

Unos hlapljivih čvrstih i tekućih tvari u porozne makrocikličke Schiffove baze

Zajkić, Hana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:188726>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Hana Zajkić

Unos hlapljivih čvrstih i tekućih tvari u porozne
makrocikličke Schiffove baze

Diplomski rad

Osijek, 2022.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Hana Zajkić

Unos hlapljivih čvrstih i tekućih tvari u porozne
makrocikličke Schiffove baze

Diplomski rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Neposredni voditelj: Milenko Korica, asistent

Osijek, 2022.

Prvenstveno zahvaljujem se mom mentoru, izv.prof.dr.sc. Tomislavu Baliću na velikoj pomoći, pristupačnosti, svim savjetima i motivaciji prilikom izrade mojih diplomskih radova. Svojim trudom, radom i zalaganjem trudio se prenijeti svoje znanje na meni što razumljiviji način. Veliko Vam hvala na svakoj pruženoj prilici.

Hvala mom neposrednom voditelju, asistentu Milenku Korici na uloženom trudu, vremenu i brojnim savjetima prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se najbližima jer su uvijek vjerovali u mene.

Najveće hvala mojim roditeljima, mojoj najvećoj podršci kroz čitav život. Bez vas ovo ne bi bilo moguće.

Od srca, Hana

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Unos hlapljivih čvrstih i tekućih tvari u porozne makrocikličke Schiffove baze

Hana Zajkić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je unos hlapljivih čvrstih i tekućih tvari u porozne makrocikličke Schiffove baze. U ovome radu opisana je sinteza i karakterizacija Schiffove baze (pDo5 = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklootatriakonta-1,6,20,25 – tetraen). Dobiveni produkti okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom i TGA analizom. Ispitana je adsorpcija lakohlapljivih krutina i tekućina; naftalena, kamfora, metanola, etanola, izopropanola, butanola i dekanola.

Diplomski rad obuhvaća: 39 stranica, 25 slika, 1 tablicu i 15 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad prihvaćen: 18. listopada 2022.

Stručno povjerenstvo:

1. izv.prof.dr.sc. Elvira Kovač-Andrić, predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv.prof.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović, član
4. doc.dr.sc. Aleksandar Sečenji, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

Uptake of volatile solids and liquids in a porous Schiff base macrocycle

Hana Zajkić

Thesis completed at: Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Assist. Prof. Tomislav Balić, PhD

Abstract

The subject of this thesis is the uptake of volatile solids and liquids in a porous Schiff base macrocycle. This paper describes the synthesis and characterization of Schiff's base (pDo5 = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – hexbenzo – 10,16,29,35-tetraoxa-cyclooctatriakonta-1,6,20,25 – tetraen). The obtained products were characterized by FT-IR spectroscopy and TGA analysis. Adsorption of volatile solids and liquids was investigated; naphthalene, camphor, methanol, ethanol, isopropanol, butanol and decanol.

Thesis includes: 39 pages, 25 figures, 1 table and 15 references

Original in: Croatian

Thesis accepted: October 18, 2022.

Reviewers:

1. Associate prof. Elvira Kovač-Andrić, PhD
2. Associate prof. Tomislav Balić, PhD
3. Associate prof. Martina Medvidović-Kosanović, PhD
4. Assist. prof. Aleksandar Sečenji, PhD

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. LITERATURNI DIO | 2 |
| 2.1. Porozni materijali | 2 |
| 2.2. Klasifikacija poroznih materijala | 3 |
| 2.3. Klasifikacija prema adsorpcijskim izotermama | 4 |
| 2.4. Organski porozni materijali | 6 |
| 2.5. Porozni materijali na bazi imina | 6 |
| 2.5.1. Sinteza | 6 |
| 2.5.2. Građa | 7 |
| 2.5.3. Primjena | 8 |
| 2.6. Metalno-organske mreže | 8 |
| 2.7. Adsorpcija plinova | 9 |
| 2.7.1. Kemisorpcija i fisorpcija | 10 |
| 2.7.2. Termodinamika | 12 |
| 2.8. Adsorpcija plinova u poroznu makrocikličku Schiffovu bazu (1,6,20,25- tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37- heksabeno-10,16,29,35- tetraoksa- ciklooktatriakonta-1,6,20,25- tetraen) | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. Instrumentalne metode | 16 |
| 3.2. Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd) | 16 |
| 3.3. Priprava makrocikličkog spoja 1 (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabeno – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25 – tetraen) | 17 |
| 3.4. Postupak kristalizacije i adsorpcija plinova u poroznu makrocikličku Schiffovu bazu 1 | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 20 |
| 4.1. Kristalna i molekulska građa spoja 1xCLF | 20 |
| 4.2. FT-IR spektroskopija | 21 |
| 4.2.1. Spektroskopija sintetiziranih spojeva | 21 |
| 4.2.2. FT-IR spektroskopija inkluzijskih spojeva | 22 |
| 4.3. Rezultati termičke analize | 23 |
| 4.3.1. TG analiza spoja 1x CLF | 23 |
| 4.3.2. TG analiza inkluzijskih spojeva | 24 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 5. METODIČKI DIO | 31 |
| 6. ZAKLJUČAK | 36 |
| 7. LITERATURNI IZVORI | 37 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 38 |

1. UVOD

Materijali koji sadržavaju pore, odnosno šupljine, međuprostore i kanale, klasificiraju se kao porozni materijali. Strukturno se klasificiraju na amorfne (hiperpovezani polimeri (HCP) i polimeri unutarnje mikroporoznosti (PIM)) ili kristalne (kovalentne organske mreže (COF)). Podjela poroznih materijala prema veličini otvora pora je na mikroporozne ($d < 2\text{nm}$), mezoporozne ($d = 2\text{-}50\text{ nm}$), makroporozne ($d > 50\text{ nm}$). [1]

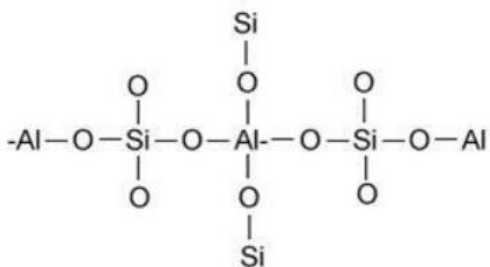
Makrociklički spojevi definiraju se kao makromolekule cikličke strukture ili ciklički dio makromolekule. Također, moguće ih je promatrati kao polidentatne ligande. U tom slučaju, „strukturni okvir“ izgrađen je od minimalno 9 atoma od kojih je najmanje 3 potencijalno donorskih atoma. Jednostavna metoda sinteze makrocikličkih Schiffovih baza zaslužna je za popularizaciju ovih spojeva. [2]

Omjer ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala definira se kao poroznost. Karakteristike poroznih materijala ovise o sastavu materijala, poroznosti te veličini i rasporedu pora. Materijali koji se klasificiraju kao porozni imaju razne primjene, primjerice u izolaciji, katalizi, razdvajanju, sensorima, itd. Porozne makrocikličke Schiffove baze primjenu pronalaze pri skladištenju štetnih plinova, poput ugljikova dioksida. Cilj ovoga rada je sintetizirati porozne makrocikličke spojeve te ispitati adsorpciju lakohlapljivih krutina i tekućina.

2. LITERATURNI DIO

2.1. Porozni materijali

Materijali koji sadrže pore (šupljine, međuprostore i kanale) klasificiraju se kao porozni materijali. Njihove karakteristike ovise o veličini i rasporedu pora, sastavu materijala te poroznosti, odnosno omjeru ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala. Moguće su razne primjene ovih materijala, poput izolacije, katalize, senzora, razdvajanja, itd. Pri opisivanju poroznih struktura potrebno je razmotriti oblik i veličinu pora, usmjerenost i dimenzionalnost kanalića, sastav i značajke. Zajedničko svojstvo poroznih materijala i poroznih molekula je pravilna i jednolika porozna struktura. Porozne materijale karakterizira visoka stabilnost, stalna poroznost, sintetička raznolikost i mala masa u odnosu na volumen tvari. Otkriće zeolita potaknulo je istraživanje poroznih materijala. Prvi prirodni zeolit otkriven je 1756. godine, a zbog svojih jedinstvenih svojstava zeoliti se primjenjuju u apsorpciji i katalizi raznih molekula. Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani aluminosilikati porozne strukture koji pokazuju sposobnost izmjene iona metala prve i druge skupine periodnog sustava elemenata. Nastaju kao rezultat erupcije vulkana te se klasificiraju kao prirodni vulkanski minerali. Karakteriziraju ih izvrsna katalitička svojstva i selektivnost te se najčešće primjenjuju u proizvodnji raznih kemikalija. U njihovoj strukturi prisutne su pore dijametra od 1 do 20 Å u trodimenzijskoj mreži $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedara spojenih atomima kisika. Sukladno tome, odnos $\text{O}:(\text{Al} + \text{Si}) = 2$ (Slika 1). [3,4,5]

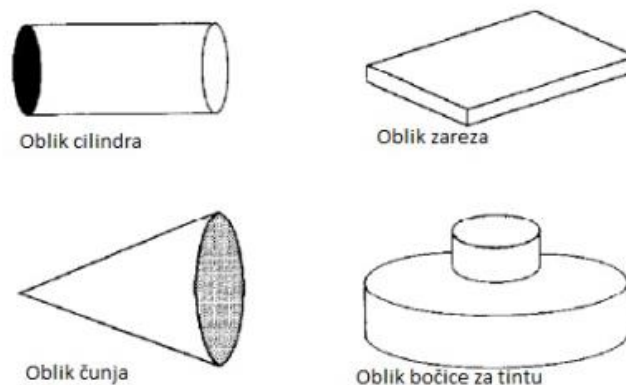


Slika 1. Prikaz strukture zeolita.

U početku, porozni materijali bili su isključivo anorganski. Otkrićem metalo-organskih mreža (MOF) ostvarena je mogućnost daljnjeg razvitka poroznih materijala.

2.2. Klasifikacija poroznih materijala

Cilj klasificiranja pora je raspodjela istih u skupine prema određenim karakteristikama poput veličine, pristupačnosti, strukture, oblika itd. Osnovna podjela pora je na intračestične i interčestične pore. Intračestične pore dijele se na intrizične i ekstrinzične. Pore zeolita potječu iz intrizične kristalne strukture i kao takvi su najreprezentativniji porozni materijali koji sadrže ovu vrstu pora. Nastale šupljine su posljedica nemogućnosti popunjavanja prostora od strane tetraedarskih jedinica. Ukoliko se strana tvar implementira u početni materijal, nastaju ekstrinzične interčestične pore. Zatim se daljnjim modifikacijama uklanja strana tvar. Pore u slojevitim materijalima također nastaju na ovaj način. Šupljine između slojeva nastaju kao posljedica izvijanja slojeva zbog umetnute stvari. Grafit je dobro poznata slojevita tvar. Povezivanje primarnih čestica rezultira nastankom sekundarnih čestica. Agregacija i aglomeracija su dva načina povezivanja u koloidnoj kemiji. Agregirane čestice međusobno su slabo povezane i kao takve mogu se lako rastaviti. Za razliku od njih, aglomerate je moguće rastaviti isključivo primjenom različite topline i tlaka. Podjela interčestičnih pora je na čvrste, kao kod aglomerata i fleksibilne kao kod agregata. Za strukturu pora ponajviše je zaslužan njihov način nastanka. Otvorenim porama nazivaju se one dostupne molekulama i ionima iz okruženja, a nalaze se blizu vanjske površine. Urušavanjem dijelova pora koje se nalaze u blizini vanjske površine stvaraju se zatvorene pore. Geometrijski oblici pora u poroznim materijalima određeni su ugrubo analizom poroznih materijala. Postoji ih nekoliko, a opisane su poput oblika čunja, cilindra, u obliku proreza, oblika bočice za tintu i šupljina između čvrsto povezanih sfera (*Slika 2*). [6, 7,8]



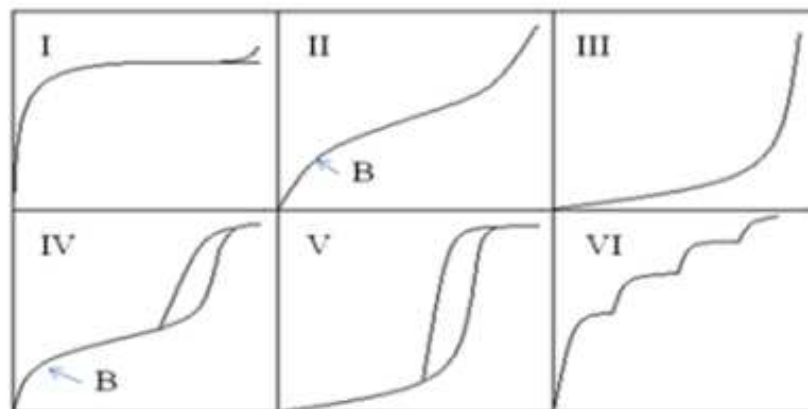
Slika 2. Prikaz oblika pora.

