

# Klatrati

---

**Đuraković, Nikša**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:954212>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-18**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Nikša Đuraković

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# KLATRATI

## Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Zagreb, 2024. godina.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

18. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

6. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. KLATRATI.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nastanak klatrata.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Struktura klatrata.....</b>	<b>3</b>
2.2.2. <i>Struktura II.....</i>	6
2.2.3. <i>Struktura H.....</i>	7
<b>2.3. Vrste molekula "gosta".....</b>	<b>8</b>
2.3.1. <i>Halogeni.....</i>	8
2.3.2. <i>Ugljikov dioksid i metan.....</i>	9
<b>2.4. Metode karakterizacije.....</b>	<b>10</b>
<b>2.5. Primjena.....</b>	<b>11</b>
2.5.1. <i>Naftna industrija.....</i>	12
2.5.2. <i>Kemijska industrija.....</i>	13
<b>2.6. Globalni i industrijski problemi.....</b>	<b>13</b>
<b>2.7. Anorganski klatrati 13. i 14. skupine periodnog sustava elemenata.....</b>	<b>14</b>
<b>2.8. Termodinamička stabilnost klatrata.....</b>	<b>16</b>
<b>2.9. Zaključak.....</b>	<b>18</b>
<b>2.10. Kratice i značenja.....</b>	<b>19</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XX</b>



## § Sažetak

Klatrati su spojevi kavezaste strukture u kojima molekule gosta ulaze u šupljine kaveza kojeg tvore molekule domaćina. Molekule domaćina su najčešće voda ili neke organske molekule, dok su molekule gosta u većini slučajeva plinovi. Molekule gosta najčešće su halogeni, ugljikov dioksid i metan, te ugljikovodici (u kojima su molekule s izotopima ugljika ili vodika). U šupljinama također mogu biti smješteni atomi ksenona i njegovi izotopi. Halogeni su važni zbog samih interakcija te su klorovi hidrati prvi otkriveni klatratni hidrati. Izotopi ksenona (atomi gosta) svoj značaj u klatratnim hidridima pronalaze u karakterizaciji i određivanju međumolekulskih interakcija između molekula gosta i domaćina. Sama stabilnost klatrata ovisi o temperaturi i tlaku, a usko je povezana s Gibbsovom energijom, ako je vrijednost Gibbsove energije negativna, nastali klatrat je stabilan. U središtu promatranja su klatratni hidrati ugljikova monoksida i prirodnog plina metana. Oni su od iznimne važnosti naftnim industrijama koje se susreću s problemima koje im uzrokuju, ali ujedno boreći se protiv tih problema pokušavaju osmisliti novi način prijenosa i iskorištenja energije. Klatratni hidrati mogu se karakterizirati difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pomoću koje je određena struktura samih klatrata, primjerice hidrata ugljikova dioksida. Nadalje, koriste se i različite spektroskopske metode kao što su to spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR) te infracrvena (IR) i Ramanova spektroskopija, kojima se pokušavaju izučavati interakcija između samih molekula unutar klatrata. Najpoznatiji klatrati su klatratni hidrati metana u ledu koji topljenjem otpušta prirodni plin u atmosferu te pojačava učinak stakleničkih plinova i time dodatno zagrijava Zemljinu atmosferu. Uz navedene klatrate pojavljuju se i anorganski klatrati kojima je kavez tvoren od elemenata 13. i 14. skupine periodnog sustava elemenata, a molekule gosta najčešće su alkalijski ili zemnoalkalijski metali te neke organske molekule kao na primjer THF. Klatrati svoju primjenu pronalaze i u medicini. Razni spojevi koriste se kao katalizatori ili inhibitori u reakcijama nastanka klatrata koja je također od velike važnosti ponajviše za naftnu industriju. Stabilnost klatrata ovisi o temperaturi, tlaku, vrsti molekule gosta te o obliku šupljine u koju se smještaju.





## § 1. UVOD

Supramolekulska kemija je grana kemije koja se bavi proučavanjem interakcija među molekulama. To se odnosi jednim dijelom na proučavanje klatrata, spojeva u kojima molekule gosta ulaze u šupljine koje nastaju međumolekulskim povezivanjem molekula domaćina. Pri tome se ne ostvaruje kovalentna veza između molekula gosta i molekula domaćina, ali su moguće razne nevezne međumolekulske interakcije. U takvim složenim strukturama su moguće vodikove veze, van der Waalsove veze, dipol-dipol interakcije.

Klatrati se mogu podijeliti u dvije skupine, a to su: klatratni hidrati i anorganski klatrati. Klatratni hidrati su zapravo molekule plina zarobljene u šupljinama kristalne strukture nastale međusobnim povezivanjem molekula vode. Takvi kristalni hidrati s molekulama kao što su to metan, plemeniti plinovi, halogeni nastaju pri uvjetima visokog tlaka i temperature. Anorganski klatrati građeni su od periodički povezanih fragmenata koje tvore tetraedarski povezani atomi metala 13. i 14. skupine periodnog sustava elemenata.

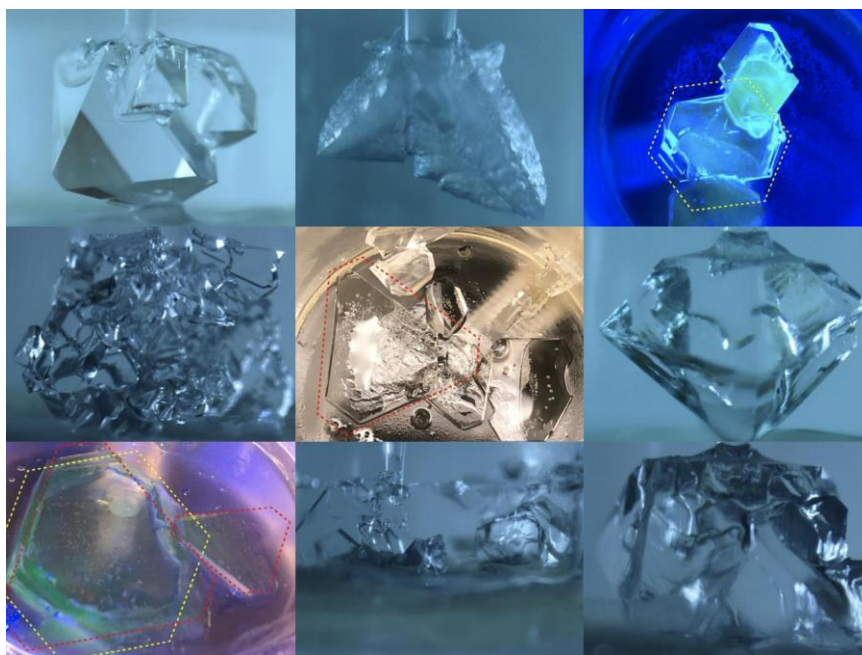
Brojna istraživanja su provedena na puno drugih spojeva te je i njihova uporaba danas dosta raširena. Stabilnost ovisi o molekulama koje tvore klatrat, o veličini i obliku šupljine domaćina u koju se smještaju molekule gosta, o samim interakcijama između njih i naravno o temperaturi.

