

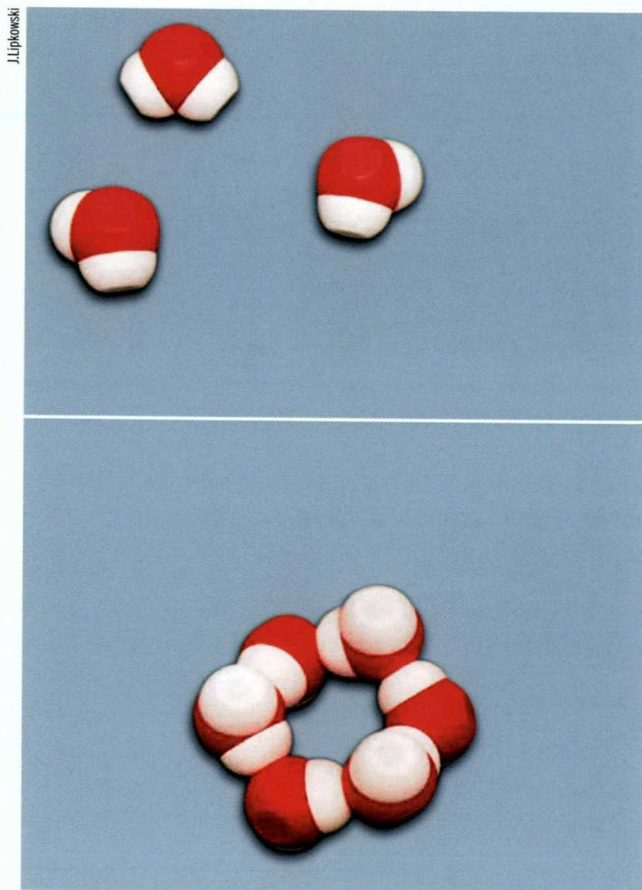
Wodna klatka

JANUSZ LIPKOWSKI*

Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
janusz.lipkowski@pan.pl

Gdy pijemy kawę, myjemy zęby lub pływamy w jeziorze, nie zdajemy sobie na ogół sprawy z tego, jak niezwykle substancją jest woda

Przywykliśmy do tego, że woda jest jedną z kilku najpospolitszych substancji, z jakimi mamy do czynienia, ale nie wiemy, że jej właściwości są wyjątkowe i pod wieloma względami nietypowe. Lód pływa po wodzie, ma więc mniejszą od niej gęstość. Ta niezwykle rzadka cecha – na ogół zestalone substancje mają gęstość większą

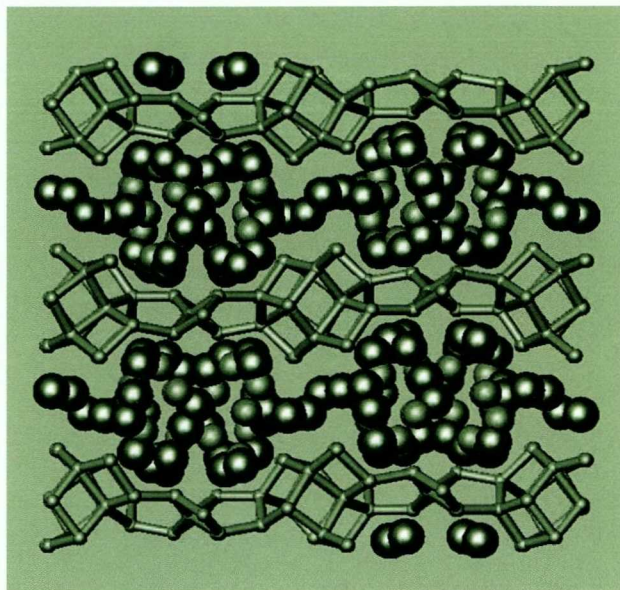
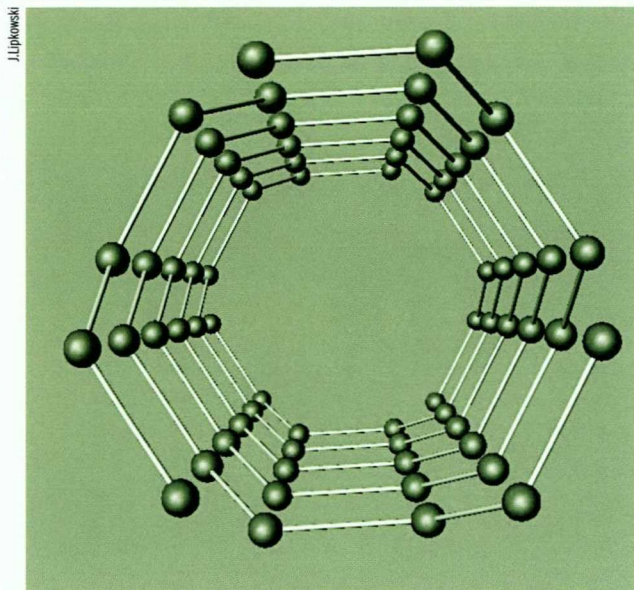