Koristeći ove modele moguće je opisati isključivo pojedine građevne jedinice dok se pore višeg reda klasificiraju kao jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne. Obzirom da je teško odrediti geometriju pora, parametar koji se koristi za klasifikaciju poroznih materijala je veličina otvora .

Podjela poroznih materijala prema veličini otvora pora je na mikroporozne ($d < 2$ nm), mezoporozne ($d = 2-50$ nm), makroporozne ($d > 50$ nm). Mikroporoznim materijalima pripadaju zeoliti i metalo organske mreže. Mezoporoznim materijalima pripadaju aerogelovi i MCM (engl. *Mobil Composition of Mater*) materijali. Inverzni opali i pjene pripadaju makroporoznim materijalima. [6, 7, 8]

2.3. Klasifikacija prema adsorpcijskim izotermama

Ovisnost ravnotežne koncentracije adsorbirane tvari (x) po jedinici mase adsorbensa (m) pri konstantnoj temperaturi koristi se za prikaz rezultata mjerenja ravnoteže adsorpcijskih procesa. Termin adsorpcijska izoterma koristi se za prethodno navedeni prikaz, u grafičkom obliku ili u obliku jednadžbe. Prema Brunaueru i suradnicima fisorpcijske izoterme klasificirane su u pet tipova. Šesti tip dodan je prema IUPAC-ovoj klasifikacijskoj shemi pred kraj 20. stoljeća (*Slika 3*). [1]



Slika 3. Prikaz adsorpcijskih izoterma.

Izoterma tipa I. :

U mikroporama koje se približavaju promjeru adsorbata dolazi do pojačane adsorpcije. Adsorpcija svoj maksimum postiže pri smanjenom relativnom tlaku i povećanoj energiji adsorpcije, što je posljedica smanjenje širine pora. Ujedno rezultira stvaranjem konkavne izoterme u odnosu na os relativnog tlaka. Pri niskim relativnim tlakovima naglo raste i postiže maksimum adsorpcije pri čemu nastaje karakteristična izoterma mikroporoznih materijala. Količina adsorbirane tvari doseže graničnu vrijednost približavanjem P/P^0 vrijednosti 1. Vjerodostojan pokazatelj volumena pora materijala je vrijednost adsorbirane količine pri maksimumu adsorpcije . [1]

Izoterma tipa II. :

Izoterma prati putanju koja je u odnosu na os relativnog tlaka konkavna, potom linearna, a zatim konveksna pri višim vrijednostima relativnog tlaka. Početak linearnog odsječka je točka B prikazana na dijagramu pod brojem II na *slici 3*. Ona predstavlja završetak monoslojne pokrivenosti kao i početak stvaranja višeslojne pokrivenosti. Približavanjem P/P^0 vrijednosti 1 raste debljina višesloja, a pri postizanju te vrijednosti adsorbirani sloj postaje tekući ili krut. Ovaj tip izoterme karakterističan je za makroporozne ili neporozne materijale. [1]

Izoterma tipa III. :

Izoterma je konveksna prema osi relativnog tlaka preko cijelog raspona tlaka. Karakteristična je za slabe adsorbat-adsorbent interakcije. [1]

Izoterma tipa IV. :

Izoterma slične putanje poput izoterme tipa II, no maksimum se postiže pri visokom relativnom tlaku, a ne pri kontinuiranom unosu. Petlja histereze prikazuje na donjoj grani adsorpcijski dio, a na gornjoj grani desorpcijski dio. Na opseg histereze utječe sustav, a može se pripisati kapilarnoj kondenzaciji u mezoporoznim materijalima i promjenama strukture u mikroporoznim materijalima. [1]

Izoterma tipa V. :

Izoterma slične putanje poput izoterme tipa III, ali s maksimumom pri višem tlaku. Ovaj tip izoterme nije uobičajen. [1]

Izoterma tipa VI. :

Na početku ovaj tip izoterme uveden je kao hipotetski, no kasnije je uključen u IUPAC sustav. Karakterizira ju postupna višeslojna adsorpcija na visoko ujednačenoj površini. [1]

2.4. Organski porozni materijali

Kristalna struktura anorganskih zeolita određena je ionskom i kovalentnom vezom. Prilikom dizajniranja organskih kristalnih struktura važnu ulogu imaju usmjerene i neusmjerene slabe kemijske interakcije. Porozne organske mreže mogu se dizajnirati koristeći ideju čvorova i spojnice nalik anorganskim mrežama, a taj princip koristi se kod koordinacijskih polimera. U organskim spojevima za stvaranje porozne mreže zaslužne su znatno slabije interakcije u odnosu na anorganske spojeve. Sukladno tome, strukture su fleksibilne i nestabilne, a nakon uklanjanja predloška šupljine se urušavaju. Ponekad nakon desorpcije „gosta“ ostaje prisutna polimorfna modifikacija, odnosno domaćin bez gosta. Zanimljive su mrežne topologije koje nakon desolvatacije i razaranja šuplje strukture mogu povratiti poroznost. Kod drugih mreža moguća je djelomična desorpcija ili razmjena „gosta“ bez prolaska kroz fazu bez otapala. Organski zeoliti primjenu pronalaze u skladištenju plinova, odvajanju ili implementaciji nekih fizičkih svojstava, katalizi. [9]

2.5. Porozni materijali na bazi imina

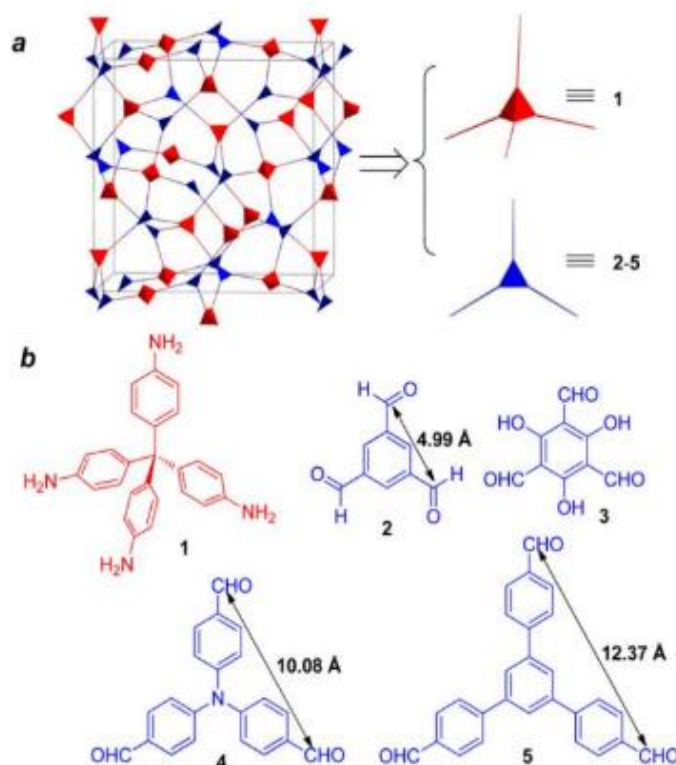
2.5.1. Sinteza

Ključnu ulogu u tehnologiji hvatanja i pohrane ugljika te sigurnom skladištenju eksplozivnih plinova i čiste energije imaju porozni materijali. Razvojem metalo organskih mreža (MOF) došlo je do značajnog pomaka u istraživanju poroznih materijala. Iako nekoliko MOF-ova ima najveću površinu i kapacitet unosa plinova među poroznim materijalima, njihova primjena je

ograničena. Razlog tome je veliki broj metalnih centara te labilne koordinacijske veze. Iako je postignut značajan napredak u području organskih poroznih materijala još uvijek je postojala potreba za boljim razumijevanjem učinka građevnih blokova na određene mrežne strukture i svojstva. Iz tog razloga razvijena je visokoprosinosa i cjenovno prihvatljiva sinteza poroznih polimernih mreža (PPF) kondenzacijom imina. Za povezivanje građevnih blokova koristi se kondenzacija imina iz nekoliko razloga: proces je učinkovit te ne zahtijeva upotrebu skupih katalizatora, reakcija je reverzibilna te je moguće uvođenje iminske veze u strukturu što rezultira poboljšanjem vezanja ugljikovog dioksida. [10]

2.5.2.Građa

Općenito, u odnosu na 2-D mreže, 3-D mreže pružaju veću površinu, a upravo iz tog razloga proučavana je visoko simetrična ctn topološka struktura (*Slika 4*). [10]



Slika 4. a) ctn topološka struktura od trigonalnih i tetraedarskih građevnih blokova b) građevni blokovi za PPF-ove.

Kao tetraedarski građevni blok korišten je tetra-4-anililmetan, a trialdehidi prikazani na *slici 4*. korišteni su za trigonalne građevne blokove. Korištenjem građevnih blokova različitih veličina i funkcionalnosti proučavan je utjecaj strukture na svojstva materijala. Udvostručenje veličine aldehida rezultiralo je nastankom porozne polimerne mreže čija je površina manja za $\frac{3}{4}$ u odnosu na prethodno sintetizirani spoj. [10]

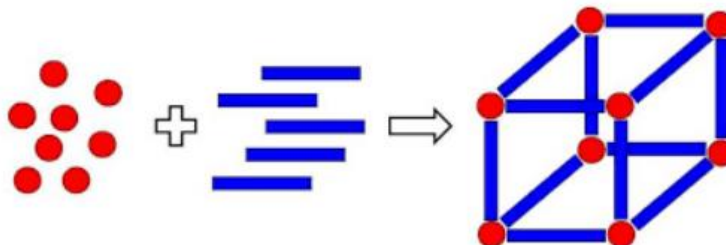
2.5.3. Primjena

U raznim industrijama, poput petrokemijske industrije, najčešće korišten početni materijal je aceten. Ujedno se koristi kao važan građevni blok pri organskim sintezama, a smatra se važnim alternativnim izvorom energije. Također, može biti i eksplozivan te je nužno njegovo sigurno skladištenje i transport. Nažalost, samo određeni organski porozni materijali mogu se koristiti u svrhu njegove adsorpcije. Elektron donorske skupine značajno povećavaju kapacitet pohrane C_2H_2 s 9,4 % na 17,9 % kod PPF-2 što je usporedivo ili bolje od dosadašnjih rezultata za MOF-ove. To je ujedno i najviši zabilježen kapacitet za porozne organske materijale. Kod ovih materijala uočen je visok kapacitet pohrane H_2 , CO_2 , CH_4 i C_2H_2 kao i selektivnost adsorpcije CO_2 u odnosu na CH_4 i N_2 . Rezultati ukazuju na potencijalnu primjenu ovih poroznih materijala pri skladištenju i odvajanju plinova. [10]

2.6. Metalo-organske mreže

Kompleksni spojevi građeni od metalnih centara koji su međusobno povezani organskim ligandima na način da se rasprostiru u sve tri dimenzije nazivaju se metalo-organske mreže. Mrežna struktura koja nastaje ovim načinom povezivanja najčešće je porozna, a razlog tome je udaljenost metal-ligand veze. Metalo-organske mreže mogu se pronaći i pod terminom „organski zeoliti“ zbog usporedbe sa zeolitima zbog svoje rigidne strukture te prisutnosti pora. Također, može se reći i da konkuriraju zeolitima zbog svojstava poput prilagodljive poroznosti, niske gustoće te velike površine. Ukoliko se uspoređuju MOF-ovi sa zeolitima može se istaknuti lakše dizajniranje kao prednost, ali i nedostatak termičke postojanosti kao manu. Zanimljivom vrstom poroznih materijala čini ih to što nisu u potpunosti anorganski kao ni organski materijali. Njihovu strukturu čini centralni metalni kation ili klaster označen na *slici 5* crvenom bojom i organski

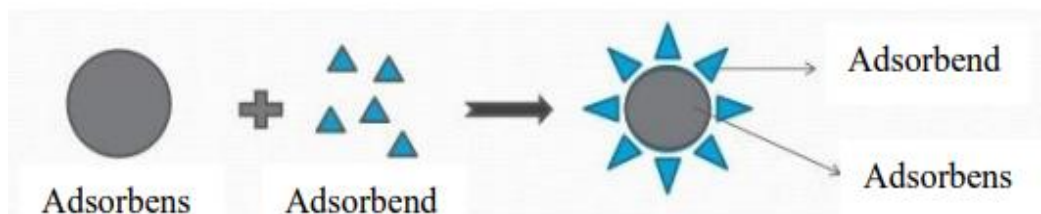
ligand označen plavom bojom. Od iznimne važnosti je poznavanje strukturnih elemenata MOF-ova zbog određivanja poroznosti, interakcije domaćina i gosta kao i same primjene ovih materijala. [11, 12, 13]



Slika 5. Struktura MOF-a.