## § 2. KLATRATI

### 2.1. Nastanak klatrata

Klatrati kao kompleksi spadaju u inkluzijske spojeve koji mogu biti nestehiometrijski te imaju kavezastu strukturu. Primjer nestehiometrijskog klatrata koji nastaje smrzavanjem teške vode pri visokom tlaku u atmosferi ksenona je  $3,5\text{Xe} \cdot 8\text{CCl}_4 \cdot 136\text{D}_2\text{O}$ .<sup>1</sup>

Klatrati mogu nastati prirodnim putem ili se sintetizirati u laboratoriju. Neovisno kako nastaju, u oba slučaja su ključni uvjeti tlaka i temperature. Visoke vrijednosti tlaka i niska temperature dovode do udruživanja molekula i nastanka kompleksa. Na dnu oceana nastaju klatratni hidrati, primjerice klatrati vode i prirodnog plina metana (slika 1), a primjer sintetski priređenog klatrata je klatrat hidrokinona ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) i sumporova dioksida ( $\text{SO}_2$ ). Za pripravu tog spoja propušta se sumporov dioksid kroz vodenu otopinu hidrokinona u ledenoj kupelji. Još jedan od primjera klatrata koji se mogu lagano pripremiti je klorov heksahidrat ( $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) koji se dobije smrzavanjem vode u struji klora. Primjer kompleksnog klatrata koji se također priprema je  $\{\{\text{tris-}\{\mu\text{-}[(2,3\text{-butandioksimato})\text{-}0:0']\}\text{-difluorodiborato}(2\text{-})\}\text{-N, N', N'', N''', N''''}, \text{N'''''}\}$  željeza(II) ( $[\text{Fe}\{(\text{dmg})_3(\text{BF})_2\}]$ ).<sup>2</sup>



Slika 1. Prikaz klatratnog hidrata vode i metana u krutom agregacijskom stanju.<sup>3</sup>

Molekule domaćina i gosta se u svim pogledima razlikuju. Naime, molekule gosta su najčešće plinovi, a molekule male molarne mase koje su polarizabilne, a to im omogućuje olakšani ulazak u šupljine molekula domaćina. Kavezastu strukturu mogu tvoriti polimerno vezane molekule vode, a također tu kavezastu strukturu može tvoriti enzim ili neke druge organske molekule. U tablici 1 mogu se usporediti i uvidjeti koje sve molekule spadaju u molekule gosta, a koje u molekule domaćina.<sup>4</sup>

Dugo vremena se smatralo da nije moguće sintetizirati stabilne vodikove klatrate zbog same veličine vodikova atoma te njegovih svojstava. Nedavno je sintetiziran stabilni vodikov klatrat pri uvjetima niske temperature i visokog tlaka i ustanovljeno je da je on stabilan i pri atmosferskom tlaku dokle god je temperature niža od 150 K. Metodom rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku, NMR spektroskopijom i IR spektroskopijom otkriveno je da je omjer vodika i vode velik. To je objašnjeno tako da se nekoliko molekula vodika smjestilo u šupljine kaveza.

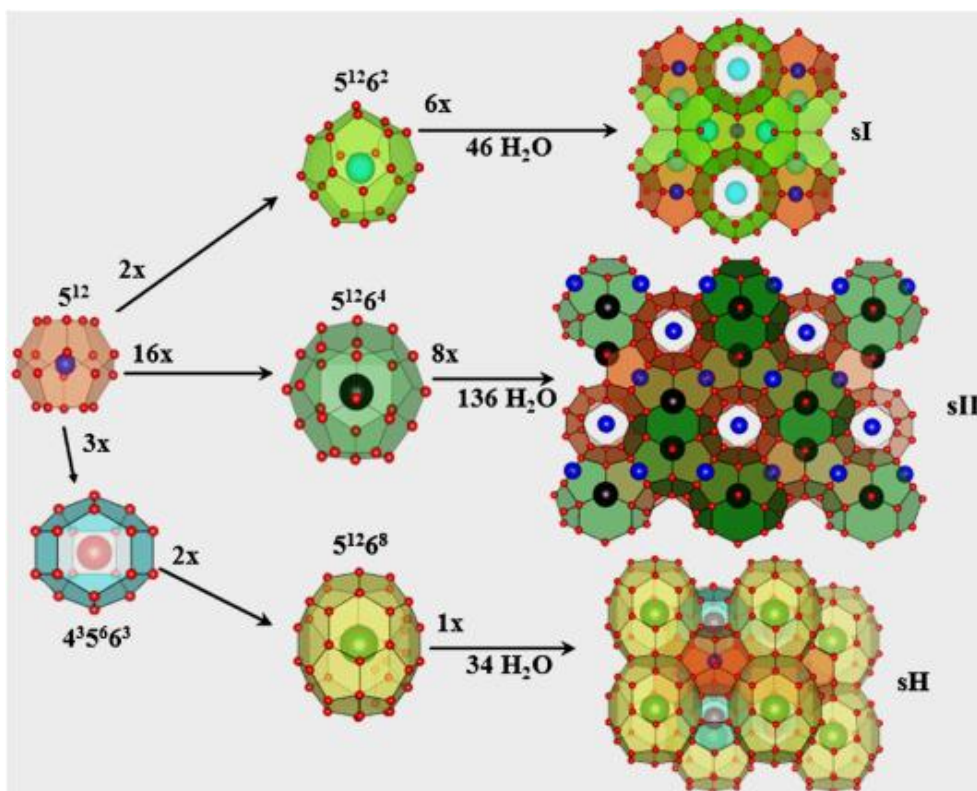
Tablica 1: Primjeri molekula koje tvore kavezastu strukturu i odnose se na molekule domaćina te primjeri molekula koje ulaze u kavezastu strukturu (molekule gosta).<sup>4</sup>

MOLEKULE DOMAĆINA	MOLEKULE GOSTA
Voda	Halogeni, plemeniti plinovi, mali ugljikovodici, ugljikov dioksid, sumporov dioksid,...
Urea	Ravno lančani ugljikovodici
Hidrokinon	Sumporov dioksid
Celuloza	Voda, jod
Grafit	Kisik, alkalijski metali, ugljikovodici
Tiourea	Razgranati i ciklički ugljikovodici
Dinitrodifenil	Derivati difenila

## 2.2. Struktura klatrata

Jedan od problema koji se trebao proučiti tijekom proučavanja klatratnih hidrata bio je vezan uz određivanje strukture klatrata. Stackenberg i Muller su koristeći metodu difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalu ustanovili da postoji nekoliko struktura klatrata. Proučavali su klatratni hidrat dobiven iz ugljikova dioksida (gosta) i vodikovim vezama povezanih

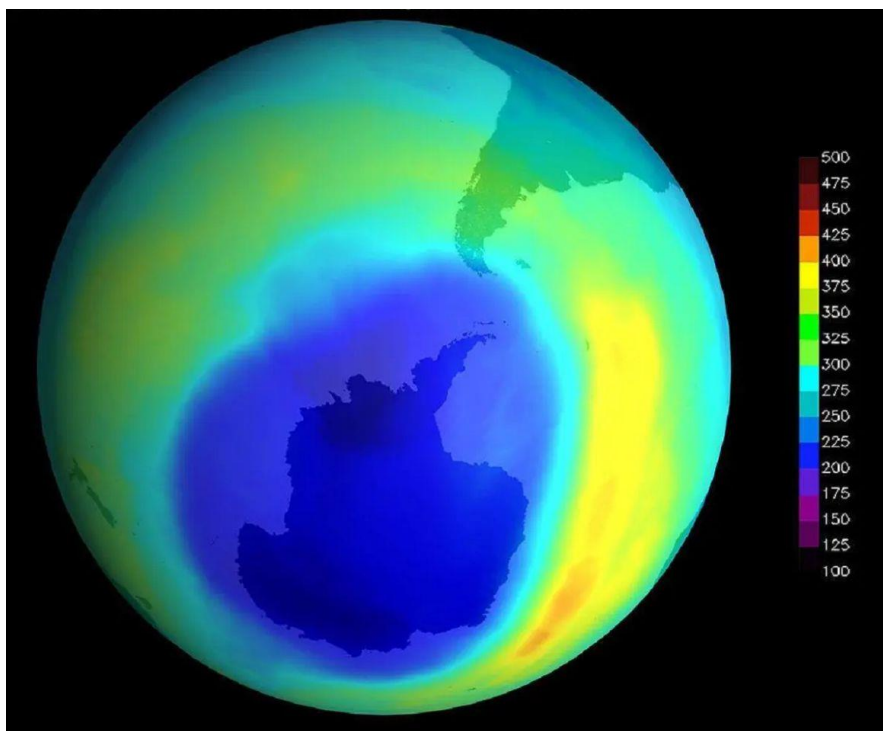
molekula vode (domaćina) i ustanovili da su najčešće kristaliziraju u tri tipa strukture (slika 1) koje se pojavljuju u klatratima plinova: struktura I (sI), struktura II (sII) i struktura H (sH).<sup>5</sup> Sama struktura ovisi o veličini molekule gosta te o obliku i veličini šupljine koju tvori molekula domaćina. Uz ove tri strukture poznate su još brojne druge, a neke od najpoznatijih: su tetragonska struktura III i heksagonska HS struktura.<sup>6</sup> Ovisno o molekuli gosta, njenom obliku i veličini svakodnevno se otkrivaju nove strukture. Ustanovljeno je da male molekule gosta (plemeniti plinovi) pogoduju stvaranju strukture II, dok velike molekule gosta pogoduju formiranju heksagonske strukture H. Iznenadjuće je to da vodikovi klatrati tvore kavezaste strukture tipa II. Dugo vremena se vjerovalo da se unutar šupljina može nalaziti samo jedna molekula gosta, ali to je pobijeno i otkriveno je da molekule gosta unutar šupljina mogu čak tvoriti klasterne koji svojom rotacijom i položajem utječu na stabilnost.



