zapremina vode u sistemu.

Bader-ova analiza se koristi za analizu talasne funkcije izračunate kvantnohemijskim proračunima. Ona u ovom slučaju omogućava da se izvrši razdvajanje ukupne zapremine molekula na zapremine njegovih pojedinačnih jedinica i na taj način izračuna procentualni udeo u ukupnoj zapremini svih molekula vode u kompleksu. Jedan od rezultata *Bader-ove* analize talasne funkcije, je i separacija elektronske gustine na entitete koje jedan sistem poseduje a time i izračunavanje njihovih zapremina, kao što je prikazano na **slici 3.2.15**.

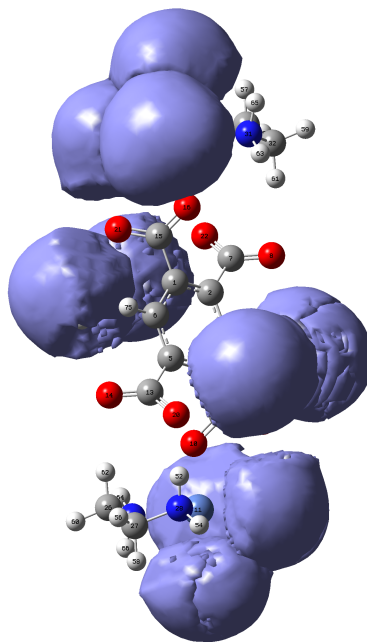


Slika 3.2.14. Zavisnost $d\alpha/dt$ od \sqrt{t} na $T = 333$ K, a); i $T = 353$ K, b); i oblast u kojima se određuje linearna zavisnost.

Analiza je pokazala da iako voda čini oko 27 % ukupne mase sistema njena zapremina iznosi 51.3 % ukupne zapremine.

Sa ovim vrednostima izračunata je konstanta brzine za sve radne temperature i izračunate vrednosti date su u **tabeli 3.10**. Na kraju je ostalo da se na osnovu izračunatih konstanti brzine izračuna i konstanta difuzije čije su vrednosti prikazane u istoj **tabeli**.

Izračunata konstanta difuzije za vodu je u oblasti $4,2 \cdot 10^{-11} - 5,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ što odgovara vrednostima za konstantu difuzije koju imaju hidrofilni polimeri. Crtanjem *Arrhenius-ovskih* krivih za k i D_0 iz nagiba je izračunata vrednost prividne energije aktivacije za proces gubljenja vode i njene naknadne difuzije kao što je prikazano na **slici 3.2.16**. Izračunata je vrednost za prividnu energije aktivacije za proces dehidracije od $(76 \pm 7) \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je $(16,6 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1}$ izračunato za difuziju. Poslednja vrednost nam govori da difuzija može da ima značajnu ulogu u mehanizmu dehidracije kompleksa.



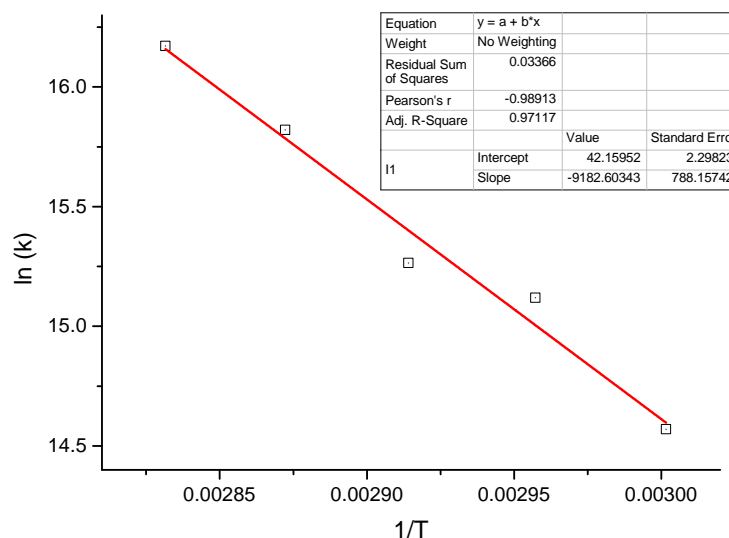
Slika 3.2.15. Prikaz zapremine molekula vode na osnovu *Baderov-e* analize.

Dodatne informacije o mehanizmu dehidracije obezbeđene su primenom izokonverzionog principa na izotermalne krive, odnosno upotrebom *Friedman-ove* metode, **slika 3.2.17**. Oblik izračunate zavisnosti efektivnih energija aktivacije od stepena napredovanja, α , u oblasti $0,1 < \alpha < 0,9$, govori da je ceo proces složen i da može da se svede na preovladavanje jednog procesa pri malim i preovladavanje drugog pri visokim vrednostima za α . Oblik krive u oblasti $\alpha = 0,1 - 0,5$ je karakterističan za postojanje povratnog, reverzibilnog procesa u sistemu, konkavan oblik. Oblik krive u oblasti $\alpha = 0,5 - 0,9$ je sa druge strane, karakterističan za postojanje procesa koji su komplikovani difuzijom. Može da se uoči i skoro stalno opadajući tok u celoj oblasti za α (stepen konverzije). Pojava prevoja, za α oko 0,5, pokazuje da u tom trenutku dolazi do izmene mehanizma i promene preovlađujućeg procesa. Opadanje vrednosti za efektivnu energiju aktivacije sa porastom vrednosti α i produžetkom termičkog tretmana u izotermalnom uslovima, pokazuje da odlazak vode iz sistema stvara uslove za sve lakšu i bržu dehidraciju na datoj temperaturi.

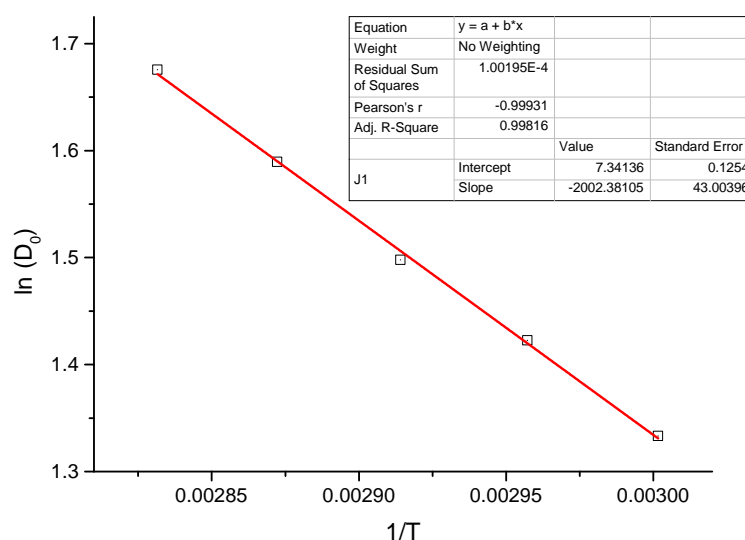
3.2.1.3 Izračunavanje indukcionog vremena

Na **slici 3.2.18** prikazana je zavisnost stepena napredovanja procesa dehidracije u funkciji logaritma vremena, $\alpha = f(\ln t)$. Kriva pokazuje da na svim temperaturama postoji izvesno indukciono vreme. Prevažodno se, crtanjem ovakve zavisnosti pokušalo da se dobije na tačnosti određivanja indukcionog vremena. Crtanjem uobičajene zavisnosti

a)



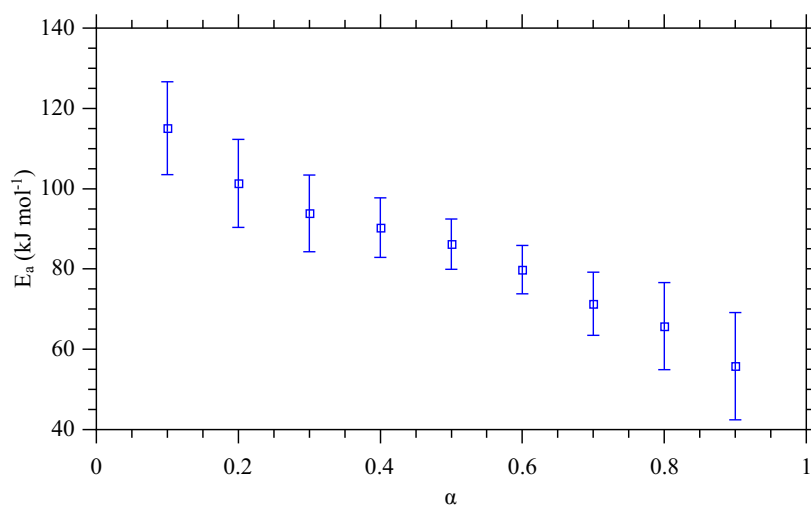
b)

Slika 3.2.16. Arrhenius-ove krivice za k , a); i D_0 , b).

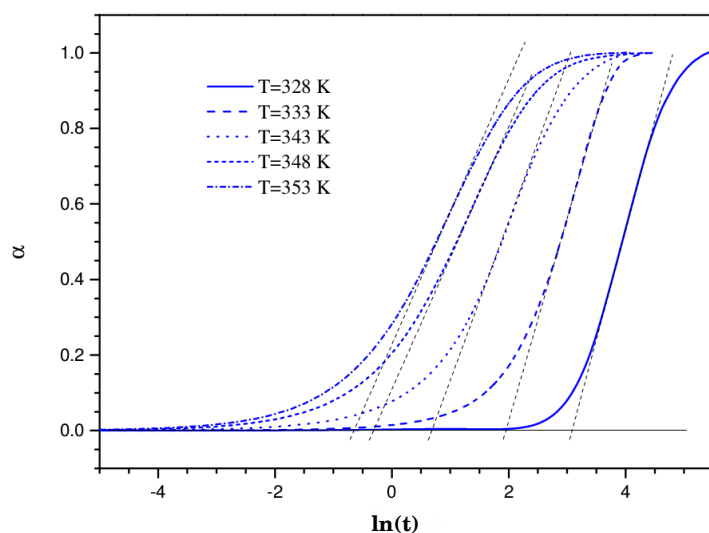
od t , indukcioni period je suviše kratak i izračunate vrednosti su nedovoljne tačnosti.

Kao što je na **slici 3.2.18** prikazano, indukciono vreme je određivano iz preseka ekstrapolisanog linearnog dela zavisnosti i apcise. Na **slici 3.2.19** prikazana je zavisnost indukcionog vremena od temperature. Može da se uoči da indukciono vreme ima opadajuću eksponencijalnu zavisnost i njeni parametri dati su u **tabeli 3.11**.

Kod sistema u čvrstom stanju tokom indukcionog perioda glavni proces koji se odvija je obrazovanje aktivnih centara. Bez aktivnih centara nema daljeg napredovanja reakcije i obrazovanja nove faze, ma kakva ona bila. Da bi se reakcija u čvrstom uopšte odvila neophodno je da se proces aktivacije završio bar u jednom delu sistema. Ukoliko ne postoje



Slika 3.2.17. Rezultat *Friedman-ove* analize za izotermalne DSC podatke.

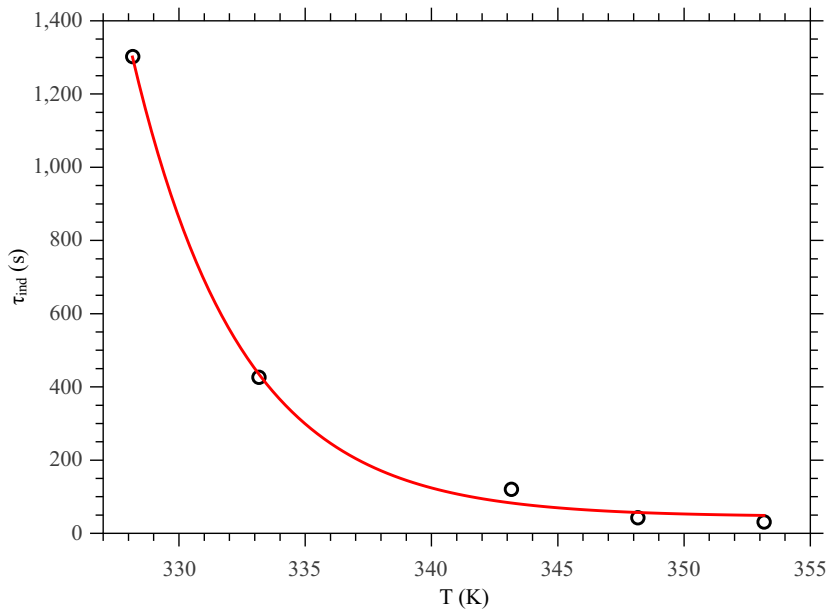


Slika 3.2.18. Određivanje indukcionog vremena za proces dehidracije .

Tabela 3.11. Koeficijenti zavisnosti indukcionog vremena od temperature.

Jednačina	$\tau_{ind} = A_1 * \exp(-\frac{T}{y_1}) + y_0$
A_1	$(2,35 \pm 0,08) e^{36}$
y_1	$4,1 \pm 0,3$
y_0	$0,7 \pm 0,2$
R^2	0,995

centri za novu fazu, nova faza se neće ni obrazovati ma kakva da je ona. Indukcioni period



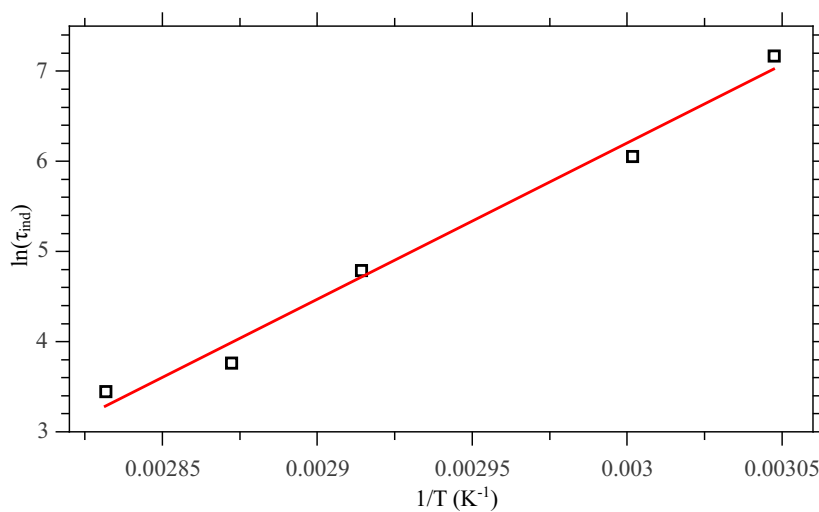
Slika 3.2.19. Zavisnost indukcionog vremena, τ_{ind} , od temperature, T , pod izotermalnim uslovima.

“meri” vreme koje je potrebno da se uspostave centri nove faze.

$$\tau = A_n \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)$$

$$\ln(\tau) = \ln(A_n) - \frac{E_{act}}{RT} \quad (3.2.3)$$

Arrhenius-ovska zavisnost za indukciono vreme je linearna, jednačina 3.2.3. Iz *Arrhenius-ovske* krive, nagib bi odgovarao energiji aktivacije za proces obrazovanja aktivacionih centara, E_{act} , dok bi A_n bio predeksponencijalni član procesa, **slika 3.2.20**.



Slika 3.2.20. *Arrhenius-ovska* kriva za indukcionu period.

Izračunate su vrednosti (144 ± 10) kJ mol⁻¹ za energiju aktivacije i $(7,8 \pm 0,2) \cdot e^{19}$ s⁻¹

za predeksponencijalni član. One sasvim odgovaraju rezultatima *Friedman-ove* analize prikazane na **slici 3.2.17**. Iz izokonverzione analize *Friedman-ovom* metodom vidi se da energija aktivacije na početku reakcije ima vrednost od 118 kJ mol^{-1} , kad je stepen konverzije oko 0,1. Za sam početak reakcije, kada je stepen konverzije blizak nuli, ona verovatno imala vrednost izračunatu za proces obrazovanja aktivacionih centara. To je saglasno sa pretpostavkom da je obrazovanje aktivacionih centara početni proces koji ima najvišu energiju aktivacije i bez kojeg ne može da nastupi rast nove faze niti da nastupi “ubrzavajuća” faza reakcije dehidratacije.

3.2.2 Kompleks $\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

3.2.2.1 Analiza neizotermalnih merenja

Za ispitivanje termičke stabilnosti kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ korišćeni su DTA i TG termogrami opisani u radu M. Šumar i ostali [120]. Kao što su autori pokazali, kompleks $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ je stabilan od sobne temperature do oko 340 K, kad počinje njegova dehidratacija praćena razlaganjem. Na osnovu preuzetih DTA i TG

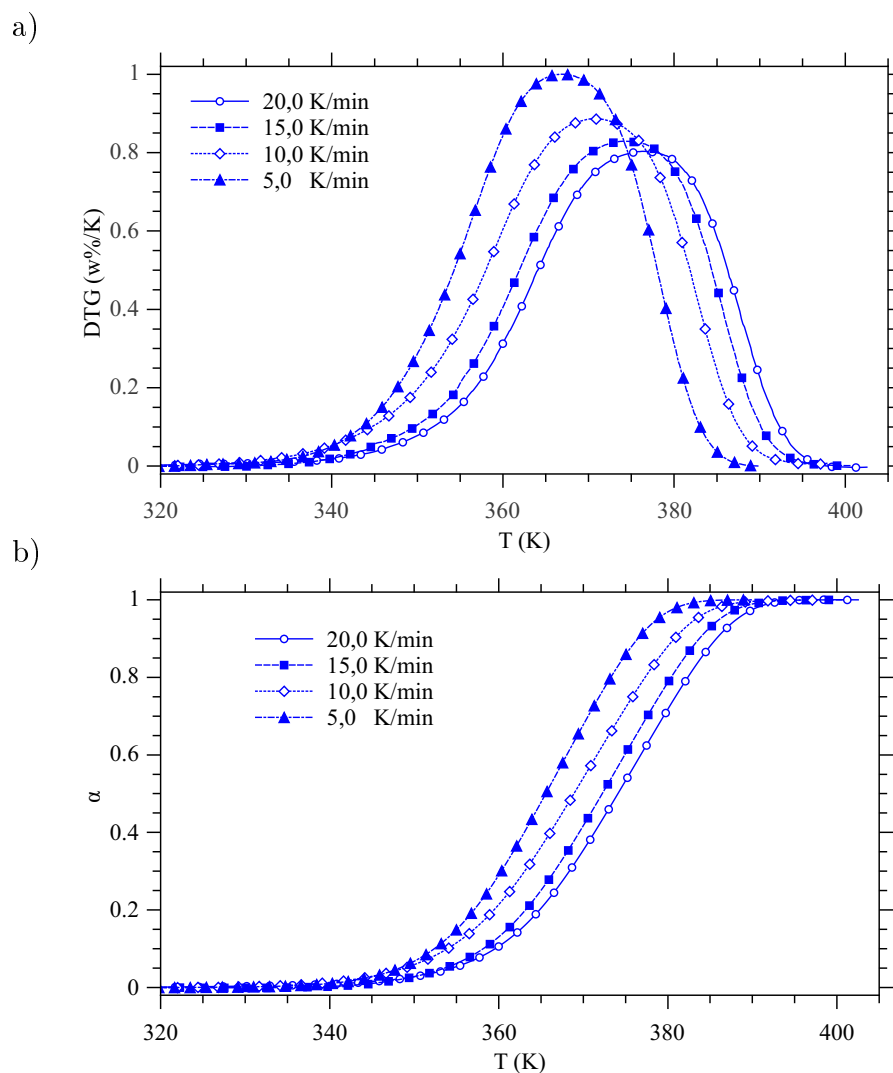
Tabela 3.12. Temperaturski opsezi procesa uočenih tokom termičkog razlaganja kompleksa na osnovu DTA i TG merenja kao i eksperimentalni i izračunati gubici u masi [119].

Stupanj	Opseg temperatura (K)		Gubitak (masa %)		Entalpija (kJ mol^{-1})
	DTA	TG	Eksperiment	Izračunat	
Dehidratacija –2 H ₂ O	340-440	330-400	5,6	6,4	96,4
Razlaganje –(N – Boc – gly)	420-540	400-540	39,3	36,9	46,0

podataka u **tabeli 3.12** dat je pretpostavljeni mehanizam termičke razgradnje kompleksa. Zbog jednostavnosti i bolje definisanosti za kinetičke proračune korišćeni su rezultati TG merenja. Diferencijalni oblici TG krivih (DTG krive) za prva dva stupnja termičke degradacije kompleksa korišćeni u tu svrhu prikazani su na **slikama 3.2.21** i **3.2.22**. Na istim slikama prikazane su konverzione krive koje pokazuju stepen napredovanja reakcije na različitim brzinama zagrevanja.

TG kriva u oblasti temperatura većih od 620 K, koja odgovara trećem stupnju razlaganja kompleksa, zbog loše definisanosti, preciznije nekompletnosti, nije bila podesna za detaljnu kinetičku analizu.

Vrednosti ukupnih prividnih energija aktivacije i predeksponencijalnog faktora određeni su iz promene položaja maksimuma pika sa brzinom zagrevanja, odnosno primenom



Slika 3.2.21. Uporedni prikaz DTG pika, a); i stepena napredovanja $\alpha = f(T)$, b); za stupanj dehidracije kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ na različitim brzinama zagrevanja.

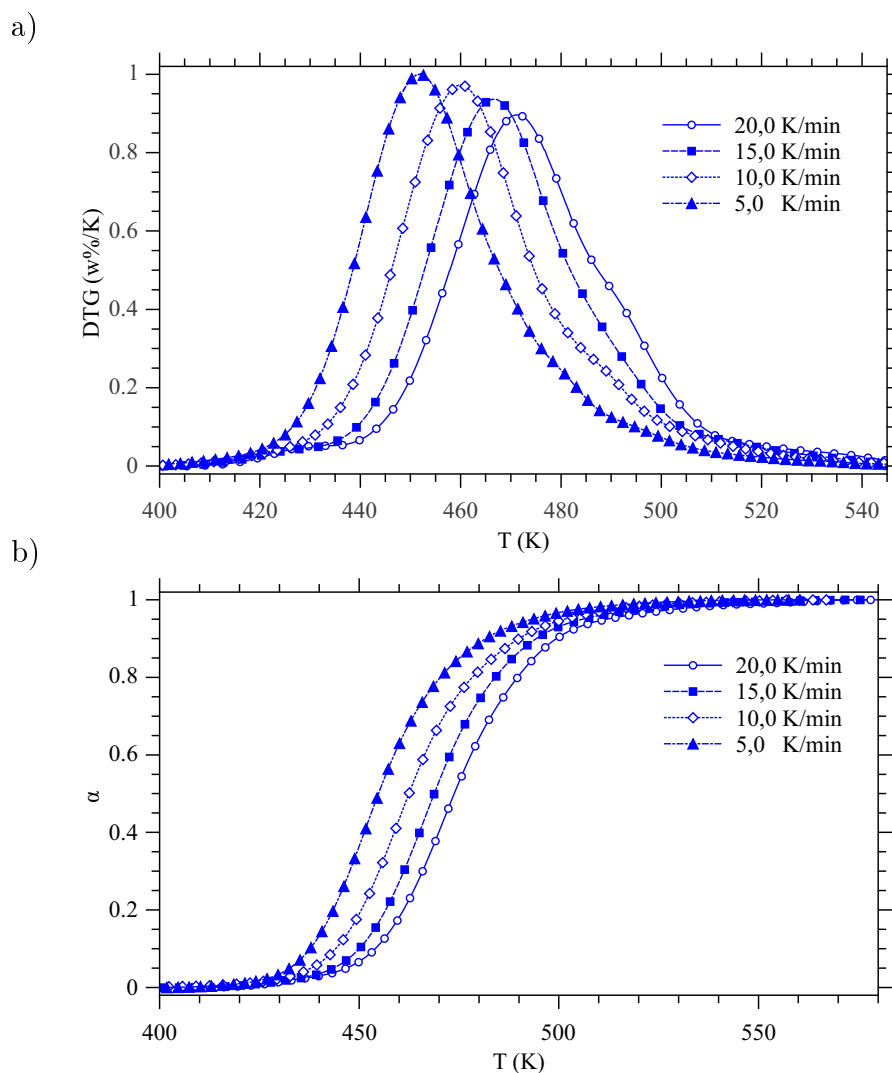
Kissinger-ove [145] i *Ozaw-ine* [51] metode, **tabela 3.13** i saglasne su, u okviru greške

Tabela 3.13. Ukupna prividna energija aktivacije i preeksponencijalni faktor izračunati za termičko razlaganje kompleksa $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Stupanj		Kissinger	Ozawa
Dehidracija	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	(164 ± 6)	(162 ± 6)
	$A (\text{min}^{-1})$	$(1,55 \pm 0,07) \times 10^{23}$	$(8,6 \pm 0,3) \times 10^{22}$
	R^2	0,9960	0,9962
Razlaganje	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	(118 ± 8)	(119 ± 7)
	$A (\text{min}^{-1})$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{13}$	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{13}$
	R^2	0,9877	0,9891

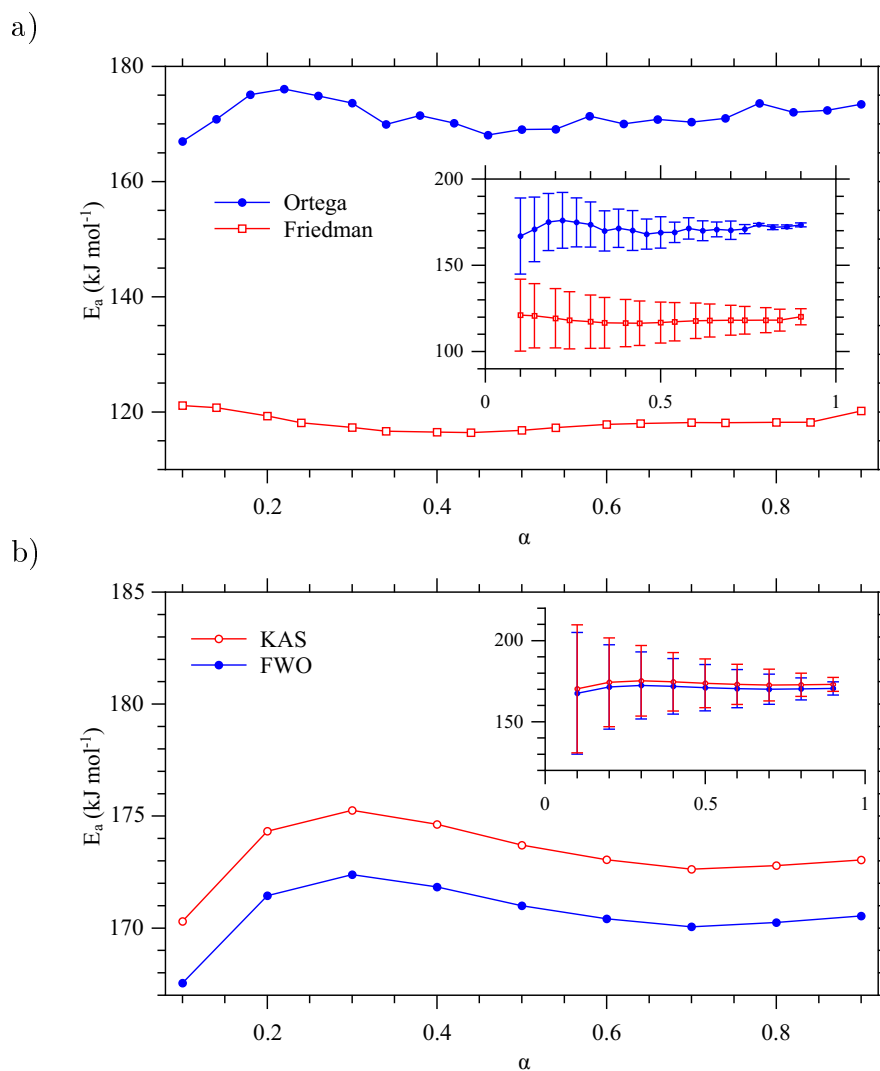
računanja, sa vrednostima datim u literaturi [119].

Efektivne vrednosti kinetičkih parametara određene su primenom diferencijalnih (*Fri-*



Slika 3.2.22. Uporedni prikaz DTG pika, a); i stepena napredovanja $\alpha = f(T)$, b); za stupanj razlaganja kompleksa $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ na različitim brzinama zagrevanja .

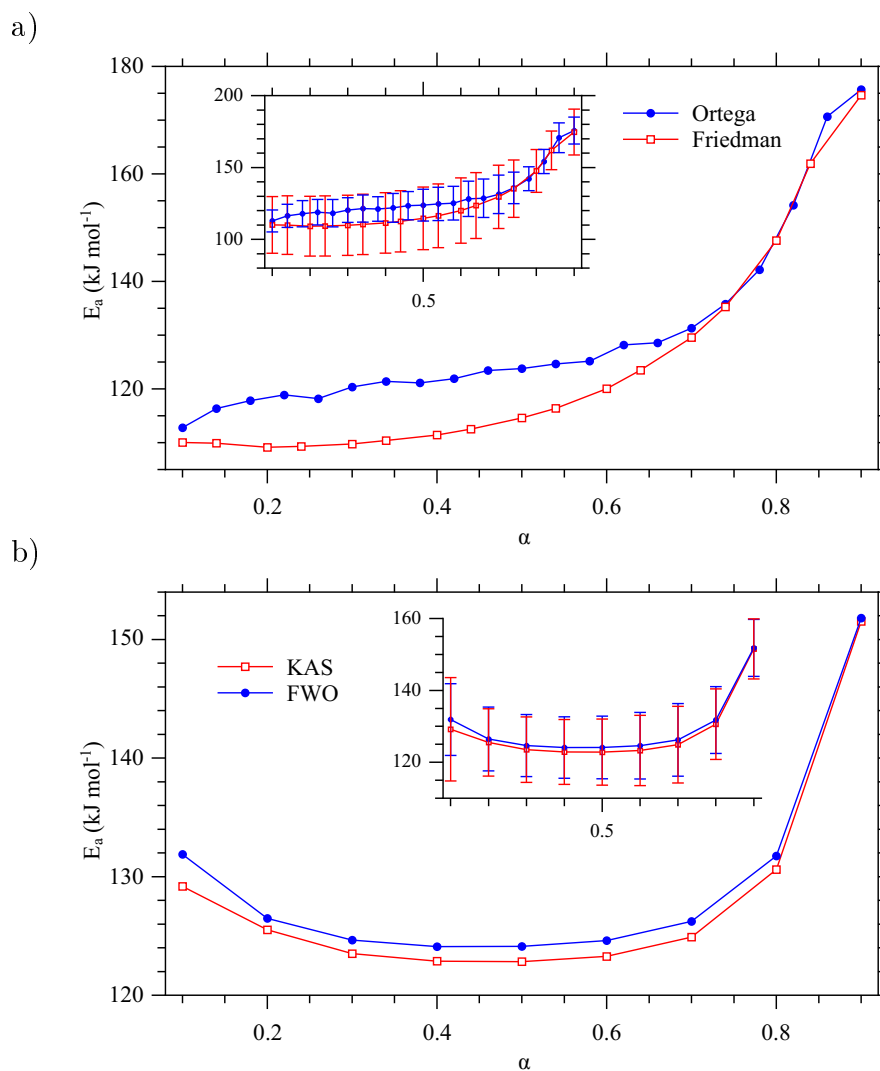
edman) i integralnih (*Ortega*, *KAS* i *FWO*) izokonverzionih metoda, **slike 3.2.23** i **3.2.24**. Sve primenjene metode na stupanj dehidracije kao rezultat imaju sličan oblik zavisnosti efektivne energije aktivacije, **slika 3.2.23**, od stepena napredovanja. Opažene razlike u vrednostima između diferencijalne i integralnih metodama su posledica složenosti procesa koji obuhvata više od jednog stupnja, kao što je uočeno i kod kompleksa nikla. Energija aktivacije nije potpuno nezavisna od stepena konverzije što je jedna od pretpostavki u primeni integralnih izokonverzionih metoda. Porast pa pad vrednosti efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja procesa ukazuje na proces komplikovan difuzijom u sistemu već na samom početku ($\alpha = 0,3$). Postepeno smanjenje vrednosti energije aktivacije, pri višim vrednostima α odgovara sve manjem usporavajućem uticaju koji na stupanj dehidracije ima difuzija gasovitog proizvoda. Sve tri integralne metode (*Ortega*, *FWO* i *KAS*) daju sličnu maksimalnu vrednost za efektivnu energiju aktivacije, 170 do



Slika 3.2.23. Rezultati primene *Friedman-ove* i *Orteg-ine*, a); i *KAS-FWO*, b); metode na stupanj dehidracije .

180 kJ mol^{-1} . Efektivna energija aktivacije pokazuje sličnost sa vrednošću izračunatom za ukupnu prividnu energiju aktivacije, **tabela 3.13**. Sam “tok” izokonverzione krive je saglasan sa onim što se zna o strukturi kompleksa kadmijuma, Poglavlje 3.1.2. Voda je “zarobljena” unutar strukture, usled čega bi maksimum u energiji aktivacije i trebalo očekivati na početku procesa dehidracije, kada oslobođena voda počne da ispunjava prostor i povećava pritisak u njemu. Sa napredovanjem procesa za očekivati je da pritisak opada što za posledicu ima brži proces dehidracije.

Oblik zavisnosti, eksponencijalnog porasta za stupanj razlaganja kompleksa, izračunat za sve primenjene izokonverzione metode, **slika 3.2.24**, govori o odigravanju dva paralelna procesa sa sve izraženijom dominacijom procesa sa višom energijom aktivacije. Metode pokazuju stalan pad u efektivnoj energiji aktivacije sve do vrednosti $\alpha = 0,4$. Na osnovu početne i krajnje vrednosti za efektivnu energiju aktivacije vidi se da razlaganje počinje



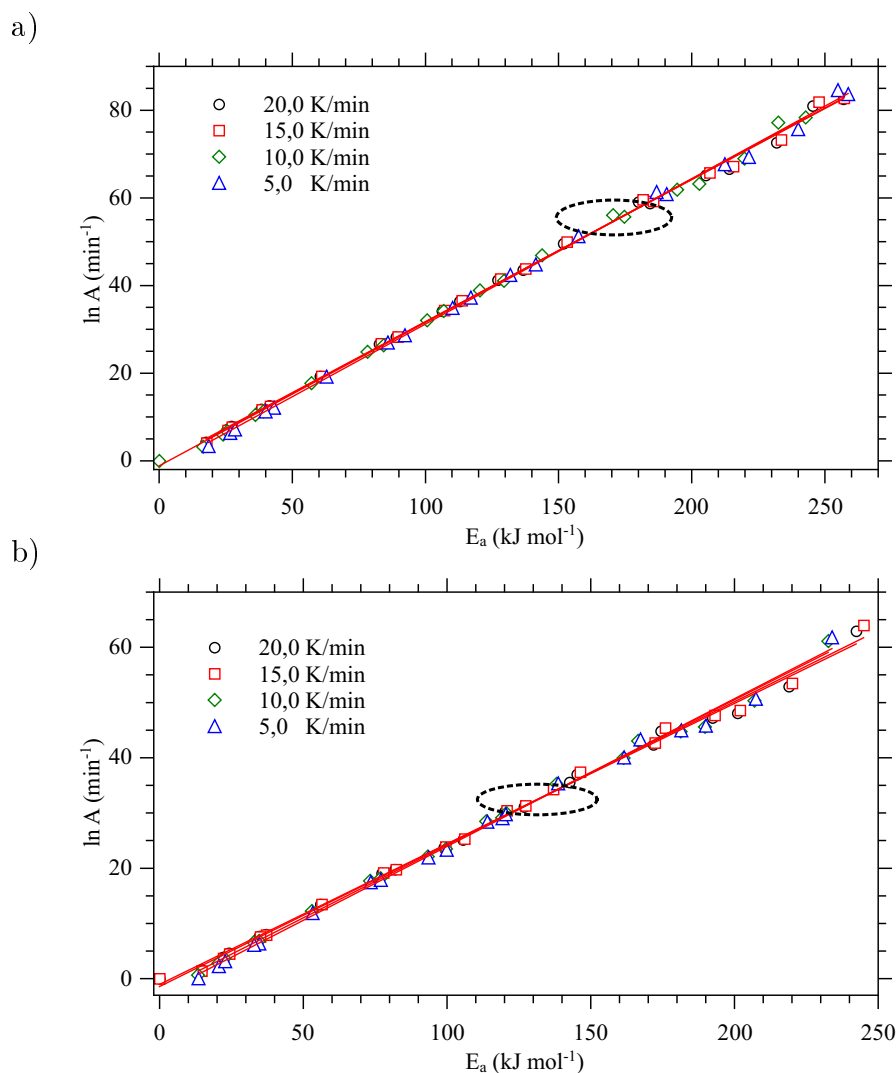
Slika 3.2.24. Rezultati primene *Friedman-ove* i *Ortega-ine*, a); i *KAS-FWO*, b); metode na stupanj razlaganja.

procesom kome odgovara energija aktivacije u oblasti od 110 do 130 kJ mol^{-1} , dok na višim vrednostima stepena napredovanja odgovara procesu sa energijom aktivacije u oblasti 155 do 175 kJ mol^{-1} . To ukazuje na promenu mehanizma sa napredovanjem reakcije razlaganja i na njegovo sve sporije odvijanje.

Tabela 3.14. Invarijantni kinetički parametri za stupanj dehidracije i stupanj razlaganja izračunati izokinetičkom metodom za kompleks kadmijuma.

	Stupanj dehidracije	Stupanj razlaganja
$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	(170 ± 10)	(126 ± 6)
$A (\text{min}^{-1})$	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{23}$	$(2,9 \pm 0,6) \times 10^{13}$

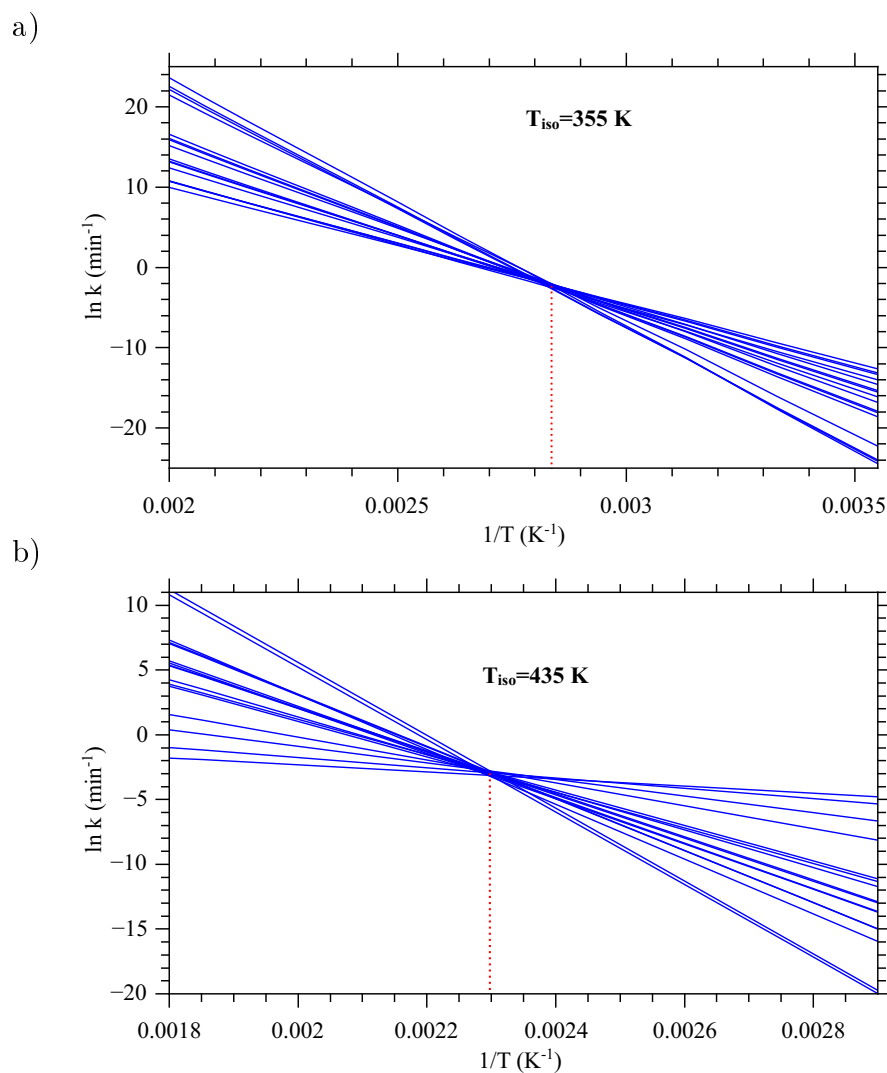
Fitovanjem eksperimentalnih podataka za koverzione funkcije prikazane u **tabeli 1.1** izračunate su vrednosti kinetičkih parametara za svaki od modela. Crtanjem zavisnosti $\ln A = f(E_{a,\alpha})$, za sve brzine zagrevanja, **slika 3.2.25**, kao što je već objašnjeno za kom-



Slika 3.2.25. Kompenzacione krive stupnja dehidracije, a); i stupnja razlaganja, b); kompleksa kadmijuma. Isprekidanom linijom je označena oblast u kojoj dolazi do presecanaja svih krivih - invarijantna tačka

pleks nikla, pokazano je postojanje kompenzacionog efekta. Iz tačke preseka *Arrhenius-ovskih* zavisnosti, **slika 3.2.26**, određuju se izokinetiče temperature oba stupnja koje su u korelaciji sa vibracionim frekvencijama veza koje se raskidaju. Na taj način izračunate su izokinetičke temperature od $T_{iso1} = 355$ K i $T_{iso2} = 435$ K koje odgovaraju stupnju dehidracije i stupanju razlaganja. Obe izokinetičke temperature padaju u oblasti neizotermalnih pikova za stupanj dehidracije i stupanj razlaganja, **tabela 3.12**, kompleksa Cd(II). Na osnovu izokinetičkih temperatura izračunate su vibracione frekvencije od 261 i 321 cm^{-1} [59] i na osnovu kvantnohemijskih proračuna utvrđeno je da one odgovaraju raskidanju Cd – OH₂ i Cd – O veza u kompleksu.

Izračunati invarijantni kinetički parametri za oba stupnja, **tabela 3.14**, pokazuju izuzetno dobru saglasnost sa izračunatim prividnim kinetičkim parametrima datim u **tabeli 3.13**.



Slika 3.2.26. Arrhenius-ove krive i izokinetička temperatura stupnja dehidratacije, a); i stupnja razlaganja, b); kompleksa kadmijuma.

3.3 Kvantnohemijska izračunavanja

Kvantnohemijski proračuni u ovom radu treba da ispune nekoliko zahteva. Prvi i osnovni je da su izračunate geometrije model sistema saglasne sa geometrijama izračunatim na osnovu *XRD* i *PXRD* merenja. Ukoliko odabrani model sistem nema dužine veza, uglove i diedarske uglove koji su saglasni sa *XRD* odnosno *PXRD* rezultatima ne može da se očekuje ni da termodinamičke veličine za takav sistem budu odgovarajuće. Kad se kaže model sistem tada se to odnosi na odabrani teorijski nivo proračuna, na odabrani skup bazisnih funkcija i na odabranu mnogostrukost sistema. Sve to zajedno čini jedan model sistem. Mnogostrukost se odnosi na to da li je za opis stvarnog sistema potrebno posegnuti za monomernom, dimernom ili polimernom strukturom. Na osnovu toga su urađene podele model struktura u ovom radu. Tako se i upotrebljene oznake odnose na monomerni, dimerni, trimerni, tetramerni i polimerni sistem.

Sem ispunjenja pomenutog osnovnog zahteva proračuni treba da daju i odgovarajuće vrednosti za entalpije[152] i energije aktivacije koje su izračunate na osnovu eksperimentalnih rezultata termohemijskih merenja. Samo onaj model koji je u stanju da obezbedi odgovarajuće vrednosti za ova tri kriterijuma smatra se dobrim modelom. Na osnovu ovoga kvantnohemijski proračuni bi trebalo da daju mnogo dublja saznanja o procesima koji se odvijaju u stvarnom sistemu. Na osnovu saglasnosti vrednosti za geometriju, entalpiju i energiju aktivacije iz kvantnohemijskih izračunavanja model sistema sa eksperimentalnim može da se tvrdi da se ono što se dešava u model sistemu dešava i u stvarnom sistemu. Sve ovo daje verovatni mehanizam u stvarnom sistemu, odnosno daje veću ili manju saglasnost sa procesima u model sistemu.

3.3.1 Struktura osnovnog stanja sistema

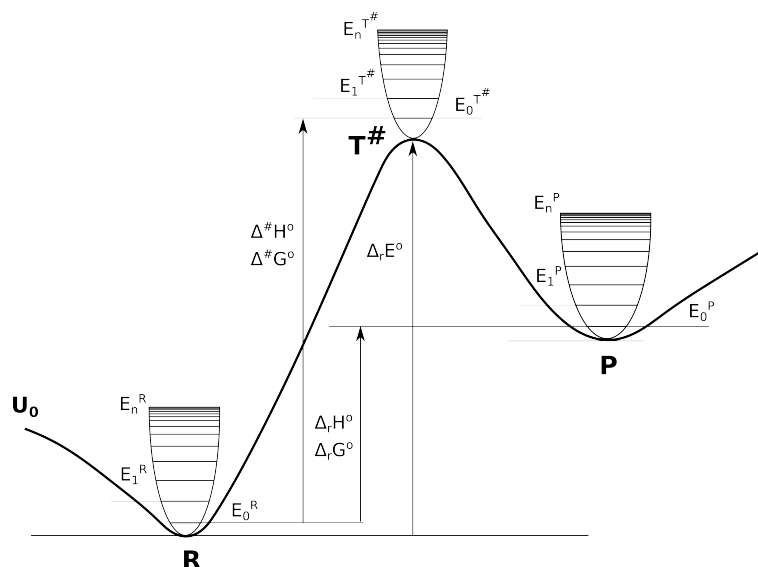
Osnov svakog rada na ispitivanju novog sistema čini određivanje njegovog osnovnog stanja odnosno optimizacija njegove strukture. Odabir teorijskog nivoa (multi-referentni, varijacioni, DFT, semi-empirijski, ...) na kojem će se proračuni uraditi kao i izbor seta bazisnih funkcija čine taj prvi korak u radu na novoj strukturi. U kvantnohemijskim izračunavanjima kompleksnih sistema ustaljena je praksa da se za atome metalnog centra upotrebljavaju bazisne funkcije koje su po svojim svojstvima na nešto višem nivou nego bazisne funkcije koje se koriste za druge atome u sistemu. Time se obezbeđuje da je sistem na odgovarajući način opisan u okolini najvažnijeg mesta, a to je metalni centar i njegovo okruženje.

U cilju lakšeg razumevanja terminologije i metodologije upotrebljene u proračunima na slici 3.3.1 je prikazana potencijalna kriva U_0 za reakciju



gde je oznakom R označen reaktant, $T^\#$ aktivirani kompleks prelaznog stanja, dok se P odnosi na proizvode. Reakcija 3.3.1 predstavlja uobičajenu monomolekulsku reakciju (*unimolecular reaction*) promene reaktanta u proizvod. Slična shema može da se da i za dvomolekulsku reakciju (*bimolecular reaction*) s tom razlikom što bi umesto P uzeli $[A + B]$, dok bi se za proizvode uzelo $[C + D]$. Energija sistema deli se na elektronsku i vibracionu. Parabole koje se nalaze na potencijalnoj krivi U_0 u tačkama R , $T^\#$ i P odnose se na vibracione energetske nivoe struktura u tim tačkama. Tako se oznaka E_0^R odnosi na zbir osnovne elektronske energije i energije nultog vibracionog nivoa koju ima optimizovana struktura reaktanta (R). Samo elektronska energija koju ima struktura reaktanta

imala bi oznaku $U_0(R)$. Po analogiji oznaka $U_0(T^\ddagger)$ bi se odnosila na elektronsku energiju strukture prelaznog stanja (aktiviranog kompleksa), dok se $U_0(P)$ odnosi na elektronsku energiju proizvoda. Oznaka $E_0^{T^\ddagger}$ odnosi se na zbir osnovne elektronske energije i nultog vibracionog nivoa koju ima struktura prelaznog stanja, dok je ona za proizvod E_0^P . Oznaka E_1^R odnosi se na zbir osnovne elektronske energije i energije prvog pobuđenog vibracionog nivoa reaktanta. Oznaka E_n^R odnosi se na disocijacionu energiju reaktanta, $E_n^{T^\ddagger}$ prelaznog stanja (aktiviranog kompleksa) a E_n^P proizvoda. Da bi se izračunali vibracioni nivoi bilo koje od pomenutih struktura, neophodan uslov je da se uradi potpuna optimizacija te strukture. Neophodno da se utvrdi geometrija strukture koja odgovara tački R na potencijalnoj krivoj. Do te strukture mora da se dođe bez bilo kakvog ograničenja po pitanju dužine veza, uglova i diedarskih uglova. Ukoliko se postavi bilo kakvo ograničenje, bilo ono vezano za dužinu veze, ugao ili diedarski ugao u strukturi, tada nije urađena potpuna optimizacija već samo ograničena optimizacija.



Slika 3.3.1. Izgled hipotetičke potencijalne krive monomolekulske reakcije.