2.7. Adsorpcija plinova

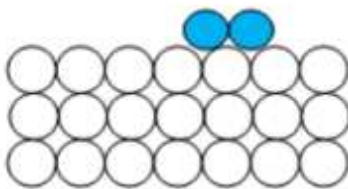
Proces adsorpcije primjenu pronalazi od vremena Egipćana i Sumerana koji su u svrhu pročišćavanja vode i liječenja bolesti koristili adsorpcijska svojstva drvenog ugljena i gline. Scheele i Fontana proveli su prve kvantitativne studije adsorpcije u 18. stoljeću, no sam termin „adsorpcija“ utemeljen je u 19. stoljeću nakon provedenog istraživanja od strane Kaysera. Prema IUPAC-u adsorpcija se definira kao obogaćivanje jedne ili više komponenti u međufaznom sloju. Prilikom procesa adsorpcije višak molekula, atoma ili iona nakuplja se na granici dviju faza. Adsorpcija je proces prodiranja mase u krutu ili tekuću tvar. Termin sorpcija predložen je u 19. stoljeću i može se primijeniti na sustav u kojemu se odvija proces adsorpcije kao i adsorpcije. Tvar koja se veže za površinu naziva se adsorbentom, a površina na koju se veže adsorbensom (*Slika 6*). Ovisno o silama koje djeluju na adsorbens, adsorpcija se dijeli na kemisorpciju i fizisorpciju. Također, moguće je proces klasificirati i prema fazama u interakciji: na granici plin/tekućina, granici tekućina/krutina ili granici plin/krutina. Adsorpcija se koristi u razne svrhe, primjerice za kromatografiju, ionsku izmjenu te prilikom pročišćavanja plinskih maski ili raznih filtera. Do smanjenja energije aktivacije nekih reakcija i povećanja brzine reakcije dolazi adsorpcijom molekula na površinu tvari u čvrstom stanju. Svojstva površine mijenjaju se vezanjem molekula na iste, a primjenjuje se u tekstilnoj industriji, farmaciji, medicini i raznim drugim industrijama. [1]



Slika 6. Mehanizam adsorpcije.

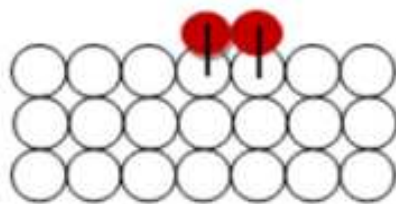
2.7.1. Kemisorpcija i fizesorpcija

Proces vezanje adsorbirane tvari slabim međumolekulskim silama na površinu adsorbensa naziva se fizikalna adsorpcija (fizesorpcija) (*Slika 7*). [1]



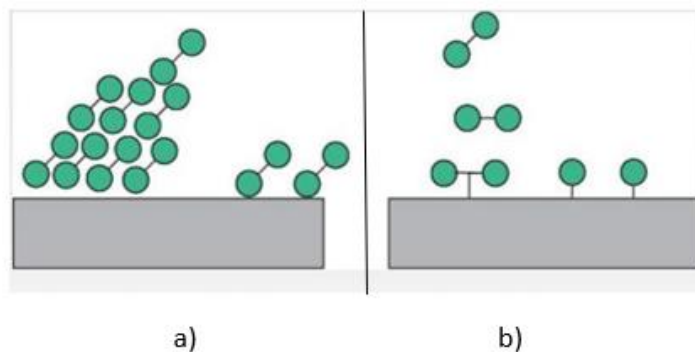
Slika 7. Fizikalna adsorpcija.

Temelji se na Van der Waalsovima silama te je interakcija dugog dometa. Analogna je kondenzaciji unutar pora materijala, a energija oslobođena ovim procesom pripada istom redu veličine poput entalpije isparavanja plina. Ne karakterizira ju specifičnost jer se na površinu čvrste tvari veže svaka molekula u plinovitom stanju. Reakcija je reverzibilna, a tlak i volumen plina su u obrnuto proporcionalnom odnosu. Ukoliko se tlak poveća adsorbira se veća količina plina. Uklanjanje plina s površine moguće je postići smanjenjem tlaka. Na fizikalnu adsorpciju utječe temperatura. Favoriziraju se niže temperature pri kojima se potiče proces, a više temperature uzrokuju smanjenu brzinu adsorpcije. Za razliku od fizesorpcije, kemijska adsorpcija (kemisorpcija) je reakcija kraćeg raspona pri čemu se na površinu adsorbensa vežu molekule kovalentnim vezama (*Slika 8*). [1]



Slika 8. *Kemijska adsorpcija.*

Može biti asocijativna ili disocijativna te trajati duži vremenski period. Disocijativna kemisorpcija rezultira kidanjem adsorbiranih molekula na fragmente na površini što povećava upotrebu čvrstih površina kao katalizatora. Energija kemisorpcije znatno je veća u usporedbi s energijom fiziozpcije. Najčešće je kemisorpcija ireverzibilan proces, osim u strogo kontroliranim uvjetima, dok je fiziozpcija reverzibilna. Brzine ovih reakcija su u proporcionalnom odnosu s brojem aktivnih površina. Kod fiziozpcije adsorbirana tvar stvara polimolekularni sloj na površini adsorbenta, a monomolekularni sloj se stvara kod kemisorpcije (*Slika 9*). [1]



Slika 9. *Prikaz polimolekularnog sloja (a) i monomolekularnog sloja (b).*

Fiziozpcija se događa pri visokim temperaturama. Ravnoteža se postiže brzo, a opada porastom temperature. Proces je spontan i rezultira smanjenjem entropije zbog gubitka slobode molekule adsorbata prilikom adsorbiranja na površinu materijala. Može se prikazati koristeći Gibbsovu slobodnu energiju prikazanu jednadžbom 2.7.1.1. [1]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

2.7.1.1.

ΔG = slobodna energija površine (J / mol)

ΔH = entalpija adsorpcije (J / mol)

ΔS = entropija adsorpcije (J / K mol)

T = temperatura (K)

Proces adsorpcije je spontan, a sukladno tome vrijednost ΔG negativna. Do negativnije vrijednosti ΔS dolazi pri smanjenju entropije tijekom adsorpcije. Kako bi reakcija ostala spontana potrebna je negativna vrijednost ΔH što čini adsorpciju egzotermnim procesom. [1]

2.7.2. Termodinamika

U najjednostavnijim slučajevima do adsorpcije dolazi prilikom konstantnog volumena i temperature sustava. To omogućuje izraz za molarnu energiju adsorpcije $\Delta_a U$ prikazan jednadžbom 2.7.2.1.

$$\Delta_a U = -Q_{T,V} \quad 2.7.2.1.$$

$-Q_{T,V}$ = razvijena količina topline pri konstantnoj temperaturi i volumenu

Adsorbent je najčešće inerten, stabilan materijal u procesima fizisorpcije. Sukladno tome, promjena molarne energije posljedica je promjene stanja adsorbata nakon uklanjanja istog iz plinske faze procesom adsorpcije na površinu materijala. Iz čega proizlazi jednadžba 2.7.2.2.

$$\Delta_a U = u_a - u_g \quad 2.7.2.2.$$

u_a = unutarnja molarna energija adsorbiranog stanja

u_g = unutarnja molarna energija plinovite faze

U tom slučaju molarna energija adsorpcijskog sustava ovisi o interakcijama adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat.

Kemijski potencijal, μ , je promjena Gibbsove slobodne energije s obzirom na promjenu količine supstrata pri konstantnoj temperaturi, tlaku i količinama ostalih komponenti. Postizanje

ravnotežnog sustava je od iznimne važnosti za sve termodinamičke studije. Kemijski potencijal adsorbirane faze izjednačen je s kemijskim potencijalom plinovite faze ukoliko je adsorpcija u ravnoteži:

$$\mu_a = \mu_g \quad 2.7.2.3.$$

Promjena kemijske potencijalne energije, $d\mu_g$, za plinsku fazu dana je jednadžbom:

$$d\mu_g = -S_g dT + V_g dP \quad 2.7.2.4.$$

S_g = entropija plinske faze (J / K mol)

V_g = volumen plinske faze (cm³)

P = tlak (mbar)

Promjena kemijske potencijalne energije, $d\mu_a$, za adsorbirano stanje dana je jednadžbom:

$$d\mu_a = -\dot{S}_a dT + \dot{V}_a dP + \left(\frac{\delta\mu_a}{\delta n_a}\right)_{T,p} dn_a \quad 2.7.2.5.$$

\dot{S}_a = diferencijalna entropija adsorbirane faze

\dot{V}_a = diferencijalni molarni volumen adsorbirane faze

n_a = broj adsorbiranih molova

Zamjenom jednadžbi 2.7.2.5. i 2.7.2.4. s 2.7.2.3. i pri konstantnom n_a dana je jednadžba:

$$(S_g - \dot{S}_a)dT = (V_g - \dot{V}_a)dP \quad 2.7.2.6.$$

Preuređivanjem jednadžbe 2.7.2.6. dana je jednadžba 2.7.2.7. :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = \frac{(S_g - \dot{S}_a)}{(V_g - \dot{V}_a)} \quad 2.7.2.7.$$

Uz pretpostavku da je molarni volumen plinovite faze, V_g , znatno veći od diferencijalnog molarnog volumena adsorbirane faze, V_a , i pretpostavku da V_g poštuje zakone idealnog plina, zamjenom $V_g = RT/P$, jednadžba 2.7.2.7. postaje jednadžba 2.7.2.8. :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = P(S_g - \dot{S}_a)/RT \quad 2.7.2.8.$$

$S_g - \dot{S}_a$ predstavlja ukupnu promjenu entropije, sukladno tome jednačba 2.7.2.8. postaje jednačba 2.7.2.9.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = -P\Delta\dot{S}_a/RT \quad 2.7.2.9.$$

U ravnoteži, jednačba 2.7.2.10. definiira diferencijalnu molarnu entalpiju adsorpcije, $\Delta\dot{H}_a$

$$\Delta\dot{H}_a = T\Delta\dot{S}_a \quad 2.7.2.10.$$

Preuređivanjem i zamjenom jednačbe 2.7.2.10. u jednačbu 2.7.2.9 dobiva se jednačba 2.7.2.11.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = -\frac{P\Delta\dot{H}_a}{RT^2} \quad 2.7.2.11.$$

Razdvajanjem varijabli dana je jednačba 2.7.2.12.

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta\dot{H}_a}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad 2.7.2.12.$$

Integracijom jednačbe 2.7.2.12. dana je Clausius Clapeyronova jednačba:

$$\ln P = -\frac{\Delta\dot{H}_a}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 2.7.2.12.$$

Jednačbom je prikazan odnos između tlaka i temperature za danu adsorbiranu količinu, stoga je adsorpcijska izostera. Dobivanjem izoterme za niz temperatura, za postavljenu vrijednost adsorbirane količine, n_a (mmol/g), može se dobiti krivulja $\ln P$ u odnosu na $1/T$ (K^{-1}). Također, vrijednost izosterične entalpije adsorpcije moguće je izračunati direktno iz gradijenta ovog dijagrama, $\Delta H/R$. Iz presjeka $\Delta S/R$ moguće je izračunati entropiju adsorpcije. Ekstrapolacija izosterične entalpije adsorpcije na nultu pokrivenost površine daje temeljnu mjeru interakcije adsorbat/adsorbent. [1]

2.8. Adsorpcija plinova u poroznu makrocikličku Schiffovu bazu (1,6,20,25-tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37- heksabenz-10,16,29,35- tetraoksa-ciklooktatriakonta- 1,6,20,25- tetraen)

Posljednjih nekoliko desetljeća industrija i znanost bave se odvajanjem, uklanjanjem i skladištenjem plinova. Najviše proučavani materijali u tu svrhu su MOF-ovi, prirodni materijali i porozni organski materijali zbog svoje selektivnosti prema različitim plinovima. Provedenim istraživanjima dokazana je mogućnost korištenja poroznih organskih tvari u svrhu skladištenja određenih plinova, poput ugljikova dioksida, vodika, metana i etina. Zbog dokazanog kancerogenog i mutagenog učinka uklanjanje radionuklida joda iz različitih izvora (nuklearne elektrane, bolnice itd.) pomoću poroznih organskih materijala privuklo je značajnu pažnju znanstvene zajednice. U svome radu Balić, T. i suradnici (2016.) opisali su sintezu makrocikličke porozne Schiffove baze (1,6,20,25- tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37- heksabenz-10,16,29,35- tetraoksa- ciklooktatriakonta- 1,6,20,25- tetraen) (**1**) u svrhu proučavanja spoja kao molekule za adsorpciju plinovitog joda. Kompleksi domaćin-gost pripremljeni su prekrizacijom spoja **1** iz kloroforma (1 x CLF) i diklormetana (1 x DCM). Rezultat izlaganja 1 x CLF spoja parama joda je nastanak spoja koji sadrži jod (1 x I₂). što se očituje jasnom promjenom boje kristala iz žute u tamnocrvenu. U radu je također opisana kristalna struktura spoja s inkludiranim jodom te je određeno da na jednu molekulu domaćina dolazi do vezanja približno jedne molekule I₂. Također, dokazano je da molekula domaćina može adsorbirati male količine ugljikova dioksida (približno 1 molekula CO₂ na 1 molekulu domaćina). [14] Korica, M. i suradnici (2022.) opisali su kristalne strukture CO₂, Cl₂, NH₃, SO₂ i H₂S adsorbiranih u isti spoj. Istraženo je vezanje navedenih štetnih plinova koristeći spoj (1 x CLF) te CO₂, NH₃, SO₂, Cl₂ i H₂S kao plinove. Kod unosa SO₂, H₂S i Cl₂ uočena je trenutna promjena boje kristala, dok kod CO₂ i NH₃ ne dolazi do promjene u boji kristala. Termička analiza i kristalografska analiza spojeva ukazuju na nastanak termički stabilnih inkluzijskih spojeva, s različitim omjerima domaćin-gost u rasponu od 1:1 do 1:5 u slučaju ugljikova dioksida i amonijaka. Sintetizirani inkluzijski spojevi izrazito su termički stabilni te su pogodni za skladištenje korozivnih i štetnih plinova poput SO₂ i H₂S. Također, zbog promjene boje spoja prilikom izlaganja navedenim plinovima moguće je koristiti navedeni spoj kao optički senzorski materijal. [15]