Slika 2: Prikaz triju različitih struktura klatrata određenih metodom difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Strukture I i II se razlikuju od heksagonske strukture H. Slika preuzeta iz članka "Fire ice: An overview of methane hydrate combustion"<sup>7</sup>

Još jedan primjer klatrata koji može kristalizirati po tipu strukture I i strukture II su klorofluorougļjici (CFC). Klorofluorougļjici molekule su gosta zarobljene u šupljinama kaveza kojeg tvore molekule vode. Oni nisu povezani s molekulama vode u kavezu, već ga van der

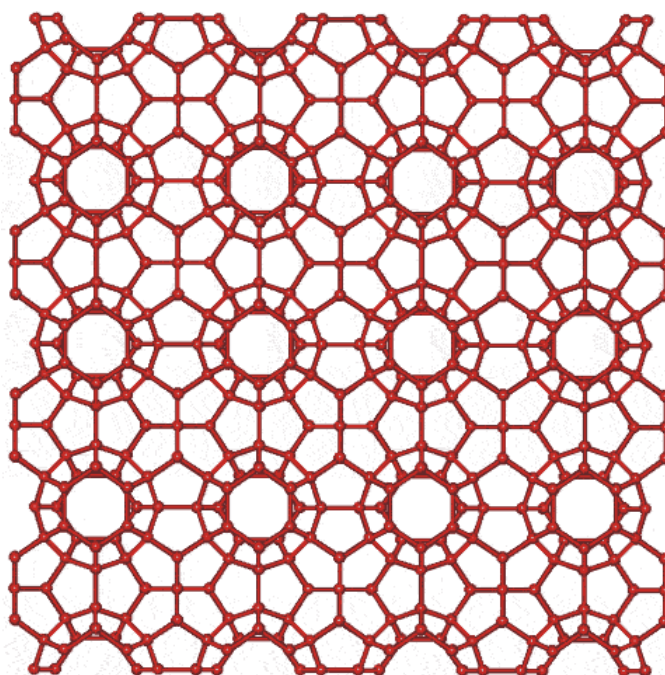
Waalsove interakcije drže u središtu. Uz metan i ugljikov dioksid moguće ih je pronaći u ledenjacima, a inače se koriste kao rashladna sredstva. CFCs-ovi još se nazivaju freonima te su prije bili korišteni u hladnjacima, dezodoransima, lakovima za kosu... a danas je njihova uporaba kao rashladnog sredstva strogo zabranjena zbog toga što oni uništavaju ozon (slika 3) i tvore ozonske rupe. Stvaranje tih rupa pogoduje zagrijavanju Zemljine atmosfere.



Slika 3: Prikaz nastalih ozonskih rupa otpuštanjem klorofluorouglijaka u atmosferu.<sup>8</sup>

### 2.2.1. Struktura I

Uspoređujući sve tri strukture klatrata uviđa se da su strukture I i strukture II kubične slagaline, gdje je struktura I volumno centrirana kubična slagalina koja može tvoriti dvije vrste kaveza. Mali kavezi su pentagonski dodekaedar ( $5^{12}$ ) te veliki kavez tetradekaedarske strukture ( $5^{12}6^2$ ).<sup>9</sup> Oznaka  $5^{12}$  upućuje da se kavez sastoji od 12 peterokutnih jedinica, nastalih od 20 molekula vode sferno raspoređenih u obliku pentagonskog dodekaedra radijusa  $3,86 \text{ \AA}$ . Oznaka  $5^{12}6^2$  upućuje da je kavez tetradekaedarskog oblika te sadrži 12 peterokutnih i dvije šesterokutne jedinice. Jedinična ćelija sastoji se od 46 molekula vode dva mala kaveza i šest velikih kaveza u čije središte se smještaju molekule gosta kao što su metan, ugljikov dioksid..., a sama struktura je vidljiva na slici 4.

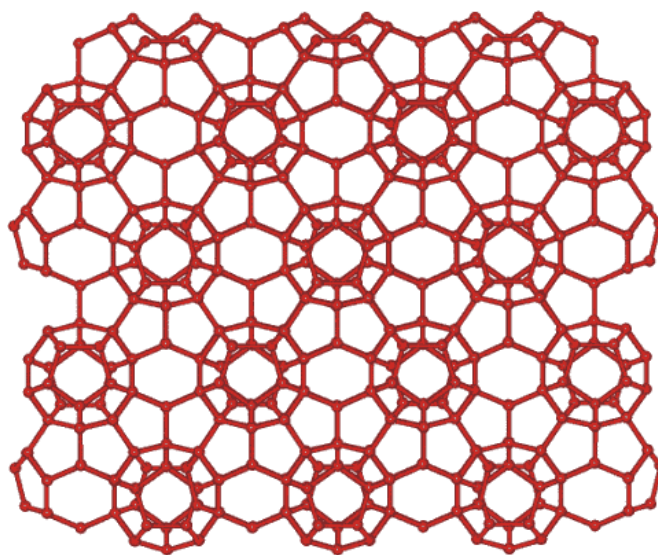


Slika 4: Prikaz strukture I klatrata u kojoj su prikazani atomi kisika molekula vode koje tvore kavezastu strukturu sa šupljinama u koje se smještaju molekule gosta.<sup>6</sup>

### 2.2.2. Struktura II

Kao što je već prethodno rečeno, strukture I i II su slične zato što obje pripadaju skupini kubičnih slagalina (slika 5). Kao i struktura I, struktura II ima dvije vrste kaveza: mali pentagonski dodekaedarski kavez ( $5^{12}$ ) i veliki heksadekaedarski kavez ( $5^{12}6^4$ ). Oznaka  $5^{12}6^4$  upućuje da se kavez sastoji od 12 peterokutnih i 4 šesterokutnih jedinica, nastalih od 28 molekula vode u jediničnoj ćeliji raspoređenih u obliku heksadekaedra s radijusom 4.62 Å. Promatrajući sami oblik (slika 4) vidljivo je da ima dijamantnu strukturu smještenu u kubičnu slagalinu. U šupljine klatrata koji tvore strukture II smještaju se veće molekule, najčešće ugljikovodici veličine molekula između etana i pentana. Sami kavez tvori 138 molekula vode.