Modele cząsteczek wody oraz zbudowanego z nich pofalowanego sześciokąta – elementu budowy lodu

niż jej ciekłe fazy – sprawia, że zbiorniki wodne nie zamrzają zimą do samego dna, i umożliwia przetrwanie zimy licznym wodnym organizmom. Znaczne ciepło parowania wody ma podstawowe znaczenie w procesach regulacji temperatury organizmów żywych oraz w utrzymywaniu wystarczającej zawartości wody przy jej zmianach, zaś morza i oceany służą jako rezerwuary ciepła – ich temperatura w ciągu roku zmienia się kilkakrotnie mniej niż ma to miejsce na lądach. Woda jest więc moderatorem klimatu. Wiele fizycznych właściwości wody także wykazuje nietypowy charakter. Te szczególne cechy, których wylicza się zazwyczaj ponad 40, są zazwyczaj związane z nietypową strukturą wody.

Niezwykła cząsteczka

Kluczem do rozumienia właściwości wody jest właśnie jej struktura. Cząsteczka wody jest mała, składa się z jednego atomu tlenu i dwóch atomów wodoru. Warto na nią spojrzeć nieco inaczej, jako na „jądro” tlenowe oraz tetraedrycznie rozmieszczone cztery elementy: dwa atomy wodoru i dwie pary elektronowe. Każdy z tych czterech elementów może pełnić funkcję wiążącą z sąsiednimi cząsteczkami: atom wodoru może utworzyć wiązanie z parą elektronową sąsiedniej cząsteczki wody, zaś para elektronowa „przyjmuje” takie wiązanie od otoczenia. Mówi się zatem, że cząsteczka wody jest donorem dwóch i akceptorem też dwóch wiązań wodorowych. Powstaje układ czterech wiązań wodorowych, których potem nie można już, na ogół, rozróżnić. Wprawdzie atom wodoru umieszczony jest niesymetrycznie wzdłuż linii wiązania (ok. 1 \AA od atomu tlenu, z którym jest związany, a 1.8 \AA od tego, z którym tworzy wiązanie wodorowe), ale w układzie powiązanych ze sobą cząsteczek wody możliwe są wzajemnie sprzężone przesunięcia protonów (jąder atomów wodoru): gdy jeden przeskakuje z pozycji 1 do 1.8 \AA , to któryś z pozostałych wykonuje ruch przeciwny. Czworosienna konfiguracja wiązań wokół atomu tlenu jest fundamentalnie ważna. Przypomnijmy, że niesłychana różnorodność przestrzennych struktur związków organicznych wywodzi się z tetraedrycznego układu wiązań wokół atomu węgla. Analogicznie jest w przypadku struktur tworzonych przez wodę, z tym że wiązania wodorowe są o wiele słabsze od kowalencyjnych wiązań w związkach organicznych. Struktury złożone z cząsteczek wody są więc związane słabiej, powstają łatwiej i łatwiej się mogą rozpaść na elementy składowe.



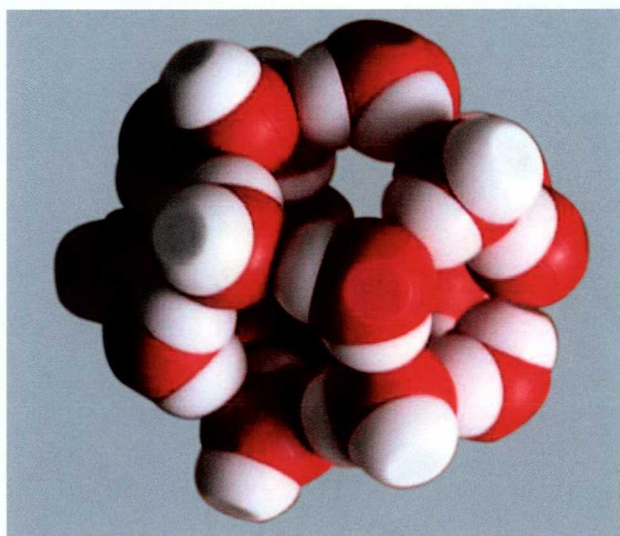
Po lewej: Budowa kanalikowego hydratu zawierającego w charakterze „gościa” molekularny kompleks 18-korona-6 z fluorkiem metyloamoniowym. Po prawej: Warstwowa struktura hydratu molekularnego kompleksu 18-korony-6 z fluorkiem n-propyloamoniowym