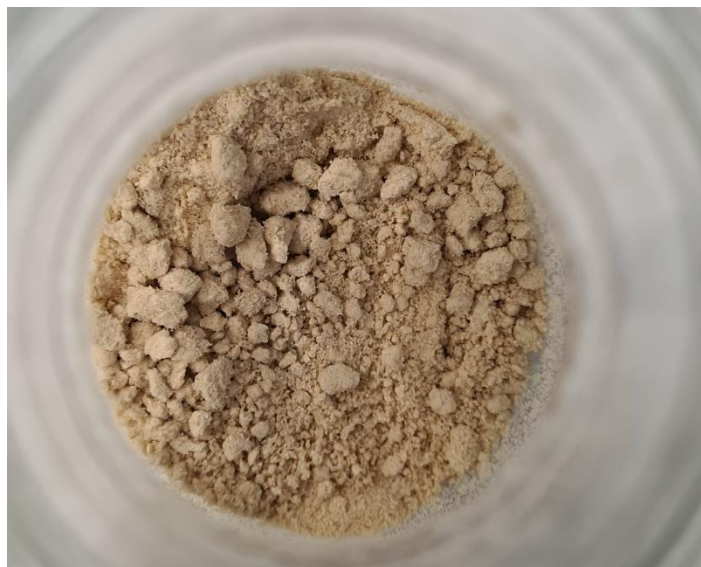
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Instrumentalne metode

Spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} korištenjem Shimadzu FT-IR 8400S spektrofotometra opremljenog DRIFT-8000 nastavkom. Termička ispitivanja dobivenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1, proizvođača Mettler Toledo. Uzorci su ispitivani u inertnoj atmosferi dušika u temperaturnom rasponu od 30 - 200 °C uz brzinu protoka plina od 100 cm^3 po minuti i brzinama zagrijavanja od 4 °C/min u aluminijskim posudicama. Dobiveni rezultati su obrađeni uz pomoć računalnog programa STARe Software.

3.2 Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd)

Smjesa 2-hidroksibenzaldehida (10,46 mL), kalijeva karbonata (13,83 g) i DMF-a (50 mL) zagrijana je na uljnoj kupelji do temperature vrenja. Potom joj je dokapavan 1,5-dibrompentan (6,85 mL) otopljen u 20 mL DMF-a. Zatim je smjesa refluksirana 3 h, a dobivena suspenzija potom je dodana u Erlenmayerovu tikvicu s 50 mL deionizirane vode. Kristalizacija spoja odvijala se uz hlađenje suspenzije kroz 18 h. Nastali su smeđi kristali (*Slika 10*) koji su potom profiltrirani preko Büchnerovog lijevka uz ispiranje deioniziranom vodom. Za prekrizalizaciju spoja korištena je smjesa etanola i vode u omjeru 2:1 (% iskorištenje = 51 %).



Slika 10. Kristali sintetiziranog dialdehida Do5.

3.3. Priprava makrocikličkog spoja 1 (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25 – tetraen)

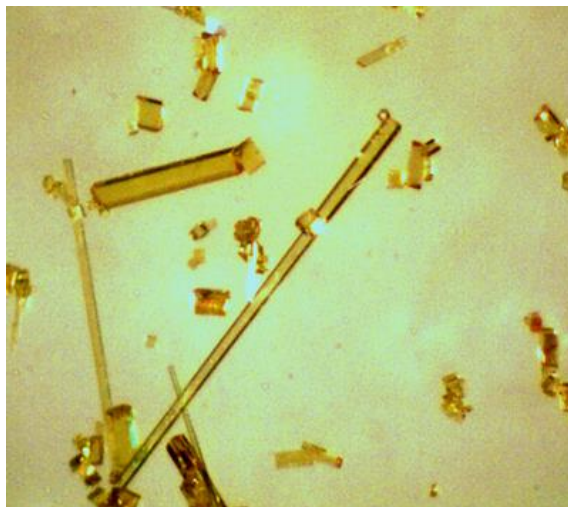
Prethodno pripravljeni dialdehid otopljen je u apsolutnom metanolu (80 mL), a zatim je dodano nekoliko kapi anhidrida octene kiseline. Otopina je zagrijana do temperature refluksa i dokapan je *p*-fenilendiamin (0,49 g) otopljen u 40 mL u metanola. Otopina je refluksirana 3 h te je nastala žutozelena suspenzija. Proces kristalizacije potpomognut je hlađenjem smjese. Nastao je žuti praškasti produkt (*Slika 11*).



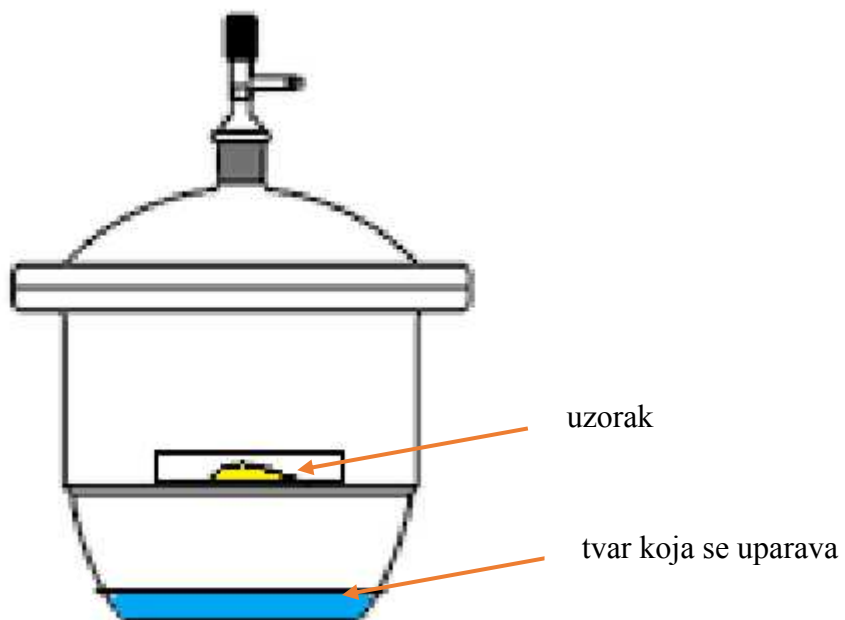
Slika 11. Kristali sintetizirane Schiffove baze pDo5

3.4. Postupak kristalizacije i adsorpcija plinova u poroznu makrocikličku Schiffovu bazu 1

Prekristalizacijom produkta iz kloroforma nastaju žuti igličasti kristali (*Slika 12*) pogodni za ispitivanje unosa plinovitih vrsta. Balić T. i suradnici, (2016.) prethodno su opisali kristalnu i molekulsku građu dobivenog spoja [14], za koji je utvrđeno da se radi o kloroformskom solvatu (1 x CLF). Približno 20 mg tako pripremljenih jediničnih kristala spoja preneseno je u vakuum eksikator. U vakuum eksikator su potom dodane lako hlapive kemijske vrste te je eksikator vakumiran i ostavljen idućih 5 dana na sobnoj temperaturi (*Slika 13*). Nakon uparavanja, kristali su uklonjeni iz eksikatora te su provedene daljnje analize. Početni pokušaji uparavanja raznih krutih lako hlapivih tvari, kao što su naftalen i kamfor, nisu rezultirali nastankom inkluzijskih spojeva. Od lako hlapivih tekućina za ispitivanja je odabrana serija alifatskih alkohola: metanol, etanol, izopropanol, butanol i dekanol. Prilikom uparavanja alkohola nije došlo do narušavanja izgleda kristala te nije uočena promjena u boji kristala.



Slika 12. Igličasti kristali spoja 1 x CLF

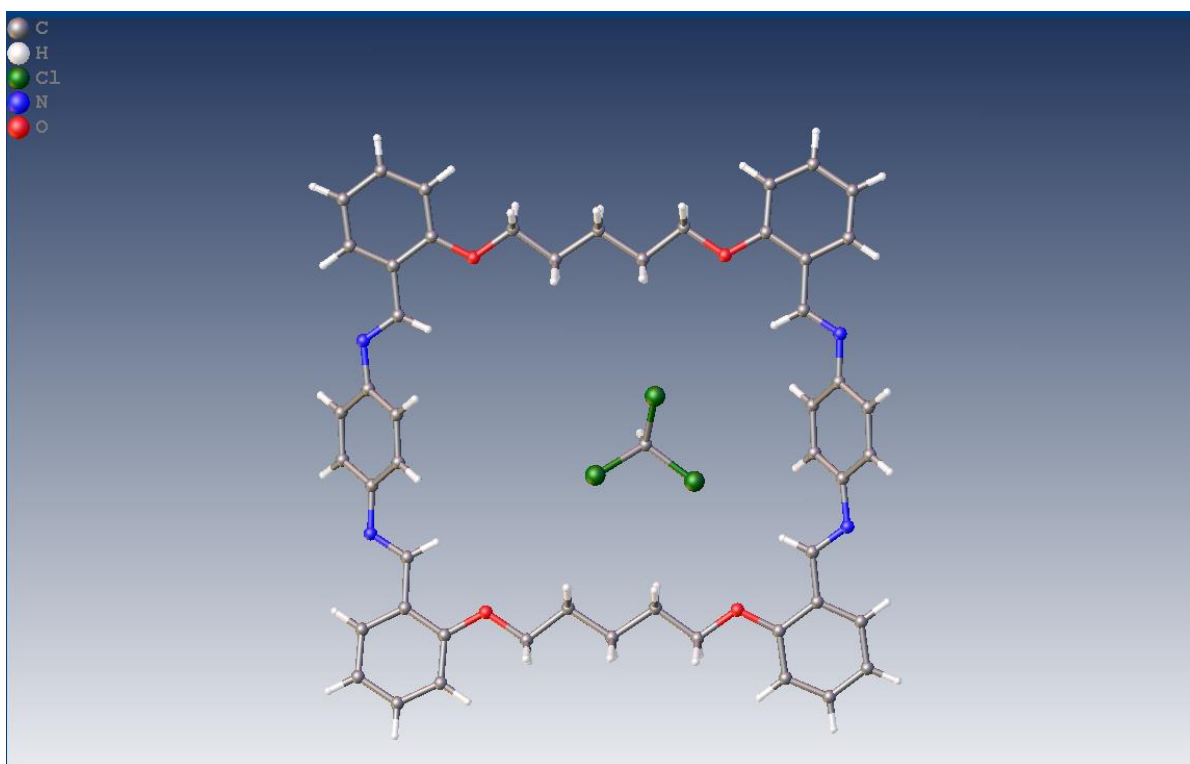


Slika 13. Prikaz priprave inkluzijskih spojeva u vakuum eksikatoru.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kristalna i molekulska građa spoja 1xCLF

Spoj 1 x CLF kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu te je izostrukturan saspojem 1. Kloroformski solvat kristalizira s jednom molekulom kloroforma u kristalnoj strukturi koja se nalazi unutar makrocikličkog prstena (*Slika 14*).