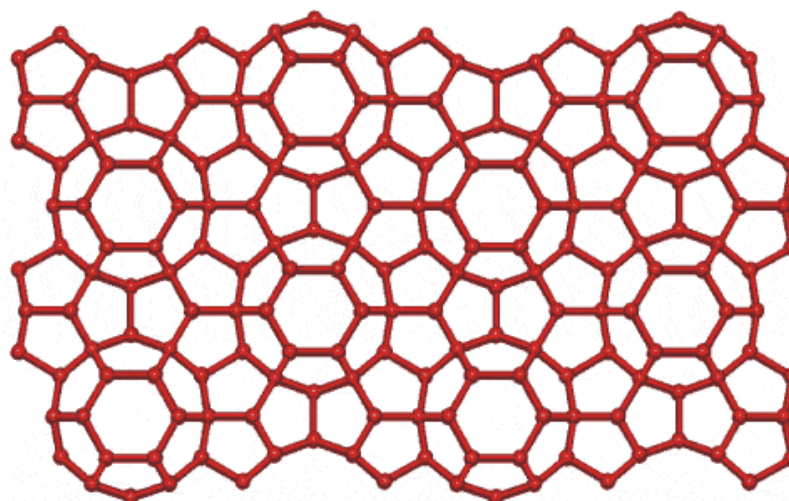


Slika 5: Prikaz strukture II u kojoj su prikazani atomi kisika iz vode koji tvore kavezastu strukturu sa šupljinama u koje se smještaju ugljikovodici veličine između etana i pentana.<sup>6</sup>

### 2.2.3. Struktura H

Za razliku od strukture I i strukture II koje su kubične, struktura H je heksagonske kristalne strukture (slika 6). Kako se njena kristalna struktura razlikuje od prethodne dvije, tako ona ima tri vrste kaveza u svojoj strukturi: mali pentagonski dodekaedar ( $5^{12}$ ), srednje veliki kavez ( $4^35^66^3$ ) i veliki ikozaedarski kavez ( $5^{12}6^8$ ). Oznaka  $5^{12}6^8$  upućuje da se kavez sastoji od 12 peterokutnih i 8 šesterokutnih jedinica, dok oznaka  $4^35^66^3$  označava da se kavez sastoji od 3 četverokutne, 6 peterokutnih i 3 šesterokutne jedinice. U samoj strukturi H nalaze se 34 molekule vode koje tvore taj kavez (slika 4). Velike šupljine se stabiliziraju molekulama koje stabiliziraju male šupljine, a raspon veličine molekula gosta koje mogu popunjavati ove šupljine doista je velik, od malih molekula kao što je metan koje se smještaju u male šupljine, do 2,2-dimetilbutana koji se smješta u velike šupljine.<sup>6</sup>





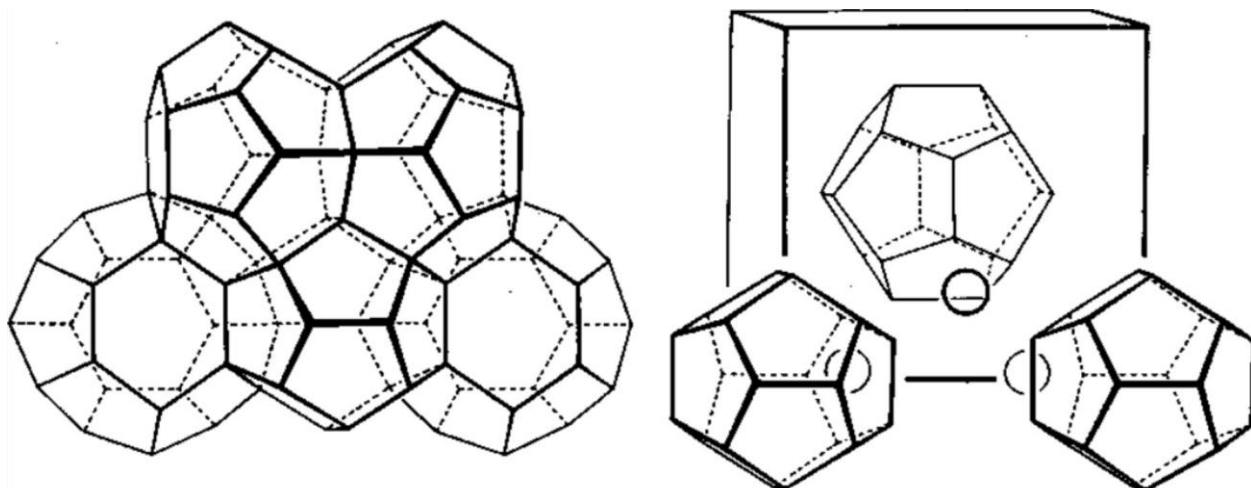
Slika 6: Prikaz strukture H u kojoj su prikazani atomi kisika koji tvore male, srednje i velike šupljine.<sup>6</sup>

### 2.3. Vrste molekula "gosta"

Analizirajući različite strukture klatrata, njihovu stabilnost pri određenim uvjetima i samo njihovo postojanje, bitno je također promatrati i molekule gosta je su najčešće gradivne jedinice klatrata. U tablici 1 vidljive su različite molekule gosta koje se mogu smještati u šupljine molekula domaćina, a nama najzanimljivije su: halogeni, izotopi raznih elemenata te ugljikov dioksid i metan. One su važne za proučavanje jer o njima ovisi kakva će biti stabilnost nastalog klatrata te njegova struktura. Pri nastajanju klatrata kavezasta struktura mora se prilagoditi obliku i veličini molekule gosta.

#### 2.3.1. Halogeni

Prvi klatratni hidrat koji je otkriven je bio klorov hidrat. Otkriven je tako što je ustanovljeno da se vodena otopina plinovitog klora leđi brže nego obična voda. Analizom takve otopine ustanovljeno je da 7,3 molekula vode tvori kavezastu strukturu oko jedne molekule klora (slika 6) te je određena kemijska formula tog klatrata  $\text{Cl}_2 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$ . Klorov hidrat stabilan je spoj pri atmosferskom tlaku i temperaturama ispod 273 K što je za razliku od ostalih klatratnih spojeva iznenađujuće. Većina hidratnih klatrata se vrlo lako raspada pri standardnim uvjetima zbog toga što kavezastu strukturu čine molekule vode.



Slika 7: Prikaz strukture klorova hidrata u kojoj je klor okružen molekulama vode koje tvore poliedre sa 12 i 14 strana.<sup>10</sup>

Ovo naravno nije jedini primjer klatratnih hidrata halogena, ali je najstariji i najbolje istražen primjer. Poznati su mnogi drugi primjeri, kao što je klatrat joda u THF ( $I_2 \cdot 2THF$ ). Jedna molekula joda okružena je dvjema molekulama THF.

Proučavani su klorovi hidrati i ustanovljeno je da kristaliziraju po tipu strukture I te da između molekula klora (gosta) postoje halogenske veze koje dodatno stabiliziraju čitavu strukturu.

### 2.3.2. Ugljikov dioksid i metan

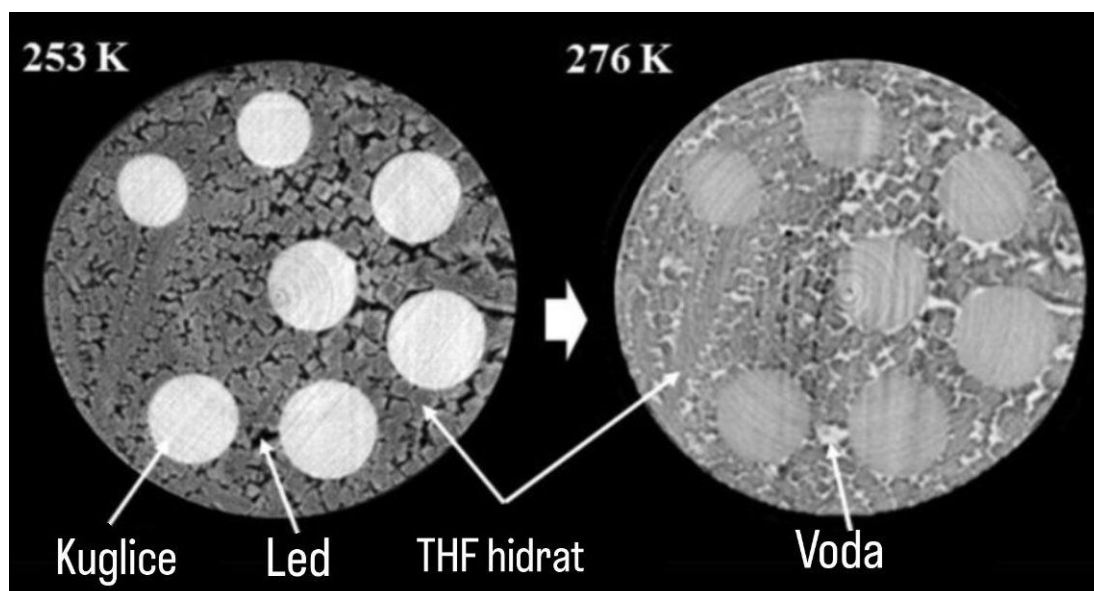
Ugljikov dioksid i metan imaju važnu ulogu u proučavanju klatrata, ali ujedno imaju važnu ulogu i u globalnoj primjeni te su zbog toga vrlo zanimljivi. Primjena klatrata ugljikova dioksida izučava se kako bi se zaustavilo zakiseljavanje oceana i odumiranje živog svijeta unutar njega.