Wodny magazyn

Ważną cechą czworościanów jest to, że nie można nimi ciasno wypełnić przestrzeni, zawsze pozostają obszary puste. Możemy sobie to uświadomić porównując gęstości wody i skroplonego neonu (atomu o ciężarze i rozmiarach porównywalnych z rozmiarami cząsteczki wody, lecz o symetrii sferycznej). Okazuje się, że neon ma gęstość niemal o ok. 1/4 większą. Innymi słowy, w wodzie około jedna piąta objętości to obszary niezapełnione wskutek specyficznej budowy wiązań między jej cząsteczkami. Dążenie do wypełnienia przestrzeni może przyjmować, w zasadzie, dwie różne formy spełnienia. Jedną z nich, dość trywialną, jest deformacja układu wiązań międzycząsteczkowych, destrukcja ich struktury. To właśnie dzieje się, gdy poddajemy lód naciskowi łyżwy – struktura ulega zniszczeniu, lód się topi, gęstość układu wzrasta. Drugi sposób może być wykorzystany tylko wówczas, gdy w tworzeniu struktury może wziąć udział dodatkowy składnik. Jeżeli ma on taką budowę, że wypełnia „naturalne” luki struktury podstawowego składnika (wody), to powstawać mogą dwuskładnikowe struktury o zwartym upakowaniu w przestrzeni i równocześnie umożliwiające związanie cząsteczek wody między sobą bez deformacji tetraedrycznego układu wiązań wodorowych. Ten dodatkowy składnik ma wyłącznie wypełnić puste przestrzenie sieci „gospodarza”, jest w niej składnikiem „gościem”. Bez niego ta struktura nie powstałaby, on ją też utrzymuje, jest niezbędny.

Najbardziej charakterystycznym elementem strukturalnym wody „porowatej” jest dwunastościan pięciokątny, znany jako jedna z pięciu brył platońskich. Zwraca uwagę fakt, że wszystkie tzw. funkcje hydrofilowe (cho-

dzi o zdolność tworzenia wiązań wodorowych) cząsteczek wody tworzących tę bryłę są zwrócone na zewnątrz dwunastościanu, jego wnętrze jest otoczone wodą w taki sposób, że nie ma tam możliwości wiązania wodorowego. Ta szczególna właściwość powoduje, że wnętrze luki dwunastościennej może być wypełniane przez atomy lub cząsteczki nie mające wyraźnych zdolności tworzenia wiązań specyficznych z cząsteczkami wody. Mogą tam się znaleźć atomy gazów szlachetnych (i pozostać w stanie związanym dopóty, dopóki sieć nie ulegnie zniszczeniu przez stopienie kryształu), ale i cząsteczki organiczne, o których skądinąd wiadomo, że z wodą nie oddziałują,



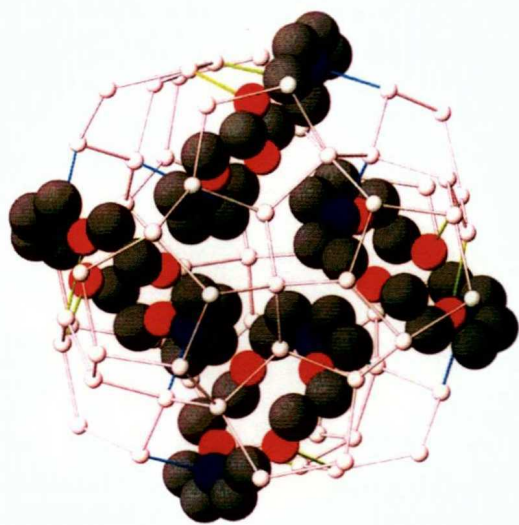
Cząsteczki wody tworzące dwunastościan pięciokątny – podstawowy element budowy hydratów klatratowych