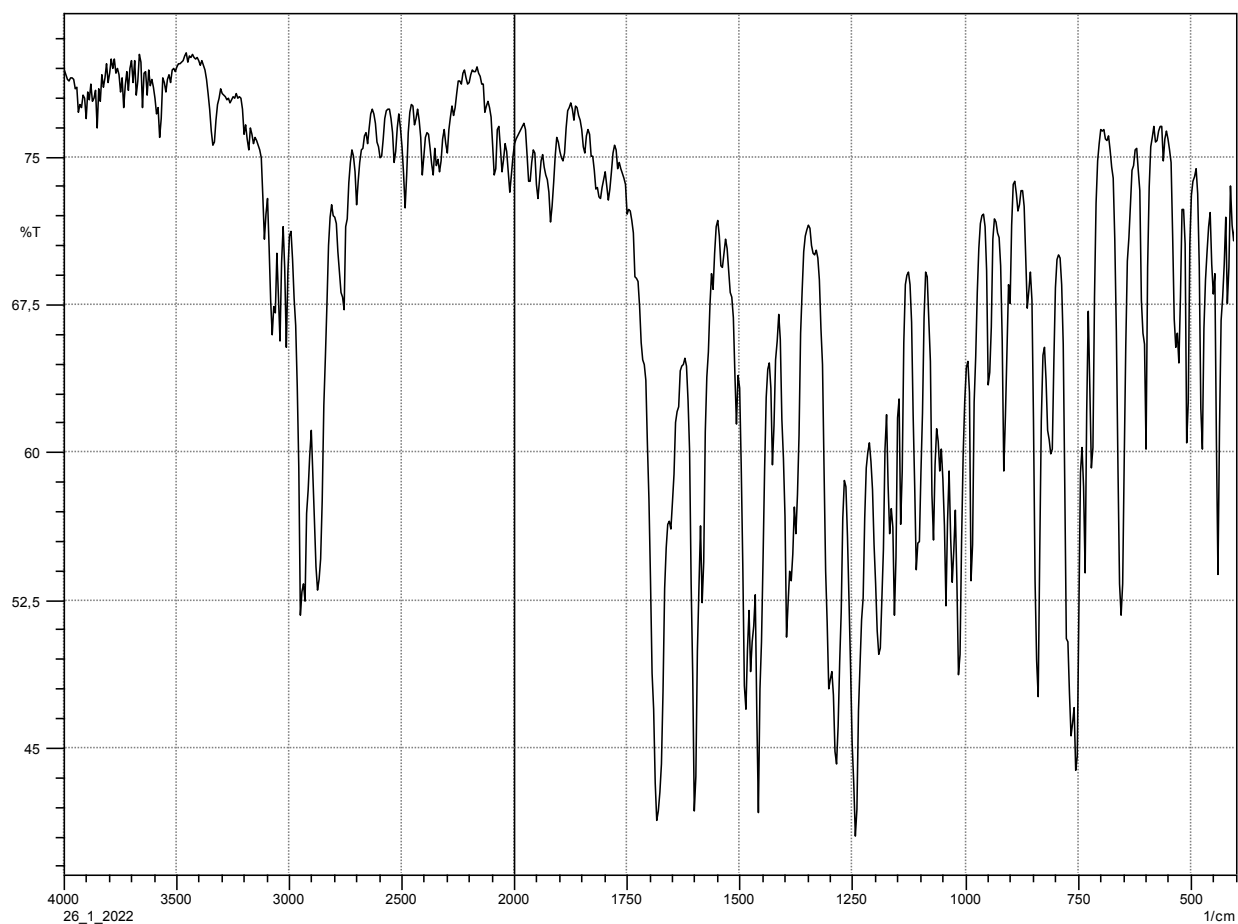
Slika 14. Molekulska građa spoja 1 x CLF

Molekule makrocikličkog spoja povezuju se putem C–H···N i C–H··· π interakcija duž kristalografske osi *a* pri čemu zbog građe makrocikličkog spoja zaostaju šupljine u koje se ugrađuju molekule kloroforma. Molekula kloroforma povezana je slabim Cl··· π interakcijama s molekulama makrocikličkog spoja [14].

4.2. FT-IR spektroskopija

4.2.1. Spektroskopija sintetiziranih spojeva

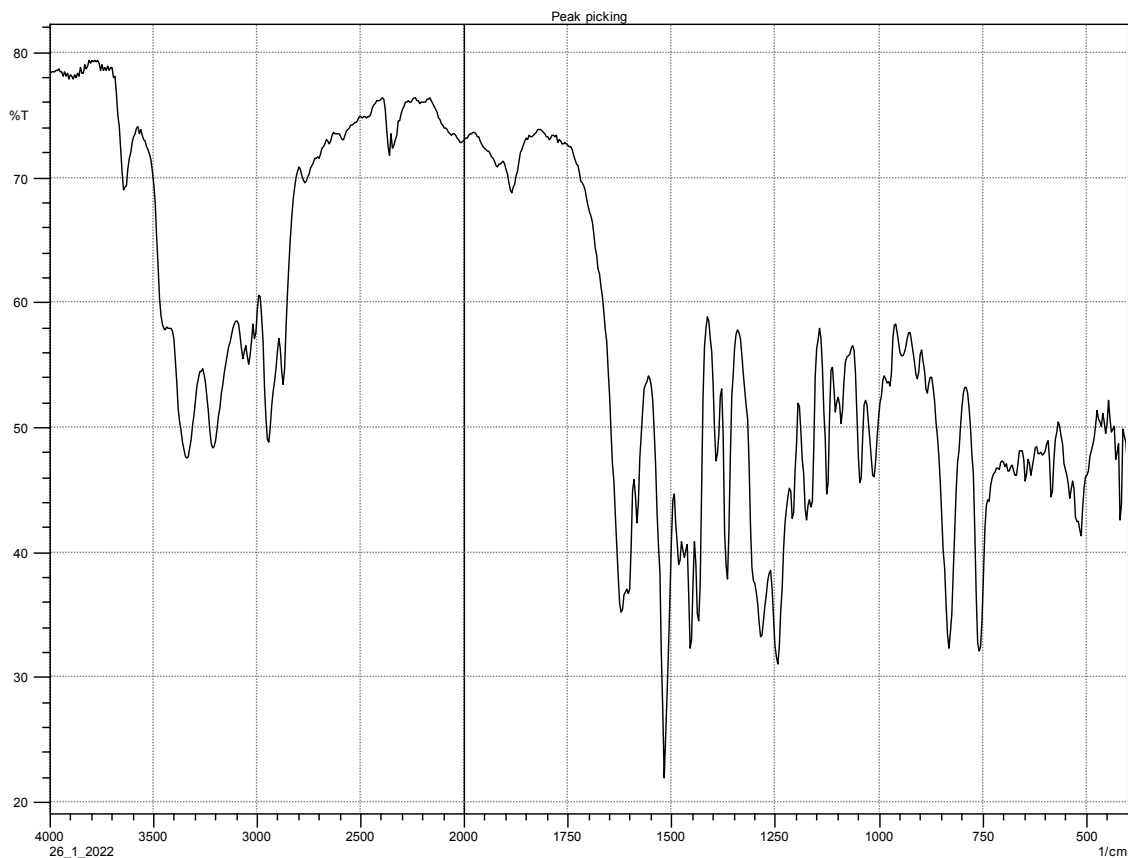
Maksimumi u području $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ na FT-IR spektru uzorka 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (*Slika 15*) odgovaraju C-H istezanju. Maksimum koji odgovara aromatskim C=C isteznim vibracijama nalazi se pri 1600 cm^{-1} . Maksimumi koji odgovaraju C-O-C istezanjima nalaze se u području $1250\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. Maksimumi koji odgovaraju C=O istezanju nalaze se pri 1680 cm^{-1} .



Slika 15. FT-IR spektar spoja 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida.

Maksimumi u području $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ na FT-IR spektru uzorka spoja 1 (*Slika 16*) odgovaraju alifatskom C-H istezanju. Maksimum koji odgovara stezanju imino skupine C=N

nalazi se u području 1620 cm^{-1} . Maksimum koji odgovara C-O-C istezanju nalazi se pri 1250 cm^{-1} . Maksimum koji odgovara C=C istezanju nalazi se pri 1600 cm^{-1} .

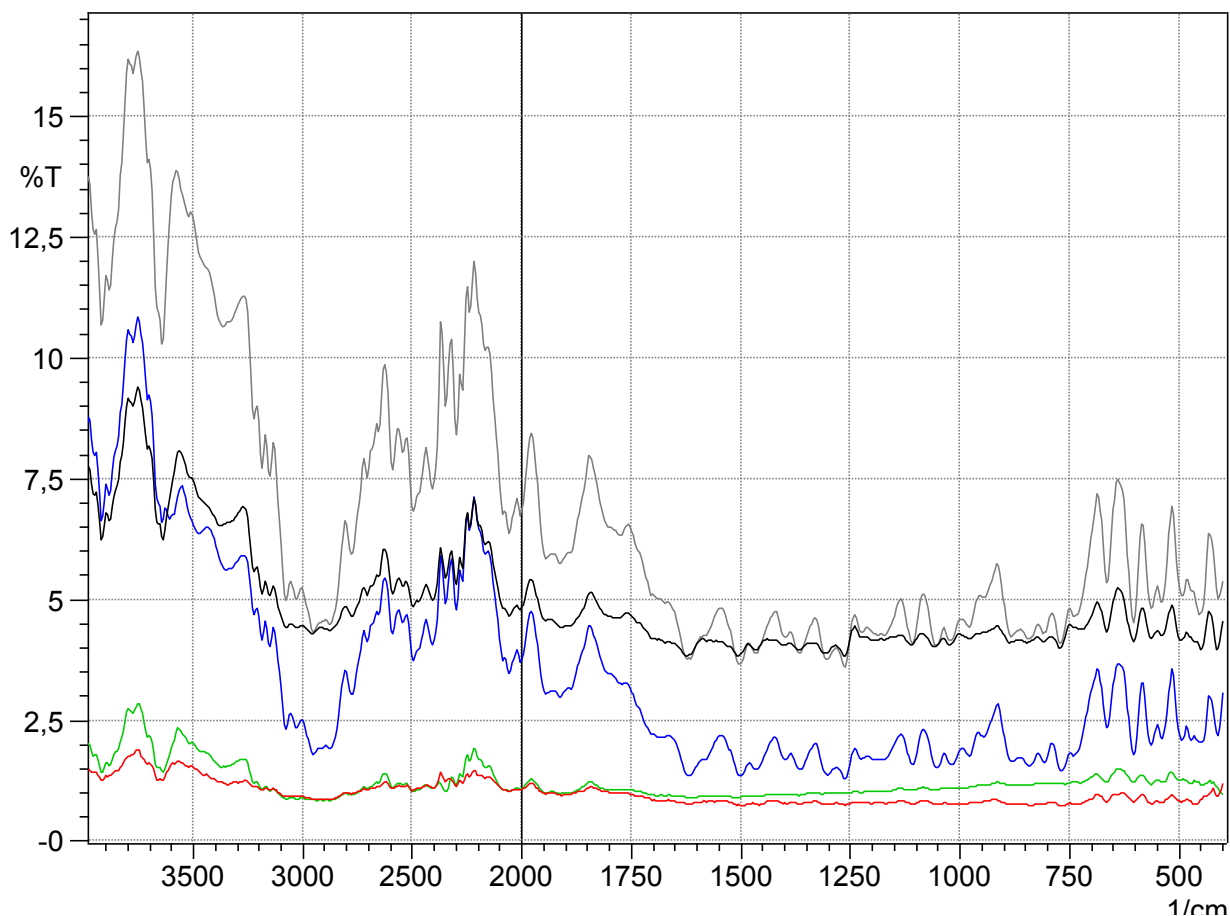


Slika 16. FT-IR spektar uzorka 1.

4.2.2. FT-IR spektroskopija inkluzijskih spojeva

FT-IR spektri inkluzijskih spojeva prikazani su na *slici 17.* Spektri su snimani DRS tehnikom bez korištenja KBr-a kako bi se izbjeglo isparavanje alkohola iz pora spoja koje se događa prilikom miješanja i mljevenja uzorka s bezvodnim KBr-om. Zbog načina snimanja uzoraka intenziteti maksimuma (postotak transmitancije) manji je nego kod snimanja uzoraka pomiješanih s KBr-om što otežava detaljnu spektroskopsku analizu spojeva. U spektru svih spojeva uočavaju se vibracije koje su tipične za makrociklički spoj (opisano u prethodnom poglavlju). Vibracije pri približno 3600 cm^{-1} i 3900 cm^{-1} opažaju se samo u uzorcima koji su tretirani alkoholima. Ove vibracije mogu se pripisati O-H isteznim vibracijama alkoholne funkcijske skupine. Prema spektrima može

se zaključiti da je došlo do apsorbcije alkohola u porozni spoj te da je struktura molekula spoja postojana, odnosno da nije došlo do razaranja molekulske strukture molekule domaćina.