Klatratni hidrati metana su povezani s globalnim zagrijavanjem jer su ogromne količine metana zarobljene u ledu na Antartiku te zagrijavanjem zemljine atmosfere i otapanjem ledenjaka dolazi do otpuštanja metana što na kraju tvori lančanu reakciju zagrijavanja i otapanja.

## 2.4. Metode karakterizacije

Interakcije između molekula gosta i molekula domaćina, utječu na stabilnost složene strukture klatrata. Metode koje se koriste pri karakterizaciji i određivanju strukture klatratnih hidrata su difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, spektroskopske metode NMR, IR, Ramman te mnoge druge.

Difrakcija rentgenskog zračenja na polikristalu jedna je od metoda kojom se određuje molekulska i kristalna struktura nekog spoja. Ovom metodom ustanovljeno je koje sve kristalne strukture mogu tvoriti pojedini klatratni hidrati. Analizirajući klatratne hidrate ugljikova dioksida određene su prethodno spomenute tri glavne strukture klatrata, a daljnjim istraživanjem kristala polimera određene su ostale strukture.



Slika 8: Prikaz kristala THF hidrata. Slika je dobivena metodom rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku. Na slici su prikazana dva kristala te se uspoređuje njihov oblik u ovisnosti o temperaturi pri kojoj se snimanje odrađeno.<sup>11</sup>

U strukturi  $3,5\text{Xe} \cdot 8\text{CCl}_4 \cdot 136\text{D}_2\text{O}$  pomoću izotopa ksenona  $^{129}\text{Xe}$  izučavane su NMR metodom interakcije između molekula domaćina i molekula gosta. Ovom metodom također je moguće odrediti i vrstu plina zarobljenog u šupljinama na temelju vrijednosti kemijskih pomaka. Uz to moguća je i kvantitativna analiza plina određivanjem integrala signala u NMR spektru.<sup>12</sup>

U IR te Ramanovim spektrima vidljive su različite vrijednosti valnih brojeva koji odgovaraju istezanjima veza O–H u molekulama vode koje tvore kavez ovisno koja se molekula gosta

nalazi u kojoj šupljini. Janda i ostali autori istraživali su vrijednosti promjena vibracija ako su molekule broma smještenu u različite šupljine nastale povezivanjem molekula vode te dobili određene vrijednosti. Molekule broma imale su drugačije vibracijske frekvencije u usporedbi sa slobodnom molekulom broma zbog interakcije sa molekulama vode. Kod molekula vode pojavljuju se dvije vibracije, a to su istezanje O–H veze i savijanje H–O–H veze. Između samih molekula vode pojavljuju se vodikove veze koje daju čvrstoću kavezu, ali utječu i na vibracijsku frekvenciju istezanja O–H veze smanjujući njenu vrijednost, a ona je u rasponu od 3200 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Savijanje veza H–O–H u molekulama vode ima vrijednost oko 1600  $\text{cm}^{-1}$ , ali ta vrijednost je promjenjiva zbog interakcije sa molekulom broma unutar kaveza.<sup>13</sup>

Kako je već spomenuto, različite vrste molekula mogu popunjavati šupljine koje tvore molekule domaćina, ali većina tih molekula gosta, kao i molekula domaćina, sadrže atome koji imaju svoje izotope. Izotopi atoma koji čine molekula domaćina ili molekula gosta koji tvore klatrate nemaju značenja u praktičnoj primjeni i uporabi klatrata, koliko u istraživačkom smislu. Izotopi se u ovom slučaju koriste za karakterizaciju i proučavanje stabilnosti i strukture klatrata. Najpoznatija molekula domaćina je voda te se najčešće koristi deuterirana voda - teška voda  $\text{D}_2\text{O}$  ili voda s radioaktivno obilježenim kisikom ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  umjesto  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ). Ustanovljeno je da klatratni hidrati tvoreni od izotopa vode daju kavezaste strukture koje su dosta stabilnije od onih koje nemaju izotope, tj. koje su izgrađene od molekula vode.<sup>12</sup>

Uz Ramanovu spektroskopiju proučavane su strukture klatrata i na temelju spektroskopije NMR te IR, i pomoću njih su također ustanovljena različita istezanja veza uporabom raznih izotopa. Izotopi metana su također su izučavani spektroskopskim metodama NMR, IR i Raman zbog same interakcije između molekula domaćina i molekula gosta. Tu se pojavljuju četiri različite vrste molekula metana koje sadrže različite izotope ugljika ili vodika:  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{12}\text{CD}_4$ ,  $^{14}\text{CH}_4$  i  $^{14}\text{CD}_4$ .

## 2.5. Primjena

Uz znanstvenu i istraživački važnost klatratni hidrati imaju i praktičnu primjenu u svakodnevnom životu. Mogu se primjenjivati u naftnoj industriji kao izvori energije, pronalaze svoju primjenu u medicini kao anestetici, a određeni spojevi koriste se kao katalizatori ili inhibitori za nastajanje samih klatrata. Danas je najveća pažnja usmjerena na primjenu u naftnoj

industriji kako bi se omogućio novi i sigurni izvor energije te kako bi se smanjilo zagrijavanje Zemljine atmosfere.

### 2.5.1. Naftna industrija

Tijekom godina istraživanja, bušenja i pronalaženja izvora nafte, naftna industrija suočavala se s velikim problemima koje su uzrokovali klatrati. Jedni od najvećih problema su bili metanski čepovi o kojim će biti kasnije nešto više rečeno. Kroz svo istraživanje dalo se zaključiti da klatratni hidrati zapravo uvelike mogu promijeniti način prijevoza i dobivanja energije iz prirodnog plina. Danas se prirodni plin najčešće prevozi tankerima komprimiran te skladišten u tekućem obliku (*Liquefied natural gas*, LNG). Takav oblik prijevoza je dosta zahtjevan i samim time vrlo opasan.

Znanstvenici su ustanovili da se metan iz klatrata - metanskih hidrida također može koristiti kao izvor energije te bi se pri određenim uvjetima mogao prevoziti u čvrstom stanju (*Solidfied natural gas*, SNG) i time bi se smanjila opasnost korištenja, skladištenja i iskorištavanja tog izvora energije. SNG terminali bi povećali iskorištenje metana i time smanjili zagađenje Zemljine atmosfere. Pri stvaranju SNG koristi se THF koji pospješuje popunjavanje šupljina i dodatno stabilizira strukturu. Na slici 6 vidljivo je kako led sadrži prirodni plin koji je zapaljiv te se može koristiti kao izvor energije.



Slika 9: Prikaz klatrata metan-voda u obliku SNG te njegovo iskorištenje kao izvor energije.<sup>14</sup>

### 2.5.2. *Kemijska industrija*

U različitim situacijama pogoduje nastajanje klatrata, dok u drugim ne te su zbog toga istraživani spojevi koji bi mogli katalizirati ili inhibirati nastanak klatratnih hidrata, najčešće metanskih hidrata. Katalizatori su tvari koje snižavaju energiju aktivacije te ubrzavaju kemijsku reakciju ali ne utječu na njenu ravnotežu. Za razliku od katalizatora, inhibitori su tvari koje zaustavljaju kemijsku reakciju.