U svim proračunima u kojima su računane termodinamičke funkcije stanja, strukture su potpuno optimizovane. Za te strukture je posle toga urađena vibraciona analiza[87]. Na **slici 3.3.1** oznake $\Delta_r H^\circ$ i $\Delta_r G^\circ$ odnose se na entalpiju[152] i slobodnu energiju reakcije, uključene su strukture reaktanta i proizvoda. Na osnovu izračunatih elektronskih energija osnovnog stanja reaktanta i proizvoda kao i njihovih nultih vibracionih nivoa uz popravke (korekcije) za temperaturu i entropije optimizovanih struktura mogu da se izračunaju $\Delta_r H^\circ$ i $\Delta_r G^\circ$. Temperaturna popravka (korekcija) se odnosi na to da se standardna vrednosti za entalpije i slobodne energije reakcija daju za reakcije koje se odvijaju na 298 K. Vrednosti $\Delta^\ddagger H^\circ$ i $\Delta^\ddagger G^\circ$ sa **slike 3.3.1** odnose se na mogućnost izračunavanja

energije aktivacije reakcije odnosno njene konstante brzine. $\Delta^\#G^\circ$ je ono što se obično navodi kao energija aktivacije za reakciju (E_a). Da bi se izračunala energija aktivacije reakcije neophodno je da se nađe struktura $T^\#$ uz pretpostavku da je već poznata struktura reaktanta \mathbf{R} , odnosno polazna struktura. U velikim sistemima, koji imaju veliki broj stepena slobode to je jako teško ili čak nemoguće uraditi. Prelazno stanje $T^\#$, odnosno struktura prelaznog stanja se karakteristiše jednom i samo jednom imaginarnom vrednošću za vibracione svojstvene vrednosti. Sve vibracione svojstvene vrednosti bilo koje potpuno optimizovane strukture mogu da budu samo realne vrednosti. Da bi se odredila energija aktivacije za datu reakciju mora da se posle određivanja (lociranja) strukture $T^\#$ uradi i vibraciona analiza za tu strukturu. Kod jako velikih sistema pronalaženje strukture $T^\#$ je neizvesno i u nekim slučajevima nemoguće, te se obično pribegava drugim aproksimativnim rešenjima. Jedno od njih je i ograničena pretraga (*relaxed scan*) po jednoj ili više koordinata u sistemu. Ukoliko se radi pretraga po jednoj koordinati, bila ona dužina ili ugao izračunava se potencija kriva duž promene te koordinate. Ukoliko se uradi pretraga po većem broju dimenzija izračunava se potencijalna energetska površ. Izračunata potencijalna kriva tokom pretrage je jako slična krivoj U_0 . Ustaljena procedura kod nalazjenja prelaznog stanja na relativno malim i podesnim sistemima je ta da se posle nalazjenja (lociranja) tačke $T^\#$ uradi vibraciona analiza na osnovu koje se tačno zna broj imaginarnih vibracionih svojstvenih vrednosti i utvrđuje da li je reč o prelaznom stanju, tački infleksije ili minimumu na potencijalnoj krivi. Ukoliko je nađeno (locirano) pravo prelazno stanje tada se iz te tačke radi unutrašnja reakciona koordinata (*intrinsic reaction coordinate, IRC*) koja minimalnim energetskim putem vodi iz prelaznog stanja ka proizvodu, krećući se unapred i na drugu stranu ka reaktantu krećući se unazad. Treba utvrdi da prelazno stanje svojim svojstvenim pravcem povezuje odgovarajući reaktant sa odgovarajućim proizvodom. Odnosno, mora da se uradi verifikacija tog prelaznog stanja. Ukoliko se to ne dešava, nađeno prelazno stanje nije prelazno stanje za reakciju koja se ispituje. Pošto je kod velikih sistema, kod onih kod kojih je broj stepena slobode jako veliki, jako teško ili čak i nemoguće da se odredi prelazno stanje, pribegava se različitim aproksimacijama. Jedna od aproksimacija je i ograničena pretraga (*relaxed scan*) kod koje se odabere određena koordinata, obično je to neka veza u sistemu, i njena vrednost sistematski menja uz potpunu optimizaciju sistema. Početna struktura duž pretrage bila bi optimizovana struktura R (reaktant) iz koje bi se sistematskom promenom dužine odabrane veze obrazovala kriva koja se skoro podudara sa krivom U_0 do tačke $T^\#$. Tako izračunata potencijalna kriva U omogućava da se izračuna vrednost za $\Delta_r E^\circ$, koja je kod jako velikih sistema u najvećem broju slučajeva dobra aproksimacija za E_a . Vrednost $\Delta_r E^\circ$ je energetska barijera u elektronskoj energiji koju sistem treba da poseduje da bi

sebe doveo u prelazno stanje $T^\#$. To je energija koju je neophodno uložiti da bi sistem započeo raskidanje date veze. Kretanjem duž izračunate potencijalne krive U , od njenog početka koji odgovara tački R , promena dužine odabrane veze u sistemu ne dovodi do tačke P kao što se to dešava kod potencijalne krive U_0 . Potencijalna kriva U "vodi" u neku tačku P' koja se nalazi u blizini tačke P . To u ograničenoj pretrazi i nije toliko bitno jer je glavni cilj analize da se izračuna $\Delta_r E^o$, odnosno, da ta vrednost bude što približnija vrednosti za E_a . Strukture koje se stvaraju tokom ograničene pretrage omogućavaju da se bolje razume mehanizam toga stupnja u celokupnom procesu. Dešava se da izračunata kriva pokaže veći broj minimuma koji, ukoliko se nalaze pre tačke $T^\#$ odgovaraju pred-reakcionim kompleksima, dok ako se nalaze posle tačke $T^\#$ odgovaraju post-reakcionim kompleksima ili intermedijerima. Njihovo postojanje duž reakcionog puta znači da će ispitivani sistem prolaziti kroz niz međustanja koja utiču na vrednost za energiju aktivacije ukupnog procesa. Ukoliko je energija pred-reakcionog kompleksa viša od energije strukture R tada se smanjuje energija aktivacije ukupnog procesa i povećava se njegova brzina. Obrnuto, ukoliko se desi da je energija pred-reakcionog kompleksa niža od energije strukture R , tada dolazi do povećanja energije aktivacije i smanjenja njegove brzine. Postojanje pred-reakcionih i post-reakcionih kompleksa govori da reakcija prolazi kroz niz ravnotežnih stanja koja mehanizam čine složenijim.

Uobičajeni način da se izračuna entalpija reakcije je da se na osnovu entalpija formiranja reaktanata i proizvoda izračuna:

$$\Delta_r H^o(298\text{ K}) = \sum_{\text{proizvodi}} \Delta_f H^o(298\text{ K}) - \sum_{\text{reaktanti}} \Delta_f H^o(298\text{ K}) \quad (3.3.2)$$

dok se *Gibbs-ova* slobodna reakcije izračunava iz:

$$\Delta_r G^o(298\text{ K}) = \sum_{\text{proizvodi}} \Delta_f G^o(298\text{ K}) - \sum_{\text{reaktanti}} \Delta_f G^o(298\text{ K}) \quad (3.3.3)$$

Kvantnohemijskim proračunima mogu da se, uz odgovarajuću proceduru, direktno računaju entalpije i Gibbs-ove slobodne energije formiranja. Za to su potrebne **atomske** vrednosti entalpije formiranja, temperaturske korekcije i entropije. Međutim, da bi se izračunala entalpija ili Gibbsova slobodna energija reakcije na osnovu kvantnohemijskog proračuna nije potrebno računati entalpije i slobodne energije formiranja. U reakcijama isti atomski sastav imamo za reaktante i proizvode tako da se, jednostavno, atomski deo proračuna poništava, a ostaje samo molokulski deo. To je onaj deo koji većina kvantnohemijskih programa, upotrebom aparata statističke termodinamike, izračunava, elektronsku energiju i termalnu entalpiju. Iz razlike vrednosti kvantnohemijskih proračuna na

molekulskom nivou izračunava se entalpija reakcije, odnosno Gibbsova slobodna energija reakcije - direktno. Samo razlika vrednosti kvantnohemijskih proračuna, jednačina 3.3.2 ili 3.3.3, ima fizički smisao. To je relativna veličina jer je proizašla iz razlike. Obrnuto ne važi, odnosno, kvantnohemijskim proračunima na molekulskom nivou ne izračunava se direktno entalpija formiranja.

3.3.2 Kompleks $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.3.2.1 Optimizacija struktura

Kao osnov, polazna tačka, u procesu optimizacije strukture ovog kompleksa poslužili su rezultati *XRD* proračuna za monokristal [109] i prah, slika 3.1.3. Proračuni su pokazali da je osnovno stanje polaznog monomernog model sistema neutralni kompleks sa po dva nesparena elektrona na svakom od atoma nikla. U svim proračunima je upotrebljena neograničena (*unrestricted*) talasna funkcija bez obzira na multiplicitet sistema. Osnovni monomerni model sistem ima ukupno četiri nesparena elektrona. Samo su proračuni na sistemu sa četiri nesparena elektrona i neograničenom (*unrestricted*) talasnom funkcijom doveli do optimizacije osnovnog stanja sistema, strukture sa minimalnom energijom. Elektronska konfiguracija sa dva nesparena elektrona na svakom od metalnih centara može rezultovati ukupnim spinom sistema od nula ili četiri. Spin nula bi imao sistem ukoliko bi po dva nesparena elektrona sa metalnih centara imala antiparalelnu orijentaciju i takvi slučajevi se u literaturi navode kao *bi-radikaliski*. U tom slučaju bi sistem imao prividno ukupno sparene sve elektrone, dok bi postojale četiri polupopunjene orbitale. Za model sistem sa takvom elektronskom konfiguracijom ništa nije izračunato jer se model raspadao. Na osnovu toga, elektronska konfiguracija osnovnog stanja je $t_{2g}^6 e_g^2$, odnosno da imamo visoko-spinski kompleks u oktaedarskom okruženju. Molekuli vode su slabi ligandi, koji zajedno sa kiseonikom sa karboksilat anjona i etilen-diaminom dovode do cepanja energetskih nivoa *d*-orbitalnog sistema metalnog centra. Metalni centar je Ni(II), jon u oksidacionom stanju +2 sa osam elektrona u svojoj *d* orbitali. Istu elektronsku konfiguraciju imao bi i nisko-spinski kompleks sa istim brojem nesparenih elektrona. Promena elektronske konfiguracije sistema može da se očekuje tek sa promenom okruženja i prelaskom iz oktaedarskog u tetraedarsko ili kvadratno-planarno. U tom slučaju bi sistem bio u elektronskoj konfiguraciji sa svim sparenim elektronima.

Tokom procesa dehidratacije svi model sistemi, bez obzira na mnogostrukost (monomerni, dimerni, kvazi-trimerni ili kvazi-tetramerni) su računati sa paralelnim spinovima na svim metalnim centrima. To je rađeno iz dva razloga. Prvo, saglasno kvantno-mehaničkim principima, sistem tokom jednog elementarnog stupnja ne bi trebalo da menja spinsku

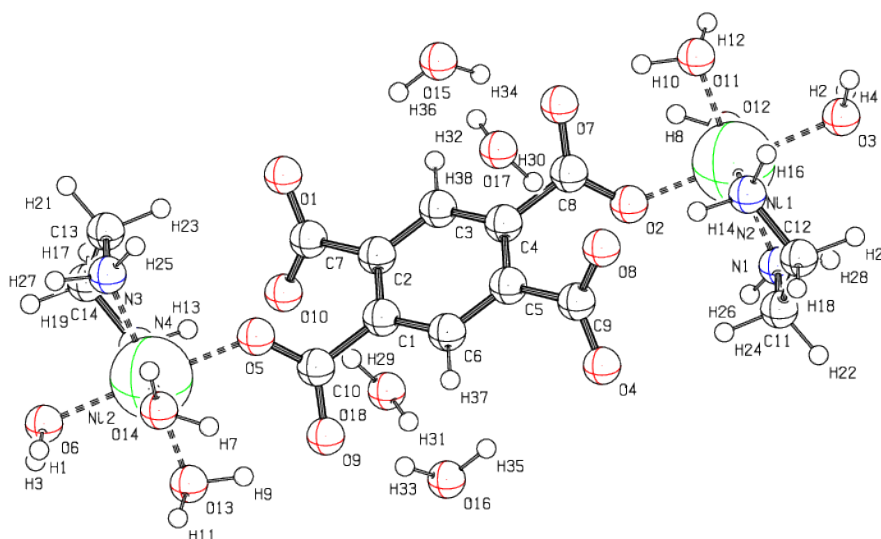
multiplenost. Ukoliko je reaktant R imao četiri nesparena spina i ukupnu multiplenost pet ($S = 4 \cdot 1/2 = 2$; $M_S = 2 \cdot S + 1 = 5$) isti broj nesparenih spinova i multiplenost trebalo bi da ima i proizvod P . Kvantna mehanika ne zabranjuje reakcije kod kojih se narušava ovaj princip i menja multiplenost reaktanata i proizvoda. Međutim, takve reakcije imaju mnogo višu vrednost za energiju aktivacije jer se jedan deo potrebne energije troši na narušavanje principa te su stoga takve reakcije mnogo nepovoljnije od onih koje ne narušavaju princip. Drugo, voda kao ligand daje (*donira*) jedan elektronski par, odnosno paran broj elektrona u sistem. Njen izlazak iz sistema stoga ne bi trebalo da dovede do značajne promene elektronske konfiguracije sve do trenutka kad u sistemu ne preostanu samo dva molekula vode i to dovede do promene okruženja iz oktaedarskog, preko tetraedarskog u kvadratno-planarno. Sve dok ima vode u sistemu može se smatrati da postoji oktaedarsko okruženje. Svi elementarni procesi tokom odlaska vode iz sistema izračunavani su na sistemu sa $M_S = 5$, dok je “dozvoljeno” da se spinska konverzija dešava na kraju procesa. Pod spinskom konverzijom podrazumeva se promena multiplenosti sistema koja se dešava a da se ne odvija još neka promena u sistemu. Promena multiplenosti sistema, recimo iz $M_S = 5$; ($S = 2$) u $M_S = 1$; ($S = 0$), tretirana je kao proces nezavisan od bilo kog drugog.

Samo su sistemi koji su se javljali na kraju procesa dehidratacije i tokom drugog stupnja razlaganja tretirani i kao bi-radikalni odnosno upotrebljavani su modeli sa prividno sparenim svim elektronima.

Prvo slovo u oznakama za strukture koje su korišćene u radu odnosi se na mnogostrukost. Tako, ukoliko je prvo slovo **M**, struktura je monomerna. Ukoliko je prvo slovo **D**, struktura je dimerna. Za polimerne strukture prvo slovo u oznaci je **P**. Strukture koje su izračunavane tokom drugog stupnja razlaganja imaju u oznaci **dst**. Isto tako, strukture na kojima su vršeni proračuni imaju na kraju oznake nastavak **q** ili **s** u zavisnosti od multiplenosti sistema (**q** za kvintuplet, **s** za singlet). Tokom prvog stupnja, dehidratacije, nije bilo **s** struktura bilo da su one bile bi-radikali bilo da su pravi singleti (kad je $M_S = 1$).

Optimizovana struktura kompleksa prikazana je na **slici 3.3.2**, a dužine veza u **tabeli 3.15**. Dobro slaganje (mala relativna greška) izračunatih dužina veza kvantnohemijski u odnosu na eksperimentalne vrednosti, *XRD-a* monokristala [109], pokazuje da je dobro odabran teorijski nivo (*B3LYP*[83, 131] metoda) i bazisni set (*6-311G*/6-31G**, gde se prva oznaka odnosi na bazisni set primenjen na metalnom centru a druga na ostalim atomima).

U vrednostima datim u **tabeli 3.15**, vidi se bliskost dužina za **Ni1-O3** i **Ni1-O12** veze. Izračunata vrednost za **Ni1-O3** je nešto kraća od eksperimentalne, dok je **Ni1-O12**



Slika 3.3.2. Osnovna optimizovana monomerna struktura, **M0q**, kompleksa nikla, izračunata optimizacijom polazne strukture izračunate na osnovu *XRD-a* monokristala.

nešto duža. To je posledica model sistema. Iako su svi proračuni rađeni za solvatisani vodeni sistem nedostaju lokalne interakcije na pojedinim mestima u model sistemu. Pojedina mesta u monomernom model sistemu su u odgovarajućem okruženju, dok pojedina nisu. Na onim mestima koja nisu u odgovarajućem lokalnom okruženju i izračunata geometrija nije saglasna sa eksperimentalnom. Vode u položjima **W5** i **W7** su otvorene, izložene, što sigurno nisu u stvarnom sistemu. U stvarnom sistemu su one u drugačijem lokalnom okruženju, imaju dodatne lokalne interakcije koje utiču na njihovu udaljenost od metalnog centra. Sa druge strane postoje mesta u model sistemu koja imaju realnije lokalno okruženje na osnovu izračunatih geometrija. Ceo benzenski prsten je u stvarnom (dobro reprezentovanom) lokalnom okruženju, pa stoga i ne iznenađuje dobro slaganje geometrija. Sem prstena i jedan deo karboksilat anjona, onih u čijoj blizini se nalaze molekuli kristalne vode, je u odgovarajućem lokalnom okruženju.

Postoji veliko neslaganje u dužini **O8-H30** i **O7-H34** rastojanja, dok rastojanja **O15-O7** i **O17-O8** pokazuju mnogo bolje slaganje. To je posledica toga što se položaji protona u *XRD* proračunima procenjuju te je stoga bolje koristiti **O-O** rastojanja. Ukoliko se iz **tabele 3.15** isključe vrednosti **O8-H30** i **O7-H34** srednja vrednost za relativnu grešku pada sa 1,7 na 1,0.

U **tabeli 3.15** naglašene su vrednosti za dužine veza **Ni1-O11** i **Ni-O12**. Eksperimentalno određene dužina pokazuju da je **Ni1-O12** veza kraća od **Ni1-O11** veze, odnosno da molekul vode iz položaja **W7** ostvaruje jaču intreakciju sa metalnim centrom od vode **W9**, **slika 3.3.3**. Vodonik **H10**, iz molekula vode **W9**, obrazuje u kompleksu intra-molekulsku

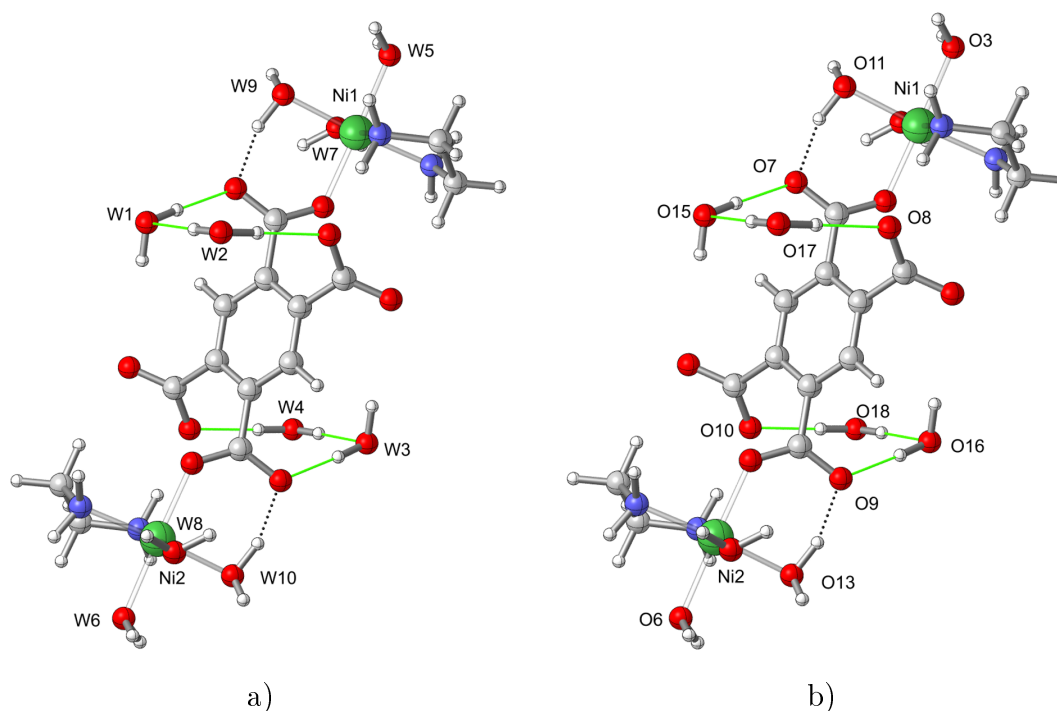
Tabela 3.15. Odabrana rastojanja u kompleksu nikla izračunata na osnovu *XRD-a* monokristala i njihovo poređivanje sa rastojanjima iz kvantnohemijskih proračuna za monomerni model sistem, u Å.

Veza	Dužina veze iz <i>XRD-a</i>	Dužina veze iz kvantnohemijskih proračuna	Relativna greška (%)
Ni1–O3	2,140	2,122	0,8
Ni1–N1	2,080	2,081	0,0
Ni1–N2	2,090	2,067	1,1
N1–C11	1,490	1,487	0,2
N2–C12	1,480	1,484	0,3
C11–C12	1,520	1,528	0,5
Ni1–O11	2,070	2,086	0,8
Ni1–O12	2,060	2,123	3,1
Ni1–O2	2,080	2,043	1,8
O2–C8	1,270	1,268	0,2
O7–C8	1,250	1,270	1,6
C4–C8	1,500	1,508	0,5
C4–C5	1,400	1,407	0,5
C5–C6	1,390	1,398	0,6
O8–H30	1,980	1,847	6,7
O17–O8	2,745	2,824	2,9
O7–H34	1,850	1,777	3,9
O15–O7	2,789	2,761	1,0
Srednja vrednost			1,7

vodoničnu vezu sa kiseonikom susednog karboksilat anjona, **O7**. Svi kvantnohemijski proračuni na monomernom sistemu pokazali su da je veza koju gradi voda iz položaja **W9** sa metalnim centrom kraća od veze koju gradi voda iz položaja **W7**. U slučaju voda iz položaja **W9** i **W7** rezultati *XRD-a* monokristala i kvantnohemijski proračuni nisu saglasni. Obrazovanje interakcije vodonične veze O11 – H10...O7 ogleda se u tome da kiseonik O7 donira elektrone iz svog slobodnog elektronskog para u antivezivnu orbitalu veze O11 – H10. “Ubacivanje” tih elektrona dovodi do slabljenja veze O11 – H10, odnosno njenog produženja. Kao posledica toga, na kiseoniku O11 ostalo je više elektrona nego što bi on imao da ne postoji interakcija vodonične veze koje on može da iskoristi (*donira*) za “pojačanje” veze koju gradi sa metalnim centrom. Ukupni efekat obrazovanja vodonične veza O11 – H10...O7 bio bi produženje O11 – H10 i skraćenje Ni1 – O11 rastojanja. Vode u položajima **W5** i **W7** su na neki način “isturene”, kad se uporede sa položajem vode **W9** kojoj karboksilat anjon sa kojim je u interakciji pravi zaštitu. Zato je i rezultat *XRD* proračuna malo nelogičan.

Na osnovu optimizovane strukture monomera, **slika 3.3.2**, molekuli vode mogu da se

uslovno klasifikuju u tri različite grupe, na osnovu broja i vrste veza koje grade u strukturi. U prvoj grupi su vode **W1-W4** (kiseonici **O15, O16, O17** i **O18**) odnosno one koje u

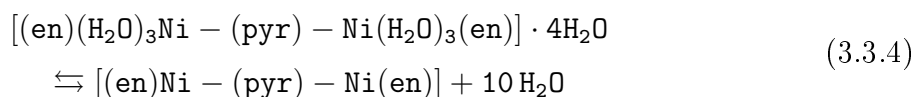


Slika 3.3.3. Položaji molekula vode, a); i odgovarajućih atoma kiseonika, b); u osnovnoj strukturi **M0q**.

sistemu obrazuju samo vodonične veze. Drugu grupu čine vode **W5-W8** (kiseonici **O3, O6, O12** i **O3**), odnosno one vode koje su koordinirane za metalni centar. Treću grupu čine vode **W9** i **W10** (kiseonici **O11** i **O12**) koje sem koordinacije sa metalnim centrom obrazuju i intramolekulske vodonične veze. Prethodna podela učinjena je na osnovu strukture monomernog sistema. U stvarnom sistemu, možda bi bila bolja podela molekula vode na dve grupe. U prvoj grupi bile bi vode koje u sistemu obrazuju samo vodonične veze, kristalna međuslojna voda, i vode koja sem vodoničnih obrazuje i koordinativne veze, koordinativna voda.

3.3.2.2 Termodinamički proračuni stupnja dehidratacije

Posle optimizacije osnovnog sistema i izračunavanja njegove geometrije, naredni cilj istraživanja je da se izračuna entalpija stupnja dehidratacije i razlaganja, i uporedi sa eksperimentalnom. Proces dehidratacije može da se prikaže opštom jednačinom:



To je složen proces u kojem polazni sistem gubi deset molekula vode. Šest molekula

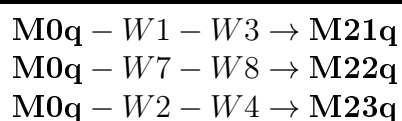
vode je u koordinativnom okruženju metalnog centra, dok se četiri molekula nalaze u prostoru između ravni koje obrazuje ostatak kompleksnog sistema. *Baderova* analiza je pokazala da deset molekula vode čine 53 % ukupne zapremine molekula. Njenim odlaskom pojavljuje se isto toliko praznog prostora koji se do izvesne mere popuni njegovim sažimanjem.

Eksperimentalni rezultati za entalpiju stupnja dehidracije, **tabela 3.6**, pokazuju da njena vrednost zavisi od brzine zagrevanja sistema. Izračunate vrednosti se grupišu oko dve vrednosti u zavisnosti od brzine zagrevanja. Na malim brzinama zagrevanja entalpija stupnja dehidracije je za 60 kJ/mol niža od one na većim brzinama zagrevanja. Sistem ima dva reakciona puta, zavisno od brzine zagrevanja. Tokom stupnja dehidracije, osim gubitka vode, dešavaju se i drugi procesi koji uslovljavaju način na koji će se proces odvijati.

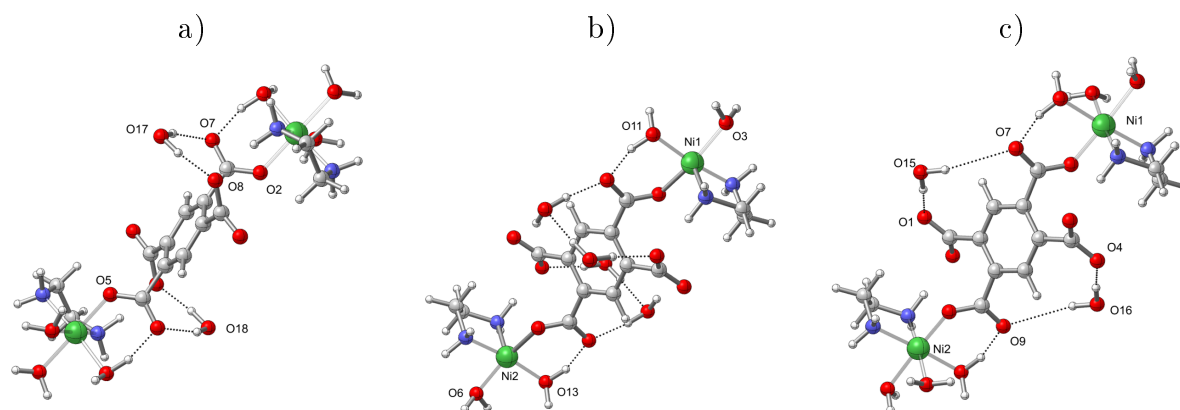
Monomerni sistem

Radi utvrđivanja samog mehanizma rađeni su proračuni tako što su uklanjana po dva molekula vode iz simetričnih položja a zatim vršena optimizacija takvih struktura. Izvođenjem ovog postupka trebalo je doći do što je moguće tačnijeg redosleda izlaska vode iz sistema. Izbacivanjem molekula vode iz odabranih mesta polazne strukture **M0q** došlo se do mesta na kojem se nalaze dve najslabije vezane vode. U **tabeli 3.16** se sem reakcija uklanjanja kristalnih voda nalazi i reakcija uklanjanja voda iz **W7** i **W8** položaja. Na **slici 3.3.4** prikazane su optimizovane strukture nastale posle uklanjanja vode prema

Tabela 3.16. Ispitane reakcije uklanjanje dva molekula vode iz sistema.



reakcijama iz **tabele 3.16**. Vode **W7** i **W8** (kiseonici **O12** i **O14**) imaju kooordinativne veze sa metalnim centrom, **slika 3.3.3**. To bi trebalo da su jače vezane vode u sistemu. Izlazak voda iz tih položaja je uključen u ovoj fazi ispitivanja da bi se stekao uvid u jačinu veza ovih voda. U **tabeli 3.17** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za tri ispitane reakcije. Na osnovu vrednosti entalpija ispitanih reakcija, najslabije su vezane vode u položaju **W1** i **W3**, odnosno kristalne vode. Model sistem pravi razliku između voda u položaju **W1-W3** i **W2-W4**. Razlika u entalpiji reakcija u kojima učestvuju ove dve vode je 14,4 kJ mol⁻¹. Na **slici 3.3.3** vidi se da u ispitivanom modelu **W2** i **W4** vode obrazuju vodoničnu vezu sa vodom iz položaja **W1** i **W3**, odnosno obrazuju više od jedne vodonične veze. To je glavni razlog za razliku u entalpijama te dve



Slika 3.3.4. Optimizovane strukture **M21q**, a); **M22q**, b); **M23q**, c); nastale posle uklanjanja **dva** molekula vode iz sistema.

reakcije, **W1-W3** prema **W2-W4**. Proračun pokazuje i da su vode iz položaja **W7** i **W8** za $57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ jače vezana nego vode u položaju **W1** i **W3**. Da bi vode iz položaja **W7** i **W8** mogle da napuste sistem moraju u prvom koraku da se odvoje od metalnog centra

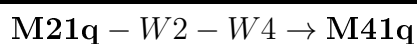
Tabela 3.17. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije u kojima nastaju strukture posle gubitka **dva** molekula vode i entropije nagrađenih struktura.

	Reakcija obrazovanja		
	M21q	M22q	M23q
$\Delta_r E^o(0 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	53,63	112,57	66,08
$\Delta_r H^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	57,09	114,79	71,49
$\Delta_r G^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-48,83	-0,56	-47,22
$S^o(\text{M}, 298 \text{ K}) (\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	1,474	1,498	1,506

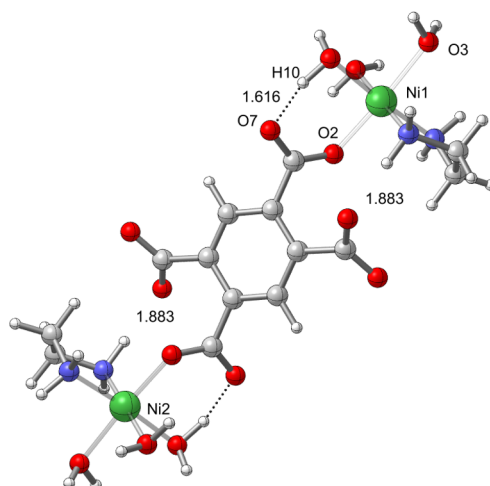
i uđu u međuslojni prostor, odnosno da na neki način “postanu” kristalne vode. Posle toga one iz sistema izlaze isto kao i stvarna kristalna voda. Razlika u jačini vezivanja od $57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ potiče samo od koordinativne interakcije ovih voda sa metalnim centrom.

Na osnovu vrednosti za entalpije reakcija prikazanih u **tabeli 3.17** može da se kaže da će proces dehidratacije započeti reakcijom u kojoj dolazi do obrazovanja strukture **M21q** tokom koje će se energija potrošiti na raskidanje vodoničnih veza koje obrazuju molekuli vode u položajima **W1** i **W3**.

U **tabeli 3.18** je data reakcija izlaska trećeg i četvrtog molekula vode iz sistema. Jedino je to reakcija koju ima smisla računati jer su koordinativne vode znatno jače vezane. Reaktant je struktura **M21q** nastala posle izlaska prva dva molekula vode. Optimizovana struktura, nastala posle izlaska trećeg i četvrtog molekula vode, iz položaja **W2** i **W4**, prikazana je na **slici 3.3.5**.

Tabela 3.18. Reakcija tokom koje se gubi **teći** i **četvrti** molekul vode iz sistema.

Izlaskom četvrtog molekula vode model sistem je ostao potpuno bez kristalne vode. Struktura **M41q** pokazuje da odlaskom kristalnih voda dolazi do stabilizacije intramolekulskih vodoničnih veza u model sistemu. U sistemu dolazi do jačanja intramolekulskih

**Slika 3.3.5.** Optimizovana struktura **M41q** nastala posle uklanjanja **četiri** molekula vode iz sistema.

vodoničnih veza tako da je dužina **O7-H10** veze skraćena sa 1,658 Å na 1,616 Å. Struktura **M41q** pokazuje da je došlo i do značajne stabilizacije u oblasti oko etilendiamina. Uspostavljena je mnogo jača interakcija između atoma vodonika sa amino grupe i kiseonika sa njemu prostorno bliskih karboksilat anjona. To rezultuje smanjenjem rastojanja **O8-H14** sa 1,927 Å koliko je u strukturi **M0q** na 1,883 Å koliko je u strukturi **M41q**.

Tabela 3.19. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju tokom koje nastaje struktura **M41q** posle gubitka **četiri** molekula vode i entropija nagrađene strukture.

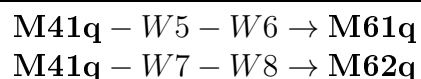
Reakcija obrazovanja M41q	
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	121,20
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	127,38
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	-85,69
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	1,334

Na osnovu vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za reakciju u kojoj nastaje struktura **M41q** prikazanih u **tabeli 3.19** proizilazi da je za izlazak trećeg i četvrtog molekula vode iz sistema potrebno uložiti 70, 29 kJ mol⁻¹ što je više nego za izlazak prva dva molekula vode (57, 09 kJ mol⁻¹). Model sistem pokazuje da izlaskom kristalnih voda ne dolazi

do promene u jačini interakcije preostalih voda u sistemu. Promena slobodne energije ($\Delta_r G^\circ$) za obe reakcije u kojima sistem gubi kristalnu vodu je negativna, što znači da se one spontano odvijaju.

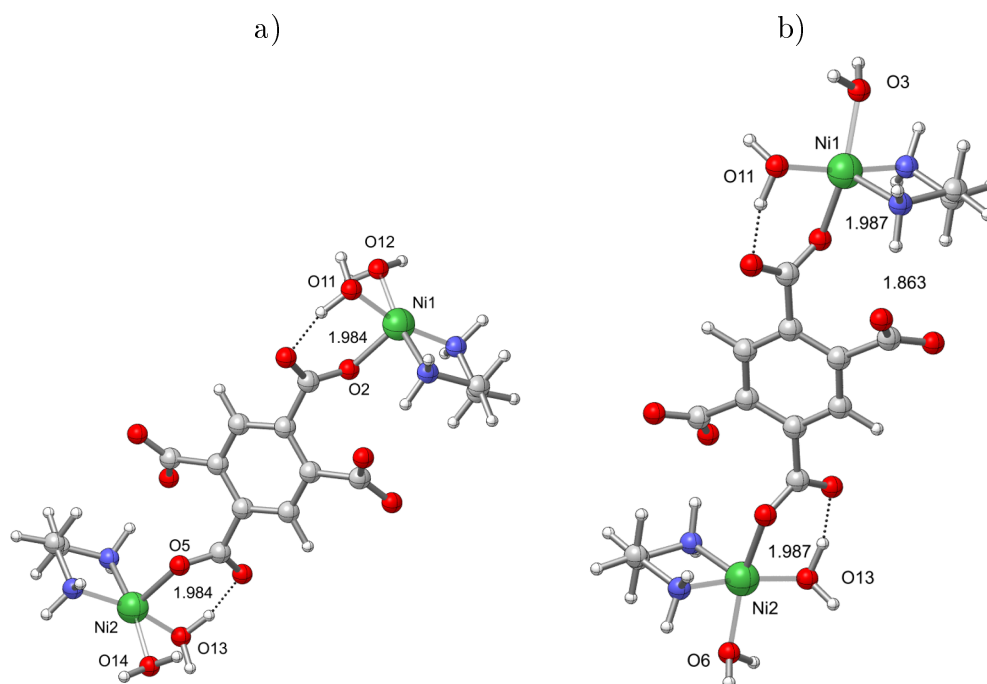
Dve ispitane reakcije izlaska petog i šestog molekula vode iz sistema prikazane su u tabeli 3.20. Time je započeto istraživanje izlaska koordinativno vezanih voda.

Tabela 3.20. Reakcije tokom kojih se gubi peti i šesti molekul vode iz sistema.



U reakcijama je reaktant struktura **M41q**, nastala posle izlaska prva četiri molekula vode. Na slici 3.3.6 prikazane su strukture obrazovane posle izlaska petog i šestog molekula vode. Na osnovu vrednosti u tabeli 3.15 trebalo bi da, posle gubitka kristalnih voda, iz sistema izlaze prvo koordinativno vezane vode koje se nalaze na najvećem rastojanju od metalnog centra, odnosno vode **W5** i **W6**. Na slikama 3.3.6 pod a) i b) prikazane su dužine odabranih veza.

Na osnovu male razlike u dužini **Ni1-O2** i **Ni2-O5** veza kod struktura **M61q** (na slici 3.3.6 pod a)) i **M62q** (na slici 3.3.6 pod b)) može da se kaže da izlazak voda **W5**, **W6**, **W7** i **W8** iz sistema dovodi do sličnog efekta. Monomerni model sistem ne pravi veliku razliku između voda u položajima **W5**, **W6**, **W7** i **W8** što nam daje potvrdu za predoženu podelu na tri različite vrste voda u model sistemu.



Slika 3.3.6. Optimizovane strukture **M61q**, a); **M62q**, b); nastale posle uklanjanja šest molekula vode iz sistema.

Izračunate termodinamičke funkcije stanja prikazane su u **tabeli 3.21**. Vidi se bliska vrednost za entalpije reakcija u kojima nastaju strukture **M61q** i **M62q**. Pa ipak, reakcija u kojoj nastaje struktura **M61q** ima manju vrednost za entalpiju. Taj rezultat je saglasan sa eksperimentalnim vrednostima za dužine veza i na osnovu njega bi trebalo očekivati da prvo dođe do raskidanja najslabije odnosno najduže veze u sistemu. Na osnovu vrednosti datih u **tabeli 3.21** energija koju je potrebno uložiti za izlazak petog i šestog molekula vode iz sistema iznosi 107, 22 kJ mol⁻¹.

Tabela 3.21. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **M61q** i **M62q** posle gubitka šest molekula vode i entropije nagrađenih struktura.

	Reakcija obrazovanja	
	M61q	M62q
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	226,89	231,15
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	234,60	238,57
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	-87,34	-80,56
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	1,199	1,192

Ispitana reakcija izlaska sedmog i osmog molekula vode iz sistema data je u **tabeli 3.22**. To je reakcija u kojoj je reaktant **M61q** struktura. Ispitana je samo jedna reakcija, jer su vode u položajima **W9** i **W10** mnogo jače vezane za metalni centar i sa malim verovatnoćama izlaska iz sistema pre voda iz položaja **W7** i **W8**.

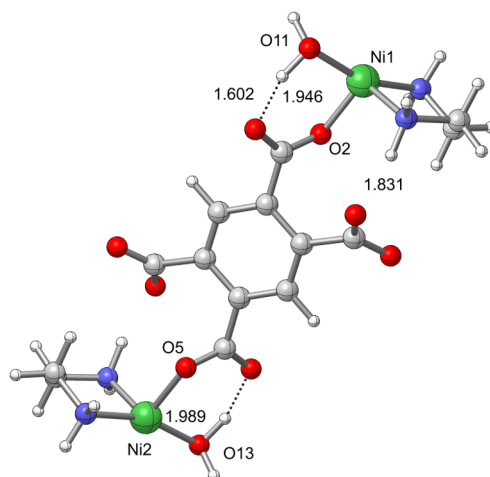
Tabela 3.22. Reakcija tokom koje se gubi sedmi i osmi molekul vode iz sistema .



Izlaskom voda iz položaja **W7** i **W8** nastaje struktura **M81q**, prikazana na **slici 3.3.7**. Na **slici 3.3.7** su prikazana i rastojanja **O7-H10**, **Ni1-O2** i **O13-Ni2**. Uočava se da je došlo do daljeg jačanja i skraćanja vodoničnih veza između **O7** i **H10** (1,602 Å). I druga dva navedena rastojanja, **slika 3.3.7**, pokazuju manje vrednosti od onih pre gubitka voda iz položaja **W7** i **W8**.

Iako je gubitkom vode došlo do značajne promene u okruženju metalnih centara (dva koordinativna mesta su slobodna) to nije dovelo do značajne promene u geometriji. Sistem je zadržao sva svojstva oktaedarskog okruženja. To je posledica intra-molekulskih vodoničnih veza koje stabilišu strukturu i sprečavaju sistem da pređe u geometriju nekog drugog okruženja.

Na osnovu vrednosti za entalpiju reakcije obrazovanja strukture **M81q** energija koju je potrebno uložiti da bi sistem napustio sedmi i osmi molekul vode iznosi 122, 11 kJ mol⁻¹.



Slika 3.3.7. Optimizovana struktura **M81q** nastala posle uklanjanja **osmog** molekula vode iz sistema.

Tabela 3.23. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju tokom koje nastaje struktura **M81q** posle gubitka **osam** molekula vode i entropija nagrađene strukture.

Reakcija obrazovanja M81q	
$\Delta_r E^o(0\text{K})$ (kJ mol^{-1})	361,27
$\Delta_r H^o(298\text{K})$ (kJ mol^{-1})	371,40
$\Delta_r G^o(298\text{K})$ (kJ mol^{-1})	-65,63
$S^o(\text{M}, 298\text{K})$ ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	1,079

Ta je vrednost za $14,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ veća od vrednosti izračunate za izlazak pete i šeste vode iz sistema.

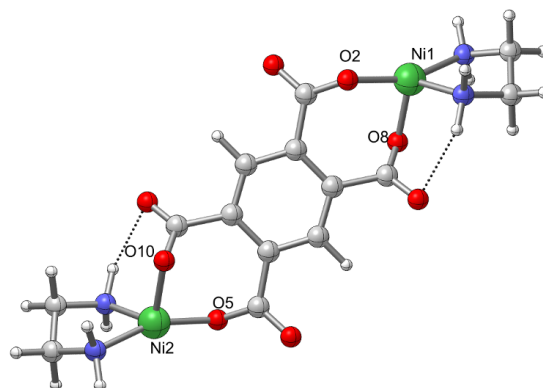
Reakcija tokom koje se gubi deveti i deseti molekul vode iz model sistema prikazana je u **tabeli 3.24**. Posle gubitka devete i desete vode, nikel manjak elektrona nadomesti obrazovanjem interakcija sa kiseonicima susednih karboksilatnih anjona, **O10** i **O8** i skraćivanjem postojećih veza sa **O2** i **O5**, **slika 3.3.8**. Dužina novonastalih veza **Ni1-O8** i **O10-Ni2**, je bliska dužinama **O2-Ni1** i **O5-Ni2** veza. Uočava se da je došlo do značajnog povećavanja rastojanja između atoma vodonika iz amino grupe i drugog od kiseonika iz karboksilat anjona, **O1** i **O4**. Po uglu koji zaklapaju ove interakcija ($N-H \cdots O$) i njihovom rastojanu $2,435 \text{ \AA}$ slabe vodonične veze koje stabilizuju strukturu, još uvek postoje na tim mestima.

Tabela 3.24. Reakcije tokom koje dolazi do gubitka **devetog** i **desetog** molekula vode iz sistema .



Na osnovu **slike 3.3.8** vidi se da oko metalnih centara ne postoji više geometrija

oktaedarskog okruženja. Novonastalo okruženje je deformisano tetraedarsko, sa po dve koordinativne veze metal-kiseonik i metal-azot.



Slika 3.3.8. Optimizovana struktura **M10q** nastala posle uklanjanja deset molekula vode iz osnovne strukture **M0**.

U **tabeli 3.25** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za reakciju u kojoj nastaje struktura **M10q**. Na osnovu datih vrednosti za izlazak devetog i desetog molekula vode iz sistema treba uložiti $49,63 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabela 3.25. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju tokom koje nastaje struktura **M10q** posle gubitka deset molekula vode i entropija nagrađene strukture.

Reakcija obrazovanja M10q	
$\Delta_r E^o(0 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	402,17
$\Delta_r H^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	421,03
$\Delta_r G^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-142,09
$S^o(\text{M}, 298 \text{ K}) (\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	0,987

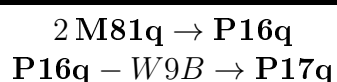
Uspostavljanje novih koordinativnih veza **Ni1-O8** i **O10-Ni2** dovodi do egzotermne promene, što sve rezultuje prividom slabih veza voda iz položaja **W9** i **W10** sa metalnim centrom. Vrednost za entalpiju reakcije obrazovanja strukture **M10q** je entalpija procesa gubitka deset molekula vode, odnosno potpune dehidracije. U **tabeli 3.6** su prikazane eksperimentalno izmerene entalpije za proces dehidracije za različite brzine zagrevanja. Vrednost od $421,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ je bliska vrednosti koja je izmerena za male brzine zagrevanja. Potpuni prikaz ovoga rezultata i njegovo objašnjenje biće dato na kraju dela u kojem će se razmatrati rezultati kinetičkih izračunavanja.

Polimerizovan dimerni sistem

Šema sa izvlačenjem molekula vode u paru nije dala objašnjenje za uočenu zavisnost entalpije reakcije od brzine zagrevanja. Imajući u vidu *PXRD* dehidratisanog uzorka, [slika 3.1.4](#) pretpostavljeno je da dehidratisan uzorak ima polimernu strukturu [[142](#), [153](#), [154](#)]. Shodno tome i proračun je krenuo u pravcu ispitivanja mogućnosti odvijanja polimerizacije i reakcija tokom kojih se gubi voda iz polimerizovanog sistema.

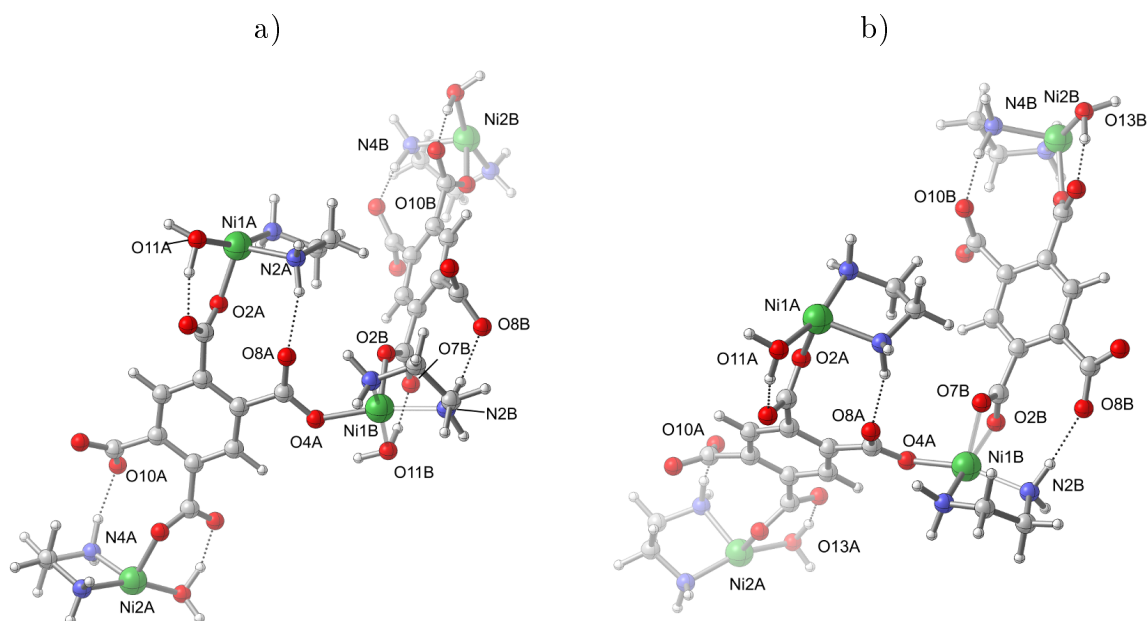
Istražene reakcije prikazane su u [tabeli 3.26](#). Prva u [tabeli 3.26](#) je reakcija polimerizacija koja se odvija između dve **M81q** strukture. Tokom procesa dehidratacije dolazi do narušavanja oktaedarskog okruženja oko metalnih centara i oslobađanja mesta pogodnih za obrazovanje novih koordinativnih veza. U okruženju metalnoga centra pojavljuju se koordinativne šupljine (*coordination vacancies*) koje slobodni elektronski parovi kiseonika iz susednih karboksilat anjona mogu da nadomeste. Pretpostavljeno je da je tek sa strukturom **M81q** došlo do oslobađanja dovoljno mesta oko metalnog centra da bi ceo proces polimerizacije sa stanovišta geometrije reakcije mogao da se nesmetano odvija. Kod sistema sa manje koordinativnih šupljina (**M61q**), polimerizaciju bi ometali sterni efekti. Zato je polimerizacija ispitana na sistemu od dve **M81q** jedinice, kod kojeg koordinativne šupljine postoje u aksijalnoj i ekvatorijalnoj oblasti. Za razliku od njega, kod **M61q** koordinativna šupljina postoji samo u aksijalnoj oblasti. Proračun je pokazao da u model sistemu sa dve **M81q** jedinice do uspostavljanja nove koordinativne veze dolazi u ekvatorijalnoj oblasti.

Tabela 3.26. Reakcije polimerizacije dve **M81q** strukture u strukturu **P16q** i obrazovanje **P17q** gubitkom jednog molekula vode novonastale polimerne strukture **P16q**.



Na [slici 3.3.9](#), pod a), prikazana je novonastala polimerna struktura. Slovo **A** na kraju oznaka odnosi se na prvu monomernu jedinicu, dok se **B** odnosi na drugu monomernu jedinicu. Do polimerizacije je došlo obrazovanjem koordinativne veze između **O4A** kiseonika sa prve monomerne jedinice i **Ni1B** sa druge jedinice. Sa [slike 3.3.9](#) može da se vidi u kom međusobnom položaju se nalaze dve monomerne jedinice.

Na [slici 3.3.9](#) pod b), prikazana je struktura nastala posle izlaska vode iz položaja **W9B** (kiseonik **O11B**). Poređenjem [slike 3.3.9](#), pod a) i b) vidi se da to nije dovelo do značajnije promene u konformaciji polimernog sistema. Međutim, **Ni1B** metalni centar je bidentno koordiniran za karboksilat anjon. Pre dehidratacije, [slika 3.3.9](#) pod a), metalni centari **Ni1A** i **Ni1B** monodentno su koordinirani, dok je posle dehidratacije **Ni1B** koordiniran i sa **O2B** i sa **O7B**, [slika 3.3.9](#) pod b). Obrazovanje bidentne koordinacije



Slika 3.3.9. Optimizovana struktura **P16q**, a), nastala polimerizacijom strukture **M81q** i struktura **P17q**, b), nastala posle uklanjanja **W11B** molekula vode iz strukture **P16q**.

sa metalnim centrom nije uočena ni kod jedne monomernog sistema. Stoga, može da se kaže da je to karakteristika polimernog dehidratisanog sistema. Struktura i broj intramolekulskih vodoničnih veza je ostao isti, ni polimerizacija ni dehidratacija nisu doveli do njihove promene.