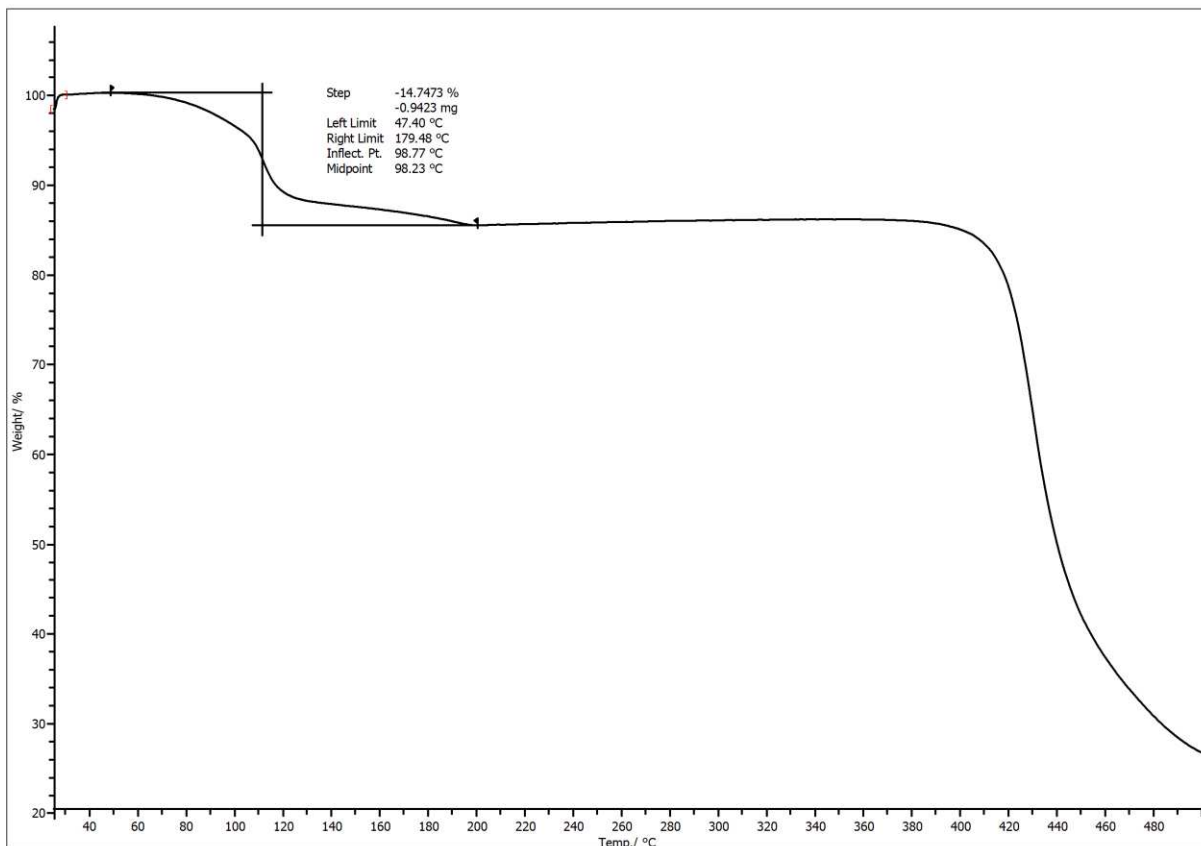
Slika 17. FT-IR spektri pripremljenih inkluzijskih spojeva. 1x MeOH (plavo), 1x EtOH (zeleno), 1x IzoOH (sivo), 1x ButOH (crno) i 1x DekOH (crveno).

4.3. Rezultati termičke analize

4.3.1. TG analiza spoja 1x CLF

TG krivulja spoja 1 x CLF ukazuje na termički raspad koji se odvija u dva koraka. Prvi korak raspada odvija se u temperaturnom području od 53 do 185 °C te se može pripisati desorpciji molekula kloroforma. Raspad je popraćen gubitkom mase od 14,8 % što odgovara prisustvu jedne molekule kloroforma po jednoj molekuli makrocikličkog spoja (omjer gost:domaćin je 1:1). Drugi

korak termičkog raspada odvija se pri temperaturi od približno 350 °C te se pripisuje termičkom raspadu makrocikličkog spoja. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da najveći udio molekula kloroforma isparava iz uzorka pri 98 °C (točka infleksije na TG krivulji) te da je organski spoj izrazito termički stabilan jer se raspada na temperaturi višoj od 300 °C.



Slika 18. TG krivulja spoja 1 x CLF.

4.3.2. TG analiza inkluzijskih spojeva

Termička analiza inkluzijskih spojeva provedena je u temperaturnom području od 30 do 200 °C. Na slikama (*slike 19, 20, 21, 22, 23, 24*) prikazane su TG krivulje inkludiranih spojeva te dTG krivulje (derivirana TG krivulja). Rezultati su sažeto prikazani u *tablici 1*. Obzirom da je kao početni reaktant korišten kloroformski solvat kod kojeg je početna temperatura isparavanja 47 °C, dok su temperature isparavanja za priređene spojeve znatno više može se zaključiti da je u ispitivanim spojevima došlo do ugradnje alkohola u šupljinu makrocikličkog spoja. Može se pretpostaviti da prilikom izlaganja kloroformskog solvata para alkohola dolazi do simultane

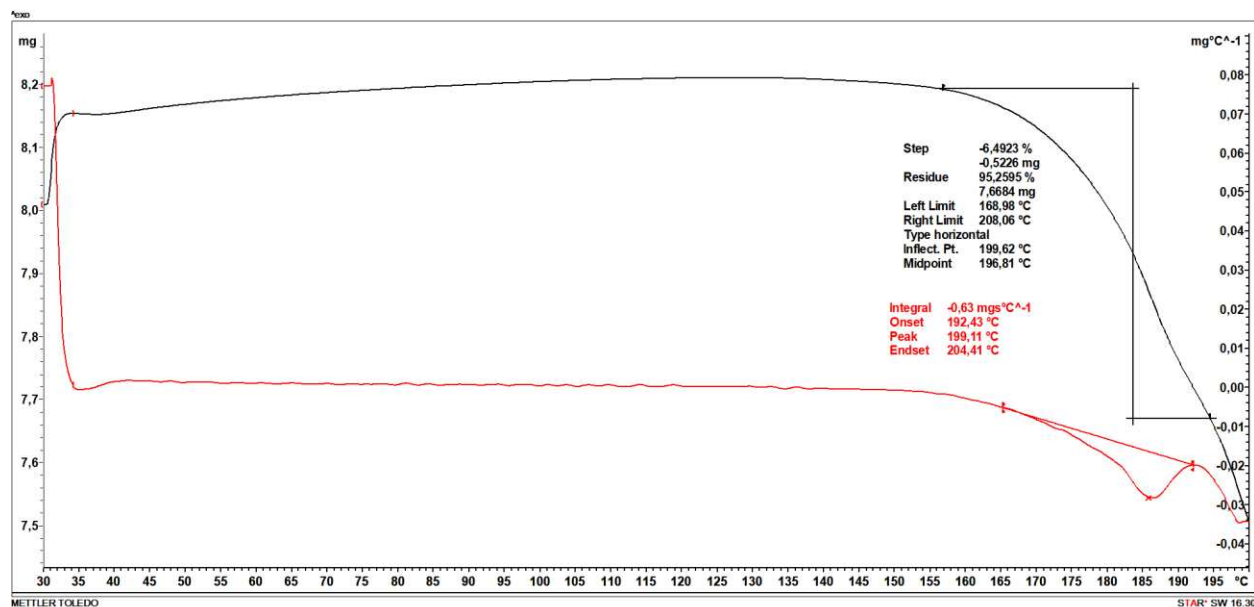
difuzije kloroforma van šupljina spoja i ulaska molekula alkohola. Ovaj proces naziva se protudifuzija (*eng.* = counter diffusion) te je dobro poznat i opisan kod poroznih iminskih spojeva. [15] Ukoliko se promatraju razlike u T_{on} parametru (početna temperatura isparavanja) u seriji ovih alkohola, može se uočiti da postoji određena korelacija između T_{on} parametra i temperature vrelišta alkohola (T_v). Što je više vrelište alkohola to je viša i temperatura isparavanja. Također, značajan parametar u pripravi i potencijalnoj primjeni poroznih spojeva je i $T_{on} - T_b$ parametar, koji predstavlja razliku u temperaturi isparavanja spoja vezanog u šupljine poroznog materijala i temperaturi vrenja ispitivane tvari. Taj parametar također pokazuje postepeni pad od alkohola s manjom molarnom masom (manjih molekula) prema alkoholima s većom molarnom masom. Poseban slučaj vezan za ovaj parametar predstavlja spoj 1x DekOH kod kojeg isti parametar ima negativnu vrijednost. Očito su kod ovog spoja molekule dekanola vezane izvan pora makrocikličkog spoja, odnosno adsorbirane na površini kristala. Dodatna potvrda ovakvog načina vezanja je i omjer domaćin:gost koji iznosi 5:1 u slučaju ovog spoja (1 molekula dekanola je vezana na 5 molekula makrocikličkog spoja. Prema vrijednostima omjera domaćin: gost sasvim je jasno da molekule domaćina (makrocikličkog spoja) mogu prihvatiti najveću količinu metanola (2 molekule metanola na jednu molekulu domaćina), ali isto tako i značajne količine butanola.

Tablica 1. Prikaz odabranih podataka za inkluzijske komplekse s alkoholima

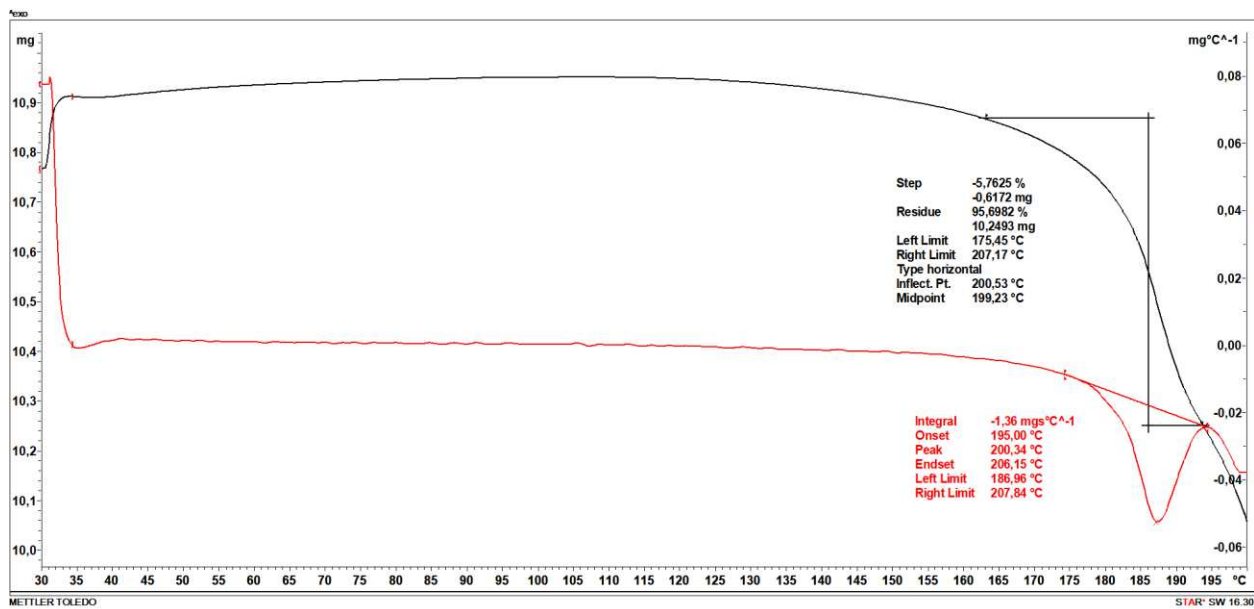
| Spoj | Gubitak mase (Δm) % | Omjer domaćin:gost | T_{on}^a /°C | $(T_{infl})^b$ /°C | T_{end}^c /°C | $(T_v)^d$ /°C | $(T_{on} - T_b)$ parametar /°C |
|----------|-------------------------------|--------------------|----------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| 1x MeOH | 6,5 | 1:2 | 168 | 199 | 208 | Metanol/ 65 | 103 |
| 1x EtOH | 5,8 | 1:1 | 175 | 200 | 207 | Etanol/ 78 | 97 |
| 1x IzoOH | 8,3 | 1:1 | 174 | 199 | 208 | Izopropanol/ 82 | 92 |
| 1x ButOH | 5,3 | 1:1,7 | 182 | 199 | 207 | Butanol/ 118 | 64 |

| | | | | | | | |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|--------------------|-----|
| 1x DekOH | 4,3 | 5:1 | 182 | 197 | 208 | Dekanol/ 233 | -51 |
| 1x CLF | 14,7 | 1:1 | 47 | 98 | 179 | Kloroform m/ 61 | -14 |