Spojevi koji kataliziraju nastanak klatratnih hidrata svoju uporabu pronalaze u naftnoj industriji kao tvari koje bi pospješile nastanak i omogućile skladištenje klatrata kao izvora energije. THF, tenzidi i ciklopentan kataliziraju nastanak klatratnih hidrida bez narušavanja same strukture kaveza.<sup>15</sup>

THF tvori kavezastu strukturu s vodom i omogućava veće popunjavanje šupljina pri manjem tlaku te to dovodi do nastanka strukture kaveza sII koja je vrlo stabilna.<sup>14</sup>

Tenzidi smanjuju površinsku napetost i za razliku od THF koji pospješuje popunjavanje šupljina pri nižem tlaku, oni omogućavaju veće popunjavanje pri nižim koncentracijama u otopini.<sup>15</sup>

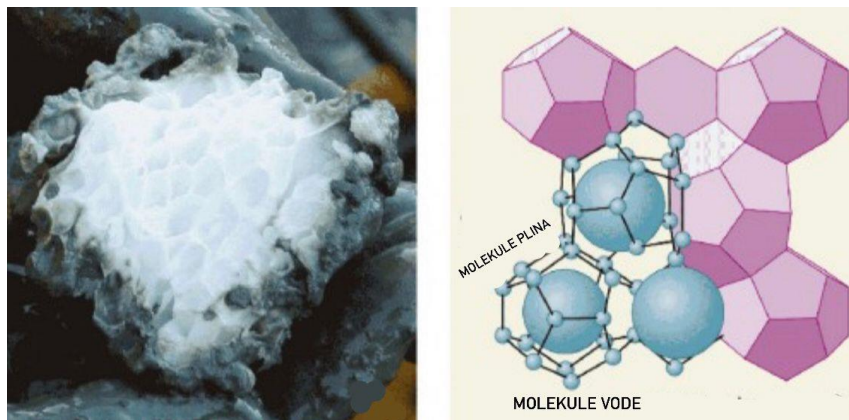
Ciklopentan svoju uporabu nalazi kao katalizator koji omogućuje popunjavanje šupljina pri višim temperaturama, tj. temperaturama oko 0°C pri kojima su metanski hidridi inače nestabilni.<sup>15</sup>

Inhibitori stvaranja klatratnih hidrata ponajviše se koriste, u naftnoj industriji kako bi se spriječila začepjenja cijevi, tj. nastanak metanskih čepova. U tu svrhu koristi se metanol (moguće i glicerol) koji je topljiv u vodi te s vodom tvori vodikove veze i onemogućuje nastanak kavezaste strukture u čije šupljine bi se smjestile molekule metana.<sup>16</sup>

## 2.6. **Globalni i industrijski problemi**

Kao što je spominjano, klatrati su zaista vrlo važni kompleksni spojevi koji imaju veliku znanstvenu i praktičnu primjenu. Moguće ih je sintetizirati, a pojavljuju se i u prirodi te su čak pronađeni i u svemiru. Koliko god veliki značaj oni imaju u istraživačkom smislu, još veći su problem globalno gledajući. Prvi i najvažniji problem je globalno zagrijavanje o kojemu je već rečeno. Molekule prirodnog plina metana zarobljene su u kavezastoj strukturi molekula vode,

tj. u ovom slučaju unutar leda na ledenjacima Arktika (slika 9). Zbog učinka staklenika, otpuštanja ugljikova dioksida u atmosferu dolazi do zagrijavanja atmosfere i taljenja leda pri čemu se otpušta prirodni plin i dodatno utječe na zagrijavanje atmosfere.



Slika 10: Prikaz klatratnog hidrata metana u ledu.<sup>17</sup>

Metanski hidrati također stvaraju ogromne probleme u naftnoj industriji. Dio stijena koje se nalaze na dnu oceana u svom sastavu sadrže klatratne hidrate (metanske hidrate). Bušenjem tih stijena u potrazi za naftom dolazi do zagrijavanja i otpuštanja velikih količina metana u cijevi za izvlačenje nafte. Tu može doći do začepjenja cijevi i stvaranje metanskog čepa koji na posljetku zbog visokog tlaka dovodi do eksplozije i izlivanja nafte u oceane. To se dogodilo na naftnoj platformi Deepwater Horizon 2010. godine.<sup>18</sup>

Provođena su određena istraživanja u kojima je zasada teorijski ustanovljeno da bi se metan iz klatratnih hidrata mogao zamijeniti ugljikovim dioksidom te bi to bilo ekonomski isplativo, energijski povoljno i smanjilo bi učinak stakleničkih plinova i usporilo zagrijavanje atmosfere.

## 2.7. Anorganski klatrati 13. i 14. skupine periodnog sustava elemenata

Do sada smo proučavali samo klatratne hidrate kojima je kavezasta struktura tvorena od molekula vode te neke klatrate koji kojima je molekula domaćina neka organska molekula. Anorganski klatrati se razlikuju od prethodno navedenih po tome što kavezastu strukturu čine atomi elemenata 13. i 14. skupine periodnog sustava elemenata, kao što su silicij, germanij, kositar, aluminij,...

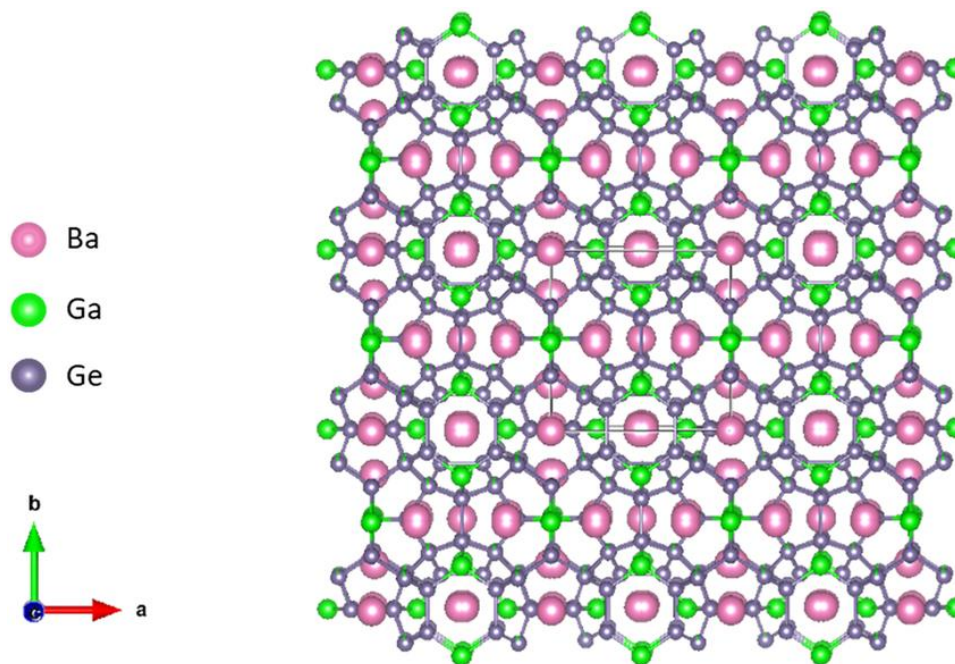
Prethodno navedeni metali tvore tetraedarske strukture koje su međusobno povezane te tvore polimernu strukturu otvorenog tipa sa šupljinama u koje se mogu smjestiti drugi elementi ili spojevi. Ti atomi su  $sp^3$  hibridizirani što odgovara tetraedarskoj koordinaciji. Klatrati kositra tvore kristalnu strukturu tipa II te su tema proučavanja zbog svoje primjene u elektronskoj i informatičkoj industriji. Naime, klatrati s kristalnom strukturom tipa II potencijalni su materijali za viskotemperaturne termoelektrične primjene. Proučavana je kristalna struktura kositra  $^{136}\text{Sn}$  u kojoj su neki od atoma domaćina kositra zamijenjeni atomima germanija, a šupljine popunjavaju atomi ksenona. Supstitucijom molekula domaćina te uvođenjem atoma plemenitog plina ksenona utvrđeno je kako dolazi do promjene stabilnosti kristalne strukture. Sama stabilnost je poboljšana zbog prisutnosti atoma ksenona te zbog nedostatka jednostrukih veza između atoma kositra zbog supstitucije atomima germanija.<sup>19</sup>

Dugo vremena se smatralo da se atomi domaćina u anorganskim klatratima mogu supstituirati samo atomima iste valencije, ali ustanovljeno je da je moguća supstitucija niževalentnim atomima 13. skupine kao što su galij, indij ili aluminij.