U **tabeli 3.27** prikazane su izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije u kojima nastaju strukture **P16q** i **P17q**. Ako se pogleda **slika 3.3.9** pod a), uočava se da svaka od monomernih jedinica, **M81q**, ima četiri mesta na kojima može da dođe do polimerizacije. Dva mesta su na karboksilatnim anjonima, dok su dva na metalnim centrima. Kad se broj mesta preračuna u odnosu na ceo sistem (isključujući duplo brojanje, uključujući efekat krajeva sistema - kad neka mesta ostaju nevezana) broj novo-obrazovanih koordinativnih veza po jednom molekulu je oko dva. U **tabeli 3.28** prikazana je reakcija u kojoj struktura **P17q** gubi molekul vode iz položaja **W9A**. Entalpija ove reakcije je ista kao entalpija za strukturu **P17q**, $52,16 \text{ kJ mol}^{-1}$. U stvarnom sistemu, posle polimerizacije izgubila bi se razlika u okruženju između metalnih centara **Ni1** i **Ni2**. Ta dva mesta bi bila ista tako da bi i energija potrebna za izlazak koordinativno vezanih molekula vode iz njihovih okruženja bila ista

Na **slici 3.3.10** prikazana je monomerno-polimerna reakciona šema. Ona je nastala kombinovanjem rezultata termodinamičkih izračunavanja procesa dehidratacije na monomernom i polimernom model sistemu. Do tačke koju reprezentuje struktura **M81q** oba reakciona puta su ista. Posle te tačke, reakciona šema se deli na gornju - monomernu i

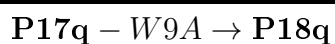
Tabela 3.27. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju polimerizacije - obrazovanja strukture **P16q** i reakciju obrazovanja strukture **P17q** odnosno gubitak **W11B** molekula vode iz **P16q** strukture.

	Reakcija obrazovanja	
	P16q	P17q
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	-59,04*	50,97
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	-57,10*	52,16
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	-15,26*	-0,36
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	0,974*	1,875

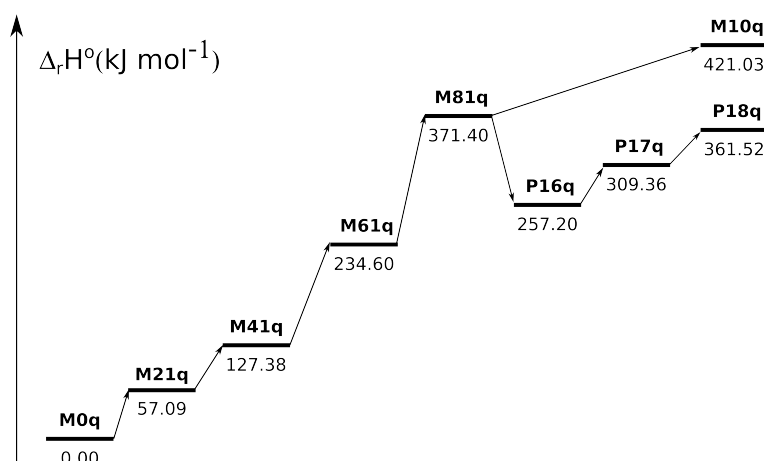
* vrednosti se odnose na jednu interakciju po molu

donju - polimernu reakcionu šemu. Monomerni reakcioni put “prati” rezultate termodinamičkih izračunavanja procesa dehidratacije u monomernom model sistemu. Polimerni reakcioni put od tačke predstavljene strukturom **M81q** “prati” rezultate termodinamičkih izračunavanja u polimerizovanom model sistemu.

Tabela 3.28. Reakcija obrazovanja strukture **P18q** gubitkom **W9A** (**O11A**) molekula vode polimerne strukture **P17q**.



Slika 3.3.10 pokazuje da struktura **M81q** predstavlja tačku u kojoj dolazi do račvanja. Od te tačke sistem može da “pređe” na polimerni put. Ovom reakcionom šemom može da se objasni uočena razlika u entalpijama sa promenom brzine zagrevanja, ali su izračunate



Slika 3.3.10. Reakciona šema stupnja dehidratacije prikazuje dva reakcina puta na osnovu proračuna urađenih za monomerni i monomerno-polimerni sistem .

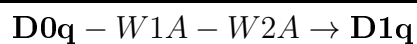
vrednosti za oba reakcina puta manje od eksperimentalno određenih. Razlika u entalpiji koju pokazuje ova šema za dva reakcina puta, od oko 60 kJ mol⁻¹ odgovara onoj koja je eksperimentalno utvrđena. Na osnovu svega proizilazi da je polimerizacija glavni uzrok

uočene razlike u eksperimentalnim vrednostima za entalpije na malim i velikim brinama zagrevanja.

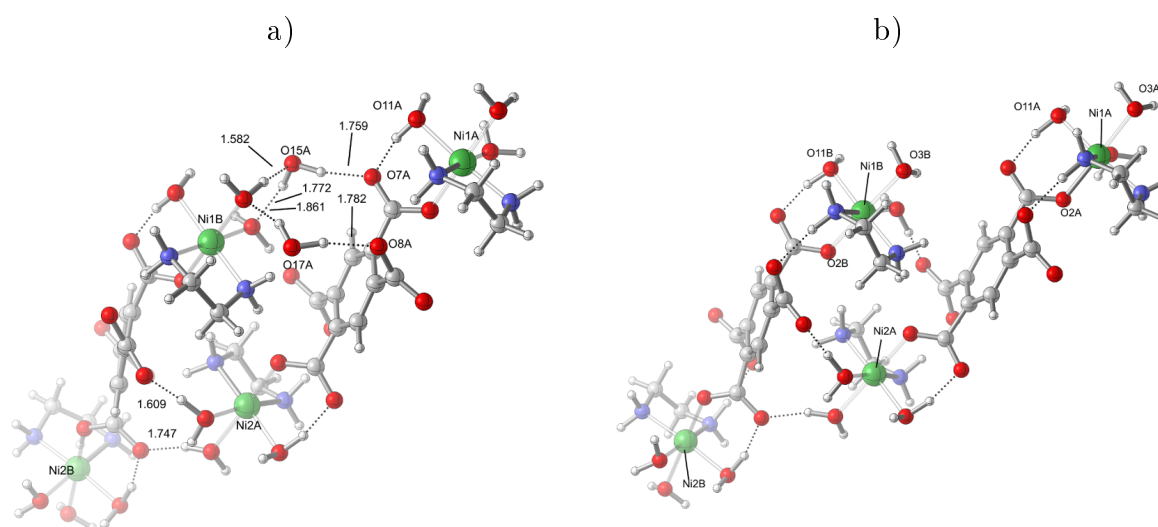
Dimerni sistem

U monomernom model sistemu nedostaje veliki broj intrakcija koje postoje u stvarnom sistemu. To je posledica pojednostavljenja, smanjenja model sistema na veličinu koja može da obezbedi rezultate koji zadovoljavaju minimalne kriterijume. Takvi problemi se obično prevazilaze povećavanjem veličine model sistema, tako da su urađeni proračuni na dimernom sistemu.

Tabela 3.29. Reakcija gubitka kristalnih voda iz položaja **W1A** i **W2A** dimerne strukture **D0q** i nagrađena struktura, **D1q**, bez kristalne vode.



Glavna razlog za uvođenje dimernog sistema je u boljem lokalnom predstavljanju kristalne vode. Kristalna voda se u stvarnom sistemu nalazi između kristalografskih ravni $(-1\ 0\ 2)$. U tim ravnima “leže” atomi nikla i benzenski prsteni. Dimerni model sistem se sastoji od dve **M41q** strukture između kojih se nalaze dva molekula vode, kao što je prikazano na **slici 3.3.11**. Dva **M41q** molekula imaju “ulogu” dve $(-1\ 0\ 2)$ ravni, predstavljaju “*sendvič*” unutar koga su dva molekula kristalne vode. Sa stanovišta broja vodoničnih veza koje obrazuju ta dva molekula vode kao i simetrije, **slika 3.3.11**, to se pokazalo dovoljnim. Na **slici 3.3.11** pod a) prikazana je dimerna struktura sa dva molekula kristalne vode. Obe kristalne voda u ovakvom sistemu obrazuje po tri vodonične veze.



Slika 3.3.11. Optimizovane dimerne strukture **D0q**, a); **D1q**, b).

Na osnovu dužine veze, prva kristalna voda (**O17A**) ima jaku vodoničnu vezu (1,582

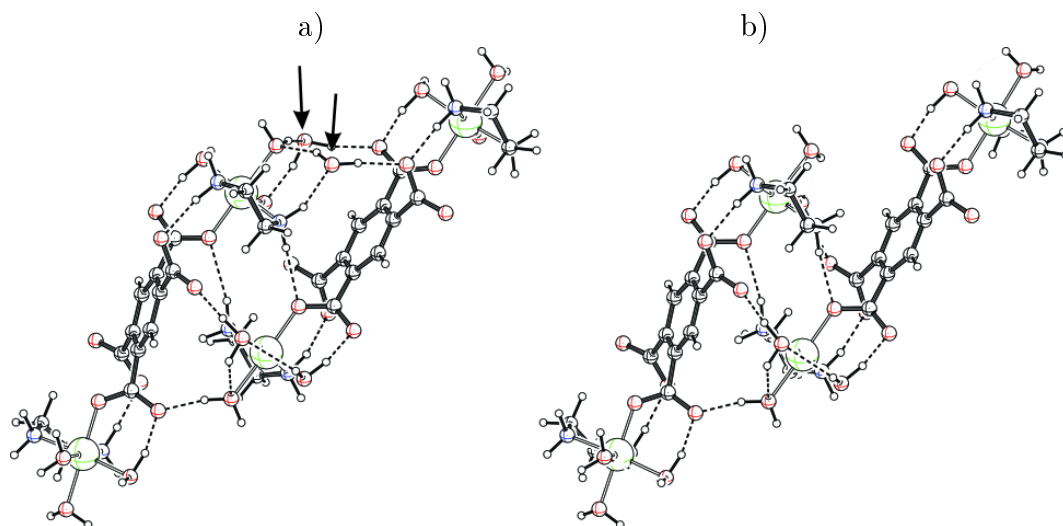
Å). Jačina ostalih vodoničnih veza koje obrazuju kristalne vode u sistemu je slična i nalazi se u oblasti dužina od 1,7 do 1,8 Å. Geometrija dimernog model sistema posle izlaska dve kristalne vode iz sistema prikazana je na **slici 3.3.11** pod b).

Tabela 3.30. Uporedni prikaz dužina eksperimentalno izračunatih veza na osnovu *XRD-a* i dužina veza iz kvantnohemijskih izračunavanja na dimernom model sistemu, u Å.

Veza	Dužina veze iz <i>XRD-a</i>	Dužina veze iz kvantnohemijskog proračuna				Srednja vrednost	Relativna greška (%)
		prva	druga	treća	četvrta		
Ni1–O3	2,14	2,115	2,134	2,147	2,126	2,131	0,4
Ni1–N1	2,08	2,060	2,055	2,048	2,058	2,055	1,2
Ni1–N2	2,09	2,046	2,056	2,048	2,043	2,048	2,0
N1–C11	1,49	1,488	1,491	1,489	1,489	1,489	0,1
N2–C12	1,48	1,489	1,488	1,488	1,489	1,489	0,6
C11–C12	1,52	1,532	1,531	1,532	1,531	1,532	0,8
Ni1–O11	2,07	2,091	2,087	2,092	2,077	2,087	0,8
Ni1–O12	2,06	2,122	2,106	2,144	2,132	2,126	3,2
Ni1–O2	2,08	2,031	2,044	2,060	2,032	2,042	1,8
O2–C8	1,27	1,279	1,29	1,292	1,279	1,285	1,2
O7–C8	1,25	1,284	1,271	1,271	1,284	1,278	2,2
C4–C8	1,50	1,508	1,514	1,514	1,509	1,511	0,8
C4–C5	1,40	1,419	1,418	1,418	1,418	1,418	1,3
C5–C6	1,39	1,406	1,407	1,409	1,406	1,407	1,2
O8–O17	2,74	2,759				2,759	0,5
O7–O15	2,79	2,751				2,751	1,4
O8–H30	1,98	1,782				1,782	10,0
O7–H34	1,85	1,759				1,759	4,9
Srednja vrednost							2,1

U **tabeli 3.30** dat je uporedni prikaz dužina veza izračunatih na osnovu *XRD-a* i iz kvantnohemijskih proračuna urađenih za dimerni sistem. Kad se, isto kao u **tabeli 3.15** za monomerni sistem, isključe vrednosti za **O8-H30** i **O7-H34** relativna greška pada na 1,2. Vrednost za srednju grešku od 1,2 znači da se geometrija sistema u proseku razlikuje za oko 1% od eksperimentalno određenih geometrija. U **tabeli 3.30** pojavljuju se četiri kolone koje potiču od četiri ekvivalentna mesta u dimernom model sistemu. Na osnovu vrednosti u **tabeli 3.30** vidi se da je u dimernom model sistemu definitivno **Ni1-O3** veza duža od veze **Ni1-O12**. I kod dimernog, kao i kod monomernog, model sistema ostaje nelogičnost vezana za dužine **Ni1-O11** i **Ni1-O12** veza. I sa povećanjem mnogostrukosti sistema kvantnohemijski proračuni pokazuju da bi veza **Ni1-O11** trebala da bude kraća od **Ni1-O12** veze.

U **tabeli 3.31** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za



Slika 3.3.12. Strukture **D0q**, a); i **D1q**, b); sa vodoničnim vezama koje su prikazane isprekidanim linijama. Strelicama su naznačeni položaji dve vode.

reakciju u kojoj nastaje struktura **D1q**. Entalpija reakcije tokom koje bi došlo do gubitka četiri molekula kristalne vode bila bi $213,66 \text{ kJ mol}^{-1}$. Preračunato na jedan mol kristalne vode, energija potrebna da se odstarani jedan mol bilo koje kristalne vode bila bi $53,42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunavanja na monomernom sistemu su pokazala da bi za gubitak svih molekula kristalne vode trebalo uložiti $127,38 \text{ kJ mol}^{-1}$, odnosno $31,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ za jedan, što je skoro duplo manje nego za dimerni sistem.

Tabela 3.31. Izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za reakciju tokom koje dolazi do gubitka dva molekula kristalne vode i obrazovanja struktura **D1q**, i entropija obrazovane struktura.

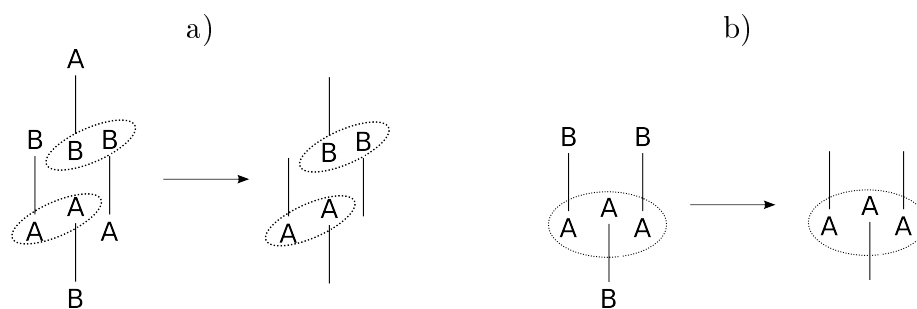
Reakcija obrazovanja D1q	
$\Delta_r E^o(0 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	120,66
$\Delta_r H^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	106,83
$\Delta_r G^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-5,46
$S^o(\text{M}, 298 \text{ K}) (\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	1,988

Ako pogledamo šemu monomerno-polimernog sistema, **slika 3.3.10**, vidi se da je izlazak kristalne vode isti i za monomerni i polimerni “put”. Njega treba zameniti vrednostima izračunatim na dimernom sistemu. Korisno je izračunati entalpiju koja potiče samo od koordinativno vezanih voda a na osnovu šeme monomerno-polimernog sistema. Ona za monomerni sistem iznosi $293,65 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je za polimerni sistem $234,14 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ako se ovim vrednostima doda izračunata vrednost za entalpiju izlaska kristalnih voda iz dimer-nog sistema, $213,66 \text{ kJ mol}^{-1}$, stiže se do vrednosti od $507,31 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $447,80 \text{ kJ mol}^{-1}$. One predstavljaju entalpije procesa dehidratacije u sistemu u kojem nije došlo i u sistemu

u kojem je došlo do polimerizacije. Povećanjem mnogostrukosti sistema izračunata vrednost entalpije za stupanj dehidratacije je bliža eksperimentalno određenoj jer je model sistem obuhvatio one interakcije koje su nedostajale u prethodnom modelu.

Kvazi-tetramerni sistem

U cilju daljeg približavanja stvarnom sistemu, povećana je njegova mnogostrukost tako da su proračuni rađeni na kvazi-tetramernom i kvazi-trimernom model sistemu. Na osnovu svega što se zna o kristalnoj strukturi kompleksa Ni(II), napravljeni su takavi model sistemi koji su omogućili da se što je moguće detaljnije istraži izlazak koordinativno vezanih voda iz polimernog sistema. Sistem je istovremeno povećan i “smisljeno” smanjen, a sve u cilju dobijanja što je moguće većeg broja podataka o sudbini koordinativno vezanih voda.



Slika 3.3.13. Prikaz nastajanja kvazi-tetramernog, a); i kvazi-trimernog, b); model sistema koji su poslužili u istraživanju mehanizma razlaganja kompleksa nikla.

Slika 3.3.13, pod a) i b) prikazuje kako je to ostvareno. Isprekidanim linijama su prikazana mesta na kojima dolazi do polimerizacije i koja su bitna za simulaciju. Pošto delovi sistema van onih koji su zaokruženi predstavljaju replike oni su isključeni iz modela.

Minimalni broj jedinica potrebnih da bi se obrazovala planarna polimerna struktura je četiri. Sistem sa tri jerinice nije planaran. Imenima struktura je dodat prefiks kvazi jer model sistemi nisu pravi trimer i tetramer. Za rad je odabran kvazi-tetramerni sistem prikazan na **slici 3.3.14** pod a). Metalni centri **Ni1A** i **Ni1B**, **slika 3.3.14**, bi odgovarali **A** okruženju sa **slike 3.1.8**, dok bi metalni centri **Ni1C** i **Ni1** odgovarali okruženju **B**.

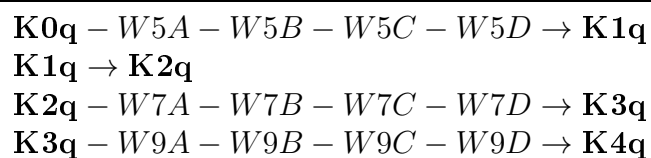
U **tabeli 3.32** dat je uporedni prikaz eksperimentalnih dužina veza polaznog kompleksa i odgovarajućih dužina veza u kvazi-tetramernom model sistemu. Povećanjem mnogostrukosti sistema došlo je do još boljeg slaganja eksperimentalno određenih geometrija oko metalnih centara sa izračunatom geometrijom u kvazi-tetramernom model sistemu. Protivrečnost vezana za dužinu veza **Ni1-O11** i **Ni1-O12** i dalje postoji sa tom razlikom da je u kvazi-tetramernom model sistemu ta razlika značajno manja.

Tabela 3.32. Prikaz eksperimentalno određenih dužina veza kompleksa na osnovu *XRD*-*a* monokristala i istih veza izračunatih iz kvantnohemijskih proračuna za kvazi-tetramernu strukturu. Rastojanja su data u Å.

Veza	Dužina veze iz <i>XRD</i> - <i>a</i>	Dužina veze iz		Srednja vrednost	Relativna greška (%)
		kvantnohemijskog prva	proračuna druga		
Ni1–O3	2,14	2,127	2,127	2,127	0,6
Ni1–N1	2,08	2,054	2,056	2,055	1,2
Ni1–N2	2,09	2,074	2,075	2,074	0,7
N1–C11	1,49	1,486	1,487	1,486	0,2
N2–C12	1,48	1,492	1,492	1,492	0,8
C11–C12	1,52	1,531	1,532	1,5315	0,8
Ni1–O11	2,07	2,068	2,073	2,070	0,0
Ni1–O12	2,06	2,111	2,10	2,106	2,2
Ni1–O2	2,08	2,034	2,035	2,034	2,2
O2–C8	1,27	1,284	1,286	1,285	1,2
O7–C8	1,25	1,274	1,276	1,275	2,0
C4–C8	1,50	1,516	1,517	1,5165	1,1
C4–C5	1,40	1,422	1,418	1,420	1,4
C5–C6	1,39	1,408	1,409	1,4085	1,3
Srednja vrednost					1,0

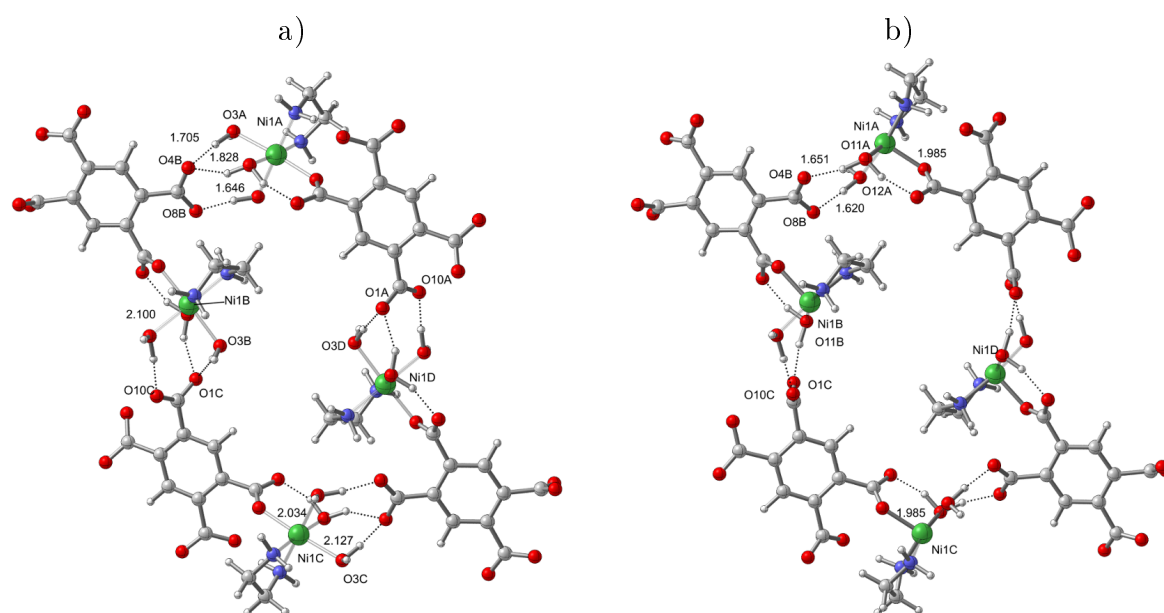
Ispitane reakcije u kvazi-tetramernom model sistemu prikazane su u **tabeli 3.33**. Sem tri reakcije tokom kojih se gube molekuli vode iz odgovarajućih položaja u šemi se nalazi i reakcija koja predstavlja proces polimerizacije, **K1q** → **K2q**. Kod **dimernog polimer-nog** sistema ustanovljeno je da do polimerizacije dolazi kad sistem izgubi četiri koordinativno vezane vode, dve po jednoj jedinici. Trebalo je ispitati da li do polimerizacije može doći i u ranijoj fazi, odnosno, čim se oslobodi prva koordinovana voda.

Tabela 3.33. Reakcije gubitka koordinovanih voda iz kvazi-tetramerne strukture **K0q** tokom procesa dehidratacije i obrazovanje intermedijernih struktura **K1q**, **K2q** i **K3q** i krajnje strukture **K4q**, tokom stupnja dehidratacije .



Na **slici 3.3.14** pod b) prikazana je srtuktura nastala posle izlaska četiri molekula vode iz kvazi-tetramernog model sistema. U kvazi-tetramernom sistemu spinsko stanje nije više kvintuplet, iako je zadržana oznaka q. Sistem ima po dva nesparena elektrona na svakom metalnom centru i ukupni spin od $S = 4$. Na **slici 3.3.14** su isprekidanim linijama prikazana mesta na kojima se uspostavlja vodonična veza u sistemu. Koordinativno vezani

molekuli vode sa jednog metalnog centra obrazuju interakciju sa kiseonicima susednih karboksilatnih anjona. Sem na ovim mestima vodonična veza se uspostavlja i između atoma vodonika sa amino grupe i kiseonika sa njima bliskih karboksilat anjona. Ove interakcije praktično “drže” ravan obrazovanu od monomernih jedinica. Poređenjem **slike 3.3.14** pod a) i b) uočava se postojanje značajne razlike u dužini vodoničnih veza koje se obrazuju u strukturi **K0q** i **K1q**. Dužina vodonične veze koju obrazuje **O4B** kiseonik se skрати sa 1,828 Å (struktura pod a)) na 1,651 Å (struktura pod b)). U **tabeli 3.34** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za sve četiri reakcije.

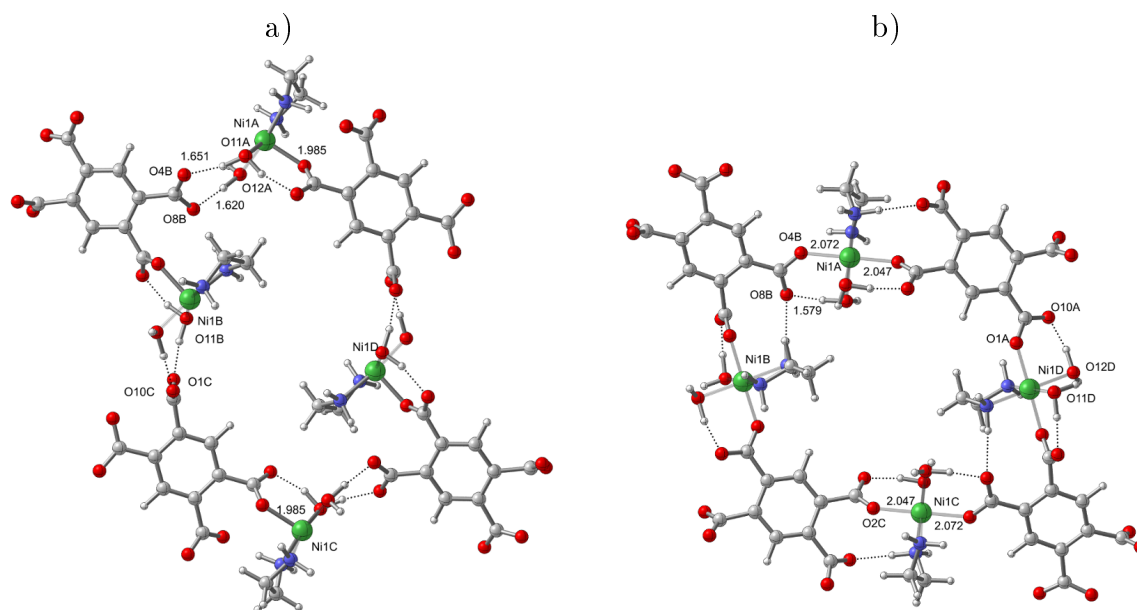


Slika 3.3.14. Optimizovane kvazi-tetramerne strukture **K0q**, a); i **K1q**, b). Struktura **K1q** je nastala uklaњanjem **W5A** (O3A), **W5B** (O3B), **W5C** (O3C) i **W5D** (O3D) molekula vode iz strukture **K0q**.

Reakcija u kojoj nastaje struktura **K1q** ima najveću vrednost za entalpiju. Reakcija u kojoj nastaje ta struktura će biti najsporija, dominantna na tom reakcionom putu i uslovljavati ukupnu kinetiku procesa. Kod reakcija u čvrstom stanju entalpije reakcije su bliske ili nešto niže od vrednosti za energiju aktivacije. Jedino ova reakcija ima pozitivnu vrednost za slobodnu energiju. Samo ta reakcija neće se odvijati spontano i biti termodinamički povoljna i na sobnoj temperaturi. Reakcija u kojoj nastaje struktura **K1q** mora da se termički izazove. Podizanjem temperature reakcija će se odvijati u željenom smeru. Na osnovu vrednosti za $\Delta_r G^o(298)$ i $\Delta_r H^o(298)$ datih u **tabeli 3.34** može da se izračuna na kojoj će temperaturi reakcija imati negativnu vrednost za slobodnu energiju. Grub proračun pokazuje da će se to desiti na temperaturi od 430 K. Na svim temperaturama koje su veće od te reakcija će se odvijati u željenom smeru.

Posle izlaska koordinativno vezanih voda iz položaja **W5A**, **W5B**, **W5C** i **W5D** ma-

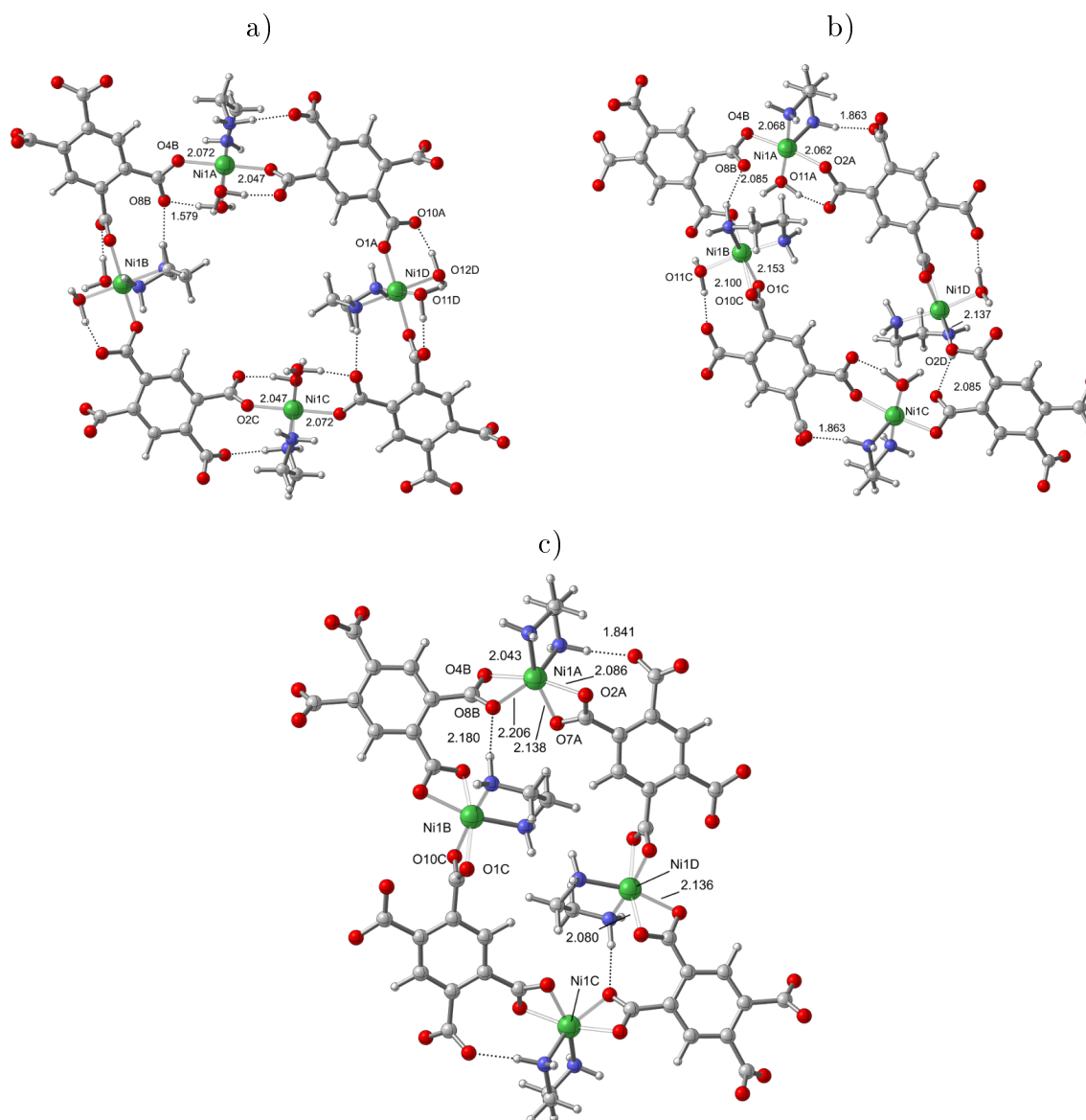
njak elektrona metalni centar nadoknadi jačanjem postojećih veza, te se tako monodentna koordinacija sa karboksilat anjonom skrati sa 2,034 Å na 1,985 Å.



Slika 3.3.15. Optimizovane kvazi-tetramerne strukture **K1q**, a); i **K2q**, b). Struktura **K2q** je nastala koordinacionom polimerizacijom.

Na **slici 3.3.15** prikazane su optimizovane strukture iz druge reakcije date u **tabeli 3.33**. Njom je proverena mogućnost odvijanja polimerizacije posle gubitka prve koordinativno vezane vode. Proračun je pokazao da je takav proces moguć, ali da ne ide direktno. Odnosno, ne dešava se direktno reakcija **K0q** → **K2q**, već se obrazuje strukture **K1q** koju treba shvatiti kao pred-reakcioni kompleks. To je proces pripreme, “nameštanja”, posle kog dolazi do polimerizacije. Tačnije, reakcija polimerizacija nije elementarni stupanj, već je to složena reakcija koja se odvija preko uspostavljanja ravnoteže koja joj prethodi. Ravnoteža u ovom slučaju olakšava proces polimerizacije, snižava energetska barijeru za njegovo odvijanje. Sam proces polimerizacije bi stoga bio koordinativna polimerizacija. Tokom njega dolazi do “povezivanja” prethodno nepovezanih jedinica na molekulskom nivou u povezanu 2D strukturu. Tokom njega, kvazi-tetramerni sistem prelazi u energetski stabilnije stanje, **K2q**, kod kojeg je svaki metalni centar koordinativno povezan sa dva karboksilatna anjona. Sa **slike 3.3.15** pod b) se vidi da je došlo do značajne promene u strukturi i da je ceo sistem “povezan”. Ista **slika** prikazuje da su obe interakcije karboksilatnih anjona i metalnog centra slične dužine, 2,047 odnosno 2,072 Å. Tokom procesa koordinativne polimerizacije dolazi do monodentne koordinacije metalnog centra sa njemu susednim karboksilat anjonom.

Vode u položajima **W9A**, **W9B**, **W9C** i **W9D** (kiseonici **O11A**, **O11B**, **O11C** i **O11D**) u strukturi **K1q** obrazuju po dve vodonične veze (**slika 3.3.15** pod a)). Posle po-



Slika 3.3.16. Optimizovane kvazi-tetramerne strukture **K2q**, a); **K3q**, b); i **K4q**, c). Strukture **K3q** i **K4q** nastale su stupnjevitim uklanjanjem koordinativnih voda.

limerizacije, njihovi položaji i interakcije ekvivalentne su sa vodama u položajima **W7A**, **W7B**, **W7C** i **W7D** (grade po jednu vodoničnu vezu). **Slika 3.3.15** pod b) pokazuje da polimerizacija ima za posledicu gubitak razlike između voda u položajima **W7** i **W9**.

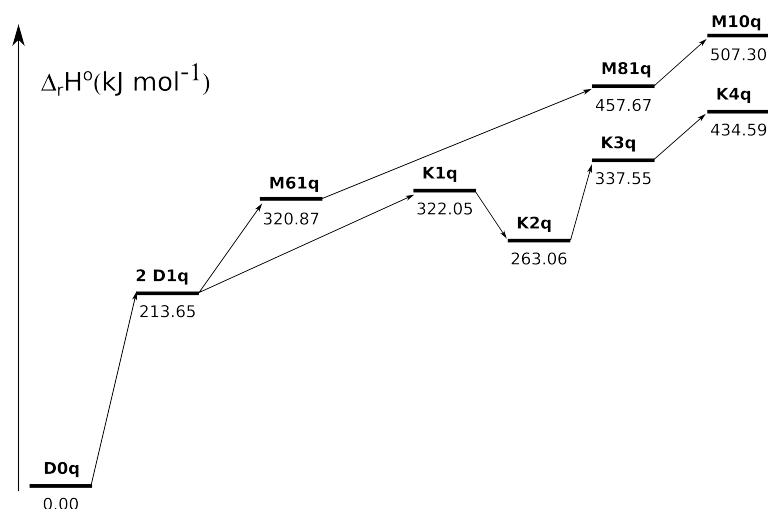
Na **slici 3.3.16** prikazane su strukture koje nastaju tokom preostale dve reakcije, izlaska preostalih voda iz sistema. Tokom njih dolazi do promene u interakci između metalnog centra i karboksilat anjona. Sa gubitkom vode, koordinativna sfera oko metalnog centra ostaje siromašnija elektronima koje metal nadoknađuje pojačanjem interakcije sa kiseonicima karboksilatnih anjona.

To se najbolje vidi kad se uporede **slike 3.3.16** pod a) i c). Dok je na **slici 3.3.16** pod a) metalni centar u monodentnoj koordinaciji na **slici 3.3.16** pod c) on je definitivno u bidentnoj koordinaciji. Metalni centri manjak elektrona nadoknađuju ne samo pojačanjem

Tabela 3.34. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **K1q**, **K2q**, **K3q** i **K4q** posle gubitka vode i entropije obrazovanih struktura. Vrednosti u **tabeli** su date u odnosu na jedan mol.

	Reakcija obrazovanja			
	K1q	K2q	K3q	K4q
$\Delta_r E^\circ(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	131,53	-68,15	85,69	110,15
$\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	108,40	-58,99	74,49	97,04
$\Delta_r G^\circ(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	31,35	-74,62	-0,32	-10,88
$S^\circ(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	2,368	2,472	2,195	2,139

postojećih interakcije već i povećanjem njihovog broja. Progresivno jačanje monodentnih interakcija u nekom trenutku približi koordinativnoj sferi metala i drugi kiseonik sa karboksilat anjona i na taj način olakša uspostavljanje interakcije. Na osnovu vrednosti za promenu slobodne energije datih u **tabeli 3.34** za reakcije nastanka struktura **K3q** i **K4q** obe reakcije su spontane već na sobnoj temperaturi. Uočava se i porast vrednosti za entalpiju reakcije izlaska voda iz **W9** položaja u odnosu na **W7** položaje (viša za 22,55 kJ mol⁻¹). Pošto je polimerizacija poništila razlike između ova dva položaja, razlika potiče od težnje metalnog centra da jače interaguje sa preostalim ligandima.



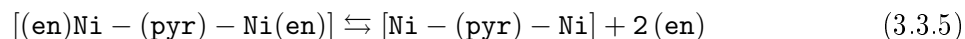
Slika 3.3.17. Reakciona šema stupnja dehidratacije prikazuje dva reakciona puta na osnovu proračuna urađenih na dimerno-monomernom i dimerno-kvazi-kvartomernom model sistemu.

Na **slici 3.3.17** prikazana je reakciona šema sa dva reakciona puta nastala kombinovanjem rezultata iz različitih model sistema. Zajednički početak za oba reakciona puta nalazi se u dimernom sistemu. On je predstavljen sa **2 D1q** što odgovara izlasku četiri molekula kristalne vode. “Gornji” reakcioni put, **M61q** → **M81q** → **M10q**, je preuzet iz monomernog, dok je “donji”, **K1q** → **K2q** → **K3q** → **K4q**, preuzet iz kvazi-tetramernog model sistema. Na osnovu ova dva reakciona puta entalpija gubitka deset molekula vode

je 507, 31 odnosno 434, 59 kJ mol⁻¹ u zavisnost od uslova u sistemu. Postojanje dva reakciona puta će detaljno biti razmotreno u poglavlju posvećenom kinetičkim proračunima.

3.3.2.3 Termodinamički proračuni stupnja razlaganja

Termogravimetrijska merenja su pokazala da posle gubitka vode sledi period od oko 100 K tokom kojeg se u sistemu ne dešavaju nikakve promene. Na kraju tog stabilnog perioda počinje drugi stupanj razlaganja kompleksa [(en)(H₂O)₃Ni – (pyr) – Ni(H₂O)₃(en)] · 4H₂O tokom kojeg sistem gubi etilendiamin (en). Etilendiamin helatno koordiniran za metalni centar, odnosno svaka od amino grupa interaguje sa atomom Ni(II). Hemijska jednačina, u skraćenom obliku, kojom se opisuje ovaj proces je:



gde je (en) etilendiamin, dok se (pyr) odnosi na anjon piromelitinske kiseline (C₁₀O₈H₂)⁴⁻.

Tokom gubitka vode razmatran je samo sistem sa ukupnim spinom $S = 2$. Pošto sistem izgubi vodu u njemu može da dođe do promene koja dovodi do obrazovanja strukture sa ukupnim spinom $S = 0$. Ta promena je uslovljena promenom okruženja oko metalnog centra koje iz oktaedarskog (ML₆) prelazi u tetraedarsko (ML₄) i kvadratno-planarno (ML₄). U monomernom sistemu bez vode postoje dva moguća okruženja, tetraedarsko i kvadratno-planarno. Ona se međusobno razlikuju u spinskoj multipletnosti. U tetraedarskom okruženju sistem ima dve orbitale e simetrije i tri orbitale t_2 simetrije i elektronsku konfiguraciju $e^4t_2^4$. U toj elektronskoj konfiguraciji sistem ima dve polupunjene orbitale t_2 simetrije i ukupni spin $S = 2$, sistem je visokospinski kompleks. U kvadratno-planarnom okruženju raspored i simetrija orbitala je nešto drugačija. Orbitale imaju četiri različite simetrije sa energetske rasporedom, $b_{2g}, e_{2g}, a_{1g}, b_{1g}$ i elektronskom konfiguracijom $b_{2g}^2 e_{2g}^4 a_{1g}^2 b_{1g}$. U toj elektronskoj konfiguraciji nema nesparenih elektrona, ukupni spin je $S = 0$, i to je nisko spinski kompleks, odnosno singletni sistem.

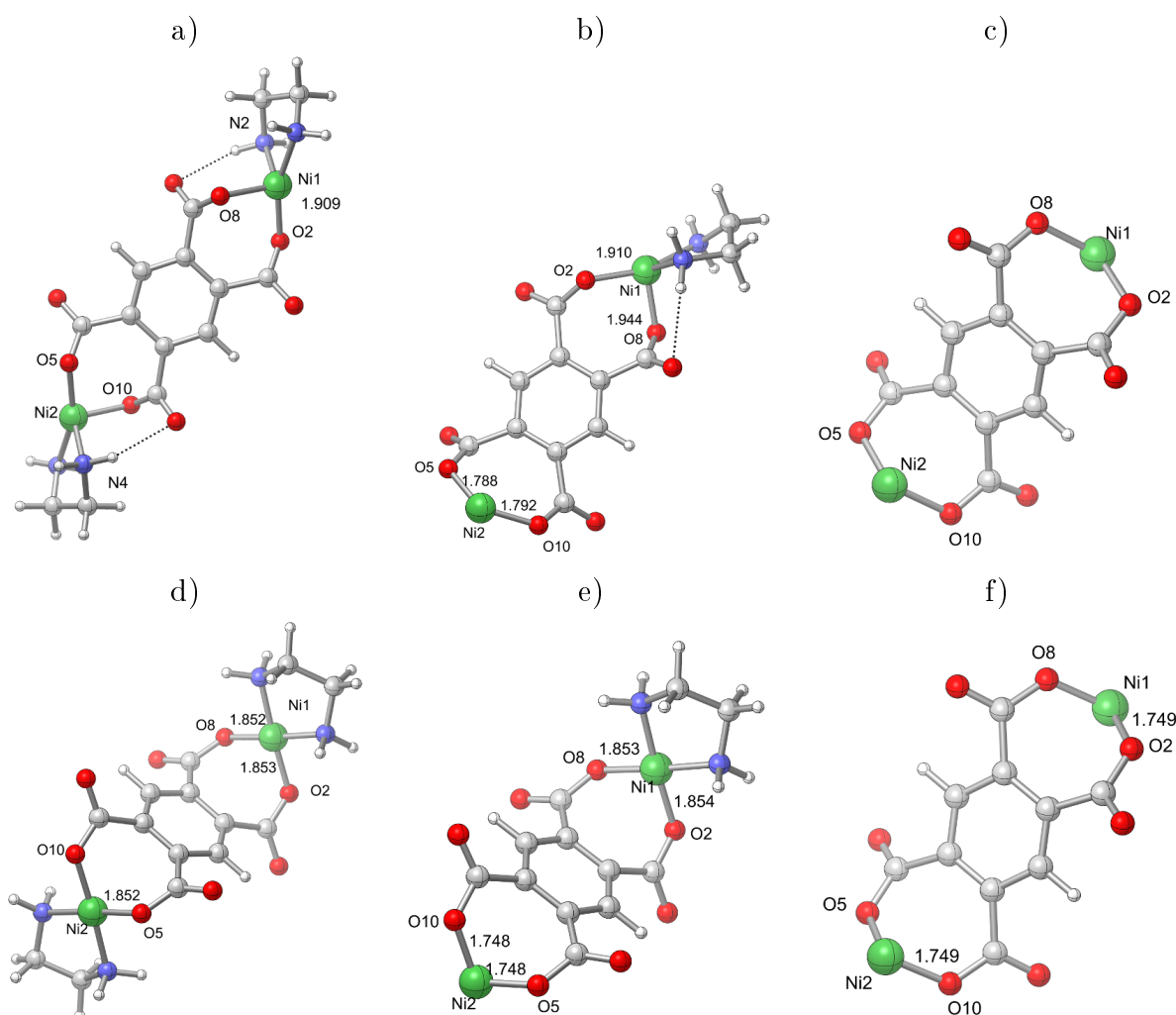
Monomerni sistem

U tabeli 3.35 prikazane su ispitane reakcije tokom kojih sistem gubi etilendiamin ispitane u monomernom sistemu. Istražene su po dve reakcije za obe spinske multipletnosti. Poslednje slovo u oznakama odnosi se na multipletnost. Tokom procesa dolazi do obrazovanja intermedijernih struktura **M-DST-bq** i **M-DST-bs**. Krajnje strukture tokom monomernog procesa razlaganja su **M-DST-cq** i **M-DST-cs**. Njima je proverena i mogućnost prenošenja poremećaja u molekulu. Gubitkom etilenamina na jednom kraju molekula, na njegovom drugom kraju dolazi do promene koja se manifestuje promenom

Tabela 3.35. Reakcije tokom kojih monomerne struktura **M-DST-aq** i **M-DST-as** gube etilendiamin (**en**) tokom stupnja razlaganja.



geometrije metalnog centra. Gubitkom etilendiamina na jednom kraju molekula, metalni centar iz tog dela ostaje sa manjkom elektrona. Kod sistema ove veličine poremećaj se može preneti na drugi kraj, što se očituje promenom u geometriji oko drugog metalnog centra.



Slika 3.3.18. Strukture nastale posle gubitka etilendiamina iz monomernog quintupletnog i singletnog sistema. **M-DST-aq**, a); i **M-DST-as**, d); su kvintupletna i singletna struktura na početku stupnja razlaganja. Strukture **M-DST-bq**, b); i **M-DST-bs**, e); nastaju posle gubitka jednog etilendiamina, dok strukture **M-DST-cq**, c); i **M-DST-cs**, f); nastaju posle gubitka drugog molekula etilendiamina.

Na **slici 3.3.18** prikazane su početne i strukture nastale posle gubitka etilendiamina. Uočava se značajna razlika u dužini veza između metalnog centra i kiseonika sa karboksilat

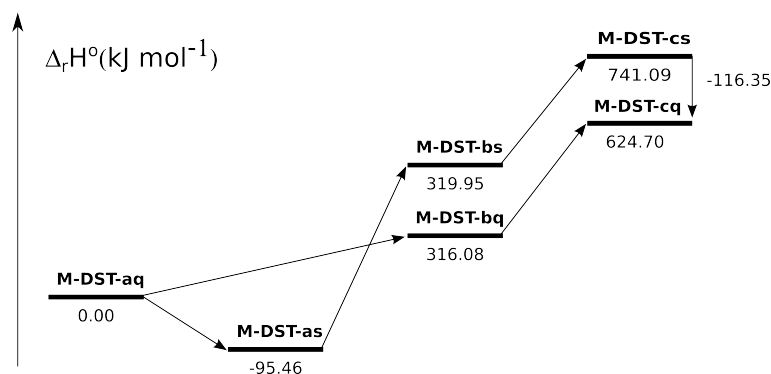
anjona kod početnih struktura. U strukturi **M-DST-aq** ona je 1,909 Å (**slika 3.3.18** pod a), **Ni1-O2**), dok je u **M-DST-as** ona 1,853 Å (**slika** pod d)). Posle gubitka etilendiamina dolazi do skraćanja ovih veza na 1,792 (**slika 3.3.18** pod b), **Ni2-O10**), odnosno 1,749 Å (ista **slika** pod f)) uz zadržavanje razlike od 0,05 Å. To znanči da je metalni centar znatno jače koordinovan u strukturama sa singletnom elektronskom konfiguracijom.

U **tabeli 3.36** date su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za reakcije u kojima nastaju sve razmatrane strukture. Na osnovu razlike u vrednostima za entalpije reakcija nastanka struktura **M-DST-bq** i **M-DST-cq**, odnosno **M-DST-bs** i **M-DST-cs** može da se stekne predstava o jačini poremećaja koji se prenosi u sistemu. Vidi se da ta razlika iznosi $-7,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ kod kvintupletnih i $5,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ kod singletnih struktura. Za gubitak drugog molekula etilendiamina treba uložiti $7,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ manje kod kvintupletnog, a $5,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ više kod singletnog sistema. **Slika 3.3.18** pod a) i b) pokazuje da je došlo do produžavanja veze **Ni1-O2** sa 1,909 na 1,910 Å posle gubitka prvog etilendiamina. Na istoj **slici** pod d) i e) vidi se da i kod singletne strukture dolazi do produžavanja veze, ali treba uložiti više energije za gubitak drugog etilendiamina nego prvog. Slobodna energija kod svih reakcija datih u **tabeli 3.36** je znatno veća od nule, nijedna se na sobnoj temperaturi neće odvijati spontano i tek na temperaturama višim od 600 K treba očekivati da se reakcije odvijaju u željenom smeru. Entropija za strukture iz **tabele 3.36** opada usled smanjenja veličine sistema a samim tim i smanjenja stepena slobode.

Tabela 3.36. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **M-DST-bq**, **M-DST-cq**, **M-DST-bs** i **M-DST-cs** posle gubitka jednog i dva molekula etilendiamina i entropije obrazovanih struktura.

	Reakcije obrazovanja			
	M-DST-bq	M-DST-cq	M-DST-bs	M-DST-cs
$\Delta_r E^o(0 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	328,51	322,18	430,70	436,31
$\Delta_r H^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	316,08	308,62	415,41	421,14
$\Delta_r G^o(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	259,85	306,62	355,76	419,87
$S^o(\text{M}, 298 \text{ K}) (\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	0,728	0,626	0,683	0,587

Na osnovu vrednosti termodinamičkih funkcija stanja obrazovana je reakciona šema, **slika 3.3.19**, koja prikazuje mehanizam gubitka etilendiamina iz monomernog model sistema. Entalpija je prikazana u odnosu entalpiju strukture **M-DST-aq** koja je relativna nula u ovom mehanizmu. Objašnjenje reakcione šeme gubitka etilendiamina može biti sledeća. Kao što je već rečeno, ostavljena je mogućnost za odvijanje spinske promene samo na početku i na kraju reakcionog puta. **Slika 3.3.19** pokazuje da u sistemu postoje dva reakciona puta.



Slika 3.3.19. Reakciona šema za mehanizam stupnja razlaganja prikazuje dva reakcina puta na osnovu proračuna urađenih na monomernom sistemu za dva spinska stanja.