Magazynowanie w wodzie

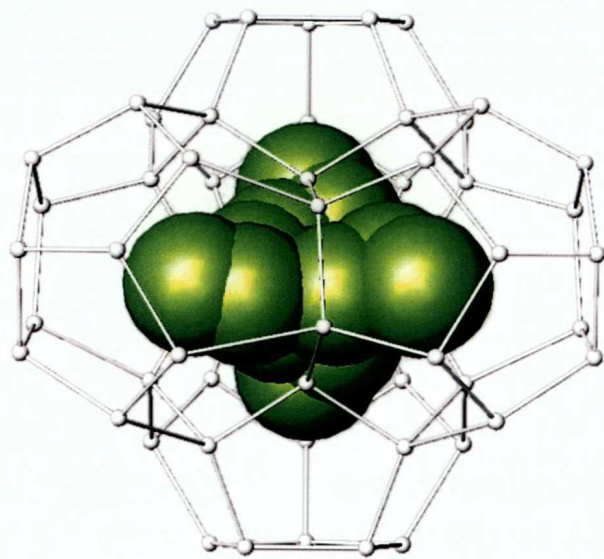
np. węglowodory. Warunkiem jest geometryczne dopasowanie ich rozmiaru i kształtu do luki w strukturze gospodarza. Takie połączenia, zwane klatkowymi lub klatratami (od łacińskiego *clathratus* - okratowany), są jedną z atrakcyjnych odmian związków chemicznych. Ludzie myślą już o wykorzystaniu zdolności wody do magazynowania innych gazów w celach praktycznych, zwłaszcza zaś do usuwania podstawowego gazu cieplarnianego, jakim jest dwutlenek węgla. Opracowano szereg patentów dla technologii deponowania odpadowego dwutlenku węgla na dużych głębokościach pod wodą. Zagadnienie to jest znacznie bardziej skomplikowane pod względem fizykochemicznym od występującego naturalnie w przyrodzie wiązania metanu przez wodę - warunki trwałości połączeń wody z dwutlenkiem węgla są dość złożone, więc technologie te nie są jeszcze stosowane na skalę praktycznie użyteczną.

Bardzo nośnym tematem współczesnych badań chemicznych są „supramolekularne połączenia wody”. Są to asocjaty zbudowane z cząsteczek wody i innych składników, połączone bez udziału wiązań kowalencyjnych, tj. poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe. Klasycznymi przykładami są tu klatratowe hydraty gazów, w tym gazów szlachetnych oraz wspomnianego już metanu. W ich strukturach istotnym ograniczeniem jest rozmiar luk w strukturze wody, cząsteczek większych niż toluen C_7H_8 nie można w nich zmieścić. Jednak już od lat 1960. znana jest możliwość budowania struktur klatkowych w taki sposób, że poszczególne klatki łączą się ze sobą i tworzą w ten sposób dość znaczne przestrzenie zdolne do wchłonięcia stosunkowo dużych molekuł lub jonów molekularnych.

J. Lipkowski



Struktura hydratu 1,10-diaza-18-korony-6 w ujęciu ukazującym analogię strukturalną z hydratami klatkowymi („klatka” jest w tym przypadku niekompletna)



J. Lipkowski

Model dużej klatki złożonej z czterech wzajemnie symetrycznie rozmieszczonych dwunastościanów zbudowanych z cząsteczek wody (małe, jasne kule symbolizują pozycje atomów tlenu; atomy wodoru nie są uwidocznione na rysunku - ich pozycje znajdują się na linii pomiędzy atomami tlenu) i zawierającej jako „gościa” kation tetra (n-propylo) amoniowy.

Nad supramolekularnymi połączeniami wody od kilkunastu lat prowadzone są prace w naszym laboratorium w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, w ramach współpracy z kilkoma laboratoriami zagranicznymi, w tym instytutami Chemii Nieorganicznej Rosyjskiej Akademii Nauk w Nowosybirsku oraz Fizyki Stosowanej Mołdawskiej Akademii Nauk w Kiszyniowie.

W wyniku naszych prac okazało się, że w tych przypadkach powstawać mogą również bardzo interesujące struktury hydratów o innej topologii niż klatkowa: warstwowe, kanalikowe oraz zeolitopodobne. Udało się je otrzymać w formie krystalicznej i określić ich strukturę.

To, co powyżej napisano o właściwościach strukturalnych wody, to tylko drobna część podstawowej wiedzy na ten temat, wybrana w taki sposób, aby uwypuklić naturalne cechy jej cząsteczek. Nasze rozumienie złożonych procesów przebiegających z udziałem wody jest wciąż jeszcze dalece niepełne, ale jedno jest pewne: gdyby nie jej specyficzne własności, nie byłoby ani nas, ani Ziemi, jaką znamy. ■

*wybór i redakcja Weronika Śliwa

Chcesz wiedzieć więcej?

„Water Structure and Behavior” <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
Lipkowski J. (2003) Hydrophobic hydration of macrocyclic host molecules and their complexes. *XXVIII International Symposium of Macrocyclic Chemistry*, Gdańsk.