Mješoviti anorganski klatrati u kojima kavezastu strukturu tvore atomi  $^{136}\text{Sn}$  i  $^{136}\text{Ge}$  pokazali su se vrlo stabilnima za prihvaćanje molekula plemenitih plinova kao molekule gosta. Prije otkrića mješovitih klatrata provođena su istraživanja na klatratima kositra kristalne strukture I te je ustanovljeno da uvođenjem ksenona kao atoma gosta postaju krajnje nestabilni. Najpoznatiji primjer tog klatrata je  $\text{Xe}_8\text{Si}_{46}$ . Dalje su istraživali kristalnu strukturu II ksenona i germanija zasebno i utvrđeno je da su te šupljine premale za atome ksenona. Metodom funkcionala gustoće (*Density functional theory*, DFT) proučavana je energijska ovisnost atoma gosta i molekula domaćina, a obuhvaća energiju aktivacije potrebnu za formiranje kaveza te raspodjelu elektrona između atoma gosta i molekula domaćina. Kavezastu strukturu čine atomi kositra s djelomično popunjenim šupljinama u kojima se nalaze atomi ksenona te određeni atomi kositra zamijenjeni su atomima galija. Ustanovljeno je da je ta struktura znatno stabilnija od prvotne, u kojoj nema supstitucije atoma ksenona galijem, te pridonosi boljem prijenosu naboja i korisnija je kao materijal za informatičku industriju.

Struktura II najraširenija je struktura anorganskih klatrata, a opisana je jedinstvenom formulom  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{X}_{136}$ . Elementi A i B pripadaju 1. i 2. skupini periodnog sustava elemenata (A= rubidij, cezij, B= natrij, kalij, barij) i čine atome gosta. Elementi X čine kavez te su tetraedarski povezani i to su elementi 13. i 14. skupine (X= kositar, aluminij, germanij,...).





Slika 11. Prikaz strukture  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  kao primjera anorganskog klatrata kristalne strukture I.<sup>20</sup>

Zanimljivi primjer jednog anorganskog klatrata je  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  (slika 11) zbog toga što kristalizira u dvije različite strukture, n-struktura i p-struktura. Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku pri više temperatura analizirane su te dvije strukture i ustanovljeno je da su molekule gosta, ovdje atomi barija, u p-strukturi malo pomaknuti van središta šupljine. Ustanovljene su razlike u toplinskoj vodljivosti između ove dvije strukture, ali ta razlika na kraju nije povezana s molekulama gosta kao što je smatrano.<sup>21</sup>

## 2.8. Termodinamička stabilnost klatrata

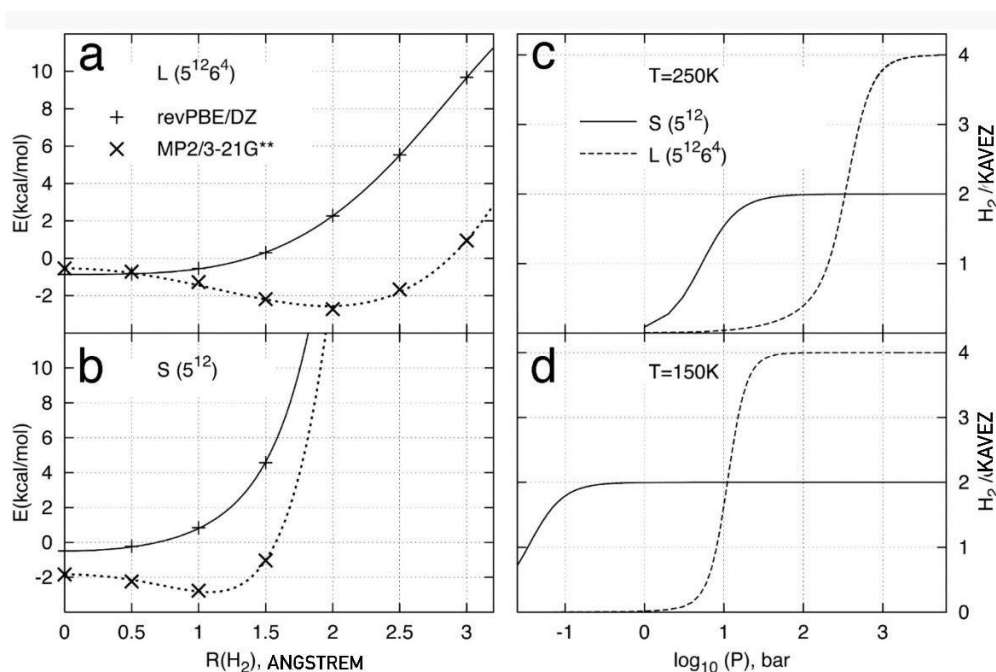
Primjer klatrata na kojemu su provedena mnoga istraživanja u svrhu određivanja termodinamičke stabilnosti je vodikov klatrat ( $H_2 \cdot nH_2O$ ), a najčešće ga okružuje 6 molekula vode ( $H_2 \cdot 6H_2O$ ). Kao što je u uvodnom dijelu rečeno, kavezasta struktura vodikova klatrata ima oblik strukture II te je raznim metodama utvrđeno da je vrlo visok omjer vodika i vode. Zaključeno je da se unutar šupljina nalazi nekoliko molekula vodika, ovisno o veličini šupljine, i da molekule vodika tvore klaster u šupljinama. Šupljine se mogu podijeliti na velike ( $5^{12}6^4$ ) i male ( $5^{12}$ ) ovisno o broju molekula vodika koje se nalaze unutar kaveza, male šupljine sadrže do 3 molekule vodika, dok velike šupljine sadrže do 5 molekula vodika.

Termodinamička stabilnost vodikovih klatrata ovisi, kao i kod ostalih, o temperaturi i tlaku, ali ovdje se može promatrati i Gibbsova energija. U slučajevima kada je Gibbsova

energija negativna, nastali vodikov klatrat termodinamički je stabilan. Daljnjim istraživanjem vodikovih klatrata ustanovljeno je da njihova stabilnost također ovisi i o udaljenosti između atoma vodika i kisika u kavezu, broju molekula vodika unutar kaveza te o veličini samog kaveza.

Stabilnost kaveza u vodikovim klatratima proučavana je pomoću funkcionala gustoće i *ab initio* (*Möller-Plesset*, MP2) metode. Pri korištenju DFT metode promatrane su 2s i 2p hibridne orbitale kisika u molekulama vode koje tvore kavezastu strukturu te 1s orbitale molekule vodika. Računanje MP2 metodom optimizira se DFT metoda te se preko Gaussovih koordinata dobivaju izračuni. Dobiveni eksperimentalni podaci mogu se objasniti na dva načina: prvi je da molekule vodika smatramo pojedinačnim molekulama unutar šupljina sa slobodnom rotacijom, a drugi način je da molekula vodika tvore klaster unutar šupljine te da se rotacija tog klastera promatra kao rotacija krutog tijela. Obje ove teorije pridonose objašnjenju zbog čega je ova vrsta spojeva termodinamički stabilna.<sup>22</sup>

Prethodno navedenim metodama konstruirani su grafovi prikazani na slici 11 koji pokazuju termodinamičku stabilnost vodikovih klatrata ovisno o veličini kaveza (veliki i mali kavez) te o broju molekula vodika koje su smještene unutar kaveza. Provedenim računima na dva uzorka je uspoređena stabilnost ovisno o energiji interakcije molekule vodika i kaveza i udaljenosti atoma vodika i kisika u strukturi kaveza. Druga dva grafa prikazuju ovisnost broja molekula vodika o tlaku.