Entalpija reakcije iznosi $624,70 \text{ kJ mol}^{-1}$. U slučaju male brzine zagrevanja, sistem bi relativno dugo bio u početnom stanju **M-DST-aq**, što bi povećalo verovatnoću za proces spinske promene iz $S = 2$ u $S = 0$ i prelazak sistema u stanje koje je $95,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabilnije od početnog. Posle ovoga, sistem bi se kretao po singletnom putu kod kojeg su promene entalpije značajno veće. Spinsku transformaciju bi trebalo sa kinetičkog gledišta shvatiti kao obrazovanje pred-reakcionog kompleksa koji u ovom slučaju dovodi do usporjenja tog reakcionog puta. Svaka “stabilizacija” sistema u ovakvoj reakcionoj šemi ima za posledicu povećanje energije aktivacije za naredni stupanj. Svaki od dva stupnja duž singletnog puta ima entalpiju od oko 400 kJ mol^{-1} . Usled toga bi se reakcije na tom putu odvijale značajno sporije nego duž kvintupletnog puta. Na kraju ovoga puta desio bi se još jedan egzotermni proces sličan kao na njegovom početku. Sistem bi sada prešao u stanje sa $S = 2$, koje je na kraju reakcionog puta stabilnije za $115,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ od stanja sa $S = 0$. Kvintupletni reakcioni put bi se ostvario pri većim brzinama zagrevanja pri kojima sistem ne bi bio dovoljno dugo u stanju **M-DST-aq** da bi se odigrala spinska promena. Usled veće brzine zagrevanja odmah bi se stekli uslovi za gubitak prvog etilendiamina, a posle toga i za drugi. Za razliku od singletnog, duž ovog reakcionog puta ne bi se očekivalo odigravanje nikakvih egzotermnih procesa već samo endotermnih.

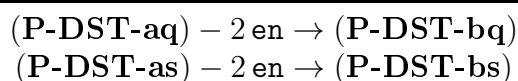
Na osnovu rezultata datih u reakcionoj šemi vidi se da je entalpija reakcija izlaska etilendiamina iz monomernog model sistema jako velika. Pošto su eksperimentalne entalpije za proces razlaganja značajno niže, bilo je jasno da se moraju ispitati i polimerni sistemi. Ispitana su dva polimerna sistema. Odabrani su kvazi-trimerni i kvazi-tetramerni, kako bi se stekao uvid i u to kakav uticaj na mehanizam ima mnogostrukost sistema. Sem u veličini, ova dva sistema se razlikuju i u uređenosti.

Kvazi-trimerni sistem

Kvazi-trimerni sistem bi mogao da se očekuje na većim brzinama zagrevanja, pri kojima bi sistem uopšte uzev bio neuređeniji. Kvazi-tetramerni planarni sistem trebalo bi da se očekuje pri manjim brzinama zagrevanja, pri kojima bi se procesi odvijali sporije i regularnije uz zadržavanje planarne strukture u sistemu.

U **tabeli 3.37** prikazane su ispitane reakcije na kvazi-trimernom sistemu. Usled polimerizacije nema više razlike između prvog i drugog etilendiamina. U polimernom sistemu može da se govori samo o jednoj reakciji za singletni sistem, $S = 0$, kao i za sistem sa po

Tabela 3.37. Reakcije gubitka en iz kvazi-trimernog polimernog sistema u “kvintupletnom” ($S = 3$) i singletnom ($S = 0$) spinskom stanju.



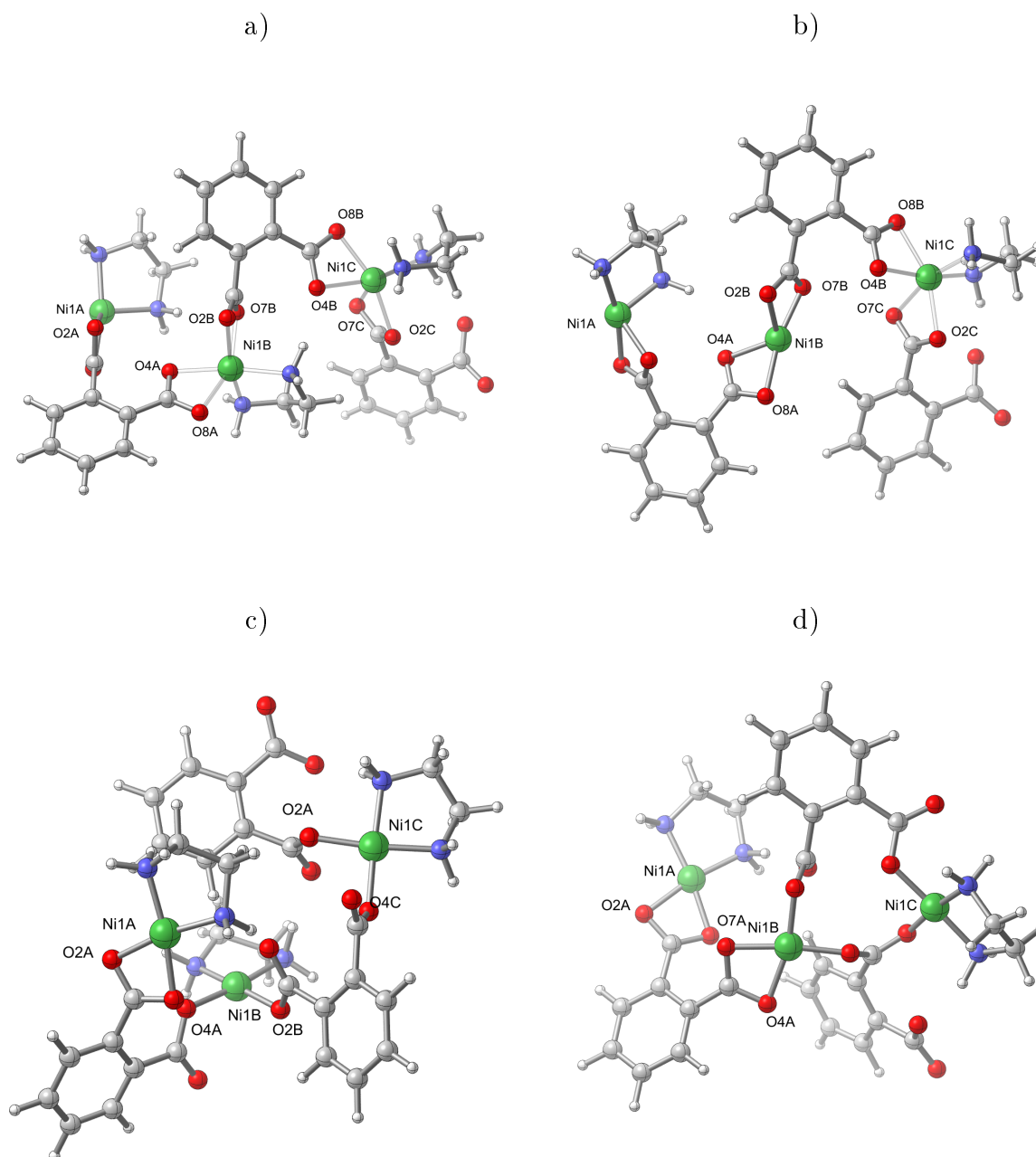
dva nesparena spina na svakom metalnom centru, $S = 3$.

Na **slici 3.3.20** su prikazane optimizovane strukture u kvazi-trimernom model sistemu. Kod svih struktura gubi se etilendiamin sa metalnog centra iz sredine, **B**. Kod početnih struktura, kako sa $S = 0$ tako i sa $S = 3$, oba kraja (*terminusa*) kvazi-trimernog model sistema su slobodna. Kod kvazi-trimerne strukture sa $S = 0$, posle gubitka etilendiamina jedan kraj koordinira sa metalnim centrom iz sredine, **slika 3.3.20** pod d). Kod $S = 3$ sistema, **slika** pod a) i b) metalni centar iz sredine je bidentno koordiniran sa karboksilat anjonom i pre i posle izlaska etilendiamina iz sistema. U sistemu sa $S = 0$ sem jednog kraja na početku ostala dva metalna centra obrazuju monodentnu koordinaciju sa metalnim centrom. Na **slici 3.3.20** pod d) vidi se da jedan karboksilat anjon koordinira dva metalna centra. U sistemu sa ukupnim spinom $S = 3$ karboksilat anjoni koordinirani su za metalne centre samo bidentno, dok kod sistema sa $S = 0$ dolazi do obrazovanja i bidentne i monodentne koordinacije.

Tabela 3.38. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **P-DST-bq** i **P-DST-bs** i entropije nagrađenih struktura. Vrednosti u tabeli su obračunate na gubitak dva mola etilendiamina.

	Reakcija obrazovanja	
	P-DST-bq	P-DST-bs
$\Delta_r E^o(0\text{K})$ (kJ mol^{-1})	478,91	368,91
$\Delta_r H^o(298\text{K})$ (kJ mol^{-1})	456,24	343,50
$\Delta_r G^o(298\text{K})$ (kJ mol^{-1})	329,70	339,87
$S^o(\text{M}, 298\text{K})$ ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	1,236	0,957

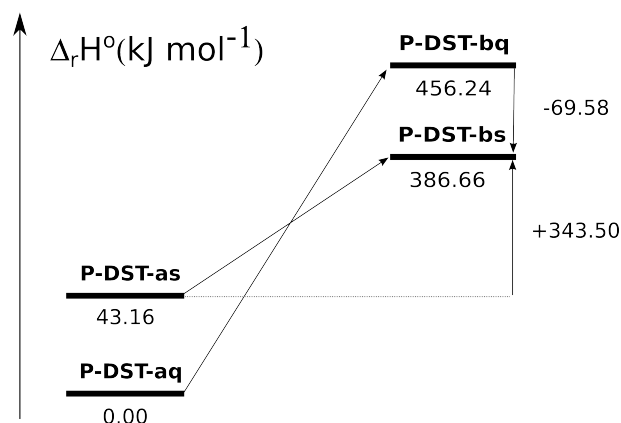
U **tabeli 3.38** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za



Slika 3.3.20. Polimerne kvazi-trimerne strukture **P-DST-aq**, a); i **P-DST-as**, c); na početku procesa razlaganja. Strukture **P-DST-bq**, b); i **P-DST-bs**, d); nastale su posle gubitka jednog molekula etilendiamina.

reakcije u kojima sistem gubi dva mola etilendiamina. Uočava se da je entalpija reakcija koje se odvijaju u polimerizovanom sistemu značajno manja od entalpija u monomernim sistemu. Reakcija za $S = 0$ ima manju vrednost za entalpiju reakcije, međutim svi rezultati moraju da se prikažu reakcionom šemom. I u polimernom sistemu slobodna energija reakcija ima vrednosti znatno veće od nule ali i duplo manje nego u monomernom sistemu, stoga obe reakcije mogu da se odvijaju u željenom smeru na visokim temperaturama.

Na **slici 3.3.21** prikazana je reakciona šema za kvazi-trimerni model sistem. Za nultu vrednost je uzeta entalpija strukture **P-DST-aq**. Vidi se da je struktura sa $S = 0$ na



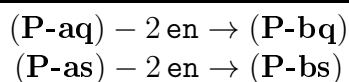
Slika 3.3.21. Reakciona šema za mehanizam stupnja razlaganja prikazuje dva reakciona puta na osnovu proračuna urađenih za polimerizovan kvazi-trimerni sistem u dva spinska stanja.

početku u višem energetsom stanju od strukture sa $S = 3$. To znači da je singletni put nemoguć. Sistem neće preći u stanje sa višom energijom spinskom promenom. Na osnovu ove reakcione šeme u sistemu bi se prvo odigrao endotermni proces sa entalpijom od $456,24 \text{ kJ mol}^{-1}$, tokom kojeg se gubi etilendiamin. Posle toga, dolazi do spinske promene iz stanja $S = 3$ u $S = 0$, tokom koje se oslobađa $69,58 \text{ kJ mol}^{-1}$, egzotermni proces. Ukupna entalpija gubitka dva mola etilendiamina iz sistema je $386,66 \text{ kJ mol}^{-1}$, što je značajno manje nego u monomernom model sistemu.

Kvazi-tetramerni sistem

Gubitak etilendiamina ispitan je i na planarnom kvazi-tetramernom sistemu. Ispitane reakcije u ovom sistemu prikazane su u **tabeli 3.39**. I u ovom sistemu ispitan je sistem sa spinom $S = 0$ i $S = 4$, sa po dva nesparena elektrona na svakom metalnom centru.

Tabela 3.39. Reakcije gubitka en iz kvazi-tetramernog polimernog sistema. Strukture **P-aq** i **P-as** su reaktanti u ovom sistemu, dok su strukture **P-bq** i **P-bs** proizvodi.



Na **slici 3.3.22** prikazane su optimizovane ispitane strukture za obe reakcije. Polazna struktura za reakciju koja se odvija u sistemu sa spinom $S = 4$ prikazana je na **slici** pod a). Vidi se da je metalni centar na početku procesa razlaganja kod ovog sistema u delimično deformisanom oktaedarskom okruženju. Metalni centar ima šest liganada, po dva kiseonika sa svakog od karboksilatnih anjona i dva azota iz etilendiamina. Posle gubitka etilendiamina okruženje oko metalnog centra se menja u tetraedarsko ML_4 , **slika 3.3.22** pod b). Na istoj **slici** dva karboksilatna anjona koje koordiniraju isti metalni centar

su u dva slučaja upravni jedan u odnosu na drugu (*perpendikularn*), **Ni1B** i **Ni1D**, dok su u dva slučaja, **Ni1A** i **Ni1B**, nalaze u istoj ravni, planarni su. U sistemu sa ukupnim spinom $S = 4$ polovina metalnih centara ima tetraedarsko, a druga polovina kvadratno-planarno okruženje. Na **slici 3.3.22** pod c) prikazana je početna struktura za reakciju sa ukupnim spinom $S = 0$. Metalni centri imaju samo kvadratno-planarno okruženje. Svaki od njih obrazuje samo monodentne koordinacije sa kiseonicama iz susednih karboksilatnih anjona. Ovakva struktura više nije planarna jer je to nemoguće ostvariti u kvadratno-planarnim okruženjem, dolazi do “preklapanja” u strukturi, **Ni1B** i **Ni1D**. Na **slici 3.3.22** pod d) prikazana je struktura posle gubitka etilendiamina.

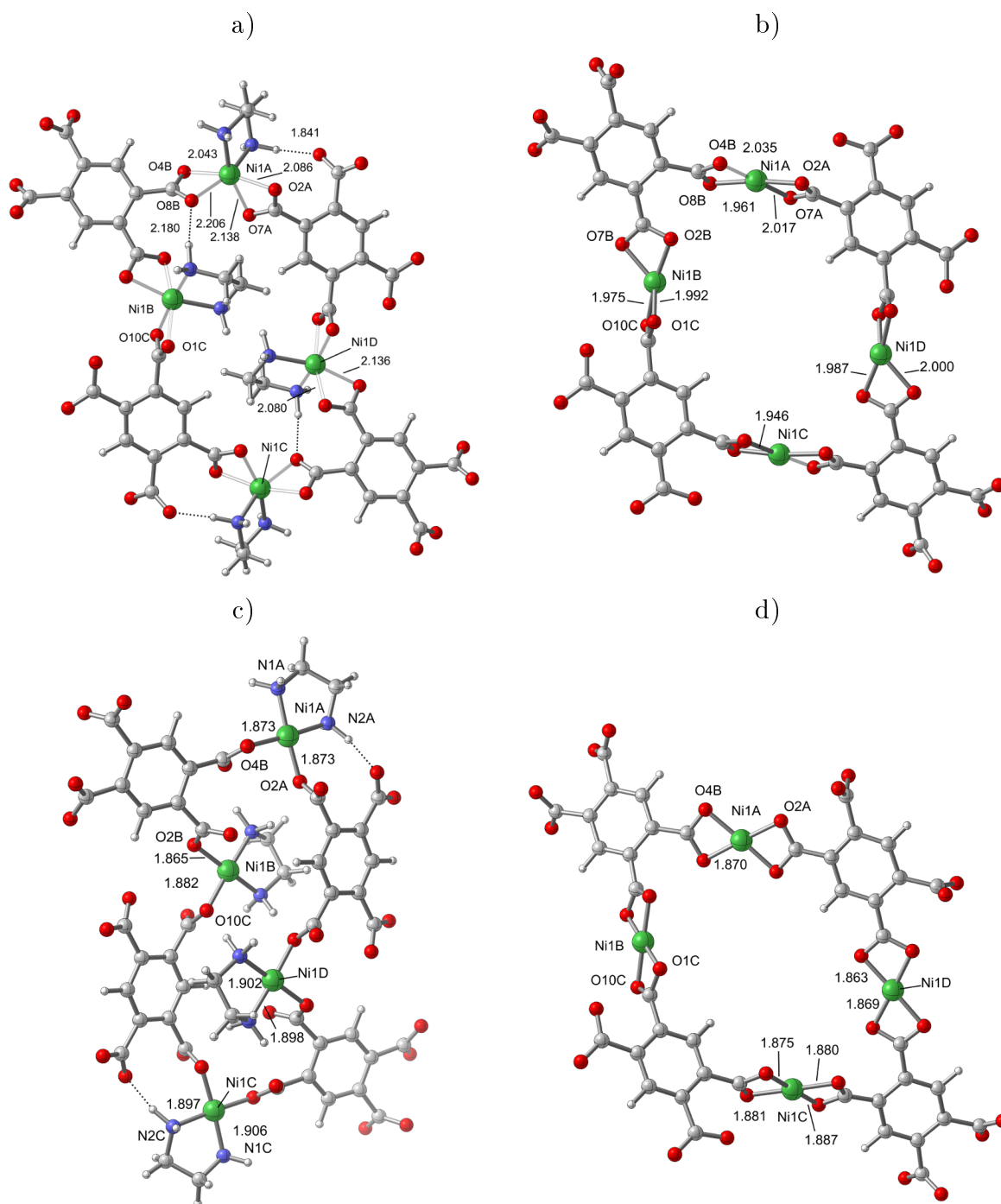
Slika 3.3.22 pod d) pokazuje da je posle gubitka etilendiamina struktura planarna. Okruženje oko svih metalnih centara je isto, kvadratno-planarno, za razliku od sistema sa $S = 4$ kod koga postoje dve vrste okruženja. Metalni centri su bidentno koordinirani za kiseonike iz karboksilatnih anjona, za razliku od strukture pod c) kad koje su svi monodentno koordinovani. Dužine veza između metalnog centra i kiseonika iz karboksilatnih anjona su značajno kraće u sistemu sa $S = 0$ (1,887, 1,875, 1,880 i 1,881 Å) nego u sistemu sa $S = 4$ (1,946, 2,017, 1,999 i 1,975 Å) što nam odmah govori da je sistem sa $S = 0$ stabilniji od sistema sa $S = 4$ posle gubitka etilendiamina.

Tabela 3.40. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **M-DST-bq**, **M-DST-cq**, **M-DST-bs** i **M-DST-cs** posle gubitka etilendiamin i entropije nagrađenih struktura. Vrednosti u tabeli date su za gubitak dva mola etilendiamina.

	Reakcija obrazovanja	
	P-bq	P-bs
$\Delta_r E^o(0\text{K})$ (kJ mol ⁻¹)	433,55	366,04
$\Delta_r H^o(298\text{K})$ (kJ mol ⁻¹)	410,45	341,21
$\Delta_r G^o(298\text{K})$ (kJ mol ⁻¹)	280,70	214,40
$S^o(\text{M}, 298\text{K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	1,797	1,693

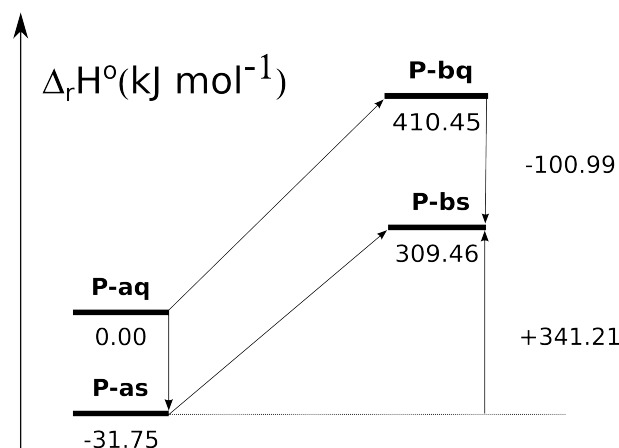
U **tabeli 3.40** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za ispitane reakcije u kvazi-kvartomernom model sistemu. Vrednosti za entalpije reakcija su bliske vrednostima koje su izračunate u kvazi-trimernom sistemu ali su zato slobodne energije zanačajno niže. U odnosu na monomerni i kvazi-trimerni sistem **P-bs** struktura pokazuje znatno manju promenu u slobodnoj energiji. Na osnovu toga reakcija će se odvijati u željenom smeru samo na temperaturama višim od 500 °C. Na osnovu vrednosti iz **tabele 3.40** napravljena je reakciona šema prikazana na **slici 3.3.23**.

Kao i u prethodnim reakcionim šemama i ovde su sve prikazane energetske promene relativne, računata u odnosu na nultu strukturu koja je u ovom sistemu **P-aq**. Objašnjenje



Slika 3.3.22. Kvazi-tetramerne strukture sa ukupnim spinom $S = 4$ i $S = 0$, **P-aq**, a); i **P-as**, c); na početku procesa razlaganja kompleksa. Strukture **P-bq**, b); i **P-bs**, d); nastale su posle gubitka etilendiamina.

za reakcionu šemu u ovom model sistemu je sledeće. Sistem se na početku stupnja razlaganja nalazi u stanju predstavljenom strukturom **P-aq**. Što je brzina zagrevanja manja raste verovatnoća za njegov prelazak u stanje **P-as**, odnosno za spinsku promenu. Ova promena je egzotermna. Posle nje dolazi do endotermnog gubitka etilendiamina. Ukoliko bi brzina zagrevanja sistema bila veća došlo bi odmah do gubitka etilendiamina. Na većim brzinama zagrevanja sistem bi se kretao “kvintupletnim” reakcionim putem; ukupan spin



Slika 3.3.23. Reakciona šema mehanizma stupnja razlaganja prikazuje dva reakciona puta na osnovu proračuna urađenih za polimerizovani kvazi-tetramerni sistem u dva spinska stanja.

$S = 4$. Posle gubitka etilendiamina, tokom ovog reakcionog puta, desila bi se spinska promena kojom bi se iz stanja sa ukupnim spinom $S = 4$ prešlo u stanje sa ukupnim spinom $S = 0$, u egzotermnom procesu. Ukupna promena entalpije u kvazi-tetramernom model sistemu bilo da se kreće jednim ili drugim reakcionim putem bila bi ista i znosi $309,46 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sa pretpostavljenog kinetičkog stanovišta na ovom nivou singletni put bi bio znatno povoljniji usled nižih energija aktivacije. Ovakva reakciona šema morala bi da ima svoju potvrdu u DSC snimcima. Sa promenom brzine zagrevanja moralo bi da dođe do uočljive promene u obliku DSC pikova. Kod malih brzina zagrevanja proces bi započinjao egzotermnim stupnjem koji bi se izgubio sa povećanjem brzine zagrevanja. Taj deo bi morao da se vidi u DSC pikovima, **slika 3.2.1**. Na većim brzinama zagrevanja trebalo bi da se očekuje egzotermni proces na samom kraju, posle gubitka etilendiamina. Pitanje je, da li bi taj proces bio uočljiv. Možda bi bio na izvestan način zaklonjen (maskiran) drugim procesima u sistemu. Mnogo je lakše uočiti razlike koje bi se pojavila na malim brzinama zagrevanja.

Tabela 3.41. Poređenje entalpija procesa razlaganja kompleksa za različite sisteme.

Model sistem	(kJ mol^{-1})
Monomerni	624,70
Polimerizovani kvazi-trimerni	386,66
Polimerizovani kvazi-tetramerni	309,46

Nijedan od ispitanih sistema ne daje odgovarajuće vrednosti za entalpiju gubitka etilendiamina iz sistema kad se uporedi sa eksperimentalnim. Razlog za to će bar delimično objasniti vrednosti date u **tabeli 3.41**. Tek posle predavljanja rezultata kinetičkih proračuna mehanizam izlaska etilendiamina iz sistema biće jasniji i potpuniji. Na osnovu

vrednosti datih u **tabeli 3.41** očigledno je da reakcija može da se dešava samo u polimerizovanom sistemu, odnosno da je sistem i pre početka ovoga stupnja morao da bude polimerizovan. Drugo, na osnovu datih vrednosti jasno je da entalpija opada sa povećanjem mnogostrukosti sistema. Daljim povećanjem mnogostrukosti sistema moglo bi da se dođe do izmerene vrednosti za entalpiju na malim brzinama zagrevanja. Međutim, povećanje mnogostrukosti ne bi dalo odgovor za izmerenu entalpiju na većim brzinama zagrevanja. Ono što je najveći problem kod ovog sistema je nepoznavanje njegovog krajnjeg stanja. Na ispitani proces razlaganja se nadovezuju naredni procesi u kojima dolazi do dalje potpune razgradnje sistema i ne postoji jasna granica kad jedan prestaje a drugi počinje. Drugo, entalpija sistema opada sa brzinom zagrevanja. Veće brzine zagrevanja dovode do narušavanja unutrašnje uređenosti sistema. Sa većim brzinama zagrevanja verovatno dolazi do nekontrolisane naknadne polimerizacije tokom koje sistem prelazi u nova stanja sa minimalnim energijama. Kao što je i uočeno kod kvazi-trimernog sistema, jedan karboksilat anjon može da koordinira dva metalna centra na taj način dovede do obrazovanja neuređenih, amorfnih struktura. Glavni problem je baš u tome. U obrazovanju amorfni struktura za čije pravo predstavljanje je potreban znatno veći model sistem koji izlazi iz okvira kvantnohemijskih proračuna na ovom nivou. Za odgovarajuće objašnjenje amornog stanja mora se preći na “teren” molekulske dinamike što nije predmet ovoga rada.

3.3.2.4 Kinetički proračuni stupnja dehidratacije

Na osnovu prethodnih rezultata, kako eksperimentalnih tako i izračunatih, očigledno je da se proces dehidratacije odvija u jednom složenom stupnju koji obuhvata više uzastopnih i paralelnih elementarnih koraka. Kinetičkim proračunima trebalo je izračunati energije aktivacije što većeg broja pojedinačnih stupnjeva i na osnovu njih odrediti onaj koji dominira i određuje ukupnu brzinu dehidratacije.

Da bi se izbegla zamka zaključivanja samo na osnovu entalpije pojedinih stupnjeva trebalo je uraditi kinetičke proračune za veliki broj reakcija. U složenim (*kompleksnim*) sistemima princip da se prvo odvija proces sa najnižom entalpijom može da dovede do pogrešnog zaključka. Proces izlaska bilo koje vode iz sistema može da se odvijuje uz obrazovanje pred-reakcionog ili post-reakcionog kompleksa koji potpuno menjaju tok reakcije. Kinetičkim proračunima ispitano je kakav uticaj ima gubitak skoro svakog od molekula vode na strukturu i mehanizam ispitivanog stupnja.

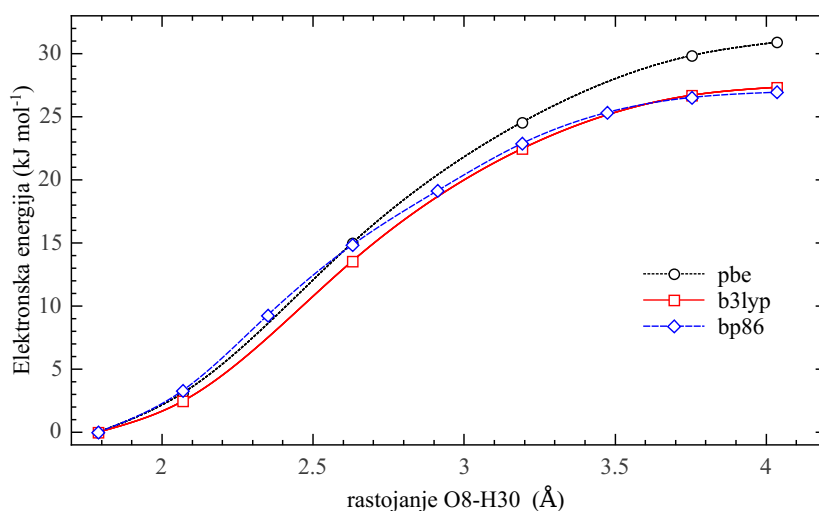
Samo na osnovu optimizovanja početnih i krajnjih struktura neke reakcije i izračunavanja termodinamičkih funkcija stanja za te strukture ne može da se stekne potpuna

slika o toku same reakcije. Radeći na taj način ostajemo uskraćeni u dve stvari. Prvo, ne dobija se stvarna vrednost za energiju aktivacije te reakcije i drugo, što je još važnije, ne zna se šta se sa njim dešava između početnog i krajnjeg stanja. Optimizovanjem samo početne i krajnje strukture u nekoj reakciji nemamo informaciju šta se sa sistemom dešava u trenucima između. U istraživanom sistemu rađena je ograničena pretraga (*relaxed scan*) za svaki pretpostavljeni korak tokom stupnja dehidratacije i razlaganja, gubitka etilendiamina. Na osnovu ograničenih pretraga izračunavane su energije aktivacije i konstruisane energetske krive za te korake.

Kinetička izračunavanja stupnja dehidratacije započeta su detaljnom analizom toka reakcije izlaska kristalne vode iz položaja **W2**. Iako je na osnovu izračunatih vrednosti termodinamičkih funkcija stanja utvrđeno da najnižu entalpiju ima reakcija u kojoj iz sistema izlazi voda iz položaja **W1** to, *a priori*, ne znači da će ta voda i prva izaći iz sistema. Moguć je scenario u kojem voda iz nekog drugog položaja ima nižu vrednost za energiju aktivacije i da ta voda iako ima višu vrednost za entalpiju reakcije ipak prva napušta sistem. Zato je detaljnije ispitana mogućnost da iz sistema prvo ne izlazi voda iz položaja **W1** već iz položaja **W2**.

Monomerni sistem

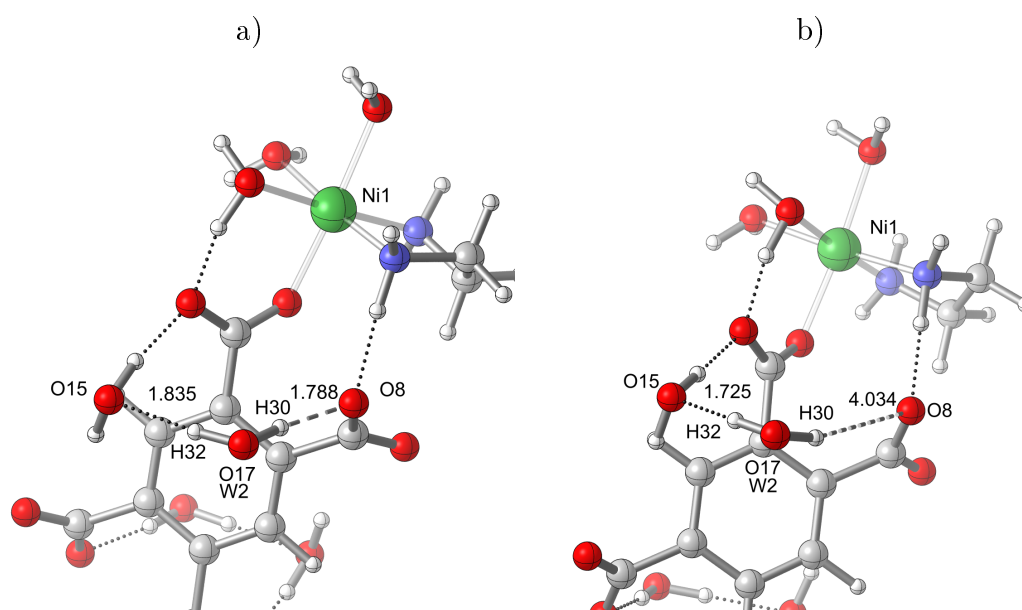
Na slici 3.3.24 prikazana je potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja **W2**. Na apcisi grafika nalazi se promena rastojanja između **O8-H30** atoma, dok se na ordinati nalazi energija sistema. Na slici 3.3.25 pod a), prikazana je struktura potpuno optimi-



Slika 3.3.24. Potencijalna kriva za izlazak kristalne vode iz položaja **W2**.

zovanog polaznog kompleksa. Da bi se nagradila potencijalna kriva kao što je prikazana na slici 3.3.24 odabere se željeni stepen slobode (željeno rastojanje, ugao ili diedarksi

ugao) i za zadatu vrednost tog stepena slobode izvrši optimizacija sistema. Sistematskom promenom tog stepena slobode obrazuje se njegova potencijalna kriva. U istraživanju stupnja dehidracije od interesa je da se utvrdi šta se dešava sa sistemom tokom raskidanja određenih veza (u ispitivanju nekih drugih procesa može da bude važno da se izračuna potencijalna kriva za rotaciju oko nekog diedarskog ugla). Na **slici 3.3.25** pod a), naglašenom isprekidanom linijom prikazana je promenljiva koja je u sistemu ispitivana. Sistematskim menjanjem rastojanja **O8-H30** obrazovana je potencijalna kriva za raskidanje te veze. Pošto ta dva atoma u sistemu obrazuju vodoničnu vezu na taj način je izračunata potencijalna kriva za raskidanje te vodonične veze. Razlika u energiji između maksimuma na krivoj i njenog minimuma odgovara energetske barijeri za raskidanje date veze odnosno energiji aktivacije. Ova i ovakva analiza, kao što je već objašnjeno, daje vrednosti za energetske barijeru koja može da se smatra energijom aktivacije. Prava vrednost za energiju aktivacije je obično nešto veća od vrednosti energetske barijere, **slika 3.3.1**.



Slika 3.3.25. Obrazovane strukture tokom reakcije u kojoj sistem gubi vodu iz **W2** položaja.

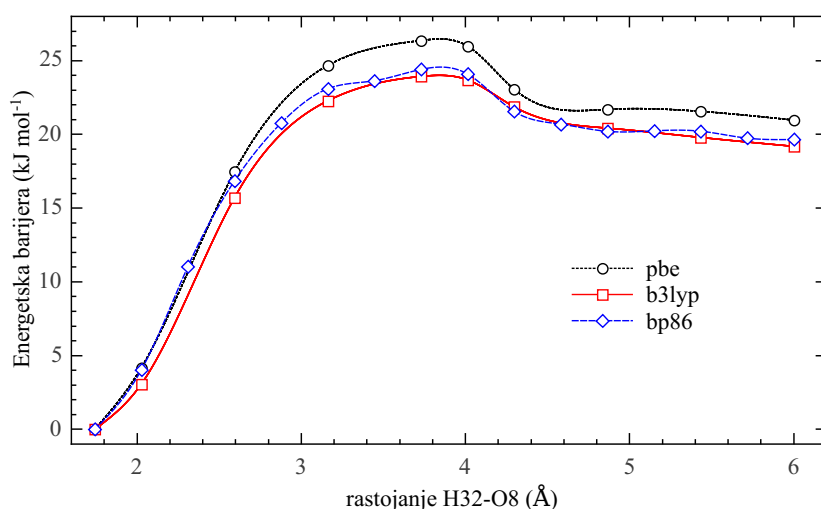
Na **slici 3.3.25** pod a) prikazana je optimizovana početna struktura a pod b) struktura nastala tokom reakcije u kojoj sistem gubi kristalnu vodu iz položaja **W2**. Struktura prikazana na **slici 3.3.25** pod b) odgovarala bi strukturi prelaznog stanja, trenutku u kojem dolazi do raskidanja vodonične veze između vode **W2** i kiseonika **O8**. To je struktura koja odgovara maksimumu na potencijalnoj krivi, kad se smatra da dolazi do raskidanja date veze u sistemu. Na grafiku potencijalne energije prikazane su tri krive. Sve tri krive odgovaraju istom procesu, jedino što su izračunate na različitim teorijskim nivoima. Za

određene važne procese, proračun je obavljan na većem broju teorijskih nivoa kako bi se proverila pouzdanost rezultata. Srednja vrednost sva tri proračuna, odnosno energija aktivacije za ovu reakciju je $E_a = 28.40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izračunata vrednost je manja od entalpije izlaska vode iz položaja **W1** (tabela 3.17), $28.55 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sa slike 3.3.25 pod b) vidi se da se voda **W2** u prelaznom stanju (rastojanje na apcisi $4,0 \text{ \AA}$) nalazi u blizini drugog molekula kristalne vode **W1** i da se njihovo rastojanje smanjuje kad se upoređi sa istim rastojanjem na slici 3.3.25 pod a). Važno je obratiti pažnju na kom rastojanju dolazi do raskidanja određene veze u sistemu. Pošto je ovde reč o kristalnoj vodi koja se nalazi između ravni (-1 0 2) koje su na međusobnom rastojanju od $5,5 \text{ \AA}$, rastojanje od $4,0 \text{ \AA}$ za prelazno stanje bi onda moglo da se odnosi samo na kretanje vode u samom sloju. Tada je izračunato rastojanje ono rastojanje na kojem prestaje uticaj kiseonika sa karboksilat anjona sa kojim je voda gradila vodoničnu vezu.

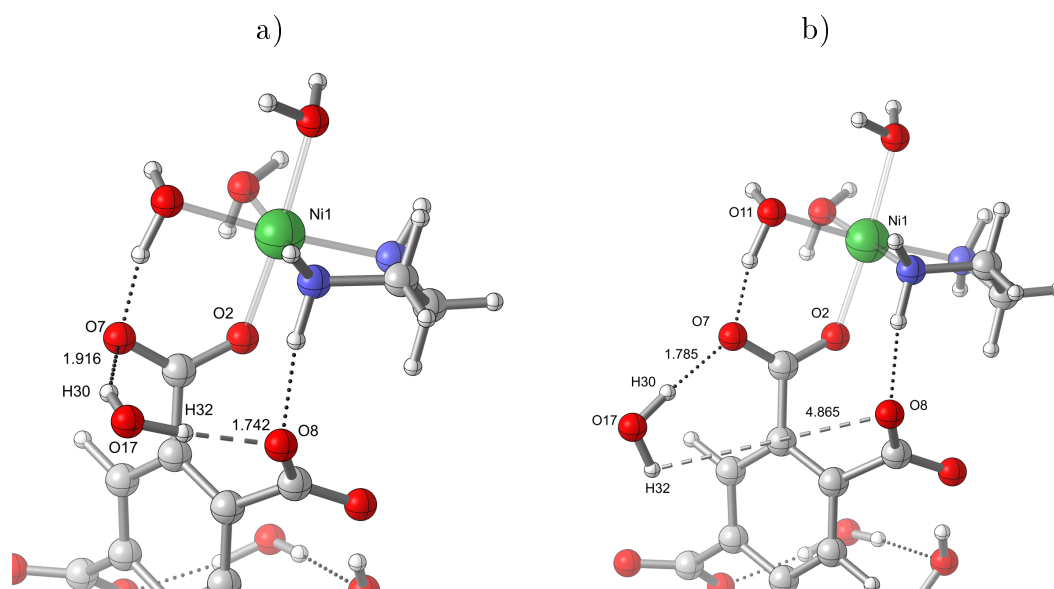
Termodinamički proračuni (tabela 3.19) su pokazali da između voda u položaju **W1** i **W2** postoji razlika u entalpiji od oko $6,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ta razlika je iznad granice za grešku u DFT proračunima koja je na nivou 4 kJ mol^{-1} . Na osnovu same strukture kompleksa za očekivati je da postoji razlika između dve kristalne vode, odnosno da postoji razlika u jačini vodoničnih veza koje one obrazuju sa karboksilat anjonom. Karboksilat anjon sa kojom voda iz položaja **W1** gradi vodoničnu vezu koordiniran je za metalni centar. Za očekivati je da metalni centar “povuče” elektrone sa karboksilat anjona više ka sebi i na taj način ostavi manje elektrona raspoloživih za građenje vodonične veze. Na osnovu toga je i logično da je voda **W2** jače vezana jer karboksilat anjon sa kojom ona gradi vodoničnu vezu ne koordinira sa metalnim centrom te ima više elektrona raspoloživih za građenje vodonične veze. Međutim, na osnovu male vrednosti za energiju aktivacije izlaska vode iz položaja **W2** ne može sa sigurnošću da se kaže koja će od njih prva izaći iz sistema.

Ukoliko pretpostavimo da iz sistema prvo izlazi voda iz položaja **W1**, pitanje koje se postavlja je kako to utiče na energiju aktivacije vode **W2**. Posle izlaska vode iz položaja **W1**, voda iz položaja **W2** bi u monomernom model sistemu trebalo da uspostavi dve vodonične veze sa kiseonicima iz dva različita karboksilat anjon, slika 3.3.27. Izračunata je potencijalna kriva za reakciju raskidanje **H32-O8** veze u monomernom model sistemu. Ona bi odgovarala procesu izlaska iz sistema druge kristalne vode.

Kao i u prethodnoj analizi, i za raskidanje **H32-O8** veze izračunata je potencijalna kriva, slika 3.3.26 za tri različita teorijska nivoa. Srednja vrednost sva tri proračuna, odnosno energija aktivacije za ovu reakciju je $E_a = 24,90 \text{ kJ mol}^{-1}$. Slika 3.3.27 pod b) odnosi se na strukturu koju sistem ima neposredno posle prelaznog stanja. Sa slike 3.3.27 pod b) se vidi da je posle dostizanja prelaznog stanja i raskidanja veze **H32-O8** isti molekul vode ostaje u blizini drugog karboksilat anjona sa kojom obrazuje vodoničnu



Slika 3.3.26. Potencijalna kriva izlaska kristalne vode iz položaja **W2** posle što je iz sistema izašla voda **W1**.



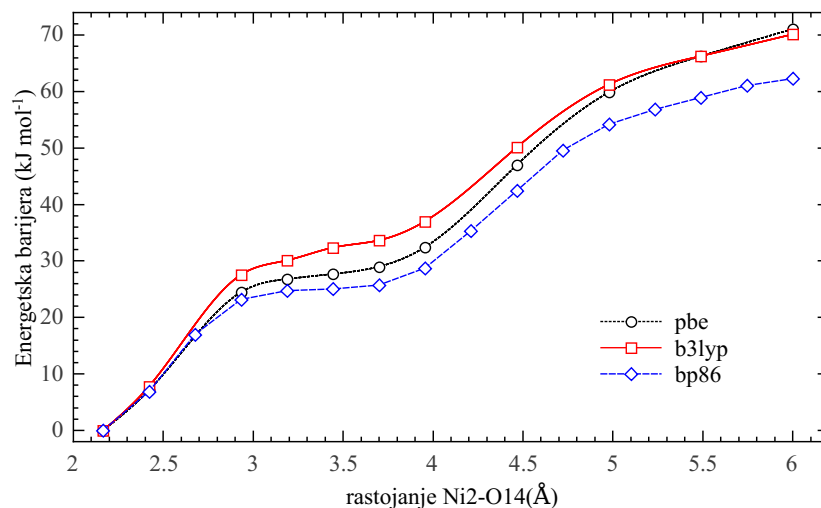
Slika 3.3.27. Strukture nastale tokom izlaska kristalne vode iz položaja **W2** pošto je iz sistema izašla voda **W1**.

vezu.

I kod ovoga sistema mora da se vodi računa o rastojanju na kojem dolazi do raskidanja veze. U ovom sistemu ono je oko 4,0 Å i može da se smatra da se radi o procesu koji bi se dešavao na putu molekula vode kroz sam sloj. Izračunata vrednost za energiju aktivacije je mala, manja od vrednosti kada su svi molekuli vode prisutni u sistemu, i kao da se proces izlaska kristalnih voda ubrzava sa njegovim napredovanjem. Na osnovu kinetičkih proračuna ne može se reći da postoji razlika u redosledu izlaska kristalnih voda iz sistema. Energiju aktivacije treba shvatiti kao minimalnu vrednost energije koja je potrebna da bi se sistem izveo iz ravnoteže i uveo u stanje koje će nizom promena dovesti do krajnjeg

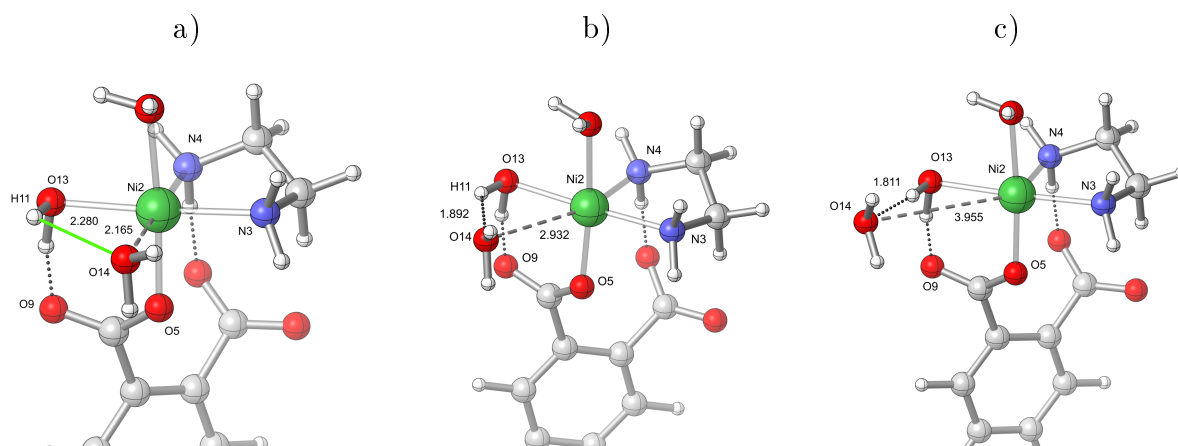
stanja.

Sledeća reakcija koja je analizirana je izlazak vode iz položaja **W8**. Na **slici 3.3.28** prikazana je potencijalna kriva za izlazak vode iz tog položaja. Na **apcisi slike 3.3.28** prikazano je rastojanje **Ni2-O14** čijim povećanjem, praktično, dolazi do raskidanja ko-



Slika 3.3.28. Potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja **W8**.

ordinativne veze koju čini voda iz položaja **W8** sa metalnim centrom. Za razliku od potencijalnih krivih za dve prethodne reakcije, ova ima mnogo složeniji oblik. Uočavaju se dva maksimuma koja odgovaraju rastojanjima 3,19 Å i 6,0 Å kao i postojanje minimuma na rastojanju 3,5 Å. Pojava minimuma na potencijalnoj krivi “deli” energiju aktivacije na dva dela i praktično smanjuje energetska barijeru za odvijanje reakcije. Da ne postoji minimum, energija aktivacije za proces bi bila $E_a = 67,85 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pojavom minimuma javljaju se dve energije aktivacije $E_{a1} = 27,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 40,63 \text{ kJ mol}^{-1}$.

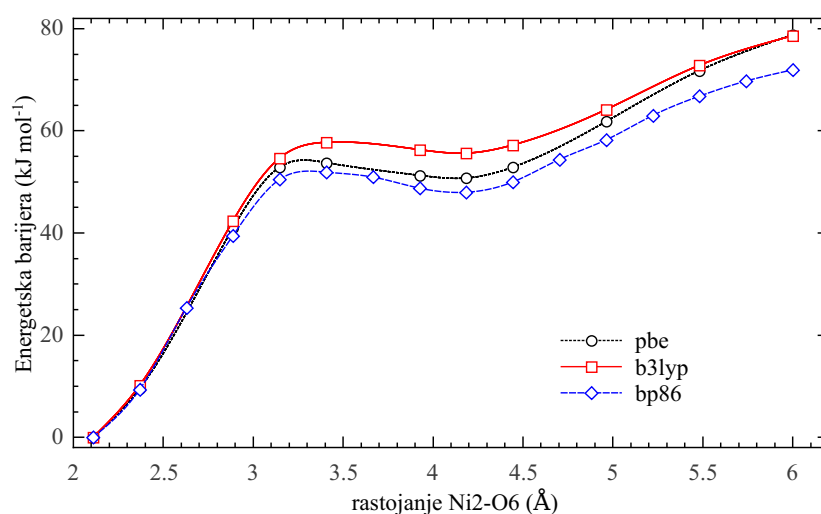


Slika 3.3.29. Strukture koje su nastale tokom reakcije izlaska koordinovane vode iz položaja **W8**.

Na taj način snižava se visina energetske barijere za početak reakcije. Na **slici 3.3.29**

prikazane su strukture nastale tokom reakcije u kojoj sistem gubi vodu iz položaja **W8**. Na **slici 3.3.29** pod b) i c) vidi se da tokom reakcije voda **W8** obrazuje vodoničnu vezu sa vodom iz položaja **W10**. Uspostavljanje te interakcije dovodi do pojave minimuma na potencijalnoj krivi i zadržavanja vode **W8** u blizini metalnog centra. Ta interakcija olakšava odvijanje povratne reakcije. Mala vrednost za prvu energiju aktivacije, govori o realnoj mogućnosti njegovog odigravanja, dok je u sistemu prisutna kristalna voda. Pošto koordinovana voda fizički ne može da napusti sistem pre kristalne vode, ceo proces treba shvatiti kao pritisak na kristalnu vodu. Voda jedino kroz međusloj može da izađe iz sistema. Pošto se u međusloju već nalazi kristalna voda, jedino što se postiže odvajanjem vode od metalnog centra i ulaskom u međusloj je povećanje pritiska na kristalnu vodu što dovodi do toga da ona brže napušta sistem.

Na **slici 3.3.30** prikazana je potencijalna kriva za izlazak koordinovane vode iz položaja **W6**. I ova potencijalna kriva ima dva maksimuma i jedan minimum. U ovom slučaju minimum snižava energiju aktivacije sa $E_a = 78,80 \text{ kJ mol}^{-1}$ na $E_{a1} = 54,48 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vrednost druge energije aktivacije je $E_{a2} = 27,34 \text{ kJ mol}^{-1}$.

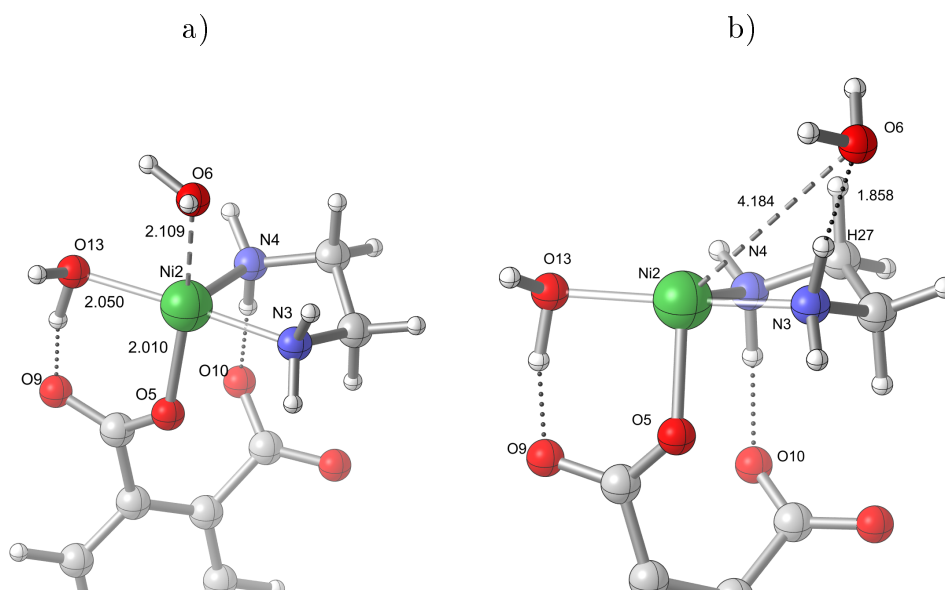


Slika 3.3.30. Potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja **W6**.