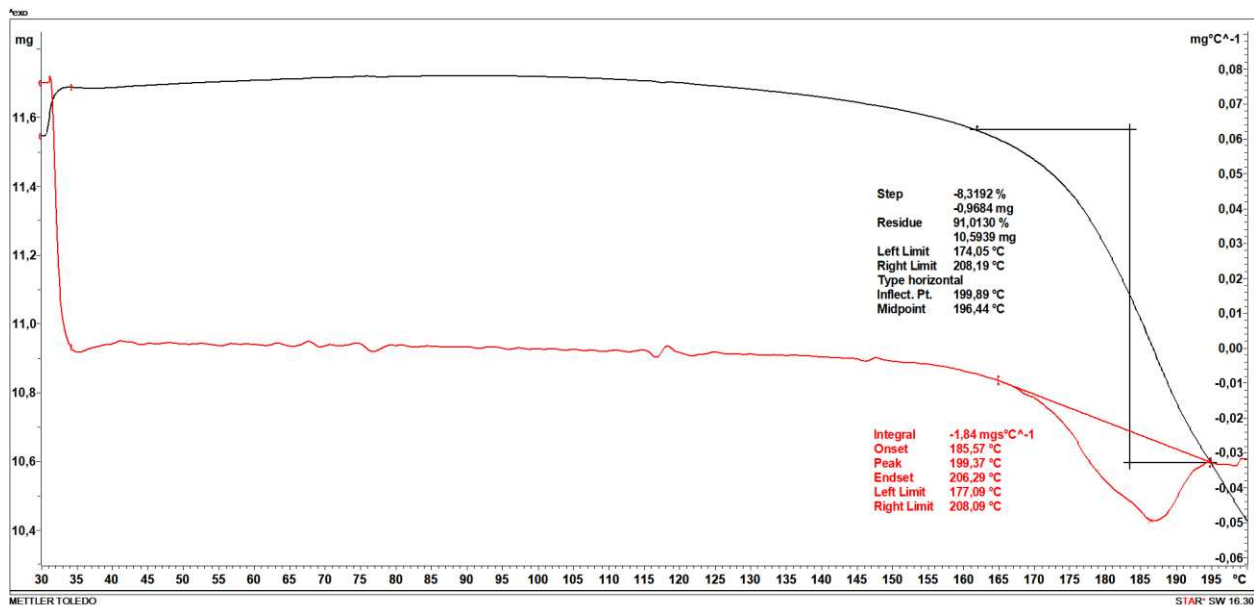
a - Početna temperatura isparavanja, b - Srednja temperatura isparavanja, c - Završna temperatura isparavanja, d - Inkludirana tvar/ temperatura vrenja



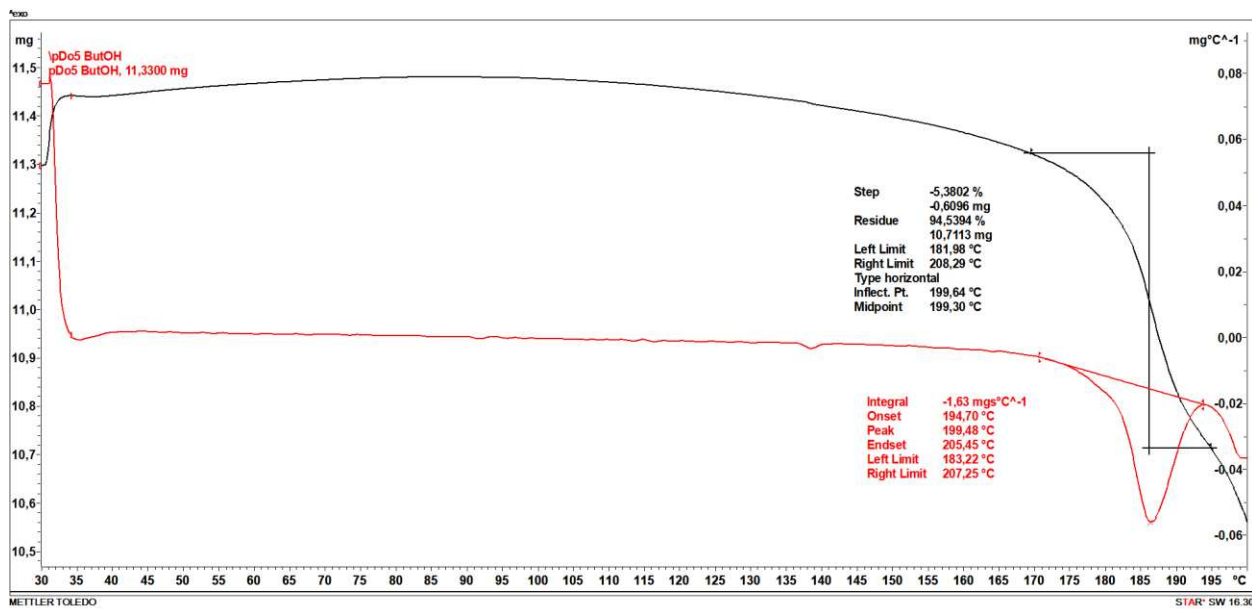
Slika 19. TG (crno) i dTG (crveno) krivulje spoja pDo5 MeOH.



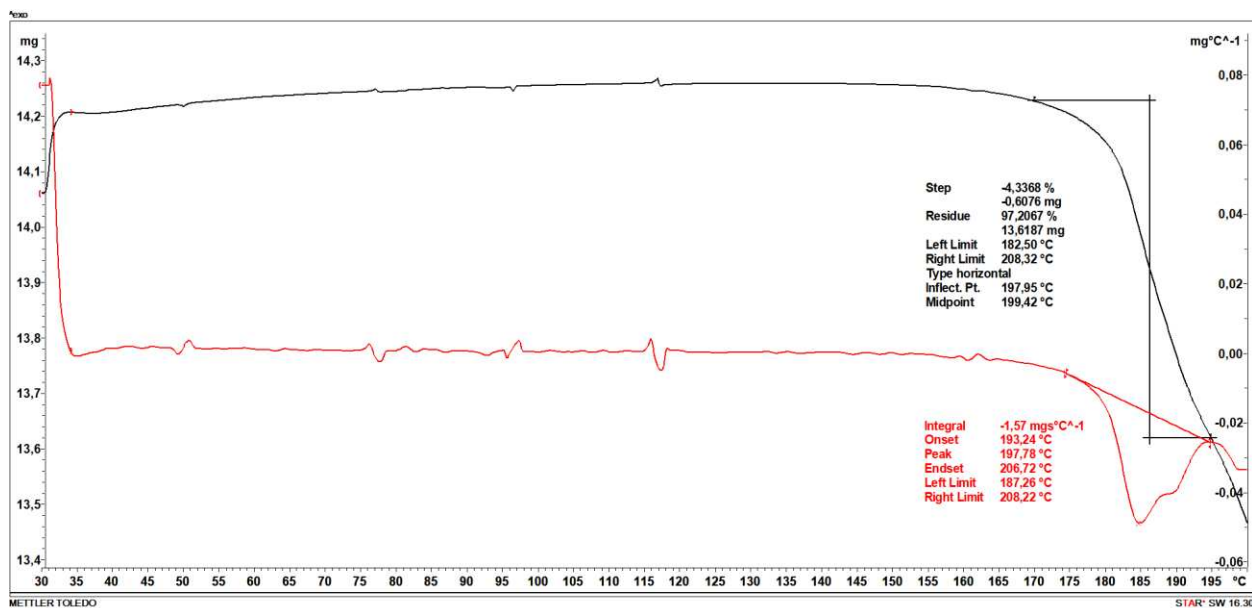
Slika 20. TG (crno) i dTG (crveno) krivulje spoja 1x EtOH.



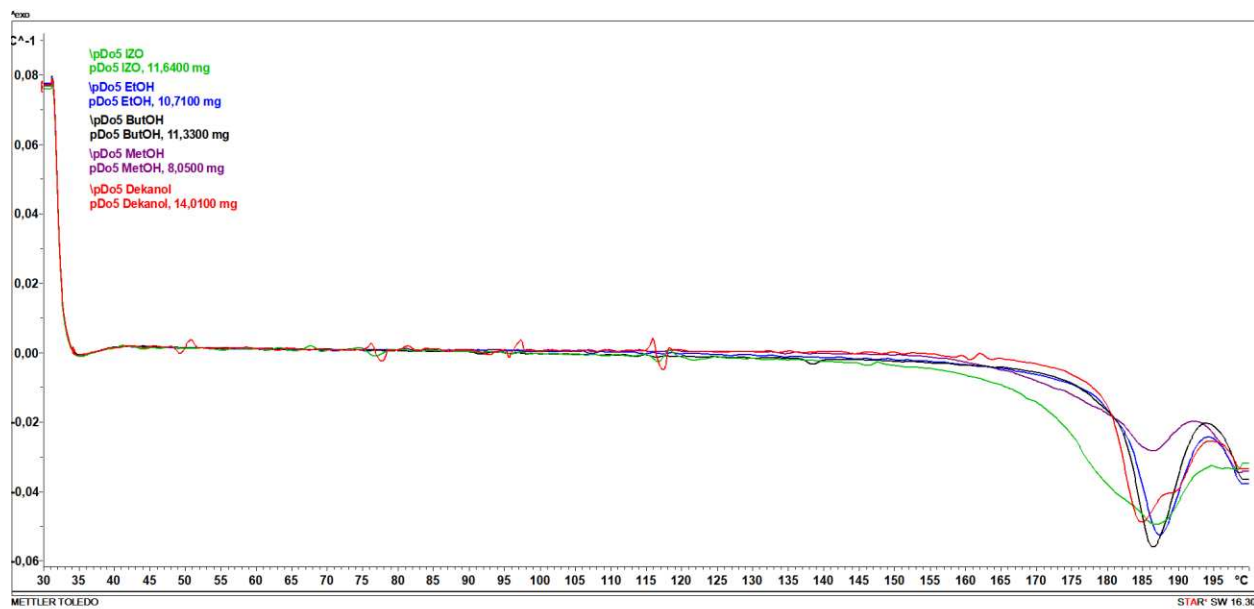
Slika 21. TG (crno) i dTG (crveno) krivulje spoja 1x IzoOH.



Slika 22. TG (crno) i dTG (crveno) krivulje spoja 1x ButOH.



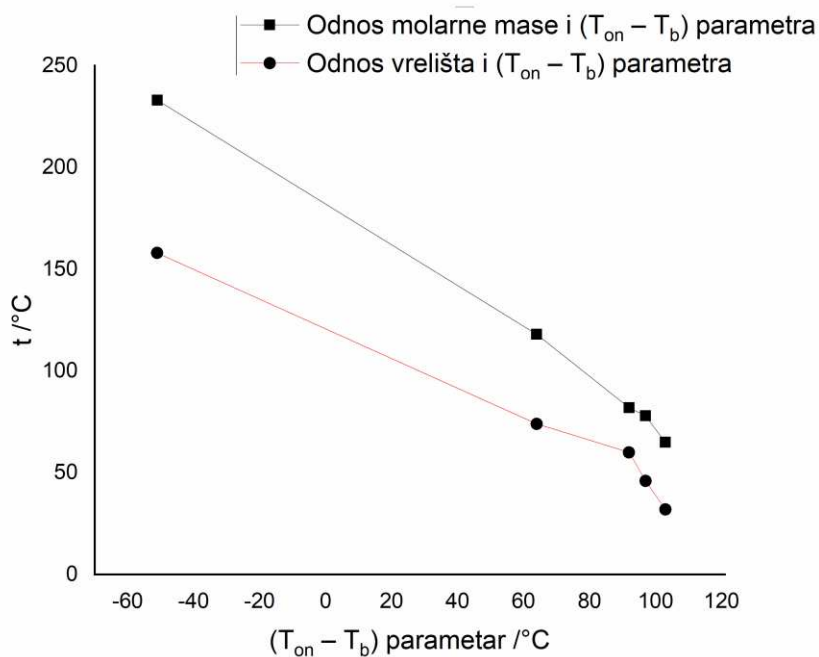
Slika 23. TG (crno) i dTG (crveno) krivulje spoja 1x DekOH.



Slika 24. dTG krivulje za sve inkludirane spojeve.

Prema dostupnim rezultatima termičke analize i FT-IR spektroskopije mogu se donijeti slijedeći zaključci koji se ujedno mogu vidjeti na slici 25:

- Molekula makrocikličkog spoja sposobna je a(d)psorbirati molekule alkohola u značajnim postocima pri čemu nastaju stabilni inkluzijski spojevi na što ukazuje $T_{on} - T_b$ parametar
- Inkluzija se odvija mehanizmom protudifuzije pri čemu se porozna struktura ne narušava
- Spoj je sposoban primiti značajne količine alkohola male molarne mase, kao što je metanol
- U pravilu što je alkohol manji to je nastali spoj stabilniji te postoji jasna korelacija između vrelišta alkohola, molarne mase alkohola i početne temperatura isparavanja



Slika 25. Prikaz odnosa $(T_{on} - T_b)$ parametra i molarne mase (crna krivulja) te $(T_{on} - T_b)$ i vrelišta spoja (crvena krivulja)

Iz provedenog istraživanja sasvim je jasno da količina apsorbiranog alkohola najviše ovisi o veličini (molarna masa, molarni volumen) alkohola, što također ima značajan utjecaj na termičku stabilnost pripremljenih inkluzijskih spojeva. Također $(T_{on} - T_b)$ parametar pokazuje da spoj nije sposoban apsorbirati velike alkohole (dekanol) u postojeće šupljine te vrlo vjerojatno dolazi do površinske adsorpcije. Za potpuno razumijevanje mehanizma i načina vezanja alkohola u šupljine spoja potrebna su daljnja istraživanja, poglavito određivanje molekulske građe inkluzijskih spojeva rentgenskom difrakcijom koja bi pružila vrijedan uvid u međumolekulske interakcije između alkohola i molekula makrocikličkog spoja.