Slika 12. Grafički prikaz termodinamičke stabilnosti vodikovih klatrata. Grafovi a i b prikazuju ovisnost energije interakcije molekula vodika i kaveza, dok grafovi c i d prikazuju ovisnost broja molekula vodika o tlaku.<sup>22</sup>

Kao što je prethodno spomenuto, šupljine se dijele na velike i male. Graf a prikazuje ovisnost energije interakcije molekula vodika s kavezom u ovisnosti o udaljenosti atoma vodika i kisika za velike šupljine. Porast energije interakcije s porastom udaljenosti atoma govori da se stabilnost strukture smanjuje udaljavanjem molekula vodika od središta šupljine. Graf b govori o istoj ovisnosti kao i graf a, samo što se ovaj slučaj odnosi na male šupljine. Analogno slučaju za velike šupljine, energija interakcije raste povećanjem udaljenosti, ali taj rast je veći za male šupljine što govori da su one osjetljivije na promjene udaljenosti među atomima.<sup>22</sup>

Grafovi c i d prikazuju ovisnost broja molekula vodika unutar šupljina u ovisnosti o tlaku pri temperaturi od 250 K i 150 K (tlak je prikazan na logaritamskoj skali). Graf c prikazuje ovisnost mjerenu pri 250 K i vidljivo je da se pri višim tlakovima povećava broj molekula vodika unutar šupljina ovisno o kojoj vrsti pričamo. Na grafu d prikazana je ta ista ovisnost mjerena pri 150 K te je vidljivo da se popunjenost povećava pri nižim vrijednostima tlaka.<sup>22</sup>

Proučavanje stabilnosti vodikovih klatrata provodi se kako bi se pronašao novi način skladištenja vodika koji bi se dalje koristio za istraživačke ili industrijske potrebe. Pronalaskom uvjeta u kojima bi oni bili stabilni, omogućili bi siguran i nesmetan transport vodika što bi uvelike olakšalo njegovu primjenu i ekonomski bi bilo mnogo isplativije.

## 2.9. Zaključak

Klatrati ili klatratni hidrati inkluzijski su spojevi koji se sastoje od molekula domaćina i molekula gosta koje se smještaju u kavezastu strukturu te su toliko bitni za određene sfere ljudskog života. Raznim metodama određene su strukture klatratnih hidrida, interakcije između molekula gosta i molekula domaćina te količina plinova unutar šupljina kako bi ih se moglo iskoristiti na najbolji način za boljitak svijeta. Različite molekule mogu tvoriti klatrate, ali najučestalije molekule domaćini su molekule vode, dok su molekule gosta najčešće ugljikov dioksid ili metan i one su u središtu istraživanja. Klatrati danas imaju veliku primjenu te su učestala tema istraživanja gdje ih se pokušava iskoristiti za boljitak svijeta. Najveću primjenu pronalaze u naftnoj industriji gdje se sumnja da bi mogli postati novi, sigurni izvor energije. Nadasve, u naftnoj industriji također stvaraju velike probleme protiv kojih se bore i pokušavaju ih suzbiti. Daljnjim istraživanjem velika je mogućnost da se uspije osmisliti način prijevoza i maksimalnog iskorištenja klatratnih hidrata koji bi uvelike promijenili načine dobivanja energije i samim time bi se reduciralo otpuštanje metana u atmosferu i usporilo bi se

zagrijavanje atmosfere. Uz klatratne hidrate pojavljuju se i anorganski klatrati koji svoju primjenu nalaze u informatičkoj industriji kao materijali za prijenos napona te kao vodiči pri niskim i visokim temperaturama. Termodinamička stabilnost klatrata najviše je proučavana na vodikovim klatratima i ustanovljeno je da ona ovisi o tlaku, temperaturi, Gibbsovoj energiji, veličini šupljine, broju molekula vodika (molekule gosta) koje se smještaju unutar te šupljine i o udaljenosti između vodika i kisika u molekulama vode koje tvore kavezastu strukturu.

## 2.10. Kratice i značenja

LNG – Liquefied natural gas

SNG – Solidfied natural gas

THF – tetrahidro furan

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

IR – infracrvena spektroskopija

sI – struktura I klatrata

sII – struktura II klatrata

sH – struktura H klatrata

DFT – Density functional theory

MP2 – Möller-Plesset 2

CFCs – klorofluorougjici (Freoni)

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic chemistry, Pearson, 2005, str. 477-492.
2. M. Cindrić, Z. Popović, B. Prugovečki, V. Vrdoljak, Priprava i karakterizacija anorganskih spojeva, Zagreb, 2022, str. 56-57.
3. <https://chemistry.gatech.edu/news/microbes-and-methane-unlocking-clathrate-crystal-cages-chilly-protein-cocktails-created-deep> (datum pristupa 14. kolovoza 2024.)
4. R. E. Pellenbarg, M. D. Max, J. Chem. Educ. **78** (2001) 896-900.
5. M. V. Stackelberg, H. R. Muller, On the structure of gas hydrates. The Journal of Chemical Physics. **19** (1951)1319-1320.
6. [https://water.lsbu.ac.uk/water/clathrate\\_hydrates.htmla](https://water.lsbu.ac.uk/water/clathrate_hydrates.htmla) (datum pristupa 15. srpnja 2024.)
7. D. Dunn-Rankin, Y.-C. Chien, T. Ueda, R. Ohmura, Fiery ice: An overview of methane hydrate combustion, **101** (2024) 101111.
8. <https://www.meteorologiaenred.com/hr/klorofluorogljikovodici.html> (datum pristupa 14. kolovoza 2024.)
9. K. Tezuka, T. Taguchi, S. Alavi, A.K. Sum, R. Ohmura, Thermodynamic stability of structure H hydrates based on the molecular properties of large guest molecules Energies, **5** (2012) 459-465.
10. <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Structure-of-Chlorine-Hydrate.-Pauling-Marsh/5e99f15966792045002ed9915b31eff8eb40b719> (datum pristupa 16. srpnja 2024.)
11. <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/cjc-2014-0544> (datum pristupa 17. srpnja 2024.)
12. J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe., Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: New guests: for structure II and structure H. The Journal of Physical Chemistry., **94** (1990) 8773-8776.
13. K. C. Janda, G. Kerenskaya, I. U. Goldscheleger, V. A. Apkarian, E. B. Fleischer, UV-visible and resonance Raman spectroscopy of halogen molecules in clathrate hydrates. In: Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates., Vancouver, British Columbia, Canada, (ICGH), 2008.
14. [https://www.lpi.usra.edu/planetary\\_news/2020/09/21/clathrates-as-a-source-of-mars-methane/#gsc.tab=0](https://www.lpi.usra.edu/planetary_news/2020/09/21/clathrates-as-a-source-of-mars-methane/#gsc.tab=0) (datum pristupa 14. kolovoza 2024.)

15. P. J. A. Herslund, K. Thomsen, J. Abildskov, N. V. Solms, A. A. Galfre, P. Brantuas, M. Kwaterski, J.-M. Herri, Thermodynamic promotion of carbon dioxide-clathrate hydrate formation by tetrahydrofuran, cyclopentane and their mixtures, *International Journal of Greenhouse Gas Control.*, **17** (2013) 397-410.
16. R. Larsen, C. A. Knight, E. Dendy Sloan Jr., *Fluid Phase Equilibria*, **150-151** (1998) 353-360.
17. <https://worldoceanreview.com/en/wor-1/energy/methane-hydrates/> (datum pristupa 16. srpnja 2024.)
18. <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/cjc-2014-0544> (datum pristupa 17. srpnja 2024.)
19. A.R. Khabibullin, T.D. Huan, G.S. Nolas, L.M. Woods, Cage disorder and gas encapsulation as routes to tailor properties of inorganic clathrates, **131** (2017) 475-481.
20. M. González-Barrios, M. Tabuyo-Martínez, D. Ávila-Brandé, J. Prado-Gonjal, Perspective on Crystal Structures, Synthetic Methods, and New Directions in Thermoelectric Materials, **10** (2024) 202400136
21. M. Christensen, N. Lock, J. Overgaard, Bo B. Iversen, Crystal Structures of Thermoelectric n- and p-type Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> Studied by Single Crystal, Multitemperature, Neutron Diffraction, Conventional X-ray Diffraction and Resonant Synchrotron X-ray Diffraction, **128** (2006) 15550-15928.
22. S. Patchkovskii, J. S. Tse, Thermodynamic stability of hydrogen clathrates, **100** (2003) 14645–14650.