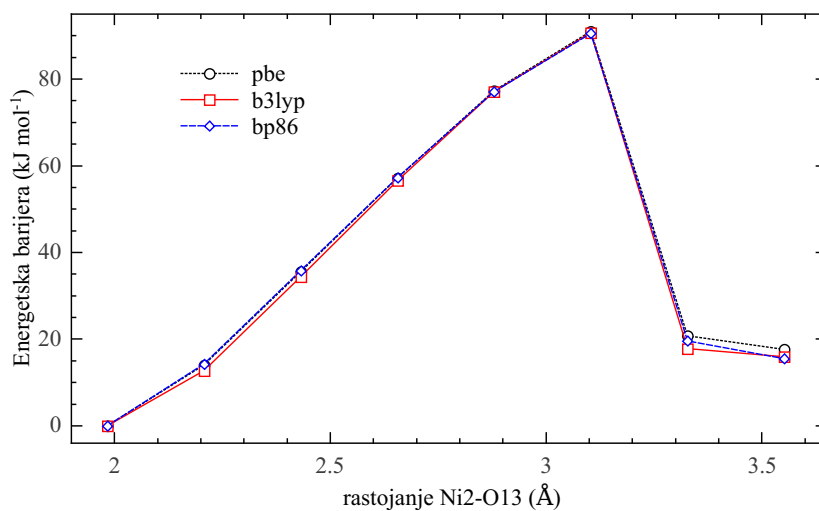
Na osnovu prve energije aktivacije, E_{a1} , odvijanje ove reakcije je malo verovatno dok je u sistemu prisutna kristalna voda. Na **slici 3.3.31** su prikazane strukture nastale tokom reakcije u kojoj sistem gubi **W6** vodu. U ovom slučaju voda obrazuje vodoničnu vezu sa vodonikom iz amino grupe. Ta interakcija "zadržava" vodu u blizini metalnog centra i olakšava odvijanje povratne reakcije, slično reakciji u kojoj se gubi voda iz **W8** položaja.

Potencijalna kriva za reakciju kojom sistem gubi koordinovanu vodu iz položaja **W10** prikazana je na **slici 3.3.32**. Na apscisi grafika se nalazi **Ni2-O13** rastojanje čijim povećanjem dolazi do raskidanja veze koju voda iz **W10** položaja gradi sa metalnim centrom.

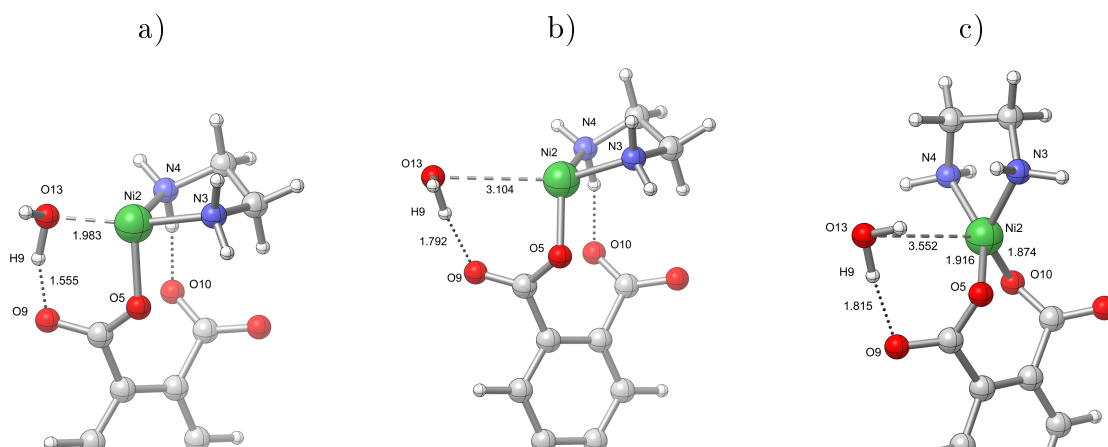
Sa **slike 3.3.33** pod a), b) i c) može da se isprati tok reakcije. Struktura prikazana



Slika 3.3.31. Strukture koje su nastale tokom reakcije izlaska koordinovane vode iz položaja W6.



Slika 3.3.32. Potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja W10.

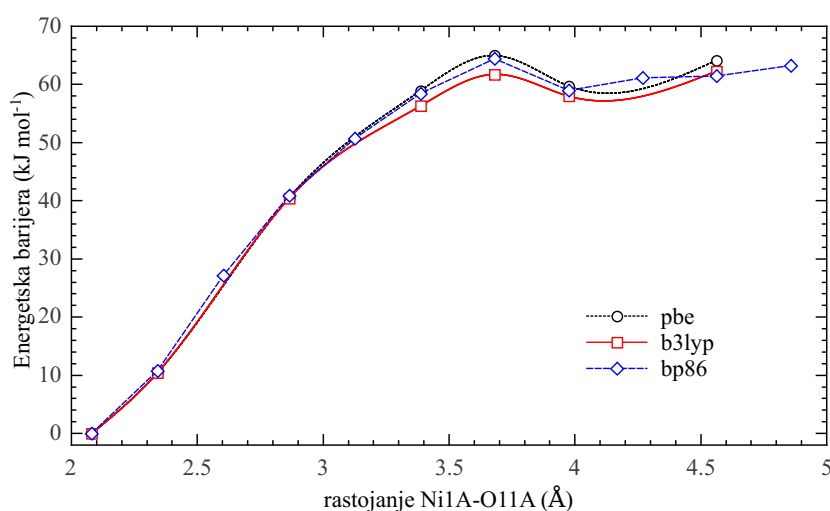


Slika 3.3.33. Nastale strukture tokom izlaska iz sistema vode iz položaja W10 .

na **slici 3.3.33** pod b) predstavlja prelazno stanje za reakciju jer se nalazi na maksimumu potencijalne krive. Sa povećanjem **Ni2-O13** rastojanja kiseonik sa susednog karboksilat anjona se sve više približava metalnom centru. Pošto sistem prođe tačku prelaznog stanja dolazi do interakcije obrazovanja veze između **Ni2** i kiseonika **O10**. Proces je egzoterman i dovodi do naglog pada u energiji sistema. I posle prolaska kroz tačku prelaznog stanja voda **W10** ostaje u blizini metalnog centra tako što nagradi vodoničnu vezu sa kiseonikom **O9**. Kao i u analizama prethodnih reakcija, i za raskidanje **Ni2-O13** veze izračunate su potencijalne krive na tri teorijska nivoa. Srednja vrednost sva tri proračuna, odnosno energija aktivacije za ovu reakciju je $E_a = 90,76 \text{ kJ mol}^{-1}$. **Slika 3.3.32** pokazuje da se krive za sva tri teorijska nivoa skoro poklapaju. Ova vrednost je značajno viša od eksperimentalne vrednosti za energiju aktivacije. Saglasna je samo sa rezultatima izokonzervzionih metoda za male stepene napredovanja reakcije, odnosno, sa energijom aktivacije na početku stupnja dehidratacije. Detaljnije tumačenje će biti dato na kraju poglavlja o kinetici.

Polimerizovan dimerni sistem

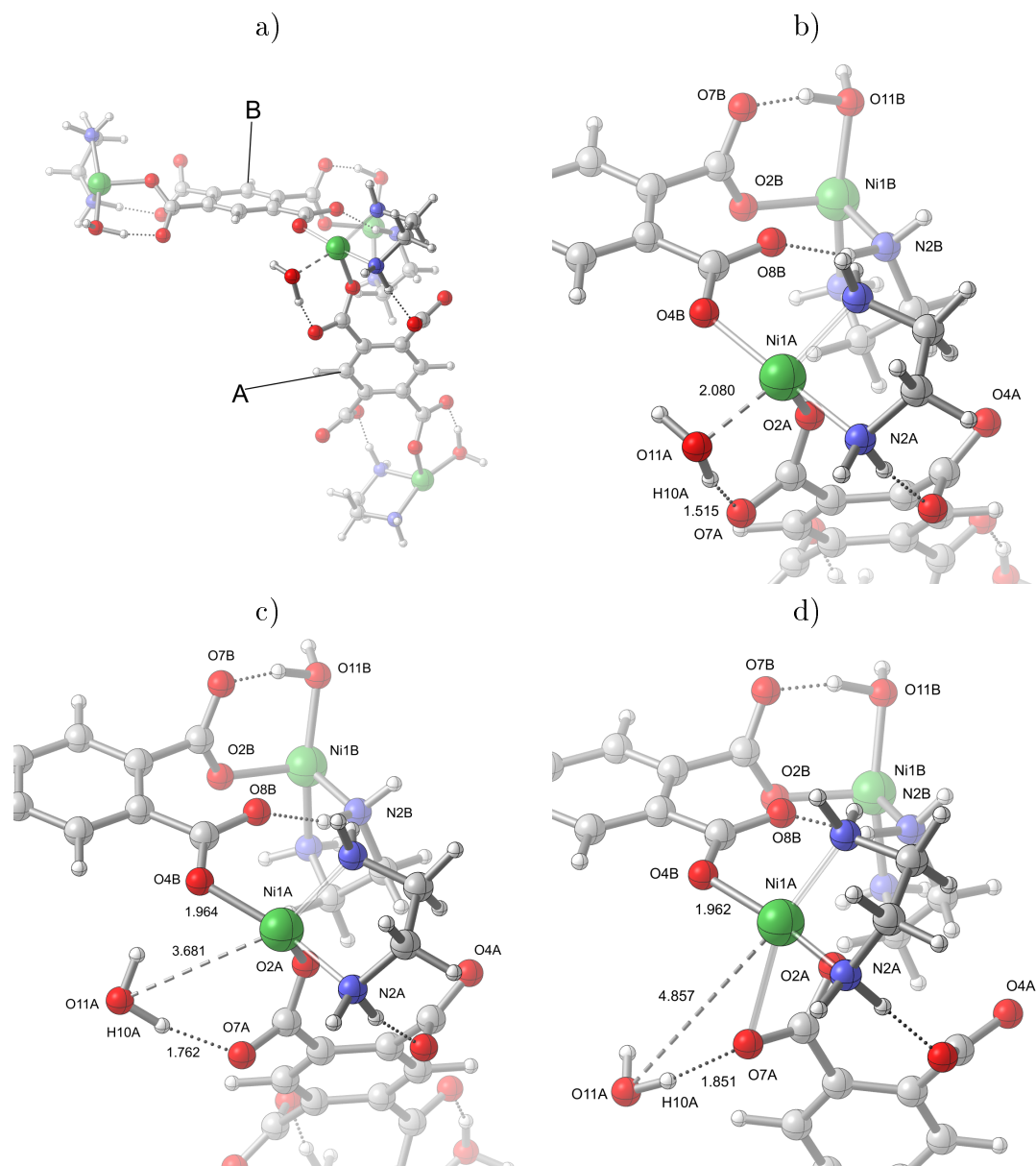
Na **slici 3.3.34** prikazana je izračunata potencijalna kriva za reakciju u kojoj se gubi voda iz položaja **W9A** polimerne strukture. Kako analiza reakcije kojom se gubi koordinovana voda iz položaja **W10**, koji je ekvivalentan položaju **W9**, nije dala zadovoljavajući rezultat neminovno je sledila reakcije tokom koje vodu gubi polimerna struktura. Reakcijom u kojoj se gubi voda **W10** iscrpljene su sve monomerne mogućnosti, ispitani su svi monomerni “slučajevi”.



Slika 3.3.34. Potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja **W9A**.

Na apcisi **slike 3.3.34** data je promena rastojanja **Ni1A-O11A** u polimernom sistemu

što odgovara raskidanju koordinativne interakcije između metalnog centra i vode iz položaja **W9A**. Slika 3.3.35 pod a) pokazuje međusobnu orijentaciju dve monomerne jedinice u koordinativnom polimeru. Kao i u prethodnim analizama, i za raskidanje **Ni1A-O11A** veze izračunate su potencijalne krive za tri različita teorijska nivoa. Srednja vrednost sva tri proračuna, odnosno energija aktivacije za ovu reakciju je $E_a = 63,72 \text{ kJ mol}^{-1}$. To je vrednost koja je bliska eksperimentalno određenim vrednostima. Samo gubitkom vode iz



Slika 3.3.35. Strukture koje su nastale tokom reakcije izlaska koordinovane vode iz položaja **W9A** u polimernoj strukturi.

polimerizovanog sistema može da se objasni mala vrednost za energiju aktivacije. Najsporiji korak tokom stupnja dehidratacije je onaj u kojem vodu gubi polimerna struktura. Eksperimentalnu vrednost za energiju aktivacije može da ima samo korak tokom kojeg se gubi voda iz već polimerizovane strukture. Procesom polimerizacije gubi se potpuno

razlika između voda iz položaja **W9** i **W10**, može se govoriti samo o jednoj vrsti vode u polimerizovanoj strukturi.

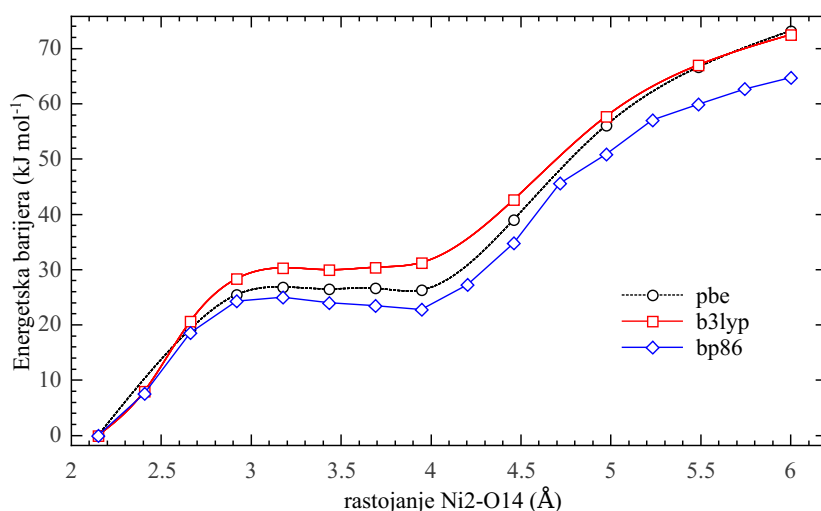
Na **slici 3.3.35** prikazane su strukture nastale tokom reakcije. Struktura prikazana na **slici 3.3.35** pod c) je struktura prelaznog stanja koje se nalazi na **Ni1A-O11A** rastojanju od 3,680 Å. Sa **slike 3.3.35** pod d) vidi se da voda **W9A** gradi vodoničnu vezu sa kiseonikom **O7A**. Na istoj **slici**, posle raskidanja veze **Ni1A-O11A** metalni centar manjak elektrona nadoknađuje koordinacijom sa drugim kiseonikom iz karboksilat anjona, **O7A**. **Slika 3.3.35** pod d) pokazuje da u polimernoj strukturi posle dehidratacije dolazi do obrazovanja bidentne koordinacije metalnog centra sa susednim karboksilat anjonom.

Konstanta ravnoteže

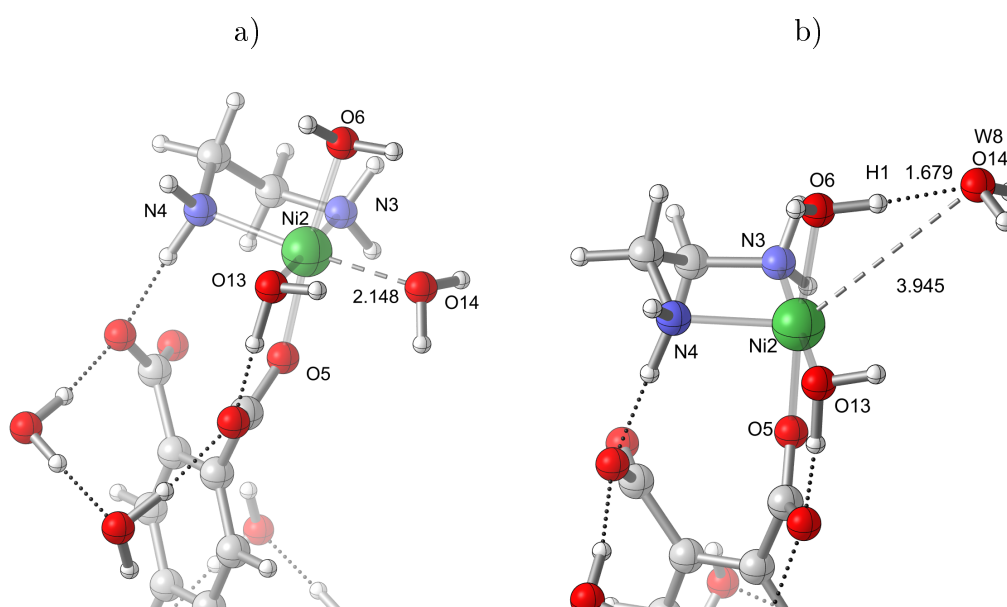
U sledećem koraku ispitana je mogućnost odvijanja reakcije tokom koje se gubi voda iz položaja **W8**, dok je u sistemu prisutna sva kristalna voda. Trebalo je utvrditi da li proračuni mogu da pokažu bilo kakvu razliku između izlaska iste vode u dva različita trenutka tokom stupnja dehidratacije. Na **slici 3.3.36** prikazana je potencijalna kriva za reakciju tokom koje se gubi voda iz položaja **W8** kad je u sistemu prisutna sva kristalna voda. Kao i u prethodnim slučajevima na apscisi **slike 3.3.36** prikazano je rastojanje **Ni2-O14** čijim sistematskim povećanjem dolazi do raskidanja koordinativne veze vode iz položaja **W8** sa metalnim centrom. U obliku potencijalnih krivih izračunatih za sistem sa i bez kristalne vode nema velikih razlika. Obe krive pokazuju dva maksimuma i jedan minimum usled obrazovanja posle-reakcionog kompleksa. Jedina uočljiva razlika je u “dubini” posle-reakcionog minimuma koji je nešto “izraženiji” kad je kristalna voda prisutna u sistemu. Drugi maksimum za krivu u prisustvu kristalnih voda je na nešto većoj vrednosti nego kod sistema bez vode i iznosi $70,15 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vrednosti energija aktivacije u sistemu sa kristalnom vodom su $E_{a1} = 27,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 43,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ i samo su neznatno veće nego kod sistema bez kristalnih voda.

Sve to govori u prilog tome da na osnovu te vrste proračuna nije mogla da se isključi mogućnost da sistem izgubi vodu iz položaja **W8** kad je u sistemu još uvek prisutna sva kristalna voda. Na **slici 3.3.37** prikazane su strukture nastale tokom izlaska vode iz **W8** položaja, dok je u sistemu prisutna sva kristalna voda. Nastale strukture u prisustvu i bez prisustva kristalne vode pokazuju male razlike.

Pošto na osnovu energija aktivacije ne može da se utvrdi razlog zbog kojeg voda iz položaja **W8** a u prisustvu svih kristalnih voda ne bi prva napustila sistem, pokušano je proračunima da se utvrdi postojanje bilo kakve razlike između sistema. U oba sistema, sa i bez kristalne vode, dolazi do obrazovanja posle-reakcionog kompleksa pa je detaljno



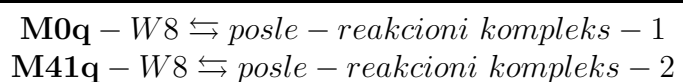
Slika 3.3.36. Potencijalna kriva za izlazak vode iz položaja **W8** kada su u sistemu još uvek prisutne sve kristalne vode.



Slika 3.3.37. Strukture koje su nastale tokom reakcije u kojoj se gubi koordinovana voda iz položaja **W8**, dok su još uvek prisutne sve kristalne vode.

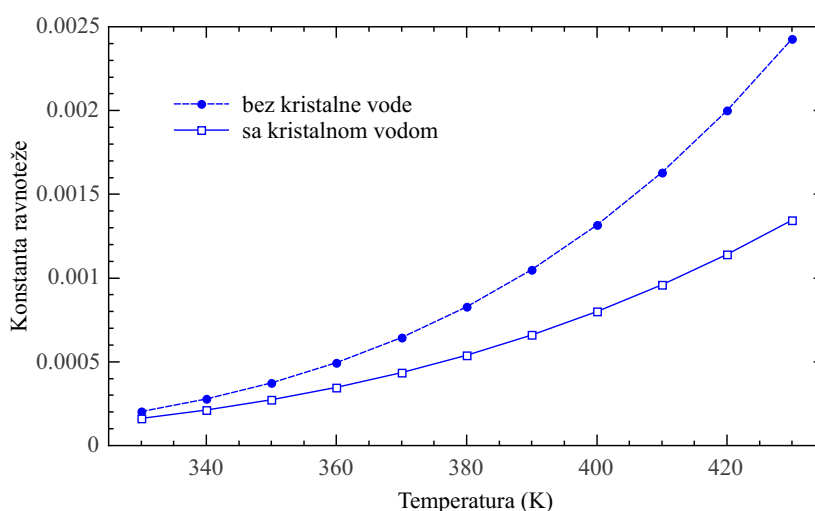
istraženo kako to utiče na ravnotežu i da li postoji bilo kakva razlika u *posle-reakcionim* kompleksima. Analiza se svela na ispitivane ravnoteže dve reakcije date u **tabeli 3.42**.

Tabela 3.42. Reakcije čije su ravnoteže ispitane



Da bi se izračunala konstanta ravnoteže i njena zavisnost od temperature neophodno je da se sve strukture u reakciji potpuno optimizuju. Obe strukture, *posle-reakcionni kompleks-1* i *posle-reakcionni kompleks-2*, nastaju tokom reakcija u kojima se gubi voda iz

položaja **W8**. One su prikazane na **slikama 3.3.29 i 3.3.37** pod b), sa tom razlikom da su to optimizovane strukture za zadato rastojanje **W8** vode od metalnog centra. Potpunom optimizacijom dve strukture optimizovana su i ta rastojanja. Optimizacijom ustanovljeni minimumi odgovaraju obrazovanju *posle – reakcioni kompleks – 1* i *posle – reakcioni kompleks – 2*. Posle optimizacije struktura preostalo je da se izračuna konstanta ravnoteže. Na **slici 3.3.38** je prikazan grafik zavisnosti izračunate konstante ravnoteže od temperature za sistem bez kristalne i sa kristalnom vodom. Na osnovu njega, u sistemu koji nema kristalnu vodu ravnoteža će biti više pomerenka ka proizvodu nego u sistemu koji ima kristalnu vodu. To je razlog zašto voda iz položaja **W8** lakše napuštati sistem pošto je iz njega već izašla kristalna voda.

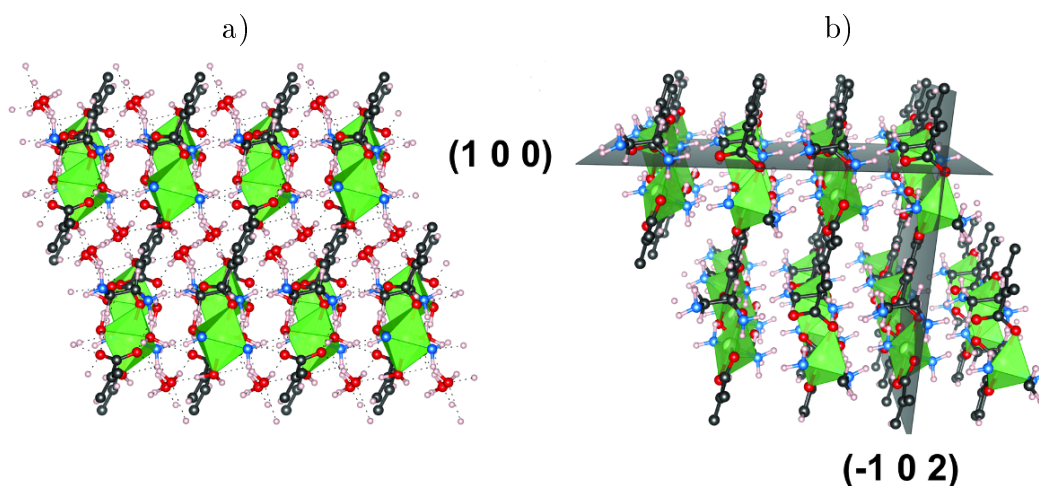


Slika 3.3.38. Promena vrednosti za konstantu ravnoteže sa temperaturom u sistemu bez i sa kristalnom vodom.

Kad je u sistemu prisutna kristalna voda povratna reakcija se lakše odigrava nego kad nema vode u sistemu. Na neki način se kristalna voda suprotstavlja pritisku koji čini koordinativno vezana voda svojim ulaskom u međuprostor.

Mehanizam stupnja dehidracije - zaključak

Na **slici 3.3.39** pod a), prikazana je kristalna struktura na početku procesa dehidracije, dok se na **slici** pod b), prikazana struktura na kraju procesa. Na **slici 3.3.39** pod b), obeležen je položaj kristallografskih ravni $(1\ 0\ 0)$ i $(-1\ 0\ 2)$. Poliedrima (oktaedrima) je predstavljeno okruženje oko metalnog centra. Na **slici 3.3.39** pod a), u sloju između dve ravni $(-1\ 0\ 2)$, vide se molekuli kristalne vode. Voda, bila ona kristalna ili koordinirana, može da izađe iz sistema samo kroz prostor između dve ravni $(-1\ 0\ 2)$, međuprostor. Ostalih šest molekula vode je koordinirano za metalni centar. Dve od šest koordiniranih voda leže u ravni $(-1\ 0\ 2)$. Na **slici 3.3.40** pod a), prikazana je jedna ravan $(-1\ 0\ 2)$. Na

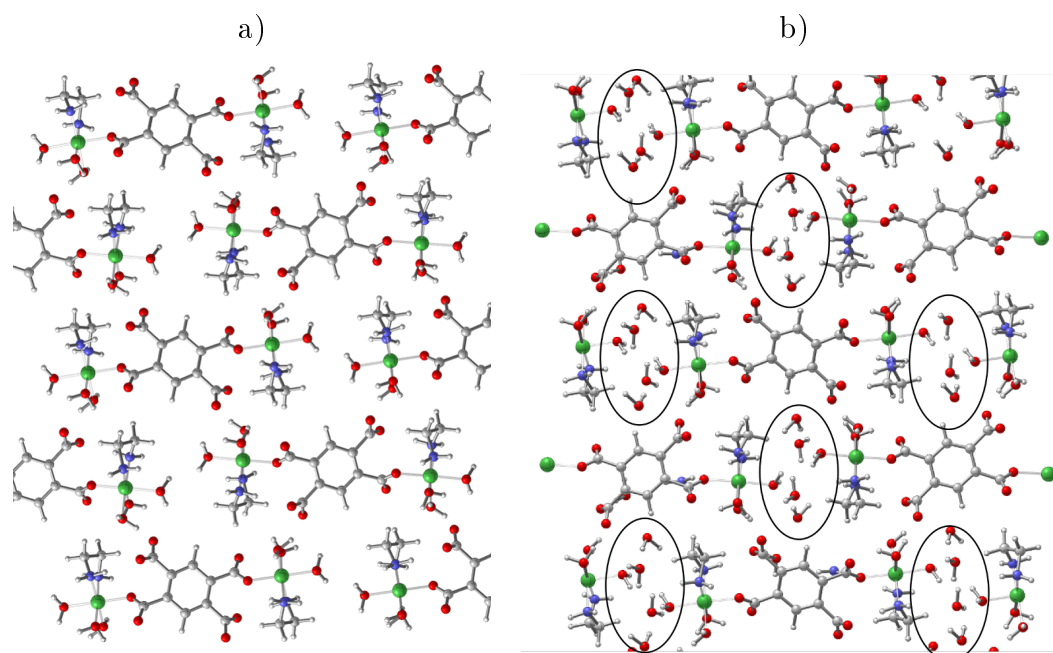


Slika 3.3.39. Početna struktura kompleksa, a); i dehidratirana b); sa obeleženim kristalografskim ravnima. Okruženje oko metalnih centara je predstavljeno poliedrima kako bi se uočila promena koordinacije.

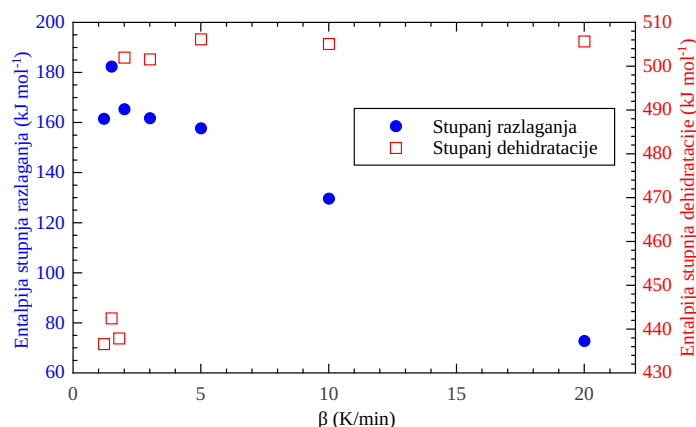
slici 3.3.40 pod b), prikazana je ista ravan zajedno sa kristalnim vodama koje se nalaze u među-prostoru iznad i ispod nje. U prostoru koji je na **slici 3.3.40** zaokružen nalazi se šest molekula vode. Molekuli kristalne vode nisu ravnomerno raspoređeni u među-sloju već su grupisani u prostoru između dva metalna centra.

DSC snimci su pokazali da entalpija procesa dehidratacije zavisi od brzine zagrevanja sistema, **slika 3.3.41**. Pri brzinama zagrevanja manjim od 2 K/min izmerene vrednosti za entalpiju stupnja dehidratacije grupišu se oko vrednosti od 440 kJ mol^{-1} . Pri brzinama zagrevanja većim od 2 K/min vrednosti za entalpiju reakcije grupišu se oko vrednosti od 500 kJ mol^{-1} . Na osnovu termogravimetrijskih merenja srednja prividna energija aktivacije je 61 kJ mol^{-1} . Izokonverzione metode analize su pokazale da u prvoj fazi dehidratacije procesom preovladava povratni stupanj, dok u njegovoj krajnjoj fazi preovladava difuzija. Na osnovu izokonverzione analize energija aktivacije procesa opada od njegovog početka pa sve do tačke kad difuzija ne postane značajna, kad ponovo počne da raste. Na osnovu izokonverzione analize može da se kaže da je difuzija preovlađujući proces od trenutka kad je dehidratirano 80% vode, odnosno pred sam kraj procesa. Energija aktivacije na početku procesa dehidratacije ima vrednost u opsegu od $78 - 106\text{ kJ mol}^{-1}$, dok je ona u oblasti od trenutka kad je polovina vode dehidratirala pa do potpune dehidratacije oko $55 - 68\text{ kJ mol}^{-1}$.

Kvantnohemijski proračuni daju zadovoljavajuće objašnjenje za dva reakciona puta, dva mehanizma procesa dehidratacije. Na osnovu proračuna monomerni reakcioni put dobro objašnjava visoke vrednosti za entalpiju dehidratacije, dok polimerni reakcioni put dobro objašnjava male vrednosti za entalpiju. Zašto monomerni mehanizam daje prihvatljive vrednosti za entalpiju procesa i dobro objašnjenje procesa? Zato što se proces sličan



Slika 3.3.40. Kristallografška ravan $(-1\ 0\ 2)$, a); i ista ta ravan zajedno sa kristalnim vodama iz susednih međuslojeva (iznad nje i ispod nje) čiji su položaji na slici zaokruženi, b).



Slika 3.3.41. Zavisnost entalpije stupnja dehidratacije i razlaganja od brzine zagrevanja sistema .

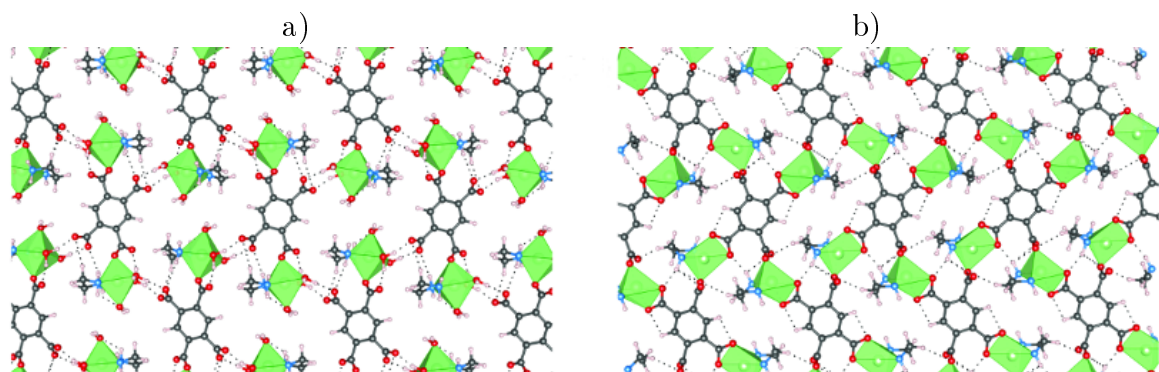
monomernom mehanizmu i dešava u sistemu. Pri velikim brzinama zagrevanja oslobođena voda ne može dovoljno brzo da napusti sistem, već se nagomilava u oblastima oko metalnih centara. Oslobođena voda obrazuje koordinacionu sferu oko metalnih centara. To za posledicu ima blokiranje polimerizacionih mesta u sistemu. Usled blokiranja polimerizacionih mesta u sistemu, promena okruženja oko metalnih centara se odvija kao u monomernom model sistemu. U monomernom sistemu metalni centar se oslobodio vode i koordinirao sa kiseonicima susednog karboksilat anjona.

U slučaju da se reakcija odvija pri malim brzinama zagrevanja, kristalna voda ima dovoljno vremena da neometano izađe iz sistema. U tom sličaju ona ne blokira polimeri-

zaciona mesta i polimerizacija može da se desi. Polimerizacija je egzotermni proces koji dovodi do smanjenja entalpije procesa. Kod procesa koji se odvijaju pri malim brzinama zagrevanja do polimerizacije može da dođe već u njegovoj ranoj fazi. Tada polimerizacija dovodi do smanjenja entalpije procesa. Na osnovu eksperimentalnih vrednosti za energiju aktivacije ukupnog procesa, polimerizacija mora da se desi u sistemu. Jedino je pitanje, kad se ona dešava. Ukoliko se dešava u kasnijoj fazi procesa, pošto se okruženje oko metalnog centra već promenilo, ne dovodi do značajnih energetske promena. Ukoliko se polimerizacija desi u ranoj fazi procesa ona dovodi do energetske promena jer se koordinirana voda odvajala od metalnog centra znatno lakše. Polimerizacija smanjuje entalpiju procesa zato što je entalpija raskidanja veze koordiniranih molekula vode sa metalnim centrom značajno niža. Ukoliko se proces zagrevanja dešava brže, sva voda se u nekom trenutku već odvojila od metalnog centra tako da polimerizacija ne dovodi do velikih energetske promena. Izokonverzioni proračuni su pokazali da se tokom velikog dela procesa dehidratacije odvija povratni proces. Proračuni urađeni za konstantu ravnoteže pokazali su da i koordinirana voda može da se u ranoj fazi procesa dehidratacije odvoji od metalnog centra. Međutim, konstanta ravnoteže je za taj proces je manja kad je u sistemu prisutna kristalna voda nego kada nje nema. Ravnoteža će se pomerati u pravcu proizvoda više kad je sistem već izgubi kristalnu vodu. Na taj način koordinirana voda vrši pritisak na kristalnu vodu, ubrzava njeno napuštanje sistema i oslobađanje među-prostora. Koordinirana voda “ulazi” u među-prostor već u ranoj fazi procesa dehidratacije, ali se usled male konstante ravnoteže stalno “vraća” na metalni centar. Na taj način sistem ostaje dugo u povratnom režimu. Odnosno, to je razlog zašto povratni stupanj toliko dugo traje. Proračuni na dimernom sistemu su pokazali da kristalna voda nije uopšte slabo vezana i da je entalpija vezivanja kristalne vode $53,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na osnovu nje, kristalna voda je jače vezana od koordiniranih voda koje mogu samo “pogurivanjem” da delimično ubrzaju njeno gubljenje.

Najsporiji proces ima energiju aktivacije od 60 kJ mol^{-1} i to je proces izlaska poslednje koordinirane vode iz polimerizovanog sistema.

Difuzija prevladava pri kraju procesa dehidratacije, kad je sva preostala voda u među-prostoru. U tom trenutku su u sistemu oslobođena sva koordinativna mesta. Verovatno je da se tada dešava i sažimanje sistema, koje dovodi do promene u zapremini među-prostora, i ne-uniformne raspodele vode u njemu. U tom trenutku preostala voda nema mogućnost da napusti sistem dovoljno brzo te njena ne-uniformna raspodela i nagomilavanje, uz porast pritiska u među-prostoru dovodi do porasta u energiji aktivacije poslednje faze procesa dehidratacije. Verovatno je veća promena pritiska u među-prostoru glavni uzrok za uočenu razliku između rezultata izotermnih i ne-izotermnih izokonverzionih proračuna



Slika 3.3.42. Kristalografska ravan $(-1\ 0\ 2)$ na početku, a); i na kraju, b); procesa dehidracije. Okruženje metalnih centara je predstavljeno poliedrima kako bi se uočila promena koordinacije iz oktaedarske u tetraedarsku .

tokom poslednjeg perioda stupnja dehidracije.

3.3.2.5 Kinetički proračuni stupnja razlaganja

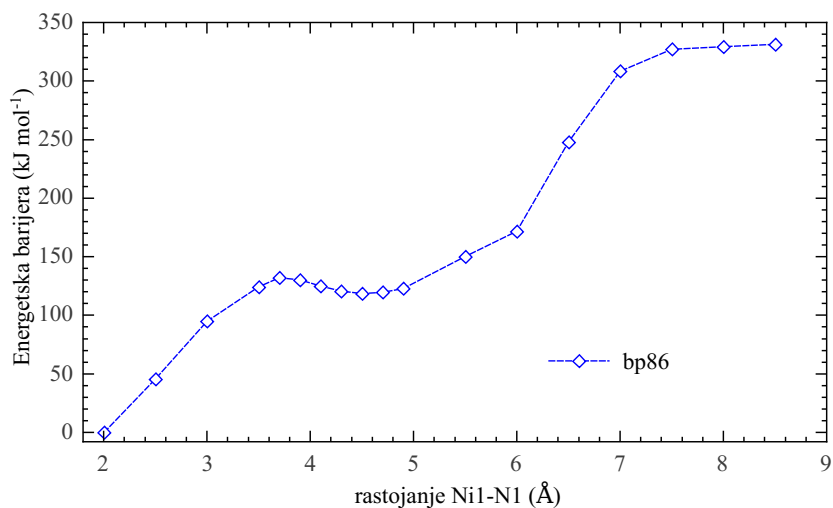
Kao i u slučaju dehidracije, kinetičkim izračunavanjima treba utvrditi kom procesu odgovara izračunata energija aktivacije za stupanj razlaganja od $176,5\ \text{kJ mol}^{-1}$. To je srednja vrednost prividnih energija aktivacije određenih *Kissinger-ovom* i *Ozaw-inom* metodom. Sistematski su ispitani svi pretpostavljeni sistemi i za njih izračunate energetske barijere, odnosno energije aktivacije reakcije u kojoj sistem gubi en.

Monomerni sistem

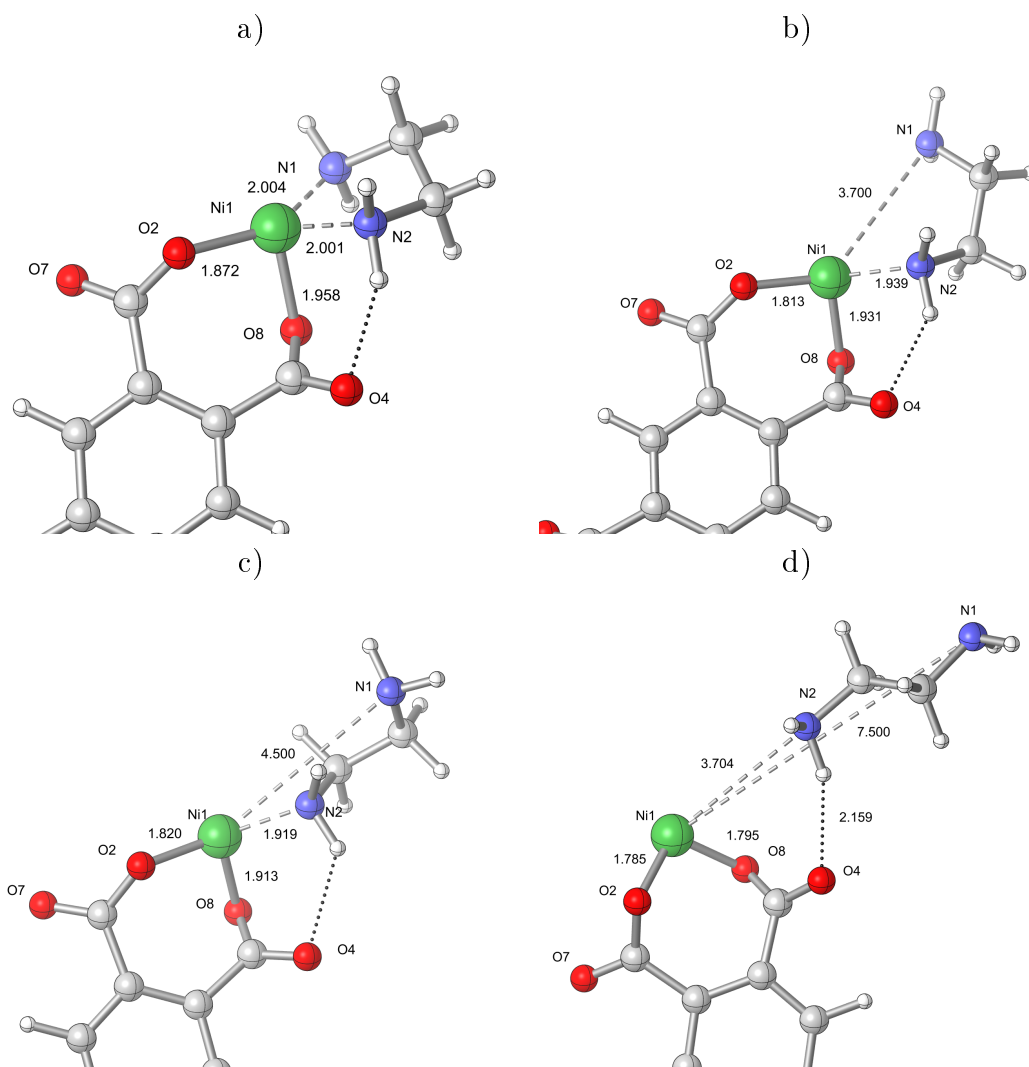
Prvi sistem koji je ispitana je reakcija u kojoj struktura **M-DST-aq** gubi en. Struktura **M-DST-aq**, [slika 3.3.44](#) pod a) i [slika 3.3.8](#), je nastala posle potpunog gubitka vode tokom monomernog reakcionog puta. Potencijalna kriva za reakciju tokom koje sistem gubi en prikazana je na [slici 3.3.43](#). Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni1-N1** koje je sistematski menjano. Dužim isprekidanim linijama označene su one veze u sistemu koje će se raskinuti usled sistematske promene rastojanje **Ni1-N1**.

Na [slici 3.3.44](#) pod a), b), c) i d) to su **Ni1-N1** i **Ni1-N2** veze. Povećavanjem **Ni1-N1** rastojanja preko neke granice doći će neminovno do raskidanja i **Ni1-N2** veze. Ispitana struktura ima ukupni spin $S = 2$. Potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma, zbog raskidanja dve **Ni-N** veze u sistemu, sa energijama aktivacije $E_{a1} = 132.05\ \text{kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 212.82\ \text{kJ mol}^{-1}$. Na potencijalnoj krivoj postoji minimum koji se javlja u tački posle raskidanja prve **Ni-N** veze kao posledica težnje metalnog centra da manjak elektrona nadoknadi pojačavanjem postojećih veza. Zbog toga, posle raskidanja **Ni-N1**, dolazi do skraćivanja veze **Ni1-N2**, [slika 3.3.44](#) pod c).

Vidi se da je došlo do skraćivanja u dužini **Ni1-N2** veze sa $1,939\ \text{Å}$, kolika joj je dužina



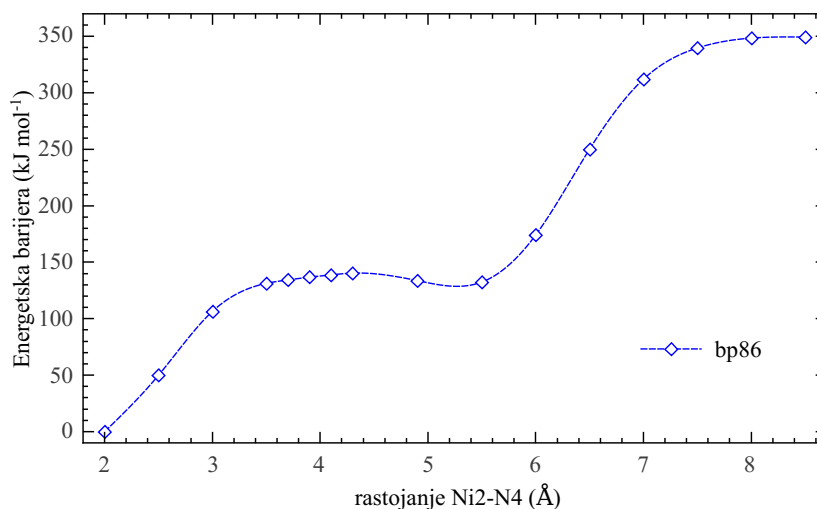
Slika 3.3.43. Potencijalna kriva za izlazak molekula en iz strukture M-DST-aq .



Slika 3.3.44. Nastale strukture tokom izlaska molekula en iz strukture M-DST-aq .

u prelaznom stanju, na 1,919 Å kolika je u minimumu na potencijalnoj krivi. Energija aktivacije E_{a2} izračunata za ovu reakciju prevazilazi eksperimentalno izračunatu vrednost.

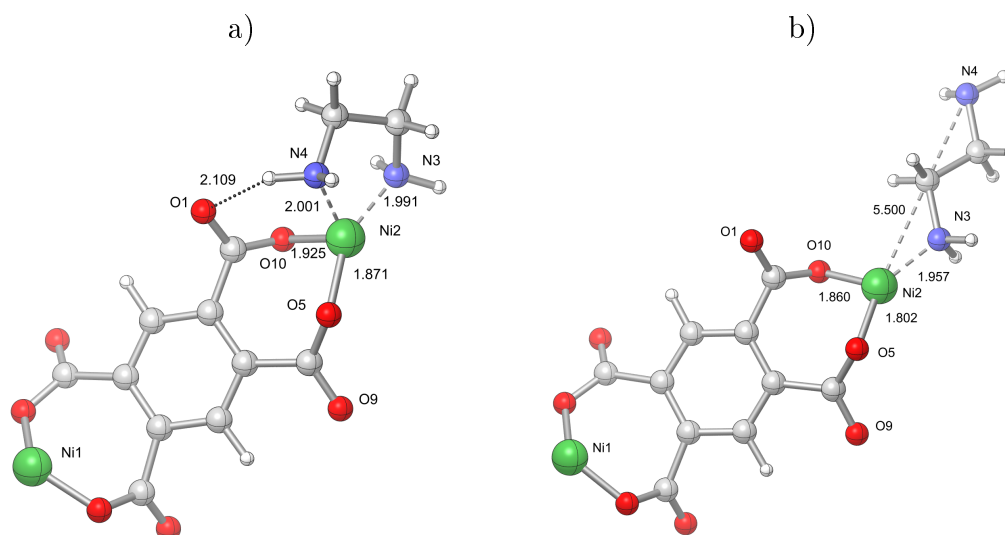
Potencijalna kriva za reakciju u kojoj **en** gubi struktura **M-DST-bq** prikazana je na **slici 3.3.45**. Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni2-N4** koje je sistematski menjano. Na **slici 3.3.46** pod a) prikazana je polazna struktura **M-DST-bq**. Dužim isprekidanim linijama označene su i ovaj put one veze u sistemu kod kojih će doći do raskidanja usled sistematske promene.



Slika 3.3.45. Potencijalna kriva za izlazak molekula **en** iz strukture **M-DST-bq**.

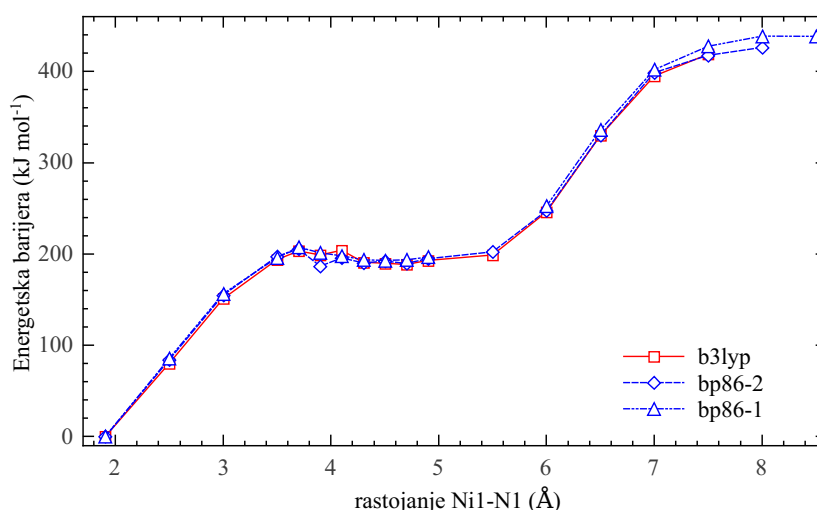
Na istoj **slici 3.3.46** pod a) i b) dužim isprekidanim linijama označene su **Ni2-N3** i **Ni2-N4** veze. Povećavanjem **Ni2-N4** rastojanja preko neke granice doći će neminovno do raskidanja i **Ni2-N3** veze. Potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma čije su energije aktivacije $E_{a1} = 140,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 217,02 \text{ kJ mol}^{-1}$. I na ovoj potencijalnoj krivoj postoji minimum. Javlja se u tački posle raskidanja **Ni2-N4** veze i posledica je težnje metalnog centra da manjak elektrona nadoknadi pojačavanjem postojećih veza. Posle raskidanja prve **Ni-N** veze trebalo bi da dođe do skraćivanja veze **Ni2-N3**, što se u slučaju izlaska drugog **en** iz sistema ne dešava. Dolazi do produženja veze, **slika 3.3.46** pod b). Energija aktivacije E_{a2} izračunata za ovu reakciju prevazilazi eksperimentalno izračunatu vrednost. Obe izračunate energije aktivacije veće su nego energije aktivacije za sistem **M-DST-aq**, što može biti posledica prostiranja poremećaja. Drugi metalni centar ima manjak elektrona koje mora da nadomesti “povlačenjem” elektrona iz sistema ka sebi. To dovodi do “osiromašenja” u elektronima karboksilat anjona koji okružuju prvi metalni centar što on nadoknadi pojačanom interakcijom sa **en**.