5. METODIČKI DIO

Metodička obrada nastavne jedinice: Površine

Za obradu ove nastavne jedinice predviđen je jedan školski sat. Obrada i tijekom nastavnog sata navedeni su u pripremi.

Priprema za nastavni sat iz kemije

Datum: 26.09. 2022

Razred: 4. razred

Ime i prezime učiteljice/nastavnice kemije: Hana Zajkić

Tematska cjelina/tema: Površine

Nastavna jedinica: Kemija koloida

Cilj: Upoznati se s pojmom površine i svojstvima iste. Objasniti procese na površinama. Prokomentirati važnost procesa adsorpcije na primjeru štetnih plinova.

Potrebna predznanja i vještine: Osnovna znanja iz područja stehiometrije i koloidnih sustava. Razumijevanje kemijskih i fizikalnih promjena te kemijskih simbola.

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

a) Izdvojiti postignuće/a iz PIP-a te razraditi ishode učenja.

b) Predložiti/planirati aktivnosti i/ili zadatke za provjeru njihove usvojenosti uporabom revidirane Bloomove taksonomije.

| POSTIGNUĆA IZ PIP-A | ISHODI UČENJA I POUČAVANJA | RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988): | PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA | OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA |
|--|---|---|---|--|
| <i>Preslikati odgovarajuća postignuća.</i> | <i>Jedno postignuće može biti razrađeno na jedan ili više ishoda. Pri razradi postignuća treba voditi računa da ishodi učenja budu u skladu s razinom postignuća te da ishodi učenja više razine podrazumijevaju usvojenost ishoda niže razine.</i> | <i>1. reprodukcija i literarno razumijevanje 2. konceptualno razumijevanje i primjena 3. rješavanje problema *UPISATI ODGOVARAJUĆI BROJ RAZINE ISHODA</i> | <i>Potrebo navesti za svaki pojedini ishod.</i> | <i>Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.</i> |
| KEM SŠ BC.4.26. Povezuje | Učenik će moći zaključiti u kojem slučaju je koloidni | R2 | Na koji način privlačne i odbojne interakcije između koloidnih | |

| | | | | |
|--|--|----|---|--|
| <i>utjecaj različitih čimbenika sa stabilnosti koloidnih sustava.</i> | sustav stabilan, a u kojem nestabilan. | | čestica utječu na stabilnost koloidnih sustava? Što je koagulacija? Što su agregati? Može li se utjecati na stabilnost suspenzije i ako da, na koji način? | |
| KEM SŠ AB 4.27. <i>Kritički razmatra utjecaj i primjenu koloidnih sustava na život čovjeka i okoliš.</i> | Učenik će moći navesti nekoliko primjera primjene koloidnih sustava te njihovu važnost. Moći će razmotriti utjecaj istih na svakodnevni život. | R2 | Navedite nekoliko primjera primjene koloidnih sustava u medicini, kozmetici, hrani, elektronici i industriji boja. Razmotrite utjecaj postupka hemodijalize na bubrežne bolesnike? Razmotrite i raspravite korisnost metode gel-elektroforeze u forenzici. | |
| KEM SŠ D.4.28. <i>Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.</i> | Učenik će nakon provedenog pokusa moći povezati teorijsko znanje s praktičnim znanjem. | R2 | Pripremite koloidne suspenzije AgCl miješanjem: a) 5 mL otopine AgNO ₃ i 5 mL otopine NaCl b) 2 mL otopine AgNO ₃ i 6 mL otopine NaCl c) 6 mL otopine AgNO ₃ i 2 mL otopine NaCl. Opišite uočene promjene nakon provedenog eksperimenta. | |
| KEM SŠ D.4.29. <i>Primjenjuje matematička znanja i vještine.</i> | Učenik će moći izračunati množinu adsorbirane tvari. | R3 | Proučavana je adsorpcija CH ₃ COOH na koloidne čestice hematita. Priređene su suspenzije na način da je u uzorak CH ₃ COOH volumena 30 mL poznate koncentracije dodano 3 g suhih čestica hematita. Suspenzija je ostavljena u zatvorenoj | |

| | | | | |
|---|---|----|--|--|
| | | | <p>epruveti 12 h, a zatim je profiltrirana.</p> <p>Množinska koncentracija je određena titracijom.</p> <p>Izračunajte množinu adsorbirane CH_3COOH na hematitu. Potrebni podatci: $c_0 = 1,5 \text{ mmol/dm}^3$, $c_{\text{eq}} = 0,775 \text{ mol/dm}^3$</p> | |
| <p>KEM SŠ D.4.30. Uočava zakonitosti uopćavanje m podataka prikazanih tekstom, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.</p> | <p>Učenik će moći na temelju podataka prikazanih grafom zaključiti radi li se o privlačnim ili odbojnim interakcijama između dviju koloidnih čestica. Moći će na temelju slike odrediti radi li se o adsorpciji ili desorpciji.</p> | R1 | <p>Na grafu 1. je prikazana negativna vrijednost interakcijske energije. Odredite radi li se o privlačnim interakcijama ili odbojnim interakcijama. Na slici je prikazana tvar koja se veže na površinu. Odredite radi li se o adsorpciji ili desorpciji.</p> | |

Tijek nastavnog sata

| ETAPE NASTAVNOG SATA | Aktivnosti učitelja/nastavnika | Aktivnosti učenika | Sociološki oblici rada |
|----------------------------------|---|---|--|
| Uvodni dio (5 minuta) | - usmenim ispitivanjem ponoviti znanje o česticama | - aktivno sudjelovanje u razgovoru | - frontalni - dijalog |
| Središnji dio (35 minuta) | - istaknuti cilj rada i poveznicu uvodnog dijela sata s današnjom temom, površine. Objasniti pojmove: međupovršina, elektroforeza, dijaliza, adsorpcija, površinski aktivne tvari i emulzije. Objasniti | - sudjelovanje u razgovoru, donošenje zaključaka - oluja ideja - bilježiti u bilježnicu | - frontalni - individualni - razgovor - pisanje |

| | | | |
|-----------------------------------|--|---|--|
| | međudjelovanje čestica putem grafičkog prikaza i čimbenike koji utječu na stabilnost koloidnih sustava. Demonstrirati pokus: stabilnost koloidnih sustava. Prokomentirati korist adsorpcije na primjeru štetnih plinova. | | |
| Završni dio (5 minuta) | - pismenim i usmenim ispitivanjem ponoviti prethodno obrađeno - zadati domaću zadaću | - zabilježiti domaću zadaću - rješavanje nastavnog listića - razgovor | - frontalni i individualni rad - rješavanje listića - razgovor |

Materijalna priprema:

Udžbenik, ppt prezentacija, nastavni listić, stalak za epruvete, menzura, vodena otopina AgNO_3 , vodena otopina NaCl

Plan učeničkog zapisa:

Površine

-međupovršina- tanak prostor na dodiru dviju površina

KOLOIDNI SUSTAV

stabilan

nestabilan

- adsorpcija – vezanje atoma, iona ili molekula za površinu

- adsorbend – tvar koja se veže

- adsorbens – površina na koju se veže

- površinski aktivne tvari – vežu se za međupovršine i mijenjaju njihova površinska svojstva

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

Habuš, M. Barić – Tominac, A. Dragobratović, S. Liber, A. Kučak, D. Bajić: Kemija 4, Udžbenik kemije za četvrti razred gimnazije, Profil Klett, 2021.

Svi udžbenici odobreni od strane Ministarstva znanosti i obrazovanja

Prilozi:

RADNI LISTIĆ

1. Zaokruži slovo ispred točnog odgovora. Samo jedan odgovor je točan.

Postupak odvajanja koloidnih čestica iz suspenzije s pomoću polupropusne membrane naziva se:

- a) adsorpcija
- b) elektroforeza
- c) dijaliza

2. Nadopuni tvrdnju jednom riječi tako da bude istinita.

U nestabilnoj suspenziji privlačne interakcije između čestica dovoljno su jake i nastaju veće nakupine koje se nazivaju _____.

3. Odredi je li tvrdnja ispravna (T – točno, N – netočno).

Emulgatori se nikad ne koriste u proizvodnji lijekova. T/N

4. Odredi je li tvrdnja ispravna (T – točno, N – netočno).

Stanje površine u kojem se čestice ne gibaju u električnom polju naziva se izoelektrična točka.
T/N

5. Nadopuni rečenicu s dvije riječi tako da tvrdnja bude istinita.

Adsorbent se za površinu može vezati _____ vezama (kemisorpcija) ili slabijim interakcijama (_____).

Rješenja:

- 1. c) dijaliza
- 2. agregatima
- 3. N
- 4. T
- 5. kemijskim, fizisorpcija

6. ZAKLJUČAK

Jednostavna sinteza kao i primjena makrocikličkih Schiffovih baza čini ih sve češćim predmetom istraživanja. U posljednje vrijeme sve više pažnje pridaje se proučavanju sposobnosti selektivnog vezanja plinova u makrocikličke porozne spojeve. Glavni cilj ovoga rada bio je sintetizirati porozni oksa-aza makrociklički spoj te ispitati apsorpciju lakohlapljivih krutina i tekućina. Sintetizirani spojevi okarakterizirani su TGA analizom i FT-IR spektroskopijom, čime je i potvrđena uspješnost sinteze. Zatim su provedeni eksperimenti u kojima je ispitivana poroznost i sposobnost skladištenja lakohlapljivih krutina i tekućina. Uparavanje krutih lako hlapljivih tvari nije rezultiralo nastankom inkluzijskih spojeva. Također, nije došlo niti do promjene boje kristala prilikom uparavanja alkohola. Molekula makrocikličkog spoja apsorbirala je molekule alkohola pri čemu su nastali stabilni inkluzijski spojevi. Sintetizirani spoj sposoban je primiti značajne količine alkohola male molarne mase, poput metanola. Sukladno tome, molarna masa alkohola i stabilnost nastalog spoja su u obrnuto proporcionalnom odnosu. Zaključno, za potpuno razumijevanje mehanizma i načina vezanja alkohola u šupljine spoja potrebno je provesti daljnja istraživanja.

7. LITERATURNI IZVORI

1. J. Armstrong, (2013), *Gas Adsorption and Separation Properties of Porous Materials* (doctoral thesis), Newcastle University, Newcastle, 2013.
2. T. Balić, (2013), *Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa* (Doktorski rad), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013.
3. D. Nicholson,, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **92** (1996) 1–9.
4. S. Komarneni, V.C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek, W. Stefaniak,, *J. Porous Mat.*, **3** 1996 115–119.
5. <http://iza-online.org/>, 10.09.2022.
6. K. Kaneko,, *J. Membrane Sci.*, **96** 1994 59–89.
7. S. Matsuzaki, M. Taniguchi and M. Sano, , *Synth. Met.*, **16** (1986) 343.
8. T. Enoki. H. Inokuchi, M. Sano, , *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 9163.
9. J. L. Atwood, J.W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, , , Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2013.
10. Y. Zhu, H. Long, W. Zhang, , *Chemistry of materials*, **25** (2013) 1630-1635.
11. S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **23** (2011) 249–267.
12. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Willey & Sons, Chichester, 2007.
13. J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 3–14.
14. T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković-Čalogović, , *Microporous and mesoporous materials*, **226** (2016), 53-60.

15. M. Korica, I. Balić, L. M. van Wyk, D. P. van Heerden, V. I. Nikolayenko, L. J. Barbour, T. Jednačak, I. Đilović, T. Balić, *Microporous and mesoporous material* **332** (2022) 111708.

8. ŽIVOTOPIS

Hana Zajkić

20.03.1998.

Tel: +385 95 534 8482

Umaška 35, 31 000 Osijek

e-mail: hana.zajkic@gmail.com

Obrazovanje:

- 2020 – danas Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Diplomski studij kemije – nastavnički smjer
 - 2020 – 2022 Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Diplomski studij kemije – istraživački smjer
 - 2016 – 2020 Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Preddiplomski sveučilišni studij kemije
 - 2012 – 2016 I. Gimnazija, Osijek
-

Radna iskustva:

- 05/2021 – danas Studentski servis: Centar Sokol d.o.o., Osijek
- konobarski poslovi
 - 01/2019 – 06/2019 Studentski servis: Merlin ugostiteljski objekt, Tenja
- konobarski poslovi
-

Ostale vještine:

- svakodnevno korištenje Office alata (Excel, Word, PowerPoint)
 - aktivno poznavanje engleskog jezika
 - osnovno poznavanje njemačkog jezika
 - vozačka dozvola B kategorije
-

Sudjelovanja i aktivnost

- Primjena rekombinantne DNA tehnologije u biotehnologiji (02.10.2020.) – sudjelovanje na seminaru

- Festival znanosti (10.5. - 15.5.2021.) – radionica „Kemija kroz pokuse 2“
- 19. Ružičkini dani (21.9. – 23.9.2022.) – sudjelovanje