Potencijalna kriva za reakciju tokom koje struktura **M-DST-as** gubi **en** prikazana je na **slici 3.3.47**. Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni1-N1** koje je sistematski menjano. To je reakcija u kojoj se gubi prvi **en** iz monomernog sistema sa ukupnim



Slika 3.3.46. Nastale strukture tokom izlaska molekula en iz strukture M-DST-bq.

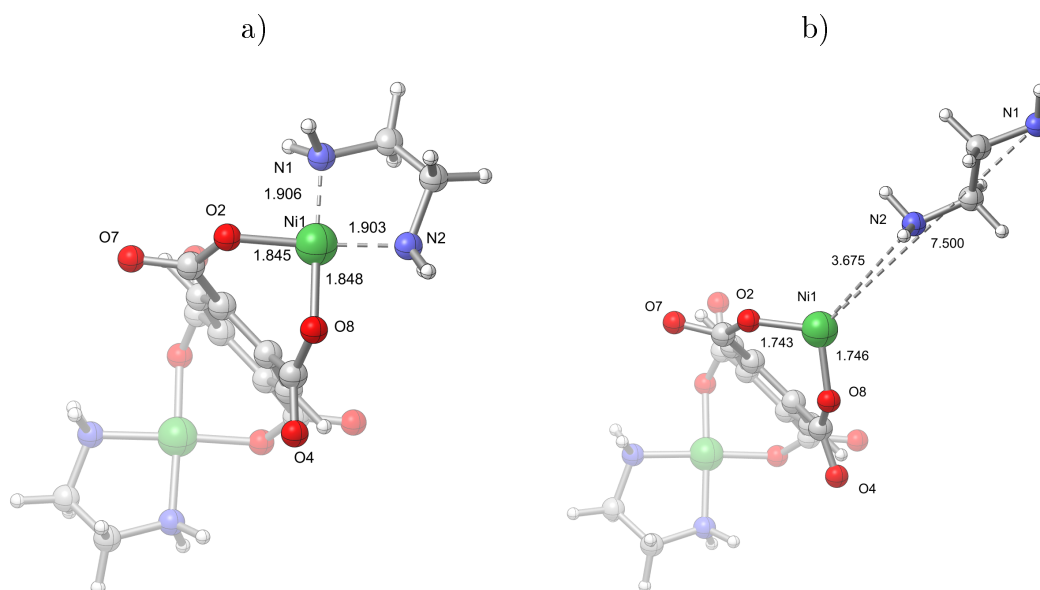
spinom $S = 0$. Na slici 3.3.48 pod a) prikazana je polazna struktura M-DST-as.



Slika 3.3.47. Potencijalna kriva za izlazak molekula en iz strukture M-DST-as .

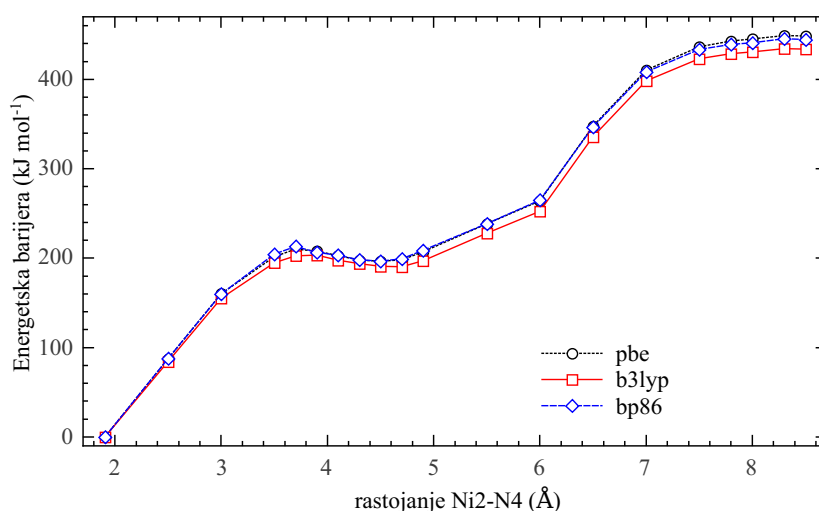
Na slici 3.3.46 pod a) i b) dužim isprekidanim linijama označene su dve veze koje će se raskinuti. Slično kao u predhodnim slučajevima i ovde će povećanjem Ni1-N1 rastojanja preko neke granice doći do raskidanja Ni1-N2 veze. Potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma čije su srednje vrednosti energija aktivacije $E_{a1} = 205,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 240,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na potencijalnoj krivoj postoji minimum koji se javlja u tački posle raskidanja prve Ni-N veze i posledica je težnje metalnog centra da manjak elektrona nadoknadi pojačavanjem postojećih veza. Posle raskidanja prve Ni-N veze dolazi do skraćivanja veze Ni1-N2. Obe izračunate energije aktivacije, E_{a1} i E_{a2} za ovu reakciju prevazilaze eksperimentalno izračunate.

Potencijalna kriva za reakciju tokom koje struktura M-DST-bs gubi en prikazana je



Slika 3.3.48. Nastale strukture tokom izlaska molekula **en** iz strukture **M-DST-as**.

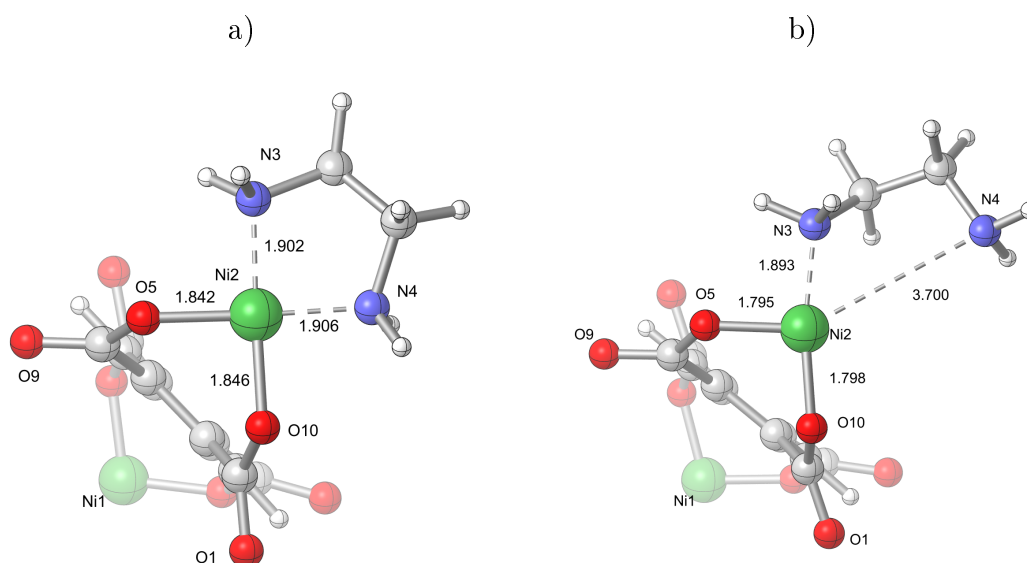
na **slici 3.3.49**. Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni2-N4** koje je sistematski menjano. To je reakcija u kojoj se gubi drugi **en** monomernog sistema sa ukupnim spinom $S = 0$. Na **slici 3.3.50** pod a) prikazana je polazna struktura **M-DST-bs**.



Slika 3.3.49. Potencijalna kriva za izlazak molekula **en** iz strukture **M-DST-bs**.

Povećavanjem **Ni2-N4** rastojanja preko neke granice dolazi do raskidanja i **Ni2-N3** veze. Potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma čije su srednje vrednosti energija aktivacije $E_{a1} = 208,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 248,36 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na potencijalnoj krivoj uočava se postojanje minimuma u tački posle raskidanja prve **Ni-N** veze. Posle raskidanja prve **Ni-N** ne dolazi do skraćivanja veze **Ni2-N3**. Obe izračunate energije aktivacije, E_{a1} i E_{a2} za ovu reakciju prevazilaze eksperimentalno izračunatu vrednost. Obe izračunate energije aktivacije veće su nego odgovarajuće vrednosti energija aktivacije za sistem **M-DST-as**.

To je posledica prostiranja poremećaja u sistemu.



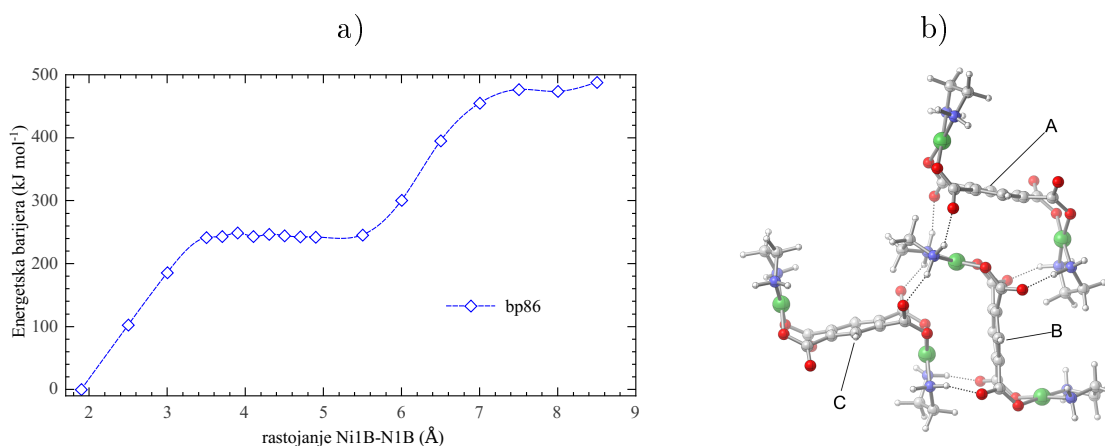
Slika 3.3.50. Nastale strukture tokom izlaska molekula **en** iz strukture **M-DST-bs**.

Nijedan od ispitanih sistema nije dao vrednost za energiju aktivacije koja je eksperimentalno određena. Zato je povećana mnogostrukost ispitivanih sistema. Pošto **en** ima mogućnost obrazovanja vodoničnih veza trebalo je ispitati mogućnost da njihovo obrazovanje može da dovede do smanjenje energije aktivacije. Razmotren je trimerni sistem, ali samo za ukupni spin $S = 0$. Na osnovu geometrije monomerne strukture sa spinom $S = 0$ ustanovljeno je da bi ona mogla da se odgovarajuće pakuje u prostoru (oblik strukture sa spinom $S = 2$ je mnogo nepodesniji za pakovanje). Pokušano je da se ispita šta sve može da se desi u jednom mnogo većem sistemu tokom reakcije u kojoj sistem gubi **en**.

Trimerni sistem

Potencijalna kriva za reakciju u kojoj trimerna struktura **T-DST-as** gubi **en** prikazana je na **slici 3.3.51** pod a). Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni1B-N1B** koje je sistematski menjano. Na istoj **slici 3.3.51** pod b) prikazana je polazna struktura **T-DST-as**. Kratkim isprekidanim linijama označeno je između kojih mesta u sistemu dolazi do obrazovanja vodoničnih veza.

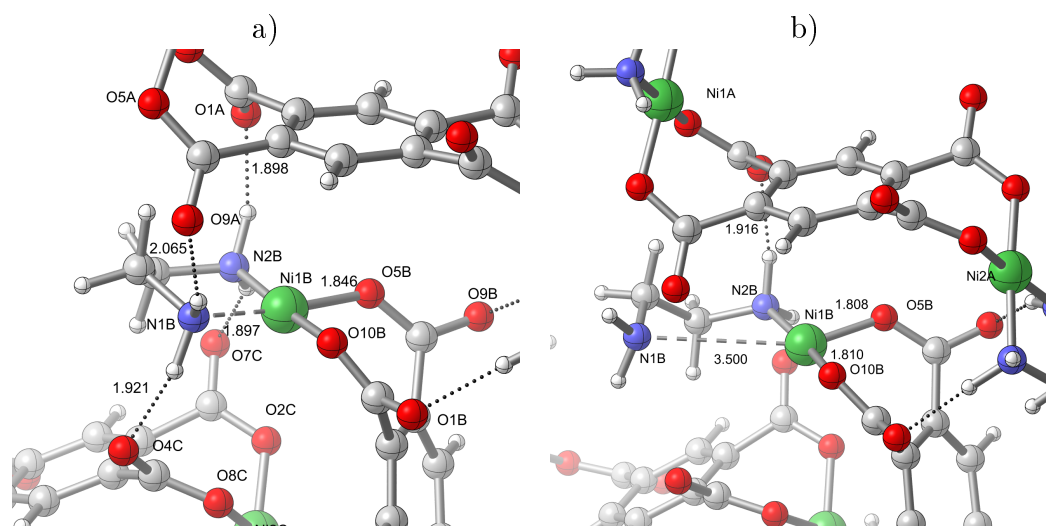
Velikim slovima **A**, **B** i **C** označene su monomerne jedinice u sistemu. Ovakvim načinom pakovanja napravljena je slojevita struktura. Na **slici 3.3.52** prikazane su nastale strukture tokom reakcije u kojoj **T-DST-as** struktura izgubi **en**. Na njoj su dužim isprekidanim linijama označene one veze koje će se raskinuti. To su **Ni1B-N1B** i **Ni1B-N2B** veze. Obe se nalaze na **B** monomernoj jedinici koja je u “sendviču” između monomernih jedinica **A** i **C**. Sistematskim povećavanjem **Ni1B-N1B** rastojanja preko neke granice



Slika 3.3.51. Potencijalna kriva za izlazak molekula **en** iz strukture **T-DST-as**, a); i sama struktura na početku reakcije, b).

doći će do raskidanja i **Ni1B-N2B** veze. I ova potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma zbog raskidanja dve **Ni-N** veze. Srednje vrednosti izračunatih energija aktivacije su $E_{a1} = 248,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 245,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ i obe vrednosti su veće nego za monomerni sistem. Prva energija aktivacije je za 40 kJ mol^{-1} veća u trimernom sistemu nego u monomernom. To je i očekivano za ovakav sistem. Ako se pažljivije pogleda [slika 3.3.52](#) pod a) mogu da se uoče vodonične veze koje se dodatno grade u ovakvom sistemu između karboksilat anjona i amino grupa. Ta interakcija može da dovede samo do povećanja u vrednosti energije aktivacije. Vrednost za drugu energiju aktivacije ne pokazuje tako veliku razliku kad se uporedi sa vrednošću u monomernom sistemu, $E_{a2} = 240,79 \text{ kJ mol}^{-1}$. I na ovoj potencijalnoj krivoj postoji minimum koji se javlja u tački posle raskidanja prve **Ni-N** veze i posledica je smanjenog broja elektrona na metalnom centru. Posle raskidanja prve **Ni-N** veze ne dolazi do skraćivanja veze **Ni2-N3**. Obe izračunate energije aktivacije, E_{a1} i E_{a2} , za ovu reakciju prevazilaze eksperimentalnu vrednost. Obe izračunate energije aktivacije veće su nego odgovarajuće vrednosti energija aktivacije za monomerni **M-DST-as** sistem. To je posledica uspostavljanja vodoničnih veza u model sistemu koje više stabilizuju polaznu strukturu nego bilo koju nastalu tokom reakcije.

Na osnovu rezultata koji pokazuju da je u sistemu došlo do polimerizacije već tokom procesa dehidratacije, za očekivati je, da je sistem i na početku stupnja razgradnje ostao polimerizovan. Da bi se otklonila svaka sumnja u pogledu rezultata i njihovog tumačenja pre analize polimerizovanog sistema ispitane su i sve reakcije u monomernom. Pošto ti rezultati nisu dali odgovarajući rezultat prešlo se na ispitivanje reakcija u kojima se gubi **en** iz kvazi-trimernog sistema sa ukupnim spinom $S = 0$ i $S = 3$.

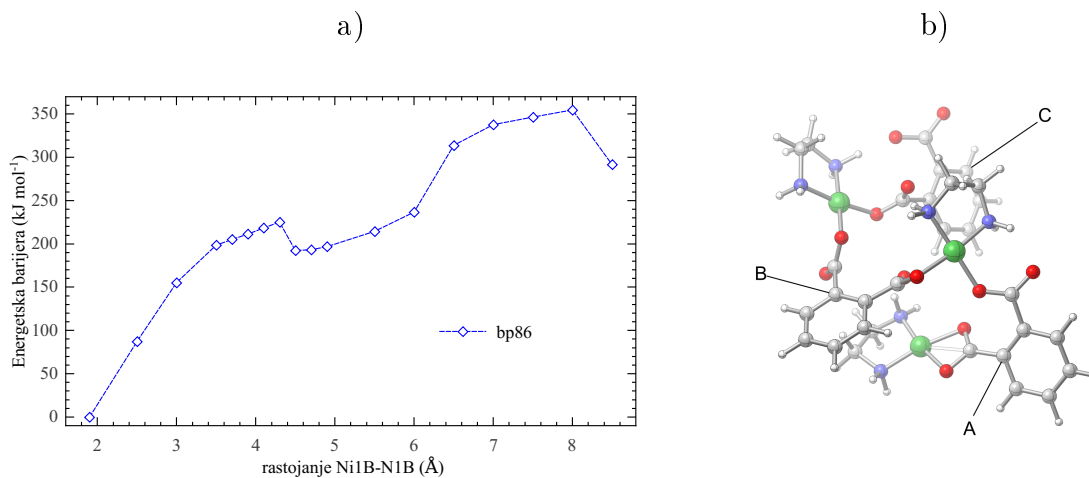


Slika 3.3.52. Nastale strukture tokom izlaska molekula etilendiamina iz strukture T-DST-as.

Kvazi-trimerni polimerni sistema

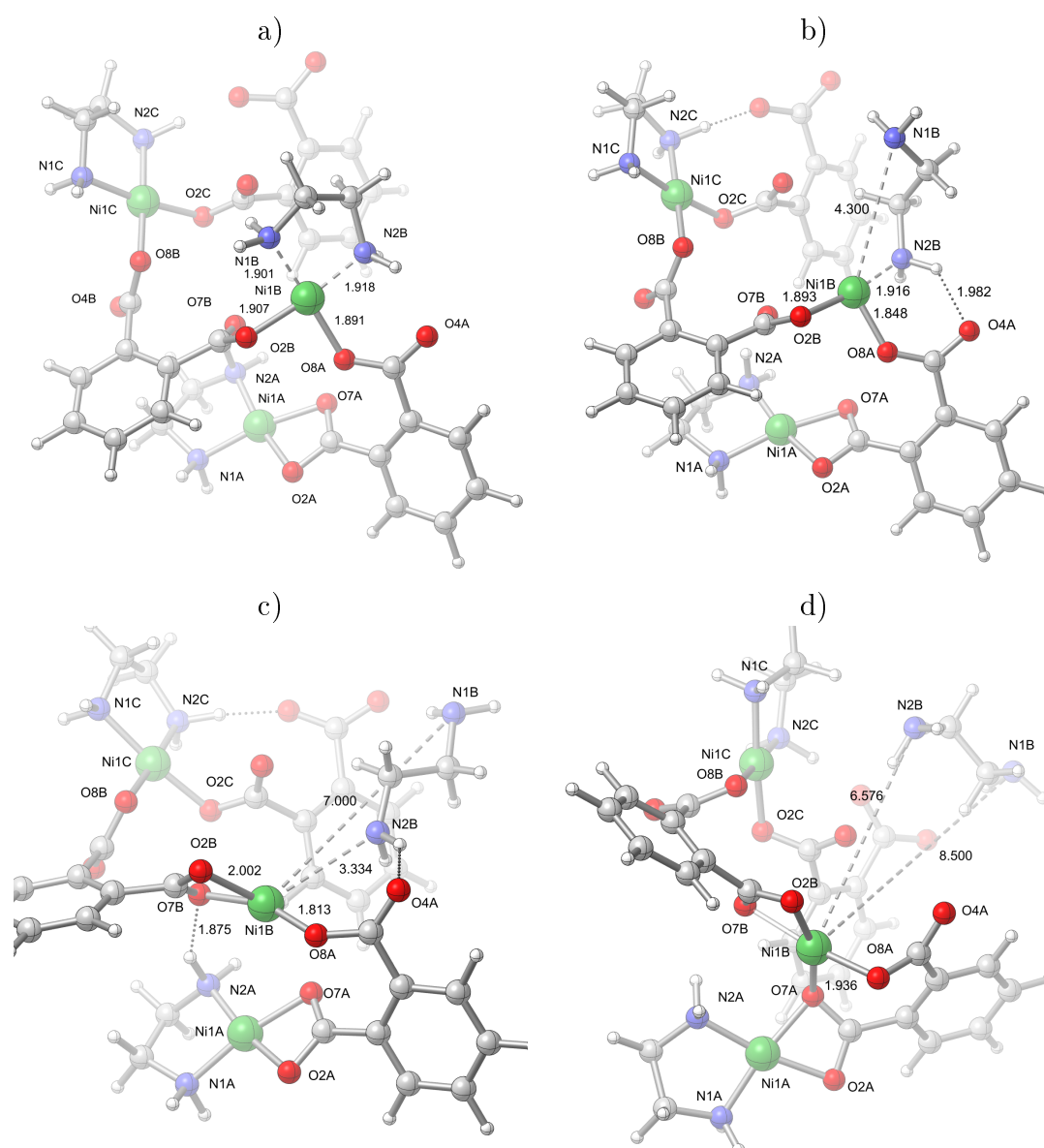
Potencijalna kriva za izlazak en iz polimerne kvazi-trimerne strukture **P-DST-as** prikazana je na **slici 3.3.53** pod a). Na istoj **slici 3.3.53** pod b) prikazana je polazna polimerna kvazi-trimerna struktura i na njoj su slovima **A**, **B** i **C** označene monomerne jedinice. Kao i u prethodnim slučajevima, pokušano je da se smanjenjem sistema ne naruši njegova funkcionalnost.

Na apcisi potencijalne krive nalazi se rastojanje **Ni1B-N1B** koje je sistematski menjano. Ispitan je sistem sa ukupnim spinom $S = 0$, zato je poslednje slovo u oznaci strukture **s**. U polimerizovanom sistemu može da se govori samo o reakciji u kojoj sistem gubi en.



Slika 3.3.53. Potencijalna kriva za izlazak molekula en iz strukture **P-DST-as**, a); i sama struktura na početku reakcije, b).

Na **slici 3.3.54** pod a), b), c) i d) prikazane su nastale strukture tokom reakcije. I ovde su dužim isprekidanim linijama označene dve veze u sistemu koje će biti raskinute. To su **Ni1B-N1B** i **Ni1B-N2B**. Slovo **B** u oznakama odnosi se na monomernu jedinicu u polimernoj strukturi. Povećavanjem **Ni1B-N1B** rastojanja preko neke granice doći će do raskidanja i **Ni1B-N2B** veze. Potencijalna kriva pokazuje dva maksimuma sa izračunatim vrednostima za energiju aktivacije $E_{a1} = 225, 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 162, 44 \text{ kJ mol}^{-1}$. I na ovoj potencijalnoj krivoj uočava se postojanje minimuma. Posle raskidanja prve Ni-N veze dolazi do skraćivanja veze **Ni1B-N2B**.

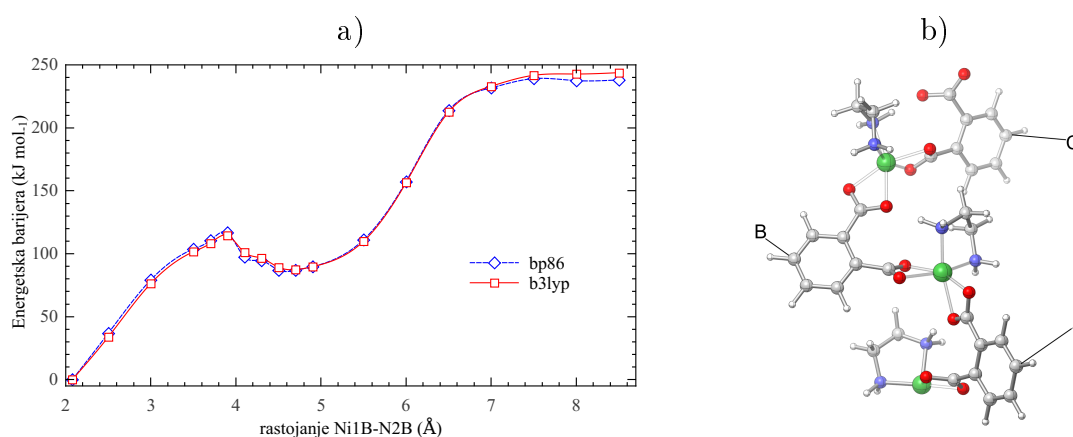


Slika 3.3.54. Generisane strukture tokom izlaska molekula etilendiamina iz strukture P-DST-as.

Energija aktivacije za odvajanje prvog kraja en od metalnog centra je veća od energije aktivacije za odvajanje njegovog drugog kraja. Na **slici 3.3.54** pod b), koja predstavlja strukturu prvog prelaznog stanja, vidi se da su karboksilatni anjoni monodentno koor-

dinirani za metalni centar. Na **slici 3.3.54** pod c), koja predstavlja strukturu drugog prelaznog stanja, vidi se da je jedan karboksilat anjon monodentno a drugi bidentno koordinirani za metalni centar. Bidentna koordinacija jednog karboksilat anjona dovodi do stabilizacije drugog prelaznog stanja i snižava njegovu energiju aktivacije. Na **slici 3.3.54** pod d) može da se uoči da jedan karboksilat anjon koordinira dva različita metalna centra. Ta interakcija dovodi do stabilizacije sistema i objašnjava uočeni pad u energiji na samom kraju potencijalne krive, slika **3.3.53** pod a).

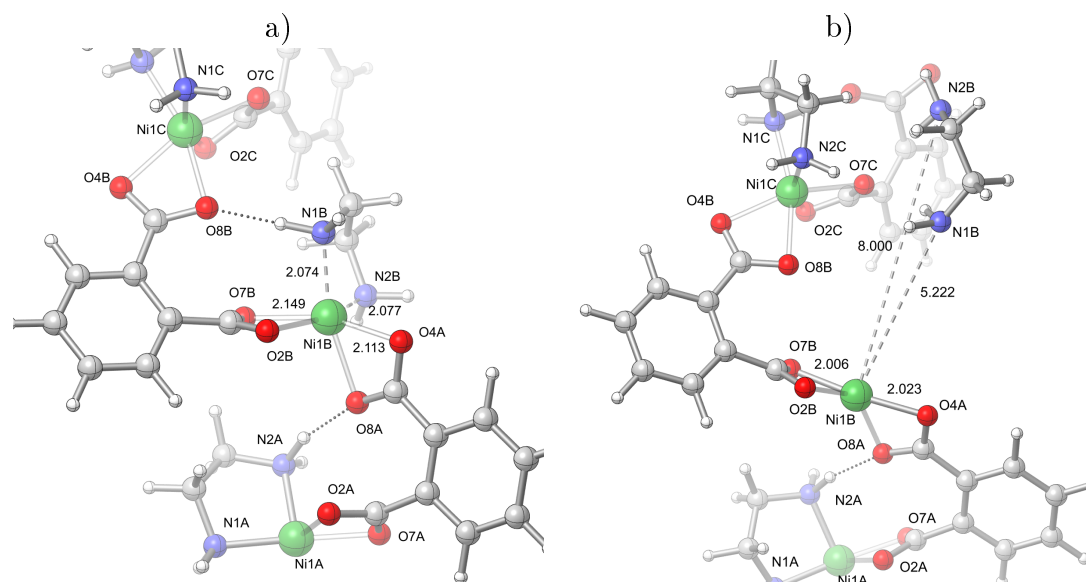
Poslednji razmotren slučaj je reakcija tokom koje **en** izgubi polimerna kvazi-trimerna struktura, **P-DST-aq**, sa ukupnim spinom $S = 3$. Njena potencijalna kriva prikazana je na **slici 3.3.55** pod a). Na apcisi potencijalne krive prikazano je rastojanje **Ni1B-N2B** koje je sistematski menjano. Na istoj **slici 3.3.55** pod b) prikazana je polazna polimerna kvazi-trimerna struktuta. Velikim slovima **A**, **B** i **C** označene su monomerne jedinice



Slika 3.3.55. Potencijalna kriva za izlazak molekula etilendiamina iz strukture **P-DST-aq**, a); i izgled same struktura na početku reakcije, b).

Na **slici 3.3.56** prikazane su strukture nastale tokom reakcije. I kod ovoga sistema povećavanjem **Ni1B-N2B** rastojanja preko neke granice dolazi do raskidanja i **Ni1B-N1B** veze. I ova potencijalna kriva je pokazala dva maksimuma usled raskidanja dve **Ni-N** veze. Izračunate vrednosti energija aktivacije su $E_{a1} = 115,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 153,83 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kao i kod prethodnih sistema na potencijalnoj krivoj može da se uoči postojanje minimuma. Minimum se javlja u tački posle raskidanja prve **Ni-N**. Na **slici 3.3.56** pod a) prikazana je detaljno početna struktura. Može da se uoči da su oba karboksilat anjona bidentno koordinirana za metalni centar. Na istoj **slici 3.3.56** pod b), koja odgovara strukturi drugog prelaznog stanja vidi se da su karboksilatni anjoni i dalje bidentno koordinirana za metalni centar sa tom razlikom da je došlo do značajnog smanjenja u dužini. To skraćivanje je dovelo do stabilizacije strukture prelaznog stanja i snizilo energiju aktivacije za odvajanje drugog kraja **en**. Energija aktivacije za odvajanje

prvog kraja **en** od metalnog centra ima manju vrednost od energije aktivacije za odvajanje njegovog drugog kraja. Ovaj rezultat je saglasan, jer metalni centar koji je ostao sa manjkom elektrona pojača postojeće veze a time i podigne vrednost energije aktivacije za odvajanje drugoga kraja **en**. Izračunata vrednost energije aktivacije saglasna je u ovom slučaju sa eksperimentalnom vrednošću.

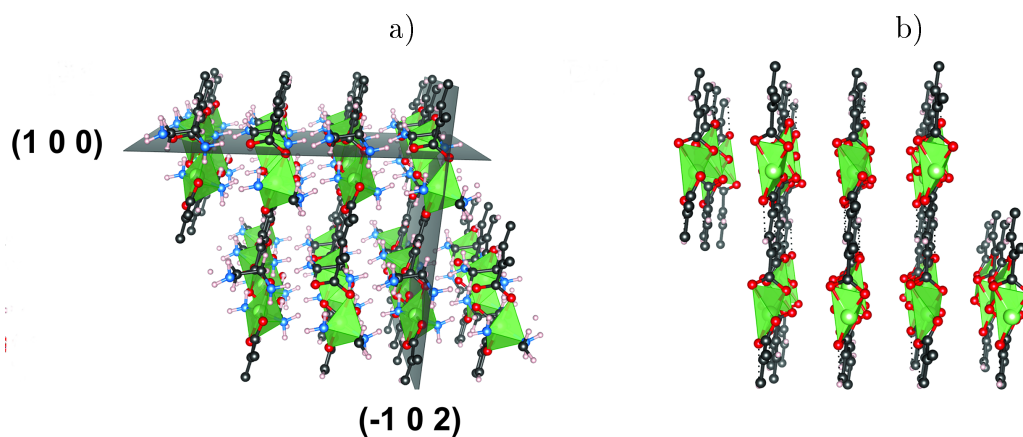


Slika 3.3.56. Strukture nastale tokom reakcije u kojoj **P-DST-aq** gubi **en**.

Mehanizam stupnja razlaganja

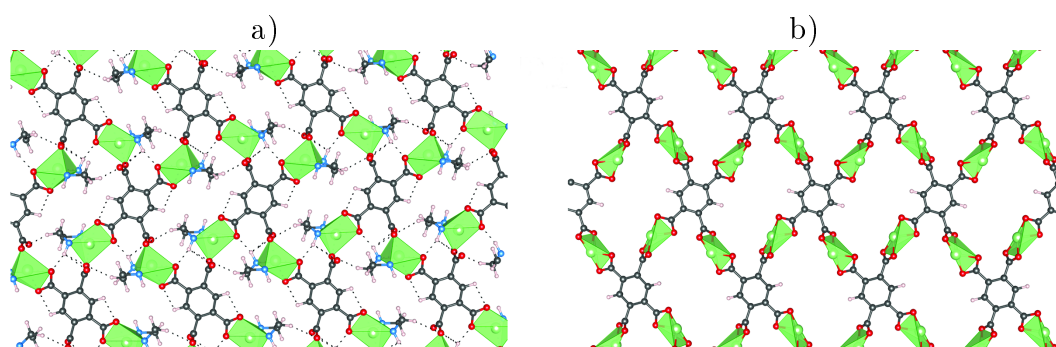
Sve prethodno rečeno za stupanj razlaganja samo potvrđuje da on po složenosti nimalo ne zaostaje za stupnjem dhidratacije. I za njegovo potpuno razumevanje je, kao i za proces dehidratacije, neophodno imati potpuni uvid u strukturu kompleksa na početku, a pogotovo na kraju procesa. Na **slici 3.3.57**, pod a), prikazana je struktura dehidratisanog kompleksa sa njegovim karakterističnim kristalografskim ravnima. Na istoj **slici, 3.3.57** pod b), prikazana je struktura na kraju stupnja razlaganja. Uočava se da izlaskom **en** iz sistema nema ničega što bi kristalografske ravni **(-1 0 2)** držalo na rastojanju i sprečavalo njihovo “klizanje” jedne u odnosu na drugu. Razumevanje dešavanja u među-prostoru je od ključne važnosti za ceo proces. Smanjenje rastojanja između ravni ima značajan uticaj na sam kraj procesa razlaganja.

Na osnovu *PXRD-a* zna se da je dehidratirana [153] struktura zadržala izvesnu uređenost što ne može da se kaže i za strukturu posle razlaganja. *PXRD* strukture posle razlaganja pokazuje da je došlo do potpune amorfizacije u sistemu, odnosno da više ne postoji ni uređenost na malim rastojanjima. To je od presudne važnosti za razumevanje rezultata termodinamičkih proračuna. Eksperimentalno određene vrednosti za entalpiju



Slika 3.3.57. Struktura kompleksa na početku, a); i kraju stupnja razlaganja b). Okruženje metalnih centara je predstavljeno poliedrima kako bi se naglasila promena koordinacije. Označene su kristalografske ravni (1 0 0) i (-1 0 2).

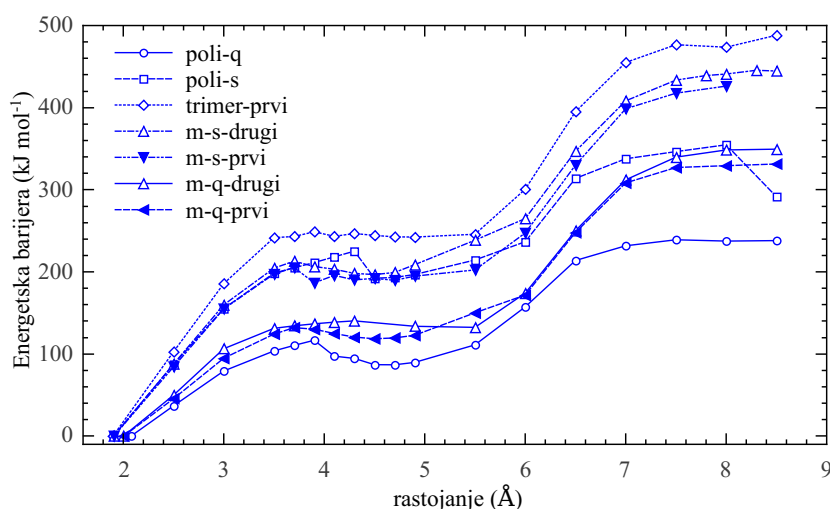
stupnja razlaganja pokazuju izraženu zavisnost od brzine zagrevanja, **slika 3.3.41**. Na osnovu izmerenih vrednosti vidi se stalno smanjivanje vrednosti entalpije procesa razlaganja sa brzinom zagrevanja. Što je brzina zagrevanja bila veća entalpija je bila manja, odnosno zavisnost entalpije stupnja razlaganja ima obrnutu zavisnost od brzine zagrevanja. Izračunate vrednosti za entalpiju stepena razlaganja različitih model sistema prikazane su u **tabeli 3.41**. Iz nje se vidi da kako se model sistem povećava, njegova vrednost za entalpiju se sve više približava eksperimentalnoj vrednosti za entalpiju određenu pri malim brzinama zagrevanja. Pretpostavka je da pri brzinama manjim od 2 K/min sistem ima i dalje, odnosno da je sačuvao slojevitou polimerizovanu strukturu.



Slika 3.3.58. Kristalografska ravan (-1 0 2) na početku, a); i kraju, b); procesa razlaganja. Okruženje metalnih centara je predstavljeno poliedrima kako bi se naglasila promena koordinacije. .

Na **slici 3.3.58** pod a), prikazana je kristalografska ravan (-1 0 2) na početku i kraju, pod b), procesa razlaganja. U slučaju veće brzine zagrevanja proces razlaganja bi bio mnogo nepravilniji (slučajniji). Tad nema ničega što bi sprečilo kontakte između dve ravni (-1 0 2), a usled veće brzine zagrevanja i većih varijacija u strukturi sistema, ovi kontakti doveli bi do uspostavljanja interakcija između samih ravni, do polimerizacije po

još jednoj dimenziji, koja bi neumitno dovela do amorfizacije sistema. Krajnje stanje sistema nije strogo određeno, odnosno nije poznato koju bi strukturu sistem trebalo da ima, i kao takvo onda i ne može da bude izračunato na način na koji je pokušano da se izračuna. Da bi se takav sistem simulirao trebalo bi sa kvantnohemijskih proračuna preći na metode koje u svojoj osnovi imaju molekulska dinamiku, *ab-initio* molekulska dinamiku ili *BO* (*Born-Openheimer*) molekularnu dinamiku.



Slika 3.3.59. Uporedni prikaz potencijalnih krivih svih ispitanih sistema za stupanj razlaganja.

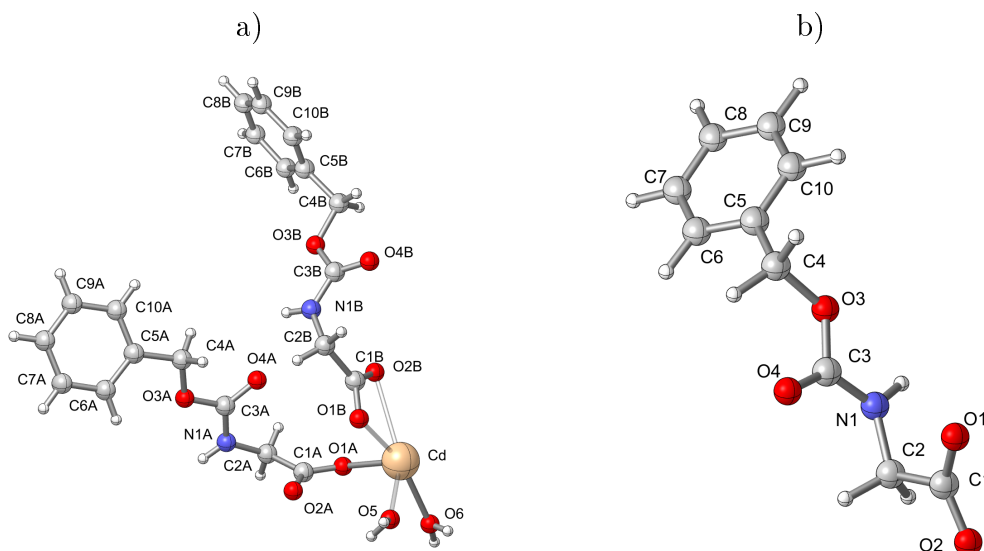
Na **slici 3.3.59** dat je uporedni prikaz potencijalnih krivih svih ispitanih sistema za stupanj razlaganja. Na osnovu njega stupanj razlaganja odvija se u polimerizovanom sistemu, odnosno, jedino polimerizacijom mogu da se objasne eksperimentalne vrednosti za energiju aktivacije stupnja razlaganja. Taj zaključak je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima za stupanj dehidratacije, za koji je utvrđeno da dovodi do polimerizacije u sistemu. Zato tvrđenje da se stupanj razlaganja odvija u već polimerizovanom sistemu zvuči jako logično.

3.3.3 Kompleks $\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

3.3.3.1 Optimizacija struktura

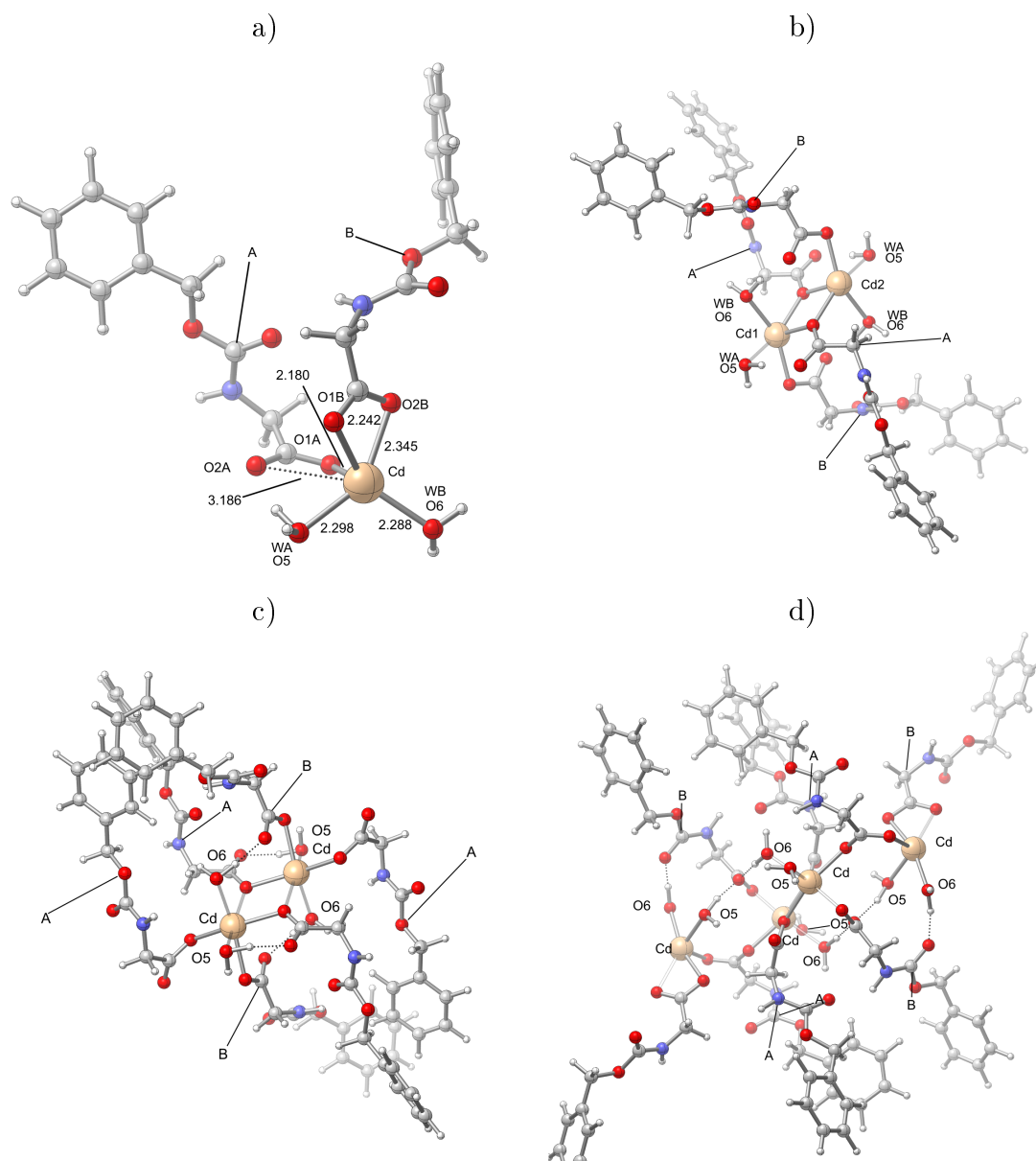
Kao polazna tačka u procesu optimizacije osnovne strukture i ovog kompleksa poslužila je izračunata kristalna struktura *XRD-a* monokristala [118]. Optimizacija struktura i određivanje termodinamičkih funkcija stanja kako kompleksa nikla tako i kompleksa $\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ urađena je programskim paketom *Gaussian 09* [129], dok je za određivanje kinetičkih parametara korišćen paket *Orca* [130].

Kao što je u delu posvećenom kristalnoj strukturi već rečeno, ligand ($\text{N} - \text{Boc} - \text{gly}$) u



Slika 3.3.60. Struktura jedne asimetrične jedinice, a); i liganda, b); u kompleksu kadmijuma. Sa A i B označen je ligand koji koordinira tri odnosno jedan atom kadmijuma.

kompleksu obrazuje dve različite koordinacije, na **slici 3.3.61** označene sa **A** i **B**, na kraju oznake. Oznaka **A** odnosi se na ligand koji koordiniran za tri atoma kadmijuma, dok **B** koordiniran za samo jedan atom kadmijuma. Sam ligand (N – Boc – gly), **slika 3.3.60** pod b), je dugačak linearni molekul sa karboksilat anjonom na jednom i benzenskim prstenom na njegovom drugom kraju. Ligand ima ukupni spin $S = 0$ i neelektrisanje od -1 . Naelektrisanje se nalazi na karboksilat anjonu i rezonuje između njegova dva kiseonika. Ligand preko karboksilat anjona, odnosno slobodnih elektronskih parova sa kiseonika iz karboksilat anjona ostvaruje koordinaciju sa metalnim centrom. Unutar liganda postoji čitav niz karakterističnih hemijskih grupa. To su amino, karbonilna i etarska grupa. U njemu postoji i peptidna veza, NH – CO, preko koje se ostvaruje povezivanje amino kiselina u biološkim sistemima. Peptidna veza u ovom ligandu je mesto gde ligand obrazuje, odnosno gde može da obrazuje vodonične veze. Njen položaj je u sredini ligandnog molekula. Preko vodoničnih veza koje obrazuje amino grupa sa jednog liganda sa karbonilnom grupom drugog, njemu bliskog, liganda praktično se ligand deli na dva dela, “uvezuje” oko mesta na kojem gradi vodoničnu vezu. Izrazom “uvezan” ukazuje se da se na taj način sprečava prodor bilo čega u prostor iznad vodoničnih veza. U delu liganda iznad peptidne veze nalaze se etarska grupa i benzenski prsten. Pokretljivost etarske grupe omogućava susednim ligandima da što lakše i bolje upakuju svoje aromatične delove. Iznad i ispod ravni benzenskog prstena nalaze se elektroni π -sistemi. Oni imaju odbijajuću interakciju sa susednim benzenskim prstenovima. Da bi se ta interakcija poništila, odnosno smanjila, prstenovi moraju da se međusobno tako orijentišu da su njihove ravni normalne, *per-*



Slika 3.3.61. Ispitivane polazane strukture kompleksa kadmijuma sa jednom asimetričnom jedinicom **Jas-a**, a); dve asimetrične jedinice **Das-a**, b); kvazi-tri asimetrične jedinice **Tas-a**, c); i četiri asimetrične jedinice **Kas-a**, d).

pendikularne, jedna u odnosu na drugu. Pokretljivost etarske grupe olakšava pakovanje aromatičnih prstenova.

Kadmijum u kompleksu je u oksidacionom stanju +2, odnosno njegova d-orbitala potpuno je popunjena elektronima, d^{10} . Svaki atom kadmijuma je koordiniran sa četiri (N – Boc – gly) liganda, **slika 3.3.61** pod c). Tri liganda su **A** tipa, a jedan **B** tipa. Metalni centar se nalazi u oktaedarskom okruženju. Dva liganda su molekuli vode tako da je ukupan broj liganada šest, kompleks je ML_6 . Kad je u sistemu prisutna voda sva četiri liganda su u monodentnoj koordinaciji sa kadmijumom. Kad voda napusti sistem ligandi tipa **B** obrazuju bidentnu koordinaciju. Na taj način metalni centar nadoknadjuje

manjak elektrona. Dolazi do obrazovanja kompleksa ML_5 .

U tabeli 3.43 dat je uporedni prikaz rastojanja eksperimentalno određenih na osnovu *XRD-a* monokristala i izračunatih kvantnohemijски u sistemu sa dve asimetrične jedinice.

Tabela 3.43. Rastojanja u kompleksu kadmijuma određena na osnovu *XRD-a* monokristala i ista rastojanja proizašla iz kvantnohemijских proračuna strukture **Das-a** data u Å.

Veza	Dužina veze iz <i>XRD-a</i> [118]	Dužina veze iz kvantnohemijских proračuna	Relativna greška (%)
Cd–O5	2,370	2,385	0,6
Cd–O6	2,276	2,338	2,7
Cd–O1A'	2,286	2,219	2,9
Cd–O1A''	2,422	2,357	2,7
Cd–O2A	2,292	2,219	3,2
Cd–O1B	2,300	2,270	1,3
Cd–O2B	2,750	2,753	0,1
O1A–C1A	1,253	1,304	4,1
O2A–C1A	1,251	1,230	1,7
O3A–C3A	1,347	1,358	0,8
O3A–C4A	1,296	1,437	1,1
O4A–C3A	1,227	1,228	0,1
N1A–C3A	1,326	1,350	1,8
N1A–C2A	1,455	1,448	0,5
O1B–C1B	1,272	1,270	0,2
O2B–C1B	1,218	1,257	3,2
O3B–C3B	1,345	1,372	2,0
O3B–C4B	1,459	1,440	1,3
O4B–C3B	1,210	1,223	1,1
N1B–C3B	1,317	1,352	2,7
N1B–C2B	1,445	1,443	0,1
Srednja vrednost			2,1

Srednja vrednost relativne greške je malo veća nego za kompleks nikla. Na osnovu nje, izračunata geometrija kompleksa ima grešku od oko 2 %. Razlog za nešto veću grešku je što ni u jednom model sistemu nije mogla da se uradi potpuna optimizacija. U svim proračunima diedarski uglovi u ligandu su bili nepromenljivi - stalni. Proces optimizacije bilo koje strukture se odvijao u većem broju ciklusa koji su dodatno usložnjavali ceo proces. Pošto je od presudne važnosti u kakvoj se konformaciji nalazi voda u odnosu na metalni centar tome je posvećena posebna pažnja. Proces optimizacija bilo koje geometrije kompleksa je uvek za početak imao optimizaciju dužina veza i uglova u sistemu uz nepromenljive - stalne diedarske uglove. Na taj način se zadržavala konformacija liganda. U slučaju da procesi optimizacije nisu ograničavani po pitanju diedarskih uglova

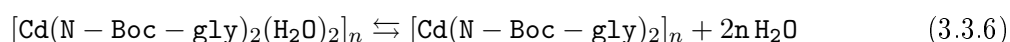
liganda desio bi se jedan od dva moguća scenarija. Ukoliko je simuliran sistem u kojem je rastvarač voda, aromatični prstenovi (koji su hidrofobni) su težili da “uđu” u strukturu. Ukoliko je u simulacijama kao rastvarač korišćen *DMSO* ligandi bi težili da “izađu” na površinu sistema i postave se u neprirodne konformacije. Za takve sisteme su optimizacijom obrazovane čudne strukture koje su malo ili nimalo ličile na strukture određene iz eksperimenatalnih *XRD*-a.

U svim kvantnohemijskim proračunima sa kompleksom kadmijuma kao rastvarač je korišćen ugljentetrahlorid (CCl_4).

3.3.3.2 Termodinamički proračuni stupnja dehidratacije

Kao što je već urađeno sa kompleksom nikla, ceo proces termičke razgradnje podeljen je na dva dela. Prvi deo je i ovde proces dehidratacije za koji je zadržano isto ime, **stupanj dehidratacije**. Drugom stupnju razgradnje dato je ime kao i kod kompleksa sa niklom **stupanj razlaganja**.

Hemijska reakcija kojom može da se prikaže proces dehidratacije:



Tokom nje polazni sistem gubi dva molekula vode. Oba molekula vode su koordinirana sa metalnim centrom od kojih je, na osnovu eksperimentalnog *XRD* monokristala, jedna veza za 0,1 Å kraća u odnosu na drugu. Kvantnohemijski proračuni bi na osnovu toga trebalo da pokažu postojanje značajne razlike u entalpiji vezivanja te dve vode. Kao polazni model sistem odabran je sistem sa jednom asimetričnom jedinicom.

Sistem sa jednom asimetričnom jedinicom

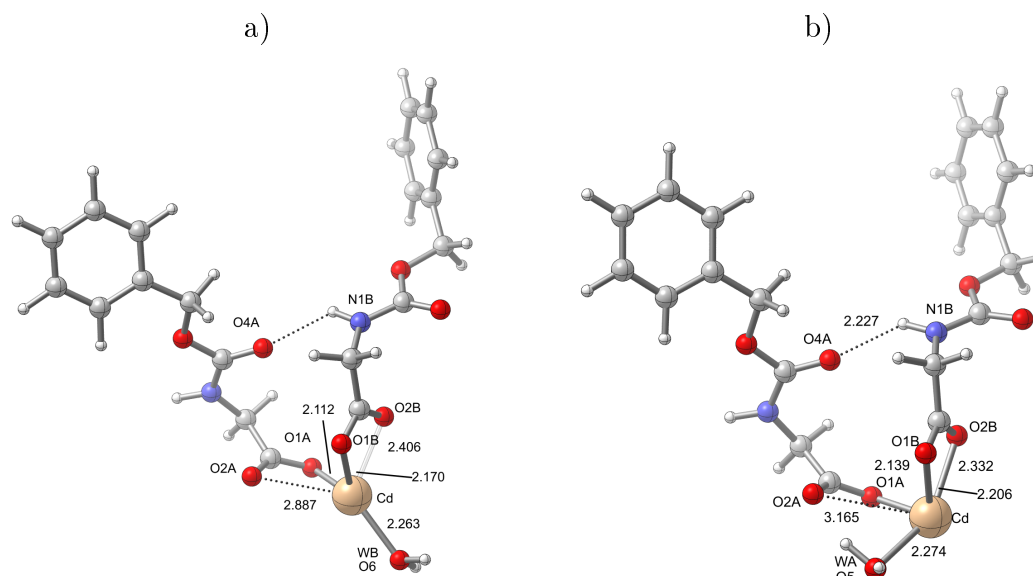
Razmatrane reakcije izlaska prvog molekula vode iz sistema sa jednom asimetričnom jedinicom prikazane su u **tabeli 3.44**. To su reakcije u kojima kompleks gubi vodu iz dva različita položaja označena sa **WA** i **WB**. Razmatrani su sistemi sa ukupnim spinom $S = 0$ i bez efektivnog naelektrisanja.

Tabela 3.44. Reakcije gubitka **prvog** molekula vode iz model sistema sa jednom asimetričnom jedinicom.



Na **slici 3.3.62** prikazane su optimizovane strukture posle gubitka jednog molekula vode iz položaja **WA** odnosno **WB**. Na **slici** pod a) uočava se da je rastojanje Cd – O6

kraće nego što je rastojanje Cd – O5 na istoj slici pod b). Sa slike 3.3.62 se vidi da su skoro sva rastojanja “oko” metalnog centra na slici pod a) kraća nego ista takva rastojanja na slici 3.3.62 pod b). Na osnovu toga moglo bi da se odmah zaključi da je struktura pod a) stabilnija od strukture pod b), zbog toga što kraće veze više stabilišu sistem od dužih. Pošto je jedina razlika kod te dve strukture u vodama **WA** i **WB**, struktura pod a)



Slika 3.3.62. Optimizovana struktura **Jas-b**, a); nastala posle uklanjanja **jednog** molekula vode iz **WA** (O5) položaja i optimizovana struktura **Jas-c**, b); nastala posle uklanjanja jednog molekula vode iz **WB** (O6) položaja.

bi trebalo da ima jače vezanu vodu **WA**. Na osnovu vrednosti termodinamičkih funkcija stanja datih u tabeli 3.45 proizilazi da je voda **WA** jače vezana od vode **WB**. Proračun je pokazao da se za izlazak vode iz sistema sa jednom asimetričnom jedinicom dobijaju se nestvarni (ne realni) rezultati. Ovo je loš primer za model sistem. Model sistem sa jednom asimetričnom jedinicom ne može da na zadovoljavajući način opiše lokalno okruženje u stvarnom sistemu. Na osnovu slike 3.3.62 pod b) vidi se da voda u položaju **WA** gradi vodoničnu vezu sa kiseonikom **O2A** u strukturi **Jas-c**. Struktura **Jas-b** nema vodonične veze i odatle potiče glavna razlika u vrednostima termodinamičkih funkcija stanja. Jedan loš, neodgovarajući, model može da navede na pogrešan zaključak i obaveza istraživača je da stalno vodi računa o fizičkom smislu kako njegovih proračuna tako i samih rezultata.

U tabeli 3.45 nisu date vrednosti za strukturu **Jas-d**, strukturu koja bi nastala gubitkom obe vode. Proces optimizacije takve strukture nije mogao da se sprovede sa ograničenjima koja su postavljena u vidu zahteva da diedarski uglovi ostanu nepromenjeni.

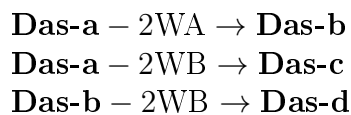
Tabela 3.45. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju tokom koje nastaju strukture **Jas-b** i **Jas-c** posle gubitka jednog molekula vode i entropije nagrađenih struktura.

	Reakcija obrazovanja	
	Jas-b	Jas-c
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	52,1	48,9
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	52,0	49,5
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	34,4	30,7
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	0,834	0,842

Sistem sa dve asimetrične jedinice

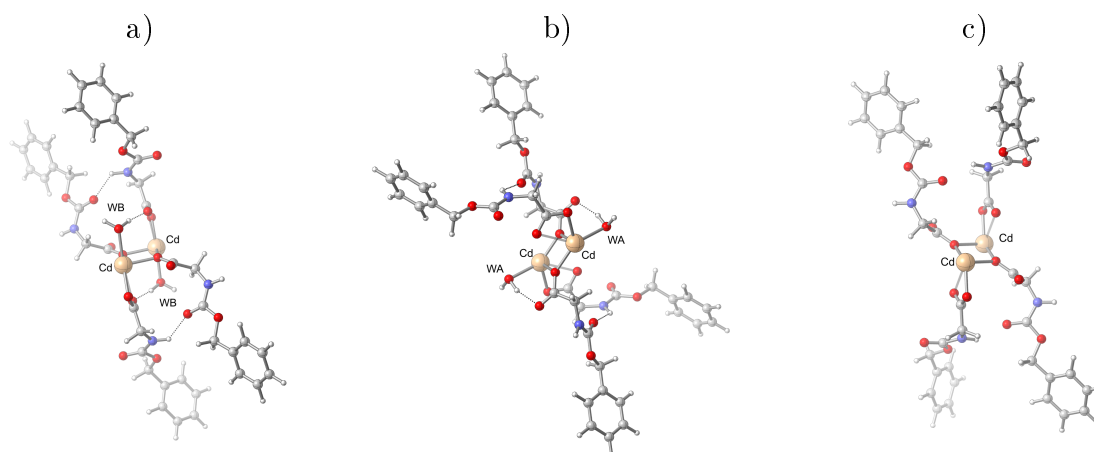
U **tabeli 3.46** prikazane su reakcije koje su razmatrane u model sistemu sa dve asimetrične jedinice. Pošto u ovom model sistemu postoje četiri koordinovane vode u dva simetrična položaja razmatrane su samo dve reakcije za izlazak prve dve vode. Prve dve reakcije u **tabeli 3.46** odnose se na izlazak dve vode iz različitih položaja, **WA** i **WB**. Treća reakcija u **tabeli 3.46** je reakcija izlaska treće i četvrte vode iz sistema posle izlaska prve dve, na osnovu proračuna slabije vezane vode. Reaktant u trećoj reakciji, **Das-b**, je struktura koja je nastala u prvoj reakciji iz **tabele**.

Tabela 3.46. Reakcije tokom kojih se gube po dva molekula vode iz sistema sa dve asimetrične jedinice **Das-a** i **Das-b**.



Na **slici 3.3.63** prikazane su strukture nastale posle izlaska dve **WA**, dve **WB** i sve četiri vode (dve **WA** i dve **WB**) vode iz model sistema sa dve asimetrične jedinice. Na **slici 3.3.63** su tačkastim linijama prikazane vodonične veze u strukturama. Na **slici 3.3.63** pod a) vidi se da vode iz položaja **WB** grade vodoničnu vezu sa kiseonikom iz karboksilatnog anjona liganda tipa **B**. Na istoj **slici 3.3.63** pod b) vidi se da **WA** vode grade vodoničnu vezu sa kiseonikom iz karboksilatnog anjona liganda **tipa A**. Na istoj **slici** pod c) prikazana je struktura bez koordinativno vezane vode na kojoj može da se uoči da ligand **tipa B** mnogo više bidentno nego monodentno koordiniran za metalni centar. Kao rezultat smanjenja broja elektrona koji koordiniraju metalni centar pojačavaju se postojeće veze.

U **tabeli 3.47** prikazane su izračunate vrednosti termodinamičkih funkcija stanja za reakcije u kojima nastaju date strukture. Na osnovu vrednosti za $\Delta_r H^o$ struktura **Das-b** i **Das-c** proizilazi da će iz sistema prvo izaći dve vode iz položaja **WA**. Vrednost za



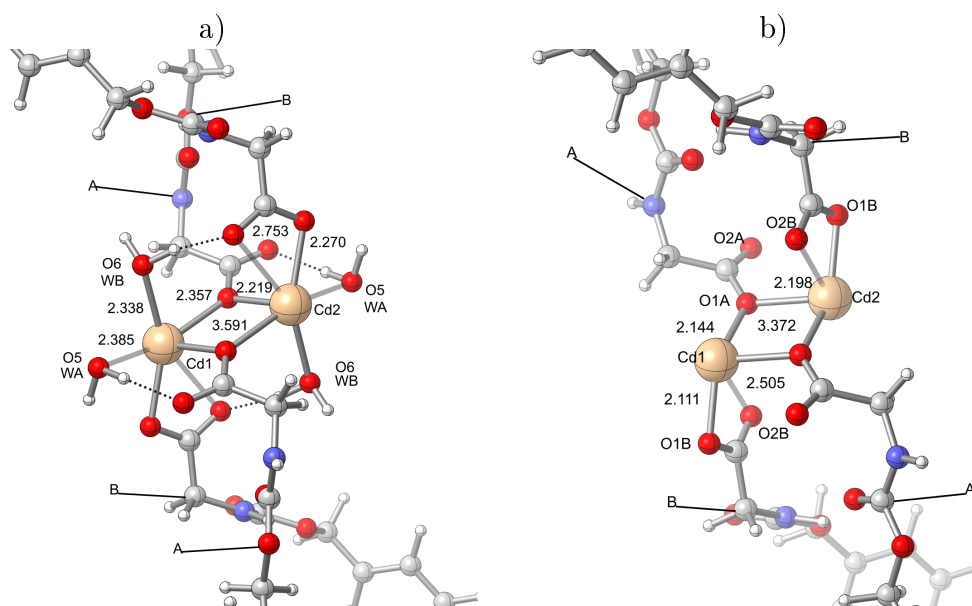
Slika 3.3.63. Optimizovana struktura **Das-b**, a); nastala posle gubitka oba molekula **WA** (O5) vode; struktura **Das-c**, b), nastala posle gubitka oba molekula **WB** (O6) vode i **Das-d**, c); nastala posle gubitka sva četiri molekula vode.

Tabela 3.47. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakcije tokom kojih nastaju strukture **Das-b**, **Das-c** i **Das-d** posle gubitka dva (**Das-b** i **Das-c**) i sva četiri (**Das-d**) molekula vode i entropije nagrađenih struktura.

	Reakcija obrazovanja		
	Das-b	Das-c	Das-d
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	72,1	84,0	121,4
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	77,9	85,5	120,6
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	25,4	46,4	88,0
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	1,526	1,437	1,356

strukturu **Das-d** data je u odnosu na **Das-b**, strukturu koja će nastati posle izlaska prve dve vode. Na osnovu te dve vrednosti, 77,9 i 120,6 kJ mol⁻¹, proizilazi da je voda u položaju **WB** skoro duplo jače vezana od vode u položaju **WA**. Izračunata vrednost za entalpiju procesa dehidratacije (preračunata na dva molekula vode) od 99,2 kJ mol⁻¹ pokazuje odlično slaganje sa eksperimentalno određenom vrednošću od 96,4 kJ mol⁻¹. Iz **tabele 3.47** se vidi i da je vrednost $\Delta_r G^o$ za reakciju pozitivna i relativno velika u odnosu na $\Delta_r H^o$, što kazuje da proces neće spontano da se odvija u smeru u kojem se to želi bez značajnog povišenja temperature na kojoj bi se reakcija odvijala.

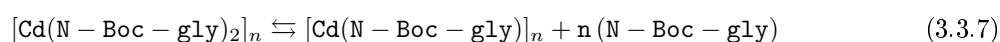
Geometrije u strukturi sa svim vodama i bez vode prikazane su na **slici 3.3.64** pod a) i b). Kao što je već rečeno karakter koordinacije karboksilatnih anjona sa liganda tipa **B** i metalnog centra je posle gubitka vode više bidentan nego kada je voda prisutna. To se ogleda u smanjenju razlike u dužini veza koje ostvaruju **O1B** i **O2B** sa metalnim centrom. Sem toga, dolazi do skraćivanja veze **Cd-Cd** kao i **Cd1-O1A** i **Cd2-O1A**, kao posledica jače koordinacije metalnog centra.



Slika 3.3.64. Geometrije strukture **Das-a** sa svim, a); i **Das-d**, b); bez molekula vode u model sistemu sa dve asimetrične jedinice.

3.3.3.3 Termodinamički proračuni stupnja razlaganja

Hemijska reakcija kojom može da se prikaže stupanj razlaganja:



Na osnovu termogravimetrijskih merenja zna se da tokom ovog stupnja iz sistema izlazi jedan ligand. Ligand koji izlazi je tipa **B**, odnosno ligand koji koordinira samo sa jednim atomom kadmijuma. Drugi ligand, tipa **A**, koordinira sa tri atoma kadmijuma.

Taj tip liganda praktično kao oprugama drži celu strukturu. Ukoliko bi on izlazio iz sistema došlo bi do otpočinjanja potpunog razlaganja sistema što termogravimetrijska merenja nisu pokazala. Ligand tipa **A** je mnogo jače vezan pošto u sistemu koordinira tri metalna centra. Ponovo treba naglasiti nerealnu pretpostavku, raskidanja kovalentnih veze u sistemu u kojem još uvek postoje koordinativne veze, koje su višestruko slabije.

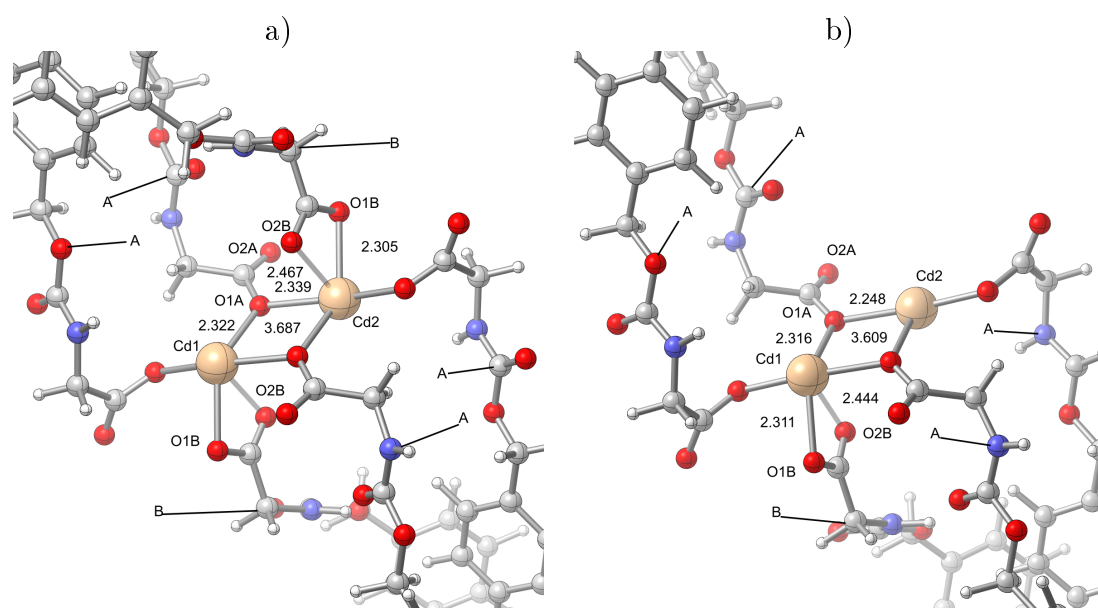
Sistem sa kvazi-tri asimetrične jedinice

Svi pokušaji da se stupanj razgradnje modeluje u sistemu sa dve asimetrične jedinice nisu urodili plodom. Ponovo se sve svodi na to da li odabrani model sistem može dobro da opiše stvarni sistem. U model sistemu sa dve asimetrične jedinice izlazak jednog liganda tipa **B** dovodi do značajnog narušavanja okruženja oko metalnog centra za koji je bio vezan i obrazovanja anjona. U model sistemu sa dve asimetrične jedinice posle izlaska jednog liganda tipa **B** oko tog metalnog centra koordinacija bi bila ML_2 umesto ML_3 kakva je u stvarnom sistemu. Ostaje sistem koji se teško modeluje. Da bi se uspešno modelovala

Tabela 3.48. Reakcije tokom dolazi do gubitka liganda tipa **B** iz sistema sa kvazi-tri asimetrične jedinice **Tas-e**.



reakcija stupnja razlaganja morala je da se poveća mnogstrukost sistema. Zato je stupanj razlaganja ispitan u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice. Ispitana reakcija prikazana je u **tabeli 3.48**. Upotrebom sistema sa kvazi-tri asimetrične jedinice prevazišao se problem naelektrisanja jer reaktanti, **Tas-e** i ligand, kao i proizvod reakcije, **Tas-f**, imaju negativno naelektrisanje. Naelektrisanje reaktanta **Tas-e** je -2, dok ligand i proizvod **Tas-f** imaju naelektrisanje -1.



Slika 3.3.65. Struktura **Tas-e**, reaktant, sa dva liganda tipa **B**, a); i **Tas-f**, proizvod, sa samo jednim ligandom tipa **B**, b).

Ukupni spin kako za reaktant, proizvod i ligand je ostao $S = 0$. Na **slici 3.3.65** pod a) i b) prikazane su strukture reaktanta i prizvoda. I pored toga u ovom koraku je rađeno sa neograničenom (*unrestricted*) talasnom funkcijom koja se pokazala kao dobar izbor. Na osnovu vrednosti za dužine veza vidi se da one mnogo više odgovaraju stvarnom sistemu nego što se može reći za dužine veza prikazane na **slici 3.3.64**. Sa **slike 3.3.65** vidi se smanjenje razlike izmedju rastojanja **Cd1-O1B** i **Cd1-O2B**, odnosno **Cd1-O1A** i **Cd2-O1A**, usled mnogo većeg bidentnog karaktera koordinacije.

Izračunata vrednost za entalpiju reakcije od $58,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pokazuje izuzetno malu razliku u odnosu na eksperimentalno određenu vrednost od $60,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mala vrednost za slobodnu energiju reakcije znači da će se reakcija već na temperaturama nešto višim od sobne odvijati u željenom smeru.

Tabela 3.49. Izračunate termodinamičke funkcije stanja za reakciju tokom koje nastaje struktura **Tas-f** posle gubitka jednog liganda tipa **B** iz model sistema sa kvazi-tri asimetrične jedinice i entropija nagrađene strukture.

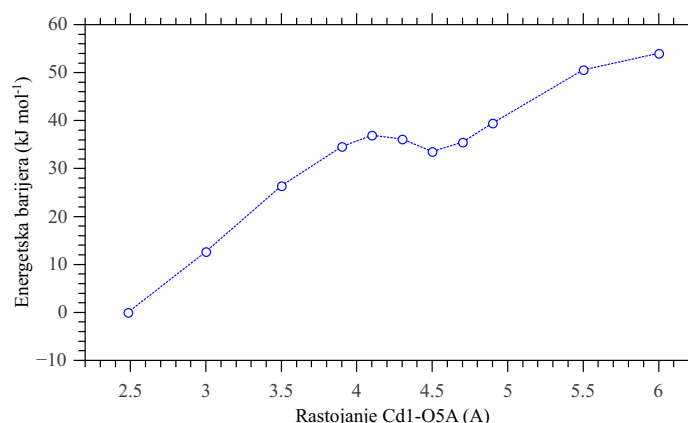
Reakcija obrazovanja	
Tas-f	
$\Delta_r E^o(0\text{ K})$ (kJ mol^{-1})	56,1
$\Delta_r H^o(298\text{ K})$ (kJ mol^{-1})	58,6
$\Delta_r G^o(298\text{ K})$ (kJ mol^{-1})	5,4
$S^o(\text{M}, 298\text{ K})$ ($\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	1,776

3.3.3.4 Kinetička izračunavanja stupnja dehidratacije

Da bi se došlo do što većeg broja podataka o istraživanom sistemu urađena je ograničena pretraga (*relaxed scan*) za svaku od voda u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice za proces dehidratacije i za proces razlaganja odnosno izlaska (**N – Boc – gly**) liganda tipa **B** iz sistema. Na osnovu izračunatih vrednosti konstruisane su potencijalne krive za te procese.

Sistem sa kvazi-tri asimetrične jedinice

Kinetička izračunavanja kompleksa kadmijuma urađena su po proceduri koja je slična proceduri primenjenoj u proračunima za kompleks nikla. I sa ovim kompleksom trebalo je ispitati što je moguće više scenarija i na osnovu njih doći do najverovatnijeg mehanizma. I kod ovog kompleksa voda je ta koja prva napušta sistem.

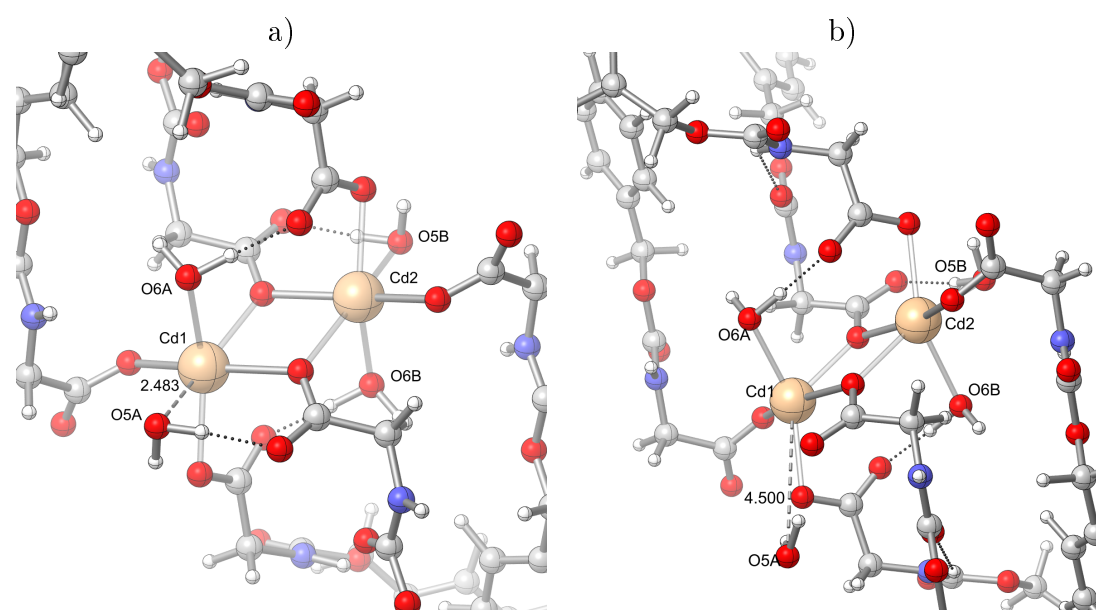


Slika 3.3.66. Potencijalna kriva za reakciju tokom koje dolazi do gubitka prve **WA** vode iz strukture **Tas-a** u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice.

Pošto se pokazalo da model sistem sa dve asimetrične jedinice nije najpodesniji, u svim kinetičkim izračunavanjima kao minimalni model sistem korišćen je model sa kvazi-tri asimetrične jedinice. Sistem sa kvazi-tri asimetrične jedinice generisan je tako što su

sistemu sa dve asimetrične jedinice, **slika 3.3.61** pod b), dodata dva liganda tipa A, ista **slika** pod c). Termodinamički proračuni pokazali su da je u sistemu najslabije vezana voda u položaju **WA**. To je razlog zašto su proračuni započeti analizom izlaska upravo te vode. U model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice nalaze se četiri molekula vode. Namera je bila da se detaljno istraži kinetika izlaska sva četiri molekula vode.

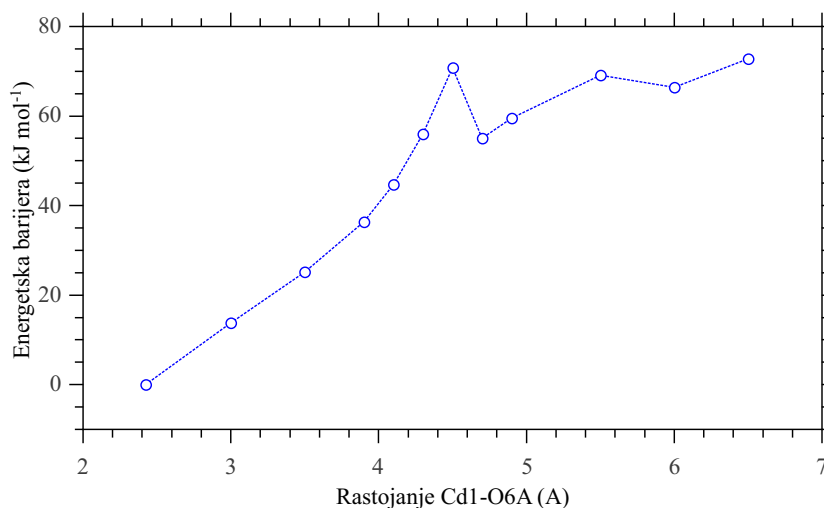
Na **slici 3.3.66** pod a) prikazana je potencijalna kriva za izlazak prve vode iz položaja **WA** u strukturi **Tas-a** u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice. Na apcisi grafika nalazi se rastojanje **Cd1-O5A**, dok je na ordinati predstavljena energetska barijera. Dužim isprekidanim linijama označene su one veze u sistemu kod kojih će doći do raskidanja usled sistematske promene.



Slika 3.3.67. Nastale strukture tokom gubitka prve **WA** vode iz model sistema **Tas-a** sa kvazi-tri asimetrične jedinice. Sa **O5A** je označen kiseonik iz vode **WA**, dok kiseonik iz vode **WB** ima oznaku **O6A**.

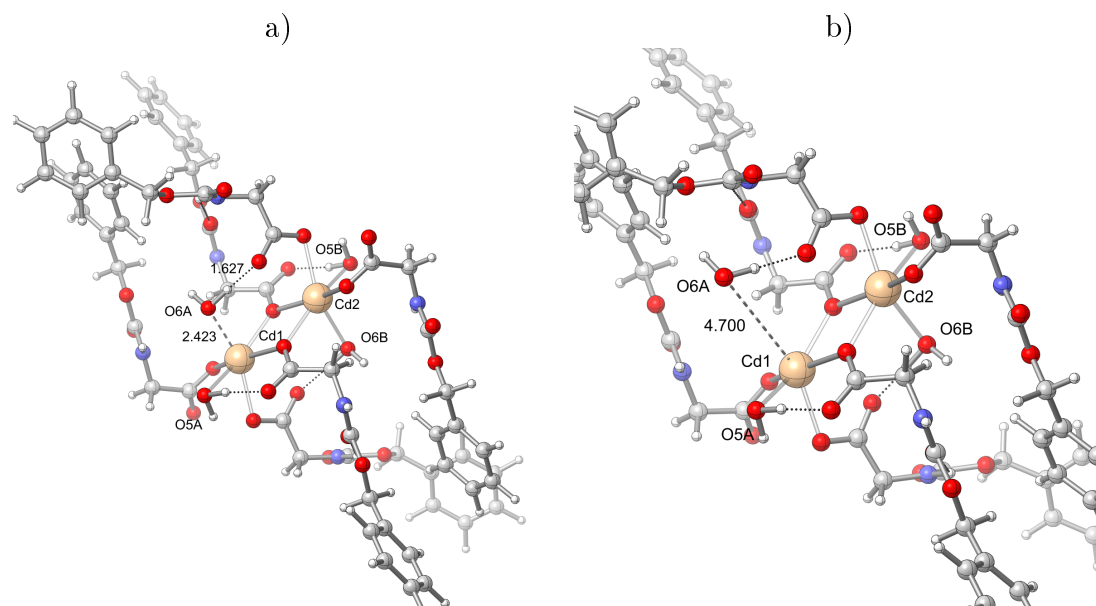
Na **slici 3.3.67** prikazane su strukture nastale tokom izlaska vode iz položaja **WA**. Sa grafika na **slici 3.3.66** pod a) vidi se da dolazi do obrazovanja posle-reakcionog kompleksa. Posle raskidanja veze sa metalnim centrom voda se nalazi u blizini kiseonika iz karboksilatnih anjona sa kojim gradi vodoničnu vezu. Sa grafika se vidi da potencijalna jama ima “dubinu” od nekoliko kJ mol^{-1} . Ona deli proces raskidanja veze iz **WA** položaja sa metalnim centrom na dva stupnja sa energijama aktivacije $E_{a1} = 36,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $E_{a2} = 20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Te dve vrednosti mogu da se uslovno smatraju energijama aktivacije za proces raskidanja veze sa metalnim centrom i posle toga za savladavanje, raskidanje, novonastalih vodoničnih veza. Vrednost E_{a1} odnosi se na raskidanje veze sa metalnim centrom, dok se E_{a2} odnosi na raskidanje vodoničnih veza.

Posle reakcije izlaska iz sistema vode iz **WA** položaja, ispitana je i mogućnosti odi-



Slika 3.3.68. Potencijalna kriva za reakciju tokom koje dolazi do gubitka prve vode iz **WB** položaja u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice.

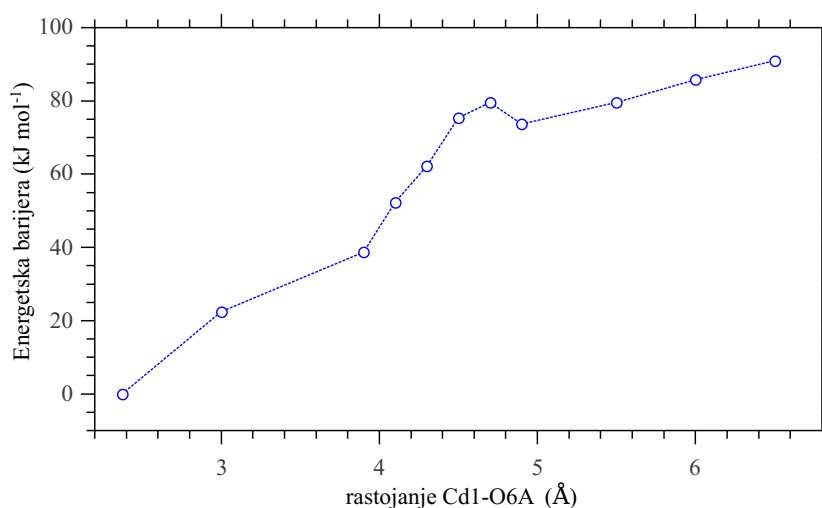
gravanja reakcija izlaska vode iz položaja **WB**, dok je u sistemu prisutna i voda **WA**, odnosno mogućnost da iz sistema ne izlazi prvo voda iz položaja **WA**.



Slika 3.3.69. Nastale strukture tokom gubitka vode iz **WB** položaja u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice.

Na **slici 3.3.69** prikazane su strukture nastale tokom izlaska vode iz položaja **WB**. Potencijalna kriva prikazana je na **slici 3.3.68**. Na apcisi potencijalne krive nalazi se **Cd1-O6A** rastojanje koje je sistematski menjano. Kao i u prethodnom slučaju potencijalna kriva pokazuje da sistem prolazi kroz, obrazuje, posle-reakcioni kompleks koji je znatno “dublji” (oko 15 kJ mol^{-1}) nego što je za izlazak vode iz **WA** položaja. Izračunata je vrednost za $E_{a1} = 70,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. To je skoro duplo veća vrednost od vrednosti izračunate za **WA** vodu i saglasna je sa entalpijama vezivanja te dve vode.

Na osnovu ovih rezultata dve vode koje prve napuštaju model sistem sa kvazi-tri asimetrične jedinice su dve vode iz simetričnih **WA** položaja . Na [slici 3.3.70](#) pod a) prikazana je potencijalna kriva za izlazak trećeg molekula vode iz **WB** položaja u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice. Polazna struktura za ovaj sistem je **Tas-c** i prikazana je na [slici 3.3.71](#) pod a). To je struktura koja je nastala pošto su iz početne strukture **Tas-a** izašla dva molekula vode iz položaja **WA**.



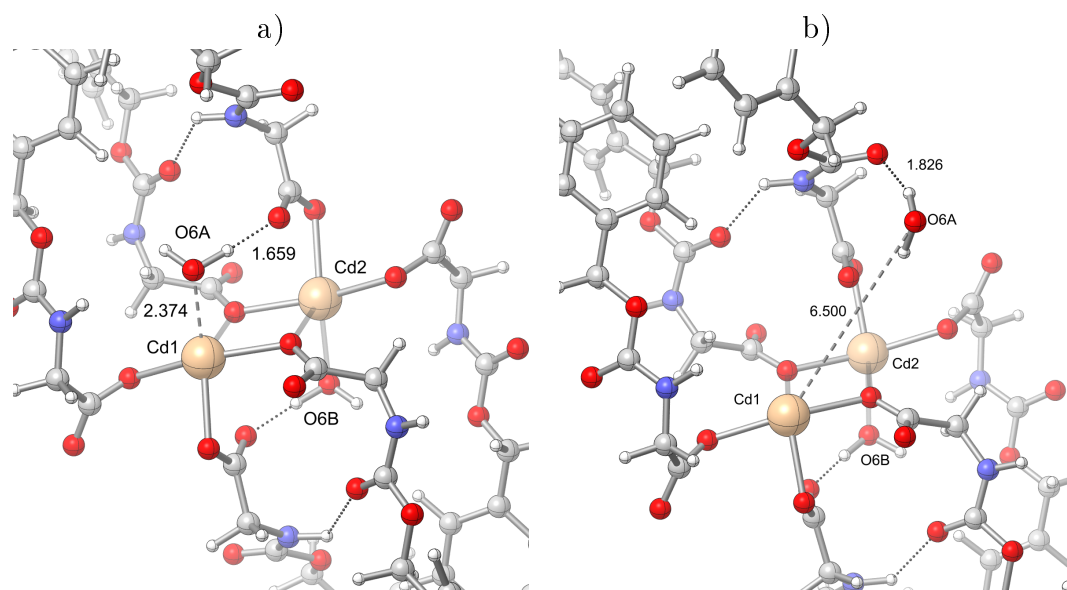
Slika 3.3.70. Potencijalna kriva za reakciju tokom koje dolazi do gubitka trećeg molekula vode iz **WB** položaja u model sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice.

Iz potencijalne krive vidi se da i tokom izlaska ove vode dolazi do obrazovanja posle-reakcionog kompleksa čija je jama plića nego kad su iz sistema izlazile vode iz **WA** položaja. Energija aktivacije za izlazak ove vode je $E_{a1} = 79,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ta vrednost je za oko 9 kJ mol^{-1} veća nego vrednost kad su u sistemu prisutne sve vode. To je logično i očekivano. Posle gubitka prva dva molekula vode, metalni centri jače vezuju preostale dve vode u sistemu. To je razlog za porast vrednosti energije aktivacije izlaska treće vode iz sistema.

Međutim, vrednost za energiju aktivacije $E_{a1} = 79,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ je više nego duplo manja od eksperimentalno utvrđene vrednosti, $E_a = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

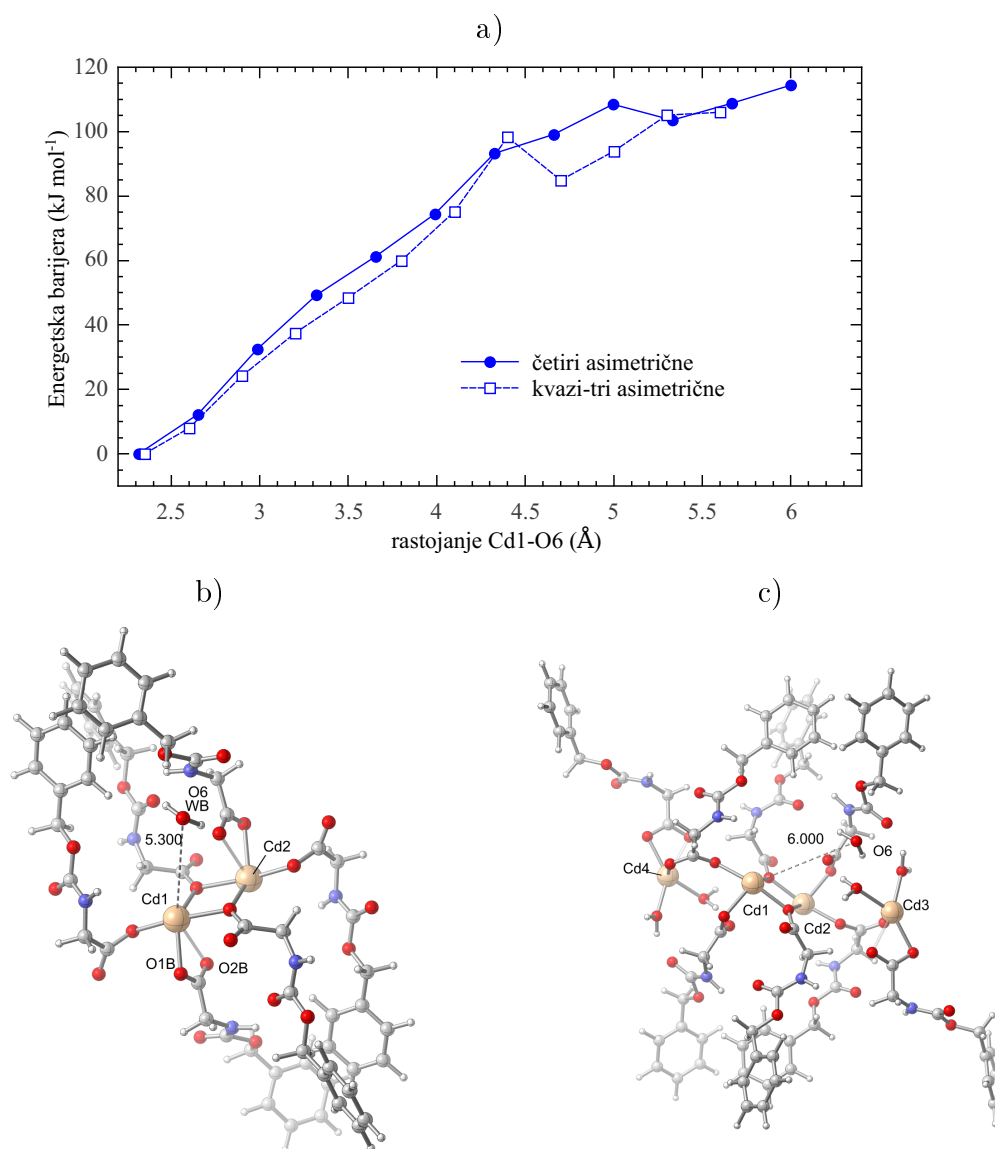
Pošto izlazak prve tri vode nije dao eksperimentalnu vrednost, preostalo je da se probaju dve stvari. Prvo, trebalo je izračunati potencijalnu krivu za poslednju, četvrtu vodu i kao drugo ispitati kako na vrednost za energiju aktivacije utiče povećanje mnogostrukosti sistema. Pretpostavka je da se posle izlaska tri molekula iz model sistema može da očekuje da preostala jedna voda bude značajno jače vezana za metalni centar. Trebalo je ispitati i tu mogućnost. Za drugu mogućnost opravdanje, leži u pokušaju smanjenja uticaja veličine sistema na rezultat proračuna.

Na [slici 3.3.72](#) pod a) dat je uporedni prikaz dve potencijalne krive. Potencijalna



Slika 3.3.71. Nastale strukture tokom reakcije u kojoj dolazi do gubitka trećeg molekula vode iz **WB** položaja u sistemu sa kvazi-tri asimetrične jedinice **Tas-c**.

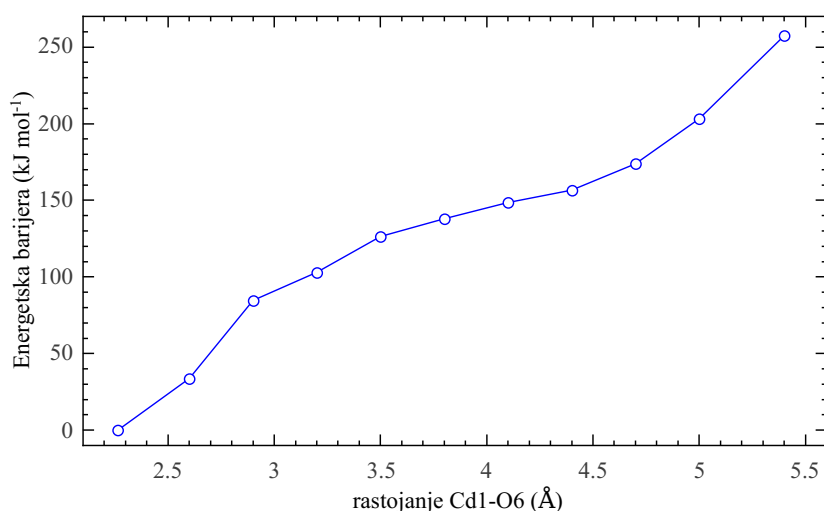
kriva izračunata za izlazak četvrtog molekula vode iz položaja **WB** iz model sistema sa **kvazi-tri** asimetrične jedinice pokazuje manje vrednosti u odnosu na drugi sistem. Druga kriva je izračunata za reakciju u kojoj se gubi četvrti molekul vode iz položaja **WB** u model sistemu sa **četiri asimetrične jedinice**. Ona ima vrednost za energetska barijeru u maksimumu od $108,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na **slici 3.3.72** pod b) i c) prikazane su nastale strukture u ta dva sistema. Na osnovu potencijalne krive za model sistem sa **kvazi-tri** asimetrične jedinice uočava se da je $E_{a1} = 98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ta vrednost je za $18,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ veća nego što je vrednost za izlazak trećeg molekula vode iz sistema sa **kvazi-tri asimetrične jedinice**, $E_{a1} = 79,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kao i u prethodnim slučajevima, metalni centar opet pojačava veze sa preostalim ligandima što dovodi do porasta jačine interakcije. Međutim, obe vrednosti su znatno manje od eksperimentalno utvrđene vrednosti za energiju aktivacije od $E_a = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sa **slike 3.3.72** pod c) vidi se da se u model sistemu sa **četiri asimetrične jedinice** na oba kraja molekula nalazi po jedan atom kadmijuma. Za te kadmijume su vezani molekuli vode. Pošto bi takav sistem trebalo da predstavlja kanal pokušano je da se simulira stanje u kojem je kanal zatvoren i da se ispita kako to stanje utiče na energiju sistema. Na osnovu vrednosti za E_a vidi se da to ne dovodi do željenog efekta odnosno da su vrednosti za energiju aktivacije veće nego u sistemu sa **kvazi-tri asimetrične jedinice** ali i dalje znatno manje od eksperimentalno određenih.



Slika 3.3.72. Usporedni prikaz potencijalnih krivih za reakcije tokom kojih dolazi do gubitka četvrtog molekula vode iz **WB** položaja u sistemu sa kvazi-tri i četiri asimetrične jedinice, a); Strukture nastale tokom reakcije u kojoj dolazi do gubitka četvrtog molekula vode iz **WB** položaja u sistemu sa kvazi-tri **Tas-d**, b); i četiri **Kas-d**, c); asimetrične jedinice.

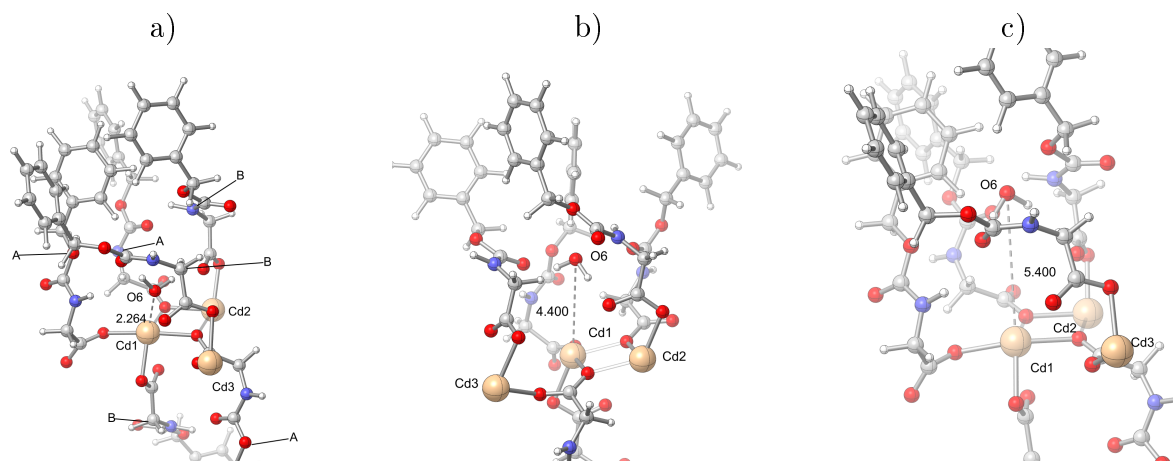
Sistem sa tri asimetrične jedinice

Pažljivom analizom strukture kompleksa kadmijuma ispostavilo se da poslednja, četvrta, voda može da se nađe u strukturi sličnoj kavezu, koja je prikazana na [slici 3.3.74](#) pod a). Izlazak četvrtog molekula vode iz takve strukture izračunavao se u model sistemu sa **tri asimetrične jedinice**. Na [slici 3.3.74](#) pod a) prikazan je raspored **A** i **B** liganda u takvoj strukturi, označenoj sa **T-d**, na početku reakcije. To je potpuni sistem sa **tri asimetrične jedinice** koji ima tri metalna centra sa po tri liganda oba tipa. Sa [slike 3.3.74](#) pod a) se vidi da dva liganda tipa **A** i dva liganda tipa **B** obrazuju kavez oko vode



Slika 3.3.73. Potencijalna kriva za reakciju tokom koje dolazi do gubitka četvrtog molekula vode iz položaja **WB** u model sistemu sa tri asimetrične jedinice.

u položaju **WB**, kiseonik **O6**. Na **slici 3.3.74** pod c) i d) prikazane su nastale strukture tokom izlaska vode iz sistema sa **tri asimetrične jedinice**. Na **slici 3.3.73** prikazana je izračunata potencijalna kriva. Vidi se da izračunata potencijalna kriva pokazuje izvestan



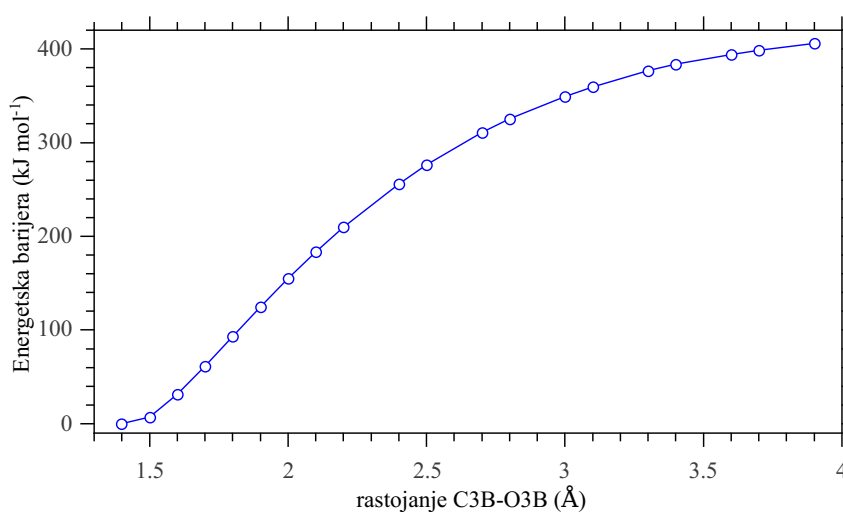
Slika 3.3.74. Strukture obrazovane tokom reakcije u kojoj se gubi četvrta vode iz strukture **T-d** u model sistemu sa tri asimetrične jedinice .

oblik zasićenja kad se izlazeća voda nađe na rastojanju od 4,5 Å od metalnog centra. Celu potencijalnu krivu uslovno možemo da podelimo na dva dela. Prvi deo bi bio energetska promena do koje dođe kad se odlazeća voda nađe na rastojanju do 4,5 Å od metalnog centra i na energetska promenu do koje dođe kada se poveća ovo rastojanje. Povećanjem ovog rastojanja, molekul vode praktično ulazi u oblast sa aromatikom sistema. Kao što je već bilo rečeno, malo je verovatno da voda može da prođe kroz tu oblast. Ako bi neki molekul vode i uspeo da prođe tu oblast našao bi se zarobljen u prostoru između aromatik i vodoničnih veza liganada sa nikakvom mogućnošću da napusti sistem. Ovaj proračun

jednim delom upravo to i pokazuje, da je nemoguće da voda prođe kroz tu oblast, taj “sistem” vodoničnih veza. Nailaskom na tu oblast, potencijalna energija molekula vode naglo raste do velikih vrednosti koje su uporedive sa jačinom kovalentnih veza. Odnosno, na tim vrednostima energije već može da dođe do kidanja kovalentnih veza, ukoliko bi molekul vode pokušao da kroz tu oblast napusti sistem. Na osnovu potencijalne krive, vidi se da ukoliko ostane u obalasti od 4,0 do 4,5 Å energetska barijera ostaje na vrednostima od oko 150 kJ mol^{-1} , što je blisko eksperimentalno određenim energijama aktivacije imajući na umu da u ovakvom sistemu difuzija mora imati značajnu ulogu. Na osnovu ovoga može da se kaže da eksperimentalno određena vrednost za energiju aktivacije odgovara izlasku iz sistema voda koje su zarobljene u određenim oblastima sistema, zamkama-kavezima. Kao i u prethodnim, i u ovom slučaju se pokazalo da je od ključne važnosti “raditi” sa odgovarajućim model sistemom u ispitivanjima mehanizma reakcije.

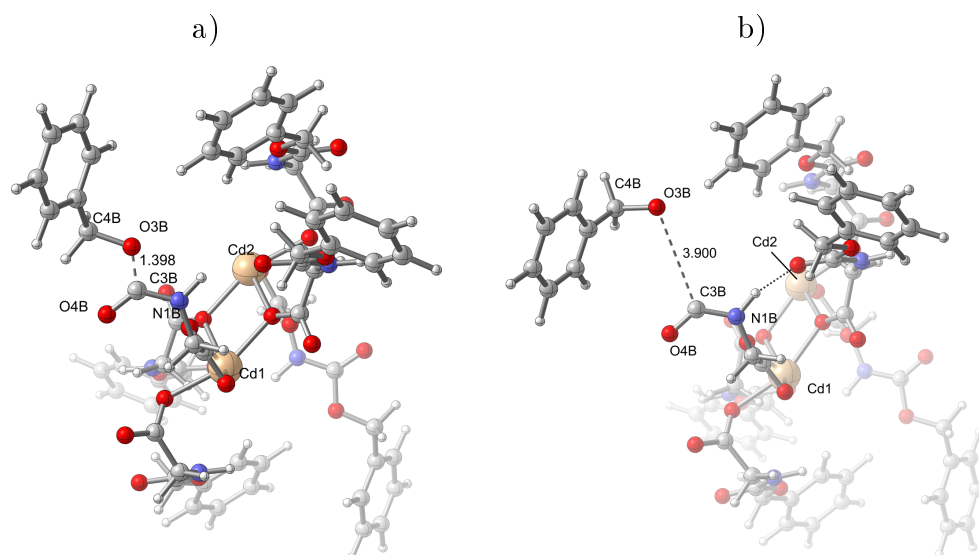
3.3.3.5 Kinetička izračunavanja stupnja razlaganja

Iako su i termogravimetrijska merenja i izračunavanja termodinamičkih funkcija stanja pokazala da tokom stupnja razlaganja nedvosmisleno dolazi do izlaska iz sistema liganda tipa **B** neki literaturni rezultati[118, 120] nisu saglasni sa tim zaključkom. Zato je izraču-



Slika 3.3.75. Potencijalna kriva izračunata za reakciju tokom koje dolazi do raskidanja kovalentne C – O veze, sistematskim menjanjem rastojanja **C3B-O3B** .

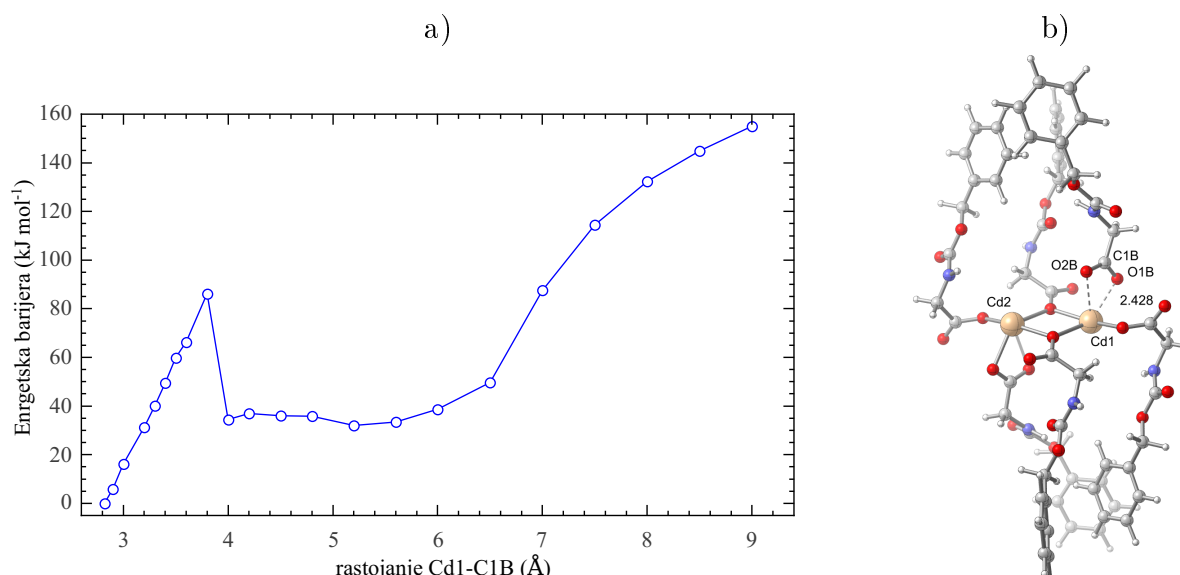
nata potencijalna kriva prikazana na **slici 3.3.75**. Na apcisi krive prikazano je rastojanja **C3B-O3B** koje je sistematski menjano, dok je na ordinati prikazana energetska barijera tokom ove promene. Na **slici 3.3.76** pod a) i b) prikazane su strukture nastale tokom ove promene. Na **slici 3.3.76** je dužim isprekidanim linijama prikazana veza koja se raskida u sistemu. Može da se uoči kako se menja rastojanje između atoma **C3B** i **O3B** od 1,398 Å koliko je na **slici 3.3.76** pod a) do 3,90 Å koliko je na istoj **slici** pod b). Na osnovu



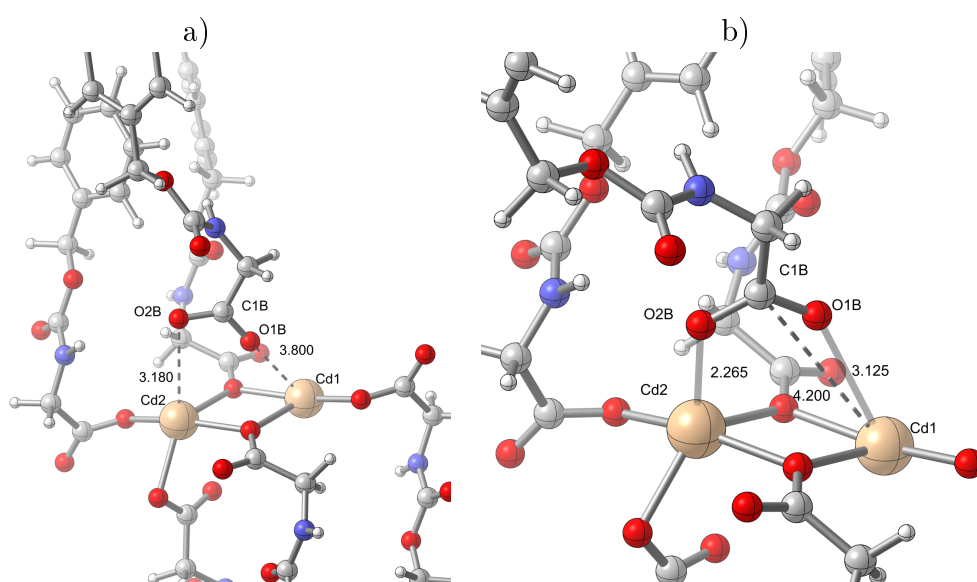
Slika 3.3.76. Strukture nastale tokom reakcije u kpojjoj dolazi do raskidanja kovalentne C – O veze, sistematskim menjanjem rastojanja **C3B-O3B**.

vrednosti za energetska barijeru, **slika 3.3.75**, vidi se da je ona u maksimumu za **C3B-O3B** rastojanje od 3,90 Å. Energetska barijera, u toj tački iznosi 400 kJ mol^{-1} i dobro se slaže sa literaturnim vrednostima za kidanje kovalentne veze tog tipa. Na osnovu svega ovoga proizilazi da ne može biti govora o tome da tokom stupnja razlaganja u kompleksu kadmijuma dolazi do kidanja dve C – O kovalentne veze [120], kada se u sistemu još uvek nalaze mesta sa koordinativnom interakcijom, odnosno mesta sa znatno slabijom interakcijom. Eksperimentalno određena vrednost energije aktivacije za stupanj razlaganja je $E_a = 118,9$ odnosno $120,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (na osnovu dve metode), i ta vrednost je tri puta niža od vrednosti potrebne za raskidanje jedne kovalentne C – O veze.

Istraživanjem kinetike stupnja **razlaganja** kompleksa Cd(II) došlo se do mehanizma koji je mnogo verovatniji i realniji od prethodnog, kidanja kovalentne veze. Na **slici 3.3.77** pod a) prikazana je potencijalna kriva izračunata sistematskom promenom rastojanja **Cd1-C1B**, prikazanog dužim isprekidanim linijama na istoj **slici** pod b). Na apcisi prikazane su vrednosti za rastojanje, dok je na ordinati prikazana promena energetske barijere. Menjanjem ovoga rastojanja u sistemu praktično se raskida koordinativna veza liganda tipa **B** sa metalnim centrom, **slika 3.3.77** pod b). Na osnovu njenog oblika, potencijalna kriva, može da se подели na dva dela. Prvi deo bi se odnosio na oblast do prve tačke posle prvog maksimuma, dok bi drugi deo predstavljao oblast krive od te tačke pa sve do njenog kraja. Ti delovi bi se, u stvari, odnosili na dva procesa koja se u sistemu odvijaju. Na **slici 3.3.78** pod a) i b) prikazane su strukture nastale u prvom delu potencijalne krive. Vidi se da tokom njega dolazi do raskidanja koordinativne interakcije liganda tipa **B** sa prvim metalnim centrom kadmijuma i njegovo “prebacivanje” na su-



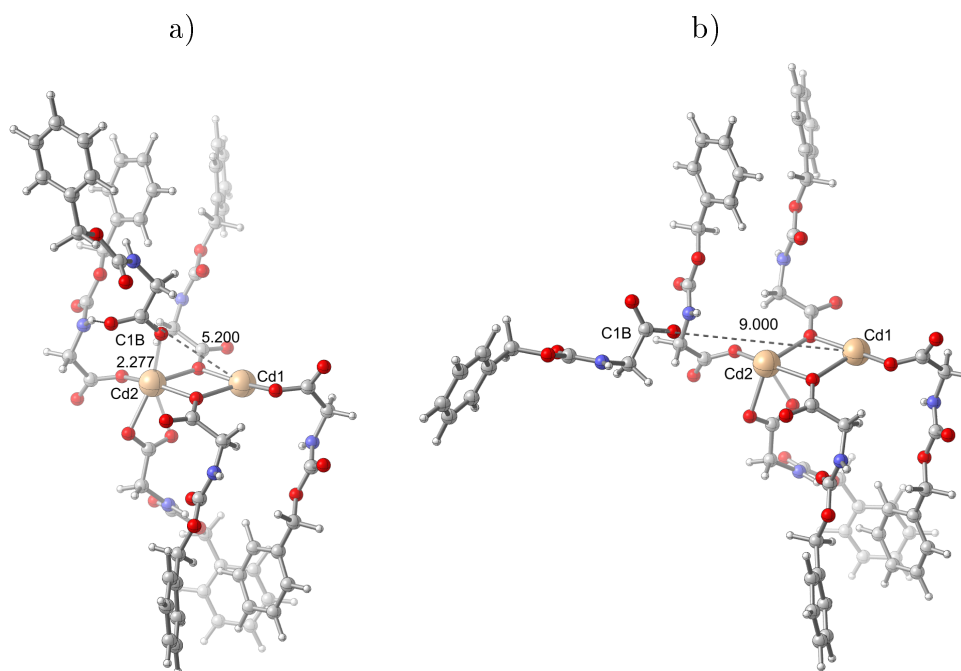
Slika 3.3.77. Potencijalna kriva izračunata za stupanj razlaganja, a); i struktura polaznog sistema, b).



Slika 3.3.78. Nastale strukture do prvog minimuma na potencijalnoj krivi za reakciju u kojoj dolazi do gubitka liganda tipa B, stupanj razlaganja, u kvazi-trimernom model sistemu.

sedni, naredni, metalni centar. Na taj način, ligand bi ostvario “kretanje” u stvarnom sistemu ka njegovim fizičkim granicama. Izračunata vrednost za energiju aktivacije ovoga procesa je $E_{a1} = 86,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ta vrednost je manja od eksperimentalno nađene. Na ovaj način bi u stvarnom sistemu, praktično došlo do nagomilavanja liganda na njegovim fizičkim granicama, odnosno do njegovog prividnog i suštinskog kretanja iz unutrašnjosti sistema ka njegovim fizičkim granicama. Međutim, ovo nije najsporiji proces tokom stupnja razlaganja, a najsporiji proces uslovljava ukupnu kinetiku sistema.

Drugi deo potencijalne krive, nastale strukture prikazane su na [slici 3.3.79](#) pod a) i b),



Slika 3.3.79. Strukture nastale tokom drugog dela potencijalne krive za reakciju u kojoj dolazi do gubitka liganda tipa B, stupanj razlaganja, u kvazi-trimernom model sistemu.

odnosi se u stvari na sam izlazak liganda tipa **B** iz sistema, odnosno na proces njegovog fizičkog napuštanja sistema. Na **slici 3.3.79** pod a) i b) prikazane su strukture nastale tokom ovog, drugog dela na kojima se vidi sam izlazak liganda iz sistema. Na osnovu njih vidi se da tokom tog dela dolazi do daljeg povećanja rastojanja **C1B-Cd1** što dovodi do izlaska liganda iz sistema, njegovog “ispadanja” van fizičkih granica sistema. Izračunata energija aktivacije za ovaj proces je $E_{a2} = 123,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ i ona pokazuje izvrsnu saglasnost sa eksperimentalno određenim vrednostima ($E_a = 118,9$ odnosno $120,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Na osnovu toga može da se kaže da je proces fizičkog izlaska liganda **B** van granica sistema onaj proces koji određuje kinetiku stupnja razlaganja. Na osnovu kinetičke analize stupnja razlaganja proizilazi da se tokom njega praktično paralelno dešavaju dve reakcije. Jedna je pomeranje, premeštanje, liganda tipa **B** iz unutrašnjosti sistema ka njegovim fizičkim granicama i samim tim njegovo “nagomilavanje” u toj oblasti. Paralelno sa tom reakcijom dešava se reakcija fizičkog izlaska istog liganda iz sistema. Kao što je već napomenuto u delu o izokonverzionalnoj analizi, smatra se da površinski sloj čini 40% ukupne zapremine jedne čestice. Ligandi koji se u njemu nalaze su slabije vezani od onih iz unutrašnjosti sistema, čestice. Za njihov izlazak potrebna je manja energija aktivacije, odnosno jednim takvim realnim “scenarijem” može se objasniti tok koji imaju izokonverzionalne krive za stupanj degradacije kompleksa Cd(II).

Glava 4

ZAKLJUČAK

Ispitana je termička stabilnost kompleksa $[(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ni} - (\text{pyr}) - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cd}(\text{N} - \text{Boc} - \text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ primenom neizotermalnih i izotermalnih metoda analize. Mehanizam razlaganja izpitan je izokonverzionim i neizokonverzionim metodama. Strukture proizvoda razlaganja određene su iz kvantnohemijskih proračuna. Korelacijom eksperimentalno određenih i izračunatih termodinamičkih i kinetičkih parametara definisani su mehanizmi stupnjeva razlaganja.

- Pokazano je da se stupnjevito razlaganje kompleksa nikla odvija u tri dobro razdvojena stupnja. U prvom stupnju, 320 – 450 K, kompleks nikla izgubi deset molekula vode uz građenje stabilnog produkta. Tokom drugog stupnja, 540 – 650 K, dolazi do gubitka dva molekula etilendiamina. Dalje razlaganje, u trećem stupnju, 650 – 760 K, dovodi do nastajanja smeše nikel-oksida i nikel-karbonata.
- Sva tri stupnja su termički aktivirana. Pokazano je da eksperimentalno određene entalpije procesa dehidratacije zavise od brzine zagrevanja. Za brzine zagrevanja manje od 2 K/min određena je entalpija od 440 kJ mol^{-1} a za veće brzine 500 kJ mol^{-1} . Ovo ukazuje na postojanje dva reakciona puta dehidratacije.
- Analiza izotermalnih merenja ukazala je na sve značajniji uticaj difuzije sa napredovanjem reakcije.
- Oblik promene efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije ukazuje na složene procese koji uključuju veći broj stupnjeva. Neprekidni pad prividne energije aktivacije dehidratacije sa napredovanjem reakcije ukazuje na prisustvo povratnog stupnja. Porast, pa pad efektivne energije aktivacije ukazuje na promenu ograničavajućeg stupnja tokom razlaganja.
- Vibraciona frekvencija od 255 cm^{-1} izračunata za izokinetičku temperaturu od 367 K

odgovara vibraciji Ni – OH₂ veze, kao što je određeno kvantnohemijskim proračunom.

- Kvantnohemijskim proračunom izračunate su entalpije vezivanja vode, kristalne i koordinovane od 53,4 kJ mol⁻¹ i 48,9 kJ mol⁻¹. Pojava samo jednog širokog DSC dehidratacionog pika može da se objasni malim razlikama u entalpijama vezivanja različitih molekula vode u strukturi polaznog kompleksa.
- Proračuni su pokazali da se tokom dehidracije odvija polimerizacija kompleksa kao što pokazuje i *PXRD-a* analiza dehidratisanog proizvoda. Postojanje dva reakciona puta pri različitim brzinama zagrevanja je posledica polimerizacije. Pri malim brzinama, polimerizacija pospešuje izlazak vode iz sistema, dok se pri većim brzinama zagrevanja ovaj proces odvija znatno sporije.
- Korelacijom eksperimentalno određenih i kvantnohemijski izračunatih termodinamičkih i kinetičkih parametara procesa dehidracije i razlaganja postavljeni su reakcioni mehanizmi odvijanja procesa na različitim brzinama zagrevanja.
- Izračunata je konstanta ravnoteže povratnog stupnja na različitim temperaturama tokom dehidracije polaznog kompleksa. Na ovaj način je pokazano da gubitak kristalne vode pospešuje odlazak koordinovane vode iz sistema.
- Eksperimentalni rezultati, *PXRD*, i kvantnohemijski proračuni su pokazali da se stupanj razlaganja završava amorfizacijom sistema.
- Pokazano je da se stupnjevito razlaganje kompleksa kadmijuma odvija u dva dobro razdvojena stupnja koji su praćeni daljim razlaganjem kompleksa sve do građenja elementalnog kadmijuma. U prvom stupnju, 330 – 400 K, kompleks izgubi dva molekula vode uz građenje stabilnog produkta. Tokom drugog stupnja, 400 – 540 K, dolazi do gubitka prvog liganda.
- Oba stupnja su termički aktivirana. Eksperimentalno određene i kvantnohemijski izračunate entalpije procesa dehidracije pokazuju jako dobro slaganje. Međutim, utvrđena razlika u entalpijama vezivanja od 20 kJ mol⁻¹ nije bila dovoljna da dovede do pojave dva DSC dehidratacionna pika.
- Oblik promene efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije ukazuje na složene procese koji uključuju veći broj stupnjeva. Porast, pa pad prividne energije aktivacije ukazuje na promenu ograničavajućeg stupnja tokom dehidracije uz mogući značajan uticaj difuzije.

- Vibracione frekvencije od 261 i 321 cm^{-1} izračunate za izokinetičke temperature od 355 i 435 K odgovaraju vibracijama $\text{Cd} - \text{OH}_2$ i $\text{Cd} - \text{O}$ veza kao što je kvantnohemijski izračunato.
- Kvantnohemijskim proračunom izračunate su entalpije vezivanja obe koordinovane vode, i one iznose 39,0 kJ mol^{-1} i 60,3 kJ mol^{-1} .
- Neprekidni porast energije aktivacije razlaganja kompleksa od 110 do 180 kJ mol^{-1} ukazuje na odvijanje dva paralelna procesa tokom razlaganja. Na osnovu kvantnohemijskih proračuna pokazano je da manja energija aktivacije odgovara premeštanju ($\text{N} - \text{Boc} - \text{gly}$) liganda iz unutrašnjosti sistema ka površini, dok veća odgovara njegovom otkidanju sa same površine. Kontinualan porast energije aktivacije stupnja degradacije posledica je jačanja koordinativnih veza metalnog centra sa preostalim ligandima, sa napredovanjem reakcije.

Bibliografija

- [1] Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*. Oxford ; New York: Oxford University Press, June 2005.
- [2] J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York, NY: Prentice Hall, 4 edition ed., Jan. 1997.
- [3] J. K. Burdett, *CHEMICAL BONDS : A DIALOG. Edition en anglais*. John Wiley & Sons, May 1997.
- [4] "Structures of Organometallic Compounds Determined by Diffraction Methods," in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (E. W. A. G. A. S. Wilkinson, ed.), pp. 1–1283, Oxford: Elsevier, 1995.
- [5] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory, 3rd Edition*. New York: Wiley-Interscience, 3 edition ed., Mar. 1990.
- [6] M. Delferro and T. J. Marks, "Multinuclear Olefin Polymerization Catalysts," *Chemical Reviews*, vol. 111, pp. 2450–2485, Mar. 2011.
- [7] S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, "Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization," *Chemical Reviews*, vol. 100, pp. 1169–1204, Apr. 2000.
- [8] D. Zhang and G. X. Jin, "Bimetallic nickel complexes of trimethyl phenyl linked salicylaldimine ligands: Synthesis, structure and their ethylene polymerization behaviors," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 9, pp. 1322–1325, Dec. 2006.
- [9] W. H. Wang and G. X. Jin, "Binuclear neutral nickel complexes bearing bis(bidentate) salicylaldiminato ligands: Synthesis, structure and ethylene polymerization behavior," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 9, pp. 548–550, May 2006.

-
- [10] Y. D. M. Champouret, J. Fawcett, W. J. Nodes, K. Singh, and G. A. Solan, "Spacially Confined M2 Centers (M = Fe, Co, Ni, Zn) on a Sterically Bulky Binucleating Support: Synthesis, Structures and Ethylene Oligomerization Studies," *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 9890–9900, Nov. 2006.
- [11] Q. Khamker, Y. D. M. Champouret, K. Singh, and G. A. Solan, "Bis(imino)quaterpyridine-bearing multimetallic late transition metal complexes as ethylene oligomerisation catalysts," *Dalton Transactions*, pp. 8935–8944, Oct. 2009.
- [12] S. Mecking, "Cationic nickel and palladium complexes with bidentate ligands for the C-C linkage of olefins," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 203, pp. 325–351, June 2000.
- [13] S. Sreedaran, K. S. Bharathi, A. K. Rahiman, K. Rajesh, G. Nirmala, L. Jagadish, V. Kaviyarasan, and V. Narayanan, "Synthesis, electrochemical, catalytic and antimicrobial activities of novel unsymmetrical macrocyclic dicompartmental binuclear nickel(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 27, pp. 1867–1874, May 2008.
- [14] A. Greatti, M. A. de Brito, A. J. Bortoluzzi, and A. S. Ceccato, "Synthesis, characterization and structure of a new dinickel(II) complex as model for urease," *Journal of Molecular Structure*, vol. 688, pp. 185–190, Jan. 2004.
- [15] A. Y. Robin and K. M. Fromm, "Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, pp. 2127–2157, Aug. 2006.
- [16] K. Y. Choi, H. Ryu, Y. M. Lim, N. D. Sung, U. S. Shin, and M. Suh, "Self-assembly of one-dimensional coordination polymer from nickel(II) macrocyclic complex and 2,6-pyridinedicarboxylate ligand," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 6, pp. 412–415, Mar. 2003.
- [17] D. Vujovic, H. G. Raubenheimer, and L. R. Nassimbeni, "New self-assembled one-dimensional nickel coordination polymers and hydrogen-bonded networks," *Dalton Transactions*, pp. 631–637, Feb. 2003.
- [18] M. C. Rodriguez-Arg zelles, M. B. Ferrari, F. Bisceglie, C. Pelizzi, G. Pelosi, S. Pinnelli, and M. Sassi, "Synthesis, characterization and biological activity of Ni, Cu and Zn complexes of isatin hydrazones," *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 98, pp. 313–321, Feb. 2004.

-
- [19] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, and J. Veciana, "Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 770–818, Apr. 2007.
- [20] C. Janiak, "Engineering coordination polymers towards applications," *Dalton Transactions*, pp. 2781–2804, July 2003.
- [21] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science*, vol. 295, pp. 469–472, Jan. 2002.
- [22] W. Kaneko, M. Ohba, and S. Kitagawa, "A Flexible Coordination Polymer Crystal Providing Reversible Structural and Magnetic Conversions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 13706–13712, Nov. 2007.
- [23] S. Bureekaew, S. Shimomura, and S. Kitagawa, "Chemistry and application of flexible porous coordination polymers," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, p. 014108, Apr. 2008.
- [24] P. Z. Li, Y. Maeda, and Q. Xu, "Top-down fabrication of crystalline metal-organic framework nanosheets," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 8436–8438, July 2011.
- [25] P. J. Beldon, S. Tominaka, P. Singh, T. S. Dasgupta, E. G. Bithell, and A. K. Cheetham, "Layered structures and nanosheets of pyrimidinethiolate coordination polymers," *Chemical Communications*, vol. 50, pp. 3955–3957, Mar. 2014.
- [26] Y. Luo, K. Bernot, G. Calvez, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, N. Kerbellec, and T. Roisnel, "1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 1882–1896, Feb. 2013.
- [27] R. Murugavel, D. Krishnamurthy, and M. Sathiyendiran, "Anionic metal-organic and cationic organic layer alternation in the coordination polymers - (M = Co, Ni, and Zn; BTEC = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 34–39, Aug. 2002.
- [28] C. Gao, S. Liu, L. Xie, C. Sun, J. Cao, Y. Ren, D. Feng, and Z. Su, "Rational design microporous pillared-layer frameworks: syntheses, structures and gas sorption properties," *CrystEngComm*, vol. 11, pp. 177–182, Jan. 2009.

- [29] B. Moulton and M. J. Zaworotko, "From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 6, pp. 1629–1658, 2001.
- [30] X. Zhang, D. Huang, C. Chen, Q. Liu, D. Liao, and L. Li, "Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 8, pp. 22–26, Jan. 2005.
- [31] L. L. Liu, L. Liu, and J. J. Wang, "Solvent- and temperature-driven synthesis of three Cd(II) coordination polymers based on 3,3-azodibenzoic acid ligand: Crystal structures and luminescent properties," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 397, pp. 75–82, Mar. 2013.
- [32] Q. Ye, X. B. Chen, Y. M. Song, X. S. Wang, J. Zhang, R. G. Xiong, H. K. Fun, and X. Z. You, "A blue fluorescent Cd(II) coordination polymer with 3,5-diaminobenzoic acid ligand: synthesis, crystal structure and fluorescent property," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 358, pp. 1258–1262, Mar. 2005.
- [33] M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H. L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H. O. Desseyn, C.-R. Li, T. B. Tang, B. Roduit, J. Malek, and T. Mitsuhashi, "Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results," *Thermochimica Acta*, vol. 355, pp. 125–143, July 2000.
- [34] C. F. Dickinson and G. R. Heal, "A review of the ICTAC Kinetics Project, 2000: Part 1. Isothermal results," *Thermochimica Acta*, vol. 494, pp. 1–14, Oct. 2009.
- [35] C. F. Dickinson and G. R. Heal, "A review of the ICTAC kinetics project, 2000: Part 2. Non-isothermal results," *Thermochimica Acta*, vol. 494, pp. 15–25, Oct. 2009.
- [36] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. PáĚrez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochimica Acta*, vol. 520, pp. 1–19, June 2011.
- [37] S. Vyazovkin, "Chapter 13 Isoconversional kinetics," in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (M. E. B. a. P. K. Gallagher, ed.), vol. 5 of *Recent Advances, Techniques and Applications*, pp. 503–538, Elsevier Science B.V., Apr. 2008.
- [38] J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids: Their Measurements and Theoretica*. See notes, Apr. 1984.

-
- [39] J. Šesták, *Science of Heat and Thermophysical Studies*. Elsevier Science, Nov. 2005.
- [40] A. K. Burnham, R. K. Weese, A. P. Wemhoff, and J. L. Maienschein, “A historical and current perspective on predicting thermal cookoff behavior,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 407–415, July 2007.
- [41] S. Vyazovkin, “Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: A view from a historical perspective,” *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, pp. 45–60, Jan. 2000.
- [42] S. Vyazovkin, “On the phenomenon of variable activation energy for condensed phase reactions,” *New Journal of Chemistry*, vol. 24, pp. 913–917, Jan. 2000.
- [43] P. Atkins and J. d. Paula, *Physical Chemistry, 9th Edition*. New York: W. H. Freeman, 9th edition ed., Dec. 2009.
- [44] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Springer Science & Business Media, Dec. 2001.
- [45] J. Šesták and G. Berggren, “Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures,” *Thermochimica Acta*, vol. 3, pp. 1–12, Oct. 1971.
- [46] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, “Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 1515–1532, Apr. 2006.
- [47] H. L. Friedman, “Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic,” *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 1964.
- [48] N. Sbirrazzuoli, “Is the Friedman Method Applicable to Transformations with Temperature Dependent Reaction Heat?,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, no. 14, pp. 1592–1597, 2007.
- [49] M. J. Starink, “The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods,” *Thermochimica Acta*, vol. 404, pp. 163–176, Sept. 2003.
- [50] C. D. Doyle, “Estimating isothermal life from thermogravimetric data,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 6, no. 24, pp. 639–642, 1962.

-
- [51] T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886, 1965.
- [52] J. H. Flynn and L. A. Wall, "General treatment of the thermogravimetry of polymers," *J Res Nat Bur Stand*, vol. 70, no. 6, pp. 487–523, 1966.
- [53] P. Murray and J. White, "Kinetics of the thermal dehydration of clays IV. Thermal analysis of the clay minerals," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 204–238, 1955.
- [54] T. Akahira and T. Sunose, "Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials," *Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, vol. 16, pp. 22–31, 1971.
- [55] S. Vyazovkin and D. Dollimore, "Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids," *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, vol. 36, pp. 42–45, Apr. 1996.
- [56] S. Vyazovkin, "Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 18, pp. 393–402, Apr. 1997.
- [57] S. Vyazovkin, "Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, pp. 178–183, Apr. 2001.
- [58] P. Budrugaec, "Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for Evaluating the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 68, pp. 131–139, Apr. 2002.
- [59] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Kinetics in Solids," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 48, no. 1, pp. 125–149, 1997.
- [60] S. Vyazovkin, L. Vincent, and N. Sbirrazzuoli, "Thermal Denaturation of Collagen Analyzed by Isoconversional Method," *Macromolecular Bioscience*, vol. 7, pp. 1181–1186, Apr. 2007.
- [61] K. Chen and S. Vyazovkin, "Temperature Dependence of Sol-Gel Conversion Kinetics in Gelatin-Water System," *Macromolecular Bioscience*, vol. 9, no. 4, pp. 383–392, 2009.

-
- [62] I. Dranca and S. Vyazovkin, “Thermal stability of gelatin gels: Effect of preparation conditions on the activation energy barrier to melting,” *Polymer*, vol. 50, pp. 4859–4867, Sept. 2009.
- [63] K. Chen and S. Vyazovkin, “Isoconversional Kinetics of Glass Aging,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 14, pp. 4631–4635, 2009.
- [64] A. I. Lesnikovich and S. V. Levchik, “A method of finding invariant values of kinetic parameters,” *Journal of thermal analysis*, vol. 27, pp. 89–93, May 1983.
- [65] P. Budrugaec, J. M. Criado, F. J. Gotor, J. Malek, L. A. PĀřrez-Maqueda, and E. Segal, “On the evaluation of the nonisothermal kinetic parameters of (GeS₂)_{0.3}(Sb₂S₃)_{0.7} crystallization using the IKP method,” *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 36, no. 6, pp. 309–315, 2004.
- [66] P. Budrugaec, “The Kissinger law and the IKP method for evaluating the non-isothermal kinetic parameters,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 143–151, July 2007.
- [67] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, and C. Wang, “New approximate formula for Arrhenius temperature integral,” *Thermochimica Acta*, vol. 408, pp. 39–43, Dec. 2003.
- [68] P. M. Madhusudanan, K. Krishnan, and K. N. Ninan, “New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions,” *Thermochimica Acta*, vol. 221, pp. 13–21, June 1993.
- [69] E. Schrodinger, “An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules,” *Physical Review*, vol. 28, pp. 1049–1070, Dec. 1926.
- [70] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [71] J. C. Slater, “The Theory of Complex Spectra,” *Physical Review*, vol. 34, pp. 1293–1322, Nov. 1929.
- [72] C. Froese Fischer, “General Hartree-Fock program,” *Computer Physics Communications*, vol. 43, pp. 355–365, Feb. 1987.
- [73] J. Callaway, *Quantum theory of the solid state*. Academic Press, May 1991.
- [74] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.

-
- [75] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct. 1999.
- [76] R. G. Parr, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, May 1994.
- [77] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548, Jan. 1927.
- [78] E. Fermi, *Collected papers (Note e memorie)*. [Chicago], 1962.
- [79] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, Aug. 1980.
- [80] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, pp. 376–385, July 1930.
- [81] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sept. 1992.
- [82] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [83] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sept. 1988.
- [84] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, “Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, pp. 2657–2664, Sept. 1969.
- [85] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, “Self-Consistent Molecular Orbital Methods. VI. Energy Optimized Gaussian Atomic Orbitals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 52, pp. 5001–5007, May 1970.
- [86] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, “Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, pp. 724–728, Jan. 1971.

-
- [87] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications, new edition edition ed., Apr. 2012.
- [88] B. F. Hoskins and R. Robson, “Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, pp. 5962–5964, July 1989.
- [89] J. R. Long and O. M. Yaghi, “The pervasive chemistry of metal-organic frameworks,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 1213–1214, Apr. 2009.
- [90] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A.-A. Quoineaud, and G. D. Pirngruber, “Comparison of the Behavior of Metal-Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 8115–8126, May 2012.
- [91] K. Leus, S. Couck, M. Vandichel, G. Vanhaelewyn, Y.-Y. Liu, G. B. Marin, I. V. Driessche, D. Depla, M. Waroquier, V. V. Speybroeck, J. F. M. Denayer, and P. V. D. Voort, “Synthesis, characterization and sorption properties of NH₂-MIL-47,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 15562–15570, Oct. 2012.
- [92] Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. D. Weireld, and G. Maurin, “Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): a synergic combination of experimental and modelling tools,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 10210–10220, May 2012.
- [93] T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Lavalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk, and G. FÄŠrey, “Effect of the organic functionalization of flexible MOFs on the adsorption of CO₂,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 10266–10273, May 2012.
- [94] S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou, and F. Verpoort, “Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 9304–9332, Nov. 2013.
- [95] M. H. Rosnes, M. Opitz, M. Frontzek, W. Lohstroh, J. P. Embs, P. A. Georgiev, and P. D. C. Dietzel, “Intriguing differences in hydrogen adsorption in CPO-27 materials induced by metal substitution,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 4827–4839, Feb. 2015.

- [96] M. Majumder, P. Sheath, J. I. Mardel, T. G. Harvey, A. W. Thornton, A. Gonzago, D. F. Kennedy, I. Madsen, J. W. Taylor, D. R. Turner, and M. R. Hill, "Aqueous Molecular Sieving and Strong Gas Adsorption in Highly Porous MOFs with a Facile Synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 4647–4652, Dec. 2012.
- [97] K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li, and Y. J. Chabal, "Mechanism of Preferential Adsorption of SO₂ into Two Microporous Paddle Wheel Frameworks M(bdc)(ted)_{0.5}," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 4653–4662, Dec. 2013.
- [98] J. B. DeCoste and G. W. Peterson, "Metal-Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 5695–5727, June 2014.
- [99] X. Sun, C. D. Wick, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, and L. X. Dang, "Computational Study of Hydrocarbon Adsorption in Metal-Organic Framework Ni₂(dhtp)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 2842–2849, Mar. 2011.
- [100] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, "Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 7502–7513, Sept. 2009.
- [101] H. L. Jiang and Q. Xu, "Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 3351–3370, Mar. 2011.
- [102] Q. Zhu and Q. Xu, "Metal-organic framework composites," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 5468–5512, July 2014.
- [103] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Făşşrey, R. E. Morris, and C. Serre, "Metal-Organic Frameworks in Biomedicine," *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 1232–1268, Feb. 2012.
- [104] M. Dincă and J. Long, "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 6766–6779, Aug. 2008.
- [105] S. Bordiga, F. Bonino, K. P. Lillerud, and C. Lamberti, "X-ray absorption spectroscopies: useful tools to understand metallorganic frameworks structure and reactivity," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 4885–4927, Nov. 2010.
- [106] G. Ferey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 191–214, Dec. 2007.

- [107] G. Ferey and C. Serre, "Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 1380–1399, Apr. 2009.
- [108] S. Kitagawa and K. Uemura, "Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds," *Chemical Society Reviews*, vol. 34, pp. 109–119, Jan. 2005.
- [109] D. Poletti, D. R. Stojakovic, B. V. Prelesnik, and R. M. Herak, "Structure of binuclear hexaaqua-[1,2,4,5-benzenetetracarboxylato(4-)]-bis(ethylenediamine)dinickel(II) tetrahydrate," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 44, pp. 242–245, Feb. 1988.
- [110] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, and C. Lamberti, "Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 1700–1718, Apr. 2011.
- [111] A. Mesbah, P. Rabu, R. Sibille, S. Leb̈ague, T. Mazet, B. Malaman, and M. Fran̈ois, "From Hydrated $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ to Anhydrous $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$: Impact of Structural Transformations on Magnetic Properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 53, pp. 872–881, Jan. 2014.
- [112] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, G. T. Palomino, C. O. Arëan, and S. Bordiga, "Computational and Experimental Studies on the Adsorption of CO, N₂, and CO₂ on Mg-MOF-74," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 11185–11191, July 2010.
- [113] L. Valenzano, B. Civalleri, K. Sillar, and J. Sauer, "Heats of Adsorption of CO and CO₂ in Metal-Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M = Mg, Ni, Zn)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 21777–21784, Nov. 2011.
- [114] A. M. Walker, B. Civalleri, B. Slater, C. Mellot-Draznieks, F. Cor̈, C. M. Zicovich-Wilson, G. Rom̈n-P̈rez, J. M. Soler, and J. D. Gale, "Flexibility in a Metal-Organic Framework Material Controlled by Weak Dispersion Forces: The Bistability of MIL-53(Al)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 7501–7503, Oct. 2010.
- [115] B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano, and P. Ugliengo, "B3lyp augmen-

- ted with an empirical dispersion term (B3lyp-D*) as applied to molecular crystals,” *CrystEngComm*, vol. 10, pp. 405–410, Mar. 2008.
- [116] B. Civalleri, F. Napoli, Y. NoĀĤl, C. Roetti, and R. Dovesi, “Ab-initio prediction of materials properties with CRYSTAL: MOF-5 as a case study,” *CrystEngComm*, vol. 8, pp. 364–371, June 2006.
- [117] C. J. Cramer and D. G. Truhlar, “Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 10757–10816, Nov. 2009.
- [118] D. U. Miodragović, D. M. Mitić, Z. M. Miodragović, G. A. Bogdanović, A. J. Vitnik, M. D. Vitorović, M. Radulović, B. J. Nastasijević, I. O. Juranić, and K. K. Andjelković, “Syntheses, characterization and antimicrobial activity of the first complexes of Zn(II), Cd(II) and Co(II) with N-benzyloxycarbonylglycine: X-ray crystal structure of the polymeric Cd(II) complex,” *Inorganica Chimica Acta*, vol. 361, pp. 86–94, Jan. 2008.
- [119] M. T. Šumar Ristović, D. M. Minić, D. Poleti, Z. Miodragović, D. Miodragović, and K. K. Andjelković, “Thermal stability and degradation of Co(II), Cd(II), and Zn(II) complexes with N-benzyloxycarbonylglycinato ligand,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 102, pp. 83–90, Mar. 2010.
- [120] M. T. Šumar Ristović, K. K. Andjelković, D. Poleti, and D. M. Minić, “Thermal degradation of coordination polymer $[Cd(N\text{-Boc-gly})_2(H_2O)_2]_n$,” *Thermochimica Acta*, vol. 525, pp. 25–30, Oct. 2011.
- [121] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi, and P.-E. Werner, “New techniques for indexing: N-TREOR in EXPO,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, pp. 1180–1186, Aug. 2000.
- [122] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, and R. Rizzi, “EXPO2009 : structure solution by powder data in direct and reciprocal space,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, pp. 1197–1202, Dec. 2009.
- [123] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, “EXPO2013 : a kit of tools for phasing crystal structures from powder data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, pp. 1231–1235, Aug. 2013.

-
- [124] V. Favre-Nicolin and R. Cerný, “FOX, ‘free objects for crystallography’: a modular approach to *ab initio* structure determination from powder diffraction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 35, pp. 734–743, Dec. 2002.
- [125] R. Cerný and V. Favre-Nicolin, “FOX: A friendly tool to solve nonmolecular structures from powder diffraction,” *Powder Diffraction*, vol. 20, pp. 359–365, Dec. 2005.
- [126] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, June 1969.
- [127] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, “GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, pp. 544–549, Apr. 2013.
- [128] F. Izumi and K. Momma, “Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction,” *Solid State Phenomena*, vol. 130, pp. 15–20, June 2007.
- [129] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, M. Caricato, H. P. Hratchian, X. Li, V. Barone, J. Bloino, G. Zheng, T. Vreven, J. A. Montgomery, G. A. Petersson, G. E. Scuseria, H. B. Schlegel, H. Nakatsuji, A. F. Izmaylov, R. L. Martin, J. L. Sonnenberg, J. E. Peralta, J. J. Heyd, E. Brothers, F. Ogliaro, M. Bearpark, M. A. Robb, B. Mennucci, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, A. Rendell, R. Gomperts, V. G. Zakrzewski, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, and H. Nakai, *Gaussian 09*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [130] F. Neese, “The ORCA program system,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 2, no. 1, pp. 73–78, 2012.
- [131] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical Review B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [132] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,” *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8822–8824, June 1986.
- [133] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, “Self consistent molecular orbital methods. A basis set for correlated wave functions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 650–654, Jan. 1980.

-
- [134] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, "6-31g* basis set for atoms K through Zn," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 1223–1229, July 1998.
- [135] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, "Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 70, pp. 560–571, Feb. 1992.
- [136] A. Schafer, C. Huber, and R. Ahlrichs, "Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 5829–5835, Apr. 1994.
- [137] H. F. Schaefer, ed., *Methods of Electronic Structure Theory*. Boston, MA: Springer US, June 1977.
- [138] T. H. D. Jr, "Gaussian basis sets for the atoms gallium through krypton," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, pp. 1382–1383, Feb. 1977.
- [139] P. J. Hay and W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, pp. 299–310, Jan. 1985.
- [140] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum mechanical continuum solvation models," *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 2999–3093, Aug. 2005.
- [141] A. Klamt and G. Schramm, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, pp. 799–805, Jan. 1993.
- [142] L. Wang, D. Zhao, S.-L. Zhong, and A.-W. Xu, "Facile synthesis and characterization of ZnO octahedral superstructures from solid-state transformation of Zn(II)organic coordination polymers," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 6875–6880, Sept. 2012.
- [143] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The General Utility Lattice Program (GULP)," *Molecular Simulation*, vol. 29, pp. 291–341, May 2003.
- [144] J. D. Gale, "GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, pp. 629–637, June 1997.

-
- [145] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [146] A. K. Galwey and M. E. Brown, *Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases*. Elsevier, Feb. 1999.
- [147] A. K. Galwey, G. M. Laverty, N. A. Baranov, and V. B. Okhotnikov, "The Solid State Dehydration of d Lithium Potassium Tartrate Monohydrate is Completed in Two Rate Processes I. The Deceleratory Diffusion-Controlled First Reaction," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 347, pp. 139–156, Apr. 1994.
- [148] A. K. Galwey, G. M. Laverty, N. A. Baranov, and V. B. Okhotnikov, "The Solid State Dehydration of d Lithium Potassium Tartrate Monohydrate is Completed in Two Rate Processes II. The Nucleation and Growth Second Reaction and Dehydration Mechanism," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 347, pp. 157–184, Apr. 1994.
- [149] A. W. Coats and J. P. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data," *Nature*, vol. 201, pp. 68–69, Jan. 1964.
- [150] V. B. Okhotnikov, I. P. Babicheva, A. V. Musicantov, and T. N. Aleksandrova, "Thermal decomposition of materials with layered structures: Isothermal dehydration of vermiculite single crystals in vacuum," *Reactivity of Solids*, vol. 7, pp. 273–287, Aug. 1989.
- [151] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, "A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 084204, Feb. 2009.
- [152] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*. University Science Books, Jan. 1999.
- [153] N. N. Begović, V. A. Blagojević, S. B. Ostojić, A. M. Radulović, D. Poleti, and D. M. Minić, "Thermally activated 3d to 2d structural transformation of [(en)(H₂O)₃ni-(pyr)-Ni(H₂O)₃(en)]₄H₂O flexible coordination polymer," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149-150, pp. 105–112, Jan. 2015.

- [154] N. N. Begović, N. N. Stojanović, S. B. Ostojić, A. M. Radulović, V. A. Blagojević, B. Simonović, and D. M. Minić, “Thermally induced polymerization of binuclear $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})]4\text{H}_2\text{O}$ complex,” *Thermochimica Acta*.

Biografija autora

Nebojša Begović rođen je 14.01.1962. godine u **Beogradu**. Posle završene osnovne škole i gimnazije upisao je **Fakultet za fizičku hemiju**, 1982. godine, na kome je i diplomirao sa prosečnom ocenom 8,36. Magistrirao je na istom fakultetu 2005. godine odbranivši magistarsku tezu pod naslovom “Analiza elementarnih reakcija oksidnih vrsta i vodonikperoksida u kiselj sredini”. Od 1990. godine stalno je zaposlen u **Institutu za opštu i fizičku hemiju**, u **NMR** laboratoriji, a od 2001. godine je rukovodilac **računskog centra**. Tokom 1998-1999. godine bio je saradnik **Instituta za molekularnu biotehnologiju (IMB)** u **Jeni, Nemačka**. Pored ovoga radio je i na poslovima industrijske proizvodnje i kontrole kvaliteta deterđentskog zeolita A u fabrici **Zeolite Mira** u **Italji**.


Naučni radovi proistekli iz doktorske disertacije:

Materials Chemistry and Physics 148–150 (2015) 105–112


Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Thermally activated 3D to 2D structural transformation of $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ flexible coordination polymer




Nebojša N. Begović^{a,b}, Vladimir A. Blagojević^a, Sanja B. Ostojić^b, Aleksandra M. Radulović^b, Dejan Poleti^c, Dragica M. Minić^{a,d,*}

Accepted Manuscript

Title: Thermally induced polymerization of binuclear $[\text{Ni}_2(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pyr})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ complex

Author: Nebojša N. Begović Nemanja N. Stojanović Sanja B. Ostojić Aleksandra M. Radulović Vladimir A. Blagojević Branislav Simonović Dragica M. Minić



PII: S0040-6031(14)00473-0
DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.tca.2014.10.013>
Reference: TCA 77039

Science of Sintering, 46 (2014) 323–330

doi: 10.2298/SOS1403323B

UDK 531.3; 678.7

Isokinetic Parameters of Thermal Degradation of Powder of $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

N. Begović¹, M. M. Vasić², A. Grković², V. A. Blagojević², D. M. Minić^{2*}

¹Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Serbia
²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани: **Небојша Н. Беговић**

број индекса: -

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

KORELACIJA TERMOHEMIJSKIH MERENJA I KVANTNOHEMIJSKIH IZRAČUNAVANJA
TERMIČKI INDUKOVANIH STRUKTURNIH TRANSFORMACIJA POLINUKLEARNIH
KOMPLEKSA $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ i $[Cd(N - Boc - gly)_2(H_2O)_2]_n$

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду,

Потпис докторанда

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора: Небојша Беговић

Број индекса: -

Студијски програм:

Наслов рада: KORELACIJA TERMOHEMIJSKIH MERENJA I KVANTNOHEMIJSKIH IZRAČUNAVANJA TERMIČKI INDUKOVANIH STRUKTURNIH TRANSFORMACIJA POLINUKLEARNIH KOMPLEKSA $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ i $[Cd(N - Voc - gly)_2(H_2O)_2]_n$

Ментор: др Драгица Минић

Потписани

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

Потпис докторанда

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

KORELACIJA TERMOHEMIJSKIH MERENJA I KVANTNOHEMIJSKIH IZRAČUNAVANJA
TERMIČKI INDUKOVANIH STRUKTURNIH TRANSFORMACIJA POLINUKLEARNIH
KOMPLEKSA $[(en)(H_2O)_3Ni - (pyr) - Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ i $[Cd(N - Boc - gly)_2(H_2O)_2]_n$

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду,

Потпис докторанда
